(昭和54年12月15日受理)

セルロースを補強成分として含有する
繊維状イオン交換体の製造*三菱レイヨン株式会社商品開発研究所 宮松徳久^{*2}・小口 登^{*3}THE PREPARATION OF FIBROUS ION EXCHANGERS
CONTAINING CELLULOSE AS REINFORCEMENT

By Tokuhisa Miyamatsu and Noboru Oguchi

(Laboratories for Products Development, Mitsubishi Rayon Co. Ltd.,
600, Daiko-cho, Higashi-ku, Nagoya, Japan)

The preparation of the fibrous ion exchangers containing cellulose as reinforcement is studied. Monomer mixtures, such as methacrylic acid-divinyl benzene, are impregnated in di- or triacetate fibers, and polymerized in-fiber. After hydrolysis of the cellulose acetate fibers, though in some cases the hydrolysis is not necessary, ion exchange groups are introduced. The results obtained are summarized as follows:

- 1) Each type of fibrous ion exchanger, i.e. strong acidic cation exchanger, weak acidic cation exchanger, strong basic anion exchanger, and weak basic anion exchanger, is obtained in good fibrous conformation.
- 2) The ion exchange capacities measured agree well with the values calculated on the quantity of the polymer introduced in the original fibers.
- 3) The water swelling property is controllable by changing the degree of crosslinking (DVB %), but for the low degree of crosslinking, it is also influenced by the quantity of the polymer introduced.

(Received December 15, 1979)

1. 緒 言

筆者らは、既報¹⁾に於て、ポリ塩化ビニルを内蔵する重合タイプの繊維状イオン交換体について報告した。ポ

リ塩化ビニルは、繊維状イオン交換体内にあって、イオン交換体成分の“もろさ”をなくす補強材としての機能を果しているが、疎水性であり、イオン交換反応にとって“異物”であることはいふまでもない。

一方、イオン交換体の中には、乏しい耐薬品性にもかかわらずセルロースイオン交換体、セファデックスの様に親水性母体を利点とする用途もあり、またサイロサーム用レジンの結着剤の例もあり、親水性物質を内蔵(逆に、親水性物質内にイオン交換成分が内蔵されたと見做すことも出来る)するイオン交換体は、興味あるところである。

ここでは親水性物質としてのセルロースを含有する繊維状イオン交換体の製造²⁾について見通しを得たので報告する。

*1 この報文を「繊維状イオン交換体及びその応用に関する研究(第3報), Study on fibrous ion-exchanger and its application (Part 3)」とする。

*2 現在の所属: ダイヤフロック株式会社, 東京都千代田区丸の内1-5-1
Present address: Dia-flock Co. Ltd. Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100 Japan

*3 現在の所属: 日本女子大学被服学科, 東京都文京区目白台2-8-1
Present Address: Japan Women's University, Mejirodai, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan

2. 実 験

2.1 原料繊維

トリアセテートフィラメント系(三菱アセテート株式会社製, 商品名; ソアロン, ブライト150 デニール40 フィラメント)を中性洗剤で洗浄後よく水洗して乾燥させたものを用いた。

2.1.1 試 薬

ビニルベンジルクロライド(VBC), ジビニルベンゼン(DVB), 2,2'-アゾビスイソブチロートリル(AIBN)については, 既報¹⁾同様である。メタクリル酸(MAA); 三菱レイヨン株式会社製のものをそのまま用いた。4-ビニルピリジン(4-VP); 広栄化学株式会社製品をそのまま用いた。その他の試薬については, 試薬特級或いは, 一般品をそのまま用いた。

2.2 繊維内重合(ベース繊維の製造)

