

## アセテート繊維の改質加工に関する研究 (第3報)

アセテート織布に対するアクリル酸ブチルの気相グラフト重合反応

鈴木 公宏<sup>\*</sup>・木戸猪一郎<sup>\*\*</sup>・藤井 重敏<sup>\*\*\*</sup>・井上 康利<sup>\*\*\*\*</sup>

### Studies on the Modification and Finishing of Acetate Fiber. (III)

#### Graft Polymerization of Butyl Acrylate onto Acetate Fabric by the Vapour Phase Method.

Kimihiko SUZUKI, Ichiro KIDO, Shigetoshi FUJII, Yasutoshi INOUE

(Received Apr.15, 1968)

Hitherto vinyl monomers were graft-polymerized upon acetate fabric by the vapour phase method to increase the dry or wet crease-resistance of the fabric.

Among vinyl monomers, butyl and propyl acrylate were most effective. In this report, the conditions of their polymerization reactions upon an acetate fabric (taffeta) were investigated.

The acetate fabric was soaked in ceric ammonium nitrate solution of 20% AcOH at 25 or 40°C for 30 min, and after centrifugal separation of the pre-treating liquid from the specimen, it was allowed to react at 40°C with monomer vapour in a vessel containing monomer liquid in which air or nitrogen atmosphere had been evacuated by the freezing method. Non-freezing method was also used. In this method, the monomer was allowed to coexist with aqueous acetic acid of a proper concentration in two layers and the atmosphere was evacuated at 40°C almost to the sum of vapour pressures of the two liquids (for example 50mm Hg). This prevented drying of the pretreated specimen and made freezing of the monomer unnecessary. Results obtained are as follows :

In the freezing method,

(1) Graft polymerization of BA upon the acetate fabric is so much influenced by air atmosphere that above 20 mmHg of its pressure BA does scarcely polymerize. In nitrogen atmosphere above 100 mmHg pressure, the polymerization decreases rapidly.

(2) BA does not polymerize below 0.02 M of Ce concentration of the pre-treatment at 3 mm Hg of air pressure in the reaction vessel.

(3) The rate of BA polymerization becomes larger with Ce concentration of the pretreatment in the range of 0.01 to 0.10 M.

(4) The rate of BA polymerization is the largest at 20°C in the range of 0°

\* 助教授 \*\* 教授 \*\*\* 学生 (現在敷島紡績K.K.) \*\*\*\* 学生 (現在栄工業K.K.)

to 60°C of the pretreatment temperature.

(5) The rate of BA polymerization becomes larger with AcOH concentration in the range of 0 to 30% AcOH of the pretreating solution.

(6) The rate of BA polymerization becomes larger with the impregnation of the pretreating solution in its range of 30 to 90%.

In the non-freezing method,

(1) The rate of BA polymerization is the largest at 40 to 60% AcOH of aqueous solution coexisting with the monomer.

(2) The optimum conditions of the pretreatment are Ce 0.05 M, AcOH 20%, the temperature 25°C, the time 30 min and the impregnation 70%.

The optimum conditions of the polymerization reaction are the coexistence of BA monomer and 40% AcOH (1:1) the pressure 50 mm Hg and the temperature 40°C.

## 1 緒 言

アセテート繊維に対するビニルモノマーの気相グラフト重合反応については先に報告<sup>1)</sup>したので、今回は主としてアセテート織布に対するビニルモノマー特にアクリル酸ブチルのグラフト重合反応について報告する。これはアセテート織布の防しわ加工にはビニルモノマーのグラフト重合を利用できるが、そのうちアクリル酸ブチルが最も好成績を与えたからである<sup>2)</sup>

アセテートに対してはスチレンを用いる放射線による研究が多く、化学的開始剤を用いるものでは井手<sup>3)</sup>や町田<sup>4)</sup>の研究があるのみである。著者らは酢酸セルロースに対するビニルモノマーのグラフト重合反応を溶液状(均一相)および繊維状(不均一相)で行なってきたが、今回は繊維状反応のうち織布に対するアクリル酸プロピル、アクリル酸ブチルなどの気相グラフト重合反応を主として行なった。アセテート織布に対するいわゆる樹脂加工はアセテートの疎水性のために行なわれないので、その代りの一としてグラフト重合加工を施すためには、まずグラフト重合反応の条件を探究しなければならないと考える。

