ポリアミド系合成繊維

鶴 田 基 弘*

Polyamide Fibers

Motohiro TSURUTA

I. 緒 言

ポリアミド系合成繊維は、御承知のように 1938 年に米国の du Pont 社により、「クモの糸よりも細く鋼鉄よりも強い。」という宣伝で発売されて以来、20 年間も合成繊維の王座を保持してきた。さらに今後もその位置を保持するであろうと思われる優秀な繊維である。たとえば、世界におけるポリアミド繊維の生産量を見れば次の表 1 のようである。

表 1 ポリアミド繊維推定生産量 (世界合成繊維年報および繊維年鑑より)
単位 100 万ポンド

国別	年度	1957	1958	1959	1960	1961
アメリカ		305	293	360	410	465
日 本		48.8	51	68.3	88.7	109
イギリス		40	38	44	71	75
西ドイツ		30	37	44.5	56	67
フランス		33	36.6	42	60	66
ソ 連		35	35	30	27	40
イタリー		19.9	28	42.7	55	65.6
カナダ		10.5	11	15	23	30
東ドイツ		10	12	12	14	15
オランダ		6	6.3	10	11	14
ス イ ス		6	8	10.5	14.8	17.5
ポーランド		4.7	5	14	9	10
ブラジル		2.9	4.1	6.2	9	11
そ の 他		9.6	16.7	22	32.1	41.4
合 計		561.4	581.7	721.2	880.5	1026.5
〔参考〕						
全合成繊維		882	917	1262.6	1550	1813
ポリアミドの比率(%)		63.6	63.4	57.1	56.8	56.7

ポリアミド系合成繊維は一般にナイロン糸と総称せられ、その鎖状分子の繰返し単位中の炭素数に応じ、ナイロン66、ナイロン6繊維などと呼称されていることは周知のことであり、したがって種々のナイロン糸が考えられる¹⁾。ただし、後程述べるベンゼン核を有するポリアミドは、別の固有名詞でよばれている。これらの一連のナイロン糸に関する研究は、全世界にわたって広く行なわれている。またその性質についても詳細に研究されている。したがって最も普遍的なナイロン6および66以外のナイロン糸についても多くの見解が発表されている。たとえば、1962年ドイツの Bad Nauheim で開催された “Progress in the Field of Fibre and Film-Forming Macromolecules” の講演では、「ナイロン5,7などの繊維は多少の性質の優劣はあるにせよ、その価格の点では到底ナイロン6、ナイロン66繊維にはおおよばないので、将来繊維として一般に使用せられることはないであろう。」と結論を下している²⁾。しかしこれに対し、ただちに Union Carbide 社の Dr. C.F. Horn は、ナイロン7の単量体および重合体は、Union Carbide 法によりその価格は必ずナイロン66および6と同程度になると反駁している³⁾。もちろん、現在ではナイロン6の原料に対しては、新しい合成法の研究がつつぎと完成し、他のナイロン繊維に対して価格的に優位の立場を維持しているのは事実である。一方ベンゼン核を有するナイロン繊維もその特異な性質で注目せられ、価格の点で多少の問題があっても特殊用途が開発されようとしている。このように、ナイロン糸については、その種類も多く、現在および将来にわたる経済性に関しても多くの問題があるが、本稿においては、一般の教科書などに述べられているものを除いて最近のナイロン(ポリアミド系)繊維について述べてみたい。

* 日本レイヨン株式会社宇治工場 (宇治市宇治戸ノ内5)

II. ナイロン 66 繊維

最初の合成繊維として余りにも有名なものである。そして今日なおその生産量は第一位を占めている。しかしナイロン 6 繊維もその性質がナイロン 66 繊維に近似しかつ、その経済性もよいので最近ではナイロン 6 繊維にその王座を奪われそうになってきている。

1. 原料の合成 従来の教科書に述べられている原料のアジピン酸およびヘキサメチレンジアミンの合成に関して新しい方法が考えられている。

i. アジピン酸の合成

(従来の教科書に記載されている方法)

アセチレンとホルマリンからレペ合成によってブタン-2-ジオール-1,4 をつくりこれを還元して 1,4-ブタンジオールとした後、脱水してテトラヒドロフランを得る。1 mol のテトラヒドロフランと 2 mol の一酸化炭素および水を 4~6% のニッケルカルボニルと 1% のヨウ素を触媒として 200 atm, 270°C で反応させると 70~75% の収率でアジピン酸が得られる。

ii. ヘキサメチレンジアミンの合成

(従来の教科書に記載されている方法)

(従来の教科書に記載されている方法)

c. レペ法

数多くの研究によって詳しく研究されているが省略する。

本法は石油化学の発展により開発され工業化に至っているといわれている。この場合ブタジエンより $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ の製造が問題である。すなわちブタジエンを Cl_2 により塩素化するのであるが $\text{ClCH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ および $\text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ の両者ができ

