(昭和44年3月10日受理)

含水ジオキサン溶液中における前照射木綿へのアクリル アミドのグラフト共重合とグラフト綿布の二、三の性質*

京都大学化学研究所 池田 徹雄・浜中箕喜子
辻 和 一 郎

GRAFT COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE ONTO ^{60}Co γ -RAY PRE-IRRADIATED COTTON FABRICS IN AQUEOUS DIOXANE AND SOME TEXTILE PROPERTIES OF THE GRAFTED COTTON FABRICS.

By Tetsuo Ikeda, Mikiko Hamanaka and Waichiro Tsuji

(Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji City, Kyoto, Japan)

Graft copolymerization of acrylamide onto the ^{60}Co γ -ray pre-irradiated cotton fabrics was investigated in various water-dioxane mixtures. The effects of the grafting mediums on the swelling behavior of the fabrics, degree of grafting or dimensional stability of the grafted fabrics (after extracted with hot water) was also studied.

The degree of swelling of the cotton fabric in aqueous dioxane and 15% acrylamide aqueous dioxane solution where water contents are 20~80% shows higher values than those in water or dioxane alone.

Absorbed monomer content in the cotton fabrics from the monomer solutions is almost constant and independent of the composition of the mediums and the degree of swelling of the fabrics.

Degree of grafting or rate of graft copolymerization is nearly constant up to 50% dioxane content in the grafting mediums and then a significant decrease is observed, while the rate of catalysed solution polymerization of acrylamide gradually decreases with increasing dioxane content in the polymerization mediums with the exception of the medium containing 10~30% water content.

Cotton fabrics which were grafted in relatively higher swelling media show less dimensional stability during grafting and hot water extraction, and the conditioned (dry) tensile strength of warp of the fabrics appears to be slightly higher than those obtained in less swelling media.

(Received March 10, 1969)

1. 緒 言

一般に木綿へのアクリルアミド(AM)のグラフト反応は、モノマー水溶液を用いた木綿の膨潤状態で行なうのが普通であり、またAMの単独重合反応の研究も水溶液系による反応が多い。AMの溶媒に水以外を用いたラジカル重合例としては、メタノールもしくは含水メタノール系^{1,2)}または含水ジメチルスルホキシド系³⁾を用いた単独重合およびポリビニルアルコールへのグラフト反応⁴⁾

以外はほとんどみられないのではないと思われる。

われわれは従来から反応性基を有するモノマーの一つとしてAMを選び、これを水溶液中で木綿にグラフトした後グラフト側鎖の酸アミド基の反応性を利用して架橋処理を行ない防しむ性の向上をはかってきたが⁵⁾、今回グラフト反応中における木綿の水による膨潤度を变化する目的で種々の比率の含水ジオキサンをAMの溶媒として用いたグラフト反応を行なったのでその概要を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

2.1.1 綿布

東洋紡 40'S 精練漂白綿布を0.1% NaOH水溶液中

* この報文を「反応性モノマーのグラフト共重合と架橋による木綿の化学的改質に関する研究 (第3報)」
「Studies on the chemical modification of cotton by the graft copolymerization of reactive monomer and crosslinking (Part 3)」とする。

90~100°C で1時間処理し十分水洗した後約 50°C で減圧乾燥した。

2.1.2 試薬

AM は市販品を特級ベンゼンで二回再結晶し、またジオキサン、メタノールなどは市販特級品をそのまま用いた。

2.2 綿布の膨潤度

所定組成の含水ジオキサンまたはAM 含水ジオキサン溶液に絶乾精粋綿布を 30°C または 60°C で 24 時間浸せきした後、定性濾紙上下それぞれ 2 枚の間にはさみ 100 g の荷重をのせ 30 秒放置してから秤量しその重量増加をもって膨潤度とした。浸せき液に AM モノマー溶液を用いた場合は、これをさらに室温で減圧乾燥し溶媒を除去した後精粋しその重量増加を綿布に吸着されている AM モノマー量とした。

2.3 ポリアクリルアミド (PAM) の粘度

改良型オストワルド粘度計を用い 30°C、約 0.17 g/100 ml の水溶液濃度で測定した。

2.4 グラフト重合

空气中室温で綿布に線量率 2.76×10^4 r/h または 1.24×10^4 r/h の ^{60}Co γ 線約 3×10^4 r 前照射した後 15% AM 含水ジオキサン溶液を加え、凍結、脱気し 10^{-3} mmHg の真空中で溶封し 60°C で所定時間重合を行なった。反応終了後試料を熱水で十分洗浄し減圧乾燥後の重量増加をグラフト率とした。

