

塩化ビニリデン纖維

興羽化成株式会社
東京研究所長 真弓莞爾

(井本教授紹介)

緒言

最近新しい自動車や電車の座席が光沢のある横縞織の英蔭の様な敷物で被はれているのを見掛ける様になつたが、之が大体塩化ビニリデンの単纖維（モノファイブメント）シートである。

この塩化ビニリデン纖維が工業製品として出廻つて来たのは左程古いことではなく、米国の Dow Chem. Co. が、1940年に“Saran”と云う商品名で売出したのが最初で、獨逸に於ては第二次大戦中 I.G. が Diurit (P.C.120) と云う名で製造していたことが報告されている。我國に於ても旭ダウ社が同じく“サラン”と云つて最近製品を出し始め、又興羽紡績と興羽化学は協同で約2年前から“クレハロン”なる商品名で濃布、シート、漁網等を製造している。

塩化ビニリデン樹脂は云うまでもなく熱可塑性の樹脂で、纖維のみでなくシート、フィルム、パイプ、成型品にもなるが後に述べる様な種々な特性から特に纖維として利用される領域が広い。たゞ屢々間違はれることは塩化ビニリデン樹脂と云つても決して純粋な塩化ビニリデンのみで出来ているものではなく、必ず他のビニル化合物との共重合物である。例えば“Saran”や“クレハロン”は塩化ビニルが10~15%入つており、“Diurit”には塩化ビニルの他にアクリルニトリルが少量入っている。だから塩化ビニリデン樹脂とは主成分が塩化ビニリデンよりなる樹脂と解釈すべきで、Goodrich より出している“Geon 200”は主成分が塩化ビニルで塩化ビニリデンは10%前後であるから、之はむしろ塩化ビニルの仲間に入るべきものである。何故この様に共重合物にするかと云えば、塩化ビニリデンのみで出来た樹脂は軟化点と分解温度が接近している為加工に不適であり可塑剤との相溶性も良くない。所が塩化ビニルと適当な比で共重合させると、所謂分子内可塑性が起つて軟化点も適当に下り、又可塑剤との和混もよく而も塩化ビニリデンの持つ特性を失はない樹脂が得られるためである。今日商品として出廻っているものは殆んど全部共重合樹脂であつて、又塩化ビニリデン樹脂と呼ぶ場合は之等を指すものと考えてよい。

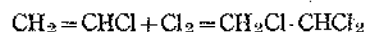
本稿に於ては主として合成纖維について述べることになつて居るから、合成纖維用の樹脂の製法及加工を主として皮膜、成型用樹脂の製造及加工は割愛することとする。

原料

上述の如く本樹脂は塩化ビニル (V.C.) と塩化ビニリデン (V.D.C.) の共重合物であるから、先づこの二つの粗原料の製法について述べなくてはならぬが、V.C. については既に詳しいことが知られているから之を省略して V.D.C. の製法と性質に就て述べる。

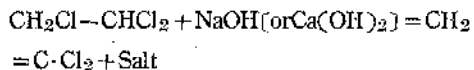
V.D.C. の製法は天然のエチレン瓦斯又は石油工業の副生瓦斯の豊富にある米国ではエチレンからトリクロロ・エタンを経て製造されているらしいが、我國に於ては現今は専ら Acetylene—Vinyl chloride—Trichloro ethane—Vinylidene chloride の方式を採つており、カーバイトが比較的容易に得られる現状から当然のことであり、又共重合の相手である V.C. が中間体であることよりこの方法はむしろ合理的である。

トリクロロ・エタン V.C. と塩素とを瓦斯状で接触させて次式の如く容易に生成する。



濕式法と呼ばれる方法は通常の鉄製反応釜に両瓦斯を溶かす液を入れ、之に瓦斯を導入すると極めてスムーズに反応が進行する。溶媒としては予め作つたトリクロロエタンを入れておき、モル比で瓦斯を吹込むだけで触媒も不要である。24 Kcal/mol の発熱をするから適当に冷却をして 30°C 以下で行い、温度が上り過ると種々な高塩素化合物を生ずるおそれがある。生成するトリクロロエタンは釜の中に蓄積するから、オーバーフローさせれば連続操作も容易である。たゞ如何に二つの瓦斯の流量比を一定にするか問題で、もし之が完全に可能であれば tube system の合成も出来るが未だ満足な耐蝕性の流量計が得られないことが欠点である。トリクロロエタンは b.p. 113~114°C(760mm/Hg.) d_4^{20} 1.441~1.443, n_D^{20} = 1.4706~1.4708, 100g の水に 20°C で 0.436g 溶解する無色透明の液体で、工業的には蒸溜せず次の V.D.C. の原料とする。

塩化ビニリデン V.D.C. はトリクロロエタンにアルカリを作用させて製造する。



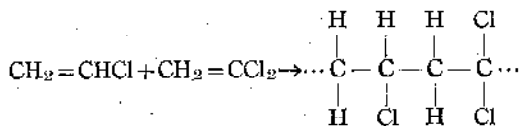
反応は殆んど定量的に進み、NaOH の場合は極めて小さいスケールで短時間に出来るから電解槽工場ではむしろNaOH を使った方が都合がよい。20~25%のNaOH水溶液に70°Cで攪拌しつつトリクロロエタンを滴下すれば、容易に粗製のV.D.C.が溜出して来るが必ず若干の副反応を伴う。アルカリの濃いとき、反応温度の高い時は更に1分子の脱塩酸が起りモノクロロアセチレンが出来て、之は空気に触れると自然発火するから蒸溜の排瓦斯を放出する方法に注意しなければならない。Ca(OH)₂を用いる場合はNaOHの場合より数倍大きな容器を必要とし、長時間を要するがモノクロロアセチレンの副生がないと云う利点がある。V.D.C.の精製は蒸溜法の設計で純粋なものが得られ重合原料として使用することが出来るが、メタノールとの共沸蒸溜による精製の特許⁽¹⁾がある。

