(昭和39年2月10日受理)

触媒を含浸させたポリビニルアルコール繊維への 酢酸ビニルのグラフト重合

京都大学工学部高分子化学教室 桜 田 一 郎

甲南大学理学部応用化学教室 坂 口 康 義

GRAFT POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE ONTO POLYVINYL ALCOHOL FIBERS IMBIBING CATALYSTS.

By Ichirō Sakurada* and Yasuyoshi Sakaguchi**

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

Untreated and heat-treated (at 180 °C or 225 °C) polyvinyl alcohol (PVA) fibers imbibing solutions (1 g/g-fiber) of various catalysts were heated with vinyl acetate in sealed tubes for graft polymerization. When potassium or ammonium persulfate were used as catalysts, the grafting proceeded smoothly under suitable conditions, but the efficiencies were generally lower than those in the case of styrene, and were affected by heating temperatures and solvents of the imbibing solutions. In the cases of hydrogen peroxide, the grafting proceeded with some ease when water contents of the imbibing solutions were high, but the efficiencies were generally lower than those in the case of persulfates. In the cases of α, α' -azo-bisisobutyronitrile and benzoyl peroxide, the homopolymerization proceeded predominantly as the grafting scarcely occurred.

The grafting was affected to a greater extent than in the case of styrene by heat treatment of raw PVA fibers.

Dry PVA fibers imbibing catalysts were also heated with vinyl acetate-methanol mixtures. The grafting proceeded slightly when fibrous structures were maintained, but proceeded considerably when fibers dissolved in monomer mixtures during the heating. In this case the products of about 50% increased weight dissolved almost completely in acetone.

The grafting of vinyl acetate in emulsion states onto PVA fibers were also examined, but no desirable results were obtained.

The difference of grafting behaviors between vinyl acetate and styrene onto PVA fibers was similar to that onto cellulose fibers.

(Received February 10, 1964)

1. 緒 言

著者らは既報において¹⁾, セルロース繊維に各種のラジカル重合の開始剤を含浸させ, これを酢酸ビニル (VAc) と加熱してグラフト重合を行なう方法について検討した。また触媒を含浸させたポリビニルアルコール (PVA) 繊維とスチレン (St) との加熱によるグラフト重合を検討した²⁾。このような方法によつてグラフト重合を円滑に進め得ることを認めたので, 本報では触媒を含浸させた PVA 繊維と VAc の加熱によるグラフト重合を試みた。著者の 1 人桜田らは PVA 皮膜および繊維へ

の VAc の放射線グラフト重合について実験を行ない, VAc は St などに比べてグラフト重合を起こしにくいことを認めている。試料, 実験方法などは St の場合と同じであるので, その詳細は略す。

2. 触媒溶液を含浸させた未熟処理繊維 への純酢酸ビニル添加加熱重合

まず未熟処理繊維に過硫酸アンモニウム (APS) の溶液を 100 % 含浸させ, これに純 VAc を添加して封管中で加熱した。この結果は Table 1 に示すとおりである。第 1 表ならびにこれと既報の結果との比較から, 次のこ

Table 1 Graft polymerization of vinyl acetate onto untreated PVA fibers imbibing solutions of ammonium persulfate.
Imbibing solutions 1 g/g-fiber, Monomer 1.8 g/g-fiber, Atmosphere air

Catalyst %	Solvent of imbibing solutions, vol %	Temp. of heating, °C	Time of heating, hr	Weight increase %	Degree of grafting, %	Graft efficiency, %
0.3	Methanol 85-Water 15	60	70	7	5	—
"	"	90	3	21	6	—
1	"	60	40	16	16	100
"	"	60	70	25	23	92
"	"	80	6	17	17	100
"	"	90	1	32	19	59
"	"	"	3	50	26	52
3	"	60	20	163	42	26
"	"	90	1	170	56	33
5	"	60	20	175	45	26
"	"	90	1	177	64	36
1	Acetone 70-Water 30	60	20	5	—	—
"	"	90	2	97	35	36

Table 2 Graft polymerization of vinyl acetate onto untreated PVA fibers imbibing solutions of hydrogen peroxide.

