(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4報 PVA 繊維の耐熱性、耐熱水性及び弾性に及ぼす
テトラメチレンジイソシアナート処理の効果

群馬大学工学部 桑村常彦・根岸道治

TREATMENT OF POLYVINYL ALCOHOL WITH ISOCYANATES. PART (IV). HEAT-
AND WATER RESISTANCE AND ELASTIC PROPERTIES OF POLYVINYL ALCOHOL
FIBRE TREATED WITH TETRAMETHYLENE DIISOCYANATE

By Tsunehiko Kuwamura and Michiharu Negishi

(Faculty of Technology, Gumma University, Kiryu)

For the P.V.A. fibre added various amounts of Tetramethylene Diisocyanate (T.M.D.), and the following several properties were examined; heat resistance (softening temperature), water resistance (contraction in hot water), and elastic recovery and strain-stress relation (Young's modulus).

These properties were clearly improved by increasing the T.M.D. content. The sample, swelled enough and reacted uniformly, tended to display rubber-like elasticity, especially in water. The result is probably due to Diurethane crosslinkage introduced moderately between P.V.A. molecules.

Received 21, 9, 1954)

I. 緒 言

前報においては、P.V.A. 繊維(未熟処理)の T.M.D. 処理効果について、主として引張り強伸度の立場から検討したが、本報では引続き、前報と同一の T.M.D. 処理試料を用いて、耐熱性、耐熱水性、伸長弾性度及びヤング率の測定を行い、これ等諸性質と T.M.D. 附加量の関係を検討して、ジウレタン架橋の導入された事及びその効果について論じたい。

II. 実験方法

a) 耐熱性

常法に従い、試料単繊維に 0.5mg/d の荷重を附し、5°C/min の昇温速度で加熱を行なつて、その空気中の収縮率を観測した。

b) 耐熱水性

これも常法通り、3 mg/d の荷重を附し、昇温速度 1°C/min で常温から 100°C 迄の水中収縮率及び 100°C 熱水中に一時間浸漬後の収縮率をカセットメーターにより観測した。

c) 伸長弾性度

K.S セニメーターを用い、負荷後直ちに除荷 2 分後

の回復度を観測した。一試料について、種々な荷重で単繊維 30 本の測定を行なつた。湿度は R.H 65% 及び水中。

d) ヤング率

K.S. セニメーターを用い、各試料 15~20 本宛その張力—伸長曲線を取り、その初期過程の傾斜を平均した値からヤング率を求めた。但し T.M.D. 処理繊維の比重を測定しないので、便宜上押出し無緊張紡糸による未熟処理 P.V.A. フィラメントの比重測定値を参照して¹⁾、すべて 1.26 と見做して計算を行なつた。

III. 実験結果とその考察

a) 耐熱性

第 1 表に示す如く、比較的少ない T.M.D. 附加量で耐熱性は著しく向上し、更に附加量の増加につれて、ほぼ比例的に軟化点は上昇する。T.M.D. 処理によるかような変化は、ジウレタン架橋の化成を裏書きするものと思われる。

第 1 表

試料番号	T.M.D. 附加量%	空気中 1/2 収縮温度 °C
3-H	(熟処理 P.V.A.)	210

1BP-4	8	268
3P-6	11.7	282
3P-4	19.2	310
1P-3	23.0	329
3-V (常法ビニロン)		221

b) 耐熱水性

負荷なしで試料を沸騰水中に浸漬した場合には T.M.D 附加量 0.5% のものでも完全溶解せず、繊維状を保っている。次に 3 BP 系列の試料について、水温上昇による収縮率変化を示すと第 1 圖の如くである。又、98~100°C の熱水中に 1 時間浸漬した後の収縮率と T.M.D. 附加量との関係は第 2 圖の如くなる。

第 1 圖から、先ずジウレタン架橋の化成により耐熱水性の向上している事が知れる。第 2 圖の結果によれば、膨潤前処理の充分行われた 1 BP 及び 3BP 系列に於いては、見掛けの収縮率がほぼ T.M.D. 附加量に逆比例しており、繊維内部の均一な架橋化が行われていると思われる。所が 2BP 系列はこれと同じ傾向を示さず、又その収縮率も同一 T.M.D. 附加量の他系列試料に比べて、ずっと大きい。これは前処理過程での膨潤が不十分で、T.M.D. の附加反応が僅かしか行われず、且つその僅少な附加も恐らく局部的に行われている傾向により、明確な架橋効果が現われないのであろう。

c) 伸長弾性度

先ず 3BP 系列について、R.H. 65% 及び 20°C 水中に於ける測定結果を第 3 圖に示す。

T.M.D. 処理をうけた試料は、何れもブランクテストの試料（反應溶液濃度 0% とする以外は、すべて他の處理試料と同一處理をうけている）よりも全伸度のかなり廣い範圍に亘つて、大きい回復度を示し更に常法ビニロンと比較しても優れている。特に水中で測定した場合にはビニロンより遙かに弾性度大きく、架橋をもたないブランク試料と同等乃至それ以上の回復が認められる。而もこの傾向は T.M.D. 附加量の増大に伴なつて大きい。3BP 系列よりも膨潤度の大きい状態で T.M.D. 處理をうけた 1BP 試料では、第 4 圖の如く更に大きい弾性度を示し、ブランク試料と處理試料との差異がより顯著である。以上の結果からジウレタン架橋の化成に

