

JAERI-M

9481

放射線グラフト重合による合成繊維の改質

1981年5月

梶 加名子

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

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

放射線グラフト重合による合成繊維の改質

日本原子力研究所大阪研究所

梶 加名子

(1981年4月16日受理)

本報告は、放射線グラフト重合による合成繊維の改質に関するものである。

放射線を手段として採用したのは、それが最も一般的にどんな繊維にも、またどんなラジカル重合性モノマーにも適用できると考えたからである。

繊維としては、合成繊維の中で衣料用として現在最も生産量が多く、将来もその発展が期待されるポリエステル繊維、安価で難燃性であるという特長をもつポリ塩化ビニル繊維、さらに現在まで衣料分野への進出が実現されていないポリエチレン繊維を主に取上げた。

実際にグラフト重合を行なうにあたっては、まず繊維外のホモポリマーの生成を抑制して繊維内部で円滑にグラフト重合させる方法や、繊維表面のみでグラフト反応を起こさせる方法について研究した。このような手法でポリエステル繊維の親水化、難燃化、ポリ塩化ビニル繊維の親水化、耐熱性の向上、ポリエチレン繊維の耐熱性の向上、難燃化、親水化等に関して具体的な改質方法の基礎的な実験を行ない、ほぼ期待通りの結果が得られた。

Modification of Synthetic Fibers by Radiation-Induced Grafting

Kanako KAJI

Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, JAERI

(Received April 16, 1981)

The present report describes studies to modify properties of synthetic fibers by radiation-induced grafting technique.

This technique was employed since it is considered to be generally applicable to the grafting of a radically polymerizable monomer onto fiber.

Three synthetic fibers were used mainly in the present studies; (1) polyester fiber which is ranked as the first in the amount of production in the synthetic fibers at present and is expected to increase in its importance in the future, (2) poly(vinyl chloride) fiber which is inexpensive and fire-retardant, and (3) polyethylene fiber which is not yet used in apparel at present.

In order to perform the grafting, the following two methods were studied; one is to graft monomer uniformly in the fiber preventing homopolymerization of the monomer outside of the fiber, and the other to graft monomer only on the fiber surface.

Using these methods, the following experiments were carried out and fairly good results as expected were obtained. (1) In the case of polyester fiber it was intended to make this more hydrophilic and fire-retardant. (2) Concerning to poly(vinyl chloride) fiber experiments were carried out to make the fiber more hydrophilic and simultaneously more heat-resistant. (3) In the case of polyethylene fiber, target was fire-retardance and heat-resistance.

Keywords: Radiation, Grafting, Synthetic Fiber, Modification, Polyester, Poly(vinyl chloride), Polyethylene, Hydrophilic Property, Heat-resistance, Flame-retardance

目 次

緒 論	1
1. ポリエステル繊維へのアクリル酸のグラフト重合	2
2. ポリエステル繊維へのメタクリル酸のグラフト重合	20
3. アクリル酸およびメタクリル酸をグラフト重合したポリエステル繊維の性質	36
4. ポリエステル繊維へのビニルピロリドンのグラフト重合	50
5. ポリエステル布へのポリエチレングリコールのメタクリル酸あるいはアクリル酸 ジエステルグラフト重合	63
6. 放射線によるポリエステル繊維の塩素化	85
7. 塩素化ポリエステル繊維のアルカリ処理	98
8. ビニルフォスフォネートオリゴマーのグラフト重合によるポリエステル布の 難燃化	106
9. ポリ塩化ビニリデン繊維へのアクリロニトリルのグラフト重合	121
10. アクリル酸のグラフト重合によるポリ塩化ビニル繊維の改質	132
11. ポリ塩化ビニル繊維へのアクリル酸カルシウムのグラフト重合	146
12. ポリ塩化ビニル繊維へのアクリルアミドのグラフト重合	155
13. 高密度ポリエチレンフィラメントへのアクリル酸のグラフト重合	167
文 献	186
総 括	191
本論文に関する研究報告	193
謝 辞	194

CONTENTS

General Introduction.....	1
1. Grafting of Acrylic Acid onto Polyester Fiber.....	2
2. Grafting of Methacrylic Acid onto Polyester Fiber.....	20
3. Properties of Acrylic Acid and Methacrylic Acid Graft Polyester Fibers.....	36
4. Grafting of Vinylpyrrolidone onto Polyester Fiber.....	50
5. Grafting of Poly(ethylene glycol) Dimethacrylate and Diacrylate onto Polyester Fabric.....	63
6. Radiation-Induced Chlorination of Polyester Fiber.....	85
7. Alkali-Treatment of Chlorinated Polyester Fiber.....	98
8. Preparation of Flame-Retardant Polyester Fabric by Grafting of Oligomeric Vinyl Phosphonate.....	106
9. Grafting of Acrylonitrile onto Poly(vinylidene chloride) Fiber.....	121
10. Modification of Poly(vinyl chloride) Fiber by Grafting of Acrylic Acid.....	132
11. Grafting of Calcium Acrylate onto Poly(vinyl chloride) Fiber.....	146
12. Grafting of Acrylamide onto Poly(vinyl chloride) Fiber.....	155
13. Grafting of Acrylic Acid onto High Density Polyethylene Filament.....	167
References.....	186
Summary.....	191
List of the Publications.....	193
Acknowledgement.....	194

緒 論

本論文においては、繊維に所望の性質を付与することを目的として行った放射線グラフト重合による種々の合成繊維の改質の研究について述べる。

グラフト重合は、原繊維のもつ長所を必ずしも犠牲にせず新しい性質を付与できるため、繊維の改質方法としては便利でまた有効な方法である。しかし、グラフト重合という手法が応用化学技術として重要であるにもかかわらず、具体的な改質方法としての基礎的な研究は少く、むしろグラフト重合が円滑に起こり易い系を選んで動力学的な論議を展開している場合が多い。

本研究では、衣料繊維として、合成繊維の中で現在最も生産量が多く、将来もその発展が期待されるポリエステル繊維、安価で難燃性であるという特長をもったポリ塩化ビニル繊維、さらに現在まで衣料分野への進出が実現されていないポリエチレン繊維などについて、放射線グラフト重合による改質を行なった。

放射線を手段として採用したのは、それが最も一般的にどんな繊維にも、またどんなラジカル重合性モノマーにも適用できると考えたからである。

このようなグラフト重合における問題点は、第一にいかに繊維内にモノマーを浸入させるか、第二には、同時に生成する繊維外のホモポリマーをいかに抑制するかであり、本研究においてはこれらの二点を解決するために特に努力を払った。

また上記の繊維内でグラフト重合を起こさせる方法とは別に、改質の目的によっては、繊維表面のみでグラフト反応を起こさせる（云わゆる表面グラフト）方法についても検討を行った。

この報告において見かけのグラフト率、グラフト反応などという言い方が幾分強調されているが、真のグラフトと称するのは普通に定義されているように、グラフト枝の高分子が、幹高分子に共有結合で結合していることを意味する。見かけのグラフトと称するのは、この真の結合のほか、幹分子とグラフト枝の高分子が密にからみ合って、グラフト枝の高分子の溶剤で抽出しようとしても抽出できないような状態にある高分子まで含めた意味である。化学機構は両者は本質的に異なっているが、溶剤でも抽出されないように密に混合しておれば、実際の物性に及ぼす効果を考える上にも、見かけのグラフトをも含めた方が便利である¹⁾。

これらのグラフト繊維の性質を実用面を念頭におき、改質目的に応じて詳細に調べ、各グラフト繊維に所望の性質が付与されているかを検討した。

1. ポリエステル繊維へのアクリル酸のグラフト重合

1. 緒 言

ポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維, 云々ゆるポリエステル繊維は, 合成繊維の一つとして大量に生産されている。それは機械的性質, 熱的性質等にすぐれ, 特にその熱セット性はウォッシュ・アンド・ウェア性などすぐれた実用的性質を生み出している。しかし疎水性であり, 吸湿性が小さく, 染色性が必ずしも充分ではなく, 又帯電し易いというような普通の衣料用繊維としては好ましくない性質も持っている。

PET 繊維のすぐれた性質を出来るだけ損なうことなく, これらの欠点を改善することを目的として, アクリル酸 (AA) の放射線グラフト重合を行なった。

従来, PET 繊維に対する放射線グラフト重合に関する研究は比較的少なかった。それは PET がその分子構造中にベンゼン核を含み, 放射線に対して安定であり²⁻⁷⁾, 他的高分子に比して, 放射線照射によるラジカル生成の G 値が低く^{4,8)}, グラフト反応の起こる効率が低いと考えられていたためである。しかし繊維の改質という実用的な立場から見れば, みかけのグラフト重合で充分目的を果すわけであるが, PET 繊維の場合にはこのようなみかけのグラフト重合も起こり難い。その理由は PET 繊維内にモノマーが浸入し難いためである。モノマーの浸入を促進するためには, 膨潤剤を用いるのが適当と考えられる。そこで本研究では, PET 繊維のグラフト重合に好都合な膨潤剤を検討した。

AA のグラフト重合で起こる困難は, このモノマーは重合速度が大きく, 繊維の内部に浸入してグラフト重合を起こす前に, あるいは膨潤剤の共存下ではグラフト重合の進行と共に, 繊維の外部で重合が起こり, ホモポリマーを生成することである。これはモノマーを無益に消費するばかりでなく, 繊維間に膠着を起こし, 円滑な紡糸を妨げる。又布へのグラフトの場合は布が固くなり品質を著しく損なう原因を作る。

銅塩や鉄塩の添加が, AA 水溶液を用いる放射線グラフト重合においてホモポリマーの生成を防止するのに有効であることはすでに報告されているが⁹⁻¹¹⁾, 系統的な研究はない。そこで PET 繊維への AA の放射線グラフト重合において, ホモポリマーの生成の抑制に有効に用いられる重合禁止剤を知るため, 種々の金属塩その他の添加効果を調べた。

この章では, γ 線及び電子線を用いる浸漬法同時照射 (モノマーあるいはモノマー溶液にポリマーを浸漬した状態で照射と同時にグラフト重合を進行させる方法) による PET 繊維への AA グラフト重合をモール塩 (硫酸鉄アンモニウム六水塩 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 等の存在下に行った実験結果を述べる。

2. 実験方法

2.1 試料ならびに試薬

試料として用いた PET 繊維は市場にあるテトロンフィラメント (75d/30f) であり, 艶消剤として TiO_2 を 0.5% 含んでいる。使用前にアクチノール 0.1% 水溶液で 80°C で 1 時間, さらに炭酸ソーダ 0.1% 水溶液で 80°C で 1 時間処理した後蒸留水で充分洗浄して実験に供した。

AA モノマーは減圧下に蒸留して用いた。繊維外のホモポリマーの生成を抑制するために添加するモール塩等の重合禁止剤は市販特級品をそのまま用いた。

2.2 グラフト重合

グラフト重合は大部分, ^{60}Co γ 線を用いる浸漬法同時照射により行ったが, 一部ヴァン・デ・グラフ (V. d. G.) 加速器よりの電子線を用いる実験もある。

浸漬法同時照射の場合の典型的なグラフト重合方法は次の通りである。

PET 繊維約 0.2 g を外径 1 cm の試験管に入れ, AA の 60% 水溶液にモール塩を添加したものの 4 ml を加え, 窒素ガスを 2 分間通じた後に密封した。室温 ($17\sim 23^\circ\text{C}$) に 16~24 時間保った後に $20 \pm 3^\circ\text{C}$ で ^{60}Co よりの γ 線を照射した。照射後試料を沸とう水で 2 時間煮沸し, AA ホモポリマーを抽出し, 重量増加より次の式でみかけのグラフト率 (D) を求めた。

即ち,

$$\text{みかけのグラフト率 (D\%)} = \frac{\text{沸とう水抽出後の PET 繊維の重量増加}}{\text{原 PET の重量}} \times 100$$

さらに重碳酸ナトリウム (NaHCO_3) の 1% 水溶液で 80°C で 3 時間処理し, 沸とう水処理では除去できない AA ポリマーを抽出した。この処理により, グラフト AA は Na 塩の形になるので, 水洗後 2% 酢酸水溶液で 80°C で 1 時間処理して元の酸の形に戻し, NaHCO_3 水溶液処理後のみかけのグラフト率 (E) を求めた。

AA のグラフト重合におけるホモポリマーの生成の程度は大部分の実験では溶液の外観から判断したが, 一部ホモポリマーを集めて全重合率を検討した実験もある。

2.3 ホモポリマーの分子量測定

AA のグラフト重合における, 重合禁止剤としてのモール塩の添加効果をより明らかにするために AA の放射線ホモ重合を行って生成ポリマーの分子量を検討した。

ポリ AA の分子量は, ジオキサソ 80, 水 20 (容量比) の混合液にポリマーを溶解し, 30°C で測定した極限粘度数を用いて次式により計算した。¹⁵⁾

$$[\eta] = 6.59 \times 10^{-4} M^{0.6}$$

3. 実験結果ならびに考察

3.1 グラフト重合に及ぼす重合禁止剤添加の効果

AA には重合し易く, PET 繊維 0.2 g に 60% (容量) AA 水溶液 4 ml を加え, 空気を窒素

で置換後密封し、線量率 3.2×10^5 rad/h の γ 線を照射すると15分間の照射でモノマー溶液は固化してしまい、沸とう水あるいは1% NaHCO_3 水溶液で処理してもグラフト繊維を取出すことは出来なかった。

もし適当な重合禁止剤を用い、しかもその重合禁止剤が繊維内部に浸入せず、繊維内部での重合を妨害しなければ、繊維外部でのホモポリマーの生成なしに繊維内部でみかけのグラフト重合を進めることが可能であろうと期待される。

そこで、グラフト重合の実験に先立って、種々の重合禁止剤のAAホモ重合に対する禁止効果を調べた。

Table 1.1 は、種々の金属塩のAAホモ重合に対する重合禁止効果を調べた結果である。60% (容量) AA水溶液に金属塩を 4×10^{-3} mol/l 添加して、 3.2×10^5 rad/h の線量率で0.5 h 照射した場合のモノマー溶液の状態を示してある。

重合固化して重合管を倒立しても流動しなくなった状態をGelとして示した。Clear solutionは透明なほとんど粘くない水溶液であり、アセトンに投入するとわずかに白濁する程度のポリマー生成量であった。Table 1.1 の金属塩の中、鉄塩、銅塩以外のすべての金属塩はAAに対してほとんど重合を抑制する効果がないか、あるいはむしろ、重合を促進することがわかった。すなわち、大部分の場合において、窒素置換後にAAの重合が起こり、水に対して難溶性、もしくは不溶性のポリマーが生成した。

Table 1.1
Effect of various metallic salts on homopolymerization of acrylic acid.

AA/H₂O = 6/4, concn. of metallic salt 4×10^{-3} mol/ ,
dose rate 3.5×10^5 rad/h, irradi. temp. 24°C.
irradi. time, 0.5h.

Metallic salt	Appearance of solution after irradiation
No	Gel
Mohr's salt	Clean solution
FeCl ₂	Clear solution
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (NH ₄) ₂ SO ₄	-1)
FeCl ₃	Gel
CuCl	Clear solution
Cu(NO ₃) ₂	Clear solution
CuSO ₄	Clear solution
CuCl ₂	Clear solution
Ni(NO ₃) ₂	Gel
Co(NO ₃) ₂	Gel
Cr(NO ₃) ₂	-1)
Pb(NO ₃) ₂	-1)
LiCl	-1)

1) Polymerization occurred 0.5h after N₂ flushing without irradiation.

鉄塩、銅塩においては、Ⅲ価の鉄塩は重合禁止効果はみられなかったが、Ⅱ価の鉄塩、Ⅰ価の銅塩ならびにⅡ価の銅塩においては、0.5時間の照射後もホモポリマーはほとんど生成せず、重合抑制効果が大きいことがわかった。

なお、金属塩の代わりに、硫黄、ピロガロール、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル等、通常用いられる重合禁止剤の添加の効果を調べた。その結果、これらの重合禁止剤をモノマー溶液に0.2%添加して、20℃において、 3.2×10^5 rad/hの線量率で照射した場合、0.5hで固いゲル状のポリマーが生成した。

以上の実験より、AAに対する重合禁止効果が明らかになった鉄塩、銅塩の中、モール塩(Fe^{2+})、 CuCl (Cu^+)、 CuSO_4 (Cu^{2+})について金属塩濃度を変えてグラフト重合を試みた。

Table 1.2及びFig.1.1にモール塩($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)の濃度を $4 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ mol/lまで変えてグラフト重合に対するモール塩添加の効果を調べた結果を示す。濃度が 4×10^{-2} mol/l以上ではモール塩は完全には溶解せず、モール塩の結晶が析出し、溶液は實際上、モール塩の飽和濃度になっている。表には又、AAホモポリマー生成の状態を示した。Gel, Clear solutionについてはすでに説明したが、Viscous solutionは透明で粘調な状態を示し、照射後の溶液をアセトンに投入するとポリアクリル酸の白沈を生じた。

Fig.1.1中の矢印で示したV及びGはそこからモノマー溶液がViscous solutionあるいはGelになることを意味する。モール塩を添加しない場合は、15分間の照射で固いゲルが生成し、1% NaHCO_3 水溶液で処理してもグラフト繊維を取出すことはできなかった。しかしモール塩を 4×10^{-4} mol/l添加すると繊維外のモノマー溶液は軟質のゲルになり、沸とう水では未だグラフト繊維の取出しは不可能であるが、1% NaHCO_3 水溶液で80℃で洗浄することにより、繊維を分離することが出来た。モール塩濃度をさらに上げると濃度の増大に伴い、ホモポリマーの生成は抑制され、 1×10^{-2} mol/l以上のモール塩濃度では6時間の照射でも繊維外のモノマー溶液はほとんど粘性を示さず、ホモポリマーは極く少量しか生成していないことがわかる。しかし、繊維外のホモ重合は抑制されていても、みかけのグラフト重合は進行しており、容易に希望のグラフト率が得られた。

Table 1.2あるいはFig.1.1より明らかなように、モール塩濃度が高くなると繊維外のホモポリマーの生成抑制効果が大きくなるが、同時に同一線量で得られるグラフト率も低くなっている。このことからモール塩の繊維内への拡散速度はモノマーに比べて小さいが、AAグラフトポリマーはAA、水の混合液に膨潤し、モール塩は水に溶解するので、グラフト過程でモール塩は繊維内に進入していると考えられる。

何れにしても、モール塩を添加することにより、繊維外のホモポリマーの生成を抑制して繊維内部のみかけのグラフト重合を円滑に進めることが可能になった。

なおⅢ価の鉄塩ではTable 1.1にも示したようにホモポリマーに対する重合抑制効果はほとんどみられなかった。

Table 1.2
Effect of Mohr's salt on the grafting of acrylic acid onto polyester fiber.
AA/H₂O = 6/4, dose rate 3.2 X 10⁵ rad/h, irradiat. temp. 24° C

Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ mol/l	Irrad. time h	Apparent graft, % D ²)	Appearance of solution after irradiation E ³)
0	0.25	-	Rigid gel
0	0.5	-	"
4 X 10 ⁻⁴	0.5	-	Soft gel
"	1	26.0	"
"	2	28.6	"
"	2	30.8	"
1 X 10 ⁻³	0.5	5.9	Soft gel
"	1	45.5	"
"	2	-	"
4 X 10 ⁻³	1	4.0	Clear solution
"	2	23.9	Viscous solution
"	3	39.5	Soft gel
1 X 10 ⁻²	1	2.1	Clear solution
"	2	19.0	"
"	3	25.0	"
"	6	36.2	"
4 X 10 ⁻²	0.5	0.2	Clear solution
"	1	3.1	"
"	2	18.6	"
"	3	25.2	"
"	6	34.6	"
1 X 10 ⁻¹	1	6.2	Clear solution
"	2	17.8	"
"	3	24.0	"
"	6	29.5	"

1) Saturated solution
2) After extraction with boiling water.
3) After extraction with 1 % NaHCO₃ aqueous solution.

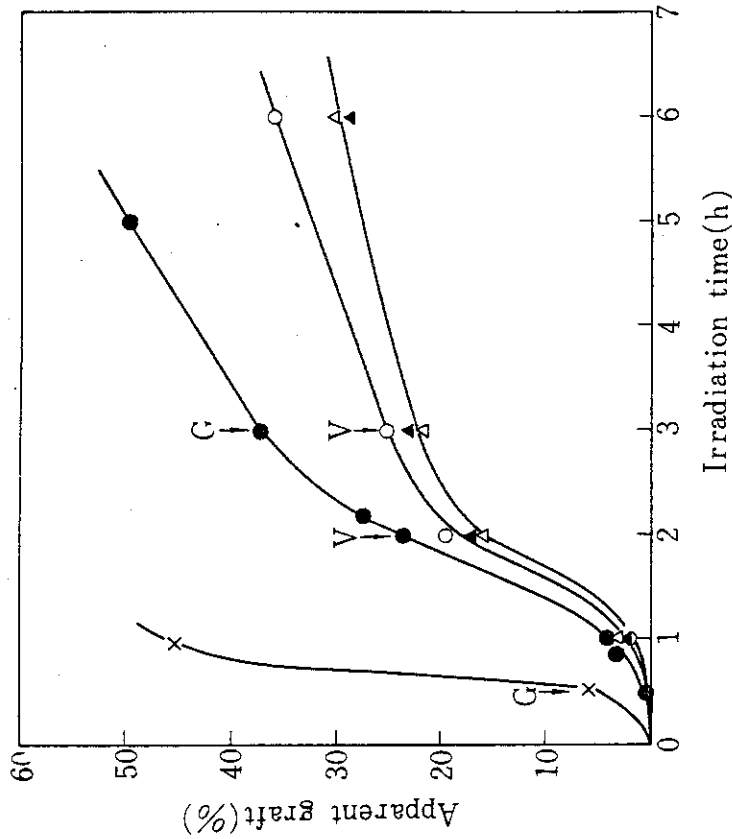


Fig. 1.1
Effect of Mohr's salt on the grafting of acrylic acid onto polyester fiber in 60 vol% aqueous solution at a dose rate of 3.2 X 10⁵ rad/h at 24°C. Concentration of Mohr's salt: (x) 1 X 10⁻³ mol/l, (o) 4 X 10⁻³ mol/l, (●) 1 X 10⁻² mol/l, (Δ) 4 X 10⁻² mol/l (saturated soln.).

次に、II価の銅塩である硫酸銅，I価の銅塩である塩化第一銅を添加した場合のAAグラフト重合に対する重合禁止剤添加の効果をそれぞれFig.1.2, Fig.1.3に示す。何れの場合も重合禁止剤の添加により繊維外のホモポリマーの生成を抑制し，繊維内部のみかけのグラフト重合を円滑に進めることが可能になった。

以上の三種の鉄塩及び銅塩の $3.2 \times 10^5 \text{ rad/h}$ ，照射時間3時間におけるみかけのグラフト率と金属塩濃度の関係をFig.1.4に示す。この結果より，AAの重合に対する抑制効果は $\text{CuCl} > \text{CuSO}_4 > \text{モール塩}$ の順序であることがわかる。

抑制効果が大きい程，ホモポリマーの生成量は減少するが，同時に得られるみかけのグラフト率も小さくなる。

そこで，ホモポリマーの生成抑制効果と得られるみかけのグラフト率の兼ね合い，及び取扱いの安全性より，これらの重合禁止剤の中，モール塩を採用して，以下の実験ではモール塩を添加した系におけるグラフト重合の挙動を検討した。

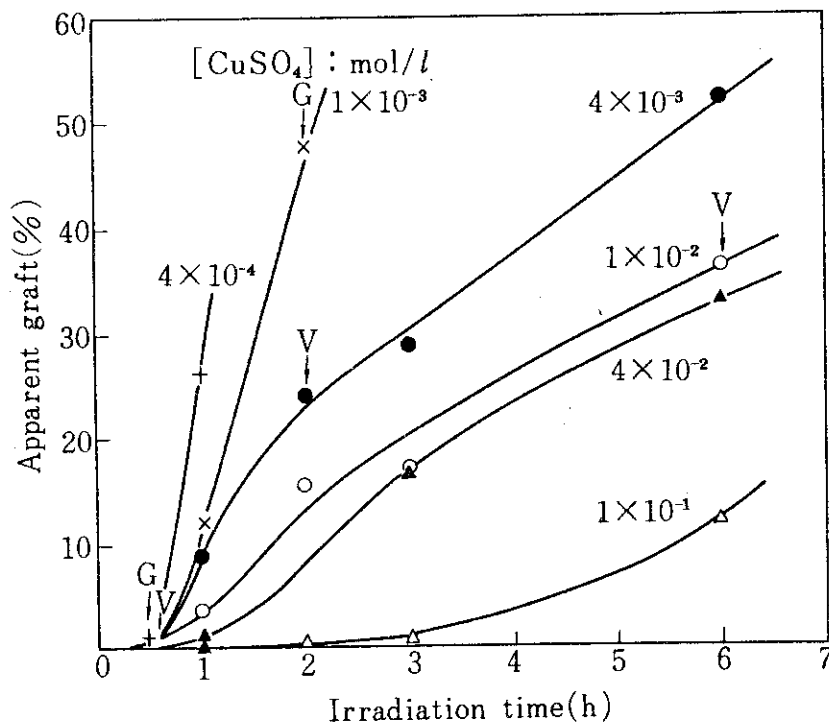


Fig. 1.2 Effect of cupric sulfate on the grafting of acrylic acid onto polyester fiber in 60 vol% aqueous solution at a dose rate of $3.2 \times 10^5 \text{ rad/h}$ at 22°C . concentration of cupric sulfate: (+) $4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, (x) $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, (●) $4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, (○) $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, (▲) $4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, (△) $1 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$.

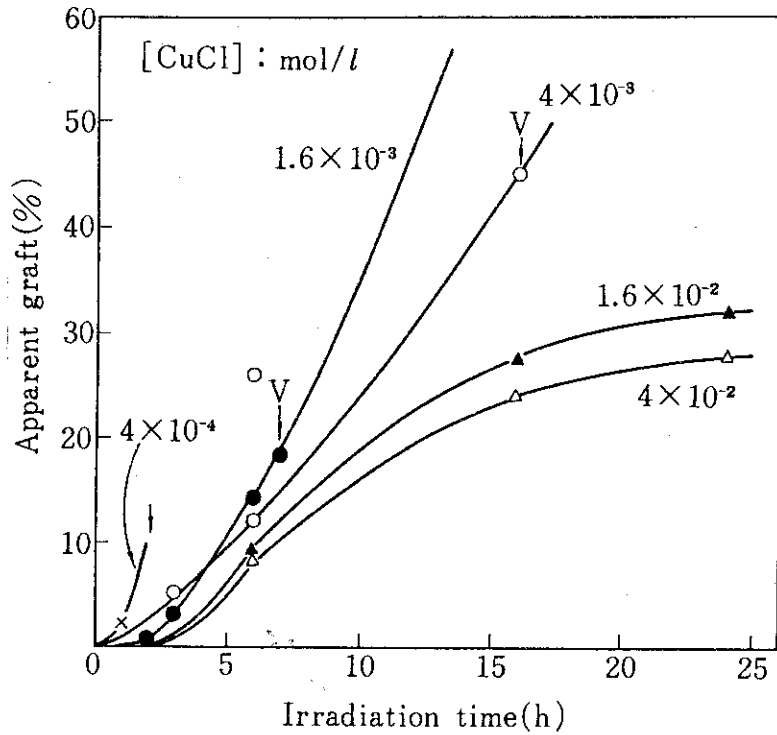


Fig. 1.3 Effect of cuprous chloride on the grafting of acrylic acid onto polyester fiber in 60 vol% aqueous solution at a dose rate of 3.2×10^5 rad/h at 22°C. Concentration of cuprous chloride: (x) 4×10^{-4} mol/l, (●) 1.6×10^{-3} mol/l, (▲) 1.6×10^{-2} mol/l, (Δ) 4×10^{-2} mol/l.

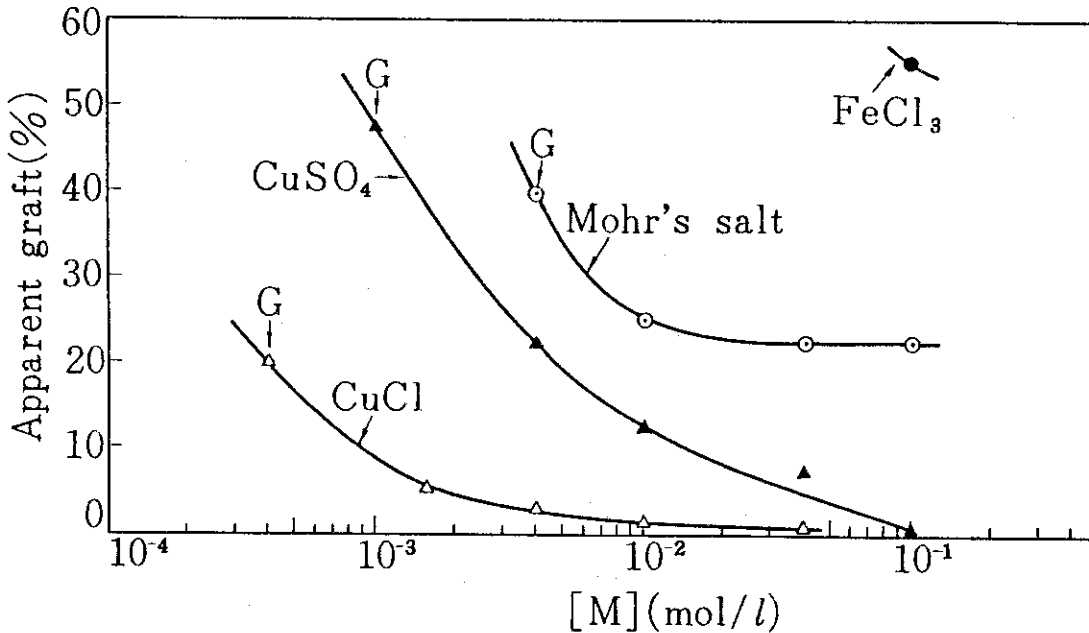


Fig. 1.4 Effect of copper and iron salts on the grafting of acrylic acid onto polyester fiber in 60 vol% aqueous solution at the dose rate of 3.2×10^5 rad/h at 24°C. Irradiation time: 3h.

3.2 モノマー濃度の影響

モール塩の濃度が 4×10^{-3} mol/l におけるモノマー濃度の影響を Table 1.3 に示す。AA 濃度 80% (容量) 以上では、モール塩が添加してあるにもかかわらず、ホモ重合速度が大きく、グラフト繊維を取出すことは困難であった。

以上の結果より、大部分の実験は 60% のモノマー濃度を採用した。

Table 1.3

Grafting of acrylic acid onto polyester fiber in the presence of Mohr's salt. Effect of AA/H₂O ratio of monomer solution. Concentration of Mohr's salt 4×10^{-3} mol/l, dose rate 3.2×10^5 rad/h, irradiation temp. 25°C

AA/H ₂ O by vol.	Irrad. time h	Apparent graft, %		Appearance of solution after irradiation
		D ¹⁾	E ²⁾	
9/1	0.5	-	138.3	Soft gel
	1	-	-	Rigid gel
	2	-	-	"
8/2	0.5	-	13.4	Soft gel
	1	-	-	Rigid gel
	2	-	-	"
7/3	1	13.2	12.9	Clear solution
	2	23.2	19.9	Viscous solution
	3	-	-	Soft gel
6/4	1	10.0	8.1	Clear solution
	2	23.2	19.9	Viscous solution
	3	37.1	24.3	"
5/5	1	4.0	-	Clear solution
	2	13.9	11.2	Viscous solution
	3	39.5	25.0	"
4/6	1	0	-	Clear solution
	2	8.8	-	Viscous solution
	3	18.0	16.6	"
3/7	1	0	-	Viscous solution
	2	2.0	-	"
	3	15.7	13.9	Soft gel
2/8	2	0.7	-	Viscous solution
	3	0.9	-	"
	6	1.2	1.0	Soft gel
1/9	2	0.3	-	Clear solution
	3	0.3	-	Viscous solution
	6	0.4	0.3	"

1) After extraction with boiling water.

2) After extraction with 1% NaHCO₃ aqueous solution.

3.3 線量率の影響

γ 線照射の場合の線量率の影響をFig. 1.5に示す。

各線量率において、グラフト率2%附近までは誘導期とみられる期間があり、これを過ぎるとグラフト重合速度が急に増大する。線量率が大きくなる程、誘導期とみられる期間が短かくなっている。

γ 線領域よりさらに高い線量率については、V. d. G. 加速器よりの電子線を用いて実験を行なった。この場合、浸漬法を採用出来ないが、浸漬法に近づけた状態にするために、繊維にモノマー液を200%程度抱有させて、窒素雰囲気下に照射した。結果をTable 1.4, Fig. 1.6に示す。Table 1.4に示されるように、アルカリ抽出によるグラフト率の減少は、 γ 線の場合より大きい。これは主として線量率の差異に基づくものと思われる。すなわち、電子線照射では、線量率が高いため照射時間が短かく、繊維内部の外側の層で重合が起こるので、 NaHCO_3 抽出により溶出する部分が増大する。また線量率が高いため分子量が小さくなり、分子のからまり合いが不十分であることも影響していると考えられる。

V. d. G. 電子線の線量率0.5及び0.17 Mrad/secはそれぞれ、 1.8×10^9 及び 6.6×10^9 rad/hであるから、これを γ 線の実験結果とまとめて、グラフト重合速度と線量率の関係を両対数プロットするとFig. 1.7が得られる。グラフト重合速度は、重合初期は誘導期とみなされる期間があるのでグラフト率5%における値を採用した。

これより、みかけのグラフト重合速度は 6.5×10^3 から 1.8×10^9 rad/hの線量率範囲で線量率の0.75乗に比例するという結果が得られた。

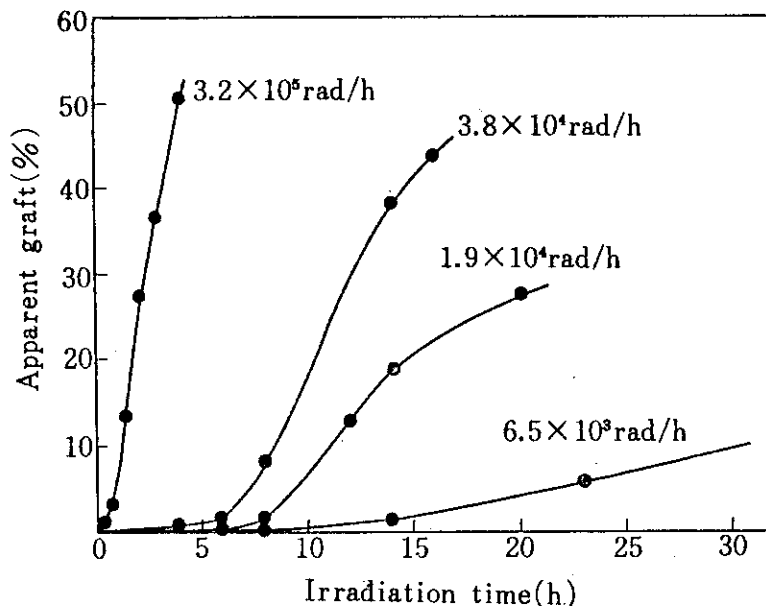


Fig. 1.5 Grafting of acrylic acid onto polyester fiber in 60 vol% aqueous solution containing 4×10^{-3} mol/l Mohr's salt at different dose rates at 18°C.

Table 1.4 Grafting of acrylic acid onto polyester fiber in the presence of Mohr's salt.. (Impregnation method)
 AA/H₂O = 6/4, concentration of Mohr's salt 4.0×10^{-3} mol/l, Van de Graaff 1.5 MeV, irradiation temp. 16°C.

I. 0.5 Mrad/s (1.8×10^9 rad/h)

Pick up, %	Dose Mrad	Apparent graft, %		D/C x 100	Apparent graft, % E ³⁾
		C ¹⁾	D ²⁾		
180	0.5	4.6	1.3	28.3	1.1
237	0.5	5.1	2.5	49.0	2.4
234	1	13.6	5.9	43.4	4.3
239	1	9.8	4.1	41.8	3.8
229	2	34.9	12.8	36.7	8.1
287	2	23.4	10.2	43.7	7.1
219	3	58.1	22.1	38.0	14.3
237	3	56.6	22.1	39.0	15.6
164	5	57.0	28.8	50.2	
196	5	67.7	34.8	51.4	24.2
217	6	90.9	47.0	51.7	34.6
211	6	73.0	35.7	49.8	25.6

II. 0.17 Mrad/s (0.6×10^9 rad/h)

234	0.5	3.3	1.3	39.4	1.2
245	0.5	3.9	1.6	41.0	1.5
220	1	11.0	5.8	52.7	4.2
255	1	9.9	5.9	59.6	4.9
247	2	42.0	17.9	42.6	14.2
256	2	46.2	18.5	40.0	11.4
240	3	55.2	19.0	34.4	13.6
233	3	53.1	17.0	32.0	12.0
211	6	73.6	21.6	24.3	15.3
238	6	86.2	22.1	25.6	15.1

1) Without water-extraction.

2) After extraction with boiling water.

3) After extraction with 1 % NaHCO₃ aqueous solution.

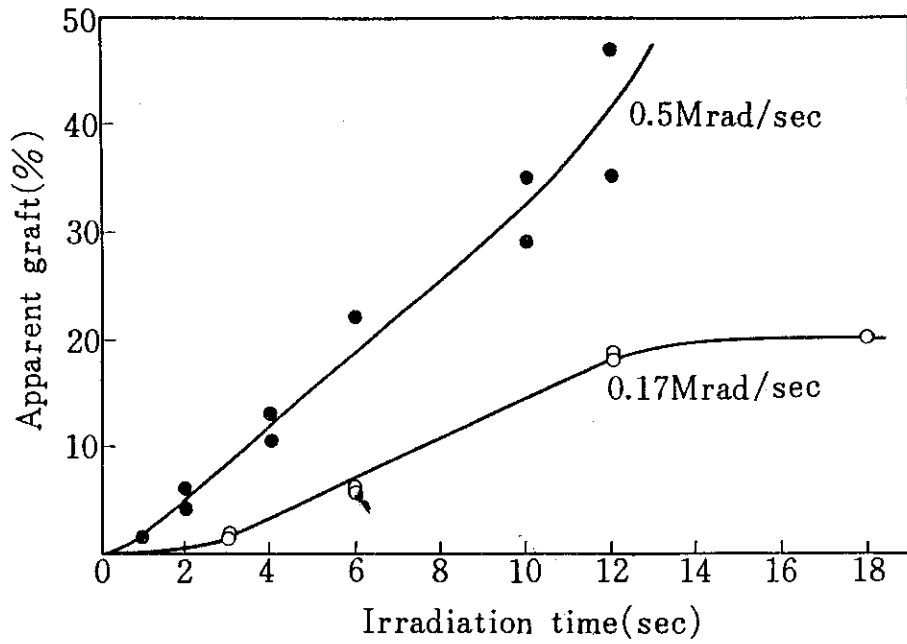


Fig. 1.6 Grafting of acrylic acid onto polyester fiber in 60 vol% aqueous solution containing 4×10^{-3} mol/l Mohr's salt with electron beams from Van de Graaff accelerator at the dose rate of 0.17 Mrad/sec and 0.5 Mrad/sec at 16°C.

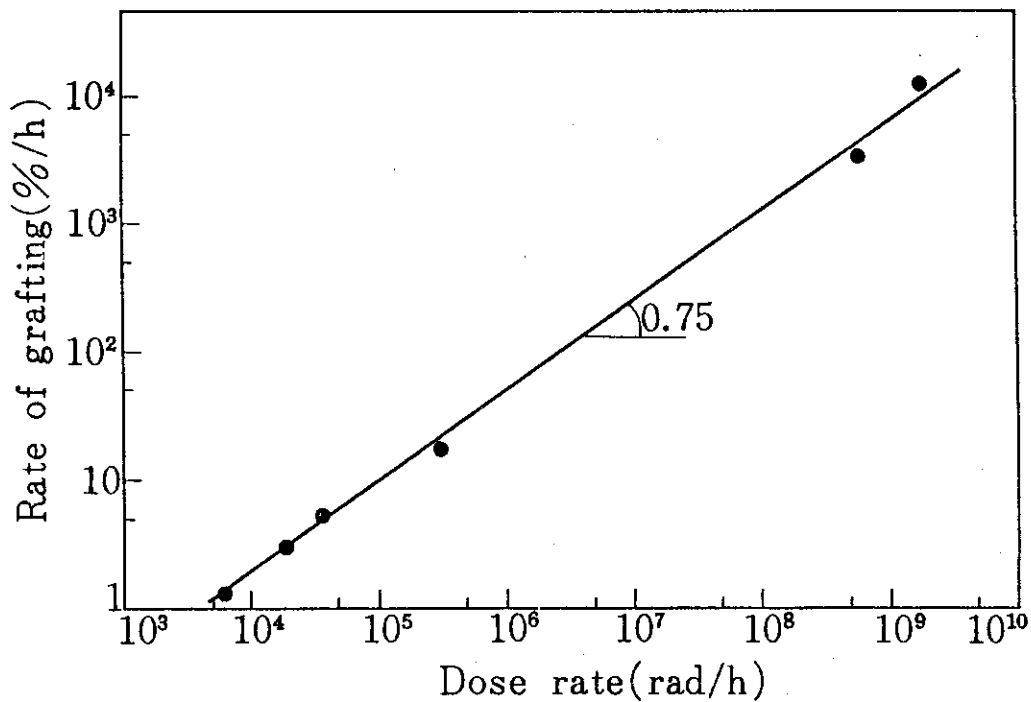


Fig. 1.7 Influence of dose rate on the grafting of acrylic acid onto polyester fiber in 60 vol% aqueous solution containing Mohr's salt of 4×10^{-3} mol/l at 18°C.

3.4 照射温度の影響

照射温度を18~90°Cに変えてグラフト重合速度に及ぼす影響を調べた。モール塩の濃度は 4×10^{-3} mol/l, 線量率は 3.8×10^4 rad/hである。実験結果をFig.1.8に示す。40°C以下ではグラフト率で2%附近を境にグラフト重合速度が大きくなる傾向がみられる。照射温度50°C以上では誘導期はほとんど見られず、あるグラフト率でグラフト重合速度は小さくなる。また、照射温度が高い程、達し得るグラフト率は小さくなる傾向が認められる。

各温度における、グラフト率5%におけるグラフト重合速度をアレーニウスプロットするとFig.1.9が得られる。これより求められる見かけの活性化エネルギーは、18~40°Cで8.0 kcal/mol, 50~90°Cで1.4 kcal/molであり、二本の直線は42°Cで交わる。

本報告の実験で、50°C以上と40°C以下での挙動の相違、又、温度が高くなる程、達し得るグラフト率が小さくなるのは次のように考えられよう。PETのガラス転移温度は80°C附近である。AAはPETの非晶部分に浸入し、ガラス転移温度を低下させる作用をもつであろう。ここで用いられた実験条件では40~50°Cにガラス転移温度が存在するのではないかと予想される。ガラス転移温度以下ではモノマーの繊維内への拡散速度が小さいため、初期のグラフト重合速度は小さくなる。しかし繊維内で重合したポリAAは重合速度が低い程分子量は大きく、PET分子とのからみ合い、あるいはポリAA同志のからみ合いが大きくなり、抽出されにくくなるであろう。実際には、照射温度と線量率によって繊維半径方向に対するポリAAの分布状態が異ってくるので、簡単な考察を行うことが出来ないが、定性的には上記の理由で、照射温度が低くなる程、初期グラフト重合速度は小さくなるが、到達グラフト率は大きくなるのではないかと考えられる。

次に40°C以下の照射温度でみられる誘導期と思われる期間に対する考察をするために、重合中の空気の除去の程度を変えて、照射時間に対するグラフト率と全重合率の関係を調べた。この実験においてはPET繊維0.2gを15mlのモノマー溶液に浸漬して γ 線照射を行なった。窒素を15分間フラッシュした場合と、液体窒素で凍結脱気を繰返して、 10^{-5} mmHgの減圧になるまで充分空気を除去した場合のみかけのグラフト率と照射時間の関係をFig.1.10に示した。全重合率は、照射後試験管内の水溶液をドラフト内に放置して、水及び未重合のAAモノマーをほとんど蒸発させた後、70°Cで2日減圧乾燥し、重量測定したホモポリマーの量より決定した。Fig.1.10から明らかなように、30°Cの照射では、同一照射時間で比較すると、真空中照射の方が、窒素中照射に比べ、高いみかけのグラフト率が得られるが、誘導期とみなされる期間は、窒素中照射においても、高真空下においても存在する。

一方、繊維外のホモ重合においては、Fig.1.11にみられるように、重合速度は真空中照射の方が窒素中照射より大きい。誘導期は、窒素中、真空中照射共にみられない。

これらのことから、30°Cのみかけのグラフト重合にみられる誘導期は、AAモノマーの結晶性PET内部への拡散が、みかけのグラフト反応を支配していることに起因するものと考えられる。50°Cの窒素中照射におけるみかけのグラフト反応に誘導期と思われる期間がほとんど認められなくなることは、上記の考えを支配するものと思われる。

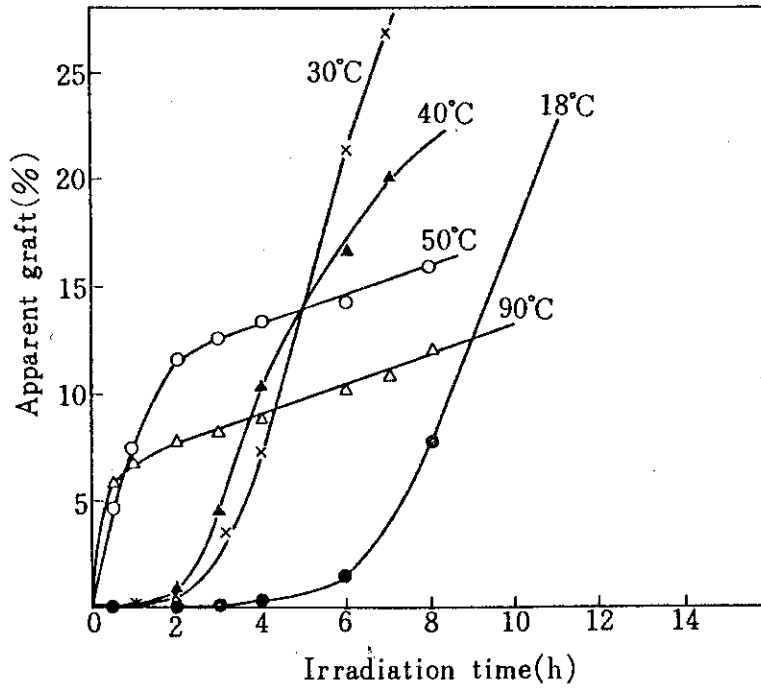


Fig. 1.8 Effect of irradiation temperature on the grafting of acrylic acid onto polyester fiber in 60 vol% aqueous solution containing Mohr's salt of 4×10^{-3} mol/l at a dose rate of 3.8×10^4 rad/h.

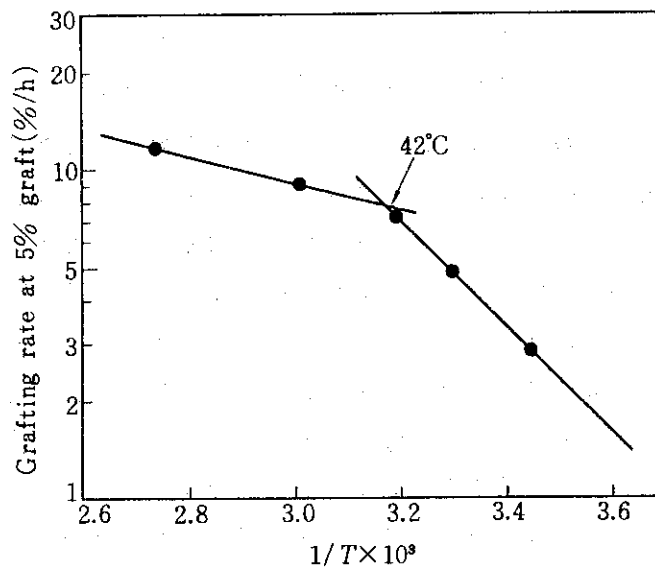


Fig. 1.9 Arrhenius plots for the apparent grafting rate of acrylic acid in the presence of Mohr's salt.

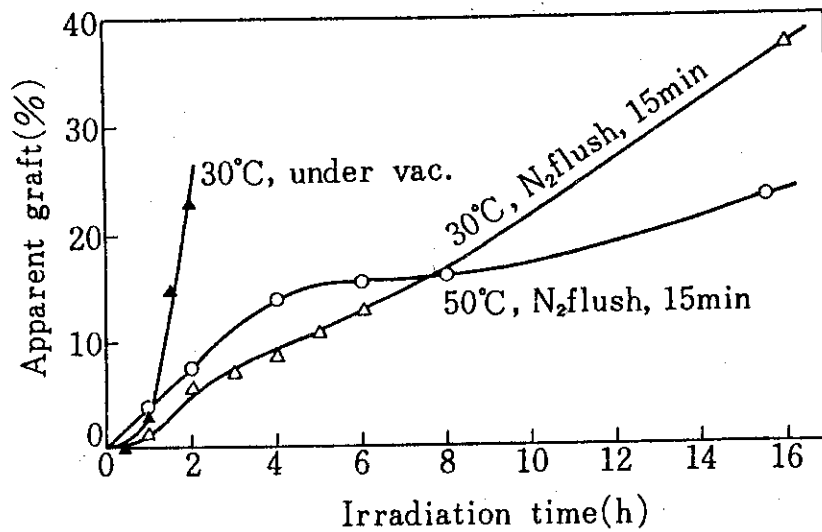


Fig. 1.10 Grafting of acrylic acid onto polyester fiber in 60 vol% aqueous solution containing Mohr's salt of 4×10^{-3} mol/l at a dose rate of 3.8×10^4 rad/h. (Δ) flushed with N₂, irradiated at 30°C, (\blacktriangle) de-gassed under vacuum, irradiated at 30°C, (o) flushed with N₂, irradiated at 50°C.

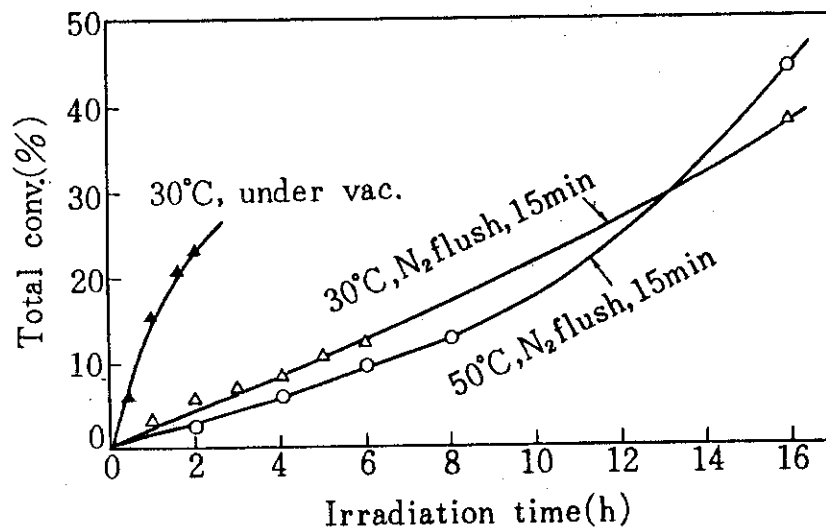


Fig. 1.11 Radiation polymerization of acrylic acid in the presence of polyester fiber and Mohr's salt. 0.2g of fiber and 15 ml of monomer solution. Conditions and symbols are the same as in Fig. 1.10.

3.5 アクリル酸水溶液の放射線重合に及ぼすモール塩添加の効果

前述のごとく、モール塩の添加が、放射線同時照射法グラフト重合において、ホモポリマーの生成を抑え、グラフト繊維を得るのに有効であることがわかったが、モール塩添加の効果をより明らかにするために、AA水溶液重合について、重合速度、重合度に及ぼすモール塩の効果を検討した。

実験結果をTable 1.5に示す。実験は、 10^{-5} mmHgの減圧になるまで充分に空気を除去した真空下で 26°C で線量率 3.8×10^4 rad/hの γ 線を照射して行なった。この照射条件下では、モール塩の添加がない場合は、6分間の照射で生成ホモポリマーはジオキサン-水(20:80)の混合液に対して不溶部分を生成する。一方、モール塩を添加した系では、37分間照射のサンプルに対しても不溶部分の生成は認められなかった。またモール塩の添加により、重合速度は未添加の約1/8に低下している。さらに注目すべきことは分子量の低下である。分子量はモール塩の添加により $4.0 \sim 4.3 \times 10^6$ から $1.5 \sim 1.8 \times 10^5$ とおよそ1/20に低下している。

Dainton¹⁶⁾はアクリルアミドの水溶液の γ 線重合における Cu^{2+} 、 Fe^{2+} の抑制効果を研究し、成長ラジカルの停止反応が金属カチオンの軌道からの電子移動によって起こることを示した。

Huglinら¹³⁾はナイロンへのAAの γ 線グラフト重合において、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} の重合抑制効果を検討し、これらの金属カチオンは、開始反応に関与するよりもむしろ停止反応に関与していることを明らかにし、停止の機構を提案している。

これらの考えを考慮に入れると、モール塩はAAの重合において停止反応に関与し、分子量を低下させ、重合速度を減少させていると考えられる。

浸漬法同時照射グラフト重合においては、モール塩の繊維内への拡散速度がモノマーのそれに比べて小さくなっていると考えられる。そのため、繊維外ホモ重合は抑制されるが、繊維内のみかけのグラフト重合に対しては抑制効果が充分ではない。従ってモール塩を添加することにより、繊維外のホモポリマーの生成を抑制し、グラフト繊維を得ることが可能になるわけである。そしてこのことは、モール塩以外にAAのホモ重合の抑制に効果のあったII価の鉄塩、I価、II価の銅鉛の場合にもあてはまるであろう。ただモール塩も含めこれらの金属塩は水に溶解するのでグラフト過程でグラフト繊維内に浸入し、繊維内の重合が起こる照射条件では多かれ少なかれ、繊維外でも重合が起こり、全く繊維内のみでグラフト重合を起こさせることは出来なかった。

Table 1.5 Effect of Mohr's salt on the radiation polymerization of acrylic acid
AA/water = 6/4, dose rate 3.2×10^5 rad/h irradiation temperature 18°C

Concn. of Mohr's salt mol/l	Irradiation time min.	Total conv. %	\bar{M}
0	1.2	2.2	4.0×10^6
0	3.0	6.1	4.3×10^6
0	6.0	-a)	-
2.5×10^{-3}	12.0	2.9	1.5×10^5
"	36.6	11.6	1.8×10^5

a) Water insoluble gel was formed
Polymerization was carried out under reduced pressure
of 1×10^{-5} mmHg.

3.6 膨潤剤の効果

前述のごとく、モール塩等の金属塩の添加により、結晶性のPET繊維へAAをグラフトすることが出来た。しかし、3.4で示したごとく、室温照射では、繊維内部へのモノマーの拡散速度が小さく、照射初期にみられる誘導期間がかなり長い。そこでモノマー溶液の中にPETの膨潤剤を加え、PET内へのモノマーの拡散を容易にして、室温で効率よくグラフト重合することを試みた。

先ず、ハロゲン化炭化水素を中心とする各種膨潤剤に対するPET繊維の膨潤度を調べた。Table 1.6は20℃及び30℃における浸漬時間1時間ならびに24時間の場合の膨潤度を示す。Table 1.6には又、25℃における各種膨潤剤の溶解度パラメーター¹⁷⁾も記載した。PETの δ は10.7¹⁷⁾である。塩素化炭化水素で δ が9~10のものは高い膨潤性を示すが、9.0以下のものは膨潤性が小さい。ペンタクロロエタンは δ の値はそれぞれ9.4、9.3であるが、膨潤性は小さい。ベンジルアルコール、ジメチルホルムアミド等の δ は12であるが膨潤性はかなり大きい。

Table 1.6 Swelling of polyester fiber in various liquids

Liquid	B.p.	δ (Cal/ cc) ^{1/2}	Degree of swelling at following temperature and time. %			
			20°C, 1hr	20°C, 24hr	30°C, 1hr	30°C, 24hr
Methylene chloride	40.2	9.7	14.7	13.3	12.2	12.3
Chloroform	61.2	9.3	12.6	11.9	11.3	9.9
Carbon tetrachloride	76.7	8.5	0.9	-	1.1	0.6
Ethylidene dichloride	57.3	8.9	2.1	3.9	1.7	10.6
Ethylene dichloride	83.5	9.8	10.5	12.6	11.5	12.5
1,1,1-Trichloroethane	74.0	8.8	0.8	1.2	0.7	1.1
1,1,2-Trichloroethane	113.5	9.6	0.7	12.2	5.7	14.9
1,1,1,2-Tetrachloroethane	129.5	-	2.3	2.0	1.8	2.0
1,1,2,2-Tetrachloroethane	146.0	9.7	0.5	0.6	1.0	9.8
Pentachloro ethane	162.0	9.4	2.8	3.3	1.1	1.9
cis-1,2-Dichloroethylene	60.8	9.1	13.4	12.4	11.1	14.8
trans-1,2-Dichloroethylene	48.4	9.0	12.4	13.3	12.3	13.6
Trichloroethylene	87.0	9.2	1.0	5.5	1.9	12.6
1,1,2,2-Tetrachloroethylene	121.2	9.3	0.2	0.5	-	2.2
n-Propyl chloride	46.7	8.5	0.8	0.2	2.2	4.2
iso-Propyl chloride	34.8	-	1.6	2.0	1.9	2.6
n-Butyl chloride	68.3	-	0.5	0.6	0.8	1.9
Mono-chlorobenzene	132	9.5	1.3	1.9	0.5	3.0
O-Dichlorobenzene	180.4	10.0	3.6	4.1	2.0	3.0
Benzyl alcohol	205.4	12.1	6.2	6.3	6.4	6.5
Dimethylformamide	153	12.1	2.9	14.3	6.8	16.3
Dimethyl sulfoxide	189	12.0	5.9	7.5	7.2	8.7
Nitrobenzene	210.9	10.0	7.2	10.9	7.0	15.5
Formic acid	100.8	12.1	0	0	8.9	11.9
Acrylic acid	142	12.0	0.6	3.1	1.0	4.6

次にこれらの膨潤剤をモノマー溶液に加えて室温でグラフト重合を行なった。Table 1.7にはモル塩を 4×10^{-3} mol/l 含む、60% (容量) AA 水溶液 100 部に対して、膨潤剤 10 部を添加した溶液を用いた場合の結果を示す。

膨潤剤の入っていない場合は、0.32 Mrad/h の線量率で 1 時間の照射で得られるみかけのグラフト率は 2.8% である。

ベンジルアルコール、ジメチルホルムアミド等の塩素化炭化水素以外の PET の膨潤剤は室温におけるグラフト反応を促進するのにほとんど効果がなかったが、PET に対する膨潤性の大きい塩素化炭化水素はグラフト反応を大いに促進することがわかった。塩素化炭化水素はまた有機化合物の中で最も放射線に敏感であり、ラジカルを生成し易いが、このこともグラフト反応を促進する原因になっていると考えられる。

Table 1.7 の実験結果により、ホモポリマーの生成が少く、かつ短時間で高いグラフト率を得るためには二塩化エチリデン及び二塩化エチレンが最も有効であった。しかし、余り沸点が低く蒸発し易い試薬はグラフト操作の面から不便なので、二塩化エチレンを膨潤剤として選ぶのが適当と思われる。

Table 1.7 Grafting of acrylic acid onto polyester fiber in aqueous solution of acrylic acid containing various liquid.

Monomer mixture: 60 % AA aqueous solution (containing 4×10^{-3} mol/l Mohr's salt) : solvent = 10 : 1, by volume.

Dose rate 3.2×10^5 rad/h, irradi. temp. 22°C.

Name of solvent	Apparent graft at following irradiation time, %		
	10 min.	25 min.	60 min.
None	0	0.5	2.8
Methylene chloride	2.6	29.1	36.4
Chloroform	3.8	29.5	32.3
Carbon tetrachloride		5.7	3.2
Ethylidene chloride	19.5	29.2	33.1
Ethylene dichloride	21.4	27.6	34.1
1,1,1-Trichloroethane		0.6	4.1 1)
1,1,2-Trichloroethane	22.2	28.5	41.8 1)
1,1,1,2-Tetrachloroethane		11.2	20.8 1)
1,1,2,2-Tetrachloroethane	16.7	23.0	33.8 1)
Pentachloroethane	7.0	12.8	29.3 1)
cis-1,2-Dichloroethylene	19.6	27.3	31.3
trans-1,2-Dichloroethylene	13.0	21.6	32.0
Trichloroethylene	3.2	18.0	29.3
1,1,2,2-Tetrachloroethylene		3.6	38.5 1)
n-Propyl chloride		2.1	19.4
iso-Propyl chloride		1.9	33.1
n-Butyl chloride		10.6	32.2 1)
Mono-chlorobenzene	19.0	26.3 1)	41.4 1)
o-Dichlorobenzene	22.7	28.6 1)	37.8 1)
Benzyl alcohol		0	2.0
Dimethylformamide		0	1.1
Dimethyl sulfoxide		0.5	0.7
Nitrobenzene		0.2	1.2
Formic acid		0.3	4.3

1) Large amount of poly acrylic acid was formed in liquid phase outside of fiber.

4. 総 括

結晶性のPET繊維へAAのグラフト重合を行なうことを目的として、重合禁止剤としての金属塩を添加した水溶液を用いる放射線照射による方法を検討した。実験は大部分、 γ 線を用いる浸漬法であるが、一部V. d. G.加速器よりの電子線を用いる含浸法もある。

モール塩、硫酸銅、塩化第一銅など、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^{+} の添加により、繊維外部での重合をかなり抑えて、繊維間に膠着のない状態でグラフト繊維を得ることが出来た。

III価の鉄塩及び、鉄塩、銅塩以外の種々の金属塩、その他の通常用いられる重合禁止剤はホモ重合を抑制する効果はなかった。鉄塩、銅塩の重合抑制効果の大きさは、 $\text{Fe}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Cu}^{+}$ の順であった。

モール塩を添加した系の反応が詳細に調べられた。

この水溶液の反応において、モノマー濃度の影響は大きく、モール塩濃度が $4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の場合、モノマー濃度が20%以下ではほとんどグラフト反応は起こらず、80%以上ではモール塩によるホモ重合の抑制効果が充分ではなかった。大部分の実験は最も適当と思われるモノマー濃度60%を用いた。

みかけのグラフト率5%におけるグラフト重合速度に及ぼす線量率の影響を調べた。42°C附近を境にグラフト率-照射時間曲線の形は変化し、40°C以下では誘導期がみられたが、50°C以上ではみられなかった。みかけのグラフト率5%におけるグラフト重合速度より求めたみかけの活性化エネルギーは18~40°Cで8.0 kcal/mol、50~90°Cで1.4 kcal/molであった。

モール塩の添加は、AA重合速度のみならず、生成ポリマーの重合度を顕著に低下させることがわかった。

グラフト重合を室温で効率よく行なうために、種々のPETの膨潤剤について検討した。塩素化炭化水素以外のPETの膨潤剤は室温におけるグラフト重合を促進するのにほとんど効果がなかったが、PETに対する膨潤性の大きい塩素化炭化水素はグラフト反応を大いに促進することがわかった。

2. ポリエステル繊維へのメタクリル酸のグラフト重合

1. 緒 言

第1章において、ポリエステル(PET)の親水化を目的とするアクリル酸(AA)の放射線グラフト重合を試み、繊維外のホモポリマーの生成を抑制するための鉄塩や銅塩、PETの膨潤剤としての二塩化エチレンを加えたモノマー水溶液を用いることにより、円滑にグラフト重合が進行することを見出した。

本章では親水化を目的とするアクリル酸の放射線グラフト重合の研究の続きとして、アクリル酸モノマーと似た性質をもつメタクリル酸(MAA)の放射線グラフト重合を試みた。

PET繊維へのMAAのグラフト重合については、二三の報告^{13), 18), 19)}があるが、主として前照射法によるものであり、同時照射法による実験結果について報告されたものはほとんどない。

MAAはAAと同様に放射線照射によって重合が起こり易く、これをいかに抑えて効率よくグラフト重合するかが重要な問題である。本章では第一章と同じく結晶性PET繊維に対する浸漬法同時照射による実験結果について述べる。なおグラフト繊維の性質については、アクリル酸グラフト繊維と合せて第3章で述べる。

2. 実験方法

試料としては前章と同じPET延伸繊維を用いた。精製法も前章と同じである。

MAAモノマーは減圧下に蒸留したものをを用いた。膨張剤として用いた二塩化エチレンは市販特級品を一回蒸留したものである。ホモポリマーの生成を抑制するために添加した硫酸銅は市販特級品をそのまま用いた。

典型的な実験方法は次の通りである。PET繊維約0.2gを外径1cmの試験管に入れ、MAAの水溶液あるいは、さらに二酸化エチレンを添加した溶液に硫酸銅を添加したもの4mlを加え、窒素ガスを2分間通じた後に密封した。室温(19±2℃)に一夜保った後に所定の温度で⁶⁰Co, 2000 Ciよりのγ線を照射した。照射後繊維を取出し、冷水で充分洗浄し、乾燥後重量を測定し、重量増加をもってみかけのグラフト率とした。冷水を用いたのはMAAポリマーは熱水より冷水によく溶解するからである。なお念のために、AAのグラフト重合の場合にも行ったように重炭酸ソーダ水溶液を用いるホモポリマーの抽出を行なったが、冷水抽出のみのものでほとんど変わらないみかけのグラフト率を得た。

またグラフト重合時に生成するMAAホモポリマー量の決定は次のようにして行なった。照射後繊維を取出して直ちに水洗する代わりに、重合液をPET繊維も含めてシャーレに移し、室温でドラフト中で未反応のモノマーならびに水を蒸発させ、これを70℃の恒量になるまで減圧乾燥して重量測定し、これより全重合率を求めた。次にこの反応生成物を冷水で洗浄抽出して、ホモポリマーを除去しみかけのグラフト率を求め、その差よりホモポリマーの量を決定し

た。

なおグラフト繊維は染色後、その断面を顕微鏡によって観察した。さらにM A Aグラフト繊維をナトリウム塩、カルシウム塩にして吸湿性を測定した。Na塩、Ca塩への転換はそれぞれ重炭酸ナトリウム、酢酸カルシウムの1%水溶液にグラフト繊維を浸漬し、80°Cで2時間処理することにより行った。

3. 実験結果および考察

3.1 メタクリル酸水溶液によるグラフト重合

(a) 硫酸銅濃度の影響

M A Aは放射線照射によって重合し易く、特にその水溶液の γ 線照射による重合速度は大きい。M A A水溶液にP E T繊維を浸漬して照射した場合、液相に大量のM A Aホモポリマーが生成し、グラフト繊維を取出すことは困難であった。第1章で示したように、A Aのグラフト重合においては、繊維外のホモ重合を抑制して円滑にグラフト重合を進行させるために、鉄塩や銅塩の添加が有効であった。中でもII価の鉄塩とII価の銅塩がグラフト重合の進行とホモ重合の抑制のバランスの点で最も適当であった。そこでA Aのグラフト重合の際に使用したII価の鉄塩のモール塩、II価の銅塩の硫酸銅を取上げて、M A Aにおける重合禁止効果を調べた。その結果、A Aに対して有効であったモール塩はM A Aに対しては液相のホモポリマーの生成を充分抑えることが出来なかった。しかし硫酸銅は繊維外のホモ重合を抑制し、円滑にグラフト重合を進めることが出来た。従って以下の実験では、硫酸銅を添加したモノマー溶液を用いた。

Table 2.1にM A Aの20%水溶液を用いて、添加する硫酸銅の濃度のグラフト重合に及ぼす影響を調べた結果を示す。なお、照射温度は後に示す実験から明らかにされるが、グラフト反応が容易に起こる温度として75°Cを選んだ。硫酸銅を添加しないモノマー水溶液では大量のホモポリマーが生成し、長時間の洗浄によってもグラフト繊維をとり出すことは困難であった。硫酸銅を $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の濃度まで添加すると、グラフト効率(反応した全モノマー量に対するみかけのグラフト重合したモノマー量の割合)39.5%でみかけのグラフト率は53.6%のものが得られた。硫酸銅の濃度を増加すると、みかけのグラフト率はほとんど減少することなしにホモポリマーの生成は次第に少くなり、 $5.1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ でグラフト効率は100%に達する。すなわち、この条件では重合は完全に繊維内のみで起こり、繊維外の液相では重合は全く禁止された状態になる。

このようにして得られたM A Aグラフト繊維は繊維間の膠着もなく、原繊維と同様の手ざわりを示した。

(b) モノマー濃度の影響

硫酸銅を $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 添加した重合液を用いてM A Aと水の組成比を変えて実験した結果をFig. 2.1に示す。

照射時間0.5時間ではモノマー濃度の増大と共にグラフト率は僅かに増大し、80~90%(容積)において最も高いグラフト率が得られているが、照射時間を大きくすると20~90

％のモノマー濃度範囲で、みかけのグラフト率はほとんど変化しなかった。モノマー濃度を高くすると、繊維外の液相に生成するホモポリマーの量が増大する傾向がみられたので以下の実験はすべて20％メタクリル酸水溶液を用いた。

AAの場合には、モール塩を含む20％モノマー水溶液では、液相にホモポリマーを生成する程の線量を照射してもグラフト重合が起こらず、50～60％以上のモノマー濃度が必要であったのに比べて、MAAは低いモノマー濃度で充分グラフト重合が起こるのは注目すべき点であると思われる。

Table 2.1. Effect of copper sulfate on the grafting of methacrylic acid onto polyester fibers (1)

Monomer mixture: 20% aqueous solution of methacrylic acid, by vol., 0.2 g of fibers in 5 ml of monomer mixture;

Irradiation, 3.6×10^4 rad/h., 2 h., 75°C.

Concn. of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mol/l	Apparent graft %	Total conversion %	Graft efficiency %
0	— ^{a)}	Very high	—
1.0×10^{-3}	53.6	28.6	39.5
5.0×10^{-3}	56.3	17.4	72.6
1.0×10^{-2}	52.4	13.9	83.7
5.1×10^{-2}	45.8	9.5	100
1.0×10^{-1}	39.8	8.5	100

a) Fibers could not be separated from gelled homopolymer

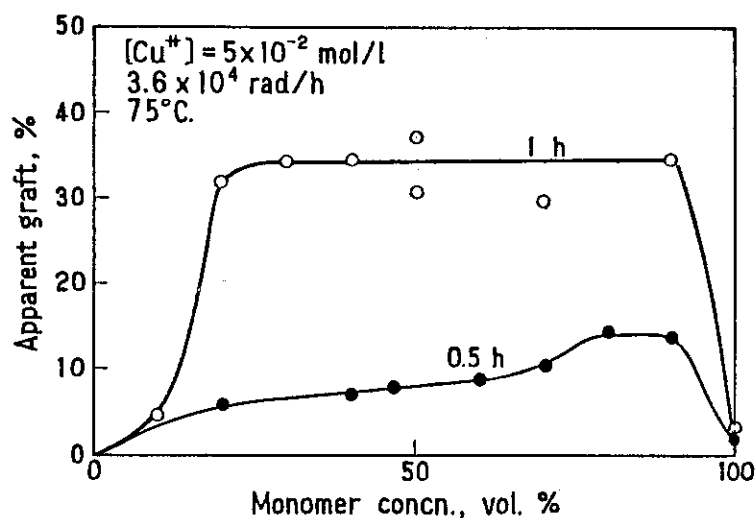


Fig. 2.1 Effect of monomer concentration on the grafting of methacrylic acid onto polyester fibers at 3.6×10^4 rad/h at 75°C. Concn. of copper sulfate in monomer solution, 5×10^{-2} mol/l.

(c) グラフト率に対する照射温度の影響

照射温度を20℃より150℃まで変化させ、グラフト重合の実験を行なった。実験結果をFig. 2.2に示す。

照射温度19～40℃では、照射時間3時間までグラフト重合はほとんどおこらなかった。50℃では3時間の照射の後4%のみかけのグラフト率が得られた。65℃以上では温度を高くするにつれてグラフト重合が容易におこるようになる。重合曲線は照射の初期に加速効果がみられ、照射時間の経過と共にほぼ平衡グラフト率に達するS字型を示す。照射温度が高くなるにつれて初期グラフト重合速度は高くなるが、達しうるグラフト率は次第に低下し、120℃以上の照射温度では、ほとんどグラフト物は得られなかった。すなわち、PETのガラス転移温度、約75℃を中心とした温度領域で、グラフト重合が最も有利におこることがわかる。

AAの場合には40～50℃付近の温度が最も有利であったが、これはMAAとAAのポリエステル繊維に対する膨潤性の違いによるものと思われる。MAAの30℃におけるポリエステルに対する膨潤度は1%であるが、アクリル酸は6～7%である。このためMAAは、PET母体内に浸入しにくく、PETのガラス転移温度まで照射温度を高くすることが必要であるが、AAは室温でもかなりPET内部に浸入するので、PETのガラス転移温度を低下させ、比較的低い温度でも有効にグラフト反応が進むものと思われる。照射温度を高くするとグラフト率が低下するのは、重合の起こっているPETマトリックスの粘度が低くなり、ラジカル同志の再結合の機会が増大するためであると考えられる。PETに対するイタコン酸-アクリルアミド混合モノマーの水溶液のグラフト重合において同様の現象が報告されている。²⁰⁾

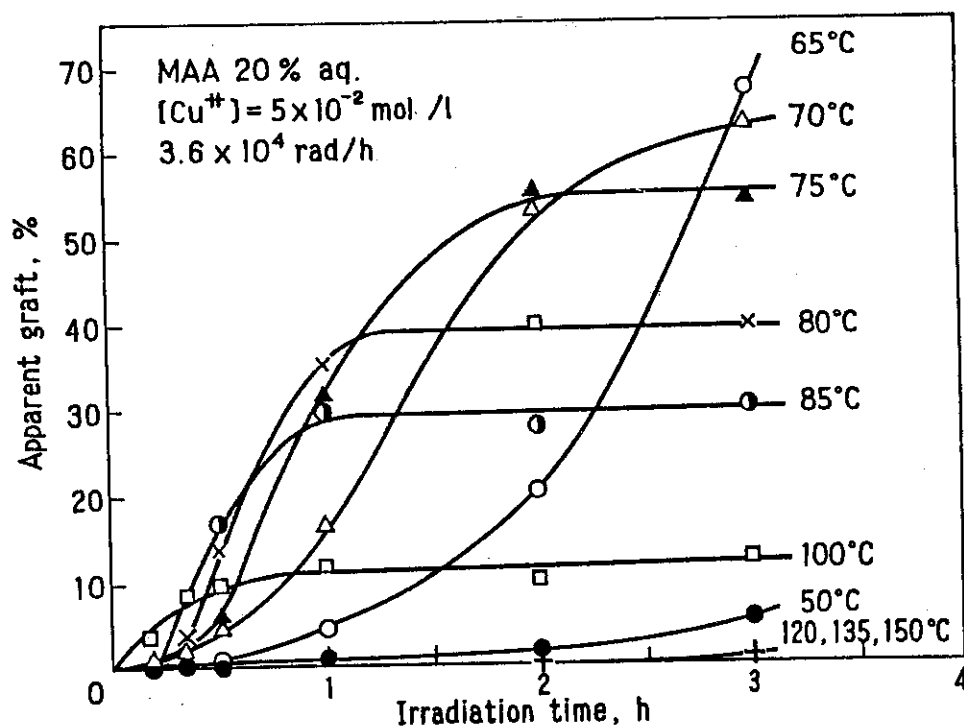


Fig. 2.2 Grafting of methacrylic acid onto polyester fibers at $3.6 \times 10^4 \text{ rad/h}$ at different temperatures. Monomer mixture, 20% aqueous solution of methacrylic acid containing copper sulfate, $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$.

