(1999年7月26日受付・1999年10月25日受理)

絹へのポリメタクリルアミドのグラフト共重合における pHの影響およびグラフト化絹織物の諸性質

日本女子大学家政学部被服学科 太田奈緒・許斐毅志

Effects of pH on Graft Copolymerization of Poly(methacrylamide) on Silk Fibers and Some Properties of The Grafted Silk Fabrics

*Nao Ota and Tsuyoshi Konomi*Department of Clothing, Faculty of Home Economics, Japan Women's
University, 2-8-1 Mejirodai, Bunkyo-ku, Tokyo, 112-8681 Japan

Abstract : Optimum conditions for graft copolymerization of poly(methacrylamide) on silk fabrics have been observed at a narrow range of pH between 1.2 and 2.8.

With grafting of poly(methacrylamide) on silk fibers, shrinkages of cloths were observed and the thickness and the yarn densities of cloths increased.

In the low pH regions for the graft copolymerization, tensile strength was maintained and elongation of fiber at break increased, although the fibers used have been damaged. It was considered to be due to the effect of the mutual entanglement of poly(methacrylamide) grafted on fibroin.

Bending rigidity of fabrics increased, but abrasion resistance was improved by grafting. Crease resistance decreased by 20% with 60% grafting, and a somewhat increase of crease resistance in water have been observed.

(Received 26 July, 1999 ; Accepted 25 October, 1999)

1. 緒 言

絹のグラフト重合加工に関する研究は、スチレンモノマーに始まり、メチルスチレン[1], アセトキシスチレン[2], エトキシエチルメタクリレート[3], ジエチレングリコールモノメタクリレート[4], および2-ヒドロキシエチルメタクリレート[5]などが検討されたが、例えば、スチレンモノマーのグラフト化では増量効果はあるが、臭気公害を初めとして、絹繊維は疎水性となり、酸性染料の染着性の低下、易燃化、制電性の低下が生じた。また、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)は、乳化剤を要せず重合可能であるが、水酸基の存在のために、グラフト率の増加に伴い布の硬化を招く欠点がみられた。上記のモノマーでは、機械的性質、吸湿性、光沢、染色性、耐摩耗性、柔軟性、耐光性および防しわ性などの面

ではまだ充分なものではなかった。現在、実用化され広く用いられているのは、メタクリルアミド(MAA)[6]によるグラフト重合で、高グラフト率が可能で、グラフト化物は吸湿性を増し、布の硬化現象もHEMAほどには増大しないといわれている。ただし、MAAのグラフト化絹の製造とその性質については、特許実施例の内容であり、燃焼性、染色性については記載があるが、グラフト率とグラフト化物の諸性質との定量的な関係についての評価は明らかではない。

また、須永らの研究[7]は、メタクリルアミドのグラフト重合における諸条件(pH, モノマー濃度)とグラフト率との関係のみである。一方、メチルメタクリレートの絹へのグラフト化[8]と諸物性[9](収縮性, 強伸度, 弾性, 吸湿性)についてはMohantyらの研究がある。

したがって、本研究では、絹へのメタクリルアミドの

グラフト重合条件とグラフト率の関係を明らかにし、得られたグラフト化絹について織度・糸密度変化、機械的性質、剛軟性、防しわ性、耐摩耗性におよぼすグラフト効果を検討し、新たな知見が得られたので報告する。

なお、グラフト重合は本来、糸加工の場合、かせの吊し状への噴射式やチーズ状の液中方式が、さらに布加工では吊し状加工やパディング加工がなされるが、本実験では新規な試みとして、1)糸試料はポビン巻きの液中上下昇降、2)布試料では液中攪拌方式でいずれも窒素気流中、常圧・還流下で行った。

2. 実験の部

2.1 試料と試薬

(a)絹布は衣生活協会の市販品で、次の条件で精練した布をグラフト重合に使用した。(1)ソックスレー抽出器によりメタノールで10時間洗浄、(2)1%Na₂CO₃水溶液で40分間煮沸(セリシン除去)、(3)蒸留水で2時間、2回煮沸、(4)ソックスレー抽出器によりメタノールで7.5時間洗浄。(b)絹糸(フィラメント)は2×7本のものを、セリシン除去して使用した。(c)メタクリルアミド、硫酸は和光純薬製、過硫酸カリウムは半井化学製を使用した。

