

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
(April 1, 1969 ~ March 31, 1970)

No. 3

1970 年 9 月

日本原子力研究所は、研究成果、調査結果などを JAERI レポートとして、つぎの4種に分けそれぞれの通し番号を付し、不定期に刊行しております。

- | | | |
|---------|--------------------------------|-------------|
| 1. 研究報告 | まとまった研究の成果あるいはその一部における重要な結果の報告 | JAERI 1001- |
| 2. 調査報告 | 総説・展望・調査の結果などをまとめたもの | JAERI 4001- |
| 3. 年報 | 研究・開発その他の活動状況などの報告 | JAERI 5001- |
| 4. 資料 | 施設の概要や手引きなど | JAERI 6001- |

このうち既刊分については「JAERI レポート一覧」にタイトル・要旨をまとめて掲載し、また新刊レポートは「研究成果要旨集」(隔月刊)で逐次紹介しています。

これらのリスト・研究報告書の入手および複写・翻訳などのご要求は、日本原子力研究所技術情報部(茨城県那珂郡東海村)に申しこんでください。

Japan Atomic Energy Research Institute publishes the nonperiodical reports with the following classification numbers:

1. JAERI 1001- Research reports
2. JAERI 4001- Survey reports and reviews
3. JAERI 5001- Annual reports
4. JAERI 6001- Manuals etc.

Requests for the above publications, and reproduction and translation should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan

大阪研究所の活動

(1969年4月～1970年3月)

1969年においても、大阪研究所においては、主として従来の研究が継続して行なわれた。しかし、その中に大きい進歩、変化のあったことは当然である。

放射線化学に関する基礎研究の一環として、低エネルギー電子線と固体高分子の相互作用を明らかにする目的で、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリメタクリル酸メチルを用い真空紫外における反射を測定し、ポリエチレンの場合には $1,900 \text{ \AA}$ (6.57 eV)、 $1,625 \text{ \AA}$ (7.6 eV) ならびに $1,500 \text{ \AA}$ (8.2 eV) にそれぞれピークが認められたが、ポリメタクリル酸メチルの時には微細構造が多く得られた。いずれの場合にもまだ電子状態との対応は明らかにされていない。放射線発光によるエネルギー移動の研究においては、高エネルギー領域の研究においてはCOの励起発光スペクトル、 $\text{N}_2\text{-NO}$ 、 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 、 $\text{N}_2\text{-Ar}$ 系の励起エネルギーの移動について研究が行なわれ、低エネルギー領域では N_2 、CO、NO、 CH_4 、 CH_3OH 、 CH_3COCH_3 について研究された。

アセチルアセトン金属塩に対する照射効果として、 $\text{Be}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Al}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Zr}(\text{acac})_4$ などを用い ESR による研究が行なわれた。 $\text{Be}(\text{acac})_2$ の時のみ特異の興味ある結果が観察された。シリカゲルにメチルベンゼン、アンモニア、ピリジンなどを吸着させ、照射により生成したラジカルの反応性について研究が行なわれた。またメタクリル酸メチル、プロピレンオキシド、オキセタン、ジケテンなどをシリカゲルに吸着させ、照射により重合を試みた。いずれの場合にも容易に重合し、不溶性ポリマーが得られた。

低温ガラス状態における放射線重合については、金属塩の存在下におけるアクリロニトリルについて研究された。また放射線によるフリーイオン重合については、イソブチルビニルエーテルを用いて研究され、その機構が解明された。また、シクロヘキセンオキシドが -36°C から -81°C で柔軟性結晶を与えることに着目し、その状態における重合反応が研究された。

放射線化学の応用を目的とした基礎研究として、まず第一にポリエステル繊維に対するアクリル酸のグラフトについて述べる。すなわち含浸法によりポリエステル繊維へアクリル酸をグラフトすることにより、木綿と同程度の吸湿性をもち、しかも、熱セット性は原料ポリエステル繊維と大差のない繊維が得られた。ポリ塩化ビニルにアクリロニトリルをグラフトし、その耐熱性を高める研究も好結果を得た。

木材・高分子複合体を得る研究も二方向に継続された。その一つは塩化ビニリデンをモノマーとして使用して、防炎性の複合体を得る研究であり、他は、ジアリルフタレートの前ポリマーとアクリロニトリルの混合物を使用する方法である。また塗膜のキュアリングに関する研究においても、上記の前ポリマーをアクリロニトリルまたは酢酸ビニルなどのモノマーと同時に使用する時には好結果の得られることが明らかにされた。1,2-ポリブタジエンをキュアリングに使用する研究も実施され、有望な結果が得られた。

上記の研究の大部分は、原報あるいはプログ्रेसレポートとして本誌に収録した。また既に他に発表したかあるいは発表する予定の報告はアブストラクトを本巻に掲載した。

日本原子力研究所 大阪研究所
所長 桜田 一郎

The Activities in the Osaka Laboratory for Radiation Chemistry

(April 1969~March 1970)

During the period of 1969 the research work of Osaka Laboratory for Radiation Chemistry of Japan Atomic Energy Research Institute was mainly conducted on the same lines as during previous years. But there were great progresses and changes in individual studies. A short summary of the studies is as follows.

In order to get an information about the interaction of low energy with solid polymers, a series of experimental research to determine the optical properties of the polymers such as polystyrene, polyethylene and polymethyl methacrylate in the vacuum ultraviolet region were carried out. In the case of polyethylene energy loss peaks were found from the reflectance data at 1900\AA (6.57 eV), 1625\AA (7.6 eV) and 1500\AA (8.2 eV), whereas in the case of polymethyl methacrylate fine structures appeared. Studies on the energy transfer by radiation induced luminescence were carried out in the region of high energy for the systems of $\text{N}_2\text{-NO}$, $\text{N}_2\text{-O}_2$, $\text{N}_2\text{-Ar}$ and in the region of low energy for N_2 , CO , NO , CH_4 , CH_3OH , CH_3COCH_3 .

Radiation effects on metal acetylacetonates: $\text{Be}(\text{acac})_2$, $\text{Mg}(\text{acac})_2$, $\text{Al}(\text{acac})_3$, $\text{Zn}(\text{acac})_2$, $\text{Zr}(\text{acac})_4$ were studied by ESR technique and it was found that $\text{Be}(\text{acac})_2$ showed a special effect. Studies on the reactivity of radicals formed in methylbenzene, ammonia and pyridine adsorbed on silica gel were studied. Polymerization of methyl methacrylate, propylene oxide, oxetane and diketene adsorbed on silica gel was carried out and it was found that these monomers were easily polymerized to produce insoluble polymers.

Radiation induced polymerization in the state of low temperature glass was carried out for the system of acrylonitrile-metal salt. In the study of the radiation induced free-ionic polymerization by conductivity measurement, the mechanism of polymerization of isobutylvinyl ether was elucidated. Studies were carried out on the polymerization of cyclohexene oxide which behaves as a soft crystal at a temperature between -36 and -81°C .

As a work which aims at an industrial application, studies on the grafting of acrylic acid onto polyester fibers should be at first mentioned. It was shown that fibers with hygroscopicity like cotton may be easily produced by an impregnation method without losing heat-setting property of the initial polyester fiber. Studies to produce polyvinyl chloride fiber with higher softening temperature by grafting acrylonitrile onto polyvinyl chloride were also successful.

Studies about wood-polymer-combinations are continued in two lines: one is to produce flame resistant W-P-C by the use of vinylidene chloride as a monomer and the other is an employment of diallyl phthalate prepolymer-acrylonitrile mixtures for the treatment. In the course of the study on the curing by electron beams, it was found that diallyl phthalate prepolymer was useful when it was used with a liquid vinyl monomer such as acrylonitrile and vinyl acetate. Some experiments were also carried out to use 1,2-polybutadiene for the curing.

Most of the above mentioned studies are printed in the form of an original paper or a progress report in this volume, which contains also abstracts of papers published elsewhere.

Ichiro SAKURADA, Director
Osaka Laboratory for Radiation Chemistry
Japan Atomic Energy Research Institute

目 次

第1部 原 報

1. 低エネルギー電子衝撃による気体の発光スペクトル
質量分析計イオン源内の励起発光スペクトル…………… 畑田元義・藤田岩男・中井洋太・広田綱蔵… 1
2. γ 線照射したピリジン-シリカゲル系の ESR…………… 永井士郎・大西俊一・仁田 勇… 6
3. シリカゲルに吸着したラジカルの熱安定性と運動状態について
…………… 永井士郎・大西俊一・仁田 勇…11
4. 放射線重合により得られるポリ酢酸ビニルエマルジョンの安定性
第1報 カチオン性界面活性剤を用いた場合…………… 大段康治・神山秀雄・岡村誠三… 15
5. 放射線重合により得られるポリ酢酸ビニルエマルジョンの安定性
第2報 水溶液系における放射線重合…………… 北嶋正彦・神山秀雄・岡村誠三… 26
6. 放射線によるポリ塩化ビニル粉末へのアクリロニトリルのグラフト重合
およびグラフト重合体より紡糸された繊維の性質…………… 岡田紀夫・梶 加名子・桜田一郎… 35
7. ポリ塩化ビニル粉末へのアクリロニトリルのグラフト重合における
線量率の影響…………… 梶 加名子・岡田紀夫… 42
8. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合
第4報 含浸法室温照射による延伸ポリエチレンテレフタレート繊維への
アクリル酸のグラフト重合…………… 岡田紀夫・桜田一郎… 46
9. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合
第5報 含浸法室温照射によるアクリル酸のポリエステル
皮膜へのアクリル酸のグラフト重合…………… 岡田紀夫… 52
10. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合
第6報 加熱照射によって得られたアクリル酸グラフト
延伸ポリエステル繊維の性質…………… 岡田紀夫・桜田一郎… 56
11. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合
第7報 2-ヒドロキシエチルメタクリレートのグラフトによる
ポリエステル布の防止加工…………… 浦上素明・岡田紀夫… 63
12. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合
第8報 電子線照射によるポリエステル布へのアクリル酸のグラフト重合
ならびにグラフト布の性質…………… 浦上素明・岡田紀夫… 68
13. ポリエステル繊維へのアクリル酸の無触媒グラフト重合…………… 浦上素明・岡田紀夫・桜田一郎… 73
14. 放射線による木材ポリマー複合体の研究
第4報 放射線による塩化ビニリデンのラワン内重合…………… 後藤田正夫・竹下 登… 80
15. 放射線による木材ポリマー複合体の研究
第5報 γ 線による塩化ビニリデンの木材内重合に及ぼす木材の溶媒抽出効果
…………… 後藤田正夫・辻 正・豊西重和… 86
16. 放射線による木材ポリマー複合体の研究
第6報 放射線重合塩化ビニリデンの熱安定性と木材ポリ塩化ビニリデン複合体の燃焼性
…………… 後藤田正夫・竹下 登… 94
17. フタル酸ジアリルプレポリマー・ビニルモノマー混合物の放射線硬化に関する研究
第3報 フタル酸ジアリルプレポリマー・多成分モノマー混合物の
電子線硬化と化粧板への応用(その2)…………… 横山賢治・後藤田正夫・児玉 孝・高野義見…101
18. フタル酸ジアリルプレポリマー・ビニルモノマー混合物の放射線硬化に関する研究
第4報 フタル酸ジアリルプレポリマー・モノマー混合物の木材内放射線硬化
…………… 後藤田正夫・横山賢治・豊西重和…108
19. フタル酸ジアリルプレポリマー・ビニルモノマー混合物の放射線硬化に関する研究
第5報 電子線硬化の金属塗装とくに一次防錆塗装への応用
…………… 後藤田正夫・横山賢治・肥和野邦夫・下山高逸…121
20. ポリブタジェン・モノマー混合物の放射線硬化に関する研究
第1報 1, 2-ポリブタジェン・モノマー混合物の電子線硬化の基礎的検討

.....後藤田正夫・安里郁夫・竹内 保...130

第2部 抄 録

1. 真空紫外法による低エネルギー電子の物質中でのエネルギー損失函数の測定に関する研究
第2報 スチレン-メタクリル酸メチル共重合体の反射率の測定
..... 松田光司・中井洋太・高垣虎雄・木村毅...137
2. 金属-ポリマー薄膜-金属系の低エネルギー電子のトンネル効果と電気的特性
第2報 真空紫外領域の光によって発生した光電子のポリマー薄膜中の透過
..... 高垣虎雄・中井洋太・松田光司・木村毅...139
3. 低エネルギー電子衝撃による窒素と一酸化炭素の発光スペクトル
..... 藤田岩男・小川禎一郎・畑田元義・広田鋼蔵...140
4. 低エネルギー電子衝撃によるメタンとそのクロル置換体の発光スペクトル
..... 小川禎一郎・藤田岩男・畑田元義・広田鋼蔵...141
5. シリカゲル表面の $^{11}\text{B}\cdots\text{CH}_3$ ラジカル..... 永井士郎・大西俊一・仁田 勇...142
6. 吸着状態における重合
第2報 シリカゲルに吸着されたメタクリル酸メチルの放射線重合
..... 清水 晃・林 晃一郎・岡村誠三...143
7. 吸着状態における重合
第3報 シリカゲルに吸着されたプロピレンオキシドの重合..... 清水 晃・林 晃一郎・岡村誠三...144
8. イソブチル・ビニル・エーテルの放射線フリー・イオン重合
..... 林 香苗・林晃一郎・岡村誠三...144
9. α -メチル・スチレンの低温後効果重合..... 山岡仁史・橋本 怜・吉田 宏・岡村誠三...144
10. シクロヘキセンオキサイドの放射線固相重合..... 平本哲郎・西井正信・林晃一郎・岡村誠三...145
11. 低温ガラス状態において照射されたメタノールの示差熱分析
..... 西井正信・林 晃一郎・岡村誠三...146
12. イオンサイクロトロン共鳴によるイソブテンのイオン分子反応の研究
..... 入江正浩・林 晃一郎...146
13. 酢酸ビニルの放射線重合..... 桜田一郎・笹 義人・西崎靖子...148
14. 見かけのグラフト率と真のグラフト率..... 桜田一郎・笹 義人・西崎靖子...149
15. 気相法によるポリビニルアルコールへのメタクリル酸メチルの放射線グラフト重合
..... 桜田一郎・笹 義人・堀井文敬...149
16. ポリエチレンテレフタレート繊維に対するスチレンの放射線グラフト重合と得られたグラフトポリマーの化学構造..... 桜田一郎・笹 義人・河原共栄...150
17. PVA-過硫酸イオンドックス開始系によるグラフト重合
..... 桜田一郎・笹 義人・西崎靖子...151

