

大阪研究所における  
放射線化学の基礎研究

Annual Report of Osaka Laboratory  
for Radiation Chemistry  
(June 1, 1967~March 31, 1968)

No. 1

---

1968 年 12 月

---

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

# 大阪研究所の活動

(1967年6月～1968年3月)

大阪研究所は財団法人日本放射線高分子研究協会大阪研究所として10年間放射線高分子化学の基礎的な研究をおこなってきたが、昨年6月1日をもって日本原子力研究所に移管され、その大阪研究所として活動が続けることになった。この研究所の使命としては、放射線化学の基礎的研究、とくに応用放射線化学の基礎研究をおこなうことになっている。財団法人時代から1年間の研究成果を「日本放射線高分子研究協会年報」として発表し、同年報も第8巻を数えるに至ったが、本書はその継続とみなされるべきものであり、1967年6月1日から1968年3月31日に至る成果をまとめたものである。

(桜田 一郎)

## Activities

### in the Osaka Laboratory for Radiation Chemistry

(June 1, 1967~March 31, 1968)

This laboratory was called "Osaka Laboratories of the Japanese Association for Radiation Research on Polymers" and carried out fundamental researches on radiation chemistry of polymers. The Japanese Association for Radiation Research on Polymers was merged with Japan Atomic Energy Research Institute on June 1, 1967 and this laboratory is called now Osaka Laboratory for Radiation Chemistry JAERI. Laboratory's operation policies stipulate that primary effort of the Laboratory should consist of fundamental researches on radiation chemistry, especially those on applied radiation chemistry. This issue covers the Laboratory's activity between June 1, 1967~March 31, 1968 and may be regarded as the continuation of Vol. 8 of Annual Report of the Japanese Association for Radiation Research on Polymers.

I. SAKURADA

## 目 次

## 第1部 原 報

1. セルロースの強度的性質に及ぼす電子線照射の影響について……………岡田 紀夫・桜田 一郎… 1
2. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合  
第1報 ポリエチレンテレフタレート繊維へのビニルピリジンのグラフト重合  
……………岡田 紀夫・鈴木 康夫・幸寺 加名子・桜田 一郎… 5
3. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合  
第2報 ポリエチレンテレフタレート繊維への酸性モノマーのグラフト重合  
……………岡田 紀夫・鈴木 康夫・幸寺 加名子・桜田 一郎…15
4. ポリビニルアルコールのカプロン酸エステルに対する照射効果  
……………幸寺 加名子・岡田 紀夫・桜田 一郎…22
5. ポリ酢酸ビニル-メタクリル酸メチルグラフトポリマーの粘弾性的研究  
……………鈴木 康夫・岡田 紀夫・桜田 一郎…25
6. 放射線固相重合機構の研究  
II. 後効果重合の示差熱分析による研究 ……………西井 正信・林 晃一郎・岡村 誠三…31
7. メチルイソブチルケトンの質量スペクトルの準平衡論による考察 ……………畑田 元義…34
8. 照射した蛋白質の ESR スペクトル……………杉本 俊一・大西 俊一・仁田 勇…41
9. 吸着状態における放射線化学の ESR 的研究  
I. シリカゲルに吸着したベンゼンとそのメチル誘導体  
……………永井 士郎・大西 俊一・仁田 勇…45
10. 吸着状態における放射線化学の ESR 的研究  
II. シリカゲルに吸着したピリジンとビニルモノマー  
……………永井 士郎・大西 俊一・仁田 勇…51
11.  $\gamma$ 線による木材への乳化グラフト重合……………後藤田 正夫…55

## 第2部 抄 録

1. 放射線熱ルミネッセンス・スペクトル  
I. プラスチックシンチレータ ……………中井 洋太・松田 光司・高垣 虎雄・木村 毅一…61
2. 高エネルギー電子線による気体の励起発光  
I. 窒素ガスの励起発光と酸素効果 ……………中井 洋太・松田 光司・高垣 虎雄・木村 毅一…63
3. 被照射  $n$ -ヘキサンの電導度に対する電子捕捉剤の影響  
……………高田 清・林 香苗・林 晃一郎・岡村 誠三…65
4.  $n$ -アルカンの低温電導度測定に関する二、三の予備的測定結果  
……………林 香苗・林 晃一郎・岡村 誠三…68
5. 有機ガラス中におけるスチレンのイオン・ラジカルの ESR による研究  
……………岩本 威生・林 晃一郎・岡村 誠三・林 香苗・吉田 宏…70
6. 重水素置換法によるメチルエチルエーテル, メチルプロピルエーテル,  
ジエチルエーテルの質量スペクトルイオンの同定……………竹崎 淳一・広田 鋼蔵…71

## 第3部 プロGRESS・レポート

1. 低温ガラス状態におけるイソブテンの放射線重合に関する分光学的研究  
……………神山 秀雄・新川 明宏・林 晃一郎・岡村 誠三…73
2. 放射線による木材・ポリマー複合体に関する研究……………後藤田 正夫・辻 正…78

## Contents

### Part 1 Original Paper

1. Effect of electron radiation on tensile properties of cellulose fibers  
Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA..... 1
2. Radiation-induced graft copolymerization to polyester
  - I. Grafting of vinyl pyridines to polyethylene terephthalate  
Toshio OKADA, Yasuo SUZUKI, Kanako KOHDERA and Ichiro SAKURADA..... 5
3. Radiation-induced graft copolymerization to polyester
  - II. Grafting of acidic monomers to polyethylene terephthalate fibers  
Toshio OKADA, Yasuo SUZUKI, Kanako KOHDERA and Ichiro SAKURADA.....15
4. Effect of irradiation on polyvinyl caproate  
Kanao KOHDERA, Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA.....22
5. Viscoelastic behavior of poly (vinyl acetate) – methyl methacrylate graft copolymer  
Yasuo SUZUKI, Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA.....25
6. Studies on the radiation-induced solid state polymerization
  - II. Differential thermal analysis of post-polymerization  
Masanobu NISHII, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA.....31
7. Interpretation of mass spectra of methyl-iso-butylketone by quasi-equilibrium theory  
Motoyoshi HATADA.....34
8. ESR spectra of irradiated proteins  
Shun-ichi SUGIMOTO, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA.....41
9. ESR study of the radiation chemistry in the adsorbed states
  - I. Benzene and its derivatives adsorbed on silica gel  
Siro NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA.....45
10. ESR study of the radiation chemistry in the adsorbed states
  - II. Pyridine and vinyl monomers adsorbed on silica gel  
Siro NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA.....51
11. Emulsion graft polymerization to wood by  $\gamma$ -radiation  
Masao GOTODA.....55

### Part 2 Abstract

1. Spectral study of radiation-induced thermoluminescence
  - I. Plastic scintillator  
Yohta NAKAI, Koji MATSUDA, Torao TAKAGAKI and Ki-ichi KIMURA.....61
2. Optical radiation from gases excited by high energy electrons
  - I. Excitation of nitrogen and oxygen effect  
Yohta NAKAI, Koji MATSUDA, Torao TAKAGAKI and Ki-ichi KIMURA.....63
3. The effects of the electron scavengers on the radiation-induced electrical conductivity of *n*-hexane  
Kiyoshi TAKADA, Kanae HAYASHI, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA.....65

4. Some preliminary measurements on radiation-induced electrical conductivity in *n*-alkanes at low temperature  
Kanae HAYASHI, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA.....68
5. Ion radicals of styrene in irradiated organic glasses studied by electron spin resonance  
Takeo IWAMOTO, Koichiro HAYASHI, Seizo OKAMURA,  
Kanae HAYASHI and Hiroshi YOSHIDA .....70
6. Identification of the ions in mass spectra of methyl ethyl ether, methyl propyl ether and diethyl ether by the deuterium labelling method  
Jun-ichi TAKEZAKI and Kozo HIROTA.....71

### Part 3 Progress Report

1. Spectroscopic studies on the radiation-induced polymerization of isobutene at low temperature glassy state  
Hideo KAMIYAMA, Akihiro SHINKAWA, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA.....73
2. Studies on the formation of wood polymer composite by means of high energy radiation  
Masao GOTODA and Tadashi TSUJI.....78

# 第 1 部 原 報

---

Part 1. Original Paper

# 1. セルロースの強度的性質に及ぼす電子線照射の影響について

岡田 紀夫, 桜田 一郎

## Effect of Electron Radiation on Tensile Properties of Cellulose Fibers

Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA

Effect of 1.5 MeV electrons on tensile properties of Egyptian and Russian cotton, regular rayon staple fiber, high tenacity rayon staple fiber I and II, and polysynetics was studied. The irradiation was carried out in air and the dose was from 0.6 to 12 Mrad. Dry and wet strength of the Egyptian cotton was increased about 20% through irradiation of 0.6 Mrad and then decreased rather slowly, whereas that of the Russian cotton decreased from the beginning monotonously. In the case of rayon, behavior of three kinds of them i. e. the regular and high tenacity rayon II and polysynetics were similar, but that of high tenacity rayon I was quite different from that of the others. Dry and wet strength of the high tenacity rayon I increased at the beginning about 20% through irradiation and then decreased with increasing dose. In every case elongation decreased slowly with increasing dose.

### 1. 緒言

セルロース繊維, すなわち木綿, レーヨンなどに対する放射線の照射効果に関しては, かなり多くの実験結果が発表されている<sup>1)~6)</sup>が, それらの大部分は, 1種類の木綿, 1種類のレーヨンなどについてなされており, 同一条件下に, 数種類の木綿, レーヨンなどについて電子線照射をおこない, 単繊維に関して, 乾燥強伸度のみでなく湿潤強伸度まで詳細に測定し, その比較をおこなった例はないように思われる。

われわれは, セルロース繊維への前照射法グラフト重合を念頭に置きつつ, 2種類の木綿, 4種類のレーヨンを, 電子線で照射し, 単繊維の乾燥強伸度ならびに湿潤強伸度がいかに変化するかについて研究をおこない, 注目すべき結果が得られたので, その概要を報告する。

### 2. 実験

#### 1) 木綿

エジプト綿およびソ連綿を試料とした。まず, 粗木綿を, エタノール・ベンゼンの1:1の混合液で, 6時間ソックスレーを用いて抽出し, 風乾後100倍量の0.2%カセイソーダ水溶液を用い, 1時間煮沸し, 流水で洗滌

後0.5%の次亜塩素酸カルシウム溶液に室温で1時間浸漬し, 浸漬後0.2%の塩酸で10分間, 0.1%の重曹で10分間洗い, ついで蒸留水で充分水洗し, 50°Cで乾燥した。

#### 2) レーヨン

用いたのは, いずれもレーヨン, ステープルファイバーである。すなわち, 普通レーヨン1種類, 高強度レーヨン2種類, ポリノジック1種類である。いずれも, エタノール・ベンゼンの1:1の混合液で6時間ソックスレー抽出をおこない, 風乾後試料とした。

#### 3) 電子線照射

上記のセルロース繊維試料に, Van de Graaff 加速器よりの電子線(1.5 MeV, 100  $\mu$ A)を空气中で断続照射し, 0.6~12 Mradの照射線量を与えた。これらの試料は, いずれも10日以上室内に保存したのち試験した。

#### 4) 強伸度の測定

強伸度の測定は, K. S. 式セニメーターおよび Tension を用い, 単繊維について常法でおこなった。試料長はいずれも10 mmである。乾燥強伸度と称するのは, 20°C, 65% R. H.における値であり, 湿潤強伸度は, 室温で, 0.5%の界面活性剤を加えた水中に5分間浸漬後測定した値である。K. S. 式セニメーターおよび Tension による測定条件は, 両者ほぼ相一致する値を与える条件を選んだ。

測定に供した各繊維の織度は下のごとくである。

|                         |               |
|-------------------------|---------------|
| Egyptian cotton         | 1.77 den      |
| Russian cotton          | 1.65 den      |
| Regular rayon           | 1.36 den      |
| High tenacity rayon (I) | 2.25 den      |
| "                       | (II) 1.39 den |
| Polynosics              | 1.93 den      |

### 3. 結果および考察

照射による木綿の乾湿強伸度の変化を TABLE 1 に、

レーヨンのそれを TABLE 2 に示した。また、表には、強度に関し未照射の試料の値を 100 とした相対値をも示した。木綿の相対乾燥強度を Fig. 1 に、相対湿潤強度を Fig. 2 に、またレーヨンに対するそれぞれの値を Fig. 3 および Fig. 4 に図示した。

まず、Fig. 1 をみて気をつくことは、木綿の乾燥強度の照射による変化に照して、エジプト綿とソ連綿（表および図にはロシア綿として示されている）の間はかなり大きい差異のあることである。エジプト綿の強度は、少量(0.6 Mrad 付近)の照射で 20% 以上も上昇し、そのあとで低下するが、12 Mrad の照射でも未照射木綿の 70

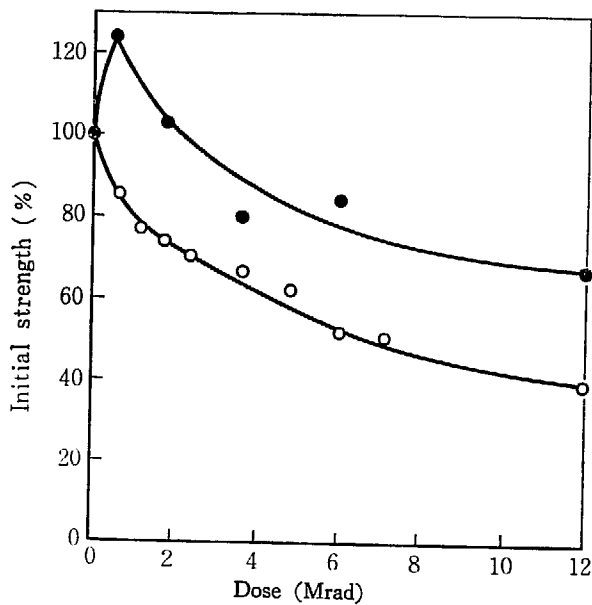


Fig. 1 Effect of 1.5 MeV electrons on dry strength of Egyptian (●) and Russian cotton (○).

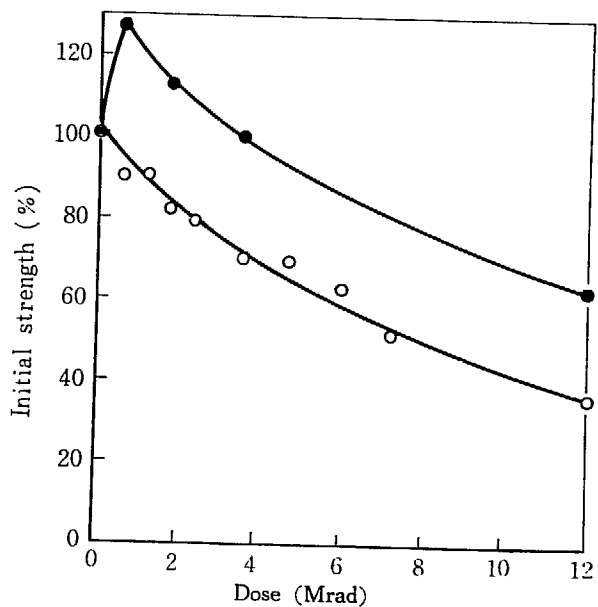


Fig. 2 Effect of 1.5 MeV electrons on wet strength of Egyptian (●) and Russian cotton (○).

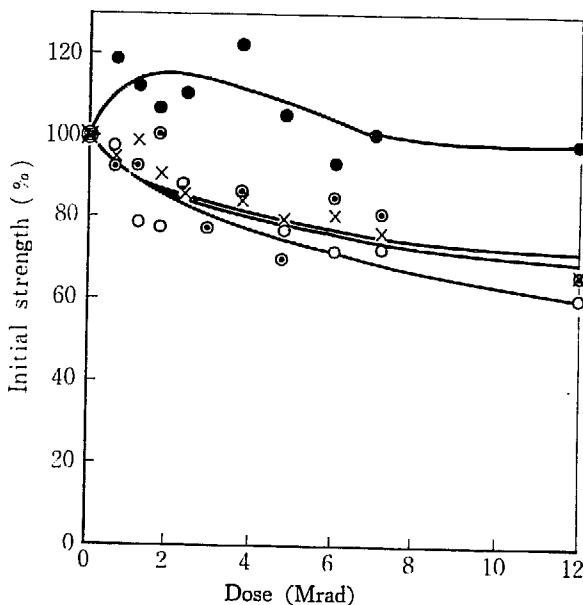


Fig. 3 Effect of 1.5 MeV electrons on dry strength of regular rayon (○), high tenacity rayon I (●), II (⊙) and polynosics (×).

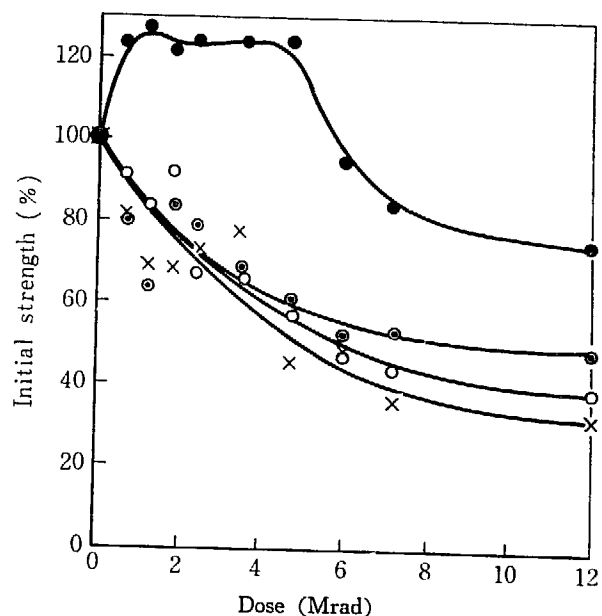


Fig. 4 Effect of 1.5 MeV electrons on wet strength of regular rayon (○), high tenacity rayon I (●), II (⊙) and polynosics (×).



TABLE 1 Effect of 1.5 MeV electrons on tensile properties of two kinds of cotton

| Dose (Mrad)                      |     | 0    | 0.6  | 1.2  | 1.8  | 2.4  | 3.6  | 4.8  | 6.0  | 7.2  | 12.0 |
|----------------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1. Egyptian cotton (1.77 denier) |     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Dry strength                     | (g) | 4.65 | 5.75 | —    | 4.74 | —    | 3.70 | —    | 3.89 | —    | 3.09 |
| "                                | (%) | 100  | 124  | —    | 102  | —    | 80   | —    | 84   | —    | 67   |
| Wet strength                     | (g) | 3.46 | 4.38 | —    | 3.86 | —    | 3.46 | —    | —    | —    | 2.14 |
| "                                | (%) | 100  | 127  | —    | 112  | —    | 100  | —    | —    | —    | 62   |
| Dry elongation                   | (%) | 11.1 | 12.5 | —    | 13.4 | —    | 9.6  | —    | 7.8  | —    | 7.3  |
| Wet elongation                   | (%) | 28.0 | 32.6 | —    | 24.2 | —    | 14.8 | —    | —    | —    | 12.1 |
| 2. Russian cotton (1.65 denier)  |     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Dry strength                     | (g) | 5.94 | 5.03 | 4.56 | 4.31 | 4.15 | 3.91 | 3.63 | 3.05 | 2.96 | 2.33 |
| "                                | (%) | 100  | 85   | 77   | 73   | 70   | 66   | 61   | 51   | 50   | 39   |
| Wet strength                     | (g) | 4.08 | 3.68 | 3.67 | 3.33 | 3.20 | 2.85 | 2.42 | 2.55 | 2.08 | 1.44 |
| "                                | (%) | 100  | 90   | 90   | 82   | 79   | 70   | 59   | 63   | 51   | 35   |
| Dry elongation                   | (%) | 15.3 | 15.8 | 12.0 | 15.3 | 13.5 | 12.9 | 12.3 | 12.5 | 11.9 | 11.5 |
| Wet elongation                   | (%) | 25.2 | 22.5 | 20.9 | 21.9 | 20.8 | 19.2 | 17.2 | 19.5 | 16.5 | 15.3 |

TABLE 2 Effect of 1.5 MeV electrons on tensile properties of rayons

| Dose (Mrad)                               |     | 0    | 0.6  | 1.2  | 1.8  | 2.4  | 3.6  | 4.8  | 6.0  | 7.2  | 12.0 |
|---|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1. Regular rayon (1.36 denier)            |     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Dry strength                              | (g) | 4.71 | 4.58 | 3.75 | 3.72 | 4.09 | —    | 3.72 | 3.36 | 3.34 | 2.82 |
| "   | (%) | 100  | 97   | 78   | 77   | 87   | —    | 77   | 71   | 71   | 60   |
| Wet strength                              | (g) | 2.55 | 2.32 | 2.10 | 2.32 | 1.71 | 1.69 | 1.46 | 1.20 | 1.13 | 0.96 |
| "   | (%) | 100  | 91   | 83   | 91   | 67   | 66   | 57   | 47   | 44   | 38   |
| Dry elongation                            | (%) | 20.3 | 21.7 | 21.3 | 21.3 | 20.4 | —    | 18.6 | 19.9 | 16.1 | 17.6 |
| Wet elongation                            | (%) | 37.4 | 37.2 | 32.0 | 29.9 | 35.8 | 32.2 | 27.4 | 24.4 | 25.7 | 21.0 |
| 2. High tenacity rayon (I) (2.25 denier)  |     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Dry strength                              | (g) | 7.72 | 9.10 | 8.67 | 8.15 | 8.50 | 9.43 | 8.11 | 7.23 | 7.71 | 7.63 |
| "   | (%) | 100  | 118  | 112  | 106  | 110  | 122  | 105  | 94   | 100  | 99   |
| Wet strength                              | (g) | 3.36 | 4.13 | 4.29 | 4.05 | 4.18 | 4.15 | 4.15 | 3.19 | 2.82 | 2.59 |
| "   | (%) | 100  | 123  | 128  | 121  | 124  | 124  | 124  | 95   | 84   | 74   |
| Dry elongation                            | (%) | 20.9 | 22.8 | 23.3 | 17.9 | 25.8 | 25.2 | 21.6 | 23.0 | 24.4 | 20.2 |
| Wet elongation                            | (%) | 42.6 | 39.7 | 47.8 | 41.9 | 45.3 | 54.3 | 44.9 | 49.3 | 43.3 | 37.4 |
| 3. High tenacity rayon (II) (1.39 denier) |     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Dry strength                              | (g) | 5.04 | 4.66 | 4.63 | 5.04 | 3.82 | 4.36 | 3.49 | 4.26 | 4.10 | 3.34 |
| "   | (%) | 100  | 92   | 92   | 100  | 76   | 87   | 70   | 85   | 81   | 66   |
| Wet strength                              | (g) | 3.53 | 2.84 | 2.24 | 2.92 | 2.78 | 2.42 | 2.16 | 1.82 | 1.87 | 1.70 |
| "   | (%) | 100  | 80   | 64   | 83   | 79   | 69   | 61   | 52   | 53   | 48   |
| Dry elongation                            | (%) | 27.8 | 25.8 | 28.4 | 28.0 | 23.9 | 24.7 | 21.3 | 24.0 | 26.1 | 21.3 |
| Wet elongation                            | (%) | 35.4 | 45.4 | 45.7 | 36.9 | 37.9 | 36.2 | 29.1 | 33.7 | 29.2 | 26.1 |
| 4. Polynosics (1.43 denier)               |     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Dry strength                              | (g) | 5.93 | 5.55 | 5.88 | 5.34 | 5.06 | 4.98 | 4.65 | 4.79 | 4.38 | 3.90 |
| "   | (%) | 100  | 94   | 99   | 90   | 85   | 84   | 79   | 81   | 75   | 66   |
| Wet strength                              | (g) | 4.06 | 3.33 | 2.82 | 2.80 | 2.96 | 3.19 | 1.84 | 1.96 | 1.46 | 1.32 |
| "   | (%) | 100  | 81   | 69   | 69   | 73   | 78   | 45   | 48   | 36   | 32   |
| Dry elongation                            | (%) | 13.9 | 15.5 | 12.7 | 13.0 | 13.4 | 12.5 | 10.2 | 11.6 | 10.7 | 10.0 |
| Wet elongation                            | (%) | 19.4 | 17.9 | 16.0 | 15.9 | 17.0 | 15.9 | 15.8 | 14.0 | 14.0 | 12.5 |

%の強度を保持している。これに反し、ソ連綿の場合は、最初から、強度は減少し、12 M rad の照射量では、強度の保持率は 40% 程度である。

前照射法でセルロース繊維にスチレンなどをグラフトする場合には、所要線量は、1~2 M rad 程度であるが、このような照射によりエジプト綿は強度を低下しないが、ソ連綿では、強度は 15~20% 低下することになる。Fig. 2 に示した湿潤強度の場合も、その傾向は、乾燥強度の場合と全く同様である。

2 種の木綿における放射線効果のこのような大きい相異は何によるものか、今のところまったく不明である。わずかの微細構造の相異によるものか、あるいは不純物の影響か、まったく明らかでない。照射時の繊維の吸湿度に若干の相異があったのかもしれないが、この点については、今後確かめてみるつもりである。

伸度の変化は、図示しなかったが、TABLE 1 をみると、ソ連綿の場合は単調に減少し、エジプト綿の場合は、わずかに上昇したあとで減少する傾向が認められるが、測定誤差の範囲をあまり出ない。

次に、4 種類のレーヨンに対する実験結果を、Fig. 3 ならびに Fig. 4 に示した。Fig. 3 の乾燥強度の結果を見ると、高強力レーヨン (I) のみが、他の 3 種類のレーヨンと異なり、照射による強力低下がきわめて少ないことがわかる。このレーヨンは、エジプト綿の場合と同じように、最初少量の照射により、強力は上昇する。線量が増加しても強力低下の割合は少なく、12 M rad の照射を与えても、ほぼ原料繊維と同程度の強力を示す。湿潤強度の場合も、変化の傾向は、乾燥強度の場合とほぼ同様であった。伸度は、レーヨンの種類に無関係に線量の減少とともに減少する。

木綿の場合と同様にレーヨンの場合にも、なぜ 1 種類の試料が他と異なり、放射線に対しより安定であるかのような挙動を示すか不明である。この場合には、高伸度、高強力といわゆる高強力レーヨンと、普通レーヨンとポリノジックの間には、かなり大きい微細構造の相異のあることはよく知られた事実であるが、高強力レーヨンも試料 (II) は、(I) と異なる挙動を示すのであるから、これは一概に微細構造の差にもとづくものとはいえない。高強力レーヨン (I) が、製法により、他のレーヨンよりも、より多くの硫黄化合物などを含有し、これが安定化の作用をしているということも考えられる

が、少量の照射でクロスリンクの形成を思わせる強度上昇のあることは、ラジカルの形成を妨げるほどの保護効果はないように思われる。

なぜ木綿やレーヨンが種類により、放射線に対する安定性が異なるかを明らかにすることは、今後の問題である。

#### 4. 総括

2 種類の木綿および 4 種類のレーヨンを試料とし、空气中で、0.6~12 M rad の電子線を照射し、単繊維について、照射による乾燥強伸度ならびに湿潤強伸度の変化を測定した。エジプト綿の場合乾燥ならびに湿潤強度は、少量の照射で約 20% 増加し、その後徐々に低下したが、ソ連綿の場合には、最初から低下した。

レーヨンの場合には、普通レーヨン、高強力レーヨン (II) ならびにポリノジックは、乾湿強度は、照射線量の増加とともに減少し、3 者に大きい差異は認められなかったが、高強力レーヨン (I) の場合のみ、乾湿強度は照射により 20% ほど増加し、それ以後きわめて徐々に低下した。

伸度は、いずれの試料においても照射とともに減少した。

本研究における繊維の強伸度の測定はすべて同志社大学高分子化学研究室において藤田佐佳江君がおこなったものであり、ここに感謝する。

#### References

- 1) GILFILLAM E. S. and LINDEN L.: *Text. Res. J.*, **25**, 773 (1955)
- 2) HARMAN D. J.: *Text. Res. J.*, **27**, 318 (1957)
- 3) GILFILLAM E. S. and LINDEN L.: *Text. Res. J.*, **27**, 87 (1957)
- 4) BLOUIN F. A. and ARTHUR J. C. Jr.: *Text. Res. J.*, **28**, 198 (1958)
- 5) BLOUIN F. A., ARTHUR J. C. Jr., ORR R. S. and OTT V. J.: *Text. Res. J.*, **31**, 597 (1961)
- 6) SAKURADA I., SAKAGUCHI Y., KIMURA F., OKADA T., and HAYASHIBE Y.: Kyoto Daigaku, Nihon Kagaku Seni Kenkyusho Koen-shu, (Bulletin of Japan Chemical Fiber Institute, Kyoto Univ.) **18**, 19 (1961)

## 2. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合

### 第1報 ポリエチレンテレフタレート繊維への ビニルピリジンのグラフト重合

岡田 紀夫, 鈴木 康夫, 幸寺 加名子, 桜田 一郎

#### Radiation-Induced Graft Copolymerization to Polyester

##### I. Grafting of Vinyl Pyridines to Polyethylene Terephthalate Fibers

Toshio OKADA, Yasuo SUZUKI, Kanako KOHDERA  
and Ichiro SAKURADA


Polyethylene terephthalate fibers were grafted with 2- and 4-vinyl pyridine. Non-crystalline fibers (un-drawn and non-heat-treated) were used as the starting fibers, which were subjected to  $\gamma$ -rays while immersed in aqueous emulsion of 2- and 4-vinyl pyridine. In these cases fibers were stuck each other with non-graft polymer in the course of the grafting processes. When a small amount of acrylic acid was added to aqueous emulsion of 4-vinyl pyridine, grafting took place very smoothly without formation of sticky non-graft polymer. Acidic monomers such as methacrylic acid, styrene sulfonic acid, maleic acid etc. can be used in place of acrylic acid. A similar effect was found when non-polymerizable organic acid such as formic acid or inorganic acid such as hydrochloric acid was used. The pre-treatment of fibers with carbontetrachloride was found to increase the rate of grafting. In this case also the addition of small amount of acid, either polymerizable or non-polymerizable, increased markedly the rate of grafting of 4-vinyl pyridine. To show a fair acceptability to acid dyes 15% graft of 4-vinyl pyridine was sufficient, while fibers, with more than 20% graft of 2-vinyl pyridine did not show good dyabilities. It was found that fibers, which had been grafted with a mixture of 4-vinyl pyridine and acrylic acid (monomer ratio 95-80/5-20 by volume) had a fair acceptability to acid, basic, disperse, and direct dyes at 2-4% graft. Grafted poly (4-vinyl pyridine) was quarternized with ethyl and butyl bromide to give modified polyester fibers with much improved hydrophilic properties.

### 1. 緒言

ポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維は、機械的性質、熱的性質にすぐれ、とくにその熱セット性は wash and wear 性など数々のすぐれた実用的性質を生み出しているが、反面、吸湿性が小さく、染色性が必ずしも充分でなく、帯電しやすく、また汚れやすいという欠点をもっている。PET 繊維のすぐれた機械的性質、熱セット性などを著しくそこなうことなく、吸湿性、染色性、

風合等を改善できれば一つの理想の合成繊維を創造することができる。本研究は、上記の目標の第一歩としておこなった PET 繊維の親水性化を目的とする放射線グラフト重合による改質に関するものである。

従来、PET に対する放射線によるグラフト重合に関する研究で、発表されたものは少ない。その理由として、PET は分子構造中にベンゼン核を含むために、放射線に対して安定であり<sup>1)-6)</sup>、他の高分子に比較して放射線照射によるラジカル生成の G 値が低く<sup>3),7)</sup>、したがってグラフト重合しがたいと考えられていたことが

挙げられる。PET がグラフトしがたいもう一つの理由は、PET がそれ自体きわめて高結晶性の物質であり、多くの研究では結晶性の高い PET 試料へグラフト重合を試みていたことにあると思われる。このため PET のグラフト重合に関して、いろいろな膨潤剤を用いて反応せしめることが工夫されている。たとえば、マイラーフィルムに対するスチレンのグラフト重合において、ピリジンを用いること<sup>8)</sup>、PET 繊維に対するスチレン等の種々のモノマーのグラフト重合において、ギ酸、酢酸等の酸、ジメチルホルムアミド、エチレンクロリド等の極性溶剤の使用<sup>9), 10)</sup>、メタノールとアセトン等の混合溶媒の使用<sup>11)</sup>、モノクロルベンゼン、フェノール等キャリア染色の際、キャリアとして用いられる  X, Y, Z で表わされるベンゼン核置換化合物を金属銅など重合抑制剤と組合せた使用<sup>12)</sup>等が報告または特許として公告されている。

我々はこれに対し、紡糸後、延伸、熱処理をおこなっていないほとんど非晶状態のままの PET 繊維を用いることにより、比較的容易に放射線グラフト重合をおこなうことができた。本報ではまず、2-ビニルピリジンあるいは 4-ビニルピリジンのグラフト重合について述べる。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

PET 繊維は、某化繊会社に依頼して作成された未延伸、未熱処理のものについて、次の 2 種のものを用いた。

試料記号

|                                      |               |
|--------------------------------------|---------------|
| E: 艶消剤として TiO <sub>2</sub> 0.45% を含む | 5.5 d × 100 本 |
| F: TiO <sub>2</sub> を含まず             | 10 d × 18 本   |

組成は純ポリエチレンテレフタレート、触媒はいずれも Zn(OAc)<sub>2</sub>・2aq, 300ppm,  $[\eta]=0.60\sim 0.62$  で重合度は約 100 である。各試料はグラフト重合前に、主として室温において水に 24 時間浸漬、洗滌し、室温で減圧乾燥して実験に供した。これは前処理に普通用いられるベンゼンでは、ベンゼン中に浸漬するのみで、PET が結晶化することが X 線写真撮影により明らかになったからである。なお実験はこのように水洗のみの非結晶性の PET についておこなったが、若干ベンゼン処理により結晶化した PET<sup>13)</sup> についてもおこなった。前者を EA, FA, 後者を EC, FC として示す。

試料は、約 100 mg を長さ約 9 cm のガラス棒に巻きつけた状態でグラフトする場合、およびガラス棒に巻きつけずに、カセにして自由端に保たれたままの状態でグラフトする場合の 2 つの状態でおこなった。

### 2.2 モノマー試薬

モノマーは常法に従って精製した。モノマー以外の試

薬はとくに記載しないかぎり市販特級品をそのまま使用した。

### 2.3 グラフト重合

大部分の実験は、水を分散媒とする乳化溶液系を用いる浸漬法である。乳化剤は非イオン性界面活性剤、Nissan Nonion LT-221 (polyoxyethylene sorbitan monolaurate) を用い、0.5% を添加した。重合液の量は繊維に対し 40 倍量を用いた。大部分の実験はとくに記載しないかぎり試料繊維とモノマーの溶液を、直径 1 cm のアンプルに入れ、窒素ガスを反応系に 2 分間通じて空気を追い出し、窒素置換してから封管し、窒素の雰囲気下に、グラフト重合をおこなった。グラフト重合は、線量率  $1.1 \times 10^4$  R/hr, 照射温度 50°C で Co-60 の  $\gamma$  線を用いる同時照射法によった。グラフト反応後、非グラフトポリマー生成の状態、繊維の膠着状態等を観察したのち、非グラフトポリマーをそれぞれの反応について適当な溶剤で抽出除去し、重量増加によりグラフト率を求めた。後述するごとく共グラフト重合も実施したが、組成分析はまだおこなっていない。

### 2.4 グラフト繊維の染色試験

グラフト繊維は、酸性染料、塩基性染料、直接染料、分散染料等により、染色性を調べた。染色実験は次のようにおこなった。

- 酸性染料: Brilliant Scarlet 3R. 染色は蒸留水 100 cc に 0.5 g を溶解し、これに 30% の酢酸を 3 cc 添加して調製。
- 塩基性染料: Crystal Violet. 染料の調製は (a) と同じ。
- 直接染料: Congo Red. 0.5% 水溶液を用いた。
- 分散染料: Kazolon Fast Brown. 0.5% 水溶液を用いた。

いずれも試料を常温の染色液に浸漬し、常温から 80°C まで、約 30 分かかって昇温し、80°C で 30 分間染色する。染色後水洗し、つぎに水中で 5 分間煮沸し、未染色の染料を除去した。直接染料の場合は、タンニン媒染もおこなった。

### 2.5 グラフト繊維の四級化

4-ビニルピリジンをグラフトしたのち、臭化エチルまたは臭化ブチルによる四級化をおこなった。この際、溶剤としてメタノールまたはニトロエタンを用い比較した。グラフト繊維を臭化エチルまたは臭化ブチルの溶液に浸漬、窒素置換後、封管し、50°C で 168 時間加熱して四級化反応をおこなった。四級化度は、反応後の重量増加より決定した。

### 2.6 吸湿性の測定

原繊維および種々のグラフト率の繊維を 25°C におい

て、各種の無機塩の飽和水溶液を用いて調製した種々の相対湿度のデシケーター中で吸湿させ、重量増加より吸湿性を測定した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 2-ビニルピリジンのグラフト重合

まず、2-ビニルピリジン (2-VP) の乳化水溶液によるグラフト重合を試みた。2.4×10<sup>4</sup>R の照射で 10% 程度のグラフト率を得ることができるが、それ以上グラフト率は増加しない。そこでスチレン (St) との共グラフト重合を試みた。ベンゼンで前処理した試料 (FC) ならびに水洗のみの試料 (FA) に対する実験結果を TABLE 1 に示す。いずれの試料に対してもスチレンの添加はグラフト率にほとんど影響を与えていない。また結晶性の効果を見ると 2-VP あるいはスチレンがそれぞれ、単独モノマーのグラフト重合を除いて、試料の結晶性は得られるグラフト率にほとんど影響しないことがわかる。おのおの単独モノマーの場合は、明らかに非晶性試料に対する方が高いグラフト率が得られている。

次に 2-VP とアクリル酸 (AA) とを共存させて、グラフト重合を試みた。これは後に述べるように、4-VP のグラフト重合において少量の AA を添加することにより、グラフト重合を加速するのみならず、繊維間の膠着を防ぎ、良好なる状態でグラフト繊維を得ることができるからである。TABLE 2 に実験結果を示す。この表より明らかなように、2-VP に AA を添加しても、グラフト重合速度に大きな変化は認められなかった。しかしながら、モノマーが 2-VP 単独であれば、繊維間に膠着をおこすが、AA を添加することにより、膠着を防止することができることが明らかになった。

上記の方法で、単独、あるいは St または AA を添加して 2-VP をグラフト重合させ、グラフト率 5~30% のものについて、酸性染料 Brilliant Scarlet 3R で染色試験をおこなった。原試料は、まったく染色されなかったが、2-VP をグラフトした試料は、うすく赤色に染色された。しかしながら、この程度の染色性ではまったく実用にはならない。

#### 3.2 4-ビニルピリジンのグラフト重合

PET 繊維のグラフト重合に関しては、二、三報告がある。HOULTON, THOMAS<sup>14)</sup> は、テリレンに対し、前照射法により 4-VP のグラフト重合を試み、酸性染料に対しかかなり染色性をもつようになるには、少なくともグラフト率 10% が必要であり、グラフト率 17% 以上になるとかなり濃い色調で染色可能になることを報告している。また ZIELINSKI ら<sup>15)</sup> も PET 繊維への 4-VP のグラフト重合による親水性化を試みているが、満足すべき染料親和性を得るのには、グラフト率は少なくとも 10~15% 必要であると報告している。この程度のグラフト

TABLE 1 Grafting of 2-vinyl pyridine and styrene to polyester fibers (FC and FA).  
Total monomer conc.: 20%, emulsifier conc.: 0.5%, dose rate: 1.1×10<sup>4</sup>R/hr, irradi. temp.: 50°C

| Composition of monomers<br>2-VP/St |         | Dose<br>(R)         | Graft (%)         |      |
|------------------------------------|---------|---------------------|-------------------|------|
| by vol.                            | by mole |                     | FC                | FA   |
| 100/0                              | 100/0   | 2.2×10 <sup>4</sup> | 2.0               | 3.8  |
|                                    |         | 6.6×10 <sup>4</sup> | 5.0 <sup>a)</sup> | 6.4  |
| 90/10                              | 89/11   | 2.2×10 <sup>4</sup> | 2.2               | 3.4  |
|                                    |         | 6.6×10 <sup>4</sup> | 5.1               | 3.7  |
| 50/50                              | 47/53   | 2.2×10 <sup>4</sup> | 2.4               | 4.2  |
|                                    |         | 6.6×10 <sup>4</sup> | 6.0               | 5.7  |
| 0/100                              | 0/100   | 2.2×10 <sup>4</sup> | 46.5              | 51.5 |
|                                    |         | 6.6×10 <sup>4</sup> | 48.3              | 80.1 |

a) 5.5×10<sup>4</sup>R

TABLE 2 Grafting of 2-vinyl pyridine and styrene to polyester fibers (FA).  
Total monomer conc.: 10%, emulsifier conc.: 0.5%, dose rate: 1.1×10<sup>4</sup>R/hr, irradi. temp.: 50°C

| Composition of monomers<br>2-VP/St |         | Dose<br>(R)         | Graft<br>(%) |
|------------------------------------|---------|---------------------|--------------|
| by vol.                            | by mole |                     |              |
| 100/0                              | 100/0   | 2.2×10 <sup>4</sup> | 5.3          |
|                                    |         | 6.6×10 <sup>4</sup> | 15.2         |
| 80/20                              | 74/26   | 2.2×10 <sup>4</sup> | 2.2          |
|                                    |         | 6.6×10 <sup>4</sup> | 16.6         |
| 50/50                              | 42/58   | 2.2×10 <sup>4</sup> | 4.3          |
|                                    |         | 6.6×10 <sup>4</sup> | 6.7          |
| 20/80                              | 15/85   | 2.2×10 <sup>4</sup> | 3.7          |
|                                    |         | 6.6×10 <sup>4</sup> | 14.1         |
| 0/100                              | 0/100   | 2.2×10 <sup>4</sup> | 1.7          |
|                                    |         | 6.6×10 <sup>4</sup> | 6.7          |

率を得る条件ではホモポリマーがかなり生成し、繊維の膠着がおこりやすい。

我々はさらに少ないグラフト率で染料親和性も付与し、かつグラフト繊維をとりあつかいやすい状態で得る条件を求め、さらに 4-VP のグラフト重合の挙動を明らかにする目的で PET 繊維に対する 4-VP のグラフト重合について研究した。

##### 3.2.1 4-ビニルピリジン・スチレンのグラフト重合

4-VP ならびに 4-VP と St の 2 成分系モノマーのグラフト重合を試みた。Fig. 1 に FA 試料に対する 4-VP の 10%、20% の乳化水溶液によるグラフト重合を、2-VP の 20% 乳化水溶液による場合とを比較して示した。4-VP の実験において 20% 溶液よりも 10% 溶液の方が高いグラフト率が得られていることが注目される。この現象に関しては更に詳しい検討を要する。FC の試料に

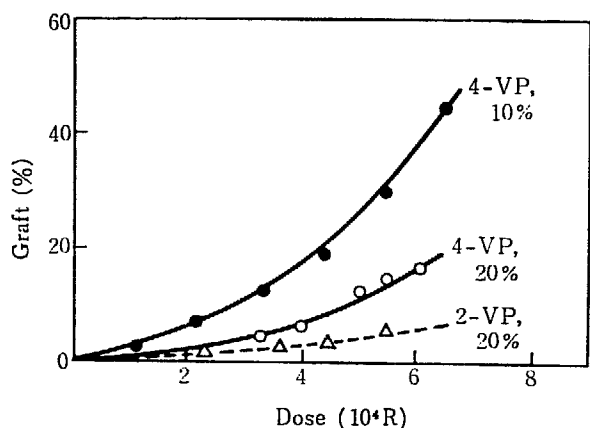


Fig. 1 Grafting of 4-vinyl pyridine and 2-vinyl pyridine to polyester fibers: (●) 4-VP 10% aqueous emulsion; (○) 4-VP 20%; (△) 2-VP 20%.

TABLE 3 Grafting of 4-vinyl pyridine and 4-vinyl pyridine-styrene to polyester fibers (FC).

Total monomer conc.: 20%, emulsifier conc.: 0.5%, dose rate:  $1.1 \times 10^4$  R/hr, irradi. temp.: 50°C

| Monomer                                    | Graft (%)         |                   |                   |                   |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|  | Dose (R)          |                   |                   |                   |
|  | $2.2 \times 10^4$ | $4.4 \times 10^4$ | $6.6 \times 10^4$ | $2.0 \times 10^5$ |
| 4-VP                                       | 4.0               | 15.3              | 40.2              | — <sup>a)</sup>   |
| 4-VP/St=90/10 (by vol.)<br>89/11 (by mole) | 5.9               | 17.0              | 26.4              | — <sup>a)</sup>   |

a) Graft fibers could not be separated from non-grafted polymer.

対する実験結果を TABLE 3 に示す。表において、 $2.0 \times 10^5$  R の照射量では、4-VP 単独の系においても、St との共重合の系においても、非グラフトポリマーの生成が著しく、繊維に膠着がおり、グラフト繊維をとりだすことが不可能であった。また、 $4.4 \times 10^4$  R においてもすでに繊維間に膠着がおこっていることが認められた。この実験においても、2-VP の場合と同じくこの程度の St の添加は、グラフト重合速度に大きい影響を与えていない。4-VP を 15% 程度以上、4-VP-St を 10% 程度以上グラフトした繊維は、酸性染料 Brilliant Scarlet 3R に対し良好な染色性を示した。しかしながら、このようなグラフト条件下では満足すべき染色性が得られるグラフト率の試料は膠着が著しく、繊維の劣化もおこっている。

### 3.2.2 4-ビニルピリジンのグラフト重合に及ぼすアクリル酸添加の効果

PET 繊維に 4-VP をグラフト重合する際に、少量のアクリル酸 (AA) を添加することにより非グラフトポリマーの副生にもとづく膠着を防止できることが見いだされた。TABLE 4 に AA の添加の効果を示す。

AA の添加がない場合には、溶液に非グラフトポリマーによるゲルが生成し、繊維間に著しい膠着がおこる。照射量が多くなるとこれを除去するには、水洗とエタノール

TABLE 4 Grafting of 4-vinyl pyridine to polyester fibers (FA). Effect of addition of acrylic acid to aqueous emulsion.

Dose rate:  $1.1 \times 10^4$  R/hr, irradi. temp.: 50°C

a. Total dose:  $2.2 \times 10^4$  R

| Volume of AA <sup>a)</sup> (cc) | 4-VP/AA by mole | Graft (%) | Remarks <sup>b)</sup> |
|---------------------------------|-----------------|-----------|-----------------------|
| 0                               | 100/ 0          | 8.1       | ×                     |
| 0.05                            | 94/ 6           | 7.7       | ○                     |
| 0.10                            | 88/12           | 4.0       | ○                     |
| 0.15                            | 83/17           | 2.9       | ○                     |
| 0.20                            | 78/22           | 3.7       | ○                     |

b. Total dose:  $4.4 \times 10^4$  R

|      |        |      |    |
|------|--------|------|----|
| 0    | 100/ 0 | 20.8 | ×× |
| 0.05 | 94/ 6  | 16.8 | ○  |
| 0.10 | 88/12  | 14.1 | ○  |
| 0.15 | 83/17  | 6.9  | ○  |
| 0.20 | 78/22  | 10.2 | ○  |

c. Total dose:  $6.6 \times 10^4$  R

|      |        |      |    |
|------|--------|------|----|
| 0    | 100/ 0 | 43.4 | ×× |
| 0.05 | 94/ 6  | 52.6 | ○  |
| 0.10 | 88/12  | 47.6 | ○  |
| 0.15 | 83/17  | 26.8 | ○  |
| 0.20 | 78/22  | 21.9 | ○  |

a) Volume of acrylic acid added to 10 cc of 10% aqueous emulsion of 4-vinyl pyridine.

b) ××: Gelation occurred considerably, graft fibers could not be separated from non-graft polymer.

