(昭和39年9月10日受理)

触媒を含浸させた各種の繊維へのアクリロニトリルのグラフト重合

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

GRAFT POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE ONTO VARIOUS FIBERS IMBIBING CATALYSTS

By Ichiro Sakurada* and Yasuyoshi Sakaguchi**

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

Various fibers imbibing solutions of several catalysts ($K_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$, H_2O_2 , AIBN and BPO) were heated with pure acrylonitrile in sealed tubes. The heating was carried out for 50 hrs at 60°C or for 20 hrs at 80°C in air. Solvents for catalyst to be imbibed were water, water-methanol mixtures, methanol and benzene-petroleum benzene mixtures. Concentrations of the catalysts were 0.3~2%.

The grafting onto cellulose fibers proceeded smoothly in the presence of persulphates, but with difficulty in the presence of H_2O_2 , AIBN and BPO. The efficiency of grafting onto viscose rayon was greater than that onto cotton. The grafting onto unheat-and heat-treated (at 200°C) polyvinyl alcohol fibers proceeded easily when the catalyst was $(NH_4)_2S_2O_8$ or H_2O_2 , but with difficulty when the catalyst was AIBN or BPO. The grafting onto nylon fibers proceeded to a considerable extent only in the case of $(NH_4)_2S_2O_8$ catalyst.

In contrast to the above mentioned fibers the grafting onto polyvinyl chloride fibers took place more smoothly in the presence of AIBN and BPO than in the presence of $(NH_4)_2S_2O_8$. The grafting of acrylonitrile onto polyester fibers was difficult throughout the experiments.

Instead of pure acrylonitrile an acrylonitrile-dimethyl formamide mixture (1 : 1 by volume) or 20% aqueous solution of acrylonitrile was used for the grafting, but the degree of grafting was always lower than that obtained with pure acrylonitrile. The grafting onto dried fibers imbibing catalysts was also difficult.

Generally the behaviors of grafting of acrylonitrile lay between those of styrene and vinyl acetate, and were rather near to those of vinyl acetate. (Received September 10, 1964)

1. 緒 言

著者らは既報において¹⁾, セルロース, ポリビニールコール (PVA), ナイロン, ポリ塩化ビニル (PVC) およびポリエステル繊維にラジカル重合の一般的な開始剤を含浸させ, これをスチレン (St) また酢酸ビニル (VAc) と加熱してグラフト重合物を製造する方法について検討した。その結果, St は VAc に比べて一般にグラフト重合を起こしやすいこと, セルロース, PVA, ナイロン繊維は PVC およびポリエステル繊維に比べて一般にグラフト重合を起こしやすいこと, 触媒溶液とモノマー

の繊維内部への浸入などの点に留意すれば, 大部分の繊維-モノマー系においてかなりのグラフト率が得られることなどを認めた。本報においては, 既報と同様の方法により前述の諸繊維へアクリロニトリル (AN) をグラフト重合させた結果について述べる。

各種の高分子への AN のグラフト重合に関しては従来多数の研究が行なわれている。たとえば桜田らは放射線照射法による PVA 皮膜への AN のグラフト重合を検討し, 系に水などが共存するときはグラフト重合がかなり起こることを認めている²⁾。しかしながら大部分の報告においては, 紫外線および放射線を用いる方法, ポリマ

一をオゾン酸化などによってあらかじめ化学的に改質する方法、セリウム塩を用いる方法が採用されており、繊維に過硫酸塩やアゾ-ビスイソブチロニトリル (AIBN) などを含浸させて AN と接触させるグラフト法についての報告は比較的少なく³⁾、かつこの場合の繊維としておもにセルロース系と羊毛が用いられている。AN を St および VAc と比較すると、単独重合の成長速度定数は St に近く、普通の共重合反応性は一般に両者の中間にあり、溶媒連鎖移動定数は一般に VAc に近い。また PSt および PVAc は対応モノマーに溶けるのに、PAN は AN に溶けない点が特徴的である。

2. 実験方法

AN は市販品を蒸留して用いた。原料繊維、触媒、繊維への触媒の含浸法、モノマーとの加熱法、重量増加率、

Table 1. Graft polymerization of acrylonitrile in bulk onto viscose rayon fibers imbibing solutions of catalysts.

