

新 制
工
50 9
京大附図

纖維および関連化合物に対する  
イオングラフト重合に関する研究

1980

池 田 功 夫



纖維および関連化合物に対する  
イオングラフト重合に関する研究

1980

池 田 功 夫



# 繊維および関連化合物に対するイオングラフト重合に関する研究

## 目 次

緒 論 .....	1
第 1 編 6-ナイロンおよびセルロース繊維に対するアクリロニトリルの アニオングラフト重合 .....	9
第 1 章 6-ナイロン繊維に対するアクリロニトリルのアニオングラフト 重合 .....	9
第 2 章 6-ナイロン繊維に対するアクリロニトリルのアニオングラフト 重合に及ぼすアルカリ金属の影響 .....	26
第 3 章 6-ナイロン繊維に対するビニルモノマーのアニオングラフト 重合に及ぼすモノマーの種類の影響 .....	38
第 4 章 レーヨン繊維に対するアクリロニトリルおよびその他のビニル モノマーのアニオングラフト重合 .....	53
第 2 編 セルロース繊維および関連化合物に対するアクリルアミドの転位 グラフト重合 .....	73
第 5 章 ポリビニルアルコールに対するアクリルアミドの転位グラフト 重合 .....	73
第 6 章 レーヨン繊維に対するアクリルアミドの転位グラフト重合 .....	88
第 7 章 各種セルロース繊維に対するアクリルアミドの転位グラフト重 合 .....	100
第 8 章 アクリルアミドグラフトセルロース繊維の防燃加工 .....	114

第 3 編	6-ナイロン繊維および関連化合物に対する環状モノマーのイオングラフト重合 .....	125
第 9 章	6-ナイロン繊維に対するプロピレンスルフィドのアニオングラフト重合とグラフト繊維による重金属塩の吸着 .....	125
第 10 章	リビングポリ(p-メトキシスチレン)に対する 1,3-ジオキサランのカチオンブロックおよびグラフト重合 .....	135
結 言	.....	151
本論文に関する研究報告	.....	153
謝 辞	.....	154

## 緒 論

高分子材料に要求される物性の多様化に伴って、その要求に合致した新しい高分子を作り出すこともさることながら、以前から知られている高分子の組合せにより、特異な優れた性能をもつ高分子を作ることも重要な課題である。共重合体の合成はその主要な手段の一つであり、これにはランダム、ブロック、グラフト共重合体などがある。中でも経済的で実用的な可能性の高いグラフト重合の研究は、学術的な興味のみならず、繊維・ゴム・プラスチック・塗料などのあらゆる高分子産業の実用的な面からも活発に行なわれている。

グラフト重合は本質的にもとの高分子の性質を著るしく変えることなく、新たにグラフトしたポリマーの性質を加えることができるものであり、幹および枝ポリマーの選定、幹および枝ポリマーの重合度および枝の数の調節によって、目的にかなったグラフトポリマーを合成することが可能である。<sup>1)</sup> グラフト共重合体の合成法としてはラジカル法、アニオン法、カチオン法の三種に大別されるが、これまでの研究のほとんどはラジカル法によるものである。この方法は経済的である上、重合条件の設定が比較的容易であることから工業的手法として優れてはいるが、得られるグラフトポリマーは長い枝を数少なくもつため、ブレンドポリマー的な特徴を有し、枝の位置が不確定な場合が多い。これに対しイオン重合法はその特徴として、(i)イソブテン、ビニルエーテルおよび環状エーテルのようなラジカル重合が困難なモノマーの重合が可能である、(ii)比較的低温で反応が行なえる、(iii)活性基の数や位置が規制しやすいので枝の数を制御できる、(iv)立体規則性の優れたポリマーの合成が可能である、などが挙げられ、分子設計の立場から興味もたれる。

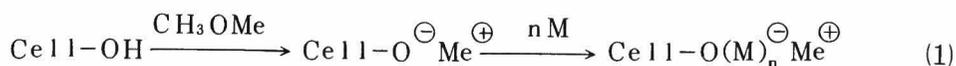
繊維の改質を目的としたイオングラフト重合の研究は、アニオン重合しやすいエチレンオキシド、 $\beta$ -プロピオラクトンなどを無触媒でナイロンやセルロース繊維にグラフト重合させることから始められた。Haasら<sup>2)</sup>はナイロンにエ

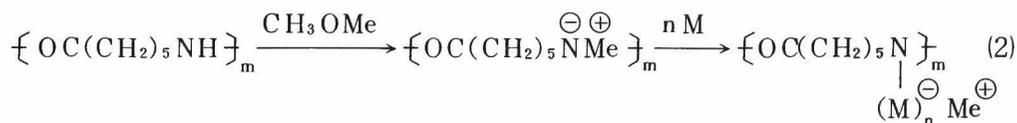
チレンオキシドをグラフト重合させると、重合度3～16程度の短い枝をもつグラフトポリマーが生成し、ラジカル重合で得られるグラフトポリマーにみられる融点や強度の低下が少ないことを認めた。また、Schwenkerら<sup>3)</sup>は水酸基のアルカリメタル化によりセルロースを活性化すると、アクリロニトリルがグラフト重合することを認め、Rebenfeldら<sup>4)</sup>は同様の重合で、分子量の小さい枝がラジカル重合に比べ10倍以上も多く生成することを明らかにした。Zilkhaらはアクリロニトリルのほかにメタクリロニトリル、メタクリル酸メチルなどのビニルモノマー<sup>5)</sup>およびエチレンスルフィド、プロピレンスルフィドなどの環状モノマー<sup>6)</sup>が、セルロースにグラフト重合することを報告した。このような官能基のメタル化法によるグラフト重合は、官能基の活性化と同時に枝ポリマーの位置と数を規定できる利点があるため多くの研究が行なわれた。セルロースのほかにポリビニルアルコール<sup>5)</sup>、ナイロン<sup>7)</sup>、ポリウレタン<sup>8)</sup>などに種々のビニルモノマーおよび環状モノマーがグラフト重合されている。

他方、カチオン重合においても、ハロゲンやエポキシ基を導入したポリマーに、ルイス酸により種々のビニルモノマーや環状化合物をグラフト重合できること<sup>9)</sup>、セルロースに三フッ化ホウ素を触媒としてイソブテンや $\alpha$ -メチルスチレンがグラフト重合すること<sup>10)</sup>が報告されている。

このようにイオン重合では特異なグラフトポリマーの生成が期待されるが、繊維材料ポリマーに対する研究は、ラジカル重合と異なりほとんど研究されていない。

著者は以上の諸点から、各種繊維のイオングラフト重合による改質を目的として、セルロースや6-ナイロンのように極性基をもつ繊維にアルカリ金属メトキシド(CH<sub>3</sub>OMe)を加えてメタル化し、これに各種モノマーを加えてアニオングラフト重合を試みた。この反応は式(1)および(2)のように表わすことができる。





また、グラフト重合についての基礎研究として、環状モノマーのカチオンブロックおよびグラフト重合についても検討した。

第1編はアクリロニトリル(AN)のアニオングラフト重合に関するものである。ANはアニオン重合しやすいモノマーであり、アルカリ金属メトキシドによりメタル化された6-ナイロンおよびセルロース繊維は、容易にANをグラフト重合した。そこで繊維のメタル化およびグラフト重合に及ぼす諸反応条件の影響を詳しく検討した。ANのグラフト重合により、繊維の耐熱性、耐光性、防錆性などの向上が知られているので、本研究ではANグラフト6-ナイロン繊維の熱的性質を調べた。またAN以外のビニルモノマーのグラフト重合についても検討し、モノマーの反応性を比較した。

第1章は、6-ナイロン繊維のアルカリメタル化とANのアニオングラフト重合についての反応条件を検討したものである。ナトリウムメトキシドによりナトリウム化された6-ナイロン繊維は、テトラヒドロフラン(THF)中で容易にANを重合することを見いだした。このような繊維状でのナトリウム化およびANのグラフト重合の研究は、これまで行なわれていない。ナトリウム化度とグラフト率との関係およびグラフト繊維の示差熱分析より、ラジカル機構に比べ低分子量の枝ポリマーが数多く結合していることが明らかにされた。またグラフト繊維では、熱収縮率や溶融切断温度の向上が認められた。

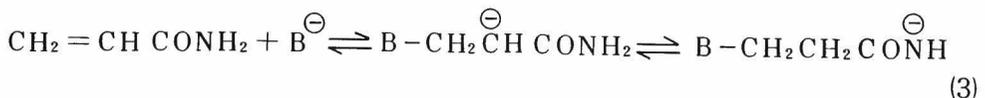
第2章では、ナトリウムメトキシド以外にカリウムおよびリチウムメトキシドを用いて6-ナイロン繊維をメタル化し、ANのTHF溶液またはジメチルスルホキシド(DMSO)溶液中でグラフト重合を行ない、アルカリ金属の種類がグラフト重合に及ぼす影響を検討した。K < Na < Liの順にメタル化度は増加し、逆にK > Na > Liの順にグラフト率は減少した。また高誘電率のDMSO中ではTHF中に比べグラフト率は高く、金属の種類の影響は現われにくい、枝ポリマーの分子量はLi > Na ≥ Kの順に減少することを見いだし

た。

第3章は、6-ナイロン繊維に対する各種ビニルモノマーのアニオングラフト重合について検討したものである。AN以外にアニオン重合性の比較的大きいメチルビニルケトン、メタクリロニトリル、アクリル酸メチル(MA)、アクリルアミドなどがグラフト重合することを明らかにした。一方、アニオン重合性の小さいメタクリル酸メチル(MMA)は、6-ナイロン繊維を膨潤処理することによって初めてグラフト重合が可能なることを見いだした。ここでは膨潤処理ナイロンのアルカリメタル化およびMMAのグラフト重合について詳しく検討した。

第4章は、レーヨン繊維のメタル化およびメタル化レーヨン繊維に対するAN、MAおよびMMAのグラフト重合について検討したものである。これまでの応用的な研究では行なわれていなかった繊維状でのメタル化およびグラフト重合条件の詳しい検討、およびこの場合のビニルモノマーの反応性の比較を行なった。その結果、セルロースはナイロンよりメタル化されやすいがグラフト率は同程度であること、AN>MA>MMAの順にグラフト重合性が低下することを明らかにした。

第2編はアクリルアミド(AAm)のアニオングラフト重合に関するものである。AAmはアルコキシドなどの塩基性触媒によって、適当な条件下では式(3)に示すように転位重合(水素移動重合)し、ポリ-β-アラニンを生成することが知られている。



それ故、 $\text{B}^{\ominus}$ としてメタル化セルロースを用いてAAmのアニオン転位重合を行なうと、側鎖にポリアミドをもつグラフトセルロースが生成される可能性がある。さらにグラフト共重合体を得られると枝ポリマー中に存在する非転位AAm成分の第一級アミド基(-CONH<sub>2</sub>)を利用した防燃加工も可能となるので、これらの点について検討した。

第5章では、ナトリウム化高分子アルコールによるAAmの重合で、グラフト

ト共重合体が生成するかどうかを検討した。ポリビニルアルコールをDMSOなどの極性溶媒に溶解し、均一系でナトリウム化した後、AAmの重合を行なうと、グラフト共重合体が生成することを見いだした。

第6章は、アルカリメタル化レーヨン繊維によるAAmの転位グラフト重合について検討したもので、レーヨンの膨潤度が大きいほど、溶媒の誘電率が小さいほど、およびアルカリ金属の電気陰性度が小さいほど転位グラフト重合しやすいことを明らかにした。またグラフトレーヨンでは伸長回復率、染色性の向上が認められた。

第7章では、レーヨン以外のセルロースとして綿および非晶セルロースを用いて、AAmの転位グラフト重合を検討した。各種セルロースのアルカリメタル化およびそれによるAAmの転位グラフト重合は、綿<レーヨン<非晶セルロースの順に起こりやすく、セルロースの結晶性の変化とよく対応することが分かった。

第8章は、AAmグラフトセルロースの防燃加工について検討したものである。AAmを転位グラフト重合したセルロースは、枝ポリマー中に非転位AAm成分を含むが、この第一級アミド基(-CONH<sub>2</sub>)およびラジカル重合法によりセルロースにグラフト重合したAAmのアミド基をメチロール化し、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロリドを結合させると、窒素、リン、塩素の相乗作用でグラフトセルロースの防燃加工が可能なことを見いだした。最適条件では、ポリ塩化ビニル繊維の布と同程度の防燃性まで到達できることを認めた。

第3編は環状化合物のイオングラフト重合に関するものである。6-ナイロン繊維およびポリ(p-メトキシスチレン)にプロピレンスルフィドおよび1,3-ジオキソランのような環状モノマーをイオングラフト重合させることができるかどうかを検討し、さらに共重合体の性質についても併せて検討を行なった。

第9章は、6-ナイロン繊維に対するプロピレンスルフィド(PS)のアニオングラフト重合と、グラフト繊維の重金属吸着性について検討したものであ

る。PSは比較的容易にグラフト重合し、グラフト率は溶媒の誘電率が大きいほど、またアルカリ金属の電気陰性度が小さいほど増加した。またグラフト繊維はAgNO<sub>3</sub>、HgCl<sub>2</sub>のような重金属塩を容易に吸着することを認めた。

第10章は、リビングポリ(p-メトキシスチレン)に対する1,3-ジオキソラン(DOL)のカチオンブロックおよびグラフト重合について検討したものである。ヨウ素を開始剤とし非極性溶媒中、低温でp-メトキシスチレンを重合して得られるリビングポリ(p-メトキシスチレン)のヨウ素対アニオン(I<sub>3</sub><sup>⊖</sup>)を、求核性の小さい対アニオン(SbF<sub>6</sub><sup>⊖</sup>、BF<sub>4</sub><sup>⊖</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>⊖</sup>)に交換することにより、DOLのブロックおよびグラフト共重合体を得られること、ブロック重合の起こりやすさはSbF<sub>6</sub><sup>⊖</sup> < BF<sub>4</sub><sup>⊖</sup> < ClO<sub>4</sub><sup>⊖</sup>の順に増大することを明らかにした。

以上のように、本研究は6-ナイロン繊維、セルロース繊維および関連化合物に対する各種モノマーのイオングラフト重合について研究したものである。AN、MMA、AAmなど種々のモノマーがこれら繊維にアニオングラフトする条件を明らかにし、生成物の性質についても検討を加えた。本研究により、ラジカルグラフト重合と同様に、イオングラフト重合においても繊維の改質が可能なが示された。

## 文 献

- 1) 総説として；井手文雄：「グラフト重合とその応用」，高分子刊行会（1977）；高分子学会編：「高分子の分子設計2」，培風館，1972，p 58
- 2) H. C. Haas, S. G. Cohen, A. C. Oglesby, and E. R. Karlin: J. Polym. Sci., 15, 427 (1955)
- 3) R. F. Schwenker, Jr. and E. Pacsu: TAPPI, 46, 665 (1963)
- 4) Y. Avny and L. Rebenfeld: Text. Res. J., 38, 684 (1968)
- 5) B. Feit, A. Bar-Nun, M. Lahav, and A. Zilkha: J. Appl. Polym. Sci., 8, 1869 (1964)

- 6 ) Y. Avny, Z. Gur-Arieh, and A. Zilkha: J. Macromol. Sci.—  
Chem., A5, 957 (1971)
- 7 ) 山口格, 佐々木栄一, 前沢次郎, 河本正夫: 高化, 30, 699 (1973);  
H. A. Kashani, J. A. Barrie, and M. H. George: J. Polym.  
Sci., Polym. Chem. Ed., 16, 533 (1978)
- 8 ) K. Adibi, M. H. George, and J. A. Barrie: Polymer, 20, 483  
(1979)
- 9 ) 例えば, J. P. Kennedy: "Cationic Graft Copolymerization  
(Appl. Polym. Symp. 30)" John Wiley & Sons (1977)
- 10 ) G. Rausing and S. Sunner: TAPPI, 45, 203A (1962)



# 第1編 6-ナイロンおよびセルロース繊維に対するアクリロニトリルのアニオングラフト重合

## 第1章 6-ナイロン繊維に対するアクリロニトリルのアニオングラフト重合

### 要 旨

6-ナイロンおよび末端アセチル化6-ナイロンの繊維をナトリウムメトキシドによりナトリウム化し、テトラヒドロフラン(THF)中でアクリロニトリル(AN)のグラフト重合を行ない、これらメタル化およびグラフト重合に対する諸条件の影響を調べた。ナイロンおよびアセチル化ナイロンのナトリウム化度はともにメトキシド濃度にはほぼ比例し、ナトリウム化度とグラフト率とはほぼ比例した。また、非処理ナイロンよりアセチル化ナイロンの方がグラフト率は低かった。枝ポリマーの数平均分子量は、ホモポリマーの分子量と同じオーダーの小さい値が得られ、ラジカル機構によるものに比べ、低分子量の枝ポリマーが数多く結合していることが分かった。また、グラフト繊維では熱収縮率、熔融切断温度などの熱的性質の向上が認められた。

### 1. 緒 言

既に緒論で述べたように、各種繊維に対するラジカル機構によるグラフト重合の研究は数多くあるが、アニオン機構によるものは比較的少ない。ラジカル機構によるグラフト重合は高分子量の枝ポリマーが数少なく結合するのに対し、アニオン機構による場合は低分子量の枝ポリマーが数多く結合することが報告されている。

アニオングラフト重合の研究は、有機溶媒に可溶なポリビニルアルコール、酢酸セルロース、グルテンたんぱく質、ポリウレタンなどにおいては、これらのポリマーを溶解した均一溶液中で、不溶性のセルロースでは粉末、皮膜または繊維状で、ナイロンでは粉末を膨潤させた状態で、アルカリメタル化およびグ

ラフト重合が行なわれている。

本研究では、各種繊維のアニオンラフト重合による改質を目的として、各種繊維のアルカリメタル化およびアクリロニトリル（AN）のラフト重合を繊維状で試みた。その結果、セルロース、ポリビニルアルコール系繊維よりもたんぱく質、ポリアミド系繊維の方がラフト率の高いコポリマーを生成することを知った。そこで、これまで繊維状での研究が行なわれなかった6-ナイロンを取り上げ、ナトリウムメトキシドによるメタル化反応、ナトリウム化ナイロンに対するANのラフト重合およびラフト繊維の構造と性質について検討を行なった。

## 2. 実験

### 2.1 試料

#### 2.1.1 繊維試料

6-ナイロン繊維（ユニチカ<sup>®</sup>製，210d-15フィラメント）は，油脂分を除くため室温で3日間エーテルに浸漬して精製した後，60℃で減圧乾燥した。試料繊維は8cmの長さに切ったものを0.3g採取し，両端を揃えて中央を結び，60℃で真空乾燥して用いた。また，アミノ末端基の影響を見るために，無水酢酸でアミノ基をアセチル化したナイロンを作製した。<sup>1)</sup> アセチル化ナイロンは乾燥したナイロンに無水酢酸のベンゼン溶液（140：450容積）を加え，86℃で112時間煮沸反応させ，エーテルで抽出後，水洗および水で煮沸して精製した。

#### 2.1.2 モノマー

ANは5%硫酸水溶液，5%水酸化ナトリウム水溶液，さらに飽和食塩水で洗浄後，塩化カルシウムにより脱水し，蒸留を行ない，水分0.06%以下のものを使用した。モノマーや溶媒中の水分はカールフィッシャー法によって測定した。アニオン重合では特に水分が影響しやすいので，水分の除去に注意した。

#### 2.1.3 溶媒

溶媒は下記の脱水剤を用いて脱水，蒸留したものを使用した。メタノールはマ

グネシウムメトキシドにより脱水し、水分 0.02%以下のものを、ジメチルスルホキシド(DMSO)およびジメチルホルムアミド(DMF)は水素化ナトリウムにより脱水し、水分 0.07%以下のものを、テトラヒドロフラン(THF)は金属ナトリウムにより脱水し、水分 0.02%以下のものを、ピリジンは水酸化カリウムにより脱水し、水分 0.05%以下のものを、アセトンは過マンガン酸カリウムと炭酸カリウムとにより精製し、脱水したものを使用した。

## 2.2 繊維のナトリウム化反応

金属ナトリウムを精製したメタノールに溶解して、所定濃度のメトキシドのメタノール溶液を調製した。次いで6-ナイロン繊維 0.3gを上記のメトキシドのメタノール溶液 30 mlに浸漬し、攪拌しながら30℃で反応させた。ナイロンのナトリウム化度(Na化度)は、反応液から取り出した繊維を乾燥ろ紙上でかるく加圧して液を除いた後、DMSOに30分浸漬して付着しているメトキシド溶液を抽出除去し、再び乾燥ろ紙上でかるく加圧して液を除いた後、フェノール・エタノール・水(2:1:1容積)混液に溶解し、その溶液を0.01N塩酸で電導度滴定することによって求めた。<sup>2)</sup> この場合ナイロンのアミノ末端基(表3)による塩酸の消費量を差引いて、ナイロンの基本モル当りのナトリウムのモル数(以下Na/-CONH-と略記)を算出した。

## 2.3 アニオングラフト重合

ナトリウムメトキシド(Naメトキシド)でNa化されたナイロン繊維をメタノール溶液から取り出し、DMSOに浸漬して洗浄し、余分のDMSOを除去した後、ANのTHF溶液に浴比1:100で浸漬し、40℃で攪拌下に反応させた。反応後繊維を取り出し、1%酢酸水溶液中に入れて重合を停止し、約12時間水洗した後、乾燥して重量増加率を求めた。次いでDMFにより24時間減圧下にソックスレー抽出(60℃)してホモポリマーを除き、水洗、乾燥してグラフト率を求めた。重量増加率およびグラフト率は式(1)および(2)のように定義した。

$$\text{重量増加率 (\%)} = \frac{\text{反応後の繊維重量} - \text{ナイロン重量}}{\text{ナイロン重量}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{グラフト率 (\%)} = \frac{\text{抽出後の繊維重量} - \text{ナイロン重量}}{\text{ナイロン重量}} \times 100 \quad (2)$$

## 2.4 ポリアクリロニトリル (PAN) の分子量測定

グラフト繊維からの枝ポリマーの単離は次のように行なった。細かく切断した 0.5 ~ 1.0 g のグラフト繊維に 50 ml の 6 N 塩酸を加え、115 °C で 1.5 時間加水分解した。次いでこの液を大量の水の中に注入して沈澱した PAN を汙別し、酸性がなくなるまで十分に水洗し、60 °C で真空乾燥した。この条件では AN のホモポリマーの分子量低下が起こらないことおよびニトリル基の加水分解は 3 モル% 以下であることを確かめた。

PAN の数平均分子量 ( $\overline{M}_n$ ) は、PAN を 0.6 ~ 0.8 g / 100 ml の濃度に DMF に溶解し、その 25 °C における比粘度から式(3)を用いて算出した。<sup>3)</sup>

$$[\eta] = \frac{\eta_{SP}/C}{1 + 0.28 \eta_{SP}} = 3.92 \times 10^{-4} \overline{M}_n^{0.75} \quad (3)$$

$\eta_{SP}$  : 比粘度,  $[\eta]$  : 固有粘度, C : 濃度 (g / 100 ml)

## 2.5 ナイロンの分子量測定

ナイロンを約 0.5 g / 100 ml の濃度に m-クレゾールに溶解し、25 °C での比粘度を測定して式(4)より近似的に  $\overline{M}_n$  を求めた。<sup>4)</sup>

$$[\eta] = \frac{\eta_{SP}/C}{1 + 0.28 \eta_{SP}} = \left( \frac{\overline{M}_n}{10,400} \right)^{0.62} \quad (4)$$

## 2.6 グラフト繊維の試験

### 2.6.1 赤外吸収スペクトル (IR スペクトル)

赤外分光光度計 (日立 EPI-S<sub>2</sub> 形) を用い、試料が溶解する場合は皮膜を作製し、不溶の場合は試料の粉末を臭化カリウム法で測定した。

### 2.6.2 X線図

約 0.3 g の繊維束を平行に並べ、ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を接着剤

として圧着成型後，真空乾燥して試料を作製し，自記X線分析装置（島津6X-1形）にて測定した。

### 2.6.3 示差熱分析

長さ1mm以下に切断した試料約10mgを，理学電機製卓上型差動熱量分析装置（サーモフレックス-8001形）により，窒素雰囲気下に10℃/分の昇温速度で示差熱曲線を求めた。

### 2.6.4 熱収縮率および溶融切断温度

熱収縮率は，0.07gのおもりをつるした約4cmの単糸を密閉容器に入れて恒温槽に浸漬し，1.5～2.0℃/分の昇温速度で加熱しながら単糸の収縮率をカセットメーターで読み取った。

溶融切断温度は，一端が鋭利な銅板に，1gのおもりをつるした単糸を接触させ，約1℃/分の昇温速度で銅板を加熱して切断時の温度を測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 各種繊維に対するアクリロニトリルのアニオングラフト重合

ANの各種繊維に対するアニオングラフト重合性を検討するため，種々の繊維をNaメトキシドと反応させた後，これにANを加え，浴比1：70，0℃で14時間反応させた。表1に示すように，セルロース，ポリビニルアルコール系繊維ではグラフト率が3%程度であるのに対し，ポリアミド，たんぱく質系繊維では18～21%の高い値を示した。これはANの繊維内への拡散のし

表1 Naメトキシドで処理した各種繊維に対するANのアニオングラフト重合<sup>a)</sup>

繊維	グラフト率 (%)
レーヨン	3
ポリビニルアルコール	3
6-ナイロン	21
絹	18

a) 0℃，14時間

やすさが繊維の種類によって異なるためと推定される。

ポリアミド系繊維に対しANがグラフト重合しやすいことが分かったので、以下の研究は6-ナイロン繊維について行なうことにした。

### 3.2 ナイロン繊維のナトリウム化

#### 3.2.1 Na化繊維の精製法

ナイロンをNaメトキシドのメタノール溶液と反応させた後、繊維に付着しているメトキシドを抽出洗浄する際、抽出溶媒の種類がNa化度に及ぼす影響を検討した。溶媒としてはDMSO、アセトン、DMF、ピリジンおよびメタノールを用いた。2.0 mol/lのメトキシド溶液により30℃で4時間反応したナイロンを取り出し、溶媒を除去した後、抽出溶媒に30℃で浸漬した。30分ごとに4回溶媒を取りかえ、24時間までの各時間浸漬した試料についてNa化度を測定した。Na化度と抽出時間との関係を図1に示した。DMSO、

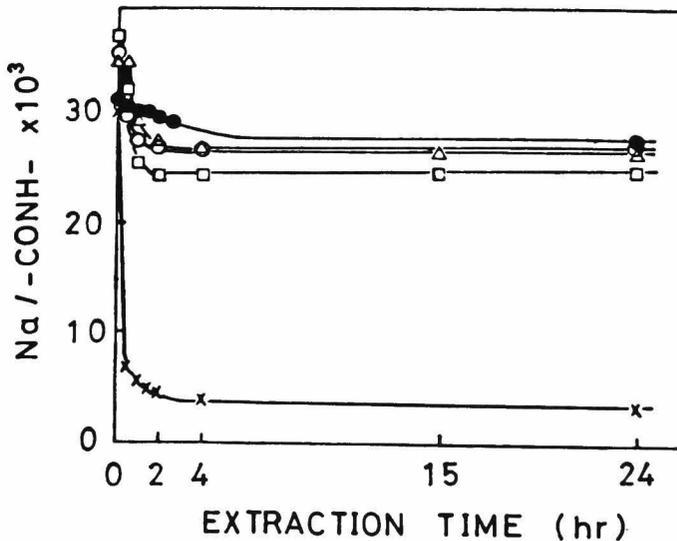


図1 Na化ナイロンの洗浄における抽出溶媒のNa化度に及ぼす影響

(●) DMSO ; (○) DMF ; (△) アセトン ;  
(□) ピリジン ; (×) メタノール

アセトン，DMFおよびピリジンでは，抽出2時間後ではNa化度が0.025～0.028の一定値を示した。しかし，メタノールによってはNa化度が大きく低下して，ほぼカルボキシル基（表3）に相当するNa化度の一定値に達している。このことから，結合Naはメタノールによっては逆反応を起こして分解するが，アルコール以外の他の溶媒によっては分解しないで，一定量までメトキシド濃度に応じてナイロンに化学結合するものと考えられる。従って以下の実験では，反応後ナイロンから余分のメトキシドを洗浄するのにDMSOを用いた。

### 3.2.2 Na化度に及ぼすメトキシド濃度および温度の影響

種々のメトキシド濃度において，ナイロンおよびアセチル化ナイロンを，30℃で5分～8時間反応させた。Na化度と反応時間との関係を図2に示し

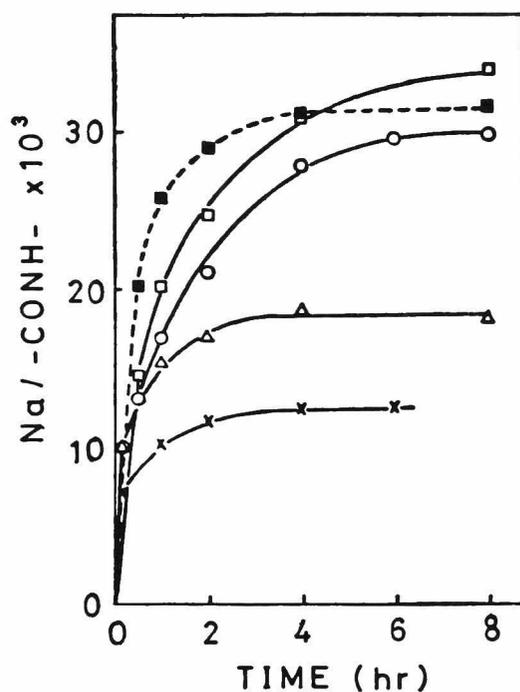


図2 Na化速度に及ぼすメトキシド濃度の影響  
 (黒印はアセチル化ナイロン)  
 $\text{CH}_3\text{ONa}$ 濃度 ( $\text{mol}/\ell$ ): ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ) 2.1 ;  
 ( $\circ$ ) 1.9 ; ( $\triangle$ ) 1.0 ; ( $\times$ ) 0.8

た。反応時間の増加とともにNa化度は増加し、メトキシド濃度が高くなるほど平衡Na化度に達する時間が長くなることが分かる。これは溶液粘度が上昇するため繊維中への拡散速度が小さくなるためであろう。またナイロンよりもアセチル化ナイロンの方が反応は速く、平衡Na化度は両者ではほぼ等しいことが分かった。

ナイロンおよびアセチル化ナイロンを、各種濃度のメトキシドのメタノール溶液と30℃で反応させ、それぞれの平衡Na化度を測定した。図3に示すように、ナイロンとアセチル化ナイロンとはほぼ等しいNa化度を示し、平衡Na

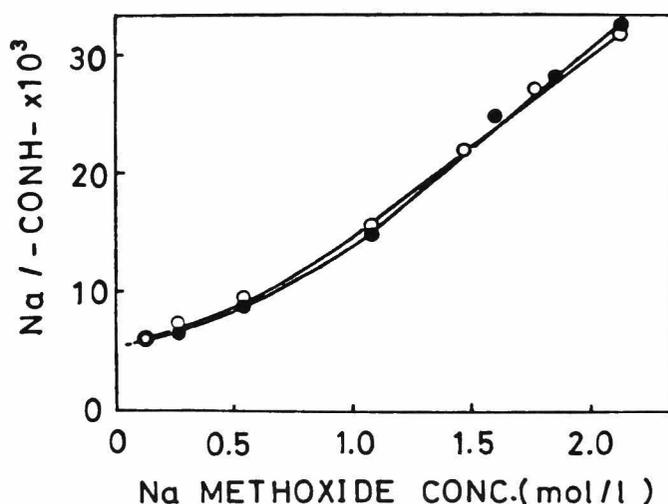
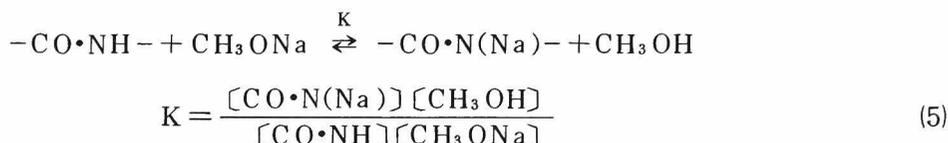


図3 平衡Na化度に及ぼすNaメトキシド濃度の影響  
〔30℃, 24時間〕  
(○)ナイロン; (●)アセチル化ナイロン

化度は低濃度の部分を除いてはメトキシド濃度に比例して直線的に増加し、この直線の延長はほぼ原点を通る。低濃度において直線からはずれて高いNa化度を示すのは、メトキシドがナイロンに吸着するため、メトキシド濃度が低い場合にはその影響が大きく、ナイロン近傍で見かけ濃度が増加するためである。ナトリウムのナイロンおよびアセチル化ナイロンに対する結合は、カルボキシル基、アミド基、アセトアミド基およびアミノ基に対して起こるが、それらの基に対する反応速度および平衡に多少の差があっても、終局的にはメトキシド濃

度に応じた一定の Na 化度に達している。

ここでアミド基とメトキシドとの反応は次の平衡式で表わされる。



式(5)で  $[\text{CO}\cdot\text{NH}]$  および  $[\text{CH}_3\text{OH}]$  は濃度変化が小さく、一定と見なすと式(6) および(7)が得られる。

$$K = k \frac{[\text{CO}\cdot\text{N}(\text{Na})]}{[\text{CH}_3\text{ONa}]} \quad (6)$$

$$[\text{CO}\cdot\text{N}(\text{Na})] = K'[\text{CH}_3\text{ONa}] \quad (7)$$

図3の直線は式(7)に対応し、見かけの平衡定数  $K'$  が直線の傾きから次のように求められた。

$$K' = 0.015 \text{ (}\ell/\text{mol)}$$

ナイロンの Na 化反応を 20 ~ 50 °C の温度範囲で行なうと、Na 化速度は温度の上昇とともに増加した。しかし平衡 Na 化度は温度による影響が比較的少なく、Na 化反応の反応熱として 0.96 kcal/mol が得られた。

### 3.3 ナトリウム化ナイロンに対するアクリロニトリルのグラフト重合

#### 3.3.1 グラフト重合に対する反応条件の検討

Na 化度約 0.03 のナイロンに AN 80 vol % の THF 溶液を加え、0 °C または 40 °C で攪拌しながら反応させた。表2に示すように、0 °C と 40 °C とで反応速度に大きい差があることが分かる。アニオン重合は一般に活性化エネルギーが小さいにもかかわらず、このように大きい温度依存性を示すのは、試薬の繊維中への拡散が支配的であるためと考えられる。この結果により以後グラフト反応は 40 °C で行なうことにした。

40 °C での重量増加率およびグラフト率と反応時間との関係を図4に示した。2 ~ 4 時間で重量増加率もグラフト率もほぼ一定の飽和値に達した。このよう

にホモポリマーが生成するのはANのアニオン重合で移動反応が起こるためである。

表2 重量増加率およびグラフト率に及ぼす反応温度の影響<sup>a)</sup>

反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	重量増加率 (%)	グラフト率 (%)
0	16	5	4
	24	4	3
40	16	48	36
	24	56	39

a) Na/-CONH- : 0.03, AN濃度 : 80 vol%

また、重量増加率およびグラフト率とAN濃度との関係を図5に示した。グラフト率はAN濃度の増大とともにほぼ直線的に増加した。高重合率でホモポリマーが増加するのはナイロン表面がPANで覆われ、ナイロン表面での開始が妨げられるためである。

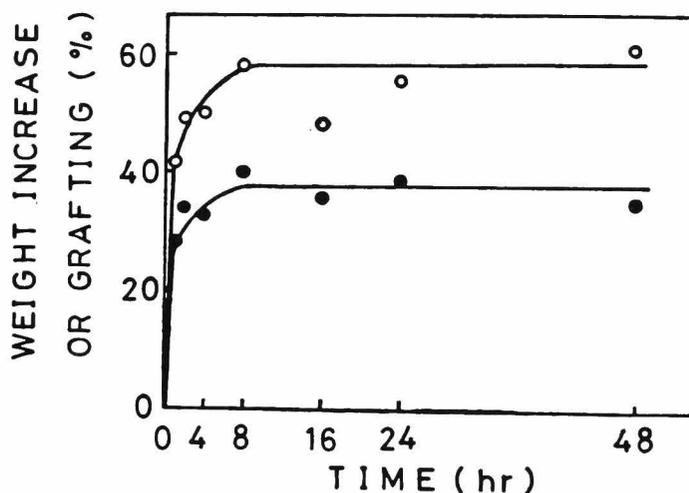


図4 重量増加率およびグラフト率に及ぼす反応時間の影響

[Na/-CONH- : 0.03, AN濃度 : 80 vol%, 40°C]

(○) 重量増加率 ; (●) グラフト率

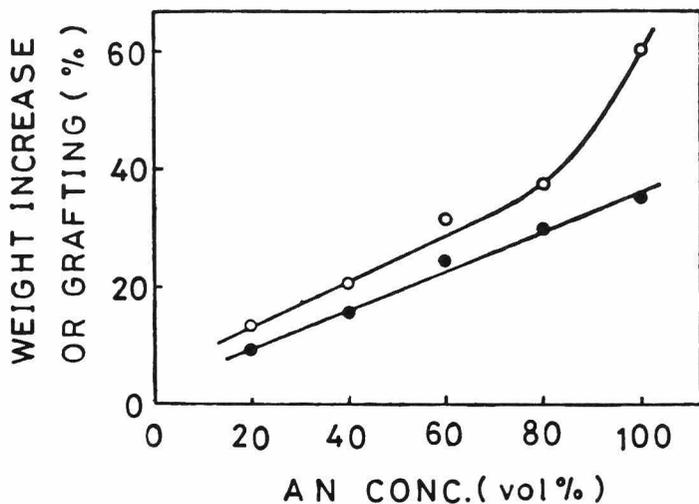


図5 重量増加率およびグラフト率に及ぼすAN濃度の影響  
 [Na/-CONH- : 0.02, 40℃, 24時間]  
 (○)重量増加率 ; (●)グラフト率

次に、Na化度の異なるナイロンおよびアセチル化ナイロンに、AN 40, 80 vol%のTHF溶液またはANを加え、グラフト重合を行なった。グラフト率とNa化度との関係を図6に示した。いずれの場合も、グラフト率はNa化度にはほぼ比例して増加した。この関係をグラフト率0に外そうすると、Na化度は約0.007となる。この値は末端カルボキシル基に相当する値(表3)とほぼ一致し、末端カルボキシル基に結合したNaはグラフト重合にあずからないことを示している。

### 3.3.2 枝ポリマーの分子量

ANを希釈することなく反応させると、高グラフト率のグラフト繊維が得られる。このグラフト繊維を塩酸で分解して枝ポリマーのPANを分離し、その $\overline{M}_n$ を測定した。枝ポリマーの $\overline{M}_n$ は970~2000の小さな値を示し、同時に生成したホモポリマーの $\overline{M}_n$ , 240~1200とほぼ一致した。この場合ナイロン分子鎖(DP:140)当りの平均の枝ポリマー数は6~7となり、ラジカ

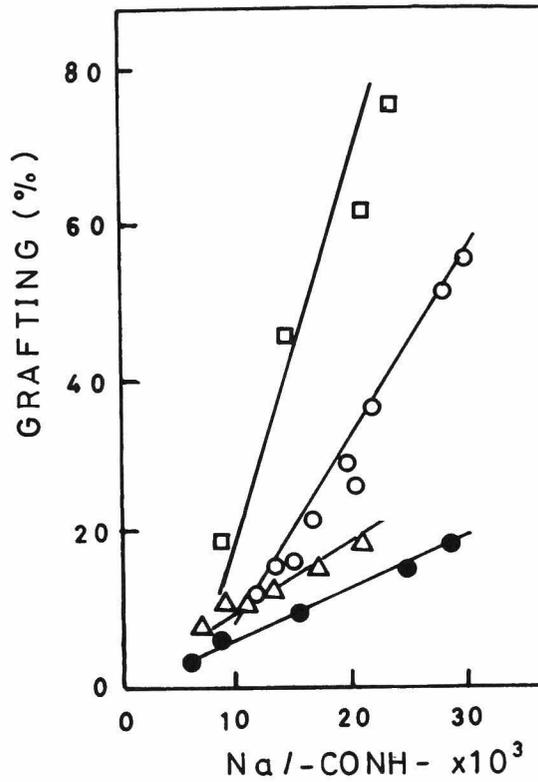


図6 グラフト率に及ぼすNa化度とAN濃度の影響  
 (黒印はアセチル化ナイロン) [40℃, 24時間]  
 AN濃度 (vol%) : (□) 100 ; (○, ●) 80 ;  
 (△) 40

ル機構による枝ポリマー数が1程度であるのに比べると、一般に言われているようにアニオン重合では低分子量の枝ポリマーが数多く結合することが分かった。

### 3.4 グラフト繊維の構造と熱的性質

#### 3.4.1 ナイロン，アセチル化ナイロンおよびグラフト共重合体の末端基と分子量

使用したナイロンとアセチル化ナイロンの末端基と分子量を測定して，表3

の(1)に示した。アセチル化によりナイロンの末端アミノ基は明らかに減少した。分子量はアセチル化によって変化せず，ナイロン分子鎖の切断が起こらないことが分かった。

表3の下には，グラフト率11%の共重合体の固有粘度の値を示した。アセチル化ナイロンではグラフト重合することによって，固有粘度が著しく低下し

表3 ナイロン，アセチル化ナイロンおよびグラフト共重合体の末端基と分子量

項 目	ナイロン	アセチル化ナイロン	備 考
(1)試料：			
-NH <sub>2</sub> /-CONH- (×10 <sup>3</sup> )			
溶解法	6.9~7.0	0.8~1.2	フェノール・エタノール・水溶解，電導度滴定
繊維状ジニトロフェニル化法	4.3~4.8	0.08	ギ酸溶解，比色定量
-COOH/-CONH- (×10 <sup>3</sup> )	8.4~8.5	10.1~11.1	ベンジルアルコール溶解，比色滴定
[η]	1.24	1.26	メタクレゾール溶液
M <sub>n</sub> { 末端-COOHから	13200~13400	10200~11200	
{ [η]から	14800	15100	
(2)グラフト率11%の共重合体：			
-COOH/-CONH- (×10 <sup>3</sup> )	9.2	12.0	
[η]	1.21	0.50	メタクレゾール溶液

