

# 純ポリ塩化ビニル繊維の製造

東邦レーヨン株式会社研究所次長 谷 山 雅 一

(井本教授紹介)

塩化ビニルは1835年 Regnaud に依つて発見され1838年之が重合すると云うことが判つて以来漸時各方面で研究される様になつたものである。塩化ビニルの重合に依つて得られるポリ塩化ビニルは無味、無臭、難燃性の物質で化学薬品に対しては他のビニル重合体に比して著しく抵抗性が大きく動植物油、アルコール、ベンゼン、濃硫酸、濃硝酸、濃塩酸、有機酸、苛性カリ、オゾン、塩素、クロム酸、或は各種塩類溶液等に侵されない優秀な性質を持つて居る。又ポリ塩化ビニル(以下略してPVCとする)は融点が比較的低いこと、可塑性の良好なこと、並びに耐化学薬品性、電気的性質の優良なこと等から可塑性物、フィルム、電気絶縁材料等の方面に急速の進歩を遂げたことは周知の如くである。従つて之だけの優秀な性質を有するものを繊維として利用しようとするのは当然のことである。

斯様な可塑性物を繊維とする場合にはその紡糸方法としては熔融紡糸法、乾式紡糸法、及び湿式紡糸法の三方法が考へられる。熔融紡糸法はPVCをそのまま加熱熔融して液体若しくは夫に近い状態となし小孔より押出す方法でナイロン等の紡糸方法と同様の型式のものである。乾式紡糸法は揮発性溶剤を用いて適當の粘度の溶液をつくり之を小孔より熱風気流中に押出して紡糸する方法で一般の醋酸纖維素系人造纖維(アセテート、エステルロン)の製造法と同様である。湿式紡糸法とはPVCを適當な溶剤に溶解しその溶剤のみを溶解させる薬品中に小孔より押出して糸にする方法で、云へば、ベンベルグ人絹、ビスコーズ法によつて製造される一般の人絹、スフと同様な方法である。

PVCを繊維とする場合には以上の各方法の中何れがよいかは各々その方法自体の長短、又PVC自体の性質の問題で決められるべきであるが熔融紡糸法はPVCについてはその熔融温度範囲が狭いこと、熱分解し易いこと等の為極めて難しいのではないかと思はれる。又乾式紡糸法或は湿式紡糸法に於いてはPVCが普通の溶剤には溶解し難いと云う点に問題があり、その為適當な溶剤を探すこと、従来から知られているPVCの溶剤が安価に多量作られるかどうかと云うことを見究めるか、夫ともPVCをもつと普遍的な溶剤に溶解出来るよう後処

理を施すことを考へねばならない。しかし耐化学薬品性と云う優秀な性質の要素には普通に存在している溶剤にも溶解し難いと云う点も含れていることであるから之も一応は考へねばならぬ点である。又斯様にして従来の普通の溶剤には溶解し難いと云う点がPVCの合成繊維としての工業的發展を遅れさせた根本的原因の一つとなつたものとも考へられるのである。之等については大津氏の文献紹介がある。<sup>58)</sup>

今迄にPVCの溶剤として研究されたものは非常に多い。<sup>59)</sup>たとへば水谷氏に依ると<sup>1)</sup>平均重合度300~500の比較的分子量のものではポリ塩化エタン(二塩化エタン、三塩化エタン、四塩化エタン等)、デオキサソ、クロルベンゾール、平均重合度1,000~2,000の高重合度のもはテトラヒドロフラン<sup>2)</sup>のみで、ポリ塩化エタン、デオキサソ等には熱時溶であると云う報告や、或は上述のテトラヒドロフランの他にフルフルリアルアルコール、フルフルール、テトラヒドロフルフルリアルアルコール、テトラヒドロフルフルールをクロルベンゾール又は其の同族体と混合して用いたり<sup>3)</sup>炭素数4~7の脂肪属ケトン<sup>4)</sup>、テクロペンタノン、メチルテクロペンタノン<sup>5)</sup>等が特許に示されている。又クロルベンゼンとエピクロルヒドリンとの混合溶媒<sup>6)</sup>、テクロヘキサノン<sup>7)</sup>、ニトロベンゾール、メチルエチルケトン<sup>8)</sup>、アセトニールアセトン、モノフロリン、ピリジン<sup>9)</sup>等が溶剤として用いられ夫々特許を得ている。

乾式紡糸法若くは湿式紡糸法は之等の溶剤を用いてPVCを溶解して夫々の方法で紡糸すれば繊維が製造されるわけであるが之の場合問題となるのはその溶液の粘度の安定性、或は溶液中に存在するPVCの分子の形状即ち高分子溶液としての特性的な問題であつて、当然良好なる溶剤が要求されるわけである。松田、松本両氏によれば<sup>8)</sup>エチレンクロライド、メチルエチルケトン、ピリジン、四塩化エタン、デオキサソ、ニトロベンゾール、クロルベンゾール、テクロヘキサノン及びテトラヒドロフランの9種の溶剤について実験を行い、溶液の粘度変化はテクロヘキサノンとテトラヒドロフランが最も小さいことを報告している。之の事はテクロヘキサノン又はテトラヒドロフランが斯る目的の為には最良の溶剤

であると考へられるのである。所がテトラヒドロフランとかフルフラールの如きものを工業的規模で安価に大量生産することは尠くとも過去に於いては困難であつた為に純ポリ塩化ビニル繊維の製造が遅れ、止むを得ず PVC を溶解し易い型に後処理によつて変型することによつてアセトン溶液として紡糸したものであると云はれている。1934年ドイツの I.G. は Wolfen の工場に於いて PVC を更に塩素によつて直接塩素化(後塩素化と云はれる)し塩素含量を62.2%に上昇せしめることによつてアセトン可溶性となしその25%アセトン溶液を小孔より水中に放出することによつて世界最初の合成繊維と云はれる Pe Ce 繊維を製造したのである。<sup>10) 11) 12)</sup> 又アメリカに於いては1938年以後になつて根本的な PVC の変型が研究された、即ち夫はPVCを他のビニル化合物たとえば醋酸ビニル、塩化ビニリデン、アクリルニトリル等と共重合させる方法である。<sup>13) 14)</sup> 斯うして得られたものは適當の方法で繊維として市販されている。たとえば、

Vinyon N: Carbide & Carbon Chemical Corp. で製造されている、60%PVC、40%アクリルニトリル

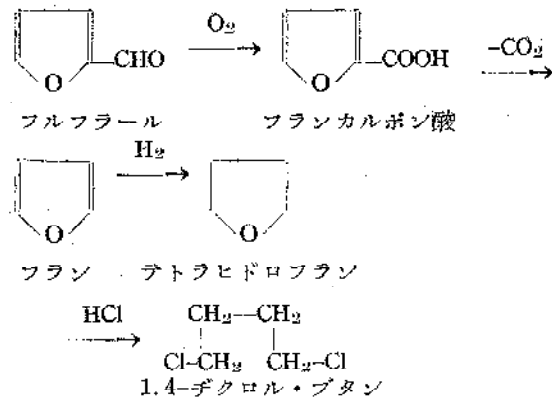
Saran, Veron: Dow Chemical Co. で重合体粉末を製造して Saran Yarn Co. で熔融紡糸に依りつくられている。塩化ビニリデンが主体(85%位)で之に塩化ビニル(15%位)を共重合せしめる。本邦では最近設立された旭ダウ社のサラン或は吳羽化成のクレハロンとして市販されている。

Dynel: PVC とアクリルニトリルの共重合体である。之は Vinyon N と同じ様なものである。

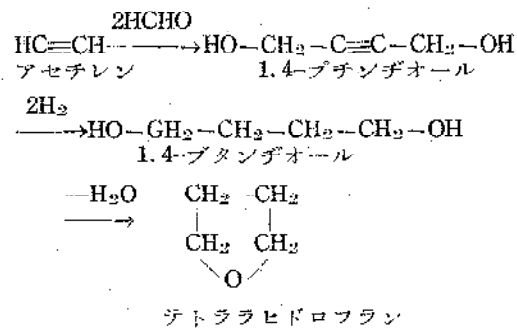
Vinyon: PVC と醋酸ビニル(93~70:7~30)との共重合体である。