Catalyst %	Solvent of imbibing solutions, vol %	Temp. °C	Time hr	Weight increase, %	Degree of grafting, %	Graft efficiency, %
0.3	Methanol 99-Water 1	60	20	0	—	—
"	"	90	1	0	—	—
1	Methanol 97-Water 3	60	70	13	13	100
"	"	90	3	47	15	32
3	Methanol 93-Water 7	60	20	4	—	—
"	"	90	1	0	—	—
"	"	90	3	54	12	22
1	Acetone 83-Water 17	60	20	38	5	—
"	"	90	2	5	—	—

とがわかる。VAc のグラフト重合は、セルロースの場合と同様に、St よりも起こりにくい。触媒濃度をかなり高めないと重合は起こりにくく、この傾向はセルロース-VAc 系と同様である。重合が高度に進んだ点におけるグラフト効率は加熱温度の高いほうが大きく、これは St の場合と異なり、セルロース-VAc 系と同じ傾向にある。触媒溶液の溶媒としてメタノール 85-水 15 またはアセトン 70-水 30 混合液を用いたときの結果は、大差ない。

次に過酸化水素 (HP) を触媒に用いてグラフト重合を試みた。この結果は Table 2 に示すとおりであり、重合は一般にきわめて起こりにくい。St の場合にも HP 触媒は APS 触媒よりもグラフト重合を起こしにくかったが、VAc の場合にはこの傾向が著しい。同様なことはセルロースの場合にも認められた。

次に水に不溶性の触媒である 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) を用いて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、単独重合はかなり速やかに起こっているが、グラフト率はいずれの場合も 5% 以下に過ぎない。

3. 触媒溶液を含浸させた 180°C 熱処理繊維への純酢酸ビニル添加加熱重合

次に 180°C、20 分間熱処理繊維について同様な実験を行なった。過硫酸カリウム (KPS) あるいは APS を触媒に用いた結果は Table 4 のとおりである。

この表からわかるように、触媒の水溶液を含浸させたときは、既述の含水率の低い触媒溶液を含浸させた未熱処理繊維よりもグラフト重合がよく進んでいる。しかし

Table 3 Graft polymerization of vinyl acetate onto untreated PVA fibers imbibing solution of α, α' -azo-bisobutyronitrile or benzoyl peroxyd.

Catalyst %	Solvent of imbibing solution, vol %	Temp. °C	Time hr	Weight increase, %	Degree of grafting, %	Graft efficiency, %
AIBN 0.2	Methanol 100	60	40	40	4	10
1	"	60	20	146	0	0
"	"	90	1	170	0	0
"	Methanol 85-Water 15	60	20	179	0	0
"	Acetone 100	60	20	185	0	0
"	"	90	1	163	0	0
BPO 0.2	Methanol 100	60	40	3	—	—
1	"	60	20	91	5	5
"	"	80	6	129	3	2
0.2	Methanol 85-Water 15	60	40	0	—	—

Table 4 Graft polymerization of vinyl acetate onto heat-treated (180°C, 20 min) PVA fibers imbibing solutions of persulfates.

Catalyst %	Solvent of imbibing solutions, vol %	Temp. °C	Time hr	Weight increase, %	Degree of grafting, %	Graft efficiency, %
KPS 0.3	Water 100	60	40	118	35	30
* "	"	90	3	48	25	52
1	"	60	40	124	31	25
* "	"	90	3	154	98	64
3	"	60	40	184	69	38
5	"	60	20	175	78	45
"	"	60	40	192	77	40
APS 1	Water 100	60	40	43	27	63
"	"	60	70	137	9	7
3	"	60	20	155	117	75
* "	"	90	3	156	89	57
5	"	60	20	164	75	46
3	Methanol 50-Water 50	60	20	187	50	27
"	Methanol 85-Water 15	60	20	169	19	11

* Fibers agglutinated.

