

線 報

合 成 繊 維 の 性 能

辻 和 一 郎

On the Properties of the Synthetic Fibers

Waichiro Tsuji

(Sakurada Laboratory)

It is desirable that the synthetic fibers are utilized effectively to the objects most fitted to their excellent characteristics, under the full recognition of their properties based upon the fundamental researches.

From this point of view, the properties of various synthetic fibers which come into the world textile industry, have been reviewed with a short comment using chiefly the data from the author's own researches.

The tensile strength, elongation, Young's modulus, elasticity, resistance to heat, durability, dyeing, etc. are discussed.

1. 緒 言

過去10年に於けるナイロンの著しい発展により、従來の天然、人造諸繊維に伍して合成繊維の地位は確立された。1938年に始まる合成繊維工業の第1段階はナイロンにより代表せられ (Table 1), ナイロンは斯界の pioneer としての役割を見事に果たしたものと云い得る。

Table 1. U. S. A. synthetic fiber production
in 1949 (estimated) 1)

nylon	75 million pounds
Saran	11
Vinyon	3
Fiber glass	10

しかしながら最近の Vinyon N, Dynel (Vinyon N のステーブル), Orlon, Terylene (Fiber V), Rhovyl, Chemstrand 等の有力な合成繊維の工業生産或は試験生産が発表され、吾國に於てもビロン、アミランがそれぞれ工場生産の段階に入つた。更に戦前既に知られていた Vinyon, Saran, Pe Ce 繊維, Perlon を加えて、工業的に生産される合成繊維は10

指を以て数えられるに到つた。²⁾ 今やこれらの諸繊維がナイロンと並んで量産に入る新しい段階に入った。

これらは何れも高分子化学の学術、技術の目覚ましい進歩の成果であるが、これらを通観すると種々の意味で、繊維として優秀な性能と工業的發展を期待し得る顔触れが一應出揃つた感じを受ける。もつとも研究の第2段階³⁾として化学構造の改変等により不十分な性質を改善して面目を一新することは大に行われるであろうが、根本的に新しい合成繊維が工業として登場する可能性は短時日の間には極めて少い。du Pontの化学者達が繊維材料として研究した重合物は1000を以て数えられる由であるが、その内工業化を念頭に於て研究が進められたものは極めて少数である。Fiber D, Fiber E, Fiber G, Bubbfil等研究室的な名称は傳えられるが、⁴⁾選ばれたのはOrlon, Fiber Vの2種に過ぎない。新合成繊維として名を連ねるには性能的にも経済的にも既存繊維との激しい競争に堪えるものでなければならず、且つ基礎研究、工業化試験の爲の莫大な労力、資金の必要を考えると、これは某米誌のeditorの言の如く“too far in the future”と云わねばならない。結局來るべき段階に於ては主として前記諸合成繊維が既存の天然、人造繊維と、或はそれら相互が最適の分野を目指して眞剣な競争が展開される。かゝる見地からこの機会にこれらの諸繊維が如何なる特性を持つかを具体的に検討することが肝要である。一般的には欠点とされる性質さへも特殊な用途が考え出される。ビニオンは軟化温度が低い故に無織布として加工が容易であり、アルギン酸、ポリビニルアルコールは水溶性を利用した特殊用途に應用される。

本稿では上記諸繊維の性能全般に亘つて詳細に述べることは出來ないが、主として著者自身の実験結果を中心として主要事項に就て概説する。

2. 強伸度、ヤング率その他

Table 2 に内外の主要合成繊維の強伸度その他の一般的な値を記した(アミランに対するこれらの値は融点が約210°Cである他はナイロンに似ているので省略した)。

Table 2. Some physical properties of various synthetic fibers

	nylon	Vinyon ^{a)}	VinyonN ^{a)}	Orlon	Saran	Fiber V	Vinylon
Specific gravity	1.14	1.35	1.22~1.28	1.18	1.68 ~1.75	1.41	1.32
Regain (%atRH 60%)	3.7	0.1	0.0~0.5	0.9	0	very low	5
Dry tenacity (g/d) (20°C, RH65%)	4.5~8.0	2.0~4.4	3.6~4.5	4.0~4.8	1.4~2.3	3~8	2.5~6.0
Wet and dry tenacity ratio (%)	~90	100	100	>90	100	—	~70
Elongation (%) (20°C, RH 65%)	14~25	18~35	8~28	16~21	20~30	—	15~30
Young's modulus (kg/mm ²)	200~400	330~460	450	560~700	—	high	250~1100
Sofotening or melting temperature (°C)	235	50~60	120~150	>200	130	250	210~220

a) Vinyon and Vinyon N staple whose tenacities are about 1g/d are also manufactured.

