(昭和 34 年 4 月 13 日受理)

PVC 繊維のエチレンイミン共存照射処理について

繊維工業試験所 室井 正・森本 敏・大西俊次・山内愛造

RADIATION GRAFT COPOLYMERISATION OF POLYVINYL CHLORIDE AND ETHYLENEIMINE

By Tadashi Muroi, Satoshi Morimoto Shunji Ōnishi, and Aizo Yamauchi

(The Textile Research Institute, Kanagawa-Ku, Yokohama, Japan)

Graft copolymerisation of ethyleneimine monomer on polyvinyl chloride (PVC) fiber was studied. It was found that ethyleneimine could be grafted as well as vinyl monomer by the γ -ray irradiation.

Retardation by hydroquinone and air was not observed. Differing from usual vinyl polymerisation, its reaction mechanism is not considered as radical polymerisation. We also examined the possibility of the graft-copolymerisation of ethyleneimine on heat destroyed or hydroperoxyd polymer to ascertain the reaction mechanism.

As the results, it might be supposed that the graft copolymer would be formed by the additional reaction of ethyleneimine with-OH groups or COOH groups on the molecule generated by the irradiation of the polymer.

(Received April 13, 1959)

放射線照射によるグラフト重合用モノマーとしてはビニールモノマー以外に開環付加重合性の異節環状化合物をも使用しうることを見出した^{1,2)}。放射線による通常の重合ではラジカル反応機構によるものと考えられていたため、イオンの分極により電子密度の差から開環重合する3員環化合物は放射線によるグラフト重合用モノマーとして顧慮されていなかった。

最近、Magat らが³⁾放射線により被照射物質中に励起分子、電子、ラジカル、イオンを生じたい非常な低温に凍結すれば、イオンの反応寿命が延びてイオン反応を開始しようと述べられ、 -80°C の低温でポリイソブチレンについて実験を行なっている。

粘性の小なる液体においては生じた正イオンが分子と反応する前に電子と再結合し易いが、粘性の大なる高分子では凍結する温度も高いと考えられ、イオン化による高分子のグラフト反応も考えられる。その他に放射線の高分子に対する二次的な結果としてかかるイオン反応性モノマーの重合もまた考えられようであろう。

このような非常に重合し易いモノマーの反応機構探求は非常に困難なことであるが、いずれにしても従来公知のビニールモノマーと同様に使用しうることとは極めて興味があるので、予報的にエチレンイミンの PVC 繊維に対するグラフト重合について述べる。

実 験 方 法

帝国人絹(株)より提供を受けたポリ塩化ビニール(P

VC) 繊維をソープレスソーブ浴および水浴で洗浄し、さらにソックスレー器中のメタノールで還流洗浄して乾燥した 6.6 デニールの延伸糸と、M 社より提供を受けた結晶性ポリエチレン(P.E)、結晶性ポリプロピレン(P.P)を当研究室で紡糸した 29, 19 デニールの無延伸糸を試料とした。エチレンイミン(E.I)は程ヶ谷化学(株)から提供を受けたもので安定剤として 0.5% の KOH を含有した 11.5% の水溶液であるので蒸留して使用した(bpt. $57^{\circ}\text{C} \sim 59^{\circ}\text{C}$)。

γ 線照射は Co^{60} キュリーを用い室温で照射を行なつた。照射処理を終えた試料は EI の場合は流水中に浸せき洗浄し、酢酸ビニール(VAc)の場合はメタノールに溶解して後両者共にソックスレー器中でメタノールによる還流抽出を施した。かくてモノマーおよび単独ポリマーを除去して乾燥し最終重量を求め、増量分をグラフト量とした。またエチレンイミンに対する窒素分析および酸性染料 Acid Blue Black 10 B, Direct Alizarine Blue AGG conc. による染色性によつて確認した。

また γ 線照射によらずにヒドロペルオキシド化したポリプロピレンは PP 粉末 1.6 g を四塩化炭素 40 cc 中にけん濁し、臭素 4 g を加えて 1.0×10^4 r の γ 線照射を行なつて後、 70°C で 24 hr 加熱し均一に分散溶解した濾過液からメタノールによつて臭素化した PP を沈殿させる(分析値 Br: 50.1%)。これを 30% H_2O_2 水溶液中で 64 hr の処理を行なつて粘稠なヒドロペルオキシド化した PP をえた。