之等の製品は夫々の性能に応じて適宜に応用されて好評を得て次第に改良、増産されているが、併し数例のものを除いては一般的に他の原子団の導入に依つて生成した重合体の耐化学薬品性が低下する場合も多くその点に於いては純 PVC に劣ることもあり、又価格も決して安価ではないのである。唯斯様にして PVC の変型したものによつて普通の溶剤を使用して繊維にすることが出来ること、純 PVC よりも易く熔融紡糸し得ること、並びに PVC の欠点である耐熱性の低いのを高めることが出来るのは大きい特徴の一つと云えるであろう。

著者はフルフラールの利用に関する研究の一部としてフルフラールよりナイロン中間体である、1,4-ジクロロブタンの合成を行つたが<sup>20) 21)</sup>



之の工程中に於いてテトラヒドロフランを非常に収率よく得ることが出来たので之に PVC を溶解して紡糸原液となし水中又は若干の塩類、アルコール類を含む水中に紡出して繊維を製造する研究を行つた所が非常に興味ある結果を得た。<sup>22) 23)</sup> 之のテトラヒドロフランはアメリカに於いてはデュ・ポン社に於いてフルフラールよりナイロン中間体として大量製造されているが<sup>24)</sup> その方法はフルフラールをニッケルとか酸化銅クロムを含む触媒又は石灰上に水蒸気と共に通じ直接脱一酸化炭素反応を起さしめフランとなし之に水素を添加してテトラヒドロフランとする方法である<sup>25)</sup> が之を追試した文献に依り触媒の寿命が短いことが判つたので上記の経路によつて間接的に合成したのである。又之のテトラヒドロフランは次の通りレッツベ反応のアルキノール合成を利用すれば比較的簡単に合成出来るのである。<sup>26)</sup>



最近本邦でもレッツベ反応の工業化実験が各社の手で行はれているし特にアルキノール合成は力を入れて行はれている様であるからやがてはテトラヒドロフランと云う様な嘗つては珍らしい物の中に入つていた溶剤が豊富にしかも安価に入手出来るようになるものと期待している。

之以外に実際に PVC 繊維を工業的に製造しているフランスに於いてはアセトンと二硫化炭素との等モル混合液が溶剤として使用されて居り紡糸法は乾式で行はれているようである。日本に於いて繊維工業試験所の生駒氏等は之の溶剤を用いて研究を行つている。<sup>27)</sup> 又京都大学の辻氏等はテトラヒドロフランを溶剤に用いて PVC 繊維の製造実験を行つている。<sup>28)</sup>

著者も研究室でフルフルールよりのテトラヒドロフランの製造が収率よく円滑に進む様になつたので PVC 繊維の製造実験を計画して実施し始めた頃ドイツのバヂツシエ・アニリン・ソーダ社の Lieseberg が殆んど同じ方法で PVC 繊維を作る方法についての報告を発表した、Melliand Textilberichte<sup>13)</sup> を入手し、その後 1~2 ヶ月後に入手した Chemical Abstract には彼の特許<sup>29)</sup> のアブストラクトが載っていたので非常に残念に思つた次第である。ドイツでは後塩素化する PVC 繊維を PeCe と呼び純 PVC 繊維を PCu と呼んでいる。u と云うのは unchlorierung の意味であると云う。<sup>30)</sup> 戦争中は PVC の剛毛を少量製造した様である。

### 純ポリ塩化ビニル繊維の工業的生産

PVC に可塑剤を加へてエクストルーディングを行うのは別として所謂純 PVC 繊維を作つているのはフランスに於けるロービル社とドイツのバヂツシエ・アニリン・ソーダ社の二者位のもつと考へられる。ロービル社はフランスのロヂアセタ社の子会社であるがドイツにもドイツ・ロヂアセタ社が出来てロービル社と同じものを生産しているそうである。勿論紡糸原液は PVC のアセトン-二硫化炭素の混合溶液である。

バヂツシエ・アニリン・ソーダ社ではレツペのアルキノール合成を基として得られるテトラヒドロフランに PVC を溶解したものを原液としている。之以外に Burg-housen ではテクロヘキサノンに PVC を溶解して原液としヘキサノール、オクタノール混合紡糸浴中に紡出して繊維を作ることも行はれてゐると云う。

PB7416 によれば<sup>30)</sup> 戦時中のことであるがドイツでは PVC の溶剤は限定されてテトラヒドロフランが適当であることが判つていたけれども PVC 繊維としては生産されていない。之の PVC 繊維の欠点は温水につけると収縮が起りその点では PeCe 繊維より劣る。Wolfen に於いては (I. G. 時代) PCu の剛毛が少しではあつたが有利に生産されて毎 6~8 マルクで販売された。ナイロン剛毛は之よりも良いけれどももつと高価である。PCu 剛毛は耐酸性材料、たとへばビスコース製造に用いられる部品の如き耐酸性の必要な僅かの特殊目的の為に使用されていたに過ぎないと云う様なことが記載されている。

#### 1. ロービル社法について<sup>38)</sup>

ロービル社では前述の如く PVC をアセトン-二硫化炭素の等モル混合液に溶解して乾式紡糸法により繊維を作つている。之の繊維にはロービル (Rhovyl)、フィブラビル (Fibravyl)、サーモビル (Thermovyl)、及びイソビル (Isovyl) の四種がある。その各々の性質は次の

如くである。

#### 一般的性質

- 完全不燃性である。
- 完全に酸及水に耐える。
- 大部分の有機酸、すべての鉱酸、塩基及び酸化剤に完全に耐える。ある温度ではトルエン、トリクロールエチレン、結晶性ベンゼン、二硫化炭素、醋酸エチル、アセトン、クロロフォルム、メチレンクロライド、ニトロベンゼン中で膨潤する。
- 日光、大気及び微生物に対して強い抵抗性をもつている。
- 熱、電気的不良導体であり、又防音的性質が大きい。
- 極寒に於いても優れた可撓性を持つている。

#### ロービルの特性

- 連続繊維である。
- 乾湿共ナイロンの如くに達する高強力を有する。
- 湿潤時は 165°F (75°C) で、乾燥時は 176°F で熔融はしないが収縮する。
- 織物の型で収縮させると耐摩耗性が改善される。
- アセテート染料の温浴で容易に染まる。
- 静電気を発生しない様な処理が出来る。

#### フィブラビルの特性

- ロービルの短繊維。
- ロービルを経糸とし之を緯糸として用うれば手触が柔くなり、光沢と平滑性が少くなり、仕上織物としての弛緩の欠点が少くなる。
- 他の性質はロービルと同様。

#### サーモビルの特性

- フィブラビルより分子量の小さいもののステープルである。
- フィブラビルより破断強力が小さい。
- 破断迄の伸度は大きい。(即ち余り延伸をかけていない)
- 沸騰水中でも 100°C の熱風中でも収縮はしない。
- 工場の操作で注意して取扱はしないと伸長して再収縮が起る。
- アセテート染料の温浴で染めることが出来る。

#### イソビルの特性

- 分子量が更に小さいもので作られてある。
- 上記三種のものより織度大で約 18 デニールである。
- 押つぶされて縷がよるようまことはない。

D. 切断前によく伸びる。(殆んど延伸はかけていないと思はれる。)

E. サーモビルと同様に染めることが出来る。

上記の如く之の4種の PVC 繊維はエンドレス・ヤーンとしても短繊維としても用いられ繊度も3~18デニールに渉っている。之等のものの比重はロービル、フィブラビルは1.40、サーモビル、イソビルは1.38であると云はれている。又保温性は羊毛より良好であると云はれ誘電抵抗は10オーム/種を示している。

耐化学薬品性に於いても濃度3%以上であれば発煙硫酸、発生機の塩素ガス、ハロゲン化機、チオニール及びスルフリールクロライドには侵されるさうである。

強伸度は次の如くである。

種別	繊維	強度	伸度
ロービル、 フィブラビル	—	2.6~ 3.5g/d	10~15%
サーモビル	9—10de.	0.9g/d	150%
イソビル	18de.	0.45g/d	100%

