(昭和53年11月10日受理)

アクリル酸グラフト綿布の性質

武庫川女子大学家政学部 辻 和一郎・池田 房代
長谷川智三・中尾 時枝

PROPERTIES OF ACRYLIC ACID GRAFTED COTTON FABRICS

By Waichiro Tsuji, Fusayo Ikeda, Satomi Hasegawa and Tokie Nakao

(Faculty of Home Economics, Mukogawa Women's University,
Ikebiraki-cho, Nishinomiya City, Hyogo Prefecture, Japan)

Properties of cotton fabrics grafted with acrylic acid in 6–16% were examined and compared with carboxymethylated cotton fabrics previously studied. In the case of the grafting by electron beam irradiation, the decrease in the tensile strength of the warp yarns of the grafted fabrics was slight. Moisture regain was somewhat increased by the acrylic acid grafting, although not so much as carboxymethylation. Dyeability for basic and cationic dyes was remarkably increased by acrylic acid grafting. The light fastness of some basic dyes and a cationic dye, Sumiacryl Red F-GTL on the grafted cotton was good, but that of a cationic dye, Estrol Brilliant Blue N-3RL was poor. Discoloration in laundering was severe in any case. Dyeability for direct and reactive dyes were lower than the untreated cotton fabric. These dyeing characteristics of the acrylic acid grafted cotton fabrics were similar to the carboxymethylated cotton. But in the case of artificial soiling using carbon black dispersion, soiling was higher and soil removal was lower than the untreated cotton fabric, dissimilar to the carboxymethylated cotton.

(Received November 10, 1978)

前に辻¹⁾は種々の方法によってつくったカーボキシメチル化(以下CM化と略記)綿布の機械的性質、水分率(水分リゲーン)、汚染および洗浄性、染色性などの性質を検討したが、本研究では同じく分子中にカーボキシル基を導入したアクリル酸グラフト綿布について同様の性質を測定してCM化綿布における結果と比較した。アクリル酸グラフト綿布については前に辻、池田²⁾は防しわ性について研究を行ったが、上記のような性質についてはまだ研究が行われていない。

実験および結果

試料布としてはCM化の場合と同一のユニチカ製40's平織精練漂白綿布を用いた。

グラフト共重合: アクリル酸水溶液中熱重合および放射線同時照射法により綿布にアクリル酸グラフトを行っ

た。グラフト率はCM化木綿と対照するために数%~10%を目標とした。熱重合は無触媒で40~60%アクリル酸水溶液中で90~100℃に加熱して行った。放射線グラフトは日本原子力研究所大阪研究所においてバンデグラフ加速機(1.5 MeV)を用い電子線同時照射法により行った。綿布にアクリル酸水溶液を含浸させ、ポリエチレン袋に入れて空気を窒素置換した後、電子線照射を行った(Dose rate 0.175×10^6 rad/sec)。ホモポリマーの抽出はいずれの場合も70℃水中1~2 hr加熱により行った。

強伸度、水分率、比重: 多数のグラフト布について経糸強伸度、水分率、比重を測定した。若干の例を表1に示す。

熱重合の場合は経糸強力をかなり大きく低下したが、放射線法では強力低下は僅少であった。水分率はCM化

Table 1 Properties of acrylic acid grafted cotton fabrics.

Sample No.	Grafting method	Acrylic acid conc. (%)	Grafting condition	Grafting (%)	Warp yarn tensile Strength & Elongation (g) (%)		Moisture regain (%)	Specific gravity
1	Untreated	—	—	0	225	8.1	6.0	1.53
25	Heat polymerization	60	1.0 ^{a)}	5.71	141	6.7	—	—
23			1.0 ^{a)}	5.85	137	6.1	6.2	1.54
11			2.5 ^{a)}	8.96	117	6.3	—	—
14			2.5 ^{a)}	10.69	100	6.1	7.0	1.54
52	Irradiation	5	0.25 ^{b)}	6.00	206	9.9	7.1	1.54
51		5	0.50 ^{b)}	6.10	206	8.6	—	—
48		10	0.50 ^{b)}	10.30	218	9.2	—	—
45		20	0.50 ^{b)}	16.10	188	8.0	6.1	1.54

a) Time of heat polymerization (hr).

b) Total dose (Mrad).

Table 2 Dyeing property of acrylic acid grafted cotton fabrics for various dyes.

