

氏 名	宮 道 一 夫 みや みち かず お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 132 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	ポリアクリロニトリル繊維およびその炭素化に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 桜 田 一 郎 教 授 岡 村 誠 三 教 授 堀 尾 正 雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は2編14章よりなり、第1編はポリアクリロニトリル繊維の製造、第2編はポリアクリロニトリル繊維の耐炎化および炭素化に関する研究を記したものである。

第1章はポリアクリロニトリルの希薄溶液粘度の測定を基礎として、その溶解性を論じたものであり、ポリアクリロニトリル繊維を紡糸する際に実際に問題になる3種の溶剤については、その溶解力は次の順位にあることが見出された。60%塩化亜鉛水溶液>ジメチルスルホオキシド>ジメチルホルムアミド。またアクリル酸メチルを共重合させたポリアクリロニトリルの場合には、前者の含有率10%以下においては、ジメチルスルホオキシドの方がジメチルホルムアミドより好溶剤であり、それ以上の含有率においてはこの順位は逆転する。

第2章においては、アクリロニトリルのジメチルスルホオキシド中におけるアゾビスイソブチロニトリルを開始剤とする均一系溶液重合に関する研究が行なわれ、全重合速度は開始剤濃度の0.5乗に比例するが、モノマーの1乗則からは偏異することが認められた。またジメチルスルホオキシドに対する連鎖移動定数も求められたが、それは 10^{-4} の桁であった。

第3章においては、アクリロニトリルの塩化亜鉛濃厚水溶液中における均一系溶液重合について研究が行なわれた。開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリルならびに過硫酸カリウムが用いられたが、それぞれの場合について、全重合速度の開始剤、モノマー、塩化亜鉛濃度の依存性が定量的に明らかにせられ、さらに重合反応の見かけの活性化エネルギーが求められた。また著者はアクリロニトリルの塩化亜鉛水溶液の紫外線吸収スペクトルならびに粘度の測定から、アクリロニトリルと、塩化亜鉛の間にコンプレックスが生成することを明らかにし、アクリロニトリルはこのようなコンプレックスの状態においては、コンプレックスを形成していない場合より重合し易い状態にあることを推定している。

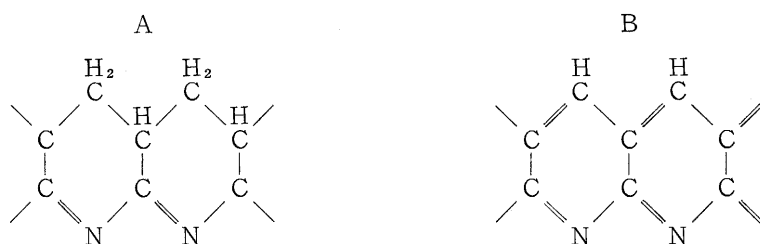
アリルスルホン酸ソーダはアクリロニトリル系合成繊維にカチオン染料に対する親和性を与えるとともに、水系湿式紡糸における失透現象を防ぐ共重合成分として有用であることは知られているが共重合反応

の詳細は明らかにされていない。著者は第4章において、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤とし、ジメチルスルホキシドを溶剤とする均一系溶液重合および過硫酸カリ―亜硫酸水素ナトリウムを開始剤とし水を溶剤とする不均一系懸濁重合の二つの系について上記共重合反応を詳細に研究し、それぞれの系においてモノマー反応性比を求めた。

第5章においては、アクリロニトリルの均一系重合反応によって得られたポリアクリロニトリル溶液をそのまま紡糸原液に用いて繊維を製造する目的をもって、ジメチルスルホキシドおよび塩化亜鉛60%水溶液中での均一系重合反応の経過が詳細に吟味せられ、ジメチルスルホキシドを溶剤とし、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤に用いる系は工業的にも応用可能であろうとの結論に達した。

第6章においては、前章において工業的に有望と認められた系について、20%のポリマー濃度の紡糸原液を得る目的で重合反応が実施され、さらに進んで紡糸実験が行なわれ、良好な糸質の繊維が得られることが明らかにせられた。アリルスルホン酸ソーダ0.5モル%を含有する繊維の強度的性質の典型的な例は次のごとくである。乾燥引張り強度 4.35 g/d, 乾燥伸度31%, 結節強度 2.63 g/d。

第7章以下は主としてポリアクリロニトリル繊維の耐炎化および炭素化に関する研究を誌したものである。第7章においては、ポリアクリロニトリル繊維の加熱に伴う構造の変化が、特に 250°C 以下での加熱の場合について検討された。加熱は酸素のない場合、微量の酸素が存在する場合ならびに充分量の酸素が存在する場合（空气中加熱）などの三種の場合について行なわれた。検討に使われた手段は、元素分析、発生する青酸およびアンモニアの定量、赤外線吸収スペクトルの測定、X線干渉強度曲線の測定、電子スピン共鳴スペクトルの測定、溶解度の測定などであった。詳細に行なわれた実験の結果によれば、加熱時における酸素の存在は脱水素を著しく促進するが、一方窒素含量にはほとんど影響せず、またいずれの雰囲気中の加熱においても窒素含量の低下の度合は非常に小であった。これらの結果と赤外スペクトルによる研究結果とを合わせて、著者は、熱処理物中には次の A, B 両タイプの環状構造が混在し、酸素の存在しない雰囲気中では主に A が、他の場合には主に B が生成するものであると結論した。



溶解性に関する試験によっては、次のような結果が得られた。すなわち、酸素のない場合は熱処理温度の上昇とともに85%ギ酸水溶液中の溶解度が増加し、250°C で3時間熱処理すれば完全に溶解する。これに対して酸素の存在する場合にはいずれの温度での熱処理物も溶解しない。また真空中処理で得られるギ酸可溶物を空气中で再加熱するとギ酸に不溶になる。これらの不溶性は、架橋の形成にもとずくと考えられる。