2.2 グラフト重合反応

浴比1:150の条件で、絹布の場合は約5g(30cm×15cmの2枚)、絹糸の場合は約1gを1回の重合に用いた。メタクリルアミド濃度0.125乃至1.25mole/L、過硫酸カリウムはモノマー濃度に対して 5.5×10^{-3} mole/mole、重合反応系のpHを1.5乃至8.0、反応温度90乃至100°C、反応時間20乃至90分とし、窒素ガス雰囲気中還流下に重合反応を行った。重合終了後、未反応モノマーとポリメタクリルアミドホモポリマーを、蒸留水およびメタノールでソックスレー抽出器で洗浄除去した。

$$\text{グラフト率}(\%) = (W_1 - W_0) \times 100 / W_0$$

ここで、W₀、W₁はそれぞれ重合前の試料、およびグラフト重合・精製後の試料の絶乾質量。

2.3 引張強度・伸度試験

(a)セニメーターによる繊維と単糸の試験 試料は繊維状でグラフトしたものと、布状でグラフトしたもののため、よこの双糸を単糸にして使用した。(b)ショッパー型試験機による布の試験 試験布は、たてよこそれぞれ2cm×15cmで、つかみ幅10cm、引張速度毎分15cmで測定した。

2.4 摩擦強度試験

(a)ユニバーサル摩耗試験器による平面摩耗強さ(破壊に至る回数)を測定した。(b)屈曲摩耗強さ(切断に至る回数)を、引張荷重0.91Kg、押圧荷重0.45Kgで測定した。

2.5 剛軟性試験

(a)45°カンチレバー法試験器により3回測定した。(b)ス

ライド法試験器により3回測定した。

2.6 防しわ性試験

(a)モンサント法により標準状態(20°C, 65%R.H.)で測定した。(b)モンサント法を水中測定に適用し、開角度に重力・浮力の影響がない状態で測定した。

3. 結果と考察

3.1 絹へのMAAのグラフト重合および試料(糸、布)の変化

図1は、グラフト率におよぼす重合反応系のpHの影響を検討した結果である。絹布は攪拌棒と共に回転し、窒素気流下に90~100°Cで行い、重合時間約40分で反応は平衡に達した。なおグラフト率は絶乾状態の結果を示した。モノマー濃度(MAA/溶媒)0.50, 0.75, 1.00mole/L, [K₂S₂O₈]/[MAA]=1/180mole/mole、重合時間60分の場合を示した。グラフト率から見て、pHの好適条件は1.2~2.8にあるが、極めて臨界的状態にあり、また、pH3以下の条件での試料調製は布の強度低下を招くため、pH3以上を用いるようにした。モノマー濃度0.75mole/Lについて

Fig. 1 Effects of pH of polymerization system on grafting of poly(methacrylamide) (PMAA) to silk. condition of polymn.; temperature, 90~100°C; time of polymn., 60 min.; ratio of fiber (silk) to solvent, ca. 1/150 (g/g); concn. of catalyst (K₂S₂O₈), K₂S₂O₈/fiber, 0.17/1.0 (g/g). monomer concn. (mole/L), (○), 0.50; (◇), 0.75; (●), 1.00; (●), 0.50 (K₂S₂O₈/fiber, 5×0.17/1.0 (g/g)). grafting were calculated based on absolutely dried weights.

みると、グラフト率はpH2.5付近で最高値を示し、pH4.0より高い領域でその変化はゆるやかとなった。また、他のモノマー濃度の結果もほぼ同一曲線状に位置し、pHの影響が大きいことが分かる。

Fig. 2 Effects of monomer concns. of polymerization systems on grafting of PMAA. time of polymn., 60 min.; temperature, 90~100°C; ratio of fiber to solvent, ea. 5/750 (g/ml); pH of polymn. system, 3.6~3.9. graftings were calculated based on absolutely dried weights.

図2はMAAのグラフト重合におけるモノマー濃度の影響を検討した結果である。グラフト率は絶乾状態の算出結果を示した。pH3.6~3.9, 触媒濃度/モノマー=1/180 (mole/mole)の一定値とし、モノマー濃度を0.125から1.250 mole/Lまで変えて検討した。その結果、モノマー濃度とともに、グラフト率は増大し、1mole/Lではグラフト率25%を示した。図1および図2より、pHとモノマー濃度のグラフト率への影響の一般的な傾向を知ることができるが、両因子の相互の効果の細部については、さらに詳細な検討が必要である。

また、モノマー濃度が高い場合はグラフト率30%以上に、またモノマー濃度が低い場合ではグラフト率70%以上になると、重合時の状態が異なる絹布部分(内部や折り目)のグラフト率のムラが大きくなる傾向が見られた。

図3に、グラフト率の増大に伴う絹織物の厚さと糸密度の変化を示した。この結果から見て、グラフト反応によって、たて・よこ共に収縮して糸密度が増大し、その結果として、織物厚さも高くなることがわかる。尚、ここでは省略したが、MAAのグラフト化に伴って、たて糸よこ糸共に糸の太さ(デニール)は直線的に増加した。

次にグラフト化絹布の目付、見かけ比重、含気率の変

Fig. 3 Effects of grafting on thickness of textile fabric and yarn density. (○), warp; (●), weft; (◐), gunned yarn.

