Fig. 1. Relations between the degree of grafting to cottons and rayons.

• rayons fabric from filament
× crimped rayon staple fiber

Table 4 の結果と既報の綿布に対する結果との比較から、一般にレーヨンのほうが綿布よりも同一重合条件におけるグラフト率が高く、重合諸因子のグラフト率に及ぼす影響はレーヨンと木綿とはほぼ同じであることが認められる。同一の重合条件における木綿のグラフト率とレーヨンフィラメント布および巻縮レーヨンスフ繊維のグラフト率との関係をプロットすると Fig. 1 のようになる。

Fig 1 から明らかなように、グラフト率に関しては重合条件にほぼ無関係に繊維間に平行関係が存在し、グラフト率はレーヨン布>巻縮スフ>綿布の順序である。これ

は 3 において述べた触媒水溶液含浸繊維に純スチレンを添加した場合のグラフト率の順序に一致している。この事実に対して、スチレンエマルジョンは一般にセルロース繊維の内部に浸入しやすく、非晶化度の高い繊維ほど高いグラフト率を示すものと解釈することができる。またこの事実は乳化剤の種類と濃度によりグラフト重合性が著しく相違するのは、エマルジョンの分散状態の差異に基づく繊維内部への浸入の難易によるものではないという、第 12 報で述べた考えを支持している。

6. 結 語

本報ではビスコースレーヨンフィラメント布、巻縮ビスコーススフ繊維および綿布について、触媒溶液を含浸後純スチレンを添加した場合、触媒溶液を含浸させ溶媒を乾燥させてからスチレン-メタノール混合液を添加した場合、触媒溶液を含浸後スチレンエマルジョンを添加した場合のグラフト重合性を比較検討した。その結果、一般にレーヨンは木綿に比べてグラフト重合が起こりやすいことを認めた。これらの重合条件においては繊維の非晶部分にスチレンが浸入しやすいために、非晶化度の高い繊維ほど大きいグラフト重合性を示したものと解釈される。

付記：著者の 1 人酒井は京都大学高分子化学教室に一時派遣されてこの研究を行なった。本研究は日本綿業技術研究所の放射線によるグラフト重合を中心とする木綿の化学処理に関する委託研究の一部として行なったものであり、同研究所に深く感謝する。

文 献

- 1) 桜田一郎, 坂口康義; 絨学誌, 19, 217, 221, (1963); 20, 392, 398, 402 (1964)
- 2) 桜田一郎, 坂口康義; 絨学誌, 18, 924 (1962)

第 14 報 触媒を含浸させたセルロース繊維への酢酸ビニルのグラフト重合

1. 緒 言

著者らは第 8~13 報において、触媒を含浸させた木綿その他のセルロース繊維にスチレンを添加して封管中で加熱することによってグラフト重合を行なう方法について検討した。そして適当な条件を選ぶと、この方法によってかなり円滑にグラフト重合を進めうることを認めた。

種々の点でスチレン (St) と対称的であると考えられるモノマーとして酢酸ビニル (VAc) が考えられる。VAc は St に比べて極性および水溶性がずっと大きく、またラジカルの各種の反応性はずっと大きく、他方モノマー自体のラジカルの付加反応性は小さい。それゆえ、繊維

への VAc のグラフト重合挙動を検討して St のそれと比較することは、学術的にも興味ある問題と考えられる。

従来繊維へかなりの量の VAc をグラフト重合させたという報告は少ない。著者の 1 人桜田らは同時照射法によるポリビニルアルコール皮膜への VAc のグラフト重合に関して若干の検討を行なっているが、実験範囲では 20% 程度のグラフト率しか得られなかった¹⁾。最近鳥飼らはモノマーエマルジョンを用いることによりポリプロピレン繊維に VAc を前照射法により円滑にグラフト重合できることを報告している²⁾。VAc は単独重合性および連鎖移動性が大きいために、St に比べて一般にグラフト重合を起こしにくいことが考えられるが、適当な条件を選ぶと、繊維にラジカル重合の開始剤を含浸させ、こ

