

JAERI - M
85-175

ポリ塩化ビニルの補強剤としてのポリエ
ステル繊維へのアクリロニトリルの放射
線グラフト重合

1985年11月

梶 加名子・安藤 伊助*

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319 11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319 11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-
mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1985

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 榊 榊高野高速印刷

ポリ塩化ビニルの補強剤としてのポリエステル繊維
へのアクリロニトリルの放射線グラフト重合

日本原子力研究所高崎研究所大阪支所

梶 加名子・安藤 伊助*

(1985年10月14日受理)

軟質ポリ塩化ビニル (PVC) シートの強度増大のためそれに混入するポリエステル繊維の、PVC に対する接着性を向上させる目的でアクリロニトリルの放射線グラフト重合を行なった。

グラフト重合は、ポリエステルの膨潤剤としての二塩化エチレンを用いることにより室温でも円滑に進行させることが出来た。ポリエステル繊維のPVCに対する接着性はグラフト重合により向上した。又、原繊維の充てんによりPVCシートの強度は低下するが、グラフト繊維の充てんにより高くなることが明らかになった。

*東京シート株式会社

Radiation Grafting of Acrylonitrile onto Polyester Fiber as the
Reinforcing Filler for Poly(vinyl Chloride)

Kanako KAJI and Isuke ANDO^{*}

Osaka Laboratory for Radiation Chemistry
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI

(Received October 14, 1985)

Studies have been carried out on radiation-induced grafting of acrylonitrile onto polyester fiber and on the properties of the grafted fiber in an attempt to increase the strength of polyester fiber reinforced soft poly(vinyl chloride) (PVC) sheet by improving the adhesive property of the polyester fiber to PVC.

The grafting reaction was found to proceed smoothly even at room temperature using ethylene dichloride as swelling agent of polyester. Adhesive strength of the polyester fiber to PVC was increased by the grafting of the fiber. It was revealed that the strength of the PVC sheet containing untreated polyester fiber is lower than that of the original PVC sheet, whereas the strength of PVC sheet reinforced with the grafted fiber is higher than that of the original PVC.

Keywords: Radiation Effects, Grafting, Polyester Fiber, Poly Vinyl Chloride, Reinforcing Filler, Adhesion, Strength, Sheet

* Tokyo Seat Co. Ltd.

目 次

1. 緒 言	1
2. 実験方法	1
2.1 試料ならびに試薬	1
2.2 グラフト重合	1
2.3 グラフト繊維の性質	2
3. 実験結果ならびに考察	2
3.1 グラフト重合	2
3.2 グラフト繊維の性質	3
文 献	5
謝 辞	5

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
2.1 Materials	1
2.2 Graft Copolymerization	1
2.3 Properties of grafted Fiber	2
3 Results and Discussion	2
3.1 Graft Copolymerization	2
3.2 Properties of Grafted Fiber	3
References	5
Acknowledgement	5

1. 緒 言

軟質ポリ塩化ビニルシートの強度を増大させるために繊維を混入する方法が行われるが、単に繊維を練り込むだけでは繊維とポリ塩化ビニルとの親和性が悪いため、シートの強度はむしろ低下することが多い。そこで、繊維表面を改質することにより、繊維とポリ塩化ビニルとの間の接着性を向上させ、塩化ビニルシートの強度を増大出来るのではないかとこの予想の下に、繊維への放射線グラフト重合を試みた。繊維としては、汎用の合成繊維の中では比較的、機械的性質、熱的性質等に優れているポリエステル繊維を先ず取上げた。モノマーとしてはアクリロニトリルを採用した。その理由は、例えばポリ塩化ビニルの軟化剤として、アクリロニトリル系ゴムは使用出来るが、アクリロニトリル系以外のゴムはポリ塩化ビニルに混じらないという事実からも明らかなように、ポリアクリロニトリルはニトリル基(-CN)に基づく大きな極性により、極性重合体であるポリ塩化ビニルと親和性を示すからである。

本研究は未だ予備的検討の段階であり実験データも少ないが、有意義な結果が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料ならびに試薬

試料として用いたポリエステル繊維は30デニールのモノフィラメントである。アクリロニトリルモノマーは蒸留して用いた。ポリエステルの膨潤剤としての二塩化エチレンは市販特級品をそのまま使用した。