又V.D.C.は非常に重合しやすい化合物であるから種々な重合防止剤が示されており、フェノール系⁽²⁾のものやアミン系⁽³⁾のものが多い。

V.D.C.は空気に触れると容易に過酸化物を生じ、之が触媒作用をして自然重合を起し⁽⁴⁾、又フオスゲンやフォルマリンを生ずる。この過酸化物は乾燥すると激しい爆発をするから工場内の取扱は勿論、実験室に於てもV.D.C.を長く放置したり、こぼしたりして過酸化物の出来ぬ様に注意しなければならない。V.D.C.はb.p.31.5~31.7°C(760mm/Hg), d₄²⁰=1.2129, n_D²⁰=1.4253, の無色透明の油で、低温で空気を遮断して貯蔵する。

重合

塩化ビニリデン樹脂はV.D.C.とV.C.との共重合樹脂で次式に示す如き構造のものである。



その重合法は単一ビニール重合と同じく乳化重合と懸濁重合によつて製造される。

乳化重合 乳化重合は機械装置も簡単で、乳化剤となる界面活性剤と水溶性触媒が問題となる。近時界面活性剤が非常に進歩して乳化重合に適したものが多数販売されているが、何れも水に不溶のモノマーを乳濁状に分散させてミセルの内部で重合を開始させる均一重合法で、工業的にも容易で重合触媒としては過硫酸加里、過硫酸アンモン、過酸化水素等が用いられる。何れの場合

も反応は極めてスムーズに進み、比較的短時間に好収率で重合が行はれるがラテックス状で得られるから一般にはCaCl₂, Al₂(SO₄)₃の如きポリカチオンの水溶液を用いて凝固しなくてはならない。かくして得られる重合物を遠心脱水しても猶50~60%の含水をしている為に乾燥に手間がかかり、微粉となり又塩類が不純物として混入する為に重合物の品質に影響するが多い。殊に本樹脂は熱に対して敏感であり、又塩類の汚染が更に熱分解を促進するので不純物の含有を極度にきらう。故に乳化重合の場合は塩析凝固に技術的な努力が払はれなくてはならず、塩析剤の種類、濃度、温度並に塩析方法等が大切な要素となる。一般に成可く稀い塩析剤を用い低温で作業をなし、均一な攪拌の行はれることが必要である。ラテックスを細孔より凝固液の中に噴出させて紐状又は糸状にして塩析を効果的に行う特許が提案されている。⁽⁵⁾併し乳化重合で得た樹脂を熱加工して無色透明な加工物は殆んど得られぬと云つてよく、その理由は界面活性剤の吸着や不溶性塩の混入が避けられないからである。例えば塩析によつて得た樹脂を乳燥してメタノールで抽出すると0.5~1%の石鹼やその塩類が抽出され、抽出後の樹脂は加工すると透明になる。併し依然として淡黄褐色の色は除くことが出来ず、之はむしろ触媒に基因するものと考えられる。抽出ではないがポリマーをメタノールで処理して触媒の残滓を変化させポリマーを安定化させる特許も提案されている。⁽⁶⁾

乳化重合の一例としてI.G.で行つていた“Diurit”の処法を挙げれば⁽⁷⁾次の通りである。

Vinylidene Chloride	800kg
Vinyl Chloride	200kg
Water	2,000kg
Acrylonitril	20kg
Amphor soap or Mepazinesulfonate	—
Acetic acid	0.5kg
Sodium acetate	0.5kg
Triethanolamine	0.3~0.4kg
Ammonium Persulphate	0.3~0.5kg

容器はステンレスオートクレーブでジャケット及びクーリングパイプがついていて、反応温度は32°C、時間は10時間で85%の収率である。生成乳液は硫酸の2%水溶液で凝固させて粒状の重合物を作る。粉状のものを得るにはスプレードライヤーで行うが条件がむづかしいと記されている。

懸濁重合 懸濁重合の要点は触媒、懸濁剤、重合装置の三点である。この場合は油状のモノマーが水中に微粒に分散して各が単独に重合するのであるから触媒は油溶性の有機過酸化物が使用され、Benzoyl peroxide,

hauroyl peroxide, Di-tertiarybutyl peroxide 等大分色々市販されている。之等の適量を溶かしたモノマーを先づ水中に分散させるのであるが、この為には強力な攪拌が必要である。併し重合が進むと各粒子は必ず粘稠な餅状態を経過して最後に固形になるから、この中間の餅状のときに折角分散していたものが機械的攪拌の為に衝突して大きな塊状になり、器壁や攪拌機に附着して操業不能に陥らせる。之を避けることが懸濁重合の最も大切な点で、各社共その秘密を保つ為に相当神経を使っている様である。この粘濁時に衝突しても凝集を起さぬ様に懸濁保護剤としてポリ醋酸ビニルやポリアオリルニトリルの部分鹵化物⁽⁸⁾、醋酸ビニルとマレイン酸の共重合物、⁽⁹⁾ 纖維素誘導体等が挙げられているが、何れも機械的に細かく分散させた油滴の囲りを強力な保護膜で包んで、衝突によつて二つの粒子が合体しない様にする作用のものである。併し之等を用いても尙重合の進行に伴い、塊状物を生じたり又重合が進んで固くなつてから攪拌により破碎されて必要以上に微粉になつたりすることが避けられない。この機械的な欠陥を除く工夫が色々発表されているがその代表的な一二について述べてみる。

