(昭和 31 年 1 月 18 日 受 理)

ポリビニルアルコール繊維のジアルデヒドによる アセタール化に関する研究

第 2 報 テレフタルアルデヒドによるアセタール化

倉敷レイヨン倉敷工場 田 辺 健 一・大 野 康 次

STUDIES ON ACETALIZATION OF POLYVINYL ALCOHOL FIBER WITH DIALDEHYDES. (II) ACETALIZATION WITH TEREPHTHALDEHYDE

By Kenichi Tanabe and Koji Ōno

Heat-treated and unheated polyvinyl alcohol fibers are acetalized with terephthaldehyde.

The acetalization is peculiarly influenced by concentration of sulfuric acid used as catalyst. As the concentration is increased, the initial rate of reaction becomes greater, but the subsequent rate is more rapidly decreased, and the apparent equilibrium degree of reaction seems to be lower.

The wet-heat resistance of acetalized fiber is chiefly determined by extent of reaction rather than by conditions of reaction, differing from the case of acetalization with glyoxal. When the heat-treated fiber is acetalized to several, ten or more, or about twenty mole per cents fiber can resist to water of 100°, 120°~130°, or 140°C respectively. Where the percentage is computed from weight increase due to the reaction by assuming that all bound terephthaldehydes are cross-linked between molecules of polyvinyl alcohol. When even the unheated fiber is acetalized to twenty or more mole per cents, it resists to water of 100~140°C. These results show that terephthaldehyde cross-links much more readily than glyoxal.

The tensile recovery of the acetalized fiber is very high, but the tenacity, the breaking extension and particularly the knot strength generally tend to decrease as compared with formalized fiber, though the extents of these decreases depend on the concentration of sulfuric acid in the acetalizing bath. The unusual effects of the concentration of sulfuric acid on the rate of reaction and on the tenacity and extension seem to be due to differences of distribution of the cross-links within fiber.

(Received 18. 1. 1956)

緒 言

前報¹⁾ではポリビニルアルコール (PVA) 繊維のグリオキザール (GA) によるアセタール化について報告した。この場合 GA によって形成される架橋の長さが短いので有効な架橋効果を確保するにたる架橋反応を行わせるためにはかなり強烈な反応条件を用いる必要があった。

テレフタルアルデヒド (TPA) によって形成される架橋の長さは GA の場合より大であり GA より容易に効果的な架橋反応を行いうると思われるので本研究を行った。

実 験 方 法

試料II PVA ($\bar{P} \approx 1,030$) 水溶液を濃厚芒硝凝固浴中に湿式紡糸して得た $2d \times 2,000\text{fil} \times 10$ 鍾のトウを定長下で熱乾燥し (試料II, 未熱処理)。更に定長下で 220°C, 3min 間熱処理したもの (第1報の試料IIと同じ)。

試料III $\bar{P} \approx 1,600$, $3.5d \times 2,000\text{fil} \times 5$ 鍾のトウ, 235°C, 2min 定長熱処理, その他試料IIと同じ。

試料IV $\bar{P} \approx 1,570$, $3d \times 600\text{fil} \times 1$ 鍾のトウ, 湿式紡糸後ボビンに巻取り風乾。

TPA 関東化学製 TPA (mp 112.5°C; 化学便覧の値は 116°C) および p-キシレン $\rightarrow$ Br化 $\rightarrow$ conc H_2SO_4

による加水分解によって合成した TPA [mp112°C; アルデヒド基の定量(HONH₂・HCl法)による純度95%] をともに純度補正を行わずに用いた。

TPA 化 GA 化の場合に準じて行った。但し試料Ⅲの実験のみ浴比 150:1 で行った(その他は 50:1)。

耐熱水性および耐熱性 第 1 報と同様の方法で測定した。但し 100°C 以上の高温における耐熱水性は 110, 120, 130, または 140°C において密閉容器中でそれぞれ 1hr 処理し冷却後取り出して収縮率を測定した。

機械的性質 第 1 報と同様の方法で測定した。

染色性 直接染料 Nippon Fast Violet B B conc.

