(昭和59年5月4日受理)

ビニル単量体をグラフト重合したポリエチレンテレフタレート繊維の耐光性^{*1}

東洋紡績株式会社繊維研究所 大 口 正 勝 ・ 井 桁 規 矩 二^{*2}

LIGHT FASTNESS OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FIBERS GRAFTED WITH VINYL MONOMERS^{*1}

By Masakatsu Ohguchi and Kikui Igeta^{*2}

(Katata Research Center, Toyobo Co., Ltd., Ohtsu, Shiga, Japan)

Light fastness of poly(ethylene terephthalate) (PET) fibers to which vinyl monomers were grafted by a chemical method was estimated by discoloration due to UV-irradiation. The estimation of discoloration was carried out for undyed or dyed samples.

When monochlorobenzene (MCB) was used as a co-reagent for the grafting, the light fastness of the grafted PET decreased. After extraction of homopolymer or dyeing, however, the amount of MCB remained in the grafted PET became so small as to give a negligible influence of MCB on the light fastness.

It was found that the light fastness of the dyed grafted PET does not depend on the grafting itself and specific light absorbance of the grafted vinyl polymer, but on moisture regain caused by the grafting. Namely, the light fastness of the dyed grafted PET decreased with increasing moisture regain.

The hygroscopic functional groups in the grafted polymer gave a peculiar effect on the decrease of light fastness. The carboxyl group and its metal salt had a tendency to decrease the light fastness more than the amide group. The carboxylic acid salts of transition metals brought particularly low light fastness.

(Received May 4, 1984)

1. 緒 言

ベンゾイルパーオキシサイドとモノクロルベンゼンとを含む乳化液中でアクリル酸(AA), メタクリル酸(MAA)をグラフト重合したポリエチレンテレフタレート(PET)繊維は、分散性染料やカチオン性染料によって染まり易くなる^{1,2)}。しかしながら、ビニルカルボン酸をグラフト重合した合成繊維あるいはその染色物は耐光性が低いと報告されている^{2,3)}。著者らもAA, MAAをグラフト重合したPET繊維染色物の光による変退色が顕著である

ことを認めた。

AAなどビニル単量体の化学的グラフト重合に関係してグラフトPET繊維の耐光性に変化があれば、それは主として光によって生成した活性種による化学的変性であると考えられ、同じ活性種によってグラフトPET染色物では染料への化学的変性も生じるものと推察される。これまでにグラフト重合処理に関わる要因や、グラフト重合によって変化する特性との関係で、光による変退色を考察した研究は少ない。そこで、グラフトPET繊維あるいはその染色物の変退色の観点から、耐光性低下の原因を明らかにするため、グラフト重合に用いた薬剤、得られたグラフト繊維の吸湿率、グラフト重合で導入された高分子の種類などと耐光性との関係を検討した。

^{*1} この報文を「合成繊維へのビニルモノマーによるグラフト重合(第5報), Grafting of Vinyl Monomers onto Synthetic Fibers (Part 5)」とする。

^{*2} 現在の所属: 東洋紡績敦賀酵素工場, 福井県敦賀市
Present address: Toyobo Tsuruga Enzyme Plant, Tsuruga, Fukui, Japan

2. 実 験

2.1 試 料

各種ビニル単量体を、触媒を用いた化学的処方によってグラフト重合したPET編地およびその分散性染料染色物を、耐光性評価用の試料にした。AA, MAAをグラフト重合した場合は、グラフト高分子が酸型と金属塩型のものを用いた。

PET編地は精練、ヒートセットずみの仮燃加工糸インターロック(75デニール/36フィラメント、重量115g/m²、東洋紡ポリエステル)を、沸とう水で1時間前処理したあと乾燥して、グラフト重合に供した。

2.2 試 薬

ビニル単量体のうち、後述の2段法グラフト重合には窒素雰囲気下で減圧蒸留したものを用い、1段法グラフト重合には工業用薬品をそのまま用いた。乳化剤、分散性染料は工業用薬品を、他の薬剤は紫外線吸収スペクトル測定用に特級試薬を用いた以外、市販の1級試薬を使用した。水は、イオン交換水を用いた。

