一般報文

(平成2年9月3日受理)

空气中前照射法によるナイロン6 繊維への
スチレンのグラフト重合

ユニチカ中央研究所 岩崎 立夫*・富田 耕右

GRAFT POLYMERIZATION OF STYRENE ONTO NYLON 6 FIBER
BY PRE-IRRADIATION IN AIR

By Tatsuo Iwasaki* and Kosuke Tomita

Research and Development Center, Unitika Ltd., Uji, Kyoto, 611 Japan

ABSTRACT: Styrene was grafted onto nylon 6 fibers by a pre-irradiation technique in air. The effects of experimental conditions, such as the pre-irradiation dose, the irradiation intensity and the polymerization temperature, on the apparent percent graft as well as on the molecular weight and mole number of grafted polystyrene were investigated. The molecular weight of the grafted polystyrene was determined by the intrinsic viscosity measurement after the hydrolysis of the backbone in concentrated hydrochloric acid. An optimum irradiation dose was observed to attain the highest apparent percent graft and the highest molecular weight of grafted polystyrene. The molecular weight of grafted polystyrene decreased with the increase in the number of grafted polystyrene and the rise in the polymerization temperature, when compared at a fixed irradiation dose.

(Received September 3, 1990)

1. 緒 言

ナイロン6に種々のビニルモノマーを放射線によりグラフト重合させることが種々行われている。ビニルモノマーとしては、アクリル酸メチル[1]やメタクリル酸メチル[2]などに研究例が見られる。一般に、ナイロン6に対する γ 線グラフト重合においては、通常の共存照射法ではグラフト化が困難とされている。また、真空中前照射法は、その方法自体が操作的に煩雑であるばかりでなく、再現性も乏しいといわれている。一方、空气中前照射法は、従来からポリエチレン等[3]を初めとして多くの検討がなされ、ペルオキシド法として良く用いられる[4]。

本報では、ナイロン6に空气中前照射法によってスチレンをグラフト重合させた結果を述べ、グラフト重合率やグラフト部ポリスチレン(枝ポリスチレン)分子量に及ぼす前照射線量、線量率、グラフト温度などの諸要因の影響について考察した。枝ポリマーの分子量を正確に知るためには、幹ポリマー成分を完全に除去することによ

り枝ポリマーのみを分離精製することが必要である。セルロースへのスチレングラフト重合の系など[5]では幹ポリマーのセルロースを加水分解することにより、枝ポリスチレンの分子量が検討されている。それに対して、ナイロン6の場合は、幹ポリマーの分解が困難なため今まで枝ポリマーの解析があまりなされていなかった。われわれは、濃塩酸処理により幹ナイロンが効果的に加水分解されることを見出したので、この方法を用いて、枝ポリスチレンを分離精製しその特性を解析した。

2. 実 験

2.1 試 料

本研究ではナイロン6試料として、延伸糸($M_n=2.05 \times 10^4$)および未延伸糸($M_n=1.67 \times 10^4$)をアルコール/ベンゼン混合溶液から精鍊したものを用いた。スチレンモノマーは市販品をアルカリ洗浄後、水洗し、塩化カルシウムで脱水後、減圧蒸留を2回行うことにより精製した。

2.2 前 照 射

γ 線前照射は、コバルト60 γ 線照射装置(315 Ci)によ

*現在の所属：日本エステル株式会社

り、空气中室温条件下で行った。照射線量率は、主に $1.04 \times 10^4 \text{ R/h}$ であった。

2.3. グラフト重合

ナイロン6試料へのスチレングラフト重合の一例を示すと次の通りである。前照射ナイロン6試料300mg およびスチレンモノマー15mlを重合用試験管に入れ、真空ラインに接続、凍結・脱気を繰返して系中の空気を除去し、 10^{-4} mmHg 程度の真空下で溶封する。これを 100°C の油浴中で重合した。この条件下ではナイロン6繊維は完全にスチレンモノマー中に浸漬していた。

