ノート

(昭和 54 年 8 月 5 日受理)

6-ナイロン繊維に対するプロピレン
スルフィドのアニオングラフト重合
とグラフト繊維の重金属吸着

福井大学工学部 池田功夫・福沢 隆*・鈴木公宏

ANIONIC GRAFT-POLYMERIZATION OF PROPYLENE SULFIDE
ON NYLON 6 FIBERS AND ADSORPTION OF
HEAVY METAL SALTS ON THE GRAFTED FIBERS

By Isao Ikeda, Takashi Hukuzawa and Kimihiro Suzuki

(Department of Fibers and Colour Chemistry, Faculty of Engineering,
Fukui University, Bunkyo, Fukui City, Japan)

The anionic graft-polymerization of propylene sulfide (PS) on the alkali-metallated nylon 6 fibers and the adsorption of heavy metal salts such as AgNO_3 and HgCl_2 on the grafted fibers were investigated.

PS is easily graft-polymerized in the polar aprotic solvents such as dimethyl sulfoxide, dimethylformamide and etc., and is hardly graft-polymerized in the nonpolar solvent such as benzene. AgNO_3 and HgCl_2 are adsorbed by the poly (PS) graft-chains of the grafted fibers. Application of Langmuir's equation to the adsorption of AgNO_3 shows that the amount of saturated adsorption per repeating unit of poly (PS) is 0.50~0.54 mol.

(Received August 5, 1979)

1. 緒 言

6-ナイロン繊維に対するアニオングラフト重合の研究としてはビニルモノマーを用いた例が多く、山口ら¹⁾はメタクリロニトリルおよびメタクリル酸メチル、著者ら²⁾はアクリロニトリルのグラフト重合について報告している。一方エチレンオキシドのような環状モノマーのグラフト重合の研究³⁾もあるが、エピサルファイドのグラフト重合は見あたらない。

そこで本報告では6-ナイロン繊維に対する各種モノマーのアニオングラフト重合の一環として、まずアルカリメタル化6-ナイロン繊維によるプロピレンスルフィド(PS)のアニオングラフト重合について検討した。さらに硫黄を配位原子として含む高分子はその機能として

重金属の捕集吸着性が知られている^{4,5)}ので、ポリプロピレンスルフィド(PPS)グラフトナイロン繊維についても水溶液中の AgNO_3 および HgCl_2 のような重金属塩の吸着性について検討した結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試料および試薬

実験に供した6-ナイロン繊維は前報²⁾と同じものを用いた。PSは市販特級品(純度98%以上)を、 AgNO_3 および HgCl_2 は市販一級品をそのまま使用した。

2.2 6-ナイロン繊維のメタル化およびメタル化度の測定

前報²⁾の通り行なった。

2.3 アニオングラフト重合

アルカリメタルのメトキシド・メタノール溶液によりメタル化されたナイロン繊維を所定濃度のPS溶液20 mlに浸せし、30℃で24時間振とう下に反応させた。反

* 現在の所属：大日染加工(株) 京都市南区東九條
Present address: Dainichisomekako Co. Ltd.,
Higashikujo, Minami-ku, Kyoto, Japan.

応後繊維を取り出して1%酢酸メタノール溶液の中に入れて重合を停止させ、メタノール洗浄した後ベンゼンにより20時間以上ソックスレー抽出してPPSホモポリマーを除き、乾燥精秤して繊維の重量増加よりグラフト率を求めた。

2.4 グラフト鎖の単離および分子量測定

グラフトナイロン繊維0.3~0.5gを細かく切断し、これに6N塩酸50mlを加え、逆流冷却器を付けて115℃で1.5時間加水分解を行なった。ついで大量の水の中に注入して沈殿したPPSを酸性がなくなるまで十分に水洗し60℃で真空乾燥した。ついでベンゼンに0.4~0.7g/100ml濃度に溶解し、オンワルド粘度計を用いて25℃で粘度を測定し(1)式により重量平均分子量を算出した⁶⁾。

$$[\eta] = 0.33 \times 10^{-4} M_w^{0.88} \quad (1)$$

分子量分布はGPC(東洋ソーダKK製, HLC-807型)によりテトラヒドロフランを溶媒として測定した。

2.5 グラフトナイロン繊維による重金属塩の吸着

PPSグラフトナイロン繊維0.07gを所定濃度の AgNO_3 水溶液または HgCl_2 水溶液25mlに浸せきし、25℃で24時間暗所で振とう下に吸着反応させた。吸着量の測定は、 AgNO_3 の場合はVolhard法で吸着浴の AgNO_3 濃度を測定し、浴の AgNO_3 濃度の変化から吸着量を求めた。 HgCl_2 の場合は反応後繊維を取り出して水洗し60℃で真空乾燥精秤して繊維の重量増加より吸着量を求めた。

3. 結果と考察

3.1 メタル化ナイロンに対するPSのアニオングラフト重合

種々のメタル化度を有するナイロン繊維につき、PS濃度2.97mol/l(25vol%)のベンゼン、*n*-ブチロニトリル、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド(DMF)およびジメチルスルホキシド(DMSO)溶液中でグラフト反応を行ないグラフト率とメタル化度との関係を求めると溶媒の種類の影響は図1、メタルの種類の影響は図2のようである。

