- 5) A. Kelly, W. R. Tyson; *J. Mech. Phys. Solids*, 13, 329 (1965)
 6) F. J. McGarry, W. H. Haslett; *Proc. 17th Conf. SPI*

- Reinforced Plastics division., (1962), Section 14-D
 7) G. Gerard, A. C. Gilbert; *J. Appl. Mech. (ASME)*, 24 (1961)

(昭和 51 年 6 月 24 日受理)

アクリル酸の放射線グラフト重合による ポリ塩化ビニル繊維の改質

日本原子力研究所大阪研究所 梶 加名子・岡田 己夫
 桜田 一郎

MODIFICATION OF POLY(VINYL CHLORIDE) FIBER BY RADIATION GRAFTING OF ACRYLIC ACID

By Kanako Kaji, Toshio Okada and Ichiro Sakurada

(Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, Japan Atomic
 Energy Research Institute, Neyagawa, Osaka 572, Japan)

Radiation grafting of acrylic acid was carried out on poly(vinyl chloride) fiber to improve the softening temperature without serious damage to its flame-retardance.

Grafting of acrylic acid proceeded smoothly when ethylene dichloride and water were mixed with the monomer. A small amount of Mohr's salt was added to the mixture to suppress the formation of acrylic acid homopolymer outside of the fiber. Grafting was performed either by the immersion method using γ -rays from a Cobalt-60 sources or by the impregnation method using electron beams from a Van de Graaff accelerator. In the case of the impregnation grafting, 30% grafting was easily obtained by irradiating 2 seconds at a dose rate of 0.1 Mrad/sec.

Grafted fibers showed higher heat-shrinkage temperatures especially when acrylic acid was converted to the calcium salt. Damage to the flame-retardance was not serious, as fibers of 100% graft kept the self-extinguishing property of the original specimen. The hydrophilic property was also improved, and the sodium salt of 15–20% graft showed the same level of moisture regain as cotton.

(Received June 24, 1976)

1. 緒 言

われわれは、ポリ塩化ビニル(PVC)繊維へアクリロニトリルのグラフト重合を行うと、耐熱性が向上し、熱収縮開始温度が大きく上昇し、300℃まで加熱しても、溶融切断をおこさない繊維を得ることができることを報告した^{1),2)}。しかしながら、PVCに充分な耐熱収縮性を付与するには、アクリロニトリルを、原PVC繊維の重量基準で少なくとも100%グラフト重合する必要がある。この程度までアクリロニトリルをグラフト重合すると原PVC繊維の難燃性が損なわれる³⁾。PVC繊維はまた多くの合成繊維と同様に疎水性であり、染色し難く、吸湿

性がほとんどない。これらの点も改良されることが望ましい。

この研究はPVC繊維の難燃性を損なうことなく、耐熱収縮性、親水性を付与する目的で行なわれた放射線によるアクリル酸(AA)のグラフト重合に関するものである。

PVC繊維にAAを γ 線を用いてグラフト重合し、グラフト後金属塩処理することによって熱収縮性をいじりしく小さく出来ることは、すでに、辻、池田らによって報告されている⁴⁾。

AAのグラフト重合における難点の一つは、グラフト重合の過程においてホモポリマーが生成し易く、モノマ

ーの利用率が小さくなることである。グラフト重合時、AA ホモポリマーを繊維外で多量に生成すると、モノマーの利用効率が低下するのみならず、粘着性のホモポリマーの除去は容易ではなく、グラフト繊維の品質を損なう。

この研究にとってまず必要なことは、繊維外のホモポリマーの生成をおさえ、効率よくPVC繊維へAAをグラフト重合させる条件を見出すことである。

以下、グラフト重合の実施法、得られた繊維の性質について実験結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 PVC繊維

PVC繊維は帝人社製のテビロンフィラメント75den/25フィラメントを用いた。また比較のためにテビロンの織物を用いた実験も行なった。織物は2種(帝人社製)、厚手(目付21mg/cm²)および薄手(目付5.6mg/cm²)を使用した。まず蒸留水、ついでエタノールで洗浄して実験に供した。