×: Gelation occurred slightly, graft fibers could not be separated from non-graft polymer.

○: Gelation did not occur.

ール洗滌による抽出を数日間おこなうことが必要である。これに対しアクリル酸を添加した場合\*は、簡単な水洗のみで非グラフトポリマーを除去することができた。照射量が低い  $2.2$  および  $4.4 \times 10^4$  R の場合には、AA の添加によりグラフト率は僅かに低下するが、 $6.6 \times 10^4$  R の照射では 0.05 cc の AA の添加でグラフト率は、未添加の場合よりも大きくなっている。

なお  $6.6 \times 10^4$  R の照射で AA の添加がない場合には、繊維間に膠着が著しく、50°C において、水で 1 日、エタノールで 7 日間抽出操作をおこなった後にも、繊維表面にポリマーが附着していた。

Fig. 2 に 4-VP と AA のモノマー組成と浴の pH の関係を示す。4-VP のみの場合は、浴の pH は 8.8 でかなり高い塩基性であるが、AA のモルフラクションが 0.15~0.35 ではほぼ 7.0 となる。それゆえ、加水分解等による繊維の劣化を少なくするという別の利点もある。

### 3.2.3 4-ビニルピリジンのグラフト重合における種々の有機酸および無機酸添加の影響

\* 4-VP 100 に対し AA を 5~40 (モル比) を添加した場合、溶液は赤ないし赤褐色に着色した。このことについては別に詳しく報告する予定である。しかし PET 繊維はグラフト後着色は認められなかった。

TABLE 5 Effect of addition of various acids on the grafting of 4-vinyl pyridine to polyester fibers (EA). (1)  
Dose rate:  $1.1 \times 10^4$  R/hr, total dose:  $6.6 \times 10^4$  R, irradi. temp.:  $50^\circ\text{C}$

| Volume of 1N acid soln. <sup>a)</sup> (cc) | 4-VP/Acid by mole | Graft (%)         |               |             |             |
|--|-------------------|-------------------|---------------|-------------|-------------|
|  |                   | Hydrochloric acid | Sulfuric acid | Formic acid | Acetic acid |
| 0  | 100/0             | 13.7              | 13.7          | 13.7        | 13.7        |
| 1  | 91/9              | 18.9              | 16.9          | 20.4        | 24.8        |
| 2  | 83/17             | 40.3              | 39.1          | 39.1        | 44.2        |
| 3  | 77/23             | 19.1              | 2.9           | 16.9        | 20.3        |
| 5  | 66/34             | 2.6               | 1.2           | 2.9         | 2.4         |
| 7  | 59/41             | 0.9               | —             | 1.2         | 1.5         |
| 10   | 50/50             | 0.9               | 1.1           | 1.1         | 1.6         |

a) Volume of 1N acid solution added to 10 cc of 10% aqueous emulsion of 4-vinyl pyridine.

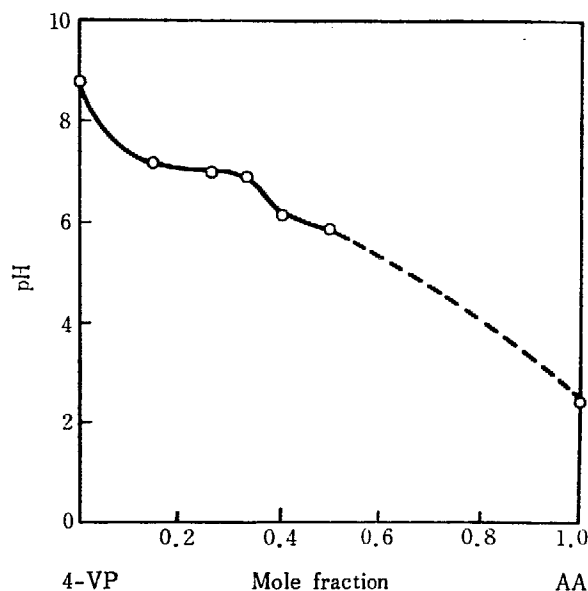


Fig. 2 Change of pH in aqueous emulsion of 4-vinyl pyridine with an addition of acrylic acid.

前項の実験より 4-VP のグラフト重合において少量の AA を添加することにより、グラフト繊維の膠着を防止し、照射量がある程度以上の条件では、グラフト反応を加速することがわかったので、次に重合性の AA の代わりに非重合性の塩酸、硫酸等の無機酸あるいはギ酸、酢酸等の有機酸の添加の影響を調べた。実験に用いた試料は、EA である。4-VP の 10% 乳化液 10 cc に添加した 1 規定 (N) の塩酸、硫酸、ギ酸あるいは酢酸の cc 数と  $6.6 \times 10^4$  R 照射した際のグラフト率の関係を調べた。実験結果を TABLE 5 に示す。いずれの場合にもともに 2 cc の添加で、グラフト率は最も高い値が得られる。この場合の液の pH は、6.3~6.6 であり、ほぼ中性である。

TABLE 6 は、4-VP の乳化水溶液に各種の無機酸、有機酸を添加した場合の効果を示す。4-VP の 10% 乳化水溶液 10 cc に対して添加した  $1/n$  モル濃度の各種酸の水溶液 (ただし  $n$  は塩基度を示す) 2 あるいは 4 cc を添加した場合のグラフト重合に及ぼす影響を示す。安息香酸を除いて 2 cc を添加した組成の方が、高いグラフト率が得られている。酸の種類によって得られるグラ

TABLE 6 Effect of addition of various acids on the grafting of 4-vinyl pyridine to polyester fibers (EA). (2)  
Dose rate:  $1.1 \times 10^4$  R/hr, total dose:  $6.6 \times 10^4$  R, irradi. temp.:  $50^\circ\text{C}$

| Acid              | Graft (%)       |                 |
|-------------------|-----------------|-----------------|
|                   | 2 <sup>a)</sup> | 4 <sup>a)</sup> |
| Hydrochloric acid | 40.3            | 10.7            |
| Nitric acid       | 25.2            | 19.7            |
| Sulfuric acid     | 42.3            | 10.4            |
| Phosphoric acid   | 57.8            | 30.4            |
| Boric acid        | 25.4            | 15.5            |
| Formic acid       | 39.1            | 9.9             |
| Acetic acid       | 44.2            | 11.4            |
| Propionic acid    | 15.0            | 6.2             |
| Oxalic acid       | 22.0            | 8.3             |
| Citric acid       | 35.5            | 23.4            |
| Benzoic acid      | 14.7            | 31.7            |

a) Volume (cc) of acid solution (1 mole/basicity in 1000 cc) added to 10 cc of 10% aqueous emulsion of 4-vinyl pyridine.

フト率には、差異が認められる。グラフト重合の加速効果は、磷酸が最も有効であり、プロピオン酸、シュウ酸は比較的效果が小さい。酸を添加した場合は、いずれの場合も繊維の膠着はほとんどおこらなかった。

### 3.3 4-ビニルピリジンのグラフト重合に及ぼす四塩化炭素の効果

本研究において PET 繊維を四塩化炭素に浸漬、前処理することにより、四塩化炭素がかなり安定に繊維内に抱せられること、このようにして四塩化炭素を少量含有した PET 繊維は、4-VP あるいは 4-VP に少量の酸を添加した系においてグラフト重合が著しく加速せられることが見いだされた。以下、本節において四塩化炭素で前処理した PET 繊維へのグラフト重合について述べる。

PET 繊維を  $30^\circ\text{C}$  において四塩化炭素に浸漬し、24 時間後にとり出し、 $30^\circ\text{C}$  の減圧乾燥器で 24 時間乾燥する。このような条件では、乾燥後においても、四塩化炭素が繊維重量に対し 16~18% 含有されることが、重量

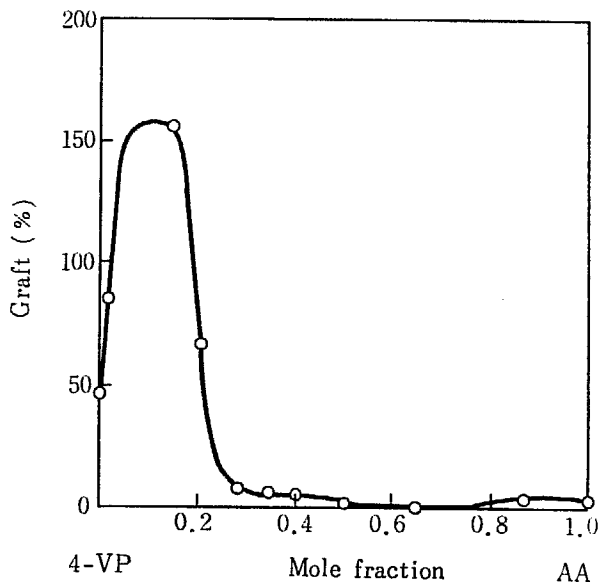


Fig. 3 Grafting of 4-vinyl pyridine and acrylic acid to polyester fibers.  
4-VP+AA 10%, emulsifier: 0.5%, dose rate:  
 $1.1 \times 10^4$  R/hr, total dose:  $2.2 \times 10^4$  R.

測定より判った。このように前処理した試料に対し 4-VP のグラフト重合を試みた。4-VP と AA との組成比を種々変えて  $2.2 \times 10^4$  R の照射量に対し得られたグラフト重合の実験結果を、グラフト率をモノマー組成の関数として Fig. 3 に示した。モノマーが 4-VP 単独の場合に得られるグラフト率は 47.6% であり、この場合繊維間に膠着がおこり、これを除くためには水洗、エタノール洗滌を長時間おこなうことが必要であった。4-VP に AA を添加しそのモル比がおよそ 85:15 の組成ではグラフト率は 154.6% に達した。しかもこのようなかなり高いグラフト率にもかかわらず、繊維の開繊性はきわめて良好であり、簡単に室温で水洗して非グラフトポリマーを除去することができた。このグラフト率が極大となる組成では液の pH はおよそ 7.0 であることは注目すべきである。さらに AA の組成が増すとグラフト率は急激に低下する。4-VP と AA の組成が 5:5 では実質上グラフト重合がおこらなかった。さらに AA の組成が多くなると小さい極大があらわれる。AA 単独では液相はゲル化がおこり、繊維の膠着は顕著であった。Fig. 4 には照射量  $6.6 \times 10^4$  R に対する結果を示す。比較のために四塩化炭素を含有させた PET 繊維、含有させない PET 繊維へのグラフト重合の結果と四塩化炭素が存在しない系での PET 繊維非存在下での共重合の結果も併せて示した。

Fig. 3 および Fig. 4 の実験結果より次のことが明らかである。

(1) PET 繊維への 4-VP のグラフト重合は、PET 繊維へ四塩化炭素を含有せしめることによって著しく加速される。これは、Fig. 4 を見れば明らかである。

(2) 4-VP に少量のアクリル酸を添加することによりグラフト重合は加速される。この加速効果は、PET 繊

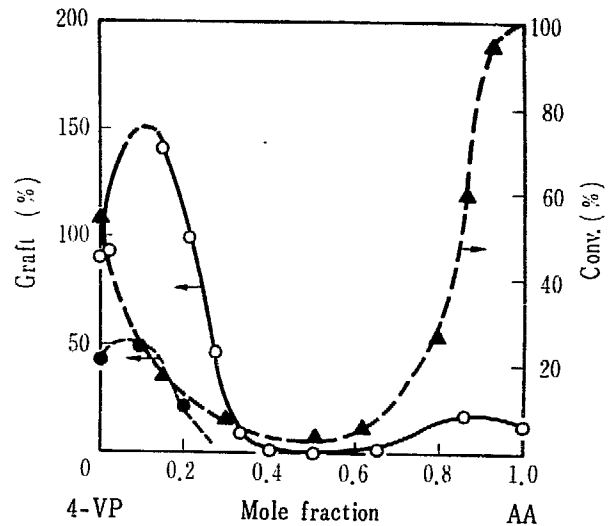


Fig. 4 Comparison of grafting and copolymerization of 4-vinyl pyridine and acrylic acid.

10% comonomer aqueous emulsion, dose rate:  
 $1.1 \times 10^4$  R/hr, total dose:  $6.6 \times 10^4$  R,  
(O) grafting to polyester fiber pre-treated with  
 $\text{CCl}_4$  (16-18%  $\text{CCl}_4$  contained in fiber); (●) grafting  
to polyester fiber (without  $\text{CCl}_4$  treatment);  
(▲) copolymerization of 4-VP and AA.

維へ四塩化炭素を含有せしめた系において顕著である。

(3) 極大のグラフト率の得られるモノマー組成は、4-VP:AA=9:1 である。この組成に対する重合液の pH は 7 である。

(4) AA に少量の 4-VP を添加した組成において、グラフト率-組成の関係について小さい極大が認められる。

(5) PET 繊維の存在しない単なる放射線共重合においては、4-VP に AA を添加することにより、重合率は次第に低下し、ほぼ 5:5 の組成で極小の重合速度に達し、さらに AA の組成が増加すると重合速度は次第に増大する。この系の共重合の挙動は、グラフト重合のそれとまったく異なる。

なお別の実験において、四塩化炭素を繊維に抱有せしめる代りに、液相に混合してもやはりグラフト重合を加速することが認められた。

このように、四塩化炭素を含有せしめた繊維に対し、少量の AA を添加した系で 4-VP をグラフト重合せしめた場合、グラフト率は 150% に達しているにもかかわらず、繊維間にはほとんど膠着が認められなかった。グラフト重合の最適組成は、4-VP:AA=9:1 で pH=7 であるから、繊維の損傷が少ないことは、四塩化炭素を抱有する系のグラフト重合においても同様である。

その後興味のあることに PET 繊維に四塩化炭素を抱有せしめるときには、 $\gamma$ 線の照射がなくても、グラフト重合がおこることが見いだされた。そこで 4-VP-AA のグラフト重合における  $\gamma$ 線照射の影響と繊維中の四塩化炭素の量の影響を調べた。50°C で  $\gamma$ 線の照射なしに 2 時間加熱した場合と  $\gamma$ 線の照射下に 50°C で 2 時間加



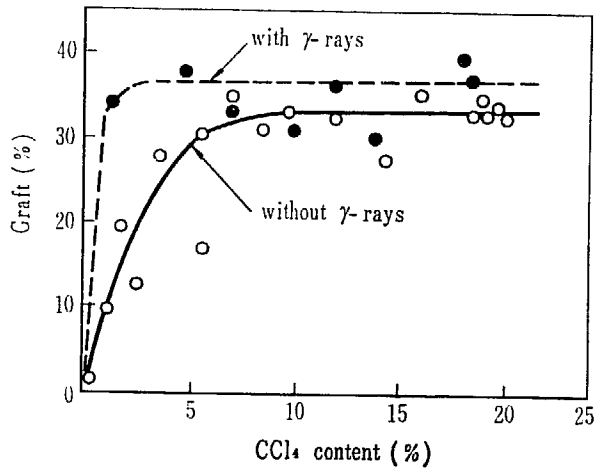


Fig. 5 Grafting of 4-vinyl pyridine and acrylic acid to polyester fibers with, and without  $\gamma$ -rays. Effect of amount of carbon tetrachloride in polyester fiber on the grafting. Monomer mixture 4-VP: AA: water: Em=9: 1: 90: 0.5 (by vol), dose rate:  $1.1 \times 10^4$  R/hr, total dose:  $2.2 \times 10^4$  R.

熱した場合の結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 から  $\gamma$  線の照射をおこなった場合、2% 程度の四塩化炭素の存在がグラフト反応を著しく加速すること、それ以上四塩化炭素の量が増加しても、グラフト率はほとんど変化しないことが明らかである。また  $\gamma$  線の照射がなくても、四塩化炭素の存在はグラフト反応を開始すること、四塩化炭素の含量 5% まで、グラフト重合速度は四塩化炭素の量に比例して増大すること、5% 以上でグラフト重合速度の増加はゆるやかになり、10% 以上では、それ以上四塩化炭素の量を増大しても、グラフト重合速度は一定であることがわかる。この濃度領域すなわち四塩化炭素含有量 10% 以上では、照射効果もきわめて僅かであり、照射を併用する際、グラフト率のバラツキの多いことを考慮すれば、あるいは照射による加速効果はほとんどないと考えるのが正しいのかもしれない。しかしながら四塩化炭素含有が 2% 程度では、照射の効果が顕著であることもたしかである。

四塩化炭素は放射線に対して敏感であり、容易に解離してラジカルを作り、スチレンなどのモノマーの放射線によるホモ重合を促進することが知られている<sup>16)</sup>。しかしながらグラフト重合においては、連鎖移動剤として働き、グラフト鎖の成長を停止させ枝ポリマーの鎖長を短くするから、枝の数が増大しないかぎり、むしろグラフト率を著しく低下させることが知られている<sup>17)</sup>。一方連鎖移動剤は、グラフト鎖の成長を停止するとともに、連鎖移動剤から発生したラジカルが幹ポリマーを攻撃してグラフト枝の数を増大することがあることもよく知られている<sup>18)</sup>。また最近四塩化炭素がビニルカルバゾール<sup>19)</sup>や、1-メチル-2-メチルイミダゾール<sup>20)</sup>の重合を開始することも知られている。また四塩化炭素とイミダゾールとの系がアクリロニトリルの重合を開始することも知られている<sup>21)</sup>。しかしながら、本研究のごとく四塩化炭素がグラフト反応を開始する例はまだ報告されていない。

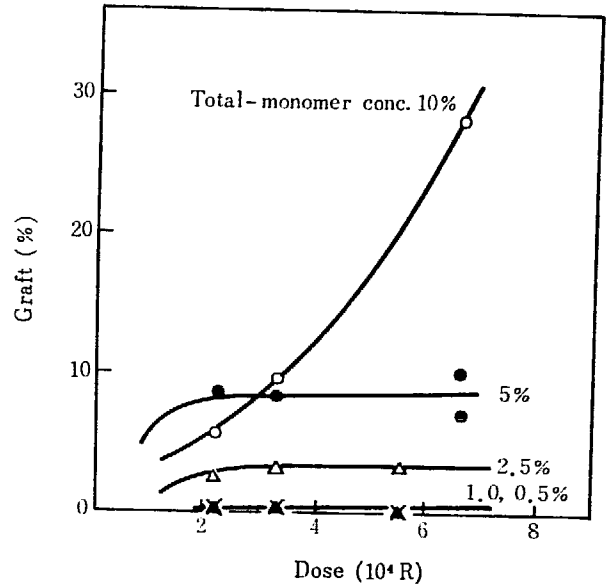


Fig. 6 Effect of comonomer concentrations on the grafting of 4-vinyl pyridine and acrylic acid to polyester fibers. Dose rate:  $1.1 \times 10^4$  R/hr, comonomer composition: 4-VP/AA=8/2, (O) comonomer conc.: 10%; (●) 5%; ( $\Delta$ ) 2.5%; ( $\blacktriangle$ ) 1.0%; ( $\times$ ) 0.5%.

次に、四塩化炭素を含有した繊維に対するグラフト重合においてモノマーの組成を 4-VP: AA=8: 2 と一定とし、モノマーの濃度の影響を 0.5~10% の範囲に変えて調べた。実験結果を Fig. 6 に示す。図より明らかなように、0.5%、1.0% ではほとんどグラフト重合は起こっていない。モノマー濃度 2.5% においては、 $5.5 \times 10^4$  R までの線量で 3% 程度のグラフト率が得られているが、この値には、 $2.2 \times 10^4$  R の照射ですでに達しており、それ以上線量を増加してもほとんど大きくなりません。モノマー濃度 5% においても、 $2.2 \times 10^4$  R ですでに 9.4% のグラフト率が得られ、さらに線量を増加しても、グラフト率はむしろ低下している。モノマー濃度

TABLE 7 Grafting of 4-vinyl pyridine and methacrylic acid to polyester fibers (FA)<sup>a)</sup>. Total monomer conc.: 10%, emulsifier conc.: 0.5%, dose rate:  $1.1 \times 10^4$  R/hr, irrad. temp.: 50°C

| Composition of monomers 4-VP/MAA |         | pH  | Graft (%)         |                   |
|----------------------------------|---------|-----|-------------------|-------------------|
| by vol.                          | by mole |     | Dose (R)          |                   |
|                                  |         |     | $2.2 \times 10^4$ | $6.6 \times 10^4$ |
| 100/ 0                           | 100/ 0  | 8.8 | 47.6              | 90.9              |
| 95/ 5                            | 84/ 16  | 7.4 | 79.6              | 91.0              |
| 90/ 10                           | 88/ 12  | 7.3 | 136.0             | 146.5             |
| 85/ 15                           | 83/ 17  | 7.0 | 75.6              | 89.5              |
| 80/ 20                           | 77/ 23  | 6.8 | 30.1              | 51.1              |
| 75/ 25                           | 71/ 29  | —   | 3.3               | 8.0               |
| 70/ 30                           | 66/ 34  | —   | 1.7               | 2.0               |
| 60/ 40                           | 56/ 44  | —   | 0                 | 1.0               |
| 50/ 50                           | 45/ 55  | —   | 1.5               | 5.2               |
| 20/ 80                           | 17/ 83  | —   | 22.8              | 20.6              |
| 0/100                            | 0/100   | 2.4 | 3.6               | 10.9              |

a) 16-18%  $\text{CCl}_4$  contained in fiber.

10% においては、 $6.6 \times 10^4 R$  までの線量の範囲ではほぼ線量の増加にともない、グラフト率は増大している。この結果よりグラフト率を調整するには、モノマー濃度を変えると便利であることがわかった。

4-VP のグラフト重合において、アクリル酸の代わりに、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、スチレンスルホン酸等重合性酸あるいは、塩酸、硫酸、辛酸、酢酸などの非重合性酸を用いても、アクリル酸同様に 4-VP のグラフト反応を促進し、繊維間の膠着を防止することがわかった。メタクリル酸に対する実験結果を TABLE 7 に示した。

### 3.4 4-ビニルピリジングラフト繊維の四級化

グラフト繊維の枝ポリマーである 4-VP の四級化は次のようにしておこなった<sup>22)23)</sup>。ここではまず、臭化エチル (EtBr) または臭化ブチル (BuBr) による四級化について実験した。四級化反応の溶媒としてメタノール (MeOH) あるいはニトロメタン (NM) を用いてそれぞれ比較した。各試薬はそれぞれ蒸留精製したものを用い、窒素雰囲気下で反応をおこなった。もし、EtBr, BuBr の精製が不十分であると、空気の下に  $50^\circ C$  で、168 hr 加熱して四級化をおこなった場合、それぞれかなり強く褐色、黄色に着色するので注意を要する。

TABLE 8 に四級化の実験結果を示す。20% EtBr-MeOH, 20% EtBr-NM, 20% BuBr-MeOH, 20% BuBr-NM の 4 種の溶液を用いアンブル中の空気を窒素置換の後、 $50^\circ C$  で 136 時間または 168 時間加熱した。反応後、生成試料をエタノールで洗滌、乾燥、重量測定によりグラフトポリマーのポリ 4-VP に対する四級化度を決定した。

4-Vinyl pyridine  $CH_2=CH$  MW=105.13



Ethyl bromide  $C_2H_5Br$  MW=108.98  
Butyl bromide  $C_4H_9Br$  MW=137.03

4-VP ポリマーが 100% 四級化されるとすれば、EtBr, BuBr おのおのについて 103.7%, 130.3% の重量増加がおこる。したがって四級化処理の後、ポリ 4-VP に対する重量増加を実測すれば、四級化度が計算できる。この値を TABLE 8 の最右列に示した。この表から次のことがわかる。a) 4-VP のグラフト率が 6%, 10% では EtBr による四級化に対し、溶媒が MeOH であっても、NM であっても、12~13% のほぼ一定の値の四級化度を示す。b) 一般に BuBr に対しては、EtBr に対するよりも小さい四級化度であり、溶媒の相異によって四級化はほとんど変わらないが、グラフト率の大きい試料に対し大きい四級化度を示す。c) グラフト率が 14~15% になると、EtBr-MeOH の系では四級化度は 12.7% で、ほぼグラフト率 6%, 10% の試料に対する値と同一であるが、EtBr-NM 系では 16.4% となり、BuBr-NM では 61.1% とかなり大きい値を示す。

### 3.5 4-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン・アクリル酸をグラフトしたポリエチレンテレフタレート繊維の染色性、吸湿性

4-VP と AA の組成、グラフト率等の異なったグラフト PET 繊維の各種染料に対する染色性を検討した。4-VP : AA=9 : 1 および 8 : 2 の組成ではグラフト率 4% 以上で酸性染料 Brilliant Scarlet 3R に濃色に染まり、2~4% で中色に染まることが明らかにされた。原繊維はこの染料に対してまったく染色されない。塩基性染料 Crystal Violet に対しても 2~4% 以上のグラフト率で濃色に染色された。原繊維は Crystal Violet に対し淡く染色されるにすぎない。直接染料 Congo Red に対しては、4% 以上のグラフト率で濃色に染まった。これ

TABLE 8 Quaternization of 4-vinyl pyridine-graft polyester fibers (FA).

| Sample 4-VP Graft (%) | Quaternization solution | Weight increase <sup>a)</sup> after quat. (%) | Degree of quat. (%) |
|-----------------------|-------------------------|---|---------------------|
| 5.9                   | 20% MeOH soln. of EtBr  | 12.5  | 12.0                |
| 6.1                   | 20% NM soln. of EtBr    | 13.0  | 12.5                |
| 5.5                   | 20% MeOH soln. of BuBr  | 11.1  | 8.54                |
| 5.8                   | 20% NM soln. of BuBr    | 10.6  | 8.12                |
| 9.8                   | 20% MeOH soln. of EtBr  | 13.2  | 12.7                |
| 8.9                   | 20% NM soln. of EtBr    | 13.9  | 13.4                |
| 9.7                   | 20% MeOH soln. of BuBr  | 13.0  | 10.0                |
| 8.9                   | 20% NM soln. of BuBr    | 14.0  | 10.7                |
| 13.9                  | 20% MeOH soln. of EtBr  | 13.2  | 12.7                |
| 14.0                  | 20% NM soln. of EtBr    | 17.0  | 16.4                |
| 15.0                  | 20% MeOH soln. of BuBr  | 13.3  | 10.2                |
| 14.9                  | 20% NM soln. of BuBr    | 79.6  | 61.1                |

MeOH: Methanol, NM: Nitromethane, EtBr: Ethyl bromide, BuBr: Butyl bromide

a) Graft polyester fibers were quaternized in 20% solution (methanol or nitromethane) of ethyl bromide at  $50^\circ C$  for 136 hrs. in nitrogen atmosphere, or in 20% solution (methanol or nitromethane) of butyl bromide at  $50^\circ C$  for 168 hrs in nitrogen atmosphere.

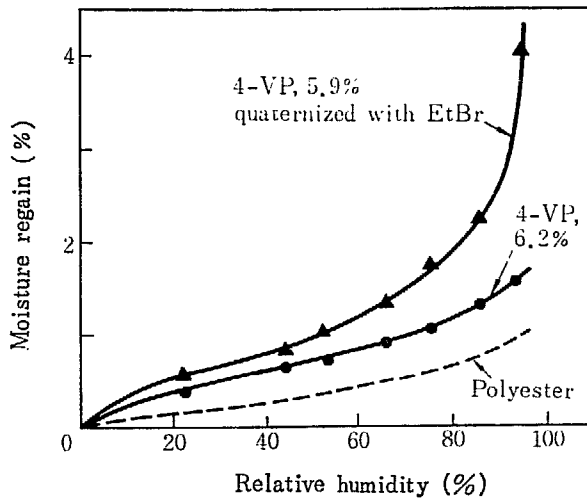


Fig. 7 Moisture regain of 4-vinyl pyridine grafted polyester fibers: (●) 4-VP graft, 6.2%; (▲) 4-VP graft, 5.9% and quaternized with ethyl bromide; (---) original polyester fiber.

に対し原繊維はこの染料に対しまったく染色されない。分散染料 Kayolon Fast Brown に対しても 4% 以上のグラフト率で濃色に染まった。原繊維はこの染料に対し、かなりよく染まるが、4-VP をグラフトすれば、この染料に対する親和性はさらに向上し、より濃い色調を得ることができた。

なおグラフト繊維染色物の耐光堅牢度を予備的に検討したが、まだ充分とはいえない。このことに関してはなお研究を要するものと思われる。

次に 4-VP をグラフトした PET 繊維の吸湿性を調べた。実験に供した試料は、4-VP : AA = 9 : 1 の組成でグラフト重合をおこなったものである。実験は、20°C においてまず乾燥状態より、各種塩の飽和水溶液で調整した相対湿度の雰囲気中で、相対湿度の低い方から次第に高くしてゆく方法で、重量法により測定した。同一湿度には 2~4 日間平衡に達するまで放置した。

Fig. 7 に 4-VP を 6% グラフトした繊維、およびそれをさらに臭化エチル (EtBr) で四級化した試料の吸湿性を示す。比較のために原ポリエステル繊維の吸湿性も破線で示した。相対湿度 95% における吸湿性は、原繊維で 0.95%、4-VP 6% グラフト繊維で 1.6%、これを EtBr で四級化した試料では 4.1% である。

4-VP を 14~16% グラフトした繊維の実験結果を Fig. 8 に示す。95% RH のもとでは、4-VP グラフト繊維の吸湿率は 2.2%、これをさらに EtBr で四級化した試料では、吸湿率は 9.1% に達している。

#### 4. 総括

ポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維の親水性を目的として、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンの放射線によるグラフト重合をおこなった。原料 PET 繊維として未延伸、未熱処理のものをいりγ線を用いる同時

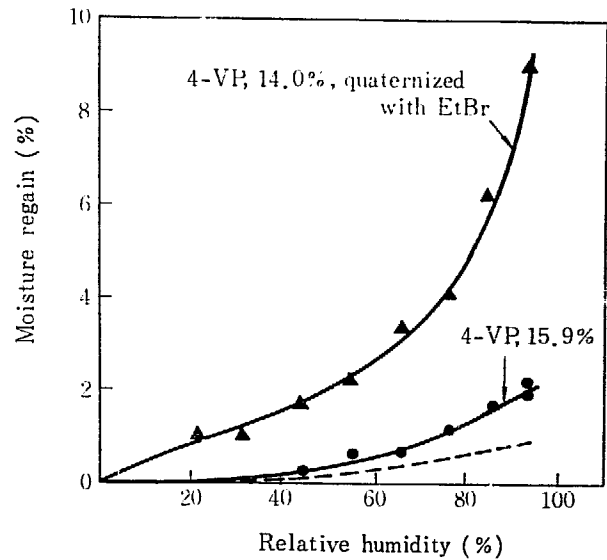


Fig. 8 Moisture regain of 4-vinyl pyridine grafted polyester fibers: (○) 4-VP graft, 15.9%, (▲) 4-VP graft, 14.0% and quaternized with ethyl bromide.

照射法を検討した。

PET 繊維に 4-ビニルピリジンの乳化液を用いて、浸漬法によりグラフト重合する際、グラフト率が 10~15% に達すると膠着をおこし、繊維の開繊性が悪くなるが、重合液に少量のアクリル酸、メタクリル酸を添加することにより非グラフトポリマーの生成を抑制し、グラフト重合に際しておこる膠着を防止し、良好な状態でグラフト繊維を得ることができると見いだされた。アクリル酸、メタクリル酸等重合性酸の代わりに、非重合性のギ酸、酢酸等の有機酸や、塩酸、硫酸等の無機酸の添加も重合性酸と同様に有効である。

PET 繊維を 30~50°C において四塩化炭素に浸漬することにより、繊維重量に対し四塩化炭素を 20% まで、PET 繊維にかなり安定に抱有させることができる。このように前処理した PET 繊維は、γ線の照射なしでも 4-ビニルピリジングラフト重合を開始することが見いだされた。この際、γ線照射の併用は、グラフト重合速度を加速する。この系においても少量のアクリル酸等重合性酸、ギ酸、塩酸等の非重合性酸の添加は、繊維の膠着を防止し、開繊性の良好な状態でグラフト繊維を得るのに有効であるのみならず、グラフト反応を著しく加速することが見いだされた。

このような方法で、4-ビニルピリジンをグラフトした繊維は、2~4% 程度のグラフト率で、酸性染料、塩基性染料、分散染料に対し良好な染色性を示した。2-ビニルピリジンは、染料に対する親和性を向上するには適当ではなかった。また吸湿性も 4-ビニルピリジングラフトによって付与されるが、グラフト後、ポリ 4-ビニルピリジンを四級化することにより、吸湿性を著しく向上できることが見いだされた。

## References

- 1) LITTLE K.: *Nature*, **173**, 1075 (1954)
- 2) CHARLESBY A.: *Nature*, **173**, 680 (1954)
- 3) SOBUE H., TABATA Y. and HIRAOKA M.: *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.*, **64**, 372 (1961)
- 4) TURNER D.T., PEZDIRTS G.F. and SANDS G. D.: *J. Polymer Sci.*, **A4**, 252 (1966)
- 5) TESTZLER O. and RUTHERFORD H. A., *et al.*: *Text. Res. J.*, **28**, 131, 456 (1958)
- 6) ARMSTRONG A. and RUTHERFORD H.: *Text. Res. J.*, **33**, 264 (1963)
- 7) ARAKI K., CAMPBELL D. and TURNER D.T.: *Polymer Letter*, **3**, 993 (1965)
- 8) BALLANTINE D.S. and GLINER A.: Proceedings of the 4th Conference on Radioisotopes Japan, 2-72 (1963)
- 9) HOSHINO T., ARAKI K. and TAKAHASHI Y.: Preprint of 15th Annual Meeting of Japan Chemical Society, p. 113 (1962)
- 10) ARAKI K. and KURAJI T.: Preprint of 16th Annual Meeting of Japan Chemical Society, p. 77 (1963)
- 11) HAYASHIBE Y.: Preprint of 16th Annual Meeting of Japan Chemical Society, p. 77 (1963)
- 12) Japan Pat., 1967-11472
- 13) SHELDON R.P.: *Polymer*, **3**, 27 (1962)
- 14) HOULTON M.R. and THOMAS J.K.: *Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes*, **8**, 45 (1961)
- 15) ZIELINSKI W., ACHMATOWICZ T. and ROBALEWSKI A.: Pat. ORL-49401
- 16) CHAPIRO A.: *J. Chim. Phys.*, **47**, 747, 764 (1950)
- 17) HUANG R. Y. M.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 325 (1966)
- 18) STAMM R.F., HOSTERMAN E.F., FELTON C.D. and CHEN C. C. H.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 753 (1963)
- 19) CHAPIRO A.: *J. Chim. Phys.*, **59**, 993 (1962)
- 20) IMOTO M., TAKEMOTO K. and SUTOH H.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 413 (1967)
- 21) IMOTO M., TAKEMOTO K., OTSUKI T., UEDA N., TAKARA S. and AZUMA H.: *Makromol. Chem.*, **110**, 1 (1967)
- 22) COLEMAN B.D. and FUOSS R.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5472 (1955)
- 23) STRAUSS U.P. and FUOSS R.M.: *J. Polymer Sci.*, **8**, 593 (1952)

### 3. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合

#### 第2報 ポリエチレンテレフタレート繊維への 酸性モノマーのグラフト重合

岡田 紀夫, 鈴木 康夫, 幸寺 加名子, 桜田 一郎

#### Radiation-Induced Graft Copolymerization to Polyester

#### II. Grafting of Acidic Monomers to Polyethylene Terephthalate Fibers

Toshio OKADA, Yasuo SUZUKI, Kanako KOHDERA  
and Ichiro SAKURADA

Grafting of acrylic and methacrylic acid to polyethylene terephthalate fibers was studied by direct method. Starting fibers were the same as used in the first report of this series. When the fibers were immersed in aqueous solution of acrylic acid and subjected to  $\gamma$ -ray irradiation gelation of the reaction mixture took place due to the formation of homopolymer very easily and it was difficult to separate the graft fibers from cross-linked polyacrylic acid gel. An addition of a small amount of pyridine was found to be effective for retardation of homopolymerization and gelation. Although this method could be applied to the grafting of methacrylic acid, the effect for the retardation of homopolymerization was less. The rate of grafting increased with the addition of a small amount of pyridine. An addition of quinoline, isoquinoline and acridine were found to have similar effect for the grafting of acrylic acid to the fibers. The addition of 2-vinyl pyridine and 4-vinyl pyridine were found to be more useful than that of pyridine.

Graft-fibers exhibited a fair acceptability to basic dyes. The sodium salts of the grafts were highly hydrophilic as measured by moisture regain.

#### 1. 緒言

前報においては、ポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維にビニルピリジン等塩基性モノマーをグラフトすることにより、親水性を付与し各種染料に対する親和性を高めることができることを報告したり<sup>1)</sup>、酸性モノマーも PET にグラフト重合できれば親水性を向上し、塩基性染料に対する親和性を付与することができることが期待される。MAGAT E. ら<sup>2)</sup> はナイロンにアクリル酸、無水マレイン酸を放射線同時照射法によりグラフト重合し、これをさらに Na 塩の形に変えることにより、著しく吸湿性を向上できること、また Ca 塩の形にし、2 価金属塩で架橋結合を形成することにより耐熱性を向上できることを報告している。

PET 繊維にアクリル酸、メタクリル酸をグラフト重合して親水性等を付与しようとする試みはいくつかなされている<sup>3)4)5)6)7)</sup>。アクリル酸のグラフト重合の場合の問題点は、ホモポリマーができやすく、水溶液で照射する場合にはホモポリマーを容易に形成するのみならず水に不溶のゲルを作り繊維間に膠着をおこすことである。これに対する解決策の1つとして、アクリル酸に金属銅の粉末など重合抑制剤を添加して、さらに塩酸、硫酸などの強酸を混合した系を用いて照射する方法<sup>8)</sup>、あるいは金属銅粉末とベンゼンの1ないし3置換体を添加して照射する方法<sup>9)</sup>などが特許として公告されている。アクリル酸以外の酸性モノマーについては研究結果の発表されたものは少ない。

本報告ではアクリル酸の同時照射法によるグラフト重合を中心に、種々の酸性モノマーについて検討した結果

を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

前報と同じく某社において調製した、未延伸、未熱処理の PET 繊維を用いた。

### 2.2 モノマー、試薬

アクリル酸、メタクリル酸は減圧蒸留して精製した。ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸は市販の 30% 水溶液のものを特に重合禁止剤を除去することなく用いた。無水マレイン酸、スチレンスルホン酸ソーダは市販特級品をそのまま用いた。ピリジン、キノリンは 1 回蒸溜したものを用い、その他の試薬は市販特級品をそのまま用いた。

### 2.3 グラフト重合

大部分の実験は水溶液あるいは水を分散媒とする乳化水溶液系を用いる浸漬法である、一部含浸法についても予備的に実験をおこなった。このさいポリオキシエチレングリコール 200 を稀釈剤として用いた実験もある。乳化剤は非イオン性界面活性剤 Nissan Nonion LT-221 (polyoxyethylene sorbitan monolaurate) を用い 0.5% を添加した。試料はとくに記載しないかぎり、冷水で洗滌したのみのものを用いた。溶液を直径 1 cm のアンブルに入れ窒素ガスを反応系に 2 分間通じて空気を追出し窒素置換してから封管し、窒素の雰囲気下で照射グラフト重合をおこなった。試料繊維に対し 40 倍量の重合液を使用して実験した。

グラフト重合は線量率  $1.1 \times 10^4$  R/hr, 照射温度  $50^\circ\text{C}$  で Co-60 の  $\gamma$  線を用いる同時照射法である。グラフト反応後、非グラフトポリマー生成の状態、繊維の膠着状態などを観察ののち、非グラフトポリマーを  $50^\circ\text{C}$  の加熱下に水で抽出除去し、重量増加をもってグラフト率とした。

### 2.4 グラフト繊維の後処理

Na-処理, 1% 炭酸ソーダ水溶液で  $80^\circ\text{C}$  で 1 時間処理後、水洗, 乾燥した。

Ca-処理, 1% 酢酸カルシウム水溶液中で  $80^\circ\text{C}$  で 1 時間処理後、水洗, 乾燥した。

### 2.5 グラフト繊維の染色性, 吸湿性

前報に述べた方法によっておこなった。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 種々の酸性モノマーの PET 繊維に対するグラフト重合の試み

ビニルスルホン酸, アリルスルホン酸, *p*-スチレンス

TABLE 1 Grafting of various monomeric acids to polyester fiber.

10% aq. dose rate  $1.1 \times 10^4$  R/hr,  
irrad. temp.:  $50^\circ\text{C}$

| Monomer  | Dose (R)           | Graft (%) | Liquid phase |
|--|--------------------|-----------|--------------|
| Vinyl sulfonic acid                                  | $2.2 \times 10^4$  | 0.4       | T.S.         |
|  | $6.6 \times 10^4$  | 0.6       | T.S.         |
| Allyl sulfonic acid                                  | $2.2 \times 10^4$  | 0         | T.S.         |
|  | $26.4 \times 10^4$ | 0.5       | T.S.         |
| <i>p</i> -Styrene sulfonic acid                      | $2.2 \times 10^4$  | 0.6       | T.S.         |
|  | $6.6 \times 10^4$  | 0.8       | T.S.         |
| <i>p</i> -Styrene sulfonic acid + acrylic acid (1:1) | $2.2 \times 10^4$  | 1.0       | T.S.         |
|  | $6.6 \times 10^4$  | 1.8       | T.S.         |
|  | $26.4 \times 10^4$ | 3.3       | V.S.         |
| Maleic acid  | $2.2 \times 10^4$  | 0.6       | T.S.         |
|  | $26.4 \times 10^4$ | 0.7       | T.S.         |
| Acrylic acid   | $2.2 \times 10^4$  | 1.7       | G.           |
|  | $6.6 \times 10^4$  | 6.7       | G.           |
| Methacrylic acid                                     | $2.2 \times 10^4$  | 3.6       | G.           |
|  | $6.6 \times 10^4$  | 10.9      | G.           |

T.S.: transparent soln., V.S.: viscous soln., G.: gelation.

ルホン酸, マレイン酸, アクリル酸, メタクリル酸を水溶液の形で浸漬法同時照射法により PET 繊維に対しグラフト重合を試みたが, アクリル酸 (AA), メタクリル酸 (MAA) 以外の酸性モノマーではいずれもグラフト率は 1% 以下であった (TABLE 1). AA, MAA は比較的少ない線量で重合, グラフト重合がおこり, 10% 程度のグラフト率を得ることができるが, 多量の高グラフトポリマーを形成し, またグラフト反応が充分におこりうる程度の照射ではゲル化がおこり, ゲル化が進めば繊維をゲル中からとり出すことが不可能になるばかりでなく, ゲル化が比較的少ない状態においても, 繊維間に膠着がおこり, 良好な状態でグラフト繊維を得ることができなかった。

### 3.2 アクリル酸, メタクリル酸のグラフト重合におよぼすピリジン添加の影響

アクリル酸あるいはメタクリル酸のグラフト重合においてピリジン (Py) を添加すると, 非グラフトポリマーの副生をおさえ, 繊維間の膠着を防止できるばかりでなくグラフト反応を加速できることが見いだされた。アクリル酸に対する実験結果を TABLE 2 に示す。なお Py は水に溶解しないので 0.5% の非イオン界面活性剤 Nissan Nonion LT-221 を添加した。グラフト率を AA と Py の組成 (モル分率に換算) の関数として Fig. 1 に示した。Fig. 1 にはまた PET 繊維の存在しない系における AA 重合の結果をも示した。AA の重合は Py の添加によって著しく抑制された。グラフト反応は Py の添加が 0.1 (モル分率) で最大のグラフト率が得られ, 以後 Py の

TABLE 2 Effect of pyridine on the grafting of acrylic acid to polyester fibers (FA).  
Monomer+Py: Water: Em=10:90:0.5 (by vol.)  
Dose rate:  $1.1 \times 10^4$  R/hr, irradi. temp.:  $50^\circ\text{C}$

| Ratio of acrylic acid to pyridine |         | Dose (R)          |                       |                   |                       |
|-----------------------------------|---------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|
|                                   |         | $2.2 \times 10^4$ |                       | $6.6 \times 10^4$ |                       |
| by vol.                           | by mole | Graft (%)         | Remarks <sup>a)</sup> | Graft (%)         | Remarks <sup>a)</sup> |
| 100/0                             | 100/0   | 1.7               | ××                    | 6.7               | ××                    |
| 90/10                             | 90/10   | 6.8               | ○                     | 11.6              | ×                     |
| 80/20                             | 80/20   | 4.8               | ○                     | 11.2              | ○                     |
| 70/30                             | 71/29   | 0.5               | ○                     | 5.3               | ○                     |
| 60/40                             | 61/39   | 0                 | ○                     | 2.0               | ○                     |

a) ××: Gelation occurred considerably, graft fibers could not be separated from non-graft polymer.  
×: Gelation occurred slightly, graft fibers could not be separated from non-graft polymer.  
○: Gelation did not occur.

TABLE 3 Effect of pyridine on the grafting of methacrylic acid to polyester fibers (FA).  
Monomer+Py: Water: Em=10:90:0.5 (by vol.)  
Dose rate:  $1.1 \times 10^4$  R/hr, irradi. temp.:  $50^\circ\text{C}$

| Ratio of methacrylic acid to pyridine |         | Dose (R)          |                       |                   |                       |
|---------------------------------------|---------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|
|                                       |         | $2.2 \times 10^4$ |                       | $6.6 \times 10^4$ |                       |
| by vol.                               | by mole | Graft (%)         | Remarks <sup>a)</sup> | Graft (%)         | Remarks <sup>a)</sup> |
| 100/0                                 | 100/0   | 3.6               | ××                    | 10.9              | ××                    |
| 90/10                                 | 89/11   | 17.7              | ××                    | 22.9              | ××                    |
| 80/20                                 | 78/22   | 16.2              | ×                     | 15.4              | ×                     |
| 70/30                                 | 67/33   | 7.3               | ×                     | 5.6               | ×                     |
| 60/40                                 | 57/43   | 4.8               | ○                     | 5.7               | ○                     |

a) Same as in TABLE 2.

