

## グラフト重合による感温性繊維材料の作成と利用

Preparation and Thermosensitive Adsorption Properties of Cellulose-Graft-N-Isopropylacrylamide Fibers

宮川 真紀・小川 昭二郎

Maki MIYAGAWA and Shojiro OGAWA

お茶の水女子大学大学院人間文化研究科ライフサイエンス専攻 小川研究室

### 1. 目的

N-イソプロピルアクリルアミド (NIPAM) ポリマーに代表される感温性高分子は、相転移温度以上になると親水性から疎水性へと可逆的に変化する性質を持っている。

感温性高分子単体では低温水中で散逸してしまいが、架橋ゲル化やグラフト重合により支持母体を作ることによりこの特異的性質を応用することが近年注目されている。

本研究では硝酸セリウムアンモニウム (CAN) 開始法によりセルロース試料への NIPAM グラフト重合を試みた。得られたグラフト生成物について染料、顔料や界面活性剤の吸脱着挙動を観察し、感温性材料としての応用の可能性を検討した。

### 2. 実験1 セロファン上へのNIPAMのグラフト重合

2-1 方法 所定量の試料、NIPAM モノマー水溶液を入れたフラスコにCANを開始剤としてその硝酸酸性水溶液を滴下し、大気中もしくは窒素雰囲気下室温で24hr 振とう反応を行った。反応後ホモポリマーと未反応モノマーの除去のためにアセトンで数回洗浄し、水洗後真空乾燥させた。次式からグラフト率を求めた。

$$\text{グラフト率 (\%)} = \frac{(\text{グラフト試料 [g]} - \text{未処理試料 [g]}) \times 100}{\text{未処理試料 [g]}}$$

2-2 結果と考察 酸素存在下では殆どグラフトされなかった。窒素置換下ではNIPAM、CANともに高濃度になるにつれ高グラフト率になるという結果が得られた。しかしCAN高濃度においては試料の黄変、風合いの変化が起こった。

2-3 IRスペクトル分析 グラフト反応後のセロファンでは $1651\text{cm}^{-1}$ 、 $1559\text{cm}^{-1}$ に新たな吸収帯が現れた。この吸収はそれぞれカルボニル基、アミド基に由来するものであり、この分子構造を持つNIPAMがセロファンにグラフトしたことを示唆した。尚その吸収強度はグラフト率が高まるにつれて強まった。

### 3. 実験2 綿布、レーヨン布へのNIPAMのグラフト重合

綿布はいかなる濃度組成の重合液を用いても殆どグラフトしなかったがレーヨン布はグラフト率7%、13%、20%の試料を作成することができた。セロファン同様、レーヨン布のIRスペクトルはグラフト後にNIPAMのアミド構造に由来する吸収が見られた。

### 4. 実験3 染料、顔料吸着実験

#### 4-1 染料 (Orange II)

Orange IIは酸性染料であり羊毛、ナイロン等のポリアミドを染色するため、グラフト重合によりNIPAMを導入すればセルロースの染着力は高まると予想された。しかし加熱時にグラフト試料は非グラフト試料に比べて濃く着色したものの、水洗によって大部分が脱色してしまった。これは水溶性染料と水の相互作用が染料と試料の相互作用以上に強いためと考えられる。

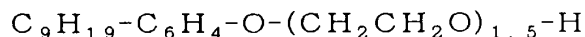
#### 4-2 顔料 (キナクリドン)

キナクリドンを分散した水溶液中に試料を投入し加熱、冷却した。グラフト試料では高温において顔料を吸着し低温で脱着するという挙動が繰り返し観察された。非グラフト試料ではこのような挙動は見られなかった。よって、高温時にグラフト試料は疎水性NIPAM成分の影響で疎水性顔料を吸着し、低温で親水性に変わると顔料との親和力を失うことが定性的に示された。

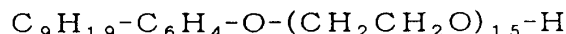
### 5. 実験4 非イオン界面活性剤吸着実験

5-1 方法 紫外領域に吸収をもつ非イオン界面活性剤NP-1.5、NP-15を用い吸着実験を行った。恒温槽に設置した界面活性剤水溶液中に試料を浸漬し、一定時間毎の残浴濃度をUV測定から求めた。この濃度から、試料1g当たりの界面活性剤吸着量 (mol) を計算した。

