(昭和 35 年 7 月 6 日受理)

ポリビニルアルコール系繊維内におけるビニル単量体の重合 (第 1 報) (第 2 報)

倉敷レイヨン株式会社研究所 松 林 寛 治

POLYMER DEPOSITION IN POLYVINYL ALCOHOL FIBERS (I) (II)

By Kanji Matsubayashi

(Research Laboratory, Kurashiki Rayon Co. Ltd., Okayama City, Japan)

I. POLYMER DEPOSITION IN WET-SPUN FIBER, HEAT-TREATED FIBER AND VARIOUS ACETALIZED FIBERS.

In order to improve the thermal and mechanical properties of vinylon, deposition of polymer such as polyacrylonitrile, polystyrene and polymethyl methacrylate in polyvinyl alcohol fibers was carried out.

In this paper, polymer deposition in wet-spun fiber, heat-treated fiber and various acetalized fibers was examined. The quantity of deposited polymer was fairly increased by acetalization with glyoxal. It was noted that free aldehyde groups introduced into fiber participated in redox polymerization in fiber. Craft polymer seems to be produced as a result of chain initiation from carbonyl radicals produced in glyoxalized fiber. The effect of glyoxalization on the quantity of deposited polymer seems to be explained by the function of free aldehyde group introduced in the fiber. And also, the quantity of deposited polymer is increased by acetalization with benzaldehyde or tetrahydrobenzaldehyde. The result may be due to swelling of the benzalized fiber with monomer. On the other hand, the quantity of deposited polymer is decreased by hot-drawing and heat-treatment of fiber. The effect may be concerned with less swelling of the fiber with polymerization liquor.

II. PROPERTIES OF POLYVINYL ALCOHOL FIBERS CONTAINING DEPOSITED POLYMER.

On the polyvinyl alcohol fibers containing deposited polymer such as polyacrylonitrile and polystyrene described in the previous paper and on the fibers, if necessary, followed by hot-drawing, heat-treatment and formalization or benzalization to make the fibers resist to boiling water, the thermal and mechanical properties were measured.

By depositing these polymers, tenacity is somewhat decreased, elastic recovery somewhat increased, and heatsetting properties is apparently improved. Benzalized fibers containing polyacrylonitrile are superior to formalized fibers containing polyacrylonitrile not only in elastic recovery, but also in heatsetting property. The dry softening temperature is lowered by depositing polystyrene, but hardly lowered in the case of polyacrylonitrile. The above described effects of polymer deposition on the thermal properties of fibers seem to be due to the thermal property of polymer deposited in fiber.

(Received July 6, 1960)

第 1 報 紡糸後、熱処理後およびアセタール化後の繊維内における 2, 3 のビニル単量体の重合

1. 緒 言

ポリビニルアルコール (PVA) 繊維ビニロンは強力などにおいて優れた特徴を示す合成繊維であるが、他の疎水性合成繊維と異なり熱安定性、弾性回復性などにおいて若干欠けるところがあり¹⁾、むしろ繊維素繊維に類似した一面をも有している。繊維内におけるビニル単量体の重合については、繊維素繊維をはじめ絹、羊毛などの繊維ではすでに多数の研究が行なわれているが^{2,3)}、ビニロンについての研究はほとんど報告されていない。われわれはビニロンの熱的、機械的性質を改良するため紡糸後、熱処理後、あるいはさらに種々のアルデヒドでアセタール化した PVA 繊維に対してアクリルニトリル (AN)、スチレン (St) など二、三のビニル単量体の繊維内重合を行ない、必要に応じてさらに熱延伸、熱処理およびホルマル化 (FA 化) またはベンザール化 (BA 化) を行ない、えられた繊維について熱安定性をはじめその他の諸性質を測定したところ、グリオキザール (GA)⁴⁾をはじめその他の二、三のアルデヒドでアセタール化することにより繊維内重合が著しく促進されること、および一般に繊維内重合によつてビニロンの熱安定性が改良されることなど二、三興味ある結果をえた⁵⁾。本報ではまず主として繊維内重合に関してえられた結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 PVA 繊維

当社製 PVA ($\bar{P}=1,600$) の水溶液を濃厚ボウ硝凝固浴中に湿式紡糸してえた $3.5 \text{ d} \times 2,000$ フィラメント $\times 5$ 錘のトウを定長下で 235°C 、3 分間熱処理したもの (試料 V)、および $\bar{P}=1,700$ の PVA を用いて同様に紡糸された $3.5 \text{ d} \times 600$ フィラメント $\times 6$ 錘のトウを同様に定長下で熱処理したもの (試料 VI)、または 230°C で 2 分間に 130% 延伸し、さらに 235°C で 2 分間に 20% 収縮させたもの (試料 VII)、および $3 \text{ d} \times 600$ フィラメント $\times 1$ 錘のトウを定長下で 235°C で 1 分間熱処理したもの (試料 VIII) を水洗、風乾後減圧乾燥 (20 mmHg , 60°C , 2 hr) し、これらを熱処理後の試料繊維として用いた。また $3.75 \text{ d} \times 600$ フィラメント $\times 1$ 錘のトウをボビンに巻いて緊張下で水洗、風乾し、上記と同様に減圧乾燥したもの (試料 IX) を紡糸後の試料繊維とし