結果と考察

照射によるビニール系繊維のエチレンイミン重合能

第1表に示される各繊維と EI 水溶液 (10%) の共存状態で γ 線照射を行なった。No. 1 に原 EI 水溶液 5 cc の粘度を示したが放置のみでも η_{rel} は 1.15 と増加するが γ 線照射により η_{rel} は 1.46 と大きく増し、 γ 線の重合促進が認められる。しかし繊維の存在した場合特に PVC の共存は No. 4, 5 の PE, PP より大なる促進作用を有しゲル化した。EI は非常に重合し易く、特に酸により促進され、空気中の CO_2 ガスによつてすら加速するといわれている⁴⁾ので、ここに示した共存ポリマーの選択性は照射による分解 PVC の発生塩酸に基因するところ大なるものがある。

塩ビ繊維のエチレンイミン共存照射処理

PVC 繊維に対し 8% EI 水溶液の諸種の共存状態で γ 線照射を行なった場合の結果を第2表に示した。

No. 1, 2, 3, 4 の比較から認められるように通常のビニール重合における如き空気あるいはヒドロキノンの重合抑制効果は認められず、このような重合遅延剤の存在は無関係であり、むしろ空気の存在が好ましい。この場合 No. 6 は 50% KOH 水溶液を通過させて含有している CO_2 ガスを除いた空気で置換封管したもので炭酸による EI の重合促進を除く意味で行なったものであ

る。No. 7 は EI 溶液を計算量以上の大過剰の塩酸によつて酸性とし、濃縮によつてえた粗製 β クロールエチルアミン塩酸塩をアミルアルコールから再結晶して、10% 水溶液としたものを用いたがほとんどグラフト量を認めえない。No. 5 の空気中共存照射後 70°C, 3 hr の加熱重合を行なったものが最大グラフト量を示した。

以上の事実は EI のラジカル重合反応を支持するものでなく、他の機構によることを暗示するであろうが、EI モノマー単独の放射線重合反応についてはより研究を続けたい。

熱分解 PVC 繊維のエチレンイミン処理

次にあらかじめ空気中および真空中で 140°C, 4 hr の熱分解を行なった繊維を十分に水洗して発生塩酸を除いたのち、EI 水溶液に浸せきして 75°C, 6 hr の加熱反応を行なった (重量減 1.3%)。

この結果を第3表に示したが未熱処理の原繊維はグラフト重合を起さないが、熱分解 PVC は γ 線照射によらずともグラフト重合をなし、しかも空気中分解の方がグラフト量の大なることを示した。なお熱分解繊維は橙色に着色しているが、染色後顕微鏡で断面を観察すれば明瞭に処理繊維の染色性を確認しうる。

酸素のある状態で PVC は加熱されると酸化反応および主鎖の切断反応を起して水酸基、カルボキシル基共軛二重結合等の存在することが多くの人により認められて

第1表 ポリマーによるエチレンイミン重合能

No.	繊維		EI 水溶液 (cc)	照射条件			重合			備考
	種別	増量		線量率 (r/h)	全線量 ($\times 10^{-6}$ r)	雰囲気	最終量 (g)	増加量 (g)	増加率 (%)	
1	—	—	10	—	—	—	—	—	—	82 秒 (原) 94.5 秒 (放置) 120 秒
2	—	—	"	5.7×10^3	1.5	空気	—	—	—	
3	PVC	0.35214	"	"	"	"	0.36180	0.00966	2.74	
4	PE	0.099122	"	"	"	"	0.099635	0.00051	0.517	粘稠
5	PP	0.16195	"	"	"	"	0.16152	0.00043	0.265	粘稠

第2表 PVC 繊維のエチレンイミン共存照射

No.	原繊維 (g)	共存剤	照射条件			重合		
			雰囲気 (mmHg)	線量率 (r/hr)	全線量 ($\times 10^{-5}$ r)	最終量 (g)	増加量 (g)	増加率 (%)
1	0.1015	EI 10 cc	0.1	1.4×10^3	10	0.1065	0.0051	4.7
2	0.1004	EI 10 cc ヒドロキノン 0.3 g	空気	"	"	0.1056	0.0051	5.1
3	0.1110	EI 10 cc	"	"	"	0.1166	0.0056	5.0
4	0.3841	"	0.1	"	6.2	0.3953	0.0112	3.0
5	0.1001	"	空気	"	"	0.1084	0.0083	8.3
6	0.1109	"	空気 (除 CO_2)	"	"	0.1165	0.0056	5.0
7	0.47180	10% β -クロルエチルアミン塩酸塩水溶液	0.03 mmHg	5.7×10^3	14	0.47206	0.00026	0.05

