展 望

合成繊維の改質研究—最近の動向—

松 谷 浩 一

1. 緒 言

三大合成繊維といわれるポリエステル、ポリアミド、およびアクリル繊維は世界的にみてその生産量を増大しつつある。それは、これら各合成繊維の秀れた性質が認められてきたためにほかならないが、それと同時にかかる合成繊維の改質に関する研究がたえずおこなわれ、消費者の要求に応ずる努力がなされてきたためでもある。改質の目的は合成繊維の有している秀れた性質、たとえば高強度、耐化学薬品性などを更に向上せしめようとするケース、天然繊維に比して劣っている性質、たとえば吸湿性などを与えようとするケース、更には天然繊維にも合成繊維にも欠けている新しい特性、たとえば防炎性などを与えようとするケースなどがあるが、その他微妙な風合いの変化、外観を変化せしめようとするケースもある。合成繊維が天然繊維にとってかわるにつれて皮肉にも天然繊維の良さが再確認される結果となり、ウールライクあるいはシルクライクな合成繊維の開発が最近の研究の一つの流れになっている。

合成繊維の改質に用いられる手段として一般的なものは、(1)表面処理、(2)練込み、(3)共重合、(4)形態の変化、(5)複合、(6)混織、混紡などであり、当然それらを組合わせた改質も検討されている。(1)はかなり容易にその目的を達しようが、耐久性、風合いなどに難点がある。(2)、(3)は添加量、共重合量に操業上、物性上の制限があり、改質が充分におこなわれないきらいがある。(4)では大きな効果は期待できず、(5)、(6)は特殊な分野の改質に限られる。いずれの方法にしろ、われわれ企業に属する研究者が頭を悩ますのは、“合成繊維の良い性質を損なわずに”、“生産工程上のトラブル無しに”、“安価に”、改質をおこなわなければならないことである。ナイロンが企業化されてから30年、ポリエ

ステルやアクリルもそれぞれ20年以上の歴史をもつ今日、改質でわりあい容易におこないうるものはほとんど開発しつくされており、現在は一つの転換期にあると思われる。すなわち一部の性質、たとえば耐熱性、あるいは防炎性は前述のような安易な手段では充分目的を達成することができないので、基本的にポリマー構成単位から検討しなおす必要があると考えられる。社会情勢の変化にともないこれまでコスト的に不利と考えられていたものでも法規上採用されるケースもみられるようになってきている。これらの新タイプの繊維についても最後にまとめて説明した。

世界で一番多くのタイプの繊維を系統だてて生産しているのはデュポンである。デュポンは1971年アメリカの化学繊維の総売上高34億ドルの1/3強をしめている。ここはポリエステル、ナイロン、アクリルの三大合成繊維についてそれぞれ多くの改質タイプを用意しており、用途に応じて販売している。デュポン社は2.3年毎に全タイプのリストを発表しているので、いかなる品質のものが要求されているか、これまでいかなる改質がおこなわれたか、を知る上に参考になると思われるので一部を第1表に示す。なお最近のリストではポリエステルが56種、ナイロンが80種、アクリルは21種である。

このような改質研究は各合成繊維メーカーが極秘裏におこなっているものであり、すでに完成したものは別として、現時点でいかなる研究が重点的におこなわれているか推測することは困難である。それを推測する唯一の方法は特許であるが、国内の特許がやっと公開され始めた現在、殆んどどの情報は4～5年昔に出願された特許によらざるをえない。従って以下に記す最近の動向もいささか旧聞に属する点も多く、また誤った推測もあるかもしれないが止むをえないことと御了解いただきたい。

2. ポリアミド、ポリエステル、アクリル系繊維の改質

まず緒言でのべたいいくつかの改質の手段のうち、表面処理、練込み、共重合、形態の変化をまとめて各目的に

Improvement in The Properties of Synthetic Fibers — Recent Development —

KOICHI MATSUYA

ユニチカ(株)中央研究所 主幹

第1表 デュポンの合成繊維タイプ

ポリエステル

A. ヤーン	
原着黒色	タイプ 55 A
塩基性染料易染性	タイプ 62
シルクライクスラブヤーン	タイプ 69
スパンライクヤーン	タイプ 77
高強力低伸度工業用ヤーン	タイプ 73
B. スフ	
抗ビル	タイプ 35
抗ビル塩基性染料易染性	タイプ 64
抗ビルニット用(コポリマー)	タイプ 65
高熱水収縮スフ	タイプ 61
綿混用	タイプ 83
綿混用高強力1.5 デュール	タイプ 89
ミシ糸用スフ	タイプ 96
寝室カーペット用クリンブスフ	タイプ 152
カーペット用機械クリンブスフ	タイプ 160

ナイロン

A. ヤーン	
耐光性, 染色日光堅牢度改良	タイプ 180
原着カーペット用ヤーン	タイプ 849
塩基性染料易染防汚カーペットヤーン	タイプ 854
難染性防汚カーペットヤーン	タイプ 855
濃染性防汚カーペットヤーン	タイプ 857
極濃染性防汚カーペットヤーン	タイプ 858
高クリンブ性“Cantrece”複合糸	タイプ 881
異形単糸“Cantrece”	タイプ 890
仮燃用改良原糸	タイプ 921
タイヤ用ヤーン	タイプ 714 高強力タイプ 728
B. スフ	
異形クリンブセット	タイプ 813
新しい“Antron”タイプのスフ	タイプ 838

アクリル

ニット用複合糸	タイプ 23
複合綿と通常綿の混合(カーペット用)	タイプ 33
同上 (丸編用)	タイプ 34
酸性染料易染性	タイプ 74
原着	タイプ 75

分けて記述したい。全繊維を対象にすべきであるがここでは三大合成繊維を中心に記した。実際研究もほとんどこの分野に集中されている。

2.1 帯電防止

帯電防止は最も広く合成繊維メーカー各社で製品化されている改質点である。国内では東レのバレル(三大合成繊維すべてに適用), 帝人のメタリヤン, ユニチカのU-808, 三菱のアクリル綿エレキル, 外国においてもデ

