(昭和43年9月3日受理)

触媒を含浸させた各種の繊維へのメタクリル酸メチル およびアクリル酸メチルのグラフト重合

京都大学工学部高分子化学教室 桜 田 一 郎*

甲南大学理学部応用化学教室 坂 口 康 義**

GRAFT POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE AND METHYL ACRYLATE ONTO VARIOUS FIBERS WHICH HAVE IMBIBED CATALYST SOLUTIONS

By Ichirō Sakurada and Yasuyoshi Sakaguchi***

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

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

Various fibers (cotton, rayon, polyvinyl alcohol, nylon, polyvinyl chloride and polyester fibers) which have imbibed solutions of radical initiators (ammonium persulphate, hydrogen peroxide, α , α' -azo-bisobutyronitrile [AIBN] and benzoyl peroxide [BPO]) were heated with methyl methacrylate or methyl acrylate for graft polymerization. Water, aqueous methanol, benzene and a benzene-petroleum benzene mixture were used as solvents of catalyst, and the monomers were applied without solvent or as solutions whereby methanol, ethyl acetate and benzene being used as solvents. The polymerization was carried out at 60 to 90°C in the presence of air in sealed tubes.

The graft polymerization proceeded smoothly onto cellulose, polyvinyl alcohol and nylon fibers, but with difficulty onto polyvinyl chloride and polyester fibers. In general, ammonium persulphate and hydrogen peroxide were more effective than AIBN and BPO as initiators of the grafting. The grafting tendencies of various monomers were in order of styrene > methyl methacrylate > methyl acrylate > acrylonitrile > vinyl acetate. The result may be interpreted from the viewpoint of reactivities of monomers and resulted polymeric radicals.

(Received September 3, 1968)

1. 緒 言

著者らは既報において¹⁾、セルロース・ポリビニルアルコール (PVA)・ポリ塩化ビニル (PVC)・ナイロンおよびポリエステル (PEs) 繊維に過硫酸塩などの一般的なラジカル重合の開始剤を含浸させ、これをスチレン (St)・酢酸ビニル (VAc) またはアクリロニトリル (AN) と加熱して、繊維状グラフト重合物を製造する方法について検討している。その結果、セルロース・PVA・ナイロン繊維は PVC・PEs 繊維よりも一般にグラフト重合を起しやすく、モノマーのグラフト重合性の順序は一般に St > AN > VAc であることを認めている。本報では、このような触媒含浸法グラフト重合の挙動におよぼすモノマーの種類の影響をさらに検討する目的で、前述の諸繊維へのメタクリル酸メチル (MMA) およびアクリル酸メチル (MA) のグラフト重合を試みた結果について

報告する。

繊維への MMA および MA のグラフト重合については、従来多数の研究が行なわれているが、放射線照射法およびセリウム塩法に関するものが多い。近年、繊維にあらかじめ還元剤を含浸させ、これに MMA などのモノマーと過酸化剤を含む溶液とを接触させる方法²⁾、MA などのモノマーとラジカル開始剤とを含む溶液を繊維と接触させる方法³⁾ についても研究が行なわれている。他方、繊維内部重合の観点から、セルロース繊維などに過硫酸塩などを含浸させ、これを MMA・MA と接触させることは、かなり以前から検討されているが⁴⁾、これらの報告においては当然のことながら繊維の重量増加率が測定されており、またこの増加率も一般に低い。

また井本、近藤、竹本らは何らラジカル反応の開始剤を用いることなしに MMA, MA などがセルロース繊維、絹、ポリビニルアルコール繊維などにグラフト重合する

らとを報告している⁵⁾。これは興味のある事実であるが直接には本論文の目的とは関係がない。

2. 実 験

モノマーは市販品を蒸留したものを用いた。原料繊維・触媒・グラフト重合の方法・重量増加率 (WI)・見かけのグラフト率 (DG)・グラフト効率 (GE) の求め方などは既報¹⁾と同じである。繊維はとくにことわらない限り触媒溶液に室温で 30 分間浸せきし、含液率約 70% に圧さくし、繊維の約 3 倍量のモノマーとともに封管中で加熱した。この際、脱気、窒素置換は行なわなかった。重合後のホモポリマーの抽出にはアセトンを用いたが、PVC 繊維は抽出時にかなり収縮した。

