

# スルホン化したメタクリル酸グリシジルグラフト重合絹糸 の摩擦帯電性

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
著者名	難波,征太郎 佐々木,清文 成田,隆人 石坂,弘子 柿木,英夫
発行元	日本蠶絲學會
巻/号	43巻1号
掲載ページ	p. 45-50
発行年月	1974年2月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



## スルホン化したメタクリル酸グリシジル グラフト重合絹糸の摩擦帯電性

難波征太郎・佐々木清文・成田 隆人

石坂 弘子・柿木 英夫

東京都小金井市・東京農工大学工学部

(1973年4月26日受理)

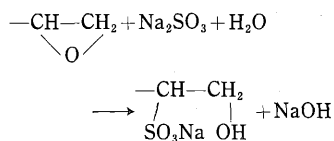
Seitaro NAMBA, Kiyofumi SASAKI, Takato NARITA, Hiroko ISHIZAKA and Hideo KAKINOKI:

Frictional electricity in sulfonated glycidyl-methacrylate graft-polymerized silk fibers

著者らは絹糸のグラフト重合加工による帯電性増大を抑制する研究の一環として、既にステレン(S), メタクリル酸メチル(MMA), メタクリル酸グリシジル(GMA)グラフト重合加工絹糸および加水分解したGMAグラフト重合加工絹糸の帯電性について報告した(難波ら, 1972, 1973; 佐々木ら, 1973)が, いずれの場合も帯電性増大を十分に抑制することはできなかった。

ポリステレン, ポリエチレンの永久帯電防止法としてポリマー表面を発煙硫酸でスルホン化し, 表面電導性を高める方法がある(DIXON and SALDWIN, 1956; WALLEES, 1958)が, 耐薬品性の点で絹に適用することはできない。

GMAは分子内にエポキシ基を有し, これは亜硫酸ソーダにより温和な条件でスルホン化されることが知られている(LAUER and HILL, 1936; IWAKURA *et al.*, 1964)。



絹糸にGMAをグラフト重合し, グラフトポリマー中のエポキシ基をスルホン化すれば上記の反応式のようにグラフト重合加工絹糸に容易にスルホン酸基を導入することができ, グラフト絹糸の帯電防止を行ない得ることが期待できる。本研究は, このよう

にしてスルホン酸基を導入したグラフト重合加工絹糸の帯電性を検討することを目的として行なった。

### 材料と方法

#### 1. グラフト重合加工絹糸の調製

グラフト重合加工絹糸はステレンとGMAのモノマー比を3/1, 1/1, 1/3, 0/1およびMMAとGMAのモノマー比1/1として単独または共グラフト重合加工を行ない, 付着ポリマーをアセトンで抽出除去した絹糸で, 方法, 試薬ともに前報(佐々木ら, 1973)における場合と同じである。

#### 2. エポキシ基のスルホン化

グラフトポリマー中のエポキシ基のスルホン化は7%酸性亜硫酸ソーダ, 10%亜硫酸ソーダ混合水溶液(pH 6.3)を用い70°Cで1.5時間行なった。試料に収着している残留亜硫酸塩を除去するために, 試料を水洗後70°Cの純水浴に15分間浸せきすることを8回繰返し合計2時間洗じょうした。

#### 3. 赤外吸収スペクトルの測定

使用した赤外分光光度計は日本分光工業(株)製DS-403Gである。試料の調製はKBr錠剤法による。はさみで極めて短く切断した約5mgの試料を80倍の赤外用臭化カリウムと十分混合し, 錠剤にして分析に供した。

#### 4. スルホン酸基のカチオン交換

H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>の種々のカチオンでスルホン酸基のカチオン交換を行なった。カチオ

ン交換はカラム法によった。すなわち、試料をガラスカラムに充てんし、各種カチオンの塩化物（市販特級試薬）の8~10%（ただし塩酸の場合は1%）水溶液 1 l を 200 ml/hr. の速度でカラムに通した。試料に残留する塩化物の除去は、試料を水洗後 70°C の純水浴に 15 分間浸せきすることを 4 回繰返して行なった。

