第3報 P.V.A 繊維のテトラメチレンジイソシアナート 処理による引張り強伸度の變化について

I 緒 言

前報の方法によつて得た T.M.D. 附加量の種々異なる P.V.A 繊維及びこれらを更に熱処理した繊維試料

について、引張り強伸度を測定し、T.M.D. 附加量とその機械的性質との關係を検討して、繊維の非結晶域内 P.V.A 分子間にデウレタン架橋結合の導入した事を推論せんとする。

Fig. 1

Fig. 2

II 実験

強伸度の測定は K.S. センメーターを用いて、乾燥、結節共に各試料単繊維30乃至60本について行い、その平均値を求めた。熱処理は温度計を挿入した太目の試験管中に繊維を吊し、全体を油浴中に深く浸して行つた。

III 実験結果とその考察

まず水中で膨潤前処理を施した 3 Bp 及び 1 Bp 系列についての結果を第 1, 2 図に示す。附加量 0 の點は、T.M.D. 濃度 0 % で処理したブランクテスト試料（前、後処理等すべて他の処理繊維と同一に行つた）で、これを未処理繊維（但し脱芒硝操作を施してあるもの）のそれと比べると、伸度には大差ないが強度は兩系列とも低下している。フランク処理のみで、原料繊維の組織弛緩の起る事が認められる。

處理繊維の伸度は乾燥、結節何れも、T.M.D. 附加量の増大に伴つて初め急激に減少し、12~15%位の附加量のものからはほぼ一定値を示す様になる。又この附近から結節伸度の曲線は乾燥伸度の曲線より低くなる。次に強度の變化を見ると、兩系列とも附加量 5~8 % 附近に 1 つの極大値を示し、ここを境として乾燥、結節の強度差が明瞭となる。更に附加量の増加するに従つて、その開きは益々大きくなる。試みに結節 / 乾燥の強度比と附加量との關係を圖示すると第 3 圖の如

くなり、この強度比は附加量にはほぼ逆比例して低下する事が認められる。

Fig. 3

1 Bp 系列の強度—附加量の關係曲線(第 2 圖)は初めから上昇し、附加量 6~8 % に於いて明瞭な極大を示す。次に極少を通つて又僅かに上昇する傾向を示す。これは 1 Bp 系列の試料が充分な膨潤前処理をうけて、接合點の少ない状態で T.M.D. と附加反應した結果、比較的純粋な架橋効果が發現されている事を示すものと考えられる。恰も生ゴムの加硫時に於ける、抗張力、伸度と加硫度との關係によく類似した経過を示す事は興味ある結果である。⁽¹⁾

即ち變形力に對して敏感に伸びを示す所の非結晶部分に富む P.V.A 分子間にジウレタン架橋結合が導入され、且つそれ等が比較的均一に分布しているために、架橋點の増加と共に分子間のすべりが抑制されて伸度

Fig. 4

が低下する一方抗張力は補強されるのであろう。併し極大点を過ぎた附加量の試料では恐らく反応が残存する結晶域に及び、結晶域組織の弛緩を惹起すると共に、架橋度の増加とのかね合い如何によつて、強度に複雑な変化を示すものと思われる。第1圖の3Bp系列では、1Bp系列の場合程膨潤前処理が充分でなく、局部的な歪の残存によつて影響されるためか、1Bp系列の如き單純な強度—附加量關係曲線を示さないが、

類似した傾向は認められる。

次に繊維の膨潤を抑制しつつ反應に導いた2Bp系列（脱芒硝及び前處理は何れも50%メタノールを用いた）に於いても、T.M.D. 附加量と強伸度の關係は、第4圖の如く先述の2つの系列に類似した傾向を示す。

