Polymerization with Presence of Polymers

III. Solution Polymerization of Vinyl Acetate with Presence of Polyvinyl Alcohol

By Takuhiko Motoyama[†] and Seizo Okamura

Soluble grafted polymer is obtained by the solution polymerization of vinyl acetate in 50% acetic acid aqueous solution with presence of polyvinyl alcohol. Grafting efficiency of polyvinyl alcohol becomes larger as the degree of polymerization increases, and these mechanism are considered.

第4報 アクリロニトリル-酢酸ビニルグラフト

重合物の製造ならびに紡糸

(1957年9月9日受理)

山下隆男*・岡村誠三

要 旨 ポリ酢酸ビニル(PVAc)存在下にアクリロニトリル(AN)の重合を行い、グラフト重合物が生成していることがほぼ明らかになった。この重合物を紡糸して、繊維の性質を純アクリロニトリル繊維、共重合物繊維と比較した。

1. 結 言

高分子の存在における各種モノマーの重合により、グラフト重合物をつくることは種々の組合せについて広く研究されている¹⁾。本報告においてはわれわれの研究室で古くから採り上げてきている AN-VAc の組合せについてグラフト重合を行い、生成物について検討した。また従来 AN-VAc 共重合物の紡糸に関する研究も行ってきたが²⁾、VAc 含量の増加とともに繊維の耐熱性は低下した。この点グラフト重合物を原料とすれば耐熱性を低下しない可能性もある。このような観点から以下の実験を行った。

2. 重 合

乳化重合と溶液重合とを行った。

乳化重合は、まず1種のモノマーを乳化剤としてドデシル硫酸ソーダ、触媒として過硫酸カリを用いて乳化重合してストックポリマーをつくり、このエマルジョンに他のモノマーを添加し過硫酸カリを追加して重合を行った。

溶液重合はベンゼンを溶剤とし、過酸化ベンゾイルを触媒として、PVAc 存在下で AN の重合を行った。重合が始まると液が白濁した。

このようにして得られたポリマーをアセトンで抽出し、不溶部分と可溶部分とに分離して、各々のポリマーをキエルダール法で窒素定量し、アクリロニトリル含有量を求めた。乳化重合についての結果を第1表に、溶液重合についての結果を第2表に示す。

[†] The Institute for Chemical Research Kyoto, University (Kosobe, Takatsuki-shi, near Osaka)

* 京都大学工学部繊維化学教室(京都市左京区吉田)

第1表 乳 化 重 合 (60°C, 4 時間)

実験 番号	重 合 条 件				ポ リ マ ー		アセトン不溶 部分		アセトン可溶 部分		f_P
	ストック ポリマー (g)	添加モ ノマー (g)	$K_2S_2O_8$ (g)	H_2O (g)	添加モノ マーの重 合率(%)	生成ポリ マー中の AN(wt%)	重 量 (g)	AN (wt%)	重 量 (g)	AN (wt%)	
1	PVAc 5.15	AN 20.2	0.100	80	96.3	77.97	0.4926*	89.19	0.0399*	53.71	—
2	PAN 4.16	VAc 1.56	0.080	8.0	81.9	74.07	0.4792	88.85	0.0781	1.87	0.52
3	PAN 4.16	VAc 7.80	0.080	25.0	96.0	35.18	0.3977	61.35	0.2685	0.54	0.45

* 1 度ジメチルホルムアミドに溶解後アセトンで沈殿

第2表 溶 液 重 合 (60°C)

実験 番号	ストック PVAc		AN モノマー (g)	ベン ゼン (cc)	BPO (g)	重合 時間 (hr)	生成 ポリマー (g)	AN 重合率 (%)	アセトン 不溶部分		アセトン 可溶部分		f_P
	重 量 (g)	平均 重合度							重 量 (g)	AN (wt%)	重 量 (g)	AN (wt%)	
4	2.0	264	6.425	20	0.064	4.0	4.7096	57.7	3.880	95.55	1.83	0	0.09
5	2.0	264	12.85	20	0.129	4.0	12.730	83.7	11.06	93.03	1.67	0	0.17
6	2.0	264	25.70	20	0.257	4.0	25.89	93.1	24.38	95.79	1.51	0	0.25
7	1.5	5640	15.0	16.5	0.075	3.0	12.99	69.6	12.00	93.69	0.987	—	0.34
8	7.5	5640	7.5	15.0	0.038	6.0	12.38	65.0	5.074	70.21	7.305	—	0.27
	3.0	5290	13.7	25	0.064	1.0	4.881	13.7	2.163	94.58	2.718	1.00	0.09
10	3.0	5290	13.7	25	0.064	2.0	7.532	33.0	4.855	—	2.677	0.54	0.11
11	3.0	5290	13.7	25	0.064	5.5	13.21	74.6	10.706	94.18	2.510	0.57	0.16
12	—	—	13.7	25	0.064	2.0	4.705	34.3	4.700	98.29	—	—	—
13	—	—	15.0	15	0.075	4.0	12.13	80.8	12.05	97.77	—	—	—