ュポンのAntronⅢ, モンサントのUltron, ロームアンドハースのX-Static, BASFのZefstat等商品名も数多い。そもそも合成繊維は疎水性であり特に低湿度では電気を帯びやすいが, それが障害として感ずるのはワイシャツや肌着が身体にまつわりついたり, カーペットの上を歩いて, ドアのノブに触れた時にショックをうけたりするときである。最近タンカーの乗務員の作業服や精密工學用防塵服などに帯電防止性が強く要求されている。

上記市販されている帯電防止性繊維は, 界面活性剤を練込むか, 金属をコーティングした繊維を混入することによって, 目的を達している。一時的効果を狙って表面処理を組合わせることもある。練込む界面活性剤として, 最も一般的なのは, ポリアルキレングリコールあるいはその誘導体である。ポリアルキレングリコールの練込みに関しては, デュポン社の古い特許がある¹⁾が, ただ練込んだだけでは低湿度において効果が少なく, また染色の日光堅牢度も低下するので, スルホン酸基を含む化合物や, リン系の化合物を併用する工夫がなされている²⁾。

ブロックポリエーテルアミドに関する特許が, 東レから非常に多く出願されており, ポリアミドにもポリエステルにも用い得ると報告されている³⁾。メタルコーティング繊維糸を混入するのには一番熱心なのは帝人で, それに関する特許もいくつかある⁴⁾。

総じて日本のほうが, 帯電防止がやかましくいわれているようで, 湿度がより低く, 問題が大きかるべき欧米における帯電防止に対する意欲が, 日本より低いのは欧米人のおおらかな性格によるものであろうか。欧米の合成繊維メーカーからの帯電防止に関する特許は, 日本のメーカーからの出願より, ずっと少なくモンサントやバイエルあたりから, いくつか出願されているのが目立つ程度である。

第2表 合成繊維の平衡水分含有率

織 維	水分含有率 (%)	
	65% RH	95% RH
ナイロン	4.5	8.5
ビニロン	5.0	10 ~ 12
アクリル	1.5 ~ 2.0	2.6
ポリエステル	0.4	0.6 ~ 0.7
木 綿	7.5	24 ~ 27

2.2 吸水性, 吸湿性

合成繊維がもっている大きな欠点の一つは, 吸湿性の少い点である。特に日本のように湿度の高いところでは, 合成繊維の肌着を着用すると, 汗が吸われずに不快感を与える。合成繊維の平衡吸水率を木綿と比較して第2表に示すが, 本質的に合成繊維を改質して, 木綿なみの平

衡水含有率をもつようにしようとする試みは、すべて失敗に終わっている。従って比較的吸水性の良いナイロンが吸水加工処理することによってランジェリー関係に使用されているほかは、ほとんど木綿のまきかえしにあって使われていない。かかる吸水加工処理は、たとえば帝人のフレッシュイ、鐘紡のベルフレッシュ、ユニチカのアビールなどがある。これらは同時に帯電防止、防汚にも効果があるとされている。

最近の特許にも吸湿性、吸水性を与えようとするものはあまりみられず、数件存在するものも、帯電防止のばあい同様、ポリアルキレングリコールの誘導体を添加したり、表面処理に用いたりするものである。鐘紡がナイロンに関して多く出願しており、表面処理に関するもののほかポリアルキレングリコールを含むポリアミドを、芯鞘形複合糸の芯部に導入するもの⁸⁾、ポリエチレンイソフタルアミドをポリアルキレングリコールとともにブレンドする⁹⁾などのアイディアが公告されている。筆者も吸湿性向上を目的に、ポリエチレングリコールをポリアミド中に添加し、ポリアミドヤーンの吸湿量を65% RHで1%ほど向上させることができたが、実際に製品にした時、期待したほどの効果をえられなかった経験がある。これは実際に、不快感を与えるのは汗を吸い難いためというよりも、汗すなわち水分が布地を通過して、蒸発し難いためと考えられる。最近この点に着目し、種々の編織物につき、水分通過量を測定した論文がでている⁷⁾。

ポリエステルは、さらに疎水性であるが、練込みや共重合で、吸水性を与えようとする試みはさらに少ない。ポリトランスシクロブタンビスメチルアミドのような特殊な化合物を、ブレンドする方法⁸⁾やイソフタル酸とポリアルキレングリコールおよび、そのモノエーテルを共重合する方法⁹⁾などが提案されている。

アクリル繊維はナイロンとポリエステルの中間の平衡水分率を有しているが、結晶が不完全であるため、繊維は形態的に水や温水に対し不安定で、架橋反応なしに高吸湿性にするのは困難と考えられる。

2.3 防汚

合成繊維は疎水性であるため、油性の汚れがつきやすくポリエステルのワイシャツなどでは、繰返し洗濯することにより黒ずむ再汚染の現象が認められる。また最近では日本でも、土足でカーペット上を歩く個所もふえてきて防汚に対する要望がたかまってきた。

本質的に合成繊維を防汚性にすることは無理であるので表面処理によるか、繊維の形態を変えて光学的に汚れを見難くする手段がとられている。表面処理の方法は、各合成繊維メーカーがそれぞれ有しており、日本でも帝人のフレッシュイ、東洋紡のオストロ、倉紡のサワー、ユ

ニチカのノイリーなどがあるが、これらはいわゆるSR (Soil Release) 加工で親水性の繊維表面を作って、汚れがおちやすくしたものである。最初にてたのはICIのPermalose加工で、ポリエチレングリコールとポリエステル¹⁰⁾の共重合体による表面処理である。ポリエーテルのかわりにアクリル酸系の処理剤を用いると、油などのよりひどい汚れに効果があるとされている¹¹⁾。両者を組合せてポリエーテル含有コポリエステルに、メタクリル酸エステルをグラフトしたもので、表面処理する方法も提案されている¹²⁾。このように親水性にすることにより、洗濯時の脱汚性がよくなるわけであるが、糸の含水量と汚染度の関係について古いデータがある¹³⁾。(第1図)

第1図 各種繊維の含水量と汚染度との関係

最初から汚れをよせつけないようにしようとするのが Soil Repellent 加工の考えかたであり、主として外衣用繊維、厚地繊維に対して弗素系、シリコン系化合物で撥水、撥油加工する。東レのV-5、帝人のソレルアップ、ユニチカのアスカーナなどが、この加工法だといわれている。