### 5. 半減期の測定

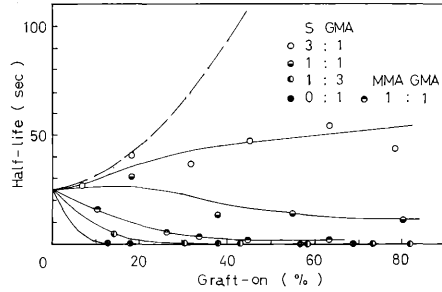
摩擦により発生した帯電電荷の減衰速度を半減期として測定した。測定法は既報（難波ら，1973）と同じである。ただし、電導性が高く摩擦しても規定の帯電圧に達しない試料はそのまま半減期を測定し帯電を検出できないものは半減期 0 秒とした。

### 結果および考察

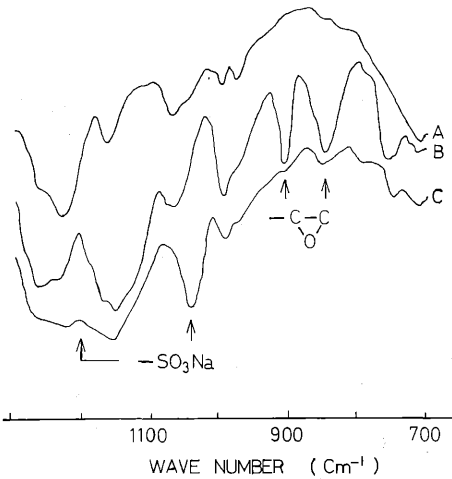
1. スルホン化した GMA グラフトおよび、S-GMA, MMA-GMA 共グラフト重合絹糸の半減期 スチレンと GMA 比 3/1, 1/1, 1/3, 0/1 および MMA と GMA 比 1/1 におけるグラフト重合加工絹糸の帯電電荷減衰の半減期を測定した結果を第 1 図に示した。図中の破線はスチレングラフト重合加工絹糸の半減期（難波ら，1973）である。

GMA を含むグラフト重合加工絹糸をスルホン化すると半減期はスチレンの場合より短かく、スチレンと GMA 比が 1/1 以下および MMA と GMA 比が 1/1 の場合は未加工絹糸の半減期より短くなる。S-GMA および GMA グラフト重合加工絹糸について、スチレンと GMA 比が小さくなればなる程半減期は小さくなり帯電防止効果は大きい。スチレンと GMA 比が 1/1 以下および MMA と GMA 比が 1/1 の場合、グラフト率が増加すると半減期は減少する。したがってこの場合のグラフトポリマー中のエポキシ基を加水分解処理によって 2 つの水酸基に変換した場合、親水基を導入したにもかかわらずスチレンの場合より半減期は長かった（佐々木ら，1973）が、スルホン化により親水基でありイオン性を持つスルホン酸基（ナトリウム塩として生成する）を導入すると半減期はスチレンの場合より極めて短くなり帯電防止効果は著しい。特にスチレンと GMA 比が小さく（1/3, 0/1）、グラフト率の高い場合は、摩擦により発生する帯電電荷を測定することが困難であるほど帯電電荷の減衰速度は大きい。

SHASHOUA(1963)は、官能基の帯電防止性について



第 1 図 スルホン化した含 GMA グラフト重合絹糸の半減期



第 2 図 グラフト絹糸の赤外線吸収スペクトル  
A: 未加工絹糸 B: GMA グラフト重合絹糸  
C: スルホン化 GMA グラフト重合絹糸

て、スルホン酸ソーダ基は高く、スルホン酸基は中程度、水酸基は低いとしている。丸茂（1968）は外部用帯電防止剤としての界面活性剤は非イオン界面活性剤よりイオン系のもの方が帯電防止効果が大きいと述べている。本研究における加水分解処理とスルホン化の場合の半減期の相違はこれらの報告と合致している。

### 2. スルホン化した GMA グラフト重合絹糸の赤外線吸収スペクトル

KBr 錠剤法により未加工絹糸、グラフト率 92% の GMA グラフト重合絹糸およびスルホン化した GMA グラフト重合絹糸の赤外線吸収スペクトルを測定した結果を第 2 図に示した。