トリアセテートフィラメント系を試験用総取り機を用いて周長100 cm 重さ約25 gの縋状としあらかじめ中性洗剤で洗浄後乾燥しておく。これに(1) VBC-DVB, (2) MAA-DVB, (3) 4-VP-DVBのいずれかのモノマーにAIBNを加え, 更に必要に応じトルエンを希釈剤として加えたモノマー液を均一に含浸せしめVBC-DVBの場合は, 1%無水芒硝水溶液, 4-VP-DVBの場合は芒硝飽和水溶液また, MAA-DVBの場合は, ガラスアンブル中に入れそれぞれ加熱重合を行なう。この間, ほとんど全てのモノマーは繊維内に吸収された状態で重合が行なわれる。

なお予備実験の結果, 特記しない限り次の条件を用いた。

モノマー液; モノビニルモノマー(VBC, MAA, 4-VPのいずれか1種): DVB:AIBN=100:20:0.5(重量比)

モノマー液含浸量; 繊維25 gに対し35 cc

重合条件; 75℃3時間後85℃2時間更に95℃1時間加熱した。

重合後, このものをカッターを用いて3.0mmの長さに切断し, 繊維が互いに接着しているのを, 試験用ディスク型パルプ叩解機(熊谷理機K.K.製)にかけ, 互いに分離した短繊維状とした後水洗, 脱水, 風乾して次の工程に供した。

2.3 繊維状イオン交換体の製造(イオン交換基の導入)

2.3.1 強酸性カチオン交換体の製造

VBC-DVBを繊維内重合せしめたトリアセテート繊維20 gをpH7に調節した20%亜硫酸ソーダ水溶液800 ccと共に高压反応管(耐圧ガラス工業製, 内容積1000

cc)に入れ反応温度100, 120, 150℃の三条件で2~24時間処理してスルホン化する。ついで水洗脱水した後1000 ccの0.2 N-NaOH中に浸漬し60℃で2時間かけてトリアセテート成分の加水分解を行ない最後に大過剰の脱イオン水で洗浄し風乾して保存した。

2.3.2 強塩基性アニオン交換体の製造

VBC-DVBを繊維内重合したトリアセテート繊維20 gと300 ccの30%トリメチルアミン水溶液とを内容積1000 ccのステンレス製密閉反応容器に入れ室温(20~30℃)で数時間放置後45℃で時々振盪させながら12時間かけてアミノ化し, 冷却後別回収して水洗し, 更にN-HClに浸漬後脱イオン水で洗浄して風乾して保存した。

なおこの場合, トリアセテートはトリメチルアミン水溶液により加水分解を受けセルロース化しており, 特別の加水分解処理を必要としない。これは生成物の赤外吸光分析(カルボニルの有無で判定)の結果及び別途実施したトリアセテート繊維のトリメチルアミン水溶液浸漬試験の結果より判断した。

2.3.3 繊維状弱酸性カチオン交換体の製造

MAA-DVBを繊維内重合したトリアセテート繊維20 gを1000 ccの0.2 N-NaOH中に浸漬し, 攪拌しつつ60℃で2時間かかってトリアセテートの加水分解を行なった。加水分解後水洗し, 大過剰のN-HClで洗浄しH形とした後BCG指示で中性となるまで脱イオン水で洗浄後風乾して保存した。

2.3.4 繊維状弱塩基性アニオン交換体の製造

1) トリエチレンテトラアミノ基

VBC-DVBを繊維内重合したトリアセテート繊維20 gをあらかじめベンゼン100 ccと共に1000 ccフラスコ内に入れよく膨潤させ, ついで50%のトリエチレンテトラミン水溶液500 ccを投入し70℃で3時間, 100℃で1時間処理した。処理後メタノール, N-HCl, 水, の順に洗浄し最後に過剰のN-NaOHで洗浄, OH形としフェノールフタレイン指示で中性となるまで洗浄して, 風乾して保存した。

なおこの場合も第四級アンモニウム基を導入する場合, 同様に, イオン交換基導入の過程でトリアセテートの加水分解が行なわれていることが確認されたので, トリアセテート成分の加水分解工程は省略した。

