氏　　　名	塩 田 博 孝
生 年 月 日	
本　　　籍	徳島県
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	博甲第242号
学位授与の日付	平成10年3月25日
学位授与の要件	課程博士（学位規則第4条第1項）
学位授与の題目	連続重合直接紡糸によるポリアクリロニトリル系繊維状発泡体の形成と畳表への応用
論文審査委員	（主査）松平　光男 （副査）岩木　信男，新宅　救徳，中本　義章，喜成　年泰

学位論文要旨

Abstract

The effect of water and acrylonitrile (AN) on apparent melting temperature of acrylonitrile/methylacrylate copolymer (PAN) was investigated. Monophase PAN melt was obtained at a molar ratio of the CN group on PAN/AN/water = 2/1/2. The homogeneous melted mixture of PAN, AN, and water could be prepared through the polymerization of AN and MA in water (monomer/water=80/20) at conversion over 80%. Reactivity ratio of the polymerization showed that higher alternating tendency and closer composition with monomer mixture than those in bulk and dispersion polymerization. Pilot scale experiment of continuous polymerization showed that the homogeneous melted mixture was also obtained through the continuous polymerization process, and it was found that a porous thread of PAN could be produced by direct melt spinning of the homogeneous melted mixture of PAN/AN/water. The product was investigated for "synthetic rush (TATAMI)" application. Handle characteristics of the "TATAMI" was good as natural rush and may be used for winter season. "TATAMI" is a good application of PAN thread produced by continuous polymerization and direct spinning method.

学位論文要旨

ポリアクリロニトリル(PAN)に対する水とアクリロニトリル(AN)の可塑化効果を利用し，水/AN の混合物を出発成分として重合反応を生じさせることによって，直接 PAN 溶融体を作成することを検討した．更に，重合反応によって作成した PAN 溶融体を直接紡糸することによって繊維状発泡体を製造し，得られた繊維状発泡体の「藺草」としての適用について検討した．

第1章においては，アクリル繊維工業の現状と，アクリル繊維の溶融紡糸に関する従来の技術開発状況について概説した．

第2章においては，PAN に対する水/AN 混合物の見かけの融点低下効果を調べた．従来から知られている水の見かけの融点低下効果に比べて水／ AN 混合物を添加した場合には Figure 1 に示すように著しく顕著な効果を示した．混合物の見かけの融点，粘度の最小値を示した組成，相分離状態の観察結果から相分離を生じない（PAN に配位していない水及び AN がない）均一相の流動体は，PAN 中の CN 基と H_2O のモル比が1対1，H_2O と AN のモル比が2対1の時に得られる事を示した．均一相流動体は溶融紡糸に適用できると考えられる．更に，流動体は PAN ／水／ AN の3元系であるため温度を見かけの融点以上，圧力を水／ AN の自生圧以上に維持することによって均一流動状態での重合が可能であることも示唆している．即ち，Figure 2 の点Cは水／ AN ＝ 18/82(wt%)の組成であり，重合が進むにつれて重合系内の組成は線CD上をDの方向に進む．組成が点Oに達したとき CN ／ H_2O ／ AN のモル比は 2/2/1 となり均一相流動体が得られる．従って，重合率の制御により PAN 流動体が得られることを示すものである．

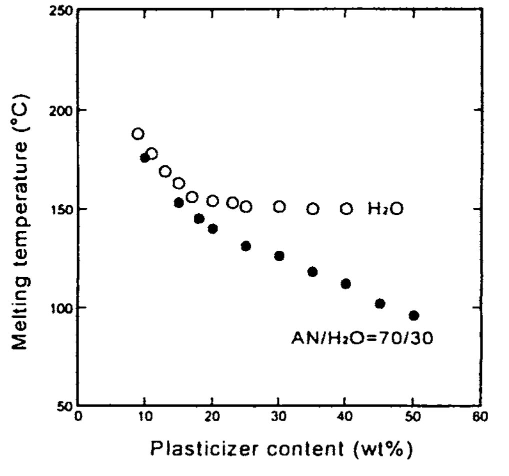

Figure 1. Effect of plasticizer on PAN apparent melting temperature.

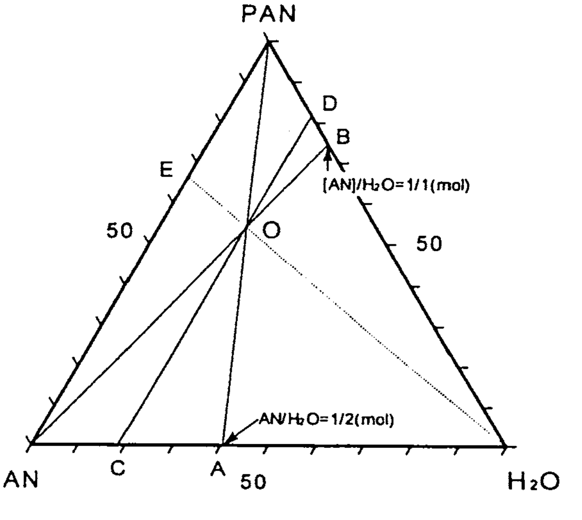

Figure 2. Phase diagram of PAN/AN/H_2O.