て用いた。

2.2 アセタール化

触媒として硫酸を用い、FA 化またはグリオキザール化 (GA 化) の場合はボウ硝を含有する水溶液中で、BA 化、1,2,3,6-テトラヒドロベンザール化 (THBA 化)⁶⁾ の場合はメタノール含有水溶液中で繊維をアルデヒドと反応させ、水洗し、風乾した。FA 化の場合以外はさらにメタノールで洗った後 2.1 項に記載した条件で減圧乾燥し、反応前後の重量増加率からアセタール化度 (モル%) を算出した。GA 化では一部架橋を生じるが、比較的架橋の起こりがたいと考えられる条件でアセタール化を行ない⁴⁾、架橋が起こつていないものと仮定してアセタール化度を求めた。FA 化度は硫酸分解濁出液について酸性亜硫酸ソーダ法によりホルムアルデヒド (FA) を分析して求めた。これらの試料の製造条件、性質について第 1 表に示す。

2.3 繊維内重合

G. Landells, C. S. Whewell²⁾ が繊維素繊維に対して用いた方法に準じ、まず還元剤溶液を繊維に含浸させ、つぎにこの繊維を単量体、重合開始剤およびさらに界面活性剤またはメタノールを含有する水溶液または乳化液中で処理してレドックス重合を行なわせ、水洗、ついで単量体および重合体の溶剤による洗浄を行ない、風乾後 2.1 と同じ条件で減圧乾燥し、処理前後の重量増加率を求めた。単量体の溶剤としてはメタノールを、重合体の溶剤としては AN の場合はジメチルホルムアミドを、St, メタクリル酸メチル (MMA) の場合はベンゼンを用い、 60°C 、24 時間の洗浄を 2 回行なつた。

2.4 耐熱水性、および機械的性質

第 1 表 熱処理およびアセタール化試料繊維
アセタール化条件：溶比 50 : 1

試料	アセタール化条件						アセタール化度 (モル%)	100°C 水中収縮率 (%)	繊維度 (b)	強度 (g/d)	伸度 (%)
	アルデヒド (%)	硫酸 (%)	ボウ硝 (%)	メタノール (%)	温度 (%)	時間 (hr)					
V	—	—	—	—	—	—	—	溶 (100°C)	3.69	3.01	37.5
"	GA 0.5	10	15	—	70	1	7.3	48	3.90	2.67	36.4
"	" 1.0	"	"	—	"	"	16.8	28	—	—	—
"	" 3.0	"	"	—	"	"	25.9	54	4.07	2.41	30.0
"	" 5.0	"	"	—	"	"	27.7	53	4.08	2.31	27.1
"	THBA 1.0	10	—	40	60	1	14.6	10	—	—	—
"	" 3.0	"	—	"	"	"	32.3	9	4.69	2.86	29.1
VII	—	—	—	—	—	—	—	溶 (99°C)	3.40	4.65	32.1
"	FA 5.0	15	15	—	70	1	38.6	4	3.50	4.60	24.2
"	BA 3.0	10	—	40	60	1	20.7	7	3.91	4.25	27.8
"	" 5.0	"	—	"	"	"	30.7	3	4.52	3.70	29.5
"	" 7.0	"	—	"	"	"	39.7	8	5.10	3.45	29.0
VI	—	—	—	—	—	—	—	溶 (100°C)	3.71	3.64	34.9
VII	—	—	—	—	—	—	—	5	2.21	6.33	19.9

既報⁷⁾と同じ方法により測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 熱処理および GA 化繊維内における AN, St または MMA の重合

熱処理繊維およびさらに GA 化を行なった繊維に対して AN, St の重合を行なった結果を第2表に示した。GA 化度が高いほど繊維内重合量が大である。また AN の濃度が高いほど、重合時間が長いほど重合量が大である。強い条件では熱処理後の繊維の場合でもかなり高い繊維内重合量をうるることができるが、重合体の溶剤による洗浄のさいの重量減少が GA 化繊維の場合より大きい。GA 化度が高いほど重合液の白濁もより速やかに起こっている。GA 化による繊維内重合促進の原因を明らかにするため、GA 化繊維、およ

第2表 熱処理および GA 化繊維内における AN または St の重合 : GA 化および重合条件の影響

重合条件 : 還元剤処理 ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1%, CH_3COOH 0.6%, 浴比 50 : 1, 30°C, 1 hr) → しぼり (1 : 1) → 重合 (H_2O_2 0.1%, 単量体, 界面活性剤, 浴比 50 : 1, 60°C)

試料	GA 化度 (モル %)	重合条件				重量増加率 (%) (重合体含有率) (%)		100°C, 水中収縮率 (%)
		単量体 (%)	界面活性剤 (%)	時間 (hr)		単量体溶剤洗浄後	重合体溶剤洗浄後	
V	0	AN 1	ノニオン界面活性剤	0.1	24	1.1 (1.1)	—	溶 (100°C)
"	7.3	" "	" "	"	"	2.8 (2.7)	—	18
"	27.7	" "	" "	"	"	20.6 (16.9)	—	43
"	0	" "	" "	"	4	2.6 (2.5)	0.7 (0.7)	溶 (100°C)
"	7.3	" "	" "	"	"	16.6 (14.2)	13.0 (11.5)	26
"	27.7	" "	" "	"	"	58.4 (36.8)	*53.5 (34.7)	23
"	0	" "	" "	"	24	5.9 (5.6)	2.0 (2.0)	14
"	7.3	" "	" "	"	"	38.3 (27.8)	33.8 (25.2)	9
"	27.7	" "	" "	"	"	113.5 (52.8)	107.0 (51.7)	13
"	0	" 10	" "	"	4	18.6 (15.6)	—	10
"	25.9	" "	" "	"	"	52.4 (34.6)	48.1 (32.4)	22
"	0	" "	" "	"	24	47.8 (32.4)	30.1 (23.1)	10
"	25.9	" "	" "	"	"	171.5 (63.3)	160.0 (61.5)	9
"	0	St 5	アニオン界面活性剤	1.0	24	12.6 (11.2)	12.0 (10.7)	18
"	7.3	" "	" "	"	"	28.4 (22.1)	27.2 (21.4)	45
"	27.7	" "	" "	"	"	64.1 (39.0)	59.2 (37.2)	21