Fig. 2.2 の実験結果の log-log プロットを Fig. 2.3 に示す。これは次式で示す β の傾斜をもった直線関係になる。

$$G = k t^\beta$$

なお、この式で G は % で示したみかけのグラフト率、 t は照射時間、 k 、 β はグラフト重合条件に依存する恒数である。

グラフト重合においてこのような関係は二、三の系で報告^{21) 22)}されており、 β はグラフト重合における加速効果を示す係数である。照射温度 65 ~ 86 °C の範囲では $\beta = 2.0 \sim 2.1$ でほぼ一定であった。

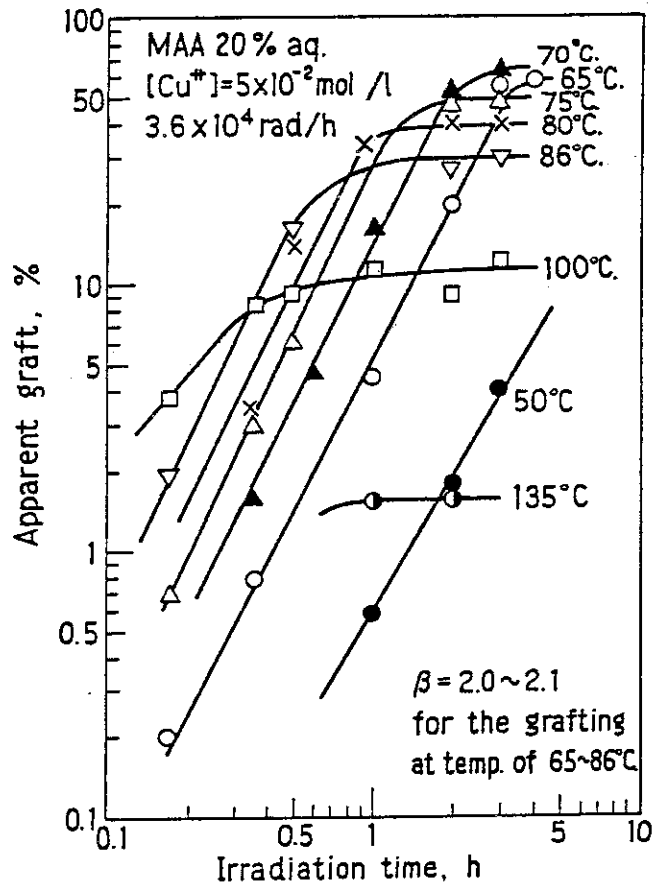


Fig. 2.3 Log-log plot of the grafting curves shown in Fig. 2.2.

(d) グラフト効率に対する照射温度の影響

照射量を $7.2 \times 10^4 \text{ rad}$ に一定して、照射温度を 20 °C より 120 °C まで変えて、グラフト重合を行ない、ホモポリマーの生成を含めた全重合率を測定し、グラフト効率を求めた。実験結果を Table 2.2 に示す。

Table 2.2 Graft-and homo-polymerization of methacrylic acid in the presence of copper sulfate (1)

Monomer mixture: 20% aqueous solution of methacrylic acid containing 5×10^{-2} mol/l; copper sulfate,
Irradiation: 3.6×10^4 rad/h., 2 h.

Irradiation temperature °C	Apparent graft %	Total conversion %	Graft efficiency %
20	0.5	10.0	1
50	0.9	0.2	100
65	23.3	5.1	100
70	47.1	10.0	100
75	45.8	9.5	100
80	39.9	8.4	100
85	31.2	6.7	100
100	9.5	2.1	100
120	0	0	—

グラフト率は20°Cで0.5%であり、照射温度の上昇と共に大きくなり70°Cで最も大きい値47.1%となり、照射温度がさらに高くなると次第に減少し、120°Cではグラフト率は0%となった。繊維外部の液相におけるホモ重合は20°Cではあまり禁止されておらずグラフト効率は1%にすぎない。50°Cではグラフト重合は顕著にはおこらないが、ホモ重合もほとんど進行せずグラフト効率としては100%であった。50°Cより高温では液相の重合反応は完全に禁止して充分高いグラフト率を得ることが出来た。AA水溶液を用いるグラフト重合では、液相におこるホモ重合を完全に抑制することは困難であったが、MAAの場合は容易であり、このことも又アクリル酸と異なる点である。

(e) 線量率の影響

75°Cの照射温度におけるMAAのグラフト重合曲線に対する線量率の影響に関する実験結果をFig.2.4に示す。

重合曲線は何れもS字型であり、照射時間が長くなると一定値に達する。この値は線量率が高い程大きくなる。

この値をlog-logプロットするとFig.2.5が得られる。直線部分の傾斜 β は2.0で、この値は線量率に変化してもほぼ一定であった。

Fig.2.4の結果より、重合初期のグラフト重合速度はグラフト率の増大と共に増大するが、一定のグラフト率におけるグラフト重合速度をとれば、各線量率におけるグラフト重合速度を比較することが出来る。Fig.2.6の黒丸はグラフト率5%におけるグラフト重合速度を線量率に対してプロットしたものである。

これよりグラフト重合速度は線量率の0.51乗に比例するという結果が得られた。

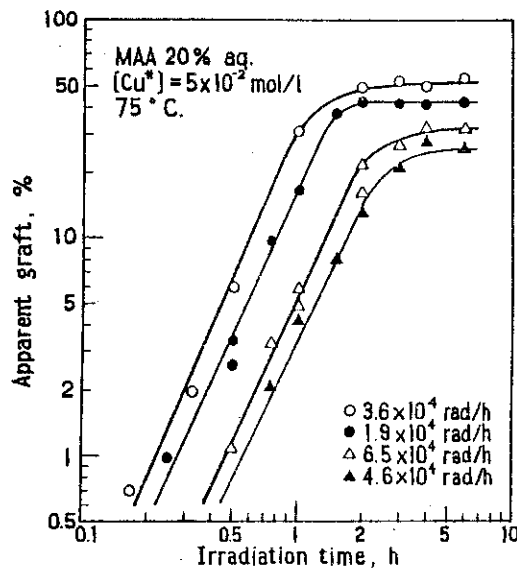
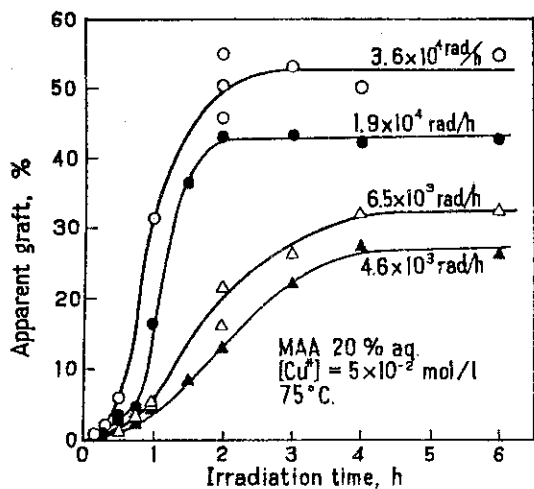


Fig. 2.4

Grafting of methacrylic acid onto polyester fibers at 75°C at different dose rates.

Monomer mixture, 20% aqueous solution of methacrylic acid containing copper sulfate, 5×10^{-2} mol/l.

Fig. 2.5

Log-log plot of the grafting curves shown in Fig. 2.4.

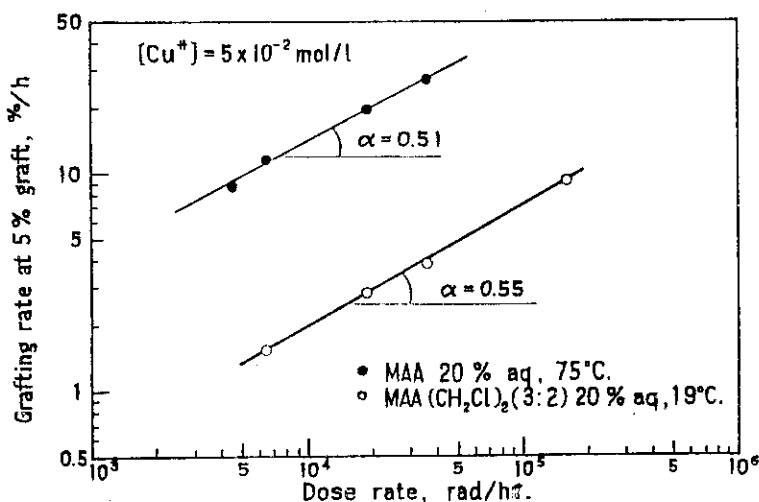


Fig. 2.6 Effect of dose rate on the grafting rate of methacrylic acid onto polyester fiber.

(●) 20% aqueous solution of MAA, irradiated at 75°C;
 (○) MAA:(CH₂Cl)₂: Water=12:8:80, by vol. irradiated at 19°C.

3.2 二塩化エチレンを添加した水溶液によるグラフト重合

(a) 二塩化エチレン添加量の効果

MAA水溶液によるグラフト重合はPETのガラス転移温度付近まで加熱しないと容易にはおこらない。室温でグラフト重合をおこさせるには、重合液に適当な膨潤剤を添加することが必要であると思われる。

そこで、AAのグラフト重合における経験より二塩化エチレンを選んで、膨潤剤としてMAA水溶液に添加して、室温で照射し、グラフト重合を試みた。

メタクリル酸+二塩化エチレンと水の組成比を2:8(容積比)に保って、メタクリル酸と二塩化エチレンの割合を変えて20°Cで実験した結果をTable 2.3に示す。

Table 2.3. Effect of ratio of methacrylic acid to ethylene dichloride on grafting

Monomer mixture: 20% aqueous solution of MAA-
(CH₂Cl)₂ containing 5×10^{-2} mol/l; copper sulfate
Irradiation: 1.6×10^5 rad/h., 20°C

MAA: (CH ₂ Cl) ₂ by vol.		Irradiation time, h	
		1	5
1 : 9	App. graft, %	2.9	7.1
	Total conv. %	33.0	64.8
2 : 8	App. graft, %	4.8	8.0
	Total conv. %	46.5	66.9
4 : 6	App. graft, %	12.0	26.6
	Total conv. %	30.6	89.8
5 : 5	App. graft, %	11.9	41.0
	Total conv. %	46.0	83.9
6 : 4	App. graft, %	10.7	64.9
	Total conv. %	—	100
7 : 3	App. graft, %	4.5	24.3
	Total conv. %	25.3	—
8 : 2	App. graft, %	1.6	24.5
	Total conv. %	22.0	—
9 : 1	App. graft, %	1.4	9.2
	Total conv. %	20.6	76.9
10 : 0	App. graft, %	0	0
	Total conv. %	21.5	—

二塩化エチレンを添加しないモノマー水溶液ではメタクリル酸の重合はおこるが、グラフト物は得られなかった。二塩化エチレンを添加するとグラフト物が得られるようになり、メタクリル酸：二塩化エチレンの組成比が6：4で最もグラフト重合が好都合におこる。

以下二塩化エチレンを含む重合液としてはこの組成を用いた。

(b) 硫酸銅濃度の影響

メタクリル酸-二塩化エチレン-水の組成比が12：8：80（容積比）の重合液を用い、重合禁止剤としての硫酸銅の濃度を変えて、30℃でγ線を照射した実験結果をTable 2.4に示す。

Table 2.4 Effect of copper sulfate on the grafting of methacrylic acid onto polyester fibers (2)

Monomer mixture, MAA: (CH₂Cl)₂: Water = 12 : 8 : 80
by vol., Irradiation, 3.6 x 10⁴ rad/h., 2 h., 30°C.

Concn. of CuSO ₄ ·5H ₂ O mol/l	Apparent graft %	Total conversion %	Graft efficiency %
0	5.0	68.6	2.7
1.0 x 10 ⁻³	11.9	47.2	9.1
5.0 x 10 ⁻³	11.7	18.4	22.6
1.0 x 10 ⁻²	11.9	11.8	35.7
5.1 x 10 ⁻²	11.5	9.5	52.2
1.0 x 10 ⁻²	5.4	1.9	100

硫酸銅の存在しない場合はグラフト率5.0%，グラフト効率2.7%という小さい値であるが、硫酸銅を1.0 x 10⁻² mol/l添加するとグラフト率は11～12%のほぼ一定の値にまで増大し、グラフト効率は硫酸銅の添加量の増大と共に増大する。硫酸銅を1.0 x 10⁻¹ mol/lまで加えると、グラフト率は5.4%に低下するが、グラフト効率は100%となる。以下の実験では、二塩化エチレンを含有しないモノマー混合液の場合と同様に5.1 x 10⁻² mol/lの組成を用いた。

(c) グラフト率に対する照射温度の影響

照射温度を19℃より65℃まで変えて実験した結果をFig. 2.7に示す。

二塩化エチレンを添加することにより、19℃でもグラフト反応が容易に進むようになる。照射温度を上げて30℃、40℃にすると、グラフト反応はさらに起こり易くなる。重合曲線はS字型を示す。50℃になると、さらに初期グラフト重合速度は増大するが達しうるグラフト率は、ここで実験した線量範囲においては、40℃よりも小さい値となる。65℃の照射では、4時間の後でもグラフト率は5.6%であった。この重合挙動は、モル塩を含有する水溶液を用いるAAのそれと似ている。

Fig. 2.7の実験結果を両対数プロットするとFig. 2.8に示すようにグラフト率20%程度まで直線関係が得られる。この直線の傾斜β（これは、前述したようにグラフト重合の加速効果を示す係数と考えられるが）は19～50℃の照射温度範囲で1.4～1.5の一定値であった。65℃ではこれより少し低いβの値が得られた。

二塩化エチレンを含有しない重合液を用いた場合はグラフト重合が円滑におこる照射温度 65~85°C において $\beta = 2.0$ であるから、それに比べて小さな値である。これは二塩化エチレンを添加することにより PET マトリックスが柔らかくなり、多くのグラフト反応の場合に知られるように粘性が低下するため加速効果が減少したものと考えられる。

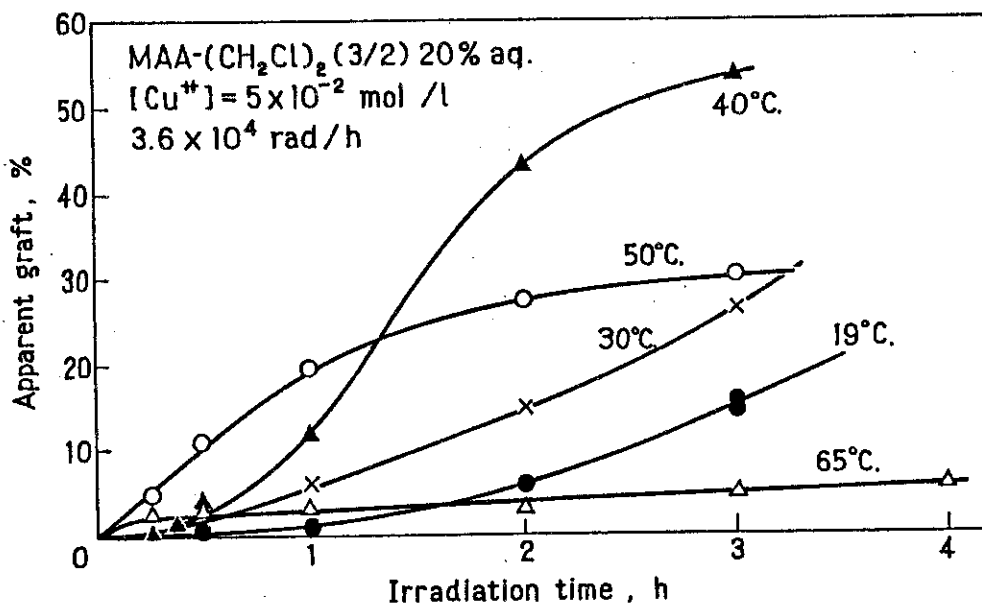


Fig. 2.7 Grafting of methacrylic acid onto polyester fibers at 3.6×10^4 rad/h at different temperatures in the presence of ethylene dichloride. Monomer mixture, MAA:(CH₂Cl)₂: Water=12: 8:80. by vol., concn. of copper sulfate 5×10^{-2} mol/l.

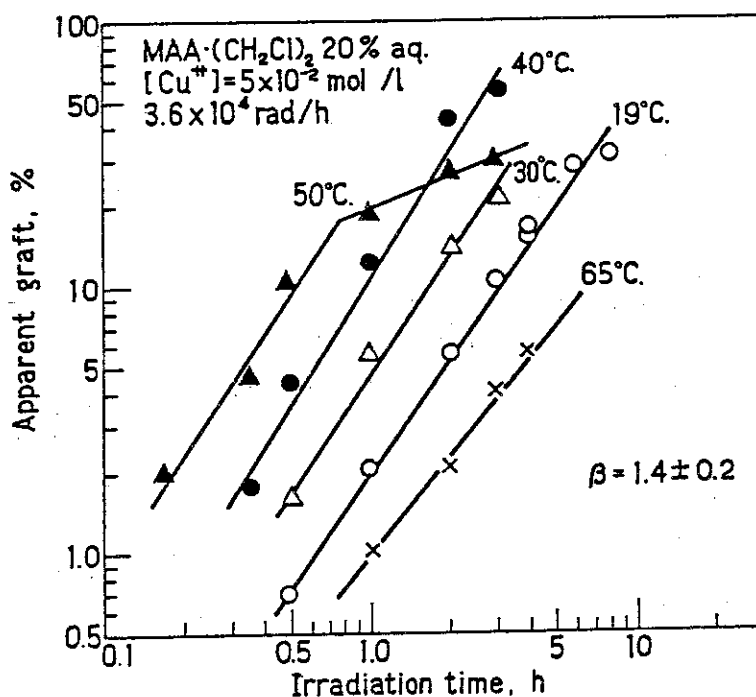


Fig. 2.8 Log-log plot of the grafting curves shown in Fig. 2.7.

(d) グラフト効率に対する照射温度の影響

二塩化エチレンを添加した重合液を用い、20℃から65℃まで照射温度を変更して γ 線を照射し、生成したMAAの全重合率、グラフト率を測定し、グラフト効率を決定した。実験結果をTable 2.5に示す。 3.6×10^4 rad/hの線量率で2時間の照射では40℃で最も高いグラフト率が得られた。繊維外に生成するMAAホモポリマーの量は照射温度が高くなる程少くなり、グラフト効率は20℃では21%にすぎないが、40℃で99%、50℃、65℃では100%に達した。この結果から二塩化エチレンを添加してグラフト重合を行なう場合にも40℃程度に加熱する方が有利であることがわかる。

(e) 線量率の影響

照射温度19℃において、線量率を 6.5×10^3 rad/hより 1.6×10^5 rad/hまで変えて実験した結果をFig.2.9に、これをlog-logプロットしたものをFig.2.10に示す。Fig.2.10において直線の傾斜は線量率に関せず $\beta = 1.4$ の一定値であった。これよりグラフト率5%における重合速度を求め、Fig.2.6に白丸で示した。この勾配は0.55であった。二塩化エチレンを添加していない75℃における線量率依存性を示す α は0.51であるから、これとほぼ同様の温度依存性であるといえる。MAA放射線塊状重合においては $\alpha = 0.65$ という値が報告されている^{2,3)}が、水溶液を用いるグラフト重合ではこれより小さい値である。

Table 2.5 Graft-and homo-polymerization of methacrylic acid in the presence of copper sulfate (2)

Monomer mixture, MAA: $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$: Water = 12 : 8 : 80,
containing copper sulfate, 5×10^{-2} mol/l;
Irradiation, 3.6×10^4 rad/h., 2 h.

Irradiation temperature °C	Apparent graft %	Total conversion %	Graft efficiency %
20	4.1	7.6	21
30	11.5	9.5	52
40	43.2	10.8	99
50	29.5	10.4	100
65	1.3	2.1	100

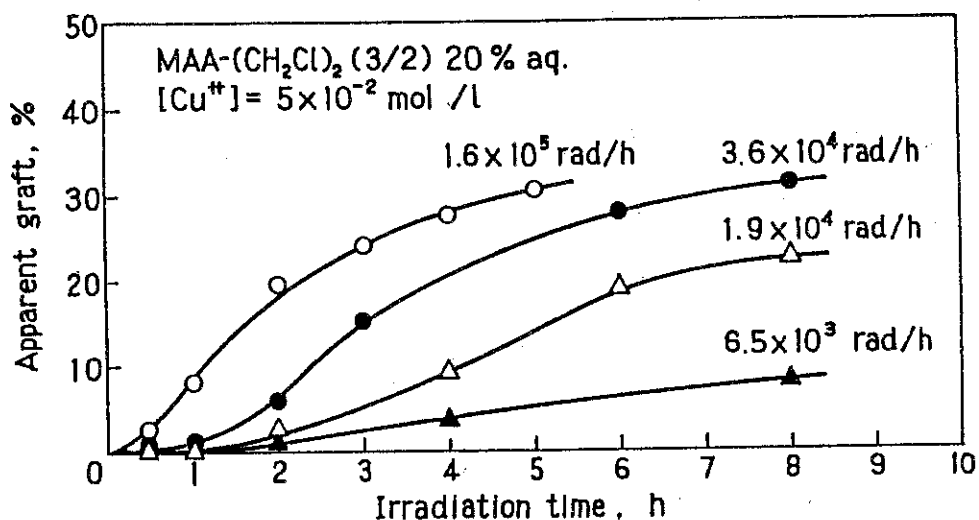


Fig. 2.9 Grafting of methacrylic acid onto polyester fibers at 19°C at different dose rates in the presence of ethylene dichloride. Monomer mixture, MAA:(CH₂Cl)₂: Water=12:8:80, by vol., concn. of copper sulfate 5 × 10⁻² mol/l.

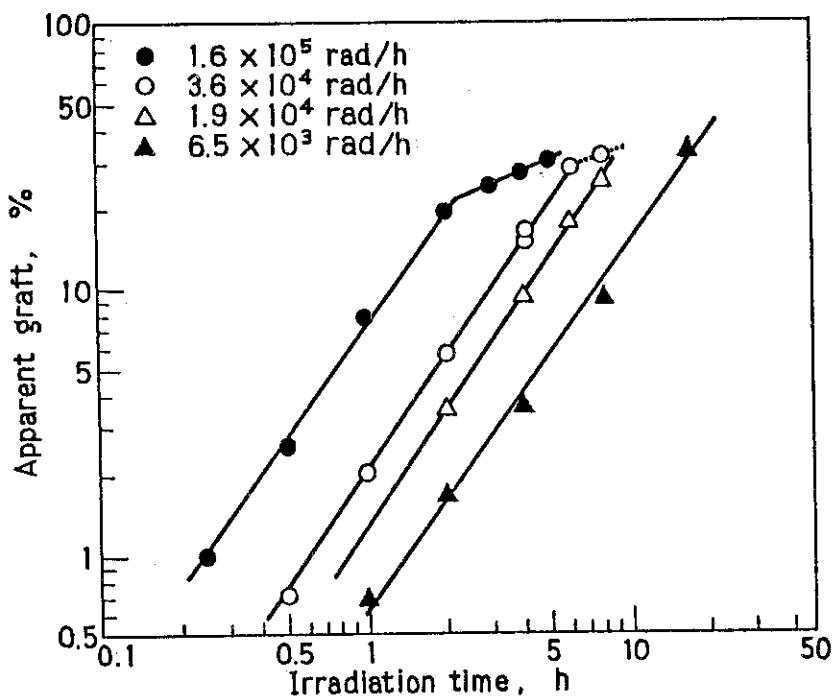


Fig. 2.10 Log-log plot of the grafting curves shown in Fig. 2-9.

3.3 メタクリル酸のグラフト重合におけるみかけの活性化エネルギー

MAA水溶液ならびに二塩化エチレンを含有するMAA水溶液を用いる実験結果 (Fig.2.3 および2.8) よりグラフト率5%におけるグラフト重合速度を求め、アレニウスプロットするとFig.2.11が得られる。

二塩化エチレンを添加しない重合液を用いた場合は、照射温度50℃から86℃の範囲で70℃を境とする二本の直線で表わされ、これよりみかけの活性化エネルギーは50℃~70℃で22.6 kcal/mol, 70℃~86℃で10.5 kcal/mol という値が得られる。70℃以下ではPETのガラス転移温度より低い温度領域であって、この大きいみかけの活性化エネルギーは、モノマーの拡散に要するエネルギーが大きい要素を占めていることを示すものである。

二塩化エチレンを含有するモノマー液を用いた場合、照射温度20℃~50℃の範囲で、みかけの活性化エネルギーは8.7 kcal/molであった。この値は二塩化エチレンを含まない場合の70~86℃におけるグラフト重合のみかけの活性化エネルギーより幾分低い値である。モール塩を添加したAA水溶液を用いた場合は第1章で示したように18℃~40℃で8.0 kcal/mol, 50~90℃で1.4 kcal/mol という値が得られている。すなわち、室温附近の照射においては、二塩化エチレンを添加した場合にも、MAAのグラフト重合は、AAのそれよりも温度依存性が大きいということになる。

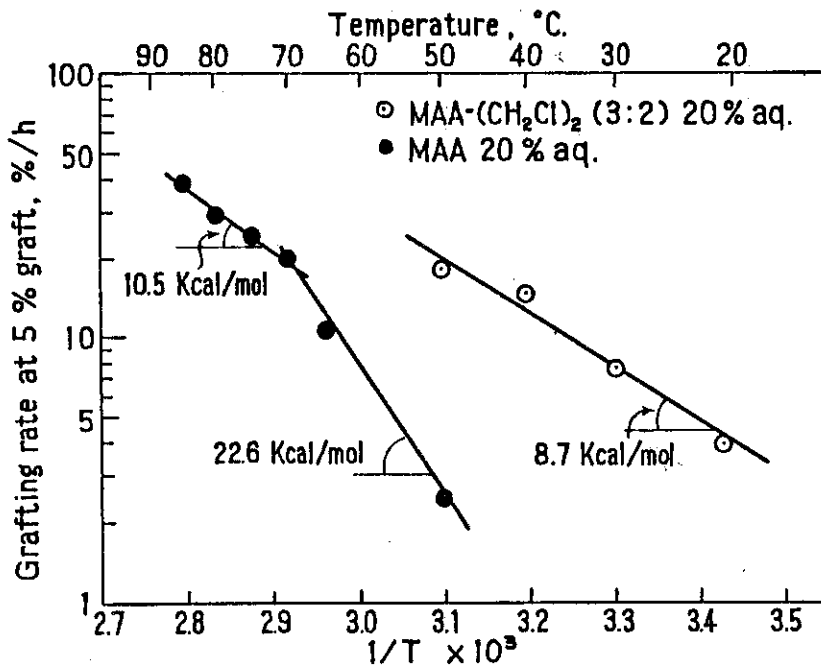


Fig. 2.11 Arrhenius plot of the grafting rates of methacrylic acid onto polyester fibers.

(●) 20% aqueous solution of MAA

(○) MAA:(CH₂Cl)₂: Water=12:8:80

3.4 グラフト繊維の断面観察

二塩化エチレンを添加したモノマー液を用いて20°Cで照射して得られたサンプルの染色物の断面顕微鏡写真をFig. 2.12に示す。グラフト率が低い場合はリング状にM A Aがグラフトされているが、グラフト率が高くなるにつれ、繊維の中心までグラフト反応がおこっていることがわかる。

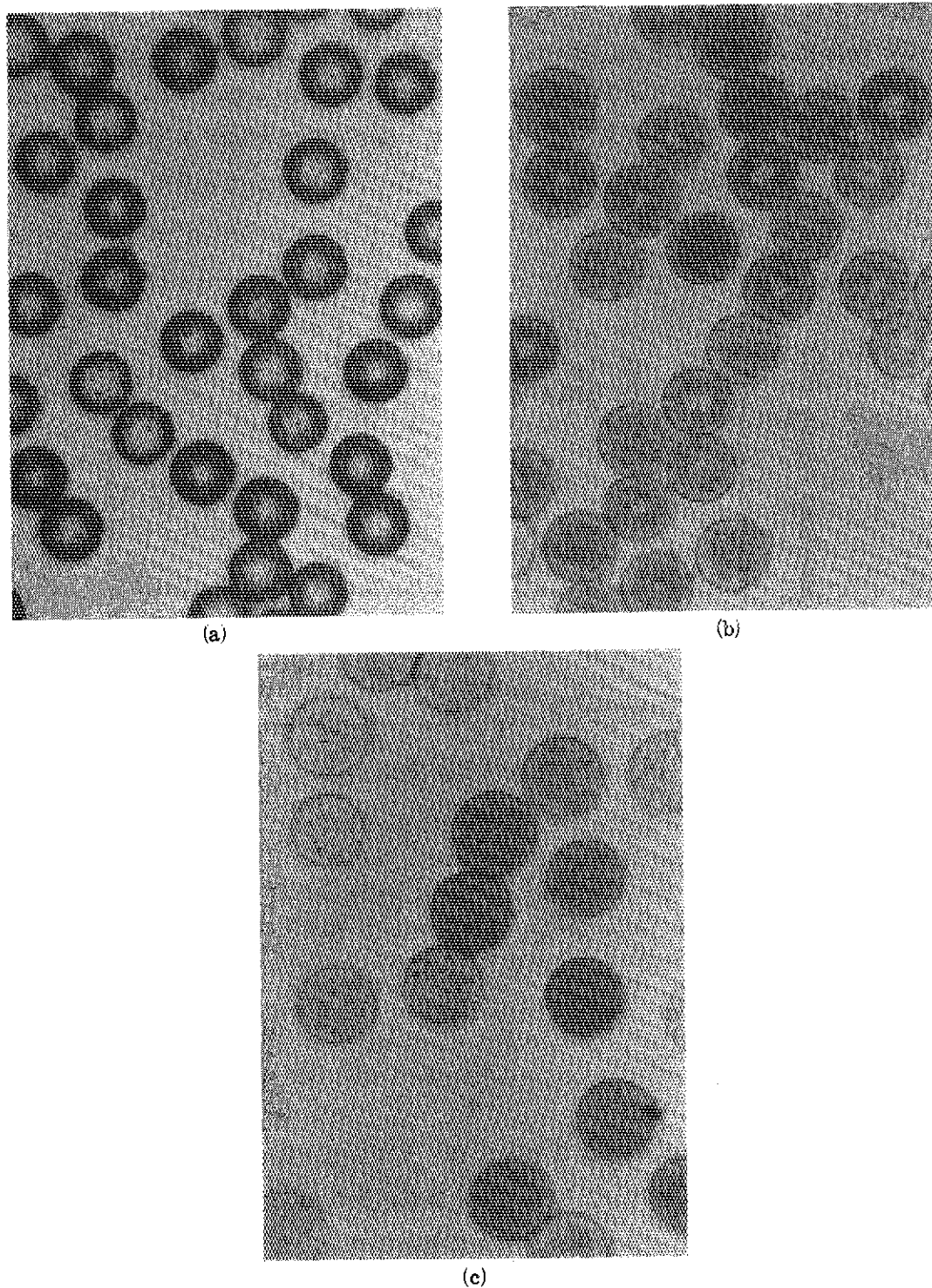


Fig. 2.12 Microphotographs of cross-sections of methacrylic acid graft polyester fiber, (a) G=6.8% (b) G=12.6% (c) G=33.9%.

3.5 グラフト繊維の吸湿性

MAAグラフト繊維およびそのナトリウム塩あるいはカルシウム塩について25℃, 66%RHにおける吸湿性を測定した。

Fig. 2.13 に実験結果を示すが, この図には比較のためにAAグラフト繊維の吸湿性も示した。

酸の形のものは吸湿性は少く, 30%グラフト率のものでも吸湿率は4%である。これはアクリル酸の場合とほぼ同様である。カルシウム塩も酸の形のものと同程度の吸湿性であった。

ナトリウム塩にしたものはかなり大きい吸湿性を示し, グラフト率15%で木綿なみの吸湿性が得られた。AAナトリウム塩グラフト繊維に比べ僅かに劣る程度の吸湿性であり, MAAナトリウムのグラフト重合はPET繊維に吸湿性を付与するにはかなり有効である。

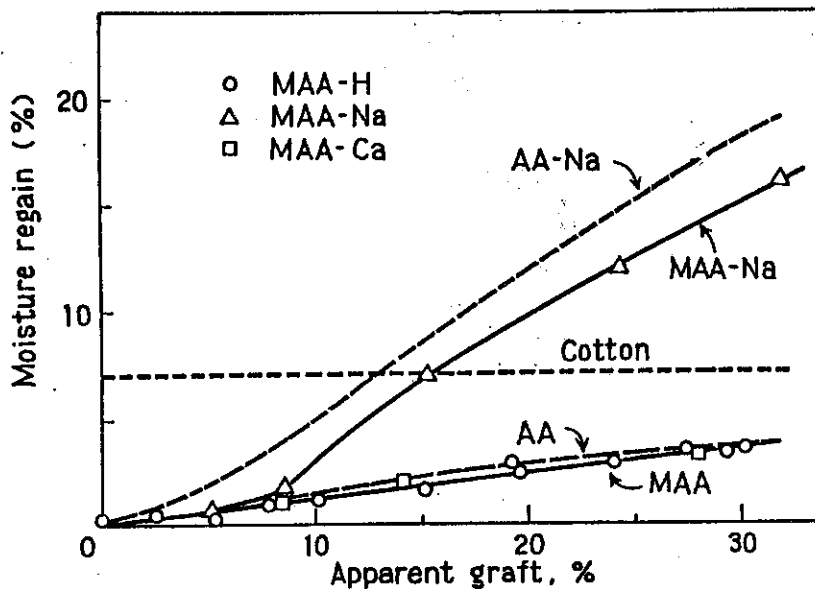


Fig. 2.13 Moisture regain of methacrylic acid grafted polyester fiber at 66% R.H., 25°C. For comparison moisture regains of cotton, acrylic acid (AA)-graft, AACa-graft and AANA-graft polyester fibers are shown.

4. 総括

PET繊維への浸漬法同時照射によるMAAのグラフト重合について検討した。PET繊維を重合禁止剤として硫酸銅を添加したMAA酸水溶液に浸漬し, 19℃~150℃の温度においてγ線を照射した。PETのガラス転移温度75℃附近の温度に加熱することにより, 円滑にグラフト重合を行うことが出来た。50℃以下あるいは120℃以上の温度ではグラフト重合はほとんどおこらなかった。繊維外部の液相でおこるホモポリマーの生成は50℃以上の照射温度では完全に抑制せられた。

硫酸銅を含むM A Aの水溶液に、膨潤剤として二塩化エチレンを添加することにより、室温でもグラフト重合を行なうことが出来た。M A A-二塩化エチレン-水の容積組成比が12:8:80, 硫酸銅を 5×10^{-2} mol/l 添加したモノマー液を用いた場合、最もグラフト反応に有利な温度は40°Cであり、溶液相におけるホモポリマーの生成もほとんど抑制された。

メタクリル酸のグラフト重合はアクリル酸の場合に比べて低いモノマー濃度で容易にグラフト重合がおこるといふ結果を得た。

この系のグラフト重合では、反応の進行と共にグラフト重合速度が増大する自動加速現象が認められ、二塩化エチレンを含有しない液の方が、加速効果が大きかった。M A A水溶液を用いた75°Cの反応では、 4.6×10^3 rad/h $\sim 3.6 \times 10^4$ rad/hの線量率の範囲で、また二塩化エチレンを含むM A A水溶液を用いた19°Cの反応では、 6.5×10^3 rad/h $\sim 1.6 \times 10^5$ rad/hの線量率範囲で、グラフト重合速度は線量率の0.5 \sim 0.6乗に比例した。

またグラフト反応のみかけの全活性化エネルギーは、M A A水溶液を用いる反応に対しては、50°C \sim 70°Cの温度範囲で22.6 kcal/mol, 70 \sim 86°Cで10.5 kcal/molであり、二塩化エチレンを含むM A A水溶液を用いる反応では20°C \sim 50°Cの温度範囲で8.7 kcal/molであった。

染色繊維の断面の顕微鏡観察により、M A Aポリマーが繊維中に存在する場所は、照射条件によって異なり、リング状にフィラメントの内層周辺からグラフトされ、中心までグラフト重合が進行していることがわかった。

M A Aグラフト物のNa塩はアクリル酸グラフト物のNa塩とほぼ同程度に高い吸湿性を示した。

3. アクリル酸およびメタクリル酸をグラフト重合したポリエステル繊維の性質

1. 緒言

ポリエチレンテレフタレート (PET), いわゆるポリエステル繊維あるいは布を少量のモール塩 (繊維外部でおこるホモ重合を抑制する) を添加したアクリル酸 (AA) 水溶液, またはこれにPETの膨潤剤として働く二塩化エチレンを加えた水溶液に浸漬し, 室温で γ 線を照射することによりAAをグラフト重合させた繊維あるいは布を得ることが出来る。

ほぼ同様な方法でメタクリル酸 (MAA) グラフト繊維あるいは布を得ることが出来る。これらのグラフト重合反応の詳細は第一章, 第二章で述べた。

本章ではAAグラフト繊維の性質, ならびにMAAグラフト繊維の性質を測定し, 特にAAあるいはMAAのグラフト重合により, PET繊維がいかに関水化されたかを比較検討した結果について報告する。

AAグラフト繊維については, グラフトによる機械的性質, 燃焼性の変化についても実験を行なった。

2. 実験方法

2.1 グラフトポリエステル繊維の調製

2.1.1 アクリル酸グラフトポリエステル

AAグラフトPET布は次のように調製した。原料のPET布は試織された布で打込み本数は, たて137本, よこ72本50番手のもので目付は 0.012 g/cm^2 であった。原料PET布を糊ぬき, 洗滌, 乾燥後 $17 \text{ cm} \times 22 \text{ cm}$ の大きさに切断し, 大きさ $21 \text{ cm} \times 21 \text{ cm}$ (外法, 幅 1 cm) のステンレス製フレームに固定し, 24 cm (高) $\times 22 \text{ cm}$ (幅) $\times 6 \text{ cm}$ (奥行) のステンレス製反応容器に入れ, モール塩を加えた60% AA水溶液 (モール塩濃度 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$) に浸漬して, 窒素気下に ^{60}Co , 2000 Ci からの γ 線を $22 \pm 1^\circ\text{C}$ の温度で照射した。線量率は $1.6 \sim 2.4 \times 10^4 \text{ rad/h}$ であり, 照射時間を変えることにより, みかけのグラフト率40%までの種々のグラフト率のグラフト布を得た。

AAグラフトフィラメントは第一章に述べた浸漬法に従って調製した。

2.1.2 メタクリル酸グラフトポリエステル

前項と同じPET布を用い, 浸漬法 γ 線照射によりMAAグラフト布を調製した。すなわち, PET布をステンレス製枠に固定し, まず二塩化エチレンに 20°C で20時間浸漬, 二塩化エチレンを布に含浸させ, 非グラフトポリマーの生成を抑制するために硫酸銅を添加した15% MAA水溶液 (硫酸銅濃度) $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ に浸漬し, 線量率 $1.0 \times 10^3 \text{ rad/h}$ の γ 線を 55°C で照射してグラフト重合を行なった。みかけのグラフト率と照射時間の関係をFig. 3.1

MAAグラフトフィラメントは第二章に述べた浸漬法同時照射に従って調製した。

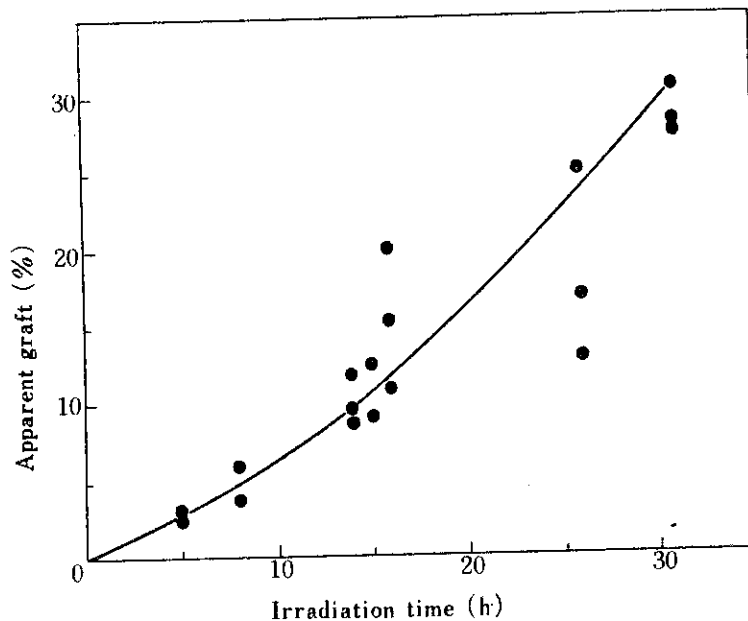


Fig. 3.1 Grafting of methacrylic acid onto polyester fabrics at a dose rate of 1×10^3 rad/h at 55°C .

2.1.3 グラフトされたアクリル酸およびメタクリル酸の塩への転換

AAおよびMAAをグラフトしたPET布あるいはフィラメントをNa塩、Ca塩へ転換した。転換方法は、グラフト繊維を重炭酸ソーダの1%水溶液あるいは酢酸カルシウムの1%水溶液に浸漬し、 80°C で2時間処理することにより、それぞれNa塩、Ca塩を得た。グラフト率は塩転換後の原PET繊維の重量に対する増加率である。

2.2 吸湿性

原布および種々のグラフト率のグラフト布を予め減圧乾燥した後、所定の温度および相対湿度のデシケーター中に5日間保って吸湿させ、重量増加を測定して吸湿率を決定した。

2.3 吸水性

原布および種々のグラフト率のグラフト布をまず 25°C 、65%RHの条件に5日以上保った後、布面上2cmの位置からピュレットを用いて水滴(Ca.0.3ml)を落下させ、それが布に完全に吸収されて水滴に特有の反射光が消失までの時間(wicking time)を測定した。すなわち、wicking timeが小さい程、布の吸水速度が大きい。

2.4 摩擦帯電性

京大化研式のロータリースタチックテスター²⁴⁾を用いた。温度 25°C 、相対湿度45%RHにおいて測定した。ドラムの回転数は700回/分であり、グラフト布に500gの荷重をかけ、原PET布に対して摩擦させ、摩擦開始1分後の帯電々圧値を測定した。

2.5 染色性

グラフト繊維の染色性をカチオン染料及び分散染料に関して検討した。

カチオン染料としては、Sevron Brilliant Red Bを用いた。染色浴は染料を繊維重量の2%、 Na_2SO_4 を10%、 CH_3COOH を0.3%含有し、浴比が50:1になるように調製したものをを用いた。染色温度は98℃あるいは120℃であり、染色時間は90分である。

分散染料としてはEastman Polyester Red Bを用いた。染色浴は繊維重量の2%の染料と染色浴1ℓ当たり1gのDisper TLを含み、浴比で100:1になるように調製した。染色温度は98℃で染色時間は90分である。

染色後、繊維に対する染料の染着料、染色浴中の残存染料の量を測定した。また着色の度合いを視感により5段階に分けて評価判定した。

染色の日光堅牢度及びアイロン堅牢度を評価した。日光堅牢度はキセノンフェードテスターを用い、比較対照としてブルースケール(日本規格協会)を使用して決定した。アイロン堅牢度は、JIS-LO850に基づいて行った。即ち、ホットプレス台上に白綿布一枚を置き、この上に乾燥試験片を乗せる。更にその上から200℃にあらかじめ加熱した電気アイロンを置き、25gf/cmの圧力下で15秒間処理した後、試験片と白綿布を取出し、試験片の退変色と白綿布の汚染を判定した。

2.6 機械的性質

機械的性質はインストロン試験機を用い、温度22℃、相対湿度65%RHで測定した。布については引裂強度、フィラメントについては引張強度を測定した。

2.7 耐炎性

原PET布、AAグラフト布について、キャンドル式燃焼試験器²⁵⁾を用いて極限酸素指数(Limiting Oxygen Index)を測定し、耐炎性を評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 アクリル酸およびメタクリル酸グラフトポリエステル布の吸湿性および吸水性

各種グラフト率のAAグラフト布の20℃、65%RHにおける吸湿率、吸水速度の値をTable 3.1に示した。

AAグラフト布の他に、グラフト布のAA部分をNa塩あるいはCa塩に変換した試料についても試験した。その結果もTable 3.1に示されている。AAをグラフトしたのみでは吸湿性・吸水性の増加は僅かであるが、AAグラフト布をAA-Naグラフト布に転換することにより、すぐれた吸湿性、吸水性が得られる。AA-Naグラフト物はグラフト率約15%、約5%でそれぞれ木綿なみの吸湿性、吸水性が得られる。AA-Naグラフト布はAAグラフト布と同程度の吸湿性、吸水性を示し、原布に比べると改善は認められるが、木綿なみの吸湿性、吸水性を得るためにはかなり高いグラフト率が必要である。

Table 3.1 Moisture regain and wicking of water droplet
of acrylic acid, sodium acrylate and calcium
acrylate graft polyester fabrics at 20°C,
65% R.H.

Apparent graft %	Moisture regain %	Wicking time sec
Control 0	0.27	3430
AA 3.8	0.49	768
5.6	0.74	1150
6.0	0.85	510
9.7	1.17	342
13.1	1.30	702
AA-Na 3.4	0.59	186
5.6	1.40	5
6.9	1.30	9
9.4	3.36	-
14.8	7.40	5
AA-Ca 3.0	0.55	534
6.2	0.97	906
9.7	1.73	694
14.6	1.36	404
Cotton -	5.97	5

MAAグラフト布の吸湿性とグラフト率の関係をFig. 3.2の右図に示す。AAグラフト布の吸湿性は左図に示した。Fig. 3.2の左右の図を比べると、MAAグラフト布の吸湿性はAAグラフト布のそれとほぼ同程度であることがわかる。MAA-Naグラフト布の吸湿性は10%を越えないグラフト率のものではMAAグラフト布とほぼ同程度であるが、グラフト率が10%を越えると吸湿性は著しく増大し、約18%のグラフト率で木綿なみとなる。

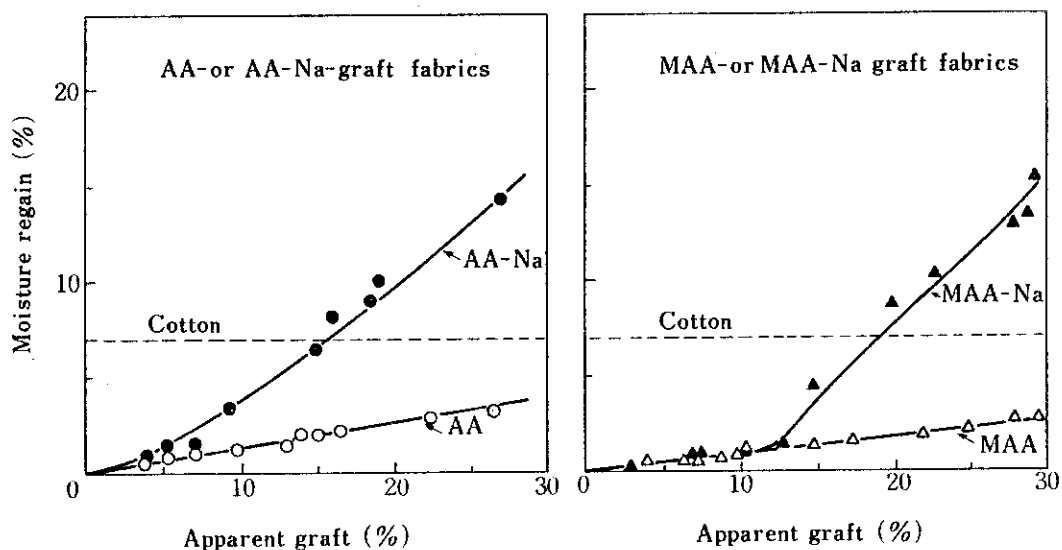


Fig. 3.2 Moisture regain of polyester fabrics grafted with acrylic acid, methacrylic acid or their sodium salt at 25°C, 66% R.H.. Acrylic acid grafts (o), sodium acrylate grafts (●), methacrylic acid grafts (Δ) and sodium methacrylate grafts (▲). Dotted line shows the moisture regain of cotton.

吸水速度の試験結果をFig. 3.3に示す。左図はAAグラフト布、右図はMAAグラフト布に関するものであり、それぞれグラフト後Na塩に転換したグラフト布の実験結果と共に示した。AA, MAAグラフト布とも酸の形のものにはグラフト率に関せず、wicking timeは大部分の試料について300秒以上であり、親水化の目的に対しては不十分であった。AA-Naグラフト布は数%のグラフト率でwicking timeは10秒以下となり、良好な吸水性を示した。グラフト率が数%を越えて増大しても吸水性は増大しなかった。MAA-Naグラフト布の吸水性はMAAグラフト布に比する向上しているが、AA-Naグラフト布に比べるとはるかに劣り、グラフト率が増大しても吸水性は向上しなかった。すなわち、AA, MAA, MAA-Naグラフト布の吸水性は不満足な結果しか得られなかった。

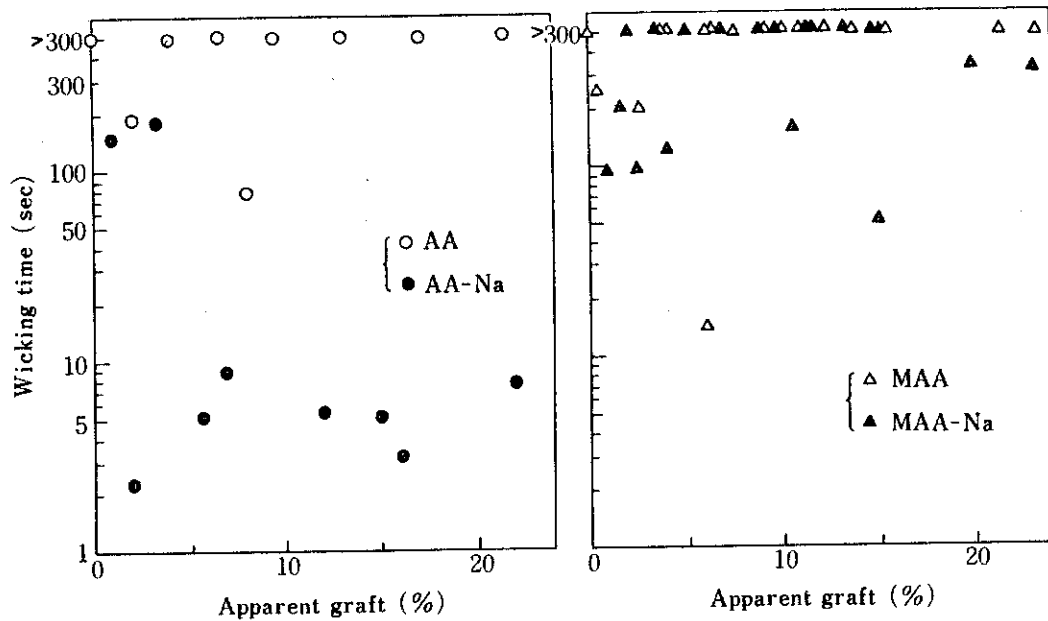


Fig. 3.3 Wicking time (time required for a droplet of water to be absorbed to fabric when it is placed on a surface of fabrics) vs. apparent graft at 23°C, 65% R.H. for polyester fabrics grafted with acrylic acid, methacrylic acid and their sodium salt. Symbols are the same as in Fig. 3.2

3.2 アクリル酸およびメタクリル酸グラフトポリエステル布の摩擦帯電性

PET繊維の親水化の目的の一つは、摩擦帯電を防止することである。摩擦帯電防止性を評価するためにロータリースタチックテスターを用いて、原PET布に摩擦させたグラフト布の帯電々圧を測定した。AAグラフト布、AA-Naグラフト布の摩擦帯電試験結果をFig. 3.4の左図に、MAAグラフト布、MAA-Naグラフト布のそれをFig. 3.4の右図に示した。

AAグラフト布の帯電々圧はグラフト率が增大するとそれに応じてやや低下するが、20%程度までのグラフト率で木綿なみの帯電性を得ることは困難であった。AA-Naグラフト布では帯電性は大いに改善され、グラフト率の増大に応じて帯電々圧は減少し、グラフト率5%で木綿なみの帯電性が得られる。

MAAグラフト布、MAA-Naグラフト布の帯電試験結果によれば、MAAグラフト布ではグラフト率の増大に応じて帯電々圧はやや低下するが、木綿の帯電々圧にまでは低下しなかった。これはAAグラフト布と同様の傾向である。

MAA-Naグラフト布の帯電性はMAAグラフト布よりは改善されている。しかしながら木綿なみの低い帯電性を得るには、グラフト率20%以上が必要であり、AA-Naグラフト布に比べるとMAA-Naグラフト布の帯電防止効果は劣っていることがわかった。

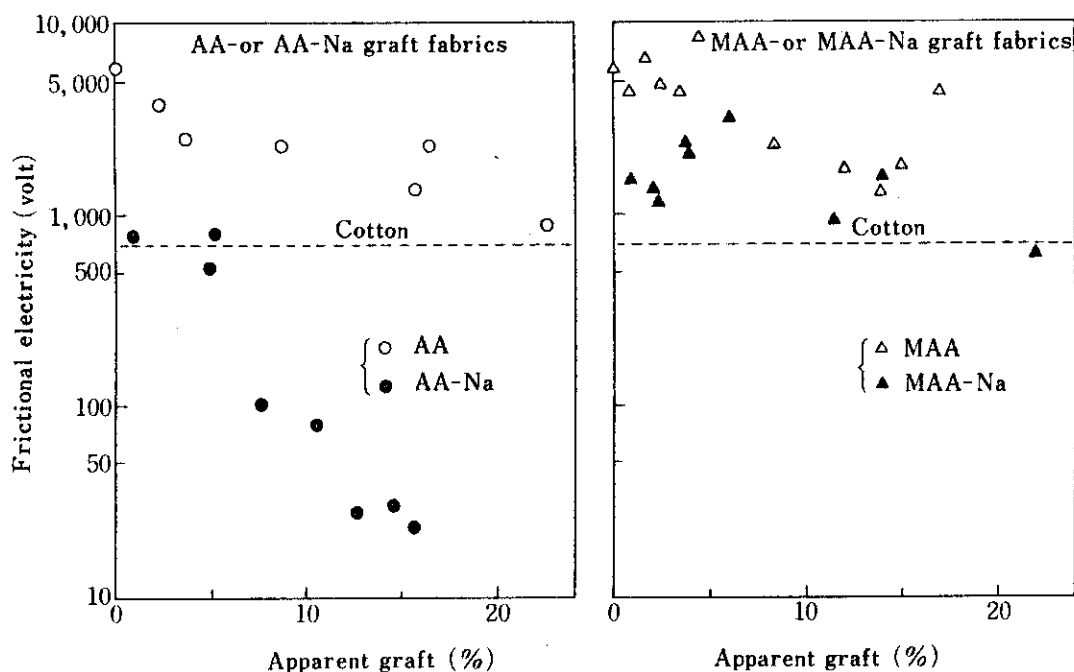


Fig. 3.4 Electrostatic charge of polyester fabrics grafted with acrylic acid, methacrylic acid and their sodium salt at 23°C, 45% R.H.. Symbols are the same as in Fig. 3.2

3.3 アクリル酸およびメタクリル酸グラフトポリエステル繊維の染色性

3.3.1 アクリル酸グラフト布の染色性

AAグラフト布のカチオン染料Sevron Brilliant Red Bを用いる染色実験結果をTable 3.2に示す。染色温度98°Cで90分における結果である。この表において D_1 は繊維1g当りの染料の吸収量(mg)を示す。また3行目の染色の評価は視感により染色の工合を5段階で評価判定したもので、Iが最もすぐれ、Vは汚染程度にしか着色していないものである。原PET布はカチオン染料に対して全く染まらないが、グラフト率10%以上の各グラフト布で良好な染色性を示した。

日光堅牢度は何れも1.1~2級であり不満足であった。アイロン堅牢度は汚染、変色試験共にかなり良好であった。

分散染料Eastman Polyester Red Bを用いる染色試験結果をTable 3.3に示す。グラフト率10%以上のものでAA, AA-Na, AA-Caグラフト布、何れも原PET布よりもよく染まるようになった。しかし日光堅牢度はやや低下した。

以上のように、AAグラフト布の各種染料に対する染色性は良好であるが、耐光堅牢度がやや不満足であった。

なお、耐光堅牢度は、AAとアクリロニトリルを共グラフトすることにより、改善できることが報告されている²⁶⁾。

Table 3.2 Dye affinity of acrylic acid graft polyester fibers to cationic dye (Sevron Brilliant Red B) and fastness of dyed fibers.
Dyeing temperature, 98°C

Apparent graft %	Df mg/g	Color, naked eye test rating ¹⁾	Day-light fastness rating ²⁾	Fastness to ironing, rating ²⁾	
				Stain	Discoloration
Control	-	V	-	4 - 5	4
AA 0.7	0.9	IV	-	3 - 4	5
2.7	3.4	IV	-	5	5
9.8	17.5	II	1 - 2	4	4
21.3	18.6	I	2	4	4
AA-Na 0.8	1.1	IV	-	5	5
2.8	2.4	IV	1	5	5
10.3	19.4	II	1	3 - 4	4
22.3	19.6	I	1	4	4

- 1) I : excellent, II : good, III : fair, IV : poor, V : very poor.
2) The larger the number, the better the fastness.

Table 3.3 Dye affinity of acrylic acid graft polyester fibers to disperse dye (Eastman Polyester Red B) and fastness of dyed fibers.
Dyeing temperature, 120°C

Apparent graft %	Df mg/g	Color, naked eye test rating ¹⁾	Day-light fastness rating ²⁾	Fastness to ironing, rating ²⁾	
				Stain	Discoloration
Control	11.1	III	5 - 6	5	4 - 5
AA 0.7	9.4	III	4	5	5
2.7	10.1	III	4 - 5	5	4 - 5
9.8	13.1	II	3	5	4 - 5
21.3	13.9	I	3	5	4 - 5
AA-Na 0.8	8.9	III	3 - 4	5	5
2.8	10.5	III	4 - 5	5	5
10.3	13.1	II	3 - 4	5	4 - 5
22.3	14.5	I	3 - 4	5	4 - 5
AA-Ca 1.2	9.1	III	5	-	-
11.5	11.8	II	3 - 4	-	-
19.1	12.1	II	3	-	-

1), 2) See table 3-2

3.3.2 メタクリル酸グラフトフィラメントおよび布の染色性

MAAグラフトフィラメントについて、カチオン染料 *Sevron Brilliant Red B* を用いて、前項におけると同様の条件で染色試験を行なった。AAグラフトの場合と異なりMAAグラフト物の染色性は貧弱であった。しかしながらグラフト率10%以上のMAA-Naグラフト物は良好な染色性を示した。MAAグラフト布、MAA-Naグラフト布の染色性はフィラメントの場合と同様であった。

分散染料 *Eastman Polyester Red B* に対する染色性を検討した。MAAグラフト布の染色性はグラフト率20%まで原布と大差なかったが、MAA-Naグラフト布は原布よりも優れた染色性がみられた。

MAAグラフトPET布の染色性はAAグラフトPETに比べるとかなり劣る。これ以上立入った実験は行わなかった。

以上述べたようにAAグラフトPETとMAAグラフトPETの親水性を比較すると、吸湿性はほぼ同程度であり、それぞれのNa塩グラフト物は木綿なみである。しかしながら吸水速度、摩擦帯電性はAAグラフト物に比べ、MAAグラフト物はかなり劣った結果しか得られなかった。MAAグラフト物の染色性もまたAAグラフト物に比べてかなり劣っていることがわかった。MAAグラフト物は吸湿性はAAグラフト物のそれと同程度であるにもかかわらず、吸水速度、摩擦帯電性は布の表面構造と密接に相関しているから、グラフト布の表面構造の研究はこれらの結果の解明に役立つと思われる。これらの差異の理由について今後の研究にまたねばならない。

グラフト繊維の親水的性質についてMAAよりAAグラフト繊維の方が優れた性質を示すことが明らかになったので以下の機械的性質等についてはAAグラフト繊維についてのみ検討を行った。

3.4 アクリル酸グラフトポリエステル機械的性質

3.4.1 アクリル酸グラフト布の機械的性質

AAグラフト布のたて方向の強力、伸度、引裂強度の測定結果をTable 3.4に示す。

試料の大きさは幅2.5 cm、長さ6 cmである。引張り強力は引張速度10 cm/minで測定した。引裂強力は、布のたて方向に1 cmの裂目を入れ、引張速度10 cm/minで測定した。

Table 3.4にみられるように、布の強力はAAのグラフト重合によっては、ほとんど変化していない。グラフト重合が進行するにつれて布の厚さが増大するので、単位厚さあたりの強度は、グラフト率が増大すると低下する。伸度が増大している理由の一つは、グラフト反応時に収縮が起きていることであろう。引裂強力もほとんど変化していない。

AAグラフト後、Na塩に転換した試料では、引張強力、引裂強力共に幾分低下した。

次にAAグラフト布の強度的性質に及ぼす光照射の影響を調べた。カーボンアークフェードメーターを用い、100時間照射後、強力と伸度を測定した。照射前の強力と伸度の値と共に、実験結果をTable 3.5に示す。

Table 3.4 Mechanical properties of acrylic acid
graft polyester fabrics (warp direction).

Monomer grafted	Apparent graft %	Thickness mm	Tensile strength kg	Elongation %	Tearing strength kg
Starting polyester	0	0.25	57.6	43.3	1.4
AA	2.2	0.25	63.6	45.1	1.6
	7.7	0.27	59.9	40.7	1.2
	17.6	0.27	62.8	39.2	1.2
	30.9	0.34	62.3	55.9	1.3
AA-Na	2.4	0.25	64.2	47.9	1.5
	8.1	0.28	45.4	40.5	1.1
	33.4	0.37	52.1	60.6	1.2

Table 3.5 Fade-o-meter test of mechanical properties of
acrylic acid graft polyester fabrics (warp direction).

Apparent graft %	Strength (kg)		Elongation (%)		Retention of strength %	
	before irradiation	after irradiation	before irradiation	after irradiation		
Starting polyester 0	56.0	53.6	37.6	36.8	96	
AA	1.0	52.7	53.7	35.8	35.8	102
	6.3	52.7	41.2	37.3	31.3	78
	11.6	49.4	34.5	42.8	32.4	70
AA-Na	0.8	49.0	51.3	34.2	36.5	104
	4.8	44.2	36.8	30.1	27.0	83
	12.4	47.7	29.0	33.1	34.3	61
AA-CA	8.1	53.3	36.1	39.2	29.3	68
	22.4	54.4	30.6	45.9	30.0	56

AA グラフト布, AA-Na グラフト布ともにグラフト率が高いほど, アーク光照射による強度の低下が著しい。AA-Na グラフト布は, Na 塩への転換時にすでに強度が低下しているが, アーク光照射によりさらに強力低下が加わる。

辻, 池田らはAA グラフトポリプロピレン繊維について, 同様に光劣化がおこることを報告している²⁷⁾

PET 繊維のAA グラフト物は染色堅牢度, 強度的性質ともに耐光性が悪いということになる。

3.4.2 アクリル酸グラフトフィラメントの機械的性質

アクリル酸グラフトフィラメントについても強伸度を測定した。

Table 3.6 は膨潤剤を用いず, 60%AA 水溶液(ホモポリマー生成を抑制するためにモル塩を $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 含有)を使用する浸漬法 γ 線照射で得られたグラフト物の測定結果である。

未グラフト試料については, 精製処理, Na 塩あるいはCa 塩に転換させる処理による強伸度の変化をも検討した。すなわち, メーカーから受領したままで何の処理も施さないもの, 0.1%重炭酸ソーダ, 0.1%アクチノール(非イオン性界面活性剤)を用いる80°C, 2時間の処理(Treatment 1, この処理はグラフト重合に先立つ精製処理である), 1%重炭酸ソーダ水溶液を用いる80°C, 2時間の処理(Treatment 2, Na 塩への転換処理), 1%酢酸カルシウム水溶液を用いる80°C, 2時間の処理(Treatment 3, Ca 塩への転換処理)などに伴う変化を検討した。これらの処理で未グラフトフィラメントの強度は変化しないが, 若干収縮が起こり, 織度, 伸度が幾分増大した。それにともないヤング率も僅かに低下した。

グラフトフィラメントについての実験結果は次の通りである。強力は, AA, AA-Ca グラフト物ではほとんど変化がみられなかった。ただAA-Na の21.1%グラフト物では強力の低下が若干大きいようである。また, この場合には, Na 塩への転換の際の収縮が著しく, g/dであらわした強度は未グラフト物の約半分に低下した。

ヤング率はグラフト重合により低下する傾向がみられる。AA, AA-Ca グラフト物ではその程度はわずかであったが, AA-Na の21.1%グラフト物ではかなり大きな低下がみとめられた。

AA グラフト物をNa 塩にした場合, 試料の劣化がみられるのは, Na 塩に変換する際の重炭酸ソーダ水溶液処理により, PET の加水分解が若干おこっているため²⁸⁾ではないかと考えられる。しかしこの程度の劣化は合成繊維の中でも比較的すぐれた強度的性質を持つPETにおいては問題がないと思われる。

Table 3.6 Tensile properties of acrylic acid graft polyester filaments prepared by immersion method using γ -rays.

1. Starting filaments

Treatment	Denier	Strength g	Tenacity g/d	Elongation %	Modulus kg/mm ²
As received	2.04	10.77	5.27	45.6	876
1	2.22	10.99	4.95	51.0	615
2	2.11	11.42	5.41	50.4	785
3	2.10	11.15	5.32	47.3	748

2. Graft filaments

Apparent graft %	Denier	Strength g	Tenacity g/d	Elongation %	Modulus kg/mm ²	
AA	0.9	2.25	11.12	4.92	55.1	636
	10.6	2.86	11.22	3.93	50.8	511
	21.1	3.04	11.97	3.62	63.3	501
AA-Na	0.9	2.20	10.63	4.85	45.8	596
	10.6	2.61	10.45	4.01	50.0	491
	21.1	3.76	9.84	2.61	65.2	265
AA-Ca	0.9	2.20	10.50	4.78	50.0	600
	10.6	2.56	11.31	4.43	53.5	605
	21.1	3.26	11.18	3.43	69.3	505

Treatment 1. Washed with aqueous solution of 0.1% NaHCO₃ and 0.1% non-ionic surfactant at 80°C for 2 hours.

Treatment 2. Washed with aqueous solution of 1% NaHCO₃ at 80°C for 2 hours.

Treatment 3. Washed with aqueous solution of 1% Ca-acetate at 80°C for 2 hours.

