アクリロニトリル系合成繊維の製造

藤 崎 誼 達*・小 林 秀 彦**

1. は じ め に

アクリロニトリルおよびその重合体の歴史は古い。今から 37 年前—ちょうど, H. Staudinger らによって重合体の概念がようやく明確化されようとしている時代—に, I. G. Farbenindustrie から出願された特許¹⁾で, 非常に高い軟化点を持つ重合体の一つとしてポリアクリロニトリルが紹介されている。これは, Carothers のナイロン発見の約 6 年以前, また, アクリロニトリルがエチレンシアンヒドリンの脱水反応によって Moureu²⁾ が最初に合成した 36 年後にあたる。しかし, ポリアクリロニトリルを高分子材料とする試みは初期にはそれほど活発ではなく, アクリロニトリルが工業用原料として使用されうる見通しが得られたのは, 1935 年 Badische Anilin u. Soda Fabrik の合成ゴム “Buna N” の完成を契機とする。耐溶剤性, 耐熱老化性および耐日光性に, すぐれた特性を見出され脚光を浴びた Buna N は急速な進展を遂げたが, I. G. Farbenindustrie および du Pont の研究者らによって一連の有機溶媒が発見される 1942 年までは, ポリアクリロニトリルから繊維という企業を想定することはきわめて困難であった。しかし, ここ数年間急速なる進歩に及び現在では年間 48 万トンに及ぶ世界生産量³⁾ の約 80% をアクリロニトリル系合成繊維原料として消費し, その残りがアクリルゴム, ABS 樹脂, スチレン-アクリロニトリル共重合樹脂, アクリルアミドおよびグルタミン酸などの原料に向けられているといった状況までに発展し, アクリロニトリル系合成繊維工業も一応完成の域に達した。この機会に, アクリロニトリル系合成繊維の生い立ちを振り返り, かつ, その製造法とそれにまつわる諸点を, われわれが取り組んできたカシミロン (Cashmilon)^{*1} を中心に述べてみるのも意義あることかと, 編集委員会からのすすめに従って筆をとる次第である。

2. アクリロニトリル系合成繊維の開 発経過

アクリロニトリル重合体の繊維化に長い年月を必要とした最大の理由は, この重合体の不融性^{*2}と難溶性にあった。この繊維の生い立ちは, そのまま, 溶媒開発の経過につながる。合成繊維など高分子材料の開発のために, これほど大きな労力が溶媒の探索研究に向けられ, かつ, また, 広汎に行なわれた類例は他に見ない。換言すれば良好な溶媒の発見の可否が, その将来の企業性の鍵を完全ににぎりしめていたといえる。このような理由から, アクリロニトリル系合成繊維の発展の経過について述べようとする場合, まず, その溶媒研究の歴史の一端にふれないわけにはゆかない。

2-1. 溶媒発見の歴史

溶融紡糸法を採用しない限り, 溶媒の選択が合成繊維企業の性格の根底を形づくるというて, まずさしつかえない。歴史的な意味で重要な溶媒は, 古く 1936 年に見出された第 4 級アンモニウム塩 (たとえばベンジルピリジニウムクロライド)⁵⁾, 無機酸 (たとえば硫酸)⁶⁾, 無機酸 (たとえば塩化亜鉛, 臭化リチウム, 過塩素酸アルミニウムおよびロダン塩)⁷⁾ の濃厚水溶液である。その後, 1948 年ころまで, これら無機系溶媒を用いて繊維化がいろいろ試みられたが, 溶液中における重合体の加水分解および着色, 繊維中の無機物の残存等々種々の理由によって成功していない^{8)~10)}。

1940 年前後となって, 別の角度から, I. G. Farbenindustrie の Rein 一派の有機溶媒の研究が取りあげられる。彼らはポリ塩化ビニルがテトラヒドロフランやシクロヘキサノンに溶解し, 類似の構造を持つ開環化合物 (たとえばジエチルエーテルやジエチルケトン) より溶解性がすぐれていたという事実から, さらに, かつて Colton¹¹⁾ が酢酸纖維素およびポリ塩化ビニルなど多くの重合体溶

* Yoshisato FUJISAKI 旭化成工業株式会社合成開発部長・工博

** Hidehiko KOBAYASHI 同社技術研究所重縮合研究室室長・理博

Acrylic Fiber

*1 旭化成の製造するアクリル系繊維の商品名 Acrylic Fiber

*2 最近の研究によれば, 数パーセントのアクリル酸メチルなどを共重合したアクリロニトリル重合体は高周波加熱で良好な溶融を示す。高周波加熱では重合体成形物内部から, 酸素などとの接触なくして溶融するため, まったく, 着色分解などの現象が見られない⁴⁾。

媒の整理から導いた“溶媒分子中には重合体分子と特に相互作用の強い基が共通的に存在する”という経験則をもとに、ポリアクリロニトリルの溶媒をまず環状化合物の中から探し出そうと試みた。その結果、 γ -ブチロラクトンおよび2-ピロリドンが溶媒能をもつことが見出された¹²⁾。次にさらに、これら化合物の活性基構造に注目し、これと類似の活性基構造を持つN-ホルミルペリジン¹³⁾が溶媒として発見された。環状化合物を中心とする研究は次第に活性基構造中心へと移り、N-ホルミンペリジン(I)と同一活性基構造を持つ開環化合物N,N-ジメチルホルムアミド(II)が溶媒として発見された。

しかし、一方で、Marvel一派が経験的に礎き上げた、分子間水素結合をもつ一連の有機化合物の溶解則^{13),14)}をたよりに、極性有機化合物の中に溶媒を求めようとする努力が du Pont の研究者らによって進められていた。これが N,N-ジメチルホルムアミドなど一連の有機極性化合物が溶媒として発見される背景となり¹⁵⁾、前記 I.G. Farbenindustrie の成果とともに、アクリロニトリル系合成繊維企業化への路線が急速に形づくられるに至った。

