平成 8 年度技術賞

受賞論文

ニチビイオン交換繊維の特性について

白坂 明久¹, 堀江 広¹, 山田 節夫¹
川中 朝一², 内海 忠良¹, 杉村富士雄¹

1 株式会社ニチビ 技術部

〒104 東京都中央区京橋三丁目 1 番 2 号

2 株式会社ニチビ 静岡工場 技術課

〒426 静岡県藤枝市善左ヱ門 300

(1997 年 1 月 9 日受理)

要 旨

(株)ニチビがポリビニルアルコール (PVA) を原料とした強カチオン交換繊維 (IEF-SC-3050) の開発に成功してから約 15 年が経過している。

さらに、我々は各種モジュール化が可能な長繊維状イオン交換繊維 (強カチオン交換タイプ, 強アニオン交換タイプ, 弱カチオン交換タイプ, 弱アニオン交換タイプ) の量産技術も確立した。

これらのイオン交換繊維はポリビニルアルコールと種々の官能基を持った水溶性ポリマーからできている。

その製法においても、従来のイオン交換樹脂とは異なっており、そのためイオン交換樹脂に比べ、次のような特徴を持っている。

① 表面積が大きく、反応速度が速い。

② 濾紙、不織布、織編布等に容易に加工できる。

以上の特徴から、ニチビイオン交換繊維は多くの分野において応用が可能となった。

*本稿は平成 8 年度技術賞受賞講演の内容をまとめたものである。

Akihisa Shirasaka

筆者紹介 [経 歴] 1953.3 山口県立下松工業高校 工業化学科終了

1953.4 三菱レイヨン(株)入社 研究所配属

合成繊維の研究に従事

1963.3 日本ビニロン(株) [現 (株)ニチビ] 入社

研究室長, 技術課長, 製造課長を歴任し, その間機能性繊維の研究に従事

1992.12 取締役技術部長に就任

1996.12 常務取締役技術部長に就任

Hiroshi Horie

- 筆者紹介 [経 歴]
- 1964.3 京都工芸繊維大学 繊維学部繊維化学科終了
 - 1964.4 日本ビニロン(株) [現 (株)ニチビ] 入社
研究室配属 ビニロン繊維の改質研究に従事
 - 1966.4 静岡工場 技術課に配転
原液工程の研究に従事
 - 1970.2 (株)ニチビ本社 技術部に転勤
技術サービス, 工業所有権, 研究開発等を担当。
イオン交換繊維, アルミナ繊維の市場開発に従事

Setsuo Yamada

- 筆者紹介 [経 歴]
- 1972.3 東京電機大学 工学部応用理化学科終了
 - 1972.4 日本ビニロン(株) [現 (株)ニチビ] 入社
研究室配属 イオン交換繊維開発研究に従事
 - 1976.4~1978.3
工業技術院 繊維高分子材料研究所へ研修に派遣
 - 1978.4 研究室に戻り, 固定化酵素の研究に従事
 - 1988.4 (株)ニチビ本社 技術部に転勤
イオン交換繊維開発に従事

Asaichi Kawanaka

- 筆者紹介 [経 歴]
- 1965.3 山形大学 工学部応用化学科終了
 - 1965.4 日本ビニロン(株) [現 (株)ニチビ] 入社
研究室配属 ビニロン繊維の改質研究に従事
 - 1966.4~1967.3
京都大学化学研究所にて研修
 - 1967.4 研究室に戻り, イオン交換繊維等の研究に従事
 - 1995.4 静岡工場 技術課に配転
生産技術およびイオン交換繊維の生産を担当

Tadayoshi Utsumi

- 筆者紹介 [経 歴]
- 1965.3 山形大学 工学部繊維工学科終了
 - 1965.4 日本ビニロン(株) [現 (株)ニチビ] 入社
研究室配属 ビニロン繊維の染色加工研究に従事
 - 1972.4~1974.3
工業技術院 繊維高分子材料研究所へ研修に派遣
 - 1974.4 研究室に戻り, イオン交換繊維等の研究に従事
 - 1978.4 IEF 開発班に配転
イオン交換繊維の生産技術, 応用技術開発に従事
 - 1993.4 技術部第一研究室長に着任
イオン交換繊維等の研究に従事

Fujio Sugimura

- 筆者紹介 [経 歴]
- 1965.3 静岡県立藤枝北高等学校 工業化学科終了
 - 1965.4 日本ビニロン(株) [現 (株)ニチビ] 入社
研究室配属 ビニロン繊維の改質研究に従事
 - 1969.3 活性汚泥法による PVA およびホルマリン資化研究に従事
 - 1977.3 イオン交換繊維の研究開発に従事
 - 1996.4 技術部第二研究室長代行に着任
イオン交換繊維等の研究に従事

1. 研究開発経過

(株)ニチビが新技術事業団（現科学技術振興事業団）の委託を受け、ポリビニルアルコール（PVA）系合成繊維を出発原料とし、官能基を導入したイオン交換繊維（以下、IEF と略記する）の開発に成功してから約 15 年が経過している。

