織 維 学 会 誌

昭和 40 年 7 月 第 21 卷 第 7 号 (通巻第 220 号)

報 文

(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 3 報 Co^{60} γ 線同時照射法によるアクリロニトリルのグラフト共重合

京都大学工学部 今村 力造・多賀 透
高分子化学教室
大和紡績株式会社 鷺島 滋夫・大田 黒 誠
研 究 所

STUDIES OF GRAFT COPOLYMERIZATION ONTO VISCOSE RAYON. (III). GRAFT COPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE BY SIMULTANEOUS IRRADIATION METHOD OF Co^{60} γ -RAY.

By Rikizo Imamura and Toru Taga

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

Shigeo Washijima and Makoto Otaguro

(Research Institute, Daiwa Spinning Co., Ltd. Higashiyodogawa-ku, Osaka, Japan)

Viscose rayon was graft copolymerized by Co^{60} γ -ray irradiation, being immersed in the aqueous solution of acrylonitrile.

The effects of various factors were examined, such as the time of irradiation, temperature, liquor ratio, denier of rayon, the monomer concentration and pH value of monomer solution. Also, using various kinds of rayon samples, the effect of the degree of swelling of fiber was examined and the percentage of grafting was found to be proportional to this property of fiber in solution system.

Microphotograph of the cross-section of grafted rayon (percentage of grafting 53.4%) showed the uniform distribution of graft polyacrylonitrile. Also, graft polyacrylonitrile being isolated by acid hydrolysis method (cf part I), intrinsic viscosity was measured and found to be nearly equal to that of homo-polymer. Furthermore, the X-ray diffraction pattern of graft rayon was found to be composed of pattern of cellulose II and that of polyacrylonitrile. This fact suggests that graft polyacrylonitrile deposits in amorphous region and is crystallized.

The practical properties of grafted rayon were measured. The results showed that tensile strength, elongation and degree of crimping increase and tenacity decreases subject to the percentage of grafting.

(Received October 16, 1964)

1. 緒 言

前報¹⁾の研究では、レーヨン糸へのスチレンのグラフト共重合を、スチレン—アセトン—水系混合液の共

存下 γ 線照射法によつて行なつたが、その際グラフトポリマーはホモポリマーに比べて異常に大きい分子量をもつことを示した。しかしスチレンの場合は別として、他の多くのビニル化合物について報告されている事例²⁾で

は、グラフトポリマーとの間に分子量の相違はないが、あるいはあるとしても大きな相違でないものが多い。がさらに前報¹⁾の研究で、グラフト共重合は繊維外周部より内部に向つて逐次進行し、グラフト率の小さい試料では、グラフトポリマーは繊維外周部に主として分布することを示した。これも異常な現象であり、報告されている事例²⁾では、グラフト率が小さくともグラフトポリマーは繊維内に均一に分布して存在することを示している。

本研究は、以上のような異常性を示さない場合の例として、レーヨン糸へのアクリロニトリル（以下ANと略記）のグラフト共重合の研究を行なつた。ただしAN水溶液共存の下に γ 線照射法により実施している。

レーヨン糸あるいは木綿を改質する目的で、多くのビニルモノマーのセルロースへのグラフト共重合が行なわれているが⁴⁾、ANは其中でも最も有用なものの一つと思われる。このために本研究では上記の研究と関連させて、レーヨン糸の実用的性質に及ぼすANグラフト共重合の影響をあわせ研究した。

2. 実験 法

γ 線照射装置、照射法は前報¹⁾と同様である。研究に際し主として用いたのは、繊維度1.5dの普通レーヨン糸であるが、目的に応じ、高亜鉛浴紡出糸、低酸浴紡出糸および市販のBX糸（Meryl社製）も供試した。

