(昭和35年7月29日受理)

ポリビニルアルコールとビニルピロリドン系重合物との混合紡糸

倉敷レイヨン株式会社 松 林 寛 治・平 野 豊
研 究 所THE SPINNING OF A POLYMER BLEND CONSISTING OF POLYVINYL ALCOHOL
AND A POLYMER CONTAINING VINYL PYRROLIDONE UNITS

By Kanji Matsubayashi and Yutaka Hirano

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

In order to improve the dyeability of vinylon, the wet spinning of a polymer blend consisting of polyvinyl alcohol and a polymer containing vinyl pyrrolidone units, such as polyvinyl pyrrolidone and saponified or unsaponified vinyl acetate-vinyl pyrrolidone copolymer was carried out, and the fiber was subsequently heat-treated and acetalized to make the fiber resist to boiling water. Consequently, the fiber having improved dyeability with several dyes such as direct dyes, sulphur dyes and vat dyes, similar to that of cellulosic fibers, was obtained. The effect of blending of polyvinyl pyrrolidone may be explained by the affinity of the dye for polyvinyl pyrrolidone and by the known changes in the cross sectional structure and in the internal fine structure due to the polymer blending. The fiber may be suitable for blending with cellulosic fibers.

By hot-drawing the wet-spun fiber containing polyvinyl pyrrolidone, followed by heat-treatment and formalization, the fiber having a relatively higher stiffness and the improved dyeability was obtained. The fiber shows the stiffness-dyeability relation similar to that of a cotton fiber, so the fiber seems to be suitable for blending with cotton.

(Received July 29, 1960)

1. 緒 言

ビニロンの染色性を改良するためポリビニルアルコール (PVA) 誘導体をはじめ、その他の水溶性重合物を PVA と混合紡糸する試みはすでに数多く行なわれており¹⁾、とくに動物質化による酸性染料、直接染料に対する染色性の改良ではかなりの成果がえられている。しかしセルロース繊維あるいはビニロンの場合でも堅ろう染色には直接染料では不満足で硫化、建染両染料が広く使用されており、ビニロンのこれらの染料に対する染色性を向上させることも重要な問題である。ところでポリビニルピロリドン (PVP) は各種染料とくに硫化、建染両染料の抜染助剤として有効であり、両染料のロイコ体に対して親和性を有するものと考えられており²⁾、また直接染料、酸性染料などに対しても親和性を示すことが知られている^{3,4)}。したがって PVP と PVA との混合紡糸によりこれらの染料に対するビニロンの染色性を向上させることが期待される。また永峯ら⁵⁾はビニルピロ

リドン (VP) と酢酸ビニル (VAc) との共重合について、また共重合ケン化物の繊維の染色性についても報告しているが、われわれ⁶⁾はビニロンの染色性を改良するため PVP または VP と VAc との共重合物、あるいはそのケン化物を PVA と混合紡糸し、熱延伸、熱処理およびアセタール化を行ない、染色性をはじめその他の諸性質を測定した。その結果ほぼ所期の目的が達せられ、とくにレーヨン、絹などの繊維素繊維との混紡に適すると考えられるビニロンをうることができたので、これらの実験結果について報告する。

2. 実験方法

2-1. VP 系重合物

PVP は General Aniline & Film 社製品を用いた (第1表)。VP は市販品を、VAc は当社製のものを蒸留後使用した。共重合 (塊状重合) およびアルカリケン化を行なった結果をそれぞれ第2表、第3表に示した。

2-2. 混合紡糸および熱処理

第1表 PVP 試料

K 値	$[\eta]$ 30°C 水中	$\bar{p}$ *	k'
30	0.0210	193	0.556
60	0.0915	2480	0.407
90	0.1330	4420	0.396

* K. Dialer, K. Vogler の式 [Makromol., Chem., 6, 191 (1951)]

