

アクリルニトリルの合成とその繊維について

大阪工業技術試験所
合成化学研究室

吉 田 寿 隆

(井 本 教 授 紹 介)

緒 言

アクリルニトリルは耐油性 GR-N 系合成ゴムの原料として知られている事は今更述べる迄もない処である。その後アクリルニトリルの多方面に亘る広範囲な応用が多く、先駆者により開拓されるに及んで今日では合成樹脂、合成繊維、塗料、土壌整調剤、有機合成薬品等広い分野に及ぶ工業基礎原料として重要視され且益々その需要は増加の一步を辿っている。アクリルニトリルは既に米、独等で工業化されているが、我が国に於ては第二次大戦中極く小規模乍ら製造された事はあつたが本格的には工業化されていない。戦後アクリルニトリルに関する研究は一時停頓したが、すぐその後を追つて各所で研究が続けられた結果最近に至つて我が国に於ても中間試験に成功して漸くその域を脱した様である。工業化に迄進展する日もそう遠くはないものと思はれ誠に喜ばしい次第である。又アクリルニトリルの応用に関しても、既に米、独等に於ては進歩しており、各特性ある製品が製造されているが残念乍ら我が国に於てはアクリルニトリルの原料面からの関係からか、現在のところ目新しいものは生産されていない様である。然し乍ら合成繊維、塗料等の関係に於ては迅速く研究が実施されており、既に実験室の域を出て中間試験に進展工業化一步手前にあると思われ、将来大いに期待せられるものである。アクリルニトリル工業の発展の爲には先づアクリルニトリルの工業化が先決問題と思はれる。これが確立され自由且つ安価に研究用或は工業的需要に応じ得てこそ初めてアクリルニトリルの特性が生かされ新しい用途が開拓されるものと信ずる。

国産アクリルニトリルの工業化が痛感せられると共に筆者の研究室に於ても昭和24年末本問題を取り上げて工業化と併せてその応用研究に微力乍ら努力致している次第である。

アクリルニトリルの合成とその応用については既に神原氏¹⁾筆者²⁾井本氏³⁾、G.H. Fremon 氏⁴⁾等により詳細に紹介されているので、今更申し述べる迄もないと思はれるし、又限られた紙数の関係上こゝでは特にアセチレンと青酸から直接アクリルニトリルの合成法とポリアクリルニトリルの溶剤、繊維の性質と言つた最近問題とな

つている点について述べてみたいと思う。

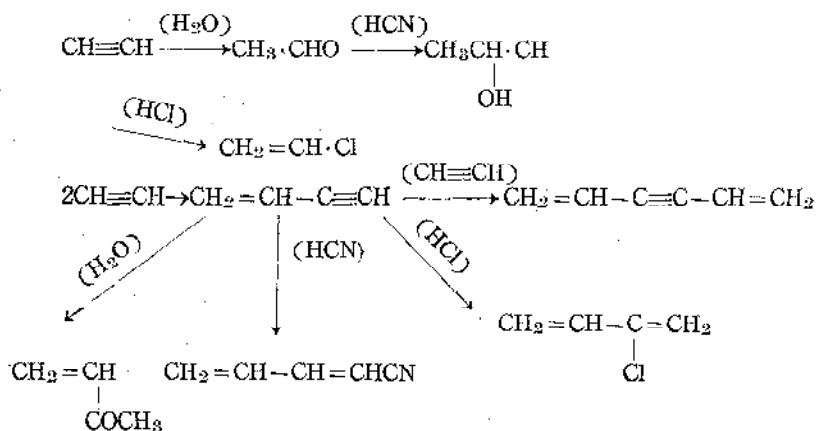
I アセチレンと青酸から直接 アクリルニトリルの合成法

アセチレンと青酸との混合瓦斯を特殊な触媒のFに反応させると直接アクリルニトリルを合成する事が出来る。特に此の種の研究は1946年頃から特許として見受けられるものである。然し乍ら触媒としてはそれ程目新しいものではなく塩化第一銅、塩化アンモン、塩酸等より成る所謂 Nieuwland type 触媒が液相法触媒として主体をなしており亦気相法触媒としては Nieuwland type 触媒の他にミアン化アルカリ金属塩が専ら研究せられて来た様である。

(i) 液相法による合成

液相法に於ける合成触媒としては Perter Kurz 氏による塩化第一銅、アンモニウム塩或は第三級アミン化合物から成る混合無機酸水溶液が最もよく知られているものであつてアセチレンと青酸の混合瓦斯を反応温度 80~90°C、混合モル比 $\text{CH}\equiv\text{CH}:\text{HCN}=7:1\sim 10:1$ 、 $\text{pH}1.0\sim 3.0$ の条件下に触媒溶液中に通ずると青酸の反応率 90% 反応青酸に対する収率 95% でアクリルニトリルが合成出来る⁵⁾。尙此の場合塩化アンモンと塩化第一銅のモル比は 1:1 で充分である。而して此の反応で塩化アンモンの作用は塩化第一銅の溶解度を増加するものでそれ自身は特に触媒的作用を有しないものと一般に考えられている⁶⁾⁷⁾⁸⁾。然し乍ら筆者、立川等は塩化第一銅と塩化アンモンから生成する錯イオンが触媒作用を有するもので塩化第一銅のみについては触媒作用は弱いものと考えている。¹¹⁾ 溶液触媒の寿命は普通数週間持続するものである。アセチレンと青酸の混合比を下げる為に塩化第二水銀を助触媒として使用する¹²⁾ や瓦斯の流速を早める為塩化亜鉛を添加する方法¹³⁾ 等がある。その他アセチレン等の溶解度を増加せしめる為にアルコール類を添加する特許⁹⁾ もある。著者並びに立川等はフォルマミド系溶剤を添加してアセチレンの触媒溶液中の溶解度を増加せしめ収率を向上させた。¹⁴⁾ 亦塩化第一銅の代りに臭化物も同様に使用する事が出来る。¹⁵⁾ 尙第一銅塩の代りに第二銅塩を使用する方法もある¹⁵⁾ がこれは

触媒溶液中に銅粉と鉍酸とを使用している関係上第一銅塩を使用したのと同じ事になるものと思われる。筆者、立川等は塩化第一銅と各種アルカノールアミン類から成る液相触媒を用いて研究した結果触媒溶液のアセチレン吸収能とアクリルニトリル生成能との間には平行的な関係が存在する事を見出した。^{17), 16)} 即ちアセチレン自身の吸収能の大なる触媒程アクリルニトリルの収率はよく就中塩化アンモンとモノエタノールアミンから成る触媒が最も良い結果を示した。特に本直接合成法は活性なアセチレンを原料としている事と従来知られたモノビニールアセチレン合成法と全く類似している関係上次の如き各種の副反応が考慮せられる。