本表から判るように一般に抗張力高く、ナイロン、テリレンで 8g/d はの高値が得られ、ビニロンに於ても繊維強度 5g/d を得る事は容易であり、実験室的には 7.6g/d の値も得られている。この程度の値は木綿、麻、特殊再生繊維素レーヨンに於ても示されるが、この場合その伸度は大体数%程度であるのに対し、合成繊維は強度、伸度共に高く強靱なものが得られる事は分子構造の差違に帰因する大きな特長である。

水濕潤による強度の減少は極めて僅少である。親水性が小さい点は大きな特長であり、衣服としても汚染が少く、洗濯、乾燥が容易であるが、一方衛生的、染色等の障害ともなる。ナイロンもこの点不満足であり、分子内に親水性基の導入或は親水性物質による coating が試みられている。この点ビニロンは懸念が少い。

上表には比重の値をも示したが、一般に纖維素纖維の 1.5 に比し遙に小さい。ナイロン、オーロンは羊毛に比し約 2 割も軽い事は実用上便宜が大きい。

ナイロンのヤング率が低い事はナイロンが吾國に紹介された直後に櫻田教授が測定指摘された所である。これにより纖維は所謂腰が無く用途により不向となる。最近分子中に環状基を導入してその剛性を高める試みが種々行われているが、du Pont がナイロンと並んでオーロン、Fiber V の発展を企てているのは纖維の性質を熟知した賢明な策である。Fiber V のヤング率が高い由であるが Fig. 1 のステーブルの値は約 200kg/mm である。ビニロンのヤング率が高いが羊毛様捲縮纖維ではかなり低い値も得られる。

纖維の機械的性質を知る上にはその荷重伸長率曲線を眺める事が有意義である。Fig. 1

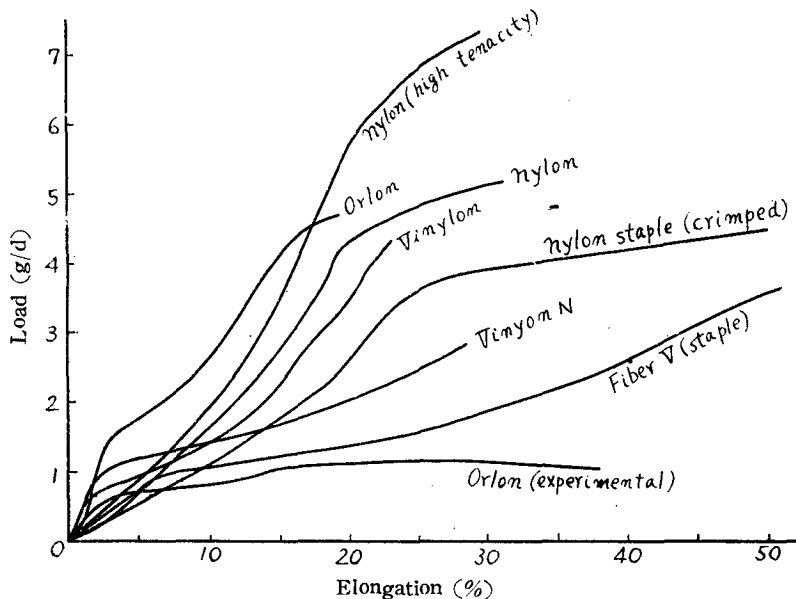


Fig. 1. Stress-strain curves for various synthetic fibers

は Orlon (experimental)⁵⁾を除き他は何れも最近入手した試料について著者等が実測したものである。オーロン、ビニヨンNは何れも濾布から採取した繊維で、ビニヨンNは曲線から見ると NORU に相当する。²⁾Fiber V のサンプルは機械的方法によるらしい美しい捲縮(しかし捲縮の弾性度は良くない)を持つているが、図は捲縮が大體消失した長さを原長として表した。それぞれの使用目的により絹、羊毛等に似た曲線を與える事が注目される。