第3部 プロGRESS・レポート

1. 高エネルギー電子線による気体の励起発光
第2報 実験装置の改良とそれによる CO の励起発光スペクトルの観測
..... 中井洋太・松田光司・高垣虎雄・木村毅...153
2. 高エネルギー電子線による気体の励起発光
第3報 $\text{N}_2\text{-NO}$, $\text{N}_2\text{-O}_2$, Ar-N_2 混合気体での励起移動
..... 中井洋太・松田光司・高垣虎雄・木村毅...155
3. 被照射アセチルアセトンベリリウム塩単結晶の ESR
..... 畑田元義・永井士郎・大西俊一・仁田 勇...157
4. コレスタノールの放射線分解..... 竹崎淳一・広田鋼蔵...160
5. オキシトシンの照射効果..... 杉本俊一・大西俊一・仁田 勇...164
6. グラミシジンの照射効果
第2報 グラミシジン稀薄水溶液 杉本俊一・大西俊一・仁田 勇...167
7. 電気伝導度測定による放射線フリー・イオン重合の研究
第2報 スチレン(予報)..... 林 香苗・林 晃一郎・岡村誠三...169

Contents

Part I Original Papers

1. Emission spectra of gaseous molecules excited by low energy electron impact
 Emission spectra of excited species in an ion source of a mass spectrometer
 Motoyoshi HATADA, Iwao FUJITA, Yohta NAKAI and Kozo HIROTA... 1
2. ESR study of γ -irradiated pyridine-silica gel system
 Siro NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA... 6
3. Stability and motion of some radicals on silica gel
 Siro NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA...11
4. On the stability of polyvinyl acetate emulsions produced by radiation-induced polymerization
 I. Emulsions stabilized with the cationic surfactant
 Koji OHNAN, Hideo KAMIYAMA and Seizo OKAMURA...15
5. On the stability of polyvinyl acetate emulsions produced by radiation-induced polymerization
 II. Radiation-induced polymerization of vinylacetate in aqueous solution
 Masahiko KITAJIMA, Hideo KAMIYAMA and Seizo OKAMURA...26
6. Grafting of acrylonitrile onto polyvinyl chloride powder and spinning of fiber from the grafts
 Toshio OKADA, Kanako KAJI and Ichiro SAKURADA...35
7. Influence of the dose rate on the rate of radiation-induced graft polymerization of acrylonitrile onto poly(vinyl chloride) powder.....Kanako KAJI and Toshio OKADA...42
8. Radiation-induced graft copolymerization to polyester
 IV. Grafting of acrylic acid to polyethylene terephthalate fiber with impregnation method at room temperature
 Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA...46
9. Radiation-induced graft copolymerization to polyester
 V. Grafting of acrylic acid onto polyester film with impregnation method at room temperature
 Toshio OKADA...52
10. Radiation-induced graft copolymerization to polyester
 VI. Properties of acrylic acid graft drawn polyester fibers prepared by irradiation at elevated temperature
 Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA...56
11. Radiation-induced graft copolymerization to polyester
 VII. Grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate onto polyester fabric as a stain release treatment..... Motoaki URAKAMI and Toshio OKADA...63
12. Radiation-induced graft copolymerization to polyester
 VIII. Grafting of acrylic acid onto polyester fabric by electron beam irradiation and the properties of the graft fabric

- Motoaki URAKAMI and Toshio OKADA...68
13. Uncatalyzed grafting of acrylic acid onto polyester fiber
 Motoaki URAKAMI, Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA... 73
14. Preparation of wood-polymer composite by ionizing radiation
 IV. Radiation induced polymerization of vinylidene chloride
 impregnated in lauan Masao GOTODA and Noboru TAKESHITA... 80
15. Preparation of wood-polymer composite by ionizing radiation
 V. Effect of solvent extraction of wood as a pretreatment on the γ -ray
 induced polymerization of vinylidene chloride in wood
 Masao GOTODA, Tadashi TSUJI and Shigekazu TOYONISHI... 86
16. Preparation of wood-polymer composite by ionizing radiation
 VI. Improvement of thermal stability of polyvinylidene chloride and flame
 retardancy of wood-polyvinylidene chloride composite
 Masao GOTODA and Noboru TAKESHITA... 94
17. Radiation curing of mixture of diallylphthalate prepolymer
 and vinyl monomer
 III. Studies on electron beam curing of mixtures of diallylphthalate prepolymer
 and multi component monomers, and its application to decorative
 laminate for wood veneer (part 2)
 Kenji YOKOYAMA, Masao GOTODA, Takashi KODAMA and Yoshimi KONO...101
18. Radiation curing of mixture of diallylphthalate prepolymer
 and vinyl monomer
 IV. Studies on radiation (especially electron beam) curing of the mixture
 impregnated in wood, for preparing wood-polymer composites
 Masao GOTODA, Kenji YOKOYAMA and Sigekazu TOYONISHI...108
19. Radiation curing of mixture of diallylphthalate prepolymer
 and vinyl monomer
 V. Studies on the application of electron beam curing of monomer/
 diallylphthalate mixture to coating on metal, especially to shop primer on steel panel
 Masao GOTODA, Kenji YOKOYAMA, Kunio HIWANO and Koitsu SHIMOYOMA...121
20. Radiation curing of monomer/polybutadiene mixtures
 I. Fundamental studies on the electron beam curing of
 monomer/polybutadiene mixture
 Masao GOTODA, Ikuo ASATO and Tamotsu TAKEUCHI...130

Part 2 Abstracts

1. Study of the energy loss function of electrons by vacuum
 ultraviolet technique
 II. Reflectance of styrene-MMA copolymer
 Koji MATSUDA, Yohta NAKAI, Torao TAKAGAKI and Ki-ichi KIMURA...137
2. Tunneling of low energy electron and electric properties of
 metal-thin polymer-metal system
 II. Transmission of photo-electron through thin polymer films
 Torao TAKAGAKI, Yohta NAKAI, Koji MATSUDA and Ki-ichi KIMURA...139
3. Emission spectra of nitrogen and carbon monoxide excited
 by low energy electron impact

- Iwao FUJITA, Teiichiro OGAWA, Motoyoshi HATADA and Kozo HIROTA...140
4. Emission spectra of methane and chlorinated methane excited
by low energy electron impact
..... Teiichiro OGAWA, Iwao FUJITA, Motoyoshi HATADA and Kozo HIROTA...141
5. Observation of $^{11}\text{B}\cdots\text{CH}_3$ radical on silica gel surface
..... Siro NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA...142
6. Polymerization of adsorbed monomers
II. Radiation-induced polymerization of methyl methacrylate
adsorbed on silica gel
..... Akira SHIMIZU, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA...143
7. Polymerization of adsorbed monomers
III. Polymerization of propylene oxide adsorbed on silica gel
..... Akira SHIMIZU, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA...144
8. Free-ionic polymerization of isobutyl vinyl ether by radiation
..... Kanae HAYASHI, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA...144
9. Radiation-induced postpolymerization of α -methylstyrene at low
temperature
... Hitoshi YAMAOKA, Satoshi HASHIMOTO, Seizo OKAMURA and Hiroshi YOSHIDA...144
10. Radiation-induced solid state polymerization of 1,2-cyclohexene oxide
..... Tetsuo HIRAMOTO, Masanobu NISHII, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA...145
11. Study on the active species trapped in γ -irradiated glassy
methanol by differential thermal analysis
..... Masanobu NISHII, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA...146
12. The study of ion-molecule reactions in isobutene by ion
cyclotron resonance..... Masahiro IRIE and Koichiro HAYASHI...146
13. Radiation-induced polymerization of vinyl acetate
..... Ichiro SAKURADA, Yoshito IKADA and Yasuko NISHIZAKI...148
14. True and apparent graft
..... Ichiro SAKURADA, Yoshito IKADA and Humitake HORII...149
15. Radiation-induced vapor-phase grafting of methyl
methacrylate onto polyvinyl alcohol
..... Ichiro SAKURADA, Yoshito IKADA and Yasuko NISHIZAKI...149
16. Radiation-induced graft copolymerization of styrene onto
polyethylene terephthalate fibers
..... Ichiro SAKURADA, Yoshito IKADA, Tomoe KAWAHARA...150
17. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto
polyvinyl alcohol by persulfate
..... Ichiro SAKURADA, Yoshito IKADA and Yasuko NISHIZAKI...151

Part 3 Progress Reports

1. Optical radiation from gases excited by high energy electrons
II. Improvement of apparatus and detection of optical
emission from carbon monoxide

- Yohta NAKAI, Koji MATSUDA, Torao TAKAGAKI and Ki-ichi KIMURA...153
2. Optical radiation from gases excited by high energy electrons
- III. Collisional excitation transfer in N_2 -NO, N_2 -O₂, Ar-N₂ mixtures
- Yohta NAKAI, Koji MATSUDA, Torao TAKAGAKI and Ki-ichi KIMURA...155
3. ESR spectra of the irradiated beryllium acetylacetonate single crystal
- Motoyoshi HATADA, Siro NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA...157
4. Radiolysis of cholestanolJun-ichi TAKEZAKI and Kozo HIROTA...160
5. Irradiation effects of oxytocin
- Shun-ichi SUGIMOTO, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA...164
6. Irradiation effects of gramicidin
- II. Dilute aqueous solution of gramicidine
- Shun-ichi SUGIMOTO, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA...167
7. Studies on radiation-induced free-ionic polymerization
by electrical conductivity measurement
- II. Styrene (Preliminary report)
- Kanae HAYASHI, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA...169

第 1 部 原 報

Part 1. Original Papers

1. 低エネルギー電子衝撃による気体の発光スペクトル

質量分析計イオン源内の励起発光スペクトル

畑田元義・藤田岩男・中井洋太・広田鋼蔵

Emission Spectra of Gaseous Molecules Excited by Low Energy Electron Impact

Emission Spectra of Excited Species in an Ion Source of a Mass Spectrometer

Motoyoshi HATADA, Iwao FUJITA, Yohta NAKAI, Kozo HIROTA

Investigations were carried out in order to obtain information on excited species produced by electron impact in an ionization chamber of a mass spectrometer. The emission spectra were reported on various gases such as nitrogen, nitrous oxide, nitric oxide, carbon monoxide, methane, ethylene, methanol and acetone. The emission spectrum of nitrogen showed strong first negative bands due to N_2^+ with weak second positive bands due to N_2 , while the intensity ratio was reversed in the spectrum at higher energy electron impact and higher pressures of nitrogen. In the emission spectra of acetone and methanol, the first negative bands and the comet tail bands from CO^+ , the Balmer lines and CH bands were the predominant ones which were probably due to excited fragments formed by thermal decomposition and or by electron impact from the parent molecules.

1. ま え が き

気体の放射線化学反応の初期過程を研究する上で、質量分析計のイオン源内で電子衝撃によって起る反応を研究することは興味がある。イオン源内で起る反応の中、イオン種については質量スペクトルにより、理論的および実験的な研究が詳しく行なわれている^{1)~4)}。しかし電子衝撃による分子の反応を理解するためには励起イオン種、励起分子、フラグメントに関する知識が必要となる。しかし電子衝撃によって生成した中性フラグメントの挙動についての研究は Beck⁵⁾の研究以外には行なわれていないと思われる。一方古くから気体の放電などによって作られた活性種と分子との反応過程で、発光スペクトルにより種々の励起種が検出され、これらの反応が研究されており^{7)~9)}、また最近、電子衝撃による気体の発光現象そのものも簡単な分子について始められており^{10)~20)}、これらの知識は今問題にしている電子衝撃によって起される反応の研究に重要な知識を与えるであろう。本研究はこの問題との関連において、質量分析計の

イオン源内で起る反応の分光的研究を行なった。また著者の一人(中井)は高エネルギー電子線による窒素の励起発光の研究⁶⁾を行なったが、この実験結果と、低エネルギー電子衝撃の実験結果とを比べることは興味があると思われる。

2. 実 験

2.1 装 置

実験装置の一部を Fig. 1 に示した。使用した装置の主なものは次の通りである。

- イオン源：日立 RMU-5 型用 T-2 型イオン源を電子線スリットを $1\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ とし、イオン出口スリットを拡げて使用した。
- Monochrometer：島津格子分光器 GF 1 GR 型
- 光電子増倍管：EMI 6256 B 型
- 直流電流増幅器：TAKEDA RIKEN 8642 型
PICOAMMETER

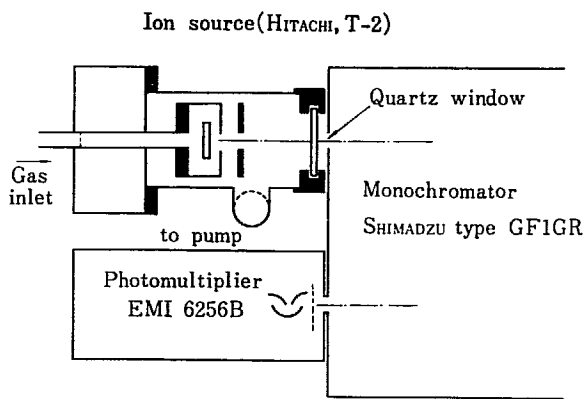


Fig. 1 Apparatus.

e. 主排気系：徳田 TMD-1 型水銀拡散ポンプ

電子衝撃電圧は 220 V, 電子電流は 1 mA 以下, 系の真空度は試料流入時で約 10^{-3} Torr であった. 衝撃点での試料圧は約 10^{-4} Torr であろうと推定される. スペクトルは波長範囲 250~650 nm を 2 分で掃引しながら記録紙上に記録した. 波長の較正は低圧水銀灯のスペクトルを用いて行なった.

2.2 試料

メタン, 窒素, 一酸化炭素, 亜酸化窒素, 酸化窒素は高千穂化学, メタノール, エタノール, アセトン, メチルエチルケトン は半井化学試薬特級をそのまま使用した.