Table 1 Graft polymerization of vinyl acetate to cotton imbibing catalysts.
imbibing solutions 1g/g-cotton, added vinyl acetate 2g/g-cotton (a: 5g, b: 10g), atmosphere of
polymerization air (c: nitrogen)

i. $K_2S_2O_8$

Conc. of $K_2S_2O_8$ in imbibing solution %	Temp. of polymerization °C	Time of polymerization hr	Weight increase of cotton %	Degree of grafting %	Graft efficiency %
0.2	60	20	4	2	—
0.5	"	"	12	2	—
1.0	"	"	147	12	8
2.0	"	"	178	36	20
3.0	"	"	168	42	26
0.5	80	2	94	27	29
1.0	"	"	135	43	33
2.0	"	"	188	65	35
4.0	"	"	190	64	34
0.2	90	1	22	8	—
0.5	"	"	147	35	24
1.0	"	"	163	48	29
2.0	"	0.5	171	70	41
c 2.0	"	"	157	74	47
2.0	"	1	167	67	40
c 2.0	"	"	165	77	47
4.0	"	0.5	143	49	34
4.0	"	1	151	51	34
a 2.0	"	0.5	263	105	40
a 2.0	"	"	270	100	37
b 2.0	"	"	286	111	39
b 2.0	"	"	310	125	40

ii. Other catalysts.

Conc. of catalyst in imbibing solution %	Temp. of polymerization °C	Time of polymerization hr	Weight increase of cotton %	Degree of grafting %	Graft efficiency %
(NH_4) ₂ S ₂ O ₈ 2.0	60	20	167	34	20
0.5	90	1	0	0	0
1.0	"	"	135	49	36
2.0	"	"	170	57	34
4.0	"	"	146	46	32
H ₂ O ₂ 0.5	90	1	40	2	—
1.0	"	"	21	2	—
1.0	"	"	13	0	—
1.5	"	"	22	6	—
2.0	"	"	11	0	—
2.0	"	"	23	0	—
4.0	"	"	0	0	—
AIBN 1.0	90	1	105	2	—
BPO 0.5	90	1	200	2	—
2.0	"	"	195	2	—

れに VAc を添加して加熱するという方法によっても円滑にグラフト重合を起こしうることが期待される。このような考えの下に、綿布ならびにビスコースレーヨンに数種の触媒を含浸させ、これに純 VAc あるいは VAc 有機液体混合液を添加して加熱する方法によるグラフト重合を試みた。VAc は市販品を精製して用いた。セルローズ試料、溶媒、触媒、実験方法は既報と同じであるの

で詳細は略す。

2. 触媒溶液を含浸させた綿布への純酢酸ビニル添加重合

まず触媒溶液を 100% 含浸させた綿布に純 VAc を添加して封管中で加熱した。触媒としては St の場合に好結果が得られた $K_2S_2O_8$ を主として用いたが、他の触媒

Table 2 Graft polymerization of vinyl acetate to fabric from rayon filament imbibing catalysts. imbibing solutions 1g/g-rayon, added vinyl acetate 2g/g-rayon (a: 5g, b: 10g), atmosphere of polymerization air (c: nitrogen)

i. $K_2S_2O_8$

Conc. of $K_2S_2O_8$ in imbibing solution %	Temp. of polymerization °C	Time of polymerization hr	Weight increase of rayon %	Degree of grafting %	Graft efficiency %
0.2	60	20	0	0	—
0.5	"	20	7	7	—
1.0	"	3	0	0	0
1.0	"	20	—	30	—
1.0	"	3	41	33	80
2.0	"	20	201	99	49
c 2.0	"	"	171	107	63
4.0	"	"	190	73	38
0.5	80	2	187	116	62
1.0	"	"	162	93	57
2.0	"	"	197	123	62
4.0	"	"	176	142	81
0.2	90	1	43	22	51
0.5	"	0.5	143	94	73
0.5	"	1	176	98	56
1.0	"	0.5	139	106	76
c 1.0	"	"	168	141	84
1.0	"	1	200	128	64
c 1.0	"	"	160	130	81
2.0	"	0.5	141	106	75
2.0	"	1	197	140	71
4.0	"	0.5	145	97	67
a 2.0	"	0.5	411	196	48
b 2.0	"	0.5	487	194	40

ii. Other catalysts.