3. 弾性, 可塑性

Fig. 2 は伸長率弾性度と伸長率の關係を示す。ナイロンの高弾性は既知の事実であるが、オーロン(濾布から採取)の弾性限界が大きい事は注目に値する。ビニロンは本図に示した例よりも弾性度の大きい実験例もあるが、一般的に見て弾性は満足出来ない。その改良策の一つは分子間に横結合を作り可塑性変形を防ぐ事である。最近櫻田教授によりビニロンANが発表され、³⁾これは熱処理ポバール繊維をホルマリンの代わりにクロルアルテハイドでアセタール化した後、エチレンジアミンを作用させてアミノ化し酸性染料に対する染着性を増進させたものであるが、同時に分子間に横結合を生じ弾性の向上が期待される。ビニロンANの性質に就ては目下詳細に実験中であり近く別の機会に発表するが、最近測定の一例を示すと

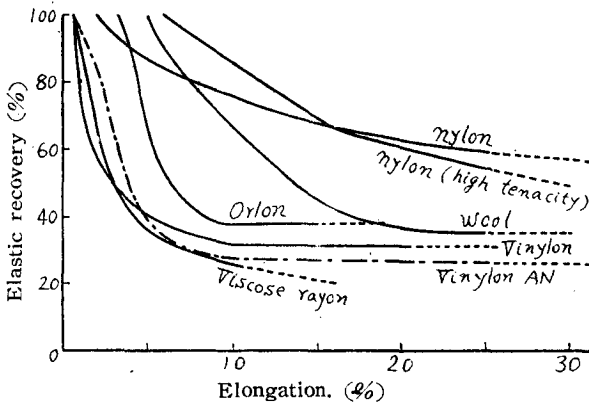


Fig.2. Elastic recovery curves for various fibers

Fig.2 の如く実用上問題になる低伸長部の弾性度が普通ビニロンに比し明瞭に向上している。この両者は同一の熱処理ポバール繊維を原料として山本晃氏が製られたものである。

4. 耐熱性

合成繊維の耐熱性は一般に問題視されているが Table 2 に記した如くビニヨンN、ナイロン、オーロン、ビニロン等軟化温度は何れも 150°C 以上で実用上支障は無い。

Table 3. Young's modulus at high temperatures

Temp. (°C)	nylon	PeCe Fiber	Vinyon	Vinyon N	Orlon	Vinylon
20	290	340	293	450	597	855
80	175	150	< 0.2	—	—	—
100	153	0.71	—	111	162	213
150	116	—	—	—	40	119
200	92	—	—	—	37	69
250	(melt)	—	—	—	29	0.6

各種合成繊維のヤング率の温度による変化を Table 3 に示した。⁶⁾ ナイロン、オーロン、ビニロンは 200°C に於ても尙かなりの値を示し耐熱性は優れている。オーロンは低荷重下 (0.01g/d) で加熱すると 300°C 附近でも殆んど収縮を示さない。

耐熱水性は実用上重要な問題であるが、著者の測定によればビニロンの収縮は 100°C 水中に於ても 1% 以下に過ぎず、ヤング率は 95°C 水中に於て 28kg/mm² でビスコース人絹、醋酸人絹より秀れている。⁷⁾

耐熱性改良の爲に採られた方法を省みる事は興味深く示唆に富む。塩化ビニルと醋酸ビニルの共重合物 (ビニオン) の軟化点は極めて低いが、ポリスチロールに対して行われた如くアクリルニトリルと共重合させると (ビニオンN) 著しく改善され、アクリルニトリル単独の重合物 (オーロン) は更に優秀である。又ポリ塩化ビニリデン繊維 (サラン、ペロン) は分子構造の対称性の爲に結晶性を向上し、その軟化点はポリ塩化ビニル繊維或は後塩素化ポリ塩化ビニル繊維 (Pe Ce 繊維) よりも高い。

ポリビニルアルコール繊維が熱処理により耐熱性特に耐熱水性を著しく向上する事はビニロン製造の基礎をなす重要な事実であるが、これは主としてOH基間の水素結合形成に帰因するものと考えられる。同様の効果がCN基を有するアクリルニトリルに於ても期待される。例えばビニオンN樹脂は 150°C, 1hr の加熱によりアセトンに対する溶解性を著しく減少するが、塩化ビニルと醋酸ビニルの共重合樹脂ではこの効果は少い。又ビニオンNは熱処理条件の如何により耐熱性、溶解性を異にする種々のタイプの繊維が製られる。²⁾ 又ナイロンは 150°C, 2hr の熱処理によりヤング率を30%近く上昇し、⁸⁾ ポリメタクリル酸メチル皮膜延伸物の収縮開始温度は熱処理により著しく向上し得る。⁸⁾