3. 結果および考察

3.1 N_2

Fig. 2 に N_2 の発光スペクトルを示した. このスペクトルは主として N_2^+ の first negative bands $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ からなり, が同時にその約 1/5 の強度で N_2 の second positive bands $c^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ も見出された. このスペクトルは ROTHE ら¹²⁾により 10 keV 電子線衝撃により得られたスペクトルと似ているが, N_2 second positive bands もかなり強く観測されている. しかし中井らにより 1 MeV 電子衝撃により得られたスペクトルはほとんど N_2 second positive bands から成っており⁶⁾ここで得られたスペクトルとは著しく異っている. Fig. 2 に 60, 200 V の電子衝撃電圧により得られたスペクトルも示されている. これらのスペクトルで N_2 と N_2^+ の発光の相対強度はこの範囲の衝撃電圧変化では変化しないように思われる. Fig. 3 に試料圧に対する $N_2^+B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+(0,0)$,

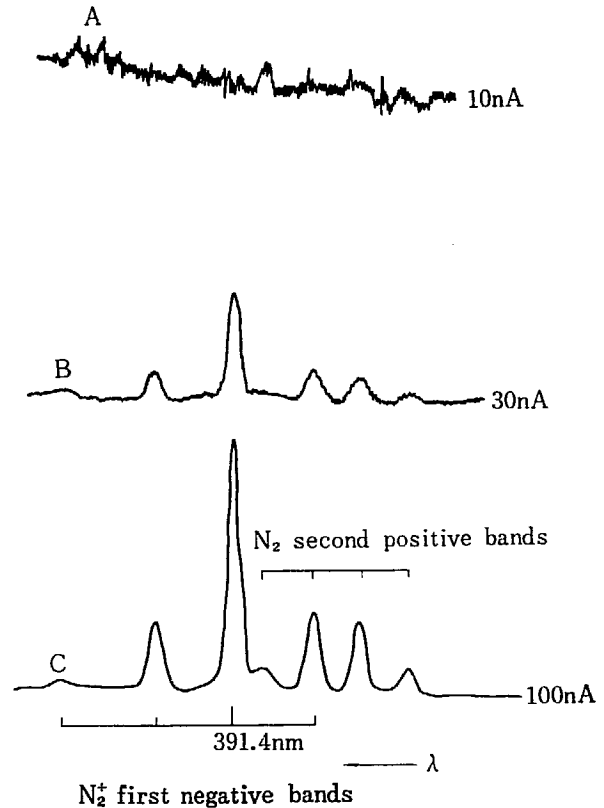


Fig. 2 Emission spectra of nitrogen by bombardment of electron beams of 60 V: A, 80 V: B and 250 V: C.

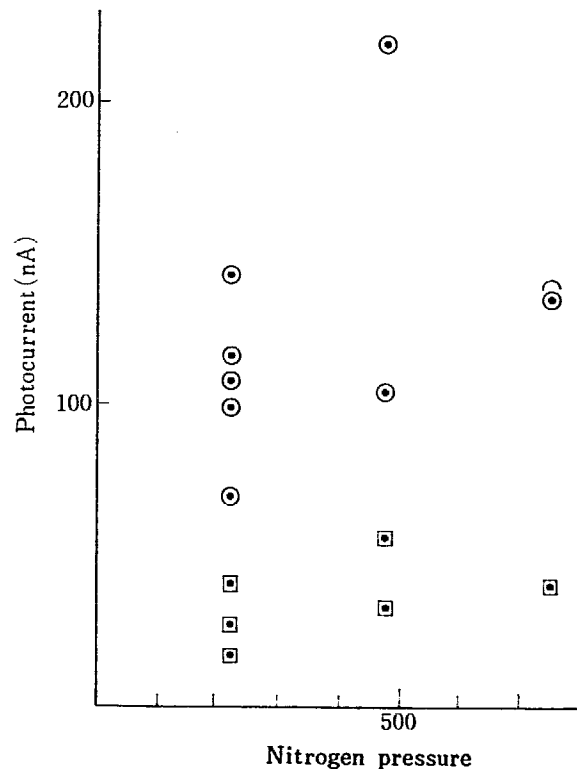


Fig. 3 Nitrogen pressure vs. emission intensities of $N_2^+ B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+(0,0)$: \odot and $N_2 C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g(0,0)$: \square .

$N_2 C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g(0,0)$ bands の強度変化を示した. この図から試料圧の増加とともにいずれの bands の強度も飽和する傾向を示しているが, 電子電流制御装置がなかったために, 電子流の変動が大きく, また真空系の排気速度

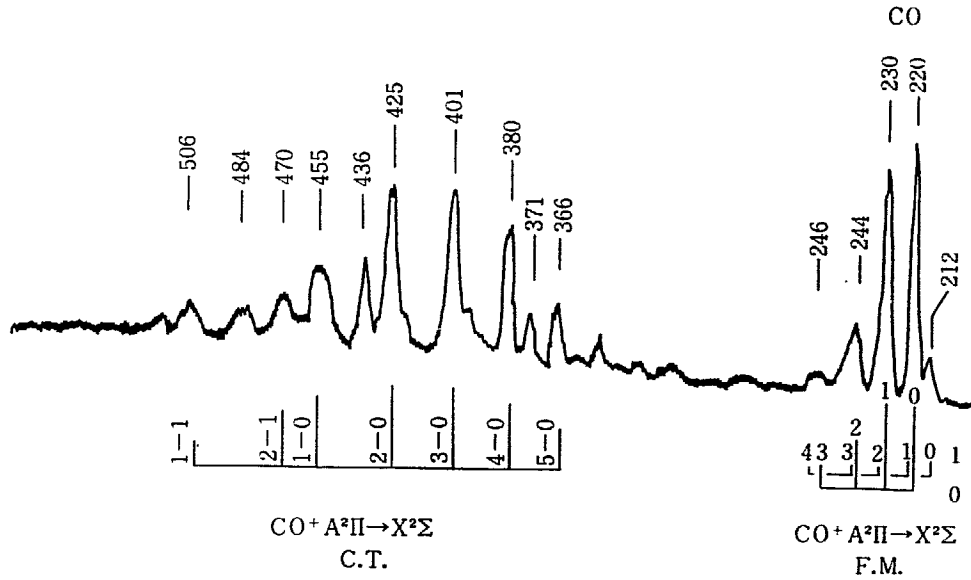


Fig. 4 Emission spectrum of carbon monoxide under electron impact.

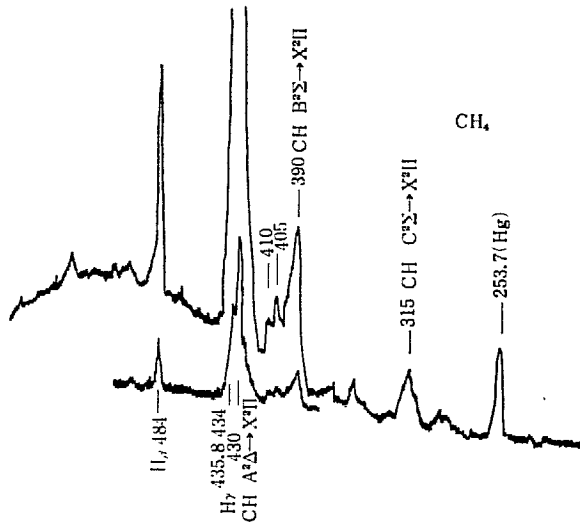


Fig. 5 Emission spectrum of methane under electron impact.

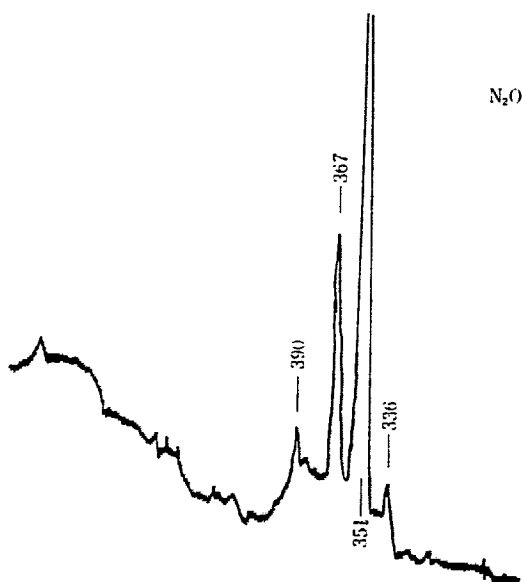


Fig. 6 Emission spectrum of nitrous oxide under electron impact.

が充分でないため、明らかな結果を得ることができなかった。

3.2 CO

Fig. 4 に CO の発光スペクトルを示した。スペクトルは大部分が CO^+ の Comet tail bands $\text{A}^2\Pi \rightarrow \text{X}^2\Sigma$ ((1, 1), (2, 1), (1, 0), (2, 0), (3, 0), (4, 0), (5, 0)) と First negative bands $\text{B}^2\Sigma \rightarrow \text{X}^2\Sigma$ ((1, 0), (1, 1), (1, 2), (1, 3), (1, 4), (0, 0), (0, 1), (0, 2), (0, 3)) から成っている。このスペクトルを ROTHE¹²⁾ らによって得られたスペクトルと比較すると Comet tail bands が観測された点は共通しているが、本実験で得られたスペクトルが CO の Herzberg bands と Angstrom bands がほとんどない点で異っている。(また ROTHE¹²⁾ は Pyrex glass の窓を使用しているため、 CO^+ の first negative bands は記録されていない。) CO^+ の発光強度が圧力の増加とともに飽和する傾向を示すが CO^* による bands は圧力のほぼ二次に比例して増加することが知られているので¹²⁾、この違いは両者の測定時の CO の圧力の違いによるものと考えられる。

3.3 CH₄

Fig. 5 に CH_4 の発光スペクトルを示した。ここで観測されたスペクトルには、 $\text{CH C}^2\Sigma \rightarrow \text{X}^2\Pi$ (315 nm), $\text{CH B}^2\Sigma \rightarrow \text{X}^2\Pi$ (390 nm), $\text{CH A}^2\Delta \rightarrow \text{X}^2\Pi$ (430 nm) の各 band と、H原子の Balmer 線 (H_β , H_γ) が現われた。このスペクトルは CARRÉ と DUFAY¹³⁾ らにより CH_4 を、プロント衝撃したときに見出された発光スペクトル、また SAWADA と KAMATA¹³⁾ らによって報告された CH_4 の電子衝撃発光スペクトルと同じ特徴を持っている。

3.4 N₂O

N_2O の発光スペクトルを Fig. 6 に示した。このスペ

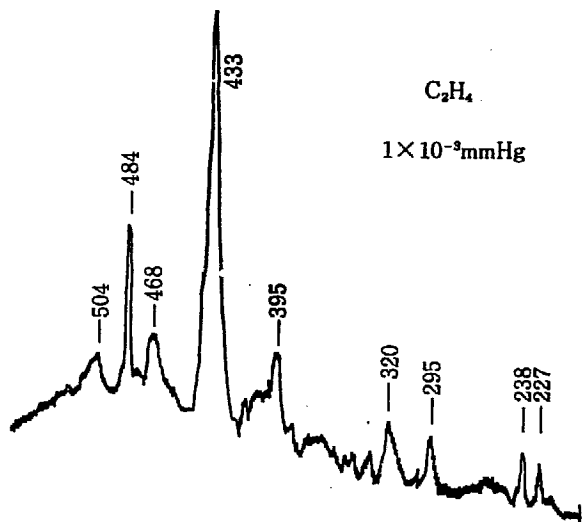


Fig. 7 Emission spectrum of ethylene under electron impact.

クトルは DAYTON⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽²⁰⁾らによって N_2O を電子衝撃することによって得られたスペクトルとよく似ている。彼らはこのスペクトルを $N_2O^+B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ の bands であると帰属している。

3.5 C_2H_4

C_2H_4 の発光スペクトルを Fig. 7 に示した。H の Balmer lines, H_β , H_γ , H_δ と CH の bands 以外に CH_4 の電子衝撃発光スペクトルには現われなかった bands が 227, 238, 295 nm 附近に現われた。 C_2H_4 の電子衝撃発光スペクトルについてはまだ報告がなく、これらが何によるものか現在のところ明らかでない。

3.6 NO

NO の発光スペクトルを Fig. 8 に示した。このスペクトルは N_2^+ の first negative bands がほとんどで NO

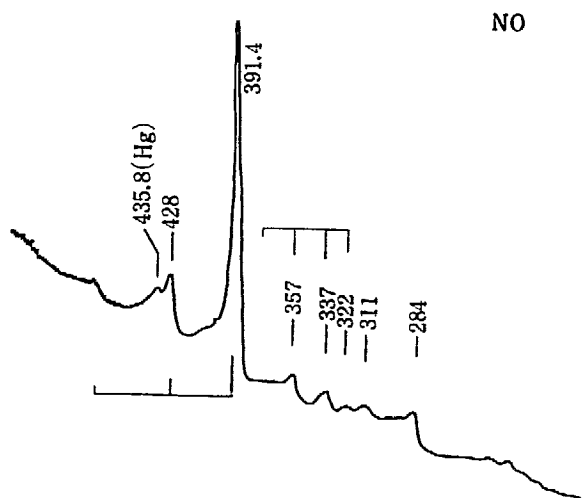


Fig. 8 Emission spectrum of nitrogen oxide under electron impact.

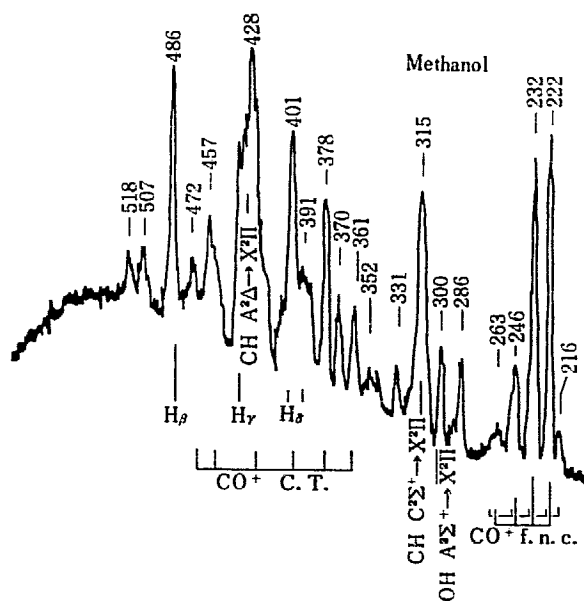


Fig. 9 Emission spectrum of methanol under electron impact.

