ポリビニルアルコール系合成繊維製造に関する研究

(昭和 45 年 8 月 25 日 受理)

山口 格・陳 瑞玲・小林 功典・佐々木正行・近藤 彰作・藤木 利信^{*1}

1 緒 言

ポリビニルアルコール (PVA) 系合成繊維の製造に関する研究は数多くなされ、実際の工業的工工程が確立されてから約 20 年になるが、まだ幾多の検討せねばならぬ余地を持つと考えられる。

過硫酸カリウム (KPS)-亜硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$) のような無機過硫酸化物-亜硫酸系のレドックス触媒を利用する酢酸ビニル (VAc) の 0°C 前後における乳化重合により得られたポリ酢酸ビニル (PVAc) をさらにケン化して生成するポリビニルアルコール (PVA) は重合度が高く、また K -値および 1,2-グリコール結合量も小さい。おそらくこれらに基因すると思われるが、通常の PVA よりかなり水に対する溶解性が悪い (冷水不溶、完全溶解迄に沸騰水浴中でいずれも 24 時間以上要する)。これらの特性を生かした PVA 系の繊維を製造すること、およびこれに関連して新しい PVA 系合成繊維の製造工程を検討することを目的として本研究を行なった。工程図の概略を下に示す。

2 実 験

2.1 重合方法

四つ口フラスコを使用し、所定温度下に乳化剤、モノマー、KPS、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ の順に手ばやく仕込み、窒素気流下で所定時間重合を行なった。重合の停止はヒドロキノンを使用し、塩析後得られるポリマーは十分水洗後真空乾燥した。なお重合速度の測定には一定時間毎に、窒素圧により乳濁液を所定量採取してポリマーを得た。PVAc のケン化は常法により、PVAc¹⁾ および PVA²⁾ の重合度は粘度法により求めた。1,2-グリコール結合量は Flory の粘度法³⁾を使用した。IR 測定試料は水銀面上で作製したフィルムを用いた。

2.2 エマルジョン紡糸

試料として用いた PVAc エマルジョンの一例を示すと、VAc : 50 g, H_2O : 150 g, KPS : 0.33 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0.30 g, ノイゲン : 0.66 g の仕込組成で 0°C で 1 時間重合し、97.0% の収

率で PVAc エマルジョンを得た。PVAc の重合度は 33560 であった。なおこの PVAc をケン化して得られた PVA の重合度は 7900, $K \times 10^4$: 1.01, $\alpha \times 10^2$: 0.62 であった。

またマトリックスとしては市販 PVA (P : 1720 ; $\alpha \times 10^2$: 1.65) を使用した。

PVA をマトリックスとしてこの PVA 水溶液と PVAc エマルジョンを所定割合に混合し、図 1 のような紡糸装置により PVAc の繊維化を行なった。凝固浴組成は Na_2SO_4 濃度 : 300 g/l, 凝固浴温度 : $30 \sim 40^\circ\text{C}$ である。

図 1 紡 糸 装 置

3 実験結果および考察

3.1 VAc のレドックス触媒による乳化重合

乾燥ベンゼン中で SO_2 と NH_3 を反応せしめて得られる SO_2 : $\text{NH}_3 = 1 : 1$ の黄色固体の付加化合物、またメタノール中に NH_3 と SO_2 を吹込み生成する SO_2 - NH_3 - CH_3OH 付加化合物は単独でもスチレン、メタクリル酸メチル、塩化ビニル、VAc 等を 10°C 前後でも重合開始能のあること、また KPS、過硫酸アンモニウム (APS) 等と組み合わせ使用することにより 0°C で容易に重合が進行することを見出したが⁴⁾、KPS-亜硫酸塩系でも触媒濃度をやや高くすると 0°C でこれらモノマーの重合が容易に進行する。著者らは亜硫酸塩として実験室的に容易に得られる $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を用いて以下の重合を行なった。

