オゾン酸化したポリプロピレン繊維へのメタクリル酸 メチルの気相グラフト共重合

(1991 年 7 月 19 日 受理)

松 井 哲 治*・山 岡 昭 美**

ポリプロピレン繊維をオゾン酸化することにより活性点を生成し、これにメタクリル酸メチルを気相でグラフト共重合し、気相グラフト共重合に関する基礎的な知見を得るとともに、通常の液相法とのグラフト共重合挙動の違いを調べた。また、両者の枝ポリマーの分子量、分岐数などのグラフト体の構造を調べ、これらと結晶化度、複屈折、機械的性質および DSC の融解挙動などとの関連性について調べた。その結果、つぎのことが判明した。

気相法によっても液相法と同様にメタクリル酸メチルのグラフト共重合が可能である。また、両者はそのグラフト率がオゾン酸化時間、重合時間および重合温度とともに増加するのに対して、グラフト効率は減少するなどグラフト共重合挙動においては同じ傾向を示した。グラフト率はオゾン酸化時間が短い間は液相法の方が大きい、2 時間程度でほぼ等しくなるのに対し、両者のグラフト効率はこれらとはかかわりなくほぼ等しい。ほぼ同じグラフト率をもつ試料の構造には、気相法によって得られたグラフト体の枝ポリマーの分子量が液相法のものより小さいが、分岐の数は多いという相違点が見いだされた。この違いはグラフト体の結晶化度、複屈折、機械的性質、DSC の融解挙動にも現れている。この事実は気相グラフト共重合法ではグラフト化が繊維表面近傍で進み、内部はほとんど変化していないことを示唆するものである。

1 緒 言

著者らはポリエチレン、ポリプロピレン (PP) などのポリオレフィンをオゾン酸化し、オゾン酸化機構を提案した¹⁾²⁾。また、これらにメタクリル酸メチル (MMA) をグラフト共重合してグラフト共重合に関する基礎的な知見を得るとともに³⁾⁴⁾、得られたグラフトポリマーの結晶構造⁵⁾⁶⁾についても報告した。これらのグラフトポリマーの合成法は通常の液相で重合する方法 (液相法) である。この液相法に対して、モノマーを気相でグラフト共重合する方法 (気相法) があり、 γ 線照射したポリマーに気相でグラフト共重合する多くの報告がある^{7)~9)}。また、荻原らは気相法に

よる光グラフト共重合がフィルム表面の改質に有効であることを報告している^{10)~12)}。これらの報告では気相法と液相法のグラフト体におけるグラフト鎖の位置については報告例はあるものの^{13)~15)}、両法におけるグラフト体の構造と物性との関係についての報告は見当たらない。

本研究ではオゾン酸化して活性点を生成した PP に MMA を気相でグラフト共重合し、気相グラフト共重合に関する知見を得るとともに、同条件の液相法の結果と比較検討した。また、両者の枝ポリマーの分子量、分岐数などのグラフト体の構造を調べ、これらと結晶化度、複屈折、機械的性質および DSC による融解挙動などとの関連性についても調べた。その結果、両者のグラフト体の構造に違いが見られたので、これらの結果を報告する。

神戸市立工業高等専門学校, 651-21 神戸市西区学園東町

** 姫路工業大学, 671-22 姫路市書写

- 1) J. Yamauchi, A. Yamaoka, K. Ikemoto, T. Matsui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1173(1991).
- 2) J. Yamauchi, K. Ikemoto, A. Yamaoka, *Makromol. Chem.*, **178**, 2483(1977).
- 3) J. Yamauchi, A. Yamaoka, K. Ikemoto, T. Matsui, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1197(1991).
- 4) 山岡昭美, 池本勲治, 松井哲治, 山内 淳, 日化, 1989, 1919.
- 5) 山岡昭美, 松井哲治, 池本勲治, 日化, 1991, 75.
- 6) 松井哲治, 山岡昭美, 日化, 1991, 1108.
- 7) 篠原健一, 高松俊昭, 高分子, **10**, 819(1961).
- 8) 川瀬 薫, 早川 浄, 日化, 1972, 1938.
- 9) K. Kawase, K. Hayakawa, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **7**, 3363(1969).