ANは市販品を減圧蒸留して、重合禁止剤を除去して使用した。グラフト共重合は緒言に述べたように共存照射法であり、次のように操作した。

すなわち、レーヨン糸1gを精秤し、共栓つきガラス管に入れ、AN水溶液を所定量注入し、空気存在下所定時間照射した。照射終了後、人絹糸を充分に水洗して未反応モノマーを除去し、風乾後、N,N-ジメチルホルムアミドに室温で一週間浸せきしてホモポリマーを除去して、グラフトレーヨン糸を得た。このレーヨン糸を60°Cで4hrs、105°Cで4hrs乾燥して、恒量とし、原糸に対する重量増加を求めた。また抽出したホモポリマーも多量の水に注入し、沈殿、口別、乾燥し、重量を測定した。グラフト糸の重量増加、およびホモポリマー量より前報¹⁾と同様にグラフト率、グラフト効率を計算した。なお増加重量分の内には、グラフトポリマーの外に、前記抽出操作で抽出不可能であつたホモポリマーも多少含まれていると考えられるが、以後の論議に大きい支障を来す程のものでないと考えられる。

また前報¹⁾と同様の方法で加水分解を行ない、グラフトレーヨン糸よりグラフトポリマーを分離して、その赤外線吸収スペクトルを観察し、さらに、N,N-ジメチル

Fig. 1. Effects of liquor ratio on the graft copolymerization
(dose rate; 2.0×10^5 r/hr,
time of irradiation; 1 hr,
concentration of AN; 8 Vol%)

Fig. 2. Effects concentration of AN on the graft copolymerization
(dose rate; 2.0×10^5 r/hr,
time of irradiation; 1 hr
liquor ratio; 1 g/60 ml)

Fig. 3. Effects of time of irradiation on the graft copolymerization
(dose rate; 2.0×10^5 r/hr,
concentration of AN; 8 Vol%)
liquor ratio; 1 g/60 ml

ホルムアミドを溶剤として 25°C で極限粘度を測定し、それより Cleland, Stockmayer⁵⁾ の関係式を用いて数平均分子量を算出した。グラフトレーヨン糸の X 線回折強度曲線を粉末法により測定したほかに、X 線繊維図も観測した。

グラフトしたレーヨン糸の種々の実用的性質は、化繊協会指定の方法に準じて試験したが、実施場所は大和紡績化繊研究所である。上記以外に行なった実験、あるいは研究方法については、必要に応じて記述する。

3. 共存照射法に関する予備実験

(a) 液比の影響

照射時間を 1 hr (total dose 2.0×10^5 r), AN 濃度を 8 Vol % と一定にし、液比を 1 倍から 100 倍まで変化させ液比と、グラフト率ならびにグラフト効率との関係を検討した。

図 1 からわかるように、液比 60 倍まではグラフト率の上昇が認められるが、それ以上の液比ではグラフト率の上昇は認められない。またグラフト効率は液比 5 倍で最高となり、それ以上液比を上げるとかえって低下する。以上の結果、および操作の容易さを考え、以下の実験では液比 60 倍を採用した。

(b) AN 濃度の影響

照射時間を 1 hr (total dose 2.0×10^5 r), 液比を 60 倍に一定し、AN モノマー濃度とグラフト率、グラフト効率との関係を検討した。

図 2 に示すように、グラフト率は共存液のモノマー濃度の上昇と共に直線的に増大するが、これは水溶液中のモノマー濃度の上昇と共に繊維内部と外部との間の濃度差が大きくなり、そのため人絹糸外部より内部への AN モノマーの拡散が容易になることに起因すると思われる。ただしグラフト効率は濃度によつて大きくは変化しない。

(c) 照射時間 (全線量) の影響

液比を 60 倍、AN 濃度を 8 Vol % に一定し、照射時間、すなわち照射線量とグラフト率、グラフト効率との関係を検討した。グラフト率は照射時間 1 hr で 35% となり、以後はほぼ一定値を保つが、グラフト効率もこの照射時間でほぼ一定となる。この時間における AN の全重合率をグラフト率、およびグラフト効率から求めると、60% 以上の高率に達している。なお容器内容はこの照射時間、すなわち照射 1 hr で全くゲル状態を呈するが、これはホモポリマーの生成による。

(d) pH および温度の影響

AN 濃度 8 Vol %, 照射時間 1 hr (total dose 2.0×10^5 r) を一定とし、pH および温度の影響を検討した結

Table 1. Effects of pH of AN solution on the graft copolymerization.

