

いている。それをみると、「もはや發明されてしまつた」と思われる種類についてさえ、いかにたゆみのない研究がつづけられ、改良がすすんでいるかがわかる。くり返して言えば合成繊維は研究を背景としているが故に広い未来をもつていのである。

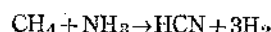
ことに日本のごとくに繊維資源の少ない国にとっては合成繊維の問題はまことに重大である。1953年春に通産省が合成繊維5ヶ年計画なるものを設定し、1957年(昭32)には第7表のごとき生産をあげようとの目標をかかげた。

第7表 合成繊維5ヶ年計画

ナイロン	日産25トン	年産 9,000トン	}計5万トン
ビニロン	92	33,200	
サラ	20	7,200	
アセテート		22,500	

第7表の他にも、塩化ビニール系、アクリロニトリル

系の合成繊維の小規模の工業実験はすでに進んでおり、近い将来に工業的生産にはいるうとしていることは、本誌の別項で述べられているとおりである。その原料としての塩化ビニル工業は1953年度には年産16,000トンを超えるであろうと言はれ、価格もキロ当り200円という安い線に迫っている。また溶剤としてのテトラヒドロフランもレツベ反応の工業化が数ヶ所で行われ近く本格的生産が予想される。またアクリロニトリルの原料としての青酸も、



の両法が行われ前者は工業化され、後者は大阪市大の小竹教授の下でセミ・パイロットプラントが成功したと報ぜられ、ほぼ解決されるにいたつた。その他の新しい合成繊維についても、それぞれの条件は次第にできあがりつつあることが見られる。日本の合成繊維も、いま躍進の時期にはいつたと言ふことができるのであろう。

## ナイロン

大阪大学工学部応用化学科八浜研究室 林 泉

### 1. まえがき

W.H. Carothers の獨創的な研究に基づいて Du Pont 社のナイロン(“nylon”は今日では synthetic linear polyamide を意味する一般名称として使われる)が最初の本格的な合成繊維としてこの世に送り出されたのは今から丁度15年前の1938年である。そしてナイロンの驚くべくすぐれた性質は合成繊維全体の地位を確固たるものにした。この15年間に於けるナイロンをはじめとする合成繊維工業の発展ぶりは目を見はらせるものがあり、最近ではデークロンのようにある意味ではナイロンに優る合成繊維も作られるようになった。しかし尙依然としてナイロンは合成繊維の、というよりも繊維の王者であり、その生産量は全合成繊維の8割を占めている。

以上の如き意味で本特集における「ナイロン」の項は最も權威ある人によつて最も詳細に述べられて然るべきであろう。ところが筆者は合成化学の実験にたずさわつて一研究者にすぎず、ナイロン製造の實際の技術面には甚だ疎遠である。それ故こゝでは筆者の興味を惹いた原料と製法の問題を中心として紹介することを許されたい。幸いわが国では渡辺正元氏によりすぐれた成書<sup>1)</sup>

が刊行されているので、本稿に欠けるところは該書を参照されるように望む次第である。

### 2. ナイロンの生産状況

最初に世界各国のナイロンの生産状況について簡単に紹介しておきたい。第1表に1952年における世界各国のナイロン生産高を、第2表に主要なナイロン製造会社とその商品名を示した。<sup>2)</sup>

第1表 1952年度ナイロン生産量  
(単位100万ポンド)

アメリカ合衆国	150
イギリス	11
西ドイツ	8.5
カナダ	8.1
フランス	6
イタリア	2.6
オランダ	2
日本	1.9
スイス	1.0
スペイン	0.8
アルゼンチン	0.5