2.2 グラフト重合

グラフト重合は主にCo 60 γ 線を用いる浸漬法同時照射により行なったが一部前照射法も採用した。同時照射法による典型的なグラフト重合の方法は次の通りである。ポリエステル繊維約0.1gを外径1cmの試験管に入れ、アクリロニトリル-二塩化エチレン混合溶液4mlを加え、窒素ガスを2分間通じた後に溶封し、Co 60 γ 線を室温で照射した。照射後試料をDMFに浸漬し、アクリロニトリルホモポリマーを抽出し、水およびエタノールで洗浄後減圧乾燥し、重量増加よりグラフト率(G)を次式により求めた。

$$G(\%) = \left(\frac{\text{抽出後の繊維の重量}}{\text{原繊維の重量}} - 1 \right) \times 100$$

1. 緒 言

軟質ポリ塩化ビニルシートの強度を増大させるために繊維を混入する方法が行われるが、単に繊維を練り込むだけでは繊維とポリ塩化ビニルとの親和性が悪いため、シートの強度はむしろ低下することが多い。そこで、繊維表面を改質することにより、繊維とポリ塩化ビニルとの間の接着性を向上させ、塩化ビニルシートの強度を増大出来るのではないかという予想の下に、繊維への放射線グラフト重合を試みた。繊維としては、汎用の合成繊維の中では比較的、機械的性質、熱的性質等に優れているポリエステル繊維を先ず取上げた。モノマーとしてはアクリロニトリルを採用した。その理由は、例えばポリ塩化ビニルの軟化剤として、アクリロニトリル系ゴムは使用出来るが、アクリロニトリル系以外のゴムはポリ塩化ビニルに混じらないという事実からも明らかなように、ポリアクリロニトリルはニトリル基(-CN)に基づく大きな極性により、極性重合体であるポリ塩化ビニルと親和性を示すからである。

本研究は未だ予備的検討の段階であり実験データも少ないが、有意義な結果が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料ならびに試薬

試料として用いたポリエステル繊維は30デニールのモノフィラメントである。アクリロニトリルモノマーは蒸留して用いた。ポリエステルの膨潤剤としての二塩化エチレンは市販特級品をそのまま使用した。

2.2 グラフト重合

グラフト重合は主にCo 60 γ 線を用いる浸漬法同時照射により行なったが一部前照射法も採用した。同時照射法による典型的なグラフト重合の方法は次の通りである。ポリエステル繊維約0.1gを外径1cmの試験管に入れ、アクリロニトリル-二塩化エチレン混合溶液4mlを加え、窒素ガスを2分間通じた後に溶封し、Co 60 γ 線を室温で照射した。照射後試料をDMFに浸漬し、アクリロニトリルホモポリマーを抽出し、水およびエタノールで洗浄後減圧乾燥し、重量増加よりグラフト率(G)を次式により求めた。

$$G(\%) = \left(\frac{\text{抽出後の繊維の重量}}{\text{原繊維の重量}} - 1 \right) \times 100$$

2.3 グラフト繊維の性質

グラフト繊維の強度的性質、軟質ポリ塩化ビニルグラフト繊維複合材の強度的性質の検討およびグラフト繊維の表面走査電子顕微鏡観察を行なったが、実験方法は結果および考察の項でそれぞれ述べる。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 グラフト重合

ポリエステル繊維は合成繊維の中でも耐薬品性が大きく、従ってモノマーの繊維内への浸入が困難であり、グラフト重合が起こりにくいと考えられる。しかし、すでに我々は原研大阪支所におけるポリエステル繊維へのアクリル酸、メタクリル酸、ビニルピロリドン等の放射線グラフト重合に関する研究において、塩素系炭化水素、中でも二塩化エチレンをポリエステルの膨潤剤として用いることにより、室温でも円滑にグラフト重合を進行させ得ることを見出している^{1)~3)}。そこでポリエステル繊維へのアクリロニトリルのグラフト重合においても、モノマー溶液として、アクリロニトリル-二塩化エチレン混合溶液を用いた。

3.1.1 線量率の影響

アクリロニトリル：二塩化エチレン=2：1（体積比）のモノマー溶液を用い、 6.2×10^3 rad/h から 1.7×10^5 rad/h まで線量率を変化させてグラフト重合を行なった結果を Table 1 および Fig. 1 に示す。Table 1 から明らかなように、アクリロニトリルは放射線による重合速度が大きく、繊維外のモノマー溶液中に大量のホモポリマーが生じる。6%程度の小さいグラフト率においてさえ、繊維外のモノマー溶液は固化してしまっている。

Fig. 1 から明らかなように、各線量率において、照射時間と共にグラフト率は大きくなるが、照射時間が長くなるに従い、グラフト重合速度は小さくなる。これは、グラフト重合反応において、繊維内へのモノマーの拡散が重要な役割を演じていることを示している。Fig. 1 よりグラフト重合の初期速度を求め、線量率に対して両対数プロットした結果が Fig. 2 である。この直線の勾配 $\alpha = 0.75$ となり、グラフト重合速度は線量率の 0.75 乗に比例することがわかる。放射線重合において、アクリロニトリルなどの不均一系の反応では、重合速度は線量率の 0.7~0.8 乗に比例することが報告されている⁴⁾。グラフト重合系においては、ポリエステル繊維中の反応であるが、線量率依存性は、アクリロニトリルのバルク重合に近い値が得られた。

3.1.2 モノマー濃度の影響

モノマー溶液中のアクリロニトリルと二塩化エチレンの混合比を変化させて、グラフト重合に及ぼすモノマー濃度の影響を調べた。結果を Fig. 3 に示す。各モノマー濃度で照射時間 3 h および 7 h におけるグラフト率をプロットした。線量率は 9.3×10^4 rad/h である。図から明らかなようにモノマー濃度が高くなるにつれ、得られるグラフト率も大きくなり、モノマー濃度 80%（体積比）

