技術報文

(昭和57年11月9日受理)

ビニルモノマーのグラフト重合を利用した
ポリエステル／綿混紡品への乾式転写捺染

和歌山県工業試験場染色部 久保田静男・大萩成男・中岡忠治

HEAT TRANSFER PRINTING OF POLYESTER/COTTON BLENDS
BY GRAFT COPOLYMERIZATION OF VINYL MONOMER

By Shizuo Kubota, Shigeo Ohhagi and Chuji Nakaoka

(Dyeing Section, Wakayama Prefectural Industrial Research Institute,
60, Ogura, Wakayama city 649-62, Japan)

Heat transfer printing was examined on polyester/cotton (E/C) blends modified by graft copolymerization of various vinyl monomers initiated with Ce^{IV} ion.

The graft copolymerization of vinyl monomers except for acrylamide (AAM) and acrylonitrile (AN) onto E/C blend was found to increase K/S value of the fabrics heat-transfer printed with Teraprint Blue R (C.I. Disperse Blue 14) in the following order: vinyl acetate (VAc) > *n*-butyl methacrylate (*n*-BuMA) $\approx$ methyl methacrylate (MMA) > 2-ethylhexyl acrylate (2-EtHA) > *n*-butyl acrylate (*n*-BuA) > methyl acrylate (MeA) > ethyl acrylate (EtA) $\approx$ styrene. However, the graft copolymerization of AAM and AN did not increase the K/S value of the heat transfer printed fabrics.

Tear strength of the 12.1%-MMA grafted E/C broad retained 72% in warp and 87% in weft of those of the untreated fabric. Tensile strength of the broad retained 92% in warp and 103% in weft. With increasing percent grafting, the moisture regain of the grafted E/C broad decreased for the all monomers except for AAM, while it increased for AAM. The graft copolymerization of vinyl monomers increased the flexural rigidity of the grafted E/C broad in the following order: *n*-BuMA > MeA > VAc > MMA > 2-EtHA > EtA > *n*-BuA. The handle of the *n*-BuA-, EtA- and 2-EtHA-grafted E/C broad was soft and sticky, while the handle of the MMA-*n*-BuA (74.8 mole% in comonomer)-grafted E/C broad was soft and not sticky.

The fabrics heat transfer printed onto the MMA-*n*-BuA-grafted E/C broad with 14 dyes showed a satisfied color fastness to dry heating, light, perspiration, rubbing and washing.

(Received November 9, 1982)

1. 緒 言

綿は、昇華し易い性質を持つ分散染料では染まらないので、綿へ乾式転写捺染を行なうには綿に染まり昇華性を有する染料を開発するか、綿を改質することが必要である。昇華性を有し綿に染まりうる染料としてはビニルスルホン基を有する反応性分散染料などがK. Nishidaら^{1)~6)}によって報告されている。また、綿の改質としてはアセチル化、プロピオニル化、ブチリル化^{6,7)}などが

報告されている。そしてW. Tsujiら⁸⁾は綿にエレクトロンビームによりスチレン(以下Stと略記する)をグラフト重合すると分散染料による乾式転写捺染が可能になると報告している。

先に、われわれは水系で、室温 $\sim 40^{\circ}C$ 付近の比較的低温で、モノマーのグラフト効率良くセルロースにグラフト重合を開始する硝酸セリウム(IV)アンモニウムを用いて、N, N'-メチレンビス-2-プロペンアミドのようなジビニルモノマーのグラフト重合による綿のイージィ・

ケア加工⁹⁾、およびビス(2-クロロエチル)ビニルホスホナートのようなリン、ハロゲンを含むビニルモノマーのグラフト重合による綿の難燃加工¹⁰⁾について発表した。

本研究では同様に硝酸セリウム(Ⅳ)アンモニウムを開始剤に用いてポリエステル/綿(E/C)(65/35)ブロードに種々ビニルモノマーをグラフト重合し、得られた改質E/Cブロードへの市販乾式転写捺染用染料による乾式転写捺染を検討した。その結果、風合が柔らかく、鮮明で、染色堅ろう度の良好な転写捺染布が得られたので詳しく報告する。

2. 実 験

2.1 試薬、処理布、染料

ビニルモノマーは、市販品を常法により精製して用いた。硝酸セリウム(Ⅳ)アンモニウムは、試薬特級品を50℃付近で減圧乾燥して用いた。処理布は、精練、漂白した目付111.0 g/m²のE/C(65/35)ブロードを用いた。染料は、乾式転写捺染用染料Teraprint(Ciba-Geigy社)およびHostatherm(Hoechst社)を用いた。