## 2 実験方法

### 2.1 試 料

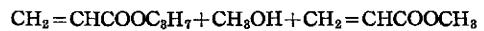
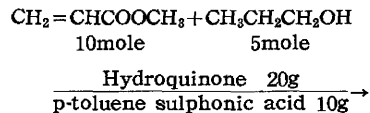
アセテート織布の試料は糊抜精練タフタで、酢酸価53.7%のアセテートより成り、平織タテ40本/cm、その単繊維は4d、ヨコ23本/cmでその単繊維は4.8dである。

### 2.2 ビニルモノマー

使用したビニルモノマーは主としてアクリル酸プロ

ピル(PA)およびアクリル酸ブチル(BA)であるこのうちアクリル酸プロピルはアクリル酸メチルとプロピルアルコールとより合成し、アクリル酸ブチルは市販品を常法に従って精製した。

### 2.3 アクリル酸プロピルの合成<sup>5)</sup>



n-プロピルアルコールは無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で脱水してから、1ℓのフラスコにn-プロピルアルコール60g、マグネシウム5g、ヨード0.5gの割合でその1/2量あてを加え、逆流冷却器をつけてヨード色が消失するまで約2.5hr沸騰させた。生成Mg-プロピレートに脱水したプロピルアルコールを加え、逆流冷却器をつけて1/2hr、100°C前後で沸騰させた後、湿気をしゃ断して蒸留した。アクリル酸メチルはCaCl<sub>2</sub>で脱水後吸引濾過し、蒸留して沸点80.5°Cの留分を採取した。

アクリル酸メチル2に対してプロピルアルコール1の割合で反応させると収率73~81%でアクリル酸プロピルが得られ、その最終蒸留物をガスクロストグラフィーにかけると90~92%の純度が得られた。

### 2.4 グラフト重合反応

#### 2.4.1 前 処 理

重合開始剤として硝酸第二セリウムアンモニウムCe(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>・2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>・xH<sub>2</sub>Oを用いた。アセテート織布は11×28cm、約3gの試料を所定濃度のセリウム

塩溶液75mlに所定の温度で30分浸せきし、そのさい布中の空気を除くために減圧脱泡を約1分間行なった。浸せきを終えたアセテート布は取り出してサラン網にはさみ、遠心分離機にかけて残液率約50~70%まで除液した。

#### 2・4・2 凍結減圧法による反応

反応容器として2ℓ広口瓶を用い、試料布は3g×2枚入れ、30mlのモノマーを瓶底に加えてアセトン・ドライアイスで凍結し、空気圧3mmHgまで吸引して溶封した。ついで室温に1.5hr放置してから所定温度の恒温槽につけて反応させた。

#### 2・4・3 非凍結減圧法による反応

まず前処理としてアセテート布8×15cm、約1gの試料を所定濃度のCeを含む20%酢酸30mlに25°C、30min浸せきし、そのさい1minの吸引脱泡を行ない、ついで70%残液率まで遠心除液した。上述の凍結法は実用的でなく、容器内の布の温度がモノマー蒸気の温度と等しくなるまでに時間を要することなどの欠点があるために、非凍結法による研究を行なったのである。これは反応容器底にモノマーとある濃度の酢酸水溶液とを等量入れて減圧にする方法であって、両液は互に溶解し合うため、そのときの酢酸濃度に応じた液量の2液層をつくり、40°Cにおける両液相の蒸気圧の和近くまで(例えば50mmHg)減圧にしさえすれば空気はほとんど除かれ、しかも前処理布は乾燥せず、減圧の程度も実際的に行ないやすい利点がある。