2.3 グラフト繊維の性質

グラフト繊維の強度的性質、軟質ポリ塩化ビニルグラフト繊維複合材の強度的性質の検討およびグラフト繊維の表面走査電子顕微鏡観察を行なったが、実験方法は結果および考察の項でそれぞれ述べる。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 グラフト重合

ポリエステル繊維は合成繊維の中でも耐薬品性が大きく、従ってモノマーの繊維内への浸入が困難であり、グラフト重合が起こりにくいと考えられる。しかし、すでに我々は原研大阪支所におけるポリエステル繊維へのアクリル酸、メタクリル酸、ビニルピロリドン等の放射線グラフト重合に関する研究において、塩素系炭化水素、中でも二塩化エチレンをポリエステルの膨潤剤として用いることにより、室温でも円滑にグラフト重合を進行させ得ることを見出している^{1)~3)}。そこでポリエステル繊維へのアクリロニトリルのグラフト重合においても、モノマー溶液として、アクリロニトリル-二塩化エチレン混合溶液を用いた。

3.1.1 線量率の影響

アクリロニトリル：二塩化エチレン=2：1（体積比）のモノマー溶液を用い、 6.2×10^3 rad/h から 1.7×10^5 rad/h まで線量率を変化させてグラフト重合を行なった結果を Table 1 および Fig. 1 に示す。Table 1 から明らかなように、アクリロニトリルは放射線による重合速度が大きく、繊維外のモノマー溶液中に大量のホモポリマーが生じる。6%程度の小さいグラフト率においてさえ、繊維外のモノマー溶液は固化してしまっている。

Fig. 1 から明らかなように、各線量率において、照射時間と共にグラフト率は大きくなるが、照射時間が長くなるに従い、グラフト重合速度は小さくなる。これは、グラフト重合反応において、繊維内へのモノマーの拡散が重要な役割を演じていることを示している。Fig. 1 よりグラフト重合の初期速度を求め、線量率に対して両対数プロットした結果が Fig. 2 である。この直線の勾配 $\alpha = 0.75$ となり、グラフト重合速度は線量率の 0.75 乗に比例することがわかる。放射線重合において、アクリロニトリルなどの不均一系の反応では、重合速度は線量率の 0.7~0.8 乗に比例することが報告されている⁴⁾。グラフト重合系においては、ポリエステル繊維中の反応であるが、線量率依存性は、アクリロニトリルのバルク重合に近い値が得られた。

3.1.2 モノマー濃度の影響

モノマー溶液中のアクリロニトリルと二塩化エチレンの混合比を変化させて、グラフト重合に及ぼすモノマー濃度の影響を調べた。結果を Fig. 3 に示す。各モノマー濃度で照射時間 3 h および 7 h におけるグラフト率をプロットした。線量率は 9.3×10^4 rad/h である。図から明らかなようにモノマー濃度が高くなるにつれ、得られるグラフト率も大きくなり、モノマー濃度 80%（体積比）

以上になると急激に高いグラフト率になる。これはアクリロニトリルポリマーがモノマーに溶解しないことによるゲル効果のためと考えられる。3 h および 7 h 照射共、モノマー濃度 40% までは繊維外のモノマー溶液は乳濁液の状態であるが、60% 以上のモノマー溶液の場合は固化してしまう。従ってグラフト重合速度とホモポリマー生成の状態との兼ね合いから、モノマー濃度としては 40~50% が適当であると考えられる。

尚、前照射法に関する実験を行なった。線量率 1.3×10^5 rad/h の Co 60 γ 線を空气中、室温で 6.4 Mrad 照射したポリエステル繊維を、アクリロニトリル：二塩化エチレン：メタノール = 6 : 2 : 2 (体積比) のモノマー溶液中に浸漬し、窒素置換の後、30°C で 24 h ~ 160 h 反応させたが 1~2% のグラフト率しか得られなかった。この場合、繊維外のホモポリマーの生成は殆んど認められなかった。今後大量のグラフト物を調製するためには前照射法、特に電子線を用いる方法を検討する必要があると思われるが本研究においては、これ以上の実験は行わなかった。

3.2 グラフト繊維の性質

3.2.1 強度的性質

インストロン試験機を用い、23°C、65%RH の条件下に、グラフト繊維自体の強度、伸度を測定した。試料長 1 cm、引張速度 1 cm/min である。結果を Table 2 に示す。表から明らかなように、強力はグラフト重合により低下していない。強度はグラフト重合により、デニール数が増大するので、みかけ上低下している。これはもとのポリエステル単繊維の強さはグラフト重合により失われぬが、強度に寄与しないアクリロニトリルのグラフト重合により、単繊維の単位長さ当りの重量が増大しただけ、グラフト単繊維の強度は低下したことを意味する。

