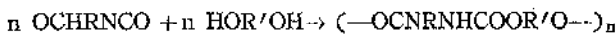


# その他の合成繊維

大阪市立大学理工学部 高分子化学教室 大津隆行

現在、製造されている合成繊維は主鎖中に何れも反覆単位として、アミド基(—NHCO—)、エステル基(—COO—) 或はエチレン基(—CH<sub>2</sub>—CHX—)を有するものが殆んどでナイロン、アミラン、テリレン、デイクロン、ピニロン・オーロン及びサランなどは何れもこれらグループを含んでいるものである。これらの詳しいことは既に前節までに述べられているのであるが、この他にポリウレタンと云う—NHCOO—基を有する合成繊維がある。このものはドイツ及び本邦の星野教授の下で殆んど同時に独立して報告せられたものであつて Perlon U 及び Poluran と呼ばれている。即ちダイソシアナートとデアルコールとの附加反応によつて生成されるポリウレタン線状高分子から紡糸したものである。



そこで本論ではかようなポリウレタン系合成繊維の製造、性質について述べ、次でピニル系合成繊維として最近注目されているポリエチレン繊維について簡単に記述しようと思う。

## I. ポリウレタン系合成繊維

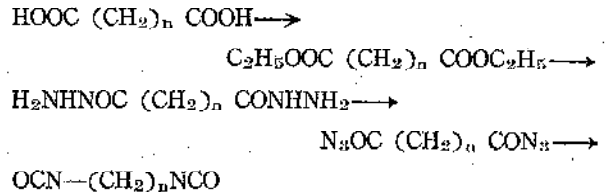
このものは上述した様な化学式より成つており、アメリカに於てナイロン(ドイツでは Perlon T とも云う)が発表されるやドイツの化学陣が Perlon L (ε-カプロラクタムよりのポリアミド)と共に築きあげたものである。合成繊維を新しく作り出す際には常にそうであるが、I.G. 及び星野教授等も種々のメチレン基及び R 及び R' を有するダイソシアナート及びデアルコールを用いて R 及び R' が C 数で幾つの時が最も強い繊維が得られるかを先づ研究した。その結果 I.G. では R として (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, R' として (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> また星野教授は R として (OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NH<sub>2</sub> と HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COH を縮合させた際に最も強い事を見出した。この事は Carothers によつてナイロン66として H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NH<sub>2</sub> と HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOH を縮合させた際様に最も強い繊維の得られることと全く同様である。従つてこのものは構造的にナイロンと極めて構造的に類似しており、唯連結単位が—NHCO—であるか—NHCOO—であるかの違いに過ぎない。

以下に Perlon U の製造に関係した原料の合成、重合紡糸及び得られた繊維の性質について順次述べる。

### (1) ヘキサメチレンジイソシアナートの合成

此ものを実験的に作るには相当するデカルボン酸より

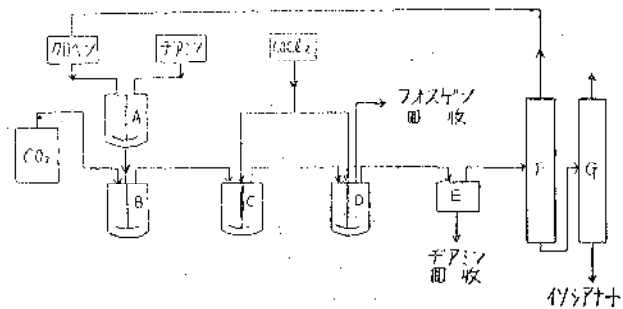
出発してデカルボン酸エチルエステルとして、次で硫酸ヒドラゼンを作用させてデカルボン酸ヒドラチドとし最後にアゼドとして熱分解する事によつて容易に得られる



この方法に従つて星野教授等は n=2~8 のものを合成した。しかし乍ら工業的には過程が複雑すぎて利用する事は不可能である。そこで次にドイツで工業的に行われている方法を紹介する。

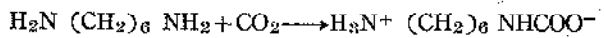
それはレッベ反応の進歩と共にデアミンの製造が容易となつた事から飛躍的に進歩したものである。その装置の概略を第1図に示す。