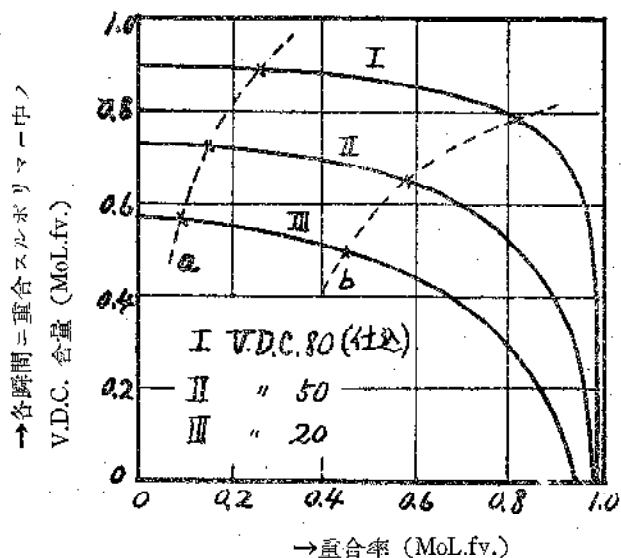
Dow Chem の特許⁽¹⁰⁾によると懸濁重合で25%以上重合が進めば餅状の粘稠状態を通過して固形状態に近くなるから反応系内は常に75%以下のモノマーが存在する様な状態で作業すると云う点を骨子としている。その実施例は先づ V.D.C. 54lb, V.Ac. 6lb, B.P.O. 0.06lb, 水 200lb を硝子塗裝のオートクレーブ内で急速に攪拌して50°C で16時間反応させる懸濁の種を作り、之を内径4インチ、長さ44フィートの硝子製の循環系に入れ、4~5f/sec の速度で循環させる。反応温度は外側についたジャケットで30°C に保たれる。次に同上の比率に混合した触媒を含んだモノマー8%、水92%の懸濁液を毎時544gの割合に徐々に一方の口より管の中に注入してやり、入口より22フィート離れた取出口より同量を同時間内に抽出する。かくして50時間連続運転をして34.4lbの粒状ポリマーが出来ると云う方法である。又同じアイデアを用い重合釜で少量の種を作りその釜へ後から徐々にモノマーと水の懸濁液を注加して重合を行はせることが出来ると記されているが、工業的にはこの方が容易に実施出来る様に思はれる。

今一つの方法は同じく Dow Chem の特許⁽¹¹⁾で前述の如く重合の過程で液状のモノマー粒子より固体のポリマー粒子に移る状態変化を追跡して一定の状態のものは一定の場で重合を行はせると云う思想より成立っている。この為に重合する場、即ちオートクレーブは3個のドラムより成り、而も第1、第2の内部は各2室、第

3は6室に分れている。第1、第2、第3は何れも同一軸に沿つて廻転しており、各室の隔壁にあけられた孔から反応液は順次隣室にオーバーフローする様になつている。これ等のドラムは直径8インチ、長さ12インチで第1は周速500~600f/min, 第2は800~1200f/min, 第3は200~500f/min, で、1時間に1%のB.P.O.を含んだモノマー250gと水300gの懸濁液を第1ドラムの一端より仕込み、第3ドラムの他端から同量の重合物を取出す。ドラムの大きさより廻転数や仕込量が規定され定常作業をすると記されている。誠に巧な考案であるが果して工業化されているかどうかは不明である。以上の2件は日本特許として登録されている。

共重合反応の特性 本樹脂は共重合樹脂であるから勿論共重合の理論通り進行することは云うまでもない。Mayo, Hewis⁽¹²⁾の共重合理論に発表されている共重合速度恒数は、 $r_1=1.8\pm 0.5, r_2=0.2\pm 0.2$ で V.D.C.の方が大きいので重合の進行と共に最初に仕込んだ両モノマーの比が変り、残留モノマー中には V.C.が多くなつて来る。それ故重合反応中、時間と共にオートクレーブの内圧は上昇する。乳化重合の場合は十数時間で約1kg/cm²の圧増加が見られ、最高を過ぎて急激に下降するが、懸濁重合のときは反応時間も長く圧の上昇も穏で又圧の急降下も認められない。併し何れの場合も圧の降下を認めたら反応を中止して未反応モノマーを回収しなくてはならぬが、大体10~15%重量の回収出来る。V.D.C./V.C.を80/20に仕込んだ場合に回収モノマーの比率は凡そ10/90になつている。共重合反応式より解る通り、反応の進行と共に末期に出来るポリマーは速度

第1図 重合率と組成変化



- a. 組成変化1%以内=止メルタメノ重合率
b. 同上10%以内

(岡村：高分子文庫8)

生産と技術

恒数比の小さいモノマー、この場合なら V.C. に富むポリマーが生成して組成の均一が破れることになる。バッチシステムでは或程度止むを得ないけれど、例えば V.D.C./V.C. を 80/20 の重量比で仕込んだ場合は重合率が80%を超すと組成の不均一がポリマーの軟化点、溶解度等に現はれて来る様であり、この状態は第1図に示す通りである。工業的には一回の仕込みで出来るだけ収率は上げなくてはならぬが、又一方ポリマーの組成の均一を期待するから何処で重合を止めるか問題である。大体70~75%位が適當の様に思はれるが、モノマーの回收率及その再使用に難点がある。之を避ける為に V.D.C. を後から追加する方法⁽¹³⁾や、V.C. を定常的に排出して恒圧で重合する⁽¹⁴⁾、即ちモノマーの比を一定に保ちつゝ重合を進める考案もある。