表中 f_P は前報に示したように $\frac{\text{グラフトポリマー中のストックポリマー}}{\text{添加したストックポリマー}}$ を示している。

重合体中のアセトン可溶部分は実験番号1のものを除き、ほとんど窒素を含有せず、純 PVAc と考えられる。一方アセトン不溶部分は純 PAN ではなく PVAc を含有していることがわかった。

第2表中の PVAc/AN を f_P に対してプロットすると第1図のようであって、この比が小さい方が f_P が大きくなっている。

3. 重合体の分別

上述の結果より重合体中のアセトン不溶部分は純 PAN と AN-VAc グラフト共重合物との混合物であると考えられるので、この重合物をジメチルホルムアミドに溶解し、アセトンを添加して分別沈殿を行った。1 例を第3表に示す。同時に比較のため、PAN と PVAc との等量混合物も分別した。

第1図 PVAc/AN と f_P との関係

第3表 重合物の分別

(0.2% ジメチルホルムアミド溶液 60 cc に 20°C でアセトンを加え、1 夜放置後沈殿を分離し、さらにアセトンを加え、これをくり返す)

	アセトン添加全量(cc)	50	55	60	65	70	75	80	濃縮し 水で沈殿
PVAc ($\bar{P}$ =1040) と PAN ($\bar{P}$ =1810) との等量混合物 (AN 50.0 wt %)	収量 (%)	12.9	23.0	13.8	trace	なし	なし	なし	48.7
	内 AN (wt %)	95.0	93.3	94.0					4.0
PVAc 存在下に AN を重合して得たポリマー (AN 51.3 wt %)	収量 (%)	なし	なし	7.4	37.0	32.4	19.6	なし	trace
	内 AN (wt %)			90.5	51.5	46.8	47.3		

以上の実験で低重合度の PAN がアセトン可溶であるためなどの原因で分離は完全ではないが、上の2つのポリマーの沈殿性は全く相違し、PVAc 存在下で AN を重合するとグラフト重合物が生成しているものと考えられる。なお PVAc と PAN との濃厚溶液は放置により脱混合するが、PVAc 存在下に AN を重合させたポリマーの濃厚溶液は脱混合しないこともグラフト重合物生成を支持する。グラフトポリマー生成の確実な証明は後に行う予定であるが、上述の結果からもほぼ明らかである。

4. 紡糸ならびに繊維の性質

以上のようにしてつくった AN-VAc グラフト共重合物をジメチルホルムアミド溶液から水、水-ジメチルホルムアミド混合液またはブタノール中へ湿式紡糸を行った。同時に比較のために純 PAN、純 PAN とグラフトポリマーとの混合物、PAN-PVAc 混合物、AN-VAc 均一共重合も紡糸した。

純 PAN は乳化重合によってつくったものであり、これと PVAc との混合物溶液は長時間放置すると脱混合するのでそれ以前に紡糸した。AN-VAc の均一共重合物はすでに報告したように³⁾ AN を追加添加しながら乳化重合したもので、いずれもアセトンに可溶であった。グラフト共重合物は乳化重合によってつくり、PVAc を幹とし PAN を枝とした重合物と考えられる。

紡糸条件を第4表に示した。

第4表 紡 糸

実験番号	ポリマー	AN 含量 (wt %)	紡 浴	後 延 伸
21	純 PAN	97.77	ブタノール	140~150°C グリセリン中
16-1	PAN-グラフト	70.21	"	"
16-2	グラフト	83.58	"	"
B1	PAN-PVAc 混合物	71.72	"	"
B2	PAN-PVAc 混合物	82.29	"	"
20 f1	純 PAN	98.25	H ₂ O-ジメチルホルムアミド 40:60	沸騰水中
20 f2	純 PAN	97.88	"	"
7 f3	グラフト	48.30	"	"
7 f4	グラフト	27.31	"	"
H1	均一共重合物	34.82	H ₂ O	温 水 中
H2	均一共重合物	59.60	"	"
H3	均一共重合物	68.40	"	"
B3	PAN-PVAc 混合物	50.0	"	"

表中 21～B2 の繊維についてグリセリン浴中で延伸し、最高延伸率を求めた結果は第 2 図のようであり、140～150℃ の延伸が適当であることがわかった。したがって以下の実験ではこの温度で延伸した。

第 2 図 延伸温度と最高延伸率との関係

2～12 倍に延伸した繊維の強伸度は第 5 表のようで、延伸による強度増加は各繊維についてほとんど差がない。

この繊維の耐熱性を次のようにして調べた。各繊維に 0.01 g/den の荷重をかけ、空気浴中で加熱し長さの変化を測定した。結果は第 6 表のようで、軟化切断温度が純 PAN および グラフト重合物の方が混合物より約 5℃ 高いということ以外はあまり変りはなかった。

