合成繊維に関する二、三の問題*

(昭和25年9月24日受理) 会 員 荒 井 溪 吉**

1. ま え が き

我国における合成繊維の既に工業化の段階に進められたものに倉敷レーヨン、鐘紡、大日本紡、東洋レーヨン、日セル、日室等あり、慎重研究を反復しているものに、新光レーヨン、東洋レーヨン、帝人、旭化成、富士紡、東洋紡、日清紡、大和紡、敷島紡、日東紡等があり、その成敗如何は、単に繊維諸会社、化学工業会社だけでなく国民一般の重大なる関心事になつてゐる。勿論、現在の合成繊維は、幾多の長所と共に幾つかの欠点を有しているか、今や各社各工場各位の真剣なる努力によつて、その欠陥は、一日一日と是正修正せられ、日進月歩、その品質が向上し、又原価の低減も誠に顕著である事は、全く他繊維工業に見られない独自の現象である。例をビニロンについて見ても、その工場原価はここ1ケ年に $\frac{1}{3}$ に減少した誠に着目すべき事実である。アミランにおいても原価の低減は勿論、その断然たる性質の優良性は、類似構造を持つナイロンによつて既に立証されている。原料資源の偶沢なる供給を得るなれば、その発展は期して待つべきであらう。

合成繊維といつてもその種類は極めて多く Nylon, Amilan, Vinyon, Vinylon, Salan の外 Orlon, Rohvyl, chemstrand, Perlon, Telyleue 等米、独、佛、英等一流科学国において、盛に工業化が現に促進されており、然もそれぞれ、その製造機械、及び設備条件を異にするので到底これを尽すことは出来ないが、便宜上、ビニロンを例にとつて見ると、次の諸点が目下一般の問題とされているようである。

(1) 研究室で立派に出来た繊維を、工場において工業的に如何に均一に然も廉価に作るか。

(2) 耐熱水性の低い点をどう克服するか。

(3) 染色かどうもうまく行かぬ事はどう解決するか。である、(2)及び(3)は物理、化学的問題が主であり、さる4月10日高分子化学協会の講演において桜田一郎教授は、これ等の改善の具体策として、極めて含蓄ある示唆を与えられているが(1)の問題に関しては、寧ろ機械学的な問題が多く残つてゐる。耐熱水性の問題にしても所定の熱処理を完全に実施し、フオルマリンによるアセタール化を行う普通のビニロンでも、クロルアルデハイド($\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CHO}$)でアセタール化したビニロン C, にしても、実験室的な規模において、各繊維に処定の処

理を施したならば、乾、湿の強力比率は80%以上出るのが当然であり、且つ、常に120°Cにおいて1時間以上は何等変化はない筈であるから、従つて常圧における沸騰熱水において即ち普通の染色加工処理又は洗滌によつて何等影響がないのか当然であるにも拘らず、間々、欠陥あるビニロンが出来ることは、要すれば、各繊維に及ぼす、均斉処理の機構に機械的な欠陥がある事に基く。又、染色性の問題にしても何等の研究を行わず、従来の既存繊維、綿、羊毛、レーヨン、レーヨン・ス・フの取扱ひをそのままビニロン繊維に適用していることに基く欠陥が多く見られ、且つ染着性に多少の差異はあつても実際の使用用途に適當である場合には、何等支障がない筈である。(染色に関しては繊維学会関西支部発行の吉武教授による合成繊維の染色を参照されたい)のみならず、ビニロンの熱処理後、クロルアルデハイド又はブロムアルデハイトでアセタール化し、後、エチレンダイアミン $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ 又はアムモニア等のアミン類を作用せしめて、アミノ基を導入した所謂ビニロン AN は、酸性染料に対する染着性を高め羊毛と極めて近い染着性を示し得るか、(この研究に関し山本晃氏の真剣な努力を特に称えたい)この場合、エチレンジアミンにしても、アムモニヤを用いるにしても、類似のアムモニヤ臭を出す瓦斯の始末を、とうするか実際の工場となると、相当考えなければならぬ。兎も角耐熱水性にしても染色性にしても、目下世間で種々さわがれている程問題でなく、寧ろ、問題の核心は実験室で立派に出来た繊維を工場生産において、如何に、均斉に、且つ廉価に、作り得るかの機械設備の改良考案に今後の真剣な努力が行われなければならない時期に至つてゐる。又この点に関し現に各社各工場によつて日夜真剣に研鑽が行われつつある。この問題に関しても原料の石炭、石灰の処理から、繊維製品となつた後の整理加工になると、極めて範囲は広いが、今日は単にビニロンに止まらず広く合成繊維一般につき紡出から、繊維後処理までの工程における、主要問題について繊維機械学的立場から二、三の提案をしようと思う。