筆者の研究室に於ても乳化重合については上の二つの思想を取入れた実験をやり可成り満足な結果を得ている。これ等何れの場合に於ても90%まで重合収率を上げても組成の不均一が現はれて来ない。

この思想とは稍趣を異にするが反応系内に絶えず原料を供給し、生成物の一定量を取り出すことを連続的にやつて重合条件を一定に保つ方法が所謂連続重合であり、乳化重合では“Diurit”が容易に成功しており、懸濁重合では前述の Dow Chem の特許2件が之に当る。併し単一重合に比してファクターが多いから重合条件が非常に複雑になることは止むを得ないと思はれる。

樹脂の特性

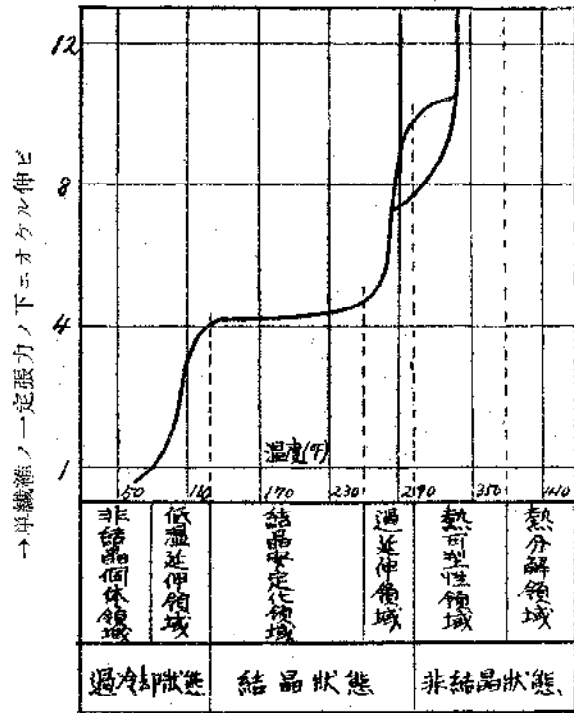
Dow Chem の主要特許⁽¹⁵⁾に於ける R.M.Wiley の説明によると V.D.C. の組成が80~85%以上と指定され、これ以下の重合物では結晶性を失うので、冷延伸により分子配列を行はせて強力な糸や薄膜を得ることは出来ぬ…と云う珍しい組成範囲の請求をしている。“Saran”は V.D.C. 90%、V.C. 10%程度の共重合物であるが之についての W.C. Goggin⁽¹⁶⁾及び R.C. Rheinhardt⁽¹⁷⁾解説によると、その特性として第一に挙げられていることはこの共重合物が他の多くの樹脂に見られない結晶性を持っていると云うことであり、次の三つの形態 (Modification) がある。

- 1) 結晶状態 (Crystalline State) “as-polymerized” state と云はれ結晶化はしているが結晶の配列は全く一部は amorphous で X線 で Diffused Pattern を与える状態。
- 2) 無定形状態 (Amorphous State) 熔融状態より急冷して固化した軽くて可塑性を持つ状態で、放置するとその組成、温度、添加剤の種類により時間の差はあるが徐々に結晶状態に転じる。
- 3) 有向性結晶状態 (Oriented Crystalline State) (2)

の状態のものを外力を加えて引伸すと現はれる状態で、硬くかつ柔軟性を生じ抗張力は最後の数%の引伸しにより著しく大きくなる。之は糸状分子が力の方向に配列して結晶格子を作る状態で、X線により Lattice Pattern を与える。

以上の性質に関する状態図は第2図の通りである。

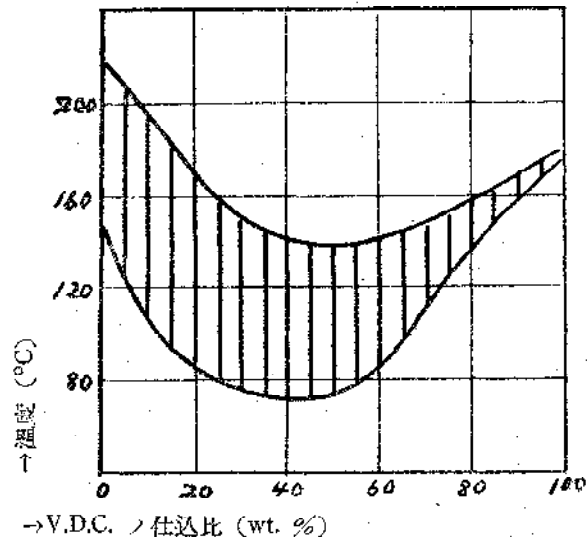
第2図 樹脂ノ温度ニヨル状態変化



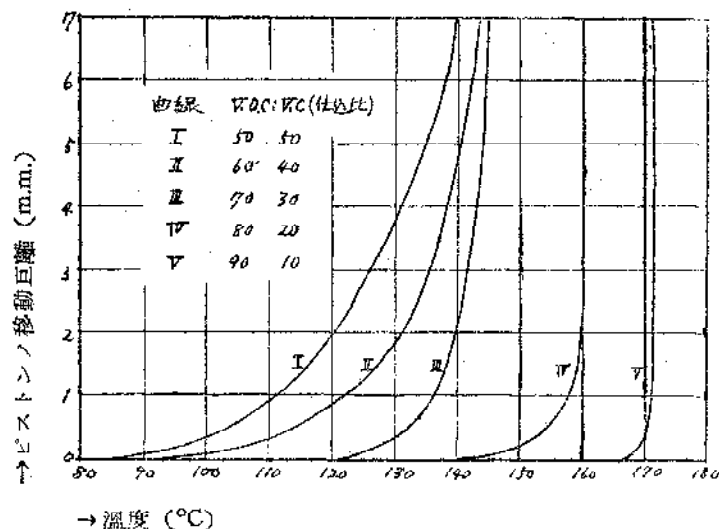
(U.S.P. 2, 244, 511)