びこの中の遊離のアルデヒド基に当量の GA を含浸させた熱処理繊維について AN の重合を行なった結果を第3表に示した。GA を含浸させただけでは重合液の白濁はきわめて速やかに起こるが、繊維内重合量の増加はほとんど認められない。第3表にはまた還元剤、重合温度、GA 化の影響についても示した。一般に還元剤の含浸、GA 化、および温度の上昇により繊維内重合は促進されるが、GA 化繊維では還元剤がなくても 30°C において重合が起こっている。以上より GA 化の効果はこれによ

第3表 熱処理および GA 化繊維内における AN の重合 : 重合条件の影響

重合条件 : 還元剤処理 (CH_3COOH 0.6%, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, GA, 浴比 50 : 1, 30°C, 1 hr) → しぼり (1 : 1) → 重合 (AN 5%, H_2O_2 ノニオン界面活性剤, 浴比 50 : 1)

試料	GA 化度 (モル %)	重合条件					重量増加率 (%)
		$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (%)	GA (%)	ノニオン界面活性剤 (%)	温度 (°C)	時間 (hr)	
V	0	0.1	0	0.1	60	4	5.1
"	0	"	6	"	"	"	4.1
"	16.8	"	0	"	"	"	23.4
"	0	0	"	0.5	30	24	0
"	27.7	"	"	"	"	"	17.2
"	0	"	"	"	60	"	4.5
"	27.7	"	"	"	"	"	26.4
"	0	1.0	"	"	30	"	11.5
"	27.7	"	"	"	"	"	36.1
"	0	"	"	"	60	"	18.3
"	27.7	"	"	"	"	"	68.8

つて繊維内に導入されたアルデヒド基がレドックス系における還元剤として作用し、重合開始にあずかり、繊維内での重合を容易にしたことによると考えられる。また GA 化後 AN の重合を行ない、ジメチルホルムアミドで洗浄した重量増加率 53.5% の試料 (第2表 * 印) について、さらにジメチルホルムアミドにより強い条件で PVA 繊維を膨潤させ、かつ PAN を抽出する処理 (還流 4 時間) を行なつたところ、12.0% の重量減少率を示し、AN 重合物の 66% が抽出されずに残存した。したがって一部グラフト重合物が生成していると考えられ、これはアルデヒド基による連鎖開始および連鎖移動により生成したものと考えられる。熱処理繊維に対する AN, St, MMA の重合における重合時間およびとくに AN の場合について単量体濃度の影響について第4表に示した。繊維内重合量は時間とともにほぼ一定値に近づき、単量体の濃度が高いほどその値は大である。なお繊維の耐熱水性については一般に重合によつて繊維は沸トウ水に不溶化し、収縮率もいくぶん減少している。

3.2 熱処理および FA 化, BA 化または THBA 化繊維内における AN または St の重合

熱処理および FA 化, BA 化または THBA 化繊維に対して AN, St の重合を行なった結果を第5表に示した。FA 化繊維の場合には繊維内重合量は熱処理繊維のそれと大差がない。BA 化または THBA 化繊維の場合にはアセタール化度の増加とともに重合量が増加する傾向が認められる。BA 化, THBA 化においては GA 化

の場合のような還元作用による重合促進効果は考えることができない。BA 化繊維については重合による強度の低下、伸度の増加がかなり顕著に認められた。したがって BA 化、THBA 化の効果はこれらのアセタール化繊維が熱処理後あるいは FA 化後の繊維に比して単量体によ

る膨潤をより大きく受けたことによると考えられる。

3.3 熱延伸、熱処理繊維内における AN または St の重合

熱延伸について熱収縮を行なった耐熱水性および強度の高い繊維に対して AN, St の重合を行なった結果を、

定長熱処理繊維の場合のそれと対比して第 6 表に示した。前者の繊維でも強い重合条件ではかなり高い繊維内重合量がえられるが、同一条件では後者の繊維の場合より重合量は小さい。

3.4 紡糸後の繊維内における AN または St の重合

紡糸後の繊維に対して AN, St の含水メタノール溶液中での重合を行ない。さらに熱延伸、定長熱処理を行なった結果を第 7 表に示した。紡糸後の繊維では熱延伸、熱処理した繊維の場合より容易に高い重合量がえられる。上記の 3.3 項の場合と同様に熱延伸および熱処理の影響は膨潤および繊維内間隙の減少などによるものと考えられる。最大熱延伸率が重合によつて増加している場合があるが、強度は低下しているからこれは重合処理時に収縮を