第 1 図



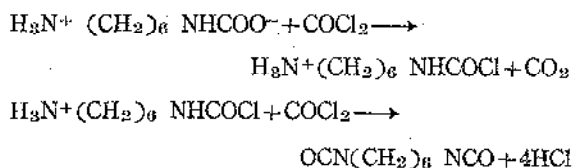
- A. 溶解器
- B. カーボネーター
- C. 冷フオスゲネーター
- D. 熱フオスゲネーター
- E. 蒸溜器
- F. 溶媒回収器
- G. 精溜器

先づヘキサメチレンジアミンをデクロルベンゼンにとかけて(Aで溶解する)Bなるカーボネーション器にうつし40°Cで攪拌しつつCO<sub>2</sub>を通じる。これには約6時間を要する。この時の反応は次の様である。



このものを次でCなる冷フオスゲネーターに送り-5°Cに冷却しつつフオスゲンを通じる。こゝで1モルのフオスゲンが吸収される。次でDなる熱フオスゲネーターに送りもう1モルのフオスゲンを吸収せしめる。そのため

に D では 140~150°C に加熱し同時に脱塩酸せしめる



この様にして得られたダイソシアナートを未反応物や溶媒とそれぞれ第1図に従つて分離回収する。この方法でドイツでは75~88%の高率でダイソシアナートを得ている由である。ヘキサメチレンジイソシアナートは沸点132°C/15mmHg、融点113~114°Cである。

## (2) グリコールの合成

グリコールはテリレン及びペルロンUの製造原料として最近急速に需要が増大した。ペルロンUの原料であるヘキサメチレングリコール及びテトラメチレングリコールの製造は今日、ラネイコバルトを触媒としてアデピン酸エステルの水素添加によつて得られている。即ち10%のラネイコバルト触媒とデメチルエステルを反応管の底部より導入し、温度300°C、水素50~80気圧で約20分の接触時間で80%の高率で得られる。

## (3) ポリウレタンの製造

ポリウレタンの製造には二通りの方法がある。その一つはダイソシアナートとグリコールを先づつて次で両者を附加重合せしめる方法と、ダイソシアナートを中間体として生成せしめて単離せずにグリコールを共存せしめて同時に附加重合せしめる方法である。後者は連続的に行える特徴を有するが均一な重合体が得にくい欠点があるので今日では前者は合成繊維の製造用に、後者が合成樹脂用にとられている様である。

ここでは前者の方法を紹介する。簡単にはテトラメチレンジイソシアナートとヘキサメチレングリコールをアニソールやクロルベンゾールに溶かして数時間加熱してやると得られる。I.G.で行つている方法は蒸溜したクロルベンゾール 132l とデクロルベンゾール15lをステンレス製の釜に入れてこの中に 13.8kg のテトラメチレングリコールを添加し、その後で温度を 60~70°C にあげて 25.4kg のヘキサメチレンジイソシアナートを徐々に添加して行く。次で7~9時間還流して重合せしめ、その後冷却すると重合体が析出して来るので濾過して水蒸気蒸溜にかけて未反応物を溜去し減圧乾燥する。然しこの方法では溶媒の除去が面倒であり、紡糸と連続性が

ないので I.G. では新しく溶媒を使用しない方法を考案した。即ち十分精製したテトラメチレングリコールを能率のよい特殊な攪拌器を有する反応器で攪拌し乍らヘキサメチレンジイソシアナートを攪拌器のシャフトより注入される様にして反応が均一にしかも完全に行われる様に工夫したその一例を示すと反応釜にテトラメチレングリコールを入れてN<sub>2</sub>を送りつゝ温度を 50°C としよく攪拌しつゝヘキサメチレンジイソシアナートを1時間で滴下する。次で温度を190°C にあげて紡糸に適当な粘度が得られる様に反応を調節するとよいわけである。この際ダイソシアナートの量及び反応時間などによつて防糸液としての重合体粘度が決るので充分注意が必要である。最近はこの方法で重合させ、直ちに紡糸している様である。