外にソ連圏の諸国がある。

第2表 主要なナイロン製造会社とその商品名

国別	会社名	商品名
アメリカ	Du Pont	Nylon
	Chemstrand	〃
イギリス	Imperial Chemical Industries	〃
	British Nylon Spinners	〃
西ドイツ	Farben Fabriken Bacyer	Perlon (L)*
	Kunstseide Fabriken Bobinagen	〃 *
	Deutsche Rodiaceta A.G.	〃 *
	Vereinigte Glanzstoff Fabriken A.G.	〃 *
	Badische Anilin Soda Fabrik	〃 *
	Rottwiler Kunstseide A.G.	〃 *
	Farbroerke Hochst	〃 *
	Phrix A.G.	Phrilon
カナダ	Canadian Industries Ltd.	Nylon
フランス	Société Rhodiaceta	〃
	Société Organico	Rilsan**
イタリア	Del Toce	Nylon
	Snia Viscosa	リリオン *
オランダ	Algemeene Kunstzijde Unie	Enkalon
日本	東洋レーヨン	アマラン *
スイス	La Viscose Suisse	Nylon
	Fibron S.A.	Grilon*
スペイン	サフア	ナイロン
	インキテックス	フリロン
	ヘルロファイル	ヘルロン *
アルゼンチン	—	—
東ドイツ	Schwarz	—*
	Premnitz	—*
	Wolfen	—*
ソ連	Klin	Kapron*
チェコスロバキヤ	Batizovce-Pobrad	Silon*
ポーランド	Hirschberg	Steelon*
イスラエル	Rehoboth Research Laboratories	Polymer R**

第2表で\*印を付したものの、即ちドイツのPerlon L、日本のアマラン、スイスの Grilon 等はε-カプロラクタム重合体即ちナイロン6であり、又\*\*印を付したフランスの Rilsan とイスラエルの Polymer R とは後に紹介するナイロン11であるが、その他はすべて Du Pont 社と同じくアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとを原料とするナイロン66である。但し Du Pont 社ではヘキサメチレンジアミンとセバシン酸とからナイロン 610 も作っており歯ブラシその他の剛毛用として用いられる。

ナイロン66の製造は Du Pont 社の特許に厳重にしばられており、ナイロンの世界における生産量の8割を占めるアメリカでもこれまでは全く Du Pont 社の独占事業であつたが、Chemstrand 社が Du Pont 社と特許使用の契約を結び、1953年より年間5,000万ポンドの生産を開始した。Du Pont 社の現在の生産能力は1.7億ポンドであるが、1954年には両者で2.5億ポンドに達すると見込まれている。<sup>4)</sup>

又別に Allied Chemical and Dye 社はその石炭酸製造新工場の完成に伴い、年間2,000万ポンドのナイロン6製造計画を樹て、又 American Enca 社も同じくナイロン6の年間200~300万ポンドの生産を計画中である。<sup>4)</sup>

次にドイツでは Perlon L 即ちナイロン6の製造が I.G. の手により早くから行われていたが、第二次大戦の戦災と I.G. の解体とで一時は壊滅状態に陥つた。しかしその後の復興は著しく、現在西独では7社が、東独では3社が操業し、それぞれ年間能力1,500万ポンド、260万ポンドと推定されている。Perlon L の製造法はつまびらかではないが、アセチレンを原料とするレッベ法も用いられているようである。

又西独には戦後 Du Pont 社の技術が入り、ナイロン66の製造も行われるようになって、年間能力130万ポンドと推定されている。最近ではフルフラルを原料とする製造も始められた。Phrilon という名称がそれである。東独でもフルフラルからナイロン66が作られ始めたといわれる。

他にソ連圏内の諸国即ち、ソ連、東独、ポーランド、チェコス等に於けるナイロンの製造は皆ての I.G. の Perlon L の技術に基いている。従つてこれらの国ではナイロン6が製造されているようで、その外にナイロン6としてはスイスの Grilon、オランダの Enkalon の如きものがあり、日本の Amilan もこれに属する。

イギリス及びカナダ、アルゼンチン、フランスの Rhodiaceta、イタリア、スイスの La Viscose Suisse 等はどれも Du Pont 社の特許に基いてナイロン66を製造している。

