塩化亜鉛水溶液を溶剤としたポリアクリロニトリル濃厚溶液の粘度安定性^{*1,*2}

(昭和 41 年 3 月 22 日 受理)

中 島 通 公^{*3}

溶解法 (D 法) および溶液重合法 (SP 法) により, ZnCl_2 -NaCl 水溶液を溶剤とした, ポリアクリロニトリルの濃厚溶液を作り, この溶液の粘度的性質を研究した。実験した範囲内では, ポリマー溶液の安定性について D 法, SP 法間の差異および分子量の大小に基づく差異はあまり認められなかった。しかし塩水溶液中の全塩濃度 (C_t), 塩のモル比 $\text{NaCl}/\text{ZnCl}_2 (=r)$, ならびにポリマー組成が安定性に及ぼす影響は大で, C_t あるいは $1/r$ が小さいと溶剤のポリマー溶解力が劣り, 特にホモポリマーを溶かす場合にはゲル化が起こり易い。 ZnCl_2 濃度の高い塩水溶液を用いれば, ポリマー濃厚溶液は安定であり, 例えば 80°C で 5 時間, あるいは室温で 15 日間放置しても, ポリマー溶液の粘度 (V_{ps}), その流動活性化エネルギー (ΔE_η) はほとんど変わらない。この範囲のポリマー濃厚溶液は DMF を溶剤としたものより高い V_{ps} , ΔE_η を持つが, 十分実用的な紡糸適性を持っている。 V_{ps} , ΔE_η の値の高低に及ぼす C_t , r およびポリマー組成の影響について考察した。

1 緒 言

塩化亜鉛を主成分とする無機塩の濃厚水溶液を溶剤として, ポリアクリロニトリルを主成分とするポリマーの溶液を製造するには, ポリマーを溶解する方法と, モノマーを溶液重合する方法との二通りの方法があることはよく知られている¹⁾。またそれぞれの方法についての詳細は多数報告されている²⁻⁷⁾。

しかし実際の工業的紡糸作業に適したポリマー濃度を有する溶液について, 繊維製造技術上から見て重要な意味を有するポリマー溶液の安定性という問題については未だ報告はない。著者はこの点に関連して, 各種組成の塩化亜鉛-塩化ナトリウム水溶液を用いてポリマー溶液をつくり, その粘度, 流動活性化エネルギーなどの経時変化を測定し, 興味ある結果を得たのでここに報告する。

2 実 験

2.1 記号, 略号

特に重要なもの, 断りのないものは既報^{2-4), *2} と同じである。

2.2 実験法

溶解法 (D 法と略記) の試料として用いたポリマーは $\eta_{sp}/c = 2.34^{*4}$ の BASF 社ポリアクリロニトリルと, $\eta_{sp}/c = 2.39^{*4}$ の MA8% 含有の Bayer 社製コポリアクリロニトリルで, いずれも未分別である。溶剤としては ZnO 含量 0.075% の各種組成の塩水溶液を用い, 溶解にはポリマー濃度 9.1 wt% で, 120°C , 10

分加熱を行なった。

溶液重合法 (SP 法と略記) による溶液製造はつぎのようである。溶剤には ZnO 含量 0.05% の各種塩水溶液を用い, モノマー初濃度 9.1%^{*5}, 開始剤 APS 初濃度 0.09%^{*5}, 分子量調節剤 Cu^{2+} $0.6 \times 10^{-4}\%$ ^{*5}, 60°C , 180 分の加熱という条件下で溶液重合を行ない, 重合率をほとんど 100% に達せしめた。この方法で AN 単独重合と, AN:MA:AA=90:7:3 (重量) の組成のモノマーによる共重合とを行なった。その他詳細は既報³⁾ のとおりである。

V_{ps} の測定法は従来と同じである²⁾。見掛けの流動活性化エネルギー ΔE_η は $30 \sim 80^\circ\text{C}$ における V_{ps} の温度依存性から常法により算出した。測定に当っては, 測定履歴そのものによる誤差を防ぐため, 製造したポリマー溶液を直後用, 80°C 放置用, 室温放置用に分割し, V_{ps} については直後, 途中, 放置後の 50°C の値をそれぞれ測定し, また ΔE_η については直後と放置後との値を求めた。試料が不足したため, 途中の ΔE_η 求めることはできなかった。放置後はかきまぜず単に静置した。

