(昭和31年8月20日受理)

アクリル酸モノマーによる樹脂加工の研究

第1報 処理布の2, 3の性質について

岐阜大学工学部 山田 節三・小島 弘

STUDIES ON RESIN FINISHING BY ACRYLIC ACID MONOMER (1)
ON SOME PROPERTIES OF TREATED FABRIC

By Setsuzo Yamada and Hiroshi Kojima

(Faculty of Engineering, Gifu University, Naka-machi, Gifu, Japan)

A spun rayon fabric, pretreated with ferrous sulfate, was dipped in an aqueous acrylic acid solution containing a little H_2O_2 , then wrung and heated at $90\sim 95^\circ C$ for polymerization. Next it was treated by aluminium acetate solution to reduce hydrophilic property.

We studied some properties of treated fabric and obtained following results.

1. Acrylic acid monomer can be polymerized in viscose fibre.
2. Acrylic acid monomer impregnated and polymerized fabrics can resist to soaping by treating with aluminium acetate solution.
3. By above treatments some improvements in character of fabrics may be expected, i.e. rigidity, crease recovery, water repellency, shrinkage in soaping and strength of spun rayon fabric.

(Received 20. 8. 1956)

要 旨

硫酸第一鉄をあらかじめ吸収させたビスコーススフ織物を少量の過酸化水素を含んだアクリル酸水溶液に浸漬して絞り、 $90\sim 95^\circ C$ にて乾燥重合させ、更に親水性を抑えるために酢酸アルミニウムで処理した結果次のようなことがわかった。

1. アクリル酸モノマー水溶液をビスコース織物に含浸せしめて繊維内重合せしめることが可能であることが判明した。
2. 繊維内重合したポリアクリル酸は Al^{+++} により不溶性ないし難溶性化合物とすることができ、ポリアクリル酸のソーピングによる脱落が抑制できる。
3. 本処理法によりスフ織物のリジディティー、防皺性、撥水性、ソーピングによる収縮性、強度などにある程度の向上が期待できることが判った。

I. 緒 論

アクリル酸樹脂を繊維に应用する研究は従来少なからず行われている。たとえば、アクリル酸エステルについては Speakman¹⁾ ら、アクリレートソルトについては祖父江²⁾ ら、アクリル酸アミドについては

Nuessle³⁾ ら、アクリルニトリルについては根岸⁴⁾ らの報告がある。しかし、アクリル酸についての報告はポリアクリル酸をナイロンに処理した Nuessle, Crawford の報告⁵⁾ しか見当たらない。しかし、アクリル酸重合物が弾力性に富み、そのモノマーは水に易溶性であるために、上記アクリル酸系モノマーの場合の如く気相法、有機溶剤の使用、あるいはエマルジョンの状態で繊維に应用しなくてもよいので処理操作が簡単となる。しかし、その反面ポリマーの親水性が大きい欠点があるが、それは適当なカチオン（たとえば、金属イオン）で親水性を抑える可能性がある。その点非常に興味あるモノマーと考えられるので著者らはスフ織物に対して、繊維内部重合せしめ、その時いかなる性質変化が認められるかを研究した。

II. 試 料

1. ビスコーススフ織物

市販スフ・モス（日紡製品）を糊抜きして、高級アルコール系洗浄剤にて精練し、水洗、風乾したものを用いた。

2. アクリル酸モノマー

1 l 4 つ口フラスコ中に 45 % NaOH と H_2O をお

のおの 136g を入れ、その中へ重合防止剤としてハイドロキノン⁶を 2g 投入し、攪拌しつつ 40~50°C にて、分液漏斗よりアクリル酸メチルエステル（東亜合成化学工業株式会社提供）140cc を 1~1.5hr にて滴下する。次に攪拌を続けたまま濃硫酸を分液漏斗より 30~35°C にて約 1hr かかって正確に中和されるまで滴下する。（指示薬としてコンゴレッドを用いた。濃硫酸使用量約 65cc）

次に芒硝を濃縮し、ハイドロキノンを入れて 150 mmHg にて減圧蒸溜し、86~105°C の溜分を取り、これを更にエチルエーテルにて 2 回抽出蒸溜を行った。この物のアクリル酸濃度は中和法で測定した場合（指示薬としてフェノールフタレインを用いて N/10 NaOH で滴定した）、90.3%，Bromide-Bromate 法⁷にて 87.4% であった。本実験にはこれ以上濃厚な物を必要としないので今後の実験はこの物を必要濃度に水にて稀釈して用いた。なお本報中のアクリル酸濃度は中和法にもとづいて示すこととした。