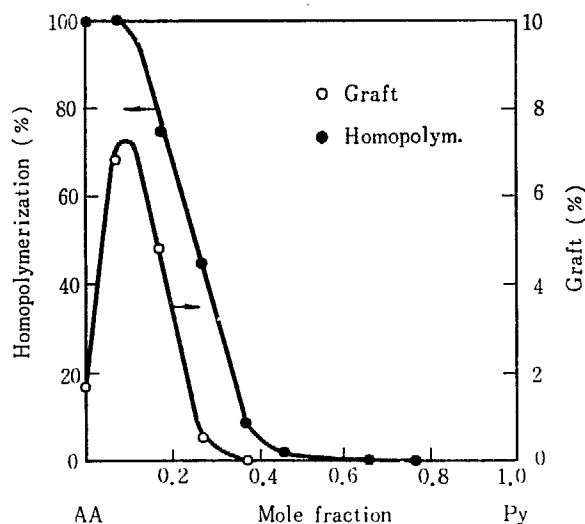


Fig. 1 Effect of pyridine on the grafting of acrylic acid to polyester fibers and on the homopolymerization of acrylic acid. Dose rate:  $1.1 \times 10^4$  R/hr, total dose:  $2.2 \times 10^4$  R, irradi. temp.:  $50^\circ\text{C}$ , (○) grafting; (●) homopolymerization.

添加量の増加とともにグラフト率は低下し 0.5 (モル分率) ではグラフト反応はまったくおこっていない。まったく同様な傾向が MAA の場合にも示された。実験結果を TABLE 3 に示す。

MAA の場合は、AA の場合よりも Py 添加による非グラフトポリマーの生成抑制効果が少ないように思われる。これは MAA のポリマーは水に不溶であって白沈として生成することによるのかもしれない。

以上の実験より AA, MAA のグラフト反応においてモノマー 90~70 に対し添加する Py の量は 10~30 (モル比) 程度が最も好適であると思われる。このような AA のグラフト重合に対する Py の効果は主として重合を抑制する効果であることがわかる。Fig. 1 から明らかなように、 $2.2 \times 10^4$  R の照射で Py のモル分率が 0.4 まではほとんど Py の添加量に比例して AA の重合速度が減少し、Py が 0.6 以上では重合率は 0 である。なおこの条件では  $6.6 \times 10^4$  R の照射量においても全重合率は 0 である。AA 水溶液の pH は 10% の濃度の水溶液で 2.4 から AA:Py=5:5 まではほぼ Py のモル分率に比例して 5.2 まで増大する。AA の水溶液における重合速度は液の pH が 2.4~7.2 の範囲で pH が大きくなると減少することが知られている。たとえばアクリル酸水溶液の触媒重合において、カ性ソーダを添加して pH が 2.4 から 7.2 まで増大するにつれて、重合速度はカ性ソーダの添加がない場合の 1/20 に低下することが報告されている<sup>10)11)</sup>。Py の添加により AA 水溶液の pH を増大せしめホモ重合をおさえるがグラフト反応は促進さ

TABLE 4 Tensile properties of acrylic acid and methacrylic acid-graft polyester fibers.  
Drawing: D.R.=5.0, 100°C, in water

| a. AA or MAA 10% aq.                             |           |        |              |                |                |
|--|-----------|--------|--------------|----------------|----------------|
| Monomer  | Graft (%) | Denier | Strength (g) | Tenacity (g/d) | Elongation (%) |
| AA   | 17.3      | 2.46   | 9.23         | 3.75           | 153            |
| MAA  | 10.9      | 2.32   | 7.10         | 3.06           | 174            |
| b. AA or MAA : Py : Water : Em=10 : 2 : 90 : 0.5 |           |        |              |                |                |
| AA   | 16.4      | 2.44   | 10.36        | 4.25           | 152            |
| MAA  | 9.7       | 2.30   | 8.52         | 3.75           | 191            |
| c. Ungrafted fiber                               |           |        |              |                |                |
|  | 0         | 2.10   | 7.72         | 3.68           | 209            |

れる。その理由として次のようなことが考えられる。

a) 溶液相と PET 繊維内部では AA と Py の組成が異なること、すなわち繊維内では外部液相よりも Py 組成が低く、したがって pH が小さくて液相ほど重合反応速度が低下しないこと、b) Py を添加しない場合は、液相でのホモ重合速度が大きくモノマーが繊維内に充分供給されず、グラフト反応は進まないが、Py の添加によりホモ重合がおさえられると、繊維内へのモノマーの供給が円滑になること、などである。AA に Py を添加することによりグラフト反応自体のみでなくグラフト繊維の性能に対しても好ましい効果を与える。ポリエステルは強酸やアルカリに対して加水分解されやすいが、AA に Py を添加して酸性度を小さくすることにより、グラフト繊維の強度的性質の変化を少なくすることができる。このことは TABLE 4 の Py を添加しない系、Py を添加し

た系で AA または MAA をグラフトした繊維の強伸度の測定結果より明らかである。TABLE 4 の結果はグラフト後 100°C の水中で 5 倍に延伸した試料について求めた強伸度を示すものである。

### 3.3 アクリル酸、メタクリル酸のグラフト重合におよぼす 2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン添加の影響

ピリジンが AA, MAA のグラフト重合を円滑にすめるのに有効であることがわかったので、次に重合性のピリジンすなわち 2-ビニルピリジン (2-VP) および 4-ビニルピリジン (4-VP) について検討した。TABLE 5 には AA のグラフト重合における 2-VP および 4-VP の効果を示す。10% の AA 水溶液 (0.5% の界面活性剤を含む) に添加する 2-VP あるいは 4-VP の cc とグラフト率の関係を示した。2-VP は繊維の膠着を防ぐには Py よりも有効である。0.1 cc の 2-VP の添加ではグラフト率は非添加の場合よりも大きくなっている。なお念のために照射の効果調べ、未照射ではグラフト反応がおこらないことをたしかめた。4-VP も膠着を防止する効果はグラフト率が同じであれば 2-VP と同程度である。また 4-VP の方が 2-VP の場合よりも大きいグラフト率が得られた。これは 4-VP の方が 2-VP よりも PET 繊維へのグラフト重合に有効に関与しうるためと思われる。4-VP を添加した場合でも、グラフト率が 20% 以上になると膠着がみられるようになる。

TABLE 6 は四塩化炭素による前処理で PET 繊維に 18% の四塩化炭素を含有させた場合の AA のグラフト重合の結果である。四塩化炭素の PET 繊維への含有は、

TABLE 5 Effect of addition of 2- or 4-vinyl pyridine on the grafting of acrylic acid to polyester fibers (EA).  
Dose rate:  $1.1 \times 10^4$  R/hr, irradi. temp.: 50°C

#### 1. 2-Vinyl pyridine

| Vol. of vinyl pyridine <sup>a)</sup><br>(cc) | AA/VP<br>by mole | Total dose (R)    |                       |                   |                       |
|--|------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|
|  |                  | $2.2 \times 10^4$ |                       | $6.6 \times 10^4$ |                       |
|  |                  | Graft (%)         | Remarks <sup>b)</sup> | Graft (%)         | Remarks <sup>b)</sup> |
| 0  | 100/0            | 1.7               | ××                    | 6.7               | ××                    |
| 0.1  | 93/7             | 4.0               | ○                     | 13.2              | ○                     |
| 0.2  | 87/13            | 2.6               | ○                     | 8.2               | ○                     |
| 0.6  | 70/30            | 1.9               | ○                     | 2.5               | ○                     |
| 0.8  | 63/37            | 2.2               | ○                     | 3.1               | ○                     |
| 1.0  | 58/42            | 2.1               | ○                     | 2.9               | ○                     |

#### 2. 4-Vinyl pyridine

|     |       |      |    |      |    |
|-----|-------|------|----|------|----|
| 0   | 100/0 | 1.7  | ×× | 6.7  | ×× |
| 0.1 | 93/7  | 15.9 | ×  | 23.5 | ×× |
| 0.2 | 87/13 | 10.0 | ○  | 193. | ×× |
| 0.6 | 70/30 | 1.7  | ○  | 7.6  | ○  |
| 0.8 | 63/37 | 0.8  | ○  | 3.5  | ○  |
| 1.0 | 58/42 | 0.4  | ○  | 1.4  | ○  |

a) Volume of vinyl pyridine added to 10% acrylic acid aqueous solution (containing 0.5% emulsifier).

b) Same as in TABLE 2.



TABLE 6 Effect of addition of 4-vinyl pyridine on the grafting of acrylic acid to  $\text{CCl}_4$ -pretreated polyester fibers<sup>a)</sup> (EA).

Dose rate :  $1.1 \times 10^4$  R/hr, irradi. temp. :  $50^\circ\text{C}$ .

Pick up of  $\text{CCl}_4$  in fiber, ~18%

a. Irradiated

| Volume of 4-VP <sup>b)</sup><br>(cc) | AA/4-VP<br>by mole | Graft (%)         |                   |
|--------------------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
|                                      |                    | Total dose (R)    |                   |
|                                      |                    | $2.2 \times 10^4$ | $6.6 \times 10^4$ |
| 0                                    | 100/ 0             | 6.8               | 6.4               |
| 0.1                                  | 93/ 7              | 15.4              | 24.8              |
| 0.2                                  | 87/13              | 12.5              | 132.8             |
| 0.4                                  | 78/22              | 14.0              | 25.6              |
| 0.6                                  | 70/30              | 8.9               | 20.7              |
| 0.8                                  | 63/37              | 5.0               | 14.4              |
| 1.0                                  | 58/42              | 4.1               | 8.0               |

b. Non-irradiated

| Volume of 4-VP <sup>b)</sup><br>(cc) | AA/4-VP<br>by mole | Heated                    |                           |
|--------------------------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|
|                                      |                    | $50^\circ\text{C}$ , 2 hr | $50^\circ\text{C}$ , 6 hr |
| 0.2                                  | 87/13              | 4.0                       | 3.4                       |
| 0.4                                  | 78/22              | 2.2                       | 3.8                       |

a) Before grafting fibers were immersed in  $\text{CCl}_4$  at  $50^\circ\text{C}$  for 16 hr and dried in open air at room temperature for 5 hr.

b) Volume of 4-VP added to 10 cc of 10% aqueous emulsion of acrylic acid.

$50^\circ\text{C}$  で1時間浸漬し、ついで減圧乾燥器で  $15^\circ\text{C}$  で1時間乾燥処理をしておこなった。TABLE 5 と比較すると、AA の多い組成では四塩化炭素前処理の効果はほとんどみとめられないが、4-VP の組成が増加すると、四塩化炭素前処理繊維で幾分高いグラフト率が認められる。γ線照射をこなわず加熱だけした場合の結果をも TABLE 6 に示した。2~4% 程度の重量増加が認められた。

MAA のグラフト重合に対する 2-VP あるいは 4-VP の効果を TABLE 7 に示した。この場合にも膠着を防止するには 2-VP の添加は有効である。2-VP の添加が少ない場合は白沈を生成し、2-VP の添加が多いと液が黄色に着色する傾向がみられた。4-VP の添加においては非グラフトポリマー生成を抑制する効果は 2-VP よりも少ないが、2-VP の場合よりも高いグラフト率が得られた。

以上の実験より 2-VP, 4-VP とともに AA, MAA のグラフト重合のさいに、これらを添加することによって、グラフト反応を加速し、ホモポリマーの生成を抑制し、繊維間の膠着を防止できることが明らかとなった。

### 3.4 アクリル酸のグラフト重合に及ぼすキノリン、イソキノリン、アクリジンおよびアミン等の添加の影響

ピリジンが AA のグラフト重合のさい、ホモポリマーの生成を抑制するのに有効であることがわかれば、次に複素環状化合物であるキノリン、イソキノリン、アクリジンなどを検討することが次の問題である。TABLE 8 に

TABLE 7 Effect of addition of 2- and 4-vinyl pyridine on the grafting of methacrylic acid to polyester fibers (EA).

Dose rate :  $1.1 \times 10^4$  R/hr, irradi. temp. :  $50^\circ\text{C}$

1. 2-Vinyl pyridine

| Vol. of vinyl pyridine <sup>a)</sup><br>(cc) | AA/VP<br>by mole | Total dose (R)    |                       |                   |                       |
|--|------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|
|  |                  | $2.2 \times 10^4$ |                       | $6.6 \times 10^4$ |                       |
|  |                  | Graft (%)         | Remarks <sup>b)</sup> | Graft (%)         | Remarks <sup>b)</sup> |
| 0  | 100/ 0           | 3.2               | ××                    | 6.3               | ××                    |
| 0.1  | 92/ 8            | 11.8              | ×                     | 21.2              | ××                    |
| 0.2  | 86/14            | 5.8               | ○                     | 21.4              | ○                     |
| 0.4  | 75/25            | 3.2               | ○                     | 9.3               | ○                     |
| 0.6  | 67/33            | 2.5               | ○                     | 4.2               | ○                     |
| 0.8  | 60/40            | 2.3               | ○                     | 2.8               | ○                     |
| 1.0  | 71/29            | 2.0               | ○                     | 2.3               | ○                     |

2. 4-Vinyl pyridine

|     |        |      |    |      |    |
|-----|--------|------|----|------|----|
| 0   | 100/ 0 | 3.8  | ×× | 7.4  | ×× |
| 0.1 | 92/ 8  | 24.7 | ×× | 34.2 | ×× |
| 0.2 | 86/14  | 22.8 | ×  | 52.2 | ×× |
| 0.4 | 75/25  | 13.9 | ○  | 24.2 | ×  |
| 0.6 | 67/33  | 7.9  | ○  | 21.6 | ○  |
| 0.8 | 60/40  | 3.9  | ○  | 13.7 | ○  |
| 1.0 | 71/29  | 1.8  | ○  | 6.2  | ○  |

a) Volume of vinyl pyridine added to 10 cc of 10% aqueous solution of methacrylic acid (containing 0.5% emulsifier).

b) Same as in TABLE 2.

TABLE 8 Effect of quinoline, isoquinoline and acridine on the grafting of acrylic acid to polyester fibers (EA).  
Dose rate:  $1.1 \times 10^4$  R/hr, irradi. temp.:  $50^\circ\text{C}$

| Additive     | Vol. of additive <sup>a)</sup><br>(cc) | Graft (%)         |                   |
|--------------|--|-------------------|-------------------|
|              |  | Total does (R)    |                   |
|              |  | $2.2 \times 10^4$ | $6.6 \times 10^4$ |
| None         | 0                                      | 1.7               | 6.7               |
| Acridine     | 0.2                                    | 4.3               | 6.0               |
|              | 0.4                                    | 5.5               | 6.6               |
| Isoquinoline | 0.2                                    | 4.3               | 9.0               |
|              | 0.4                                    | 3.1               | 6.0               |
| Quinoline    | 0.2                                    | 2.1               | 2.8               |
|              | 0.4                                    | 2.7               | 2.5               |

a) Volume of addition to 10 cc of 10% aqueous emulsion of acrylic acid.

示すようにキノリンの添加によってホモポリマーの生成はほとんどまったく抑制される。しかしながらグラフト重合も著しく抑制され、グラフト率は2~3%にすぎなかった。また、キノリンの添加によって液は淡黄色になり、処理後の繊維も淡黄色に着色された。TABLE 8にはキノリンのほかにイソキノリン、アクリジンの添加効果を示した。いずれもAA、ホモポリマーの生成を抑制し繊維の膠着を防止できることがわかった。イソキノリンの場合は9%のグラフト率のものを得ることができた。アクリジンの場合はキノリンよりも水溶液は強く黄色くなり、繊維も黄色く着色された。

次に、ピリジン、キノリン等複素環状化合物の代わりにアミン等の添加の効果について検討した。トリエチルアミン、メチルアミン、エチルアミン、エチレンジアミン、 $\alpha$ -ピコリン、 $\gamma$ -ピコリン、アニリン、ジメチルアニリン、ニトロベンゼン、酪酸エチルについての実験結果を示す。表から明らかなように、AAホモポリマーの生成を抑制する効果はほとんどなく、得られたグラフト率の値も低かった。なお酪酸エチルは、ポリプロピレン-アクリル酸系においてグラフト反応を円滑に進める添加剤として日本特許に公告されているものである<sup>12)</sup>。酪酸エチルはAAホモポリマーの生成を抑制するのに有効であったが、得られたグラフト率は2~3%程度にすぎなかった。

### 3.5 含浸法によるアクリル酸のグラフト重合

上記溶液浸漬法において、Pyを少量添加してAAのグラフト反応をおこなう方法は、繊維間の膠着をおこなうことなくグラフト繊維が得られるが、他方この方法で得られるグラフト率は10~15%までであり、それ以上大きいグラフト率のものを得ることは困難であった。そこで含浸法について検討した。AA単独、AAの水溶液、AAとポリエチレングライコール200(PEG-200)との混合

TABLE 9 Effect of amines and other additives on the grafting of acrylic acid to polyester fibers (EA).  
Dose rate:  $1.1 \times 10^4$  R/hr, irradi. temp.:  $50^\circ\text{C}$

| Additive           | Total dose (R)    |                       |                   |                       |
|--------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|
|                    | $2.2 \times 10^4$ |                       | $6.6 \times 10^4$ |                       |
|                    | Graft (%)         | Remarks <sup>a)</sup> | Graft (%)         | Remarks <sup>a)</sup> |
| None               | 1.7               | V                     | 6.7               | G                     |
| Triethylamine      | 1.8               | G                     | 2.1               | G                     |
| Methylamine        | 0.6               | V                     | 0.7               | G                     |
| Ethylamine         | 0.7               | G                     | 0.3               | G                     |
| Ethylene diamine   | 0.2               | V                     | 0.3               | G                     |
| $\alpha$ -Picoline | 1.6               | V                     | 1.7               | V                     |
| $\gamma$ -Picoline | 1.6               | V                     | 2.5               | V                     |
| Aniline            | 1.7               | S                     | 2.4               | V                     |
| Dimethylaniline    | 2.9               | G                     | 1.6               | G                     |
| Nitrobenzene       | 0.6               | V                     | 2.3               | V                     |
| Ethyl lactate      | 2.2               | S                     | 2.3               | S                     |

AA : Additive : Water : Em = 10 : 4 : 90 : 0.5 (by vol.)

a) S: solution, V: viscous solution, G: gelation

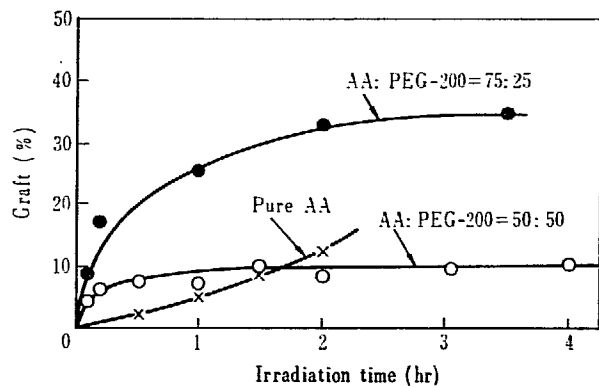


Fig. 2 Grafting of acrylic acid to polyester fiber with impregnation method. Dose rate:  $1.1 \times 10^4$  R/hr, irradi. temp.:  $50^\circ\text{C}$ , (O) acrylic acid/polyethylene glycol-200=50/50; (●) 75/25; (×) 100/0.

液に試料繊維を15分間浸漬することにより繊維にモノマーあるいはモノマーの溶液を付着含有せしめ、これをひき上げて窒素の雰囲気下に $\gamma$ 線を照射する方法でAAのグラフト重合を試みた。このような方法で得られた実験結果をFig. 2に示す。これから明らかなように、含浸法では比較的少ない線量で10~40%のグラフト率の試料を得ることができる。なおAA純モノマーまたはAAの50%の水溶液を用いた場合には、グラフト率10%以上の試料はPEG-200の溶液を用いた場合に比べて糸切れが多いように思われる。AA純モノマーに比べてPEG-200を添加した方が高いグラフト重合速度が得られている。

### 3.6 アクリル酸あるいはメタクリル酸をグラフトしたポリエチレンテレフタレート繊維の染色性、吸湿性

アクリル酸を4%程度以上グラフトしたPET繊維は、塩基性染料に対し濃色に染まることが見いだされ

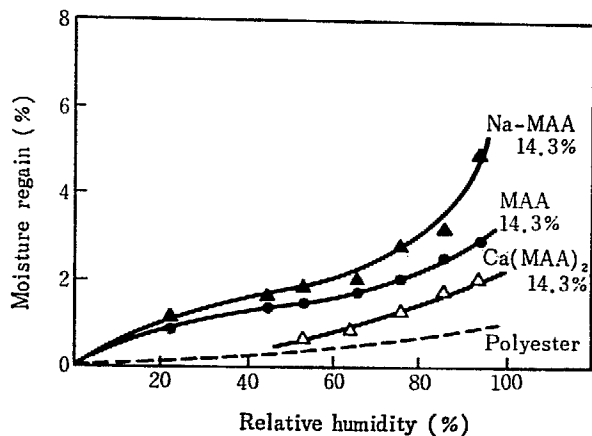


Fig. 3 Moisture regain of methacrylic acid grafted polyester fibers.

た。これに対し原繊維は薄く着色されるにすぎない。メタクリル酸の場合にはグラフト率 4~8% 程度では濃色には染まらなかった。酸性染料に対してはまったく染着性をもたなかった。

浸漬法同時照射によって得られた AA あるいは MAA グラフト繊維を、10% の炭酸ソーダ水溶液または 10% の酢酸カルシウム水溶液で 80°C で 1 時間処理して、それぞれ Na 塩あるいは Ca 塩の形に変えて吸湿性を調べた。グラフト率 14% 程度のものについての実験結果を示す。Fig. 3 は MAA グラフトの場合である。図中点線は原ポリエステル繊維に対する吸湿率-相対湿度の関係を示す。たとえば 20°C, 90% RH の条件のもとでグラフト率 14.3% の場合、Na 塩では 5% でもっとも高く、酸の型で 3%、Ca 塩で 2% となっている。これに対し原ポリエステル繊維では 0.8% にすぎない。Fig. 4 は AA グラフトの場合である。MAA の場合よりもずっと高い吸湿率が得られている。たとえば 20°C, 90% RH の条件のもとでは、グラフト率 24.2% の場合、Na 塩で 15.5%、Ca 塩で 8.1%、酸の形のままで 3% である。AA の Na 塩の形のグラフトが吸湿性を高めるのに有効である。

#### 4. 総括

ポリエチレンテレフタレート繊維に浸漬法γ線同時照射による酸性モノマーのグラフト重合をおこなった。アクリル酸単独の水溶液に用いるとゲル状のホモポリマーを形成し、これを抽出除去することは困難であり、繊維の開繊性が悪く、繊維の糸切れもおこりやすい。これに対しピリジンを少量添加することにより、ホモポリマーの生成を抑制するのみならずグラフト重合を加速し、かつ開繊性の良好な状態でグラフト率 10~15% の繊維を得ることができることが見いだされた。この方法はアクリル酸の場合ほど有効ではないが、メタクリル酸にも適用できる。2-ビニルピリジンあるいは 4-ビニルピリジ

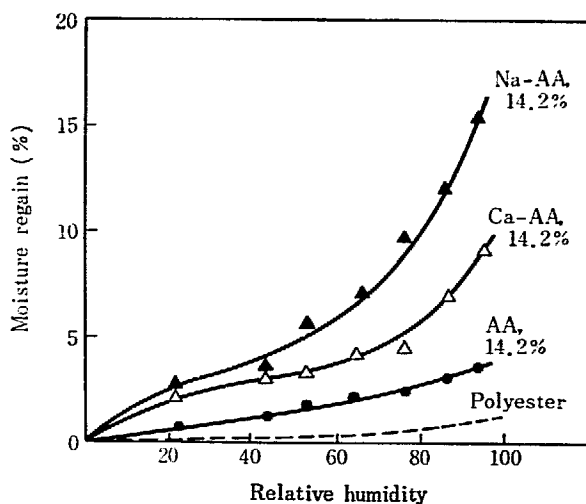


Fig. 4 Moisture regain of acrylic acid grafted polyester fibers.

ンの少量の添加はピリジンと同程度あるいはそれ以上に有効であった。キノリン、イソキノリン、アクリジン等の添加もホモポリマーの生成をおさえ、開繊性の良好な状態でグラフト繊維を得るのに有効である。種々の脂肪族アミン類、芳香族アミン類、ピコリン等は効果がみられなかった。

含浸法によりアクリル酸をグラフトする場合には、アクリル酸とポリエチレングリコールとの混合液を用いると有効であることが見いだされた。

グラフト繊維は塩基性染料に対し良好な染着性を示し、またアクリル酸グラフトポリエステル繊維の Na 塩はかなり高い吸湿性を示すことがわかった。

#### References

- 1) OKADA T., SUZUKI Y., KODERA K. and SAKURADA I.: Annual Report of Osaka Laboratories for Radiation Chemistry, JAERI 5018, 5 (1967/1968)
- 2) MAGAT E. E., MILLER I. K., TUNNER D. and ZIMMERMAN J.: *J. Polymer Sci.*, C-4, 615 (1964)
- 3) ARAKI K. and OTSUBO K.: Annual Report of JARRP, 2, 457 (1964)
- 4) GOTODA M., UENO T., KURAJI T. and UDAGAWA H.: Preprint of 18th Annual Meeting of Japan Chemical Society, p. 415 (1965)
- 5) MATSUDA T., NUNOME K., SAKAI Y., YAMAKITA T. and MAEDA A.: Proceedings of the 5th Conference on Radioisotopes, Japan, p. 347 (1961)
- 6) ROBERTS R. and THOMAS J.: *J. Soc. Dye. Col.*, 76, 342 (1960)
- 7) ZIELINSKI W., ACHMATOWICZ T. and ROBALEWSKI A.: Proceedings of the Second Tihany Symposium on Radiation Chemistry, p. 649 (1966)
- 8) Japan Pat. 1966-19836
- 9) Japan Pat. 1967-11472
- 10) ITOH H., SHIMIZU S. and SUZUKI S.: *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.*, 58, 194 (1955)
- 11) BLANER G.: *J. Polymer Sci.*, 11, 189 (1953)
- 12) Japan Pat. 1963-10342

## 4. ポリビニルアルコールのカプロン酸エステルに対する照射効果

幸寺 加名子, 岡田 紀夫, 桜田 一郎

### Effect of Irradiation on Polyvinyl Caproate

Kanako KOHDERA, Toshio OKADA  
and Ichiro SAKURADA

Caproylated polyvinyl alcohol and benzoylated PVA were exposed to  $\gamma$ -rays in vacuo and in air at room temperature. The intrinsic viscosity of caproylated PVA increased to the value 2 times as great as of non irradiated with the dosage of  $6 \times 10^5$  R for vacuo-irradiation and with  $7 \times 10^6$  R for air-irradiation. In the case of benzoylated PVA, the intrinsic viscosity remained unchanged in the same range of dosage. The number of cross-links produced per 100 eV of energy absorbed  $G(X)$ , measured by gel formation was estimated to be 3 for vacuo irradiation at room temperature. Cross-linking occurs mainly involving side chains of caproylated polyvinyl alcohol.

#### 1. 緒言

前報<sup>1)</sup>において、われわれは、ポリビニルアルコール (PVA)、ベンザール化 PVA ならびにベンズイル化 PVA をフィルム状で真空中または空气中でガンマ線照射する実験をおこない、照射後フィルムの強伸度を測定することにより、高分子中への芳香核の導入が、照射効果にかなる影響を与えるかについて検討した。

PVA およびベンズイル化 PVA の場合には、真空中照射であると空气中照射であるとかかわらず、 $6 \times 10^7$  R の照射までは、強度は幾分上昇するか、あるいはほとんど変化しなかったが、ベンザール化 PVA の場合には、真空中照射では強度にほとんど変化なく、空气中照射では、照射量とともに強度は急激に減少し、 $3 \times 10^7$  R の照射で、強伸度の測定が不能になるまで劣化することを知った。

今回は、安息香酸と類似の数の炭素を有する脂肪族の直鎖カルボン酸として、カプロン酸を用い、PVA をエステル化してポリカプロン酸ビニルを得、これに対する照射効果を検討することにした。

ポリカプロン酸ビニルに対する照射効果として興味のある問題点は次のごとくである。

すなわち、その基本分子は  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11})-$  であり、側鎖に多数の短いパラフィン鎖をもっている。CHARLESBY<sup>2)3)4)</sup> は  $\text{C}_7$  からポリエチレンに至るまでの、一連のパラフィンに関し研究をおこない、放射線照射に

よるクロスリンクの  $G$  値は、本質的に分子量に無関係であることを明らかにした。しかしゲル化に必要な線量は、重量平均分子量に逆比例するから、 $\text{C}_7$  のような低分子パラフィンがゲル化に対しポリエチレンに比べて幾桁か大きい線量を必要とする。高分子鎖に、パラフィンが側鎖として結合している場合には、エステル結合などの影響がなければ、側鎖の部分は純パラフィン分子と同じようなクロスリンクの  $G$  値を持ち、分子自身は大きいから比較的小線量でゲル化すると考えられる。主として、上記の点を明らかにする目的でポリカプロン酸ビニルに対する照射効果について実験をおこなった。

#### 2. 実験

##### 2.1 ポリカプロン酸ビニルの合成

ポリカプロン酸ビニルは PVA を無水カプロン酸でエステル化して合成した。

まず、平均重合度 1770、ケン化度 99% の未分別 PVA の粉末を  $50^\circ\text{C}$  のピリジン中に浸漬し、一夜よく膨潤させたのち、PVA の基本分子 1 モルに対し、2 モルの無水カプロン酸を加え、窒素置換した後封管し、 $100^\circ\text{C}$  で 50 時間反応させた。この際のピリジンの使用量は無水カプロン酸 1 モルに対し、約 5 モルの割合である。

反応後、反応混合物をメタノール中に投じて目的物を沈澱させ、ベンゼンによる溶解、メタノールによる沈澱をくりかえし精製した後乾燥した。分析によればカプロン

酸化度 99% であった。試料は、ベンゼン、アセトン、ピリジン、トルエンなどに可溶性であった。

## 2.2 ガンマ線照射

ポリカプロン酸ビニルは、ガラス転移温度は室温以下にあり、室温ではゴム状でフィルムの形成はできないので、ゴム状のまま照射することにした。照射は 1000 キュリーのコバルト 60 の $\gamma$ 線を用い、真空中あるいは空気中でおこなった。線量率は  $0.9 \times 10^5$  R/hr および  $1.2 \times 10^5$  R/hr であり、後述のごとく、総線量を変更して照射した。

試料はゴム状であり、強伸度などの測定には不適當で、またその測定は必ずしも本研究には必要としないので、照射効果は粘度測定により検討した。なお比較のために、前報のベンゾイル化 PVA についても、ガンマ線照射をおこない粘度的に照射効果を求めた。

## 2.3 粘度測定

試料は照射後直ちに、30°C のベンゼン中に投入し、一夜放置後、ベンゼン可溶の溶液部分のみについて粘度測定をおこない極限粘度数  $[\eta]$  dl/g を 30°C で求めた。未照射のポリカプロン酸ビニルにおいては、 $[\eta]=1.063$ 、比較に用いたポリ安息香酸ビニルの場合は  $[\eta]=0.628$  であった。

## 2.4 ゲル分率の測定

ゲル分率の測定は、照射した試料 100 mg をとり、これを 30 cc のベンゼン中で 87°C で 22 時間抽出することによっておこなった。抽出後ゲル部分をガラスフィルターでこしわけ、50°C の減圧乾燥器で 16 時間以上乾燥して、ゲル部分の重量を求めた。なお、抽出に際して、残っているかもしれないフリーラジカルを消失させ、酸化による崩壊を防ぐために、酸化防止剤として、ベンゼンに対し 0.8% の $\beta$ ナフチルアミンを添加した。

## 3. 実験結果と考察

ポリカプロン酸ビニルの照射による  $[\eta]$  の変化は Fig. 1 に示したごとくである。可溶性部分のみについて測定された値であるが、 $[\eta]$  は照射に伴い顕著に上昇していることがわかる。これは期待通りの結果であり、ポリカプロン酸ビニルが照射線により架橋することを物語るものである。比較のためおこなったポリ安息香酸ビニルの照射の場合には、終始  $[\eta]$  に変化なく、ポリ安息香酸ビニルは照射に対して安定であることがわかる。

また桜田らの実験によれば<sup>5)</sup>、PVA 自身は同様の照射条件下では著しい  $[\eta]$  の低下を示すことが知られているから、ポリ安息香酸ビニルが安定であるのは、ベンゼン核の保護効果であるということができよう。

空気中照射の実験結果を Fig. 2 に示した。照射効果

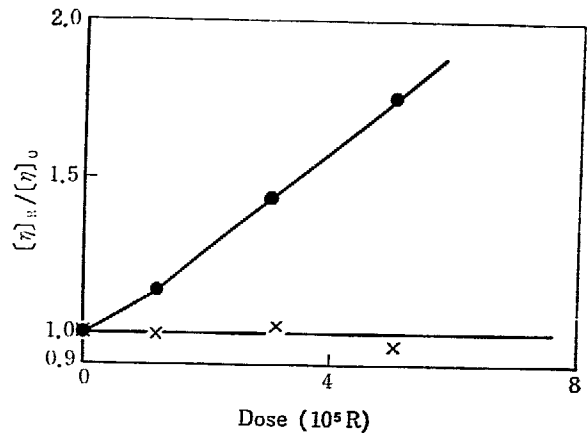


Fig. 1 Change in intrinsic viscosity with  $\gamma$ -ray irradiation in vacuo.

●: caproylated PVA, ×: benzoylated PVA

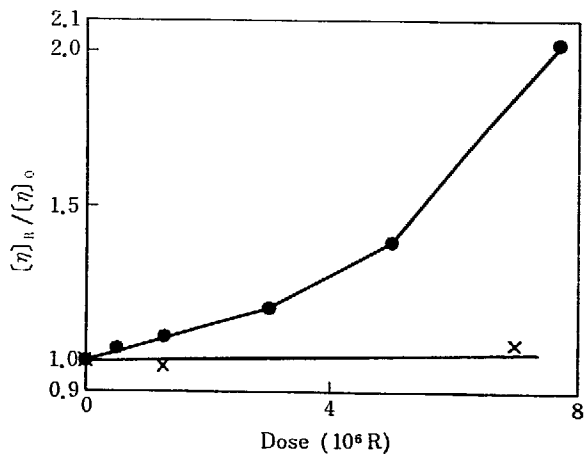


Fig. 2 Change in intrinsic viscosity with  $\gamma$ -ray irradiation in air.

●: caproylated PVA, ×: benzoylated PVA

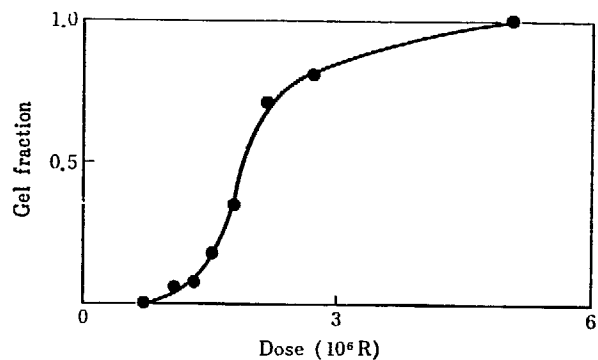


Fig. 3 Gel-dose curve for caproylated PVA irradiated in vacuo.

は本質的に、真空中照射の場合と同じであった。すなわち、ポリカプロン酸ビニルの場合には  $[\eta]$  は顕著に上昇し、ポリ安息香酸ビニルの場合は不変であった。より詳細に真空中照射と空気中照射を比較する。同一線量照射した場合には真空中照射の方が  $[\eta]$  の上昇の割合は大きい。これは空気による酸化、崩壊が起らなかったことによるものと思われる。

ポリカプロン酸ビニルの場合には照射によりベンゼン不溶のゲル部分を生成する。真空中照射の場合に対し、

線量によるゲル分率の変化を示したのが Fig. 3 である。1×10<sup>6</sup>R 程度の照射でゲルの生成が明らかに認められ、ゲル分率は S 字形を画いて上昇し、5×10<sup>6</sup>R で、全体がゲル化する。図から求めたゲル化線量は 7.2×10<sup>5</sup>R であった。照射の際に分子の崩壊は起っていないものと仮定して、次式<sup>6)</sup>を用いて架橋の G 値を計算した。

$$G(X) = \frac{5.2 \times 10^5}{r_g \cdot \bar{M}_w}$$

$r_g$ : ゲル化線量 (M レントゲン)

$\bar{M}_w$ : 試料の初期重量平均分子量

$\bar{M}_w$  として、原 PVA の粘度平均重合度 1770 にポリカプロン酸ビニルの基本単位の分子量 142 をかけて得た 25 万という値を用い、 $r_g$  として 7.2×10<sup>5</sup>R を上式にいれると、G 値として、3 なる値が得られた。これは熔融ポリエチレンに対する G 値<sup>6)</sup>と同じ程度の値である。

次に、放射線架橋が側鎖によって起っていることを証明するために、照射したポリカプロン酸ビニルのゲル部分をアルカリでケン化し、再生された PVA の水に対する溶解性を調べたが、期待通り完全に水溶性であった。再生 PVA の重合度の測定結果は原料 PVA のそれとほとんど同じであった。

なお、照射直後のポリカプロン酸ビニルについて、ESR によりラジカルの残存の有無を調べたが、ラジカルの検出はできなかった。PVA や、ポリ安息香酸ビニルの場合には明瞭にラジカルの存在が認められるわけであるが<sup>7)</sup>、この場合に検出できなかったのは、ポリカプロン酸ビニルにおいては、試料は分子が運動しやすいゴム状態にあり、ラジカルの消失が速いことによるものと思われる。

#### 4. 総括

ポリカプロン酸ビニルを真空中および空气中でガンマ

線照射して照射効果を粘度測定により検討した。比較のために、ベンゾイル化 PVA についてもガンマ線照射をおこなった。

ポリカプロン酸ビニルの極限粘度数  $[\eta]$  は照射に伴い顕著に上昇し、真空中照射では 6×10<sup>5</sup>R、空气中照射では 7×10<sup>6</sup>R で、未照射の値  $[\eta]=1.063$  の約 2 倍にも達する。

しかし、ベンゾイル化 PVA の場合は、同程度照射しても  $[\eta]$  の変化はなく、照射に対して安定である。

真空中照射試料のゲル分率測定から求めたポリカプロン酸ビニルの架橋の G 値は 3 であり、熔融ポリエチレンに対する G 値と同じ程度の値である。

なお、照射したポリカプロン酸ビニルのゲル部分をケン化して得られた再生 PVA は水溶性であることから、架橋は主に側鎖により起っているということがわかった。

#### References

- 1) KOHDERA K., KIMURA F. and SAKURADA I.: Annual Report of JARRP, 8, 43 (1966-1967)
- 2) CHARLESBY A.: *Proc. Roy. Soc.*, A222, 60 (1954)
- 3) CHARLESBY A. and PINNER S. H.: *Proc. Roy. Soc.*, A249, 367 (1954)
- 4) CHARLESBY A.: *Radiation Research*, 2, 96 (1955)
- 5) SAKURADA I., NAKAJIMA A. and AOKI H.: *Isotopes and Radiation (Tokyo)*, 1, 73 (1958)
- 6) WILLIAMS T. F. and DOLE M.: *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2919 (1959)
- 7) OKADA T., GLICK R. E. and MANDELKERN L.: Preprint of A. C. S. Meeting, Chicago, Ill., U. S. A., 9, 285 (1968)

## 5. ポリ酢酸ビニル-メタクリル酸メチル グラフトポリマーの粘弾性的研究

鈴木康夫, 岡田紀夫, 桜田一郎

### Viscoelastic Behavior of Poly (Vinyl Acetate)-Methyl Methacrylate Graft Copolymer

Yasuo SUZUKI, Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA

Poly (vinyl alcohol) (PVA)-*g*-(methyl methacrylate) (MMA) was prepared by pre-irradiation technique. To isolate the true graft copolymer from PMMA and ungrafted PVA, extractions were alternately carried out with acetone and water until no polymer was extracted. The isolated true graft copolymer has one branch whose chain length is nearly the same as to that of the backbone polymer. Poly (vinyl acetate) (PVAc)-*g*-MMA was obtained by acetylation of the PVA-*g*-MMA.

Viscoelastic properties were studied of PVAc-*g*-MMA films which were prepared by the casting method using benzene and acetone as solvents and compared with those of films prepared from a polymer blend of PVAc and PMMA. The shape of temperature dispersion curves show that the component polymers are more or less molecularly mixed in graft copolymer films from benzene or acetone and in blend films from benzene, while the system consists of two separate phases in blend films from acetone.

#### 1. 緒言

グラフトポリマーの物性の研究は今日まで数多く報告されているが、これらの報告の大部分は、グラフトポリマーとともにそれぞれのホモポリマーが共存している系でなされている。グラフトポリマーの物性を知るには真のグラフトポリマーで研究されねばならない。河合ら<sup>1)</sup>はポリ酢酸ビニルヘスチレンをグラフト重合して、その粘弾性挙動を報告した。このグラフトポリマー試料ではホモポリマーの分離は一応ほぼ完全におこなわれていると思われるが、その構造は必ずしも明らかでない。

当研究室においては数年来、 $\gamma$ 線前照射法によるポリビニルアルコールヘメタクリル酸メチルをグラフト重合する反応ならびに得られたグラフト重合物の構造決定などに関し研究<sup>2)-5)</sup>がおこなわれてきた。このようなグラフト反応によっては、短い幹ポリマーに比較的長い枝ポリマーが結合したグラフトポリマーが得られるのが普通である。このような幹の長さとの枝の長さのバランスのとれないグラフトポリマーはグラフトポリマーの物性の研究に必ずしも適しているとはいえない。最近、筏ら<sup>5)</sup>は

連鎖移動剤の存在下においてグラフト反応を行ない、グラフトの枝の長さを短くすることができた。またグラフト生成物をポリビニルアルコールならびにメタクリル酸メチルのホモポリマーの溶剤で交互に抽出し、真のグラフトポリマーのみを単離することに成功し、さらにこのようなグラフトポリマーは1個の分子が1本の枝をもっていることを明らかにした。

本研究は筏らの方法にしたがい、幹の長さとの枝の長さが互いにバランスがとれ、しかも1個のグラフトポリマーが1本の枝をもつようなグラフトポリマーをつくり、それについて粘弾性的挙動を明らかにするためににおこなわれたものである。

幹のポリビニルアルコールは結晶性であり、またポリメタクリル酸メチルと混溶し難いので、最初の実験としては、ポリビニルアルコールの部分を酢酸化してポリ酢酸ビニル-*g*-メタクリル酸メチルの形に変えて実験した。

#### 2. 実験

##### 2.1 原料ポリビニルアルコール

市販の粉末状ポリビニルアルコール (PVA) (日本合成

K. K. 平均重合度=1620, 鹼化度=99.7%) を水-プロパノール系で分別した. この分別 PVA を苛性ソーダ水溶液で再鹼化<sup>6)</sup>し, メタノールで沈澱精製したのち炎色反応をおこないナトリウムの炎色が認められなくなるまでソックスレ抽出をくりかえして苛性ソーダを除去した. このようにして得られた分別 PVA (粘度平均重合度=1590) の約 5% 水溶液を水銀上に浮かべたガラス板上に cast して室温で風乾し, 厚さ約 0.05 mm の皮膜を作った.

## 2.2 前照射法によるグラフト重合反応

PVA 皮膜を室温で減圧乾燥したのち, 空气中室温で  $\gamma$  線を照射した. 照射はコバルト 60 よりの  $\gamma$  線を用い, 線量率  $0.9 \times 10^6$  R/hr で  $1.0 \times 10^6$  R 照射した.

グラフト重合に用いたモノマー溶液は枝のポリメタクリル酸メチル (PMMA) の長さを調節するために連鎖移動剤としてトリクロルエチレンを入れた. その組成を下に示した.

|                 |        |
|-----------------|--------|
| メタクリル酸メチル (MMA) | 141 cc |
| トリクロルエチレン (TCE) | 59 cc  |
| メタノール (MeOH)    | 300 cc |

MMA は市販品を酸性亜硫酸ソーダ飽和水溶液, 5% 苛性ソーダ水溶液ならびに 20% 食塩水の順で洗滌したのち, 硫酸カルシウム (Drierite) で 2~3 日脱水し重合禁止剤として樹脂酸銅を入れて窒素雰囲気中で減圧蒸溜して用いた. TCE および MeOH は市販の特級品を蒸溜して用いた.

重合は 2 個の重合管を連結し, 一方の重合管に照射した PVA 5g を入れ, 他方にモノマー溶液 500 cc を入れた. モノマー溶液を凍結させ, 系内をよく脱気したのち, モノマー溶液の凍結, 融解をおこなって脱ガスした. 脱ガスは気泡が認められなくなるまで凍結融解をくりかえした. このように, よく脱ガスされたモノマー溶液を PVA の重合管にうつし,  $10^{-3}$  mmHg 以下の真空中で溶封し  $0^\circ\text{C}$  で 1 夜放置してから,  $50^\circ\text{C}$  で 110 時間, 重合管を回転しながら重合した. 重合にともない皮膜は原皮膜の大きさの 1.5~2 倍に増大した. 重合反応終了後多量のアセトン中におとし, 液相中に生じたホモ PMMA と皮膜とを分離した. ここに得られた皮膜をさらに 2 日間アセトンに室温で浸漬し, ホモポリマーを抽出して, 通常のポリビニルアルコール-メタクリル酸メチルグラフトポリマー (PVA-g-MMA) を得た.

## 2.3 真のグラフトポリマーの分離ならびに酢酸化

通常のグラフトポリマーはグラフトポリマー, グラフト反応にあずからなかった PVA ならびにホモ PMMA から成っている. 通常のグラフトポリマーからグラフトポリマーを単離するために, まず, 沸騰水でグラフト反応にあずからなかった PVA を抽出したのち沸騰アセトンでホモ PMMA を抽出するという操作をホモポリマー

が抽出されなくなるまで交互にくりかえした. このようにして得られた真のグラフトポリマーは, 白色不透明となったが皮膜の形状は保っていた.

真の PVA-g-MMA の幹 PVA 部分をピリジン-無水酢酸系で酢酸化して, PVA 部分をポリ酢酸ビニル (PVAc) に変え PVAc-g-MMA を得た. 酢酸化はピリジン 2, 無水酢酸 1 の酢化液を用い窒素置換して  $100^\circ\text{C}$  で 8 時間行なった. 反応後, 水中透析し酢化液を除き得られた PVAc-g-MMA をさらに煮沸精製して試料とした.

## 2.4 グラフトポリマーの分子構造

上述のようにして得られた PVAc-g-MMA の組成は, PMMA 部分は鹼化されず PVAc 部分のみが鹼化される方法<sup>7)</sup>によって求めると PVAc 部分のモル % は 51.5 であった.

またグラフトポリマーの分子量は, Mechrobab INC 社製の High Speed Osmometer Model 502 による実測の結果 408,000 であった. 一方, 枝ポリマーは真のグラフトポリマーをジメチルスルホキシドに溶かし, 幹 PVA の 1.2 グライコール結合を過沃素酸で切断してグラフトポリマーから分離した. なお, 枝 PMMA に結合している幹ポリマーの短い切片は酢酸化した. このようにして得られた枝ポリマーの分子量は, 浸透圧による測定の結果 214,000 であった. また, 上のグラフトポリマーの組成から枝の PMMA 部分の分子量 ( $n$  本の枝があるとすれば  $n$  本の枝の分子量の和) を計算すると 213,000 となる. 浸透圧で求めた分子量とこの値はよく一致するから, このグラフトポリマーは 1 本の枝を持ち, 枝の分子量は約 210,000 であることは疑問がない. また組成からグラフトポリマーの幹の分子量は 195,000 となる. しかるに原料ポリビニルアルコールを酢酸化して PVAc として浸透圧を測定した結果, その分子量は 92,000 であった. このことは, 幹ポリマーは約 2 本の PVA 分子から成立していることになる. 従らの研究結果によっても, グラフトポリマーは 1 個の原料ポリビニルアルコールからは成立せず幾個かの集団からなっているから, これは従らの結果と一致する\*.