2.2 グラフト重合

AAは市販品を常法で減圧蒸留して用いた。グラフト重合には繊維外のホモポリマーの生成を抑えるために、少量のモール塩を添加したAA-水-二塩化エチレンの混合液を用いた。モール塩、二塩化エチレンは市販特級品をそのまま使用した。

γ 線を用いる浸漬法グラフト重合: PVCフィラメント約0.2gをグラフト重合の際おこる収縮を防止するために、長さ10cmのガラス棒に巻きつけ、外径1cmの試験管に入れ、モノマー混合液6mlを注加浸漬し、窒素ガスを2分間通じて空気を置換し、溶封した。コバルト60, 2000Ciからの γ 線を23℃で照射した。照射後繊維をとり出し、50℃の蒸留水を用いてAAホモポリマーを抽出除去し、ついで、エタノールで洗浄後、重量増加を量り、それをもってみかけのグラフト率とした。

電子線を用いる含浸法グラフト重合: PVCフィラメント約0.2gをAA-水-二塩化エチレン(容積比, 60:20; モール塩 2×10^{-3} mole/lを含む)の混合液に室温で浸漬し、ひきあげて過剰のモノマー液を濾紙でしぼり取り、ポリエチレンで裏打したアルミホイルの袋に入れ、窒素を2分間通じた後、48cm/分の速度で移動するコンベアー上に乗せ、Van de Graaff 加速器よりの1.5 MeVの電子線を照射した。

PVC布についても電子線照射による含浸法グラフト重合を行なった。PVC布を大きさ17cm×22cmに切断し、ステンレス製枠に固定して、あるいは固定せず、モノマー液を含浸させた後、電子線を照射した。

2.3 グラフト繊維の後処理

AAグラフト繊維についてNa塩への転換、Ca塩への転換、熱処理などの後処理を、いずれも適当な枠に固定して緊張下に行なった。Na塩への転換は1%炭酸ソーダ水溶液、Ca塩への転換は1%酢酸カルシウム水溶液を用い、50℃、7時間処理し、熱処理はシリコンオイル中で150℃または180℃に加熱して実施した。

2.4 グラフト繊維の性質の測定

グラフトPVC繊維について強伸度、熱収縮性、燃焼性、染色性、吸湿性を検討し、原PVCの各性質と比較した。測定方法は、それぞれ実験結果の項で述べる。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 グラフト重合

3.1.1 PVCフィラメントへのグラフト重合

a. γ 線による浸漬法グラフト重合。PVCフィラメントへのグラフト重合を60%AA水溶液を用いて行なったが、AAのホモポリマーが生成するのみでグラフト繊維を得ることはできなかった。ポリエステル繊維に対するAAのグラフト重合の研究より、AAのホモポリマーの生成を抑えるのにモール塩の添加が有効であることが知られている^{9),10)}。そこでモール塩を 2×10^{-3} mole/l添加してグラフト重合を試みた。表1に示すとおり繊維外部の液相におけるAAホモポリマーの生成は抑えられたが、グラフト重合もほとんど進まなかった。固体ポリマーのグラフト重合においては反応を促進するために適当な膨潤剤が使用される。われわれは二塩化エチレン(EDC)がPVC-AA系のグラフト重合に好適であることを見出した。AA-水-EDCの容積比60:20:20のモノマー混合液を用い、 2.6×10^5 , 3.0×10^4 , 5.5×10^3 rad/hの線量率下におけるグラフト重合の実験結果を表1に示す。ホモポリマーの生成量はモノマー混合液の粘度から判定した。このようなモノマー混合液を用いると、ホモポリマーの生成を抑えて容易にAAのグラフト重合が実現できる。各線量率における線量とみかけのグラフト率の関係を図1に示した。線量率が高くなる程速しうグラフト率が高くなる傾向がみられる。なお比較のために図1に 3.0×10^4 rad/hにおいて、フィラメントを棒に巻かず、フリーの状態でグラフト重合した結果も示してある。後者の状態ではわずかにグラフト速度が大きい。PVC-AAのグラフト重合の速度は大きく、 2.6×10^5 rad/hでは照射時間30分でグラフト率は44%に達した。この条件で副生したAAホモポリマーの除去は容易であった。グラフト率44%の試料についてさらに沸とう水で2時間抽出処理を試みたが、それによる重量減は数%程度で