3.5 耐熱性

AAグラフト繊維ならびにそのNa塩, Ca塩について, 耐熱性の目安としてみかけの融点を測定した。

結果をTable 3.7に示す。原PET繊維について測定した融点は256℃であり, これは文献値²⁹⁾ともよく一致している。AAを16.1%グラフトした試料の融点は300℃であり, 46.0%では365℃に達する。AA-Na塩, Ca塩グラフト繊維の融点はグラフト率24.1%で500℃以上になる。

このようにAAのグラフト重合によりみかけの融点が上昇し, 特に金属イオンによる架橋効果により, 更に高いみかけの融点が得られた。

なおこの表におけるAA-金属塩のグラフト率は金属塩転換前の酸の形におけるグラフト率である。

Table 3.7 Melting temperature of acrylic acid graft polyester fiber

Apparent graft, %	Melting temperature, °C		
	AA	AA-Na	AA-Ca
0	256		
16.1	300	359	384
24.2	383	> 500	> 500
46.0	365	> 500	> 500

3.6 アクリル酸グラフトポリエステル布の燃焼性

グラフト率は25%までのAA, AA-Na, AA-Caグラフト布の燃焼性をキャンドル法燃焼試験器を用いて検討した。その結果, 上記グラフト率までの何れのグラフト物についてもLOI (Limiting Oxygen Index) の値はほとんど同じであり, 燃焼性は原PET布と比べて変化していないことがわかった。しかしながら原PET布の燃焼の際に伴なり融解性が, グラフト重合により大いに変化することがわかった。すなわちPET繊維は燃焼時に融解して滴状になって燃えながら滴り落ち, 着衣者の火傷を増大させるという不都合がおこる。AAをグラフト重合することにより, 防融効果があらわれ, 上記のPETの燃焼の際の欠点を解決できる。

AAおよびAA-Naグラフト布は十分な防融効果を得るには, グラフト率は20%以上必要であった。AA-Caグラフト布では7%で満足すべき防融効果を示した。これはAAのグラフト重合及びその金属塩への転換によりPETのみかけの融点が増加するという結果と一致している。特にII価金属Ca⁺⁺の場合, 架橋による防融効果が大きいと考えられる。

防融効果はAAグラフト重合による大きい利点の一つと考えられる。

4. 総 括

アクリル酸またはメタクリル酸を室温で γ 線あるいは電子線を用いてグラフト重合したPET布又はフィラメントの性質を検討した。

吸湿性はアクリル酸グラフト布，メタクリル酸グラフト布で同程度の値が得られた。グラフト布をNa塩の形にすることにより吸湿性は著しく増大し，アクリル酸-Naグラフト布，メタクリル酸-Naグラフト布に対し，それぞれグラフト率14%，18%で木綿なみの値が得られた。

吸水性はアクリル酸，メタクリル酸グラフトにより原布より向上するが木綿に比べてなお不十分であった。アクリル酸-Naグラフト布はグラフト率5%で木綿なみの吸水速度を示したが，メタクリル酸-Naグラフト布のそれは木綿に速く及ばなかった。

アクリル酸-Naグラフト布の帯電防止性は良好であり，グラフト率5%で木綿なみの摩擦帯電性が得られた。しかしながら，アクリル酸，メタクリル酸，メタクリル酸-Naグラフト布の帯電防止性は不十分であった。

アクリル酸およびそのNa塩，Ca塩のグラフト布は10%程度のグラフト率で，カチオン染料に対し濃色かつ均一に染まるようになった。一方メタクリル酸グラフト物の染色性は不満足であったが，グラフト後Na塩に転換することにより良好な染色性を示した。日光堅牢度は何れも貧弱であった。

アクリル酸およびそのNa塩，Ca塩のグラフト布およびフィラメントの強度的性質を検討した。強力は，アクリル酸，アクリル酸-Caグラフト物ではほとんど変化しなかった。しかしAA-Naグラフト物のグラフト率20%以上のものは強力がやや低下した。

アクリル酸のグラフトにより熱軟化温度は向上し，その程度はNa塩あるいはCa塩の場合に，より顕著であった。

ポリエステル布の燃焼性はAAグラフトにより改良されなかった。しかしながらグラフト物には防融効果がみられ，それはCa塩の場合顕著であった。

4. ポリエステル繊維へのビニルピロリドンのグラフト重合

1. 緒言

親水化を目的とするポリエステル(PET)繊維への放射線グラフト重合において、カルボキシル基をもつモノマーである、アクリル酸、メタクリル酸を用いる方法を検討して来た。これらのモノマーは染色性の向上には貢献するが親水化のためには必ずしもカルボキシル基の存在は必要でない。

そこで中性の親水性モノマーであるビニルピロリドンを取上げた。

ビニルピロリドンの放射線グラフト重合については、重合機構の解明を目的とする、前照射によるポリエチレン繊維へのグラフト重合³⁰⁾、直接染料に対する染色性改善を目的とするポリアクリロニトリル繊維へのグラフト重合³¹⁾に関する研究が報告されているがポリエステル繊維についての報告はないようである。

本章では、PET繊維へのビニルピロリドンの浸漬法同時照射によるグラフト重合についての実験結果について述べる。

2. 実験方法

試料としては前章までに使用したと同じPET延伸繊維を用いた。精製法も前述の通りである。(第1章参照)ビニルピロリドンは市販品を減圧蒸留して使用した。

典型的な実験方法は次の通りである。

約0.2 gのPET繊維をかさにしてビニルピロリドン-水-二塩化エチレンの混合液(以下モノマー混合液と称す)に浸漬した。二塩化エチレンはPETの良好な膨潤剤である。窒素気化に⁶⁰Co(2000 Ci)よりのγ線あるいはバンデグラフ(V.d.G.)加速器よりの電子線を照射した。γ線の場合はPET繊維を径1 cmの試験管に入れ、モノマー混合液5 mlを注加し、窒素ガスを3分間バブリングさせ密封したものを照射に供した。バンデグラフ加速器よりの電子線を照射する場合は、直径4 cm、厚さ2 mm位のかさにしたPET繊維をポリエチレンで内張りしたマチのないアルミニウム製の袋に入れ、窒素で空気を置換した後(アルミニウム袋は窒素のために約1 cm位の厚さにふくれる)、密封して照射に供した。γ線、電子線の他に、一部V.d.G.電子線をX線に変換して照射を行なった。モノマー混合液にはビニルピロリドンの繊維外重合を抑制するために、重合禁止剤として硫酸銅を添加した。照射後、繊維を取出し、水およびメタノールで洗い、減圧乾燥後重量を測定し、重量増加をもってみかけのグラフト率とした。

グラフト重合の参考のために、繊維のない状態でモノマーだけを重合させるホモ重合の実験を行なった。ホモ重合の実験は純ビニルピロリドンとその水溶液に関して行なった。何れの場合も窒素雰囲気下において⁶⁰Coよりのγ線を照射した。照射後、溶液に少量のヒドロキノン

を添加し、ガラス皿に移し取り、モノマーを約 50°C で加熱蒸発させ、ほとんど液状を示さなくなつてから 70°C で減圧乾燥し、重量測定より重合率を決定した。

ポリビニルピロリドンの分子量は、水溶液における粘度を 25°C で測定し、その極限粘度数より次式³²⁾を用いて計算した。

$$[\eta] = 5.65 \times M_{\eta}^{0.55}$$

3. 実験結果および考察

3.1 グラフト重合に及ぼすモノマー濃度および二塩化エチレン添加の影響

ビニルピロリドンの、20, 30, 40, 50% 水溶液、それぞれの場合について、二塩化エチレンの添加量を変化させ、照射時間とグラフト率の関係を調べた。実験結果を Fig. 4.1 に示す。

図中の数字は、ビニルピロリドン水溶液 100 ml に添加した二塩化エチレンの ml 数である。
* 印は二塩化エチレンの添加により二相分離をおこしていることを示す。照射は 23°C で行ない、 γ 線を用い、線量率は 3.4×10^5 rad/h であった。この図から PET の膨潤剤である二塩化エチレンの添加がなければ、何れのモノマー濃度においても、グラフト重合はほとんどおこらないことがわかる。二塩化エチレンを添加すると、その量の増加に応じて得られるみかけのグラフト率は大きくなる。この実験の範囲内ではモノマー濃度が小さい程、グラフト重合速度は大きくなる。20% モノマー水溶液の場合が最も高いみかけのグラフト率が得られた。後に示すビニルピロリドンのホモ重合の実験結果から明らかなように、照射により水から生成したラジカルが重合開始に関与していると思われる。二塩化エチレン添加の影響を調べた実験において、繊維外のホモポリマーの生成を抑制するために、硫酸銅を添加した。その濃度は 1×10^{-3} mol/l である。しかしながら、そのホモポリマーの抑制効果は充分ではなく、モノマー濃度が高くなる程、繊維外ホモポリマーの生成が多くなる傾向がみられた。このような実験結果を考慮して以下の実験は、ビニルピロリドン：水：二塩化エチレンの容積比が 20：80：10 の混合液を用いた。

3.2 グラフト重合時における硫酸銅の影響

ビニルピロリドンは放射線照射によって重合し易いモノマーであり、特に水溶液で照射すると重合速度が大きくなる。ビニルピロリドン水溶液にポリエステル繊維を浸漬して照射した場合、繊維外に大量のビニルピロリドンホモポリマーが生成し、グラフト繊維を取出すのが困難となる。

アクリル酸、メタクリル酸水溶液を用いるグラフト重合においては、モル塩、第一銅塩、第二銅塩が、グラフト重合を妨げることなく、繊維外ホモポリマーの生成を抑制するのに有効であった。ビニルピロリドン水溶液についても同様に金属塩を添加したところ、硫酸銅がかなり有効であることがわかった。Table 4.1 にはモノマー混合液に添加する硫酸銅の濃度を種々変えて実験した結果を示す。硫酸銅を添加しない場合は、繊維の外部においてホモポリマーの生成が著しく、グラフト繊維を取出すことはかなり困難であった。硫酸銅を添加し、その量も多くして行くと、みかけのグラフト率を余り低下させずに全重合率、したがってホモポリマー

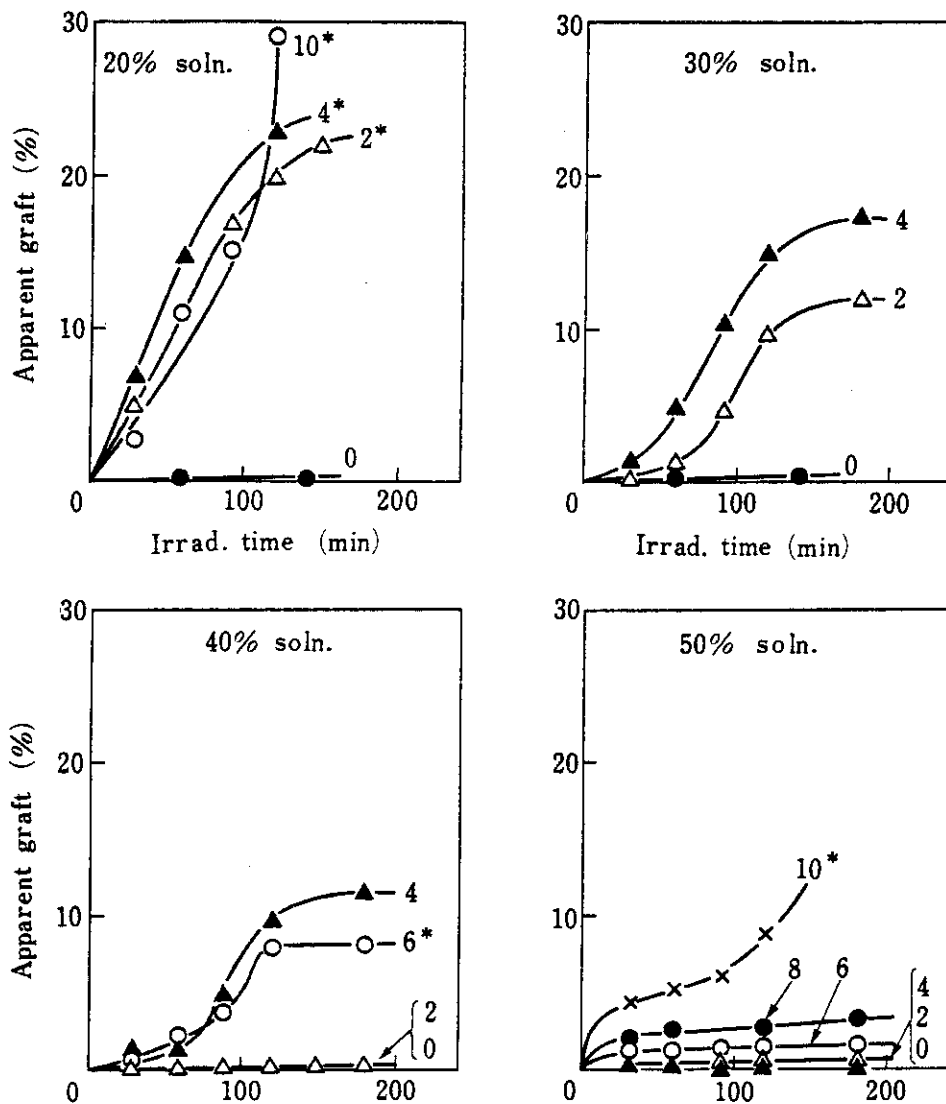


Fig. 4.1 Effect of ethylene dichloride on the grafting of vinylpyrrolidone onto polyester fibers. The numbers of the curves mean ml ethylene dichloride added to 100 ml aqueous solution of vinylpyrrolidone.

Dose rate: 3.4×10^5 rad/h ; temperature: 23°C ;
 concn. of copper sulfate in the monomer mixture:
 1.0×10^{-3} mol /l.

Table 4.1 Effect of copper sulfate on the grafting of vinylpyrrolidone onto polyester fibers.

Monomer mixture: VPO: H₂O : (CH₂Cl)₂ = 20 : 80 : 10

by vol..

Irradiation: 3.2×10^5 rad/h , 50 °C

1. Dose 3.2×10^5 rad

Concn. of CuSO ₄ · 5H ₂ O mol / l	Apparent graft %	Total conv. %	Graft efficiency %
0	24.5	Very large	-
1.0×10^{-3}	16.7	72.1	4.3
5.0×10^{-3}	20.7	64.1	5.6
1.0×10^{-2}	15.8	19.5	21.0
5.0×10^{-2}	12.0	9.8	21.5
1.0×10^{-1}	7.8	20.8	13.7

2. Dose 1.6×10^5 rad

0	11.5	Very large	-
1.0×10^{-3}	8.9	58.2	4.1
5.0×10^{-3}	9.7	37.6	6.4
1.0×10^{-2}	6.1	16.6	9.4
5.0×10^{-2}	9.5	12.0	12.1
1.0×10^{-1}	6.6	10.3	9.6

生成を少なくすることが出来る。しかしながらグラフト効率は余り高くなく、メタクリル酸をグラフトする場合のように繊維外の重合を完全に抑制して、グラフト効率を100%にもって行くことは出来なかった。Fig. 4.2には、硫酸銅濃度と、各照射時間におけるグラフト率の関係を示す。照射時間が大きくなる程、硫酸銅濃度の効果が明瞭にあらわれている。

3.3 グラフト重合に及ぼす照射温度の影響

照射温度を22°Cより65°Cまで変えてグラフト重合の実験を行なった。結果をFig. 4.3に示す。65°Cを除いて、22°C、40°C、54°C何れの温度においても、照射時間と共にグラフト率は次第に大きくなり、最後にグラフト率はそれぞれ定常値に達することがわかった。初期グラフト重合速度、定常グラフト率共に、22°C照射が最も大きく、温度が高くなると、グラフト重合速度、定常グラフト率共に、次第に小さくなった。65°Cにおいては照射時間2時間で1~2%のみかけのグラフト率であったが、照射時間を増加するとグラフト率は低下し、ほとんど0であった。このように照射温度が高くなる程みかけのグラフト重合速度が低下する現象はこの反応系の特徴である。

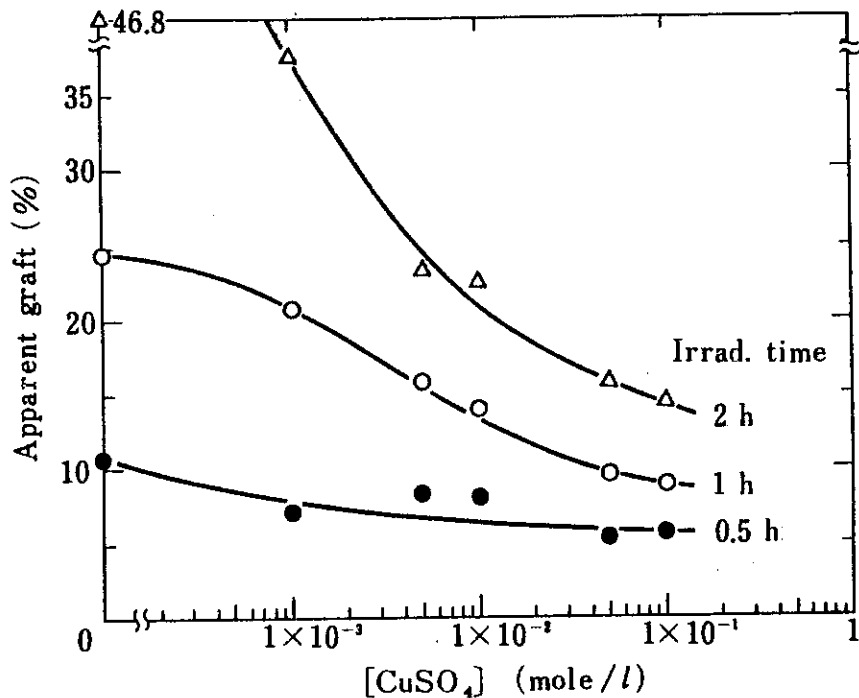


Fig. 4.2 Effect of copper sulfate on the grafting of vinylpyrrolidone onto polyester fibers.

Dose rate: 3.2×10^5 rad/h ; temperature: $23^\circ C$;
 monomer mixture: VPO : H_2O : $(CH_2Cl)_2$ = 20 : 80 : 10
 by vol.

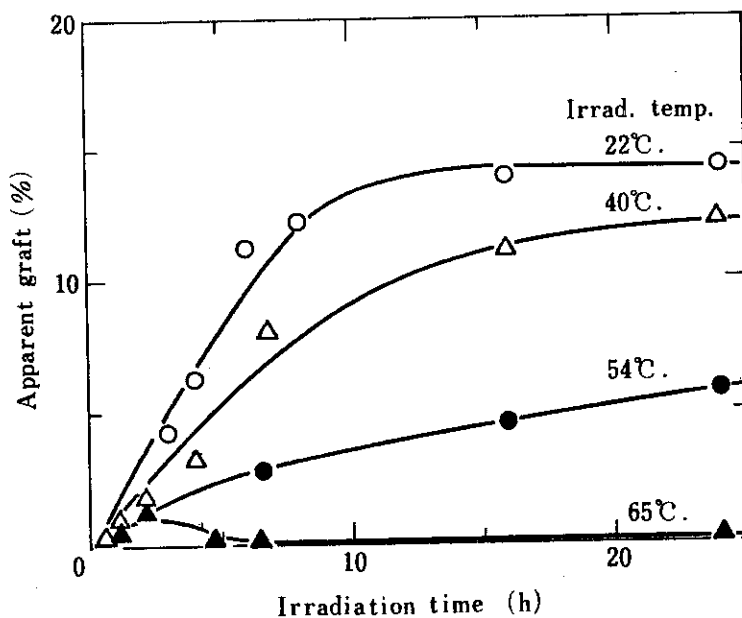


Fig. 4.3 Grafting of vinylpyrrolidone onto polyester fibers at different temperatures.

Monomer mixture: VPO : H_2O : $(CH_2Cl)_2$ = 20 : 80 : 10
 by vol; concn. of copper sulfate in the monomer
 mixture: 5.0×10^{-2} mol /l; dose rate 3.4×10^4 rad/h .

この結果を考察するには、PET繊維の存在しない、硫酸銅を含む水溶液において、ビニルピロリドンの放射線重合速度が温度の上昇と共にどのように変化するかを知ることは参考になると思われる。アクリル酸についてはHugulinらの報告³³⁾が参考になる。すなわち、Hugulinらは第二銅塩を含む水溶液におけるアクリル酸の γ 線照射による重合反応を行ない、5°Cから40°Cの温度範囲で-4.7 kcal/molという負の全活性化エネルギーを報告している。この反応系においては、重合速度はモノマー濃度に比例し、金属塩濃度に逆比例する。重合反応に関する全活性化エネルギー $E_0(H)$ は次式のように示される。³⁴⁾

$$E_0(H) = E_i T E_p - E_{t, Me}$$

ここで E_i は連鎖開始反応に関する活性化エネルギー、 E_p は連鎖成長反応に関する活性化エネルギー、 $E_{t, Me}$ は金属イオンによる停止反応に関する活性化エネルギーである。放射線重合においては $E_i = 0$ であるから、

$$E_0(H) = E_p - E_{t, Me}$$

$E_p < E_{t, Me}$ であれば $E_0(H) < 0$ となるわけである。みかけのグラフト反応においても、成長ラジカルに対する反応が拡散律速でなければホモ重合と同様に説明できる。しかしながら、みかけのグラフト重合はポリマーのマトリックス内でおこる反応である。この場合には温度が高くなる程、反応のおこる媒体の粘度が低下し、停止反応が促進せられて、重合速度が低下するはずである。

また、ポリエステル内部への金属カチオンの拡散が充分であって、連鎖停止反応が金属イオンとの反応でおこっているかどうかということも明らかではない。したがって本反応系でみかけの活性化エネルギーが負の値であるという事実の内容を充分解釈するには、さらに詳しい実験が必要である。Hugulinら³³⁾は、上記金属塩を含むアクリル酸水溶液を用いるナイロンへのグラフト重合において5°C~40°Cの範囲で負の活性化エネルギー、-7.5 kcal/moleを報告している。

3.4 グラフト重合に及ぼす線量率の影響

照射温度22°Cにおいて 8.0×10^3 rad/hより 9.0×10^8 rad/hのかなり広い線量率領域にわたって、グラフト重合の実験を行なった。⁶⁰Coの γ 線の線量率 8.0×10^3 rad/hから、 7.9×10^5 rad/hの線量率範囲の実験結果をFig. 4.4に示す。

モノマー混合液に重合禁止剤として硫酸銅を含むにもかかわらず、初期グラフト重合は原点を通る直線で示される。同じ組成のモノマー液を用いるホモ重合反応においては、誘導期が存在するので、このことから少くとも反応の初期には、銅塩はPETマトリックス内には浸入していないことは明らかであると考えられる。

V.d.G.電子線を照射した場合のグラフト重合の実験結果をFig. 4.5に示す。この場合、電子線の電子電流、ならびに照射窓から試料までの距離を変えることにより、 8.0×10^5 rad/hから 9.0×10^8 rad/hまでの種々の線量率を得た。みかけのグラフト率10%までは、何れの線量率においても、グラフト率-照射時間の関係は原点を通る直線で示すことが出来る。

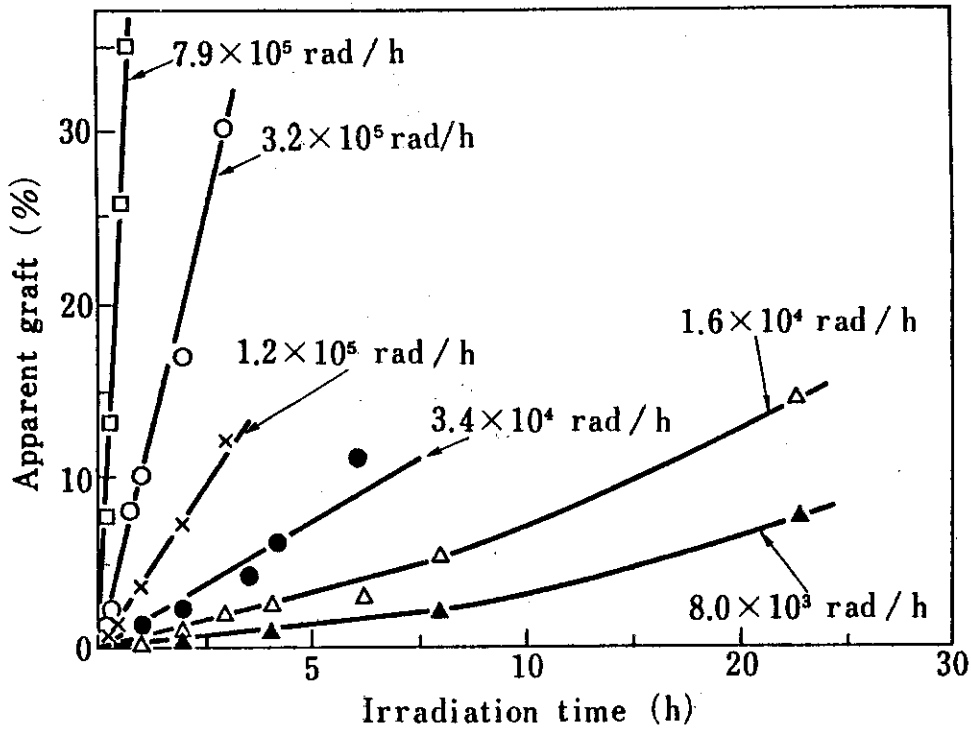


Fig. 4.4 Grafting of vinylpyrrolidone onto polyester fibers at different dose rates of γ -rays from Co60 at 22°C. Monomer mixture: the same as in Fig. 4.3

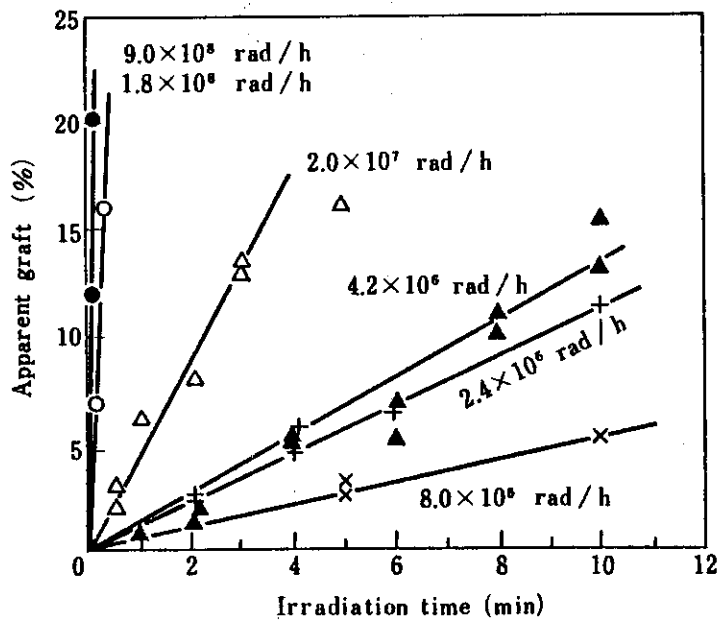


Fig. 4.5 Grafting of vinylpyrrolidone onto polyester fibers at different dose rates of electron beams from a Van de Graaff accelerator at 22°C. Monomer mixture: the same as in Fig. 4.3

このようにして求めた初期グラフト重合速度と線量率の関係を両対数プロットすると Fig. 4.6 の結果が得られた。なお、図中△で示されている測定値は 1.5 MeV の V. d. G. 電子線を金のターゲットを用いて X 線に転換した場合の実験結果である。 $8.0 \times 10^3 \text{ rad/h}$ から $7.9 \times 10^5 \text{ rad/h}$ の γ 線領域では直線の傾斜は 1 であり、グラフト重合速度は線量率に比例している。より高い線量率領域では、直線の傾斜は 1 よりわずかに小さくなり、V. d. G. 電子線領域で、その傾斜は 0.85 になる。

この結果は停止反応が主に一次反応で起こっていることを意味すると考えられる。この反応系には、ビニルピロリドンの他に、PET 繊維、水、二塩化エチレン、硫酸銅が存在するので、反応機構を単純に推察することは出来ないが、停止反応は成長ラジカル同志の二分子反応よりも、金属イオンとの結合による一次反応によると考えられよう。線量率が高くなり、ラジカル濃度が増大すると成長ラジカルによる二分子反応が寄与が関与していることを意味するものと思われる。しかしながら、少なくとも反応の初期においては、前述のごとく金属イオンはポリエステルマトリックスにはほとんど浸入していないと考えられる。したがって、停止反応が主として金属イオンとの反応で起こっているかどうか疑問である。高粘性のマトリックス内の反応であるから、みかけ上、一次停止となることもありうることであり、このことは将来の研究に待たねばならない。何れにしても、 $10^3 \sim 10^9 \text{ rad/h}$ のかなり広い線量率範囲にわたって、重合速度が線量率のほぼ一乗に比例するということは、加速器からの高線量率の電子線を用いる場合に好都合である。例えば $9.0 \times 10^8 \text{ rad/h}$ では 1 秒間の照射でグラフト率 20% が得られる。

3.5 ビニルピロリドンの放射線重合

次にグラフト重合の挙動を理解するために、ビニルピロリドンの放射線ホモ重合を行なった。

Fig. 4.7 はグラフト重合の大部分の実験に用いた 20% ピロリドン水溶液の場合の結果である。グラフト重合の場合と異なり、二塩化エチレン、硫酸銅は入っていない。照射は 23°C 、 γ 線を用い、 $8.0 \times 10^3 \text{ rad/h}$ から $7.8 \times 10^5 \text{ rad/h}$ まで線量率を変化させた。重合率は照射時間と共にほぼ直線的に増大している。

50% 水溶液における実験結果を Fig. 4.8 に示す。Fig. 4.9 に純ピロリドンに対する実験結果を示す。重合率は照射時間に対して最初ほぼ直線的に増大するが、ある程度の照射量をこえると、加速分に重合が進む。

初期重合速度を線量率に対して両対数プロットすると Fig. 4.10 が得られる。* 印は Munari³⁵⁾ の実験結果であり、ほぼ一致した値が得られている。

重合速度は水溶液の方が純ビニルピロリドンの場合の約 6 倍に大きくなっている。しかし直線の傾斜は水溶液の場合も純ビニルピロリドンの場合も約 0.6 という値であり、したがって硫酸銅を含まないホモ重合の場合は、その重合機構は普通の二分子停止反応として説明出来ると考えられる。

なお、硫酸銅を添加したビニルピロリドン水溶液を用いる γ 線による放射線重合を行なった。グラフト重合の場合と異なり、ホモ重合の場合には、顕著な誘導期間が認められ、線量率の小さい程、それは長くなった。

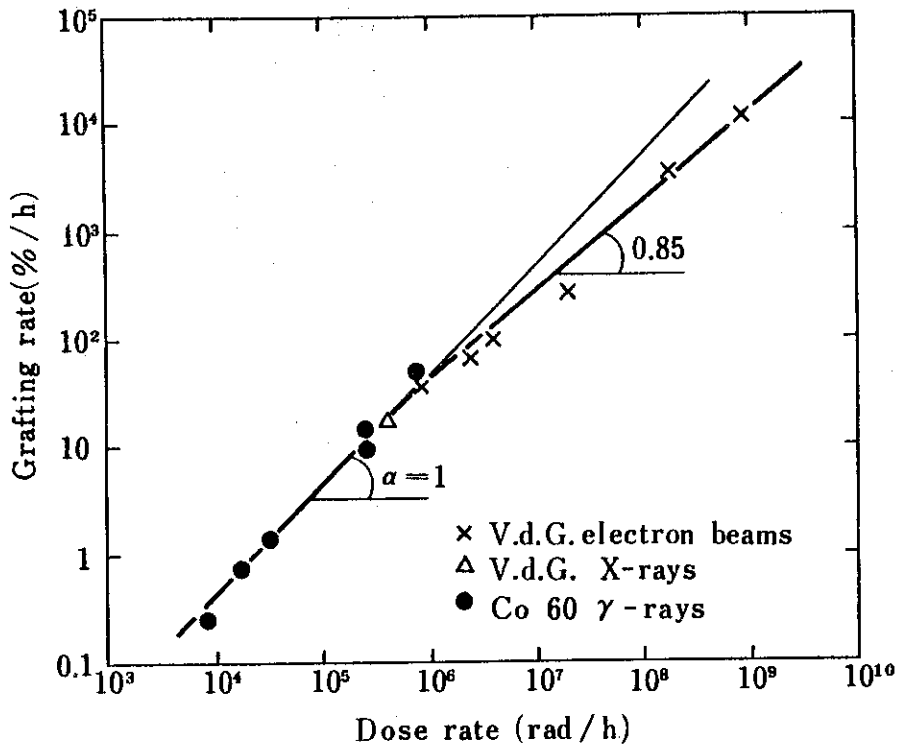


Fig. 4.6 Influence of dose rate on the grafting of vinylpyrrolidone to polyester fibers at 22 °C.

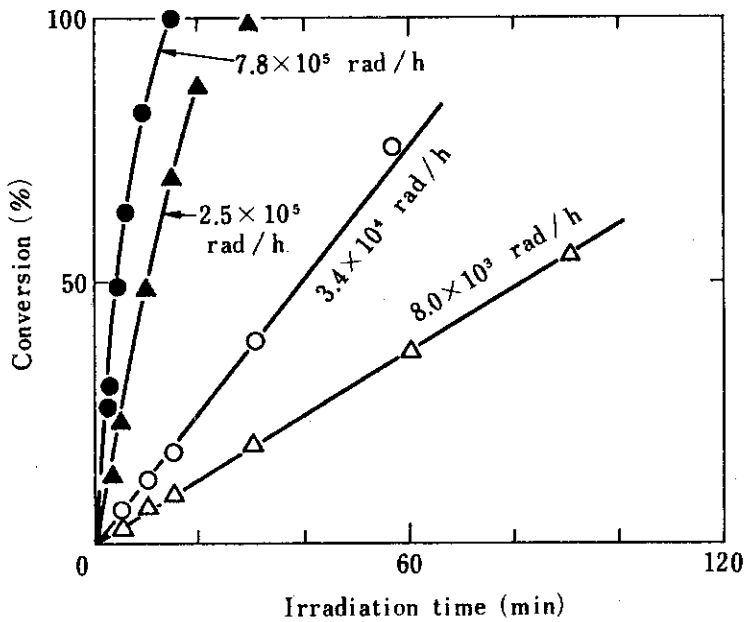


Fig. 4.7 Radiation-induced polymerization of vinylpyrrolidone at different dose rates at 23 °C in aqueous solution of 20% monomer.

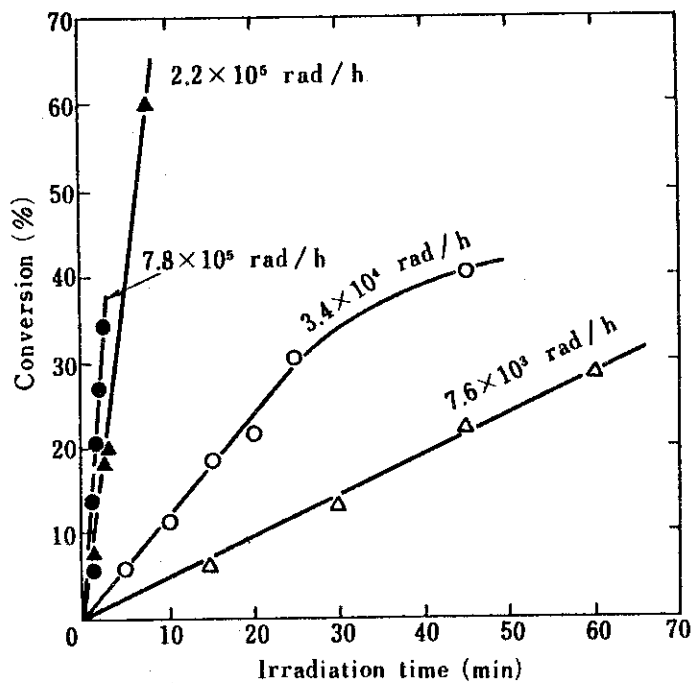


Fig. 4.8 Radiation-induced polymerization of vinylpyrrolidone at different dose rates at 23 °C in aqueous solution of 50% monomer.

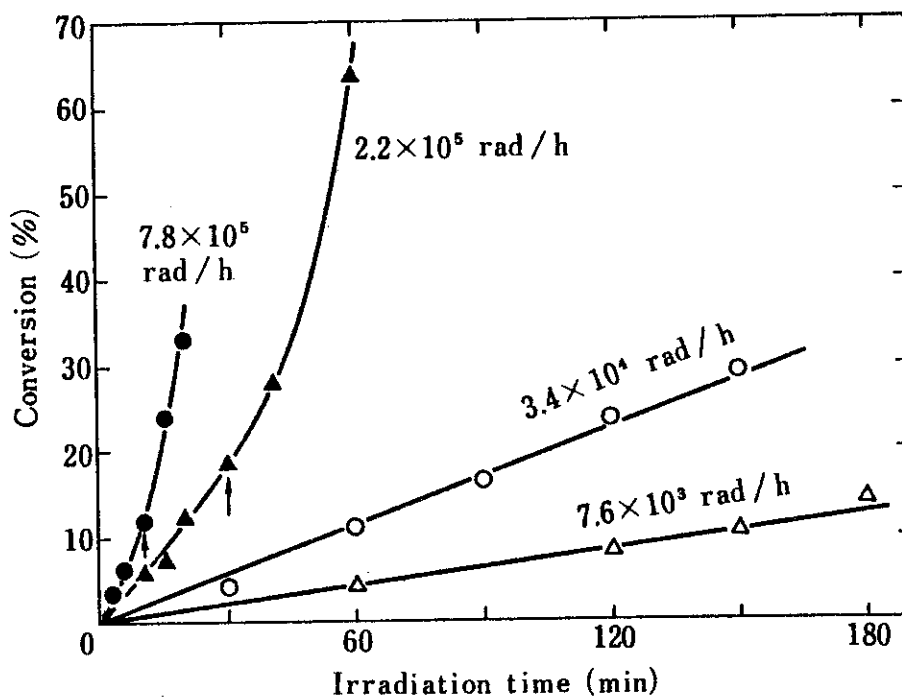


Fig. 4.9 Radiation-induced polymerization of vinylpyrrolidone at different dose rates at 23 °C in pure monomer.

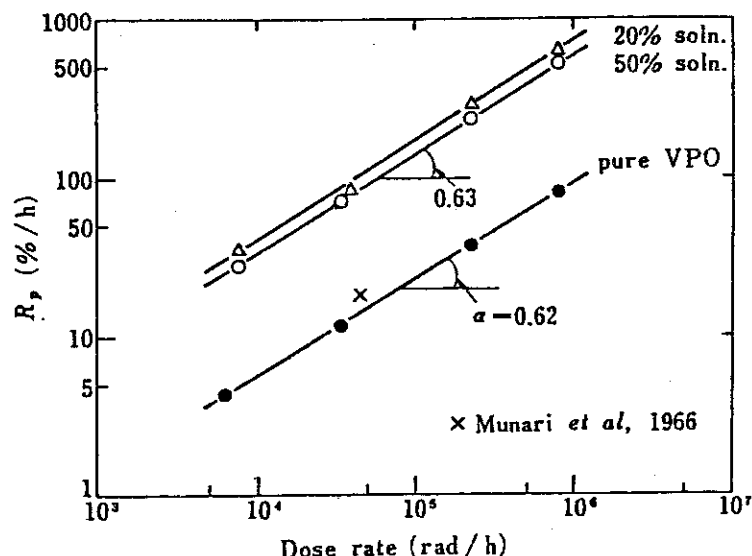


Fig. 4.10 Influence of dose rate on the rate of polymerization of vinylpyrrolidone at 23°C.
 x: Munari's result for γ -ray polymerization of pure vinylpyrrolidone⁸⁾.

次にビニルピロリドンのホモ重合反応で得られたポリマーの分子量を粘度測定より調べた。結果をTable 4.2に示す。線量率を変更し、重合率5~6%と10数%のところ得られたポリマーの粘度平均分子量である。50~60万から数100万の値が得られ、水溶液重合で得られたポリマーの方がやや高い分子量を示した。

Table 4, 2 Molecular weight of polyvinylpyrrolidone obtained by homopolymerization

1. Polymerization of monomer in bulk

Dose rate rad/h	Irradiation time min.	Conversion %	$[\eta]$ ml/g	\bar{M}_n
7.9×10^5	5	6.3	82.2	5.7×10^5
"	10	12.1	87.5	6.3×10^5
2.8×10^5	15	7.4	99.0	8.7×10^5
"	20	12.9	104.2	7.9×10^5
3.4×10^4	45	7.4	128.0	1.2×10^6
"	60	12.1	141.1	1.4×10^6
8.0×10^3	120	7.7	128.7	1.3×10^6
"	150	10.5	128.6	1.8×10^6

2. Polymerization of 50 % solution

2.8×10^5	2	7.2	162.7	1.9×10^6
"	5	18.4	176.6	2.2×10^6
3.4×10^4	5	5.0	203.1	2.9×10^6
"	10	10.9	212.3	3.2×10^6

分子量と線量率の関係を両対数プロットするとFig.4.11が得られる。直線の傾斜は50%水溶液の方が-0.15, 純ビニルピロリドンの方が-0.21であり, 何れもかなり小さい値である。これはモノマーへの連鎖移動がおこり易いためと考えられる。Breitenbachら³⁶⁾はAIBNを用いる20℃におけるビニルピロリドンの触媒重合の実験より, $C_M = 4.0 \times 10^{-4}$ というかなり大きいモノマーへの連鎖移動定数を報告している。

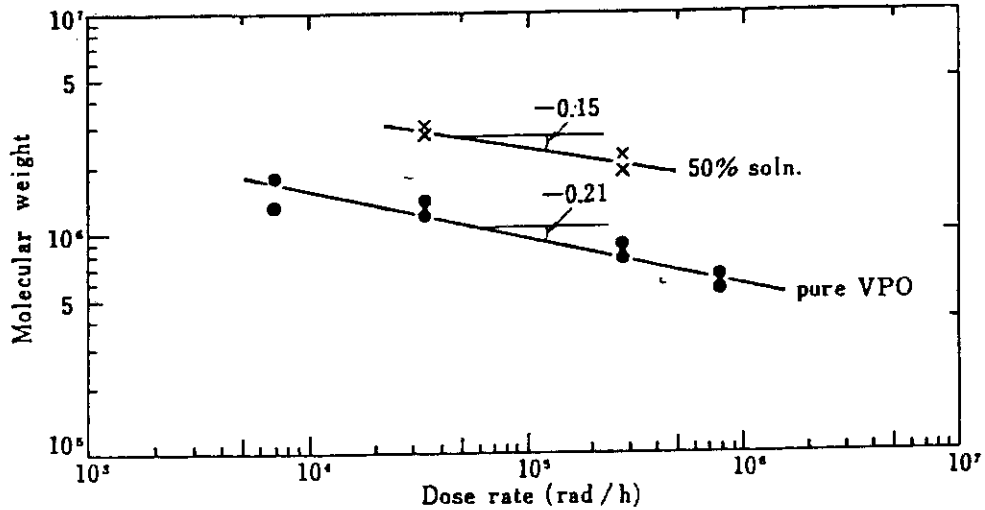


Fig. 4.11 Influence of dose rate by the polymerization of vinylpyrrolidone on the molecular weight polymerized of polymer.

3.6 グラフト繊維の吸湿性および染色性

ビニルピロリドングラフトPET繊維の収湿性を調べた。各グラフト率のサンプルの66%RHならびに94%RHにおける結果をFig.4.12に示す。吸湿率はアクリル酸ナトリウム塩グラフト物には及ばないが, アクリル酸グラフト物よりはかなり大きい値である。これは各ホモポリマーの吸湿性についてすでに報告されている値から予想されるところと一致する。^{37~39)}

なおカチオン染料, 酸性染料についてグラフト物の染色試験を行なったが満足な染色結果は得られなかった。

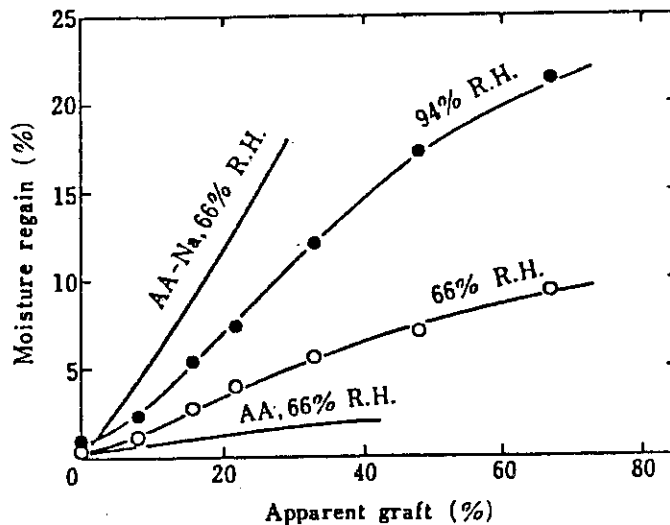


Fig. 4.12 Moisture regain of vinylpyrrolidone graft polyester fibers at 25°C.
(●) 94% R.H., (○) 66% R.H..

4. 総 括

ポリエステル繊維の親水化を目的として、ビニルピロリドンの浸漬法同時照射によるグラフト重合を行ない次の結果を得た。

室温照射では、ポリエチレンテレフタレートの膨潤剤である二塩化エチレンの添加なしにはグラフト繊維は得られなかった。

モノマー濃度20～50%の範囲で、モノマー濃度が高くなるほどグラフト重合速度は小さくなり、したがって多くの実験はモノマー濃度20%で行なった。

モノマー混合液に硫酸銅を添加して繊維外で起こるホモ重合を抑制した。しかしその抑制効果は、すでに報告したアクリル酸、メタクリル酸の場合ほど大きくはなく、ホモポリマーの生成を完全に抑制することは出来なかった。

照射温度20℃～65℃の範囲でグラフト重合速度は温度が高くなる程低下するという結果を得た。

$8.0 \times 10^3 \sim 9.0 \times 10^8$ rad/hのかなり広い線量範囲でグラフト重合速度は線量率のほぼ一乗に比例した。

比較のために行なったビニルピロリドンのホモ重合においては、水溶液の場合も、純モノマーの場合も、重合速度は線量率の0.6乗に比例した。

得られたグラフト繊維の吸湿性はアクリル酸ナトリウムグラフト物には及ばないが、アクリル酸グラフト物よりはかなり大きかった。

5. ポリエステル布へのポリエチレングリコールのメタクリル酸 あるいはアクリル酸ジエステルのグラフト重合

1. 緒 言

前章までにおいて、ポリエステル(PET)繊維の親水化を目的とするグラフト重合について述べた。そこで用いたモノマーは何れも分子内に一個の二重結合をもつモノマーであり、繊維内で円滑にグラフト重合を進行させることに努力が払われた。しかし、このようにして得られたグラフト繊維は耐アルカリ性が悪く、アルカリによりPETの加水分解が起り易くなる。²⁹⁾⁴⁰⁾ AAグラフト繊維の場合、繊維の中心までグラフトしていなくてもPETの大半が加水分解を受け溶解した。これは繊維内部でグラフト反応が起こることにより、アルカリ液が浸入し易くなったためと考えられる。しかも若干時間をかければ繊維内部の中心までモノマーが到達し得るような場合には、グラフト反応が繊維内部の周辺だけにしか起こっていないような場合にも、繊維の内部までアルカリアタックになり、耐アルカリ性が低下すると考えられる。

そこで繊維の内部にはモノマーが浸入せず、外部周辺にだけグラフトすれば耐アルカリ性が損なわれない可能性がある。しかも親水化において、帯電防止性などに関しては表面だけのグラフトで充分なはずである。モノマーが内部に浸入しにくいためには分子量が幾分大きいことが望ましく、また親水性ポリマーが繊維表面に存在しても水に溶けないためには、重合時に橋かけ反応を起こし、不溶になるようなモノマーが望ましい。

本章では、モノマーとしてポリエチレングリコールジメタクリレート及びジアクリレートを取上げた。これらのモノマーは分子内に二個の重合性二重結合を持ち、重合中に橋かけ反応を起こし易く、電子線を用いる親水化処理に好適なモノマーである。本研究においてはエチレングリコール部分の重合度を1から23まで変えてPET布の親水化に対する影響を検討したが、比較的高分子量のジメタクリレート、ジアクリレートはPET繊維内に拡散浸入し難く、そのために繊維表面だけのグラフト反応、いわゆる表面グラフト反応が主として起こると考えられる。この研究においては、PET布に対する膨潤剤を使用せず、意識的に表面グラフトを行うことを目的に実験を進めた。

2. 実験方法

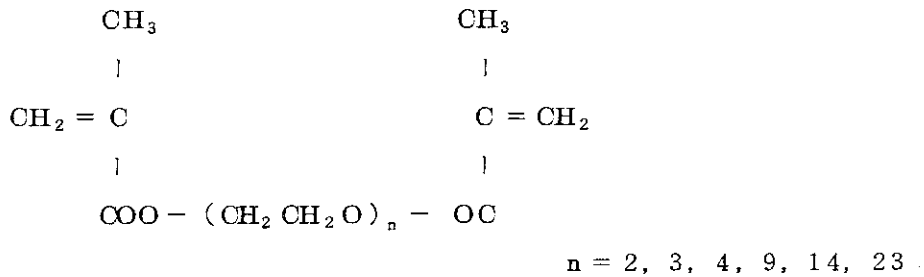
2.1 ポリエステル布

試料として純ポリエチレンテレフタレート試織布を用いた。糊抜き、精練、漂白、ヒートセットをほどこしたもので、使用前に蒸留水で100℃、2時間洗滌した。打込み本数は縦137本/インチ、横72本/インチで共に50番手のものである。目付は0.012 g/cmである。

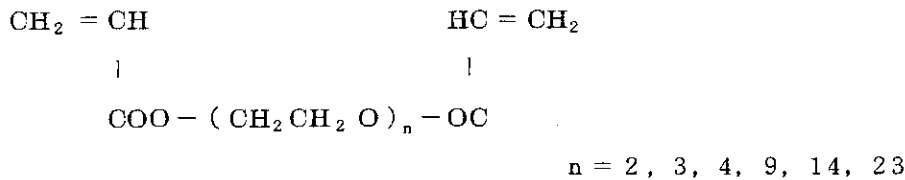
2.2 モノマー

ポリエチレングリコール・ジメタクリレート（以下PEGMAと略記）、ポリエチレングリコール・ジアクリレート（以下PEGMA-Aと略記）は新中村化学社製のNKエステルであり、重合禁止剤としてヒドロキシモノメチルエーテルを60～100 ppm含有しているが、特に重合禁止剤を除去することなく用いた。またメタクリル酸ジエステルと比較のためにモノエステル（PEGMA-M）についても実験した。なおPEGMA, PEGMA-A, PEGMA-Mはそれぞれ下記の構造式を有し、ポリエチレングリコール部分の重合度(n)の異なるものを数種実験に供した。

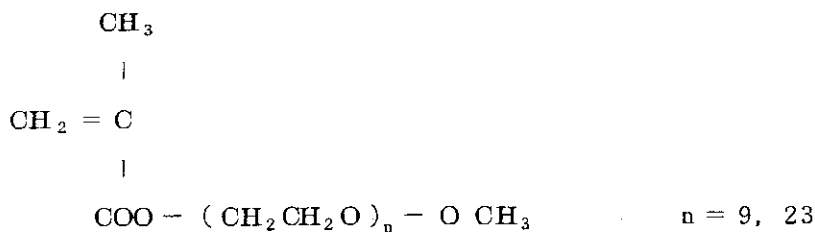
PEGMA



PEGMA-A



PEGMA-M



以下においてPEGMAのn=1のものはPEGMA-1Gというように略記する。なおPEGMA-23G, PEGMA-A23G, PEGMA-M23Gはそれぞれ室温ではワックス状の固体であるが、その他のジエステル、モノエステルはすべて液体であった。

2.3 グラフト重合

グラフト重合は室温及び-65℃で同時照射法で行った。

先ず室温照射の場合について述べる。PET布(10cm×8cm, 約1g)をPEGMA, PEGMA-A, PEGMA-Mなどを5～15%含む溶液に室温(23℃)で約16時間浸漬した。(モノマー溶液の溶媒はエチレングリコール部分の重合度が4以下のPEGMA, PEGMA-A,

PEGMA-M の場合は水溶性が低いので酢酸、それが 9, 14, 23 の場合は水を用いた。酢酸は後述のように -65°C で照射する場合にも溶媒として用いた。) 浸漬後 PET 布を取出し、沓紙の間にはさんで絞り、ポリエチレンを裏打ちしたアルミニウム製の袋に入れ、2 分間窒素置換し、溶封した。これをベルトコンベアに乗せ、バンデグラフ加速器からの 1.5 MeV , $50\mu\text{A}$ の電子線を 23°C で照射した。線量率は 0.16 Mrad/sec であり、ベルトコンベアの手速度は 72 cm/min であった。

以上は室温照射であるが、PET 布にモノマー溶液を含浸後、 -65°C の凍結状態での照射も行った。すなわち、PEGMA あるいは PEGMA-A の酢酸溶液を PET 布に含浸させ、これを予めドライアイスメタノール温度 (-78°C) に冷却した真ちゅうブロック ($15\text{ cm} \times 13\text{ cm} \times 5\text{ cm}$) に乗せ、モノマー液を冷却固化させた。固化モノマーの温度は -65°C であった。これをベルトコンベアに乗せて室温照射と同一条件で電子線を照射した。この際空気の除去は行なわなかった。

室温照射、低温照射共、照射後 70°C で減圧乾燥して重量増加を測定し、原 PET 布に対する重量増加率 (C) を求めた。ついで蒸留水で 2 時間煮沸し、水溶解部分を除去し、乾燥後重量増加を測定し、それをみかけのグラフト率 (D) とした。

2.4 吸水性および吸湿性の測定

吸水性は布面上 2 cm からピュレットより蒸留水を一滴落下させ、布に浸透吸収されてしまいうまでの時間を測定した。浸透するに要する時間が短い程、吸水速度が大きい。

吸湿性は 25°C で $66\% \text{ RH}$, $94\% \text{ RH}$ の雰囲気中における水分吸収による重量増加より決定した。

2.5 摩擦帯電々圧および半減期の測定

京大化研式ロータリースタテックテスター²⁴⁾を用い、温度 $22 \sim 25^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $45 \sim 55\% \text{ RH}$ の条件下で荷重をかけて緊張させたポリエステル布を 1 分間摩擦帯電させ、その帯電々圧を読み取った。ドラムの回転数は 700 回/分 である。ついで摩擦を中止して、帯電々圧の半減する時間を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 室温の電子線照射によるグラフト重合

先ずポリエチレングリコール部分の重合度の異なるポリエチレングリコールジエステル PEGMA および PEGMA-A の溶液をポリエステル布に含浸させ、窒素気化に、 23°C で V.d. G. の電子線を照射した。平均重合度が 4 以下のジメタクリレート、ジアクリレートは共に水溶性が低いので酢酸溶液を、平均重合度がそれぞれ、9, 14, 23 のものは水溶液を用いた。線量率 0.16 Mrad/sec 、総線量 $0.7, 4.0\text{ Mrad}$ の場合の PEGMA 及び PEGMA-A に対するグラフト重合の結果をそれぞれ Table 5.1, および Table 5.2 に示す。

PEGMA の場合、平均重合度の小さい 2 G, 3 G, 4 G は水溶性が低いので酢酸溶液を用い

Table 5.1 Grafting of PEG-dimethacrylate onto polyester fabrics (Impregnation method)
 2G, 3G, 4G ; Monomer : CH₃COOH = 10 : 90
 9G, 14G, 23G ; Monomer : H₂O = 10 : 90
 Dose rate 0.16 Mrad/sec., Irrad. temp. 23°C

Monomer	Dose Mrad	Weight increase % (C)	Apparent graft % (D)	(D/C) x 100 %
2G	0.7	1.5	1.4	93
"	4.0	8.5	7.8	92
3G	0.7	0.9	0.8	89
"	4.0	7.1	7.1	100
4G	0.7	5.2	5.2	95
"	4.0	12.2	11.8	97
9G	0.7	24.5	22.9	94
"	4.0	14.8	14.2	96
14G	0.7	9.7	7.8	80
"	4.0	10.2	9.4	92
23G	0.7	9.1	7.2	79
"	4.0	8.2	7.5	92

Table 5.2 Grafting of PEG-diacrylate onto polyester fabrics (Impregnation method)
 A-2G, A-3G, A-4G ; Monomer : CH₃COOH = 10 : 90
 A-9G, A-14G, A-23G ; Monomer : H₂O = 10 : 90
 Dose rate 0.16 Mrad/sec., Irrad. temp. 23°C

Monomer	Dose Mrad	Weight increase % (C)	Apparent graft % (D)	(D/C) x 100 %
A-2G	0.7	11.2	10.6	95
"	4.0	13.3	12.8	96
A-3G	0.7	10.3	10.0	97
"	4.0	16.6	16.2	98
A-4G	0.7	10.0	9.2	92
"	4.0	11.7	10.9	93
A-9G	0.7	10.8	10.7	99
"	4.0	7.3	7.2	99
A-14G	0.7	6.8	6.4	94
"	4.0	10.6	10.2	96
A-23G	0.7	19.2	16.7	87
"	4.0	14.8	12.5	85

たが、0.7 Mradでの重量増加(C)の値が4 Mradのそれに比べてかなり小さく、0.7 Mradでは重合が充分進んでいないことが想像できる。9 G, 14 G, 23 Gの場合は水溶液を用いたが、0.7 Mrad, 4 Mradに対するCは同程度であり、0.7 Mradで重合はほとんど終わっているようである。沸とう水抽出後の重量増加率、すなわちみかけのグラフト率(D)とCの比率(D/C)×100の4 Mrad照射後の値は90%以上に達し、布上で重合したPEGMAは大部分布上に固定化されることがわかる。これは、モノマーが二官能性であるために重合の進行と共に容易に架橋するためであろう。表には示していないが、布に含浸されたモノマーは1 Mrad以上の照射で全部が完全に重合している。それ故、D/Cはみかけのグラフト効率と呼ばれるものであるが、本研究における9 G, 14 G, 23 Gに関してはモノマー利用率と同一になる。この値が90%以上の大きい値を取る、すなわち、モノマー利用率の高いことがこの系の特徴である。

Table 5.2のPEGMA-Aの場合、平均重合度の低いA-2 G, A-3 G, A-4 Gに対しても、0.7 Mradで重合がかなり進行していることがCの値を4 Mradに対するそれと比べると容易にわかる。すなわち、平均重合度の低いジエステルの場合、ジメタクリレートよりもジアクリレートの方が重合速度が大きいと考えられる。(D/C)×100の値はジアクリレートに対しては23 Gを除いて90%以上であり、23 Gも85%以上であった。(D/C)×100の値はジメタクリレートに比べてジアクリレートの方が若干大きい。ポリアクリレートが架橋型のポリマーであるのに対し、ポリメタクリレートは崩壊型ポリマーであるからという理由によるのかも知れない。

次にモノメタクリレート(PEGMA-M)について行った実験を示す。比較のために同時にジメタクリレートについても実験した。モノエステル、M-23 Gおよびジエステル23 Gに対する結果をTable 5.3に示す。重量増加率はM-23 G, 23 Gに対し、0.7~4 Mradの照射に関して8~9%であるが、沸とう水抽出処理により、M-23 Gは重量増加分の80%近くが抽出除去された。23 Gは逆80%近くが抽出されずに繊維に固定された。すでに述べたように、二官能性モノマーを使った場合は、重合の進行と共に架橋が起こり、沸とう水によっても容易に抽出除去されないと考えられるが、Table 5.3の結果はこの考えをよく支持している。架橋反応の起こらないモノエステルの場合は、ジエステル同様に布上で重合が起こるにしても容易に沸とう水抽出により除去されてしまう。スチレンやアクリル酸などの場合にはいわゆるグラフト重合が起こることから考えると23 Gのように比較的分子量の大きいモノマーはポリエステル繊維内に入らないのではないかと考えられる。

ポリエチレングリコール部分の重合度の小さいM-9 G, 9 Gに対する実験結果をTable 5.4に示す。(D/C)×100の値はモノエステルに対しては20%以下、ジエステルに対しては90%以上であり、その理由はM-23 G, 23 Gに対すると同様に考えられる。

3.2 -65℃の凍結状態での電子線照射によるグラフト重合

PEG-ジメタクリレートおよびPEG-ジアクリレートの溶液を-65℃の凍結状態に保って電子線を照射した。ポリエチレングリコール部分の重合度を種々変えて実験した結果をPEGMAに関してはTable 5.5, PEGMA-Aに関してはTable 5.6に示す。

なお結晶固化状態の照射は、特に窒素置換を行なうことなく、空気の共存下で行なった。

Table 5.3 Grafting of PEG-monomethacrylate or
-dimethacrylate onto polyester fabrics.

Monomer : H₂O = 10 : 90

Dose rate 0.16 Mrad/sec., Irrad. temp. 23°C

Monomer	Dose Mrad	Weight increase % (C)	Apparent graft. % (D)	(D/C) x 100 %
M-23G	0.7	8.2	1.8	22.0
"	2	8.2	1.8	22.0
"	4	9.0	1.8	20.0
23G	0.7	9.1	7.2	79.1
"	2	9.0	7.9	87.8
"	4	8.2	8.5	91.5

Table 5.4 Grafting of PEG-monomethacrylate or
-dimethacrylate onto polyester fabrics.

Monomer : H₂O = 10 : 90

Dose rate 0.16 Mrad/sec., Irrad. temp. 23°C

Monomer	Dose Mrad	Weight increase % (C)	Apparent graft % (D)	(D/C) x 100 %
M-9G	0.7	6.4	1.5	23.4
"	2	4.9	0.9	18.4
"	4	8.3	1.5	18.1
9G	0.7	24.5	22.9	93.5
"	2	13.8	12.8	92.8
"	4	14.8	14.2	95.9

Table 5.6 Grafting of PEG-diacrylate onto polyester fabrics.

A-2G, A-3G, A-4G, A-14G, A-23G ; Monomer :
 $\text{CH}_3\text{COOH} = 10 : 90$
 A-9G ; Monomer : $\text{CH}_3\text{COOH} = 5 : 95$
 Dose rate 0.16 Mrad/sec., Irrad temp. -65°C

Monomer	Dose Mrad	Weight increase % (C)	Apparent graft % (D)	(D/C) x 100 %
A-2G	0.7	11.4	10.8	95
"	4.0	17.3	16.1	93
A-3G	0.7	8.6	8.4	98
"	4.0	15.3	14.2	93
A-4G	0.7	16.4	14.9	92
"	4.0	14.7	13.6	93
A-9G	0.7	6.4	6.1	95
"	4.0	8.6	7.9	92
A-14G	0.7	18.6	15.4	83
"	4.0	16.8	14.8	88
A-23G	0.7	20.5	13.6	66
"	4.0	17.8	13.9	78

Table 5.5 Grafting of PEG-dimethacrylate onto polyester fabrics.

Monomer : $\text{CH}_3\text{COOH} = 10 : 90$
 Dose rate 0.16Mrad/sec., Irrad temp. -65°C

Monomer	Dose Mrad	Weight increase % (C)	Apparent graft % (D)	(D/C) x 100 %
2G	0.7	2.1	1.4	67
"	4.0	16.2	15.1	93
3G	0.7	4.5	4.4	98
"	4.0	14.9	14.0	94
4G	0.7	9.5	8.8	93
"	4.0	21.4	20.3	95
9G	0.7	18.0	16.1	89
"	4.0	20.5	17.8	87
14G	0.7	14.9	9.6	64
"	4.0	16.4	14.2	87
23G	0.7	11.9	8.9	75
"	4.0	14.2	10.6	75

常温液相状態の照射では空気が存在すれば重合反応は著しく妨げられるが、凍結状態では空気の存在が重合をほとんどそ害しない点は大きい特長であり、 -65°C 照射の利点である。表から明らかなように、凍結状態の照射においても、 $10\sim 20\%$ 程度のグラフト率を得ることが出来、容易に架橋重合反応が起こる。しかしながら、このような方法で作られたグラフトPET布は、肉眼的にスポンジ状のポリマーがやや不均一にポリエステル布に固定しているように見える。そのため、布に対する密着性は室温照射グラフト物に比べてよくないので、機械的な力、例えば摩擦などに対して脱落し易い傾向がある。室温照射グラフト布に比べて $(D/C) \times 100$ の値がやや低いものがあるのは、そのためではないかと思われる。

ジメタクリレートに比べてジアクリレートの方が一般に $(D/C) \times 100$ の値が大きい傾向があるのは室温照射の場合と同様であった。

3.3 PEGMAあるいはPEGMA-Aをグラフトしたポリエステル布の帯電性

室温液相状態および -65°C の凍結状態でポリエチレングリコール部分の重合度 n を異にするPEGMAあるいはPEGMA-Aをグラフト重合したポリエステル布の 23°C 、 55% RHにおける摩擦帯電々圧測定結果をFig. 5.1に示す。なお各グラフト布のグラフト率は $8\sim 13\%$ である。 $n=1\sim 9$ までのジメタクリレートグラフト布は未処理ポリエステル布よりも帯電々圧はむしろ高くなっている。 $n=14$ のジメタクリレートで木綿なみの帯電々圧(木綿の帯電々圧は560ボルト)にまで低下し、 $n=23$ のジメタクリレートグラフト布では帯電々圧はさらに減少している。摩擦帯電々圧に及ぼす照射温度の影響は僅かであった。

$n=1\sim 4$ のジアクリレートのグラフトにより、未処理布よりも帯電々圧が増大するが、その程度はジメタクリレートグラフト布よりは少ない。 $n=14$ のジアクリレートで木綿よりは帯電性が小さくなり、 $n=23$ のジアクリレートグラフト布の帯電々圧は木綿のその1/10以下に低下した。この場合も照射温度の影響は少なかった。また同一平均重合度のジメタクリレートとジアクリレートを比べると、後者の方が帯電性の防止に関しては効果が大きいことが図よりわかる。

ジメタクリレートグラフト布、ジアクリレートグラフト布ともに、 n が小さいものは吸湿性が小さく、したがって処理布の電気抵抗が大きい。この測定では摩擦する相手の布はポリエステル布であるから、未処理のポリエステル布同志の場合に比べ、 n の小さいジメタクリレートあるいはジアクリレートをグラフトした布の方が、摩擦帯電々圧が高くなったものと考えられる。

次に帯電効果が現れる $n=9, 14, 23$ のジメタクリレート、ジアクリレート処理布について、帯電々圧とグラフト率の関係をFig. 5.2, Fig. 5.3, Fig. 5.4, Fig. 5.5に示す。

Fig. 5.2は $n=9$ のPEGMA-Aグラフト布の帯電性に関するものである。グラフトにより、未処理布に比べて帯電性は低下し、かろうじて木綿程度の帯電性が得られている。またグラフト率を増しても帯電性はそれ程改善されない。 23°C と -65°C の照射では、 23°C の方がやや良好な結果を示しているようである。

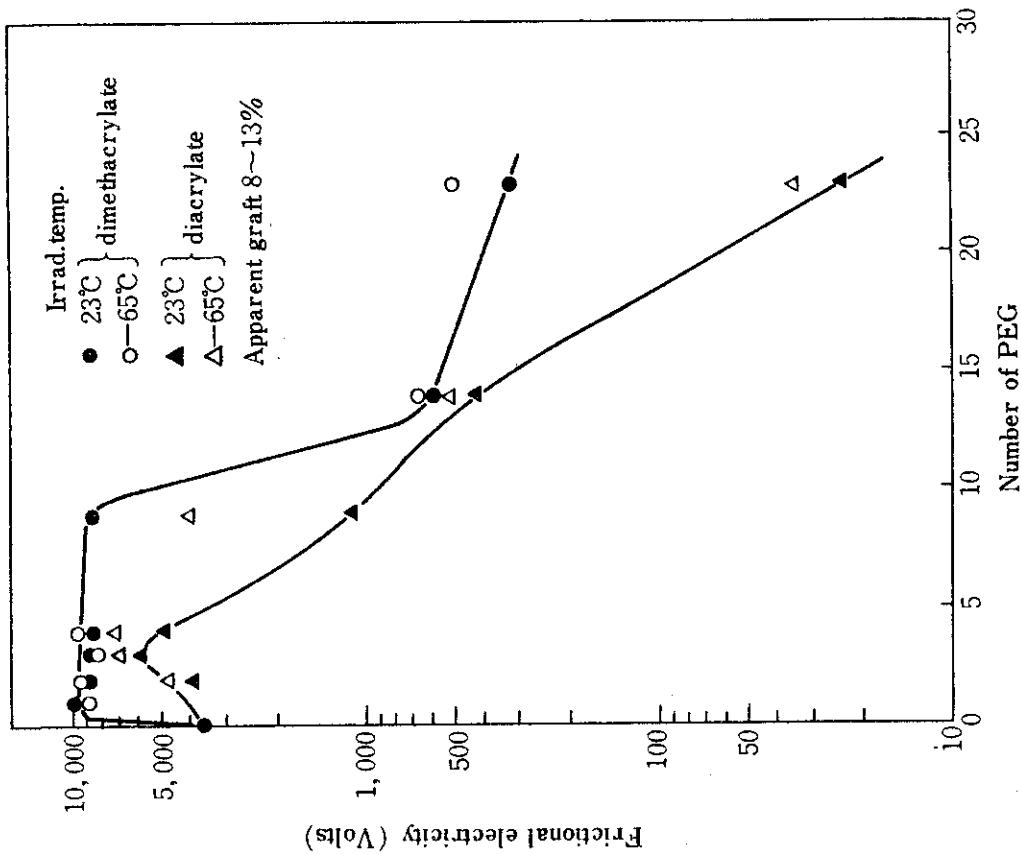


Fig. 5.1 Influence of the degree of polymerization of PEG-block in PEG-dimethacrylate and -diacrylate on the frictional electricity (at 23°C, 55% R.H.) of polyester fabrics grafted with these PEG-esters.

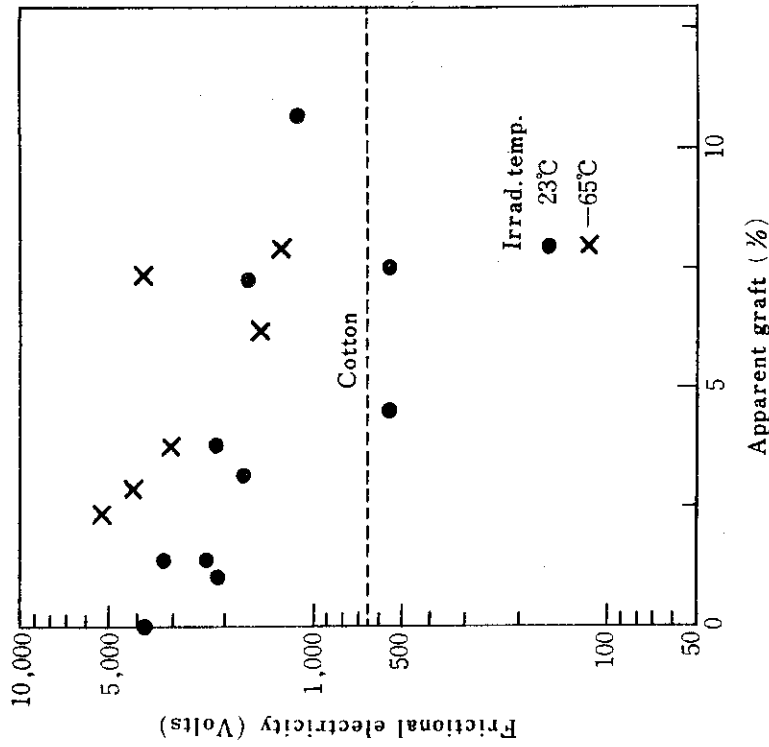


Fig. 5.2 Frictional electricity of PEG-diacrylate (A-9G) graft polyester fabrics at 23°C, 55% R.H.

Fig. 5.3は $n = 14$ の PEGMA グラフト布の帯電性に関するものである。グラフト率 1~3% で帯電性は著しく低下し、木綿の帯電々圧以下となる。それ以上グラフト率を増加しても、帯電々圧はほとんど低下しない。また、照射温度の差異の影響もみられなかった。

Fig. 5.4は $n = 14$ の PEGMA-A グラフト布の帯電性に関するものである。 $n = 9$ のジメタクリレートの場合と同様 1~3% のグラフト率で帯電々圧は木綿のそれ以下にまで改善される。常温でグラフトしたものはグラフト率をさらに増加しても帯電々圧はほとんど低下しない。-65℃ の凍結状態で照射処理した布は 10% 以上のグラフト率で帯電々圧が 100 ボルト程度にまで低下することが認められた。

Fig. 5.5は $n = 23$ の PEGMA, PEGMA-A, PEGMA-M をグラフトしたポリエステル布の帯電性に関するものである。

モノメタクリレートの場合も、約 1% のグラフト率で木綿以下の帯電々圧にまで低下する。ジメタクリレートよりも、モノメタクリレート、ジアクリレートの方が、帯電防止には効果がすぐれている。照射温度の影響はほとんどみられなかった。またジアクリレートの場合はグラフト率の増加と共に帯電々圧は低下し、グラフト率 10% で帯電々圧は 20~30 ボルトになった。

$n = 9$ および 23 の PEG-モノメタクリレートのグラフト布に関して、含浸溶液の溶剤として水を使用した試料と、ポリエステル布の膨潤剤である二塩化エチレンを使用した試料の摩擦帯電々圧を測定した結果を Fig. 5.6 に示す。M-9G の場合はグラフト率が 4~5% をこえないと木綿なみの帯電性にならないが、M-23G の場合は 1~2% のグラフト率で木綿なみにまで帯電々圧が低下した。

以上の結果から、帯電防止効果は、ジメタクリレートジアクリレート、モノメタクリレートの種類の差よりも、もっぱら PEG ブロックの重合度に支配され、 $n = 14, 23$ 共にグラフト率 2~5% で木綿なみの帯電性が得られることが明らかになった。

3.4 PEGMA, PEGMA-A, PEGMA-M グラフト布の吸水性

ポリエステル布に水滴を滴下し、その吸水性 (wicking) を測定した。Table 5.1 および Table 5.2 の条件で 23℃ の照射により n を異にする PEGMA あるいは PEGMA-A をグラフトした PET 布の吸水性を Table 5.7 に示す。

原 PET 布の吸水に要する時間は 180 秒以上であったが、ジメタクリレート、ジアクリレート共に、 n が 4 以下のものの吸水時間は 180 秒以上であった。 $n = 9, 14, 23$ では吸水時間は 100 秒以下になり、親水化の効果が認められる。

そこでグラフト率と吸水に要する時間との関係を調べた。

Fig. 5.7は PEGMA-A-9G に対する実験結果である。吸水時間に関しては照射温度の影響が顕著に認められる。すなわち、23℃ 液相状態での照射では、1% 程度のグラフト率で吸水時間は 1 分以内まで低下するが、グラフト率が 3% を超えると吸水時間は増大する。しかしながら -65℃ の凍結状態の照射では、グラフト率 10% まですべて吸水時間は 50 秒以下であった。

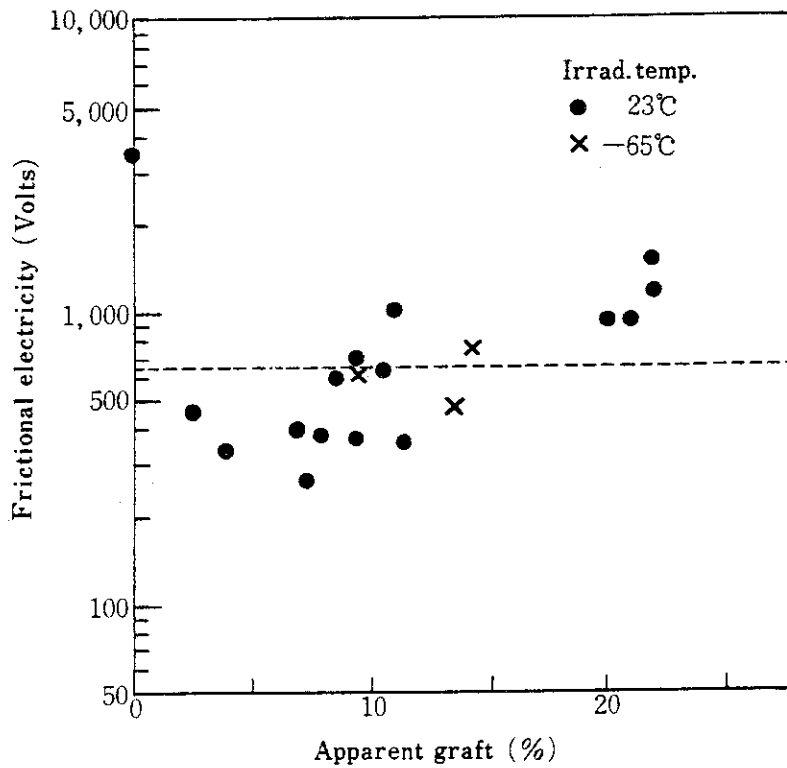


Fig. 5.3 Frictional electricity of PEG-dimethacrylate (14G) graft polyester fabrics at 23°C, 55% R.H.

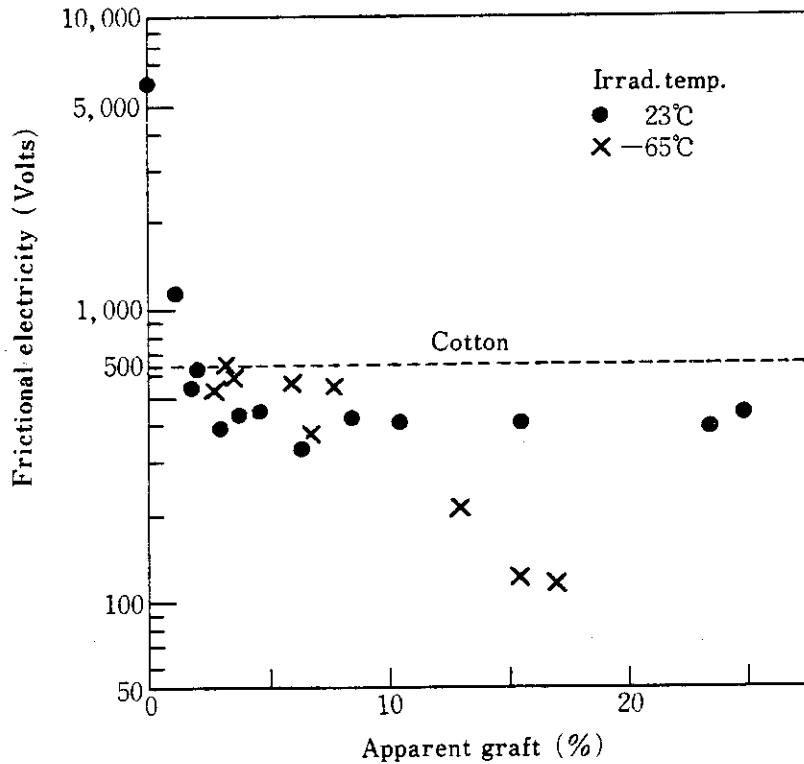


Fig. 5.4 Frictional electricity of PEG-diacrylate (A-14G) graft polyester fabrics at 23°C, 55% R.H.