る。しかしこの二者は平衡関係にあるのでできるだけ後者の収率をよくする反応条件を選ぶべきである。一般に塩素化はブタジエンと Cl_2 の mol 比 1:1.12, 反応温度 65~75°C^{5,6)} で気相で行う。

本反応では、銅またはその塩の触媒でジクロロブテンの水溶液をシアン化水素と反応させると高収率が得られる⁷⁾。これを水素添加すればアジポニトリルが得られる。また du Pont 社もブタジエンよりの方法を開発している⁸⁾。

[1] の反応は、一般によく知られているソハリオ法である。

[2] の反応は、二量化と同時に水素添加を行えばよいのである。これはアルカリ性水銀陽極で進行し 60~70% の収率があるといわれている⁹⁾。最近の報告¹⁰⁾によるとアクリロニトリルの塩酸溶液にアルカリ金属またはアルカリ土金属のアマルガムを加えて 25°C 以下の温度で塩酸濃度が一定になるように塩酸を追加しながら反応させると、ナトリウムアマルガムでは約 60%, カリウムアマルガムでは 70% の収率でアジポニトリルが得られる。ルビジウム、セシウムを用いるときは、使用アルカリ金属当りの転化率はきわめて低いが主反応のみが選択的に行なわれ、副生物であるプロピオニトリル、アミン類の生成が抑えられ、その収率は 80~90% に達する。塩酸濃度は 5 規定がよく、アマルガム濃度は低い方がアジポニトリルの収率が大きい。以上のような方法が開発されつつあるが、一般に工業的には従来法が多く、ブタジエン法は 20% 程度といわれている。

2. 重合 まずアジピン酸とヘキサメチレンジアミンよりナイロン塩をつくり、次にこれを重合するのが一般に実施されている方法である。この方法では、一般にいわれる教科書に書いてあるようなバッチ方式がとられるが、最近では連続法も採用されている。

i. ICI 法¹¹⁾ 図 1 に示すような装置を用いて 47% AH 塩を蒸発釜 (1) で 230°C, 17.6 kg/cm² 約 86% に濃縮し、連続的に第 1 反応帯 (2) に送り込んで加圧下に反応させ、次に直径の大きい第 2 反応帯 (3) に導いて加圧を低くしながら反応を進め、最後に第 3 反応帯 (4) で 290°C に加熱してフィニッシャー (5) に導き 275°C に 1 hr 保って水を除去すると重合体が得られる。

図 1 ナイロン 66 の連続製造装置

ii. 他の重合法 実際に将来工業化されるであろうと思われるものの一つはいわゆる界面重合法である。この場合にはアジピン酸ではなくアジピン酸クロリドを用いてジアミンと界面で急速に重合させる。これは大変に興味ある反応である。特に最近はこの方法が他のポリアミドの重合にも利用されている。ナイロン 66 に関しての一例をあげると次のようである¹²⁾。ヘキサメチレンジアミン 4.65g (0.04 mol) と炭酸ソーダ 6.4g (0.06 mol) およびラウリル硫酸ソーダ水溶液 3 ml を 200 ml の水に加え、高速かくはん器を有する反応器中で乳化させる。かくはんしながらアジピン酸クロリド 3.7g (0.02 mol) を含むトルエン 100 ml を急速に添加する。数分後析出物をろ過洗浄乾燥すると収率 40% で固有粘度 1.14 のナイロン 66 重合体が得られる。

重合の終わった後は、その底部より直径 3~2 mm 程度の剛毛として水冷されながら引き出され、切断機によって 3~2 mm 程の長さに切断されてチップ状にされ乾燥されて次の紡糸機に送られる。この時同程度のフレーク状にされる場合もある。

3. 紡糸 ナイロン 66 チップを紡糸するのは一般に熔融紡糸法が採用されている。これは du Pont 社が初めてナイロン 66 を紡糸したときのいわゆる格子法と、その後発展してきたエクストルーダ法と、その中間的な方法に大別される。前者はチップを格子上で熔融して自然落下した溶融物を圧力ポンプおよび計量ポンプへ送りノズルを経て紡糸する方法であり、エクストルーダ法とは強制的にチップを熔融し加圧の状態計量ポンプに送り込む方法である。この場合エクストルーダは絶えず一定量のチップをとかしてその溶融物を一定の圧力で計量ポンプに送り込まねばならない。したがってエクストルーダの精度が問題となるが、最近では著しく向上して、なんら支障なく運転ができるようになってきた。

紡糸の際は紡糸捲取機が問題となる。すなわち絶えず

図 2 紡糸捲取装置 (I)

図 3 紡糸捲取装置 (II)

