(昭和42年8月3日受理)

開始剤の存在しない系におけるビニルモノマーの 種々の繊維へのグラフト重合

第1報 メタクリル酸メチルの原綿および綿布へのグラフト重合

米子工業高等専門学校 田 中 善 蔵

GRAFT POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS ONTO VARIOUS FIBERS AND CLOTHS IN ABSENCE OF INITIATORS. (1) GRAFT POLYMERIZATION OF METHYLMETHACRYLATE (MMA) ONTO COTTON FIBER AND CLOTH.

By Zenō Tanaka

(Yonago Technical College, Yonago City, Tottori Prefecture Japan)

Graft polymerization of MMA onto cotton fiber and cloth have been carried out in emulsion and aqueous solution in the absence of an initiator.

(1) Relationships among the yield of total polymer, weight increase of cotton fiber, yield of graft polymer and graft efficiency, and kind and concentration of emulsifiers have been studied.

It has been found that those relationships vary with the changes of concentration and the kind of emulsifier, and that the presence of emulsifiers has a good effect on grafting. Generally the use of non-ionic surfactants is more effective than that of anionic ones. Addition of anionic surfactant to the non-ionic one reduces the effectiveness.

(2) Relationship between the weight increase of cotton (fiber and cloth) and the conditions of polymerization has been studied. The polymerizations have been performed in aqueous solution and emulsion (Neugen YX-500 as emulsifier) in a sealed tube. The weight increase of cotton fiber and cloth graft-polymerized in emulsion is generally greater than that in aqueous solution. Particularly, the weight increase is affected by the concentration of emulsifier.

(3) Physical properties of grafted cotton fiber and cloth have been also observed the properties vary with the increase of weight. It has been found that, when the polymerization conditions (polymerization medium, quantity of cotton, and quantity and kind of emulsifier) are varied, some of properties of grafted cotton fiber become different.

(Received August 3, 1967)

1. 緒 言

ビニルモノマーの種々の天然および合成繊維へのグラフト重合について多くの報告がなされているが、これらは主として放射線照射や開始剤などによる物理的あるいは化学的方法によつて繊維上にラジカルを発生させてグラフト重合を行なわせるものである。これに対し井本ら^{1,2)}は、開始剤の存在しない系で、メタクリル酸メチル(MMA)およびアクリル酸メチル(MA)がデンプン、ジアルデヒドデンプンおよびマルトースにグラフト重合することを見とめ、さらにMMAやMAが種々の繊維へグラフト重合することを報告している。

筆者は、開始剤の存在しない系において、MMAの原綿および綿布へのグラフト重合を乳化系および水懸濁系で行ない、全重合率、重量増加率、グラフト重合率、グラフト効率が乳化剤の種類と濃度によりことなることをみとめた。また、得られたグラフト原綿および綿布の物理的性質のなかで引張強度、伸度、結節強度、吸湿率および水膨潤度などが重合条件の相違によつて異なることがみとめられた。

2. 実 験

2.1 試 料

2.1.1 原綿および綿布

原綿はメキシコ原綿を使用し、混在する異物を取り除き、0.2% 水酸化ナトリウム水溶液、0.5% さらし粉水溶液、0.2N 硫酸、0.1% 炭酸水素ナトリウム水溶液などを用いて精製した。室温で風乾したのち、塩化カルシウム上で真空乾燥した。

綿布 (140 s/2) は市販品を、水による煮沸処理を1時間ずつ数回くりかえし、十分拔糊精製し、室温で塩化カルシウム上で真空乾燥した。

2.1.2 MMA

市販の MMA を常法にしたがって洗浄し、窒素気流中で減圧蒸留し、44~46°C/100 mmHg の留分を使用した。蒸留は3回行った。

2.1.3 乳化剤

市販の界面活性剤をそのまま水に溶かして所定濃度の溶液を調製した。非イオン系のものとしてエマルゲン 106 (花王石鹼)、ノイゲン YX-500、ノイゲン ES-120 (第一工業製薬)、アニオン系のものとしてネオベレックス 05 (花王石鹼)、カチオン系のものとしてカチオン BB (日本油脂)を使用した。