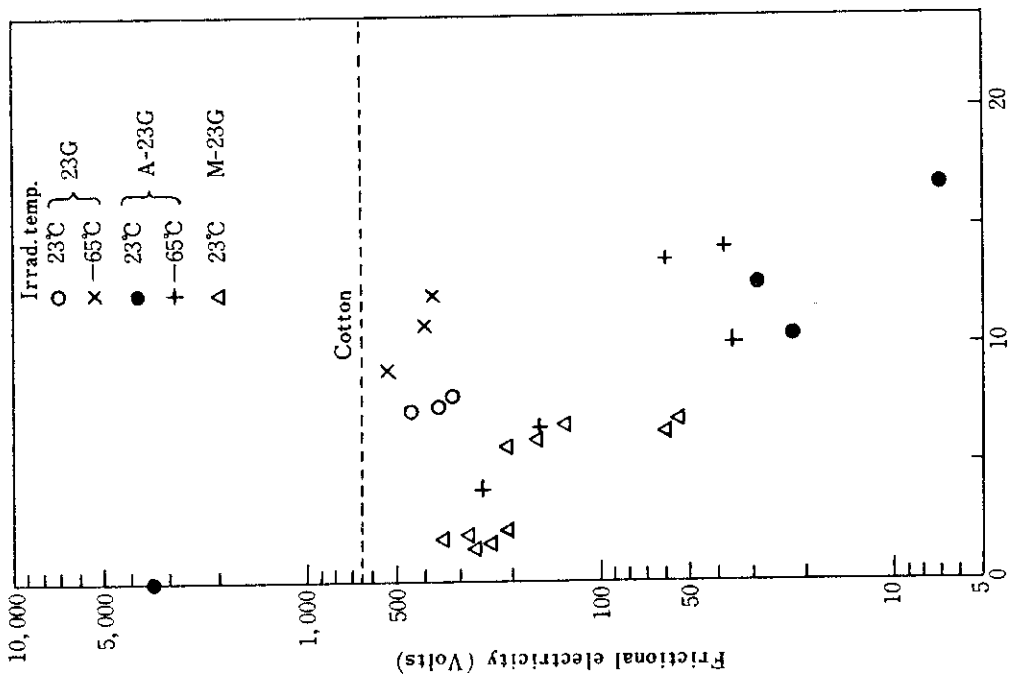


Fig. 5.5 Frictional electricity of PEG-dimethacrylate (23G) (○, ×) -diacrylate (A-23G) (●,+) and monomethacrylate (M-23G) (△) graft polyester fabrics at 23°C, 55% R.H.

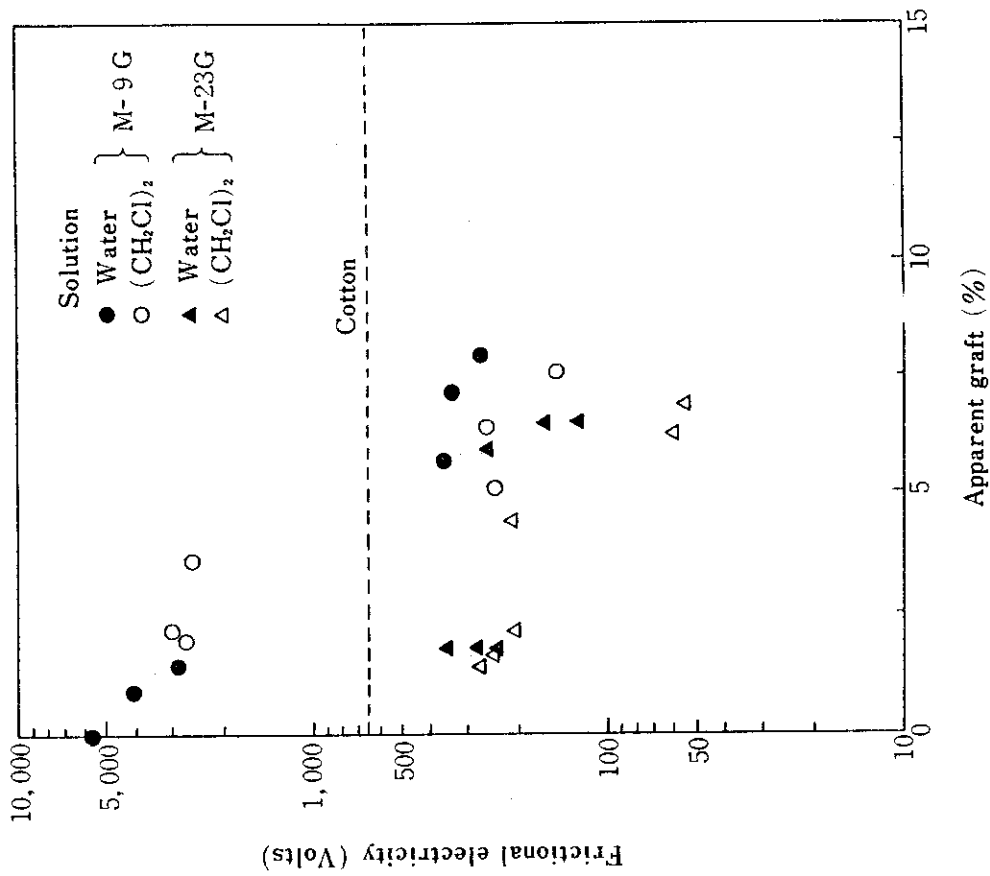


Fig. 5.6 Frictional electricity of PEG-monomethacrylate (M9G) (●, ○) and (M-23G) (▲, △) graft polyester fabrics at 23°C, 55% R.H.

Table 5.7 Wicking test of PEG-dimethacrylate and -diacrylate graft polyester fabrics

a. PEG-dimethacrylate			
Monomer	Apparent graft ¹⁾ %	Wicking time sec	Wicking time sec
2G	1.4	> 180	> 180
"	7.8	> 180	> 180
3G	0.8	> 180	> 180
"	7.1	> 180	> 180
4G	5.2	> 180	> 180
"	11.8	> 180	> 180
9G	22.9	54, 84, 132	
"	14.2	36, 29, 25	
14G	7.8	49, 92, 53	
"	9.4	22, 16, 23	
23G	7.2	44, 43	
"	7.5	14, 22, 26	
b. PEG-diacrylate			
A-2G	10.6	165, 150, > 180	
"	12.8	> 180, 158	
A-3G	10.0	> 180	
"	16.2	> 180	
A-4G	9.2	> 180	
"	10.9	> 180	
A-9G	1.3	23, 39, 17	
"	1.2	34, 46, 44	
A-14G	1.1	50, 80, 64	
"	2.0	20, 18, 21	
A-23G	16.7	14, 16	
"	12.5	48, 90, 19	
Original polyester	0	500	

1) Grafting conditions are shown in TABLE 1 for PEG-dimethacrylate and in TABLE 2 for PEG-diacrylate.

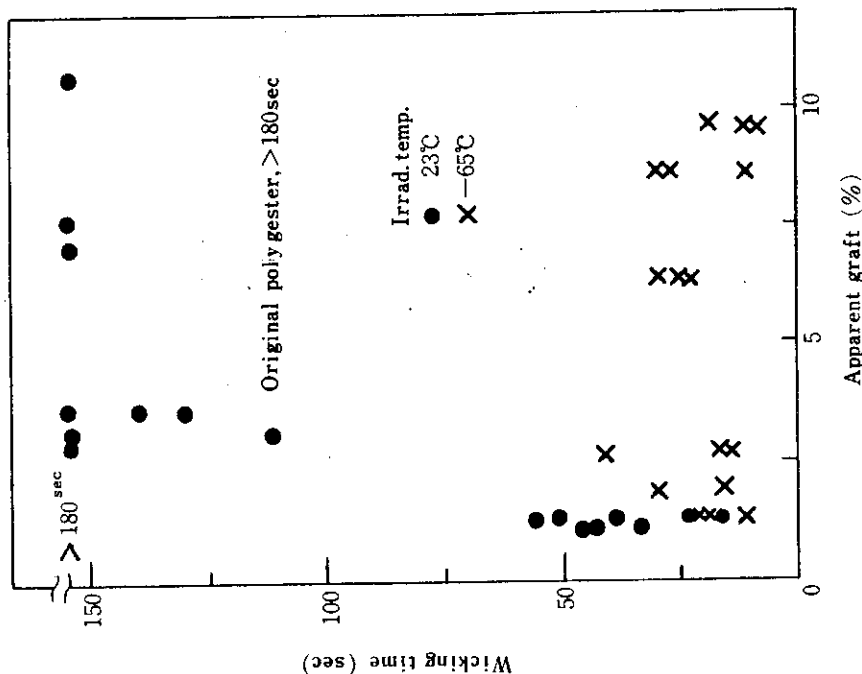


Fig. 5.7 Wicking time (time required for a droplet of water to be absorbed to fabric when it is placed on a surface of the fabric) of PEG-diacrylate (A-9G) graft polyester.

同様な結果が Fig.5.8, Fig.5.9 に示すごとく, PEGMA-14G, PEGMA-A-14G の場合にもみられた。布に対する水滴の吸収速度は, 布の物理的構造に大きく支配され, 毛管現象が働いていることが知られている。23℃で照射した場合はグラフト率が高くなると, 織物の目がつまり水の吸込みが悪くなるのであろう。念のために, PEGMA-14G のフィルムを作成し, 水滴吸収速度を測定したが, 吸水時間は180秒以上であった。

これに対し, 凍結状態で照射した場合は布の表面に多孔性の構造のポリマーを形成し, 水滴吸収に有効に寄与するものである。

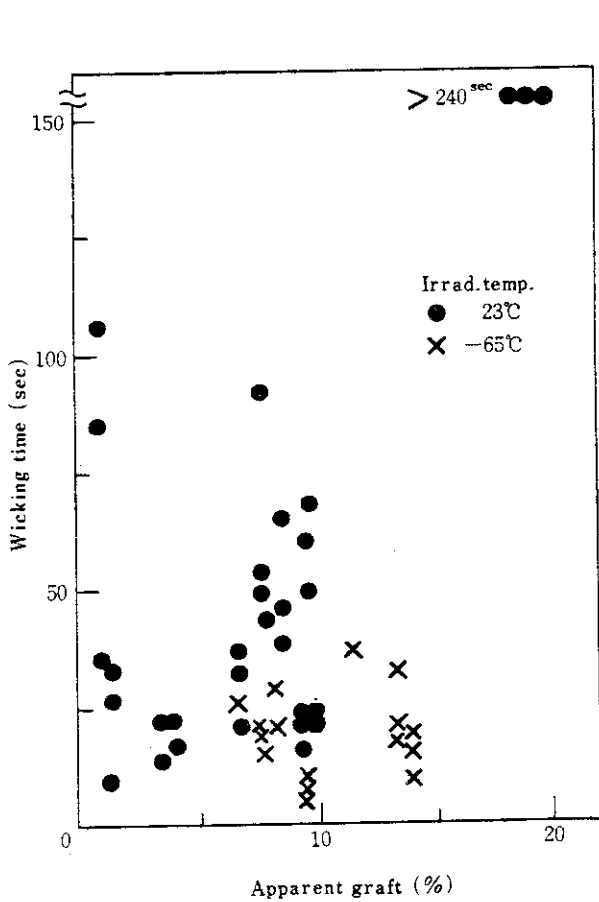


Fig. 5.8 Wicking time of PEG-dimethacrylate (14G) graft polyester fabrics.

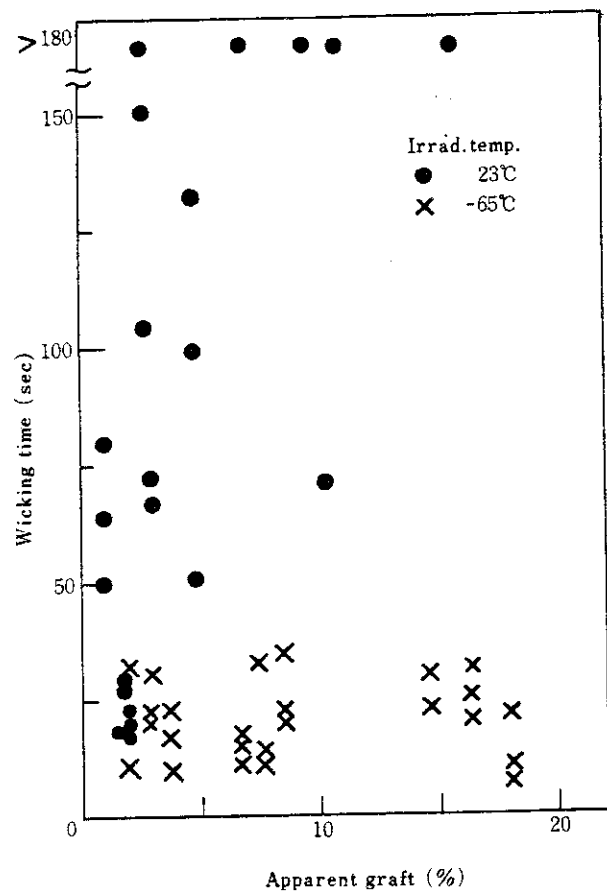


Fig. 5.9 Wicking time of PEG-diacrylate (A-14G) graft polyester fabrics.

Fig. 5.10 は $n = 23$ のジメタクリレート, ジアクリレート, モノメタクリレートのグラフト布に対する水滴吸収速度測定の結果である。この場合には, 照射温度による差異はほとんどみられず, 23°C 照射で, グラフト率が高くなると水滴吸収が悪くなるという現象はみられなかった。これは $n = 23$ になるとジメタクリレート, ジアクリレートポリマー自体による吸水性が大きくなるためであろう。

Fig. 5.11 および Fig. 5.12 は含浸溶液の溶媒として水あるいは二塩化エチレンを用いた場合のモノメタクリレートグラフト布の吸水性を示す。

Fig. 5.11 は $n = 9$ のモノエステル, M-9G, Fig. 5.12 は $n = 23$ のモノエステル, M-23G に対する結果である。いずれも, 二塩化エチレンに比べて水を用いた方がすぐれた水滴吸収特性を示す。二塩化エチレンは PET の膨潤剤であり, 疎水性のポリエステルに対して水を用いる場合に比べて水滴吸収特性が悪いのは, 布表面のポリマーの存在状態と関連があると考えられるが, その理由を明らかにするにはさらに研究が必要であろう。

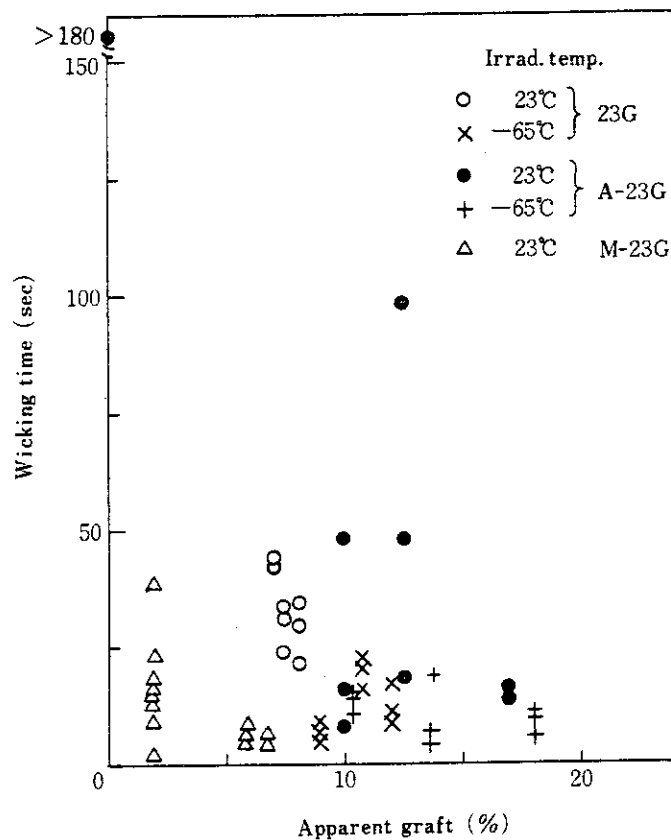


Fig. 5.10 Wicking time of PEG-dimethacrylate (23G) (o, x), -diacrylate (A-23G) (•, +) and -monomethacrylate (M-23G) (Δ) graft polyester fabrics.

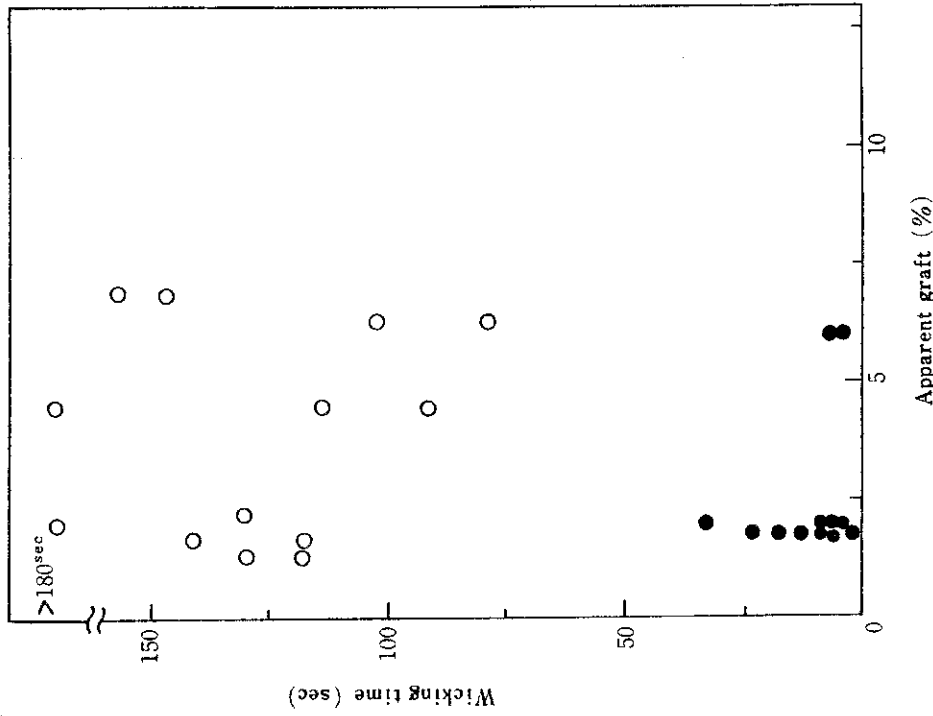


Fig. 5.12 Wicking time of PEG-monomethacrylate (M-23G)

graft polyester fabrics using aqueous solution (●) and ethylene chloride solution (○) of the monomer.

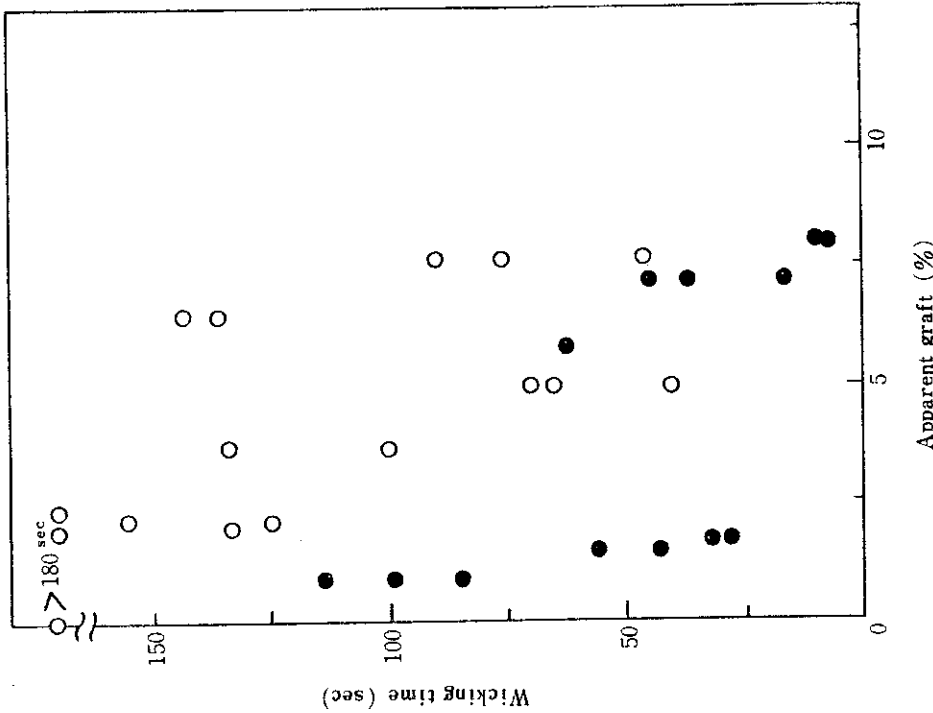


Fig. 5.11 Wicking time of PEG-monomethacrylate (M-9G)

graft polyester fabrics using aqueous solution (●) and ethylene chloride solution (○) of the monomer.

3.5 PEGMA ポリマーおよび PEGMA-A ポリマーの吸湿性, 水膨潤性

次に PEGMA および PEGMA-A ホモポリマー自体の吸湿性, 水膨潤性について調べた。試料は, 約 1 mm の厚さのくぼみのあるアルミ枠にモノマーを流し込み, マイラーフィルムで覆って空気を遮断した状態で V. d. G. 加速器よりの電子線を 4 Mrad 照射して作成した。照射後沸とう水で 2 時間抽出して未反応のモノマーを除き, 乾燥して実験に供した。いずれも 4 Mrad の照射でほぼ完全に重合しており, 沸とう水抽出してもほとんど重量減少はなかった。

Fig. 5.13 および Fig. 5.14 は 66% RH および 94% RH における吸湿性を示す。

PEG ブロックの重合度が増大すると吸湿性も高くなり, 重合度が 14, 23 になるとほぼ木綿なみの吸湿性を示す。

次にこれらのジエステルホモポリマーを 23°C の水に一夜浸漬した場合の膨潤度を Fig. 5.15 に示す。水膨潤度についてもジメタクリレートポリマーに比べジアクリレートの方が高く, 両者とも予想通りオリゴマーブロックの重合度にほぼ比例して膨潤度が大きくなっている。

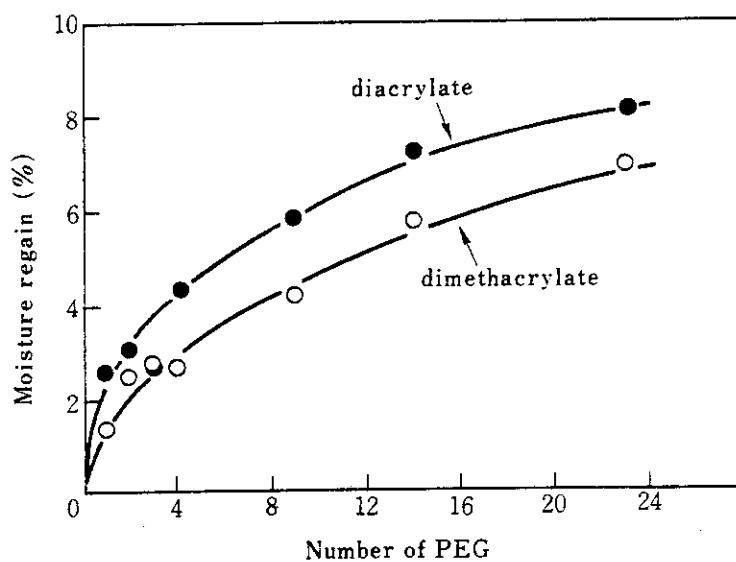


Fig. 5.13 Moisture regain of PEG-dimethacrylate (○) and -diacrylate (●) homopolymers at 23°C, 66% R.H.

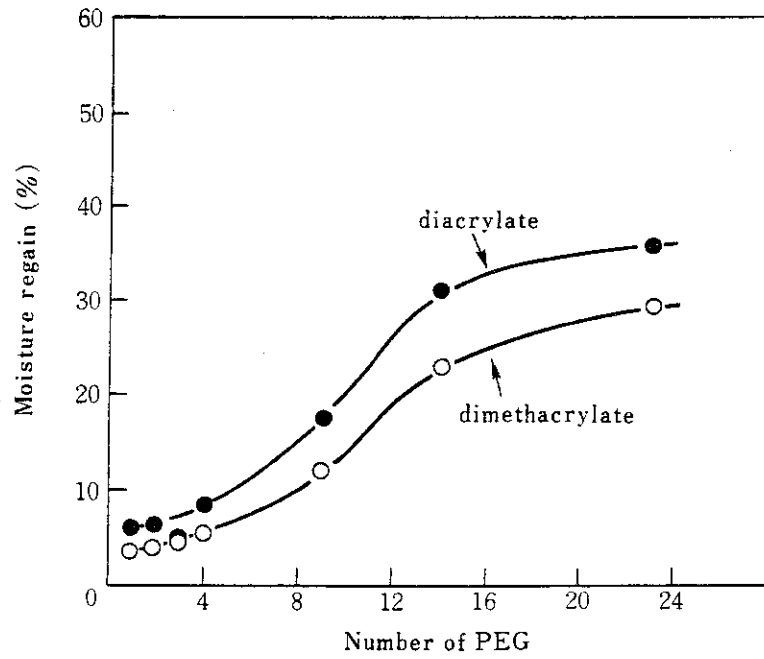


Fig. 5.14 Moisture regain of PEG-dimethacrylate (○) and -diacrylate (●) homopolymers at 23°C, 94% R.H.

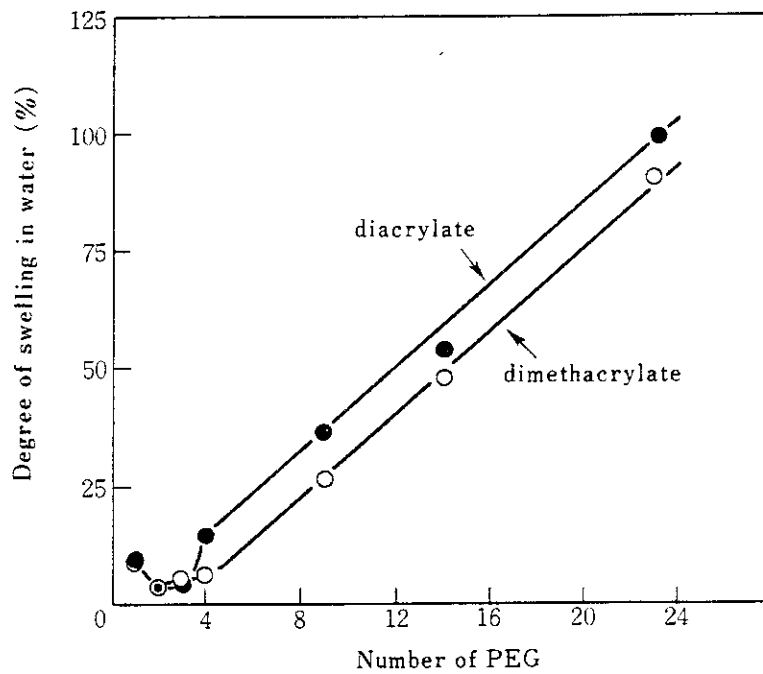


Fig. 5.15 Swelling of PEG-dimethacrylate (○) and -diacrylate (●) homopolymers in water at 23°C.

3.6 PEGMAおよびPEGMA-Aグラフト ポリエステル布の吸湿性

Fig. 5.16 には $n = 14$ のジメタクリレートならびにシアクリレートを 23°C の液相含浸状態ならびに -65°C の凍結固相状態でグラフト重合したポリエステル布の $66\% \text{RH}$, $94\% \text{RH}$ における吸湿性を示す。予想通り、同一グラフト率ではジメタクリレートグラフト布に比べて、シアクリレートグラフト布の方が吸湿性が高い。照射温度は吸湿性に影響を及ぼしていない。

Fig. 5.17 は 23°C ならびに -65°C で PEGMA-A-23G をグラフトし、グラフトポリエステル布の吸湿性を $66\% \text{RH}$ および $94\% \text{RH}$ で測定した結果を示す。照射時の温度、相の違いはやはり吸湿性に影響していない。

Fig. 5.18 には PEGMA-14G ($n = 14$) をグラフトした PET 布の吸湿性をビニルピロリドン (VPO) アクリル酸 (AA), メタクリル酸 (MAA) グラフト布のそれと比較して示した。

PEGMA グラフト布の吸湿性は 20% 程度のグラフト率では木綿に及ばず、また VPO, AA および MAA グラフト布に比べてもやや小さいことがわかる。

3.7 PEGMA グラフト布の染色性

$n = 14$ の PEGMA を 30% 程度までグラフトした PET 布のカチオン染料 Sevron Brilliant Red B に対する染色性を調べたが、満足な染色性は得られなかった。

分散染料, Eastman Polyester Red B で 120°C における染色試験を行なったが良好な染色性を示すことがわかった。

3.8 PEGMA グラフト布の機械的性質

PEGMA-14G をグラフトした PET 布の強伸度, 引裂き強度をインストロン試験機を用い、 23°C , $65\% \text{RH}$ の条件で測定した。実験結果を Table 5.8 に示す。

表から明らかなように、PEGMA-14G の 39.7% までのグラフト率の試料について、強度、伸度、引裂き強度とも、未処理試料のそれに近い値を示す。すなわち、グラフト重合により強度的性質はほとんど影響を受けていないことがわかる。

3.9 PEGMA および PEGMA-A グラフト布の耐アルカリ性

PEG ブロックの重合度を異にする PEGMA, PEGMA-A を用いるグラフト布について耐アルカリ性を調べたが何れも満足であった。

以上の実験から明らかなように PEG-ジエステルのグラフト重合による親水化においては、 $n = 14, 23$ のものが有効であった。これらジエステルグラフト布の吸湿性はビニルピロリドン、アクリル酸、メタクリル酸グラフト布よりも低いにもかかわらず、すぐれた帯電防止性、吸水性を示す。これらのジエステルは PEG ブロックの重合度が大きいために PET 繊維の内部に侵入せず、主として繊維間、繊維の表面に存在し、架橋化した構造のポリマーを形成する。したがって溶剤に対して不溶化し、繊維上に固定されると考えられる。アクリル酸グラフト物と異なりすぐれた耐アルカリ性を示す²⁸⁾ことは、PEG-ジエステルポリマーが繊維の内部に侵入せず、もっぱら繊維表面に存在するという考えを支持している。

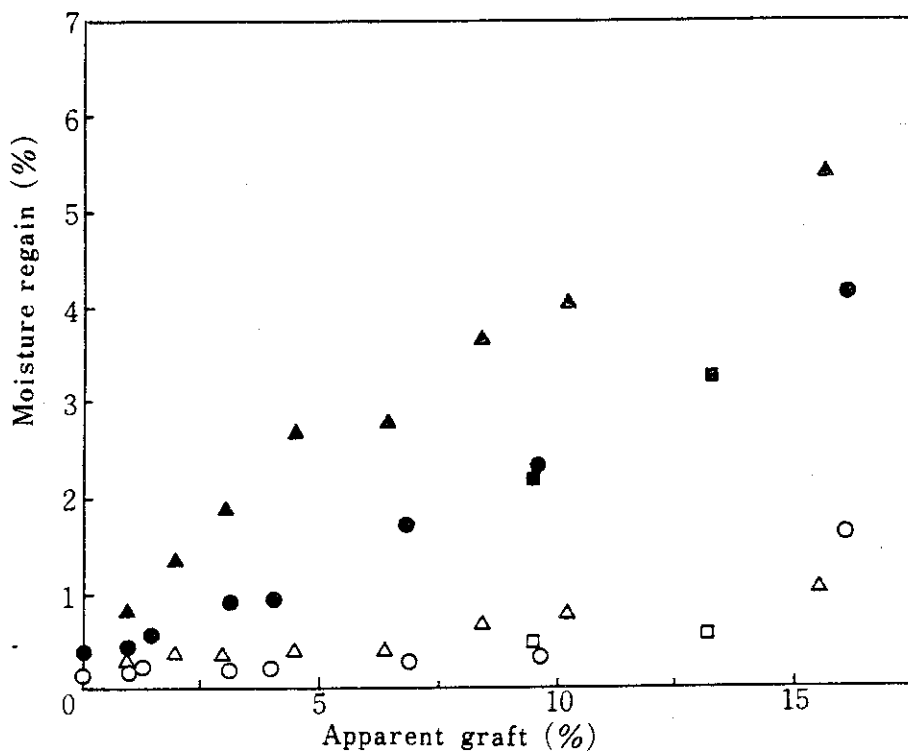


Fig. 5.16 Moisture regain of PEG-dimethacrylate (14G) and -diacrylate (A-14) graft polyester fabrics at 23°C, 66% R.H. and 94% R.H. PEG-dimethacrylate, grafted at 23°C (○, ●) and at -65°C (□, ■); PEG-diacrylate, grafted at 23°C (Δ, ▲). Open symbols, moisture regain at 23°C, 66% R.H.; Solid symbols, moisture regain at 23°C, 94% R.H.

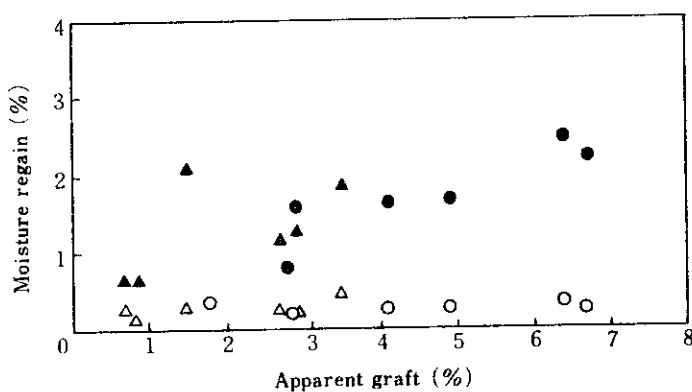


Fig. 5.17 Moisture regain of PEG-diacrylate (A-23G) graft polyester fabrics polymerized at 23°C (○, ●) and at -65°C (Δ, ▲). Open symbols, moisture regain at 23°C, 66% R.H.; solid symbols, moisture regain at 23°C, 94% R.H..

Table 5.8 Mechanical properties of PEGMA-14G graft polyester fabrics.

Apparent graft %	Thickness mm	Tensile strength ^a kg	Elongation %	Tearing strength kg
0	0.25	46	35.3	1.3
3.7	0.24	45	33.5	1.3
8.5	0.25	44	34.8	1.3
11.6	0.25	51	37.3	1.8
39.7	0.26	49	36.8	1.3

Tensile : test piece 4 cm x 2.5 cm, 50%/min.

Tearing : test piece 6 cm x 2.5 cm, 10 cm/min.

Measurements were carried out in warp direction of the fabric.

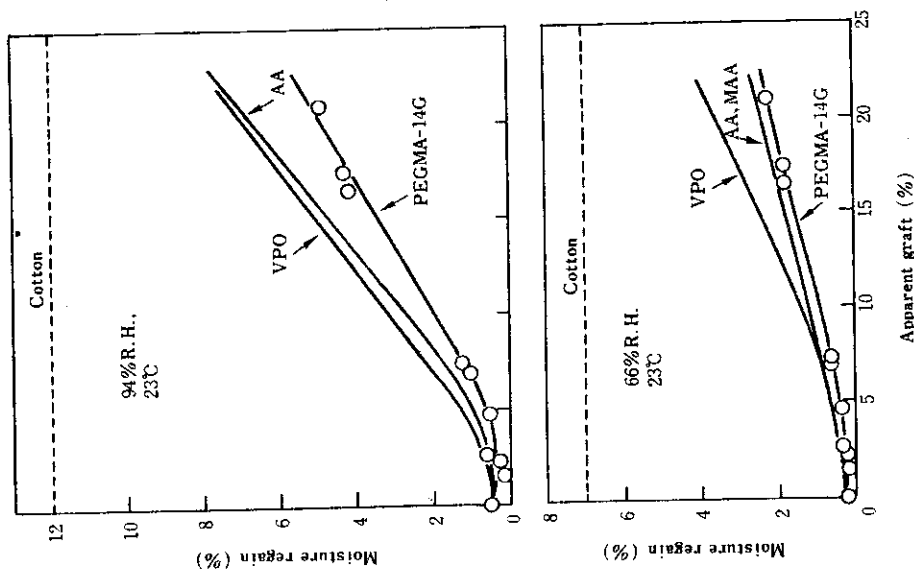


Fig. 5.18 Moisture regain of PEG-dimethacrylate (14G) graft polyester fabrics compared with those of acrylic acid, methacrylic acid and vinyl pyrrolidone grafts.

このことを確かめるために電子顕微鏡による観察を行ったがPEG-ジエステルポリマーが繊維表面や繊維間に付着して存在することがみとめられた。

4. 総 括

分子内に一個の二重結合をもつモノマーを繊維内でグラフト重合させて親水化したグラフトPET繊維は耐アルカリ性が低下することが明らかになった²⁸⁾ので、表面グラフトを目的として、PET布にPEGオリゴマーブロックの重合度 $n = 1, 2, 3, 4, 9, 14, 23$ のジメタクリレート、ジアクリレートを電子線照射によりグラフト重合し、得られたグラフト布の親水性を検討した。

グラフト重合は含浸法同時照射を用いた。23℃の照射において、PEG-ジエステルは1～4 Mradの照射で90%以上のモノマー利用率で容易に10%程度のグラフト率を得ることが出来た。-65℃の凍結状態の照射においても、23℃の照射と同程度のグラフト重合速度、モノマー利用率であった。凍結状態の照射は、空気存在下においても容易にグラフト重合がおこるといふ利点がある。

親水化の程度はグラフト布の摩擦帯電、水滴吸収、吸湿性などによって調べた。

摩擦帯電性の防止にはジメタクリレート、ジアクリレート共 n の大きい方が有効であり、ジメタクリレートよりジアクリレートの方が有効であった。 $n = 9$ のジアクリレート、 $n = 14, 23$ のジメタクリレート、ジアクリレートのグラフトにより2～5%のグラフト率で木綿なみにまで帯電率 ψ が低下した。 n の小さいジメタクリレート、ジアクリレートでは帯電防止に有効ではなかった。帯電性に及ぼす照射温度の影響はほとんど認められなかった。

水滴吸収性は $n = 9, 14, 23$ のジメタクリレート、ジアクリレートでは1～2%のグラフト率で大いに改善された。-65℃の凍結状態で照射したものの方が特にグラフト率が大きい場合にはすぐれていた。 n の小さいものでは効果は認められなかった。

グラフトPET布の強伸度、引裂強度は未処理PET布のそれと同じであった。

グラフトPET布の耐アルカリ性は $n = 2 \sim 23$ の何れのPEG-ジエステルの場合も低下していないことを確かめた。

これらの結果はPEG-ジエステルがPET繊維内部に浸入せず、繊維表面で重合架橋化し、不溶性のポリマーを形成しているためと考えられる。

6 放射線によるポリエステル繊維の塩素化

1. 緒 言

ポリエチレンテレフタレート（以下PETと称する）繊維を難燃化することは現在の繊維化学の課題の一つであり、種々の方法が提案されている。従来知らされているのは難燃化成分として有機りん化合物、有機含ハロゲン化合物をそれぞれ単独で、あるいは両者を併用して繊維に含有せしめるなどの方法である。^{41) ~ 42)}

一方高分子の放射線塩素化は連鎖機構で起こるので効率のよい反応であることが知られている。^{40) ~ 42)} ポリエステル繊維を放射線法により直接塩素化できれば、難燃化改質することが出来ると期待できる。

放射線による塩素化反応は、低分子化合物についてはかなりの報告^{47) ~ 51)}があるが高分子材料の塩素化についての研究は比較的少ない。PET繊維に対する放射線塩素化反応については、 γ 線前照射ポリマーの塩素との反応の報告⁵²⁾中にPETにおいては塩素含有率6%程度の繊維が得られることが述べられているが、他に報告はほとんどない。

この研究の目的は、気相状態の塩素中でPET繊維を照射して、どの程度塩素化反応が起こるのか、さらにまた、このような直接塩素化によってPET繊維がどの程度難燃化（耐炎化）できるかを知ることにある。

2. 実験方法

2.1 試料及び試薬

試料のPET繊維は、フィラメントおよび織布の形態のものである。フィラメントは本論文においてこれまでに用いた市販の延伸繊維と同様のものであるが、デニール数がやや小さく、50d/24fである。織布は前章で用いたものと同様である。試料は何れも蒸留水で1時間以上煮沸洗浄して精製した後実験に供した。塩素ガスは製鉄化学社製の純度99.1%と称するもので、そのまま使用した。反応の際にPETの膨潤剤として用いた1,1,2,2-テトラクロロエタンは市販特級品をそのまま使用した。

2.2 塩素化反応

PETのフィラメントまたは布、約0.2g~2gを内容積1ℓまたは3ℓの三方コックジョイント付ガラス製反応容器に入れ、先ず窒素ガスを5分間通じて、容器内部の空気を窒素ガスで置換し、ついで塩素ガスを10分間通過させた。反応容器は大気圧より僅かに高い程度の圧力で塩素ガスが充填される。ついでコックをまわして容器を密閉し、⁶⁰Co-2000Ciよりの γ 線を室温（20~23℃）で照射し、気相状態で塩素化反応を行なった。

2.3 塩素含有率の決定

塩素反応後、試料を蒸留水で煮沸洗浄して、塩素含有率の測定に供した。塩素含有率は、塩素化が付加反応によりおこると仮定して、塩素化による重量増加より求めた。なお念のために一部の試料について、柳本製微量ハロゲン分析装置MX-3型を用いて塩素含有率を分析した。両法によって求めた塩素含有率を比較してTable 6.1に示す。重量増加法の値が元素分析値よりやや高めの傾向がみとめられるがほぼ同じ値が得られている。従って実験の簡便さと迅速性を考慮して、本報では重量増加測定より塩素含有率を求めた。

Table 6.1 Determination of chlorine content of radiation-chlorinated polyester fabric.

Sample No.	Dose ^{a)} Mrad	Cl content, %	
		From weight increase	From elemental analysis ^{b)}
0	0	0	0
1	1.06	8.2	7.2
2	1.86	12.4	11.4
3	2.76	16.5	14.0

a) Dose rate 3.36×10^4 rad/sec.

b) Elemental analysis was carried out using a Yanagimoto Halogen Analysis Apparatus.

2.4 塩素化布の赤外分光分析

塩素化布を細粉化し、KBrを用いて錠剤に成型し、赤外分光光度計日立215型を用いて赤外スペクトルを測定した。

2.5 強伸度

インストロン試験器を用い、23°C、65%RHの条件下で、試長1cmの繊維について引張速度1cm/minで測定した。

2.6 耐炎性

塩素化PET繊維の耐炎性を調べるために燃焼試験を行った。PETのような熱溶融性繊維は加熱に際して溶融、収縮し、云々ゆるドリップ現象を示し、溶融物が試料本体から滴下して火炎から逃れ、実質的には可燃性であるにもかかわらず、見かけ上難燃性であるかのごとき挙動を示す場合が多い。そこで燃焼試験法として、試料が加熱時の溶融滴下により火炎から逃れるのを防止出来るよう工夫されている金網バスケット法と45°コイル法、更に燃焼試験法と

して従来の方式に比較して試験条件の再現性がよく，耐炎性能を数値的に表示できる極限酸素指数 (LOI) 方式を採用した。

金網バスケット法による測定方法を Fig. 6.1 に示す。30メッシュの金網からなるバスケットに 0.3 cm 四方の大きさに切断した PET 布約 1 g を入れ，マイクロバーナー (炎長 50 mm) に 20 秒間接炎し，炎を除去した後，残炎時間，受皿上の溶融滴下量，金網中の燃焼残渣量を測定し，かつ自己消火性 (試料が燃え尽きないうちに消炎する) があるかどうかを観察した。45°コイル法は JIS L1091-D に従って行った。LOI はスガ試験器株式会社製の酸素指数方式燃焼試験器 ON-1 型を用いて測定した。

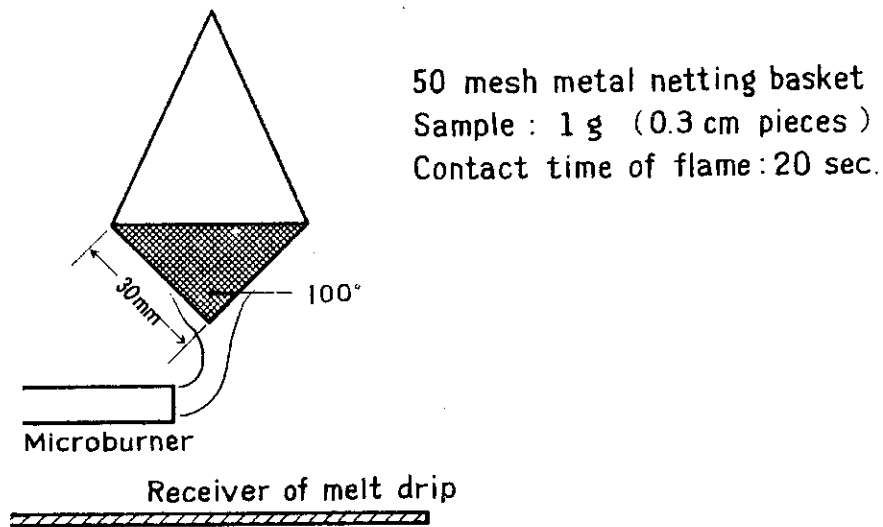


Fig. 6.1 Flame-retardance test using metal netting basket.

2.7 熱重量分析

塩素化 PET の熱分解性を検討するために，昇温による試料の重量減少を測定する熱重量分析 (TGA) を行った。装置は真空理工社製 Micro-Differential Thermal Balance TGD-3000 を用い，空気の下，昇温速度 5°C/min で，最高温度 600°C まで測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 塩素化反応

3.1.1 線量の影響

塩素化反応に及ぼす照射線量の影響を調べた。実験方法の項で示した方法で、PETフィラメント又は布を塩素ガス中で室温(23°C)でγ線照射した。線量率 5.6×10^4 rad/h の場合の塩素含有率と照射時間の関係を Fig. 6.2 に示す。フィラメントに対しては照射約1.5時間後に、塩素含有率3.6%に達し、照射時間が2時間をこえると塩素化速度は次第に減少した。20時間後には塩素含有率6.2%のフィラメントが得られる。この場合、塩素含有率はポリエチレンテレフタレート繰返し単位当りに換算すると0.4個に相当する。織布はフィラメントよりも塩素化速度、塩素化度共に低いが、照射時間の経過による塩素化の進行の傾向はフィラメントとほぼ同様である。20時間照射後の塩素含有率は4.8%であった。

Fig. 6.3 に各線量におけるフィラメントに対する塩素化反応の平均のG値と線量の関係を示す。塩素化の平均のG値は線量の増加と共に急減する。平均のG値の逆数と線量の関係は Fig. 6.3 の白丸で示されるように、1.8Mrad の点を除いて直線で示される。この直線を線量0に外挿すると塩素化反応の初期G値、 $G_0 = 3.8 \times 10^4$ という値が得られる。同様な関係が織布の場合にも得られた (Fig. 6.4)。この場合は $G_0 = 1.25 \times 10^4$ であった。このように高い G_0 値が得られるのは塩素化反応が連鎖機構で起こっていることを示すものである。なお岡村⁴⁴⁾らはポリスチレンのγ線照射による均一系塩素化反応において、初期G値が $10^5 \sim 10^6$ に達し、線量の増加と共にG値が減少することを報告している。我々のPETの場合は不均一系の反応であり、G値はポリスチレンの場合のその1/10~1/100であった。

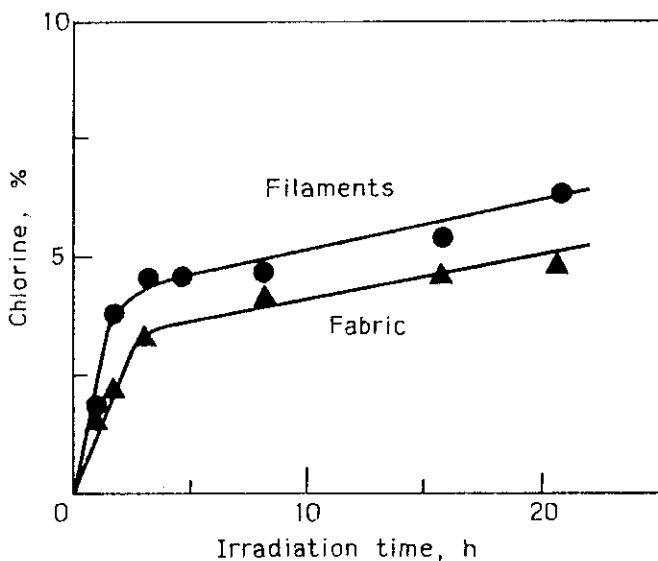


Fig. 6.2 Radiation-induced chlorination of polyester filaments (●) and fabrics (▲) at 5.6×10^4 rad/h at 23°C.

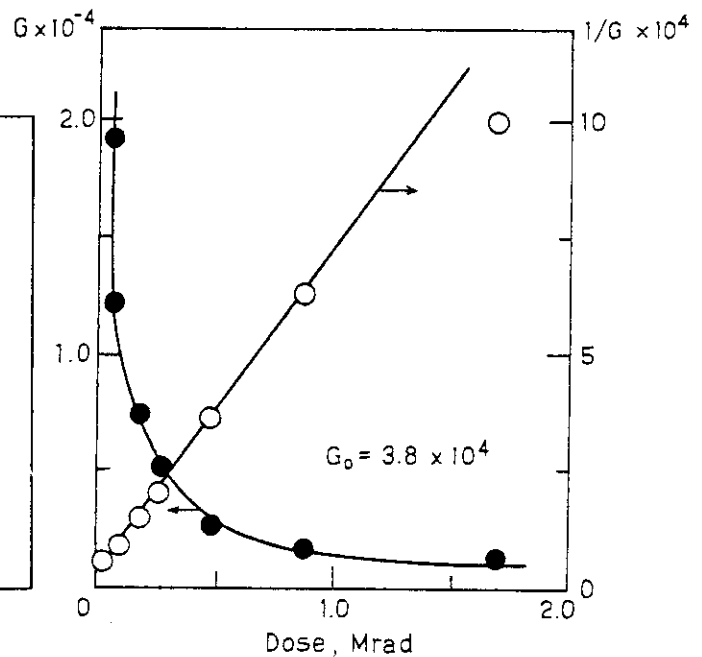


Fig. 6.3 G-values for chlorination of polyester filaments at 5.6×10^4 rad/h.

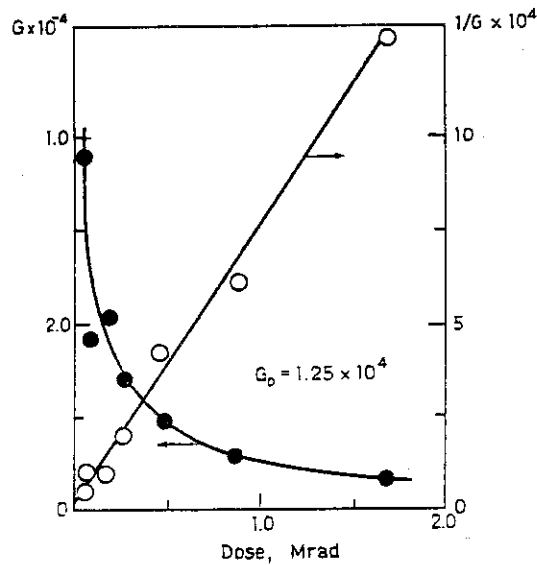


Fig. 6.4 G-values for chlorination of polyester fabrics at 5.6×10^4 rad/h.

3.1.2 線量率の影響

塩素化速度に及ぼす線量率の影響を $3.4 \times 10^3 \sim 1.3 \times 10^5$ rad/h の線量率にわたって検討した。塩素含有率 3% までの実験から、初期塩素化速度を決定し、線量率に対して両対数プロットして Fig. 6.5 を得た。この結果によれば、塩素化速度は線量率の 0.6 乗に比例する。塩素化反応が二分子停止による連鎖機構で進むとすれば、均一系のビニル重合と同様、反応速度は線量率の 0.5 乗に比例することが期待される。次数が 0.5 乗よりも高いのは、反応が不均一系の反応であり、一分子停止を含んでいることを示すものであろう。

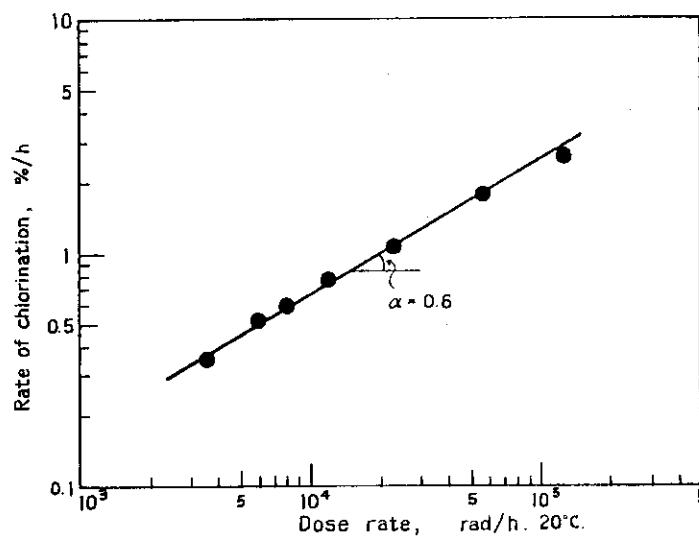


Fig. 6.5 Effects of dose rate on the rate of chlorination of polyester fabric with γ -rays at 20°C .

3.1.3 前膨潤したPET繊維の塩素化

Fig. 6.2 に示されたように、PETのフィラメントあるいは織布に対する塩素化は含有率たかだ0.5～6%程度であったところでもっと高い塩素化速度ならびに塩素化度を得るために、PETを適当な膨潤剤で前以って膨潤させておき、これに塩素化を試みた。PET繊維へのアクリル酸などの放射線グラフト反応において、二塩化エチレンなどの塩素化炭化水素を用いる膨潤により、反応速度が著しく増大することはすでに第1章で述べた。このような経験より、まず膨潤剤として、1,1,2,2-テトラクロロエタンを選んで検討した。1,1,2,2-テトラクロロエタンはPET繊維に対する膨潤能力が大きいばかりでなく、沸点が146°Cで比較的高く、実験に好都合であるからである。

まずPETのフィラメントあるいは織布を膨潤剤に浸漬、70°Cで1時間処理し、ひき上げて風乾した。フィラメント、織布何れに対しても乾燥重量基準8～9%の膨潤剤が含浸された。含浸処理フィラメントならびに織布に対する実験結果をFig. 6.6, Fig. 6.7 に示す。いずれの形態の繊維に対しても膨潤処理により塩素化速度が増大し、到達塩素含有率の増大がみられた。膨潤剤の含浸量をさらに増加して塩素化を試みたが、塩素化速度、塩素含有率はこれ以上ほとんど向上しなかった。

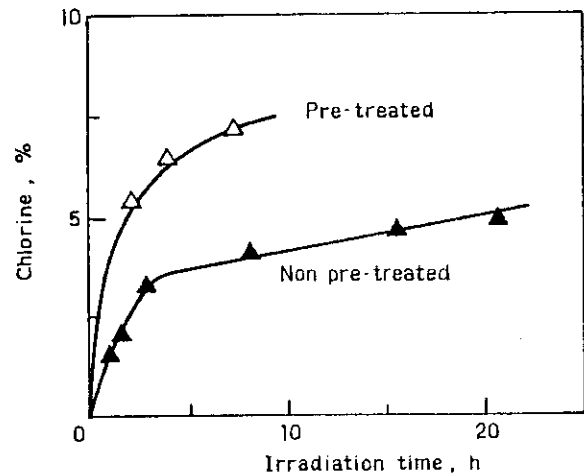
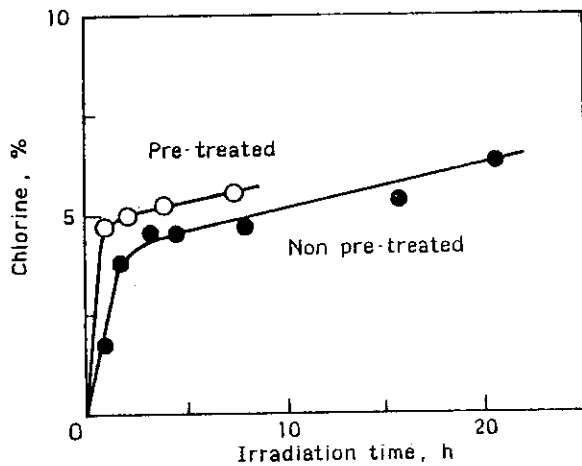


Fig. 6.7 Radiation-induced chlorination to pre-treated (Δ) and non-treated (▲) polyester fabrics at 5.6×10^4 rad/h. Pre-treatment was the same as shown in Fig. 6.5

Fig. 6.6 Radiation-induced chlorination to pre-treated (o) and non-treated (●) polyester filaments at 5.6×10^4 rad/h. Pre-treatment was carried out by impregnating the filaments with 1,1,2,2,-tetrachloroethylene at 70°C for 1h.

3.1.4 繊維と塩素の量比の影響

以上の実験でPET繊維の塩素化において得られた繊維の塩素含有率は5~6%, 前膨潤した繊維に対しても7~8%にすぎない。これは反応が進むにつれて塩素の濃度が減少し、反応が進まないのではないかと考え、PET繊維と塩素の量比を変えて実験した。PET/塩素の重量比がそれぞれ1:3および7:1の実験結果をFig. 6.8に示す。照射の初期には繊維-塩素の量比の影響はみられないが、照射時間が2時間をこえると予想通り、塩素の存在比の大きい反応系において高い塩素含有率が得られ、24時間後には約8%に達した。

3.1.5 繰返し充填-照射による塩素化

PET-塩素の重量比が7:1の系において、先ず塩素を充填、所定の時間照射し、照射室より取り出して新しく塩素を充填し、再び照射するという工合に繰返し充填-照射を行なった。実験結果をFig. 6.9に示す。延べ59時間の照射でフィラメント、織布に対し、それぞれ塩素含有率18.3%, 13.5%の塩素化物を得た。このような実験により、乾燥PET繊維に対し、流通法で塩素化を行なえば、20%程度の塩素化PETを得ることは容易であろう。

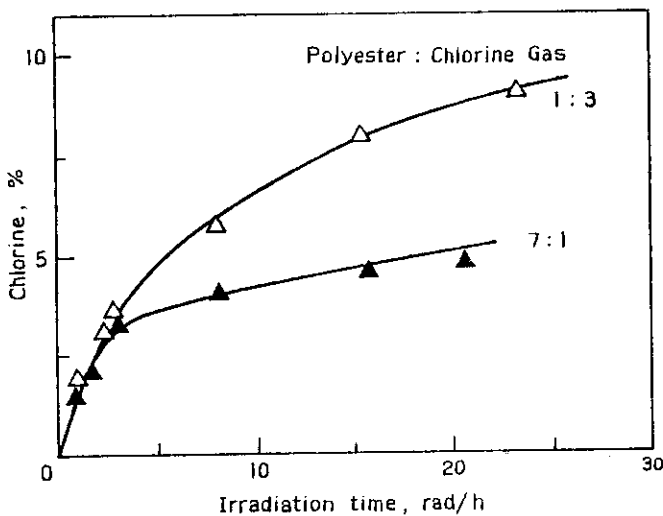


Fig. 6.8 Effect of the weight ratio of polyester to gas on the chlorination at 5.6×10^4 rad/h.

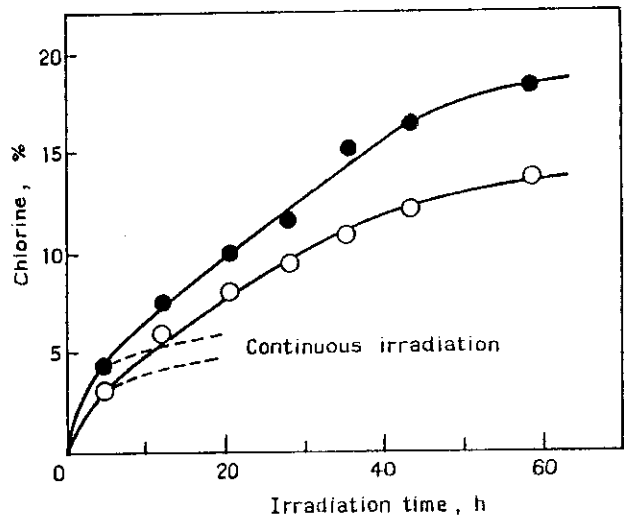


Fig. 6.9 Radiation-induced chlorination of polyester filaments (●) and fabrics (○) at 5.6×10^4 rad/h. Chlorination was carried out by the repeated cycles of the following processes: filling-up the reaction vessel with chlorine gas and irradiation.

3.2 塩素化PET布の赤外分光分析

KBr錠剤法によって得られた23.5%までの各塩素含有率の塩素化繊維の赤外吸収(IR)スペクトルをFig. 6.10に示す。IRスペクトルに現われる変化より以下の知見が得られる。

- ① 760 cm^{-1} 付近にC-Clの伸縮振動による新しい吸収が実現し、塩素含有率の増大に応じて強度が増大している。
- ② メチレン基に関する吸収において結晶部分の振動に関する 1343 cm^{-1} に出現する $\gamma_w(\text{CH}_2)(\text{trans})$ ⁴⁹⁾⁵⁰⁾の吸収強度は塩素化の進行と共に減少し、塩素化度が15%をこえると結晶化度がかなり低下することを示している。同様な傾向が 845 cm^{-1} , $\gamma_r(\text{CH}_2)(\text{trans})$ ⁵³⁾⁵⁴⁾の吸収にも認められる。
- ③ これに対してメチレンの無定形部分の振動に関する 1370 cm^{-1} , $\gamma_w(\text{CH}_2)(\text{gauche})$ と 897 cm^{-1} , $\gamma_r(\text{CH}_2)(\text{gauche})$ ^{53),54)}の吸収は、原PETの吸収が弱いのので、塩素化による変化がはっきりしない。
- ④ 970 cm^{-1} 付近の中程度の吸収[$\nu_{12}(\text{B}_{2u})$ または $\nu(\text{O}-\text{C})$]が塩素化により減少するのがみられる。これはこの吸収は 990 cm^{-1} 付近へ新しい吸収が出現したことによる重なりか、あるいは 1100 cm^{-1} [$\nu'_{15}(\text{B}_{3u})$ または $\nu(\text{O}-\text{C})$]⁵³⁾の強い吸収の低波数側へのシフトによる重なり合いに原因するのではないかと考えられる。
- ⑤ 1725 cm^{-1} に出現する $\nu(\text{C}=\text{O})$ に基づく強い吸収は、塩素化の進行に応じて幅が広がる。例えば過酸カーボニル($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{COOH}$) 1780 cm^{-1} などの酸化反応生成物が塩素化に伴い生成するのではなからうか。

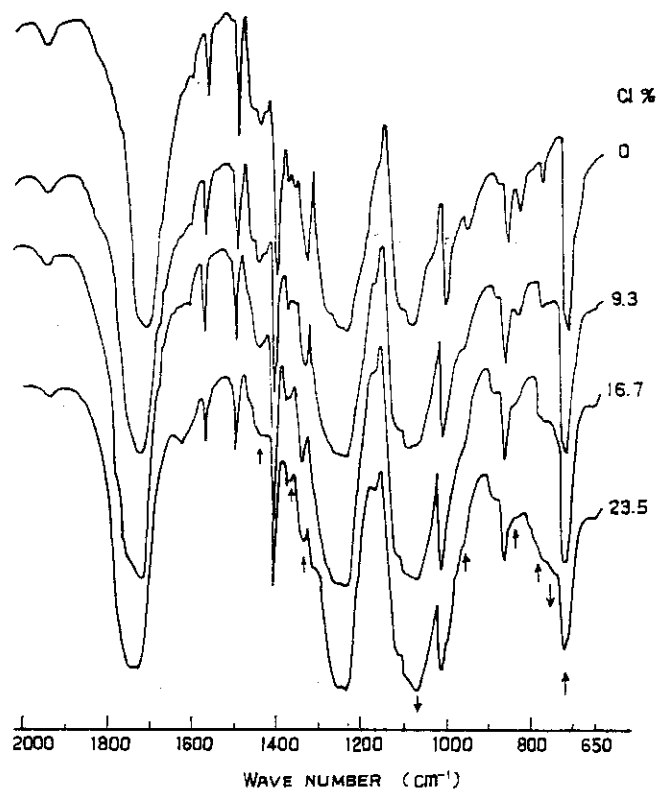


Fig. 6.10 Infrared spectra of chlorinated polyester fabrics.

ここで得られた I R スペクトルから塩素化反応がメチレン基、ベンゼン核にそれぞれどの程度おこっているのかを明らかにすることは困難である。しかしながら 1263 cm^{-1} , $\nu(-\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}}-)$ の吸収を基準に取り 730 cm^{-1} , $\nu_{11}(B_{1u})$ のフェニル基の H の振動に関する相対強度を調べると、塩素化と共にこの吸収の強度は減少していることがわかり、ベンゼン核へ塩素が反応していると推察される。

メチレン基に塩素化がおこるとすれば、それはまず無定形部分のそれにおこるはずである。しかしながら前述のごとく無定形部分のメチレン基の振動に対する吸収強度は元来弱いので、この程度の塩素化でその変化を明らかにすることは出来なかった。

結晶部分のメチレン基に相当する吸収強度の減少は、結晶部分が塩素化されたことによるのか、ベンゼン環が塩素化されて、結果として結晶化度の低下をもたらしたのかいずれか、あるいは恐らくこの両者によると思われる。

岡村ら⁴⁴⁾ はポリスチレンを四塩化炭素に溶解し、塩素を導入して γ 線を照射し、均一系で塩素化反応を行ない、赤外分析、塩化水素の発生量の定量より、次のような結果を得た。すなわち、側鎖のベンゼン環の二重結合への付加的連鎖反応が起こり易く、主鎖あるいはベンゼン環への置換反応はベンゼン環への付加反応の数分の一程度である。主鎖にベンゼン環を有する結晶性のポリエチレンテレフタレートの場合、ベンゼン環への付加反応がどの程度おこっているのか今後に残された課題である。

3.3 塩素化繊維の性質

3.3.1 強度の性質

塩素含有率 15.3% までの繊維 (フィラメント) について、インストロン試験器を用いて強度の性質を測定した。実験結果を Table 6.2 に示す。塩素化によって僅かずつではあるが強力は低下している。また塩素化が進むと繊維が増大するので、強度は強力以上に低下している。これは赤外スペクトルの結果に示されているように結晶化度の低下さらに恐らく主鎖の切断を伴うためである。しかしながら、原繊維の強度が 4.29 g/d に対し、15.3% の塩素化繊維は 3.49 g/d 、強度保持率 71% であり、実用には充分の強度である。伸度は塩素化が進むにつれて減少し、15.3% の塩素化繊維の伸度は約 1/2 になった。なお、1.8Mrad 程度の空气中照射では PET 繊維の強度の性質にはほとんど変化がみられない。

Table 6.2 にはテトラクロロエタンで前膨潤して塩素化した PET 繊維の強度の性質も示してある。乾燥状態で塩素化反応した同一塩素含有率の繊維に比べて、強度は小さく、伸度は大きい。乾燥状態での塩素化はまず表面層から起こり、膨潤繊維の塩素化は繊維内部まで全体にわたっておこっているとすればこの強度の性質の相異は理解出来る。膨潤状態で塩素化した繊維は、繊維が大きい。これは膨潤処理の際、収縮が起きていることを示している。膨潤繊維の塩素化物の伸度の大きいのは、収縮が起きていることに加え、膨潤剤の蒸気圧が低く、これを完全に除去することが困難であり、一部残存して繊維を可塑化している可能性も考えられる。

Table 6.2 Mechanical properties of chlorinated polyester

A) Chlorination of untreated fibers.

Dose Mrad	Cl %	Denier	Strength g	Tenacity g/d	Elongation %
0	0	2.12	10.44	4.92	53.8
0.84	3.6	2.24	9.34	4.17	38.2
1.1	6.0	2.23	9.03	4.05	32.6
1.0	9.0	2.25	8.73	3.88	30.2
1.8	15.3	2.49	8.68	3.49	24.2

B) Chlorination of $(\text{CHCl}_2)_2$ -treated fibers

1.3	6.1	2.78	8.24	2.95	69.2
-----	-----	------	------	------	------

3.3.2 耐炎性

気相状態の塩素中での直接の塩素化により、PET繊維がどの程度難燃化（耐炎化）できているかを調べるために塩素化PET繊維の燃焼試験を行なった。

実験方法の項で述べたように熱溶融性繊維であるPET繊維の燃焼性を評価する方法として、先ず金網バスケット法による燃焼試験を行った。実験結果をTable 6.3に示す。原PET布は炎を除去した後、なお31秒間燃焼を持続し、金網に残った燃焼残渣量は3.2%にすぎず、溶融滴下量は47.5%である。塩素含有率が大きくなるにつれて、残炎時間が減少し、塩素含有率13%のPET布は自己消火性が認められ、溶融滴下は全く起こらなかった。これらの結果より塩素化による耐炎性の増大は明らかである。

Table 6.3 Flame retardance of chlorinated polyester fabrics^{a)}

Cl content %	After fire sec.	Residue %	Melt drip %	Flame retardancy ^{b)}
0	31.1	3.2	47.5	N.S.E.
5.0	25.8	4.5	34.0	N.S.E.
8.5	21.4	43.1	10.3	N.S.E.
13.0	4.3	80.1	0	S.E.

a) Wire netting basket method

b) N.S.E. not self-extinguishing, S.E. self-extinguishing

更に45°コイル法およびLOI法による燃焼試験を行った。結果をTable 6.4に示す。45°コイル試験では接炎回数3回以上で合格であり、塩素含有率5%以上ですでに3回になっている。LOIと塩素含有率の関係はFig. 6.11にも示した。原PET布のLOIは19.5であるが、塩素含有率が増大するとLOIは次第に増大し、16.7%でLOIは29.5となる。塩素含有率20.4%に増大してもそれ以上の増加の程度はわずかであり、LOI=30.5であった。LOI値が27をこえると各種難燃テストに合格することが多く、耐炎性であると判定される。

Table 6.4 Flame retardancy of chlorinated polyester fabric.

Sample Cl content %	LOI ^{a)}	Coil method ^{b)} Number of contaction with flame
Starting polyester	19.5	2
5.1	21.0	3
5.5	22.0	4
7.3	24.5	-
10.1	26.0	4
16.7	29.5	4
20.4	30.5	-

a) Limiting Oxygen Index, minimum fraction of oxygen in the test atmospheres which will just support a flame of the material tested.

b) Department of the Fire Defence flammability standard test, JIS-L1091-D. Numbers greater than 3 mean that the sample passes the test.

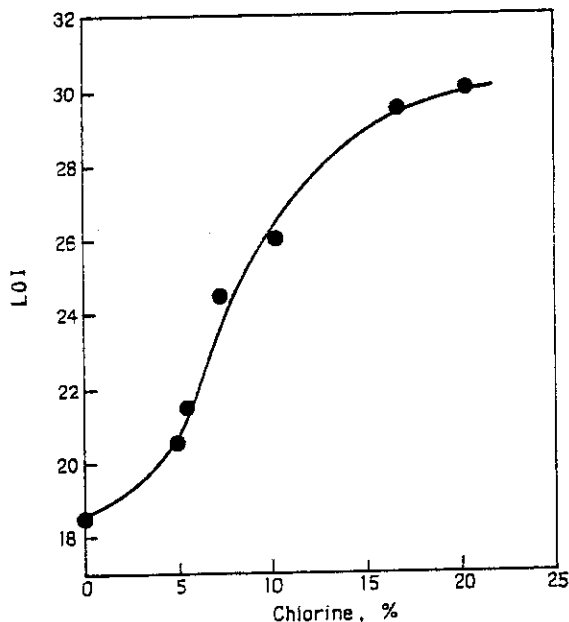


Fig. 6.11
Effect of Cl content on the limiting oxygen index (LOI) of polyester fabrics.

3.3.3 熱分解性

塩素化したPET繊維の加熱に対する化学的安定性、逆に言えば熱分解性を熱重量分析(TGA)によって検討した。Fig. 6.12 に塩素含有率5.5%、10.1%、20.4%の塩素化布のTGA測定の結果を原PET繊維と共に比較して示す。

塩素化により熱分解開始温度(T_s)が次第に低下すること、塩素化により熱分解が促進されることがわかる。

塩素化などハロゲン化合物の共存による難燃化は次のように考えられている。PETは燃焼に先立って主鎖の分裂が起こり、ついで H_2 、 CO などの可燃性の気体を発生し、これが燃焼を持続するという経過をたどる。塩素化PETの場合は熱分解により生成した塩素ラジカルが、PETの気相及び固相状態、主として気相状態における分解生成物を攻撃して燃焼を持続させるところの連鎖反応を停止させると推察される。^{42) 55)~57)}

塩素化PET繊維は塩素含有率の増大と共に熱分解開始温度が低下している。塩素化により低い温度で熱分解が起こり、燃焼反応に関与する塩素ラジカルの発生が、PETの着火温度より一層低い温度でおこなうことになる。これは繊維の難燃化作用を促進することになる。同様に、難燃剤を付加することによって熱分解温度が低下し、着火温度よりもずっと低い温度で難燃剤が効果的に熱分解をおこなうことを示す実験結果がレーヨン繊維の場合に報告されている。^{58) 59)}

塩素化PET繊維においては、重量半減温度が塩素化度と共に著しく低下している。これは塩素化の進行により熱安定性を損うことを意味する。前述のとおり、塩素化によってPET織

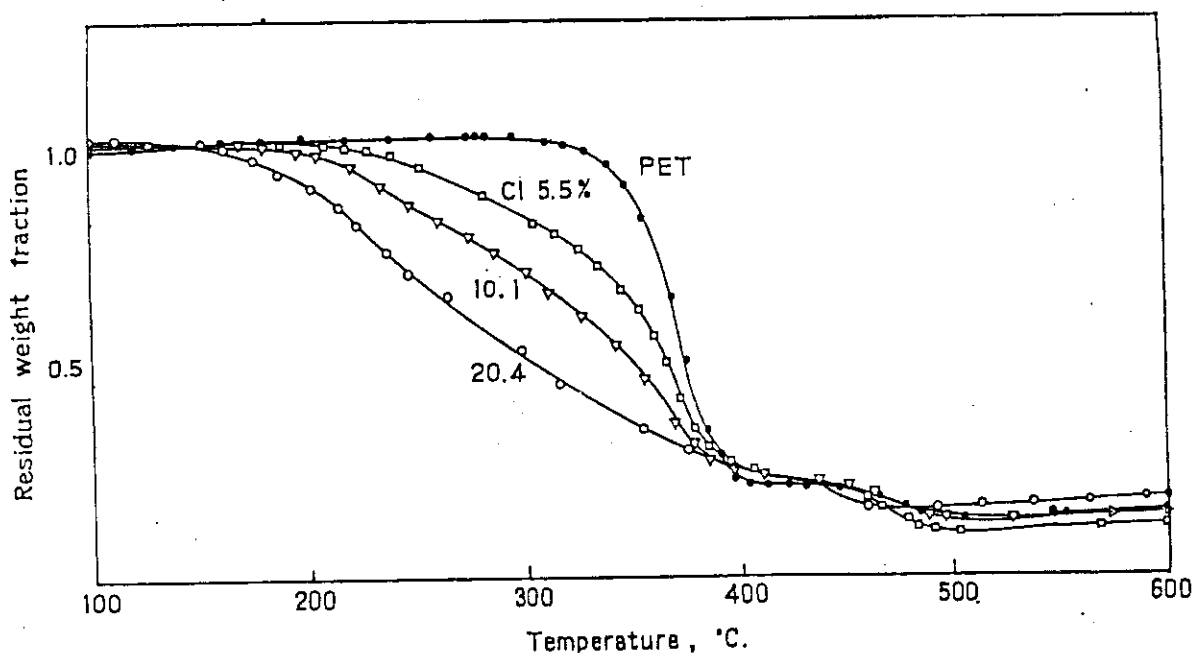


Fig. 6.12 Thermogravimetric curves of chlorinated polyester fabrics having different chlorine contents.