Conc. of catalyst in imbibing solution %	Temp. of polymerization °C	Time of polymerization hr	Weight increase of rayon %	Degree of grafting %	Graft efficiency %
$(NH_4)_2S_2O_8$ 2.0	60	20	171	55	32
0.5	90	1	0	0	—
1.0	"	"	132	84	64
2.0	"	"	164	83	51
4.0	"	"	153	74	52
H_2O_2 2.0	60	20	0	0	—
0.5	90	1	38	8	21
1.0	"	"	114	42	37
2.0	"	"	144	37	26
4.0	"	"	134	2	—
AIBN 1.0	60	1	2	0	—
1.0	80	"	110	3	—
1.0	90	"	113	4	—
BPO 0.5	90	1	181	1	—
2.0	"	"	200	4	—

についても検討した。 $K_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$, H_2O_2 は水溶液の形で用い、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) および過酸化ベンゾイル (BPO) はメタノール溶液の形で用いた。これに関する実験結果は一括して、Table 1 に示す。

Table 1 から次のことがわかる。 $K_2S_2O_8$ を触媒に用い

た場合、その濃度が4%で重合温度が90°Cのときを除き、触媒濃度と重合温度の上昇にともなってグラフト速度とグラフト効率の両者が増大している。Stの場合には重合温度および触媒濃度の上昇にともなって、一般にグラフト速度は上昇するが、グラフト効率は低下し、この点においてVAcとStの挙動は異なる。 $(NH_4)_2S_2O_8$ お

Table 3 Graft polymerization of vinyl acetate to crimped rayon staple fibers imbibing catalysts. imbibing solutions 1g/g-fiber, added vinyl acetate 2g/g-fiber, polymerization 1hr. at 90°C under air.

Catalyst in imbibing solution	$K_2S_2O_8$			$(NH_4)_2S_2O_8$		H_2O_2	
	1 %	2 %	3 %	2 %	4 %	1 %	2 %
Weight increase of fiber, %	181	206	176	193	167	174	49
Degree of grafting, %	56	82	59	69	52	45	16
Graft efficiency, %	31	40	34	26	31	26	33

よび H_2O_2 を触媒に用いたときは $K_2S_2O_8$ を触媒とした場合よりもグラフト重合は起こりにくい。この傾向は St の場合と同様であるが、VAc- H_2O_2 系ではグラフト重合がきわめて起こりにくいことが特徴的である。AIBN および BPO 触媒のときは単独重合が圧倒的に起こりグラフト重合はほとんど起こらない。この傾向は St の場合と同様であるが、VAc のほうが顕著である。重合時の雰囲気の影響は小さく、モノマー添加量がある程度以上に増してもグラフト速度は大差ない。これらの傾向は St の場合と同様である。

3. 触媒溶液を含浸させたビスコースレーヨンへの純酢酸ビニル液添加重合

次にビスコースレーヨンフィラメント布について同様な実験を行なった。この結果は Table 2 に示すとおりである。

Table 2 と Table 1 との比較からわかるように、重合諸因子のグラフト重合挙動に及ぼす影響は綿布の場合

とほぼ同じである。一般にレーヨン布は綿布に比べてグラフト重合の速度と効率が高い。以上はつや消しレーヨン布に対する結果であるが、比較のためこれと同一会社で製造された非つや消しレーヨン糸についても若干の実験を行なった。結果の詳細は略すが、両試料のグラフト挙動はほぼ同じであった。

さらに巻縮レーヨンスフ繊維についても同様な実験を行なった。この結果は Table 3 に示すとおりであり、グラフト重合の挙動は綿布およびレーヨン布と同様であり、グラフト率は両試料の中間の値を示す。

同一重合条件における綿布のグラフト率に対してレーヨンのグラフト率をプロットした結果は Fig. 1 に示すとおりであり、各繊維のグラフト率間に重合条件にほぼ無関係に平行関係が認められる。この傾向は St の場合と同じである。本実験条件ではモノマーが繊維の非晶部分に比較的浸入しやすいために、非晶化度の高い試料のほうが一般にグラフト重合を起こしやすいものと考えられる。

4. 触媒を含浸させた乾燥繊維への酢酸ビニル溶液添加重合

次に綿布およびレーヨン布に触媒溶液を 100% 含浸後室温で溶媒を蒸発除去してから、VAc-有機液体混合液を添加して封管中で加熱した。触媒としては St の場合に好結果が得られた $K_2S_2O_8$ を主として用いた。

