(昭和34年10月30日受理)

アクリル酸モノマーによる樹脂加工の研究

第4報 ビスコーススフ織物上における $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 系

触媒による重合について

岐阜大学工学部 山田節三・小島 弘

STUDIES ON THE RESIN FINISHING WITH ACRYLIC ACID MONOMER (PART 4)

By Setsuzo Yamada and Hiroshi Kojima

(Faculty of Engineering, Gifu University, Naka-Machi, Gifu, Prefecture, Japan)

The optimum condition, obtained in the previous paper (part III) on the polymerization of monomeric CH_2CHCOOH in open weighing bottle with redox ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}_2$) catalyst, is tested on the polymerization on the viscose staple fabric.

The following results are obtained:

1. The yields of polymer are somewhat lower than the case of open weighing bottle, but 70~ per cent. yields are obtained.
2. Adequate values of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ are similar in both cases.
3. Lower yields of polymer are obtained when concentration of monomeric are halved, especially when a small quantity of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ is used, yields of polymer are notably diminished.

(Received October 30, 1959)

I. 緒 言

アクリル酸モノマーをビスコース、スフ織物上で重合せしめた場合、防しわ性、リジディティー等において向上が認められたことを第1報¹⁾に報告した。第2²⁾、3報においては開放ガラス容器内にて、アクリル酸の重合を高めるための各種の触媒を研究した結果、 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 系触媒が好ましいことおよびその適当な重合条件を見出した。

本報においてはこの結果をスフ布上に適用して、開放容器の場合と同じであるか、否かを比較検討した。

II. 試 料

1. ビスコース、スフ織物は市販スフ、モス(日紡製品ヒナグク)を糊抜きし、高級アルコール系洗浄剤にて精練し、エチルエーテル(6時間)、エチルアルコール(5時間)で抽出し、蒸留水にて水洗(6回)、風乾後、20°C 65% RH のデシケータ中にて、コンディショニング(4日以上)したものを試料に供した。(その布の水分率は12.3%であつた)なお、少量の鉄およびその化合物が布中に存在している場合、重合に影響をおよぼすと考えられるので、その鉄イオンを NH_4SCN によつて

比色分析した結果、布1g中に鉄として $6 \times 10^{-7}\text{g}$ 以下であつたので特に除去操作は行なわなかつた。

2. アクリル酸モノマーは第1報¹⁾に準じてメチルエステルをケン化して作成した。
3. H_2O_2 は分析用、江戸川化学工業会社製を使用した。
4. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ は特級、小宗化学薬品株式会社製を使用した。

III. 重 合 方 法

20°C, 65% RH にてコンディショニングした前記布を約1g精秤し、所定濃度のアクリル酸モノマー、 H_2O_2 、および $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を含んだ水溶液20ccに浸し、絞りローラーにて絞り、更に、今1回浸せき絞り(絞率110%)を行なつた後、素速く所定温度の熱風均一乾燥機($\pm 1.5^\circ\text{C}$)中にて30分間(第3報³⁾参照)重合せしめた。

IV. 測 定 方 法

1. 付 着 量

付着量とは前記方法において重合せしめた布を105~110°Cの乾燥器中にて乾燥して絶乾重量⁴⁾を求め、未処理布の絶乾重量に対する増量を百分率として算出した。

ス容器中に行なつた場合よりもそれぞれ約 25% および約 27% 低い重合率を示している。重合率が低い原因としては開放容器中で重合した場合に比して、布上で重合させる場合には蒸発面積が非常に大きいために重合が完了するまでのモノマーの蒸発による損失が前者に比して大きいためであらうかと思われる。

次に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度 0.484 mol/l の場合、重合した布中に含まれている硫黄量が非常に多いために分解生成物の型によつて、重合率に大きな差が生じて来る。よつてこの場合については重合率が 37.7%~82.8% の間にあることがいろいろのみである。