- 10) Y. Ogiwara, M. Kanda, M. Takumi, H. Kubota, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **19**, 457(1981).
- 11) H. Kubota, N. Yoshino, Y. Ogiwara, *ibid.*, **21**, 267(1983).
- 12) Y. Ogiwara, H. Kubota, *ibid.*, **23**, 365(1985).
- 13) J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, H. Omichi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2967(1985).
- 14) H. Kubota, N. Koike, Y. Ogiwara, *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.*, **25**, 273(1987).
- 15) H. Kubota, Y. Hata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 689(1990).

2 供試試料および実験方法

2.1 供試試料

グラフト共重合に用いた PP 繊維は市販のアイソタクチックタイプ (分子量 1.92×10^5 , 密度 0.894) の粉末を 2.4 デニールの繊維に紡糸したものである。この中に含まれる酸化防止剤を除去するために, ソックスレー抽出器で 48 時間アセトンで抽出を行った。メタクリル酸メチル (MMA) は市販品を常法により精製した。

2.2 実験方法

2.2.1 オゾン酸化: オゾンは酸素気流中の無声放電により発生させ, 試料をオゾン気流中 (濃度 30 g/m^3) 30°C で所定時間酸化した。

2.2.2 グラフト共重合法: 気相グラフト共重合法はつぎのとおりである。すなわち, オゾン酸化した PP 試料 0.1 g (重量 W_1) を図 1 の重合管 (気体状のモノマーが自由に通過でき, 凝縮したモノマーが底にたまらないようなポリエチレン製のかご) 中に保持した。常法により 3 回窒素置換を行い, 減圧にしたまま滴下漏斗より MMA 4 ml (重量 W_2) を滴下し (直接試料にあたらないように容器を伝わって落下するようにする) 気体状とした。所定温度で所定時間グラフト共重合を行った。なお, グラフト共重合中の温度は熱電対温度計で常時監視した。重合管中の生成物を乾燥 (重量 W_3) し, アセトン中で 6 日間 1 日 1 回溶媒を取替え煮沸しホモポリマーを除去した。この時の非抽出物をグラフト体 (重量 W_4) とみなし, 次式によりグラフト率 (DG) およびグラフト効率 (GE) を算出した。

$$DG = \frac{W_4 - W_1}{W_1} \times 100 (\%) \quad (1)$$

$$GE = \frac{W_4 - W_1}{W_3 - W_1} \times 100 (\%) \quad (2)$$

液相グラフト共重合法はつぎのとおりである。すなわち, オゾン酸化した PP 試料 0.1 g (重量 W_1) を試験管に入れ, MMA モノマー 4 ml (重量 W_2) を加えて, ドライアイス/メタノール中で凍結させ, 常法により 3 回窒素置換をした。内容物を室温で融解し, 所定温度で所定時間グラフト共重合した。重合終了後, 氷冷して反応を停止し, 生成物を多量のメタノール中で沈殿させ, 濾過乾燥した (重量 W_3)。つぎに, アセトン中で 6 日間 1 日 1 回溶媒を取替えながら煮沸し, ホモポリマーを除去した。この時の非抽出物をグラフト体 (重量 W_4) とみなし, 気相法と同様 (1) 式および (2) 式によりそれぞれ DG および GE を算出した。

2.2.3 分子量の測定 (粘度法による) と分岐数の算出: ホモポリマーの粘度は Ubbelohde 型粘度計でメチルエチルケトンで溶媒とし 25°C で測定した。極限粘度 $[\eta]$ は Huggins の式により求めた。ただし, Huggins の定数は $k' = 0.39$ を用いた¹⁶⁾。ついで, ホモポリマー (PMMA) の分子量は次式により求めた。

$$[\eta] = 0.71 \times 10^{-4} \times M^{0.72} \quad (3)$$

PP 幹ポリマーの粘度は Ubbelohde 型粘度計を用い, テトラリンを溶媒として, 135°C で測定し, 極限粘度 $[\eta]$ は Huggins の式から求めた。ただし, Huggins の定数 k' は 0.36 を用