Sample No.	Grafting method	Grafting (%)	Basic ^{a)}	Degree of dye exhaustion (%)			
				Cationic (Red) ^{b)}	Cationic (Blue) ^{c)}	Direct ^{d)}	Reactive ^{e)}
1	Untreated	0	7.4	20.6	9.0	13.3	17.7
25	Heat polymerization	5.71	72.0	87.4	68.7	5.3	3.3
11		8.96	74.5	83.2	75.7	6.7	2.3
51	Irradiation	6.10	77.0	73.2	47.8	8.0	7.3
48		10.30	85.1	80.0	54.9	7.0	3.3
Acrylic	Exlan	—	—	31.1	59.9	—	—
	Cashmilon	—	—	27.1	51.7	—	—

a) Methylene Blue B, b) Sumiacryl Red F-GTL, c) Estrol Brilliant Blue N-3RL,

d) Chrysophenine NS, e) Procion Brilliant Green H-4G.

木綿ほど大きくは増大しない。比重は無処理綿布とほとんど変りがない。この程度のグラフト率の布は色やかたさが無処理綿布と変わらない。

染色性：5種類の染料(染料名は表2脚注に記載)により常法で中色染色を行い、分光光度計によって染液の吸光度を測定し次式により染色率を求めた。

$$\text{染色率 (\%)} = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100$$

(C₁, C₂ はそれぞれ染色前後の染液の染料濃度)

染色方法は次のごとくである。

- 塩基性およびカチオン染料：染料2% (対繊維重量)，マルセル石けん1%，酢酸2%，浴比100；常温で布をつけ、約40分で90℃とし、さらに30分染色。
- 直接染料：染料3%，無水硫酸ナトリウム10%，無水炭酸ナトリウム2% (いずれも対繊維重量)，非イオン界面活性剤(スコアロール900)2g/l，浴比100；染色条件は塩基性染料と同じ。
- 反応染料：染料3%，硫酸ナトリウム40g/l，無水炭酸ナトリウム10g/l，浴比100；硫酸ナトリウム含

有染液で常温30分染色後、無水炭酸ナトリウムを添加、溶解し、加温して90℃とし60分染色。

染色率の測定結果を表2に示す。これらの数値は視覚による判定結果とほぼ一致している。塩基性、カチオン染料では無処理布より染色率は大きく増大する。グラフト方法による差違は明確ではない。カチオン染料による染色率はアクリル繊維と同様あるいはかなり上回っている。直接および反応染料の染色率は無処理布より低い。これらの各種染料に対する染色性の傾向はCM化綿布と類似している。

染色堅ろう度：耐光堅ろう度は試料をウエザオメーターのカーボンアーク光により(シャワーは用いず)、JIS L 0842に準じて露光した。退色の早いものは3, 6, 9時間、堅ろうなもの9, 18, 27時間照射を行い、変退色用グレースケールにより退色の程度を判定した。洗たく堅ろう度はJIS L 0844-A-1に準じて試験し、第1添付布として無処理綿布、第2添付布として羊毛を用いた。試験結果を5段階評価により表3に示す。

グラフト布の耐光堅ろう度は塩基性染料Methylene

Table 3 Color fastness of acrylic acid grafted cotton fabrics dyed with various dyes.