3 結果と考察

3.1 粘度安定性

図 1, 2 および表 1 に D 法で作ったポリマー溶液の V_{ps} , ΔE_η を, 図 3, 4 および表 2 に SP 法で作ったものの値を記した。表中の $\log V_{s1}$ は前報^{*2} で述べた意味における塩水溶液のポリマー

図 1 80°C 放置の V_{ps} 変化 (溶解法による溶液)

実線はホモポリマーで, +, x, Δ, □, ∇, ○ の順に表 1 実験番号 (1) ~ (6)
点線はコポリマーで, ▲, ■, ● の順に表 1 実験番号 (38), (58), (68)

^{*5} この % は全系 (=モノマー+塩水溶液+開始剤など添加物) に対する重量分率, 既報^{3,4)} 参照。

^{*1} この報文を「塩化亜鉛水溶液へのポリアクリロニトリルの溶解 (第 8 報)」とする。

^{*2} 前報 (第 7 報), 中島通公, 工化, 70, 87 (1967)。

^{*3} Michiaki NAKAJIMA 東邦レーヨン株式会社開発部: 東京都中央区日本橋通。

1) 例えば片山, “アクリル系合成繊維”, 日刊工業新聞社 (1959)。

2) 中島, 工化, 67, 2133, 2138 (1964)。

3) 中島, 三鍋, 工化, 68, 373 (1965)。

4) 中島, 網屋, 工化, 68, 161 (1965)。

5) 上田, 工化, 66, 252 (1963) および東京工学位論文 (1961)。

6) 吉田, 高分子化学, 20, 545, 550 (1963) および京都大学工学部学位論文 (1961)。

7) 中島, 日特公, 昭 36-13087, その他

^{*4} η_{sp}/c の値は DMF を用い 30°C で, $c = 0.5 \text{ g}/100 \text{ ml}$ で測定。Houtz 式による $\bar{M}$ はそれぞれ 36300, 37800 である。

表1 溶解法でつくったポリマー濃厚溶液の粘度の経時変化

実験番号	溶 剤			ポリマー種別	V_{ps} ポイズ (50℃)			ΔE_η (kcal/mol)		
	c_t	r	$\log V_{s1}$		l	m	n	l	m	n
(1)	60	0	5.3	ホモポリマー	280	0.97 ₃	0.96	8.80	1.00	1.00 ₁
(2)	58	"	3.8	"	240	0.99 ₆	0.94 ₃	8.64	1.01 ₆	1.00
(3)	"	0.55	3.1	"	138	1.01 ₆	1.04	8.09	1.00	1.03 ₂
(38)	"	"	"	コポリマー	137	0.97 ₆	0.92 ₇	7.55	1.10	1.05
(4)	"	1.14	2.3	ホモポリマー	93	0.96 ₆	0.95 ₁	7.52	1.00	1.00
(6)	56	0.25	2.1 ₅	"	587 ^a	0.86	50℃以下ではゲル化した。そのため測れず	>10 ^b	>10 ^b	ゲル化して測れず
(68)	"	"	"	コポリマー	122.5	0.99	0.94 ₇	8.08	1.00	0.95 ₇
(5)	55	0	2.0 ₅	ホモポリマー	199 ^a	1.05	1.84	8.35	1.00	1.29 ₂
(58)	"	"	"	コポリマー	98.5	1.06 ₄	0.99 ₁	8.06	1.00	0.98

$\log V_{s1}$: 前報の図 1, 3 から求めた, a : 不透明でゲルに近い, b : $V_{ps} \sim 1/T$ が直線関係を示さず低温で異常に高い, l : 製造直後の値, m : 80℃ で5時間加熱後の値の l に対する比, n : 室温で 15 日放置後

表2 溶液集合法でつくったポリマー濃厚溶液の粘度の経時変化

実験番号	溶 剤			ポリマー種別	η_{sp}/c	V_{ps} ポイズ (50℃)			ΔE_η (kcal/mol)		
	C_t	r	$\log V_{s1}$			l	m	n	l	m	n
(110)	60	0	5.6	ホモポリマー	1.86	138	0.98 ₁	0.93 ₃	8.62	0.96 ₅	0.94 ₂
(120)	58	"	3.9	"	2.00	106	1.02	0.90	8.58	1.01 ₈	1.00
(130)	"	0.55	3.2	"	1.93	82	1.01 ₆	1.00	7.78	1.00	0.99 ₁
(138)	"	"	"	コポリマー	1.61	42	0.97 ₆	0.92 ₅	7.65	1.00	1.00
(140)	"	1.14	2.3 ₅	ホモポリマー	1.73	51	1.03 ₇	1.01	7.36	1.02 ₈	1.00 ₂
(160)	56	0.25	2.2	"	2.79	793 ^a	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能
(168)	"	"	"	コポリマー	2.12	101	0.94 ₃	0.87 ₁	8.15	1.05	1.00 ₆
(150)	55	0	2.1	ホモポリマー	2.77	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能
(158)	"	"	"	コポリマー	1.75	37	0.94 ₈	0.87 ₂	8.13	1.00	1.00