大津ら（1964）は GMA モノマーおよびラジカル重合体の赤外線吸収スペクトルにおいて、エポキシ基

に起因する吸収帯は  $1258, 910, 845 \text{ cm}^{-1}$  に在るとしている。絹糸に GMA をグラフト重合すると  $905, 845 \text{ cm}^{-1}$  に鋭い吸収帯が現われ、エポキシ基の存在を示している。また、 $1260 \text{ cm}^{-1}$  付近にも吸収帯が現われているが、絹の吸収帯と重なり明確ではない。

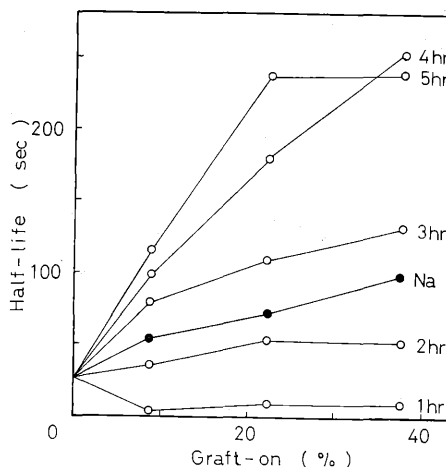
スルホン酸イオンに、起因する吸収帯は、 $1230 \sim 1120 \text{ cm}^{-1}$  および  $1080 \sim 1025 \text{ cm}^{-1}$  に在る(竹中, 1965)。GMA グラフト重合絹糸をスルホン化するとエポキシ基に起因する  $905, 845 \text{ cm}^{-1}$  の吸収の大部分は消失し、 $1960 \text{ cm}^{-1}$  付近の吸収も減少する。そして新たに  $1040 \text{ cm}^{-1}$  に鋭い吸収帯が現われ、 $1200 \text{ cm}^{-1}$  付近の吸収 (GMA グラフト重合絹糸の吸収帯と重なっている) が増す。したがって、本研究における方法でグラフトポリマー中のエポキシ基の大部分はスルホン化していることは明らかである。

### 3. 洗じょうの影響

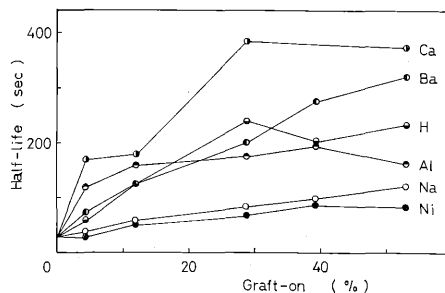
スチレンと GMA 比 3/1 におけるスルホン化グラフト重合絹糸は比較的半減期が長いので、試料の処理条件による半減期の変化を測定するのに有利である。第 1 図におけるスチレンと GMA 比 3/1 におけるスルホン化グラフト重合絹糸の半減期は 2 時間洗じょうを行なった試料についてのものである。この洗じょう時間を変えるとどのような影響が表われるかを検討するため、洗じょう時間と半減期の関係を求め第 3 図に示した。洗じょう時間が増すにつれて半減期は長くなっている。洗じょう時間 4 時間と 5 時間では半減期の差は小さい。

洗じょう初期では収着亜硫酸塩の除去により半減期が増大し、後期ではスルホン酸ソーダが純水中の微量の水素イオンによりカチオン交換し、スルホン酸になるためであると考えられる。5 時間洗じょうした試料を塩化ナトリウム水溶液でカラム法により処理したのち水洗し、 $70^\circ\text{C}$  の純水浴で 15 分毎に浴を変えて 1 時間洗じょうした。この試料の半減期を第 3 図に●で示した。塩化ナトリウム処理により半減期は減少し、洗じょう時間 2 時間と 3 時間の場合の中間になる。以上のことから、長時間の洗じょうによりスルホン酸ソーダはカチオン交換してスルホン酸になり、塩化ナトリウム処理により再びカチオン交換して、スルホン酸ソーダに戻ることが示唆される。