Dyes	Sample No.	Grafting (%)	Light (Carbon-arc Lamp)*			Laundering		Staining
			3h (9h) ^{d)}	6h (18h) ^{d)}	9h (27h) ^{d)}	Change	in Color	Cotton Wool
Basic (Methylene Blue B)	1 ^{a)}	0	2	1	1	1-2		5 5
	25 ^{b)}	5.71	3-4	3	2	—		— —
	20 ^{b)}	5.78	—	—	—	1		2-3 2
	11 ^{b)}	8.96	4	3-4	2-3	—		— —
	13 ^{b)}	8.92	—	—	—	1		2 1
	51 ^{c)}	6.10	4	3-4	3	1		3-4 3
	48 ^{c)}	10.30	3	2-3	2	1		2 1-2
Cationic (Red) (Sumiacryl Red F-GTL)	1	0	5	4-5	4	3		4 5
	25	5.71	4-5	3-4	3	—		— —
	20	5.78	—	—	—	1		2 2-3
	11	8.96	5	4-5	4	—		— —
	13	8.92	—	—	—	1		2 2
	51	6.10	5	4	3	1		3 3-4
	48	10.30	4-5	3-4	3	1		3 3
	Exlan	—	5	5	5	4-5		4-5 5
Cationic (Blue) (Estrol Brilliant Blue N-3RL)	Cashmilon	—	5	5	5	4		5 5
	1	0	4	3	3	3		5 5
	25	5.71	2-3	1	1	—		— —
	20	5.78	—	—	—	1		4-5 4-5
	11	8.96	3	1-2	1	—		— —
	13	8.92	—	—	—	1		4 3-4
	51	6.10	2	1	1	1		4-5 5
	48	10.30	2	1	1	1		4 4
Direct (Chrysophenine NS)	Exlan	—	5	5	5	5		5 5
	Cashmilon	—	5	5	5	5		5 5
	1	0	(5) ^{d)}	(5) ^{d)}	(5) ^{d)}	3		3 5
	25	5.71	(5)	(5)	(4)	—		— —
	20	5.78	—	—	—	3		4 5
	11	8.96	(3-4)	(3-4)	(3)	—		— —
	13	8.92	—	—	—	3-4		4 5
	51	6.10	(5)	(5)	(4)	3-4		3-4 5
Reactive (Procion Brilliant Green H-4G)	48	10.30	(4-5)	(4)	(3-4)	4		4 5
	1	0	(5) ^{d)}	(4) ^{d)}	(3-4) ^{d)}	3-4		4-5 4-5
	25	5.71	(5)	(4-5)	(4)	—		— —
	20	5.78	—	—	—	4		4-5 5
	11	8.96	(4)	(3)	(2)	—		— —
	13	8.92	—	—	—	3		4-5 5
	51	6.10	(4-5)	(3-4)	(3)	3-4		4-5 5
	48	10.30	(4-5)	(4)	(3-4)	4		4-5 5

a) Untreated cotton fabric.

b) Grafted by heat polymerization.

c) Grafted by irradiation.

d) Values of light fastness in parenthesis for the direct and reactive dyes show the values obtained at the time of exposure of 9, 18 and 27 hours, respectively.

* Colorfastness to carbon-arc lamp was evaluated by comparing the degree of fading with the gray scale for evaluating change in color and classified in 1-5 classes.

Blue Bではさして悪くなく、CM化綿布とはほぼ同じである。カチオン染料では Sumiacryl Red F-GTL はアクリル繊維に近い良結果を示したが、Estrol Brilliant Blue N-3RLではCM化綿布の場合と同じく著しく低

い値を示した。洗たく堅ろう度は塩基性、カチオン染料のいずれも変退色が大きく、CM化綿布の場合同様の問題点を残す。直接、反応染料では光、洗たくともに堅ろう度の値は悪くないが、これらは前述のように染色性が

無処理綿布より低い。

汚染および洗浄性： 辻らは前にモノクロル酢酸あるいはモノクロル酢酸ソーダと濃度約 20% のカ性ソーダを用いて 2 浴法で作製した CM 化綿布が無処理綿布よりやや汚れ難く、汚れが洗たくにより落ち易いことを認めている^{1,3)}。また本研究施行中に発表された Mares ら⁴⁾の研究によれば、窒素中コバルト 60 γ 線前照射法によりメタクリル酸をグラフトした線布が、カーボンブラックの水分散液あるいは鉱油との混合液による汚染率が無処理綿布より小さく、洗浄効率が大きいことが認められた。アクリル酸グラフト綿布においても同様な効果が期待される。

RH65% で調湿したアクリル酸グラフト綿布をカーボンブラックの四塩化炭素分散液に 1 分浸漬風乾した。これを RH65% デシケーター中に 14 日放置後、ラウンダオメーター中で 0.3% マルセル石けん水溶液で 40°C、40 rpm で 30 分洗浄した。分光光度計で波長 550 m μ で布の反射率を測定し、次式により汚染率および洗浄効率を算出した。

$$\text{汚染率}(\%) = \frac{R_0 - R_s}{R_0} \times 100$$

$$\text{洗浄効率}(\%) = \frac{R_w - R_s}{R_0 - R_s} \times 100$$

(R_0 , R_s , R_w はそれぞれ原白布, 汚染布, 洗浄布の反射率)