Fig. 1 The apparatus of vapor-phase graft copolymerization

a : Two-way cock, b : Thermocouple, c : Trap funnel, d : Polyethylene basket, e : Separable flask, f : Constant-temperature water bath

いた。ついで, 幹ポリマー (PP) の分子量は Parrini の式¹⁷⁾により求めた。

$$[\eta] = 0.80 \times 10^{-4} \times M^{0.80} \quad (4)$$

分岐数 (NB) は枝ポリマーと幹ポリマーのモル比で, 枝ポリマーとホモポリマーの分子量が等しいと仮定し, 次式により求めた。

$$NB = DG \times \frac{MW_t}{MW_h} \times 10^{-2} \quad (5)$$

DG: グラフト率 (%)

MW_t : 幹ポリマーの分子量

MW_h : ホモポリマーの分子量

2.2.4 幹ポリマーの結晶化度の測定: グラフト PP 幹ポリマーの結晶化度の測定には既報⁵⁾と同様に理学電機 (株) 製自記記録装置を用い, 反射集中法で測定した。測定条件はつぎの通りである。

Tube voltage	30 kV
Tube current	15 mA
Scanning speed	$0.5^\circ \text{ min}^{-1}$
Scanning angle	$2\theta = 5 \sim 40^\circ$

PP の結晶化度は Natta ら¹⁸⁾の方法に準じて空気散乱補正を行った回折曲線を非晶部分と結晶部分に分離し, 次式によって算出した。

$$\text{結晶化度}(\%) = \frac{3.06 A_{110} + 5.18 A_{040} + 6.89 A_{130} + 10.30 A_{111}}{(3.06 A_{110} + 5.18 A_{040} + 6.89 A_{130} + 10.30 A_{111}) + 6.21 A_a} \times 100 \quad (6)$$

ただし, A_{110} , A_{040} , A_{130} , A_{111} は各結晶ピークの面積, A_a は非晶部分の面積である。

グラフト共重合体中の幹ポリマーの回折強度曲線の分離はつぎ

17) P. Parrini, *Markromol. Chem.*, **38**, 27(1960).

18) G. Natta, P. Corradini, M. Cerari, *Rond. Acca. Naz. Lincei*, **8**, 22(1957).

16) S. N. Chiani, J. D. Matlack, A. L. Resnick, R. Samuels, *J. Polym. Sci.*, **17**, 391(1955).

のようにして行った。まず空気散乱補正をしたポリメタクリル酸メチル (PMMA) の回折強度曲線から、次式により算出される相似比から相似曲線が得られる。

$$\text{相似比} = \frac{W_I \cdot I_I}{W_{II} \cdot I_I + W_{II} \cdot I_{II}} \quad (7)$$

W_I : グラフト体中の PMMA の重量分率

W_{II} : グラフト体中の幹ポリマーの重量分率

I_I : 原子構造因子および Compton 散乱から決まる PMMA の計算強度

I_{II} : 幹ポリマーの計算強度

この曲線を空気散乱補正を行ったグラフト体の回折強度曲線から引くことにより、幹ポリマーの回折強度曲線が得られる。この曲線により幹ポリマーの結晶化度を算出した。

2.2.5 複屈折度の測定法: 複屈折は偏光顕微鏡 POM 型 (オリンパス光学(株)社製) を使用し, Berek のコンペンセーターを挿入して測定した。ただし, 光源はナトリウムランプを使用し, 浸液はツェーデル油である。

2.2.6 機械的性質測定法: 東洋精機(株)製 TENSILON III 型を用い, 加重-伸長率曲線を測定し, Young 率, 切断強度および伸び度を測定した。測定条件はつぎの通りである。

Room temperature	21 °C
Relative moisture	65% rh
Sample length	20 mm
Tensile speed	20 mm min ⁻¹

2.2.7 DSC の測定: Perkin-Elmer 社の DSC-1B 型示差走査熱量計 (DSC) を用い, 窒素雰囲気下で測定した。測定条件はつぎの通りである。

Sample weight	10 mg
Scanning speed	10 °C min ⁻¹
Range	8 mcal s ⁻¹

3 実験結果および考察

3.1 PP 繊維への気相グラフト共重合

3.1.1 グラフト共重合挙動におよぼすオゾン酸化時間の影響: 所定時間オゾン酸化した PP 繊維に, MMA を 80 °C で所定時間気相グラフト共重合した時のグラフト率 (DG) およびグラフト効率 (GE) を図 2 に示す。