軟化温度 組成によつて変化することは第3図の通りであるが、繊維用樹脂として合成したものをプラストメーター⁽¹⁸⁾で測ると 145~160°C で流出する。我々は之を軟化温度の下限と上限として記載するが、その流出

第3図 プラストメーターニヨル軟化点ト組成ノ関係



第 4 図 プラストメーターニヨル流出回線



曲線を見ると急激な粘度の低下の起ることが分る。第 4 図には組成の異つた流出曲線を示すがこの性質は又本樹脂を熔融法によつて紡糸出来る特性となつて大切なものである。可塑剤を混和しないポリマーは既に軟化温度で微黄色に着色し、更に温度を上げると急速に分解して激しく HCl 瓦斯を発生する。この為 10% 程度の可塑剤や熱安定剤を入れて加工するが、Fe, Cu, Zn 等の金属に接触すると触媒的に分解を起す。よつて本樹脂の加工機械の製作には純 Nickel, Z-Nickel, Hastelloy, Stellite 等を用いなくてはならぬ。

本樹脂は化学的に安定であると云うことが一つの特徴になつているが、溶剤に対する溶解度は極めて小さく、V.D.C. を 80% 以上含有するものは Tetrahydrofuran, Cyclohexanone, 高温の O-Dichlorobenzene に少量溶ける位で、膨潤を与える溶剤も少く乾式及温式紡糸は不適當である。

重合度は Cyclohexanone の 4g/l の液を用い 30°C で粘度を測り、P.V.C. と同じく桜田式⁽¹⁹⁾ で計算すると、300~400 即ち分子量として 20,000~30,000 位となる。こんな重合度で可成の強度の繊維になると云うことはこの樹脂の結晶性が密着しているものと考えられる。

この他に樹脂の特性として述べられているものは何れも加工した繊維、皮膜、成型品について測定されたものが多いから、それ等は後に製品の特性としてまとめる。

可塑剤と安定剤

本樹脂は塩化ビニルとの共重合体で内部可塑化されているとは云うものゝ、塩素の含量は 70% を超し軟化点と分解点との間隔も狭くこのまゝでは加工が出来ない。通常 10% 程度の可塑剤を必要とし、大体 P.V.C. の可塑剤と同じものを使用することが出来るが、P.V.C. に比し分

子量が小さい為か、可塑剤も比較的鎖の短いものが好都合の様である。例えば D.O.P. より T.C.P. や Dibutyl phthalate の方が使い易い。Dow Chem の多数の特許は主としてコンパウンドとして登録されているが、その Modifier の中で明らかに可塑剤と推定されるものは極めて少く、熱安定剤や光安定剤を兼ねるものが多い様に見受ける。確かに可塑剤と見做されるものは、Trimethyleneglycol dicaprylate,⁽²⁰⁾ Dibutyl sebacate,⁽²¹⁾ Ethylphthalyl ettyuglycolate,⁽²²⁾ Diisobutyl adipate,⁽²³⁾ Ethyl-*o*-benzoyl benzoate⁽²⁴⁾ 等、何れも樹脂に対し 5% 位入つている。

熱安定剤や光安定剤を兼ねていると思はれるものには、Aconitic trimethyl ester,⁽²⁵⁾ 4'-*ter*-butyl phenylsalicylate,⁽²⁶⁾ Di-(*p*-phenoxy ethyl)-*f*malate,⁽²⁷⁾ 3-(2-Xenoxy)-1,2-epoxy-propan,⁽²⁸⁾ Di- α -phevyl-ethyl ether⁽²⁹⁾ 等がある。

ハロゲン化ビニル樹脂の熱分解は V.W. Fox⁽³⁰⁾ によると、P.V.C. を加熱すると塩酸を発生してポリマーを着色するのは熱による脱塩酸が起り、この塩酸が更に触媒的に脱塩酸を促進せしめポリマーは沢山の二重結合を生じ、その吸収曲線は Carotinoid のそれと同型であるからポリマー中に Polyene 構造、即ち共軛二重結合が沢山出来て発色の原因をなすと述べている。よつて熱安定剤として 2 種のものが考えられる。即ちその一つは発生した塩酸を捕えポリマーに無害な化合物に換え脱塩酸の加速を押える作用を持つもので、もう一つは出来た二重結合に附加して Polyene の生成を防ぐ作用のあるものである。前者の目的には有機塩基、有機酸の金属塩、硫酸塩等があり、後者については共軛二重結合に附加するものとして Diels-Alder の反応を起す Maleic acid, Aconitic acid の如く二重結合を持つ誘導体や, Aralkyl ether, 3-(2-Xenoxy)-1,2-epoxypropane の如く塩酸で分解を受け二重結合やカルボニル基に附加反応を起す如きものがある。Dow Chem の特許には之等のものが無数に挙げられており、実際輸入されたコンパウンドに Di- α -phenyl-ethyl ether が 8% 位検出された。⁽³¹⁾ 又この他に Allyl disulfide⁽³²⁾, Tetrasodium pyrophosphate⁽³³⁾, Ethylenediamin-N,N'-tetra-acetic acidsalt⁽³⁴⁾ などの如く安定機構の推定にむつかしいものも沢山ある。