$\log V_{s1}$, a , l , m , n : 表1に同じ

図2 室温放置の V_{ps} 変化 (溶解法による溶液)

記号は図1に同じ

図3 80℃ 放置の V_{ps} 変化 (溶液集合法による溶液)

実線はホモポリマーで +, ×, △, □ の順に表2実験番号(110), (120), (130), (140) 点線はコポリマーで ▲, ▼, ● の順に (138), (158), (168)

溶解力を示す尺度として, 前報記載から求めたものである。

3.1.1 V_{ps} から見た粘度安定性 D法, SP法とも製造直後においてすでにゲル化している No. 5, 6, 150, 160 のホモポリマー溶液以外は, V_{ps} の経時変化が小さくて, 安定性の良いことを示している。No. 58 (D法, コポリマー), No. 140 (SP法, ホモポリマー) のように, 80℃ 放置で V_{ps} がやや上昇しているのは, 溶液の肉眼的透明度がよかったことが認められるので, ゲル組

織の新たな発生と考えるよりむしろ加熱により不完全溶解状態から完全溶解状態に移行したことによるものと考えられる。また No. 158, 168 (いずれも SP法, コポリマー) のように, 放置により V_{ps} がいくらか低下するものもある。これは最初存在していたゲル組織 (肉眼では明瞭には白濁とか, 不透明は認められない) が, 放置の間に破壊されたことを示すものと考えられる*6。

3.1.2 ΔE_η から見た粘度安定性 ΔE_η の経時変化は V_{ps} のそれと平行的であって, 初めからゲル化している No. 5, 6, 150, 160 を除いては変動が小さい。すなわち安定であるといえよう。

3.2 D法と SP法との差異

上述の結果からわかるように, V_{ps} , ΔE_η の経時変化から見ると, 粘度安定性については, D法と SP法との間に差異はないようである。しかし V_{ps} , ΔE_η の値そのものにはかなりの違いがある。実

図4 室温放置の V_{ps} 変化 (溶液集合法による溶液)

記号は図3に同じ

験試料を作るときには, このような差異が生じないようにそれぞれの製造条件を選んだわけで, D法と SP法とが対応するよう, 溶解力のほとんど等しい溶剤 (表 1, 2 の $\log V_{s1}$ 参照) を用いたり, D法のコポリマーが加熱変質によって少量の AA 成分を生じること²⁾ を考慮に入れて, SP法の共重合モノマー組成を決めたりした。

しかし SP法のもは, ポリマー濃度が厳密には 9.1% に達していないし, それに相当する量だけ未反応のモノマーを含んでいる。また分子量に関しては, 使用した塩水溶液の性状 (C_t , r , ZnO 含量) によって重合反応の挙動が非常に異なるので³⁾, 表2に記したように, 分子量はまったく一定してない結果を与えている。このようなことが SP法の V_{ps} , ΔE_η の値を対応する D法のものとは異ならしめたものと考えられる。

また SP法のコポリマー溶液 No. 138, 158, 168 などは, 対応するD法のものより η_{sp}/c が小さくて, V_{ps} も小さいにもかかわらず, ΔE_η は大である。これは SP法のもが D法のものより, 製造直後にあっては, ポリマーの溶解状態が悪いことを示すものと思われる。D法では 120℃ の加熱溶解を行なっているから, 溶剤中へのポリマーの分散がよく進んでいるのに反し, SP法

*6 ゲル構造が放置により破壊されることについては著者らの観測がある。中島, 須加井, 山腰 (東邦レ) 未発表。

8) 著者, 未発表。

ではポリマーの非溶剤であるモノマーをいくらか含んでいることも影響しているようである。

3.3 塩水溶液の組成ならびにポリマー組成の影響

今まで述べたように、 V_{ps} , ΔE_{η} の値の大小には SP 法, D 法という製造方法そのものの違いよりも, ポリマー組成の差異, 分子量の大小の方が影響していると同時に, 塩水溶液の組成のちがによるポリマー溶解力の大小 (V_{s1} 値の大小) も強い影響をもっていることが, 表 1, 2 からわかる。またポリマー溶液の安定性には, 特に溶剤組成の影響が大きいことが示されている。