当初の IEF は製造工程の制約から、短繊維状のものしか供給できなかった。そのため使用方法が限定され、用途にも限界があった。すなわち、短繊維状であるため、カラムに詰めて使うか、ブリコート材として使う方法を採らざるを得なかったのである。繊維状の特徴を十二分に発揮し、応用分野を拡げるためには、短繊維状では形態面で

不満足であった。より取扱い性を良好なものとするためには、形態として長繊維状のものが好ましいので、我々の研究もその方向に転換し、鋭意研究を重ねた結果、長繊維状の IEF の製造技術を確立した。

2. IEF の製造方法

ニチビ IEF の製造方法を簡単に述べる。

ニチビ IEF の基体は PVA である。PVA をマトリックスとして種々のイオン交換官能基を有する化合物を練り込み、不溶化することにより、効率よく生産することができる。

通常は上記のプロセスで製造されるが、練り込む化合物の種類により、練り込み方法が異なり、その点に本技術のノウハウがあり、また一面で今後改良の余地のあるところでもある。

マトリックス原料である PVA は平均重合度 900～1,700 のものを使用する。ケン化度は 99.9 % 以上の完全ケン化品である。

イオン交換機能を有する化合物は、紡糸原液調製時の加熱温度にも耐える耐熱性を有するものであって、かつ、それ自体にイオン交換機能を有するものが好ましいが、後処理によりイオン交換官能基を導入できる反応サイトを有しているものであればよい。さらに、溶媒として水を使用するため、本化合物は水溶性であることが必要であるが、使用中に繊維から溶出しないためにも分子量の大きいものが好ましい。

紡糸原液は固形分濃度が 30 % 以上で乾式紡糸できる粘度を有する濃厚溶液である。この濃厚溶

液の安定性が紡糸の安定性に大きく影響し、原液の安定性が悪いと、原液保管中に PVA と化合物が分離するような事態を招き、紡糸不可能になる。このため、原液の安定性を見ながら、原料の投入順序を変える、溶解温度を変えるといった溶解方法を採用している。また極端に安定性が得られない化合物については、紡糸直前に混ぜるという方法も採用している。

PVA の糸条化形成工程には二つの方法がある。PVA の濃厚溶液を PVA の凝固液中に押し出して糸条化する湿式紡糸法と、PVA の濃厚溶液を熱風中に押し出して水分を除去して糸条化する乾式紡糸法である。ニチビは乾式紡糸法を採用している。湿式紡糸法では、練り込んだ化合物が凝固浴中に溶出することもあるが、乾式紡糸法では空气中で水分を蒸発させるだけであるので練り込んだ化合物はそのまま全部糸条中に残るという利点を有している。

糸条化したイオン交換繊維前駆体は、そのままでは親水性の高分子である PVA が水中で膨潤し、練り込んだ化合物が反応浴中に溶出することがある。この現象を防止するために PVA のアセタール化反応を行い、PVA の膨潤を抑制することで化合物の溶出を止めている。アセタール化にはモノアルデヒド類、ジアルデヒド類を使用する。

3. イオン交換繊維の性能

3.1 一般物性

ニチビ IEF は繊維状であるため繊維としての特徴を示す。

- ① 単位重量当たりの表面積が非常に大きい。
- ② 製編織に耐える強伸度を有しているため、各種編織物の製造が可能である。
- ③ 紙、不織布等の形態にすることも容易である。

表 1 にニチビ IEF の一般物性を示す。
また、表 2 にニチビ IEF の耐薬品性を示す。

3.2 イオン交換速度

先述した特徴の①はイオン交換繊維のイオン交換速度が速い結果となり、また、マトリックスが PVA であるため水系で使用された場合、繊維内部に含まれる官能基も十分に利用されるので、再生効率にも優れたものとなっている。

以下にイオン交換速度を測定した実験結果を示す。

表 2

薬 品 名	強カチオン交換繊維	強アニオン交換繊維
10%塩酸	◎	◎
35%塩酸	×	×
10%硫酸	◎	◎
30%硫酸	◎	○
10%水酸化ナトリウム	◎	◎
30%水酸化ナトリウム	◎	◎
10%過酸化水素	◎	×
10%重クロム酸カリウム	○	×
10%チオ硫酸ナトリウム	◎	○
10%ホルマリン	◎	◎
アセトン	◎	◎
エタノール	◎	◎
ベンゼン	◎	◎

浴比：1：50 室温×7 日間
◎：侵されない ○：ほとんど侵されない
×：侵される

[供試料]

ニチビ IEF
強カチオン交換繊維 タイプ MP-IEF-SC
強アニオン交換繊維 タイプ PEI-IEF-SA
強アニオン交換繊維 タイプ BrA-IEF-SA（後反応により官能基を導入した）
イオン交換樹脂（比較試料）
ダイヤイオン SK1B（14～50 メッシュ）
ダウエツクス 50W×8（200～400 メッシュ）
ダイヤイオン SA10A（14～50 メッシュ）
ダウエツクス 1×8（200～400 メッシュ）

