

メタクリル酸グリシジルグラフト加工絹糸の濃染化の試み

| | |
|-------|------------|
| 誌名 | 大日本蚕糸会研究報告 |
| 巻/号 | 63 |
| 掲載ページ | p. 1-4 |
| 発行年月 | 2016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



メタクリル酸グリシジルグラフト加工絹糸の濃染化の試み

花之内 智彦

蚕糸科学研究所

TOMOHIKO HANANOUCI: Experiment of deep dyeing in glycidyl methacrylate graft polymerized silk fibers

緒 言

絹の改質加工の一つとして、グラフト加工が行われている。グラフト加工に用いるモノマーはこれまでに約 30 種類が研究されている¹⁾。最も広く用いられているメタクリルアミド (MAA) によるグラフト加工は、かさ高性、吸湿性などの特性が向上することが知られている²⁾。しかし、MAA グラフト絹は、酸性染料、1:2 型金属錯塩染料等の染着性および乾摩擦堅牢度が低下する³⁾ことから、それを改善するために MAA またはメタクリル酸グリシジル (GMA) を単独もしくは両者を配合してグラフト加工し、染着性および湿潤摩擦堅牢度の向上することが報告されている⁴⁾。

本報では、GMA グラフト加工糸 (GMA 加工糸) に亜硫酸ナトリウム溶液を反応させ、そのグラフトポリマー中のエポキシ基へのスルホン酸基の導入し、カチオン染料の濃染化を検討した。

材料と方法

GMA 加工糸の調製

アルカリ精練した 27d/2 諸撚糸 (練減率は 24.2%) にメタクリル酸グリシジル (GMA) のグラフト加工を行った。GMA を用いたグラフト加工は、40% o.w.f の GMA モノマー溶液中に対モノマー重量の 10% のポリオキシエチレンラウリルエーテル (DKS NL-600F, 第一工業製薬(株)) を添加し、ホモジナイザーで乳化処理を行った。乳化したモノマー溶液に対モノマー重量の 3% の過硫酸アンモニウムと 2g/L のギ酸を加えて pH 調整を行い、2℃/分の割合で 40℃ から 80℃ まで昇温し、45 分間処理した。処理後、試料表面に付着したホモポリマーを除去するために、1g/L の非イオン性界面活性剤で浴比 1:20、80℃、20 分間のソーピングを行った。得られた GMA 加工糸のグラフト率は 36% であった。

エポキシ基のスルホン化 (SS 処理)

GMA 加工糸のグラフトポリマー中のエポキシ基へのスルホン酸基 (SS 基) の導入方法は、関谷ら⁵⁾の方法に準じて行った。亜硫酸ナトリウム溶液 (亜硫酸ナトリウム /2-プロパノール /水 = 10/15/75 (w/w/w) %) を調製し、常温で浴比 1:20、反応時間 6, 12, 24, 48, 72, 96, 144 時間処理した後、十分に水洗し、風乾した。処理前後の絶乾重量から重量増加率を求めた。

SS 処理糸の染色試験

5% Nichilon Pure Blue 7G (C.I. Basic blue 3) の酢酸酸性浴 (約 pH3)、浴比 1:120、温度 90℃ で 60 分間染色を行った。染色後、1g/L ノイゲン HC で 80℃、20 分間洗浄し、水洗、風乾した。処理染色糸

の染色性の評価は、分光色差計（SE6000，日本電色工業(株)）を用いて D65 光源，2° 視野，400 ～ 700nm の反射率を測定し，濃色性の指標である Total K/S 値を算出した。

SS 処理糸の水分率

SS 処理糸の絶乾重量と 20℃，65% RH の恒温恒湿室内で 1 週間放置したときの重量から水分率を算出した。

SS 処理糸の引張試験

20℃，65% RH の恒温恒湿室内で調湿した試料をテンシロン（RTG-1210，(株) A&D 製）で糸長 100mm，引張速度 50mm/min の条件で引張試験を行った。なお，引張試験は試験糸 20 本で行い，その平均値を用いた。

結果と考察

GMA 加工糸に亜硫酸ナトリウム溶液を所定時間で反応させたときの重量増加率を図 1 に示す。反応時間が経過するに従い，重量増加率は増加する傾向を示し，重量増加率約 5% で反応は飽和に達した。

重量増加率と水分率の関係を図 2 に示す。SS 処理により GMA 加工糸中に親水性の高い SS 基が導入できれば，水分率が高くなると考えられる。未処理（絹糸）の水分率は 8.7% に対して，GMA 加工糸のそれは 7.4% と水分率がやや低下しているが，絹繊維中のフィブリル間隙やボイドに充填している疎水性の GMA の影響で，水分率が減少したものと思われる。重量増加率の増加とともに水分率は増加傾向を示し，重量増加率 3% 以上で未処理よりも水分率が高くなったことから，GMA 加工糸中に親水性の高い SS 基が導入されていることが示唆された。