これ等3つの系列の代表例について、強伸度その他の測定値を第1表に示す。

表中試料番號にカッコを附してあるのは、その各系

第 1 表

試料番號	T. M. D. 附加量%	V. A. / 結 T. M. D. モ ル 比	デニール	乾燥(RH65%)		結節(RH65%)		熱水(100°C) 中60分浸漬 後の收縮率%	ヤング率 kg/mm ²	
				強度d/g	伸度%	強度d/g	伸度%		RH65%	水中
1 p—1	0	—	5.33	0.97	170.35	1.00	190.89	—	46.5	2.4
1Bp—2	3.1	100	5.92	1.22	127.24	1.20	137.47	—	64.1	2.8
(1Bp—4)	8.0	40	6.00	1.68	69.34	1.56	69.41	15.3	74.6	7.9
1 p—6	11.6	27	5.75	1.33	34.37	1.05	32.24	8.8	72.1	16
1 p—3	23.0	14	6.72	1.37	31.27	0.85	21.70	1.2	135.2	36
2 p—1	0	—	2.80	3.55	37.98	3.12	36.88	—	—	—
(2Bp—1)	1.0	200	2.16	4.44	37.31	3.49	37.97	切斷	—	—
2Bp—7	1.3	154	2.53	4.27	29.96	3.51	26.62	—	—	—
3 p—1	0	—	4.64	1.52	128.17	1.58	129.26	—	54.3	—
(3Bp—4)	4.7	71	5.53	1.47	68.52	1.55	79.98	19.1	—	—
3Bp—7	15.2	21	5.21	1.36	30.37	0.85	23.48	13.1	102.8	—
3 p—3	20.0	16	6.31	1.31	30.85	0.73	16.30	6.9	—	—

列の強度—附加量曲線に於ける極大點に近い試料である。カッコを附した3者を比較して注目される事は、膨潤前處理の不充分な系列程、強度—附加量曲線の極大部が低附加量側へ移っている事である。かような極大部に相當する處理では、結節強度の低下も僅少で、又次報に述べる様に良好な弾性を保有するので架橋の導入條件としては、最も適したものと考えられる。従つて實用纖維に附與すべき架橋度の範圍は、その纖維の有する結晶域量との關聯に於いて、決まつてくるものと思われ、通常の實用纖維の如き結晶域の多い場合には、比較的僅かの架橋導入で品質改善の効果を擧げる事が豫想され、又その様な實例も多い様である。⁽²⁾

(3)

併し P.V.A 纖維（末後處理）の如き水溶性の著大な纖維では、當然の事ながら、強伸度、弾性等について好適な程度の架橋化のみでは、尙耐熱水性（これについては次報に詳報する）の向上を期する事ができない。又耐熱水性を充分にする程架橋度を高めれば、可撓性を失ひ機械的諸性質は低下してしまう恐れがある。

架橋處理劑の適當なる撰擇或いは架橋後の熱處理等も1つの方法であるが尙多くの問題がある。

次に適度の T.M.D. 架橋化を施してある試料について、更に熱處理を加えた際の結果を2, 3報告する。

1Bp系列の強度—附加量曲線に於ける極大點附近の試料1Bp—4（T.M.D. 附加量8%）について、溫度を變えて熱處理を行い、第2表の如き結果を得た。

即ち、デニールは熱處理前に比べて一般に減少し、強度特に乾燥普通強度は18%近く向上している場合もある。伸度は乾燥、結節共に僅かに減少を示す。又處理溫度が高く、時間が長いと、強度は向上せず伸度が低下する。耐熱水性は條件により20%以上の向上を示している。以上の結果から考えて、1Bp—4程度の T.M.D. 處理試料に於いては、先述した如く架橋點の少ないため、熱處理効果を受けうる非結晶域が或る程度残存している事、及び架橋化劑としての T.M.D. が比較的可撓性のある長鎖状の分子構造をもつて結晶化を阻害する程度が比較的少ないのではないかとと思われる。併し熱處理の効果がこの程度に止まり、且つ

第 2 表

試料番號	デニール		熱處理條件		乾燥 (RH65%)		結節 (RH65%)		熱水 (100°C) 中 60分後の收縮率%
	處理前	處理後	溫度°C	時間(分)	強度g/d	伸度%	強度g/d	伸度%	
1Bp—4	6.00	—	—	—	1.68	69.34	1.56	67.41	15.3
1Bp—4—1	6.50	6.11	170	3	1.66	61.36	1.58	60.84	13.8
1Bp—4—2	6.18	5.68	"	6	1.98	64.73	1.66	64.80	11.4
1Bp—4—3	6.59	6.08	"	10	1.70	61.76	1.60	59.07	11.3
1Bp—4—4	6.18	5.93	150	30	1.82	62.24	1.68	64.34	—
1Bp—4—5	6.20	5.90	200	10	1.64	57.38	1.53	57.19	—

200°C以上の處理では反つて強度の減少を示す事は、逆に考えると1Bp—4のT.M.D.による架橋化は、架橋度が少ない反面可成り均一純粹に導入されていると思われる。尙この熱處理については、各種T.M.D.の附加量をもつ試料により、更に詳細な實驗を行つて種々な角度から検討したい。

