積できるような結果となっている。ただし、分散させた水の量と、粘弾性との関連については、この実験では見出せないのこの点についてはさらに追求する必要があると思われる。

3.3 結 言

温度変化にともなう塑性粘度やビンガム降伏値の変化により試料 A, B の構造形成の違いがある程度判明した。比較的高いずり速度のもとでの定常流粘度の測定では試料 A, B とも塑性流動を示しているが、このような特性のみと感覚との対比を求めるだけではサイコロロジーの見地から不十分である。このような見地からはクリームを指先ですくいとり皮膚上に塗布するまでの全過程について考えなければならない。したがって流動の最初の

段階においてクリームの三次元的構造の変形に要する仕事量なども調査する必要があると考えられる。

本実験で試みた W/O 型クリームのみかけの応力緩和曲線から得られた簡単な力学模型は比較的高いずり速度での流動曲線の解析によって得られた塑性粘度、降伏値とともに化粧品や医薬用クリームの客観的評価の手段として有用であろうと推定される。なお粘弾性の測定については、ここで取扱った以外にクリープ、動的粘弾性などについて行なってみる必要がある。W/O 型クリームの性質に関して乳化剤の種類や濃度の影響、冷却条件の影響などの問題については引続いて研究する。

(1966 年 4 月, 日本化学会第 19 年会講演)

酢酸セルロース-アクリロニトリルグラフト共重合体-ポリアクリロニトリル混合繊維の性質^{*1}

(昭和 44 年 3 月 7 日 受理)

島 村 政 治^{*2}・温 品 恭 彦^{*3}

酢酸セルロースを溶解したジメチルスルホキシド中で過硫酸アンモニウムを開始剤にアクリロニトリルの重合を行ない、得られた重合体をアセトンで抽出し、不溶成分を湿式紡糸した。繊維の物理的性質について検討し、大要つぎの結果を得た。

A. アセトン不溶重合体を紡糸して得た繊維は単なる酢酸セルロースとポリアクリロニトリルの混合紡糸の場合に比べ著しく緻密、均質な構造をもつ。

B. X線回折図にはポリアクリロニトリルと酢酸セルロースの干渉が認められる。

C. 断面顕微鏡写真、超薄切片電子顕微鏡写真、重合体の沈殿性などから、この繊維は酢酸セルロース-アクリロニトリルグラフト共重合体とポリアクリロニトリルからなると考えられる。

1 緒 言

比較的安定な混合溶液を形成するアクリル重合体-酢酸セルロース-ジメチルスルホキシドの系からも、湿式による混合紡糸によっては、あまり均質な混合状態の繊維が得られないことおよび SO_3Na 基を多量導入したアクリル重合体を用い、繊維構造を緻密化した場合にも重合体相互はなお不均一な混合状態にあることを前報に報告した^{1,2)}。酢酸セルロースを溶解したジメチルスルホキシド中で、アクリロニトリルの重合を行なう場合には、グラフト共重合体を得られる可能性がある。

高分子の存在下に重合を行なってグラフト共重合体を得ることにはすでに多くの報告があるが、得られたグラフト共重合体を紡糸し、繊維性質について検討した例はあまり多くない。本報告はそれに対して二、三の知見を提供しようとするものである。

2 実 験

2.1 重 合

市販酢酸セルロースを溶解したジメチルスルホキシド中で、過

*1 この報文を「アクリル重合体と酢酸セルロースの混合紡糸に関する研究 (第 3 報)」とする。

*2 Masaharu SHIMAMURA 東洋レーヨン (株) 繊維研究所 愛媛研究室：愛媛県伊予郡松前町筒井。

*3 Yasuhiko NUKUSHINA 東洋レーヨン (株) 繊維研究所：大阪市北区中之島。

1) 島村政治, 温品恭彦, 工化, 72, 1182 (1969)。

2) 島村政治, 温品恭彦, 工化, 72, 1186 (1969)。

硫酸アンモニウムを重合開始剤としてアクリロニトリルの重合を行なった。おもな重合条件は表 1 に示すとおりである。

表 1 おもな重合条件

アクリロニトリル単量体濃度	2.7 mol/l
酢酸セルロース混合率	AN 単量体に対し 3/7 量
ドデシルメルカプタン	" 0.3%
過硫酸アンモニウム	0.01 mol/l
重 合 温 度	50°C
" 時 間	40 hr