第 4 表 熱処理繊維内における AN, St または MMA の重合：重合条件の影響 重合条件：第 2 表と同じ

試料	重 合 条 件			重量増加率(%) (重合体含有率)(%)		100℃, 水中収縮率 (%)	
	単量体 (%)	界 面 活 性 剤 (%)	時間 (hr)	単量体溶 剤洗浄後	重合体溶 剤洗浄後		
V	AN 5	ノニオン界面活性剤	0.5	1	7.5(7.0)	—	—
"	" "	" "	" "	4	11.3(10.2)	10.2(9.3)	26
"	" "	" "	" "	24	20.2(16.8)	18.7(15.7)	22
"	" "	" "	" "	48	25.0(20.0)	—	—
"	" 20	" "	" "	1	15.1(13.1)	—	—
"	" "	" "	" "	4	45.6(31.2)	24.5(19.7)	—
"	" "	" "	" "	24	55.0(35.5)	27.0(21.3)	—
"	" "	" "	" "	48	58.5(36.8)	29.1(22.6)	24
"	St 5	アニオン界面活性剤	0.5	1	—	10.6(9.6)	28
"	" "	" "	" "	4	—	17.3(14.8)	31
"	" "	" "	" "	24	44.6(30.8)	34.1(25.4)	28
"	" "	" "	" "	48	—	37.0(27.0)	—
"	MMA 5	" "	" "	1	—	11.5(10.3)	34
"	" "	" "	" "	24	—	14.9(13.0)	—
Ⅳ	AN 0	ノニオン界面活性剤	0.5	4	—	0.2(0.2)	溶(99℃)
"	" 2	" "	" "	"	—	3.2(3.1)	"(100℃)
"	" 5	" "	" "	"	—	10.1(9.1)	"(")
"	" 10	" "	" "	"	—	20.7(17.1)	35
"	" 20	" "	" "	"	—	45.0(31.1)	27

第 5 表 熱処理および FA 化、BA 化または THBA 化繊維内における AN または St の重合

重合条件：第 2 表と同じ

試料	アセタール 化度 (モル%)	重 合 条 件				重量増加率(%) (重合体含有率)(%)	100°C, 水中収縮率 (%)	繊維度 (b)	強度 (g/d)	伸度 (%)
		単量体 (%)	界面活性剤 (%)	メタノール (%)	時間 (hr)					
VII	—	AN 10	ノニオン界面活性剤 0.5	—	4	20.7(17.1)	35	4.01	4.05	36.0
"	FA 38.6	" "	" "	—	"	14.8(12.9)	2	3.64	3.85	31.7
"	BA 20.7	" "	" "	—	"	28.3(25.7)	5	5.10	2.77	38.9
"	" 30.7	" "	" "	—	"	37.1(32.7)	6	6.22	2.19	54.4
"	" 39.7	" "	" "	—	"	65.0(47.3)	13	—	—	—
V	—	St 5	アニオン界面活性剤 1	—	24	4.8	15	—	—	—
"	THBA 14.6	" "	" "	—	"	14.8	10	—	—	—
"	" 32.2	" "	" "	—	"	66.4	40	—	—	—
"	—	" "	—	80	"	2.9	15	—	—	—
"	THBA 32.3	" "	—	"	"	56.0	—	—	—	—

第 6 表 熱延伸、熱処理繊維内における AN または St の重合：熱延伸および重合条件の影響 重合条件：第 2 表と同じ

試料	熱延伸率 (%)	熱収縮率 (%)	重 合 条 件				重量増加率(%) (重合体含有率)(%)	100°C, 水中収縮率 (%)
			単量体 (%)	界面活性剤 (%)	時間 (hr)	重合体溶 剤洗浄後		
VI	—	0	AN 10	ノニオン界面活性剤 0.5	24	16.7(14.2)	19	19
VII	20	20	" "	" "	"	14.4(12.6)	9	9
VI	—	0	St 5	アニオン界面活性剤 1.0	"	8.7(8.0)	23	23
VII	130	20	" "	" "	"	5.1(4.9)	9	9
"	"	"	" 10	ノニオン界面活性剤	"	40.5(28.8)	8	8

生じたためと考えられる。重合を行なったものでは重合量の増加とともに最大延伸率ならびに強度がやや低下している。また重合によつて繊維は沸トウ水に不溶化している。なお St の重合量の高いものでは熱延伸にさいし単繊維間のコウ着が若干認められた。

4. 総 括

ビニロンの熱的、機械的性質などを

第7表 紡糸後の繊維内における AN または St の重合ならびにその後の熱延伸, 熱処理
重合条件: 還元剤処理 (還元剤, メタノール, 水, 浴比 50:1, 30°C, 1hr)→しぼり (1:1)→重合 (単
量体, 重合開始剤, メタノール, 水, 浴比 25:1, 60°C)→含水メタノール洗浄→熱延伸 (230
°C, 30 sec.)→定長熱処理 (235°C, 30 sec.)