表 1

	官能基の種類	イオン交換容量 (meq/g)		強 度 (g/d)	伸 度 (%)
		中性塩分解容量	弱イオン交換容量		
強カチオン交換繊維	スルホン酸基	2.0	—	0.8	15
弱カチオン交換繊維	カルボン酸基	—	4.0	1.8	25
強アニオン交換繊維	第 4 級アミン基	2.0	2.0	1.0	50
弱アニオン交換繊維	第 1～第 3 級アミン基	—	2.5	1.8	50

[実験方法]

強カチオン交換体を遊離型にし、net 1 g を 400 ml の純水に分散させたところへ、中性塩分解容量の 85% に相当する N/10-NaOH と 8 倍当量の NaCl およびフェノールフタレインを加え、中和するまでの時間を測定した。

また強アニオン交換体の場合は、N/10-NaOH の代わりに N/10-HCl を使用した。なお、イオン交換繊維は 1.5 mm 長にカットしてものを使用した。

[実験結果]

イオン交換容量の 85% に相当するイオン交換に要する時間を測定した結果を表 3 に示した。

表 3 からわかるように、IEF は通常粒度のイオン交換樹脂より交換速度が速く、200~400 メッシュのイオン交換樹脂とほぼ同程度の交換速度を有している。

また、水の通液抵抗についての実験結果を表 4 に示した。

[実験方法]

試料は交換速度を測定したものと同様のものを使用した。22 mm ϕ のカラムに塩型イオン交換体を net 2 g を詰め、50 ml の水が通過する時間を測定し、通液抵抗の目安とした。

以上のように、IEF は 200~400 メッシュのイオン交換樹脂に相当するイオン交換速度を有しながら、通液抵抗は通常粒度のイオン交換樹脂と同程度と、優れた性能を有していることがわかる。

表 3

イオン交換体	イオン交換容量の 85% 相当の反応に要する時間 (秒)
MP-IEF-SC	6.3
ダイヤイオン SK1B	85.7
ダウエックス 50W $\times$ 8	5.9
PEI-IEF-SA	5.4
BrA-IEF-SA	2.3
ダイヤイオン SA10A	42.4
ダウエックス 1 $\times$ 8	2.8

表 4

イオン交換体	通過時間 (秒)	充填高さ (cm)	充填密度 (g/cm ³)
ブランク	49	—	—
MP-IEF-SC	53	4.8	0.11
ダイヤイオン SK1B	51	1.2	0.44
ダウエックス 50W $\times$ 8	128	1.2	0.44
PEI-IEF-SA	61	4.0	0.13
BrA-IEF-SA	57	4.2	0.13
ダイヤイオン SA10A	51	1.4	0.38
ダウエックス 1 $\times$ 8	247	1.2	0.44

また、イオン交換樹脂では捕捉することのできない超希薄濃度 (ppb order) の Na イオンや K イオンも捕捉できたという実績もある。

4. 今後の課題

前述したように、ニチビ IEF はイオン交換が速く、また各種のモジュールを作製することができ、超純雰囲気を作るフィルター素材として利用されつつある。

具体的には、半導体工場のクリーンルーム用の循環系フィルター、また空気導入系のフィルターに使用して空気中の極微量のイオン性物質の除去に効果があり、超純空間を構成するのに不可欠のフィルターとなりつつある。また、連続再生式純水製造装置の心臓部である純水製造ユニットに使われ、3 年以上にわたり高品質の純水が得られているという使用実績がある。

これらの用途に支障なく使用されるためには、イオン交換体からの極微量の溶出物が工程上の問題となるため、ppt order の溶出物を極力減少させる必要がある。

IEF の現在の品質でもほとんどの項目をクリアしているが、さらに、練り込み物の選定、練り込み方法の検討、紡糸条件の見直し、効率的な不溶化処理方法の模索など、より深い検討を加え、高品質の IEF を提供できるよう努めていくつもりである。

The Characteristics of Nitivy Ion Exchange Fiber

Akihisa SHIRASAKA¹, Hiroshi HORIE¹, Setsuo YAMADA¹,
Asaichi KAWANAKA², Tadayoshi UTSUMI¹ and Fujio SUGIMURA¹

- 1 NITIVY Co., LTD. Technical Division
1-2, 3-Chome, Kyobashi Chuo-ku, Tokyo, 104, Japan
2 NITIVY Co., LTD. Sizuoka Factory
300 Zenzaemon, Fujieda, Sizuoka, 426, Japan

(Received Jan. 9, 1997)

Summary

About fifteen years ago, Nitivy Company had produced Strong Cation powder type (IEF-SC-3050) ion exchange fiber on a commercial basis.

Continuously we have developed filament type ion exchange fibers (Strong Cation, Strong Anion, Weak Cation, Weak Anion type), which are able to modify and have now established the technology of mass production of such fibers.

Their ion exchange fibers made from Polyvinyl alcohol polymer and water soluble polymers of which introduced various functional groups.

They are different from the conventional ion exchange resins in the method of manufacturing.

Therefore, they have the following features compared with the conventional ion exchange resins.

- ① They have a large surface area and are fast in rate of reaction.
- ② Filter paper form, non woven form, woven and knitted fabric form, etc. can easily be made of its.

From the above-mentioned features, we are confident that "Nitivy Ion Exchange Fiber" is useful to you in many fields.