勿論反応条件如何によつて副生成物の種類、量等は異つてくるものと思はれるが選択的にアクリルニトリルのみを合成すると言う事は困難である。事実筆者等の実験¹⁷⁾に於ても色々の副生成物が確認されている。不純物を除去するには次の方法が研究せられている。

(a) 青酸を除去する為に云えば水酸化カルシウムの如き乳濁水溶液と共に振盪する方法¹⁸⁾ (b) 反応生成ガスを水中に通じてアクリルニトリルを水に吸収させ後共沸で分離精製する方法、^{19), 20)} (c) モノビニールアセチレン、ジビニールアセチレンを含むアクリルニトリルに4%臭素(溶媒四塩化炭素)溶液を加えて臭化物として除く方法²¹⁾ (d) 硫酸で処理後アンモニアで中和して精製する方法²²⁾ 等がある。又 Hg^{++} を含む硫酸溶液を用いてジビニールアセチレンを除く方法やパラフィン等を用いる方法等もある。

(ii) 氣相法による合成

固体触媒を使用して氣相法でアクリルニトリルを合成する方法は1947年頃から盛んに行はれる様になつた。而して之の反応が最も注目せられるのは E. Baum W.D. Herrmann 氏等の研究²³⁾である。氏等は(1930年)活性炭に10%の $\text{Ba}(\text{CN})_2$ を浸漬させたものを触媒とし之れにアセチレンと青酸の混合ガスを400~500°Cで通じて約10%の収量ではあるがアクリルニトリルを得てい

る。最近主として用いられている触媒もアルカリ金属青化物であつて担体としては木炭、活性炭、シリカゲル、アルミナゲル、グラファイト等の多孔質の物が多く中でも木炭が最も多く使用せられている。一例を挙げると木炭を1000°Cに加熱して吸着せられていた瓦斯状物質を蒸発させ之れを担体として20%青化ソーダの液体アンモニア溶液を吸着させた後アンモニアを追い出し更に此の物を少くとも10時間600~800°Cに加熱して活性化させ使用する。^{24), 25), 26), 27)} 反応温度は500~600°C前後が適當である。一般に此の種の触媒ではその活性寿命は短く種々欠点を有するのでその後改良する研究が行はれた即ちアセチレンと青酸瓦斯の他に水素瓦斯を混入する方法である。²⁴⁻³¹⁾ その組成は $\text{C}_2\text{H}_2 20$, $\text{HCN} 10$, $\text{H}_2 70$ の如くであつてアクリルニトリルの収量は最初の中は95%, 20時間後に於ても60%の収量を保持している。水素瓦斯の代りに窒素瓦斯を用いると最初72%の収量から16%に減少する。²⁸⁾ 亦0.5~1.2%容量の水を混入すると最初の中は80~90%, 20時間後には30~50%に幾分活性の減少は少なくなつて³²⁾くる。亦バリウムの添加も有効である事が知られており6~10

%のアルカリ金属水酸化物と可溶性バリウム塩1~2%担体に浸漬したもの³³⁾は触媒として優れておりアクリルニトリルの収量もよい様である。其の外触媒として使用せられたものに上述したアルカリ金属の青化物、水酸化物以外に炭酸もある。^{25, 31)} 亦アルカリ金属以外のものとして ZnO ³⁴⁾ の他 Zn 及び Cd の如きアルカリ土金属やその塩類の単体若しくは混合物、³⁵⁾ 90% ZnCr_2O_4 - 10% CdCr_2O_4 ³⁶⁾; ZnO-CdO ; ZnO-MgO ³⁶⁾ 等が用いられている又液相法とよく似た $\text{CuBr}_3 94$, $\text{NH}_4\text{Br} 296$, 水 260, $\text{HBr} 3$ ⁶⁰⁾より成る触媒或は NH_4Cl を含む2~5% CuCl を用いた触媒²⁷⁾も研究せられている。前述した様に此の種の固体触媒では反応温度が高い為か一般に活性の寿命が短いと言う欠点はあるが液相法に比べて不純物の少いアクリルニトリルが得られると云う利点はある様である。液相法、氣相法の賛否は別としても我が国の如き資源状態に於ては米国の様に原料をエチレン、プロピン、プロピレンアルデヒド等に求めるわけにはまいらない。最も手近な原料であるアセチレンと青酸から直接合成する方法が工業的にみて最も有利ではないかと思はれる。アクリルニトリルの直接合成法については此の程度にして次にポリアクリルニトリルの溶剤について述べてみたいと思ふ。

II ポリアクリルニトリルの溶劑

アクリルニトリルについては塊状重合、溶液重合、乳重合の他ビニール系化合物との共重合並びに Redox 重合、重合に於ける雰囲気特に酸素の影響等研究が詳細に行はれた為最近ではアクリルニトリル単独、或は共重合の技術が非常に進歩して来ている。重点して得られる重合体は之を滲透圧或は簡単には粘度を測定する事に依つて平均重合度（或は平均分子量）を知る事が出来るし又各個巨大分子の統計的な分子量分配も分別沈澱法によつて一応調べる事も出来る。一例を示すと平均分子量 85,000 のポリアクリルニトリルについて分別せられた分子量分配⁸⁸⁾は次の如くである。

第 1 表

分別	重量%	分子量 (滲透圧)	分別	重量%	分子量 (滲透圧)
1	6.6	135,000	6	10.1	62,000
2	33.0	113,000	7	5.9	69,000
3	5.2	131,000	8	4.9	44,000
4	15.1	77,000	9	3.1	17,600
5	6.9	66,000	10	8.5	<17,600

ポリアクリルニトリル或は之の物の含量の高い共重合物は従来既知の尖化水素、アルコール、エーテル、エステル、ケトン等の如き溶劑には全く溶解せずその為一時はこの物は三次元構造を有するとさえ言はれ繊維としては不適當であると考えられていた。然し乍らその後アクリルニトリルと塩化ビニールの共重合物がアセトンに溶解する事が知られると共にポリアクリルニトリルが特殊な無機塩類の濃厚水溶液に溶解する事が発見せられるに及んでポリアクリルニトリルに対する溶劑の研究も感んに行はれる様になつた。就中米商 Dupon 社に於ては驚くべき広範圍に亘る研究が行はれその間実に数千の有機化合物乃至混合物が試験された結果特有の官能基を有する可なり多数の化合物が溶解作用を有する事が見出された。溶劑に依つて溶かされた溶液は他のポリマーの溶液と同様に粘性であり且つ多くは冷却すると可塑的にゲル化し加熱によつて再び流動性の溶液となる。ポリアクリルニトリルに関する有機溶劑の溶解作用については色々研究せられているが E.E. Walker 氏の報告⁸⁹⁾が最も興味あるものと思はれる。之れによると例外はある様であるがポリアクリルニトリルの凝集エネルギー密度とほぼ等しい凝集エネルギー密度を有する溶媒が最も溶解作用が強い様である。勿論例外はあつて凝集エネルギー密度が同じ値を有するものでも溶解作用がなかつたり或は凝集エネルギー密度に差異はあつてもニトリル基に対して強いか又は特殊な親和力を有すもので溶解作用を有するものもある。凝集エネルギー密度は次の如く

$$\text{凝集エネルギー密度 (C.E.D.)} = \frac{L_{20} - \mu RT}{V_{20}}$$

(C.E.D.=Cohesive energy densities)