分子間に架橋結合が出来れば耐熱性、耐熱水性が向上する事は従來の多くの事実により期待できるが、ビニロンANに就ても目下検討中である。

5. 耐 久 性

繊維の実用的価値を決定する最大の要素は耐久性であり、これは合成繊維が既存の天然、人造繊維に比し最も特長を発揮する分野である。著者も目下この点に重点を於て基礎的に研究を進めている。

耐久性には種々の内容を含むが、こゝには機械的、化学的、光化学的、熱化学的に分類して記述する。この他かび、細菌等の微生物に対する抵抗性、土壤中の耐腐蝕性等合成繊維が優れた性能を示す分野が多い。

a) 物理的或は機械的耐久性

繰返屈曲、伸長等の繰返應力による所謂疲労試験或は耐摩擦性等がこれであるが、研究は

尙初期の段階であり今後の発展が望まれる。合成繊維はこれらの点で極めて優秀な性能を示す事は若干の試験結果によつても、実際の着用成績によつても示されているが、更に系統的な研究を進めなければならない。

(1) 屈曲疲労

クランプに挟んだ繊維に一定の荷重を吊し、クランプを左右に約90°曲げて繊維を屈曲し、切断するまでの屈曲回数 (flex-life) を求める屈曲試験は Henning⁹⁾ により考案された装置によつて、Staudinger¹⁰⁾、古川¹¹⁾、長野氏¹²⁾ 等により実験が行われたが、合成繊維に就ては実験例は少い。しかし長野氏による Fig. 3 を見ればビスコース繊維に対する優位が認められる。

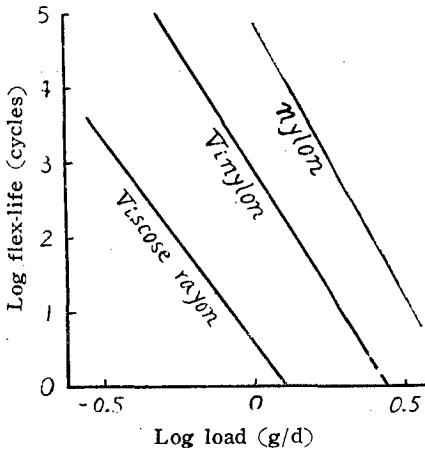


Fig. 3. Flexlife of fibers

これらの関係を研究するには薄い皮膜を試料とする事が種々の点で便宜であり、この方法によつて著者等は先づ醋酸纖維素、ポリメタクリル酸メチルに就て特に耐疲労性に重点をおいて基礎的な研究を進めている。ポリメタクリル酸メチルに対する実験結果を示すと Fig.5 の如く、無延伸物の屈曲強度は重合度により殆んど左右されないが、延伸と共にその影響が明瞭に現われる。

目下分別沈澱により分子量の均一性を高めた試料に就て分子量、分子排列更に分子量分配と抗張力、屈曲強度の関係を詳細に検討している。

尙アメリカの文献¹⁴⁾には屈曲強度 (Flex-life, Masland) 醋酸人絹 200, ビスコース人絹

繊維の機械的性質に影響を與える大きな要素として平均重合度 (ビニロンに於ける例を Fig. 4 に示す)、分子排列度、分子量分配等が挙げられる。

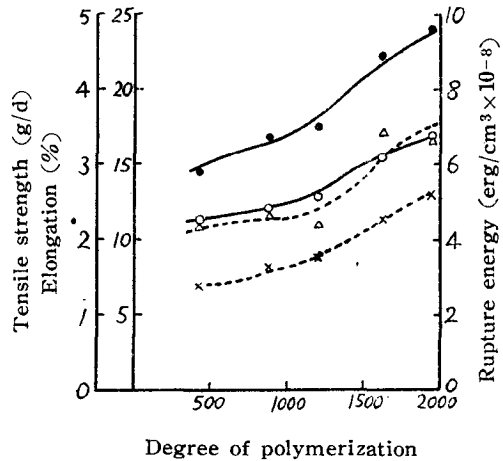


Fig. 4. Relation between mechanical properties of Vinylon and its degree of polymerization

