(昭和 39 年 10 月 16 日 受理)

ビスコースレーヨン糸へのグラフト共重合に関する研究

第 1 報 Co^{60} γ 線同時照射法によるスチレンのグラフト共重合京都大学工学部 今村 力造・多賀 透
高分子化学教室第 2 報 Co^{60} γ 線同時照射法によって生成したグラフトポリスチレンに関する研究京都大学工学部 今村 力造・多賀 透
高分子化学教室
京都大学化学研究所 稲垣 博

STUDIES OF GRAFT COPOLYMERIZATION ONTO VISCOSE RAYON (I) (II)

(I) GRAFT COPOLYMERIZATION OF STYRENE BY SIMULTANEOUS IRRADIATION METHOD OF Co^{60} γ -RAY

By Rikizō Imamura and Tōru Taga

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

Viscose rayon was graft copolymerized by γ -ray irradiation, being immersed in the solution system of styrene-acetone-water. From the results obtained by preliminary experiments, it was found that the water content of the solution system, as well as the supply of monomer from the solution system, played an important part in acceleration of graft copolymerization.

In order to check the completeness of homopolymer extraction, the grafted rayon, extracted beforehand for 24 hrs., was ground to powder in dry ice-methanol and then extracted with benzene for 60 hrs. by using soxhlet apparatus. It shows the existence of homopolymer in fiber that the amount of re-extracted polystyrene attains more than 20% on the base of original graft polystyrene.

By the photomicroscopic observation on the cross section of grafted rayon, using the various method of dyeing, the distribution of graft polystyrene in fiber was investigated. The results showed that polystyrene deposited in the outer layer of the cross section at low percent of grafting (for example 35%), penetrating into the inner layer at high percent of grafting (for example 212%). Furthermore, graft polystyrene was isolated from cellulose back bone by using the acid hydrolysis method and intrinsic viscosity was measured by using benzene and dioxane as solvent. It is interesting that its intrinsic viscosity is very large compared with that of homopolymer. In addition, the various properties of grafted rayon were measured and discussed.

(Received October 16, 1964)

(II) STUDIES ON THE GRAFT POLYSTYRENE INDUCED BY SIMULTANEOUS IRRADIATION METHOD OF Co^{60} γ -RAY

By Rikizō Imamura*, Tōru Taga* and Hiroshi Inagaki**

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

**(Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki City, Osaka-fu, Japan)

Sedimentation velocity experiments were carried out on graft polystyrene (cf part I), using Phywe model ultra centrifuge equipped with Schlieren optical system. Sedimentation patterns

showed at least four peaks on the sedimentation boundary curve. From the results, it might be assumed at least four peaks in the distribution of molecular weight. The molecular weights of these peaks were 7.03×10^4 , 2.11×10^5 , 3.29×10^5 and 4.67×10^5 respectively.

By the investigation with ultra violet microscope (wave length 2645 Å) on the cross-section of grafted rayon, it was found that graft polystyrene at lower percent of grafting (35%) deposited mainly in the outer layer, while graft polystyrene at higher percent of grafting (212%) penetrating into the inner layer.

In the experiments on grafted rayon with X-ray diffract meter, the degree of crystallization of rayon was detected to be not influenced by graft copolymerization.

Also, grafted rayon (percent of grafting 73.3%) was levelled off with 2.5 N HCl. The level-off rate of grafted rayon was much slower than that of original rayon. This phenomenon seems to be due to the penetration hindrance of acid molecule, caused by the presence of graft polystyrene. In addition, the levelled-off residue of grafted rayon was investigated by using electron microscope and the results obtained are discussed.