塩化ビニリデン樹脂は光、殊に紫外線に対して非常に不安定なことは一つの欠点であり、之を防ぐ為に混入する安定剤も多数挙げられている。矢張り Dow Chem の特許の中に 4-Bromo-6-chloro-2-nitrophenol,⁽³⁵⁾ 2-Hydroxy-5-chloro-benzophenone,⁽³⁶⁾ 4'-(*ter*-butyl)-phenyl

salicy late⁽⁸⁷⁾等が特に光安定剤として指定しているが、之等は何れも紫外部に強い吸収帯を持つているから紫外線を吸収してポリマーを紫外線より保護する役目をしてい様である。輸入されたコンパウンドには2-Hydroxy-5-chloro-benzophnone を3%検出することが出来た⁽⁸¹⁾。

“Saran”の紡糸用コンパウンドの1例を示すと⁽²⁶⁾

3-(2-Xenoxy)-1,2-epoxy-propane	1.5~3.5 part
Ethylphthalyl ethyl glycolate	2~4 //
4-Tertiary butyl-phenyl salicy late	2~3 //

紡糸と加工

共重合物の熱的性質、結晶性、有向配列性を利用して次の順序で紡糸する。

熔融押出—急冷—延伸—捲取—熱処理

急冷は熔融した樹脂を一旦 Amorphous State に持ち来り、延伸により Orientation を起させる。熱処理は内部の歪を取り結晶化を固定する Aging 操作である。

紡糸 装置としては通常 Screw Extruder を使用し、熔融状態で細孔より押出して一旦冷水の槽を通過させ、廻転数の異なるローラーの間で3~4倍の延伸を行い、直ちに熱処理をする場合は熱水中を通して後に捲取る。又熱処理を後から行う場合は捲取つたポビンのまま定温の室に一定時間置く。単糸用 Extruder は P.V.C. のものとよく似て模倣のものが多く、径2"程度のScrewで Modern Plastic Mashinery のは18holes で一度に18本のモノフィラメントを引くことが出来る。捲取はオイルタービンで Constant tension になつている。マルチフィラメントのものは径1"程度で縦型の方が作業が容易である。何れも原料供給用のホッパーを備え、粉の円滑な供給の為に振動板又は攪拌機を備えている。製品の均一な押出は糸の織度を決定する重要なファクターであるから供給される粉の量も厳密に制御されなくてはならぬ。よつて原料粉末の粉度、形状、比容積、滑り、軟化温度、熔融粘度等によつてScrewの廻転は勿論、Screwのピッチ、溝の形状、深さ、圧縮比等に極めて微妙な関係を持ちその構造は機械の生命となり、又使用者の関心の主点である。例えば前述のモノフィラメントの機械は口径2", 長さ375%, Screw Pitch はホッパー側で102%, ノズル側で37.5%, トビード勾配1/8である。

Extruder の加熱方式は電熱式、加熱油式、ダウサム式等があるが、何れも厳密な温度調節の為に自動制御装置がつけられている。塩化ビニリデン樹脂はコンパウンドでも熔融状態で長くおくと分解を起しやすいから、Extruder の熔融部を短くして樹脂が出来ただけ短時間に完全に熔融して押出される様に加熱部分が何段にも分かれ適温に保つ様になつている。例えば次の如くになつ

ている。

	ノズル部	スクリーン先端	中間	後端
2"口径(単織維用)	163°C	161°C	154°C	143°C
1"口径(多織維用)	163°C	171°C	—	140°C

紡糸孔(Nozzle)は紡糸された糸が延伸により引伸されるから、製造する糸の太さの4~5倍の孔径のものを用い、マルチフィラメント用のものは同心円上に30個の孔を穿つたものを用いている。

紡糸孔より出た数種より数十種の空間を通過して冷水槽に導かれ急冷されるがこの冷水の温度は10~20°Cで、糸の太さ、速度、室温等に支配される。Nozzleの出口で周囲より空気を吹付けて糸に捲縮を与える考案もある⁽⁸⁸⁾。

急冷された無定形状態の糸—厳密には未だ糸とは云えぬ—を二つの速度の異つたローラーの間で延伸すると3~4倍に引伸され、このとき糸状分子は力の方向、即ち繊維軸の方向に配列することになり樹脂の可塑性の消失と共に弾性伸度を残した柔軟で強靱な繊維になる。捲取前の熱処理は紡糸操作の一連として連続的に行はれるもので、通常90°Cの熱水中を60~90C.M.通過させて後捲取るがこの時に2%位收縮する。又延伸後直ちにポビンに捲取つたものは45~75°Cの室で数時間処理を行う。この様に処理を行つたものは繊維を70°C附近に加温したときに生ずる収縮に対して安定性を増すと云はれているがこの辺の機構についての学術的な研究は未だ不十分の様である。

加工 本繊維の織布、編網其他の加工については繊維の特性より帯電しやすく又繊維の非弾性伸びのためにモノフィラメントシートを織つたときに模様がずれたり、マルチフィラメント織目が不均一になつたりすることは或程度免れない。之等は織布技術として重要なことである。又結節、無結節の網も出来、ロープも作られるが加工したままで放置しておくとも網目はゆるみ、ロープは撚りが戻る性質がある。之等は加工後の熱処理で解決出来、織布の仕上にカレンダーをかけることと共に製品の仕上げ処理として大切な作業になつている。我国内では未だステーブルファイバーは来ていないが何れ他繊維との混紡用として製造されることであろう。染色の問題と共に未だ色々未解決の問題が残つている。

