- 8) Reeves, R.G. and Beasley, J.O.; *J. Agr. Res.*, 51, 935 (1935)
- 9) Moore, J.H.; *J. Agr. Res.*, 62, 5, 255(1941)
- 10) Winton, A.L.; *Analyst.*, 29, 44, (1904)
- 11) 近藤万太郎, 日本農林種子学, 後編 383 (昭和17年)
- 12) 中村孝文, 農学., 5, 59 (昭和26年)
- 13) Yamada, N.J.; College of Agr-Tokyo Univ. 11, No. 5 (1939)
- 14) 菅 六郎, 東京大学立地自然科学研究所報告 No. 1 (昭和28年)

(昭和30年3月5日受理)

ビニロンの弾性度向上に関する研究

第4報 各種のアルデハイドによるアセタール化繊維の弾性度

京都大学化学研究所 桜田 一郎・森 昇
田 中 毅・桜 井 潔
東洋紡績株式会社 安 武 侑

STUDIES ON THE IMPROVEMENT OF TENSILE RECOVERY OF VINYLON. (IV) ELASTIC RECOVERY OF POLYVINYL ALCOHOL FIBERS AFTER ACETALIZATION WITH VARIOUS ALDEHYDE.

By Ichirō Sakurada, Noboru Mori, Takeshi Tanaka, Kiyoshi Sakurai and Osamu Yasutake

PVA fibers were subjected after heat treatment to acetalization with formaldehyde (ordinary vinylon), chloroacetaldehyde (vinylon C), acetalyl monosulfide (vinylon S), benzaldehyde (vinylon B) and dimethyl nonal (vinylon N) and elastic recovery of elongation of fibers were compared. In the whole range of elongation vinylon S and N show the greatest degree of elasticity. Up to 5 % elongation elasticity of vinylon B is also good, but at higher elongation it is worse than that of the ordinary vinylon. In the whole range of elongation vinylon C shows the smallest value of elasticity. For all fibers stretched one has a better elasticity. (Received 5. 3. 1955)

I. 緒 言

熱処理した PVA 繊維の弾性度がホルマール化によって顕著に低下することは我々の以前の報告¹⁾によって明らかであるが、ホルマール化以外に各種のアルデハイドでアセタール化を行う場合は、夫々のアセタール化物によって弾性度の変化もことなるわけであり、特に架橋結合ができると考えられるビニロンSに対してはすぐれた弾性度²⁾がみられ、ビニロンの弾性度向上の一方法としてこの方面の研究の重要性をものかたっている。更にビニロンの弾性のメカニズムを考察する足がかりとしても興味のあることは先に著者の一人が示したとおりである³⁾。以上のような実用的及び学

問的な目的から熱処理 PVA 繊維をホルムアルデハイド、クロルアセトアルデハイド、アセタリールモノサルファイド、ベンズアルデハイド、ノニルアルデハイドディメチルアセタールでそれぞれアセタール化を行って夫々の繊維の弾性度を検討した。

II. 実験方法

原繊維は $\bar{P}=1500$ の PVA から常法に従って紡糸した単繊維 50 本からなるフィラメントヤーンであり、これを無延伸で横型熱処理機を使用して 225°C 、1 分 40 秒緊張熱処理を行ったもの、60 % 延伸して同様に緊張熱処理をおこなったもの及び無延伸無緊張で 225°C 、5 分箱型熱処理で熱処理した 3 種の試料を造った。

最後の繊維は軽い捲縮を示している。

このような試料を使用して上述した各種のアルデハイドでアセタール化を行ったのであるが、その反応条件を示すと第1表のようになる。

なお以下の記載では簡単化のためにホルムアルデハイド、クロルアルデハイド、アセタリールモノサルファイド、ベンズアルデハイド、ノニルアルデハイドデイメチルアセタールを夫々 F, C, S, B, N と略称し各々のアセタール化及びアセタール化物を夫々 F 化 C 化及び F 化物, C 化物等と称することにする。