$[\eta] = 6.45 \times 10^{-5} M^{0.58}$ (濃度 g/l, M 分子量) によつた。

%, 浴比 50 : 1, 60°C, 1hr。

2-4. 耐熱水性, 機械的性質

耐熱水性は既報⁷⁾と同じ方法により測定した。強伸度はマッケンジー引張試験機により, 一定伸度に対する荷重は KS セニメータにより, また弾性度は KS セニメータを用いてくり返し法⁸⁾により, いずれも RH 65 %, 20°C の標準状態が測定した。

2-5. 染色法

主として酸性染料として Acid Brilliant Scarlet 3 R (C.I. Acid Red 18) (A.Sc) 4%, 硫酸 2%, ボウ硝 10

第2表 VAc と VP との共重合

共重合 : N₂ 置換, 60°C

重合条件			共重合物					精製法
VP/単量体 (モル%)	重合開始剤* 単量体 (%)	時間 (hr)	重合率 (%)	N (%)	VP/共重合物 (モル%)	$[\eta]$ 30°C 水中	k'	
37	0.005	31	46.4	8.63	62.8	0.1050	0.440	流水中透析
5	0.02	6	62.3	1.23	7.7	—	—	メタノール→水再沈デン, 石油エーテル抽出

* α, α' -アゾビスイソブチロニトリル

第3表 VAc-VP 共重合物のアルカリケン化

ケン化 : 溶剤含水メタノール, NaOH/VAc 100 モル%, 常温 1 日 (終始均一系), 流水中透析

共重合物		ケン化物				
VP/共重合物 (モル%)	N (%)	VP/ケン化物 (モル%)	収率 (%)	$[\eta]$ 30°C 水中	$\bar{p}$ *	k'
62.8	9.56	55.3	80.0	0.1970	(6745)	0.436
7.7	1.64	5.6	77.0	0.0825	1660	0.702

* 桜田式 $[\eta] = 8.33 \times 10^{-4} \bar{p}^{0.62}$ (濃度 g/l) によつた。

当社製, $\bar{p} \approx 1,600$ または 1,700 の PVA と VP 系重合物との混合水溶液を常法によりボウ硝凝固浴中に湿式紡糸してえた 3.75 d $\times$ 600 フィラメント $\times$ 1 錘のトウを定長下で 235°C で 30 秒間熱処理するか, または 230°C で 30 秒間に熱延伸した後, さらに 235°C で 30 秒間に 20% 熱収縮させたもの, 同様にしてえた 3.35 d $\times$ 600 フィラメント $\times$ 1 錘のトウを上記と同一条件で熱伸後延定長下で熱処理したものを用いた。

2-3. アセタール化

既報⁷⁾と同じ方法により行なつた。アセタール化条件をつぎに示す。

ホルマル化 (FA 化) : ホルマルデヒド (FA) 5 %, H₂ SO₄ 15%, Na₂SO₄ (濃度変更), 浴比 50 : 1, 60°C または 70°C, 1 hr。

ベンザール化 (BA 化) : ベンズアルデヒド (BA), カチオン活性剤 (ニッサンカチオン BB, 主成分ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド) (濃度変更), H₂SO₄ 4

%, 直接染料として Nippon Fast Violet B B conc (C. I. Direct Violet 51) (D.V.), または Direct Green BC (C.I. Direct Green 6) (D.Gr.), Direct Blue 2 B (C.I. Direct Blue 6) (D.Bl.) 2 % あるいは Congo Red (C.I. Direct Red 28) 2 % (または使用量変更), ボウ硝 10% を用い, 浴比 50 : 1 で所定温度で所定時間染色した後, 光電管比色計による残浴比色法で染色量 (mg 染料/g 繊維) を測定した。また硫化染料として Sulphur Blue TFB (C. I. Sulphur Blue 7) (S. Bl.) 10 %, Sulphur Red Brown 6 R (C. I. Sulphur Red 1) (S. R.) 20 %, または Sulphur Black B (C. I. Sulphur Black 1) (S. Black) 20 %, Na₂S (染料と同量), 建染染料として Indanthren Blue RSN (C.I. Vat Blue 4) (V. Bl.), または Indanthren Brilliant Green B (C.I. Vat Green 1) (V. Gr.) 4 %, NaOH (40°Be') 8cc/l, ハイドロサルファイト 6 g/l を用い浴比 50 : 1 で所定温度で所定時間染色し, しぼり, 空気酸化, 水洗, つい