一定の速度に糸条を捲取らねばならない。一般に図 2 のようなフリクションローラーによって捲かれた糸の表

面速度を一定にする方法と、図 3 のような張力を一定にして糸速を一定にする方法とがある。後者について説明すると、前者のようにボビンに回転を伝達するとフリクションローラをまたず、ボビンホルダー自体がセンタードライブされ、かつゴードットローラーとボビンの間に設けられたテンションコントロールアームにより捲取中の糸のテンションの変動を検出し、これに応じてボビンホルダーのドライブモータの回転を電氣的に連動させることにより同一張力同一速度で捲取の方法である。この方法の特徴は多くの糸が捲けることで、タイヤコードのような太いデニールの糸を捲くときにはよい。しかし前者の方法も最近は大型化されて 15kg 程度も捲けるものもできている。また計量ポンプと紡糸速度の関係は最も重要でポンプおよび紡糸機の精度もますます向上してきて、紡糸速度も日々増大する傾向にある。しかし紡糸速度が早くなるとどうしても凝固点において分子が配列を起こして複屈折度が大になり、そのために延伸率を少なくせざるを得ないことがしばしば経験される。また紡速が高いと延伸時に単糸の切れが起りやすく強度も下る傾向にある。一般に紡糸速度は毎分 700~1,000m 程度で行なわれている。

次に多くの場合、紡糸後の糸条は捲取される前に油を付与される。これは捲取られた糸の型がくずれないことや延伸を円滑にするためである。糸は各方面にすなわち織物、編物、バルキー加工、漁網、タイヤコードなどに用いられるので、その用途によって油の性質を変えまた付着量も変えねばならない。この詳細な方法は各社の秘密技術であり、おのおの独特の処方によって行なわれている。何分紡糸時につけた油のみで延伸、加工まで行うことはなかなかむずかしい問題であるが適当な油剤を選定することにより、目的を十分達しうる。特に有機合成法の進歩と油の性質についての研究の発展は、紡糸油剤の面で大なる貢献を果しつつある。

4. 延伸 紡糸されたままの糸は、いわゆる未延伸糸であり分子の配向もランダムである。しかし前述のごとく紡糸速度が早い時には多少の配向をとっている。したがって配向の程度によって同じ織度の糸でも延伸倍率を変える必要がある。一般に延伸は 図 4 のような機械で行なわれ、上部ローラと下部ローラの表面速度比で規制される。

延伸によって分子は配向する。この配向によって多少比重は増大するが、結晶化度は必ずしも上昇しない。この場合“ネッキング”とよばれる現象を示す。これは未延伸糸が急に細くなって延伸されるととき、いわゆるくびれを生ずることであり、くびれたところでは発熱してい

図 4 延伸装置

1. パーン	2.3. ガイド	4. 供給ローラ
5. 延伸ピン	6. 分離ローラ	7. 延伸ローラ
8. スピンダル		

る。この現象はナイロンに限らず多くの結晶性および無定形高分子において見いだされ、またその発生理由についていろいろな説が提出されている。すなわち、Müller, Jäckel^{13,14)} あるいは Thompson¹⁵⁾ らは、内部摩擦とエントロピーの減少により生じた熱により流動が生じ、この熱が伝導することによってネッキングが生成すると考え、鶴田¹⁶⁾ らは、ネッキングをレオロジ的に考え、伸長条件と物質の弾性分散とが適合したときにネッキングが発生することを考察し、ネッキングは物質の力学的挙動の一形態であることを述べた。一方小林¹⁷⁾ および平井¹⁸⁾ は、A. Keller によって見いだされた折れたたまためた分子鎖より成る微結晶から分子鎖が引出され、折れたたみが伸びて繊維構造へ変化することによって“ネッキング”が生ずることを論じている。しかしながら、これらの諸説はいずれもネッキングを完全に解明したものとはいえず、なお今後の研究にまたなければならない。

延伸された糸はこのままで利用されることもあるし、また各種の後処理が行なわれることもありうる。すなわち延伸機によってできたパーンをそのまま直接加工する場合と、一度張力斑のない型のコーンに巻き変える場合

もある。しかし最近はこのようなことではなく延伸時においても、その張力を一定にするような巻きかたも研究されている。

III. ナイロン6 繊維

1938年 ナイロン6 繊維が発明された翌年、ドイツにおいてナイロン6 繊維が完成された。これはその融点、前者が約255°C に比して約215°C である以外はほとんどその性質は変わらない。

1. 原料の合成 ナイロン6 繊維は ϵ -カプロラクタムのみが原料であり特に最近カプロラクタムの新しい合成方法が話題になっている。ナイロン6 繊維の製造原価の60% 前後がカプロラクタムであるので、その値段が一番問題となる。

i. フェノールおよびヒドロキシルアミンを原料とする方法

この方法は一般の教科書に書かれている従来の方法であるがその純度がよいことが特徴である。またフェノールが安価になれば当然再び注目されるべきである。そして現在この方法は依然として利用されている。またヒドロキシルアミンの製造も一つの問題である。これについては従来の方法と違った方法も研究されている。すなわち BASF 法である。