図1によるとDMSO($\epsilon=46.7$)、DMF(36.7)、アセトニトリル(37.5)、*n*-ブチロニトリル(20.3)のような誘電率の大きい溶媒ではグラフト反応が起り、溶媒の誘電率が大きいほどグラフト率は大きな値を示すが、ベンゼン($\epsilon=2.3$)のような誘電率の小さい溶媒では結合Naをもたないナイロンと同じ程度しか反応しないことがわかる。これは誘電率の大きい溶媒中では活性中心のイオン対が解離した状態、いわゆる遊離イオンによる重合が起るためグラフト反応性が大きいのにに対し、誘電率の小

Fig. 1. Relationship between PS grafting and degree of Na metallation in various solvent-PS media.

Solvents of the reaction solution:

○; DMSO, □; DMF, ◇; Acetonitrile, ●; *n*-Butyronitrile, △; Benzene

Fig. 2. Relationship between PS grafting and degree of metallation in DMSO-PS medium with Li, Na and K.

Alkali metals:

□; K, ○; Na, △; Li

さい溶媒ではイオン対が解離しにくく、活性中心へのモノマーの攻撃が起りにくいためグラフト反応性が小さいものと思われる。またグラフト率はNa化度に対して極大を示している。これはモノマーおよび使用した溶媒に不溶性のPPSがナイロン繊維内部へのモノマーの浸透を妨げ、Na化度が大きい場合にはその程度が大きくなって、後述するようにグラフト鎖の数が減少するため

グラフト率は低下するものと思われる。

図2によるとLi, Na, Kの3種の金属のいずれも金属化度に対してグラフト率は極大を示し、極大グラフト率は $Li < Na < K$ の順になることがわかる。これはDMSOのような極性溶媒中でも金属の電気陰性度がグラフト率に影響をおよぼすことを示しており、電気陰性度の小さいKではイオン解離した生長末端へのモノマーの攻撃が起りやすく、グラフト鎖の分子量および数が増大するためグラフト率は増大するものと思われる。

DMSOを溶媒として作製されたPPSグラフトナイロン繊維を塩酸で分解してPPSグラフト鎖を単離し、そのベンゼン溶液粘度から(1)式を用いて重量平均分子量 $\bar{M}_w$ を求め、またグラフト鎖の分子量分布 $(\bar{M}_w/\bar{M}_n)$ をGPCにより測定し、両者の値からPPSグラフト鎖の数平均分子量 $(\bar{M}_n)_m$ を求めた。一方結合金属量とグラフト率とから開始剤効率を100%と仮定した見かけの数平均分子量 $(\bar{M}_n)_c$ を計算し、 $(\bar{M}_n)_c/(\bar{M}_n)_m$ を見かけの開始剤効率とすると表1が得られる。これによると3種の金属のいずれも金属化度による分子量の変化は小さく、金属化度および金属の電気陰性度の増大とともに開始剤効率は減少している。

グラフトナイロン繊維の溶解性を6-ナイロンの溶剤である*m*-クレゾール、フェノール・エタノール・水(50:25:25)混液、ギ酸、トリフルオ酢酸、PPSの溶剤であるベンゼンおよび反応溶媒のDMSOを用いて調べると表2が得られる。これによるとグラフトPPS量が増加するほど6-ナイロンの溶剤に対するグラフト繊維の溶解性は減少し、PPSホモポリマーの溶剤であるベンゼンにも不溶性であることからPPSと6-ナイロンとが化学的に結合した構造をもつグラフトコポリマーが生成していることを示すものと思われる。

3.2 PPSグラフトナイロン繊維による重金属塩の吸着

グラフト率約50%のPPSグラフトナイロン繊維による $AgNO_3$ または $HgCl_2$ の吸着反応を行ない、PPSグラフト鎖1g当りの重金属塩の吸着量(mmol/g PPS)と重金属塩濃度との関係を求めると図3のようになる。 $AgNO_3$ 、 $HgCl_2$ のいずれも濃度の増加とともに吸着量は増大し、約0.05 mol/l以上で平衡になり平衡値は $HgCl_2$ より $AgNO_3$ の方が大きいことがわかる。

種々のグラフト率のPPSグラフトナイロン繊維による $AgNO_3$ の吸着反応を行ないグラフト繊維1g当りの

Table 1. Molecular weight of the graft chains formed onto the metallated nylons in the PS-DMSO medium.

Kind of metal	PS conc. (mol/l)	Degree of metallation (mmol/unit)	PS grafting (%)	Molecular weight measured $\bar{M}_w$ ($\bar{M}_n$) ^a		Molecular weight calculated ^b ($\bar{M}_n$) _c	($\bar{M}_n$) _c / ($\bar{M}_n$) _m
Li	2.97	6.5	45.2	33806	17160	7858	0.46
	2.97	7.9	22.5	31550	14539	3218	0.22
Na	2.97	5.6	44.2	25177	12046	8919	0.74
	2.97	8.3	49.1	33113	17707	6685	0.38
	2.97	29.4	18.4	27990	12722	707	0.06
	5.95	29.4	26.6	24266	11392	1022	0.09
	8.92	29.4	23.3	14093	6616	896	0.13
K	2.97	5.7	91.7	41879	24928	18179	0.73
	2.97	9.8	66.5	45290	20775	7668	0.37

^a) Calculated from $\bar{M}_w$ and molecular distribution measured by GPC.