より、可塑變形や結晶化が抑制され、更に水中での良好な弾性度を勘案すると、均一な架橋導入によつてゴム狀弾性の附與されていることが想像される。

d) 張力-伸長曲線及びヤング率

1BP 系列の各試料について、20 宛 R.H 65% 及び水中 (10°C) における張力-伸度の關係を測定し、そ

のうちの平均値に近い代表的な曲線を第 5, 6 圖に示す。

先ず第 5 圖からブランク試料と T.M.D. 処理試料とでは、曲線の初期経過の傾斜が明瞭に異なり、T.M.D. 附加量の多いもの程傾斜が大きく、降伏点と思われる部分の位置も高くなっている事が認められる。一方第 6 圖の水中での測定結果を見ると、曲線の傾斜の大き

くなる順序に變りはないが、傾斜の差異がより明瞭となり、且つ降伏点部分の彎曲が殆んど失われて、弱加硫ゴムの張力伸長曲線と同様な形をとる²⁾。

次にこれ等曲線の傾斜から算出したヤング率と T.M.D. 附加量との関係を圖示すると第 7 圖の如くなる。R.H. 65% では、附加量の増加に伴なつて、ヤング率は多少起伏のある上昇を示すが、水中では附加量と共に漸増する単純な上昇曲線を与えている。

以上の結果から、T.M.D. 処理によつて P.V.A. 分子間に導入されたジウレタン架橋は、乾燥時の繊維の弾性挙動に対しても明かな影響を与えているが、特に水中においてその効果が更に顯著に發現されている事が判る。即ち、透電率の高い水中においては P.V.A. 分子の水酸基間に働く相互作用が減殺される結果、弾性率に対して結晶弾性的因子の寄與は少なくなり、むしろ導入された架橋結合機構が主として寄與する結果であろうと思われる²⁾。

以上の結果及び前述の伸長弾性度に及ぼす T.M.D. 附加の効果等から、充分な膨潤前処理をうけた P.V.A. 繊維に、適度の T.M.D. 附加を施した試料は、水中で弱加硫ゴム様の弾性的挙動を顯著に示すと考えられる。試みに試料として前報に述べた強度—T.M.D. 附加量

關係に於いて、加硫ゴムのそれとよく類似した曲線を與える所の 1BP 系列の強度極大部に相當する 1BP-4

及び比較のためブランク試料を用いて、水中での張力-伸長曲線を若干温度を変えて測定し、前述同様にしてヤング率を求めてみた。その結果を第 8 圖に示す。

即ち、架橋をもたない 1P-1 は温度上昇と共にヤング率を漸減するのに對して、1BP-4 は 10~80°C の範圍において、少くとも温度の上昇に對してヤング率を低下せず、むしろ増加傾向の見られる部分が認められる。これは一應、均一な適度の架橋導入による網目構造のゴム狀弾性發現ではないかと考えられ、なお精密な測定實驗を行う豫定である。

IV. 總 括

T.M.D. 附加量の種々異なる P.V.A. 纖維について、その耐熱性、耐熱水性、伸長弾性度、張力-伸度關係等の測定を行つた。その結果膨潤前處理が適切で、均一な附加反應の行われている試料においては、耐熱性、耐熱水性、伸長弾性度何れも T.M.D. 附加量の増加と共に向上しており、又ヤング率も上昇する事を認めた。更に適度の附加量をもつ試料は、特に水中

においてゴム狀弾性を發現する傾向を認めた。未熟處理 P.V.A. 纖維の T.M.D. 處理によるこれ等諸性質の變化は、P.V.A. 分子間に導入されたジウレタン架橋の效果である事を推論した。

終りに、P.V.A. 纖維試料を寄贈下された日本合成纖維の川田茂氏並びに大日本紡績の川上博氏に厚く感謝する。また、處理試料の X 線撮影を御願ひした京大化研の岡田晃氏並びに本學淵野氏に深謝の意を表する。本研究費用の一部は昭和 28 年度文部省科學研究費によつたもので當局に謝意を表する。なお實驗には本學學生、梅澤正男、平澤英昭、靱山愛輔の諸君の熱心な協力を得た事を附記する。本研究の概要は昭和 29 年 4 月日本化學會第 7 年會に於いて講演した。

文 献

- (1) 曾根, 平林, 桜田 高分子化学 10, 279 (昭 28)
- (2) Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie. S. 185 (1938)
- (3) 類似現象として例えば
K. H. Meyer, A. J. A. van der Wijk, W. Gordon & C. Haselbach; *Trans Faraday Soc.*, 48, p 669 (1952)

(昭和 30 年 1 月 24 日 受理)

羊毛纖維の鹽素化に関する研究

第 2 報 次亞鹽素酸ソーダ處理における羊毛纖維の物理的性質の變化

東京工業大學 別 宮 不 二 雄

STUDY ON CHLORINATION OF WOOL FIBERS.(II) SOME MECHANICAL PROPERTIES OF CHLORINATED WOOL FIBERS.

By Fujio Bekku

The relations between the chlorination process and some mechanical properties of treated wool fibers is discussed under the same conditions as reported in(I). Results obtained are as follows; (a) Although decrease of finess and loss of weight have a proportional relation, dissolution takes place not only on surface, but in inner part of fibers. (b) Stress for extension per unit area drops gradually in accordance to proceeding of modification, and it has a proportional relation with reduction of cystine linkages. Consequently, reduction of cystine linkages is the most responsible factor in dropping the stress. (c) Drop in breaking strength has more remarkable tendency in wet state than when dry. (d) Both elastic recovery and resilience of wool fibers do not change by chlorination, and therefore the elastic properties are not responsible for unshrinkability in chlorination, except that of scales ascertainable by frictional properties.

(Received 24, 1, 1955)