維の結晶化度が低下することは、塩素化による難燃化に伴なり欠点である。従って塩素化度がある適当な程度にとどめ、含りん化合物などを併用して難燃化をはかることがより实际的であろう。

熱分解後600°Cにおける残渣の量は、塩素含有率が10%まではほぼ14%程度で、塩素含有率20.4%ではわずかに増加して17.7%であった。すなわち塩素化の程度が大きくなると残存量が増大し、燃焼が妨げられていることを示している。

4. 総 括

PET繊維を難燃化することを目的として、塩素ガス中にPET繊維をおき、室温でγ線を照射して、直接塩素化を試みた。塩素化繊維の強度的性質、耐炎性、熱安定性を検討し、次の結果が得られた。

- 1) PET繊維(フィラメントおよび布)を室温で塩素ガス中でγ線を照射することにより、塩素含有率5~6%の塩素化物を得ることが出来た。塩素化反応のG値は初期値は数万であるが、反応の進行と共に急減した。

塩素化の初期速度は線量率の0.6乗に比例した。

- 2) PET繊維をテトラクロエチレンで前膨潤しておくこと、塩素化速度を増大できる。しかし到達できる塩素含有率は10%以下であった。

しかしながら反応容器に塩素を充填、照射、新たに塩素を充填を繰り返すことにより、塩素含有率20%以上のPET繊維を得ることができた。

- 3) 乾燥PET繊維に対する塩素化による強度的性質の低下は比較的僅かであった。原繊維の強度4.9g/d 13.7%の塩素化繊維の強度3.5g/dまで低下した。

- 4) 種々の方法で塩素化PET繊維の耐炎性を評価した。バスケット法によれば、塩素化の進行と共に溶融滴下が防止され、耐炎性が増大し、塩素含有率13%までは自己消火性が付与されることがわかった。酸素指数(LOI)の測定によれば、原繊維のLOI=19.5より、20.4%の塩素化繊維に対しLOI=30.5まで増大した。

- 5) 熱重量損失の測定によれば塩素化の進行と共に、熱安定性が次第に損なわれることがわかった。また赤外分光分析の結果、塩素化が進むと結晶性が低下することが認められた。

以上の実験より、PET繊維は塩素中で室温下にγ線を照射すれば容易に塩素化でき、耐炎性が向上することがわかった。しかしながら塩素化の進行と共に熱安定性が低下し、結晶性が失われるので、塩素化のみで、実用できる耐炎PET繊維を得ることは困難である。塩素化と他の難燃剤との併用が有効であろうと思われる。

7. 塩素化ポリエステル繊維のアルカリ処理

1. 緒言

ポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維を塩素ガス中で γ 線を照射すると容易に塩素化できること、塩素含有率 13% 程度の PET 繊維は自己消火性を示すことは前章ですでに報告した。

本章では、塩素化 PET 繊維をアルカリ処理して、Cl の代わりに水酸基を導入し、PET を親水化することを試みた。さらにアルカリ処理による親水化に伴う繊維の脆化も試験の対象である。

2. 実験方法および結果

試料として前章と同じ純ポリエチレンテレフタレート試織布を塩素ガス中で γ 線を照射して得た塩素含有率 20% 程度までの塩素化布を用いた。PET 布の γ 線塩素化実験結果を Fig. 7.1 に示す。なお塩素化方法の詳細は前章に示した通りである。

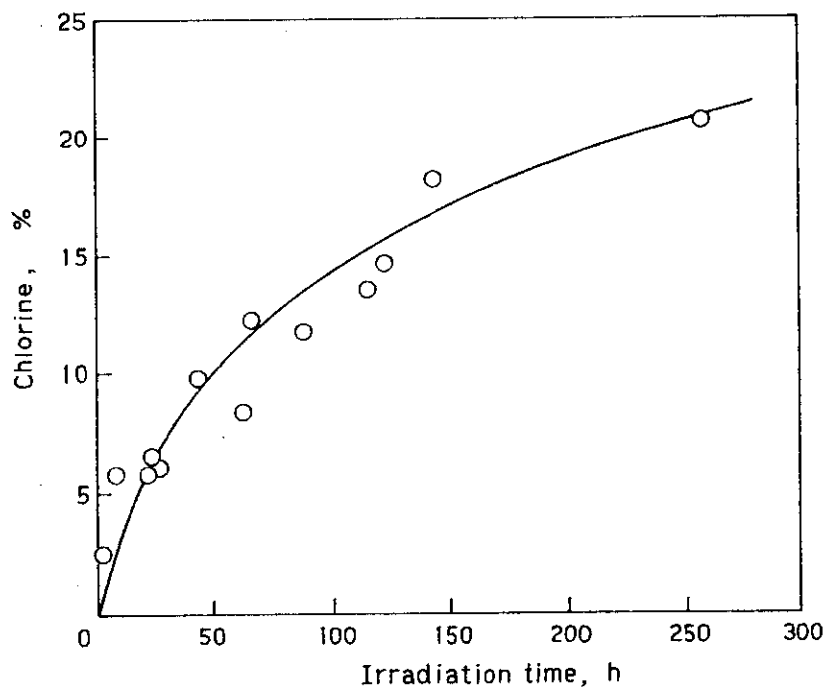


Fig. 7.1 Chlorination of polyester fabric with γ -ray irradiation in gas phase at 23°C at a dose rate of 5.6×10^4 rad/h.

2.1 アルカリ処理

塩素化布を1%の炭酸ソーダ水溶液(浴比1:100)を用い、所定の温度で所定の時間処理し、水洗後乾燥して重量減少を測定した。95°Cで4時間処理した場合の実験結果をTable 7.1に示す。原PET布の場合はアルカリ処理により重量減少が起こっていないが、塩素化PETの場合は、ほぼ塩素含有率に相当するだけの重量減少が起こっている。すなわちアルカリによる加水分解により、含有塩素が除かれ重量減少が起こっていることがわかる。この左図に、塩素含有率11.8%のPET布について60°Cから100°Cの各温度で2時間あるいは4時間アルカリ処理した場合の重量減少を示す。Fig. 7.2の右図に100°Cでアルカリ処理時間を変えた場合の重量減少を示す。これらの図から、アルカリ処理温度が高くなる程、処理時間が長くなる程重量減少が大きくなることがわかる。温度の影響は、60°Cでは重量減少がわずかであるが、温度の上昇と共に重量減少は加速度的に増大することがわかる。塩素含有量よりほかに大きい重量減少は、PET自身が加水分解を受け、溶解したことを意味する。

Table 7.1 Weight loss of chlorinated polyester fabrics by alkali-treatment.
1% Na₂CO₃ solution, 95°C, 4h.

Sample Cl (%)	Weight loss (%)
0	0.1
4.1	1.2
4.8	4.5
8.3	9.4
12.2	11.5
20.4	21.1

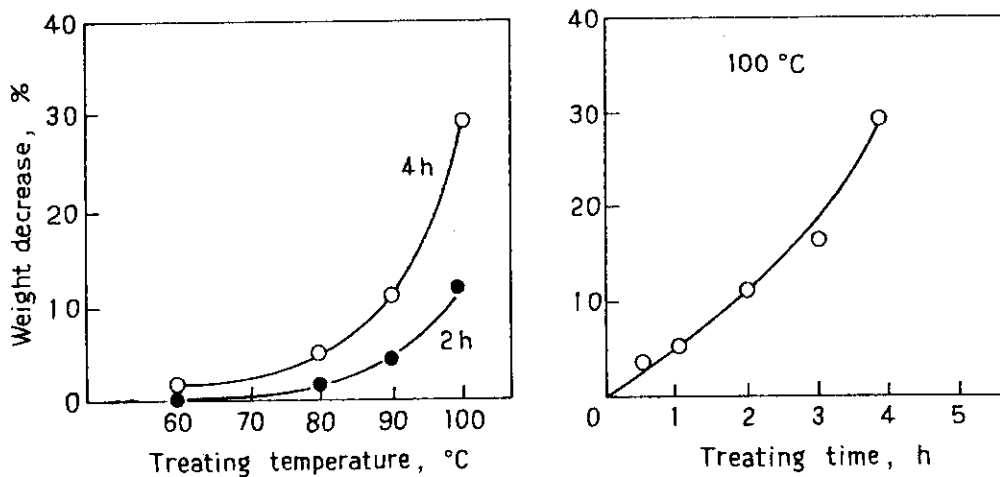


Fig. 7.2 Weight loss of chlorinated polyester fabric (Cl content 11.8%) by alkali-treatment (1% Na₂CO₃ aq.).

2.2 強伸度

塩素化布および塩素化後アルカリ処理した布から縦糸を抜き出して、インストロン試験器を用いて、試料1 cm 引張速度100%/min の条件下で強伸度を測定した。実験結果をTable 7.2 に示す。塩素化試料は塩素含有率12.2% まで強力はほとんど変化しない。20.4% でも強力保持率は86%であった。伸度は塩素化により次第に減少した。しかしながら塩素化後アルカリ処理した場合(この試料はTable 7.1 に示したものに対応する)、強力はかなり低下し、塩素含有率4.8%のものをアルカリ処理すると強力はすでに半減している。伸度もほぼ半減した。このことは、塩素化布においては、この程度のアルカリ処理ですでに分子鎖の切断が著しく起こっていることを示している。

Table 7.2 Effect of alkali treatment on the mechanical properties of chlorinated polyester yarn.

Cl (%)	Before alkali-treatment				After alkali-treatment			
	Strength retention		Elongation retention		Strength retention		Elongation retention	
	(g)	(%)	(%)	(%)	(g)	(%)	(%)	(%)
0 (Original)	287	100	10.4	100	286	100	12.4	100
4.8	283	99	8.0	77	182	47	6.6	53
8.3	308	107	7.8	75	136	35	4.3	35
12.2	303	106	7.4	71	186	48	5.6	45
20.4	247	86	7.5	54	125	32	3.9	31

Tensile properties were measured with an Instron tester at drawing rate of 1 cm/min for yarn.

2.3 染色性

塩素化布および塩素化後アルカリ処理した布についてカチオン染料および分散染料に対する染色性を検討した。

染料及び染色方法は第3章でアクリル酸グラフトPET繊維に対して用いたのと同様である。すなわち、カチオン染料としてはSevron Brilliant Red B を用いた。染色浴は繊維重量の2%の染料、10%の Na_2SO_4 、0.3%の CH_3COOH を含有し、浴比が50:1になるように調製したものをを用いた。染色温度は98°C、染色時間は90分である。分散染料としては、Eastman Polyester Red Bを用いた。染色浴は繊維重量の2%の染料と、染色浴1ℓ当たり1gのDisper TLを含み、浴比で100:1になるように調製した。染色温度は98°Cで染色時間は90分である。

布に対する着色の度合いを視感により5段階に分けて評価判定した。

Table 7.3 に塩素化PETの染色性に及ぼすアルカリ処理の影響を示す。染色性はAからEの5段階に分けて評価して示してあるが、Aは鮮やかに染色可能の場合、Eはほとんど染まらない場合を示す。Table 7.3A は塩素含有率を変化させた場合の染色性を示す。これに対応する実際の染色試料をFig. 7.3 に示す。塩素化布は原布に比べれば少し染まるようになるが、極めて不満足である。しかし塩素化後アルカリ処理を行なうことにより、塩素含有率の増大に伴って、カチオン染料にも分散染料にも鮮やかに染色可能になった。カチオン染料による染着性は恐らく、PETの加水分解によるCOOH基生成の効果であろう。

Table 7.3BおよびFig. 7.4には、塩素含有率11.8%の塩素化布について、アルカリ処理温度と時間を変化させた場合の染色性に及ぼす影響を示した。60°C、4時間というあまり重量減少が起こっていない条件下でも染色性が増大した。Fig. 7.2の実験結果と対比すると塩素含有率に相当する重量損失がおこるアルカリ処理条件で、鮮明に染色可能となることがわかる。

Table 7.3 Effect of alkali-treatment on the dyeability of chlorinated polyester fabric.

A. Effect of chlorine content

Cl content %	Cationic dye ^{a)}		Disperse dye ^{b)}	
	Before alkali-treatment	After alkali-treatment	Before alkali-treatment	After alkali-treatment
0	E	D	C	C
4.1	D	B	C	B
8.3	C	A	C	A
20.4	C	A	C	A

Alkali-treatment was carried out under the same condition as that shown in Table 1.

B. Effect of temperature and time in alkali-treatment

Alkali-treatment ^{c)}		Dyeability to cationic dye ^{a)}
Temperature, °C	Time, h	
no treatment		C
60	2	C
60	4	B
100	0.5	B
100	1	B
100	2	A
100	4	A

a) Sevron Brilliant Red B

b) Eastman Polyester Red B

c) Alkali-treated fabric of 11.8% Cl content

Dyeing rank: A very good, B good,
C fair, D poor,
E very poor

Dyeing test of chlorinated polyester fabric Effect of alkali-treatment

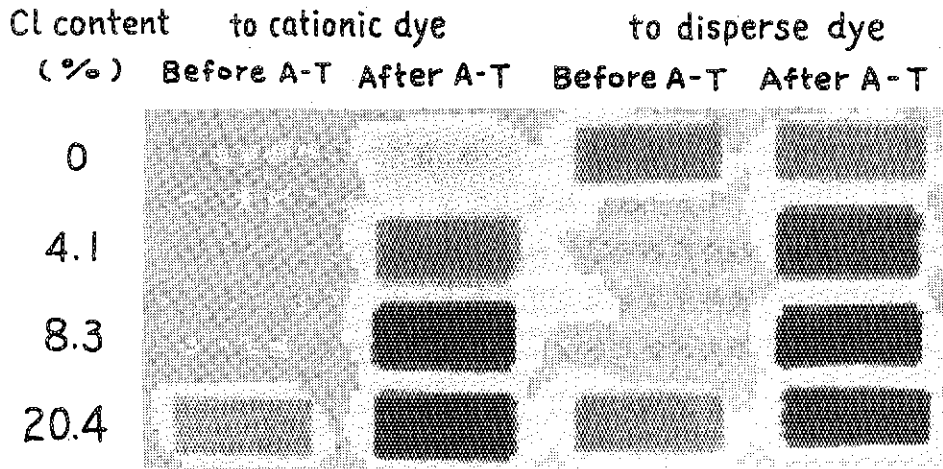


Fig. 7.3 Dyeing test of chlorinated polyester fabric, effect of alkali-treatment.

Dyeing test of chlorinated polyester fabric

(Cl content 11.8%)

Effect of alkali-treatment condition

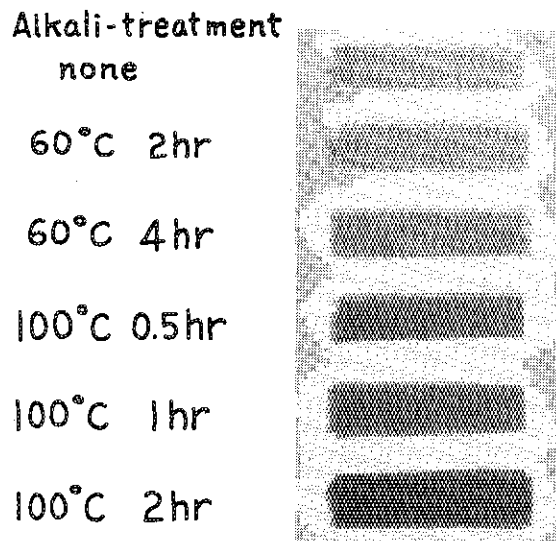


Fig. 7.4 Dyeing test of chlorinated polyester fabric to cationic dye, effect of temperature and time on dyeing.

2.4 吸水性および吸湿性

原布、塩素化布、塩素化後アルカリ処理した布を23°C、65%RHの条件下に5日以上保った後、布面上2cmの位置からビュレットを用いて水滴(Ca 0.3ml)を落下させ、それが布に完全に吸収されて水滴に特有の反射光が消失するまでの時間(wicking time)を測定した。wicking timeが小さい程、布の吸収速度が大きい。実験結果をTable 7.4に示す。原布および塩素化布は塩素含有率に無関係に600秒経過しても水滴は吸収されなかったが、塩素含有率4.8%以上の塩素化布のアルカリ処理後の吸水に要する時間は約3秒であり、吸水性は著しく増大していることが認められた。

23°Cで66%RHおよび94%RHの相対湿度のデシケーター中に5日間保って吸収させた各試料布の吸湿度の測定結果をTable 7.5に示す。20.4%までの塩素化布の吸湿度は原布のそれとほとんど変わらない。塩素化後アルカリ処理することにより布の吸湿性はわずかであるが増大した。アルカリ処理による吸湿性の増加は94%RHにおいては明らかに認められる。しかしながら、吸湿性の変化は、水滴吸収速度にみられるような著しいものではなかった。

Table 7.4 Effect of alkali-treatment on the wicking of water droplet of chlorinated polyester fabric.

Cl content %	Wicking time (sec) ^{a)}	
	Before alkali-treatment	After alkali-treatment
0	>600	405
4.1	>600	14.9
4.8	>600	3.1
8.3	>600	2.9
20.4	>600	2.7

a) Time required for a water droplet to be absorbed in fabric. Alkali-treatment was carried out under the same condition as that shown in Table 7-1.

Table 7.5 Moisture regain of chlorinated polyester fabric before and after the alkali-treatment.

Cl content %	Moisture regain (%)			
	Before alkali-treatment		After alkali-treatment	
	66% RH	94% RH	66% RH	94% RH
0	0.2	0.2	0.2	0.4
4.1	0.1	0.2	0.2	0.5
4.8	0.1	0.2	0.2	0.4
8.3	0.1	0.3	0.3	0.7
12.2	0.1	0.3	0.3	1.0
20.4	0.1	0.3	0.3	0.8

Alkali-treatment was carried out under the same condition as that shown in Table 7-1.

2.5 電子顕微鏡観察

塩素化、さらにアルカリ処理の前後のPET布の繊維表面の状態を走査型電子顕微鏡で調べた。用いた装置は島津ASA-STである。金を蒸着後、加圧電圧25 kVで観察した。

Fig. 7.5 に原布、20.4% 塩素化した布、塩素化後アルカリ処理をした布の繊維表面の写真を示す。倍率は2000であるが、塩素化後アルカリ処理した布については倍率500の写真も示した。PET布は塩素化によっては表面状態に変化はみられない。塩素化後アルカリ処理した繊維表面は粗くなり多数の孔が生じ、その孔の大多数は繊維軸の方向に細長い形のものであり、その長さは最大10 μ 程度に達することがわかった。

PET繊維は塩素化の進行と共に結晶化度が低下することが、赤外吸収スペクトルで観察されることは前章で報告した。電子顕微鏡にみられる細孔は、塩素化とそれに伴う結晶化度の低下により、アルカリの浸入が容易になり、PETの加水分解、溶出が起こって形成されたものと解される。

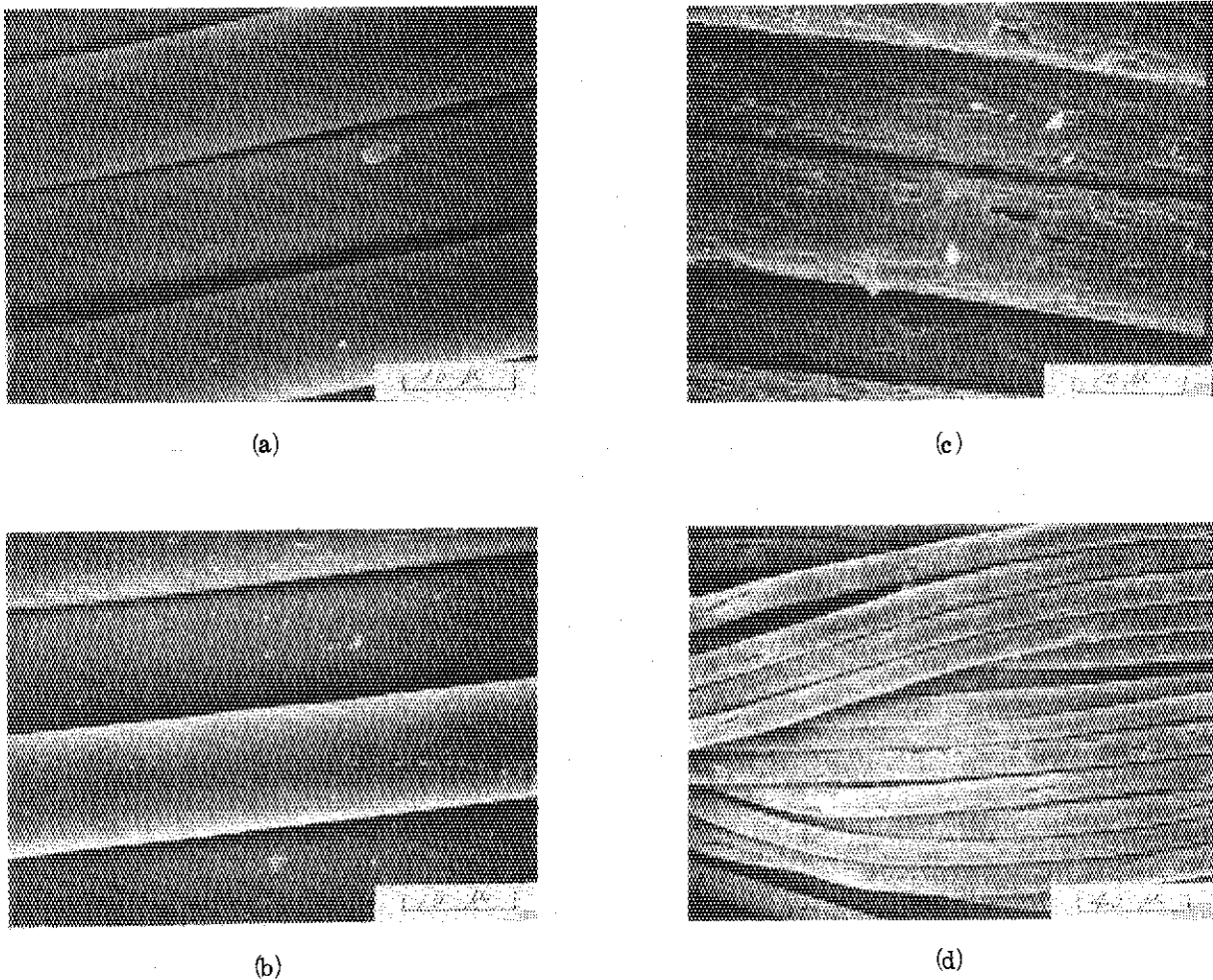


Fig. 7.5 Scanning electron microscopic photographs of chlorinated fiber before and after the alkali-treatment. (a) Starting fiber $\times 2,000$, (b) chlorinated fiber, Cl content 20.4% $\times 2,000$, (c) after alkali-treatment of chlorinated fiber $\times 2,000$, (d) sample is the same as in (c), but with smaller magnification 500.

3. 総 括

室温ガス状の塩素中でPET繊維に γ 線を照射し、直接塩素化を行い、得られた塩素化布の耐アルカリ性について研究し、アルカリ処理布の性質を検討して次の結果を得た。

塩素化布は原布に比べて耐アルカリ性が低下する。塩素化のみによっては強度的性質はわずかしこ低下しないが、塩素化後アルカリ処理すると強度的性質にはかなりの低下がみられる。

塩素化後のアルカリ処理は、カチオン染料、分散染料に対する染色性を向上させ、水滴吸収速度より測定された親水性を著しく増大させる。

塩素化後アルカリ処理した布の走査型電子顕微鏡による観察により、繊維の表面に多数の細孔が形成されていることが明らかとなった。染着性の改善、吸水性の増大の理由の一部はこの細孔形成によるものであろう。

PET繊維は塩素化とそれに伴う結晶化度の低下により、アルカリ液が浸入し易くなり、加水分解溶出されて細孔が多数形成されると結論出来る。

8. ビニルフォスフォネートオリゴマーのグラフト重合によるポリエステル布の難燃化

1. 緒 言

第6章においてポリエチレンテレフタレート(ポリエステル)繊維を難燃化する目的で、 γ 線による直接塩素化を行い、難燃性を向上させることが出来ることを述べた。しかしながら難燃化に必要な程度にまで塩素化すると、熱重量分析で観察した結果より、熱安定性が多少とも低下することが認められた。ポリエステル繊維の難燃化には、塩素、臭素などを含む、含ハロゲン化合物を導入する方法の他に、含りん化合物を導入する方法、さらにハロゲンとりんとを同時に導入する方法が知られている。^{60)~65)}

ポリエステル繊維にりんなど難燃化元素を導入するには原料のポリエステルを合成する段階で含りん化合物などを共重合、あるいは添加物として加えその後紡糸する方法と、繊維、布などの形態のものに対して後加工を行う方法とがある。^{61) 64)} 本章では後者の方法、すなわちポリエステル布に、電子線を用いてりん化合物をグラフト重合により導入し、耐久性のある難燃化を得る目的で、数種の含りんモノマーについて検討した。その結果、ビニルフォスフォネートオリゴマーが電子線照射によるポリエステル布の難燃化処理に相当であることを見出した。

繊維製品を難燃化する目的で、ビニルフォスフォネートを反応させる方法に関してはすでにいくつかの報告がある。

Friedman⁶⁶⁾は羊毛-木綿、羊毛-木綿-ポリエステルの混合布について過硫酸塩を開始剤としてビニルフォスフォネートオリゴマーとN-メチロールアクリルアミドを共グラフト重合させる方法と難燃化試験の結果を報告している。Walsh⁶⁷⁾はポリエステル-木綿混合布に、ビニルフォスフォネートオリゴマーとN-メチロールアクリルアミドを電子線照射により重合させ難燃化を試みている。Liepins⁶⁸⁾は、ポリエステル-木綿混合布にビニルフォスフォネートオリゴマーを電子線照射により重合させ難燃化をはかった実験結果を断片的に報告した。しかしながら純ポリエチレンテレフタレート布へビニルフォスフォネートオリゴマーを単独で反応させて、耐久性の難燃化を行った例は著者の知る範囲では発表されていない。

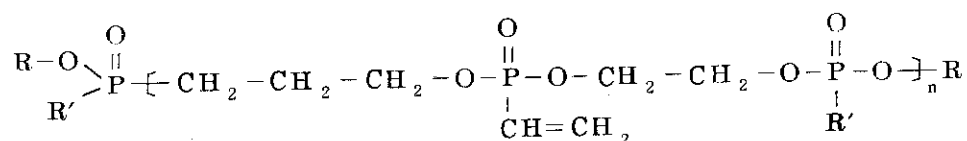
本章では純ポリエチレンテレフタレート布にビニルフォスフォネートオリゴマーを他のモノマーと混合することなく用いて、電子線照射によりグラフト重合を行ない、原ポリエチレンテレフタレート布の熱安定性を損うことなく、耐久性の難燃化を達成することができたので報告する。なおここでグラフト重合とはみかけのグラフト重合を意味し、電子線照射によってビニルフォスフォネートオリゴマーが重合に伴って架橋化し、不溶性のポリマーとなってその大部分は繊維の表面に付着しているものと思われる。

2. 実験方法

2.1 試料

ポリエステル布およびその精製方法は前節と同じである。

ビニルフォスフォネートオリゴマー（以下VPAと略記する）はStauffer社のFyrol 76[®]を特に精製することなくそのまま使用した。Fyrol 76[®]は2-クロロエチルビニルフォスフォネートとフォスフォネートエステルの共縮合反応によって合成され、次の化学式で示されるものである。



Rは $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$

R' はアルキル基

分子量は500~1000であり、揮発性が少いので取り扱いが便利である。難燃成分としてりんを2.25%含有する。オリゴマーはメタノールあるいは水に可溶である。溶媒として用いたメタノールは市販特級品であり、水は蒸留水である。

2.2 照射およびグラフト重合

Van de Graaff型電子加速器（以下、V. d. G. 加速器と略記）（最大加速電圧および電流、2MeV, 250 μ A）および変圧器整流型電子加速器（最大加速電圧および電流、0.8MeV, 25mA）よりの電子線をコンベアを用いて断続照射した。得られる最高線量率はそれぞれ0.3Mrad/sec, 10Mrad/sec程度である。ビニルフォスフォネートオリゴマーのバルク重合、ポリエステル布へオリゴマーを含浸させて行なうグラフト重合の詳細は実験結果の項において述べる。照射重合後沸とう水で2時間抽出処理を行い、未反応のオリゴマーおよび可溶性のポリマーを除去し、重合率および布へのグラフト率

$$\left(\frac{\text{グラフト重合処理後の布重量}}{\text{原布の重量}} - 1 \right) \times 100$$

を決定した。

2.3 グラフト布の性質の測定

難燃化による耐炎性の評価は極限酸素指数(LOI)法および第6章でも採用したバスケット式燃焼試験法によった。LOIはスガ試験器株式会社製の酸素指数方式燃焼試験器ON-1型を用いた。

熱重量分析(TGA)は真空理工社製Micro-Differential Thermal Balance TGD-3000を用い、空気存在下に昇温速度5 $^{\circ}$ C/分、最高温度600 $^{\circ}$ Cまで行なった。

処理布の耐洗濯性、吸湿性、水滴吸収性の測定についてはそれぞれの実験結果の項で述べる。

摩擦帯電々圧は京大化研式ロータリースタテックテスター²¹⁾を用い、温度22 $^{\circ}$ C、相対湿度55%の条件下に測定した。

強度的性質は、インストロン試験器を用い、 23°C 、66%RHの条件下に布より抜き出したたて糸について測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 電子線によるVPAの重合

3.1.1 バルク重合

先ずVPAが電子線照射によりどの様に重合するかを検討した。VPAを、底にアルミフィルムを取付けた厚さ1mm、内法5cm×1cmのアルミ製の枠板に流延し、これをポリエステルフィルムでおおって外気と遮断した状態で電子線を照射した。この際VPA中からは空気を除去していない。照射後未反応のモノマーを抽出除去し、重量測定より重合率を決定した。VPA(オリゴマー)1分子当り、少なくとも2個のビニル基を側鎖として含むので重合と平行して架橋化が進む。V. d. G. 加速器よりの電子線を用いる実験結果をFig. 8.1に示す。1Mradで重合率はすでに39%、6Mradで80%に達し、それ以上照射しても重合率は余り増加せず、12Mradで84%であった。VPAは前述したようにオリゴマー1分子に2個以上のビニル基を含むので、照射によって架橋化が起こる。もしも照射によって架橋化と同時に分解反応も起こるとすれば、架橋化と分解反応のバランスによって、100%架橋化ポリマーが得られないのではないかと考えられる。

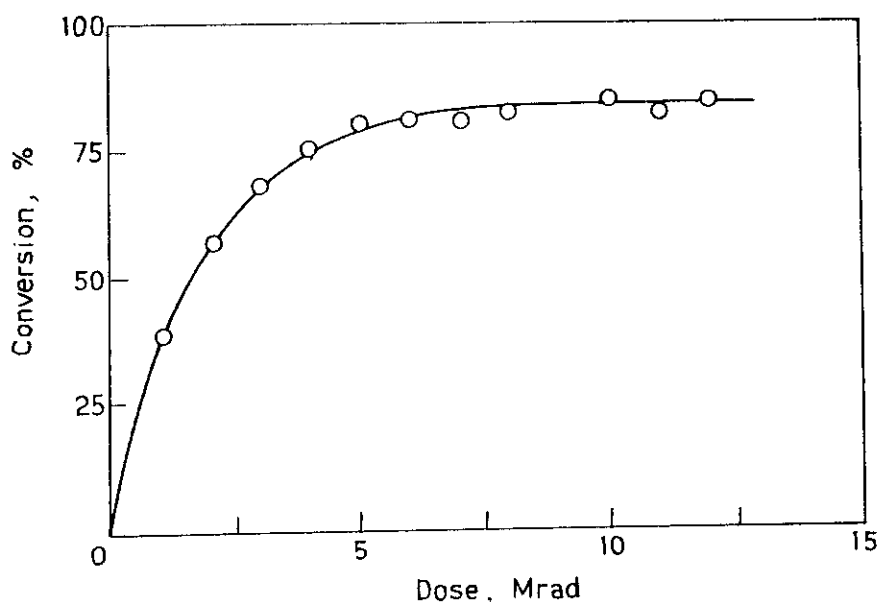


Fig. 8.1 Polymerization of oligomeric vinyl phosphonate with electron beams from a Van de Graaff accelerator. Dose rate 1.75×10^5 rad/sec.

3.1.2 ポリエステル布へのグラフト重合

10 cm×10 cm の大きさのポリエステル布をVPAのメタノールまたは水の溶液に浸漬した。VPAはかなり粘調な液体であり、適当な溶媒で稀釈しなければ取り扱いが困難である。ポリエステル布をVPAのメタノール溶液に2分間浸漬後ひき上げ、濾紙で軽くはさんで布に付着した余分の液を除去し、更に風乾してオリゴマーを含ませた。これをポリエチレンで裏打ちしたアルミフォイルの袋に入れ、窒素を2分間通じ、空気を置換して密封し、電子線を照射して重合を行なった。この際注意すべきことは、含浸後溶媒除去して照射に供することである。溶媒を除去することなく、溶液を含ませたまま電子線を照射すると、オリゴマー濃度が70%以下では、照射生成ポリマーは沸とう水洗浄により溶出し、布に固着させることは出来なかった。また、オリゴマーのみ、あるいはオリゴマーの70%以上の濃度の溶液は粘調であり、取り扱いが不便でグラフト率を調節することが困難であるのみならず、一般に含浸されたオリゴマーの利用効率が低く、布に固着されたポリマーの分布も不均一であった。

含浸オリゴマー溶液の濃度、しぼり率などを変更することにより、布への含浸量を調節することが出来る。Fig. 8.2 にはメタノール溶液の場合のオリゴマー溶液濃度と含浸率の関係を示す。含浸率は含浸後余分の液を濾紙にはさんで軽く絞り取った値である。

Fig. 8.3 には、このような含浸処理、メタノール除去後、電子線を4Mrad および10 Mrad 照射した場合のグラフト率と含浸オリゴマー溶液濃度の関係を示す。Fig. 8.2 の曲線は上に凹、Fig. 8.3 のそれは上に凸であり、オリゴマー濃度、従ってオリゴマー含浸量が高くなる程、布に固着される効率、すなわちオリゴマー利用率が低下することがわかる。メタノールの代りに水を溶媒に用いて実験したが全く同様な結果が得られた。

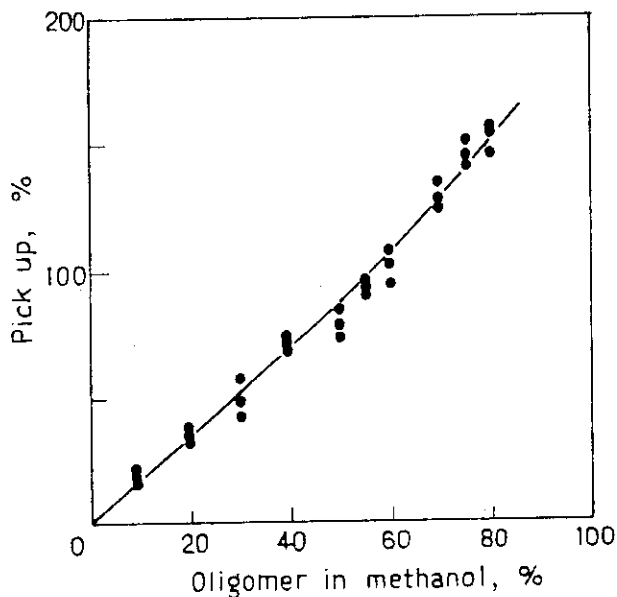


Fig. 8.2 Effect of oligomeric vinyl phosphonate concentration in methanol solution on the pick up of the oligomer.

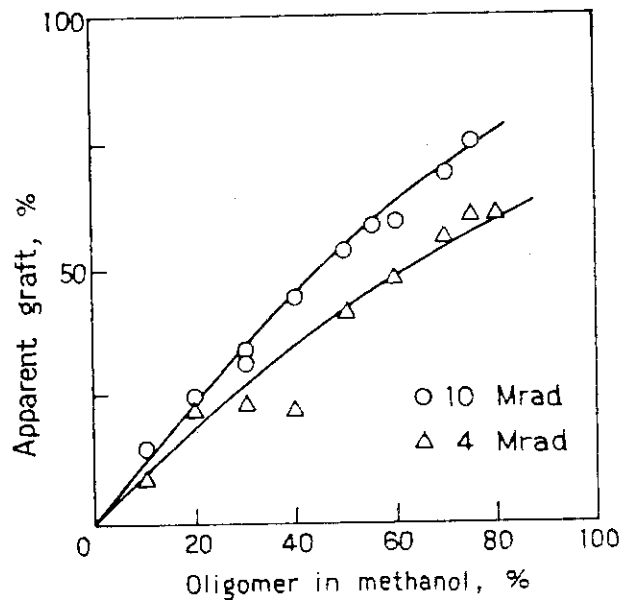


Fig. 8.3 Effect of oligomeric vinyl phosphonate concentration in methanol solution on the grafting of the oligomer.

次に40%オリゴマー水溶液をポリエステル布に含浸させ、瀟紙で固く絞り取って風乾すると、オリゴマーが原布の重量基準25~30%含有される。窒素置換後、V. d. G. 加速器よりの線量率 1.8×10^5 rad/secの電子線あるいは変圧器整流型加速器よりの 3.3×10^6 rad/secの電子線を照射してグラフト反応を行なった。グラフト率と線量の関係をFig. 8.4に、その際のオリゴマーの利用率と線量の関係をFig. 8.5に示す。グラフト率の増加と共に増大し、20Mradで約20%に達する。電子線のエネルギー、線量率がこの実験範囲で変化しても、実験値は1本の曲線に乗り、グラフト率は線量のみによって決定されるという重要な結果が得られた。これは線量率を増大するとそれに比例した速度でグラフト反応を行なうことが出来ることを意味し、実用的には好都合な結果である。オリゴマーの利用率は線量と共に増加し、15~20Mradで75%という値を示した。

ここで用いた条件下では、VPAは布の構成繊維の表面および繊維間で重合し、架橋化して不溶性のポリマーを形成する。ポリエステル分子に真の意味でグラフトしているポリマーはわずかであろう。しかしながら実用的には、洗濯に耐える処理効果が得られれば目的を達するわけである。

オリゴマー利用率が100%に達しない理由の一部はFig. 8.1に示した通り、オリゴマーの重合物それ自体、100%不溶物を形成しないことにある。

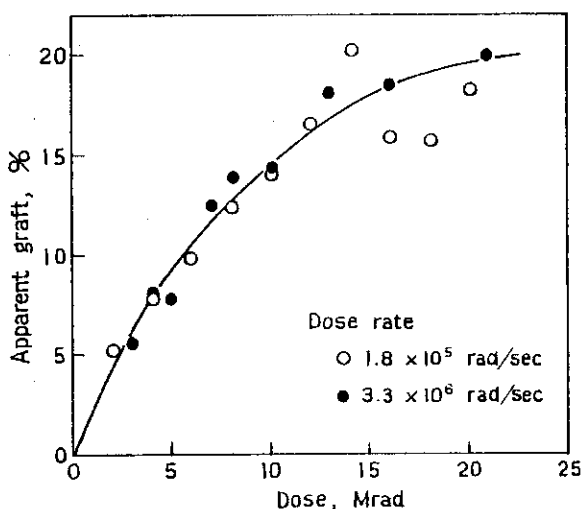


Fig. 8.4 Grafting of oligomeric vinyl phosphonate onto polyester fabric
Pick up of oligomer, 25~30%.

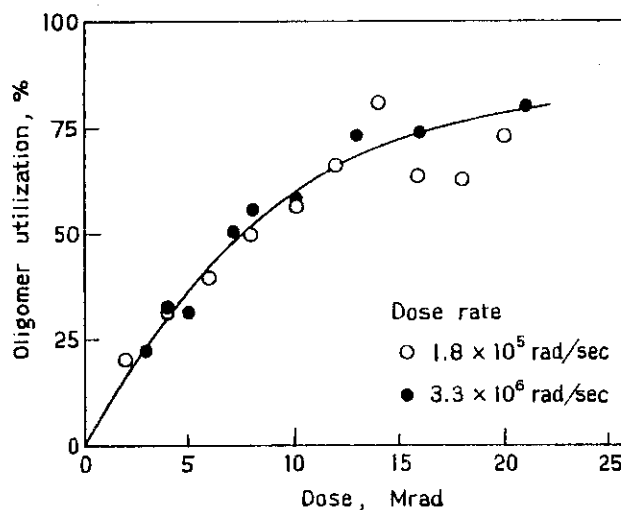


Fig. 8.5 Utility of oligomeric vinyl phosphonate vs. irradiation dose. Symbols are the same as in Fig. 8.4.

3.1.3 塩素化ポリエステルへのグラフト重合

ポリエステル布の耐炎加工において、りんとハロゲンの共存により、相乗的な効果が存在するかどうかを知る目的で、塩素化したポリエステル布へVPAのグラフト重合を試みた。塩素化布は前節で示したごとく、ポリエステル布に塩素ガス中で γ 線を照射して調整したものである。塩素含有率5%および10%のポリエステル布に対するグラフト重合の実験結果をFig. 8.6に示す。図から明らかなごとく、塩素化によって、グラフト率は僅かながら減少する傾向を示す。一般に塩素化物は照射によって分解し易く、ラジカルを形成し、ラジカル重合を促進する。この実験では、これと反対の結果が得られた。ポリエステル布とVPAポリマーとの密着性が塩素化によって低下し、ポリマーの付加率が低下するのではないかと考えられる。

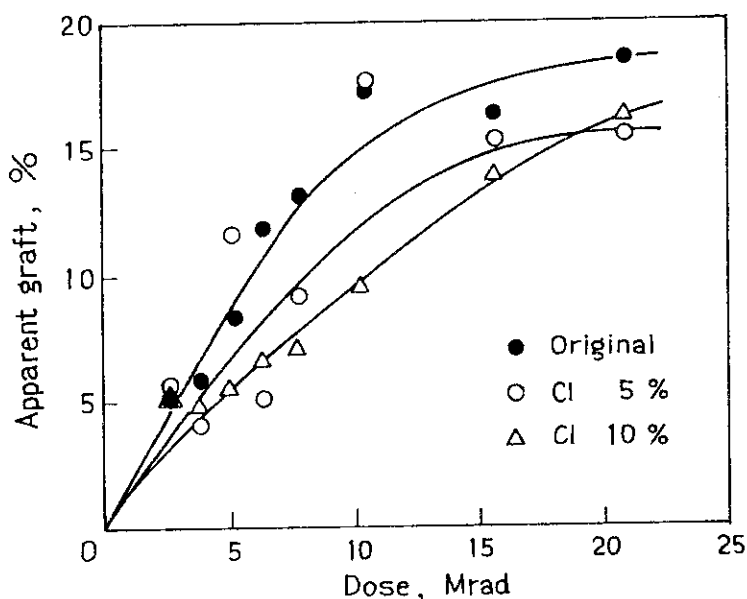


Fig. 8.6 Grafting of oligomeric vinyl phosphonate to chlorinated and non-chlorinated polyester fabric. Dose rate 3.3×10^6 rad/sec.

3.2 グラフト布の性質

3.2.1 耐炎性と熱分解性

ポリエステル繊維をはじめ、合成繊維の燃焼性を調べる手段としては種々方法がある。この研究では燃焼性の目安としてLOIを採用し、更にバスケット法によって直接燃焼試験を行なった。

a) VPAグラフト布

VPAグラフト布のりん付加率とLOIの関係をFig. 8.7に示す。原ポリエステル布のLOIは18.5であるが、りんを0.2~0.3% (グラフト率約1%)含有するポリエステル布のLOIは18.0に低下する。これは架橋化含りんポリマーが布に付加されたことにより、融解滴下が防止され、LOIが低下したためではないかと思われる。りん付加率が0.8%に

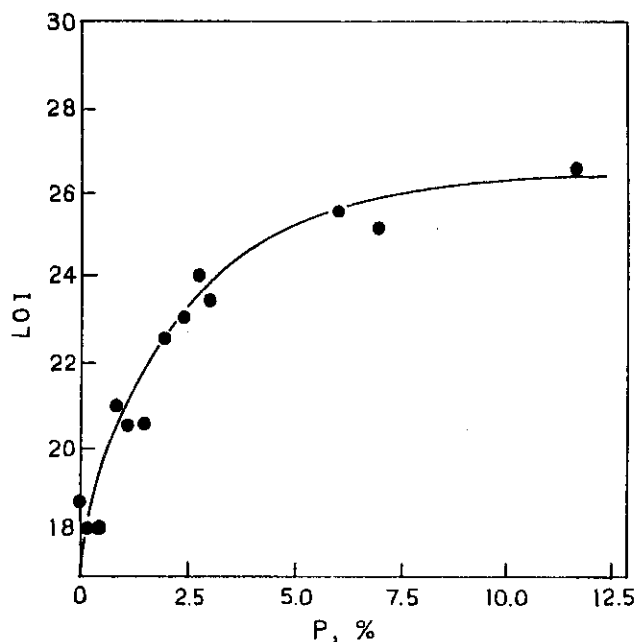


Fig. 8.7 Effect of phosphorus on the limiting oxygen index (LOI) of polyester fabrics.

達するとLOIは21.0となり、以後りん付加率と共にLOIは次第に増加する。りん付加率12.5%でLOIは26.5であった。バスケット法による燃焼試験結果をTable 8.1に示す。りん付加率1.2%では自己消火性は未だ付与されていないが、熔融滴下は完全に防止されている。りん付加率2.3%（グラフト率約10%）ですでに自己消火性が付与されていることがわかる。従来、実用的にはポリエステルに対する難燃剤の必要量はりん5%程度とされており、⁶⁹⁾これはLOI=25に対応し、VPA重量増加率23%にあたる。

Table 8.1 Flame retardance of vinyl phosphonate graft polyester fabrics.^{a)}

P %	After fire sec.	Residue %	Melt drip %	Flame retardance ^{b)}
0	13.0	2.7	42.7	N.S.E.
1.2	15.1	15.3	0	N.S.E.
2.3	3.7	77.0	0	S.E.
4.2	2.0	80.5	0	S.E.
4.6	2.3	61.6	0	S.E.
7.1	1.2	87.8	0	S.E.
9.6	0	85.8	0	S.E.
11.1	0	95.0	0	S.E.
13.6	0	92.3	0	S.E.

a) Wire netting basket method, sample weight 0.3 g, flame contact time 10 sec.

b) N.S.E. : not self-extinguishing
S.E. : self-extinguishing

種々のりん付加率のグラフトポリエステル布のTGA曲線をFig. 8.8に示す。グラフト布の熱分解開始温度は未処理ポリエステル布のそれに比べて低い。グラフト布の熱分解は二段階で起こり、第一の熱分解は180°C付近で開始、320°Cまで熱的に準安定な状態が続く。このときに起こる重量減少はりんの付加率が増加する程大きくなるが、りんが7%と11.8%のものはほぼ同程度の重量減少である。320°Cをこえると第二段階の熱分解が起こる。この段階の熱分解は未処理ポリエステルの分解挙動と似ているから、主としてポリエステルの熱分解によると思われる。りんの付加率が高くなる程熱分解速度が減少し、385°Cで各曲線はほぼ一点に交叉し、385°Cをこえとりんの付加率の多いものほど重量減少が小さくなる。600°Cにおける残渣の量はりんの付加率が高い程やや大きくなる傾向がみられる。りん付加率が7.0%から11.8%に増大しても、熱分解の挙動はほとんど変化しない。これはりん付加率が7%以上になるとLOIがほとんど増加しない傾向と一致する。

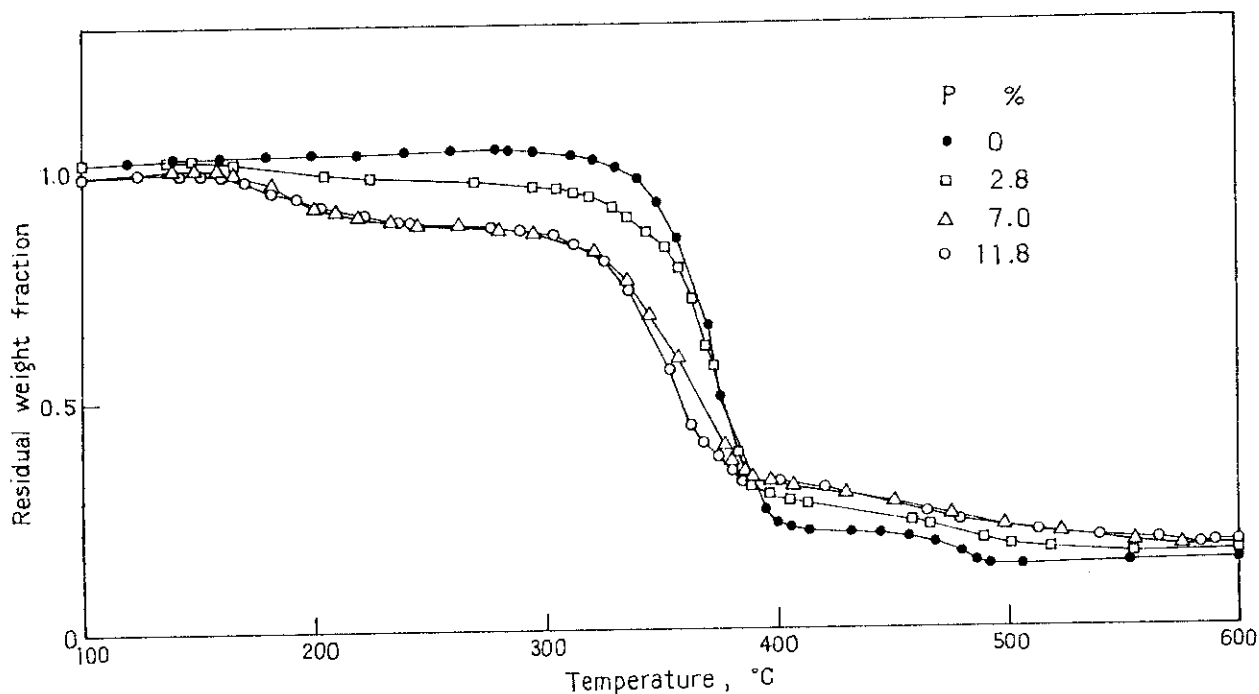


Fig. 8.8 Thermogravimetric curves for polyester fabrics of various phosphorus contents.

Granzow ら⁷⁰⁾ はポリエチレンテレフタレートに赤りんを混合し、ガラス繊維布に積層して、その燃焼性を調べ、LOIは赤りんの含有率の平方根に比例して増大するという結果を得た。われわれの実験では、このような関係は見出されず、りんの付加率が10%以上に増加しても、LOIは一定値へ近づくかのごとき傾向がみられる。これはポリエチレンテレフタレート中における難燃性ポリマーの分布の相異によるものと考えられる。われわれの場合には、オリゴマーはポリエステル繊維内部に侵入し難いから、重合生成したVPAポリマーは主に繊維表面上に存在している。Liepins ら⁷¹⁾ は、ポリエステル繊維へdiethyl vinyl phosphonate をグラフトさせ、グラフト物の燃焼性を調べた。同一付加率におい

て、均一グラフト物、表面グラフト物、ポリマーコーティング物の順で、原繊維に対してLOIの増加が小さくなることを見出している。ある程度以上のグラフト率に達するとLOIが一定に近づくわれわれの実験結果はLiepinsらの報告⁷¹⁾と一致している。

Granzowらは、⁷²⁾りんのパリエチレンテレフタレートに対する難燃化機構を解明するために、前記赤りん含有積層物試料の熱分解挙動を調べ、赤りんの添加量が増大するのに対応して、試料の熱分解速度が減少することを見出した。この実験より、赤りんの難燃化における役目は、固相における熱分解反応を抑制し、可燃性の分解生成ガスの発生を抑えることにあると結論した。われわれのTGA分析の結果は、処理布の第二段階の反応、すなわちポリエステル分解において、温度上昇による重量減少の割合はりんの存在によって抑制されていることを示す。

ここで述べたTGA分析の結果は、前報の塩素化ポリエステル布の熱分解挙動と全く異なっている。塩素化ポリエステル布の場合は、塩素化によって熱分解開始温度が低下すると共に熱分解も促進される。塩素は気相において、可燃性ガスの燃焼を持続させるラジカル連鎖反応を中断する役目を果たし、耐炎性の向上に寄与する。これに対して、グラフト反応によってりんを導入したポリエステル布では、加熱の初期は、主にVPAポリマーの熱分解に対応すると考えられる重量の減少がおこるが、380°C以上の加熱下に起こるポリエステルの熱分解はむしろ抑制されており、塩素化布に比べ、りん化合物グラフト布の熱安定性はほとんど損なわれていないことが明らかとなった。

b) VPAグラフト塩素化布

パリエチレンテレフタレートの難燃化に対して、塩素とりんの組合わせによりいわゆる相乗効果がみられるかどうかを検討した。塩素を5%あるいは10%導入したポリエステル布へVPAをグラフトし、りんを導入し、得られた各試料布のLOIとりん付加率の関係を調べた。実験結果をFig. 8.9に示す。またVPAグラフト塩素化布の典型的なTGA曲線をFig. 8.10に示す。

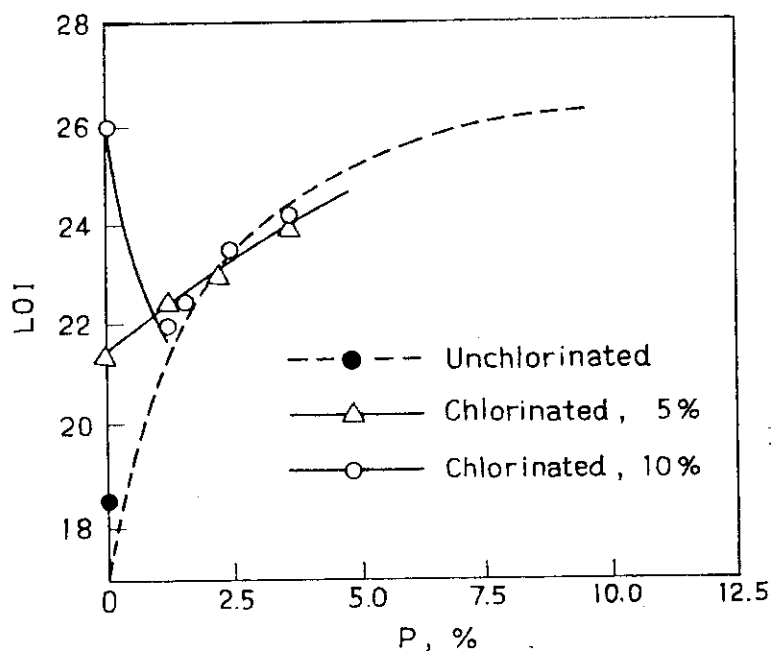


Fig. 8.9 Effect of chlorine and phosphorus on the limiting oxygen index of polyester fabrics.

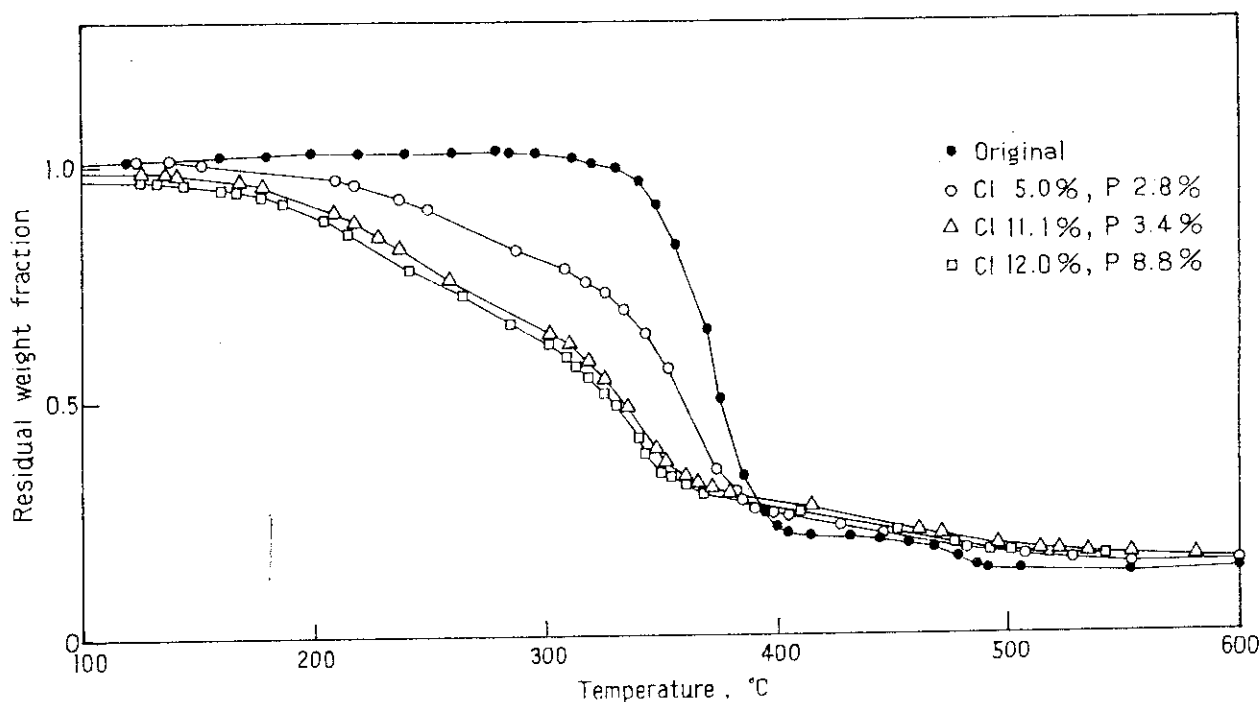


Fig. 8.10 Thermogravimetric curves for polyester fabrics of various contents of chlorine and phosphorus.

LOIは塩素化により増大し、原ポリエステル布の、LOI=18.5から塩素含有率5%でLOI=21.5、10%でLOI=26.0となる。塩素化布にVPAをグラフトし、りんを導入すると、塩素含有率5%の塩素化布は、りん付加率の増加と共にLOIは増加したが、りんのみを導入したグラフト布とほぼ同じ値を示した。

グラフト塩素化布のTGA曲線の形は、塩素化ポリエステル布のそれと似ている。しかしVPAのグラフトにより熱分解開始温度は低下する。ポリエステルの熱分解が顕著におこる380°C以上の温度領域ではりんを導入することにより、分解速度は除々に減少し、400°C以上ではグラフト塩素化布の方が僅かながら重量減少が少なくなった。

Inagakiら⁷³⁾は、ポリエチレンテレフタレート布に対するハロゲン化フォスフォネートの難燃効果を調べ、Tripropyl phosphate (I), Tris(1,3-dichloropropyl) 2-phosphate (II), Tris(1,3-dibromopropyl) 2-phosphate (III)の難燃作用におけるりんおよびハロゲンの役割を検討した。その結果、ハロゲンが燃焼気相においてラジカル捕捉剤として働く役目は少なく、酸触媒として、固相におけるアルドール縮合反応を促進すると結論した。ハロゲンが存在しなければ、すなわち(I)では、りんはポリエステルの分解が開始する前の温度で蒸発除去され、ハロゲンを含む(II)(III)の化合物では、ポリエステルの分解温度より低温において揮発せず、固相におけるポリエステルの分解反応速度を低下せしめるのに有効に働くことを示した。われわれの塩素化ポリエステルの場合においては、熱分解そのものが塩素化によって促進されるので、塩素の気相におけるラジカル捕捉

剤としての難燃化効果は有効に働いていると思われる。ハロゲン含有率10%以上のポリエステル布ではLOIはむしろ低下した。このことからりん添加によって燃焼気相における塩素ガスの濃度が低下しているのではないかと推察される。塩素含有率の高いポリエステル布はさらにりんを導入しても、LOIで評価する限りにおいて耐炎性は向上していない。これらの点をもっと考察するにはより少ない塩素、りんの含有率で詳細に検討する必要がある。何れにしても塩素化によってポリエステル布の熱安定性が損なわれることを考慮すると、耐炎性を向上させる場合、塩素化度は数%にとどめ、りんなどの併用が有効である。

c) 耐炎化グラフトポリエステルの耐炎性の洗濯堅牢度試験

VPAグラフトポリエステルの耐炎性の洗濯堅牢度を調べた。試験方法は次のとおりである。試料織布1gにつき合成洗剤“アルゴ”[®]0.5%水溶液500mlを使用し、1ℓのビーカーに入れ、60°Cで2.5時間、攪拌下に洗浄し、ついで、蒸留水で洗浄し、乾燥した。この操作は普通の条件における洗濯一回に相当する。グラフト率15.7%および26.5%のグラフト布に対する6回までの洗濯試験の結果をTable 8.2に示す。グラフト率15.7%の試料は6回洗濯後もLOIはほとんど変化しなかったが、26.5%の試料は幾分減少の傾向がみられた。これらの結果からグラフト布は洗濯に耐える耐炎性を保有していると結論される。

Table 8.2 Home laundry tests of flame-retardancy of oligomeric vinyl phosphonate graft polyester fabric.

Apparent graft %	P %	LOI			
		OHL	1HL	3HL	6HL
15.7	3.5	24.0	25.0	23.5	23.0
26.5	6.0	25.5	25.0	23.0	23.5

3.2.2 吸湿性ならびに水滴吸収性

本研究で用いたVPAは $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 基をもっているため、グラフト布に親水化が期待される。Fig. 8.11には22°C、66%RHならびに94%RHにおける吸湿率と重量増加率の関係を示した。VPAのグラフトによりアクリル酸グラフトポリエステル布と同程度の吸湿性が付与されることがわかった。しかし木綿の吸湿性、65%RHで約6.5%、94%RHで約14%には、ここで得られた重量増加率では及ばなかった。

次に布の吸汗特性に関係があると考えられる水滴吸収速度を測定した。布上2cmの位置にあるビュレットの先端から蒸留水を一滴落下させ、布に浸透吸収されるに要する時間(wicking time)を測定した。この時間が短い程、吸水性が大きい。実験結果をTable 8.3に示す。グラフト率の増大と共に水滴吸収時間は減少するが、グラフト率20.4%でも100秒であり、吸水性は満足であるとはいえない。

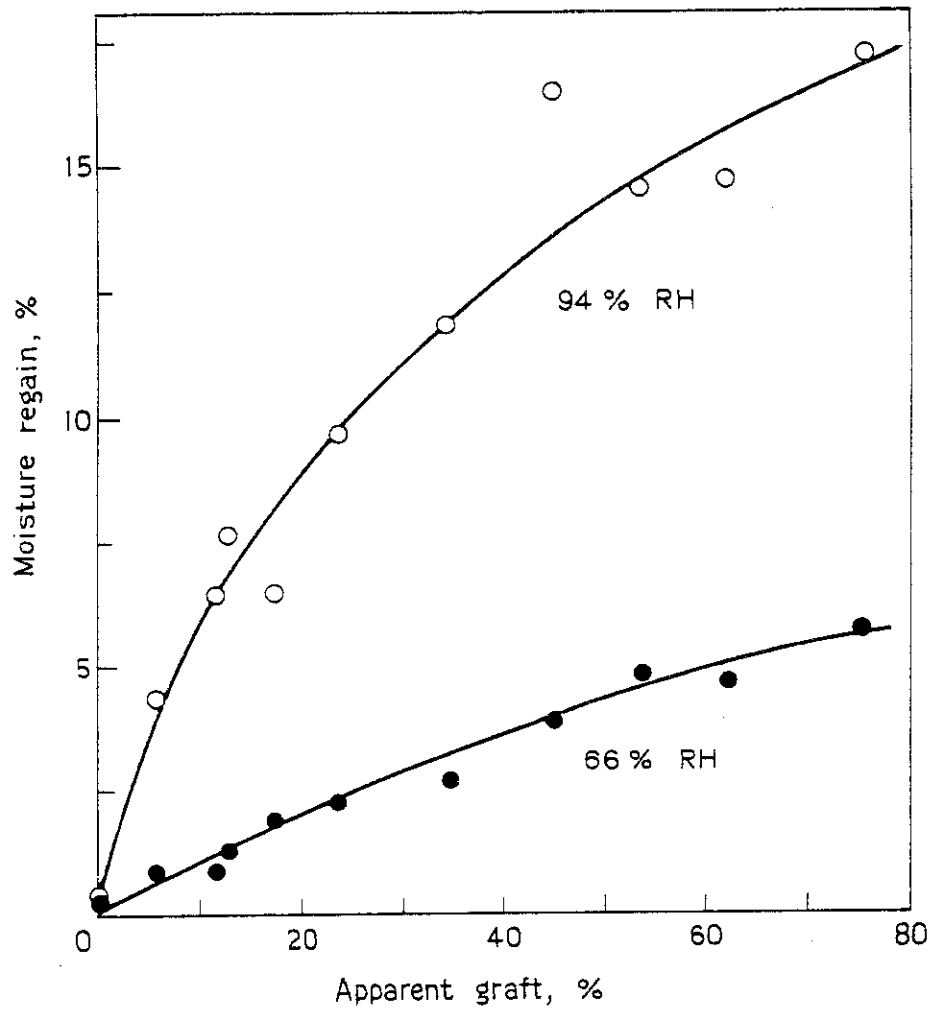


Fig. 8.11 Moisture regain for oligomeric vinyl phosphonate graft fabrics.

Table 8.3 Wicking test of vinyl phosphonate graft polyester fabrics.

Apparent graft %	Wicking time sec
0	>>180
3.0	>>180
5.8	>180
7.5	>180
9.8	>180
12.8	=180
15.7	180
20.4	100

3.2.3 帯電々圧

ロータリースタチックテスターを用いる純ポリエステル布に対する摩擦帯電々圧を測定した。温度 22°C 、相対湿度 $55\%RH$ の条件下に、荷重をかけて緊張させたポリエステル布に対し、1分間摩擦後の帯電々圧である。ドラムの回転数は 700 回/分である。実験結果をFig. 8.12に示す。図には木綿布の帯電々圧も示した。原布の帯電々圧 6000 ボルトから、グラフト率 3% で木綿の帯電々圧 660 ボルトに低下する。VPAのグラフトはポリエステル布に帯電防止性を付与するのに極めて有効であることがわかった。帯電防止効果はアクリル酸グラフト物、アクリル酸ナトリウムグラフト物に比べてもすぐれていることがわかった。

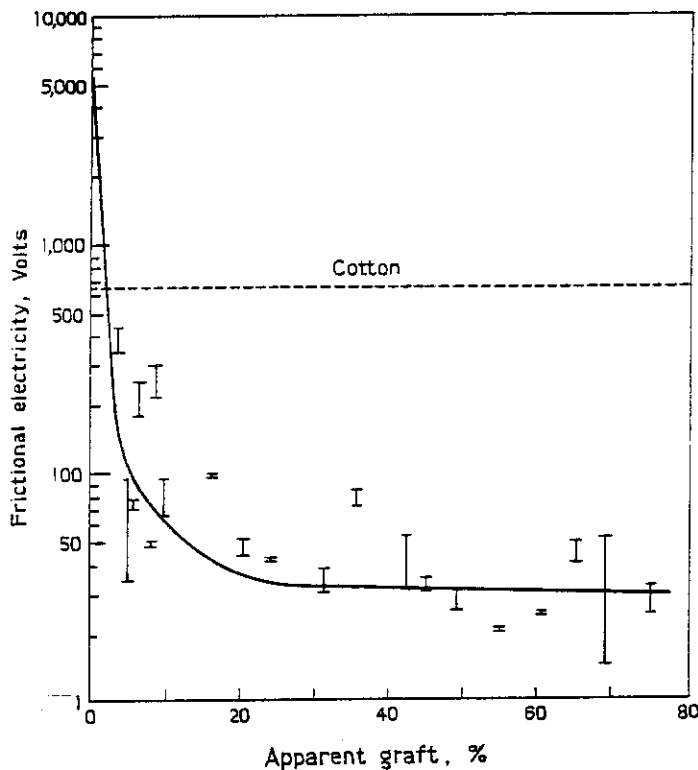


Fig. 8.12 Frictional electricity of polyester fabric grafted with vinyl phosphonate at 22°C , $55\% R.H.$

3.2.4 強度的性質

グラフト布よりたて糸を取り出し、インストロン試験機を用いて強伸度を測定した。試料 5 cmの糸について引張速度は 100% 分である。測定は風乾状態(25°C , $\sim 65\%RH$)と水に 16 時間浸漬ひき上げ直ちに測定に供する湿潤状態である。未処理布よりのたて糸に対する値を 1 とした相対値として、Fig. 8.13に強力および切断伸度、Fig. 8.14に切断エネルギー、初期ヤング率についてグラフト率の関数として示した。

強力はVPAを 4.5% までグラフトしても乾、湿ともに変化はみられなかった。伸度はグラフトにより僅かながら増大し、その程度は乾燥状態測定の方がわずかながら大きい。しかし 5% 程度のグラフト率に達するとそれ以上重量増加率が増大しても相対伸度は乾湿共に変化しな

かった。湿潤状態の方が伸度の増大の割合が小さい。切断エネルギーは数%グラフトにより、乾湿共に10%程度増大し、グラフト率が35%をこえると減少の傾向を示した。ヤング率はグラフトにより低下し、その程度は乾燥状態の方が著しかった。これはVPAのグラフトによりポリエステル布が柔軟化し、風合が改善されることと一致している。

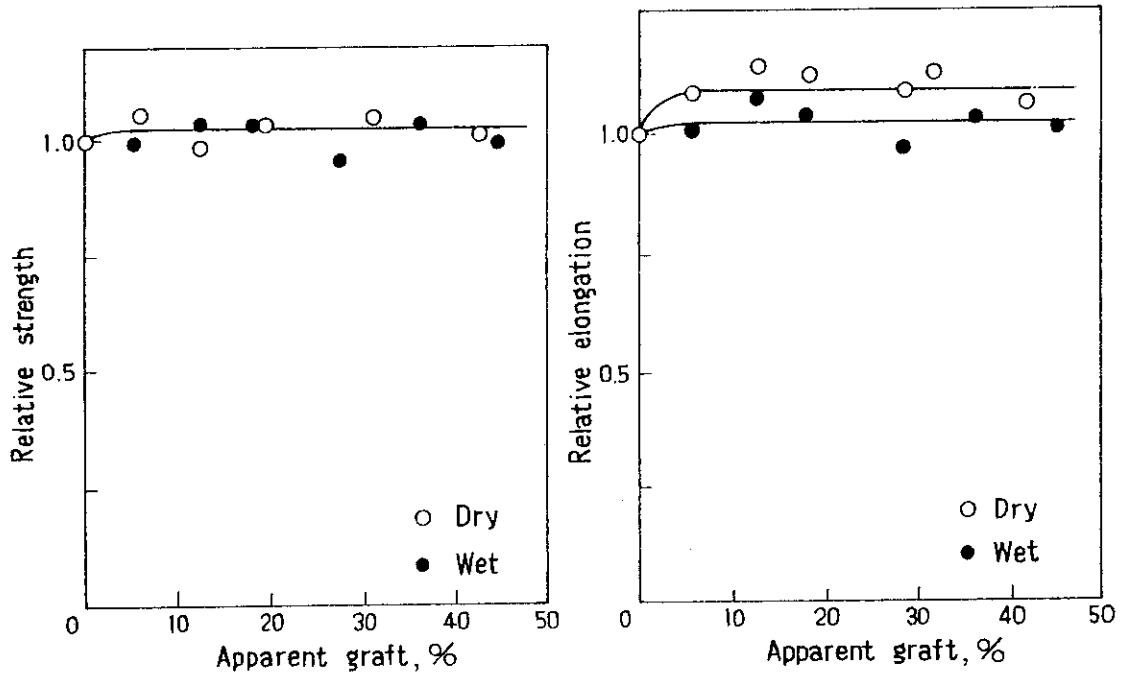


Fig. 8.13 Strength(left figure) and elongation at break (right figure) of warp yarn of graft polyester fabric.

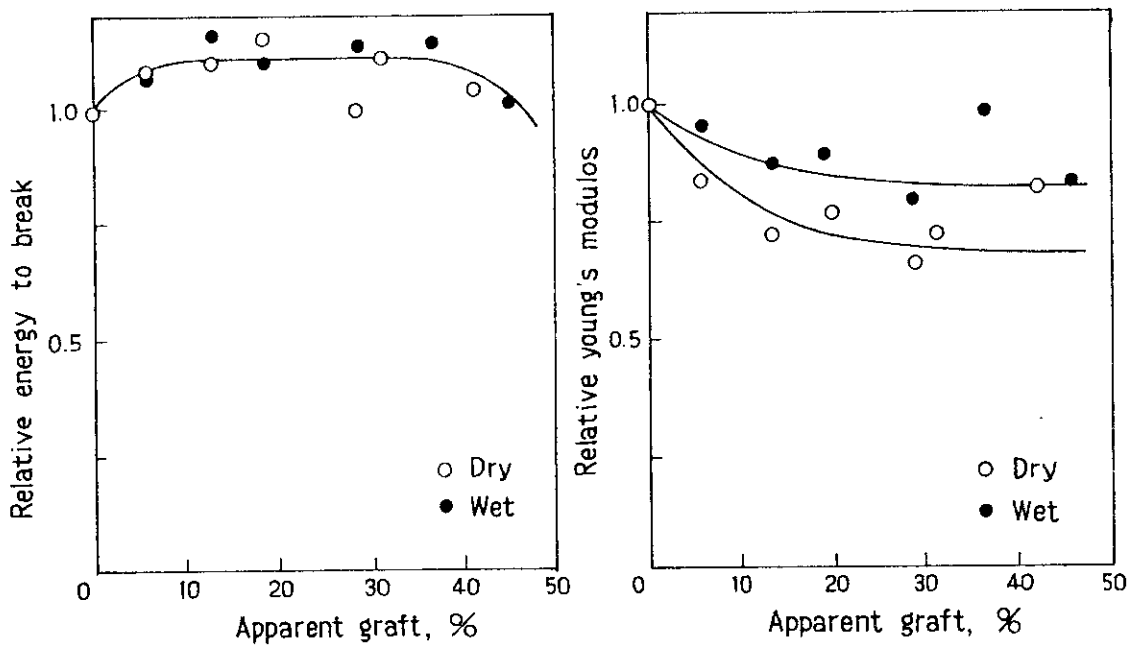


Fig. 8.14 Energy to break (left figure) and the initial Young's modulus(right figure) of warp yarn of graft polyester fabric.

