

γ線照射ポリエチレン繊維のメタクリル酸 グラフト重合による染色性改善について*

会田 源作**・三石 賢**・石田 保**

Gensaku AIDA, Masaru MITSUISHI and Tamotsu ISHIDA: On the
Improvement of the Dyeing Properties of Polyethylene Fibers
by Graft Polymerizing Methacrylic Acid by
means of γ -ray Initiations.

(1960年9月1日受理)

繊維のうちで染色の困難なものには、繊維を構成している高分子の原子または原子団に染料分子に対して親和性のあるのがないか、あるいは繊維高分子自体には、染料の座席となる原子または原子団を含んでいるが、繊維の構造が密であるために、染料の拡散速度が小で染色の困難なものがある。

ポリエチレン繊維は前者に属するものである。これらの難染性合成繊維の染色性を改善するための一方法は、繊維高分子内に染料座席をつくる事が必要であると考えられるが、それには、繊維に染料親和性基をもつ物質を反応させることも一つの方法である。更にこの方法には親和性基をもつ物質をグラフト重合させて、染色性を改善することが考えられて、すでに若干行われている¹⁾。

染料親和性単量体には次のものが考えられる。

塩基性染料に対しては、アクリル酸、メタクリル酸、及び醋酸ビニール。また酸性染料に対しては、ビニールピロリドン及びエチレンイミンなどが考えられる。

一方ポリエチレン繊維のグラフト重合開始ラジカルをつくるためには、 γ 線などの放射線によるもの紫外線によるもの²⁾、あるいは熱酸化による方法^{***}などが考えられている。ポリエチレンに γ 線又は紫外線を照射した場合、ラジカルが出来るが、酸素が共存する場合にはラジカルが酸素と反応してパーオキシドが出来る。試料が十分にうすく、酸素が十分に存在すれば架橋はほとんど生ぜずラジカルは酸素と結合すると考えられている。

一般にはハイドロパーオキシド又はジパーオキシドが生じ、これが単量体と反応してグラフト反応をすると考えられている。

この報告では、ポリエチレン繊維に γ 線照射を行い、メタクリル酸をグラフト重合し、塩基性染料で染色した結果について報告する。

本研究を行うにあたって、御指導と御便宜をたまわつた京都大学教授岡村誠三氏及び試料をたまわつた三井化学株式会社に感謝します。

実 験

1. 試 料

* 本報告の一部は繊維学会春期研究発表会において講演した(1960)。

** 信州大学繊維学部色染化学教室

*** Chem. Eng. News, 11, 51 (Aug. 1958) NATTA はこの方法で染色性モノマーをグラフト重合させてポリプロピレンの染色性を解決した。

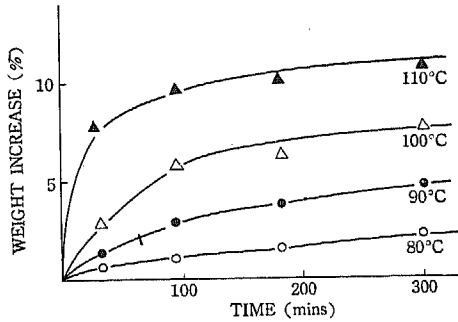


Fig 1. Weight increase after graft reaction of multifilament.

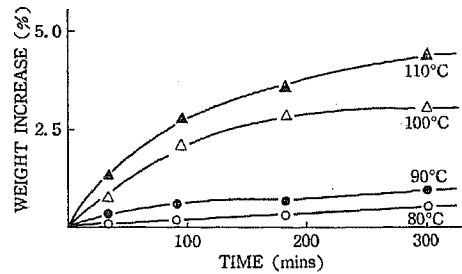


Fig 2. Weight increase after graft reaction of monofilament.

三井化学株式会社，自黒研究所より提供されたハイゼックス・ポリエチレン繊維はマルチフィラメント (200d/20F) 及びモノフィラメント (200d) であつて，これをエタノールとベンゼンが 1 : 1 の混合溶液によつて十分精製して用いた。

重合単量体はメタクリル酸 (ヒドロキノ0.03%含有) を蒸留して用いた。

2. γ 線照射

照射線源は京都大学化学研究所内の Co^{60} -200 キュリーであつて，線量率は， 1.24×10^4 Rad/hr，全照射量は $1.17 \sim 1.18 \times 10^6$ Rad である。