2.4 重合体の分離精製

グラフト重合後の生成重合体を沸騰ベンゼン中で10時間抽出することにより、共存するホモポリスチレンを除去し、 50°C で真空乾燥した。見掛けのグラフト率は重量増加から、式1により求めた。

$$\text{見掛けのグラフト率}(\%) = [(W_t - W_i)/W_i] \times 100 \quad (1)$$

ここで、 W_i は重合前のナイロン、 W_t はグラフトポリマーの重量を表わす。

グラフトポリマーを加水分解するために、グラフトポリマーを35%濃塩酸中に浸漬し、 100°C で15分間加熱した。加水分解後の残存ポリスチレン(枝ポリスチレン)を水洗し、 50°C で真空乾燥した。これらの分離精製スキームは以下の通りである。

枝ポリスチレンの分子量を求めるために、精製後の試料をトルエンに溶解し、ウペローデ希釈型粘度計を用いて 30°C で固有粘度を測定し、式2[6]から平均分子量を算出した。

$$[\eta] = 0.55 \times 10^{-4} M_n^{0.81} \quad (2)$$

3. 結果と考察

3.1 スチレングラフト重合

まず最初に、それぞれの前照射線量において、 100°C におけるグラフト率-重合時間曲線を求めた。図1は未延伸ナイロン6糸、および図2は延伸糸について得られた結果を示す。ここでは、所定条件下でホモポリスチレンを除去した後の実測値のグラフト率であるため、見掛けのグラフト率(apparent percent graft)と表示した。図1, 2より明らかなように、未延伸糸に比べ、延伸糸のグラフト率は低い。これは、繊維の配向程度およびそれに依存するスチレンモノマーの拡散の差によるものと考えられる。つまり、延伸糸では分子配向のためにモノマーによる膨潤作用が妨げられ、重合が試料表面に限られるためにグラフト率が小さくなると考えられる。

また、グラフト率-重合時間曲線の形状は、前照射線量によって大きく変化している。すなわち、比較的低線量($1 \times 10^6 \text{ R}$ 以下)領域においてはグラフト率曲線は加速

Fig. 1. Relationship between polymerization time and apparent percent graft of undrawn nylon-6 fiber for various pre-irradiation dose: (○) without irradiation, (⊙) $1.6 \times 10^5 \text{ R}$, (●) $5.6 \times 10^5 \text{ R}$, (◇) $1.2 \times 10^6 \text{ R}$, (◆) $5.6 \times 10^6 \text{ R}$, (△) $1.1 \times 10^7 \text{ R}$.

Fig. 2. Relationship between polymerization time and apparent percent graft of undrawn nylon-6 fiber for various pre-irradiation dose: (○) without irradiation, (⊙) $1.6 \times 10^5 \text{ R}$, (●) $5.6 \times 10^5 \text{ R}$, (◇) $1.2 \times 10^6 \text{ R}$, (◆) $5.6 \times 10^6 \text{ R}$.

型の傾向を示すのに対して、照射線量の増加に伴い、この傾向は次第に小さくなる。 $1.2 \times 10^6 \text{ R}$ 以上の高線量ではグラフト率は重合初期において急激な増加を示し、それ以後、反応はむしろ遅くなっていき、ある極限值に収斂していく傾向を示す。同様の現象はポリプロピレンのアクリロニトリルのグラフト重合においても報告されている[7]。さらに、グラフト率の極限值は高線量程小さ

Fig. 3. Relationship between polymerization time and apparent percent graft at a constant pre-irradiation dose (1.2×10^6 R) for various polymerization temperatures: (○) 80 °C, (●) 100 °C, (◇) 120 °C, (◆) 140 °C.

Fig. 4. Arrhenius plots for the data shown in Fig. 3.