第4表 PVP または VP-VAc 共重合ケン化物混合紡糸，熱処理および FA 化

PVA : $\bar{P}=1,600$, PVP : $K=30$, 共重合ケン化物 $\cdots$ VP 13.0% (5.6モル%),

FA化 : 60°C, 染色 : 80°C, 1 hr.

混 合 率(%)		熱 処 理			F A 化										
VP系重合物	VP単位	熱延伸率(%)	熱収縮率(%)	水中軟化点(℃)	Na ₂ SO ₄ (%)	FA化度(モル%)	N(%)	100℃水中収縮率(%)	直接染料 染 着 量 (mg/g)			織度	乾燥強度(g/d)	乾燥伸度(%)	湿潤強度(g/d)
全重合物	全重合物								D. Gr.	D. V.	D. Bl.	(d)			
—	—	—	0	88	10	34.1	—	6.8	16.4	2.3	0.7	4.96	4.08	27.7	3.24
PVP 5	5	—	0	79	〃	35.1	0.66	8.8	17.9	10.6	1.7	4.63	3.80	27.7	2.74
〃 10	10	—	0	—	〃	32.8	1.12	11.0	17.5	13.8	6.9	4.84	3.42	26.9	2.48
〃 20	20	—	0	52	20	35.0	2.12	12.0	—	17.4	—	—	—	—	—
共重合ケン化物 23.1	3	—	0	74	10	43.5	—	10.0	18.7	13.9	1.0	3.01	3.49	33.2	2.50
—	—	80	20	98	5	31.4	—	6.6	13.0	—	0.5	3.54	5.60	22.8	4.53
PVP 5	5	135*	〃	100	〃	28.1	—	7.1	15.8	—	2.0	2.57	5.90	20.6	5.32
〃 10	10	160*	〃	96	〃	30.1	—	6.9	15.4	—	7.0	2.48	5.52	19.8	4.40
〃 20	20	166*	〃	82	〃	30.4	—	9.5	16.5	—	13.1	1.92	4.60	18.4	4.05
共重合ケン化物 23.1	3	120*	〃	82	〃	37.0	—	7.6	18.4	12.9	—	1.73	5.06	24.2	3.75

* 最大延伸率

Fig. 1. Cross sections of wet-spun, heat-treated and formalized fibers containing polyvinyl pyrrolidone.

Content : (i) 20%, (ii) 10%, (iii) 5%, (iv) 0%

でソーピング (セッケン 5 g/l, 80°C, 30 分) を行なつた (2~5 項の % はすべて繊維重量に対する % を示す)。

3. 実験結果および考察

3-1. PVP または VP-VAc 共重合ケン化物と PVA との混合紡糸によるビニロンの染色性の改良

PVP あるいは VP と VAc との共重合物，そのケン化物と PVA との混合水溶液を湿式紡糸し，定長下で熱処理を行なうかあるいは紡糸後熱延伸について熱収縮を行ない，さらに FA 化を行なつた結果を第4表に示した。この紡糸原液条件下では脱混合現象は認められない。PVP の混合率が高いほど耐熱水性および強度は低下す

る傾向が見られるが，とくに熱延伸について熱収縮を行なつた場合には PVP の混合率がかなり高くても沸トウ水に耐え，かつ実用上十分な強度を示している。一方，PVP の混合率が高いほど直接染料に対する染着量は増加しており，また繊維の断面は第1図に示すように内部粒状構造が不明確となり，いわゆる無構造化⁹⁾の傾向を示し，第2図のように同一染着量の染色濃度 (K/S)¹⁰⁾が大となり，したがって PVP の混合により染色濃度はいっそう顕著に向上している。共重合ケン化物では，PVP の場合に比して，強度，耐熱水性がやや低いが，染色性はやや良好である。

一般に水溶性重合物を混合紡糸した PVA 系繊維はこ

Fig. 2. Relation between dye absorption and depth of dyeings of wet-spun, hot-shrunk and formalized fibers containing polyvinyl pyrrolidone and of viscose rayon staple fiber.