Dipping in catalyst solutions: 20 min (a. 20 hr) at 20°C; imbibing solution: 1 g/g-fiber; monomer: 1.8 g/g-fiber; polymerization: 50 hr at 60°C (b. 20 hr at 60°C, c. 20 hr at 80°C) under air.					
Catalyst in imbib. soln., %	Solvent in imbib. soln. vol%	Weight increase %	Degree of grafting %	Graft efficiency %	
K ₂ S ₂ O ₈ 0.3	W 100	0	—	—	
2	"	171	146	85	
b) (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 1	W 100	178	149	84	
a) b) "	"	164	138	84	
c) "	"	157	144	92	
"	W20-M80	161	100	62	
a) "	"	156	65	42	
c) "	"	191	112	59	
H ₂ O ₂ 0.3	W 100	0	—	—	
1	"	0	—	—	
a) "	"	0	—	—	
"	W40-M60	3	—	—	
"	W20-M80	3	—	—	
"	W 3-M97	5	—	—	
a) "	"	2	—	—	
a) AIBN 1	W20-M80	167	25	15	
a) c) "	"	165	31	19	
"	M 100	2	—	—	
a) "	"	140	7	5	
BPO 1	M 100	0	—	—	

d: W. water, M. methanol

グラフト率、グラフト効率の求め方などは既報と同じであるので、詳細は略す。重合後の AN ホモポリマーの抽出には一般にジメチルホルムアミド (DMFA) を用いたが、PVC 繊維だけはこの溶媒に溶けるので、塩化亜鉛の 60% 水溶液を用いた。

3. セルロース繊維へのグラフト重合

3.1 ビスコスレーヨンと純アクリロニトリルの加熱

まず普通ビスコスレーヨンに各種の触媒溶液を含浸させ、これを純 AN とともに封管中で加熱した。この結果は第 1 表に示すとおりである。

過硫酸カリ (KPS) または過硫酸アンモニウム (APS) の水溶液を含浸させた繊維はきわめて円滑にグラフト重合を起こし、添加した AN のほぼ全部が重合した条件において 85% 程度のグラフト効率が得られた。APS 触媒の場合、溶媒として水の代りに水-メタノール混合液を用いるとグラフト率が低下する。H₂O₂ 触媒のときは重量増加率とグラフト率がともに低い。AIBN 触媒の場合、溶媒としてメタノールを用いるとごく低いグラフト率しか得られないが、含水メタノールを用いるとグラフト重合がやや進む。過酸化ベンゾイル (BPO) 触媒のときは重量増加率がごく低い。このような傾向は既報のセルロース-St およびセルロース-VAc 系の場合に似ているが、一般に AN はこれらの両モノマーの中間のグラ

Table 2. Graft polymerization of acrylonitrile in bulk onto cotton fabrics imbibing solutions of catalyst.

Common experimental conditions are the same as in Table 1.

Catalyst in imbib. soln., %	Solvent in imbib. soln. vol%	Weight increase %	Degree of grafting %	Graft efficiency %	
b) (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 1	W 100	157	106	65	
a) b) "	"	158	66	42	
c) "	"	159	105	66	
"	W20-M80	161	31	19	
a) "	"	163	19	12	
c) "	"	176	46	26	
H ₂ O ₂ 1	W 100	0	—	—	
a) "	"	0	—	—	
"	W 3-M97	0	—	—	
a) AIBN 1	W20-M80	165	9	6	
a) c) "	"	153	6	4	
"	M 100	154	11	7	
a) "	"	138	7	5	

ト挙動を示している。

なお詳細は略すが、KPS、APS および AIBN 溶液を 100% 含浸させて後溶媒を蒸発させた繊維を、純 AN と 60°C で 50 時間または 80°C で 20 時間加熱したところ、いずれの場合も 10% 程度以下の重量増加率しか得られなかった。この点はセルロース-VAc 系に似ている。

3.2 綿布と純アクリロニトリルとの加熱

次に各種の触媒溶液を含浸させた綿布を純 AN とともに加熱した。この結果は第 2 表に示すとおりであり、APS を含浸させた場合は 100% 以上のグラフト率が得られた。重合諸条件の影響はレーヨンの場合と同様である。既報の St および VAc の場合と同様に、非晶化度の高いレーヨンのほうが木綿よりもグラフト重合が起りやすい。

3.3 レーヨンおよび綿布とアクリロニトリル溶液との加熱

次に触媒溶液を含浸させたレーヨンおよび綿布を、AN とこのポリマーの溶媒である DMFA との混合液と加熱した。この結果は第 3 表に示すとおりであり、純 AN と加熱した場合に比べると、重量増加率とグラフト率の両者が明らかに低い。また第 4 表に示すように、AN の水溶液と加熱したときの重量増加率とグラフト率は第 3 表の結果よりもさらに低い。

