テビロンの研究と工業化

橋 本 啓 三*

紡糸機下部

1. はじめに

テビロンとは帝人が生産販売しているポリ塩化ビニル系合成繊維につけられた商標名であることは、すでに熟知のことと思う。テビロンが工業化されたのは昭和 31 年 10 月であるから、かれこれ 9 年前のことになる。

その間昭和 34 年に大河内賞、35 年に恩賜発明賞、36 年に日本化学会の化学技術賞と栄ある賞を次々と受賞することができた。

前にも記したとおりテビロンの工業化はかなり以前のことであり、また二三の報文にもすでに掲載されているので、いまさらこと新しく書くことはあまりないわけであるが、基礎研究からプラント研究を担当した 1 人として、従来ノウハウに関連してあまり明らかにされなかった技術的問題点とその解決の方法などを挿入すれば、多少とも読者のご参考になるかと思ひ筆をとった次第である。

2. テビロン研究の推移

ポリ塩化ビニル（以下 PVC と略記）は 1872 年に初めてつくられた合成樹脂で、これを繊維化しようとする試みも古くから行なわれた。1913 年ドイツの F. Klatte は PVC をクロルベンゼンに溶解し、湿式紡糸することにより初めて繊維を得た。1931 年同じくドイツ I. G. の E. Hubert らは PVC をシクロヘキサノンに溶解し、酢酸水中に湿式紡糸して、Igelit PVC なる商品名の繊維を作成した。これは事実上世界最初の合成繊維ということである。

しかし溶剤が特殊のもので繊維化に問題があったらしく 1934 年 C. Schönburg は PVC を後塩素化して塩素含有量 64% 前後とし、これをアセトンに溶解して湿式紡糸する方法を発明した。これが有名な PeCe 繊維で 1939 年に工業化され、第二次大戦中軍事上の特殊用途などにかかり利用された。

* Keizo HASHIMOTO 帝人株式会社岩国工場テビロン製造部長

その後 1946 年ドイツ BASF 社の F. Liesberg らはテトラヒドロフランを溶剤に使用し、水中に湿式紡糸する方法を見出し PCU 繊維と名づけて工業化した。わが国においても PVC を直接繊維化することや後塩素化してから繊維をつくる研究が種々行なわれたが、工業化には至らなかった。

帝人において PVC の研究がとり上げられたのは古く戦前の昭和 17 年にさかのぼる。当時は塩ビモノマーの合成と重合が主体であり、繊維化の研究に至らないうちに広島の研究が原爆にあい研究も中止された。

戦後化纖各社はレーヨンの復興に全力を注ぐと同時に合成繊維の研究を再開し、ナイロン、ビニロン、が次々と工業化されたが、まだ相当高価なものであった。

一方 PVC も戦後急激に研究が進みわが国の資源や産業構造からみて最も安価な合成樹脂の一つで、これを繊維用として利用すれば非常に有利であろうと考えられるに至った。

そこで帝人としても研究所において PVC の繊維化というテーマをとり上げ研究を開始することになった。

PVC はそれ自体溶融することなく工業的に使用しうる良好な溶剤がほとんどないため、繊維化することはなかなか困難であった。

したがって最初はドイツ I. G. の例に習い後塩素化し溶剤可溶とし繊維化することを試みた。

ところが重合度 1000~1500 の PVC を後塩素化し塩素含有量を 65% 付近にしても、アセトンのみには溶解せずやむをえずアセトンにベンゾールを 20% 程度混合して溶解し、乾式紡糸により繊維を製造した。

PVC の重合度が数百以下であれば、アセトンに可溶となることが間もなく判明したが、機械的性質が劣るので重合度は 1000 以上が望ましいこともわかった。

後塩素化の研究はその後ベンチスケール規模の装置により、連続運転まで実施されたが、装置の問題、原料塩素化 PVC のコストアップ、繊維の品質などの点からむしろ PVC そのものを繊維化する研究をやるべきだと

結論が出され、後塩素化研究は約2年で中止された。PVCを繊維として成形するには適当な溶剤が必要であるが、PVCは有機溶剤に溶解しにくく、わずかにテトラヒドロフラン、ジオキサン、シクロヘキサノン、ニトロベンゾールなどがあるのみである。