なお AM 単独の溶液重合は、AM に対して 1% の H_2O_2 を重合開始剤として加え同様の操作で真空中で溶封し 60°C で重合を行なった。反応終了後メタノール中に投入し沈殿した PAM をとり出しメタノール洗浄した後減圧乾燥して重合収量を求めた。

2.5 グラフト綿布の性質

2.5.1 収縮率

あらかじめ試料綿布中央にたて、よこそれぞれ 5 cm のマス目を記入しておき、グラフト反応および温水洗浄後の乾燥試料についてその長さを測定し収縮率を算出した。

2.5.2 強伸度

東洋測器 (株) 製テンシロン UTM-III 型を用い 20°C、65% RH の条件でたて糸のみについて測定した。湿潤強伸度は、20°C の水中に浸せきした後 20°C で測定した。いずれの場合も引張速度は 10 mm/min で行なった。

2.5.3 吸湿および吸水性

減圧乾燥した試料を 20°C、65% RH の条件下で 100 時間放置しその重量増加率をもって吸湿率とした。また吸水性は、20°C の水中に 24 時間浸せきした後定性濾紙

Fig. 1. Influence of water content in aqueous dioxane or aqueous dioxane solution of acrylamide on the degree of swelling of the cotton fabrics at 30°C.

× : Aqueous dioxane
○ : 15% acrylamide aqueous dioxane solution
▲ : Imbibed acrylamide

Fig. 2. Influence of water content in aqueous dioxane or aqueous dioxane solution of acrylamide on the degree of swelling of the cotton fabrics at 60°C.

× : Aqueous dioxane
○ : acrylamide aqueous dioxane solution
▲ : Imbibed acrylamide

にかかるくはさんで表面の水分を除きその重量増加率を吸水率とした。

2.4.4 柔軟性

20°C, 65% RH の条件下で Clark 型試験機を用いて行なったが、試供グラフト布の大きさの関係上一部かたい試料については完全に測定することはできなかった。試料の単位面積当りの重量を $W(\text{g/cm}^2)$ 、測定された長さを $l(\text{cm})$ とし Wl^3 からかたさを求めた。参考値として求めた湿潤状態での柔軟性は、20°C の水中に 24 時間浸せきした後同様に測定しその長さ l を求めた。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 含水ジオキサンおよび AM 含水ジオキサン溶液中における木綿の膨潤度と吸着 AM 量

グラフト反応時の溶媒である種々の比率の含水ジオキサン中での木綿の膨潤度を計算した。その結果を第 1 図および第 2 図に示す。この種の測定は比較的誤差は多いのであるが、30°C, 60°C のいずれの場合においても水もしくはジオキサン単独の場合よりある範囲内の含水ジオキサンのほうが膨潤度は大きい。測定温度によって多少の差はあるが、一般に含水率 20~70% の場合いずれの単独溶媒中より高い膨潤度を示している。よく知られているようにセルロースの水分吸着には、非結晶領域のセルロースの OH 基に水素結合によって吸着される結合水と毛細管凝縮によって繊維組織間隙に凝縮吸着される自由水の二つが考えられる⁶⁾。ジオキサンは極性の小さな溶媒であるためセルロースの OH 基との相互作用による吸着を考えると困難であり、ジオキサン単独系でのセルロースの膨潤度は主として繊維組織間隙にホールドアップないしは物理的に吸着したことによるものと思われる。ポリノジックレーヨンについて、水による膨潤がきわめて大きくほとんど瞬間的に起こることが顕微鏡観察により定性的に認められている⁷⁾ ことから考えて、含水ジオキサンの系でも最初に結合水の形で水が吸着され、ついで自由水としての水の吸着がジオキサンの吸着に優先してまたは同時に起こるとすれば、すでにセルロース間の水素結合は水分子の存在により破壊されており繊維内部へのジオキサンの浸入はかなり容易になるであろう。このようにして先在している水分子の助けをかりて浸入したジオキサンは水分子よりはるその容積が大きいことから inclusion grafting⁸⁾ におけると同様にセルロース分子間隔を広げる spacer⁹⁾ として働き、より一層溶媒分子の浸入が容易となるはずである。一般に水以外の有機溶媒によるセルロースの膨潤についての知見はとばしく、わずかにアルコールについて n -ブタノール以上の高級アルコールはセルロース内部に侵入しにくいこ

