種々の繊維へのビニル化合物のグラフト化†

(昭和40年2月16日受理)

井本 稔*・近藤 充**・竹本 喜一*

天然および合成繊維に対し、開始剤の存在しない水懸濁系および乳化系で、ビニル化合物のグラフト化を、種々の条件下で検討した。メタクリル酸メチルのグラフト化が最も著しく、85~90℃、2時間の条件では、セルロース繊維に対し201.4%、絹に対しては1041.1%の重量増加率を示した。乳化剤としては中性のものがグラフト化はもっとも大きい。このグラフト化はラジカル的なものでありその点につき若干の検討を行なった。

1 緒 言

種々の天然および合成繊維へのビニル化合物のグラフト重合は放射線や種々の化学的方法を用いて行なわれ、すでに多くの研究が報告されている。最近、著者らの研究室では、デンプン、ジアリデヒドデンプンおよびマルトースに対して、メタクリル酸メチル(MMA)が開始剤の存在しない乳化系でグラフト重合することを報告したり。同様に開始剤不在下でのジアリデヒドデンプンに対するMMAおよびアクリル酸メチル(MA)のグラフト重合は井手、中塚によっても行なわれた²⁾。

著者らは、デンプンに対する上記の研究に関連して、今回は種々の繊維へのグラフト重合を検討した結果、きわめて高いグラフト率で絹、木綿などへMMAやMAがグラフト重合することを認めた³⁾。以下種々の条件下で得られた結果につき報告する。

2 実 験

天然および合成繊維はすべて市販品を、水による煮沸処理を1時間ずつ数回くり返し、十分抜糊精製し、室温、塩化カルシウム上で減圧乾燥したものを用いた。セルロース繊維の場合には、さらに1.0%のセッケン水で処理したのち、水洗をくり返して乾燥した。MMA、MAなどのビニル化合物は常法どおり、精製したものを用いた。乳化剤は特に記載しないかぎり、エマルゲン106(ポリオキシエチレン誘導体、花王石鹼製)をそのまま使用した。

ビニル化合物の重合は4つ口フラスコまたは重合管を用い、窒素中で行なった。生成重合体はメタノールで沈殿させ、メタノールで洗浄をくり返したのち、ソックスレー抽出器でベンゼンまたはアセトンを用いて30時間抽出を行ない、単独重合体を分離した。非抽出分をグラフト重合体とみなして、式(1)~(4)によって重量増加率などを計算した。抽出した単独重合体は、さらに、過剰のメタノール中に投入沈殿させた。単独重合体の極限粘度値はベンゼンを溶媒として30℃で測定し、式(5)⁴⁾によって重合度を算出した。

$$\text{全重合率} = \frac{\text{単量体の全重量}}{\text{単量体の重量}} \quad (1)$$

$$\text{重量増加率} = \frac{\text{グラフト量}}{\text{原繊維の重量}} \quad (2)$$

$$\text{グラフト重合率} = \frac{\text{グラフト量}}{\text{単量体の重量}} \quad (3)$$

$$\text{グラフト効率} = \frac{\text{グラフト量}}{\text{単量体の重量}} \times 100 \quad (4)$$

$$\log \bar{P}_n = 3.346 + 1.32 \log [\eta] \quad (5)$$

3 実験結果および考察

3・1 セルロースへのMMAのグラフト重合

3・1・1 綿布へのMMAのグラフト化 デンプンの場合と同様¹⁾、セルロース繊維へのビニル化合物のグラフト化が、開始剤の存在しない系で起こり得るか否かを検討するため、まずセルロース繊維として、市販の漂白金布を用いてMMAのグラフト化を試みた。結果を表1に示す。この表より綿布の存在しない場合には重合はほとんど起こらない(1-1)が、綿布が存在すると、円滑にMMAの重合の進行することがみられる(1-2~1-7)。また、この重合系で空気中(1-3)と窒素中(1-2)で行なった実験の比較では、グラフト体の重量増加率は大差なく、ふんいきの影響は小さいことがみとめられた。また綿布中の不純物の影響も小さい(1-4)。さらに日光中で行なった場合のグラフト体の重量増加率(1-7)も、他の場合のそれと比べて大差なく、光の影響はほとんどないものと考えられる。これらの実験結果から、デンプンの場合と同じように、綿布とMMAとの反応で重合が開始さ