3. 結果と考察

3.1 木綿と純 MMA との加熱

まず、木綿に各種の触媒溶液を含浸させ、これを純 MMA と加熱した。この結果は表 1 に示すとおりであり、グラフト重合は APS 水溶液を含浸させた場合にもっともよく進行しているが、H₂O₂ および AIBN 触媒の場合にもかなり起こっている。この傾向は既報の木綿-スチレン系に似ている。

3.2 レーヨンと純 MMA との加熱

次に、各種の触媒溶液を含浸させたレーヨンを純 MMA と加熱した。この結果は表 2 のとおりであり、APS および H₂O₂ 触媒のときは高効率でグラフト重合が起こっている。これは既報のレーヨン-St と同じ傾向である。これらの触媒の場合、グラフト重合の速度と効率はレーヨンのほうが木綿よりも大きく、これは前者の非晶化度がより高いことに帰することができる。ただし、AIBN のメタノール溶液を含浸させた場合は、木綿のほうがレーヨンよりもグラフト率が高い。これは既報のようになり、メタノール溶液が木綿の非晶部分よりもレーヨンのそれに浸入しにくいことに帰することができる。

3.3 PVA 繊維と純 MMA との加熱

PVA 繊維について前述と同様な実験を行なった結果を一括して表 3 に示した。重合挙動は表 2 のレーヨン-MMA 系に似ており、繊維の約 300% のモノマーを用いて、約 250% の DG と約 90% の GE が容易に得られる。MMA のグラフト重合性は St に似ており、VAc および AN よりは明らかに大きい。

3.4 ナイロン繊維と純 MMA との加熱

ナイロン繊維についての同様な実験結果は表 4 のとおりである。グラフト重合の様子は前述のレーヨン・PVA に似ているが、H₂O₂ の水-メタノール溶液を含浸させた場合にグラフト重合が起こりにくい点異なる。また、

Table 1. Graft polymerization of MMA in bulk onto cotton which has imbibed 1% solutions of catalysts.

Catalyst ^{a)}	Solvent ^{b)} for imbib. soln. (vol %)	Polym. temp. (°C)	Polym. time (hr)	WI ^{c)} (%)	DG ^{c)} (%)	GE ^{c)} (%)
APS	W 100	60	20	—	106	—
"	"	90	1	—	98	—
H ₂ O ₂	W 100	60	20	101	55	54
"	"	90	1	—	28	—
"	"	90	2	204	76	37
"	W20-M80	60	20	37	19	51
"	"	90	1	—	0	—
"	"	90	2	113	30	27
AIBN	M 100	60	20	309	66	21
"	"	60	2	285	62	22
"	B 100	60	20	—	2	—
"	"	90	1	—	1	—

a) APS: ammonium persulphate, AIBN: azobisisobutyronitrile

b) W: water, M: methanol, B: benzene

c) WI: weight increase, DG: degree of grafting, GE: graft efficiency

Table 2. Graft polymerization of MMA in bulk onto rayon which has imbibed 1% solutions of catalysts.

Catalyst	Solvent for imbib. soln. (vol %)	Polym. temp. (°C)	Polym. time (hr)	WI (%)	DG (%)	GE (%)
APS	W 100	60	20	278	210	76
"	"	90	1	228	202	89
"	W20-M80	60	3	16	15	96
"	"	60	7	310	227	73
"	"	60	20	295	210	71
"	"	90	1	297	195	66
H ₂ O ₂	W 100	60	20	194	145	75
"	"	90	1	116	114	98
"	"	90	2	293	235	80
"	W20-M80	60	20	162	130	80
"	"	90	1	19	16	84
"	"	90	2	278	241	87
AIBN	M 100	60	20	329	12	4
"	"	90	2	293	8	3