L_{20} : 蒸発潜熱 at 20°C in Cal/mol

V_{20} : molecular volume (分子容) at 20°C

μ : ratio Pv/PT (参照 Cope, Lewis & Weber; Ind. Eng. Chem., 23, 887. (1931))

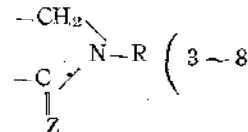
求める事が出来る次に du. pon 社が現在迄公表した主要な溶劑についてその有する官能基によつて分類して列記し最後に Imperial chemical Ltd., American Cyanamide Co., Eastman Kodak Co. の特許について極く簡単に代表的なものを述べてみる事にする。

(i) ホルミルアミン類

有名な N, N-Dimethyl Formamide⁴⁰⁾ を初め N,N-Dimethyl-methoxyacetamide 等がある。此の場合 amide (-CONH₂) の水素原子が二個共置換されている事が必要であつて Formamide 及び mono Methyl Formamide

は共に非溶劑である。Cn $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array} \right)_m$ (但し m, n

は整数 m ≥ 1, n/m = 1, 5,) m = 1, n = 0 を除く) 又 4-Farmylmorpholine, E-Caprolactm, 1-Formylpyrrolidine 等⁴²⁾ もポリアクリルニトリルを溶解する。

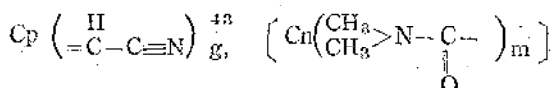


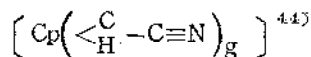
員環, R; H or CHO, Z; H₂ or O) 更に又 Diethyl thioformamide の如く

酸素を硫黄で置換せられたものも溶劑である。

(ii) ニトリル類

ニトリル類で最も簡単なアセトニトリルは高温で単に膨潤作用を有するのみで溶解作用がないが樹脂族のゼトニトリルで比較的鎖の短いもの即ち Malononitrile, Succinonitrile⁴³⁾ 等は溶劑である。其の他鎖の中に置換された酸素又は硫黄を有するニトリル類例えば bis(β-Cyanoethyl) ether, bis(β-Cyanoethyl) sulfide 等溶劑も溶解作用がある。更に又不飽和 (C=C の二重結合) な基を含むゼトニトリル, Funaronitrile, -OH 基と組合せた Hydroxyacetone nitrile, β-Hydroxypropionitrile 等も溶劑である。但し α-Hydroxypropionitrile は単に膨潤するだけであつて β-化合物に比較して溶解力は減少している。これは多分構造上の影響に依るものと思はれる。その他にまだ見受けられるが次に一般式だけを簡単の為示しておく。

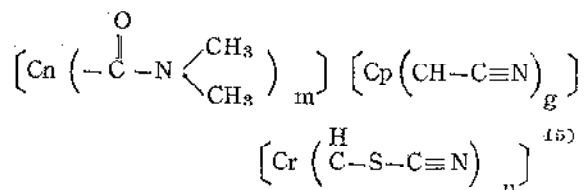




(但し各項数相互間には一定の約束がある)

(iii) チオシアネイト類

チオシアネイト類もニトリル類と類似の傾向を有し Methylthiocyanate は溶解力を持たないが Methylene dithiocyanate の如く第 1 の thiocyanate が導入されると溶解作用を有する様になる。Trimethylen dithio cyanate も同様に溶剤であるが之れ以上炭素数が増加すると溶解作用が失はれる。



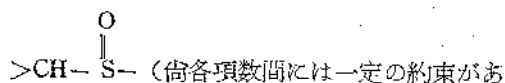
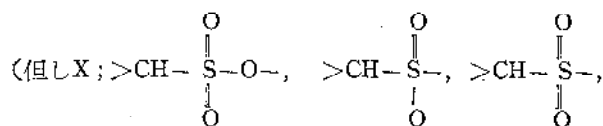
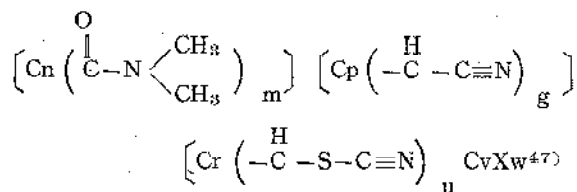
(此の場合も各項には相互間に一定の約束がある)

(iv) スルホン及びスルホンオキサイド類

Dimethyl sulfon 及び Ethylmethylsulfone は良い溶剤である。然し乍ら 1 個だけメチレン基の多い Diethyl sulfone では最早膨潤するだけである。此の事実は上述したホルミルアミン、ニトリル、チオシアネイト類に類

似しているものである。又 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 及 $-\text{S}(=\text{O})-$ の sulfoxy 基

1 個を含む 4~7 員環状化合物 Tetramethylene sulfone, 2-methoxy tetramethylene sulfone⁴⁶⁾ 等も溶剤として知られている。尚組合せについては次に一般式を示しておく。



(v) アセチルアミノ化合物⁴⁸⁾

比較的新しい溶剤として 4-Acetylmorpholine, 1-Acetylpyrrolidine, 1, 2-Diacetyl-1, 2-dimethylhydrazine, N,N'-Diacetyl-N, N'-dimethyl methylenediamine, N,N'-Diacetyl-

N,N'-dimethylethylenediamine, 1, 4-Diacetylpiperazine 等の N-アセチル化合物がある。

(vi) ラクトン類

γ -Butyrolactone 等がある。

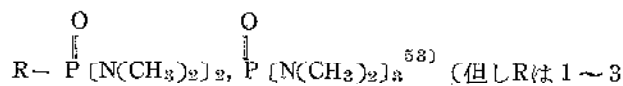
(vii) 芳香族アミノ化合物⁴⁹⁾

O-, m-, P-phenylene diamine, 2, 6-Diaminopyridine, Triaminotoluene 其の他数種のもが溶剤として知られている。