また照射方法は室温，空気中で行い，前照射法によつた。

3. グラフト重合

照射した試料は 10^{-2} mm Hg の減圧下で，油浴中において，メタクリル酸中でグラフト重合反応を行い，反応後，試料を無水アルコールに浸漬して攪拌し，生じたと思われるメタクリル酸のホモポリマーを除いた。グラフト重合量は，グラフト重合物の重量増加率によつて表わす事にした。

Table 1. Adsorption of Astrazone Red BBL by multi-filament of graft reacted polyethylene fiber

Reaction temp.	Weight increase	DYE on Fiber (%)
110°C	0.00%	0.009
	1.34	0.017
	3.75	0.062
	6.21	0.152
	8.50	0.245
	10.93	0.334
100°C	0.00	0.009
	2.50	0.025
	3.81	0.049
	6.22	0.118
	7.85	0.181

Table 2. Adsorption of Rhodamine 6GCP by multifilament of graft reacted polyethylene fiber.

Reaction temp.	Weight increase %	DYE ON Fiber %
110°C	0.00	0.002
	2.71	0.021
	5.18	0.044
	7.10	0.071
	8.71	0.120
	10.53	0.180
100°C	0.00	0.002
	4.50	0.020
	7.71	0.051

4. 染色方法, その他

Astrazone Red BBL (バイエル社) 及び Rhodamine 6GCP (C. I. Basic Red 1) の20% 溶液を用い, 常法によつて60分間染色し10%の醋酸によつて染料を溶出し, K. A. K. 式光電管比色計によつて染着量を比色定量した。またグラフト重合物の M. P. の測定は, うすいガラス管に試料を入れ, 濃硫酸中に浸しておこなつた。

実験結果

1. γ 線を照射したマルチフィラメント及びモノフィラメントに対するグラフト重合量は第1及び第2図に示す通りである。
2. グラフト重合物の Astrazone Red BBL 及び Rhodamine 6GCP 吸着量は第1及び第2表に示す通りである。
3. グラフト量とハイゼックス・ポリエチレン繊維の M. P. との関係は第3表に示す通りである。

Table 3. Melting point of graft reacted polyethylene fiber

weight increase	m. p. ($^{\circ}$ C.) of multi-filament	m. p. ($^{\circ}$ C.) of mono filament
0.00	124.2	125.0
1.00	124.2	—
2.31	—	125.0
2.40	124.1	—
4.48	—	124.7
5.25	122.6	—
6.60	121.8	—
6.72	—	124.3
8.41	121.5	—
9.70	120.8	—
11.50	119.7	—

考 察

第1及び第2図に示す通り, かなりのメタクリル酸がグラフト重合する事が認められるが, これはグラフトの座席が多いのか, 高分子のメタクリル酸重合体がグラフトしたのかは, これだけの実験ではわからない。しかし, マルチフィラメントにくらべて, モノフィラメントの重合度の小さいのは, 重合反応の時にメタクリル酸の拡散がフィラメント内部まで達するのに時間がかかるのも1つの原因であるが, 太いフィラメント内部にはパーオキシドの生成が困難であるために, γ 線照射によつて, 架橋結合などが生じる可能性が大きいのも原因だと考えられる。

第1及び第2表に示す通り, Astrazone Red BBL 及び Rhodamine 6GCP のグラフト重合物による吸着量はグラフト度の大きくなるに従つて大となる。例えばマルチフィラメントの場合, Astrazone Red BBL ではグラフト度が, 10.93% の場合に 0.334% の吸着量があり, Rhodamine 6GCP ではグラフト度が10.53%の時0.18%の吸着量がある。これは, 実用的見地から見ては十分の染色濃度があると考えられる。

グラフト重合反応後のフィラメントの融点の低下は, 当然に予想される。例えばマルチフィラメントでは11.5%のグラフト度の場合, M. P. は約120 $^{\circ}$ Cとなる事が認められる。これは, ポリエチレン繊維の様に比較的低温の M. P. を持つものにとつては考慮されなければならない。

なお, クラフトロンATM-2型によつて強力伸度を測定した結果では, γ 線照射物はグラフト重合したものも, 染色したものもいずれも強力伸度が減少している事が認められた。

参 考 文 献

- 1) たとえば大西：化学と工業 11, 329 (1958)
高分子 7, 58 (1958)
- 2) たとえばG. OSTER：J. Polym. Sci., 34, 671 (1959)

Summary

By means of γ -ray initiation Hi-Zex polyethylene fiber was graft-polymerized with methacrylic acid and by this graft reaction the dyeing properties of the polyethylene fiber with basic dyes (Astrazone Red BBL and Rhodamine 6GCP) was much improved.