#### 2・4・4 後処理

反応後試料はよく水洗し、60°C、5hr減圧乾燥後重量増加率を求めた。ついでベンゼンによりソックスレー抽出を行ない、ホモポリマーを除いてグラフト率を求めた。

### 3 実験結果および考察

#### 3・1 アセテート織布に対するアクリル酸ブチル(BA)のグラフト重合(凍結法)

##### 3・1・1 重合反応速度に及ぼすふん囲気の影響

アセテート布3g×2枚をCe0.05M、40°C30min浸せき後遠心除液し、モノマー30mlを用いて40°Cで反応させるとき、反応時間1hrにおける重量増加率及びグラフト率に及ぼすふん囲気(空気または窒素)および減圧(20°C、-60°Cにおける)の影響はFig.1のようである。これによると空気の影響が極めて大きく、凍結時の空気圧20mmHg以上においてはほとんど重量増加が認められない。また窒素置換しても窒素

圧とともに急速に重量増加率が減少するが、これは窒素中に少量の酸素を含むこと、BAの40°Cにおける蒸気圧が11mmHgであって、その蒸発速度がふん囲気の圧力の増加とともに低下するためと考えられる。

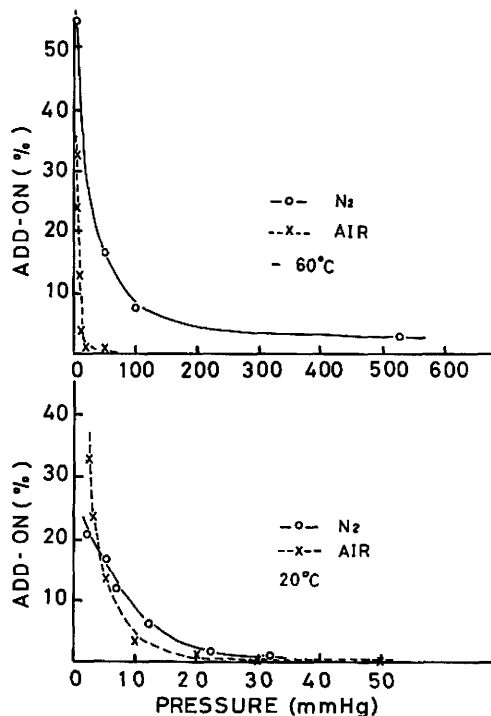


Fig. 1 Add-on of BA upon the acetate fabric at 1 hr of reaction time vs. pressure of air or N<sub>2</sub> atmosphere at -60°C or 20°C (Pre-treatment: Ce 0.05M, AcOH 20%, 40°C, 30 min; reaction: 40°C, 1hr)(freezing method)

以上のように、BAのグラフト重合反応において空気の影響が大きいことが分ったが、凍結を行なわずにまた窒素置換を行なわずに吸引しても重合させることが可能であることも分った。ただこの際繊維に付着している前処理液の乾燥に対して注意を払わねばならないから、まず凍結後減圧にする方法を研究した。

##### 3・1・2 反応度および反応速度に及ぼす前処理Ce濃度の影響

アセテート布3g×2枚を各種濃度のCe塩の20%酢酸溶液を用いて、40°C、30min浸せき後遠心除液し、モノマーBA(30ml)を用いて40°C窒素圧5mmHgまたは空気圧3mmHgで1hr反応させたとき、反応度(重量増加率およびグラフト率)とCe濃度との関係はFig.2のようである。これによるとCe濃度の