触媒の溶媒としてメタノール 85-水 15 の混合液を用いたときのグラフト率は、未熱処理繊維の場合よりも低い。St の場合には、溶媒のメタノール含有率が高い場合でも円滑にグラフト重合が起こった。この差異はメタノール VAc のに対する連鎖移動性が大きいこと、VAc は単独重合が大きいので、触媒が十分に繊維内部に浸入していないと単独重合を起こしやすいことなどに基づくと考えられる。同様な差異はセルロース繊維の場合にも認められたところである。

次に HP を触媒に用いて実験を行なった。この結果は Table 5 に示すとおりであり、触媒のとくに低濃度の水溶液を含浸させると、グラフト重合がかなり円滑に起こ

っている。溶媒としてメタノール 50-水 50 混合液を用いると、St の場合には円滑にグラフト重合が進んだが、VAc の場合は重合が進みにくい。

4. 触媒溶液を含浸させた 225°C 熱処理繊維への純酢酸ビニル添加加熱重合

次に 225°C, 10 分間熱処理繊維について若干の実験を行なった。この結果は Table 6 に示すとおりであり、一般に未処理繊維あるいは 180°C 熱処理繊維に比べてグラフト率が明らかに低く、この点も St の場合と異なる。VAc は St よりも単独重合性が大きいので、繊維内部にモノマーあるいは触媒が浸入しにくくなると、VAc

Table 5 Graft polymerization of vinyl acetate onto heat-treated (180 °C, 20 min) PVA fibers imbibing solution of hydrogen peroxide.

Catalyst %	Solvent of imbibing solutions, vol %	Temp. °C	Time hr	Weight increase, %	Degree of grafting, %	Graft efficiency, %
0.1	Water 100	60	70	5	—	—
0.3	"	60	20	7	—	—
"	"	60	70	169	88	52
1	"	60	40	10	9	—
3	"	60	20	18	12	67
"	"	60	70	178	48	28
0.3	Methanol 50-Water 50	60	70	44	10	23

Table 6 Graft polymerization of vinyl acetate onto heat-treated (225°C, 10 min) PVA fibers imbibing solutions of different catalysts.

Catalyst %	Solvent of imbibing solutions, vol %	Temp. °C	Time hr	Weight increase, %	Degree of grafting, %	Graft efficiency, %
KPS 1	Water 100	80	6	112	19	17
3	"	60	40	176	30	17
"	"	80	6	100	31	31
APS 1	Water 100	80	6	182	17	9
3	"	60	20	170	36	21
"	"	80	6	53	29	55
"	Methanol 85-Water 15	60	20	170	6	4
H ₂ O ₂ 0.3	Water 100	80	6	138	36	26
1	"	80	6	148	22	15

Table 7 Graft polymerization of vinyl acetate onto dry PVA fibers imbibing different catalysts. Heating temp. 60 °C

Catalyst g/100g-fiber	Solvent of imbibing solutions, vol %	Methanol in monomer solutions, vol %	Time hr	Weight increase %	Degree of grafting %	Graft efficiency %
Untreated fibers						
APS 3	Methanol 85-Water 15	0	20	6	—	—
"	"	20	20	45	9	20
* "	"	30	40	50	—62	—
H ₂ O ₂ 1	Methanol 97-Water 3	2	20	2	—	—
"	"	20	20	3	—	—
Heat-treated (180 °C) fibers						
KPS 3	Water 100	30	17	13	10	77
* "	"	"	40	35	—100	—
* APS 3	"	"	17	48	—100	—
* "	"	"	40	56	— 81	—
* "	Methanol 85-Water 15	"	40	64	— 52	—
H ₂ O ₂ 0.3	Water 100	"	40	6	—	—
"	"	"	40	4	—	—

* Fibers almost dissolved in monomer mixtures during heating.