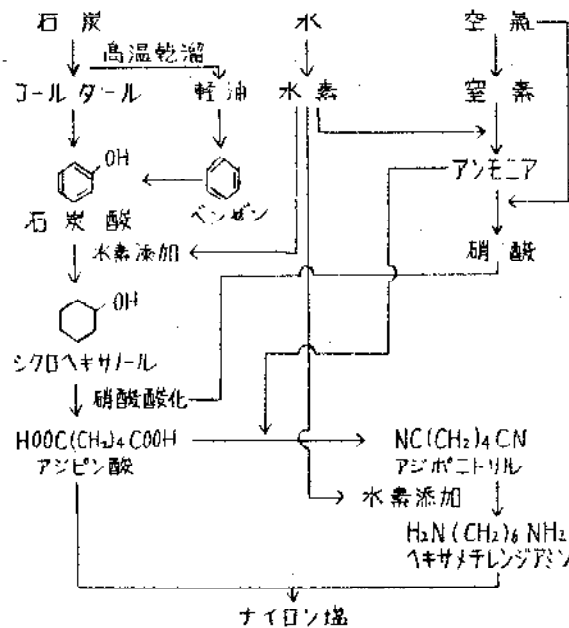
日本で東洋レーヨン社がはじめてアマランの製造を行つたのは1943年であり、その後戦争のため発展は必ずしも順調ではなかつたが、戦後の1949年から本格的工業化が始められ、1951年には100万ポンド、52年には190万ポンドの実績をあげた。1953年には450~500万ポンドの生産が予想されており、1954年3月には経済単位である日産10トンの工場が完成する予定である。<sup>5)</sup>

### 3. ナイロン66—製造工程と原料問題<sup>6)</sup>

Du Pont 社がナイロンを発売した当時“空気と水と石

炭から” という言葉を用いた通り、ナイロンは最初石炭酸から出発して第1図の如くして作られた。その後アジ

第 1 図

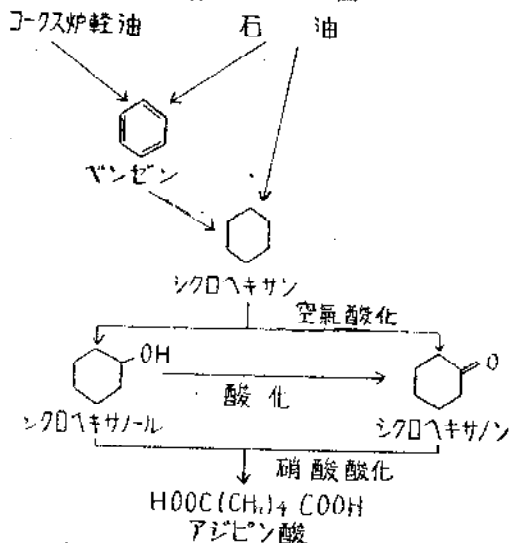


石炭酸を原料とするナイロン製造工程

ポニトリルは石炭酸からよりもフルフラールから作った方が有利であることが明かとなり、1947年にはその工場が作られた。

ところが戦後の今日では石炭酸をへないでベンゼンからシクロヘキサンをへてシクロヘキサノール、シクロヘキノンを作ることも行われるようになり、そのベンゼンもいわゆる Petrochemicals 工業の擁頭により石油から得られる。又同じく石油を原料としてブタジエンからアジポニトリルを作る方法も行われている。又別にドイツではアセチレンを原料とするいわゆるレッツベ法によるナイロン66 即ち Perlon T の製造が実施された。結局現在行