2.3 グラフト重合

PET編地へのビニル単量体のグラフト重合は、AA, MAAの場合1段法⁴⁾と2段法⁵⁾で、メチルメタクリレート(MMA)とアクリロニトリル(AN)の場合は2段法で行なった。AA, MAAの1段法グラフト重合は、AA/MAA(25/75, モル比)混合単量体を含有したベンゾイルパーオキシド(BPO)/モノクロベンゼン(MCB)乳化液にPETを浸漬加熱してグラフト重合した⁴⁾。2段法グラフト重合は、予めBPO/MCB乳化液で活性化処理したPETを、AAまたはAA/MAA(45/55, モル比)の水溶液あるいはMMA, ANの乳化液で加熱処理してグラフト重合した⁵⁾。

N-ビニル-2-ピロリドン(VP)のグラフト重合は、西村らの方法⁶⁾に従った。すなわち、PET編地をラウリルアミンの乳化液で加熱処理したのち、過酸化水素を含むVP水溶液によって窒素雰囲気下で加熱処理した。

グラフト重合が終了した試料は、それぞれのビニル高分子の溶剤によって既報⁵⁾と同じ抽出処理をした。グラフト重合前のPET試料に対する重量増加率を、グラフト率とした。

2.4 モノクロルベンゼン含有量の測定

100mgのAA/MAAグラフトPETを2mlのメタノールとともに250℃、8時間、封管中で加熱してメタノール分解した。開封後、5μlまたは0.5μlのn-ヘキシルアルコールを標準物質として添加混合した液相についてガスクロマトグラフィーを行ない、予め作成した検量線からグラフトPETのMCB含有量を定量した。ガスクロマ

トグラフィーの条件を、以下に示す。ピーク面積の計算は、インテグレーターによって行なった。

機器：島津GC-7A(島津製作所)。カラム：PEG-HT(ガスクロ工業社の充填剤)、3mmφ、1.5m。キャリアー：He、40ml/分(240℃)。測定温度：70~240℃、6℃/分で定速昇温。検出：FID。

2.5 グラフトPETの染色と金属塩化

染色はC.I. Disperse Blue56(バイエル社のResoline Blue FBL)1% owfによって行なった。グラフトPETは、グラフト重合の程度に応じて染料に染まり易くなる¹⁾が、染料の拡散状態を耐光性の差として評価することを避けるため、染色条件としては一律に130℃、60分を採用した。染色浴のpHは酢酸によって5.0に調整し、浴比は1:100にした。この染色によって、染料が繊維中心部まで浸透していることを顕微鏡観察で確認した。

AA, MAAグラフト重合体を酸型のままで試料にする場合は、抽出または染色後、炭酸ナトリウム0.5g/l、ノイゲンHC(非イオン界面活性剤、第一工業製薬社)2g/lの水溶液によって浴比1:100で80℃、30分洗浄処理したのち、0.1規定の塩酸によって室温で30分処理し、水洗した。Na塩型にする場合は、抽出または染色後、炭酸ナトリウム2g/lとノイゲンHC 2g/lを含む水溶液によって、浴比1:100で80℃、30分洗浄処理し水洗した。この処理によってAA, MAAグラフトPETはNa塩化される⁴⁾。AA, MAAグラフトPETをCaやMnなどの多価金属塩にする場合には、上記のNa塩化処理のあと、それぞれの多価金属酢酸塩(含水塩)2g/lの水溶液によって浴比1:100で80℃、30分処理し、水洗した。

AA, MAA以外のビニル単量体をグラフト重合したものの染色物は、炭酸ナトリウム0.5g/l、ノイゲンHC 2g/lの水溶液により、浴比1:100で80℃、30分洗浄し水洗した。

2.6 吸湿率の測定

20℃、65% RHの空調室で、試料を48時間調湿して吸湿率を測定した。

2.7 耐光性試験

カーボンアーク灯光を用いたフェード・オ・メーターCF-20(島津製作所)によって、63℃で光照射を行なった。試料の変退色は、色差計101・D(日本電色工業社)のL, a, b値で測定し、次式から色差ΔEを求めて光による変退色の尺度にした。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

