(昭和 29 年 5 月 6 日 受理)

後處理による纖維諸性質の變化に関する研究

第 5 報 アクリル酸系樹脂單量體の絹糸中における氣相法重合について

東京大學工學部 祖父江 寛・松 崎 啓
村 上 謙 吉・池 潤 泰

STUDIES ON THE IMPROVEMENT OF FIBER QUALITIES BY AFTER TREATMENT
(V). ON THE INCORPORATION OF ACRYLATE RESINS INTO SILK FIBER IN GASE-
OUS MEDIUM.

By Hiroshi Sobue, Kei Matsuzaki, Kenkichi Murakami and Y. T. Chi

This paper deals with the results of intra-treatment of silk fiber to improve its principal defects using acrylate resin monomers such as ethyl acrylate, butyl acrylate, vinyl acetate etc. in gaseous medium, and the results are compared with that treated by trimethylol melamine solution.

A new equipment to minimize the loss of monomer was devised, and after soaping all treated samples to remove surface resin, the physical and chemical qualities were examined.

We knew the acrylate resin is useful to improve the quality of silk fibers. Its strength increases and the resistance to ultra-violet light is good.

(Received 6. 5. 1954)

1. 緒 言

我々は更にアクリル酸系樹脂單量體を使用して、氣相法に依る纖維内部への浸透重合の研究を行つた。この方法は次述するような實驗裝置を要し、液相法と比較するに今なお研究室の領域に留まつてはいるものの、これに依る加工が絹糸の諸缺點を著しく改善しうるならば溶劑（特に水溶液）に依る使用樹脂の制限が解消し、しかも加工用樹脂を氣體の狀態にて經濟的に使用する事ができるので將來實用の可能性が次第に増大することと思われる。事實、纖維のビニール系モノマーに依る氣相法加工研究に關しては、海外の研究^{1) 2)}を始めとして我が國でも近年、各方面で若干の研究が見られる^{3) 4) 5)}。

2. 實驗方法

樹脂モノマーを氣體の狀態にて纖維のミセル間隙で重合させる理由は、洗濯その他によつて脱着し易い表面被覆型樹脂加工絹布の場合と異なり、樹脂と絹糸との結合に永續性を付與させるためである。この爲、第 1 圖の如き實驗裝置を組立て、これに依つて重合觸媒の種類、使用量の相違に依る結合樹脂量の變化、並びに觸媒量を一定にした時の處理時間の長短に依る結合

樹脂量の變化などを考察して、最適處理條件を選定しようとした。

試料としては練絹の 14 匁付平織羽二重を使用した。又加工用樹脂は三井化學工業 K. K. 製のアクリル酸エ

チル、アクリル酸ブチルの液状単量體を使用した。なお酢酸ビニール単量體は日本合成 K.K. の製品を使用し、熱硬化性樹脂に關しては第 2 報に記述した様な方法に依つて合成したものを使用した。

第 1 圖に於いて (a) はマンオメーターで、ゴム管に依り三ツロフラスコの (b) に連結している。(c) 部はガラス製氣筒でこの中に試料絹布を懸垂する。(d) 部は逆流冷却器 (e) 部は吸引フラスコである。

先ず三ツロフラスコ中に樹脂モノマーを入れて置き、(c) 部には試料を懸垂し (f) 部より眞空ポンプに依つてフラスコ内を減壓した後加熱し樹脂單量體溶液を低温で沸騰させる。かくの如く吸引、加熱を續行すれば、樹脂單量體はガス状にて絶えずガラス製氣筒内即ち (c) 部を通過し、從つてそこに懸垂している絹布に作用して氣相法樹脂加工處理が行われる事になる。一方加工にあずからなかつた未反應の樹脂單量體の氣體は、冷却器に依り再び液化して (e) 部内にたまるから、これを回収して再び使用に供する。この場合のフラスコ内の壓力はマンオメーターに依つて示される。

しかし上記したような方法で加工處理を行う時には當然加熱溫度、眞空度、あるいは樹脂單量體の種類などの條件に依つて (c) 部氣筒内を通過する氣流速度が異なるであろう事は想像に難くない。從つて試料絹布への樹脂附着量が變化する事も考えられる。よつて我々は、實際に加工處理を行う前に觸媒量、處理時間、處理溫度などと絹布への樹脂加工量との關係を豫め調べた。

3. 實驗の經過とその考察

(1) 觸 媒 量

觸媒としては過酸化ベンゾイルメタノール溶液を使用し、加工處理前に試料絹布をこれへ浸し觸媒を浸透させて置いた。しかる後室温乾燥させ上記の方法に依り加工處理を行ない、處理後は試料表面に附着している未反應樹脂をモノゲンの水溶液にてソーピングして脱落せしめ處理前後の重量増加をもつて試料絹布に作

