(昭和 35 年 10 月 14 日受理)

ポリビニルアルコール系繊維に対するスチレンのグラフト重合

大日本紡績株式会社 川上 博・森 昇
坂 越 工 場
川嶋 憲治・井浦 重信

GRAFT COPOLYMERIZATION OF STYRENE TO POLYVINYL ALCOHOL FIBERS

By Hiroshi Kawakami, Noboru Mori, Kenji Kawashima and Shigenobu Iura,
(Sakoshi Factory, Dainippon Spinning Co. Ltd (Sakoshi, Ako, Hyogo Prefecture, Japan)

Graft copolymerization of styrene to polyvinyl alcohol (PVA) films was attempted using potassium persulfate and α, α' azo-bis-isobutyronitrile as initiator. In the presence of water, up to 700% styrene were grafted to films, whereas in the absence of water, no styrene was grafted. Furthermore, styrene was grafted to PVA fibers swelled with water at room temperature. Fibers obtained showed good resistance to hot-water, excellent elastic recovery at low elongation, and good heat-setting property.

(Received October 14, 1960)

1. 緒 言

ポリビニルアルコール（以下 PVA と略記）の皮膜あるいは繊維のように成型した高分子物質に、ビニル化合物などをグラフト重合させることは、品質改善という工業的な目的から重要な意味があるばかりでなく、グラフト重合の機構や重合体の構造を考える上からも興味のあることである。

従来 PVA に対するグラフト重合は主として γ 線による方法がとられている。この場合、重合系中に水を添加するか、PVA をまよもつて水で膨潤処理した後グラフト重合を行なうと、著しくグラフト率が上昇することが知られている¹⁾。われわれはビニロンの弾性、熱固定性あるいは耐熱水性などを向上させる目的で γ 線を使用しないで通常のラジカル重合触媒である過硫酸カリ (KPS) あるいは α, α' -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤として、PVA 皮膜あるいは PVA 繊維に対するスチレンのグラフト重合を試みた。

まず PVA 皮膜について水添加の影響を検討したところ、これらの開始剤によるグラフト重合においても水が存在すると顕著なグラフト率の向上が認められた。このような事実を参考にして PVA 繊維に対するスチレンのグラフト重合を行ない、得られたグラフト繊維の諸性質について検討したので、その結果を以下に報告する。

2. PVA 皮膜に対するグラフト重合

2-1 試料および実験方法

i. 試 料

スチレン；市販品を 50 mm Hg 下で減圧蒸留し沸点 65°C の留分を重合に使用した。

PVA 皮膜；重合度 1460、残存酢酸基 0.05 モル%の市販 PVA を 10% 水溶液とし、皮膜の厚さが 0.1 mm になるように水銀上に浮べたガラス板上に流し室温で風乾後、ガラス板から剥離しデシケータ中で乾燥した。この皮膜を 1 cm × 3 cm の寸法に切断して用いた。

水膨潤皮膜；上記乾燥皮膜を室温において水膨潤処理を行なつたもので膨潤度は次式で表わした。なお水膨潤処理中に PVA 皮膜は約 15°C の水に対し 5.6% の溶解度を示したので、処理前の皮膜重量に対して補正を行なつた。

$$\text{膨潤度} = (B - 0.944 A) / 0.944 A$$

A：膨潤前の乾燥皮膜重量

B：膨潤後の皮膜重量

ii. 重合方法

重合用試験管に皮膜、開始剤、モノマーまたはモノマー溶液を加え空気共存下で溶封し 60°C 恒温槽中で重合を行なつた。

iii. 重合率の測定

重合の停止は重合系を多量のメタノール中に投入し、生成したポリマーを沈殿させることによつて行なつた。沈殿を濾別乾燥後秤量し次式により重合率を算出した。

$$\text{重合率}(\%) = (P - 0.944 A) \times 100 / M$$

P：沈殿重量 M：使用モノマー重量

iv. グラフト率、グラフト効率の測定

上記乾燥後の沈殿をベンゼンで抽出しポリスチレンを分離した。分離操作は室温で 24~30 hr 行ない、この間ベンゼンは数回取換えた。このような操作後の残留ポリマーをグラフトポリマーと見なし、次式によりグラフト率、グラフト効率を算出した。

$$\text{グラフト率}(\%) = \frac{(G-0.944A)}{0.944A} \times 100$$

$$\text{グラフト効率}(\%) = \frac{(G-0.944A)}{(P-0.944A)} \times 100$$

G : ベンゼン抽出後のポリマー重量

2-2 実験結果ならびに考察

i. PVA 乾燥皮膜に対するグラフト重合

乾燥皮膜に対するスチレンのグラフト重合をモノマー単独の場合、溶剤としてアセトンを用いた場合、さらに系中に水を添加した場合などについて行なった。重合条件および結果を第1表に示す。