2) ピリジル基

4-VP-DVBを繊維内重合させた後トリアセテート繊維20 gを0.2 N-NaOH水溶液1 l 幅60℃で2時間処理後, 水, N-HCl, 水の順に用い洗浄した後大過剰のN-NaOHを用い, OH形としたのち脱イオン水でフェノールフタレイン指示で中性になるまで洗浄し風乾して保存した。

2.4 生成イオン交換体の評価

総イオン交換容量及び中性塩の分解能、滴定曲線、架橋度、重合体導入率(PC)及び水膨潤度については、既報¹⁾と同様にして行なった。

2.4.1 イオン交換速度の比較

あらかじめ測定して総イオン交換容量既知のCl⁻形強塩基性アニオン交換体を40℃で減圧乾燥し、1.00 gを秤取する。これを小形カラムに詰め、先ず過剰の1N-NaOHを通しOH形とし、次いで、脱イオン水を、流出液がフェノールフタレイン指示で中性となるまで洗浄し、水を切っておく。

一方上記試料の1/2当量分の酸(HCl及び*n*-Butyric acidについて実施した)を含有する100 ccの水を200 ccのコニカルビーカーに入れ攪拌する。これに用意しておいた試料を投入し投入してから液のpH(pHメーターで直読する)が4.0に達するまでの時間を測定する。

以上の操作を3回繰返しその平均値によりイオン交換速度の比較を行なった。

3. 結果と考察

3.1 繊維内重合及び生成繊維状イオン交換体の形態

VBC-DVB系については、前報³⁾で考察した。MAA-DVB系は、一般に室温下に於て原料繊維を極めてよく膨潤さす。膨潤作用が強くモノマーの吸収が速くしばしばモノマー液を所定量(繊維25gに対し35cc)均一に含浸させることが困難であった。繊維はモノマーの吸収によって太さのみが増し、ほとんど収縮も伸長もせず、そのまま加温して重合することが出来る。

(a) Original fiber

(b) Fibrous ion exchanger

Fig. 1. Scanning electron micrograph of (a) original fiber, cellulose triacetate and (b) fibrous ion exchanger prepared therefrom. These two photos show that the fibrous ion exchanger keeps the original shape and surface structure.

図1に原料繊維(a)及びMAA-DVBを繊維内重合して得られた繊維状カチオン交換体(トリアセートの加水分解済み)(b)の電顕写真を示す。繊維状イオン交換体は太くなっているが原料繊維の表面の特徴をほぼ忠実に保っている。

これは、イオン交換体成分の形成が原料繊維の内部を借りて形成され原料繊維という鑄形の複写が忠実に行われた結果と考えられる。従って、イオン交換体成分とセルロース成分とは、高度に均一な状態に混在し合っているものと考えられる。

4-VP-DVBはMAA-DVB程ではないが原料繊維をよく膨潤さす能力を有し、室温状態で所定量のモノマーを吸収し、重合もほぼMAA-DVBの場合同様の挙動で重合が行なわれる。

3.2 イオン交換基の導入

第四級アンモニウム基、およびトリエチレンテトラミノ基の導入については、イオン交換樹脂の反応条件を参考にし、条件を設定した。ベース繊維がイオン交換樹脂に比べ嵩高性であるために、反応液を、より多く(過剰に)用いた事と繊維状で比表面積が大であることもあって反応は容易に進行した。

〈強酸性カチオン交換体(スルホン酸基の導入)〉

重合型の強酸性カチオン交換体はSt-DVS コポリマーをスルホン化して核スルホン酸基を導入するのが一般的であるが、本報の場合、従来法によるスルホン化条件にトリアセートが耐えないことが想定されたので、VBCのクロルメチル基を利用してメチレンスルホン酸基を導入することを試みた。