Table 1 Effect of Ethylene Dichloride on the Grafting of Acrylic Acid onto Poly(vinyl chloride) Fibers

I. Monomer mixture, AA:Water=60:40, $[Fe^{++}] = 2 \times 10^{-3}$ mol/l

Dose rate rad/h	Irradiation time min	Dose rad	Graft %	Amount of homopolymer outside of fiber
2.6×10^5	120	5.2×10^5	0.3	Small
3.0×10^4	960	4.8×10^5	2.1	Small

II. Monomer mixture, AA:Water:EDC=60:20:20,
 $[Fe^{++}] = 2 \times 10^{-3}$ mol/l

2.6×10^5	5	2.2×10^4	19.3	Very small
"	15	6.5×10^4	28.4	"
"	30	1.3×10^5	44.2	Small
3.0×10^4	5	2.2×10^3	9.2	Very small
"	15	6.5×10^4	15.5	"
"	60	3.0×10^4	22.3	"
5.5×10^3	15	1.4×10^3	6.5	Very small
"	30	2.8×10^3	10.1	"
"	60	5.5×10^3	14.1	"

Fig. 1 Grafting of acrylic acid onto drawn poly(vinyl chloride) fiber at 23°C.

Monomer mixture: AA-ethylene dichloride-water (60:20:20, by vol.), $[Fe^{++}] = 2 \times 10^{-3}$ mol/l. Solid lines refer to the grafting in a stretched state, dotted line refers to the grafting in a slacked state.

あった。モール塩はPVC繊維内部へは浸入しないので、繊維内での重合を妨げず、繊維外部溶液での重合を抑え、また僅かに生成したポリマーの分子量を低下させるので、その抽出除去も容易になると思われる^(6),7)。したがって、重合速度、ホモポリマーの生成を考慮するとグラフト繊維の作製は線量率の高い方が有利である。なおグラフト

重合に及ぼすモノマー液の組成、モール塩の濃度の影響等については別に報告する。

b. 電子線による含浸法グラフト重合。前項の実験から、 γ 線よりも1000倍も高い線量率の電子線を使えば短時間の照射でグラフト繊維が得られると期待される。PVC繊維を上の実験と同一組成のモノマー混合液に16時間浸漬し、ひきあげて、そのまま、あるいは濾紙にはさんで余分の液をしぼりとり、それぞれ繊維重量に対し、AAを約200%、または約50%含浸させた。電子線の照射によるグラフト重合の実験結果を表2に示す。試料を加速器の照射窓下を1回通過させると線量率0.05 Mrad/sec, 0.1 Mrad/secで照射量は0.1 Mrad, 0.2 Mradとなる。グラフト率はこの条件で20~30%に達した。含浸率が大きい方がグラフト重合速度は幾分か大きい。しかしなが

ら繊維に含浸されたモノマー量に対するグラフト重合したモノマー量の比率、すなわちモノマー利用率は、モノマー含浸率約200%、約50%に対しそれぞれ20~50%、75~85%であった。線量が0.8 Mradまではグラフト繊維の着色はみられなかった。

c. グラフト重合速度と線量率の関係。 γ 線浸漬法ならびに電子線含浸法のグラフト重合の実験結果からグラフト重合の初期速度を求め、線量率に対して両対数プロットすると図2の結果が得られる。なお含浸法は、浸漬法により近い条件のAA含浸率約200%の実験結果を採用した。図からグラフト重合初期速度の線量率依存性を示す指数 α は0.72である。われわれはポリエステル繊維へ

Table 2 Impregnation Grafting of Acrylic Acid onto PVC Fibers

Monomer mixture:

AA-H₂O-EDC (60:20:20, by vol.) $[Fe^{++}] = 2 \times 10^{-3}$ mol

Irradiation: V.d.G. electrons

a. Pick up of AA, about 200%

Dose rate Mrad/sec.	Dose Mrad	Graft %
0.05	0.1	27.4
0.1	0.2	32.9
0.1	0.4	36.9
0.1	0.8	100.1

b. Pick up of AA, about 50%

Dose rate Mrad/sec.	Dose Mrad	Graft %
0.05	0.1	19.4
0.1	0.2	29.5
0.1	0.4	31.0
0.1	0.8	37.8

Fig. 2 Influence of dose rate on the grafting of acrylic acid onto PVC fiber at 23°C. Pick up of AA, 200%.