(concentration of AN; 8 Vol %, liquor ratio; 1 g/60 ml, time of irradiation; 1 hr, dose rate; 2.0×10^5 r/hr)

pH	Percentage of grafting	Efficiency of grafting (%)
2	35.9	11.9
4	38.3	11.7
6	35.4	11.6
8	35.0	11.9
10	29.5	10.0
12	9.4	5.0

Table 2. Effects of temperature on the graft copolymerization.

(concentration of AN; 8 Vol %, liquor ratio; 1 g/40 ml, time of irradiation; 1 hr, dose rate; 2.0×10^5 r/hr)

Thmperature (°C)	percentage grafting	Efficiency of grafting (%)
0	38.3	21.3
20	38.6	18.2
40	36.2	16.3
60	36.7	16.7

果は表 1 および表 2 にみられるとおりである。ただし pH の調整は 0.1 N NaOH 水溶液および 0.1 N HCl 水溶液を添加して行なった。この結果から pH 10 以下ではグラフト率、グラフト効率はほとんど変化しないこと、温度は低温で有利な傾向を示すが、大きくは相違しないことなどが知られる。

以上の結果から、以下の研究には特記しない限り、AN 濃度 8 Vol % (pH は未調整で 5.8), 液比 60 倍、室温でグラフト共重合を行なうことにした。

4. 供試糸の膨潤の影響

繊維の膨潤ないしその内部構造の弛緩が、繊維内重合ないしはグラフト共重合の進行に大きい影響を及ぼすことは、前報¹⁾の研究結果より容易に推定されるところであり、ここでは溶剤系を種々変化させると共に、種々の供試糸を用いてグラフト共重合への影響を検討した。図 4 は各種溶液によるレーヨン糸の膨潤度、その膨潤度とグラフト率との間の関係を検討したものである。ただし膨潤度の測定は次のように行なつた。精秤したレーヨン糸約 1 g を溶剤 100 ml 中に 30 mins 間室温で浸せき

Fig. 4. Relationship between percentage of grafting and degree of swelling of the rayon by AN monomer solutions

Graftcopolymerization:

(dose rate; 2.0×10^6 r/hr,
time of irradiation; 1 hr
concentration of AN; 8 Vol %,
liquor ratio 1 g/60 ml)

Fig. 5. Relationship between percentage of grafting and degree of swelling of several rayons by the AN aq. solution

Graftcopolymerization:

(rate dose; 2.0×10^6 r/hr,
time of irradiation; 1 hr
concentration of AN; 8 Vol %
liquor ratio; 1 g/60 ml)

し、その後引き上げて遠心分離管中に充填したガラス球層上にのせ、10 mins 間回転速度 2,500 rpm で遠心分離して、遊離の溶剤を脱離後、重量増加より膨潤度を求めた。この結果よりわかるように、グラフト率は溶剤のレーヨン糸膨潤と一義的な関係を有する。

レーヨンの種類、その膨潤度とグラフト率との関係は図5にみられるとおりである。ただし供試した高亜鉛浴紡出糸および低酸浴紡出糸は、強力レーヨンを目的として試作されたものであり、高結晶、高配列を特徴と

Table 3. Effects of denier of rayon filament on the graft copolymerization. AN

(concentration of AN; 8 Vol %
liquor ratio; 1 g/50 ml,
time of irradiation; 1 hr,
dose rate; 2.0×10^6 r/hr)

Denier	Percentage of grafting	Efficiency of grafting (%)
1.5	38.6	14.6
2.0	37.3	14.6
5.0	31.3	12.4
7.0	33.0	13.5