を用い第 1 報と同様の方法で染色し染着量を求めた。但し染色温度は 95°C で行った。

実験結果ならびに考察

(1) 熱処理繊維の TPA 化反応

まず試料Ⅱについて TPA + H₂SO₄ + Na₂SO₄ + H₂O の系(水系)または TPA + H₂SO₄ + MeOH + H₂O の系(メタノール系)で反応させた。反応による重量増加率から架橋構造または非架橋構造を仮定してそれぞれ TPA 化度(モル%) X_{II}, X_Iを計算した。種々の反応条件の反応度におよぼす影響を第 1 表に示した。

第 1 表 熱処理繊維(試料Ⅱ)の TPA 化

(浴比 50:1)

No.	T P A 化 条 件						重量 増加率 (%)	TPA 化度(モル%)		水 中 軟化点 (°C)	100°C 水 中収縮 率 (%)	乾 熱 軟化点 (°C)	染着量 (mg/g)
	H ₂ SO ₄ (%)	Na ₂ SO ₄ (%)	MeOH (%)	TPA (%)	温度 (°C)	時間 (分)		架 橋 X _{II}	非架橋 X _I				
熱処理後	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	溶 解	—	5.3*
1F	5	15	—	(FA) 5	70	60	—	—	(FA 化度) 15.5	96.0	49.6	212	12.0**
2F	10	"	—	(") "	"	"	—	—	(") 29.0	100~110	1.9	217	5.1
3F	15	"	—	(") "	"	"	—	—	(") 35.5	100~110	3.8	215	3.4
4F	20	"	—	(") "	"	"	—	—	(") 39.7	110~120	3.2	217	1.6
43T	0	10	—	0.3	70	60	-0.4	—	—	—	溶 解	—	—
47T	0.5	"	—	"	"	"	3.5	6.2	2.6	97.3	29.4	214	3.8**
44T	2	"	—	"	"	"	6.5	11.6	4.9	120~130	-2.5	228	0.8
58T	5	"	—	"	"	"	10.4	18.7	7.9	130~140	0.5	230	0.4
60T	10	"	—	"	"	"	7.4	13.3	5.6	120~130	-2.2	229	0.6
61T	20	"	—	"	"	"	4.5	8.0	3.4	120~130	-1.5	208	0.9
48T	5	0	—	"	"	"	8.7	15.7	6.6	130~140	-2.5	223	0.3
49T	"	15	—	"	"	"	8.7	15.6	6.6	120~130	0.4	210	0.2
55T	"	10	—	0.02	"	"	1.5	2.6	1.1	97.8	45.4	213	8.1**
52T	"	"	—	0.05	"	"	2.5	4.5	1.9	100~110	2.0	220	3.3
50T	"	"	—	0.1	"	"	4.0	7.2	3.1	100~110	4.1	219	1.4
51T	"	"	—	0.5	"	"	10.5	18.8	8.0	>140	0.8	218	—
53T	"	"	—	0.3	50	"	7.5	13.4	5.7	120~130	0.3	238	0.6
54T	"	"	—	"	90	"	11.0	19.8	8.4	>140	0.6	240	0.6
56T	"	"	—	"	70	5	5.5	9.9	4.2	110	-4.6	214	1.1
57T	"	"	—	"	"	15	8.1	14.5	6.1	120~130	0.7	219	0.5
59T	"	"	—	"	"	300	11.4	20.4	8.7	>140	0.5	230	0.4
45T	2	—	50	3	60	60	4.9	8.9	3.7	130~140	0.7	221	0.6
46T	5	—	"	"	"	"	15.6	28.0	11.8	130~140	0.5	213	0.3
65T	10	—	"	"	"	"	7.7	13.8	5.8	130~140	0.3	231	—
66T	20	—	"	"	"	"	4.4	8.0	3.4	120~130	0.4	232	—

*: 染色温度 70°C

**: 染色温度 90°C

第1表より TPA 化反応においては H_2SO_4 濃度が反応度の特異な影響をおよぼし水系およびメタノール系とも H_2SO_4 5% で反応度は最も高く H_2SO_4 濃度がこれより大になるとかえって反応度は順次低下している。この場合 H_2SO_4 20% の系においても反応浴が着色したり不溶性の樹脂状物質を生じたりすることはなく反応後の溶液を冷却すると元の TPA と同様の結晶を生ずる。従って TPA 化反応におよぼす H_2SO_4 濃度の特異な効果は高 H_2SO_4 濃度におけるアルデヒドの樹脂化によるものではない。