これらの結果より、アクリル酸を布上重合する場合の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度は 0.0484 および 0.00484 mol/l が適当に思われるが、触媒分解生成物によつて繊維素が加水分解するおそれが考えられるので、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度はできるだけ低く、重合率はできるだけ高い点が当然好ましいと考えられる。これらの点より、1.13 mol/l のアクリル酸モノマーを 40°C で布上重合するための $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度は 0.00484 mol/l が適当と思われる。

2. 重合温度の影響

CH_2CHCOOH 濃度 1.13 mol/l, H_2O_2 濃度 0.235 mol/l, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度としては前記結果より好ましい結果を与えた 0.00484 mol/l を取り、これに対して重合温度を 20, 40, 60, 80, および 100°C に変え、前記重合方法にて 30 分重合せしめた結果を第 1 図に示す。

ただし、20°C の場合については他の場合が 30 分で充分重合が完了しているのに対し、20°C の場合は未だ重合が完了していなかつた。

よつて、この場合については 1 時 30 分重合せしめ

Fig. 1 Relation between polymerizing temperature and polymerized CH_2CHCOOH , when polymerized on viscose staple fabric.

た。

第 1 図の結果、60°C にて最大の重合率を示し、80, 100°C においては順次少しずつ低下している。一方 40°C においては 60°C より僅か重合率が低いのみであるのに対し 20°C においては急激に低下している。このことについては、開放容器中に行なつた結果²⁾を参照すると 40°C および 60°C においては 20 分間にて完全に重合が完了しているのに、20°C の場合には 60 分後においても僅かに重合が行なわれているのみである。これよりわかる如く、20°C においては重合開始および完了がきわめて遅いためにその間にモノマーの蒸発が進み、その結果として重合率が低くなつたものと考えられる。

一方 40, 60, 80 および 100°C については、第 3 報³⁾より明らかなる如く 80°, 100°C において、重合は 10 分以内に完了し、40°, 60°C においては約 20 分で完了している。この完了までの間モノマーの蒸発が当然継続しているはずであり、温度の高い場合程、蒸発は著しいはずである。このことから 60°C で最高重合率が得られたのはモノマーの蒸発による損失が比較的少ない間に重合が完了したためであつて、40°C では 60°C の場合に比して重合完了までにやや時間を要したために、モノマーの蒸発速度は僅か小さいにもかかわらず蒸発量が多かつたためと推定される。80, 100°C においては、蒸発速度が大きいために重合完了時間は短いにもかかわらずモノマーの損失が大きく重合率が 60°C の場合より低下したと見做される。

しかし、40, 60, および 80°C における重合率の差は数%しかないもので、実際に繊維に応用する場合、低温の方が繊維に傷害をもたらずおそれも少ないことが考えられるし、また熱経済の点より見ても実際にアクリル酸モノマーを布上重合せしめるためにはできるだけ低温で重合率の大きい重合温度 40~70°C が適当と考えられる。

B. CH_2CHCOOH 濃度 0.450 mol/l の場合

CH_2CHCOOH 濃度は第 1 報に基づいて、0.450 mol/l とし、 H_2O_2 濃度は第 2 報²⁾の結果より 0.235 mol/l を用いた。これに対して $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度を 0.511 mol/l, 0.0511 mol/l, および 0.00511 mol/l に変え、重合温度として前記実験より好ましいと思われる温度 40°C にて 30 分重合せしめた。その結果は第 2 表の如くである。

ただし、第 2 表の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度 0.511 mol/l の場合、重合率が -51.4% となつたことは、上記 (註) に述べた如く、布中に残存する硫黄が、触媒分解生成物として最も大量となる状態、すなわち、触媒 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ が Na_2SO_4 の H_2SO_4 まで酸化されたとして触媒分解生成物量を算出したために生じた結果である。このことがより、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 触媒の分解がこの程度まで起つてないこ

