(昭和40年4月1日受理)

羊毛繊維に対するメチルメタアクリレート(MMA) のグラフト共重合について

名古屋工業大学 長野 正満・黒田 栄美

GRAFT COPOLYMERISATION OF METHYLMETHACRYLATE (MMA) ONTO WOOL FIBERS.

By Masamitsu Nagano and Yoshimi Kuroda

(Department of Textile Chemistry, Nagoya Institute of Technology,
Shōwa-ku, Nagoya City, Aichi Prefecture, Japan)

In the case of styrene graft copolymerisation onto the wool fibers, the most effective methods were the emulsion polymerisation.

Results obtained are as follows:

1) The reaction rate of graft polymerisation differs from the case of styrene grafting as shown by the following equation.

$$d\theta/dt = K(100 - \theta)/t$$

where, θ is the efficiency of grafting of MMA, K the reaction rate constant of grafting, t the time. The apparent activation energy of grafting calculated from the relation between $\ln K$ and $1/T$ by Arrhenius equation was 17.5 Kcal/mol.

2) The reaction rate constant K depends on the concentration of reducing agent and is proportional to the square root of this concentration.

3) According to the IR spectroscopic study, the characteristic absorption band could be found on the wave number 2950 cm^{-1} and 2990 cm^{-1} , but not in the position of the graft polymerisation of MMA.

4) The molecular weight of the grafted PMMA is above the order of 10^5 , and the tensile strength increases with the rising degree of grafting, the elongation decreases and the Young's modulus does not change.

5) The effect of heatsetting on the MMA grafted wool fabrics were examined, and the degree of grafting less than 50% were most effective.

(Received April 1, 1965)

緒 言

先に報告¹⁾したスチレンのグラフト共重合の場合には $\text{NaHSO}_3 \sim \text{H}_2\text{O}_2$ による Redox 法を応用した乳化重合法がグラフト効果が一番よかった。いまこの方法をメチルメタアクリレート(以下 MMA)に応用した場合について報告する。

実験方法

実験はスチレンの場合と同様に一定濃度の NaHSO_3 溶液中に羊毛繊維(メリー種 65's 洗上げ後エーテル抽出した試料)を 30 min 浸せきした後 2 倍量にしぼり、これを三口フラスコに入れ、後から下記組成の乳化液

を注入して所定の温度で反応させる。

特に高温の場合は H_2O_2 を入れないで乳化液を先に所定の温度にし後 H_2O_2 と NaHSO_3 を含有した試料を後から入れて反応をおこなった。

使用 MMA の量	乾燥試料(約 1g)の 5 倍量	} 乳化液
水	50cc	
非イオン活性剤 (ニューロン op-40)	1cc	
H_2O_2 (30%)	1cc	乳化後添加

次にグラフト PMMA の分子量の測定は、試料を 5% NaOH で 1 日間煮沸して羊毛を充分加水分解して、残留した PMMA の平均分子量をアセトンで溶媒として次の粘度式を使用して計算する。