Sample : Table 4 (Formalization : Na_2SO_4 15%, 70°C)

PVP 0% : Denier 3.54 d, tenacity 5.60 g/d, 31.4 mol % formalized.

PVP 10% : Denier 2.48 d, tenacity 5.52 g/d, 30.1 mol % formalized.

Viscose rayon : Denier 3.06 d, tenacity 2.54 g/d, —

Dyeing : Congo Red 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 and 2.4 %, 80°C , 2 hrs.

第5表 PVP 混合紡糸, 熱処理, FA 化繊維の各種染料による染色物の染色濃度 (ビスコースレーヨンと比較)

試料 : 第4表, ただし FA 化条件 Na_2SO_4 15%, 70°C 。

試料		FA 化 ビニロン		ビスコースレーヨン・スフ
試料繊維	混合率 PVP/全重合物 (%)	0	20	—
	熱延伸率 (%)	—	166	—
	熱収縮率 (%)	0	20	—
	FA 化度 (モル%)	37.0	32.0	—
	乾燥強度 (g/d)	4.10	4.60	2.54
直接染料	Congo Red 2%	中色	濃色	濃色
	Direct Green BC 2%	中色	濃色	濃色
	Nippon Fast Violet B B conc. 2%	淡色	濃色	濃色
	Nippon Deep Black EX 5%	淡色	濃色	濃色
	Diphenyl Fast Orange 3 RS 2%	淡色	濃色	濃色
酸性染料	Acid Brilliant Scarlet 3 R 2%	汚染	淡色	汚染
	Rocceline NS 2%	中色	濃色	淡色
含金属染料	Irgalan Brown 2 RL 2%	中色	濃色	汚染
酸性媒染染料	Sunchromine Brown RH 2%	淡色	かなり濃色	汚染
硫化染料	Sulphur Blue TFB 10%	中色	濃色	濃色
	Sulphur Black BX 10%	淡色	濃色	濃色
	Sulphur Red Brown 6 R 20%	淡色	濃色	濃色
建染染料	Indanthrene Blue RSN 4%	中色	濃色	濃色
	Mikethrene Scarlet G 4%	中色	濃色	濃色
分散染料	Diacelliton Fast Brilliant Blue BF 2%	中色	濃色	汚染

のような無構造化の傾向および内部微細構造の改変に基づく染色性の向上の傾向を示すことが知られているが¹⁾, PVP の場合にはすでに報告したポリアクリルアミドあるいは部分カルバモイルエチル化 PVA の場合⁷⁾より染色性の向上が顕著である。第5表より各種染料に対する染色性が普通ビニロンより著しく向上していることは明らかである。ビスコース・スフとの比較においても直

接, 硫化, 建染々料には十分匹敵しうる染色性を示し, セリトン染料, あるいは一部の酸性, 酸媒, 含金属染料に対してもはるかに良好な染色性を示している。W. Scholtan⁹⁾ および J. W. Breitenbach⁴⁾ により PVP が各種の酸性または直接染料に対して著しい吸収性を示すことが明らかにされている。われわれは建染々料に対する PVP の親和性を確かめるためビスコース・スフの

染浴に対して PVP, PVA をはじめ数種の水溶性重合物を添加してそれらの染色妨害効果を比較した。その結果を第6表に示す。これらの水溶性重合物の中で PVP が建築染料のロイコ体に対してもつとも大きい親和性を示している。PVP 類を混合紡糸した繊維の染色性においては前述した無構造化、内部微細構造の改変などの効果のほか、さらに PVP の染料親和性による効果が付加されているものと考えられる。