のAA水溶液を用いるグラフト重合において $\alpha=0.75$ の値を得ているが⁶⁾, PVC-AA系のグラフト重合においてもほぼ一致する値が得られた。

3.1.2 PVC織布へのグラフト重合

PVC織布2種について含浸法電子線照射によるグラフト重合を含浸時間を変えて試みた。枠にはった緊張状態(A)とモノマー混合液を含浸させて、そのままの自由な無緊張状態(B)で電子線を照射した(表3)。含浸させる時間がグラフト率に影響することがわかる。無緊張下の方が高いグラフト率が得られる。無緊張下でグラフト重合した場合は収縮がおこる。織布の場合はフィラメントに比べてグラフト重合速度が小さかった。布の方が、糸によりがかり、モノマーの浸透速度が遅いためと思われる。フィラメントの場合は含浸時間が0.5時間、16

Table 3 Impregnation Grafting of Acrylic Acid onto PVC Fabrics
Monomer mixture: Same as in Table 2
Irradiation: V.d.G. electrons

1. 5.6 mg/cm² (thickness)

Immersion time ^{a)} h	Irradiation condition ^{b)}	Dose rate rad/sec	Dose Mrad	Graft %
7	A	0.05	0.4	4.5
31	A	0.05	0.4	13.7
31	B	0.05	0.4	24.8

2. 21 mg/cm² (thickness)

0.3	A	0.05	0.4	10.9
16	A	0.05	0.4	20.0
16	B	0.10	0.4	28.6

^{a)} Immersion at 23°C before irradiation

^{b)} A: in a stretched state, B: in a slacked state

時間の間にグラフト重合速度にほとんど差異はなかったが布の場合は表3にみられるように含浸時間の影響は大きい。

3.2 グラフト繊維の性質

前項の方法によって得たグラフト繊維の、強伸度、熱収縮性、耐炎性、染色性、吸湿性などを検討した。

3.2.1 強度的性質

インストロン試験器を用い、23°C、65%RHの条件下で測定した。試料長1cm、20本測定の平均値を表4に示す。繊維の強力はグラフト率50~60%までは低下しない。グラフト率が100%に近づくと低下し、グラフト率112%では、原繊維の強力11.6gから8.6gに低下した。グラフト重合により断面積が増大し、PAAは強度にはほとんど寄与しないから、強度は当然低下することになる。伸度はグラフト率80%まではほとんど変化せず112%でやや増加した。繊維の初期ヤング率はグラフト率が増えると僅かに低下するが、112%になると再び増大した。

3.2.2 熱収縮性

PVC繊維は軟化温度が低く、加熱によっていちじるしく収縮をおこす。AAのグラフト重合による熱収縮の変化を次のような方法で測定した。すなわち、単繊維に0.01g/dの荷重をかけ2°C/minで昇温して繊維長の変化を読み取り望遠鏡で読み取る。実験結果を図3に示す。原PVC繊維は70°C付近で収縮し始め、170°Cで収縮率は70%に達し、昇温を続けると収縮はやや減少するが、190°Cで溶断した。グラフト率52.1%の繊維の熱収縮性は原繊維よりもやや小さいが、200°C以上に昇温すると逆に伸長し、250°Cで溶断した。62.1%グラフト繊維は300°Cまで溶断しなかったが、熱収縮率は40%以上であった。このAAグラフト繊維の熱収縮性はANグラフト繊維に比べてかなり大きい。

熱収縮性を小さくするために熱処理の効果について検討した。50%のグラフト繊維、112%グラフト繊維に対する熱処理の熱収縮に及ぼす影響を図4に示す。熱処理はシリコンオイル中で150°C、180°Cでそれぞれ5分間行なった。熱処理の効果は顕著であり、50%グラフト繊維は180°C、5分間の熱処理で収縮率は20%程度までに抑えることが出来た。しかしながら、200°Cをこえて昇温すると伸長する傾向があらわれる。