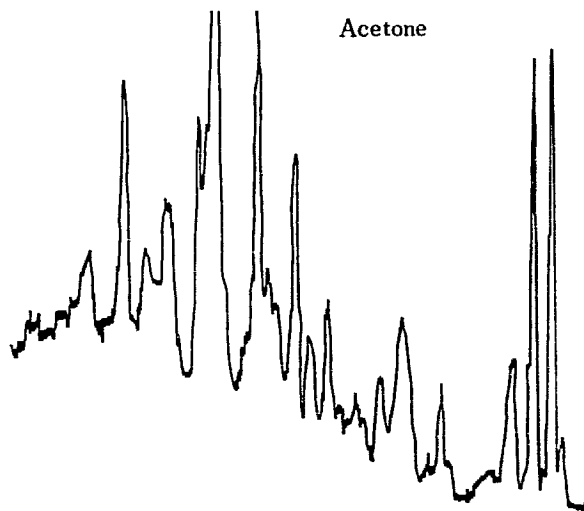


Fig. 10 Emission spectrum of acetone under electron impact.

が電子衝撃により分解してしまうことを示している。このスペクトルは, KOVAL⁽⁹⁾らによって得られたスペクトルと類似している。

3.7 メタノール等の含酸素有機化合物

メタノールの電子衝撃発光スペクトルを Fig. 9 に示した。スペクトルは CO の First negative bands, Comet tail bands, 水素の Balmer lines H_β , H_γ , H_δ lines, CH による bands から成っている。このスペクトルはエタノール, アセトン (Fig. 10), メチルエチルケトンの電子衝撃発光スペクトルと全く同じであること, およびスペクトル中の CO^+ の first negative bands の各 band の相対発光強度が CO について得られたそれと全く同じであることから, これらの含酸素有機化合物から電子衝撃または filament 上で熱分解によりまず基底状態にある CO

を生じ、これが電子衝撃により励起発光するものと考えられる。

4. ま と め

質量分析計のイオン源で種々の気体を電子衝撃した際の発光スペクトルの観測を行なった。これらのスペクトルは試料の熱分解、または電子衝撃により分解したと思われるH原子または二原子分子の発光スペクトルからなりすでに気体放電、電子衝撃、または電離層中等での気体の発光現象で観測されたスペクトルと定性的には同じであり、複雑な分子またはイオンの励起状態による発光を観測することはできなかった。この理由として、多原子分子またはイオンでは電子状態がかなり密接に存在しており、電子衝撃により電子的に励起されても、無輻射的に基底状態に遷移し、発光として観測されることが少い上に、さらに分解によって生じたフラグメントからの発光が強いために観測されなかったものと思われる。したがって今後これらの推定を確め、新発光種を捕えるためには、強力な差力な差動排気系等により二次的な励起種の発光を除くこと、測定感度を上げること、および測定波長領域を拡げることなどが必要である。

References

- 1) HATADA M. and HIROTA K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 599 (1965)
- 2) HIROTA K.: *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **89**, 327 (1968)
- 3) ROSENSTOCK H. M., *et al.*: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **38**, 667 (1952)
- 4) HIROTA K. *et al.*: *Mass Spectroscopy*, **17**, 653 (1969)
- 5) BECK D.: *Disc. Faraday Soc.*, **36**, 56 (1963)
- 6) NAKAI Y., *et al.*: JAERI 5018, 61 (1968)
- 7) YOUNG R. A. and ST. JOHN G. A.: *Advances in Chem. Ser.* **80**, 105 (1969)
- 8) CAMPBELL I. M. and THRUSH B. A.: *J. Phys.*, **B 2**, 32 (1969)
- 9) DINAN F. J., FRIDMANN S. and SHIRMANN P. J., *Advances in Chem. Ser.* **80**, 289 (1969)
- 10) KOVAL' A. G., HOPPE V. T. AND FOGEL' YA. M.: *Soviet Astronomy J.*, **10**, 165 (1965)
- 11) PETRIE S. L.: Technical Report CAL No. AG 2258-A-1 (1969)
- 12) ROTHE D. E. and McCAA D. J.: *ibid.* CAL No. 165 (1968)
- 13) BURNS D. J., SIMPSON F. R. and McCONKEY J. W.: *J. Phys.*, **B 2**, 52 (1969)
- 14) AARTS J. F. M. and DEHEER F. J.: *Chemical Physics Letters*, **4**, 116 (1969)
- 15) LATIMER I. D. and McCONKEY J. W.: *Proc. Phys. Soc.*, **86**, 745 (1965)
- 16) CONNOLLY J. G., EMELEUS K. G., LATIMER I. D. and McCONKEY J. W.: *Trans. Faraday Soc.*, **86**, 1575 (1965)
- 17) McCONKEY J. W. and SIMPSON F. R.: *J. Phys.* **B 2**, 923 (1969)
- 18) CARRE M. and DUFAY M.: *C. R. Acad. Sci. Paris.* **B 265**, 259 (1967)
- 19) SAWADA T. and KAMADA H.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 325 (1970)
- 20) DAYTON I. E., DALBY F. W. and BENNETT R. G.: *J. Chem. Phys.*, **33**, 179 (1960)

2. γ 線照射したピリジン-シリカゲル系の ESR

永井士郎・大西俊一・仁田 勇

ESR Study of γ -Irradiated Pyridine-Silica Gel System

Siro NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA

γ -irradiated pyridine-silica gel system was investigated by ESR. It was shown by use of pyridine- d_5 and deuterated silica gel that at least three kinds of radicals were produced; protonated pyridine anion $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{H}^-$, α -pyridyl $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^\bullet$ and new species which have not been reported. The ESR spectra of these new species were also observed from γ -irradiated pyridine- d_5 - D_2O system and have a characteristic feature that the hyperfine coupling constants of nitrogen nucleus are very large. These spectra were tentatively assigned to pyridine cation $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^\bullet$ having different environments.

1. 序 言

われわれは、シリカゲルに吸着した物質に対する照射効果の研究として、今までに、ベンゼンとそのメチル誘導体¹⁾、ヨードベンゼン²⁾、アンモニア³⁾、ビニルモノマー⁴⁾などについて、照射後観測される ESR スペクトルから、生成ラジカルの構造と熱安定性を検討してきた。

この報告では、ピリジン-シリカゲル系の γ 線照射で生成するラジカルを、ピリジンおよびピリジン-水系から観測されるスペクトルなどと比較検討した結果をのべる。

ピリジン-シリカゲル系から生成するラジカルを検討することは、ベンゼン-シリカゲル系との比較の意味でも興味がある。後者の系からは、ベンゼンのカチオンラジカルが安定に観測され¹⁾、ピリジンの場合にも、シリカゲルを利用することによって今まで観測されていないピリジンカチオンを捕捉できるかどうか検討することも、本研究の目的の一つである。また、ピリジンの γ 線照射で生成するラジカルについては、ようやく最近になってその構造が明らかにされた⁵⁾が、ピリジンから生成する種々のラジカルの構造には論争もあり⁶⁾、問題点が多いように思われる。

2. 実験方法

シリカゲルは、Mallinckrodt 社製 100 メッシュを用いた。この熱処理および重水素化の方法は、前報³⁾と同じである。ピリジンおよびピリジン- d_5 は Merck 社製を用いた。吸着試料の調製法も前報と同様である。 γ 線照射は、 -196°C で、 ^{60}Co を用いて線量率 1.2×10^6 R/hr で、吸着試料は全て 0.6×10^6 R、ピリジンおよびピリジン-水系は 3.6×10^6 R 照射した。ESR 測定は Varian V-4500 スペクトロメーターを用いて -196°C で、また昇温装置により -170°C から -50°C まで測定した。

3. 実験結果と考察

ピリジンの吸着量が 5.0×10^{-5} mol/gr 以下の試料からは、シリカゲルからのシグナルが優勢に観測され、モノレイヤー以上の吸着量になると、ピリジン固体からのスペクトルと類似する。したがって、吸着量は $\sim 10^{-5}$ mol/gr からモノレイヤー量までを対象とした。ピリジン-シリカゲル系から観測した代表的なスペクトルを Fig. 1(a) および (b) に示した。これらのスペクトルは非常

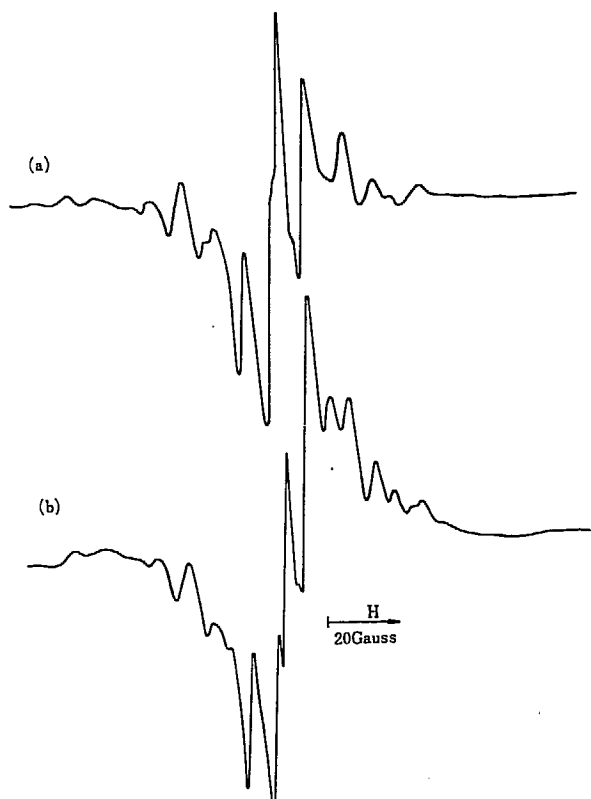


Fig. 1 ESR spectra of γ -irradiated pyridine-silica gel at -196°C , pyridine content: (a) 3.7×10^{-5} mol/gr, (b) 1.1×10^{-4} mol/gr.

に複雑であるため、ピリジン- d_5 -重水素化シリカゲル (以下 DS と略記) 系を重点に検討することにした。

3.1 吸着量によるスペクトル変化

ピリジン- d_5 (Pyd₅)-DS系から観測した吸着量によるスペクトル変化の一部を Fig. 2 (a) および (b) に示した。(a) のスペクトルは、かなり広い吸着量範囲の試料から観測されるものでみかけ上5本線であるが、後に述べる温度変化の実験からこのスペクトルには2種のラジカルが寄与しており、それぞれ、12 Gauss の3重線 (スペクトル P と名づける)、25 Gauss の3重線 (スペクトル Q₁) である。吸着量がモノレイヤー以上になると、ほぼ 30 Gauss の3重線 (スペクトル Q₂) が観測され、モノレイヤーに近い吸着量をもつ試料からは、25 Gauss の3重線 (Q₁) と 30 Gauss の3重線 (Q₂) および 12 Gauss の3重線 (P) が観測される。

スペクトル (a) を、スペクトロメーターの感度を上げて記録すると、Fig. 3 に示したように、スペクトルの中央から ± 300 Gauss にわたって、異方性のある弱い吸収 (R₁, R₂) が認められる。これらの吸収に重なって D 原子のスペクトルも表われている。

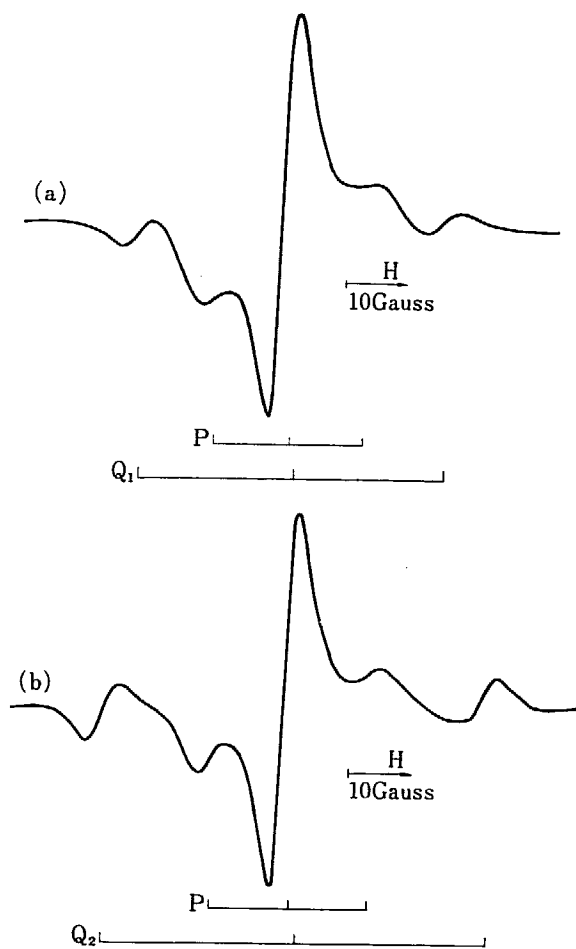


Fig. 2 ESR spectra of γ -irradiated pyridine- d_5 -deuterated silica gel at -196°C , pyridine- d_5 content: (a) 2.3×10^{-4} mol/gr, (b) 2.4×10^{-3} mol/gr.

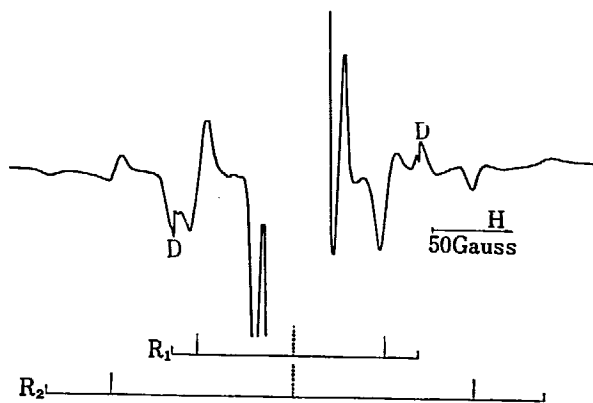


Fig. 3 ESR spectrum of γ -irradiated pyridine- d_5 -deuterated silica gel measured at high gain at -196°C .