2. 合成繊維に関する二、三の問題

(1) Linear chain molecule の繊維長 (M.F.L.の問題)

天然繊維の紡績において繊維長及び剛さが、紡績法に極めて大きな影響を与えていることは余りにも衆知のこ

* Some Notes on synthetic fiber spinning 日本繊維機械学会講演会にて講演5—10

** Keikichi Arai, Member 高分子化学協会常任理事 慶大講師・東大講師

とである。人造繊維の紡糸においても、その際の繊維そのものか、天然繊維の紡績の如く、眼に見えないにしても新鋭高分子分質であることには変わりはなく、これを糸に紡糸出来るためにはその微小繊維の繊維長そのものか相当長いことか条件である。早い話しかビスコース、レーヨンにおいて γ, β セルロースを使用したり、グランドパルプを使用しては、よいレーヨンを紡出されないことは、 $\frac{1}{2} \text{in}$ 以下の天然繊維では、よい精糸を紡績し難いのとよく似ている。人造繊維においても、決して繊維長を問題にしていないわけではなく、これに相当するものとして重合度を取扱っている。ビスコース法において、重合度 300 とか 500 とか称する所以である、これは葡萄糖の単体か、300 とか 500 とかの個数だけ、連結していることを示す。W. H. Haworth によると単体の周期の長さは $10.3 \text{ \AA}$ であるから、葡萄糖の 2000 連結した綿花においては各鎖状分子の長さ L_c は

$$L_c = L \times M \times \frac{1}{2} \quad L = 10.3 \text{ \AA} \quad M = 2000 \\ = 10.3 \times 10^3 \text{ \AA} \quad \text{となる}$$

ところか普通のレーヨン、ス・フにおいては $M = 200 \sim 300$ 程度であるから便宜上 200 とするとレーヨンの各鎖状分子繊維の長さ L_R は

$$L_R = 10.3 \times 10^2 \text{ \AA} = 1.03 \times 10^3 \text{ \AA} \quad \text{となる。}$$

立川正三氏の所謂虎木綿（現在の鐘紡防府工場）においては棉リンターを使用し、紡糸条件を変えて、 M を大きくするようにしてあるので、丁度 L_T は L_c と L_R の中間に位置しているし、乾湿強度比も普通のレーヨンよりも遙に高い、ところか各種の合成繊維が現われて来ると、単体の長さか各種各様であるので、重合度だけで鎖状分子の繊維長を示さないことになる。今ナイロンを例にとると、繊維単体の長さは $17.2 \text{ \AA}$ である、(桜田、鼎野氏による) 従つて、重合度、200 の Nylon の分子繊維長 (Micro, Fiber Length or. M. F. L.) L_N は

$$L_N = 17.2 \text{ \AA} \times 200 = 3.44 \times 10^3 \text{ \AA}$$

即ち Nylon の重合度 200 のものと Viscose Rayon の重合度 200 のものとは M. F. L. が約 3 倍も違う。他の合成繊維でも X 線分析によつてそれぞれの単体の繊維軸長を測定しておけば、当然それぞれの M. F. L. が重合度によつて、算出される。従来のように人造繊維が繊維素系のものだけのときは、重合度を測定しておけば M. F. L. は出たか

即ち M. F. L. Celluloses 重合度 = $K \cdot M$

各種合成繊維が現われて来ると、単体の繊維軸長 K_x がそれぞれ異なつてゐるので 即ち $K_1 \neq K_2 \neq K_3 \dots$ であるので重合度、 M の測定だけで M. F. L. は決められない。