2-2. アクリル繊維の発展経過

1942 年 4 月 du Pont は N,N-ジメチルホルムアミドを溶媒としてポリアクリロニトリルの繊維化に成功し、1944 年 3 月からパイロットプラントによる試験生産を開始し、これを“Fiber A”と仮称した。1947 年 3 月には同繊維の工業的製造方法を確立し、工場建設に着手、翌 48 年“Fiber A”を“Orlon”と改称し、工場の完成とともに 1950 年 Camden において長繊維(continuous filament)の生産を、また、1952 年 6 月には短繊維(staple fiber)の生産を開始している。また、アメリカにおける他企業の動向は、American Viscose と Monsanto Chemical が子会社 Chemstrand を 1949 年に設立し、翌 50 年パイロットプラント生産による市場開拓に取りかかり、1952 年には工業生産にまでこぎつけた。溶媒として N,N-ジメチルアセトアミドを用い¹⁶⁾、最初商品名を“Chemstrand”と仮称したが、工業生産を開始するに先立って“Acrilan”と改称したことはよく知られている^{*3}。また、このほか、American Cyanamid は 1951 年に“X-51”繊維^{*4}を発表し^{17),18)}、さらに、Dow

Chemical が“Zefran”の商品名で工業生産を行なうに至っている^{19)~22)}。このようにアメリカにおけるアクリロニトリル系合成繊維の開発は、溶媒の研究ではドイツに一步の遅れをとっていたにもかかわらず、戦後、旧 I.G. の解体、生産の禁止などの影響もあって、ヨーロッパに先んじて活発に行なわれた。

わが国では、古くは、神原研究室での実験を取り上げることができる。神原教授らは 1941 年 12 月、ポリアクリロニトリルの硫酸溶液から繊維を製造することに成功し、“シンセン(Sinsen)”と命名したが^{23),24)}、いかにせん溶液中における重合体の加水分解などの欠陥が除去できず、工業化には結びつかなかった^{25)~29)}。旭化成は 1949 年、メタンと窒素から電弧法によるシアン酸合成の研究を開始し³⁰⁾、シアン酸利用の一方方向として、翌年からアクリロニトリルの合成^{31),32)}および同重合体の研究^{33)~40)}にとりかかった。一連の研究を経て、1952 年 8 月には、試験的に製造された繊維を横浜繊維工業試験所で紡績試験するまでに発達し、1955 年にはベンチスケールの実験によって一連の商品試験を可能とした。翌 1956 年 1 ㉦/day のパイロットプラントの建設に着手、このプラントの稼動による広汎な商品試験の結果は 1958 年 7 月同プラントを 2 ㉦/day に増強することを可能とし、かつ、同年 8 月富士市に 10 ㉦/day の工場を建設する決意に導いた。富士工場の建設期間中にパイロットプラントは 3 ㉦/day に増強され、かつ、1959 年 5 月富士工場の稼動と相まって、日本における最初の本格的なアクリロニトリル系合成繊維の生産態勢が確立した。

3. 硝酸という溶媒

カシミロンの製造はすべてのプロセスが国産技術の結集によってつくり上げられているということをまずその特徴といわねばなるまい。その中でも、他社のアクリロニトリル系合成繊維の製造法と著しく異なる点は溶媒に濃厚硝酸を用いることである。

無機系溶媒を用いた研究には、先に述べた歴史的な研究はさておき、現在企業化にまで発展したものに、ロダン塩の濃厚水溶液を中心として行なわれた Cresswell の研究^{17),18)}と塩化物濃厚水溶液を用いた Stanton らの研究^{19)~22)}が上げられる。また、企業化には結びつかなかったが、Polson⁴¹⁾ および Halbig⁴²⁾ が硝酸溶媒について、われわれとほとんど時を同じくして研究を行なっていたことは注目される。Polson は濃硝酸中におけるポリアクリロニトリルのニトリル基の加水分解は避けぬものと結論づけて中止し、また、Halbig の一連の研究は研究思想でわれわれの方向と異なっていた。彼らは溶媒硝酸の安定化を考慮せず、重合体溶液の安定化のために、比較的希薄な 65% 以下濃度の硝酸を研究の対象に取り上げた。そのために重合体に対する溶解能が劣り、ひいて

*3 Acrilan は、日本では、三菱ボンネルが Chemstrand 社からの技術導入によってボンネル(Vonnel)の商品名で生産している。

*4 American Cyanamide 社からの技術導入によるアクリル繊維“エクスラン”が日本エクスランで生産されている。

は満足な紡糸挙動が得られず、企業化にまで到達することができなかった。換言すれば、Halbig らは重合体の安定化のために溶解状態を犠牲とし、希薄硝酸を選ぶという消極的手段を講じたのに反し、われわれは良好なる液解状態を与えてくれる濃厚硝酸中での重合体の安定化という困難なる方向を積極的に解決したところに両者の分れめが存在する。70% 前後の硝酸を使用し、特定の条件下に調製された紡糸原液^{43)~47)} はきわめて良好な紡糸挙動を示す。

硝酸そのものは -41°C 以下で外観雪のごとき白色結晶をつくる^{48),49)}。融解すると一部は水と過酸化窒素となり黄色の液体となる。通常の市販硝酸は種々の量の水を含有し、低級窒素酸化物の存在によって淡黄色から赤かっ色まで種々の色調を示す。発煙硝酸を水で希釈して行くと暗赤色からかっ色、さらには黄味を帯びた緑色に変化する⁵⁰⁾。冷水を用いて希釈すると青色となる⁵⁰⁾。Marchlewsky⁵¹⁾ によれば青色の溶液は亜硝酸のみを含み、緑色の溶液は亜硝酸と過酸化窒素を含有する。外観無色の硝酸も常に微量の窒素酸化物が共存していると疑わねばならない。

従来、その重合体溶液があまりにも不安定である⁴¹⁾とされていた硝酸溶媒は、窒素酸化物を可及的に除去し、かつ、低温に保持するというで、有機溶媒と同等に、あるいは、それ以上に安定な、紡糸原液が調製できる溶媒として使用することが可能となった⁴³⁾。