2.2 実験方法

四ツ口フラスコに所定濃度の乳化剤水溶液を 100 ml とり、これに精秤した約 0.5 g の原綿を浸せきし、85°C に 30 分以上保つ。これに 5 ml の MMA を加え、かきまぜながら窒素気流中 85°C でグラフト重合させる。所定時間が経過すれば、ヒドロキノン飽和水溶液を加えて重合を停止させ室温まで冷却する。乳化剤としてカチオン BB を用いた時には乳化剤溶液 50 ml、原綿 0.25 g とした。

また、約 0.1 g の精秤した原綿あるいは綿布を重合管に入れ、これに所定量の水あるいは乳化剤水溶液を加えて窒素置換したのち、真空中封管中でグラフト重合させた。重合温度は 75, 85, 95°C であった。

反応を停止させた後内容物を多量のメタノール中に投入して生成重合体を沈殿させる。これをそのまま、あるいは加熱によつて生成重合体を凝固させてグラスフィルター上でろ別しメタノールで数回洗浄し、ついで真空乾燥して全収量を求めた。その後、ソックスレー抽出器を用いてアセトンで 30 時間以上抽出して単独重合体を分離した。非抽出部分をグラフト重合体とみなし真空乾燥してグラフト原綿および綿布の重量を求めた。

2.3 重量増加率などの測定

重量増加率などを次式 (1)~(4) によって算出した。

$$\text{全重合率} = \frac{\text{MMA の全重合量}}{\text{仕込 MMA の重量}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{重量増加率} = \frac{\text{グラフト量}}{\text{原綿の重量}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{グラフト重合率} = \frac{\text{グラフト量}}{\text{仕込 MMA の重量}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{グラフト効率} = \frac{\text{グラフト量}}{\text{MMA の全重合量}} \times 100 \quad (4)$$

2.4 グラフト原綿および綿布の物理的性質の測定

吸湿率：真空乾燥したグラフト原綿および綿布を 20 ± 1°C、湿度 65% の恒温恒湿室中に 4 日間以上放置し、標準状態におかれたときの吸湿による重量増加から吸湿率を求めた。

$$\text{吸湿率} = \frac{\text{吸湿量}}{\text{グラフト原綿(綿布)の重量}} \times 100$$

水膨潤度：標準状態におかれたグラフト原綿を 30°C の水中に 30 分間浸漬してのち、約 1000 G で遠心脱水し、重量増加量から水膨潤度を求めた。標準状態におかれたグラフト綿布 30°C の水中に 30 分間浸せきしてから、綿布をろ紙にはさんで水分をかるく除き、重量増加量から水膨潤度を求めた。

$$\text{水膨潤度} = \frac{\text{吸水量}}{\text{グラフト原綿(綿布)の重量}} \times 100$$

引張強度、結節強度、引掛強度・インストロン試験機を使用した。重合反応の試料として原綿を 0.5 g 用いたものについては、測定条件は G. L. 2 cm, H. S. 2 cm/min, C. S. 20 cm/min であり、0.1 g の原綿を用いたものについては試料長 1 cm とし、測定は各 5 回行なった。

屈曲強度：屈曲試験機を使用し、試料長 1 cm、測定回数各 5 回、屈曲角度 120°, 荷重 2 g であった。

引裂強度：インストロン試験機を使用し、JIS L 1006 舌片法により 1 回測定した。

防しわ度：JIS 1006 A 法 (針金法) により 1 回測定した。

熱セット性：試料幅 1 cm、長さ 4 cm (径方向) を中央部で二つ折りにし、175°C で 2 kg のアイロンで 1 分間打圧した。アイロン除去後、30 分間室温で空气中に放置してのち、室温水に 10 分間浸せきしそれを風乾してから、防しわ度試験法に準じて開角度を測定した。

3. 実験結果

3.1 界面活性剤の種類と濃度の影響

3.1.1 非イオン界面活性剤

ポリオキシエチレンアルキルエーテルとして、ノイゲン YX-500、エマルゲン 106 を用いたが、これらはポリオキシエチレンの累積数に大きな差違がある。また、ポリオキシエチレンアルキルエステルとして、ノイゲン ES-120 を用いた。結果を表 1~3 に示す。

ノイゲン YX-500 では、0.1 g/100 ml において 60 % 程度の重量増加率を示しているが、濃度の増大とともに

Table 1. Effects of concentration of Neugen YX-500 on graft polymerization of MMA onto cotton fiber.

