(昭和 36 年 4 月 4 日受理)

ポリビニルアルコール系合成繊維に関する研究

第 8 報 ベンズアルデヒドおよびホルムアルデヒドによる混合
アセタール化について

第 9 報 撚糸法による巻縮について

三菱レイヨン株式会社 陶山 英成*・灰 岡 一
研 究 所

第 10 報 繊維性能におよぼす残存酢酸基の影響について

三菱レイヨン株式会社 陶山英成*・石井正雄・渦巻光孝*
研 究 所STUDIES ON THE POLYVINYL ALCOHOL FIBERS
(VIII) MIXED ACETALIZATION OF POLYVINYL ALCOHOL
FIBERS WITH BENZALDEHYDE AND FORMALDEHYDE

By Hidenari Suyama and Hajime Haioka

(Research Laboratory, Mitsubishi Rayon Co. Ltd., Otake
City, Hiroshima Prefecture, Japan)

As described in our last report, polyvinyl alcohol fibers are treated with such aldehyde as benzaldehyde in order to improve the elastic properties. In the prior article the benzalization reaction has been carried out in the presence of expensive organic solvents.

A method of commercial advantage has been found wherein benzalization can be carried out in the presence of water. Since approximately 0.3% of benzaldehyde dissolves in water at 20°C., the fibers are treated in this saturated benzaldehyde solution in the presence of an acid catalyst. The addition of formaldehyde to the reaction bath yields fibers of further improved wet and dry heat resistance compared to those treated with benzaldehyde alone. Furthermore effects upon the dyeability and elastic properties of the fibers can be controlled by controlling the reaction temperature and the respective amounts of formaldehyde and benzaldehyde that react with polyvinyl alcohol. Partially dimethylaminoacetalized polyvinyl alcohol was used as a basic raw material in this experiment. If the degree of benzalization is low, a high degree of formalization is obtained and vice versa. Dye absorptivity is good at low degrees of benzalization whereas at higher degrees of benzalization dye absorptivity becomes poor.

(IX) CRIMP OF POLYVINYL ALCOHOL FIBERS BY TWISTING METHOD

By Hidenari Suyama and Hajime Haioka

(Research Laboratory, Mitsubishi Rayon Co. Ltd., Otake
City, Hiroshima Prefecture, Japan)

The conventional acetalized polyvinyl alcohol fibers have no heatplasticity because they consist of two parts; one is the crystalline region and the other the amorphous region which contains the acetalized groups. Consequently it is generally difficult to make any stable crimp in acetalized polyvinyl

* 現在日本ビニロン株式会社

alcohol fibers by means of twisting them, carrying out heat set and then releasing their twist. So, starting with drawn or pre-heat-treated fibers instead of acetalized fibers, stable crimp durable to boiling water is obtainable by treating them with the above methods and finally benzalizing them.

(X) EFFECTS OF UNSAPONIFIED ACETYL GROUPS IN POLYVINYL ALCOHOL ON PROPERTIES OF THE FIBERS

By Hidenari Suyama, Masao Ishii and Mitsutaka Uzumaki

(Research Laboratory, Mitsubishi Rayon Co. Ltd., Otake
City, Hiroshima Prefecture, Japan)

The polyvinyl alcohol made by conventional saponification method of polyvinyl acetate contains generally approximately 0.5 mol. % of unsaponified acetyl groups. The properties of the polyvinyl alcohol fibers depend on the amount of such unsaponified acetyl groups. In wet spinning process of the polyvinyl alcohol fibers, such unsaponified acetyl group can be removed by adding alkali to the spinning solution. The remaining alkali in spinning solution then is neutralized by controlling the pH of the coagulation bath in order to prevent discoloration of the fibers during the heat-treatment process.

When polyvinyl alcohol is to be spun by a dry spinning process, the raw material must be highly purified to remove all traces of impurities such as alkali and sodium acetate, otherwise the fiber product will tend to discolor during the heat-treatment process. The content of unsaponified acetyl groups could be decreased from 0.6 mol. % to 0.05 mol. % by means of re-saponifying the polyvinyl alcohol powder (ordinary saponified and then heat-treated) with an aqueous alkaline solution in suspension state. After re-saponification, the sample was washed and then submitted to the dry spinning.