(viii) 芳香族ニトロフェノール類⁵⁰⁾

この群には 1-, 2-及び 4-Nitro-3-naphthol, 2-, 3-, 及び 4-Nitro-1-naphthol, m- 及び P-Nitrophenol 等が挙げられるが唯 O-Nitrophenol は非溶剤である。

以上主要な活性グループに従って分類してみたが上述した様に之れ等の活性基を適当に組合せた溶剤等もある訳であつて例えば N,N-Dimethylcyanoacetamide,⁴⁴⁾ γ -Methyl- γ - (N,N-dimethylcarbamyl-pimelonitrile⁴⁴⁾ 等がその一例である。猶溶剤研究の初期に於ては前にも触れたが、Li Br の如き特殊な無機塩類の濃厚水溶液が考えられたけれども、之等は何れもポリアクリルニトリルの性質に悪影響を及ぼす様で現在では殆ど顧みられていない尙独自の I.G. に於ても Du pont 社と殆んどよく似た研究が行はれた様であるが、重複する点が多いので省略する事にする。又特許に現れた上記以外の溶剤を拾つてみると、Imperial Chemical Industries Ltd. の Bivinylenesulfone⁵¹⁾ や炭酸エチル等、American Cyanamide Co. の (NCR) $\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{CN}$ ⁵²⁾ (但し R は CH_2X .) Eastman Kodak Co の



(但し R は 1~3 の炭素原子を有するアルキル基及び 2~3 個の炭素原子を有するアタケニル基) 等があり何れも並々ならぬ苦心の末見出した独自の溶剤である事がよく伺はれる。然し乍ら、之等多数の溶剤もそのすべてが、何れもその主目的であるポリアクリルニトリル紡糸に際して好適なものであるか否かは大いに疑問の様に思はれる (尙本溶剤の項は R.C. Houtz 氏の解説⁵⁸⁾ に負う所少くない)

次にポリアクリルニトリル並びに共重合物の紡糸した合成繊維について述べてみる事にする。

III ポリアクリルニトリル系繊維

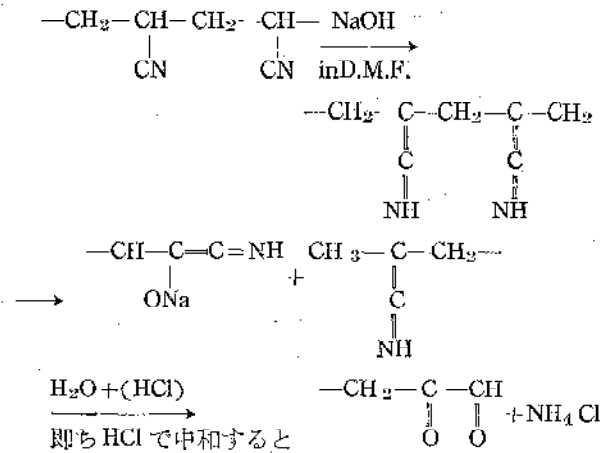
アクリルニトリルと他のビニール系化合物との共重合並びにポリアクリルニトリルの溶剤に関する研究等の進歩の結果後述する如き特性ある各種の合成繊維が今日製造せられる様になつた。以下ポリアクリルニトリルの性

生産と技術

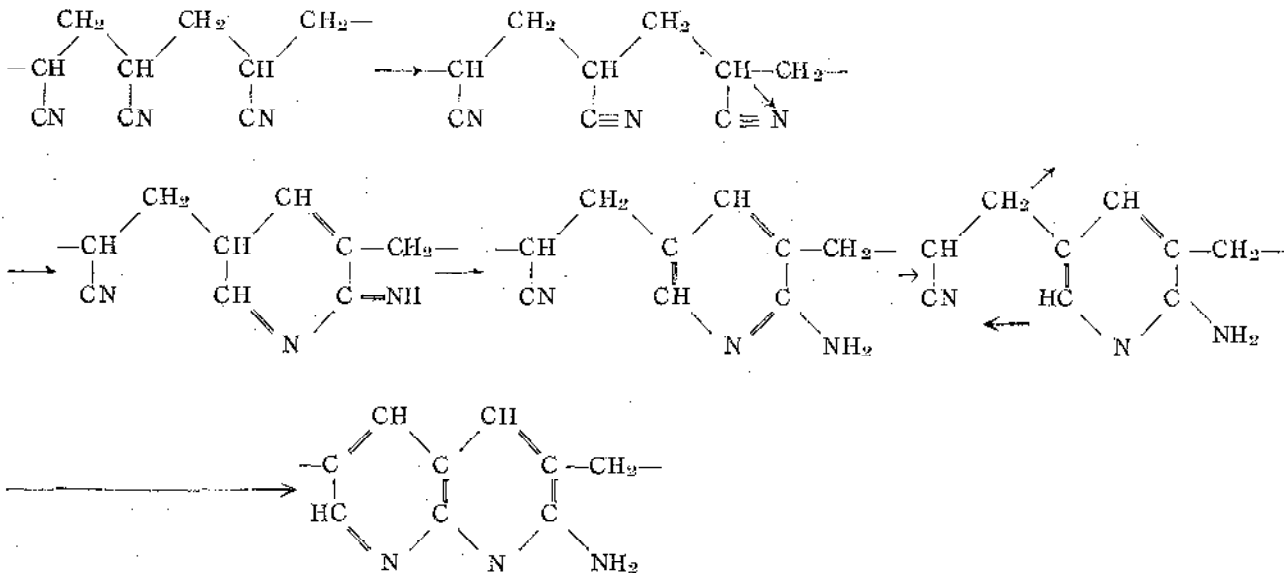
質、紡糸、繊維の性質等を簡単に述べてみよう。

(i) ポリアクリルニトリルの一、二の性質

ポリアクリルニトリルは上述した様に dimethyl formamide によく溶解するものであるが之の溶液に極く僅かのアルカリを添加すると速かに (1~2 秒後) 何らかの反応を起して黄褐色に着色し平均分子量が低下してくる。⁵⁴⁾ この現象は次式に示す様にポリアクリルニトリルの分子鎖が不規則に随所で切断される為であると考えられる。

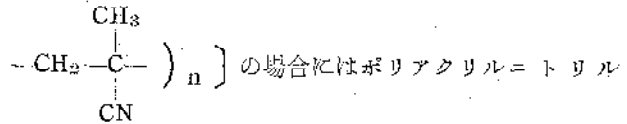


然し乍らポリメタアクリルニトリル $\left[\left(\text{---CH}_2\text{---C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CN} \end{array} \right) \right]_n$