たとえば特許¹⁹⁾によると、1容の酸化窒素と2容の水素の混合物を3規定塩酸中に分散させた白金触媒中に室温でかくはんしながら導入すると、使用した酸化窒素に関して約70%の収率でヒドロキシルアミンが得られる。触媒には白金と第8族の貴金属または銀あるいは金との合金も用いられる。4~10個の炭素原子を有する有機化合物たとえば、アルコール類、酸類、ケトン類またはオキシム類が触媒として作用する。

ベックマン転位にも問題がある。後述するスニア法などもベックマン転位が行なわれている。したがって副生硫酸ができるのである。この場合ベックマン転位を硫酸中で行なうことなしにできれば、硫酸の副生も

少なくなるわけで、この方向の研究も進められていると聞いている。

ii. 直接酸化法

ベンゼンを水素添加し、これを空気により酸化してシクロヘキサノールおよびシクロヘキサノンを得る。そしてその後はi 方法と同様な方法でラクタムを得ることができる。この方法には du Pont²⁰⁾ 法, Inventa²¹⁾ 法などがある。いずれも副生するアジピン酸および各種の低級脂肪酸、エーテル類、高沸点のタール類のものの副生を避けること、およびその分離を工夫することが考えられている。たとえば du Pont 法は 図5 のようにして行

図5 シクロヘキサンの液相空気酸化

なわれる。すなわち貯槽(1)からのシクロヘキサンをかくはん付オートクレープ(2)へ送り 75~200°C, 50~

500lb/in² でガス状酸素を吹き込んで酸化する。ここで一部酸化された混合液を抽出槽 (3) 中で 1/10 容量の水を用いて抽出し洗浄する。以下酸化, 抽出を 2 回繰返して酸化を進める。また各酸化槽には, コンデンサーと冷却デカンター (7), (8), (9) が備えられ, これによって副生する水などを分離する。最終酸化槽 (6) からの反応液と抽出槽およびコンデンサーからの水とを一緒にして全酸化生成物 (10) として処理する。処理は水相と炭化水素相とを一緒にポンプで蒸留ガマへ移し, シクロヘキサンを回収することもできるが, 水相を (11) で一たん炭化水素相から分離し, 水蒸気蒸留して得る油と上層の炭化水素相と一緒に (13) から回収する方がよい。回収されたシクロヘキサンは貯槽 (1) へ返す。この方法で約 70~80% の収率でシクロヘキサノールとシクロヘキサノンが得られる。また Inventa 法は, その特許の請求範囲として次のように請求している。

最高 15% 特に 25~10% の酸素含量をもつガス混合物の大量, 特に新しく導入されたシクロヘキサンの 1kg 当りに 0.4~1.6 Nm³ を酸化のために使用し, かつ連続的に新しく導入されるシクロヘキサンに関して 7~20 倍の量のシクロヘキサンを循環させることによって転化を最高 20% 特に 5~13% に制限することの特徴とする 10~30 atm の圧力および 130~180°C の温度で分子状酸素を有するガスによってシクロヘキサンを酸化する方法。

また Scientific Design 社のベルギー特許²²⁾によれば, シクロヘキサンを酸素分子を含有するガスで酸化し, シクロヘキサノンおよびシクロヘキサノールの混合物よりなる部分酸化物を得, これからシクロヘキサノールに富んだ混合物を取り出し, 希アルカリで洗浄し, 最後に混合物を 325~425°C で酸化亜鉛触媒と接触させることにより高収率でシクロヘキサノンを得ている。

iii. スニア法 イタリアの Snia Viscosa 社が発表した方法で, 従来のベンゼンを原料にせずにトルエンを原料にすることがその特徴である。

本法が発表された当時の昭和 35 年では, ベンゼンとトルエンの値段に差があったが今日ではその差がなく, またスニア社が本格的に工場を運転しておらず, その特

許およびその追試によってのみしか詳細は分らないので, その真価については判らない。

この方法は, ベルギー特許に発表されている。第一段のトルオールより安息香酸の製造は, 工業的には空気酸化がよいとされている。この方法は, トルエンからヘンケル法によるテレフタル酸合成法として研究されてきている。ナフテン酸コバルトなどの有機酸塩を触媒として加圧下で酸化するが収率も 80~95% で工業的にも容易である。

安息香酸の水添は, ベンゼンの水添と同様であるが遊離の酸が存在することが問題である。触媒としては, ラネーニッケルまたは白金などの貴金属も用いられる。いづれにしても高収率である。しかしその触媒の寿命が問題である。

ヘキサヒドロ安息香酸よりカプロラクタムの合成がスニア法の重要な点である。特許には硫酸または無水硫酸中でニトロシル硫酸を用いてニトロソ化, 脱炭酸およびベックマン転位の三つの反応を行なうことになる。