Na_2SO_4 濃度は反応度に大きい影響を与えず、TPA 濃度、反応温度および時間はそれらの増加とともに反応度を増大する。

TPA は水に対する溶解度が小で $70\sim 80^\circ\text{C}$ の水中では約 0.8% 程度にすぎない。 Na_2SO_4 を含有する系ではその溶解度は一層小となる。反応浴中に MeOH を添加すると溶解度は大となりより高濃度で反応を行うようになるが、他の多くのアルデヒド類によるアセタール化においても認められているように MeOH の添加により反応速度は低下する。いずれにせよビニロン製造における普通の FA 化条件より相当稀薄な酸

濃度、アルデヒド濃度で望ましい反応度のものが水系で簡単に得られるので有機溶剤の使用は実際上必要ではない。

TPA 化における H_2SO_4 濃度の特異な影響をより詳細にみるため試料Ⅲについて 40 および 70°C における反応速度曲線を Fig.1 に示した。

Fig.1 より H_2SO_4 濃度が高いほど初期反応速度は大であるがその後より急激に反応速度が低下し見掛け上の到達反応度はかえって低くなっている。

(2) 熱処理後 TPA 化した繊維の耐熱水性、耐熱性および染色性

GA 化の場合と異り TPA 化繊維の耐熱水性、耐熱性および染色性(第1表)は反応条件には殆んど関係なく主として反応度によって決定される。多少の変動はあるが試料Ⅱの場合 TPA 化度 X_{II} が約 6 モル% で 100°C 、約 10 モル% で 110°C 、約 13 モル% で 120°C 、約 16 モル% で 130°C 、約 20 モル% で 140°C の熱水に耐える。耐熱性はさらにデータが散乱しているが一般に TPA 化度の高い方が軟化点も高くなる傾向がみられる。直接染料に対する染色性も TPA 化度が高くなるにつれて低下し X_{II} が数モル% 以上では実質上殆んど染らなくなる。

以上から TPA は PVA に対して非常に架橋しやすいことが認められる。GA の場合と比較すると試料Ⅱの場合 GA で効果的な架橋反応を行うためには H_2SO_4 20% で温度 80°C を要したが TPA では 100°C の熱水に耐えるためには H_2SO_4 5%、TPA 0.05%、 70°C 、1hr でよく、 120°C の熱水に耐えるためには H_2SO_4 5%、TPA 0.3% で 50°C 、1hr または 70°C 、15min でよい。試料が異なるので厳密な比較はできないが桜田氏等によるアセタールサルファイド (Acet. S.) によるアセタール化の結果³⁾と比較してみると 120°C 以下の耐熱水性を確保するに要するアセタール化度は Acet. S. の方が若干低い³⁾が 130°C の耐熱水性に対応するそれは同等であり、またこれ等の耐熱水性をうるための反応条件は Acet. S. の場合より相当温和でよいようであり、特に GA や Acet. S. の場合にみられたアセタール化後の酸処理による耐熱水性の向上は

Fig.1 Effect of concentration of sulfuric acid on rate of acetalization

47T, 44T, 53T, 56T の H_2SO_4 20%, Na_2SO_4 10%, 80°C, 1hr 処理においても殆んど認められず, これ等は TPA が極めて架橋しやすことを示すものである。

(3) 未熟処理繊維の TPA 化

前述より明かなように TPA は低酸濃度, 低温でも

反応が進みやすく且つかかる条件でも架橋反応が有効に行われるので未熟処理繊維のアセタール化のみによる耐熱水性付与には特に好適であると考えられる。試料Ⅱ, 未熟処理 (水中軟化点 48.8°C) および試料Ⅳ (水中軟化点 <20°C) について TPA 化を行った結果をそ

第 2 表 紡糸後熱乾燥未熟処理繊維 (試料Ⅱ未熟処理) の TPA 化
(H_2SO_4 5%, 50:1, 60分)