ている。これはメタクレゾールがPANに対して貧溶媒であるため，ANがグラフトすることによって固有粘度が減少したものである。一方，未処理ナイロンでは末端アミノ基からもANが重合し，ポリマー鎖長が長くなるので固有粘度の減少がほとんど認められないのであろう。これらの結果は，グラフト鎖の分子量を知るためには，ナイロン鎖からPANを切り離して測定する必要があることを示している。

### 3.4.2 Na化およびグラフト重合による6-ナイロンの構造変化

IRスペクトルの変化 — ギ酸・m-クレゾール(95:5)の混合溶媒を用いてナイロンを溶解し，この溶液からナイロン皮膜を作製した。これにメトキシド2.0 mol/lのメタノール溶液を加え，室温で21時間反応した。生成

物のIRスペクトルは、未処理ナイロン皮膜のそれと全く変わらなかった。またDMFでホモポリマーを除いた後のグラフト共重合体のIRスペクトルを、ナイロンのそれと比較した。図7に示すように、共重合体にはニトリル基による $2240\text{ cm}^{-1}$ の吸収が現われ、PANがグラフトしていることを示している。

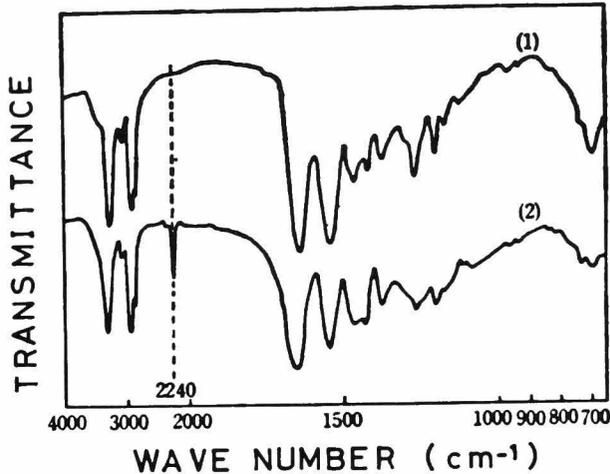


図7 (1) 6-ナイロン, (2) グラフト共重合体のIRスペクトル

X線図の変化 — 試料繊維のX線図によると、メトキシド処理によってはナイロンの結晶構造は変化しなかった。また、グラフト共重合したナイロンはグラフト率約15%まではX線図に変化がなく、グラフト率39%以上になると各干渉点の弧が長かつ不明瞭になり、グラフト率100%以上では環状の不明瞭な円になることが認められた。これらはグラフト共重合により、結晶性および配向性が乱れることを示している。

示差熱曲線の変化 — Na化ナイロンの示差熱分析曲線は、非処理ナイロンのものと全く変化がなかった。次に非処理ナイロン、ラジカルグラフト共重合体(グラフト率69%)、アニオングラフト共重合体(グラフト率97%)、ナイロン粉末とPAN粉末との混合物およびPANホモポリマーのサーモグラムを比較した。図8に示すように、アニオングラフト共重合体のサーモグラムには、ナイロンの融解ピーク(219℃)およびPANの分解発熱ピーク

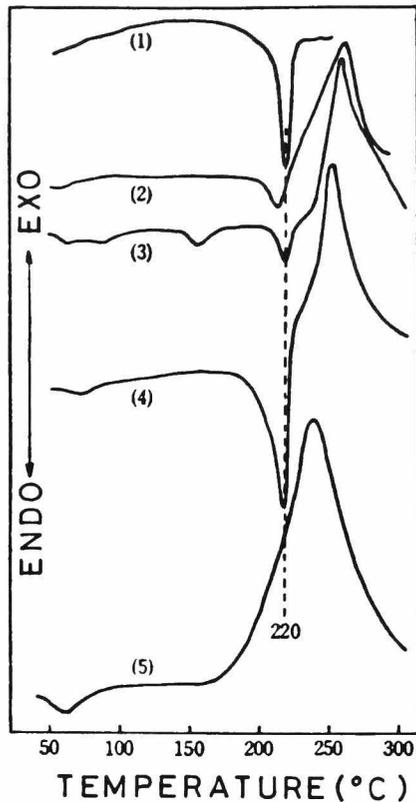


図8 (1) 6-ナイロン, (2)ラジカルグラフト共重合体 (グラフト率 69%), (3)アニオングラフト共重合体 (グラフト率 97%), (4) 6-ナイロンとPANとの混合物, (5) PAN ( $\overline{M}_n$  1200) のサーモグラム  
ラジカルグラフト共重合体は, 過硫酸アンモニウムを開始剤として 60°C で生成

(259°C, これはナフチリジン環形成のためと考えられる)のほかに, 154°Cに新しい吸熱ピークが現われている。このような吸熱ピークは, ラジカルグラフト物やナイロンとPANとの混合物においては現われないことから, これはアニオングラフト共重合体に特有のものであると結論される。

### 3.4.3 グラフト繊維の熱収縮率と熔融切断温度

グラフト率の異なるナイロン繊維の熱収縮率と熔融切断温度を測定した。図9に示すように, 約150°Cまでは各試料の収縮率に大差はなかった。150

℃以上では，グラフト率が大きいほど収縮率は小さく，ANのグラフト重合によって，ナイロンの熱収縮性が改善されることが分かった。

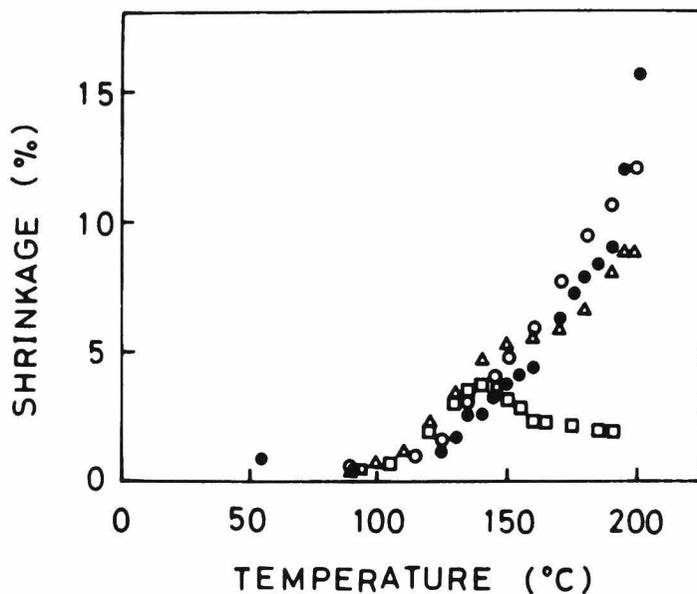


図9 グラフトナイロン繊維の熱収縮率に及ぼすグラフト率の影響  
 グラフト率(%) : (●) 0 ; (○) 5 ; (△) 21 ;  
 (□) 39

また，熔融切断温度も非処理ナイロンの220℃に対して，グラフト率25～69%で226℃，100～135%で230℃となり，グラフト率が増加するほど熔融切断温度が上昇することが分かった。

このようにANをグラフト重合することによって，6-ナイロン繊維の熱的性質が改善されることが明らかとなった。

## 文 献

- 1) G. N. Arons, R. J. Peirent, R. N. Macnair: Text. Res. J., 41, 113 (1971)
- 2) 高分子学会編：「高分子実験学講座(6)高分子の重合度測定」，共立出版，  
1957，p 227
- 3) R. F. Onyon: J. Polym. Sci., 37, 315 (1959)
- 4) 渡辺正元：高化，6，216 (1949)

## 第2章 6-ナイロン繊維に対するアクリロニトリルのアニオングラフト重合に及ぼすアルカリ金属の影響

### 要 旨

6-ナイロン繊維に対するアクリロニトリル(AN)のアニオングラフト重合に及ぼすアルカリ金属の影響を検討するため、6-ナイロン繊維をLi, NaまたはKメトキシドによりメタル化し、次いでANをアニオングラフト重合させた。ナイロンのメタル化においては、平衡メタル化度は $Li > Na > K$ の順に減少した。メタル化ナイロンのテトラヒドロフラン(THF)およびジメチルスルホキシド(DMSO)溶液中でのANのグラフト共重合においては、飽和グラフト率は $Li < Na < K$ の順に増加し、DMSO中ではTHF中に比べてグラフト率は数倍大きかった。溶媒の誘電率が增大するほど、ANの重合率およびグラフト率は増加し、グラフト効率は減少した。また、活性水素を有する化合物および雰囲気中の酸素はグラフト率を減少させた。

### 1. 緒 言

前章では、6-ナイロンおよびそのアセチル化ナイロンをNaメトキシドのメタノール溶液によりNa化し、これにアクリロニトリル(AN)のテトラヒドロフラン(THF)溶液を加えると、ANが容易にグラフト重合することを明らかにした。この際、Na化度とグラフト率とはほぼ比例すること、枝ポリマーの数平均分子量はホモポリマーの分子量と同程度に小さいことなどの知見を得た。

本章では、Naの他にLiおよびKを選び、これら3種のアルカリ金属のメトキシドによるメタル化反応、およびそれらのメタル化ナイロンに対するANのグラフト重合を行ない、主としてアルカリ金属の種類の影響を検討した。また、重合溶媒、雰囲気および添加物の影響についても検討を加えた。

## 2. 実験

試料はすべて前章と同様に精製して使用した。6-ナイロン繊維のメタル化に使用したLi, NaおよびKメトキシドは, 対応するアルカリ金属を精製したメタノールに溶解して生成し, メタル化反応は前章と同様に行なった。

グラフト重合も前章と同様の方法で行なった。ただし, ホモポリマーの抽出は, ジメチルホルムアミド(DMF)による抽出温度が高いと, 高グラフト率の共重合体がホモポリマーとともに溶出する恐れがあるため, DMFの交換をくり返し, 30℃, 72時間で攪拌下に行なった。ANのグラフト効率 $\eta$ は式(1)のように定義した。

$$\eta(\%) = \frac{\text{枝ポリマー量}}{\text{枝ポリマー量} + \text{ホモポリマー量}} \times 100 \quad (1)$$

## 3. 結果および考察

### 3.1 ナイロン繊維のメタル化反応に及ぼす金属の種類の影響

アルカリ金属としてLi, Na, Kを用い, 各種濃度のメトキシド・メタノール溶液にナイロン繊維を浸漬し, 30℃で10分~4時間反応させた。ナイロン繊維のメタル化度と反応時間との関係を図1に示した。メトキシドが高濃度になるほど, 平衡に達する時間が長くなった。これは主としてメトキシド濃度の増加とともに溶液の粘度が上昇し, メトキシドが繊維内部へ拡散しにくくなるためと考えられる。図2に示すように, 3種のアルカリ金属ともメトキシド濃度が約1 mol/l以上では, 平衡値はメトキシド濃度に比例して直線的に増加した。1 mol/l以下の低濃度において, この直線からはずれて高いメタル化度を示すのは, 前章でも説明したように, ナイロンへのメトキシドの吸着によって, ナイロン近傍でのメトキシド濃度が見かけ上増加するためである。

ナイロン繊維の平衡メタル化度はLi > Na > Kの順に減少した。メトキシドやメタル化アミドにおける金属と酸素または窒素との結合力は電気陰性度の順と推定され, 平衡メタル化度の順序はこの順序と一致している。前章と同様に, 式(2)の見かけの平衡定数 $K'$ 〔式(3)〕を図2の直線部分の傾きから求めた。 $K'$ は

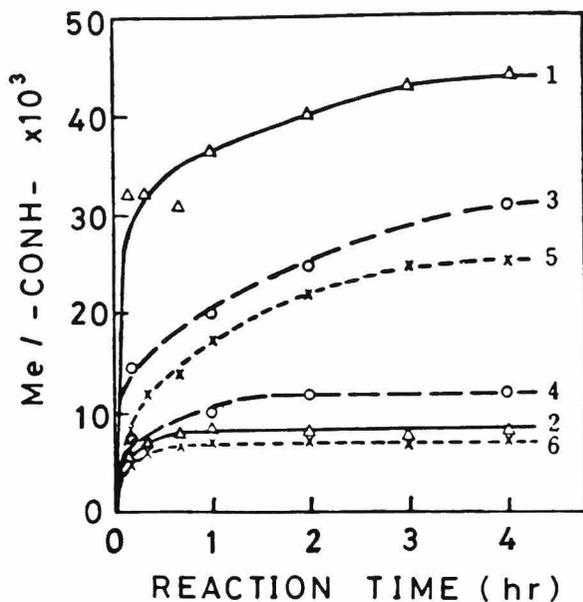


図1 メタル化速度に及ぼすメトキシド濃度の影響  
 [メトキシド濃度(mol/l): (1, 3, 5) 2.0; (2) 0.2; (4, 6) 0.3, 30℃]  
 (△)Li; (○)Na; (×)K

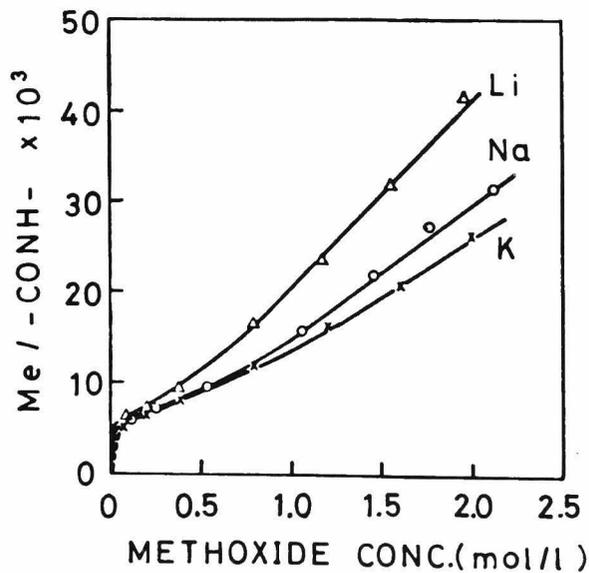
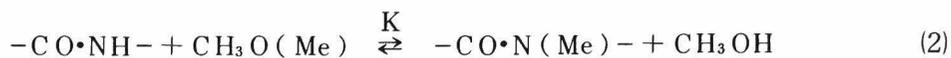


図2 平衡メタル化度に及ぼすメトキシド濃度と金属の種類の影響 [30℃, 24時間]

各金属についてそれぞれ次のような値であった。



$$K' = \frac{[\text{CO}\cdot\text{N}(\text{Me})]}{[\text{CH}_3\text{O}(\text{Me})]} \quad (3)$$

$$K'_{\text{Li}} = 0.021, K'_{\text{Na}} = 0.015, K'_{\text{K}} = 0.013 (\ell/\text{mol})$$

20 ~ 50 °Cの温度範囲でK'を求め、K'の対数と1/Tとの関係を求めた。図3に示すように、各金属ともK'の対数は1/Tと直線関係となり、メタル化反応の反応熱ΔHは次のような値になった。

$$\Delta H_{\text{Li}} = 1.57, \Delta H_{\text{Na}} = 0.96, \Delta H_{\text{K}} = 0.79 (\text{kcal/mol})$$

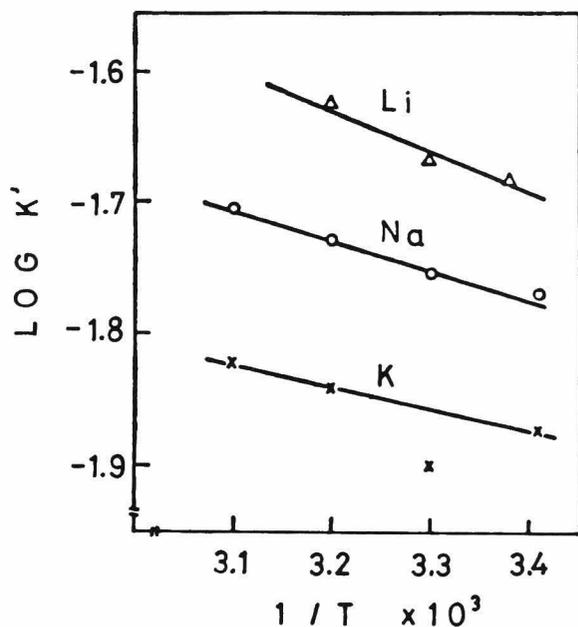


図3 log K'と1/Tとの関係に及ぼす金属の種類の影響

### 3.2 メタル化ナイロンに対するアクリロニトリルのグラフト重合

#### 3.2.1 グラフト重合に及ぼす金属の種類の影響

メタル化度約 0.02 のナイロンに、種々の AN 濃度の THF 溶液または DMSO 溶液を加え、40℃で4時間グラフト重合を行なった。グラフト率と AN 濃度との関係を図4に示した。THF 中では、3種の金属とも AN 濃度に

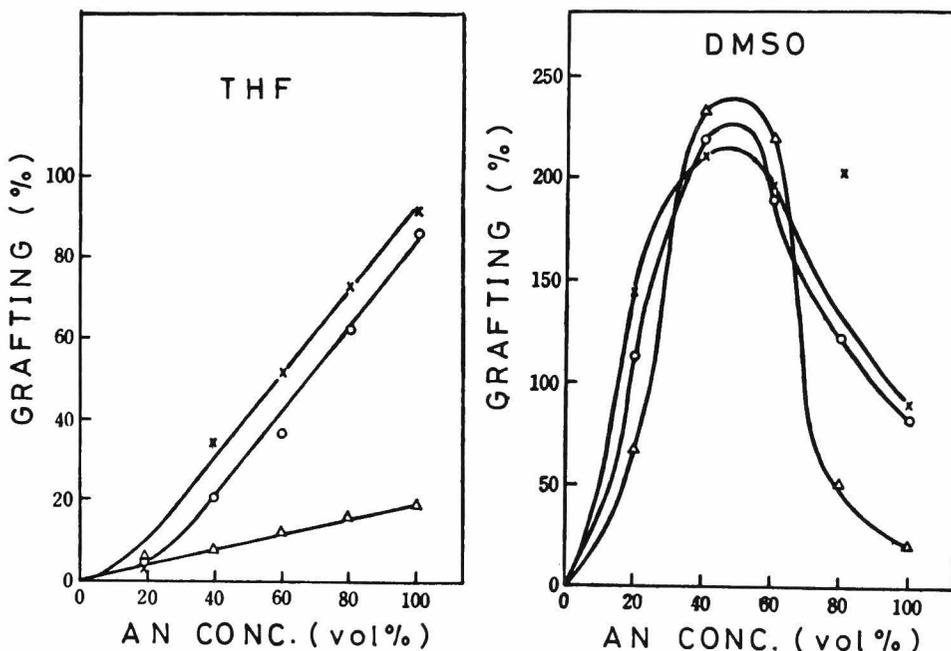


図4 グラフト率に及ぼす AN 濃度、金属および溶媒の種類の影響

[Me/-CONH- : 0.02, 40℃, 4時間]

(△)Li ; (○)Na ; (×)K

比例してグラフト率は増加した。また、グラフト率は  $Li < Na < K$  の順に増加している。これは金属の電気陰性度が小さいほどイオン解離が容易で、グラフト重合が起こりやすいためである。

DMSO 中では、3種の金属とも AN 濃度 40 ~ 60 vol% においてグラフト率は極大を示した。極大グラフト率は金属による差がほとんどなく、またその値は THF 中より数倍大きかった。これは THF より DMSO の誘電率が

大きく遊離イオンによる重合を起こしやすいこと、またナイロンや枝ポリマーに対する膨潤力も大きいためと説明される。AN濃度60 vol%以上でグラフト率が低下するのは、ナイロンや枝ポリマーに対する膨潤力が急激に低下して、ANが繊維内へ拡散しにくくなるためであろう。

AN 80 vol%のTHF溶液またはAN 40 vol%のDMSO溶液中でのグラフト重合におけるグラフト率と反応時間との関係を図5に示した。THF中およびDMSO中のいずれも、0.5～2時間でグラフト率がほぼ飽和値に達することが分かる。

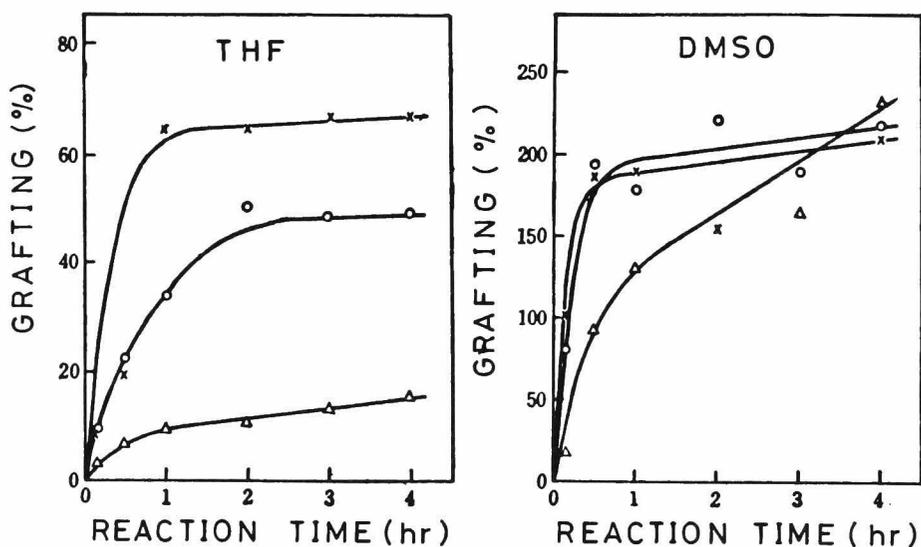


図5 グラフト重合速度に及ばず金属および溶媒の種類の影響  
 [Me/-CONH- : 0.02, AN濃度 : 80 vol%(THF)  
 または40 vol%(DMSO), 40℃]  
 (Δ)Li ; (○)Na ; (×)K

次に、メタル化度の異なるナイロンに対する飽和グラフト率とメタル化度との関係を図6に示した。THFおよびDMSOいずれの溶媒中でも、カルボキシル基にのみ金属イオンが結合したと思われるメタル化度0.007以下のナイロン繊維では、グラフト率が0である。THF中では、メタル化度0.007以上でグラフト率はメタル化度に比例して増加し、直線の傾きはLi < Na < K

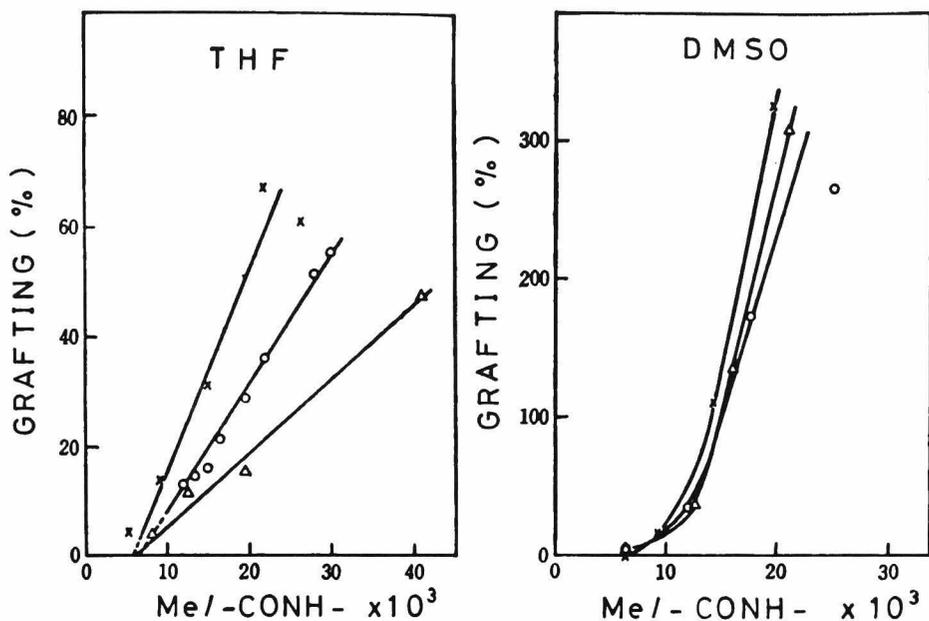


図6 グラフト率に及ぼすメタル化度，金属および溶媒の種類の影響

[AN濃度：80 vol% (THF) または 40 vol% (DMSO)，40℃，4時間]  
 (△) Li ; (○) Na ; (×) K

の順に増大している。この場合いずれのメタル化度でも，ホモポリマーはDMSO中に比して少なく，ANへの連鎖移動が起こりにくいことが分かった。

DMSO中では，メタル化度の増加とともにグラフト率は急激に増加し，金属の種類による差はほとんどなかった。DMSO中ではホモポリマーの生成が多く，ANへの連鎖移動が起こりやすい。これはDMSO中では，THF中よりもイオン解離が容易なためと考えられる。

### 3.2.2 グラフト重合に及ぼす重合溶媒および添加物の影響

Na化度の異なるナイロンに，AN 50 vol%のTHF，ピリジン，アセトン，DMFおよびDMSO溶液を加え，40℃で24時間反応した。いずれの溶媒中でもグラフト重合が起こり，重合率，グラフト率およびグラフト効率とNa化度との関係を図7に示した。重合率およびグラフト率はNa化度とともに増

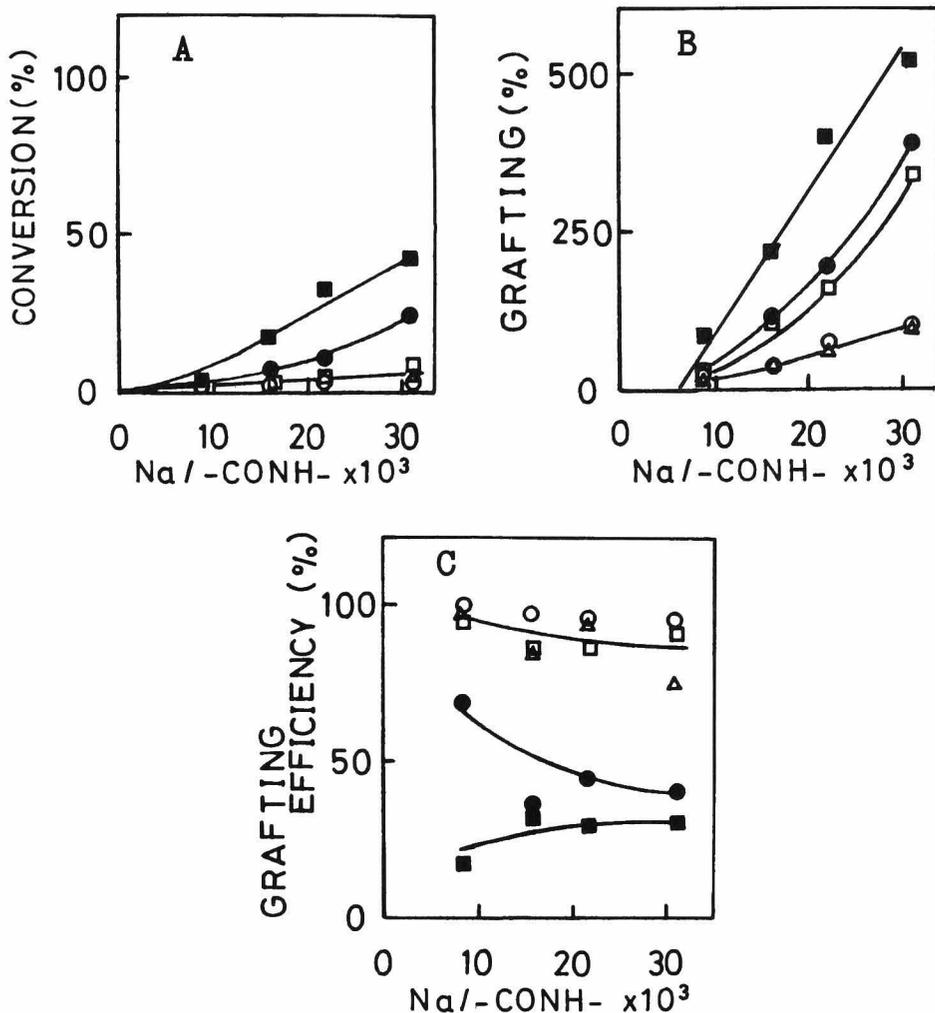


図7 重合率(A), グラフト率(B)およびグラフト効率(C)に及ぼすNa化度と溶媒の影響 [AN濃度: 50 vol%, 40℃, 24時間]  
 溶媒(カッコ内は誘電率): (○)THF(7.4); (□)ピリジン(12.3); (△)アセトン(20.5); (●)DMF(36.7); (■)DMSO(45.0)

加し, 溶媒の誘電率が大きいほど大きな値を示した。グラフト効率は低誘電率の溶媒では90~100%となり, 重合したANのほとんどが枝ポリマーとしてナイロンに結合していることが分かった。

次に, グラフト重合に及ぼす酸素の影響を検討するため, 重合雰囲気を窒素,

空気、酸素に置換した系でグラフト重合を行ない、グラフト率とNa化度との関係を図8に示した。THF、DMSOいずれの溶媒中でも、グラフト率は窒素>空気>酸素の順に減少し、酸素がグラフト重合を抑制することが分かった。

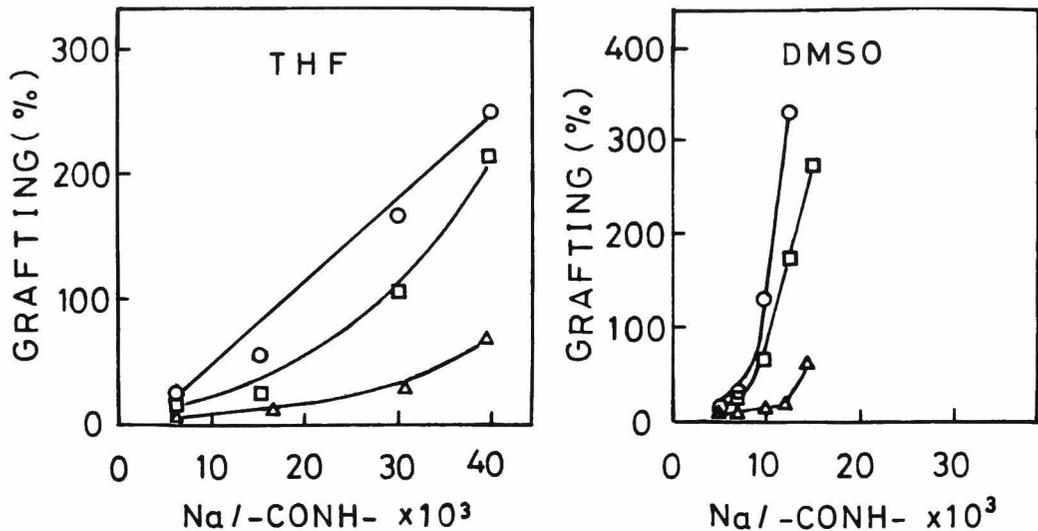


図8 グラフト率に及ぼすNa化度，雰囲気および溶媒の影響

[AN濃度：50 vol%，40℃，24時間]

(○)窒素；(□)空気；(△)酸素

また、重合溶液にラジカル重合禁止剤であるヒドロキノン，N-フェニルβ-ナフチルアミン，およびアニオン重合禁止剤である水，酢酸を添加し，窒素雰囲気下にグラフト重合を行なった。グラフト率と添加物濃度との関係を図9に示した。THFおよびDMSOいずれの溶媒中でも，これらの添加物によってグラフト率は減少し，結合Na（Na濃度：1.0～3.8 mmol/l）と同量以上の添加物濃度ではグラフト率はほぼ一定の値を示した。

古川ら<sup>1)</sup>は有機リチウム化合物によるビニルモノマーの重合において，酸素およびヒドロキノンなどが重合を抑制するのは，これら化合物が触媒を不活性にするためであることを明らかにしている。本研究においても重合雰囲気に酸素が存在した場合および活性水素をもつ化合物を添加した場合にグラフト率が

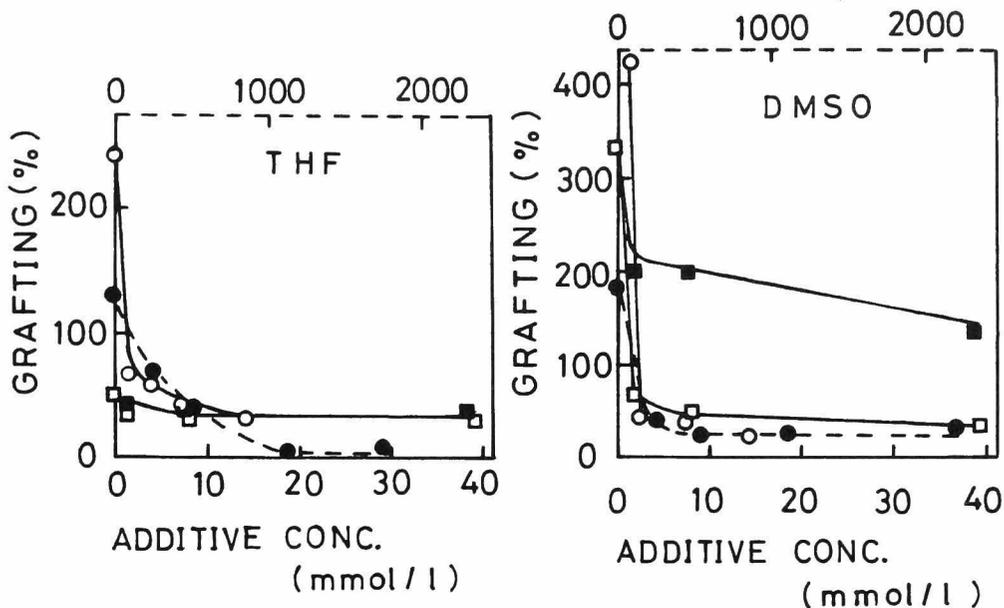


図9 グラフト率に及ぼす添加物と溶媒の影響  
 [Na/-CONH- : 0.011~0.043 (Na濃度 1.0~3.8 mmol/l), AN濃度 : 50 vol%, 40℃, 24時間]  
 (○)酢酸 ; (●)水 ; (□)ヒドロキノン ;  
 (■)N-フェニル-β-ナフチルアミン

減少するのは、後述するようにNa化ナイロンがこれらによって不活性化されるためであることが分かった。

### 3.2.3 枝ポリマーの分子量

各種条件下で得られたグラフト繊維を塩酸で分解してPAN枝ポリマーを分離し、その数平均分子量  $(\overline{Mn})_{obs}$  を測定した。表1に示すように、枝ポリマーの分子量はアルカリ金属の電気陰性度が小さいほど減少した。またLi, Naを用いた場合には、40 vol%のAN溶液を加えて重合すると、グラフト率も分子量も共に極大になることが認められた。

ナイロンに結合した金属イオンの開始剤効率を検討するため、ポリマー中のすべての金属イオンが重合を開始したと仮定して求めた枝ポリマーの分子量

表 1 枝ポリマーの分子量に及ぼすアルカリ金属およびAN濃度の影響<sup>a)</sup>

アルカリ金属	AN濃度 (vol%)	グラフト率 (%)	$(\overline{Mn})_{obs}$	$(\overline{Mn})_{calc}$
				$(\overline{Mn})_{obs}$
Li	20	68	6900	0.67
	40	233	11200	1.23
Na	20	81	2000	3.09
	40	228	8000	2.12
	60	162	3200	3.81
	80	87	1900	3.41
	100	56	1700	2.39
K	20	145	2200	3.58
	40	210	2000	5.61
	80	203	2000	5.46

a) Me/CONH- : 0.015~0.021, 溶媒 : DMSO, 40℃, 4時間

$(\overline{Mn})_{calc}$  と実測した枝ポリマーの分子量  $(\overline{Mn})_{obs}$  を比較した。 $(\overline{Mn})_{calc}$  はグラフト率とメタル化度から式(4)を用いて算出した。ただし113はナイロンの単位分子量である。

$$(\overline{Mn})_{calc} = \frac{\text{グラフト率} \times 113}{\text{メタル化度} \times 100} \quad (4)$$

$(\overline{Mn})_{calc}/(\overline{Mn})_{obs}$  を求めると、この比はナイロンに結合した1つの金属イオンから何本の枝が生成したかの値を示すことになる。<sup>2)</sup> すなわち、この値が1より大きい場合には、金属イオンが1回以上の開始反応にあずかること、言いかえると、生長イオンがナイロンへ連鎖移動し、そこからまた開始反応が起こることを示す。表1に示すように、 $(\overline{Mn})_{calc}/(\overline{Mn})_{obs}$ の値はアルカリ金属の電気陰性度が小さいほど大きな値を示し、Na, Kでは、この値が1以上になった。このことは、Na, Kではナイロンへの連鎖移動が起こっていることを示している。

表2には $(\overline{Mn})_{calc}/(\overline{Mn})_{obs}$ に及ぼす添加物の影響を示した。酸素の存在お

表 2  $(\overline{Mn})_{calc} / (\overline{Mn})_{obs}$  に及ぼす添加物の影響

溶 媒	$(\overline{Mn})_{calc} / (\overline{Mn})_{obs}$			
	な し	酸 素	ヒドロキノン	酢 酸
THF	2.53	0.11	0.53	1.00
DMSO	3.55	0.29	2.67	0.26

よびヒドロキノンや酢酸を加えた場合，THF，DMSOいずれの溶媒中でも  $(\overline{Mn})_{calc} / (\overline{Mn})_{obs}$  は低下し，これらの添加物によってメタル化ナイロンが不活性化されることが分かる。

#### 文 献

- 1) 古川淳二，鶴田禎二，伊藤一男，樫内郁章，川崎明裕：工化，63，640 (1960)；古川淳二，鶴田禎二，藤田雄二，川崎明裕：工化，63，645 (1960)
- 2) A. F. Halasa, G. B. Mitchell, M. Stayer, D. P. Tate, A. E. Oberster, and R. W. Koch: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 497 (1976)

### 第3章 6-ナイロン繊維に対するビニルモノマーの アニオングラフト重合に及ぼすモノマーの種 類の影響

#### 要 旨

6-ナイロン繊維のメタル化と各種ビニルモノマーのグラフト重合について検討した。通常の方法でメタル化した6-ナイロン繊維へのメチルビニルケトン(MVK)、アクリロニトリル(AN)、メタクリロニトリル(MAN)、アクリル酸メチル(MA)、メタクリル酸メチル(MMA)、酢酸ビニル(VAc)、アクリルアミド(AAm)およびスチレンの各種ビニルモノマーのアニオングラフト重合を試みた。アニオン重合性の大きいMVK、ANは容易に重合して高グラフト率のグラフト繊維を生成し、MAN、MA、AAmでは低グラフト率のグラフト繊維が得られた。これに対して、アニオン重合性の小さいMMA、VAc、スチレンではグラフト重合はほとんど起こらなかった。

一方、ナイロン繊維をヘキサメチルホスホルアミド(HMPA)で膨潤し、メタル化すると、メタル化度は非膨潤繊維の2~3倍増加した。このようにメタル化ナイロン繊維に、溶媒としてHMPAを用いると、反応性の小さいMMAが重合し、グラフト繊維が生成した。

#### 1. 緒 言

ビニルモノマーのアニオン重合性については詳しい検討がなされており<sup>1)</sup>、メチルビニルケトン(MVK)、アクリロニトリル(AN)、メタクリロニトリル(MAN)などはアクリル酸メチル(MA)、メタクリル酸メチル(MMA)、スチレンなどよりアニオン重合性の大きいことが明らかにされている。種々のポリマー、すなわちセルロース、でんぷん、ポリビニルアルコールのように水酸基を持つポリマー(ヒドロキシポリマー)やたんぱく質、ポリアミドのようにアミド基を持つポリマー(アミド系ポリマー)に対するビニルモノマーのアニオングラフト重合においては、一般に反応性の大きいAN、MANなどが用

いられ<sup>2)</sup>、MA、MMAなどの反応性の小さいモノマーがグラフト重合したという例は少ない<sup>3)</sup>。

第1章、第2章ではメタル化6-ナイロン繊維に対してANが容易にアニオングラフト重合することを明らかにし、ラジカル重合に比べ低分子量の枝が数多く結合することなどを見いだした。

本章では、AN以外のビニルモノマーのグラフト重合が可能かどうかを検討するため、メタル化6-ナイロン繊維に対するMVK、MAN、MA、MMA、酢酸ビニル(VAc)、アクリルアミド(AAm)およびスチレンのグラフト重合を試みた。MMA、スチレンのようなアニオン重合性の小さいモノマーではグラフト重合がほとんど起こらなかった。しかし、MMAでは、溶媒としてナイロンとの親和性の大きいヘキサメチルホスホルアミド(HMPA)を用いるとグラフト共重合体の生成が認められ、特にナイロンをあらかじめHMPAにより膨潤させると高グラフト率で反応することが分かった。それ故、本章ではMMAのグラフト重合を特に詳しく検討し、HMPA膨潤ナイロンのメタル化およびグラフト重合に及ぼす諸条件の影響を調べた。