分子構造に関連のある数値は TABLE I に一括して示した.

## 2.5 粘弾性測定用フィルム

粘弾性測定用の皮膜はベンゼンならびにアセトン溶液から通常の cast 法により室温で作製した. アセトン溶液からの製膜は吸湿を避けるため, 脱水剤として硫酸カルシウムを用いたデシケータ中でおこなった. グラフト

\* 従の私的報告によれば幹が幾個かのポリビニルアルコール分子から成立するのは, グラフト反応後に分離操作の初期にポリビニルアルコール分子間のクロスリンクングが起こるためであり, 適当な方法によれば, このクロスリンクングを避け 1 個の原料ポリビニルアルコール分子に 1 本の枝のついたグラフトポリマーが得られる.



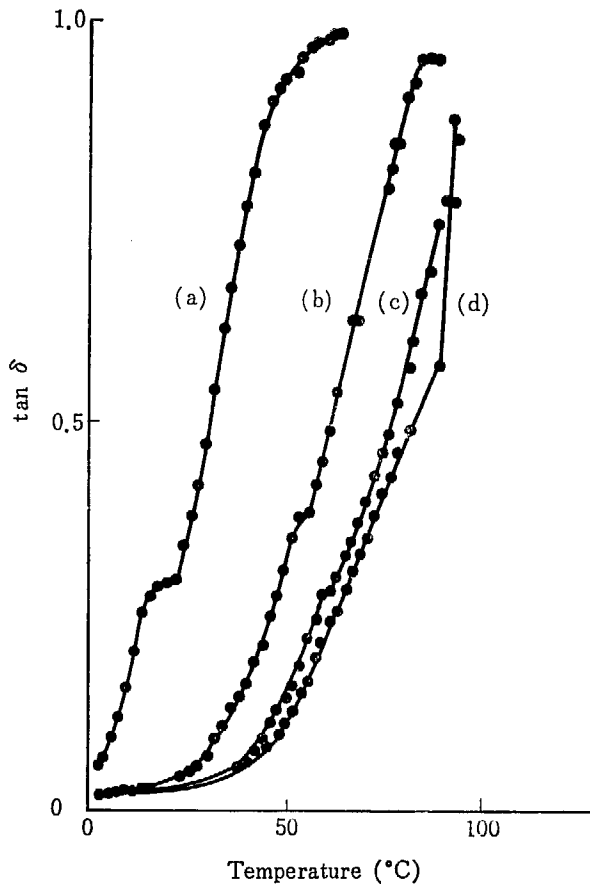


Fig. 1 Effect of benzene content on  $\tan \delta$  of PVAc-g-MMA film.  
(a) 12%, (b) 1.7%, (c) 0.3%, (d) <0.05%

TABLE I

| A. Observed number average molecular weight  | $M_n \times 10^{-5}$ |
|--|----------------------|
| Graft copolymer, PVAc-g-MMA,   | 4.08                 |
| Original trunk polymer, PVAc,  | 0.92                 |
| Branch polymer, PMMA,  | 2.14                 |
| B. Calculated number average molecular weight from $M_n$ and composition (mole % of PVAc in graft copolymer=51.5) of graft copolymer |                      |
| Trunk polymer, PVAc,   | 1.95                 |
| Branch polymer, PMMA,  | 2.13                 |

皮膜の粘弾性挙動と比較するために、ブレンド皮膜も同様に作製した。

このようにして得られたグラフト皮膜はいずれの溶液から得た場合も透明であったが、ブレンド皮膜ではベンゼン溶液から得た皮膜は透明であったがアセトン溶液から得た皮膜では透明度は悪く白濁気味であった。ポリマーブレンドは、原料 PVA を酢酸化して得た PVAc とグラフト重合の際に液相中に生じたホモ PMMA ( $M_v = 4.4 \times 10^5$ ) をグラフトポリマーの組成と同じ割合で混合したものである。

## 2.6 粘弾性の測定

粘弾性の測定は東洋測器社製 Vibron II 型を用い、周波数 11 cycle/sec, 0.3~0.7°C/min の速度で昇温しながら

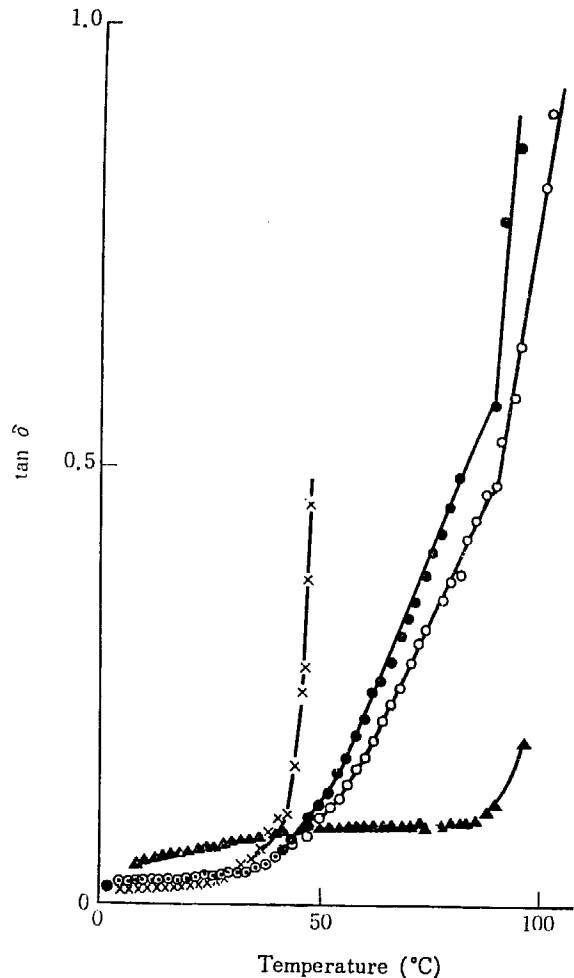


Fig. 2 Dynamic loss tangent against temperature for PVAc-g-MMA (●), PVAc-PMMA blend (○), PVAc (×) and PMMA (▲) film. Films were cast from benzene solution.

ら 0~130°C の温度範囲を測定した。測定に用いた皮膜の厚さは 0.05mm~0.1 mm で、長さ 15 mm~20 mm, 幅 1.5 mm~4 mm に裁断して、78°C で6日間以上、 $10^{-4}$ ~ $10^{-5}$  mmHg の真空ラインにとりつけて、皮膜中に包含された溶媒を取り除いた。

皮膜中に包含された微量の残存溶媒は粘弾性挙動に大きな影響を与える。Fig. 1 にベンゼン溶液から得た PVAc-g-MMA 皮膜の  $\tan \delta$ -温度曲線を示した。曲線 (a)(b)(c) ならびに (d) は皮膜中のベンゼン残存量がそれぞれ 12, 1.7, 0.3 ならびに 0.05% 以下のときの皮膜の  $\tan \delta$  曲線である。この図から明らかなようにベンゼン残存量の減少とともに曲線は高温側にシフトした。皮膜中の残存ベンゼンの定量は Beckman IR-9 を用い、赤外吸収スペクトル  $3080 \text{ cm}^{-1}$  の吸収強度から算出した。アセトンの場合にもベンゼンの時と同様の減圧を用い十分に乾燥した。

## 3. 実験結果ならびに考察

### 3.1 ベンゼン溶液から得たグラフト皮膜の粘弾性

ベンゼン溶液から得たグラフト皮膜とブレンド皮膜の

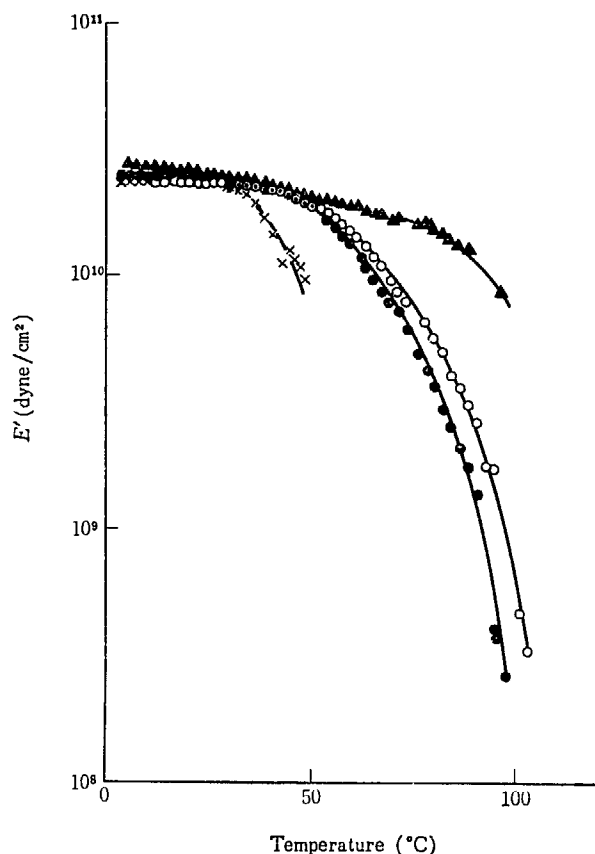


Fig. 3 Dynamic modulus against temperature for PVAc-g-MMA (●), PVAc-PMMA blend (○), PVAc (×) and PMMA (▲) film. Films were cast from benzene solution.

$\tan \delta$ -温度曲線を Fig. 2 に、また実数弾性率 ( $E'$ )-温度曲線ならびに虚数弾性率 ( $E''$ )-温度曲線を、それぞれ Fig. 3 ならびに Fig. 4 に示して比較した。参考のためにベンゼン溶液から得た PVAc 皮膜ならびに PMMA 皮膜の粘弾性挙動をそれぞれ示した。

Fig. 2 の  $\tan \delta$ -温度曲線は、いずれの皮膜の曲線も明瞭な極大はあらわれず温度の上昇とともに  $\tan \delta$  の値は増大した。図から明らかなようにグラフト皮膜の  $\tan \delta$  曲線とブレンド皮膜のそれとはよく似ている。そしてこれらの皮膜の曲線はいずれも 37~39°C 付近から、 $\tan \delta$  の増加率が大きくなり、89~90°C 付近から急激に増大した。一方、これらのホモポリマーである PVAc ならびに PMMA 皮膜の  $\tan \delta$  曲線の形状は、いずれもグラフト皮膜のそれとは著しく異なる。そして  $\tan \delta$  の値は PVAc 皮膜では 42°C 付近から、また PMMA 皮膜では 85°C 付近から急激に増大した。

Fig. 3 に示した  $E'$ -温度曲線は、いずれの皮膜の  $E'$  も温度とともに単調に減少した。グラフト皮膜の  $E'$  曲線はホモポリマーのそれぞれの曲線の間中に位置した。ブレンド皮膜の  $E'$  曲線はグラフト皮膜のそれとはほぼ一致した。

Fig. 4 に示した  $E''$ -温度曲線はグラフト皮膜とブレンド皮膜の曲線はよく似ている。そしてグラフト皮膜では 62°C 付近に、またブレンド皮膜では 66°C 付近にそ

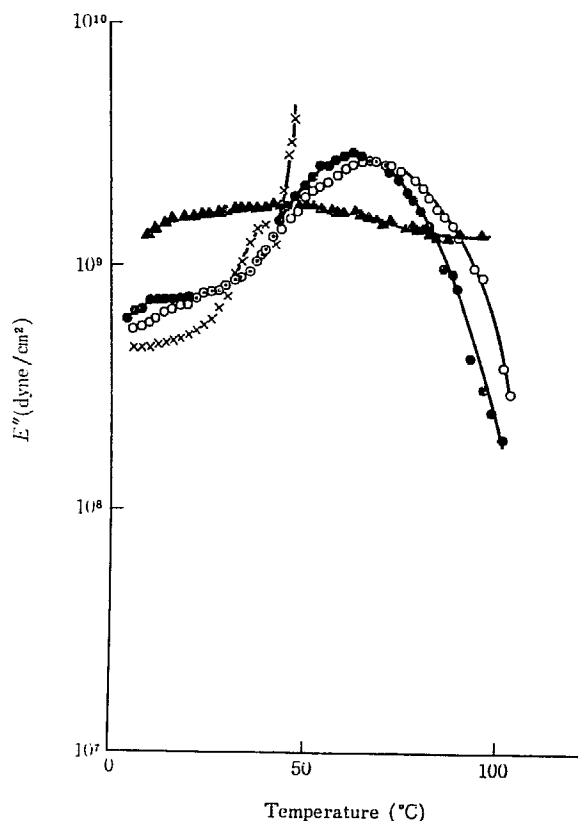


Fig. 4 Dynamic loss modulus against temperature for PVAc-g-MMA (●), PVAc-PMMA blend (○), PVAc (×) and PMMA (▲) film. Films were cast from benzene solution.

れぞれ 1 個の極大があらわれた。一方 PVAc 皮膜ならびに PMMA 皮膜の曲線の極大部は PVAc では 39°C 付近にあらわれ、42°C 付近から  $E'$  の値は温度の上昇とともに急激に増大した。PMMA 皮膜では 40~52°C 付近にブロードな極大を示し、90~96°C 付近にも極大がわずかに認められた。

これらの結果からグラフト皮膜とブレンド皮膜はほぼ同じ粘弾性挙動を示し、それぞれのホモポリマーである PVAc ならびに PMMA 皮膜の粘弾性挙動とは著しく異なった。グラフトならびにブレンド皮膜のそれぞれの  $E'$  曲線が温度とともに単調に減少し、また  $E''$  曲線には極大がそれぞれ 1 個しかあらわれなかった。PVAc 分子と PMMA 分子の混合状態を分子状混合と 2 相混合<sup>8)</sup> とに分けるならば、ベンゼン溶液から得たグラフト皮膜とブレンド皮膜はいずれも分子状混合に近い状態で混合していることを示す。

### 3.2 アセトン溶液から得たグラフト皮膜の粘弾性

Fig. 5, Fig. 6 ならびに Fig. 7 にアセトン溶液から得たグラフト、ブレンド、PVAc ならびに PMMA 皮膜の  $\tan \delta$ -温度曲線、 $E'$ -温度曲線ならびに  $E''$ -温度曲線をそれぞれ示した。

Fig. 5 でみられるようにアセトン溶液から得たグラフトとブレンド皮膜の  $\tan \delta$ -温度曲線は異なる。また Fig. 2 に示したベンゼン溶液から得たこれらの皮膜のそれぞ

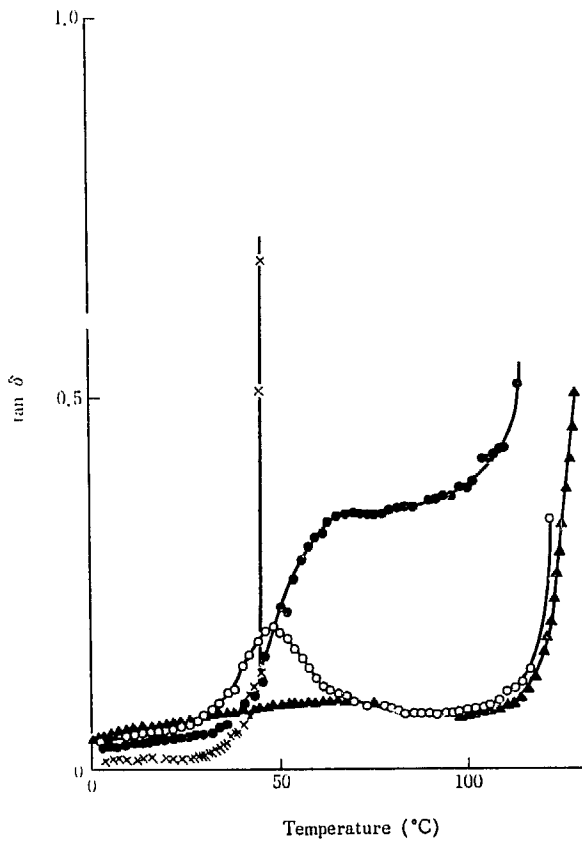


Fig. 5 Dynamic loss tangent against temperature for PVAc-g-MMA (●), PVAc-PMMA blend (○), PVAc (×) and PMMA (▲) film. Films were cast from acetone solution.

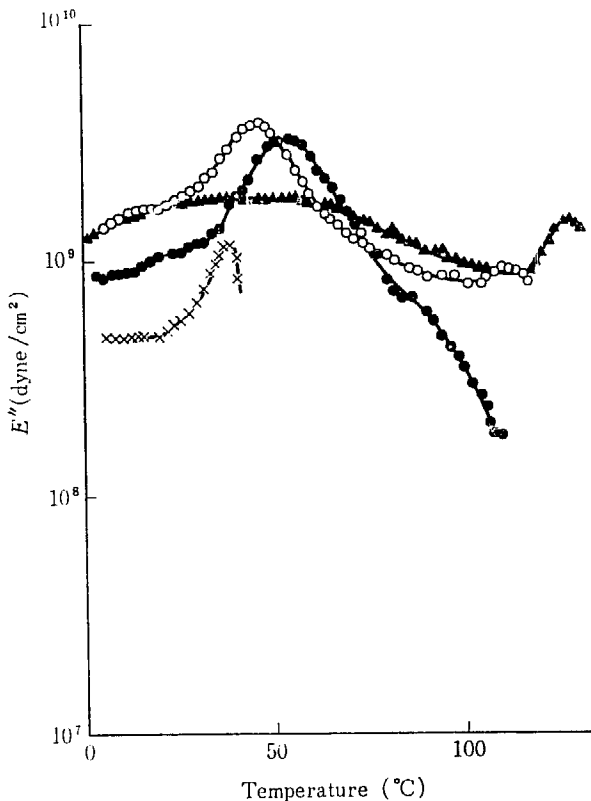


Fig. 7 Dynamic loss modulus against temperature for PVAc-g-MMA (●), PVAc-PMMA blend (○), PVAc (×), and PMMA (▲) films. Film were cast from acetone solution.

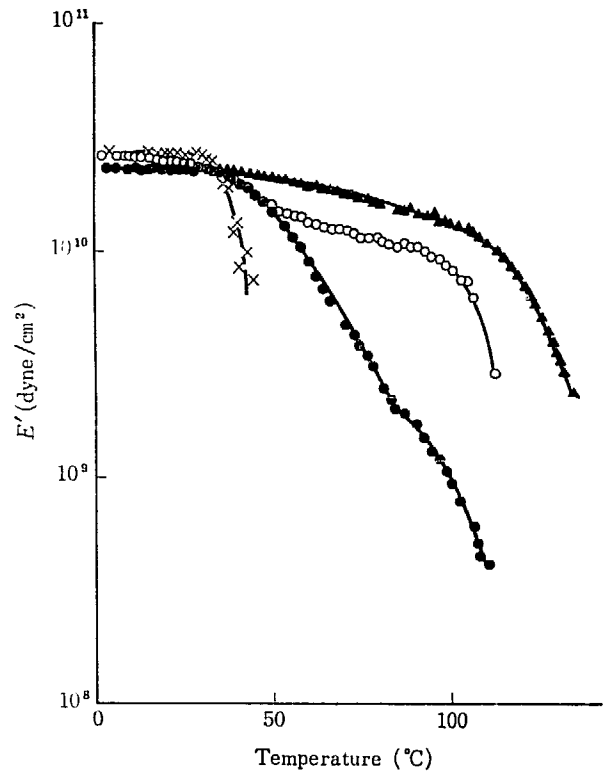


Fig. 6 Dynamic modulus against temperature for PVAc-g-MMA (●), PVAc-PMMA blend (○), PVAc (×) and PMMA (▲) film. Films were cast from acetone solution.

れの  $\tan \delta$  曲線と著しく異なっている。グラフト皮膜の  $\tan \delta$  曲線は  $70 \sim 80^\circ\text{C}$  付近に平原部があり、 $110^\circ\text{C}$  付近から  $\tan \delta$  の値は温度の上昇とともに急激に増大した。一方、ブレンド皮膜では  $48^\circ\text{C}$  付近に明瞭な極大を示した。そして  $115^\circ\text{C}$  付近から  $\tan \delta$  の値は急激に増大した。なお PVAc 皮膜では  $48^\circ\text{C}$  付近から  $\tan \delta$  の値は急激に増大し、PMMA 皮膜では  $50 \sim 70^\circ\text{C}$  付近にブロードな極大を示し、 $115^\circ\text{C}$  付近から急激に増大した。ブレンド皮膜の極大を示す温度が、PVAc 皮膜の  $\tan \delta$  の値が急激に増大する温度と一致し、またブレンド皮膜の  $\tan \delta$  の値が急激に増大する温度と PMMA 皮膜の  $\tan \delta$  の値が急激に増大する温度と一致している。

Fig. 6 に示した  $E'$ -温度曲線においてもグラフト皮膜とブレンド皮膜の  $E'$  曲線の形状は異なった。グラフト皮膜では  $40^\circ\text{C}$  付近に肩部をもち温度とともに単調に減少した。この曲線の形状はベンゼン溶液から得たグラフトならびにブレンド皮膜の  $E'$  曲線の形状と似ている。アセトンから得たブレンド皮膜の  $E'$  曲線は  $50^\circ\text{C}$  付近まではグラフト皮膜のそれとほとんど一致するが、 $50^\circ\text{C}$  付近からは温度の上昇とともに  $E'$  の減少率がグラフト皮膜に比べて小さくなり、さらに  $103^\circ\text{C}$  付近にも肩部をもって以後は温度の上昇とともに急激に減少した。

Fig. 7 に示した  $E''$ -温度曲線ではグラフト皮膜は、 $51 \sim 55^\circ\text{C}$  付近に極大を 1 個もっているがブレンド皮膜では、 $46^\circ\text{C}$  付近ならびに  $110^\circ\text{C}$  付近に 2 個の極大をもった。

これらの結果はアセトン溶液から得られたグラフト皮膜の粘弾性挙動はブレンド皮膜のそれと異なり、グラフト皮膜ではむしろ分子状混合に近い状態で PVAc 部分と PMMA 部分が混合しているが、ブレンド皮膜では 2 相混合に近い状態で混合していることを示す。

PVAc-g-MMA 皮膜の粘弾性の研究はすでに FUKADA E. ら<sup>9)</sup>によって報告されている。それによればグラフト皮膜の  $\tan \delta$  曲線は 2 個の極大を示し、その位置は、それぞれのホモポリマー皮膜の極大位置よりも高温側にわずかずれる。このように極大位置が高温側にシフトした原因について、彼らはグラフトポリマー調製の際に架橋がないし、それに類似した結合が生じたためであると推論した。FUKADA らの結果とわれわれの結果との差異の原因は明らかでない。われわれは化学構造の判った真のグラフトポリマーを用いて、ベンゼンならびにアセトン溶液からそれぞれ皮膜を作製した。FUKADA らの用いたグラフトポリマーの化学構造ならびに皮膜の作製条件は明らかでない。おそらくグラフトポリマーの構造の相違、ホモポリマーの共存の有無ならびに皮膜の作製条件の相違などが原因しているのではないかと思われる。

最近、宮田ら<sup>10)</sup>は PVAc-PMMA ポリマーブレンド皮膜の粘弾性挙動を報告した。それによると、ベンゼン溶液から凍結乾燥によって調製されたポリマーブレンドは分子状混合に近い状態を示すのに対して、アセトン溶液から得た皮膜は 2 相混合していることを示した。これらの結果はわれわれの結果とまったく同じ傾向である。

#### 4. 結 言

1 個のグラフトポリマーが 1 本の枝をもち、しかも幹

の長さや枝の長さなどがバランスのとれた真の PVAc-g-MMA 皮膜の粘弾性の温度特性を研究し、あわせてそれと同一組成を有する PVAc-PMMA ポリマーブレンド皮膜の粘弾性挙動と比較した。皮膜は室温でベンゼンならびにアセトン溶液からそれぞれ製膜した。ベンゼン溶液から得た皮膜はグラフトとブレンド皮膜の粘弾性挙動がほとんど同じであった。そしていずれの皮膜も PVAc 部分と PMMA 部分の分子凝集状態が分子状混合に近い状態で混合していることを示した。アセトン溶液から得た皮膜はグラフトとブレンド皮膜の粘弾性挙動は著しく異なり、前者ではむしろ分子状混合に近い状態の挙動を示すが、後者では 2 相混合の挙動を示した。

#### References

- 1) SOEN T., HORINO T., OGAWA Y., KYUMA K and KAWAI H.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 1499 (1966)
- 2) SAKURADA I., OKADA T. and AKIYAMA Y.: *Isotopes and Radiation*, **3**, 35 (1960)
- 3) SAKURADA I., OKADA T. and HAYASHIBE Y.: *ibid*, **4**, 240 (1961)
- 4) SAKURADA I., MATSUZAWA S. and KUBOTA Y.: *Makromol. Chem.*, **69**, 115 (1963)
- 5) IKADA Y. and UESAKI Y.: International Symposium on Macromolecular Chemistry Tokyo Kyoto (1966)
- 6) 高分子学会: 高分子実験化学講座, **12**, p. 277, 共立出版
- 7) SAKAGUCHI Y. and FUNAYA S.: *Chem. High Polymers (Tokyo)* **15**, 677 (1958)
- 8) TAKAYANAGI M., HARIMA H. and IWATA Y.: *J. Soc. Mater. Sci. Japan*, **12**, 389 (1963)
- 9) TANAKA H., MATUMOTO A. and FUKADA E.: Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, **5**, 151 (1962)
- 10) MIYATA S., ICHIHARA S., SUZUKI K., KOMATSU A. and HATA T.: 16th Symposium on Macromolecular Chemistry, Oct. 19~21, 1967, Kyushu

## 6. 放射線固相重合機構の研究

### II\*. 後効果重合の示差熱分析による研究

西井正信, 林晃一郎, 岡村誠三

#### Studies on the Radiation-Induced Solid State Polymerization

##### II\*. Differential Thermal Analysis of Post-Polymerization

Masanobu NISHII, Koichiro HAYASHI, Seizo OKAMURA

The chain propagation mechanisms of radiation-induced polymerization in the solid state has been studied by the differential thermal analysis (DTA) on the post-polymerization of tetraoxane and acrylamide.

The DTA curves of both  $\gamma$ -irradiated monomers were different remarkably. In the case of tetraoxane, the state of monomer phase did not show distinguishable change on the DTA curves of  $\gamma$ -irradiated tetraoxane. It has been assumed, accordingly, that the chain propagation reaction of tetraoxane proceeds on condition that the monomer molecules were restrained by the monomer crystal lattice force.

On the other hand, the state of monomer phase showed distinct change on the DTA curves of  $\gamma$ -irradiated acrylamide. Hence, it has been assumed that the chain propagation reaction of acrylamide proceeds on condition that the monomer molecules were subject to restraint by the monomer crystal lattice force.

**要旨** テトラオキサンおよびアクリルアミドの放射線照射による後効果重合について示差熱分析をおこない、重合機構を研究した。被照射モノマーの重合反応を伴う示差熱曲線は、2つのモノマーで顕著に異なった。テトラオキサンでは、重合に伴う相状態の変化はなく、アクリルアミドでは、重合に伴ってモノマーの融解が起る、と考えられる結果が得られた。前者の連鎖生長反応は、モノマー分子がモノマー結晶格子に拘束された状態で起り、後者の連鎖生長反応は、モノマー分子が結晶格子の拘束を受けることなく進行していると考えられる。

検討してきたが<sup>1-3)</sup>、本報告では、放射線後効果重合について熱化学的検討をおこなった結果を報告する。

先におこなった電子顕微鏡観察<sup>3)</sup>によると、トリオキサンの固相重合物は、モノマー結晶のc軸に配向したフィブリルとして見いだされ、アクリルアミドの固相重合物は、球状粒子として見いだされた。したがって、連鎖生長反応は、トリオキサンでは、モノマー結晶の特定の結晶軸(c軸)に沿って進行し、アクリルアミドでは、モノマーの結晶軸に沿わずに進行したと考えられる。しかし、この知見から、いずれの反応でモノマー分子がモノマー結晶格子に拘束された連鎖生長反応が起っているかどうかを判別することは容易でない。

トリオキサンやテトラオキサンのように配向性を有する結晶性ポリマーを与える環状化合物の固相重合において、モノマー分子が結晶格子の拘束を受けて topochemical controlled chain propagation reaction が起り、アクリルアミドのように非晶性ポリマーを与えるビニル化合物の固相重合において、モノマー分子が結晶格子に拘束されな

### 1. はじめに

著者らは、放射線固相重合における連鎖生長機構を、生成ポリマーのX線結晶学および形態学的研究により

\* I: M. NISHII, K. HAYASHI and S. OKAMURA; Annual Report of JARRP, 8, 151 (1967).

い状態で連鎖生長するならば、2種のモノマーの重合で、重合に伴う相状態の変化に差異が見いだせると考えられる。そこで、環状化合物として、トリオキサンではその昇華性のために重合熱測定が困難であったので、昇華性の小さいテトラオキサンを、ビニル化合物としてアクリルアミドを選び、これらの放射線後効果重合の示差熱分析をおこない、重合に伴う相状態変化の有無を検討した。

## 2. 実験方法

モノマーのテトラオキサン(TOM, 東洋高圧工業株式会社 三宅康彦氏提供)およびアクリルアミド(AAm)は、それぞれアセトンおよびクロロホルム溶液より2回くり返し再結晶して精製した。精製したモノマーを、それぞれ精製に用いたと同じ溶媒の溶液から等温結晶化して得た単結晶状のものを重合試料とした。モノマーの前照射は、硬質ガラス製示差熱分析用セルに約70mgを単独または基準物質(SiO<sub>2</sub>)とともに空气中で封入し、ドライアイス-メタノール浴中で、コバルト60からのγ線によりおこなった。線量は $2.2 \times 10^5 \sim 6.4 \times 10^6$  R, 線量率は $2.5 \times 10^4$  R/hrであった。

被照射モノマーの示差熱分析(DTA)は、島津製作所製DT-10型示差熱分析装置により、室温(15~20°C)からそれぞれのモノマーの融点までおこなった。DTA測定条件は次の通り。示差熱電対;クロメル-アルメルセル;硬質ガラス製5φ×25mmで底部中央に熱電対が入る細い突起のあるもの、試料量;0.07g(TOMの場合は、0.03gのSiO<sub>2</sub> 100meshを添加)、基準物質;SiO<sub>2</sub> 100mesh, 感度;フルスケール±50μV, 昇温速度;特定の場合を除き1.7°C/min。

ポリマー収率は、DTA測定後、ガラスセルより未反応モノマーと生成ポリマーの混合物を取り出し、約100mlのメタノールにより未反応モノマーを溶解除去して生成ポリマーを分離し、室温で真空乾燥後ポリマー重量を測定して決定した。

DTAカーブからの重合熱および未反応モノマーの融解熱の定量は、同一分析条件で得た熱量標定用安息香酸の融解曲線の単位面積当りの熱量数を基準にしておこなった。純モノマーの融解熱の測定および定量も同様におこなった。

## 3. 実験結果

TOMおよび被照射TOMのDTAカーブをFig. 1に示す。TOMのDTAカーブには、112°Cの融解による吸熱ピークのみが見られるが、被照射TOMのDTAカーブには、残存モノマーの融解による吸熱ピークと約62°Cから融点におよぶ温度範囲の広い発熱ピークとが見いだされる。この幅広い発熱ピークの出現する温度範囲

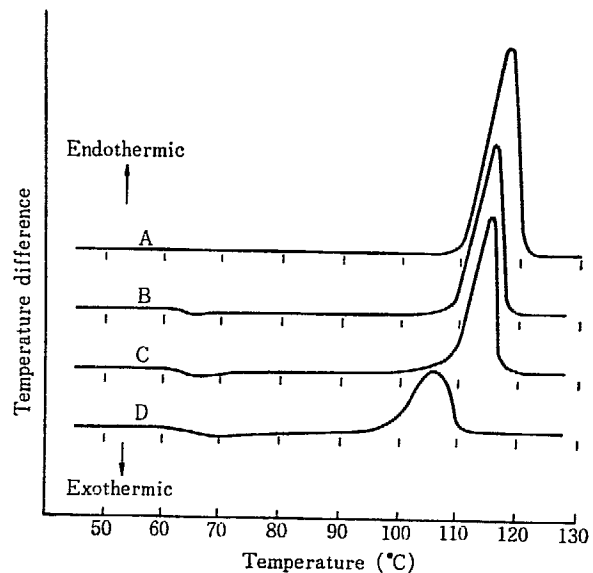


Fig. 1 Differential thermal analysis of tetraoxane (A) and  $\gamma$ -irradiated tetraoxane (B, C and D). Pre-irradiation dose and polymer yields: (B)  $1.0 \times 10^6$  R, 24.0%; (C)  $3.4 \times 10^6$  R, 35.2%; (D)  $6.4 \times 10^6$  R, 50.2%

は、ほとんど誘導期なしに後効果重合が起る温度範囲と一致する。また、この発熱ピークを示した試料には、ポリマーが生成している。そして、生成ポリマー量は、前照射線量とともに増大する。これらのことから、この発熱ピークは、放射線照射によるTOMの後効果重合の重合熱にもとづくものと考えられる。

検出された重合による発熱ピークの面積と生成ポリマー量から重合熱 $-\Delta H_p = 0.8 \pm 0.1$  kcal/moleが得られた。この値は、同じ放射線後効果重合でカロリメトリーによって測定された値 $0.79 \pm 0.04$  kcal/mole<sup>4)</sup>とかなりよく一致しており、この実験法による測定値が信頼できることを示している。そして、被照射モノマーのDTAカーブに現われる残存モノマーの融解にもとづく吸熱ピークは、純モノマーのものに比べて、見かけ上小さくなっているが、面積と残存モノマー量とから吸熱量を計算すると、 $5.8 \pm 0.3$  kcal/moleとなり、純モノマーの融解熱 $\Delta H_f = 5.2 \pm 0.1$  kcal/moleにほぼ等しいことがわかった。

つぎに、AAmおよび被照射AAmのDTAカーブをFig. 2に示す。AAmのDTAカーブには、84.5°Cの融解にもとづく吸熱ピークのみが見られる。一方、被照射AAmのDTAカーブには、残存モノマーの融解による吸熱ピークと約35°Cからゆるやかに立ち上がり71~72°Cに極大を持ち融点におよぶ温度範囲の広い発熱ピークとが見られ、モノマーの融解を示す吸熱ピークは著しく小さくなっている。この発熱ピークの現われる温度範囲は、後効果重合が可能な温度範囲と一致する。そして、この発熱ピークを示した試料には、ポリマーが生成し、その量は前照射線量とともに増大する。これらのことから、この発熱ピークは、AAmの放射線後効果重合

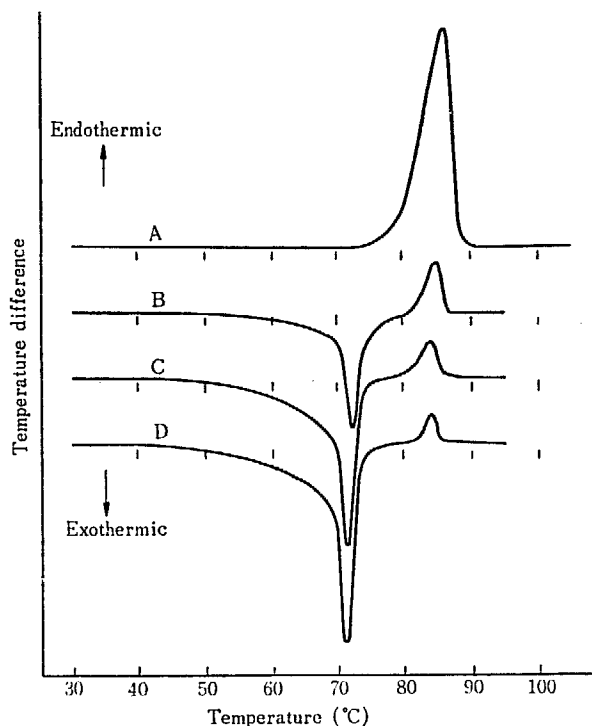


Fig. 2 Differential thermal analysis of acrylamide (A) and  $\gamma$ -irradiated acrylamide (B, C and D). Pre-irradiation dose and polymer yields: (B)  $2.2 \times 10^5$  R, 39.6%; (C)  $4.1 \times 10^5$  R, 61.2%; (D)  $1.2 \times 10^6$  R, 76.7%

の重合熱によるものと考えられる。

Fig. 2 に示した被照射 AAm の DTA カーブでは、71~72°C の発熱ピークの極大値が大きく、試料温度がかなり上昇していることを示している。極大値から基準物質と試料との温度差を求めると、約 10°C に達していることがわかる。このような状態では、未反応モノマーの融解により重合は溶融相で進行するおそれがある。そこで、重合熱測定は、加熱速度を変えて室温から 70°C までの分析をおこなって得た測定値を加熱速度ゼロに外挿して重合熱を決定した。この結果、重合熱は  $8.1 \pm 1.1$  kcal/mole であった。この値は、触媒溶液重合の場合の測定値  $13.8 \pm 0.3$  kcal/mole<sup>9)</sup> に比べて著しく小さい。また、残存モノマーの融解による吸熱ピークも、見かけ上純モノマーのピークに比べて著しく小さくなっている。定量の結果、吸熱ピークの大きさは  $0.7 \pm 0.1$  kcal/mole であって、純モノマーの融解熱  $\Delta H_f = 4.1 \pm 0.4$  kcal/mole に比して非常に小さいことがわかった。

これらの測定値は、TABLE 1 にまとめて示した。

TABLE 1 Differential thermal analysis of  $\gamma$ -irradiated monomer

|                                       | Tetraoxane    | Acrylamide    |
|---------------------------------------|---------------|---------------|
| $-\Delta H_p$ (kcal/mole)             | $0.8 \pm 0.1$ | $8.1 \pm 1.1$ |
| $\Delta H_f$ (kcal/mole)              | $5.2 \pm 0.1$ | $4.1 \pm 0.4$ |
| $H_f$ of residual monomer (kcal/mole) | $5.8 \pm 0.3$ | $0.7 \pm 0.1$ |

#### 4. 考 察

放射線照射したモノマーの後効果重合過程の DTA 測定の結果、被照射 TOM では、残存モノマーはその量に相当する面積を持つ融解ピークを示すが、被照射 AAm では、残存モノマーはその量に相当する面積を持たない非常に小さなピークを示すことがわかった。

このような実験結果から、TOM の重合では、生長末端近辺におけるモノマーの融解などの相状態変化は起らず、残存モノマーは、すべて結晶状態で存在すると考えられる。しかし、AAm の場合には、実験結果から、発生する重合熱 (13.8 kcal/mole) の約 40% は発熱として検出されずに系中で消費されており、残存モノマーのほとんどは、試料温度が融点に達する以前に融解してしまっていると考えられる。したがって、AAm の重合では、モノマーの融点以下の温度における重合によって放出される重合熱により、生長末端近辺の残存モノマーの一部が融解すると考えられる。

したがって、TOM の放射線後効果重合では、重合進行に伴う相状態の変化はなく、モノマー分子が結晶格子に拘束された状態で連鎖生長が起り、そのためモノマー結晶軸に配向したポリマーを生成すると結論される。一方、アクリルアミドの放射線後効果重合では、重合進行に伴って、放出される重合熱によってモノマーが融解してしまう。このため連鎖生長は、モノマー結晶格子の拘束を受けることなく進行し、配向性のないポリマーを生成すると結論される。

なお、本報告の実験は、後効果重合についておこなったものであるが、放射線照射下の重合においても、その連鎖生長機構は後効果重合と差異はないと考えられるので、この結論は、TOM および AAm の in-source 重合にもあてはまるものとする。

ここに得られた結論を X 線結晶学および形態学的研究によって得られている結果とあわせ考えると、TOM の重合の場合、モノマー結晶が乱れることなく重合可能なため、モノマー結晶の特定の結晶軸 (b 軸) に沿った topochemical controlled chain propagation reaction が可能であって、AAm の重合の場合、モノマー結晶が重合によって破壊されるため、topochemical な連鎖生長が不可能であることがわかる。

#### References

- 1) HAYASHI K., NISHII M. and OKAMURA S.: *J. Polymer Sci.*, C4, 839 (1964)
- 2) CHATANI Y., UCHIDA T., TADOKORO H., HAYASHI K., NISHII M. and OKAMURA S.: *J. Macromol. Sci. (Phys.)*, B2 (1968)
- 3) NISHII M., HAYASHI K. and OKAMURA S.: Annual Report of JARRP, 7, 159 (1966), *ibid.*, 8, 151 (1967)
- 4) NAKATSUKA K.: Private communication (1968)
- 5) JOSHI R. M.: *J. Polymer Sci.*, 56, 313 (1962)

## 7. Interpretation of Mass Spectra of Methyl-Iso-Butylketone by Quasi-Equilibrium Theory

Motoyoshi HATADA

### Summary

Mass spectra of methyl-iso-butylketone and its deuterated compound are analyzed from the standpoint of the quasi-equilibrium theory in order to study the unimolecular decomposition mechanism of methyl-iso-butylketone under electron impact. The frequency factors which were adjusted so that the calculated mass spectrum agrees well with the experimental data seem satisfactory in the sense that the frequency factors fall in the range found in the literatures.

### 1. Introduction

The application of the quasi-equilibrium theory (QET) of mass spectra has been extended to various types of compounds<sup>1)2)3)4)5)</sup> since EYING *et al.*<sup>1)</sup> proposed the validity of this theory to the calculation of mass spectra. However, in the recent progress on the interpretation of mass spectra by the QET, it is reported<sup>6)7)8)</sup> that further assumptions, e. g., on the effective number of oscillators, excitation energy distribution function or problems of the partition of energy between the fragments, should be introduced to the theory in order to improve the calculation by more reasonable parameters. Besides this theory, the molecular orbital calculation of the mass spectra has been developed by Prof. HIROTA<sup>9)</sup> and is reported to be successful to predict the bond scission probabilities of various compounds from limited number of parameters, still leaving some difficulties, e. g., to predict the partition of the positive charge of the parent molecule to the fragments.

In this paper we report the experimental data and calculation of the mass spectra of methyl-iso-butylketone-d<sub>0</sub> and d<sub>5</sub> by the QET. These compounds were chosen because they give the mass spectra mainly consisting of the fragment ions formed by the scissions of the C-C skeletal bonds of the parent ion which were successfully explained by the group bond orbital method (GBO).<sup>10)</sup> The main purpose of this report is to interpret the mass spectra of methyl-iso-butylketone (MIBK) by the QET and to seek for the possibility whether the QET might lead to solve the problem which the GBO method failed to explain.

### 2. Outline of the QET

The QET is based on the assumption that following the vertical ionization, the molecule-ion has enough life time to randomize the excitation energy and transfer it to the vibrational and rotational degrees of freedom before going to fragmentation. Therefore, the electronic states of the molecule-ion must lie close each other so as to allow the above assumption. The molecule-ion thus sharing the excitation energy among the internal degrees of freedom decomposes through activated states to yield fragment ions, one freedom of vibration being changed to the translational energy along the reaction coordinate. The following rate equation was derived under the additional assumption that the molecule-ion consists of  $N$  harmonic oscillators,

$$k_j(E, E^j_0) = \frac{\prod_k \nu_k}{\prod_e \nu_e^+} \left( \frac{E - E^j_0}{E} \right)^{N-1} \dots \dots \dots (1)$$



where  $\nu$ 's are the frequency of the oscillators of the molecule-ion,  $E$  and  $E_0$  are the excitation energy and the activation energy, respectively, ‡ refers to the activated complex, and  $j$  refers to the fragmentation processes.

Only the primary fragmentations being considered, the relative abundance of the parent ion is given by

$$f_p = \int_0^{\infty} \exp\{-\tau \sum_j k_j(E)\} P(E) dE \quad \dots\dots\dots (2)$$

where  $k_j(E)$ 's are the rate constants for the primary decomposition processes given by the equation (1),  $\tau$  is the period between the time at which an ion is formed in the ionization chamber and the time at which it hits the ion collector, and  $P(E) dE$  is the fraction of the parent ions having excitation energy between  $E$  and  $E+dE$  at the time of the impact. The relative abundance of the primary ion is given by

$$f_j = \int_{E_0}^{\infty} \frac{k_j(E)}{\sum_j k_j(E)} \{1 - \exp[-\tau \sum_j k_j(E)]\} P(E) dE \quad \dots\dots\dots (3)$$

### 3. Experimental

#### 3.1 Apparatus

All data were obtained by the use of a Hitachi RMU-5 type mass spectrometer equipped with a Hitachi vibrating reed amplifier (model AU-12). The cracking patterns of MIBK-d<sub>0</sub> and -d<sub>5</sub> were taken at the electron accelerating voltages of 90, 25, 16 and 14 volts. For the measurements of the ionization and appearance potentials, the linear extrapolation method was used in which the ion beam was fixed at the ion collector while the electron accelerating voltage was swept by a precision linear potentiometer driven by a synchronous motor (0.1 rpm) so that the ionization curve was displayed on the recorder chart. For this experiment as well as the cracking patterns at the lower impact electron voltages the emission regulator was killed and the filament of the ion source was heated by the direct current of the battery. The first ionization potential of Ar<sup>+</sup> was used for the calibration of the voltage scale of the ionization efficiency curve.

#### 3.2 Materials

A method of preparation of MIBK-d<sub>0</sub> and -d<sub>5</sub> has previously been described.<sup>10)</sup>

### 4. Calculation

A NEAC 2203 computer was used for the calculation. For the shape of  $P(E)$ , a rectangular type function was chosen in the present research for simplicity as done in the earlier literatures:

$$P(E) = \frac{1}{E_{\max}}, \quad 0 < E < E_{\max}$$

$$P(E) = 0, \quad E_{\max} < E$$

$E_{\max}$  was estimated as 30 eV so that the calculation may give good fit for the relative abundance of the parent ion under reasonable frequency factors. In the present work, the direct estimation of the frequency factors from the known vibrational frequencies of the oscillators in the molecule-ion is extremely difficult, therefore, the frequency factors had to be treated as unknown parameters.  $\tau$  was adopted as 10<sup>-5</sup> sec, as was done in most QET calculations.

