

## ビニロンの進歩

京都大学化学研究所\* 教授 辻 和 一 郎

## 緒 言

ビニロンも既に日産10トンの域を越え、今後3、4年間に更に数倍の増産が計画されている。愈々吾国に於ける主要繊維の一つとして実用の時期に入つた。過去10年余の数多くの研究の上に生れた現在のビニロンは既存の諸繊維との激烈な競争に打勝ち得る充分な基礎を既に固めている。周知の如く数多くの優れた物理的、化学的性質を備えており、現在実用的には欠陥は少ない。しかし現状ですべて満足であるとも、又これがビニロンの最終、最高の姿であるともビニロン関係者は決して考えていない。実用の範囲が広まると共に品質に対する要求も高度化されることは当然であり、これに対処する科学技術の基礎を培うことこそビニロンを一層高度に伸ばす道である。具体的には耐熱水性、弾性の一段の向上、濃鮮色、堅牢な染色、酸性染料に対する染着性の向上等当面の目標は必ずしも少くない。何れもビニロンの価値を大いに高める重要な問題である。これらに対し関係者は如何に対処しているか。そのすべてをつくすことはもとより困難であるが、以下身辺を省みて秃筆を進めたい。

ビニロンの品質向上をはかるにその道は大別して二つある。一つは繊維分子の化学構造は変えずに単に物理的手段等により品質の改変をはかる方策であり、他の一つは化学反応により繊維分子の化学構造を改変する方法である。先づ前者から話を進めよう。

## I 繊維分子の化学構造を改変しない方法

## a) 延伸による強度の向上

ビニロンの強度は、現在通常の用途に対して充分である。3~4 g/d 程度のものが多いが、この値は木綿に比し優るとも劣らず、5 g/d 位の繊維を製することも工業的に困難ではない。しかし特殊の目的に対しては更に高強度が望まれることも有り得るし、又ナイロン、デークロン等に7.5~8g/d の高強度のものが製られることを考えると、ビニロンに於て如何なる値まで到達可能であるかを知ることは無駄では無い。前に李人見氏<sup>1)</sup>は乾熱延伸により、又尾沢氏<sup>2)</sup>は湿熱延伸により7.5~7.85 g/d の

値を得たが、これらがビニロンとして報告に現はれた最高の値である。しかし筆者等<sup>3)</sup>は PVA の皮膜を180°C で乾熱延伸し最高 135kg/mm<sup>2</sup> を得た。これを換算すると 12g/d に近い値となり、繊維製造の場合このような理想値に達することは技術的に極めて困難であるとしても一応の目標を与えるものと考えられる。最近 7g/d 前後の高強力ビニロンが工業的に生産されるに到つたようである。

分子排列を整えて繊維の品質向上を計ることは繊維製造の最も基本的な技術であるが、紡糸時に化学反応を伴わないビニロンの場合はビスコース法より簡単とは云え、紡糸の機構には尚デリケートな問題を多く残しており、分子排列の向上を紡糸時の緊張によるか、後延伸によるかと云う点からだけ見ても、強伸度のみならず、更に広い一般的見地から考えると現在の知識は未だ充分とは云い得ない。

## b) 延伸、緊張後処理による弾性度の向上

ビニロンの弾性は後述の如く種々の種類のアルデハイドによるアセタール化反応や分子間の架橋結合賦与等の化学的方法によつても向上し得るが、又一方ホルムアルデハイドを使用する現在の方法で、分子の化学組成の改変によらず物理的手段により向上をはかる道も考えられる。

理論的に見て繊維の伸長率の弾性度は延伸により向上するが、PVA 繊維に於てはこの延伸効果がナイロンの如くセツトされず、熱処理、ホルマール化反応が現行の如く無緊張下に行われると収縮して再び弾性度を低下する。従つてこれらの処理を終始緊張下に行えば弾性の優れた繊維を得る訳であり、桜田研究室に於て森氏は既に多数の実験を行いこれを確認している<sup>4)</sup>。その一例をあげると第1表の如く弾性度に於てデークロン、オーロン

第1表 延伸、緊張熱処理、緊張ホルマール化によるビニロンの弾性度の向上

全伸長率(%)	0.5	1	2	3	5	7.5	強度 (g/d)	伸度 (%)
無 延 伸	100	90	75	64	50	44	3.49	34.5
20% 延 伸	100	87	76	70	62	58	3.98	21.3
40% "	100	90	78	74	65	59	4.96	17.5
60% "	100	90	83	78	69	59	5.47	18.4

