一般報文

(平成3年10月15日受理)

空气中 γ 線前照射法によるナイロン6繊維への
ビニルモノマーのグラフト重合ユニチカ(株)中央研究所 岩崎 立夫*
ユニチカ(株) 上田 吉貢GRAFT COPOLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS ONTO NYLON 6 FIBERS
BY γ -RAY PRE-IRRADIATION IN AIR

Tatsuo Iwasaki and Yoshitsugu Ueda

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

ABSTRACT: Vinyl acetate, methyl methacrylate, alkyl acrylates, acrylonitrile, and acrylamide, were grafted onto nylon 6 fibers by the γ -ray pre-irradiation technique, and the effects of grafting on the micro-structure and the mechanical properties of the graft copolymers were investigated. According to the analysis by wide-angle X-ray diffraction, the degree of crystallization decreased by increasing the percent graft of poly(vinyl acetate) in the grafted nylon 6 films. The mechanical parameters, such as the Young's modulus and the tensile strength at break, increased with increasing percent graft up to 50%. When percent grafting was smaller than 50%, rather homogeneous amorphous materials were obtained with vinyl acetate, while heterogeneous ones were obtained with other vinyl monomers. A poly(vinyl alcohol) grafted nylon 6 was obtained effectively by saponification of poly(vinyl acetate) grafted nylon 6, the former showing higher mechanical properties than the latter. Similar behavior was observed after saponification of the poly(methyl acrylate) grafted nylon 6.

(Received October 15, 1991)

1. 緒 言

前報[1,2]において、空气中 γ 線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に及ぼす種々の影響を調べ、さらに、グラフトポリマーを加水分解して得られる枝ポリスチレンの平均分子量およびグラフト数を定量することにより、グラフト率とグラフト重合条件との相関を、枝ポリスチレンの平均分子量とグラフト数との関係で説明した。また、枝ポリスチレンの平均分子量とグラフト数に及ぼす種々のラジカル連鎖移動剤の効果について検討した[3]。

本報では、スチレン以外のビニルモノマーとして、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリロニトリル、およびアクリルアミドを選び、それらを空气中 γ 線前照射法によりナイロン6繊維にグラフト

重合させ、それによって繊維素材の微細構造および力学的性質がどのような影響を受けるかを検討した。

2. 実 験

2.1 試料およびグラフト重合

ナイロン6繊維(延伸糸)はエタノール/ベンゼン混合溶液中で煮沸精製した。各ビニルモノマーは市販品を常法により精製した後使用した。 γ 線前照射は、それぞれのビニルモノマーについて、前報と同様の実験条件下で、同じ実験操作により行った(本報では特別の場合を除き、前照射量 1×10^6 r とした)。グラフト重合は、重合用試験管にナイロン6繊維と各モノマーの所定量を加え、脱気した後、 10^{-4} mmHg の真空中で溶封し、照射後 100°C に加熱して行った。アクリルアミドの場合は、メタノール溶液とし、他のモノマーはいずれもバルク重合で行った。グラフト重合後は、混在するホモポリマーを、それぞれのポリマーの良溶媒で抽出操作により分離

* 現在の所属：日本エステル(株)

除去した。

2.2 測定

本試料におけるグラフト率は、前報と同様に、グラフト重合前後での重量増加量をグラフト重合前の重量で割って算出した。

力学的性質は、島津製作所製オートグラフ P-100 を使用し、静的引張り試験により測定した。また、動的粘弾性測定はレオバイブロン-200 (東洋ボルドウィン社) を用いて、110 Hz で行った。グラフト重合によるナイロン 6 繊維の微細構造を検討するために、X 線広角回折測定を行った。さらに、グラフト重合の度合いを調べるために、グラフト重合後の繊維試料を染色し、その断面顕微鏡写真を撮影した。ここで用いた染料は、直接染料の Remastorol Blue F₃FL、および酸性染料の Roccelinol NS conc 120% であり、それぞれ濃度 3%、浴比 50、ポウ硝 10% の条件下、および濃度 3%、浴比 50、酢酸 30% の条件下で使用した。