第1表 乾燥皮膜に対するスチレンのグラフト重合
(重合温度 ; 60°C, 重合時間 ; 30 hr)

開始剤(g)	皮膜(g)	スチレン(g)	アセトン(g)	水(cc)	グラフト率(%)
KPS	0.015	0.0393	3.9	—	—3.6
"	"	0.0513	5.1	3.0	—2.9
"	"	0.0476	4.8	2.4	0.5
AIBN	0.015	0.0461	4.6	3.0	—6.4
"	"	0.0395	3.9	—	—3.3

第1表によれば系中に水が存在しない場合にはグラフト重合はほとんど進行しないが、水が存在すれば乾燥皮膜を用いてもグラフト率はかなり大きくなることがわかる。

ii. 水膨潤皮膜に対するグラフト重合

PVA 乾燥皮膜を水で膨潤させたものについて、i と同様にグラフト重合を行なった。第2表にその結果を示す。

第2表 水膨潤皮膜に対するスチレンのグラフト重合
(重合温度 ; 60°C, 重合時間 ; 30 hr)

開始剤(g)	皮膜(g)	膨潤度	スチレン(g)	アセトン(cc)	グラフト率(%)
KPS	0.015	0.0498	1.9	5.0	—690
"	"	0.0540	1.9	5.4	2.7
AIBN	0.015	0.0437	2.0	4.4	2.2

上表の結果から水膨潤皮膜に対してはグラフト重合が容易におこることが認められる。第1表と考えあわせて水の存在がグラフト重合に重要な役割をはたしていることは明らかである。このように水が大きくグラフト重合に関与する理由は桜田、岡田、久語²⁾らが述べているように、PVA に対する水の膨潤性やモノマーのポリマー

相と溶液相における分配などが考えられる。

iii. グラフト重合におよぼす種々の重合条件の影響

以上の実験結果から、重合系中に水を添加するか、または水膨潤皮膜を用いるとグラフト率が著しく増加することがわかった。したがって以下の実験では水膨潤皮膜を用い、重合温度は 60°C に一定として、グラフト率、グラフト効率、重合率に対するモノマー濃度、開始剤濃度、重合時間の影響を検討した。結果を第3表、第4表、第5表および第1図、第2図、第3図に示す。

第3表 モノマー濃度の影響
(重合温度 ; 60°C, 重合時間 ; 24 hr)

皮膜 (%)	膨潤度	スチレン (%)	アセトン (%)	AIBN 重合率 (%)	グラフト率 (%)	効率 (%)	
1.0	2.0	96.5	—	0.5	100	413.0	3.95
〃	1.9	85.0	11.5	〃	99.0	256.2	2.86
〃	1.9	70.0	26.5	〃	69.6	184.3	3.56
〃	1.8	55.0	41.5	〃	58.3	26.3	0.78
〃	1.9	40.0	56.5	〃	53.0	5.1	0.21

Fig. 1. Conversion of monomer, graft efficiency and grafted % vs. monomer concentration.

●— conversion of monomer
○— grafted %
△— graft efficiency

第4表 開始剤濃度による影響
(重合温度 ; 60°C, 重合時間 ; 9 hr)

AIBN の場合

皮膜膨潤度 (%)	スチレン (%)	アセトン (%)	AIBN (%)	重合率 (%)	グラフト率 (%)	効率 (%)	
1.0	2.0	70	26.8	0.2	26.0	60.1	2.97
"	2.0	"	26.5	0.5	37.2	81.0	2.83
"	1.9	"	26.0	1.0	47.3	110.3	3.14
"	1.9	"	25.5	1.5	54.2	98.7	2.39
"	1.9	"	25.0	2.0	61.0	107.6	2.32

KPS の場合

皮膜 (%)	膨潤度	スチレン (%)	アセトン (%)	KPS (%)	重合率 (%)	グラフト率 (%)	効率 (%)
1.0	2.0	70	26.8	0.2	2.2	90.7	54.4
"	2.1	"	26.5	0.5	4.6	186.5	54.5
"	2.1	"	26.0	1.0	6.3	256.0	55.0
"	2.0	"	25.5	1.5	6.4	239.2	39.8
"	2.0	"	25.0	2.0	7.2	251.6	47.3

Fig. 2-i. Conversion of monomer, grafted % and graft efficiency vs. concentration of initiator.