ポリアクリロニトリルの溶媒はそれぞれ溶媒能を表わすために必要な種々の条件を具備している。たとえば、強い二次結合をもつ分子鎖相互を引き離すに必要な大きな双極子能率、さらに、その分子鎖と強力な溶媒和を行なうのに必要な官能基などがそれである。溶媒能に及ぼす双極子能率の影響は、モデル物質としてテトラシアノヘプタンを用いて Phibbs が確かめた⁵²⁾。双極子相互作用

用エネルギーの変化は、その溶媒分子の分子容との関連において凝集エネルギー密度に影響を与える。Moore⁵³⁾ および Walker⁵⁴⁾ は種々の有機溶媒の溶媒能を、その凝集エネルギー密度と関連づけて説明した。溶媒の凝集エネルギー密度が重合体のそれと近似的に同等であれば好ましいことは当然であるが、重合体と溶媒分子の相互作用エネルギーがそれら個々に比べてきわめて大きければ、お互いの凝集エネルギー密度がかなり異なっても溶解力を表わす。換言すれば、一つの系列の溶媒で、どの程度の凝集エネルギー密度の差が重合体との間に生じても溶解能をもつかを調べれば、その溶媒群に共通な官能基と重合体の相互作用エネルギーの大きさを推定することができる。

ポリアクリロニトリルの凝集エネルギー密度はアクリロニトリル、プロピオニトリルおよびアジポニトリルから求めたファンデルワールス定数の平均値を用いて計算すると 237 cal/ml で与えられる⁵⁴⁾。ポリアクリロニトリルの代表的な溶媒群の中から、最も良好な溶媒と、最も貧な仲間属すると思われる溶媒を抜き出し、ポリアクリロニトリルとの間にどの程度の凝集エネルギー密度差があるかを見てみよう。第1表はそのための資料である。

硝酸の物性の濃度変化を追うと、濃度の減少とともに種々の hydrate が形成されてゆくと解釈される^{55)~60)}。Dadieu および Kohlrausch⁶¹⁾ は有機ニトロ化合物の分子内振動との比較から、硝酸中のかなりの量が $\text{HO}-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ の構造を持つことを明らかにし、Brunetti と Ollano⁶²⁾ も同様な結論を導いた。また、彼らは硝酸中の水含量が多くなるに従って、pseudo acid の hydrate の型 $\text{O}_2\text{N}-\text{OH}\cdots\text{H}_2\text{O}$ 、hydroxonium 型の塩 $(\text{NO}_2) \text{H}_3\text{O}$ 、poly-hydroxonium 型の塩 $(\text{NO}_2) [\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]$ および、それらの塩のイオンの hydrate $(\text{NO}_2) (\text{H}_2\text{O})^-$ および $[\text{H}$

第1表 有機溶媒の凝集エネルギー密度 (C. E. D.) とポリアクリロニトリルに対する溶媒能

溶媒の区分	化合物名	C. E. D. (cal/ml)	[η]*	溶媒能
R-CN	Malononitrile	230	—	50°C 前後で溶解する
	Glutaronitrile	203	—	90~100°C で溶解する
$\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	Dimethyl acetamide	123	1.778	室温でよく溶解する
$\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	Dimethyl benzamide	112	—	90°C 付近で溶解する
$\text{R} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{N}-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	Dimethyl formamide	141	1.710	室温でよく溶解する
$\text{R}' \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{N}-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	N-methyl formanilide	124	—	高温で溶解するも曳糸性なし
$\text{R}-\text{S} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{R}'$	Dimethyl sulfoxide	159	1.722	室温でよく溶解する
$\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \diagdown \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix}$	Ethylene carbonate	237	1.435	融点以上でよく溶解する
$\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \diagdown \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix}$	Buthylene carbonate	146	—	150°C で溶解する
$\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \diagdown \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix}$	γ -butyrolactone	240	1.422	50°C で十分溶解する
$\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \diagdown \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix}$	Methyl glycolate	153	—	約 100°C で溶解する

*: 分子量 100,000 の試料を 50°C で測定した値

$(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ となると考えた。実際、ポリアクリロニトリルの溶媒の対象となる硝酸は、その濃度領域からしても pseudo acid とその hydrate であると考えてまずさしつかえない。

いま、100% 硝酸を構造的にも単一の物質であると仮定して、蒸発の潜熱から凝集エネルギー密度を計算すると約 160 cal/ml となる。この値は第1表のジメチルスルホキシドのそれと近似的に同一である。この結果とさらに第1図に示したポリアクリロニトリルの硝酸溶液の極限粘度の結果とをあわせ考えると、pseudo acid が、その構造からも予測されるように、ポリアクリロニトリルとの間に強い相互作用エネルギーをもつことを暗示する。水が加えられることによって生ずる pseudo acid の hydrate は水分子を介してポリアクリロニトリル分子鎖に溶媒和すると思われる。硝酸水溶液が、この hydrate と pseudo acid のみによって構成されと考えられる80% 付近⁶⁹⁾までは、硝酸濃度の減少による極限粘度の低下は顕著ではない⁶⁵⁾。だが、poly-hydroxonium 型の塩およびそのイオンなどはむしろ非溶媒として作用し、極限粘度の低下をもたらす。

以上述べてきた事実は、濃厚領域において用いる限り

硝酸はきわめて良好な溶媒であることを示している。ポリアクリロニトリルの溶媒の中で室温で溶液をつくることのできる化合物は、先に第1表で良溶媒として引用した若干のほか、 β -プロピオラクトン、テトラメチレン

重合体分子量 100,000, 温度 0°C

第1図 ポリアクリロニトリル硝酸溶液の極限粘度の硝酸濃度依存性、点線は比較のために示したジメチルホルムアミド溶液の極限粘度

第2図 カシミロン製造フローシート

*5 硝酸濃度の減少により凝集エネルギー密度が重合体のそれに接近する効果も含まれている。

スルホン、N-ホルミルモルフォリン、N-アセチルモルフォリン、N-アセチルピロリジン、およびヒドロキシアセトニトリル程度である⁶⁴⁾ことを考えると、溶媒硝酸が溶媒としていかに重要な役割を占めているかが理解できる。