$ZnCl_2$ 濃度 (wt% で表示して) の高い濃厚水溶液に H_2O あるいは $NaCl$ を加えて相対的に $ZnCl_2$ 濃度を下げていくと, ポリマー溶解力が小さくなる (V_{s1} 大→小) ことは, 前報^{*2}に述べた。溶剤の組成変化に基づく溶解力の変化が V_{ps} , ΔE_{η} , ゲル構造発生の難易に影響を与えることは, DMSO, DMF などの有機溶媒を用いた溶液においてすでに種々明らかにされている⁹⁻¹¹⁾。

上記の $ZnCl_2$ - $NaCl$ - H_2O 系のポリマー溶液に関する挙動も, それら有機溶媒系における現象と対比して見ると, 特に異なったものではないことがわかる。ただし放置の際, 変質による分子量低下²⁾が若干起こると思われるが, V_{ps} 低下率最大 (ただし No. 6 以外で) の No. 38 室温放置物でも, 分子量の低下率はたかだか 2% 弱であって, 分子量はほとんど不変と見てよい程度である。

また表 1, 2 の結果から, 実験した範囲では, $\log V_{s1} \leq 2.2$ を示す塩水溶液中で, コポリマーは溶液として安定であるに対し, ホモポリマーはゲル化することが明らかである。この V_{s1} 値はコポリマーに対する実際上の溶解についての下限となっている C_t ^{*2} よりも少し高い C_t に相当することを示していて, コポリマーより溶解性の劣るホモポリマーに対する実際上の溶解下限塩濃度はこの近傍にあるといえよう^{*7}。

9) 高橋, a) 高分子化学, 16, 35 (1959), 高分子化学, 19, 16, 235 (1962); b) 織学誌, 16, 628 (1960)。

10) 片山, 文献 1) の p. 182。

11) 宮道, 高分子化学, 17, 672, 675 (1960)。

*7 溶解の下限塩濃度がポリマーの種類によって変わることは Hunyar も報じている。Faserforsch. Textiltech., 6, 496 (1955)。

4 総 括

以上述べたように, D 法, SP 法のいずれにせよ 適当な溶解力 ($\log V_{s1} > 2.2$) を持つ $ZnCl_2$ - $NaCl$ 水溶液を用いれば, 粘度的に安定なポリマー溶液が得られることがわかった。ここに得たポリマー溶液を有機溶媒系のものと比較対照して特徴をはっきりさせて見たのがつぎの表 3 である。対照には DMF 系について高橋⁹⁾, 柚口¹²⁾らが報告したものをを用いた。

表 3 溶媒によるポリマー溶液性状の差異

	DMF	塩化亜鉛系水溶液
ポリマー濃度 (ポリマー-g/ 100ml 溶媒)	14~20	15~19
V_{ps}	60~250	40~300
ΔE_{η}	3~6	7~9
粘度安定性	良	良

このように塩化亜鉛水溶液の場合, V_{ps} , ΔE_{η} が高いことが特徴であるといえる。極限粘度 $[\eta]$ の大小から判定された良溶剤順位^{*8}, 60% $ZnCl_2$ > DMSO > DMF において, その筆頭である塩化亜鉛水溶液が濃厚ポリマー溶液の V_{ps} , ΔE_{η} とも高い値を示していることは, DMSO と DMF との比較について述べられた傾向⁹⁻¹¹⁾と一致している。

そして表 3 の範囲の塩化亜鉛系水溶液を溶剤とするポリマー濃厚溶液は D 法, SP 法ともに無色ないし淡黄緑色の透明流体であり, 凝固性²⁾も非常に良く, 紡糸原液としてすぐれた実用価値を持っている。

終りに臨み, 御意見を賜った東京大学教授岩倉義男博士に厚く感謝します。また発表を許可された会社当局に深謝します。

12) 柚口, 高分子化学, 19, 113 (1962)。

*8 宮道¹¹⁾によると $[\eta]$ の大小は 60% $ZnCl_2$ > DMSO > DMF であって, 60% $ZnCl_2$ が, この中では最も良い溶剤であるという。