總 括

T.M.D. 附加量の異なるP.V.A 纖維について、引張り強伸度を測定し、T.M.D. 附加量と機械的性質との關係は生ゴムの加硫時に於ける加硫度と機械的性質の關係に類似している事を見出して、T.M.D. によるヂウレタン架橋結合の存在を推論した。更に膨潤前處理

の異なる三系列のT.M.D. 附加纖維の強伸度—附加量關係を比較して、原P.V.A. 纖維の結晶化度の大きい場合程、少ないT.M.D. 附加量で架橋効果の現われる事を認めた。結晶化度の少ないT.M.D. 纖維に、少量のT.M.D. を附加させた試料では、更に適當な熱處理を施すことにより、架橋効果と相俟つて、強度及び耐熱水性の向上する事を認めた。

文 献

- 1) 例えば Houwink: Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (1938) S. 186.
- 2) 城, 神谷; 織學誌 9, 469 (昭28年)
- 3) 田邊, 大野, 竹島; 同上 10, 172 (昭29年)

(昭和29年9月24日受理)

練絹の黃褐變に關する研究

第1報 練絹の黃褐變度測定について

第2報 精練方法を異にした練絹と黃褐變度との關係

福井大學工學部 宮岡 宇一郎・清水 融

STUDIES ON YELLOWING AND BROWNING OF A BOILED-OFF SILK.

By Uichiro Miyaoka and Toru Shimizu

(PART I) ESTIMATION OF THE DEGREE OF YELLOWING AND BROWNING.

From the determination of transmission values of light through a tyrosin solution which is exposed to ultra-violet rays, and reflection values of light by a boiled-off silk which is also exposed to ultra-violet rays, the authors found a method to estimate the tendency to yellowing and brown-

(昭和29年9月21日受理)

ポリビニルアルコールのイソシアナート処理に関する研究

第2報 PVA 繊維とテトラメチレンジイソシアナートの
の附加反応第3報 PVA 繊維のテトラメチレンジイソシアナート
処理による引張り強伸度の變化について

群馬大學工學部 桑村常彦・根岸道治

TREATMENT OF POLYVINYL ALCOHOL WITH ISOCYANATES.

By Tsunehiko Kuwamura and Michiharu Negishi

(Faculty of Technology, Gumma University, Kiryu.)

(PART II) ADDITION REACTION OF TETRAMETHYLENE DIISOCYANATE ON
POLYVINYL ALCOHOL FIBRE.

Polyvinyl alcohol (P.V.A.) fibre without heat treatment was swollen in water, methanol, or their mixture at room temperature and then, after replacement of medium, treated with Tetramethylene Diisocyanate (T.M.D.) in sealed tube. Nitrogen content was estimated for treated sample fibre.

The affections of treating conditions upon the degree of reaction were examined. Addition of T.M.D. on fibres is greatly affected by the degree of swelling and the kind of solvent used at the reaction (Benzen, Dioxane, Pyridine or their mixture.) As the reaction medium, Pyridine was most favourable.

T.M.D. added on fibre was from 0.2 to 8 moles per 100 V.A. units. Upon the X-ray examination, formation of Polytetramethylene Urea was not found in fibre.

(PART III) TENSILE PROPERTIES OF POLYVINYL ALCOHOL FIBRE TREATED
WITH TETRAMETHYLENE DIISOCYANATE.

Tensile strength and elongation of P.V.A. fibres with various quantities of Tetramethylene Diisocyanate (T.M.D.) was examined.

It was found that the relation between their tensile properties and T.M.D. content is similar to that between the tensile properties and sulphur content in vulcanized rubber. This phenomenon is probably due to Diurethane cross-linkage formed between P.V.A. molecules.

Among several series of the treated fibre swollen to various degrees in the pretreatment, the above tendency was more remarkable, where the swelling is greater. The less swelling, the less T.M.D. content gave rise to the effect of cross-linking.

Suitable heat treatment of the fibre, which is treated by adding a comparatively small amount of T.M.D. and fully swollen, improves appreciably their tensile strength and hot water resistance.

(Received 21. 9. 1954)

第2報 PVA 繊維とテトラメチレンジイソシアナートの附加
反応

I 緒 言

鎖状高分子の架橋化を研究する目的で、先にポリビニルアルコール繊維（以下P. V. A繊維と略稱）のテ