(Received October 16, 1964)

第1報 Co^{60} γ 線同時照射法によるスチレンのグラフト共重合

1. 緒 言

最近グラフト共重合の研究が盛んに行なわれているが、セルロース化学の分野においても事情は同様である。セルロースヘビニル単量体をグラフト共重合させる開始剤ないし開始方法、ビニル単量体の種類を変えての研究、共重合の経過などに関して多数の研究が発表されてきた。しかし H. A. Krässig¹⁾ によつても指摘されているように、グラフト共重合によつて生成したポリマーを特性づけるような研究、すなわちその分子量とか枝分れの状態、グラフトポリマーの生成位置などに関する知見は意外に少ない。

本研究はこのような見解に立脚して行なつたものであるが、筆者ら²⁾ は以前にレーヨンをスチレン-アセトン-水混合液中に浸せきして γ 線照射を行ない、生成するポリスチレングラフトポリマーがホモポリマーに比較して異常に大きい分子量をもつことを示した。同じ頃 Y. Kobayashi³⁾ によりレーヨンをスチレンのグラフト共重合が γ 線前照射法で、また R. Y. M. Huang⁴⁾ により木綿あるいはレーヨンをスチレンのそれが筆者らと同じく γ 線同時照射法で、さらに V. Stannett⁵⁾ もアセテートフィルム(置換度 1.75)へのスチレンのそれを γ 線同時照射法で研究しているが、いずれの研究においても、程度の相違はあるが上述のことが認められている。なお塩化ビニルについて同様の現象を報告している人に R. H. Cornell⁶⁾ がある。

筆者らは同じ研究において、グラフト率が大きくなるに従つて繊維の外周部より内部にかけ逐次グラフトポリスチレンが蓄積されて行くことを、繊維横断面の顕微化

学的研究により認めた。最近報告されているセルロースのグラフト共重合の事例では、グラフトポリマーの分布は断面全体にむしろ均一とされている。上述のようにグラフトポリマーが異常に大きい分子量をもつこともさることながら、この現象も異常である。本研究はこれらの現象に再検討を加え、より正確な知見を提供する企図の下に行なつたものであるが、紙面の都合上、グラフトポリマーの超遠心法による研究、紫外線顕微鏡を用いたグラフトポリマーの生成位置に関する研究などは次報にゆずる。

2. 実験方法

照射は京都大学附属化学研究所に設置されている Co^{60} を線源とする照射装置で行なつた。試料設置場所における dose rate は 2.0×10^5 r/hr であり、この dose rate は使用中一定していた。研究に際し用いたレーヨンは、油剤処理を省略した精練糸で、織度は 5 d である。スチレンは市販品を 18% KOH 水溶液で重合禁止剤を除き、かつ水洗したのち、減圧蒸留して 8 mmHg, 30°C の留分を採取して調製した。アセトンおよびメタノールは市販特級品を蒸留して用いた。

緒言に述べたように、共存照射法によりレーヨンをスチレンをグラフト共重合させたが、この操作はレーヨンを 1 g をスチレン-アセトン-水系の溶液 20 ml 中に浸せきして、30 分間室温で静置したのち照射して行なつた。照射温度は 25~28°C である。照射後のホモポリマーの分離の操作は次のとおりである。すなわち被照射物をガラスフィルターでろ過し、かつアセトン 20 ml を分割して 3~4 回洗浄、次いで soxhlet 装置によりベンゼ

ンで 24 時間抽出した。ホモポリマーは、上記ロ液ならびにアセトン洗浄液を多量のメタノールに注入して沈殿として取得する一方、ベンゼン抽出液からベンゼンを蒸発させて回収した。グラフトポリマーはレーヨン糸の重量増加よりその量を算出し、下記の諸式によりグラフト率、グラフト効率などを計算した。

全重合率

$$= \frac{(\text{ホモポリマー量}) + (\text{グラフトポリマー量})}{(\text{共存液中のスチレン量})} \times 100$$

全重合物に対するホモポリマーの生成率

$$= \frac{(\text{ホモポリマー量})}{(\text{ホモポリマー量}) + (\text{グラフトポリマー量})} \times 100$$

全重合物に対するグラフトポリマーの生成率 (グラフト効率)

$$= \frac{(\text{グラフトポリマー量})}{(\text{ホモポリマー量}) + (\text{グラフトポリマー量})} \times 100$$

レーヨン糸に対するグラフトポリマー生成率 (グラフト率)

$$= \frac{(\text{グラフトポリマー量})}{(\text{レーヨン糸量})} \times 100$$

レーヨン糸ならびにグラフトレーヨン糸の横断面は、ブチルメタアクリレートで抱埋固定したのち、マイクロームで厚さ 5 μ 程度に切断して作成した。横断面染色は I-KI による染脚の比較、Congo Red, Sirius Supra Blue および Oxamine Blue を用いて行なつた。