オゾン酸化していない PP 繊維はほとんどグラフト共重合しないが, オゾン酸化時間とともに DG は増加した。この理由はつぎのように考えられる。すなわち, 既報でオゾン酸化によって生成するヒドロペルオキシドがオゾン酸化時間とともに増加することを述べた²⁾⁶⁾。このヒドロペルオキシドの熱分解によって生じるアルコキシルラジカル (RO $\cdot$) はグラフト共重合の開始点となるが, これがオゾン酸化時間とともに増加すると予想されるためである。

一方, GE はオゾン酸化時間とともに減少している。この理由はつぎのように考えられる。すなわち, グラフト共重合および単

Fig. 2 Degree of grafting and graft efficiency plotted against ozone-oxidation time

Polymerization conditions: 80 °C, 1 h

○: Degree of grafting, △: Graft efficiency

独重合はともにポリマー中に生成したヒドロペルオキシドからのアルコキシルラジカルとヒドロキシルラジカルからそれぞれ開始する。このオゾン酸化が主として試料表面から進行するために, オゾン酸化初期では表面のみにヒドロペルオキシドが生成し, その後次第に内部にもヒドロペルオキシドが生成するようになる。このうち表面に生成したアルコキシルラジカルおよびヒドロキシルラジカルは, 比較的容易にモノマーと反応するが, 内部に生成したアルコキシルラジカルはポリマー中に存在するために外部へ拡散しにくく反応性が低い。それに対して, 内部に生成したヒドロキシルラジカルはアルコキシルラジカルとくらべて拡散しやすく, 外部へ出てモノマーと反応する機会が相対的に多くなる。その結果ホモポリマーが多く生成し, GE が減少するものと思われる。

3.1.2 グラフト共重合挙動におよぼす重合時間の影響: 1 時間オゾン酸化した PP に 80 °C で所定時間 MMA を気相グラフト共重合した時の DG および GE を図 3 に示す。

重合時間が長くなるにつれて, DG は大きくなっている。これ

Fig. 3 Degree of grafting and graft efficiency plotted against polymerization time

Ozone-oxidation time: 1 h, Polymerization temp.: 80 °C

○: Degree of grafting, △: Graft efficiency

は重合時間とともにグラフト鎖が成長していることを意味する。一方, GE は重合時間とともに減少している。これはグラフトポリマーは一端を固定されており, 重合が進むにつれて周りをホモポリマーに囲まれてくるのでモノマーが拡散浸透しにくくなり, グラフトポリマーの生成が少なくなるのに対して, 外側にあるホモポリマーへはモノマー蒸気が拡散浸透しやすいため, 相対的にホモポリマーが多くなると考えられる。

3.1.3 グラフト共重合挙動におよぼす重合温度の影響: 2時間オゾン酸化した PP に所定温度で2時間 MMA を気相グラフト共重合した時の DG および GE を図4に示す。

重合温度が高くなるにつれて DG は急増し, GE は減少している。また, 60°C では DG は極めて低くほとんど重合していない。これは 80°C とくらべると 60°C では MMA の飽和蒸気圧が低く, 温度による反応性の違いのほかに, 重合容器内に存在するモノマー量が半減 (0.55) していることも大きく影響したためと思われる。したがって, DG が反応温度とともに急増するのは, 重合温度が高いほど反応に関与するモノマー量が増えることも影響している。 GE が温度とともに減少する理由はつぎのように考えられる。すなわち, ヒドロキシルラジカルから成長するホモポリマーは, MMA モノマーが温度上昇とともに拡散しやすくなるために順調に成長する。一方, アルコキシルラジカルから成長するグラフトポリマーは, 後述するように主として PP 繊維表面近傍で成長するものの, グラフト化の進行には PP 内部へのモノマーの拡散浸透を必要とする。この PP 内部へのモノマーの拡散浸透は温度が高くなるにつれて幾分かは容易になるものの, ホモポリマー内部への拡散浸透とくらべると制約を受けるものであろう。このように温度上昇とともに順調に成長するホモポリマーにくらべて, グラフトポリマーの成長の程度が相対的に低くなるためと思われる。