\* 大阪府高槻市小曾根

## 生産と技術

或は後述のビニロンSに劣らぬものがこのような方法によつて得られることを示す。

尚ビニロンの弾性度はホルマル化によりかなり著しく低下するようである。熱処理を行つたポパール繊維の弾性度は特に高度に延伸しなくても相当高く、これがホルマル化後まで維持されれば満足な場合が多いのであるが、遺憾乍らホルマル化により大きく低下を見る例が多い。この辺の事情に就ては現在詳細に検討が行われている。PVA繊維の弾性には水分が大きく影響している事実が明かに認められるが<sup>5)</sup>、これが上の現象の一因となつていたのであろう。

### c) ストレス緩和による結節強度の向上

ビニロンが木綿やナイロンに比較して用途により結節強度に不満を感じる場合があり一つの課題となる。単繊維の普通強度と結節強度の比を90%以上にすることも不可能ではないが、普通強度 3.5g/d のものでは現在この比が70~75%程度が普通である。紡糸条件の影響も今後尚検討されねばならないが、後処理的に結節強度の向上を計るに次のような道もある。

繊維を結節して引張ると圧縮、伸長、彎曲、剪断等の組合された複雑な内部ストレスが作用し結節部にストレスが集積される。これを緩和処理により散逸させれば結節強度を向上し得るものと考えて実験を行い次の如く極めて顕著な効果を認めた<sup>5)</sup>。

試料はビニロン単繊維 (3.06d) で、処理の効果を明確にする為に結節強度の低いものを特に選んだ (普通強度 3.60g/d、結節強度1.90g/d、強度比53%)。これを結節後10%室温にて延伸し、緊張のまま沸とう水中に10分浸漬し、乾燥後結節強度を測定すると第2表に見られる如く原試料に比し著しい上昇を示す。予め結節しないで同様に延伸、緩和処理を行い、しかる後に結節したのでは効果は遙に少い。又結節後の延伸度が小さい程処理効果の低いことも認められる。沸とう水中でなくても室温水中1hr 或は 200°C 空气中 10min. 加熱によつても同様な効果が得られる。このような方法は用途によつては応用可能である。

第2表 ストレス緩和処理によるビニロンの結節強度の向上

処 理 方 法	結 節 強 力 (g)	結 節 伸 度 (%)
原 試 料	5.80	19.62
結節後10%延伸、緊張下沸とう水中10min.	9.42	16.05
" 5%延伸 " " "	8.62	15.27
" 0%延伸 " " "	7.76	20.34

### d) 分子量の影響

分子量の増大と共に一般に高分子物質の機械的性質が向上することは良く知られた事実である。等方性皮膜にあつては強度は或程度以上の重合度になるとほぼ一定となるが、この限界重合度は延伸により上昇する。即ち延伸により分子排列を整えると強度に及ぼす重合度の影響はより著しくなる。例えば重合度 200~3190 の分別PVA皮膜の 180°C に於ける乾熱延伸物の強度は第3表の如く、例えば無延伸皮膜の強度は重合度数百からほぼ一定値に達するが、3~5倍延伸の場合にはこの限界重合度は1500以上になる<sup>3)</sup>。

更に屈曲強度に対しては重合度の影響は更に著しく、強度が一定値に達する重合度以上になつても屈曲強度は明瞭に上昇する (第4表)

第3表 分別PVA皮膜の強度と重合度、延伸度の関係 (単位: kg/mm<sup>2</sup>)

重合度 延伸度 (倍)	200	570	870	880	1420	1740	2310	3190
1	4.08	5.66	6.24	7.43	7.67	7.31	6.78	8.24
2	12.3	17.3	24.1	23.2	21.1	25.3	22.5	25.3
3		30.8	32.1	32.8	36.6	38.2	40.6	38.4
5			45.3	50.8	56.8	62.9	67.1	67.6
7			58.8	71.1	79.6	103.0	75.1	94.0
8			94.0	—	66.4	—	97.3	
9				76.0		135.0		

第4表 分別PVA皮膜の屈曲強度と重合度の関係

試験機: Henning 型単繊維屈曲試験機  
荷 重: 10 kg/mm<sup>2</sup>

重合度 延伸度 (倍)	570	870	1420	1740	3190
2	26	40	52	77	159
3	42	67	194	232	456
5	—	224	356	504	1017