3. 結果および考察

3.1 各ビニルモノマーの重合性

本報で用いたそれぞれのビニルモノマーのグラフト重合性には大きな相違が観測された [2]。酢酸ビニルは極めて高いグラフト率を与えることもあるが、再現性に欠けており、全く重合しない場合も多く見られた。その他のビニルモノマーの中では、メタクリル酸メチル、アクリルアミド、スチレン、アクリロニトリルの順にグラフト率の低下が認められた。

一方、各ビニルモノマーのナイロンフィルムに対する膨潤度 (20°C) を調べた。表 1 に示すように、アクリルアミド、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、酢酸ビニル、スチレンの順に膨潤度の低下が見られ、これは上述したグラフト率の大小の序列と必ずしも一致しない。このことは、グラフト率への膨潤度以外の影響要因が存在することを示唆している。

次に、一連のアクリル酸エステルのエステル基の種類とグラフト率との相関を図 1 に示す。この場合には、メ

Fig. 1. Relationship between percent graft and reaction time for various alkyl acrylates: (1) (●) methyl, (2) (○) ethyl, (3) (◇) *n*-butyl for 1.0×10^6 r of irradiation dose; (4) (●) methyl, (5) (○) ethyl, and (6) (◇) *n*-butyl, for 0.2×10^6 r of irradiation dose.

チル、エチル、*n*-ブチルの順にグラフト率の低下が認められる。この序列は、ナイロンフィルムに対する膨潤度の序列と一致している。

3.2 グラフト化繊維の微細構造

一般に、結晶性ポリマーへのグラフト重合は、その融点以下で行われる場合にはポリマーの非晶部分でのみ生じると考えられている [4]。従って、幹ポリマーの結晶性はグラフト重合によっては変化しないと思われるが、ポリエチレンに酢酸ビニルをグラフト重合させると、ポリエチレンの結晶が破壊されるという報告もある [5, 6]。ここでは、ナイロン 6 に各種ビニルモノマーのグラフト重合を行った際の幹ナイロンの結晶性の変化を、X 線広角回折測定より検討した。図 2 は、酢酸ビニルグラフト化ナイロンの X 線広角回折図の例を示す。グラフト率の小さい範囲では、幹ナイロンの結晶領域 ($2\theta = 20^\circ$ および 24°) の存在が認められるのに対して、酢酸ビニルのグラフト率が增大するに従って結晶領域の減少が観測され、次第に非晶領域が増大していくことが明示されている。

このように、ナイロンフィルムに酢酸ビニルをグラフト重合することによって、幹ナイロンの結晶領域が非晶化することが明らかとなった。

グラフトポリマーの均一性を確かめることは、ポリマーの物性を明確にする上で極めて重要なことである。本研究においては、グラフト化ナイロンフィルムの透明性によりグラフトポリマーの均一性を評価することを試みた。透明フィルムへの種々のモノマーのグラフト重合はしばしばフィルムの透明性の減少や白濁化を招く。これ

Table 1 Swelling Ratios of Nylon 6 Film in Vinyl Monomers at 20°C

Vinyl monomer	Swelling ratio (wt%)
Styrene	3.80
Vinyl acetate	7.80
Methyl methacrylate	7.80
Methyl acrylate	8.45
Acrylonitrile	8.59
Acrylamide (50% ethanol)	12.21

Fig. 2. Wide angles X-ray diffraction patterns of poly (vinyl acetate) grafted nylon 6 films: (1) original nylon 6 film, (2) 83% grafted, (3) 130% grafted, (4) 468% grafted, and (5) blend film of nylon 6 and poly (vinyl acetate) (1:4.68, w/w).

Fig. 3. Optical density (I/I_0) of grafted nylon 6 film to that of the original nylon 6 film as a function of the apparent percent graft: (1) (●) poly (vinyl acetate) grafted, (2) (○) poly (methyl acrylate) grafted, (3) (◆) poly (acrylonitrile) grafted, and (4) (◇) poly (styrene) [2] grafted nylon 6 film.