Table 1. Effect of Temperature on the MMA Grafting of wool

Temp. of reaction (°C)	Time of reaction (hr)	Weight of sample (g)	Weight increase (%)	Degree of apparent grafting (%)	Efficiency of grafting (θ)	2. 3log (100- θ)
20	7	0.9614	2.88	—	—	—
20	10	1.0096	3.30	—	—	—
30	1.0	0.9212	5.2	4.6	0.92	4.60
"	2.0	0.9414	8.2	8.8	1.76	4.59
"	3.0	1.0303	25.6	21.8	4.04	4.55
"	4.0	1.0779	20.1	28.1	5.62	4.54
"	5.0	0.9550	58.7	57.2	11.4	4.47
40	0.5	1.0616	61.4	53.0	10.6	4.50
"	1.0	1.0234	62.3	64.0	12.8	4.47
"	3.0	0.9399	98.0	94.2	18.8	4.40
"	5.0	0.9832	189.7	116.4	23.5	4.33
"	10.0	0.9961	155.7	137.2	27.4	4.27
50	0.5	0.9500	144.6	145.4	29.1	4.25
"	1.0	0.9796	198.2	193.5	38.7	4.11
"	3.0	0.9670	254.0	238.3	47.7	3.98
"	5.0	0.9153	237.3	218.6	43.6	4.03
"	8.0	1.0146	323.6	289.1	58.0	3.74
"	0.5	1.8457	90.8	88.4	29.4	42.5
"	1.0	1.7497	120.7	112.3	37.6	41.3
"	3.0	1.8032	150.1	144.4	48.2	3.96
"	5.0	1.6671	163.9	149.8	50.0	3.90
"	8.0	1.7667	178.5	160.2	53.4	3.84
60	0.5	0.9832	182.5	171.1	34.2	4.18
"	1.0	1.0549	244.1	235.9	47.2	3.95
"	3.0	1.1295	372.6	329.3	66.0	3.52
"	5.0	0.9722	340.7	310.1	62.0	3.63
"	9.0	1.0300	385.1	313.3	62.7	3.62
80	0.16	0.9762	250.6	236.0	47.2	3.95
"	0.5	1.0298	334.2	296.8	59.5	3.70
"	1.0	0.9900	327.6	306.7	61.2	3.64

$$[\eta] = 0.96 \times 10^{-4} [M]^{0.69} \quad 25^\circ\text{C}$$

(ただし $[\eta]$ は固有粘度, $[M]$ は平均分子量とする)
また赤外吸収スペクトル, 強伸度, 熱セット性の試験は
前回の報告¹⁾と同様である。

実験結果および考察

a) 反応温度の影響

反応温度を 20°C から 60°C まで変化してグラフト重合をおこなった場合の重量増加率, 見掛けのグラフト率 (測定はアセトンにより 5 時間以上抽出してホモポリマーを溶出した後の重量増加をもつて示す。)を示すと

Table 1 のようである。

以上の結果によると 20°C ではほとんど反応しない。そこで 30°C 以上の場合について $\ln(100-\theta)$ と t (時間)との関係を描くと, これらの間には直線関係が成立しない。しかし $\ln(100-\theta)$ と $\ln t$ の関係は Fig. 1 のようにかなり直線的関係が成立する。したがって MMA のグラフト共重合の速度式として次式が成立する。

$$\frac{d\theta}{dt} = k[\dot{R}](100-\theta) \quad (1)$$

(ただし θ はグラフト効率(使用 MMA A 100 に対するグラフト量%)を示す) $[\dot{R}]$ はラジカル濃度とする。)

すなわちスチレンの場合は $[\dot{R}] = \text{const.}$ として差支えないが, MMA の場合はラジカル濃度が時間と共に低下し, $[\dot{R}] = a/t$ の関係が成立するものとすれば 1) 式は 2) 式となり, これを積分して 3) 式が得られる。

$$\frac{d\theta}{td} = \frac{ka(100-\theta)}{t} \quad (2)$$

$$\therefore -\ln(100-\theta) = K \ln t + A \quad (3)$$

$$K = ka$$

(A は $t=1$ なる時の $\ln(100-\theta)$ の値を示す)

ゆえに Fig. 1 の関係から 3) 式を使用して反応速度恒数 K の値を求めると Table 2 のようである。

これより Arrhenius の関係式を使用して $\ln K \sim 1/T$ の関係式を

と Fig. 2 のようになり, これより見掛けの活性化エネルギーを求めると, 17.5 kcal/mol. の値が得られる。こ

Table 2. Relation between Reaction Rate Const. of Grafting and Reaction Temp.

Temperature (°C)	$K \times 10^2$
30	4.5
40	6.7
50	16.4
60	34.5

Fig. 1. Effects of reaction time on the consumption, MMA used.