反応条件の設定にあたっては、ハロゲン化アセタール化ポリビニルアルコール繊維に対するスルホン酸基導入条件⁴⁾を参考にした。

結果を表1に示した。表1中、No.3の150℃、24時間の反応条件で最も高い交換容量が得られたが、繊維はもろく、取出し直後に表面にヌルヌルした糊状物がみられた。高温で長時間の処理によりトリアセート成分に何らかの分解が生じたためと推定される。それ以外は繊維状態もほぼ良好で、結局検討した範囲内では、120℃で8時間(No.7)の条件が最適と考えられる。No.7で得られた繊維状強酸性カチオン交換体を含有するセルロースを分解除去するために大過剰の50 wt% H₂SO₄水溶液中、室温(約36℃)で24時間浸漬後更に85℃で4時間処理して得られたイオン交換の総イオン交換容量は2.54 meq/g-dry・H form

Table 1. Sulfonation of VBC-DVB copolymer contained in triacetate fiber.**

Test No.	Reaction conditions*			Total ion exchange capacity (meq/g-H form)	State of fiber
	Na ₂ SO ₃ Conc. (g/l)	Reaction Temp. (°C)	Reaction time (hr)		
1	20	100	24	1.51	Good
2	"	120	"	2.18	"
3	"	150	"	2.34	Swollen & brittle
4	"	120	1	0.07	Good
5	"	"	2	0.75	"
6	"	"	5	1.85	"
7	"	"	8	2.24	"

* Liquor ratio: Fiber 20 g, reaction liquor 800 cc.

** Sample supplied;

VBC-DVB copolymer contained in cellulose triacetate fiber

VBC/DVB=100:20

PC (polymer containing ratio) 111%

fiberであった。この値をもとに計算するとクロルメチル基の50%強が、スルホン酸基に置換したことになる。

次に得られたイオン交換体の交換基の性質を知るために第1表の試料数点について中性塩分解能を調べた結果、総イオン交換容量とほとんど同じであった。No.3の試料とスルホン酸型カチオン交換樹脂であるダイヤイオンPK-220について滴定曲線を求め図2に示した。これらの結果、得られた繊維状物は、強酸性カチオン交換体として機能することは、明らかであるが、核スルホン酸基を官能基とするPK-220に比べ酸性度が弱いことを

裏付ける結果となっている。また単位重量当りのイオン交換容量も低い。

3.3 PCとイオン交換容量

ここでの繊維状イオン交換体はセルロースとイオン交換体成分とよりなるから、イオン交換容量は、PCにより決定される筈である。

4-VP-DVB (重量比で4-VP/DVB=5.0)系を例にPCと得られた繊維状イオン交換体の交換容量との関係

Fig. 2. Comparison of titration curves of different sulfonic acid type ion exchangers.

—○—; fibrous sulfonic acid type ion exchanger having $\text{—CH}_2\text{SO}_3^-$ group as ion exchange group, and containing cellulose as component. —●—; resinous sulfonic acid type ion exchanger having —SO_3^- group as ion exchange group, Diaion PK-220.

Fig. 3. Relation between PC, the weight ratio of polymer introduced to cellulose triacetate fiber, and ion exchange capacity for 4-VP-DVB type fibrous ion exchanger (4VP/DVB=100/20). The total ion exchange capacity closely coincide with the value calculated on PC. The ion exchange capacity at PC_∞ is that of pure 4VP/DVB copolymer.

を調べた結果を図3に示す。

図中、PC無限大の数值は、4-VP/DVB=5.0のモノマーを懸濁重合により粒状に重合して得た球状イオン交換体の交換容量(6.2meq/g-OH form)を用いた。この交換容量を基準値として重合後加水分解反応によるトリアセートの重量減少率を約45%として計算して得た計算値と実測のイオン交換容量とは比較的良好一致を示す。

3.4 架橋度の影響

図4は、VBC-DVBの系で、PC110~120%のベース繊維を用いて得られた繊維状強塩基性アニオン交換体について、その架橋度とCl形に於ける膨潤性の関係を調べた結果である。

Fig. 4. Relation between swelling property and crosslinking. Each sample is prepared from the base fibers of which PC values are between 110 and 120%. Comparing with resinous ion exchanger, fibrous ion exchanger has low swelling property, especially at low crosslinking. This is because cellulose contained in the ion exchanger prevents the swelling.