4. 製造プロセスの概要

不融性高分子材料は、結局、溶媒を用いて紡糸原液を調製し、乾式または湿式紡糸法によって繊維化するより他に方法がない。今まで、有機化合物のほとんど全領域に分布するといつてよいほど種々の有機溶媒と、無機溶媒の多くが知られている⁶⁵⁾が、実際に工業上使用されている溶媒はN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド、ジメチルスルホキサイド、硝酸、ロダンカルシウム濃厚水溶液および塩化亜鉛系濃厚水溶液に限られる。ポリアクリロニトリルに対して良好な溶媒であり、かつ、繊維形成能を持ち、腐食その他の点で取扱に便利があり、さらに、回収などのことも考慮して比較的安全であるなどの企画的観点から選択してくるとそのような結果に落ち着いてしまう。

製造プロセスは結局その紡糸原液の特性に起因して、それぞれ特長的な内容が組込まれることになる。高温で安定で、かつ、比較的低沸点の有機溶媒で調製された紡糸原液はしばしば乾式紡糸法によって繊維化が試みられる。しかしながら、たとえば硝酸のように、重合体の高温での安定性に難点のある系や、無機塩濃厚水溶液系溶媒のごとく蒸発で除去することができない紡糸原液は湿式紡糸法を採用するよりしかたがない。乾式紡糸法は湿式凝固浴を使用しないため、凝固液の回収系が不要となり、さらにまた、一般に高速紡糸が可能であるという点で、構成単系数の少ない特に長繊維の製造では経済的に有利である。しかし、極性鎖状高分子-極性溶媒系の紡糸原液を用いた場合には紡糸筒での脱溶媒および分子鎖の配向が十分でなく、紡出後に湿式による脱溶媒および熱延伸工程を併設する例も多く、このような場合には乾式の特長は薄らいでくる。また、特に短繊維の製造では最終工程まで連続化を行なうことは種々の困難をきたす。これに反し、湿式紡糸法は湿式凝固、湿式熱延伸および乾燥という工程のために、通常、紡糸速度は乾式の数分の一に落ちるが、数万に及ぶ多数の穴数を持つ大口径ノズルの使用が可能であり、凝固浴および熱延伸浴の経済的な選択が行なえれば、短繊維の製造では非常に有利である。したがって、紡糸原液の性格および最終繊維形態を考慮して、どのようなプロセスを組込むかを決定せねばならない。

乾式紡糸の詳細については別の機会にゆづるとして、ここでは湿式紡糸のプロセスとそれに伴う諸問題について、カンミロンの場合を引用しながら説明することにす

る。細部にわたっての製造フローシートは第2図に示した。

4-1. 重合工程

N,N-ジメチルホルムアミドなどの有機溶媒⁶⁶⁾~⁷²⁾、または、塩化亜鉛濃厚水溶液などの無機塩系溶媒を用いた場合⁷³⁾~⁷⁹⁾には均一溶液重合法で直接紡糸原液を製造する方法もしばしば採用される⁸⁰⁾。この方法は重合体の水洗、乾燥、溶解などの諸工程を省略することができることからみて、工業的に有利な方法と考えられる。しかしながら、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミドなどの溶媒では連鎖移動定数が大きく⁸²⁾、繊維形成に必要な程度の分子量を得るのに若干の難点がある。またさらに、得られる重合体の品質を重視すると、均一溶液重合法は重合転化率を低率で調節することに難点があり、工業上は好ましくないこともある。そのため、水を媒体とする半溶液懸濁重合法⁸³⁾~⁸⁶⁾が多く採用される。この重合には種々の触媒系⁸⁷⁾~⁹⁴⁾が用いられる。

重合系の選択にあたって、総合的な経済性以外に、得られる重合体の物性が採用する系でかなり大きく変化することは重視しなければならない。その一例を第3図に示す。極限粘度の分子量依存性の挙動はその分子鎖形態に対してかなり明確な知見を与えるが、第3図の結果は重合系の選択が顕著な影響をもたらすことをつづさに物語っている。この結果がさらに紡糸挙動および得られた繊維物性にまで影響を及ぼすことはいうまでもない。

測定溶媒: N,N-ジメチルホルムアミド, 35°C
重合方法: 曲線A…ベンゼン中溶液重合(触媒: ABBN), 曲線B…水中懸濁重合(触媒: ABBN), 曲線C…エチレンカーボネート中の均一溶液重合(触媒: ABBN), 曲線D…APS-SBS系レドックス重合

第3図 ポリアクリロニトリルの極限粘度の分子量依存性に及ぼす重合方法の影響⁴⁾

*⁶⁶⁾ 最近の研究によれば硝酸中の溶液重合で直接紡糸原液を製造することも可能である^{80), 81)}。

実際に、アクリロニトリル系合成繊維の原料重合体は通常適当な染料親和性と熱可塑性を賦与するために、他のビニル系単量体が数パーセント共重合される。第2図のフローシートは水を媒体とする重合系で示されている。重合体スラリーは未反応単量体の回収工程を経て、連続真空ろ過機に入る。分離した重合体は乾燥機へ、母液は重合用水として循環使用する。湿った重合体は、特に高温に曝すと着色しやすいので50～80℃で乾燥する。単量体、水および触媒の送分量、重合温度などを自動的に制御することにより、生成重合体の分子量はきわめて容易に調節できる。重合体の分子量および分子量分布が紡糸性に重要な影響を与えることについては後にふれる。

4-2. 原液製造工程

重合体を溶媒に溶解し、紡糸原液を製造する工程であって、均一溶液重合法によって直接紡糸原液を製造する以外は一般に共通的で溶媒などの種類でそれほど変化しない。均一溶液重合法で紡糸原液を直接製造する場合も、重合体濃度および粘度などの調節に、重合後の種々の溶液をタンクに貯えておき適宜に混合し、紡糸原液を調製することもあり、原液製造工程が設けられることも多い。