まず St の場合にグラフト重合の促進効果が大きかったメタノールを VAc の溶媒に用いて実験を行なった。メタノールの含有率が、0, 10, 30, 50 vol % の VAc 溶液を 2% $K_2S_2O_8$ を含浸させた綿布およびレーヨン布に VAc として布の 200% 添加し、60°C で 20hrs あるいは 90°C で 3hrs 加熱した。結果の一部は Table 4 に示すとおりであり、いずれの場合にも 10% 以下のグラフト率しか得られなかった。

メタノールはポリスチレンの非溶媒であるが、ポリ酢酸ビニルの溶媒であり、またポリ酢酸ビニルラジカルに対する連鎖移動性が大きい。このような理由のためにメタノールを添加しても、VAc の場合にはグラフト重合が進みにくいことが一応考えられる。それゆえ VAc の溶媒として、ポリ酢酸ビニルの非溶媒である石油ベンジ

Fig. 1. Relations between the degrees of grafting to cotton and rayons.

- fabric from rayon filament
- rayon filament yarn
- × crimped rayon staple fiber

Table 4 Graft polymerization of vinyl acetate to dry cellulose materials imbibing catalysts, pretreatment of cellulose 2% $K_2S_2O_8$, added vinyl acetate 2g/g-cellulose, atmosphere of polymerization air.

Solvent in monomer solutions vol %	Temp. of polymerization °C	Time of polymerization %	Weight increase of cellulose, %		Degree of grafting, %	
			cotton	rayon*	cotton	rayon*
None	60	20	2	0	—	—
Methanol	"	"	2	1	—	—
30	"	"	0	0	—	—
50	"	"	0	3	—	—
Acetic acid	"	"	2	0	—	—
30	"	"	0	6	—	4
50	"	"	0	15	—	5
None	90	3	18	3	3	2
Methanol	"	"	3	8	1	5
30	"	"	5	4	4	2
50	"	"	28	13	5	8
Acetic acid	"	"	4	0	3	—
30	"	"	19	1	7	—
50	"	"	27	2	5	—
Petroleum benzine	"	"	7	6	3	2
Ligroin	"	"	5	7	0	6
30	"	"	5	7	0	6
50	"	"	9	6	6	3

* fabric from viscose rayon filament.

ン、リグロイン、あるいはセルロースに対する親和性が比較的大きくかつ連鎖移動性が比較的小さい酢酸を用いて同様な実験を行なった。この結果は Table 4 に示すとおりであり、実験範囲ではいずれの場合にもグラフト重合はごくわずしか起こらなかった。

なお $K_2S_2O_8$ 以外の触媒についても若干の検討を行なった。結果の詳細は略すが、実験範囲ではごく低いグラフト率しか得られなかった。

既報の St の場合において、メタノールなどのグラフト重合促進の主原因は繊維膨潤効果にあると結論した。この考えによると、VAc は St よりもセルロース繊維内部に浸入しやすと考えられるから、VAc-メタノール混合液を添加するとグラフト重合が円滑に進むはずであるのに、事実はこの予想に反する。この理由の一つとしてメタノールが VAc のグラフト重合を著しく抑制することが考えられる。この点を検討する目的で、1% $K_2S_2O_8$ 水溶液を 100% 含浸させた未乾燥レーヨンフィラメント布に 200% の VAc を添加し、空気下で 90°C, 1hr 重合したときのメタノール共存の影響を調べた。純 VAc を添加したときのグラフト率は 98%, 30 vol % のメタノールを含む VAc 溶液を添加したときのそれは 73% であり、メタノールが存在するとグラフト率は低下するが、その程度は比較的小さい。