### 4. カチオン交換の影響



第 3 図 洗じょうの影響



第 4 図 各種カチオン交換の影響

スチレンと GMA 比 3/1 におけるスルホン化グラフト重合絹糸を 3 時間洗じょうし、各種カチオン塩化物水溶液を用いカラム法によりカチオン交換を行なった。その半減期を測定した結果を第 4 図に示した。各種カチオン交換により半減期は大きく変化する。ニッケルおよびナトリウムカチオンの場合の半減期は短かく、カルシウムの場合には長い。半減期は目的のカチオン交換 (たとえばニッケル塩にする場合) を行なう前のスルホン酸塩の種類 (たとえばカルシウム塩であるかナトリウム塩であるか) および履歴 (以前にカチオン交換を行なった試料であるかどうか、またはどのようなカチオン交換を行なったか) に影響されない。したがってこのカチオン交換操作は可逆的である。

水素イオンでカチオン交換を行なった試料の半減期は第 3 図の 5 時間洗じょうした試料の半減期と一致する。したがって、洗じょうによりスルホン酸ソーダはカチオン交換して遊離のスルホン酸になるこ

とが立証される。

塩沢・青山(1972)は2-ピロリドン-5-カルボン酸を帯電防止剤として用いる場合ナトリウム塩として用いる方が効果が大きいことをのべ、これは吸湿性の違いに起因すると説明している。池田ら(1972)はアクリル酸をポリプロピレンにグラフト重合し、各種のカチオン交換を行なうと、カチオンの種類により、吸湿性が大きく変化すると報告している。MAGAT *et al.*(1963)もナイロンにアクリル酸をグラフト重合し、カチオン交換すると吸湿性が変わるとのべている。

本研究の場合もスルホン酸基のカチオン交換により吸湿性が変化し、それと関連して半減期が変わると考えられる。しかし、ポリプロピレンやナイロンと異なり絹糸は吸湿性が高いために、スルホン化グラフト重合絹糸のカチオン交換による吸湿性の変化を直接測定することは困難である。

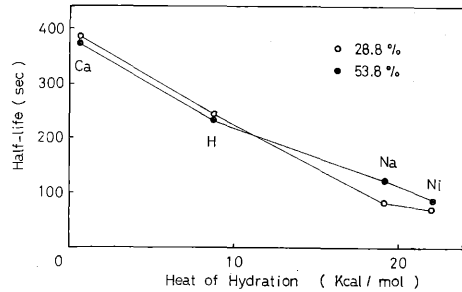
スルホン酸塩は硫酸塩と化学構造が酷似しているため、同じように水和することが期待できる。水和熱の大小は水和の易難を表わすものであり、吸湿能の大小と関係している。各種硫酸塩の水和熱(日本化学会編, 1966)(使用したカチオンのうち  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の水和熱の値しか記述されていない)と各種カチオン交換したスルホン化グラフト重合絹糸(S/GMA=3/1, グラフト率 28.8%および 53.8%)の半減期を第5図に示した。水和熱すなわち吸湿能が増すと半減期は短くなるという相関関係が成立している。

以上のことから本研究における各種カチオン交換による半減期の相違は、カチオンの荷数または易動度の相違によるものではなく、吸湿性の変化によるものであることは明白である。

以上はカチオン交換の影響が顕著に表われるスチレンとGMA比3/1の試料であったが、スルホン化GMA単独グラフト重合絹糸(グラフト率92%)の場合は、ナトリウム塩の半減期は0秒であり、最も半減期の長いカルシウム塩では5秒であった。したがって、スルホン化GMAグラフト重合絹糸はカルシウム塩になっても帯電防止の効果はあるとみてよい。

##### 5. GMAグラフト重合絹糸のスルホン化

IWAKURA *et al.*(1964)はセルロースへのGMAグラフト重合をpH 2.2, 温度 30°Cで1時間行な



第5図 各種硫酸塩の水和熱とカチオン交換グラフト重合絹糸の半減期

った場合、グラフトポリマー中のエポキシ基の54%は重合中に加水分解されると報告している。本研究の場合は若干条件が異なっているが、かなりのエポキシ基がグラフト重合中に加水分解を受けていると推察される。