カシミロンの製造で溶媒として用いる濃硝酸は、含有される窒素酸化物を可及的に除去し、さらに低温で保持し、窒素酸化物の生成を抑制しなければならないことについてはすでに述べた。そのために安定剤が添加される。また、硝酸中に油脂などの有機物または硫酸などを含有すると、硝酸の精製が非常に困難となるので注意を要する。溶媒硝酸は0℃以下可及的な低温に保持し、重合体を溶解する。硝酸はアクリロニトリル重合体を溶解すると、分子鎖への溶媒和により、材料への腐食性は非常に軽減する。紡糸原液の粘度は1000ポイズ前後が好ましい。紡糸原液はろ過、脱胞工程を経て紡糸機に送られる。

4-3. 紡糸工程

紡糸原液から繊維状物質をつくる工程—紡糸—は紡糸原液をオリフィスを通じて凝固浴中に押出し、糸状に凝固する工程と、得られたこの糸状凝固体を熱延伸し分子鎖の配向をうながす工程の二つに大別することができる。鎖状高分子の濃厚溶液から繊維への形態変化に関するこの工程は、本質的には重合体の種類によって変らない。紡糸挙動についての詳細は次項で述べるとして、ここでは第2図についての簡単な説明をつけ加えるに止める。

紡糸原液は数千ないし数万の孔数を持つ紡口から一錘ずつギャボンで定量的に凝固浴中に押出される。凝固浴には希薄硝酸水溶液が使用される。均一なる状態で凝固した凝固糸状体を得るために、凝固浴の硝酸濃度と浴温を常に最適条件に制御しなければならない。凝固糸状

体は最終トゥ（*Tow*）の総デニールが40～50万デニールになるよう、適当に数錘集束し、酸回収浴、水洗工程を経て熱延伸浴に導かれる。熱延伸は通常熱水中で行なわれ、延伸倍率は5～15倍であるが、最終デニールと、要求される繊維物性によって異なる。同一物性の繊維を得るためには通常太デニールほど高率の延伸が要求される。

4-4. 乾燥および後処理仕上工程

熱延伸された糸状体は、後の操作を容易にするために静電防止剤を付着させ乾燥機に導入する。乾燥機の熱風温度は100～140℃で、1分間前後の短時間で乾燥される。乾燥温度の調節に注意をはらうことはもちろんであるが、乾燥ふんい気の湿度が繊維の物性に重要な影響を与えることをここで強調しておく必要がある。それに加えて、乾燥中の繊維の収縮に合わせて乾燥機細部の調節を必要とする。

乾燥された繊維束は寸法安定性を与えるために水蒸気で加熱し、弛緩収縮せしめ、さらに、繊維に巻縮を与えるための機械巻縮工程と紡績用油剤を塗付する仕上処理工程を経て最後の乾燥工程に入る。乾燥後、繊維束はトゥ状または切断された短繊維状として包装され出荷される。

4-5. 排酸回収工程

溶媒として使用された硝酸はほとんど凝固浴中に排出され凝固浴硝酸濃度を増加せしめる、そのため、酸回収浴で糸状凝固体を洗浄し付着酸を回収した希薄硝酸水溶液を用いて排出凝固溶液を希釈し再調整して順循環使用する。さらに、過剰となる凝固溶液の一部は蒸留装置に送られ濃縮し原液製造用溶媒として使用する。

5. 凝固挙動と熱延伸性

原料重合体の製造方法が重合体の性質、ひいては繊維物性に影響をもたらすことについては先に少しふれた。ここでは、繊維の製造工程中特に重要な内容を持つ紡糸工程について、紡糸原液の凝固挙動と、凝固糸状体の熱延伸性についてさらに詳しく述べてみたい。

5-1. 硝酸溶媒を用いた紡糸原液の凝固挙動

凝固条件の選択は紡糸原液の内容—たとえば溶媒、原料重合体の分子量および分子量分布など—とともに、糸状凝固体を構成するゲル構造の性格を左右し、満足な繊維物性を与えるための合理的な熱延伸が行ないかどうかを決定するという意味からきわめて重要である。そのような意味で、いままで種々の溶媒系について多くの報告^{95)～102)}がみられるが、凝固特性そのものが溶液の本質につながるために、異なった溶液で得られた結果はそれほど多くの資料を提供することにはならない。

凝固は適当な張力を糸状体を与えつつ行なうことが、種々の理由から必要である。オリフィスから押出された

紡糸原液は、ほとんど容積変化を伴わずに硝酸と水との相互拡散によってまず相分離し、次に凝固過程での張力によって媒体が外部に絞り出され糸状体中の重合体濃度が急激に増加する。しかし、凝固が進むにつれて表面に形成された薄膜は媒体の外部への拡散を著しく阻害し、糸状体内部の浸透圧効果がかえって水を内部に吸収し、逆に重合体濃度を減少（見かけの膨潤度の増加）する方向に作用する。凝固条件の変化は当然この挙動に影響する。たとえば、凝固過程での張力の減少は初期の濃縮効果を小さくし、過激な凝固剤は膜の生成を早め、半透膜効果を大きくする。また、凝固浴に濃厚硝酸塩水溶液を用いると浸透圧効果は抑制されて見かけの膨潤度は小さくなる¹⁰³⁾。また、得られた糸状凝固体の見かけの膨潤度は凝固浴硝酸濃度を低くしてゆくと大きくなるが、これは糸状体表面での薄膜の形成が促進されるという理由からして当然であろう。このように見かけの膨潤度は凝固条件によって変化するが、この膨潤度の増加はもちろん、重合体分子鎖自身の膨潤によるものではなく、むしろ、ゲル内部の密度差を大きくし、均一なゲル構造の生成を妨げるという意味からして好ましくない。

比較的好ましい条件濃度の硝酸を用いて凝固が行なわれた場合に、さらにどのような因子が見かけ上の膨潤度^{*7}に変化を与えるのかについて若干の実験結果を付け加えておこう。第4図はアクリル酸メチル8%を含むアクリロニトリル共重合体について得られた結果である。250 ポイズから3,000 ポイズ以上に及ぶ粘度範囲を紡糸原液に与えるために、重合体濃度は12~18%、温度を0~30°Cの範囲にわたって変化せしめてある。図の結果では温度および重合体濃度よりも、むしろ、原液粘度の方が見かけの膨潤度に影響を与えやすいことを示している。しかし、重合体分子量が変化すると、同一粘度でも重合体濃度による影響がはっきり現われてくる。第5図はその一例で、アクリル酸メチル10%を含む分子量の異なる4種のアクリロニトリル共重合体を用い、原液粘度が0°C