表1 綿布へのMMAのグラフト化
(MMA 4.7g, 水 60 ml, 乳化剤 0.15 g)

	重 合 条 件			重 合 体								
	綿布 (g)	重合 温度 (℃)	重合時間 (min)	全収量 (g)	全重 合率 (%)	単 独 重 合 体			グラフ 重合 体 (g)	重量増 加率 (%)	グラフ 重合 率 (%)	グラフ ト効率 (%)
						収量 (g)	[η]	$\overline{P}_n \times 10^{-4}$				
1-1	—	90	120	0.3083	6.6	0.3082	2.13	0.60	—	—	—	—
1-2	0.4817	〃	〃	2.8703	50.8	1.8621	5.12	2.00	1.0082	109.8	11.2	22.1
1-3* ¹	0.4860	〃	〃	1.6511	24.8	0.5874	—	—	1.0637	118.0	12.3	49.7
1-4* ²	0.4828	〃	〃	1.2952	17.3	0.3310	4.22	1.48	0.9642	99.7	10.2	59.3
1-5	0.4905	〃	420	3.6046	66.3	2.5119	4.84	1.77	1.0927	122.6	12.8	19.5
1-6* ³	0.4860	〃	120	0.7819	15.7	0.2011	—	—	0.5308	19.5	5.1	32.1
1-7* ⁴	0.4819	日光中	3(day)	4.8689	93.5	3.9940	4.44	1.58	0.8749	81.6	8.4	9.0
1-8* ⁵	0.4990	90	120	0.4985	0	0	—	—	—	—	—	—

*1: 空気中, *2: 綿布をベンゼン、メタノール(2:1)で抽出し精製, *3: MMA 2 ml 使用

*4: MMA 4.7 g, 水 20 ml, 乳化剤 0.1 g を試験管に入れ、日光中に放置, *5: ヒドロキノン添加

† 本報を「ビニル重合(第117報)」とする。前報は津田、小林、大津, *Bull. Chem. Soc. Japan* 投稿中。

* Minoru IMOTO, Kiichi TAKEMOTO 大阪市立大学工学部応用化学科: 大阪市住吉区杉本町。

** Mitsuru KONDO 松谷化学工業株式会社: 伊丹市北村南田台坊。

1) S. Kimura, T. Takitani, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc.*

Japan 35, 2012 (1962).

2) 井手, 中塚, 高分子化学 21, 49 (1964).

3) 本報の前半は速報としてすでに報告した(ビニル重合, 第107報).
M. Imoto, M. Kondo, K. Takemoto, *Makromol. Chem.* 印刷中。

4) F. J. Welch, *J. Polymer Sci.* 61, 243 (1962).

れたことがかる。またヒドロキノンが完全に重合を停止した(1-8)ことから、ラジカル重合がおこっているものと考えられる。

3.1.2 重合時間および温度依存性 以上のように、MMA が開始剤の存在しない系で綿布にグラフト重合し得ることを見出したので、ついでセルロースに市販の脱脂綿をえらび、重合温度 70°C および 85°C での重合時間と重量増加率との関係を求めた。結果を表 2 および図 1 に示す。85°C の場合には初期には重合時間とともに重量増加率は増大するが、2 時間後にはほぼ一定の値に近づく傾向を示す。また 70°C ではグラフト化の進行はおそく、重合開始までにかなりの誘導期間がみとめられた。

図 1 重合時間の影響
重合温度 85°C

3.1.3 単量体濃度依存性 同様のグラフト化を 85°C, 180 分の反応条件で行ない、単量体濃度の影響を調べた。結果を表 3 に示す。重量増加率は単量体濃度とともに増加するが、全重合率は濃度 0.43 mol/l 以上ではほぼ一定の値を示した。