とが報告¹⁰⁾されており、木綿へのスチレンのグラフト重合においてもこれを裏づけるようなデータ¹¹⁾が提出されているが、われわれの場合のように水が一成成分として存在し水溶液の有機溶剤を今一つの成分とするような混合溶剤系では多少事情が異なるものと思われる。

次に 15% AM 溶液中の木綿の膨潤度も同じ第 1 図および第 2 図に示したが、測定温度 30°C および 60°C いずれの場合も混合溶媒のみの場合と同じく、含水率 20~50% における膨潤度は高い。しかし、綿布中に吸着された AM モノマー量は、綿布の膨潤度や溶媒組成に関係なくほぼ一定と考えることができる。温度については、低温のほうが吸着 AM モノマー量はやや大きい傾向が認められるが、その差はきわめて小さい。なお 30°C における膨潤度は、モノマー溶液、混合溶媒いずれも同様の形のカーブであるが、60°C ではかなり二つのカーブの形は異なっている。また温度に関係なくいずれの場合も混合溶媒中の膨潤度と吸着 AM 量の和は、必ずしもモノマー溶液中の膨潤度とは一致せず、これらの事実は溶液中で各成分が選択的に綿布に吸着されている可能性のあることを示唆するものと考えられる。幹とするポリマーへの溶液からのモノマーの吸着量については、メタノール溶液からのナイロンへのスチレンのデータ¹²⁾がありスチレンモノマーは選択的に吸着されることが示されているが、このような問題には幹ポリマーの物理的、化学的性質、溶媒およびモノマーの組合せや幹ポリマーに対する膨潤能、拡散速度などを考慮する必要がある、一般的に結論づけられない。われわれの場合は二成分系の混合溶媒を用いているため、さらにモノマーを加えた三

Table 1. Polymerization of acrylamide in aqueous dioxane

Polymerization medium (wt. ratio)		Polymerization time (hr)	Conversion (%)	Rate of polymerization (%/min)
H ₂ O	Dioxane			
100	0	3	17.1	0.095
90	10	3	11.5	0.064
"	"	20	84.3	0.072
80	20	3	8.6	0.048
70	30	3	7.6	0.042
"	"	20	57.4	0.049
50	50	20	26.8	0.023
30	70	20	40.1	0.033
20	80	20	42.0	0.035
10	90	20	15.9	0.013
0	100	20	5.4	0.004

Concentration of monomer solution : 10 wt. %

Initiator : H₂O₂ 1 wt. % vs. monomer

Polymerization temperature : 60°C

Fig. 3. Polymerization of acrylamide in aqueous dioxane mediums.
Concentration of monomer solution : 10 %
Initiator : H_2O_2 1 % vs. monomer.
Polymerization : Temperature, 60°C
Time, $\circ$ 3 hr
 $\bullet$ 20 hr

Fig. 4. Influence of water content in the polymerization mediums on the viscosity of polymer formed.

成分系の吸着となるため事情は複雑であると思われる。

3.2 含水ジオキサン中における AM の単独重合

溶媒の成分として用いたジオキサンが、AM の単独重合におよぼす効果を検討した。この場合重合開始剤としては、過酸化水素を AM モノマーに対して 1 % 加え

Table 2. Graft copolymerization of acrylamide onto pre-irradiated cotton fabric in aqueous dioxane.

Grafting medium (wt. ratio)		Time of graft copolymerization (min)	Degree of grafting (%)	Rate of graft copolymerization (%/min)
H_2O	Dioxane			
100	0	30	28.7	0.96
70	30	"	29.0	0.97
50	50	"	23.6	0.79
30	70	"	8.0	0.27
20	80	"	11.1	0.37
100	0	45	37.8	0.84
50	50	"	38.8	0.86
20	80	"	17.3	0.38
3	97	2940	11.5	0.004

Pre-irradiation in air : dose rate $1.24 \times 10^4 \text{ r/h}$,
total dose $2.97 \times 10^6 \text{ r}$.

Concentration of monomer solution : 15 wt. %

Temperature of graft copolymerization : 60°C .

Fig. 5. Graft copolymerization of acrylamide onto pre-irradiated cotton fabrics in aqueous dioxane.