嘗つてレーヨン、ス・フが八ヶ間敷しかつた頃、(昭和 12, 3 年頃) ス・フの紡績に際して、ス・フの繊維長を長くさえすれば糸の引張り強力がいくらでも大きくなる

という議論が盛んに横行して、ス・フの割当問題にまでからんで来た頃、佐分利、荒井は詳細な、実験事実と理論を示して、ある程度以上、繊維長を長くしても、糸の引張り強力は増加しない事を立証して、この問題の決着をつけたことかあつたが、人造繊維においても、M. F. L. を綿密に精査することによつて、この事実が行なわれることか理解、且つ立証せられるであろう (第 1 図) 兎も角合成繊維の品質、改善のために、M. F. L. かもつと高く検討さるべきである。

(2) M. F. L. の均斉度 (重合度の均斉度-) M. S. D. の問題

重合度の測定法としては従来、粘度法、滲透圧法、超心法、末端基法等があるが、普通には最も多く粘度法が行われている。これは平均重合度の大小を示すものであつて、決して各鎖状分子の重合度分布を示すものではない。天然紡績で問題となるのはステープル、ダイアグラムである、あらゆる紡績機械を決定する要素の中 staple length が、その大きな役割を占めることは、勿論であるが、更に均斉な糸を紡績するためには、更に繊維長の均斉度が問題になる。棉花、羊毛において良糸を紡績するためには、コーマー掛けをするが分子紡績においても当然このことか考えらるべきだ。粘度法によつて重合度を調べる場合、平均重合度はわかつて、重合度の分布か不明だとすれば、よい分子紡績法をなすためには滲透圧法その他を採用して M. F. L. の相異をしらべなければならぬ。

今、滲透圧法の重合度を M_o

粘度法の重合度を M_η とすれば

$$\frac{M_o}{M_\eta} \leq 1$$

Perfect Linear Construction をなす場合のみ $M = M_\eta$ 従つて、M. F. L. を決めるためには、先づその高分子物体の構造如何をはつきりきすることか先決問題になる。鎖状高分子物体の M. F. L. の分布状態即ち、Micro Staple Diagram (M. S. D.) を決定するためには、先づ micro fiber を分別沈殿法に基いてそれぞれの M. F. を溶剤に別途にとかして分別し、それぞれの各部位の滲透圧を測定し、それぞれの重合度即ち M. F. L. を測定しこれ等 A. B. ... X. Y. (第 2 図) を組合わせることによつて M. S. D. の近似形を作図することか出来る又粘度法によつてもその回数を多くし、これを適当に整理することによつて、M. S. D. の近似値を得られる。

最近における外国の研究報告においては $M\eta$ のみならず、 Mo を併用した重合度測定値を併記したものを多数見かけるようになったことは、これ等の研究が糸質の改善のために、極めて重要であることを示唆しているものと思われる。天然繊維の紡績と同じく分子紡績即ち、レーヨン又は合成繊維の紡出においても、均質な精糸を得るためにはこの $M.S.D$ が極めて大切な役割をはたす。即ち、この $M.S.D$ は出来るだけ平らなものがよい。言葉を変えていえば $M.F.L$ のひん度曲線はシャープなのがよい、即ち重合度又は $M.F.L$ の揃ったものが望ましい。これは単に Synthetic Fiber に限らずレーヨンにおいてもいえることである。レーヨンにおいて、紡糸直前に揃った重合度のもの、一様な $M.F.L$ のものを得るためには浸漬、粉碎、熟成、老化、溶解の全工程に亘つて十分な考慮を拂う外、更に原料パルプの製造に際し、原木の選択からチップ形成、更に溶解に至る全工程に亘つて特に、溶解機構に強き反省を加えねばならない、又合成繊維においては粒状、乳化その他の重合法のメカニズムに強き機械学的、物理化学的反省を加えなければならぬのみならず紡糸直前に更に、それぞれの合成繊維に適合した特殊溶剤を使用して、低重合度即ち short micro fiber. length のものを除去することを当然考えねばならない。