5. 酢酸ビニルをグラフト重合させた乾燥セルロース繊維への純酢酸ビニルの第 2 回グラフト重合

既報のように、触媒含浸綿布に St を添加してグラフト重合させる場合、綿布にあらかじめ St を適度にグラフト重合させておくと、St 以外に水などが共存しなくても、第 2 回グラフト重合をかなり円滑に進めることができる。この事実はグラフト St ポリマーが St の繊維内部への浸入を助長することに基づくと解釈される。VAc の場合にも同様なことが期待されるので、VAc をグラフトさせたセルロース繊維に 1% $K_2S_2O_8$ 水溶液を含浸後水分を室温で蒸発させてから、純 VAc を加えて 90°C で 3hrs 加熱した。グラフト繊維としてはグラフト率が 27, 35, 36, 48, 49, 66% の VAc グラフト綿布および、グラフト率が 19, 26, 30, 33, 57, 73% の VAc グラフトレーヨンフィラメント布を用いたが、いずれの場合にも第 2 回重量増加率とグラフト率は 10% (もとのセルロース繊維の重量を基にした値) 以下であった。なお触媒水溶液を含浸後乾燥を行なわないで VAc を添加すると、第 2 回グラフト重合がかなり円滑に起こる。それゆえ乾燥グラフト繊維が第 2 回グラフト重合を起こしにくい主原因として、触媒水溶液が繊維内部に浸入しにくいことは考えにくい。

6. 考 察

以上のように、セルロース繊維に対する VAc と St のグラフト挙動の大きい差異としては、触媒濃度および重合温度が高くなると一般にグラフト効率が St では低下するのに VAc では上昇すること、および水が共存しなくても St では円滑にグラフト重合を起こしうるのに、

VAcのグラフト重合には実験範囲では水の共存が必要であることが挙げられる。このような差異の生ずる理由について若干の考察を行なう。

$K_2S_2O_8$ と水が共存すると VAc が一部加水分解されてアセトアルデヒドを生じ、これがグラフト重合を促進する可能性が考えられる。この点を確かめるために繊維に1% $K_2S_2O_8$ とともに 0~0.1 M のアセトアルデヒドを含む水溶液を含浸させて後 VAc を添加して加熱を行なった。結果の詳細は略すが、アセトアルデヒドを共存させるとグラフト率は低下し、したがって前述の可能性は否定される。

ポリ酢酸ビニルを過酸化水素とともに加熱すると不溶化が起こることが従来認められている。また $K_2S_2O_8$ などを触媒に用いて乳化重合により得られたポリ酢酸ビニルは塊状重合物に較べて分岐密度が高く、溶解性が低いことが認められている。これらの事実を考慮すると、ラジカル発生剤と水の共存によりポリ酢酸ビニルの橋かけが起こるために、不溶性の見かけのグラフトポリ酢酸ビニルの量が増したものと考えられる。若干の実験において布表面に不溶性のポリ酢酸ビニルが固着していることが認められたが、この事実も今の考えを支持している。このような考えに基づくと、触媒濃度と重合温度の上昇にともなうグラフト効率が增大する事実も、前述の橋かけの促進により解釈できる。

なお H_2O_2 を触媒に用いたときは一般にグラフト重合

が円滑に起こりにくいが、これは H_2O_2 の連鎖移動および停止作用に基づくものと考えられる。著者の1人坂口らは VAc の溶液重合において、 H_2O_2 のこのような作用を指摘している⁴⁾。

7. 結 語

本報において、木綿あるいはビスコースレーヨンに $K_2S_2O_8$ その他の触媒水溶液を含浸させ、これに VAc を添加して加熱することによってグラフト重合を円滑に進めうることを、実験範囲では系に水が共存しないとグラフト重合が円滑に進まないことなどを認め、Stの場合と比較しながら、VAc のグラフト挙動の特徴について考察した。次報において VAc エマルジョンを添加してグラフト重合を試みた結果について報告する。

付記：著者の1人酒井は京都大学高分子化学教室に一時派遣されてこの研究を行なった。本研究は日本綿業技術研究所の放射線によるグラフト重合を中心とする木綿の化学処理に関する委託研究の一部として行なったものであり、同研究所に深く感謝する。

文 献

- 1) 桜田一郎, 坂口康義, 酒井保伊; 織学誌, 19, 217, 221 (1963), 20, 392, 398, 402, 454 (1964)
- 2) 桜田一郎, 岡田紀夫, 久語栄子; 同位体と放射線 2, 316 (1959)
- 3) 鳥飼貞男, 向山鋭次; 高化, 19, 206 (1962)
- 4) 橋本浩二, 坂口康義; 高化, 20, 322 (1963)