4. ポリビニルアルコール繊維へのグラフト重合

4.1 未熱処理繊維へのグラフト重合

紡糸、洗浄、乾燥後の未熱処理 PVA 繊維に触媒溶液を含浸させ、これを純 AN と加熱した。この繊維は水中で著しく収縮するので、触媒溶液としては含水率の低いものを用いた。この結果は第 5 表に示すとおりであり、APS および H₂O₂ の含水メタノール溶液を含浸させた繊維はかなり高いグラフト率を示した。セルロース-AN 系では H₂O₂ 触媒の場合にはグラフト重合が起りにくかった。St-H₂O₂ および VAc-H₂O₂ 系においても、PVA 繊維のほうが

セルロース繊維よりもグラフト重合しやすい傾向が認められている。H₂O₂ 触媒の場合も、純メタノールを溶媒に用いるとグラフト率が明らかに低下している。セルロース-AN、PVA-St、PVA-VAc 系と同様に、AIBN および BPO 触媒を用いたのでは高いグラフト率は得られない。

次に触媒含浸繊維を AN-DMFA 混合液と加熱した。この結果は第 6 表に示すとおりであり、セルロースの場合と同様にグラフト率は一般に低い。なお触媒含浸繊維を AN の 20% 水溶液と加熱すると、繊維が著しく膠着した。得られたグラフト率は最高 10% 程度であった。

Table 3. Graft polymerization of acrylonitrile in dimethylformamide (AN:DMFA=1:1 by volume) onto cellulose fibers imbibing solutions of catalysts.

Dipping in catalyst solution: 20 min at 20°C; imbibing solution: 1 g/g-fiber, added monomer: 1.8 g/g-fiber; polymerization: 50 hr at 60°C (* 20 hr at 80°C) under air.

Fiber	Catalyst in imbib. soln. %	Solvent in imbib. soln. vol %	Weight increase %	Degree of grafting %	Graft efficiency %
* rayon	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 1	W 100	95	28	25
	"	W 20-M 80	99	45	45
	"	"	90	23	26
	H ₂ O ₂ 1	W 100	13	13	100
	"	W 15-M 85	15	13	87
cotton	AIBN 1	M 100	7	—	—
	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 1	W 100	105	13	12
	"	W 20-M 80	92	15	16
	"	"	34	8	24
	H ₂ O ₂ 1	W 100	20	7	35
* cotton	"	W 15-M 85	20	7	35
	AIBN 1	M 100	46	8	18

Table 4. Graft polymerization of acrylonitrile in 20% aqueous solution onto cellulose fibers imbibing solutions of catalysts.

Common experimental conditions are the same as in Table 3.

Fiber	Catalyst in imbib. soln. %	Catalyst in imbib. soln. vol %	Weight increase %	Degree of grafting %	Graft efficiency %
* rayon	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 1	W 100	79	22	28
	"	"	60	16	27
	"	W 20-M 80	43	14	33
	"	"	57	15	26
	AIBN 1	M 100	23	7	30
cotton	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 1	W 100	71	10	12
	"	W 20-M 80	32	4	13
	"	"	43	8	19
	"	"	34	0	0
	AIBN 1	M 100	34	0	0

Table 5. Graft polymerization of acrylonitrile in bulk onto unheat-treated polyvinyl alcohol fibers imbibing solutions of catalysts.

Common experimental conditions are the same as in Table 1.

Catalyst in imbib. soln. %	Solvent in imbib. soln. vol%	Weight increase %	Degree of grafting %	Graft efficiency %
b) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1	W20-M80	72	43	57
"	"	115	59	51
a) "	"	149	88	59
c) "	"	152	65	43
b) H_2O_2 1	W20-M80	59	50	85
"	"	161	78	48
c) "	"	152	65	43
"	M 100	46	27	59
c) AIBN 1	W20-M80	153	10	7
"	M 100	167	23	14
BPO 1	M 100	4	—	—

Table 6. Graft polymerization of acrylonitrile in dimethylformamide onto unheat-treated polyvinyl alcohol fibers imbibing solutions of catalysts.

Common experimental conditions are the same as in Table 3.