As the results, the fibers thus obtained have higher softening temperature and higher hot water resistance than the fibers made of the conventional polyvinyl alcohol. Furthermore by increasing draw ratio and heat-treatment temperature of such re-saponified polyvinyl alcohol fibers, the fibers having boiling water resistance without acetalization could be obtained.

(Received April 4, 1961)

第8報 ベンズアルデヒドおよびホルムアルデヒドによる混 合アセタール化について

1. 緒 言

ポリビニルアルコール繊維の弾性を向上させるために、ベンズアルデヒドを用いてアセタール化することは古くから試みられている¹⁾。ベンズアルデヒドは比較的水に難溶性であるため、各種の処理方法が試みられ、有機溶剤を使用したり、界面活性剤を用いて乳化する方法がある²⁾。

著者らはベンズアルデヒドが水に難溶ではあるが、常温で0.3%程度溶解する性質を利用して、水系でのベンゼール化³⁾および水に易溶アルデヒドとしてホルムアルデヒドとの混合アセタール化⁴⁾について、弾性度向上、

反応性、染色性などの検討を行なった。なお、混合アセタール化に関しては森本、生駒⁵⁾らのホルムアルデヒドと α -ブチルアルデヒドによる繊維状アセタール化、本山、岡村⁶⁾らのアセトアルデヒドと他の高級アルデヒドとの混合アセタール化などがみられる。

2. 実験条件

(1) アルデヒドの分析方法

ベンズアルデヒド (BzCHO) は、処理浴を水で1.000倍に希釈して、ベックマン型分光光度計により、波長250 $\text{m}\mu$ の吸収からあらかじめ設定した検量線で、濃度を算出した。処理浴中にホルムアルデヒドが混在しても

影響はほとんどなく、また HCHO は Na_2SO_3 添加後遊離の NaOH を酸滴定する通常の方法で、 BzCHO と分離定量できる。

(2) 反応率の表わし方

ベンザール化反応では重量増加が反応モル % に等しく¹⁾、 HCHO と混合系の場合でも、ベンザール化の反応量が重量増加を大きく支配するので、以後重量増加率を反応の目安とする。ホルマール化度は、試料を H_2SO_4 で溶解して (1) 項の方法によりベンザール化度を測定し、重量増加率との差をホルマール化度 (重量%) とした。

(3) 試料

PVA を粉末状のままジメチルアミノアセトアルデヒドジメチルアセタールにより、硫酸を触媒としてアミノアセタール化し、PVA と混合溶解後、常法に従って乾式紡糸、延伸、熱処理した繊維を用いた。以下 DMAA (混) と試載する。

(4) 染色条件および染着率の測定

酸性染料 Diacid Fast Red 6B 2% o.w.f. } 浴比 1:40
 CH_3COOH 4% " } 92~95^\circ\text{C}

Na_2SO_4 4% " } 1時間

セリトン染料 Diacelliton Fast

Brill. Blue BF 2% o.w.f. } 浴比 1:40

セタモール 2% " } 92~95^\circ\text{C} 1時間

染着率は以上の条件で残浴濃度から算出し、染着量 (mg/g fiber) は同様の条件で染料濃度のみ 0.2% (o.w.f) とし、染色後ビリジンで染料を抽出後、コタキ式光

電管比色計から求めた。

(5) 弾性度測定

KS セニメータにより単繊維の伸長率弾性度を測定した。

3. 実験結果ならびに考察

3-1 Bz 化浴組成条件の予備検討

(1) HCHO の効果

BzCHO は H_2SO_4 - HCHO 系の水溶液に約 0.5% 溶解することがわかっているので、 BzCHO の濃度を一応 0.5% として、 H_2SO_4 、 HCHO の濃度および処理条件からほぼ適当な組成を選んで、 HCHO の効果を検討した。 Bz 化反応の場合は、他の F 化の場合と異なり、特別の膨潤抑制剤を必要としない。この理由は BzCHO の疎水性にもとづくもので反応初期に 1部 Bz 化されれば、これによる疎水効果が膨潤抑制作用を持つものと考えられる。

