以上の結果を総括すると次のようになる。

1) 電子線前照射した木綿は、水を加えないスチレン・メタノール系でもすみやかに重合し、その重合速度は含水スチレン・メタノール系での結果よりむしろ大であった。

2) アルコール類を中心にして、種々の溶剤を用いてグラフト重合をおこなうと、メタノール、エタノール、プロパノールまではグラフト重合は相当さかんにおこるが、それ以上の高級アルコールではグラフト重合はおこりにくい。しかし、アミルアルコールのようにグラフト重合がほとんどおこらない場合にも水を添加するとグラフト重合がおこった。ベンゼン、アセトンを用いて重合してもほとんどグラフトはおこらなかった。

3) 電子線前照射を種々の媒体中でおこなってみたが空気中での結果と大差はなかった。

4) γ 線を用いて実験した場合は、重合速度は、真空中前照射後空气中にふれることなく重合した場合、真空中前照射後真空中で重合した場合、真空中で前照射後一度空气中にさらした後重合した場合の順に小さくなり、その比は 8:4:3 であった。また種々の媒体中で γ 線照射した場合には、真空中、真空中どちらの照射でもベンゼ

ン中ではいちじるしくグラフト活性が低下した。

5) 電子線前照射後、空气中または水中で加熱処理すると、グラフト活性は温度が高いほど、また時間が長いほどおとろえ方は大きく、水中加熱の方が空气中加熱よりもはるかに速やかに活性点は失われる。

6) アクリル酸も木綿にグラフトすることがわかった。

付記：本研究は日本綿業研究所よりの委託研究として行なわれたもので、高分子学会第 9 回年次大会（昭和 35 年 5 月 28 日）で報告し、日本放射線高分子研究協会年報、1, 64（1958～1959）に大要を掲載した。

文 献

- 1) 桜田, 岡田, 木村; 織学誌, 18, 687 (1962)
- 2) D. Ballantine, A. Glines, G. Adler, D. J. Metz; *J. polymer Sci.*, 34, 419 (1959)
- 3) 桜田, 岡田, 木村, 嶺川; 高分子学会第 10 回年次大会 (昭和 36 年 5 月 27 日)
- 4) 桜田, 岡田, 木村, 畠山; 第 4 回日本アイソトープ会議 (昭和 36 年 10 月 12 日)
- 5) 岩崎, 宮本; 工化, 41 B, 222 (1938)
- 6) 大西; 私信

第 3 報 前照射法による染色綿布へのグラフト重合

1. 緒 言

第 1 報¹⁾では、電子線前照射した木綿のグラフト重合におよぼす前照射線量、線量率、重合温度、重合時間の影響を、第 2 報²⁾では重合液の溶剤、照射条件の影響、照射後重合までの処理によるグラフト活性の安定性などについて報告した。

本報では、綿業研究所よりの委託研究の一環として、染色された綿布への前照射法によるグラフト重合反応を行なった。木綿へのグラフト重合反応を、現在の綿布の樹脂加工と同様の方法で実施するとすれば、染色された綿布の色が放射線での程度退色するか、綿布に染着した染料ならびに残存した染色の助剤がグラフト重合にいかなる影響を与えるか、染料が重合反応中化学変化を受け、あるいは溶解して脱離することがないかどうか、といったようなことが問題になるので、この点について研究した。

2. 実 験

2.1 試 料

この実験に用いた染色綿布は、第 1, 2 報で用いたと同じ綿布を、京都工芸繊維大学田中隆吉教授のところで

染めていただいたものである。

スチレン、メタノール、水の精製などは第 1 報にのべたとおりである。

2.2 強伸度

強伸度はインストロン試験機を用い 22°C, 65% RH, 引張速度 1 cm/min で測定した。測定には 3×0.5 cm² の大きさの綿布を用い、タテ方向の強伸度をしらべた。強度は巾 1 cm あたりの値で示した。