汚れがつくのは避けられないが、その汚れをできるだけ光学的に目立たないようにしたのが、デュボンのカーペット用ナイロン糸Antron IIである。第1表に記したタイプ854~858がそれにあたり、その断面は第2図に示すような特異な異形である。通常の異形(三葉形、四葉形)では、光沢はよいが凹部に汚れがとどまりやすい。それを防ぐため異形の中心部と周辺部をいれかえたのが、この田形であると説明されている¹⁴⁾。このような防汚を Soil Release, Soil Repellentと区別してSoil Hidingと呼んでいる。

2.4 防炎性、難燃性

難燃性を法律で規制化し、義務づけようとする動きは

第2図 “ANTRON II”の断面

各国で盛んであり、日本でも不特定多数の人が出入りする建物のカーテン、どん帳類は消防法で難燃性が規制されている。米国の規制が一番きびしいようで、1967年可燃性繊維法が改正され、商務長官の権限で可燃性基準の変更をおこなうようにし、すでにカーペット、子供用の寝具の規制が公布されている。英国においても子供の寝衣の規制が1964年になされ、1967年に一般の寝衣に拡大されている。欧州には、このような規制が未だない国も多い¹⁶⁾。

一般に規制が厳しくなろうとする情勢下、研究も各所で熱心におこなわれており、特許も数多くでている。三大合成繊維間においては、ポリアミドが難燃化が一番困難なためか、最近の特許はやや少なく、ポリエステルに関するものが非常に多い。アクリル自身は非常に燃焼しやすいが、塩化ビニルなどと共重合して、モダクリルにする手段があるため練込みや、表面処理により難燃化しようとする研究は少ない。

合成繊維メーカーにとって最も望ましい難燃性付与法は、極く少量の難燃剤を原料に添加する方法である。燃焼反応を、抑制する負触媒のようなものがあれば理想的であるが、現実にはそのようなものは見いだされていない。これまでハロゲン系化合物、リン化合物、硫黄化合物、窒素化合物、金属化合物などの添加がやや効果があるといわれてきたが、その効果は微々たるものである。ナイロンに対するチオ尿素¹⁶⁾、ポリエステルに対するリン化合物の添加などは、古くから知られた難燃化添加剤はあるが、その効果は融点降下により溶融体とともに、炎が被燃体を離れやすいため、みかけ上燃焼しにくくなっているだけで、最終製品まですると、効果がほとんどなくなることが多い。ナイロンの練込みによる難燃化は、外国の合成繊維メーカーでも、不可能と判断して研究を

放棄したところも多い。米国では法律上の規制が厳しく、なんとかして難燃性ポリアミドをえたいとの希望から、各メーカーが共同してClemson大学(North Carolina)のBarker教授に研究委嘱をしているときいている。ポリエステルに関しては、最近、東洋紡が練込みによる難燃化技術を完成したというニュースがある。

表面処理による難燃化は、練込みによるよりは容易であるが、洗濯耐久性に問題があり、しかもかなり多量につける必要があるので(30~40%)、製品の風合をそこねる危険性がある。かゝる難燃化の表面処理剤は、化学薬品会社、油剤メーカーでも研究がさかんにおこなわれている。特許面では、前述の練込み用難燃剤と同じ系統のものをを用いる例が多いが、最近では単体ではなく、二種以上の系統のもの(たとえばリン化合物と窒素化合物)を併用したり¹⁷⁾、グラフト化反応を利用したり¹⁸⁾、エポキシ化誘導体で処理したり¹⁹⁾して、効果耐久性を向上しようとする試みが目につく。米国では素材の防災処理よりも、最終製品の防災加工の研究がさかんで、ポリエステルと木綿、ポリアミドと木綿といった混紡品の難燃化に対する報告が多い。これらの混紡品は、それぞれの単体の製品よりも燃えやすいが、これは“骨格構造効果”(Scaffolding Effect)、すなわち、通常溶融落下する合成繊維の溶融体が、天然繊維の骨格構造で保持され、ろうそくのように燃えつづけるからである²⁰⁾。さらには、たとえばポリエステルと木綿の50/50の混紡のさい、表面処理剤は大部分が、木綿のほうに優先的についてしまっ、実質的にはポリエステルの処理がされていない状態になって、難燃化を困難にしているようである²¹⁾。

難燃化の実験でいつも問題になるのは、客観的で再現

第3表 織物のLOI

織物 100%	重量 (oz./yd ²)	LOI
アクリラン	6.5	0.182
Arnel トリアセテート	6.5	0.184
アセテート a	6.5	0.186
ポリプロピレン a	6.5	0.186
ビニロン	6.5	0.197
レイヨン	6.5	0.197
木綿 b	6.5	0.201
ナイロン a	6.5	0.201
ポリエステル	6.5	0.206
ウール(ドライクリーン)	7.0	0.252
ダイネル	6.5	0.267
ノメックス N-4274	4.8	0.282
Phovyl (PVC) "55"	6.5	0.371

a. 木綿糸にて縫合

b. 未晒

性のある燃焼性測定法が少ない点にある。最近では Oxygen Index Method が米国で開発され、もっとも客観的なデータがでると解釈されているようで、難燃剤の評価も、この方法でなされている。²²⁾ この方法は、試料が燃焼を続けるに必要なガス中の最低の酸素の体積比を測定するもので、その最低値を Limiting Oxygen Index (LOI) とよぶ。種々の素材からの織物の LOI の値を第 3 表に示す。²²⁾

難燃化の研究でさらに留意すべき点は、有毒ガスの発生である。前述の難燃化剤の中には高温にさらされると、ハロゲンガスや亜硫酸ガスのような有毒ガスをだすものがあり、延焼による被害を防いでも、有毒ガスによる被害がでるおそれがある。またアクリル繊維はその化学式よりみて、シアンガスがでるのではないかという意見もある。これまでのわれわれの実験ではアクリル繊維よりのシアンガスの量は微々たるものであり、高温で発生するガスもそう危険なものではなく、なんといっても一番おそろしいのは、無味無臭の酸化炭素であることが確かめられている。しかしどうしても不然、無ガスの完全が要求されるばあいには、既存の合成繊維の改質によらず、後述の耐熱性繊維を使用することによらざるをえないであろう。