No.	TPA 化 条 件				反応中の 収縮率 (%)	重 量 増加率 (%)	TPA 化度 (モル%)		水 中 軟化点 (°C)	100°C 水 中収縮率 (%)	乾 熱 軟化点 (°C)	染着量 (mg/g)
	Na_2SO_4 (%)	MeOH (%)	TPA (%)	温 度 (°C)			XⅡ	XⅠ				
未処理	—	—	—	—	—	—	—	—	48.3	溶 解	—	—
105 T	25	—	0.1*	60	5.0	3.1	5.6	2.4	58.5	34.2	—	—
106 T	15	—	0.3*	"	7.4	13.1	23.5	9.9	98.5	11.3	203	—
107 T	"	—	0.3	70	12.3	12.8	23.0	9.7	110	1.0	203	3.6
108 T	"	—	0.5*	"	6.0	19.7	35.4	14.9	>130	0.3	208	2.3
104 T	—	50	0.1	60	29.8	1.3	2.3	1.0	73.5	30.1	—	—
103 T	—	"	0.5	"	15.9	15.0	26.9	11.4	>140	0.4	220	—
101 T	—	"	3	"	2.5	36.5	65.5	27.7	>140	0.6	240	0.8

* : TPA の一部は不溶

第 3 表 紡糸後風乾未熟処理繊維 (試料Ⅳ) の TPA 化
(H_2SO_4 7%, 50:1, 70°C, 60分)

No.	TPA 化 条 件			反応中の 収 縮 率 (%)	重 量 増加率 (%)	TPA 化度 (モル%)		水 中 軟 化 点 (°C)	100°C 水 中収縮率 (%)
	Na_2SO_4 (%)	MeOH (%)	TPA (%)			XⅡ	XⅠ		
未 処 理	—	—	—	—	—	—	—	<20	溶 解
301 T	10	—	0.5*	40.8	15.7	28.2	11.9	>140	—
302 T	15	—	"*	21.0	16.3	29.2	12.4	>140	1.2
303 T	20	—	0.3*	14.8	14.0	25.1	10.6	>140	-0.3
305 T	—	60	1.0	6.7	22.2	39.8	16.8	>140	—
309 T	—	80	"	2.0	12.4	22.2	9.4	>140	0.2

* : TPA の一部は不溶

れぞれ第 2 および 3 表に示した。

第 2 表より熱乾燥未熟処理繊維では Na_2SO_4 15% の水系で大した収縮をおこすことなく XⅡ 20 数モル% 以上において充分耐沸とう水性を有する繊維をうることができる。メタノール系では反応速度は水系より遅くなるが TPA 濃度を高めうるので一層容易に反応中の収縮を防止して高度の耐熱水性を確保することができる。また第 3 表より紡糸後風乾未熟処理繊維においては水系の反応では反応中の収縮 15% 位で, メタノール系では反応中の収縮は 殆んどなしに XⅡ 20 数モル%

附近で 140°C 以上の高度の耐熱水性を確保しうる。

(4) TPA 化繊維の機械的性質

以上で得られた繊維の一部について普通および結節強伸度ならびに伸長弾性度を測定しその結果を第 4 表に示した。

TPA 化繊維の普通および結節強伸度はホルマール化 (FA 化) 繊維に比して低下しておりその傾向は特に結節強度において顕著である。荷重—伸長曲線の図は省略したが反応度が大になるとともに一定伸長に要する荷重は大となり明瞭な降伏点を示さなくなる。一般

第 4 表 TPA 化繊維(試料Ⅱ)の機械的性質

No.	TPA 化度 X _{II} (モル%)	普 通 強 伸 度				結節強度 (g/d)		伸 長 弾 性 度 (%)			
		乾 燥		湿 潤		乾 燥	湿 潤	伸 長 率			
		強 度 (g/d)	伸 度 (%)	強 度 (g/d)	伸 度 (%)			1 %	2 %	3 %	5 %
未熟処理	—	1.85	59.2	—	—	1.87	—	—	—	—	—
熟処理後	—	2.09	37.0	1.69	29.1	2.11	1.72	—	—	—	—
1F	(FA化度) 15.5 (")	2.14	28.1	1.55	26.6	1.65	1.53	78	69	64	57
2F	(") 29.0 (")	2.26	24.7	1.69	25.4	1.77	1.66	84	68	57	51
3F	(") 35.5 (")	2.30	23.8	1.73	24.5	1.77	1.68	94	78	64	54
4F	(") 39.7	2.26	21.7	1.75	23.7	1.58	1.31	87	60	54	50
47T	6.2	2.05	21.3	1.57	16.5	1.01	0.75	76	76	76	73
44T	11.6	1.67	13.7	1.38	11.1	*	*	86	81	80	79
58T	18.7	1.93	9.3	1.50	7.6	*	*	94	92	91	91
60T	13.3	1.61	9.1	1.05	7.9	*	*	92	91	92	91
61T	8.0	1.17	9.5	0.79	6.5	*	*	66	71	73	78
55T	2.6	2.02	29.7	1.47	24.5	1.52	1.41	74	70	68	64
52T	4.5	1.78	19.9	1.50	15.4	0.90	0.72	67	65	65	67
51T	18.8	1.75	7.4	1.55	6.5	*	*	99	96	93	88
46T	28.0	1.74	9.9	1.40	8.3	*	*	100	97	94	90
107T	23.0	1.54	13.4	1.27	11.5	*	*	86	74	68	59
108T	35.4	1.49	20.0	1.08	14.1	*	*	98	97	96	96
103T	26.9	1.10	16.9	0.79	12.6	*	*	97	88	80	67
101T	65.5	1.45	13.2	1.27	11.7	*	*	99	94	88	77