第 5 表 繊維の強伸度

試 料	延伸 倍率	繊 度 (den)	強 度 (g/den)	伸 度 (%)
PAN (21)	2	8.84	1.17	11.2
	5	3.11	3.72	13.7
	8	2.21	5.27	13.0
PAN- グラフト混合 (16-1)	2	7.65	2.10	19.4
	5	2.70	3.17	15.8
	8	2.46	5.50	13.9
グラフト (16-2)	2	18.64	1.26	8.8
	5	7.44	3.83	21.7
	8	4.66	4.94	16.8
PAN-PVAc 混合 (B1)	2	20.49	1.01	19.5
	5	10.17	2.03	16.7
	8	6.81	3.13	14.1
	12	3.87	4.74	14.3
PAN-PVAc 混合 (B2)	2	20.92	1.26	19.4
	5	11.64	2.19	18.2
	8	7.82	3.37	16.9
	12	5.11	4.57	13.8

第 6 表 繊維の加熱による収縮 (原繊維長 2.0 cm)

試料	25℃	120	130	150	160	180	195	205	210	220	225	230	235	240	250	255
21	2.0	1.9	1.8	1.8	1.8	1.7	1.7	1.7	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4	1.3	1.2	切断
16-1	2.0	1.9	1.8	1.7	1.7	1.6	1.5	1.4	1.3	1.3	1.2	1.2	1.2	1.1	1.0	切断
16-2	2.0	1.9	1.8	1.7	1.7	1.7	1.7	1.6	1.5	1.4	1.4	1.3	1.3	1.2	1.1	切断
B1	2.0	1.9	1.8	1.7	1.6	1.6	1.6	1.5	1.4	1.3	1.3	1.2	1.2	1.2	切断	
B2	2.0	1.9	1.8	1.7	1.7	1.6	1.6	1.5	1.4	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	切断	

このように AN 含量 70% 以上の繊維はグラフト重合物も PAN-PVAc 混合物も純 PAN とほとんど差が認められない(均一共重合物ですすでに報告したように、また 第 3 図に示すように AN 含量 70% 程度では 100℃ 以下で軟化する)。そこで AN 含量を 50% またはそれ以下にして紡糸した。繊維の耐熱性を 第 3 図に示す。

図よりわかるように、均一共重合物(H1, H2, H3)は耐熱性が悪く、いずれも 100°C 以下で軟化した。PVAc と PAN との等量混合物は、共重合物よりはるかに軟化点が高い。このことは、部分ケン化 PVAc を紡糸して酢酸基をもつビニロンをつくる際に、均一系部分ケン化物よりも、完全ケン化物との混合物の方が同一酢化度でも耐熱水性が大きいという森らの結果⁴⁾と同一傾向である。これに対しグラフト共重合

第3図 繊維の熱耐性 (3倍延伸繊維,
荷重 0.01 g/d, 温度上昇 15°C/min)

物ははるかに耐熱性が大きく、図に示したように純 PAN に近い軟化曲線を示す。ことに 7f4 は AN 含量 27.31% という少量であるにもかかわらず、200°C に近い軟化点をもっているのは注目すべきことであり、均一共重合物ならばこの組成では軟化点 50°C 以下である。

このように PVAc を幹とし PAN を枝とするグラフト共重合物繊維が高い軟化点を示すことは Coleman⁵⁾ がテリレン系ブロック共重合繊維について認めたように、結晶部分に結晶性ポリマー(ここでは PAN)が集り、非結晶性ポリマー(PVAc)は非結晶部分に集るために PVAc によって結晶が乱されることが少なく、したがって高い軟化点を示すものと思われる。

文 献

- 1) G. Smets and M. Claesen: *J. Polym. Sci.*, **8**, 289(1952); R.T. Hayes: *ibid.*, **11**, 531(1953); **13**, 583(1954); G.F. Bloomfield: *Rubber World*, **13**, 358(1954)など
- 2) 岡村, 山下: 織学誌, **6**, 202(1950); **9**, 448, 452(1953)
- 3) 岡村, 山下: 同上, **6**, 505(1950)
- 4) 森, 田中, 桜井, 岡田: 同上, **10**, 155(1954)
- 5) D. Coleman: *J. Polym. Sci.*, **14**, 15(1954)

Polymerization with Presence of Polymers

IV. Graft-polymerization of Acrylonitrile on to Polyvinyl Acetate and Its Spinning Experiments

By Takao Yamashita* and Seizo Okamura*

Acrylonitrile is polymerized in emulsion or solution with presence of polyvinyl acetate and graft polymers are found to form between two polymers. The grafted polymers are spun into fibers from dimethyl formamide solution. The fiber obtained from grafted polymers is more heat-resistant than that of copolymer or mixture. These results are coincided with that previously reported by Mori and Sakurada (on polyvinylalcohol fibers) and also by Coleman (on polyethylene terephthalate fibers).

* Department of Textile-Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University (Kyoto)