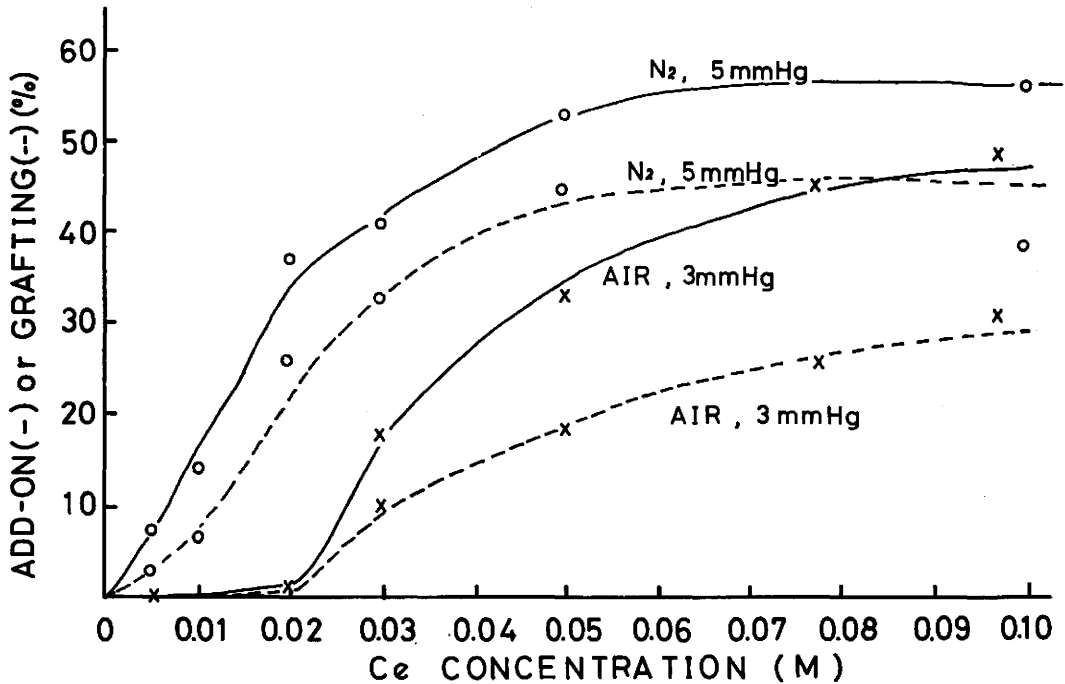


Fig. 2 Add-on or grafting of BA upon the acetate fabric at 1hr of reaction time vs.  $C_e$  concentration of the pretreating solution (pretreatment : AcOH 20%, 40°C ; reaction : 40°C,  $N_2$  5 mmHg or air 3 mmHg)(freezing method).

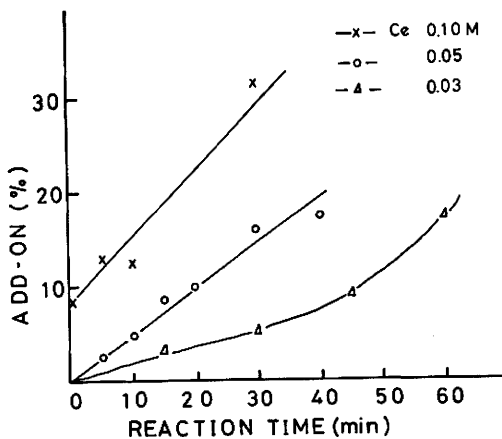


Fig. 3 Add-on of BA upon the acetate fabric at different  $C_e$  concentrations of the pretreating solution vs. reaction time (pretreatment : AcOH 20%, 40°C, 30min ; reaction: 40°C, air 3 mmHg)(freezing method).

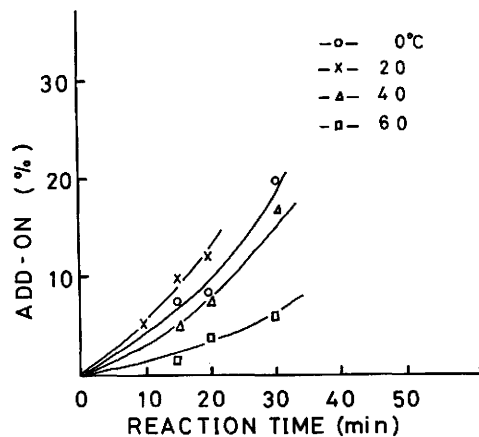


Fig. 4 Add-on of BA upon the acetate fabric at different temperatures of the pretreatment vs. reaction time (pretreatment :  $C_e$  0.05M, AcOH 20% ; reaction : 40°C, air 3 mmHg) (freezing method).