2.2 グラフト重合

硝酸セリウム(Ⅳ)アンモニウムによる種々ビニルモノマーのE/C(65/35)ブロードへのグラフト重合はフラスコあるいは試験用オーバーマイヤーを用いて、窒素ガスを吹き込みながら、水中あるいは希硝酸水溶液中での溶液反応で行なった。試験用オーバーマイヤーによるメタクリル酸メチル(MMA)ーアクリル酸 n -ブチル(n -BuA)コモノマー(コモノマー中の n -BuA 74.8モル%)のグラフト共重合は(表4)、モノマー濃度3~5%、[HNO₃]=0.02N、[Ce^Ⅳ]=4×10⁻³モル/l、カチオン界面活性剤(ゾンテスTS)0.05%、溶比1:10、40℃の条件で窒素ガスを吹き込みながら所定時間行なった。重合後は、いずれの場合もソーピング、湯洗いを行なった。

処理中生成したホモポリマーは、溶媒で抽出し、処理布から除去した。すなわち、ポリ酢酸ビニル(PVAc)はアセトン、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステルはアセトンあるいはベンゼン、ポリスチレン(PS_t)はベンゼン、ポリアクリロニトリル(PAN)はDMF、またポリアクリルアミド(PAAm)は水で、それぞれ抽出した。

グラフト率は、処理布の質量増加を測定し、次式より求めた。

$$\text{グラフト率(\%)} = \frac{\text{グラフト加工前後の布の質量差}}{\text{グラフト加工前の布の質量}} \times 100$$

コポリマー中のモノマー組成は、別に封管中でCe^Ⅳイオン-メチルアルコール系開始剤により共重合を行ない、

生成したコポリマーの炭素、窒素の元素分析より算定した。

2.3 転写捺染

転写紙は、目付162.2 g/m²のケント紙に染料色糊(染料3%, 元糊(Piotex ES-10 4部, ミネラルターペン30部, 水66部)70%, 水27%)を試験用オートスクリーン捺染機AUSⅢ型(山口科学産業(株)製)を用い、スクリーン120メッシュ、ゴムヘラスキージ圧62 kg-cm、スキージ速度4 m/分の条件で、印捺して作成した。

転写は、定置式転写プリント機タイプAA(A. Adkins & Sons Ltd. 製、英国)を用い、205℃、3 kg/cm²で、30秒間行なった。

2.4 物性および染色堅ろう度試験

引張強度はJIS L-1068(1964) 5.2.1(ストリップ法)により、引裂強度はJIS L-1004(1978) 5.14 C法(ペンジュラム法)により、収縮率はJIS L-1042(1980) 8.1.4 D法(石けん液法)によりそれぞれ試験した。剛軟度はJIS L-1004(1978) 5.17 E法(ハンドルオメーター法)により、水分率はJIS L-1004(1978) 5.9(20℃, 65% R.H.)により測定した。

グラフト改質布の走査型電子顕微鏡観察には明石製作所製モデルISI-40を用いた。

転写捺染布の測色は、日立カラーアナライザー307によって測定し、次式により K/S 値(Kubelka-Munk関数の値)を求めた。

$$K/S = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

(R_{∞} =最大吸収波長の反射率)

洗濯堅ろう度はJIS L-0844(1976) 3.2 A-2号により、耐光堅ろう度はJIS L-0842(1971)カーボンアークランプにより、摩擦堅ろう度はJIS L-0849(1971)により試験した。また、汗堅ろう度はJIS L-0848(1978) A法(酸性汗液)により、昇華堅ろう度はJIS L-0879(1975) A号(150℃×30秒)によりそれぞれ試験した。

3. 結果と考察

3.1 E/Cブロードのグラフト重合と乾式転写捺染

種々のビニルモノマーによりグラフト重合して得られたE/CブロードにTeraprint Blue R(C.I. Disperse Blue 14, $\lambda_{\max}$ =650 nm)を乾式転写捺染した捺染布の K/S 値およびグラフト共重合結果は表1に示すとおりになった。

表1中、Stは窒素気流下ではグラフト重合しにくいので、減圧した系(10⁻² mmHg程度)で行ない、40℃、40

Table 1 Graft copolymerization of various vinyl monomers onto E/C (65/35) broad^{a)}

Monomer		Temp. (°C)	Time (hrs)	Percent grafting	K/S ^{b)}
Vinyl acetate	5 vol. %	40	0.8	5.4	10.7
Methyl methacrylate	5 vol. %	20	2	6.9	8.27
			2.5	13.7	13.5
			3.5	19.1	15.9
<i>n</i> -Butyl methacrylate	5 vol. %	40	2.5	24.5	20.3
2-Ethylhexyl acrylate	5 vol. %	40	4.5	24.8	14.5
<i>n</i> -Butyl acrylate	5 vol. %	40	4.5	38.2	14.0
Ethyl acrylate	5 vol. %	40	1.3	65.4	18.0
Methyl acrylate	5 vol. %	20	1.5	39.8	15.4
			5	55.4	16.9
Styrene ^{c)}	10 vol. %	40	40	18.7	9.04
Acrylonitrile	5 vol. %	40	0.8	9.1	5.73
			1	10.1	5.79
Acrylamide	3 wt %	40	1.9	5.7	5.18
			2	6.0	5.19
			2.3	7.4	5.12

^{a)} Polymerization conditions: $[Ce^{IV}] = 2 \times 10^{-3}$ mole/l, in water, liquor ratio 140:1, in a flow of nitrogen.