乾湿共

又工業的用途としては

非伝導性諸物、液体又はガスの濾布、人体の保護衣服、帆布、漁網、窓掛、ボート及び救命袋の覆い、蓄電池のセル、チューブ、パイプ及びケーブルの被覆等、

である。更に家庭用として

蚊帳、熱帯用テント及び日除、寝布、装飾布、バスや乗用車の座席カバー、絨氈及び靴拭、胸当て及びコルセット、海水着等

が挙げられている。

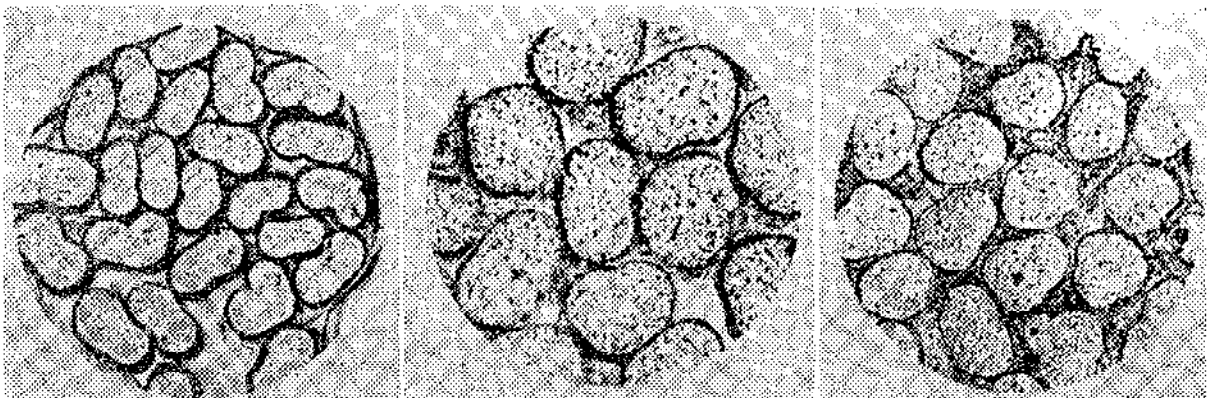
次に著者が最近入手したロービル、フィブラビル及びサーモビルの断面写真を示す。

尚以上の用途について若干説明すると<sup>82)</sup> 先づ濾布については醋酸、臭化水素、臭素を含む液は羊毛やラクダ毛織を用ゐると数時間しか耐えないが之の濾布で濾過すると何回も使用出来る。又磷酸アンモンと硫酸、臭化水酸と酸化アルミニウム、硫酸と硫酸鉛と次亜塩素酸カルシウムを扱うことが出来る。牛乳と水の濾過にも普通の綿布より長く耐へる。さうして始終濡れていても傷む様な兆候は見えない。又製陶業に於いてはロービルの濾布は濾過中に発生するガスに作用されないから広く用いられ綿糸とは異つて膨潤して織物の目を詰め濾過効果を減退する様なこともない。

熱や音の伝導率が低いので絶縁物に適する。イソビル、サーモビルは航空機キャビンの内部絶縁に非常に優秀であることが判り、又不燃性、耐火性である為に映画館、劇場、公会堂等のカーペット、家具織物、カーテンに用うれば火災の危険性は非常に減ぜられる。

又家庭用としては不燃性であり又バクテリアに耐えるので蚊帳に用いられる。ロービル織布はフランスでは次第に重要視されて来た。併し 80°C 以上の湯で洗うと収縮することが欠点として挙げられているが耐熱性が大きく乾燥が早いので手編糸が作られたり、又逆に 80°C 以上で収縮すると云う点を利用して混用織物として変わった表面効果、即ちクレープや襷のよつた効果が巧みな交叉収縮で得られる。更に之の性質を応用してロービルと織物をプレスして縫目なしの手袋、帽子などのものが作られている。

次に第1表に主要合成繊維の性質の一覧表を掲げる。



第1図  
Rhovyl Enzyme  
Nm 120/24  
Brins-75d

第2図  
Fibrarvyl  
11400C 90m/M

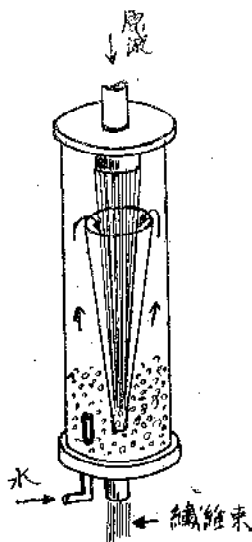
第3図  
Thermovyl  
600C 65m/M

第1表 主要合成繊維の性質

性質	ロービル	ナイロン		テリレン		ダイネル	オーロン		ビニヨンN 安定化
		中強力	高強力	中強力	高強力		糸	スチープル	
比重	1.4	1.14	1.14	1.38	1.38	1.28	1.17	1.39	1.22—1.28
強度 g/d	乾 2.8—3.2	4.5—5.5	6—7	4.5—6	6—7	2.5—3	4.0—4.5	3.0	3.6—3.8
	濕 2.8—3.2	4—5	5.5—6.3	4.5—6	6—7	2.5—3	3.6—4.5	2.7	3.6—3.8
伸度 %	乾 12—15	25—20	19—15	25—15	12.5—7	35	16—21	10—20	20—30
	濕 12—15	25—20	—	—	—	—	16—21	—	25—28
リグーン%	0.04	4.2	4.2	0.5—0.6	0.5—0.6	< 0.5	< 1	1.2	0.5
弾性率 g/d	28	24	45	100	120	35	83	34	50
弾性	中位	良	良	良	良	不良	不良	不良	不良
断面形	円型	円型	円型	円型	円型	不規則リボン状	犬骨形	犬骨形	犬骨形
燃焼性	燃焼を続けず	燐を生ぜず	同左	同左	同左	燃焼を続けず	高温で燐を出す	—	燃焼を続けず
耐熱性	75—80°C軟化	150°Cで黄変	200°Cで粘着	200°Cで粘着	200°Cで粘着	織物は115°C迄安定	230°Cで粘着	—	135°C以上で粘着
融点 °C	200—210	240—250	240—250	240—250	240—250	—	炭化	—	200°Cで軟化
化学構造	ポリビニル クロライド	ポリアミド	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル	塩化ビニルとアクリルニルの共重合体	ポリアクリルニトリル	—	塩化ビニルとアクリルニルの共重合体
生産国	フランス	米国, 英国, 欧州	英国, 米国	英国, 米国	英国, 米国	米国	米国	—	米国

2. PCu 法について

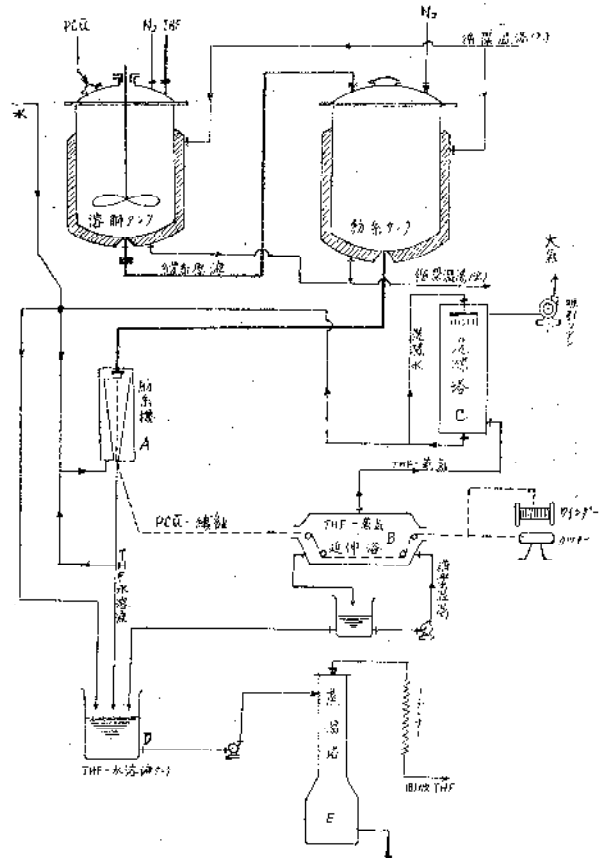
Lieseberg が Mellind Textilberichte に発表した所によれば略次の如くである。<sup>12)</sup> 即ち、PVCをテトラヒドロフランに溶解し之をペンベルグを紡糸するとき使用する Thiele の紡糸筒を使用して水浴中に緊張紡糸を行っているのである。之の装置は第4図に示した通りである。又紡糸装置並びに溶剤回収装置については第5図に示した様なフローシートを掲げている。