Pre-irradiation in air : dose rate, $1.24 \times 10^4 \text{ r/h}$
total dose, $2.97 \times 10^6 \text{ r}$

Concentration of monomer solution : 15%

Polymerization : Temperature, 60°C

Time $\bullet$ 30 min

$\circ$ 45 min

た。その結果を第1表に示す。モノマー濃度が比較的高いためと思われるが、ジオキサン成分の特に多い系を除外すれば凍結、脱気などの真空溶封操作中に反応系の粘性がやや増大するように認められる場合もあったので重合の誘導期を一応考えないことにして平均重合速度を溶

媒組成に対してプロットすると第3図のようになる。溶媒中のジオキサン含量の増大にともない平均重合速度ははじめは次第に低下し、AMの重合に対してジオキサンは重合抑制剤として作用しているが、ジオキサン成分の多い系での重合では、生成したPAM溶媒に不溶のため下部に沈積し不均一重合となるため重合の加速現象が多少認められるようである。

ここで得られたPAMの粘度は第4図に示すように溶媒中のジオキサン含有比の増大にともない減少するが、ジオキサン含量30~70%の場合を最低値としてこれ以上ジオキサンの多い系ではやや増大している。これは上述のようにジオキサンの多い系では不均一重合となるため、ゲル効果があらわれたものと思われる。含水メタノール中でのAMの単独重合でも、メタノールは連鎖移動剤として働き、生成するPAMの重合度を低下することが認められている^{1,2)}が、重合速度の低下は比較的少ないようである。

3.3 含水ジオキサン溶液中における前照射綿布へのAMのグラフト重合

⁶⁰Coよりの γ 線を前照射した綿布への含水ジオキサン溶液からのAMグラフト重合結果の一例を第2表に示す。なおこの場合も前項の単独重合の場合と同じくジオキサン含有率の多い系を除いては見かけ上AMの重合はきわめて急速に進行するため、誘導期を無視して平均のグラフト共重合速度を算出し、用いた溶媒組成に対してプロットすると第5図のようになる。AM単独重合の場合は、先に示したように混合溶媒中における含水率100%から50%までは平均重合速度も一義的に減少しているが、前照射綿布が共存するグラフト重合においては、含水率50~100%の範囲では平均グラフト共重合速度には大きな変化は認められず、むしろ少量のジオキサンの存在によって水単独溶媒の場合よりもやや高い値を示すものもある。この高いグラフト共重合速度を示す溶媒組成は、前述の綿布の膨潤度曲線の最高値を示す組成とは必ずしも厳密には一致していないが、よく知られている幹ポリマーの膨潤と内部へのモノマー溶液の侵入が重要な因子であること¹³⁾を示しているものと思われる。しかし、ジオキサンがかなり多量に存在する系では重合抑制効果があらわれ、グラフト共重合速度は顕著に低下する。最近景山ら⁶⁾は含水メタノール溶液中での前照射ポリノジックレーヨンへのスチレンのグラフト重合で繊維の膨潤度によってグラフト反応速度が支配される初期段階と膨潤度の影響を受けない後期段階の二つにわけて考察しているが、幹ポリマーの膨潤効果は場合によっては複雑な性質を有するものと思われる。

なお一般にグラフト重合において副生するホモポリマ

ーとグラフト側鎖の鎖長の大小については、同一とするもの^{14,15)}と後者のほうが大きい¹⁶⁾とする考えの二つの見解があり、現在のところ早急に判断することは危険であり、またわれわれの場合は、PAMグラフト反応によって副生したものではなく、別の過酸化水素を重合開始剤とする溶液ないしは不均一系の単独重合反応によって得られたPAMの粘度から推定しているためホモポリマーとグラフト側鎖の鎖長が同一とすることはできないが、AM単独重合におけるジオキサンのchain transfer効果がグラフト反応におけるグラフト側鎖についてもほぼ同様に認められるものとするれば、少なくともジオキサン存在下の反応によってPAMグラフト鎖長は水溶液中の反応よりはかなり低下しているものと考えられる。したがって、ジオキサン含量の多い系でのグラフト率の低下は溶剤組成によるグラフト分岐数の変化^{16,16)}も無視することはできないが、主としてグラフト鎖長の小さいことに基因するものと推定される。

3.4 グラフト綿布の二、三の性質

3.4.1 グラフト綿布の収縮率

グラフト反応および副生PAMの温水による抽出除去後の試料綿布の収縮率を第6図に示す。実験の性質上測定値にかなりバラツキがあり前述の膨潤度曲線とは一致

Fig. 6. Shrinkage per cent of the grafted cotton fabrics. Degree of grafting: 21~24 %

● Warp direction
× Filling direction

Table 3. Tensile properties of warp of the polyacrylamide grafted cotton fabrics prepared in aqueous dioxane.