3.2 スペクトルの温度変化

Fig. 2 (a) のスペクトルの温度変化を Fig. 4 に示した。 -196°C では試料を長時間保存してもスペクトルは安定に観測される。試料温度が -160°C 付近になるとラジカル濃度の減少がみられ、スペクトル Q₁ が decay する。 -140°C では、Q₁ が全く消失して P だけのスペクトル

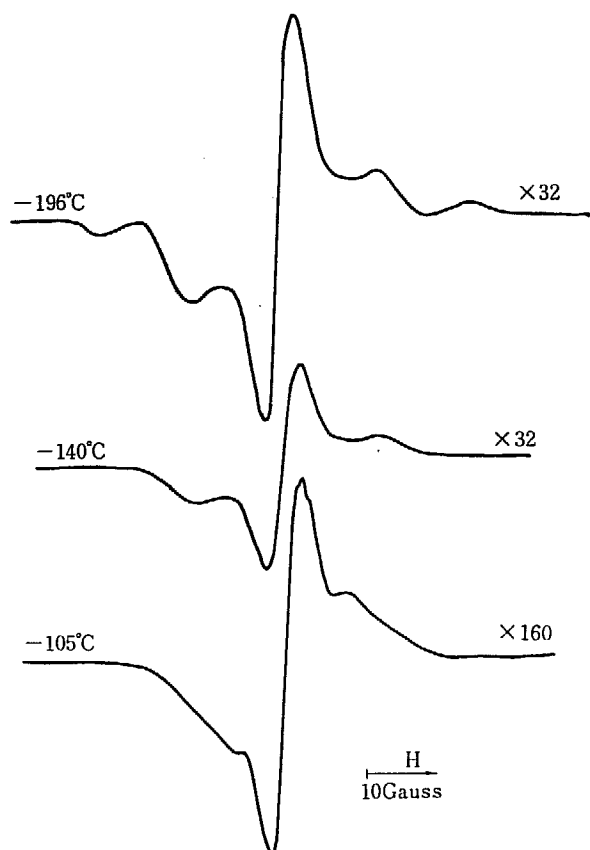


Fig. 4 Change of ESR spectrum of γ -irradiated pyridine- d_5 -deuterated silica gel.

である。この段階で、スペクトル R_1, R_2 は -196°C とほぼ同じ強度で観測できる。試料温度がさらに高くなって -100°C 付近になると、スペクトル P は次第に変化して 8.0 Gauss の 3 重線 (スペクトル X) が残り、 R_1, R_2 も消失する。スペクトル X は -50°C 付近まで観測できる。

以上の温度変化はいずれも不可逆であり、アンモニア-シリカゲル系でみられた挙動⁹⁾と異なって、温度上昇によってラジカルの消失および構造変化が起こっていることは明らかである。

3.3 マトリックスによるスペクトルの相異

上に述べたように Pyd₅-DS 系の γ 線照射では、数種類のラジカルによるスペクトル P, Q₁, Q₂, R₁, R₂, X が観測される。これらのラジカルの構造を決定するため、2, 3 のマトリックスについて γ 線照射後に観測されるスペクトルを検討した。

まず、重水素化しないシリカゲル (S) 上の ESR スペクトルを Fig. 5 に示した。このスペクトルで 25 Gauss の 3 重線は、スペクトル Q₁ と同じであるが、DS 上でみられたスペクトル P は複雑になっている。このことは P を与えるラジカルは、Pyd₅ と、シリカゲルから生成する H, あるいは D 原子との反応で生成したものか、あるいは、シリカゲルと強い相互作用をもつ構造のラジカ

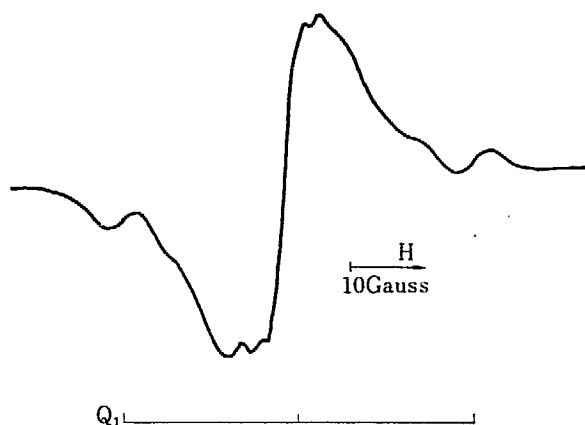


Fig. 5 ESR spectrum of γ -irradiated pyridine- d_5 -silica gel at -196°C .

ルであることを示している。また、この Pyd₅-S 系からも、DS 上のスペクトル R_1, R_2 と全く同じスペクトルが観測され、したがって、この R_1, R_2 は Pyd₅ 単独から生成したラジカルによるもので、スペクトル P のサテライト線でないことが明らかである。また、この系からは D 原子が観測できないことから、DS 上でみられた D 原子は、シリカゲルから生成して安定化されたものであることが分かる。

高温 ($\sim 850^\circ\text{C}$) で処理したシリカゲルを用いると、シリカゲルからのシグナルと共に、約 30 Gauss の 3 重線が観測され、前に述べたスペクトル Q₂ と同じである。このスペクトルは dark 中では安定に観測されるが、可視光存在下ではシリカゲルのシグナルと共に徐々に decay する。スペクトルの中央部はシリカゲルからのスペクトルが強いためはっきりしない。

次に、Pyd₅-D₂O 系を γ 線照射すると、DS 上のスペクトルに非常に類似したシグナル (Fig. 6) が観測できる。すなわち、スペクトルは、スペクトル P, 26.7 Gauss の 3 重線 (Q₃) と R_1, R_2 の重なりで、Pyd₅ の濃度が低いときには OD ラジカルの寄与が大になる。スペクトル Q₃ は、DS 上の Q₁ より約 2 Gauss 大きい。Pyd₅-CH₃OD 系からのスペクトルは、D₂O 中のものとはほぼ同じである。

Pyd₅ 多結晶試料の γ 線照射で観測されるスペクトルには、スペクトル P の存在は認められず、30 Gauss の 3 重線で、前に述べた Q₂ と同じである。このスペクトルには ¹³C によるサテライト線が付ずいて観測され、

SYMONS ら⁹⁾はこの解析から 2-ピリジルラジカル C1=CC=CN=C1 に同定した。

3.4 各スペクトルの同定

まず、スペクトル P はシリカゲル上および D₂O 中で優勢に観測され、マトリックス中に OH あるいは OD が存在しないときには観測できない。また、DS 上と S 上

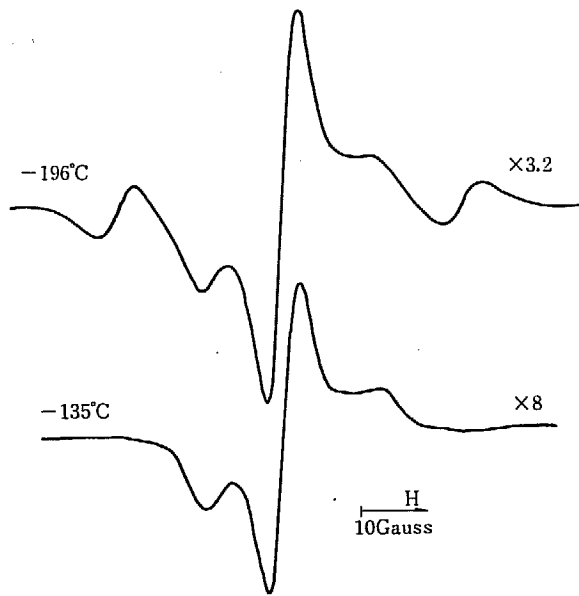


Fig. 6 ESR spectra of γ -irradiated pyridine- d_5 - D_2O

でスペクトルが異なることから, CHACHATY²⁾がアルコールマトリックス中で観測し, 同定した $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{H}$ ラジカルとしてよいと考えられる. CHACHATY によれば, このラジカルにおける N 核の hf 結合定数は, $a_{\parallel}^N = 14.5$ Gauss および $a_{\perp}^N = 2.2$ Gauss であり, スペクトル P の分離 12 Gauss はこの平行成分の値とほぼ等しい.

次に, 低温でのみ観測されるスペクトル Q_1 および Q_2 は D_2O 中の Q_3 とともに, 2-ピリジルラジカルに同定される. この同定は,

(i) Q_1 に伴うと考えられる ^{13}C によるサテライト線の一部分が, スペクトル R_1, R_2 に重なって観測される.

(ii) これらのスペクトルは, いずれも 25~30 Gauss の 3 重線で, a^N の値はマトリックスの影響を敏感に反映する³⁾.

ことから確かと思われる. なお, スペクトル Q についてマトリックスを 3 重線の分離の大きさの順に並べると,

多結晶ピリジンおよび

500°C 処理シリカゲル > 850°C 処理シリカゲル
(吸着量モノレイヤー以上)

> 重水 > 500°C 処理シリカゲル

(吸着量 $\sim 10^{-4}$ mol/gr)

となる.

次に, スペクトル R_1, R_2 について述べる. これらのスペクトルは前にも述べたように, DS 上, S 上および D_2O 中で観測され, -100°C 付近でスペクトル P と共に消失するが, シリカゲルの重水素置換の影響を受けないので, スペクトル P に付随するものではない. また, Q に伴う ^{13}C サテライトとはその形および強度において全く異なり, 今までに観測されていないラジカルのスペクトルと考えられる.

スペクトルの中央 ($g=2.004$) から測定した吸収線の

位置は,

$$R_1 \begin{pmatrix} \pm 58.7 \text{ Gauss} \\ \pm 77.0 \text{ Gauss} \end{pmatrix} \quad R_2 \begin{pmatrix} \pm 114.8 \text{ Gauss} \\ \pm 150.3 \text{ Gauss} \end{pmatrix}$$

であり, それぞれが軸対称スペクトルの特徴をもっている. いま, スペクトルの中央部を単一線と考え, スペクトルがすべて N 核による軸対称性の hf 結合定数によるものと考えれば解釈可能である (Fig. 3). ここで ESR パラメーターとして

$$R_1: g=2.004$$

$$a_{\perp}^N = 58.7 \text{ Gauss}, a_{\parallel}^N = 77.0 \text{ Gauss}$$

$$(a_{\text{iso}}^N = 64.8 \text{ Gauss})$$

$$R_2: g=2.004$$

$$a_{\perp}^N = 114.8 \text{ Gauss}, a_{\parallel}^N = 150.3 \text{ Gauss}$$

$$(a_{\text{iso}}^N = 126.6 \text{ Gauss})$$

が得られる. これらのスペクトルを与えるラジカルとして, 2種の吸着サイトの異なる σ 型ピリジンカチオンラジカル

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+$ を考えれば, a^N の大きさは妥当である. すなわち, ピリジンカチオンラジカルの対電子軌道は S 性が高く, このラジカルの a^N は 100~200 Gauss 程度に大きいことが予想される. また, Extended Hückel 法による計算値³⁾ は 52.5 Gauss である.

4. 結 論

ピリジン-シリカゲル系を γ 線照射すると, 少なくとも 3 種類のラジカルが生成することが認められた. シリカゲル上で優勢に観測される ESR スペクトルは,

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{H}$ ラジカルによるもので, 2-ピリジルラジカルも生成する. 2-ピリジルラジカルにおける N 核の hf 結合定数は 25.0 Gauss でピリジン多結晶中における値より約 20% 小さい. 以上のほかに, a^N の大きいスペクトルが観測され, ピリジンカチオンラジカルとすれば解釈可能であることを示した. ピリジン-シリカゲル系から観測される ESR スペクトルは, ピリジン-水系からのものと非常によく類似している. これはアンモニア-シリカゲル系でもみられ³⁾, シリカゲルに対するアンモニアおよびピリジンの活性点がいずれも N 原子であり, これがシリカゲル上の OH あるいは $-\text{O}-$ と相互作用するためであろうと考えられる.

References

- 1) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: JAERI 5018, 45 (1968), JAERI 5022, 1 (1969)
- 2) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: *J. Phys. Chem.*, 73, 2438 (1969)
- 3) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: JAERI 5022,

- 6 (1969)
- 4) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: JAERI 5018, 51 (1968)
- 5) BOWER H. J., McRAE J. A. and SYMONS M. C. R.: *J. Chem. Soc.*, 2696 (1968)
- 6) TSUJI K., TAZUKE S., HAYASHI K. and OKAMURA S.: *J. Phys. Chem.*, 73, 2345 (1969)
- 7) CHACHATY C.: *J. Chim. Phys.*, 64, 608 (1967), *Compt. rend. C* 264, 1421 (1967)
- 8) CRAMER R. E. and DRAGO R. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4790 (1968)

3. シリカゲルに吸着したラジカルの熱安定性と運動状態について

永井士郎・大西俊一・仁田 勇

Stability and Motion of Some Radicals on Silica Gel

Sirō NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA

Qualitative conclusion was drawn from the temperature dependences of the ESR spectra as to the thermal stability and motion of some radicals on silica gel. At -196°C , the ESR spectra were stable and showed the restricted rotation of radicals on the surface. The decay of radicals and/or radical reaction occurred at about -170°C . Above -90°C , hyperfine anisotropies, anomalous line widths or line asymmetries were disappeared, and this fact shows that the radicals become free to rotate on the surface.

1. 序 言

われわれは、今までに種々の有機化合物をシリカゲルに吸着させ、低温で γ 線照射して生成するラジカルをESRで観測してきた^{1)~5)}。このうちにはそれぞれの有機化合物を単独で、および種々のマトリックス中で照射しても観測できない特異なラジカルの生成がみられることもあった^{1), 2)}。しかし、いずれの場合でも、 -196°C におけるESRスペクトルは、シリカゲル表面との相互作用により、生成ラジカルの運動が束縛されていることを示唆するものであった。さらに、このようなESRスペクトルは測定温度によって異なり、この変化は、ラジカルの構造変化とラジカルの運動状態の変化に帰すことができた。

一般に、ラジカルの熱安定性はいうまでもなく、ラジカルの運動状態は、ESRの手段によって多くの知見が得られる。すなわち、 g 値および hf 結合定数の異方性はどのようなラジカル種にも多少とも存在するものであり、ラジカルの運動状態は、これらの異方性を通してESRスペクトルに反映される。このような観点から今まで検討してきた種々のラジカルについて、シリカゲル上の熱安定性と運動状態に注目して検討した結果を述べる。

2. 実験方法

シリカゲルはMallinckrodt社製100メッシュを、主として $500\sim 550^{\circ}\text{C}$ で熱処理して用いた。また、 200°C 、 350°C および 850°C で処理したものも用いた。吸着試料の調製法、 γ 線照射およびESR測定法は前報⁶⁾に述べた。

3. 実験結果と考察

3.1 ベンゼンモノマーカチオンおよびダイマーカチオン

シリカゲルに吸着したベンゼンおよびメチルベンゼンを γ 線照射すると、それぞれに対応するモノマーカチオンが生成すること、および、ベンゼン、トルエン、*p*-キシレンの吸着試料からは、それらのダイマーカチオンも生成することは前に報告した¹⁾。ダイマーカチオンは、モノマーカチオンとモノマー分子との反応により生成すると考えられ、この反応は、 -150°C 付近で吸着分子あるいは吸着ラジカルがモバイルになることに帰すること

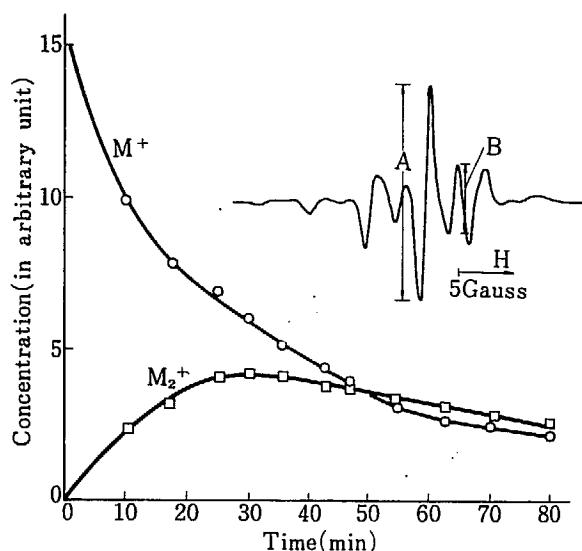


Fig. 1 Change of concentrations of benzene monomer cation (M^+) and the dimer cation (M_2^+) vs. storage times at -155°C . Concentrations of M_2^+ were obtained from the peak height B shown in the figure and those of M^+ from A-(924/792)B.