これらのうち、溶解性、回収しやすさ、危険性などからみて最も使いやすいのはBASF社のPCU繊維にも使われたテトラヒドロフランである。

しかし当時テトラヒドロフランは国内で容易に入手しうる一般の溶剤ではなかった。

したがってドラム入りの輸入品を購入してただちに紡糸、延伸、熱処理など一連の研究を開始した。

その結果強伸度、熱安定性、風合など繊維の品質としては後塩素化PVCよりむしろ良好と判断されるに至り、ますます意を強くして研究に邁進することになった。しかしテトラヒドロフランは工業的に安価に大量に得られるものではなく、実用的には問題である。したがって使用しうる新しい溶剤およびそれに適した紡糸法を早急に見つけることが大きな課題となった。

ちょうどそのころフランスのロービル社ではアセトン-二硫化炭素混合溶剤による紡糸法を確立し、1950年よりRhovylなる商品名でPVC繊維の本格的生産を開始しているとの情報をキャッチした。アセトン、二硫化炭素はそれぞれ単独ではPVCをほとんど溶解せず多少膨潤させる程度であるが、それらをほぼ1:1に混入し加熱すると良好な溶解性を示すことを発見したわけである。当社においてもこれに刺激され昭和27年後半より徹底的な研究を始め、可能性ある、ありとあらゆる溶剤を手当たり次第に取り上げ、種々の組合せについて常温常圧下のPVCフィルムの膨潤度ないし封管中高温加圧下の溶解性について実験を重ねた。

その結果前述のテトラヒドロフラン、シクロヘキサノンに匹敵する良溶剤は発見されなかつたが、かなり溶解性のあるものが見出された。アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類と芳香族炭化水素との組合せ、たとえばアセトン-ベンゾール、アセトン-トルオール、アセトン-キシロールなどの混合溶剤、上記ケトン類と塩素化炭化水素との組合せ、たとえばアセトン-四塩化炭素混合溶剤などがそれぞれ単独ではほとんど溶解性がないが、混合することにより溶解性が大きくなることがわかった。

しかもこれらの溶剤を常温でPVCに加えた場合PVCは溶剤を吸収し膨潤するが、透明な溶解状態を示さない。温度を沸点近くまで上昇してもやや透明にはなってくるが、全く流動性のない状態である。

合成高分子の乾式紡糸においては25~35%という高

紡糸口金付近

濃度溶液が必要であるが、PVCのアセトン-ベンゾール溶液をガラス封管中で沸点以上の高温に加熱してやるとしだいに溶解し始め、ついに流動性ある粘稠な溶液になる。アセトン-ベンゾール混合溶剤がPVCに対し溶解性のあることは戦前京大桜田教授のもとで松田、松本氏が認めており、決して新しいものではない。

しかし重合度は500以下であり、濃度が15%であっても時間とともに粘度が上昇し、紡糸原液としては好ましくないと指摘している。われわれは密閉容器中で高温加圧下に加熱すれば均一に溶解し、紡糸液として十分使用できるのではないかという新事実を発見したわけである。なお乾式紡糸用溶剤としては沸点、腐食性、毒性および価格などの点からアセトン-ベンゾールが最適であると決定された。

しかし実際に密閉した溶解機の中で、PVCをアセトン-ベンゾール混合溶剤に高温加圧下に溶解し、乾式紡糸しようと試みたが、ここに予期せざる困難が生じた。すなわ紡糸に必要な高濃度では容易に流動し輸送可能な状態にするには、相当高温に保たなければならない。高温だとPVCが熱分解を起こし、着色ゲル化し紡糸が困難となるし、装置、材質も問題となる。また溶解可能な最低の温度の場合は溶液粘度が高くなり輸送ができなくなる。せっかくアセトン-ベンゾールが紡糸溶剤として使えそうに思われたがここに一大障害に出食わした。何とかしてこの問題を解決する良い方策はないものかという思いをめぐらした結果、新しいアイデアが浮んだ。それはPVCと溶剤を混和してペースト状のスラリーとし、輸送後紡糸直前に加熱溶解し、紡糸口金から噴出させて糸条を形成させる方法である。

早速当時国内各社で生産されているPVCのサンプルをとりよせスラリー化の実験にとりかかったが、その種類によりスラリーの挙動が異なり、適当なPVCにおいてはアセトン-ベンゾール混合溶剤と混和するといくぶん粘性のあるスラリーが形成される。常温ではPVC