つぎに弾性回復性をも改良するため BA 化を行なつ

第6表 ビスコースレーヨン・スフ染色における染浴共存重合物の影響

染色：重合物濃度 1 g/l, 建築染料 V. Bl. 4%, 浴比 100:1, 60°C, 1 hr。

重合物	—	PVP	ポリエチレ ンイミン	PVA またはそ の他の重合物*
染色濃度	濃 色	淡 色	中 色	濃 色

* ポリアクリルアミド⁷⁾, ポリアクリル酸ソーダ, シ
アノエチル化 PVA (28 モル%), カルバモイル
エチル化 PVA (30 モル%)⁷⁾。

第7表 PVP 混合紡糸, 熱処理および BA 化または FA 化

PVA: $\bar{P}=1,600$, 染色: 90°C, 1 hr

混合率 PVP 全重合物 (%)	熱 処 理		ア セ タ ー ル 化										
	熱延 伸率 (%)	熱収 縮率 (%)	アルデ ヒド (%)	Na ₂ SO ₄ (%)	カチオン 活性剤 (%)	アセター ル化度 (モル%)	100°C 水 中収縮率 (%)	直接染料 染着量 (mg/g) D.V.	織度 (d)	乾燥 強度 (g/d)	乾燥 伸度 (%)	弾性度(%)	
												伸 長	率
20	—	0	BA1.5	—	0.9	29.6	14.4	15.1	4.88	2.76	37.5	78	62
"	—	0	" 1.0	—	0.3	22.1	18.3	15.5	4.83	2.57	42.0	67	40
"	166	20	" 1.5	—	0.9	21.6	4.7	12.1	2.33	4.29	20.7	—	—
"	"	"	" 1.0	—	0.3	14.7	7.5	13.8	2.15	5.02	21.0	68	52
10	—	0	FA 5	10	—	32.8	11.0	13.8*	4.83	3.42	26.9	49	33
"	—	0	BA1.5	—	0.9	25.5	13.1	4.2	5.24	3.40	30.8	70	52
"	—	0	" 1.0	—	0.3	19.7	12.3	10.0	5.26	3.36	29.6	69	40
"	160	20	" 1.5	—	0.9	20.5	5.5	4.0	—	—	—	—	—
"	"	"	" 1.0	—	0.3	14.0	5.0	11.0	2.60	5.50	20.0	65	46

* 80°C, 1 hr 染色。

第8表 PVP, VP-VAc 共重合物またはそのケン化物の混合紡糸, 熱延伸, 定長熱処理および FA 化
(エジプト綿と比較)

PVA: $\bar{P}=1,600$, PVP: $K=90$, 共重合物: VP 62.8 モル%, ケン化物: VP 55.3 モル%

FA 化: Na₂SO₄ 0%, 60°C

染色: 直接染料, 硫化染料 80°C, 1 hr, 建築染料 60°C, 1 hr。

混 合 率(%)		熱延 伸率	F A 化											
VP系重合物 全重合物 (%)	VP単位 全重合物 (%)		F A 化度 (モル %)	100°C 水中収 縮率 (%)	直接染料 染着 量 (mg/g) D.Gr.	硫 化 染 料 度			建 染 染 料 度		織 度 (d)	乾 燥 強度 (g/d)	乾 燥 伸度 (%)	伸度10 %に対する 重 (g/d)
					S. Bl.	S. R.	S. Black	V. Bl.	V. Gr.					
—	—	208*	24.7	2.5	10.0	淡 色	淡 色	淡 色	淡 色	淡 色	1.14	9.30	6.4	(9.5**)
—	—	140	28.0	3.1	11.2	淡 色	淡 色	淡 色	淡 色	淡 色	1.38	7.40	12.1	4.8
PVP 3	3	168*	29.7	4.5	16.5	かなり濃	淡 色	淡 色	中 色	中 色	1.39	7.34	12.0	4.5
” 5	5	170*	34.5	6.0	17.5	濃 色	中 色	かなり濃	かなり濃	かなり濃	1.29	6.67	16.2	2.2
共重合物 5	3.5	170*	28.6	2.3	17.5	かなり濃	—	—	中 色	—	1.70	8.03	9.5	5.2
ケン化物 4	3	125*	33.1	5.6	17.8	かなり濃	—	—	中 色	—	1.87	5.87	18.9	2.0
エジプト綿	—	—	—	—	11.2	中 色	中 色	濃 色	かなり濃	かなり濃	1.21	4.03	8.6	4.2