加水分解法によつて分離したグラフトポリスチレンの極限粘度は、溶剤としてベンゼンを用い、25°C で Ubbelohde 型粘度計で測定した。極限粘度より平均分子量の換算には、Krigbaum, Flory⁷⁾ の提案になる下記の式を用いた。

$$[\eta] = 0.95 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.74}$$

上記以外の実験法ないし測定法は、本文中の必要な箇所において記述する。

3. 実験結果および論議

(1) ホモポリマーおよびグラフトポリマー生成の量的関係

本研究で共存液にアセトンを加えたのは下記の理由による。すなわちメタノールなどを使用した場合に比較して、アセトンを用いた場合は低いグラフト率を示すが、高重合度のはさておき、アセトンは低重合度のポリスチレンを溶解し、生成ホモポリマーの繊維表面に付着させる量が比較的小さいことによる。しか

しスチレンの重合に際し連鎖移動反応を起こしやすく、生成するポリマーの分子量を低下させるが、これはホモポリマーとグラフトポリマーとの分子量の差異を明確にするのかえつて役立ったように思われる。

(a) 共存液組成の影響

共存液の組成の及ぼす影響を検討することを目的として行なつた結果を表 1 に示す。ただし照射時間は 10 hrs (total dose 2.0×10^6 r) に一定した。この結果を検討するに際してまず注意を要することは、共存液中に水が存在しなければほとんどグラフト共重合し得ないことである。このことは桜田、岡田⁸⁾ などによりすでに指摘されているが、本研究においても St : Acetone : H₂O = 10 : 10 : 0 の系ではホモポリマーが約 30% 生成するにもかかわらず、グラフトポリマーの生成がほとんどないことが認められた。したがって Styrene poor の I の系列, Styrene medium の II の系列, Styrene rich の III の系列のいずれにおいても、含水させて実験を行つた。ただし I の系列では 5 : 15 : 2, II の系列では 10 : 10 : 1, III の系列では 15 : 5 : 0.5 が最高の含水率であり、これ以上の比率となれば添加した水の一部は遊離して液は白濁する。ただし調製直後において白濁したとしても、照射までの放置中に均一相となる現象が認められるが、これはレーヨン糸中に水が優先して侵入することを示すと解される。このような水の侵入こそレーヨン糸の内部構造弛緩ないしは膨潤に役立ち、グラフト共重合の円滑な進行の端緒を作るもとと考えられる。

さて各系列の実験結果において共存液の含水率が高ければ、グラフト率が高くなる傾向が認められるが、これは上記のごときレーヨン糸内部構造の弛緩ないしは膨潤の程度が増すことにも起因するのであろう。また共存液の

Table 1. Effects of monomer solution compositions on the graft copolymerization.

(dose rate ; 2.0×10^6 r/hr. time of irradiation ; 10 hrs, liquour ratio ; 1 g/20 ml)					
	Composition St:Acetone:H ₂ O (in Volume)	Yield of polystyrene (%)	Efficiency of grafting (%)	Yield of homopolymer (%)	Percent of grafting (%)
I	5 : 15 : 0.5	13.8	19.6	80.4	10.0
	5 : 15 : 1.0	13.8	37.0	63.0	31.0
	5 : 15 : 2.0	7.8	79.5	20.5	28.4
II	10 : 10 : 0	30.4	0.43	99.57	1.1
	10 : 10 : 0.5	22.6	41.8	58.2	86.1
	10 : 10 : 1.0	17.0	46.8	53.2	89.8
III	15 : 5 : 0.25	19.5	55.3	44.7	111.3
	15 : 5 : 0.5	20.0	59.0	41.0	121.1

Table 2. Effects of time of irradiation on the graft copolymerization.
(dose rate ; 2.0×10^5 r/hr,
(monomer solution compstion; St:Acetone:H₂O=10:10:1 (in Volume)
(liquour ratio ; 1 g/20 ml)

Time of irradiation (hr)	Yield of homopolymer (%)	Yield of graft polymer (%)	Yield of total polymer (%)	Efficiency of grafting (%)	Percent of grafting
1		0.02			0.3
2	1.6	0.4	2.0	19.1	2.8
4	4.3	1.8	6.1	29.8	13.1
6	7.0	6.1	13.1	46.2	43.3
8	8.8	5.8	14.6	39.7	53.3
10	9.1	7.9	17.0	46.8	89.8
20	21.1	18.7	39.8	47.0	186.6
30	24.5	22.1	46.7	47.0	214.9
48	45.7	18.7	64.4	29.1	174.0

Fig. 1. Effects of time of irradiation and, effect of presence of rayon in the monomer solution, on the radiation-initiated polymerization of styrene.