3.1.4 乳化剤種の影響 同じく脱脂綿に対する MMA のグラフト化を乳化剤の種類をかえて検討した。用いた乳化剤はカチオン性、アニオン性、両性および中性のもの 5 種で、その結果を表 4 にまとめた。中性の乳化剤であるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを用いた場合、グラフト化による重量増加率はすぐれて高い値を示した。乳化剤の働きは単量体粒子を微細に水中に分散せしめる要件だけでなく、桜田らも触媒重合において、乳化剤種および量の変化とともにグラフト率の異なることを認めている⁵⁾ように、乳化剤種による重量増加の差異がどのような事象に結びつくかは非常に複雑である。

3.1.5 綿布へ他のビニル化合物のグラフト重合 前述のように、開始剤の存在しない系で綿布に対して MMA がグラフト重合し得ることを見出したので、他のビニル化合物について同様な実験を行なった。実験結果を表 5 に示す。この表より MA がグラフト重合をわずかながら、アクリロニトリル、スチレンではグラフト化が全くみとめられなかった。

3.2 種々の繊維へのグラフト重合

3.2.1 種々の繊維への MMA のグラフト化 以上の実験において、MMA に対して綿布および脱脂綿が触媒活性を有し、グラ

表 2 重合温度および時間の影響

(原綿 0.1 g, MMA 0.94 g, 水 10 ml, 封管中)

実験番号	重合温度 (°C)	重合時間 (min)	全重合率 (%)	重量増加率 (%)
2-1	70	15	0	0
2-2	"	30	0	0
2-3	"	45	0	0
2-4	"	60	0	0
2-5	"	75	5.3	17.2
2-6	"	80	5.6	33.4
2-7	85	20	2.9	20.4
2-8	"	40	12.4	52.3
2-9	"	60	25.5	90.7
2-10	"	80	28.1	135.4
2-11	"	100	53.6	214.0
2-12	"	120	70.3	201.4
2-13	"	180	78.0	210.4

表 3 単量体濃度の影響

重合条件: 原綿 0.1 g, 全液量(水+単量体) 11 ml, 重合温度 85°C, 重合時間 180 min, 封管中

実験番号	単量体濃度 (mol/l)	全重合率 (%)	重量増加率 (%)
3-1	0.26	33.3	14.2
3-2	0.43	78.5	203.4
3-3	0.86	78.0	218.4
3-4	1.28	72.6	390.7
3-5	1.71	69.9	314.8

表 4 乳化剤種の影響

重合条件: 原綿 0.1 g, MMA 0.94 g, 水 10 ml, 乳化剤 0.05 g, 重合温度 85°C, 重合時間 180 min, 封管中

実験番号	乳 化 剤	重量増加率 (%)
4-1	アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロリド	カチオン性 28.9
4-2	アルキルトリメチルアンモニウムクロリド	" 18.5
4-3	アルキルベタイン	両 性 37.9
4-4	アルキルベンゼンスルホネート	アニオン性 42.2
4-5	ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル	中 性 181.4

* 日本油脂製

表 5 綿布への種々ビニル化合物のグラフト化

(単量体 5 ml, 水 60 ml, 乳化剤 0.15 g)

実験番号	重 合 条 件				重 合 体			
	綿布 (g)	単量体	重合温度 (°C)	重合時間 (min)	全収量 (g)	全重合率 (%)	グラフト重合体 (g)	グラフト効率 (%)
5-1	0.4917	MA	83	120	0.6449	3.2	0.5518	12.2
5-2*	0.5068	AN*	80	"	0.5069	—	0.5069	—
5-3**	0.4755	AN	80	"	0.4875	—	0.4758	—
5-4	0.4841	スチレン	90	"	0.5221	—	0.4848	—