NP-1.5



NP-15



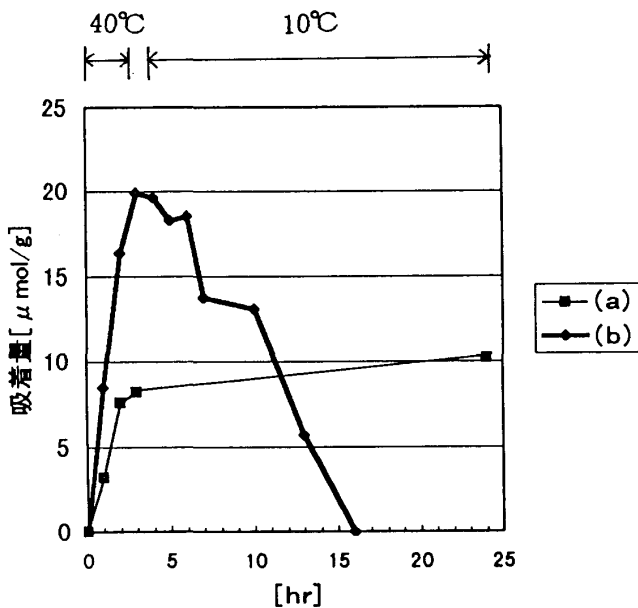
5-2 結果と考察

NP-1.5

図1に示すように、非グラフト試料では高温時(40℃)に続き冷却時(10℃)でも界面活性剤を吸着し続けたのに対し、グラフト試料は高温において界面活性剤を吸着しても、この溶液を冷却すると吸着した活性剤を放出し17時間後には完全に脱着した。グラフトされたNIPAM成分は相転移温度(32℃)以上の40℃においては疎水性であり界面活性剤の疎水性部分と親和性が強く吸着し、冷却時にはNIPAM成分は親水性に転じ活性剤を放出した、つまりNIPAMの相転移挙動の効果が現れたといえる。

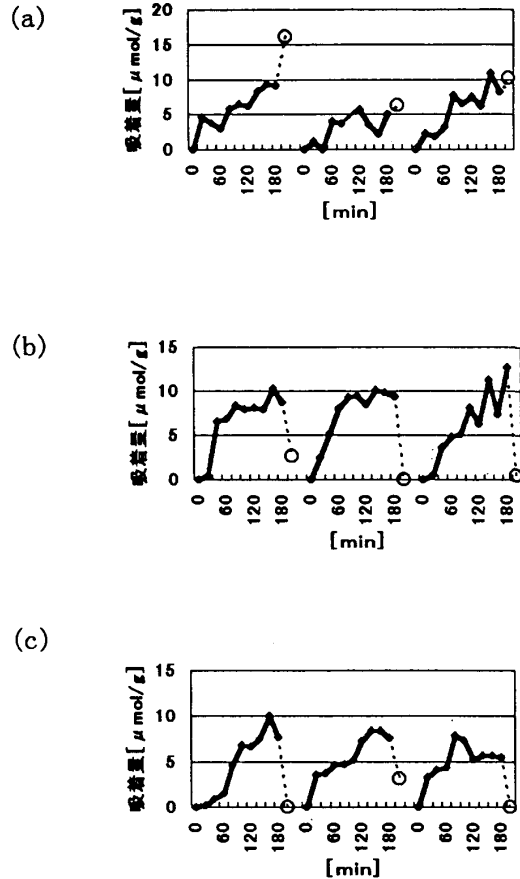
実験に用いた布を取り出し洗浄、乾燥して再び吸着実験を行うと、図2に示すようにグラフト布ではこの吸脱着挙動が繰り返し観察された。このことからNIPAMの「可逆的」相転移性が布に付与されたといえる。

13%グラフト布と20%グラフト布で吸着量に大きな違いは見られず、どちらも冷却時にはほとんど完全に脱着した。



(a) 非グラフト、(b)13%グラフトセロハン  
0~3hr : 40℃、3~4hr : 40℃から10℃に冷却  
4hr~ : 10℃

図1 NP-1.5 吸着実験



(a)非グラフト(b)13%(d)20%グラフトレーヨン布  
○ : 冷却(10℃、24hr)

図2 NP-1.5 繰り返し吸着実験

NP-15

非グラフト、グラフト試料ともに高温状態において殆ど吸着されず、逆に冷却時に若干吸着が進んだ。このNP-15はNP-1.5と疎水部の構造は同じであるが、親水部エチレングリコール鎖は10倍長く親水性が強いため溶媒水との相互作用が強く、このような結果になったと考えられる。

6. まとめ

NIPAMをグラフト重合した試料は、非イオン界面活性剤NP-1.5に対して高温で吸着、低温で脱着するという感温性挙動を可逆的に示した。10%前後のグラフト率であっても充分な改質効果が得られたことから、今後、水中の有機汚染物質除去を目的とした吸着材料や吸放湿性にすぐれた被服材料等への応用が期待される。