VAc : 20 g, H_2O : 300 g, 乳化剤 (モノゲン) : 0.4 g, 重合温度 : 0°C で KPS 濃度を $1.14 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ と一定にし、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 濃度を $2.30 \times 10^{-3} \sim 18.40 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ と変え、また $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の濃度を $4.52 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ と一定にし、KPS 濃度を $0.57 \times 10^{-3} \sim 9.12 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ と変え開始剤濃度の影響を検討した。次いで同様な条件で VAc 濃度を $0.41 \sim 2.05 \text{ mol/l}$ と変え単量体濃度の影響を検討し、次の速度式を得た。

$$R_p = K[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{0.5}[\text{KPS}]^{0.33}[\text{VAc}]^{1.4}$$

本重合系においては重合温度のわずかな変化により重合速度が著しく変化するため、 $0 \sim 15^\circ\text{C}$ の狭い温度範囲で重合温度の影響を検討した結果、活性化エネルギーは 17.3 kcal/mol と求まった。

4) 山口, 天笠, 陳, 日本化学会東北地方大会 (昭 36.10).

^{*1} Tadashi YAMAGUCHI, JueLin CHEN, Yoshimichi KOBAYASHI, Masatsura SASAKI, Shosaku KONDO, Toshinobu FUJIKI 東北大学工学部応用化学科 : 仙台市荒巻字青葉.

1) 桜田一郎ほか, 工化, 47, 135 (1944).

2) 桜田一郎ほか, 工化, 47, 137 (1944).

3) P. J. Flory et al, *J. Polymer Sci.*, 3, 880 (1948).

表 1

実験番号	重合温度 (°C)	H ₂ O (g)	VAc (g)	乳化剤*1 (g)	KPS (g)	(NH ₄) ₂ SO ₃ ・H ₂ O (g)	重合時間 (min)	収 率 (%)	$\bar{P}_{Ac}$ *2	$\bar{P}_A$ *3	$K \times 10^4$	$\alpha \times 10^2$	D_{916}/D_{849}
F-2	60	250	50	0.6	0.035	0	60	72.0	9240	3010	2.34	0.85	0.223
F-5	"	200	40	"	0.02	"	"	16.0	7140	4560	0.79	0.69	0.242
C-3	30	200	40	0.6	0.06	0.06	30	45.0	8080	4880	0.81	0.69	0.222
C-6	"	"	"	"	0.03	0.03	"	25.0	7920	4660	0.89	0.99	0.333
A-2	0	200	40	0.6	0.25	0.25	30	25.0	19380	10680	0.42	0.41	0.341
A-3	"	"	"	"	0.3	0.3	"	93.3	40200	7230	1.13	0.56	0.350

*1 乳化剤：ラウリル硫酸ナトリウム（市販特級品）

*2 PVAc の重合度

*3 PVA の重合度

*4 PVAc の分岐度を示す値, $K=1/\bar{P}_A-1/\bar{P}_{Ac}$

*5 1,2-グリコール結合量 (mol %)

3・2 生成 PVAc および PVA の諸性質

3・2・1 重合度に対する影響 VAc の重合諸条件の生成 PVA の重合度に対する影響は通常のラジカル重合の場合とほぼ同様である。

3・2・2 重合温度が生成 PVA の構造に及ぼす影響 60~0°C の間における重合結果の実験例の一部を表 1 に示す。生成 PVA の重合度は温度の低下とともに増大し、特に重合温度 0°C の場合、これから得られた PVA の重合度に 10000 を越える高重合度のものがある。

VAc の重合において連鎖移動反応により、生成 PVAc に分岐が生じ、その割合はケン化して得られる PVA の重合度の低下により主として知ることができる。重合温度の低下とともに K -値⁵⁾は減少する傾向が認められる。