するが、それらの膨潤度はいずれも木綿より高く、普通レーヨンの糸よりも低い。これらの試料を含め、いずれの供試糸についても、膨潤度に比例してグラフト率が大きくなっていることが認められる。なお普通レーヨンの糸でも、湿潤したものは乾燥状態のものよりグラフト率が高くなることも認められるが、これらの現象はいずれもさきの予想のとおりである。

さらに普通レーヨンの糸につき織度の異なる一連の試料のグラフト率を検討したが、表3にみられるように、織度の小さいほどグラフト率は高いことが知られる。これは単位重量当りの表面積が大きいため、細い織度のものへのモノマーの浸透が大きいため起因するものであろう。以上の各研究におけるグラフト共重合は照射時間 1 hr (total dose 2.0×10^6 r), AN 濃度, 8 Vol %, 液比 60 倍の条件で行なった。

5. グラフトポリマーの分布状態

(a) 顕微化学的研究

グラフト共重合したレーヨンの糸 (グラフト率 53.4%) BX 糸 (グラフト率 40.7%) および木綿 (グラフト率 12.4%) を供試し、前述¹⁾の方法で厚さ約 5 μ の繊維横断薄片を作製し、これを Sandocryl NBLC-1 で染色して検鏡し、かつカラー写真を撮映した図6の(A)は市販 Orlon 繊維を供試した場合であるが、この繊維の染色状況を基準として検討した。(B)は原糸の場合であるが、これは染色しない。(C)に示す普通レーヨンの糸では(A)の場合と同様、繊維全体にわたり均一に染色しているが、低いグラフト率でこのようになることは注目すべきである。前報¹⁾のスチレングラフトの場合、グラフト率 117% でなおグラフトポリマーは繊維外周部に濃度高く存在することが認められた。 γ 線照射により生成する活性点は繊維横断面に均一に分布することを前提として、この挙動の相違はモノマーの繊維内部への浸透の状況を反映しているものと解される。すなわち AN 飽和水溶液

Fig. 6. Microphotographs of cross-sections of AN grafted rayons, dyed with Sandocryl NBLC-1
(A) Orlon, (B) Rayon, (C) Grafted rayon (53.4%)
(D) B. X. fiber, (E) Grafted B. X. fiber (40.7%), (F)
Grafted cotton (12.4%)
(The values in parenthesis are percentage of grafting)

Fig. 7. Intensity distribution curves of X-ray diffraction
(A) grafted rayon (percentage of grafting 53.4%)
(B) polyacrylonitrile

を共存液とする本研究にあつては、繊維は十分膨潤してその内部までモノマーは容易に浸入し、そこで起こるANの重合連鎖の成長に十分なモノマーを補給すると推定されるわけである。なお(E)に示すBX糸の場合も染着状況は同様であるが、綿糸の場合は多少異なるようにみかけられる。ただし綿糸に対しては詳しい検討を加えていない。

(b) X線的研究

図7(A)には、グラフト率53.4%の普通レーヨン糸のX線回折強度曲線を示した。(B)に示したホモポリマーと対比すると前者に見られる $2\theta=17^\circ$ (面間隔 $=5.2\text{\AA}$)の干渉はPANに由来することが判明する。したがってグラフトポリマーは結晶して存在することがまず知られる。図8には、普通レーヨン糸とホモポリマーとを100:53.4の割合で粉碎混合した試料のX線回折強度曲線と上記グラフトレーヨン糸のそれを比較した。この結果からわかるように、両者は重ね合せてもほとんど違いのないほど、干渉位置、強度が一致している。この結果は、グラフトポリマーはセルロースの結晶性にほとんど何らの影響も与えず、繊維内部に生成したことを示す点で重要である。以上の結果から、前報⁶⁾同様、グラフトポリマーはセルロースの非晶領域に、あるいはミセル間隙に生成し、かつある程度集合して結晶領域を形成していることを確実な知見として述べることができる。