試料: DMAA (混) 熱処理系 $\bar{p}$: 1200 水中軟化点 85°C

DMAA 化度 0.72 モル %

延伸倍率 6.0 倍

処理条件:

BzCHO 0.5 %

HCHO 0.01, 0.25, 0.5 % } 浴比 1:50

H_2SO_4 23, 25 % } 4時間処理

温度 50, 55, 60°C

以上の条件で Bz 化し、処理収縮、重量増加率、沸水収縮率および水中軟化点を測定した。結果は第 1 表に示

第 1 表 HCHO 濃度と Bz 化反応性状

H ₂ SO ₄ (%)	項目	50				55				60			
		HCHO (%)				HCHO (%)				HCHO (%)			
		0	0.1	0.25	0.5	0	0.1	0.25	0.5	0	0.1	0.25	0.5
23	処理収縮 (%)	5.3	5.2	5.0	6.4	7.2	7.4	6.7	7.4	8.7	8.3	8.5	9.5
	重量増加 (%)	23.9	25.4	21.4	19.2	27.5	27.8	22.0	15.9	31.1	26.6	20.8	13.0
	沸水収縮 (%)	50.0	14.6	8.0	6.7	11.4	11.0	6.3	6.0	8.6	8.6	5.7	6.0
	水中軟化点 ($^\circ\text{C}$)	104.0	106.5	108.2	110.0	106.8	108.5	111.5	111.5	108.0	109.3	112.3	112.0
25	処理収縮 (%)	7.0	7.4	7.4	8.0	9.5	9.2	9.7	10.8	12.7	15.6	21.0	19.0
	重量増加 (%)	27.1	23.6	22.1	23.0	30.8	24.2	21.4	22.2	33.4	19.2	15.3	13.3
	沸水収縮 (%)	13.0	11.4	8.0	8.7	6.0	7.3	7.2	8.7	7.3	5.0	10.0	11.0
	水中軟化点 ($^\circ\text{C}$)	107.0	109.0	111.0	111.5	108.3	109.0	111.0	112.0	110.0	112.5	113.5	112.0

第2表 Bz 化 条 件

No.	目 標		処 理 条 件					
	重量増加	水中軟化点	BzCHO (%)	HCHO (%)	H ₂ SO ₄ (%)	温 度 (°C)	時 間 (hr)	浴 比
(イ)	24%以上	180°C	0.5	0	25	55	4	1:500
(ロ)	20~24%	110°C以上	"	0.25	23	55	"	"
(ハ)	16~17%	"	"	0.50	23	55	"	"
(ニ)	F 化		H ₂ SO ₄ 20%, Na ₂ SO ₄ 20%, HCHO 4%, 50°C 2時間					
(ホ)	酢酸系 Bz 化		CH ₃ COOH 3%, Bz CHO 2%, H ₂ SO ₄ 5%, 40°C 2時間					

すとおりである。

第1表からわかるように、重量増加率は HCHO 濃度が高いほど減少し、処理温度が高いと低下する。温度が高いと重量増加が減少する理由は、高級アルデヒドの特性として、低温部では HCHO より反応性が大きい、高温では HCHO の反応性が強くきいてくるためと思われる。耐熱水性は HCHO の増加とともに上昇する。

(2) 重量増加率と耐熱水性、染色性の関係

混合系 Bz 化で重量増加率が耐熱水性および染色性におよぼす影響を調べた。試料は(1)項のものを使用し、第2表に示す各種条件で重量増加率の異なる試料の諸性状を調べた。結果は第3表に示す。

この結果から混合系では、HCHO 濃度を増して重量増加率が減少するほど、処理収縮および沸水収縮は減少し、水中軟化点は上昇する。また酸性染料染色性は上昇し、セリトン染料染色性も上昇の傾向がある。この染色挙動は Bz CHO の疎水性が相当大きいためである。水中軟化点については、Bz 化 PVA は F 化 PVA よりも軟化点の低いことにもよると考えられるが、巨大分子であるため、反応の終期には Bz 化結合が BzCHO 自体の透過を妨害し、反応の確率を低下して内部に未反応の OH を残す。ところが水は低分子であるために、加熱によって容易に Bz 化結合間隙に進入するために水中軟化点が低下する。これと同じ原因で、HCHO を混合して反応すると、水の場合と同様低分子であるため、Bz