2.5 防 融

織物の防融加工がさかんに研究されだしたのは、ここ 2~3 年のことである。はじめは、溶接工など火をとりあつかう作業者の作業衣に対する防融加工を目標にしたのであるが、未だ充分に目的を達成しておらず、煙草の火などで穴があかないようにする程度がせいぜいである。前節の防炎性と防融性もあわせもたすのが理想的であるが、この両者はおたがいに効果を阻害しあうようで、一方を強化すれば他方の効果がうすれる。東レのノンメルツ、東洋紡のバンメルツ、ユニチカの X-1 などの加工法がある。架橋性アクリルエマルジョンによる処理が一般的である。

2.6 安定化(熱, 光, 加水分解など)

合成繊維が市場にはじめてから、ずっと安定化は改質の一テーマであった。ナイロンの光による黄変、脆化、ポリエステル加水分解しやすさ、アクリル繊維の湿熱処理に対する弱さなどを解決しようと、多くの努力がなされてきたが、未だに数多くの特許がでている。艶消剤として添加する二酸化チタンは、特にナイロンのばあい耐光性を悪くするため、ケイ酸マンガンを表面に沈着せしめたり²³⁾ 水酸化チタンをマンガン塩と一緒に焼成して作る²⁴⁾ 特許がでている。

ナイロンのタイヤコードの耐熱性向上のために、銅化合物とハロゲン化合物を添加することは公知であるが、

未だに数多くの特許が公告されつつあり、それぞれの特殊な誘導体の組合せ、あるいは、銅化合物とハロゲン化合物のほかに第三成分として変った化合物、たとえばトロポロン誘導体を同時に添加する特許²⁵⁾などがでている。ナイロンの耐熱剤はバイエルが熱心に研究しているようで数多くの特許をだしている²⁶⁾

2.7 光沢, 風合

異形化による特殊光沢付与は、各社でおこなわれているが、メーカーによっては特異な形の糸をだしている。ペンタローバル(五葉形)をだしているヘキストの重役の 1 人は、ペンタローバルによる特殊光沢も目的の一つであるが、自動車のモデルチェンジ同様、ある期間毎に消費者の意見に従って形を変え、他社の糸と異った糸であることを強調していると語っていた。

中空も異形の一つであり、製品にした時、みかけのかさばり、保温性のよさが特徴である。この点を利用してフトン綿などに応用されている。(ユニチカのエアロル)さらにそれを異形や、複合と組合せたものが開発されつつある。(東洋紡エースアップ)²⁷⁾

風合を、いくつかの物性の組合せで数字であらわそうとする試みがなされつつあるが、風合の含む多くの因子を網羅するのは至難のようである。アクリルの腰のなさ、ナイロンのぬめり感を改めようとする努力は、絶えずなされており、前者はヤング率を上げることにより、後者は糸の表面を処理することにより解決しようとしている。ナイロンに網様風合をあたえるため、糸の表面に凹凸をつけようとする特許もでている²⁸⁾

2.8 染色性改良, 異染

染色性の改良は、各合成繊維メーカーが重点的に研究開発しているテーマで、1970 年に繊維メーカーにより出願され、西独、米、英で特許査定、あるいは公告になった 280 の改質特許のうち、188 は染色に関するものである²⁹⁾。ナイロンに比し、染色し難いポリエステルが主として研究の対象になっている。共重合により第三成分を入れたポリエステルはコダック、東洋紡、倉レ、ユニチカで製造され染色性はよいとされているが、未だ充分とはいえない。そのほか分岐または、ポリアルキレングリコールを存在せしめることによる染色性改良は、融点低下などの欠点を生じ、窒素化合物を共存させて酸性染料との親和性を増加しようとの試みは、非常に困難だとされている。塩基性染料可染性ポリエステルは、スルホン化イソフタル酸との共重合によるデュボンの方法が、そろそろ世界各国で有効期限が切れになりつつあり、日本においても昭和 49 年 12 月に基本特許の期限がされる。そのほかヘキストのトレビラ 440, 830 が塩基性染料可染性、帝人の T-102 が両イオン性染料可染性であると報

告されており、最近東洋紡は酸性染料易染性ポリエステルを商品化したといわれる。

ナイロンではカーペット用の異染糸が開発されている。第1表にも示したがデュポンは同一銘柄で難染、レギュラー、濃染、極濃染、塩基性染料可染、原着（黒）のタイプをもっており、適宜交換、カーペットにした後染色して、希望の空調のカーペットを得ることができる。日本ではユニチカが同様の異染カーペット糸を販売している。塩基性染料可染性は、スルホン酸金属塩基を導入することにより、難染性、濃染性はアミノ基の濃度を変えることにより得られるもので、各社それぞれ独自の方法で、目的を達成しようとしていることが特許から推測できる。

アクリル繊維は、主として共重合で染色性を変える方法がとられており、スルホン酸金属塩あるいはビリジン環を有するビニル化合物との共重合が考えられる。たとえばデュポンでは、かなり以前からかかる異染性アクリル繊維を有している。

2.9 抗菌性

抗菌性が要求されるのは手術着、無菌室用上衣のような医薬用のほかに、男子用靴下の抗水虫性がある。後者に関しては東レが、パーマケムアジアと共同開発したパーマロン、ユニチカで開発されたサニタリー加工などがあるが、最近では研究も一段落しているようである。これらには有機金属塩の添加あるいは処理と考えられるが、有機錫のポリマーへの添加に関し一連の特許がでている。²⁹⁾

防かび加工は合成繊維には不必要だがポリエステルと綿の混紡では必要になる。水銀、銅、錫、銀、ハロゲン窒素等の化合物が加工剤として用いられる。³⁰⁾

2.10 抗ビル

合成繊維は一般に紡績糸の生地としたとき、毛玉を生じやすい。特にポリエステルはこの傾向が著しい。ポリエステルに抗ビル性を与える方法としては、1. 銘柄の変更（一般に高デニール、長糸長、高燃数がよい）、2. 糸あるいは生地の酸、アルカリ処理、3. 糸の異形断面化、4. 低分子量化、5. 共重合などがある。³¹⁾ このうち低分子量ポリエステルを用いる方法（例、東レのコーピロン）と共重合による方法（例、デュポンのタイプ640）が実際に開発され繊維物としては効果をあげてきたが、編成品としては未だ抗ビル性が不十分といわれ、より一層の抗ビル性が要望されている。