式中のΔL, Δa, Δb値は、それぞれ同一試料における光照射前後のL, a, b値の差である。

また、染色物の変退色を標準染色布の変退色(ブルースケール)と対比し、目視判定によって照射試料の日光

堅ろう度を綴づけした。

所定時間光照射した染色編地に対して、JIS L・1018 B法記載の定速伸長形法による破裂強さを測定し、光照射の布帛強力への影響を調べた。

2.8 紫外線吸収スペクトルの測定

グラフト重合によってPET中に生成するポリ・AA、ポリ・MMA、ポリ・ANおよびポリ・VPのモデル化合物として、それぞれプロピオン酸、メチルプロピオネート、プロピオニトリルおよびN-メチル-2-ピロリドンを選び、おのおの0.01モル/l水溶液を調整した。これらの190～450nmにおける紫外線吸収スペクトルを、日立スペクトロフォトメーター150-20(日立製作所)によって測定した。

3. 結果と考察

3.1 グラフト重合処理剤の耐光性への影響

グラフト重合に用いたビニル単量体以外の薬剤の中に、PET中に残存すれば耐光性に影響を及ぼすと考えられるものもある。グラフト重合、抽出、染色の行程を経ることによってグラフトPET繊維中の薬剤量と耐光性とは、どのような関係にあるか検討した。耐光性の評価をグラフトPET繊維自体の光による変退色で行なうこととし、染色条件に相当する処理として染料を含まない水による130℃、60分の熱水処理を採用した。

本報のグラフト重合に用いた薬剤では、非イオン系の乳化剤、BPOおよびMCBの耐光性への影響が考えられる。

耐光性の低いオキシエチレン鎖をもつ非イオン系乳化剤がグラフトPETに残存すれば、耐光性低下を誘起するはずである。しかし、AA/MAAを1段法と2段法でそれぞれ約7%グラフト重合した抽出済みPETのトリフルオロ酢酸溶液をプロトンNMRで分析しても、オキシエチレン鎖の残存は認められなかった。したがって乳化剤の残存は考慮しなくてもよいと判断した。

グラフトPET中にBPOが残存すれば、光や熱で誘起されたラジカル反応により、グラフトPET自身や染料が化学的に劣化すると考えられる。しかし、BPO乳化液を90℃、60分熱処理したとき、系に残存するBPOは初めの20%程度まで減少しているという事実⁹⁾から推察して、グラフト重合後、抽出処理、染色という一連の熱処理を経たグラフトPET中に、BPOないしは生成過酸化物が活性をもった状態で残存することは考え難い。

これらに比べると、MCBがPETへ浸透して残存する可能性が最も高い。この理由からグラフト重合の各行程から採り出した未染試料のMCB残存量を分析するとともに、各試料の光による変退色を調べた。AA、MAAを

1段法と2段法でグラフト重合した後は水ゆすぎしただけのPET編地、グラフト重合後に沸とう水で25時間抽出処理したもの、その後染色相当の熱水処理をしたものを試料にした。それぞれメタノールで分解してMCBの残存量をガスクロマトグラフィーで測定した。ガスクロマトグラムの1例を図1に、MCB残存量を表1に示す。また同じ試料をフュード・オ・メーターで40時間照射したときの照射前後の色差 ΔE を測定した。結果を表1に合せて示す。

MCB残存量は、1段法グラフト重合直後の試料で3.52重量%という高い値が検出されたが、抽出処理を経ると検出されなくなった。この1段法グラフト重合試料の光変退色はグラフト重合直後に顕著であり、高い色差を示した。しかし抽出とその後の熱水処理をしたものの変退色はいずれも相対的に小さく、色差も同等の低値になった。

2段法グラフト重合では、グラフト重合そのものがMCBにとっては抽出処理になるため、MCB残存量はグラフト重合直後から低値であった。また抽出処理以降では検出されなかった。変退色はグラフト重合直後でも少なく、抽出以降では1段法と同等になった。

Fig. 1 Gas chromatogram of decomposition product of acrylic acid (AA)/methacrylic acid (MAA) grafted PET.

Grafted PET was decomposed with methanol at 250℃ for 8 hrs.

MCB: monochlorobenzene, n-HeOH: n-hexyl alcohol (added to the decomposed solution as a standard), EG: ethylene glycol, DEG: diethylene glycol, DMT: dimethyl terephthalate

Table 1 Effect of remaining monochlorobenzene on discoloration of grafted PET after UV-irradiation.