Initiator ; AIBN
 —●— conversion of monomer
 —○— grafted %
 —△— graft efficiency

Fig. 2-ii. Conversion of monomer, grafted % and graft efficiency vs. concentration of initiator.

Initiator ; KPS
 —●— conversion of monomer
 —○— grafted %
 —△— graft efficiency

第5表 重合時間の影響

(重合温度 ; 60°C)

重合系組成	時間 (hr)	膨潤度	重合率 (%)	グラフト率 (%)	効率 (%)
皮 膜 (%); 1.0	2.0	1.9	8.6	16.2	2.5
スチレン (%); 70	5.0	2.1	22.1	53.4	3.3
アセトン (%); 26.5	9.0	2.0	37.2	81.0	2.8
AIBN (%) ; 0.5	17.0	1.8	56.9	154.3	3.6
	24.0	1.9	69.6	183.8	3.6

Fig. 3. Conversion of monomer, grafted % and graft efficiency vs. polymerization time.

—●— conversion of monomer
 —○— grafted %
 —△— graft efficiency

第1図と第3表から明らかなように重合率, グラフト率ならびにグラフト効率はともにモノマー濃度に比例して上昇している。

第2図と第4表から重合率は開始剤濃度にもなつて増加しているが, グラフト率は開始剤濃度のある値まで増加してそれ以上では一定値となつており, したがつてグラフト効率はこの濃度以上では低下の傾向を示す。また AIBN に比べて KPS のほうが重合率は小さいがグラフト率が大きく, グラフト効率が非常に大きいことが認められた。このような事実は KPS は水溶性でモノマーやアセトンにはほとんど溶けず, AIBN はこれとは逆にモノマーとアセトンの重合溶液に溶けて水に不溶であるので重合の開始ならびに生長の生起する場所が両者により相違するためと考えられる。

第3図と第5表をみると重合率とグラフト率は重合時間にもなつて上昇しているが, グラフト効率は一定時間後は変化せず平衡状態に達している。

3. PVA 繊維に対するグラフト重合

以上の結果にもとづき, PVA 繊維に対するスチレン

のグラフト重合を行なつて得られた繊維について機械的性質、耐熱水性、熱固定性などについて検討した。

3-1 試料作製および実験方法

i. 乾燥繊維の製造

重合度 1,600 の PVA 水溶液をボウ硝紡浴中で湿式紡糸し水洗乾燥した。紡糸繊維の繊度は 4.3 d, 延伸率は 264% である。

ii. 熱延伸および熱処理

乾燥繊維またはグラフト繊維に対し第 6 表の条件で熱延伸および熱処理を行なつた。

第 6 表 繊維の熱延伸および熱処理条件

記 号	熱 延 伸		熱 処 理		
	延伸率 (%)	温 度 (°C)	温 度 (°C)	時 間 (分)	熱収縮率 (%)
H-1	50	225	225	1.0	5.0
H-2	100	"	"	"	"
H-3	150	"	"	"	"
H-4	50	200	200	"	"

iii. ホルマル化

熱処理繊維またはグラフト繊維は次の条件でホルマル化を行なつた。硫酸; 204.9 g/l, ボウ硝; 14.7 g/l, ホルムアルデヒド; 48.9 g/l, 反応温度; 60°C, 反応時間; 60 分。

iv. グラフト重合

乾燥, 熱処理, ホルマル化の各繊維を水膨潤処理したものについて第 7 表の条件でグラフト重合を行なつた。重合は皮膜の場合と同様である。すなわち乾燥繊維を水中に浸せきして適当に膨潤させ, 次に第 7 表の GA または GB の方法でグラフト重合を行ない, 次いで熱延伸, 熱処理あるいはさらにホルマル化を行なつた繊維, 乾燥繊維をグラフト重合を行なわないで熱延伸, 熱処理後水膨潤処理してグラフト重合を行ない, 一部はその後ホルマル化を行なつた繊維, さらに熱延伸, 熱処理, ホルマル化を行なつたものについて同様に水膨潤処理後グラフトした繊維を製造した。試料製造の状態を図示すると次のようである。

G ; グラフト工程 H ; 熱延伸熱処理工程

F ; ホルマル化工程

第 7 表 繊維に対するグラフト重合条件

記号	繊維	スチレン	アセトン	開始剤	水*	温度 (°C)	時間 (hr)
GA	1	30	10	KPS	0.25	1.2	60
GB	1	15	15	AIBN	0.25	1.2	60