Fig. 4 Changes of fabric weight, apparent specific gravity and porosity percentage caused by grafting. (◐), gunned fabrics.

化をグラフト率に対してプロットした(図4). 目付と見かけ比重の増加と, 含気率の低下が認められた. グラフト化による試料布のこの様な変化は, 以下の諸物性の解析時に充分考慮すべきである.

3.2 MAAグラフト化絹(布, 糸, 繊維)の機械的および消費科学的性質

(強伸度) 図5に, グラフト化絹布(試料幅20mm, 試料長100mm)のショッパー型試験機による引っ張り強さと伸びを示した. たて, よこ共にグラフト化によって, 強度の

変化はないが, かなりの伸びの増大が認められた. ただし, この結果は見かけの強伸度であり, グラフト化によって, 試布の糸密度は約10%増大していることを考慮すべきである.

この問題を明確にするため, 単糸による強伸度を検討した. 図6にグラフト重合反応時の系のpHの単糸強伸度におよぼす影響を示した. たて, よこ共に伸度は, pH3~4付近で増大し, それよりも酸性側で著しく低下した. pHが酸性側によるとグラフト率が著しく増大するため, 伸

Fig. 5 Effects of grafting on tensile strength and elongation curves of fabrics. initial length and width of sample; 100 mm, 20 mm. values in parentheses indicate pH of polymn. system.

Fig. 6 Effects of pH of polymerization systems on tensile strength and elongation. sample; single yarn.

度の著しい増大は、グラフトしたPMAAの絡み合いの効果によるものと考えられる。グラフト化によって、特にpHの低い部分で繊維は増量し、繊維を増すため強度の単位として、g/d値を示すと強度はpH2.5~4.0付近でやや低下の傾向が見られるが、g単位で見ると(図7)強度低下は認められない。すなわち、グラフト反応系の低いpHは、繊維を損傷するが、一方グラフト率は増大し、強度保持に荷担する役割をもち、両効果が関与した結果となる。図8は横軸をグラフト率に変えて、グラフト率と強度の関係のみた結果で、g単位ではpH2.7でもグラフト率の効果により強度低下はない。前述のように、グラフト化したポリメタクリルアミドがフィブリン間の絡み合い、

さらに繊維間をも充填交絡するためと考えられるが、さらに明瞭にするために、フィラメント状でMAAのグラフト重合を試み、その試料で強伸度を検討し、図9、および図10に示した。図中の内側、外側の表示は、フィラメントをボビンに巻いた時のサンプリング位置を示す。グラフト率の増加と共に図9では強伸度は低下している。ここでもグラフト化による繊維(denier)の増大も考慮すべきである。図10に示す強度(g値)では低下は認められない。いずれにしても、グラフト反応時の酸性浴による繊維の損傷は生じており、グラフト率は増大するがpHの低下とともに伸度は減少した。すなわち、繊維の強伸度評価の場合に、繊維表面にグラフトしたポリマーは重合時の損

Fig. 7 Effects of pH of polymerization systems on tensile strength and elongation. sample; single yarn.

Fig. 8 Effects of grafting on tensile strength and elongation of single yarn. ((○), (●)), gummed sample. numerals in figures indicate pH values of polymn. systems.

Fig. 9 Effects of grafting on tensile strength. samples, filaments (2×7). numerals in figures indicate pH values of polymn. systems. figures (a) and (b), results for each filament at inside and outside positions of samples wound on bobbins used at graft-polymn.

Fig.10 Effects of grafting on tensile strength. samples, filaments (2×7). numerals in figures indicate pH values of polymn. systems. figures (a) and (b), results for each filament at inside and outside positions of samples wound on bobbins used at graft-polymn.

傷による伸度低下を補っていない。一方、図7の単糸および図5の布の伸度の増大は、前述したようにグラフトポリマーによる繊維繊維間および糸糸間の絡み合いの効果によるものと考えられる。このことは耐摩耗性テストにおいて、セリシン除去よりもセリシン付き試料の場合にその性質が向上することと符合している。

(剛軟度)図11に、グラフト化絹布のスライド法による剛軟度を示した。未処理絹布に対してグラフト化に伴い、

たて・よこ方向共に剛性は増大し、特に60%グラフト化絹の剛性は著しい。風合いの面や他の性質からみて、20%のグラフト率に抑えることが望ましいと考えられる。カンチレバー法とスライド法の結果は、当然の結果ではあるが、図12に見られるように良い相関性を示した。

(防しわ性)次に、グラフト化絹布の防しわ性をモンサント法で検討し、その結果を図13に示した。測定環境は、20℃、65%RHの条件である。防しわ率はたて・よこ方向

Fig.11 Change of bending rigidity of silk fabrics by grafting with PMAA. test for bending rigidity, slid method. (a), warp direction; (b), weft direction. (O), right side; (●), wrong side. ((O), (●)), gummed fabrics.