- (I) yield of total polymer (homo) + graft polymer }
(II) yield of homopolymer }
(irradiation, in presence of rayon)
(III) yield of polystyrene (irradiation, in absence of rayon)
(I), (II) : liquor ratio; 1 g/20 ml, monomer solution ; St :
Acetone : H₂O = 10 : 10 : 1 (in Vol)
dose rate ; 2.0×10^5 r/hr
(III) : monomer solution ; St : Acetone : H₂O = 10 : 10 :
1 (in Vol)
dose rate ; 2.0×10^5 r/hr

スチレンの含有率が高くなればグラフト率は増大する。一方グラフト効率についても、共存液の含水率が高くなれば上昇し、スチレンの含有率が高くなるとともに増大

する傾向が認められる。

(b) 照射時間の影響 (照射線量の影響)

以上の実験より、共存液組成を St : Acetone : H₂O = 10 : 10 : 1 に選んで本実験を行なった。Ⅲの系列の共存液組成ではさらに高いグラフト率が得られるが、生成したホモポリマーが著しくレーヨン糸表面に付着して、抽出操作が困難となる。さて上記組成の共存液を用い、照射時間を 1~48 hrs (照射線量 2.0×10^5 ~ 9.6×10^6 r) にかえて行なった実験結果を表 2 に示した。

この結果よりわかることは、ホモポリマーの生成率は照射時間とともに大きくなるが、一方グラフトポリマーの生成率は照射時間 30 hrs を最大点として、それ以上の照射時間ではかえって生成率が低下する。したがって全重合率は増大するにもかかわらず、グラフト効率は前記グラフトポリマー生成率の最大点を越えると急激に低下することになる。なお 4~30 hrs ではグラフト効率がほぼ一定していることに注意を要する。

以上の実験に関連して、St : Acetone : H₂O = 10 : 10 : 1 の共存液組成で照射時間を 1~20 hrs (照射線量 2.0×10^5 ~ 4.0×10^6 r) にかえて、レーヨン糸を存在させずにスチレンモノマー溶液を照射した。このスチレンの放射線単独重合の実験結果を表 3 に示したが、この表 2 の結果と表 3 のそれを結合して図示したのが図 1 である。

この対比図において共存系の全重合量は直線 I、同じくホモポリマーの生成量は直線 II で示され、グラフトポリマー生成量は直線 I と直線 II との間の値で示されるが、一方単独重合の際のポリマー生成量は直線 III で示される。ここで共存照射法の場

合のホモポリマー生成量と単独重合の場合のポリマーの生成量の差を考えてみよう。この量はレーヨン糸が存在するために特に増加した部分であり、この増加分に対

Table 3. Radiation-initiated polymerization of styrene in acetone-water. Intrinsic viscosity was measured in benzene at 25°C.

(dose rate ; 2.0×10^5 r/hr, monomer solution ; St : Acetone : $H_2O = 10$: 10 : 1 (in Vol))							
Time of irradiation (hr)	1	2	4	6	8	10	20
Conversion (%)	0.53	1.09	2.84	4.74	6.56	9.41	12.50
$[\eta]$ (dl/g)		0.16		0.09		0.11	0.08

しては、レーヨン糸表面近くで生長しつつあるグラフトポリマーが、単量体あるいは溶媒分子に連鎖移動して生じるホモポリマーの寄与、その他の理由が考えられる。

(c) グラフト共重合の経過

レーヨン糸を共存液に 30 mins 浸せきして含液させたのち、これを引き上げ、遠心分離管中に充填したガラス球層上に乗せて遠心分離に付した。このように繊維外部の共存液を除去したのち、10 hrs 照射して前記の方法でグラフト率を求めた。その結果 3.97% なる値が得られたが、このグラフト率は共存液に浸せきした場合の値 89.8% より著しく少ない。