第 15 報 触媒を含浸させたセルロース繊維への酢酸ビニル エマルジョンのグラフト重合

1. 緒 言

著者らは第 14 報において、木綿その他のセルロース繊維に $K_2S_2O_8$ などのラジカル重合の開始剤を含浸させ、これに純酢酸ビニル (VAc), または VAc 溶液を添加してグラフト重合を行なわせる方法について検討した¹⁾。また第 10~13 報において、触媒を含浸させた木綿などにステレン (St) エマルジョンを添加してグラフト重合を進める方法について検討した²⁾。本報ではこれらの研究に引き続いて、綿布およびレーヨンフィラメント布に触媒を含浸させ、これに VAc エマルジョンを添加して封管中で加熱する方法によりグラフト重合を試みた結果について報告する。

2. 実験方法

原料繊維、モノマー、触媒、乳化剤、実験方法は既報と同じであるので省略する。触媒としては St エマルジョンの場合に好結果が得られた $K_2S_2O_8$ および H_2O_2 だ

けを用いた。Stの場合にエマルジョン中の乳化剤の種類と濃度がグラフト挙動に大きい影響を及ぼすことを認めているので、これに重点を置いて実験を行なった。また Stエマルジョンの場合にグラフト率と単独ホモ重合速度との間に密接な関係があることを認めているので、VAc エマルジョンの単独ホモ重合についても実験を行なった。

3. ポリエチレングリコール・オレイルエーテルを乳化剤とするエマルジョン

まず VAc の単独ホモ重合の際に安定なエマルジョンが得られやすいことが知られている。非イオン活性剤の一つであるポリエチレングリコール・オレイルエーテルを乳化剤とする VAc エマルジョンを用いてグラフト重合を行なった。乳化剤濃度、触媒の種類と濃度、重合温度と時間、重合時のふんい気を変更して行なった実験結果を一括して Table 1 に示した。

Table 1 から次のことがわかる。グラフト率は乳化剤

(昭和 39 年 1 月 21 日受理)

木綿へのグラフト重合に関する研究

第 13 報 触媒を含浸させたビスコースレーヨンへのスチレンのグラフト重合

第 14 報 触媒を含浸させたセルロース繊維への酢酸ビニルのグラフト重合

京都大学高分子化学教室 桜 田 一 郎

甲南大学応用化学教室 坂 口 康 義

酒伊繊維工業株式会社研究部 酒 井 保 伊

第 15 報 触媒を含浸させたセルロース繊維への酢酸ビニルエマルジョンのグラフト重合

京都大学高分子化学教室 桜 田 一 郎

甲南大学応用化学教室 坂 口 康 義

STUDIES ON GRAFT POLYMERIZATION ONTO CPTTON (XIII) (XIV)

By Ichiro Sakurada, Yasuyoshi Sakaguchi** and Yasui Sakai****

(*Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, Kyoto, Japan)

(**Department of Applied Chemistry, Kōnan University, Higashinada-ku, Kōbe, Japan)

(***)Department of Research, Sakai Senikogyo Co. Ltd., Hanando-cho, Fukui, Japan)

STUDIES ON GRAFT POLYMERIZATION ONTO COTTON (XV)

By Ichiro Sakurada and Yasuyoshi Sakaguchi***

(*Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, Kyoto, Japan)

(**Department of Applied Chemistry, Kōnan University, Higashinada-ku, Kōbe, Japan)

(XIII) GRAFT POLYMERIZATION OF STYRENE TO VISCOSE RAYONS IMBIBING CATALYSTS.

Fabric from viscose rayon filament and crimped viscose rayon staple fibers imbibing aqueous solutions of $K_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$ and H_2O_2 or methanol solutions of α, α' -azo-bisisobutyronitrile were heated in sealed tubes with pure styrene or with styrene emulsions containing various emulsifiers such as polyethylene glycol oleate and laurate, lauryl pyridinium chloride, cetyl pyridinium bromide, lauryl trimethyl ammonium chloride and sodium lauryl sulphate. The effects of various factors such as compositions of imbibing solutions and temperature, time and atmosphere of polymerization on the grafting were examined, and the results were compared with those for cotton. Proportionality was found between the degrees of grafting of cotton and those of rayons, and the degree of grafting of rayon was higher than that of cotton.

Dry rayons imbibing $K_2S_2O_8$ were also heated with styrene-methanol mixtures. The grafting to rayons proceeded more smoothly than to cotton under conditions studied here.