この方法には高温で行なう方法と低温で行なう方法とがある。しかし一般に高温の方は, 反応速度も早く副反応が多く品質的に低温法より劣ると考えてよい。またナイロン 6 繊維はラクタムそのものが繊維になるので, 不純物の混入は絶対に避けるべきである。特に精製しにくい不純物はそうである。またこの場合硫酸の使用量も多く前二者が副生硫酸がラクタムの 4 倍程度に比して 5~6 倍程度の硫酸が副生するといわれている。この点がスニア法の弱点ではなからうか。

塩化ニトロシルの光解離を利用して, シクロヘキサンを塩化ニトロシルと光の存在のもとで反応させニトロソ化してオキシムを得る方法である。この方法は各方面において研究されてきていた²³⁾。たとえば Inventa 特許²⁴⁾では 1800 ml のシクロヘキサンを長さ 40cm 内容 2000 ml の円筒形ガラス容器に満たし, 上方から長さ 24cm で効率 80W の棒状高圧水銀ランプを沈め, 光線

の作用のもとに毎時 10l の塩酸ガスと 10l の 9% ニトロヘキサンを流す。温度 22°C, 6 時間後にほとんど無色のシクロヘキサノンオキシムの塩酸溶液約 25 ml が下部に分離し、この層をカセイソーダで中和しシクロヘキサノンで抽出すれば融点 88°C の純オキシム 15.5 g が得られる。しかしこれらも多量の電氣量が必要であり、またその設備費の大きいことで工業的にまで発達するには至らなかった。東洋レーヨンでも古くからこの方法が研究され終に工業化に成功したと発表された²⁵⁾。

そのフローシートを 図 6 に示す。

図 6 光ニトロシ法

また特徴として一段階の工程でシクロヘキサノンからオキシムができることである。したがって副生硫酸量も少なく従来法の 1/2 と聞いている。

しかしこの反応は、塩酸を使用することと光反応の点で設備的に大きな問題がある。またその保持も却々問題が残るのではなかろうか。光反応はラジカル反応であるから量子収率が問題となる。すなわち光のエネルギーの有効な利用が問題になる。また水銀灯の寿命にも問題がある。しかしこれらの困難を克服され自信をもって工業化に進まれる東洋レーヨンの研究陣には敬意を表する。

以上ラクタムの新しい方法を述べたが、その他に du Pont 社ではニトロシクロヘキサノンよりラクタムを製造

することを工業化していると聞いている。特許では²⁶⁾ニトロシクロヘキサノンの蒸気を硼リン酸などの脱水触媒上に 150~450°C で通過させるもので収率は 35% である。これは回収されて再利用される。この方法は、副生硫酸ができないことが特徴である。

いずれにしてもラクタムの合成ほど話題になっている化学反応は少ない。これは経済的に会社を左右するものであり、またその生産量も大きいからである。したがってラクタムの製造によって逆に、新しい有機化学工業の発展も促進されるのではなかろうか。石油化学のような基礎有機化学ではなくて応用有機化学的な面でも然りである。

2. 重合 ϵ -カプロラクタムの重合は、水お

図 7 ϵ -カプロラクタム重合における温度と低分子含有量との関係

図 8

よび粘度安定剤として有機酸を用いて重合する方法が一般に工業的に行なわれている。しかしこの場合にはその重合温度によって定められた単量体、二量体などと高重合物との間の平衡関係がある(図7)。このために残存する単量体などを水洗により除去し、また乾燥する必要がある。乾燥が不十分なときには、紡糸時において加水分解のために粘度低下を起こす(図8²⁷⁾)。特に高粘度での紡糸を必要とする際には注意が必要である。図9²⁷⁾は各重合度での粘度低下を示す。したがって重合

図 9

図 10 真空排出器

後に真空によってこれらの単量体を除去して紡糸する方法も考えられている。たとえば Bayer の特許²⁸⁾には、オートクレープで重合させた η_{rel} 2.0~2.2 のポリマーを 図 10 に示すような真空排出器中に 250°C, 0.5 hr 滞留させ実際に単量体を含まない η_{rel} 2.3~2.4 のポリマーとして紡糸する方法が記載されている。しかし重合時に新しい触媒を用いることによってこの単量体などを少なくすることも考えられている。たとえばイミド類を加えて行う低温重合のときには単量体は 2~3% 程度になる²⁹⁾。しかしこのような場合には、その重合度の調整が困難である。したがってこの方面の研究も活発に進められている。

3. 紡糸 延伸 紡糸、延伸に関しては、ナイロン 66 繊維と大同小異である。ナイロン 6 繊維の場合にはチップにせず重合物をそのまま紡糸、延伸して糸状で水洗、乾燥する場合もある。またチップにする場合には、単量体などを十分除去するために水洗する。このとき、水洗液より単量体などは回収される。乾燥は十分に必要がある。すなわち水分が残っていると紡糸のための溶解中に加水分解を起こして粘度低下を来す原因となる。