第3表 熱分解 PVC 繊維のエチレンイミン処理

No.	繊 維	初 重 量 (g)	熱 分 解		重 合					N %
			分解後重量 (g)	減 量 (%)	温度 (°C)	時間 (hr)	最 終 量 (g)	増 加 量 (g)	増加率 (%)	
1	原 織 維	0.9990	—	—	70	8	0.9991	0.0001	0.1	—
2	空气中分解繊維	0.1079	0.1066	-1.2	"	"	0.1164	0.0098	9.2	2.7
3	真空中分解繊維	0.1184	0.1177	-0.6	"	"	0.1251	0.0074	6.3	—

第4表 ヒドロペルオキシド化繊維のエチレンイミン処理

No.	織	維	反		重			合	後	備	考
	種	別	重 量 (g)	モノマー (cc)	条 件	最 終 量 (g)	増 加 量 (g)	増加率 (%)			
γ 線 前 照 射											
1	PP	0.3579	5.7×10 ³ r/h	1.1×10 ⁶ r	0.3605	0.0026	0.72				
2	"	0.2381	"	"	0.2393	0.0012	0.50				
3	PVC	0.1930	"	"	0.1928	0.0002	-0.105				
4	PP	0.303735	"	"	0.304500	0.000765	0.251				
重 合 (VAc)											
1V	PP 前 照 射	0.1200	VAc 5cc	0.05mmHg 73°C/6.5hr	0.1608	0.0408	34	VAc 固 化			
2V	"	0.1235	VAc 5cc	" "	0.1630	0.0395	31	同			
3V	PVC 前 照 射	0.0749	VAc 5cc	" "	0.0707	-0.0042	-5	固 化 せ ず , 重 合 後 1.6% 増 量 , メ タ ノ ール に て 脱 落			
重 合 (EI 水 溶 液)											
1E	PP 前 照 射	0.2386	EI 5c.c	空 気 中 100°C/4.5hr	0.2556	0.0170	7.11	染色性向上			
2E	"	0.1152	"	" "	0.1450	0.0298	25.7	N : 8.05% "			
3E	PVC 前 照 射	0.1126	"	0.01mmHg "	0.1211	0.0085	7.5	N : 2.6 % "			
4EA	PP 前 照 射	0.127839	"	空 気 中 100°C/3hr	0.131168	0.003329	2.61	"			
4EB	{ 4 EA 加 熱 100°C 30 分	0.102276	"	" "	0.107048	0.004772	4.65	"			
5E	PP. HPO 粉末	0.1001	"	" 100°C/3.5hr	0.1101	0.0100	10.0	{ Br 化 後 H ₂ O ₂ で ヒ ド ロ ペ ル オ キ シ ド 化 し た			
6E	原 PVC	0.3841	"	" "	0.3840	—	0	—			
7E	原 PP	0.099122	"	" "	0.099635	0.000513	0.517	—			

いる⁵⁾。従つて加熱分解した PVC に対する EI のグラフト重合はこれらの新たに発生した構造部位にもとづくものである。

ヒドロペルオキシド化繊維のエチレンイミン処理

ポリマーのグラフト重合法として Chapiro らは空气中前照射法を提唱している⁶⁾。これは空気存在では酸化されてヒドロペルオキシド化合物 (H. P. O) を生ずるからで、この過酸化物を加熱することによつてポリマーラジカル OH[•] ラジカルに分解し通常のビニール重合を開始しうる。しかしながら PVC 繊維はこのような方法ではビニールモノマーによるグラフト重合をなしえなかつた⁷⁾。よつてこのような HPO による EI のグラフト重合は興味ある問題である。