- Tensile strength
- Elongation
- △ Impulsive rupture energy
- × Static rupture energy

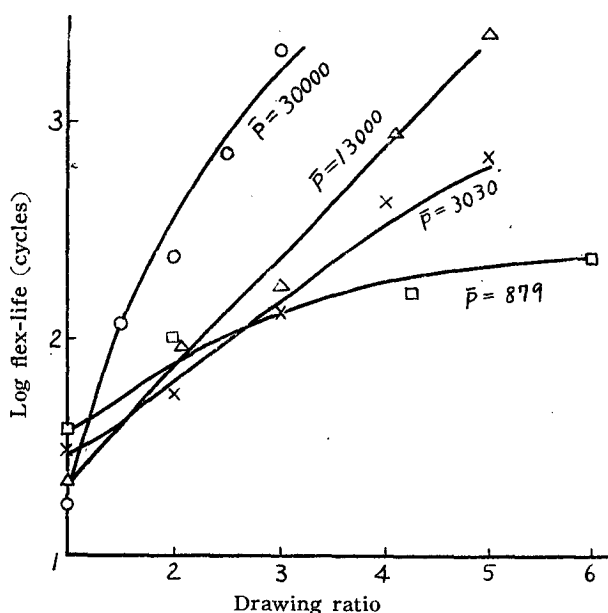


Fig. 5. Relation between flex-life of polymethylmethacrylate films having various degree of polymerization (\bar{P}) and the drawing ratio (Testing load : 0.1kg/mm^2)

2900, ナイロン 19000, オーロン 200000の値を挙げているが詳細はわからない。

(2) 伸長疲労

これに就ては山本氏¹⁵⁾、長野氏¹⁶⁾等の研究があるが合成繊維に就ては試験は行われていない。著者等は最近傾斜板型の試験機を製作し各種合成繊維に就て試験を始めている。一例を挙げるとビスコース人絹の疲労限界(この荷重以下では有限の繰返数で切断を起さない限界荷重値)は約 1g/d であるのに対しビロン¹⁷⁾では 3g/d に近い値を示す。

(3) 耐摩擦性

実用上極めて重要な性質であ

り、この点合成繊維が秀れている事は実際の着用その他の実地試験で知られているが、科学的に厳正な比較試験を行うにはかなり困難な点があり、今後の工夫が望まれる。¹⁴⁾ 米誌によれば糸対糸の摩擦強度(切断までの回数)は醋酸人絹 100, ビスコース人絹 260, オーロン 500, ナイロン 16500 となっている。これらの結果からオーロンはナイロンに比し摩擦には弱い¹⁹⁾が屈曲には強いと称せられている。ビロンに就ては川上氏の研究があり、比較的¹⁹⁾低荷重に於てナイロン等に比し秀れている事が明かにされた。

b) 化学的耐久性

化学薬品に対する抵抗性が大きい事は合成繊維の卓越した特性であり、工業材料として広い用途を期待される所以である。

酸に対する抵抗性に関しては前に李、馬川両氏¹⁹⁾が塩酸処理の研究を行つた。10% HCl に 50°C で 10hr 浸漬した場合の抗張力はニポリーズ(塩化ビニル-醋酸ビニル共重合物繊維)は全く低下せず、ビロンは原試料の約90%、ナイロンは約80%に低下するに過ぎない。羊毛はこれに匹敵する抵抗性を示すが、絹、ビスコース繊維は5hrの処理により抗張力の70%を失う。

著者は前に各種繊維を使用して磷酸に対する抵抗性を試験したが²⁰⁾、その一例を Table 4 に示す。これは試料糸を 20°C に於て 15% 磷酸水溶液に 30min 浸漬し濾紙で絞り乾燥後 40°C の空气中に放置した場合の糸の強力の変化を示すものである。30日放置してもニポリーズ、ナイロン、ビニロンは殆んど変化せず、絹、ビスコース人絹の強力低下は著しい。尙オーロン布は 25% 硫酸中に 75°C で 7 日浸漬しても性質は殆んど変化しないとの記載がある⁵⁾。

Table 4. Variation of yarn tenacity heated at 40°C after treating with 15% phosphoric acid solution and drying. (tenacity in g.)