^{b)} K/S value shows the depth of shade of the heat transfer printed fabrics with Teraprint Blue R (C.I. Disperse Blue 14, $\lambda_{max} = 650nm$).

K/S value of polyester, untreated E/C broad and untreated cotton is 17.9, 5.52 and 0.50, respectively.

^{c)} Polymerized under reduced pressure.

時間で、18.7%のグラフト率を得た。他のモノマーは、窒素気流下で容易にグラフト重合した。

これらのグラフト率とK/S値との関係を図1に示す。

図1より、AAm, ANのグラフト重合はE/CブロードのTeraprint Blue Rに対する染色性を増加しないが、その他のモノマーのグラフト重合は同じ染料に対する染色性を増加し、グラフト率の増加に伴ってK/S値が大きくなった。染色性を増加する程度は大略次の順序になった: VAc > MMA ≈ メタクリル酸 *n*-ブチル(*n*-BuMA) > アクリル酸 2-エチルヘキシル(2-EtHA) > *n*-BuA > アクリル酸メチル(MeA) > アクリル酸エチル(EtA) ≈ St。

上記のStおよびANのグラフト改質E/Cブロードへの分散染料染色性の結果は、W. Tsujiら⁸⁾の電子顕微鏡によるグラフト改質綿の結果と一致している。

グラフト綿への分散染料の乾式転写捺染では、加熱により昇華あるいは気化した分散染料が、転写紙上から繊維表面へ、そして熱で軟化したグラフトポリマー中に移動し、冷却によってグラフトポリマー中に分散染料が封じ込まれると考えられる。

表2にポリマーのガラス転移温度(T_g)¹¹⁾、臨界表面張力¹¹⁾および溶解度パラメーター¹¹⁾の値を示す。ただし、

Fig. 1 Plot of K/S value vs. percent grafting. K/S value shows the depth of shade of the heat transfer printed fabrics with Teraprint Blue R (C.I. Disperse Blue 14, $\lambda_{max} = 650nm$). K/S value of polyester (E), untreated E/C broad (E/C) and untreated cotton (C) in a vertical line is 17.9, 5.52 and 0.50, respectively.

Table 2 Glass transition temperatures (T_g), critical surface tensions (γ_c) and solubility parameters (δ) of polymers

polymer	T_g K	γ_c dyn/cm	δ [cal/cm ³] ^{1/2}
poly (vinyl acetate)	305	37	9.59
poly (butyl methacrylate)	293	32	8.75
poly (methyl methacrylate)	378	39	9.08
poly (2-ethylhexyl acrylate)	223	—	8.6 ^{a)}
poly (butyl acrylate)	219	28	8.8
poly (methyl acrylate)	283	41	10.1
poly (ethyl acrylate)	249	35	9.35
poly (styrene)	373	32.8	8.56
poly (acrylonitrile)	370	44	12.35
poly (acrylamide)	438	35-40	11.1-12.7 ^{b)} 11.8 ^{a)}
cellulose	—	44	15.65
polyester	342	40	10.7

a) The solubility parameter was calculated from structural formula.

b) Value of monomer.

P2-EtHAの溶解度パラメーターは構造式よりの計算値、PAAmの溶解度パラメーターはモノマーの値および構造式よりの計算値を示す。

T_g が低いほど、転写時にポリマーの非晶部が熱で熔融軟化し、高分子鎖のセグメントが激しくミクロブラウン運動して、分散染料がポリマー中に移動し易くなる。そして臨界表面張力をポリマーの疎水性を表わす目安と考えると、これらのポリマーの臨界表面張力が小さいほど疎水性が増し、分散染料に親和性を持つようになる。またTeraprint Blue R(C.I.Disperse Blue 14)はアントラキノン型の分散染料であり、アントラセンの溶解度パラメーター 9.9 [cal/cm³]^{1/2} と同程度の値を示すと思われる。よってこの値に近い溶解度パラメーターのポリマーに分散染料は相容性がある。

したがって、表2に示すとおり T_g が比較的低く、臨界表面張力も比較的小さく、溶解度パラメーターの値が 8.56~10.1 [cal/cm³]^{1/2} のグラフトポリマーには分散染料が染まるが、PAN(370 K, 44 dyn/cm, 12.35 [cal/cm³]^{1/2}), PAAm(438 K, 35~40 dyn/cm, 11.1~12.7, 11.8 [cal/cm³]^{1/2}) のように T_g も比較的高く、臨界表面張力も比較的大きく、溶解度パラメーターも大きく掛け離れた値のグラフトポリマーには分散染料は染まらない。そして臨界表面張力 44 dyn/cm, 溶解度パラメーター 15.65 [cal/cm³]^{1/2} の綿には分散染料は染まらず、 T_g 342 K, 臨界表面張力 40 dyn/cm, 溶解度パラメーター 10.7 [cal/cm³]^{1/2} のポリエステルには染まる。