第3表 重量増加率と染色性および水中軟化点

項目	種 類	(イ)	(ロ)	(ハ)	(ニ)	(ホ)
重量増加率 (%)		24.1	19.4	16.0	7.4	32.3
処理収縮率 (%)		10.7	8.0	6.5	4.7	14.4
沸水収縮率 (%)		9.2	7.5	7.4	2.2	15.4
水中軟化点 (°C)		110.1	113.9	114.1	116.2	107.4
酸性染色率 (%)		13.0	23.0	57.0	92.0	10.3
セリトン" (%)		81.4	82.1	88.8	89.3	75.7

CHO の透過困難な場所にも HCHO は進入し反応するために、この混合系反応物の水中軟化点が上昇することが考えられる。本条件のうち(イ)(ロ)(ハ)の Bz 化系は酸性染料で染色結果、相当染めむらが発現した。

(3) BzCHO 濃度の影響

BzCHO の影響をみるため、(1)と同様の試料を使用して BzCHO 濃度を 0.5, 0.4, 0.3, 0.2% とかえ、かつ 0.5% の場合酢酸を溶剤として一部添加し、反応性状および(2)と同様酸性染料の染色率むらの発生などをみた。第4表に処理条件および処理結果を示す。

BzCHO 濃度を低くすると重量増加は減少する。0.5% の場合は、染色むらがいちじるしく、同じ濃度でも酢酸を添加したものは僅かに認められる程度である。前の場合は BzCHO が完全に溶解していないためであろう。

(4) 重量増加率と弾性度との関係

(1)項の試料を用い、Bz CHO 0.1~0.5%, HCHO 0.2

第4表 BzCHO 濃度と Bz 化系の性質

処 理 条 件						重量増加率 (%)	処理収縮 (%)	沸水収縮 (%)	水中軟化点 (°C)	酸性染料染色性	
BzCHO (%)	HCHO (%)	H ₂ SO ₄ (%)	CH ₃ COOH (%)	温 度 (°C)	浴 比					染着率 (%)	む ら
0.5	0.25	23	—	55	1:500	22.6	8.7	12.4	113.5	25.2	著
0.4	0.25	23	—	55	"	23.8	8.7	12.5	109.5	23.8	微
0.3	0.25	23	—	55	"	18.7	7.7	13.5	110.0	30.6	無
0.2	0.25	23	—	55	"	14.2	6.0	10.0	109.0	47.0	無
0.5	—	8	15	55	"	22.2	6.0	58.1	101.5	79.1	微
0.5	—	10	15	55	"	22.5	6.7	53.5	101.0	82.8	微

Fig. 1. Relations between the rate of increased weight and elastic recovery at 2% elongation.

～4%, H_2SO_4 10～23%, 温度 40～60°C, 処理時間 2 時間として各種重量増加率の異なった水系混合 Bz 化系を作り, 2% 伸長時間の弾性度を測定してみると, 第 1 図のようになった。図中の上部点線は酢酸系の単独 Bz 化系, 下部点線は F 化系の弾性度の位置を示すものである。この点から明らかなように伸長弾性は重量増加とほぼ直線関係がある。

以上の予備実験結果から, BzCHO が水系の溶媒に溶ける範囲の低濃度でも充分 Bz 化できること, また HCHO 混在でアセタール化すれば処理収縮, 沸水収縮, 重量増加率が減少し, 水中軟化点, 染色性とくに酸性染料染色性がやや高くなる傾向があることなどがわかった。また, 重量増加率 20% あれば, 単独 Bz 化とほぼ同じ弾性を示すことがわかった。

3-2 水系混合 Bz 化の検討

(1) 反応温度とアセタール化度, 染色性
混合系アセタール化においては反応温度によって各アルデヒドの反応量が異なることが予備実験的にわかったので, その点について検討を行なった。

試料: DMAA (混) 熱処理糸 $\bar{p}$: 1.200,
水中軟化点: 85°C DMAA 化度:
1.04 モル %
延伸倍率: 5.5 倍

処理条件:

Bz CHO 0.30 %, HCHO 0.3 %, H_2SO_4 23.0 %, 水溶液

処理温度: 53.5, 55.0, 56.5, 58.0, 59.0°C

浴 比: 1:500

時 間: 4 時間

以上の条件で重量増加率, アセタール化度, 染色率などを調べた結果は, 第 2, 3, 4 図にそれぞれ示すようになった。

第 2 図に示すように, 重量増加率は反応温度とともに減少し, Bz 化度も低下する。また, F 化度は第 3 図に示すように, 反応温度とともに上昇し, Bz 化度に対する F 化度比率も上昇する。

一方染色量はセリトン染料では反応温度とともにやや上昇の傾向があるが, 酸性染料は相当変化する。これは 3-1 (1) 項で述べたように, 混合 Bz 化の特異現象で, BzCHO と HCHO との反応性の相異に基づくものである。

(2) 反応浴比の検討

Fig. 2. Relations between reactions temperature and degree of acetalization.

Fig. 3. Relations of reaction temperature with degree of formalization and with degree of formal. degree of benzal.

Fig. 4. Relations between reaction temperature, and absorption of dye.

Fig. 5. Relations between the bath ratio to fiber and the rate of benzalization.

Fig. 6. Relations between reaction time and reactivity in mixed acetalization.

水系混合 Bz 化では、BzCHO の濃度が低いので、反応に必要な BzCHO を保有するためには浴比を相当大きくする必要がある。

3-1 項 (1) の試料を用いて、次の 2 つの組成浴で Bz 化した場合の浴比と重量増加率の関係を示すと、第 5 図のようになる。

(a) 浴: H_2SO_4 23.0%, HCHO 0.3%, Bz CHO 0.3% 水溶液

温度 55°C, 処理時間 2, 4 時間

(b) 浴: H_2SO_4 14.0%, HCHO 3.0%, Bz CHO 0.5% 水溶液

温度 45°C, 処理時間 2, 4 時間

(3) 処理時間と反応性, 染色性

3-1 項 (1) の試料で延伸倍率のみ、5.5 倍で他は同様の条件の試料を用いて反応時間と反応性状, 染色性を検討した。

処理浴:

Bz CHO 0.3%, HCHO 0.3%, H_2SO_4 23.0%,
浴比 1:500

温度: 55°C

時間: 1, 2, 4, 5, 6, 8, 12, 15 時間

結果は第 6 図に示すように、時間の経過と共に重量増加率は減少し、酸性染料染色率は一旦減少して再び上昇する。重量増加率の減少にもかかわらず、水中軟化点は徐々に上昇し、セリトン染料の染色率はほぼ一定である。この現象は本山、岡村⁶⁾らのいうように、反応初期は高級なアルデヒドがまず優位に反応し、その後低級のアルデヒド (ここでは HCHO) に置換されてゆくと考えるのが至当であろう。実際問題としては、2~4 時間の範囲であれば、これらの現象はそれほど問題になるとは考えられない。

4. 総 括

ベンズアルデヒドが H_2SO_4 - HCHO -水系の混合溶媒に 0.4% 程度溶解することを利用して、ポリビニルアルコール繊維の水系混合 Bz 化を試みた。その結果、水系の希薄溶液で HCHO と混合アセタール化でも充分反応を行なうことができ、また、この水系混合 Bz 化は単独系にくらべて相当多くの長所を持つことがわかった。

すなわち、一般的に処理収縮、沸水収縮が少なく水中軟化点が大いこと、またある程度親水性があるため、単独 Bz 化系にくらべ染色性がやや高目にあることなどである。このうち処理収縮が少ないことは工業段階にお

いても相当有意義である。一方欠点としては混合アセタール化であるため、各アルデヒドの反応比率、反応速度の差にもづく繊維性状の相異であるが、この点については処理条件を適当に管理すれば、実用上はそれほど問題にはならないものと考えられる。

文 献

- 1) 陶山, 上月; 合成繊維研究, **1**, 259 (1942)
- 2) 大杉, 松本, 田辺, 大野; 日特公 昭 29-3797
- 3) 陶山, 渦巻, 灰岡; 日特公 昭 33-10664
- 4) 陶山, 渦巻, 灰岡; 日特公 昭 33-10665
- 5) 森本, 生駒; 織工試集報, **37**, 8 (1956)
- 6) 本山, 岡村; 高化, **8**, 321 (1951)