Method of grafting	Grafting		Evaluation					
			after grafting		after extraction (boiling)		after hot water treatment (130°C)	
	monomer	grafting per cent	MCB (ppm)	ΔE	MCB (ppm)	ΔE	MCB (ppm)	ΔE
1 step	AA/MAA (2.5/7.5)	12.4	35,200	11.9	not detected (below 200 ppm)	4.1	not detected	3.9
2 step	AA/MAA (4.5/5.5)	16.0	250	4.9	not detected	3.1	not detected	4.2

Grafting: (1 step) PET inter-lock was treated at 105°C for 60 min. with the emulsion consisted of monomer/benzoyl peroxide (BPO)/monochlorobenzene (MCB)/emulsifier/water. (2 step) PET was pretreated at 80°C for 30 min. with the emulsion consisted of BPO/MCB/emulsifier/water and treated at 100°C for 60 min. with the aq. solution of monomer.

Process of treatment: grafting → extraction (boiling water, 2.5 hr.) → hot water treatment as a model of dyeing (130°C, 60 min.).

Analysis and evaluation: MCB was analyzed by gas chromatography. Discoloration was evaluated with color difference ΔE after the UV-irradiation by fade-o-meter at 63°C for 40 hr.

以上の結果は、残存 MCB 量が多いほどグラフト PET の光による変退色が大いことを示している。これは、キャリアー染色を行なった PET の耐光性について知られている現象⁷⁾と共通する。しかし、グラフト重合における残存 MCB 量は抽出処理を行なうと検出されない程度に減少し、耐光性への影響はなくなる。したがって、抽出しないしは染色をした試料の耐光性評価において、残存 MCB の影響は無視できることがはっきりした。

なお、1 段法グラフト重合をした直後の試料で測定さ

れた MCB 残量は、トリクロロベンゼンなどでキャリアー染色された PET のキャリアー残量⁸⁾と同程度であった。

3.2 AA, MAA グラフト PET の耐光性

AA, MAA を 1 段法または 2 段法でグラフト重合した酸型と Na 塩型の未染色グラフト PET について、グラフト量の耐光性への影響を調べた。結果を、各試料のグラフト率と染色物で測定した吸湿率とともに表 2 に示す。表中の星印は 2 段法グラフト重合を、無印は 1 段法グラフト重合をしたものである。

Table 2 Light fastness of undyed and dyed AA, MAA grafted PET.

Dyeing: Resoline Blue FBL, 1%owf, liq. ratio 1:100, 130°C, 60 min.

UV-irradiation: Fade-o-meter, 63°C, 40 hr.

Form of grafted polymer	Monomer	Grafting per cent ¹⁾	Moisture regain of dyed sample (%)	Light fastness after UV-irradiation		
				undyed sample ΔE	dyed sample	
					ΔE	light fastness (grade) ²⁾
(PET)	-----	0	0.45	1.0	2.8	5
H	AA/MAA (2.5/7.5)	3.5	0.70	1.9	12.0	3-4
		7.0	1.01	2.3	13.6	3
		12.4	2.00	3.9	15.7	2-3
		15.2	2.61	4.7	16.8	2-3
		20.1	3.35	5.2	17.7	2
	AA/MAA (4.5/5.5)	* 7.2	1.10	2.7	14.0	3
		* 16.0	2.75	4.2	18.2	2-3
	Na	* 5.4	1.93	3.5	15.8	2-3
		* 8.1	3.14	5.0	18.2	2
		* 10.3	4.11	5.9	19.0	1-2
		3.5	1.31	3.4	15.5	2-3
		7.0	2.30	4.3	16.5	2-3
		12.4	5.10	6.2	21.4	1-2
		15.2	6.80	7.4	21.8	1-2
		20.1	11.89	11.0	22.0	1
	AA/MAA (4.5/5.5)	* 7.2	2.66	4.7	17.0	2
		* 16.0	7.42	8.0	23.1	1-2

¹⁾ Star mark: 2 step grafting, No mark: 1 step grafting.

²⁾ Under line means that light fastness is close to the under lined grade.