濃度 12~15% の範囲で流動性あるスラリーが得られるが、25~35%の紡糸濃度では PVC 粒子は溶剤を吸収膨潤して、著しく体積を増し、その混和物は時間とともに見かけ粘度を増大し、遂に流動しなくなる。これでは紡糸は不可能である。

しかしこの問題は直ぐ解決できた。温度を低下させ膨潤をおさえてやると、長時間一定の平衡状態を示すことがわかったからである。このような挙動は溶剤の種類、混合割合、PVC の濃度、粒度、見かけ比重、平均重合度および溶剤と PVC の混合温度などにより、相当異なってくる事が詳細な実験で確かめられた。

これらの要因に対し適切な条件を選べば、任意の見かけ粘度を持ったスラリーをつくることができる。

さていよいよこのスラリー原液を用いて紡糸試験を実施することになった。装置としては従来使用していた試験紡糸機で原液工程はほとんどそのままとし、輸送後加熱溶解させる溶解器は応急的に口過器そのものを用いた。原液工程は基礎試験で得られたデータをもとに慎重に調整し、スラリーを溶解器を通し紡糸口金に達せしめたところ透明な糸条が形成され、曳糸性もかなりある。最初は口金での出糸はあまり良くなかった。温度条件を変更して検討するうちにようやく全然断糸することなく約 20 分巻き取ることができた。全く新しい方式による紡糸法が成功した一瞬、安堵の胸をなで下すと同時に研究者のみが味わえる満足感に浸ることができた。

溶剤の研究を始めてから約 1 年半、29 年 1 月に特許を出願するとともに、パイロットプラントに移行しうる紡糸技術の確立に全力を注ぐことになった。

3. 工業化の過程

化学研究グループによる基礎研究の進展につれ、テトラヒドロフラン溶剤を用いて紡糸していた試験紡糸機 3 鍾をアセトンベンゾール溶剤を用いる新しいスラリー紡糸法に適する装置に改造するための機械研究グループの活動が開始された。

まず PVC と溶剤をかきまぜ混和する混合機であるが、均一に膨潤したスラリーをつくるには容器の形、冷却ジャケットの位置、特にかきまぜ装置の形状などをどうしたらよいか十分関係者間で検討が行なわれた。

また紡糸直前にスラリーを加圧下に完全溶解状態にもってゆく加熱器は全く新しい様式であるのでどんな構造や機構が最適であるか問題である。

熱源として電気を用いた場合は熱媒体として熔融紡糸に使われたダウサムを用い、加熱温度は当然自動調節できるようにした。また蒸気の場合にも溶解が均一に起こるにはいかなる構造が良いか装置をいろいろと試作し、

溶剤回収設備の一部

紡糸を続けながら何回となく実験を重ね改良された。

紡糸機については当時すでに帝人はアセテートの乾式紡糸設備をもっており、その装置を参考としていたので大きなトラブルはなかった。

紡糸巻き取り後は一般の合成繊維と同じく熱延伸を施す必要がある。これはすでに後塩素化 PVC においても実施されていたのであるが、工業化設備となると問題である。従来帝人ではビスコース繊維とアセテート繊維しか経験がなく、これらはいずれも延伸という工程が不要であった。乾熱、湿熱と加熱媒体を種々変え、強伸度その他の糸質に及ぼす温度、延伸速度などの影響を究明し、化学グループと機械グループが協力して延伸機の検討を行なった。この段階に至り、本社企画部が担当して本格的市場開発試験が開始された。テビロンは耐熱性、染色性に問題があり、衣料用よりまず工業用特に漁網網に主体を置くという方針が出され、すでにテトラヒドロフラン溶剤で紡糸していたときから繊維を漁網に加工し、岩国工場の沖の漁場に依頼して実用化試験を行っていたが、なかなか好評であった。アセトンベンゾール溶剤に変更してから糸質はほとんど変わらず試験紡糸機 3 鍾により生産能力も月 3600 ポンドに増加された。

連続生産された糸はただちに市場試験に回され、各地の水産試験場や水産研究所に試作品を持参し試験を依頼した。当時国産合成繊維はすべて漁網分野に販路を広げつつあり、これらの繊維と競合してこの分野に進出するにはかなりの困難が予想された。

市場開発グループからは他繊維の情報、品質に対する厳しいフィードバックと生産督促が研究グループにもたらされ、われわれは漸次安定した品質の生産出荷に迫れることになった。