Grafting medium (wt. ratio)		Degree of grafting (%)	Tensile strength (g)		Elongation	
H ₂ O	Dioxane		Conditioned	Wet	Conditioned	Wet
Original fabric		0	380.3	377.7	14.7	16.3
Original fabric after irradiation of ⁶⁰ Co γ-ray, 7.84×10 ⁶ r in vacuum		0	165.6	—	11.4	—
100	0	13.7	245.2	244.5	11.5	16.4
70	30	10.7	277.1	225.9	12.4	18.3
30	70	8.0	290.8	259.4	11.8	17.1
20	80	12.1	283.4	245.9	10.7	17.1
10	90	11.3	279.6	210.9	13.1	18.1
3	97	11.8	250.2	230.3	11.3	17.5
100	0	22.9	274.9	194.7	14.2	19.4
70	30	21.6	297.4	252.9	15.1	19.0
50	50	21.1	303.8	209.8	15.0	17.8
30	70	20.8	298.2	208.1	11.6	19.0
20	80	20.2	277.9	214.6	15.0	20.3
10	90	23.8	250.6	172.3	12.8	19.1
100	0	32.0	292.6	191.7	19.3	24.1
70	30	31.6	243.9	200.6	18.7	21.6
50	50	31.6	332.2	233.6	18.9	23.6
30	70	31.6	290.2	227.1	19.2	21.7
20	80	32.1	257.4	172.8	19.8	23.8

していないが、それでもたて糸方向の収縮率は約 70% の含水ジオキサン系でグラフトした場合は水単独の場合より大きく、一般にジオキサン成分の多い系でグラフトを行なった試料では比較的収縮率の小さいことが定性的に認められる。よこ糸方向の収縮性はたて糸の場合ほど明瞭でなく、グラフト時の溶媒組成によって大きな影響はうけていないようである。なお温水抽出中のグラフト綿布の糸のはつれもグラフト時の含水量の多い系は著しいようであった。グラフト布の厚みは反応系の溶媒組成に関係なくグラフト率によって一義的にきまり、スプリング式マイクロメータによれば原布の約 0.3 mm に対しグラフト率 20~23% の試料では約 0.4 mm 前後であった。

3.4.2 強伸度

種々の含水ジオキサン系中の反応によって得られた PAM グラフト綿布のたて糸強伸度を第 3 表に示す。PAM グラフト綿糸の強力は原布の値より乾。湿いづれの場合も低下している。しかし、これは単に木綿に γ 線を空気中で 1×10⁶r 照射した場合でも、その重合度が原試料の 4400 から 800 に低下することが認められており¹⁸⁾、窒素雰囲気中の照射では重合度低下はこれよりやや小さい

が、いづれにしてもかなりのセルロース鎖の分解が生じており機械的性質低下の主因をなすものと思われる。参考値として表に示した真空中 7.8×10⁶r 照射綿布の抗張的性質とは照射線量、照射時の雰囲気と異なるため直接比較することはできないが、PAM グラフト綿布製造に用いた空气中約 3×10⁶r の前照射により綿布の強力は低下しているものと推定される。したがってこの場合の強力低下は、本質的には PAM のグラフトではなく、γ 線照射に起因するものと考えられるが、照射線量が 10⁶r 以下では PAM をグラフトしても強力低下はほとんど認められない¹⁹⁾。

さて、ここでグラフト反応時の溶媒組成の影響について考えてみる。湿潤強力についてはあまり明瞭ではないが、標準状態の普通強力は、一般に溶媒が水単独系の場合よりも適当量のジオキサンで含む系で作成した試料のほうが高い傾向が認められる。たとえばグラフト率 20% 前後の試料では、30~70% のジオキサ