試料	還元剤処理条件			重合条件				重量増加率 (%) (重合体 含有率) (%)	熱延 伸率	100°C, 水 中収縮率	繊維 強度	伸度
	還元剤 (%)	酢酸 (%)	メタ ノール (%)	単量体 (%)	重合開始剤 (%)	メタ ノール (%)	時間 (hr)	単量体溶剤 洗浄後	(%)	(%)	(b)	(g/ d) (%)
K	—	—	—	—	—	—	—	—	130*	溶(94°C)	1.70	10.10 9.6
"	NaHSO ₃ 飽和	—	85	AN 10	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 0.1	85	24	5.8(5.5)	160*	60	—	—
"	"	—	"	" 20	"	75	"	16.0(13.8)	135*	68	2.61	6.4012.1
"	Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O 0.1	0.6	"	"	H ₂ O ₂ 0.1	"	"	36.1(26.5)	130*	51	3.24	5.0223.0
"	"	—	"	"	"	"	40	88.2(47.0)	50*	38	8.76	1.9023.3
"	NaHSO ₃ 飽和	—	"	St 10	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 0.1	85	24	11.0(10.0)	320*	32	1.70	9.48 7.3
"	"	—	"	" 20	"	75	"	44.0(30.6)	150*	21	4.54	4.5311.4
"	"	—	"	"	"	"	40	110.0(52.2)	130*	45	4.20	4.4110.2
"	"	—	"	"	"	"	24	2.1**(2.1)	130*	溶(95°C)	1.81	7.87 9.1

* 最大延伸率

** 比較のため熱延伸, 熱処理繊維内における St の重合を行なった。

改良する目的で, 紡糸後, 熱処理後あるいはさらに GA, FA, BA または THBA でアセタール化した PVA 繊維に対してレドックス系で乳化重合法または含水メタノール溶液重合法により AN, St または MMA の繊維内重合を試みた。その結果 GA でアセタール化することにより繊維内重合が著しく促進されることを認め, さらに GA 化によつて繊維に導入されたアルデヒド基がレドックス系における還元剤として作用し, 重合開始にあずかるものであることを示した。さらにこの場合, アルデヒド基による連鎖開始および連鎖移動によつて一部グラフト重合体を生成しているようである。GA 化の効果はこのようなアルデヒド基の作用によるものと考えられる。また BA 化あるいは THBA 化を行なうことによつても, FA 化の場合と異なり繊維内重合が促進されることを認めた。一方紡糸後の繊維では容易に高い重合量がいられ, 熱延伸および熱処理によつて繊維内重合量は低下する。これらの効果は主として単量体あるいは重合液による繊維の膨潤の差に基づくものと考えられる。

おわりに本研究にさいしご指導を賜つた当社研究所

長大杉鉄郎博士ならびに田辺健一博士に深く感謝する。
なお本研究の概要は昭和 35 年 5 月繊維学会春期研究発表会で発表した。

文 献

- 堀内裕治, 森昇, 北丸竜三; 織学誌, 15, 78(1959)
- G. Landells, C.S. Whewell; *J. Soc. Dyers Colourists* 67, 338 (1951)
- たとえば M. Lipson, J.B. Speakman; *Nature*, 157, 736 (1946)
岡村誠三: 高化, 8, B 108 (1951)
辻和一郎: 樹脂加工, 1, 3 (No.2) (1952)
根岸道治, 新井幸三: 工化, 56, 763 (1953)
礪波宏明: 織学誌, 14, 100 (1958)
- 田辺健一, 大野康次, 竹島寛治: 織学誌, 10, 172 (1954)
- 田辺健一, 松林寛治, 大野康次: 日本特許 248, 422 (1959)
- 田辺健一, 大野康次, 松林寛治, 三田村昭夫: 織学誌, 15, 622 (1959)
- 松林寛治, 田辺健一: 工化, 62, 134 (1959)

第2報 繊維内重合物を含有するポリビニルアルコール系繊維の性質

1. 緒 言

前報において, ビニロンの熱的機械的性質などを改良する目的で, 紡糸後, 熱処理後あるいはさらにグリオキザール (GA) をはじめその他の二, 三のアルデヒドでアセタール化したポリビニルアルコール (PVA) 繊維に対してアクリルニトリル (AN), スチレン (St), メタク

リル酸メチル (MMA) など二, 三のビニル単量体の繊維内重合を行ない, 主として重合量に関してえられた結果について述べた。本報ではこれらの繊維内重合物を含有する繊維および必要に応じてさらに熱延伸, 熱処理およびホルマール化 (FA 化) またはベンザール化 (BA 化) を行なつた繊維について熱固定性をはじめその他の諸性質を測定した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料繊維

前報に記載したものを用いた。

2.2 アセタール化

前報に記載した方法によつた。FA 化または BA 化はつぎに示す条件で行なつた（%は濃度を示す）。————

FA 化：FA 5%，硫酸 15%，ボウ硝 15%，浴比 50：1，70°C，1時間

BA 化：BA（濃度変化），硫酸 10%，メタノール 40%，浴比 50：1，60°C，1時間

2.3 耐熱水性，耐熱性，機械的性質

既報¹⁾と同じ方法により測定した。

2.4 熱固定性

つぎに示すように延伸熱固定法および堀内らの方法²⁾に類似した折り曲げ熱固定法により測定した。

(i) 延伸法

長さ 10cm の繊維束を 200°C で 10% 延伸し，さらにそのまま 3 分間同温度で熱固定した後，0.002g/d の荷重下で水浴または空気浴中において前者では約 2°C/分の速度で 100°C まで上昇させ，後者では約 8°C/分の速度で 250°C まで上昇させ，各温度における収縮した長さ (lcm) を求め，各温度における延伸された長さの保持率 $((1-l)/100, \%)$ をもつて熱固定の安定度とした。