## 2. 実験

### 2.1 試料

6-ナイロン繊維は第1章と同様に精製したものを、直径約4cmのかせ状にして使用した。

ビニルモノマーは市販品を下記のように精製して使用した。MVKは洗浄することなく減圧蒸留、MANは第1章で述べたANと同じ方法、MA、MMA、VAcおよびスチレンは5%水酸化ナトリウム、飽和食塩水で洗浄後、塩化カルシウムにより脱水し、常圧または減圧下に蒸留、AAmは五酸化リン上で減圧下の乾燥を行なって精製した。

溶媒のメタノール、テトラヒドロフラン(THF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)は第1章と同様に精製し、HMPAはDMSOと同じ方法で精製した。ベンジルアルコール、フェノールは市販特級品を精製することなくその

まま使用した。

## 2.2 繊維のメタル化反応

非膨潤ナイロンのメタル化は第1章と同様に行ない，HMPA膨潤ナイロンのメタル化は次のように行なった。ナイロン繊維 0.3 g をHMPA 30 ml に浸漬し，80℃で3時間膨潤処理した後，遠心分離で液を除いた。この膨潤処理ナイロンをメトキシドのメタノール・HMPA（1：1容積）溶液 30 ml に浸漬し，30℃で反応させた。ナイロンのメタル化度の測定は第1章と同様に行なった。

## 2.3 アニオングラフト重合

非膨潤ナイロンに対する各種ビニルモノマーのグラフト重合は第1章のANの場合と同様に行ない，それぞれのホモポリマーの溶剤による抽出後の重量増加よりグラフト率を求めた。

HMPA膨潤ナイロンに対するMMAのグラフト重合は，HMPA膨潤後メタル化されたナイロンを，MMA 50 vol%のHMPA溶液 30 ml に浸漬し，窒素雰囲気下に60℃で反応させた。反応後，繊維を取り出してHMPAで洗浄し，1%酢酸水溶液で重合を停止させ，約12時間水洗した。次いでベンゼンにより24時間ソックスレー抽出してホモポリマーを除いた。このグラフト繊維の一部をKjeldahl法により窒素分析し，試料に含まれる窒素量からグラフト率を算出した。

## 2.4 ポリメタクリル酸メチル（PMMA）の分子量測定

グラフト繊維からの枝ポリマーの単離は，第1章のPANの場合と同様に行なった。単離したPMMAをベンゼンに0.08 g/100 mlの濃度になるよう溶解し，30℃でその溶液の粘度を測定して式(1)より数平均分子量( $\bar{M}_n$ )を近似的に算出した。<sup>4)</sup> PMMAは酸による処理でほとんど加水分解されないことが確かめられている。<sup>7)</sup>

$$[\eta] = \frac{\eta_{SP}/C}{1 + 0.28 \eta_{SP}} = 8.69 \times 10^{-5} \bar{M}_n^{0.76} \quad (1)$$

### 3. 結果および考察

#### 3.1 メタル化ナイロンに対する各種ビニルモノマーのグラフト重合

ナイロンを各種濃度のNaメトキシドのメタノール溶液と反応させ、種々のNa化度のナイロンを生成し、これに各種ビニルモノマーを50 vol% 含むTHF溶液またはDMSO溶液を加えて、40℃で24時間グラフト重合を行った。表1に示すように、MVK, ANでは高グラフト率のコポリマー、

表1 Na化ナイロンに対する各種ビニルモノマーのグラフト重合<sup>a)</sup>

モノマー	溶媒	Na/-CONH- × 10 <sup>3</sup>	グラフト率 (%)
MVK	THF	4.8	1.8
	DMSO	1.4	11.3
AN	THF	4.1	21.1
	DMSO	1.5	26.9
MAN	THF	4.6	1
	DMSO	4.7	1.8
MA	THF	3.0	1.0
	DMSO	2.5	1
MMA	THF	4.5	0
	DMSO	4.5	0
AAm <sup>b)</sup>	THF	9	2
	DMSO	9	2
VAc	—	3.5	0
スチレン	DMSO	3.0	0
	—	3.5	0

a) モノマー濃度：50 vol%，40℃，24時間

b) AAm濃度：25 wt%

M A N , M A , A A m では低グラフト率のコポリマーが得られたが, M M A , V A c , スチレンではグラフト重合が起こらなかった。一般に, アニオン重合性の小さいモノマーはグラフト重合しにくいことが分かる。またM A の場合を除いてD M S O中のグラフト率の方がT H F中より高い値を示した。これはイオン対よりも遊離イオンの方がグラフト重合を起こしやすいためと説明される。

このようにナイロン繊維にグラフト重合するモノマーの種類は限定されているが, 反応性の小さいモノマーもグラフト重合させることができると, 新しい材料が合成されることが期待される。例えば, M M Aをグラフト重合させた6-ナイロンが抗血栓性の材料として可能性のあることが, 最近報告されている<sup>5)</sup>。それ故, 以下反応性の小さいM M Aをナイロン繊維にグラフト重合させることを検討した。

### 3.2 メタル化ナイロンに対するメタクリル酸メチルのグラフト重合

#### 3.2.1 ナイロン繊維の膨潤および膨潤処理ナイロンのメタル化

ナイロン繊維の膨潤 — 前節で述べたように, N a 化ナイロンにM M AのT H F溶液またはD M S O溶液を加えて反応させても, グラフト共重合体は得られなかった。M M Aのアニオン重合性が比較的低いことの他に, ナイロンとM M Aとの親和性が小さく, M M Aが繊維内へ拡散しにくいことがこの原因と考えられる。そこでM M Aの繊維内への拡散を容易にさせるためには, ナイロン繊維を膨潤処理により非晶化させることが望まれ, そのため各種溶剤による膨潤性を調べた。

H M P A , D M S O , ベンジルアルコール, 4%フェノール水溶液およびメタノールを用い, 80℃で(メタノールの場合は沸騰)0.5~8時間ナイロンを膨潤処理した。遠心分離で液を除いた後の重量増加より, 式(2)を用いて容積膨潤度を算出した。

$$\text{容積膨潤度}(\%) = \frac{\text{溶剤の容積}}{\text{ナイロンの容積}} \times 100 = \frac{(\text{ナイロンの比重}) \times (\text{溶剤の重さ})}{(\text{溶剤の比重}) \times (\text{ナイロンの重さ})} \times 100 \quad (2)$$

膨潤度と膨潤処理時間との関係を図1に示した。各溶剤とも0.5～2時間で膨潤度はほぼ一定に達し，飽和膨潤度はメタノール<DMSO<4%フェノール水溶液≤ベンジルアルコール<HMPAの順に増大した。

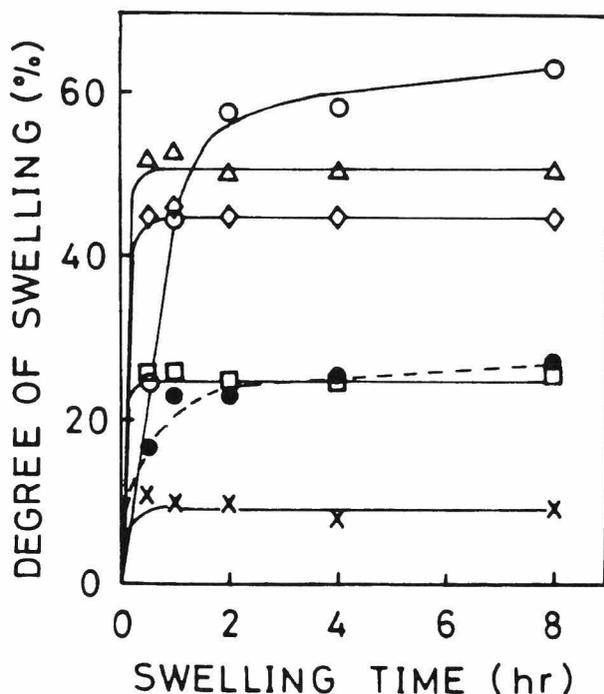


図1 種々の溶剤によるナイロンの膨潤度に及ぼす膨潤時間の影響  
〔80℃〕

(○)HMPA；(△)ベンジルアルコール；(◇)4%フェノール水溶液；(□)DMSO；(×)メタノール；(●)HMPA膨潤後，メタノール・HMPA(1:1容積)混液に置換

この結果，ナイロンの膨潤剤としてHMPAを用いると膨潤性も大きく，また非プロトン溶剤であるため，後のメタル化反応およびグラフト重合にも有利であることが分かった。

HMPA膨潤ナイロンのメタル化 — HMPA膨潤ナイロンのメタル化反応は，ナイロンの膨潤性の低下を抑制するためにメトキシドのメタノール溶液にHMPAを共存させて行なった。メタノールとHMPAとを同体積に混合した溶剤に膨潤ナイロンを浸漬すると，図1に示すように膨潤度の低下は約1/2

にすぎず，メタノール単独溶液の場合に比べメタル化度が増加した。

Li, Na, K 3種のアルカリ金属メトキシドのメタノール・HMPA (1 : 1容積) 溶液にHMPA膨潤ナイロンを浸漬し，30℃で0.5時間反応させた。メタル化度とメトキシド濃度との関係を図2に示す。3種の金属のいずれもメ

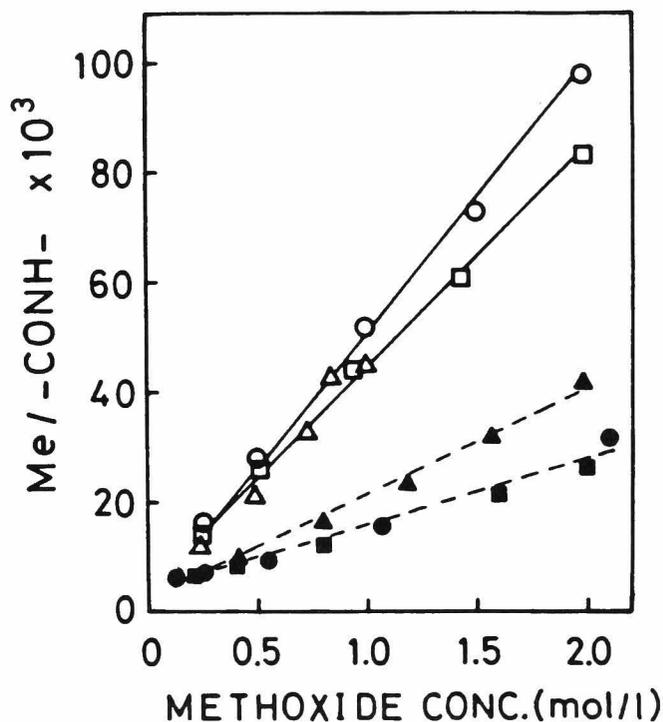


図2 HMPA膨潤ナイロンのメタル化度に及ぼすメトキシド濃度と金属の種類の影響 (白印：膨潤ナイロン，黒印：非膨潤ナイロン)

[30℃，0.5時間]

(△, ▲) Li ; (○, ●) Na ; (□, ■) K

トキシド濃度の増加に比例してメタル化度は増加し，メトキシドの高濃度ではNaの方がKよりメタル化度が大きかった。また，メタル化浴にHMPAが含まれる場合のメタル化度はメタノールのみの場合に比べ2～3倍増大し，第2章式(3)で示されるメタル化反応の見かけの平衡定数は次のようになった。

$$K'_{Na} = 0.049, K'_{K} = 0.041 (\ell/\text{mol})$$

なおLiの場合， $1 \text{ mol}/\ell$ 以上ではLiメトキシドが沈澱するためメタル化反応が行なえなかった。

HMPA膨潤ナイロンのNa化度に及ぼす溶媒組成の影響を調べるため，HMPA膨潤ナイロンにメタノールとHMPAとの容積組成比が異なるNaメトキシド溶液 ( $1.0 \text{ mol}/\ell$ )を加え， $30^\circ\text{C}$ で0.5～24時間反応させた。Na化度と反応時間との関係を図3に示した。溶媒中のHMPA含有量が多いほど

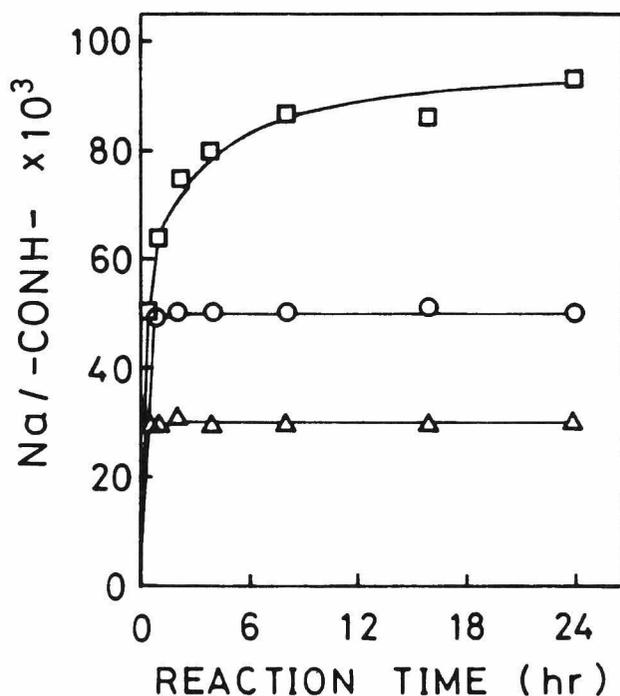


図3 HMPA膨潤ナイロンのNa化速度に及ぼす溶媒組成の影響  
 [Naメトキシド濃度： $1.0 \text{ mol}/\ell$ ， $30^\circ\text{C}$ ]  
 溶媒組成比(メタノール：HMPA)：(□)2：8；(○)  
 5：5；(△)10：0

平衡Na化度は増加した。これは溶媒のHMPA含有量が多いほどナイロンの膨潤度が大きいため反応基濃度が高いこと，およびNaメトキシドの反応性が増大することによると考えられる。

### 3.2.2 メタル化ナイロンに対するMMAのグラフト重合

溶媒および金属の種類の影響 — 前項の方法で得たメタル化度の異なるナイロンにMMA 50 vol%のHMPA, DMSOまたはTHF溶液を加え, 60

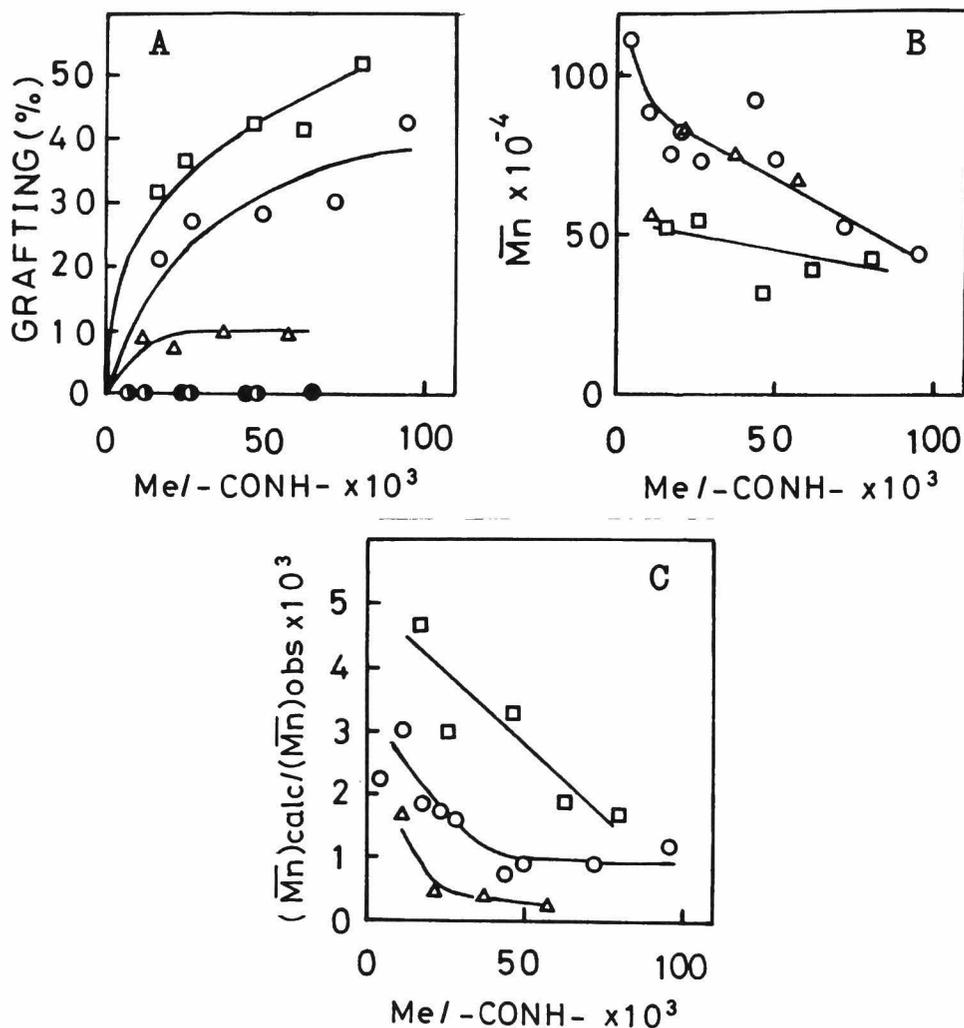


図4 グラフト率(A), 枝ポリマーの分子量(B)および見かけの開始剤効率(C)に及ぼすメタル化度, 金属の種類および溶媒の影響  
 [MMA濃度: 50 vol%, 60℃, 8時間]  
 アルカリ金属(かっこ内は溶媒): (△)Li(HMPA); (○)Na(HMPA); (□)K(HMPA); (●)Na(DMSO); (●)Na(THF)

℃で8時間反応させた。グラフト率，枝ポリマーの分子量および見かけの開始剤効率とメタル化度との関係を図4に示した。溶媒としてHMPAを使用した場合にのみグラフト重合が起こり，メタル化度の増加とともにグラフト率は増加した。またHMPAを溶媒にすると非膨潤ナイロンでも，低メタル化度で1～5%のグラフト率を示した。これに対し，DMSOおよびTHFでは膨潤および非膨潤ナイロンのいずれもグラフト重合は全く起こらなかった。

HMPAを溶媒としたときのみグラフト重合が起こるのは，HMPAのナイロンに対する膨潤性が大きいこと，MMAが繊維内へ拡散しやすいことによるものか活性点がイオン解離しやすいことのいずれかと考えられる。

金属の種類の影響は第2章で述べたANの場合と同様， $Li < Na < K$ の順にグラフト率が増加した。枝ポリマーの分子量は40万～110万でANの場合の約100倍であり，見かけの開始剤効率はANの約1/1000であった。

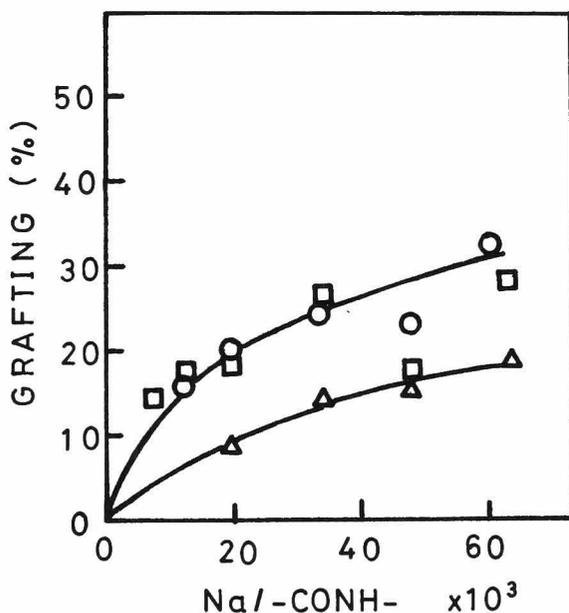


図5 グラフト率に及ぼすNa化度とMMA濃度の影響  
 [60℃，24時間]  
 MMA濃度(vol%)：(□)80；(○)50；  
 (△)20

MMA濃度の影響 — Na 化ナイロンによるMMAのグラフト重合において，MMA濃度の影響を検討した。種々のMMA濃度でのグラフト率とNa化度との関係を図5に示した。グラフト率はいずれのNa化度でも20<50≒80 vol%の順に増加した。MMA濃度50 vol%以上では，HMPA濃度の減少によるNa化ナイロンの膨潤性の低下および媒体の誘電率の低下のためにグラフト率が増加しなかったものと思われる。また図6には枝ポリマーの分子量および見かけの開始剤効率とMMA濃度との関係を示した。MMA濃度の増加とともに $\bar{M}_n$ は増大し，見かけの開始剤効率は減少した。

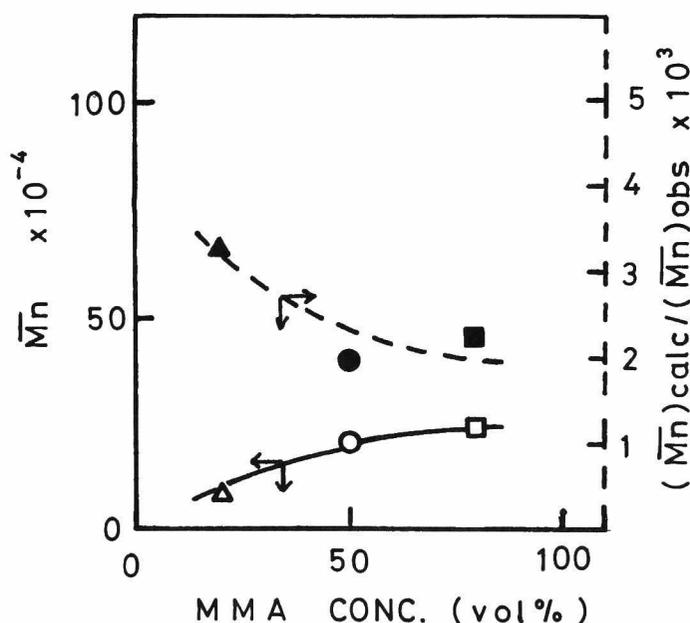


図6 枝ポリマーの分子量と見かけの開始剤効率に及ぼすMMA濃度の影響

[Na/-CONH- : 0.06, 60℃, 24時間]

重合温度の影響 — MMAのグラフト重合に及ぼす温度の影響を調べた。図7に示すように，高温ほどグラフト率は増加した。なお80℃では，6時間で反応浴がゲル化した。

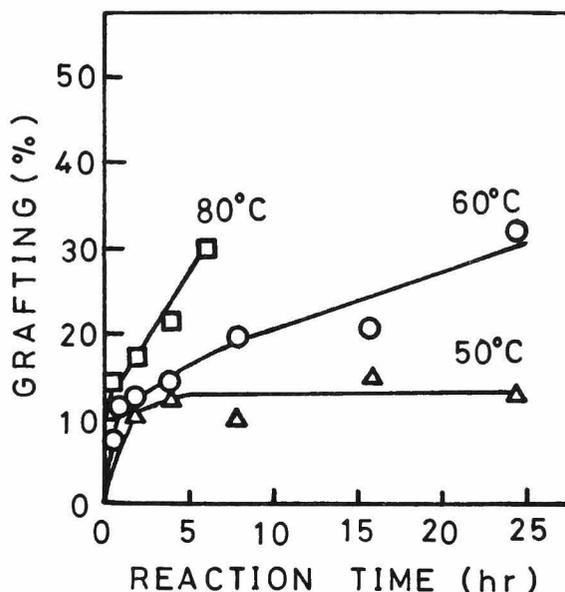
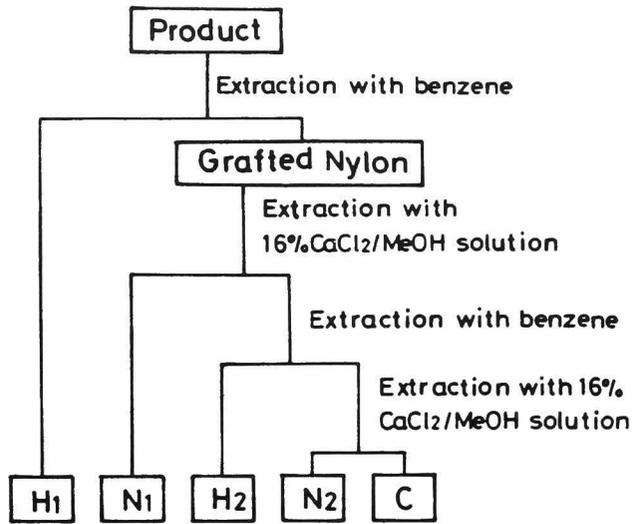


図7 グラフト重合速度に及ぼす温度の影響  
 [Na/-CONH- : 0.07, MMA濃度 : 50 vol%]

### 3.2.3 MMAグラフトナイロン繊維の分別

一般に不均一系でのグラフト重合では真のグラフト重合は少なく、見かけのグラフト重合が大部分を占めていることが報告されている。<sup>6)</sup>特に繊維状グラフト重合では、繊維内で重合した重合物が幹ポリマーとのからみ合いで十分抽出されず、見かけ上枝ポリマーとして存在することが考えられる。そこで真にグラフト重合が起こっているかどうかを調べるため、図8に示すようにPMMAと6-ナイロンのそれぞれの溶剤による交互抽出法で、残存ホモポリマー、6-ナイロンおよびグラフト共重合体の分別を行なった。すなわち、PMMAの溶剤であるベンゼンと6-ナイロンの溶剤である16%塩化カルシウム・メタノール溶液とによる抽出を2度繰り返し、それぞれの溶剤によって抽出される成分の重量分率およびIRスペクトルを測定した。

図8の方法で得られた各成分のIRスペクトルを図9に示す。H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>は純粋なPMMAであることが分かった。N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>およびCでは、 $1640\text{ cm}^{-1}$ と



**H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub> ; Soluble in benzene**  
**N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub> ; Soluble in 16% CaCl<sub>2</sub>/MeOH solution**  
**C ; Insoluble in benzene and 16% CaCl<sub>2</sub>/MeOH solution**

図8 MMAグラフトナイロン繊維の分別

$1540\text{ cm}^{-1}$  にナイロンの第二級アミド ( $-\text{CONH}-$ ) による吸収および  $1740\text{ cm}^{-1}$  にP MMAのカルボニル基による吸収が認められることから、これらの成分は全てグラフト共重合体であることが明らかになった。

グラフトナイロンに含まれる各成分の重量分率および組成を、グラフト率が最も高かった試料について求め、表2に示した。繊維中のホモポリマーであるH<sub>2</sub>の重量分率は5%であり、この量を差引くと、この試料(グラフト率44%)での真のグラフト率は36%となる。

以上述べたように、アニオン重合性の小さいMMAでも、6-ナイロン繊維を膨潤させて繊維内へのMMAの拡散を容易にすれば、繊維状でグラフト重合が可能ながことが明らかになった。

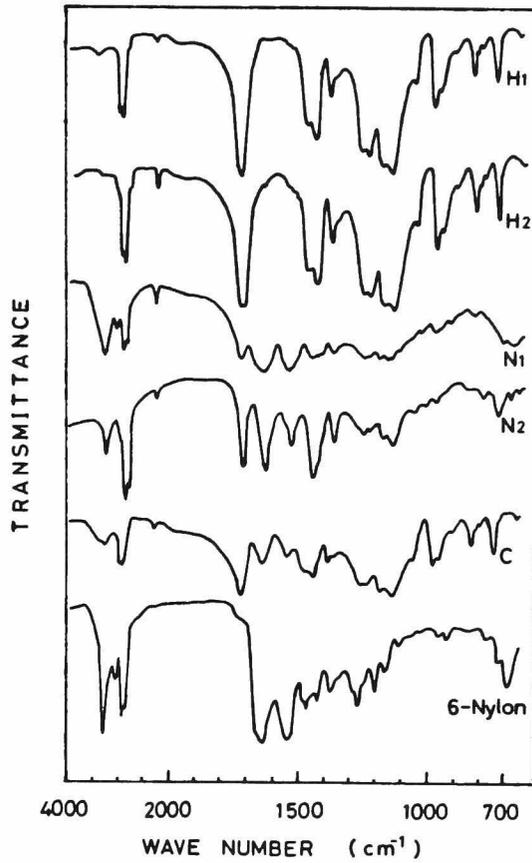


図9 各成分のIRスペクトル

表2 グラフトナイロンの分別における各成分の重量分率とグラフト率

成分	重量分率 (%)	グラフト率 (%)
グラフトナイロン	100	44
N <sub>1</sub>	5.6	2.1
H <sub>2</sub>	5	—
N <sub>2</sub>	5	—
C	3.4	54.1

## 文 献

- 1) 総説として；鶴田禎二：「講座重合反応論(4)アニオン重合」，化学同人，  
1973，p 125
- 2) 例えば；Y. Avny and L. Rebenfeld: Text. Res. J., 38, 684  
(1968)；H. A. Kashani, J. A. Barrie, and M. H. George:  
J. Polym Sci., Polym. Chem. Ed., 16, 533 (1978)
- 3) 例えば；L.H.Krull and M.Friedman: J.Poly.Sci.,5,2535(1967)；  
山口格，佐々木栄一，前沢次朗，河本正夫：高化，30，343(1973)
- 4) T. G. Fox, J. B. Kinsinger, H. F. Mason, and E. M. Schuele:  
Polymer, 3, 71 (1962)
- 5) 緒方直哉，讃井浩平，田中穂積，高橋洋一，加藤悟，桜井靖久，赤池敏宏，  
岡野光夫，片岡一則：高分子学会予稿集，28，1282(1979)
- 6) 例えば；Y. Ikada and Y. Uesaki: International Symposium on  
Macromolecular Chemistry Tokyo-Kyoto, III-78 (1966)
- 7) 井手文雄：工化，64，1489(1961)

## 第4章 レーヨン繊維に対するアクリロニトリルおよびその他のビニルモノマーのアニオングラフト重合

### 要 旨

レーヨン繊維を水またはジメチルスルホキシド(DMSO)で膨潤後メタル化し、これにアクリロニトリル(AN)およびアクリル酸メチル(MA)、メタクリル酸メチル(MMA)のアニオングラフト重合を試みた。レーヨンのアルカリメタル化反応では、繊維の膨潤度が大きいほど、メトキシド濃度が増加するほど、また金属の電気陰性度が大きいほどメタル化度は増大した。

膨潤処理後、メタル化したレーヨンに対してANは容易にグラフト重合した。グラフト率はメタル化度に対して極大を示し、高メタル化度ではグラフト重合が起こらなかった。またモノマーのグラフト重合性はAN>MA>MMAの順に低下した。ただし、レーヨンをDMSOで膨潤しメタル化した場合には、MMAでも高グラフト率の繊維が得られた。

### 1. 緒 言

緒論で述べたように、セルロースをアルカリ金属メトキシドなどでメタル化し、各種モノマーをアニオングラフト重合させる研究は従来かなり行なわれたが、ラジカルグラフト重合に比べるとその数は少ない。これらの研究はグラフト繊維の実用を主な目的にしており、グラフト繊維の生成条件の詳しい検討はなされていない。例えば、Zilkhaら<sup>1)</sup>はメタル化セロファンにプロピレンスルフィドをグラフト重合させ、グラフトポリマーのヨウ素および重金属塩の吸着性について検討した。Berniら<sup>2)</sup>はNa化綿に2官能性のエポキシドを反応させ、しわ回復等の機械的性質を調べた。

本研究においてはセルロースとしてレーヨン繊維を用い、レーヨンのメタル化およびメタル化レーヨンに対するアクリロニトリル(AN)、アクリル酸メチル(MA)、メタクリル酸メチル(MMA)のグラフト重合の反応条件を検

討し、またこれらのモノマーの反応性を比較することを目的とした。

## 2. 実験

### 2.1 試料

レーヨン繊維(帝人株製, 120d-8 フィラメント)は直径6 cm, 重さ約0.3 gのかせ状にし, 油脂分を除くためベンゼンにより24時間ソックスレーで抽出し, アセトンにより洗浄後, 60℃で真空乾燥して用いた。

AN, MA, MMAなどのビニルモノマーおよびメタノール, テトラヒドロフラン(THF), ジメチルスルホキシド(DMSO), ヘキサメチルホスホルアミド(HMPA), ジメチルホルムアミド(DMF), ピリジンなどの溶媒は前章までと同じ方法で精製した。

### 2.2 レーヨンの膨潤処理

レーヨン繊維の膨潤処理は次の二つの方法で行なった。水膨潤法: 繊維を沸騰水中に1時間浸漬後, 遠心分離で液を除いた。次に, これをメタノール30 mlに浸漬し, 30℃で1.5時間振とうして繊維中の水分をメタノールに置換した。この操作を5回くり返した後, 遠心分離で液を除いた。DMSO膨潤法: 繊維をDMSO30 mlに浸漬し, 60℃で1時間振とう後, 遠心分離で液を除いた。

とくに断らない限り, レーヨン繊維の膨潤処理は水膨潤法(水膨潤-メタノール置換)で行なった。

### 2.3 膨潤処理レーヨンのメタル化

水膨潤法で膨潤処理したレーヨンのメタル化は, 繊維にメトキシドのメタノール溶液30 mlを加え, 30℃で行なった。一方DMSO膨潤法で膨潤したレーヨンでは, 繊維にメトキシドのメタノール・DMSO(1:1容積)溶液30 mlを加え, 30℃で反応させた。レーヨンのメタル化度は, 反応液から取り出した繊維を乾燥ろ紙上でかるく加圧して液を除いた後, DMSO中に0.5

時間浸漬して付着しているメトキシド溶液を抽出除去し、再び乾燥ろ紙上でかく加圧して液を除いた後、0.05 N塩酸水溶液に浸漬し、24時間後0.1 N水酸化ナトリウム水溶液で過剰の塩酸を中和滴定することによって求めた。ブランクテストとの差から無水グルコース単位モル当りのメタルのモル数(以下 $\text{Me}/(-\text{OH})_3$ と略記)を算出した。

#### 2.4 アニオングラフト重合

メタル化レーヨンにモノマーのTHFまたはDMSO溶液30 mlを加え、窒素雰囲気下に振とうしながら反応させた。反応後繊維を取り出し、1%酢酸水溶液中に入れて重合を停止し、約12時間水洗した後乾燥した。次いでモノマーとしてANを用いた場合は、生成物をDMF中に浸漬し、30℃で3~7日間振とう下にホモポリマーの抽出を行ない、その間DMFを新しいものと数回交換した。ついで水洗、乾燥、精秤して重量増加を求め、元の繊維重量に対する百分率をグラフト率とした。MA, MMAの場合はアセトンにより24時間ソックスレー抽出を行なってホモポリマーを除き、水洗、乾燥、精秤してグラフト率を求めた。

#### 2.5 ポリアクリロニトリル(PAN)の分子量測定

ANをグラフト重合させたレーヨンからの枝ポリマーの単離は次のように行なった。<sup>3)</sup> 0.5~1.0 gの試料を細かく切断し、これに72%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 mlを加え30℃で振とうしながら0.5時間放置した。次いで290 mlの水を加え、沸騰水浴上で1.5時間加熱して加水分解した。得られた枝ポリマーを濾過し、水で十分洗浄して硫酸を除き、60℃で真空乾燥した。この条件でニトリル基の加水分解がほとんど起こらないことを確かめた。数平均分子量( $\overline{M}_n$ )は第1章と同様の方法で測定した。

#### 2.6 メタル化レーヨンの2,4-ジニトロフェニル化(DNP化)

メタル化レーヨンの反応性を調べるためにDNP化を行なった。メタル化レーヨンに0.3 mol/lの2,4-ジニトロフルオロベンゼンのDMSO溶液30

mlを加え，30℃で24時間振とう下に反応させた。反応後未反応試薬を除くため，エタノールで24時間ソックスレー抽出を行ない，乾燥後の重量増加よりDNP化度を算出した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 レーヨン繊維の膨潤度

第1章で述べたように，レーヨン繊維をそのままメタル化し，ANを反応させてもグラフト重合はほとんど起こらなかった。これはレーヨン繊維はスキン，コア構造をもち，スキン層が配向のよい微結晶から成るちみつな網目構造であるため，試薬が繊維内に拡散しにくいものと推定される。そこでレーヨンのメタル化およびグラフト重合を円滑に進行させる目的で，水およびDMSOによる膨潤処理を行なった。ここでは処理条件の膨潤度に及ぼす影響を調べた。

DMSOの場合は60～100℃で，水，メタノールでは沸騰で1時間レーヨンを膨潤し，遠心分離で液を除いた後の繊維重量より，式(1)を用いて膨潤度 $S_1$ を算出した。表1に示すように， $S_1$ はDMSOが最も大きな値を示し，温度による変化はほとんどなかった。比較のため，メタル化反応の溶媒である

表1 各種溶剤によるレーヨン繊維の膨潤度

膨潤溶剤	温度(℃)	膨 潤 度 (%)		
		$S_1^{a)}$	$S_2^{b)}$	$S_3^{c)}$
DMSO	60	223	141	45
	80	232	145	54
	100	222	146	42
水	沸騰	123	—	26
メタノール	沸騰	20	—	—

a)  $S_1$  : 溶媒処理後の膨潤度

b)  $S_2$  : 溶媒処理後，メタノール・溶媒(1:1容積)混液に置換したときの膨潤度

c)  $S_3$  : 溶媒処理後，メタノールに置換したときの膨潤度

$$\text{容積膨潤度}(\%) = \frac{\text{溶剤の容積}}{\text{レーヨンの容積}} \times 100 = \frac{(\text{レーヨンの比重}) \times (\text{溶剤の重さ})}{(\text{溶剤の比重}) \times (\text{レーヨンの重さ})} \times 100 \quad (1)$$

メタノール・DMSO(1:1容積)混液に, DMSO膨潤繊維を30℃で24時間浸漬したときの膨潤度 $S_2$ , および繊維中の溶剤をメタノールに置換したときの膨潤度 $S_3$ を求め, 表1に示した。膨潤度は $S_1 > S_2 > S_3$ の順に低下した。これはメタノールのレーヨン繊維に対する膨潤力が小さいことに基づくものと考えられる。

### 3.2 レーヨン繊維のメタル化

#### 3.2.1 メタル化度に及ぼすメトキシド濃度および金属の種類の影響

メトキシド濃度の影響 — レーヨンに種々の濃度のLi, NaおよびKメトキ

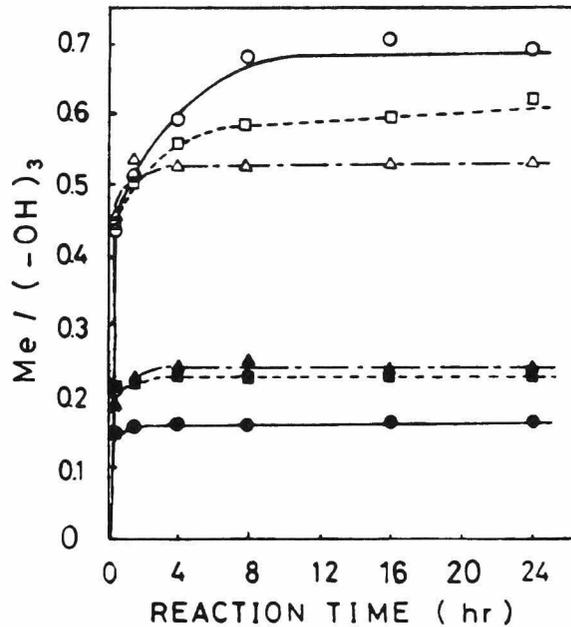


図1 メタル化速度に及ぼすメトキシド濃度と金属の種類の影響  
 [メトキシド濃度: (白印) 1.8 ~ 2.4 mol/l; (黒印) 0.5 mol/l, 30℃]  
 (○, ●) Li; (△, ▲) Na; (□, ■) K

シドのメタノール溶液を加え，メタル化反応を行なった。メタル化度と反応時間との関係を図1に示した。低メトキシド濃度では短時間でメタル化度が平衡値に達したが，高濃度では8時間以上を要した。

平衡メタル化度とメトキシド濃度との関係を図2に示した。膨潤処理しないレーヨンでは，破線で示すように，高メトキシド濃度では膨潤せずメタル化が起こ

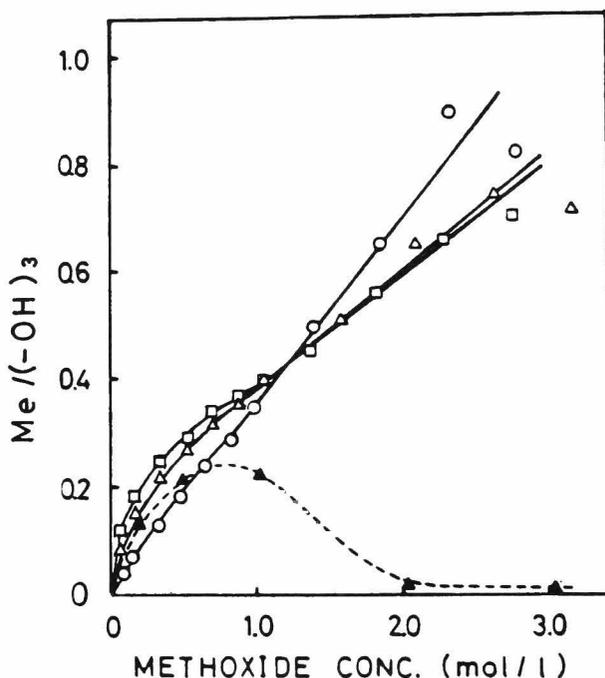


図2 平衡メタル化度に及ぼすメトキシド濃度と金属の種類の影響（破線は非膨潤処理レーヨン）

〔30℃，48時間〕

(○) Li ; (△, ▲) Na ; (□) K

らなかった。これに対し，水膨潤後メタノール置換したレーヨンでは，メトキシド濃度とともに平衡メタル化度は増加した。また図3に示すように，DMSO膨潤レーヨンでも平衡メタル化度はメトキシド濃度とともに増加した。このようにレーヨンを円滑にメタル化させるには，繊維の膨潤処理が必要なが分かった。