The reaction mechanism of the fragmentation of the parent ion is assumed as shown in Fig. 1 where only the primary reactions are considered. This scheme was chosen because the bond

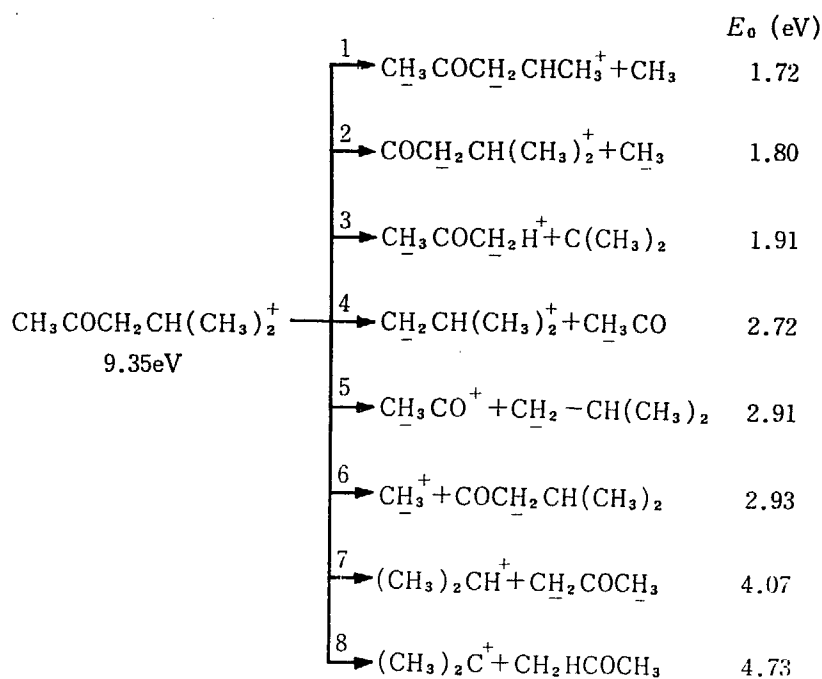


Fig. 1 Unimolecular decomposition scheme for methyl-iso-butylketone under electron impact.

scission probabilities were fairly well explained by the GBO theory under the assumption that the primary simultaneous reactions are predominant.<sup>10)</sup>

## 5. Results and Discussion

Observed cracking patterns at 90 eV of MIBK- $d_0$  and - $d_5$  and the ionization and appearance potentials of ions are listed in TABLE 1. The assignments of the peaks appeared in the mass spectra were described in the previous report.<sup>10)</sup> The calculated and observed relative abundances of MIBK are shown in TABLE 2 with the frequency factors used for the calculation, and the breakdown curves in Fig. 2. The values of these frequency factors seem to lie in the range between  $10^{13}$  to  $10^{15}$   $\text{sec}^{-1}$  which is quite plausible compared with the literature values. However, considering that all these frequency factors are those of the C-C skeletal bond breaks, it may seem unlikely that they have such different values one to the other. Unfortunately, we could not go further on this problem because nothing has been known about the vibrating frequencies of the oscillators included in the parent ion both in its ground state and in its activated states. The other point

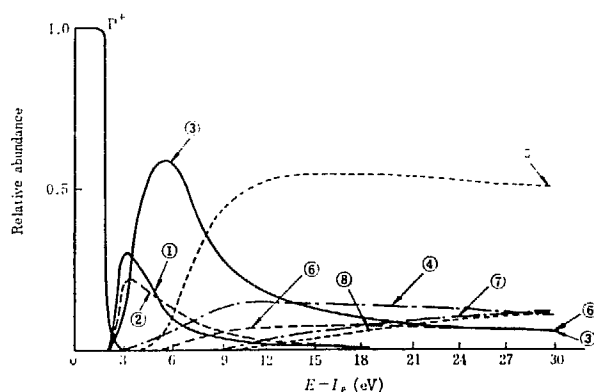


Fig. 2 Breakdown diagram for  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2^+$  ion. The numbers adjacent to the curves are the same as the reaction path in Fig. 1.

TABLE 1 Mass spectra of MIBK-d<sub>0</sub>, MIBK-d<sub>5</sub> and the ionization and appearance potentials of the dominant ions

| m/e | d <sub>0</sub> | d <sub>5</sub> | m/e | d <sub>0</sub> | d <sub>5</sub> |
|-----|----------------|----------------|-----|----------------|----------------|
| 12  | 0.01           | 0.02           | 61  | —              | 0.13           |
| 13  | 0.08           | 0.03           | 62  | 0.03           | 0.73           |
| 14  | 0.56           | 0.21           | 63  | 0.06           | 12.32 (11.26)  |
| 15  | 5.43 (12.65)   | 0.97           | 64  | —              | 0.66           |
| 16  | 0.08           | 0.51           | 65  | 0.03           | —              |
| 17  | 0.03           | 0.33           | 66  | —              | —              |
| 18  | 0.11           | 3.16 (12.28)   | 67  | 0.46           | —              |
| 19  | —              | 0.04           | 68  | 0.03           | —              |
| 25  | 0.03           | 0.01           | 69  | 0.20           | 0.07           |
| 26  | 0.58           | 0.26           | 70  | —              | 0.07           |
| 27  | 4.28 (19.02)   | 2.03           | 71  | 0.03           | 0.17           |
| 28  | 0.61           | 1.32           | 72  | 0.06           | 0.40           |
| 29  | 4.65 (15.21)   | 1.42 (15.18)   | 73  | —              | —              |
| 30  | 0.14           | 2.90 (14.79)   | 74  | —              | —              |
| 31  | 0.11           | 1.14           | 75  | —              | —              |
| 32  | —              | 0.21           | 76  | —              | —              |
| 37  | 0.36           | —              | 77  | —              | —              |
| 38  | 0.67           | 0.40           | 83  | 0.01           | —              |
| 39  | 5.23           | 2.21           | 84  | —              | —              |
| 40  | 0.84           | 2.08           | 85  | 4.28 (10.90)   | —              |
| 41  | 7.96 (14.21)   | 3.46 (14.61)   | 86  | 0.25           | —              |
| 42  | 2.73           | 3.33 (14.08)   | 87  | —              | 2.08 (11.15)   |
| 43  | 33.11 (12.43)  | 4.61 (13.42)   | 88  | —              | 0.13           |
| 44  | 0.70           | 2.47 (12.96)   | 89  | —              | 0.13           |
| 45  | 0.20           | 2.14 (12.63)   | 90  | —              | 2.73 (11.07)   |
| 46  | —              | 29.64 (12.26)  | 91  | —              | 0.17           |
| 47  | —              | 0.66           | 100 | 4.59 (9.33)    | —              |
| 48  | —              | —              | 101 | 0.53           | —              |
| 49  | —              | —              | 102 | —              | —              |
| 50  | 0.22           | —              | 103 | —              | —              |
| 51  | 0.22           | 0.13           | 104 | —              | 0.23           |
| 52  | 0.03           | 0.13           | 105 | —              | 5.24 (9.35)    |
| 53  | 0.28           | 0.07           | 106 | —              | 0.46           |
| 54  | 0.33           | 0.07           |     |                |                |
| 55  | 0.33           | 0.13           |     |                |                |
| 56  | 0.28           | 0.13           |     |                |                |
| 57  | 7.27 (11.98)   | 0.26           |     |                |                |
| 58  | 11.63 (11.01)  | 0.40           |     |                |                |
| 59  | 0.70           | 6.72 (12.07)   |     |                |                |
| 60  | —              | 0.26           |     |                |                |

Numbers in the parentheses denote the ionization and appearance potentials in eV.

TABLE 2 Calculated and observed mass spectra of methyl-iso-butylketone

|  | Observed         | Calculated | Frequency factors in unit of 10 <sup>13</sup> sec <sup>-1</sup> |
|--|------------------|------------|---|
| CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> | 7.5 <sup>0</sup> | 6.67       | —   |
| CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>                 | 3.92             | 3.39       | 0.8   |
| COCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>                 | 2.97             | 4.16       | 1.5   |
| CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> H <sup>+</sup>                                 | 17.64            | 17.50      | 10  |
| CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>                   | 9.62             | 10.49      | 30  |
| CH <sub>3</sub> CO <sup>+</sup>  | 42.45            | 41.40      | 150   |
| CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | 4.53             | 5.39       | 20  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>                                  | 6.60             | 6.06       | 70  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sup>+</sup>                                   | 4.76             | 4.91       | 100   |

TABLE 3 The observed relative abundances<sup>1)</sup> of ions from MIBK-d<sub>5</sub> at low electron voltages

| Reaction paths | Ions  | 14 eV | 16 eV | 25 eV |
|----------------|---|-------|-------|-------|
| P <sup>+</sup> | CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 20.46 | 16.13 | 9.33  |
| 1              | CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> | 7.32  | 6.67  | 4.85  |
| 2              | COCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>    | 5.80  | 5.37  | 3.69  |
| 3              | CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> H <sup>+</sup>                    | 29.31 | 27.96 | 21.38 |
| 4              | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>      | 12.69 | 13.33 | 12.71 |
| 5              | CH <sub>3</sub> CO <sup>+</sup>                                     | 20.40 | 24.95 | 36.53 |
| 6              | CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | 0.61  | 0.63  | 1.05  |
| 7              | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>                     | 2.44  | 3.52  | 6.77  |
| 8              | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sup>+</sup>                      | 0.98  | 1.42  | 3.69  |

1) Minor ions or ions which are not considered in the reaction scheme were excluded.

is, as pointed out by KING, *et al.*,<sup>5)</sup> that the frequency factors of the two reactions which give a set of complementary ions, e. g., the reactions (2) and (6) in Fig. 1, should have similar values because these reactions involve the bond scission of the same bond of the activated complexes which differ only in the distribution of the positive charge. However, actually, these values were found to differ by a factor of about 5 to 10. The difference might indicate that the activated complexes of these two reactions significantly differ each other, but this assumption will make the scheme unlikely complex. Probably, it may require further trials to find out a set of parameters which are consistent for the reactions giving the complementary ions.

Several authors reported that the improved approximation on the evaluation of the density functions of activated states involved upon the impact led to the expression which is equivalent to the classical rate equation (1) with the smaller "effective" number of oscillators than those expected from the molecular structure of the molecule ions. The number of oscillators of 14 to 15 used for MIBK in the present research, which are accidentally close to the number expected from the united atom model (in which CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> and CH can be treated as F, O, and N, respectively) are found to be successful supporting the above observation.

The mass spectra of the MIBK-d<sub>5</sub> were taken at low electron accelerating voltages. The results are given in TABLE 3. The calculation were done to test whether the parameters used at 90 eV are still applicable at low electron voltages and the results are given in TABLE 4. The only parameter that changes with electron accelerating voltage is  $E_{\max}$  which can not exceed the maximum available energy. The comparisons of the observed and the calculated relative abundance of various ions appeared in the mass spectra are shown in Fig. 3. Since the agreement between the calculated and observed are not satisfactory except for some ions, the approximation made for the excitation function,  $P(E)$ , or other parameters are not accurate enough to explain the mass spectra at the lower ionizing voltages, thus the further considerations on these parameters should be made for improvements.

TABLE 4 The calculated relative abundances of ions from MIBK-d<sub>5</sub> at low electron accelerating voltages

| Reaction paths | Ions   | Impact electron voltages (eV) |       |       |       |       |       |
|----------------|--|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                |  | 14.35                         | 18.35 | 21.35 | 24.35 | 27.35 | 33.35 |
| P+             | CD <sub>3</sub> COCD <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> | 40.0                          | 22.22 | 16.67 | 13.33 | 11.11 | 8.3   |
| 1              | CD <sub>3</sub> COCD <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>                 | 15.78                         | 11.30 | 8.98  | 6.12  | 5.25  | 4.11  |
| 2              | COCD <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>                 | 12.41                         | 10.65 | 8.83  | 7.15  | 6.22  | 4.97  |
| 3              | CD <sub>3</sub> COCD <sub>2</sub> H <sup>+</sup>                                 | 30.83                         | 35.31 | 31.20 | 27.73 | 24.71 | 20.39 |
| 4              | CD <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>                   | 0.4                           | 5.02  | 7.35  | 8.90  | 9.62  | 10.28 |
| 5              | CD <sub>3</sub> CO <sup>+</sup>  | 0.53                          | 13.63 | 23.04 | 30.29 | 34.35 | 39.05 |
| 6              | CD <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | 0.006                         | 1.71  | 2.93  | 3.88  | 4.43  | 5.06  |
| 7              | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>                                  | —                             | 0.16  | 0.76  | 1.76  | 2.74  | 4.56  |
| 8              | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sup>+</sup>                                   | —                             | 0.02  | 0.24  | 0.82  | 1.56  | 3.25  |

The calculation was done in order to get the information on the time dependency of the mass spectra from at the very instant of impact to at the time when 10<sup>-1</sup> sec elapsed after the impact and the results are given in TABLE 5. Although no experimental results to be compared with these calculated is available in the present research, some fragment ions seem to exist even at the time of 10<sup>-13</sup> sec after the impact as shown in the TABLE 5, however, further considerations will be required to this point on whether the calculation could be applicable to the stage of the reaction too early to allow the assumption of the complete redistribution of the excitation energy to the vibrational freedoms.

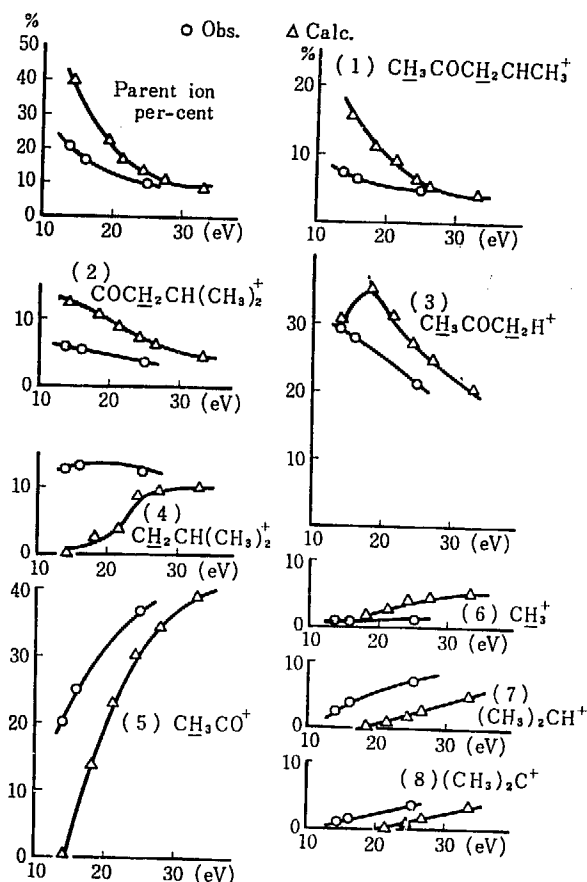


Fig. 3 Dependencies of the relative abundances both calculated and observed on the electron accelerating voltage

TABLE 5 Calculated time dependencies of the relative abundances of methyl-iso-butylketone

| Time after impact in sec.                            | $10^{-13}$ | $10^{-11}$ | $10^{-9}$ | $10^{-5}$ | $10^{-3}$ | $10^{-1}$ |
|--|------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2^+$ | 25.07      | 13.31      | 9.50      | 6.67      | 6.63      | 4.68      |
| $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CHCH}_3^+$            | 0.86       | 1.77       | 2.47      | 3.39      | 3.42      | 5.34      |
| $\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2^+$            | 1.44       | 2.72       | 3.47      | 4.16      | 4.16      | 4.20      |
| $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{H}^+$                 | 8.3        | 13.97      | 16.29     | 17.5      | 17.5      | 17.50     |
| $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2^+$              | 9.5        | 10.47      | 10.49     | 10.49     | 10.49     | 10.49     |
| $\text{CH}_3\text{CO}^+$                             | 38.8       | 41.40      | 41.42     | 41.4      | 41.42     | 41.42     |
| $\text{CH}_3^+$                                      | 5.07       | 5.39       | 5.39      | 5.39      | 5.39      | 5.39      |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$                         | 6.03       | 6.06       | 6.06      | 6.06      | 6.06      | 6.06      |
| $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+$                          | 4.9        | 4.91       | 4.91      | 4.91      | 4.91      | 4.91      |

## 5. Conclusion

The mass spectrum of MIBK at 90 eV was successfully calculated by the QET by the use of the parameters which seem to be plausible from those appeared in the literature although there remain several difficulties for the complete understanding of the mass spectra of MIBK. Similar studies for other members of the alkylketones will supply the sets of the parameters of the homologues whose properties change regularly one to the other and hence the comparisons of these data may hopefully help to solve these problems and further experimental or theoretical works on  $P(E)$  or other parameters is needed for excluding these ambiguities.

The author wishes to thank Mr. FUJITA I. for his help with the computer processing of data.

## References

- 1) ROSENSTOCK H. M., WALLENSTEIN N. B., WAHRHAFTIG A. L. and EYING H.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **38**, 667 (1952)
- 2) KROFF A., *et al.*: *J. Phys. Chem.*, **32** 149 (1960)
- 3) OTOUMA H.: Thesis of Osaka Univ. (1962)
- 4) FUEKI K. and HIROTA K.: *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **81**, 356 (1960)
- 5) KING A. B. and LONG F. A.: *J. Chem. Phys.*, **29**, 374 (1958)
- 6) ROSENSTOCK H. M. and KRAUSS M.: *Advances in Mass Spectrometry*, **2**, 251 (1963)
- 7) ROSENSTOCK H. M. and KRAUSS M.: *Mass Spectrometry of Organic Ions* (1963)
- 8) FUEKI K.: *Mass Spectroscopy (Japan)*, **14**, 241 (1966)
- 9) HIROTA K.: *J. Chem. Soc. Japan, Pure chem. Sec.*, **89**, 327 (1968)
- 10) HATADA M. and HIROTA K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 599 (1965)

## 8. 照射した蛋白質の ESR スペクトル

杉本 俊一, 大西 俊一, 仁田 勇

### ESR Spectra of Irradiated Proteins

Shun-ichi SUGIMOTO, Shun-ichi OHNISHI  
and Isamu NITTA

The ESR Spectra of free radicals produced by irradiation, have been observed in the single crystal of myoglobin, and in the polycrystallin powder of  $\alpha$ -chymotrypsin, insulin, and lysozyme. The predominant ESR spectrum in myoglobin crystal observed at  $-196^{\circ}\text{C}$ , consisted of six lines. This spectrum showed only slight anisotropy. After heat treatment at  $0^{\circ}\text{C}$ , this spectrum changed into doublet (splitting 20 Gauss). The free radical responsible for this spectrum can be assigned to glycine-type radical ( $-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-$ ). The spectra of  $\alpha$ -chymotrypsin irradiated under various conditions ( $\gamma$ -rays, high pressure UV, and 2537 Å), were similar doublet (splitting 17.5 Gauss). The free radicals for these spectra can also be assigned to the glycine-type radical.

は清水製菓のものも併用している。

### 1. 序 言

近年 PERUTZ らによるヘモグロビン<sup>1)</sup>や, KENDREW らによるミオグロビン<sup>2)</sup>の X線解析を始めとして, 蛋白質の構造についての研究が積極的におこなわれており, 次第に多くの成果<sup>3)</sup>が得られつつある。また照射効果の ESR による研究も, アミノ酸<sup>4)</sup>, ポリアミノ酸<sup>5)</sup>を始めとして, いろいろの蛋白質<sup>6)</sup>についておこなわれている。

本研究では, ミオグロビンや,  $\alpha$ -キモトリプシン<sup>7)</sup>, インシュリン<sup>8)</sup>, リゾチーム<sup>9)</sup>など構造の比較的良好に判っている蛋白質を用いて, その照射効果をミオグロビンでは単結晶を用いて,  $\alpha$ -キモトリプシンなどの酵素蛋白質では, 紫外光(UV)照射との比較から, ESR を用いて生成ラジカルから研究しようと試みた。しかし複雑な構造を持つこれらの蛋白質に生成するラジカルは, 特定の条件で得られるグリシン型ラジカル ( $-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-$ ) を除いては, 同定できなかった。以下現在までに得られた結果を報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料

ミオグロビンは, まっこう鯨より抽出し, 硫酸溶液より析出した単結晶を, 大阪大学基礎工学部小谷研究室より提供を受けた。 $\alpha$ -キモトリプシン, インシュリン, リゾチームは, Sigma 社のものを使用した。インシュリン

#### 2.2 照射

大阪研究所のコバルト-60 照射装置を使用した。線量率は,  $5 \times 10^5$  R/hr であった。高圧水銀灯の照射は, 東芝 H-400 P 水銀灯を, 2537 Å を主とした照射には, 東芝 GL-15 殺菌灯を用いた。照射はすべて  $-196^{\circ}\text{C}$  でおこなった。

#### 2.3 測定

Varian V-4500 ESR スペクトロメーターを用いた。試料は, スペクトロシル石英管中に空気中で封管し, 照射後もガラス管のアニールはおこなわなかった。

### 3. 実験結果

#### 3.1 ミオグロビン

ミオグロビンは, 1個のヘムを含み, 1本のポリペプチド鎖からなる色素蛋白質で, その立体構造は, ヘモグロビンに似ている。シスチン結合は存在しない。単結晶は,  $1.5 \times 1 \times 0.5$  mm 程度の大きさのもので, 単斜晶形に属し, c 軸は a 軸より  $105^{\circ}$  傾斜している。

##### 3.1.1 単結晶の照射効果

硫酸溶液中に保存してある単結晶を, 表面の溶液をふき取り,  $-196^{\circ}\text{C}$  に急冷して,  $\gamma$  線を照射した。ヘム中の鉄原子に注目しておこなったスペクトルの異方性の測定<sup>10)</sup> から,  $-196^{\circ}\text{C}$  に急冷しても結晶はこわれていな

いものと推定された。Fig. 1 は  $1.4 \times 10^7$  R 照射した単結晶を ab 平面内で角度回転したスペクトルであるが、17.4 Gauss (G) の分離幅を持つ、6 本構造のスペクトルは顕著な異方性を示さなかった。また、他の二平面でもほぼ同じ結果となった。もし、分子中の特定のアミノ酸残基にラジカルが局在すると、スペクトルの異方性が期待されるので、この結果は、照射によって、ミオグロビン単結晶中のいろいろな場所に、いろいろなラジカルが生成凍結しているためと推定される。

照射した単結晶の温度変化に伴うスペクトル変化を Fig. 2 に示した。-196°C のスペクトルは、昇温に伴って、中心の二重線スペクトルのみが顕著になり、-40°C 以上では、ほぼ 20G の二重線スペクトルのみとなり、以後は次第に減衰する。

この二重線スペクトルは、Fig. 3 に示したように、ほとんど異方性はないが、bc' 平面(c' 軸は ab 平面に垂直)では僅かながら変化する。

この二重線スペクトルは、絹<sup>11)</sup>やカゼイン<sup>12)</sup>、ポリグリシン<sup>5)</sup>の室温照射で得られるスペクトルと同じであるから、グリシン型ラジカル (-NH-CH-CO-) と考えられ

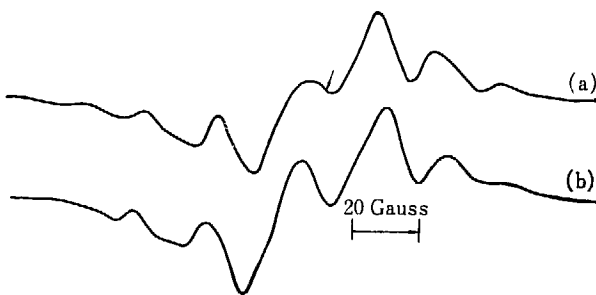


Fig. 1 ESR spectra of  $\gamma$ -irradiated myoglobin single crystal at  $-196^\circ\text{C}$  in the ab plane.  
Radiation dose:  $1.4 \times 10^7$  R.  
(a) The magnetic field along the a axis.  
(b) The magnetic field along the b axis.  
The arrow indicates position for DPPH (2.0036).

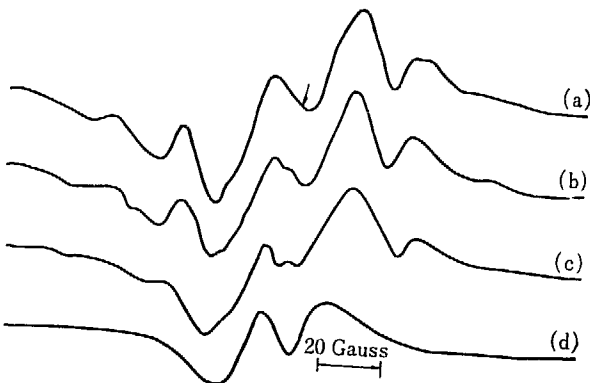


Fig. 2 Effect of heat-treatment of the ESR spectrum of irradiated myoglobin single crystal.  
Radiation dose:  $1.7 \times 10^7$  R.  
(a) Measured at  $-196^\circ\text{C}$ .  
(b) Measured at  $-120^\circ\text{C}$ .  
(c) Measured at  $-71^\circ\text{C}$ .  
(d) Measured at  $-38^\circ\text{C}$ .  
The arrow indicates  $G=2.0036$ .

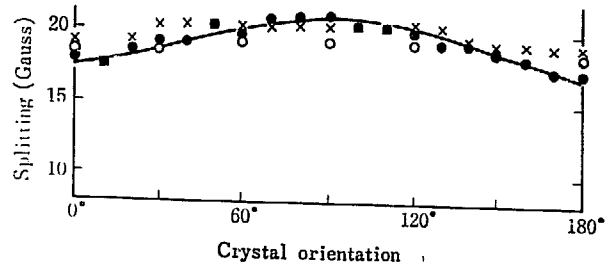


Fig. 3 Plot of splitting vs crystal orientation for myoglobin doublet spectra at  $-196^\circ\text{C}$ . After irradiation at  $-196^\circ\text{C}$ , the samples were annealed at  $0^\circ\text{C}$  for 5 min.

- ; in the bc plane.
- ; in the ab plane.
- ×; in the ac plane.

The curve is calculated from  $-1.17(3 \cos^2 \theta - 1) + 19.8$  gauss.

るが、異方性のほとんどないことから、やはり分子中のいろいろな場所に存在していると考えられる。

### 3.1.2 過酸化水素によって得られるラジカル

放射線照射では、ミオグロビンに多種類のラジカルが生成し、分離できないが、このミオグロビンは、水溶液として  $\text{H}_2\text{O}_2$  と反応させると、フェニルアラニンやヒスチジンにラジカルが生成する<sup>13)</sup>。したがって  $\text{H}_2\text{O}_2$  と反応させた単結晶に生じたラジカルを、 $\gamma$  線照射で生じたラジカルと比較してラジカルの同定を試みた。

1%  $\text{H}_2\text{O}_2$  を含む硫酸溶液に、単結晶を1分間浸漬後、 $-196^\circ\text{C}$  に急冷したもの、それに  $2537\text{\AA}$  の UV 光を照射した ESR スペクトルは、いずれも 6G の最大勾配間隔をもつ一重線を主としたスペクトルからなり、多少の異方性を有したが、スペクトルの同定はできなかった。

### 3.2 $\alpha$ -キモトリプシン

$\alpha$ -キモトリプシンは、芳香族アミノ酸の  $\alpha$ -カルボキシル基を含むペプチド、エステル、アミド結合を加水分解する酵素で、3本のポリペプチドより成り、5個のシステイン結合を持っている。照射された UV 光の波長によって、生物学的な効果に差があることが報告<sup>14)</sup>されている。

#### 3.2.1 $\gamma$ 線と UV 光照射 ESR スペクトルの比較

$\alpha$ -キモトリプシンに、 $\gamma$  線、高圧水銀灯よりの UV 光、 $2537\text{\AA}$  を主とする UV 光を照射して生成するラジカルを比較した。Fig. 4 は  $-196^\circ\text{C}$  でこれら3種類の照射をおこなった直後のスペクトルであるが、 $2537\text{\AA}$  の照射では 17.5G の二重線スペクトル (c) のみが観測されるのに対して、 $\gamma$  線照射では同じ分離幅を持つ幅広いスペクトル (a) が、高圧 UV 照射ではその中間のスペクトル (b) が得られた。

$-196^\circ\text{C}$  で照射したこれらの試料の、昇温に伴うラジカル量の変化を示したのが、Fig. 5 である。 $2537\text{\AA}$  の照射では、ラジカル量は  $-196^\circ\text{C}$  から  $-70^\circ\text{C}$  の温度範囲でほぼ一定であり、さらに昇温するにつれてしだいに減衰していった。一方、 $\gamma$  線と高圧 UV 光の照射をおこなった試料は、ほぼ同じ挙動を示して、 $-196^\circ\text{C}$  から



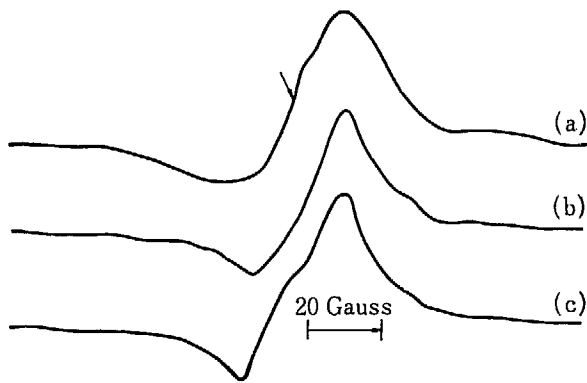


Fig. 4 ESR spectra of  $\alpha$ -chymotrypsin obtained under various irradiation conditions.

- (a)  $\gamma$ -rays. Irradiation  $1.5 \times 10^7$  R
- (b) High pressure mercury lamp. 4 hr
- (c) Germicidal lamp (main UV component  $2537\text{\AA}$ ). 6 hr

Irradiations and measurements were carried out at  $-196^\circ\text{C}$ . The arrow indicates  $G=2.0036$ .

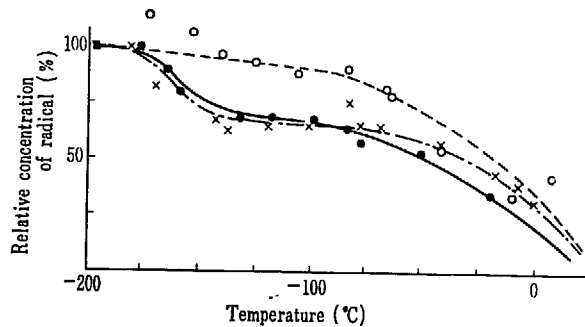


Fig. 5 Radical concentration in  $\alpha$ -chymotrypsin as a function of annealing temperature. Irradiation were carried out at  $-196^\circ\text{C}$ .

- ;  $\gamma$ -rays.  $9.7 \times 10^7$  R
- ×; High pressure mercury lamp. 4 hr
- ; Germicidal lamp ( $2537\text{\AA}$ ). 6 hr

$-150^\circ\text{C}$ にかけて、ラジカル量が約30%急減し、その後 $-70^\circ\text{C}$ まではほとんど減衰せず、さらに昇温するとしだいに減衰していった。ラジカル量が一定の温度範囲では、これら3者の ESR スペクトルはいずれも  $17.5\text{G}$  の二重線スペクトルとなり、さらに高温側では、非対称一重線スペクトルになる。

この二重線スペクトルは、ミオグロビンの場合と同じグリシン型ラジカル ( $-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-$ ) に、また一重線スペクトルは、 $G$  値の変化などから  $-\dot{\text{S}}$  ラジカル<sup>11)</sup> と推定した。したがって、 $\alpha$ -キモトリプシンでは、照射によって、グリシン型ラジカルが主として生成すること、特に  $2537\text{\AA}$  で照射すると、ほとんどのラジカルがグリシン型ラジカルであることが判った。

### 3.3 その他の酵素蛋白質

#### 3.3.1 インシュリン

$\alpha$ -キモトリプシンの場合と同様な実験をインシュリンにもおこなった。しかし UV 光の照射では、照射直後も、温度変化をおこなった場合のスペクトルからも、

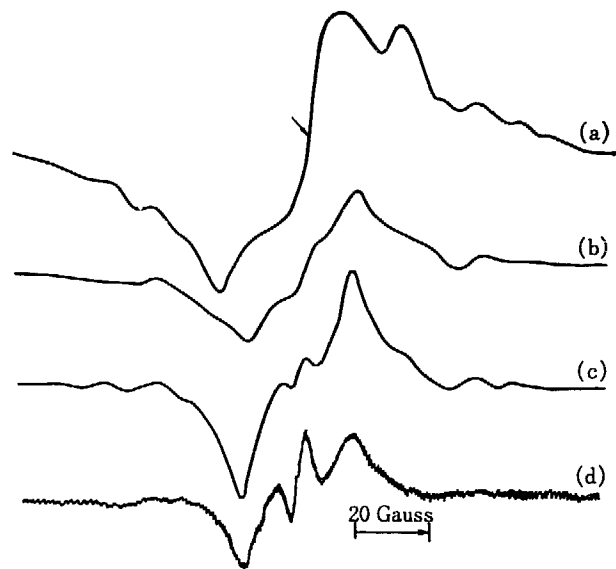


Fig. 6 Effect of heat-treatment on the ESR spectrum of irradiated insulin. Radiation dose:  $1 \times 10^8$  R.

- (a) Measured at  $-196^\circ\text{C}$
- (b) Measured at  $-82^\circ\text{C}$
- (c) Measured at  $-68^\circ\text{C}$
- (d) Measured at  $-8^\circ\text{C}$

The arrow indicates  $G=2.0036$ .

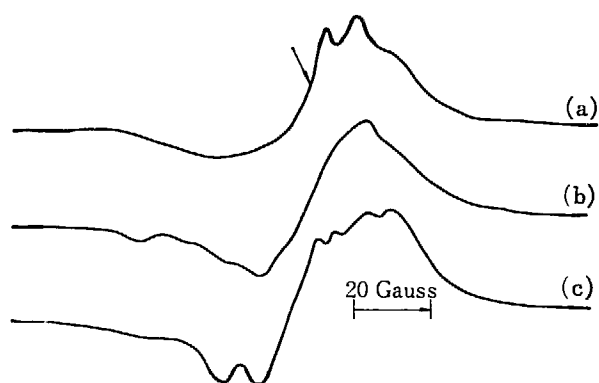


Fig. 7 ESR spectra of lysozyme obtained under various irradiation conditions.

- (a)  $\gamma$ -rays.  $1.5 \times 10^7$  R
- (b) High pressure mercury lamp. 3.5 hr
- (c) Germicidal lamp ( $2537\text{\AA}$ ). 6 hr

Irradiations and measurements carried out at  $-196^\circ\text{C}$ . The arrow indicates  $G=2.0036$ .

グリシン型ラジカルは得られなかった。一方、 $\gamma$ 線を照射した場合は、Fig. 6 に示したように、照射直後のスペクトルは複雑だが、昇温しながら観測すると、 $-80^\circ\text{C}$ から  $0^\circ\text{C}$  付近でやはり  $17\text{G}$  の二重線を主成分とするスペクトルが得られた。

#### 3.3.2 リゾチーム

同様な実験をリゾチームについてもおこなった。この場合は、照射直後  $-196^\circ\text{C}$  で観測した場合も、3種類の照射で得られるスペクトルは異なっていた。Fig. 7 はその ESR スペクトルである。また昇温をおこなってもスペクトルの変化は複雑で分離できなかった。

最後に、ミオグロビン単結晶を提供下さった、大阪大学基礎工学部小谷研究室森本英樹氏に感謝いたします。

## References

- 1) PERUTZ M. F.: *Science*, **140**, 863 (1963)
- 2) KENDREW J. C.: *Science*, **139**, 1259 (1963)
- 3) For instance, TAKANO T.: *Protein, Nucleic Acid, Enzyme*, **13**, 213 (1968)
- 4) For instance, PATTEN F. and GORDY W.: *Rad. Res.*, **14**, 573 (1961)
- 5) DREW R. C. and GORDY W.: *Rad. Res.*, **13**, 552 (1963)
- 6) For instance, McCORMICK G. and GORDY W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 783 (1958). HENRIKSEN T.: *Rad. Res.*, Supplement, **7**, 87 (1967)
- 7) MALLHEWS W., SIGLER P. B., HENDERSON R. and BLOW D. M.: *Nature*, **214**, 652 (1967)
- 8) RYLE A. and SANGER F.: *Biochem. J.*, **60**, 535 (1955)
- 9) BLAKE C. C. F., KOENIG D. F., MAIR G. A., NORTH A. C. T., PHILLIPS D. C. and SARMA V. R.: *Nature*, **206**, 757 (1965)
- 10) BENETT J. E., GIBSON J. F. and INGRAM D. J. E.: *Proc. Roy. Soc. A*, **240**, 67 (1957)
- 11) GORDY W. and SHIELDS H.: *Rad. Res.*, **9**, 611 (1958)
- 12) PATTEN R. A. and GORDY W.: *Rad. Res.*, **22**, 29 (1964)
- 13) KING N. K., LOONEY F. D. and WINFIELD M. E.: *Biochim. Biophys. Acta*, **133**, 65 (1967)
- 14) MEE L. K.: *Rad. Res.*, **21**, 501 (1964)

## 9. 吸着状態における放射線化学の ESR 的研究

### I. シリカゲルに吸着したベンゼンとそのメチル誘導体

永井 士郎, 大西 俊一, 仁田 勇

#### ESR Study of the Radiation Chemistry in the Adsorbed States

##### I. Benzene and Its Derivatives Adsorbed on Silica Gel

Siro NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA

Benzene, toluene and three isomers of xylene adsorbed on silica gel were  $\gamma$ -irradiated at  $-196^{\circ}\text{C}$ . ESR spectra observed from these samples were assigned to their respective cation radicals. In the case of benzene, three kinds of radicals were formed; monomer cation radical, dimer cation radical and cyclohexadienyl radical. Hyperfine coupling constants of methyl protons in the methyl benzene cation radicals were estimated using hyperconjugation model and showed good agreement with observed data.

### 1. 序 言

シリカゲル, シリカアルミナなどの酸化物固体表面と分子との相互作用に関する研究は, 固体の触媒能とも密接に関連して, とくに IR 法, UV 法, NMR 法や ESR によってさかんにおこなわれている。

一般に, シリカゲルへの分子の吸着は物理吸着とされており, 吸着しただけではイオンやラジカルなど新しい化学種の生成はみられない。しかしながら, このシリカゲルに分子の吸着した系に光照射あるいは放射線照射すると, たとえばメチルラジカルのように, 以前には不安定と考えられていたラジカルが ESR で安定に観測される<sup>1)</sup>ことが報告されている。

吸着状態は, 生成するラジカルの安定性だけからみても, やはり特異な状態であり, シリカゲルと吸着分子の不均一系を放射線照射した場合, いかなるラジカル種が生成して観測されるかを検討することは, 放射線による初期過程の問題とも関連して興味深いと考えられる。また, 不安定化学種を固体表面上で安定に捕捉できるので, これら化学種の電子状態を詳細に研究することが可能になると考えられる。さらに, シリカゲル上における放射線分解の特異性から, シリカゲルが放射線照射によってどのような触媒作用をもつようになるかについての知見が得られると期待される。

吸着状態の研究は, 吸着媒の effective surface area の大きさや surface coverage fraction など実験を定量化す

ることが望ましいが, 筆者らはまず, 前に述べたような定性的な面を重視して研究をおこなった。

シリカゲルに吸着したベンゼンの放射線照射効果は筆者らの研究とは独立に KINELL P. O. ら<sup>2)</sup>によってなされ, すでにベンゼンのモノマーカチオンおよびダイマーカチオンの ESR スペクトルが報告されている。また, 種井<sup>3)</sup>は, この系に紫外線照射するとカチオンラジカルが観測され, さらに, ベンゼンの吸着量が多いときには, フェニルラジカルが観測されると報告した。

筆者らは, ベンゼンから出発して, トルエンと 3 種のキシレンについて実験をおこない, これらメチルベンゼンからもそれぞれのカチオンラジカルが生成するかどうかを検討した。この報告では, 観測した ESR スペクトルとその解析結果について述べる。

### 2. 実験方法

シリカゲルは Mallinckrodt 製 100 メッシュ, ベンゼンは Merck 製スペクトル用をそのまま用い, トルエンおよび *o*-, *m*-, *p*-キシレンは市販特級試薬を蒸留して用いた。吸着試料の調製には Fig. 1 のような簡単な H 型ガラス器具を作製して実験に用いた。この H 型器具で, シリカゲルは真空ラインに接続した後,  $500^{\circ}\text{C}$  で 5~10 時間加熱処理して①を, また吸着質は十分に凍結脱気をおこなって②の部分それぞれシールした。次にブレーカブルを割り, 約 1 時間室温で吸着させて吸着試料とした。また, このようにして作製した試料を, ベンゼンの

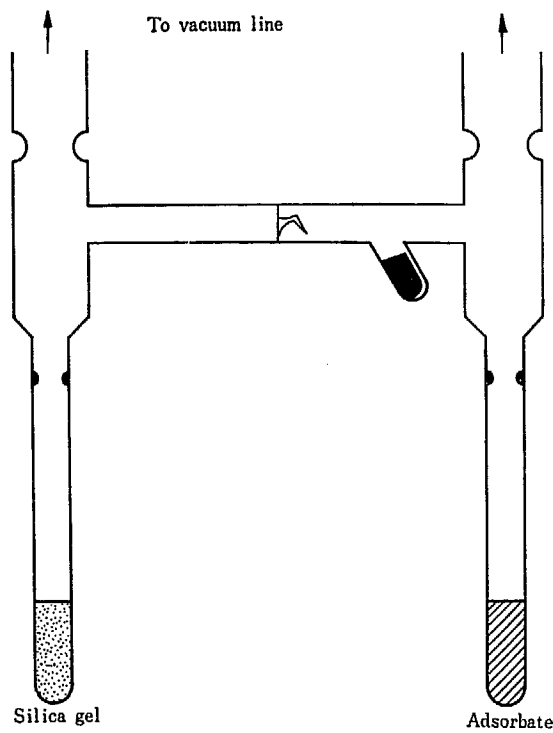


Fig. 1 Apparatus for the preparation of adsorbed sample

場合は  $30^{\circ}\text{C}$  で、トルエンとキシレンは  $50^{\circ}\text{C}$  でさらに排气した試料も調製した。

照射は  $-196^{\circ}\text{C}$  で  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  線を  $1\sim 2 \times 10^5 \text{ R}$  照射した。ESR 測定は Varian Model V-4500 スペクトロメーターを用い、 $-196^{\circ}\text{C}$  および  $-196^{\circ}\text{C}$  から室温付近まで昇温しておこなった。

### 3. 実験結果

熱処理したシリカゲルを  $-196^{\circ}\text{C}$  で  $\gamma$  線照射すると、Fig. 2(a) のスペクトルが観測され、同時に  $a_{\text{H}}=508$  ガウ

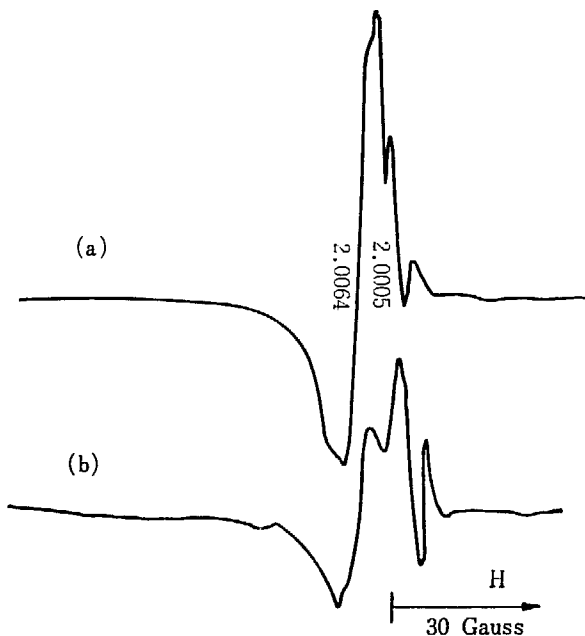
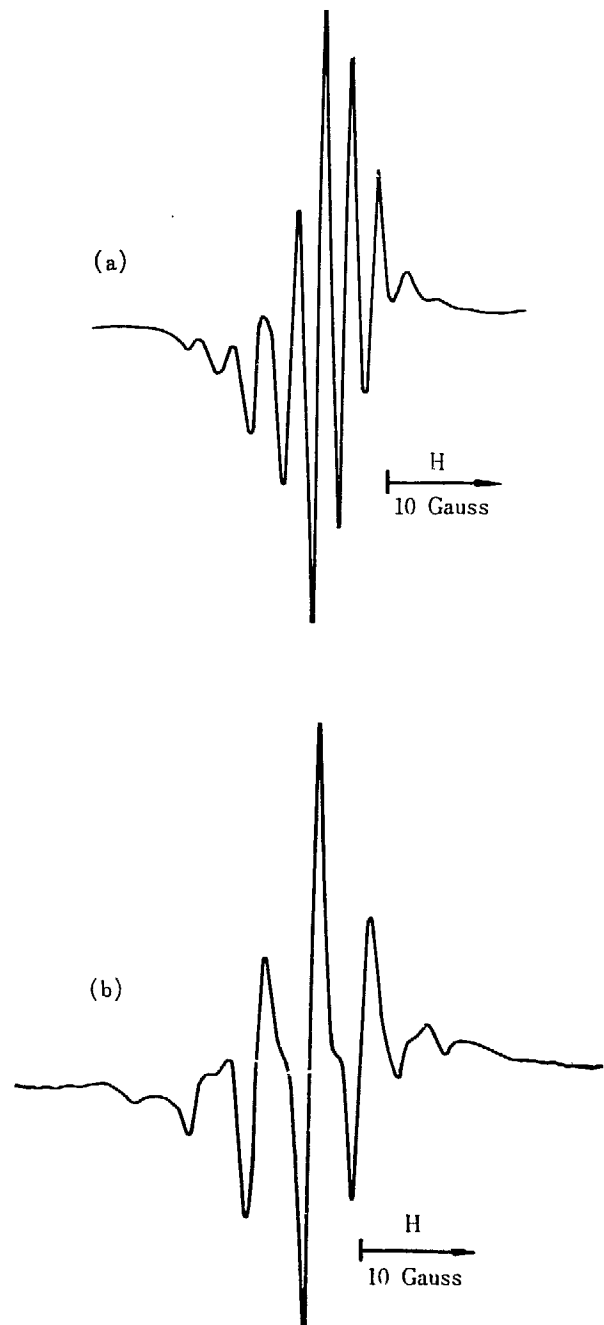


Fig. 2 ESR spectra of  $\gamma$ -irradiated silica gel pre-heated at  $500^{\circ}\text{C}$   
 (a) measured immediately after irradiation at  $-196^{\circ}\text{C}$   
 (b) measured after storage at room temperature

スの H 原子の  $hf$  線もみられる。H 原子の生成量はシリカゲルの前処理の条件によって異なり、熱処理温度を高くするとそのシグナルは非常に弱くなる。これは、熱処理により、シリカゲルの表面に存在する OH 層からの脱水が起こり、 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  に変化するためと考えられる。

#### 3.1 ベンゼン/シリカゲル

$-196^{\circ}\text{C}$  で測定すると、Fig. 3(a) に示した  $a_{\text{H}}=2.4$  ガウスの 9 本線スペクトルが得られ、また吸着後さらに排气した試料からは、 $a_{\text{H}}=4.4$  ガウスの 7 本線が得られた (Fig. 3(b))。これらのスペクトルは、すでに KINELL P. O. ら<sup>2)</sup>によりベンゼンのダイマーカチオンおよびモノマーカチオンとして報告されたもので、また Fig. 3(c) に示すスペクトルも観測でき、これはスペクトル(a)と(b)が重なったものと考えられる。さらに、このスペクトル