辻・池田ら¹⁾は、AAをグラフトしたPVC繊維を二価金属塩で処理することにより熱収縮性をいちじるしく抑えることが出来ることを報告している。図5にはAAグラフト後、Ca塩転換したグラフト繊維の熱収縮測定結果を示す。グラフト率11.9%では最大50%の熱収縮を

Table 4 Tensile Properties of Acrylic Acid Graft PVC filaments

Graft %	Denier	Strength g	Tenacity g/d	Elongation %	Initial Young's mod. kg/mm ²
0	3.00	11.6	3.87	37.7	370
20.9	3.51	12.6	3.58	33.8	390
32.0	3.54	10.0	2.82	39.6	378
52.1	4.50	11.3	2.51	39.8	297
62.0	4.59	10.5	2.28	35.0	274
85.0	5.60	9.5	1.70	34.2	214
111.9	5.61	8.6	1.53	50.6	354

Fig. 3 Heat shrinkage of acrylic acid graft PVC fibers.

Fig. 4 Effect of heat-treatment on the heat shrinkage of acrylic acid graft PVC fibers.

示したが、16.9%グラフト繊維は、熱収縮率は10%程度であった。これは、辻、池田ら⁴⁾の結果と一致している。

以上は乾燥空気中での実験結果であるが、水中で行なった熱収縮性の測定結果を表5に示す。実験は繊維を水中に浸漬し、100°Cで1時間処理した後、長さの変化から収縮率を決定した。AAをグラフトしたままの繊維、グラフト後Na塩転換した繊維は、原PVC繊維と同程度あるいはむしろさらに大きく収縮した。しかしながらグラフト後の熱処理、Ca塩転換処理は耐熱

水収縮性を向上させるのに有効であることがわかる。Na塩転換処理では親水性が増大するので熱水収縮率が増加したのであろう。

3.2.3 耐炎性

AAグラフト繊維約0.2gを長さ6cmの束につくり、

Fig. 5 Heat shrinkage of AA-Ca graft PVC fibers.

Table 5 Heat Shrinkage of Acrylic Acid Graft PVC Fibers in Boiling Water

Fiber	Graft, %	Shrinkage, %
Original	0	40
PVC - AA	19.7	29
"	43.7	38
"	85.0	30
PVC - AA		
After H.T. 150°C, 5min	19.7	22
"	50.0	22
"	111.9	4
After H.T. 180°C, 5min	50.0	13
"	111.9	0
PVC - AANa	19.7	46
"	43.7	42
"	85.0	37
PVC - AACa	19.7	9
"	43.7	9
"	85.0	13

これを木綿糸にくくりつけて吊し、下端より長さ16mmの点火炎に1秒間接触させ、自己消火性があるかどうかを試験した。表6に示すとおり、ここで試験したグラフト率112%までの繊維はすべて自己消火性を保持していることがわかった。

Table 6 Flame Retardance of Acrylic Acid Graft PVC Fibers

Graft %	Cl Content %	Flame Retardance
0	56.8	S.E.*
11.7	50.9	S.E.
34.2	42.3	S.E.
53.8	36.9	S.E.
70.2	33.4	S.E.
112.4	26.7	S.E.

* Self-extinguishing

Fig. 6 Flameability test of acrylic acid- and AA-Ca-graft PVC fabrics.

アクリロニトリルをグラフトしたPVC繊維はグラフト率60%で自己消火性が失なわれた³⁾が、AAグラフト重合繊維の場合は、グラフト率が100%をこえても自己消火性を保持している。

図6はグラフト率20%のAAグラフトPVC布、AAグラフト後Ca塩に転換処理したPVC布の耐炎性を示す写真である。各試料は長さ16mmの点火炎に1秒間接触させた。いずれも自己消火性を保有しており、AA-Ca塩グラフト布は火炎にさらされた際における熱収縮がいちじるしく小さいことが示されている。ここには示さなかったが、AA-Na塩グラフト布も、AAグラフト布と同程度の耐炎性であった。PVC繊維

はAAグラフト重合によっても、グラフト後さらにNa塩、Ca塩に転換しても、耐炎性はほとんど損なわれないことが明らかとなった。PVC繊維はかなり高度にグラフト重合してもその自己消火性が失なわれないのは興味ある事実である。PVC繊維のAAグラフト物、AA-Ca塩グラフト物、AA-Na塩グラフト物の燃焼性、さらにAAを高度にグラフト重合しても自己消火性が失われない理由などについては別に詳細に報告する。