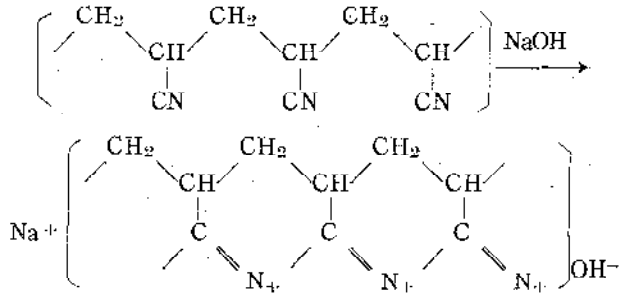


(ii) 紡糸

ポリアクリルニトリル及び共重合物の紡糸については各社共秘密になつていてその詳細は全く不明であるがポリアクリルニトリルの湿式紡糸について一例⁵⁶⁾を示すと次の様である。即ち紡糸液は dimethyl formamide 18



の場合にはポリアクリルニトリルの様には粘度は低下せず、着色現象を起すのみである。従つてその他に次式に示す様な naphthylidene type の構造による着色現象が考えられている。

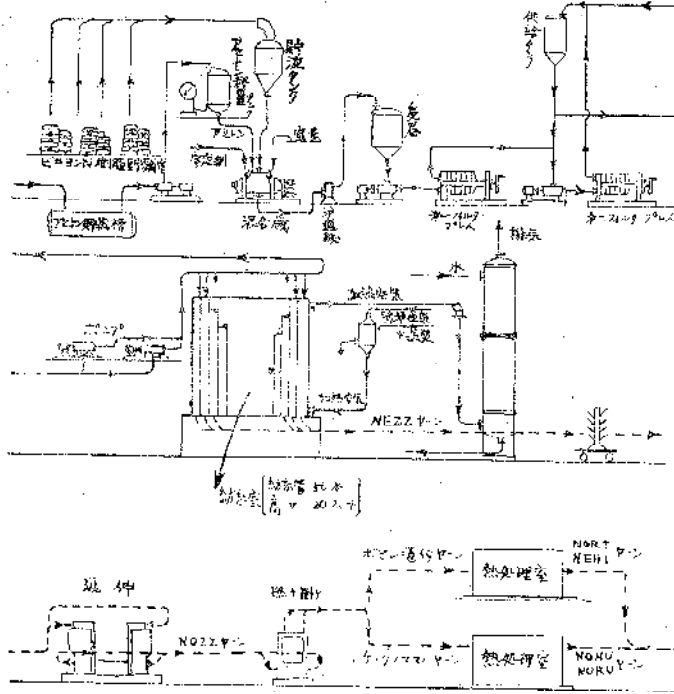


ポリアクリルニトリルの塩化亜鉛濃厚水溶液の紫外部吸収スペクトル測定の結果では α -アミノピリジンの生成は認められずに 240m μ に吸収の有するピリジン環の生成は観察している。⁵⁵⁾ 又ポリアクリルニトリルの糸を 200°C に数時間加熱すると黄色に変わり更にオレンジ色か漆黒色に変化する。⁵⁸⁾ 勿論極端に黒変させた場合は別としても変色したものは未だ強度と柔軟性を相当に残しており且つ熱に耐える様に変化している。此の事は熱処理によりポリアクリルニトリルが次の如く。変化し分子が再配列されるものと考えられている。

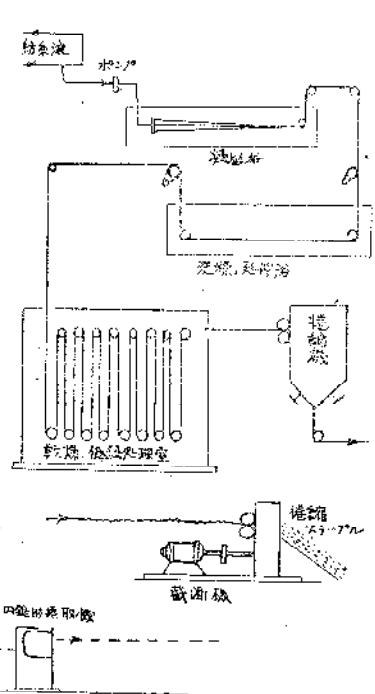
%ポリアクリルニトリル溶液、溶液温度 (100°C)、凝固浴 (グリセリン 140°C) 紡糸速度 (1 分間 470inch) 巻き取り速度 (1 分間 3,600inch) 等の条件である。最近では凝固浴としてグリセリンの代りに 12~32% のチオ硫酸ソーダ溶液⁵⁷⁾ (此の場合 104°C) が使用せられている

糸捲に巻き取つた糸は水洗後192°Cに加熱したロールに依つて延伸され最後に125°Cで1時間加熱緩冷される。Vinyon 繊維の場合には樹脂（アクリルニトリルと塩化ビニールの共重合体）をアセトンに溶かし少量の熱及光

に対する安定剤を添加して25%溶液となし濾過、紡糸、延伸、熱処理等が行はれ製品となる。第1図並びに第2図は Vinyon N系繊維の乾式並びに湿式紡糸法の順序を示したものである。



第 1 図 乾式紡糸法



第 2 図 湿式紡糸法

紡糸された繊維はその組成、処理条件等により各社によつて各異つた商品名がつけられている。

(iii) 繊維の種類と生産能力

近年各国共に競つて合成繊維の増産に努力が払われているが、特に米国に於てはアクリルニトリル系繊維の製

産に力が注がれている。而して米国に於けるアクリルニトリル系繊維の消費高は1955年には248,000,000ポンド/年1975年には1,200,000,000ポンド/年に達するだろう⁵⁸⁾とさえ言はれている。第2表は各社に於けるアクリルニトリル系繊維の組成、製産能力等を示したものである。

第 2 表

長 繊 維	組 成	会 社 名	生産能力 lbs/年	増産能力 lbs/年
VinyonN	60%塩化ビニール 40%アクリルニトリル	Carbide & Carbon Chemical Co. (U.S.A.)	180,000	
Orlon	ポリアクリルニトリル	E.I. Du Pontde Nemours and Co. (U.S.A.)	6,500,000	
Ranfaser	ポリアクリルニトリル	Casella Farbwerke Mainkur (Germany)		6,000,000
短 繊 維				
Dynel	60%塩化ビニール 40%アクリルニトリル	Carbide & Carbon Chemical Co.	6,000,000	20,000,000
Orlon	ポリアクリルニトリル	Du Pont	30,000,000	
Acrilan	85~90%アクリルニトリル 少量成分として酢酸ビニール、 ピリジン	Chemstrand Corp., (U.S.A.)	30,000,000	
Redon	ポリアクリルニトリル	Phrix Gmbh (Germany)		

尙 Acrilan は以前 Chemstrandと云はれたものである。

其の他アクリルニトリル系合成繊維については Tennessee Eastman, Industrial Rayon Corporation, 外二、三の会社でも興味を持たれている様であり且つ American Cyanamid に於ても X-51 なる繊維を発表している等各社状況からみても今後益々増産されてくるのではないかと推察せられる。次に Vinyon N 繊維で処理条件により種々慣用名が⁵⁹⁾つけられているので簡単に述べると次の如くである。即ち NEZZ, NOZZ, NOHU, NORU, NORT ... 等であつて之れは製造の場合の処理条件を示している