IV. ナイロン 7 繊維

ナイロン 7 は繊維として、ソ連において工業化の域に達していると報ぜられているが、その真偽は明らかでない。前述したように、ナイロン 7 繊維についてはその経済性に関して両論があり、また将来化学の発展により Dr. C. F. Horn のいうようになるかもしれない。しかし私共の考えではテロメリゼーションからのナイロン 7 繊維の品質、経済性はあまり期待のできないものの一つではなからうか³⁰⁾。

1. 原料の製造

i. ω -アミノエナント酸の製造

a テロメリゼーションによる方法³¹⁾

最近ソ連で開発された方法で、エチレンと四塩化炭素のテロメリゼーションを利用して、まず $\alpha, \alpha, \omega, \omega$ -テトラクロルアルカンをつくる。わが国でもこの反応に関しては、相当研究されている³²⁾。この中の炭素数 7 の成分 1.1.1.7-テトラクロルヘプタンを取り出して硫酸で処理して、 ω -クロルエナン

ト酸とした後、アンモニアでアミノ化すると ω -アミノエナント酸が得られる。副生する塩化アンモニウムは、カチオン交換樹脂で分離される。収率は 90% 近いと報告されている。

b カプロラクトンよりの方法

この方法は Union Carbide 社で研究されているもので上のテロメリゼーション法よりも安価にできるといわれている。レップ反応を利用してアセチレンとホルマリンからプロパギルアルコールをつくり、これを塩化銅触媒により脱水素して 2 量化して 2,4-ヘキサジン-1,6-ジオールとする。還元して得られる-1,6-ヘキサンジオールを、銅触媒で脱水素するとカプロラクトンとなる。またシクロヘキサノンより過酢酸を用いてラクトンを製造する方法も開発されている³³⁹。カプロラクトンを塩化亜鉛のもとで塩酸と作用させて ω -クロルカプロン酸とし、これをエステル化した後、シアン化し、最後にニッケル触媒で水素添加すると、 ω -アミノエナント酸エステルが得られる³⁴⁰。

2. 重合法

i. ω -アミノエナント酸またはラクタムの重合 ω -アミノエナント酸は、たとえば窒素フン囲気中で 256°C に 30 min 加熱すれば重合する³⁵¹。エナントラクタムの水による重合は、ナイロン 6 と同様に約 15% の水を加え不活性ガスフン囲気の密閉器中で 230°C に 6 hr 加熱し、次に同温度で常圧 3 時間、減圧 0.5 hr 続けて行なう。ナイロン 6 では、ラクタムは 7 員環で、ヒズミは比較的小さいので約 10% の平衡ラクタム量を含むが、ナイロン 7 の場合には 8 員環ラクタムで、ヒズミが大きく平衡ラクタム量は約 1% といわれている³⁶²。この関係は水による重合において、誘導期間が短いこと³⁷²やイオン重合における反応速度が大きいこと³⁸²にも現われている。

ii. アミノエナント酸エステルよりの重合 Union Carbide 社の方法³⁴¹では、エステルに 5~6 倍量の水を加え、一たん 90~100°C に 2~3 hr 加熱してアルコールを水と共に除き、得られる初期縮合物を 270°C に昇温してさらに 1~4 hr 常圧で反応させる。最初 90~100°C で水存在下に加熱を行なわない場合には、主成ポリ

マー中にオリゴマーが多く重合度も小さく紡糸ができなくなる。表 2³⁹² はこの初期条件が重合度に及ぼす影響を示している。

3. 紡糸、延伸 ナイロン 66 繊維、ナイロン 6 繊維と大同小異なので省略する。

表 2 初期条件が重合度におよぼす影響

モル比 エステル	水	初期条件		重合条件		[η]
		温度	時間	温度	時間	
1	0.1	100	3.5	270	4.0	0.66
1	3	100	3.0	270	4.0	1.00
1	15	100	3.0	270	3.75	2.05
1	20	100	3.0	270	4.0	2.01
1				270	24.0	1.15

V. HT-1 繊維⁴⁰¹

従来ナイロン 66 繊維、ナイロン 6 繊維と呼称されているナイロン糸は、脂肪族系のナイロン糸であるが、最近新しいポリアミド系の繊維が開発されてきた。これはアミド結合は有するが芳香族核を有するもので、耐熱性およびヤング率の向上などを目的とするものである。また実際にも市販されている。最近 du Pont 社が発表した HT-1 繊維がそれである。私共は HT-1 を加水分解した結果、イソフタル酸、メタフェニレンジアミンよりの縮合物であると考えている。

1. 原料の合成

i. イソフタル酸の合成

ii. メタフェニレンジアミンの合成

2. 重合、紡糸、延伸 HT-1 繊維は、320°C でカッ色に変化する。また熱収縮も大変に小である。断面は図 11 のように円形でもない。したがってこれは乾式紡糸か湿式紡糸によって繊維がつくられていると考えられる。このポリアミド原料樹脂は、界面重合で行なわれたものと思われる。次にイギリス特許 871,579 に記載された重合法を述べる。

