

氏名	池田徹雄 いけだてつお
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第629号
学位授与の日付	昭和48年9月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	官能基を有するモノマーのグラフト重合による繊維の化学的改質に関する研究

(主査)  
論文調査委員 教授 辻 和一郎 教授 岡村 誠三 教授 河合 弘 迪

### 論文内容の要旨

本論文はポリプロピレンその他の合成繊維および木綿に、アクリル酸その他の官能基を有するモノマーをグラフト重合することによるこれらの繊維の化学的改質に関する研究成果をまとめたもので、2編、全13章から成っている。

第1編はポリプロピレンを主として、二三の合成繊維について行った研究結果を述べたものである。緒言において、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニルなどの合成繊維は融点あるいは軟化点が低く、親水性が小さいことなどが用途によっては大きい短所であり、これらの改善を企図する本研究に対する有意義な素材であることを述べている。

第1章はポリプロピレン繊維に Co-60  $\gamma$  線前照射法によりアクリル酸をグラフト重合した後、さらに種々の金属塩水溶液で処理してグラフト鎖のポリアクリル酸の酸基を金属塩の形に変換し、それらの繊維の機械的、熱的、物理化学的性質を詳細に研究した結果を述べたものである。アクリル酸グラフト後 Na 塩処理を行った繊維は特に親水性を著しく向上し、グラフト率約10%において木綿と同程度の吸湿、吸水性を示し、摩擦帯電性が著しく減少することを認めた。アクリル酸グラフトならびに金属塩処理により繊維の機械的性質はほとんど低下せず、特に親水性が著しく向上する Na 塩後処理の場合も、抗張力、ヤング率などの機械的性質の水湿潤による低下は僅少であり、しかも合成繊維の一般的特性である熱セット性や水に対する形態安定性を保有することを見出した。カチオン染料、分散染料に対する染着性もアクリル酸グラフト、特に Na 塩後処理により著しく向上する。また見かけの融点（微小荷重下に空気中で温度上昇した場合の切断温度）はアクリル酸をグラフトしただけでも上昇するが、これをさらに Ca 塩、Na 塩などで後処理するとさらに著しく上昇し、グラフト率約20%で 300°C 以上に達し、繊維の熱収縮も僅少であることを認めた。

第2章ではポリプロピレン繊維にアクリル酸をグラフト重合した後、tris (1-aziridinyl) phosphine oxide (APO) で処理した繊維の一般的な性質について研究した結果を述べている。APO はアクリル酸

グラフト鎖の酸基と反応して橋かけ結合を生成しているものと推定した。見かけの融点は著しく上昇し、熱収縮は認められず、親水性、染色性の向上を認めた。

第3章はアクリル酸をグラフトした後で種々の化学処理を行ったポリプロピレン繊維の熱酸化安定性を、100°Cの空气中で長時間加熱した後の抗張力の測定により検討した結果を述べたものである。アクリル酸をグラフトしただけではかえって熱酸化が促進される。金属塩後処理の効果は金属の種類により著しく異なり、Ca, Ni, Ba, Zn はすぐれた熱酸化安定効果を与え、Cu, Cr, Mn, Co は著しく熱劣化を促進し、Na, Mg, Cd, Sn, Zr, Pb, Al などはその中間で影響は少ないことを認め、これらの効果の相違を金属の原子価数と関連付けて考察した。また APO による後処理は著しい安定効果を示すことを認めた。

第4章ではポリプロピレン繊維のアクリル酸グラフト鎖の酸基を、塩基性を異にする炭酸ナトリウムおよび酢酸ナトリウムで処理することにより中和度を変化し、吸湿性、熱酸化安定性に及ぼす中和度の影響を研究した結果を示し、中和度が高いことがこれらの性質に好影響を与えることを認めた。

第5章ではアクリル酸グラフトポリプロピレン繊維を APO を用いて後処理する場合、触媒として硼弗化亜鉛を使用する必要はないことを示した。

第6章はアクリル酸グラフトポリプロピレン繊維に種々の化学処理を行ったものの耐光性について研究した結果を述べたものである。アクリル酸のグラフトおよび種々の金属塩処理はかえって光劣化を促進するが、APO による後処理は光劣化を著しく抑制する効果があることを見出した。

第7章はアクリル酸グラフトポリプロピレン繊維およびその後処理物の熱酸化分解挙動を検討するために、差動熱分析および熱重量分析を行った結果を示したものである。

第8章ではアクリル酸グラフトポリプロピレン繊維およびその後処理物について動的粘弾性の研究を行い、後処理による橋かけ結合の機構などの推定を行った。

第9章はポリ塩化ビニル繊維にアクリル酸をグラフト重合し、さらに金属塩あるいは APO により後処理を行ったものの機械的性質、熱収縮、見かけの融点などを検討した結果を述べたもので、大体ポリプロピレン繊維の場合と同様な結果を得た。

第10章はナイロン6繊維に同様の処理を施したものの熱酸化安定性や耐光性について述べたもので、ポリプロピレン繊維の場合とは一致しない処理効果も認められた。

第2編は木綿に関する研究であり、木綿に分子間橋かけ結合を与えてしわ回復性を向上した場合に、強度的性質の著しい低下を来たすという実用上の問題点の改善を目標として、木綿に官能基を有するモノマーをグラフト重合した後、その官能基の反応性を利用して後化学処理により橋かけ結合を形成する本研究の意義を緒言において述べている。