第 2 表

CH₂CHCOOH=0.450 mol/l 重合温度=40°C
 H₂O₂ =0.235 mol/l 重合時間=30分
 収 率 =110%

Na ₂ S ₂ O ₃ 濃 度 (mol/l)	付着量 (%)	触媒分解 生成物量 (%)	樹脂量 (%)	重合率 (%)
0.511	13.09	9.99 (15.18) (註)	3.10 (-2.09)	76.2 (-51.4)
0.0511	3.55	0.92 (1.40)	2.63 (2.15)	64.7 (52.9)
0.00511	1.28	0.10	1.18	29.0

(註) 第 1 表の場合を参照

とが逆に明らかになった。

第 2 表の結果を第 1 表の対応する Na₂S₂O₃ 濃度の重合率と比べると第 1 表に於て重合率は低下しているが特に 0.00511 mol/l においては対応する第 1 表の値より非常に低い重合率を示した。

これらの結果については、H₂O₂-Na₂S₂O₃ の相互作用によつて生じる触媒ラジカルは、第 1、第 2 表の対応する条件においては殆んど同じはずであるが第 2 表の場合はアクリル酸濃度が小さいために、生成ラジカルとアクリル酸モノマーとの衝突の確率が小さくなるために重合率が低くなつたものと思われる。

以上の結果よりアクリル酸濃度 0.450 mol/l において実際に布上重合せしめるための Na₂S₂O₃ 濃度は 0.0511 mol/l が適当であることがわかつた。

VI. 総 括

0.235 mol/l H₂O₂ と 0.511~0.000484 mol/l の範囲内にある Na₂S₂O₃ との組合わせによるレドックス触媒を用いて、1.13 および 0.450 mol/l アクリル酸モノマーを、ビスコース、スフ布上で重合せしめた結果、次の如き結果を得た。

1. アクリル酸モノマーの濃度 1.13 mol/l の場合は、加熱条件を 40°C 30 分とした場合、H₂O₂ 濃度 0.235 mol/l に対する Na₂S₂O₃ 濃度は、0.0484 と 0.00484 mol/l が適当であり、その重合率の値はそれぞれ 74.0 および 73.1% であつた。

2. アクリル酸モノマーの濃度 1.13 mol/l を、H₂O₂ 濃度 0.235 mol/l および Na₂S₂O₃ 濃度 0.00511 mol/l にて布上重合せしめるための重合温度としては 40, 60, 80°C 共に良好な重合率を示したが、実際に布に応用する場合、触媒分解生成物による繊維の傷害を最小に止めることを考える時、40~60°C が適当と思われる。

3. アクリル酸モノマーの濃度 0.450 mol/l の場合は加熱条件を 40°C 30 分とした場合には、H₂O₂ 濃度 0.235 mol/l に対する Na₂S₂O₃ 濃度は 0.0511 mol/l が最も適当である。

4. アクリル酸の濃度が約 1/2 となつた場合 Na₂S₂O₃ の好適使用量の範囲がアクリル酸の濃度が濃い場合より狭くなり、特に薄い側が効果を示さなくなつて来ることを認め考察を加えた。

5. 第 3 報で報告した開放ガラス容器内で得た結果を布上重合に適用して見た結果、重合率はモノマーの蒸発が大きいために低下したが、Na₂S₂O₃ の好適濃度は殆んど同一であることが判明した。

なお、アクリル酸メチルを御寄贈下さつた東亜合成化学株式会社、並に同社研究所長大橋九万雄氏に感謝の意を表する次第である。

文 献

- 1) 山田・小島；本誌，13，480 (1957)
- 2) 山田・小島；本誌，14，106 (1958)
- 3) 山田・小島；本誌，14，901 (1958)
- 4) J. I. S. L 1030 1957. p. 1.
- 5) J. M. Bather；J. Text. Inst., 47, 567 (1956)
- 6) 高木誠司；定量分析の実験と計算（第一巻）p. 217