第3章においては，流動性を示す PAN/水/AN の3元系を重合組成と重合率の制御で得られることを溶融重合により確認した．この時に用いる重合開始剤は 10 時間半減温度が約 80 ℃以下であることが望ましいこと，繊維化したとき一般的繊維物性を得られる分子量の重合体が得られることを明らかにした．このときの共重合反応性比を Table 1 に示す．反応性比の積($r_1 \cdot r_2$)から分かるように，溶融重合で得られた重合体は水系懸濁重合やバルク重合などの不均一系重合で得られるポリマーに比べ，交互性が高く，仕込み組成により近い組成となっている．

Table 1. Reactivity ratio of AN copolymerization with MA, MMA, and VAc.

M_1	M_2	r_1	r_2	Polymerization condition Initiator	Temperature	$r_1 \cdot r_2$	Note
AN	MA	1.24	0.95	AIBN	60°C	1.18	Bulk
AN	MA	0.85	0.85	Perbutyl-D	150°C	0.72	Melt
AN	MA	1.4	0.95	AIBN	60°C	1.33	Bulk
AN	MA	1.5	0.84	BPO *1	60°C	1.26	in Benzene
AN	MA	0.7	1.22	APS *2/$NaHSO_3$	20°C	0.85	Slurry
AN	MMA	0.24	1.06	Perbutyl-D	150°C	0.25	Melt
AN	MMA	0.15	1.65	APS/$NaHSO_3$	30°C	0.25	Slurry
AN	VAc	2.10	0.04	Perbutyl-D	150°C	0.08	Melt
AN	VAc	6.0	0.07	BPO	70°C	0.42	Bulk
AN	VAc	6.0	0.02	BPO	60°C	0.12	Bulk

*1 Benzoyl peroxide　*2 Ammonium persulfate

第4章においては，アクリロニトリルの溶融均一相連続重合によるPAN/水/AN均一溶融体の作成を試みた．ダブルヘリカルリボン型撹拌翼の形状を最適化することによって，無機過酸化物(APS)およびアゾ系化合物(AIBN)のいずれも重合開始剤として有効であることを明らかにした．また，開始剤濃度，反応時間，連鎖移動剤濃度，撹拌翼回転数などの各重合条件の重合率，分子量への影響を調べ，これらを最適化することにより重合率，分子量を目標値に制御できることを示した．工業的に本重合プロセスを適用する際に重要となる長時間運転の安定性についても検討し，重合開始剤としては反応時間(RT)の影響が小さいこと，得られた重合体の着色が少ないこと，重合槽内でのゲル状粒子の生成がないこと等から，APSよりもAIBNの方が好ましいことを示した．APS及びAIBNを用いたときの重合条件と結果をTable 2に示す．

Table 2. Comparison of polymerization conditions and the results between APS and AIBN initiator.

	APS initiator	AIBN initiator
Feed of initiator	as aqueous solution	as acrylonitrile solution
Polymerization conditions		
Agitator, Type/rpm	DH-6	DH-6
Residence time (min)	50	50
Jacket temperature (°C)	65 - 100	80 - 100
Monomer composition (wt%)	AN/MA=91.0/9.0	AN/MA=91.0/9.0
Monomer content in feed (wt%)	78	78
Initiator concentration (wt% to Mo)	1.3	0.5
Chain transfer agent, TG (wt% to Mo)	0.5	0 - 0.15
Glycerin content (wt% to Mo)	2.0	2.0
$NaHCO_3$ content (wt% to Mo)	0.8	0
$(NH_4)_2SO_4$ content (wt% to Mo)	0	1.5 - 2.0
Polymerization results		
Conversion (wt%)	68 - 74	75 - 78
Mw ($\times 10^4$)	7.0	5.3 - 7.3
Polymer color	Light yellow	Ivory
COOH content (wt%)	1.0	0.13
Processability of continuous operation	Polymer particle invaded into product after about 10 days operation. Reduction of agitator revolution from 90rpm to 70rpm caused conversion decreasing extreamly.	No polymer particle was found even after 30 days operation. Decreasing of conversion was not found by agitator revolution reduction from 90rpm to 70rpm.

