(昭和 38 年 11 月 30 日 受理)

セルロースのアクリル酸メチルグラフトによる 幹ポリマーの構造変化

第 2 報 グラフト重合時における人絹糸の膨潤状態の影響

日本レイヨン株式会社
綜 合 研 究 所

吉武郁之輔・大 淵 寛
常田 隆博・前田 裕志

THE CHANGE IN FINE STRUCTURE OF RAYON BY GRAFTING OF METHYL ACRYLATE. (II) EFFECTS OF SWELLING OF THE RAYON DURING GRAFT POLYMERIZATION.

By Ikunosuke Yoshitake, Satoru Obuchi, Takahiro Tsuneda and Hiroshi Maeda.

(Research Institute of Nippon Rayon Co., Ltd., Uji City, Kyoto, Japan).

The change in fine structure of rayon by graft polymerization under swollen state was already reported in our first paper¹⁾. Referring the difference between drycure and wet cross linking in the resin treatment^{2),3)}, it is probably possible to consider that the difference between graft polymerization under swollen state and unswollen state results in the difference in the coagulation of cellulose chains.

And also it has been well known that the graft polymerization to unswollen solid polymer is very difficult, therefore the difference of the change in fine structure according to the grafting method may be considered.

The sample grafted under swollen state (A) was prepared by reaction of rayon and methyl acrylate (MA) using Ce^{+4} as the initiator in aqueous solution, and the sample grafted under unswollen state (B) was prepared by pre-irradiation method using γ -ray from Co^{60} followed by graft polymerization in solution containing MA, methanol and small amount of water.

A and B samples of various degree of grafting, following properties were measured; Transition temperature⁴⁾, coagulation order, young's modulus, moisture regain and swelling in water. These properties are considered to be reflected by the structure of only cellulose in graft polymer, because PMA is insensitive to both ethanol and water sides its young's modulus and strength are very low compared with cellulose.

The experimental results obtained are followings:

- (1) Lowering of transition temperature of A is more sharp than that of B.
- (2) Coagulation distribution is not so largely shifted to lower side by B-method as in the A-method.
- (3) Lowering of the dry modulus of A is larger than that of B. About wet modulus the same result was obtained.
- (4) Moisture regain is increased by A-method, but not changed by B-method.
- (5) Degree of swelling as lowered by B-method.

Comparing the two samples of same degree of grafting-one is grafted when cellulose amorphous chains are swollen with water (A) the other is not swollen (B)-from above experimental results, followings are estimated,

- (1) Coagulation state of cellulose is relatively preserved when B-method is employed. A-method destroys the hydrogen bonds and polymer grafted restricts the reformation of hydrogen bonds during the drying.

(2) A-method ever destroys the water inaccessible region, but B-method does not.

(3) Polymer grafted by B-method restricts the free swelling of cellulose chains but A-method does not

These considerations imply that the coagulation state of the back bone polymer during the graft polymerization has great effects on the resulted structure of back bone polymer and polymer grafted.

(Received November 30, 1963)

1. 緒 言

前報¹⁾においては Ce^{+4} をグラフト重合開始剤²⁾として、水溶液中でアクリル酸メチル (MA) を人絹糸に反応させ、得られた試料について種々の性質を測定した。その結果、グラフトすることによつてセルロースの微細構造は“擬膨潤状態”に固定されることを明らかにした。

さて、樹脂加工について多くの研究が行なわれているが、それらの端的な結論は次のようなものであろう^{3,4)}。いわゆる dry cure の方法でセルロース繊維に樹脂加工をすると、非晶領域の全域にわたつて架橋が形成され、セルロースの非晶領域は乾燥時の状態に固定される。他方、いわゆる wet 処理では膨潤状態に固定される。

またグラフト重合においては一般に幹ポリマーを非膨潤状態でグラフトすることは困難であることがよく知られている⁵⁾。同一のグラフト条件を用いても綿に対するグラフトは再生セルロースに対するよりも困難である。