増加とともに反応度が增加しているが、 $C_e$  0.05 ~ 0.07M以上の場合にほぼ反応度が一定か極大になるようである。これらのうち  $C_e$  0.03, 0.05, 0.10Mについて、空気圧 3 mmHg における初期反応速度は、

Fig. 3 のようである。この場合の反応時間は反応容器を凍結して減圧溶封後、内部の温度が室温になったときを反応時間0とするために、 $C_e$  の高濃度ではこの点においてすでに反応が起きている場合が生じた。

### 3・1・3 重合反応速度に及ぼす前処理温度の影響

Ce 0.05 M, 残液率50%の条件で各種温度で前処理し, 40°C, 空気圧 3 mmHg で反応させるとき, BAの重合反応速度に及ぼす前処理温度の影響はFig. 4 のようである。これによると前処理温度 20°C で極大を示し, それ以上ではかえって反応速度が減少する。これは Ce によって生成する酢酸セルロースラジカルが高温ではさらに Ce によって酸化消滅するためである。

### 3・1・4 重合反応速度に及ぼす前処理酢酸濃度の影響

Ce 0.05Mの各種濃度の酢酸溶液を用い, 40°C, 30 min, 残液率 50% の条件で前処理し, 40°C, 空気圧 3 mmHg で反応させたときの重合速度曲線は Fig. 5 のようである。これによると, 前処理酢酸濃度が増大するほど反応速度も大きくなっている。これはもちろんアセテート繊維の膨潤によってラジカル生成も従って重合も速やかになるためである。

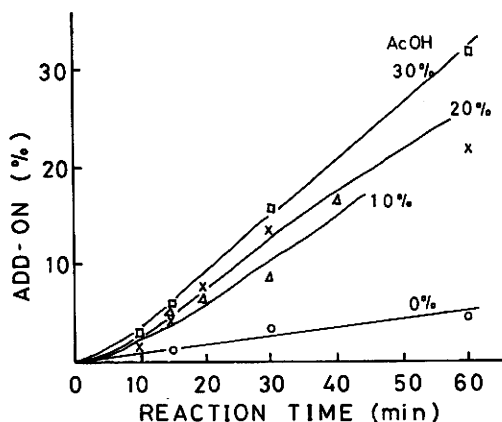


Fig. 5 Add-on of BA upon the acetate fabric at different AcOH concentrations of the pre-treating solution vs. reaction time (pretreatment : Ce 0.05 M, 40°C, 30min ; reaction : 40°C, air 3 mmHg)(freezing method).

### 3・1・5 重合反応速度に及ぼす前処理残液率の影響

Ce 0.05M, AcOH 20%, 40°C, 30min浸せきし, 各種残液率まで除液し, 40°C, 空気圧 3 mmHg で反応させたときの初期重合速度曲線は Fig. 6 のようである。これによると残液率30%から90%まで増大するほど重合速度は大きくなっているが, これはもちろん Ce 含有量が多くなること, BA蒸気の繊維に付着している前処理液への溶解や置換が多くなることによるものである。

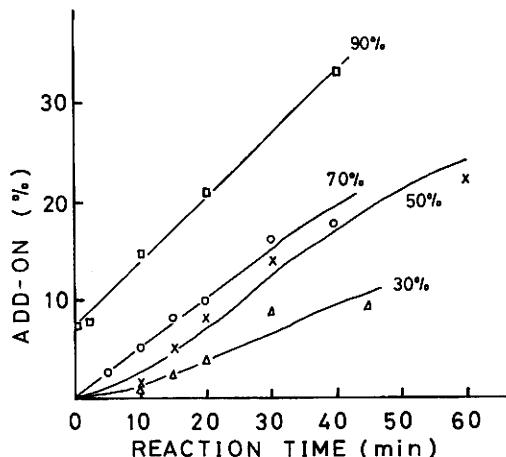


Fig. 6 Add-on of BA upon the acetate fabric at different impregnations of the pre-treating solution vs. reaction time (pretreatment : Ce 0.05M, AcOH 20%, 40°C ; reaction : 40°C air 3 mmHg)(freezing method).

### 3・2 アセテート織布に対するアクリル酸プロピルのグラフト重合反応 (凍結法)

Ce 0.05M, AcOH 20%, 25°C, 30min浸せき後残液率70%にまで除液し, PAまたはBAを反応容器底に入れて凍結後空気圧 5 mmHg にまで吸引し, 溶封後室温にもどしてから所定温度で反応させたときの重合速度曲線はFig. 7のようである。これによるとBAに比べてPAの重合が著しく速いことが分るが, これはもちろん両モノマーの蒸気圧の相違によるものである。