4. 総 括

1) ポリエステル布にビニルフォスフォネートオリゴマー(VPA)を含浸させ、電子線を照射し、グラフト重合させることにより、耐久性の耐炎化処理を行なうことができた。なおここで云うグラフトとは、みかけのものであって、オリゴマーは重合架橋して不溶性のポリマーとして繊維の表面に付着している。

2) オリゴマーの重合架橋反応は、含浸率が一定であれば $10^5 \sim 10^6$ rad/sec の線量率範囲で、グラフト率は線量のみで依存し、オリゴマーを22%含浸させた場合、21Mrad の照射で、グラフト率は18%、オリゴマーの利用率は80%であった。

3) VPAグラフト布の耐炎性をバスケット燃焼法、酸素指数(LOI)法で検討した。グラフト率10%(りん付加率2.3%)ですでに自己消火性を有することが明らかとなった。すなわち、測定結果によれば、原ポリエステル布のLOI=18.5 から、りん付加率12%でLOI=26.0まで増大する。グラフト布のTGA分析結果より、りんの難燃化機構について考察した。グラフト布の耐炎性の洗濯堅牢性は良好であった。

4) VPAグラフト布の熱安定性は塩素化布のそれに比べて著しくすぐれていることがわかった。

5) グラフト布は摩擦帯電防止性が付与されていることがわかった。グラフト率3%程度で木綿に相当する帯電性を示す。

6) グラフト布の機械的性質は、乾、湿いずれの条件においても未処理ポリエステル布からほとんど変化することなく、グラフトによって柔軟になる傾向がみられた。

9 ポリ塩化ビニリデン繊維へのアクリロニトリルのグラフト重合

1. 緒言

ポリ塩化ビニリデン(PVDC)繊維は、難燃性であるが耐燃性が悪く、加熱すると160°Cで溶融切断してしまう。またPVDC繊維は密度が大きく、ヤング率が低いという欠点をもっている。

本研究は、PVDC繊維の難燃性を損うことなく、耐熱性を向上し、密度の低下とヤング率の向上をはかることを第一の目的として、PVDC繊維へのアクリロニトリル(AN)の放射線グラフト重合を行なったものである。

本研究の第二の目的は、難燃性繊維の一般的な知識として、ポリ塩化ビニル(PVC)繊維とPVDC繊維のANグラフト物の耐炎性を比較し、グラフト物の塩素含有率と耐炎性の間に共通の関係があるかどうかを調べることである。

更に第三の目的は、PVDCに対するグラフト重合の系統的な研究は、報告がほとんどないので、グラフト反応について研究し、その様相を明らかにすることである。

2. 実験方法

2.1 試料

PVDC(PVDC-PVC 80:20コポリマー)はクレハ化学より提供された980d/30fの延伸マルチフィラメントであり、エタノールで抽出、洗浄して用いた。ANは常法により常圧で蒸留し、他の試薬は市販特級品をそのまま使用した。

2.2 グラフト重合

グラフト重合は浸漬法同時照射により行った。繊維的0.2gを外径1cmの試験管に入れ、ANを含む溶液を5~8ml添加し、空気を窒素ガスで置換し密封した後、 ^{60}Co 、2000Ciよりの γ 線を22°Cで照射した。大部分の実験では、繊維を無緊張状態でグラフト重合したが一部、繊維をガラス枠に巻き付け、緊張状態でグラフト重合した実験もある。照射後、メタノールについて水で洗浄し、照射により生成したANホモポリマーを洗浄除去後重量増加を測定し、その数値をもってみかけのグラフト率を算出した。

ANホモポリマーの抽出をさらに充分に行うため、ポリANの溶剤、60%塩化亜鉛水溶液でさらに抽出を行ったが、重量減少はたかだか数%であったので、このようなホモポリマーの抽出操作は行っていない。

2.3 グラフト繊維の性質の測定

前項の方法で得られたグラフト繊維について、密度、強伸度、熱安定性、耐炎性を測定した。

密度は25°Cにおいて浮沈法により測定した。

強伸度はインストロン試験機を用い、23°C、65%RHの条件下で測定した。繊維長1cm、引張速度は1cm/minである。

熱によるグラフト繊維の分解をみるために、真空理工社製のMicro Differential Thermal Balance TGD-3000を使用し、空気の下に昇温速度5°C/min、最高温度600°Cの条件で熱重量分析(TGA)を行なった。

熱収縮性は、単繊維に0.01g/dの荷重をかけ、2°C/minで昇温して繊維長を読取り望遠鏡で読み取って測定した。

耐炎性はフィラメントについては次のようにして試験した。長さ6cm、重量約0.1gの束を作り、これを糸にくくりつけて吊し、都市ガスを用いる、長さ16mmの点火炎に1秒間接触させ、燃え尽きるかどうかを観察した。布に対しては、興亜商会製の織布燃焼試験器を用い、51mm×152mmの大きさの試料布を45°の角度に保ち、長さ16mmの点火炎に1秒間接触させ、燃焼状況を観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 グラフト重合

3.1.1 グラフト重合における溶剤の選択

PVDC繊維は、合成繊維の中では耐薬品性が大きく、従ってモノマーの浸入が困難であり、グラフト重合は適当な膨潤剤の共存下でなければ、容易にはおこらないであろうと予想される。実際、PVDC繊維をANに浸漬してγ線を照射したところ、ANポリマーは生成したが、グラフト繊維は得られなかった。そこでまず、PVDC繊維の各種溶剤に対する室温(23°C)における溶解性ならびに膨潤性を調べた。実験結果を膨潤度の順に配列してTable 9.1に示す。膨潤度はPVDC繊維を溶剤に浸漬し、24時間後に引き上げ、表面に付着した余分の溶剤を拭き取り、重量を測定して次式により決定した。

$$\frac{P_s - P_0}{P_0} \times 100$$

P_s : 膨潤状態における重量

P_0 : 膨潤前の乾燥重量

溶解部分の重量は膨潤前と膨潤後の乾燥重量から決定した。Table 9.1には参考のために溶解度パラメーター δ ¹⁷⁾も示してある。なおPVDCの δ は12.2 cal/cm³、PVCの δ は9.4~10.8 cal/cm³という値が報告されている。

次にm-キシレン、o-ジクロロベンゼン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジオキサンの各溶剤を選び、これとANとの等容混合物にPVDC繊維を浸漬し、無緊張下でγ線を照射してグラフト重合を試みた。シクロヘキサノン、テトラヒドロフランは膨潤溶解力が大きく、繊維を損なうのでグラフト重合実験は試みなかった。実験結果をTable 9.2に示す。2.6×10⁵ rad/hrの線量率下における実験では溶剤の膨潤性が大きくなる程、グラフト重合速度が大きくなる傾向がみられる。DMFを用いた場合の線量の増大によるグラフト率の変化が不規則な

Table 9.1 Swelling and solubility of poly(vinylidene chloride) fiber in various solvents at 23°C.

Solvent	δ a) (cal/cm ³) ^{1/2}	Soluble part (%)	Degree of swelling, (%)	Remark
Acrylonitrile	10.5	4.8	9.8	
Methylethylketone	9.3	6.0	14.0	
m-Xylene	8.8	3.9	18.8	
m-Cresol	10.2	1.3	26.7	
o-Dichlorobenzene	10.0	4.3	37.0	
Dimethylformamide	12.1	6.6	44.5	Slight shrinkage
Dioxane	10.0	9.9	84.3	Considerable shrinkage
Cyclohexanone	9.9	71.0	—	Fiber form retained
Tetrahydrofuran	9.1	73.7	—	Fiber form lost

a) Ref(17)

Table 9.2 Grafting of acrylonitrile onto poly(vinylidene chloride) fiber in the mixture of various solvents.

Monomer mixt. AN : Solvent = 1 : 1, by vol.

Irradiation γ -rays, at 23°C.

1) 2.6×10^5 rad/h.

Solvent	Dose rad	Apparent graft (%)	Amount of homopolymer formed outside of fibers ^{a)}
m-Xylene	7.8×10^5	11.6	++
	4.2×10^6	15.1	+++
o-Dichlorobenzene	7.8×10^5	26.4	++
	4.2×10^6	28.6	+++
Dimethylformamide	2.6×10^5	36.0	+
	7.8×10^5	79.1	+
	1.9×10^6	50.9	++
	4.2×10^6	33.4	+++
Dioxane	7.8×10^5	60.2	++
	1.8×10^6	68.2	+++

2) 3.0×10^4 rad/h

Dimethylformamide	2.2×10^5	105	+
	4.8×10^5	118	++
Dioxane	9.0×10^4	6.2	+
	2.1×10^5	23.5	+
	4.8×10^5	45.0	+

a) large +++ > ++ > + small.

ように見えるが、この点については後に考察する。いずれの溶剤を用いた場合も、繊維外部の溶液相にANホモポリマーが生成し、線量が高くなる程その量が増加した。 3.0×10^4 rad/hの線量率における実験では、ジオキサンよりも、DMF中の反応の方が高いグラフト率が得られた。同じ溶剤で同一グラフト率で比較すると低線量率におけるグラフト反応の方が、ANホモポリマーの生成量が少い。

得られたグラフト繊維はジオキサンに比べDMFの方が収縮が少く、ほとんど収縮が起こらなかった。このような結果に基づいて、以下の実験ではDMFを用いてグラフト重合を行なった。

3.1.2 DMF溶液を用いるグラフト重合

ANのDMF溶液を用い、線量率を変更してグラフト重合を行なった結果をFig. 9.1に示す。線量率が高くなる程、グラフト重合の初期速度が増大する。しかしながら、同一グラフト率に達するに要する線量は線量率が低い程少くなり、ホモポリマーの除去は容易であった。前項で述べたように線量率 2.6×10^5 rad/hの実験では、照射時間4時間までは時間と共にグラフト率は増大するが、5時間以後はかえって低下した。線量が1 Mrad をこえるとPVDCグラフト繊維の放射線分解が顕著になるためであろうと思われるが、この点は追求しなかった。改質を目的とするPVDC繊維へのグラフト反応では、線量を1 Mrad 以下に抑えることが望ましいであろう。

大部分の実験は繊維を無緊張状態でグラフト重合したが図には 3.1×10^4 rad/hで緊張状態でグラフト重合した実験結果も示した。グラフト重合速度は無緊張、緊張状態ほぼ同じであった。

Fig. 9.1 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するとFig. 9.2に示すように、勾配 $\alpha = 0.7$ の直線が得られる。

放射線重合においては、メタクリル酸メチルなどの均一系反応では、重合速度は線量率の0.5乗に比例する($\alpha = 0.5$)ことが知られている。ANの重合などの不均一系反応においては $\alpha = 0.7 \sim 0.8$ であることが報告されている。⁷⁴⁾ このグラフト重合系においては、PVDC繊維中の重合反応であり、また、PANの溶剤であるDMFが存在するのであるが、 $\alpha = 0.7$ というANのバルク重合に近い値が得られた。このような不均一系反応においては、成長鎖の沈殿析出、あるいは高粘度の媒体中でおこる反応であるため、停止反応が一部抑制されて α の値が0.5よりも大きい値になるのであると考えられている。⁷⁴⁾

PVC繊維へのANの放射線グラフト重合においては $\alpha = 0.65$ という値が得られており、⁷⁵⁾ PVDC繊維へのグラフト重合における α の値もこの値に近い。

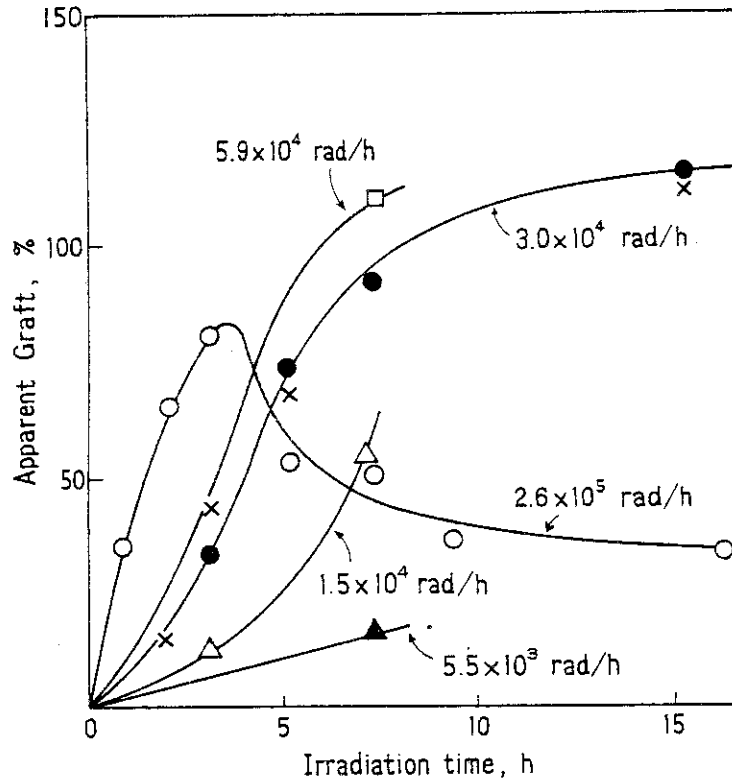


Fig. 9.1 Grafting of acrylonitrile onto poly(vinylidene chloride) fiber at different dose rates at 23°C. Monomer solution AN:DMF = 1:1, by vol. x: Grafting in a stretched state at a dose rate of 3.1×10^4 rad/h, other symbols: grafting in a slacked state.

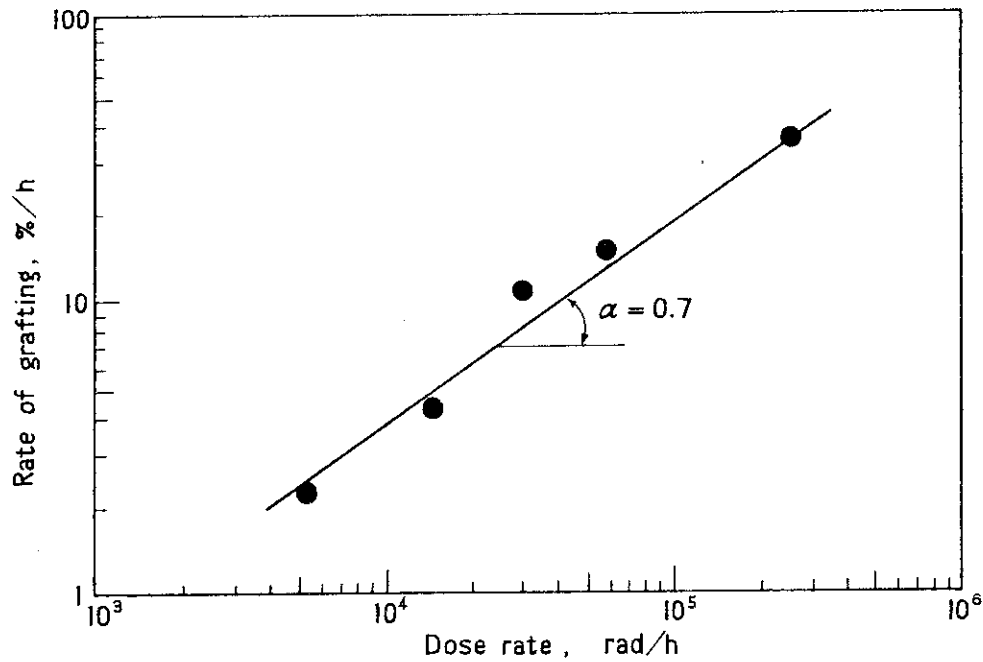


Fig. 9.2 Influence of dose rate on the rate of grafting of acrylonitrile onto poly(vinylidene chloride) fiber at 23°C. Monomer solution AN:DMF = 1:1, by vol.

3.2 アクリロニトリルグラフト繊維の性質

前項の方法によって得たグラフト繊維の密度，強伸度，熱分解，耐炎性を検討した。

3.2.1 密度

PVDC繊維の密度は1.70であり，合成繊維中でも高い密度の繊維に属する。PANの密度は1.17であり，ANのグラフト重合により，密度が減少することが期待される。

密度勾配管を用いて，25°Cにおいて測定したグラフト繊維の密度をTable 9.3に示す。表中の計算値はPVDC繊維の密度1.70，PANの密度1.17を用い，加成性を仮定して算出したものである。実測値は計算値よりやや低く，多少誤差が大きいようであるが，ほぼ一致している。予期どおり，PVDC繊維の密度をANのグラフト重合により減少させることが出来たことがわかる。グラフト率100%の繊維の密度は1.40であり，これはポリエステル繊維の密度に相当する。

Table 9.3 Densities of acrylonitrile graft poly(vinylidene chloride) fibers.

Apparent graft, (%)	Density (g/cm ³)	
	calc.	obs.
0	1.70	(1.70)
33.3	1.56	1.533
53.6	1.50	1.489
73.6	1.46	1.425
104.9	1.41	1.394
PAN	1.17	(1.17)

3.2.2 強度的性質

線量率 3.0×10^4 rad/h で 3.0, 5.0, 7.2 時間照射して得られたグラフト繊維について測定した強伸度の値を Table 9.4 に示す。線量は最高 2.2×10^5 rad である。

Table 9.4 Tensile properties of acrylonitrile graft poly(vinylidene chloride) fibers.

Apparent graft, (%)	Denier	Strength (g)	Tenacity (g/d)	Elongation (%)	Initial Young's modulus (kg/mm ²)
0	34.5	61.3	1.78	72.0	89.1
33.3	46.8	64.8	1.38	66.0	239
73.6	58.2	64.9	1.12	67.1	238
104.9	78.5	75.5	0.96	69.0	152

繊維の強力はANをグラフト重合しても低下せず、グラフト率104.9%の試料ではやや増大している。一方強度はグラフト率と共に低下した。グラフト重合時に繊維長が変化せず、その断面積だけが増大し、グラフト重合による重量増加が単なるdead loadであるとすれば、繊維をグラフト重合後延伸配向しない限り、このような結果が普通に得られる。伸度はグラフト重合によりほとんど変化しなかった。

繊維の初期ヤング率は、グラフト重合により増大した。

グラフト率33%の繊維のヤング率は 239 kg/mm^2 であり、この値は原繊維の約2.5倍大きい値である。これはPVC繊維、ナイロン繊維、羊毛のヤング率に近い値である。

3.2.3 熱分解性

ANをグラフトしたPVDC繊維の加熱に対する化学的安定性、逆にいえば、熱分解性を熱重量分析(TGA)によって検討した。

Fig. 9.3 に73.6%グラフト率のANグラフトPVDC繊維に対するTGA測定の結果を示した。PANはAN-DMF(1:1容積比)の混合液を用いて γ 線照射によって得られたものである。また図に示した鎖線はPVDCとPANの熱分解が互いに独立におこるとして計算した分解曲線である。Fig. 9.3 からわかるように、PVDCの熱分解は $180\sim 190^\circ\text{C}$ から開始するが、PANはずっと高い温度、 $240\sim 250^\circ\text{C}$ で熱分解を開始した。従ってグラフト物の 250°C 以下でおこる重量減は主としてPVDCの熱分解によるものである。

PVDCの分解開始温度はANのグラフト重合により低下しているが、 250°C 以下のPVDCの熱分解はANのグラフト重合にほとんど影響を受けていない。 250°C 以上の温度での熱重量減少は、グラフト物については、それぞれのホモポリマーの重量減少の和よりも少ない。

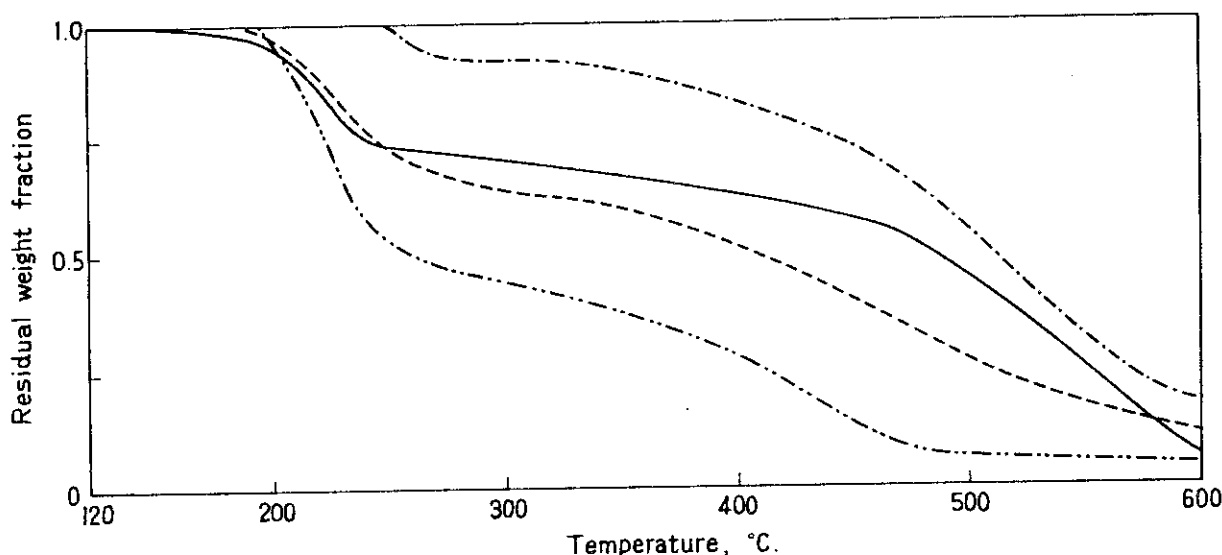


Fig. 9.3 Thermogravimetric analysis of AN graft PVDC fiber at $5^\circ\text{C}/\text{min}$: (---) PAN; (---) PVDC; (—) AN graft PVDC fiber, dotted line indicates the calculated curve from PAN and PVDC curves, assuming the same composition as that of the graft fiber.

ここには示さなかったが、ANのグラフト率を変えた場合も同様の結果が得られた。すなわち、ANのグラフト重合は、PVDC繊維の熱分解開始温度を低下させるが、250°C以上ではそれぞれのホモポリマーの熱分解から予想されるよりも熱的に安定化するという結論が得られる。

グラフトポリマーの熱分解開始温度がPVDCのそれよりも低下するのは、PVDCの放射線分解、グラフト反応によりPVDC鎖に不規則な構造がもたらされるなどの理由が考えられる。250°C以上におけるPAN鎖の導入による熱安定性の増大は、PVDC鎖とPAN鎖の熱分解において相互作用があることを示している。PVCの熱分解は塩素原子によって成長するラジカル連鎖機構で進行することが知られている。⁷⁶⁾⁷⁷⁾ 同様な熱分解機構がPVDCの場合にも期待できるとすれば、250°C以上においては、PANの熱分解生成物が塩素原子の捕捉剤として作用し、PVDCの熱分解を抑えるという機構が考えられる。放射線グラフトポリ塩化ビニルの熱分解に関して同様な機構による熱安定化が提案されている。⁷⁸⁾

3.2.4 熱収縮性

次にグラフト繊維の加熱による収縮性を検討した。PVC繊維の場合は、ANのグラフト重合により著しく熱収縮性を改善できることが報告されている。^{75), 79)} PVDC繊維はPVC繊維に比べて熱収縮性はずっと小さいが、ANのグラフト重合により同様に熱収縮性の改善が期待される。実験結果をFig. 9.4に示す。グラフト反応時に収縮が起こるのを避けるため、試

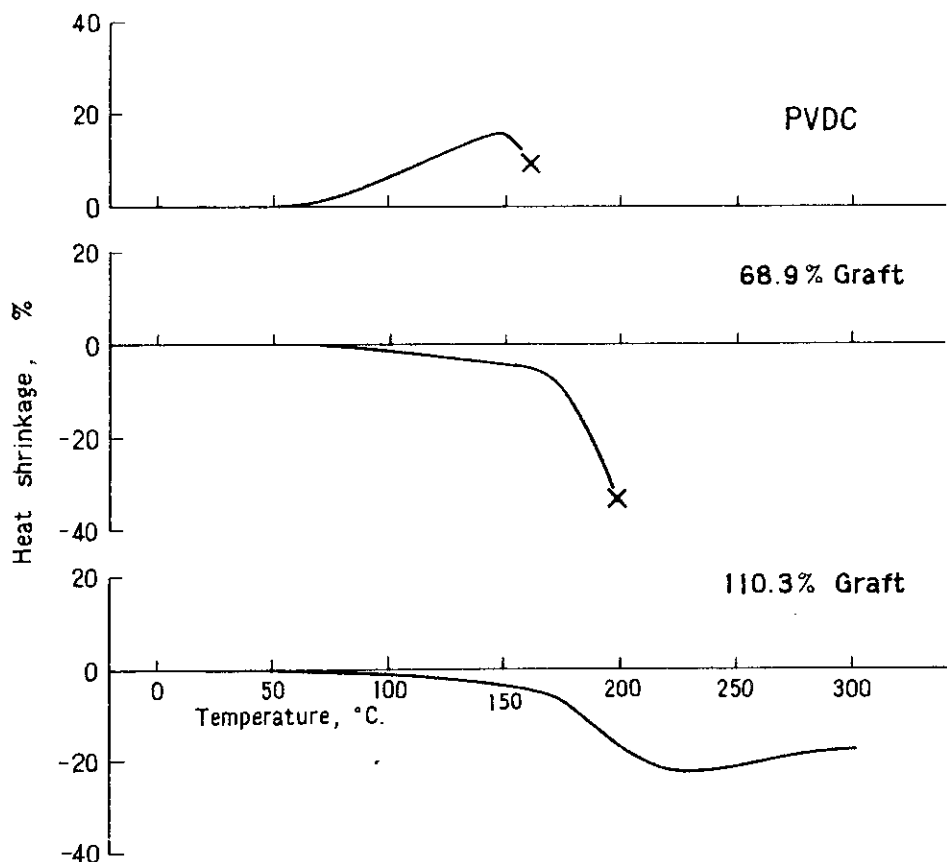


Fig. 9.4 Heat shrinkage of AN graft PVDC fibers after heat-treatment (5 min at 170°C in silicone oil) in comparison with original PVDC fiber.

料はガラス棒に巻きつけて緊張下にグラフト反応，ホモポリマーの除去などの処理を行なった。グラフト繊維はシリコンコイル中で，170°Cで5分間熱処理した。原PVDC繊維は150°Cで原繊維長基準で16%収縮し，160°Cで熔融切断した。グラフト率69%の繊維は収縮する代りにむしろ70°C付近より伸び始め170°Cをこえると伸びが増大し，198°Cで熔融切断した。グラフト率110%の繊維も加熱で収縮するよりもむしろ伸長し，190°Cまでは伸長率は10%以下であり，200°Cをこえると熱伸長は幾分増大するが，300°Cに達しても熔融切断しない。

PVC繊維はANのグラフト重合により熱収縮性は著しく減少し，グラフト率70%のグラフトPVC繊維は150°Cでも収縮率は5%以下であり，200°Cでも繊維状を保ち，100%以上のグラフト物では熱収縮はより少くなり，300°Cになっても熔融しなかった。PVDC繊維の場合には，熱変形に対する安定性，熔融切断温度の上昇はPVCに比べると少なかったが，PVC繊維の場合同様，グラフト重合により熱収縮性の改善と熔融切断温度の上昇がみられた。

3.2.5 耐炎性

ANグラフトPVDC繊維(フィラメント)に関する燃焼性の試験結果をTable 9.5に示す。原PVDC繊維，グラフト率53.8%までの試料は点火炎を除去すると直ちに消火した。グラフト率73.6%(塩素含有率43.3%)の試料は除炎後3秒で消火し，自己消火性を失なっていた。グラフト率110.3%の試料は，黒煙を上げて燃え尽きた。

比較のためにPVC布にANをグラフト重合し，燃焼性を検討した。目付5.6g/cm²のPVC布をAN-リグロイン(1:1容量比)混合液に浸漬し，γ線を照射してグラフト重合を行なった。

Table 9.5 Flame retardance of acrylonitrile-graft poly(vinylidene chloride) fibers.

Apparent graft (%)	Cl content (%)	Flame retardance
0	75.2	s.e.
12.9	66.6	s.e.
36.0	55.3	s.e.
54.0	48.8	s.e.
73.6	43.3	s.e. ^{a)}
110.0	35.7	n.s.e.

s.e.: self-extinguishing; n.s.e.: not self-extinguishing,

a) extinguished 3 seconds after removal of flame.

PVC-ANグラフト布の織布燃焼試験器による燃焼性の測定結果をTable 9.6 に示す。表から明らかなごとく、PVC原布、グラフト率11.5%、35.9%の布は点火炎を除去すると直ちに消火する。すなわち、自己消火性であったが、グラフト率60.6%の試料は自己消火性が失われ、黒煙を上げて燃焼した。グラフト布の塩素含有率が40%以下になると自己消火性が失われた。燃焼速度はグラフト率が高くなる程増大した。比較のために、純PAN布の燃焼性を試験した。PAN布は黒煙を上げてたちまち燃え尽きた。

ANグラフトPVDC繊維、ANグラフトPVC繊維ともに塩素含有率が40%以下になると自己消火性が失われる。

すでに明らかになっているように、PVC繊維にANをグラフト重合して満足すべき耐熱収縮性を得るには、ANを70~100%グラフト重合することが必要である。そのような程度ANをグラフト重合するとPVC繊維の自己消火性が失われる。

Table 9.6 Flame retardance of acrylonitrile-graft poly(vinyl chloride) fabrics.

Apparent graft (%)	Cl cont. (%)	Weight (mg/cm ²)	Flame retardance ^{a)}	Burning rate (cm/min)
0	56.0	5.6	s.e.	—
11.5	50.9	20.5	s.e.	—
35.9	41.7	21.8	s.e.	—
60.6	35.4	23	n.s.e.	24
90.2	29.8	25	n.s.e.	36
PAN	0	—	n.s.e.	40

a) The same as in Table 9-5.

4. 総 括

PVDC繊維への放射線によるANのグラフト重合を試みた。

ジメチルホルムアミドなどの適当な溶剤を用い、浸漬法同時照射により、ANのグラフト重合を円滑におこさせ、100%以上のグラフト率の繊維を容易に得ることが出来た。

得られたグラフト繊維の性質は次の通りである。

- 1) PVDC繊維の密度は1.70である。グラフト繊維の密度はグラフト率の増大と共に減少した。グラフト率100%の繊維の密度は1.40であり、これはポリエステル繊維のそれに近い。
- 2) グラフト繊維の初期ヤング率はグラフト重合によって増大する。グラフト率33%の繊維のヤング率は原PVDC繊維の約2.5倍に増大した。グラフト重合による繊維の強力の低下はみられなかった。
- 3) グラフト繊維の熱分解速度は原PVDC繊維に比べて、特に200°C以上で著しく小さかった。250°C以上ではそれぞれのポリマーの熱分解速度から予想されるよりも高い熱安定性を示した。

PVDC繊維はANのグラフト重合によって熱収縮性が改善された。約100%グラフトした繊維は加熱により熔融切断することなく、300°Cでも繊維状を保った。

- 4) グラフト率73.6% (塩素含有率43.3%)のグラフト繊維は自己消火性であるが、110% (塩素含有率35.7%)のグラフト繊維は自己消火性を失なった。

ANグラフトPVC繊維について同様に燃焼性を検討したところグラフト率36%までは自己消火性であった。

PVDC, PVC 何れのANグラフト繊維も、本実験の範囲内では塩素含有率42~43%が自己消火性を示す限界含有率であった。

10. アクリル酸のグラフト重合によるポリ塩化ビニル繊維の改質

1. 緒言

ポリ塩化ビニル(PVC)繊維は安価な合成繊維であり難燃性であるという長所を持っているが、熱軟化温度が低く、70°C附近より収縮し始め、200°Cに達しないうちに熔融切断する。PVC繊維へのアクリロニトリルのグラフト重合を行なうと耐熱性が向上し、熱収縮が小さくなり、300°Cまで加熱しても熔融切断を起こさない繊維が得られる。⁷⁹⁾⁸⁰⁾ しかしながらPVC繊維に十分な耐熱収縮性を付与する程アクリロニトリルをグラフト重合すると第9章で述べたようにPVC繊維の難燃性が失われる。

そこでPVC繊維の難燃性を損なうことなく、耐熱収縮性を付与する目的でPVC繊維へのアクリル酸(AA)の放射線グラフト重合について実験した。AAのグラフト重合によるカルボキシル基の導入は又疎水性のPVC繊維に親水性を付与することも期待できる。

さらにAAのグラフト重合における問題点は、グラフト重合の過程においてホモポリマーを生成し易く、モノマーの利用効率が小さくなることである。又AAホモポリマーが繊維外で多量に生成するとモノマーの利用効率が低下するのみならず、粘着性のホモポリマーの除去は容易ではなく、グラフト繊維の性質を損なう。

本研究においては、繊維外のホモポリマーの生成を抑えて効率よくPVC繊維へAAをグラフト重合させる条件を見出し、得られた繊維の性質を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料および試薬

PVC繊維は帝人社製のテピロンフィラメント、75d/25fを用いた。また比較のためにテピロンの織物を用いた実験も行った。織物(帝人社製)は二種、厚手(目付21mg/cm²)および薄手(目付5.6mg/cm²)を使用した。まず蒸留水、ついでエタノールで洗滌して実験に供した。

AAモノマーは市販品を常法で減圧蒸留して用いた。グラフト重合に際して繊維外のホモポリマーの生成を抑えるために添加したモール塩、PVC繊維の膨潤剤として使用した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、⁶⁰Co γ 線を用いる浸漬法とVan, de, Graaff加速器を用いる含浸法で、何れも同時照射である。

γ 線を用いる浸漬法グラフト重合:PVC繊維約0.2gをグラフト重合の際におこる収縮を防止するために、長さ10cmのガラス棒に巻きつけ、外径1cmの試験管に入れ、AA-水

二塩化エチレン(容積比60:20:20, 2×10^{-3} mol/l のモール塩を含む)から成るモノマー混合液6 mlを注加浸漬し, 窒素ガスを2分間通じて空気を置換し, 溶封した。これに2,000 Ci, ^{60}Co からの γ 線を23°Cで照射した。照射後繊維を取出し, 50°Cの蒸留水を用いてAAホモポリマーを抽出除去し, ついで, エタノールで洗滌後, 重量増加を測定し, それをもってみかけのグラフト率とした。

電子線を用いる含浸法グラフト重合: PVC繊維約0.2 gを γ 線を用いる浸漬法の場合と同様のモノマー混合液に室温で浸漬し, ひき上げて過剰のモノマー液を濾紙で絞り取り, ポリエチレンで裏打ちしたアルミニウム製の袋に入れ, 窒素を2分間通じた後溶封した。これを, 48 cm/minの速度で移動するコンベアーに乗せ, Van, de, Graaff 加速器よりの1.5 MeVの電子線を照射した。

PVC布についても電子線照射による含浸法グラフト重合を行なった。PVC布を大きさ17 cm \times 22 cmに切断し, ステンレス製枠に固定して, あるいは固定せず, モノマー液を含浸させた後, 電子線を照射した。

2.3 グラフト繊維の後処理

AAグラフト繊維に対してグラフト後に熱処理あるいはグラフト繊維のAA部分をNaやCa塩に転換する後処理を行った。これらの後処理は何れもグラフトフィラメントを適当な枠に固定し, 緊張下に行なった。

熱処理はシリコンオイル中で150°Cまたは180°Cで5分間加熱することにより実施した。

Na塩やCa塩への転換はグラフト繊維を1%炭酸ソーダ水溶液あるいは1%酢酸カルシウム水溶液に浸漬し, 50°Cで7時間処理することにより行い, グラフト繊維のNa塩, Ca塩を得た。

2.4 グラフト繊維の性質の測定

グラフトPVC繊維について, 強伸度, 熱収縮性, 耐炎性, 染色性, 吸湿性を検討し, 原PVC繊維の各性質と比較した。測定方法はそれぞれ実験結果の項で述べる。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 グラフト重合

3.1.1 PVCフィラメントへのグラフト重合

a) γ 線による浸漬法グラフト重合

PVCフィラメントへのグラフト重合を60%AA水溶液を用いて行なったが, AAのホモポリマーが生成するのみでグラフト繊維を得ることは出来なかった。第一章のポリエステル繊維に対するAAのグラフト重合の研究においてAAのホモポリマーの生成を抑えるのにモール塩の添加が有効であることを示した。そこでPVC繊維の場合もモール塩を 2×10^{-3} mol/l添加してグラフト重合を試みた。Table 10.1に示すとおり, AAのホモポリマーの生成は抑えられたが, グラフト重合もほとんど進まなかった。固体ポリマーのグラフト重合においては反応を促進するために適当な膨潤剤が使用される。われわれは, 二塩化エチレン(EDC)が,

Table 10 1 Effect of ethylene dichloride on the grafting of acrylic acid onto poly(vinyl chloride) fibers

I. Monomer mixture, AA : Water = 60 : 40, $[Fe^{++}] = 2 \times 10^{-3}$ mol/l

Dose rate rad/h	Irradiation time min	Dose rad	Apparent graft %	Amount of homopolymer outside of fiber
2.6×10^5	120	5.2×10^5	0.3	Small
3.0×10^4	960	4.8×10^5	2.1	Small

II. Monomer mixture, AA : Water : EDC = 60 : 20 : 20,
 $[Fe^{++}] = 2 \times 10^{-3}$ mol/l

2.6×10^5	5	2.2×10^4	19.3	Very small
"	15	6.5×10^4	28.4	"
"	30	1.3×10^5	44.2	Small
3.0×10^4	5	2.2×10^3	9.2	Very small
"	15	6.5×10^4	15.5	"
"	60	3.0×10^4	22.3	"
5.5×10^3	15	1.4×10^3	6.5	Very small
"	30	2.8×10^3	10.1	"
"	60	5.5×10^3	14.1	"

PVC-AA系のグラフト重合に好適であることを見出した。AA-水-EDCの容積比が60:20:20のモノマー混合液を用い、 2.6×10^5 、 3.0×10^4 、 5.5×10^3 rad/hの線量率下におけるグラフト重合の実験を行なった。その結果もTable 10.1に示す。ホモポリマーの生成量はモノマー混合液の粘性から推定した。このようなモノマー混合液を用いると、ホモポリマーの生成を抑えて容易にAAのグラフト重合が実現出来る。各線量率における線量とみかけのグラフト率の関係をFig. 10.1に示した。線量率が高くなる程達し得るグラフト率が高くなる傾向がみられる。なお比較のためにFig. 9.1に 3.0×10^4 rad/hにおいて、フィラメントを枠に巻かず、フリーの状態でグラフト重合した結果も示してある。後者の状態ではわずかにグラフト重合速度が大きい。PVC-AAのグラフト重合速度は大きく、 2.6×10^5 rad/hでは照射時間30分でグラフト率は44%に達した。この条件で副生したAAホモポリマーの除去は容易であった。グラフト率44%の試料についてさらに沸とう水で2時間抽出処理を試みたが、それによる重量減は数%程度であった。第一章でも述べたようにモル塩はPVC繊維内部へは浸し入らないので、繊維内での重合を妨げず、繊維外溶液での重合を抑え、また僅かに生成したポリマーの分子量を低下させるので、その抽出除去も容易になると思われる。したがって重合速度、ホモポリマーの生成を考慮するとグラフト繊維の作成は線量率の高い方が有利である。なおグラフト重合に及ぼすモノマー液の組成、モル塩の濃度の影響等については別に報告する。

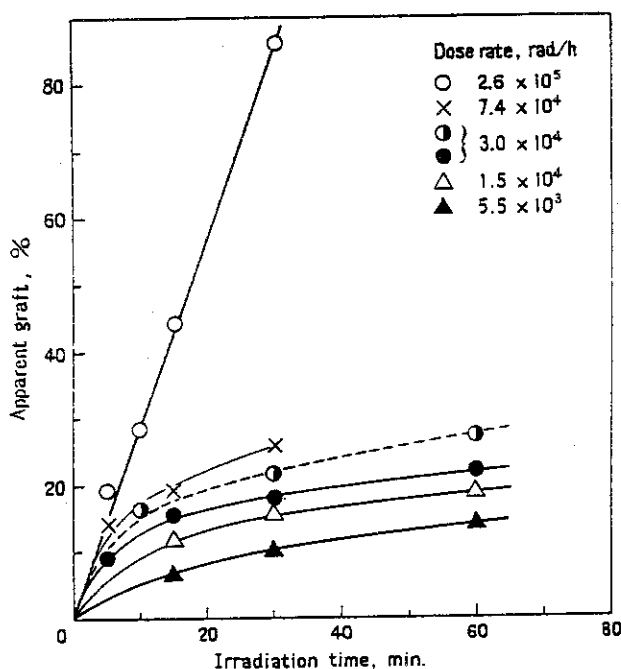


Fig. 10.1 Grafting of acrylic acid onto drawn poly(vinyl chloride) fiber at 23°C.

Monomer mixture: AA-ethylene dichloride-water (60 : 20 : 20, by vol.), $[Fe^{++}] = 2 \times 10^{-3}$ mol/l.

Solid lines refer to the grafting in a stretched state, dotted line refer to the grafting in a slacked state.

b) 電子線による含浸法グラフト重合

前項の実験から、 γ 線よりも1000倍も高い線量率の電子線を使えば短時間の照射でグラフト繊維が得られると期待される。PVC繊維を上の実験と同一組成モノマー混合液に16時間浸漬し、ひき上げて、そのまま、あるいは濾紙にはさんで余分の液を絞り取って、それぞれ繊維重量に対し、AAを約200%、または50%含浸させた。電子線の照射によるグラフト重合の実験結果をTable 10.2に示す。試料が加速器の照射窓下を1回通過すると、線量率0.05Mrad/sec, 0.1Mrad/secで照射量はそれぞれ0.1Mrad および0.2Mrad となる。グラフト率はこの条件で20~30%に達した。含浸率が大きい方がグラフト重合速度は幾分大きい。しかしながら繊維に含浸されたモノマー量に対するグラフト重合したモノマー量の比率、すなわちモノマー利用率は、モノマー含浸率約200%、約50%に対し、それぞれ20~50%、75~85%であった。線量が0.8Mradまではグラフト繊維の着色はみられなかった。

c. グラフト重合速度と線量率の関係

γ 線浸漬法ならびに電子線含浸法のグラフト重合の実験結果から、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するとFig. 10.2の結果が得られる。なお含浸法は、浸漬法により近い条件のAA含浸率約200%の実験結果を採用した。図からグラフト重合初

期速度の線量率依存性を示す指数 α は 0.72 である。第一章で示したようにしてポリエステル繊維への AA 水溶液を用いるグラフト重合において $\alpha=0.75$ の値を得ているが、PVC-AA 系のグラフト重合においてもほぼ一致する値が得られた。

Table 10.2 Impregnation grafting of acrylic acid onto PVC fibers

Monomer mixture: AA-H₂O-EDC (60 : 20 : 20, by vol.)

[Fe⁺⁺] = 2 x 10⁻³ mol/l

Irradiation: V.d.G. electrons

a. Pick up of AA, about 200%

Dose rate Mrad/sec.	Dose Mrad	Apparent graft %
0.05	0.1	27.4
0.1	0.2	32.9
0.1	0.4	36.9
0.1	0.8	100.1

b. Pick up of AA, about 50%

0.05	0.1	19.4
0.1	0.2	29.5
0.1	0.4	31.0
0.1	0.8	37.8

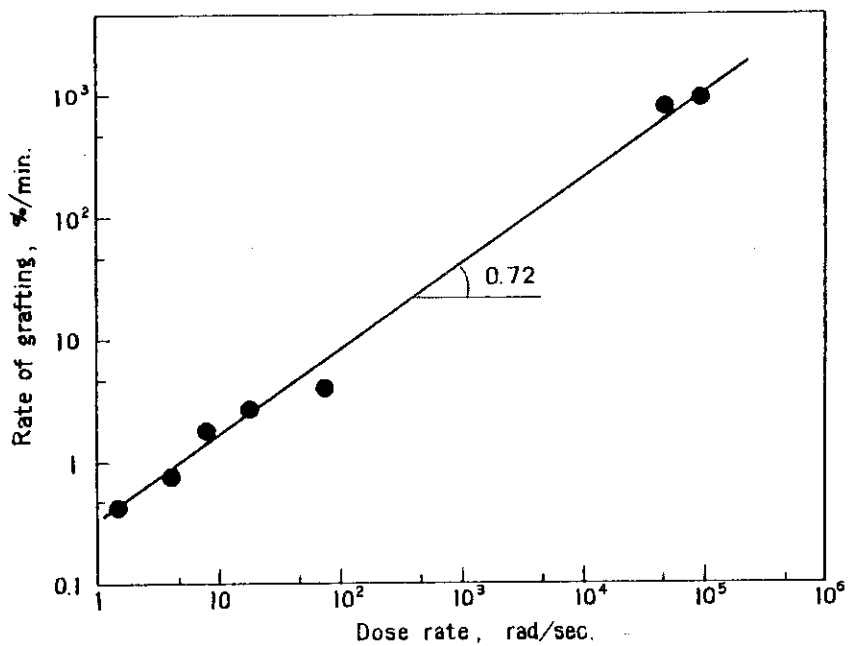


Fig. 10.2 Influence of dose rate on the grafting of acrylic acid onto PVC fiber at 23°C.
Pick up of AA, 200%.

3.1.2 PVC織布へのグラフト重合

PVC織布2種について含浸法電子線照射によるグラフト重合を含浸時間を変えて試みた結果をTable 10.3に示す。織布を枠にはまった緊張状態(A)と、モノマー混合液を含浸させて、そのままの自由な無緊張状態(B)で電子線を照射した。無緊張下でグラフト重合した場合は収縮が起こる。この表から緊張下より無緊張下の方が高いグラフト率が得られることがわかるが、何れにしても、織布の場合はフィラメントに比べてグラフト重合速度が小さかった。またフィラメントの場合は含浸時間が0.5時間と16時間の間にグラフト重合速度の差異はほとんどなかったが、布の場合は、Table 10.3にみられるように、含浸時間の影響は大きい。これらの結果は、布の場合は、糸によりがかり、フィラメントに比べて繊維内へのモノマーの浸透速度が小さいことによるものと思われる。

Table 10.3 Impregnation grafting of acrylic acid onto PVC fabrics
 Monomer mixture: Same as in Table 2
 Irradiation: V.d.G. electrons

1. 5.6 mg/cm² (thickness)

Immersion time ^{a)} h	Irradiation condition ^{b)}	Dose rate rad/sec	Dose Mrad	Apparent graft, %
7	A	0.05	0.4	4.5
31	A	0.05	0.4	13.7
31	B	0.05	0.4	24.8

2. 21 mg/cm² (thickness)

0.3	A	0.05	0.4	10.9
16	A	0.05	0.4	20.0
16	B	0.10	0.4	28.6

a) Immersion at 23°C before irradiation

b) A: in a stretched state, B: in a slacked state

3.2 グラフト繊維の性質

前項の方法によって得たグラフト繊維の強伸度、熱収縮性、耐炎性、染色性、吸湿性などを検討した。

3.2.1 強度的性質

インストロン試験機を用い、23°C、65%RHの条件下で測定した。試料長1cm、引張速度1cm/min、20本測定の平均値をTable 10.4に示す。繊維の強力は、グラフト率50～60%までは低下しない。グラフト率が100%に近づくと低下し、グラフト率112%では原繊維の強力11.6gから8.6gに低下した。グラフト重合により断面積が増大し、又一般にグラフト物は強度にほとんど寄与しないと考えられるから、強度は当然低下することになる。伸度はグラフト率80%まではほとんど変化せず、11.2%でやや増大した。繊維の初期ヤング率はグラフト率が増大するとやや低下するが、112%グラフトする再び増大した。

Table 10.4 Tensile properties of acrylic acid graft PVC filaments

Apparent Denier graft, %	Strength g	Tenacity g/d	Elongation %	Initial Young's mod. Kg/mm ²
0	3.00	11.6	37.7	370
20.9	3.51	12.6	33.8	390
32.0	3.54	10.0	39.6	378
52.1	4.50	11.3	39.8	297
62.0	4.59	10.5	35.0	274
85.0	5.60	9.5	34.2	214
111.9	5.61	8.6	50.6	354

3.2.2 熱収縮性

PVC繊維は熱軟化温度が低く、加熱によって著しく収縮を起こす。AAのグラフト重合による熱収縮の変化を次のような方法で測定した。すなわち、単繊維に0.01g/dの荷重をかけ、2°C/minで昇温して繊維長の変化を読み取り望遠鏡で読み取る。実験結果をFig. 10.3に示す。原PVC繊維は70°C附近で収縮し始め、170°Cで収縮率は70%に達し、昇温を続けると収縮はやや減少するが、190°Cで溶断した。グラフト率52.1%の繊維の熱収縮性は原繊維よりもやや小さいが、200°C以上に昇温すると逆に伸長し、250°Cで溶断した。AAを62.1%グラフトすると、300°Cまで溶断しない繊維が得られた。しかし熱収縮率は40%以上であった。グラフト率が112%になっても35%の最大収縮率を示した。このAAグラフト繊維の熱収縮性はANグラフトPVC繊維に比べてかなり大きい。

熱収縮性を小さくするために熱処理の効果について検討した。50%の及び112%グラフト繊維に対する熱処理の熱収縮性に及ぼす影響をFig. 10.4に示す。熱処理の効果は顕著であり、50%グラフト繊維は180°C、5分間の熱処理で収縮率は20%程度までに抑えることが出来た。しかしながら、200°Cをこえて昇温すると伸長する傾向があらわれる。

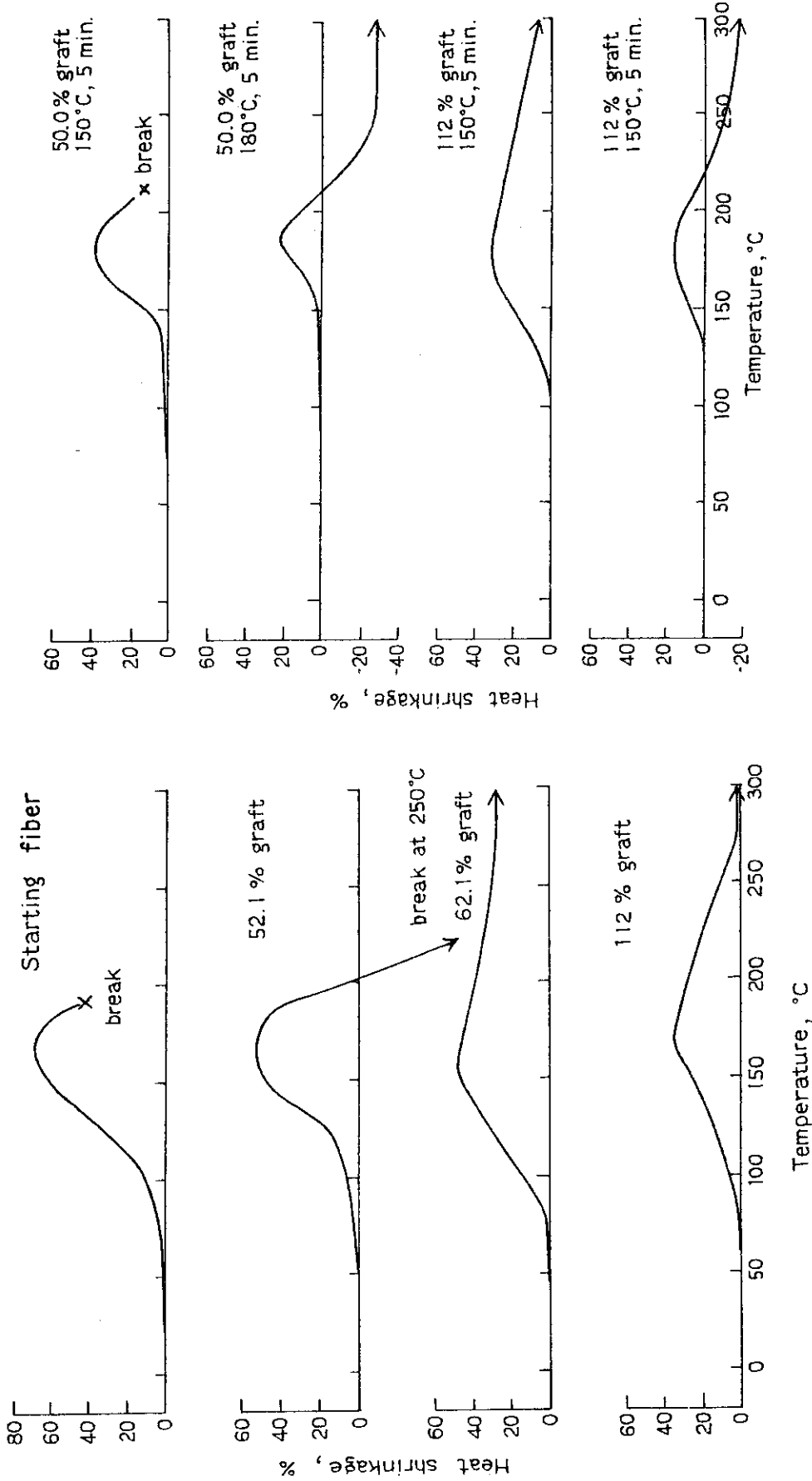


Fig. 10.3 Heat shrinkage of acrylic acid graft PVC fibers.

Fig. 10.4 Effect of heat-treatment on the heat shrinkage of acrylic acid graft PVC fibers.

辻、池田ら⁸¹⁾は、AAをグラフトしたPVC繊維を二価金属塩で処理することにより熱収縮性を著しく抑えることが出来ることを報告している。Fig. 10.5にはAAをグラフト後、Ca塩に転換したグラフト繊維の熱収縮測定結果を示す。グラフト率11.9%では最大50%の熱収縮を示したが、16.9%グラフト繊維は熱収縮率は10%程度であり300°Cまで熔融切断しなかった。これは辻、池田らの結果⁴⁾と一致している。

以上は乾燥空気中での実験結果であるが、水中で行った熱収縮性の測定結果をTable 10.5に示す。実験は繊維を水中100°Cに1時間浸漬した後、長さの変化から収縮率を決定した。AAをグラフトしたままの繊維、グラフト後Na塩転換した繊維は、原PVC繊維と同程度あるいはむしろさらに大きく収縮した。しかしながらグラフト後の熱処理、Ca塩転換処理は耐熱水収縮性を向上させるのに有効であることがわかる。Na塩転換処理では親水性が増大するので熱水収縮率が大きくなるのであろう。

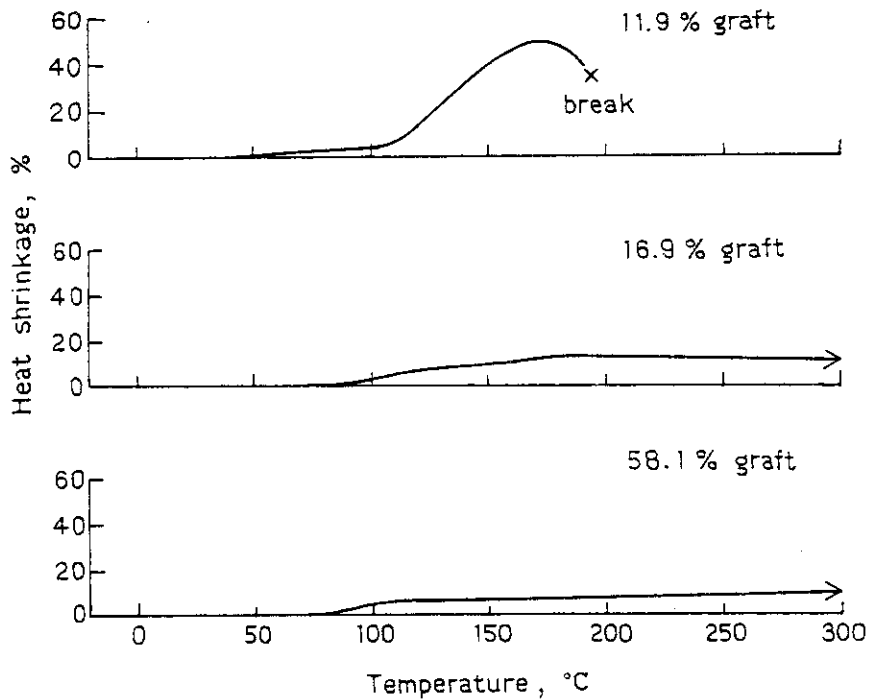


Fig. 10.5 Heat shrinkage of AA-Ca graft PVC fibers.

Table 10.5 Heat shrinkage of acrylic acid graft PVC fibers in boiling water.

Fiber	Apparent graft, %	Shrinkage, %
Original	0	40
PVC - AA	19.7	29
"	43.7	38
"	85.0	30
PVC - AA		
After H.T. 150°C, 5min	19.7	22
"	50.0	22
"	111.9	4
After H.T. 180°C, 5min	50.0	13
"	111.9	0
PVC - AANa		
"	19.7	46
"	43.7	42
"	85.0	37
PVC - AACa		
"	19.7	9
"	43.7	9
"	85.0	13

3.2.3 耐炎性

AAグラフト繊維約0.2gを長さ6cmの束に作り、これを木綿糸にくくりつけて吊し、下端より16mmの点火炎に1秒間接触させ、自己消火性があるかどうかを試験した。Table 10.6に示すとおり、ここで試験したグラフト率112%までの繊維はすべて自己消火性を保持していることがわかった。アクリロニトリルをグラフトしたPVC繊維は、グラフト率60%で自己消火性が失われたが、³⁾ AAグラフトPVC繊維の場合は、グラフト率が100%をこえても自己消火性を保持している。

Fig. 10.6はグラフト率20%のAAグラフトPVC布、AAグラフト後Ca塩に転換処理したPVC布の耐炎性を示す写真である。各試料は長さ16mmの点火炎に1秒間接触させた。何れも自己消火性を保有しており、AA-Ca塩グラフト布は火炎にさらされた際におこる熱収縮が著しく小さいことが示されている。ここには示さなかったが、AA-Na塩グラフト布もAA

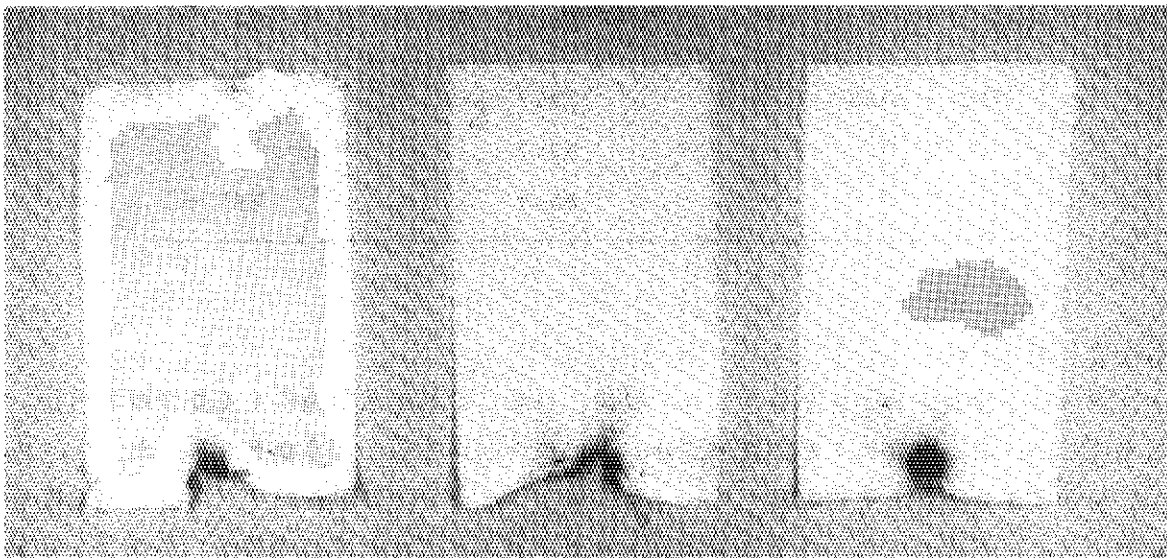
グラフト布と同程度の耐炎性であった。PVC繊維はAAグラフト重合によっても、グラフト後さらにNa塩、Ca塩に転換しても、耐炎性はほとんど損なわれないことが明らかとなった。PVC繊維はかなり高度にグラフト重合してもその自己消火性が失なわれないのは興味ある事実である。

Table 10.6 Flame retardance of acrylic acid graft PVC fibers

Apparent graft %	Cl Content %	Flame Retardance
0	56.8	S.E.*
11.7	50.9	S.E.
34.2	42.3	S.E.
53.8	36.9	S.E.
70.2	33.4	S.E.
112.4	26.7	S.E.

* Self-extinguishing

Flammability Test



Starting
PVC

PVC-AA
G=20%

PVC-AA Ca
G=19%

Fig. 10.6 Flammability test of acrylic acid- and AA-Ca-graft PVC fabrics.

3.2.4 染色性

グラフト繊維をカチオン染料Sevron Brilliant Red Bを用いて98°Cで染色した。原PVC繊維は全く染まらなかったが、グラフト率10%の繊維は鮮明に染色することが出来た。またAAをグラフト後Ca塩に転換したのも容易に鮮明に染色することが可能であった。

3.2.5 吸湿性、水及びメタノール膨潤性

グラフト繊維の親水化の目安として23°Cにおける吸湿性、水及びメタノールに対する膨潤性を測定した。Fig. 10.7に相対湿度66%RH及び94%RHにおけるAAグラフト繊維ならびにグラフト後Na塩あるいはCa塩に転換した繊維の吸湿性を示す。AAグラフト繊維のNa塩は15~20%のグラフト率で木綿なみの吸湿性が得られる。AAグラフト繊維、グラフト後Ca塩転換繊維はグラフト率と共に吸湿性が増大するが、66%RHではグラフト率80~90% 94%RHでは60~70%に達しないと木綿なみの吸湿性は得られなかった。これらのAAグラフトPVC繊維の吸湿性に関する挙動は、第一章に述べたAAグラフトポリエステル繊維のそれとほぼ同様である。

次に各グラフト繊維の水に対する膨潤度を測定した。グラフト繊維を23°Cの水に浸漬し、24時間後にひき上げ繊維表面に付着した余分の水を濾紙で拭き取って重量を測定し、次式を用いて水膨潤度を算出した。

$$\text{水膨潤度} = \frac{\text{水膨潤後の重量} - \text{水膨潤前の重量}}{\text{膨潤前の重量}}$$

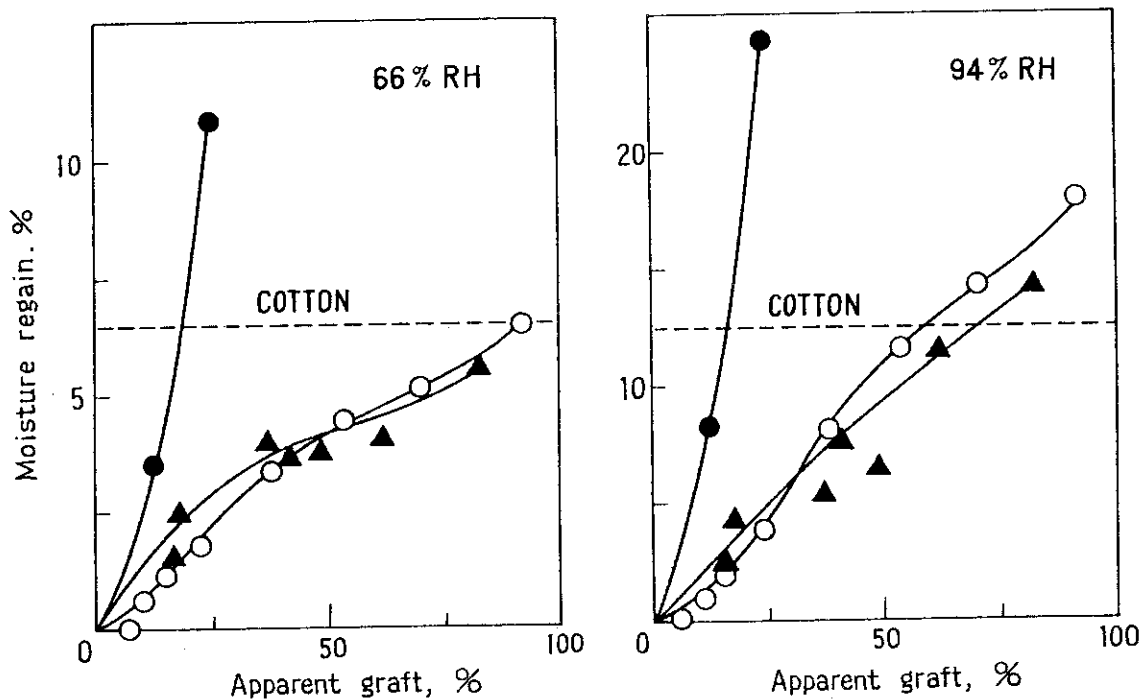


Fig. 10.7 Moisture regain of acrylic acid graft PVC fibers at 23°C. (o) Acid, (●) Na salt, (▲) Ca salt.

実験結果を Fig. 10.8 に示す。傾向は吸湿性の結果と同様で AA-Na グラフト物が水膨潤性が最も大きい。AA, AA-Ca グラフト物は、それよりもかなり小さく、やや前者が大きい程度の水膨潤性を示した。グラフト率 30% AA-Na グラフト繊維はそれ自体の重量と同量の水を膨潤吸収する。

次に各グラフト繊維のメタノールに対する膨潤度を測定した。PAA はメタノールに膨潤もしくは溶解する。実験結果を Fig. 10.9 に示す。AA グラフト物はメタノールに対してよく膨潤するが、AA-Na, AA-Ca グラフト物ともにメタノールに対してほとんど膨潤しなかった。

PVC フィルムへのメタクリル酸のグラフト物は、PVC 鎖とポリメタクリル酸鎖との間に強い相互作用があり、幹ポリマーと枝ポリマーの相溶性が良好であり、水、メタノールに対して膨潤性を持たないと報告されている。⁸²⁾ しかしながら、AA グラフト PVC 繊維の場合は水ならびにメタノールに対してかなりよく膨潤する。

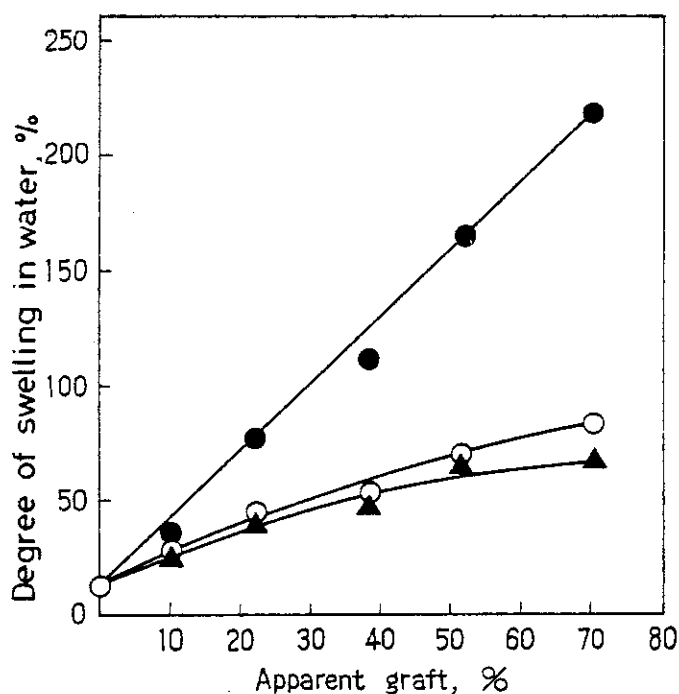


Fig. 10.8 Swelling of acrylic acid graft PVC fibers in water at 23°C. (○) Acid, (●) Na salt, (▲) Ca salt.

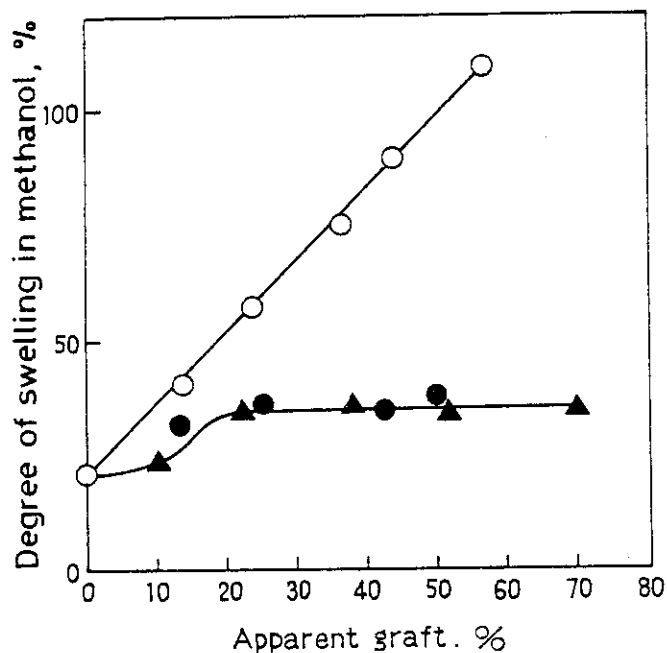


Fig. 10.9 Swelling of acrylic acid graft PVC fibers in methanol at 23°C. (○) Acid, (●) Na salt, (▲) Ca salt.

4. 総 括

PVC繊維へAAの放射線によるグラフト重合を試み、得られたグラフト繊維の二、三の性質を測定して次の結果を得た。

- 1) PVC繊維へのAAのグラフト重合はPVCの膨潤剤として二塩化エチレンを用い、少量のモール塩を添加したAA-二塩化エチレン-水の混合液を使用することにより、AAホモポリマーの繊維外における生成を抑えて、円滑に行うことが出来る。
- 2) この系のグラフト重合速度は大きく、含浸法により0.1Mrad/secの電子線を用いると2秒の照射で30%のグラフト率が得られ、モノマーの利用率は80%以上であった。
- 3) グラフト重合の強度的性質に及ぼす影響は小さく、グラフト率50~60%までは強力はほとんど変化しなかった。
- 4) AAグラフトPVC繊維は空気中加熱、水中加熱による熱収縮が小さく、グラフト後の熱処理あるいはグラフト後AAをカルシウム塩に転換することにより、さらに熱収縮を小さくすることが出来た。
- 5) グラフト重合により耐炎性はほとんど損なわれず、AAを110%グラフトした繊維もなお自己消火性を保有していた。
- 6) グラフト率10%以上のグラフト繊維はカチオン染料により、鮮明に染色出来た。
- 7) AAグラフト繊維の親水性は著しく改善され、グラフト率15~20%のAA-Naグラフト繊維は木綿程度の吸湿性を示した。

11. ポリ塩化ビニル繊維へのアクリル酸カルシウムのグラフト重合

1. 緒言

第1章でPVC繊維の耐炎性を損なうことなく、熱軟化温度を向上し、親水性を付与する目的で、アクリル酸(AA)のグラフト重合を試み、充分所期の目的を達成した。その際、AAグラフト繊維を後処理によりCaイオンで架橋することによって15~20%程度のグラフト率で、耐熱収縮性のよい繊維が得られることが見出された。しかしAAモノマーは刺激臭があるため、グラフト重合の作業の際、好ましくない。この欠点を避けるため、固体のモノマーであるアクリル酸カルシウム(AA-Ca)を直接PVC繊維にグラフトすることを試み、AAをグラフトした後Ca架橋する方法と比較検討した。AA-Caを直接グラフトすることにより、AAをグラフトしてからCa架橋するという二つの過程を二つに簡略化できるという利点もある。

アクリル酸金属塩のグラフト重合に関する研究は、木綿布にアクリル酸カルシウム水溶液を浸漬させて、過硫酸カリウムを開始剤として加熱する方法による予備的報告⁸³⁾があるのみである。

2. 実験方法

2.1 試料ならびに試薬

実験に供したPVC繊維は、前章で用いたのと同様、市販のテピロンフィラメント(75d/25フィラメント)である。AA-Caは30%水溶液の形で浅田化学から入手したものをそのまま使用した。その他の試薬は市販特級品を用いた。

2.2 グラフト重合

PVCフィラメントをかせにして(無緊張下)あるいは、収縮を防止するためにガラス棒に巻きつけ(緊張下)、前膨潤後、あるいは、前膨潤なしで、外径1cmの試験管に入れ、モノマー液を注加、浸漬し、N₂ガスを2分間通じ、空気を置換し、溶封した。これに⁶⁰Coよりのγ線を室温で照射した。照射後繊維を取り出し、水によるもみ洗いによりモノマーおよびホモポリマーを機械的に除去し、(ポリアクリル酸カルシウム、PAA-Caは架橋して不溶性であるから、溶剤でホモポリマーを抽出することは出来ない。)減圧乾燥後重量増加をはかりみかけのグラフト率とした。

2.3 グラフト繊維の性質

グラフトPVC繊維について、熱収縮性、耐炎性、強伸度、染色性などの性質を検討した。測定方法は実験結果の項で述べる。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 グラフト重合

AA-Caモノマーは水が最も良好な溶剤であるが、水溶液だけでは疎水性のPVC内にモノマーが浸入しない。そこで二塩化エチレン(EDC)でPVC繊維の前膨潤をはかった。しかしEDC単独ではPVC繊維は著しく収縮し一部溶解するので、EDC:メタノール(MeOH)=40:60(重量比)の溶液を使った。この組成よりEDCの量が多いと繊維は著しく収縮してしまい、逆にEDCの量が少くなると膨潤が起こらなくなる。この組成のEDC-MeOH溶液でPVC繊維を室温、1時間前膨潤させた後、AA-Ca:水=20:80(重量比)のモノマー溶液に浸漬してCo60 γ 線による同時照射法でグラフト重合を行なった。このように繊維を前膨潤してからモノマー液に浸漬してグラフト重合させる方法を方法Iと名付ける。Table 11.1 に方法IによりPVC繊維にAA-Caのグラフト重合を試みた結果である。実験した何れの線量率においても、短時間でホモポリマーが大量に出来、繊維外のモノマー溶液は固化してしまい、繊維が取出せないか、又たとえ取出せても高々数%のグラフト率しか得られない。そこで繊維外のホモポリマーの生成を抑制するために、モノマー溶液に重合禁止剤としての鉄塩、銅塩などの金属塩の添加を試みた。

Table 11.1 Grafting of Ca-acrylate onto poly(vinyl chloride) fibers by method I.