第4図 糸状凝固体の見かけの膨潤度(Q)に及ぼす紡糸原液粘度の影響

*7 糸状体中に存在する膨潤媒体の重合体に対する重量比で定義し、図ではQで示す。

で500 ポイズおよび1,000 ポイズとなるように濃度調整し、さらに温度を変えて粘度が約300 ポイズから4,000 ポイズの範囲で得られた糸状凝固体の見かけの膨潤度変化である。紡糸原液粘度が同じでも、分子量の増加（重合体濃度の低下）は明らかに見かけの膨潤度を大きくすることを示している。しかし、いずれにせよ見かけ上のこれらの現象を支配する因子はきわめて複雑で、たとえ同一膨潤度をもつとしても条件によってゲル構造は内容を異にし、ひいては熱延伸後の繊維の形状および物性に重要な影響を与えることになる。

5-2. 糸状凝固体の熱延伸性

糸状凝固体の熱延伸性は、それが受けた過去の履歴を集約的に反映する。先にもふれたように熱延伸は凝固糸状体に繊維としての満足な物性を与えるために、適度に分子鎖の配向を行なうための工程で、熱延伸時の脱膨潤速度を熱媒の選択で合目的に調節するという方法のみが満足に行なわれれば、工程自体は単純な意味しかもたない。しかし、原料重合体の分子量および分子量分布、溶媒の種類、凝固条件および水洗工程という過去の履歴の集約的表現として熱延伸性というパラメーターを取り上げるときに初めて重要な意味を持つようになる。そこでいままですべてきた凝固挙動と関連して、熱延伸性がどのような影響を受けるのかについて以下簡単に述べる。

溶媒硝酸濃度および凝固浴硝酸濃度の減少は熱延伸性を低下せしめる方向に作用する。凝固過程での延伸はある程度分子鎖の伸張に寄与するという理由も加わって熱延伸性を低下せしめる。この現象は単に浴中での見かけの延伸比のみならず、オリフィスの径、原液吐出速度などによっても変化し、オリフィスで半径方向にそって生ずる紡糸原液の速度勾配による分子鎖の配向効果なども考慮しなければならない。

第5図 糸状凝固体の見かけの膨潤度と及ぼす重合体分子の影響量

紡糸原液粘度は熱延伸性にも影響する。先に第4図の結果を与えた凝固糸体の熱延伸性を第6図に示す。熱延伸温度の上昇はその特性を保ったまま熱延伸性を向上せしめる。

湿式紡糸における分子量効果の研究は比較的少なく、ポリアクリロニトリルについても二三の定性的な結果^{104), 105)}が見られるにすぎない。硝酸を溶媒に用いた湿式紡糸での分子量および分子量分布の効果についてはすでに別報¹⁰⁶⁾で詳細に報告したので、ここでは省略し、分子量効果の結果のみを第7図に引用するに止める。熱延伸性は分子量 80,000 で最高を示し、熱延伸温度の上昇は熱延伸性を向上するが、その特性は熱延伸温度によってほとんど影響を受けない。

熱延伸は繊維状物質に繊維としての満足な物性を与えるために分子鎖の配向をうながす操作であると述べたが、第8図に熱延伸で結晶配向度がどのように変化するかを示す。分子量の影響を見るために、平均分子量の異なった3種の試料を用いた。一定の熱延伸倍率で比較すれば分子量が小さいほど、結晶配向度は大きくなる。これは分子鎖の特性から考えて当然予想されるところである。繊維の機械的性質を支配するものは、それを構成す

第6図 熱延伸性に及ぼす熱延伸温度と原液粘度の影響

第7図 分別したポリアクリロニトリルの熱延伸性と分子量の関係

る分子鎖の長さと、その分子鎖の存在様式であるといえよう。前者は分子量であり、後者を定量化するには非常に多くの因子を並べたてて必要がある。たとえば、結晶化度、結晶の大きさ、分子鎖の配向度などはその重要な因子として取り上げることができる。第8図で得られた結晶配向度を繊維の引張強度に対してプロットしたのが第9図である。この図で試料 A-3 が熱延伸6倍以上で結晶配向度がほとんど増加していないにもかかわらず引張強度が上昇しているのは、非結晶領域の分子鎖の配向度の増加からの寄与による¹⁰⁶⁾。また、同一配向度で比較した場合、繊維強度に及ぼす分子量の寄与が非常に大きいことがわかる。

以上紡糸挙動の一部について現象的な記述を行なったが、上に述べなかった他の多くの因子あるいは熱延伸後の繊維の熱処理などが繊維の物性を左右することは他の溶媒系で得られた繊維の場合^{107)~111)}とかわりない。

6. おわりに

以上、カシミロンの製造という角度からアクリロニトリル系合成繊維をながめてきた。しかし、民間企業である以上、プロセスを構成する基礎研究結果の多くを公開する訳にはゆかない。その点、読まれた方々にはご不満の点多かろうかと想像する。

試料分子量; A-1: $\bar{M}_{10} = 30000$, A-3: $\bar{M}_{10} = 86000$
A-8: $\bar{M}_{10} = 239000$

第8図 熱延伸倍率と結晶配向度の変化

試料は第8図と同じ

第9図 結晶配向度と引張強度の関係

アクリロニトリルを、今まではアクリロニトリル系合成繊維によって、その需要の大部分が占められていたが、将来はさらに他方面で多量に消費される可能性がある。たとえば、Monsanto Chem. で開発された電解二量化によるアジポニトリルの合成¹¹²⁾は、直接には急速に広まりつつあるナイロン原料の世界市場進出にきわめて有利であるといわれる。これらおよびその他、多方面でのアクリロニトリルの大量利用は将来ますますその生産量を増加し、それに伴う単量体のより安価な供給の可能性は、安価なる溶媒硝酸の特長をより顕著に表わすものと考えられる。安価な原料に加えて、一般にアクリロニトリル系合成繊維は、繊維の性能および製造面でなお多くの発展性を残しているという点において、きわめて将来性に富む合成繊維であり、今後いっそうの進展をもたらすものと期待している。