光照射前後の色差からAA, MAAをグラフト重合したPETは、未処理のPETに比べ光照射による変退色が強いこと、この変退色はグラフト率が高いほど強くなり、同じグラフト率では酸型よりもNa塩型の方が変退色の大きくなることが明らかになった。なお、変退色のしかたに関して1段法、2段法のグラフト重合方法による差は認められず、またAA単独とAA/MAA混合グラフト重合による差も認められなかった。

同様の耐光性評価を、グラフトPET染色物についても行った。色差とともに目視判定の日光堅ろう度を評価し、結果を表2の中に示した。染色試料の方が未染色試料よりも光照射前後の色差が大きい、グラフト重合にともなう変退色挙動は、上記の未染色試料と一致した。このことは、グラフト重合に原因した光によるグラフトPETの変性を、染色物で評価してもよいことを示す。したがって、以後の耐光性評価は、染色物で行なった。

表2に示されたグラフトPETの吸湿率と染色物の色差および日光堅ろう度との関係を、酸型、Na塩型を一括して整理すると、図2が得られた。

色差と日光堅ろう度との相関関係が示されるとともに、吸湿率が上がるほどグラフトPET染色物の耐光性が下がる様子が現わされている。これらの結果は、グラフトPETおよびその染色物の吸湿性が、耐光性に対する支配的要因であることを示す。この吸湿性を含めて、グラフト重合による耐光性低下の原因として以下の3つが考えられる。

- 1) グラフト重合で導入された官能基の化学反応性。
 - 2) 吸湿水分による化学反応性
 - 3) グラフト重合にともなう染料染色の場の変化。
- これらについて、さらに詳しく検討した。

Fig. 2 Relation between moisture regain and light fastness of dyed AA, MAA grafted PET.

Dyeing and UV-irradiation were carried out as shown in Table 2.

3.3 MMA, AN, VPグラフトPETの耐光性

単量体官能基の耐光性に与える影響をAA, MAAと比較するため、MMA, ANおよびVPのPETへのグラフト重合を行ない、それらの染色物に対して耐光性の評価を行なった。試料の吸湿率とともに、結果を表3に示す。

MMAとANをグラフト重合した試料では、グラフト率20%程度まで光照射による変退色は少なく、日光堅ろう度でみれば未処理PET染色物と変わらないことがわかった。両単量体に共通することは、グラフト重合しても吸湿率を向上させないことである。これに対し吸湿性を与えるVPでは、グラフト率が上がり吸湿率が増すにつれ、光による変退色が強くなった。

なお、グラフト重合はPETの非晶部で行なわれ、染料染色はグラフト重合された非晶部に起こるとすれば、グラフト率は染色場の変化に対応するといえる。MMAとANグラフトPETの耐光性が低下しなかったことから、グラフト重合による染色場の変化そのものは、グラフト

Table 3 Light fastness of dyed PET grafted with methyl methacrylate (MMA), acrylonitrile (AN) and N-vinyl-2-pyrrolidone (VP).

Monomer	Grafting per cent	Moisture regain (%)	Light fastness of dyed sample after UV-irradiation	
			ΔE	Light fastness (grade)
MMA	6.5	0.45	2.9	5
	11.7	0.46	2.7	5
	15.8	0.45	3.8	5
	17.7	0.48	3.2	5
AN	4.8	0.47	2.6	5
	15.9	0.48	2.8	5
	21.9	0.47	1.4	5
VP	3.0	0.91	6.4	4-5
	4.5	1.31	8.9	4
	6.4	1.73	10.0	3-4
	8.2	1.9	11.3	3-4
	12.4	2.51	13.2	3

PETの耐光性に影響を及ぼさないと考えられる。

3.4 グラフトPETの光吸収性と耐光性

これまでの結果を、各ビニル単量体ごとにグラフト率と染色物日光堅ろう度との関係としてまとめ、図3を得た。変退色のしかたが、単量体の種類によって変わることが一層明確になった。これらのグラフトした高分子のなかに紫外線領域に吸収帯をもつものがあれば、その吸収エネルギーによって特異な光化学反応を起こし、変退色を促進するということも考えられる。そこで、グラフト重合でPETに導入された高分子化合物の吸光スペクトルの測定を考えたが、吸光分析に適する共通溶媒が見当たらないため、グラフトされた高分子に対応するモデル化

Fig. 3 Relation between the amount of grafting and light fastness of dyed grafted PET.