ができた⁶⁾. この反応で生成するダイマーカチオン(M_2^+)および減少するモノマーカチオン(M^+)の濃度変化をベンゼンについて Fig. 1 に示した. この図から, M^+ の減少と, M_2^+ の生成はよく対応することが分かり, また, 生成する M_2^+ も M^+ と同じように -155°C で decay がみられることを示している.

-196°C における M^+ のスペクトルは非対称なものであり, 軸対称回転により hf 結合定数の異方性が表われたものと解釈されている⁷⁾. この異方性スペクトルが, 温度の上昇によって消失するかどうかを検討することは, M^+ の運動状態の熱的変化を知る上に重要である. このためには, M^+ を広い温度範囲で観測することが必要であり, この目的で吸着量を非常に低く ($\sim 10^{-6}$ mol/gr) する方法と, シリカゲルの熱処理温度を低く ($\sim 200^\circ\text{C}$) する方法によって試料を作製し, M^+ の温度変化を測定した. その結果, これらの方法を用いても, $M^+ \rightarrow M_2^+$ の反応を抑えることができないことが分かった. しかしながら, N_2O -Benzene 混合ガス吸着系からは, -70°C 付近まで M^+ を単独で観測することができ⁸⁾, -90°C におけるスペクトルには, -196°C でみられた異方性が消失している. このことは -90°C 付近で M^+ の運動が自

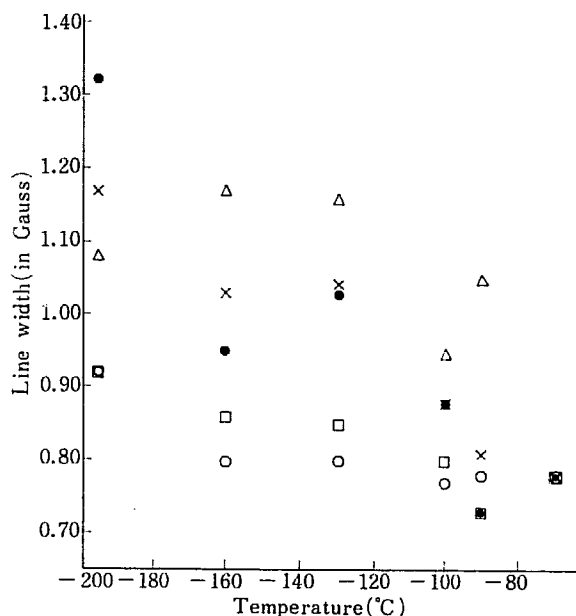


Fig. 2 Change of hf line widths in benzene dimer cation spectrum with temperature.

Δ ; $M_1=2$, \times ; 1, \circ ; 0, \square ; -1, \bullet ; -2

由回転になることを示している.

-196°C における M_2^+ のスペクトルは, M^+ のものほど顕著ではないが, 13本の hf 線の線幅が異なり, M_1 の絶対値が大きいほど幅が広い. 中央の5本の hf 線について種々の温度における線幅を Fig. 2 に示した. 線幅の非対称性は温度の上昇によって小さくなり, -70°C 付近ではすべての線幅がほとんど等しくなる. したがって, 低温ではやはり束縛回転の状態にあるものと考えられるが, スペクトルにはっきりその影響が表われないのは, 明らかに, もともと g 値の異方性と hf 結合定数が小さい ($a^H=2.2$ Gauss) ためである.

3.2 NH_2 ラジカル

シリカゲルに吸着した NH_2 ラジカルは, -196°C では線幅異常の著しい ESR スペクトルを与える. この線幅異常は, シリカゲル上で NH_2 ラジカルが軸対称回転状態にあり, その速度が 2.8×10^7 c/s 以下であるとすれば説明可能であることを示した⁹⁾.

-90°C におけるスペクトルは線幅異常が消失して, アンモニアマトリックス中の NH_2 ラジカルのスペクト

TABLE I NH_2 radicals on silica gel

		Silica gel (-196°C)	KNH_2SO_3 ⁹⁾ (-196°C)	Silica gel (-90°C)	NH_3 (-196°C)
$^{14}\text{NH}_2$	a^N	33.4, 0	13.3 (38.3, 1.4, 0.2)	19.5	15.7
	a^H	25.7, 22.8	27.3 (31.4, 25.5)	25.0	22.8
$^{15}\text{NH}_2$	a^N	47.9, 0	18.6 (53.5, 2.0, 0.3)	22.6	22.0
	a^H	25.0, 23.0		22.6	21.4

ルと非常によく類似している。この $-196^{\circ}\text{C} \sim -90^{\circ}\text{C}$ のスペクトルの温度変化は、ラジカル濃度が減少することを除いて可逆であり、スペクトル変化が温度による運動状態の相異によることは明らかである。2つの温度 -196°C と -90°C における a^H と a^N の値を、 KNH_2SO_3 単結晶⁹⁾ および NH_3 マトリックス中のデータと比較して TABLE 1. に示した。この表からも異方性の大きい a^N

が温度の上昇によって平均化されることが分かる。

3.3 メチルラジカル

シリカゲル上のメチルラジカルの decay curve を Fig. 3 に示した。また、4本の hf 線の温度変化を Fig. 4 に示した。いずれも複雑な様相を呈しており、運動状態の議論は困難である。しかしながら、藤本ら¹⁰⁾はパイコールガラスに吸着したメチルラジカルについて、 $-196^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で H, D および ^{13}C の hf 結合定

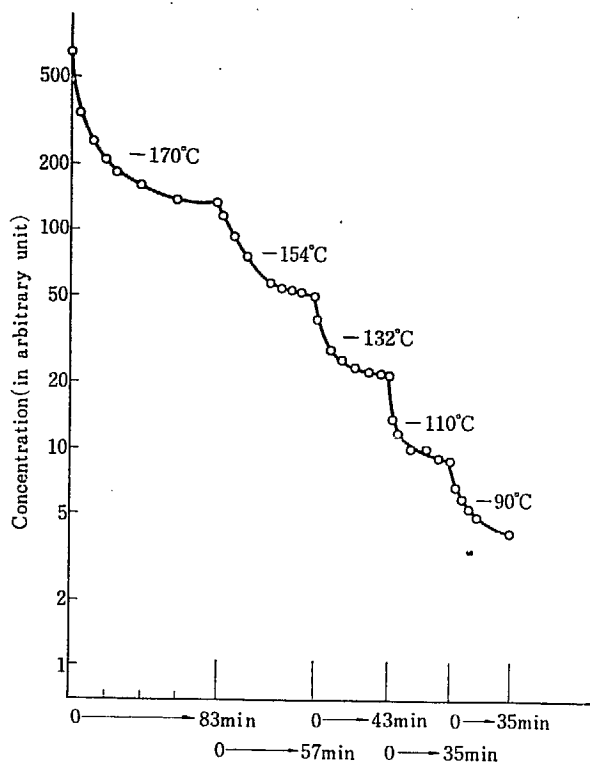


Fig. 3 Decay of methyl radical at various temperatures.

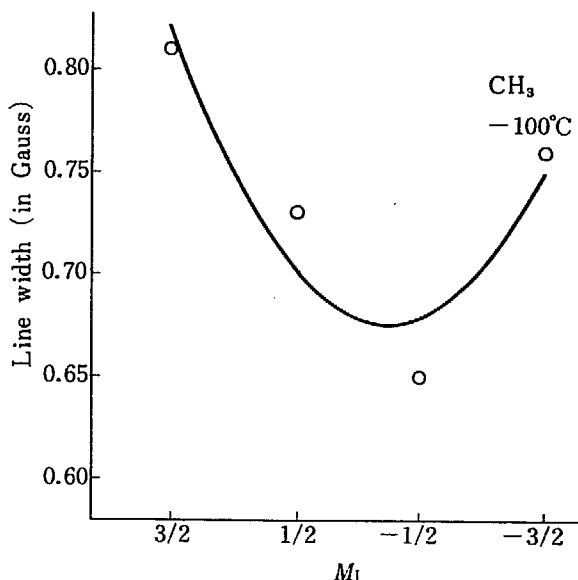


Fig. 5 M_1 dependence of hf line widths in methyl radical spectrum at -100°C .

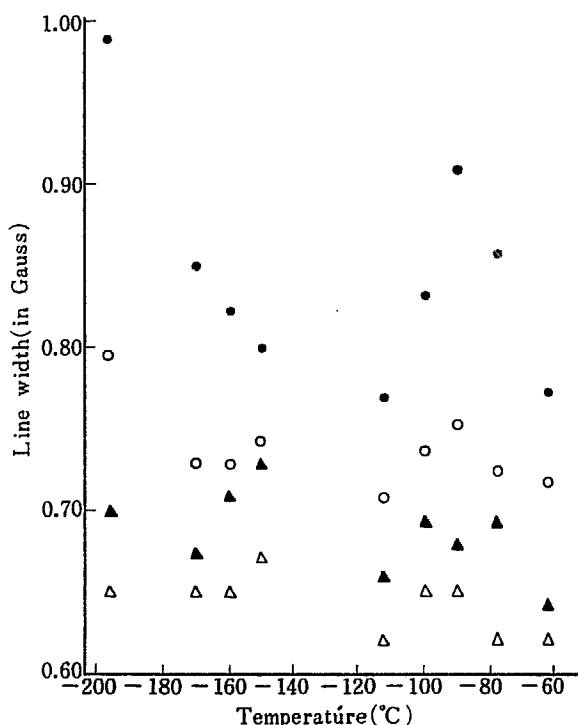


Fig. 4 Change of hf line widths in methyl radical spectrum with temperature.

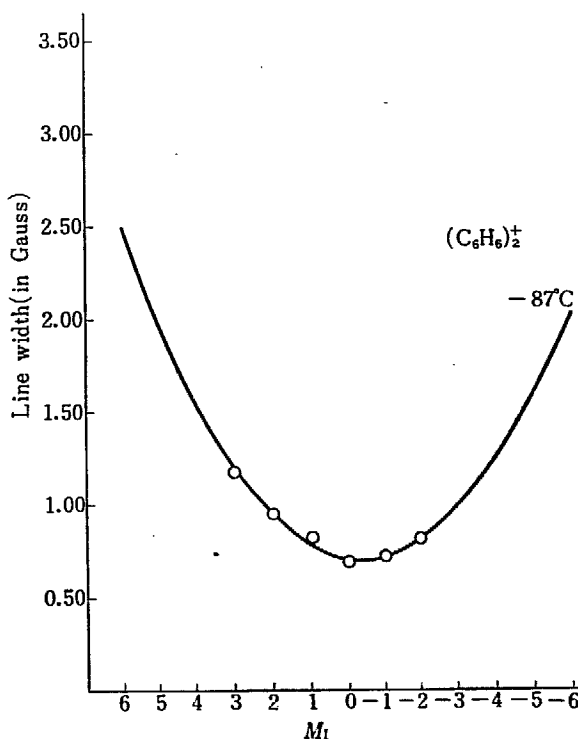


Fig. 6 M_1 dependence of hf line widths in benzene dimer cation spectrum at -87°C .

数および線幅の変化を観測して、 -128°C 以下では3回対称軸のまわりの回転だけ許されるとしている。彼らの結論は、低温では束縛回転であると考えられるわれわれの立場を支持するものである。

3.4 シリカゲル上の自由回転相関時間

GARDNER ら¹¹⁾は KIVELSON¹²⁾, FREED & FRAENKEL¹³⁾ の理論を用いて、シリカゲルに吸着したメチルラジカルの -196°C における回転相関時間の算出を試み、 5.0×10^{-8} sec の値を得ている。しかしながら、KIVELSON らの理論は、溶液中におけるラジカルの自由回転運動に適用されるべきものであり、シリカゲル上のメチルラジカルに適用することは、ラジカルの運動が isotropic であるという保証がない限り、矛盾するものである。われわれが検討してきた、シリカゲルに吸着したラジカルの低温における ESR スペクトルは、いずれも束縛回転を示唆するものであり、また、自由回転状態は -90°C 以上の温度で可能になる。したがって、 -90°C 付近の温度では KIVELSON らの理論から回転相関時間を求めることが許される。メチルラジカルについて、4本の hf 線の線幅をプロットし (Fig. 5), GARDNER らと同じ計算を行なうと、 -100°C における回転相関時間として

$$\tau_c = 3.3 \times 10^{-8} \text{ sec}$$

が得られる。また、ベンゼンダイマーカチオンについても同じ方法 (Fig. 6) を用い、 $b = 1.0 \times 10^8$ c/s とすれば、 -87°C で

$$\tau_c = 6.0 \times 10^{-7} \text{ sec}$$

が得られる。

4. 結 論

シリカゲルに吸着した種々のラジカルの熱安定性と運動状態について定性的な結論をまとめると、

(1) -196°C では生成ラジカルは安定で、長時間保存しても変化しない。この温度での ESR スペクトルは、いずれも束縛回転による異方性あるいは線幅異常を示し

ている。

(2) $-170^{\circ}\text{C} \sim -150^{\circ}\text{C}$ 付近の温度では、ラジカル濃度の減少およびラジカルの構造変化がみられるが、スペクトルはやはり束縛回転によるものである。この温度でラジカル濃度が減少するのはラジカル種によるのではなく、シリカゲル表面の特性と考えられる。すなわち、 $-170^{\circ}\text{C} \sim -150^{\circ}\text{C}$ で吸着分子がシリカゲル表面上でモバイルになることによるもので、この温度は局在性膜から非局在性膜への転移温度¹⁴⁾と考えられる。