なお、グラフトの状態(グラフトポリマーの数、分布、分子量、分子量分布)により染着性はある程度左右されられると思われるので、 T_g , 臨界表面張力、溶解度パラメー

ターのみでは K/S 値の大小を評価できない。そして図3のグラフトE/C繊維の走査型電子顕微鏡写真からも分かるようにグラフトした綿繊維は太く膨らんでおり、これに分散染料を乾式転写捺染すると、グラフトポリマーに分散染料が染着すると思われるが、実際はグラフト改質綿繊維全体に染まったように見える。

セリウム(IV)イオンによるE/C(65/35)ブロードへの二元あるいは三元ビニルモノマーのグラフト共重合について検討して、2種類あるいは3種類のモノマーを同時にグラフト共重合して、二元あるいは三元コポリマーをE/C(65/35)ブロードにグラフトすることにより、重合速度を早くすることおよび各成分ポリマーの特長を備えたグラフト改質布を得ることができることを認めた。得られたグラフト改質布は、実験の項に記した溶媒で処理して、グラフトしていないフリーのコポリマー、ホモポリマーを除去した後Teraprint Blue Rを乾式転写捺染し、捺染布の反射率を測定して K/S 値を算出した。E/C(65/35)ブロードへのモノマーのグラフト共重合結果および乾式転写捺染布の K/S 値を表3に示す。また、これらのグラフト率と K/S 値の関係を図2に示す。さらに比較のためMMAのグラフト率と K/S 値の関係も示す。なお図中のカッコ内の数値はそれぞれコポリマー中のSt, AAm, スチレンスルホン酸ナトリウム(St・SO₃Na)の組成(モル%)を示す。

表1に示したように、Stのグラフト重合は減圧した系でしか起らず、重合速度も遅いので、MMA-Stモノマーによるグラフト共重合を検討した。表3に示すようにグラフト共重合は窒素を吹き込んだ系では速やかに起こるが、図2に示すように K/S 値はMMA単独の場合

Table 3 Graft copolymerization of various vinyl comonomers onto E/C (65/35) broad^{a)}

Comonomer (mole%)		Time (hrs)	Percent grafting	K/S ^{b)}
MMA-St ^{c)} (52.0-48.0)	10 vol%	2	7.2	8.97
		2.5	8.9	9.09
		3	10.7	10.5
		6	13.6	12.5
MMA-AAm ^{d)} (85.7-14.3)	5 wt%	1.1	19.1	14.8
		1.5	22.6	16.3
MMA-AAm ^{e)} (72.8-27.2)	5 wt%	1	16.5	10.5
		1.5	18.7	12.7
MMA-St·SO ₃ Na ^{f)} (95.7- 4.3)	5 wt%	3.2	5.6	6.64
		3.8	8.2	6.89
MMA-St·SO ₃ Na ^{g)} (94.6- 5.4)	5 wt%	1.4	2.8	5.79
		2.5	3.8	6.40
MMA-n-BuA (25.2-74.8)	5 vol%	3	17.7	20.6
MMA-2-EtHA ^{h)} (32.9-67.1)	5 vol%	3	13.6	16.8
MMA-n-BuA-AAm (24.3-72.1-3.6)	5 vol%	5	38.7	20.9
"	2.5 vol%	2	13.1	19.7

a) Polymerization condition: $[Ce^{IV}] = 2 \times 10^{-3}$ mole/l, in water, at 40°C, liquor ratio 140:1

b) K/S value shows the depth of shade of the heat transfer printed fabrics with Teraprint Blue R (C.I. Disperse Blue 14, $\lambda_{max} = 650$ nm).
K/S value of polyester, untreated E/C broad and untreated cotton is 17.9, 5.52 and 0.50, respectively.

c) [St] 36.2 mole% in copolymer

d) [AAm] 2.2 mole% in copolymer

e) [AAm] 5.1 mole% in copolymer

f) [StSO₃Na] 15.7 mole% in copolymer

g) [StSO₃Na] 16.0 mole% in copolymer

h) [2-EtHA] 37.8 mole% in copolymer

Fig. 2 Plot of K/S value vs. percent grafting.

K/S value shows the depth of shade of the heat transfer printed fabrics with Teraprint Blue R (C.I. Disperse Blue 14, $\lambda_{max} = 650$ nm). K/S value of polyester (E), untreated E/C broad (E/C) and untreated cotton (C) in a vertical line is 17.9, 5.52 and 0.50, respectively. Value in parentheses indicate the content (mole%) of St, AAm and St·SO₃Na in copolymer.