PVA 繊維の場合と同様に、MMA のグラフト重合性は St に似ているが、St の場合は繊維に AIBN のメタノール溶液を含浸させてたときでもグラフト重合がかなり円滑に起こった。

3.5 PVC 繊維と純 MMA との加熱

これに関する実験条件と結果は表 5 のとおりであり、前述のセルロース・PVA・ナイロン繊維に比べて、一般

Table 3. Graft polymerization of MMA in bulk onto polyvinyl alcohol fiber (heat-treated at 180°C) which has imbibed 1% solutions of catalysts.

Catalyst	Solvent for imbib. soln. (vol %)	Polym. temp. (°C)	Polym. time (hr)	WI (%)	DG (%)	GE (%)
APS	W 100	60	20	256	256	100
"	"	90	1	198	187	95
"	W20-M80	60	3	271	204	75
"	"	60	7	315	243	77
"	"	60	20	287	251	87
"	"	90	1	267	231	87
H ₂ O ₂	W 100	60	20	263	255	97
"	"	90	1	92	73	80
"	"	90	2	146	106	73
"	W20-M80	60	20	272	222	82
"	"	90	1	103	72	70
"	"	90	2	281	161	57
AIBN	M 100	60	20	290	3	1

Table 4. Graft polymerization of MMA in bulk onto nylon fiber which has imbibed 1% solutions of catalysts.

Catalyst	Solvent for imbib. soln. (vol %)	Polym. temp. (°C)	Polym. time (hr)	WI (%)	DG (%)	GE (%)
APS	W 100	60	20	—	245	—
"	"	90	1	—	244	—
"	W20-M80	60	7	22	20	—
"	"	60	20	280	245	88
"	"	90	1	—	258	—
H ₂ O ₂	W 100	60	20	—	210	—
"	"	90	1	—	180	—
"	W20-M80	60	20	—	17	—
"	"	90	1	—	10	—
AIBN	M 100	60	20	298	34	11
"	"	90	2	286	28	10
"	B 100	60	20	—	4	—
"	"	90	1	—	8	—

にグラフト重合性はずっと小さい。ただし、PVC 繊維の場合、AIBN のメタノール溶液を含浸させたときに比較的グラフト重合が進みやすい点特徴的であり、これは既報のように、メタノールが疎水性の PVC 繊維内へ比較的浸入しやすいことに基づくと思われる。PVC へのグラフト重合が起こりにくいことは既報のモノマーの場合にも認められているが、St の場合にはなおグラフト重合がかなり起こっており、MMA の挙動は AN および VAc に似ている。

3.6 PEs 繊維と純 MMA との加熱

PEs 繊維に関する同様な実験結果は表 6 のとおりであ

Table 5. Graft polymerization of MMA in bulk onto polyvinyl chloride fiber which has imbibed 1% solutions of catalysts.

Catalyst	Solvent for imbib. soln. (vol %)	Polym. temp. (°C)	Polym. time (hr)	WI (%)	DG (%)	GE (%)
APS	W 100	60	20	—	34	—
"	"	90	1	—	4	—
"*	"	90	1	112	7	6
"	W20-M80	60	40	—	7	—
"*	"	60	40	253	6	2
"	"	90	1	—	9	—
"*	"	90	1	294	3	1
H ₂ O ₂	W 100	60	40	—	30	—
"*	"	60	40	245	45	18
"	"	90	1	—	7	—
"*	"	90	1	39	0	0
"	W20-M80	60	40	—	0	—
"*	"	60	40	310	0	0
"	"	90	1	—	0	—
"*	"	90	1	85	0	0
AIBN	M 100	60	40	257	51	20
"*	"	60	40	279	55	20
"*	"	90	1	224	0	0
"	B 100	60	20	287	0	0
"*	"	60	40	310	0	0
"	"	90	1	—	0	—
"*	"	90	1	310	0	0
"	B 50-PB 50 ^{a)}	60	20	305	0	0
BPO ^{b)}	"	60	20	299	0	0