結果は第4表の如くなつて PP の HPO は参考までに

行なつた VAc のグラフト重合もなしえたが前照射 PVC ではなしえない。しかるに EI は前照射 PVC に対してもグラフト量を示した。このことはラジカル重合に基因するものでないことを物語る。また PP の HPO をあらかじめ 100°C で 30 分間加熱してラジカルの発生を消滅させた No. 4 BE の実験でも EI は重合を示しラジカル重合でないことを更に証明してゐる。No. 5 E は γ 線照射によらずして HPO とした PP の粉末である。本表における実験でも原 PVC, PP 両繊維は重合を起さない。第5表に PP HPO の炭素分析と計算酸素値を示した。

第3級の炭素有する PP はヒドロペルオキシド化され易く、次式のようにラジカルを生ずると同時に α 位の炭素でも分解し易い⁷⁾ので、空气中前照射法による PP, PVC に対するグラフト重合は加熱分解により発生した

第5表 ヒドロペルオキシドの化 PP 分析値

No.	試料繊維	C %	H %	O %
7	原 PP	86.2	13.7	0.1
2	PP 前照射	85.6	13.4	1.0
4	PP 前照射	85.7	13.5	0.8
5	PP HPO 粉末	72.6	11.7	15.7

0 % = 100 - (C + H %) No. は第4表と同じ。

水酸基や、更に酸化により発生したカルボキシル基に対する付加重合反応でブロックポリマーと考えられる。

以上を総合してエチレンイミンの γ 線照射による重合開始機構については今後の検討を要するところで、さらにエチレンサルファイド、エチレンオキシド等の異節3員環化合物と共に研究を進めているが、ポリマー存在による重合の加速性は照射によるラジカルの発生よりは分解により生ずる酸化された原子団に対する開環付加重合反応の影響であろう。 γ 線照射によるPVCの酸化分解、カルボニール、水酸基、共役二重結合等の発生については別に報告した¹⁾。

総括

1. ポリマーの存在においてエチレンイミン水溶液は γ 線照射による重合能を著しく増進した。特にPVCの影響は著しい。

2. PVC繊維とエチレンイミン水溶液の共存照射においては空気およびヒドロキノンの如きラジカル重合抑制剤の影響は認められず、むしろ空気の存在する場合のグラフト量は大きい。

3. γ 線照射によらずとも熱分解したPVC繊維およびヒドロペルオキシド化ポリプロピレン繊維はエチレンイミン水溶液と加熱することによりグラフトされる。

4. γ 線前照射法によつてもポリプロピレンおよびPVC繊維はエチレンイミン水溶液と加熱することによりグラフトされる。

酢酸ビニールによりグラフトを起さない前照射PVC繊維および前照射したポリプロピレンを予め加熱分解させたものがエチレンイミンのグラフトをなしえたことから、酸化分解により発生した水酸基、カルボキシル基に対する付加重合と推察される。

本報は日本化学会第12年会(1959年4月3日)で口演した。東工大岩倉教授の御教示に感謝いたします。

文献

- 1) 大西, 森本; 高分子, 7, 580 (1958)
- 2) 室井, 大西, 森本, 山内; 織工試研報, No. 49 31 (1959)
- 3) M. Magat; 1958 年来日講演要旨集 (日本放射線高分子研究協会)
- 4) 岩倉; 高分子実験学講座, 11, 重縮合と重附加反応 p.124, 共立出版 (昭33)
- 5) J. E. Campbell; *J. Polymer. Sci.*, 18, 462 (1955)
祖父江, 田畑, 但馬; 工化, 61, 106 (1958)
A. Hartmann; *Kolloid-Z.*, 139, 146 (1955)
- 6) A. Chapiro; *F. P.* 1, 125, 537, *F. P.* 1, 130, 100
" *J. Polymer Sci.*, 29, 321 (1958)
- 7) 小方; 理論有機反応, p. 303 (第1版) 南江堂 (昭32)

原稿の送り方について

説苑, 報文, 技術報文, 資料, 講義, 文献等の原稿を本学会宛にお送りになる場合, 送料は開封で100瓦まで8円, 200瓦まで16円, 300瓦まで24円というようになっております(第5種)。これを書状としてお出しになりますと20瓦ごとに10円という割合になります(第1種)。従つて第5種としてお送り下さった方が送料が割安になりますのでこれをおすすめいたします。会員の中には書状としてお出しになり高い送料をお払いになっておられる方が相当ありますので御注意申し上げます。

もちろん書留の場合は上記送料の他に35円, 速達の場合は25円を要します。