3.2.2 接着性

本研究の最終目的のためには、グラフト繊維を実際に軟質ポリ塩化ビニルに練り込んだシートの強度を測定する必要があるが、そのためには数 10 g の多量の繊維を要する。そこで、少量の試料で軟質ポリ塩化ビニルとグラフト繊維の親和性を評価するために、ポリ塩化ビニルゾルを接着剤の代わりに用い、インストロン試験機を使う簡単な接着試験に相当する方法を考察して行なった。試験片の作成方法を Fig. 4 に示す。軟質ポリ塩化ビニルシート材料とほぼ同じ組成のポリ塩化ビニルゾルを硬化させポリ塩化ビニルフィルムを作る。その上にグラフト繊維を置き、さらに上へポリ塩化ビニルゾルを乗せ、これを硬化させる。硬化温度は 170°C で時間は 5 分間である。この試験片を 1 cm/min の速度で引張り、繊維がポリ塩化ビニルフィルムからすり抜ける時の荷重を接着力として読み取った。接着力が大きい程、この時の荷重が大きいと考えられる。

原繊維の接着力を 1 としたグラフト繊維の接着力の相対値をグラフト率に対してプロットしたのが Fig. 5 である。原繊維については 8 ケ、グラフト繊維については 5 ケの試験片の平均値をとった。同じグラフト率の試料についてもデータのばらつきがあるが、約 8% 以上のグラフト率の繊維の接着力は原繊維のそれより大きくなっている。しかしグラフト率と接着力の間にはっきりした関数関係は認められなかった。グラフト率と接着力の関係については、バルクのグラフト率と表面のポリアクリロニトリル濃度の関係、表面構造の接着力に対する効果等、考慮すべき問題点があり、今後の検討が必要である。

3.2.3 グラフトポリエステル繊維-軟質ポリ塩化ビニル複合材の強度的性質

すでに3.2.2項で述べたように、分散状態のよい方法で繊維を充てんしてポリ塩化ビニルシートを作るには、数10gのグラフト繊維を用いる規模で繊維を練り込む必要がある。しかしそのような大量の試料は作れなかったので次善の方法として、繊維の分散が悪く、従ってシートの強度が繊維の分散状態がよい場合に比較して低いと考えられるが、1g程度の繊維を用いた規模で1種類のグラフト繊維についてみシートの作成を試み、強度試験を行なった。練り込みに選んだ繊維は、3.2.2項で示した接着試験を行なった試料の中、グラフト率18%のものである。ポリ塩化ビニル中の繊維含有量は2%、シートの厚みは0.5mmである。試験片はJIS-K-6732に基づいてダンベル型に切出し、ショッパー型試験機で強伸度を測定した。引張速度は200mm/minである。試験結果を繊維が入っていないシートと比較してTable 3に示した。切断時の引張強さはグラフト繊維を混入することにより10%余り増大し、又伸度は30%近く減少し、充てんしたグラフト繊維がシートの強度的性質を向上させていることが明らかになった。繊維の合致が均一になればより優れた値が得られるものと思われるが、さらにグラフト率の異なる試料について検討する必要がある。尚、原繊維をシートに充てんした場合、強度は充てんしていないシートと比較して10%以上低下した。

3.2.4 グラフト繊維表面の電子顕微鏡観察

ポリエステル繊維にアクリロニトリルをグラフト重合することにより、軟質ポリ塩化ビニルとの接着性が向上し、グラフト繊維を充てんしたシートの強度も増大することがわかった。これはポリエステル繊維表面がグラフト重合により変化したことに由来すると考えられるので、繊維表面の知見を得る方法の一つとして走査電子顕微鏡観察を行なった。装置は日本電子製JSM-T100であり、加速電圧は15kV、試料は全蒸着して観察に供した。

Fig. 6に種々のグラフト率のアクリロニトリルグラフトポリエステルの表面電顕観察写真を示す。原ポリエステル表面は平滑であるが、グラフト繊維表面はポリアクリロニトリルによる凹凸が出来ている。化学的な親和性以外にこの凹凸がアンカー効果として繊維とポリ塩化ビニル間の接着性の向上に寄与しているものと思われる。Fig. 6を見ると、グラフト率の増大に伴い、表面のポリアクリロニトリルの量も増大しているように思われるが定量的な関係は明らかではない。

References

- 1) Y. Shimano, T. Okada and I. Sakurada: Annual report of Osaka Laboratory, Japan Atomic Energy Research Institute, JAERI-5028, 43(1973)
- 2) K. Kaji, T. Okada and I. Sakurada: JAERI-5028, 52(1973)
- 3) K. Kaji, T. Okada and I. Sakurada: JAERI 5029, 50(1974)
- 4) A. Chapiro: "Radiation Chemistry of Polymer System" Interscience Pub., N.Y., p205

謝 辞

研究の機会を与え御支援戴いた栗山前原研大阪支所長に感謝します。

References

- 1) Y. Shimano, T. Okada and I. Sakurada: Annual report of Osaka Laboratory, Japan Atomic Energy Research Institute, JAERI-5028, 43(1973)
- 2) K. Kaji, T. Okada and I. Sakurada: JAERI-5028, 52(1973)
- 3) K. Kaji, T. Okada and I. Sakurada: JAERI 5029, 50(1974)
- 4) A. Chapiro: "Radiation Chemistry of Polymer System" Interscience Pub., N.Y., p205

謝 辞

研究の機会を与え御支援戴いた栗山前原研大阪支所長に感謝します。

Table 1 Grafting of acrylonitrile onto polyester fiber
at different dose rate.
acrylonitrile : ethylene dichloride = 2:1 (by vol.)