は、ポリマー混合系における脱混合と類似の現象であり系の均一性と直接関係する。図3は、グラフト前のナイロン6フィルムの白色光線透過率を1とした場合の各ビニルモノマーのグラフト率と透過率との関係を示す。ビニルモノマーの中では、酢酸ビニルが最も透明性が高く維持されている。すなわち、酢酸ビニルが最も均一性の高い反応物を与え、従って、ポリマーとの間の相溶性が最も優れていることを示唆する。一般に、フィルムの透

Fig. 4. Relationship between the tensile strength at break (δ_B) and percent graft [A method] for various grafted nylon 6 fibers: (1) (○) poly (methyl methacrylate) grafted, (2) (●) poly (methyl acrylate) grafted, (3) (◇) poly (acrylamide) grafted, (4) (◆) poly (acrylonitrile) grafted, and (5) (△) poly (styrene) [2] grafted nylon 6 fiber. (A method denotes that the tensile strength is evaluated by using the sectional area of the grafted fiber.)

明性は両成分の屈折率や脱混合ドメインの大きさにも依存するため、これを一義的に結論づけることはできないが、少なくとも、酢酸ビニルの屈折率が他のビニルポリマーと比較して、ナイロンのそれから離れているにもかかわらず透明性が良いことから均一性が高いと推定される。

3.3 グラフト化繊維の力学的性質

グラフト重合によるナイロン6の改質の目的のひとつに、材料としての力学的性質の向上がある。ここでは、種々のビニルモノマーをナイロン6繊維にグラフト重合させることによって力学的性質がどのように改善されるかを検討した。

ナイロン6繊維の強度および伸度は、繊維自身を空气中γ線前照射するだけでも変化することが予想される。そこで、先ずγ線の線量率 1×10^4 r/hで 1×10^6 r線量となるようにナイロン6繊維に照射したが、この条件では実質的な力学的性質の変化は認められなかった。そこで、上述した前照射条件でそれぞれのビニルモノマーをグラフト重合させ、得られたグラフト化ナイロン6繊維試料の引張り試験を行った。

ここで、グラフト化繊維の強伸度を評価する場合に、グラフト後の繊維材料の断面積を用いて算出するもの[A法]と、グラフト前の断面積を用いる場合[B法]とがある。グラフト化による効果だけを問題とする際にはB法でよいが、グラフト化繊維の固有の性質を問題とする場合にはA法を採用する必要がある。

図4は、A法によるグラフト化繊維の強度とグラフト

Fig. 5. Relationship between the Young's modulus (E) and percent graft [A method] for various grafted nylon 6 fibers: (1) ($\circ$) poly (methyl methacrylate) grafted, (2) ($\bullet$) poly (methyl acrylate) grafted, (3) ($\diamond$) poly (acrylamide) grafted, (4) ($\blacklozenge$) poly (acrylonitrile) grafted, and (5) ($\triangle$) poly (styrene) grafted nylon 6 fiber.

Fig. 6. Relationship between the tensile strength at break (σ_B) and percent graft [B method] for various grafted nylon 6 fibers: (1) ($\circ$) poly (methyl methacrylate) grafted, (2) ($\bullet$) poly (methyl acrylate) grafted, (3) ($\diamond$) poly (acrylamide) grafted, (4) ($\blacklozenge$) poly (acrylonitrile) grafted, and (5) ($\triangle$) poly (styrene) [2] grafted nylon 6 fiber. (B method denotes that the tensile strength is evaluated by using the original fiber before grafting.)

率との相関を示す。いずれのビニルモノマーにおいてもグラフト率の増加に伴って強度が低下していく傾向を示す。強度低下の度合いはアクリルアミドの場合において特に顕著である。また、いずれのビニルモノマーの場合においても、グラフト率が100%までの領域で強度の低下が著しく、それ以上のグラフト率では強度低下が次第に穏やかになっている。A法による、初期ヤング率とグラフト率との関係を図5に示す。アクリル酸メチルの場合を除いて、いずれのビニルモノマーについても、グラ

Fig. 7. Relationship between the Young's modulus (E) and percent graft [B method] for various grafted nylon 6 fibers: (1) ($\circ$) poly (methyl methacrylate) grafted, (2) ($\bullet$) poly (methyl acrylate) grafted, (3) ($\diamond$) poly (acrylamide) grafted, (4) ($\blacklozenge$) poly (acrylonitrile) grafted, and (5) ($\triangle$) poly (styrene) [2] grafted nylon 6 fiber.