アクリル繊維はポリエステルほどビル性はないが、編成品では毛玉のすることもある。デュポン社のタイプ27は複合綿にして抗ビル性をえているといわれる。

2.11 低収縮性、高収縮性

低収縮性の繊維は、寸法安定性を得るために要求され

てきた。化学的な処理、変質によって低収縮性の糸を得ることは困難で、もっぱら紡糸、延伸の条件を適当にえらぶことによって目的を達しようとしている。³²⁾ 一方高収縮糸は、アクリルでは周知であるが、ポリエステルのばあい嵩高性を得るため、あるいは合成皮革の素材として要求され、ここでは紡糸延伸技術のみならず、化学的改質による方法もとられる。³³⁾ ある温度までは安定で、その温度以上になると急に収縮するような糸も開発されている。（ヘキストのトレビラ505）

2.12 ゴムとの接着性改良（ポリエステル）

ポリエステルのタイヤコードは、米国でかなり普及してきている。日本でも東レ、帝人、東洋ベツコードが生産している。ゴムとの接着に用いるレゾルシン・ホルマリン・ラテックス（RFL）処理液との接着性が、ポリエステルではナイロンほどよくないため、まずエポキシ化合物でポリエステルの表面を活性化し、次いでRFL処理液を通す方法がとられてきた。それを一浴法でしかも接着力を上げるようにするための研究が多くおこなわれており、多官能トリアジン誘導体をRFL処理液中に分散させる方法、そのほか多数の特許が出願されている。³⁴⁾

3. 複合による改質

一本の糸の断面に、2種以上のポリマーを存在せしめようとする試みは、それぞれのポリマーの長所をあわせもたせたいとする考えと、羊毛のようなバイコンポーネント構造による巻縮発現性を期待しておこなわれ現在ではいくつかの複合糸が市場にでている。ここでは複合の形態により分類して説明する。

3.1 サイドバイサイド型

このタイプは単純に2種のポリマーをはりあわせた形であり、現在市販されているのはほとんどがこれである。最初に市場にでたのは、デュポンのオーロン Sayelleである。羊毛がバイコンポーネントで、湿度によって伸び縮みする原理を応用しようとするものであるが、羊毛のように完全にリバーシブルに変化する合成繊維の複合糸は未だないようである。複合が一番広く応用されているのはアクリル系短繊維で、各社が前章でのべたような改質の目的や、巻縮性をもたせるために複合を利用している。最近の傾向は複合比、共重合比を変化せしめて、伸長弾性率を上げたり、温水中のヤング率を上げたり、クランプ力を増す努力がなされている。

最近ポリエステルのコンジュゲート綿がふとんに発売されている。東レのデラックス40、デラックス100、三菱レイヨンのルナエース、東洋紡のエースアップなどが複合といわれているが、特に最後のものは前述のよう

第3図 ふとん綿生産高推移

に中空複合で、ふとんに非常に適した性状の綿であると報告されている³⁵⁾。ふとん綿の生産で合成繊維の占める割合は年々増加しつつある(第3図)³⁶⁾。ふとん綿を始めとして、充填綿はこれから伸びる分野として各社が力を入れ弾性回復率、嵩高性の向上に研究を続けている。

長繊維複合糸としてはナイロンのストッキング用糸が商品化されている。デュボンのCantrece、東レのタピロン、鐘紡のデュラが複合糸であるが巻縮は編立後発現させるので編立性がよく、巻縮はやわらかく足によくフィットするといわれている。ポリエステル長繊維複合糸は各社で研究がおこなわれているようであるが、巻縮力が加工糸ほど強くなく商品化しても、特殊な分野にしか使用できないと思われる。

ホモポリマーとコポリマーの組合せではなしに、全く異種のポリマーの複合も研究されている。たとえばポリエステルとポリアミドの複合で、たがいの欠点をカバーしあうようにする試みである。このばあいには両者の接合性が悪く、接合面で両者がはがれてしまう危険性がある。それを防ぐためのアイディアが多数特許になっている。

第4図 “シデリア”の断面

第4表 シデリア一般糸質

		シデリア	絹	ポリエステル	ナイロン
強度 (g/d)	乾	4.5~6.0	3.0~4.0	4.3~5.5	4.8~6.4
	湿	4.2~5.5	2.1~2.8	4.3~5.5	4.2~5.9
伸度 (%)	乾	20~32	15~26	20~32	28~42
	湿	22~34	27~33	20~32	36~52
ヤング率 (kg/mm ²)		600~1200	650~1200	1100~2000	200~450
5%伸張弾性度 (%)		98~100	60~70	95~97	97~99
比重		1.20	1.40	1.38	1.14
熱水収縮率 (%)		6~18	1~2	5~10	8~22

複合成分の一方はポリエステルあるいはポリアミドに、他方は両者のブレンド物にして接合性をよくしようとする案もある³⁷⁾。

3.2 芯鞘型

一方のポリマーが他方のポリマーを包含する型の複合糸で、特許では数多くのアイディアがでているが、市販されているのは未だ僅かである。特許から推測すると同心円にすること、偏心の時は均一な偏心性を得ることが困難で、糸質のバラツキを生じやすいことが問題になる。

この分野で非常に熱心なのは鐘紡で、最近シデリアという新複合繊維を発表した³⁸⁾。これは第4図に示すような異形断面のポリエステル芯部を、ポリアミドの鞘でつつんだもので、外観がシルクライクであると報告されている。シデリアの糸質を他の繊維と比較して第4表に記す。

ICIから不織布用としてCambrelleというポリアミド複合短繊維がでている。芯部はホモポリアミド、鞘部には融点の低いコポリアミドを配し、不織布の形態をとらした後加熱することによって、繊維同志の接点を融着し、別に樹脂処理をする手間を省くようにしてある。

3.3 ミクロコンジュゲート

ある種のポリマー中に異種のポリマーを、フィブリル状に細かく分散した繊維を始めて開発したのは、アライドケミカルであり、ナイロンのタイヤコードのヤング率向上を目的に、ポリエステルをフィブリル状に混入した。EF121 という名称で商品化されたが、タイヤコードとしてその糸質に難点があったためか受け入れられず、現在は Source の名称でカーペット用に市販されている。アクゾでも類似のマイクロコンジュゲート糸が Enkatron の商品名で出ているが、Source が被分散体がある程度の長さしか有していないのに対し、Enkatron はそれが長繊維状に続いているため、ポリエステルを分散させることによるナイロンのヤング率向上に、より効果的であると考えている³⁹⁾ (第5図)