このような点から見れば繊維に於ても重合度を高めることは強度はともかく屈曲強度、結節強度、耐摩擦性等の耐久性に好い結果をもたらすことは自明であるが、皮膜と異り高重合度の利点を十分に備える繊維を製る最適紡糸条件を見出すことは必ずしも容易でない。前に川上氏<sup>7)</sup>は平均重合度 428~2000 の数種のPVAを原料として詳細な紡糸実験を行つたが、得られた繊維の強度、屈曲強度は重合度約 600 までは重合度の増大による向上が明かであるが、約2000になつても最早上昇は認められず、むしろ低下の傾向さえうかがわれ、紡糸時に於ける緊張

が充分有効に分子排列に現われていない為と考えられ、これに対し原液濃度の上昇が有効であることが示された。しかし重合度の増大により凝固浴の芒硝濃度を 280 g/l 程度に稀薄にしても紡糸容易なこと（この結果紡糸時の塩類析出が低減され長繊維紡糸に有利となる）、浴長をビスコース法程度の 30~40cm に短縮し得ること、太織度の高強力繊維の紡糸が可能であること等の利点が挙げられた。

吾々は目下更に 3000 以上の高重合度を含む各種重合度の分別及び未分別 PVA の紡糸実験を行い、種々の性質を詳細に検討中であり、又重合度分配の影響をも併せて実験中である<sup>9)</sup>。

#### e) 結晶化の問題

優秀な繊維を形成する高分子はすべて結晶性の高いものであることは性質と結晶性の関連の重要性を示すものであり、従来は主として分子排列が重要視されたが、近來これと共に結晶性への関心が高められている所以である。PVA繊維の耐熱水性が熱処理により高められることは周知の所であり、これは結晶化の向上が主因を成すものと考えられる。現行の方法（200~220°C の乾熱或は 150°C の湿熱）によりPVA繊維は 85~90°C 程度の耐熱水性を与えられるが、これがアセタール化を行わない熱処理PVA繊維の耐熱水性の最高限度かと云えばこれは未だ断言の時期ではないと思われる。熱処理方法の現行法にとらわれない改変或は原料PVAに関する知見の進歩\*等により一段の向上が期待され、これによりたとえアセタール化を全く省略し得ずともアセタール化度を低下し得るとすればビニロンの諸性質にも大きな寄与をなすものである。

#### d) ビニロンの断面の形態の改変

##### (1) 無構造ビニロン

現在の普通ビニロンの断面にはスキン層内部のいわゆる芯の部分に顕著な粒状構造が見られる。これは現行の塩類凝固浴を使用する湿式紡糸繊維に特有であり、濃厚水溶液よりの半熔融紡糸或は乾式紡糸ビニロンには認められないようである。

平林氏等<sup>9)</sup>によりビニロンの芒硝熱水溶液処理等によりこの粒状構造が消失し、いわゆる無構造ビニロンが得られることが見出されたが、この粒状構造の有無がビニ

ロンの諸性質に本質的に如何なる影響を持つかは尚今後の興味有る問題として残されている。

##### (2) 円形ビニロン

繊維の断面形態の相違は諸性質例えば光沢、触感その他に少なからぬ影響を及ぼす。同じく塩類浴による湿式紡糸ビニロンであつても紡糸条件により断面の形態が大きく変化することが次第に明かになって来た。

平林、森氏等<sup>10)</sup>は紡糸原液をアルカリ性として硫酸を含んだ芒硝浴中に紡糸した場合、又逆に原液に酸を加えてアルカリ性凝固浴中に紡糸した場合、何れも断面円形のPVA繊維が得られ、その形状は其後の熱処理、ホルマール化により変化しないことを見出した。

原液PVA濃度15%、原液中の苛性ソーダ濃度2%とし芒硝 400 g/l の凝固浴中に硫酸を 0, 48, 110 及び 160 g/l 添加して紡糸すると硫酸 110 g/l の場合が最も充実度が高い円形に近い。次に紡浴の硫酸を 110 g/l とし、原液中の苛性ソーダ濃度を 0.5, 1, 2 及び 3% とし紡速 8~10 m/min で紡糸すると2%以上のアルカリ濃度で断面は円形になつてくる。