Heating time (days at 40°C)	nylon	Nipolese	Vynylon	High tenacity viscose rayon	Degummed silk
Original	232	218	353	726	252
2	213	222	—	329	180
5	247	241	373	167	67
10	223	261	328	99	30
21	229	243	357	—	6
30	201	258	362	104	7

耐アルカリ性に就ては李氏²¹⁾がビニロン、ナイロンを試料とし NaOH に対する試験を行ったが、濃度 20% では 50°C, 5hr 或は煮沸 2hr によつても強伸度は全く変化しない。同氏は硫酸に対しても試験したが、やはり濃度 20% までは 50°C, 5hr で変化せず、煮沸 2hr の場合は両者共幾分強伸度を低下する²¹⁾。

オーロン、テリレン (FiberV) はアルカリに犯されると記載¹⁾されているがどの程度のものであるか判らない。オーロンの CN 基は加水分解を受けて性質を変することは予想され、テリレンのエステル結合もアルカリに対する懸念を生じる。しかしテリレンは高度の分子排列と強い結晶性の爲に加水分解剤の影響は非常に少ないとも述べられている²⁾。

c) 光化学的耐久性

ビニロン等の紫外線による脆化に就ては平林氏²²⁾の詳細な研究がある。こゝでは著者等が最近行つた直接日光に曝射した場合の試験結果²³⁾の一部を Table 5 に挙げる。これは単繊維を晴天時戶外で日光に曝射した場合の抗張力の変化を示すものである。オーロンの耐日光性は du Pont 社の発表の如く驚異に値するものであり、戶外に於ける使用に最適である事を示す。

Table 5. Variation of the tenacity of various fibers exposed to the sunlight (tenacity in g/d)

Fiber	Denier	Exposure time(hr)		Fiber	Denier	Exposure time(hr)	
		0	700			0	700
nylon	2.68	6.0	1.7	cotton	1.04	7.4	1.5
Vinyon	0.72	3.7	1.1	wool	4.88	1.3	0.6
Vinyon N	1.28	3.0	0.6	silk	1.26	5.0	0.4
Orlonk	2.43	4.9	4.5	viscose rayon	3.10	2.0	0.6
Vinyon	1.77	4.3	0.8	acetate rayon	3.79	1.3	0.5

これを見るとオーロン以外は著しい強度低下が見られる。ビニロンは光に対して強い繊維とは云い得ないが、以上は単繊維を1本宛並べて日光にあてた厳しい条件の試験であつて、糸を試料として行つた結果では500hrを経ても強伸度は殆んど低下せず、ナイロン、ビニロン、絹、絹、木綿等の糸より秀れた結果を示した。羊毛、醋酸人絹は強度が余り低下しない間にも伸度は激しく減少する事は興味がある。オーロンは伸度も殆んど低下しない。

d) 熱化学的耐久性

長時間の加熱による性質の劣化所謂熱老化性であるが、100, 150, 180°C に長時間加熱した場合の強度の変化は Table 6 の如く、^{b)} ナイロン、ビニロンもこの意味に於ける耐熱性は天然繊維に劣らない。

Table 6. Heat degradation of fiber tenacity (tenacity in g/d)

Heating condition	nylon	Vinyon	viscose staple	cotton	wool	silk
original	5.46	2.90	2.77	4.95	1.28	4.17
100°C, 10hr	5.00	2.81	2.32	3.34	1.40	3.61
150°C, 10hr	4.35	2.47	1.07	3.55	0.98	3.67
180°C, 8hr	2.57	1.18	—	2.71	1.03	2.20

6. 染色性

最後に染色の問題に一言触れる。合成繊維が一般に耐水性、耐化学薬品性が大きい事は染色の立場からは不利な条件であり、ナイロン、ビニロンその他実用上一應支障無い程度に染色は可能であるが、色調の深さ、鮮明性、堅牢度、廣い種類の染料の適用性に於て満足し得ない。内外共に鋭意研究が進められているのは当然であり、特に混紡品の染色に対しても充分な基礎が興えられねばならない。ここでは細部に亙る事は避けて、合成繊維の染色性の向上を目的として現在取られている方針の二三を挙げる。