Dose rate (rad/h)	Irrad. time (h)	Graft (%)	Appearance of monomer soln. after irradiation
1.7×10^5	1	6.5	solid(hard)
"	3	11.7	"
9.3×10^4	1	3.4	turbid soln.
"	3	8.2	solid(hard)
"	7	12.3	"
2.6×10^4	3	5.7	solid(hard)
"	7	8.3	"
6.2×10^3	7	5.2	turbid soln.
"	16	6.2	solid(soft)

Table 2 Tensile properties of acrylonitrile graft
polyester fiber

Graft (%)	Denier (d)	Strength (g)	Tenacity (g/d)	Elongation (%)
0	29.7	135	4.5	98
8.2	32.1	146	4.5	110
8.6	32.3	137	4.2	85
11.6	33.1	144	4.4	120
11.7	33.2	144	4.3	100
12.5	33.4	136	4.1	80
18.8	35.3	145	4.1	100

Table 3 Mechanical properties of graft polyester fiber (g-PET)
-soft poly(vinyl chloride) (PVC) composite

Sample	Tensile strength (Kg/mm ²)	Elongation (%)
PVC sheet	1.48	230
g-PET- PVC composite*	1.64	168

* 2wt. % fiber in soft PVC

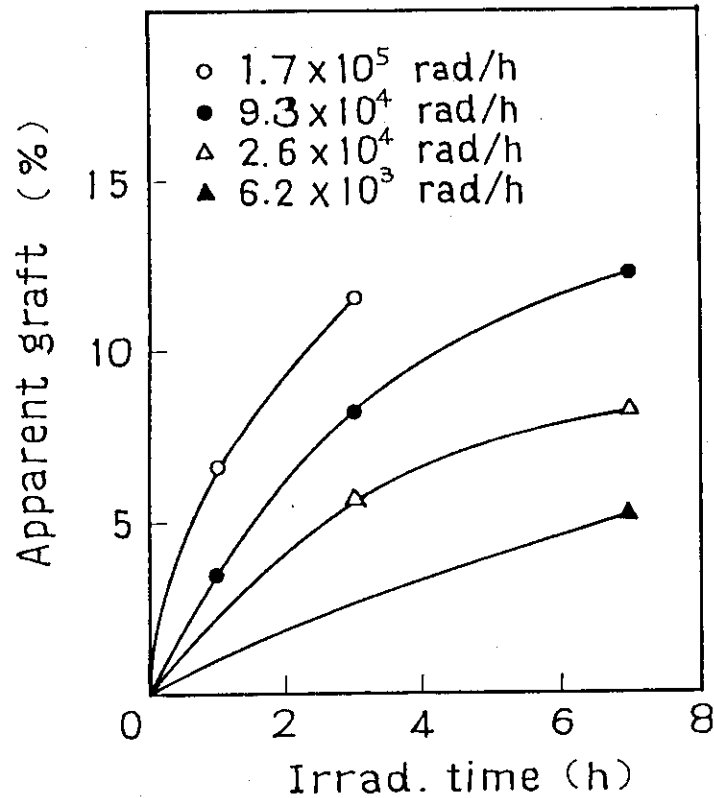


Fig. 1 Grafting of acrylonitrile onto polyester fiber at different dose rates.
acrylonitrile : ethylene dichloride = 2:1 (by vol.)