数値は重量比を示す。

*膨潤処理により繊維に含有された水分と系中に添加した水の量

3-2 実験結果ならびに考察

i. グラフト率および繊維試験結果

第 8 表 グラフト率および繊維試験結果

試 料	グラフト率 (%)	繊 度 (d)	強 力 (g)	強 度 (d/g)	伸 度 (%)
D	0	5.43	14.39	2.65	54.9
DH-1	0	3.64	16.86	4.59	27.6
DH-2	0	2.65	14.47	6.60	16.7
DH-3	0	2.61	16.11	6.18	12.1
DH-4	0	3.58	20.43	5.71	22.2
DG _B	73	14.35	18.57	1.29	181.3
DG _B H-1	73	7.84	19.93	2.54	42.7
DG _B H-2	73	6.10	19.88	3.26	21.7
DG _B H-4	73	6.80	21.10	3.09	26.1
DH-1-G _A	219	10.74	19.32	1.80	64.2
DH-2-G _A	143	8.92	15.79	1.77	38.8
DH-3-G _A	104	5.08	16.86	3.32	43.2
DH-4-G _A	184	9.04	17.68	1.96	89.3
DH-1-G _B	28	5.00	15.74	3.15	48.2
DH-2-G _B	54	4.88	17.80	3.65	40.4
DH-3-G _B	11	2.72	15.44	5.69	16.9
DH-4-G _B	63	8.23	20.03	2.43	75.6
DH-1-F	0	3.08	16.87	5.48	18.4
DH-2-F	0	4.02	17.04	4.24	28.1
DH-3-F	0	2.48	16.07	6.48	15.2
DH-4-F	0	10.52	11.83	1.13	103.0
DG _B H-1-F	73	10.24	20.33	1.99	50.7
DG _B H-2-F	73	8.64	20.65	2.39	36.7
DG _B H-4-F	73	8.38	20.60	2.46	36.2
DH-1-G _A F	219	13.10	18.01	1.37	51.4
DH-2-G _A F	143	5.46	16.95	3.11	41.2
DH-3-G _A F	104	4.96	15.19	3.06	33.6
DH-4-G _A F	184	13.98	19.93	1.43	81.3
DH-1-G _B F	28	5.39	16.09	2.99	34.7
DH-2-G _B F	54	4.96	17.35	3.50	33.6
DH-3-G _B F	11	2.76	14.26	5.17	16.5
DH-4-G _B F	63	8.21	18.07	2.20	55.6
DH-1-FG _A	81	7.28	17.17	2.36	32.7
DH-2-FG _A	70	4.64	15.89	3.43	25.1
DH-3-FG _A	63	3.91	15.37	3.97	24.9
DH-4-FG _A	45	13.13	13.06	0.99	109.0

Fig. 4. Elastic recovery of grafted fiber.

グラフト率は重合条件AおよびBのいずれの場合においても乾燥繊維>熱処理繊維>ホルマル化繊維の順に低下しており、さらに熱処理では延伸率、熱処理温度などの処理条件を強めることによりグラフト率は低下している。すなわち結晶性、疎水性の増加とともに低下を示している。これらの事実からグラフト反応は主として繊維内部の非結晶領域で起こるものと推察される。

繊維はグラフト率により増加しており、グラフト率と相関性が認められるが、水膨潤処理時の影響も考慮する必要がある。

グラフト率による強力の変化は認められないが、グラフト率の増大とともに繊維が増加するため強度は減少する。

伸度はグラフト率により増加する傾向を示している。しかしグラフト率との関係以外に水膨潤処理による繊維の収縮の影響もあらわれている。

弾性度の結果は第4図に測定結果の一部のものについて示した。図から明らかなように低伸長率での弾性度は若干よいと思われるが、高伸長率においては著しく低下してくる。また乾燥繊維をグラフト後熱処理した系列と熱処理繊維をグラフトした系列とはそのグラフト繊維の構造が異なるためなんらかの差違が弾性度に期待されるが、測定結果からはこのような差違は認められなかった。

ii. 耐熱水性

ポリスチレンのような疎水性高分子を結合したグラフト繊維は耐熱水性を向上するものと考えられる。そこで代表的な試料につき1時間沸騰水中で煮沸した場合の糸の収縮率、処理後の状態などを調べて耐熱水性を検討した。結果を一括して第8表に示す。ただし収縮率は処理乾燥後の収縮長を原糸長に対する百分率で表わした。