第4図 PCu-紡糸装置

第4図に示した紡糸装置は上部のパイプより原液がギアポンプで送られて来て紡糸筒内上部のノズルより下方に向って噴射される。一方凝固浴の水は紡糸筒の下部より入りその内壁に沿って上昇し円錐型の漏斗の上部より次第に流下速度を増しつつ下部に流下する。その際に上部のノズルより噴射された原液の細流を凝固せしめつゝ引張り乍ら紡糸筒下部のパイプより流出すると云ふのである。

第5図は PCu 繊維の工業的製造の場合のフローシートである。即ちジャケットを有する溶解タンク中にPVCとテトラヒドロフランの所定量を投入し温湯を循環し適當の温度を保ちつゝ攪拌機を廻転して溶解する。テトラ



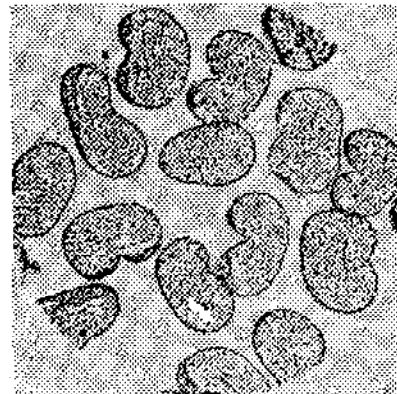
第5図 PCu-繊維製造フローシート

ヒドロフランは沸点 65°C で引火性強その蒸気が爆発性を有するので内部の空気を窒素で置換して行う。溶解の了つたPVC溶液は次に紡糸タンクに送入する。紡糸タンクも同様内部の空気を窒素と置換してある。次に紡糸タンクより紡糸機Aに送られて上図の如き装置にて紡糸

され繊維となつた PVC は延伸槽 B に入り温湯中で延伸されてワインダーに捲取つてエンドレス・ヤーンとするか又はカッターにかけて適當の綿長に切断してステーブルとするのである。次に溶剤テトラヒドロフランの回収系統であるが別に新鮮な水が紡糸筒の下部より入り PVC を凝固せしめたのちテトラヒドロフランを含有して纖維束と共に紡糸筒の下部から流下して下部のテトラヒドロフラン水溶液タンク D に入るが一部は循環して新鮮な水と合して紡糸筒に入る。延伸槽の温湯もテトラヒドロフランが溶出するので一部をタンク D に入れる。又延伸浴 B では水蒸気と共にテトラヒドロフランの蒸気が相当出るので、之を蒸滌塔 C の下部より導入し上部より蒸滌水を流下せしめテトラヒドロフランを溶解回収し、その液はタンク D に導入される。タンク D に溜つたテトラヒドロフランの水溶液は蒸滌塔 E によつて回収されて再び PVC の溶解に用いられる。之の図は Lieseberg が発表したもので稍不審の点はあるが概ね了解出来ると思はれる。実際の紡糸にあつては新鮮な水を供給し循環することによつて又紡糸筒の中を通過した循環水の一部を取出すことによつて紡糸中のテトラヒドロフランの濃度は調整することが出来る。著者は均一な性質を持つた纖維を得る為には之の事は必要なことであると考えている。更に又テトラヒドロフランを回収する場合その回収率を可及的に高める為にはタンク D 中のテトラヒドロフランの濃度を出来るだけ高くし又循環する水中のテトラヒドロフランの濃度は低く保つことが必要である。若し水中のテトラヒドロフランの濃度が高くなると蒸発による損失が大きくなることを考えねばならない。夫故に問題は紡糸浴中の溶剤の濃度であるが、之は紡糸原液の濃度を考慮して適當に濃度を決定することによつて、紡糸する纖維の太さに最も適した紡糸条件を探すべきである。即ち温度、紡糸ポンプの容量、流出量等は夫々によつて適當に決められるのである。延伸浴中を通過する纖維束の時間等は実験で決定されるべきであるが優良な強纖維を得る為には延伸の率は出来る丈高くしなくてはならない。

Lieseberg の述べている事柄の中には製造条件等全然発表されてないので、Lieseberg, Widmann のドイツ特許によれば、<sup>29)</sup> PVC のテトラヒドロフラン溶液の濃度は 15% で普通のビスコース法に用うる型のノズルを用いて 15.5°C の水浴中に 21.8m/min. の紡糸速度で紡出している。纖維束は 65~70°C の温湯流にカウンターカレントに進み 80m/min. の速度で捲取られている。之によると紡糸法についての詳しいことは判らないが延伸率は大体 4 倍である。又 1953 年 3 月パゴツシエ・アソニリン・ソーダ社が獲得した英国特許によると之の方法が大部進歩していることが判る。即ち延伸操作は PVC のテトラ

ヒドロフラン溶液が凝固し始めた紡糸の直後及び完全に凝固したのち更にもう一回と云う様に 2 段の延伸を行い、比較的ノズル孔径の大きいものを用いて比較的強度の大きい細い糸を紡糸することが出来るとのべている。たとえば PVC25% のテトラヒドロフラン溶液を室温の水を循環させたファンネル (第 4 図) 中に紡糸する、纖維束は水流に引張られて 22m/min. の速度でファンネルを出て、次に 65~70°C の温水をカウンター・カレントに循環させた延伸装置内を通過して 80m/min. で捲取られるのである。循環水の一部を當時取出してテトラヒドロフランを回収する。紡糸原液の水分は成る可く 1% 以下にすることが重要で、之より多い時は糸切れが増加する。斯様にして 2 段の延伸を行っている点は可成進歩したものと考へてもよい。斯くして得られた纖維の断面は第 6 図の如くである。



第 6 図 PCu の断面

斯くして得られた PCu 纖維の性質の概要は次の如くである。之の表は PeCe と比較して示されている。

第 2 表 PCu 纖維の試験結果

	PCu	PeCe-A	PeCe-B
織 度, De	6.12	3.88	6.84
強 力, g	(乾) 17.2(2.81)	7.1(1.83)	10.0(1.46)
	(濕) 16.5(2.70)	7.5(1.93)	9.7(1.42)
強力濕乾比, %	96	106	98
伸 度, %	(乾) 37	53	45.2
	(濕) 40	61	44.4
伸度濕乾比, %	108	115	98.5
ループ強力, g	(乾) 8.7(1.42)	4.2(1.08)	5.6(0.82)
	(濕) 8.8(1.44)	4.1(1.06)	5.9(0.86)
結節強力, g (乾)	14.5(2.37)	6.2(1.60)	9.6(1.40)
相對結節強力, %	84.2	87.5	96
比 重	1.39	1.48	1.42

(括弧内はデニール当りの強力)

上記の表中で PCu が比重は小さいが之は勿論塩素含有

量の多少によるものであつて比重と塩素含有量とを比べると次の如くである。

第3表 比重と塩素含有量

品名	比重	塩素含有量	備考
ビニオン, 85%	1.34—1.36	48.3%	之の値は理論値 之の理論値は56.8%
PCu-繊維	1.39	53.1	
PeCe-A	1.42	60.7	
PeCe-B	1.48	62.2	

第2表で判る様に PCu 繊維は PeCe 繊維に比べて強力は乾湿共に高い値を示し、そのことはループ強力の場合も結節強力の場合も同様である。之の表中括弧の中に示した強さの値は所謂強度であつて繊維の単位繊維度当りの強力 g/d で示してある。又之等の可塑性と弾性とを有する伸度の値は次の第4表に示されている。

第4表 総伸度の成分としての可塑性と弾性

	50% 破壊荷重						70%					
	伸度 %			伸度 %			伸度 %			伸度 %		
	総	可塑性	弾性	総	可塑性	弾性	総	可塑性	弾性	総	可塑性	弾性
PCu-繊維	36.2	100	23.5	65	12.7	35	45	100	28.4	63	16.6	37
PeCe-A	28	100	18	64	10	36	43	100	28	65	15	35
PeCe-B	15.5	100	8.5	55	7	45	33	100	21.5	65	11.5	35

之の繊維の化学抵抗性は勿論 PeCe 繊維と比べると一般溶剤には溶解し難いのであるが、応用の面に於いても前述のロービル、フィブラビル、サーモビル、イソビル等と本質的に同じ物であるから之等と同様の性質用途を有するものである。