* dipped in catalyst solution : 20 hr at 20°C

a) PB : petroleum benzene,

b) BPO : benzoyl peroxide

り、H₂O₂ 触媒のときのみグラフト重合がやや起こっている。このように PEs 繊維へのグラフト重合が起こりにくいことは、既報のモノマーについても認められており、また H₂O₂ 触媒を用いるとグラフト重合が比較的進みやすいことは、St の場合にも認められている。

3.7 レーヨンと MMA 溶液との加熱

次に、触媒溶液を含浸させた繊維を、純 MMA の代りにその溶液と加熱した。レーヨンについて行なった実験結果は表 7 のとおりであり、一般に純 MMA と加熱したとき (表 2) と同程度円滑にグラフト重合が進んでいる。

3.8 PVA 繊維と MMA 溶液との加熱

PVA 繊維について 3.7 と同様な実験を行なった結果は表 8 のとおりである。グラフト重合の挙動は純 MMA を用いた場合に似ているが、APS の水-メタノール溶液を含浸させた繊維を MMA のメタノール溶液と加熱したときにグラフト重合が進みにくいことが、この重合系

の特徴である。

3-9 ナイロン繊維と MMA 溶液との加熱

これに関する実験条件と結果は表 9 に示すとおりであ

Table 6. Graft polymerization of MMA in bulk onto polyester fiber (Tetoron) which was imbibed solutions of catalysts.

Catalyst	Solvent for imbib. soln. (vol %)	Polym. temp. (°C)	Polym. time (hr)	WI (%)	DG (%)	GE (%)
APS	W 100	60	20	—	4	—
"	"	90	1	—	5	—
"*	"	90	1	50	5	10
"	W20-M80	60	40	—	9	—
"*	"	60	40	274	19	7
"	"	90	1	—	16	—
"*	"	90	1	74	11	15
H ₂ O ₂	W 100	60	40	—	10	—
"*	"	60	40	293	70	24
"	"	90	1	—	40	—
"*	"	90	1	155	44	27
"	W20-M80	60	40	—	49	—
"*	"	60	40	307	25	8
"	"	90	1	165	12	7
"	"	90	2	262	15	6
"*	"	90	2	285	20	7
AIBN	M 100	60	40	—	1	—
"*	"	60	40	277	1	0
"*	"	90	1	202	4	2
"	B 100	60	40	—	1	—
"*	"	60	40	277	1	0
"	"	90	1	—	4	—
"*	"	90	1	161	0	0

* dipped in catalyst solution : 20 hr at 20°C

Table 7. Graft polymerization of MMA in 30 vol % solutions onto rayon which has imbibed 1 % solutions of catalysts. Polymerization temp.: 60°C.

Catalyst	Solvent for imbib. soln. (vol %)	Solvent for MMA soln.	Polym. time (hr)	WI (%)	DG (%)	GE (%)
APS	W20-M80	M	7	265	228	86
"	"	"	20	269	245	91
"	"	A*	7	32	17	53
"	"	"	20	229	113	49
"	"	B	7	203	189	93
"	"	"	20	257	182	71
H ₂ O ₂	W 100	M	20	221	164	74
"	"	A*	20	191	165	86
"	"	B	20	202	187	93
AIBN	M 100	M	20	39	20	51

* A : acetone

Table 8. Graft polymerization of MMA in 30 vol % solutions onto polyvinyl alcohol fiber which has imbibed 1 % solutions of catalysts. Polymerization temp.: 60°C

Catalyst	Solvent for imbib. soln. (vol %)	Solvent for MMA soln.	Polym. time (hr)	WI (%)	DG (%)	GE (%)
APS	W20-M80	M	7	244	23	9
"	"	"	20	274	30	11
"	"	B	7	117	117	100
"	"	"	20	202	186	92
H ₂ O ₂	W 100	M	20	272	242	89
"	"	A	20	159	134	84
"	"	B	20	146	146	100
AIBN	M 100	M	20	277	4	1

Table 9. Graft polymerization of MMA in 30 vol % solutions onto nylon which has imbibed 1 % solutions of catalysts. Polymerization temp.: 60°C.