以上のような諸事実は、反応を行なうときの幹ポリマーの微細構造あるいは凝集状態が、新たに生成する幹ポリマーの状態および枝ポリマーの状態に大きな影響を持つことを示している。

本報においては同一のセルロース試料に対して水膨潤下で MA をグラフトした試料 (A) および比較的膨潤させない状態 (非膨潤状態) でグラフトした試料 (B) について、その両者の諸性質を測定し微細構造上の両者間の相異について検討を行なつた。

2. グラフト糸試料の調製

原試料は 120 デニール、50 フィラメント人絹糸をアルコール-ベンゼンで脱オイルしたものである。グラフト重合の処理は前報¹⁾と同様にグラフト重合後各試料を熱アセトンで 6 時間処理し、さらにソックスレー抽出器でアセトンを溶剤として 6 時間ホモポリマーの抽出を行ない乾燥した。グラフト率は次のように表わす。

グラフト率 (%) = (グラフト糸重量 - グラフト前重量) × 100 / グラフト前重量 A 試料および B 試料の調製条件は次のとおりである。

(1) A 試料

前報¹⁾に準じた。第 1 表に反応条件をまとめて示す。

第 1 表 A 試料調製条件

モノマー; MA	10cc
Ce^{+4} 塩	0.5g
HNO_3	0.084 N
全 液 量	110cc
人 絹 糸	1g
反 応 温 度	30°C
N_2 置 換	

反応時間を種々変更しそれによつてグラフト率 40~500 % 程度の試料を得た。なお blank 試料としては、第 1 表のうち MA のみを除外した系で約 30 分処理したものを使用したが無処理系と諸性質はほとんど変わらない。

(2) B 試料

Ce^{+4} 塩を用いる方法は、一般にこれを水溶液として用いなければならないから本方法では非膨潤状態でグラフトすることは困難である。われわれは B 試料を得るために Co^{60} による γ -線前照射法を用いた。重合方法は次のとおりである。人絹糸に室温空气中で γ -線照射を行ない、(dose rate 8×10^5 r/h あるいは 1.04×10^4 r/h で total dose 8×10^5 r あるいは 1.22×10^6 r) 照射後次のような反応操作で重合を行なつた。すなわち、MA 50 %、メタノール 48 %、水 2 % (いずれも容量比)、液比 40 : 1 の系を反応管中で N_2 置換-脱気 ($-70^\circ C$) を 3 回反復し溶封して $80^\circ C$ で反応する。反応時間を種々変更しグラフト率 50~250 % の B 試料を得た。なお blank としては、MA の代りに酢酸エチルを用いて同様に処理したものを実験に供したが、無処理と比較し、諸性質に明らかな差異は認められなかつた。

(3) 試料の反応系の検討

B 試料の調製条件は上述のように少量の水を含む系である。(もし系中の水を全部吸着すると人絹糸は 100 % 近い水膨潤状態である。)人絹糸のこのような吸着を検討するために次のような実験を行なつた。すなわち、未照射の人絹糸をグラフト反応の条件と同様の条件で約 30 分処理し、処理前および後の反応液中の水の量をカルフィッシャー法によつて測定した。その結果は、処理前 2.26 % $H_2O/100$ cc, 処理後 2.20 % $H_2O/100$ cc であつ

て水の選択吸着は認められなかった。したがってこの前照射による方法が“完全”な非膨潤状態下でのグラフト方法ではないとしても、水膨潤下での方法に比較すると非膨潤状態に非常に近い状態にあることは明らかである。

またB試料においては特に、繊維表面に枝ポリマーが集中する——断面的均一に枝ポリマーが分布しない——可能性があるが、顕微鏡による観察結果ではそのような事実は認められなかった。

3. 転 移 温 度

ヤング率および resiliency の温度変化によつて2次転移点の測定⁴⁾を行なつた。測定法は前報¹⁾と同様であつて、B試料について行なつた。ヤング率の測定結果は第1図(本実験ではヤング率は4%伸長時における張力(g)で表わした)のとおりである。第1図に見られる

Fig. 1. Relation between young's modulus and the temperature of B grafted sample.