### 本邦に於ける純ポリ塩化ビニール繊維の製造研究

本邦に於いても PVC 繊維の製造研究が行はれている。何れもあまり詳しいことは不明であるが、古くは松田、松本両氏<sup>21)</sup>、繊維工業試験所の生駒氏等<sup>22)</sup>、京都大学の辻氏等<sup>23)</sup>、大阪市立大学の井本氏等<sup>25)</sup> 並びに著者の研究<sup>26)</sup> が一部発表されているに留る。

松田氏等の研究は戦時中に行はれていたもので先づニトロベンゾール溶液の性質、粘度上昇等、次に種々の溶剤の調査を行い紡糸と云う目的の為にテトラヒドロフランかテクロヘキサノンが最も優秀であることを発見している。斯くしてニトロベンゾール、エチレンクロライド、メチルエルクトン及びテクロヘキサノンに夫々約15%の濃度を溶解して(重合度260~480)メタノール中に紡出したが、テクロヘキサノンの場合に強度 0.93g/d、

伸度約4%の繊維を得ている。之が最高のもので最低はニトロベンゾールの場合であつて強度 0.27~0.68g/d、伸度57.4%である。之の頃の事としては高重合度のPVCもなかつたわけであり之の実験は本邦に於いて画期的なものであつたと思う。尙斯くして得られた繊維について熱延伸を行いその倍率による強度上昇、伸度低下の模様を調べているのは甚だ興味がある。

第5表

延伸度	強度, g/d	伸度, %
1	0.90	3.93
1.20	1.09	14.5
1.75	1.58	29.8
2.00	2.00	23.6
2.40	2.77	20.0

之の研究が戦時中の為かとも思はれるが中断されたいのは今から思へば甚だ残念である。若し継続されて居れば PVC 繊維は既に日本で市販されていたと思う。

生駒氏等の方法は PVC をアセトン二硫化炭素の等モル混合溶媒に溶解し之を含水メタノールを凝固浴とした紡浴中に紡出する方法である。之の方法によると<sup>27)</sup> 之の溶液の紡糸最適濃度は概ね次の如きものが最適であるとされている。

PVC 重合度	紡糸最適濃度
2,000	8%
1,000	10%

紡糸実験は種々の条件で行はれているが一例を挙げると次の如くである。即ち紡糸原液として P1870 の PVC の 8%溶液を用い、紡浴としては 60、70、80、90、及び 100%の含水メタノールを使用し、之に孔径 0.07mm の小孔30を有するノズルで紡出した。紡糸速度は15m/minで原液温度は 25°C、紡浴温度は22°Cである。延伸率も 250、300、350%と三つの場合を行つている。その結果繊維度は紡浴の濃度に殆んど関係せず延伸率 250% の場合は略1.5、350% の場合は 1.0デニールである。強度は前者の場合ともメタノール濃度の低下と共に略々平行して直線的に上昇しメタノール100%では延伸率250%の場合略1.7、350% の場合は 2.4g/d を示し、メタノール濃度 70%になると前者は 2.5、後者は 3.5g/d に上昇している。更に伸度は稍々之と異つた現象を示しているがそれにして延伸率 250% の場合も 350% の場合と同様である。唯之の場合は伸度の極大値がメタノール90%の場合に、そして極小値が80%の場合に示されている点が異なるのである。即ち延伸率250%の場合は前者として120%以上、後者に於いて約100%の伸度を示し、延伸率350%の

場合は前者として略々78%、後者に於いて略々42%の伸度を示している。之の事は注目すべきことであると思う。又別の紡糸試験で得た繊維について延伸せざる場合も検討した。その結果未延伸の繊維をアセトン及びアセトンに10%のメタノールを含有せしめた二種の膨潤剤を作り之に一定時間浸漬したのち延伸すると概ね我々の常識通り延伸率が大きくなれば強度は著しく増加し、伸度は反対に著しく減少する傾向を示すが唯アセトンのみの膨潤剤に浸漬した場合は最初強度の上昇と共に伸度も上昇し、延伸率180%位の所に伸度の極大値を生ずることを示しているが之も興味あることである。一度延伸操作を行つた繊維でも強度は著しく上昇するが伸度の減少は見られない。結局斯様な方法による紡糸条件としては紡糸中の溶媒の含量を出来るだけ適当な濃度並びに均一に保ち、浴長を長くするか或は紡糸速度を遅くして紡糸するのが適當である。

京都大学の辻氏等の方法は PVC をテトラヒドロフランに溶解してメタノール浴中に紡出する方法である。PVC に P=1900 のものを使用しテトラヒドロフランに15%の濃度に溶解して原液とする。之を 0.15mm×50Hls のノズルを用い浴長を1mとしメタノール中に紡出したのである。更に得られた繊維は緊張をかけて沸騰水中に30min. 浸漬して熱処理を行う。又収縮処理は之の繊維を無緊張で沸騰水中に30分間浸漬し収縮させたものでその収縮率は25%である。その結果得られた繊維の性質を第6表に示す。

第6表 PVC 繊維の性質  
(テトラヒドロフラン-メタノール)

試料	繊度 (D)	強度 (g/d)	伸度 (%)	ヤング率 kg/mm <sup>2</sup>
無処理	1.92	3.77	20.6	478
熱処理	1.67	3.89	18.9	411
収縮処理	2.51	2.66	63.4	258

次に結節強度と普通強度の比を示す。

第7表 結節強度—普通強度比較表  
(テトラヒドロフラン-メタノール)

試料	繊度		強度(g/D)		結節/普通 (%)		伸度(%)	
	(D)	普通	普通	結節	普通	結節	普通	結節
無処理	1.94	3.02	2.09	69.2	17.3	14.8		
熱処理	1.63	4.10	2.65	64.7	20.7	17.4		
収縮処理	2.12	2.52	2.10	83.3	63.4	56.5		

之で判る様に結節—普通強度比は優秀な値を示しているが特に収縮処理を施したものはよい。

その他屈曲強度に於いても収縮処理によつて非常に上昇しビスコース・スフ等とは比較にならない程である。又零下 40°C と云う低温に於いても何れの場合も却つて強度が上昇していることを示し実用上の障害はないと云はれている。日光に長時間曝露することも亦大して問題にされていない。尙之の方法では紡糸速度と凝固浴との関係を調べた結果次の表で示されている。

第8表 凝固浴と最大紡糸速度  
(テトラヒドロフラン-メタノール)

凝固剤	最大紡糸速度
100%CH <sub>3</sub> OH	9.0m/min.
50%CH <sub>3</sub> OH	99.7m/min.
100%CH <sub>3</sub> COOH	6.8m/min.
50%CH <sub>3</sub> COOH	15.9m/min.

井本氏等は先づ始めフルフルールの水素添加で得られるテトラヒドロフルフルアルコールに PVC が溶解することを認め<sup>38)</sup> しかも水によく溶解するので之を溶剤として水中に PVC-繊維を紡出することを試みている。一例を挙げると P=1200 の PVC を用い 9% の濃度にテトラヒドロフルフルアルコールに溶解する。溶液は冷却すればゲル化するので紡糸に際しては原液を加熱しなければならない。斯様な点で之の方法では熔融紡糸と湿式紡糸とを兼ねた様なものである点技術的には難しく又テトラヒドロフルフルアルコール自体が高価な溶剤である為に余り期待されない方法であると云い得る。又 PVC の濃度は 7% が最低で夫以下では繊維状にならないと云うのであるから之の点も亦問題であるが結局はテトラヒドロフルフルアルコールが PVC に対しては Poor Solvent であるからである。以上とは別に生駒氏等と同様にアセトン—二硫化炭素混合液に溶解しメタノール中に紡出することを試みている。P=2080 の PVC を用うると原液濃度は 7% 位が適當であること、又凝固浴温度の低い場合は浴中で凝固が完結せず、完結させるには浴温を高く共 20°C 以上にしなければならないこと等を観察している。たとへば PVC を溶解せる原液を濃度 6、7、8、及 9% の 4 種を作り紡糸として蒸溜メタノールを使用し、0.1mm×24Hls のノズルを用いて紡糸温度 9~11°C、浴長 50cm、紡糸速度は 10~15 m/min で紡糸し、100~110°C に加熱した気流中で熱延伸した。之等の実験の結果生駒氏等と同様に延伸操作によつて著しく強度を増しているが原液濃度 7% に於いて無延伸のものも延伸したのもも強度の極大値を示している。併し伸度は未延伸のものは濃度 6% で約 60% 近い値であるに延伸したものは 140% を示し併も後者は濃度の高くなるにつれて急激に低下し濃度 8% では両者共に伸度約 30% となり