第 2 図



ベンゼン、シクロヘキサンからの製造工程

われているナイロン66の製造法には4種のコースがあるわけで、これからの諸工程を図示すると第2〜5図の如くなる。以下各々について説明したい。

(1) ベンゼンから出発する方法

これは石炭酸から出発する最初の方法と全く同じくシクロヘキサノール或はシクロヘキサノンの酸化によつてアジピン酸を作り、このアジピン酸からアジポニトリルをへてヘキサメチレンジアミンを得るものである。この方法はアジピン酸の製法としては現在最も有利であると思われ、Du Pont 社でもこの方法によつている。しかしアジポニトリルの製法としては後述のフルフラールから或はブタジエンから作る方法の方が有利で、Du Pont 社ではそれらの方法によつて得られる量の不足分のみをアジピン酸から製造しているとのことである。

周知のようにコールタール中に含まれる石炭酸の量は需要量をはるかに下廻るので、大量の石炭酸がベンゼンから合成されるが、合成石炭酸は比較的高価であつて、これを水素添加してシクロヘキサノールにするよりも、ベンゼンを先ず水素添加してシクロヘキサンとし、これを空気酸化してシクロヘキサノール或はシクロヘキサノン又は両者の混合物を得、これを硝酸酸化してアジピン酸にした方がより有利というわけである。

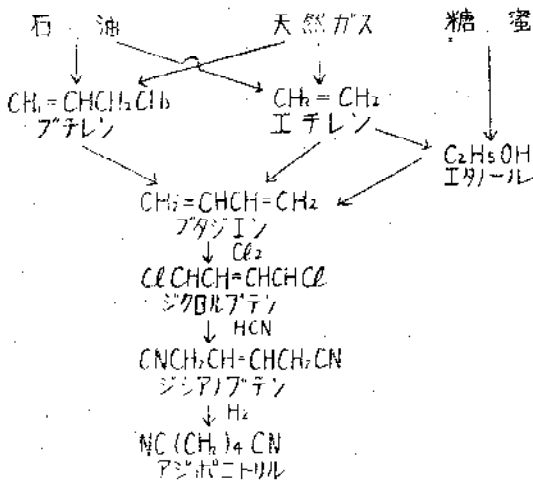
ところがコークス炉ガスに伴つて得られるベンゼンの量は製鉄事業の副産物である関係上当然限度がある。現今アメリカで消費されるベンゼンの11%はナイロンに用いられているという。アメリカにおけるベンゼンの需要は生産量を上廻つて著増の一途を辿つているが、これに対していわゆる Platforming 等の新しい技術によつて石油からの芳香族炭化水素の製造が盛となつており、将来のベンゼン必要量はこれによつてまかない得るものと考えられている。1952年末において石油からのベンゼン供給可能量は約1億ガロンと見積られているが、これは同年のベンゼン需要量の丁度半に相当する。但し以上のようなベンゼン需給の関係はベンゼンの価格を高騰せしめ第二次大戦中1ポンド15セントにすぎなかつたものが今日では30〜55セントであり、これはナイロン工業にとつても大きい問題であらう。

ベンゼンの水素添加によつてシクロヘキサンを得る以外に、石油中に存在するシクロパラフィンを利用することが考えられ、メチルシクロペンタンも異性化により容易にヘキサンに変え得る。Du Pont の Orange 工場ではこのシクロヘキサンからアジピン酸を作つているが、石油から直接得たシクロヘキサンは注意深い精製が必要であり、ベンゼンを経由した方が結局は有利であるとのことである。

(2) ブタジエンから出発する方法

1951年に新設された Du Pont 社の Victoria 工場では

第 3 図



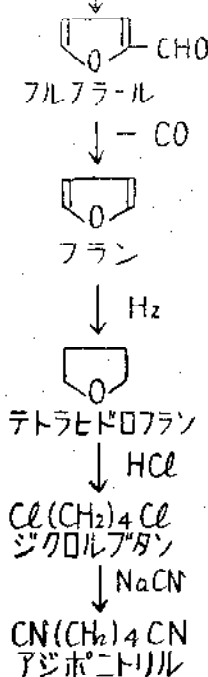
ブタジエンからアジポニトリル製造工程

石油或は天然ガスから得られるブタジエンを原料としてアジポニトリルを製造している。このコースは現在アメリカでは最も有利なアジポニトリルの製法であるといわれている。第二次大戦によつてブタジエンの生産は飛躍的に増大したが、今後は平時の経済的基盤に立つた増産が期待される。