III. 予 備 実 験

1. モノマー処理濃度の選択

先ずセルローズ中でモノマーの重合ができるか否かを検討するために、Speakman の方法⁷に準じて予備実験を試みた。

スフ・モスを 1% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ に 30°C、20 分浸漬し、マングルにて絞り（絞率 110%）、80°C 付近で乾燥した。次に約 29%，19%，14.5%，12%，10%，8%，5% のアクリル酸モノマー水溶液の各々 50cc 中に 6% H_2O_2 0.5cc 宛添加させる中へ、上記布をそれぞれ常温で浸漬し 30 分後均一に絞り（110%）、90~95°C にて 1hr 加熱重合せしめた。

この結果濃度大なるもの程処理布は硬い触感が得られたが、あまり濃厚な場合は草様の触感を与えたため、あまり濃厚なモノマー溶液は不適当であると考え 20% 以下のモノマー溶液を用いた場合につき研究することとした。

2. 金属塩によるポリマー不溶化

上記条件に準じてモノマーのみを重合させたものは、100~105°C で乾燥直後は脆い樹脂様固体であるが、空气中に放置すると適当に吸湿して透明、弾力性大なるゼラチンないしゼリー状固体となる。水により膨潤してきわめて徐々に溶解して、粘性を有する溶液となる。従って繊維内で重合した場合も水洗により著し

く膨潤したり、あるいは粘着性を呈する恐れがあるから、遊離状態の-COOH を封鎖することが必要である。その一方法としてアクリル酸ソーダ水溶液ゲル化に関する報告⁸より金属イオンが有効であると考えられるので一連の金属イオンにつき、アクリル酸ポリマーとの反応および生成物の性質について、次の如く実験を試みた。

i. 4% アクリル酸ポリマー水溶液 1cc に Al, Ca, Mg, Cu, Cr, Pb の各酢酸塩の 0.2mol 水溶液を過剰量添加した場合、更に参考のために 4% モノマー液に対しても同様に試みた結果は第 1 表の如くである。

第 1 表

金 属 塩	4% アクリル酸 ポ リ マ ー	4% アクリル 酸 モ ノ マ ー
0.2-M 酢酸アルミ ニ ウ ム	白色沈澱(雲状)	沈 澱 で き ず
0.2-M 酢 酸 カルシウム	白色沈澱 (ゴム 状に凝集す)	" "
0.2-M 酢酸マグネ シ ウ ム	半 透 明 沈 澱 (膠状)	" "
0.2-M 酢 酸 銅	青色沈澱(雲状)	" "
0.2-M 酢 酸 鉛	白色沈澱(雲状)	" "
0.2-M 酢 酸 ク ロ ー ム	沈 澱 で き ず	" "

ii. 次に III. 1. の如き処理法によると、繊維上で生成したポリアクリル酸は一且乾燥されてから、金属塩溶液で処理されるので、これと類似の条件下において試験する目的で、10% アクリル酸ポリマーをガラス板に流し、乾燥せるものに Al, Ba, Pb の酢酸塩 0.2 mol 溶液をそそぎ乾燥した場合と、更にそれを水中にて煮沸した場合の膜の状態を第 2 表に示す。

第 2 表

金属塩の種類	10% アクリル酸ポリ マー溶液を乾燥後金 属塩溶液を上流し 乾燥した場合	左の物を水中 で煮沸した場合
0.2M 酢酸アルミ ニ ウ ム	脆い膜、半透明淡 乳白色 (透明)	難溶性膜の状 態で膨潤
0.2M 酢 酸 カルシウム	脆い膜、半透明上 よりやや白い	難~不溶余り 膨潤せず
0.2M 酢 酸 鉛	脆い膜 "	不溶~難溶性 膨潤せず
無 処 理	脆い膜、無色透明	溶 解

IV. 実験方法およびその結果

1. 試験布の作成

20°C、65% RH にてコンディショニングした布を

Ⅲ. 1. の方法によりアクリル酸モノマー10%, 12%, 14.5%および19%水溶液を用いて繊維内にて重合させ、更に生成したポリアクリル酸を不溶性にするために5%酢酸アルミニウム水溶液で70~80°Cにて20分処理し、水洗、常温乾燥せしめた布を試験布とした。

2. 付着樹脂量

20°C, 65% RH にてコンディショニングした未処理布を、105~110°C にて恒量として無水量を求め、含水量既知の布を用いてⅣ. 1. の方法で処理した織物につき105~110°C にて恒量として、その布の無水状態における増量を求め、その差を付着樹脂量として表わした結果を第3表に示す。