Experimental conditions. Added MMA : 5 ml, cotton : 0.5 g, emulsifier solution : 100 ml, the polymerization was carried out for 2 hr. at $85 \pm 1^\circ\text{C}$ under nitrogen atmosphere.

Exp. No.	Conc. of emulsifier g/100ml	Yield of total polymer %	Weight increase %	Yield of graft polymer %	Graft efficiency %
1-1	0.1	17.8	58.2	6.1	34.3
1-2	0.25	18.8	69.5	7.6	40.4
1-3	0.5	17.5	75.3	8.0	44.9
1-4	0.75	20.7	92.5	9.6	46.4
1-5	1.0	35.9	93.6	9.6	26.7
1-6	1.5	27.7	74.3	8.0	28.9
1-7	2.0	29.7	79.3	8.0	26.9
1-8	3.0	43.8	67.6	7.2	16.4
1-9	4.0	50.3	31.8	3.3	6.6

Table 2. Effect of concentration of Emulgen 106 on graft polymerization of MMA onto cotton fiber.

Experimental conditions are the same as in Table 1.

Exp. No.	Conc. of Emulsifier g/100ml	Yield of total polymer %	Weight increase %	Yield of graft polymer %	Graft efficiency %
2-1	0.1	12.7	52.0	5.5	43.3
2-2	0.25	10.1	44.0	4.6	45.5
2-3	0.5	21.4	82.1	8.6	40.2
2-4	0.75	20.0	66.7	7.2	36.0
2-5	1.0	10.4	43.7	4.6	44.2
2-6	1.5	11.0	45.4	4.9	44.5
2-7	2.0	5.3	16.6	1.8	34.0
2-8	3.0	1.9	9.1	1.0	50.3

上昇し、0.75~1.0 g/100 ml で最大値を示し、それ以上の濃度ではゆるやかに減少している。

エマルゲン 106 では、0.1 g/100 ml で 50% 程度の重量増加率を与えているが、0.5 g/100 ml で最大値を示しそれ以上の濃度では急激に減少している。

ノイゲン ES-120 では、重量増加率は濃度 0.1 g/100 ml において 58% で比較的高い値を示しているが、濃度の増大とともに急激に減少し、0.5 g/100 ml 以上ではほぼ一定になるものとみなされる。

重量増加率と全重合率およびグラフト効率との関係については次のことがわかった。すなわち、ノイゲン YX-500 では全重合率は濃度の増大とともに直線的に増加するが、グラフト効率は低濃度において少し増加するのみ

Table 3. Effect of concentration of Neugen ES-120 on graft polymerization of MMA onto cotton fiber.

Experimental conditions are the same as Table 1.

Exp. No.	Conc. of emulsifier g/100ml	Yield of total polymer %	Weight increase %	Yield of graft polymer %	Graft efficiency %
3-1	0.1	48.8	57.6	8.2	16.8
3-2	0.25	30.4	40.3	4.2	13.8
3-3	0.5	33.5	27.0	2.9	8.7
3-4	0.75	18.6	25.8	2.7	14.5
3-5	1.0	34.2	32.1	3.3	9.6
3-6	1.5	20.9	22.2	2.4	11.5
3-7	2.0	19.3	13.8	1.5	7.8
3-8	3.0	19.6	24.9	2.5	12.8
3-9	4.0	12.9	22.1	2.4	18.6

Table 4. Effect of concentration of Neoplex 05 on graft polymerization of MMA onto cotton fiber.

Experimental conditions are the same as in Table 1.