又原液中に硫酸を2%になるように加え、凝固浴を芒硝 290 g/l とし、浴中に苛性ソーダを20, 35及び 50 g/l 添加して紡糸するとアルカリ原液の場合より更に円形に近い断面が得られた。浴の苛性ソーダを 50 g/l とし原液中の硫酸濃度を0乃至3%に変えると1%位から円形となり、3%になるとスキン部のしわが多くなる。これらの繊維の強伸度、伸長率の弾性度は普通ビニロンと大差無いが、断面が円形であることから期待されるように同一程度の織度の普通ビニロンに比し曲げ剛さは大きく腰が強いことが知られる。（第5表）。又振りに対する抵抗も普通ビニロンに比し著しく大きい。

第5表 普通ビニロンと円形ビニロンの曲げ剛さの比較

種 類	普通ビニロン	円形ビニロン	
		アルカリ2%	硫酸2%
強 度 (g/d)	3.62	3.59	3.31
伸 度 (%)	27.4	25.5	15.9
織 度 (d)	2.51	2.44	2.71
曲げ剛さ EI* (kg.cm <sup>2</sup> )	$0.402 \times 10^{-7}$	$0.514 \times 10^{-7}$	$0.788 \times 10^{-7}$

\* E : ヤング率 ; I : 断面の慣性モーメント

\* 最近 Dupont 社の特許 (A.P. 2,610,360, Sep. 16, 1952) によれば、溶液中の酢酸ビニルの重合を比較的低温に於て重合率が高くなる間にとどめ（重合物濃度50%以下）、得られた酢酸ビニルを鹼化したPVAを原料として湿式紡糸し、乾燥後210~235°Cで熱延伸し、更に225~240°Cで少し収縮させつつ緩和処理を

施したPVA繊維は、化学処理を施さないでも耐熱水性高く、100°Cの水中で数分間置いても収縮は10%以下であることが発表され注目を引いている。おそらく原料のポリ酢酸ビニル、PVAの分子の分枝が少ないためにPVAの結晶化が容易であることに起因するのではないかと考えられる。

## II 分子の化学組成の改変

ビニロン改質の今一つの方向はビニロン分子を現在の部分ホルマール化 PVA とは異なる化学構造とする途である。これには今後高分子化学の進歩と共に多彩な進化が期待されるが、ここには現在既に工業的に応用の段階に到達している二、三の例に重点をおいて述べることにする。

### a) 種々のアルデハイドによるアセタール化

現在常用のホルムアルデハイドの代りに種々のアルデハイドによるアセタール化が可能である。アルデハイドの種類により夫々特有の性質の発現が期待される<sup>11)</sup>。ブチルアルデハイドの如く脂肪属アルデハイドの炭素数が増大すると耐水性が高められ<sup>12)</sup>、ノニルアルデハイドの如く長鎖になるとアセタール化度が進むと繊維に蠟様の触感が現れる。

ノニルアルデハイドによるアセタール化(ノナル化)については最近桜田研究室に於て詳細に研究を行い得られたビニロンNは優秀な弾性を示すことが認められた<sup>13)</sup>。その一例を挙げるとノニルアルハイド2%、硫酸5%、メタノール50%の処理浴で65°Cに於て120分間無緊張下にノナル化を行つたビニロンNの弾性度は第6表の如くであり、これは後の第10、12表と比較により

第6表 ビニロンN\*の弾性

全伸長率(%)	0.5	1	2	3	5	10	15	20
伸長率の弾性度(%)	100	92	83	79	75	65	60	57

\* 強度2.43 g/d、伸度45.4%

第7表 同一熱処理PVA繊維より製られた普通ビニロンとビニロンC及びビニロンANの耐水性の比較<sup>19)</sup>

	アセタール化度(%)	強度 (g/d)			伸度 (%)		ヤング率 (kg/mm <sup>2</sup> )	
		乾	湿	比	乾	湿	乾	湿
普通ビニロン	35.80	3.18	2.05	64.4	25.7	29.5	496	94
ビニロンC	43.41	3.38	2.45	73.9	38.4	44.0	—	203
ビニロンAN*	—	2.88	2.27	78.5	31.2	36.9	524	264