第 3 表

アクリル酸水溶液濃度	Al 処 理 後 の 増 量
19 %	7.3 %
14.5 %	6.2 %
12 %	5.0 %
10 %	3.4 %

以上の如く、アクリル酸濃度の増加と共に増量も大きくなった。これについて、以下の測定を行った。

3. ソーピングによる脱落量

20°C, 65% RH にてコンディショニングした処理布を JIS, L1511 耐水試験にもとづいて試験し、この結果を第4表に示す。

第 4 表

付着樹脂量%	ソーピングによる脱落樹脂量%	残存樹脂量%
3.4	1.4	2.0
5.0	0.8	4.2
6.2	0.4	5.8
7.3	0.1	7.2
Al 処理せず	6.1	1.2

4. ソーピングによる経緯方向の収縮割合

Fig. 1

20°C, 65% RH にてコンディショニングした処理布を、JIS, L 1511 収縮試験にもとづいて試験し、この結果を第1図に示した。

なお、参考のために未加工原布、および単に酢酸アルミニウム液のみで同様処理した布についても試験した。

この結果よりポリアクリル酸アルミニウムによりソーピングによるスフ布の収縮を防止できることが認められた。

5. 防皺度の変化

防皺度は1cm×4cmの布片を2つに折り、2kgの荷重4分後除重して2分間後に皺角を測定して180°に対する%で示した。

なおソーピングを行った後についても測定した。これらの結果を第2図に示す。

これより防皺性は原布よりは向上するが、樹脂量の少ない方がやや良好な傾向があった。

Fig. 2

またソーピングにより向上することが認められた。

6. リジティティーの変化

リジティティーは Clark softness tester (興亜商会製) により測定した。その結果は第3図の如し。但し幅2cmで、各測定値は10回平均値を示す。

Fig. 3

この結果よりポリアクリル酸アルミニウム付着量と

共に曲げかたさが大となるが付着量 3~7%の間では余り著しい変化はない。

7. 撥水効果

酢酸アルミニウム後処理しているため、撥水効果が期待できるので比較試験を試みた。

試料が小片であったため、シャーレ内に布を置き、その上に 0.1cc の水滴をのせて蓋をしておき、水滴が完全に吸収されるに要する時間を以って比較した。この結果を第 4 図に示す。

Fig. 4

撥水性は酢酸アルミニウム単独の物よりもすぐれた結果が得られた。

8. 強伸度の変化

島津製 ショツパー型布強伸度試験器を用い、10cm (長さ) × 2cm (幅) の試料につき測定した。この結果伸度に対しては第 5 図に、強度に対しては第 6 図に示した。(ただし、6 回平均値)

測定時の温、湿度は 8°C, 80% RH であった。

Fig. 5

これの結果より乾燥状態においては樹脂付着と共に強度増大し、伸度は低下の傾向にある。

Fig. 6

湿潤状態においては前記の撥水性の点より見ると 15 分浸漬では十分なる湿潤が得られないと考えられるが一応参考とするために記入しておいた。

9. 染色性および樹脂の滲透

以上の如く 2, 3 の物理的性質はアクリル酸モノマー重合により変化するが、これが予想される如く繊維内部に滲透して重合しているか否かを確かめるために、Al 塩で不溶性化したものをアリザリンで染色した。

染 法

アリザリン 5% } 冷液に入れて 20 分繰返し、昇
 CaCO_3 0.4% } 温させて、30 分煮沸し、後水
 洗、液比 30 倍

対称布として酢酸アルミニウムで処理したものを同浴で染色した。

その結果ポリアクリル酸アルミニウムのものは著しく濃染したが、対称布は淡色に染ったのみである。

この繊維を顕微鏡下で断面を観察せるに内部まで染色できていることが認められた。

しかしこの場合、重合触媒として FeSO_4 をあらかじめ浸してあり、これがためにアリザリンの媒染効果を示すことも当然予想されるので、 FeSO_4 につき空実験を試みた結果染色色相は紫色であり、 Fe^{++} の影響があってもわずかであり、ポリアクリル酸が繊維内部に生成していることが十分推定できた。またポリアクリル酸の有する $-\text{COOH}$ を検出する呈色反応として、オキシセルローズ検出に用いられるタンブルブリュー試験⁹⁾を試みた。すなわち重合触媒として FeSO_4 を用いないで、 NaHSO_3 と H_2O_2 でアクリル酸を繊維内で重合せしめた糸と、対称として NaHSO_3 と H_2O_2 のみを含む液で同様処理した糸を作成し、両者共に横断面を取り、これについて検出を行った。

まず FeSO_4 1% 溶液にて 10 分間浸しておき、次に十分水洗後、赤血塩 1% 液を滴下して、5 min 後十分

水洗をした。

その結果アクリル酸を含浸させた繊維は明らかに全断面にわたり濃色にタンブル青の生成を認めたが、対称糸にてはわずかに微青色を認めたのみである。

以上の点よりアクリル酸モノマーはビスコース繊維内部まで浸入し重合することが認められた。

更に上の結果ではスフ中にオキシセルローズが通常生成しているので $-COOH$ の多少による濃淡呈色のみでは不確実と思われるので、アクリル酸ポリマーが分散型アセテート染料で染色されるが、セルローズは僅かに汚染するのみである点を利用し次の如き方法を試みた。