第1番目の記号：“N”はすべてに使用されその組成（60%塩化ビニール、40%アクリルニトリル）

第2番目の記号：“O”は延伸された物を示し“E”は無延伸

第3番目の記号：“H”は約100°Cで熱処理（緩冷）したものを示し“R”は高温（135~150°C）で熱処理（熱変形）せるものを示す。

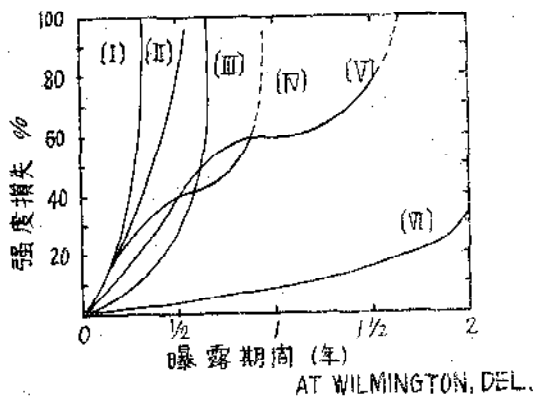
第4番目の記号：“U”は無延伸熱処理 100°C or 150°C で行つたものを意味し T は延伸熱処理を行つた物 ZZ, XX 此の記号は判然としないうが熱処理（100°C）熱変形（135~150°C）を行つていないものである事は間違いない。

次に各種繊維の性質について極く簡単に述べてみる事にする。

(iv) 繊維の性質

アクリルニトリル系繊維は各々の組成、処理条件に依つてその特性を異にする為それぞれに相応した用途に使用されなければならない。ポリアクリルニトリル重合物を紡糸した Orlon は色々特性はあるが、特に優れた性質の一つとして紫外線に曝された場合他の繊維に比較して強度が失はれないと言う事である。曝露試験に於ける他の繊維との比較は第3図⁶⁰⁾の如くである。

第 3 図



尚 (I) Silk, (II) Viscose Textile Rayon, (III) Acetate, (IV) Cotton, (V) Viscose Textile "Cordura" Rayon, (VI)

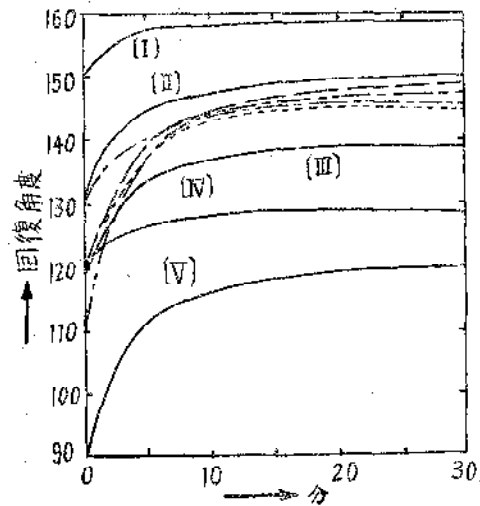
Orlon, 即ち2年後に於ても30%余りしか強度は損失しない亦水分吸収度は小さく且つ一般に乾燥が早いと言はれている。各種繊維とアクリル系繊維の水分吸収度、⁶¹⁾(水リゲーション%)との比較は第3表の如くである。

第 3 表

温度	70°F			78°F			
相対湿度	50%	60%	65%	60%	65%	95%	飽和
Saran	nil						<0.1
Vinyon HHstaple	nil						<0.1
Vinyon N				0.3	<0.5	約1	
Dynel				0.3~0.4		<0.5	約1
Orlon (Continuous fil.)				0.9			2 2.5
Orlon (staple)				1.2			6.1
X-51	1.1	1.5~1.6					
Acrlan				1.5~1.7			5
Vinyon (Kuralon)				4.5~5.0		10	30

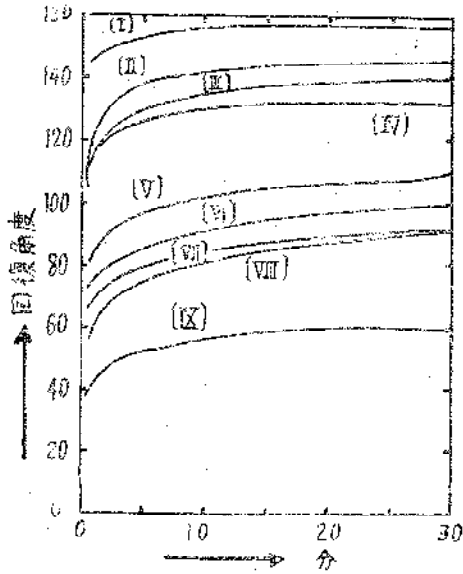
尚ポリアクリルニトリル繊維の湿潤時強度は乾燥時と比べて85~95%であつてそれ程に低下はしない。亦高温湿度に於ける他の繊維と皺回復性の比較⁶²⁾を示すと次の如くである。第4図は相対湿度65%、70°Fで (I) Dacron, (II) Orlon, (III) Acrlan, (IV) Dynel, (V) Linen, ... Cotton, ... Wool, ... Viscose, ... Viscose Acetate Blend を示す

第 4 図



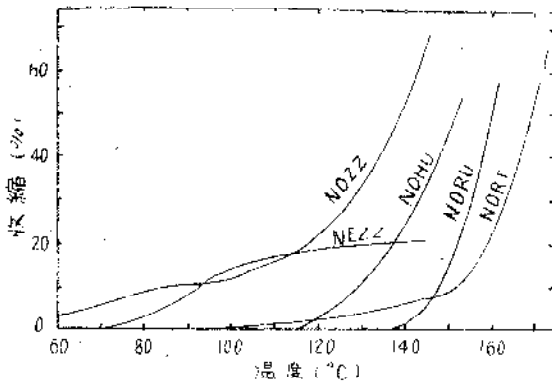
第5図は相対湿度90%、70°F、(I) Dacron, (II) Orlon, (III) Acrlan, (IV) Dynel, (V) Wool, (VI) Cotton, (VII) Viscose Acetate Blend, (VIII) Viscose (IX) Linen を示す。尚試験は何れも Monsanto Tester を使用されている。

第 5 図



次にアクリルニトリル系繊維の収縮について温度並びに湿度との関係を示すと次の様になる。第6図は特に Vinyon N 系繊維について温度と収縮の関係を示したものである。尚 (NEZZ: spun yarn, 無延伸)、(NOZZ: 延伸1289%、熱処理せず)、(NOHU: 延伸1289%、熱処理110°C)、(NORU: 近伸1289%、熱処理135°C)、(NORT: 近伸1289%、熱処理150°C)