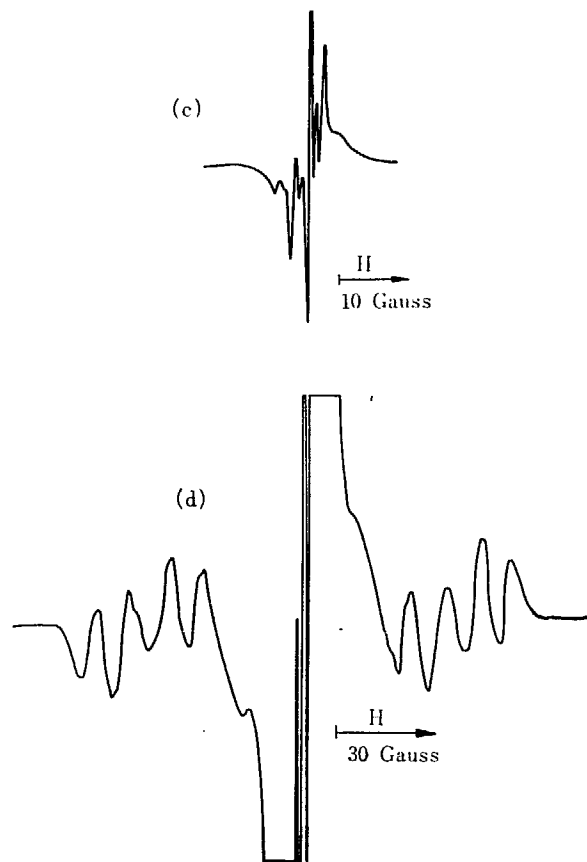


Fig. 3 ESR spectra of  $\gamma$ -irradiated benzene adsorbed on silica gel

は装置の感度を大きくすると、Fig. 3(d) に示すようにスペクトルのすそが明瞭になり、これは OHNISHI S. ら<sup>4)</sup>によってベンゼンの bulk で観測されたシクロヘキサジエラジカルによるものである。以上吸着ベンゼンからは 3 種のラジカルが観測された。

### 3.2 トルエン/シリカゲル

吸着試料を 50°C でさらに排気した試料から Fig. 4 のスペクトルが観測できた。この 5 本線スペクトルは  $a_H = 7.0$  ガウスであり、4 個のプロトンがほぼ同じ  $hf$  結合定数をもつことによるもので、トルエンのカチオンラジカルと考えられる。

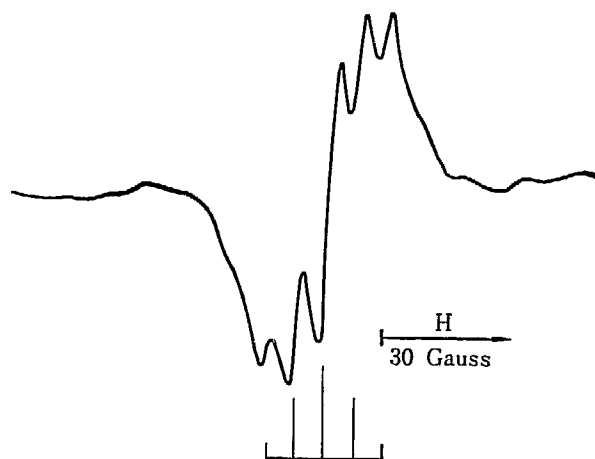


Fig. 4 ESR spectrum of  $\gamma$ -irradiated toluene adsorbed on silica gel

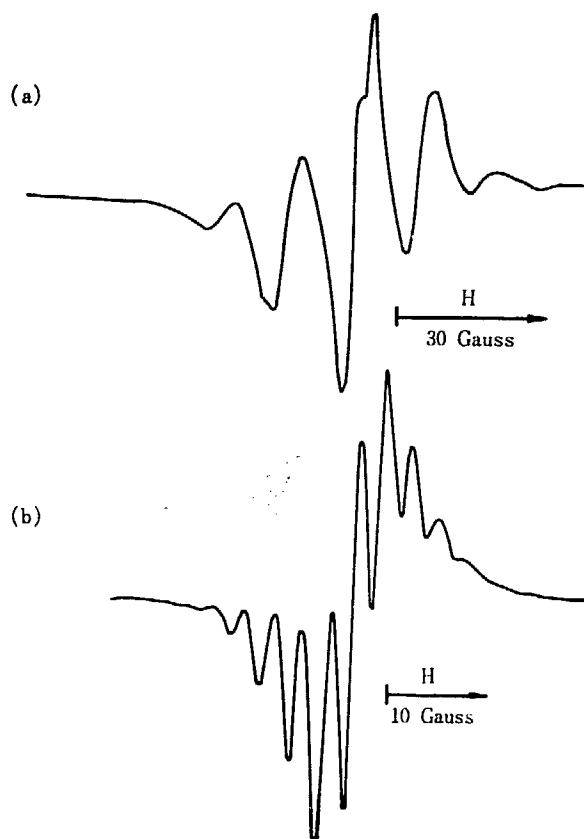


Fig. 5 ESR spectra of  $\gamma$ -irradiated toluene adsorbed on silica gel measured at  $-80^\circ\text{C}$

- (a) toluene
- (b) toluene- $d_8$

この試料を  $-196^\circ\text{C}$  から昇温して ESR を測定すると  $-100^\circ\text{C}$  付近でスペクトルは大きく変化し、 $-80^\circ\text{C}$  で Fig. 5(a) が観測された。このスペクトルは  $a_H = 14.5$  ガウスの 5 本線で室温付近まで安定であり、トルエン- $d_8$  を吸着させた試料からは  $-80^\circ\text{C}$  では Fig. 5(b) の 9 本線が観測されることから、トルエンで  $-80^\circ\text{C}$  で観測されたスペクトルは 4 個のプロトンがほぼ同じ程度  $hf$  相互作用に寄与する中性ラジカルによるものと考えられる。

### 3.3 p-キシレン/シリカゲル

$-196^\circ\text{C}$  で観測したスペクトルを Fig. 6(a) に示した。中央の  $a_H = 7.5$  ガウスの 7 本線は p-キシレンのカチオンラジカルのスペクトルで、この結合定数をもつプロトンは 2 つのメチル基の 6 個のプロトンである。

試料を昇温すると、 $-70^\circ\text{C}$  付近からスペクトルは変化し、 $-30^\circ\text{C}$  では Fig. 6(b) に示すスペクトルが観測された。このスペクトルの拡がりや 100 ガウス以上あることを考えると、ベンゼンリングに水素原子の付加したシクロヘキサジエニル型のラジカルによるものである。

### 3.4 o-キシレン/シリカゲルおよび m-キシレン/シリカゲル

吸着試料から得られたスペクトルは構造のない幅広い singlet であるが、さらに排気した試料からは Fig. 7 およ

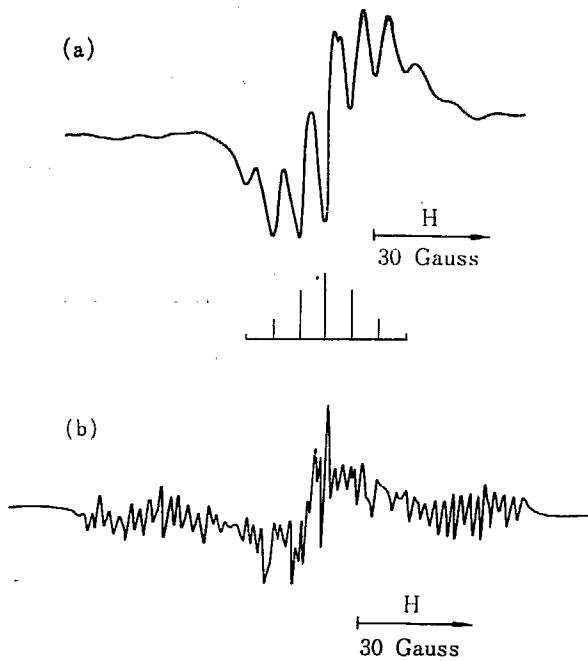


Fig. 6 ESR spectra of  $\gamma$ -irradiated *p*-xylene adsorbed on silica gel  
 (a) measured at  $-196^\circ\text{C}$   
 (b) measured at  $-30^\circ\text{C}$

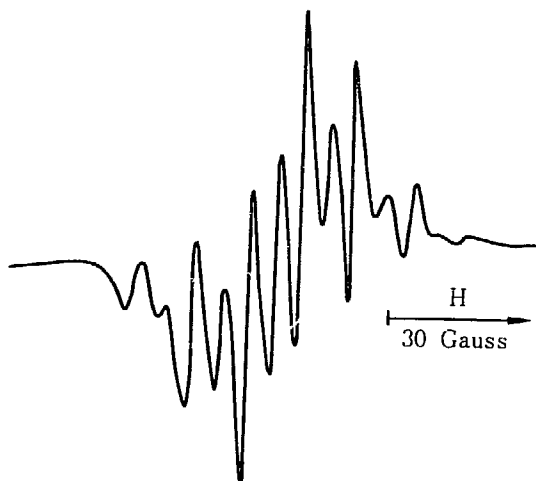


Fig. 7 ESR spectrum of  $\gamma$ -irradiated *o*-xylene adsorbed on silica gel

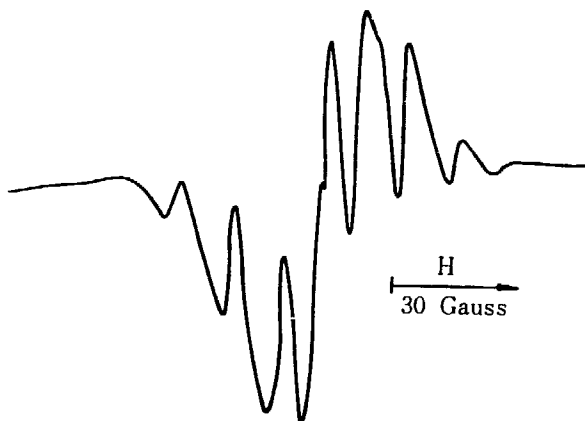


Fig. 8 ESR spectrum of  $\gamma$ -irradiated *m*-xylene adsorbed on silica gel

び Fig. 8 のスペクトルが観測できた。

#### 4. 議 論

ベンゼン、トルエンおよび3種のキシレンから得られた  $hf$  結合定数の小さいスペクトルは、それぞれに対応するカチオンラジカルと考えられる。ベンゼンの場合は、カチオンラジカルのスペクトルが知られており<sup>5)</sup>、筆者らの観測したスペクトルと一致する。トルエンおよびキシレンなどメチルベンゼンでは、アニオンラジカルのスペクトルは知られているが、カチオンラジカルのデータは皆無である。また、これらメチルベンゼンのカチオンとアニオンでは両者の ESR スペクトルが一致することは期待できない。これは、交互炭化水素で成立する pairing theorem がもはや破られることによるもので、カチオンとアニオンにおいては不対スピンはそれぞれ別の対称性をもった軌道に存在するためである。メチルベンゼンイオンのスピン密度は、理論的にかなり正確に求められており、一例を挙げると、BROWN T. H. ら<sup>6)</sup>は perturbation method を展開し、トルエンについて Fig. 9 の結果を得ている。この結果からもメチルベンゼンのカチオンラジカルでは、メチル基の結合しているC原子でスピン密度が大きいことは明らかであるが、これからメチルプロトンの coupling の大きさを知るためにはメチル基上の、もっと正確には、このメチル基のプロトン上のスピン密度を知る必要がある。ESR の理論によれば、aromatic プロトンの  $hf$  結合はスピン分極によるものであるが、メチルプロトンは、このスピン分極による寄与は小さく、主として超共役からの coupling が現われる。したがって、よく知られた McConnell の式<sup>7)</sup>

$$a_H = Q\rho \quad Q: \text{constant}$$

をメチルプロトンに適用するのは正しくなく、他の理論式が必要である。

LEVY D. H.<sup>8)</sup> によれば、メチルプロトンの coupling constant は次式で与えられる。

$$a_{\text{methyl}} = 219.8 C_H^2 + 13.17 C_C^2 + 107.7 C_H C_C + 3.997 C_H C_C' + 0.973 C_C C_C' - 3.09 C_C'^2$$

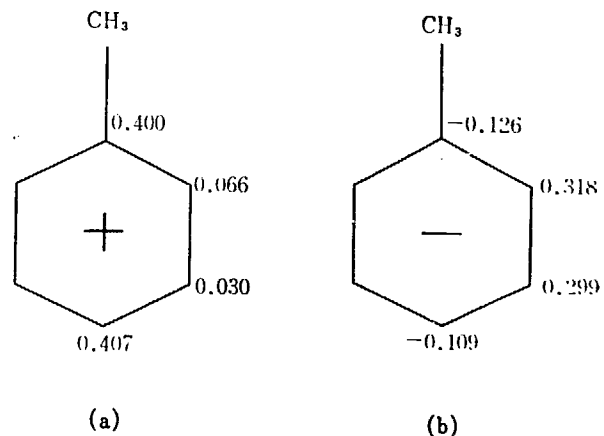


Fig. 9 Theoretical spin densities for toluene ion radicals calculated by BROWN T. H. *et al.*<sup>6)</sup>

ここで,  $C_H, C_C, C_C'$  は不対電子軌道における水素グループ, メチル炭素およびそれに結合している炭素原子の原子軌道係数である. 最後の項はスピン分極による寄与である.

したがって, hyperconjugation モデルを用いて, 不対電子軌道を知れば, メチルプロトンの coupling constant を計算できる. メチル基のパラメーターとして COULSON と CROWFORD の値<sup>9)</sup>を用いると, トルエンおよびキシレンのカチオンラジカルにおけるメチルプロトンの  $hf$  結合定数は TABLE 1 のように計算された. また, リングプロトンの結合定数は McConnell の式を用いた.

TABLE 1 Calculated and observed proton coupling constants for methyl benzene cations

|          |       | CH <sub>3</sub> | 1 | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   |
|----------|-------|-----------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| Toluene  | calc. | 9.43            | — | 2.0 | 1.7 | 7.0 | 1.7 | 2.0 |
|          | obs.  | 7.0             |   |     |     | 7.0 |     |     |
| o-xylene | calc. | 7.12            | — | —   | 0   | 5.0 | 5.0 | 0   |
|          | obs.  |                 |   |     |     |     |     |     |
| m-xylene | calc. | 6.66            | — | 0   | —   | 5.4 | 0   | 5.4 |
|          | obs.  |                 |   |     |     |     |     |     |
| p-xylene | calc. | 8.76            | — | 1.7 | 1.7 | —   | 1.7 | 1.7 |
|          | obs.  | 7.5             |   |     |     |     |     |     |
| Styryl*  | calc. | 16.37           | — | 3.0 | 0   | 3.0 | 0   | 3.0 |
|          | obs.  | 18.4            |   | 5.8 |     | 5.8 |     | 5.8 |

\* Neutral radical

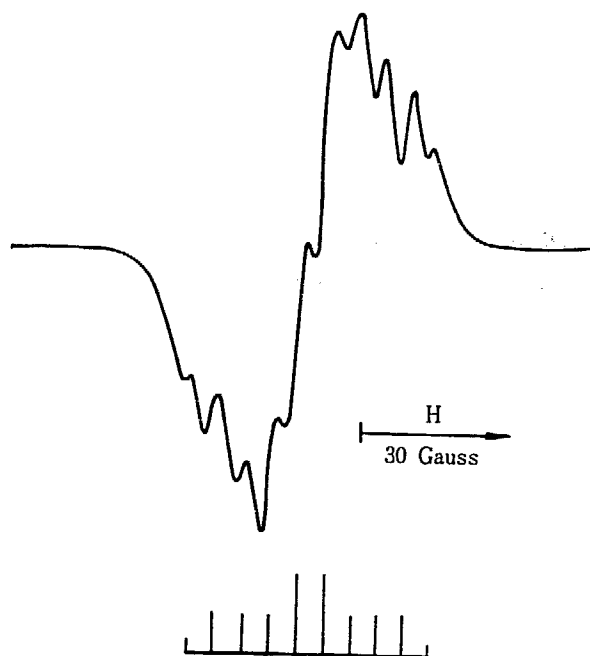
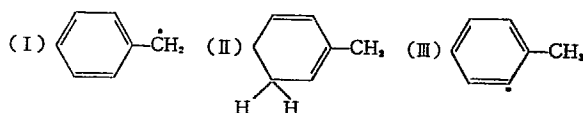
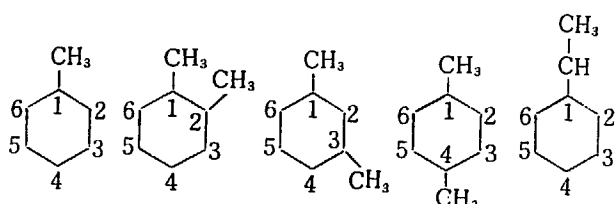


Fig. 10 ESR spectrum of  $\gamma$ -irradiated benzyl chloride adsorbed on silica gel

(III) が考えられる.

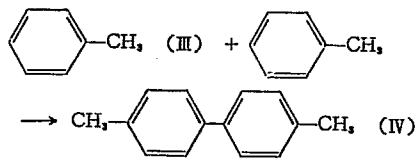


しかしながら, (I) と (II) の可能性は否定される. まず, (I) のラジカルはよく知られているように<sup>10)</sup>, 2 個のメチレンプロトンによる 3 重線がさらに *o*-および *p*-位のプロトンにより 4 重線に分離したスペクトルを示し, 実際に筆者らは, 塩化ベンジルがシリカゲルに吸着した系に  $\gamma$  線照射して Fig. 10 のスペクトルを得た. (II) の構造のラジカルは, シクロヘキサジニル型のラジカルとして知られる<sup>11)</sup>もので, メチレンプロトンは 40~50 ガウスの  $hf$  結合定数をもつと期待され, 筆者らの得た 5 本線の  $a_H$  は 14.5 ガウスであることから, この構造も否定される. 次に, (III) はトリルラジカルと呼ばれる  $\sigma$  型ラジカルで, 液体トルエンの  $\gamma$  線照射で生成する 2 量体成分の生成機構に仮定されたもの<sup>10)</sup>である. また, このトリルラジカルは, ベンゼンで観測されたフェニルラジカル<sup>12)</sup>と対応するもので, この種の  $\sigma$  ラジカルは, 不対電子軌道に近いプロトンほど  $hf$  に大きく寄与することが知られている. フェニルラジカルでは, *o*-プロトンは 18 ガウス, *m*-プロトンは 6 ガウスの  $hf$  結合定数をもつスペクトルが観測されている. トルエンからはメチル基に関して *o*-位の H 原子の脱離したトリルラジカルが, 3 個のメチルプロトンと *o*-位プロトンがほぼ同じ  $hf$  結合定数 14.5 ガウスをもつと考えれば説明できるが, 理論的な裏づけはない. また, このトリルラジカルがトルエン分子と反応して生成する 2 量体ラジカル(IV)の可能性も否定できない.



この結果から, トルエンおよびキシレンのそれぞれのカチオンラジカルは, アニオンラジカルとは逆に, メチルプロトンが  $hf$  結合に大きく寄与することが分る. トルエンカチオンラジカルの ESR スペクトルは, 3 個のメチルプロトンと *p* 位のリングプロトンがほぼ同じ結合定数  $a_H=7.0$  ガウスをもつとして説明できる. *p*-キシレンでは, 6 個のメチルプロトンが等しく寄与し  $a_H=7.5$  ガウスの coupling をもつ 7 本線として説明できる. *o*-および *m*-キシレンでは 6 個のメチルプロトンと 2 個のリングプロトンが  $hf$  結合にほぼ同じ程度寄与するものと考えられるが, これらのキシレンでは, おそらくメチル基間の立体障害によってメチル基の回転が自由でなく, メチル基の自由回転を前提とする筆者らの用いたモデルでは説明できない.

トルエンの吸着試料から  $-80^\circ\text{C}$  で観測されたスペクトル Fig. 5(a) は,  $hf$  結合定数が高いことから中性のラジカルと考えられる. このラジカルの構造としては, メチル基の水素が脱離したベンジルラジカル(I), H 原子付加ラジカル (II), および H 原子脱離ラジカル



吸着ベンゼンから観測されたダイマーカチオンラジカルの構造は、そのUV吸収スペクトルから知見が得られると考えられる。しかしながら、筆者らの用いたシリカゲルからは吸収スペクトルの測定に用いるような透明な錠剤は得られず、また、石英板およびフッ化水素酸でエッチングした石英板を吸着媒にすると、カチオンラジカルの生成がみられず、UVスペクトルの測定はできなかった。

## 5. 結 論

シリカゲルに吸着したベンゼンに $\gamma$ 線照射すると、吸着量が少ない場合にはモノマーカチオンラジカルが、またベンゼンの量が多いときにはダイマーカチオンラジカルとシクロヘキサジエニルラジカルのESRスペクトルが観測された。トルエンと*o*-, *m*-および*p*-キシレンの吸着試料からはそれぞれに対応するカチオンラジカルが観測された。これらメチルベンゼンのカチオンラジカルにおいては、メチルプロトンの $hf$ 結合定数が約7ガウスであることは、理論的にも妥当であることが示された。

## References

- 1) TERKEVICH J. and FUJITA Y.: *Science*, **152**, 1619 (1966); KAZANSKII V.B. and PARIISKI G.B.: Sixth International Symposium on Free Radicals, Cambridge, England (July 1963); PARIISKI G.B., ZHIDOMIROV G.B. and KAZANSKII V.B.: *J. Struct. Chem. USSR Eng. Transl.*, **4**, 364 (1963); FUJIMOTO M., GESSER H.D., GARBUTT B. and COHEN A.: *Science*, **154**, 381 (1966); FUJIMOTO M., GESSER H.D., GARBUTT B. and SHIMIZU M.: *Science*, **156**, 1105 (1967)
- 2) EDLUND O., KINELL P.-O., LUND A. and SHIMIZU A.: *J. Chem. Phys.*, **46**, 3679 (1967)
- 3) TANEI T.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2456 (1967), **41**, 833 (1968)
- 4) OHNISHI S., TANEI T. and NITTA I.: *J. Chem. Phys.*, **37**, 2402 (1962)
- 5) CARTER M.K. and VINCOW G.: *J. Chem. Phys.*, **47**, 292 (1967)
- 6) BROWN T.H., KARPLUS M. and SCHUG J.C.: *J. Chem. Phys.*, **38**, 1749 (1963)
- 7) McCONNELL H.M. and CHESNUT D.B.: *J. Chem. Phys.* **28**, 107 (1958)
- 8) LEVY D.H.: *Mol. Phys.*, **10**, 233 (1966)
- 9) COULSON C.A. and CROWFORD V.A.: *J. Chem. Soc.*, 2052 (1953)
- 10) CARRINGTON A. and SMITH I.C.P.: *Mol. Phys.*, **9**, 138 (1965)
- 11) HOIGNÉ J. and GÄUMAN T.: *J. Phys. Chem.*, **65**, 2111 (1961)
- 12) BENNETT J.E., MILE B. and THOMAS A.: *Proc. Roy. Soc.*, **A 293**, 246 (1966)



# 10. 吸着状態における放射線化学の ESR 的研究

## II. シリカゲルに吸着したピリジンとビニルモノマー

永井 士郎, 大西 俊一, 仁田 勇

### ESR Study of the Radiation Chemistry in the Adsorbed States

#### II. Pyridine and Vinyl Monomers Adsorbed on Silica Gel

Siro NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA

Radiation-induced radicals of pyridine and several kinds of vinyl monomers were studied in the adsorbed states. ESR spectra observed from the pyridine-silica gel system were complex but the radicals produced seem to be the cationic species.

On the other hand, vinyl monomers on silica gel gave the well-resolved ESR spectra and the radicals were those which were produced by H atom addition to the double bond. Cationic species of vinyl monomers could not be observed in the ESR spectra.

### 1. 序 言

前の報告で述べたように、シリカゲルに吸着したベンゼンとそのメチル誘導体に低温で $\gamma$ 線照射すると、対応するカチオンラジカルの ESR スペクトルが観測できた。この報告では、ピリジンと二、三のビニルモノマーを吸着質とした場合に観測した ESR スペクトルとその解析結果をのべる。

ピリジンは漸く最近になって、ESRでその放射線照射効果が研究された化合物であり<sup>1,2)</sup>、また、そのカチオンラジカルは観測されていない。ビニルモノマーとしては最も簡単な構造をもつエチレン、重合のメカニズムがカチオン性とされるスチレン<sup>3)</sup>、および *n*-ブチルビニルエーテル、さらにピリジンとの比較の意味から、2-ビニルピリジンおよび 4-ビニルピリジンを選んだ。

### 2. 実験方法

吸着装置、試料の調製、放射線照射および ESR の測定は前報告と同じである。実験に用いた試薬は、ピリジンは Eastman Kodak 製をそのまま、その他は市販特級試薬を蒸留したものである。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 エチレン/シリカゲル

-196°C では、この系から Fig. 1 に示すスペクトルが観測された。このスペクトルは、以前 FESSENDEN と SCHULER が<sup>4)</sup>液体エタンを照射中に測定して得たものと等しくエチルラジカル  $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2$  に同定した。このスペクトルから得たプロトンの *hf* 結合定数は、 $a_\alpha=22.3$  ガウス、 $a_\beta=27.6$  ガウスで彼らのデータとほぼ一致する。中央部にみられるシャープな 2 本線は、このエチルラジカルの *hfs* の一部であるが、このような *hf* 線幅の特異性はシリカゲル上におけるラジカルの運動についての知見を与えるものと考えられる。

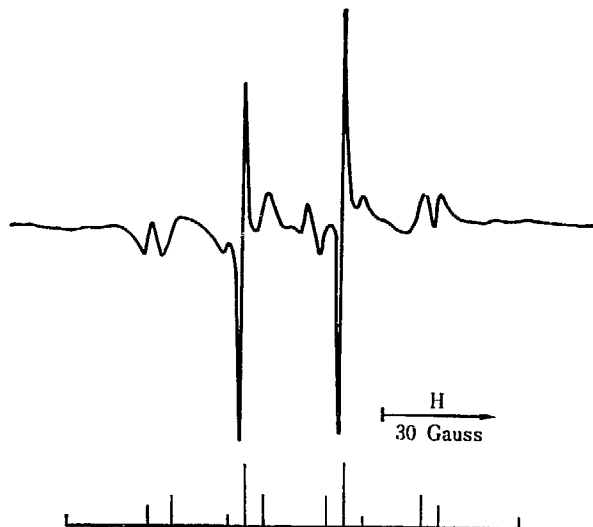



Fig. 1 ESR spectrum of  $\gamma$ -irradiated ethylene adsorbed on silica gel

### 3.2 スチレン/シリカゲル

この系から観測したスペクトルを Fig. 2 に示した。このスペクトルは4重の5重線であり、スチリルラジカル  $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-}$   に同定した。このラジカルは、辻ら<sup>5)</sup>によってスチレンをバルクでγ線照射して得られたスペクトルとして同定されたものであるが、そのスペクトルと比較すると、筆者らの観測したスペクトルは *hf* 線の分離がずっと良く、彼らの同定を裏づけるものである。このスペクトルにおける *hf* 線の帰属を説明するために、前報に述べた hyperconjugation モデルを用いてスピン分布の計算をおこなった。このラジカルを単純 Hückel で不對スピン分布を計算すると、Fig. 3(a) のようになることはよく知られているが、 $\text{CH}_3$  プロトンの coupling の大きさは、前報に述べた理由から、計算にはメチル基をπ電子系に導入した9電子系でおこなうのが妥当と考えられる。

メチル基のパラメーターとして COULSON と CROWFORD の値<sup>6)</sup>を用いて計算した結果を Fig. 3(b) に示した。この結果から、前報 TABLE I に示したメチルプロトンの結合定数 18.4 ガウスが得られ、実測値にほぼ一致している。スチレン/シリカゲル系からは、このスチリルラジカル

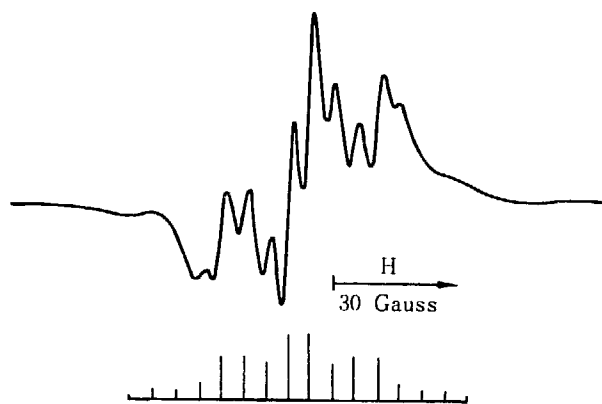


Fig. 2 ESR spectrum of  $\gamma$ -irradiated styrene adsorbed on silica gel

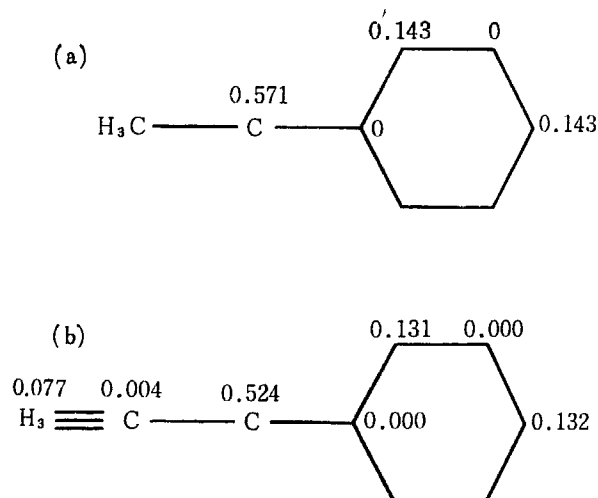



Fig. 3 Theoretical spin densities for styryl radical  
(a) calculated by simple Hückel method  
(b) calculated by hyperconjugation model

以外の species は ESR で観測されず、特に、カチオンラジカルも得られなかった。

### 3.3 ピリジン/シリカゲル

ピリジンの放射線照射によって生成するラジカルは先に述べたように、最近になってその ESR が研究されたものであり、辻ら<sup>1)</sup>や DAVID ら<sup>2)</sup>によって報告されている。彼らによると、ピリジンをバルクでγ線照射した場合、 $-196^\circ\text{C}$  で観測される ESR スペクトルはN核の *hf* 相互作用による  $a_N=29.7$  ガウスの3重線であり、これをN原子のローンペア電子のとんだσ型ピリジンカチオンラジカルに同定した。しかし、このカチオンラジカルへの同定は、昨年 SYMONS ら<sup>7)</sup>の  $^{13}\text{C}$  核による *hf* 線の観測と理論計算によって否定され、 $-196^\circ\text{C}$  で観測されるのはH原子の脱離した2-ピリジルラジカル  であることが確かになった。

筆者らがシリカゲル上で観測したスペクトルを Fig. 4 (a) および (b) に示した。これらのスペクトルは、19.2 ガウスの分離定数をもつ3重線がさらに5.9 ガウスの4重線に分離したものと解釈できる。このスペクトルを示すラジカルとして、まず前に述べたσ型カチオンラジカルが考えられる。すなわち、3重線はN核との *hf* 相互作用で、また小さな4重線は3個のプロトンが同等に寄与したと考えるものである。

3重線の分離 19.2 ガウスは不對電子がN原子の  $sp^2$  軌道にあって、N核と相互作用するとして妥当な値と考えられるが、4重線の分離 5.9 ガウスは芳香族化合物の

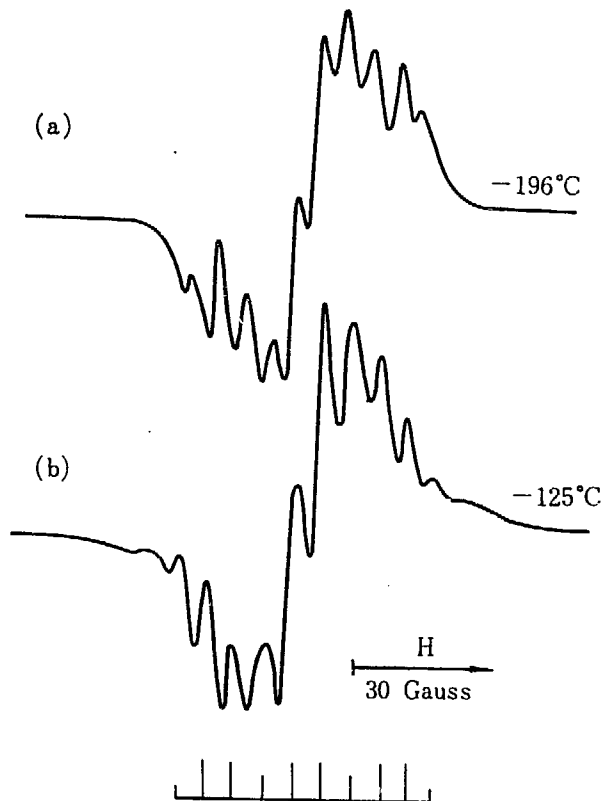


Fig. 4 ESR spectrum of  $\gamma$ -irradiated pyridine adsorbed on silica gel

イオンラジカルの常識からは大きすぎる。しかしながら、今考えているカチオンラジカルは $\sigma$ 型であるため、プロトンの  $hf$  相互作用は $\pi$ ラジカルとは異なるものと期待される。ともかく、スペクトルのカチオンラジカルへの同定は、理論計算からの裏づけが必要であるが、現在の $\sigma$ ラジカルに対する理論的取扱いの発展段階では計算が困難である。

一方、このスペクトルの $\pi$ 型カチオンラジカルへの同定は明らかに否定される。これはピリジンカチオン分子の対電子軌道となる最高被占軌道はN原子上のスピン密度が0になるものであるからで、また、 $hf$  結合定数の大きさが説明できない。第3の可能性として、放射線照射によって、シリカゲル中に生成したO原子の positive hole とピリジン分子が結合した C1=CC=CC=C1[N+]([O-]) 型のカチオンラジカルも考えられる。

N原子を含む有機化合物とシリカゲルの吸着系では、生成するラジカルのスペクトルに特異性があることは、アセトニトリル、アクリロニトリルおよびアンモニアなどでみられ<sup>9)</sup>、その特異性はN原子に存在するローンペア電子と放射線照射を受けたシリカゲルとの相互作用に起因するものであろうと考えられる。したがって、ピリジンでも、上に述べたシリカゲルとの complex cation radical である可能性が強い。

### 3.4 *n*-ブチルビニルエーテル/シリカゲル

-196°C で観測したスペクトルを Fig. 5 に示した。このスペクトルは、メチルラジカルとビニル結合への水素付加ラジカル CH3-CH(O-Bu) および中央に重なった  $hf$  分離の小さいスペクトルから成る。現在のところ、この中央部のスペクトルを示すラジカルの構造は不明であるが、一つの可能性として *n*-ブチルビニルエーテルのカチオンラジカルが考えられる。

しかしながら、hyperconjugation モデルを用いて計算すると、対電子はビニル結合に 80% 存在し、CH2 プロトンによる 10 ガウス、CH プロトンによって 8 ガウス分離した 1:1:2:2:1:1 の 6 本線パターンを与えるはずで、観測した中央部のスペクトルとは対応しない。

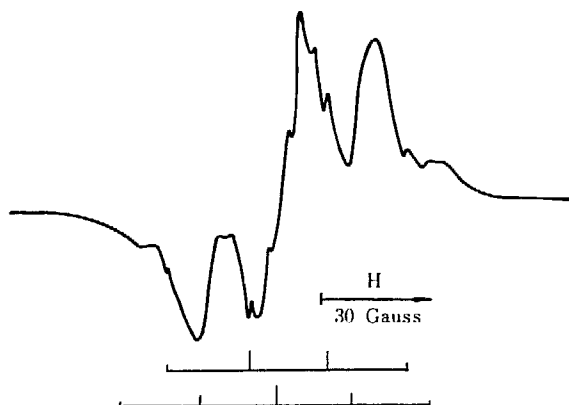


Fig. 5 ESR spectrum of  $\gamma$ -irradiated *n*-butyl vinyl ether adsorbed on silica gel

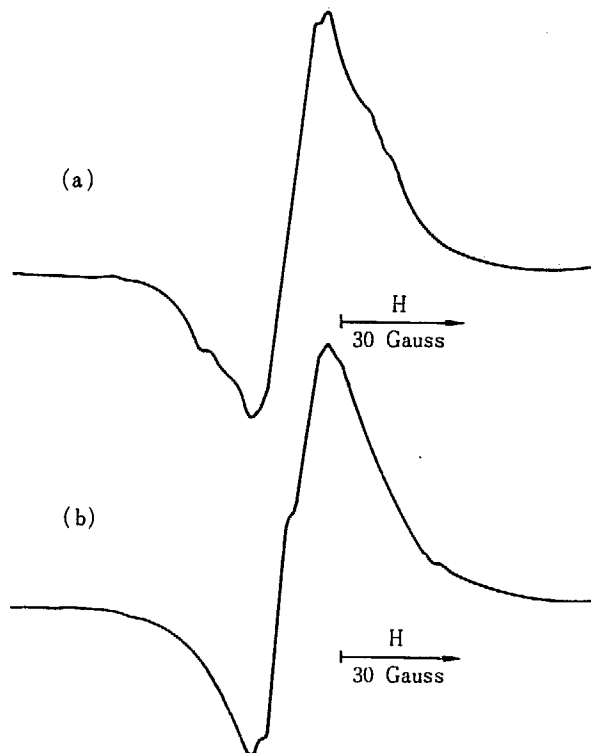


Fig. 6 ESR spectra of  $\gamma$ -irradiated vinyl pyridines adsorbed on silica gel

(a) 2-vinyl pyridine  
(b) 4-vinyl pyridine

### 3.5 ビニルピリジン/シリカゲル

2-ビニルピリジンおよび 4-ビニルピリジンの吸着系から観測したスペクトルを Fig. 6(a), (b) に示した。これらのスペクトルは  $hf$  線の分離が十分でなく、ラジカルの構造をはっきりとは表わしていないが、ピリジン/シリカゲル系から観測したスペクトルと良く類似しているから、生成したラジカルはピリジンリングの変化したものと考えられる。

## 4. 結 論

エチレン、スチレンおよび *n*-ブチルビニルエーテルをシリカゲルに吸着させて -196°C で  $\gamma$  線照射すると、いずれからも 2 重結合に水素原子の付加したラジカルが観測され、カチオンラジカルの生成はみとめられなかった。これは、これらビニルモノマーのカチオンラジカルが熱的に不安定であるため、生成しても観測できないことによると考えられる。

ピリジンおよびビニルピリジンからは、ピリジンリング中の N 原子におけるローンペア電子が変化したと考えられるラジカルのスペクトルが観測された。N を含む化合物とシリカゲルの系は別の機会に報告する。

## References

- 1) TSUJI K., YOSHIDA H. and HAYASHI K.: *J. Chem. Phys.*, **45**, 2894 (1966)

- 2) DAVID C., GEUSKENS G. and VERHASSELT A.: *Mol. Phys.*, **11**, 257 (1966)
- 3) UENO K., HAYASHI K. and OKAMURA S.: *J. Polymer Sci.*, **B 3**, 363 (1965)
- 4) FESSENDEN R. W. and SCHULER R. H.: *J. Chem. Soc.*, **39**, 2147 (1963)
- 5) TSUJI K., YOSHIDA H., HAYASHI K. and OKAMURA S.: Annual Report of JARRP, **8**, 103 (1966~1967)
- 6) COULSON C. A. and CROWFORD V. A.: *J. Chem. Soc.*, 2052 (1953)
- 7) BOWER H. J., MCRAE J. A. and SYMONS M. C. R.: *Chemical Communications*, 542 (1967)
- 8) NAGAI S.: unpublished data.

# 11. Emulsion Graft Polymerization to Wood by $\gamma$ -Radiation

Masao GOTODA

## Summary

MMA and/or St emulsions of high concentration (50 or 70%) were prepared by using suitable emulsifiers. Wood-polymer composites were made by irradiating the wood pieces, impregnated with these monomer emulsions. The woods used, were Swedish Birch, Pine, Beech, & Oak.

Several reaction conditions, e. g., kinds of woods, monomers, and emulsifiers (and also their conc.), were examined.

Graft polymerization to wood components was achieved by using this emulsion method, but 100% conversion of the monomer was not attained in this experiment.

And, post polymerization effect was observed in St and MMA system, only in the case of larger conc. of St.

## 1. Introduction

Recently, considerable attention has been drawn to the so-called wood-plastic composites prepared by irradiation method, and many research and developmental works have been reported. It seems to be clear now that in the absence of suitable solvents or swelling agents, the vinyl monomers only fill the voids in the wood and can not penetrate into the cell wall, so that there is little or no reaction between these monomers or polymers and the cell-wall components. In such a case, only the homopolymers are formed in the voids. Actually, several researchers have already succeeded in forming graft copolymers, which can not be extracted from the milled product, by adding swelling solvent to the impregnant<sup>1)2)</sup> or sorption of moisture to wood before impregnation<sup>3)4)</sup>. But it seems to be still uncertain to what extent these graft copolymers are really formed and whether this formation, if any, exerts good influence upon the physical properties of the wood-plastic combinations.

On the other hand, it was reported that 100% conversion could easily be achieved, in the case of radiation induced emulsion polymerization<sup>5)</sup>. And, it is further to be expected that such emulsions will impregnate and swell the wood very well.

These facts prompted me to the present investigation of emulsion graft polymerization to woods by  $\gamma$ -rays, and its main object was to examine the reaction conditions of emulsion polymerization of methylmethacrylate (MMA) and styrene (St) to several Swedish native woods, and also to compare the effect of kinds of emulsifiers on the reaction.

## 2. Experimental

### 2.1 Materials

Wood: The species examined were the sap wood of Swedish Birch (B), Pine (F), Beech (O), and Oak (E), used as blocks of  $2 \times 2 \times 2$  cm, which were supplied by Swedish Wood Research Institute at Stockholm. All these test pieces were conditioned to about 6% moisture content at 20°C before

impregnation.

**Monomer:** Stabilizer was removed from commercial grade monomer by washing with 5% aqueous sodium hydroxide solution. The monomer was washed free from alkali, dried over calcium chloride. In the case of styrene, vacuum distillation was applied just before its use, but methyl methacrylate was used without distillation.

**Emulsifier:** Technical grade surfactants, as described below, were used without further purification. They include nonionic, anionic and cationic detergents, i. e. Alkylbenzenesulfonate (Berol Sulfonyra, made by Berol AB), Polyethylenglycol-monostearate (D.P. 1000), Sorbitan monolaurate (Aracel 20, HLB 8.6), Polyoxyethylene sorbitan monolaurate (Tween 20, HLB 16.7), Polyoxyethylene sorbitol fattyacid esters-alkylsulfonate blend (Atlox 3386, HLB 9.6) (These five were made by Atlas-Goldshmidt GmbH), Alkylimidazoline (Geigy Amin S, made by Geigy Industrial Chemicals), and *n*-Hexadecylpyridinumchloride (made by Fluka AG).

## 2.2 Experimental procedures

**Preparation of monomer emulsion:** The emulsion (monomer 50 or 70 wt. %) were made by mixing water with monomer in air.

**Impregnation:** Wood samples of which 10–15 pieces were put together in 500 ml beaker were evacuated in a vacuum-desicator at about 2 mm Hg for 1hr. Then, without interrupting evacuation, monomer emulsion was introduced so carefully that the liquid does not overflow outside the beaker by foaming which arises from the rapid escape of air from the liquid. After all specimens were covered with liquid thoroughly, the pressure above the liquid surface was raised to normal pressure by introducing nitrogen. The specimens were kept immersed for 6 hrs. After that, these impregnated samples were taken out from the beaker and lightly wiped on their surface with tissue paper and wrapped as tightly as possible in two layers of aluminum foil.

**Irradiation:** Aluminum foil wrapped specimens were irradiated in a 3 kCi <sup>60</sup>Co irradiator (6 rad/sec) at AB Atomenergi, Studsvik, at room temp..

**Conditioning of irradiated specimens:** Usually, irradiated specimens were vacuum dried at 50°C for over 3 days to remove the unreacted monomers and water. By this ordinary drying method, the specimens always showed severe cracks. So, in case we wanted to get perfect specimens, we kept them for a long time in a humid vessel and let the volatiles evaporate from the wood as slow as possible by carefully controlling the evaporation rate and finally removed the residual volatiles by the above method.

**Extraction of homopolymer:** These samples were then cut into chips which were extracted with benzene in a Soxhlet extractor for 20 hrs. The amount of homopolymer was determined by the weight loss of the chips.

**Dimensions of specimen:** Dimensions of the specimens in three directions were measured by a micrometer at every stage of the treatments and compared the swelling effect.

Most of these experimental procedures were the same with which KINELL and AAGAARD had already adopted.<sup>4)</sup>

## 3. Results and Discussion

### 3.1 Graftpolymerization of MMA to wood

At first, the reactivity of MMA methanol solution and emulsion containing 0.2% alkylbenzenesulfonate, was compared under the same monomer concentration (70%). From the result in the case of Pine (Fig. 1), it was found out that emulsion was more reactive and also shortened the induction period. We also checked the grafting efficiency (% of graft polymer vs. total polymer

formed) and found that the graft efficiency was very high (e. g. 80-90%) at the early stage but became lower at the later stage (e. g. 60-50%). It may be seen from these results that the graft polymerization by emulsion proceeds smoothly, just as by MeOH solution, with less irradiation dose.

Next, we compared the effects of species of woods, using 70% MMA emulsion, containing 0.2% alkylbenzenesulfonate. Impregnation or swelling tendency was shown in Fig. 2. In this figure, we plotted the emulsion loading against void volume, and got a linear relation between two, except in the case of Oak, which was rather difficult to be impregnated as compared to other three. The reactivity of the woods is compared in Fig. 3. Judging from this results, Pine is the most reactive, and Oak which has a poor swelling tendency, behaves rather irregularly.

Volume change of wood by grafting reaction was measured in two cases, i. e. swollen pieces, just before and after irradiation (Fig. 4 (a)), and also dry pieces, initial and final (Fig. 4 (b)). In the absence of swelling agent, it is known that the volume does not change in both cases.<sup>4)</sup> In our case, rather large volume change was observed but that of pine was smallest among the woods tested.

By these two reasons, we used Pine only as the wood specimen, hereafter.

Next, the effect of kinds of emulsifier on grafting to Pine was studied, using 50% MMA emulsions, containing 0.5% emulsifiers. Comparison of swelling power was also examined and the large difference among the emulsifiers tested, was observed as shown in Fig. 5. Polymerization behaviour also depends on the kinds of emulsifier as shown in Fig. 6.

It is difficult to find any general rule from these experiments, but emulsion, containing alkylbenzenesulfonate (and Aracel 20, as the next) had the most rapid initial polymerization rate, presumably because of its ability of excluding air by foaming at the impregnation under vacuum, and also the highest final conversion %.