3.2 気相法と液相法との比較

3.2.1 グラフト共重合挙動の比較: 前項で詳述した気相法と一般的なグラフト共重合法である液相法と比較するために, 所定時間オゾン酸化した PP に MMA を 80°C で2時間グラフト共重合を行った。その結果を図5および図6に示す。

気相法は液相法にくらべて, 短時間オゾン酸化した試料の DG は低いが, 2時間ではほぼ同じ値となっている。この理由の一つは, 気相法ではグラフト共重合開始点であるアルコキシルラジカル近傍でのモノマー濃度が液相法にくらべて低いことが挙げられる。また, ヒドロペルオキシド濃度が低く, その分解生成物であるアルコキシルラジカル濃度も低いと考えられる短時間オゾン酸化した試料は, グラフト共重合および単独重合とも進行度合いは低いが, オゾン酸化時間が長くなるにつれてアルコキシルラジカル濃度が高くなり, 液相と同様にグラフト共重合が進みやすくなるためと思われる。

GE において液相法と気相法の間に差異がなく, アルコキシルラジカルとヒドロキシルラジカルの反応性がモノマー濃度に関係であることを示している。このように気相法のグラフト共重合挙動は液相法とよく似ている面があるが, 気相法においては拡散するのはモノマーであり, ポリマーラジカルの拡散はさほど重要な要因でないと思われる。

3.2.2 グラフト体の構造の違い: つぎに, 二つの方法によって得られるグラフト体の構造の違いを分子量と分岐数の観点から

Fig. 4 Degree of grafting and graft efficiency plotted against polymerization temperature

Ozone-oxidation time: 2 h, Polymerization time: 2 h

○: Degree of grafting, △: Graft efficiency

Fig. 5 Degree of grafting for two polymerization methods plotted against ozone-oxidation time

Polymerization conditions: 80°C , 2 h

○: Vapor-phase method, ●: Liquid-phase method

Fig. 6 Graft efficiency for two polymerization methods plotted against ozone-oxidation time

Polymerization conditions: 80°C , 2 h

△: Vapor-phase method, ▲: Liquid-phase method

Table 1 The molecular weight of homopolymer and the number of branch for MMA-grafted polypropylene fiber

Polymerization method	Degree of grafting (%)	Molecular weight ($\times 10^6$)	Number of branch ($\times 10^{-2}$)
Vapor-phase	14.9	1.33	0.74
	32.2	1.86	1.14
	64.1	2.18	1.94
Liquid-phase	22.6	2.12	0.70
	51.2	2.40	1.14
	77.6	3.15	1.62

Polymerization conditions : 80 °C, 2 h

比較した。グラフト体の枝ポリマーの分子量は直接測定できないので副生するホモポリマーの分子量を測定した。また、分岐数はホモポリマーの分子量と枝ポリマーの分子量が等しいと仮定して算出し、それらの結果を表1に示す。

二つの方法ともホモポリマーの分子量のオーダーは 10^6 と大きく、気相法の分子量が液相法のそれよりやや小さいという結果を得た。この理由はつぎのように考えられる。すなわち、液相法ではモノマー分子が PP 内部へ拡散浸透するのに対し、気相法ではその割合が液相法にくらべて少ない。この結果、繊維やフィルムへの液相グラフト共重合では比較的表面付近でグラフト共重合が進むが、気相法ではそれらよりなお表面近傍でグラフト共重合が進行するのではないと思われる。荻原ら¹²⁾は増感剤を用いた光グラフト共重合においては、 γ 線のような高エネルギー照射でないために、グラフト共重合反応が表面に限定されることを電子顕微鏡で確かめている。本実験に用いたオゾン酸化法によっても、その酸化条件を制御し、かつ気相でグラフト共重合することにより、表面付近に限定したグラフト共重合が可能であると思われる。