θ : Efficiency of grafting (%)

t : Time of reaction

Fig. 2. Relation between napilian logarithm of K and $1/T$.

Fig. 3. Effects of conc. of NaHSO_3 on the consumption, MMA used.

Fig. 4. Relation between reaction rate (K) and square root of NaHSO_3 conc.

Table 3. Effect of Concentration of Catalyst on Reaction Rate of MMA Graft Co-polymerization. (40°C)

Time of reaction (hr)	Weight increase (%)	Degree of apparent grafting (%)	Efficiency of grafting θ (%)	2.3log (100- θ)	K	Conc. of NaHSO ₃ (%)
0.5	61.4	53.0	10.6	4.50	0.067	5.0
1.0	62.3	64.0	12.8	4.47		
3.0	98.0	94.2	18.8	4.40		
5.0	189.7	116.4	23.5	4.33		
10	155.9	137.2	27.4	4.27		
0.5	138.9	139.1	27.8	4.27	0.124	10.0
1.0	165.1	162.8	32.6	4.20		
3.0	202.3	190.1	38.0	4.12		
5.0	269.6	246.2	49.2	3.92		
0.5	215.5	205.4	41.0	40.7	0.164	15.0
1.0	220.5	216.6	43.5	40.2		
2.0	275.4	266.8	53.4	3.82		
3.0	271.1	258.6	51.7	3.83		
5.0	349.5	287.0	57.4	3.75		

の値は MMA 単独の重合活性化エネルギー ($E_a = E_p + (E_t - E_i)/t$) 16 kcal/mol に極めてよい近似を示す。

(ただし E_p は生長反応の活性化エネルギー, E_t ……開始反応, E_i は停止反応の活性化エネルギーを示す。)

b) 触媒濃度の影響

前報スチレンの場合は H_2O_2 の影響はほとんど認められなかったが、還元剤 $NaHSO_3$ の濃度を 5%, 10%, 15% と変化して H_2O_2 の濃度を一定とした場合のグラフト率の変化を 40°C でおこなった結果を Table 3 に示す。

Table 3 の結果を画くと Fig. 3 のようで、これより反応速度恒数 K を求めた結果を最終欄に示す。この反応速度恒数 K と還元剤濃度の平方根 ($\sqrt{C}$) の関係を示すと Fig. 4 のように直線的関係が成立する。一般にラジカル重合反応速度は誘起、生長、停止 (2 分子反応) 各反応に支配され次の式で示される。

$$\begin{aligned}
 R_p &= k_p [\dot{M}] [M] \\
 &= k_p k_i^{1/2} k_t^{-1/2} [C]^{1/2} [M] \\
 &= K [Z]^{1/2} [M] \\
 (K &= k_p k_i^{1/2} k_t^{-1/2})
 \end{aligned}$$

(ただし R_p は生長反応速度 k_p , k_i , k_t は各生長、誘起、停止反応速度恒数, Z は触媒濃度, $[M]$ はモノマー濃度, $[\dot{M}]$ はモノマーラジカル

Table 4. Degree of Polymerization of Grafted PMMA.

Temp. of reaction (°C)	Degree of grafting (%)	$[\eta]$	$M \times 10^{-5}$
40	64.0	0.38	1.6
"	94.2	0.39	1.7
"	116.4	0.53	2.6
50	145.0	0.46	2.2
"	193.5	0.57	3.0
"	238.3	0.41	1.9
80	236.0	0.51	2.5
"	270.6	0.30	1.1
"	306.7	0.32	1.3

濃度とする。)すなわち一般重合反応速度も $[M]$ が一定であれば $[Z]^{1/2}$ に比例するもので、前述の Radox 法によるグラフト重合速度恒数も充分な濃度の H_2O_2 の場合は K が $[C]^{1/2}$

に比例する結果から 2) 式を書きなおすと 4) 式のように MMA のグラフト重合速度を示す式が得られる。

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{K(100-\theta)}{t} = \frac{K'[C]^{1/2}(100-\theta)}{t} \quad (4)$$