(3) -90°C 付近で観測される ESR スペクトルは、ラジカルの自由回転によるものである。これ以上の温度ではラジカルの decay は速く、 -50°C ではほとんど観測できない。

ただし、上に述べた結論の記述には2つの重要なパラメーターが必要である。すなわち、その一つはシリカゲルの熱処理温度であり、この温度が高い ($\sim 850^{\circ}\text{C}$) と、 -196°C でもラジカル濃度の減少がみられる。また、吸着量は $\theta < 1$ なることが前提である。

References

- 1) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: JAERI 5018, 45 (1968), JAERI 5022, 1 (1969)
- 2) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: *J. Phys. Chem.*, **73**, 2438 (1969)
- 3) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: JAERI 5018, 51 (1968)
- 4) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: JAERI 5022, 6 (1969)
- 5) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: the previous report
- 6) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: to be published
- 7) EDLUND O., KINELL P.-O., LUND A. and SHIMIZU A.: *Adv. Chem. Series* **82**, 311 (1968)
- 8) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: unpublished data
- 9) MORTON J.R. and SMITH D.R.: *Can. J. Chem.*, **44**, 1951 (1966)
- 10) GARBUTT G.B., GESSER H.D. and FUJIMOTO M.: *J. Chem. Phys.*, **48**, 4605 (1968)
- 11) GARDNER C.L. and CASER E.J.: *Can. J. Chem.*, **46**, 207 (1968)
- 12) KIVELSON D.: *J. Chem. Phys.*, **33**, 1094 (1960)
- 13) FREED J.H. and FRAENKEL G.K.: *J. Chem. Phys.*, **39**, 326 (1963)
- 14) HILL T.L.: *J. Chem. Phys.*, **14**, 441 (1946)

4. 放射線重合により得られるポリ酢酸 ビニルエマルジョンの安定性

第1報 カチオン界面活性剤を用いた場合

大段康治*・神山秀雄・岡村誠三

On The Stability of Polyvinyl Acetate Emulsions Produced by Radiation-Induced Polymerization

1. Emulsions stabilized with the cationic surfactant

Koji OHDAN*, Hideo KAMIYAMA and Seizo OKAMURA

The process of particle formation and the stability of polyvinyl acetate (PVAc) emulsions prepared in the presence of cetyl trimethylammonium chloride (CTMAC) as cationic surfactant by γ -ray induced polymerization were studied mainly by turbidity measurement.

The PVAc emulsions produced from the dilute (1g/100ml) aqueous vinyl acetate solution were compared with those prepared in the presence of sodium dodecyl sulfate as an anionic surfactant and with emulsions obtained by polymerization induced by chemical initiators such as potassium persulfate (KPS).

1. ま え が き

著者らは先に¹⁾カチオン界面活性剤を分散剤として用い、放射線重合により作成したポリ酢酸ビニル (PVAc) エマルジョンあるいはポリアクリル酸メチルエマルジョンについて種々の性質の観察を行ない、その結果、このようにして作成されたエマルジョンは、従来一般的に用いられてきた製造方法、すなわち、アニオン界面活性剤あるいは非イオン界面活性剤を用い、過硫酸塩などを重合開始剤として重合させて得られるものと比較して、いろいろな意味での安定性にとくに劣点のないこと、少なくともカチオン性のエマルジョンを得る方法としては、過酸化水素を重合開始剤とする方法よりもすぐれていることを見出した。

今回の研究では酢酸ビニル (VAc) のみを対象として、放射線重合により得られるカチオン性エマルジョンの安定性についての詳細な検討を行なうこととし、そのため、主として生成エマルジョンの濁度を測定する方法に電子顕微鏡法を併用して、エマルジョンの粒子径についての考察を加え、また異なる条件で作成したエマルジョンとの比較も行なって、放射線重合によるカチオン性 PVAc エマルジョンが安定性に関してすぐれたものであることを重ねて明からにした。

2. 実験方法

VAc モノマーは試薬を繰返し2回の蒸留により精製したものを、蒸留水にこの精製モノマーを所定の割合に配合した。なお、VAc は水の存在により加水分解される傾向があり、とくに VAc 濃度の低いときにはこれが著しくて重合速度に影響を与えるので、試料溶液調

* 関西ペイント(株)
Kansai Paint Co., Ltd.

製はなるべく重合の直前に行なうようにし、必要に応じ重合反応に移すまでの間、凍結状態で保存するようにした。

カチオン界面活性剤としてはセチルトリメチルアンモニウムクロリド (CTMAC) のみを用い、試薬として入手したものをベンゼンから1回再結晶して使用した。その他の試薬すなわちアニオン界面活性剤ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)、過硫酸カリ (KPS)、過酸化水素 (H_2O_2) などは、試薬として入手したものをそのまま用いた。

反応容器としては外径 22 mm、長さ約 100 mm のガラスアンプルを用い、これに 20 ml の試料液を入れ、とくに記す場合の他は、溶存酸素を追い出すため、減圧下で凍結、融解を3回繰返して脱気し、最後に 10^{-4} mmHg の減圧下で密封した。

放射線重合には 2000 Ci の ^{60}Co からの γ 線を用い、VAc 濃度が 1 g/100 ml の均一水溶液から重合を行なわせた場合には、線量率が約 9×10^3 R/hr の位置で試料アンプルを恒温水槽中に浸して静置し、側面から γ 線を照射した。

VAc 濃度をこれよりも大きくし溶解度を越え、不均一系となるような配合で重合を行なわせる場合には、反応中たえずかきまぜを行なっていなければ様なエマルジョンが得られない。そのため、封管とした試料アンプルを回転装置の円板上に並べて固定し、その回転軸が線源の方に向くようにして回転円板全体を恒温水槽に浸して 40~60 rpm で回転しながら γ 線を照射した。 γ 線の線量率は回転円板上の高さによってある程度の範囲の分布を持っているが、平均して約 1.0×10^4 R/hr であった。なお、重合開始剤により重合させる実験でも、Phase Ratio (VAc/ H_2O) の大きい場合には同じ回転装置を用いた。

反応温度は放射線重合の場合はすべて $30^\circ C$ 、重合開始剤による場合はとくに記す他は $40^\circ C$ とした。

反応時間はとくに記す場合を除いて 120 分とした。

重合率の測定は生成したエマルジョンの一部(場合によっては全部)をとり、硫酸ナトリウム水溶液を加えて凝析し、濾過、水洗ののち、室温で減圧乾燥したものを秤量して求めた。

濁度の測定には、400 m μ における測定が可能となるまで蒸留水でうすめた試料エマルジョンを被検液とし、Beckman DU 型分光光度計(東芝ベックマン K. K.)により、液層の厚さ 1 cm で測定した。

比濁度は次の式により求めた。

$$I = I_0 e^{-kcl} \quad k = -\frac{2.303}{cl} \log \frac{I}{I_0}$$

k : 比濁度 ($l \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$)

c : 分散質の濃度 ($g \cdot l^{-1}$)

l : 液層の厚さ (cm) \rightarrow 1 cm

$\frac{I}{I_0}$: 透過率

この他、生成エマルジョンの一部については、粒子径およびその分布の直接観察を行なうため、直接倍率 4000 倍で撮影した電子顕微鏡写真を用いた。

また、これとは別に一部の生成エマルジョンについて、分離した PVAc 成分を用い、粘度法により平均重合度を求めた。溶媒としてはベンゼンを用い、 $30^\circ C$ において異なる濃度 5 点について相対粘度を測定し、これから極限粘度 $[\eta]$ を求めて次の式²⁾により平均重合度を算出した。

$$\log \bar{P} = 1.613 \log \frac{[\eta] \times 10^4}{8.91}$$

\bar{P} : 平均重合度

$[\eta]$: 極限粘度数

3. 実験結果および考察

3.1 VAc 水溶液から放射線重合により得たエマルジョン

はじめに、VAc 濃度が 1 g/100 ml になるように調製した水溶液から放射線重合により PVAc エマルジョンを作成し検討した。CTMAC の添加量は VAc に対して 1%, 0.1%, 0.01% または 0.001% (重量) すなわち系中の濃度にして $10^{-2}\%$, $10^{-3}\%$, $10^{-4}\%$ または $10^{-5}\%$ である。Fig. 1 に重合率と照射時間との関係を示した。

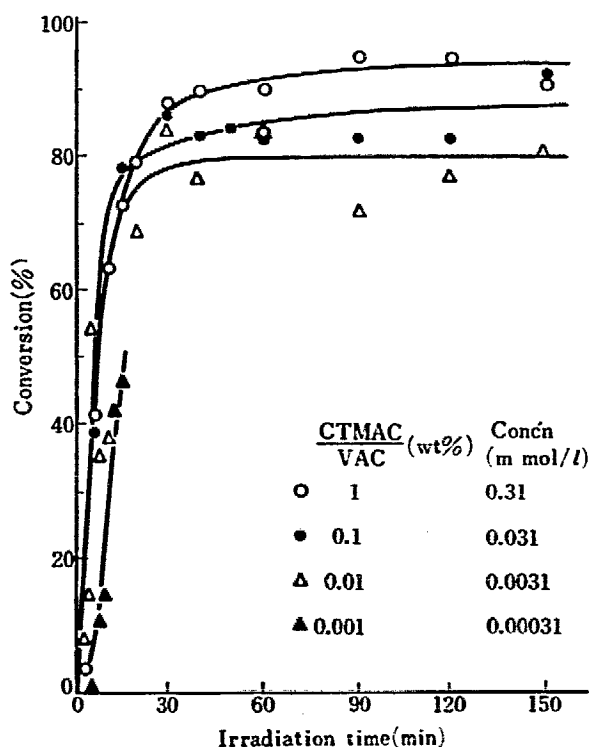


Fig. 1 Conversion of vinyl acetate by γ -ray irradiation VAc/ H_2O 1 g/100 ml.

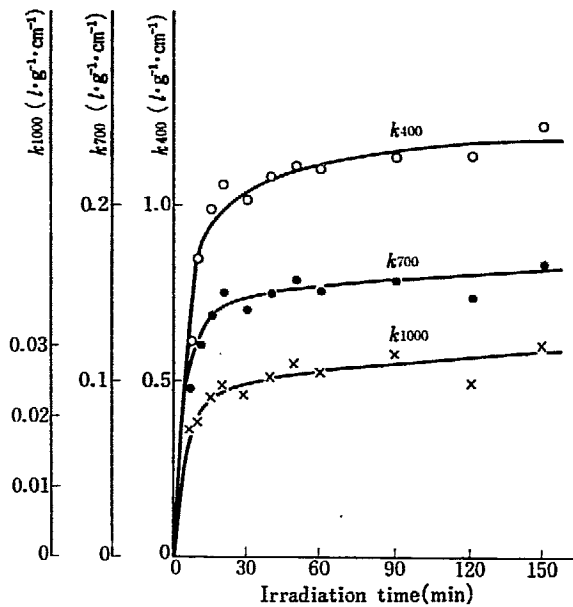


Fig. 2 Specific turbidity of polyvinyl acetate emulsions produced by γ -ray irradiation, VAc/H₂O 1 g/100 ml CTMAC/VAc 0.1%(wt) (0.031 mmol/l).

重合の開始にはほとんど誘導期間がなく、最初から急激な重合率の上昇が認められる。30分後には重合率がほぼ飽和に近づき、それ以後あまり上昇しない。CTMAC添加量がVAcに対して0.001%と最も少ない場合には、照射時間15分くらいまでしかPVAcを分散体として得られず、短時間照射で一応分散体となったものもきわめて不安定で、放置により凝固あるいは沈降していった。

重合率は飽和に達したあと照射を継続してもそれ以上の増大はほとんど認められないが、その到達限界はCTMACの多いほど大きい。その理由が明らかになっているとは言えないが、水相中にVAcモノマーがほとんど存在しなくなった状態では、残存VAcの水相での重合は行なわれず、もっぱら水相からポリマー粒子内に拡散してきたVAcのみが重合にあずかるのであると考え、CTMACが少なく、粒子の大きいエマルジョンの場合に、100%に近い重合率を得難くなるということの説明ができるように思われる。

Fig. 2はCTMAC量がVAcに対して0.1%の場合について、照射時間による生成エマルジョンの比濁度の変化を示したものである。測定波長は400m μ 、700m μ および1000m μ の3点とした。このことは以下の多くの実験の場合について同様である。

この図に見られるように比濁度の変化も重合の初期において急であって、照射時間が長くなってからもそれ以上あまり著しい上昇は認められない。しかし、Fig. 1の重合率-照射時間の実験結果と比較するならば、曲線はその部分でなおかなりの傾きを持っているようであり、重合がほとんど完了した後でも、比濁度の上昇に対応する粒子径の増大が続いているということがわかる。このこと

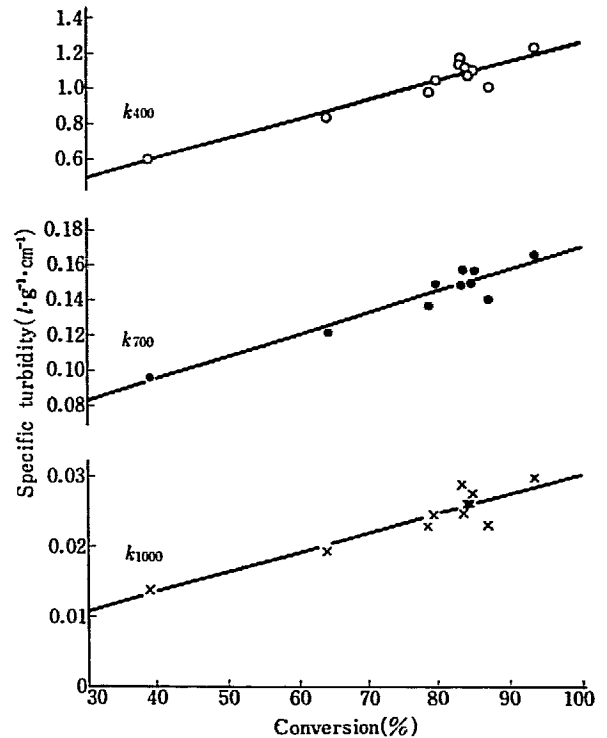


Fig. 3 Relations of specific turbidities to the conversion of polyvinyl acetate emulsions produced γ -ray irradiation.