よりやや低下した。

E/C (65/35) ブロードはMMAなどのグラフト重合によって疎水性を増し、吸湿性が低下する。このため吸湿性を増す目的でAAm, St・SO₃NaをMMAと共にグラフト共重合することを検討した。MMA-AAm コモノマーは容易にグラフト共重合し(表3参照), K/S 値もMMA単独の場合に比べて目立って低下しない(図2参照)。しかし, MMA-St・SO₃Na コモノマーの場合はグラフト共重合速度も遅く(表3参照), MMA単独の場合に比べて K/S 値も低下した(図2参照)。しかし, MMA単独の場合よりもこれらのグラフト改質布の水分率は増加した(表7参照)。

また, MMA単独のグラフト重合では, 得られた改質布の風合が硬い。

そしてEtA, n -BuA, 2-EtHAのそれぞれ単独のグラフト重合では, 改質布の風合は柔らかいがべたべたした感じを与える。このため, MMA- n -BuA, MMA-2-EtHA, MMA- n -BuA-AAmなどのコモノマーのグラフト共重合を検討した結果, 表3に示すようにグラフト共重合が容易に起こり, K/S 値も大きい。さらに図4に示すようにMMA- n -BuA (コモノマー中の n -BuA 74.8 モル%) グラフト改質布の風合は柔らかくべたべたした感じが無い。また, 他の2種類の改質布も同様に柔らかく良い風合であった(図4参照)。

MMA- n -BuA (74.8モル%) コモノマーを試験用オーバーマイヤーを用いてE/C (65/35) ブロードに12.1%グラフト共重合して得られた改質布に, 乾式転写捺染用市販染料Teraprint (Ciba-Geigy社) 9種類, Hostatherm (Hoechst社) 5種類で作成した転写紙を用いて, 乾式転写捺染を行ない, 得られた転写捺染布の K/S 値と最大吸収波長 $\lambda_{\max}$ (nm)を測定した結果は表4に示すとおり

Table 4 K/S value and $\lambda_{\max}$ of heat transfer printed fabrics^{a)}

Dyes			K/S	$\lambda_{\max}$ (nm)
Teraprint				
Yellow	2G	(C.I. Disperse Yellow 54)	18.4	440
Red	3G	(" Red 60)	9.9	520
Red	6B	(" Red 11)	7.1	530
Rubine	R	(" Red 13)	13.3	520
Blue	R	(" Blue 14)	19.7	650
Blue	5R	(" Blue 19)	11.9	580
Blue	2R	(Mixture)	4.5	620
Orange	2R	(Mixture)	7.0	490
Black	2R	(Mixture)	8.8	560
Hostatherm				
Yellow	H3GL-T	(C.I. Disperse Yellow 64)	7.2	450
Yellow	3GL-T	(" Yellow 54)	19.0	440
Blue	HL-T	(" Blue 95)	5.4	610
Pink	FBL-T	(" Red 60)	7.6	520
Red	5B	(C.I. Vat Red 41)	1.5	540

^{a)} 12.1% MMA- n -BuA grafted and heat transfer printed E/C broad

なった。

表4に示すようにHostatherm Red 5B (C.I. Vat Red 41)では淡色の転写捺染布しか得られないが, その他の染料では K/S 値の大きい転写捺染布が得られた。

3.2 グラフト改質布の物性

1) 収縮率, 引裂強度, 引張強度

E/C (65/35) ブロードにMMAをグラフト重合した改質布の諸物性(収縮率, 引裂強度, 引張強度, 切断時の伸び率)を表5に示す。

表5に示すとおり, 18.8% MMAグラフトE/Cブロードの収縮率は原布より減少しタテ0.1% (原布1.0%), ヨコ0% (原布0.1%)となった。12.1% MMAグラフトE/Cブロードの引裂強度保持率はタテ72%, ヨコ87%, 引張強度保持率はタテ92%, ヨコ103%となり影響が小さい。また, 切断時の伸び率は原布よりやや少なくなタテ18.5% (原布19.8%), ヨコ12.0 (原布13.8%)となった。

Table 5 Physical properties of MMA grafted E/C (65/35) broad

Sample	Percent grafting	Shrinkage (%)		Tear strength, retained (%)		Tensile strength, retained (%)		Elongation at break (%)	
		W	F	W	F	W	F	W	F
Grafted E/C broad	12.1	—	—	72	87	92	103	18.5	12.0
"	18.8	0.1	0	—	—	—	—	—	—
Untreated control	0	1.0	0.1	100 (1357 g)	100 (783 g)	100 (90.1 kg)	100 (39.8 kg)	19.8	13.8

2) 走査型電子顕微鏡観察

MMAを18.1%グラフト重合したE/C (65/35) ブロードの走査型電子顕微鏡写真を図3-c, d, eに示す。なお図3-a, bに未処理E/C (65/35) ブロードの走査型電子顕微鏡写真を示す。