2.3 照射および重合方法

照射および重合方法は第 1 報でのべたと全く同じである。

3. 実験結果および考察

綿布に染色された色の放射線に対する堅ろう度については、田中、瀬古³⁾により他の場所で詳細に報告があるはずであるが、電子線の 10 Mrad 程度の照射に対してはいずれもかなり安定である。この結果を少し詳しくのべると、電子線照射により、Nippon Sky Blue 390 Thioflavine T, Indigo, Procion Brilliant Red H 3 BS で染色した綿布は明度を増加し、建染染料, Sirius Supra Blue 6 G, Magenta large Crystal, Methyl Violet, Sulphur Brown, Naphthol AS+Fast Scarlet G Base,

Alcian Blue 8 GN など染色したものはほとんど明度が変化せず、これら以外の染料で染めた綿布は明度が減少することが認められた。また電子線で照射すると染色布の色調がくすみ、光により処理すると退色して淡くなるが、電子線および光に対する堅ろう度を比較してみると、建染染料、反応性染料のような耐光堅ろう度の高いものは電子線に対してもすぐれた堅ろう度を示し、塩基性染料は耐光堅ろう度が低いにもかかわらず電子線によく耐えることがわかった。

これら染色布の電子線照射による強度の変化を Table 1 に、伸度の変化を Table 2 に示す。未染色布、染色布の強伸度は電子線の照射により低下する。未染色布、染色布の強伸度の低下率は大体同じ程度であり、色の堅ろう度や後にのべるグラフト重合で認められたような染

Table I Change of Tensile Strength (g/cm) of Dyed Cotton by Irradiation with Electron Beams.

Dye	Dose, Mrad				
	0	1	5	10	20
Undyed cotton	9.0	8.8	7.2	5.5	3.8
Nippon Sky Blue 390%	8.8	8.5	6.7	5.5	3.5
Magenta large cryst	9.0	8.5	7.2	5.2	3.9
Naphthol AS +Scarlet G	8.5	7.3	5.5	4.7	3.2
Indanthrene Grey K	8.6	7.6	6.7	5.2	3.3
Procion Yellow HAS	9.1	9.0	7.4	5.7	3.6
Alcian Blue 8 GN	10.0	8.8	6.8	5.6	3.3
Thiogene Orange R	8.4	8.3	6.5	5.3	3.3

Table II Change of Elongation at Break (%) of Dyed Cotton by Irradiation with Electron Beams.

Dye	Dose, Mrad				
	0	1	5	10	20
Undyed cotton	9.2	8.5	7.8	6.6	6.0
Nippon Sky Blue 390%	9.1	8.5	8.6	6.4	4.8
Magenta large cryst	9.1	9.4	8.5	7.1	6.7
Naphthol AS +Scarlet G	13.5	11.4	12.6	9.4	8.8
Indanthrene Grey K	9.4	8.4	8.1	7.0	5.3
Procion Yellow HAS	9.1	9.6	8.2	7.2	6.2
Alcian Blue 8 GN	9.0	8.7	7.2	6.3	4.6
Thiogene Orange R	9.2	8.9	7.5	6.8	5.4

Table III Grafting of Styrene onto Dyed Cotton in Vacuo at 50°C.

- (1) Composition of monomer solution,
Styrene : Methanol = 30 : 70 : 5
by volume
Grafting time, 24 hrs

Dye	Styrene grafted, %		Fading during grafting
	Dose, Mrad		
	0	14	
Undyed cotton	1.9	620.7	
Naphthol AS+Scarlet G	0.4	168.8	+
Indanthrene Grey K	1.8	2.3	+
Procion Yellow HAS	0	337.5	
Alcian Blue 8 GN	0	516.6	
Nippon Sky Blue 390%	2.5	221.5	
Magenta large cryst	1.0	21.5	+
Thiogene Orange R	2.7	56.2	

- (2) Composition of monomer solution,
Styrene : Methanol = 30 : 70 by volume
Dose, 5 Mrad
Grafting time, 24 hrs