Fig.12 Correlation between bending rigidity by cantilever test and that by slid test. (a), warp direction; (b), weft direction. (O), right side; (●), wrong side.

共にグラフト率が23%までは変化がなく、60%で約20%の低下を示した。この低下の要因としてはグラフト化による吸湿性の増大による水分子の可塑化効果によるものと考えられ、同様な効果は、より吸湿性に富むセリシン付き絹布の防しわ率の低い値にもみることができる。さらに図14には、同試料の水中(20℃)における防しわ性を示した。水中の防しわ性の測定は、モンサント法の改良法として、水中で試料重みが曲げ角度に作用しない条件を採用している。その結果は興味あることに、グラフト率と共に防しわ率は若干向上する傾向が認められた。このことは絹フィブロインにグラフトしたポリメタクリル

アミドの相互の絡み合いの効果によるもので、crosslinkingに近い効果の現れと考えられる。

(耐摩耗性)次に、グラフト化絹布の耐摩耗性を平面法で評価した結果を図15に示した。セリシン付きの場合よりも、セリシン除去試料の方が摩擦回数は低下するが、MAAのグラフト化によって増大し、グラフト率60%では80回以上となった(摩擦クズで測定不能)。絹の欠点の一つである耐摩耗性の改善の可能性がみられることは大きな期待がもたれる。

図16はグラフト化絹布の屈曲法による耐摩耗性を検討した結果である。摩擦破壊に至る回数は、セリシン付き

Fig.13 Effects of grafting of PMAA on crease resistant property of silk fabric. (a), warp direction; (b), weft direction. crease resistant test, monsant method (65% R.H., 20°C). (●), gummed silk.

Fig.14 Effects of grafting of PMAA on crease resistant property for silk fabric in water at 20°C. (a), warp direction; (b), weft direction. crease resistant test, monsant method (in water, 20°C). (●), gummed silk.

絹布の215回に比して、セリシン除去布は著しく低下(53回)するが、60%のグラフト化により摩耗性は約60%向上する結果が得られた。

4. 結 語

ポリメタクリルアミドをグラフト化した絹試料(糸、布状)は、1)フィラメント糸のボビン巻状態と、2)液中布状試料の攪拌状態で、いずれも窒素気流中、常圧・還流下にグラフト重合反応を行うことによって調製した。グラフト重合系のpHの好適条件は、1.2乃至2.8の狭い範囲に

ある。

ポリメタクリルアミドのグラフト率の増加に伴い、布のたて・よこともに収縮を生じ、糸密度が増し、その結果として、布の厚みが増した。また、繊維の太さは増し、含気率は減少した。

グラフト重合時の低いpH域では、繊維は損傷を受けるが、一方グラフト率の増大に伴い、グラフトポリマーの相互の絡み合いを生じ、単糸と布試料では強度保持と伸度の増大をまねく結果が得られた。

グラフト化によって、布の剛性は増大する。風合いや、

Fig.15 Plots of abrasion resistance vs. grafting of PMAA. tests of abrasion resistance were carried out at flat state. ((●)), gummed silk.

他の性質からみて、グラフト率は20%までに抑えることが好ましい。

防しわ性は、グラフト率が23%までは変化がなく、60%で約20%の低下が見られた。また、水中の防しわ性はグラフト化により若干向上する傾向が認められた。

耐摩耗性は、平面法と屈曲法共に、グラフト化によってかなり改善される結果が得られた。

参考文献

1. 伴実(伴実), 特開昭55-36334.
2. 塩崎英樹, 中村邦雄(神奈川県), 特公昭58-12956.
3. 松村正明, 塩崎英樹(神奈川県), 特公昭57-15228.

Fig.16 Plots of abrasion resistance vs. grafting of PMAA. tests of abrasion resistance were carried out at flexion state. ((●)), gummed silk.

4. 新藤浩毅, 鈴木昭夫(鐘紡株), 特公昭57-13665.
5. 堀内義松(堀内織物(有限)), 特公昭46-28684.
6. 栗本博司(栗本産業株), 特公昭58-12390.
7. 徳永達郎, 石黒善夫, 日蚕雑, **50**; 501(1981).
8. N. Mohanty, B. Pradhan, M. C. Mohanta, and H. K. Das, *J. MACROMOL. SCI.-CHEM.*, **A19**, 1189 (1983).
9. N. Mohanty, S. N. Torasia, M. C. Mohanta, D. K. Rout, and H. K. Das, *J. MACROMOL. SCI.-CHEM.*, **A20**, 409(1983).