Exp. No.	Conc. of emulsifier g/100ml	Yield of total polymer %	Weight increase %	Yield of graft polymer %	Graft efficiency %
4-1	0.1	16.5	39.5	4.2	25.5
4-2	0.25	27.5	20.1	2.2	8.0
4-3	0.5	45.3	15.7	1.7	3.8
4-4	0.75	21.6	4.0	0.4	1.9
4-5	1.0	20.2	3.6	0.4	2.0
4-6	1.5	23.3	2.2	0.2	0.9
4-7	2.0	21.7	1.5	0.2	0.9

Table 5. Effect of concentration of Kation BB on graft polymerization of MMA onto cotton fiber.

Experimental conditions. Added MMA : 2 ml, cotton : 0.25 g, emulsifier solution : 50 ml, the polymerization was carried out for 2 hr. at $85 \pm 1^\circ\text{C}$ under nitrogen atmosphere.

Exp. No.	Conc. of emulsifier g/100ml	Yield of total polymer %	Weight increase %	Yield of graft polymer %	Graft efficiency %
5-1	0.1	0.14	1.0	0.13	92.9
5-2	0.2	0.25	1.8	0.23	90.2
5-3	0.4	1.5	7.3	0.97	64.7
5-4	0.6	1.45	10.9	1.40	96.6
5-5	1.0	0.6	1.4	0.17	28.3
5-6	2.0	7.86	11.2	1.50	19.1
5-7	4.0	0.18	0	0	0

で高濃度側にうつるにしたがつて次第に減少している。エマルゲン 106 では全重合率は一般に低く、高濃度側で非常に小さい値を示しているが、グラフト効率は 40% 程度ではほぼ一定とみなすことができ、比較的高い値を示している。ノイゲン ES-120 では全重合率は重量増加率とはほぼ同様な傾向を示しているが、グラフト効率は低く、10% 前後の値を示しほぼ一定とみなされる。

3-1-2 アニオン界面活性剤

ネオペレックス 05 (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム) をアニオン系の乳化剤として使用し、0.1~2.0 g/100 ml の濃度範囲で実験を行なった。結果を表 4 に示す。

重量増加率は 0.1 g/100 ml において 40% であるが、

Table 7. Relationship between weight-increase of cotton fiber and conditions of polymerization in aqueous solution and emulsion.

Experimental conditions. Cotton : 0.1 g, emulsifier : Neugen YX-500, the polymerization was carried out in vacuum in sealed tube.

Exp. No.	MMA ml	Emulsifier solution		Temp. of polym. °C	Time of polym. hr.	Yield of total polymer %	Weight increase %	Yield of graft polymer %	Graft efficiency %
		Conc. g/100 ml	Vol. ml						
7-1	2	0	20	75	5	13.8	118.1	6.26	45.4
7-2	5	0	20	75	5	7.25	128.6	2.82	38.9
7-3	2	0	10	85	3	6.1	57.1	3.1	50.8
7-4	5	0	10	85	3	9.25	47.8	1.1	11.9
7-5	2	0	20	85	3	6.21	100.9	5.2	83.7
7-6	5	0	20	85	1	1.7	33.6	0.72	42.4
7-7	5	0	20	85	3	5.7	157.0	3.3	57.9
7-8	5	0	20	95	1	3.9	64.0	1.4	35.9
7-9	5	0	20	95	3	11.4	121.7	2.6	22.8
7-10	2	0	20	95	1	4.9	39.5	2.1	42.9
7-11	2	0	20	95	3	8.5	50.5	2.8	32.9
7-12	2	1.0	20	75	1	17.4	81.6	4.6	26.4
7-13	2	1.0	20	75	3	33.1	180.0	9.6	29.0
7-14	5	1.0	10	75	3	16.5	231.6	4.0	24.2
7-15	5	0.001	10	85	3	9.0	55.9	1.2	13.3
7-16	5	0.01	10	85	3	7.7	155.4	3.3	42.9
7-17	2	0.01	10	85	3	21.5	157.4	7.6	35.3
7-18	2	1.0	10	85	1	15.4	67.0	3.5	22.7
7-19	2	1.0	10	85	3	37.4	191.9	9.4	24.9
7-20	5	1.0	10	85	1	5.2	64.0	14.4	27.7
7-21	5	1.0	10	85	4	17.4	162.3	3.5	20.1
7-22	5	1.0	20	85	3	16.2	138.4	2.9	17.9
7-23	5	2.0	10	85	3	63.5	551.9	11.8	18.6
7-24	2	2.0	10	85	1	20.2	80.2	4.3	21.3
7-25	2	2.0	10	85	3	93.8	271.0	15.5	16.5
7-26	2	1.0	20	95	1	38.7	142.3	9.4	24.3
7-27	2	1.0	20	95	3	99.6	208.0	10.5	10.5
7-28	5	1.0	20	95	1		139.9		
7-29	5	1.0	20	95	3		373.9		