このことはグラフトポリマーの増量の大部分が、共存液中のモノマーの繊維内部への侵入ないしは浸透によつて引き起こされることを示す。ここで上記の実験結果をもあわせ、共存照射法の場合のグラフト共重合の進行経過を次のように考えた。すなわち照射によつてセルロース分子鎖上にラジカルを生じ、これを活性核としてグラフト共重合が開始され、周囲のモノマーを付加して生長する一方、モノマーは絶えず繊維外部の共存液より補給されグラフトポリマーは増量する。一方ホモポリマーについては、照射によつて共存液中のモノマーが活性化されて単独重合し、これが主部を形成するとともに、繊維内部にあつて共存液における同様の状況で単独重合するもの

が加わるものと考えられる。このように繊維内部で生成したホモポリマーが、ベンゼンにより抽出され得るか否かは別問題である。しかし後に述べるように、ドライアイスとともに粉碎のちベンゼン抽出により新しく抽出量が増加すること、および次報で詳しく述べるが、グラフトポリマーのメチルエチルケトン溶液を超遠心法に付した場合、その沈降図形にホモポリマーと考えられる低分子量フラクションのピークが認められることなどの現象は、繊維内に抽出されずに残るホモポリマーの存在を推定させる。

(2) 顕微化学的研究

Fig. 2. Microphotographs of cross-sections of grafted rayons at various percent of grafting, dyed with Sirius Supra Bule.

(A) percent of grafting 0 (B) percent of grafting 35
(C) percent of grafting 117 (D) percent of grafting 212

Fig. 3. Microphotographs of cross-sections of grafted rayons at various percent of grafting, dyed with Congo Red.

(A) percent of grafting 0 (B) percent of grafting 35
(C) percent of grafting 117 (D) percent of grafting 212

Fig. 4. Microphotographs of cross-sections of grafted rayons at various percent of grafting, dyed with Oxamine Blue.

(A) percent of grafting 0 (B) percent of grafting 35
(C) percent of grafting 117 (D) percent of grafting 212

グラフトポリマーの生成位置に関する基礎的知見を得ようとして、グラフトレーヨン糸の横断面截片を作製し、各種染料で染色して光学顕微鏡により観察した。原写真はカラーである。供試したのは原糸、グラフト率それぞれ 34%, 116% および 212% のレーヨン糸であるが、グラフト率をグラフトポリマー含有率に換算すると、それぞれ 25%, 54% および 68% となる。さて図 3 には Congo Red 染色の場合を示した。この図において、まずグラフト率が大きくなると断面積が拡大することが知られよう。さらに重要なのは、Congo Red はスキン、コアの区別なく繊維横断面に均一に染着する特性をもつが、グラフト率 35% のものでは繊維外周部が難染色になり、グラフト率 212% では繊維内部もまた難染色となることが判明する。緒言に引用した R. Y. M. Huang ら⁹⁾は同様な試料(グラフト率 156.7% および 176.4%)を同じく Congo Red で染色しているが、このような現象を見出していないのは、グラフト率の近似した試料の観察に止まっている結果のように思える。

図 4 には Oxamine Blue による染色結果を示したが、この染料はコアに染着する特性をもつ。ただしグラフト率 35% ではコアの染色

状況は原糸と大きく相違せず、グラフト率 212% になつてやつと繊維内部も難染色となつている。

図 5 は原糸およびグラフト率 67.9% のものを沃度-沃度加里で染色し、その染脚を比較したものであるが、原糸は染色後 1 min ですでに繊維断面全体にわたり濃色に染着されるが、グラフトレーヨン糸では 120 mins 後もなお繊維外周部が難染色であるのは図にみられるとおりである。

以上の結果から、グラフト率が増大するとともに、繊維の外周部から内部に向かってグラフト化されて行く、ことが推定されるが、染色試験では、なお染色後の洗浄処置の程度などによって確実に期し難い点がある。

しかしポリスチレンに特性的な紫外線波長 2645 Å で繊維横断面を紫外顕微鏡により観察した結果も、また同様の現象が認められた。このことに関しては次報で詳細に述べる。

(3) グラフトポリマーの分子量

(a) 繊維構造内に閉じ込められたポリマー

(1), (c) でも述べたように、繊維内部で生成したホモポリマーが溶剤抽出に抵抗して残存することも予想さ

Fig. 5. Comparison of dyeing velocity between grafted rayon (percent of grafting 67.9) and original rayon. Cross-sections of rayons were dyed with KI-I for 1, 10 and 120 minutes and then microphotographed.