(XIV) GRAFT POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE TO CELLULOSE FIBERS IMBIBING CATALYSTS.

Cotton fabric, fabric from viscose rayon filament and crimped viscose rayon staple fibers imbibing aqueous solutions of $K_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$ and H_2O_2 or methanol solutions of α, α' -azo-bisisobutyronitrile and benzoyl peroxide were heated with vinyl acetate in sealed tubes. The effects of various factors

such as compositions of imbibing solutions, quantities of vinyl acetate, temperature, time and atmosphere of heating on the grafting were examined. $K_2S_2O_8$ and $(NH_4)_2S_2O_8$ are more effective than the other catalysts. The higher the concentration of catalysts and the temperature of heating, the higher the rate and the efficiency of the grafting. Such behaviors differ considerably from those of grafting of styrene. Grafting to rayons were easier than to cotton. The degree of grafting of about 140% was obtained under suitable conditions.

Dry cellulose fibers imbibing catalysts were also heated with vinyl acetate-organic solvent mixtures. Methanol, acetic acid, petroleum benzine and ligroin were used as solvents, but no desirable results were obtained. The secondary grafting of vinyl acetate to dry vinyl acetate-grafted cellulose fibers imbibing $K_2S_2O_8$ was also examined, but the grafting proceeded slightly in the absence of water. Vinyl acetate markedly differs from styrene in these points.

(XV) GRAFT POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE EMULSIONS TO CELLULOSE FIBERS IMBIBING CATALYSTS.

Cotton fabric and fabric from viscose rayon filament imbibing $K_2S_2O_8$ and H_2O_2 were heated with vinyl acetate emulsions containing various emulsifiers in sealed tubes. The effects of various factors such as kinds and concentration of catalysts and emulsifiers, temperature, time and atmosphere of heating on the grafting were examined.

The grafting to rayon proceeded smoothly when emulsions contain non-ionic emulsifiers, namely polyethylene glycol oleate and laurate, but no desirable results were obtained when emulsions contain cationic or anionic emulsifiers. In contrast to the grafting with pure vinyl acetate, H_2O_2 is more effective than $K_2S_2O_8$. The grafting to cotton is generally difficult; vinyl acetate differs considerably from styrene in this point. A similar relationship to the grafting of styrene emulsions was found between the degree of grafting to rayon and the rate of homopolymerization of vinyl acetate emulsions. The results may be interpreted from the view points of the homopolymerization rate, penetration of monomers into fibers and chain transfer of catalysts.

(Received January 21, 1964).

第 13 報 触媒を含浸させたビスコースレーヨンへのスチレンのグラフト重合

1. 緒 言

第 8~12 報においてラジカル重合の開始剤を含浸させた綿布に純スチレン、スチレン-メタノール混合液あるいはスチレンエマルジョンを添加し、封管中で加熱してグラフト重合を行なう方法について検討した。本報では綿布との比較のため、ビスコースレーヨンへ同様な方法によってスチレンをグラフト重合させた結果について報告する。著者らは同時照射法によるグラフト重合の際に、木綿とビスコースレーヨンのグラフト重合性の大小はレーヨン試料の種類ならびに重合条件によって異なることを認めている²⁾。

2. 実験方法

ビスコースレーヨンとしては工場製品の普通レーヨンフィラメント布および捲縮スフ繊維を水と煮沸して精製したものを用いた。二、三の場合には既報と同じ綿布に

についても同時に実験を行なった。モノマー、溶媒、触媒実験方法は既報とまったく同じであるので、詳細は略す。

3. 触媒溶液を含浸させたセルロース繊維への純スチレン添加重合

まず触媒溶液を 100% 含浸させた繊維に純スチレンを添加し、封管中で加熱してグラフト重合を行なった。これに関する実験の条件と結果は一括して Table 1, 2 に示した。

これらの表からわかるように、レーヨン布および捲縮スフは綿布に比べてグラフト速度とグラフト効率とともに高い。この傾向は含水セルロース繊維に純スチレンを添加してγ線を照射した場合²⁾と同じである。本条件では繊維内部にスチレンが比較的浸入しやすいために、少なくとも初期においてはグラフト重合が主として起こると考えられる非晶部分の分率の高いレーヨンのほうが、グラフト重合が円滑に進むものと解釈することができる。