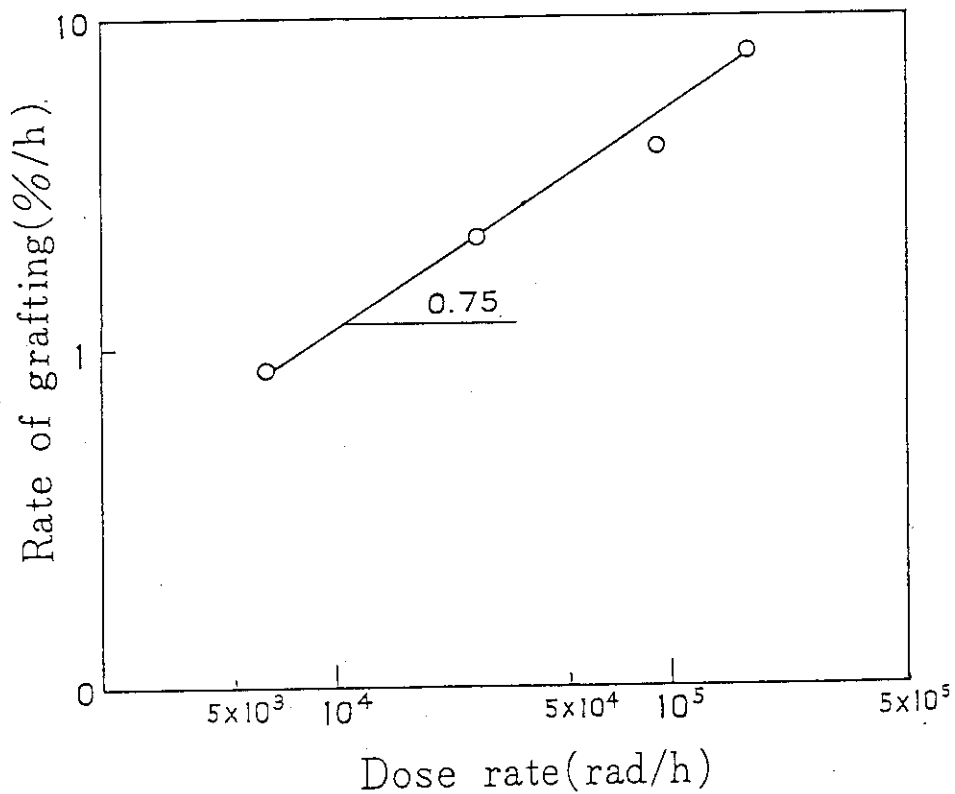


Fig. 2 Influence of dose rate on the grafting of acrylonitrile onto polyester fiber.

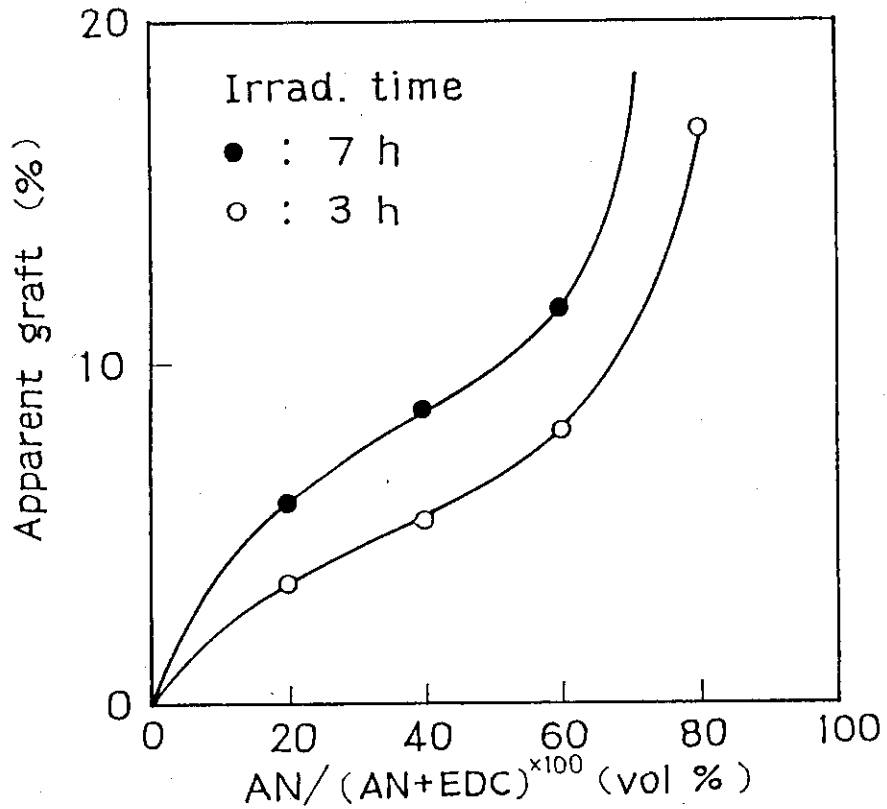


Fig. 3 Effect of monomer concentration on the grafting of acrylonitrile onto polyester fiber. dose rate: 9.3×10^4 rad/h