Table 4. Extraction of the ground grafted rayon (percent of grafting 54.2, polystyrene content 35.1%) with benzene in soxhlet apparatus for 60 hrs.

	ground grafted rayon	grafted rayon in fiber form
Extracted polystyrene (%)	20.40	1.50
Remaining polystyrene (%)	79.60	98.50
Percent of grafting after extraction	41.51	53.27

れるが、このような場合、既存の繊維内部に閉じ込められて抽出困難になっていることがまず考えられる。かかる見地に立脚し、本研究では繊維構造を破壊することにより抽出量が増加するか否の点を検討した。すなわちグラフト率 4.2% のレーヨン糸を、乳鉢によりドライアイスマタノール系中で粉碎したのち、soxhlet 装置を用いてベンゼンで 60 hrs 再抽出した。この結果を表 4 に示す。

同時に行なつた繊維状のままの再抽出では、ほとんど抽出量の増加がみられないにもかかわらず、粉碎したものの再抽出では、この表にみられるように、含有グラフトポリマーの約 20% が抽出される。粉碎中に解重合が起らないことを前提として考えると、この結果は、グラフトポリマーとして算出されているものの中には、繊維構造内に閉じ込められたホモポリマーも相当量存在することを示す。

(b) グラフトポリマーの分離

既知のように、ポリスチレンは耐酸性で、濃厚な硫酸

水溶液にも抵抗性をもつが、一方セルロースは鉱酸に対して易加水分解性で、適当な条件を用うればグルコースまで完全に加水分解し得る。この相違を利用すれば、グラフトポリマーを完全なポリスチレンの形で取り出すことは可能である。本研究ではセルロースの完全加水分解条件として 72% 硫酸で 20°C, 4 hrs 処理したのち、添水して硫酸濃度 3% として、4 hrs 還流冷却器を附して煮沸する、いわゆるリグニン定量に用いられる条件を適用した。

グラフト率 36.1% のレーヨン糸を試料として行なつた実験結果は、加水分解残渣 26.1% であつた。グラフト率 36.1% のレーヨン糸のポリスチレン含有率は 26.5% である。したがつて加水分解の結果、ポリスチレンのみが不溶解残渣として残るとすれば $(26.1/26.5) \times 100 = 98.5\%$ の収率でポリスチレンを回収し得たことになり、この結果はほぼ定量的といひ得よう。

不溶解残渣の赤外吸収スペクトルを KBr 錠剤法によつて測定した結果を図 6 に示す。この図に付記した(A)は Liang¹⁰⁾ により報告されているポリスチレンの標準スペクトルであり、不溶解残渣の赤外吸収スペクトル(B)はこれに全く一致する。分離されたグラフトポリマーの末端にグルコース基破片が残っているか否かなどの点は議論し得ないが、赤外吸収スペクトルの一致は、加水分解がグラフトポリスチレンをセルロースから分離するのに有用なことを示す。

以上のように、酸加水分解法でグラフトポリスチレンをセルロース鎖から切り離し、分離し得ることが確認されたから、ここで照射時間のことなる一連の試料を同一の方法で処理してグラフトポリスチレンをえ、ベンゼン

Fig. 6. Comparison of infra-red spectra between normal polystyrene and graft polystyrene, isolated by acid hydrolysis method.