DMSO膨潤レーヨンの平衡メタル化度は，水膨潤後メタノール置換したレ

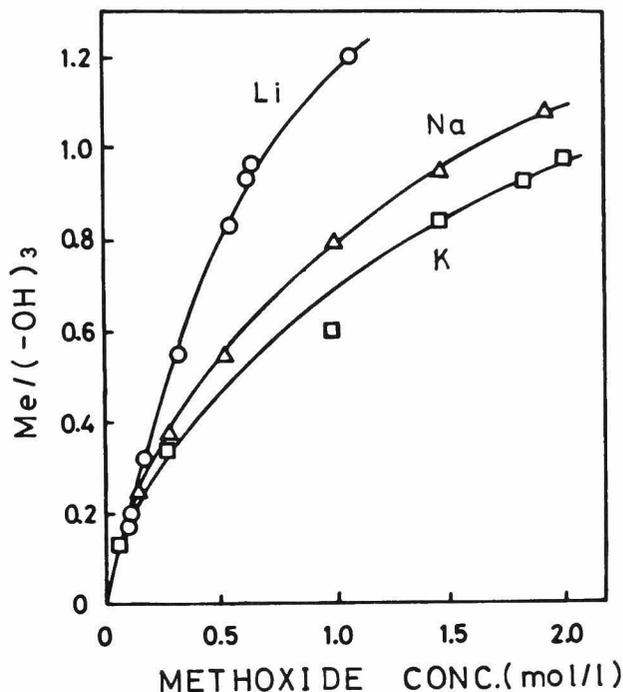
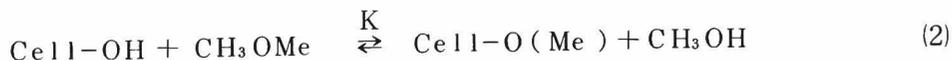


図3 DMSO膨潤レーヨンの平衡メタル化度に及ぼすメトキシド濃度と金属の種類の影響  
〔30℃, 24時間〕

ーオンより高い値を示した。これはDMSO膨潤レーヨンの方が繊維の膨潤度が大きいためと考えられる。

金属の種類の影響 — また、平衡メタル化度はいずれも  $K < Na < Li$  の順に増加した。一般に、メトキシドやセルロースのメタル化水酸基における酸素と金属との結合力は、金属の電気陰性度が大きいほど大きい。従って、式(2)のメタル化反応において、セルロースのメタル化の程度は  $K < Na < Li$  の順に増加することが考えられる。



第1章の6-ナイロン繊維の場合と同様、メタル化度〔Cell-O(Me)〕とメトキシド濃度〔CH<sub>3</sub>OMe〕との間には式(3)の関係が成立すると考え、図2、

図3の高メトキシド濃度における直線部分の傾きからメタル化反応の見かけの

$$K' = \frac{[\text{CeII-O}(\text{Me})]}{[\text{CH}_3\text{OMe}]} \quad (3)$$

平衡定数  $K'$  を求めた。表2に示すように、レーヨンの膨潤度の大きい方が  $K'$

表2 レーヨン繊維のメタル化反応の見かけの平衡定数 ( $K'$ )

アルカリ 金属	$K'$ ( $\ell/\text{mol}$ )	
	水膨潤-メタノール置換 レーヨン	DMSO膨潤レーヨン
Li	0.35	1.40
Na	0.26	0.60
K	0.20	0.45

は大きかった。また第2章および第3章で述べた6-ナイロン繊維の場合と比

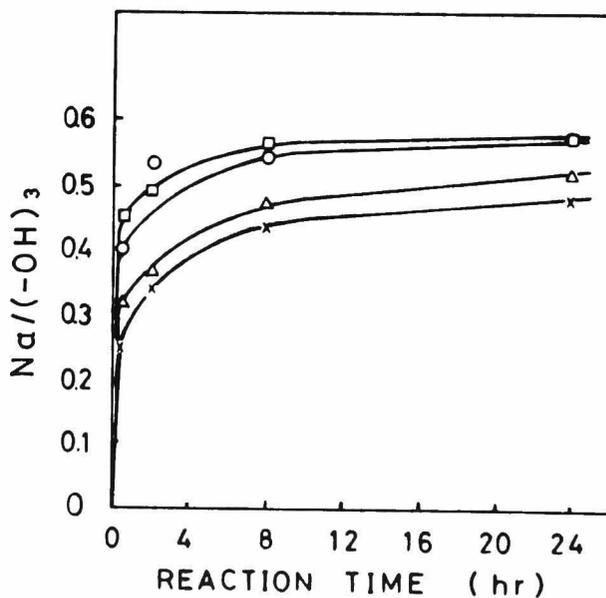


図4 Na化速度に及ぼす温度の影響  
 [Naメトキシド濃度: 2.0 mol/ $\ell$ ]  
 (□) 30°C; (○) 20°C; (△) 0°C; (×) -10°C

較すると、レーヨン繊維は6-ナイロン繊維より約10倍メタル化されやすいことが分かる。

### 3.2.2 メタル化度に及ぼす反応温度および溶媒組成の影響

レーヨンのNa化反応に及ぼす反応温度の影響を調べた。図4に示すように、反応速度および平衡Na化度はともに温度による影響が小さかった。

次に、DMSO膨潤レーヨンのNa化度に及ぼすメトキシド溶液の溶媒組成の影響を検討した。図5に示すように、溶媒中のDMSO含有量が多いほどNa化度は増加し、平衡Na化度に達するのに長時間を要した。

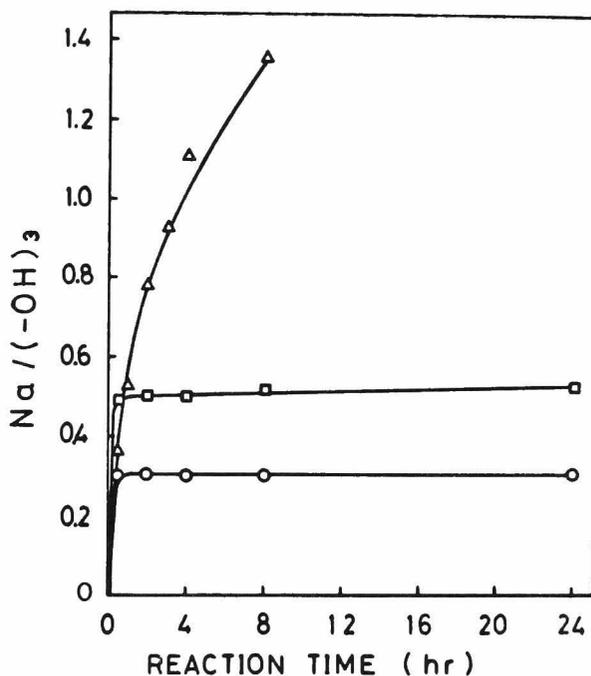


図5 DMSO膨潤レーヨンのNa化速度に及ぼす溶媒組成の影響 [Naメトキシド濃度：0.5 mol/l, 30℃]  
メタノール：DMSO（容積比）：(Δ)1：9；(□)  
5：5；(○)10：0

これはDMSO量が多いほどレーヨンの膨潤度低下が小さいこと、およびNaメトキシドの反応性が增大すること<sup>4)</sup>によるものと説明される。

### 3.3 メタル化レーヨンに対するアクリロニトリルのアニオングラフト重合

#### 3.3.1 グラフト重合に及ぼす溶媒の影響

前節で述べた方法により膨潤処理，メタル化を行なったレーヨンに，ANのDMSO，DMF，ピリジンおよびTHF溶液を加え，40℃で4時間反応させた。ANはいずれの溶媒中でもメタル化レーヨンに対してグラフト重合した。図6に示すように，DMF，ピリジン，THF中ではAN濃度の増加とともに

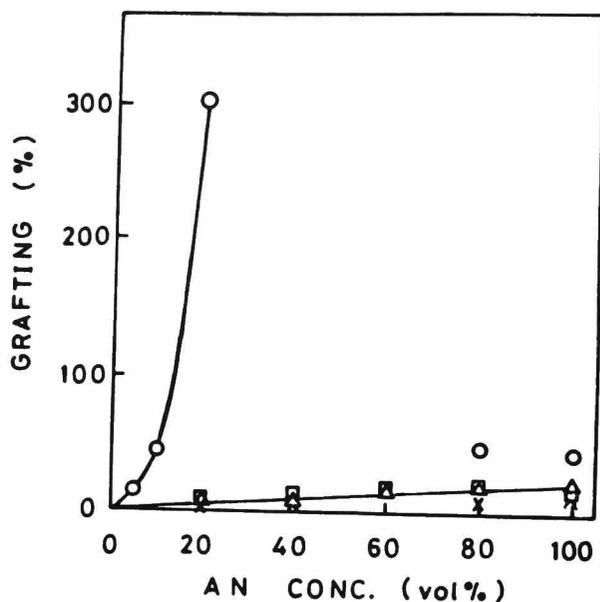


図6 グラフト率に及ぼすAN濃度と溶媒の影響  
[Na/(-OH)<sub>3</sub> : 0.23, 40℃, 4時間]  
(○)DMSO ; (△)DMF ; (□)ピリジン ; (×)  
THF

グラフト率はゆるやかに増加し，溶媒の種類による差がほとんどなかった。DMSO中では低AN濃度でグラフト率は急増し，40～60 vol%では反応浴がゲル化してグラフト率の測定が不可能であった。これはDMSO中でイオン解離が容易なこと，およびレーヨンや枝ポリマーに対する膨潤性が他の溶媒に比べ大きいことによると考えられる。

### 3.3.2 グラフト重合に及ぼすAN濃度，メタル化度および金属の種類の影響

Na化度の異なるレーヨンに，種々のAN濃度のDMSO溶液を加え，グラフト重合を行なった。グラフト率とAN濃度との関係を図7に示した。いずれ

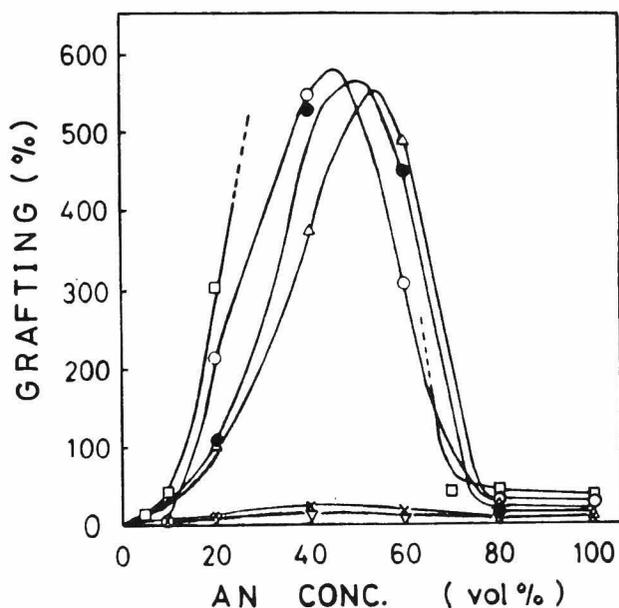


図7 グラフト率に及ぼすAN濃度とNa化度の影響  
〔40℃，4時間〕

Na/(-OH)<sub>3</sub> : (×) 0.46 ; (□) 0.23 ; (○) 0.11 ;  
(△) 0.07 ; (●) 0.06 ; (▽) 0.01

のNa化度においても，グラフト率はAN濃度40～60 vol%で極大を示し，極大グラフト率はNa化度の増加とともに増加した。しかし，Na化度が0.46と高くなるとグラフト率は逆に減少した。

このことを他の金属についてもグラフト率の低いところで確かめるため，種々のメタル化度のレーヨンに，AN 50 vol%のTHF溶液またはAN 10 vol%のDMSO溶液を加え，グラフト重合を行なった。グラフト率とメタル化度との関係を図8に示した。Li, Na, Kの3種の金属ともTHF, DMSOのいずれの溶媒中でもメタル化度0.15～0.25のところではグラフト率が極大

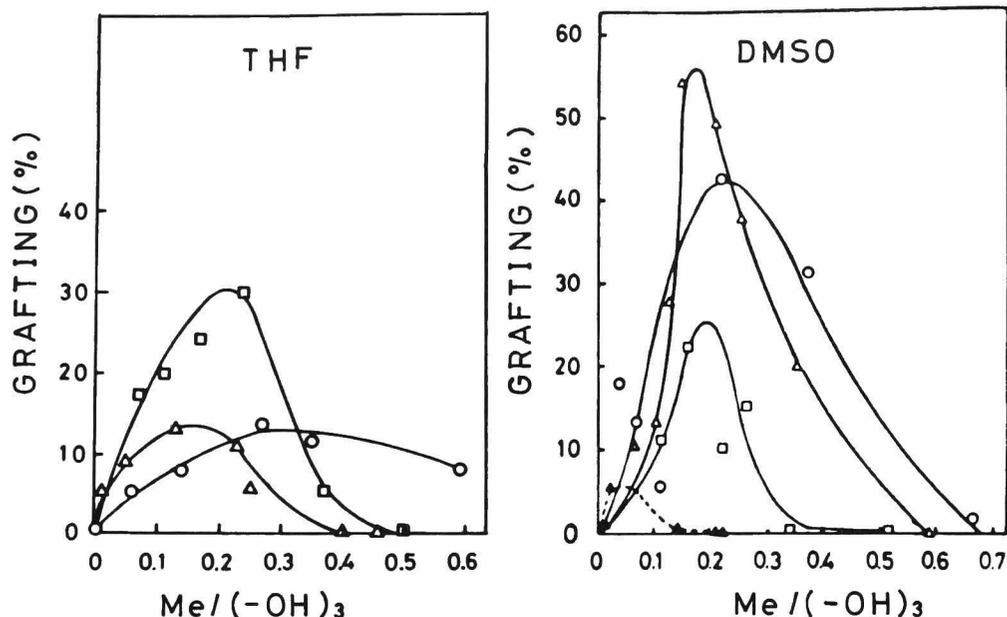


図8 グラフト率に及ぼすメタル化度，金属の種類および溶媒の影響  
 (破線は非膨潤処理レーヨン)  
 [AN濃度(vol%)：50(THF)または10(DMSO)，  
 40℃，24時間]  
 (○)Li；(△,▲)Na；(□)K

を示し，高メタル化度ではグラフト重合は起こらなかった。これはメタル化度が高いところでは，セルロース分子内または分子間でメタル化水酸基(アルコキシド基)の間に強い極性結合ないしキレート結合が形成され，メタル化水酸基の反応性が低下するためと考えた。このことを裏づける実験として，Na化レーヨンに2,4-ジニトロフルオロベンゼンを反応させた。図9に示すように，DNP化度はメタル化度約0.2で極大を示し，結合Naの反応性(DNP/Na)はNa化度の増加とともに1.0からほぼ0にまで低下した。この結果はAvnyら<sup>5)</sup>の同じ試薬による結果とも大体一致している。

極大グラフト率は，THFの場合Li ≤ Na < Kの順に増加しており，第2章で述べた6-ナイロン繊維の場合と一致している。

また図8に破線で示したように，非膨潤処理レーヨンの場合のグラフト率は

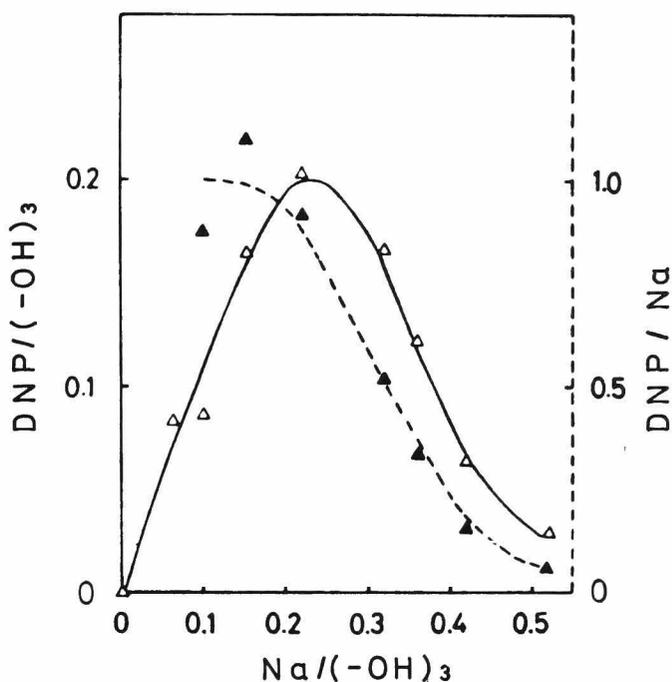


図9 Na化レーヨン繊維のDNP化  
 [2,4-ジニトロフルオロベンゼン濃度: 0.3 mol/l, DMSO中, 30℃, 24時間]

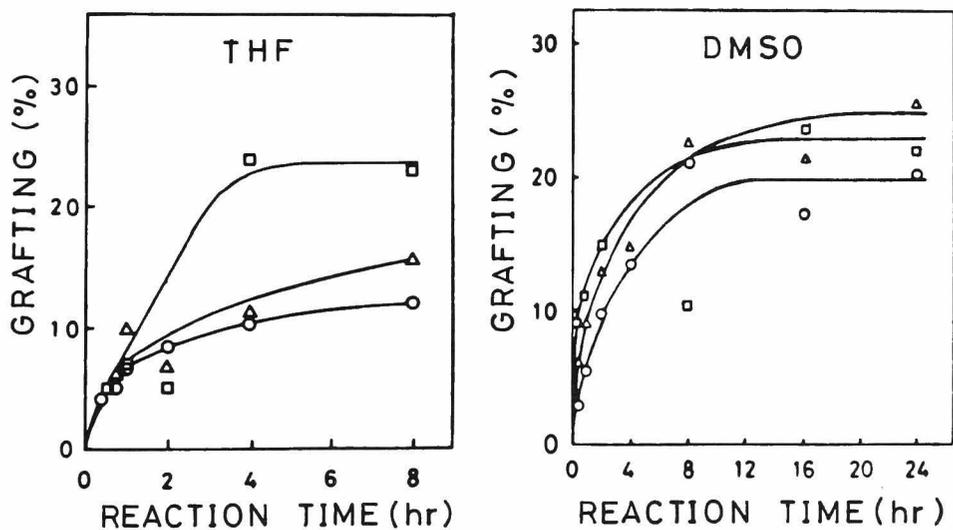


図10 グラフト重合速度に及ぼす金属の種類と溶媒の影響  
 [Me/(-OH)<sub>3</sub>: 0.23 (THF)または0.15 (DMSO), AN濃度 (vol%): 50 (THF)または10 (DMSO), 40℃]  
 (○) Li; (△) Na; (□) K

膨潤処理レーヨンよりかなり小さかった。このように、レーヨン繊維に対するビニルモノマーのグラフト重合で高グラフト率の繊維を生成するためには、繊維をあらかじめ膨潤することが必要である。

次に、グラフト重合速度に及ぼす金属の種類の影響を検討した。図10に示すように、THF、DMSOのいずれの溶媒中でもグラフト率は8時間ではほぼ飽和に達し、飽和グラフト率は $Li < Na < K$ の順に増加した。

### 3.3.3 枝ポリマーの分子量

各種AN濃度のDMSO溶液中で反応して得られたグラフト繊維から枝ポリマーを単離し、その分子量を測定した。表3に示すように、枝ポリマーの $\overline{M}_n$ はAN濃度40～60%で極大を示し、グラフト率と対応することが分かる。また、結合Naの見かけの開始剤効率を第2章と同様に定義し、式(4)を用いて算出した。ただし、162は無水グルコース単位の分子量である。見かけの開始剤効率は枝ポリマーの $\overline{M}_n$ と同様、AN濃度40～60%で極大を示した。

$$\text{見かけの開始剤効率} = \frac{\text{グラフト率} \times 162}{\overline{M}_n \times \text{メタル化度} \times 100} \quad (4)$$

始剤効率は枝ポリマーの $\overline{M}_n$ と同様、AN濃度40～60%で極大を示した。

表3 枝ポリマーの分子量<sup>a)</sup>

AN濃度 (vol%)	グラフト率 (%)	ホモポリマーの $\overline{M}_n$	枝ポリマーの $\overline{M}_n$	見かけの 開始剤効率
20	90	—	8700	0.21
	101	7400	10100	0.23
40	377	8900	10500	0.83
	545	—	15800	0.51
60	488	9400	12100	0.93
	506	—	5600	0.81
80	36	—	2600	0.32
100	27	—	1300	0.30

a)  $Na/(-OH)_3 : 0.07 \sim 0.11$ , 40℃, 4時間

以上の結果、膨潤処理によりANをレーヨン繊維内へ拡散しやすくすれば、第1章、第2章で述べた6-ナイロン繊維の場合と同程度のグラフト重合が起

ることが分かった。

### 3.4 メタル化レーヨンに対するアクリル酸メチルおよびメタクリル酸メチルのアニオングラフト重合

#### 3.4.1 水膨潤-メタノール置換レーヨンに対するMAおよびMMAのグラフト重合

MAのグラフト重合 — メタル化度の異なるレーヨンにMA 45 vol%のDMSO溶液を加え、40℃で24時間反応させた。グラフト率とメタル化度との関係を図11に示した。ANの場合と同様、グラフト率はメタル化度に対

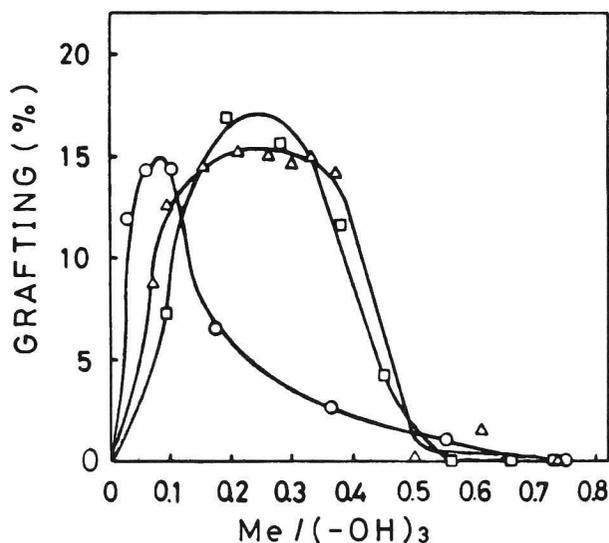


図11 MAのグラフト率に及ぼすメタル化度と金属の種類の影響

[MA濃度：45 vol%，40℃，24時間]

(○)Li；(△)Na；(□)K

して極大を示し、各金属ともメタル化度がある値以上ではグラフト重合しないことが分かる。

MMAのグラフト重合 — MMAについてもMAと同様の反応を行ない、グラフト率とメタル化度との関係を図12に示した。グラフト率はせいぜい3%

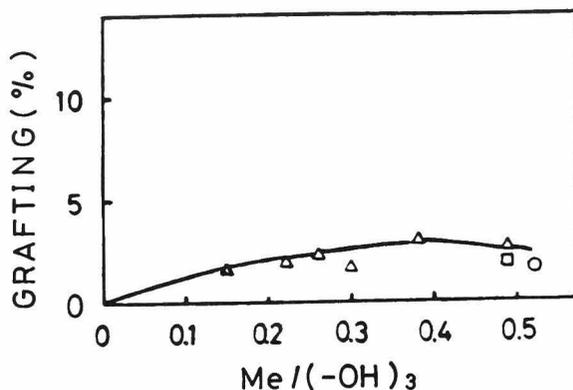


図 12 MMAのグラフト率に及ぼすメタル化度と金属の種類の影響  
 [MMA濃度：50 vol%，40℃，24時間]  
 (○)Li；(△)Na；(□)K

までであった。

このように，レーヨンに対するビニルモノマーのグラフト重合性は，第3章で述べた6-ナイロンの場合と同様，AN>MA>MMAの順に低下することが認められた。

### 3.4.2 DMSO膨潤レーヨンに対するMMAのグラフト重合

溶媒の影響 — レーヨン繊維に対するMMAのグラフト重合性を高めることができるかどうかを検討するため，DMSO膨潤処理によってレーヨン繊維の膨潤度を増大させ，また反応温度も上昇させてグラフト重合を行なった。Na化度の異なるレーヨンに，MMAのDMSO，DMF，HMPAおよびピリジン溶液を加え，60℃で24時間反応させた。図13に示すように，DMSO膨潤によってMMAのグラフト重合性が向上し，グラフト率は溶媒の誘電率が大きいほど増加した。比較のため，水膨潤後メタノール置換したレーヨンについても60℃で反応させたところ，グラフト率は前項の40℃の場合より増加し，極大グラフト率はやはり溶媒の誘電率が大きいほど増加した。

極大を示すNa化度はDMSO膨潤によって高Na化度側へ移行した。これはレーヨンの膨潤度が大きいほど，メタル化水酸基間のキレート結合ができに

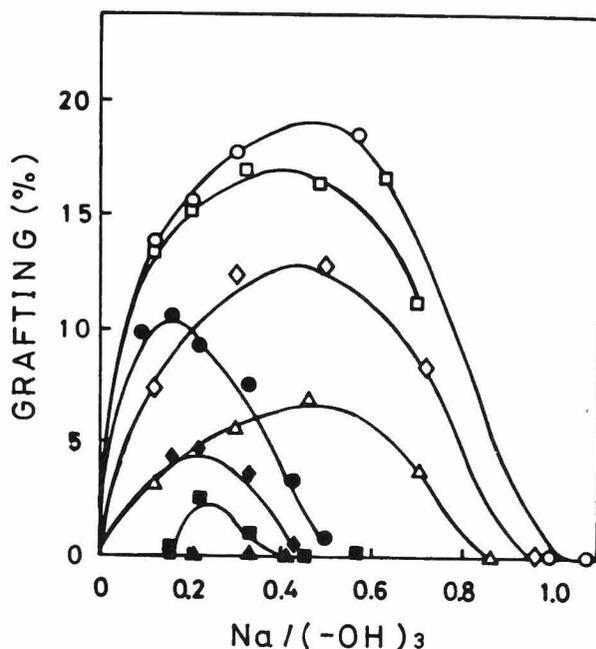


図 13 グラフト率に及ぼす Na 化度と溶媒の影響  
 (白印：DMSO 膨潤レーヨン，黒印：水膨潤後メタノール置換したレーヨン)  
 [MMA 濃度：50 vol%，60℃，24 時間]  
 (○，●)DMSO；(◇，◆)DMF；(□，■)HMPA；  
 (△，▲)ピリジン

くくなるためと考えられる。また，HMPA 以外の溶媒ではホモポリマーの生成がほとんどなく，グラフト効率がきわめて高いことが分かった。

金属の種類と MMA 濃度の影響 — Na 以外に Li，K についてグラフト重合を行ない，グラフト率に及ぼす金属の種類の影響を検討した。種々のメタル化レーヨンによるグラフト率とメタル化度との関係を図 14 に示した。極大グラフト率および極大を示すメタル化度は 3 種の金属ともほぼ同じ値を示した。

グラフト率と MMA 濃度との関係を図 15 に示した。AN の場合と同様，グラフト率は MMA 濃度約 50 vol% のところで極大を示した。

反応温度の影響 — グラフト重合速度に及ぼす温度の影響を調べた。図 16 に示すように，温度の上昇とともにグラフト重合速度は増大した。

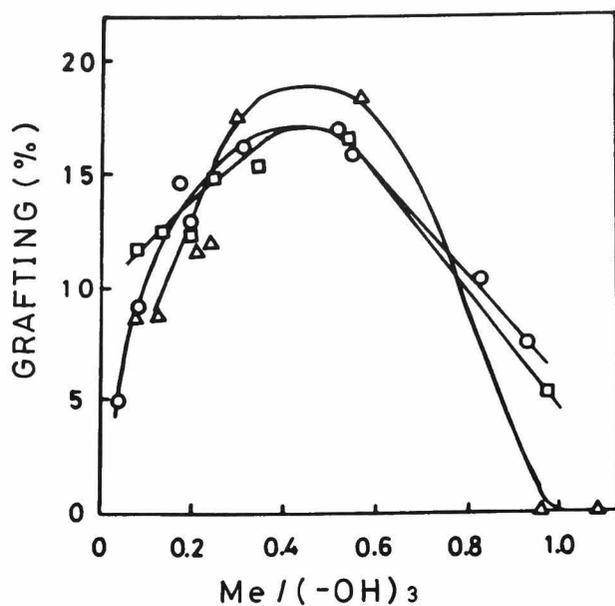


図 14 グラフト率に及ぼすメタル化度と金属の種類の影響  
 [MMA濃度：50 vol%，60℃，24時間]  
 (○)Li；(△)Na；(□)K

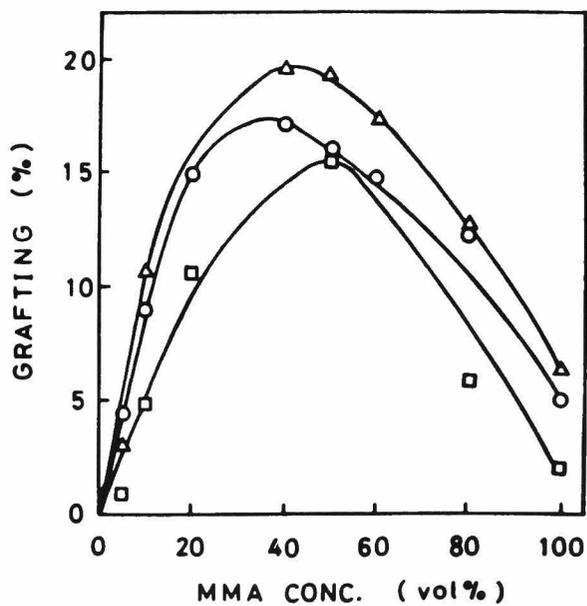


図 15 グラフト率に及ぼすMMA濃度と金属の種類の影響  
 [Me/(-OH)<sub>3</sub>：0.34～0.53，60℃，24時間]  
 (○)Li；(△)Na；(□)K

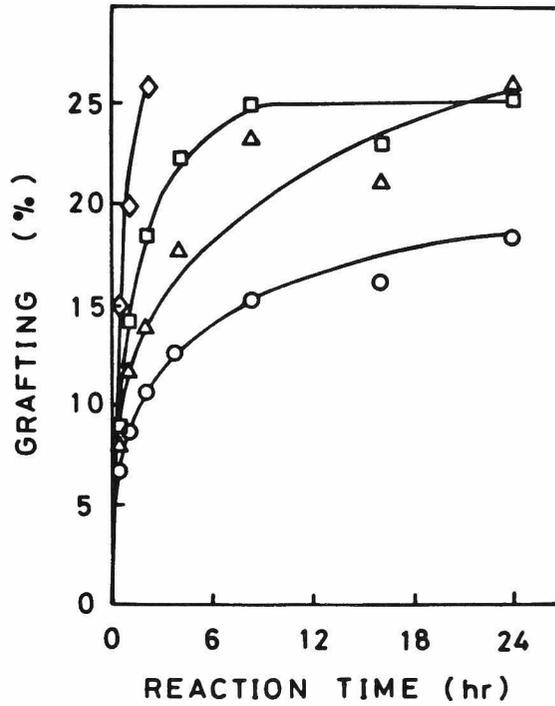


図 16 グラフト重合速度に及ぼす温度の影響  
 [Na/(-OH)<sub>3</sub> : 0.50 , MMA 濃度 : 50 vol%]  
 (◇) 90°C ; (□) 80°C ; (△) 70°C ; (○) 60°C

以上のようにレーヨンでも，第 3 章で述べた 6-ナイロンの場合と同様，繊維の膨潤度を増大させれば，アニオン重合性が比較的小さい MMA でも，繊維に対してグラフト重合が極めて容易に進行することが分かった。

## 文 献

- 1) E. Cohen, Y. Avny, and A. Zilkha: J. Polym. Sci., Part A-1, 9, 1481 (1971)
- 2) R. J. Berni, R. R. Benerito, and D. M. Soignet: Text. Res. J., 42, 667 (1972)
- 3) Y. Avny and L. Rebenfeld: Text. Res. J., 38, 684 (1968)
- 4) R. Stewart, J. P. O'Donnell, D. J. Cram, and B. Rickborn: Tetrahedron, 18, 917 (1962); K. Brederock, H. D. Weigmann, and L. Rebenfeld: Text. Res. J., 40, 820 (1970)
- 5) Y. Avny, R. Rahman, and A. Zilkha: J. Macromol. Sci.—Chem., A6, 177 (1972)

## 第2編 セルロース繊維および関連化合物に対するアクリルアミドの転位グラフト重合

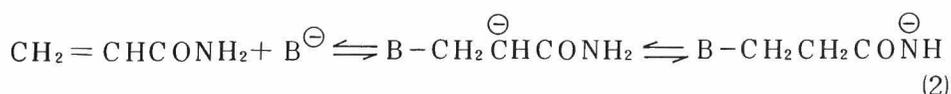
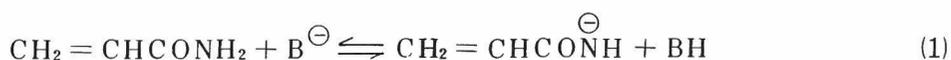
### 第5章 ポリビニルアルコールに対するアクリルアミドの転位グラフト重合

#### 要 旨

ポリビニルアルコール(PVA)のNa塩によるアクリルアミド(AAm)の転位重合について検討した。PVAをジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミドのような極性溶媒に溶解し、ジムシルNa, Naナフタレン, NaメトキシドのようなNa化剤によりNa化した。Na化PVAにAAmを加えると、AAmが転位重合して生成するポリ-β-アラニンおよびビニル重合機構で生成するポリアクリルアミドを含む生成物が得られた。メタノール可溶性および熱水不溶性のAAmのホモポリマーを除去した成分に、グラフト共重合体が含まれることを濁度滴定およびアセチル化により確認した。グラフト共重合体中のAAmポリマーの含有率および転位率は、反応温度の上昇およびPVAのNa化度とともに増大し、Na化剤の種類による影響は小さかった。

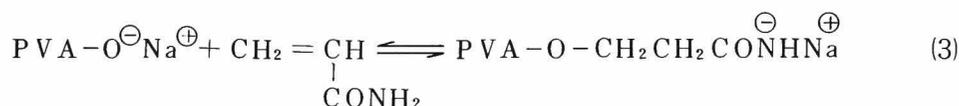
#### 1. 緒 言

アクリルアミド(AAm)はアルコキシドなどの塩基性触媒によって転位重合(水素移動重合)し、ポリ-β-アラニンを生ずることがBreslowら<sup>1)</sup>によって見いだされた。それ以来、多くの研究者によって反応機構<sup>1,2)</sup>、ポリマーの構造<sup>3,4)</sup>、3-ナイロン繊維形成<sup>5)</sup>などに関する詳細な研究がなされてきた。Breslowら<sup>1)</sup>は触媒による水素引抜きで生成するAAmアニオンが重合を開始する式(1)の機構を、緒方<sup>2)</sup>は触媒がAAmに付加して生成するアニオンが重合を開始する式(2)の機構を提案した。



両機構とも，これを支持する研究が報告されている。式(2)を支持するものとして，NaメトキシドによるAAmのオリゴメリゼーションで，生成物にメトキシ基が存在することをIRおよびNMRより認めたZilkhaら<sup>6)</sup>の研究がある。これより先，谷ら<sup>7)</sup>はAAmとアルコキシドとの反応を行なうと，メトキシドでは式(2)による付加物(β-メトキシプロピオンアミド)が，tert-ブトキシドでは式(1)および(2)の両者による生成物が得られることを報告した。

それ故，塩基性触媒として，ポリビニルアルコール(PVA)のNa塩のような高分子アルコキシドを用いてAAmのアニオン転位重合を行なうと，式(3)の機構でグラフト共重合体が生成する可能性がある。しかし，このような高



分子アルコキシドによるAAmの転位重合の研究例は知られていない。

本研究では，PVAのNaアルコキシドによるAAmの転位重合で，式(3)のように枝にポリ-β-アラニンを含むグラフト共重合体が生成するかどうかを検討した。

## 2. 実験

### 2.1 試料

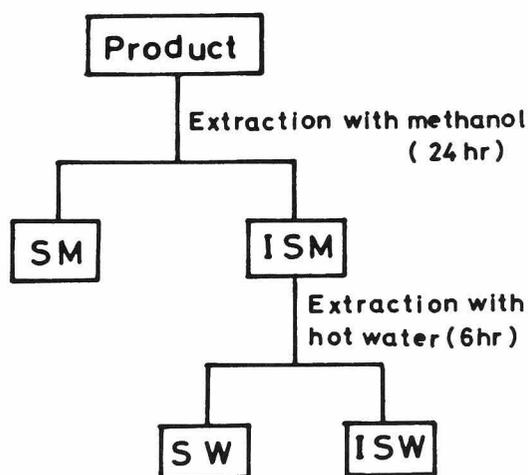
PVAは市販品(粘度平均重合度1830，残存アセチル基0.9%)を真空下に60℃で6時間乾燥して使用した。AAmは市販一級品を，メタクリルアミドおよびクロトンアミドは市販特級品を五酸化リン上で減圧下に3日以上乾燥して使用した。2,4-ジニトロフルオロベンゼンは市販特級品をそのまま使用した。ヘキサメチルホスホルアミド(HMPA)およびジメチルスルホキシド(DMSO)は水素化カルシウムにより脱水後，減圧蒸留し水分0.02%以下のものを使用した。

## 2.2 PVAのNa化

Na化剤として、PVAなどのヒドロキシポリマーのNa化剤として一般に使用されているジムシルNa，Naナフタレン，Naメトキシドの3種を使用した<sup>8)</sup>。ジムシルNaは金属NaとDMSOとを反応させて合成した。NaナフタレンはHMPA中で金属Naとナフタレンとを反応させて合成した。Naメトキシドは市販品（28%メタノール溶液）を使用した。PVAのNa化は，PVAのHMPAまたはDMSO溶液にこれらのNa化剤溶液を加え，攪拌下に30℃で30分反応させ，PVA分子鎖中の水酸基をNa化した。Naメトキシドの場合は減圧蒸留によりメタノールを除去した。

## 2.3 Na化PVAによるAAmの重合

Na化PVA溶液にAAmのHMPAまたはDMSO溶液を加え，攪拌下に60℃または95℃で3時間重合を行なった。反応後ベンゼンに反応溶液を加えて生成物を沈澱させ，ベンゼンによるソックスレー抽出を24時間行なって



**SM : Soluble in methanol**  
**ISM : Insoluble in methanol**  
**SW : Soluble in hot water**  
**ISW : Insoluble in hot water**

図1 生成物の分別

未反応 AAm および反応溶媒などを除去した。次いで、図 1 に示すような順序で抽出を行なって、グラフト共重合体を得た。まず、メタノールによるソックスレー抽出を 24 時間行ない、メタノール可溶性の AAm のホモポリマー (SM) を除去した。次いで、メタノール不溶部 (ISM) を熱水で 6 時間抽出し、熱水可溶部 (SW) と熱水不溶部 (ISW) とに分離した。熱水不溶部は高重合度の AAm のホモポリマーであった。熱水可溶部にグラフト共重合体が含まれることは、2.6 に述べる方法により確認された。

#### 2.4 生成ポリマーの含有率および転位率の測定

試料の一部を Kjeldahl 法により窒素分析し、試料に含まれる全窒素量よりポリマー中の AAm の量を求め、式(4)により熱水可溶部中の生成ポリマーの含有率を算出した。生成ポリマーには、AAm が転位重合して生成するポリ-β-アラニン  $\left[ \left( \text{CH}_2\text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{N} \right)_n \right]$  とビニル重合機構で生成するポリアクリルアミド  $\left[ \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH} \right)_n \right]$  の両成分が含まれるので、岡村らの方法<sup>9)</sup>により  $\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$  ビニル重合体に含まれる第一級アミドの窒素量を求め、式(5)により AAm の転位率を算出した。すなわち、試料を 40% 水酸化ナトリウム水溶液により加水分解し、発生するアンモニアを水蒸気とともに酸に吸収させ、酸の消費量から側鎖のアミド基の窒素量を求めた。

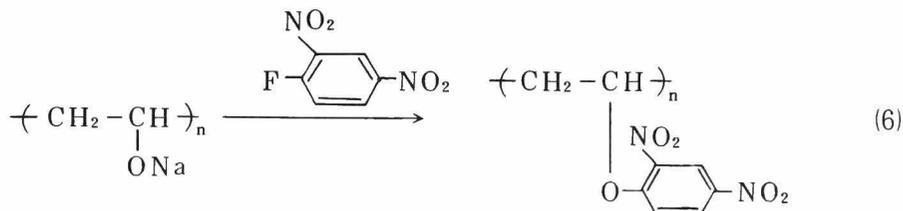
$$\text{生成ポリマー含有率}(\%) = \frac{\text{生成ポリマー量}}{\text{PVA量} + \text{生成ポリマー量}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{転位率}(\%) = \frac{\text{全窒素量} - \text{第一級アミド窒素量}}{\text{全窒素量}} \times 100 \quad (5)$$