\* 表中のビニロンCをエチレンジアミン24%、硫酸20%水溶液中で80°C、4hr反応、クロルアセタール化度34.96%、アミノアセタール化度7.41%

### b) 分子間架橋結合による耐熱水性、弾性の向上

現在のビニロンに対し更に一段の向上を望むとすればそれは耐熱水性及び弾性である。この両者が分子間架橋結合の形成により向上されることは容易に予想されるので、ビニロン化学の大きな課題として関心を集めている。PVAの如く多数の水酸基を有する高分子間の架橋反応としては学術的には多数の方法が考えられようが、織

判るように普通のビニロンはもとより、ビニロンANやビニロンSよりも更にすぐれている。

アセトアルデハイドによる従来の実験例<sup>12), 14)</sup>は何れも特異性を示し得られた繊維の湿潤強度はホルムアルデハイドによる場合より却つて低い。ベンゾアルデハイド<sup>15)</sup>によれば耐水性、弾性の向上が期待される。ベンゾアルデハイドやクロルアセトアルデハイド等の疏水性基を有するものによるアセタール化によれば熱処理を施さずして乾熱軟化点200°C、水中軟化点100°C以上のビニロンを得ることも不可能ではない。又P-アミノベンゾアルデハイド<sup>16)</sup>やアミノアセトアルデハイド<sup>17)</sup>でアセタール化すれば酸性染料に対する染着性の優れた繊維が得られる。又矢沢博士により湿熱処理繊維に対しホルムアルデハイドの代りにウロトロピンの使用が発表されている<sup>18)</sup>。

桜田教授はクロルアセトアルデハイドによりアセタール化したビニロンを製りこれをビニロンCと命名された。クロルアルデハイドはアセトアルデハイド又は酢酸ビニルの塩素化により好収率で得られる。ビニロンCの製造については既に詳細に報告されているが<sup>11)</sup>、ホルマール化とはほぼ同一条件でクロルアセタール化を行い得る。例えばクロルアルデハイド7~10%、硫酸17%、芒硝5~10%の反応浴(浴比40)を用い75°Cに於て10~20分てアセタール化度40%以上に達し、110°Cの耐熱水性が得られる。

ビニロンCの耐水性はホルムアルデハイドによる普通ビニロンより優れており(第7表)、耐化学薬品性も高いが、染色は普通ビニロンより困難である。

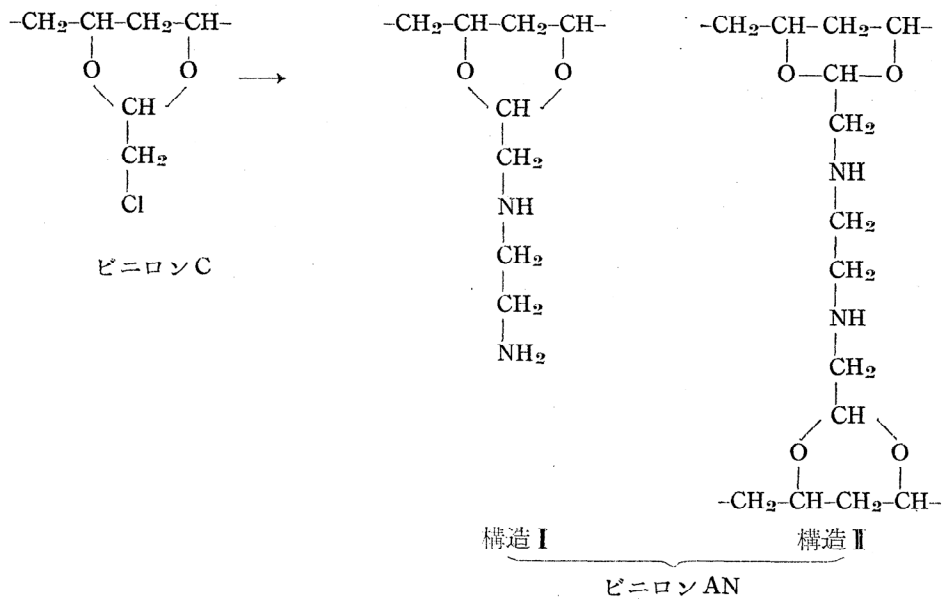
維の如き大工業に対する実用性を考慮すると相当厳しく極限される。今後其他の多くの部門と関連しつつ進展をはかるべき課題である。次にこの方面の大きな成果と云うべきビニロンAN及びビニロンSについて簡単に記載する。