(3) フルフラールから出發する方法

この方法は Du Pont 社電気化学部の12年にわたる年月と100万ドルに及ぶ巨費を投じた研究により完成し、1947年にその工場が Niagara Falls に建設された。フルフラールはペントーザンの酸分解によつて生成するもので、アメリカでは Quaker Oats 社により主として玉蜀黍の穂軸を原料として作られる。一般に農産物を原料とする場合は生産量及び価格に変動を伴うのが常であるが、フルフラールの場合は全く安定しており、Quaker Oats 社は Omaha, Neb. に新工場を建設し、その生産量が50%増し、価格は1ポンド12セントになる見込と

第 4 図 玉蜀黍の芯 葉の殻等

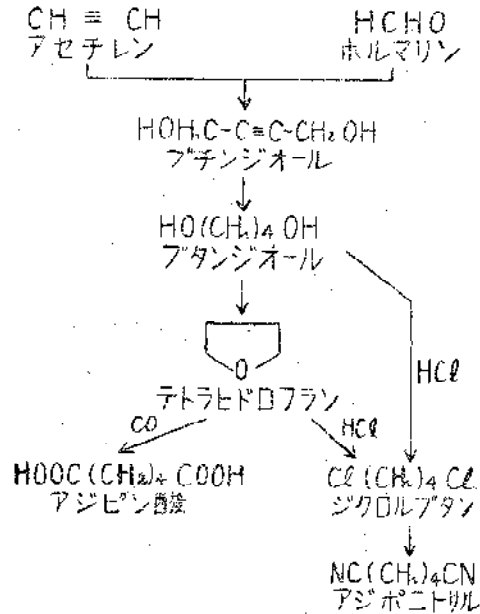


フルフラールからアジポニトリル製造工程

いう。因みにナイロン原料としての玉蜀黍の芯の必要量は全米の収穫量の1%にも満たないので資源的には全く心配ない。

(5) アセチレンからのレッペ合成

第 5 図



レッペ合成によるナイロン66の製造工程

アセチレンとホルマリンとから1,4-ブチンジオールを合成し、これから1,4-ブタンジオールをへてテトラヒドロフランを作る方法はいわゆるレッペ合成の応用として第二次大戦中にドイツでかなり大規模に行われた。テトラヒドロフランからは Du Pont と同様にアジポニトリルが作られる外、テトラヒドロフランに酸化炭素を附加せしめいわゆる Oxo 合成によつてアジピン酸が得られる。

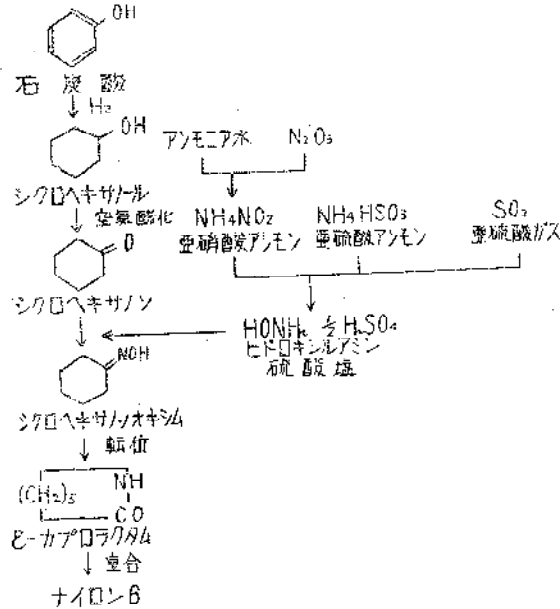
この方法は石油資源の全然ない日本でも真剣な研究対象となつてゐるが、ナイロン生産量の増大に伴つてアメリカでも注目せられ、工業化試験が行われている。アセチレンはカーバイドから即ち石炭から得られる外に、天然ガスからより安価に製造される。一酸化炭素も水素も資源的に全く心配のないものである。