得られた重合体溶液を口金を通して水中に紡出、脱溶媒し、充分水洗した後、乾燥した。これを還流下に多量のアセトン中に浸漬、途中 1 回アセトンを取りかえて合計約 24 時間抽出処理を行なった後、さらにソックスレー抽出器を用いて約 8 時間抽出処理を行なった。アセトン不溶分を乾燥し、紡糸原液の作成に供した。アセトン抽出による重量減少は 17.4% である。

本実験では、アクリロニトリルの重合率を正確に求めていないが、いま重合率を 90% とし、抽出されるものがすべて酢酸セルロースであるとするれば酢酸セルロースの約 54% が抽出されたことになる。また、アセトン不溶重合体の η_{sp}/c ($c=0.3 \text{ g/100 ml}$, DMF, 25°C) は 2.45 であった。

用いた酢酸セルロースは、酢酸価 53.4%, 次式³⁾から求めた $[\eta]$ は 1.35 であった ($c=0.3 \text{ g/100 ml}$, アセトン, 25°C)。

$$[\eta] = \frac{8(\eta_r^{1/8} - 1)}{c}$$

3) 日本化学会編, “実験化学講座 (第 8 巻) 高分子化学 (上)”, 丸善 (1956), p. 148.

2・2 紡糸

アセトン不溶重合体をジメチルスルホキシドに溶解し、紡糸原液を作成、前報²⁾と同じ装置で紡糸した。原液濃度 22%, 紡糸浴引取速度 3 m/min, 延伸倍率 3.3 倍のほか、他の紡糸条件は前報²⁾と同じである。

2・3 諸特性の測定

2・3・1 比重, 吸湿率, 強伸度, 染着度, X 線広角回折および小角散乱の測定 前報²⁾と同様の方法で行なった。

2・3・2 強伸度曲線 単糸 200 本のマルチフィラメントを 27, 80, 130°C の各温度においてテンシロン引張試験機を用いて測定した。ただし、糸長 10 cm, 引張速度 10 cm/min である。

3 実験結果および考察

3・1 外観, 光沢

得られた繊維は、すぐれた光沢をもち、失透は認められなかった。

3・2 強伸度性質

3.3 倍延伸糸の強伸度性質を表 2 に示す。延伸倍率が小さい割合に引張伸度が小さい。しかし、風乾糸の強伸度性質が乾熱乾燥糸のそれに近く、比較的すぐれた値を与えていることは注目に値する。

表 2 強伸度性質

	繊維度 (d)	引張強度 (g/d)	引張伸度 (%)	結節強度 (g/d)	結節強度 比 (%)
風 乾 糸	3.83	2.14	21.3	1.19	56
乾熱乾燥糸	4.25	2.45	23.6	1.24	51

3・3 強伸度曲線

酢酸セルロースの混合率を変化させた場合の高温における強伸度曲線については前報¹⁾に報告し、酢酸セルロース混合率が増加するほど降伏強度および 2 次勾配が大きくなる傾向があることを述べた。図 1 はここで得た混合重合体繊維の 27, 80, 130°C における強伸度曲線である。80~130°C においてもかなり大きい降伏強度をもち、酢酸セルロースがアクリル重合体の 2 次転移温度付近における次元安定性の向上に寄与し得ることを示している。

酢酸セルロースとアクリル重合体が単純に混合した場合と、本報の試料のようにグラフト共重合体を形成している場合の差異は興味ある点であるが、ここには論じない。

図 1 各温度における強伸度曲線

3・4 X線広角回折および小角散乱

延伸、乾熱乾燥糸の X 線広角回折図を図 2 に示した。ポリアクリロニトリルおよび強くはないが酢酸セルロースの結晶性干渉が

認められる。

結晶性部分に結晶性重合体が集まり、非晶性部分に非晶性重合体が集まるという考え⁴⁾、あるいは同じ重合体同士が集まり易いという考えが成り立つとすれば、アクリル重合体はアクリル重合体の結晶性領域を、酢酸セルロースは酢酸セルロースの結晶性領域を形成することが考えられ、上記の X 線回折図はこの考えがある程度妥当であることを示している。