20%アクリル酸溶液(触媒 $H_2O_2 + NaHSO_3$)にて処理した布を更に Al 後処理し、これをセリトンプーアースト・マリナーブリュー B で未加工布と共に染色し、繊維断面を検した結果、加工布は繊維内部まで染色されているが、未加工布は全く染色が認められなかった。この点よりもモノマーが内部重合していることが明らかである。

V. 考 察

1. ソーピングの際の収縮抑制効果が認められたのは、本処理により膨潤抑制、あるいは“スポットウェルディング効果”が発揮されたものではないかと考えられるが、その何れが主要因子をなしているかは現在の所明らかでなく、今後研究する予定である。

この収縮抑制効果が単なる酢酸アルミニウム処理のみの影響でないことは第1図より明らかである。

2. 防皺度が本処理により向上することはビニール系重合物によっては防皺向上が余り期待できないという説¹⁰⁾より見ると不審な事項である。しかし繊維内で重合物(恐らくは無定形状態)が生成すれば Preska 法¹¹⁾の場合に認められる如き原因により防皺性を発揮できるものと考えられる。(尿素またはメラミン樹脂による防皺加工の場合の如きクロス・リンキングは恐らく生成していないと思われる。)

付着量の増大と共に防皺性がやや低下するのは、繊維表面に生成するポリマー量も、処理濃度と共に当然増大するはずであるから、糊付した如き効果を呈して防皺性が低下してゆくものと思われる。事実上多量に付着した織物の糸を単繊維にほぐす場合は少量付着したものの場合よりやや困難であった。またこの単繊維を検鏡した結果、繊維表面に樹脂の薄片様物質が存在していることを認めた。

ソーピングにより防皺性がやや向上するのは表面樹脂が除去されるためであると思われる。

3. リジディティーが付着量と共にやや上昇するの

は上述の糊付効果にもとづくものと一応は考えられるが単繊維の弾性的性質にも変化が当然起っているものと考えられるので更に研究を進める予定である。

4. 撥水効果が酢酸アルミニウム単独処理の場合よりもすぐれており、またポリアクリル酸の付着量の大きな程向上する傾向の認められるのはアルミニウムの付着あるいは、結合量が増大するためであると考えられる。

5. 強伸度に関しては単繊維の性質変化が未測定であるので確言はできぬが恐らくリジディティー、防皺度などの所で考察した如く糊付効果にもとづくものと考えて不合理はない。

VI. 総 括

1. アクリル酸モノマー水溶液をビスコーススフ織物に含浸せしめて繊維内重合せしめることが可能であることが判明した。

2. 繊維内重合したポリアクリル酸はアルミニウム、カルシウム、鉛イオンにより不溶性ないし難溶性化合物とすることができ、処理布よりポリアクリル酸のソーピングによる脱落を抑制できることをアルミニウムイオンの場合について証明した。

3. 本処理法によりスフ織物のリジディティー、防皺度、撥水性、ソーピングによる収縮抑制、強力などにある程度の向上が期待できることが判った。

本報告の大略は本学会昭和29年度秋季研究発表会に発表したものであり、実験の一部は五島英志君(昭和29年卒)の助力を得たものである。

なおアクリル酸メチルを御寄贈下さった東亜合成化学株式会社並びに同社研究部次長大橋九万雄氏に感謝の意を表する次第である。

文 献

- 1) Speakman & Barr; B.P. 559, 789; I.C.I., U. S.P. 2, 406, 412
- 2) 祖父江, 松崎, 村上, 池; 本誌, 10, 582(1954-11)
- 3) A.C. Nuessle & B.B. Kine; *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1287 (1953)
- 4) 根岸, 新井; 工化, 56, 881 (1953)
- 5) A.C. Nuessle & R.F. Crauford; *Text. Res. J.*, 23, 462 (1953)
- 6) C.E. Albertson; *Anal. Chem.*, 22, 1806 (1950)
- 7) Lipson & Speakman; *Nature*, 157, 590, 736 (1946)
- 8) 伊藤, 鈴木; 工化, 58, 384 (1955)
- 9) Skinkle; *Textile Testing*, p.267, Chemical Pub. Co. Inc.
- 10) J.G. Evans; *Fibre Science*, p.324 (1953) The Textile Institute (Manchester)
- 11) J.T. Marsh; *Introduction to Textile Finishing*, p.406, p.429, Chapman & Hall Ltd.(London)