#### (1) ビニロンAN

桜田教授は前述のビニロンCをアンモニヤ或はエチレ

ンダイアミンで処理して塩素に置換してアミノ基を導入すると酸性染料に対する染着性を著しく向上することを認め、これを動物質化ビニロン即ちビニロンANと命名された。ビニロンCよりエチレンジアミンによるアミ

ノ化の構造を示せば次の如くである。構造Ⅰは酸性染料に対する染着性、構造Ⅱは耐熱水性及び弾性の向上に寄与する。



アンモニヤ及びエチレンジアミンを使用する液相法並に気相法AN化に就ては既に桜田教授の報告<sup>1)</sup>に詳しい。エチレンジアミンによる液相法及び気相法アミノ

化の例を第8及び9表に挙げる。耐熱水性は反応条件により130°C以上に達することも出来る。

第8表 エチレンジアミンによる液相法アミノ化の一例

(反応浴に硫安を15%添加、Acidscarlet に対する染色性が羊毛と同様なものゝ十十、やや劣るものを十十とする。耐熱水性◎は120°Cに耐えるもの)

原料ビニロンCのアセタール化度	反応温度(°C)	反応時間(hr)	ダイアミン濃度(%)	N(重量%)	アミノアセタール化度(構造Ⅱ)	染色性	耐熱水料
46.1	85	2.5	40	2.08	17.0	+++	◎
"	"	"	30	1.28	10.5	++	◎
64.1	"	"	20	0.78	7.0	++	◎
46.1	91	2	40	4.46	36.2	+++	
"	"	"	30	3.56	29.0	+++	
"	"	"	20	1.22	9.6	++	
41.9	"	4	5	0.81	6.5	++	
"	"	"	10	1.17	9.4	+++	◎
64.1	"	"	1	0.72	6.5	++	◎
"	"	"	3	0.99	8.9	++	◎

第9表 エチレンジアミンによる気相法アミノ化の一例

(原料ビニロンCのクロルアセタール化度52.7%、前処理として20%硫安溶液に浸漬し2倍に圧搾)

反応温度(°C)	ダイアミン濃度(%)	反応時間(hr)	N(重量%)	アミノアセタール化度(構造Ⅱ)	染色性	耐熱水性
90	30	2.5	1.64	13.9	++	◎
"	40	2.5	2.05	17.4	+++	◎
"	50	1.5	1.06	13.6	+++	◎
97	10	1.5	0.51	4.4	++	
"	20	1.5	1.41	12.0	+++	◎
"	30	1	1.75	13.2	+++	◎
"	40	1.5	2.83	23.9	+++	
"	50	0.5	1.33	11.3	+++	◎

生産と技術

ビニロン AN の耐水性の高いことは前の第 7 表記載の如く、又その 220°C に於ける強度は普通ビニロンの 0.43 g/d に対し 1.71 g/d の高値を保持する<sup>19)</sup>。注目すべきことは弾性度の向上であり、第 10 表の如く実際問題として重要な低伸長率部に於ける弾性度が普通ビニロンに比し向上している<sup>19)</sup>。

第 10 表 普通ビニロンとビニロン AN の弾性度の比較 (単位: %)

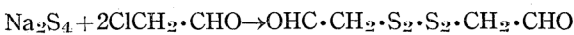
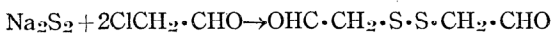
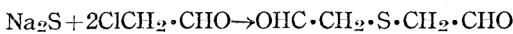
全伸長率(%)	G	2	3	4	5	10
普通ビニロン	0.9	60	50	45	40	31
ビニロン AN	0.9	85	65	50	40	28

(G: 弾性限界伸長率)

(2) ダイアルデハイドによるアセタール化 (ビニロン S 等)

上述の如くビニロン AN が耐熱水性、弾性が優れているのは PVA 分子間に架橋結合が生じたことによると考えられる。架橋結合が繊維の耐水性、弾性を高めることは従来多くの場合に考えられていることであり、例えば纖維素繊維に対するホルムアルデハイド、グリオキサール、尿素ホルマリン樹脂加工、又羊毛ケラチンのシスチン結合、造塩結合等良く知られた例である。しからば PVA 繊維のアセタール化にモノアルデハイドの代りにダイアルデハイドを使うことが興味有る問題になる。ビニロン S はかかる見地から生れたものである。最も簡単なダイアルデハイドであるグリオキサール処理は前に一二試みられたがホルムアルデハイドより優れた結果は得られなかつた<sup>20)</sup>。