第9報 燃糸法による巻縮について

1. 緒 言

PVA フィラメントあるいはステープルに巻縮を与えることは、古くから数々の研究がなされており、これに関する幾多の文献、特許がみられる。たとえば PVA ステープルに巻縮を付与する場合に、加熱延伸方法によるもの^{1), 2), 3)}、アセタール化処理後延伸する方法、膨潤法^{4), 5), 6)}、その他機械的方法によるものなど多岐にわたっているが、機械的方法を除いて、ほぼ巻縮を与える機構は共通している。すなわち熱延伸によるものは、繊維に可塑的変形を起こさないで、いわゆる弾性的性質を具備する状態で可及的大なる緊張を与えて繊維の内部歪を最大にすることであり、他の熱収縮、膨潤などによる方法も結局は断面構造の不均質にもとづく歪の差を利用したものである。この点湿式法によるものは断面構造から考えて比較的巻縮発生が容易であるが、乾式紡糸法によるものは一般に無構造であり、機械的巻縮法を除けば巻縮発生は比較的困難であつた。

一方フィラメントに燃を与えて熱セットし、巻縮形態を付与する方法は、1947年スイスのヘーベルライン社⁷⁾がナイロンに試みて以来、各国で盛んに研究が行なわれている。しかるに PVA はナイロンと異なり、隣接せる OH 間距離が $2.5 \text{ \AA}$ で非常に短かく、水素結合力が強いので、熱可塑性を示し難いとされ、この方面の報告はほとんど見当たらない。

著者らは、乾式紡糸した PVA ステープルの巻縮付与^{8), 9)}に関して、種々研究を行ない、巻縮方法を確立したが、ここでは燃糸法による巻縮について研究結果を述べることにする。

2. 実験の部

2-1 巻縮方法の予備検討

フィラメントを強燃して加熱セット後解燃すると、加熱によつてできたヘリカルな燃線が固定されているので、個々のフィラメントは回転モーメントのために複雑な形をとり、フィラメント自身大きな弾性と伸縮性を持つようになる。淵野¹⁰⁾らはこの理由をスプリングの解燃のモデルにより説明している。

PVA 系の合成繊維は緒言にも述べたように、熱可塑性にとぼしいとされ、ホルマル化 (F 化) フィラメントをナイロンと同様な処理を行なつても、充分な巻縮固定ができず、熱水に浸せきすれば巻縮を失なうので、これまで問題視されなかつた。そこで著者らは結晶化が充分に行なわれていない、フィラメントに巻縮形態を与えてしかる後熱処理し、結晶化させれば、安定な巻縮を与えるのではないかと考えて以下述べる実験を行なつて見た。

(1) 実験方法

(a) 試 料

第1表に示すような乾式紡糸フィラメントを用いた。

第1表 試 料

最終工程	水中軟化点(°C*)、延伸倍率	織 度
延 伸 後	30 以下	4.5
予 熱 後	81	4.5
熱 処 理 後	87	"
F 化 後	115	"

* 註) 水中軟化点は試料が水中で 1/3 収縮する時の温度

第2表 巻 縮 工 程

実験 No.

巻 縮 工 程

- 1 延 伸 フ ィ ラ メ ン ト → 強 燃 → 熱 処 理 → (後処理) ⇌ (解燃)
- 2 予 熱 フ ィ ラ メ ン ト → 強 燃 → 熱 水 処 理 → (後処理) ⇌ (解燃)
- 3 熱 処 理 フ ィ ラ メ ン ト → 強 燃 → (後処理) ⇌ (解燃)
- 4 熱 処 理 フ ィ ラ メ ン ト → 強 燃 → 熱 水 処 理 → (後処理) ⇌ (解燃)
- 5 延 伸 フ ィ ラ メ ン ト → 強 燃 → 熱 処 理 → 熱 水 処 理 → (後処理) ⇌ (解燃)
- 6 F 化 フ ィ ラ メ ン ト → 強 燃 → 熱 処 理 → 解 燃

註) () ⇌ () : 工程が前後する種の方式を示す。