#### 2.5 2,4-ジニトロフェニル化

PVA に結合した Na の反応性を検討するため、Na 化 PVA の 2,4-ジニトロフェニル化 [式(6)] を行なった。

すなわち、Na 化 PVA の HMPA 溶液に 2,4-ジニトロフルオロベンゼン

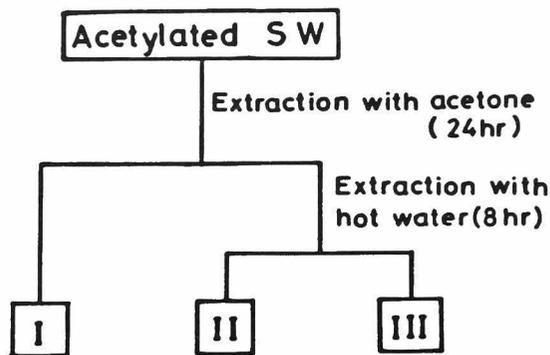


を加え、攪拌下に 95℃で 3 時間反応させた。反応後ベンゼンによるソックスレー抽出を 24 時間行ない、未反応試薬を除去した。2,4-ジニトロフェニル化度 (DNP 化度) は Kjeldahl 窒素分析法により測定した。

## 2.6 グラフト共重合体の確認

濁度測定による確認：測定装置はコタキ製作所製分子量分配測定装置 (NT-3 型) を使用した。セルは直径 7 cm, 高さ 11 cm の円筒型のものを使用し、マイクロビュレット, 温度計, ヒーター, サーミスタ用の小孔をもったゴム栓で密栓した。試料 16 ~ 40 mg を 90 ml の水に溶解し, 30℃と一定に保ちながら, 沈澱剤のアセトンマイクロビュレットから 50 ml/時の滴下速度で添加し, 濁度を測定した。

アセチル化による確認：2.3 で得られた熱水可溶部に含まれる水に可溶性の AAm のホモポリマーを除くため, 熱水可溶部をアセチル化した。アセチル化により PVA 成分は水に不溶性のポリ酢酸ビニルに変化するため, 水による抽出によってグラフト共重合体と AAm のホモポリマーとの分離が可能になる。アセチル化は, 1 部の試料を 10 部のピリジン・無水酢酸 (2 : 1 容積) 混液に入れ, 攪拌下に 100℃で 5 時間反応させた。<sup>10)</sup> 反応後, 溶液をエチルエーテル中に注入し, 生成した沈澱を分別後, エチルエーテルで 24 時間ソックスレー抽出し不純物を除去した。得られたアセチル化物を図 2 に示すような溶媒抽出により成分 I, II, III に分別し, 各成分の収率および含有窒素量を測定した。



**I : Soluble in acetone**  
**II : Soluble in hot water**  
**III : Insoluble in acetone and hot water**

図 2 アセチル化物の分別

## 2.7 IR スペクトル

島津製赤外分光光度計 ( IR - 430 型 ) を用い、臭化カリウム錠剤法で測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 ナトリウム化ポリビニルアルコールによるアクリルアミドの転位重合

#### 3.1.1 PVA の Na 化剤および温度の影響

ジムシル Na , Na ナフタレン , Na メトキシドの 3 種の Na 化剤により Na 化した PVA に , AAm 溶液を加えて種々の温度で重合を行なった。表 1 に示すように , AAm の重合率は温度による影響がほとんどなかった。図 1 に示した方法に従って , 生成物をメタノール可溶部 ( SM ) と不溶部 ( ISM ) に分別したところ , メタノール可溶部は温度の上昇とともに減少した。メタノール不溶部について熱水抽出を行なうと , 75℃ 以下でのメタノール不溶部はすべて熱水に溶解し , 95℃ では熱水可溶部 ( SW ) と不溶部 ( ISW ) とが約 8 : 2 の割合で得られた。

各成分の含有窒素量および IR スペクトルを測定した結果 , メタノール可溶

表 1 Na 化 P V A による A A m のアニオン転位重合に及ぼす Na 化剤および温度の影響<sup>a)</sup>

Na 化 剤	溶 媒	温度 (°C)	重合率 (%)	メタノール 可溶部(SM) 収 率 (%)	熱水可溶部 (SW)			熱水不溶部 (ISW) 収 率 (%)
					収率 (%)	生成ポリマー 含有率 (%)	転位率 (%)	
ジムシルNa	DMSO	4 0	5 3	6 9	3 1	1 1	5 9	0
		5 0	5 2	6 1	3 9	2 9	7 2	0
		6 0	5 2	4 9	5 1	4 5	9 1	0
		7 5	5 8	3 9	6 1	5 9	9 4	0
		9 5	5 7	—	8 4	6 9	9 7	1 6
Naナフタレン	HMPA	9 5	7 0	7	7 3	6 9	9 4	2 1
Naメトキシド <sup>b)</sup>	HMPA	9 5	6 2	1 3	7 1	6 6	9 5	1 6

a) PVA濃度：0.28 mol/l, Na/-OH：1.0, AAm濃度：0.88 mol/l (6 wt%), 3時間

b) Na/-OH：0.5

部および水不溶部は A A m のホモポリマーであることが確認された。メタノール可溶部は岡村<sup>3)</sup>が認めているように、オリゴマー程度の重合度のものであり(1%ギ酸溶液の30°Cの $\eta_{sp}/C = 0.06$ 程度)、水不溶部はメタノール可溶部に比べ $\eta_{sp}/C$ が10倍程度の高重合度のポリマーであることが分かった。水可溶部のIRスペクトルには、PVAおよび生成ポリマーによる特性吸収が認められることから、水可溶部にはグラフト共重合体が含まれることが考えられる。各温度で得られた水可溶部の生成ポリマー含有率およびAAmの転位率は表1のように求められた。これらはいずれも温度の上昇とともに増大し、Na化剤の種類による影響はほとんどなかった。高温ほど転位率が高くなるのは、ビニル重合よりも転位重合における活性化エネルギーが大きく<sup>3)</sup>、低温では転位重合が起こりにくいと思われる。

### 3.1.2 Na化度の影響

種々のNa化度のPVAを調製するため、PVA溶液に各種濃度のNa化剤を加えると、溶液は直ちに粘稠になり、Na化度(以下Na/-OHと略記)を増加させるほどゲル状の折出物が器壁に多く付着した。このように、Na化PVA

はHMPAやDMSOに不溶性であるが、AAm溶液を加えて反応させると、溶液は再び均一となった。

Na化度の異なるPVAにAAm溶液を加え、60℃および95℃で重合を行った。図3に示すように、重合率はNa化度の増加とともに増大し、Na化

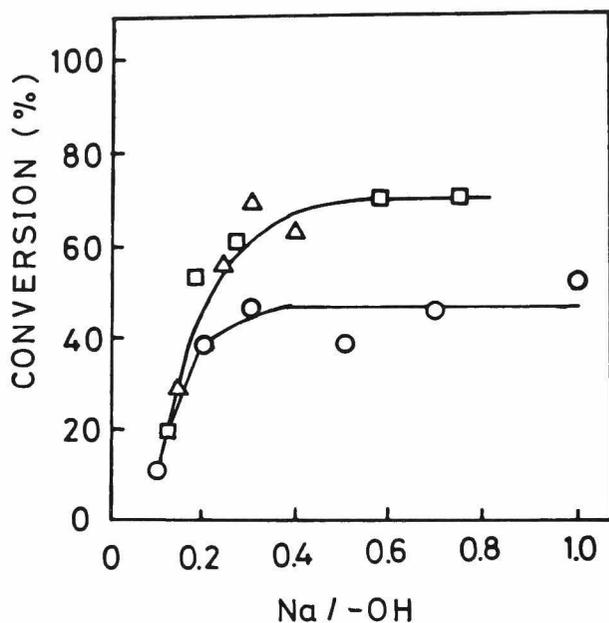


図3 重合率に及ぼすNa化度と温度の影響

[PVA濃度：0.28 mol/l, AAm濃度：0.88 mol/l (6 wt%), 3時間] 温度(かっこ内はPVAのNa化剤)：  
 (□) 95℃(Naナフタレン)；(△) 95℃(Naメトキシド)；  
 (○) 60℃(ジムシルNa)

度約0.3以上ではほぼ一定値を示した。得られた生成物からAAmのホモポリマーを除去し、水可溶部を得た。図4に示すように、水可溶部中の生成ポリマー含有率および転位率は、Na化度の増加とともに増大し、95℃ではNa化度約0.3以上ではほぼ一定値を示した。Na化度が大きいほど転位率が增大するのは、Naイオンに対するAAm極性基の錯体形成能力が、触媒濃度が高いほど大きくなるためであると説明されている。<sup>3)注)</sup>

95℃の場合、Na化度約0.3以上で転位率が95%以上の高い値を示すこと

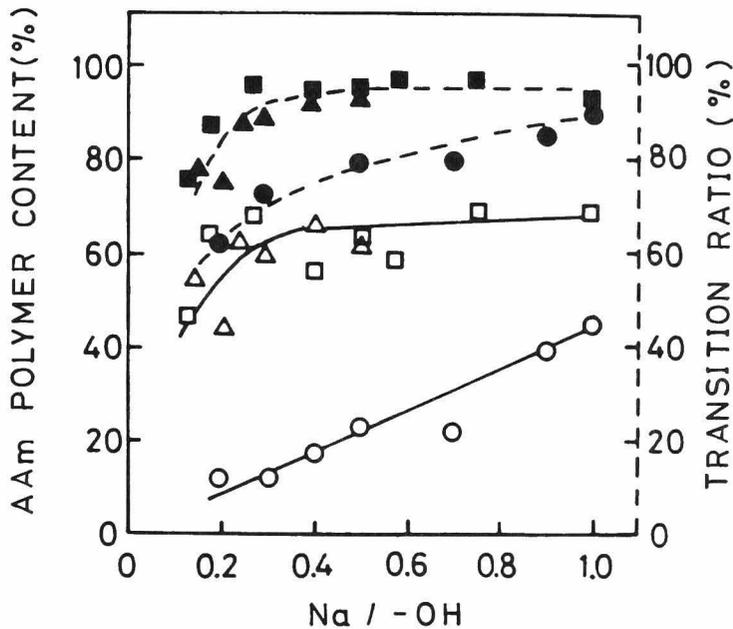


図4 生成ポリマー含有率（白印）および転位率（黒印）に及ぼすNa化度と温度の影響〔条件は図3と同じ〕  
 温度（かっこ内はPVAのNa化剤）：  
 (□, ■) 95℃(Naナフタレン)；(△, ▲) 95℃(Naメトキシド)；(○, ●) 60℃(ジムシルNa)

から、第一級アミド基が転位ポリマーの末端にのみ存在すると仮定すると、生成ポリマーの重合度は約20となる。この値とNa化度より見かけの生成ポリマー含有率を求め、上記の実測の含有率との比から、結合Naの見かけの開始剤効率を計算した。この値は2~4%となり、PVAの基本単位100個当たり、約1本の枝ポリマーが結合したことになる。

PVAに結合したNaの反応性を低分子化合物との反応によって調べるため、実験の項で述べた方法によりNa化PVAの2,4-ジニトロフェニル化(DNP化)を行なった。図5に示すように、DNP化度はPVAのNa化度の増加とともに増大し、Na化度約0.4以上で一定値を示した。DNP/Naで表わされる結合Naの反応率は、Na化度とともに100%から26%へと減少した。

このように、Na化度が大きいと結合Naの反応性が低下するのは、高Na化

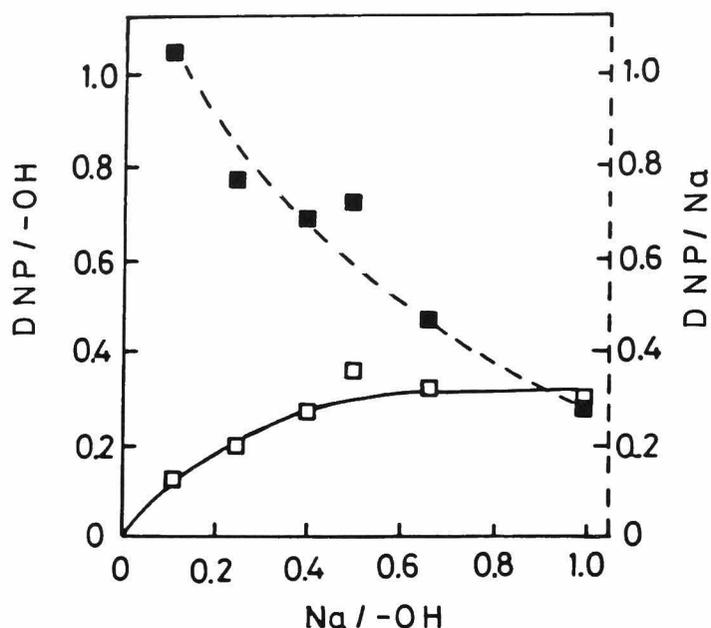


図5 DNP化度(白印)および結合Naの反応率(黒印)に及ぼすNa化度の影響  
 [PVA濃度: 0.28 mol/l, 2,4-ジニトロフルオロベンゼン濃度: 1.0 mol/l, 95℃, 3時間]

度では分子間または分子内である程度会合した状態にあるため, 結合Naが反応しないためと考えられる。

### 3.1.3 モノマーの種類の影響

ジムシルNaによりNa化度を0.5としたPVAに, AAmのメチル置換体であるメタクリルアミド(MAAm)およびクロトンアミド(CAm)のDMSO溶液を加え, 60℃で重合を行なった。表2に示すように, MAAm, CAmmは, AAmに比べ重合率, 水可溶部中の生成ポリマー含有率および転位率のいずれも低い値を示した。これはメチル基の導入によりアミドプロトンが転位しにくくなること, ならびにアミドイオンが付加しにくくなることによるものと考えられる。この結果は, これらのモノマーの単独重合と一致している。<sup>11)</sup>

表2 Na化PVAによるAAmおよびそのメチル置換体の  
アニオン転位重合<sup>a)</sup>

モノマー	重合率 (%)	生成ポリマー 含有率 (%)	転位率 (%)
AAm	3.7	2.3	7.9
MAAm	0.7	4	6.7
CAM	0.4	2	5.8

a) PVA濃度：0.28 mol/l, Na<sup>-</sup>/OH：0.5,  
モノマー濃度：0.88 mol/l (6~7wt%), 60℃,  
3時間

### 3.2 グラフト共重合体の分離と確認

Na化PVAによるAAmの転位重合で生成した成分のうち、メタノールに不  
溶で、熱水に可溶性成分(SW)に、グラフト共重合体が存在するかどうかを  
確認し、またこれを分離するために、水可溶部の濁度滴定およびアセチル化を  
行なった。

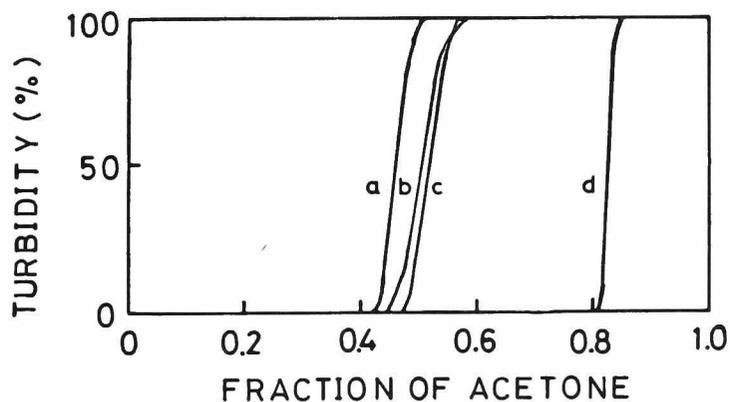


図6 水-アセトン系における水可溶部の濁度滴定曲線  
(a)Na化PVA ; (b)水可溶部 (生成ポリマー含有率11%) ;  
(c)水可溶部 (生成ポリマー含有率17%) ; (d)AAmのホ  
モポリマー (Naメトキシドにより, トルエン中, 100  
℃で合成)

### 3.2.1 濁度滴定による確認

Na化PVA，水可溶部およびAAmのホモポリマーの濁度滴定曲線を図6に示した。水可溶部はPVAとホモポリマーとの中間的な溶解性を示すことから，グラフト共重合体を含むことが考えられる。

### 3.2.2 アセチル化による分離と確認

まず，PVAとAAmのホモポリマーの同量の混合物をアセチル化し，図2に示した方法で分別抽出を行なった。アセトンに可溶性成分Ⅰにはポリ酢酸ビニルが，アセトンに不溶性で，熱水に可溶性成分ⅡにはAAmのホモポリマーのみが得られた。また，AAmのホモポリマーはアセチル化されないことを確認した。

3.1.1で得られた水可溶部をアセチル化し，生成物を図2のように分別した。各成分の収率と含有窒素量を測定し，その結果を表3に示した。アセチル化に

表3 各種温度で生成した水可溶部のアセチル化と分別<sup>a)</sup>

温度 (°C)	生成ポリマー 含有率 (%)	アセチル化による 重量増加率 (%)	Ⅰ		Ⅱ		Ⅲ	
			収率 (%)	N <sup>b)</sup> (%)	収率 (%)	N <sup>b)</sup> (%)	収率 (%)	N <sup>b)</sup> (%)
40	11	45	43	0.9	3	—	54	1.4
60	45	31	11	0.5	32	17.8	57	1.2
75	59	—	11	—	44	18.5	45	5.5
95	66	22	7	1.7	49	19.1	44	3.0

a) 水可溶部の生成条件は表1と同じ

b) AAmホモポリマーのN(%)：19.4

よる重量増加率は反応温度が高いほど減少した。従って，ポリ酢酸ビニルと考えられる成分Ⅰの収率は，高温ほど減少することが分かる。逆に，AAmのホモポリマーと考えられる成分Ⅱの収率は，高温ほど増大した。アセトンにも熱水にも溶解しないことから，真のグラフト共重合体のアセチル化物と考えられる成分Ⅲは，いずれの温度でも全体の約1/2を占め，高温ほど含有窒素量が増大した。

また，3.1.2で得られた水可溶部をアセチル化し，分別した成分について同

様の測定を行ない、その結果を表4に示した。低Na化度では、成分Ⅱの収率が小さく、成分Ⅲの収率が大きいこと、および成分Ⅲの含有窒素量はNa化度にかかわらずほぼ一定であることから、AAmのグラフト効率は低Na化度ほど大きいことが分かった。

表4 Na化度の異なるPVAで生成した水可溶部のアセチル化と分別<sup>a)</sup>

Na/-OH	生成ポリマー含有率 (%)	アセチル化による重量増加率 (%)	I		II		III	
			収率 (%)	N <sup>b)</sup> (%)	収率 (%)	N <sup>b)</sup> (%)	収率 (%)	N <sup>b)</sup> (%)
0.1	1.6	7.0	1.4	1.9	2	—	8.4	1.8
0.4	1.7	6.5	2.3	0.9	4	—	7.3	1.6
0.7	4.4	3.0	1.6	0.4	3.1	19.2	5.3	0.7
0.8	4.3	2.6	2.3	—	3.3	—	4.4	0.9
1.0	4.5	3.1	1.1	0.5	3.2	17.8	5.7	1.2

a) 水可溶部の生成条件は図3と同じ(反応温度60℃)

b) AAmのホモポリマーのN(%): 19.4

各成分のIRスペクトルを図7に示した。成分ⅢのIRスペクトルには、 $1740\text{ cm}^{-1}$ にポリ酢酸ビニルのカルボニル基による吸収、および $1650\text{ cm}^{-1}$ 、 $1540\text{ cm}^{-1}$ 付近に生成ポリマーの第一級および第二級アミド基による吸収が認められることから、この成分はグラフト共重合体のアセチル化物であることが明らかになった。また、成分ⅠのIRスペクトルは成分Ⅲと同様の吸収を示すことから、成分Ⅰにはポリ酢酸ビニルの他に、グラフト共重合体が含まれることが分かった。成分ⅡのIRスペクトルは、 $1740\text{ cm}^{-1}$ にカルボニル基による吸収がわずかに認められる以外は、ホモポリマーのものとほぼ一致した。また、成分Ⅱの含有窒素量がホモポリマーの値に近いことから、この成分はほぼAAmのホモポリマーであると言える。それ故、成分Ⅱの生成量を差し引いて、水可溶部の生成ポリマー含有率を計算すると、この値は40～95℃の範囲で、温度の上昇とともに7%から27%に増加し、またNa化度にかかわらず、60℃では11～14%、95℃では25～27%とほぼ一定の値が得ら

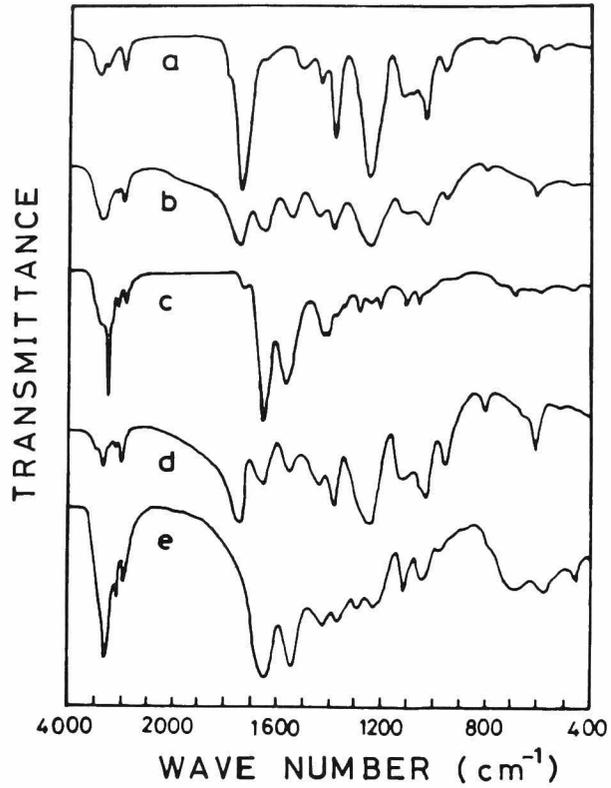


図7 アセチル化した水可溶部の分別で得られる各成分の I R スペクトル (水可溶部の生成ポリマー含有率 66%)  
 (a)アセチル化 P V A ; (b) I ; (c) II ; (d) III ; (e) AAm のホモポリマー

れた。

以上の結果から，Na 化 P V A により AAm の転位重合を行なうと，グラフト共重合体が生成することが明らかになった。

## 文 献

- 1) D. S. Breslow, G. E. Hulse, and A. S. Matlack: J. Am. Chem. Soc., 79, 3760 (1957)
- 2) N. Ogata: Makromol. Chem., 40, 55 (1960)
- 3) 中山博之, 東村敏延, 岡村誠三: 高化, 23, 439 (1966)
- 4) J. D. Glickson and J. Applequist: Macromolecules, 2, 628 (1969)
- 5) 正本順三, 山口惟孝, 小林秀彦: 織学誌, 25, 533 (1969)
- 6) S. Dabi and A. Zilkha: Eur. Polym. J., 13, 545 (1977)
- 7) H. Tani, N. Oguni, and T. Araki: Makromol. Chem., 76, 82 (1964)
- 8) 例えば, S. Sasson and A. Zilkha: Eur. Polym. J., 5, 315 (1969)
- 9) 中山博之, 東村敏延, 岡村誠三: 高化, 23, 433 (1966)
- 10) G. N. Richards: J. Appl. Polym. Sci., 5, 539 (1961)
- 11) 米沢貞次郎, 清水瀨, 加藤博史, 福井謙一: 日化, 87, 20 (1966)

注) 最近, 第一級アミドはビニル重合によるのではなく, 枝分かれした転位重合物の末端基であるという結果が示されている。

鈴木俊光, 村上好成, 東瀬野克之, 渡部良久, 武上善信: 高分子学会予稿集, 28, No 1, 85 (1979)

## 第6章 レーヨン繊維に対するアクリルアミドの転位 グラフト重合

### 要 旨

Li, NaおよびKメトキシドによりメタル化されたレーヨン繊維に, アクリルアミド(AAm)を反応させ, AAmの転位グラフト重合を試みた。生成物を加水分解すると $\beta$ -アラニンが得られることから, AAmの転位重合体であるポリ- $\beta$ -アラニンが生成ポリマーに含まれることを確認した。転位成分のグラフト率は全グラフト率の1/2以下の値を示し, これらは一定のメタル化度において極大値を示した。極大値はレーヨンの膨潤度の増大, 溶媒の誘電率の低下および金属の電気陰性度の低下とともに増加した。また, グラフトレーヨン繊維は伸長回復率およびカチオン染料による染色性の向上が認められた。

### 1. 緒 言

前章では, Na化ポリビニルアルコールの存在下でアクリルアミド(AAm)のアニオン重合を行なうと, グラフト共重合体を得られ, 枝ポリマーにはAAmの転位重合体であるポリ- $\beta$ -アラニン(3-ナイロン)が含まれることを明らかにした。従って, ポリビニルアルコールと同様に水酸基をもつポリマーであるセルロースからも, グラフト共重合体を得られることが期待される。

セルロースの改質を目的として, セルロースにポリアミドをグラフトさせた研究は少ない。Rogovin<sup>1)</sup>は, セルロースに $\omega$ -アミノエナント酸クロリドや $\epsilon$ -カプロラクタムをグラフト重合させ, 枝ポリマーの重合度が6~10程度のポリアミドグラフトセルロースを合成した。またAvnyらは, アルカリメタル化酢酸セルロースにアミノ酸のN-カルボキシ無水物を重合させる方法<sup>2)</sup>およびアジピン酸クロリドと1,6-ヘキサンジアミンとを交互に反応させる方法<sup>3)</sup>によりグラフト共重合体を得た。

本研究では, AAmの転位重合による3-ナイロングラフトセルロースの生成を目的とし, セルロースとしてレーヨン繊維を用い, AAmのグラフト重合を

試みた。AAm濃度，メタル化度，温度などの重合条件が全グラフト率および転位成分のグラフト率に及ぼす影響を検討し，さらに生成したグラフト繊維の性質についても検討を加えた。

## 2. 実験

### 2.1 試料

レーヨン繊維は第4章と同様に，AAmは第5章と同様に精製したものを用いた。溶媒のメタノール，ジメチルスルホキシド(DMSO)，ジメチルホルムアミド(DMF)，ヘキサメチルホスホルアミド(HMPA)は第1章と同様に精製し，水分0.05%以下のものを使用した。ピリジン，クロロベンゼン，0-ジクロロベンゼン，テトラクロロエチレン，トルエン，1,1,2,2-テトラクロロエタン，0-クロロアニリン，ニトロベンゼンは市販特級品の水分0.05%以下のものをそのまま使用した。

### 2.2 繊維のメタル化反応

水またはDMSO膨潤レーヨン繊維のメタル化およびメタル化度の測定は，第4章と同様の方法で行なった。

### 2.3 アニオングラフト重合

メタル化レーヨン繊維にAAm溶液30mlを加え，窒素雰囲気下に60℃で攪拌しながら反応させた。反応後1%酢酸水溶液を加えて重合を停止し，約12時間水洗した。次いで75～80℃の熱水中に24時間浸漬してホモポリマーを抽出した。全グラフト率はKjeldahl法により測定された試料中の全窒素量から算出した。AAmの枝ポリマーの中の，転位重合した割合を示す転位率を前章と同じ方法で求め，式(1)より転位成分のグラフト率を算出した。

$$\text{転位成分のグラフト率(\%)} = \frac{\text{3-ナイロン量}}{\text{レーヨン量}} \times 100 = \text{グラフト率} \times \frac{\text{転位率}}{100} \quad (1)$$

## 2.4 $\beta$ -アラニンの確認<sup>4)</sup>

試料に50%硫酸水溶液を加え、105℃で10時間加水分解し、水酸化バリウム水溶液により溶液を中和した。生成する硫酸バリウムを濾別後、濾液を濃縮して分解物を得た。分解物に $\beta$ -アラニンが含まれることは薄層クロマトグラフィー(TLC)法で確認した。TLCはMerck製シリカゲル薄層板を使用し、展開剤にクロロホルム・メタノール・17%アンモニア水溶液(2:2:1容積)混液、発色剤にニンヒドリンを用いて行なった。

## 2.5 グラフト繊維の試験

### 2.5.1 機械的性質

東洋ボールドウィン製テンシロン(UTM-Ⅲ形)を用い、試料長2cm、温度20℃、相対湿度65%で強伸度、初期弾性率、伸長回復率などの機械的性質を測定した。20回の平均値を測定値とした。

### 2.5.2 染色性<sup>5)</sup>

染料として、3-ナイロンに対する染色性が良好なカチオン染料のAstrazon Red GTLを用い、染料濃度3wt%、pH4、浴比1:100、100℃、1時間で染色を行なった。ソーピングはラウリル硫酸ナトリウム水溶液により100℃、1時間行なった。

## 3. 結果および考察

### 3.1 グラフト共重合体の分離

メタル化レーヨンにAAmをアニオングラフト重合させた場合、生成するAAmのグラフトおよびホモポリマーにはポリアクリルアミドとポリ- $\beta$ -アラニン(3-ナイロン)の両成分が含まれる。そこでグラフト共重合体とホモポリマーとの分離を次のように行なった。まず、75~80℃の熱水中にグラフトレーヨンを24時間浸漬し、熱水に溶解するホモポリマーを抽出した。次いで3-ナイロンの溶媒<sup>6)</sup>である50%フェノール水溶液により100℃で2時間抽出し、水抽出後とフェノール水溶液抽出後の試料重量を比較した。重量

増加率 3 ~ 24 % の試料で両者はほぼ同じ値を示し、グラフト重合の際に生成するホモポリマーは、熱水抽出により溶出されることが分かった。これはホモポリマーの分子量が小さいためと思われる。

グラフト重合で生成するポリマー中に 3 - ナイロンが存在することを、グラフト繊維およびホモポリマーの加水分解物の TLC により確認した。生成ポリマーの加水分解物を展開後、ニンヒドリンで発色させると、 $\beta$  - アラニン特有の濃紫色のスポットが現われ、 $R_f$  値 ( 移動率 ) は  $\beta$  - アラニンの標準試料と一致した。

### 3.2 グラフト重合に及ぼす各種条件の影響

#### 3.2.1 溶媒および Na 化度の影響

AAm の転位重合では、芳香族系の低誘電率の溶媒ほど転位率が大きいことが明らかにされている。<sup>7)</sup> しかし、これらの溶媒は AAm の溶解度が小さい。そこで AAm の溶解度が大きく、また高重合度の転位ポリマーを生成することが知られているピリジンを、これらの溶媒に混合して AAm を溶解し、グラフト重合を試みた。

Na 化度の異なるレーヨンに、AAm の各種溶液を加え、反応を行なった。溶媒として、0 - ジクロロベンゼン・ピリジン ( 1 : 1 容積 )、クロロベンゼン・ピリジン ( 1 : 1 容積 )、ピリジン、HMPA、DMF および DMSO を用いた。全グラフト率と Na 化度との関係を図 1 に示した。第 4 章で述べたアクリロニトリル、メタクリル酸メチルのグラフト重合の場合と同様、いずれの溶媒においても、ある Na 化度の値において全グラフト率は極大を示した。極大グラフト率は 0 - ジクロロベンゼン・ピリジン ( 1 : 1 容積 )  $\geq$  クロロベンゼン・ピリジン ( 1 : 1 容積 )  $\geq$  ピリジン  $>$  DMF  $>$  HMPA  $>$  DMSO の順に減少し、溶媒の誘電率が小さいほど極大グラフト率が増加することが分かった。

低誘電率の溶媒中での AAm のグラフト重合を検討するため、AAm 濃度の低いところで反応を行なった。全グラフト率および転位成分のグラフト率と溶媒の誘電率との関係を図 2 に要約した。誘電率が低いほど、グラフト率が大き

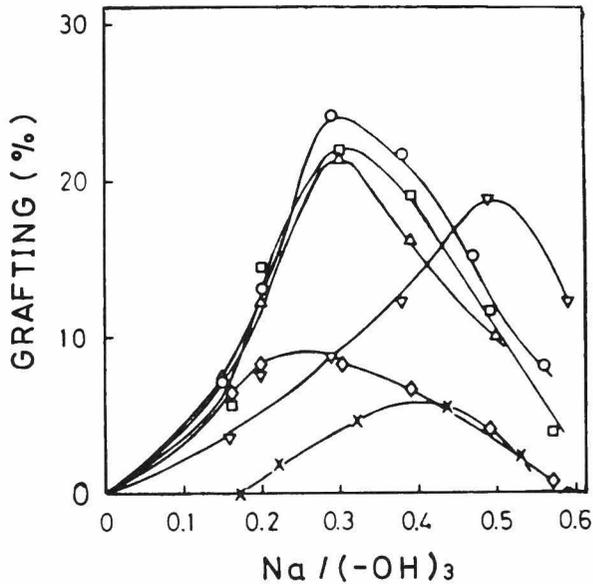


図1 全グラフト率に及ぼす溶媒とNa化度の影響  
 [AAm濃度：30 wt%，60℃，4時間]  
 (○)0-ジクロロベンゼン・ピリジン(1:1容積)；  
 (□)クロロベンゼン・ピリジン(1:1容積)；(△)ピ  
 リジン；(◇)HMPA；(▽)DMF；(×)DMSO

くなることが分かる。

このように溶媒の誘電率が低いほどグラフト率が高くなるのは、AAmと溶媒との親和性が低誘電率溶媒より高誘電率溶媒の方が大きいことから、レーヨン繊維とAAmとの親和性は逆に低誘電率溶媒の方が大きく、グラフト重合しやすくなるためと説明される。

この結果から、溶媒として、AAmの溶解性が良く、また高いグラフト率のポリマーが得られる0-ジクロロベンゼン・ピリジン(1:1容積)混液を以下の実験に用いた。

### 3.2.2 レーヨン繊維の膨潤剤およびAAm濃度の影響

レーヨン繊維の膨潤剤として、第4章と同様に水およびDMSOを用い、水で膨潤した場合には繊維中の水をメタノールに置換した。

水およびDMSOで膨潤後Na化し、Na化度を約0.30としたレーヨンに、

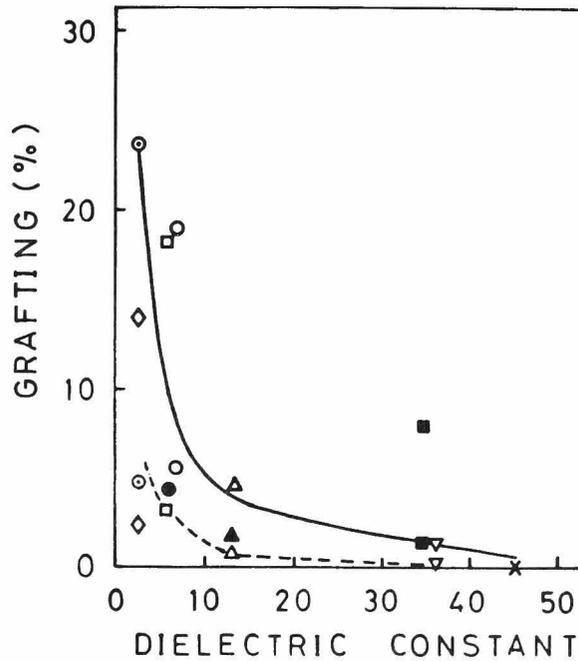


図2 全グラフト率（実線）および転位成分のグラフト率（破線）  
に及ぼす溶媒の影響

[Na/(-OH)<sub>3</sub> : 0.14, AAm濃度 : 5 wt%, 100℃, 1時間] 溶媒（かっこ内は誘電率）：(◇)トルエン(2.2)；  
(⊙)テトラクロロエチレン(2.4)；(□)クロロベンゼン  
(5.7)；(●)1,1,2,2-テトラクロロエタン(5.8)；  
(○)0-ジクロロベンゼン(6.8)；(△)ピリジン(12.3)；  
(▲)0-クロロアニリン(13.4)；(■)ニトロベンゼン  
(34.8)；(▽)DMF(36.7)；(×)DMSO(45.0)

各種AAm濃度の0-ジクロロベンゼン・ピリジン(1:1容積)溶液を加え、グラフト重合を行なった。全グラフト率および転位成分のグラフト率とAAm濃度との関係を図3に示した。全グラフト率はAAm濃度とともに増加し、水膨潤後メタノール置換したレーヨンよりDMSO膨潤レーヨンの方が大きい値を示した。これはDMSOによるレーヨンの膨潤度が大きいため、AAmが繊維内へ拡散しやすいためと考えられる。転位成分のグラフト率は、両者ともほぼ同程度の低い値を示した。

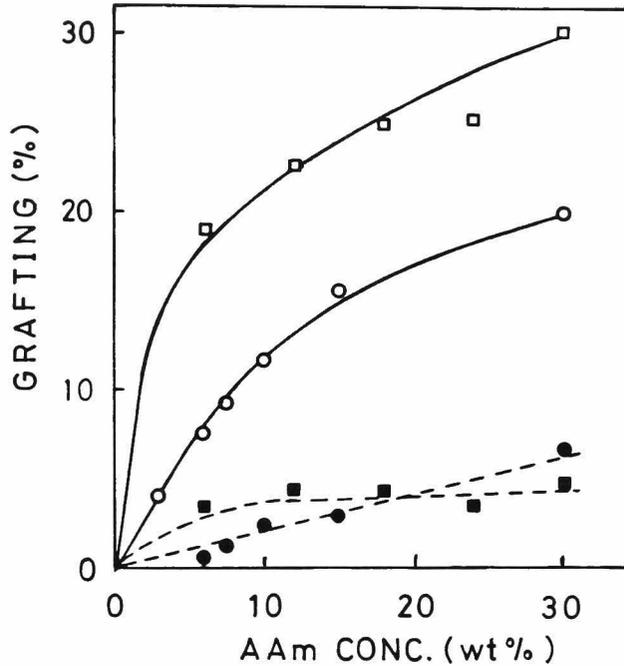


図3 全グラフト率（白印）および転位成分のグラフト率（黒印）  
 に及ぼす膨潤剤とAAm濃度の影響  
 [Na/(-OH)<sub>3</sub> : 0.30, 溶媒 : 0-ジクロロベンゼン・  
 ピリジン (1 : 1容積), 60℃, 4時間]  
 (○, ●)水-メタノール ; (□, ■)DMSO

次にNa化度の異なるレーヨンを用いてグラフト重合を行ない、膨潤剤の影響を検討した。全グラフト率および転位成分のグラフト率とNa化度との関係を図4に示した。第4章で述べたメタクリル酸メチルの場合と同様、グラフト率が極大を示すNa化度は、水膨潤後メタノール置換したレーヨンよりDMSO膨潤レーヨンの方が高かった。膨潤度の大きいDMSO中では、Na化水酸基間の相互作用が小さく、高Na化度でグラフト率が低下すると説明できる。

### 3.2.3 アルカリ金属および温度の影響

アルカリ金属の影響 — アルカリ金属としてNaの他にKおよびLiを用い、AAmのグラフト重合を検討した。図5に示すように、金属の電気陰性度が小さい方が極大グラフト率は増加した。しかし、第4章のアクリロニトリルのグ

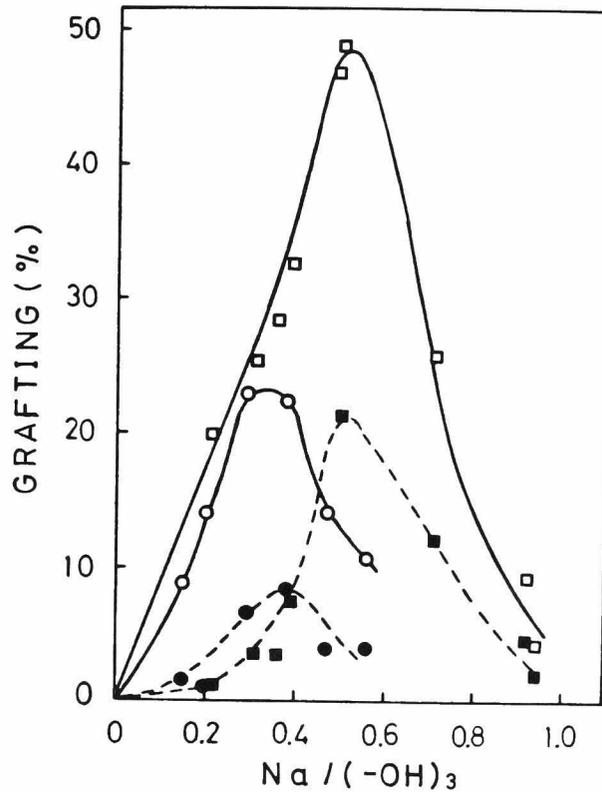


図4 全グラフト率（白印）および転位成分のグラフト率（黒印）  
 に及ぼす膨潤剤とNa化度の影響  
 [AAm濃度：30 wt%，溶媒：0-ジクロロベンゼン・  
 ピリジン（1：1容積），60℃，4時間]  
 (○, ●)水-メタノール；(□, ■)DMSO

ラフト重合でも見られたように，電気陰性度の大きいLiでは高メタル化度でも極大グラフト率が小さかった。これはLiでは電気陰性度が大きく，またイオン半径が小さいため，酸素とLiの結合力が大きいためと考えられる。

温度の影響 — 反応温度を60～100℃の範囲で変化させてグラフト重合を行なった。図6に示すように，反応温度が高いほど全グラフト率および転位成分のグラフト率は短時間で飽和値に達し，飽和値は温度の上昇とともに増加した。

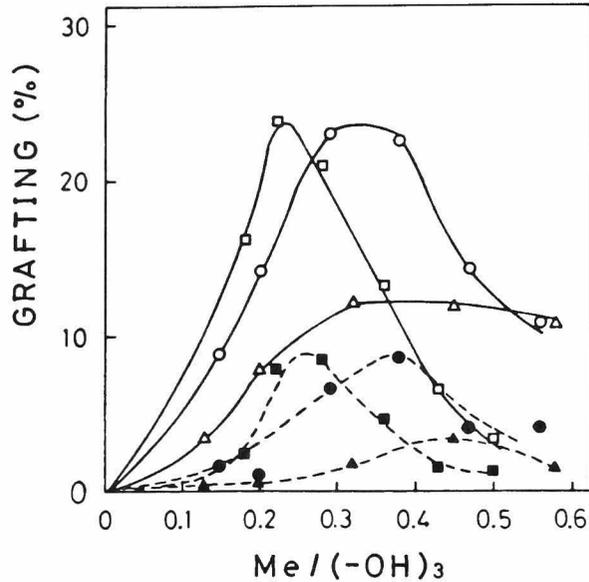


図5 全グラフト率（白印）および転位成分のグラフト率（黒印）  
 に及ぼすアルカリ金属とメタル化度の影響  
 [AAm濃度：30 wt%，溶媒：0-ジクロロベンゼン・  
 ピリジン（1：1容積），60℃，4時間]  
 (△, ▲)Li；(○, ●)Na；(□, ■)K