4. ナイロン 6

既にのべた様に最近ではナイロン66よりもむしろナイロン6の製造が多く各国で計画されている。ナイロン66が Du Pont の特許にしばられているということもあるが、ナイロン6がナイロン66にくらべ扱いやすい繊維であつて、殊に染色性にすぐれていること、又単一原料から出發するので原価が安く、工場建設費も少くて済む、製造技術的にもより容易である等の諸点から取上げ

られているものと思われる。ナイロン6の融点はナイロン66の246~265°Cに対して208~222°Cであつて、融点の低いことは製造技術的には楽であるが、製品としてはナイロン66に劣る点である。

第 6 図

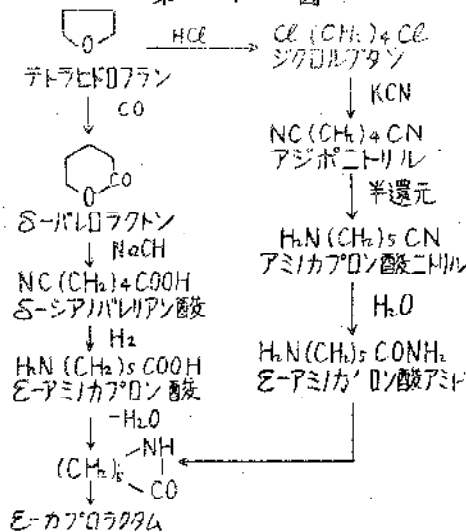


アミランの製造工程

わが国におけるナイロン6即ち東洋レーヨン社のアミランの製造工程は第6図で示される。こゝでラクタムの製造に用いられるヒドロキシルアミンの製法が問題であつて、東洋レーヨンでは東亜合成と協力し、苛性ソーダの代わりにアンモニアを用い、これを硫酸として回収する方法を行つている。又、ナイロン66の場合と同じくベンゼンからシクロヘキサノールを作り、これを空気酸化してシクロヘキサノンを製造することも、目下工業化試験中の由である。

ドイツにおける Perlon の製造工程もアミランと大差

第 7 図



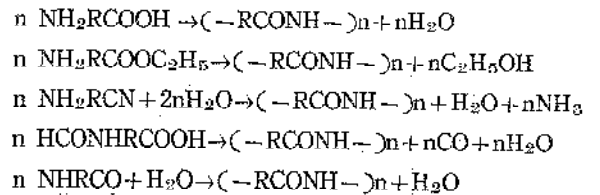
レッペ合成によるナイロン6の製造工程

ないと考えられるが、別にレッペ法によるε-カプロラクタムの合成が研究された。それは第7図に示す如きものであるが、ナイロン66の場合にくらべるとそれ程有利であるとは思えない。

### 5. ナイロン11及びナイロン9, ナイロン10

現在までに工業的に製造されているナイロンには上述のナイロン66とナイロン6並びにDu Pont社で剛毛用として作られているナイロン610のほか、フランスで工業化されたナイロン11がある。

Du Pont社のCoffmanら<sup>8)</sup>は-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CONH- (但しnは6, 7, 8, 9, 10及び17)の型のポリアミドを作つた。その製法は次の5種である。



このようにして作つたポリアミドは、すべて溶融紡糸が可能であり、低温延伸すると強力な糸を与える。従つてこれらのナイロンも、もし安価に製造し得るならば工業化可能なわけであつて、既にナイロン11が工業化されており、又わが国ではナイロン9やナイロン10の製造が研究されている。