これより、繊維状イオン交換体は同じ架橋度のイオン交換樹脂に比べ膨潤性が低い。これは、含有するセルロースにより膨潤が抑制されるためと考えられる。

また図5は、同じイオン交換体について架橋度とイオン交換容量の関係を示したものであるが、架橋度の低い場合にイオン交換容量低下の傾向がみられる。これは、よく膨潤した状態にある低架橋度の繊維状イオン交換体を金属板間で、ゆっくり押しつぶすと繊維状部分と糊状部分とに分離することが観察できることから、架橋度の低い強塩基性アニオン交換体成分の強力な膨張力により、同成分が繊維外へ逸散した結果とみられる。

Fig. 5. Effect of crosslinking on ion exchange capacity. Sample; Fibrous strong basic anion exchanger prepared from base fiber with PC value between 110 and 120%. The ion exchange capacity is slightly lowered at low degree of crosslinking.

従って、架橋度が低く、PCの高いベース繊維を用いる場合にはイオン交換体成分の膨潤力が過大となり不安定な繊維状態となることが予想される。

このため低架橋度タイプの場合、差しつかえない限り、架橋度を一定水準以上とするか、PCを低く設計する必要があると考える。

3.5 滴定曲線

得られた繊維状イオン交換体の滴定曲線(スルホン酸型カチオン交換体については図2参照)を図6に示す。4-VP/DVBより得られた繊維状イオン交換体は極めて弱い塩基性のアニオン交換体であることが判る。またVBC-DVBより得られたメチルスルホン酸型カチオン体は強酸性カチオン交換体ではあるが、やや酸性度の弱いタイプである。その他は、既報¹⁾と同様に対応するイオン交換樹脂の滴定曲線⁵⁻⁷⁾と比較して、交換容量がやや低目であることを除けば、官能基の性格は、ほぼ同一であると判断される。

3.6 イオン交換速度

セルロースを補強成分として含有する繊維状イオン交換体(QAH)、ポリ塩化ビニルを補強成分として含有する繊維状イオン交換体¹⁾(QAS)及び、イオン交換樹脂と同一組成の繊維状イオン交換体³⁾(QAP)それに市販の粒子状イオン交換体(PA)について、それぞれの強塩基性アニオン交換体を例にイオン交換速度を調べた。結果を表2に示す。

ほとんど同一形状をした三種の繊維状イオン交換体間の比較では、

QAP > QAH > QAS

イオン交換速度大 ← — → イオン交換速度小
 の傾向が明確に認められる。即ち、これらの繊維状イオン交換体は、形態もまた製造の方式も類似した方法であることを考え合すと、異物としての補強成分を含むこと

Fig. 6. Titration curve for various fibrous ion exchangers.

- : Strong base type fibrous anion exchanger (quaternary ammonium group)
- : Weak base type fibrous anion exchanger (polyamine group)
- △—: Weak base type fibrous anion exchanger (pyrrol group)
- : Weak acid type fibrous cation exchanger (carboxyl group)

により、イオン交換速度が遅くなり、更にその異物が疎水性物質(ポリ塩化ビニル)である場合の方が、親水性物質(セルロース)の場合より遅くなると一般化して考えても良さそうである。

また、繊維状イオン交換体と汎用イオン交換樹脂(ダイイオンPA)との比較では、繊維状イオン交換体のうち、最も遅いイオン交換速度を示すQASとダイイオンPAとの比較でも文字通り桁違いの差が認められる。

両者のサイズを比較すれば当然とも考えられるが、形態的特徴に起因する繊維状イオン交換体のイオン交換体としての最大の特徴がここにあると言えるよう。

3.7 その他

比較的強い酸(例えば2~3Nの塩酸)中に得られた繊維状イオン交換体を長時間浸漬すると、その水膨潤度が高くなることが観察される。この原因を解析した結果、架橋度の低い場合に、この傾向は顕著に表われ、含有するセルロースが酸により分解されるためであることが明らかにになった。