くなっているが、この原因は必ずしも明らかでない。

3.2 重合温度の影響

生成ペルオキシドの熱分解速度や幹ナイロンの膨潤度は環境温度によって著しく影響を受けるため、グラフト重合は温度に対して強い相関性を示すことになる。

図3は、一定の線量率(1.2×10^4 R/h)で1時間γ線前照射を行ったナイロン6フィルム($M_n = 4.0 \times 10^4$, 未延伸)表面への種々の重合温度におけるグラフト率-重合時間曲線を示す。図3から、80°C以下の重合温度ではほとんどグラフト重合が進行しないことが示唆される。さらに、80および100°Cでの実験曲線は加速型を示すのに対して、より高温の場合には、反応初期において急激な上昇が認められ、次第に飽和値に近づいてゆく傾向を示す。

図3のグラフト率-重合時間曲線の初期勾配よりグラ

フト速度 R_G を算出し、Arrheniusプロットを行うと、図4に示されるような直線が得られる。この直線より、見掛けの活性化エネルギーとして21.9 kcal/molの値が得られた。

一般に Arrhenius 式より速度定数は式3で与えられる。

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (3)$$

従って、ペルオキシド分解の速度定数を k_d 、連鎖成長の速度定数を k_p 、停止の速度定数を k_t とすると、通常のラジカル重合では、重合速度は $k_p \cdot k_d^{1/2} / k_t^{1/2}$ の関数となり、これに Arrhenius 式を適用すると式4が導かれる。

$$k_p \cdot k_d^{1/2} / k_t^{1/2} = (A_p A_d^{1/2} / A_t^{1/2}) e^{-[E_p + (E_d - E_t)/2]/RT} \quad (4)$$

従って、本グラフト重合が通常のラジカル重合則に従うものとする、見掛けの活性化エネルギー E_a は個々の活性化エネルギーと式5で関係づけられる。

$$E_a = E_d/2 + (E_p - E_t)/2 \quad (5)$$

ここで、ナイロンの E_d を 26 kcal/mol [8]、スチレンの $E_p - E_t/2$ を 6.5 kcal/mol [9] とすると式5から $E_a = 19.5$ kcal/mol という値が得られ、図4から実験的に得られた値とほぼ等しくなる。つまり、本グラフト重合系の活性化エネルギーはスチレンの均一重合のそれに近いといえる。

3.3 グラフトポリマーの加水分解

通常、グラフト率は幹ポリマーに対するポリマーの重合増加で定義されるため、グラフト率が同じであっても、グラフト条件により枝ポリマーの分子量や数が異なると同一に論ずることができなくなる。セルロースやゴムなどのグラフトポリマーの場合には、酸加水分解やオゾン分解などによって幹ポリマーを完全に分解することにより、枝ポリマーを分離する方法がよく知られている [10]。ナイロンでは、これらの方法は有効でなく、濃硫酸を用いて140°Cで加水分解できるという報告もある [11]、ナイロン-スチレングラフトポリマーを濃硫酸で加水分解すると、残存するポリスチレンはゲルとなり不溶化してしまう。

われわれは、種々の加水分解の検討を行った結果、濃塩酸による加水分解では得られたポリスチレン(枝ポリマー)がベンゼン、トルエンなどの通常の溶剤に可溶となることを見出した。さらに、ポリスチレンが濃塩酸処理に対して安定であるかどうかを調べるために、ポリスチレンを濃塩酸中100°C、15時間浸漬処理してその分解性を検討した。結果を表1に示す。表1から明らかにように、ポリスチレンは本研究における濃塩酸処理条件下では安定であることが示された。

また、濃塩酸処理で得られたポリスチレンの元素分析

Table 1 Intrinsic Viscosity of Polystyrene

Sample	Treating conditions	[η](dl/g)(toluene, 30 °C)	
		Original	Treated
PSt-A	12 N HCl, 100 °C, 15 h	1.55	1.55
PSt-B	12 N HCl, 100 °C, 15 h	1.40	1.39

および赤外吸収スペクトル測定を行った結果、ナイロン成分は測定上無視できることが明らかとなった。

3.4 枝ポリスチレンの特性に対する照射線量の影響

γ 線前照射によってナイロンに生ずるペルオキシドの量は前照射線量の増大に伴って増加するため、最終的に得られる枝ポリスチレンの分子量や数は当然変化するはずである。図5および6は、一定の線量率(1.04×10^6 R/h)で種々の前照射線量(dose)になるように前照射した後、それぞれ、4時間および10時間グラフト重合した場合の枝ポリマーの平均分子量と前照射線量との関係を示す。図5から明らかなように、重合時間が短い場合には、枝ポリマーの分子量は前照射線量の増加に伴って単調に減少している。一方、重合時間が長くなると(図6)、枝ポリマーの平均分子量は前照射線量が 1×10^6 R付近で極大となるような上に凸の曲線を与える。これは、前節で述べた通り、グラフト率-重合時間曲線の長時間領域において低線量では加速型となり、 1×10^6 R付近でグラフト率が極大となり、それ以上の照射線量ではグラフト率が逆に減少するという傾向と合致するものである。このことから、図1で得られたグラフト率の大小は、少なくとも部分的には枝ポリマーの分子量の大小