Table 6. Effect of concentrations of mixed emulsifiers on the grafting. Experimental conditions. Added MMA : 5 ml, cotton : 0.5 g, emulsifier solution : 100 ml, concentration : Neugen YX-500 (1.0 g/100 ml) ; Neoplex 05 (different), the polymerization was carried out for 2 hr. at $85 \pm 1^\circ\text{C}$ under nitrogen atmosphere.

Exp. No.	Conc. of neoplex 05 g/100 ml	Yield of total polymer %	Weight increase %	Yield of graft polymer %	Graft efficiency %
6-1	0.05	56.6	15.4	1.6	2.8
6-2	0.1	46.8	10.1	1.1	2.4
6-3	0.25	30.5	7.6	0.8	2.6

Table 8. Relationship between weight-increase of cotton cloth and conditions of polymerization in aqueous solution and emulsion.

Experimental conditions are the same as in Table 7.

Exp. No.	MMA ml	Emulsifier solution		Temp. of polym. °C	Time of polym. hr.	Yield of total polymer %	Weight increase %	Yield of graft polymer %	Graft efficiency %
		Conc. g/100 ml	Vol. ml						
8-1	5	0	10	75	5	0	0	0	0
8-2	2	0	10	85	4	0	0	0	0
8-3	2	0	10	85	5	6.4	42.9	2.3	35.9
8-4	5	0	10	85	4	11.6	63.3	1.4	12.1
8-5	5	0	10	85	5	8.3	76.3	1.7	20.5
8-6	5	0	10	95	3	12.0	113.4	2.9	24.2
8-7	5	0	10	95	5	16.9	119.2	2.5	14.8
8-8	2	1.0	20	75	3	41.2	139.9	7.5	18.2
8-9	2	1.0	10	75	3	46.0	130.0	6.8	14.8
8-10	2	1.0	10	75	5		163.1		
8-11	5	1.0	10	75	3	13.8	116.6	2.5	18.2
8-12	5	1.0	10	75	5	24.8	193.2	3.9	15.7
8-13	5	1.0	20	75	3	7.4	50.9	1.1	14.7
8-14	5	2.0	10	75	3		113.7		
8-15	5	2.0	10	75	5		211.2		
8-16	2	0.01	10	85	3	0	0	0	0
8-17	2	0.01	10	85	5	5.8	45.1	2.3	39.7
8-18	5	0.01	10	85	3	1.8	13.5	0.29	16.1
8-19	5	0.01	10	85	5	6.9	85.2	1.9	27.5
8-20	2	1.0	10	85	3	8.3	16.3	0.86	10.4
8-21	2	1.0	10	85	5	59.8	119.1	6.1	10.2
8-22	5	1.0	10	85	3	16.8	50.1	1.0	5.1
8-23	5	1.0	10	85	5	47.0	135.8	2.9	6.2
8-24	2	1.0	20	85	5	98.3	131.3	7.4	7.5
8-25	5	1.0	20	85	3	16.9	81.0	1.9	11.2
8-26	5	1.0	20	85	5	40.4	152.3	3.4	8.4
8-27	5	2.0	10	85	2	26.3	170.7	3.8	14.4
8-28	5	2.0	10	85	3	50.7	687.6	15.7	31.0
8-29	5	2.0	20	85	2		174.4		
8-30	5	2.0	20	85	3	83.9	198.3	4.7	5.6
8-31	5	1.0	20	95	1	6.5	21.2	0.45	6.9
8-32	5	1.0	20	95	3	30.6	174.7	3.8	12.4
8-33	5	1.0	20	95	5		202.5		