Fig. 2. Relation between the resiliency and temperature of B grafted sample.

ようにヤング率は低温で高い値を示し高温で低い値を示すが、その中間のある温度で急激なヤング率の低下を示し転移の起こることを示している。この温度はグラフト率の大なるものほど低温に位置している。また resiliency の測定結果は第2図のとおりであつて、各グラフト率の resiliency はある温度に極小値を持ち、この極小値はグラフト率の大きなものほど大きい値を示している。またその温度はヤング率の場合と同様グラフト率の大きなものほど低温に位置している。

第1図および第2図から、グラフトによるセルロースの転移温度の低下は明らかであつて、これらの傾向は前報¹⁾に述べた膨潤グラフト処理と同様ポリマーによるセルロース分子の解放が示される。しかし本実験のように非膨潤系で反応を行なつた場合は、枝ポリマーの発生する場所あるいは発生後のセルロースの状態に前者と相異なることが考えられる。すなわち、B試料の場合は、セルロース非晶領域中でも特に凝集状態の弱い部分に選択的に枝ポリマーが集中する可能性が考えらる。第1図、第2図より得られた転移温度をグラフト率に対してプロットしたのが第3図であつて、枝ポリマーの発生による転移点の低下が明瞭である。

第3図にはさらに前報¹⁾で述べた膨潤グラフト処理試料の結果もあわせてプロットした。図に明らかなようにB試料のグラフトによる転移点の低下は膨潤グラフト処理試料の低下ほど著しくはなく、同一グラフト率においてA試料とB試料を比較すると、後者の方がセルロースの凝集力緩和効果の小さいことが明らかであろう。

4. 凝集オーダ分布

以上に述べたようにA試料とB試料では枝ポリマーの効果に相異のあることが明らかであるが、これをさらに検討するためにB試料について凝集オーダ分布⁷⁾の測定

Fig. 3. Relation between transition temperature in 74% ethanol Solution and PMA grafted.

Fig. 4. Comparison of E at RH between A-Sample and B-Sample. E is defined as the ratio of energy for 5% elongation at that humidity to the energy at 0% RH.

を行なった。第4図には、積分曲線の65% RHにおける E の値(100% エタノール中での伸張エネルギーを100として表わしてある)を示した。この図からグラフト率の増大にともなう凝集低下が示されるが、他方併記した前報¹⁾からの結果と比較するとやはり低下の程度は小である。さてB試料の凝集オーダ曲線は第5図であつて、A試料ではグラフトすると65%~70% RH付近のピークがほとんど消失し40% RH以下の領域に分布し

Fig. 5. Coagulation order distribution curves of B-grafted yarn.

たのであるが、第5図のB試料においては高オーダ領域の減少は少なく、グラフトすることにより多少低オーダ側に移動している程度である。転移点の低下と考え合わせると、かなり枝ポリマーのセルロースに対する影響が相違するように考えられる。分布状態の相違をよりわかりやすくするために、グラフト糸の持つ平均的な構造の強さを、きわめて大ざっぱな仮定のもとでの、きわめて定性的な推定法ではあるが、求めてみた。

いま本実験に述べたような5%の伸長を試料にあたえた場合、その伸長に要するエネルギーはすべてセルロー

Fig. 6. Mean coagulation energy $\bar{\epsilon}$ (RH) of A and B grafted sample.

ス非晶領域の水素結合の伸長によるものとする⁸⁾。1個あたり e_i のエネルギーのものが n_i 個あるとし、伸長に要するエネルギー E はこれらの総和とみなす。すなわち $E = \sum \Delta E_i = \sum n_i e_i$ 、グラフトによつて n_i, e_i などを変えていることに相当する。ところで、 $\Delta E_i = \sum_{j=1}^i n_j e_j$ と考えると $\Delta E_i = n_i e_i$ である。ここで、 ΔE_i は e_i のものの E に対する寄与である。 $n_i = \Delta E_i / e_i$ であるから

$$\begin{aligned} e_i \text{ の平均値は } \\ \bar{\epsilon} &= (\sum n_i e_i) / (\sum n_i) \\ &= E / (\sum \Delta E_i / e_i) \end{aligned}$$