a) 物理的方法

- (i) 加圧法：バット染料によるオーロン染色に対し 15lbs の圧力を 30min 加えて色調の深さ、繊維への浸透を著しく高め（70%程度吸収する）洗濯、日光堅牢度を向上する。⁵⁾
- (ii) 加熱法 (Thermosol process)：オーロン、ナイロン、Fiber V を染料溶液或は分散液中に浸漬し、360~480°F に 5~60sec 熱処理する。²⁴⁾染料は繊維中に溶け込むものと思われ堅牢度は良好となる。酸性、バット染料、醋酸入絹染料に應用される。

b) 化学的方法

- (i) 前処理：タンニン酸処理によりナイロンに対するバット染料の染着性を高める。²⁴⁾ビロンに就ても京都工織大吉武教授により重クロム酸塩その他の前処理が研究されている。
- (ii) 膨潤剤の使用：浴中に少量の膨潤剤 (carrier) を加え染料の繊維への浸透性を高める。醋酸入絹染料、バット染料によるオーロンの染色に石炭酸系化合物例えば m-cresol を染浴に対し約 2% 加える。⁵⁾ダイネルの染色に対し p-phenyl phenol を用いる。²⁴⁾銅の塩類を共存させる方が深い色調が得られる。
- (iii) 繊維の化学構造の改変：根本的な方法として繊維を形成する分子の化学構造を化学反応により変化して染着性を向上させる。例えば昨年櫻田教授により発表されたビロン AN は熱処理ポリビニルアルコール繊維をクロルアルデヒドでアセタール化し更にアンモニア或はエチレンジアミンでアミノ化し、酸性染料により羊毛同様に染色されるように所謂「動物質化」されたものである。
- 最近オーロンの別種 (basified Orlon) が実験室的に製られ、これは染色性を著しく向上したものと云われる。⁵⁾詳細は不明であるが、オーロンの持つ基は反応性に富み、アミノ基導入も容易に行われる事が想像される。

7. 結 語

以上断片的ながら合成繊維の持つ特性に就て述べたが、現在その生産量は全世界を合しても年1億封度に過ぎず、数倍の増産が行われても尙世界繊維年産 200億封度に比し微々たる数量であり、その特性を生かした用途に最も有効に利用する事が、特に吾國の如く乏しい繊維資源を補う上に肝要と云わねばならない。

文 献

- 1) W. P. Horst, Chem. Ind., 521 (1950)
- 2) 辻, 合成纖維解説 (高分子化学協会, 昭25)
- 3) 櫻田, 高分子化学, 7, B64 (昭25)
- 4) Textile World, 100, 94 (Sep. 1950)
- 5) R. G. Houtz, Text. Res. J., 20, 786 (1950)
- 6) 櫻田, 辻他, 合成纖維研究, 1-1, 40 (高分子化学協会, 昭19) 参照
- 7) 辻, 日本化学纖維研究所講演集, 6, 255 (昭16)
- 8) 櫻田, 辻, 未刊
- 9) E. Franz and G. J. Henning, Melliand Textilber., 17, 121 (1936)
- 10) H. Staudinger, M. Sorkitn and E. Franz, Melliand Textilber., 18, 681 (1937)
- 11) 古川武彦, 日本化学纖維研究所講演集, 6, 185 (昭16)
- 12) 長野, 織工, 7, 534 (昭16) : 8, 653 (昭17)
- 13) 辻, 立川, 纖維学会西部年会講演 (昭25)
- 14) Rayon, Synth. Text., 30, (Feb, March, Apr, 1949)
- 15) 山本, 應用物理, 9, 115, 370, 458 (昭15) : 10, 169 (昭16) : 11, 411 (昭17)
- 16) 長野, 織工, 7, 265, 530 (昭16) 他
- 17) 辻, 今井, 河合, 未発表
- 18) 川上, 高分子化学, 3, 146 (昭21)
- 19) 李, 馬川, 高分子化学, 2, 224 (昭20)
- 20) 櫻田, 辻, 今井, 未刊
- 21) 李, 日本化学纖維研究所講演集, 6, 271 (昭16)
- 22) 平林, 岡部, 大西, 高分子化学, 6, 1 (昭24)
- 23) 辻, 今井, 野村, 関西工学連合講演会講演 (昭25)
- 24) J. W. Shirley, Rayon Synth. Text.31, 83 (Oct. 1950)

(昭和26年2月6日受理)