一般に繊維では、製造に際し延伸されることにより分子鎖は配向し、その配向した分子鎖の所々に結晶領域を形成する。このような状態の非晶領域ないしはミセル間隙に存在するグラフトポリマーは、生成に際しある程度配向していることが考えられる。かかる理由に基づき、最も高結晶、高配列とみなされているBX糸にグラフトしたものを試料に加えて、それらの繊維図を検討したのが図9である。しかしグラフトポリマーの配向の事実はほとんど認められない。

Fig. 8. Intensity distribution curves of X-ray diffraction
(A) Mixture of powdered rayon and polyacrylonitrile (100 : 53.4 in Wt)
(B) AN grafted rayon (percentage of grafting 53.4)

Fig. 9. X-ray diffraction pattern of AN grafted rayon (percentage of grafting 53.4) and AN grafted BX fiber (percentage of grafting 40.7)

Fig. 10. Infra-red spectra of AN grafted rayons.

6. グラフトポリマーの分離およびその諸性状

(a) 赤外吸収スペクトル

原糸，グラフト率 31.1% および 53.4% のグラフトレーヨン糸の赤外吸収スペクトルを図 10 に示す。これらの吸収スペクトルを比較することにより，4.5 μ の波長域に存在する PAN の特性吸収 ($-C\equiv N$ の stretching) が，グラフト率の増大と共に強くなることが確かめられる。ただしこの吸収とセルロース OH 基の吸収 (2.7~3.2 μ) の相対強度の変化は確かめ得なかつた。

次いで前報¹⁾で述べたと同様，72% 硫酸法によつて主鎖から分離したグラフトポリマーの赤外吸収スペクトルを観測した。図 11 の結果からわかるように，純 PAN のスペクトルに比べグラフト PAN は 5.7 μ に微弱ながら新しい吸収をもつ。PAN を酸処理すれば，その CN 基が加水分解をうけて COOH 基になることは既に明らかにされているから，前記 72% 硫酸処理において COOH 基が若干生成したことが知られる。

(b) グラフトポリマーの分子量

粘度法によつて平均分子量を測定するに際し，上記の分離操作中に生ずる COOH 基の生成を考慮することが望ましい。このため比較に供したホモポリマーを前記同様の条件で 72% 硫酸処理を施し，分離されたグラフトポリマーと同様にその極限粘度を測定した。溶媒は前述のように N,N-ジメチルホルムアミドであり，測定温度は 25°C である。極限粘度は Cleland, Stockmayer⁵⁾ の式に従つて数平均分子量に換算した。

表 4 に示した結果からわかるように，グラフト率 27~33% のグラフトレーヨン糸からのグラフトポリマー，グラフト糸の調整にあつて同時に得られたホモポリマーにつき，

Fig. 11. Infra-red spectra of residue of hydrolysed grafted rayon and polyacrylonitrile.

Table 4. Intrinsic viscosity of graft polyacrylonitriles, isolated by acid hydrolysis method.

The values, in parenthesis, are number average molecular weight, based on the application of Cleland Stockmayers⁵⁾ equation

$$[\eta] = 0.392 \times 10^{-3} [\text{Mn}]^{0.75}$$

(Solvent; N,N-Dimethyl formamide, Temperature; 25°C)

Time of irradiation (hr)	Percentage of grafting	[η] (dl/g)		
		Homopolymer	Hydrolysed homopolymer	Graft polymer
0.5	26.6	(1.92×10^5) 3.60	(1.82×10^5) 3.45	(9.37×10^4) 2.10
1	32.5	(1.23×10^5) 2.57	(1.12×10^5) 2.50	(8.89×10^4) 2.05
2	32.0	(1.03×10^5) 2.25	(9.37×10^4) 2.10	(8.49×10^4) 1.95
3	31.3	(9.97×10^4) 2.20	(8.89×10^4) 2.05	(8.20×10^4) 1.90

前者では極限粘度として 2.10~1.90, 後者では 3.45~2.05 の値が得られている。この結果から, 前報¹⁾のステレンのグラフト共重合の場合に示したほど, グラフトポリマーの分子量とホモポリマーのそれとの間に大きい差異のないことが判明する。また大きい相違でないにしても, グラフトポリマーがホモポリマーより分子量が小さいということも気付かれる。メチルメタアクリレートについて行なつた研究で, 井手^{2a)}はグラフトポリマーの分子量は反応条件 (たとえば, 触媒量, モノマー濃度, セリック塩を用いる場合の redox グラフト共重合の場合