○: AA/MAA (2.5/7.5) Na-salt form,
●: AA/MAA (2.5/7.5) acid form,
□: MMA, △: AN, △: VP

Fig. 4 Absorption spectra of model compounds which correspond to grafted vinyl polymers.
—: propionic acid, ----: methyl propionate,: propionitrile, -.-.-: N-methyl-2-pyrrolidone

合物を選び、それらの紫外線吸収スペクトルを測定した。結果を図4に示す。

いずれも波長 270 nm 以上の紫外線領域に、実質的な吸収帯がない。フェード・オ・メーターに使われているカーボンアーク灯光のエネルギーは、波長 350~430 nm に集中し、波長 270 nm 以下の光はカットされている⁹⁾。結局、図3の変退色は、各グラフト高分子のカルボニル系の官能基やニトリル基に固有の吸光性に結びつけられるものではないと結論できる。やはり吸湿性の差が耐光性の高低につながっていると考えるのが妥当である。

3.5 吸湿水分の作用

AAをグラフト重合したポリプロピレンで、光照射後の強力低下が知られている⁹⁾。同様の強力低下がグラフトPETでもあるか、また強力低下への吸湿性の影響があるかを検討した。吸湿性の低いものとして未処理PETとMMAを11.7%グラフト重合したPET、吸湿性が付与されたものとしてAA/MAA (2.5/7.5, モル比)を12.4%グラフト重合した酸型とNa塩型PETの各染色編地を選び、フェード・オ・メーター照射時間と破裂強さとの関係を調べた。結果を図5に示す。

この結果から、AA/MAAをグラフト重合して吸湿性を高めた試料は、光照射後の強力低下が吸湿性の低い試料に比べて大きいことが判明した。

水が高分子の光劣化を助長することは、松田ら¹⁰⁾によって明らかにされており、水がプロトン酸になって高分子の光劣化反応を促進する機構が提唱されている。いっぽう、高分子の水分が染料の分解を促進することも報告されている¹¹⁾。これらを考え合わせると、本報の吸湿性グラフトPETでも、吸湿水分によってグラフトPET自身と染料の光劣化が生じていると考えられる。

上記のAAグラフトポリプロピレンにおいては、光照

Fig. 5 Bursting strength of dyed grafted PET inter-locks after UV-irradiation.

△: PET, ●: AA/MAA (2.5/7.5) 12.4% grafted PET (acid form), ○: AA/MAA (2.5/7.5) 12.4% grafted PET (Na-salt form), □: MMA 11.7% grafted PET

射後の強度低下の原因として、AAカルボニル基の光励起効果が考えられている⁹⁾。しかし、図4の紫外線吸収スペクトルおよび、図3と6で示した疎水性MMAグラフトPETの光による変退色と強度変化が未処理PETに近いという結果を考慮すると、グラフトPETあるいはその染色物に見られた光による変退色や劣化の原因としては、カルボニル基の光による励起よりも、上記の吸湿水分による劣化をあげる方が、自然である。

3.6 単量体カルボキシル基の作用

AA/MAA(酸, Na 塩型), VPをそれぞれグラフト重合した吸湿性グラフトPET染色物の、吸湿率と日光堅ろう度との関係をまとめて、図6を得た。この図から、グラフト高分子の種類によって、吸湿率の耐光性に対する影響度が異なることが明らかになった。単量体の官能基でみれば、カルボキシル基ないしはそのNa 塩は、アミド基よりも耐光性を下げる効果が大い。これは、前者の光化学反応における触媒作用を示唆する。

Fig. 6 Relation between moisture regain and light fastness of dyed grafted PET.

Symbols are the same as shown in Fig. 3.

さらに、カルボキシル基の塩の型として遷移金属が存在すれば、それらの金属に特有な増感作用などによる光酸化促進機能^{12~16)}によって、グラフトPETの耐光性低下がより一層進められる可能性が考えられた。そのため、AA/MAAグラフトPET染色物によって、金属塩の種類と光変退色に関する検討を行なった。

AA/MAA (2.5/7.5, モル比)を7.0%と12.4%グラフト重合したPET染色編地を試料に選び、その酸型とNa, Ca, Mn, Fe および Co の金属塩型に対して、耐光性の評価をした。Fe 塩とCo 塩は、それぞれのイオンの色によって染料の青から青緑色、青紫色に色調が変わったが、そのまま実験に供した。図6のAA/MAAグラフトPET染色物の吸湿率～日光堅ろう度曲線とともに、各試料の吸湿率と日光堅ろう度の結果を、図7に示す。

金属塩の種類によって耐光性の変わることを、明確に

Fig. 7 Effect of salt-form on light fastness of dyed AA/MAA (2.5/7.5) grafted PET.