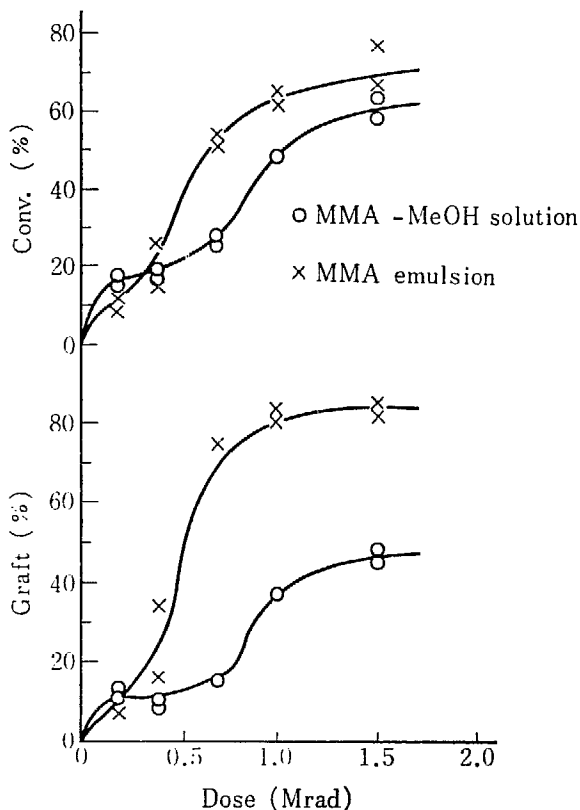


Fig. 1 Comparison of the reactivity of the MMA MeOH solution and emulsion (70%)  
Wood: Pine

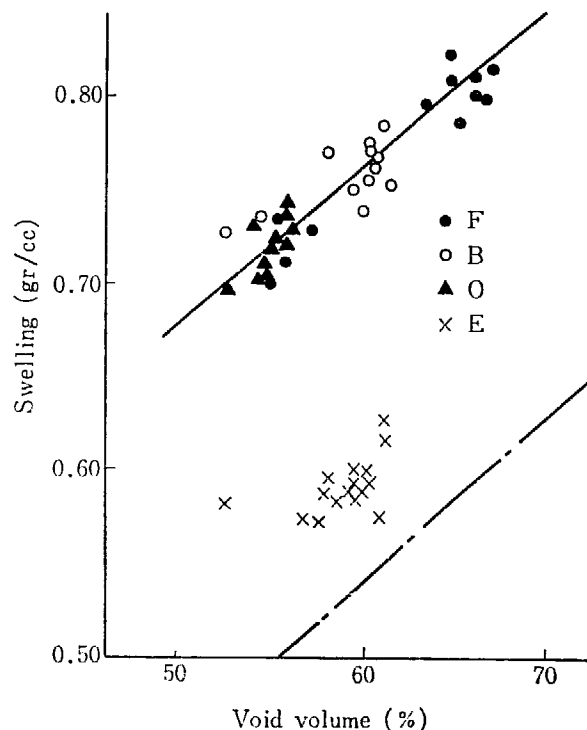


Fig. 2 Swelling of woods by MMA emulsion

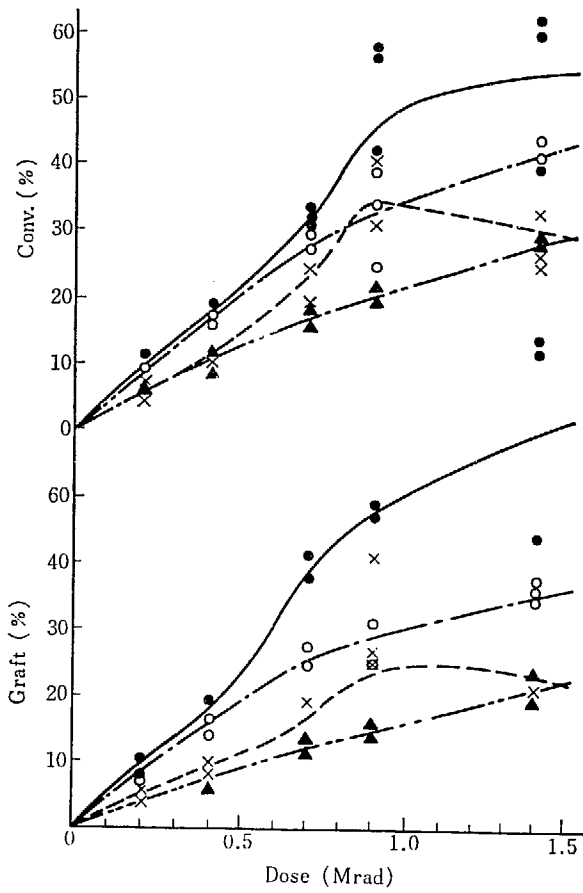


Fig. 3 Comparison of woods  
(Note: Symbols are the same with Fig. 2)

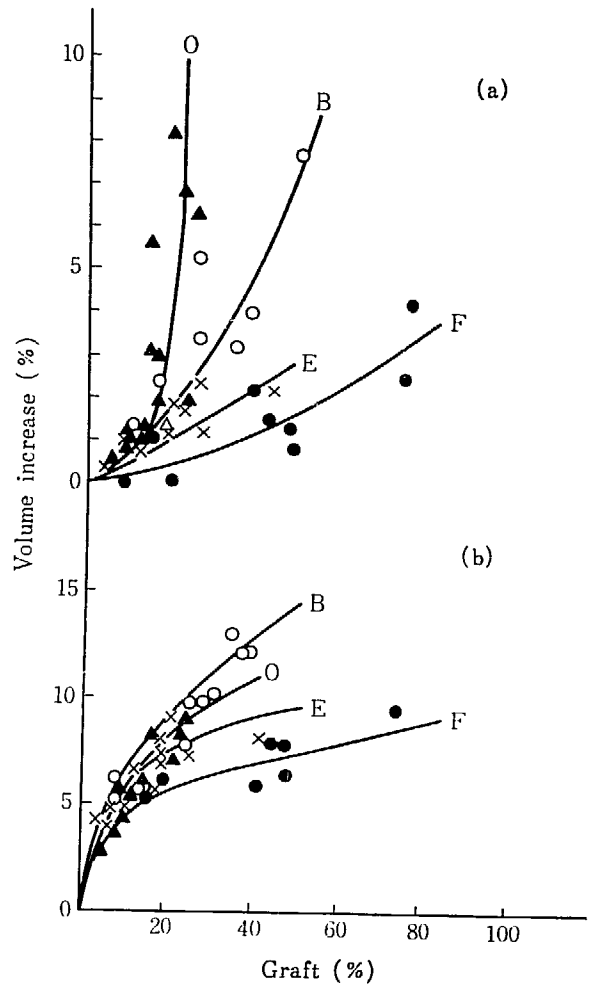


Fig. 4 Comparison of volume increase  
(a) Swollen woods, before and after irradiation  
(b) Dry woods, initial and after grafted

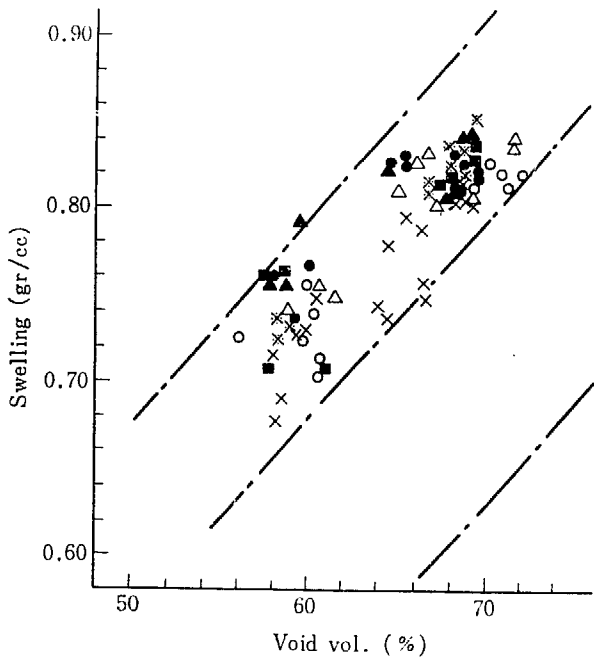


Fig. 5 Comparison of swelling power of the detergents  
 ▲ Alkyl benzene sulfonate  
 × Polyethylene glycol monostearate  
 ■ Sorbitan monolaurate  
 △ Polyoxyethylenesorbitan monolaurate  
 ○ Polyoxyethylenesorbitol fatty acid esters-alkylarylsulfonate blend  
 ※ Alkylimidazoline  
 ● *n*-Hexadecylpyridinumchloride

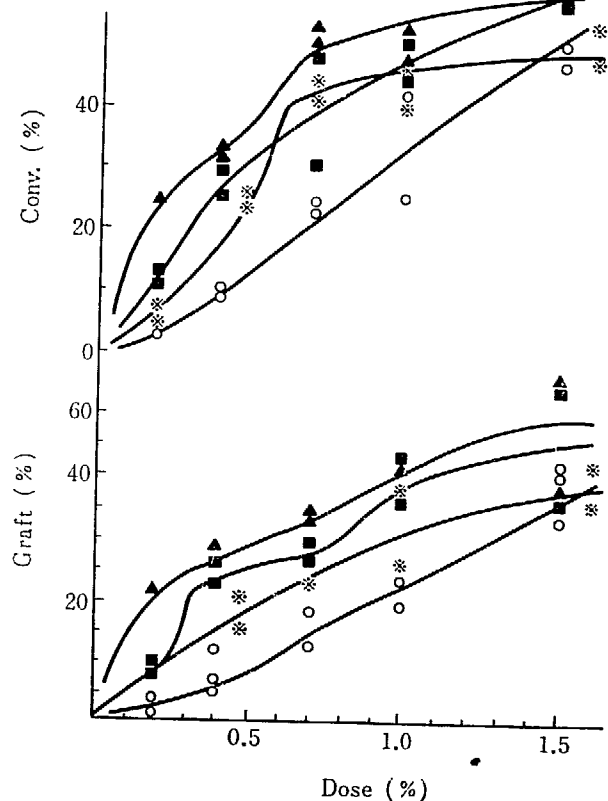


Fig. 6 Comparison of retergents  
(Note: Symbols are the same with Fig. 5)



Then the effect of concentration of alkylbenzenesulfonate as a detergent in 70% MMA emulsion in Pine was studied at 0.2, 0.5, 0.8, 1.1% respectively. But there was no large difference among them.

**3.2 Graft copolymerization of styrene to pine**

Comparison of MMA and St graft polymerization to Pine was done, both by bulk and emulsion (70% emulsion, containing 0.2% alkylbenzenesulfonate). This result shows us that St can be graft polymerized more easily by emulsions, but clearly much slower than MMA.

**3.3 Graft copolymerization of styrene-MMA to pine**

From this fact, we tried graft copolymerization of St and MMA to Pine, using emulsions which had the same composition as mentioned above. And the effect of monomer ratio was to give results shown in Fig. 8 and Fig. 9. St polymerization can be clearly accelerated by adding MMA.

But, as the conversion was not attained so high yet, we tried the heating effects after irradiation. From the results, shown at TABLE I we can only observe this effect in case of high St content.

In this emulsion polymerization method, we must necessarily heat the wood to remove volatiles after irradiation. So this effect will be thought to be helpful in actual process.

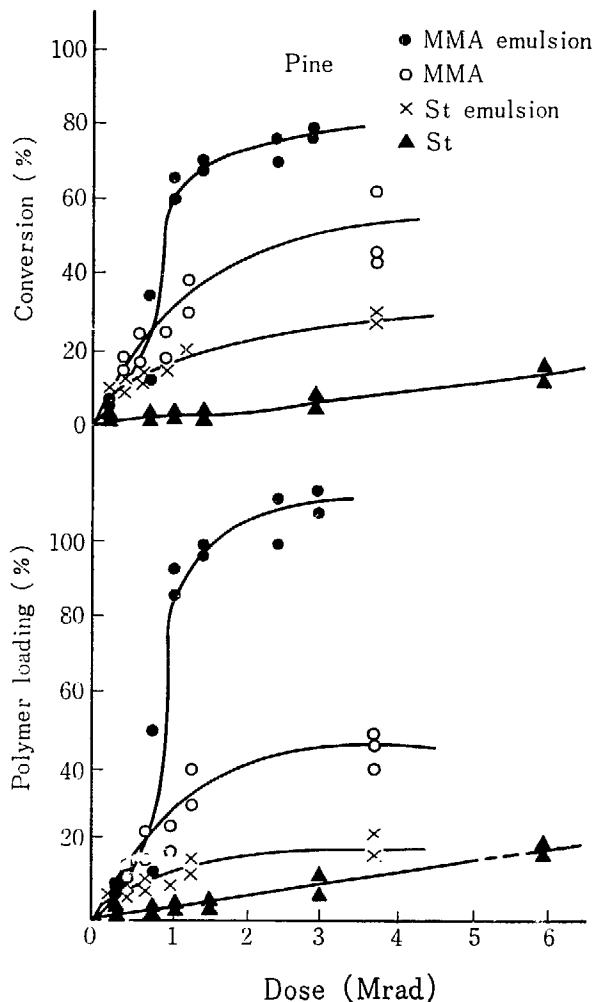


Fig. 7 MMA and St graft polymerization to pine

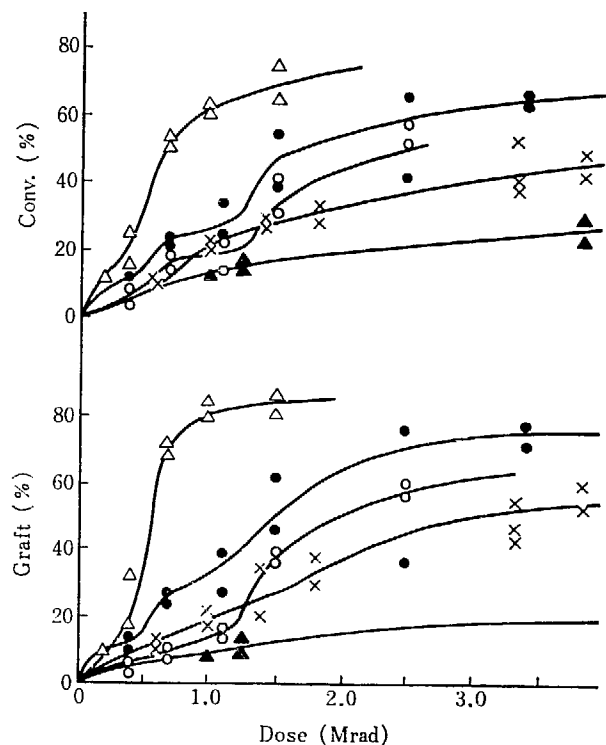


Fig. 8 Graft copolymerization of St-MMA to pine

|                  | MMA | St. |
|------------------|-----|-----|
| $\Delta$         | 100 | 0   |
| $\bullet$        | 80  | 20  |
| $\circ$          | 60  | 40  |
| $\times$         | 40  | 60  |
| $\blacktriangle$ | 0   | 100 |

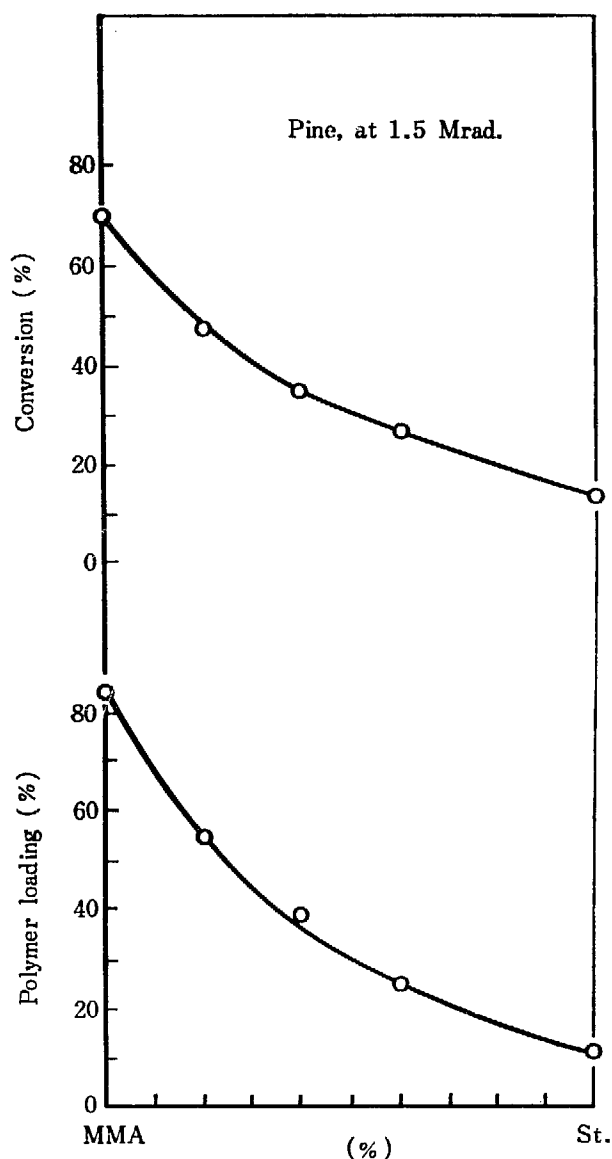


Fig. 9 Effect of the monomer ratio of MMA-St graft copolymerization

In all these experiments, 100% conversion of the monomer was not attained.

#### 4. Conclusion

Emulsion graft polymerization to wood was carried out by  $\gamma$ -rays. Factors which affect the reaction was studied, and some interesting results were obtained. We are now continuing this work, to measure dimensional stability of the wood-plastic combinations thus obtained.

This work was done at Swedish Council's Laboratory and AB Atome Energy, Sweden. And, finally, I must express my heartily thanks to Dr. KINELL and AAGAARD, for their kind advice and support of this work.

#### References

- 1) GIBSON E. J. *et al.*: *J. Appl. Chem.*, 16, 58 (1966)
- 2) RAMALINGAM K. V. *et al.*: *J. Poly. Sci., C*, Polymer Symposia No. 2, 153 (1963)
- 3) SINGER K. A. J.: *Radiation Chemistry, Tihany Symposium*, 2, 915 (1966)
- 4) KINELL P. O. and AAGAARD P.: Private communication
- 5) OKAMURA S. and INAGAKI K.: *Reports of the 2nd Japan Isotope Conference*, p. 125 (1958)

TABLE 1 Heating effects after irradiation

| Monomer comp.<br>MMA St | Irrad. dose<br>(Mrad) | Heating time<br>at 50°C | Conv. (%)  |                  |
|-------------------------|-----------------------|-------------------------|------------|------------------|
|                         |                       |                         | Initial    | After heating    |
| 80 20                   | 3.4                   | 4 hr                    | 42.7, 66.7 | 61.8, 54.2       |
|                         | 2.1                   |                         | 55.0*      | 53.7             |
| 60 40                   | 3.4                   |                         | 58.0, 53.5 | 59.9, 51.3       |
|                         | 2.1                   |                         | 50.0*      | 38.4             |
| 40 60                   | 3.7                   |                         | 48.5, 41.4 | 62.7, 65.4, 70.8 |
| 50 50                   | 3                     | 2 hr                    |            | 38.4, 52.2       |
|                         |                       | 4.5 hr                  | 44.8, 46.7 | 47.6, 52.4       |
|                         | 6                     | 1 hr                    |            | 60.3, 57.8       |
|                         |                       | 2 hr                    | 58.1, 54.8 | 59.2, 53.1       |
| 3 hr                    |                       |                         | 57.3, 65.7 |                  |

\* Estimated from experiment

## 第 2 部 抄 録

---

Part 2. Abstract

# 1. 放射線熱ルミネッセンス・スペクトル

## I. プラスチックシンチレータ

中井 洋太, 松田 光司, 高垣 虎雄, 木村 毅一

### Spectral Study of Radiation-Induced Thermoluminescence

#### I. Plastic Scintillator

Yohta NAKAI, Koji MATSUDA, Torao TAKAGAKI, Ki-ichi KIMURA

The thermoluminescence spectra of electron irradiated polystyrene, *p*-terphenyl and polystyrene-*p*-terphenyl solid solution (plastic scintillator) were obtained. Comparison of these spectra indicates that differences among three of them are not due to the simple energy transfer but the formation of new electronic energy levels in the solid solution of polystyrene-*p*-terphenyl.

筆者らは、従来から、各種の高分子物質の放射線熱ルミネッセンスのグロー曲線の測定について研究をおこなってきた。その中でとくに興味があったのは、スチレンと *p*-ターフェニル固溶体（いわゆるプラスチック・シンチレータ）のそれであった<sup>1)</sup>。普通シンチレーションで考えられる2成分間、すなわち溶媒→溶質間のエネルギー移動のモデルが熱ルミネッセンスの場合にも成り立つかどうかを解明しようと試みた。積分された光の全部を測定したグロー曲線の解析では、ポリスチレンの熱蛍光は少量（最大で3.3%）の *p*-ターフェニルを入れたときに増感されることがわかった。しかし、これだけでは、発光やエネルギー移動の機構を明らかにすることができず、発光スペクトルをとる必要があるので、まずその装置の製作をおこなった。熱蛍光の場合には、昇温中のある温度での発光スペクトルを理想的には瞬間にとらねばならない。一般に昇温速度は15°C/minであるので、少なくとも10秒以内に測定しようとする波長領域

を走査せねばならず、また発光量が少ないので、明るい分光器が必要である。これらの要求をみたすものとして、回折格子型の分光器で分光された光を光電子増倍管（EMI 6256 B）でうけ、直流増幅器（Operational Amplifier, Philbrick model P2AU 2段カスケード）を通して、写真撮影する方法をとった。Fig. 1 にその概略図を示す。

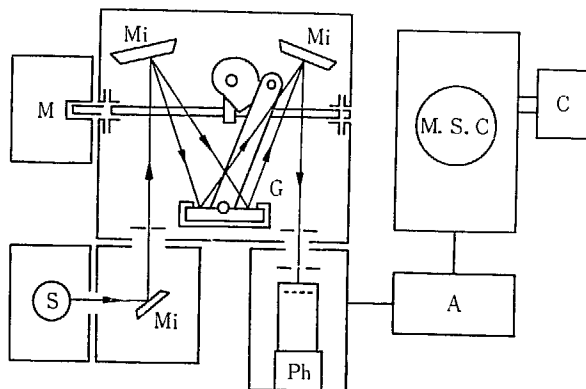


Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus  
S: Sample hole, Mi: Concave mirror,  
G: Grating, M: Drive motor, Ph: photomultiplier,  
A: Amplifier, MSC: Memory scope, and C: Camera

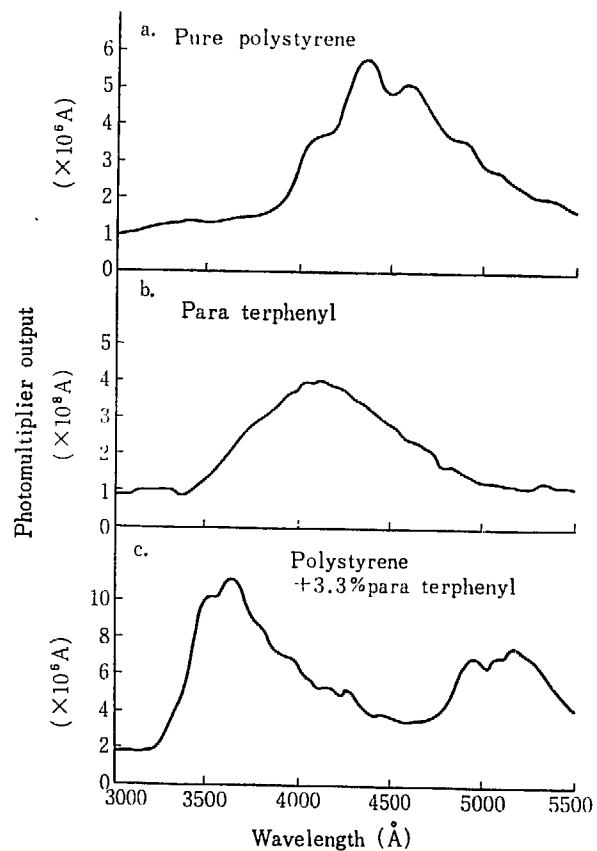


Fig. 2 Thermoluminescence spectra of polystyrene, *p*-terphenyl, and polystyrene+3.3% *p*-terphenyl

Fig. 2 は上の装置を使って測定したスペクトルの結果である。試料はいずれも直径 25 mm, 厚さ 1 mm の円板状で, 照射線量は  $10^6$  rad である。a は純粋のポリスチレンのスペクトルで, これは CHARLESBY ら<sup>2)</sup> のものとよく一致していて, 山の間隔から, カルボニル基の 3 重項励起からの遷移であると彼らは同定している<sup>3)</sup>。したがって, この発光には酸素が大きく寄与していると考えられる。b は *p*-ターフェニルの粉末をプレスして作ったもののスペクトルで, 約 4100 Å のところにピークのあるブロードなもので, 光量は, ポリスチレンに比し, 2 桁ほど小さい。c はポリスチレン-*p*-ターフェニル系で, 約 3600 Å をピークとするグループと 5200 Å をピークとするグループの 2 つに大きく分れている。長波長側のピークの小さい山の間隔から, これがもとのポリスチレンのピークから移動したものと考えられるが, エネルギー単位として, *p*-ターフェニルが約 3.3% 加わることによってポリスチレンとまったく変わってしまっていることが考えられる。したがって, この際の発光

は単なる溶媒→溶質へのエネルギー移動によるものでなく, 新しい状態によって, 増感されたり波長が変わったものと思われる。

試料の都合で, 3.3% *p*-ターフェニルを含んだ試料のみを用いたが, さらに濃度を細かく変化させると, このスペクトルの移動の様子がよくわかるのではなかろうかと思われるので, 目下その準備を進めている。また, 発光に酸素が寄与しているという説もあるので, これをたしかめるため, 実験操作一切を真空中でおこなう必要があり, そのための装置も製作中である。

#### References

- 1) NAKAI Y., MATSUDA K. and IKENAGA M.: Annual Report of JARRP, 4, 23 (1962)
- 2) CHARLESBY A. and PARTRIDGE R.H.: *Proc. Roy. Soc.*, 312 (1965)
- 3) KASHA M.: *Rad. Res. Suppl.*, 2, 243 (1960)

## 2. 高エネルギー電子線による気体の励起発光

### I. 窒素ガスの励起発光と酸素効果

中井 洋太, 松田 光司, 高垣 虎雄, 木村 毅一

### Optical Radiation from Gases Excited by High Energy Electrons

#### I. Excitation of Nitrogen and Oxygen Effect

Yohta NAKAI, Koji MATSUDA, Torao TAKAGAKI, Ki-ichi KIMURA

Optical emissions produced in collisions of 1.5 MeV electrons incident on nitrogen molecules were studied in the spectral region from 2500 Å to 5000 Å. The prominent features of the nitrogen spectrum at the pressure of about 120 mmHg were the intense  $N_2$  second positive and weak  $N_2^+$  first negative band systems. Evidence was also observed for the quenching of the second positive band system by the addition of oxygen gas.

電子線衝撃による種々の気体の電離や、励起断面積に関する研究は、低エネルギー領域（数 keV 以下）では数多く見られるが<sup>1)~4)</sup>、高エネルギー（~MeV）ではほとんど系統的にはなされていない。しかし、最近の放射線化学や、一方核融合、高層物理学の分野でこの方面の知識が必要とされている。そこで、筆者らは、バン・デ・グラフ加速機から得られる MeV オーダーの均一なエネルギーをもつ電子線を利用して、各種の気体の電離および励起断面積を、それらの遷移発光から求める研究に着手した。

すなわち、まず予備実験の装置を作り、代表的な試料として  $N_2$  をえらんで、その電子線による発光スペクトルをしらべることにした。Fig. 1 に装置の概略図を示す。1 は試料室で、そこで生じた電子との衝突による励起発光は、2 の石英窓を通じ、3 の回折格子型分光器（島津 GF-16 R 型）によって分光され、4 の光電子増倍管（EMI 6256 B）で検出され、増幅器を通して記録する。

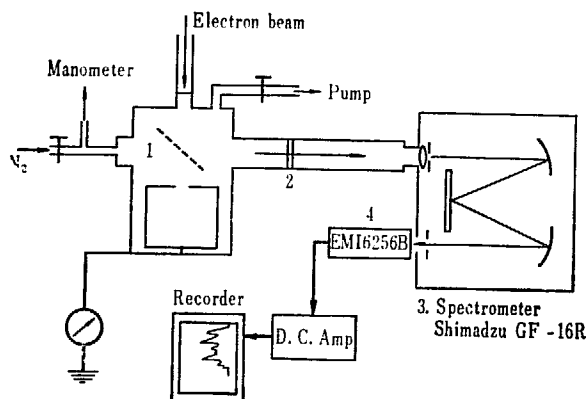


Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus.

なお入射電子線は 5 のフェラデーカップでモニターされている。

Fig. 2 に、得られた  $N_2$  の励起発光スペクトルを示す。なお、これは、分光器の系のスペクトルレスポンスによる補正はおこなっていない。実線は  $N_2$  121 mmHg

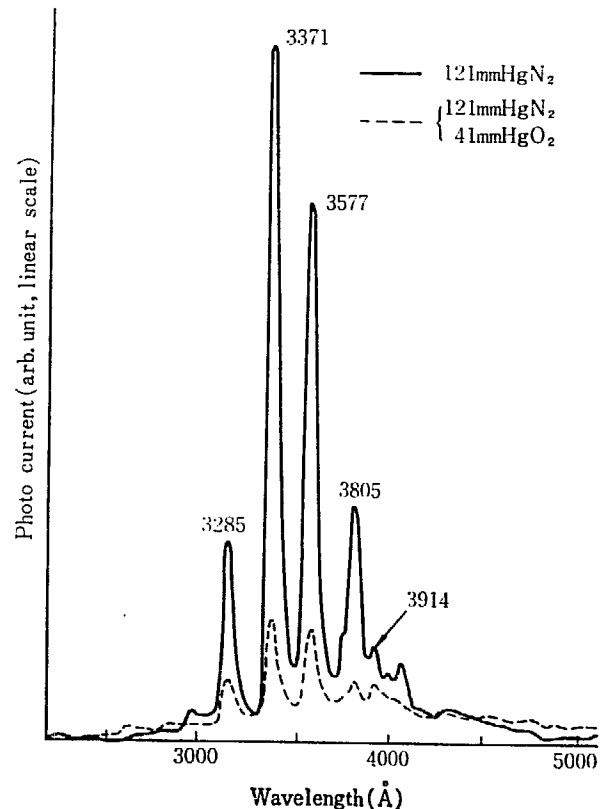


Fig. 2 Emission spectra of 1.5 MeV electron impact on nitrogen gas and on mixture of nitrogen and oxygen.

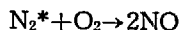
の圧力のときのスペクトル, 破線はこれに約 1/3 の  $O_2$  を加えたときのスペクトルである. 図から見てわかるように, この実験条件では,  $N_2$  の second positive band system ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ) が大部分を占めている. すなわち, ここでは波長の短い方から順に  $N_2(3, 3): 3285 \text{ \AA}$ ,  $N_2(0, 0): 3371 \text{ \AA}$ ,  $N_2(0, 1): 3577 \text{ \AA}$ ,  $N_2(0, 2): 3805 \text{ \AA}$ ,  $N_2(1, 4): 3998 \text{ \AA}$ ,  $N_2(0, 3): 4059 \text{ \AA}$ ,  $N_2(2, 6): 4201 \text{ \AA}$ ,  $N_2(1, 5): 4270 \text{ \AA}$ ,  $N_2(0, 4): 4344 \text{ \AA}$  が second positive band system のピーク, また first negative band system ( $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ ) として,  $N_2^+(0, 0): 3914 \text{ \AA}$  がわずかに観測される.

一般に, 今までおこなわれた研究で低エネルギー領域の 1 回の衝突の条件では first negative band system の方が second positive system より優勢であるとされており, また一方, 後者の生成が低エネルギーの 2 次電子効果によるとされている<sup>24)</sup>. もし, この解釈が正当であると仮定すると, 筆者らの結果では, 入射粒子の, ターゲット物質に対するエネルギー損失の 2, 3% くらいのところで,  $N_2$  のイオン化エネルギー 15.5 eV 以下の 2 次電子が多量に発生していることになる. しかし, このあたりの 2 次電子スペクトルおよび second positive band system の断面積のデータがないので, 決定的な結論を下すことはできない.

いずれにせよ, このことをたしかめうる一つの実験的方法として, もっと薄いターゲットの状態 (圧力にして  $10^{-2}$  mmHg から 1 mmHg) で発光量の圧力依存性のカーブをとってみるのが考えられる. すなわち, このカ

ーブの立ち上がりでは, 入射電子との 1 次の相互作用で, 発光量は圧力  $P$  に比例し, 2 次の相互作用が効いてくると  $P^2$  になるはずである. しかし, 現在われわれのところには, このあたりの圧力を正確に測定する装置がないので, 今後の問題として残されている.

また, 同じ Fig. 2 に酸素効果を示している. スペクトルを見ると, オーダーとして同じ位 (量は 1/3 であるが) の酸素の存在では,  $N_2$  の励起発光が著しく減少している.  $N_2^+$  に関しては, ほとんどその効果が見られていない. これは, 他の低エネルギーでおこなわれた実験結果とよく一致しており<sup>25)</sup>,



の反応がおこりやすいことを示している. しかし, 詳細な消光の機構を論じるには, さらにパラメーターを変えた実験が必要である.

#### References

- 1) STEWART D. T.: *Proc. Phys. Soc. (London)*, **A 69**, 437 (1956)
- 2) DAVISION G. and O'NEIL R.: *J. Chem. Phys.*, **41**, 3946 (1946)
- 3) BROCKLEHURST B. and DOWING F. A.: *J. Chem. Phys.*, **46**, 2976 (1967)
- 4) HAYAKAWA S., KUMAZAKI T., NISHIMURA H. and OTSUKA M.: *Rept. Ionos. Space. Res. Japan*, **19**, 311 (1965)
- 5) HARTMAN P. L. and HOERLIN H.: *Bull. Am. Phys. Soc.*, **7**, 69 (1962)

### 3. 被照射 *n*-ヘキサンの電導度に対する電子捕捉剤の影響

高田 清\*, 林 香苗, 林 晃一郎, 岡村 誠三

#### The Effects of the Electron Scavengers on the Radiation-Induced Electrical Conductivity of *n*-Hexane

Kiyoshi TAKADA, Kanae HAYASHI, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA

So as to elucidate the chemical nature of a negative charge carrier in irradiated *n*-hexane, bulky electron scavengers were added to observe the variation of electrical conductivity as a function of additive concentration. When electron scavenger i. e. 1,2-benzanthracene, 1,2-benzphenanthrene, pyrene, naphthacene were added, the ratio of specific conductances,  $\sigma/\sigma_0$  ( $\sigma_0$ ; specific conductance of pure *n*-hexane) gradually decreased with scavenger concentration each having a maximum decrease region approximately at  $2 \times 10^{-6}$ ,  $2 \times 10^{-6}$ ,  $(2 \sim 10) \times 10^{-10}$ ,  $8 \times 10^{-11}$  M, respectively, down to each limit value between 0.76~0.80. These decreases have been kinetically explained that bulky molecular anion of scavenger becomes predominant as a negative charge carrier instead of thermalized or solvated electron with increasing additive concentration.

**要旨** 放射線照射した *n*-ヘキサンにおける負荷電担体の化学的性質をあきらかにするために、系に bulky な電子捕捉剤を添加し電導度の変化を添加物の濃度の関数としてしらべた。電子捕捉剤として 1,2-ベンズアンスラセン, 1,2-ベンズフェナンスレン, ピレン, ナфтаセンを用いた結果,  $\sigma/\sigma_0$  (電子捕捉剤の添加時と無添加時の電導度の比) はそれぞれ捕捉剤濃度,  $2 \times 10^{-6}$ ,  $2 \times 10^{-6}$ ,  $(2 \sim 10) \times 10^{-10}$ ,  $8 \times 10^{-11}$  M を中心として濃度が高くなるにつれてゆるやかに減少し, さらに高い濃度ではそれぞれある一定値に落着いた。このような電導度の減少は捕捉剤濃度が増すにつれて thermalize または溶媒和した電子にかわって bulky な捕捉剤分子アニオンが負の荷電担体として優勢になると考えることにより動力学的に証明された。

これまで電気伝導度の測定により非極性溶媒中でのフリー・イオン収率およびその生成過程に関しては多くの報告がおこなわれている<sup>1)2)</sup>。しかし従来の電気伝導度の測定ではフリー・イオン収率やその寿命が得られるのみで、荷電担体たるフリー・イオンの化学的性質に関してはほとんど知られていない。むしろ通常の照射条件下ではその高寿命<sup>2a)3)</sup>のゆえに、荷電担体は種々の反応を

通過した後の化学的に安定かつ不活性な分子種のように考えられていた<sup>4)</sup>。またこれまでフリー・イオンにもとづく放射線化学反応として提起されたものは、わずかに無水系での放射線イオン重合<sup>4)5)</sup>のみであり、その意味からも非極性溶媒中の荷電担体の化学的性質を知ることが重要である。この報告では *n*-ヘキサン中の負荷電担体の性質をしらべるため、系に bulky な電子捕捉剤を添加し電導度の変化をしらべた。

*n*-ヘキサン (メルク社スペクトログレード) は蒸溜後真空ライン中でよく焼成した BaO を用いて脱水した。電子捕捉剤 (1,2-ベンズアンスラセン, 1,2-ベンズフェナンスレン, ピレン, ナфтаセン) は市販品をそのまま使用した。電子捕捉剤を含む試料の調製は、あらかじめ稀釈により必要量の捕捉剤をとって真空ライン中で溶媒 (未蒸溜の *n*-ヘキサン) を完全に蒸発させその上に再び精製, 脱水した *n*-ヘキサンを必要とする濃度まで真空蒸溜して作った。このようにして得た試料を真空中で電導度測定用セルに移しシールして測定に供した。測定用セルは2個の直径 30 mm のステンレス製円板電極を間隔 5 mm (精度 7%) で対向させたガラス・セルである。測定法の概略は従来と同様であり<sup>4)</sup>、線源はバンデグラフ加速器による 1.5 MeV 電子線-金ターゲットによる X 線を使用した。なお測定はすべて室温 (15 ± 2°C) でおこなった。

\* 宇部興産 (Ube Industries, Ltd.)



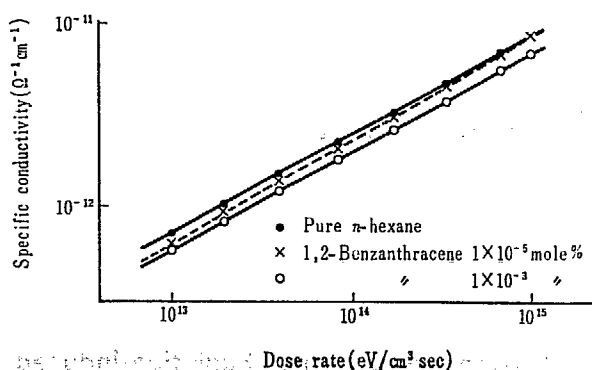


Fig. 1 Dose rate vs. specific conductivity in *n*-hexane containing 1, 2-benzanthracene

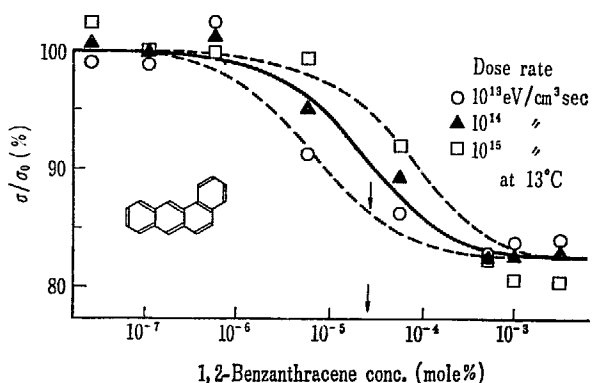
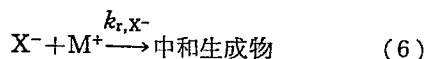
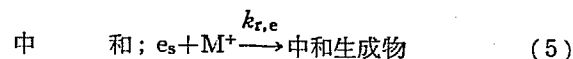
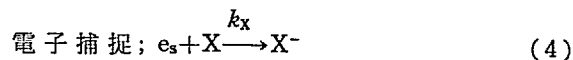
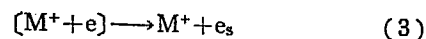
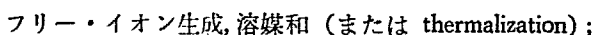
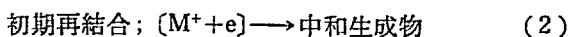
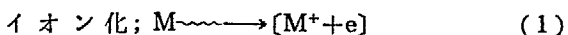


Fig. 2 Specific conductivity ratio as a function of added 1, 2-benzanthracene concentration in *n*-hexane

Fig. 1 に 1, 2-ベンズアンスラセンを添加した *n*-ヘキサンの線量率と電導度の関係を示す。捕捉剤濃度が十分高いとき ( $1 \times 10^{-3}$  M) 比電導度  $\sigma$  は純溶媒の値の約 8 割まで低下しており、これは系中の荷電担体はすべて 1, 2-ベンズアンスラセン負イオンとなっていることを示している。また、より低い濃度 ( $1 \times 10^{-5}$  M) 添加した場合、低線量率では荷電担体は捕捉剤の分子アニオンになっているが、高線量率では電導度は純溶媒の値に接近し荷電担体は純ヘキサンの場合と変わっていない。

Factor 10 だけ異なる 3 種の線量率においてそれぞれ純溶媒に対する電子捕捉剤添加系の電導度の比,  $\sigma/\sigma_0$  を捕捉剤の濃度に対してプロットしたものが Fig. 2 である。 $\sigma/\sigma_0$  は捕捉剤濃度が高くなるにつれて減少し十分高い濃度では一定値に落ち着いている。また線量率が高いほど同じ  $\sigma/\sigma_0$  を与える捕捉剤濃度は高くなっている。電子捕捉剤として 1, 2-ベンズフェナンスレン, ピレン, ナフセンを用いた場合にもまったく類似の変化が観測された。

このような電子捕捉剤の添加による  $\sigma/\sigma_0$  の漸減は次のような反応過程により説明される。ただし純 *n*-ヘキサンの場合の荷電担体として系中で thermalize または溶媒和した電子 ( $e_s$ ) を仮定する。



ここで  $[M^+ + e]$  は初期イオン対,  $X$  は電子捕捉剤をあらわす。 $M^+$ ,  $e_s$ ,  $X^-$ ,  $X$  の濃度をそれぞれ  $C_+$ ,  $C_e$ ,  $C_{X^-}$ ,  $C_X$  とすれば,  $M^+$  と  $X^-$  の濃度に関する定常状態を仮定することにより (7), (8) を得る。ただし  $I$  は線量率,  $G$  はフリー・イオン収率をあらわす。

$$IG/100 = k_{r,e} C_e C_+ + k_{r,X^-} C_{X^-} C_+ \quad (7)$$

$$k_x C_e C_X = k_{r,X^-} C_{X^-} C_+ \quad (8)$$

また, 正負のイオン濃度は等しいから

$$C_+ = C_e + C_{X^-} \quad (9)$$

一方, 系の比電導度  $\sigma$  は次のようにならわされる。

$$\sigma = e(\mu_e C_e + \mu_{X^-} C_{X^-} + \mu_+ C_+) \quad (10)$$

$e$  は電気素量,  $\mu_e$ ,  $\mu_{X^-}$ ,  $\mu_+$  はそれぞれ  $e_s$ ,  $X^-$ ,  $M^+$  の易動度をあらわす。

(7)~(10) より

$$f x^3 + P^2 x^2 - P^2 f x - P^2 = 0 \quad (11-a)$$

$$x = \sigma/\sigma_0 \quad (11-b)$$

$$P = \sigma_\infty/\sigma_0 \quad (11-c)$$

$$f = k_x C_X / k_{r,e} C_{+,0} \\ = k_x C_X / (4\pi\sigma_0/\epsilon_0) \quad (11-d)$$

を得る。ここで  $\sigma_\infty$  は捕捉剤濃度が十分過剰なときの  $\sigma$  であり,  $C_{+,0}$  は純溶媒におけるカチオン濃度,  $\epsilon_0$  は純溶媒の誘電率を示す。 $P$  は十分高い捕捉剤濃度での  $\sigma/\sigma_0$  の値であるから, いろいろな  $f$  の値に対応する (11-a) 式の実根が, 種々の添加物濃度における  $\sigma/\sigma_0$  の動学的理論値に対応する。(11-a) 式において線量率  $I$  に依存するパラメーターは  $f$  のみであり, かつ  $\sigma_0$  は  $I$  の 1/2 乗に比例するから, 線量率を 1/10 にした場合理論曲線はもとの曲線を  $C_X$  の低濃度側へ  $1/\sqrt{10}$  だけ平行移動したものであることが予想される。Fig. 2 の実線で描かれた曲線は (11-a) 式の解を線量率  $10^{14}$  eV cm<sup>-3</sup> sec<sup>-1</sup> の測定値ともっともよく一致するようにかさねあわせたものであり, またその左右の点線は実線の曲線を捕捉剤濃度,  $C_X$  の  $\sqrt{10}$  倍または  $1/\sqrt{10}$  だけ平行移動したものである。1, 2-ベンズアンスラセンの場合, 3 本の曲線と実験値との一致はきわめてよく, 他の 3 種の電子捕捉剤の場合も同様であった。

(11) 式による曲線と種々の添加濃度での線量率  $10^{14}$  eV cm<sup>-3</sup> sec<sup>-1</sup> における  $\sigma/\sigma_0$  の測定値とのかさねあわせから  $f=1$  に対応する  $C_X$  の値を求めると TABLE I の第 1 欄ようになる。ただしピレンの場合実験のパラツキがやや大きいためやや広い濃度範囲を示した。この値と (11-d) 式より電子捕捉反応速度定数  $k_x$  が TABLE I の第 2 欄のように計算される。ここで使用した 4 種の電子捕捉剤中  $k_x$  はナフタセンが  $2 \times 10^{11}$  M<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup> でもっとも大

TABLE 1 Critical concentrations and electron capture rate constants for several electron scavengers in *n*-hexane

|                      | $C_x$ at $f=1$<br>(mole)     | $k_x$ ( $M^{-1} \text{sec}^{-1}$ ) |
|----------------------|------------------------------|------------------------------------|
| 1,2-benzanthracene   | $2 \times 10^{-6}$           | $1 \times 10^7$                    |
| 1,2-benzphenanthrene | $2 \times 10^{-6}$           | $1 \times 10^7$                    |
| Pyrene               | $2 \cdot 10 \times 10^{-10}$ | $2 \cdot 10 \times 10^{10}$        |
| Naphthacene          | $8 \times 10^{-11}$          | $2 \times 10^{11}$                 |

きく、ついでピレンであり、1,2-ベンズアントラセン、1,2-ベンズフェナントレンはいずれも  $10^7 M^{-1} \text{sec}^{-1}$  であった。これらの物質はいずれも正の電子親和力をもつが、 $k_x$  にこのような顕著な相違が生じた理由はあきらかでない。DORFMAN ら<sup>10)</sup> はパルス・ラジオリシスによりエタノール中におけるナフタセンの溶媒和電子捕捉の反応速度定数として  $1.0 \times 10^{10} M^{-1} \text{sec}^{-1}$  を報告しているが、両者の測定による溶媒の相違を考えれば少なくとも非極性溶媒中での  $k_x$  が極性溶媒中のそれより大きいことはきわめて妥当なことから考えられる。またこのような反応速度定数の上限として、*n*-ヘキサン中での電荷の再結合（反応(6)）速度定数として  $1.0 \times 10^{12} M^{-1} \text{sec}^{-1}$  があり<sup>10)</sup>、これはナフタセンの  $k_x$  の5倍に相当する。

以上の結果ならびに考察より、*n*-ヘキサン中での負荷電担体は電子捕捉剤に捕捉されうるような活性種であり、溶媒中に thermalize または浅く溶媒和している電子と考えても矛盾が生じないことがわかった。しかし生成した電子は一旦すべて溶媒中に存在する何らかの不純物（たとえば酸素、ラジオリシスによる生成物）に捕捉されるが、この不純物イオンの電子捕捉能力が弱いため

さらに添加した電子捕捉剤に再捕捉されると考えても動力学式の与える結果は同じである。しかし1,2-ベンズアントラセン、1,2-ベンズフェナントレンが完全に系中の負荷電担体を変えてしまうために約  $10^{-4} M$  の濃度を要したことを考えると、当初よりの不純物であれ放射線分解生成物であれ純 *n*-ヘキサン中にこれらの同程度以上の強さを持った電子捕捉剤がそれだけの濃度存在することはほとんどありえないと思われる。また、非常に有効な電子捕捉剤がごく微量純 *n*-ヘキサン中に存在した場合にはナフタセンの場合に非常に大きな  $k_x$  を生じないであろう。

#### References

- 1) a) ALLEN A. O. and HUMMEL A.: *Discuss. Faraday Soc.*, **36**, 95 (1963)
- b) HUMMEL A. and ALLEN A. O.: *J. Chem. Phys.*, **44**, 3426 (1966)
- c) ALLEN A. O., HUMMEL A. and WATSON F. H. Jr.: *J. Chem. Phys.*, **44**, 3431 (1966)
- 2) a) FREEMAN G. R.: *J. Chem. Phys.*, **39**, 988 (1963)
- b) FREEMAN G. R. and FAYADH J. M.: *J. Chem. Phys.*, **43**, 86 (1965)
- 3) HAYASHI K., TAKADA K., TAKAGAKI T., HAYASHI K. and OKAMURA S.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 1261 (1968)
- 4) HAYASHI K., YAMAZAWA Y., TAKAGAKI T., WILLIAMS F., HAYASHI K. and OKAMURA S.: *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1489 (1967)
- 5) WILLIAMS F., HAYASHI K., UENO K., HAYASHI K. and OKAMURA S.: *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1501 (1967)
- 6) ARAI S. and DORFMAN L. M.: *J. Chem. Phys.*, **41**, 2196 (1964)

## 4. *n*-アルカンの低温電導度測定に関する二、三の予備的測定結果

林 香 苗, 林 晃 一 郎, 岡 村 誠 三

### Some Preliminary Measurements on Radiation-Induced Electrical Conductivity in *n*-Alkanes at Low Temperature

Kanae HAYASHI, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA

Low temperature vessel for radiation-induced electrical conductivity measurement at the temperature down to  $-150^{\circ}\text{C}$  was made and some preliminary measurements on *n*-alkanes were examined. In a series between *n*-hexane and *n*-decane, the decreases of electrical conductivity with lowering temperature and with increasing the carbon number of alkanes at a fixed temperature were observed.