したがってこの反応がラジカル反応であると言う根拠をあたえる。

c) 赤外吸収スペクトル

前記各試料を粉碎し、前報と同様の錠剤法で赤外吸収スペクトルを測定し、その特性吸収帯を示すと Fig. 5 のようである。すなわち特性吸収は波数 2990 cm^{-1} 、と 2950 cm^{-1} の 2 箇所にあられ後者は明らかに MMA の $-CH_3$ 基による伸縮振動で、グラフト率と共に吸収は増

Table 5. Mechanical Properties of PMMA Grafted Wool Fibers.

Degree of grafting (%)	Dry condition			Wet condition		
	Tensile strength (g)	Elongation (%)	Young's modulus (Dg/Dl)	Tensile strength (g)	Elongation (%)	Young's modulus (Dg/Dl)
0	8.2	30.6	9.0	—	—	—
8.8	9.8	33.9	7.5	5.0	33.0	2.7
28.1	10.4	22.5	10.5	9.0	35.7	5.5
53.0	6.8	34.5	6.5	7.0	36.0	3.3
74.8	8.8	18.6	10.0	9.8	31.8	3.5
94.2	7.6	23.8	6.0	8.8	32.0	—
116.4	13.5	17.3	9.0	7.9	28.9	4.2
145.4	11.1	22.0	9.0	9.2	25.1	5.3
190.1	11.6	16.0	10.0	9.7	29.9	6.8
246.2	12.3	10.5	14.0	11.1	18.3	6.0

Fig. 5. IR Spectro-absorption band of MMA grafted wool.

大する傾向をもっているが、前者 2990 cm^{-1} は不明でスチレングラフトの場合の 3060 cm^{-1} に対応するものかどおかはこれだけでは確認できない。しかし一般に1個の NH_2 基をもつアミノ酸の場合は $3,130\sim 3,030\text{ cm}^{-1}$ 付近に NH_2^+ の伸縮振動があらわれ、第2アミド (cis-trans) は $3,100\sim 3,070\text{ cm}^{-1}$ に吸収を有するから、あるいは CH_3 基の影響で長波長側に移動したとも考えられるが、なお今後の検討が必要である。

d) グラフト PMMA の平均分子量

前記各グラフト試料を 5% NaOH 溶液で1日間煮沸して、幹羊毛を加水分解した後中和した試料をアセトンに溶解してその粘度を測定する。(濃度は 0.1, 0.3, 0.5 g/100 cc) これら3点の比の粘度 (η_{sp}/C) を濃度 0 に外挿して固有粘度 $[\eta]$ を求め、前述の式から分子量を計算した結果は Table 4 に示す。

これらの結果から見て、MMA もスチレンの場合と同様に、グラフト分子の生長速度は非常に早く、低温ではグラフト率と共に分子量は少し増大する傾向があるが、その程度は非常にわずかであつて、特に高温では反対に低くなっている。これらは主として分岐の影響と思われる。

e) グラフト羊毛繊維の物性

e-1) 強伸度, ヤング率

PMMA グラフト羊毛繊維の乾湿強伸度, ヤング率(断面換算せず)をテンシロンで測定した結果は Table 5 に示す。(数値は総て 20 本の平均値を示す)。

本数が少なく正確な結論は出ないが、一般的に見て強

Fig. 6. Shrinkage of MMA grafted wool fibers in water.