Dye	Styrene grafted, %	Fading during grafting
Undyed cotton	386.5	
Naphthol AS+Scarlet G	133.4	+
" +Red RL	33.5	+
" +Blue B	38.5	+
" +Garnet GBC	104.2	+
Procion Blue 3 GS cold bath	17.1	
Procion Brill Red H 3 BS	7.7	
Mikethrene Blue RSN	16.7	
Indanthrene Brown G.	4.5	
Indigo	6.4	+
Sirius Blue 6 G h/s	8.6	+
Nippon Orange GG Conc	70.8	+
Sirius Supra Yellow RTe/c	11.7	+
Sirius Supra Yellow FRAL	138.2	
Methyl Violet	11.6	+
Katigen Blue R	5.3	+
Sulphur Brown MC	4.5	
Thioflavine T	214.5	
Procion blue HBS	74.2	
Indanthrene Grey K	1.3	+
Procion Yellow HAS	93.5	
Alcian Blue 8 GN	304.7	
Sirius Supra Green RR	51.1	
" Orange F 3 G	101.2	
Nippon Sky Blue 390	93.4	
Magenta large cryst	5.3	+
Thiogene Orange R	13.2	

料の種類による差は認められなかった。

次に、染色綿布を電子線前照射し、これにスチレンをグラフト重合した結果を Table 3 に示す。Table 3, (1) には 14 Mrad 照射して含水スチレン・メタノール系で重合した結果を、Table 3, (2) には照射量を 5 Mrad にしてスチレン・メタノール系で重合した結果を示した。Table 3 の結果をみると、染色の効果は著しく、いずれも白試験に比べてグラフト率は低下している。グラフト重合中脱色も起こらず、しかもグラフト率が高度に達するものとしては、Sirius Supra Yellow FRAL, Thioflavine T, Alcian Blue 8GN, Sirius Supra Orange F3G などをあげることができる。これらのものは 100% 以上グラフトしているにもかかわらず、原布の色調とはほとんど変わらない色調を示す。グラフト重合中重合液中に染料がとけて出たが、Naphthol AS+Scarlet G, Naphthol AS+Garnet GBC で染色した布はよくスチレンをグラフトした。またグラフト重合中重合液中に染料がとけ出さなかったが、グラフト物が退色したというような例は認められなかった。Indanthrene Brown G, Indanthrene Grey K, Sulphur Brown MC などでは染色した布はほとんどグラフトしなかった。これはこれらの染料がグラフト重合鎖の生長に対して強い停止作用をもっているためではないかと思われる。

以上の実験結果は、適当な染料を選択すれば、染色さ

れた綿布の放射線グラフト重合も充分可能なことを示すものと思われる。

4. 総 括

染色綿布を電子線前照射し、スチレン・メタノール系または含水スチレン・メタノール系で真空中、50°C でグラフト重合するといずれも未染色綿布よりはグラフト率は低下するが、Sirius Supra Yellow FRAL, Alcian Blue 8GN, Sirius Supra Orange F3G などは、原布の色調をほとんど失うことなくよくグラフト重合することがわかった。Indanthrene Brown G, Indanthrene Grey K, Sulphur Brown MC などでは染色した布はほとんどグラフトしなかった。

以上の結果から、適当な染料で染色された綿布の放射線グラフト重合は可能であることがわかった。

付記：本研究は日本綿業研究所よりの委託研究として行なわれたもので、第3回放射線化学討論会（昭和35年10月14日）で報告し、日本放射線高分子研究協会年報、1, 65（1958～1959）に大要を掲載した。

文 献

- 1) 桜田, 岡田, 木村; 織学誌, 18, 687 (1962)
- 2) 桜田, 岡田, 木村; 織学誌, 18, 693 (1962)
- 3) 田中, 瀬古; 私信

compared to that in a monomer solution which contained water. Besides methanol, ethanol and propanol were effective for the grafting whereas butanol and amyl alcohol were not effective. Cotton irradiated in various solvents showed practically the same rate of grafting. The active center for grafting decayed more or less rapidly by heating in air or water.