* : 測定不能

に TPA 化繊維の弾性度—伸長率関係では高伸長率における弾性度の低下が少く架橋型の特徴¹⁾を示し FA 化特に高級モノアルデヒドによるアセタール化の場合⁴⁾と対照的である。弾性度は反応度とともに向上する傾向があり全伸長率に亘って90%以上のものも得られている。また一般に反応度の高いものほど強度は低い傾向にあるが H₂SO₄濃度が5%を越えた場合反応度は低下しているにも拘らず強度はかえって低くなっている(58T, 60T, 61T)。この点をさらに詳細にみるため試料Ⅱの TPA 化物の強伸度を図示すれば Fig. 2 および 3 の如くである。

これより同じ反応度でも H₂SO₄ 濃度の高い系で反応させたものは強度、伸度、結節強度がともに劣っている。H₂SO₄ 濃度が機械的性質にこのような著しい影響を与えることは前述の反応速度におよぼす影響と

ともに興味ある事実である。これ等の理由については未だ充分明かでなく今後の研究にまたねばならないが恐らく繊維内部における架橋の分布の相違によるものであろう。すなわち拡散速度に比して系の架橋反応速度が大になる傾向が著しいほど架橋は繊維表面において濃厚に分布しこれがその後の反応の進行を困難にしまた機械的性質の低下を大にするが、架橋反応速度が小になるにつれて反応は徐々に高度にまで進行しやすくなり且つ同じ反応度における機械的性質は良好となるものと考えられる。

結 論

熟処理後および紡糸後未熟処理の PVA 繊維の TPA 化について研究した。TPA 化においては H₂SO₄ 濃度が反応速度に特異な影響を示し H₂SO₄濃度が増大する

につれて初期反応速度は大となりその後より急激に反応速度が低下し見掛上到達反応度はかえって低くなる。TPA 化繊維の耐熱水性は GA 化の場合と異って反応条件には殆んど関係なく主として反応度によって決定され TPA が極めて架橋しやすいことを示している。熱処理繊維を TPA 化する場合 TPA 化度 X_{II} が数モル%で耐沸との水性を示し約20モル%では140°Cの熱水に耐える。未熱処理繊維でも20数モル%で100~140°Cの熱水に耐えるものがえられ、この場合有機溶剤なしに水系でも行いうる。TPA 化繊維の強伸度は FA 化繊維に比して低下の傾向にありその傾向は特に結節強度において著しいが弾性度は極めて優秀である。また TPA 化における H_2SO_4 濃度の低い方が同じ反応度における強伸度は良好である。これは反応速度におよぼす H_2SO_4 濃度の影響とともに興味ある事実であり恐らく繊維内部における架橋の分布の相違によるものと思われる。

本研究に際し御指導を賜った当社常務取締役友成九十九博士ならびに当工場合成部長大杉鉄郎博士に深く感謝する。なお本研究の概要は繊維学会研究発表会(昭和30年5月)で発表した。

文 献

- 1) 田辺健一, 大野康次, 竹島寛治; 本誌, 10, 172 (1954)
- 2) 友成九十九, 大杉鉄郎, 田辺健一, 大野康次; 日本特許 210,822 (特許公告昭29~6145)
- 3) 桜田一郎, 山本晃, 安武侑, 辻和一郎; 化繊講演集, 10, 55, (1954)
- 4) 田辺健一, 大野康次; 本誌投稿中

Fig. 2 Effect of concentration of sulfuric acid in acetalizing bath on normal and knot tenacities

Fig. 3 Effect of concentration of sulfuric acid in acetalizing bath on breaking extension