各アセタール化の反応条件は一応の耐熱水性が得られることを目標として、特に一定した条件はえらばなかった。又耐熱水性が充分でないものはもっとも耐熱水性のすぐれたものを試料にした。なおここで耐熱水性充分というのは沸騰水中1時間浸漬後の収縮率が10%以下のもので膠着をおこしたり、極端なゴム状弾性を示さないものを意味する。アセタール化度は F 化物では通常行われている硫酸分解法, C 及び S 化物ではカリウス法, B 及び N 化物では重量法で測定し計算したものである。

第1表 各種アセタール化の反応条件

試料の熱処理条件	反応時の緊張の有無	アルデハイド (%)	硫酸 (%)	芒硝 (%)	硫酸亜鉛 (%)	メタノール (%)	温度 (°C)	時間 (分)
無緊張	無緊張	F 4.4	18.3	22			70	40
無延伸緊張	"	"	"	"			"	"
"	緊張	"	"	"			"	"
60%延伸緊張	"	"	"	"			"	"
無緊張	無緊張	C 3	17	10			"	60
無延伸緊張	"	"	"	"			80	"
"	緊張	"	"	"			70	120
60%延伸緊張	"	6	"	"			"	"
無緊張	無緊張	S 5	5				60	20
無延伸緊張	"	"	"	"			"	"
"	緊張	"	"	"			70	"
60%延伸緊張	"	"	"	"			"	"
無緊張	無緊張	B 10	"		5.6	60	55	120
無延伸緊張	"	"	"	"	"	"	"	150
"	緊張	5	"	"	"	40	70	30
60%延伸緊張	"	"	"	"	"	"	"	"
無緊張	無緊張	N 2	"	"		60	"	120
無延伸緊張	"	"	"	"		"	"	"
"	緊張	"	"	"		"	"	180
60%延伸緊張	"	"	"	"		"	"	"

弾性度は K-S 式セニメーターによって伸長率の弾性度を求めた。

III. 実験結果

第2表にアセタール化度と耐熱水性, 第1~7図に弾性度の測定結果を示す。

なお緊張下にアセタール化したものは F 化物と S 化物をのぞいて概ね耐熱水性が良好ではないが、これは従来の実験が殆んど無緊張下に行なわれてきたので、充分好適な反応条件が未だ明らかでないためにこの実験でも一応の適当条件をえらんだ結果であって、この

点は更に研究をすすめる必要がある。

次に弾性度の結果であるが各アセタール化繊維共に緊張効果がみとめられる。又夫々の相当処理条件において各アセタール化繊維を比較すると測定された全伸長率にわたっては N 化物, S 化物がすぐれ、5%までの低伸長率の範囲では B 化物も以上の2種のアセタール化物におとらないが、高伸率の所では急激に低下する。C 化物がすべての条件で一番劣っている。

IV. 結 言

この研究で測定した範囲では N 化物, S 化物がすぐ

Fig. 1 Elastic recovery of vinylon N fibers.

1. Not stretched, heat treated and acetalized without tension.
2. Not stretched, heat treated under tension and acetalized without tension.
3. Not stretched, heat treated and acetalized under tension.
4. Stretched 60%, heat treated and acetalized under tension.

Fig. 3 Elastic recovery of vinylon C fibers.

1. Not stretched, heat treated and acetalized without tension.
2. Not stretched, heat treated under tension and acetalized without tension.
3. Not stretched, heat treated and acetalized under tension.
4. Stretched 60%, heat treated and acetalized under tension.

Fig. 2 Elastic recovery of ordinary vinylon fibers.

1. Not stretched, heat treated and acetalized without tension.
2. Not stretched, heat treated under tension and acetalized without tension.
3. Not stretched, heat treated and acetalized under tension.
4. Stretched 60%, heat treated and acetalized under tension.

Fig. 4 Elastic recovery of vinylon B fibers.