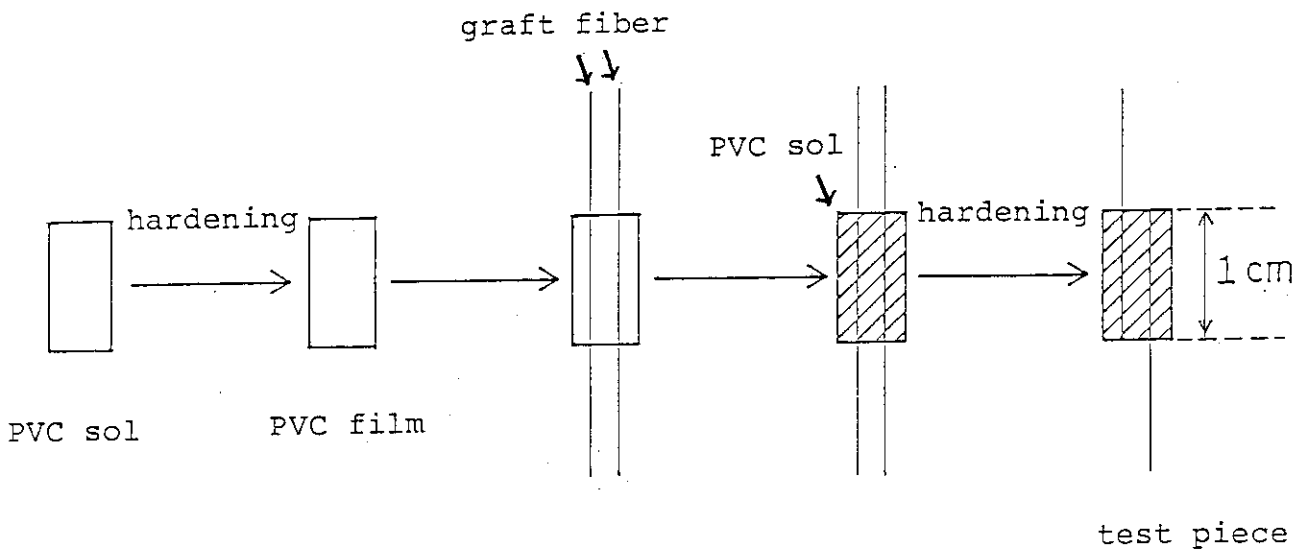


Fig. 4 Preparation of test piece for strength test of adhesive.

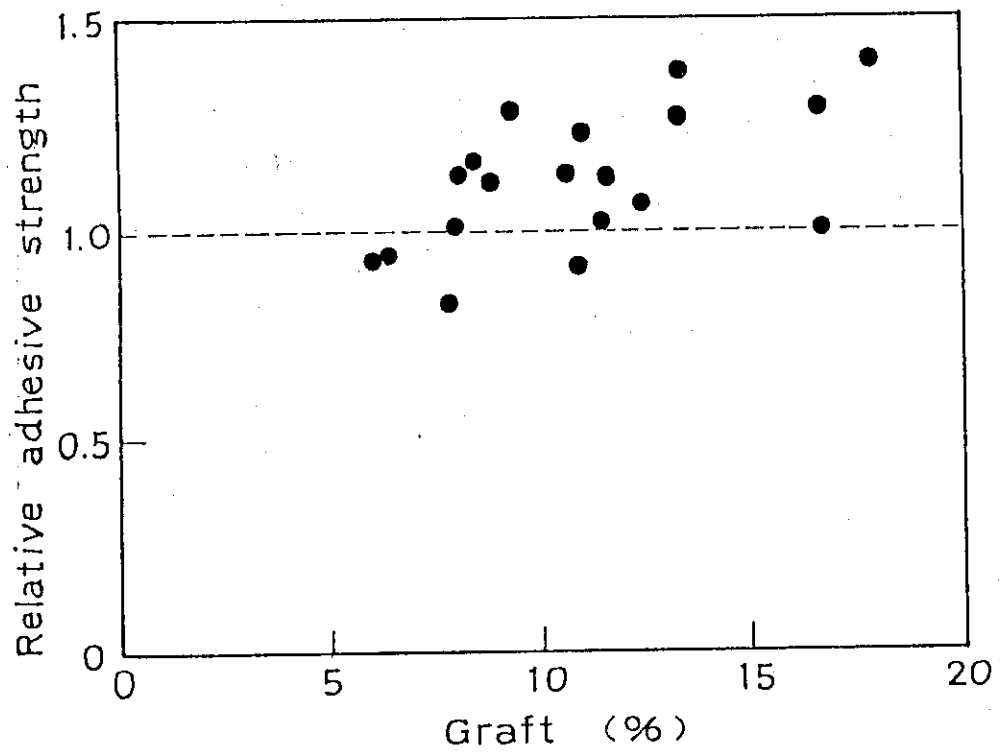
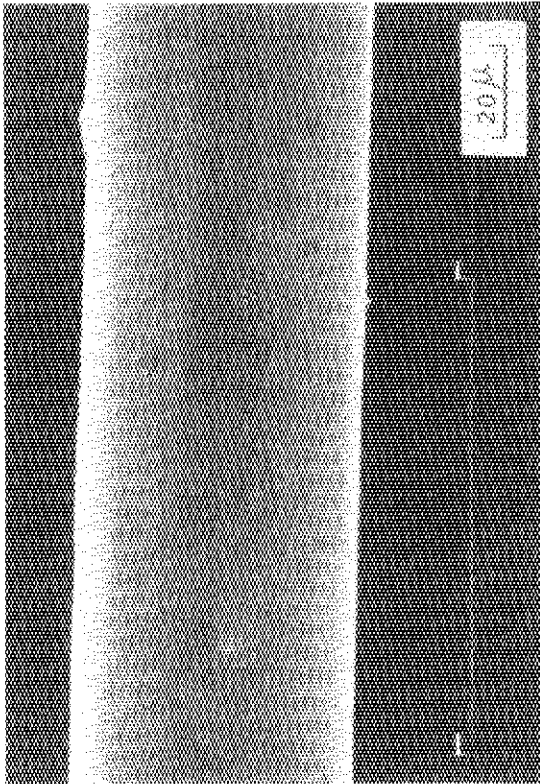
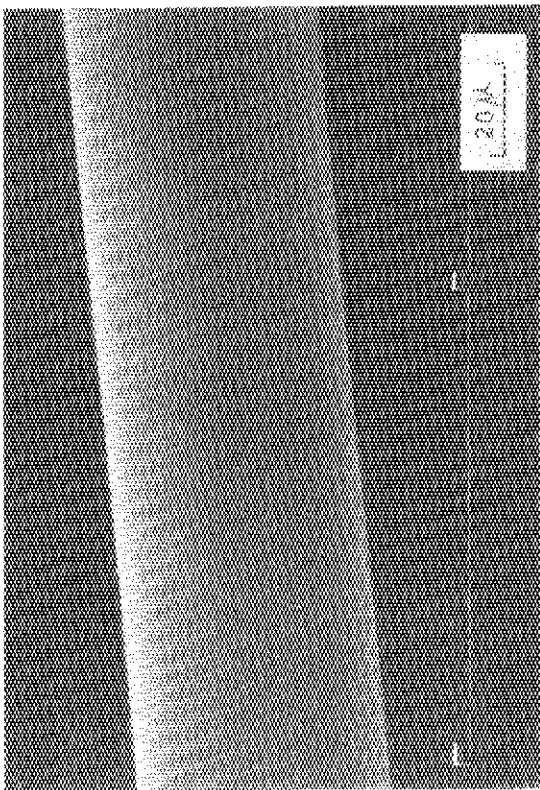