Pre-treatment; ethylene dichloride: methanol
= 40 : 60 (by wt.), r.t., 1h. Monomer solution;
Ca-acrylate : water = 30 : 70 (by wt.).

Dose rate rad/h	Irrad. time h	Apparent graft, %	Appearance of solution outside of fiber
2.2×10^5	0.5	-	Solid
2.5×10^4	0.5	-	"
1.0×10^4	1.0	4.0	"
4.6×10^3	1.5	5.0	"

Table 11.2に金属塩添加の効果を示す。使用した金属塩は第1章で述べたようにポリエステルへのAAのグラフト重合の際に有効であったものである。金属塩を加えない場合は、 2.0×10^5 rad/hの線量率で1時間の照射でホモポリマーが大量に出来、モノマー溶液は固化してしまい繊維を取出すことは出来なかったが、適当な金属塩を加えると、繊維外のホモ重合は著しく抑制され、グラフト繊維を容易に取出すことが出来た。銅塩の方が鉄塩より重合抑制効果が大きく、得られるグラフト率も小さくなっているが、ポリエステルへのAAのグラフト重合の際にみられた銅塩のI価とII価の差、鉄塩のII価とIII価の差は特にグラフト率に関してはほとんどみられなかった。Table 11.3 に、方法Iで重合禁止剤としてモール塩を加えた場

Table 11.2 Grafting of Ca-acrylate onto poly(vinyl chloride) fibers by method I.

Effect of addition of metallic salts.

Pre-treatment; ethylene dichloride : methanol

= 40 : 60 (by wt.), r.t., 1 h, Monomer solution;

Ca-acrylate : water = 20 : 80 (by wt.),

Concentration of metallic salt; 10^{-2} mole/l,

Dose rate; 2.0×10^5 rad/h, Dose, 2.0×10^5 rad.

Metallic salt	Apparent graft, %	Appearance of solution outside of fiber
Not added	-	Solid
CuCl	10.1	Slightly turbid
CuSO ₄	8.5	Transparent
FeCl ₂	16.7	Turbid
Mohr's salt	17.2	Turbid
FeCl ₃	16.5	Powder-like solid

Table 11.3 Grafting of Ca-acrylate onto poly(vinyl chloride) fibers by method I.

Effect of dose rate.

Pre-treatment; ethylene dichloride : methanol

= 40 : 60 (by wt.), r.t., 1 h, Monomer solution;

Ca-acrylate : water = 20 : 80 (by wt.),

Concentration of Mohr's salt; 4×10^{-3} mol/l.

Dose rate rad/h	Irrad. time h	Dose rad	Apparent graft, %	Appearance of solution outside of fiber
2.2×10^5	0.25	5.5×10^4	18.1	Turbid
"	1.0	2.2×10^5	23.0	White ppt.
1.0×10^4	2.0	2.0×10^4	13.7	Turbid
"	5.0	5.0×10^4	19.1	Powder-like solid
4.6×10^3	6.0	2.8×10^4	23.7	"
"	24.0	1.1×10^5	38.9	"

合に、種々の線量率において得られたグラフト率と照射後の繊維外のモノマー溶液の様子を示した。この表からわかるようにPVC繊維をEDCのMeOH溶液で前膨潤させた後、重合禁止剤としてのモル塩を添加したモノマー溶液を使用することにより、適当な線量率と照射時間で10~40%のグラフト率の繊維が容易に得られた。2.2×10⁵ rad/hの線量率で15分間の照射で18%のグラフト率に達する。これはEDCとモル塩を加えたAA水溶液を用いるPVC繊維へのAAのグラフト重合の際に得られる重合速度に匹敵する大きいグラフト重合速度である。

次にPVC繊維の膨潤剤であるEDCをあらかじめモノマー溶液の中に加えておき、前膨潤することなしにグラフト重合を試みた。AA-Ga水溶液にはEDCは溶解しないので、EDCを溶解させるために、水溶液にMeOHを加えたが、溶解度等の制限からモノマー溶液の組成はAA-Ca:H₂O:MeOH:EDC=16:39:39:6になった。このように繊維を前膨潤させないで、膨潤剤の入ったモノマー溶液に浸漬してグラフト重合させる方法を方法Ⅱと称する。Table 11.4に方法Ⅱによりグラフト重合を試みた場合の金属塩添加の効果を示す。金属塩の添加のない場合は、繊維外にホモポリマーが大量に出来、モノマー溶液は固化してしまふ。しかし方法Ⅰと異なり、繊維を取出すのに手数はかかるが取出し可能であった。これは恐らく繊維外のモノマー溶液にEDCが入っているため、連鎖移動効果により、繊維外のホモポリマーの分子鎖が、方法Ⅰの水溶液のみの場合より短くなったためではないかと思われる。しかしながらこの場合、明らかに繊維にホモポリマーが付着しているのを除去できず、得られたグラフト率はやや不確かである。金属塩を加えると、繊維外のホモポリマーの生成は著しく抑制され、グラフト繊維を容易に取出すことが出来た。重合抑制効果は銅塩の方が鉄塩より大

Table 11.4 Grafting of Ca-acrylate onto poly(vinyl chloride) fibers by method II.

Monomer solution; Ca-acrylate : water : methanol
: ethylene dichloride = 16 : 39 : 39 : 6 (by wt.)
Concentration of metallic salt; 10⁻² mole/l.
Dose rate; 2.0 × 10⁵ rad/h; Dose; 2.0 × 10⁵ rad.

Metallic salt	Apparent graft, %	Appearance of solution outside of fiber
Not added	(18.8)	Solid
CuCl	9.4	Slightly turbid
CuSO ₄	10.5	"
FeCl ₂	13.0	"
FeCl ₃	14.7	Powder-like solid

きいが、グラフト率に関しては方法Ⅰほど、銅塩と鉄塩の差はみられなかった。なおこの系には、水溶液の場合に効果的であったモル塩は溶解しない。Fig. 11.1 に方法Ⅱで重合禁止剤として FeCl_2 を添加した場合の照射時間とグラフト率の関係を示す。 $2.1 \times 10^5 \text{ rad/h}$ 、 $2.0 \times 10^4 \text{ rad/h}$ 何れの線量率においても、照射初期においては照射時間と共にグラフト率が直線的に大きくなっている。このように、モノマー溶液の中に繊維の膨潤剤である EDC と重合禁止剤である金属塩を加えることによっても、繊維外のコホポリマーの生成を抑制し、円滑にグラフト重合を起こさせることが出来た。

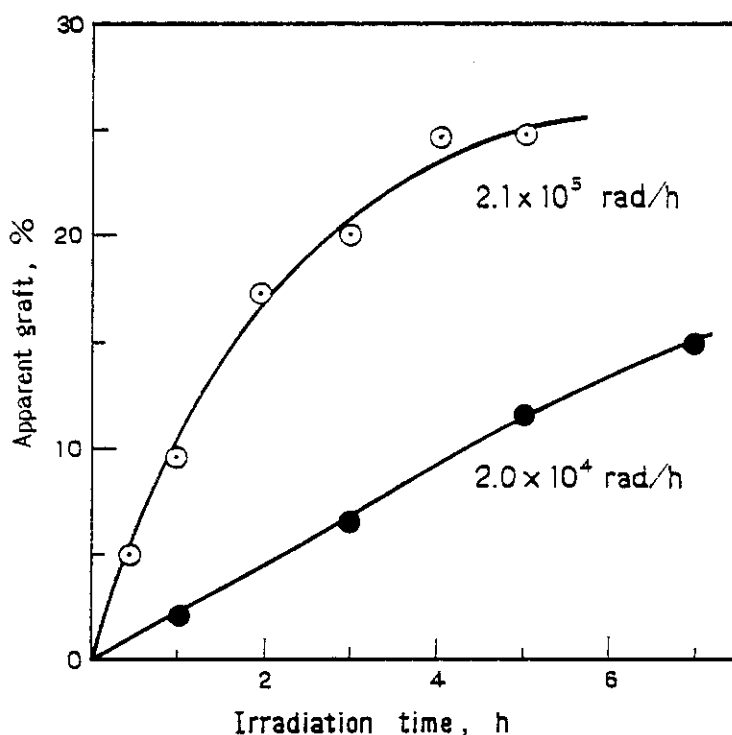


Fig. 11.1 Grafting of Ca-acrylate onto poly(vinyl chloride) fibers by method II.

Monomer solution; Ca-acrylate : water : methanol : Ethylene dichloride = 16 : 39 : 39 : 6 (by wt.).
Concentration of metallic salt: 10^{-2} mol/l .

3.2 グラフト繊維の性質

前項の方法によって得られたグラフト繊維の熱収縮性、耐炎性、強伸度、染色性などの性質を測定した。

3.2.1 熱収縮性

PVC繊維は軟化温度が低く、加熱によって著しく収縮を起こす。AA-Caグラフト重合による耐熱収縮性の変化を次のような方法で測定した。すなわち、単繊維に、 0.01g/d の荷重をかけ、 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温して繊維長の変化を望遠鏡で読み取った。方法Iにより、緊張下で作った繊維に関する実験結果をFig. 11.2に示す。原PVC繊維は 70°C 附近で収縮し始め、 170°C で収縮率70%に達し、昇温を続けると収縮率はやや減少するが、 190°C で熔融切断した。グラフト率20%のものは原繊維に比べて熱収縮率は著しく改善され、最大収縮率は原繊維の $1/2$ 以下になるが、原繊維と同じく 190°C で溶断してしまう。グラフト率34%になると最大収縮率20%以下で 300°C に加熱しても熔融切断は起こらなかった。図中破線で示したように、AAをグラフトした後Ca架橋した場合は、約20%のグラフト率で、最大収縮率約10%、 300°C になっても熔融切断しない繊維が得られた。AA-Caを直接グラフトした場合の方が、AAをグラフトした後架橋した場合よりも、耐熱収縮性改善に必要なグラフト率はやや大きい、AAのグラフトとCa架橋という二つの過程を一つに簡略化できるという利点がある。

直接AA-CaをPVC繊維にグラフトする場合より、AAをグラフトした後Ca架橋する場合の方がややすぐれた耐熱収縮性が得られる理由の一つは恐らく、後者の方が、耐熱性に有効な分子間架橋をする機会が大きいためではないかと思われる。またAA-Ca繊維内での分布の違いも耐熱性に影響することも考えられる。

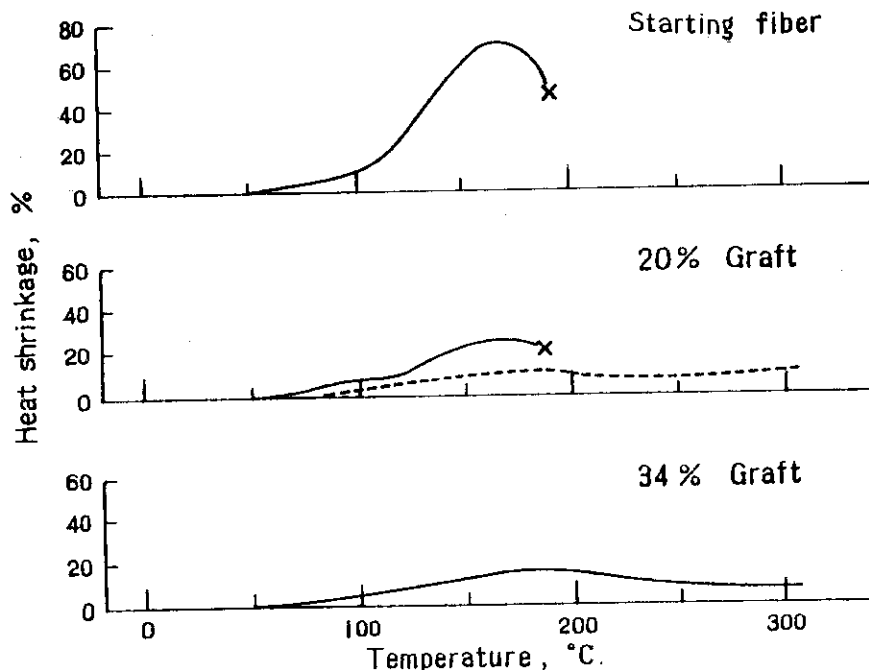


Fig. 11.2 Heat shrinkage of Ca-acrylate graft fibers.

(—) Fiber grafted directly with Ca-acrylate.

(---) Fiber grafted with acrylic acid and converted to Ca-salt.

グラフト繊維の表面を1000倍の走査型電子顕微鏡で観察した結果をFig. 11.3に示す。PVCにAAをグラフトした繊維の表面は原PVC繊維の表面と同じように見えるが、AAをCa塩に転換した繊維はAA-Caの存在が観察される。直接AA-Caをグラフトした繊維もAA-Caが繊維の表面にほぼ均一に分布していてAAをグラフトした後Ca塩に転換した繊維との違いはみられなかった。繊維内部のAA-Caの分布についてはさらに検討が必要である。

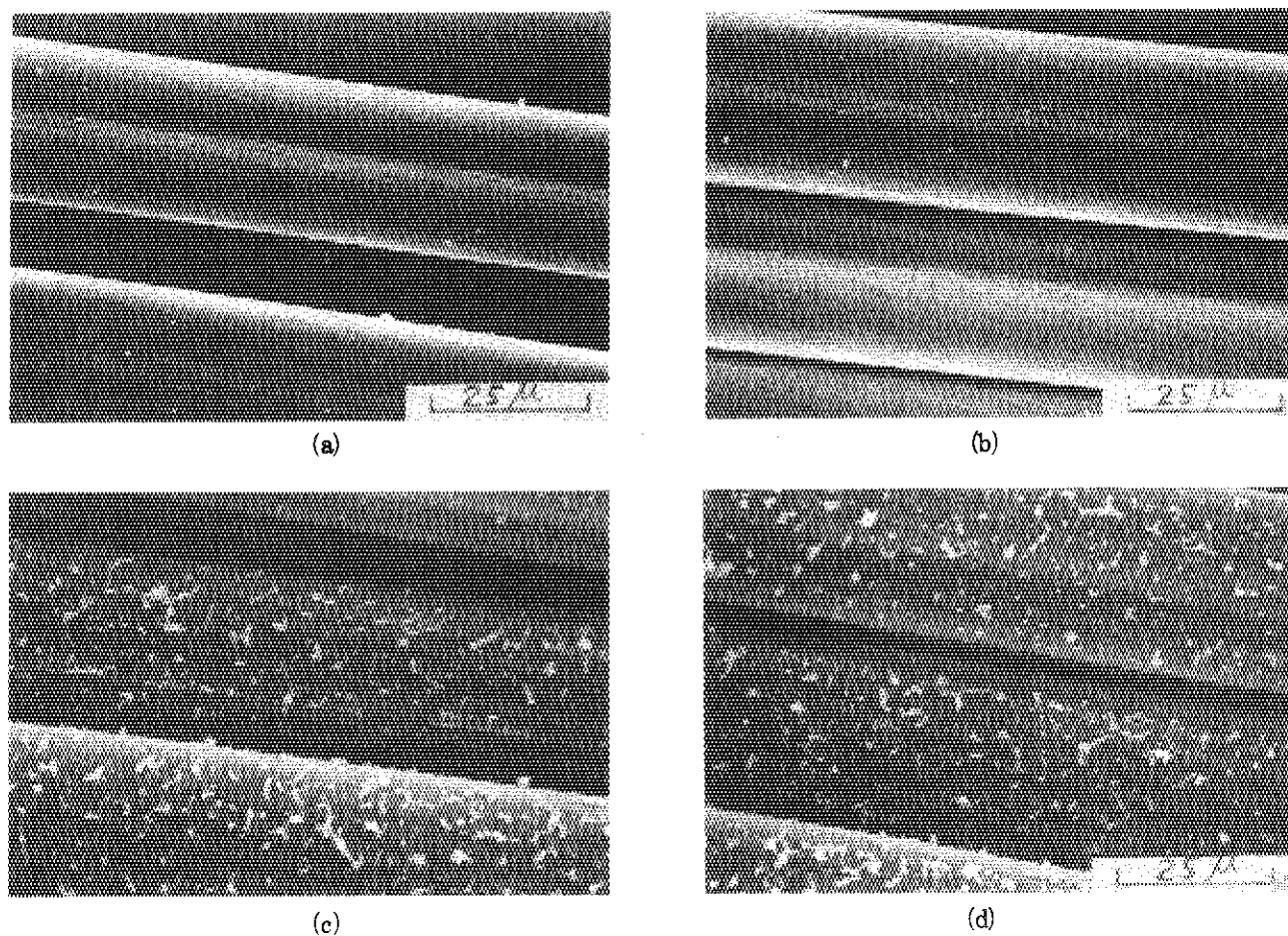


Fig. 11.3 Scanning electron micrographs of graft fibers.
 a. Starting fiber.
 b. Fiber grafted with acrylic acid, 16.9% graft.
 c. Fiber grafted with acrylic acid and converted to Ca salt, 21.4% graft.
 d. Fiber grafted directly with Ca-acrylate, 23.8% graft.

3.2.2 耐炎性

グラフト繊維約0.2gを長さ6cmの束に作り、これを木綿糸にくくりつけて吊し、下端より長さ16mmの点火炎に一秒間接触させ、自己消火性かどうかを試験した。前節の熱収縮性の測定結果により、最大収縮率20%以下、300°Cになっても熔融切断しなかった、グラフト率34%までの試料を試験したが、何れも自己消火性であった。

3.2.3 強度的性質

インストロン試験機を用い、23°C、65%RHの条件下でAA-Caグラフト繊維の強度的性質を測定した。試料長1cm、引張速度100%/minであった。結果をTable 11.5に示す。方法I又は方法IIで緊張下においてグラフトさせた試料について、熱収縮性の改善に必要な約30%のグラフト率までの測定を行った。強力はグラフト重合によりほとんど変化しなかった。強度はグラフト重合によりデニール数が増大するのでやや低下している。伸度、ヤング率の変化もわずかであった。このようにAA-Caを直接PVC繊維にグラフトした後でCa化した場合も、AAをグラフトして後でCa化した場合同様グラフト重合による強度的性質の変化に問題はなかった。

Table 11.5 Tensile properties of Ca-acrylate graft poly(vinyl chloride) filaments

Apparent graft %	Denier	Strength g	Tenacity g/d	Elongation %	Initial modulus kg/mm ²
0	3.00	11.6	3.87	35.7	357
1) Prepared by method I					
20.0	3.67	10.3	2.81	29.3	333
33.9	3.69	11.3	3.06	31.1	310
2) Prepared by method II					
23.8	3.88	11.8	3.04	30.5	317
31.3	3.88	12.4	3.20	32.4	375

3.2.4 染色性

グラフト繊維をカチオン染料Sevron Brilliant Red Bを用いて98°Cで染色した。原PVC繊維は全く染まらなかったが、グラフト率20%の繊維は鮮明に染色することが可能であった。

4. 総 括

PVC繊維へのAA-CaのCo60 γ 線によるグラフト重合を試み、得られた繊維の二、三の性質を検討して次の結果を得た。

- 1) PVC繊維へのAA-Caのグラフト重合は、PVCの膨潤剤である二塩化エチレンのメタノール溶液で繊維を前膨潤させた後、少量のモール塩を加えたAA-Ca水溶液を用いる方法、あるいは、 FeCl_2 を加えたAA-Ca、水、メタノール、二塩化エチレン溶液を用いる方法により、繊維外のAA-Caホモポリマーの生成を抑制し、円滑に行なうことが出来た。
- 2) この系のグラフト重合速度は、PVC繊維へのAAのグラフト重合速度同様大きかった。
- 3) AA-CaをPVC繊維にグラフトすることにより、約30%のグラフト率で最大熱収縮率20%以下、300°Cになっても溶断しない繊維が得られた。
- 4) グラフト重合の強度的性質に及ぼす影響はほとんどなかった。
- 5) グラフト繊維の塩基性染料による染色性、耐炎性は良好であった。

1.2. ポリ塩化ビニル繊維へのアクリルアミドの グラフト重合

1. 緒 言

PVC繊維のグラフト重合による改質において、第2節同様、蒸気圧が高く、刺激臭のあるアクリル酸(AA)モノマーの使用を避けるため、モノマーとして固体のアクリルアミド(AAm)を用いてPVC繊維への放射線グラフト重合を試み、得られたグラフト繊維の性質を検討した。

ポリアクリルアミド(PAAm)はそれを加水分解することにより、ポリアクリル酸(PAA)にすることも出来、また熱処理による架橋も可能であると考えられる。AAmの放射線グラフト重合に関しては報告がほとんど見当らず、ナイロン6の布に対する研究⁸⁴⁾が報告されている程度である。

本研究の第1の目的は放射線を用いてAAmをPVC繊維にグラフトすることであり、第2の目的は難燃性を損なうことなく耐熱収縮性が向上出来るかどうか検討することである。

2. 実験方法

2.1 試料ならびに試薬

実験に使用したPVC繊維は第10章と同じ市販のテビロンフィラメント(75デニール/25フィラメント)であり、AAmは市販一級品を、その他の試薬は市販特級品を用いた。

2.2 グラフト重合

2.2.1 γ 線を用いる浸漬法グラフト重合

PVCフィラメントをかせにして(無緊張下)あるいは収縮を防止するためガラス枠に巻きつけ(緊張下)、外径1cmの試験室に入れ、AAm-メタノール(MeOH)-二塩化エチレン(EDC)混合液を注加、浸漬し、窒素ガスを2分間通じて空気を置換し、溶封した。これにコバルト60、2000Ciからの γ 線を室温で照射した。照射後繊維を取出し、水洗し、ホモポリマーを除去し、ついでエタノールで洗浄し、洗浄後の重量増加をもってみかけのグラフト率とした。

2.2.2 電子線に用いる含浸法グラフト重合

PVCフィラメントをかせにして室温で一定時間モノマー混合液に浸漬した後引上げて、ポリエチレンで裏打ちしたアルミホイルの袋に入れ、空気を窒素を置換して封じた。これに1.5 MeVのV.d.G.加速器または0.8 MeVの変圧器型加速器よりの電子線を照射した。

2.2.3 グラフト繊維の後処理

AAmグラフト繊維について、熱処理を行い、あるいは一部はアルカリ加水分解によりアクリルアミドをアクリル酸に変え、さらにアクリル酸としたものについてカルシウムイオンによる架橋(Ca架橋)などを試みた。これらの操作は何れも緊張下で行われたものである。この場合の熱処理条件は、グラフト繊維のシリコンオイル中170℃における5分間の処理である。架橋化処理は0.5% NaOH水溶液で60℃で2時間アルカリ加水分解し(加水分解度の定量は行っていない)、次に1%酢酸カルシウム水溶液に50℃で7時間浸漬し、カルシウム化して架橋した。

2.2.4 グラフト繊維の性質の測定

AAmグラフトPVC繊維について強伸度、吸湿性、染通性、燃焼性を検討し、原PVC繊維の各性質と比較した。測定方法はそれぞれの実験結果の項で述べる。強伸度、熱収縮性の測定には緊張下でグラフト重合した試料を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 グラフト重合

3.1.1 二塩化エチレン、金属塩添加の効果

繊維をモノマー液に浸漬して、不均一系でグラフト重合を効率よく行わしめるためには、第一にモノマーが繊維内部に浸入することが望ましい。第二には繊維の外部で起こるホモポリマーの生成を抑制することである。これによって実験上グラフト繊維をとり出すことが便利になりモノマーの利用率も高まる。

これまで行って来た一連のグラフト重合の研究の経験から、第一の目的には繊維の適当な膨潤剤を用いること、第二の目的には適当な重合禁止剤を溶液中に添加することが有効であろうと予想できる。そこで膨潤剤としてEDCを用いることを試みたが、EDCのみではPVC繊維が著しく収縮し一部崩壊するので、EDC-MeOH混合液を用いた。

Table 12.1はAAm-MeOH溶液を使用した場合のグラフト重合に対するEDCの添加効果を示したものである。モノマー溶液にEDCを加えない場合は、15分、30分、60分の照射で繊維外にホモポリマーが大量に生成し、モノマー溶液は固化してしまいがグラフト率は0であり、グラフト重合が全く起こっていないことがわかる。しかし、これにEDCを加えると15分間の照射で2.1%のグラフト率の繊維が得られた。EDCは重量でメタノールの80%

程度が適当である。EDCの添加量が少くは膨潤効果が低くなり、繊維内部にモノマーが十分に浸入しなくなる。添加量が多くなると膨潤効果は大きくなり高いグラフト率は得られるが、繊維の軟化収縮が顕著になる。

Table 12.1 Effect of ethylene dichloride on the grafting of acrylamide onto poly(vinyl chloride) fiber.

Irradiation: Co 60 γ -rays, dose rate 2.2×10^5 rad/h.

1) AAm : MeOH = 39 : 61 (by wt.)

Irradiation time min	Dose rad	Apparent graft %	Appearance of solution outside of fiber
15	5.5×10^4	0	Solid
30	1.1×10^5	0	Solid
60	2.2×10^5	0	Solid

2) AAm : MeOH : EDC = 26 : 41 : 33 (by wt.)

15	5.5×10^4	21.0	Solid
30	1.1×10^5	31.7	Solid
60	2.2×10^5	32.7	Solid

このようにし AAm-MeOH 溶液に EDC を加えることによってグラフト繊維が得られるが、やはり繊維外に大量のホモポリマーが生成するのでそれを抑制するために重合禁止剤としての金属塩を検討した。

金属塩としては、メタノールに可溶性銅塩、鉄塩のうちから数種選んだ。加えた金属塩濃度は 10^{-2} mol/l · MeOH である。実験結果を Table 1 2.2 に示す。 2.2×10^5 rad/h の線量率で 1 時間照射した場合、得られたグラフト率と、繊維外のモノマー溶液の状態が表に示されている。金属塩を添加しない場合はすでに述べたようにグラフト繊維は得られるが、繊維外には大量のホモポリマーが生じ溶液は固化してしまった。金属塩を加えると繊維外のホモポリマーの生成は著しく抑制され、モノマー溶液は固化せず、白濁あるいは白沈を生ずる程度で 35 ~ 45 % のグラフト率の繊維が得られた。この濃度では金属塩の種類、価数の影響はほとんどみられなかった。

次に上記の金属塩の中、 CuSO_4 と FeCl_3 について金属塩濃度のグラフト重合に及ぼす影響を調べた。

Table 12.2 Effect of metallic salt on the grafting of acrylamide, onto poly(vinyl chloride) fiber.
 Monomer mixture, AAm : MeOH : EDC = 26 : 41 : 33
 (by wt.); concentration of metallic salt,
 10^{-2} mol/l. MeOH; dose rate, 2.2×10^5 rad/h;
 dose, 2.2×10^5 rad.

Metallic salt	Apparent graft %	Appearance of solution outside of fiber
None	32.7	Solid
CuCl	35.1	Turbid
CuCl ₂	37.2	"
CuSO ₄	42.4	"
FeCl ₂	36.8	"
FeCl ₃	44.7	"

Fig.1 2.1は、CuSO₄を 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} mol/l・MeOH添加したAAm-MeOH-EDC溶液を用いるグラフト反応におけるグラフト率と照射時間の関係を示す。何れの濃度においても、照射時間と共にグラフト率は大きくなり、一定時間後にそれぞれほぼ一定値に達した。重合初期においては、金属塩濃度が高くなる程、グラフト重合速度は低いが、一定照射時間後に到達するグラフト率は金属塩濃度が高い方が高かった。これらの結果は、グラフト率が、モノマーの繊維内部への供給と、重合禁止効果との兼ね合いで決まると考えれば説明がつく。すなわち、重合初期においては、繊維外にあまりホモポリマーが生じていないので、繊維内へのモノマーの供給は何れの濃度においても十分であり、繊維内へ一部入った金属塩の重合禁止効果の方がグラフト重合に影響を及ぼし、CuSO₄濃度が高い程、グラフト率が低くなるという結果になる。なお、この系では、繊維はモノマー溶液に重合初期から比較的良好に膨潤しており、金属塩も重合初期から繊維内に一部入っていると考えられる。重合後期での到達グラフト率がCuSO₄濃度が高い程高いのは、金属塩濃度が低い場合は繊維外部にホモポリマーが大量に出来、モノマーが早く消費されてしまい重合がそれ以上進まないが、金属塩濃度が高い程繊維外に出来るホモポリマーの量は少なく、繊維内部へのモノマーの供給が多いため高い到達グラフト率が得られると考えられる。しかしCuSO₄濃度が高い系で、ホモポリマーの生成が少なく、モノマーが完全に消費されていないにもかかわらず、グラフト率が次第にレベルオフするのはおそらくグラフト反応が進むにつれて繊維のモノマー溶液に対する膨潤性が低下してモノマーの繊維内への浸入が困難になるためと考えられる。

Fig.1 2.2はFeCl₂の 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} mol/l・MeOHをモノマー溶液に添加した場合である。傾向はCuSO₄の場合とほぼ同様であった。

以上の金属塩の添加効果の実験より 10^{-2} mol/l・MeOH以上の濃度では銅塩でも鉄塩でも同様に繊維外のホモポリマーの生成を抑制して円滑にグラフト重合を起こさせることが出来ることがわかった。以下の実験では二価の鉄塩であるFeCl₂を使用した。

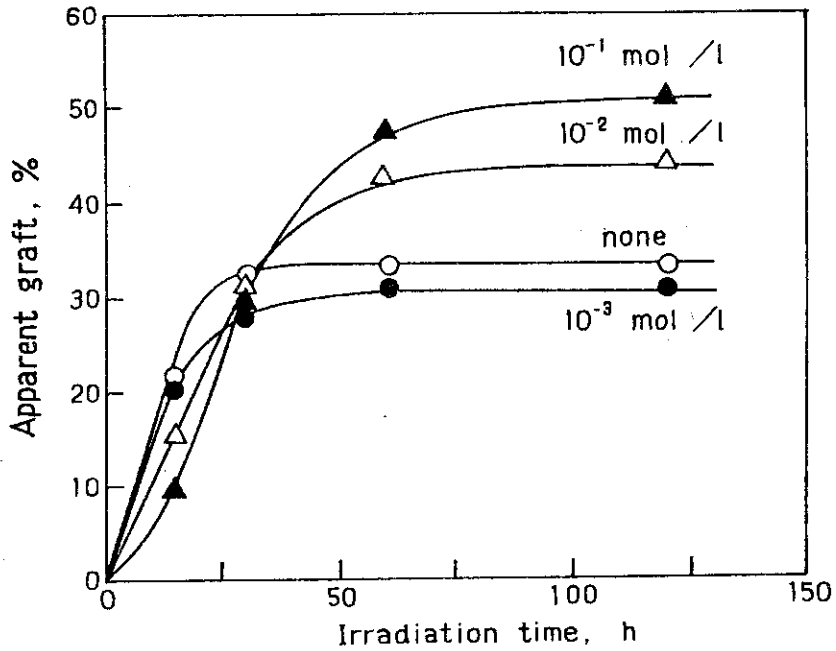


Fig. 12.1 Grafting of acrylamide onto poly(vinyl chloride) fiber at 2.2×10^4 rad/h. Effect of CuSO_4 concentrations in monomer mixture. Monomer mixture, AAm : methanol (MeOH) : ethylene dichloride (EDC) = 26 : 41 : 33 (by wt.).

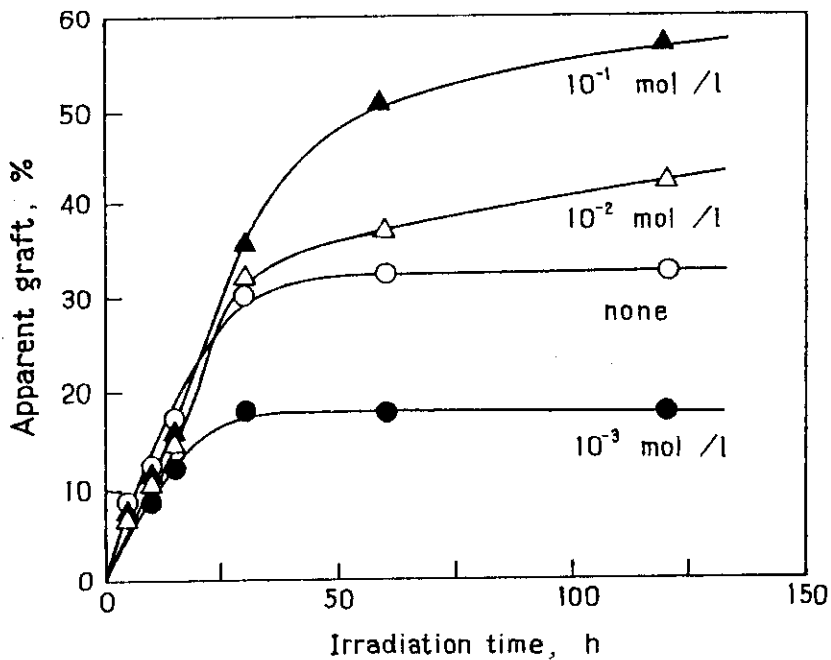


Fig. 12.2 Grafting of acrylamide onto PVC fiber at 2.2×10^4 rad/h. Effect of FeCl_2 concentration in monomer mixture. Monomer mixture, AAm : MeOH : EDC = 26 : 41 : 33 (by wt.).

3.1.2 線量率依存性

AAm:MeOH:EDC=26:41:33 (by wt.) のモノマー溶液 (10^{-2} mol/l. MeOH) FeCl₂ を含む) に Co60 の γ 線, V. d. G. および高線量率の変圧器型加速器よりの電子線を種々の線量率で照射し, 照射時間とグラフト率の関係を調べた。

Fig. 12.3 は Co60 γ 線の場合である。各線量率において, 重合初期にはグラフト率は照射時間と共に直線的に大きくなっている。

Fig. 12.4 は 1.5 MeV. の V. d. G. 加速器よりの電子線を用いた場合の実験結果である。電子線の場合は含浸法を採用したが, 浸漬法に出来るだけ近づけるために繊維にモノマー液を 300% 程度抱有させて照射した。

Fig. 12.5 は高線量率の変圧器型加速器よりの電子線を用いた場合の実験結果である。 9.6×10^6 rad/sec の線量率での照射で, 約 15% のグラフト率が得られている。

以上, Fig. 12.3, 12.4, 12.5 に示した γ 線あるいは電子線の照射時間とグラフト率の関係から, グラフト重合の初期速度を求め, 線量率との関係を両対数プロットしたのが Fig. 12.6 である。このプロットは高線量率加速器よりの電子線の 1×10^5 rad/sec の場合を除いて, γ 線の 1.3 rad/sec (4.6×10^3 rad/h) より電子線の 9.6×10^6 rad/sec まですべて傾き $\alpha = 0.76$ の 1本の直線上に乗る。このことは PVC 繊維への AAm のグラフト重合の初期速度が, $1 \sim 10^7$ rad/sec の広い線量率範囲にわたり, 一貫して線量率の 0.76 乗に比例して増大するという注目すべき結果を示している。第 1 章の AA 水溶液を用いるポリエステル繊維への AA のグラフト重合, 第 10 章の AA-EDC 水溶液を用いる PVC 繊維への AA のグラフト重合において, 2.5×10^5 rad/h までの線量率の範囲で, それぞれ, $\alpha = 0.75$, $\alpha = 0.72$ という値を得ている。本章における, PVC 繊維への AAm のグラフト重合においては $1 \sim 10^7$ rad/sec の広い線量率範囲にわたってこれらの場合の実験結果とほぼ一致した α の値が得られた。

3.2 グラフト繊維の性質

前項の方法によって得られた AAm グラフト PVC 繊維について強度的性質, 吸湿性, 染色性, 熱収縮性, 耐炎性を検討した。

3.2.1 強度的性質

インストロン試験機を用い, 23°C, 65% RH の条件下で測定した。試料長 1 cm, 引張速度 1 cm/min である。結果を Table 12.3 に示す。繊維の強力は測定したグラフト率 56% までの範囲では, AAm グラフトによってほとんど変化がなく, グラフト率が高くなるとむしろやや増大した。強度はグラフトにより繊維の断面積が増大するので低下する。しかしながら初期マング率はグラフトにより低下せずむしろやや増大した。伸度もグラフトにより低下しなかった。

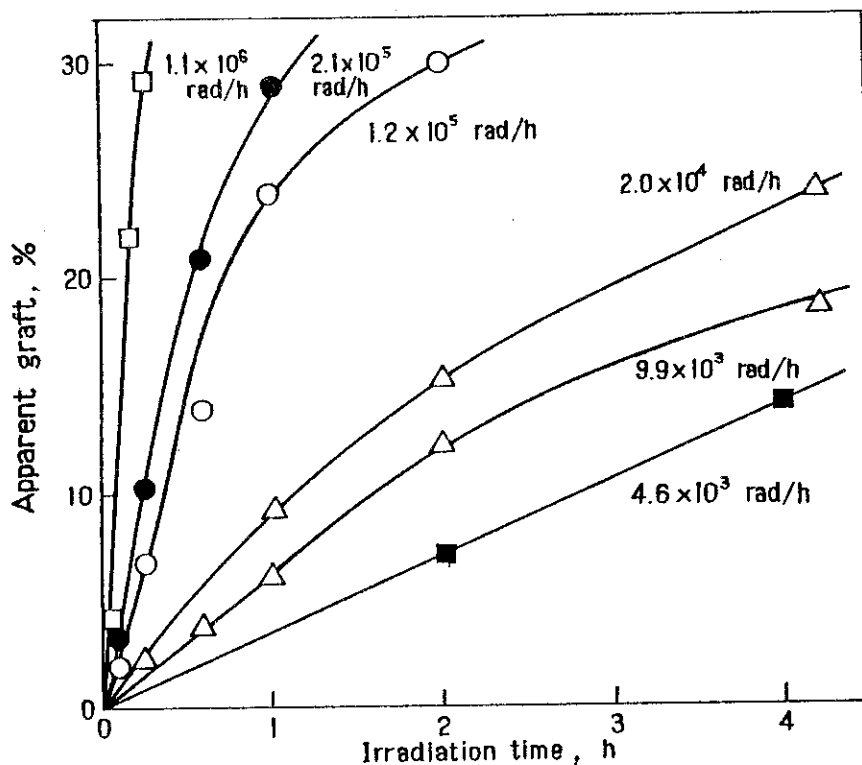


Fig. 12.3 Grafting of acrylamide onto PVC fiber at different dose rates with γ -rays from a Co-60 source. Monomer mixture, AAm : MeOH : EDC = 26 : 41 : 33 (by wt.); $[\text{FeCl}_2]$, 10^{-2} mol/l. MeOH.

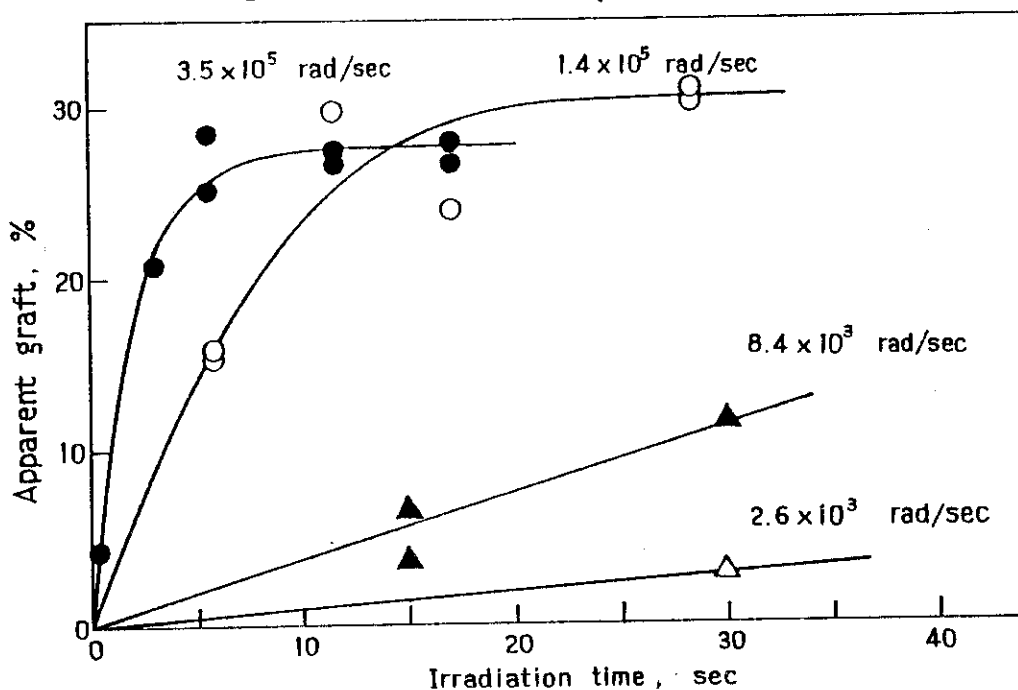


Fig. 12.4 Grafting of acrylamide onto PVC fiber at different dose rates with electron-beams from a V.d.G. accelerator. Monomer mixture, AAm : MeOH : EDC = 26 : 41 : 33 (by wt.); $[\text{FeCl}_2]$, 10^{-2} mol/l. MeOH.

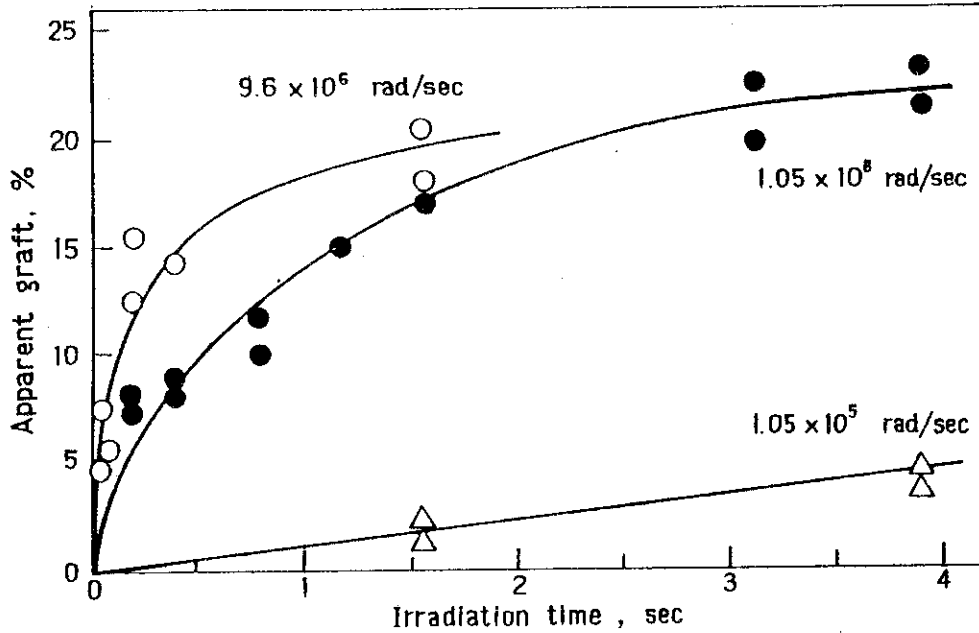


Fig. 12.5 Grafting of acrylamide onto PVC fiber at different dose rates with electron-beams from a transformer type accelerator.

Monomer mixture, AAm : MeOH : EDC = 26 : 41 : 33 (by wt.); $[\text{FeCl}_2]$, 10^{-2} mol/l. MeOH.

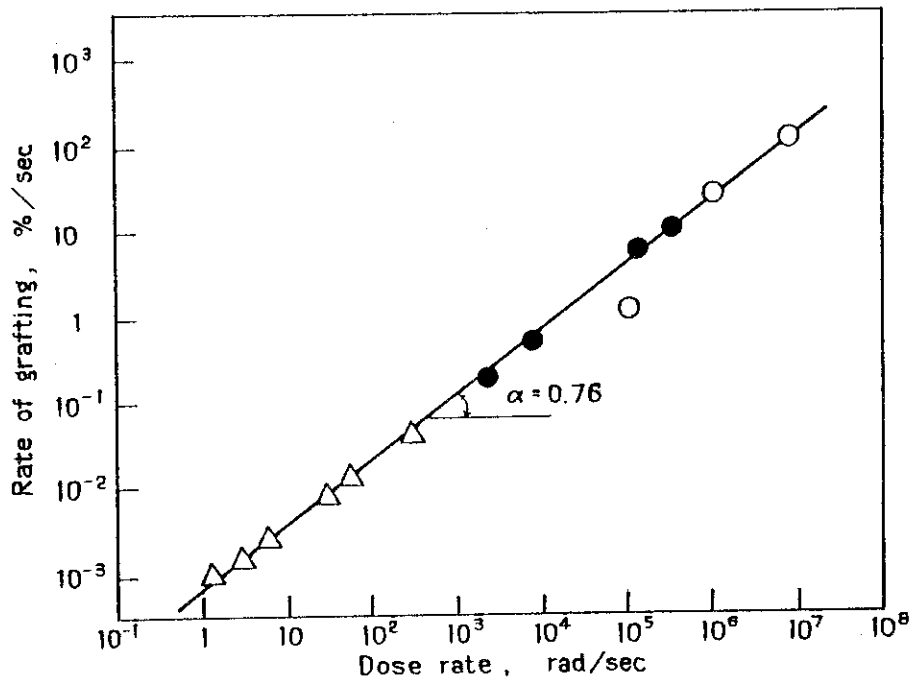


Fig. 12.6 Grafting of acrylamide onto PVC fiber at different dose rates at 23°C: (o) electron-beams from a transformer type accelerator, (●) electron-beams from a V.d.G. accelerator, (Δ) γ -rays from a Co-60 source.

Table 12.3. Tensile properties of acrylamide graft poly(vinyl chloride) filaments.

Apparent graft %	Denier	Strength g	Tenacity g/d	Elongation %	Initial modulus kg/mm
0	3.00	11.6	3.87	35.7	357
8.0	3.10	10.9	3.52	37.7	370
31.8	4.29	12.2	2.84	36.7	361
56.3	4.46	12.4	2.78	37.8	379

3.2.2 吸湿性

グラフト繊維の親水化の目安として、23℃、66%RHおよび94%RHにおけるAAmグラフトPVC繊維の吸湿性について検討した。グラフト率と吸湿率の関係をFig. 12.7に示す。PVC繊維は吸湿性をほとんど持たないが、AAmをグラフトすると、グラフト率の増加と共に吸湿性は直線的に増加し、40~50%のグラフト率で木綿なみの吸湿性を示すようになる。この吸湿性はAAグラフトPVC繊維で得られたのと同様である。図にはPVC-AAグラフト繊維のナトリウム塩(PVC-AANa)の吸湿性も示しているが、わずか10数%のグラフト率で木綿をしのぐ吸湿性を示している。PVC-AAmグラフト繊維はNaOHで加水分解するとAA-Naグラフト物となるはずであり、親水性の増大が予想される。そこで、PVC-AAmグラフト物をNaOHで加水分解して吸湿率を測定した。予想通り、加水分解物の吸湿性はAAmグラフト物より大きくなった。しかしながらAA-Naグラフト物の吸湿性に及ばなかった。これはPAAmが完全には加水分解されていないためであると思われる。加水分解の条件を二、三変えて実験したがこれ以上の吸湿性の向上は得られなかった。

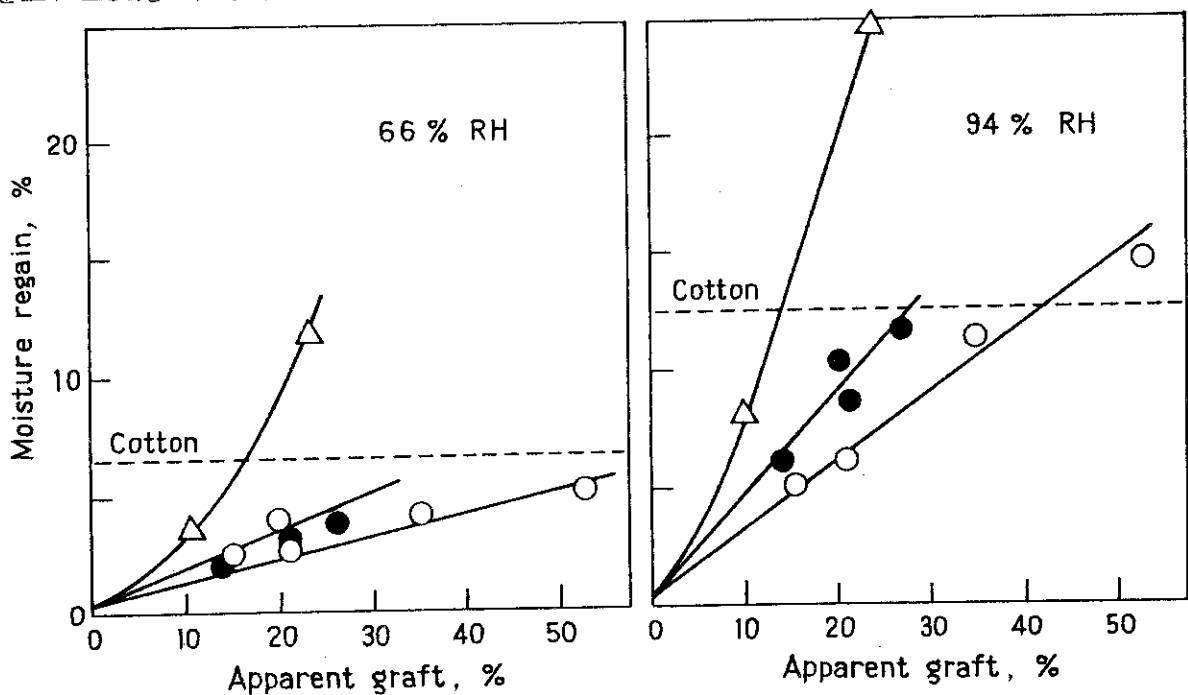


Fig. 12.7 Moisture regain of acrylamide graft PVC fibers; (○) before hydrolysis, (●) after hydrolysis, (Δ) AANa graft PVC fibers.

3.2.3 染色性

グラフト繊維をカチオン染料 Sevron Brilliant Red B を用いて 80℃ で染色した。原 PVC 繊維は全く染まらなかったが、グラフト率 10% の繊維は鮮明に染色することが出来た。

3.2.4 熱収縮性

PVC 繊維は軟化温度が低く、加熱によって著しく収縮を起こす。AAm のグラフト重合による PVC 繊維の熱収縮性の変化を検討した。熱収縮率は、単繊維に 0.01 g/d の荷重をかけ 2℃/min で昇温して繊維長の変化を読み取り望遠鏡を読み取って測定した。測定温度範囲は室温から 300℃ までである。実験結果を Fig. 12.8 に示す。原 PVC 繊維は 70℃ 附近で収縮を始め、170℃ で収縮率は 70% に達し、昇温を続けると収縮率はやや減少するが 190℃ 附近で溶解した。グラフト率 27% の繊維は、収縮率は原 PVC 繊維に比較してかなり小さくなったが、200℃ をこえると逆に伸長がみられ 240℃ で溶解した。AAm を 43% グラフトすると、収縮率も著しく小さくなり、最大収縮率は約 20% で 200℃ 以上では繊維の伸長がみられたが、300℃ になっても溶断しなかった。56% AAm をグラフトすると、最大収縮率は 43% グラフト繊維よりやや小さくなるが、余り大きな変化はなかった。

アクリロニトリル⁷⁹⁾ をグラフトした PVC 繊維の場合、熱処理により耐熱性が向上することが知られている。又 10 章で示したようにアクリル酸をグラフトした場合も同様である。

そこで、この場合にも耐熱性を向上させるために熱処理の効果について検討した。特にポリアクリルアミドに加熱によりイミド結合などを形成して架橋化することが報告されているから、もし効果的に架橋化すれば耐熱性の向上が予想される。Fig. 12.8 にグラフト率 56% の繊維に対する熱処理効果も合せて示す。熱処理により、200℃ 以下の収縮率も 200℃ 以上の伸長も、熱処理なしのものに比較することやや小さくなったが、期待したほどでは無かった。

次に AAm グラフト PVC 繊維を加水分解の後 Ca で架橋し、耐熱性を向上させることを試みた。Ca 架橋した後の熱収縮率の測定結果を Fig. 12.9 に示す。Fig. 12.9 において、試料(a) は AAm をグラフトし、水抽出後の重量増加より決定したグラフト率は 38%、アルカリ加水分解後のグラフト率は 31%、さらに酢酸カルシウム水溶液で処理した後の Ca 塩としてのグラフト率が 30% である。試料(b) は、AAm をグラフトし、水抽出後のグラフト率は 60%、アルカリ加水分解後のグラフト率は 42%、酢酸カルシウムで処理した後のグラフト率は 40% である。Ca 架橋後のグラフト率が 30% で、最大収縮率 20%、300℃ に加熱しても溶断しない繊維が得られた。

このように、AAm をグラフトした後、加水分解し、さらに Ca 架橋することにより、原 PVC 繊維に比して数段に耐熱収縮性のよい繊維が得られる。これは、AA を直接にグラフトした後 Ca 架橋した場合と結果的には同じであるが、緒言でも述べたように、出発物質が固体モノマーであるため、蒸気圧が高く、臭気の強い AA を取扱うようなグラフト重合の際の作業中の困難さが免れるという利点がある。

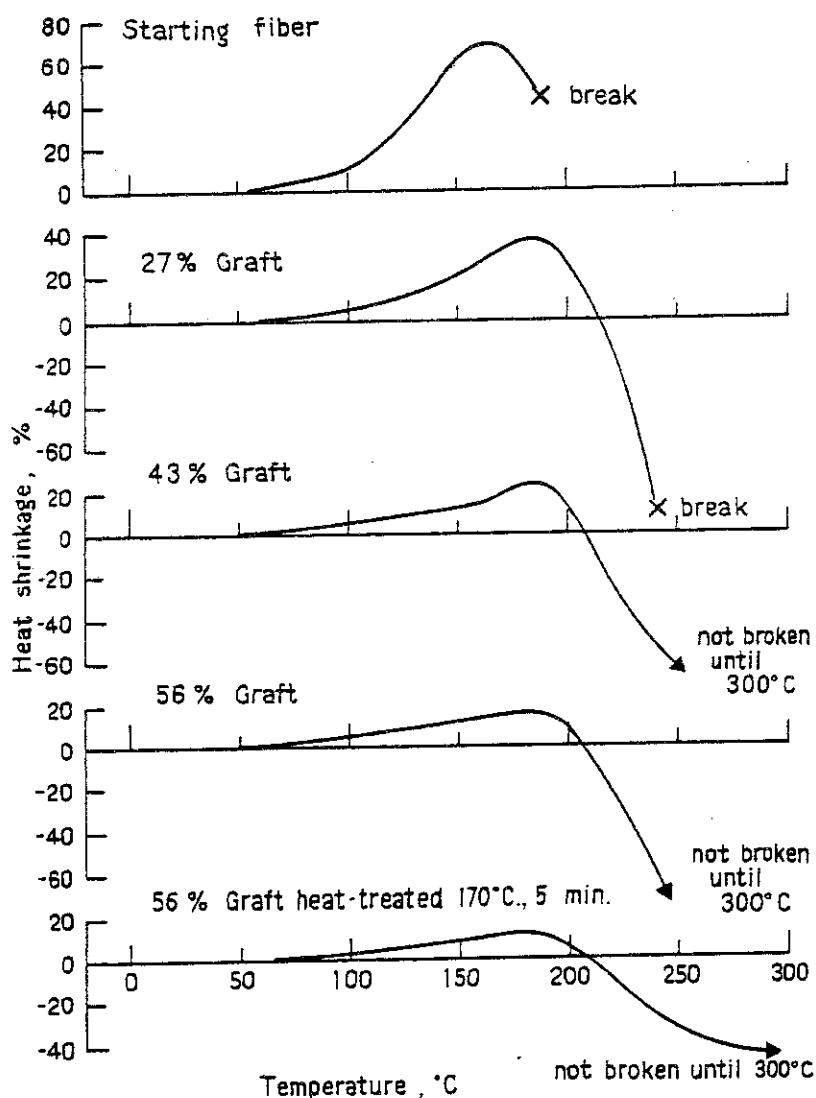


Fig. 12.8 Heat-shrinkage of acrylamide graft fiber, effect of graft percent and heat-treatment.

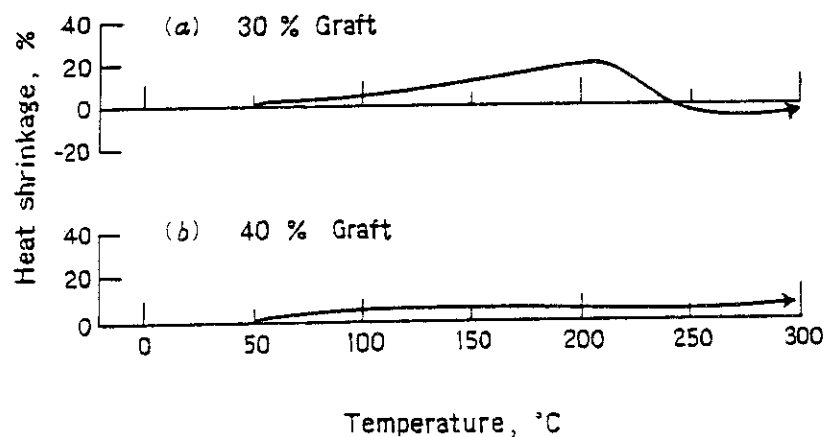


Fig. 12.9 Heat-shrinkage of acrylamide graft fiber after alkali-hydrolysis and treatment with aqueous solution of calcium acetate.

3.2.5 耐炎性

AAMグラフト繊維的0.2 gを長さ6 cmの束を作り、これを木綿糸にくくりつけて吊し、下端より長さ16 mmの点火炎に一秒钟接触させ、自己消火性がどうかを試験した。Table 12.4に示す通り、ここで試験したグラフト率61%までの繊維はすべて自己消火性を保持していることがわかった。

Table 12.4 Flame retardance of acrylamide graft poly(vinyl chloride) fibers.

Apparent graft %	Flame retardance
0	self - extinguishing
15.7	"
36.1	"
51.4	"
61.0	"

4. 総 括

PVC繊維へのAAMの放射線によるグラフト重合を試み、得られたグラフト繊維の二、三の性質を測定して次の結果を得た。

- 1) PVC繊維のAAMのグラフト重合は、PVCの膨潤剤としての二塩化エチレンを加えたMeOHを媒体とし、少量の $FeCl_2$ を添加したAAM-MeOH-EDCの混合液を使用することにより円滑に行うことが出来た。
- 2) この系を用いると、1から 10^7 rad/secの広い線量率範囲にわたり、グラフト重合の初期速度は線量率の0.76乗に比例した。
- 3) グラフト重合の、繊維の強度的性質に及ぼす影響は小さく、グラフト率約60%まで強力は低下しなかった。
- 4) AAMのグラフト重合により、PVC繊維の親水性は向上し、50%程度のグラフト率で木綿なみの吸湿性が得られた。グラフト後アルカリ加水分解することにより、さらに吸湿性の向上をはかることが出来た。
- 5) グラフト率10%以上の繊維はカチオン染料で鮮明に染色可能であった。
- 6) AAMグラフトPVC繊維は、熱収縮性が改善され、グラフト後加水分解し、さらにCa架橋することにより、熱収縮を著しく小さくすることが出来た。
- 7) グラフト重合により耐炎性は損なわれず、グラフト率60%の繊維も、原PVC繊維のもつ自己消火性を保っていた。

13. 高密度ポリエチレンフィラメントへのアクリル酸の グラフト重合

1. 緒 言

ポリエチレン (PE) は繊維にした場合、水より軽く、強度が高く、耐薬品性があるなど、優れた特長を持ち、価格も比較的低廉であるため、フィラメントとして産業資料分野に使用されている。しかし熔融点が低いなど、熱的性質が悪いため、その用途はやや限られたものになっている。又燃え易いということも大きな欠点である。

本章では PE の熱安定性を向上し、且つ親水性を付与することにより、一般用途に使える優れた繊維を作る目的で、高密度 PE フィラメントへのアクリル酸 (AA) の浸漬法同時照射によるグラフト重合を行なった。

2. 実験方法

2.1 試料および試薬

PE は三井東圧化学より供与を受けた高密度 PE モノフィラメント (337d) を主として用いた。AA モノマーは減圧下に蒸留したものをを用いた。膨潤剤として用いた二塩化エチレン、繊維外のホモ重合抑制剤として用いたモール塩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 Co60 よりの γ 線を用いる浸漬法同時照射により行なった。典型的なグラフト重合方法は次の通りである。PE フィラメント約 0.2 g を重合中の収縮を防ぐためガラス枠に巻き、外径 1 cm の試験管に入れ、AA の水溶液あるいはさらにそれに二塩化エチレンを添加したものをモノマー溶液として加え、窒素ガスを 2 分間通じた後溶封した。モノマー溶液にはフィラメント外の AA のホモ重合を抑制するために、 $4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ のモール塩を添加してある。これを室温で一夜保った後、所定の温度で所定の時間、 ^{60}Co よりの γ 線を照射した。照射後フィラメントを取出し、冷水で充分洗浄し、さらに 50°C の水に数時間浸漬し、ホモポリマーの抽出除去を行なった。これを 50°C で減圧乾燥し、重量増加を測定し、それをもってみかけのグラフト率を算出した。

2.3 グラフト繊維の後処理

AAグラフトPEについて、熱処理およびグラフトPEのAA部分を金属塩に転換する後処理を行った。

熱処理は、シリコンオイル中にグラフトPEを所定温度で5分間浸漬することにより熱処理試料を得た。

金属塩への転換は、I価のLi, Na, K, II価のMg, Ca, Sr, Ba塩への転換の場合は、それぞれの金属の炭酸塩又は酢酸塩の1%水溶液に50℃で24時間AAグラフトPEを浸漬することによりそれぞれの金属塩への転換を行った。III価のAl塩へ転換する場合はAAグラフトPEを一旦、Na塩又はK塩に転換後、5%酢酸アルミニウム水溶液に30℃で24時間浸漬してAl塩への転換を行った。

なお、すべての後処理は何れも処理中の収縮を防止するために緊張下で行なった。

2.4 グラフト繊維の性質の測定

AAグラフトPEフィラメントについて、熱収縮性、耐炎性、吸湿性、染色性、強度的性質を測定し、原PEのそれと比較した。実験方法はそれぞれの実験結果の項で述べる。

3. 実験結果および考察

3.1 グラフト重合

3.1.1 室温におけるグラフト重合

最初にグラフト反応を室温で試みた。モノマー溶液としては、繊維外のホモポリマーの生成を抑制するためのモール塩と、PEフィラメント内へのAAモノマーの浸入を促進するための二塩化エチレンを添加したAA水溶液を用いた。

Table 1 3.1にPEフィラメントに対して室温でグラフト重合を試みた結果を示す。表から明らかなように、モール塩の存在下でモノマー溶液がゲル化する程の濃度を、照射しても得られるグラフト率は5%程度で、室温におけるグラフト重合速度が非常に小さいことがわかる。なお、試料のフィラメントの直径は約220 μm で比重は0.946であった。

比較のために、高密度PEフィルムに室温でグラフト重合を試みた結果をTable 1 3.2に示す。表から明らかなようにフィルムの場合はフィラメントに比較してグラフト重合速度が大きく、室温でも円滑にグラフト重合が進行している。用いたフィルムの厚さは20 μm と100 μm であり、100 μm の厚さのフィルムの単位重量当りの表面積はTable 1 3.1で用いたフィラメントと同じであり比重も0.944でフィラメントの差はそれほどない。このことから、フィルムの方がフィラメントに比べて室温でのグラフト重合速度が大きいのはフィルムの方が非晶部分の構造が弛緩しており、モノマーの拡散が室温でも容易であるためと考えられる。

そこでフィラメントにおいても非晶部分の構造をゆるめればグラフト重合速度を増大させることが可能であろうと考えられるので、照射温度を上げてグラフト重合を試みた。

Table 13.1 Grafting of acrylic acid onto polyethylene filament at room temperature

Monomer solution : AA : H₂O : EDC = 50 : 25 : 25

(Concn. of Mohr's salt: 4×10^{-3} mol/l)

Dose rate: 1.5×10^5 rad/h

Irradiation time, h	Apparent graft %	Appearance of solution outside of fiber
0.25	0.2	Slightly viscous
0.6	0.2	"
1.5	0.8	"
2.5	1.2	Small amount of gel
4.0	4.9	Gel

Table 13.2 Grafting of acrylic acid onto polyethylene filament and film at room temperature

Concn. of Mohr's salt : 4×10^{-3} mol/l

Dose rate : 1.8×10^4 rad/h

1) AA : H₂O : EDC = 50 : 25 : 25

	Irradiation time, h	Apparent graft %
Filament ($\phi = 220 \mu\text{m}$)	8.0	1.7
Film (thickness 20 μm)	0.5	11.7
	2.0	32.8
Film (thickness 100 μm)	0.5	0.8
	2.0	30.5

2) AA : H₂O : EDC = 50 : 50 : 0

	Irradiation time, h	Apparent graft %
Filament ($\phi = 220 \mu\text{m}$)	8.0	0.9
Film (thickness 20 μm)	0.5	2.9
	2.0	34.4
Film (thickness 100 μm)	0.5	0.8
	2.0	12.1

3.1.2 照射温度の影響

Fig. 13.1にモノマー溶液に二塩化エチレンが存在する系を使用した際の照射時間とグラフト率の関係を室温から80℃までの照射温度で調べた結果を示す。80℃より高い照射温度では、グラフト重合の進行に伴うフィラメントの収縮のため、緊張下のグラフト重合において支障をきたすので、80℃より高温でのグラフト重合は行なっていない。

図から明らかなように、PEフィラメントへのAAのグラフト重合速度は非常に小さいが、照射温度を上げることにより、充分大きなグラフト重合速度から得られるようになる。これは照射温度の上昇に伴い、ポリエチレンの非晶部分の構造がゆるくなり、モノマーのフィラメント内への拡散が促進されるためと考えられる。

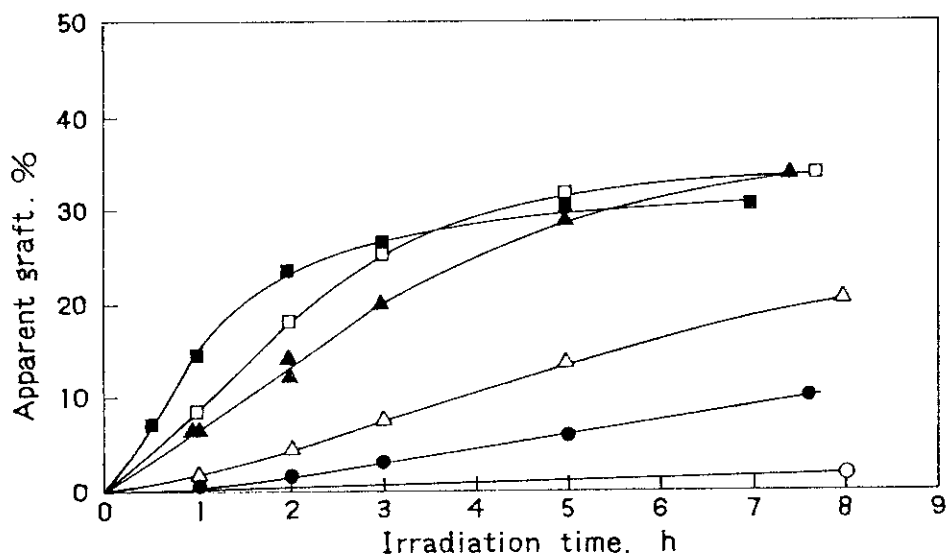


Fig. 13.1 Grafting of acrylic acid onto polyethylene filament at 1.8×10^4 rad/h at different temperature. Monomer mixture: AA: H_2O : EDC = 50:25:25 (containing 4×10^{-3} mol/l Mohr's salt). Irrad temp.: RT (○), 40°C (●), 50°C (△), 60°C (▲), 70°C (□), 80°C (■).

Fig. 13.2にはFig. 13.1と同様に照射時間とグラフト率の関係を二塩化エチレンを含まないAA水溶液を用いて、調べた結果を示す。この場合、初期のグラフト重合速度は二塩化エチレンを含むモノマー溶液を使用した場合よりやや小さくなるが、温度依存性は同じ傾向を示した。前章までに示したように、延伸ポリエステル繊維にAA、メタクリル酸、延伸ポリ塩化ビニル繊維にアクリル酸を室温で放射線グラフト重合する場合、二塩化エチレンの存在は、各幹ポリマーを膨潤させグラフト重合を促進するのに大きな効果があった。しかし、本実験で用いた高密度PEモノフィラメントに関しては、簡単な検討を行った範囲では著しく効果的な膨潤剤は見出せなかった。PEフィルムの場合にはTable 13.3からも明らかなように、フィラメントと比較して二塩化エチレンの添加効果はかなり認められるようである。

Fig. 13.1, Fig. 13.2に示した各温度における照射時間とグラフト率の関係より、初期グラフト重合速度を求め、アレニウスプロットしたのがFig. 13.3である。グラフト重合速度の絶対値は、二塩化エチレンを含むモノマー溶液を使用した場合の方が、二塩化エチレンを含まないモノマー溶液を使用した場合より著しく大きい。

まなない系の場合よりやや大きい、アレーニウスプロットは、二塩化エチレンの有無にかかわらず、両者とも60℃でやや勾配の変わる同じ傾きの直線に乗る。この傾きより求めたグラフト重合の活性化エネルギーは60℃までの温度では17kcal/mol, 60~80℃では10kcal/molである。

第一章に示したポリエステル繊維へのAA水溶液を用いるグラフト重合の場合、18~40℃で8.0kcal/mol, 50~90℃で1.4kcal/molの活性化エネルギーの値が得られている。PEへのAAのグラフト重合で得られる比較的大きいみかけの活性化エネルギーは、PEにおいてはフィラメント内へのAAモノマーの拡散が困難であることに由来すると考えられる。

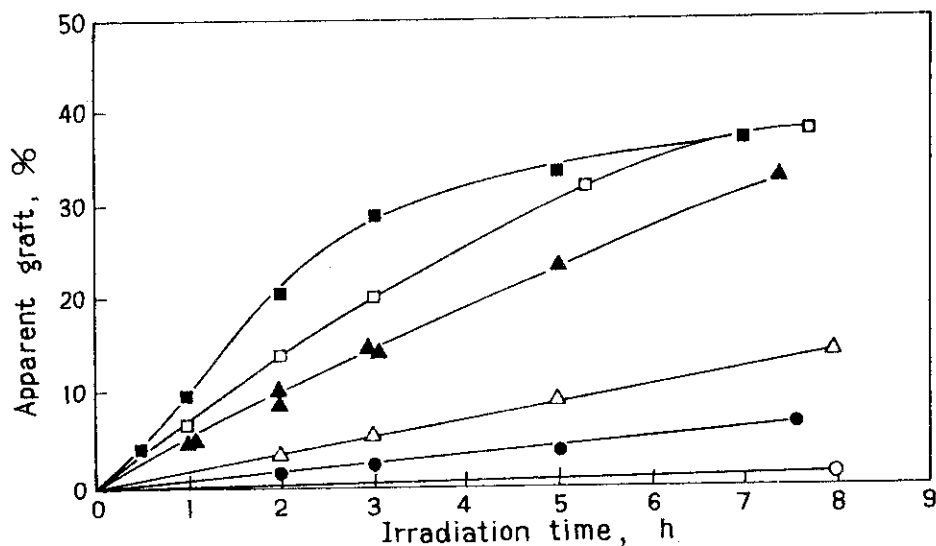


Fig. 13.2 Grafting of acrylic acid onto polyethylene filament at 1.8×10^4 rad/h at different temperatures. Monomer mixture: AA:H₂O=50:50 (containing 4×10^{-3} mol/l Mohr's salt), Irrad. temp.: RT (○), 40°C. (●), 50°C. (△), 60°C (▲), 70°C. (□), 80°C. (■).

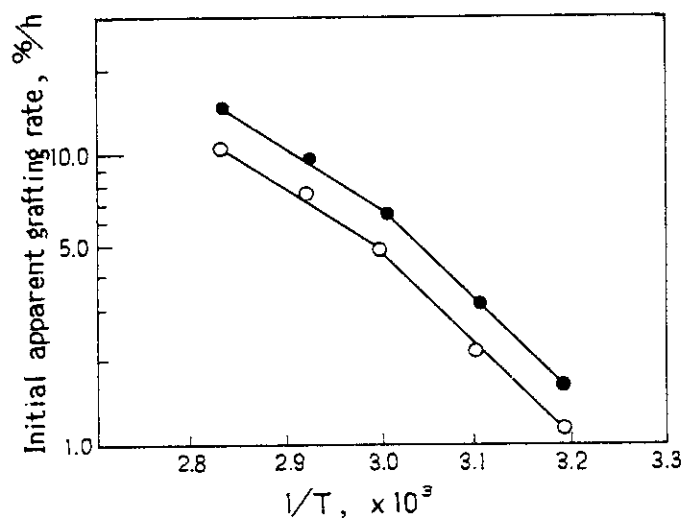


Fig. 13.3 Arrhenius plots for the initial apparent grafting rate of acrylic acid onto polyethylene filament. Monomer mixture: concn. of Mohr's salt= 4×10^{-3} mol/l, AA:H₂O: EDC =50:25:25 (●), AA:H₂O: EDC =50:50:0 (○).