第 6 図



第4表は高温に於ける乾燥時並びに湿潤時の収縮⁶⁰⁾を示したもので Vinyon N 系と Orlon との比較を示している。

第 4 表

		dry	Wet
Vinyon NOZZ	80°C	8.5	13.0
	100°C	15.0	21.0
	120°C	25.0	53.0
Vinyon NOHU	100°C	0	1.0
	120°C	2.2	37.4
Vinyon NORU	100°C	0	6.0
	120°C	0.3	1.5
Orlon (filament)	117°C	1.8	1.3
	134°C	2.8	7.5

其の他最近発表されたX-51長、短繊維に対する変色性が発表されている⁶⁴⁾ので第5表に掲げておく。

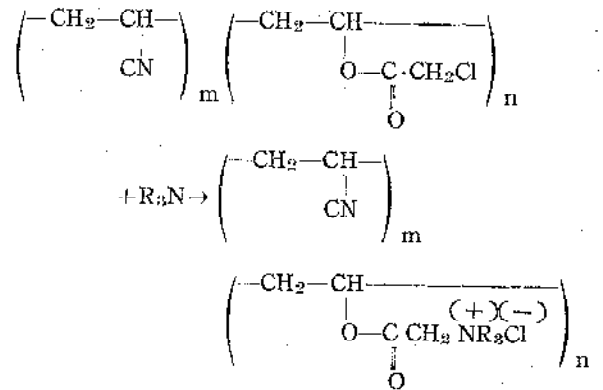
第 5 表

	Filament		Staple	
	明るさ	黄色さ	明るさ	黄色さ
元の糸	78~82	0.16~0.22	81~88	0.04~0.10
240°Fで 0.5時間	74~78	0.18~0.24	75~80	0.11~0.17
275°Fで 6時間	55~65	0.39~0.45	53~57	0.38~0.41

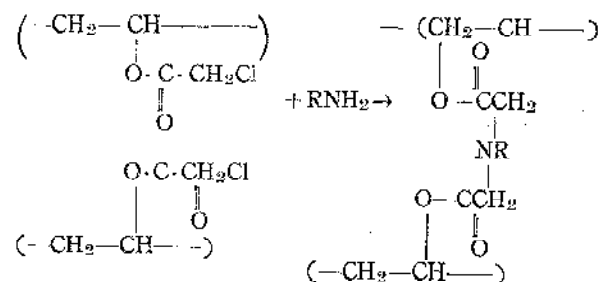
(但しMgoの明るさ100%)

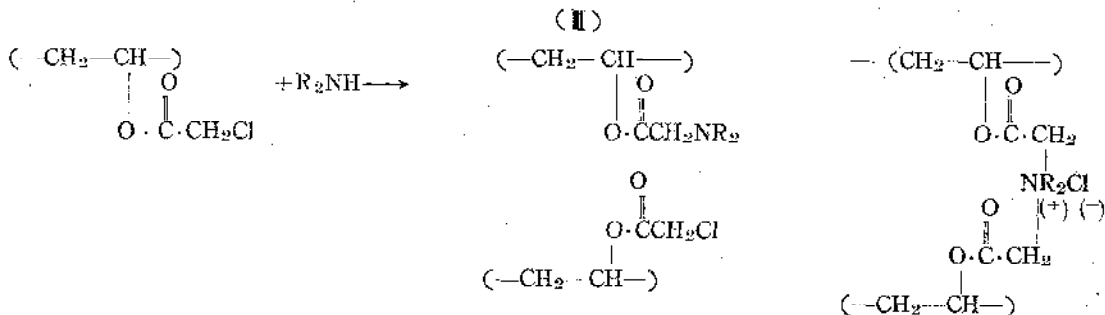
次にアクリルニトリル系繊維の染色性とその改良法について極く簡単に述べてみる。アクリルニトリル系繊維の中でも Acrilan, Vinyon N, Dynel 等は比較的染色され易いが Orion は前者に比べると染色は困難である。染色を要求する時には一般に P-フェニールフェノール、又は銅塩が使用される。⁶⁵⁾此の染色で最も大切な事は染色温度である最近では種々な高温染色法が研究され改善せられているが之れとは別にアクリルニトリル系繊維の染色を改良するため親和性アミノ基を導入する研究⁶⁶⁾が行われている。即ちアクリルニトリルとビニールクロルアセテートとを共重合させ後之れに各種アミノ化合物を反応させるものである。但し此の場合反応させるアミノ基の種類(≡N, -NH, -NH₂)により生成する重合体の性質が異つて来る。その反応機構は次の様である。

(I)



(II)





其の他比重電氣的性質、耐薬品性、耐溶剤性、防虫性等については既に限られた紙数を遙かに超過しているの

でこゝでは省略する事にする。最後にビニール系合成繊維の物理的性質の一覽表(7)を掲げておく。

ビニール繊維の物理的性質

Fibers	Type	Tenacity gpd/% Elongation	Initial Modulus g.p.d.	Stibb- ness g.p.d.	Tough- nes g/ den/cm	Elastic Instanta- neous	Recovery Retarded
Vinyon HH Staple	塩化ビニール、 アセテート	0.7/120— 1.0/100		1.5		53(3%)	
Vinyon N, Grade NEZZ	アクリルニトリル	0.7/99	40	0.68	0.33	77(3%)	
Vinyon N, Grade NORU	アクリルニトリル	3.0/40	60	7.5	0.60	60—65(2%)	
Kuralon, Type E	ポリビニールフオル マール	2.0/45— 3.0/30		7.2	0.61	97(2%)	
Dynel	塩化ビニール、 アクリルニトリル	2.5/45— 3.5/33	35—45	9.7	0.48	85(2%)	54(2%)
Orlon Stapl	ポリアクリルニトリル	1.5/32— 2.3/26	15.5—34.5	53	0.68	90%at 80%load	
Vinyon regular (ST)	塩化ビニール、 アセテート	2.0/35— 2.8/20		7.7		92(2%)	53(2%)
X-51 Staple	ポリアクリルニトリル	2.0/30— 3.0/20	40	40		97(2%)90(3%)	
Vinyon N, Grade NOHU	塩化ビニール、 アクリルニトリル	3.5/23		15	0.40	60—65(2%)	
Kuralon Type D	ポリビニールフオル マール	2.5/25— 3.7/20		13	0.55	95(2%)	71(2%)
X-51 Continuous filament	ポリアクリルニトリル	3.4/24— 3.9/20	60				
Vinyon High Tenacity (HST)	塩化ビニール、 アセテート	3.5/20— 4.0/18		2.4			
Saran Staple (20denier)	塩化ビニリデン、 塩化ビニール	0.9/21— 1.5/16	7—8				
Acrilan	ポリアクリルニトリル	3.5/17.5— 3.8/17	30	0.32	0.32	80(2%)	
Orlon Continuous filament	ポリアクリルニトリル	3.5/15— 3.6/14	87	28	0.29	97(2%)	85(2%)
Vinyon N Grade NOZZ-900	塩化ビニール、 アクリルニトリル	3.7/13		28	0.24	93(3%)	
Kuralon Type C	ポリビニールフオル マール	4.0/25— 5.0/12		29	0.46	75(2%)	
Vinyon N Grade NOZZ-1300	塩化ビニール、 アクリルニトリル	4.2/10	95	42	0.21	93(3%)	
Kuralon Type B	ポリビニールフオル マール	5.0/15— 6.9/7			0.47	85(2%)	