文 献

- 1) H. Mark, H. Fikentschen: Ger. P 580351 (1929)
- 2) Moureu: *Ann. Chem. Phys.*, **2**, [7]186 (1893)
- 3) 化学日報, 昭和 41 年 1 月 15 日付
- 4) 小林秀彦: 未発表
- 5) H. Rein: Ger. P 631756, USP 2117210
- 6) H. Rein: Ger. P. 631527, USP 2140921
- 7) H. Rein: USP 2117210
- 8) 松井信七, 間宮保三, 神原 周: 工化, **45**, 1013 (1942); **47**, 63, 378 (1944)
- 9) W. Kern, H. Fernow: *J. prakt. Chem.*, **160**, 281 (1942)
- 10) H. Rein: *Angew. Chem.*, **60**, 159 (1948)
- 11) W. E. Coltof: *J. oil & colour Chem.*, **23**, 176 (1940)
- 12) H. Rein: *Angew. Chem.*, **61**, 241 (1949)
- 13) M. Copley, G. F. Zellhoefer, C. S. Marvel: *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2666 (1938); **62**, 227 (1940)
- 14) C. S. Marvel, M. J. Copley, E. Ginsberg: *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3109 (1940)
- 15) R. C. Houtz: *Text. Res. J.*, **20**, 786 (1956)
- 16) 日本特許: 昭 28-621
- 17) A. Cresswell: *Daily News Record*, **4**, 4 (1957)
- 18) A. Cresswell: USP 2558730~5
- 19) G. W. Stanton, T. B. Lefferdink, T. C. Spence: USP 2648646
- 20) G. W. Stanton, T. B. Lefferdink, C. W. Davis: USP 2648648
- 21) G. W. Stanton: 日特公, 昭 31-2369
- 22) G. W. Stanton, T. B. Lefferdink: USP 2648592, 2648593
- 23) 間宮保三, 松井信七, 後藤惟孝, 神原 周: 日本特許, 147451 (1941)
- 24) 松井信七, 神原 周: 日本特許, 158847 (1943)
- 25) 間宮保三, 松井信七, 神原 周: 工化, **44**, 244 (1941)
- 26) 間宮保三: 工化, **44**, 860 (1941)
- 27) 間宮保三, 後藤惟孝: 工化, **45**, 632 (1942)
- 28) 間宮保三, 後藤惟孝: 工化, **45**, 795 (1942)
- 29) 間宮保三: 繊維工業誌, **8**, 110 (1942)
- 30) 角田吉雄, 藤崎誼達, 竹本 剛: 日本特許 223089
- 31) 角田吉雄, 藤崎誼達, 矢部五郎, 竹本剛: 日本特許 201245
- 32) 藤崎誼達, 竹本 剛: 日本特許 221941; 229875
- 33) 角田吉雄, 藤崎誼達, 矢部五郎, 竹本 剛: 日本特許 205616
- 34) 佐川治男, 藤崎誼達, 矢部五郎, 仲野庫生: 日本特許 215407
- 35) 角田吉雄, 藤崎誼達, 矢部五郎, 仲野庫生: 日本特許 217396
- 36) 藤崎誼達, 小林秀彦: 日本特許 213216
- 37) 藤崎誼達, 小林秀彦: 日本特許 228887
- 38) 藤崎誼達, 小林秀彦: 日本特許 218947
- 39) 藤崎誼達, 矢部五郎, 仲野庫生: 日本特許 215450
- 40) 藤崎誼達, 小林秀彦: 日本特許 224286
- 41) A. E. Polson: USP 2579451
- 42) P. Halbig: USP 2671768; 2878097; 2928715
- 43) 藤崎誼達, 小林秀彦: 日本特許 232375
- 44) 藤崎誼達, 小林秀彦: 日本特許 232744
- 45) 藤崎誼達, 小林秀彦: 日本特許 261784
- 46) 藤崎誼達, 小林秀彦: 日本特許 260463
- 47) 藤崎誼達, 小林秀彦: 日本特許 260466
- 48) V. H. Veley, J. J. Manley: *Proc. Royal Soc.*, **62**, 233 (1898); **68**, 128 (1901); **69**, 86 (1902)
- 49) F. W. Küster, S. Münch: *Zeit. anorg. Chem.*, **43**, 350 (1905)
- 50) S. Feldhano: *Zeit. anal. Chem.*, **1**, 426 (1862)
- 51) L. Manchlewsky: *Ber.*, **24**, 3274 (1891)
- 52) M. K. Phibbs: *J. Phys. Chem.*, **59**, 346 (1955)
- 53) W. R. Moore: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 500 (1957)
- 54) E. E. Walker: *J. Appl. Chem.*, **2**, 470 (1952)
- 55) E. A. Smith: *Mem. Chem. Soc.*, **8**, 399 (1848); *Phil. Mag.*, **31**, 454 (1847)
- 56) E. A. Bourgoin: *Compt. rend.*, **70**, 811 (1870)
- 57) A. Binear: *Ann. Chim. Phys.*, **68**, 417 (1838)
- 58) M. Berthelet: *Compt. rend.*, **78**, 162, 769 (1874)
- 59) H. Erdmann: *Zeit. anorg. Chem.*, **32**, 431 (1902); **34**, 131 (1903)
- 60) W. H. Hartley: *J. Chem. Soc.*, **83**, 658 (1903)
- 61) Dadieu, Kohlrusch: *Naturwissenschaften*, **19**, 690 (1931)
- 62) Brunetti, Ollano: *Atti. accad. Lincei.*, **13**, 52 (1931); *Novo. cemento.*, **8**, 169 (1931)
- 63) 渡辺貞良: 硝化綿工業, 77 (硝化綿協会編)
- 64) 高橋正夫, 渡辺正元: 繊維学誌, **16**, 628 (1960)
- 65) ポリアクリロニトリルの溶媒の総括的説明については、小林秀彦: 合成繊維, 256 (桜田, 祖父江, 久志編, 朝倉書店, 昭 39) を参照せられたし。
- 66) W. M. Thomas, E. H. Gleason: *J. Polym. Sci.*, **17**, 275 (1955)
- 67) R. L. Cleland, W. H. Stockmayer: *J. Polym. Sci.*, **17**, 173 (1955)
- 68) P. F. Onyon: *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 80 (1956)
- 69) N. T. Srinivasan, M. Santappa: *Makromol. Chem.*, **26**, 80 (1958)
- 70) K. Edelmann, R. Klemmt: *Faserforsch u. Textiltech.*, **9**, 49 (1958)
- 71) T. W. Campbell: *J. Polym. Sci.*, **28**, 87 (1958)
- 72) USP 2768148; Brit. P 743825