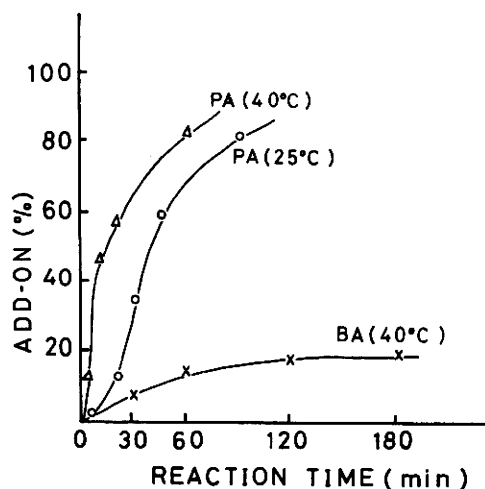


Fig. 7 Add-on of PA or BA upon the acetate fabric vs. reaction time (pretreatment : Ce 0.05M, AcOH 20%, 25°C, 30min ; reaction : 25°C or 40°C, air 5 mmHg)(freezing method).

3.3 アセテート織布に対するアクリル酸ブチルのグラフト重合反応 (非凍結法)

3.3.1 重合反応速度に及ぼすモノマー共存酢酸濃度の影響

Ce 0.05M, AcOH 20%, 25°C, 30 min 残液率70%の前処理を行なった後, 0~100%の酢酸とBAとを1:1に共存させ, 50 mmHg 圧まで吸引後反応させた結果はFig. 8のようである。また50, 60, 70 mmHg 圧における1hrの重量増加率と共存酢酸濃度との関係はFig. 9のようである。これらによると気圧が低下するに従って重量増加率が大きくなること, AcOH40~60%において重合速度が最大になることが分る。モノマーBAと各種濃度の酢酸水溶液とを1:1の割合で共存させたとき, 上層(BA)と下層(酢酸水溶液)との割合は Table 1 のようになり主としてBAへのAcOHの溶解が起こることが分る。

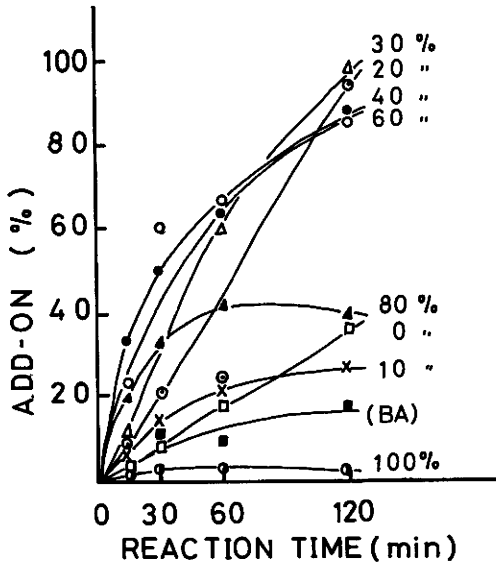


Fig. 8 Add-on of BA upon the acetate fabric at different AcOH concentrations of the coexisting solutions with monomer vs. reaction time (pretreatment : Ce 0.05M, AcOH 20%, 25°C, 30min ; reaction : 40°C, 50 mmHg)(non-freezing method).

共存酢酸濃度が40~60%より増大するとBAに溶解するAcOHの濃度が大きくなり, BAの蒸気圧が低下して反応速度が減少する。反対に共存酢酸濃度が40~60%より減少すると, BAに溶解するAcOHの濃度が小となり, BAの蒸気圧は上るが繊維に付着している前処理後の酢酸濃度が増加しないからその中へのBAの

溶解が減少し, やはり反応速度が低下するものと思われる。

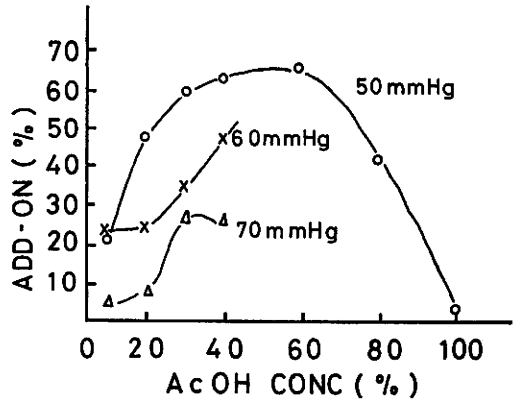


Fig. 9 Add-on of BA upon the acetate fabric at 1hr of reaction time vs. AcOH concentration of the coexisting aq. solution with monomer (pretreatment : Ce 0.05 M, AcOH 20%, 25°C, 30min ; reaction : 40°C, 50, 60, 70 mmHg)(non-freezing method).