ビニリデン繊維の特性

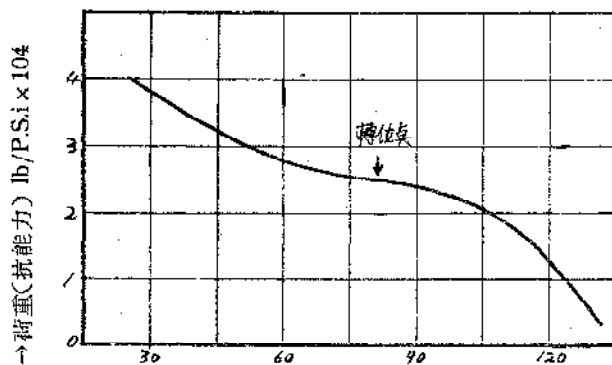
この繊維の性質は共重合の組成と Modifier の種類によつて相違するものであるが、“Saran”, “クレハロン”として製造されているものゝ性質次の通りである。

物理性

比重	1.65~1.75	耐熱性(連続)	77°C以下
屈折率	1.60~1.63	強度(g/d)	0.68~2.3
比熱(Cal/°C/gr)	0.32	伸度(%)	20~30
熱伝導度(10 ⁻⁴ /Cal/Sec/cm ² /°C/cm)	2.2	結節強度(g/d)	0.27~0.92
軟化点	116~137°C	結節伸度(%)	10~20
吸水性	0.1%以下	弾性率(10 ⁶ kg/cm ²)	0.49~1.40
水蒸汽透過度(g/cm ² /45°C)	1~3	低温屈折強度	-40°C柔軟
燃焼性	なし		

但し結節強度は熱処理により原糸の強度の90%迄得られることが分つた。

第5図 抗能力ノ温度ニヨル変化



→ 温度 (°C) (Ind. Eng. Chem. 24 337 1942)

特に耐熱性に関しては第5図に示す如く、抗張力は温度の上昇に伴い減少して80°C附近から収縮を始める。本樹脂の第一次転位点がこの附近にある為である。

耐薬品性 本繊維の最も特徴として挙げられる点で、我々は之を説明するに“Organic Platinum”と云っている位である。王水、混酸を始め各種の無機、有機の酸に耐えるが、クロールスルホン酸と発煙硫酸には耐えられなく、又96%硫酸で70°C 30分以上浸漬すると強度は半減する。濃苛性曹達に耐えて50°C以下では長く保つが、温度が上昇すると繊維が硬くなる傾向がある。之は可塑剤がアルカリの為に分解抽出される結果らしく、繊維は粗剛になるが変化はしていない様である。濃アンモニア水、アミンによつて侵され褐色になる有機溶剤も炭化水素、アルコール、エーテル、エステル、酸、フェノール、鎖状ハロゲン化炭化水素等には耐え、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、デオキサン、オルソジクロロベンゼン等には軟化、膨潤、溶解が起り、アセトフェノン、アニリン等では変色して強度が低下する。

以上の性質より化学的には極めて不活性であることは一方この繊維を染色する場合に非常に難点となるのは止むを得ない。目下は Ceriton 系の2~3のものに染る

位で、この問題が解決しないと衣料用としての範囲は限定されて来る。現在の色系は原料粉末に顔料を混じて紡糸をするから単色の糸しか製造することが出来ない。

ビニリデン繊維の用途

濾布 前述の耐薬品性を利用して化学工業用濾布が製造されているが、目的により種々な厚みと形のものがある。何れもマルチフィラメントの長繊維で織上げたもので、染料中間体、医薬品、食料品、鍍金等の酸又はアルカリを使う現場で使用され、濾過物質のケーキが布より取れ易い故にロスが少く、綿に比して膨潤しないから目塞りも少い。本綿の濾布が1週間しか耐えない現場で1年余も耐えた報告を見てメーカーたる我々は喜んでいゝのか失望していゝのか一寸判断に迷う悲喜劇もあつた。

シート及モケット モノフィラメントシートは本文の文頭に記した様に車輛の座席になり、清潔で耐久力(耐摩耗性)があることから喜ばれて一つの流行になつて来た。座席、家具の材料にはこの他にマルチフィラメントでモケットを製造し、又粗布に短繊維を植つけてカーペットを製造しているが、吸湿性がない故に湿度によりパイル(立毛)が弾力を失うことなく可成り業者の関心を呼んでいる。

漁網 年間8億封度の漁業用繊維の何%かビニリデン繊維で置換えられれば莫大な需要と云うことが出来る。我々は約2年前から全国に渉り熱心な漁業組合の協力の下に試験を行い、本繊維の特性が次第に認識されて来た。その報告の一つに、「之は軽くて重くて魚が沢山捕れる」と云うのであつたが、誠に面白い表現である。即ち比重が大きくて吸水性がないので、水中では網が沈みやすく、又引上げる時は水分れがよく綿よりも軽くて操作は容易である。又綿や麻の様に漁獲りや網乾しの手間はなく、定置網の如きは長日月に渉つて水中にあつても強度はむしろ増大している傾向を示し、かつ海藻の附着、蟹の発生等も少く腐蝕されることはない。以上の様な特性を具えているので今後の発展が期待される。

其他の用途 耐薬品性の工場作業衣は現在衣料として特殊の地位を占めているがその他は夏帯、裝飾品の試作時代である。

結 言

以上未だ色々本繊維の新しい用途は研究中であるが、目下の之は衣料繊維としてではなく工業繊維としての将来が期待される。我國の如く繊維原料皆無の国で多額の外貨を使つて輸入に仰いでいる現在、工業繊維の

分野のみでも之によつて代替出来るとすればけだし莫大な外貨の節約ともなるであらう。而も塩、石炭、電力と我国にとつて塩以外は豊富に産出するものを原料とし、製造工程も簡単でありやがて大量生産の時にはそのコストは綿糸に比肩出来るものと期待されている。