この試料には酢酸セルロースにポリアクリロニトリルがグラフトしたものほかに、酢酸セルロースに結合しないポリアクリロニトリルも存在していると考えられる。したがって、後者による干渉を考えることも必要であるが、他の諸性質の検討からグラフト共重合体が相当程度存在すると考えられること、および強くはないが酢酸セルロースの結晶性干渉も認められることから、図 2 の干渉にはグラフト共重合体自体の寄与が大きいと思われる。

つぎに延伸風乾試料および乾熱乾燥試料の X 線小角散乱強度曲線を図 3 に示した。散乱強度曲線の形状には特に変化が認められない。

図 2 X線回折図

図 3 小角散乱強度曲線

(1): 延伸、風乾試料 (2): 延伸、乾熱乾燥試料

3・5 超薄切片電子顕微鏡写真

延伸、乾熱乾燥試料の超薄切片電子顕微鏡写真 (繊維軸に直角

4) 山下隆男, 岡村誠三, 高分子化学, 15, 363 (1958).

方向)を図4に示す。前報^{1,2)}に示したアクリル重合体と酢酸セルロースの単純な混合紡糸試料と著しく異なることが認められ、グラフト共重合体生成の可能性と、その効果を明瞭に物語っている。

すなわち、前報に示した単純混合試料に認められたアクリル重合体と酢酸セルロースの不均一な混合状態は全く認められず、非常に均質化している。後述する諸特性の測定から明らかなように本試料中にはポリアクリロニトリルに結合した酢酸セルロースが約20%程度含まれており、同時に酢酸セルロースにグラフトしていないポリアクリロニトリルも存在すると考えられるが、グラフト共重合体の枝成分であるポリアクリロニトリルが、単独に存在するポリアクリロニトリルに親和性を有し、一方、酢酸セルロースはポリアクリロニトリルに結合、拘束されているために均質な沈殿構造を形成したものと考えられる。

図4 超薄切片電子顕微鏡写真

本試料においてはあらかじめアセトン抽出処理によって単独に存在する酢酸セルロースを除去したが、それが存在した場合もグラフト共重合体の結合剤の効果のためにポリアクリロニトリルと酢酸セルロースの相溶性が向上し、均質な沈殿構造を形成し得ると考えられる。

3.6 断面顕微鏡写真

延伸、乾熱乾燥試料の断面顕微鏡写真を図5に示す。前報²⁾に示したポリアクリロニトリルと酢酸セルロースの単純な混合紡糸試料に比べて十分緻密な構造を示している。

図5 断面顕微鏡写真

3.7 染色性

延伸、乾熱乾燥糸を分散染料 Celliton Fast Orange GR 2% owf, 塩基性染料 Maxilon Red BL 8% owf を用い、温度 98℃, 時間 60 分、浴比 1:100 において染色したときの染着度を

表3に示す。分散染料に対する染着度は延伸倍率が小さいためかなり大きく、前報²⁾の酢酸セルロース混合率約25%の値に近い。

表3 染着度

染料	分散染料 Celliton Fast Orange GR	塩基性染料 Maxilon Red BL
染着度(%)	52.6	12.1

塩基性染料に対する染着性は主としてアクリル重合体の末端に存在する重合開始剤残基によると考えられる。

3.8 比重、吸湿性

比重： d_4^{25} 1.194；吸湿率：1.1%。この値を前報²⁾のポリアクリロニトリルと酢酸セルロースの混合紡糸試料と比較すると比重は酢酸セルロース混合率約15%、吸湿率は約20%のところに相当している。しかし、試料の延伸倍率、緻密度が異なるのでおよその対応をみる程度にとどまる。