ンを含む系で作成した場合の強力は約 300 g で水単独系の 275 g よりはやや高く、この傾向は他のグラフト率の試料についても認められ、グラフト率 10% 前後ではジオキサン 30~90% に、またグラフト率約 30% ではジオキサン 50~70% に比較的高い強力値が得られている。この原因については確実なことはいえないが、強力の高い値を示す管囲が前項に示した高い膨潤度を示す溶媒組成と定性的に一致していることから考えて、含水率の大きい溶媒の場合は木綿繊維の表面のみでなく比較的内部にまで PAM がグラフトされるのに対し、ジオキサン含量の多い系では主として繊維表面近辺にのみグラフトが限定され、表面層と内部層との間の不均衡にもなる欠陥があらわれるものと考えられる。木綿も PAM も親水性ポリマーであるため、湿潤時はかなり大量の水分を包含しており、これが可塑的作用を行ない明瞭な差はあらわれにくいものと思われる。

3.4.3 吸湿性、吸水性

PAM は親水性ポリマーであり、これを木綿にグラフトすれば木綿の親水性はさらに高められることが予想される。実際に第 4 表に示したように吸湿性は向上するが、吸水性は原試料と大差ない。溶媒中の膨潤度が比較

Table 4. Moisture regain and water absorption of the polyacrylamide grafted cotton fabrics prepared in aqueous dioxane.

Grafting medium (wt. ratio)		Degree of grafting (%)	Moisture regain (%)	Water absorption (%)
H ₂ O	Dioxane			
Original fabric		0	6.65	94.4
100	0	22.5	8.60	94.7
70	30	22.5	8.91	90.3
50	50	23.6	8.45	92.9
30	70	22.6	8.93	92.5
20	80	20.9	8.20	93.9
10	90	22.6	8.44	98.5

Table 5. Stiffness of the polyacrylamide grafted cotton fabrics prepared in aqueous dioxane.

Grafting medium (wt. ratio)		Degree of grafting (%)	Stiffness		
			Conditioned		Wet
H ₂ O	Dioxane		l (cm)	WI ³	l (cm)
Original fabric		0	4.2	0.8	3.7
100	0	17.4	5.6	2.4	3.9
"	"	24.5	5.8	2.8	3.8
"	"	32.6	7.5	6.8	4.0
"	"	42.6	>7.5	>9.5	6.4
50	50	25.0	6.0	3.0	4.0
"	"	31.9	6.6	4.6	3.8
"	"	41.5	>8.0	>9.6	6.0
20	80	17.9	5.7	2.5	4.0
"	"	27.0	7.4	6.4	4.0
"	"	35.4	7.4	7.2	3.9
"	"	40.5	>7.5	>7.6	4.8

Clark stiffness tester, Warp direction.

的大きい含水率 30~70% の系でグラフトした綿布の吸湿性はやや高いようにも思えるが、その差は比較的小さく必ずしも有意差と断定することはできない。

3・4・4 グラフト綿布の柔軟性

グラフト綿布の柔軟性はグラフトするポリマーの種類によっても異なり、glycidyl methacrylate (ガラス転移温度 319°K¹⁹) やアクリル酸 (ガラス転移温度 ~360°K¹⁹) をグラフトすると綿布はかたくなる。またスチレンのグラフトによってもかたくなるが、アクリル酸ブチル²⁰) やブタジエン²¹) のような比較的やわらかい、ガラス転移温度が低いポリマーをグラフトした場合は、柔軟なグラフト綿布が得られる。この柔軟性はグラフト量にも関係し、われわれの経験では glycidyl methacrylate やアク

リル酸の場合はグラフト率 20% 以下であればそう大きく風合いをそこなうことはないようである。

PAM のグラフトによって綿布はかたくなるが、第 5 表に示したようにグラフト率の大きいほど著しい。ここで、グラフト重合時における溶媒組成の影響を比較的グラフト率が近接している約 25% の試料についてみると、水単独または 50% 含水ジオキサン系では比較的やわらかいが、ジオキサン含量の多い系でのグラフト布は同じグラフト率であってもいくらかかたくなっていることがわかる。この事実も、ジオキサン含量の多い系でのグラフトは、主として繊維表面に限定されていることを示唆するものと考えられる。なおグラフト率が 30% 以上になると布はかなりかたくなり測定誤差も大きく、また実際面でもこのようにかたい布は無意味である。参考のために測定した湿潤時のかたさは、PAM が親水性ポリマーであることからかなり柔軟で、グラフト率 35% ぐら

4. 結 語

⁶⁰Co γ線を室温空气中で前照射した綿布への AM のグラフト重合を種々の組成の含水ジオキサン溶液で行ない、主としてその溶媒または重合系における綿布の膨潤度との関係およびグラフト綿布の二、三の性質について検討した。