Catalyst	Solvent for imbib. soln. (vol %)	Solvent for MMA soln.	Polym. time (hr)	WI (%)	DG (%)	GE (%)
APS	W20-M80	M	7	276	243	88
"	"	"	20	275	249	91
"	"	A	7	220	191	87
"	"	"	20	246	223	91
"	"	B	7	190	187	97
"	"	"	20	249	223	90
H ₂ O ₂	W 100	M	20	209	184	88
"	"	A	20	187	181	97

Table 10. Graft polymerization of MMA in 30 vol % solutions onto polyvinyl chloride (PVC) and polyester (PEs) fibers which have imbibed 1 % solutions of catalysts. Polymerization : 20 hr at 60 °C

Fiber	Catalyst	Solvent for imbib. soln. (vol %)	Solvent for MMA soln.	WI (%)	DG (%)	GE (%)
PVC	H ₂ O ₂	W 100	M	—	3	—
"	"	"	B	—	2	—
"	AIBN	M 100	M	245	62	25
"	"	"	"	264	52	20
"	"	"	B	158	0	0
"	"	B 50-P B 50	M	256	0	0
"	BPO	"	M	205	0	0
PEs	H ₂ O ₂	W 100	M	8	2	—
"	"	"	A	72	4	6
"	"	"	B	1	—	—
"	AIBN	M 100	M	216	0	0
"	"	"	B	126	0	0

る。グラフト重合の様子は純 MMA を用いた場合と同様であり、高い GE が得られている。

3-10 PVC 繊維または PEs 繊維と MMA 溶液との加熱

これに関する結果は表 10 に一括して示した。PVC 繊維の結果は純 MMA を用いたときと同様であり、AIBN のメタノール溶液を含浸させた場合のみグラフト重合が

Table 11. Graft polymerization of methyl acrylate (MA) in bulk onto cotton which has imbibed solutions of catalysts.

Catalyst	Solvent for imbib. soln. (vol %)	Polym. temp. (°C)	Polym. time (hr)	WI (%)	DG (%)	GE (%)
APS	W 100	60	4	42	32	76
"	"	60	7	282	159	56
"	"	60	20	291	147	51
"	"	80	2	280	148	53
"	W20-M80	60	20	288	41	14
AIBN	B 100	60	20	285	10	4

Table 12. Graft polymerization of MA in bulk onto rayon which has imbibed 1% solutions of catalysts.

Catalyst	Solvent for imbib. soln. (vol %)	Polym. temp. (°C)	Polym. time (hr)	WI (%)	DG (%)	GE (%)
APS	W 100	60	4	39	38	97
"	"	60	7	292	219	75
"	"	60	20	283	219	77
"	"	80	2	284	227	80
"	W20-M80	60	20	258	111	44
H ₂ O ₂	W 100	60	20	278	250	90
"	"	80	2	275	236	86
"	W20-M80	60	20	261	176	67
AIBN	B 100	60	20	301	5	2

Table 13. Graft polymerization of MA in bulk onto polyvinyl alcohol fiber which has imbibed 1% solutions of catalysts.

Catalyst	Solvent for imbib. soln. (vol %)	Polym. temp. (°C)	Polym. time (hr)	WI (%)	DG (%)	GE (%)
APS	W 100	60	4	58	42	72
"	"	60	7	284	233	82
"	"	60	20	288	230	80
"	"	80	2	267	172	64
"	W20-M80	60	20	321	21	7
H ₂ O ₂	W 100	60	20	281	229	81
"	W20-M80	60	20	132	45	34
AIBN	B 100	60	20	298	9	3

やや起こっている。PEs では純 MMA と加熱した場合と同様にグラフト重合が一般に起こりにくいが、溶液と加熱したときは H₂O₂ を含浸させてもグラフト重合がほとんど起こらなかった。