濃度の増大にともなつて急激に減少し、0.75 g/100ml 以上では 4 % 以下の低い値を与えている。全重合率は 20 % 位ではほぼ一定とみなしうるが、グラフト効率は重量増加率の減少に対応して減少し低い値を示している。

3-1-3 カチオン界面活性剤

カチオン BB (アルキルトリメチルアンモニウム塩) を使用した。結果を表 5 に示す。

全重合率は前述の各界面活性剤にくらべると非常に低く、重量増加率も概して低い。カチオン BB は他の界面

活性剤にくらべて重合に対する効果は少なく、ことなつた影響を与えるようである。本実験では満足すべき結果は得られなかつた。

3-1-4 非イオンおよびアニオン界面活性剤の混合濃度の影響

ノイゲン YX-500 は濃度 1.0 g/100 ml において 93.6 % の高い重量増加率を与えているが、これにネオベレックス 05 を添加してグラフト重合を行なつた。結果を表 6 に示す。

Table 9. Extraction of the powdered grafted cotton fiber with acetone.

Exp. No.	Condition of polym.				Weight increase of powdered grafted cotton fiber %	Weight increase after extraction %	Extracted PMMA %
	Temp. °C	Time hr.	Emulsifier solution				
			Conc. g/100 ml	Vol. ml			
10-1	85	5	0	10	140.3	101.5	15.2
10-2	95	3	0	20	121.7	77.0	30.0
10-3	75	1	1.0	20	81.6	65.2	20.0
10-4	75	3	1.0	20	180.0	148.3	18.0
10-5	85	1	0.001	10	42.9	29.5	31.5
10-6	85	3	0.001	10	55.9	42.3	24.3
10-7	85	1	1.0	10	64.0	48.5	25.1
10-8	85	4	1.0	10	162.3	129.1	20.1
10-9	85	1	2.0	10	80.2	55.4	30.8
10-10	85	5	2.0	10	310.2	229.6	26.0
10-11	95	1	1.0	20	142.3	98.0	31.1
10-12	95	3	1.0	20	208.0	168.8	19.3

ノイゲン YX-500 を単独溶液として使用した場合にくらべると、全重合率は高くなっているが、グラフト効率にはるかに低く、従つて重量増加率も低くなっている。ネオベレックス 05 の添加量がますますともに全重合率、グラフト効率および重量増加率などは減少している。

3-2 重量増加率と重合条件との関係

水懸濁系および乳化系において、原綿および綿布への MMA のグラフト重合を、窒素置換後、真空下封管中で行なつた。乳化剤として前述の好結果を与えたノイゲン YX-500 をえらんで種々の濃度の溶液を調製した。重合温度は 75, 85 および 95°C とし、MMA 2 または 5 ml を添加し、重合時間 1~5 時間、水または乳化剤溶液の体積を 10 または 20 ml とした。結果を表 7 および 8 に示す。

表 7 は水懸濁系および乳化系において、MMA の原綿へのグラフト重合の結果を示す。水懸濁系においても比較的高い重量増加率を与えているが、乳化系では一般により高い重量増加率を与える。水懸濁系においては、85°C、3 時間、MMA : 水が 5 : 20 (体積 ml) のとき最も高い重量増加率を示している。95°C においては重量増加率は 85°C の場合よりも低くなっている。75°C における重合時間は 5 時間であつたが、高い重量増加率を示しており、これは筆者⁸⁾の得たほかの結果と比べると、ほかの重合条件を同じにすれば 85°C で得られた重量増加率と大差ないものと思われる。乳化系においても重量増加率と重合条件との関係について、明確な結論を下すことは困難であるが、乳化剤濃度と重合時間が重量増加率に対して最も大きな影響を与え、そのほか重合温度およ

び MMA の量などの諸因子によつても影響される。表 7 中では乳化剤濃度 2.0 g/100 ml、重合時間 3 時間、MMA : 乳化剤溶液が 5 : 10 (体積 ml) のときが最も高い重量増加率を示している。一般に、全重合率については乳化系のほうが高く、グラフト効率については水懸濁系のほうが高いことが示されている。桜田⁴⁾はスチレンの木綿へのグラフト重合において、乳化剤濃度が大きな影響を与えることをみとめている。