積分曲線より, E , ΔE_i , ϵ_i (具体的には RH で表わす) を計算して $\bar{\epsilon}$ を A 試料, B 試料について計算した。 $\bar{\epsilon}$ をグラフト率に対してプロットしたのが第 6 図であつて, 前者は後者に比較し低下が著しい。したがつてセルローズ非晶領域の 2 次構造は B 試料の場合, 比較的破壊されていないであらう。

$\bar{\epsilon}$ の計算をするにあつて, 特に RH の大きな条件下では伸長エネルギーの内容としてエントロピーの要素が大きくなるであらうが, その領域では ΔE_i が小さい値のため, $\bar{\epsilon}$ に対する著しい影響はないものと考えられる。

5. ヤ ン グ 率

前報⁹⁾でも述べたが本報では A 試料と B 試料の比較を行なつた。測定条件は, 伸長速度 20%/min 試長 10cm であり, 温度 19.5°C の 100% エタノールおよび水中で測定した。ここにおいては両者のグラフトによるヤング率の低下の程度を比較するために blank のヤング率を 100% として示した。もちろん, ヤング率は Stress をセルローズのみが受けるものとして計算した値を用いた。測定結果を第 7, 8, 図に示す。

これらの結果はいずれも同様な傾向, すなわち, グラフトによるヤング率の低下および A 試料の方が B 試料よりも急激にヤング率の低下することを示している。しかし 100% エタノール中および水中における B 試料のヤング率の低下が非常に少ないことは注目に値する。第 7 図は 100% エタノール中であるから, セルローズの凝集状態は乾燥時の状態と考えられる。B 試料ではすでに述べた結果からみてグラフトによる凝集緩和効果が少ないことを示し, 他方 A 試料においては緩和効果の大きいことを示している。さて第 8 図は水中での結果である。前報⁹⁾において湿润ヤング率はあまり変化しないと報告したのであるが, これはその絶対値についてであつた。blank を 100 として表わしたこの結果は, A 試料の相対的なヤング率の低下の大きいことを示し, B 試料はほとんど変化しない。このように湿润ヤング率の低下を考察すると, A 試料では, blank 時には水に sensitive でなかつた領域までもグラフトポリマーの生成によつて水に sensitive になっている可能性が考えられる。すなわち, 水に sensitive でしかも高オーダーの領域に生成した枝ポリマーがくさびとなつて, 隣接する水に sensitive でなかつた領域を破壊しているように考えられる。このような結合の破壊はセルローズ—ポリメタクリル酸メチルの系においても化学緩和により推定されている⁹⁾。

6. 吸 湿 量

Fig. 7. Young's modulus of A- and B-grafted yarns in ethanol (Young's modulus is expressed as the ratio to the that of blank).

Fig. 8. Young's modulus of A- and B-grafted yarns in water. (Young's modulus is expressed as the ratio to the that of blank)

セルローズにスチレン, メタクリル酸メチル, MAなどを Vande Graaf 前照射法によつて重合した場合, セルローズのみが吸湿し枝ポリマーは吸湿しないという仮定が成立し, これらの吸湿量は blank の吸湿量とグラフト率とから計算した値と一致する¹⁰⁾。しかし A 試料の湿润ヤング率の低下から, このような試料においては accessibility の増大が期待される。A 試料, B 試料を 65% RH 30°C で 7 日間調湿し, 吸湿量を測定した。結果は第 9 図であつて, 吸湿量はグラフト試料中のセルローズ当りの吸着水分 (%) で表わした。

第 9 図に明かなように, B 試料はグラフトしてもセルローズの accessibility に変化は認められないが, A

Fig. 9. Moisture regain of A- and B-grafted Samples (Based on Cellulose only.)