* 最大延伸率

** 外挿値

た結果を第7表に示した。熱延伸について熱収縮を行なった場合には耐沸トウ水性が十分である。FA 化に比べて染色性は若干低下しているが、低伸長率における弾性回復性が良好である。

3-2 PVP, VP-VAc 共重合体またはそのケン化物と PVA との混合紡糸による綿混用ビニロン

3-1 に述べた混合紡糸ビニロンはビスコース・レーヨンに類似した染色性を示し、これより強度がはるかに高く、また良好な弾性回復性を付与することもいおう可能であり、熱処理による着色もほとんど認められないので、とくにビスコース・レーヨンとの混紡に適していると考えられる。しかし綿と混紡した場合にはこれらの繊維では一定伸度における荷重が綿より小さいためその高強力が有効に利用されえないと考えられ、荷重伸長関係を考慮した上で染色性を論ずる必要がある。そこで、

Fig. 3. Relation between load at 10% elongation and depth of dyeings of wet-spun, hot-drawn, heat-treated and formalized fibers containing polyvinyl pyrrolidone or saponified vinyl acetate-vinyl pyrrolidone copolymer.

Polyvinyl alcohol: $\bar{p} \approx 1,700$, Polyvinyl pyrrolidone: $K=60$, Saponified vinyl acetate-vinyl pyrrolidone copolymer: vinyl pyrrolidone unit 55.3 mol %, Formalization: Na_2SO_4 0%, 60°C, Dyeing: Sulphur Blue TFB 10%, 80°C, 1 hr,

PVP,あるいはVPとVAcとの水溶性共重合体またはそのケン化物を混合紡糸した繊維について熱延伸後定長熱処理についてFA化を行なった結果を第8表および第3図に示した。一般に熱延伸率が高いほど強度が増加し、伸度は低下し、一定伸度に対する荷重が増加し、また染色性は低下する傾向を示しており、一方PVPの

混合率が高いほど逆の傾向を示している。同程度の一定伸度に対する荷重において染色性を比較した場合PVPの効果は明瞭に認められる。染料によつて多少の差はあるが、荷重伸長関係を考慮した場合にも綿にほぼ近い染色性がえられており、これは断面構造の改変による影響も考えられるが、とくにPVPの染料親和性が染色性に対してかなり支配的に影響しているためと考えられる。

共重合体ではPVPの場合に類似した効果が見られるが、これに比してそのケン化物では熱延伸性、強度、一定伸度に対する荷重および耐熱水性の低下が大きく、一定伸度に対する荷重の高い場合で比較すると染色性が劣っている。これはケン化物の方がPVAとの相互作用が大きく、結晶性の低下に対する寄与が大きいのにに対し、PVP、VPとVAcとの共重合体ではPVAとの相互作用が小さく、PVAの結晶性に大きい影響を与えずに染色性を改良しうること示していると考えられる。したがって荷重伸長関係を考慮すればビニルアルコールの共重合体を用いるよりビニルアルコール基を含有しない水溶性重合体を用いる方が有効であるといえるようである。