図 11 HT-1 繊維の断面
メタキシレンジアミン 3,244 部および炭酸ソーダ 6.36 部を水 90 部に溶解

する。これに 6.09 部のイソフタロイルクロリドを 109 部の 3,4-ジメチルテトラメチレンスルホンに溶した溶液を加える。ジアミン溶液をワーリングブレンダー中に入れ急速にかくはんし、次に酸塩化物溶液を加えかくはんを 5 min 続ける。水を添加すると重合体が沈殿する。ろ過および洗浄して重合体が 100% の収率で得られその本質粘度は 2.42 である。重合体は水洗乾燥された状態で、5% の塩化リチウムを含むジメチルホルムアミドに容易に溶解する。重合体の 20 重量 % 溶液をつくりこれを紡糸すると、蒸気中で初長の 5 倍まで延伸しうる糸ができる。この糸は 4g/d 以上の強度を有し、耐高温性、耐薬品性および耐加水分解性を有している。

VI MXD 繊維⁽⁴⁰⁾

これも芳香族核を有するポリアミド繊維である。石油化学によって生産される *o*-キシレンは無水フタル酸、*p*-キシレンはテレフタル酸などの原料に利用されるが *m*-キシレンは利用法がなかった。MXD ナイロンはこの *m*-キシレンを原料とするために、石油化学のバランスのとれた発展上からも注目される。これは *m*-キシレンジアミンと脂肪族の二塩基酸との縮合により製造さ

表 3

二塩基酸	融点 °C	ポリマーの外観
アジピン酸	243	不透明
ピメリン酸	192	半透明
スベリン酸	213	不透明
アゼライン酸	172	半透明
セバシン酸	193	不透明
ドデカンジオン酸	192	不透明
イソフタル酸	212~15	半透明
テレフタル酸	> 300	不透明

図 12 共重合体の融点

れる。たとえば *m*-キシレンジアミンがその例の一つである。その酸を変えると表 3 のように各種の MXD 繊維ができる。しかもこの場合に興味のあるのは、*p*-キシレンジアミンと *m*-キシレンジアミンと二塩基酸の縮合である。いわゆる一般の共重合物と異なっており、結晶学的の異質同像を示す。(図 12 参照) この図の (A) は、*m*-キシレンジアミンとアジピン酸に *p*-キシレンジアミンを入れた場合であり、(B) は、*m*-キシレンジアミンとセバチン酸に *p*-キシレンジアミンを入れていった場合で、一般には (C) のような融点の曲線を示すのが普通であり、適当な融点を得ることができる。また *m*-キシレンジアミンと *p*-キシレンジアミンとを同様に利用しうる利点もあって興味がある。このような考え方は今日各方面で研究されている。

1. 原料の合成

i. メタキシレンジアミンの合成⁽⁴¹⁾

ii. 脂肪族二塩基酸の合成

a. アジピン酸の合成

一般の教科書にあるので略す。

b. セバチン酸の合成

一般の教科書にあるので略す。

2. 重合 *m*-キシレンジアミンと二塩基酸から塩をつくり、これを AH 塩からナイロン 66 を製造する方法と同様に加熱脱水縮合を行なう。たとえば MXD-6 (アジピン酸) の場合は、*m*-キシレンジアミンとアジピン酸の塩を常圧不活性気流下で 180~190°C に急速に加熱し、次に徐々に (1~1.5 hr 266°C とし、この温度で 1~2 hr 保ち、さらに減圧下 (1~5mmHg) に 0.5~1 hr 加熱して縮合を完結する。このほかナイロン 66 と同様な連続法も考えられる。

VII ポリアミド繊維の性質

前述のように、脂肪酸系のポリアミド繊維の性質はあまり変りない。わずかの性質の差違はあるかもしれないが、これとてもあまり問題とはなっていない。たとえばナイロン 66、ナイロン 6、ナイロン 7、ナイロン 11 繊維にせよ特殊的な用途にはそれぞれ多少問題を有している。しかし、それがその繊維の使命を制するとは限らな

い。一般の教科書には、1 g/d 以下の差を云々するようなことを述べている。特殊な用途、すなわち強力を必要とする場合は問題にはなる。それにしても繊維としてのナイロンは、少なくとも問題の少ない繊維である。もちろんヤング率が小であるとか、腰が弱いとかの問題は残っている。しかし、このような欠点は探せばいくらでも他の繊維にも見いだしうるであろう。たとえばポリエステルでも、ポリプロピレンでも多くの問題がある。万能の繊維をつくるのは神様でもできないであろう。モメン麻、生糸もそうである。

結 語

合成繊維が人間の頭でつくられたことは幸せである。というのは、人間が努力する価値のある問題であるからである。他の科学もそうである。ポリアミド系繊維もいろいろと考えられているが、人々があらゆる面で満足できるものではないであろう。次に私の意見としては、古来繊維は、天然のものが用いられてきた。そして人々は、それに満足してきた。しかし万能の繊維をつくり出すことは、われわれの知識では不可能であろう。そして万能の繊維とは何を云うのであろう。人々によって皆々異なっている。その生活環境でも異なるであろう。