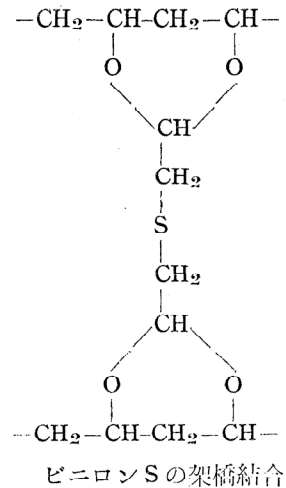
桜田教授は  $\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{S}_x-\text{CH}_2-\text{CHO}$  ( $x=1, 2, 3, 5, \dots$ ) なる形のダイアルデハイドを PVA 繊維に反応させてアセタール化を行つた結果、所期の成果を収め、これをビニロン S と名付けられた。これらのダイアルデハイドは次の如くビニロン C 製造に使用されるクロルアセトアルデハイドと硫化ソーダから容易に製造される。



実際には遊離のクロルアセトアルデハイドでなく、そのエチルアセタール  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  を反応させるから得られたダイアルデハイドもエチルアセタールの形即ちアセタールサルファイド  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}_x \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$  であり、この形でアセタール化に供される。

ビニロン S に就て桜田研究室に於てこれまでに行われた研究結果の大略は既に発表されたが<sup>21)</sup> ここには注目すべき結果の二、三を挙げる。

先ず熱処理を施した PVA 繊維をアセタールモノサルファイドを使用してその濃度を 2.5~7% とし、硫酸 7%、芒硝 10% (残りは水)、浴比 40 倍の浴で 80°C、2 hr の反応で 130°C の水中で 1 hr 加熱しても全く収縮を起さないものが得られることが知られ、この場合のアセタール化度は架橋結合 (下図参照) が起つているものとして計算すると 21.6~25.4 モル% であるが、100°C の水に耐え得る程度のものであれば 4 モル% 程度のアセタール化で良く、サルファイド濃度も 0.5% で目的を達し得ることが知られた。



更に  $\text{OHC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}_x \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$  の  $x=1, 2, 3, 5$  の 3 種のアセタールサルファイドの同一モル濃度溶液にてアセタール化を行つた結果、アセタール化速度は  $x=1$  即ちモノサルファイドが最も大きく、 $x$  が大となると共に低下することが認められた。モノサルファイドは更に水に対する溶解度も大きく、反応浴の着色も少い等の利点もある。耐熱水性は  $x$  には殆んど無関係で主として、アセタール化度によつて決定され両者の大体の関係は次の如くである。

アセタール化度 (モル%) > 5 > 8 > 16 > 20 > 25

耐熱水性 (°C) 110 120 130 140 150

興味有ることはアセタール化浴に含水メタノールを使用すれば熱処理を施さない PVA 繊維を原料として 140°C 水中で収縮しない繊維を得ることである。第 11 表にその一例を挙げる。

更に反応浴のメタノール濃度を高めれば紡糸直後の未乾燥繊維を使用しても適当な条件では 130°C の熱水に耐える繊維が得られることが知られ、紡糸後連続操作により S 化を行い得る可能性が与えられた。

ビニロン S の弾性度は第 12 表の 1 例の如く普通ビニロンに比し明かに優れており、デークロン、オーロン、ダイネル等に遜色無い<sup>22)</sup>。

第11表 無熱処理、乾燥PVA繊維のダイサルファイドによるアセタール化

原試料：80~100°C 乾燥、無熱処理PVA繊維  
 ダイサルファイド8.5%、硫酸15%、芒硝2%  
 70%、メタノール74.5%、浴比20、温度75°C

反応時間 (min)	反応中の 収縮率 (%)	アセタール 化度 モル(%)	耐熱水性 (収縮率%)			
			100°C	120°C	130°C	140°C
30	10	34.8	0.0	9	—	—
60	5	(27.0)	0.0	6	—	—
120	10	38.4	0.0	0.0	0.0	0.0
240	7	34.5	0.0	0.0	0.0	0.0

第12表 ビニロンSの弾性度

全伸長率 (%)	G	2	3	5	10
普通 ビニロン	0.5~0.9	60~70	50~60	40~45	30~35
ビニロンS	1.3	87	77	65	48