(A) normal infra-red spectra, by Liang¹⁰⁾

(B) infra-red spectra of graft polystyrene

およびジオキサンを溶剤として極限粘度を測定した。この結果を表5に示す。この結果において重要なことは、ベンゼンを溶剤とした場合には1.79~1.91(数平均分子量 $5.99 \sim 6.54 \times 10^5$)、ジオキサンを溶剤とした場合には1.77~1.88の大きい $[\eta]$ をもつことである。同時に測定したホモポリマーのベンゼンを溶剤とした場合の $[\eta]$ は0.14~0.19であり、また、前述の表3で得られた放射線溶液重合のポリスチレンの $[\eta]$ が0.08~0.11であるのに比べ、この値は著しく大きく、放射線乳化重合¹¹⁾によつて得られたものにつき報告されている値に近い。しかし繊維内部に閉じ込められた状態で、しかも一端が固定されているグラフトポリマーにあつては、連鎖停止反応の起こる機会の少ないことは容易に考えられるところである。このような高い $[\eta]$ をもつグラフト鎖が生成したとしても、あり得べからざることとは考えられない。しかし架橋などの現象の起こることも考えられるから、なお検討の余地はある。

$[\eta]$ の測定に際してベンゼンとジオキサンを併用したのは、スチレンの乳化重合につき下記のような現象が報告されていることによる¹²⁾。すなわち乳化重合では生成するポリマーの分子鎖の末端に水酸基をもち、 $[\eta]$ 測定

に際し、ベンゼンを溶剤とすれば会合して異常に大きい値を与え、ジオキサンを溶剤とした場合の値と大きく相違するらしい。しかし本研究では両溶剤間に $[\eta]$ の値に大きな相違のないのは表5にみられるとおりである。

なお筆者らはメチルエチルケトンを用いて超遠心法による研究を行なつたが、これについては次報に詳述する。

(4) グラフトレーヨンの2, 3の性質

本研究は実用的な問題を対象としたものではない。しかし得られたグラフト率の異なる一連のレーヨンの2, 3の性質を測定した。

表6からわかるように、グラフト率8.7%から69.8%と増加するとレーヨンの繊度は5.4dから8.4dとなる。これは前述の繊維横断面の拡大により具体的な事例を知り得よう。強力¹³⁾の測定値は乾湿ともに大きくは変化しないが、この強度をg/dに示すと乾燥状態では1.68から1.10に、湿潤状態では0.83から0.51に低下していることが知られる。ただしスチレンをグラフトしたことの影響を一義的に考えず、照射によるセルロース鎖の崩壊をあわせ考えるべきものと推定される。しかし好ましい影響ではない。水に対する膨潤度の低下するこ

とは有益である。すなわち1.78~1.43に低下する。

あわせて加水分解に対する抵抗性を測定した。すなわち、2.5N H_2SO_4 により還流下に煮沸した結果を表7に示す。このような処理により未処理のレーヨンの重量減少が起り、また繊維構造も容易に破壊されて細粉状になる。グラフト糸は重量減少も少なく、4hrs処理した後も繊維構造を保持する。図7は加水分解処理を受けたグラフト糸の顕微鏡写真であるが、糸表面はほとんど犯されていない。

グラフトポリスチレンは糸の外周部に濃度高く存在することは前述し

Table 5. Intrinsic viscosity of graft polystyrene, isolated by acid hydrolysis method.

The values in parenthesis are number average molecular weight, based on the application of Krigbaum, Flory's⁷⁾ equation

$$[\eta] = 0.95 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.74}$$

(solvent; Benzene, Dioxane, temperature; 25°C)

Time of irradiation (hr)	2	6	10	20
Percent of grafting (%)	2.8	43.3	89.8	186.6
Graft polymer $[\eta]$ benzene (dl/g)	1.86 (6.30×10^5)	1.79 (5.99×10^5)	1.91 (6.54×10^5)	1.83 (6.17×10^5)
Graft polymer $[\eta]$ dioxane (dl/g)			1.85	1.77
Homopolymer $[\eta]$ benzene (dl/g)	0.14 (1.91×10^4)		0.19 (2.89×10^4)	0.15 (2.10×10^4)

Table 6. Physical properties of grafted rayon.