Table 1 Volume ratios of upper layer (BA) to lower layer (aq. AcOH) for different AcOH concs.

Conc of AcOH	Upper layer (BA) : Lower layer (aq. AcOH)	
	Upper layer (BA)	Lower layer (aq. AcOH)
100%	mutually	soluble
80%	〃	〃
70%	80	: 20
60%	66	: 34
40%	58	: 42
20%	54	: 46
0%	50	: 50

3.3.2 デシケーターを利用するBAの気相グラフト重合反応

Ce 0.05M, AcOH 20%, 25°C, 30 min 残液率70%の前処理を行ない, モノマー共存酢酸濃度40%として, 40°C, 50 mmHg 圧で反応させたときの重合反応速度は Fig. 10 のようである。これによると重量増加率, グラフト率ともに反応時間に対してはほぼ直線的に増加する。

4 総括

(1) アセテート織布に対するアクリル酸ブチル(BA)のグラフト重合反応は空気の影響を著しく受けやすく, 20 mmHg 以上の圧力の空気中においてはほとんど重合しない。窒素の場合でも 100 mmHg 以上で

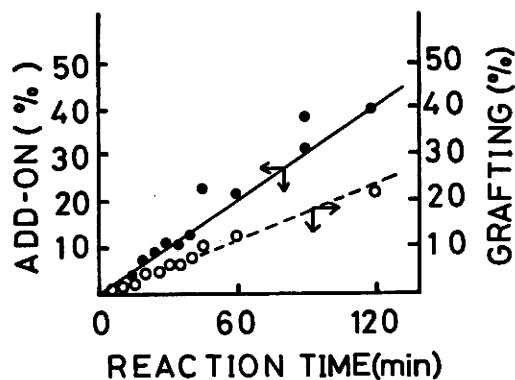


Fig. 10 Add-on or grafting of BA upon the acetate fabric vs. reaction time (pretreatment: Ce 0.05 M, AcOH 20%, 25°C, 30min; reaction: 40°C, coexistence of 40% AcOH with BA, 1:1, 50 mmHg) (desiccator method).

は重合が急減する。

(2) 凍結法前処理において、空気圧 3 mm Hg に減圧しても Ce 0.02M 以下ではほとんど重合しない。

(3) 同じく前処理 Ce 濃度 0.01~0.10 M の範囲では Ce 濃度が高いほど重合速度が大きくなる。

(4) 同じく前処理温度 0~60°C の範囲では 20°C において重合速度が最大になる。

(5) 同じく前処理酢酸濃度 0~30% の範囲では酢酸濃度が高いほど重合速度が大きくなる。

(6) 同じく前処理残液率 30~90% の範囲では残液率が高いほど重合速度が大きくなる。

(7) 非凍結法反応において、モノマーと共存させる酢酸濃度は 40~60% において重合速度が最大になる。

(8) 非凍結法において、前処理条件として Ce 0.05 M, AcOH 20%, 25°C, 30min 残液率 70% 重合条件としては、BA と 40% AcOH とを 1:1 の割合で共存させ、50 mmHg にまで減圧して 40°C で反応させる条件が好適であった。

#### 文 献

- 1) 木戸, 鈴木, 名村, 森; 福井大織研報告, 4, 41 (1966)
- 2) 鈴木, 木戸, 藤井 井上; 織学誌, 23, 559 (1967)
- 3) 井手, 半田, 中塚; 高化, 21 57 (1964)
- 4) 成田, 町田; 高化, 22, 79 (1965)
- 5) C. E. Rehberg, C. H. Fisher, J. Am. Chem. Soc. :66, 1203 (1944) C. E. Rehberg, Org. Syn., 26, 18

(昭和43年4月15日受理)