(ii) 折り曲げ法

厚さ 0.1cm，幅 1cm，長さ 3cm のステンレススチール板に繊維束を巻きつけ，あらかじめ 185°C に加熱したスコーチテスター（東洋精機）の加熱板にはさみ 1 分間熱固定した後，切断して 20 分間放置後 80°C の水中に 10 分間浸せきし，風乾後開角度 (α°) を求め，折り曲げられた角度の保持率 $((180-\alpha)/180 \times 100, \%)$ をもつて熱固定の安定度とした。

3. 実験結果および考察

3.1 繊維内重合物を含有する熱処理繊維，GA 化繊維およびこれらの FA 化物の性質

熱処理後の繊維またはその GA 化物に対して AN または St の重合を行なつてえられた繊維の諸性質を第 1 表に，

また熱処理後，AN，St または MMA の重合を行ない，さらに FA 化を行なつた繊維の諸性質を第 2 表に示した。重合により単繊維あたりの強力はあまり変化しないが繊維が増大するため，強度は低下し，伸度は増加する

第 1 表 熱処理後および GA 化後 AN または St の重合を行なつた繊維の性質
試料：V

GA 化度 (モル %)	重合体含有率 (%) 単量体溶剤洗浄後	100°C 水中収縮率 (%)	繊維 (b)	強力 (g)	強度 (g/d)	伸度 (%)	弾性度 (%) 伸長率 3%	乾熱軟化点 (°C)	熱固定の安定度 (%) (80°C, 水中) 延伸法
—	—	溶(100°C)	3.69	11.1	3.01	37.5	37	215	23
—	AN 15.6	10	4.04	9.8	2.45	52.6	44	—	48
25.9	—	54	4.07	9.8	2.41	30.0	27	216	11
"	AN 15.3	15	4.17	9.8	2.34	47.8	40	220	60
"	" 34.6	22	5.58	10.0	1.79	31.7	49	—	68
"	St 15.1	11	4.44	11.1	2.48	54.9	47	100	34

Fig. 1. Relation between dry softening temperature of heat-treated fibers containing deposited polymer and polymer content.

傾向を示す。また弾性度はいくぶん向上する傾向を示すが，その程度はあまり顕著でない。熱処理後の場合と GA 化後の場合とで，これらの機械的性質の変化には大差が認められない。重合物の溶剤で付着重合物を除去すると強度の低下はいくぶん減少する。熱処理後 AN または St の重合を行なつた繊維の乾熱軟化点 (10% 収縮温度) と重合体含有率との関係を第 1 図に示した。定長熱処理繊維の場合，乾熱軟化点は AN の重合ではほとんど変化しないが，St では重合体含有率の増加とともに 100°C 付近にまで低下している。これらを FA 化した繊維の乾熱収縮曲線の二，三の例を第 2 図に示したが，St 重合物では原繊維に見られる 200°C 以上における収縮軟化温度のほかに 100°C 付近にいま一つの収縮軟化温度が現われている。このような軟化点の低下は GA 化繊維の場合にも (第 1 表)，また重合物の溶剤で表面樹脂を洗浄，除去した場合にも (第 1 図) 同様に見られた。この第 2 の収縮軟化温度はポリスチレン (PSt) の軟化点に対応しているようである。しかし高度の熱延伸を行なつた，強度，

試料：V 第2表 熱処理後 AN, St または MMA の重合を行ない，さらに FA 化した繊維の性質

熱 処 理 後 重 合				F A 化							
重合体含有率(%)		100°C 水中収縮率(%)		100°C 水中収縮率	繊 度	強 力	強 度	伸 度	弾 性 度 (%)	乾 熱 軟 化 点	熱 固 定 性 安 定 度 (%)
単 体 溶 剤 洗 浄 後	重 合 体 溶 剤 洗 浄 後	単 体 溶 剤 洗 浄 後	重 合 体 溶 剤 洗 浄 後	(%)	(d)	(g)	(g/d)	(%)	伸 長 率 3%	(°C)	(80°C, 水中) 延 伸 法
—	—	溶(100°C)	溶(100°C)	5	3.17	10.9	3.44	28.5	33	225	20
AN 10.2	9.3	9	26	5	3.38	11.8	3.49	29.0	47	227	50
" 16.8	—	6	—	8	4.27	11.9	2.78	27.6	49	230	57
" "	15.7	"	22	6	3.89	11.3	2.90	30.7	50	215	72
" 32.4	—	10	—	3	6.02	10.4	1.72	24.3	53	220	79
St —	25.4	—	28	10	4.68	11.8	2.51	39.3	50	118	62
MMA 13.0	13.0	—	—	7	4.22	12.0	2.85	30.1	49	210	64