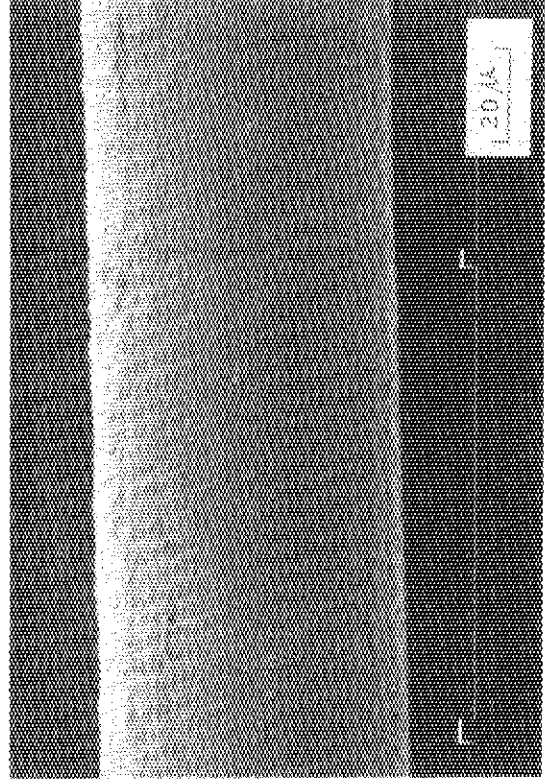
Fig. 5 Adhesive strength versus graft percent for the acrylonitrile graft polyester fiber.



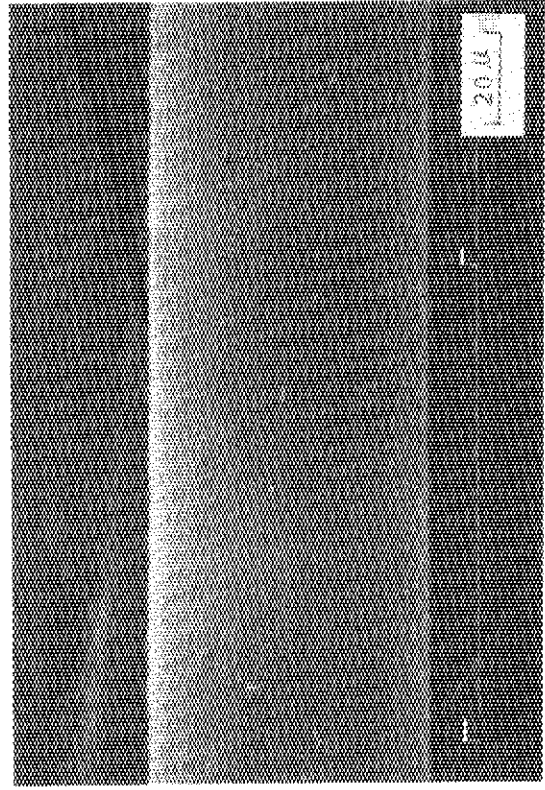
(a) Starting fiber



(b) G = 9.4 %



(c) G = 13.3 %



(d) G = 18.0 %

Fig. 6 Scanning electron micrographs of graft fibers.