また、分岐数に関しては気相法の方が液相法より大きく、短い枝が多くグラフトした構造をしていることを示している。

つぎに、この分岐数の違いがグラフト体の物性におよぼす影響を調べるために、結晶化度および複屈折を測定し、それぞれ図7および図8にその結果を示す。

結晶化度はグラフト率の増加とともに若干減少しており、グラフト化の進行によって少々ではあるが結晶構造が破壊されたことを示している。また、気相法と液相法の比較では、気相法の結晶化度の低下が小さいことがわかる。この理由も両方のグラフト鎖の位置の違いからくるものであろう。

複屈折は試料の光学異方性の程度、すなわち結晶相と非晶相をとりまとめた分子鎖の配向の程度の指数である。グラフト PP の複屈折は DG が大きくなるにつれて低下している。これはグラフト化が進むにつれて非晶性の PMMA 側鎖が導入されることにより複屈折が低下したものである。また、二つの方法で得られたグラフト体の複屈折をくらべると、気相法の方が複屈折の低下の割合が小さい。これは気相法が液相法より試料付近のモノマー濃度が低く、また、繊維内部へのモノマーの拡散浸透の困難さから試料表面近傍のみにグラフト化が限定されやすく、内部は変化しにくいからではないと思われる。

3.2.3 グラフト繊維の機械的および熱的性質の違い：二つの方法で得られた MMA グラフト PP 繊維のグラフト構造の違い

Fig. 7 Crystallinity of polypropylene for two polymerization methods plotted against degree of grafting

○ : Vapor-phase method, ● : Liquid-phase method

Fig. 8 Double refraction of MMA-grafted polypropylene fibers for two polymerization methods plotted against degree of grafting

△ : Vapor-phase method, ▲ : Liquid-phase method

が物性にどのように反映されるかを確かめるために機械的性質を測定し、その結果を表2に示す。

気相法の切断強度は低 DG のものではグラフト前より低下しているが、DG 64.1% のものでは元と変わらないまで強度が回復している。この原因はオゾン酸化により PP 分子鎖が切断され強度が低下するが、低 DG ではグラフト化による強度の増加の効果が低いためにグラフト前より低くなっており、DG 64.1% 程度までグラフト化が進むことにより元の強度まで回復したものと思われる。このことはオゾン酸化した PP 繊維の経時変化を調べればわかる。今回の報告はこれらについての詳細な記述は省略するが、0.5 時間オゾン酸化した PP 繊維を 20 日常温で放置した後の強度は約 7%、伸度は約 23% 低下している。本実験のグラフト共重合においては、オゾン酸化試料は 80 °C で 2 時間程度おかれていることから、グラフト共重合中も若干の劣化が起こっているものと考えられ、低 DG においてグラフト前より強度が低下したものと思われる。一方、液相法で得られたグラフトポリマーの切断強度は、低 DG では気相法とほぼ同じでグラフト前よ

Table 2 The mechanical properties of MMA-grafted polypropylene fiber

Polymerization method	Degree of grafting (%)	Tensile strength (g d ⁻¹)	Elongation at break (%)	Young's modulus (kg·mm ⁻²)
Original fiber	0	4.96	38.3	270
Ozone-oxidized fiber	0	3.76	15.3	296
Vapor-phase	14.9	3.30	14.1	348
	32.2	3.25	14.3	355
	64.1	3.87	15.9	401
Liquid-phase	22.6	3.66	15.0	386
	51.2	3.85	16.6	433
	77.6	3.97	18.1	484

Ozone-oxidation time : 1 h, Polymerization temp. : 80 °C

り低下しているが、その後 *DG* とともに増加し気相法のものと差がなくなっている。

つぎに、伸度についても切断強度とほぼ同じ傾向が見られる。これに対して *Young* 率は *DG* とともに大きく増大しており、その傾向は液相法の方が大きい。*Young* 率の増加は *PP* にくらべて硬いポリマーである *PMMA* がグラフト共重合したためである。また、気相法の *Young* 率の増加が小さいのは、気相法のグラフト鎖の位置が液相法のそれより繊維表面近傍に限定されることにより、グラフト前後の結晶構造の変化が少ないためと思われる。