## (4) 紡糸

紡糸に最適のポリウレタンは FikeutscherのK-値で55~58即ち分子量にして10,000~12,000程度のものであるこのものを先づ濾過してナイロンと同様の紡糸器を通じて糸にせられる。例えば第2図の如き装置である。即ち

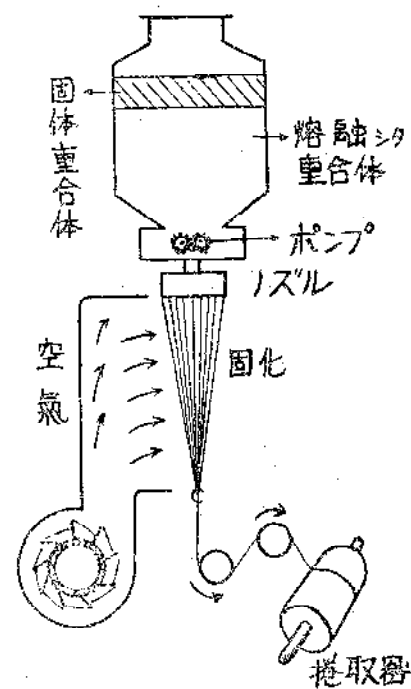
熔融されたポリウレタンをギヤポンプで一定量づゝノズルに送り押し出して乾燥空気によつて固化せしめ繊維として捲取り延伸するわけであるこの際注意すべき事は Perlon Uの結晶化が非常に早いことでそのためにメタノール中へ紡糸する様にして結晶化を遅らせる様に工夫するむきもある。また融

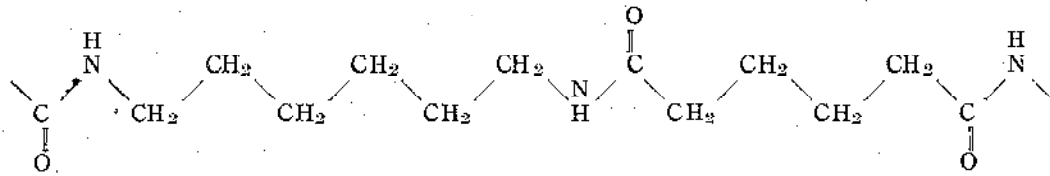
融温度が 210°C 以上になると急激に分解するので192~194°C と云う範囲で温度調節が必要である。

## (5) 性質、應用

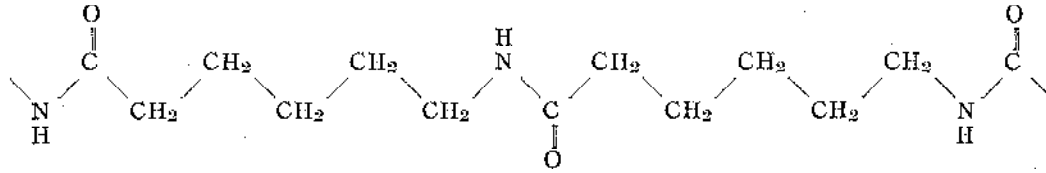
このものは比重 1.15、強度 4.0~4.5g/den でナイロンと極めて類似した性質を有している。それは先にも述べた様に構造的に極めて似ているためである。

第 2 図

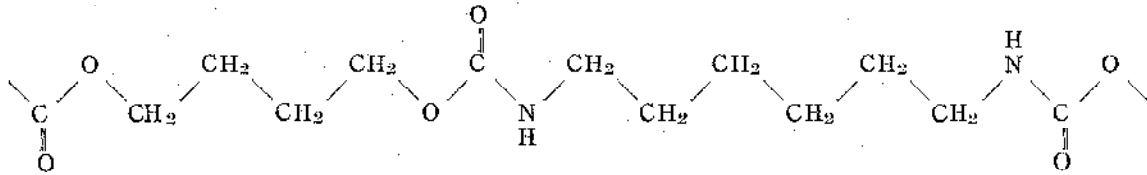




ナイロン 66 (Perlon T)



ナイロン 6 (Perlon L)