第1章は木綿にアクリルアミドをグラフト重合し、さらに種々の条件下でホルムアルデヒドを作用させて橋かけ結合を形成した研究結果を述べたものである。これらの処理により乾、湿しわ回復性を著しく向上することができるが、抗張力の低下については満足な結果ではない。

第2章ではグリンジルメタクリレートグラフトした後、硼弗化亜鉛を触媒としてキュアリングし、エポキシ環の開環により橋かけ結合を形成するもので、適度の乾、湿しわ回復性を得たが、抗張力の低下については満足でない。

第3章ではアクリル酸をグラフトした後、APO を作用させて橋かけ結合を形成した研究結果を示している。これにより乾、湿しわ回復性を満足に向上し、しかも抗張力低下が少ない結果を認めた。

### 論文審査の結果の要旨

合成繊維には融点あるいは軟化点が低いことや親水性が小さいことが用途によっては短所となるものもある。また木綿が羊毛や多くの合成繊維にくらべて不満足な点は弾性の不足、すなわちしわが付き易いことであり、これを補うために木綿セルロース分子間に橋かけ結合を付与するいわゆる樹脂加工を施すと、しわ回復性は顕著に向上するが、同時に抗張力その他の強度的性質が著しく低下することが実用上の大きい問題点となっている。

本論文はポリプロピレンを主として二三の合成繊維ならびに木綿繊維にアクリル酸などの官能基を有するいわゆる反応性モノマーをグラフト重合し、さらにその官能基の反応性を利用して後化学処理を加えて高分子間に種々の橋かけ結合を形成することにより、上記のような諸繊維の問題点が如何に改善されるかについて行った研究結果をまとめたものである。グラフト重合は Co-60  $\gamma$  線を用いて照射法により行われた。得られた成果の主なものは次のとおりである。

#### (I) 合成繊維

ポリプロピレン繊維は融点が低く、親水性が小さいが、これにアクリル酸をグラフトし、さらに種々の金属塩水溶液で後処理してグラフト鎖のアクリル酸基を金属塩の形に変えることにより繊維の性質が如何に変化するかについて詳細な研究を行った。

見かけの融点（微小荷重下に空气中で昇温したときの切断温度）はアクリル酸をグラフトした後、Ca 塩や Na 塩などで処理すると著しく上昇し、グラフト率約20%で 300°C 以上に達し、熱収縮も僅少である。またアクリル酸グラフト後 Na 塩処理を行った繊維は特に親水性が大きく、グラフト率約10%において木綿と同等の吸湿、吸水性を示し、摩擦帯電性が著しく低下する。アクリル酸グラフトおよび金属塩後処理により、繊維の機械的性質はほとんど低下することなく、特に親水性向上の著しい Na 塩後処理の場合においても水湿潤時の機械的性質の低下は僅少であり、多くの合成繊維に特有な熱セット性、水に対する形態安定性を保有するという興味ある結果を認めた。染料染着性もアクリル酸グラフト、特に Na 塩後処理により著しく向上する。

100°C の空气中で70時間加熱した糸の抗張力測定により熱酸化安定性の検討を行ったが、グラフト率15%の場合アクリル酸グラフトだけではかえって熱酸化安定性は低下する。金属塩後処理は Ca, Ni, Ba, Zn は良好な効果を示すが、Cu, Cr, Mn, Co は熱劣化を著しく促進し、Na, Mg, Cd, Sn, Zr, Pb, Al はそれらの中間で有力な効果はない。これらの結果を金属の原子価数と関連付けて考察した。また差動熱分析、熱重量分析によりこれらの試料の熱的挙動の解析を行った。

次にポリプロピレン繊維の一短所である耐光性について検討を行ったが、日光およびキセノンランプによる照射の結果、アクリル酸グラフトおよび種々の金属塩後処理繊維はいずれも光照射による抗張力低下が激しいことを認めた。しかしながらアクリル酸グラフト後 tris (1-aziridiny) phosphine oxide (APO) で処理した繊維は熱酸化や光に対する安定性がきわめて大きく、親水性は Na 塩後処理繊維ほど大きくは

ないが、見かけの融点の上昇も大きいことが見出された。

なおポリ塩化ビニル繊維についてもポリプロピレンと同様の処理を行い、ほぼ同様の結果を得たが、ナイロン6繊維については熱酸化や光安定性に対する処理効果がポリプロピレンと一致しない結果も認められた。

## (II) 木綿

木綿に分子間橋かけ結合を付与してしわ回復性を向上した場合の抗張力低下は、橋かけ結合の鎖長を大にすることにより緩和されるという可能性の推定の下に、木綿に官能基を有するモノマーをグラフトし、さらにその官能基の反応性を利用して橋かけ反応を行った。

アクリルアミドをグラフトした綿布を種々の量の水分の存在の下にホルムアルデヒドで橋かけ処理を行うことにより、またグリンジルメタクリレートグラフトした綿布を硼弗化亜鉛を触媒としてキュアリングすることにより乾、湿しわ回復性を満足に向上することができたが、抗張力低下については満足な結果は得られなかった。しかしながらアクリル酸をグラフトした綿布に APO を作用させて橋かけ結合を形成すると、乾、湿しわ回復性の向上および抗張力低下の軽減にともに満足な結果を得た。

これを要するに本論文はポリプロピレンその他の合成繊維ならびに木綿にアクリル酸などの官能基を有するモノマーをグラフト重合し、さらに適当な後化学処理を行うことにより、それらの繊維の性質上の問題点を著しく改善し得ることを明らかにしたものであり、学術上、工業上寄与するところが少くない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。