3-11 MMA と既報のモノマーとの比較

以上のように、総合的に眺めると、MMA のグラフト重合性は St より小さく、AN および VAc よりも大きい。今少し詳しく言う、グラフト重合しやすいセルローズ・PVA・ナイロン繊維に対する挙動は St に似ており、グラフト重合性の小さい PVC・PEs 繊維に対する挙動は AN・VAc に似ている。

3-12 木綿と純 MA との加熱

MMA に引き続いて、触媒溶液含浸繊維と MA との加熱によるグラフト重合を検討した。触媒含浸木綿を純 MA と加熱した結果は表 11 のとおりであり、既報の木

Table 14. Graft polymerization of MA in bulk onto nylon which has imbibed 1% solutions of catalysts.

Catalyst	Solvent for imbib. soln. (vol %)	Polym. temp. (°C)	Polym. time (hr)	WI (%)	DG (%)	GE (%)
APS	W 100	60	4	285	175	61
"	"	60	7	289	170	59
"	"	80	2	267	172	64
"	W20-M80	60	20	273	54	20
H ₂ O ₂	W 100	60	20	4	—	—
"	"	80	2	98	72	73
"	W20-M80	60	20	4	—	—
AIBN	M 100	60	20	281	3	1
"	B 100	60	20	286	6	2

Table 15. Graft polymerization of MA in bulk onto polyvinyl chloride fiber which has imbibed 1% solutions of catalysts.

Catalyst	Solvent for imbib. soln. (vol %)	Polym. temp. (°C)	Polym. time (hr)	WI (%)	DG (%)	GE (%)
APS	W 100	60	20	277	9	3
"*	"	60	20	295	0	0
"	"	80	2	273	4	1
"*	W20-M80	60	20	272	0	0
H ₂ O ₂	W 100	60	20	269	0	0
"*	"	60	20	237	0	0
AIBN	M 100	60	20	283	0	0
"	B 100	60	20	227	0	0
"*	"	60	20	328	0	0
"	B50-P B50	60	20	301	0	0
BPO	"	60	20	278	0	0

* dipped in catalyst solution : 20 hr at 20°C

綿-モノマー系と同様に、APS 水溶液を含浸させた場合にはグラフト重合がかなり円滑に起こっている。

3.13 レーヨンと純 MA との加熱

レーヨンについて同様な実験を行なった結果は表 12 に示すとおりであり、グラフト重合の様子は MMA の場合に似ている。

3.14 PVA 繊維と純 MA との加熱

これに関する実験条件と結果は表 13 のようであり、結果は MMA の場合に似ているが、触媒の水-メタノール溶液を含浸させた場合にグラフト重合があまり進まな

Table 16. Graft polymerization of MA in bulk onto polyester fiber which has imbibed 1% solutions of catalysts.

Catalyst	Solvent for imbib. soln. (vol %)	Polym. temp. (°C)	Polym. time (hr)	WI (%)	DG (%)	GE (%)
APS	W 100	60	40	279	1	0
"*	"	60	20	282	14	5
"	"	80	2	235	9	4
"	W20-M80	60	20	28	1	—
H ₂ O ₂	W 100	60	20	287	43	15
"*	"	60	20	273	52	19
"	"	80	2	232	10	4
"	W20-M80	60	20	242	8	3
AIBN	M 100	60	20	280	1	0
"*	B 100	60	20	304	4	1
"	"	60	20	329	12	4

* dipped in catalyst solution: 20 hr at 20°C

Table 17. Graft polymerization of MA in solutions onto cellulose fibers which have imbibed 1% aqueous solution of ammonium persulphate. Polymerization temp.: 60°C