1. Not stretched, heat treated and acetalized without tension.
2. Not stretched, heat treated under tension and acetalized without tension.
3. Not stretched, heat treated and acetalized under tension.
4. Stretched 60%, heat treated and acetalized under tension.

Fig. 5 Elastic recovery of vinylon S fibers.

1. Not stretched, heat treated and acetalized without tension.
2. Not stretched, heat treated under tension and acetalized without tension.
3. Not stretched, heat treated and acetalized under tension.
4. Stretched 60 %, heat treated and acetalized under tension.

Fig. 7 Elastic recovery of various vinylon from unstretched PVA fibers after heat treatment under tension and acetalization without tension.

1. Ordinary vinylon
2. Vinylon C
3. Vinylon S
4. Vinylon B
5. Vinylon N

Fig. 6 Elastic recovery of various vinylon from unstretched PVA fibers after heat treatment and acetalization without tension.

1. Ordinary vinylon
2. Vinylon C
3. Vinylon S
4. Vinylon B
5. Vinylon N

Fig. 8 Elastic recovery of various vinylon from unstretched PVA fibers after heat treatment and acetalization under tension.

1. Ordinary vinylon
2. Vinylon C
3. Vinylon S
4. Vinylon B
5. Vinylon N

Fig. 9 Elastic recovery of various vinylon from 60% stretched PVA fibers after heat treatment and acetalization under tension.

1. Ordinary vinylon
2. Vinylon C
3. Vinylon S
4. Vinylon B
5. Vinylon N

れた弾性度を示し、B化物も低伸長率の所で優秀である。N化物は耐熱水性に難点のみられ、S化物は結節が劣っている。このような欠点を今後の研究によって除去することができれば、相当にすぐれたビニロンが得られるはずである。又弾性のメカニズムの点からも先に報告²⁾した趣旨に矛盾しない結果が得られた。

文 献

- 1) 森, 化繊講演集 10・11集, 134 (昭29)
- 2) 桜田, 辻, 化繊講演集 10・11集, 180 (昭29)

第2表 各種アセタール化繊維のアセタール化度と耐熱水性

試料の熱処理条件	反応時の緊張の有無	アセタール化度 (モル%)	耐熱水性
無緊張	無緊張	F ^{注1} 化	良好
無延伸緊張	"	"	"
"	緊張	"	"
60%延伸緊張	"	"	"
無緊張	無緊張	C化 30	"
無延伸緊張	"	38	"
"	緊張	37	概ね良好
60%延伸緊張	"	30	"
無緊張	無緊張	S化 20.9	良好
無延伸緊張	"	8.3	"
"	緊張	17.6	"
60%延伸緊張	"	11.1	"
無緊張	無緊張	B化 34	良好
無延伸緊張	"	32	"
"	緊張	39	"
60%延伸緊張	"	28	不可
無緊張	無緊張	N化 28	概ね良好
無延伸緊張	"	23	不可
"	緊張	29	"
60%延伸緊張	"	23	"

注 1) F化度は測定しなかったが従来の測定結果からしてF化時に無緊張で処理したものは約30~40モル%, 緊張で処理したものは30モル%程度の値である。

(昭和30年3月5日受理)

重合度及び組成を異にするポリ塩化ビニル繊維の性質

京都大学化学研究所 森

昇・田中 毅・福味幸司

STUDIES ON THE POLYVINYL CHLORIDE FIBERS WITH DIFFERENT DEGREE OF POLYMERIZATION AND COMPOSITION

By Noboru Mori, Takeshi Tanaka and Koji Fukumi

Pure PVC fibers with different degree of polymerization have similar mechanical behavior, but the shrinkage in hot water is affected by the degree of polymerization. Except in the shrinkage in hot water, there is also no remarkable difference between fibers from pure PVC and a co-polymer which contains about 5% vinyl acetate. Effect of heat treatment is greater to fibers from PVC with higher degree of polymerization and to those from pure polymers than to those from a co-polymer.

(Received 5. 3. 1955)