3.1.3 線量率の影響

Fig. 13.4 に照射温度 70℃において、線量率を変化させた場合の照射時間とグラフト率の関係を示した。二塩化エチレンを含むモノマー溶液を使用した場合も、含まないモノマー溶液を使用した場合も、照射初期の誘導期間はみられず、照射時間と共にグラフト率は直線的に増大している。

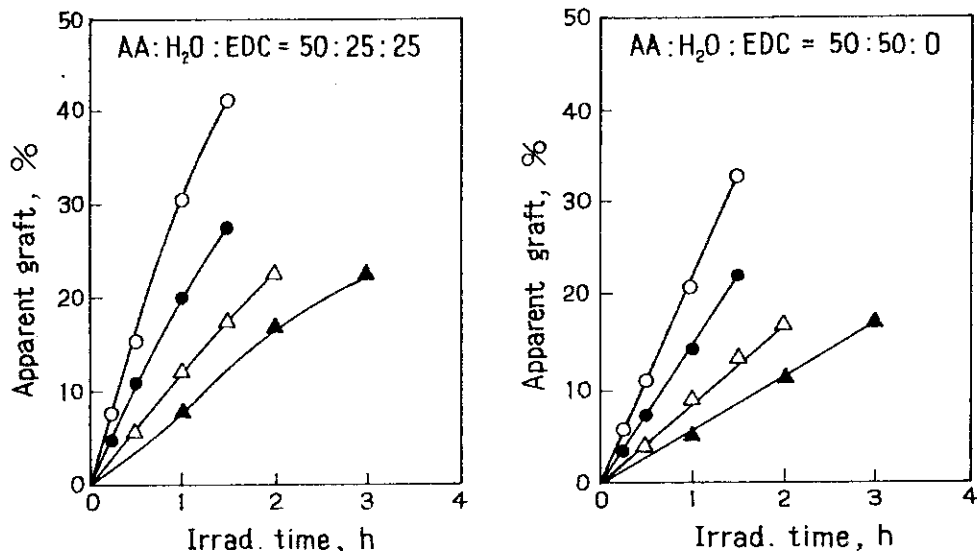


Fig. 13.4 Grafting of acrylic acid onto polyethylene filament at 70°C. at different dose rate.
 Conc. of Mohr's salt: 4×10^{-3} mol/l.
 Dose rate: 3.0×10^5 rad/h (○), 1.2×10^5 rad/h (●).
 4.6×10^4 rad/h (△), 1.7×10^4 rad/h (▲).

各線量率における初期グラフト重合速度を求めて、線量率との間で、対数プロットしたのが Fig. 13.5 である。二酸化エチレンが入っているモノマー溶液を使用した方が、入っていないモノマー溶液を使用した場合より、グラフト重合速度は大きい、このプロットは何れも同じ傾き 0.5 の直線に乗る。このことより、70℃におけるグラフト重合の初期速度は線量率の 0.5 乗に比例することがわかる。

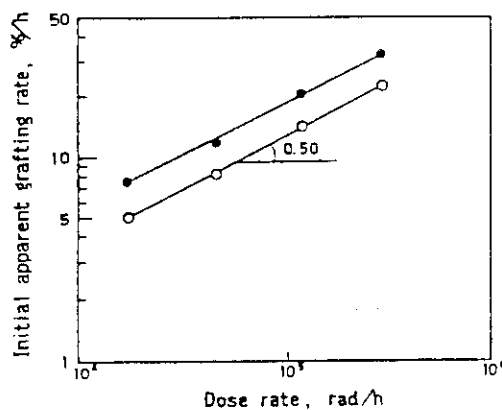


Fig. 13.5 Influence of dose rate on the grafting of acrylic acid onto polyethylene filament at 70°C.
 Monomer solution: Conc. of Mohr's salt = 4×10^{-3} mol/l, AA: H₂O: EDC = 50:25:25 (●): AA: H₂O: EDC = 50:50:0 (○).

3.1.4 グラフトフィラメントの断面顕微鏡観察

PEフィラメントのどの程度内部までグラフト重合が進行しているかを検討するために、グラフトフィラメントをカチオン染料で染色してその断面を光学顕微鏡で観察した。

Fig. 13.6 に二塩化エチレンを含むモノマー溶液を用いて、 80°C 、 $1.8 \times 10^4 \text{ rad/h}$ でグラフト重合を行なった試料のフィラメント断面の顕微鏡写真を示す。グラフト率の増大と共にフィラメントの外層から内部に向かってAAの分布が広がって行くことがわかる。

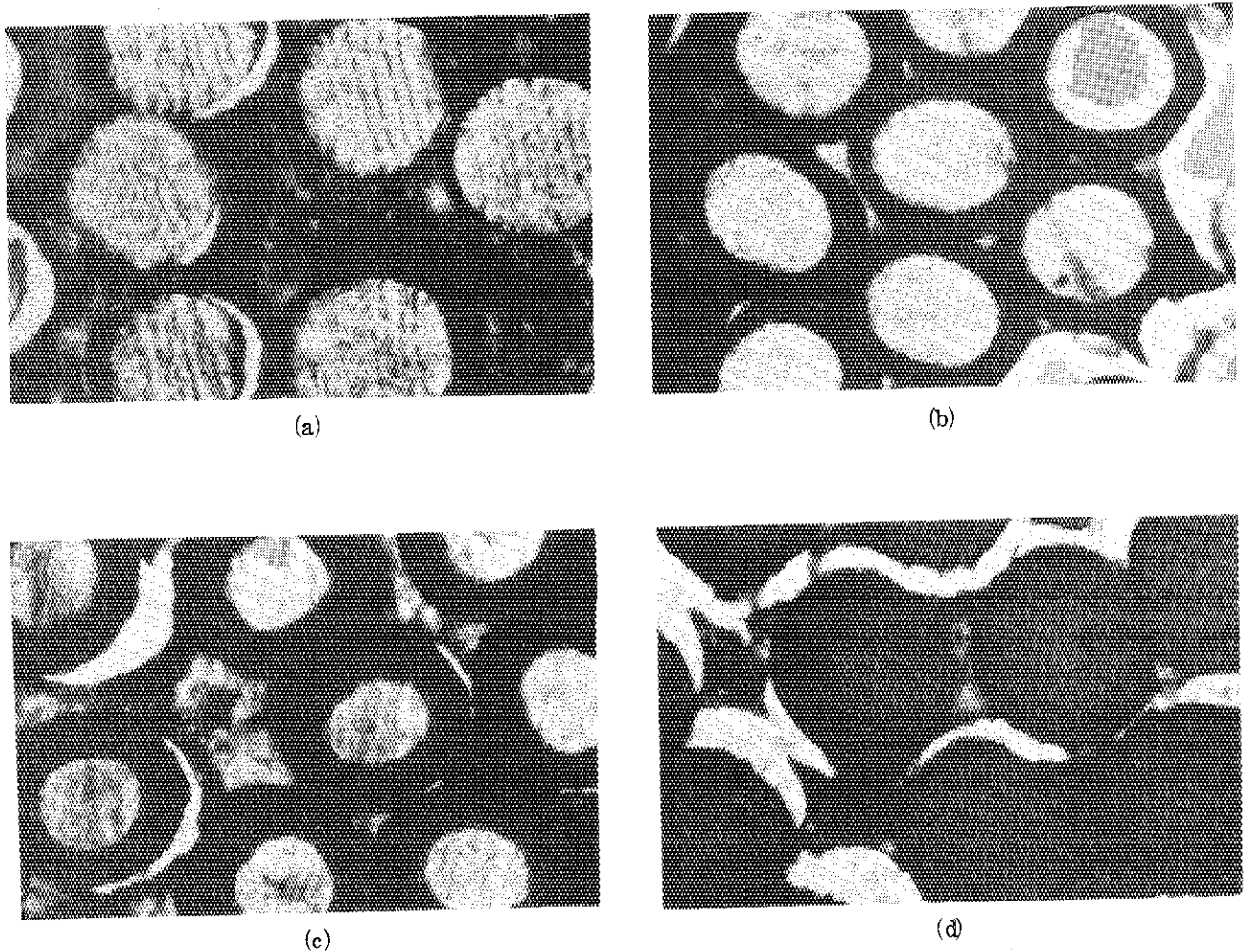


Fig. 13.6 Microphotographs of cross-sections of acrylic acid graft polyethylene filament prepared in the absence of EDC.
 (a) Starting PE, (b) $G=9.7\%$
 (c) $G=20.5\%$ (d) $G=38.4\%$

Fig. 13.7 に線量率 $1.8 \times 10^4 \text{ rad/h}$ で種々の温度でグラフト重合を行なった試料の断面顕微鏡観察の結果を模式的に示す。この図から二塩化エチレンが入っているモノマー系の方が、又照射温度が高い程、同じグラフト率ではより内部までAAが侵入していることがわかる。しかし、同じ線量率ではその差はそれほど大きくなく、以下のグラフトフィラメントの性質についてはグラフト率を基準に検討を行なった。

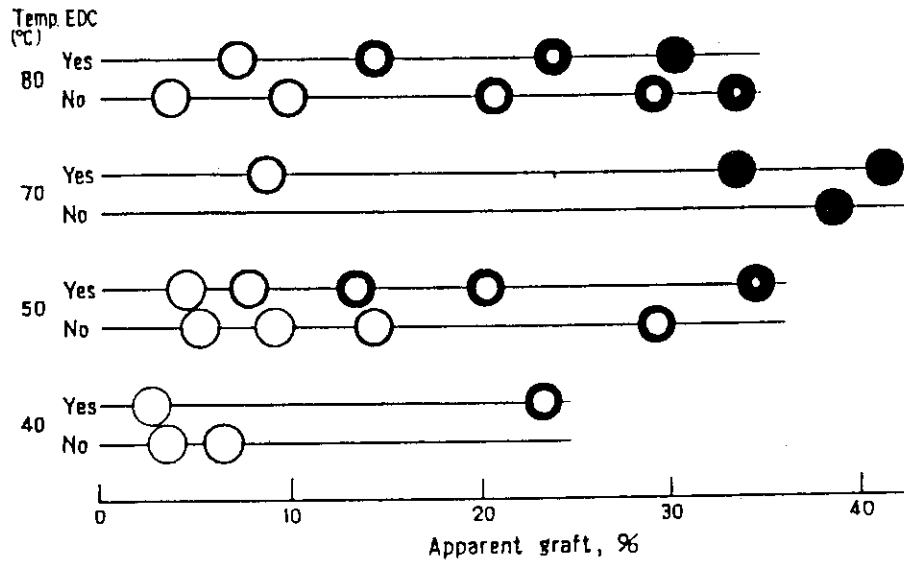


Fig. 13.7 Schematic illustration of cross-sections of acrylic acid graft polyethylene filament Prepared in the presence and absence of EDC.

3.2 グラフトフィラメントの性質

3.2.1 熱収縮性

グラフトフィラメントの熱安定性を検討するために、熱収縮率の測定を行なった。測定方法は次の通りである。すなわち、単繊維に 0.01 g/d の荷重をかけ、 2°C/min で昇温して、繊維長の変化をカセットメーターで読み取る。測定温度範囲は室温から 300°C までである。

実験結果を Fig. 13.8 に示す。原 PE フィラメントは 70°C 位から収縮を開始して、 120°C を超えると著しい収縮を示し、 130°C を超えると軟化し、荷重により伸長し、融点附近の 137°C で熔融切断してしまふ。ところが AA と約 30% グラフトすると熔融して切断する温度は 220°C 位まで上昇する。グラフト率が約 50% になると、最大収縮率は 40% 程度でかなり大きい。が、 300°C になっても熔融切断しなくなる。グラフト率が 70% になると 180°C 位までは 20% 以下の収縮率で、 300°C になっても熔融切断しないフィラメントが得られる。このように AA のグラフト重合により、PE の耐熱性が著しく向上することが認められた。

次にさらに収縮率の減少をはかるために、AA グラフトフィラメントの熱処理を試みた。

3.3.5% AA グラフトフィラメントの熱処理物の熱収縮曲線を Fig. 13.9 に示す。熱処理温度を上げて行くと熔融切断温度の上昇はみられないが、最大収縮率は次第に小さくなり、 180°C の熱処理では最大収縮率は約 20% に低下する。熱処理温度が 200°C になると、フィラメントは全く収縮しなくなる。従ってグラフトフィラメントの使用目的によっては、AA のグラフト重合とその後の熱処理の組合わせは、耐熱性改善の有効な手致であるように考えられる。

すでに第 10 章で述べたように、AA グラフトポリ塩化ビニル繊維の AA 部分を Ca 塩に転換することにより、ポリ塩化ビニル繊維の、耐熱収縮性を著しく向上することが出来た。そこ

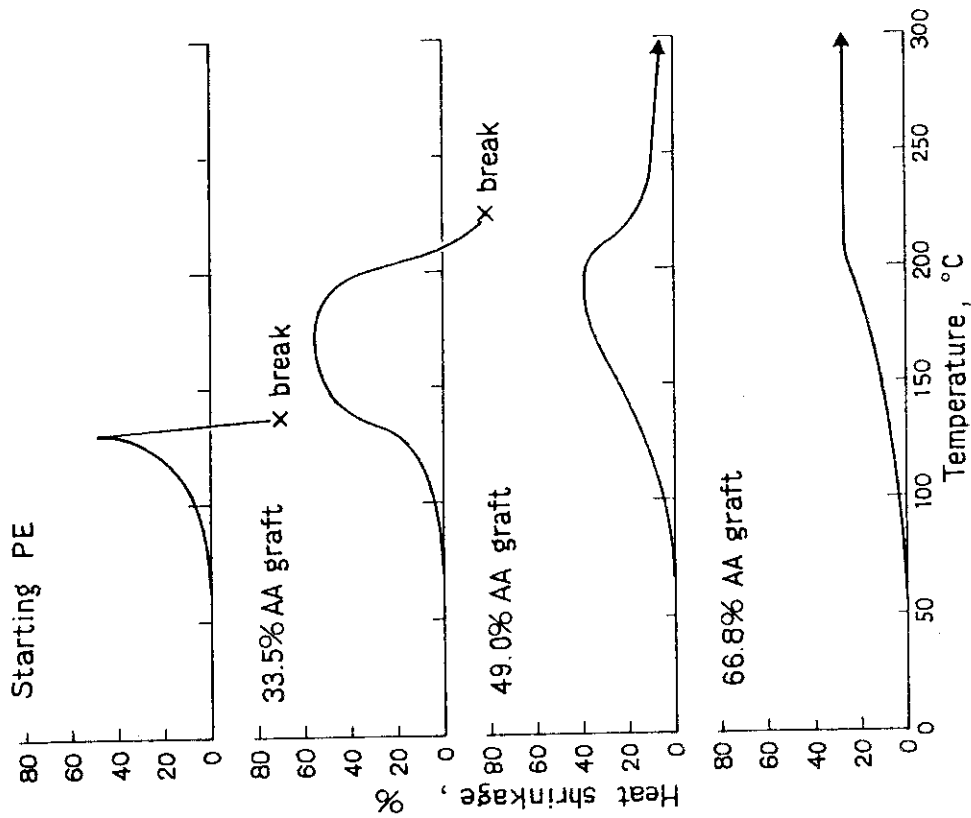
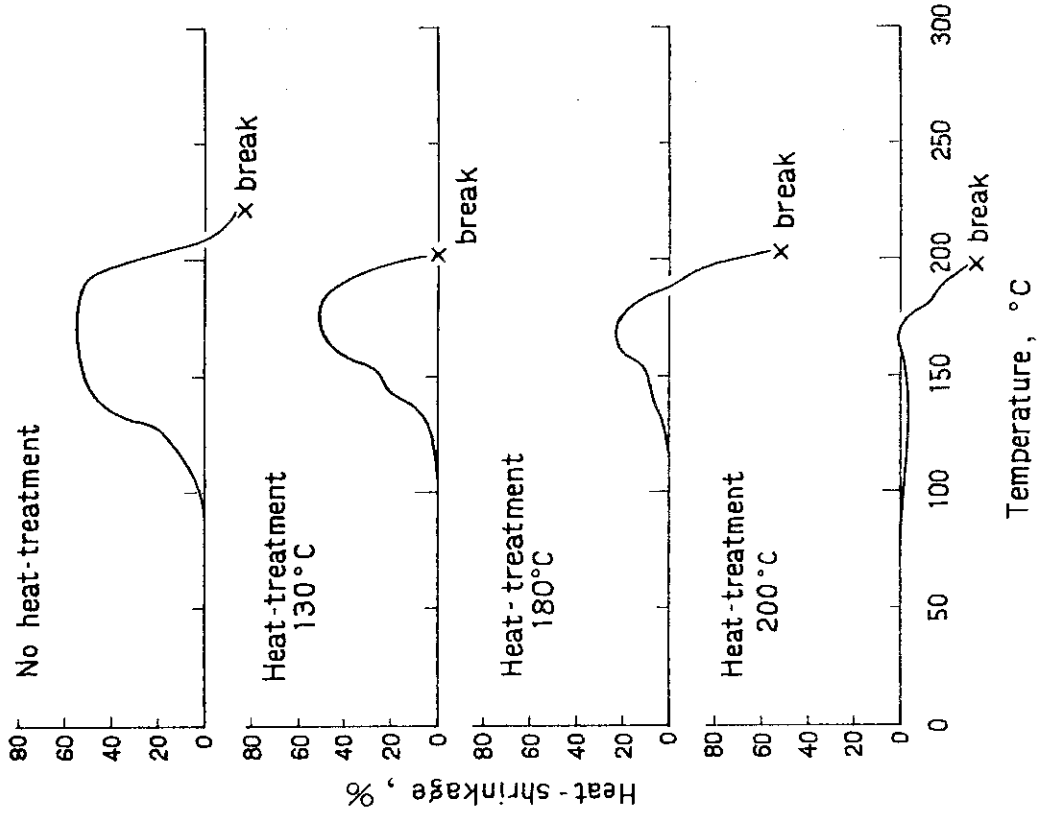


Fig. 13.8 Heat shrinkage of acrylic acid graft polyethylene filaments.

Fig. 13.9 Effect of heat-treatment on the heat-shrinkage of acrylic acid graft polyethylene filaments (G=33.5%)

でPEの場合も、AAグラフトPEのAA部分と金属塩に変換することを試みた。Fig.13.10に2.3% AAグラフトPE繊維をI価のNa塩、II価のCa塩、Sr塩及びIII価のAl塩に転換した試料の熱収縮曲線を示す。図には比較のために金属塩に変換する前のAAグラフトPEの熱収縮曲線も示した。何れの金属塩の場合も、AAグラフトPEと同様に約200℃で熔融切断してしまふ。しかし熱収縮率は金属塩の場合は1.3~1.5%とAAグラフトPEの場合に比べて非常に小さくなる。

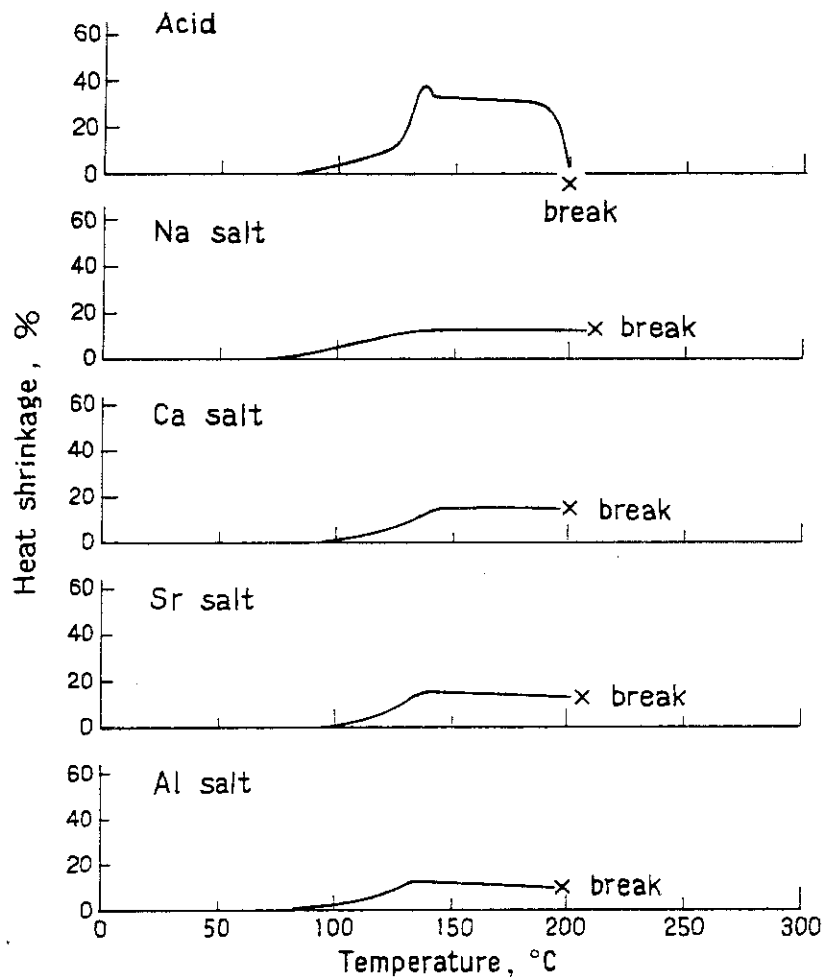


Fig. 13.10 Heat shrinkage of metallic salt of acrylic acid graft polyethylene filaments. (G=22.8%)

Fig. 13.11及びFig. 13.12に3.4% AAグラフトPEをI価のLi, Na, K, II価のMg, Ca, Zn, Ba塩, 及びIII価のAl塩に転換した試料の熱収縮曲線を示す。図から明らかなように、これらの金属塩の場合は、何れも収縮率1.5%程度、300℃においても熔融切断しなかった。

以上のように、アクリル酸のグラフト及びその金属塩への転換により、PEの熱安定性は著しく改善されるという結果が得られた。また測定を行なった300℃までの温度範囲では金属塩の価数による効果のちがいはみられず、I価、II価、III価、何れの金属塩も同様な熱収縮挙動を示した。

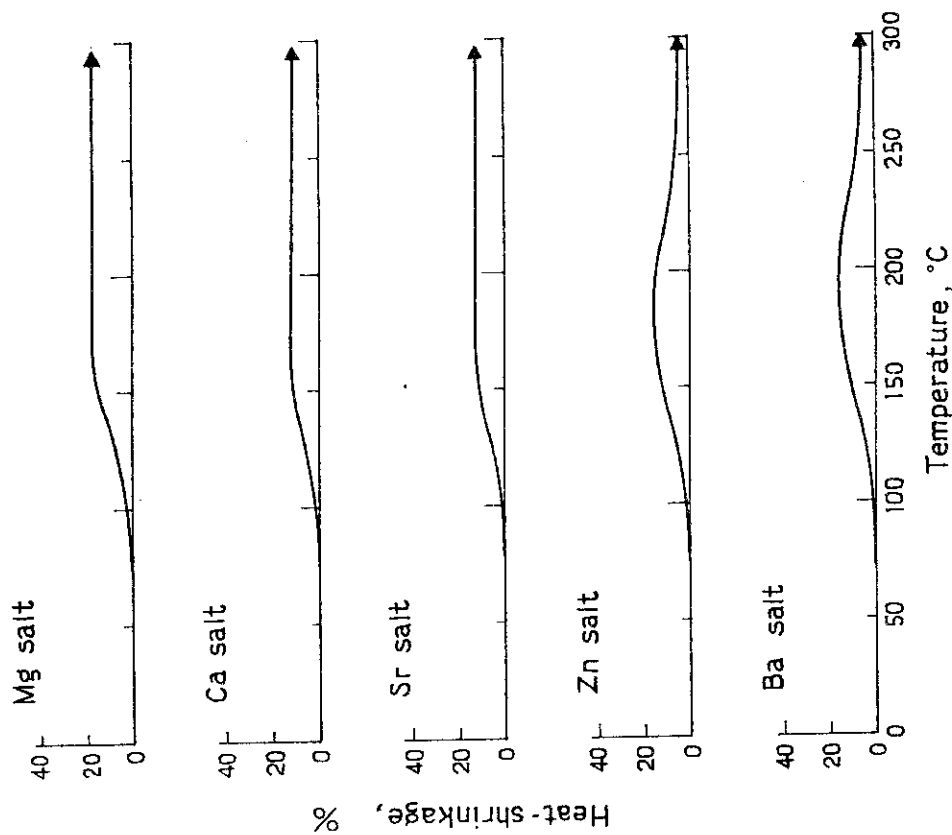


Fig. 13.12 Heat shrinkage of metallic salt of acrylic acid graft polyethylene filaments (G=33.5%)

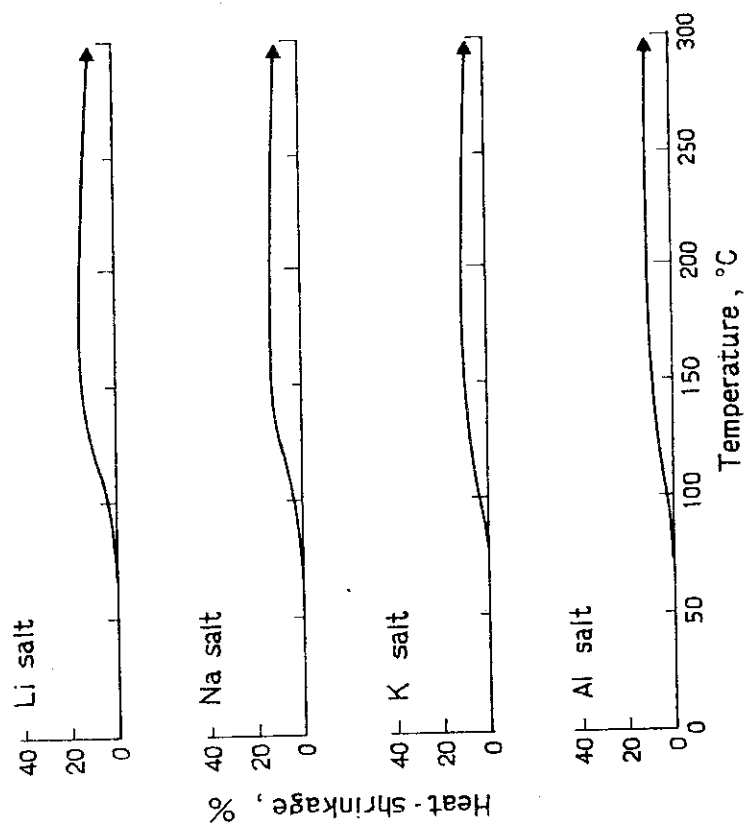


Fig. 13.11 Heat shrinkage of metallic salt of acrylic acid graft polyethylene filaments. (G=33.5%)

参考のためにAAグラフトPEフィラメントの示差熱分析を行った。装置は島津示差走査熱量計DSC-30Mである。試料約10mgをN₂雰囲気中、昇温速度10°C/minで測定した。試料は原PEフィラメント、32%AAグラフトPEフィラメント及びそのCa塩であった。示差熱分析より求めた結晶の融解温度は原PE及びAAグラフトPEが133.5°C、Ca塩が137.0°Cであった。このように結晶部分の融解温度はAAのグラフトによっては変化がみられず、それに続くCa塩への転換により僅かに上昇しているだけである。従ってAAをグラフト後、金属塩へ転換することにより、高温まで非常に低い収縮率でフィラメントの原形が保持されるのは、金属イオンで架橋されたPAAの網目が、結晶の融解温度以上においてもフィラメント全体の枠組を保持しているためと考えられる。

なおPEは放射線により架橋することが知られているが、本研究で使用した線量の範囲内ではPEの熱収縮曲線への架橋の影響はみられなかった。

3.2.2 耐炎性

グラフトPEフィラメントの耐炎性を検討するために、燃焼試験を行なった。試験法は第9章で用いたのと同じ金網バスケット法である。試料0.3gを50メッシュの金網製のバスケット上に置き、マイクロバーナーの点火炎(炎長50mm)に10秒間接炎し、炎を除去した後、残炎時間、熔融滴下量、燃焼残渣量を測定した。耐炎性の判定としては、試料が燃え尽きないうちに消炎する場合を自己消火性と判定した。

試料としては、他の節で実験に用いた337dの太いフィラメントは金網バスケット法を用いる試験法は適当でないので、神戸大学の中前勝彦助教授に特別に紡糸して頂いた13dの細いフィラメントにグラフトしたものをを用いた。

Table 13.3に金網バスケット法による燃焼試験を種々のグラフト率のAAグラフトPEフィラメントについて行なった結果を示す。原PEは点火炎に接触させると直ちに燃え上り、炎を除いても燃え続け、バスケット中の試料がなくなることにより27秒後に消炎する。生じた

Table 13.3 Flame retardance of acrylic acid graft polyethylene filament (Wire-netting basket method)

Apparent graft %	After-flame sec	Residue %	Melt drip %	Flame retardance *
0	27.1	0	62.0	N.S.E.
14.2	39.4	0	38.3	N.S.E.
30.1	52.6	2.3	21.1	N.S.E.
42.4	47.4	2.1	19.6	N.S.E.
68.8	24.4	2.0	24.7	N.S.E.
80.3	29.6	3.0	17.9	N.S.E.
94.7	11.2	68.6	0	S.E.
102.1	10.6	79.0	0	S.E.

* N.S.E.: not self-extinguishing, S.E.: self-extinguishing

溶融滴下物量は原PEの62%にもなり、無論自己消火性ではなかった。AAをグラフトしたPEフィラメントは、グラフト率が低い場合は原PEより残炎時間が長くなった。これはAAのグラフト重合により、PEが燃え易くなったことを意味しているのではなく、試料の接炎中の溶融滴下のAAグラフトにより抑制されたため、バスケット中に残存する時間が長くなったことによる。グラフト率が更に高くなると残炎時間が短くなった。残渣は原PEの場合は0であるが、グラフト率が80%以下のAAグラフトPEでは数%である。グラフト率が90%以上になると残渣の量は著しく増大する。これは90%以上のグラフト率でPEが自己消火性になるためである。溶融滴下量はグラフト率の増大と共に次第に少くなるが、試料が自己消火性になる90%以上のグラフト率では全く溶融滴下を示さなくなる。即ち、溶融滴下量は0であった。

Table 13.4にはAAを30%グラフトしたPEのAA部分をI価、II価あるいはIII価の種々の金属塩に転換した試料について金網バスケット法で燃焼試験を行なった結果を示す。I価のNa塩の場合、原PEに比較して溶融滴下量はかなり減少しているが、未だ自己消火性でない。しかしながら、30%AAグラフトPEのMg, Ca, Zn, Sr, Ba (以上II価)およびAl (III価)塩の場合、溶融滴下物は生じず自己消火性であった。

このように、AAグラフトPEをII価又はIII価の金属塩に転換した場合、耐熱収縮性の付与に適當である約30%のグラフト率で自己消火性が得られた。ただ、金属塩の場合、発煙と消炎後の余じんがあることがやや問題である。

Table 13.4 Flame retardance of metallic salt of acrylic acid graft polyethylene filament (Wire-netting basket method)

Type of metal	Apparent graft %	After-flame sec	Residue %	Melt drip %	Flame retardance *
Orig. PE	0	27.1	0	62.0	N.S.E.
Acid form	30.1	52.6	2.3	21.1	N.S.E.
Na	33.0	51.8	19.8	2.2	N.S.E.
Mg	31.2	0	44.5	0	S.E.
Ca	33.1	4.0	55.6	0	S.E.
Zn	30.5	0	80.5	0	S.E.
Sr	34.0	0	54.1	0	S.E.
Ba	34.0	0	58.2	0	S.E.
Al	31.9	0	82.3	0	S.E.

* N.S.E.: not self-extinguishing, S.E.: self-extinguishing

3.2.3 吸湿性

PEは最も疎水性のポリマーの一つであるが、AAをグラフトしてカルボキシル基を導入することにより、親水性化が期待できる。そこでグラフトフィラメントの吸湿性を測定した。

Fig. 13.13 に室温、66% RHおよび93% RHにおけるAAグラフトPEフィラメントの吸湿率とグラフト率に対してプロットした結果を示す。原PEの吸湿率は66% RH、93% RH何れにおいてもほとんど0に近いが、AAをグラフト重合することにより、吸湿性を付与することができた。図中の破線は、グラフトポリマーの吸湿率が、成分ポリマーの吸湿率の和になると仮定して、AAグラフトPEの吸湿率をポリアクリル酸(PAA)⁸⁵⁾、PEそれぞれの吸湿率から計算してプロットしたものである。66% RHにおいては、実測値はほぼ破線に一致する。しかし相対湿度が93%と高くなると、実測値は計算値よりかなり小さい。これは高湿度においては、PEの存在がPAAの吸湿を制限することを意味する。おそらく、PEとPAAの鎖の絡み合いがPAAの自由な運動を許さずに、これを膨潤平衡の状態におさえているものと考えられる。

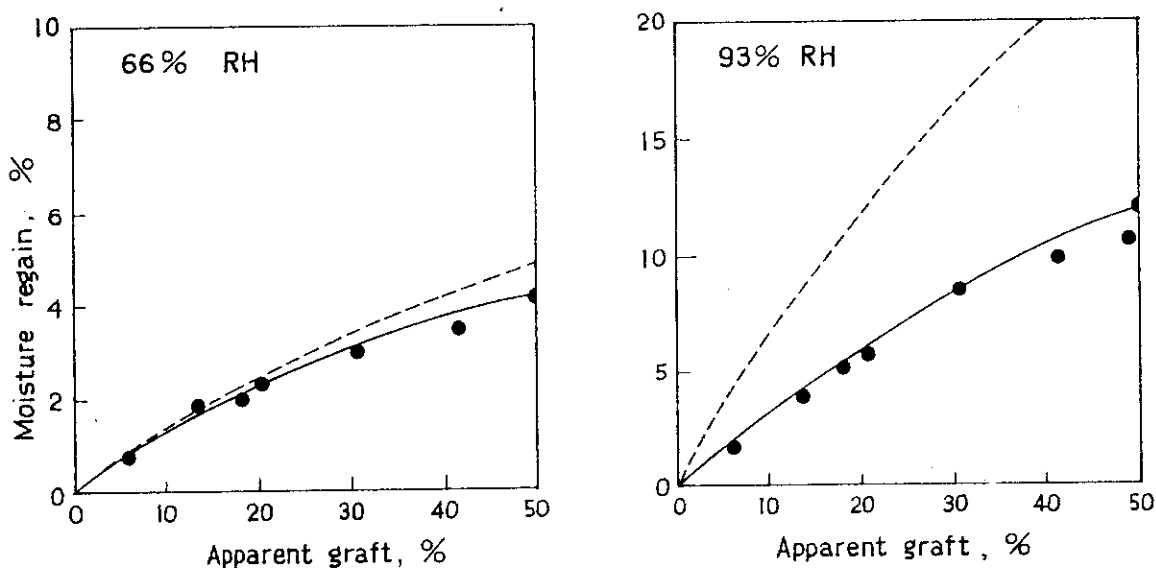


Fig. 13.13 Moisture regain of acrylic acid graft polyethylene filaments. Dotted line show calculated curves from the values of moisture regains of polyethylene and polyacrylic acid.

Fig. 13.14 はAAグラフトPEのNa塩、Ca塩、Al塩の吸湿率を示したものである。図には、Fig. 13.13に示した酸の形のものも同時に示している。Ca塩、Al塩の吸湿性は、酸の形のものと同程度であり、50%程度のグラフト率で木綿と同程度の吸湿性が得られる。Na塩にすると、吸湿性は著しく増大し、約15%のグラフト率で木綿と同程度の吸湿性が得られた。

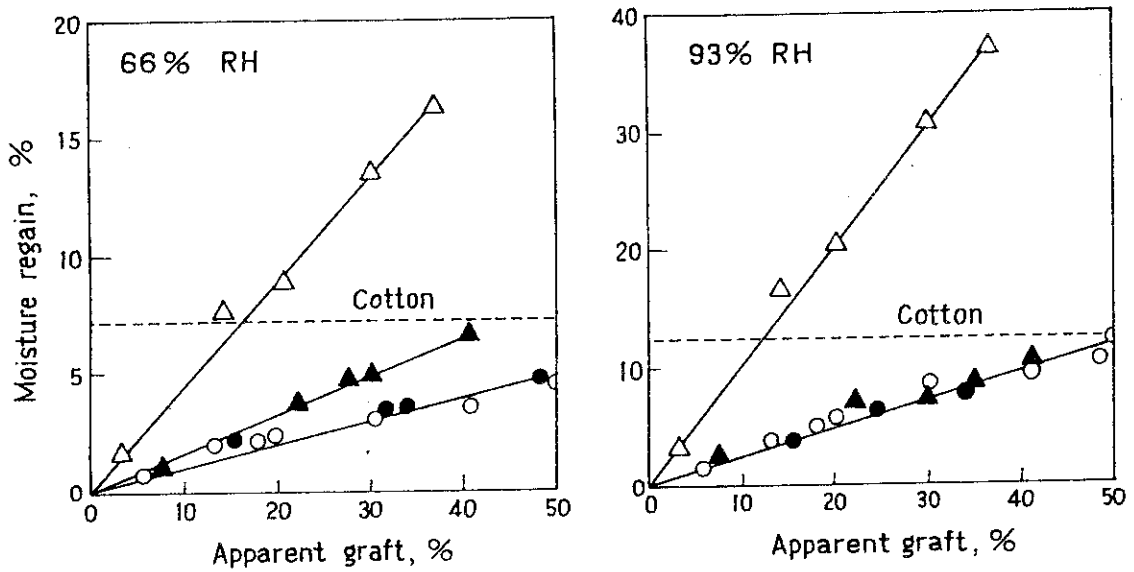


Fig. 13.14 Moisture regain of acrylic acid graft polyethylene filaments at 23°C.
 (○) Acid, (Δ) Na salt, (●) Ca salt, (▲) Al salt

3.2.4 染色性

原PEはカチオン染料も含めて、普通の染料では染色し難いが、AAをグラフト重合することにより、カチオン染料染色性が期待できる。そこでカチオン染料 Sevron Brilliant Red B を用いて 60°C で 2 h 染色した。原PEは全く染まらなかったが、AAグラフトPE 又はその金属塩は僅か1%のグラフト率で鮮明に染色することが可能であった。

3.2.5 強度的性質

インストロン試験器を用い、23°C、66% RHの条件下で強伸度を測定した。

Table 13.5 にはグラフト率約50%までのAAグラフトPEフィラメントについての強伸度測定結果を示す。表から明かなように、強力はグラフト重合によりほとんど変化しない。g/d で表し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が、

Table 13.5 Tensile properties of acrylic acid graft polyethylene filament

Apparent graft %	Denier	Strength kg	Tenacity g/d	Elongation %	Initial modulus, g/d
0	337	2.19	6.48	25.9	51.4
9.7	371	2.11	5.69	26.7	47.3
23.6	418	2.24	5.36	26.7	48.6
30.3	439	2.31	5.26	23.3	52.9
41.5	479	2.28	4.76	21.3	55.6
49.0	502	2.17	4.32	22.2	49.8

これは、グラフト重合の場合普通にみられる傾向である。伸度はグラフト重合により大きな変化はみられない。初期ヤング率は g/d で表わされているにもかかわらず、グラフト重合によってほとんど変化しなかった。

Table 13.6, Table 13.7 には AA グラフト PE の Ca 塩及び Al 塩の強伸度測定結果を示す。表から明らかなように、Ca 塩あるいは Al 塩への転換により、強伸度は低下しない。Ca 塩の場合、初期マング率は g/d で表わしているにもかかわらずグラフト率の増大と共に増大している。これに恐らく、Ca によるイオン架橋の効果と考えられる。

Table 13.8 には AA グラフト PE の Na 塩の強伸度測定結果を示す。通常の測定条件 66 % RH の場合、強力や伸度は Ca 塩や Al 塩の場合と同様、塩への転換により変化していない。ただ、初期マング率はグラフト率の増加と共に減少がみとめられたが、これは AA-Na グラフト PE の高い吸湿性に由来すると考えられる。

このように AA のグラフト、その金属塩への転換により、原 PE のもつ優れた強度的性質が失われることはなかった。

Table 13.6 Tensile properties of calcium salt of acrylic acid graft polyethylene filament

Apparent graft, %		Denier	Strength kg	Tenacity g/d	Elongation %	Initial Young's modulus, g/d
(a) ¹⁾	(b) ²⁾					
0	0	337	2.19	6.48	25.9	51.4
13.6	17.2	395	2.12	5.37	28.6	54.7
20.2	26.0	425	2.19	5.15	27.4	52.5
33.5	42.1	479	2.28	4.76	22.5	55.5
49.0	60.0	539	2.29	4.25	19.7	58.0

1) acid form 2) calcium salt

Table 13.7 Tensile properties of aluminum salt of acrylic acid graft polyethylene filament

Apparent graft, %		Denier	Strength kg	Tenacity g/d	Elongation %	Initial Young's modulus, g/d
(a) ¹⁾	(b) ²⁾					
0	0	337	2.19	6.48	25.9	51.4
7.6	10.9	374	2.38	6.36	23.1	53.2
28.2	40.6	474	2.38	5.02	23.0	51.3
41.0	59.0	536	2.23	4.16	23.8	50.2

1) acid form 2) aluminum salt

Table 13.8 Tensile properties of sodium salt of acrylic acid graft polyethylene filament

Apparent graft, %		Denier	Strength kg	Tenacity g/d	Elongation %	Initial Young's modulus, g/d
(a) ¹⁾	(b) ²⁾					
0	0	337	2.19	6.48	25.9	51.4
15.9	20.8	407	2.29	5.63	21.2	41.5
30.8	43.0	482	2.26	4.69	20.0	31.1

1) acid form 2) sodium salt

以上のように、PEフィラメントのもつ優れた強度的性質が、グラフト重合により損なわれないことは室温における強伸度測定で確かめられた。

次に高温での熱履歴によって、グラフトフィラメントの強度的性質がどの程度影響を受けるかを検討した。すなわち、グラフトフィラメントをシリコンオイル中、100°C、130°C、140°C、150°Cの各温度で緊張下で5分間熱処理した後、室温で強力を測定した。Table 13.9にAAグラフト率32%、および48%のPEフィラメント、AAグラフト率32%のPEフィラメントのCa塩に関して各温度で熱処理した場合の強力の変化を示す。表から明らかなよう原PEの融点134°C以下の温度における熱処理によっては、原PEもグラフトPEも熱処理による強力の低下はみられず、むしろわずかながら増大がみとめられる。原PEの融点より高い140°C又は150°Cで熱処理をほどこした場合、原PEは無論融解してしまい、熱処理不能であるが、グラフトPEは緊張下の熱処理が可能であった。140°Cで熱処理をほどこしたグラフトPEの強力は熱処理しない場合の約7割、150°Cのそれは約4割の値であった。3.1.2節で述べたようにAAグラフトPEもそのCa塩も140°Cの温度ではすでに結晶の融解が起こっている。それにもかかわらず、熱処理試料がまだかなり大きな強力を示しているこ

Table 13.9 Effect of heat-treatment on the strength of acrylic acid graft polyethylene filament

Apparent graft %	Strength, kg					
	No heat-treatment	Temperature of heat-treatment, °C				
		100	120	130	140	150
0	1.95	1.99	2.15	2.15	*	*
32.4 (PE-AA)	2.09	2.16	2.18	2.22	1.50	0.88
31.5 (PE-AACa)	2.09	2.09	2.16	2.22	1.38	0.76
47.6 (PE-AA)	2.06	-	-	2.28	1.56	-

* Melted by heat-treatment.

とは興味深い。そこで150°Cで熱処理をほどこした32% AAグラフトPEフィラメントおよびそのCa塩の広角X線写真をとったところ、配向度は熱処理しない場合に比べてやや低下しているが、配向結晶化を示すパターンが得られた。このことから、AAのグラフト又はその後のCaイオンによる架橋によって、グラフトPE試料の結晶部分は熔融するが自由な分子の移動は妨げられ、元の構造がかなり保存されていないかと考えられる。

これまでグラフトPEフィラメントの室温における強度的性質を測定して来たが、高温における強度的性質を調べるために、測定自体を高温で行なった。高温での測定は100°C以下の温度については、室温での測定と同様にインストロン試験器を120°C以上の測定については島津製引張試験器DSS-500を用いた。測定条件は室温測定の場合と同様、試料長2 cm, 引張速度2 cm/minである。

Fig. 13.15に測定温度上昇に伴うグラフトフィラメントの強力の変化を示す。試料はグラフト率20, 32, 45%のAAグラフトPEフィラメントである。原PEは測定温度の上昇に伴い強力はかなり低下し、融点以上の140°Cで0になる。一方グラフトPEの場合も原PEとほぼ同様な傾向で測定温度の上昇と共に強力が低下した。ただし各温度における強力はAAグラフトPEの方が原PEよりやや大きな値を示した。又グラフト率が大きい程強力もやや大きくなるが、グラフト率32%と45%でほとんど差がないようである。又AAグラフト率32%のPEフィラメントのCa塩についても高温の強力を測定したがAAグラフト物とほとんど同じ値を示した。

このようにAAのグラフトおよびその金属塩への転換によって、PEの高温における強力の低下を充分には防止できなかった。しかし、AAのグラフト重合にさらにPEの架橋を併用することにより高温での機械的性質の改質もはかることが出来たので、それに関しては別に報告する。

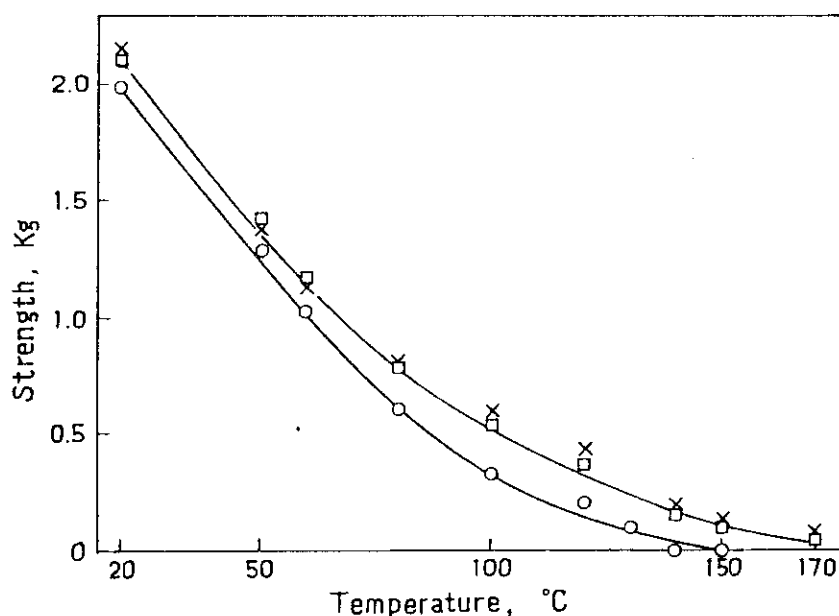


Fig. 13.15 Strength of acrylic acid graft polyethylene filament at elevated temperature, (O) starting PE, (□) G=32.4% (X) G=44.5%

4. 総 括

高密度PEフィラメントへのAAの浸漬法同時照射による放射線グラフト重合を試み、次の結果を得た。

1. 高密度PEフィラメントへのAAのグラフト重合は、モール塩を含むAA水溶液又はそれに二塩化エチレンを添加したものをモノマー溶液として用いることにより、繊維外におけるAAホモポリマーの生成を抑えて円滑に進行させることが出来た。
2. 室温ではグラフト重合速度が非常に小さいが、照射温度を高くすることにより、充分大きなグラフト重合速度が得られた。グラフト重合の活性化エネルギーは室温から60°Cまでの温度では17kcal/mol、60~80°Cでは10kcal/molであった。
3. グラフトフィラメントの断面を光学顕微鏡で観察したところ、グラフト率の増大と共にAAの分布はフィラメントの外層から内部に向かって広がっていくことがわかった。
4. AAグラフトPEフィラメントは、空気中加熱による収縮率は小さくなり、熔融切断温度も上昇する。又、AAグラフトフィラメントを熱処理あるいはCa塩等の金属塩に転換することにより熱収縮率を更に小さくすることが出来た。測定を行った300°Cまでの温度範囲では用いた金属の価数による効果の差は認められなかった。
5. 金網バスケット法による燃焼試験の結果、AAを90%以上グラフトすることによりPEは自己消火性になった。又約30%、AAをグラフトしたPEをⅡ価又はⅢ価の金属塩に転換した試料は自己消火性であった。
6. AAグラフト率、約1%でPEフィラメントはカチオン染料に鮮明に染色された。
7. AAをグラフトすることによりPEに吸湿性が付与され、約15%のAA-NaグラフトPEは木綿なみの吸湿性を示した。
8. AAのグラフト及びその金属塩への転換により、PEのすぐれた強度的性質は失われなかった。しかし、高温でのPEの強度的性質の劣化はAAのグラフトによっても充分防止することは出来なかった。

REFERENCES

- 1) I. Sakurada, Radiation Physics and Chemistry 14 23 (1979)
- 2) K. Little: Nature, 173, 1075 (1954)
- 3) A. Charlesby: Nature, 173, 680 (1954)
- 4) H. Sobue, Y. Tabata and M. Hiraoka: J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 64, 372 (1961)
- 5) D. T. Turner, G. F. Pezdirts and G. D. Sands: J. Polymer Sci., A4, 252 (1966)
- 6) O. Testzler and H. A. Rutherford, et al.: Text. Res. J., 28, 131, 456 (1958)
- 7) A. Armstrong and H. Rutherford: Text. Res. J., 33, 264 (1963)
- 8) K. Araki, D. Campbell and D. T. Turner: Polymer Letter, 3, 993 (1965)
- 9) J. C. Bonnes and J. R. Puig: J. Appl. Polymer Sci., 15, 553 (1970)
- 10) L. Odor and F. Geleji: Proc. 1st Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Hungarian Academy of Science, Budapest, 1962. p. 255
- 11) A. Chapiro and P. Seidle: European Polymer J., 1, 189 (1965)
- 12) G. Bex, A. Chapiro, M. B. Huglin, A. M. Jendrychowska Bonnamour and T. O'Neil: J. Polymer Sci., C-22, 493 (1968)
- 13) M. B. Huglin and B. L. Johnson: J. Polymer Sci., A-1, 7, 1379 (1969)
- 14) W. Zielinsky, T. Achmatowicz and A. Robalewski: Proc. of 2nd Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Hungarian Academy of Science, Budapest, 1966, p. 649
- 15) M. L. Miller, K. O'Donnell and J. Skogmen, J. Colloid Science 17, 649 (1962)
- 16) E. Collinson, F. S. Dainton, D. R. Smith, G. J. Trudel and S. Tazuke: Discussion Faraday Soc., 29, 188 (1960)
- 17) J. Brandrup and E. H. Immergut, ed.: Polymer Handbook Interscience Pub., N. Y., IV-340 (1975)
- 18) T. Matsuda, K. Nunome, Y. Sakai, T. Yamakita and A. Maeda: Proceedings of the 1th Conference on Radioisotopes, Japan p. 347 (1961)

- 19) A. M. Robalewski and L. M. Stolarczyk: Nukleonika (Poland) 15, 55, 623 (1970)
- 20) E. Schamberg and J. Hoigoe: J. Polymer Sci., A-1, 8, 693 (1970)
- 21) A. Chapiro and A. Matsumoto: J. Polymer Sci., 57, 743 (1962)
- 22) A. Chapiro, G. Derai and A.M. Jendrychowska-Bonamour: European Polymer J., 7, 1599 (1971)
- 23) A. Chapiro and N.T. Tuyet-Hao: J. Chim Phys., 68, 1070 (1971)
- 24) W. Tsuji and T. Okada: Bulletin of Japan Chemical Fiber Research Inst., Kyoto Univ., 12, 42, (1955)
- 25) C. P. Fenimore and F. J. Martin: Mod. Plastics, 44, (No. 3) 141, (1966)
- 26) Y. Shimano, T. Okada and I. Sakurada: Annual Report of Osaka Laboratory, Japan Atomic Energy Research Institute, JAERI 5029, 43 (1974)
- 27) T. Ikeda and W. Tsuji: Sen-i-Gakkai-shi, 29, 112 (1973)
- 28) I. Sakurada, T. Okada, K. Kaji and A. Tuchiya: JAERI-5030, 69 (1974)
- 29) J. Brandrup and E. H. Immergut ed.: "Polymer Handbook" Interscience Publ. New York, 1966, p. VI-88
- 30) Y. Shinohara and J. Tomioka: J. Polymer Sci., 44, 195 (1960)
- 31) C. A. Levine and T. G. Talor: J. Appl. Polymer Sci., 5, 606 (1961)
- 32) G. B. Leby and H. P. Frank: J. Polymer Sci., 17, 247 (1955)
- 33) M. B. Huglin, B. L. Johnson and R. W. Richards: European Polymer J., 6, 519 (1973)
- 34) W. I. Benough and T. O'Neill: Trans. Faraday Soc., 64, 1014 (1968)
- 35) S. Munari, G. Teales and G. Benta: Proceedings of 2nd Tihany Conference, p. 573 (1966)
- 36) J. W. Breitenbach: Makromol, Chem., 8, 147 (1952)
- 37) G. H. Peterson: J. Polymer Sci., 28, 458 (1958)
- 38) H. H. G. Jellink, M. D. Luh and V. Nagarajan: Kolloid Z., 232 278 (1969)
- 39) L. J. T. Hughes and D. B. Fordyce: J. Polymer Sci., 22, 509 (1956)
- 40) E. Schamberg: Polymer Letters, 10, 119 (1972)

- 41) A. Williams: "Flame Resistant Fabrics", Noyes Data Corporation, New Jersey 1974, p.65-88
- 42) J. W. Lyons: "The Chemistry and Uses of Fire Retardants", Interscience, New York, 1970, p.29-67
- 43) K. Kato and Y. Kato: Report of the Poval Committie, No 65, p.133-148 (1974)
- 44) S. Okamura, K. Hayashi and M. Nishii: Isotopes and Radiation, 2, 606 (1959)
- 45) S. Okamura, K. Hayashi and M. Nishii: *ibid.*, 3, 68 (1960)
- 46) S. Okamura, K. Hayashi and K. Ohdan: *ibid.*, 3, 159 (1960)
- 47) P. R. Hills, R. Roberto and M. W. Spindler: "Industrial Uses of Large Radiation Sources, IAEA, 2, 61 (1959)
- 48) A. Almasy and R. Rona: *Ibid.*, 3, 101 (1963)
- 49) A. Danno, T. Abe, M. Washino, T. Souda and K. Shimada: Paper Presented in Symposium on the Utilization of Large Radiation Sources and Acceleration in Industrial Processing, Munich, Aug. 1969
- 50) D. D. Lebedev and I. V. Vereschinsky: Proceeding of 2nd Tihany Symposium on Radiation Chemistry, 1966, p.235-369
- 51) I. V. Vereshchinsky, L. D. Lebedev, V. Y. Mivetsky and A. T. Podkhalyuzin; "Radiation Chemistry" Adv. Chem. Ser. 82, 1968, p.475-487
- 52) I. Sakurada, T. Okada and T. Shiota: Annual Report of Japanese Association of Radiation Research on Polymers, 3, 127 (1961)
- 53) S. Kimm: Fortshritte der Hochpolymeren-Forschung, 2, 51, (1960/61)
- 54) H. G. Zachman and H. A. Stuart: Makromol. Chem., 41, 13 (1960)
- 55) D. W. Krevelen: Angew. Makromol. Chem., 22, 133 (1972)
- 56) P. Thiery: "Fire proofing", Elsevier Publ. Co. (1970)
- 57) Th. Lyssy: Textilveredlung, 8, 593 (1973)
- 58) L. E. A. Godfrey: Text. Res. J., 40., 116 (1970)
- 59) J. E. Hendrix, J. E. Bostie, Jr., E. S. Olson and R. H. Barker: J. Appl. Polymer Sci., 14, 170 (1970)

- 60) J. W. Lyons: The Chemistry and Use of Fire Retardants, Wiley-Interscience, New York, 1970, p.370
- 61) A. Williams: Flame Resistant Fabrics, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1974, p.75
- 62) J. E. Bostic, Jr., K. Yeh, and R. H. Barker: J. Appl. Polymer Sci., 17, 471 (1973)
- 63) P. J. Koch, E. M. Pearce, J. A. Lapham and S. W. Shalaby: J. Appl. Polymer Sci., 19, 227 (1975)
- 64) M. W. Ranney: Fire Resistant and Flame Retardant Polymers; Noyes Data Corporation Park Ridge, New Jersey, 1974, p.114
- 65) Y. Masuda and M. Tomita: Senshyoku-Kogyo, 23, 410(1957)
- 66) N. Friedman and W. J. Thorsen: Text. Res. J., 56, 70 (1976)
- 67) W. K. Walsh and E. Bittencourt: Radiat. Phys. Chem., 9, 289 (1977)
- 68) R. Liepins, J. R. Surles, N. Morosoff, V. T. Stannett and R. H. Barker: Radiat. Phys. Chem., 9, 465 (1977)
- 69) Y. Kosaka: Sen-i-Kagaku, 16(10), 38 (1974)
- 70) A. Granzow and J. F. Cannelongo: J. Appl. Polymer Sci., 20, 689 (1976)
- 71) R. Liepins and V. T. Stannett: J. Appl. Polymer Sci., 21, 1439 (1977)
- 72) A. Granzow, R. G. Ferrillo and A. Wilson: J. Appl. Polymer Sci., 21, 1687 (1977)
- 73) N. Inagaki, H. Onishi, H. Kunisada and K. Katsuura: J. Appl. Polymer Sci., 21 217 (1977)
- J. Brandrup and E. H. Immergut, ed.: "Polymer Handbook" Interscience Pub., N.Y., p.IV-341 (1975)

- 74) A. Chapiro: "Radiation Chemistry of Polymeric Systems" Interscience Pub., N.Y., p.205 (1962)
- 75) T. Okada and I. Sakurada: Annual Report of Japanese Association of Radiation Research on Polymers, 6, 57 (1964)
- 76) R. R. Stromberg, S. Strous and B. G. Achhammer: J. Polym. Sci., 35, 355 (1959)
- 77) R. Salovey and H. E. Bair: J. Appl. Polym. Sci., 14, 713 (1970)
- 78) S. Yamakawa and V. Stannett: J. Appl. Polym. Sci. 18, 2177 (1974)
- 79) I. Sakurada, I. Hosono and T. Okada: JAERI 5026, 66 (1969)
- 80) T. Okada, A. Torigai and I. Sakurada: Annual Report of Japanese Association of Radiation Research on Polymers, 5, 61 (1963), T. Okada and I. Sakurada: *ibid.*, 6, 57 (1964)
- 81) W. Tsuji, T. Ikeda and Y. Kurokawa: Sen-i-Gakkai-shi, 23, 335 (1967)
- 82) A. Chapiro and R. Goulouband: European Polymer J. 11, 241 (1975)
- 83) V. O. Cirino and S. P. Rowland: Text, Res. J., 44, 479 (1974)
- 84) I. M. Trivedi and P. C. Mehta: J. Appl. Polym. Sci. 19, 1 (1975)
- 85) G. H. Peterson, J. Polym. Sci., 28, 458 (1958)

総 括

本論文は、放射線グラフト重合による合成繊維の改質について行った研究結果に関するものである。

放射線を手段として採用したのは、それが最も一般的にどんな繊維にも、またどんなラジカル重合性モノマーにも適用できると考えたからである。

合成繊維としては、ポリエステル繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリエチレン繊維を取上げ、原繊維のもつ長所を出来るだけ犠牲にせず、所望の性質をグラフト重合によってどの程度付与できるかを明らかにすることを目的として研究を行った。

第1章から第5章まではポリエステル(PET)繊維の改質に関するものである。PET繊維のすぐれた機械的性質、耐熱性などを損うことなく、吸湿性、染色性、帯電防止性等を付与する目的で行った、酸性モノマーのアクリル酸、メタクリル酸、中性モノマーのビニルピロリドン、ポリエチレングリコールのメタクリル酸あるいはアクリル酸のジエステルグラフト重合について述べた。PET繊維は結晶性が高く、かつG値が低いため、放射線グラフト重合が困難であると考えられていたが、著者らの研究により、PET繊維に円滑にグラフト重合を進行させ得る条件が明らかにされた。すなわち、アクリル酸のグラフト重合に先立って、アクリル酸をいかにしてPET繊維内に浸入させるかという問題の解決をはかり、適当な膨潤剤を用いる方法、あるいはグラフト重合温度を上げる方法が有効であることを明らかにした。膨潤剤としては24種類の有機溶剤を検討し、その中アクリル酸モノマーと親和性があり、かつ放射線分解により容易にラジカルを生成する塩素化炭化水素である二塩化エチレンが適当であることを示した。グラフト重合において、ホモポリマーの副生はモノマーを無用に消費するばかりでなく、繊維間に膠着をひきおこし、繊維の分離を困難にする。特にアクリル酸は重合速度が大きく、ホモポリマーが生成し易いため、アクリル酸の繊維へのグラフト重合は従来成功していなかった。著者らの研究の結果、アクリル酸の重合禁止作用をもつ水溶性の鉄塩、銅塩をモノマー溶液に加える方法が、繊維外のホモ重合を抑制し、グラフト重合を円滑に進行させるのに有効であることが見出された。アクリル酸をグラフト重合にすることにより、PET繊維に吸湿性、染色性、帯電防止性を付与することが出来た。特にアクリル酸グラフトPET繊維をNa塩にすることにより、約15%のグラフト率で木綿なみの吸湿性が得られ、5%のグラフト率で木綿なみに帯電性を抑えることが出来た。アクリル酸グラフトPET繊維、及びそのNa塩は10%程度のグラフト率でカチオン染料に濃色かつ均一に染色可能になった。グラフト繊維の強度的性質は上記のグラフト率でほとんど低下しなかった。

メタクリル酸のグラフト重合の場合も、アクリル酸と同様な手段でグラフト繊維を得ることが可能であった。メタクリル酸グラフトPET繊維のNa塩は、アクリル酸グラフト物とほぼ同程度に高い吸湿性を示した。

グラフト重合速度の線量率依存性は、アクリル酸の場合、0.75乗、メタクリル酸の場合0.51~0.55乗であったが、ビニルピロリドンのグラフト重合においては、 $8.0 \times 10^3 \sim 9.0 \times 10^8$ rad/hの広い線量率範囲でグラフト重合速度が線量率のほぼ一乗に比例するとい

う特徴的な結果を得た。このことは加速器よりの高線量率の電子線を用いる工業的なプロセスが有利に行ない得ることを意味する。得られたビニルピロリドングラフトPET繊維の吸湿性は、アクリル酸ナトリウムグラフトPET繊維には及ばなかったが、アクリル酸グラフト物よりかなり大きかった。

アクリル酸、メタクリル酸、ビニルピロリドンなど、分子内に一個の二重結合をもつ親水性モノマーのグラフト重合により、PET繊維の耐アルカリ性が悪くなることが明らかになったので、これらの親水性ビニルモノマーを繊維内部にグラフト重合させる方法の代わりに、分子内に二個の二重結合をもつポリエチレングリコールのメタクリル酸またはアクリル酸のジエステル（ポリエチレン部分の重合度は1から23まで）を用い、繊維表面にのみ、ジエステルを重合させ、親水化をはかることも出来た。この場合、ジエステルはPET表面で重合架橋し、耐アルカリ性の低下を招かずに、帯電防止性、吸水性等の向上がはかれた。

次に第6章および第7章では、PET繊維の難燃化を目的とする、高分子反応による改質を検討した結果を述べた。すなわち、PET繊維への塩素の導入を、グラフト重合ではなく、直接の放射線塩素化により行なった。塩素化反応における初期G値は、数万であったが反応の進行と共に急減した。数%（重量基準）の塩素化により、PET繊維は着火時におこる熔融滴下を防止できた。15%程度塩素を含むPET繊維は自己消火性であることが示された。塩素化PETをアルカリ処理することにより、水酸基が生成すると共に、PET繊維の表面に多数の細孔（長さ約5 μ ）が生じ、水親和性、染料親和性を向上させることが出来た。

第8章においては、難燃化剤をグラフト重合することによるPET繊維の難燃化を検討した。すなわち、含りん化合物であるビニルフォスフォネートオリゴマーを繊維表面でグラフト重合させた。りん付加率3%（グラフト率15%）で自己消火性を示したが、グラフト布の水滴吸収速度の測定より、耐炎性と同時に親水性も何与されていることがわかった。

第9章ではポリ塩化ビニリデン繊維の改質について述べた。ポリ塩化ビニリデン繊維は燃えにくいという長所を持っているが、耐熱性が低く、マンガ率が小さいという欠点がある。ポリ塩化ビニリデン繊維の耐炎性を失わずに、耐熱性の向上、マンガ率の増大をはかるためにはアクリロニトリルのグラフト重合を行なった。ジメチルホルムアミドを反応の媒体として用いることにより、アクリロニトリルのグラフト重合が可能となり、予想通り耐熱性のすぐれた繊維を得ることが出来た。密度は原繊維の1.70より、100%のグラフト率でPET繊維の密度に相当する1.40まで低下した。ポリ塩化ビニリデン繊維とポリ塩化ビニル繊維のアクリロニトリルグラフト物の耐炎性と塩素含有率の関係を比較し、何れのアクリロニトリルグラフト繊維も、塩素含有率42~43%に自己消火性を示す限界のあることを明らかにした。

第10~12章は、ポリ塩化ビニル（PVC）繊維のグラフト重合による耐熱性、親水性の付与に関するものである。PVC繊維は、耐炎性があり、合成繊維の中では最も安価であるが、熱軟化温度が低く、加熱によって収縮を起こし易いという欠点をもっている。この耐熱性の不足を原PVC繊維の耐炎性を損なわずに向上させ、さらに親水性等を付与するために、アクリル酸、アクリル酸カルシウム、アクリルアミドのグラフト重合を行なった。PVC繊維のグラフト重合においても、膨調剤としての二塩化エチレン、繊維外におけるホモポリマーの生成を抑制するためのモール塩などの水溶性の金属塩の共存が有効であった。アクリル酸の放射線重

合速度は非常に大きく、バン・デ・グラフ (V. d. G.) 加速器よりの電子線 (1.5 MeV, 0.1 Mrad/sec) を用いる PVC 繊維へのアクリル酸のグラフト重合においては、1~2 時間の照射で 20~30% のグラフト率が得られることがわかった。これはこのプロセスの工業化を進める際に好都合な結果である。アクリル酸カルシウムあるいはアクリルアミドのグラフト重合速度はアクリル酸のそれよりも小さいが、刺激臭や鉄に対する腐蝕性のあるアクリル酸モノマーの使用を避けられるということは利点である。アクリル酸、アクリル酸カルシウム、アクリルアミドのグラフト重合により、耐熱性は著しく向上できた。特にアクリル酸をグラフト重合し、それを Ca 塩に転換する方法では、15% 程度のグラフト率で 300°C まで昇温しても、収縮率 10% 程度でかつ熔融切断しない繊維を得ることができた。これらのモノマーのグラフト重合により、原 PVC 繊維には全くない、染色性、吸湿性等が付与された。特にアクリル酸グラフト PVC 繊維を Na 塩に転換したものは、15% のグラフト率で木綿と同程度の吸湿性が得られた。耐炎性はこれらのモノマーのグラフト重合により全く損なわれなかった。

第 13 章では、アクリル酸のグラフト重合による高密度ポリエチレン (PE) 繊維の改質について述べた。PE 繊維は水よりも軽く、強度が高く、耐薬品性が大きいなどの優れた性質を持つが、熔融点が低いなど熱的性質が悪く、その用途がやや限られたものになっている。本研究では高密度 PE 繊維を取上げ、熱安定性を向上し、かつ親水性を付与する目的で、アクリル酸のグラフト重合を行なった。繊維状の高密度 PE はフィルム状のものとは異なり、グラフト重合が起こりにくい。これはグラフト重合の起こり得る非晶領域のポリマー鎖が弛緩しており、モノマーの PE 内への侵入が困難であるためである。したがって室温でのグラフト重合速度は著しく小さく、改質に十分なグラフト率を得るのは困難であったが重合速度を上げれば、グラフト重合を円滑に進行させることができることを見出した。アクリル酸のグラフト重合、グラフト後 (グラフト率約 30%) の Ca 塩への転換により、加熱による収縮率 15% 程度、300°C になっても熔融切断しない繊維を得ることができた。また、染色性、吸湿性等の親水的性質も充分であった。

本論文に関する研究報告

- 第 1 章 Annual Report of Osaka Laboratory, Japan Atomic Energy Research Institute ,
JAERI Report - 5027, 50 (1971)
- 第 2 章 JAERI Report 5028, 52 (1973)
- 第 3 章 JAERI Report - 5030, 50 (1975)
- 第 4 章 JAERI Report - 5029, 50 (1974)
- 第 5 章 JAERI Report - 5029, 57 (1974)

合速度は非常に大きく、バン・デ・グラフ (V. d. G.) 加速器よりの電子線 (1.5 MeV, 0.1 Mrad/sec) を用いる PVC 繊維へのアクリル酸のグラフト重合においては、1~2時間の照射で20~30%のグラフト率が得られることがわかった。これはこのプロセスの工業化を進める際に好都合な結果である。アクリル酸カルシウムあるいはアクリルアミドのグラフト重合速度はアクリル酸のそれよりも小さいが、刺激臭や鉄に対する腐蝕性のあるアクリル酸モノマーの使用を避けられるということは利点である。アクリル酸、アクリル酸カルシウム、アクリルアミドのグラフト重合により、耐熱性は著しく向上できた。特にアクリル酸をグラフト重合し、それをCa塩に転換する方法では、15%程度のグラフト率で300°Cまで昇温しても、収縮率10%程度でかつ熔融切断しない繊維を得ることができた。これらのモノマーのグラフト重合により、原PVC繊維には全くない、染色性、吸湿性等が付与された。特にアクリル酸グラフトPVC繊維をNa塩に転換したものは、15%のグラフト率で木綿と同程度の吸湿性が得られた。耐炎性はこれらのモノマーのグラフト重合により全く損なわれなかった。

第13章では、アクリル酸のグラフト重合による高密度ポリエチレン (PE) 繊維の改質について述べた。PE繊維は水よりも軽く、強度が高く、耐薬品性が大きいなどの優れた性質を持つが、溶融点が低いなど熱的性質が悪く、その用途がやや限られたものになっている。本研究では高密度PE繊維を取上げ、熱安定性を向上し、かつ親水性を付与する目的で、アクリル酸のグラフト重合を行なった。繊維状の高密度PEはフィルム状のものと異り、グラフト重合が起こりにくい。これはグラフト重合の起こり得る非晶領域のポリマー鎖が弛緩しており、モノマーのPE内への侵入が困難であるためである。したがって室温でのグラフト重合速度は著しく小さく、改質に十分なグラフト率を得るのは困難であったが重合速度を上げれば、グラフト重合を円滑に進行させることができることを見出した。アクリル酸のグラフト重合、グラフト後(グラフト率約30%)のCa塩への転換により、加熱による収縮率15%程度、300°Cになっても熔融切断しない繊維を得ることができた。また、染色性、吸湿性等の親水的性質も充分であった。

本論文に関する研究報告

- 第1章 Annual Report of Osaka Laboratory, Japan Atomic Energy Research Institute ,
JAERI Report - 5027, 50 (1971)
- 第2章 JAERI Report 5028, 52 (1973)
- 第3章 JAERI Report - 5030, 50 (1975)
- 第4章 JAERI Report - 5029, 50 (1974)
- 第5章 JAERI Report - 5029, 57 (1974)

JAERI Report-5030, 48(1975)

第6章 繊維学会誌, 34, T-166 (1978)

第7章 繊維学会誌, 34, T-331 (1978)

第8章 繊維学会誌, 35, T-80 (1979)

第9章 繊維学会誌, 32, T-340 (1976)

第10章 繊維学会誌, 33, T-12 (1977)

第11章 繊維学会誌, 33, T-494 (1977)

第12章 繊維学会誌, 33, T-488 (1977)

第13章 Radiation Physics and Chemistry に投稿中

謝 辞

本研究は日本原子力研究所大阪研究所において行ったものである。本研究を行なうに際して、終始御懇篤な御指導を賜りました京都大学名誉教授、日本原子力研究所大阪研究所元所長桜田一郎先生に厚く御礼申し上げます。

また御指導頂いた元日本原子力研究所大阪研究所次長現大分大学工学部岡田紀夫教授に厚く御礼申し上げます。

さらに本研究を行なうにあたり、激励、御高配を頂きました日本原子力研究所大阪研究所大島裕之助所長、京都大学工学部中島章夫教授、京都大学化学研究所北丸竜三教授、神戸大学工学部松本恒隆教授に深く感謝いたします。

なお、第13章のポリエチレン試料の一部を作成して頂きました神戸大学工学部中前勝彦助教授に御礼申し上げます。

最後に、終始御討論、御厚情を頂いた原研大阪研の皆様方に感謝いたします。

JAERI Report - 5030, 48(1975)

第6章 繊維学会誌, 34, T-166 (1978)

第7章 繊維学会誌, 34, T-331 (1978)

第8章 繊維学会誌, 35, T-80 (1979)

第9章 繊維学会誌, 32, T-340 (1976)

第10章 繊維学会誌, 33, T-12 (1977)

第11章 繊維学会誌, 33, T-494 (1977)

第12章 繊維学会誌, 33, T-488 (1977)

第13章 Radiation Physics and Chemistry に投稿中

謝 辞

本研究は日本原子力研究所大阪研究所において行ったものである。本研究を行なうに際して、終始御懇篤な御指導を賜りました京都大学名誉教授、日本原子力研究所大阪研究所元所長桜田一郎先生に厚く御礼申し上げます。

また御指導頂いた元日本原子力研究所大阪研究所次長現大分大学工学部岡田紀夫教授に厚く御礼申し上げます。

さらに本研究を行なうにあたり、激励、御高配を頂きました日本原子力研究所大阪研究所大島裕之助所長、京都大学工学部中島章夫教授、京都大学化学研究所北丸竜三教授、神戸大学工学部松本恒隆教授に深く感謝いたします。

なお、第13章のポリエチレン試料の一部を作成して頂きました神戸大学工学部中前勝彦助教授に御礼申し上げます。

最後に、終始御討論、御厚情を頂いた原研大阪研の皆様方に感謝いたします。