得られた結果を表 4 に示す。予期に反してグラフト布の汚染率は無処理布よりやや大きく、洗浄効率も大きいとはいえない。そこで前記 Mares ら⁴⁾のメタクリル酸グラフト綿布の実験結果がグラフト率 15~22% の試料について得られたものであることも考慮して、グラフト率のより高い (20.8, 22.5%, 電子線照射法) 試料布について同様の実験を行った。参考のためにグラフト布を炭酸ナトリウム 5% 水溶液に 60°C で 1 時間浸漬して Na 塩の形に変えた試料についても実験を行ったが、結果は表 5 に示すようにいずれの場合もグラフト布の方が無処理布より汚染率が大きく、洗浄効率が小さい結果となった。これらの傾向は実験布の肉眼観察によっても認められた。さらに分散剤 (花王エマルゲン 909) を使用してカー

Table 4 Property of acrylic acid grafted cotton fabrics for soiling and washing (I).

Sample No.	Grafting method	Grafting (%)	Soiling ^{a)} (%)	Soil removal (%)
1	Untreated	0	61.4	27.5
20	Heat polymerization	5.78	65.1	22.1
14		10.69	68.0	28.5
52	Irradiation	6.00	62.8	26.7
47		12.00	66.4	19.5

^{a)} Carbon black 0.02g, carbon tetrachloride 80g, beef tallow 0.1g, liquid paraffin 0.3g.

Table 5 Property of acrylic acid grafted cotton fabrics for soiling and washing (II).

Sample No.	Grafting ^{a)} (%)	Sample type	Soiling liquor	Soiling (%)	Soil removal (%)
1	0	AA ^{b)}	d)	53.2	45.2
44	20.8			61.4	17.5
42	22.5			61.2	18.3
1	0	AA ^{b)}	e)	72.5	31.6
44	20.8			73.3	21.5
42	22.5			74.0	19.5
1	0	AA-Na ^{c)}	e)	72.2	25.6
44	20.8			83.2	23.4

^{a)} Grafted by irradiation.

^{b)} Acrylic acid grafted.

^{c)} Acrylic acid grafted and Na-substituted by Na₂CO₃ treatment.

^{d)} Carbon black 0.02g, carbon tetrachloride 80g, beef tallow 0.1g, liquid paraffin 0.3g.

^{e)} Carbon black 0.1g, carbon tetrachloride 80g, beef tallow 0.1g, liquid paraffin 0.3g.

Table 6 Soiling of acrylic acid grafted cotton fabrics for aqueous soil.

Sample No.	Grafting (%)	Soiling liquor	Soiling (%)	Soil removal (%)
1	0	a)	37.5	40.9
44	20.8		50.9	39.3
1	0	b)	44.5	32.8
44	20.8		59.6	28.1

a) Carbon black 0.05g, dispersing agent 0.4g, water 80cc.

b) Carbon black 0.1g, dispersing agent 0.4g, water 80cc.

ボンブラックを蒸留水中に分散した汚染液を用いて同様の実験を行った。結果は表6に示すように、四塩化炭素分散汚染液の場合と同様な傾向が認められた。

以上のようにアクリル酸グラフト綿布の汚染および洗浄性については、CM化およびメタクリル酸グラフト綿布とは異なる結果を得たが、これについてはなお今後の検討を要する。

本研究についてご協力を得た日本原子力研究所大阪研究所ならびに実験材料を供与されたユニチカ、住友化学工業に感謝の意を表する。

なお本研究の大部分は繊維学会年次大会(昭和52年6月、東京)において発表した⁵⁾。

文 献

- 1) 辻 和一郎, 後竹葉子, 畑 直美, 中尾時枝; 繊維学誌, **33**, T-133 (1977)
- 2) 池田徹雄, 池田洋子, 伊藤澄子, 辻 和一郎; 繊維学誌, **30**, T-292 (1974)
- 3) 辻 和一郎ほか; 日本綿業技術研究所研究報告, No. 14 (1956); No. 49 (1961); 京大化繊研講演集, **16**, 121 (1959)
- 4) T. Mares, J. C. Arthur and J. A. Harris; *Text. Res. J.*, **46**, 563 (1976)
- 5) 辻 和一郎, 池田房代, 長谷川智三, 中尾時枝; 繊維学会昭和52年度年次大会講演要旨集, p. 267 (1977)