濃度 9% に於いて延伸したものの方が若干伸度を低下している。之の現象は一応興味のあることと思はれるが兎に角濃度上昇につれて伸度は減少している傾向は両者共同様である。之は高濃度に於いては脱溶媒和—膨潤—結晶配列化の困難さを表はしているとも考えられる。

著者等は以前よりフルフラールに関する研究を行つて来たが偶然フルフラールよるフランカルボン酸を経てフランを作り之を水素添加してテトラヒドロフランを夫々収率よく合成することが出来たので<sup>39)</sup> 之に PVC を溶解して紡糸原液とし冷水中に紡出することによつて PVC 繊維を製造することを企図したものである。丁度幸にテトラヒドロフランはレツベ反応のアルキノール合成を経て簡単に合成し得る溶剤でもあるし又 PVC に対する溶剤としては最も優秀なものとして居り<sup>40)</sup> 過日レツベ来日の講演に於いても PVC の溶剤としては最優秀なものであると述べている<sup>41)</sup>。併も本邦に於いてもアルキガール合成の研究が盛んに行はれているので近き将来新様な溶剤が相当大量にしかも安価に供給されるであらうことを期待して研究を進めたのである。現在本邦では作られていないので市販されているテトラヒドロフランは凡て恐らく米国のデュー・ボン社で生産されているものでフルフラールから作られたものであらうと思はれる。現在価格は 1 kg 700 円から 750 円位と思はれるが入荷量が少いから短時日の間に不足し直ぐ 1,500 円位の値段になつて了うのは如何にも残念である。恐らく国内で生産されれば 1 kg 350 円位で入手出来るのではないかと思はれる。大量生産すれば益々安くなり、2~3 年もたてばアセトン、ベンゾールの価格位になるのではないかと期待しているのである。

テトラヒドロフランはメチレン基 4 ケに酸素原子が 1 ケ連結した環状エーテルでその性質を略記すると次の如くである。<sup>42)</sup>

第 9 表 テトラヒドロフランの性質

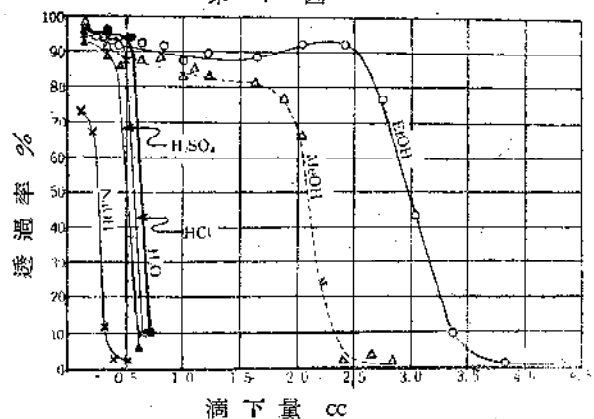
構造式	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$		
分子量	72.10		
融点	-108.5°C		
沸点	65~67°C		
比重, $d_4^{20}$	0.887		
屈折率, $N_D^{20}$	1.407		
Flash Point	-17.2°C		
{ 温度, °C            26°C   45°C   65°C 蒸気圧, mm. Hg.   176       385     760			

尙 4.3% の水と共沸物を作るが醋酸セルローズには 100% のテトラヒドロフランより共沸物の方が良好な溶剤となる。又テトラヒドロフランは空気と接触して不安定な爆

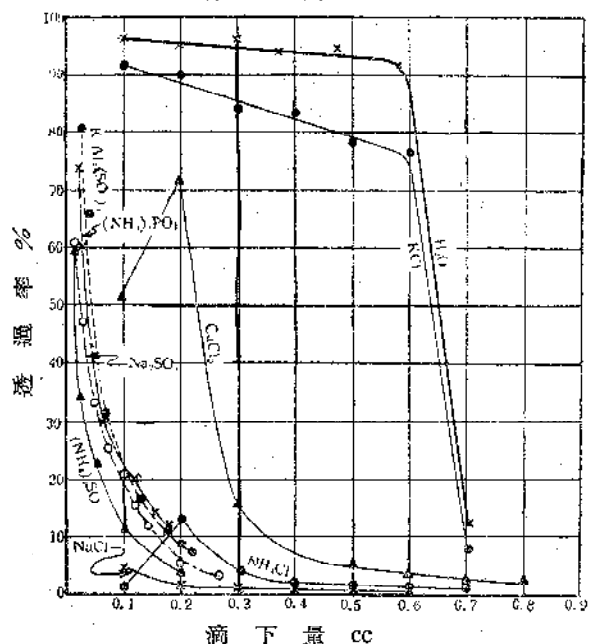
発性の過酸化物を作り易い傾向がある<sup>43)</sup> ので市販品は抗酸化剤として微量のヒドロキノン添加してある。<sup>44)</sup> 従つて蒸溜とか蒸発させる場合は必ず過酸化物の存否を確めて、若し存在することが判れば硫酸第一鉄  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  と酸性硫酸ソーダの混合物で処理して<sup>45)</sup> 除去しなければ不可い。著者自身も僅か 500cc のフラスコで蒸溜し、殆んど全部蒸溜し了つてフラスコの底部に若干淡褐色の液が残つていた頃に爆発させた経験があるので注意を要する。種々文献を調べると之の淡褐色の液体が殆んど過酸化物のみである様である。

著者等は先づ PVC のテトラヒドロフラン溶液に対する水又はアルコール類、塩類水溶液の凝固力を検した。即ち重合度 2070 の市販 PVC の 1.5% 溶液を作り之に第 7 図、第 8 図に示したアルコール類、塩類、酸、アルカリ等を滴下し白濁する状態をブルフリツヒ・フォトメーターを用い光の透過率の低下によつて観察した結果得られたのがこの両図であり曲線の下降の早いもの程一応凝固性が大であると考へられるのである。

第 7 図



第 8 図

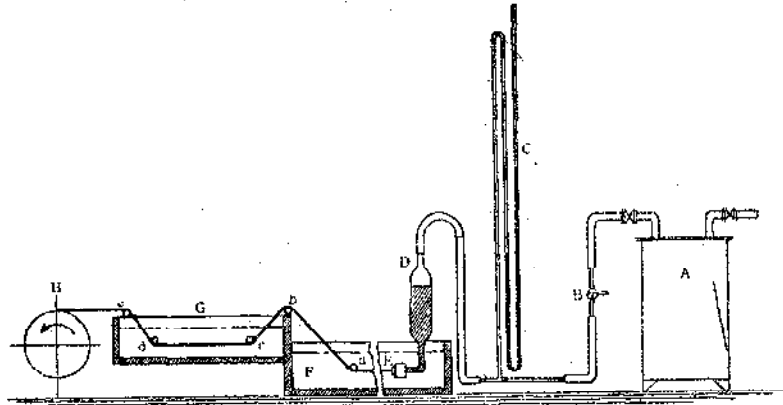


即ち水を標準とするとメタノール、エタノールは凝固性小さく、酸、アルカリは水よりも大である。併も塩類は尙酸、アルカリよりも凝固性は大きい。又メタノール、エタノールに於いては透過率の曲線に極小値を生じていると云う特異性が見られ、テトラヒドロフランとアルコールとの混合溶劑的な作用をなすのではないかと思はれる。之の現象は特にエタノールに甚しい事は興味がある。実験用紡糸装置は次の第9図に示した如きもので

他の実験に於いて濃度11%の原液を用い延伸しない場合は270%位の伸度が得られるに反し延伸を行へば上記の如く伸度を低下せしめ得る。又アルコールの125g/l位の水溶液を紡糸に使用すると延伸を行はなくても伸度64.5%程度のものが得られ、塩化カルシウム等も稍々之に近い効力を示すが、硫酸アンモニア等では濃度を高くすると可紡性は非常に悪くなる。又原液に適当な染料とか顔料とかを混入すれば着色纖維が得られる。第10表に示し

第 9 図

- A. 圧力タンク
- B. 圧力調節コック
- C. 水銀マンノメーター
- D. 紡糸管
- E. ノズル
- F. 第1浴
- G. 第2浴
- H. 巻き取りローラー
- a, b, c, d, e, ガイドブロッタ