Fig. 5. Relationship between pre-irradiation dose and Mn of polystyrene at the shorter polymerization time (4 h): (●) graft polymer onto drawn fiber, (◆) graft polymer onto undrawn fiber, (○) homopolymer in the case of drawn fiber, (◇) homopolymer in the case of undrawn fiber.

Fig. 6. Relationship between pre-irradiation dose and Mn of polystyrene at the longer polymerization time (10 h): (●) graft polymer onto drawn fiber, (◆) graft polymer onto undrawn fiber, (○) homopolymer in the case of drawn fiber, (◇) homopolymer in the case of undrawn fiber.

によるものであることが示唆される(3.7参照)。

図5および6には、参考のために、抽出処理で集められたホモポリスチレンの分子量も示したが、明らかに枝ポリスチレンよりも常に小さい分子量を与えている。これは、グラフト重合がナイロン糸の固相表面に進むため、成長鎖の運動が制限され、停止反応が起りにくくなる(ゲル効果)ためと考えられる。この効果は延伸糸より未延伸糸においてより顕著である(図5, 6参照)。

一方、グラフト量と枝ポリスチレンの分子量が明らかになれば、グラフト数が算出できる。図7は、前照射線量とモル数であらわしたグラフト数の関係を示す。図7

Fig. 7. Relationship between pre-irradiation dose and mole number of grafted polystyrene under constant polymerization conditions (100 °C, 4 h): (●) drawn fiber, (○) undrawn fiber.

より明らかなように、照射線量の増大に伴い、グラフト数は増加し、グラフト率に見られたような(図1, 2参照)高照射線量での低下現象は認められない。このことから、高照射線量でのグラフト率の低下は枝ポリスチレンの分子量の低下がグラフト数の増加以上であることに基づくものであることが示唆される。図7において、未延伸糸が延伸糸よりも常に大きなグラフト数を与えているが、これは未延伸糸の方が膨潤度が高いため、繊維内部までスチレンモノマーの浸入が容易となりグラフト重合の生起が内部にまで進むためと思われる。

3.5 重合温度効果

一般に、ラジカル重合においては、重合温度の上昇に伴い生成ポリマーの重合度が低下することが知られており、これは、連鎖停止の機会が増大するためであると考えられている。本方法でのグラフト重合において、枝ポリスチレンの分子量やグラフト数に及ぼす重合温度の影響について検討を行った。図8は、それぞれの重合温度における枝ポリスチレンの分子量とグラフト率の関係を示すが、明らかに温度の上昇に伴って枝ポリスチレンの分子量は減少している。図8より、重合温度が同じである場合にはグラフト率が変化しても生成する枝ポリスチレンの分子量はほとんど変わらないという傾向が示されている。

図9は、各重合温度におけるグラフト数とグラフト率との相関を示すが、温度の上昇に伴ってグラフト数が増加しており、この場合にはグラフト率の増大がグラフト数の増加に因るものであることを示唆している。重合温度の上昇に伴ってグラフト数が増加するのは、ペルオキシドの分解頻度が大きくなること、およびナイロン繊維内部までの拡散が容易になることなどから説明することができる。以上のことから、重合温度を高くすることに

Fig. 8. Relationship between apparent percent graft and Mn of grafted polymer at various polymerization temperatures. Drawn fibers: (○) 100 °C, (⊙) 120 °C, (●) 140 °C; undrawn fibers: (◇) 100 °C, (◇) 120 °C, (◆) 140 °C.

Fig. 9. Relationship between apparent percent graft and mole number of graft at various polymerization temperatures. Drawn fibers: (○) 100 °C, (⊙) 120 °C, (●) 140 °C; undrawn fibers: (◇) 100 °C, (◇) 120 °C, (◆) 140 °C.