(以上G.H. Fremon 氏の綜説に負うところ少くない)

結 語

以上簡単ではあつたがアクリルニトリルの合成から初まつて繊維の二、三の性質について記述した。アクリルニトリル系繊維は幸いな事に我が國に於て最も資源的に有利なアセチレンを原料として直接合成する事が出来る為ビニロン繊維と同様に是非発展させたい合成繊維の一つである。我が國に於ても既にアクリルニトリル合成

並びに繊維の研究は中間試験の域を脱して工業化一步手前にある様にも思はれる。今後この方面の発展が期待せられると共に斯工業確立の一日も早からん事を念願している次第である。

【参 考 文 献】

- 1) 神原周;アクリルニトリルの化学 (1952) 高分子文庫12

- 同上;高分子の化学と工業、p. 36~53 (1950)
- 2) 吉田壽隆、立川利久;有機合成化学協会誌、**10** 39 (1952)
 - 3) 井本稔;最新の化学とその応用第4集、p. 56~66 (1952)
 - 4) G.H. Fremon; Technology of Synthetic Fibers, p. 135~193 (1953)
 - 5) D.R.P., 728, 767, Nov. 1942; C.A., **38** 379 (1944)
 - 6) U.S.P., 2, 385, 469, Sep. (1945); C.A., **40**, 351 (1946)
 - 7) U.S.P., 2, 409, 124, Oct. (1946); C.A., **41**, 1235 (1947)
 - 8) U.S.P., 2, 417, 068, Mar. (1947); C.A., **41**, 3812 (1947)
 - 9) Brit.P., 591, 945, Sep. (1947); C.A., **42**, 922 (1948)
 - 10) Brit.P., 601, 076, Apr. (1948); C.A., **42**, 7314 (1948)
 - 11) 吉田壽隆、立川利久有機合成化学協会誌、**10**, 171 (1952)
 - 12) U.S.P., 2, 442, 040, May (1948), Brit. P., 593, 851 Oct. (1947); C.A., **42**, 2269 (1948)
 - 13) U.S.P., 2, 454, 308, Nov. (1948); C.A., **43**, 1795 (1949)
 - 14) 吉田壽隆、立川利久;有機合成化学協会誌、**11**, 268 (1953)
 - 15) U.S.P., 2, 486, 659, Nov. (1949); C.A., **44**, 4022 (1950)
 - 16) 吉田壽隆、立川利久;有機合成化学協会誌、**10**, 335 (1952)
 - 17) 吉田壽隆、立川利久、広野達夫;日化第6年会講演;講演要旨集、p. 117.
 - 18) U.S.P., 2, 351, 157, June (1944); C.A., **38**, 5227 (1944)
 - 19) U.S.P., 2, 324, 854, July (1943); C.A., **38**, 118 (1944)
 - 20) U.S.P., 2, 526, 676, Oct (1950); C.A., **45**, 2016 (1951)
 - 21) U.S.P., 2, 382, 383, Aug. (1945); C.A., **39**, 5253 (1945)
 - 22) Brit. P., 579, 785, Aug. (1946); C.A., **41**, 2431 (1947)
 - 23) Ger. P., 559, 734, May. (1930); C.A. **27**, 735 (1933)
 - 24) Brit. P., 581, 035, Sep. (1946); C.A., **41**, 2072 (1947)
 - 25) U.S.P., 2, 419, 186, Apr. (1947); C.A., **41**, 4802 (1947)
 - 26) Brit. P., 584, 662, Jan. (1947); C.A., **41**, 3813 (1947)
 - 27) U.S.P., 2, 423, 186, July (1947); C.A., **41**, 6032 (1947)
 - 28) U.S.P., 2, 413, 623, Dec. (1946); C.A., **41**, 1697 (1947)
 - 29) Brit. P., 580, 035, Aug. (1946); C.A., **41**, 2431 (1947)
 - 30) Brit. P., 603, 699, June (1948); C.A., **43**, 105¹ (1949)
 - 31) Brit. P., 628, 023, Aug. (1949); C.A., **44**, 1306 (1950)
 - 32) U.S.P., 2, 413, 496, Dec. (1946); C.A., **41**, 1697 (1947)
 - 33) U.S.P., 2, 502, 678, Apr. (1950); C.A., **44**, 5899 (1950)
 - 34) 日特、155, 253, Mar. (1943); C.A., **44** 3006 (1950)
 - 35) U.S.P., 2, 425, 267, Aug. (1947); C.A., **41**, 7409 (1947)
 - 36) Brit.P., 603, 700, June (1948); C.A., **43**, 1051 (1949)
 - 37) U.S.P., 2, 409, 124, Oct. (1946); C.A., **41**, 1235 (1947)
 - 38) R.C. Houtz; Textile Res. Jour., **20**, 786~801 (1950)
 - 39) E.E. Walker; J. Appl. Chem., **2**, 470 (1952)
 - 40) U.S.P., 2, 404, 713, July 23 1946; C.A., **41**, 150 (1947)
 - 41) U.S.P., 2, 404, 714, July 23 (1946); C.A., **41**, 294 (1947)
 - 42) U.S.P., 2, 404, 719, July 23 (1946); C.A., **41**, 479 (1947)
 - 43) U.S.P., 2, 404, 715, July 23 (1946); C.A., **41**, 295 (1947)
 - 44) U.S.P., 2, 404, 716, July 23 (1946); C.A., **41**, 478 (1947)
 - 45) U.S.P., 2, 404, 718, July 23 (1946); C.A., **41**, 479 (1947)
 - 46) U.S.P., 2, 404, 722 July 23 (1946); C.A., **41**, 479 (1947)
 - 47) U.S.P., 2, 404, 717 July 23 (1946); C.A., **41**, 478 (1947)
 - 48) U.S.P., 2, 580, 393, Jan. 1 (1952); C.A., **46**, 10687 (以下57頁に続く)