表 8 は水懸濁系および乳化系において、MMA の綿布へのグラフト重合の結果を示す。水懸濁系においては、重合温度 75°C ではグラフトしない。また、85°C でも MMA 2 ml 用いた場合 4 時間ではグラフトしないが、5 時間では重量増加率 42.9% を与えている。95°C では比較的高い重量増加率を示す。乳化系においては、重量増加率は乳化剤濃度と重合時間によつて大きく影響をうけ、乳化剤濃度が大きく重合時間が長ければ重量増加率は高くなり、特に乳化剤濃度の影響は大きい。

3-3 グラフト原綿中の PMMA の抽出

重合反応によつて得られた原綿を 30~60 時間アセトンで抽出して PMMA を分離したが、グラフト重合体中には抽出のみによつては分離が困難な PMMA が混在していると考えられる。それゆえ、グラフト原綿をメタノール・ドライアイス系中で粉碎してからアセトンで 30 時間以上抽出した。結果を表 9 に示す。

グラフト原綿を粉碎して再抽出すると、PMMA のうち 20~30% が抽出されることを示しているが、粉碎の際解重合がおこらなかったと仮定すれば、20~30% 程度の単独重合体が混在しているものと考えられる。

Fig. 1. Relation between moisture absorption and weight-increase of MMA grafted cotton.

- A: ○—— the samples obtained by polymerization of MMA onto 0.5 g cotton fiber in emulsion
 B: ×—— 0.1 g cotton fiber in aqueous solution
 C: ●—— 0.1 g cotton fiber in emulsion
 D: ⊙—— 0.1 g cotton cloth in aqueous solution
 E: ●—— 0.1 g cotton cloth in emulsion

Fig. 2. Relation between water absorption and weight-increase of MMA grafted cotton. Symbols are the same as in Fig. 1.

Fig. 3. Relation between tensile strength and weight-increase of cotton. Symbols are the same as in Fig. 1.

3.4 グラフト原綿および綿布の物理的性質の測定
 グラフト原綿および綿布の物理的性質を測定した結果

Fig. 4. Relation between elongation and weight-increase of cotton.

Symbols are the same as in Fig. 1.

Fig. 5. Relation between loop strength and weight-increase of cotton.

Symbols are the same as in Fig. 1.

Fig. 5. Relation between knot strength and weight-increase of cotton.

Symbols are the same as in Fig. 1.

を図1～6および表 10, 11 に示す。図および表中の A, B, C, D および E の記号は重合条件を示している。

- A 原綿 0.5 g 乳化系^{a)} 85°C フラスコ中で重合
 B 原綿 0.1 g 水懸濁系 85°C 封管中で重合
 C 原綿 0.1 g 乳化系^{b)} 85°C 封管中で重合
 D 綿布 0.1 g 水懸濁系 85°C 封管中で重合
 E 綿布 0.1 g 乳化系^{b)} 85°C 封管中で重合

a) 非イオン界面活性剤を使用, 濃度 0.25～4.0 g/100 ml

b) ノイゲン YX-500 を使用, 濃度 0.001～1.0 g/100 ml

Table 10. Flex fatigue test of MMA grafted cotton fiber.

Exp. No.	untreated	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
Weight increase (%)	0	7.5	18.1	30.7	47.8	72.7	100.9	8.3	28.0	60.9	73.9	92.3
Flex life (cycle)	1610	1135	416	454	119	17	15	848	827	420	967	423

Table 11. Tearing strength, crease recovery and heat settability of MMA grafted cotton cloth.