	Total dose (r)	Percent of grafting	Denier	Tensile strength (g)		Tenacity (g/d)		Elongation (%)		Degree of secondary swelling
				Dry	Wet	Dry	Wet	Dry	Wet	
Original rayon	0	0	5.0	8.6	4.0	1.71	0.80	17.0	25.0	1.78
Grafted rayon	4.0×10^5	8.7	5.4	9.1	4.5	1.68	0.83	15.3	19.0	1.72
	8.0×10^5	37.6	6.8	9.5		1.41		13.2	15.6	1.64
	1.2×10^6	68.9	8.4	9.4	4.3	1.10	0.51	15.4	20.6	1.43

Table 7. Hydrolysis of grafted rayon (percent of grafting 54.6) with 2.5 N H_2SO_4 . (liquor ratio; 1g/100 ml)

Time of hydrolysis (min)	Residue of hydrolysis (%)	
	Original rayon	Grafted rayon
30	39.0	77.9
60	32.2	74.2
120		73.2
240	39.8	68.5

Fig. 7. Microphotograph of the residue of grafted rayon (percent of grafting 54.6), hydrolysed with 2.5 N H_2SO_4 . (liquor ratio; 1 g/100 ml) (time of hydrolysis; 4 hrs)

たが、このことより写真に見られるものはポリスチレンの sheath と解される。桜田¹³⁾などはセルロースにスチレンをグラフトしたものにつき、熱セット性の良好なこ

とを述べているが、このような良好な熱セット性の発現の原因の一つには、このような Polyethylene sheath が繊維表面に存在することに関係するのではないかと思われる。

付記：本研究の概要は第 25 回ビスコース研究会（昭和 35 年 9 月）において講演した。研究に際し御指導、御便達を賜った堀尾正雄教授、御協力いただいた関本健一氏に感謝します。

文 献

- 1) H. A. Krässig; *T. A. P. P. I.*, 46, 654 (1963)
- 2) 今村力造, 多賀透; 第25回ビスコース研究会講演集, p. 206~223 (昭和 35 年 9 月)
- 3) 小林義男; 日本化学会第 14 年会講演 (昭和 36 年 4 月)
J. Polymer Sci., 51, 359 (1961)
- 4) R. Y. M. Huang, B. Immergut, E. M. Immergut, W. H. Rapson; *J. Polymer Sci., Part A* 1, 1257 (1963)
- 5) V. Stannett, J. D. Wellson, H. Yasuda; *J. Polymer Sci., Part C* 4, 551 (1963)
- 6) R. H. Cornell; *T. A. P. P. I.*, 45, No. 7, 145 A (1962)
- 7) W. Krigbaum, P. Flory; *J. Polymer Sci.*, 11, 37 (1953)
- 8) 桜田一郎, 岡田紀夫, 久語栄子; 同位体と放射線 2, 296 (1959)
- 9) R. Y. M. Huang, W. H. Rapson; *J. Polymer Sci., Part C* 2, 169 (1963)
- 10) C. Y. Liang; *J. Polymer Sci.*, 27, 241 (1958)
- 11) J. W. Vanderhoff; *J. Polymer Sci.*, 50, 265 (1961)
- 12) D. Doty; *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2070 (1952)
- 13) 桜田一郎, 木村藤子; 日本放射線高分子研究協会年報, 1, 63 (1958~1959)

第 2 報 Co^{60} γ 線同時照射法によって生成したグラフトポリスチレンに関する研究

1. 緒 言

前報¹⁾の研究において、スチレン-アセトン-水の混合溶液に浸せきしたレーヨン糸に γ 線を照射して、スチレンのグラフト共重合を行なった。その際、グラフト共重合したポリスチレンは異常に大きい分子量をもち、かつ反応は、繊維外周部より内部に向かって進むことを認めたが、本研究はこのような現象に関する正確な知見を得る目的で行なったものである。すなわち分子量の測定には超遠心法を用い、繊維内のグラフトポリマーの所在を明確にするために紫外線顕微鏡による観察を行なった。ただし後の方法はポリスチレンが 2620 Å の波長に対して特性吸収をもつ²⁾ことによる。なお以上の研究で

得られた知見を基礎に、グラフトポリマーの繊維内部におけるマイクロ分散状態を検討したが、そのため X 線的方法による研究、あるいは levelling off method, 電子顕微鏡による研究をつけ加えた。

本研究のような異常な現象を究明することによつて、セルロースへのビニル化合物のグラフト共重合に関する基礎的知識を深め得れば幸いと考えている。

2. 実 験 法

分子量測定に用いた超遠心機は Phywe 型（京都大学付属化学研究所設置）、光学系はシュリーレン系である。研究に際しては沈降速度法を採用した。試料は前報¹⁾の研究で得たグラフト率 51.4% のレーヨン糸から、酸加