のほうが単独重合がより優勢に起こるものと思われる。

5. 触媒を含浸させた乾燥繊維への酢酸 ビニルメタノール混合液添加加熱重合

次に繊維に触媒溶液を 100% 含浸させ、溶媒を蒸発させてから、純 VAc または VAc-メタノール混合液とともに加熱した。これに関する結果は一括して Table 7 に示した。

Table 7 から次のことがわかる。純 VAc あるいは VAc 8-メタノール 2 混合液を添加しても、一般にグラフト重合が進みにくく、またメタノール 30 vol% を含む溶液を添加しても、過酸化水素触媒のときにはグラフト重合は進みにくい。このような傾向は St の場合と異なり、セルロース-VAc 系と同じである。しかし、過硫酸塩を触媒とし、VAc 7-メタノール 3 混合液を添加したときは、加熱特に繊維のほとんどが混合液に透明に溶解する。これを石油エーテル沈殿、洗浄、乾燥後の重量増加率は 50% 程度であるが、乾燥物はアセトン抽出によって大部分が溶出し、この方法によるとグラフト率は負の値になった。抽出後の繊維減量は触媒を水溶液の形で含浸させたほうが、メタノール水溶液の形で含浸させた場合よりも大きいようである。このようなアセトンには溶解する生成物の本性については検討中であるが、真のグラフト共重合物が生成しているものと思われる。

6. 触媒溶液を含浸させた繊維への酢酸 ビニルエマルジョン添加加熱重合

次に触媒水溶液を含浸させた熱処理繊維に VAc エマルジョンを添加して、封管中で静置状態で加熱した。この結果は Table 8 に示すとおりで、St に比べて一般にグラフト重合が起こりにくい。このような傾向はセルロースの場合にも認められたところである。

7. 結 語

以上のように、PVA 繊維に触媒を含浸させてから酢

Table 8 Graft polymerization of vinyl acetate in emulsion states onto heat-treated (180°C) PVA fibers imbibing aqueous solutions of catalysts.

Imbibing solutions 1 g/g-fiber; monomer 1.8 g/g-fiber; conc. of monomer in emulsions 20 vol; Heating 60°C, 40 hr

Emulsifier %	Catalyst %	Weight increase %	Degree of grafting, %
A* 0.5	KPS 1	73	23
"	H ₂ O ₂ 0.5	16	6
A* 2	KPS 1	120	30
"	H ₂ O ₂ 0.5	128	28
B* 2	KPS 1	13	2
"	H ₂ O ₂ 0.5	15	5

* A. Polyethylene glycol oleyl ether;

B. Polyethylene glycol lauryl ether

酸ビニルとともに加熱すると、適当条件ではグラフト重合がかなり円滑に進む。しかし、グラフト重合は一般にスチレンの場合よりも進みにくく、この傾向は H₂O₂, BPO, AIBN を触媒に用いた場合に著しい。またスチレンの場合に比べて、一般にメタノールによつて重合が抑制されやすい。このような酢酸ビニルとスチレンのグラフト挙動の差異は、セルロース繊維の場合と同様である。ただし、過硫酸塩含浸繊維を酢酸ビニル 7-メタノール 3 混合液と加熱した場合、セルロースの場合は水が共存しないとグラフト重合はきわめて起こりにくかつたが、PVA の場合は繊維がほぼ溶解し、生成物は重量増加率が 50% 程度であるが、アセトンに大部分溶解した。

付記：原料 PVA 繊維の提供にあずかつた大日本紡績株式会社坂越工場に感謝する。

文 献

- 1) 桜田一郎, 坂口康義, 酒井保伊; 織学誌, 投稿中
- 2) 桜田一郎, 坂口康義; 織学誌, 投稿中
- 3) 桜田一郎, 岡田紀夫, 久語栄子; 同位体と放射線 2, 316 (1959)