*1 乳化剤なし

*2 単独重合体をジメチルホルムアミドで抽出

*3 アクリロニトリル

表 6 種々の繊維への MMA のグラフト化

重合条件: MMA 4.7 g, 水 60 ml, 乳化剤 0.15 g, 重合温度 90°C, 重合時間 120 min

実験番号	繊維 (g)	全収量 (g)	全重合率 (%)	単 独 重 合 体			グラフト重合体 (g)	重量増加率 (%)	グラフト重合率 (%)	グラフト効率 (%)
				収量 (g)	$[\eta]$	$\bar{P}_n \times 10^{-4}$				
6-1	レーヨン	0.5044	0.8269	6.9	0.0255	—	0.8014	58.9	6.3	92.1
6-2	麻	0.4793	3.2538	59.0	2.2513	4.86	1.0025	110.0	11.2	18.9
6-3	絹	0.3733	5.0179	98.8	0.7581	2.38	0.70	4.2598	1041.0	82.7
6-4	羊毛	0.5053	0.7015	4.2	0.0776	—	—	0.6239	23.5	1.7
6-5	ビニロン	0.4928	2.2948	33.3	0.9748	3.94	1.37	1.3200	167.9	13.3
6-6	ベスロン	0.5987	1.1148	11.0	0.2580	2.74	0.84	0.8568	43.1	5.5
6-7	ナイロン	0.4810	1.6872	25.7	1.1935	—	—	0.4937	2.1	—
6-8	テトロン	0.5000	0.7354	5.0	0.2251	—	—	0.5108	2.6	—

フト重合体を生ずることを認めたので、他の種々の天然および合成繊維を用いて同様に MMA のグラフト化を試みた。実験結果は一括して表 6 に示した。表 6 からわかるように、綿布を用いた場合と同様、同じセルロース系繊維である麻、レーヨンのグラフト重合は円滑に進行した。また絹を用いた場合、重量増加率は 10 倍をこえるというきわめて高いグラフト化がみとめられた。その

ほか、ビニロンやベスロンのような合成繊維を使用した場合も同様にグラフト重合が認められるが、テトロン、ナイロンではほとんど重量増加を示さず、綿布の場合のような高い触媒活性はみとめられなかった。

3・2・2 絹への種々のビニル化合物のグラフト化 前述のように絹が綿布以上に MMA に対し強い触媒活性を示したので、絹に対する他のビニル化合物のグラフト化を同様な実験条件下で検討した。結果は表7に示す通り、絹は MA, スチレン, およびメタクリル酸グリシジルをわずかな程度にグラフト重合させ得ることがわかった。

表7 絹への種々のビニル化合物のグラフト化
(単量体 5 ml, 水 60 ml, 乳化剤 0.15 g)

	重 合 条 件				重 合 体			
	絹 (g)	単量体	重合 温度 (℃)	重合 時間 (min)	全収量 (g)	全重合 率 (%)	グラフト 重合体 (g)	重量増 加率 (%)
6-3	0.3733	MMA	90	120	5.0179	98.8	4.2598	1041.1
7-1	0.4969	MA	83	〃	0.7291	4.9	0.6565	32.1
7-2	0.4972	スチレン	90	〃	0.7272	5.1	0.5552	11.7
7-3*1	0.4987	AN*2	80	〃	0.5047	0.1	0.4990	—
7-4	0.5253	VAc*3	70	〃	0.5269	—	0.5269	—
7-5	0.5075	GMA*4	90	〃	0.6080	1.4	0.5843	15.1

*1 単独重合体をジメチルホルムアミドで抽出 *2 アクリロニトリル
*3 酢酸ビニル *4 メタクリル酸グリシジル

3・3 繊維中の重合活性点について

以上の結果の示すように、開始剤の存在しない系で絹やセルロース繊維などに対し、MMA など限られたビニル化合物がラジカル的にグラフト重合することが認められた。このような特異なグラフト化の進行が、繊維中のいかなる分子構造によるものか、ま