第8章においては、空气中において発炎、燃焼しないような温度条件でポリアクリロニトリル繊維を熱処理することにより耐炎化されるとの事実にもとずき、180°~450°C 間の温度で熱処理した場合の熱処理条

件（温度と時間）と熱処理繊維の糸質の関係について吟味が行なわれるとともに、特に 250°C 以上の熱処理温度における構造の変化に関しても検討が加えられた。ポリアクロニトリル繊維を 180°~240°C の間の温度で熱処理した場合には、繊維の重量減少が約 4 % に達した時耐炎化され、得られた耐炎化繊維の引張り強、伸度は熱処理温度に無関係であった。250°C 以上で加熱すると急激に分解し、融着したもろい残渣のみが残る。それ故に 250°C 以上の加熱効果を調べるためには、あらかじめ 240°C 以下で予備熱処理を行なう必要があるが、このようにして行なわれた実験結果によれば、250°C 以上の熱処理により、強、伸度は一度上昇し、約 300°C 以上になれば低下する。

第 9 章においては、ポリアクロニトリル繊維およびその織物を 300°C で空気酸化して得られた耐炎化繊維および織物を、窒素雰囲気中で 1000°C までの各温度で 40 分熱処理していわゆる炭素化を行なう過程に関し、熱処理物の強、伸度的特性ならびに構造変化について研究が行なわれた。熱処理温度の上昇とともに単繊維の強度は増加するが紡績糸ならびに織物のそれは減少する。これは単繊維はその強度の増加とともに伸度は減少し、もろくなるために、せん断力に対し弱くなり紡績糸ならびに織物の強度は減少することによるものと思われる。また構造的には、耐炎化繊維の熱処理により A 型構造が、次第に B 型に変わり、さらに、500°~600°C 以上では急激な分解と、それにともなう再結合によりグラファイト型が生成することが認められた。

第 10 章においては、ポリアクロニトリル繊維を直接窒素下で 250°~1000°C での各温度で熱処理した場合の熱処理温度の上昇に伴う構造の変化が研究せられた。

第 11 章においては、ポリアクロニトリル繊維、耐炎化繊維およびその熱処理物について、酸化性雰囲気中での熱安定性と燃焼性が検討された。一定条件下で測定された結果によれば、耐炎化繊維の優れた特性は燃焼性が低いことにある。約 40% の酸素を含む雰囲気中でも赤熱燃焼は進行しない。また、70% の酸素濃度雰囲気中で測定した赤熱燃焼速度は熱処理温度が高いほど小さくなり、1000°C の熱処理物は酸素濃度を 81% に高めても赤熱燃焼は起きない。

第 12 章においては、耐炎化織物および、その熱処理物について、各種薬品中に 50°C 以下で浸漬した場合の織物の引張り強さの変化ならびに重量変化が詳細に調べられた。また、この実験に関連して、耐炎化織物を硝酸、王水、過塩素酸または硫酸のような強酸化剤が織物の引張り強度を顕著に向上させることが判明したので、耐炎化繊維について同様の実験が行なわれたが、この場合には、著るしい伸度の増加とヤング率の低下が認められた。この結果著者は、織物の場合の強力の増加は、酸化剤により分子間架橋が切断され、構成繊維に柔軟性が与えられることによるものと解釈している。

第 13 章においては、耐炎化繊維の工業的製造の条件が詳細に検討せられた。

第 14 章においては、セルロース繊維の炭素化について研究が行なわれ、ポリアクリロニトリル繊維の場合と比較された。

論文審査の結果の要旨

ポリアクリロニトリルより合成繊維を製造するには種々の方法があるが、著者はアクリロニトリルの均一系溶液重合を行ない、その重合液をそのまま紡糸原液として用いて繊維を製造しようとの目的で本研

究に着手した。溶剤としては、60%塩化亜鉛水溶液、ジメチルスルホオキシド、ジメチルホルムアミドなどが問題になるが、著者は前2者を取り上げ、詳細な研究を行ない、それぞれの場合についてその重合機構をほぼ明らかにすることができた。またポリアクリロニトリルの溶解性を高め、糸質の向上をはかるためにアクリロニトリルとアリルスルホン酸ソーダとの共重合に関しても詳細な研究が行なわれ、これらの研究の結果、ジメチルスルホオキシドを溶剤とし、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤に用い、アリルスルホン酸ソーダを0.5モル%程度共重合させる方法が工業的に実施可能であるとの結論に達した。

つづいて著者は、ポリアクリロニトリル繊維を、空気の下あるいは不存在下に200°Cから1000°Cの広い温度範囲にわたり加熱し、これを耐炎化あるいは炭素化することに関し詳細な実験を行ない、繊維の化学構造、物理的性質などの変化、特に熱安定性、耐炎性の変化を明らかにすることができた。耐炎化繊維の製造を工業化するとすれば、ポリアクリロニトリル繊維を240°Cあるいは、これより幾分低い温度で、空气中で、定温加熱する方法、または、上記のように加熱した後さらに300°C付近で再加熱する方法が適当と考えられるが、著者は上記事実を参照し、工業的方法として段階的昇温加熱法に到達した。

これを要するに、本論文は、ポリアクリロニトリルの溶解性から出発し、アクリロニトリルの均一系溶液重合に関し研究を行ない、また溶液重合によって得られたポリマー溶液を直接紡糸原液に用いてポリアクリロニトリル繊維を製造する方法を完成し、さらに、ポリアクリロニトリル繊維の耐炎化、炭素化に関し詳細に研究し、幾多の貴重な事実を明らかにし、その工業化の基礎を確立したものであり、学術上ならびに工業上寄与するところ多く、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。