4. 総 括

ビニロンの染色性を改良するためPVAとPVP、VAc-VP共重合体またはそのケン化物との混合紡糸、熱延伸、熱処理およびFAまたはBA化を行ない、染色性をはじめその他の諸性質を測定した。PVPの混合紡糸によりビニロンの各種染料とくに直接、硫化、建染各染料に対する染色性は顕著に向上する。一般に水溶性重合体の混合紡糸により繊維はその断面のいわゆる無構造化の傾向および内部微細構造の改変により染色性そのものも若干向上する傾向を示すが、PVPの場合にはこれらの効果のほかさらにPVPの染料親和性による効果が付加されていることを確かめた。またこれらの繊維はいわゆる動物質化の場合と異なり、熱処理による着色の増加がほとんど認められずまた直接、硫化、建染の各染料に対する染色が改良された結果繊維素繊維に類似した染色性を示すようになるのでこれとの混紡に適すると考えられる。とくに綿との混紡を考えた場合には荷重伸長関係を考慮する必要があるが、この場合VAc-VP共重合体はPVPに類似した効果を与えるが、これに比してそのケン化物では熱延伸性、強度および一定伸度に対する荷重の低下が大きく、一定伸度に対する比較的高い荷重において染色性を比較すると劣っている。したがってPVPまたは水溶性VAc-VP共重合体を用いることにより綿に類似した荷重伸長関係と染色性とを示すビニロンがえられた。

おわりに本研究にさいしご指導を賜わった当社研究所

長大杉鉄郎博士、松本昌一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 34 年 4 月、日化第 12 年会で講演した。

文 献

- 1) たとえば田辺健一；ポリビニルアルコール，（桜田一郎編），p. 403，高分子学会（1956）
高分子展望第 15 集 p. 103，高分子化学刊行会（1959）
川上博；ポリビニルアルコール（桜田一郎編）p. 131 高分子学会（1956）
- 2) W. Reppe；*Angew. Chem.*，65，577（1953）
- 3) W. Scholtan；*Makromol. Chem.*，11，131（1953）
- 4) J. W. Breitenbach，E. Wolf；*Makromol. Chem.*，

18/19，217（1956）

- 5) 永峯稔夫，八浜義和；日化第 10 年会（1957）
- 6) 大杉鉄郎，松本昌一，田辺健一，平野豊；日本特許 246,168 公告昭 32-10362
大杉鉄郎，松本昌一，田辺健一，大野康次，平野豊；日本特許公告昭 33-10669
大杉鉄郎，松本昌一，田辺健一，松林寛治，平野豊，日本特許公告昭 34-3389
- 7) 松林寛治，田辺健一；工化，62，1753（1959）
- 8) 田辺健一，大野康次；織学誌，13，258（1956）
- 9) 平林清；日本化学繊維研究所講演集，第 12 集，p. 9（1955）
- 10) 田辺健一，那須野昭文；織学誌，16，235（1960）

（昭和 35 年 7 月 16 日受理）

ポリビニルアルコールと塩基性重合物 エマルジョンとの混合紡糸

倉敷レイヨン株式会社 松林寛治・平野豊
研 究 所

THE SPINNING OF A POLYMER BLEND CONSISTING OF POLYVINYL ALCOHOL AND BASIC POLYMER LATEX (I) (II)

By Kanji Matsubayashi and Yutaka Hirano

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

I. THE PREPARATION OF VINYLPIRIDINE COPOLYMER LATEX

In order to improve the dyeability of vinylon, the spinning of polymer blend consisting of polyvinyl alcohol and basic polymer latex has been studied. In this paper, the results on emulsion copolymerization of vinylpyridine and divinylbenzene or other monomers under various conditions and on stability of the latices or of the spinning solutions containing the latices were described. The latices containing anionic surfactant generally have a tendency to be coagulated at elevated temperature and the spinning solutions containing the latices were not sufficiently stable under an usual spinning condition, particularly in the case of dry spinning. On the other hand, the copolymer latices having relatively higher stability were obtained by emulsion polymerization in the presence of various acids or aminoacetalized polyvinyl alcohol, and the spinning of the polymer blend was able to be carried out without any trouble. The results on stability of the latices seem to be explained by the hydrophilic property of the particles.

II. THE SPINNING OF POLYVINYL ALCOHOL AND VINYLPIRIDINE COPOLYMER LATEX

The wet-or dry-spinning of polymer blend consisting of polyvinyl alcohol and vinylpyridine