より、生成する枝ポリスチレンの分子量は小さくなり、グラフト数は増加する傾向が明らかとなった。

3.6 線量率の効果

前照射線量を一定にして線量率を変化させた場合に生成する枝ポリスチレンの分子量、グラフト数、グラフト率がどのような影響を受けるかを検討した。表2は、3

Table 2 Influence of Irradiation Dose Rate on Graft Copolymerization

Dose rate (R/h)	Irradiation time (h)	App. percent graft (%)	MW of graft (M_n)
5.9×10^4	17	52.7	4.58×10^5
1.0×10^4	100	19.5	3.65×10^5
5.0×10^3	200	18.4	2.41×10^5

Total dose was 1.0×10^6 R.

種類の異なる線量率(全線量 1.0×10^6 R)について測定した結果を示す。明らかに、照射線量率が高くなるほど枝分子量およびグラフト率は増大している。それに比べてグラフト数にはあまり顕著な相違は見られないが、照射線量率の増大に伴って若干増加する傾向が示される。

一般に、ペルオキシドの生成は酸素の拡散が律速段階であるため、もし酸素の拡散が充分大きければ、一定の照射線量では高線量率の方が照射時間が短くなるため、生成したペルオキシドの消滅度が小さくなり、グラフト率が増大するものと考えられる。

3.7 グラフト率と枝分子量、グラフト数との相関

これまでに得られたグラフト重合体の加水分解によって求められた枝ポリスチレンの分子量あるいはグラフト数がグラフト率とどのような一般的関係を示すかを調べた。図10および11は、それぞれ、枝ポリスチレンの分子

Fig. 10. Relationship between apparent percent graft and M_n of grafted polystyrene under various experimental conditions.

Fig. 11. Relationship between apparent percent graft and mole number of grafted polystyrene under various experimental conditions.

量およびグラフト数とグラフト率との関係をプロットしたものである。これらは互いにグラフト条件が異なるものを集めているため測定値のバラツキは大きいですが、いずれの場合も枝ポリスチレンの分子量およびグラフト数はグラフト率の増大に対応して増加する傾向が示されている。すなわち、グラフト率の増大は一般にグラフト数と枝分子量の両者の増大に起因するといえる。

4. 結 論

以上、本研究においては空気中前照射法によりナイロン6にスチレンをグラフト重合する際の重合挙動について各要因の影響を調べるとともに、グラフトポリマーを濃塩酸で加水分解することにより、生成した枝ポリスチレンを効果的に分離し、その固有粘度から枝ポリスチレンの分子量およびグラフト数を求め、それらに及ぼすグラフト条件の影響について考察した。その結果、グラフト率およびグラフト重合条件と、枝ポリスチレンの分子量およびグラフト数との関係を明らかにすることができた。

文 献

1. P. L. Nayak, S. Lenka, and A. Basak, *Angew. Makro-*

mol. Chem., **161**, 9 (1988)

2. P. L. Nayak, S. Lenka, and A. P. Das, *Angew. Makromol. Chem.*, **131**, 187 (1985)

3. G. Odian, D. -H. Lee, V. Patel, A. Rabie, and A. H. Zahran, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 769 (1984)

4. X. -Z. Zhao and J. -L. Jin, *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 805 (1988)

5. T. Taga and H. Inagaki, *Angew. Makromol. Chem.*, **33**, 129 (1973)

6. T. Alfrey, A. Bartovics, and H. Mark, *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 2319 (1943)

7. A. Chapiro, *J. Polym. Sci.*, **48**, 109 (1960)

8. 松田竜夫, 酒井義郎, 山北尋己, 高分子化学, **19**, 316 (1962)

9. P.J. フローリ, 「高分子化学(上)」(岡 小天, 金丸 競訳), 丸善, p.117 (1955)

10. Y. Mori, Y. Minoura, and M. Imoto, *Makromol. Chem.*, **25**, 1 (1959)

11. 篠原康夫, 鳥飼貞男, 温品恭彦, 高分子学会, 第10回高分子討論会講演要旨集, p. 67 (1961)