第5図 複合の種々のタイプ

東レと鐘紡もこの問題に熱心にとりこんでおり、東レは高分子配列体という名称で、数十件の特許を出願し、種々のポリマーを海島状に配置することを提案している⁴⁰⁾。鐘紡でも同様なアイデアで、変化に富んだ性状の繊維をえようとしている⁴¹⁾。天然繊維、特に羊毛は多くのマイクロフィブリルが繊維軸にそってマトリックス中に配置された構造であることから、これらの研究も合成繊維を天然繊維に近づけようとする努力の一つであると考えられる。

4. 混織、混紡

第3章で記した複合のうち、異種ポリマーの複合は、紡糸延伸自体も困難であるし、できた繊維にも種々欠点を生ずるばいがある。たとえばポリエステルはアミンの存在下で加熱すれば、分解着色する傾向があるためポリアミドとの混合すれば何らかの手段をとらなければ着色する。

異繊維同志を別々に製糸して、後に合糸するだけで初期の目的を達せられるならば、なにも複雑な方法で複合糸を作る必要はない。長繊維で混織、短繊維で混紡と呼ばれる手段がとられる所以である。混織で市場にでているのはセラニーズのトリセロン、帝人のミクセルがある。帝人では最初数多くのポリマーの組合せを開発し市場展開を計ったが、現在ではほとんどがアセテートとポリエステルの組合せのようである。

異ポリマー同志でなく、同一ポリマーで原着とレギュラーの混織が主調をねらって市場にでている。延伸性が両者で異なると製造上のトラブルも多く、最終製品の主調が不均一になるため、両末延伸糸の伸度を規制する特許などが公告されている。

混紡はことさらにここにとりあげるべき手段でもないが、最近ダウバディッシュがアクリルとポリエステルとの混紡糸を開発したというニュースがある⁴⁰⁾ Zefran/Portrel 461 の混紡で 50/50 のブレンドで 16, 22 番手をだしているが今後更に細番手をだすよう準備中という。

最近紡績糸、長繊維ともにあきられて両者の中間の性質を有する糸が要求されている。デュボンの Rotofil は無燃の長繊維の一部が、他の大部分を螺旋状に包絡し、部分的に切れていて長繊維で紡績糸と似た風合がある。も一つ両者を組み合わせたものに Bobtex がある。これはカナダで開発された方法で、正式には Bobtex Integrated Composite Spinning⁴¹⁾ と呼ばれ、熔融紡糸と紡績とを組みあわせた装置である。第6図に工程を示すが、まず普通に熔融紡糸された糸の周囲から、スフを接触させ燃を加えると第3.2節で記した、芯鞘複合糸の鞘部が

第6図 Bobtex 製造装置

スフであるような糸ができる。マトリックスポリマーとしてはポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、スフとしては合成、天然繊維からアスベストや“Whisker”まで利用できるがあまり細いものではないようである。

5. 新素材の開発

緒言でものべたように、既存の繊維の手軽な手段での改質はある程度研究しつくされ、残る改質点は非常に困難な問題ばかりである。そこで再び素材にたちかえり、目的とする性質に適した構成要素のポリマーを合成し、繊維にしようとする研究がさかんになりつつある。コスト面では、三大合成繊維におよばなくとも難燃性、耐熱性など法規上、目的の必要上価格に無関係に要求される性質もあり、商品化されつつあるものも少なくない。これらの新素材もポリアミド、ポリエステル、ビニル重合体、あるいは、それと類似のポリマーである以上、これまでの合成繊維の改質の方向と考えられるのでここにその概略を記す。

5.1 シルキーな合成繊維

ポリエステル繊維の異形断面糸を表面処理したり、アクリルフィラメントやナイロンフィラメントを絹に似せようとする試みがなされてきたが、やはり本来の性質を変えることができないようである。最近になってデュボンの Qiana、東洋紡のシノン、エイテルの栄輝などが、シルキーな合成繊維として次々市場に登場している。

Qianaはポリアミドで PACM-12 であるといわれている。すなわちビス(パラアミノクロヘキシル)メタンと炭素数12の二塩基酸とのポリアミドである。発表さ

れたのが1968年で最初は大々的に宣伝したが、その後バレーナの商品を作りにくいなど加工上の問題がでたり、販売政策の失敗があったりしてかなり伸び悩んでいるといわれる。

シノンは東洋紡で開発された蛋白繊維ではじめはK-6と呼ばれた。カゼインにアクリロニトリルをグラフトさせたものをポリアクリロニトリルと混じて紡糸した独特のもので現在日産1トンであるが増産する計画があると述べている⁽⁴²⁾

栄輝は次の構造式を有するエーテル結合とエステル結

合をあわせもつ高分子でヤング率、比重も絹に近くドレープ性もよいので絹同様高級洋装、和装織物分野に進出しつつあり日産10トンに増産するニュースもある。

これらのシルキー合成繊維の糸質を第5表に示す。

第5表 シルキー合成繊維の糸質

	キアナ	シノン	栄輝	絹
強度 (g/d)	3.0	4.0~5.2	4.0~5.3	3.0~4.0
伸度 (%)	3.0	—	20~35	15~26
ヤング率 (kg/mm ²)	200~300	400~1000	700~900	650~1200
比重	1.03	1.20	1.34	1.40
融点 (°C)	286	—	288	235 (分解)
吸湿性 (20°C 65% RH) (%)	2.5	4~5	0.4~0.5	9
熱収縮率 (%)	10	2.5~4.5	7.5	1~2

5.2 難燃性繊維

ここで難燃性とは、炎に接している間は燃焼するが、炎を遠ざけると消える自己消火性を意味するものとする。塩化ビニル系、塩化ビニリデン系、モダクリル系、ポリクラル系繊維がこの歴史の中に入る。はじめの三者は難燃性繊維としての歴史が古いが、2~3年前人工かつらが流行した時はモダクリルの研究が非常に活発におこなわれ、モンサントでは、かつら専用のモダクリルを開発したほどであったが、その後は供給過剰におちいり、あまり研究もおこなわれていないようである。