### 3.2.4 ラジカル重合禁止剤の影響

ラジカル重合禁止剤がグラフト率に及ぼす影響を検討した。禁止剤としてはN-フェニル-β-ナフチルアミンを用いた。図7に示すように，N-フェニル-β-ナフチルアミンを加えても全グラフト率はほとんど変化がなく，ラジカル機構によるグラフト重合が起こっていないことが分かった。

### 3.3 グラフト繊維の性質

グラフト繊維の機械的性質と染色性を検討した。表1に示したように，強度および伸度はグラフト率11%でやや大きくなった。また，初期弾性率はグラフト率の増加とともに減少した。5%伸長時の伸長回復率は，グラフト率の増加とともにいくらか増大する傾向が認められた。

次に，グラフト繊維の染色性を検討した。比較のため，ラジカル重合法によっ

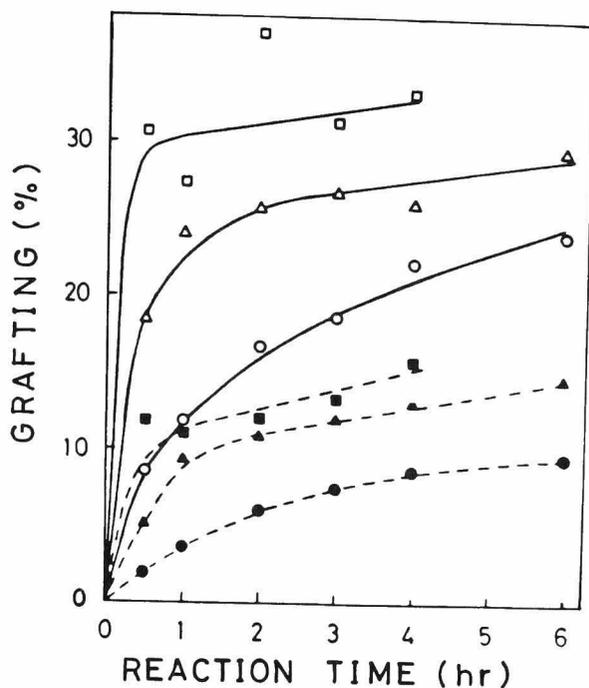


図 6 全グラフト重合速度(白印)および転位成分のグラフト重合速度(黒印)に及ぼす温度の影響  
 [Na/(-OH)<sub>3</sub> : 0.33, AAm濃度 : 30 wt%, 溶媒 : 0-ジクロロベンゼン・ピリジン (1:1容積)]  
 (□, ■) 100°C; (△, ▲) 80°C; (○, ●) 60°C

表 1 グラフト繊維の機械的性質<sup>a)</sup>

グラフト率 (%)	強度 (g/d)	伸度 (%)	初期弾性率 (g/d)	伸長回復率 (%)	
				5%伸長	10%伸長
0	1.7	1.8	4.5	6.7	4.4
1.1	1.8	2.0	4.5	7.3	4.3
2.2	1.5	1.8	4.1	6.9	4.3
2.9	1.5	1.8	3.7	7.4	4.5

a) 20°C, 65% RH

てAAmをグラフト重合し、枝がポリアクリルアミドだけから成るグラフトレ  
 ーヨン繊維を作製した。表2に示したように、アニオン重合法によるグラフト

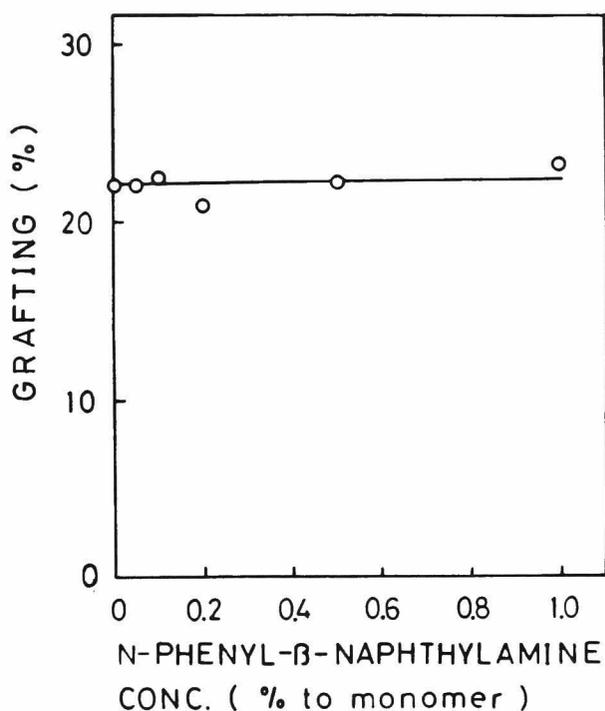


図7 AAmのグラフト重合に及ぼすN-フェニル-β-ナフチルアミンの影響  
 [Na/(-OH)<sub>3</sub> : 0.30, AAm濃度 : 3.0 wt%, 溶媒 : 0-ジクロロベンゼン・ピリジン (1 : 1容積), 60℃, 4時間]

表2 グラフト繊維の染色性<sup>a)</sup>

グラフト重合法	グラフト率 (%)	転位率 (%)	染色性
—	0	—	中色
ラジカル	1.8	—	淡色
アニオン	1.9	2.0	濃色
アニオン	1.9	4.0	濃色

a) 染料 : Astrazon Red GTL, 染料濃度 : 3%, pH 4, 100℃, 1時間

繊維はラジカル重合法によるものに比べ、カチオン染料に対する染色性の向上が認められた。これはアニオン重合法で得られたグラフト繊維の枝ポリマーに含まれる、AAm が転位重合して生成する $\beta$ -ナイロン成分がカチオン染料に良く染まるためと考えられる。

このように、アニオン重合法でAAm をグラフト重合させたレーヨン繊維は、伸長回復率およびカチオン染料による染色性の向上が認められた。

## 文 献

- 1) Z. A. Rogovin: J. Polym. Sci., Part C., No.37, 221 (1972)
- 2) Y. Avny, S. Migdal and A. Zilkha: Eur. Polym. J., 2, 355 (1966)
- 3) Y. Avny, Z. Gur-Arieh and A. Zilkha: Israel J. Chem., 9, 149 (1971)
- 4) 中山博之, 東村敏延, 岡村誠三: 高化, 23, 433 (1966)
- 5) 正本順三, 大泉千尋, 小林秀彦: 織学誌, 26, 343 (1970)
- 6) 正本順三, 金子洋子, 笹栗騏一郎, 小林秀彦: 織学誌, 25, 525 (1969)
- 7) 中山博之, 東村敏延, 岡村誠三: 高化, 23, 439 (1966)

## 第7章 各種セルロース繊維に対するアクリルアミド の転位グラフト重合

### 要 旨

各種セルロース繊維をアルカリ金属メトキシドによりメタル化し、これにアクリルアミド(AAm)をグラフト重合させた。セルロースのメタル化反応では、繊維の膨潤度が大きいほど、すなわち結晶性が低下するほどメタル化度は増加した。従って、各種セルロース繊維のメタル化反応の見かけの平衡定数は、綿<レーヨン<非晶セルロースの順に増大した。メタル化セルロースに対するAAmのグラフト重合においても、セルロース繊維の結晶性が低下するほどグラフト重合が起こりやすく、全グラフト率は綿<レーヨン<非晶セルロースの順に増加した。生成物がグラフト共重合体であることは、IRスペクトルおよび薄層クロマトグラフィーにより確認された。

### 1. 緒 言

繊維へのグラフト重合では、繊維の結晶性がグラフト重合に影響を及ぼすことが知られている。例えば、井手<sup>1)</sup>は熱処理によって結晶化度を变化させたPVA膜へ、セリウム塩によりメタクリル酸メチルをグラフト重合させると、結晶化度の増大とともにグラフト率が低下することを明らかにした。桜田ら<sup>2)</sup>は種々の結晶化度をもつセルロース繊維へのスチレンの $\gamma$ 線グラフト重合において、グラフト率は幹ポリマーの結晶化度に支配され、結晶化度の高い木綿でグラフト率が最も低いことを報告した。この他、膨潤処理や延伸によって繊維の結晶化度を变化させ、グラフト重合に及ぼす結晶化度の影響を検討した報告がある。

本論文においても、ナイロンやレーヨン繊維を膨潤処理すると、メタル化度およびグラフト率が增加することを前章までに明らかにしてきた。本章では、綿布およびアセテート繊維のアルカリケン化によって得られる非晶セルロース繊維を用いて、アクリルアミド(AAm)の転位グラフト重合を行ない、第6章

で述べたレーヨン繊維の結果と併せて、グラフト重合に及ぼす繊維の結晶化度の影響を検討した。

## 2. 実験

### 2.1 試料

木綿はさらし木綿を 5 cm 四方，重さ約 0.3 g に裁断し，60℃で真空乾燥して用いた。アセテート繊維（帝人製，90 d - 30 フィラメント，酢酸価 53.9%，重合度 178）は重さ約 0.5 g のかせ状にし，60℃で真空乾燥して用いた。AAm は第 5 章と同様に精製して用いた。メタノール，ジメチルスルホキシド（DMSO），ジメチルホルムアミド（DMF）およびヘキサメチルホスホルアミド（HMPA）は第 1 章と同様に精製し，水分 0.05% 以下のものを使用した。その他の溶媒は，市販特級品の水分 0.05% 以下のものをそのまま使用した。

### 2.2 セルロースのメタル化

#### 2.2.1 綿布の膨潤処理

綿布約 0.3 g を DMSO 30 ml 中に浸漬し，60℃で 1 時間振とうして膨潤させた後，遠心分離で液を除いた。

#### 2.2.2 メタル化

膨潤処理綿布またはアセテート繊維をアルカリ金属メトキシドのメタノール溶液，メタノール・DMSO（1：1 容積）溶液，または DMSO 溶液 30 ml に浸漬し，振とうしながら 30℃で反応させた。メタル化度の測定は第 4 章と同様の方法で行なった。

### 2.3 アニオングラフト重合および生成物の測定

グラフト重合，全グラフト率および転位率の測定，および転位成分のグラフト率の算出はすべて第 6 章と同様に行なった。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 セルロースのメタル化

##### 3.1.1 綿布の膨潤およびアセテート繊維のケン化

綿布の膨潤 — 第4章で述べたレーヨン繊維の場合と同様、綿布のメタル化およびグラフト重合反応を円滑に進行させる目的で、異なる温度でDMSOなどによる綿布の膨潤処理を行なった。処理条件が膨潤度に及ぼす影響を表1に示した。DMSOによる綿布の膨潤度 $S_1$ は温度による変化がほとんどなかつ

表1 DMSOおよび水による綿布の膨潤度

膨潤溶剤	温度(℃)	膨 潤 度 ( % )		
		$S_1^{a)}$	$S_2^{b)}$	$S_3^{c)}$
DMSO	60	131	107	73
	80	130	101	88
	100	118	103	83
水	沸騰	154	—	50

a)  $S_1$  : 溶媒処理後の膨潤度

b)  $S_2$  : 溶媒処理後、メタノール・溶媒(1:1容積)混液に置換したときの膨潤度

c)  $S_3$  : 溶媒処理後、メタノールに置換したときの膨潤度

た。また、DMSO膨潤綿布をメタノール・DMSO(1:1容積)混液に浸漬したときの膨潤度 $S_2$  および布中の溶剤をメタノールに置換したときの膨潤度 $S_3$ は、 $S_1 > S_2 > S_3$ の順に低下した。これはDMSOに比べメタノールの膨潤力が小さいためである。

アセテート繊維のケン化 — アセテート繊維を無水メタノール中でNaメトキシドを用いてケン化すると、非結晶性セルロースを生成することはよく知られている。<sup>3)</sup> 従って、この方法による非晶セルロースの生成について検討した。

アセテート繊維を0.001~0.20 mol/lのNaメトキシド・メタノール溶液に浸漬し、30℃で24時間ケン化した後、酢酸価および繊維の重量減少を測定した。その結果メトキシド濃度0.01 mol/lではほぼ完全にケン化が起こ

り、繊維の重量減少も理論値とよく一致した。これよりアセテート繊維では、アルカリ金属メトキシドによるメタル化反応において、アセテート繊維のケン化と生成する非晶セルロースのメタル化とが同時に行なえ、メトキシド溶液の濃度変化はほとんど無視できることが分かった。

非晶セルロースは水分の存在で結晶化しやすいことが知られている<sup>3)</sup>。そこでメタル化およびアニオングラフト重合においても、使用する有機溶媒との接触によって結晶性の変化が起こるかどうかをX線写真で定性的に調べた。X線の測定は、日本電子製X線装置(DX-GE E型)を用い、X線出力35kV・15mA、試料-フィルム間距離50mm、2時間露出の条件で行なった。非晶セルロースをメタノールおよびDMSOに浸漬後、真空乾燥して測定したX線写真は、溶媒に浸漬する前の試料のものと全く変化がなく、これらの有機溶媒によって非晶セルロースは結晶化しないことが分かった。従って、無水のメタノール、DMSO中でのメタル化反応やその他の有機溶媒中でのグラフト重合において、非晶セルロースは結晶しないと考えられる。

### 3.1.2 Na化度に及ぼす溶媒の影響

DMSO膨潤綿布およびアセテート繊維を、表2の(I)~(IV)に示すような条件

表2 各種セルロースの平衡Na化度

試料	Naメトキシド		平衡Na化度 (mol/(-OH) <sub>3</sub> )
	濃度(mol/l)	溶媒	
(I)DMSO膨潤綿布	2.0	メタノール	0.55
(II) "	2.0	メタノール・DMSO (1:1容積)	1.16
(III) "	0.13	DMSO	1.34
(IV)アセテート繊維	2.0	メタノール	1.05

でNa化した。それぞれの場合のNa化度と反応時間との関係を図1に示した。(I)と(IV)はNa化速度が大きく、30分で平衡Na化度に達するが、(II)と(III)は2~4時間で平衡値に達することが分かる。これはメタル化浴にDMSOが含まれ

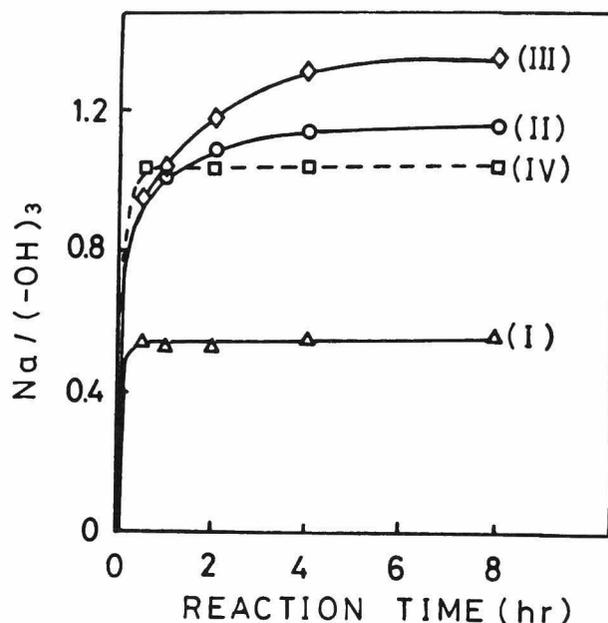


図1 Na化速度に及ぼす溶媒と繊維の種類の影響  
(記号および条件は表2に示す)

る場合は、溶液の粘性が増大するため平衡Na化度に達するのに長時間を要するためであろう。

平衡Na化度の値を表2に示した。(I)の場合はNa化浴の溶媒がメタノールであるため綿布の膨潤性が低下し、平衡Na化度は低い値を示した。綿布の膨潤性を保つためにNa化浴にDMSOを加えた(II)では、平衡値は(I)の約2倍に増大した。従って、Na化浴のDMSO量を増加させればNa化度は増大することが考えられ、(III)ではメタノールを減圧下に留去し、ほぼDMSOのみを溶媒としてNa化反応を試みた。DMSOに対するNaメトキシドの溶解性が小さいために、低メトキシド濃度で反応したにもかかわらず、(II)よりやや高い平衡Na化度が得られ、この方法により効率よくセルロースをメタル化できることが分かった。(IV)はアセテート繊維のケン化で生成する非晶セルロースの場合であるが、非晶セルロースはメタノールによって結晶化されないため、(II)と同程度の平衡Na化度を示している。このように、非晶セルロースは膨潤処理をしなく

でも，DMSO膨潤綿布と同程度のメタル化度が得られる点が有利である。

非晶セルロースについても，Na化浴中のDMSO量がNa化度に及ぼす影響を検討した。Na化度とNaメトキシド濃度との関係を図2に示した。Na化浴

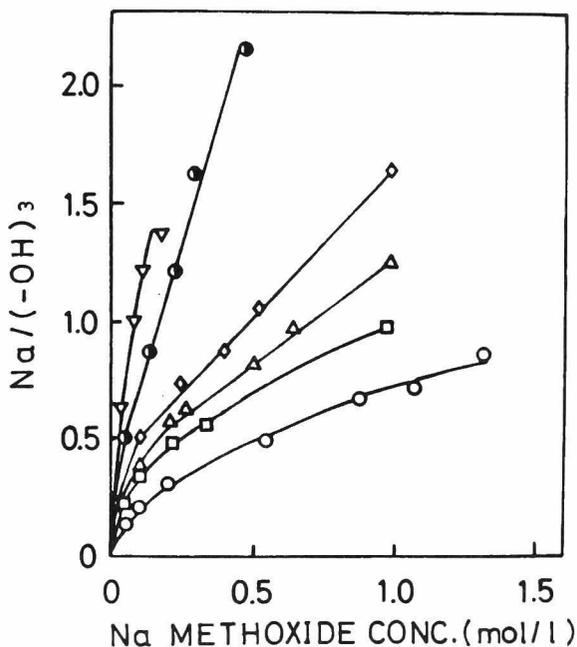


図2 非晶セルロースのNa化に及ぼす溶媒組成の影響  
 [30℃, 24時間]  
 メタノール:DMSO(容積比):(▽)0:1;  
 (●)1:9;(◇)1:3;(△)1:2;(□)1:  
 1;(○)1:0

中のDMSO量が増加するほどNa化度が増加している。これは非晶セルロースがDMSOにより膨潤されること，およびDMSO量が多いほどNaメトキシドの反応性が增大するためである。

### 3.1.3 メタル化度に及ぼすアルカリ金属およびメトキシド濃度の影響

DMSO膨潤綿布を各種アルカリ金属メトキシド濃度のメタノール・DMSO(1:1容積)溶液またはDMSO溶液中でメタル化し，メタル化度とメトキシド濃度との関係を検討した。メトキシドのメタノール・DMSO(1:1容積)溶液を用いると，図3の実線で示すように，3種の金属とも濃度の増加と

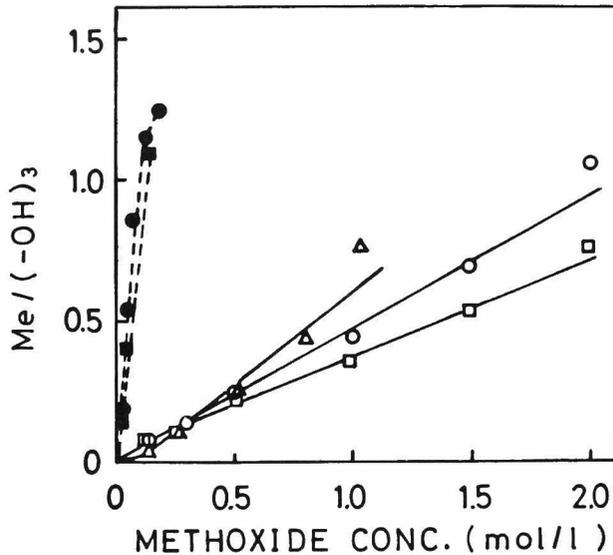


図3 DMSO膨潤綿布のメタル化度に及ぼすアルカリ金属とメトキシド濃度の影響  
 [溶媒：(実線)メタノール：DMSO(1：1容積)；  
 (破線)DMSO，30℃，8時間]  
 (△)Li；(○，●)Na；(□，■)K

ともにメタル化度はほぼ直線的に増加し，メタル化度はLi > Na > Kの順に減少した。またDMSO溶液では，図3の破線で示すように濃度の増加とともにメタル化度は急激に増加し，メトキシドの低濃度でメタル化度を大きくすることができた。非晶セルロースをメトキシドのメタノール溶液中でメタル化し，その結果を図4に示した。非晶セルロースにおいても，メトキシド濃度の増加とともにメタル化度は増加し，約1.0 mol/l以上でのメタル化度は，DMSO膨潤綿布と同様にLi > Na > Kの順に減少した。

メタル化度が金属の種類によりLi > Na > Kの順に減少することは，第4章のレーヨン繊維の場合と一致している。第4章に示した式(3)を用いて，図3，図4の直線部分の傾きから見かけの平衡定数K'を求め表3に要約した。比較のため，レーヨンの値も併せて示した。K'の値は，メタル化溶媒と無関係に，綿 < レーヨン < 非晶セルロースの順に増大した。綿，レーヨンでは膨潤処理を

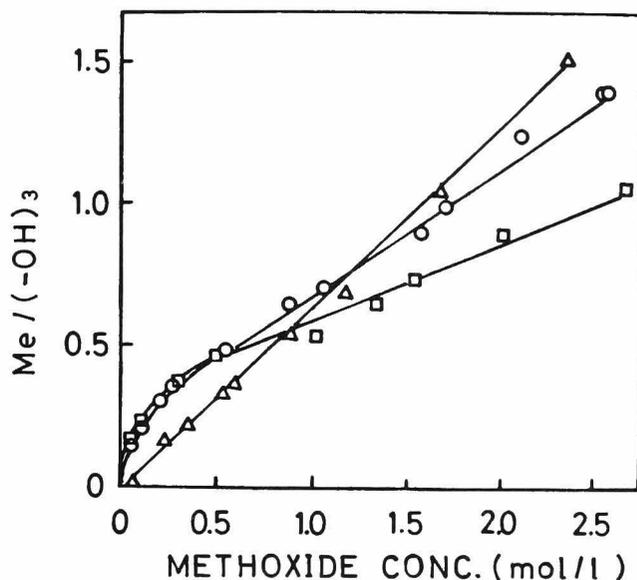


図4 非晶セルロースのメタル化度に及ぼすアルカリ金属とメトキシド濃度の影響  
 [溶媒：メタノール，30℃，24時間]  
 (△)Li；(○)Na；(□)K

表3 各種セルロース繊維のメタル化反応における見かけの平衡定数

溶 媒	セルロース繊維	K' (ℓ/mol)		
		Li	Na	K
メタノール	レーヨン	0.35	0.26	0.20
	非晶セルロース	0.64	0.42	0.27
メタノール・DMSO (1:1容積)	綿	0.64	0.50	0.35
	レーヨン	1.40	0.60	0.45
	非晶セルロース	-	0.63	-
DMSO	綿	-	15.6	13.3
	非晶セルロース	-	20.0	-

行なっているにもかかわらずメタル化されにくく、メタル化されやすきはセルロースの結晶性が減少するほど大きくなる。

### 3.2 メタル化セルロースに対するアクリルアミドのアニオングラフト重合

#### 3.2.1 溶媒の影響

Na化綿布およびNa化非晶セルロースに対するAAmのグラフト重合を各種溶媒中で行ない、全グラフト率および転位成分のグラフト率とNa化度との関係を調べた。その結果、第6章で述べたレーヨン繊維の場合と同様、いずれの溶媒中でも全グラフト率および転位成分のグラフト率は、あるNa化度の値において極大を示した。これらの極大値と溶媒の誘電率との関係を綿布について

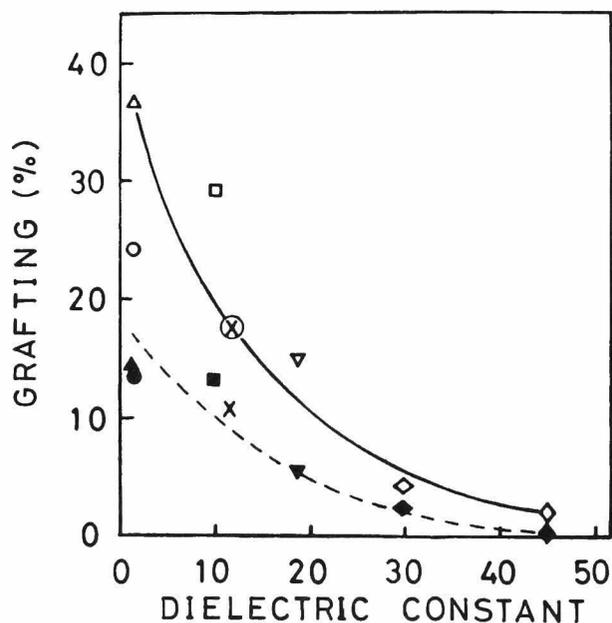


図5 全グラフト率（白印）および転位成分のグラフト率（黒印）の極大値に及ぼす溶媒の影響（綿布）

[Na/(-OH)<sub>3</sub> : 0.11 ~ 0.50, AAm濃度 : 5 wt%, 100℃, 2時間]

(△, ▲)テトラクロロエチレン ; (○, ●)トルエン ; (□, ■)0-ジクロロベンゼン ; (⊗, ×)ピリジン ; (▽, ▼)アセトフェノン ; (◇, ◆)HMPA ; (◇, ◆)DMSO

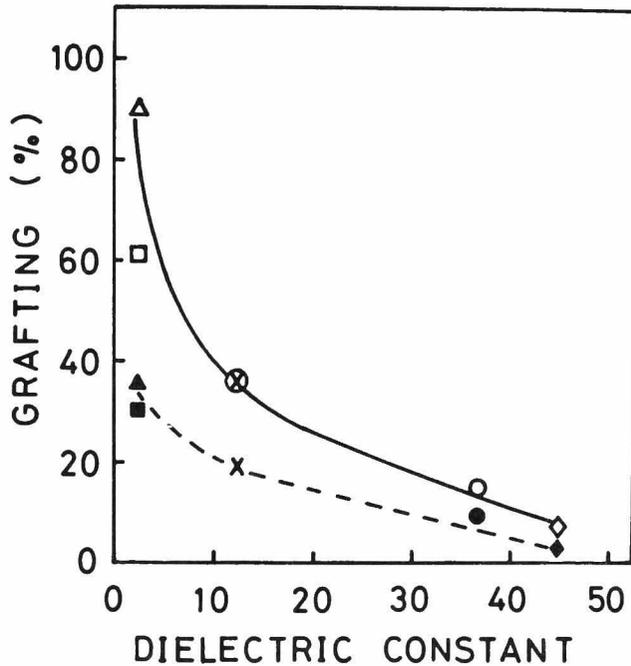


図6 全グラフト率（白印）および転位成分のグラフト率（黒印）の極大値に及ぼす溶媒の影響（非晶セルロース）  
 [Na/(-OH)<sub>3</sub> : 0.39 ~ 0.50, AAm濃度 : 7 wt%, 3時間]  
 溶媒および重合温度 : (△, ▲)テトラクロロエチレン, 80℃ ;  
 (□, ■)ベンゼン, 60℃ ; (⊗, ×)ピリジン, 100℃ ; (○, ●)DMF, 60℃ ; (◇, ◆)DMSO, 60℃

は図5に、非晶セルロースについては図6に要約した。レーヨンの場合と同様、綿および非晶セルロースでも、全グラフト率および転位成分のグラフト率の極大値は溶媒の誘電率が小さいほど増加し、綿およびレーヨンより非晶セルロースの方が大きい値を示した。これはAAmが非晶セルロース内へ拡散しやすいためと考えられる。

セルロースの種類の違いによるAAmのグラフト重合の起こりやすさを比較するため、各種溶媒中での全グラフト率の極大値を表4に要約した。各溶媒とも極大グラフト率は綿<レーヨン<非晶セルロースの順に増加し、セルロースの結晶性の低下とともに増大している。

表4 各種セルロース繊維に対するAAmの極大グラフト率<sup>a)</sup>

溶 媒	温度(℃)	セルロース繊維	極大グラフト率(%)
テトラクロロエチレン	80	綿 <sup>b)</sup>	37
		レーヨン <sup>b)</sup>	55
		非晶セルロース <sup>b)</sup>	90
ピリジン	100	綿 <sup>c)</sup>	30
		レーヨン <sup>c)</sup>	31
		非晶セルロース <sup>b)</sup>	35
DMSO	60	綿 <sup>b)</sup>	2
		レーヨン <sup>c)</sup>	7
		非晶セルロース <sup>b)</sup>	8

a) Na/(-OH)<sub>3</sub> : 0.20 ~ 0.40 , AAm濃度 : (b) 5 ~ 7 wt % ; (c) 33 wt % , 3時間

### 3.2.2 アルカリ金属および温度の影響

アルカリ金属の影響 — 各種メタル化度の非晶セルロースに，AAmのトルエン・ピリジン（3：1容積）溶液を加え，グラフト重合を行なった。全グラフト率および転位成分のグラフト率とメタル化度との関係を図7に示した。全グラフト率および転位成分のグラフト率の極大値は，3種の金属でほとんど差がなかった。また第6章のレーヨンの場合と同様，金属の電気陰性度が大きいほど極大グラフト率を示すメタル化度が大きく，高メタル化度でのグラフト率の低下が小さかった。

温度の影響 — Na化綿布にAAmのピリジン溶液を加え，60～100℃でグラフト重合を行なった。全グラフト率および転位成分のグラフト率と反応時間との関係を図8に示した。温度が高くなるほど重合速度は大きく，短時間で飽和値に達した。また温度が高いほど，枝ポリマー中に含まれる転位成分の割合（転位率）が増大した。

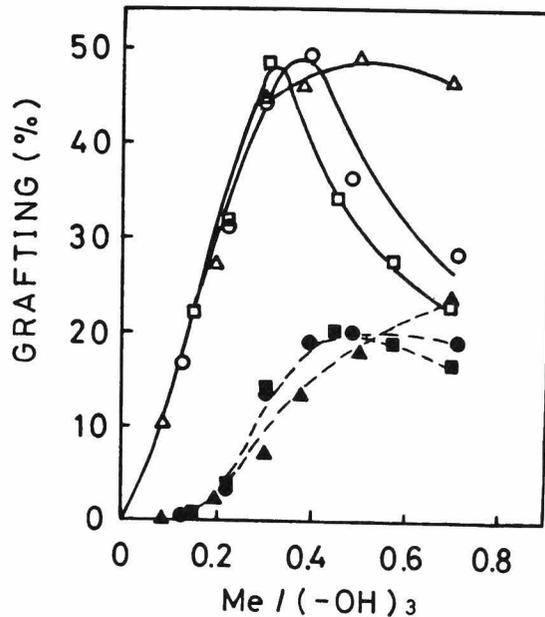


図7 全グラフト率(白印)および転位成分のグラフト率(黒印)に及ぼすアルカリ金属とメタル化度の影響(非晶セルロース)  
 [AAm濃度: 4 wt%, 溶媒: トルエン・ピリジン(3:1容積), 100℃, 3時間]  
 (Δ, ▲) Li; (O, ●) Na; (□, ■) K

### 3.3 グラフト共重合体の分離と確認

メタル化セルロースにより AAm を転位重合させて得られた生成物が、グラフト共重合体であることを確認するため、生成物の IR スペクトルおよび TLC の比較を行なった。

非晶セルロース(A), グラフト重合物を熱水抽出してホモポリマーを除去したグラフト率約50%のグラフト非晶セルロース(B), Naメトキシドを触媒として生成したポリ-β-アラニン(C) およびラジカル重合によって生成したポリアクリルアミド(D) のIRスペクトルの特性吸収を表5に示した。C およびDのIRスペクトルは従来報告されている典型的な転位ポリマーおよびビニルポリマーのそれと一致した。AおよびBは $3400\text{ cm}^{-1}$ に水酸基による吸収を示すほか、Bには $1540\text{ cm}^{-1}$ に第二級アミド(-CONH-)による吸

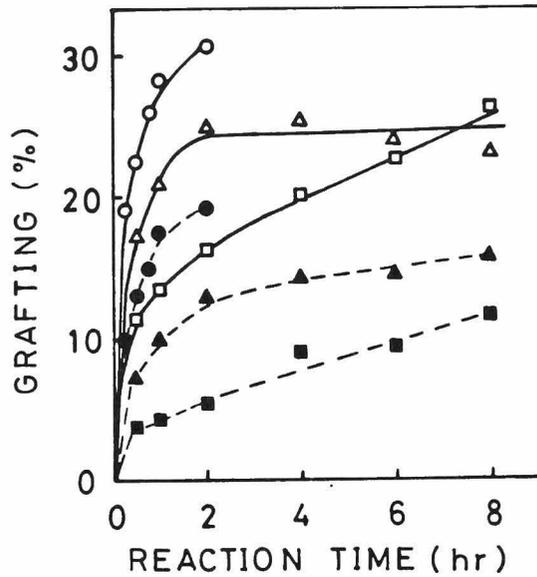


図8 全グラフト重合速度(白印)および転位成分のグラフト重合速度(黒印)に及ぼす温度の影響(綿布)  
 [Na/(-OH)<sub>3</sub>: 0.5, AAm濃度: 33 wt%, 溶媒: ピリジン]  
 (○, ●) 100°C; (△, ▲) 80°C; (□, ■) 60°C

表5 生成ポリマーのIRスペクトル

試料	IRスペクトル		
	3400 cm <sup>-1</sup>	1540 cm <sup>-1</sup>	1640~1660 cm <sup>-1</sup>
A 非晶セルロース	++	-	-
B グラフト非晶セルロース	++	+	++
C ポリ-β-アラニン	-	++	++
D ポリアクリルアミド	-	-	++
E 酢化グラフト綿布	-	++	++

収および 1640~1660 cm<sup>-1</sup> に第二級アミドと第一級アミド(-CONH<sub>2</sub>) による吸収が現われ、Aにはこれらの吸収は全く現われなかった。以上のことから、Bは枝にポリ-β-アラニンを含むグラフトコポリマーであることが考えられる。また、熱水および50%フェノール水溶液で抽出してホモポリマーを

除去したグラフト綿布において、未反応セルロースを除去し真のグラフトセルロースの分離を試みた。すなわち、グラフト綿布を無水酢酸-尿素法で硫酸アンモニウムを触媒として酢化し<sup>4)</sup>、塩化メチレンを用いて酢酸セルロースを抽出除去した。不溶部(E)のIRスペクトルには第二級アミドによる吸収が認められ(表5)、また $1740\text{ cm}^{-1}$ に酢酸セルロースのカルボニル基による吸収も認められることから、綿布についてもポリ- $\beta$ -アラニングラフトセルロースの生成が確認された。

グラフトポリマーとホモポリマーとの分離、識別にTLCが有効な方法であることは従<sup>5)</sup>によって報告されている。本実験においても、グラフトセルロースとホモポリマーとの分離にTLC法を適用し、生成物中のホモポリマーの有無について調べた。A、B、Cについて、次の方法でTLC測定を行なった。すなわち、ギ酸に溶解させた $40\text{ }\mu\text{g}$ の各試料を、シリカゲル薄層板(Merck製)に約 $1.5\text{ cm}$ 長に塗布し、ギ酸・アセトン(1:1容積)混液で展開させた。乾燥後、 $0.05\text{ N}$ ヨウ素水溶液で発色させ $R_f$ 値(移動率)を測定した。AとBはほぼ完全に展開し( $R_f$ 値=1)、Cは全く展開しなかった( $R_f$ 値=0)。このことから、この条件ではグラフトセルロースと未反応セルロースとを分離することはできないが、ホモポリマーを分離することは可能であり、グラフトセルロースにはホモポリマーがほとんど含まれないことが分かった。

このように生成ポリマーのIRスペクトルおよびTLCの比較から、グラフト共重合体の生成が確認された。

## 文 献

- 1) 井手文雄：工化，64，1676(1961)
- 2) 桜田一郎，坂口康義：織学誌，18，924(1962)
- 3) R. St. J. Manley: J. Polym. Sci., Part A, 1, 1893 (1963)
- 4) J. C. Thomas: J. Am. Chem. Soc., 75, 5346 (1953)
- 5) F. Horii, Y. Ikada, and I. Sakurada: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 755 (1975)

## 第8章 アクリルアミドグラフトセルロース繊維の防燃加工

### 要 旨

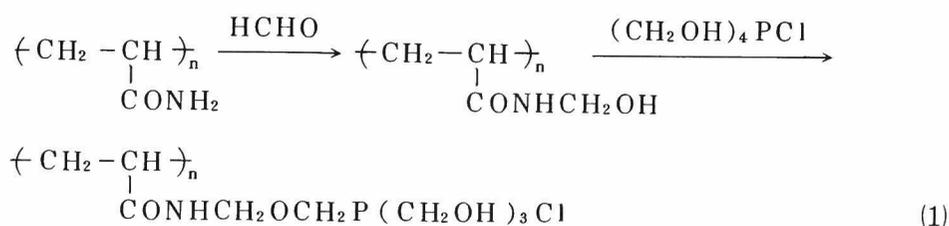
アクリルアミド(AAm)グラフトセルロース繊維の防燃加工について検討した。枝ポリマーに含まれる第一級アミド基を利用した防燃加工が可能かどうかを検討するため、ラジカル開始剤を用いてポリアクリルアミドのみを枝ポリマーとするグラフトレーヨン布を作製した。AAmの第一級アミド基をホルムアルデヒドとの反応によりヒドロキシメチル化後、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロリド(THPC)を含浸させ、熱処理することによってグラフト布にTHPCを結合させた。燃焼試験の結果、窒素含有率2%以上、リン含有率1%以上のレーヨン布は防燃性を示し、窒素、リン、塩素の相乗作用で防燃性が付与されることが分かった。最適条件では、難燃性繊維であるポリ塩化ビニル繊維の布と同程度の防燃性が得られた。アニオン重合法で得たAAmの転位グラフトセルロースについても、同様の加工によって防燃性の向上が認められた。

### 1. 緒 言

セルロース繊維はいわゆる易燃性繊維であり、燃焼性を表わす限界酸素指数が20以下である。従って、セルロース繊維を防燃加工するために多くの研究が行なわれ、リン、ハロゲン、アンチモンのような元素を含ませることが有効であり、特に窒素とリンとの相乗作用が有効であることが知られている。<sup>1)</sup>例えば、メラミン、尿素、シアナミドなどをホルムアルデヒドにより樹脂化して、同時にテトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロリド(THPC)などをパッド・キュア法により結合させて防燃性を向上させる方法が報告されている。<sup>2~4)</sup>

本研究では、アクリルアミド(AAm)グラフトセルロースの第一級アミド基を利用した防燃加工について検討した。第6章および第7章で述べた方法によ

り生成した AAm の転位グラフトセルロースの枝ポリマーには，転位重合体とともにビニル重合機構で生成するポリアクリルアミド成分が含まれ，このアミド基をホルムアルデヒドによりヒドロキシメチル化すると，式(1)のような反応で THPC を結合させることが可能である。このような加工によって，セルロ



ースの防燃性が向上するかどうかを検討するため，ここではポリアクリルアミド成分のみを枝ポリマーとするグラフトセルロースを，ラジカル重合によって合成した。この試料を用いて上記の防燃加工を行ない，防燃性に及ぼす窒素含有率，リン含有率などの影響を調べた。また，アニオン重合法で生成したグラフトセルロースについても同様の加工を行ない，防燃性の向上を検討した。

## 2. 実験

### 2.1 試料

木綿は前章と同様さらし木綿を，レーヨンは平織布を 7×17 cm の長方形に裁断したものを使用した。AAm は市販一級品を，開始剤の過硫酸アンモニウムは市販特級品を，加工剤の THPC (80%水溶液，比重 1.33) は工業用を，ホルムアルデヒドは水溶液としてホルマリンの市販一級品を，トリエタノールアミンは市販一級品をそのまま使用した。

### 2.2 ポリアクリルアミドを枝ポリマーとするグラフトレーヨン布の作製

レーヨン布を過硫酸アンモニウム水溶液に浸漬し，容器を氷で冷やしながらか減圧にして脱気し，窒素置換した。これに AAm 水溶液を加え，再び窒素置換した後，密栓して振とうしながら反応させた。反応後，試料を 0.2% ヒドロキノン水溶液中に浸漬して反応を停止させた後，50℃の水中に 6 時間，更に沸

騰水中に 30 分浸漬してホモポリマーを抽出した。真空乾燥後の試料の重量増加よりグラフト率を求めた。

### 2.3 ヒドロキシメチル化

試料布にグラフト重合した AAm の第一級アミド基 ( $-\text{CONH}_2$ ) をヒドロキシメチル化するため、0.02 N 水酸化ナトリウムと 37% ホルマリンとの 2 : 1 混液にグラフト布を浸漬し、50℃で2時間反応させた。反応後、水洗、真空乾燥し、式(2)よりヒドロキシメチル化率を求めた。

ヒドロキシメチル化率 (%)

$$= \frac{\text{ヒドロキシメチル化後の布の重量} - \text{グラフト布の重量}}{\text{グラフト布の重量}} \times 100 \quad (2)$$