フト率の小さい初期領域において、初期ヤング率は一度大きく上昇し、グラフト率が約50%のところで極大値をとり、その後は初期ヤング率が再び低下していく傾向が認められる。

一方、B法を採用した場合のグラフト化繊維の強度とグラフト率との相関を求めると図6のようになる。この場合には、アクリルアミドとポリアクリロニトリルの場合を除いて、すべてのビニルモノマーについて、グラフト率の小さい初期領域では強度の上昇が認められ、約50%のグラフト率において極大値を取り、その後再び強度の低下が認められる。メタクリル酸メチルの場合に最も顕著な変化傾向が示される。

同様に、B法で算出した初期ヤング率とグラフト率との関係を図7に示す。ここでは、アクリル酸メチル以外の全てのビニルモノマーにおいて、初期ヤング率はグラフト率の増加に伴って大きく増大している。

さらに、グラフト化ナイロン繊維の初期ヤング率は枝ポリマーの影響を大きく受けることが示される。これは、特に枝ポリマー成分の二次転移点に関与するものであり、高い二次転移点をもつ枝ポリマー成分が結合することによって初期ヤング率が高くなるためと考えられる。図7において、ポリアクリルアミド、ポリスチレン

Fig. 8. The tensile strength at break (δ_B) and the elongation at break (ϵ_B) as a function of percent graft for poly (vinyl acetate) grafted nylon 6 film: (1) ($\circ$) δ_B and (2) ($\bullet$) ϵ_B .

Fig. 9. The storage modulus (E') of poly (vinyl acetate) grafted nylon 6 film as a function of temperature: (1) original nylon 6, (2) 23.7% grafted, (3) 82.8% grafted, (4) 108.3% grafted, (5) 130.6% grafted, (6) 395% grafted, and (7) 545% grafted nylon 6 film.

およびポリアクリロニトリルの二次転移点は、それぞれ 165°C 、 100°C および 95°C であり、この順に初期ヤング率が小さくなっている。

また、ナイロン繊維の力学的性質の改善を目的とする場合は、グラフト率が約50%程度であることが望ましいと結論されよう。

3.4 グラフト化ポリ酢酸ビニルの挙動

酢酸ビニルモノマーによるナイロン6へのグラフト重合は、その後で枝ポリマーのケン化処理を行うことによって、ポリビニルアルコールのグラフト化ナイロンが得られ、非常に興味深い物性が期待される。そこで、本研究において、ナイロンフィルムに酢酸ビニルをグラフト重合させた。図8は、A法で算出された酢酸ビニルグラフト化ナイロンフィルムについて、強度および伸度とグラフト率の関係を示す。ここでは、強度および伸度のいずれの場合も、グラフト率が約130%までの領域において急激な低下が観測され、それ以上のグラフト率のところでは一定となった。

また、いくつかのグラフト率のものについて動的弾性率の温度特性を求めた結果を図9に示す。図9から、グラフト率が130%を越えると幹ナイロンの結晶性が破壊されることが示唆される。この傾向は図2のX線広角回折の測定結果から得られた結論と一致するものである。

次に、枝ポリマーのポリ酢酸ビニルのケン化反応は4.0%-NaOH/メタノール溶液で行った。結果を表2に示す。表2から、グラフト率が545%の場合でも、枝ポリマーはかなりケン化されていることが示される。

また、ケン化後の熱水抽出処理によって、15-30%のポリビニルアルコールが溶出されることがわかる。これは、枝ポリ酢酸ビニル中の分枝ポリマー成分がケン化処理によって切断して抽出されたものであろうと考えられる[7,8]。さらに、ケン化によるグラフト化ナイロンフ