ペルロン U

従つて延伸する事によつてCO基と隣りの分子のNH基との間の水素結合の形成によつて強い結晶構造をとる。しかし構造的にナイロン、アミランに比して一般に融点は低い。一つ一つの特徴をあげるときりがないが吸水性が小で電気絶縁性が大で耐候性、耐薬品性に勝れており染色も容易である。次に他の二、三の合成繊維と比較した表をかゝけておく。

第1表 合成繊維の比較

構 造	PVC	VC-VAC	PVCl <sub>2</sub>	ポリアミド	ポリウレタン	ポリスチレン	ポリテン
商品名	PCU	Vinylite	Velon	Nylon	Perlon U	Polyfiber	Wynen
比重	1.38	1.27	1.68	1.15	1.15	1.06	0.92
抗張力 (P.S.I)	13,800	34,500	40,000	50,000	49,000	11,900	18,000
破壊伸度 (%)	55	24	25	25	42	1.5	100
引張弾性係数 (10 <sup>8</sup> P.S.I)	5.0	5.0	—	4.5	4.0	10.8	0.5
吸水率 (%)	0.05	0.05	0.05	1.5	3.0	0.3	0.005
軟化点 (°C)	88	65	118	242	184	116	90
融点 (°C)	—	—	—	260	—	—	110
耐熱性 (°C)	68	55	77	100	100	77	50
耐寒性 (°C)	-18	-25	-40	-70	-70	-62	-40

用途としては耐熱、耐酸性の濾布、防毒布、動力用ベルト、綱電線被覆材料などに利用される。またポリウレタンの押出成型品をI.G.ではIgamid Uと称して市販しており熱可塑性プラスチックとしても有用である。その他に混合ウレタン (Igamid UL) 及びヘテロ原子を含むポリチオウレタンも実用化されている。

## II. ポリエチレン及び

### ポリスチレン系合成繊維

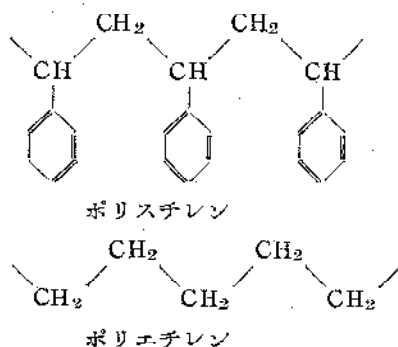
1944年にポリエチレンやポリスチレンの如き炭化水素より合成繊維を作る試みが報告せられた。これらの特徴は第2表に示す様にあらゆる高分子物質の中で最も軽い部類に属する物である。従つてポリエチレンで作られたロープであれば水に浮くわけである

第2表 各種繊維の比重

織 維	比 重
ポリエチレン	0.92
ポリスチレン	1.06
ナイロン	1.15
ペルロン	1.15
絹	1.25
アセテート	1.32
羊毛	1.32
ビニオン	1.35
ロービル	1.38
ビスコース	1.52
ラミ	1.52
木綿	1.54
ポリ塩化ビニリデン	1.72

最近これら合成繊維は電気絶縁布や濾布として米国に於て注目される様になつて来た。商品名としてはポリスチレン系合成繊維として Polyfiber (Dow Chem. Corp.) Algil (Polymer Inc.) ポリエチレン系合成繊維としては Wynene (Saran Yarns) で量的には未だ僅かであるがスフとしても使用されている。

ポリエチレン、ポリスチレンは共に天然ガス及び石油を原料として得られるエチレン或はそれとベンゼンとから得られるスチレンを重合せしめて容易に作られる。ポリスチレンは既に古くから合成樹脂として量産されていたのであるが、ポリエチレンは戦時中に米国で量産される様になつて来た。それはエチレンがガス体であり、高压高温で高分子量体を得られるためである。しかし今日ではそれらの困難は克服されている様である。



次にこれら重合体から合成繊維を得る方法を簡単に記述しておく。紡糸法はナイロン、ペルロンUと同様に熔融紡糸法である。従つて熔融点附近に重合体を加熱しておき細孔から冷風を送つた部室の中を押し出して固化せしめ捲取ればよいわけである。ポリエチレンについて述べると元の重合体が120°C 附近の熔融点をもつので300°C 附近に加熱した熔融タンクに送つて熔融せしめる。原理としては第2図と同様であるからそれを参照されたい