(3) Linear chain molecule の剛硬度

合成繊維においてはビニール系、ポリアミド系にかぎらず炭素を主鎖源とする場合が多い、ダイヤモンドは炭素の四つの手が立体的に均質な手で完全に繋がり相互間隔が $1.5\text{\AA}$ であることはよく知られたことであるが、かかる立体構造の結晶をなすとき耐熱性はケタ違いに大きくなり、同時に各種薬品に強靱であるばかりでなく、硬度もまるで大きくなる、然し炭素が二次元的の方向に結晶をなすときには石、墨となつて、その性質が大部かわり更にビニール系高分子物、ポリアミド系高分子物の如く Linear の方向に一次元的な配列を齎すときには、パラフィン、ナイロン、ビニロン、アミラン等の如く柔軟なものになる。地殻の $\frac{1}{4}$ を占める炭素の同族、硅素においても同様のことがいえる、すなわち三次元的な立体構造の結晶をなせば、水晶となり、二次元的な平面構造の結晶をなせば雲母となり、一次元的な方向につなかれれば石棉となつて紡績原料に使用される。即ち、柔軟度というか、剛硬度というか、この結晶構造如何か、物質の物理化学的性質を決定する根基になる、合成繊維を形成する炭素鎖がそれぞれという風につなかり合うか、その手かそれだけ動き得るかが、分子繊維の剛硬度を決める要素になる。ここに炭素の自由回転性と、束縛回転性の論議の結着が大事となる所以である。今両用の意見が世界で問題にされているか、(第3図) 兎も角ポテンシャル、ミニアムの位置に安定せんとする傾向にあることはあたりま

ダイヤモンドの結晶 水晶の結晶模型
(第 3 図)

えのことである。

目下ナイロンの品質改善のために架橋構造が盛に研究されている。塩化ビニールに関しても、その架橋機構が問題になつている。従来ビスコース、レーヨンにおいて、高重合度のものは紡出が至難だとされていたがこれは必ずしも $M.F.L$ が長すぎて紡出が出来ないというのではなく、高重合度の R, P を作ろうとするときには変解 (Digestion) が十分に行い得ず、従つて繊維素のミセル構造の分離を所期の大きさにまで進行し得ず、ためにアルカリ浸漬、老化の反応において、単一鎖状分子を十分に分離出来ず、一部準結晶構造の繊維束、未溶解繊維として工程間を運ばれるために濾過機等において取りのそかれ、結局、紡糸ノズルまで達するものは低重合のものが多いという結果になつて紡出不能の現象を起すであろうことの方がより強く考えられる。塩化ビニリデン繊維であるサラン繊維において、 $1.5D$ というような細い繊維の見当らないのもある意味でその構造の架橋組織を暗示しているものとも思える。

兎も角合成繊維の各種物理化学的性、質の改善向上をはかるために、単に重合度や $M.F.L$ $M.S.D$ のみならず、その架橋組織の研究に更に入念な研究が反復されるべきである。

(4) viscous fluid の均質な送出しとノズルの配置

湿式紡糸の場合には viscosity が低いからさほど問題にならないが、合成繊維の出現によつて半乾式紡糸、乾式紡糸が行なわれ、然も高い、 $M.F.L$ のものを使用するに従つて、viscosity かとんと高くなるので、この場合、粘度に応じてノズル穴のあけかたや相互間隔や、配置の様子を相当考えねばならない今、高粘度の用いる場合も従来の様に円型のノズルを使用すると、大さの一樣な真直ぐな円筒内の流れと見ることが出来るか (第4図)

ノズル内の圧力平衡

速度分布曲線

(第 4 図)

今図において半径 r の長さ δx の円柱の底面にはたらく圧力差による力は $\pi r^2 \frac{dp}{dx} \delta x$

円柱の周囲にはたらく viscosity に基く τ による力は $2\pi r \tau \delta x$

$$\therefore \pi r^2 \frac{dp}{dx} \delta x = 2\pi r \tau \delta x$$

$$\tau = \frac{r}{2} \frac{dp}{dx} \quad \text{or} \quad \mu \frac{du}{dv} = \frac{r}{2} \frac{dp}{dx}$$