Table 2 Saponification of Grafted Vinyl Acetate

	Percent graft (%)		
	23.7	108.3	545.0
Total wt of sample (g)	0.1158	0.1855	0.3370
Wt of Nylon part	0.0941	0.0892	0.0522
Wt of PVAc part	0.0217	0.0963	0.2848
Total wt after sapon.	0.0975	0.1351	0.2048
Wt of decreasing	0.0183	0.0504	0.1322
Total wt after boil. treat.	0.0954	0.1280	0.1616
Extracted PVA wt	0.0021	0.0071	0.0432
Extracted PVA (%)	18.9	14.4	29.6

Table 3 Tensile Properties of Grafted Sample

App. graft(%)	before saponifi.		after saponifi.	
	$\delta(\text{kg/cm}^2)^a)$	$\epsilon(\%)^b)$	$\delta(\text{kg/cm}^2)^a)$	$\epsilon(\%)^b)$
23.7	61.2	394	339.5	117
108.3	45.0	242	650.0	290
545.0	23.0	151	393.0	217

a) Tensile strength at break

b) Elongation at break

ィルムの強度および伸度は、表3に示されるように、グラフト率23.7%の場合の伸度を除いて、枝ポリマーがポリビニルアルコールになったために顕著な増大傾向を示している。

3.5 グラフト化アクリル酸メチルの挙動

アクリル酸メチルはナイロンに対して、空气中 γ 線前照射法によって非常に効率よくグラフト重合することが明らかにされたが、反面、グラフト化ナイロンの力学的性質を大きく低下させることが示された。そこで、この枝ポリマーをケン化することによりポリアクリル酸に変換させて力学的性質がどの程度改善されるか調べた。

まず、50%グラフト率のアクリル酸メチルグラフト化ナイロン繊維をNaOH/メタノール溶液中でケン化処理を行い、酢酸カルシウム処理後、洗浄精製を行った。得られたアクリル酸グラフト化ナイロン繊維は、実質的に強度の減少もなく、初期ヤング率の上昇が認められた。すなわち、処理前のナイロン繊維試料は、強度が54.0 kg/mm²、初期ヤング率が18 kg/mm²であり、グラフト化ナイロン繊維でケン化処理以前においては、強度が28.5 kg/mm²、初期ヤング率が33.5 kg/mm²であるのに対し、ケン化処理後には、強度が56.0 kg/mm²、初期ヤング率

が178 kg/mm²となった。このようにして、ナイロン繊維に空气中 γ 線前照射法でアクリル酸メチルをグラフト重合させることにより、一度は力学的性質が低下するが、枝ポリマーのケン化反応によって再度大幅に回復することが示された。

4. 結 論

空气中 γ 線前照射法によって、ナイロン6繊維に連のビニルモノマーをグラフト重合させ、重合挙動と微細構造、力学的性質について検討を加えた。その結果、用いるビニルモノマーによって挙動が大きく異なることが分った。一般的挙動として、グラフト率が50%までの比較的小さい領域においては、初期ヤング率が大きく増大することが示された。酢酸ビニルによるグラフト化ナイロンについては、その後のケン化処理によりポリビニルアルコールグラフト化ナイロンとなり、それに伴って著しい力学的性質の改善が認められた。さらに、アクリル酸メチルグラフト化ナイロンの場合にも、ケン化処理および塩処理による初期ヤング率の増加などが観測された。

文 献

1. 岩崎立夫, 富田耕右, 繊維誌, **47**, 184 (1991)
2. 岩崎立夫, 富田耕右, 繊維誌, **48**, 27 (1992)
3. 岩崎立夫, 富田耕右, 繊維誌, **48**, 31 (1992)
4. A. Chapiro, *J. Polym. Sci.*, **29**, 321 (1958)
5. C. Sella, *J. Polym. Sci.*, **48**, 207 (1960)
6. H. Sack, *J. Polym. Sci.*, **29**, 341 (1958)
7. 桜田一郎, 高分子化学, **17**, 197 (1960)
8. O. L. Wheeler, S. L. Ernst, and R. N. Crozier, *J. Polym. Sci.*, **8**, 409 (1952)