本稿を終るに当り筆者は原料樹脂の研究をを担当している立場上、樹脂製造の解説に多くの紙面を費したことを諒とされたい。後半、繊維の紡糸加工に関しては元吳羽紡績化繊研究所長、現吳羽化成工務部長、岩前博氏に負う所多く、此処にその御厚意を謝す。

(引用文献)

(1) V.S.P. 2, 293, 317; 日特 192, 205 (Dow)
 (2) V.S.P. 2, 136, 333 (Dow)
 (3) V.S.P. 2, 121, 009 (Dow)
 (4) 真弓、瀧谷、一戸、日化会第5年会講演要旨 (昭、27)
 (5) V.S.P. 2, 530, 362 (Dow)
 (6) V.S.P. 2, 438, 480 (Dow)
 (7) Smith Report 534~794
 (8) F.H. Winslow, W. Matreyek, Ind. Eng. Chem. **43** 1108 (1953)
 (9) V.S.P. 2.492.086 (Monsanto)
 (10) V.S.P. 2, 543, 805 日特 191044 (Dow)
 (11) V.S.P. 2, 445, 970 日特公告 28-5038 (Dow)
 (12) F.R. Mayo, C. Walling, Chem. Rev (1950), 191
 (13) V.S.S.R. 66, 687

(14) V.S.P. 2, 482, 771 (Dow)
 (15) V.S.P. 2, 233, 422 (Dow)
 (16) W.C. Goggin and R.D. Lowry, Ind. Eng. Chem. **34**, 327 (1942)
 (17) R.C. Rheinhardt, Ind. Eng. Chem. **35** 422 (1943)
 (18) 真弓、瀧谷、菅田、工化、**56**, 696 (1953)
 (19) 篠田、高分子概論、195
 (20) V.S.P. 2, 477, 609 (Dow)
 (21) V.S.P. 2, 477, 612 (Dow)
 (22) V.S.P. 2, 477, 614 (Dow)
 (23) V.S.P. 2, 477, 613 (Dow)
 (24) V.S.P. 2, 477, 657 (Dow)
 (25) V.S.P. 2, 273, 262 (Dow)
 (26) V.S.P. 2, 477, 608 (Dow)
 (27) V.S.P. 2, 287, 189 (Dow)
 (28) V.S.P. 2, 477, 608 (Dow)
 (29) V.S.P. 2, 232, 933 (Dow)
 (30) V.W. Fox, J.G. Hendrick, I.L.J. Ratti, Ind. Eng. Chem. **41**, 1774 (1949)
 (31) 真弓、木村、山木、高分子化学 **10**, 283 (1953)
 (32) V.S.P. 2, 258, 188 (Dow)
 (33) V.S.P. 2, 477, 614 (Dow)
 (34) V.S.P. 2, 558, 728 (Dow)
 (35) V.S.P. 2, 344, 489 (Dow)
 (36) V.S.P. 2, 434, 496 (Dow)
 (37) V.S.P. 2, 464, 250 (Dow)
 (38) V.S.P. 2, 542, 973 (Dow)

(37頁より続く)

公告 23-3317

27) 生駒一郎、その他：繊維学会誌、**7** (昭26)；**8** (昭26)；織工誌、No.23 (昭27) 等
 28) 辻和一郎、その他：繊維学会講演 (昭27.11.5)；日本化繊研講演 (昭27.6.10)
 29) Lieseberg, Widmann; D. R. P. 802, 263, C. A. **45**, 7823 (1951)
 30) P. B. 7416, Synthetic Fiber Developments in Germany, p.455, p. 531
 31) N. Platzer: Modern Plastics, **28**, 112 (July 1951)
 32) Skinner's Silk and Rayon Record, July, 1951
 33) Textile World, **100**, 121 (April, 1950)
 34) Brit. P. 688, 715 (March 11, 1953); Brit. Rayon & Silk J., **74**, No.349 (June, 1953); 化繊月報、**74**, No.11 (1953)
 35) 井本稔、井本立也等：工化、**55**, 542 (昭27)；繊維学会誌、**9**, 387, 390, 393 (昭28) 等
 36) 谷山雅一等：高分子化学、**10**, 126, 133 (1953)
 37) 生駒一郎等：繊維工業試験所彙報、No. 23, 29~48 (昭27)
 38) 堀内弘、井本稔：高分子化学、**1**, 373 (1951)

39) 谷山雅一：工化、**54**, 248 (1951)；**55**, 297 (1952)
 40) D. R. P. 737, 954；C. A. **38**, 4066 (1944)
 41) W. Reppe：化繊協会に於ける講演 (於大阪綿業クラブ、Nov.7, 1953)
 42) Encyclopedia of Chem. Tech., **6**, 995 (1951)
 43) A. Robertson: Nature, **162**, 153 (1948)；Angew. Chem., **61**, 344 (1949)；**62**, 120 (1950, Nr.5)
 44) Brit. P. 642, 969 (Dec. 19, 1946)；U. S. P. 2, 525, 410 (Oct. 10, 1950)；C. A., **45**, 2025
 45) New Product Bulls., No.4 (1949)；No.7 (1947), Du Pont, Wilmington, Del.
 46) 谷山、吉岡：未発表
 47) Happe: Reyon Synthe. Zellwolle. **29**, 368 (Sept. 1951)
 48) Kainer: Melliand Textilber., **32**, 548 (Juli 1951)
 49) Grabe: Melliand Textilber., **31**, 261 (April 1950)
 50) 繊維辞典、p. 136 (商工会館出版部、1951)；**33**, 49) 参照
 51) Brit P. 596, 264 (1947)
 52) 大津隆行：生産と技術、Feb. 1953.
 53) 大津隆行：高分子文庫、No.8 (塩化ビニル樹脂の諸問題) p. 78