Catalyst in imbib. soln. %	Solvent in imbib. soln. vol%	Weight increase %	Degree of grafting %	Graft efficiency %
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1	W20-M80	103	16	16
"	"	164	13	8
H_2O_2 1	"	47	14	30
AIBN 1	M 100	91	0	0

4.2 熱処理繊維へのグラフト重合

次に 200°C で熱処理した繊維を用いて同様な実験を行った。この結果は一括して第 7 表に示した。APS の水 2-メタノール 8 混合液を含浸させた場合のグラフト率は、未熱処理繊維よりもずっと低いが、水溶液を含浸させると、未熱処理繊維よりもむしろ高いグラフト率が得られる。このような傾向は PVA-St 系においても認められた。 H_2O_2 触媒の場合は、溶液中の水とメタノールの割合が 5 : 5 ~ 2 : 8 のときにかなりのグラフト率が得られ、含水率がこれ以上になると重量増加率が著しく低下し、含水率がこれ以下になると重量増加率はほぼ不変であるが、グラフト率が明らかに低下している。PVA-St- H_2O_2 系および PVA-VAc- H_2O_2 系では含水率の高いほうがグラフト重合がよく進んだ。繊維の膨潤とい

Table 7. Graft polymerization of acrylonitrile in bulk onto heat-treated (at 200°C) polyvinyl alcohol fibers imbibing solutions of catalysts.

Common experimental conditions are the same as in Table 3.

Catalyst in imbib. soln. %	Solvent in imbib. soln. vol%	Weight increase %	Degree of grafting %	Graft efficiency %
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1	W 100	159	90	60
* "	"	150	63	42
"	W50-M50	159	52	33
"	W20-M80	142	6	4
* "	"	115	25	22
H_2O_2 1	W 100	4	—	—
* "	"	8	—	—
"	W70-M30	0	—	—
* "	"	25	19	76
"	W50-M50	138	45	33
* "	"	109	42	39
"	W20-M80	133	34	26
* "	"	139	46	33
"	M 100	129	12	10
AIBN 1	W20-M80	156	10	6
* "	"	70	21	30

う観点からは、含水率の高い溶液のほうが有効なはずである。前述および後述のように、 H_2O_2 の触媒効果は過硫酸塩のそれと比べて、多くの繊維-モノマー系においてかなり低いが、PVA-モノマー系ではそれほど低くはない。PVA- H_2O_2 系にはこのような特徴が認められ、その機構については今後の検討が必要である。なお AIBN 触媒の場合は、未熱処理繊維の場合と同様に高いグラフト率は得られなかった。

5. ナイロン繊維へのグラフト重合

次にナイロン繊維に各種の触媒溶液を含浸後純 AN と加熱した。この結果は第 8 表に示すとおりであり、APS のとくに水溶液を含浸させたときに、高い効率をもってグラフト重合が進んでいる。 H_2O_2 触媒の場合、溶媒のメタノール含有量を高めると重量増加率は増大するが、いずれの場合にもグラフト率は低い。AIBN 触媒のときは重量増加率は高いがグラフト率は低く、BPO 触媒のときは重量増加率も低い。これらの傾向は前述のセルロース-AN 系およびナイロン-VAc 系とほぼ同じである。

また APS の 1% 水溶液を含浸させた繊維を、AN の 20% 水溶液と 60°C で 50 時間または 80°C で 20 時間加熱した。それぞれの場合に約 50% の重量増加率と約

Table 8. Graft polymerization of acrylonitrile in bulk onto nylon fibers imbibing solutions of catalysts.

Common experimental conditions are the same as in Table 3.

Catalyst in imbib. soln. %	Solvent in imbib. soln. vol%	Weight increase %	Degree of grafting %	Graft efficiency %
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 1	W 100	155	117	76
* "	"	134	123	92
"	W20-M80	160	54	34
* "	"	156	47	31
H ₂ O ₂ 1	W 100	2	—	—
* "	"	0	—	—
"	W50-M50	17	—	—
* "	"	0	—	—
"	W20-M80	85	8	9
* "	"	112	12	11
"	W 3-M97	0	—	—
AIBN 1	W20-M80	160	0	0
* "	"	151	3	2
"	M 100	157	2	1
* "	"	135	0	0
"	B50-PB50	155	3	0
* "	"	159	4	0
BPO 1	M 100	0	—	—
* "	"	23	0	0

** B. benzene, PB. petroleum benzene

35% のグラフト率とが得られた。さらに APS, H₂O₂ および AIBN の 1% 溶液を含浸後溶媒を蒸発させた繊維を、純 AN と 60°C で 50 時間加熱した。セルロース-AN 系およびナイロン-VAc 系と同様に、いずれの場合も 5% 以下の重量増加率しか得られなかった。