用された樹脂量とした（樹脂量の測定は以下同様である）この結果を第 2 圖に示す。

第 2 圖を見れば明らかなように、觸媒の量が増加するに從つて樹脂量も増大するが、觸媒量 0.5 % 以上になると大差を認め得ず、樹脂量はほぼ一定値を示す傾向であるので以後の實驗は觸媒量を 0.5 % にした。

(2) 處 理 時 間

觸媒量を一定 (0.5 %) にして最適處理時間を調べんがための實驗結果を第 3 圖に示す。

第 3 圖に於いて處理時間が長くなれば附着樹脂量も多くなつて行くが、大體 4 時間を境にしてこれも一定値になる傾向が見えるので以後處理時間は全部の試料に對し 4 時間ずつにした。

第 1 表 合成樹脂加工處理條件と附着樹脂量

樹 脂 名	處 理 溫 度	處 理 時 間	處 理 時 壓 力	樹 脂 量 %	觸 媒
エチルアクリレート	45°C	4 時間	0.5mm	1.3	B.P.O. 0.5% メタノール溶液
ブチルアクリレート	50	"	"	1.7	"
ビニールアセテート	30	"	"	2.1	"
トリメチロールメラミン	30	"	"	1.5	無

第2圖と3圖とより樹脂量の一番多いのは酢酸ビニール樹脂加工絹布であり、一番少ないのはアクリル酸エチル樹脂加工のものである事が分る。

次に処理時間を4時間、觸媒量を0.5%にした時の処理温度その他の処理条件を第1表にまとめて示す。

(3) 絹布の処理効果

第1表の条件にて処理した絹布を紫外線に50時間、及び100時間照射し、無照射絹布と比較して強度、伸度、屈曲強度等の諸性質の變化を第2, 3, 4, 表に示す。

ここに於いて對紫外線性は水銀燈、強度は各々ジョッパーの強度試験機を使用した。

第2表 樹脂処理後の絹布の諸性質（無照射）

樹 脂 名	強 度 (kg)	伸 度 (%)	屈曲強度 (回)
無 處 理	6.6	44.1	15,100
エチルアクリレート	7.4	63.6	17,000
ブチルアクリレート	7.8	48.3	18,300
ビニルアセテート	7.7	64.5	17,500
トリメチロールメラミン	7.5	67.7	13,800

注：1. 強度測定絹布試料 幅1cm×長さ8cm平織羽二重

2. 屈曲強度絹布試料 幅1cm×長さ10cm平織羽二重

第3表 50時間紫外線照射後における樹脂處理絹布の諸性質の變化

樹 脂 名	張 度 (kg)	伸 度 (%)	屈曲強度 (回)	屈曲強度低下率 (%)
無 處 理	5.9	40.0	10,300	26
エチルアクリレート	7.1	48.7	14,400	15
ブチルアクリレート	7.1	45.1	16,400	10
ビニルアセテート	7.4	50.0	10,900	37
トリメチロールメラミン	7.0	41.7	9,100	34

また處理後の絹布の觸感、無處理絹布と全く同様で、液相法樹脂加工のようにむらを生ぜず、かつ着色は全く認められなかつた。特にエチル及びブチルアクリレートは單量體自體が既に淡黄色を呈して供試

第4表 100時間紫外線照射後における樹脂處理絹布の諸性質の變化

樹 脂 名	強 度 (kg)	伸 度 (%)	屈曲強度 (回)	屈曲強度低下率 (%)
無 處 理	5.8	38.9	7,400	25
エチルアクリレート	6.5	40.5	11,000	20
ブチルアクリレート	5.7	40.7	9,900	35
ビニルアセテート	6.9	45.1	7,900	17
トリメチロールメラミン	5.7	35.5	7,500	11

絹布を着色するのではないかと思われたが、この心配は全くなかつた。

4. 實驗結果の總括

(1) アクリル酸系樹脂加工の場合は、紫外線照射50時間の場合が特にすぐれていると思われた。しかしながら照射時間が100時間に至る時はアクリル酸系樹脂處理絹布の屈曲強度は低下してくる傾向を示す。

(2) 強度は樹脂加工により一様に優秀な性質を示した。

(3) アクリル酸系樹脂加工絹布の黄褐變度は、100時間照射後においても着色せず優秀な性質を示した。

終りにのぞみアクリル酸系樹脂を提供された三井化学工業株式會社に謝意を表する。なお、本研究は主として農林省蠶糸局技術改良研究費によつて行つたものであり、ここに技術改良課の方々に感謝の意を捧げる。

文 献

- 1) I. C. I.; U. S. P., 2, 406, 412 (1946)
" ; U. S. P., 2, 406, 453 (1946)
- 2) A. C. Nussle, and B. B. Kine; *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1287 (1953)
- 3) 辻, 北丸; 纖維學會誌, 6, 261 (1950)
- 4) 本山卓彦; 「ビニル樹脂エマルジョン」18, June (1952)
- 5) 根岸道治, 新井幸三; 工業化學雜誌 56, 763, (1953)