次に熔融ガラス濾過器で濾過しギヤポンプに送つて一定量がノズルに送られる様にする。ノズルは色々あるが0.007インチの直径の穴を15もつたものなどが用いられる。このノズルより出た溶液は冷空気によつて固化され繊維状となつてガイドを経て捲取られる。この際2ヶのガイドの回転速度を変えて延伸される様にする。また別法として熱水中をくぐらせて延伸し乍ら徐冷する方法も出されている。勿論この延伸を適当に調節することによつて繊維の強度と伸度が決まるわけである。この様にして得られた繊維の性質を第1表にまとめておく。性質としてはポリエチレンは比重軽く、多くの化学薬品、酸、アルカリに強い。しかし電気絶縁性のよい事が一大特徴であつて Polyfiber の大きな用途は低温絶縁布にある様である。その他自動車のシートなどにも利用されるが衣服としては余り適当でない。

#### 【参 考 文 献】

(47頁より続く)

- (1952)
- 49) U.S.P., 2, 404, 720, July 23 (1946) ; C.A., 41, 479 (1947)
- 50) U.S.P., 2, 404, 721, July 23 (1946) ; C.A., 41, 479 (1947)
- 51) Brit. P., 583, 939, Jan. 2 (1947) ; C. A., 41, 2585 (1947)
- 52) U.S.P., 2, 517, 544, Aug. 8 (1950) ; C.A., 44, 111 81 (1950)
- 53) U.S.P., 2, 487, 859
- 54) J.R. Mc Cartney ; Modern Plastics, 30, No.11, 118 (1953)
- 55) 小林秀彦 ; 日化第6年会 (昭28講演、講演要旨集、 p. 102
- 56) U.S.P., 2, 426, 719
- 57) U.S.P., 2, 530, 962
- 58) Chem. and Eng. News., 30, 2985~6 (1952)
- 59) Rayon and Synthetic Textiles, 30, No.4, 96 (1949)

- 岩倉義男、高分子展望第6集 p.1~19 (1952)
- 岩倉義男、ポリウレタン樹脂工業 (合成樹脂叢書第6巻)、193
- 水谷久一、合成繊維、合成樹脂、上巻
- J.V. Sherman, S.L. Sherman "The New Fibers" (1946) p. 131
- H.R. Simonds等 "The New plastics" (1946) p. 115
- Mod. Textiles. (1953) p 83

- 60) J.B. Quig ; Papers Am. Assoc. Textile Technologists, 4, 61~8 (1948) 尙前出文献4, P. 177参照
- 61) 同上
- 62) G.M. Gantz ; Am. Dyestuff Repr., 41, 100 及び 116 (1952)
- 63) E.W. Rugeley, T.A. Feild, Jr., G.H. Fremon ; Ind. Eng. Chem., 40, 1724~31 (1948)
- 64) (前出文献4) 参照 (p. 196)
- 65) T.A. Feild, Jr. G.H. Fremon ; Textile Res. J., 21, 531 (1951)
- 66) G.E. Ham et al. ; Ind. Eng. Chem., 45, 2320~6 (1953)
- 67) G.H. Fremon ; 前出文献4) p. 185

- 38) Gibman, Langham, Moore.  
 39) 著者 実験日誌  
 40) R.M. Cavananghs, T.F. Lufkin : U.S.P. 2, 459, 014 (1949)  
 41) T.C. Shafer, R.I. Longley : U.S.P. 2, 572, 575, (1951) C.A. 46, 6154 (1952)  
 42) John. R. Whinfield, J.T. Dlickson : Brit P. 578, 079 (1946) 日本特許公報 (昭和28—4640)  
 43) J.R. Whinfield, J.T. Dlickson : U.S. P. 2, 465, 319 (1949) C.A. 44, 4896  
 44) E.F. Casassa, U.S.P. 2, 518, 283. C.A. 45 392  
 45) I.C.I. Brit. P. 610.138. C.A. 43 392,  
 46) E.F. Izard. U.S.P. 2, 534, 028 C.A. 45, 2225  
 47) J.G. Cook, I.C.I. Brit. P. 590, 417 (1947) C.A. 42 (1948) 414  
 48) J.G.N. Direwitt, J. Lincoln : U. S. P. 2, 551, 732 C.A. 45, 9916  
 49) J.T. Dlickson 日本特許公報 昭28—4639  
 50) 井本 : 化学纖維単行本  
 51) Quig, Dennison : Ind. Eng. Chem. 44, 2176—83 (1952)  
 52) L.E. Amborski, D.W. Flierl : Ind. Eng. Chem. 45, 2290 (1953)  
 35) 岩倉義男 : 高分子展望第6集 1 (1952)