図3の走査型電子顕微鏡写真により、表面に出た綿繊維はグラフト重合により改質されて太く膨らみ、繊維表面のしわが消えていることが認められた。

3) 水分率

種々のビニルモノマーをグラフト重合したE/C (65/

35) ブロードの水分率(20℃, 65% R.H.)を測定した結果を表6に示す。

表6により、未処理E/C (65/35) ブロードの水分率は3.1%で、AAmを5.7%グラフト重合したE/C ブロードのそれは3.3%となり、原布よりも大きくなった。そしてMMAなどの他のビニルモノマーではグラフト率が増すにつれて水分率は減少した。

次にMMA-AAmなどのコモノマーをグラフト重合したE/C ブロードの水分率は表7に示すとおりである。

表7は、MMA-St, MMA-n-BuA, MMA-2-

a. Untreated E/C (65/35) blend
The longest bar indicates 10 μ .

b. Untreated E/C (65/35) blend
The longest bar indicates 10 μ .

c. 18.1% MMA grafted E/C blend
The bar indicates 100 μ .

d. 18.1% MMA grafted E/C blend
The longest bar indicates 10 μ .

e. 18.1% MMA grafted E/C blend
The longest bar indicates 10 μ .

Fig. 3 Scanning electron microscopic photograph of grafted E/C blend.

Table 6 Moisture regain of various vinyl monomers grafted E/C broad

Sample	Percent grafting	Moisture regain (%)
E/C (65/35) broad	0	3.1
Methyl methacrylate	13.7	2.5
	16.7	2.4
	19.3	2.2
<i>n</i> -Butyl methacrylate	34.6	1.9
	38.6	1.6
Methyl acrylate	6.2	2.4
	12.1	2.2
	19.1	2.1
	25.1	2.0
Ethyl acrylate	64.0	1.4
	81.1	1.3
<i>n</i> -Butyl acrylate	41.5	1.7
2-Ethylhexyl acrylate	28.3	2.1
	33.8	1.7
Vinyl acetate	12.2	2.5
Styrene	18.7	2.1
Acrylonitrile	10.1	2.3
Acrylamide	5.7	3.3

Table 7 Moisture regain of various vinyl comonomer grafted E/C broad

Sample	Percent grafting	Moisture regain (%)
MMA-St (36.2) ^{a)}	11.7	2.3
MMA-AAm (2.2) ^{a)}	19.2	2.7
MMA-AAm (5.1) ^{a)}	5.2	3.0
" "	11.1	2.8
MMA-St·SO ₃ Na (15.7) ^{a)}	4.5	2.8
MMA-St·SO ₃ Na (16.0) ^{a)}	4.6	2.9
MMA- <i>n</i> -BuA (74.8) ^{b)}	18.3	2.2
MMA- <i>n</i> -BuA (72.1) ^{b)} -AAm (3.6) ^{b)}	11.0	2.7
MMA-2-EtHA (37.8) ^{a)}	12.3	2.6

a) mol% in copolymer

b) mol% in comonomer

EtHAのコモノマーをグラフト共重合すると水分率が原布より減少することを示している。しかし、MMA-AAmコモノマー(コポリマー中のAAm 5.1モル%)を5.2%グラフト共重合した改質布の水分率は3.0%と原布とはほとんど変わらず、グラフト率が増加しても目立って水分率は減少しないことを示す。また、MMA-*n*-BuA-AAmコモノマー、MMA-St·SO₃Naコモノマーをグラフト共重合した場合も水分率の減少は小さかった。

Fig. 4 Plot of flexural rigidity vs. percent grafting. Flexural rigidity was measured by handle-o-meter (slot width 10mm, sample 10cm x 10cm).

4) 剛軟度

種々のビニルモノマーをE/C (65/35) ブロードにグラフト重合した改質布の剛軟度をハンドロオメーター法により測定した。図4にグラフト率と剛軟度(マイクロアンメーターの示す最高値の合計値)との関係を図示する。

図4のように、改質布の風合は、次の順に原布よりも硬くなった：*n*-BuA < EtA < 2-EtHA < MMA < VAc < MeA < *n*-BuMA。これらのうち2-EtHA, EtAおよび*n*-BuAは風合は柔らかいが、多量にグラフト重合すればべたべたした粘着感のある風合となった。しかしMMA-*n*-BuA (74.8モル%) コモノマーをグラフト共重合したものはべたつきがなく、柔らかい風合の改質布となった。

グラフト改質布の風合はグラフトポリマーの T_g 、グラフトの状態(グラフトポリマーの数、分布、分子量、分子量分布)などに影響されると思われる。グラフト重合に用いたモノマーのホモポリマーの $T_g^{11)}$ を剛軟度の小から大の順に示すと次のようになる：*Pn*-BuA 219K < PEtA 249K < P2-EtHA 223K < PMMA 378K < PVAc 305K < PMeA 283K < *Pn*-BuMA 293K。