6. ポリ塩化ビニル繊維へのグラフト重合

AN は PVC 繊維を著しく膨潤収縮させるので、触媒溶液を含浸させた繊維を AN-石油ベンジン混合液とともに加熱した。この結果は一括して第 9 表に示した。APS および H₂O₂ 触媒のときは数% 程度のグラフト率しか得られないが、AIBN および BPO 触媒のときにはかなりのグラフト率が得られた。PVC-St 系においても AIBN および BPO 触媒のほうが高いグラフト率が得られたが、APS および H₂O₂ 触媒の場合にもかなりのグラフト率が得られた。なおグラフト率は重合温度 80°C のほうが 60°C よりも高い傾向が認められる。

次に触媒溶液を含浸させた繊維を AN の 20% 水溶液

Table 9. Graft polymerization of acrylonitrile in petroleum benzene (monomer : petroleum benzene=2 : 1 by volume) onto polyvinyl chloride fibers imbibing solutions of catalysts.

Common experimental conditions are the same as in Table 3.

Catalyst in imbib. soln. %	Solvent in imbib. soln. vol%	Weight increase %	Degree of grafting %	Graft efficiency %
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 1	W 100	154	0	0
"	W50-M50	121	2	2
* "	"	144	2	4
"	W20-M80	144	6	4
H ₂ O ₂ 1	W 100	3	—	—
"	W50-M50	0	—	—
* "	"	75	3	4
"	W10-M90	21	2	10
AIBN 0.3	M 100	113	8	7
* "	"	89	15	17
"	B 50-M50	63	0	0
"	B50-PB50	163	38	23
AIBN 1	M 100	126	18	14
* "	"	119	31	26
"	B50-PB50	133	72	54
* "	"	137	64	47
BPO 0.3	M 100	24	7	29
* "	"	42	21	50
"	B50-M50	3	—	—
"	B50-PB50	152	49	32
BPO 1	M 100	94	26	25
* "	"	131	66	50
"	B50-PB50	127	44	35
* "	"	141	62	44

Table 10. Graft polymerization of acrylonitrile in 20% aqueous solution onto polyvinyl chloride fibers imbibing solutions of catalysts.

Common experimental conditions are the same as in Table 3.

Catalyst in imbib. soln. %	Solvent in imbib. soln. vol%	Weight increase %	Degree of grafting %	Graft efficiency %
AIBN 1	M 100	34	0	0
* "	"	20	0	0
"	B50-PB50	71	35	49
* "	"	59	32	54
BPO 1	M 100	38	24	63
* "	"	39	33	85

と加熱した。この結果は第 10 表に示すとおりであり、第 9 表に比べて重量増加率とグラフト率が低い。これは前述の繊維の場合と同じ傾向にある。

7. テトロン繊維へのグラフト重合

次にテトロン繊維を KPS の 1% 溶液、APS および H_2O_2 の 1% 水溶液、1% メタノール-水混合溶液、AIBN および BPO の 0.3~1% メタノール溶液、水-メタノール溶液、ベンゼン-石油ベンゼン溶液に 20°C で 20 分または 20 時間浸せし、含液率 100% に圧さくしてから、純 AN と 60°C で 50 時間または 80°C で 20 時間加熱した。結果の詳細は略すが、多くの場合に高い重量増加率が得られたが、グラフト率は最高 10% 程度に過ぎなかった。

また布に触媒溶液を含浸させ、溶媒を蒸発させてから純 AN と加熱したが、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。このようにテトロン-AN 系の挙動はテトロン-VAc 系に似ている。

8. 結 言

以上のように、AN の各種の繊維へのグラフト重合の挙動は一般に St の VAc の中間にあり、むしろ VAc に近い。このような結果はこれらのモノマーの重合性の観点からは理解することができ、適当条件においては、モノマーの繊維に対する親和性の差異はグラフト挙動に大きい影響を及ぼしていないと考えられる。この点については他のモノマーを用いてさらに検討を行ないつつある。

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, 458, 463, 548, 555, 613 (1964), 同時掲載
- 2) 桜田一郎, 岡田紀夫, 久部栄子; 放射線と同位体 2, 316 (1959), 3, 316 (1960)
- 3) G. Landells et al; *J. Soc. Dyers Colourists*, 67, 338 (1951), F. B. Speakman et al; *J. Soc. Dyers Colourists*, 70, 112 (1954), 77, 477 (1961), D. H. Haydel; *Textile Research J.*, 27, 975 (1957), N. Geacintov et al.; *Makromol. Chem.*, 36, 52 (1959); 松林寛治; 織学誌, 17, 498 (1961), その他