GMAグラフト重合絹糸(グラフト率 115%)のスルホン化による重量増加(水素イオンによるカチオン交換を行なった場合)から算出したエポキシ基のスルホン化率は約12%であった。赤外吸収スペクトルの結果を考慮すると、残りの約88%のエポキシ基はグラフト重合中に開環していると考えられる。

S-GMAおよびGMAグラフト重合を行ない付着ポリマーを抽出除去する前の見かけのグラフト率と抽出除去後のグラフト率、見かけのグラフトポリマー(グラフトポリマーと付着ポリマー)に対する付着ポリマーの割合、および使用モノマーの見かけのグラフト効率(見かけのグラフトポリマー量/使用モノマー量)とグラフト効率(グラフトポリマー量/使用モノマー量)を、比較のためのスチレングラフト重合の場合と合せて第1表に示した。スチレン単独の場合、付着ポリマーの割合は40~50%であるが、スチレンに対するGMAの比が増加すると付着ポリマーの割合は減少し、GMA単独の場合には10%以下となる。また、すべての場合グラフト率の影響は小さい。見かけのグラフト効率に対するスチレンとGMA比の影響は極めて小さい。しかし、グラフト効率に対するグラフト率の影響は低グラフト率の場合を除くと小さいが、スチレンとGMA比の影響は大きい。

以上の事実は、ポリGMAはアセトンに容易に溶解することから付着ポリマー抽出除去の難易に起因するのではない。おそらくGMAを含む付着ポリマ

第1表 付着ポリマーとグラフト効率

S : GMA	見かけのグラフト率 (%)	グラフト率 (%)	付着ポリマーの割合 (%)	見かけのグラフト効率 (%)	グラフト効率 (%)
1 : 0	35.7	17.9	49.9	44.6	22.3
	41.3	22.8	43.8	41.3	22.8
	64.5	33.8	47.6	58.6	30.8
	88.1	45.1	48.8	62.9	32.2
	117.7	59.5	49.4	69.2	35.0
3 : 1	49.4	31.7	35.8	54.9	35.2
	69.5	44.8	35.5	63.2	40.7
	99.1	63.5	35.9	70.8	45.4
	120.8	78.5	35.0	71.1	46.2
1 : 1	21.2	18.3	13.7	32.3	27.8
	43.5	38.1	12.4	47.2	41.3
	78.5	55.1	29.8	71.4	50.1
	117.6	88.2	25.0	68.7	46.8
1 : 3	32.1	30.2	5.9	45.9	43.1
	46.2	43.3	6.3	51.3	48.1
	64.8	58.6	9.6	58.9	53.3
	85.1	73.8	13.3	60.8	52.7
0 : 1	41.8	37.9	9.3	59.7	34.1
	61.8	57.1	7.6	64.8	59.8
	73.9	68.7	7.0	71.2	66.2
	97.0	92.3	4.8	69.3	66.0
	125.1	115.3	7.8	69.5	64.0

ーはポリマー中のエポキシ基により絹の官能基またはグラフトポリマーのエポキシ基と橋かけ反応を起していることに起因するのであろう。

GMA グラフト重合絹糸のエポキシ基の大部分、(約88%)はグラフト重合中に加水分解および絹あるいはグラフトポリマーと橋かけ反応を起し、スルホン化により残りの約12%のエポキシ基にスルホン酸ソーダ基が導入されると考察される。グラフト重合をより低温、高い pH、短時間で行ない得れば、スルホン酸ソーダ基をより多く導入することが可能となろう。

#### 6. グラフト重合絹糸の帯電防止

丸茂 (1968) は帯電防止に関して、ポリエチレングリコール、グリセリン、ソルビットをナイロンの帯電防止剤として用いた場合、これらの吸湿性は高いにもかかわらず効果は小さいこと。非イオン界面活性剤はイオン系のものに比して帯電防止効果は小