表8 種々の処理繊維への MMA のグラフト化

重合条件: 繊維 0.5 g, MMA 4.7 g, 水 40 ml, 乳化剤 0.15 g
重合温度 90℃, 重合時間 120 min

実験番号	繊維	処 理 方 法	重量増加率 (%)
1-2	セルロース	未 処 理	109.8
8-1	"	20% ヨウ化カリウム水溶液で室温, 3 日間処理	86.0
8-2	"	10% ヨウ化カリウム水溶液で 85℃, 2 時間処理	160.4
6-3	絹	未 処 理	1041.1
8-3	"	0.1 N 水素化ホウ素酸ナトリウムで室温, 40 分処理	486.9
8-4	"	0.1 N 水素化ホウ素酸ナトリウムで 85℃, 20 分処理	533.9

た繊維中の不純因子の存在によるものかについては、さらに今後の検討にまたねばならない。

繊維中に存在するラジカルに関しては、たとえばセルロースの場合、繊維処理中にヒドロペルオキシド基が生ずる可能性が考えられる。また一方絹、羊毛中には天然にチロシン残基から由来するラジカルの存在が ESR によってみとめられている⁶⁾。この点を確かめるため、セルロース繊維をヨウ化カリウム水溶液で処理すること、および絹を水素化ホウ素酸ナトリウム水溶液で処理することをこころみ、同様の条件下で MMA のグラフト重合を検討した。その結果をまとめると表8のようになる。この表よりヨウ化カリウム処理セルロースは、未処理の場合と同様に、グラフト重合を起こし得ること、および水素化ホウ素酸ナトリウム水溶液処理絹もかなりの重合活性を保持することがみとめられた。これらの繊維のグラフト重合の開始機構の解明に関しては、さらにくわい検討が必要である。

6) J.J. Windle, *Text. Res. J.* 32, 963 (1962).

カルボン酸型カチオン交換繊維の製造†

(昭和 39 年 7 月 6 日 受理)

江 川 博 明*

ポリアクリロニトリル系繊維の含有するニトリル基を加水分解してカルボキシル基を導入する方法により、良好なカルボン酸型カチオン交換繊維を製造することを試みた。カンミロン、ボンネル、カネカロン布を試料として検討した結果、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体繊維であるカネカロンをカセイソーダ水溶液で、沸点で加水分解する方法により、総イオン交換容量 4.5~5.5 meq/g の良好な強度および耐薬品性を有するカチオン交換繊維が得られることが見いだされた。また、アクリロニトリルを主成分とする通常のポリアクリロニトリル系繊維であるカンミロン、ボンネルの場合はアルカリ水溶液による加水分解では、繊維の劣化が著しく良好なイオン交換繊維が得られないが、酸水溶液による加水分解によって総イオン交換容量 2.5~3.5 meq/g の良好なカチオン交換繊維が得られた。得られたカチオン交換繊維の滴定曲線は通常のカルボン酸型カチオン交換樹脂の滴定曲線に近似している。

1 緒 言

著者らは、先にポリビニルアルコール系繊維を基体とするカチオン交換繊維の製造について研究を行ない、既報において良好なスルホン酸型¹⁾およびリン酸型^{2,3)}カチオン交換繊維が得られることを述べた。

一方、ポリアクリロニトリル系繊維の性質に関する研究報告⁴⁾において、ポリアクリロニトリル系繊維は酸やアルカリ水溶液処理によって低分子ニトリルの場合と同様に、まずニトリルがケン化されてアミドになり、さらにカルボキシル基まで反応が進むことが述べられている。しかし、これらをイオン交換体として検討した報告はみられない。

本報では上記の反応を利用し、アクリロニトリルの単独または

† 本報を「イオン交換繊維に関する研究 (第6報)」とする。

* Hiroaki EGAWA 熊本大学工学部: 熊本市黒髪町。

1) 本里, 江川, 野白, 工化 59, 109 (1956).

2) 本里, 江川, 前垣, 国武, 工化 59, 479 (1956).

3) 江川, 本里, 工化 68, 397 (1965).

4) 間宮, 後藤, 合成繊維研究 1, 450 (1942).