When irradiation was carried out with Cobalt-60 γ -rays, the rate of the grafting onto cotton irradiated in vacuo was twice as that irradiated in air, and it was deterred in the case of irradiation in benzene.

Acrylic acid grafted readily onto cotton although a considerable amount of homopolymer was produced.

(Received November 24, 1961)

(III) GRAFT POLYMERIZATION ONTO DYED COTTON FABRIC WITH PRE-IRRADIATION TECHNIQUE

By Ichirō Sakurada and Fujiko Kimura

(Osaka Laboratories Japanese Association for Radiation Research on Polymers,
Mii, Neyagawa City, Ōsaka, Japan)

Dyed cotton fabric was preirradiated with electron beams and then subjected to graft polymerization in vacuo at 50°C with a grafting mixture of styrene-methanol or styrene-methanol-water. Although the degree of grafting of dyed cotton fabric was lower than that of undyed one, fabric dyed with Sirius Supra Yellow FRAL, Alcian Blue 8 GN and Sirius Supra Orange F 3 G were grafted with styrene smoothly without much fading. Almost no grafting was observed when fabrics were dyed with Indanthrene Brown G, Indanthrene Grey K or Sulphur Brown MC.

(Received December 13, 1961)

第1報 電子線前照射による木綿へのスチレンのグラフト重合

1. 緒 言

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコールなどの合成高分子に種々のビニルモノマーを放射線前照射法によつてグラフト重合する研究はすでに二、三ある^{1,2,3}。特にポリビニルアルコールについては桜田、岡田、久語^{4,5,6}の詳細な報告がある。同じ親水性の高分子であるセルロースのような天然高分子にビニルモノマーをグラフトすることは、セルロースの性質をかえ品質を向上させる目的の上からも興味ある問題と思われる。スチレンをセルロースにグラフトすると、ポリスチレンは安定な疎水性の化合物でありまたガラス転移点が 80°C 付近であるから、グラフト共重合物に熱可塑性をあたえるのに適当ではないかと考えられる。またアクリロニトリル、アクリルアミド、その他の水溶性のビニルモノマーは放射線を用いる以外の方法によつてもセルロース繊維に容易にグラフト重合できるが^{7,8}、スチレンのグラフト重合は他の方法で成功した結果が報告されていない点からも興味をもち、放射線を用いて木綿にスチレンをグラフト重合する研究をおこなつた。スチレンのセルロースへの γ 線前照射法によるグラフト重合については桜田、岡田、林部⁹ および小林¹⁰の報告がある。本研究は電子線前照射法により試料としては主として綿布を用いて実験したが、その主な理由は実験上の便宜であり、ま

た工業的には綿布の樹脂加工の延長とも考えられると思つたからである。しかし綿繊維にグラフト重合を行ない、新しい繊維を創造するという点にも大きい意味が考えられる。綿について行なわれた研究は同じセルロース繊維であるスフのグラフト重合に対しても直接参考になると思われる。

2. 実 験

2.1 試 料

東洋紡精練漂白金巾をソックスレー抽出器で2日間メタノール洗浄したのち、50°C で減圧乾燥し試料とした。

スチレンは市販モノマーを 10% カ性ソーダで3回、水で3回洗浄し一夜塩化カルシウムで充分脱水したのち減圧蒸留して冷蔵庫中に保存し、使用のたびに再び減圧で蒸留して用いた。

メタノールは市販特級試薬をさらにもう一度蒸留して実験に用いた。

水は1回イオン交換した純水をさらに過マンガン酸カリアルカリ性で1回、過マンガン酸カリ酸性で1回、重クロム酸カリを加えて1回、さらにもう1回、計4回蒸留を繰返したものを用いた。

第一鉄塩は市販特級の硫酸第一鉄 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ をそのまま用いた。

2.2 照 射