さいが、カセイソーダの添加により効果を高めることができること、塩化ナトリウムは低湿度では吸湿性が無いために帯電防止効果は小さいことなどから、帯電防止作用は吸湿性と電解質の存在の両方を満足している場合に最も大きくなるとしている。本研究におけるスルホン化した GMA グラフト重合絹糸は、スルホン酸ソーダ基と水酸基導入によりグラフトポリマーの吸湿性を増大し、さらにスルホン酸ソーダ基によりイオン性が付加されて、高い帯電防止効果を可能にしたと考察される。

スルホン酸ソーダ基はグラフトポリマーの側鎖として存在するために洗たく堅ろう性は高く、静電的に塩基性染料による染色性を高めるであろう。またスルホン化グラフト重合絹糸に 120°C、1時間の乾熱処理を加えても半減期は変化しないことから、スルホン酸ソーダ基は十分な耐熱性をもつことが認められる。スルホン化 GMA グラフト重合絹糸はカチ

オン交換により半減期は変化するが、グラフト重合加工による帯電性増大を抑制するという目的は十分満足している。

### 摘 要

絹糸にスチレン-メタクリル酸グリシジル (3/1, 1/1, 1/3), メタクリル酸メチル-メタクリル酸グリシジル (1/1) 共グラフトおよびメタクリル酸グリシジルグラフト重合加工を行なった後、スルホン化処理によりグラフトポリマー中にスルホン酸ソーダ基と水酸基を導入し、摩擦により発生する帯電電荷の半減期を測定して得た結果を要約すると次のとおりである。

1. スチレンに対する GMA の割合が多くなると半減期は小さくなる。スチレンと GMA 比 1/1 以下の場合グラフトポリマーの電導性は絹糸より高くなり、1/3, 0/1 の場合には低グラフト率の場合を除き帯電電荷の検出は困難であった。
2. グラフトポリマー中のスルホン酸ソーダ基はカチオン交換が可能であり、種々のカチオンでの交換により半減期は変わる。これは吸湿能の変化によるためと推察した。
3. GMA のエポキシ基はグラフト重合加工中に加水分解および橋かけ反応を起こすが、グラフト重合加工後グラフトポリマーに残存する大部分のエポキシ基はスルホン化し得ることが推定された。
4. GMA グラフト重合絹糸をスルホン化することにより、絹糸のグラフト重合加工による帯電性増大を抑制することができた。

### 文 献

DIXON, R. R. and D. E. BALDWIN (1956) : U. S.,

2, 727, 831.

池田徹雄・浜中箕喜子・辻和一郎・池田洋子(1972)  
: 織学誌, **28**, 449—455.

IWAKURA, Y., T. KUROSAKI, K. UNO and Y.  
IMAI(1964) : J. polymer Sci., **C4**, 673—698.

LAUER, W. M. and A. HILL (1936) : J. Amer.  
Chem. Soc., **58**, 1873—1874.

MAGAT, E. E., I. K. MILLER, D. TANNER and  
J. ZIMMERMAN(1963) : J. Polymer Sci., **C4**,  
615—629.

丸茂秀雄(1968) : 帯電防止剤, pp. 45—133, 幸書  
房, 東京.

難波征太郎・出山貞夫・石坂弘子・柿木英夫(1972)  
: 日蚕雑, **41**, 115—117.

難波征太郎・出山貞夫・石坂弘子・佐々木清文・  
柿木英夫(1973) : 日蚕雑, **42**, 70—73.

日本化学会編(1966) : 化学便覧基礎編, pp. 806—  
807, 丸善, 東京.

大津隆行・後藤国夫・井本稔(1964) : 高分子化  
学, **21**, 703—708.

佐々木清文・難波征太郎・出山貞夫・石坂弘子・  
柿木英夫(1973) : 日蚕雑, **42**, 393—397.

SHASHOUA, V. E. (1963) : J. Polymer Sci., **A 1**,  
169—187.

塩沢和男・青山 進(1972) : 繊維加工, **24**, 601—  
607.

竹中 享(1965) : 機器分析実験法・上 (日本分析  
化学会近畿支部編), pp. 277—338, 化学同  
人, 京都.

WALLES, W. E. (1958) : U. S., 2, 832, 696, U. S.,  
2, 832, 699.