$$u = -\frac{1}{4\mu} \frac{dp}{dx} (a^2 - r^2) \quad v = a \quad u = 0$$

すなわち viscosity の変化によつてその山の形ちは異なるか、何れにせよ、ノズルの配置穴径等によつて、速度の変化が与えられないとすれば、速度分布曲線は中央に中高の曲円嚢をなし、その速度の変化の傾向は、viscosity が高くなるにつれて、即ち、高粘度の合成繊維の熔融紡糸の場合等においては、愈その差が激しくなる。即ちノズルの穴の位置如何によつて送出される液量が異なつてくるから、従つてデニール簇を生ずる。即ち普通のレーヨンの如く粘度の低いものにおいてはこれに基く糸の簇はさしつかえのあるとはけしくはないが、M. F. L. の高い高粘度のビスコースや、ナイロンその他の合成繊維を取扱う場合には紡出ノズルの穴の形のみならず穴の配置についても十分な配慮をなす必要がある。要すれば、ノズルの穴の中心を中心とする同心円上に穴を配置することは勿論、もしこれを2列又は3列にして生産高を1鍾当り上げる場合には、viscosity の変化に応じて、各列毎の穴の径を上述の速度分布と逆にノズルの中央に行くにつれて小さくしなければいけない。ビスコースもレーヨンからス・フになるにつれて、1鍾当り生産高を増加することと、糸切を防止するために、穴数は1000から20003000とあかつて来ているか、合成繊維においてもエンドレスから、ス・フになるにつれて所要機械設備を少なくし、工場生産原価を少なくするためには当然、この傾向はとらるべきであり、従つて、穴型、穴の位置配置、穴の直径等は紡糸後の延伸如何と関連して、慎重に算出検討すべきである(後略)

3. あとがき

かつて Du, pon 社がナイロンを発表し、これをさかんに宣傳していた頃、まだ手をつけていない会社や、研

究室から盛んにナイロンの欠点をつく反対意見が陸續として発表され、我国においてもこれに同和した人達も少なくなつた。曰く、ナイロン靴下はローのような感じで、はくとかぶれて来る、曰く、ナイロンは丈夫は丈夫だがさえた色か染上らないから駄目だ、曰く、吸湿性がなく、保温性がないから、はだ着や冬服地にはむかない、曰くストーフにあたつたら落ちてしまつた。ところが現実はどうか、当時のこれらの非難を余所にして、改善に改善を加え、増産に増産を続け、既に年間生産量7000万lbを越え、更に各種の類似合成繊維が世界一流国家群によつて続々作られる等第三次繊維革命は現に進行中であり、混紡、混織、ブレキソンによつて、既存の綿、羊毛人絹工業も更に面目を一新しつつある、このことに類似した現象は我国のレーヨン、ス・フにおいても見られるス・フは弱いもの、悪いもの、高いものの代名詞であつたのは全く過去の夢であり、オールレーヨン、ス・フの織物に純綿の捺印を押して賣出されたり、ス・フ入りの洋服地の方が賣れ行きがよい時代にさえなつた。全く科学の力である、今この合成繊維の宿命的な発展段階にあたつて、筆者の以上述べ来たつた要点を要述するなれば次の如くである。

a. 合成繊維においても均質な良い品を安く作るためには機械学的な綿密な、研究配慮が絶対に必要であり、機械屋はこの際化学者、物理学者に欣然協力すべきである。

b. M. F. L. 合成繊維(レーヨンを含む意味の)の品質改善のために M. F. L. (Micro. Fiber Length) 微分子繊維長を考えるべきであり、単なる重合度だけでは不十分である。

c. M. S. D. — 均質なよい合成繊維(化学繊維一般)を得るためには M. S. D. (Micro Staple Diagram) を再検討し、レーヨンにおいてはパルプの製造から紡糸に至る全工程の機械的処置を吟味して均斉度(evenness)の向上に努め純合成繊維においては主として重合反応以降、紡糸に至る全般に亘つて、M. S. D. の均斉化の努力力を尽すべきである。

d. 結晶構造——合成繊維の結晶構造如何は糸、織物の品質に極めて大きな影響を与える。鎖状高分子物質か糸の中でという構造をなしているかと共に、その鎖状高分子物質そのものか糸の中でという姿であるか現実の様子をはつきり掴まえることが大事である。

e. 紡糸ノズル口の配置——個々のノズルの形穴径等については従来相当研究が進められているか、穴の配置、等においては比較的未開拓の分野が多い。特に高い M. F. L. のもの、高粘度のものを取扱うことの多い合成繊維においては、穴は同心円上に配置し、且つ数列を用うるときその各列の穴径は粘度によつて変更さるべきである。

以上、