したがって生産設備をさらに月 7000 ポンドに倍増す

ることが決定され、紡糸機・延伸機について新しい構想をとり入れた設備が設置された。

生産技術や製品品質の向上と相まって市場開発試験の結果も良好でいよいよ帝人で最初の合成繊維として企業化することが決定されたのは30年9月ごろである。

早速製造準備課が発足し従来研究所で担当していたプラントの運転はそちらに引き継がれ、今後建設に必要な諸データの算出と建設機器決定、原案作成を行なうこととなった。

パイロットプラント設備を基礎として実際の工業化プラントを建設するとなると各工程の設備を再チェックしなければならない。原液工程の混合機、輸送ポンプおよび輸送パイプはスラリーが均一に分散混和され、パイプ途中でふさがったりしないような最適装置が必要であった。

紡糸工程では加熱器が重要で短時間に均一に溶解できる構造のものが考えられた。

紡糸筒、巻取設備についてはちょうどアセテート工場を松山に建設中であったので、それを参考として斬新な構想を入れることができた。

延伸工程は前にも記したごとく非常に苦心したものの一つである。延伸速度を上げるための熱媒は結局蒸気が最適であるとの結論が出され、また巻取りは当初漁網網であり、あとで必ず熱糸されることから無撚平行巻取でさしつかえないことになり、幾多の実験を重ねて高速延伸機が決定された。一方これらの動きと期を一にして本社側ではテビロン企業化についての対政府説明が開始された。

当初PVCはフィルム、シート、編紐などに使用されており、PVCで合成繊維ができることがなかなか理解してもらえず、再三再四にわたる説明でようやく納得されたエピソードも生れた。

このようにして日産5トンのフィラメント工場の建設が無事完了し、テビロンという商品名で市販を開始したのは31年9月末であった。

全くの新規企業であり、建設途上においても試験結果により計画の変更をしなければならなかったりして工期に迫られたがあまり期日にも遅れず完成をみたのは建設担当者のなみなみならぬ努力によるものであった。

試運転で懸念されたトラブルもほとんど起こらず比較的順調に本操業に移行することができた。

テビロンの用途は当初漁網網、口過布、テント、帆布などの工業用が主であり、原糸デニールも300一種であ

ったが、蚊帳、カーテン、ウーリー肌着などの用途開発と同時に120~100デニールという細物でしかも品質の安定した商品が要求されるようになってきた。

またふとん綿、カーペット、毛布、ネルといったステープル分野の需要が開拓され33年11月ステープル3.5トン/日の設備が増設された。

その後35年3月には設備を倍増して17トン/日の能力を有するに至ったが、その間、設備の改良、管理技術、固有技術のレベルアップにより生産安定、品質向上は著しいものがある。

4. おわりに

テビロン研究の動機から基礎研究、中間工業化研究、そして企業化までの経過について主に技術的問題点を中心としてそれをいかにして解決克服してきたかを記述したが、基礎研究を開始してから約4年間という比較的短期間に企業化できたことは、会社の上層幹部の決断と研究から建設、運転に至るまでの各技術担当者、企画、および販売担当者の努力、お互のコミュニケーションの結果によるものである。

当時QCとか新製品開発とかの思想がまだあまり普及しておらなかったにもかかわらずテビロン企業化の方法はこれらの考え方、手法によく一致しており、順調に企業化しえた原因の一端がここらあたりにもあったのではないかと考えている。

17トン/日設備完成後最近の合成繊維の過剰生産と繊維間競争により伸び悩んでいる状況であるが、これを取り切って発展して行くには徹底的合理化、品質改良、新品种および新用途開発にまつしかないと思われる。テビロンの欠点の一つである耐熱性改良に関してはPVCの結晶性向上、グラフト重合、橋かけなど種々の方法が考えられる。

塩化ビニルを低温で重合させることにより、ポリマーのシンジオタクチシティが向上し、繊維の耐熱性もかなり上ることは確認されているが、企業としてなりたつかどうかは現在検討中の段階である。

しかしわれわれは繊維化工程で耐熱性を上げ、耐ビリング性、染色性、風合などを一段と改良した新しいタイプの繊維を開発し、バルレンと名づけて市販を開始した。用途は従来のテビロンの進出しておらない新分野をはじめとして多方面にわたっているが、これからの発展を楽しみとして期待をかけている次第である。