(G：弾性限界伸長率)

ビニロンSの強度は普通ビニロンと大差無いが、結節強度、屈曲強度が著しく低下する場合があります。しかしこれは適当な後処理により向上させる道もあり、又製造条件によつてはそれ程低下しない場合もあり、今後の検討により解決の方策が立ち得るであろう。

ビニロンSの大きな利点は吸湿性の高いことである。普通のビニロンも現在の合成繊維中では最も親水性の大きいものではあるが、折角の親水性の水酸基をホルマール化により吸湿に与る非結晶部分に於て大部分疎水性基に置換される為親水性を失うことが惜まれる。云うまでも無く親水性は被服繊維としては着心地、衛生的見地から重要であり、又染色性、帯電防止性等に有利である。

ビニロンSのRH 100%に於ける吸湿性が普通ビニロンの7%に対し、15%に達することはかかる意味に於て注目値する。又ビニロン製造の難工程である熱処理省略の可能性があることは、それに伴う利点として原料PVAの鹼化度、酢酸ソーダ含有量に現在のような厳しい制限を必要としないことなどと共に工業的に数多の大きな意義を持つものと考えられる。

以上ビニロンの品質向上に就て断片的乍ら手近な具体例に基いて記述した。これらはビニロンを生んだ京大桜田研究室に於て桜田教授を中心とするビニロン育成の努力の一部であることを附記しなければならない。

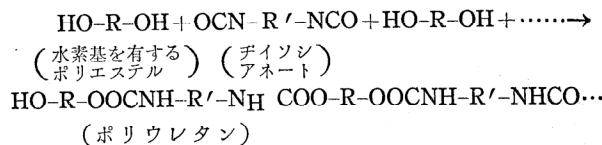
既存の諸合成繊維中種々な手段による品質や製造技術の大きな向上に最も有利なものはビニロンであると考えられる。直接関係者のみならず広く一般諸賢の御関心を御得て、日本の技術により日本の資源から生れるビニロン

を一層光輝あらしめたいと切望するものである。

文 献

- 1) 李、人見、高分子化学、2, No. 4, 1 (昭.20)
- 2) 尾沢、高分子化学、9, 79 (昭.27)
- 3) 辻、岡田、高分子学会講演 (昭.27, 6月)
- 4) 桜田、辻、日本化学繊維研究所講演集 10, 11, 180 (昭.29); 森、同左、134.
- 5) 辻、未発表
- 6) 辻、繊維学会講演 (昭.28, 11月)
- 7) 川上、日本化学繊維研究所講演集、8, 167 (昭.17); 9, 29 (昭.18)
- 8) 辻、森、岡田、未発表
- 9) 平林、中村、ポパール会発表 (昭.26, 11月)
- 10) 平林、森、福味、繊維学会講演 (昭.28, 11月)
- 11) 桜田、山本、坂口、高分子展望、6, 58 (昭.27)
- 12) 新井、関口、根岸、繊維学会誌 8, 580 (昭.27)
- 13) 桜田、森、日本化学繊維研究所講演 (昭.29, 6月)
- 14) 李、日本化学繊維研究所講演集、7, 139 (昭.17)
- 15) 陶山、上月、同上、6, 245 (昭.16)
- 16) 野間、未発表
- 17) 山本、日本化学会年会講演 (昭.23, 5月)
- 18) 矢沢、化学と工業、5, 398 (昭.27)
- 19) 辻、京大化研講演会発表 (昭.26, 6月)
- 20) 野間、未発表; 岡村、本山、工化
- 21) 桜田、山本、安武、辻、日本化学繊維研究所講演集、10, 11, 55 (昭.29)
- 22) 辻、合成繊維の性能、P.16 (高分子化学刊行会、昭.27)

(21頁よりの続き)



この際、ポリエステル成分 (“Desmophen”) 及びイソシアネート成分 (“Desmodur”) は種々のものが用いられる。これらの成分の撰択によつて金属と硝子やゴム、木材その他種々のものを接着することが出来るのである。

む す び

金属工業におけるプラスチックの利用面は非常に多い。しかもそれらは何れも新しいものばかりであり、今後も益々、発展して行くであろう。

しかし欧米における進歩に比べると、本邦ではこの方面はかなり立遅れているようである。本邦のプラスチック工業も他の工業と相共に助合つて健全な発展を遂げることが望まれるのである。