Eには0.08mm×25Hlsの人絹ノズルを取付けDの紡糸管(内容約200cc)に約半量の原液を入れ下は冷水紡糸で之の中に紡出する。Aは圧力タンクで紡圧はBの三方コックの開閉により、Cのマンノメーターを読み乍ら紡糸圧力を加減する。Gは延伸浴で46~60°Cとした。原液の濃度は13.4~15.0%で、紡糸速度35.3~37m/minで行つた結果得られた纖維は次の如き性質のものであつた。

た纖維の性質としても未だ伸度が大きいので紡績或は織造工程で種々障害を生ずると思はれるが、尙延伸し得る余裕もあるので伸度を更に小さく出来れば強度は更に上昇する筈である。最近の実験に於いては乾強度3.90g/d、湿4.01g/d、乾伸度31.20%、湿25.64%のものを得ている。又結節強度も非常に高く乾結節対普通強度比は98.8%、伸度比90.1%、湿の場合は強度比105.2%、伸度比103.2%となつている。

第 10 表

纖 度	強 度 g/d			伸 度 g/d		
	乾	濕	濕/乾	乾	濕	濕/乾
3.07d	2.66	2.63	98.7	62.40	56.70	90.7
2.90	2.90	2.82	97.3	64.25	62.30	97.0
2.61	2.64	2.56	94.3	56.30	54.13	96.1

得られた纖維について動摩擦試験、屈曲試験、ヤング率の測定等を行つた結果を第11表、第12表、第13表に示す。

第 11 表 各種纖維の動摩擦試験値  
ポリ塩化ビニル纖維

荷 重	中 間 値	最 低 値	切 断 最 大 値
1 g	11,132.5	1,813	15,525
2 g	483.0	68	4,796

他 種 纖 維

試 料 名	荷 重 (g)	中 間 値
アセテート (D社)	1	279.0
酢酸化ビスコーススフ (T社)	1	698.0
捲縮ビスコーススフ (T社)	1	1,569.5

ビニロン高捲縮熱処理後 (K社)	1	62,817.5
// フォルマリン処理後 (K社)	1	12,168.0
ビニロン (N社)	2	765.5
// (K社)	2	3,887.0
// (N社)	2	22,174.0
カネビヤン	2	142,115.0

第12表 屈曲試験結果

試料名	中間値 (荷重 1g)
ホル塩化ビニル繊維	3,067.5
アセテート (D社)	13.0
アセテート (アセテート)	23.0
捲縮ビスコーススフ (T社)	200~500
普通ビスコーススフ (アビスコ)	533.5

第13表 ホリ塩化ビニル繊維のヤング率と他繊維との比較

試料名	ヤング率 kg/mm <sup>2</sup>	試料名	ヤング率 kg/mm <sup>2</sup>
ホリ塩化ビニル繊維	571	ラミ	2,500~3,400
Pe Ce 繊維	282~450	木綿	980~1,300
ビニロン	495	絹	900~1,200
ビニロン	850~1,000	捲縮ビスコーススフ	524~816
オロン	650	アセテート	400
ナイロン	150~400	銅安絹糸	870
ガラス繊維	2,00		

動摩擦試験は 3 cm の長さの試料に 1g 又は 2g の荷重をかけて切断に至る迄の附与摩擦回数の多少によつて比較した。之の値だけでは比較出来ないのと同じ装置を以つて行つた他の繊維の結果を示した。その結果セルローズ系繊維よりは遙に強いがビニロンには稍々劣る様である。

屈曲試験機は荷重 1g をかけた試料に屈曲運動を与へその切断に至る迄の回数で表はしたが之も他のセルローズ系繊維と比較すれば遙に強い。

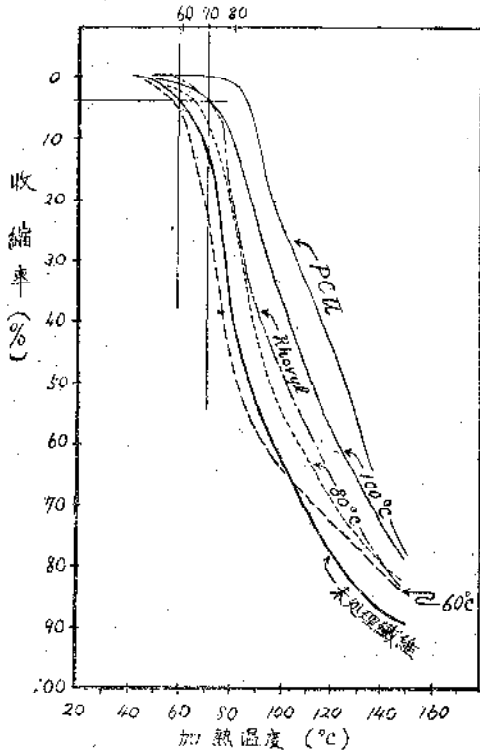
ヤング率に於いても第13表で見られる如く硬い部類の繊維ではないことが判る。

又 PVC が普通光線に弱いと云はれているのでアクメ耐光試験機により紫外線照射を行つて見たが照射開始より 6 時間後は大体最初の強度の 20~30% に低下し以後 24 時間後に至る迄徐々に低下し 30~40% に低下する。伸度も概ね強度と殆んど同じ傾向で低下すると見て差支えない様である。之等の結果より PVC 繊維は実用に供し得ると思われる。

併し PVC は之がフィルム、シート、チューブ、電線被覆、或は硬質ビニルとしてパイプその他の成型品とな

つた場合耐熱性の点が最も同題となると同様繊維となつても耐熱性が問題である。併し繊維となす場合は前述の如く著しく緊張をかけて延伸して強度を持たせる為、逆に出来上つた繊維を加熱するとと縮縮する云う現象が起るのであつて、他の合成繊維の場合にも起る現象ではあるが PVC 繊維の場合は特に甚しいと思はれる。之は勿論繊維中の PVC 分子の配列並びに PVC 分子の個性から来る問題であらう。そこで試料に 0.003g/d 程度の荷重をかけて懸垂する。之の荷重はの場合繊維が垂直に真直に垂下出来るに足る丈の荷重でよいわけである。之を大型試験管内に入れて、外部より徐々に加熱し温度と縮縮する状態をカセットメーターで観察すると次の曲線が得られる。(第10図)

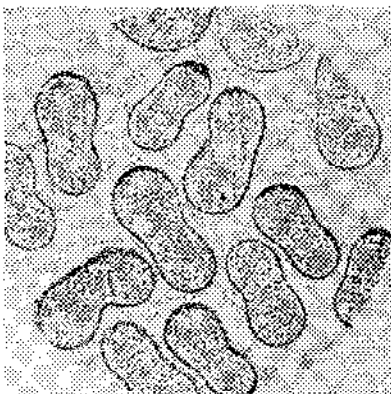
未処理繊維と云うのは前述の如く紡糸後延伸して捲取つたままの繊維である。之の繊維を 60°C, 80°C, 100°C の温湯で緊張したまま夫々約 20 分宛熱処理をすると縮縮の状態が相当変化する<sup>40)</sup>。之の曲線は夫を表したもので 60°C、及び 80°C で処理したものは全く効果がないかあつても僅かであるが 100°C で処理すると効果は大きい即ち約 4% の縮縮をさせる為、未処理繊維と 100°C で



第10図 PVC-繊維収縮曲線

処理したものと比べると約 10°C 以上の開きがあり、之の事は実用上大きな影響を与えるから興味のあることであると思われる。之の曲線は多くの製造実験で得た繊維の極く一部について行はれたものであるが勿論一般的に斯様な傾向が顕著であるから熱処理と云う工程は相当問題が大きい。尚 PCu について調べるとこの図に見られる如く 80°C 附近までは殆んど収縮せず 80°C 位から急カーブで降下する曲線が得られこの図に示された他の繊維の緩やかな降下曲線は示さない。之の事は熱処理が非常に適切に行はれていることを表しているのであると思はれる。Rhovyl は之に反して余り熱処理は完全に行っていない結果を示している。又荷重をもつと大きくして 0.4g/d の荷重をかけて同様に加熱すれば大体 70°C で切断をする。