このように、グラフト改質布の剛軟度はおおむねグラフトポリマーの T_g の順に大きくなる。しかし、EtA,

MMA, VAcはこの順序から外れている。これは T_g 以外の要因、例えばグラフトの状態によると思われる。

3.3 乾式転写捺染布の染色堅ろう度

ポリエステル(100%)織物、E/C(65/35)ブロード、19.1% MMAグラフトE/Cブロード、綿ブロードなどの織物にTeraprint Blue Rを乾式転写捺染した捺染布のK/S値および染色堅ろう度(耐光、洗濯、摩擦)試験結果を表8に示す。

転写捺染の結果、未処理綿ブロードはほとんど染まらず、わずかに汚染程度である(K/S値=0.50)。したがって未処理E/C(65/35)ブロードでは綿の部分が染まらず霜降り状になった(K/S値=5.52)。MMAグラフトE/Cブロード(K/S値=15.9)はポリエステル(100%)織物(K/S値=17.9)に近似の濃度に染色した。表8によれば耐光堅ろう度はいずれの捺染布も低い。これはTeraprint Blue Rの耐光堅ろう度が弱いことによる。グラフトE/

C捺染布の洗濯堅ろう度は変退色4-5級、汚染：綿5級、ウール4-5級を示し、また摩擦堅ろう度は乾4級、湿4級と高い結果が得られた。

次に、MMA-*n*-BuA(74.8モル%)モノマーを12.1%グラフト共重合し、14種類の乾式転写捺染用市販染料を転写捺染した捺染布の染色堅ろう度(昇華、耐光、汗、摩擦、洗濯)試験を行なった。ただし、洗濯試験のみにはグラフト率28.3%の改質布を用いた。

1) 昇華堅ろう度

表9に昇華堅ろう度試験(150℃, 30秒間)結果を示す。

表9の結果より、すべての染料について変退色はほとんど認められず、ポリエステル添付白布への汚染も極めて少ない結果が得られた。

2) 耐光堅ろう度

表10に耐光堅ろう度試験(カーボンアーク燈光, 20時間)結果を示す。

Table 8 K/S value and color fastness of various fabrics heat transfer printed with Teraprint Blue R

Fabrics	K/S	Light (carbon arc lamp, 10 hrs)	Washing			Rubbing	
			change in color	staining		dry	wet
				cotton	wool		
Polyester	17.9	1R	5	5	5	5	5
E/C(65/35) broad	5.52	2R	4-5	5	5	4-5	4-5
Grafted E/C broad ^{a)}	15.9	2R	4-5	5	4-5	4	4
Cotton broad	0.50	2	1-2	4-5	3	4	4-5

^{a)} 19.1% MMA grafting

Table 9 Color fastness to dry heating^{a)}

Dyes	Change in color	Staining (Polyester)
Teraprint		
Yellow 2G	5	4
Red 3G	5	3-4
Red 6B	5	3-4
Rubine R	5	4
Blue R	5	3
Blue 5R	4-5	4
Blue 2R	5	4
Orange 2R	5	4-5
Black 2R	5	4-5
Hostatherm		
Yellow H3GL-T	5	4-5
Yellow 3GL-T	5	3-4
Blue HBL-T	5	4-5
Pink FBL-T	5	4
Red 5B	5	4

^{a)} JIS L-0879 (1975) A
12.1% MMA-*n*-BuA grafted and heat transfer
printed E/C broad

Table 10 Color fastness to light^{a)}

Dyes	Change in color
Teraprint	
Yellow 2G	5
Red 3G	4
Red 6B	4
Rubine R	3
Blue R	2R
Blue 5R	3
Blue 2R	3
Orange 2R	3
Black 2R	2
Hostatherm	
Yellow H3GL-T	5
Yellow 3GL-T	5
Blue HBL-T	3
Pink FBL-T	4
Red 5B	2

^{a)} JIS L-0842 (1971) Carbon arc lamp, 20 hrs
12.1% MMA-*n*-BuA grafted and heat transfer
printed E/C broad

Table 11 Color fastness to perspiration^{a)}

Dyes	Change in color	Staining		
		cotton	polyester	
Teraprint				
Yellow 2G	5	4-5	4-5	
Red 3G	3-4	4	4-5	
Red 6B	3-4	2	4	
Rubine R	5	2-3	3	
Blue R	4R	4	4-5	
Blue 5R	5	4-5	4-5	
Blue 2R	4	5	5	
Orange 2R	4-5	3-4	4	
Black 2R	3	4	4-5	
Hostatherm				
Yellow H3GL-T	5	4-5	4-5	
Yellow 3GL-T	5	4-5	4-5	
Blue HBL-T	4-5	4	4-5	
Pink FBL-T	5	4	4	
Red 5B	4-5	5	5	

^{a)} JIS L-0848 (1978) A acidity method
12.1% MMA-*n*-BuA grafted and heat transfer
printed E/C broad