**要旨** 室温より  $-150^{\circ}\text{C}$  の間で温度可変な電導度測定容器を試作し、*n*-アルカンを試料として若干の予備的な測定を試みた。すなわち、*n*-ヘキサンより *n*-デカンの間では電導度は温度が低くなるにつれ減少し、また一定温度で比較すれば高級アルカンほど電導度は小さかった。

非極性溶媒中でのフリー・イオン生成機構を考察する上に、フリー・イオン収量の温度による変化をしらべることはきわめて重要な問題である<sup>1)</sup>。筆者らは室温以下の温度での液体の電気伝導度測定をおこなうための試料容器を試作し、*n*-アルカンの電導度測定を試みた。

Fig. 1 に低温測定用試料容器の概略を示す。測定用ガラスセルは試料台(A)上に置き、セルへの熱伝導をよくするため台とセルの間に水銀を満たして使用する。試料

台は銅ブロック(B)を通じて内筒(C)につながっており、これはベローズ(D)を経て2箇所より直接容器の外部に通じている。試料の冷却は液体窒素で冷却した乾燥窒素ガスを(E)または(F)より内筒内を通すことによりおこなう。また外筒(G)と内筒の間は気密な構造になっており、測定時には排気口(H)を通じてこの部分の脱気をおこなう。

電導度測定セルは従来と同様のものを使用した<sup>2)</sup>。セルの一方の電極は試料台上の水銀を通じて内筒、外筒に通じアースし、他の一方は(K)の一方の出力端子より電池(外部電界よりしゃへいしてある)を通じて振動容量電位差計に接続した。線源は1.5 MeV電子線-金ターゲットによる制動輻射X線を用いた。試料はすべて蒸溜後真空ライン中でよく焼成したBaOで脱水し、セル中に真空蒸溜してシールした。

電導度の測定はオームの法則の成立する電場範囲(50

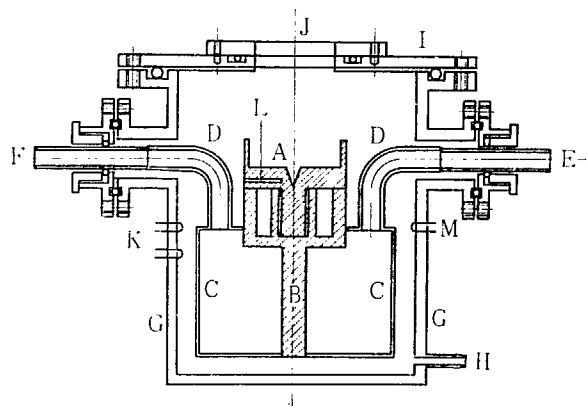


Fig. 1 Cross section of low temperature vessel  
A: Sample table, B: Copper block, C: Inner vessel,  
D: Bellows, E, F: Cooled gas inlet and out put,  
G: Outer vessel, H: For evacuation, I: Lid,  
J: Aluminium window, K: Input and output terminal,  
L: Thermocouple, M: Out put for thermocouple

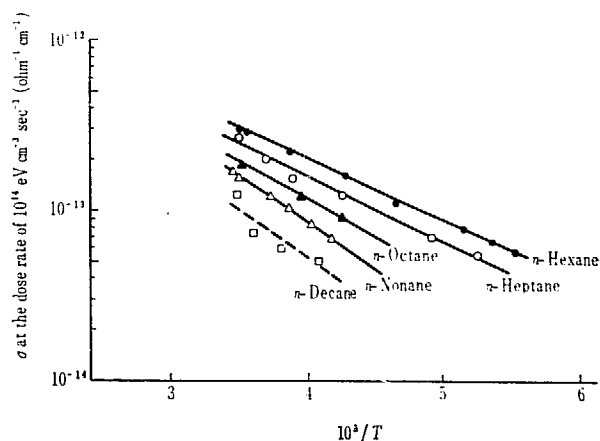


Fig. 2 Specific conductivity at the dose rate of  $10^{14}$   $\text{eV cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$  in *n*-alkanes as a function temperature

~600 V/cm) でおこなった。また試料の照射時と同一条件下で空のセルを照射したときの電流値をブランク電流として測定値よりさしひき、これを試料中の伝導電流とした。Fig. 2 は線量率  $10^{14}$  eVcm<sup>-3</sup>sec<sup>-1</sup> における *n*-ヘキサン~*n*-デカンの電導度のアレニウス・プロットである。電導度は低温ほど小さく、また同一温度では高級なアルカンほど小さい傾向がみられる。これまでに *n*-アルカンにおける電導度として報告されている値、*n*-ヘキサンで  $2.2 \times 10^{-12}$  ohm<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> ( $10^{14}$  eVcm<sup>-3</sup>sec<sup>-1</sup>, 22°C)<sup>1)</sup> と比較して、筆者らの得た値は同じ条件に換算すれば  $3.4 \times 10^{-12}$  ohm<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> に相当しかなりの差異がある。

これは双方の測定における測定法、試料、線量測定などにおける相違に起因するものであろう。より正確な測定を今後おこなうべく現在計画中である。

#### References

- 1) HUMMEL A. and ALLEN A. O.: *J. Chem. Phys.*, **44**, 3426 (1966); HUMMEL A., ALLEN A. O. and WATSON F. H. Jr.: *J. Chem. Phys.*, **44**, 3431 (1966)
- 2) HAYASHI K., YAMAZAWA Y., TAKAGAKI T., WILLIAMS F., HAYASHI K and OKAMURA S.: *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1489 (1967)

## 5. 有機ガラス中におけるスチレンのイオン・ラジカルの ESR による研究

岩本 威生\*, 林 晃一郎, 岡村 誠三, 林 香苗, 吉田 宏\*\*

### Ion Radicals of Styrene in Irradiated Organic Glasses Studied by Electron Spin Resonance

Takeo IWAMOTO\*, Koichiro HAYASHI, Seizo OKAMURA,  
Kanae HAYASHI and Hiroshi YOSHIDA\*\*

In order to study the correlation between active species formed from styrene by radiation and its radiation-induced polymerization, irradiated organic glasses containing styrene were examined by electron spin resonance method at 77°K. In 2-methyltetrahydrofuran glass, anion radicals of styrene were formed by the transfer of electrons ejected by radiation from the glass matrix molecules to styrene. In *n*-butylchloride glass, cation radicals of styrene were formed by the transfer of positive charges. The electron spin resonance spectrum of the anion radicals is a broad singlet with the width between the maximum slope points of 15 Gauss and bleached readily by visible lights, whereas that of the cation radicals has the width of 23 Gauss and is not bleached. The radiation-induced polymerization proceeded in the glass where the cation radicals were present. Otherwise, the polymerization was not found. This suggests that the radiation-induced polymerization of styrene, especially in glassy state, proceeds by cationic mechanism. (*Int. J. Rad. Phys. Chem.*, in press)

放射線照射によりスチレンに生成する活性種と放射線重合との関連を明らかにするため、スチレンを含む有機ガラスを 77°K で照射し ESR 測定をおこなった。2-メチルテトラヒドロフランのガラスでは、ガラス溶媒分子から生じた電子の溶質への移動によるスチレンのアニオン・ラジカルが生成した。*n*-ブチルクロライドのガラス中では正電荷移動によるスチレンのカチオン・ラジカルが生じた。アニオン・ラジカルの ESR スペクトルは最

大傾斜幅 15 ガウスの幅の広いシングレットで可視光で容易に bleach されるが、カチオン・ラジカルのそれは幅 23 ガウスで bleach されない。系にカチオン・ラジカルが存在する場合、ガラス中で放射線重合が起こるが、アニオン・ラジカルの場合には起こらない。すなわちスチレンの放射線重合は、とくにガラス相では、カチオン機構によるといえよう。

\* 京大 (Kyoto Univ.)

\*\* 京大原子炉 (Research Reactor Institute, Kyoto Univ.)

## 6. 重水素置換法によるメチルエチルエーテル, メチルプロピルエーテル, ジエチルエーテルの質量スペクトルイオンの同定

竹崎 淳一, 広田 鋼蔵

### Identification of the Ions in Mass Spectra of Methyl Ethyl Ether, Methyl Propyl Ether and Diethyl Ether by the Deuterium Labelling Method

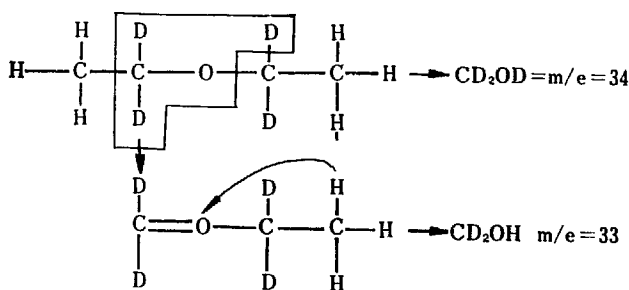
Jun-ichi TAKEZAKI, Kozo HIROTA

In the mass spectra of deuterated methyl ethyl ether, methyl propyl ether and diethyl ether, it is found that 1) in the unsymmetrical ether  $m/e$  31 ion is produced by scission of the C-O bond followed by rearrangement of  $\alpha$ -carbon-hydrogen atoms; 2) in symmetrical diethyl ether  $m/e$  31 ion is formed by simultaneous scissions of C-O bond, and C-C bond opposite to the former. Thereby, migration of both  $\alpha$  and  $\beta$ -carbon-hydrogen atoms occur in the ratio of one to two.

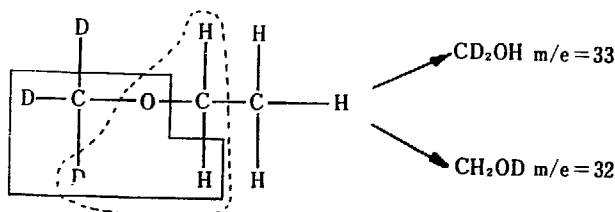
イオンの質量は質量スペクトルから測定することができる。とくに2重収れん型高分解能質量分析計を用いて得られた質量スペクトルから質量を精密に測定することができるので、イオンの元素組成を決定することが可能である。しかし、元素組成が定まっても再配列イオンに関しては、どの位置の水素原子が再配列したか不明である。この点を明確にするため、特定の位置を重水素でラベルしたメチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、ジエチルエーテルをウィリアムソン法により合成し、質量スペクトルを測定した。合成した重水素化エーテルは  $CD_3OC_2H_5$ ,  $CH_3OCD_2CH_3$ ,  $CH_3OCH_2CD_3$ ,  $CD_3OC_3H_7$ ,  $CH_3OCD_2C_2H_5$ ,  $CH_3OC_2H_4CD_3$ ,  $CD_3CH_2OC_2H_5$ ,  $CH_3CD_2OC_2H_5$ ,  $(CH_3CD_2)_2O$ ,  $CD_3CH_2OCD_2CH_3$  である。質量スペクトルの測定は日立 RMU-5 質量分析計を用いた。(測定条件, イオン加速電圧 1500V, 電子電流  $100 \mu A$ , 衝撃電子電圧 100 V)。

再配列イオン  $m/e$  31 は非対称型エーテルであるメチルエチルエーテル, メチルプロピルエーテルの場合,  $\alpha$ -carbon-hydrogen が再配列する。たとえば  $CD_3OC_2H_5$  では,

にしたがって、再配列イオンが生成する。イオン強度は  $CD_2OH$  のほうが大であった。対称型エーテルであるジエチルエーテルでは、 $\alpha$ -および  $\beta$ -carbon-hydrogen が再配列する。C-O 結合の切断により生成するアルキルイオンと再配列イオンの質量数がかさならない ( $CH_3CD_2$ ) $_2O$  の場合、再配列イオンの生成は,



に従う。イオン強度は  $CD_2OH$  が  $CD_2OD$  よりも約2倍大であった。



## 第 3 部 プログレス・レポート

---

Part 3. Progress Report

# 1. Spectroscopic Studies on the Radiation-Induced Polymerization of Isobutene at Low Temperature Glassy State

Hideo KAMIYAMA, Akihiro SHINKAWA\*  
Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA

## Summary

This progress report consists of a brief survey of the history of radiation-induced polymerization of isobutene and summaries of two reports on the polymerization at low temperature glassy states to be published.

### 1. Introduction

Isobutene is famous in the history of radiation chemistry by the fact that the polymerization has given the first evidence for the ionic mechanism produced by ionizing radiation.

DAVISON *et al.*<sup>1)</sup> reported the success of polymerizing isobutene by the ionizing radiation at  $-78^{\circ}\text{C}$ , which had been known to be polymerized only by cationic catalyst, but not by anionic or radical catalyst. The polymer obtained by  $G$  value of several hundreds had a few thousands in its degree of polymerization. Effect of temperature was studied down to  $-137^{\circ}\text{C}$  and the result showed that the lowering of the reaction temperature induced the increase of the polymer yield. Studies on the effect of additives indicated that oxygen, benzoquinone and di-isobutene retarded the polymerization considerably. From these experiments they suggested that the parent ion radical produced by ionizing radiation initiated directly the polymerization process. COLLISON *et al.*<sup>2)</sup> insisted that the initiating species was carbonium cation, by studying also the effect of additives and ESR spectrum of pure irradiated isobutene at  $-196^{\circ}\text{C}$ . STANNETT *et al.*<sup>3)</sup> found that the polymer was obtained by the  $G$  value of about ten thousands by using the monomer sample dried by sodium mirror.

Using the drying technique with sodium-potassium alloy and baked barium oxide,<sup>4)</sup> polyisobutene with the degree of polymerization of a few hundred thousands has been obtained by the  $G$  value of several hundred thousands at  $-78^{\circ}\text{C}$ .

### 2. Polymerization in the low temperature glassy state

It is very interesting to study the polymerization of isobutene at far low temperature to know how the ionic character of polymerization mechanism is affected by temperature.

The polymerization of isobutene at  $-196^{\circ}\text{C}$  was first reported by BAGDASARYAN *et al.*<sup>5)</sup> Gamma irradiation of a mixture of isobutene and methyl cyclohexane (1.4:1) led to the formation of polymer with a molecular weight approximately 10 times lower than in the case of  $-78^{\circ}\text{C}$ , but the yield of polymer was only slightly reduced comparing to the yield at  $-78^{\circ}\text{C}$ . The calculation showed the initiation yield of polymer chain,  $G_i$ , increased up to 2.3 at  $-196^{\circ}\text{C}$  from the value

低温ガラス状態におけるイソブテンの放射性重合に関する分光学的研究: 神山秀雄, 新川明宏\*, 林 晃一郎, 岡村誠三  
\* 京大 (Kyoto Univ.)



of 0.3 in the case of  $-78^{\circ}\text{C}$ .

Using rigorously dried sample of isobutene, a preliminary experiment<sup>4)</sup> was tried on the  $\gamma$ -irradiated polymerization of a mixture of isobutene and 3-methylpentane (3MP) (1:1) frozen at  $-196^{\circ}\text{C}$  in a glassy state. Although the solid state polymerization of bulk isobutene at  $-196^{\circ}\text{C}$  did not proceed appreciably, the polymer having the number-averaged molecular weight of 20,000 was obtained by the yield of  $G(-M)$  300 in the case of glassy state, in which the value of  $G(-M)$  was 1/1,000 of the value obtained at  $-78^{\circ}\text{C}$ . The result was not sensitive to the addition of a small amount of water or ammonia. However it is not certain whether these solutes are dispersed homogeneously in the glass or not.

For the purpose of studying the reaction mechanism of radiation-induced glassy-state polymerization of isobutene, the near-infrared spectra in 3MP glass at liquid nitrogen temperature were directly measured<sup>6)</sup> using of the monomer rigorously dried by sodium-potassium alloy. Monomer consumption was estimated from the decrease of optical density of  $6128\text{ cm}^{-1}$  absorption peak, being characteristic to isobutene. From the results obtained, direct evidence has been given for the fact that the almost entire part of the reaction propagates as "in-source" polymerization at  $-196^{\circ}\text{C}$ . From the measurement at various monomer concentrations, it has been concluded that the rate of polymerization is proportional to about 2nd power of the monomer concentration. The polymer obtained was transparent, highly viscous liquid and its polymer chain had the end of a vinylidene group. From the absorption intensity of  $890\text{ cm}^{-1}$  band, being characteristic to the vinylidene group, the number-averaged degree of polymerization has been estimated. Using these results,  $G_i$  value for the initiation of polymerization has been obtained to be about 1 for the wide range of monomer concentration.

Recent studies<sup>9)</sup> showed a steep increase of rates at an early stage of the polymerization, followed by the part of linear increase till about 10-20% conversion. Dose rate dependency of the rate of polymerization was measured at two different concentrations of the monomer. The dose rate exponent of the rate of polymerization was estimated to be about 0.85 in both cases,

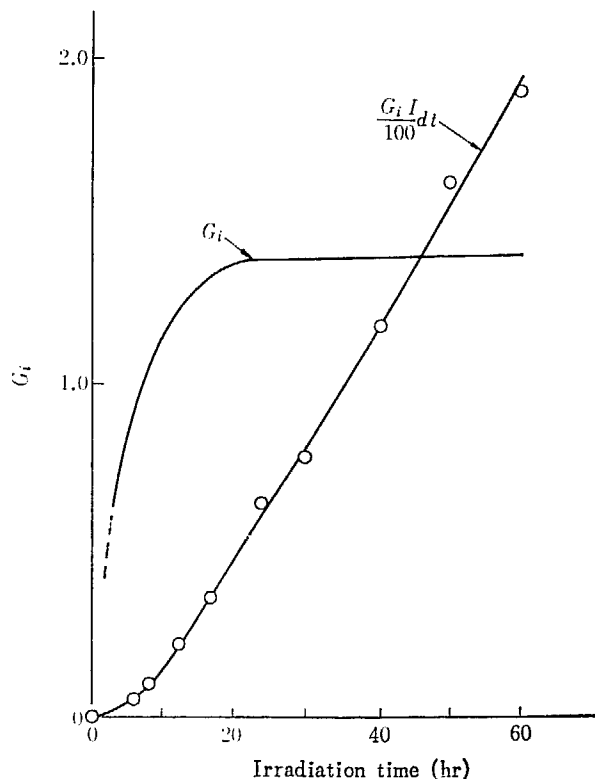


Fig. 1 Variation of the initiation yield of polymerization with irradiation time,

$\int \frac{G_i I}{100} dt$  represents the number of polymer chains produced until that time,  $G_i$  represents the initiation yield of polymerization per 100 eV absorbed, concentration; 6.8 mole/kg isobutene in 3-methyl pentane dose rate;  $5.0 \times 10^4$  rad/hr.

which suggested the propagating polymer chain was terminated rather by an unimolecular process. The degree of polymerization (DP) of the obtained polymer decreased gradually during the irradiation. The degradation of the polymer induced by irradiation has to be considered in the case of polyisobutene. From the experiment for the degradation of polymer in the reaction system,  $G_i$ , number of polymer chain scission per 100 eV absorbed by the polymer, was estimated. After correcting with this value of polymer chain scission, DP had still a tendency of decrease with irradiation time. This result seemed to show that some molecular species, which can terminate the propagating chain, was produced with the irradiation. By comparing the obtained data of  $G(-M)$  and DP, the  $G_i$  value for the initiation of polymerization could be estimated. The results, in which typical case is shown in Fig. 1, indicate that  $G_i$  increases gradually until it reaches a saturated value at about 1 Mrad. The addition of a small amount of 2-methyl tetrahydrofuran (MTHF), which is known as a strong proton scavenger, strongly retards the radiation-induced polymerization, but DP of the obtained polymer does not so decrease as the polymer yield does. By the addition of 0.6 mole% of *n*-butyl chloride, which is an efficient electron scavenger, both the polymer yield and DP increase only at the initial stage of irradiation. These experiments by the addition of both proton and electron scavengers show evidently that the polymerization of isobutene in the glassy state propagates by a cationic mechanism.

After all, it can be said the radiation-induced polymerization of this monomer highly dried propagates even in the rigid glassy state at  $-196^\circ\text{C}$  by a cationic mechanism though the polymer yield and DP are far low compared with the case of liquid state.

### 3. Studies by electronic spectra and ESR<sup>10)</sup>

For the purpose to clarify the relations between the active species and the polymerization reaction of isobutene at low temperature, irradiation effect was studied by electronic spectra and ESR with the polymerizing system rigorously dried.

When 3MP glass containing various concentrations of isobutene were  $\gamma$ -irradiated, several new absorption bands appeared in the electronic spectral region, band maximum of which were 245, 280, 370 and 1600  $m\mu$  respectively. The 1600  $m\mu$  band, assigned<sup>7)</sup> to the electron trapped in the glass matrix, could be easily bleached by the IR light and its rate of formation varied with the monomer concentration. The maximum  $G$  value of formation of trapped electron was about 1.5 near 10 mole% isobutene and the band could not be observed for samples more concentrated than about 50 mole%. For all of the cases in which this band could be observed, the absorption intensity increased with the irradiation in an early period, but, after reaching a maximum value, it decreased slowly by much longer irradiation. Typical one of the results is shown in Fig. 2. After passing through the maximum point of the accumulation curve, the sample was bleached out by the illumination of IR light and re-irradiated. The rate of formation of 1600  $m\mu$  band became much smaller than the value of the early period. If the same sample, however, was warmed up to melt and re-irradiated after frozen, the rate was nearly the same to the value of the early period. When the irradiated sample was standing by in the dark at  $-196^\circ\text{C}$ , the absorption intensity of this band decreased slowly by the combined scheme of two types of first order decay. At several points on the accumulation curve, the rate constants of this thermal decay were measured, but the nearly same values were obtained for all the points measured. These experiments seemed to suggest that any unstable species, which could retard electron trapping of the matrix by capturing electron by itself, were accumulated in the glass with irradiation.

The intensity of the broad 370  $m\mu$  band, which was assigned tentatively to allyl anion,<sup>13)</sup> increased with the increase of monomer concentrations and it could be bleached by the light of

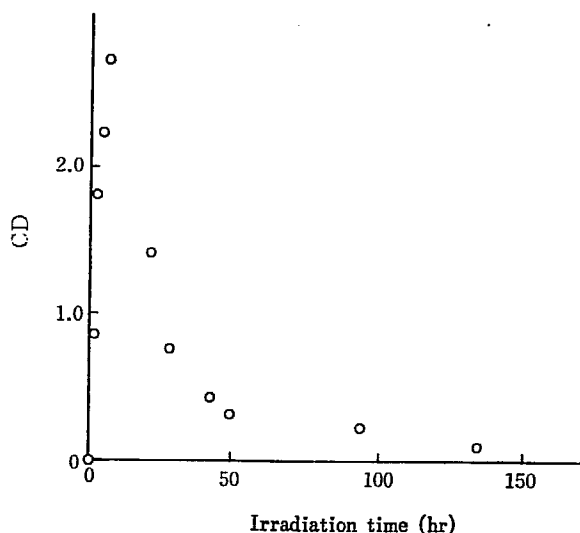


Fig. 2 Accumulation curve of the trapped electron  
C.D. represents the optical density at 1600m converted to the optical path 10 mm,  
monomer concentration; 4.1 mole/l. in 3-methyl pentane dose rate;  $4.7 \times 10^4$  rad/hr.

its absorption wave length. As the effect of the addition of a small amount of scavengers, *n*-butyl chloride retarded completely the formation of 1600 m $\mu$  band and made 370 m $\mu$  band a little stronger, and by the addition of MTHF a strong 1200 m $\mu$  band, which was assigned<sup>8)</sup> to the electron captured by polar molecules, was produced and 370 m $\mu$  band disappeared. In MTHF case, when the irradiated sample was standing by in the dark, the 370 m $\mu$  band appeared gradually with very slow decrease of the intensity of 1200 m $\mu$  band.

With the irradiated samples prepared by the same condition as in optical spectral studies, ESR spectra were measured. When the monomer concentration was large, 15 line spectrum with coupling constant 11 G, was observed, which is overlapped by 8 line spectrum. With the dilution of the monomer concentration, the 15 line spectrum became weak, and at very dilute condition a little broad 8 line spectrum with coupling constant 23 G appeared. Except the more concentrated samples than 50 mole%, a sharp singlet line overlapped on the above mentioned spectrum. This sharp singlet could be easily bleached by IR light and assigned to the electron trapped by the matrix.<sup>11)</sup> Both 15 line and 8 line spectra could not be bleached by the light of longer wave length than 350 m $\mu$ .

#### 4. Discussion on the reaction mechanism

In the case of isobutene, both cation and anion radicals of the monomer could not be observed even in the glassy state. Therefore the initiation of the polymerization has to be studied by constructing the total reaction mechanism consistent with many experimental results and knowledge from other fields.

The reaction mechanism was suggested tentatively as follows. After the first ionization of both the solvent molecule and the monomer and the succeeding process of efficient charge transfer from the solvent to the monomer, the ion-molecular reaction (1) was thought to be dominant in the system of high monomer concentration,



because of its high reaction cross section obtained from mass spectrometric studies<sup>12)</sup> and its large exothermic value of the heat of reaction. The reaction (2) with solvent cation was considered

to become rather important in the dilute condition,



The reaction of monomer cation radical with monomer molecule to form dimer cation radical was estimated to be endothermic and hence not to be able to proceed at low temperature. Therefore it was concluded that only the cation radicals survived from the geminate charge recombination could initiate the polymerization process by producing t-butyl cation through the reaction (1) or (2).

Origins of the 370 m $\mu$  band and the 15 line spectrum, both of which increased with the increment of monomer concentration, were thought to be similar. The former was assigned to allyl type anion produced by the electron capture of allyl type radical. The species with 15 line spectrum was identified to be di-isobutene radical produced by the reaction of allyl radical with the monomer. These alkyl radicals were also considered to be able to catch the ejected electron to form carbanions. By the competition with this type of anion formation of these accumulated radicals, the decrease in the rate of formation of the trapped electron with irradiation was explained. From the facts that a considerable amount of negative species was found in the irradiated sample and hence the same amount of positive species must exist in the system, but the rate of warming-up for the irradiated system did not change the polymer yield appreciably, it was proposed that the mechanism of termination would be an ion-pair formation process with the specified counter ion, also by taking account of the result that the termination process was nearly uni-molecular.

In conclusion, it has been suggested that the radiation-induced polymerization of isobutene in the low temperature glassy state is initiated by the t-butyl cation produced by the ion-molecular reaction from the parent cation radical. Although behaviors of the important unstable species such as trapped electron and allyl anion and the termination process of polymerization have become considerably clear, the more important problems, for instance, how fast the rate of propagation is and how propagates the polymerization in the rigid low temperature glass, have to be studied extensively.

#### References

- 1) DAVISON W.H.T., PINNER S.H. and WORRALL R.: *Chem. and Ind.*, 1274 (1957)  
DAVISON W.H.T., PINNER S.H. and WORRALL R.: *Proc. Roy. Soc.*, A 252, 187 (1959)  
CHARLESBY A., PINNER S.H. and WORRALL R.: *ibid.*, A 259, 386 (1960)
- 2) COLLINSON E., DAINTON F.S. and GILLS H.A.: *J. Phys. Chem.*, 63, 909 (1959)
- 3) STANNETT V., BAHSTETTER F.C., MEYER J.A. and SZWARC M.: *Int. J. Appl. Rad. Isotopes*, 15, 747 (1963)
- 4) UENO K., HAYASHI K. and OKAMURA S.: *J. Polymer Sci.*, 5B, 569 (1967)
- 5) BAGDASARYAN K.S. *et al.*: IUPAC, Meeting Moscow (1965)
- 6) KAMIYAMA H., HAYASHI K. and OKAMURA S.: Annual Report of JARRP, 8, 139 (1966-67)
- 7) SKELLY D.W. and HAMILL W.H.: *J. Chem. Phys.*, 44, 2891 (1966)
- 8) RONAYNE M.R., GUARINO J.P. and HAMILL W.H.: *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4230 (1962)
- 9) SHINKAWA A., KAMIYAMA H., HAYASHI H. and OKAMURA S.: to be published.
- 10) KAMIYAMA H.: to be published.
- 11) SMITH D.R. and PIERONI J.J.: *Can. J. Chem.*, 43, 876 (1965)
- 12) KOYANO I.: *J. Chem. Phys.*, 45, 706 (1966)
- 13) KUWATA K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 1091 (1960)  
WAACK R. and DORAN M.A.: *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1651 (1963)

## 2. 放射線による木材・ポリマー複合体に関する研究

(予 報)

後藤田 正夫, 辻 正\*

### Studies on the Formation of Wood Polymer Composite by Means of High Energy Radiation (preliminary report)

Masao GOTODA and Tadashi TSUJI\*

To improve the inflammability of wood, wood-polyvinylidene chloride composite was prepared with the use of high energy radiation.

The polymerization rate of vinylidene chloride was found to be much retarded when the polymerization was carried out in wood. The three species of wood i. e. Japanese cedar (*Crytomeria japonica*), Yezo spruce (*Picea jezoensis*) and Japanese beech (*Fagus crenata*) were used for the experiments. Retardation of polymerization was least in the case of Japanese beech, whereas cedar showed largest retarding effect among the three species of wood studied.

The impregnated amount of vinylidene chloride by wood was also investigated and it was found that Japanese beech was most smoothly impregnated with vinylidene chloride.

From these results it may be concluded that Japanese beech is the best for wood-polymer composite among the three species of wood.

### 1. まえがき

木材・ポリマー複合体は木材にモノマーその他の反応性物質（以下モノマー等と記す）を含浸させ、ついで触媒または放射線照射によって重合させることによって得られるものであり、世界各国で研究がおこなわれている。これらの研究では木材としては主としてカバ、カエデ、ブナ、マツ、ポプラ等が使用され、モノマー等としては主としてメタクリル酸メチルが用いられている。しかしながら原料木材、モノマー等ともに検討すべき点は多い。

筆者らは難燃性を有する複合体を開発する目的で、モノマー等としてはまず塩化ビニリデンモノマー（以下VDCと記す）を取上げ、かつ複合体の性能向上の面からコモノマーの検討を取上げることとした。ポリ塩化ビニリデンは塩素を約77%含有していて難燃性であり消焰作用を有しているの、得られる複合体は難燃性を有することが期待される。

### 2. 実験条件

本研究で採用した実験条件は特に記さないかぎり次の通りである。

#### 2.1 原 料

木材・種類；主としてエゾマツ、スギ、ブナの辺材  
大 き さ；約 0.5(楕目方向)×2(板目方向)×10  
cm(成長軸方向)または約3×3×0.5  
cm

調 湿；所定の木片を50°C, 1~2 mmHgの減  
圧下で72時間以上乾燥後、25°C, 60%  
RH 下で48時間調湿をおこなった。

モノマー；VDC (呉羽化学製)

そのまま、または1回のN<sub>2</sub>下の常圧  
蒸溜によって安定剤を除いたもの。

#### 2.2 実験方法

モノマーの含浸；調湿した木片を1 mmHg以下の  
圧力で2時間真空処理をおこなったの  
ち、真空を保ったままで木片が完全に  
覆れるまでVDCを加え、N<sub>2</sub>ガスの  
1 atm 雰囲気下で所定時間浸漬をおこ  
なった。

\* 興国人絹パルプ(株)(Koukoku Rayon & Pulp Co.)

TABLE 1 Impregnation and polymerization of VDC in woods

Monomer: as received, Size of wood sample: 0.5×2×10 cm

Source: Co 60- $\gamma$  ray, Dose rate: 1.2×10<sup>5</sup> R/hr, Total dose: 3×10<sup>6</sup> R

|   |                    | Japanese cedar<br>( <i>Cryptomeria japonica</i> ) | Momi fir<br>( <i>Abies firma</i> ) | Yezo spruce<br>( <i>Picea jezoensis</i> ) | Japanese white pine<br>( <i>Pinus parviflora</i> ) | Japanese cypress<br>( <i>Chamaecyparis obtusa</i> ) |
|---|--------------------|---|------------------------------------|---|--|---|
| Monomer <sup>1)</sup><br>impregnated<br>(%) | 3 hr <sup>3)</sup> | 188, 187, 187                                     | 144, 253, 209                      | 67, 106, 86                               | 19, 14, 19   | 163, 174, 173                                       |
|   | 30 hr              | 211, 219, 211                                     | 184, 269, 258                      | 178, 199, 193                             | 27, 26, 28   | 174, 183, 178                                       |
| Polymer loading <sup>2)</sup><br>(%)        |                    | 142, 86, 105                                      | 141, 240, 246                      | 164, 182, 181                             | 9, 6, 11   | 139, 148, 145                                       |
| Conversion (%)                              |                    | 70, 46, 60  | 95, 96, 95                         | 97, 96, 98                                | 40, 38, 46   | 79, 84, 82  |

Note 1)  $\frac{A}{W_0} \times 100$

2)  $\frac{B}{W_0} \times 100$

A: Weight of monomer retained in wood sample

B: Weight of polymer loading

W<sub>0</sub>: Original weight of sample, (dried in a vacuum oven at 50°C for 3 days)

3) Immersion time of wood sample in monomer

TABLE 2 Impregnation of monomers into woods

Monomer: VDC and MMA

Immersion time of wood samples: 16.5 hrs

| Monomer | Wood  | Size of wood sample<br>(breadth)×(thickness)<br>×(length) | Trimming of wood |                   |             | Average amount<br>of monomer<br>impregnated* | Standard<br>deviation |
|---------|---|---|------------------|-------------------|-------------|--|-----------------------|
|         |   |   | breadth<br>face  | thickness<br>face | length face |  |                       |
| VDC     | Japanese cedar<br>( <i>Cryptomeria japonica</i> ) | 2×0.5×10<br>cm  | tangential       | radial            | axial       | 0.96<br>g/c.c.                               | 0.12<br>g/c.c.        |
| "       | Yezo spruce<br>( <i>Picea jezoensis</i> )         | "   | "                | "                 | "           | 0.23   | 0.18                  |
| "       | "   | "   | radial           | tangential        | "           | 0.28   | 0.17                  |
| "       | Japanese beech<br>( <i>Fagus crenata</i> )        | 3×0.5×6   | "                | "                 | "           | 1.04   | 0.02                  |
| "       | "   | 3×0.5×3   | "                | axial             | tangential  | 1.09   | 0.03                  |
| MMA     | Japanese cedar<br>( <i>Cryptomeria japonica</i> ) | 2×0.5×10  | tangential       | radial            | axial       | 0.85   | 0.11                  |
| "       | Yezo spruce<br>( <i>Picea jezoensis</i> )         | 2×0.5×10  | "                | "                 | "           | 0.89   | 0.05                  |

\*) gr of monomer impregnated/c.c. of void volume in wood

照射重合; モノマー含浸木片をアルミホイルで3重に包み, 室温にてCo 60- $\gamma$ 線またはVan de Graaff電子線で照射重合をおこなった。

未反応モノマーの除去; 照射終了後50°Cで72時間以上1~2 mmHgの減圧下で未反応モノマーを除去した。

の木材についてVDCの含浸性および重合性を調べた。その結果をTABLE 1に示した。これからわかるようにヒメコマツを除いて他の4種類は含浸速度には差があるがかなりの含浸を示している。重合性の点ではヒメコマツとスギの場合の重合速度がエゾマツ, モミの場合に比較し, かなり遅いことが認められた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 モノマー含浸性および重合性の予備的検討

スギ, モミ, エゾマツ, ヒメコマツ, ヒノキの5種類

#### 3.2 エゾマツおよびスギを基体とした複合体の検討

3.1の結果から, VDCの含浸速度および重合速度の点で問題がないと考えられかつ最も代表的な木材の1つであるエゾマツと, 重合速度は遅いが日本国内に広く分布し比較的安価な木材であるスギについて, VDCの含

浸性および重合性について検討を加えた。

### 3.2.1 エゾマツおよびスギに対する VDC の含浸量のバラツキ

VDC の含浸量のバラツキを調べるために、2.2 に記した方法で 16 時間 30 分浸漬をおこなって含浸量を測定した。その結果得られた VDC の含浸量の平均および標準偏差を TABLE 2 に示した。なお比較のためにメタクリル酸メチル（以下 MMA と記す）を同様な方法で含浸させた場合の結果も併せて示した。これからエゾマツ、スギは木片の木取りの違いにあまり関係なく、VDC および MMA の含浸量に大きなバラツキがあることがわかった。

### 3.2.2 エゾマツおよびスギ内における VDC の $\gamma$ 線ならびに電子線による照射重合

Co 60- $\gamma$  線ならびに Van de Graaff 電子線を使用して VDC のエゾマツおよびスギ内での重合性を調べた。Co 60- $\gamma$  線の場合は線量率  $7.2 \times 10^4$  R/hr で照射した。Van de Graaff による場合は回転式コンベア上に木片を固定して照射窓下を通過させる断続照射をおこなった。コンベア 1 回転することによって 0.06 M rad の線量が照射された（平均線量率としては  $2 \times 10^3$  rad/sec であった）。

Co 60- $\gamma$  線照射の場合の線量-重合率関係を Fig. 1 に、Van de Graaff による照射の場合の線量-重合率関係を Fig. 2 に示す。3.2.1 で述べたように VDC の含浸量の

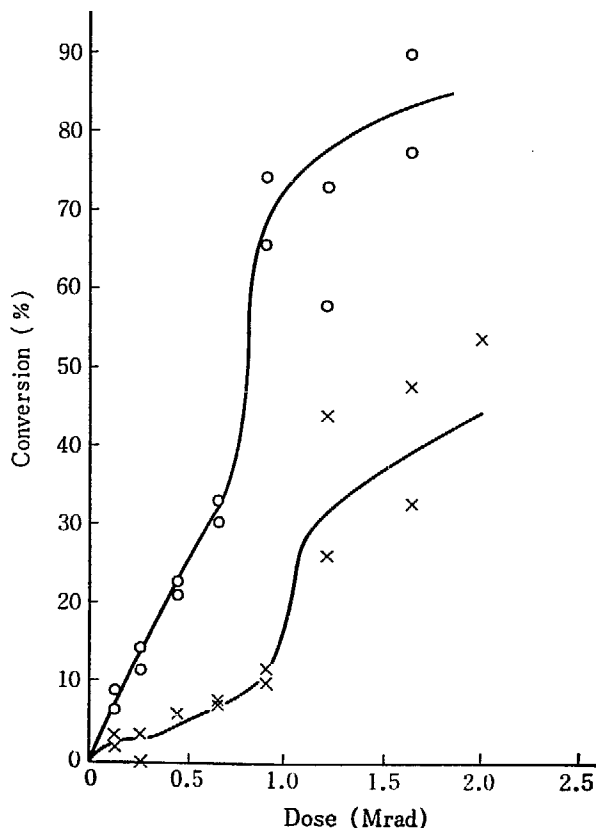


Fig. 1 Polymerization of VDC in woods  
Size of specimen:  $2 \times 0.5 \times 10$  cm  
Co 60- $\gamma$  ray, Dose rate:  $7.2 \times 10^4$  R/hr  
○: in yezo spruce  
×: in Japanese cedar

バラツキが大きいので重合結果も非常にばらついている。しかし VDC の重合速度は  $\gamma$  線照射の場合も電子線

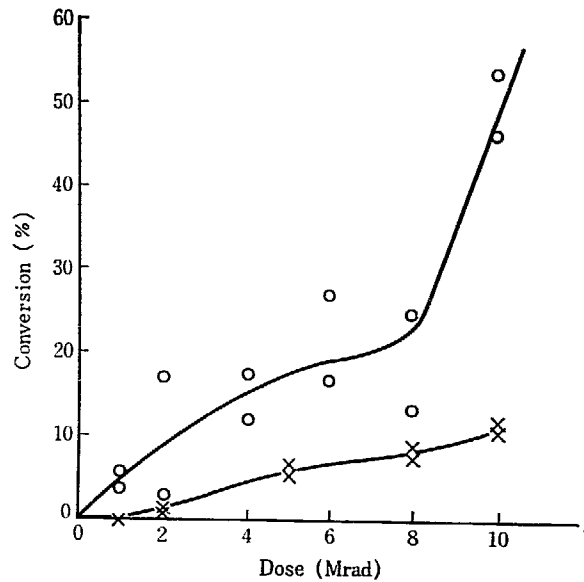


Fig. 2 Polymerization of VDC in woods by electron beam  
Size of specimen:  $2 \times 0.5 \times 10$  cm  
Van de Graaff (1.5 MeV,  $10 \mu$ A),  
Mean dose rate:  $2 \times 10^3$  rad/sec  
○: in Yezo spruce  
×: in Japanese cedar

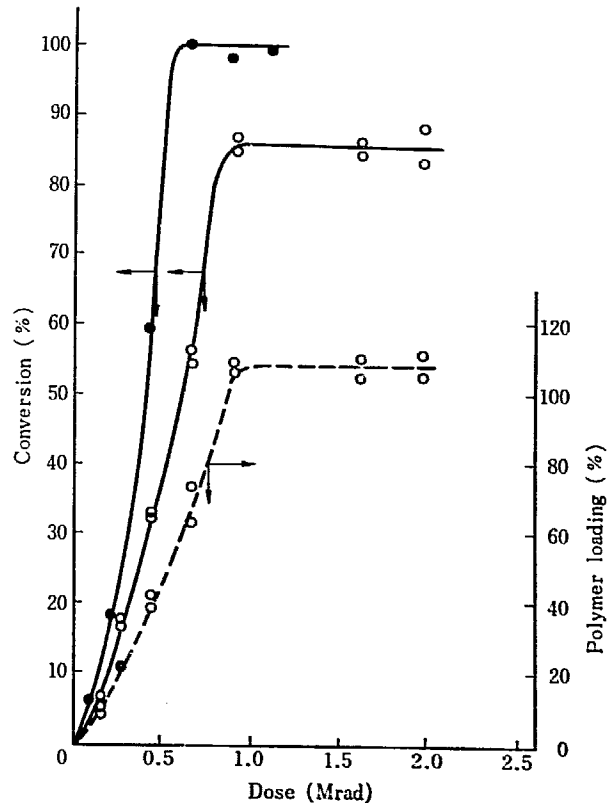


Fig. 3 Polymerization of VDC in Japanese beech and in bulk  
Size of specimens:  $3 \times 3 \times 0.5$  cm  
Co 60- $\gamma$  ray, Dose rate:  $7.2 \times 10^4$  R/hr  
●: in bulk  
○: Conversion in Japanese beech  
---: polymer loading in Japanese beech

照射の場合もともにエゾマツ内の重合がスギ内の重合より大きいことが明らかに認められた。すなわち、 $\gamma$ 線照射の場合約  $2 \times 10^6$  R の線量でエゾマツ内においては 85% 程度の重合率を示したのに比べ、スギ内では 45% 程度であった。電子線照射の場合も 10 Mrad の線量でエゾマツ内で 50% 程度、スギ内で 10% 程度の重合率であった。VDC のエゾマツ内とスギ内の重合速度の違いはおそらく木材中の樹脂その他の重合阻害物の質および量に関係しているものと考えられる。また電子線照射の場合の重合速度は  $\gamma$  線照射の場合に比べ桁違いに小さい。これは主として電子線照射の場合の線量率の大きいことに原因があるものと思われる。

### 3.2.3 ブナを基体とした複合体の検討

ブナの木片に対する VDC の含浸の結果をエゾマツ、スギの場合の結果と併せて TABLE 2 に示した。これからわかるようにブナの場合の含浸量のバラツキはエゾマツやスギの場合より非常に小さい。それでブナを基体とした複合体の検討をおこなうことにした。

ブナの場合は VDC の含浸量のバラツキが非常に小さいので重合結果もバラツキが少なかった。重合速度もエ

ゾマツ、スギに比較して大きい結果が得られた。線量が  $1 \times 10^6$  R 程度で重合率が 85% 程度で飽和値に達したが、これは照射中のモノマーの散逸が主な原因と思われる。比較のためにガラスアンプルを使用して真空中での塊状重合をおこなった。この結果、VDC 自身は約  $6 \times 10^6$  R の低線量で重合率が 100% に達することがわかった。Fig. 3 にガラスアンプル中での塊状重合の結果と併せてブナ内重合の線量-重合率関係およびポリマーの充填率を示した。

## 4. むすび

本研究は現在進行中のものであり、まだ結論が出せない。現在まで得られた結果からみて、VDC そのものは放射線により容易に重合するが、木材内に含浸させて重合させる場合は基体となる木材の種類により VDC の重合速度が著しく影響を受ける。またモノマーの含浸量のバラツキも木材の種類によって大きな差がありエゾマツ、スギ、ブナの中ではブナの場合が含浸量のバラツキは最も小さいことがわかった。