### 2.4 THPC の付加

THPC、水およびトリエタノールアミンを、それぞれ容積で 47%、45%、8% に混合した溶液に、上記のヒドロキシメチル化した試料を常温で3時間浸漬した後、残液率（試料中に含まれる溶液の重量と試料重量との割合）が約 85% になるまで液を除き、85℃で4～5分予備乾燥し、次いで 145℃で4～5分熱処理した。水洗後、真空乾燥し、式(3)より THPC の付加率を求めた。

THPC 付加率 (%)

$$= \frac{\text{THPC 処理後の布の重量} - \text{ヒドロキシメチル化布の重量}}{\text{ヒドロキシメチル化布の重量}} \times 100 \quad (3)$$

### 2.5 リンの定量<sup>5)</sup>

加工した試料布の一部を濃硫酸と 70% 過塩素酸水溶液とにより加熱分解し、水で希釈後、バナドモリブデン酸試薬を加え、日立製分光光度計 (101 形) を用いて、410 nm の吸光度を測定した。リン標準液 (リン酸ニカリウム水溶液) を用いて作製した検量線から検液中のリン濃度を求め、試料布中のリン

含有率を算出した。

## 2.6 燃焼試験

東洋精機製キャンドル法燃焼試験機を用い、ホルダにつけた  $5 \times 15$  cm の試料布に点火して、試料が長さ方向に 5 cm 燃え続けるのに必要な酸素量（限界酸素指数）を測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 ポリアクリルアミドを枝ポリマーとするグラフトレーヨン布の作製

ポリアクリルアミドのみを枝ポリマーとするグラフトレーヨン布を作製するため、ラジカル重合法による AAm のグラフト重合を試みた。セルロースに対する AAm のラジカルグラフト重合については、セリウム塩を用いた研究が多く見られるが、<sup>6)</sup> 過硫酸塩によるものは文献が見当たらなかった。セリウム塩による AAm のグラフト重合は、セリウム塩の解離度を高めるために酸性水溶液中で行なわれている。しかし、セルロースは酸性水溶液中で重合度が低下するため、グラフト重合はできるだけ酸性条件を避けるのが好ましい。AAm の単独重合を過硫酸塩を用いて行なうと、重合速度および生成ポリマーの重合度は中性ないしアルカリ性水溶液中で大きいことが報告されている。<sup>7)</sup> そこで、過硫酸アンモニウムを中性の水に溶解した溶液中で AAm のグラフト重合を行ない、グラフト率に及ぼす各種条件の影響を検討した。

グラフト率に及ぼす AAm 濃度の影響 — レーヨン布に対する AAm のグラフト重合を各種濃度の AAm 水溶液中で行なった。グラフト率と反応時間との関係を図 1 に示した。いずれの濃度でもグラフト率は 2 時間ではほぼ飽和値に達し、この値は AAm 濃度の増加とともに増大した。

グラフト率に及ぼす開始剤濃度の影響 — 異なる濃度の過硫酸アンモニウムで AAm のグラフト重合を行ない、グラフト率と開始剤濃度との関係を求めた。図 2 に示すように、開始剤濃度  $0.005 \sim 0.01 \text{ mol/l}$  においてグラフト率は極大値を示した。これはセルロースの酸化によるラジカルの生成と酸化によ

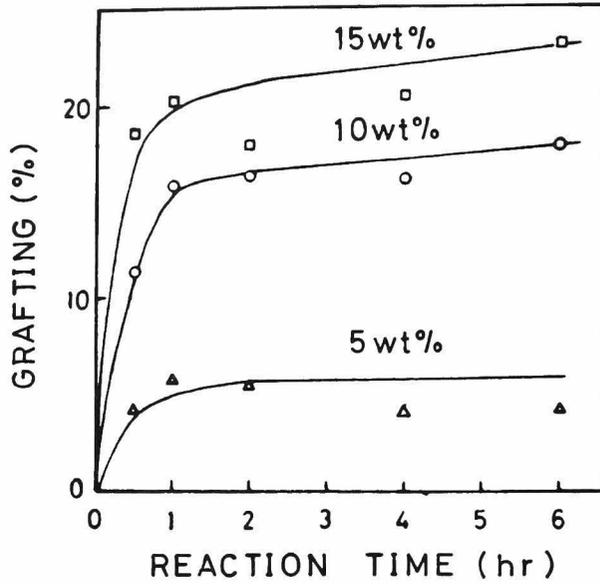


図1 グラフト率に及ぼす AAm濃度の影響  
 [開始剤濃度 : 0.01 mol/l, 浴比 : 1 : 100, 50℃]

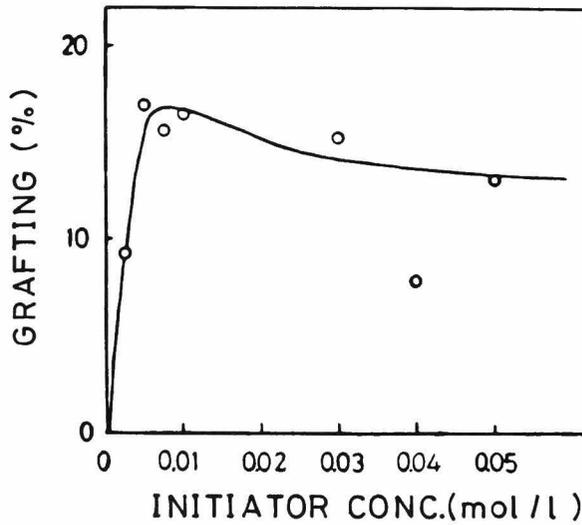


図2 グラフト率に及ぼす過硫酸塩濃度の影響  
 [AAm濃度 : 10wt%, 浴比 : 1 : 100, 50℃, 2時間]

る消滅とのつり合いによるものと考えられる。

グラフト率に及ぼす浴比の影響 — 種々の浴比（反応溶液の容積と布の重量との割合）でAAmのグラフト重合を行なった。グラフト率と浴比との関係は、図3に示すように、浴比が小さいほどグラフト率が増加した。これは浴比が小

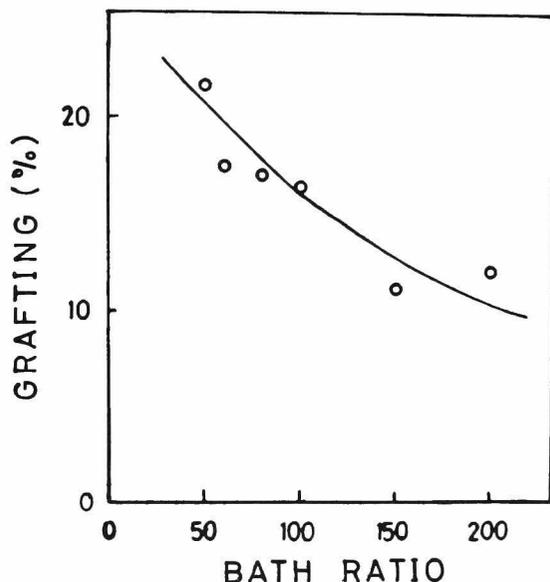


図3 グラフト率に及ぼす浴比の影響  
〔開始剤濃度：0.01 mol/l, AAm濃度：10 wt%, 50℃, 2時間〕

さくなるにつれ、セルロースに生成するラジカルが、余分の過硫酸アンモニウムによって酸化を受け消滅する割合が減少するためと考えられる。このことは実用的に重要であり、浴比をできるだけ小さくすることにより、モノマーの消費を抑制し、グラフト率を増加できることを示している。

### 3.2 アクリルアミドグラフトレーヨン布の防燃加工

ヒドロキシメチル化 — AAmをグラフト重合させた試料布をpH 1.05～1.1.0のホルムアルデヒド水溶液に浸漬し、50℃で2時間反応させた。ヒドロキシメチル化率とグラフト率との関係を図4に示した。ヒドロキシメチル化

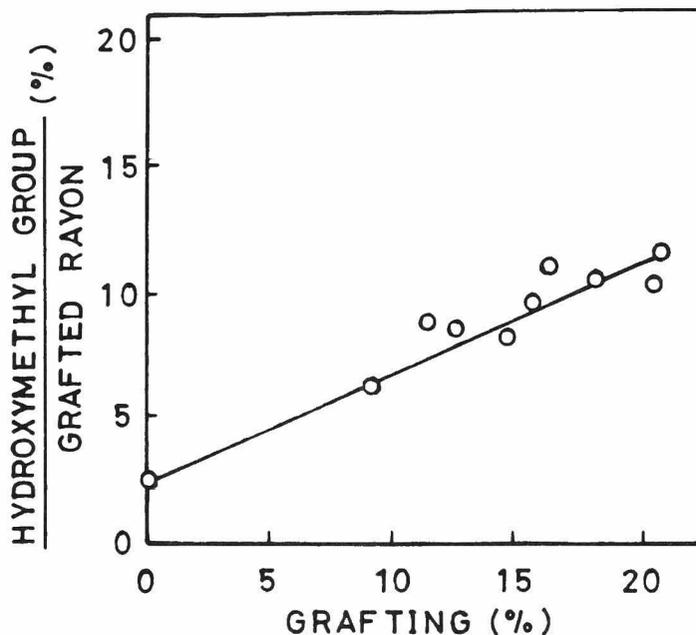


図4 ヒドロキシメチル化率に及ぼすグラフト率の影響  
〔ホルムアルデヒドの反応：50℃，2時間〕

率はグラフト率の増加に比例して増加した。この直線の傾きから，AAm 1モルに結合するヒドロキシメチル基は約1モルと求められた。このように，グラフトレーヨンの枝ポリマーの第一級アミド基はホルムアルデヒドにより容易にヒドロキシメチル化されることが分かった。

THPCの付加 — ヒドロキシメチル化した試料布を実験の項で述べた方法でTHPC処理液に浸せきし，予備乾燥後，熱処理した。THPCの付加率とグラフト率との関係を図5に示した。THPCの付加率はグラフト率の増加に比例して増加した。この直線の傾きから，AAm 1モルに結合するTHPCは約0.2モルと求められた。THPCの結合は，AAmのヒドロキシメチル基とTHPCのヒドロキシメチル基との間の脱水によって生じる。<sup>8)</sup>

### 3.3 防燃加工布の燃焼試験

THPC処理した布の燃焼試験を行ない，窒素およびリン含有率と防燃性の

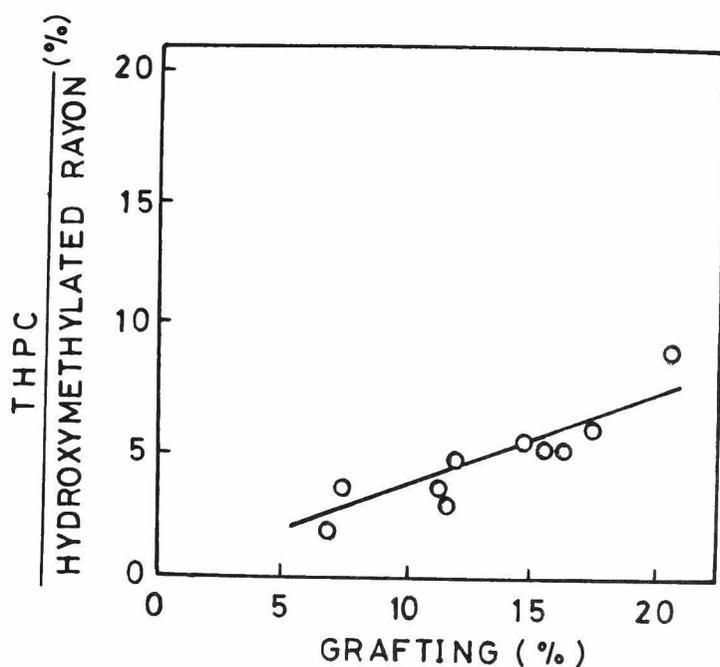


図5 THPCの付加率に及ぼすグラフト率の影響  
〔THPCの付加：145℃，4～5分熱処理〕

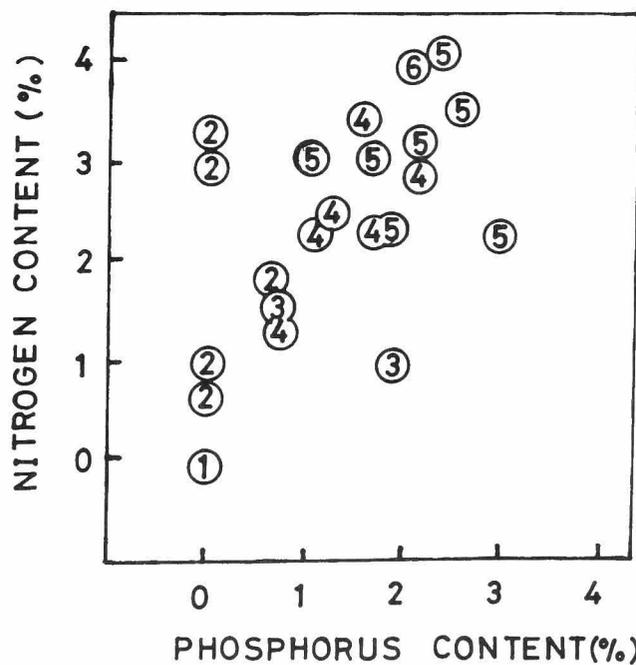


図6 THPC処理布の防燃性に及ぼす窒素およびリン含有率の影響  
防燃性：①(OI値15以下) < ②(16～20) < ③(21～25)  
< ④(26～30) < ⑤(31～35) < ⑥(36以上)

関係を図6に示した。ここで防燃性は限界酸素指数（O I 値）で、次のように段階的に表わした。①（O I 値 15 以下），②（16～20），③（21～25），④（26～30），⑤（31～35），⑥（36 以上）に分けた。これらの数字が大きいほど燃焼に多くの酸素を要し，試料布の防燃性が大きいことを示している。J I S D 1201によると，O I 値 27～30 の高分子材料は難燃 2 級とされている。従って，本研究で得られた T H P C 処理レーヨン布では，④段階以上の O I 値を示せば良好な防燃性が付与されたとみなすことができる。図6に示すように，窒素 2% 以上，リン 1% 以上を含む場合に良好な防燃性が見いだされた。

O I 値と全重量増加率（グラフト重合，ヒドロキシメチル化，T H P C の付加の各反応における重量増加の合計と原布の重量との割合）との関係を図7に示した。全重量増加率の増加に比例して O I 値は増大した。

グラフト布およびその T H P C 処理布の燃焼試験の結果を表1に要約した。比較のため，各種織布の O I 値を併せて示した。レーヨン布に A A m をグラフ

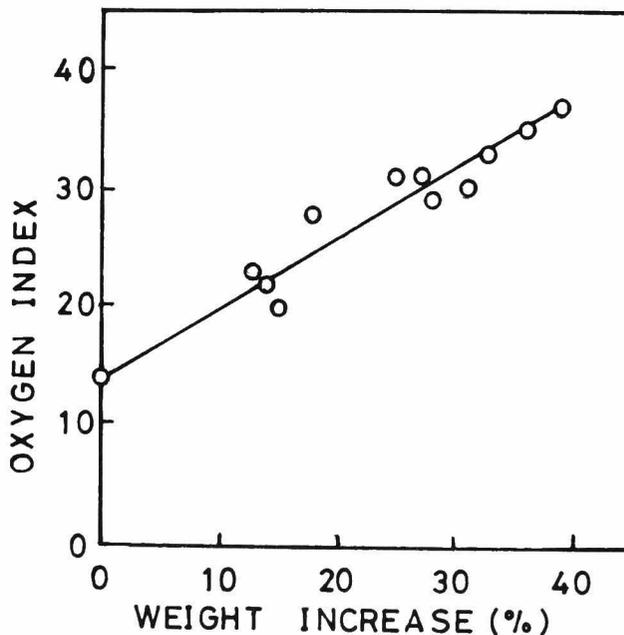


図7 T H P C 処理布の O I 値に及ぼす全重量増加率の影響

表1 AAmグラフトレーヨン布およびそのTHPC処理布  
と各種織布のOI値

試料布	グラフト重合		THPC処理	
	窒素含有率 (%)	OI値	リン含有率 (%)	OI値
レーヨン	—	1.4		
	1.8	—	0.7	2.0
	1.0	1.6	1.9	2.3
	2.5	1.7	1.3	3.0
	3.1	1.8	1.6	3.3
	3.2	—	2.1	3.5
	4.0	—	2.1	3.7
羊毛	—	2.1		
アクリル	—	2.4		
ポリ塩化ビニル	—	3.7		

ト重合し、それにTHPC処理することによって、最適条件では難燃性繊維であるポリ塩化ビニル繊維の布と同程度の防燃性まで到達できることが分かった。

このようにAAmグラフトレーヨンの防燃加工が可能になったことが明らかになったので、第6章および第7章で述べたアニオン重合法によるAAmの転位グラフトセルロースについても同様の加工を行なった。この場合には、枝ポリマー中の非転位AAm成分が、ヒドロキシメチル化およびTHPCの結合にあずかることになる。グラフト布およびそのTHPC処理布のOI値を表2に示した。この場合、グラフトしたポリアクリルアミドのかなりの部分が転位しているため、OI値はラジカルグラフト物より少し下まわるが、THPC処理することにより防燃性が向上することが分かった。

以上の結果から、セルロース繊維に、ラジカルまたはアニオン重合法によってAAmをグラフト重合し、この第一級アミド基を利用してリンおよびハロゲンを含む化合物を結合させると、窒素、リン、ハロゲンの相乗作用によりセルロース繊維に防燃性を付与できることが明らかになった。

表2 AAmの転位グラフトセルロース布およびそのTHPC  
処理布のO I値

試料布	グラフト重合 <sup>a)</sup>				THPC処理	
	全グラフト率 (%)	転位率 (%)	窒素含有率 (%)	O I値	リン含有率 (%)	O I値
綿	—	—	—	1.5		
	1.7	5.2	3.4	1.6	0.1	2.0
	6.6	9.1	13.0	1.8	0.2	2.2
レーヨン	—	—	—	1.4		
	1.6	7.4	3.2	1.6	0.8	2.2
	2.0	3.1	4.9	1.7	0.3	2.2
	2.5	3.3	5.0	1.7	0.6	2.2

a) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : (-OH)<sub>3</sub> : 0.5, AAm濃度 : 5 wt%, 溶媒 : クロロベンゼン,  
60~120℃, 4時間

## 文 献

- 1) J. J. Willard and R. E. Wondra: Text. Res. J., 40, 203 (1970)
- 2) 福田耕一: 「繊維加工便覧」, 高分子刊行会, 1970, p 552
- 3) J. P. Moreau, J. V. Beninate, G. L. Drake, and W. A. Reeves:  
Amer. Dyst. Rep., 61, 29 (1972)
- 4) D. J. Daigle, A. B. Pepperman, G. L. Drake, and W. A. Reeves:  
Text. Res. J., 42, 347 (1972)
- 5) 有機微量分析研究懇談会: 「有機微量定量分析」, 南江堂, 1969,  
p 429
- 6) 例えば; 成田宏, 内野規人, 町田誠之: 織学誌, 19, 225 (1963)
- 7) 周広福: 高化, 30, 437 (1973)
- 8) J. W. Lyons: "The Chemistry and Uses of Fire Retardants",  
John Wiley and Sons, N. Y., 1970, p196

### 第3編 6-ナイロン繊維および関連化合物に対する環状モノマーのイオングラフト重合

#### 第9章 6-ナイロン繊維に対するプロピレンスルフィドのアニオングラフト重合とグラフト繊維による重金属塩の吸着

##### 要 旨

6-ナイロン繊維に対するプロピレンスルフィド(P S)のアニオングラフト重合と、グラフト繊維による重金属塩の吸着について検討した。P Sはメタル化ナイロンに対して比較的低温で容易にグラフト重合し、グラフト率は溶媒の誘電率が大きいほど、またアルカリ金属の電気陰性度が小さいほど増加した。P Sグラフトナイロン繊維は硝酸銀(AgNO<sub>3</sub>)および塩化第二水銀(HgCl<sub>2</sub>)のような重金属塩を吸着した。重金属塩の吸着はグラフト繊維の枝ポリマーで起こり、枝ポリマー1g当たりの平衡吸着量はAgNO<sub>3</sub>で5.7 mmol, HgCl<sub>2</sub>で4.1 mmolであった。

##### 1. 緒 言

環状モノマーの多くはイオン機構で開環重合し、ポリマーを生成することが知られている。従って、アルカリ金属メトキシドによりメタル化された6-ナイロン繊維に適当な環状モノマーを反応させると、本論文の第1編と同様に、グラフト共重合体が生成することが期待される。ナイロンに対する環状モノマーのアニオングラフト重合については、エチレンオキシドを使用した研究がこれまで報告されているだけにすぎない。<sup>1)</sup>

本研究では、6-ナイロン繊維に対するプロピレンスルフィド(P S)のアニオングラフト重合を試み、グラフト重合に及ぼす各種反応条件の影響を検討した。またイオウを配位原子として含む高分子は、その機能として重金属の捕集吸着性をもつことが知られている。<sup>2,3)</sup>そこでP Sグラフトナイロン繊維についても、水溶液中の硝酸銀(AgNO<sub>3</sub>)および塩化第二水銀(HgCl<sub>2</sub>)のような

重金属塩の吸着性について検討した。

## 2. 実験

### 2.1 試料

6-ナイロン繊維は第1章と同様に精製して使用した。PSは市販特級品(純度98%以上)をそのまま使用した。ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)は第1章と同様に精製して使用した。その他の溶媒は市販特級品の水分0.05%以下のものをそのまま使用した。AgNO<sub>3</sub>およびHgCl<sub>2</sub>は市販一級品をそのまま使用した。

### 2.2 操作

6-ナイロン繊維のメタル化およびメタル化度の測定は、第1章と同様の方法で行なった。

メタル化ナイロン繊維にPS溶液20 mlを加え、空气中で攪拌しながら30℃で24時間反応させた。反応後1%酢酸メタノール溶液を加えて重合を停止し、メタノールで洗浄した。次いでベンゼンにより24時間ソックスレー抽出してホモポリマーを除き、繊維の重量増加よりグラフト率を求めた。

グラフト繊維からの枝ポリマーの単離は、第1章のアクリロニトリルの場合と同様に行なった。単離したポリプロピレンスルフィド〔ポリ(PS)〕をベンゼンに0.4~0.7 g/100 mlの濃度に溶解し、25℃でその溶液の粘度を測定し、式(1)より重量平均分子量を算出した。<sup>3)</sup>分子量分布はゲルパーミエーション

$$[\eta] = 0.33 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0.86} \quad (1)$$

クロマトグラフ(GPC, 東洋ソーダHLC-807型)により、テトラヒドロフランを溶媒として測定した。

### 2.3 グラフトナイロン繊維による重金属塩の吸着

PSグラフトナイロン繊維0.07 gをAgNO<sub>3</sub>またはHgCl<sub>2</sub>水溶液に浸漬し、25℃で24時間攪拌しながら、暗所で放置した。AgNO<sub>3</sub>の吸着量は、

0.1 Nチオシアン酸アンモニウムの滴定により吸着浴の  $\text{AgNO}_3$  濃度を測定し、浴の  $\text{AgNO}_3$  濃度の変化から求めた。  $\text{HgCl}_2$  の場合は反応した繊維を取り出し、水洗後  $60^\circ\text{C}$  で真空乾燥して繊維の重量増加より吸着量を求めた。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 メタル化ナイロンに対するプロピレンスルフィドのアニオングラフト重合

##### 3.1.1 溶媒およびNa化度の影響

Na化度の異なるナイロンに、PS 25 vol% のベンゼン、n-ブチロニトリル、アセトニトリル、DMFまたはDMSO溶液を加え、 $30^\circ\text{C}$  で24時間

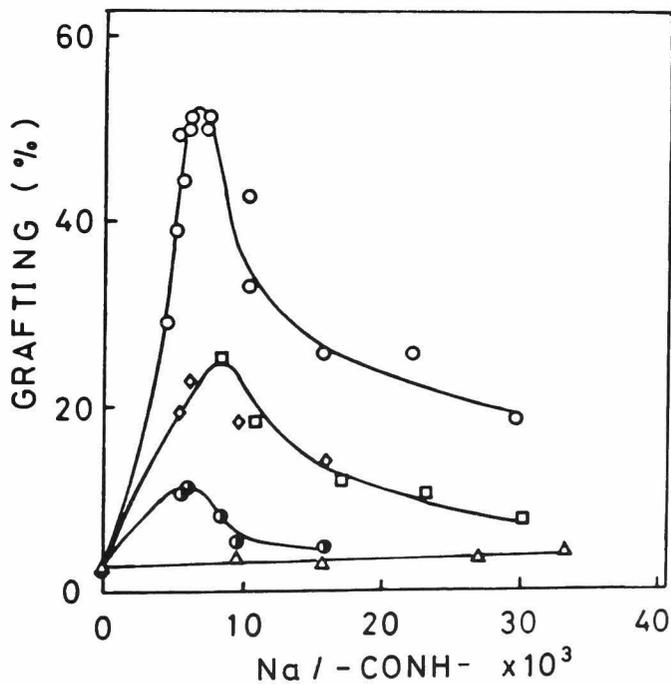


図1 グラフト率に及ぼす溶媒とNa化度の影響  
 [PS濃度：25 vol%， $30^\circ\text{C}$ ，24時間]  
 溶媒（かっこ内は誘電率）：(○)DMSO(45.0)；  
 (□)DMF(36.7)；(◇)アセトニトリル(37.5)；  
 (●)n-ブチロニトリル(20.8)；(△)ベンゼン(2.3)

反応させた。グラフト率とNa化度との関係を図1に示した。第2章で述べたアクリロニトリルの場合と同様、溶媒の誘電率が大きいほどグラフト率は増加した。これは溶媒の誘電率が大きいほど、遊離イオンによる重合を起しやすいためと考えられる。またベンゼン以外の溶媒では、あるNa化度の値のところでグラフト率は極大を示した。これは高Na化度では、これらの溶媒およびモノマーに不溶性のPSホモポリマーが繊維表面に多く生成し、モノマーの繊維内への拡散を妨げるためと考えられる。

### 3.1.2 アルカリ金属およびPS濃度の影響

Naの他に、Li、K化ナイロンについてもPSのグラフト重合をDMSO中に行なった。グラフト率とメタル化度との関係を図2に示した。3種のアルカリ金属とも、あるメタル化度の値のところでグラフト率は極大を示し、極大グラフト率はLi < Na < Kの順に増大した。

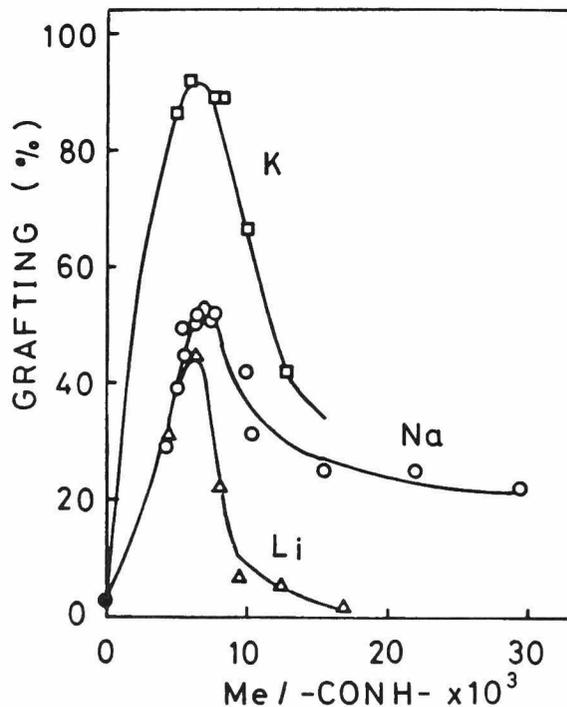


図2 グラフト率に及ぼすアルカリ金属とメタル化度の影響  
 [PS濃度：25 vol%，30℃，24時間]

Na化度 0.03 のナイロンに濃度の異なる P S の D M S O 溶液を加え，グラフト重合を行なった。グラフト率と P S 濃度との関係を図 3 に示した。P S 濃度が高くなると，溶液の誘電率およびナイロンの膨潤度が低下するためグラフト率が減少し，P S 濃度が 50 vol % でグラフト率は極大となった。

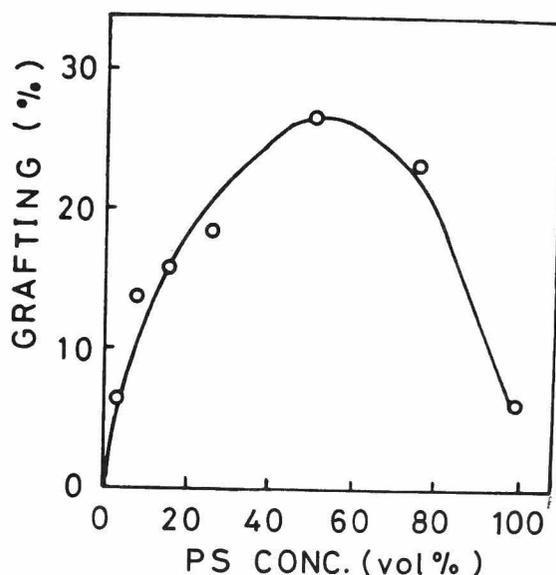


図 3 グラフト率に及ぼす P S 濃度の影響  
〔Na/—CONH— : 0.03, 30℃, 24 時間〕

### 3.1.3 枝ポリマーの分子量およびグラフト繊維の溶解性

D M S O を溶媒とし P S をグラフト重合させたナイロン繊維を塩酸で分解して枝ポリマーのポリ ( P S ) を分離し，その  $\overline{M}_w$  を測定した。また枝ポリマーの分子量分布 ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ) を G P C により測定し，両者の値から枝ポリマーの数平均分子量 ( $\overline{M}_n$ )<sub>obs</sub> を求めた。表 1 に示すように，枝ポリマーの分子量は，電気陰性度の小さい K でやや大きな値を示し，3 種のアルカリ金属ともメタル化度の影響はほとんど認められなかった。

第 2 章で述べたアクリロニトリルの場合と同様，ナイロンに結合した金属イオンの開始剤効率を検討するため，枝ポリマーの見かけの数平均分子量 ( $\overline{M}_n$ )<sub>calc</sub> 〔反応した P S 量と結合した金属イオン濃度の比 (第 2 章式(4)参照)〕 を算出

表1 枝ポリマーの分子量に及ぼすアルカリ金属とメタル化度の影響<sup>a)</sup>

アルカリ 金属	Me/-CONH- × 10 <sup>3</sup>	グラフト率 (%)	分子量		$(\bar{Mn})_{calc}$
			$\bar{Mw}$	$(\bar{Mn})_{obs}$	$(\bar{Mn})_{obs}$
Li	6	45	33800	17200	0.46
	8	23	31600	14500	0.22
Na	6	44	25200	12000	0.74
	8	49	33100	17700	0.38
	29	18	28000	12700	0.06
K	6	92	41900	24900	0.73
	10	67	45300	20800	0.37

a) P S 濃度 : 25 vol % , 30 °C , 24 時間

し、実測した枝の分子量 $[(\bar{Mn})_{obs}]$ と比較した。表1に示すように、金属イオンの開始剤効率 $[(\bar{Mn})_{calc}/(\bar{Mn})_{obs}]$ はアルカリ金属の電気陰性度の大きいLiで小さく、また3種の金属ともメタル化度の増大とともにこの値が減少した。またいずれのアルカリ金属でも $(\bar{Mn})_{calc}/(\bar{Mn})_{obs}$ の値は1以下であり、アクリロニトリルの場合ほど金属イオンのナイロンへの連鎖移動が起こらないことが分かった。

グラフトナイロン繊維の溶解性を、6-ナイロンの溶剤であるm-クレゾール、フェノール・エタノール・水(2:1:1容積)混液、ギ酸、ポリ(P S)

表2 グラフトナイロン繊維の溶解性(室温)

溶 剤	6-ナイロン 繊 維	グラフトナイロン繊維		ポリ(P S)
		グラフト率25%	グラフト率85%	
m-クレゾール	○	○	○	○
フェノール・エタノール・水 (2:1:1容積)混液	○	○	×	×
ギ 酸	○	△	×(100°C)	×
ベンゼン	×	×	×	○
DMSO	×	×	×	×

○ : 溶解, △ : 部分溶解, × : 不溶

の溶剤であるベンゼンおよび反応に用いたDMSOについて調べた。表2に示すように、グラフト率が大きいほど6-ナイロンの溶剤に対するグラフト繊維の溶解性は減少した。この結果から、グラフト共重合体の生成が確認された。

### 3.2 プロピレンスルフィドグラフトナイロン繊維による重金属塩の吸着

#### 3.2.1 吸着量に及ぼす重金属塩および重金属塩濃度の影響

グラフト率約50%のPSグラフトナイロン繊維による $\text{AgNO}_3$ または $\text{HgCl}_2$ の吸着を検討した。PSの枝ポリマー1g当たりの重金属塩の吸着量と重金属塩濃度との関係を図4に示した。 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{HgCl}_2$ のいずれも、重金属塩濃度

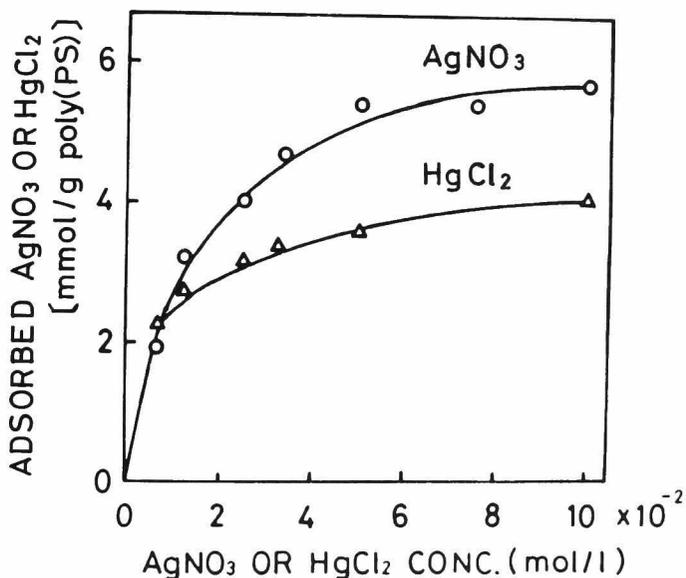


図4 吸着量に及ぼす重金属塩と重金属塩濃度の影響  
〔25℃，24時間〕

の増加とともに吸着量は増大し、約0.05 mol/l以上で平衡になった。平衡吸着量は、 $\text{AgNO}_3$ で5.7 mmol、 $\text{HgCl}_2$ で4.1 mmolの値を示した。三枝ら<sup>2)</sup>はジチオカルバメート樹脂  $\left[ \text{---} \left( \text{NCH}_2\text{CH}_2 \right)_n \text{---} \right]$  による各種金属イオン  $\text{CS}_2\text{Na}$  の吸着について検討し、この樹脂は $\text{Hg}^{2+}$ を1.4 mmol/g吸着することを報告

している。本実験のグラフト繊維 1g 当たりの  $\text{HgCl}_2$  の平衡吸着量は 1.3mmol となるので、ここでのグラフト繊維が重金属塩に対してかなり有効な吸着剤であることが分かる。

### 3.2.2 $\text{AgNO}_3$ の吸着量に及ぼすグラフト率および温度の影響

グラフト率の影響 — 種々のグラフト率の P S グラフトナイロン繊維による  $\text{AgNO}_3$  の吸着量を測定した。グラフト繊維 1g 当たりの  $\text{AgNO}_3$  の吸着量と  $\text{AgNO}_3$  濃度との関係を図 5 に示した。グラフト率 0 すなわちナイロン繊維で

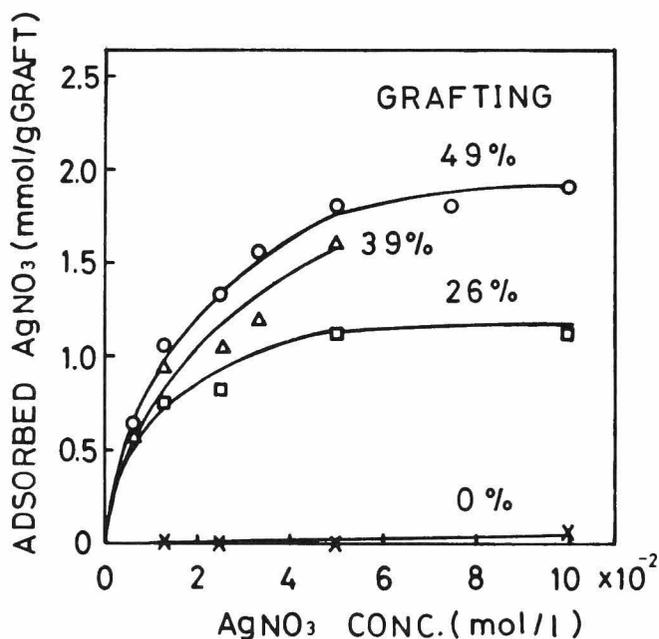


図 5 吸着量に及ぼすグラフト率の影響  
〔25℃, 24時間〕

は  $\text{AgNO}_3$  の吸収はほとんど起こらず、グラフト繊維ではグラフト率が増加するほど平衡吸着量が増大することが分かる。しかし P S の枝ポリマー 1g 当たりの吸着量はグラフト率にはほとんど無関係で、 $\text{AgNO}_3$  の吸着はグラフト繊維のポリ (P S) 成分によってのみ起こることが明らかになった。

$\text{AgNO}_3$  の吸着反応に式(2)の Langmuir の吸着等温式の適用を試みた。C は  $\text{AgNO}_3$  の初濃度、X は平衡吸着量、 $\alpha$ 、 $\beta$  は定数である。

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\alpha \beta C} \quad (2)$$

図6に示すように、各グラフト繊維とも  $1/X$  と  $1/C$  とは直線関係を示し、この直線の縦軸との切片から、 $\text{AgNO}_3$  の飽和吸着量はPS単位当たり0.50～0.54モルと求められた。

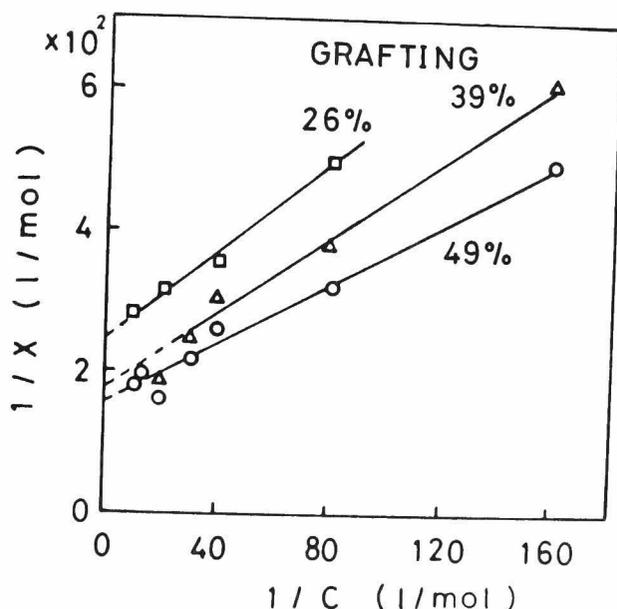


図6  $1/X$  と  $1/C$  との関係に及ぼすグラフト率の影響

温度の影響 —  $\text{AgNO}_3$  の吸着反応に及ぼす温度の影響を  $25 \sim 60^\circ\text{C}$  の範囲で調べた。平衡吸着量は温度の上昇とともにやや減少した。図7に示すように、各温度の平衡吸着量の対数は  $1/T$  と直線関係となり、吸着反応の反応熱は  $-1.15 \text{ kcal/mol}$  と求められた。

### 3.2.3 $\text{AgNO}_3$ 吸着グラフト繊維からの $\text{AgNO}_3$ の脱着

PSグラフトナイロン繊維に吸着された  $\text{AgNO}_3$  の脱着について検討した。 $\text{AgNO}_3$  を吸着したグラフト繊維を、 $0.1 \text{ N}$  硝酸水溶液  $20 \text{ ml}$  に  $25^\circ\text{C}$  で  $24$  時間浸漬し、 $\text{AgNO}_3$  の脱着率を求めた。その結果  $\text{AgNO}_3$  の吸着量が多いグラフト繊維ほど脱着されやすく、脱着率は  $\text{AgNO}_3$  吸着量  $3.7 \text{ mmol/g}$  ポリ(PS)の20%から  $5.5 \text{ mmol/g}$  ポリ(PS)の53%へと増大した。このよ

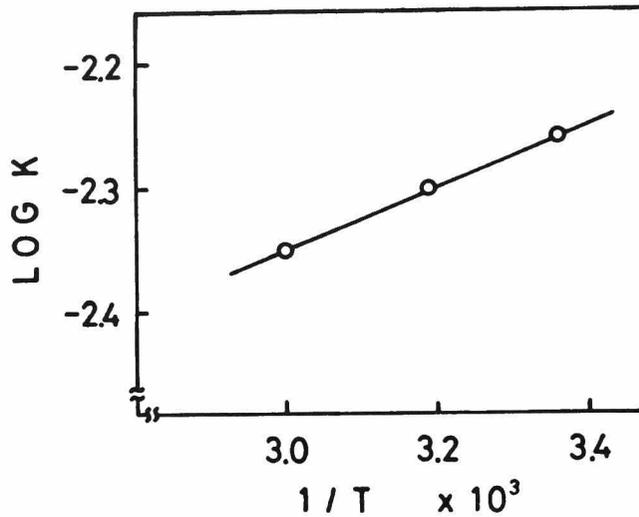


図7 平衡吸着量に及ぼす温度の影響

うにグラフト繊維に吸着した  $\text{AgNO}_3$  は硝酸水溶液によって脱着されるため、グラフト繊維の再利用が可能なものと思われる。

#### 文 献

- 1) 山口格, 前沢次郎, 佐々木栄一, 河本正夫: 高化, 30, 331 (1973);  
H. A. Kashani, M. H. George, and J. A. Barrie: J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 15, 565 (1977)
- 2) T. Saegusa, S. Kobayashi, K. Hayashi, and A. Yamada: Polym. J., 10, 403 (1978);
- 3) E. Cohen, Y. Avny, and A. Zilkha: J. Polym. Sci., Part A, 9, 1469 (1971)