3.9 重合体の元素分析

試料の元素分析結果は表4のとおりであって、酢酸セルロースの酢酸価を54%とし、N%とO%から酢酸セルロースの混合率を計算すると20.3%の値が得られる。この値は前述の染着度、比重、吸湿率からの推定とそれほど大きく異ならない。

表4 元素分析結果

C	N	O	H
59.78%	20.36%	8.85%	7.79%

3.10 重合体の沈殿性

酢酸セルロースにポリアクリロニトリルをグラフトさせた場合には、その沈殿性が変化すると考えられる。著者らはここで得たアセトン不溶重合体の10% DMSO 溶液20gにアセトンを添加してその沈殿性を検討した結果、約48mlを加えるまで沈殿が起こらなかった。ちなみに $[\eta]=2.17$ のポリアクリロニトリルの場合には約33mlで沈殿が生成した。ここで得たグラフト共重合体のポリアクリロニトリル鎖長は測定していないが、沈殿剤所要量の増加には幹重合体である酢酸セルロースの影響がかなり大きいように思われる。

3.11 結言

以上著者らはここで得た混合重合体繊維について若干の検討を行ない、前報^{1,2)}の単純な混合紡糸繊維とかなり異なった点を見出した。

すなわち、試料の外観、重合体の沈殿性、断面顕微鏡写真、超薄切片電子顕微鏡写真などにグラフト共重合体の生成とその効果を示す結果を得た。

グラフト共重合体がその幹、枝を構成する相異なる重合体相互の相溶性を向上し得ることは容易に考えられる。そして、湿式紡糸のように重合体の沈殿によって繊維が形成される場合に、それが得られる繊維の性質にどのような影響を与えるかは興味ある問題である。

本報の試料には酢酸セルロース-アクリロニトリルグラフト共重合体にポリアクリロニトリルが混在していると考えられ、より簡単な系であるが、単純な混合紡糸において認められた重合体相互の相溶性、沈殿性の差異にもとづく不均質な沈殿構造の形成が著しく少なくなることが認められた。幹、枝を構成する異種重合体成分が共存する場合にもグラフト共重合体の存在による沈殿構造の均質化効果は十分あらわれるものと考えられる。

また、試料中に含まれる遊離のポリアクリロニトリルとグラフト共重合体の量的割合も重要な点であるが、ここではこれらの分離は行なわなかった。前報に述べたような沈殿構造の不均質化が全く認められなかったことからグラフト共重合体は相当程度存在していると考えられる。

発表を許可された当社技術開発部長沼田靖行氏ならびに愛媛研究室長湯木和男氏に深謝する。なお、電子顕微鏡写真の撮影は当社中央研究所主席研究員加藤嵩一博士にお願いした。後記して謝意を表する。

メチロール化 2-置換-4,6-ジアミノ-s-トリアジンによる綿布の加工効果 (I)

(昭和 43 年 12 月 11 日 受理)

田代 辰夫・安 田 誠*

メチロール化 2-置換-4,6-ジアミノ-s-トリアジン(MXT)による綿布の加工効果について検討した。MXTはメトキシ(MMT), イソプロポキシ(MIPT), モノエチルアミノ(MMET), モノエタノールアミノ(MMEL), ジエタノールアミノ(MDEL)基を持つメチロール化ジアミノ-s-トリアジンである。比較のためにメチロールメラミン(MM)も用いた。キュアリング触媒として硝酸亜鉛を用い、常法にしたがって加工を行なった。触媒量は樹脂量に対し、2,4 および 6% 添加し、キュアリングは 150°C, 5 分行った。

付着樹脂量は触媒量 4% 添加で最大となったが、しわ回復角は 6% 添加のものは 2,4% 添加のものより大きく、引裂強度は触媒量が増加すると減少する。しかし、ひだまさつ強度では一定の傾向に見られなかった。一般に、付着樹脂量としわ回復角の関係はバラツキが大きく、一定の傾向は見られず、10% 以上の付着樹脂量ではしわ回復角は増大しない。引裂強度は付着樹脂量が増加すると減少する。家庭洗濯による綿布上の加工剤の脱落率は 30 回洗濯後 5~10% で比較的少なく、しわ回復角保持率は 95% 以上であり、家庭洗濯には充分耐えられる。塩素漂白後のスコッチテストによる着色はほとんどなく、強度保持率は 80% 以上であった。