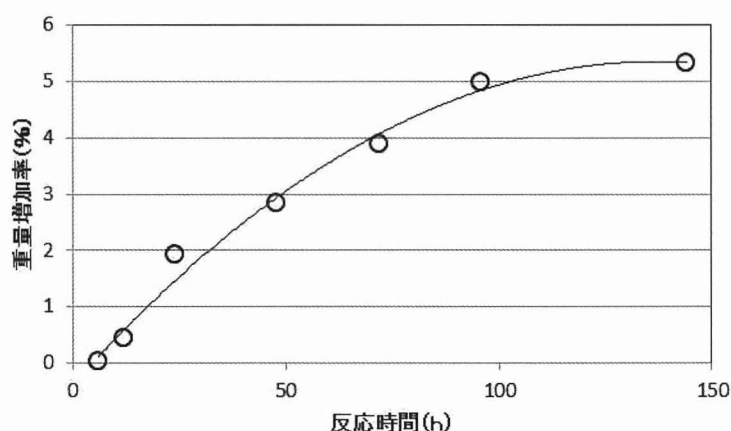


図 1 処理時間と重量増加率の関係

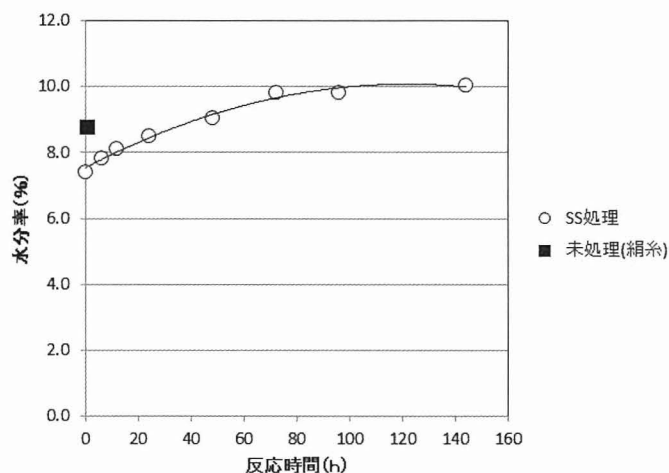


図2 重量増加率と水分率の関係

SS 処理の影響で糸が脆化しているのかどうかを確認するために引張試験を行った (表 1)。その結果、荷重については重量増加率が増加しても未処理と同等の値を示した。伸度およびヤング率については、重量増加率の増加とともに数値が低下する傾向を示したが、SS 処理による糸の太さの変化が影響しているものと思われる。

カチオン染料で染色した SS 処理糸の Total K/S 値を表 2 に示す。未処理の Total K/S 値に比べ、GMA 加工糸のそれは 1/7 に減少している。このことについては、GMA 中のエポキシ基が繊維と反応して染着座席を減少させたものと思われるが、詳細は今後の検討課題としたい。SS 処理糸は未処理絹糸に比べて Total K/S 値が向上し、重量増加率 0.03%でも未処理絹糸の約 2.7 倍の Total K/S 値を示したことから、GMA 加工糸中に SS 基を導入することは濃染化に効果のあることがわかった。

表 1 SS 処理糸の引張特性

| 重量増加率 (%) | 荷重 (gf) | 強度 (gf/d) | 伸度 (%) | ヤング率 (kgf/mm ²) |
|-------------|---------|-----------|--------|-----------------------------|
| (GMA加工のみ) 0 | 192.7 | 4.0 | 22.2 | 785.4 |
| 0.03 | 179.3 | 3.9 | 18.5 | 846.9 |
| 0.43 | 196.6 | 3.9 | 20.6 | 807.5 |
| 1.91 | 198.6 | 3.8 | 20.4 | 785.5 |
| 2.82 | 187.5 | 3.7 | 20.3 | 763.5 |
| 3.89 | 180.3 | 3.6 | 18.2 | 794.5 |
| 4.96 | 175.8 | 3.5 | 18.8 | 726.8 |
| 5.33 | 181.9 | 3.4 | 18.4 | 679.6 |
| 未処理(絹糸) | 181.6 | 5.0 | 24.7 | 900.9 |

表 2 SS 処理糸の染色性

| 重量増加率 (%) | トータル K/S値 |
|--------------|--------------|
| (GMAのみ) 0 | 22.4 |
| 0.03 | 429.2 |
| 0.43 | 465.2 |
| 1.91 | 570.6 |
| 2.82 | 555.9 |
| 3.89 | 591.6 |
| 4.96 | 618.9 |
| 5.33 | 622.6 |
| 未処理(絹糸) | 156.4 |

摘 要

GMA 加工糸に亜硫酸ナトリウム溶液を反応させ、SS 処理を行った。反応時間が経過するに従い、重量増加率および水分率は増加し、GMA 加工糸中に親水性の高い SS 基を導入することができた。SS 処理糸をカチオン染料で染色すると、重量増加率の増加とともに濃色性の指標である Total K/S 値は増加し、GMA 加工糸中に SS 基を導入することで濃染化できることがわかった。

Summary

We attempted to introduce a sulfonic acid group onto silk fibers by graft polymerization of glycidyl methacrylate (GMA) and subsequent sulfonation with sodium sulfite solution. After the sulfonation, the rate of weight increase and the moisture content of the GMA-grafted yarns increased, showing that the sulfonic acid group had been introduced into the grafted yarns. Sulfonated GMA-grafted yarns were then dyed with cationic dye. Total K/S values were increased by increasing the rate of weight increase of the sulfonated GMA-grafted yarn. Sulfonation of GMA-grafted yarns is effective for deep dyeing with cationic dye.

引用文献

- 1) 塩崎英樹 (1985) 絹のグラフト加工—研究と技術について. 日蚕雑, 54, 91-100.
- 2) 加藤 弘 (1987) 絹繊維の加工技術とその応用. 226-236, 繊維研究社, 東京.
- 3) 加古 武・片山 明 (1985) メタクリルアミドグラフト絹織物の染色堅牢度. 日蚕雑, 54, 191-196.
- 4) 加古 武・片山 明 (1993) メタクリルアミド/グリシジルメタクリレートおよびグリシジルメタクリレートグラフト絹織物の染色性. 日蚕雑, 62, 137-144.
- 5) 関谷裕太・霜田祐一・梅野太輔・斎藤恭一・古本五郎・白瀧浩伸・篠原直志・久保田昇 (2010) 放射線グラフト重合を用いたタンパク質高速回収用カチオン交換粒子の作製. 日本イオン交換学会誌, 21, 29-34.