Exp. No.		untreated	D-1	D-1	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-8
Weight increase	%	0	42.9	63.3	11.1	12.5	23.3	40.2	45.1	56.6	74.1	87.5
Tearing strength	g	2590	378	200	515		743	460			252	282
Crease recovery	%	30.0	41.7	41.1	33.3		35.0	38.3			41.1	52.8
Heat settability peat angle		23				29			31	36		

試験した試料が少ないため、十分とはいえないが、相対的な比較が可能な結果がえられた。

吸湿率はすべて重量増加率の増加とともに低下しており、BとCは同一の結果を与え重合条件による相違はみとめられない。A, D, E は同じような傾向をたどっているが、Aは重合に使用した原綿の量が多い場合で、BやCより吸湿率が高くなっている。水膨潤度は、Aでは重量増加率 30% 以上ではほぼ一定とみなしうるが、Eでは急激に低下している。また、BとCでは低下はゆるやかであるが、Cのほうが低い水膨潤度を示している。Bの引張強度はほぼ直線的にゆるやかに低下し、Cのそれはやや低い値を示しBに平行して減少している。AではBやCより低い引張強度を示しているが、重量増加率 60% 前後において最低を示している。伸度はAではほぼ直線的にゆるやかに低下する。Bでは重量増加率の低い範囲では低下しているが、重量増加率が高くなるとわずかに上昇しており、Cでは重量増加率が高くなるとBよりやや低い値を与えるように思われる。Aの引掛強度は引張強度に対応して変化し、重量増加率 60% 前後で最低となつている。結節強度は、BとCではおおまかにいえば重量増加率が高くなるに従つて同じようにわずかずつ低下するが、重量増加率が高いところではバラツキがある。Aではほとんど変化していない。結節強度と伸度の変化とは互に対応しているようである。

BとCの屈曲強度は重量増加率の増加とともに急激に低下するが、重量増加率の高いところでは一定になるものと思われる。B, C ではあきらかに差違がみとめられ、Bのほうがはなはだしく低くなつている。グラフト綿布の引裂強度は重量増加率 10% 位までは急激に下降し、それ以上の重量増加率ではほぼ直線的に徐々に低下している。防しむ度は重量増加率の増加とともにほぼ直線的にゆるやかに向上し、熱セット性はEのみについてしらべたが、重量増加率がまずに従つて低下していく。

4. 考 察

開始剤の存在しない系において水懸濁系乳化系のいずれの場合にも、MMA が原綿および綿布にグラフト重合することがみとめられた。グラフト重合は乳化剤の種類と濃度の相違によってそれぞれことなつた結果を与えている。非イオン界面活性剤が有効であり、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのうちでオキシエチレンの累積数の大きいものが高重量増加率を与えている。非イオン界面活性剤にアニオン系のものを添加すると、非イオン系のものを単独に使用した場合よりも、重量増加率は減少するが、全重合率は高い値を示している。これはグラフト重合よりもホモ重合のほうが優先して起こることを示している。以上のことから乳化剤の種類や濃度が、繊維への浸透性およびMMAの分散状態に影響を与えており、その結果としてグラフト重合反応に差違が生じたものと思われる。しかし水懸濁系においてもかなりの重量増加率を示すことから、乳化剤の存在は必要としない。重合機構については本研究では新しい知見を得ることができなかつたが、井本ら⁵⁾は重合がほぼラジカルであることを確かめ、さらにセルロースが重合を開始するであろうとしてその機構の説明を試みている。種々の物理的性質を測定した結果をみると、重量増加率の変化とともに特性値はかわつていくが、ある特性については重合条件の相違により、特性値に差違を生じているものもある。たとえば、0.5 g と 0.1 g の原綿からえられたグラフト原綿の間には、引張強度、伸度、結節強度、吸湿率および水膨潤度などの特性値に差がみとめられ、また水懸濁系と乳化系のちがいにより特性値がことなっている。これは重合条件により、グラフトしている PMMA の分子量や分布状態、そして繊維構造内の存在状態がことなっているためであろうと推定される。詳細については今後検討するつもりである。

付記：本研究を行なうにあたり，終始ご指導，ご鞭撻を賜わった原弘道教授に深厚の感謝の意を表します。また，試料の提供および分析にご指導，ご援助下さった各位に感謝致します。

文 献

- 1) 木村，滝谷，井本：*Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 2012 (1962)
 - 2) 井本，近藤，竹本；*工化*, 68, 1302 (1965)
 - 3) 田中；*米子高専研究報告*，第3号，投稿中
 - 4) 桜田，坂口；*織学誌*, 20, 392 (1964)
 - 5) たとえば，竹本；*化学増刊*, 27号，239 (1967)
-