3.2.4 染色性

グラフト繊維をカチオン染料 Sevron Brilliant Red Bを用いて98℃で染色した。原PVC繊維は全く染まらなかったが、グラフト率10%の繊維は鮮明に染色することができた。またアクリル酸をグラフト後Ca塩に転換したものも容易に鮮明に染色することが可能であった。

3.2.5 吸湿性、水およびメタノール膨潤性

グラフト繊維の親水化の目安として23℃における吸湿性、水に対する膨潤性を決定した。図7に相対湿度66%RHおよび94%RHにおけるAAグラフト繊維ならびにグラフト後Na塩あるいはCa塩に転換した繊維の吸湿性を示す。AAグラフト繊維のNa塩は15~20%のグラフト率で木綿なみの吸湿性が得られる。AAグラフト繊維、グラフト後Ca塩転換繊維は、グラフト率と共に吸湿性が增大するが、66%RHではグラフト率80~90%、94%RHでは60~70%に達しないと木綿なみの吸湿性は得られなかった。グラフト率30~40%までの場合は、酸の形がCa塩の形のグラフト繊維よりも幾分吸湿性が高い傾向を示した。これらのAAグラフトPVC繊維の挙動はわれわれの行なったAAグラフトポリエステル繊維のそれとほぼ同様である⁸⁾。

Fig. 7 Moisture regain of acrylic acid graft PVC fibers at 23°C.

(○) Acid form, (●) Na form, (▲) Ca form.

次に各グラフト繊維の水に対する膨潤度を測定した。グラフト繊維を23℃の水に浸漬し、24時間後にひき上げ、繊維表面に付着した余分の水を濾紙で拭い、重量を測定し、次式を用いて水膨潤度を算出した。

$$\text{水膨潤度} = \frac{\text{水膨潤後の重量} - \text{水膨潤前の重量}}{\text{膨潤前の重量}} \times 100$$

実験結果を図8に示す。傾向は吸湿性の結果と同様で、

Fig. 8 Swelling of acrylic acid graft PVC fibers in water at 23°C. (○) Acid form, (●) Na salt form, (▲) Ca salt form.

AA-Na グラフト物が、水膨潤性が最も大きい。AA、AA-Ca グラフト物は、それよりもかなり小さく、やや前者が大きい程度の水膨潤性を示した。グラフト率30%のAA-Na グラフト繊維は、それ自体の重量と同量の水を膨潤吸収する。

次に各グラフト繊維のメタノールに対する膨潤度を測

Fig. 9 Swelling of acrylic acid graft PVC fibers in methanol at 23°C. (○) Acid form, (●) Na salt form, (▲) Ca salt form.

定した。PAAはメタノールに溶解もしくは膨潤する。実験結果を図9に示す。AA グラフト物はメタノールに対してよく膨潤するが、AA-Na、AA-Ca グラフト物ともにメタノールに対してはほとんど膨潤しなかった。

PVC フィルムへのメタクリル酸のグラフト物は、PVC 鎖とポリメタクリル酸鎖との間に強い相互作用があり、幹ポリマーと枝ポリマーの相溶性が良好であり、水、メタノールに対して膨潤性をもたないと報告されている⁹⁾。しかしながらAA グラフトPVC 繊維の場合は、水ならびにメタノールに対してかなりよく膨潤する。