耐熱水性，耐熱性の高い繊維では St の重合を行なつてもこのような軟化点の低下は顕著には認められなかつた(第1図)。

延伸法によつて測定した，これらの繊維の水中における熱固定の安定度を第3図，第4図に示し，また第1表，第2表にも併記した。繊維内重合により熱固定性は明らかに向上しており，10%程度の重合量でもかなりの効果が認められる。一般に AN では St の場合に比して 60~80°C の水中における熱固定の安定性は大きな差がないが，90°C 以上の水中ではより高い安定性を示している。MMA は AN にほぼ類似した効果を示すようである。なお，重合体の溶剤による洗浄操作を行なうことにより熱固定性はいつそう向上するようである。(Fig. 4, PAN 16.8% (メタノール洗浄後)と PAN 15.3% (メタノール洗浄後さらにジメチルホルムアミド洗浄後)との比較)，熱処理後 AN の重合を行ない，さらにジメチルホルムアミド洗浄を行なつた繊維の吸水率ならびに F. L. M. Schouteden の方法³⁾にしたがつてヒドロキシルアミンによるポリアクリルニトリル (PAN) のアミドキシム化を行ない酸性染料で染色した結果について第3表に示した。染色物の断面を光学顕微鏡で観察したところ繊維表面における付着重合物の存在は認められなかつた。溶剤洗浄によつて熱固定性がむしろ向上することについては明確な説明はできないが，少なくとも表面樹脂による繊維の接着効果あるいは疎水性化効果が重合による熱固定性の向上の原因をなしているものでないことを示している。AN の場合についてみると，耐熱水性はこの溶剤洗浄によつてやや低下し(第2表)，また重合による吸水率の低

下は比較的小さい(第3表)，ことから重合による熱固定性の向上がたんに繊維の疎水性化にのみよるものではないことがうかがえる。第5図に示したように St では

Fig. 2. Dry heat resistance of formalized fibers containing polymer deposited in heat-treated fiber.

Fig. 3. Hot water stability of heatsetting of heat-treated and glyoxalized fibers containing polymer deposited in the fiber (drawing method).

加熱空気中での熱固定の安定性はかえつて原繊維よりも低下している。AN または MMA の場合と St の場合

との間にみられるこれらの差は重合物の軟化点の差に基づくものと考えられる。

Fig. 4. Hot water stability of heatsetting of formalized fibers containing polymer deposited in heat-treated fiber (drawing method).

Fig. 5. Hot air stability of heatsetting of formalized fibers containing polymer deposited in heat-treated fiber (drawing method)

第3表 熱処理後 AN の重合を行なつた繊維の吸水率およびこれらの繊維のアミドキシム化物の染色性
吸水率の測定：水中浸せき (60°C 1 hr) 後、遠心分離 (1500 G)
アミドキシム化：NH₂OH·HCl 20.8 %, Na₂CO₃ 15.9%, 浴比 50 : 1, 60°C, 6 hr,
染色：アシッドプリリアントスカラーレット 3R 0.8 g/l, H₂SO₄ 0.4 g/l, Na₂SO₄ 2 g/l, 浴比 400 : 1, 60°C, 2 hr,

試料：VI

重合体含有率 (%) 重合体溶剤洗浄後	100°C, 水中収縮率 (%)	吸水率 (%)	アミドキシム化繊維の酸性染料による染色物の染色濃度
0	溶 (93°C)	38	汚染
2.2	" (95°C)	35	中色
7.1	" (98°C)	33	濃色
12.6	" (97°C)	32	"
21.2	" (100°C)	33	"

3.2 PAN を含有する熱処理繊維および FA 化または BA 化繊維の性質

熱処理後 AN の重合を行なつた繊維、これらの FA 化物または BA 化物、熱処理後 FA 化または BA 化を行ない、さらに AN の重合を行なつた繊維の諸性質を第4表に示した。BA 化後重合を行なつた場合には重合後 AN 化した場合に比して強度の低下、伸度の増加が大であり、前報で述べたようにこれは膨潤の差によると考えられる。AN の重合後 FA 化または BA 化した繊維について延伸法、または折り曲げ法によつて測定した 80°C の水中における熱固定の安定度と重合体含有率との関係を第6図、第7図に示した。一般に熱固定性は PAN の含有率の増加および BA 化度の増加とともに向上し、また FA 化によつて若干低下する傾向が見られる。BA 化繊維は弾性回復性はもとより熱固定性もかなり良好であるが、BA 化度が著しく高くなると折り曲げ法による熱固定にさいして繊維間のコウ着を生ずる (第4表)。AN の重合後 BA 化した場合には FA 化した場合に比して重合による向上の程度は小さいがより高

Fig. 6. Hot water stability of heatsetting of acetalized or unacetalized fibers containing polyacrylonitrile deposited in heat-treated fiber (drawing method, 80°C)

い熱固定性を示す。一般に PAN の存在は繊維もしくは単繊維間のコウ着には関係しないようである。

3.3 紡糸後繊維内重合について熱延伸、熱処理および FA 化を行なった繊維の性質

紡糸後 AN または St の重合を行ない、さらに熱延伸、熱処理および FA 化を行なった繊維の諸性質を第 5 表に示した。折り曲げ法によつて測定した熱固定性はこの場合にも PAN の含有率の増加とともに向上している。また St でも乾熱軟化点の低下はあまり認められ

Fig. 7. Hot water stability of heatsetting of acetalized or unacetalized fibers containing polyacrylonitrile deposited in heat-treated fiber (folding method, 80°C).