つぎに、これらのグラフト体の融解挙動を DSC で測定し、図 9 に示す。

この融解曲線は二つの融解ピークをもっている。オゾン酸化した *PP* 繊維のオゾン酸化時間とその DSC 曲線に見られる融解挙動の関係については別の機会に詳述するが、オゾン酸化時間とともに両ピークとも低温側にシフトし、その程度は高温側ピークの方が大きい。また、低温側のピーク面積は増加しているが、高温側のそれは減少している。これらの事実から、粉末の場合⁵⁾と同様とみなすと、低温側のピークはオゾン酸化によって分子鎖が切断されたものの、その後の昇温過程で厚化したラメラの融解に相当する部分であり、高温側ピークが元の結晶の融解に相当するものと考えられる。気相法の両ピークの位置および面積はオゾン酸化試料と大差なく、グラフト化が表面近傍のみで進むものと考えられることから、この程度の *DG* のグラフト化では内部の結晶構造への影響は少ないものと思われる。一方、液相法では高温ピーク温度はオゾン酸化試料と変化がないが、低温ピーク温度が少し高くなっている。これは液相法ではこの程度の *DG* のグラフト化によってもラメラの厚化が起りにくくなったことを示している。また、ピーク面積も小さくなってグラフト化によっていくぶん結晶構造が破壊されたことを示している。以上のように、DSC の融解挙動からも、気相法と液相法では得られるグラフト体の構造に違いがあることを示していると考えられる。

Fig. 9 DSC curves for various polypropylene fibers

a : Original, b : Ozone-oxidized fiber for 1 h, c : MMA-grafted fiber (*DG* 77.5%, liquid-phase method), d : MMA-grafted fiber (*DG* 64.1%, vapor-phase method)

4 結 論

オゾン酸化した *PP* 繊維に気相法で *MMA* をグラフト共重合したところつぎの結論が得られた。

- (1) 気相法によってもオゾン酸化 *PP* 繊維への *MMA* のグラフト共重合が可能であり、その機構は液相法の場合と同じであると思われる。
- (2) 気相法グラフト共重合において、*DG* はオゾン酸化時間、重合時間または重合温度とともに増加するが、*GE* は減少する。
- (3) 気相法と液相法にくらべると、オゾン酸化時間の短い試料では *DG* は液相法の方が大きい、オゾン酸化 2 時間でほぼ同じ値となる。*GE* はオゾン酸化時間に無関係に両者に差がない。
- (4) ほぼ同じグラフト率をもつ試料をくらべると、枝ポリマーの分子量は液相法の方が大きく、分枝数は気相法の方が大きい。これらの違いは結晶化度、複屈折、機械的性質および DSC の融解挙動にも現れている。
- (5) 以上のことを総合すると、気相グラフト共重合ではグラフト化が繊維表面近傍で進み、内部はほとんど変化していないことが推測される。

Vapor-Phase Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Polypropylene Fiber Oxidized with Ozone

Tetsuji MATSUI* and Akiyoshi YAMAOKA**

*Kobe City Colledge of Technology ; Gakuen Higashimachi, Nishi-ku,
Kobe-shi 651-21 Japan*

*** Himeji Institute of Technology ; Shosha, Himeji-shi 671-22 Japan*

After the activation of polypropylene fiber by ozone-oxidation, methyl methacrylate was graft copolymerized onto it. The ability of the activated fiber to initiate vapor-phase graft copolymerization was compared with that of usual liquid-phase one. The structural differences between the graft copolymers (vapor- and liquid-phase samples) prepared by the vapor-phase graft copolymerization method and the liquid-phase one were discussed from the data of the mechanical properties, the crystallinity, the double refraction, and the melting behavior by DSC.

The degree of grafting for the vapor-phase sample increased with the ozone-oxidation time, the polymerization time, and the polymerization temperature, while the graft efficiency decreased. These tendencies were the same as those for the liquid-phase one. The number of branch for the vapor-phase sample was higher than that for the liquid-phase one, but the molecular weight of branch estimated by that of homopolymer was lower. The mechanical properties were improved by vapor-phase grafting and liquid-phase one, and the extent of which was small for the vapor-phase sample. The decreases in the crystallinity and the double refraction for the vapor-phase sample was less than that for the liquid-phase one.

These facts suggest that the vapor-phase graft copolymerization proceeds near fiber surface in our experimental conditions.