綿布の含水ジオキサンまたは含水ジオキサン溶液中における膨潤度は、50% 前後のジオキサンが存在するとジオキサン単独系はもちろん水単独系の場合よりも大きくなる。しかし、モノマー溶液によって綿布に吸着された AM 量は、溶媒組成や綿布の膨潤度に関係なくほぼ一定であった。

グラフト率あるいはグラフト重合速度は、含水率約 50% までの溶媒ではほとんど変化がなく、同一溶媒系における AM の接触溶液重合では含水率 10~30% 以外の系でジオキサン含量の増大とともに重合速度が次第に低下しているのと少し様子が異なっている。これは、グラフト重合では幹ポリマーの膨潤度がかかなり支配的因子であることを示すものである。含水率が 50% 以下になるとグラフト重合速度は顕著に低下する。

膨潤度の大きい系でグラフトした試料では綿布のたて方向の収縮性は比較的大きい傾向があり、また乾燥時の強力も他の場合よりやや高いようである。湿潤強力、吸湿、吸水性については、グラフト時の溶媒組成の効果は認められなかった。なお PAM のグラフトにより綿布はかたくなるが、グラフト率 25% 以下では著しく風合いをそこなうことはない。

これらのグラフト綿布のホルマリンによる架橋後の防

しわ性については、次報で詳細に報告する。

なお本報は昭和 44 年 5 月 12 日、繊維学会年次大会（国立教育会館）で発表したものに一部訂正を加えたものである。

文 献

- 1) R. Schulz, G. Renner, A. Henglein and W. Kern; *Makromol. Chem.*, 12, 20 (1954)
- 2) V. F. Gromov, A. V. Matveyeva, P. H. Khomikovskii and A. D. Abkin; *Polymer Sci., U. S. S. R.*, 9, 1616 (1967)
- 3) F. C. DeSchryver, G. Smets and J. Van Thielen; *J. Polymer Sci., Part B*, 6, 547 (1968)
- 4) 岡田紀夫; 学位論文 (京都大学)
- 5) 辻和一郎, 池田徹雄; 日本化学繊維研究所講演集 22, 11 (1965)
- 6) たとえば福原節雄; 高分子, 10, 512 (1961)
- 7) 景山英一, 野崎文男, 松本昭司; 工化, 71, 580 (1968)
- 8) H. Krässig and E. Schrott; *Makromol. Chem.*, 13, 179 (1954)
- 9) E. H. Immergut; *Encyclopedia of Polymer Sci. and Technol.*, H. F. Mark, N. G. Gaylord and N. B. Bikales edited, Intersci. Publ., Vol. 3, p. 257 (1965)
- 10) 岩崎振一郎, 宮本利明; 工化, 41, 433 (1938)
- 11) 桜田一郎, 岡田紀夫, 木村藤子; 繊維学誌, 18, 693 (1962)
- 12) G. Odian et al.; *J. Polymer Sci., Part A*, 1, 639 (1963)
- 13) 岡田紀夫; 放射線高分子化学, 岡村, 近藤, 林, 田畑編集, p. 137 (高分子工学講座 15 巻; 昭和 41 年, 地人書店).
- 14) H. Sobue, K. Matsuzaki, H. Komagata and A. Ishida; *J. Polymer Sci., Part C*, No. 2, 415 (1963)
- 15) Y. Ikada and Y. Uesaki; *Int. Symp. Makromol. Chem., Tokyo-Kyoto*, P. III-78 (1966)
- 16) R. Y. M. Hung; *J. Applied Polymer Sci.*, 10, 325 (1966); *J. Polymer Sci., Part A*, 1, 1257 (1963)
- 17) *Chem. Eng. News*: 45, No. 41, 58, Sept. 25 (1967)
- 18) F. A. Blouin and J. C. Arthur, Jr.; *Text. Res. J.*, 28, 198 (1967)
- 19) J. Brandrup and E. H. Immergut edited; *Polymer Handbook*, III-61 (1966) Intersci. Publ.
- 20) M. Negishi, Y. Nakamura and T. Kakinuma; *J. Applied Polymer Sci.*, 9, 3721 (1965)
- 21) W. Tsuji, M. Imai, Y. Kadono and K. Ichikawa; *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 43, 94 (1965)