^b) Initiator efficiency is assumed to be 100%.

Table 2. Solubility of graft copolymer.

Solvent	6-Nylon	Grafted nylon with 25% grafting	Grafted nylon with 85% grafting	PPS
<i>m</i> -Cresol	○	○	○	○
Phenol-ethanol-water (50:25:25) mixture	○	○	×	×
Formic acid	○	△	×(100°C)	×
Trifluoroacetic acid	○*	○*	○*	○
Benzene	×	×	×	○
DMSO	×	×	×	×

○; Soluble (* Solution separates into two layers), △; Partially soluble,

×; Insoluble, room temperature

Fig. 3. Relationship between adsorbed AgNO_3 or HgCl_2 and AgNO_3 or HgCl_2 concentration. Heavy metal salts: $\circ$; AgNO_3 , $\triangle$; HgCl_2

Fig. 4. Relationship between adsorbed AgNO_3 and AgNO_3 concentration with various PS graftings. PS graftings: $\circ$; 49%, $\triangle$; 39%, $\square$; 26%, $\times$; 0%

AgNO_3 吸着量 (mmol/g graft) と AgNO_3 濃度との関係を求めると図4のようになる。グラフト率0すなわちナイロン繊維では AgNO_3 の吸着はほとんど起らず、グラフト繊維ではグラフト率が増加するほど平衡吸着量は増大することがわかる。しかし PPS グラフト鎖 1g 当りの吸着量は3種のグラフト繊維ではほとんど差がなく、 AgNO_3 の吸着はグラフト繊維の PPS 成分によってのみ起こることが明らかとなった。

いま AgNO_3 初濃度 C (mol/l), 平衡吸着量 X (mol/l) の間に(2)式の Langmuir の吸着等温式を適用すると図5のように各グラフト率の繊維に対してそれぞれ直線

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\alpha\beta C} \quad (\alpha, \beta \text{ は定数}) \quad (2)$$

Fig. 5. Relationship between $1/X$, i.e., the reciprocal of the equilibrium adsorption amount of AgNO_3 and $1/C$ with various PS graftings.

PS graftings:

$\circ$; 49%, $\triangle$; 39%, $\square$; 26%

関係が得られた。この直線を延長して得られる縦軸の截片 $1/\alpha$ から $C \rightarrow \infty$ の場合の飽和吸着量が求められ、グラフト率 26~49% の範囲で PPS の基本モル当り 0.50~0.54 モルの値が得られた。

AgNO_3 の吸着反応におよぼす温度の影響を 25~60°C の範囲で調べ、各温度の平衡吸着量の対数と $1/T$ とをプロットすると直線関係が得られた。この直線の傾きから吸着熱を求めると -1.15 kcal/mol の値が得られ、グラフト繊維による AgNO_3 の吸着は温度による影響が小さいことがわかった。

PPS グラフトナイロン繊維に吸着された AgNO_3 の脱着溶解性を検討するため AgNO_3 吸着グラフト繊維を 0.1 N 硝酸水溶液 20 ml に 25°C で 24 時間浸せし、 AgNO_3 の脱着率を求めた。その結果 AgNO_3 吸着量の多いグラフト繊維ほど脱着されやすく、脱着率は AgNO_3 吸着量 3.7 mmol/g PPS の 20% から 5.5 mmol/g PPS の 53% へと増大した。このようにグラフト繊維に吸着した AgNO_3 は硝酸水溶液によって脱着されるため、グラフト繊維の再利用が可能なのと思われる。

付記：本研究の概要は昭和 54 年 6 月繊維学会年次大会(東京)で発表された。種々ご鞭達いただいた京都大学工学部東村敏延教授に感謝申し上げます。またナイロン試料を寄贈されたユニチカ KK に感謝致します。

文 献

- 山口 格, 佐々木栄一, 前沢次朗, 増山高之; 高分子学会, 第 18 回年次大会講演要旨集, p. 436 (1969)
山口 格, 佐々木栄一, 前沢次朗, 河本正夫; 高分

- 子化学, **30**, 699 (1973)
- 2) 池田功夫, 木戸猪一郎, 鈴木公宏; 日化会誌, 1974, 1329
- 3) 山口 格, 前沢次郎, 佐々木栄一, 河本正夫; 高分子化学, **30**, 331 (1973)
- 4) T. Saegusa, S. Kobayashi, K. Hayashi, and A. Yamada; *Polymer J.*, **10**, 403 (1978)
- 5) H. Nishide, J. Deguchi, and E. Tsuchida; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 3498 (1976)
- 5) E. Cohen, Y. Avny, and A. Zilkha, *J. Polym. Sci. A-1*, **9**, 1469 (1971)
-