Fig. 10. Degree of swelling of B-grafted sample (Based on Cellulose only)

試料にあつては増大が認められる。湿潤ヤング率の変化と考え合わせると、膨潤状態におけるグラフトと非膨潤状態でのグラフトがセルロースの凝集状態に与える影響の差がさらにはつきりと示される。

7. 膨 潤 度

A試料、B試料の重合時における状態を考えると、前者の場合は水で充分に分子間隙が拡大された空間がポリマーの重合場所として供されるであろうが、後者の場合はこのような自由な空間は少ないと思われる。一方多くの研究によつて明らかにされているように生成する枝ポリマーは非常に高分子量のものである。このようなポリマーがB試料の重合条件で生成すれば、それが数少ない自由な空間をうめるためにセルロース分子内でセルロース分子にからみ合い、枝分子の拡がりは大きい可能性がある。

前報⁷⁾で述べたようにA試料では膨潤度は変わらないかあるいはやや増大する傾向にあつたが、B試料では第10図のように減少を示した。このことはB試料にあつては枝ポリマーがセルロースの吸水による自由な膨潤を妨げ、膨潤度低下をもたらしたものと考えられる。

8. 総 括

グラフト重合時におけるセルロース凝集状態の相違が、生成するグラフト重合体中のセルロースの凝集状態

に相違をもたらし、また枝ポリマーの状態にも相違をもたらすものと考え、種々の測定を行なつて次のような結果を得た。

(1) 本報の γ -線前照射法による重合は、非膨潤状態下で行なわれている。

(2) 転移温度の低下は膨潤グラフト試料よりも非膨潤グラフト試料のほうが小さい。

(3) 凝集オーダ分布の低オーダ側への移動は膨潤グラフト試料よりも非膨潤グラフト試料のほうがわずかにある。

(4) 100% エタノール中のヤング率および湿潤ヤング率とも膨潤グラフト試料では著しく低下するのに対して、非膨潤グラフト試料ではあまり低下しない。

(5) 吸湿量は膨潤グラフト試料では増大し、非膨潤グラフト試料では変化しない。

(6) 膨潤度は非膨潤グラフト試料では低下を示す。

以上のような実験結果から、両試料の微細構造の変化の相違について推定を試みた。

予想したように、セルロース非晶領域を膨潤させずに内部に枝ポリマーを生成させた場合は、セルロースの2次構造は比較的保存される。これは実験結果の(2)(3)(4)などによつて示される。(4)(5)などから、非膨潤グラフトでは水に sensitive な領域に影響を与えないが、これに対して膨潤グラフトでは水に sensitive でなかつた領域までも構造が破壊されると考えられる。またさらに、(6)より非膨潤グラフトではセルロース非晶領域の分子鎖の自由な水膨潤が妨げられている。一すなわちセルロース分子鎖に entanglement を与えている可能性が考えられる。

これらの考察によつて、グラフト重合を行なう際の幹ポリマーの凝集状態が生成するグラフト重合体の構造に大きな影響を与えることが明らかとなつた。

本実験にあたりご指導いただいた当社高松勇次郎専務取締役、野田清之助常務取締役役に深謝するとともに、実験にご協力いただいた岡本敏晴君に感謝する。

付記 本研究の概要は昭和38年6月繊維学会春期研究発表会において発表した。

文 献

- 1) 吉武, 大淵, 常田, 前田: 繊維誌, 19, 540(1963)
- 2) R. Steele; *Text. Res. J.*, 30, 37 (1960)
- 3) W. Reeves, R. M. Perkins, L. H. Chance; *ibid.*, 30, 179 (1960)
- 4) R. A. Gill, R. Steele; *Appl. Polymer Sci.*, 5, 589 (1960)
- 5) G. Mino, S. Kaiserman; *J. Polymer Sci.*, 31, 342 (1958)
- 6) たとえば桜田, 坂口: 繊維誌, 18, 834 (1962)
- 7) 前田; 第4回東京化繊研究会講演(昭35.5.15)
- 8) A. H. Nissan; *Trans. Faraday Soc.*, 35, 700 (1957)
- 9) 白樫, 石川, 宮坂: 繊維誌, 19, 177 (1963)
- 10) 篠原; 高分化, 17, 197 (1960)