- 73) A. Hunyar, V. Gröbe: *Faserforsch u. Textiletech*, **6**, 548 (1955)
- 74) G. W. Stanton: USP 2356767; 2425191; 2648647; 2763636
- 75) 渡川 尚, 中口考平: 高化学, **14**, 353 (1957)
- 76) 宮道一夫, 妹尾忠雄, 片山将道: 工化, **66**, 95(1963)
- 77) 宮道一夫, 鈴木亮, 片山将道: 工化, **66**, 100(1963)
- 78) 上田一郎: 工化, **66**, 252 (1963)
- 79) 井本稔, 大津隆行, 村田耕一郎: 工化, **66**, 1900(1963)
- 80) 佐藤, 榊山: 日本特許, 昭 40-15989 (462081)
- 81) Swiss P 6411708
- 82) J. Ulbricht: *Faserforsch u. Textiletech*, **11**, 62 (1960)
- 83) W. C. Mallison: USP 2777832
- 84) R. A. Scheiderbau, L. S. Litts: USP 3748106
- 85) J. Mintzer, M. Coman: *Faserforsch u. Textiletech*, **9**, 1 (1958)
- 86) W. M. Thomas, W. C. Mallison: *Petrol Refiner.*, **40**, 211 (1961)
- 87) J. H. Baxendale, M. G. Evans, G. S. Park: *Trans. Farad. Soc.*, **42**, 155 (1946)
- 88) F. Patat, R. Jankle: *Makromol. Chem.*, **26**, 252 (1958)
- 89) 日特 173836; USP 2436936; 日特 29-4942
- 90) 山崎 勇: 高化, **14**, 298 (1957)
- 91) 井上良三, 山内 孝, 尾関敏男: 高化, **11**, 489(1954)
- 92) W. M. Thomas, E. H. Gleason, G. Mino: *J. Polym. Sci.*, **24**, 43 (1957); USP 2751374 Brit. P 735225
- 93) 片山将道: 高化, **14**, 141 (1957)
- 94) W. Kern: *Makromol. Chem.*, **1**, 199 (1948); 井本稔, 垣内 弘, 伏崎芳男: 高化, **57**, 736(1954); Brit. P 586796; 岡村誠三, 片桐啓三, 竹本 裕: 工化, **61**, 243 (1958)
- 95) 片山将道, 神原 周: 繊維学会誌, **9**, 264, 268, 328, 332 (1953)
- 96) 田辺隆志, 長尾英夫, 岡村 勲: 繊維学会誌, **13**, 583 (1957)
- 97) 安田 武: 繊維学会誌, **17**, 27 (1961)
- 98) 高橋正夫: 繊維学会誌, **17**, 243, 249, 655, 660, 663, 1100 (1961)
- 99) 滝沢 章: 繊維学会誌, **17**, 390 (1961)
- 100) 高橋正夫, 渡辺正元: 繊維学会誌, **15**, 951(1959); **16**, 7, 15 (1960)
- 101) V. Gnöbe: *Faserforsch u. Textiletech*, **10**, 214 (1959); **11**, 53 (1960)
- 102) 高橋正夫: 高化, **18**, 163 (1961); 工化, **64**, 1130 (1961)
- 103) 柳玄太, 小林秀彦: 未発表
- 104) G. E. Ham: *Textile. Res. J.*, **24**, 597 (1954)
- 105) A. Hunyar: *Faserforsch u. Textiletech.*, **6**, 300 (1955)
- 106) 小林秀彦, 笹栗一郎, 藤崎誼達, 雨野敏彦: *J. Polymer Sci.*, **A2**, 313 (1964)
- 107) 高橋正夫: 繊維学会誌, **17**, 1024, 1030 (1961)
- 108) 片山将道, 神原 周: 繊維学会誌, **10**, 3, 7(1954); **9**, 337 (1953)
- 109) 高橋正夫, 温品恭彦: 繊維学会誌, **16**, 622 (1960)
- 110) 高橋正夫, 渡辺正元, 木下幸夫: 高化, **16**, 713(1959)
- 111) F. Fourné: *Melliand Textilber.*, **38**, 1180 (1957)
- 112) M. M. Baizer: *J. Electrochem. Soc.*, **III** [2], 215 (1964); M. M. Baizer, D. Anderson: *J. Electrochem. Soc.*, **III** [2], 223, 226 (1964)

勤務先・住所などの変更についてのお願い

最近、会誌・論文集などの刊行物の返送されてくるものがとみに多くなっております。住所・勤務先などの移動のあった場合は下記の注意事項を厳守し、すみやかにご連絡下さるようお願いいたします。変更通知のない場合、当学会よりの諸通知や案内、会誌その他の刊行物などがとどきませんし、近々刊行予定で目下整備中の名簿にも誤って記載されることとなります。会員諸氏の強力なるご協力をおねがいします。

▶ 移動通知は下記のひな型に従い、官製ハガキを使用することを必ずお守り下さい。

会員 No.	氏 名
勤務先(所在地) (新)	(旧)
住所(自宅) (新)	(旧)
連絡先 (新)	(旧)
購読誌名および購読者 No.	

▶ あて先 高分子学会会員課 東京都千代田区神田須田町 2-11