最近注目をあつめているのは、興人が開発したポリクラル繊維コーデランである。これはボパールに塩化ビニルをグラフトさせた共重合物のポリ塩化ビニルエマルジョンにマトリックスとしてボパールを添加してエマルジョン紡糸してえられるもので、その製造工程は第7図に示される⁽⁴³⁾ エマルジョン粒子を連続化するのに大きな努力がはらわれたようである。コーデラン繊維の糸質はポリ塩化ビニル繊維とビニロンの中間であるが、伸張弾性度はいずれのものよりすぐれている(第6表)⁽⁴⁴⁾

第7図 コーデランの製造工程

5.3 耐熱性繊維

宇宙開発、軍事用として開発されてきた耐熱性繊維は、この10年間に飛躍的な進歩をとげた。米国の Marvel 教授らが1960年頃合成化学的な興味から研究を開始したが

第6表 コーデランの物性

		デピロン (ステابل)		コーデラン (PVC/PVA)=5.5	ビニロン (ステابل)	
		普通	強力		普通	強力
引張強度 (g/d)	乾	2.0~2.6	3.3~4.0	3.0~3.5	3.8~6.2	6.7~8.0
	湿	2.0~2.6	3.3~4.0	2.0~2.4	3.2~5.0	5.6~6.4
結節強度 (g/d)		1.8~2.5	2.0~2.5	1.5~2.0	2.5~4.0	4.7~5.1
伸 度 (%)	乾	70~90	15~23	20~30	15~26	13~16
	湿	70~90	15~23	25~30	16~27	14~16
伸張弾性度3%伸張時		70~85	80~85	90~95	75~85	78~82
ヤング率 (kg/mm ²)		200~300	400~600	600~700	300~800	900~1200
比 重		1.39		1.32	1.26~1.30	
水分率 (20°C 65%RH)		0		3~4	4.5~5.0	

1966年米国のPhoenixで開催されたシンポジウム⁽⁴⁶⁾では数多くの報告がなされ、今日ではすでにいくつかのものが商品化されており開発のテンポは非常に速い。

5.3.1 芳香族ポリアミド

耐熱性繊維で一番早く企業化に成功したのはデュボンのNomexで、これはポリメタフェニレンイソフタルアミドより作られる繊維である。ジメチルアセトアミドなど

の有機極性溶媒の溶液から乾式紡糸法で作っているといわれる。350°Cまで安定であるといわれ、タイプE-8のように塩基性染料可染性のものもできて旅客機の内装などにかかり使用されるようになってきている。モンサントの前会社であるケムストランドでも、類似のポリマーが研究されていたが⁽⁴⁶⁾それを表面炭化させたものといわれる繊維がDuretteの名称で商品展開中である。帝人もAPAあるいはコーネックスの名で耐熱性繊維を開発しているが、これは前記のポリメタフェニレンイソフタルアミドに第3成分を共重合したものといわれる。トリメリット酸を原料として製造されるポリアミドイミドがKermelの名でロディアセタで開発されている。

Nomexは最初HT-1の名称で市場にでたが、最近HT-4という耐熱性繊維が開発されたというニュースがある。未だ組成は明らかでないが、Nomexの類似ポリマーではないかと思われる。

5.3.2 ポリベンズイミダゾール

前述のMarvel教授が最初にてがけたのが、このポリベンズイミダゾールである。その後セラニーズが次の構造のものを乾式紡糸する方法を開発しPBI繊維の製造がおこなわれている。この繊維は560°Cで分解するが

300°Cでも24時間は安定だといわれる。

5.3.3 ポリイミド

乾式あるいは湿式紡糸が可能な前駆重合体を合成し、製糸後加熱その他の処理で後反応をおこさせる方法で不溶不融のポリイミド繊維が製造できる。この方面で一番熱心に研究しているのはデュボンと東レであり、日本では東レから非常に多くの特許が出願されている。デュボンからは無水ピロメリット

酸と芳香族ジアミンの組合せにより次式のようにして繊維を作る方法が特許になっている⁽⁴⁹⁾

5.3.4 フェノール系ポリマー

アクゾの開発したポリ2,6ジフェニルパラフェニレンオキシドは商品名をTenaxといい、シクロヘキサノン3コを縮合し、脱水素する

ことにより2,6ジフェニルフェノールを合成しそれを縮合する。 T_g は235°C、融点は480°Cと報告されている⁽⁴⁹⁾ 湿式紡糸が可能で不織布として絶縁布に適するようである。

カーボランダムと耐熱性繊維Kynolはノボラックを繊維状にし、酸触媒存在下ホルムアルデヒドの雰囲気中キュアしたものである⁽⁵¹⁾ 鐘紡と三菱化成でカーボランダムと合併会社“日本カインール”を作ったというニュースがある。

5.3.5 ポリオキサジアゾール

これもポリイミド同様まず前駆重合体としてポリヒド

発したが、これはテレフタロイルクロライドとパラアミノベンズヒドラジドより合成され、条件を適当に選べば下式のいずれか一方、あるいは希望する割合の混合体がえられると報告している⁸⁷⁾。一般にはヒドラジド基のほうがアミノ基より酸クロライドと反応しやすい。

Fiber BもX-500も初期モデュラスは500g/d あるいはそれ以上で、これまでのタイヤコード用素材とはかけはなれた値を有しE-ガラスの2倍にもおよぶ(第8図)。耐熱性もよくガラスより織りやすい点など、コストさえ下があれば将来非常に有望な繊維である。

第8図 各種素材の初期モデュラス—温度曲線

5.5 新タイプナイロン

通常ナイロンといえば、ナイロン6またはナイロン66をさすが、それ以外に現在市場にはナイロン7、ナイロン11、ナイロン12などがでている。最近ヘキストや旭化成がナイロン3の開発に力を入れている。これはアクリルアミドを塩基性触媒の存在下重合せしめてえられ⁸⁸⁾湿式紡糸することによって繊維をうるることができる。結晶形には4種類あることが報告されている⁸⁹⁾。