4. 総 括

PVC 繊維へAAの放射線によるグラフト重合を試み、得られたグラフト繊維の二、三の性質を測定して次の結果を得た。

- 1) PVC 繊維へのAAのグラフト重合はPVCの膨潤剤として二塩化エチレンを用い、少量のモル塩を添加したAA-二塩化エチレン-水の混合液を使用することにより、AAホモポリマーの繊維外における生成をおさえて、円滑に行うことができる。
- 2) この系のグラフト重合速度は大きく、含浸法により0.1 Mrad/secの電子線を用いると2秒の照射で30%のグラフト率が得られ、モノマーの利用率は80%以上であった。
- 3) グラフト重合の強度的性質に及ぼす影響は小さく、グラフト率50~60%までは強度はほとんど変化しなかった。
- 4) AA グラフトPVC 繊維は空气中加熱、水中加熱による熱収縮が小さく、グラフト後の熱処理あるいはグラフト後AAをカルシウム塩に転換することにより、さらに熱収縮を小さくすることができた。
- 5) グラフト重合により耐炎性はほとんど損なわれず、AAを110%グラフトした繊維もなお自己消火性を保有していた。
- 6) グラフト率10%以上のグラフト繊維はカチオン染料により鮮明に染色できた。
- 7) AA グラフト繊維の親水性はいちじるしく改善され、グラフト率15~20%のAA-Na グラフト繊維は木綿程度の吸湿性を示した。

〔付記〕 本報告の一部分は繊維学会昭和50年年次大会(昭和50年6月10日、東京)で発表した。

文 献

- 1) 岡田紀夫, 鳥飼章子, 桜田一郎; 日本放射線高分子研究協会年報, **5**, 61(1963). 岡田紀夫, 桜田一郎; *ibid*, **6**, 57(1964)

- 2) I. Sakurada, M. Hosono, and T. Okada, Annual Report of Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI), 5022, 66 (1969)
- 3) 梶 加名子, 岡田紀夫, 桜田一郎; 織学誌, **32**, T-317 (1976)
- 4) 辻 和一郎, 池田徹雄, 黒川洋子; 織学誌, **23**, 335 (1967)
- 5) T. Okada, K. Kaji, and I. Sakurada; JAERI, 5027, 50 (1971)
- 6) J. C. Bonnes and J. R. Puig; *J. Appl. Polymer Sci.*, **15**, 553 (1970)
- 7) M. B. Huglin and B. L. Johnson; *J. Polymer Sci., A-1*, **7**, 1379 (1969)
- 8) T. Okada and I. Sakurada; JAERI, 5026, 56 (1970)
- 9) A. Chapiro and R. Gouloubandi; *European Polymer J.*, **11**, 241 (1975)

(昭和51年6月24日受理)

竹の炭化及び黒鉛化に関する研究

東京工業大学工学部 島田尚信・国松 朗
古畑研一・酒井哲也

THE CARBONIZATION AND GRAPHITIZATION OF BAMBOO

By Hisanobu Shimada, Akira Kunimatsu,
Ken-ichi Furuhashi, and Tetsuya Sakai

(Department of Textile and Polymeric Materials,
Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology,
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan)

The carbonization and the graphitization of bamboo was studied. Bamboo has high crystallinity, high degree of orientation and is a composite material in nature consisting of fibrous and soft connective tissues.

The thermal decomposition of the soft connective tissue started at lower temperature and more vigorously as compared with that of the region of fibers. This tendency is more obvious at slow heating rates in the carbonization process.

Graphite-like crystallites are formed preferentially around the fibrous tissue, which has a high degree of orientation and high crystallinity in the raw material. The laminar two-dimensional structure of carbon was formed at the early stage of the graphitization process and then the growth in the direction perpendicular to the plane followed.

The layer distance of the graphitized sample (3.37Å), which was somewhat different from that of the natural graphite (3.354Å), and other experimental data showed that bamboo is one of the non-graphitizing materials.

(Received June 24, 1976)

1. 緒 言

炭素材料に関する研究は近年各方面で発展の一途をたどっている。炭素材料は、形状によって炭素繊維と炭素質材料(粉末及び固形物)とに大別される。炭素繊維は複合材料用繊維として優れた性質を有し、CFRP及びCFRM等を中心として、その利用分野が拡大されつつある。この炭素繊維の微細構造に関する研究も進み、X

線による結晶解析、結晶配向の研究^{1)~3)}、電子顕微鏡による表面、断面の観察等^{4)~6)}の報告がある。また、一方で炭素繊維と炭素基材とよりなるC-C-COMPOSITEの分野からの炭素材料の研究が行なわれ、偏光顕微鏡による黒鉛結晶子の配向性に関する測定も報告されている⁷⁾。

天然物の炭化の研究においては、アラスカヒノキによる不均一黒鉛化に関する研究⁸⁾が行なわれ、木炭の不均