Fiber	Solvent for MA soln. (vol %)	Polym. time (hr)	WI (%)	DG (%)	GE (%)
Cotton	M 70	20	274	13	5
"	E A* 70	7	223	176	79
"	"	20	257	195	76
"	B 50	7	58	42	72
"	"	20	279	125	45
"	B 70	20	69	36	52
Rayon	M 70	20	278	35	18
"	E A* 70	7	180	91	51
"	"	20	232	100	43
"	B 50	4	104	90	87
"	"	7	245	203	83
"	"	20	292	196	67
"	B 70	7	165	146	88
"	"	20	241	209	87

* ethyl acetate

い点が異なる。VAc·AN よりはグラフト重合性は大きい。

3.15 ナイロン繊維と純 MA との加熱

ナイロン繊維についての結果は表 14 に示すとおりであり、グラフト重合性は MMA よりもやや小さく、結果は PVA 繊維の場合に似ている。

3.16 PVC 繊維と純 MA との加熱

PVC 繊維について同様な実験を行なった結果は表 15

Table 18. Graft polymerization of MA in solutions onto polyvinyl alcohol (PVA) and nylon fibers which have imbibed 1% aqueous solution of ammonium persulphate. Polymerization temp.: 60°C

Fiber	Solvent for MA soln. (vol %)	Polym. time (hr)	WI (%)	DG (%)	GE (%)
PVA	M 70	20	263	19	7
"	E A 70	7	193	138	72
"	"	20	234	149	64
"	B 50	4	121	91	75
"	"	7	224	158	71
"	"	20	261	181	69
"	B 70	20	205	97	47
Nylon	M 70	20	293	53	18
"	E A 70	7	185	124	67
"	"	20	240	158	66
"	B 50	4	180	134	74
"	"	7	245	124	51
"	"	20	294	157	53
"	B 70	7	138	92	67
"	"	20	188	131	70

Table 19. Graft polymerization of MA in solutions onto PVC and PE fibers which have imbibed 1% aqueous solution of ammonium persulphate.

Fiber	Solvent for MA soln. (vol %)	Polym. time (hr)	WI (%)	DG (%)	GE (%)
PVC	M 70	20	274	0	0
"	B 50	20	225	0	0
"	"	40	274	0	0
"	B 70	20	42	0	0
"*	E A 70	20	0	—	—
"*	B 70	20	0	—	—
PEs	M 70	20	225	1	0
"	B 50	20	2	—	—
"	"	40	2	—	—
"	B 70	20	40	1	—
"*	E A 70	20	0	—	—
"*	B 70	20	0	—	—

* imbibing solution: 1% aqueous solution of H₂O₂

に示すとおりであり、MMA の場合と同様に、PVC 繊維へのグラフト重合は一般に起こりにくい。

3-17 PEs 繊維と純 MA との加熱

これに関する実験結果は表 16 のようであり、MMA の場合と同様に、 H_2O_2 の水溶液を含浸させた場合のみグラフト重合がやや進行している。

3-18 セルロース繊維と MA 溶液との加熱

前述の実験に引き続いて、触媒溶液を含浸させた各種の繊維を、純 MA の代りに数種の MA 溶液と加熱した。APS 水溶液を含浸させたセルロース繊維に対する結果は 17 表に示すとおりである。MA の酢酸エチルまたはベンゼン溶液と加熱したときは、グラフト重合が円滑に進んでいるが、メタノール溶液と加熱したときの GE は低い。MMA の場合は、そのメタノール溶液と加熱しても、グラフト重合が円滑に起こった (表 7)。

3-19 PVA およびナイロン繊維と MA 溶液との加熱

これに関する実験結果を一括して表 18 に示した。前述のセルロース繊維の場合と同様に、MA の酢酸エチルまたはベンゼン溶液と加熱したときは、グラフト重合がかなり円滑に進行しているが、メタノール溶液を用いたときは低い GE しか得られなかった。