合には硝酸濃度など) の変化にもかかわらず, 前者の分子量が後者のそれより常に大きいことを示している。しかしそのデータをみると触媒量に関し, 上記の関係が逆転している例もみられる。この点に関し, ホモポリマー抽出操作の不完全なことに起因すると説明されているが, 一般的にいつて, 繊維内部でのグラフトポリマーの成長が助長される因子 (たとえば一端を固定されているために成長中の分子鎖同志の衝突の機会が少なくなる) を上回る因子がホモポリマー成長の環境に存在すれば上記の逆転も起こり得よう。本研究において生成するホモポリマーはゲル状に沈殿し, かかるゲルの中で成長するホモポリマーが繊維内重合の場合より分子鎖がより成長することも考えられる。またグラフトポリマーおよびホモポリマーはいずれも, グラフト率が大きくなるに従つて, すなわち照射時間が増加するに従つてその分子量が若干小さくなる傾向を示すが, これは γ 線による PAN の解重合に起因すると説明しえよう。ただしセリック塩を用うる redox 系セルロースグラフト共重合では, 通常グラフト率が大きくなるとグラフトポリ

マーおよびホモポリマーはいずれもその分子量が大きくなるとされていることに注意を要する。

7. グラフト共重合したレーヨン糸の性状

この研究を行なうに際し, 繊維 1.53d および 4.95d のレーヨン糸を供試し, AN 濃度 8 Vol %, 液比 60, 温度 25°C, 照射時間をかえて一連のグラフト率に達せしめて試験した。

(a) 機械的性質

得られた結果を表 5 に示す。この結果よりわかるよう

Table 5. Mechanical properties of grafted rayons.

Percentage of grafting	Denier	Dry			Wet			Knot strength (g)	Hook strength (g)	Crimp		
		Tensile strength (g)	Tenacity (g/d)	Elongation (%)	Tensile strength (g)	Tenacity (g/d)	Elongation (%)			number	Degree of crimping (%)	Elasticity (%)
0	1.53	4.15	2.75	17.8	2.38	1.56	22.1	2.36	1.79	—	—	—
6.1	1.62	4.10	2.53	18.9	2.37	1.46	2.33	2.25	—	—	—	—
17.3	1.79	4.18	2.33	21.0	8.57	1.44	25.1	2.22	2.15	—	—	—
31.0	2.00	4.48	2.24	22.0	2.58	1.29	23.9	2.45	2.35	—	—	—
57.5	2.41	5.12	2.12	25.1	2.72	1.13	26.4	2.51	2.47	—	—	—
0	4.97	11.00	2.22	13.9	6.60	1.32	14.0	—	—	11.8	10.7	48.6
7.8	5.35	11.10	2.07	13.5	6.05	1.13	14.0	—	—	11.7	11.0	50.8
14.7	6.15	11.31	1.84	13.2	6.24	1.01	14.1	—	—	10.9	11.9	52.0
30.0	6.44	11.26	1.75	13.2	6.48	1.00	14.3	—	—	12.1	15.2	55.2
50.9	7.50	12.30	1.64	18.2	7.12	0.95	18.6	—	—	11.9	15.0	56.8

に、強力(g)は乾湿共にグラフト率と共に増大するが、一方織度もまたグラフト率と共に大きくなるから、強度(g/d)としてはグラフト率の増加に従って低下する傾向を示す。伸度は乾湿共にグラフト率と共に大きくなるが、Arthur ら^{4b)}はこの現象を特性的なものとみなしている。結節強力、引掛強力はグラフト率と共に増大し、捲縮特性も捲縮度ならびに捲縮弾性度はグラフト率と共に増強される。これらの効果はセリック塩を用いる redox 系グラフト共重合の場合にも認められるが、この点に関しては次報を参照されたい。

なおANをグラフト共重合したレーヨン糸の荷重伸長曲線の一例を図

12 に示す。この結果から、未処理糸に比べグラフト共重合したレーヨン糸はヤング率が大きく、破壊エネルギーも増強されていることが判明する。

Fig. 12. Load-elongation curves of grafted rayon.