しかし大先輩の Carothers 博士のポリアミド繊維がナイロン 66 繊維からナイロン 6 繊維と、そして各種のナイロンへと研究され、工業化されまた工業化されんとすることは、いかにその性質が各方面に利用されているかという証言となるであろう。他にポリエステル繊維、ポリビニル系繊維と多々あるが、世界の合成繊維の生産量の半分以上を占めているのは、全世界の人々にまた工業的な面で何かよい点があるのを認められているのではなかろうか。私はあえて各種ナイロン繊維について述べて見ることはしなかった。これは述べる必要はないと思ったからである。残された問題は、いかに一般的にポリアミド系繊維が一般の人々また工業用に用いられ、そして人生をよりよくするように改質されるかということである。

ある。同時に他のエステル、ビニル繊維についても同様なことがいわれるであろう。繊維を研究する私共の願はより一般的な繊維を安くつくることにある。

最後に HT-1 および MXD 繊維の結晶構造を図 13 に示す。これよりしても HT-1 繊維が、高融点および高ヤング率のものであることがわかる。

文 献

- 1) ヒル著「合成繊維」小方芳郎、井上正一訳 1957 年丸善刊
- 2) *C&EN* April 23 (1962)
- 3) *C&EN* May 21 (1962)
- 4) *PB* 25553; 日特公, 31-7830; *DRP* 890944; 村橋, 繊維研究年報 **8** 119, 130 (1954); H. Brintzinger, A. Möllers, *Z. Anorg. Chem.* **254** 343 (1947)
- 5) R.F. Taylor et al., *Ind. Eng. Chem.* **40** 432 (1948)
- 6) J. Muskat, H. Northrup, *J. Am. Chem. Soc.* **52** 4043 (1930)
- 7) *USP* 2,518,608 (1950)
- 8) *USP* 2,218,018
- 9) I.L. Knunyand et al., *Izv. AN SSSR* **1957** 238
- 10) 御国生晃ら, 有機合成化学総合研究発展講演会 (昭和 37 年 10 月 31 日)
- 11) *BP* 674,954
- 12) *USP* 2,831,834; 林勝美, 有機化 **18** 206 (1960)
- 13) F.H. Müller, K. Jäckel, *Kolloid Z.* **129** 145 (1952)
- 14) F.H. Müller, K. Jäckel, *Makromol. Chem.* **9** 97 (1953)
- 15) I. Marshall, A.B. Jhompson, *Proc. Roy. Soc.* **221** 54 (1954)
- 16) 鶴田基弘, 有元平次, 山田 亮, 高分子化学 **15** 628 (1958)
- 17) 小林恵之助, 谷口嘉重, 木村逸郎, 木村茂三, 日本化学会 第15年会 (1962)
- 18) 平井西夫, 木曾博之, 安井武四, 高分子討論会 (1962 年 11 月)
- 19) *USP* 2,628,885; 2,719,778
- 20) *USP* 2,825,742; 2,557,281
- 21) 日特公, 昭 36-4815
- 22) *Belg P* 558,025
- 23) E. Müller, *Angew. Chem.* **71** 229 (1959); *USP* 2,818,380; 2,805,253; 2,852,561; 日特公, 昭 28-5016
- 24) 日特公, 昭 36-9870
- 25) 伊藤昌寿, 化学工業 1 月号 25 (1962); 星野孝平, 化繊月報 **15** 第 8 号 20 (1962); 日特許, 第 216,535 (1953)
- 26) *USP* 2,634,269
- 27) 未発表
- 28) 日特公, 昭 31-9894
- 29) O. Wichterle, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* **2**

図 13 結晶構造

- 578 (1962)
- 30) 鶴田基弘, 化学工場 **6** 第8号 37 (1961)
- 31) A.N. Nesmejanow et al., *Chem. Techn.* **9** 139 (1957)
- 32) 高木行雄, 浅原照三, 工業化学雑誌 **64** 1475,1634 (1961)
- 33) 日特公, 昭 34-5663
- 34) *C & EN*, April 3 (1961)
- 35) D.D. Coffman, et al., *J. Polymer Sci* **3** 85 (1948)
- 36) R. Aelion, *Ind. Eng. Chem.* **33** 827 (1961)
- 37) S.M. Skuratov. et al., *Doklady* **95** 591 (1954); *CA* **80** 4603a
- 38) S. Schaaf, *Faserforsch. u. Textiltechn.* **10** 323 (1958)
- 39) C.F. Horn et al., "Nylon 7, ein faser bildendes Polyamide" Symposium in Bad Nauheim, April 1962
- 40) 鶴田基弘, 化学経済 **9** 40 (1962)
- 41) *USP* 2,722,541; 2,722,548
-