協会だより

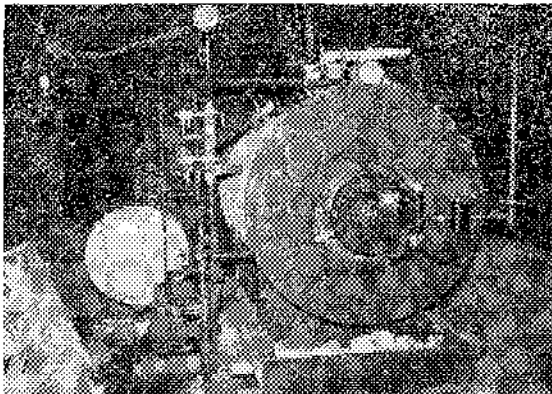
新型ボイラー

最近アメリカに於て小形ボイラーとして使用されている。エコノミック、クレパブルツクス等のボイラーと同様の観点から出発した。日本に於てはじめての、日本だけの技術で纏め上げた新ボイラーが、平川鉄工所に於てMPボイラ (Multi-Passボイラ) として完成した。

本ボイラーは

従来のもろ罐と同様の形態にて、その性能に於て進んだ考え、即ち、燃焼ガスを高速にて数回折り返し通過せしめ熱を吸収する構造であり、小型で大出力を出し得る外、高効率である事、約150%近くのオーバーコートに耐えること及び煙道温度が極めて低い事等の特徴を有している。

今回完成した中の1罐を高砂熱学工業K.K.を通じ東京伊勢丹百貨店に納入、試験の結果次の如き成績を収めた



(写真は平川鉄工新型ボイラー)

平均蒸気圧力3.06kg/cm<sup>2</sup>, 平均給水temp.30°C, 1時間当り相当蒸発量1187kg/H, 汽罐馬力77.5HP, 燃料(A重油)70kg/hr使用, 汽罐効率85%, 排ガス temp. 平均 198°C, 寸法1,370φ×3,100C

JM耐酸床

KK東京興業貿易商會が日本總代理店となつている米国ジョンス・マンザキル Corp の各種建材はわが国では見られなかつた理想的製品が多いので関係方面の注目を浴びているが本号には JM耐酸床を紹介する。本来耐酸性を有しているといわれる製品も自から限度があるが同社品は今迄に例を見ない耐酸性を有し鍍金工場、電池室、化学工場に最適である。次に記す酸により実験したが全く影響は見られなかつた。即ち硫酸50%、塩酸35%、硝酸20%、沸酸10%その他の特長を挙げると劇動に耐え載荷力強大、防水、亀裂性なし、弾力性に富み騒音防止、耐久力大、修理容易、不滑性を持つというものである。使用材料の一例を示すと JM マステックマトリツクスは JM フラツクスと共に混合使用する特殊耐酸アスファルトで、二硫化炭素中にて9割9分以上溶解し得るものでリングボール試験方法でその溶融点66°C以上でないことを要し次の耐性を有するものである。

0°C	200瓦	60秒	7以上
25°C	100	5	25以上
46°C	50	5	1.15以下

比重 25°Cにて1.00以上、減量162°Cにて5時間加熱した時0.05以下、伸張度(ドウ・モールド)20cm

おめでた

KK平川鉄工所社長平川久一氏(令息平川恵一氏(27, 同社常務取締役工場長)は、滋賀県竹内醸造KK社長令嬢竹内志津子さん(22)と日出度く結婚12月6日新大阪ホテルで披露宴を挙行、協会側より天辻鋼球藤本社長、阪口興産竹原社長、丸山工業島倉社長、其他各名界士多数列席した。