また、長期間湿潤状態のまま放置すると、カビが生じ易い。特に弱酸性カチオン交換体のH形の如く通常のイオン交換樹脂では、カビの発生がない場合でもここで得られる繊維状イオン交換体には、カビの発生が認められる。

この様に本法により得られる繊維状イオン交換体は、100%合成物と比較して耐薬品性(特に耐強酸性耐強アルカリ性)及び耐カビ等の点において、天然物としてのセルロースを含有することによる使用上の注意を要す

Table 2. Comparison of ion exchange rates of various strong base type anion exchangers.

Sample	Degree of crosslinkage (DVB %)	Diameter ()	Total ion exchange capacity (meq/g-Cl form)	Time (sec.)	
				Hydrochloric acid	n-Butyric acid
QAH-103	1.5	35	2.8	4.6	12.7
QAH-120	10.0	35	2.6	12.9	39.1
QAS-103	1.5	40	2.6	14.2	34.3
QAS-120	10.0	40	2.4	18.4	58.0
QAP-103	1.5	35	3.6	3.8	9.9
QAP-120	10.0	35	3.3	11.2	29.3
PA-106	3.0	350-550	4.1	110	264
PA-120	10.0	350-550	3.8	320	795

Samples tested:

- QAH-103 > Fibrous ion exchanger containing cellulose as a component. The samples were
- QAH-120 > prepared by the method described in this paper.
- QAS-103 > Fibrous ion exchanger containing PVCl as a component. The samples were
- QAS-120 > prepared by the method described in the previous paper.¹⁾
- QAP-103 > Fibrous ion exchanger having the same component as the commercial strong
- QAP-120 > base type of resinous anion exchanger.³⁾
- PA-106 > Resinous ion exchanger, Diaion®
- PA-120 >

るものであることが判った。

反面セルロースを含有することによる利点についても考えられる。例えば、セルロースがイオン交換体成分をカバーする如く、存在せしめることによりセルロースで被覆された繊維状イオン交換体を得られ、このセルロースよりなる被覆層はセルロースがイオン交換体内部まで連続的に存在するため剥離或いは脱落する恐れが少ない。この様に安定化されたセルロースの被覆層を持つことにより例えば直接血液灌流用イオン交換体等のメディカル用途への可能性に期待がもたれる。

4. 結 語

親水性材料であるセルロースを補強材として含有する重合型繊維状イオン交換体の製造を目的として、ジアセテートまたは、トリアセテート繊維に、これらの繊維を膨潤せしめる能力のある原料モノマーを含浸し、ついで加温し、モノマーを繊維内に吸収した状態で重合(繊維内重合)させた後イオン交換基の導入(使用するモノマーの種類により不要の場合もある)及びアセテート成分の加水分解を行なうことについて検討した。その結果、強

酸性カチオン交換、強塩基性アニオン交換、弱酸性カチオン交換、及び弱塩基性アニオン交換体についていずれも良好な繊維状態で繊維状のイオン交換体を得られることを確認した。交換容量は、繊維へ導入される重合体導入量(PC)より計算される値とよく一致すること、また水膨潤性は、架橋度(DVB%)により制御出来るが、低架橋度側では、重合体導入量によっても影響されることが明らかになった。

文 献

- 1) 宮松徳久, 小口 登, 繊維学誌, **36**, T-208 (1980)
- 2) 武捨衛人, 宮松徳久(三菱レイヨン), 特開昭 53-106687
- 3) 宮松徳久, 小口 登, 繊維学誌, **36**, T-217 (1980)
- 4) 本里義明, 江川博明, 野白精治, 工化誌, 59, 119 (1956)
- 5) R. Kunin, *Anal. Chem.*, **21**, 87 (1949)
- 6) R. Kunin, R. E. Barry, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1269 (1949)
- 7) R. Kunin, R. J. Myers, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2874 (1947)