3-20 PVC および PEs 繊維と MA 溶液との加熱

PVC および PEs 繊維についての同様な実験結果は表 19 のとおりであり、純 MA と加熱した場合と同様に、グラフト重合は起こりにくい。

3-21 MA と MMA との比較

以上のように、MA のグラフト重合性は一般に MMA のそれよりもやや小さいが、既報の AN および VAc のそれよりは大きい。

3-22 各種モノマーのグラフト重合性の比較

既報および本報の結果から、ラジカル開始剤を含浸させた繊維への 5 種類のモノマーのグラフト重合性について $St > MMA > MA > AN > VAc$ の傾向が認められる。共重合反応のデータから⁹⁾、これらのモノマーの各種のポリマーラジカルに対する反応性は、ポリマーラジカルの種類に依存するが、だいたい $St > MMA > MA \approx AN > VAc$ の順序にあることが認められる。他方、これらモノマーの単独重合性の尺度と見なされる連鎖成長の速度定数 k_p は $VAc > MA \gg MMA > St$ の順序であり、 k_p^2/k_t (k_t : 連鎖停止の速度定数) は $MA \approx VAc \gg MMA > St$ の順序である⁹⁾。また、モノマーへの連鎖移動定数は VAc が著しく大きく、他の 4 種のモノマーは同程度であり、溶媒への連鎖移動定数は溶媒の種類に依存するが、一般的には $VAc > AN > MA > MMA > St$ の傾向が認められる⁹⁾。

これらの結果から、St のようにポリマーラジカルに

対する反応性が大きく、単独重合性およびそれから生じたポリマーラジカルの連鎖移動性の小さいモノマーは、大きいグラフト重合性を示し、逆に VAc のようにポリマーラジカルに対する反応性が小さく、単独重合性およびそれから生じたラジカル連鎖移動性の大きいモノマーは、グラフト重合性が小さいという結論が導かれる。この結論はモノマーおよびそのポリマーラジカルの反応性から期待される結果と一致しており、本法による適当条件下でのグラフト重合においては、モノマーの繊維に対する親和性の大小はグラフト挙動に必しも大きい影響をおよぼしていないと考えることができる。

なお、グラフト重合性の繊維の種類の依存性については、モノマーの種類にはほぼ無関係にセルロース $\approx PVA > ナイロン > PVC \approx PEs$ の傾向が認められる。この理由についてはさらに検討が必要であるが、同一触媒を含浸させたときでも触媒溶液の溶媒によりグラフト重合性が大きく変化する場合のあること、繊維のグラフト重合性の順序が含浸させた触媒溶液の組成により逆転する場合もあること、PVC・PEs 繊維でも放射照射法などによると円滑にグラフト重合を起こしていることなどから、前述のグラフト重合性の差異の主要原因としては、繊維の化学構造に基づくラジカル生成のしやすさの差異よりも、むしろ触媒の繊維内部への侵入の難易が考えられる。

4. 結 言

本報においては、触媒含浸法による各種繊維への MMA および MA のグラフト重合を検討し、グラフト重合性を相互にまた既報のモノマーと比較した。その結果、グラフト重合性のモノマー依存性は、モノマーおよびこれから生じるポリマーラジカルの反応性の観点からはほぼ説明することができたが、モノマー依存性については他のモノマーを用いてさらに検討を行なっている。

文 献

- 1) 桜田一郎、坂口康義；繊維誌, 19, 217, 221 (1963); 20, 392, 398, 402, 463, 548, 555 (1964), 21, 131, 141 (1965); 桜田一郎、坂口康義、酒井保伊；繊維誌, 20, 454, 458, 613 (1964), 21, 136 (1965)
- 2) 松林寛治；繊維誌, 17, 498, 502 (1961); 長野正満、黒田栄美；繊維誌, 21, 547 (1965)
- 3) A. A. Berlin; *J. Polymer Sci.*, 34, 371 (1959); G. N. Richards; *Text. Res. J.*, 34, 810 (1964)
- 4) たとえば、G. Landwell, C. S. Whewell; *J. Soc. Dyers Colourists*, 67, 338 (1951)
- 5) 井本 稔、近藤 充、竹本喜一；工化誌, 68, 1302 (1965)
- 6) 小竹無二雄監修；大有機化学, 別巻 2 (朝倉書店) p. 649 (1963)