ピロリドンのアルカリ重合によるナイロン4の合成は

よく知られていたが、ナイロン3同様熔融状態で不安定なため熔融紡糸が不可能であるとされてきた。しかし最近米国のRadiation Research Corp.のAlrac DivisionでCO₂を助触媒に用いることにより、均一で安定な高分子量ポリマーを作ることができ熔融紡糸が可能になったといわれ⁹¹⁾急に脚光をあびてきた。第9図のような工程で製造するが、できた繊維は炭素数が少ないため吸湿性がよく20°C、65%RHでナイロン6や66の平衡含水率が4~4.5%であるのにたいして、ナイロン4は木綿同様7~9%の平衡含水率を示す。(第2表参照)

第9図 ナイロン4の重合工程

東洋紡が米国のシェブロン技術を導入してメタキシリレンジアミンとアジピン酸のポリアミドMXD-6を製造するというニュースがある。絹様の風合をもつことが特徴であるといわれている。

6. 結 語

合成繊維の改質は現在一つの曲りかどにきている。三大合成繊維の急激な伸びや、絶えざる研究による改質により三大合成繊維の堅城はゆるがず、「今世紀には三大合成繊維に続く合成繊維はでない。」と主張する者さえいた。しかし最近の品質要求の多様化、高度品質の要求、社会要求度の変化に応ずる新構造合成繊維の開発はめざましく、耐熱性繊維、ハイモデュラス繊維等三大合成繊維にはおよびもつかない性能が実現化されつつある。さらには有機光学繊維、有機導電性繊維、光や温度で変色するカメレオン繊維、臭をだす繊維、発光繊維など研究者の夢はつきることなく、一部は開発されたという情報すらある。他方合成繊維の改質もそれに刺激されてか、殆んど不可能と考えられていた、難燃性ですら商品化されたといわれている。日本の繊維研究のレベルは世界にひけをとらないものだと思信しているが、今後とも世界

をリードするようわれわれも努力したいと考える。

文 献

- 1) デュボン；特公昭39-5214, 39-16671, 41-13568
- 2) ユニチカ；特公昭46-31470, 帝人；特公昭46-38352
- 3) 東レ；特公昭46-3840, 46-26440
- 4) 帝人；実公昭47-13542, 実公昭-15295
- 5) 鐘紡；特公昭46-417
- 6) 鐘紡；特公昭46-2128, 46-2129
- 7) E.Welfers；*Textilveredlung* **6**, 150 (1971)
- 8) 旭化成；特公昭46-17066
- 9) 東洋紡；特公昭46-13197
- 10) H.E.Bille et al.；*Text. Chemist. Colour.* **1**, 600 (1969)
- 11) J.A.Moyse；*Textilveredlung* **5**, 377 (1970)
- 12) 帝人；特公昭46-35157
- 13) A.S.Weatherburn, C.H.Bayley；*Text. Res. J.* **25**, 549 (1955)
- 14) *Chemiefasern* **20**, 631 (1970)
- 15) G.Stamm, *Textilveredlung* **6**, 631, 656 (1971)
- 16) R.C.Axtman et al. *Textile World* **101**, 130 (1951)
- 17) 鐘紡；特公昭47-112, 47-113
- 18) 帝人；特公昭46-29917, 46-29918
- 19) 東レ；特公昭46-10520
- 20) L.L.Heffner *Am. Dyestuff Report* **59**(10) 62 (1970)
- 21) P.Linden et al. *Textilveredlung* **6**, 651 (1971)
- 22) G.C.Tesoro, *Text. Research J.* **40**, 430 (1970)
- 23) 東レ；特公昭45-20591
- 24) 東レ；特公昭45-21945
- 25) 旭化成；特公昭46-11591
- 26) たとえば特公昭46-22585, 46-35501
- 27) 東洋紡；特公昭47-9225
- 28) H.Zollinger, *Chemiefasern* **21**, 350 (1971)
- 29) 瀬底；特公昭45-12531, 45-12532, 45-12533
- 30) K.H.Wallhäuser, K.Fischer, *Textilveredlung*, **5**, 3 (1970)
- 31) S.Hoffrichter et al. *Dr. Textiltechn.* **20**, 774 (1970)
- 32) W.Wegener, G.Schubert, *Chemiefasern* **20**, 668, 769 (1970)
- 33) S.Gernhard et al. *Dr. Textiltech.* **20**, 515, 559 (1970)
- 34) ユニチカ；特公昭46-41086, 46-41091
- 35) 田原；*繊維科学*, **13** (8), 42 (1971)
- 36) 前川；*繊維と工業*, **4**, 570 (1971)
- 37) ICI；USP 3488251 (1970)
- 38) 安藤；*繊維と工業*, **3**, 318 (1970)
- 39) W.van Krevelen；*Chemiefasern*, **21**, 1029 (1971)
- 40) *Modern Knitting Management*, 1972, 5月号
- 41) *Text. Month*, **1970** (12) 68
- 42) 万木；*繊維科学*, **12** (1), 13 (1970)
- 43) 寺崎；*繊維科学*, **14** (2), 22 (1972)
- 44) 朝倉；*高分子*, **18**, 538 (1969)
- 45) *J. Polymer Sci., C*, **19** (1967)
- 46) F.Dobison, J.Preston, *J. Polymer Sci., A-1* **4**, 2093 (1966)
- 47) H.Vogel, C.S.Maruel；*J. Polymer Sci.*, **50**, 511 (1961)
- 48) R.W.Singleton et al.；*J. Polymer Sci.*, **19**, 65 (1967)
- 49) デュボン；特公昭42-2936
- 50) A.H.Frazer, D.R.Wilson；*Appl. Polymer Symposia* **9**, 89 (1969)
- 51) W.H.Gloor；*Appl. Polymer Symposia* **9**, 159 (1969)
- 52) 今井；*高分子*, **20**, 510 (1971)
- 53) H.Frehse *Melliand Textilber.* **52**, 3 (1971)
- 54) 福原；*日本ゴム協会誌*, **43**, 945 (1970)
- 55) デュボン；特公昭45-36852, 46-25012
- 56) デュボン；特公昭47-2489
- 57) *Chem. Eng. News* **1972**, (April 17), 33
- 58) デュボン；OLS 1929694 (1970)
- 59) D.S.Breslow et al. *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 3760 (1957)
- 60) J.Masamoto et al. *J. Polymer Sci. A*, **28**, 1703 (1970)
- 61) *American Text. Reporter*, 1969-11-27
- 62) Carborundum；USP 3650102

(昭和47年8月1日受理)