第9表 グラフト繊維の耐熱水性

試料	グラフト率 (%)	収縮率 (%)	処理後の状態
DH-1	0	—	96°Cで溶解
DH-2	"	—	同上
DH-1-F	"	1.3	正常
DH-2-F	"	1.8	同上
DG _B	73	19.2	若干膠着
DG _B H-1	"	22.5	正常
DG _B H-2	"	28.0	同上
DG _B H-1-F	"	27.3	同上
DG _B H-2-F	"	36.9	同上
DH-1-G _B	28	49.0	同上
DH-2-G _B	54	54.3	同上
DH-1-G _B F	28	18.7	同上
DH-2-G _B F	54	18.9	同上

第9表から明らかなように、グラフト繊維ではホルマル化を行わなくてもほぼ沸騰水煮沸に耐えうるが、しかし収縮率は若干大きい。またこれらグラフト繊維は普通PVA繊維に対するホルマル化条件ではその効果的なホルマル化が達成されない。これはホルマル化が主として行なわれる非結晶領域がグラフトしたポリスチレンでおおわれているためであろう。

iii. 熱固定性

ポリスチレンのような熱可塑性高分子をグラフトしたPVA繊維は、すぐれた熱固定性を示すであろうと考えられる。われわれは次の方法によつてグラフト繊維の熱固定性を検討した³⁾。すなわちステンレスプレート(幅; 3 cm, 厚さ; 0.1 cm)に試料としてグラフト繊維の約10フィラメントを巻付け、100°Cで2分間熱固定する。その後10分間室温で放冷しプレートの一端の厚みにそつて試料を切断する。その時の各フィラメントの角度を測定し180°に対する百分率でもつて表わす。これを開脚度として示した。さらに比較のために室温で同様な測定を行なつた。またこれら熱固定したものを60°C温水中に入れその角度の変化を調べた。なお各測定結果は5個の測定値の平均である。

第10表から明らかなように熱固定性はスチレンのグラフト率にともなつて向上する。またグラフトした繊維

第10表 グラフト繊維の熱固定性

試料	グラフト率 (%)	熱固定条件	開脚度 (%)	60°C水中での状態変化
DH-1	0	100°C, 2min	15.0	×
DG _A	497	室温, 10min 100°C, 2min	5.8 4.1	◎ ◎
DH-1-G _A	218	室温, 10min 100°C, 2min	9.4 4.3	○ ◎
DH-2-G _A	143	室温, 10min 100°C, 2min	15.0 13.3	△ ○
DH-3-G _A	104	室温, 10min 100°C, 2min	33.0 17.7	△ △
DH-4-G _A	184	室温, 10min 100°C, 2min	16.0 8.3	△ ○

◎：ほとんど変化なし

○：若干変化

△：かなり変化

×：完全に変化

は室温でもかなり固定性を示すのは興味深い。また室温に比べると100°Cにおけるほうが熱固定性がすぐれている。

9. 総 括

PVA 皮膜および繊維に対してグラフト重合を試みたが、放射線の場合認められたと同様に、KPS, AIBN な

どの開始剤による場合でも水を存在させると高グラフト率のものが得られることを認めた。この場合重合系中に水を添加するよりも皮膜または繊維を水膨潤させた状態でグラフトを行なうほうがグラフト率が高い。グラフト率の調節はアセトン系中に添加しモノマー濃度を希釈することにより容易に行ないうる。またグラフト率は乾燥繊維>熱処理繊維>ホルマル化繊維の順に減少する。このような事実はグラフトが繊維の表面部分ならびに非結晶領域で起こることによるものと考えられる。

グラフト繊維の機械的性質を測定した結果、強力はほとんど変化なく、伸度は非常に増加し、弾性は低伸長率下では若干向上するが高伸長率においては低下してくる。また耐熱水性試験の結果、グラフトにより繊維の耐熱水性は高められ、乾燥繊維でも約70%以上のグラフト率のものでは沸騰水に耐えうる。さらに熱処理をこれに併用すれば収縮率という点で若干問題は残るが耐熱水性がより上昇する。

グラフト繊維の熱固定性はグラフト率にともなつて良好となることを認めた。

文 献

- 1) 桜田, 岡田, 久語; *Isotope and Radiation*, 2, 296 (1959)
- 2) 桜田, 岡田, 久語; *Isotope and Radiation*, 2, 306 (1959)
- 3) 森, 田中; ポリアル記録, 第30回, 107 (1956)
付記; 本研究の要は第13回日本化学会年会で講演した。