Table 6. Degree of secondary swelling, alkali solubility and weight loss in 10N HCl of grafted rayons.

Percentage of grafting	Degree of secondary swelling	Alkali solubility (%)		Weight loss in 10N HCl (%)
		10% NaOH	21.5% NaOH	
0	1.99	40~50	25.7	47.5
3.4	1.80	31.1	—	—
6.1	1.69	14.5	12.4	40.3
11.5	1.70	6.6	—	—
17.3	1.56	7.1	3.7	24.7
23.7	1.53	3.8	—	—
31.0	1.50	2.2	0.8	10.5
48.6	1.47	0.0	—	—
57.5	1.45	0.0	0	2.9
Shin Tora Momen	1.81	7.1	—	—
Cotton	1.44	1.6	1.2	1.8

(b) 膨潤度ならびにアルカリ溶解度

種々のグラフト率のレーヨン糸につき二次膨潤度、10% NaOH および 21.5% NaOH に対する溶解度、および 10N HCl に対する減量率を測定した。表6の結果からわかるように、二次膨潤度は顕著に低下し、グラフト率 3.4~6.1% で新虎本綿程度に、またグラフト率 50% 前後で米綿程度となる。10% NaOH 溶解度に及ぼす効果も同様で、グラフト率 17.3% で新虎本綿程度に、また 35% 程度で米綿程度となる。セリック塩を用いる redox 系のグラフト共重合においても同様の効果がみとめられるが、この点に関しては、次報を参照されたい。

8. 結 言

以上の研究結果を要約すると次のとおりである。AN

水溶液共存下の γ 線照射法によつて得られるグラフトポリアクリロニトリルは、前報^{1,6)}のグラフトポリスチレンに関する同様の研究の場合とは異なり、平均分子量につき、また繊維内部の分布状態に関し異常性を示さない。すなわち前者はホモポリマーの分子量と大きくは相違せず、また前者については、グラフトポリマーが繊維断面全体にわたり均一に分布することが知られた。なおX線的方法で研究した結果、生成したグラフトポリマーはセルロースの結晶構造に影響を及ぼすことなく、そのミセル間隙ないしは非晶領域に存在しかつ結晶状態で存在することが判明した。

さらに以上の研究と関連し、ANをグラフト共重合させることによつて得られるレーヨン糸の実用的価値を検討し、抗長強力、結節強力、引掛強力が増大し、また伸度の増大も顕著であることを認めた。なお捲縮特性も向上する。さらに水に対する膨潤度、アルカリに対する耐

性の向上も大きな改質効果と評価したい。

付記；本研究の概要は日本化学会第14年会において講演した。研究にあつて御指導、御便撻を賜つた堀尾正雄教授に感謝いたします。

文 献

- 1) 今村力造, 多賀透; 織学誌, 第1報
- 2a) 井手文雄; 工化, 64, 1489 (1961)
- 2b) F. K. Guthrie; *T. A. P. P. I.*, 46, 655 (1963)
- 3) G. Landells, C. S. Whewell; *J. Soc. Dyers and Colourist*, 71, 171 (1955)
井手文雄; 工化, 65, 82 (1962)
- 4a) D. R. J. Demint, J. C. Arthur Jr; *Textile Res. J.*, 30, 505 (1960)
- 4b) S. Kaizerman, G. Mino, L. F. Meinhold; *Textile Res. J.*, 32, 136 (1962)
- 5) R. L. Cleland, W. H. Stockmayer; *J. Polymer Sci.*, 17, 473 (1955)
- 6) 今村力造, 稲垣博, 多賀透; 織学誌, 第2報