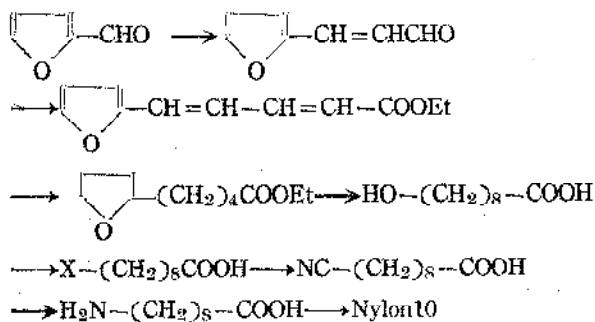
ナイロン11に関する Société Organico の特許<sup>9)</sup>によればこのナイロンには次のようにして作られる。

ひまし油5kgを100mmHgの減圧下300°Cに加熱するとウンデシレン酸600gが得られる。ウンデシレン酸100gを0.1%のベンゾイルパーオキシドを含むトルエン300gに溶かし、臭化水素ガスを導入、50gを吸収せしめる。蒸溜によつて得た11プロムウンデカン酸或はこれに10プロムウンデカン酸を含むものに25%のアンモニア水を加えて煮沸する。かくして11アミノウンデカン酸が74%の収率が得られ、これを窒素気流中で215°Cに熱するとナイロン-11が得られる。

ナイロン9即ちω-アミノペラルゴン酸のポリマーはナイロン11以上の性質が期待されるもので、高砂香料によつて研究されている。同社はオゾンの安価な工業的生産に成功したので、鯨油の不飽和脂肪酸オレイン酸のオゾン酸化よりアゼライン酸セミアルデヒドを得、これをアンモニアの存在下に水素添加してω-アミノペラルゴン酸を得、ナイロンを作ることを研究中であつて、極めて有望である模様である。

ナイロン10即ちω-アミノカプリル酸のポリアミドはセバシン酸から得られるω-シアロペラルゴン酸を原料として作り得るが、八浜、庄野両氏<sup>10)</sup>はフルフラールか

ら次の如きコースで合成を行つている。



## 6. 新しいナイロンの合成

ナイロンの定義にあてはまる様な化合物、即ち適当なアミノ酸の自己縮合或は二塩基性酸と二価アミンの組合せによる化合物の数は極めて多数が考えられる。そして現在までに多くのものが合成され且つ繊維としての有用性を試験せられたが、工業的に成立し得るようなものはそう多くは見出されていない。いうまでもなくナイロン66はすぐれた繊維であるが用途によつては尙不満足な点がないこともない。例えば伸びすぎること、ヤング率の低すぎることや、合成繊維としてはよい方であるとは云え染色性が充分でないことなどがある。そこで現在でも尙新しいよりすぐれたナイロンの発見を目指して探究が行われているわけである。こゝでは紙数の関係上、かゝる試みの二、三のものについて紹介したい。

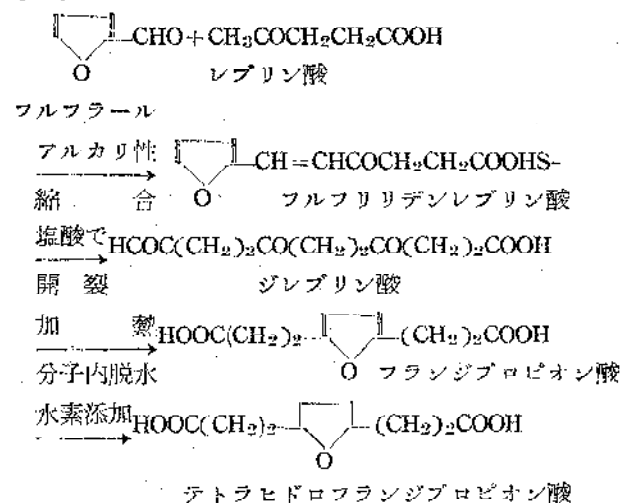
一つの傾向として上にのべたナイロン11やナイロン610の様に比較的長い構成単位を持つナイロンが作られている。村橋、西村両氏<sup>11)</sup>はナイロン22-22を作つた。これは実用的な意味は殆どないがこれまでに知られたもので最も長い構成単位を持つポリアミドとして興味がある。