斯様にして得られた繊維の断面は第11図の如く美しい蚕豆形である。



第11図 PVC-繊維の断面

著者等は結局結論として

- (1) PVC-繊維の製造は 適当な溶剤が 根本的の問題でありたとへばアトラヒドロフラン、テクロヘキサノン等の如き優秀な溶剤が大量且つ安価に入手出来れば、尠くとも湿式法であれば工業的生産は案外簡単である。
- (2) 唯之の場合溶剤の回収が重要問題でその回収率が斯様な方法で繊維となす場合その成否の鍵を握っていること。
- (3) 適当な熱処理に依つて可成熱的性質を向上せしめ得るので、PVC 本来の性質を考へれば相当用途も広く拡張出来る可能性がある。

以上の様に考へている。

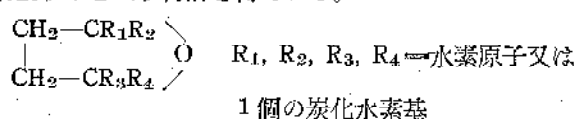
### 純ポリ塩化ビニル繊維の今後の問題

斯くして得られる PVC の繊維についての 今後の問題は更に耐熱性を高めること、之の繊維をうまく染色すること、適当な静電防止剤を発見してその除電処理をうまく行うこと等であると思はれるが、之等の事項については勿論各社で色々研究されているに相違ないが詳細は発表もされてないし不明である。しかし染色法については若干記載された文献もあるが之にしても完全な染色とは云えない様である。

耐熱性特に 収縮については PCu は前述の如くその加熱収縮曲線により熱処理が行はれていることは明であるがローベルについてはそれ程明白な曲線は得られていない。著者等は最近紡糸直後、種々の倍率に延伸したものについて色々調べているが、之の場合延伸率の高い程収縮し易い、即ち収縮曲線の曲り始める点が相当降下すると云う結果を得ている。之は当然考へられる結果であるが、熱処理を適当に行へばこの収縮曲線の曲り始める点の温度はもつと高くなつて来るのである。延伸されたままでは未だ分子配列が不安定であるが、之を緊張の状態に熱処理すればその配列が安定化される為であろう。

PVC 繊維の染色については Happe (47), Kainer (48), Grabe (49) 等が述べているけれども他に大して文献はない。又著者はローベル等や PCu の染色したのを手にとつたことはないので実際にもよく判らないが兎に角ナイロンその他の如く現在の染料には大して親和性のない原子が PVC 中に存在することや吸水性が極めて少いこと更に熱に非常に敏感であること等の為に染色は甚だ困難である。セリトンで比較的簡単に染色出来る様な文献もあるので著者も行つたが汚染の程度であつた。Happe はリユーコ化合物の硫酸エステルとか顯色色素での染色を提唱して居るが最高の温度が 60~65°C 位に達するので PVC 繊維の収縮の始まる 温度に近いから危険である

と思はれる。完全に熱処理を行つて収縮の始る温度が概ね PCu の如く 80°C と認定来れば之の温度の染色も可能であらうが、夫にしても長い時間その温度で染液に浸漬して置くことは矢張り考へねばなるまい。高くとも 50°C 位で染まる方法が欲しいものである。尙之の染色法では Leonil DB, Remol Pe Ce, Eulysin PC などの助剤を使へばよいと述べているが何れも商品名でその本体は不明である。尙 Kainer に依れば種々の特殊な染色方法を提案しているが著者等は未だそれらの検討はやつていない。ロヂアセタ社は 1947 年水に不溶性の染料をテトラヒドロフラン或は次に示す様なその誘導体に溶解又は分散させて纖維素誘導体とかポリビニル誘導体を之に浸漬して染色すると云う特許を得ている。<sup>51)</sup>



たとえばテトラヒドロフランとアルコールの混合物に 1、4、5、8-テトラアミノアンスタキノンを溶解した液とか又“Blue B for Acetyl Lacquer”と称する顔料(?)をメチルテトラヒドロフランに溶解した液で PVC 繊維を浸漬して染色するとかの方法を挙げている。著者等も之とは別に PVC 膨潤性の溶剤を僅か水に加へ之に染料、顔料を溶解又は分散せしめた液に PVC 繊維を浸漬すると可成よく染ることを経験している。

PVC 繊維の静電防止剤の研究については恐らく或る程度進められていることと思うが未だ発表されたものはない。しかし PVC 繊維が殆んど水を吸収しない点から帯電性の大きいことは容易に想像出来るし、又定性的ではあるが著者等もそれを経験している。之のことは PVC が繊維となつてからの撚糸の工程、或は紡績の各工程、又織布の各工程で重大な問題となるのは必至であるので之の方面の研究も強力に進める必要があると思う。静電防止剤の問題は本邦に於いてビニロン、アミラン、或はアセテートとかの新しい繊維が登場して遅まき乍ら之の 1~2 年前より問題となり、本年の高分子夏季大学のシンポジウムにも学界として新しく論議された所で、我々は問題の解決に更めて踏み出すことになつたわけである。

PVC 繊維と云うものが本邦に於いても使用し得る範囲の機械的性質を持ち、実験ではあると云い乍らも製造され始めたので、次に来るべき問題として一応耐熱処理、染色、静電防止の三項目を挙げたのであるが實際は之等の溶剤中に於ける PVC 分子の挙動、<sup>52)</sup> PVC の重合度の影響、溶剤の性質たとへばテトラヒドロフラン水溶液の性質と云つた様な事柄、溶剤の回収及びその基本となる可き物理化学的な事柄等々が或る程度解明しなけ

れば工業的に大量生産は出来ないであろう。併し之等の問題が巧みに解決出来れば恐らく最も安価な合成繊維として利用範囲も拡大されて我々の眼の前に現はれて来るであろうことを期待しているのである。

#### (引用文献)

- 1) 水谷久一：“合成繊維、合成樹脂、下巻”，P.63 (1949)
- 2) W. Reppe, O. Hecht F. Schatz : U. S. P. 2, 255, 229 (1941) ; C. A. 1942, 199.
- 3) R. F. Wolf : U. S. P. 2, 234, 212 (1941) ; C. A., 1941, 3650.
- 4) R. F. Wolf : U. S. P. 2, 273, 682 (1942) ; C. A., 1942, 3809.
- 5) N. L. A. Fluchair : U. S. P. 2, 408, 769 ; C. A. 1947, 2611.
- 6) F. P. 744, 229 ; U. S. P. 2, 020, 642.
- 7) B. P. 387, 976, F. P. 743, 463 ; C. 1931, I, 619.
- 8) 松田順次郎、松本昌一：合繊研、1, 152 (昭17)
- 9) 日本特許 133, 286
- 10) D. R. P. 666, 264. (1931)
- 11) D. R. P. 596, 911
- 12) F. Lieseberg : Mellind Texber., 32, 169 (1951) ; Ibid. Eng. Ed., 32, 1 (June, 1951) ; 高分子文庫、No.8, P. 78
- 13) F. Lieseberg : Mellind Texber., 32, 215 (1951)
- 14) N. Platzer : Modesn Plastics, 112 (July, 1951) ; 高分子化学、8, B140 (Sept., 1951)
- 15) Rayon & Synth. Tex., 30, 68 (Jan., 1949)
- 16) E. W. Rugeley, J. A. Field, J. L. Petrokoki : U. S. P. 2, 420, 565 (1947) ; C. A. 1947, 4929 ; E. W. Rugeley, J. A. Field, G. H. Fureman : Ind. Eng. Chem., 40, 1724 (1948)
- 17) Rayon & Synth. Tex., 32, 86 (Aug., 1947)
- 18) Modern Plastics, 89 (Aug., 1947)
- 19) Textile World, 97, 127 (April, 1947)
- 20) 谷山雅一：工化、54, 248 (昭26)
- 21) 谷山雅一：工化、55, 291 (昭27)
- 22) 谷山雅一：高分子化学、10, 126 (1953)
- 23) 谷山雅一、吉岡民雄：高分子化学、10, 133 (1953)
- 24) S. Kirkpatrik : Chem. Eng., 100 (April, 1947) ; Rayon Tex. Monthly, 80 (July, 1947) ; Modern Plastics, 24, 222 (April, 1947)
- 25) U. S. P. 2, 337, 027, C. A. 1944, 3297 ; U. S. P. 2, 374, 149, C. A. 1946, 366 ; B. P. 553, 175, C. A. 1944, 4963
- 26) 日本特許 147, 553, 170, 661 ; 178, 367 ; 日本特許 (以下24頁へ続く)