Table 12 Color fastness to rubbing^{a)}

Dyes	Dry	Wet
Teraprint		
Yellow 2G	4-5	3-4
Red 3G	4-5	3-4
Red 6B	5	2
Rubine R	4	2
Blue R	5	4
Blue 5R	4	3-4
Blue 2R	5	4
Orange 2R	4-5	3
Black 2R	5	4
Hostatherm		
Yellow H3GL-T	5	4-5
Yellow 3GL-T	4-5	3-4
Blue HBL-T	5	4
Pink FBL-T	4-5	3-4
Red 5B	4-5	4-5

^{a)} JIS L-0849 (1971)
12.1% MMA-*n*-BuA grafted and heat transfer
printed E/C broad

Teraprint Blue Rは2R級(赤味に変色), Black 2Rは2級, Hostatherm Red 5Bは2級と特に弱い, その他の染料でも3~5級程度にとどまった。

3) 汗堅ろう度

表11に汗堅ろう度試験(酸性汗液)結果を示す。

Table 13 Color fastness to washing^{a)}

Dyes	Change in color	Staining		
		cotton	polyester	
Teraprint				
Yellow 2G	4-5	4	4-5	
Red 3G	3-4	4-5	4-5	
Red 6B	2-3	3-4	4-5	
Rubine R	3	4	4-5	
Blue R	3	4-5	5	
Blue 5R	3	4-5	4-5	
Blue 2R	3	4-5	4-5	
Orange 2R	3	4	4-5	
Black 2R	2-3	4-5	4-5	
Hostatherm				
Yellow H3GL-T	4	4-5	4-5	
Yellow 3GL-T	4-5	4-5	4-5	
Blue HBL-T	3	4	4-5	
Pink FBL-T	3	4-5	4-5	
Red 5B	4	4-5	5	

^{a)} JIS L-0844 (1976) 3.2 A-2 method
28.3% MMA-*n*-BuA grafted and heat transfer
printed E/C broad

表11により, 変退色はすべての染料について良い結果が得られた。汚染についてはTeraprint Red 6BおよびRubine Rの汚染(綿)がそれぞれ2級および2-3級である以外は3~5級を示した。

4) 摩擦堅ろう度

表12に摩擦堅ろう度試験結果を示す。

表12より, 乾摩擦堅ろう度はすべての染料について良好であったが, 湿摩擦堅ろう度は総体的に乾摩擦堅ろう度から約1級低く, 特にTeraprint Red 6BおよびRubine Rは2~3級低い2級となった。

5) 洗濯堅ろう度

表13に洗濯堅ろう度試験(A-2号, 50℃, 30分間)結果を示す。

変退色についてはTeraprint Red 6BおよびBlack 2Rは2-3級とやや低いが, その他の染料は3-4-5級となり, また, 汚染についてはすべての染料が4-5級を示した。

付記: 本研究は中小企業庁より昭和56年度技術開発研究費(56大商第4455号)を受けて実施したもので, 本研究を御指導下さいました繊維高分子材料研究所田中芳雄室長, 須田昌男部長に感謝致します。なお, 本研究の一部は繊維学会昭和55年度年次大会研究発表会(1980年6月, 東京)および繊維学会昭和56年度年次大会研究発表会(1981年5月, 東京)において発表した。

文 献

- 1) K. Nishida, T. Ishii, T. Morimoto, T. Hotsuta, H. Iwamoto, H. Toda, *J. Soc. Dyers Colour.*, **94**, 53 (1978).
 - 2) K. Nishida, T. Tamura, Y. Ando, T. Morimoto, T. Katoh, H. Iwamoto, *Amer. Dyestuff Rept.*, **70** (7), 17 (1981).
 - 3) K. Nishida, S. Okano, T. Hotsuta, H. Iwamoto, H. Toda, K. Minekawa, *J. Soc. Dyers Colour.*, **90**, 329 (1974).
 - 4) K. Nishida, Y. Ando, T. Katoh, H. Iwamoto, H. Toda, K. Minekawa, H. Katoh, T. Koiso, *Amer. Dyestuff Rept.*, **69** (2), 21 (1980).
 - 5) K. Nishida, Y. Ando, S. Warasputi, M. Betsusho, T. Katoh, H. Iwamoto, *ibid.*, **70** (11), 32 (1981).
 - 6) K. Nishida, T. Katoh, K. Minekawa, T. Hotsuta, H. Iwamoto, H. Toda, *ibid.*, **64** (4), 39 (1975).
 - 7) K. Nishida, T. Katoh, Y. Takahashi, K. Minekawa, *ibid.*, **63** (2), 36 (1974).
 - 8) W. Tsuji, N. Akita, A. Yokoyama, T. Nakao, *織学誌*, **35**, T-492 (1979).
 - 9) S. Kubota, H. Taniguchi, Abstracts of Paper, ACS/CSJ Chemical Congress, Part I, Cell 201 (1979) Honolulu.
 - 10) S. Kubota, H. Taniguchi, *ibid.*, Cell 200 (1979) Honolulu.
 - 11) J. Brandrup, E.H. Immergut edited, "Polymer Handbook", John Wiley & Sons, Inc., New York (1975).
-