次に染色性を向上させるためには分子の主鎖中にエーテル結合を入れたものが作られる。最近の英国特許にみられるトリグリコールジアミンを用いたポリアミド<sup>12)</sup>、ビス3アミノプロピルエーテルを用いたポリアミド<sup>13)</sup>、などは之に属する。

更に最近多く試みられているのは環状構造を含むポリアミドである。渡辺氏<sup>14)</sup>はトランスシクロヘキシルアミンとアジピン酸との塩をナイロン66或はナイロン6に混合共重合せしめてヤング率の増大することも認めている。DuPont社の特許<sup>15)</sup>によるとテトラヒドロフランジプロピオン酸とデカメチレンジアミンとから得られるポリアミドは融点265°C、伸度が低くタイヤコードに適しているという。その他に環状構造を持つ成分として、bis-(p-amino-cyclohexyl) methane<sup>16)</sup>、4,4'-diaminodiphenylethane<sup>17)</sup>、bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl) methane<sup>18)</sup>、1,4-bis-(3-aminopropoxy)cyclohexane<sup>19)</sup>などが用いられている。

最後に筆者らの合成したヘテロ環を含むポリアミドについて紹介しておきたい。これは上述のエーテル結合の効果と環状構造の効果とを併せて狙つたものであり、又

比較的経済的に製造し得ることが特徴である。こゝで原料に用いるレブリン酸はフルフラールがペンターゼンから得られるのに対しヘキローゼンの酸分解によつて得られるもので、特にわが国ではグルタミン酸ソーダ工業の副産物として比較的安価に且つ大量に供給し得るものである。



フランジプロピオン酸、テトラヒドロフランジプロピオン酸と適当な二価アミンの組合せによりポリアミドが作られる。例えばテトラヒドロフランジプロピオン酸とデカメチレンジアミンとの塩をクレゾール中で熱して得た固有粘度0.74のナイロンは、熔融紡糸後350%に低温延伸すると強度3.05g/d、伸度25%の美しい糸を与えた。

### 【引用文献】

- 1) 渡辺正元、"ナイロン" 高分子化学刊行会、1952.
- 2) 種村功太郎、化学と工業、5, 403 (1952).
- 3) 化繊月報、6, No.7, 16 (1953).
- 4) " 6, No.6, 59 (1953).
- 5) 袖山喜久雄、高分子、2, 396 (1953).
- 6) H.Bunn, Ind. Eng. Chem. 44, 2128 (1952).
- 7) G.Egloff, Lectures on the Platforming Process. Tokyo, Oct 30, 1953.
- 8) D.D. Coffman, M.L. Cox, E.L. Martin, V.E. Mochel, E.J. Van Natta, J. Polym. Sci., 3, 85 (1948).
- 9) Société Organico, Fr.P. 958, 178 (1950).
- 10) 八浜義和、庄野利之、繊維科研年報 7, 60 (1953).
- 11) 村橋俊介、西村果也、同上、7, 86 (1953).
- 12) B.P. 565, 350.
- 13) B.P. 615, 954.
- 14) 渡辺正元、高分子化学、7, 34 (1950).
- 15) B.P. 627, 733.
- 16) B.P. 619, 707.
- 17) V.V. Korshak, S.V. Rogozlin, C.A. 46, 7084 (1952).
- 18) U.S.P. 2, 516, 585.
- 19) U.S.P. 2, 577, 621.
- 20) 林泉、浜田昭平、八浜義和、日化年会講演 (1953年4月)