各加工剤による加工効果は MDEL>MMEL>MMET>MIPT $\geq$ MMT の順位になるであろう。

1 緒 言

ジメチロール尿素、ジメチロールエチレン尿素あるいはメチロールメラミン等の熱硬化性繊維加工剤を木綿織物に加工すると、一般にしわ回復角は増大するが、引裂強度を低下させる欠点がある¹⁾。これを補う目的で他の物質、例えば柔軟剤²⁾、ポリエチレン^{3,4)}あるいはシリコン⁵⁾などを併用する方法が試みられている。

著者らは熱硬性樹脂加工による引裂強度低下を防止する一つの方法としてつぎのことを考えた。即ちメラミンのアミノ基 1 箇をアルキル基で置換して 2-置換(X)-4,6-ジアミノ-s-トリアジン(XT)とし、これをメチロール化合物(MXT)として綿布を加工するとき、アルキル基の存在により、引裂強度の低下が緩和され、また織物の硬化が少なくなるであろうと想定した。そして、Xとして種々のアルコキシ基およびアルキルアミノ基を導入した MXT による加工綿布の X の相違による加工布の性質変化を検討

しようと考えた。

この種の化合物による加工研究として、2-ジアルキルアミノ(あるいはジヒドロキシアルキルアミノ)-4,6-ジアミノ-s-トリアジンのメチロール化合物による加工特許⁶⁾があるが、これにはデータはあまり報告されていない。また Vail ら⁷⁾は抗次亜塩素酸ソーダ漂白による黄褐色化防止を目的とした加工について報告しているが、これは筆者らの目的と異なるものである。

そこで著者らは水溶性の MXT 数種を用いて綿布の加工効果を検討した。これらの MXT のうち、メチロール化 2-メトキシおよびイソプロポキシ-4,6-ジアミノ-s-トリアジンによる加工効果はすでに発表した⁸⁾が、今回は前回と異なる触媒を用いたので、また他と比較するためにこれらについても検討した。MXT と比較するために、MM による加工も若干検討した。

2 試料と実験方法

2.1 加工剤の調製

2.1.1 2-置換-4,6-ジアミノ-s-トリアジン XT の調製は Controulis ら⁹⁾ および Dudley ら¹⁰⁾ の方法で塩化シアヌルから合成した。M は市販一級品である。それらの融点を表 1 に示した。

6) to Rohm & Haars-Hurwitz, U.S.P., 2833674 (1958).

7) S.L. Vail, J.G. Frick, J.D. Reid, *Am. Dyestuff Repr.*, 50, 356 (1961); 51, 622 (1962).

8) 田代辰夫, 村瀬良一, 昭和 35 年度繊維学会秋期研究発表会 (1960.10).

9) J. Controulis, C.K. Banks, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1946 (1945).

10) J.R. Dudley, J.T. Thurston, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2986 (1951).

*1 Tatsuo TASHIRO, Makoto YASUDA 繊維高分子材料研究所: 横浜市神奈川区沢渡.

1) 例えば D.D. Gagliardi, A.C. Nuessel, *Am. Dyestuff Repr.*, 40, 409 (1955).

2) A.R. Smith, *Text. Res. J.*, 26, 836(1956); F. Kočevár, B. Pregrad, *Reyon Zellwolle* 1956, 88.

3) J.D. Reid, J.G. Frick, R.M. Reinhardt, R.L. Arceneaux, *Am. Dyestuff Repr.*, 48, 81 (1959).

4) S.L. Vail, J.G. Frick, P.J. Murphy, J.D. Reid, *Am. Dyestuff Repr.*, 50, 200 (1961).

5) A.A. Cook, N.C. Shane, *Text. Res. J.*, 25, 105(1955); J.V. Benninate, G.L. Drake, J.D. Guthrie, *Am. Dyestuff Repr.*, 51, 394 (1962); J.B. Bullock, C.M. Welch, *Text. Res. J.*, 35, 459 (1965).