生成 PVA の 1,2-グリコール結合量 (α) と重合温度との関係も明らかに重合温度の低下とともに減少している。

これらの実験結果から本重合系では重合温度がそれほど低くないにもかかわらず比較的生長反応の選択性がよくなっていることがわかる。

重合温度 0°C 前後で得た PVA は特に水に対する溶解性が通常の溶液重合より得られた PVA より悪いので、その立体構造の検討を行なった。重合温度の D_{916}/D_{849} ⁵⁾ の値におよぼす影響を表 1 に示す。この結果から重合温度の低下とともにいくらかシンジオタクティック部分が増加していると考えられる。なおこれら PVA をポリビニルホーメートに変え X 線図を測定したが、シンジオタクティックポリマーにみられる $2\theta=13.5^\circ$ のピークは認められなかった。またそれぞれの重合温度における PVA の X 線図において $2\theta=20^\circ$ のピークは重合温度の低下とともに鋭くなっている。

本重合系で得られた PVA はそれほど高いシンジオタクティックポリマーではないが、 K -値および 1,2 グリコール結合量の小さいことと重合度が高いことが相まって耐水性がすぐれているものと思われる。

3・3 エマルジョン紡糸による PVAc の繊維化と繊維状ケン化

前述したとおり本重合系より得られる PVA は高重合度かつ難水溶性であるため、繊維化の一つの試みとして PVAc のエマルジョン紡糸および得られた PVAc の繊維状ケン化を行なった。

5) K. Fujii et al., *J. Polymer Sci.*, A 2, 2327 (1964).

表 2 気相ホルマル化

PVA	ホルマル化法	温 度 (°C)	時 間 (min)	触 媒	ホルマル度 (%)
PVA 粉 末	オートクレーブ中	130	180	—	51.9
PVA 熱処理繊維	"	150	120	—	36.5
PVA 未処理繊維	"	"	"	—	55.7
"	流 通 法	220	8	—	13.2
"	"	140	15	—	1.9
"	"	"	"	CH ₃ COOH	13.0
"	"	"	"	HCOOH	28.4
"	イ ソ シ ア ン 酸	210	"	—	(N%=6.92)

混合率 60% (マトリックス PVA 40%, エマルジョン PVAc ポリマー 60%), 紡糸原液中の全ポリマー濃度 20% 前後までは実験室的に紡糸することができた。

カセイソーダ水溶液による PVAc フィルム (厚さ約 0.01 mm) のケン化は NaOH 濃度の増すほど、ケン化温度の高いほど速やかに起こるが NaOH 4 N の濃度で 40°C の場合、完全ケン化に 30 時間以上を要した。繊維状ケン化を行なう場合、短時間で行なわれることが望ましく、かつ酢酸回収を考慮し、カセイソーダメタノール溶液を使用した。PVAc 繊維を溶解せしめぬことと反応速度の二点から NaOH 濃度 6~8% が最適であった。たとえば NaOH 7% 濃度のメタノール中でエマルジョン濃度 50% の繊維は 30°C、30 秒でほぼ完全にケン化できる。

3・4 熱処理および気相ホルマル化

PVA 系繊維に熱処理のみで耐熱水性を与えることは難かしいが、本重合系で得られた PVAc エマルジョンより作られたフィルムをフィルム状でケン化し、ついで 220°C、5 分間の熱処理をしたものは 100°C の沸騰水に溶解しない。ただマトリックスとして使用した PVA 量が増加するに従い耐熱水性が劣ってくるため、エマルジョン紡糸繊維に十分な耐熱性を付与するためホルマル化を施した。

さきに著者らは室温においてもホルムアルデヒドガス存在下で PVA がホルマル化されることを見出した。重合性に富むホルムアルデヒドあるいはイソシアン酸等を高温あるいは天井温度以上で PVA と反応せしむることにより、熱処理と不溶化とを同時に試みた。結果の数例を表 2 に示す。

気相におけるホルマル化の場合も酸の存在は有効であったが、特にホルムアルデヒドガスにギ酸ガスを混入するとかなり反応が促進された。