ず、とくに熱固定性の向上が顕著であつたが、AN の場合と異なり含有率の大きいときは熱固定にさいして単繊維間のコウ着を生じた。

4. 総 括

ビニロンの熱的、機械的性質などを改良する目的で、紡糸後、熱処理後あるいはさらに GA 化、FA 化または BA 化を行なった PVA 系繊維に対して、AN, St などの繊維内重合を行ない、必要に応じてさらに熱延伸、熱

第 4 表 AN の繊維内重合物を含有する熱処理繊維および FA 化または BA 化繊維の性質

試料：V

処 理	アセター ル化度 (モル%)	重合体含 有率* (%)	100°C 水 中収縮率 (%)	織度 (b)	強 力 (g)	強 度 (g/d)	伸 度 (%)	弾性度 (%) 伸長率 3%	乾熱軟 化点 (°C)	熱固定の安定度(%) (80°C, 水中)	
										折り曲げ法	延伸法
—	—	—	溶(99°C)	3.40	15.8	4.65	32.1	44	225	0	31
FA 化	38.6	—	4	3.50	16.1	4.60	24.2	45	230	0	15
BA 化	20.7	—	7	3.91	16.4	4.20	27.8	67	218	45	40
"	30.7	—	3	4.52	16.7	3.70	29.5	66	206	64	55
"	39.7	—	8	5.10	17.6	3.45	29.0	68	195	コウ着	—
重 合	—	0	溶(99°C)	3.42	15.6	4.55	31.2	44	229	0	30
"	—	3.1	溶(150°C)	3.46	16.1	4.66	31.1	44	226	0	—
"	—	9.1	°(100°C)	3.61	15.5	4.30	33.4	48	225	31	—
"	—	17.1	35	4.01	16.2	4.05	36.0	49	227	53	70
"	—	31.1	27	4.85	16.1	3.33	38.7	49	242	67	85
重合→FA 化	38.5	9.1	3	3.92	16.5	4.20	24.5	49	232	0	25
重合→BA 化	19.8	"	5	4.28	16.8	3.93	23.8	70	212	70	40
"	28.4	"	5	4.66	16.8	3.71	27.1	68	202	86	65
重合→FA 化	38.5	17.1	2	4.26	15.3	3.59	25.1	51	232	39	40
重合→BA 化	19.5	31.1	3	5.31	17.5	3.29	25.5	63	225	75	70
"	29.4	"	3	5.66	17.8	3.14	24.5	71	192	89	75
FA 化→重合	38.6	12.9	2	3.64	14.0	3.85	31.7	46	235	45	45
BA 化→重合	20.7	25.7	5	5.10	14.1	2.77	38.9	—	227	58	80
"	30.7	32.7	6	6.22	13.6	2.19	54.4	58	230	75	100

* PAN/(PAN+PVA) を示す。

処理および FA 化または BA 化を行なつてえられた繊維について、熱固定性をはじめその他の諸性質を測定した。重合により、単繊維あたりの強度はあまり変化しないが繊維が増大するため強度はいくぶん低下し、弾性回復性はいくぶん向上し、熱固定性はかなり顕著に向上する傾向が認められた。PAN 含有繊維の熱固定の安定性は高温の水に対しては PSt 含有繊維のそれより優れている。また St の重合では乾熱収縮曲線に 100°C 付近に新たな軟化収縮温度が現われ、また重合量が

大きくなると熱固定にさいして単繊維間のコウ着を生ずる傾向が認められたが、AN の重合ではこれらの傾向は認められなかつた。PAN の場合に見られるこれらの特徴はその軟化点が比較的高いことによると考えられる。重合体の溶剤による洗浄を行なうことにより熱固定性はむしろ向上し、重合による熱固定性の向上は表面樹脂によるたんなる接着効果あるいは疎水性化効果によるものでないことが分つた。繊維内に形成された重合体自身の熱固定性がこれに寄与しているものと考えるのが妥当のようである。BA 化繊維は FA 化繊維に比し弾性回復性および熱固定性がかなり良好なので、AN の重合後 BA 化を行なうことにより FA 化の場合に比して重合による

第 5 表 紡糸後 AN または St の重合を行ない、さらに熱延伸、熱処理および FA 化を行なつた繊維の性質

試料：K

重合体含有率 (%)	熱延伸率 (%)	FA 化度 (モル %)	100°C 水中収縮率 (%)	繊維度 (b)	強力 (g)	強度 (g/d)	伸度 (%)	弾性度 (伸長率 3%) (%)	乾熱軟化点 (°C)	熱固定度 (水中折り曲げ)
—	50	33.1	5	2.55	13.8	5.40	16.9	48	220	20
AN 13.8	135*	22.0	5	2.64	14.5	5.48	15.9	59	212	42
" 26.5	130*	—	6	2.74	15.3	5.58	14.5	50	—	56
" 47.0	50*	—	6	—	—	—	—	—	201	67
St 10.0	320*	23.6	7	1.77	12.7	7.18	6.8	63	212	81
" 30.6	150*,**	—	7	3.92	16.0	4.09	16.5	53	196	コウ着
" 52.2	130*,**	21.4	8	3.84	16.7	4.38	18.2	47	190	"

* 最大延伸率

** 単繊維間の膠着が多少認められた

向上の程度は小さいがより高い熱固定性を示し、また良好な弾性回復性をも有するビニロンをうることができた。

本研究にさいしご指導を賜つた当社研究所長大杉鉄郎博士ならびに田辺健一博士に深く感謝する。なお本研究の概要は昭和 35 年 5 月繊維学会春期研究発表会で発表した。

文 献

- 1) 松林寛治、田辺健一；工化，62，134 (1959)
- 2) 堀内裕治、森昇、北丸竜三；織学誌，15，78 (1959)
- 3) F. L. M. Schouteden；Melliand Textilber.，38，65 (1957)，Makromol. Chem.，24，25 (1957)