また，生成したPAN/水/AN溶融体の粘度はPAN分子量，重合率，温度の関数として次式で表されることを明らかにした.

$$\ln \mu = 3.4\ln Mw + 1.833/(1-[polymer]) + 1.291\times10^{4}/T - 69.483$$

更に，本プロセスのスケールアップ時に問題となることが予想される反応熱の除熱に関連して，重合槽の伝熱についても考察し，総括伝熱係数(U)が100～130の範囲内にあることを示した.

第5章では，第4章までの検討で得られたPAN系重合体溶融物を直接紡糸することを検討した．紡出した繊維状発泡体の発泡構造を制御するため，ノズル構造，分子量，重合体組成を最適化すると共に，紡出後の乾燥／延伸条件及び表面処理条件を選択することによって，繊維状発泡体にいわゆる「合成藺草」としての性質を付与できることを確認した．また，天然藺草代替のための調色以外に新規な意匠性を有する柄表用を意識した調色も実施し，多彩なカラー藺草を作成した結果も示した．紡出した繊維状発泡体に含まれるアクリロニトリルモノマーの除去方法についても検討し，ピロ亜硫酸ナトリウムとのシアノエチレーション反応を利用することによって1ppm以下に低減できることを示した．このようにして作成したポリアクリロニトリル系「合成藺草」はTable 3に示すように従来のPP製合成藺草に比べ，吸水率，吸水速度，帯電性，風合いにおいて天然藺草に近似した性質を付与できたものとなっているのが特徴である.

Table 3. Properties of PAN "Synthetic Rush".

	PAN APS	PAN AIBN	Rush	PP
Diameter (mm)	1.3-1.5	1.3-1.5	1.3-1.5	1.4-1.5
Bulk density (g/cm^3)	0.17-0.21	0.17-0.21	0.25	0.21
Weight per unit length (g/m)	0.27-0.30	0.27-0.30	0.40	0.34
Tensile strength (kgf)	2.0-3.0	2.0-3.0	>3.0(wet)	1.3
Knot strength (kgf)	1.5-2.5	1.5-2.5	0(dry) 2.9(wet)	1.3
Elongation at break (%)	3.0	3.0	0.8	>100
Moisture regain (g/g)	0.5-0.7	0.5-0.7	0.9	0.001
Absorption rate (min)	20-50	20-50	80-110	>120
Color fastness to light (class)	5	>5	<2	>5
Half-life to charge (s)	5.4	5.4	0.4	>120
Handling	good	good	good	bad
Abrasion (class)	5-10	5-10	10	10
Luster	fair	fair	good	fair
Anti-mildew	good	good	bad	good

Absorption rate: Time which 0.03ml of water drop on TATAMI surface is absorped.
Color fastness to light: Xenon light

第6章では，上記のようにして得られたPAN系繊維状発泡体の畳表としての風合い特性を評価し，PAN製畳表は天然藺草やポリプロピレン(PP)に比べて保温性が高く見かけの熱伝導率が小さいこと，圧縮が柔らかいこと，滑らかでドライな感触を有すること，これらの総合的結果として冬用の畳表として有用であることを示した.

学位論文審査結果の要旨

当該学位論文に関し，平成10年1月26日，第1回学位論文審査委員会を開催し，提出された学位論文及び関連資料について詳細に検討した。平成10年2月4日の口頭発表後，第2回審査委員会を開催し，慎重に協議の結果，以下の通り判定した。

本論文では，水／アクリロニトリル（AN）の混合物がポリアクリロニトリル（PAN）に対して著しい可塑化効果を持つことを見出し，これを利用した新規なPANの用途を提案した。PANに対する水の可塑化効果に加えて，ANを共存させた時のPANの可塑化効果を調べ，水単独の場合に比べて水／ANが共存した場合には著しく顕著な融点低下効果を示すことを見出した。PAN／水／ANの混合物が均一相となり，溶融体の粘度が最小となる組成は，PAN中のCN基とH_2Oのモル比が1対1，水とANのモル比が2対1の時に得られることを明らかにした。このPAN／水／AN均一相溶融体が重合仕込み組成と重合率の制御により溶融重合で得られることを実証した。得られたPAN系溶融体を紡糸して繊維状発泡体を製造でき，繊維状発泡体に「い草」としての性質を付与できることを確認した。また畳表としての風合い性能を評価した結果，PAN製畳表は天然い草やポリプロピレンに比べて保温性が高く，冬用の畳表として有用であることを明らかにした。以上のように本論文は独創性に富み，得られた成果はPANの新たな用途展開に有用であり，その工学的価値は高いと評価できる。

以上より，本論文は博士（工学）論文に値すると判定する。