Bold line is that of Na-salt form and acid-form of AA/MAA grafted PET. ○: Ca-salt, △: Mn-salt, □: Fe-salt, ○: Co-salt

なった。Ca 塩は、吸湿率と耐光性との関係で酸型またはNa 塩型と同等であったが、Mn, Fe と Co は耐光性を酸型よりも低下させた。これは、大沢らが報告しているMn, Fe, Co などによる劣化促進作用¹⁴⁾に相應するものである。本報のCo による耐光性低下の程度はMn, Fe に比べて小さかったが、紫系のCo イオンによる呈色のため、光照射後の変退色が見掛け上、小さく評価された可能性がある。

以上の結果から、AA, MAA グラフトPETの繊維製品は、その染色仕上げ行程でどのような金属塩の型になるかによって、異なる耐光性を示すことが判明した。

これまで示したように、親水性ビニル単量体をグラフト重合した吸湿性PET繊維の耐光性は低い。しかし、紫外線吸収剤のような安定剤を繊維中に浸透させてやると、ある程度、耐光性が改善されることも確認されている。

4. 結 語

触媒法によってビニル単量体をグラフト重合したPETの耐光性を、染色物の変退色を中心に調べた。グラフト重合に用いたモノクロルベンゼンが残存すると耐光性は低下するが、グラフト重合後の抽出処理や染色を経ると残存量は減少し、耐光性への影響はなくなった。

PETに導入されたグラフト高分子の種類によって、耐光性が異なった。これは、グラフト重合による染色場の変化やグラフトされた高分子固有の吸光特性に起因するものではなく、吸湿性に依存することが明らかになった。すなわち、吸湿率が上がったものほど、変退色と強度低下が大きかった。

吸湿性を与えるグラフト高分子では、その官能基の種類によって耐光性が異なり、アミド基よりもカルボキシ

ル基あるいはその塩が耐光性が低かった。カルボキシル基系に関しては、吸湿率と耐光性との関係において酸とNa, Ca 塩が同等で、遷移金属であるMn, Fe, Co の塩が耐光性をより低下させた。

文 献

- 1) 大口正勝; 織学誌, **40**, T-147 (1984)
 - 2) 岡田紀夫, 嶋野泰尚, 梶 加奈子, 桜田一郎; 日本原子力研究所大阪研究所における放射線化学の基礎研究, JAERI, **5030**, 60 (1975)
 - 3) 池田徹雄, 濱中箕喜子, 辻 和一郎, 池田洋子; 織学誌, **29**, T-186 (1973)
 - 4) 大口正勝, 安村友秀; 織学誌, **37**, T-354 (1981)
 - 5) 大口正勝, 井桁規矩二, 安村友秀; 織学誌, **35**, T-28 (1979)
 - 6) 西村 寧, 葛本英司 (東洋紡); 特公昭 48-17745
 - 7) 根本嘉郎, 境 久義, 勝又 秀; 「キャリアー染色の理論と実際」, 繊維研究社, p. 69 (1971)
 - 8) 黒木宣彦; 「染色理論化学」, 槇書店, p. 512 (1969)
 - 9) 高分子学会編; 「高分子材料試験法・I」, 共立, p. 297 (1958); 東洋理化工業カタログ; 「耐光性試験機」
 - 10) 松田種光, 栗原福次; 高化, **22**, 429 (1965)
 - 11) K. McLaren; *J. Soc. Dyers Col.*, **78**, 34 (1962); G. H. Giles, R. S. Scinclair; *J. Soc. Dyers Col.*, **88**, 109 (1972); E. McAlpine, R. S. Scinclair; *Textile Res. J.*, **47**, 283 (1977) など
 - 12) O. Cicchetti; *Adv. Polymer Sci.*, **7**, 70 (1970)
 - 13) R. G. Engel; *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 282 (1966)
 - 14) 大沢善次郎, 芝宮鉄昭, 松崎 啓; 工化, **71**, 552 (1968)
 - 15) 井本 稔; 「有機電子論・II」, 共立, p. 226 (1966)
-