度は乾湿共に PMMA のグラフト率と共に上昇し、伸度は低下し、乾燥時のヤング率は大きい変化はなく、湿潤時のヤング率はグラフト率と共にやや上昇する傾向が見受けられる。

e-2) 熱セット性

前記各試料を煮沸水中で 5% 延伸し、そのまま 10 分間熱セットした試料に 0.474 g の荷重をかけ水中に入れ、水温を次第に上昇した場合の収縮率 (%) を $40^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ の場合について画くと Fig. 6 に示すように、PMMA のグラフト率が 20% 付近が一番収縮が少ない。なお PMMA の二次転移点は 100°C 付近であるから高温になるとグラフト率の高いものが収縮するようである。いまこれら MMA をモスリンにグラフトした試料についてスチレンの場合と同様アイロンをかけてブリーズを起こさせたものを、5 min 煮沸水中に放置した結果では、ブリーズ性から見ると 50% 付近が一番良好な結果が得られたが、なお詳細な実験が必要である。

総 括

スチレンの場合と同様、 $\text{NaHSO}_3\sim\text{H}_2\text{O}_2$ Redox 法による乳化重合法を利用し PMMA をグラフトした結果、次のような結果を得た。

1) グラフト重合速度は次の式で示され、この式を利用して反応速度定数 K の温度変化より見掛けの活性化エネルギーを求めた結果 17.5 kcal/mol となつた。

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{K(100-\theta)}{t}$$

(ただし θ は使用 MMA に対するグラフト効率, K は反応速度定数, t は時間とする)

2) H_2O_2 の濃度を一定とし、 NaHSO_3 の濃度 (C) を変化した結果反応速度定数 K は $\sqrt{C}$ 比例する。

3) 赤外吸収スペクトルの結果から PMMA のグラフト位置は確認できなかった。

4) グラフト PMMA の分子量は 10^5 オーダーで一般に反応温度の低い方が分子量が大きく、グラフト率と共に

やや分子量は増大するが、この程度は少なく、高温では反対に分子量が低下する場合がある。

5) PMMA グラフト羊毛の強力はグラフト率と共に上昇し、伸度は低下する。ヤング率は乾燥状態では大きい変化がなく、湿潤状態でやや上昇する。

6) PMMA グラフト羊毛の熱セット性はグラフト率

の低い所 (20~50%付近) に最もよい点が存在するよう
に思われる。

(終りに本報告の一部は昭和 40 年 5 月 26 日の繊維学会春期研究で発表したものである。)

文 献

1) 長野正満, 黒田栄美; 織学誌投稿中

いよいよ発売! ●化学便覧 応用編

日本化学会編

現代化学工業の
エンサイクロペディア、
データブックとして—

編集委員長 永井彰一郎
A 5 ¥ 6,500

●主要目次● 無機化学工業 / 電気化学工業 / 金属化学製練 / 電子工業材料 / 窯業 / 無機工業薬品 / 石油化学 / 石炭化学 / アセチレン化学 / 油化学工業 / 高分子化学工業 / 染料・有機顔料・染色・測色 / 塗料・印刷インキ / 光化学 / 食品・発酵工業 / 医薬・農薬 / 火薬 / 燃料 / 有機薬品工業 / 触媒・溶剤 / 原子力 / 工業用水・廃水 / 化学装置・材料 / 化学工業計測 / 統計的手法 / 化学工業安全 / 化学工業統計

●基礎編……41年 6 月刊行予定

東京・日本橋
振替東京 5 番

M 丸善

Chemical Analysis
—The Working Tools—

化学分析

—機器の活用—全 5 巻

C. R. N. Strouts 他編 日本分析化学会訳編

II 分析の基礎下 ★発売中

●主要目次● ガス分析 / 金属材料中のガスの真空融解、抽出分析 / 分留と蒸留範囲の決定 / 凝固点および融点の測定 / クロマトグラフィー / 雑法

A 5・¥ 850

I 分析の基礎上 ★発売中 ¥1,000

III 電気分析 11月刊予 ¥ 700

VI 分光分析 12月刊予 ¥1,100

V 有機分析 41年 1月刊予 ¥1,000

化繊便覧 繊維学会編 A 5 ¥ 3,500

繊維物理学 —単繊維を中心として—

繊維学会編 A 5 ¥1,600

染色の物理化学

Vickerstaff 著 高島直一他訳

A 5 ¥1,600