## 第10章 リビングポリ( p-メトキシスチレン )に 対する 1,3-ジオキソランのカチオンブ ロックおよびグラフト重合

### 要 旨

ポリ( p-メトキシスチレン ) [ポリ( MOS )] に対する 1,3-ジオキソラン( DOL ) のカチオンブロックおよびグラフト重合について検討した。ヨウ素を開始剤として、四塩化炭素中、 $0 \sim -15^{\circ}\text{C}$  で MOS を重合させて生成したリビングポリ( MOS ) の存在で、DOL を重合させるとブロック共重合体が生成した。ただし、リビング末端を活性化するため、求核性の小さい対アニオン(  $\text{ClO}_4^{\ominus}$  ,  $\text{BF}_4^{\ominus}$  ,  $\text{SbF}_6^{\ominus}$  ) をもつ中性塩を加え、ヨウ素アニオンをこれらのアニオンと交換させることを必要とした。中性塩を加えない場合には、DOL の重合は起こらなかった。ブロック共重合体の他に、ポリ( MOS ) 芳香環へのポリ( DOL ) 生長鎖の攻撃によって、グラフト共重合体も生成した。 $\text{ClO}_4^{\ominus}$  を対イオンとすると、ブロック共重合体の収率が最も高く、グラフト共重合体の生成は少なかった。また、ポリ( MOS ) の存在下に各種アセチル化物(  $\text{AcX}$  ;  $\text{X} = \text{ClO}_4^{\ominus}$  ,  $\text{BF}_4^{\ominus}$  ,  $\text{SbF}_6^{\ominus}$  ) を開始剤とする DOL の重合を行ない、グラフト共重合を検討した。

### 1. 緒 言

緒論で述べたように、繊維および関連化合物に対するイオングラフト重合の研究は、カチオン重合機構でも行なわれている。カチオン重合では、カチオン重合性のイソブテンなどのビニルモノマー、1,3-ジオキソラン( DOL ) などの環状モノマーのグラフト重合が可能と考えられ、ラジカル重合やアニオン重合では得られない性質をもったグラフト共重合体の生成が期待される。

本研究は、繊維に対するカチオングラフト重合の基礎研究として、ポリ( p-メトキシスチレン ) [ポリ( MOS )] に対する DOL のカチオンブロックおよびグラフト重合について検討したものである。東村らは、安定な炭素カチ

オンを生成する MOS をヨウ素を開始剤としてカチオン重合すると、低温、無極性溶媒中でリビングポリマー（厳密には長寿命生長鎖）が得られることを見出した。<sup>1)</sup> また、このリビングポリ（MOS）の存在でイソブチルビニルエーテルを重合させるとブロック共重合体が得られることを報告した。<sup>2)</sup>

一方、ビニルポリマーと環状モノマーから生成するポリマーとのブロック共重合体を合成する試みは、スチレンと DOL、3,3-ビス（クロロメチル）オキセタン（BCMO）についての研究<sup>3)</sup>、ポリスチレンパークロレートと N-置換アジリジンの反応<sup>4)</sup> が報告されているにすぎない。これはビニル化合物のカチオンリビング重合が困難なこと、環状エーテルのカチオン重合ではリビングポリマーを生成するが、生長カチオンが安定で塩基性の小さいビニルモノマーに付加することが困難なことの 2 点に原因がある。

本研究では、MOS のカチオンリビングポリマーの存在で環状モノマーの重合を行ない、両モノマーのブロック共重合体を合成することを目的とした。環状モノマーとしてはカチオン重合性が大きく、主鎖の柔軟なポリマーを生成する DOL を用いた。ポリ（MOS）は電子供与性のメトキシ基をもつため、ポリ（DOL）の生長カチオンがポリ（MOS）の芳香環を求電子的に攻撃してグラフトすることが考えられる。従って、ポリ（MOS）への DOL の開環グラフト重合についても併せて検討した。

## 2. 実験

### 2.1 試料

MOS は p-メトキシアセトフェノンから合成した<sup>5)</sup>。DOL および BCMO は市販特級品を水素化カルシウム（CaH<sub>2</sub>）により脱水し、蒸留して使用した。ヨウ素は市販特級品（純度 > 99.8%）をそのまま使用した。アセチル化物（AcX；X = ClO<sub>4</sub><sup>⊖</sup>、BF<sub>4</sub><sup>⊖</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>⊖</sup>）は相当する銀塩と塩化アセチルとの反応により合成した。四塩化炭素（CCl<sub>4</sub>）は市販特級品を 10% 水酸化ナトリウム水溶液により洗浄し、塩化カルシウムで脱水した後、使用前に CaH<sub>2</sub> 上で蒸留した。ブロムベンゼンは市販特級品を CaH<sub>2</sub> により脱水し、蒸留して使用

した。

## 2.2 重合

重合はすべて三方活栓を取り付けた試験管中で、乾燥窒素雰囲気下に行なった。

(i)ポリ(MOS)存在下でのDOLの重合：ポリ(MOS)の $\text{CCl}_4$ 溶液にDOLと開始剤を加えて反応させた。ポリ(MOS)は、以下に述べる方法で生成したりビングポリ(MOS)にメタノールを加え、これを失活させることによって得た。

(ii)リビングポリ(MOS)によるDOLの重合：MOSの $\text{CCl}_4$ 溶液にヨウ素の $\text{CCl}_4$ 溶液を加え、 $0^\circ\text{C}$ または $-15^\circ\text{C}$ でMOSの重合率が約100%になるまで反応させてリビングポリ(MOS)の溶液を得た。この溶液に、ヨウ素アニオンを他の活性なアニオンに交換させるための塩を含むDOLを加え反応させた。反応後少量のアンモニア水を含むメタノールを加えて反応を停止させた。DOLの重合率は、ブロムベンゼンを内部標準物質としてガスクロマトグラフィーにより測定した。生成物は大量の冷メタノールに沈澱させ、滷過後真空乾燥した。

## 2.3 共重合体の分離とキャラクタリゼーション

生成物からメタノール可溶性のDOLホモポリマーを除くため、生成物をメタノールにより24時間以上ソックスレー抽出した。この方法によりポリ(MOS)とポリ(DOL)の混合物を抽出すると、ポリ(DOL)はメタノール可溶部に、ポリ(MOS)は不溶部に分離されることを別の実験により確かめた。共重合体(メタノール不溶部)の組成はポリマーの $\text{CCl}_4$ 溶液の $^1\text{H}$  NMR(日本電子-MH60型)から求めた；ポリ(MOS)芳香環のプロトンとポリ(DOL)のホルムアルデヒド単位( $-\text{OCH}_2-$ )のプロトンとの比から測定した。分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC, 東洋ソーダ HLC-807型)により、テトラヒドロフランを溶媒として

測定した。共重合体の数平均分子量 ( $\overline{M}_n$ ) は、GPC 曲線からポリスチレンの検量線を用いて算出した。共重合体の示差熱分析を理学電機(株)製走査形差動熱量分析装置 (DSC, サーモフレックス 8001 型) を用いて窒素雰囲気下に行なった。融解熱 ( $\Delta H_m$ , cal/g) は DSC のピーク面積からインジウムの検量線を用いて算出した。

### 3. 結果および考察

3.1 ポリ(p-メトキシスチレン)存在下での1,3-ジオキソランの重合  
 ポリ(MOS)芳香環をポリ(DOL)の生長カルボキソニウムイオンが攻撃し、グラフト反応が起こる可能性を検討するため、ポリ(MOS)存在下に各種アセチル化物 ( $AcX$ ;  $X = SbF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $ClO_4^-$ ) を開始剤として DOL の重合を行なった。生成物をメタノールにより抽出し、メタノール可溶部と不溶部に分離した。メタノール可溶部は GPC 測定において、ポリ(MOS)の芳香環による 254 nm での UV 吸収を全く示さないことからポリ(DOL)であることが分かった。メタノール不溶部は 254 nm での UV 吸収を示すこと、および  $^1H$  NMR においてポリ(DOL)のホルムアルデヒド単位のプロトンによる吸収を示すことからグラフト共重合体であることが明らかになった。この方法ではグラフト共重合体と未反応のポリ(MOS)を分離することはできなかった。

グラフト共重合の結果を表 1 に要約した。ここでポリ(DOL)含有率およびグラフト効率を、それぞれ式(1)および式(2)で定義した。

ポリ(DOL)含有率(%)

$$= \frac{\text{グラフト重合した DOL 量}}{\text{ポリ(MOS)量} + \text{グラフト重合した DOL 量}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{グラフト効率(}\%) = \frac{\text{グラフト重合した DOL 量}}{\text{重合した DOL 量}} \times 100 \quad (2)$$

3 種の開始剤のいずれもグラフト共重合体を生成した。対アニオンがハロゲン化金属アニオンの場合にポリ(DOL)含有率、グラフト効率はともに大きく、

表1 ポリ(MOS)に対するDOLのカチオングラフト重合<sup>a)b)</sup>

温度 (°C)	開始剤	ポリ(DOL) 含有率 (%)	グラフト 効率 (%)	ポリマーの分子量	
				メタノール不溶部	メタノール可溶部
0	AcSbF <sub>6</sub>	69	38	18600	5200
	AcBF <sub>4</sub>	67	36	21900	8800
	AcClO <sub>4</sub>	63	29	21800	8900
-15	AcSbF <sub>6</sub>	63	25	16500	5100
	AcBF <sub>4</sub>	62	25	15900	7900
	AcClO <sub>4</sub>	46	14	11900	7100

a) DOL濃度: 3.84 mol/l, ポリ(MOS)濃度: 0.50 mol/l (モノマー単位),  $M_n = 9000$ , 開始剤濃度: 10 mmol/l, 溶媒: CCl<sub>4</sub>, 64時間

b) 重合率(64時間): 0°C, 87~90%; -15°C, 93~94%

過塩素酸アニオンではやや小さな値を示した。また高温の方がグラフト効率は大きかった。

Haasら<sup>6)</sup>はポリ(MOS)の存在下に四塩化スズを開始剤としてスチレンを重合させると、グラフト共重合体を得られることを報告し、グラフト共重合体はポリ(MOS)の芳香環をポリスチレンのカルボニウムイオンが攻撃することによって生成する考えた。本研究においても同様に、ポリ(DOL)のカルボキソニウムイオンが、メトキシ基で求核性の増大した芳香環を攻撃することによってグラフト共重合体が生成するのであろう。

### 3.2 リビングポリ(p-メトキシスチレン)による1,3-ジオキサランの重合

#### 3.2.1 対イオン交換法によるブロックおよびグラフト共重合体の合成

リビングポリ(MOS)にDOLを添加すると、ポリ(MOS)の活性なりビング末端でDOLが重合し、ブロック共重合体を形成することが期待される。このことを検討するため、CCl<sub>4</sub>中でI<sub>2</sub>によりMOSを重合し、生成したりビングポリ(MOS)にDOLを加えて重合を行なった。しかしCCl<sub>4</sub>中、0

℃でのDOLの重合速度は非常に小さく、共重合体は得られなかった(図1)。これはヨウ素アニオンの求核性が大きいため、リビングポリ(MOS)の重合活性が小さく、生長鎖がDOLに付加しないためと思われる。

そこで生長鎖の重合活性を高めるために、 $\text{AgSbF}_6$ 、 $\text{AgBF}_4$ 、 $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ などの中性塩を加えて対アニオンを $\text{I}_3^\ominus$ から $\text{SbF}_6^\ominus$ 、 $\text{BF}_4^\ominus$ 、 $\text{ClO}_4^\ominus$ に交換し、DOLを重合させることを試みた。ビニルモノマーの重合では、このような対イオンの交換により重合速度が大きくなることが知られている。<sup>7)</sup> 図1に示すよ

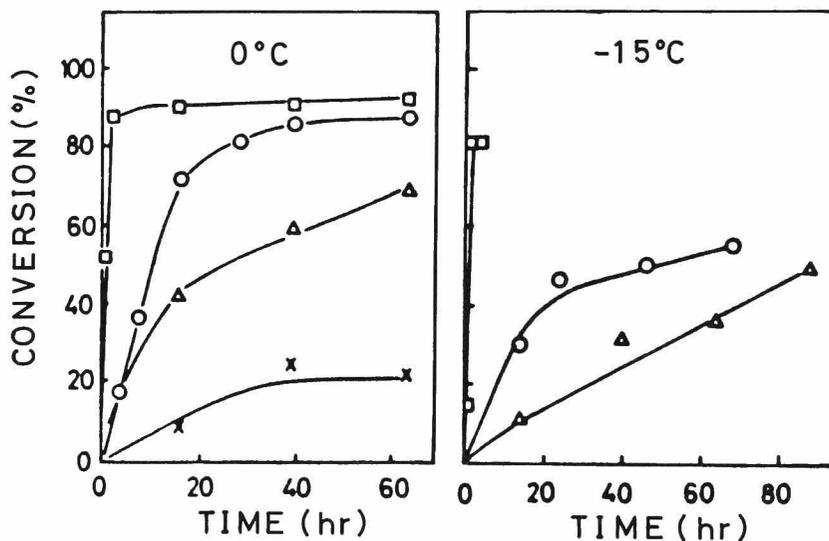


図1 リビングポリ(MOS)によるDOLの重合速度に及ぼす中性塩添加と温度の影響

[開始剤:リビングポリ(MOS)(MOS濃度:0.50 mol/l,  $\text{I}_2$ 濃度:1.00 mmol/l, 0℃または-15℃で合成), DOL濃度:3.84 mol/l, 溶媒:  $\text{CCl}_4$ ]

中性塩(1.00 mmol/l): (□)  $\text{AgSbF}_6$ ; (○)  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ; (△)  $\text{AgBF}_4$ ; (×) 無添加( $\text{I}_3^\ominus$ 対イオン)

うに、対アニオンを求核性の小さいアニオンに交換することにより重合速度は増大し、 $\text{SbF}_6^\ominus > \text{ClO}_4^\ominus > \text{BF}_4^\ominus > \text{塩無添加}(\text{I}_3^\ominus)$ の順に重合速度は減少した。Pleschら<sup>8)</sup>はトリエチルオキソニウム塩によるDOLの重合速度が、これと同じ順序になることを認めている。なお、DOLはこれらの中性塩のみ

によっては全く重合しなかった。また，求核性の小さい対アニオン ( $\text{SbF}_6^-$ ， $\text{BF}_4^-$ ， $\text{ClO}_4^-$ ) での MOS の重合は連鎖移動が起こりやすいため，リビングポリマーを生成しない。それ故，ブロックポリマーを合成するためには，ここで見いだした対イオンの交換法が必要である。

### 3.2.2 ポリ(DOL)含有率およびブロック/グラフト効率に及ぼす反応条件の影響

反応生成物をメタノールによりソックスレー抽出してポリ(DOL)のホモポリマーを除去し，メタノール不溶部を得た。メタノール不溶部は， $^1\text{H NMR}$  測定においてポリ(MOS)芳香環のプロトンに基づく吸収 ( $\delta = 6.5$ ) とポリ(DOL)のホルムアルデヒド単位のプロトンに基づく吸収 ( $\delta = 4.6$ ) を示し，このことからブロックまたはグラフト共重合体の生成が確認された。この両者のピーク面積より共重合体中のポリ(DOL)含有率を求めた。種々の対イオンを用いた場合のポリ(DOL)含有率と重合率との関係を図2の上段に示した。0℃，-15℃とも重合率の増加とともに共重合体中のポリ(DOL)含有率は増大し，0℃では  $\text{BF}_4^- > \text{ClO}_4^- \approx \text{SbF}_6^-$  の順にポリ(DOL)含有率は減少した。中性塩を加えない場合 ( $\text{I}_3^-$  対イオン) は DOL はほとんど重合しなかった。しかし，3.1で述べたように，ポリ(MOS)の存在で DOL はポリ(MOS)にグラフト重合するので，ここでポリ(MOS)に結合しているポリ(DOL)がグラフト重合体かブロック重合体かを結論することはできない。これについては3.3で述べる。

重合した DOL のうちポリ(MOS)に結合した DOL の割合を示すブロックおよびグラフト効率と重合率との関係を図2の下段に併せて示した。0℃，-15℃とも重合率の増大とともにブロックおよびグラフト効率は増大するが，その値はいずれも50%以下であった。このことは移動反応により DOL のホモポリマーがかなり生成することを示している。

### 3.2.3 生成ポリマーの分子量

DOL の重合に伴うメタノール不溶部の分子量変化を検討した。例として， $\text{ClO}_4^-$  を対イオンとし，0℃で DOL を重合したときの GPC 曲線を図3に示

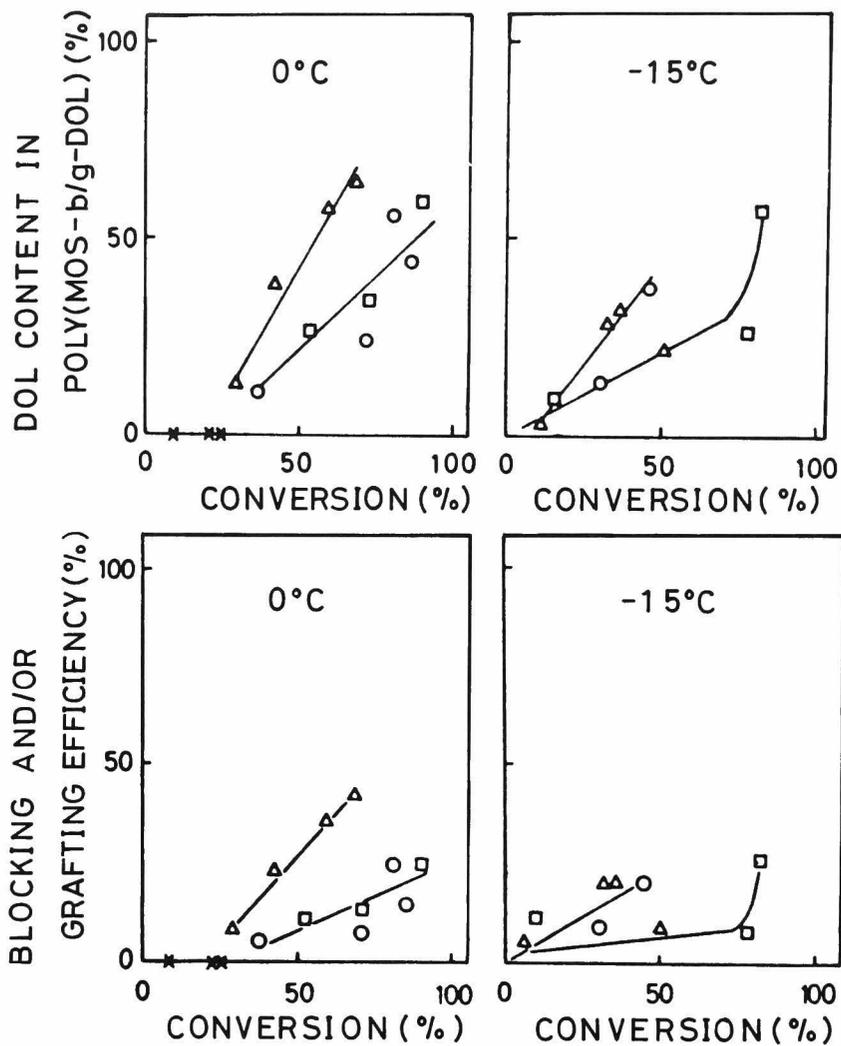
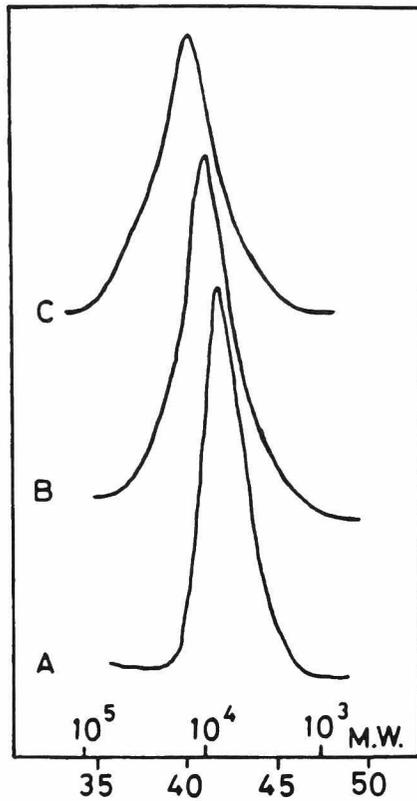


図2 共重合体中のポリ(DOL)含有率とブロックおよびグラフト効率に及ぼす重合率, 対アニオンおよび温度の影響  
 [重合条件は図1と同じ]  
 (□)  $\text{SbF}_6^-$ ; (○)  $\text{ClO}_4^-$ ; (△)  $\text{BF}_4^-$ ; (×)  $\text{I}_3^-$  (塩無添加)

した。共重合体の分子量はポリ(MOS)より高分子量側に移動し, 共重合体中のポリ(DOL)の含有率が増大するほどピークの位置は高分子量側に移動し, 分子量分布は高分子量側に広がる事が分かる。GPC曲線から求めた共



ELUTION VOLUME (count)

図3 共重合体のGPC曲線  
 [ClO<sub>4</sub><sup>⊖</sup>対イオン, 0℃]

ポリ(DOL)含有率(%): (A)0 (ポリ(MOS)); (B)11; (C)24

重合体の $\overline{M}_n$ とポリ(DOL)含有率との関係を図4に示した。0℃, -15℃とも対アニオンの種類に関係なくポリ(DOL)含有率の増大とともに $\overline{M}_n$ は増大した。一方, メタノール可溶部(DOLホモポリマー)の $\overline{M}_n$ は重合中ほとんど変化しなかった。

### 3.3 リビングポリ(p-メトキシスチレン)で得られた共重合体の構造

#### 3.3.1 ブロック共重合体の確認

前節でリビングポリ(MOS)によりDOLを重合させると共重合体が生成

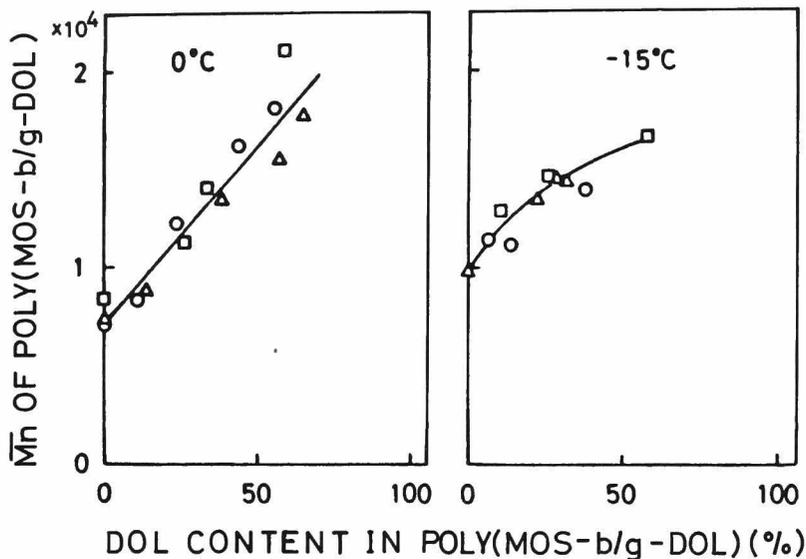


図4 共重合体の $\bar{M}_n$ に及ぼすポリ(DOL)含有率, 対アニオンおよび温度の影響

[重合条件は図1と同じ]

( $\square$ )  $\text{SbF}_6^-$ ; ( $\circ$ )  $\text{ClO}_4^-$ ; ( $\triangle$ )  $\text{BF}_4^-$

することが分かった。しかし生成ポリマーがブロック共重合体であるか, またはグラフト共重合体であるかは不明である。

この点を明らかにするため, 生成ポリマーからDOLホモポリマーを抽出した後のポリマーについて示差熱分析を行なった。

図5には種々の対アニオンをもつリビングポリ(MOS)で得られた共重合体で, ポリ(DOL)含有率が30~50%の試料についての示差熱曲線を示した。比較のため図5には, ポリ(MOS), ポリ(DOL)およびポリ(MOS)の存在下にDOLを重合して得たグラフト共重合体の示差熱曲線を併せて示した。リビングポリ(MOS)にDOLを添加して得られた共重合体は対アニオンの種類にかかわらず2つの吸熱ピークを示した。これに対し, deadポリ(MOS)にDOLを添加して得られたグラフト共重合体は, 吸熱ピークを示さなかった。20~80°Cの範囲でポリ(MOS)の示差熱曲線は全く熱的变化がなく, ポリ(DOL)ではポリマーの融解に基づく2つの吸熱

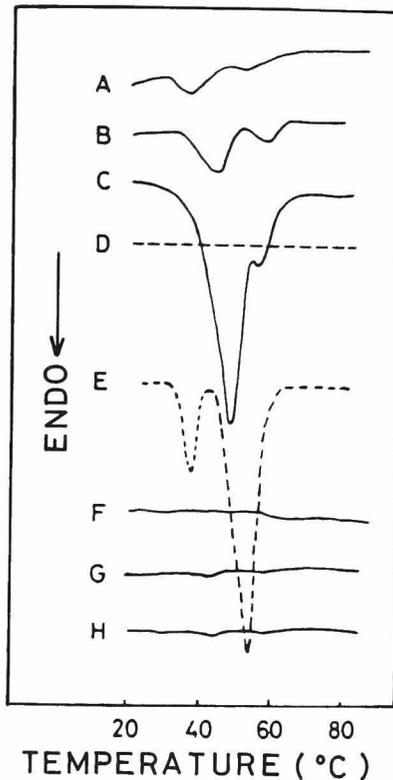


図5 共重合体および関連ポリマーの示差熱曲線  
 (A~C)ブロックおよびグラフト共重合体；(D)ポリ  
 (MOS)；(E)ポリ(DOL)；(F~H)グラフト共重合体  
 ポリ(DOL)含有率(かっこ内は合成時の対アニオン)：  
 (A)34%(SbF<sub>6</sub><sup>⊖</sup>)；(B)39%(BF<sub>4</sub><sup>⊖</sup>)；(C)44%  
 (ClO<sub>4</sub><sup>⊖</sup>)；(F)18%(SbF<sub>6</sub><sup>⊖</sup>)；(G)30%(BF<sub>4</sub><sup>⊖</sup>)；  
 (H)46%(ClO<sub>4</sub><sup>⊖</sup>)  
 ポリ(DOL)はAcClO<sub>4</sub>によりCCl<sub>4</sub>中、0℃で合成

ピークを示した。ポリ(DOL)が2つの融解ピークを示すのは、ポリ(DOL)が多くの結晶形態をもつためであることが指摘されている。<sup>9)</sup>

一般に固体の状態では、ブロック鎖は互いに集まって結晶構造を比較的容易に形成するのに対し、グラフト鎖は、特にその含有量が少ない場合、幹ポリマー上に分れて分布しているため、結晶構造を形成しにくいと考えられる。もしこのように考えることができるならば、リビングポリ(MOS)で得られた共

重合体に吸熱ピークが現われることは、共重合体中にブロック共重合体が含まれることを示している。従って、リビングポリ(MOS)で得られた共重合体は単にグラフト共重合体だけでなく、ブロック共重合体も含まれることが考えられる。

### 3.3.2 ブロック共重合体の生成に及ぼす対イオンの影響

20～80℃の範囲における示差熱曲線のピーク面積からポリ(DOL)成分の融解熱( $\Delta H_m$ )を求め、 $\Delta H_m$ とポリ(DOL)含有率との関係を図6に示した。リビングポリ(MOS)の存在で得られた共重合体では、ポリ(DOL)

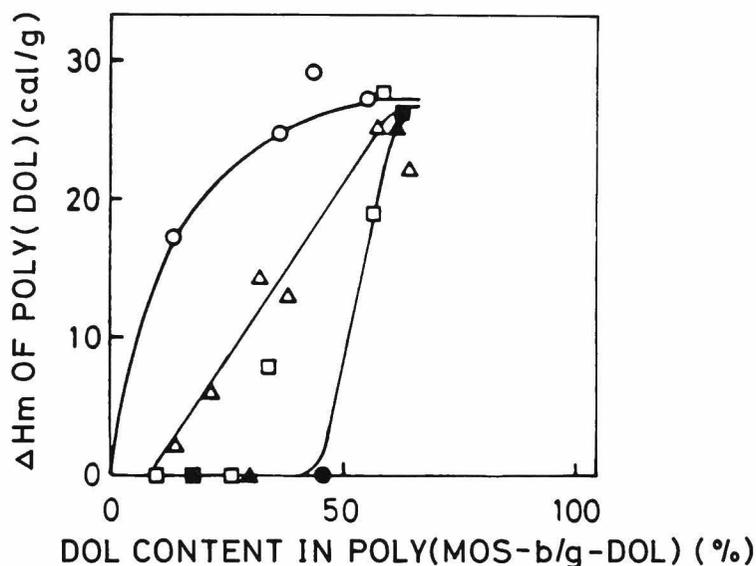


図6 ポリ(DOL)成分の $\Delta H_m$ に及ぼすポリ(DOL)含有率と対アニオンの影響

[重合条件は図1および表1と同じ]

白印：ブロックおよびグラフト共重合体；黒印：グラフト共重合体

(□, ■)  $SbF_6^-$ ；(○, ●)  $ClO_4^-$ ；(△, ▲)  $BF_4^-$

含有率が低い場合でもポリ(DOL)成分の融解ピークが認められた。ポリ(DOL)含有率の増加とともに $\Delta H_m$ は増大し、ポリ(DOL)含有率約50%以上ではDOLホモポリマーの融解熱(26.8 cal/g)に達した。ポリ

(DOL)含有率が低い場合、ポリ(MOS)に結合したDOLブロック鎖は短かいために結晶化しにくいと考えられる。従って、ポリ(DOL)含有率の増加とともに $\Delta H_m$ が増大することは、ポリ(DOL)含有率の増加とともにブロック鎖の長さが増大することを示している。

また、グラフト共重合体でもポリ(DOL)含有率が高い場合には、グラフト鎖の数が増加するためグラフト鎖は結晶化できるものと考えられる。事実、ポリ(DOL)含有率が高い場合には、グラフト共重合体はブロック共重合体と同様大きい $\Delta H_m$ 値を示した。

図6は、またブロック効率に及ぼす対アニオンの影響を示している。 $\text{ClO}_4^\ominus$ 対イオンで得られた共重合体は、低いポリ(DOL)含有率でも大きい $\Delta H_m$ の値を示した。このことは $\text{ClO}_4^\ominus$ 対イオンで重合を行なうと、ブロック重合が起こりやすく、グラフト重合が起こりにくいこと、および生じた共重合体は結晶化できるに十分な長さのブロック鎖を持つことを意味している。 $\text{ClO}_4^\ominus$ 対イオンでブロック重合が起こりやすいことは、表1に示したポリ(MOS)存在でのDOLの重合において $\text{ClO}_4^\ominus$ 対イオンではグラフト効率が低いという結果と一致している。

ポリ(DOL)含有率がほぼ等しい場合、0℃で得られた共重合体は-15℃のものよりいくらか小さい $\Delta H_m$ を示した。これは高温では連鎖移動が起こりやすいこと、すなわち短かいブロック鎖を形成することによるものと考えられる。

### 3.4 グラフト重合を進行させる因子

リビングポリ(MOS)を開始剤としてDOLを重合させると、ブロック共重合体とグラフト共重合体が同時に形成されることが明らかとなった。グラフト重合が起こる因子として、(a)メトキシ基の電子供与性によりMOS芳香環の電子密度が高いこと、および(b)ポリ(DOL)のカルボキソニウムイオン生長鎖の反応性が高いことの2つが考えられる。そこでこの2つの因子のうちどちらの寄与が大きいかを確かめるために、ポリスチレンに対するDOLのグラフ

ト重合およびポリ ( M O S ) に対する B C M O のグラフト重合について検討した。前者では幹ポリマーは芳香環の電子密度を高めるメトキシ基がなく，後者ではモノマーから生成したオキソニウムイオンの活性が D O L より弱いと考えられる。

まず，ポリスチレンの存在下で， $\text{AcSbF}_6$  または  $\text{AcClO}_4$  により D O L を重合した結果を表 2 に示した。表 1 に示したポリ ( M O S ) の場合に比べポリ ( D O L ) 含有率およびグラフト効率はいずれも小さく，特に  $\text{ClO}_4^-$  対イオンの場合 D O L はほとんどポリスチレンに結合しないことが分かる。このことは電子供与性基をもたないポリスチレンでは，D O L の生長カルボキソニウムイオンの芳香環への攻撃が起こりにくいことを示している。

表 2 ポリスチレンに対する D O L のカチオングラフト重合<sup>a) b)</sup>

温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	開始剤	ポリ ( D O L ) 含有率 (%)	グラフト効率 (%)
0	$\text{AcSbF}_6$	27	5
	$\text{AcClO}_4$	10	2
-15	$\text{AcSbF}_6$	26	4
	$\text{AcClO}_4$	2	0.3

a) D O L 濃度： $3.84 \text{ mol}/\ell$ ，ポリスチレン濃度： $0.50 \text{ mol}/\ell$   
(モノマー単位)， $\overline{M}_n = 15000$ ，開始剤濃度： $10 \text{ mmol}/\ell$ ，  
溶媒： $\text{CCl}_4$ ，64時間

b) 重合率 (64時間)： $0^{\circ}\text{C}$ ，88~89%； $-15^{\circ}\text{C}$ ，89~93%

次に，ポリ ( M O S ) の存在下で3種の開始剤により B C M O の重合を行なった。得られた生成物をベンゼンによるソックスレー抽出を行ない，ベンゼン可溶部と不溶部に分けた。ポリ ( M O S ) とポリ ( B C M O ) との混合物を抽出すると，ベンゼン可溶部にはポリ ( M O S ) が，ベンゼン不溶部にはポリ ( B C M O ) が得られた。表 3 に示すように，ベンゼン可溶部，不溶部ともポリ ( M O S ) 成分とポリ ( B C M O ) 成分が含まれており， $\text{AcSbF}_6$  および  $\text{AcBF}_4$  ではグラフト共重合体を生成することが分かる。このことは活性が小

さい BCMO から生じた オキシニウムイオンでも，ポリ (MOS) 芳香環へのグラフト反応が起こることを示している。この場合も  $\text{ClO}_4^-$  対イオンではほとんどグラフト反応は起こらなかった。

表 3 ポリ (MOS) に対する BCMO のカチオングラフト重合<sup>a)</sup>

温度 (°C)	開始剤	重合率 (%)	ベンゼン不溶部		ベンゼン可溶部	
			Cl% <sup>b)</sup>	BCMO%	Cl% <sup>b)</sup>	BCMO%
0	AcSbF <sub>6</sub>	8.2	44.0	96.0	16.2	35.3
	AcBF <sub>4</sub>	7.6	33.7	73.5	16.4	35.9
	AcClO <sub>4</sub>	1.4	—	—	1.9	4.3
-15	AcSbF <sub>6</sub>	9.1	42.3	92.4	13.3	29.1
	AcBF <sub>4</sub>	6.3	32.6	71.1	8.2	17.9
	AcClO <sub>4</sub>	1.3	—	—	1.2	2.5

a) BCMO 濃度 : 0.50 mol/ℓ, ポリ (MOS) 濃度 : 0.50 mol/ℓ  
(モノマー単位),  $\overline{M}_n = 9000$ . 開始剤濃度 : 10 mmol/ℓ;  
溶媒 : CCl<sub>4</sub>, 64 時間

b) ポリ (BCMO) : 45.8%

これらの結果から，ポリ (MOS) に対するポリ (DOL) のグラフト反応は，ポリ (MOS) 芳香環の電子密度が高いことが原因であることが明らかになった。

## 文 献

- 1) T. Higashimura and O. Kishiro: *Polymer J.*, 9, 87 (1977)
- 2) T. Higashimura, M. Mitsuhashi, and M. Sawamoto: *Macromolecules*, 12, 178 (1979)
- 3) Y. Yamashita, M. Okada, and M. Hirota: *Angew. Makromol. Chem.*, 9, 136 (1969)
- 4) P. K. Bossaer, E. J. Goethals, P. J. Hackett, and D. C. Pepper: *Eur. Polym. J.*, 13, 489 (1977)
- 5) C. S. Marvel and G. L. Schertz: *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 2056 (1943); R. F. Nystram and W. G. Brown: *ibid.*, 69, 1197 (1947)

- 6) H. C. Haas, P. M. Kamath, and N. W. Schular: J. Polym. Sci., 24, 85 (1957)
- 7) T. Masuda, Y. Miki, and T. Higashimura: Polymer J., 3, 724 (1972)
- 8) F. R. Jones and P. H. Plesch: Chem. Commun., 1230 (1969)
- 9) R. E. Prud'homme: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 15, 1619 (1977)

## 結 言

本論文は 6-ナイロンおよびセルロース繊維，ならびに関連化合物に対する各種モノマーのイオングラフト重合に関する研究をまとめたものである。

これまで，繊維材料ポリマーに対するイオングラフト重合の研究は少なく，特に繊維状での反応はほとんど行なわれていない。

そこで本研究では，各種繊維のイオングラフト重合による改質を目的として，主に繊維状でのグラフト重合の検討を行なった。特に，グラフト繊維を得るための反応条件を検討することに重点を置いた。その結果，6-ナイロンおよびセルロース繊維はアルカリ金属メトキシドとの反応によってアルカリメタル化されること，このメタル化繊維はアクリロニトリル，メタクリル酸メチルなどのビニルモノマーのアニオン重合，アクリルアミドの転位重合およびプロピレンスルフィドのような環状モノマーの開環重合を引き起こし，グラフト共重合体を生成することが明らかになった。また，カチオングラフト重合の基礎研究として行なったリビングポリ(p-メトキシスチレン)による1,3-ジオキソランの重合では，ブロックおよびグラフト共重合体が得られることを明らかにした。さらに，グラフト重合により繊維の熱的性質，染色性などが向上し，防燃性，重金属吸着性などの性質が付与されることを見いだした。

得られた結果は，本研究で用いた繊維および関連化合物に限らず，種々の官能基を持つ他の繊維やポリマーにも応用できる。そして種々のモノマーとの組み合わせによってこれらポリマーを改質すること，および特異な機能を持つ新しい繊維やポリマーを合成することが可能と考えられる。

従来，グラフト重合は繊維やポリマーの改質の立場より研究されてきた。繊維の改質では，ポリエステルと綿との混紡繊維にN-メチロールアクリルアミドをグラフト重合させて耐しわ性を改良する，ポリエステル繊維にアクリル酸をグラフト重合させて吸汗性，防汚性を向上させるなどの加工法が工業的に開発されている。また，ポリ塩化ビニルとポリビニルアルコール，たんぱく質とポ

リアクリロニトリルのグラフト共重合体を紡糸して複合繊維を形成することも行なわれている。その他、グラフト共重合体を応用したものとしては、極性の異なるポリマーどうし、あるいはポリマーと金属のような異種の物質の接着剤としての利用、相溶性の小さいポリマーどうしを共通溶媒に乳化させる高分子活性剤としての作用、抗血栓性材料、コンタクトレンズ、義歯などの医用高分子への応用、熱可塑性弾性体や耐衝撃性樹脂の開発などが挙げられる。

このように、グラフト共重合体の利用は高分子産業のあらゆる分野に及んでおり、今後ますますその重要性が高まるものと考えられる。イオン重合法によるグラフト重合もその特徴を生かし、新しい特殊な用途の高分子を開発する手段として利用されることが期待される。

## 本論文に関する研究報告

- 第 1 章 工業化学雑誌, 74, 2393 (1971)
- 第 2 章 日本化学会誌, 1329 (1974)
- 第 3 章 繊維学会誌, 36, T-332 (1980)
- 第 4 章 繊維学会誌, 30, T-305 (1974)
- 第 5 章 高分子論文集, 37, 773 (1980)
- 第 6 章 繊維学会誌, 33, T-95 (1977);  
J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.,  
13, 767 (1975)
- 第 7 章 繊維学会誌, 36, T-343 (1980)
- 第 8 章 繊維学会誌, 32, T-394 (1976)
- 第 9 章 繊維学会誌, 36, T-179 (1980)
- 第 10 章 Polymer J., 12, 423 (1980)

## 謝 辞

本論文をまとめるにあたり，御懇篤な御指導御鞭撻を賜りました京都大学教授東村敏延先生に厚く感謝申し上げます。

本論文の第1章から第9章までの研究は，福井大学工学部繊維染料学科において行なったものであり，この間終始御懇切な御指導を賜りました福井大学木戸猪一郎名誉教授，ならびに福井大学鈴木公宏教授に深く御礼申し上げます。

また，常に御鞭撻を頂きました繊維染料学科の諸先生方，実験に熱心に御協力頂いた卒業生の方々に感謝いたします。

第10章の研究は，京都大学工学部高分子化学教室で行なったものであり，その間有益な御助言を頂きました前川輝彦博士，増田俊夫博士および研究室の方々に御礼申し上げます。