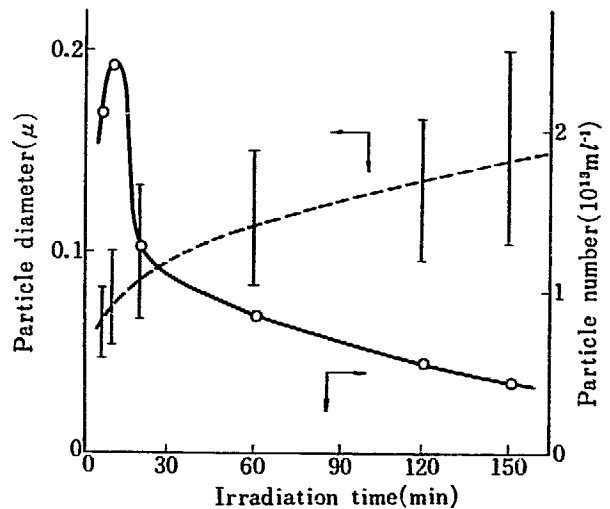


Fig. 4 Relations of particle diameters and particle numbers per unit volume of polyvinyl acetate emulsions to the irradiation time observed by electron photomicrograph.

をさらに明らかにしているのがFig. 3に示されている比濁度-重合率の関係で、これから重合率が80%に達した後両者の直線関係からのズレが見られ、依然として比濁度の上昇が続いていることを認めることができる。

このような直線的な関係は、CTMAC添加量が1%および0.01%の場合にも認めることができた。

電子顕微鏡写真により、PVAc粒子を直接に観察した結果でも同じような結論が得られた。Fig. 4はCTMAC量0.1%のPVAcエマルジョンの一部についての電子顕微鏡写真の印画から粒子径の分布する範囲を求めた

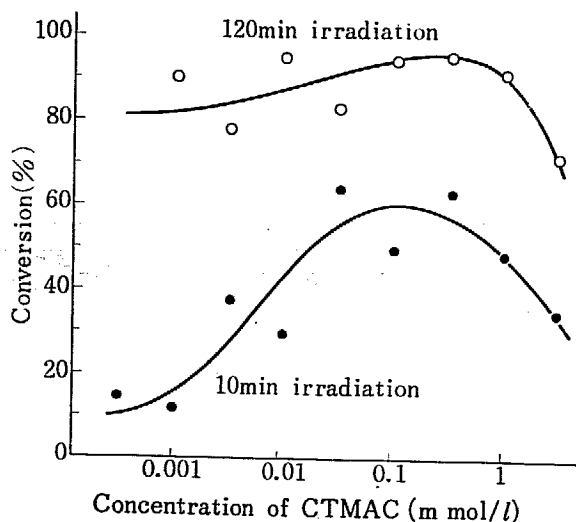


Fig. 5 Relation between the polymer conversion and the concentration of CTMAC, VAc/H₂O 1 g/100 ml.

結果と、それによる最大と最小との中位の粒子径を基準として、重合率と PVAc の密度とから、単位体積中の粒子数を計算した結果とを示したものである。粒子径の増大が、照射時間 30 分以後のほとんど重合の停止した時期でも引続いて起っていることは先に記した通りであるが、それに伴う粒子数の変化に注意すべきである。粒子数は照射の初期に一たん極大に達し、その後急激に、ついでゆっくりと低下を続ける。このことは重合率がほぼ一定で平均粒子径がなおかなり顕著な上昇を続ける以上当然であって、その機構として粒子の合体による平均粒子径の増大を考えるのが適当なように思われる。このことは最小の粒子径と最大の粒子径との比が多くの場合 1/2 程度であることから、最小径の粒子同志が数個合体して元のほぼ 2 倍の粒子径を持つ 1 個の新しい粒子となり、それが次の段階では最大の径を持つ粒子として観察されるのであると考えればよいであろう。粒子の合体が生じた直後の、まだ球形になっていない変形粒子の存在は、電子顕微鏡写真上で認めることもできる。

Fig. 1 に示した実験の他に、CTMAC 濃度の段階をさらに増し、照射時間を 10 分および 120 分として放射線重合によるエマルジョンの作成を行なって検討したのが次に示す実験結果である。Fig. 5 は重合率と CTMAC 濃度との関係を示したものであるが、重合率には CTMAC 濃度に関して明かに極大点があるようであり、それは CTMAC 濃度が大体 0.32 m mol/l の場合である。このような極大点を生ずることの理由として考えられることは、先にのべたように VAc の重合の主要な部分が、既成のポリマー粒子中に吸収された VAc モノマーの重合にあるとすると、CTMAC が少なく、もともと大きな粒子が少数存在するだけの場合には、ポリマー粒子の表面積の総和が小さく、したがって水相からポリマー粒子内部への VAc の拡散が律速段階になるからであろうということ、また、CTMAC 濃度が極端に大きい場合に

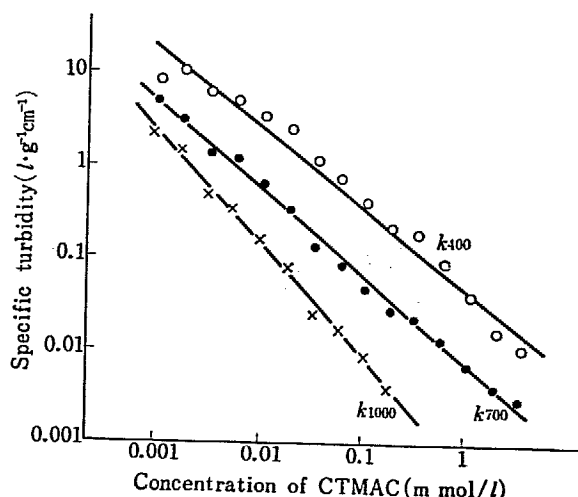


Fig. 6 Relations of specific turbidities of polyvinyl acetate emulsions to CTMAC concentration VAc/H₂O 1 g/100 ml, γ -ray irradiation 120 min.

は、核となるポリマー粒子数は多くても、その 1 つ 1 つの粒子に含まれる VAc モノマーの量が少なく、粒子内部で重合が開始されても、そこに存在する VAc モノマーが消費されてしまえば重合は停止せざるを得ず、結局、全体としては反応の効率が非常に低いものになるからだということであろうか。たとえば、PVAc 粒子の半径が 0.02 μ になると、もともと系中には約 1% の VAc しかなかったのであるから、その粒子中に吸収される VAc モノマーの分子数は、たかだか数十個から数百個程度にしか達しないであろう。

このようにして作成した PVAc エマルジョンについて濁度測定を行なった結果を示したのが Fig. 6 である。これは照射時間 120 分の場合のみについて比濁度と CTMAC 濃度の両者を対数目盛で示したものである。測定波長は前と同じく 400 m μ 、700 m μ および 1000 m μ の 3 点とした。図に明らかなように、両者の値の間にはよい直線関係が存在する。最小自乗法で求めたそれらの直線の方程式は次のとおりとなる。

CTMAC 濃度を C_m mol/l、各波長での比濁度をそれぞれ k_{400} 、 k_{700} および k_{1000} ($L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$) とすると

$$\log k_{400} = -0.871 \log C_m + 0.677 - 2$$

$$\log k_{700} = -0.942 \log C_m + 0.850 - 3$$

$$\log k_{1000} = -1.233 \log C_m + 0.675 - 4$$

このように、 $\log C_m$ の係数はいずれも -1 に近い値であり、とくに 700 m μ の場合にはきわめて近いと言える。ごく粗い近似として考えれば、比濁度と粒子径とは比例関係に近い対応関係にあるとも考えられるが、このように $\log k$ と $\log C_m$ との間に -1 に近い係数で 1 次の関係があるということは、CTMAC 濃度と粒子径とが粗くみて逆比例の関係にあること、ひいては CTMAC 濃度と粒子表面積の総和とが比例関係にあることを示すものであり、CTMAC 分子がすべてポリマー粒子の表面に存在しているものとする、このように CTMAC 濃

度が広範囲にわたり、それにもなって粒子径が大きく変化しても、粒子表面での CTMAC 密度はほぼ一定に保たれているということが言えるのである。

実際に生成 PVAc エマルジョンの放置安定性を観察した結果では、CTMAC 濃度が 0.01 m mol/l 以上では十分安定であって沈降が認められず、それ以下の濃度では次第に不安定さを増してゆき、0.001 m mol/l よりも低濃度では、照射中すでに生成 PVAc が凝固して、ほとんどエマルジョンを得ることができなかった。

なお、照射時間 10 分の場合にも同様の直線関係が認められた。

3.2 VAc 水溶液からの重合における重合開始剤との比較

カチオン界面活性剤を乳化剤として重合開始剤により VAc を重合させ、カチオン性 PVAc エマルジョンを得ることは、一般的に実施されている方法ではない。それはどのような重合開始剤を用いるにしても、生成エマルジョンが著しく不安定であって、実用に耐えるようなものが得られないからであろうと思われる。これまでの研究^{1),3)}によると重合開始剤を用いず、放射線化学的に重合を行なわせるならば、カチオン界面活性剤を用いても安定性のあるエマルジョンの得られることが認められている。

重合開始剤によりカチオン性 PVAc を得ようとすることは、実用的には、上記のようにあまり意味のあることとは思われないが、放射線重合との比較を行ない、その特徴を一層よく明確にするための手段として、以下、二、三の実験を行なった。反応前の VAc 濃度はいずれも 1 g/100 ml とした。

3.2.1 硝酸第 2 セリウムアンモニウム (CAN) による重合

はじめに CAN($\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) による重合を試みた。この場合、TABLE 1 に示したように、CAN の添加量を VAc に対して重量比 10% 以上の大量とし、かつ 60°C、4 時間の重合を行なったにもかかわらず、あまり高い重合率が得られなかっただけでなく、生成エマルジョンの濁度も著しく大きくて良好な状態のものが得られなかった。

もちろん、適当な還元剤を組合せて重合速度を高める

TABLE 1 Preparation of PVAc emulsions using ceric ammonium nitrate (CAN), VAc/H₂O=1 g/100 ml.

Conc. of CTMAC m mol/l	Conc. of CAN m mol/l	Conversion (%)	Specific turbidity ($\text{l} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)		
			k_{400}	k_{700}	k_{1000}
0.0312	0.2175	12.7	0.415	0.145	0.018
0.0312	2.175	62.9	9.65	4.12	1.51

ことも考えられないではないが、チオ硫酸ソーダを組合せてみた結果でもとくに効果が認められなかったので、それ以上詳細な検討は行なわなかった。

3.2.2 KPS による重合

CTMAC の水溶液に KPS の水溶液を添加混合すると、直ちに白色沈殿を生じ、かつ起泡力が著しく低下する。このことから、CTMAC は KPS と反応して消費されるように思われる。これがどのような反応であるかは明かではないが、CTMAC 水溶液にたとえば硫酸ナトリウムのような硫酸塩の水溶液を加えても沈殿を生じないことから、第 4 級アンモニウム基と陰イオンとの結合による不溶化ということではなく、KPS の酸化作用が関係しているように推察される。CTMAC と KPS とによるこのような沈殿の生成は、pH 4~9 の範囲の変動によってはとくに影響はされないようである。

CTMAC を乳化剤とし、KPS により VAc を重合させて PVAc エマルジョンを作成する場合、仮に CTMAC の乳化作用と KPS の重合作用が失なわれていないとしても、そのような沈殿が含まれていたのでは、生成エマルジョンの濁度の正確な値が求められない。そこで 2, 3 の検討を行なった結果、重フタル酸カリ (KHP) などの有機酸塩を CTMAC に比べて十分多量に存在させると、KPS による沈殿の生成がほとんどなく、起泡力もわずかに低下する程度であることがわかった。このような KHP の効果は、それによる pH 緩衝作用のために特定の水系イオン濃度が保持されるためではないことは、酢酸と酢酸ナトリウムとによって等しい pH 値の緩衝液を作成して添加しても、同じような沈殿防止作用が現れないということによってうかがい知られる。

以上のような検討結果にもとづいて、この CTMAC~KPS 系の実験ではすべて KHP を VAc に対し 10% (重量) 添加して重合を行なうこととした。

Fig. 7 は CTMAC を VAc に対し 1% (重量) すなわち系中の濃度にして 0.312 m mol/l で一定とし、KPS およびこれと組合せてレドックス系とするためにモル比 1:1 で加えた L-アスコルビン酸の量を変えて重合させた場合の重合率と濁度測定結果とを示したものである。この実験では凍結融解による試料溶液の脱気を行なわなかった。

図に示されているように、KPS 量が少ない場合には重合は全く起らず、その重合作用が現れるのは CTMAC に対しほぼ当量以上に添加した場合のみである。また、生成エマルジョンの比濁度は、KPS の少ない方が小さく、0.59 m mol/l 以上用いたときは、生成ポリマーがすべて凝固してしまってエマルジョンが得られなかった。VAc 濃度が 1 g/100 ml というようすい水溶液から KPS によって重合させる場合、全く界面活性剤を用いなくても比較的安定な PVAc 分散体を得られ、ポリマーが凝固するようなことはない。したがって、このよ

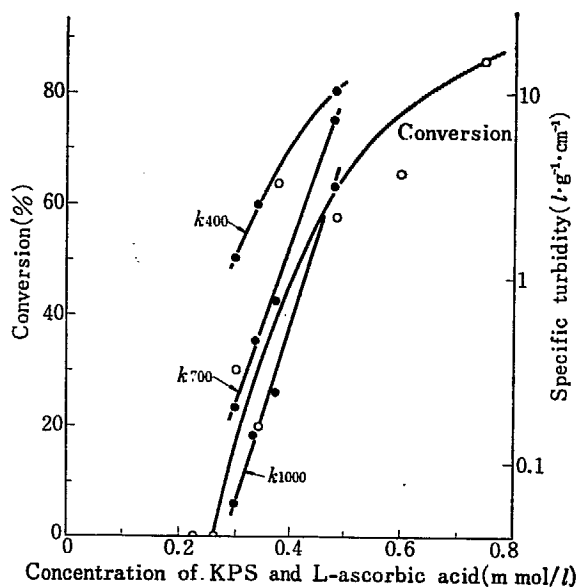


Fig. 7 Polymer conversion and specific turbidities of PVAc emulsions produced by KPS and L-ascorbic acid,
 VAc/H₂O 1 g/100 ml
 CTMAC 0.312 m mol/l
 K-biphtalate 4.9 m mol/l.

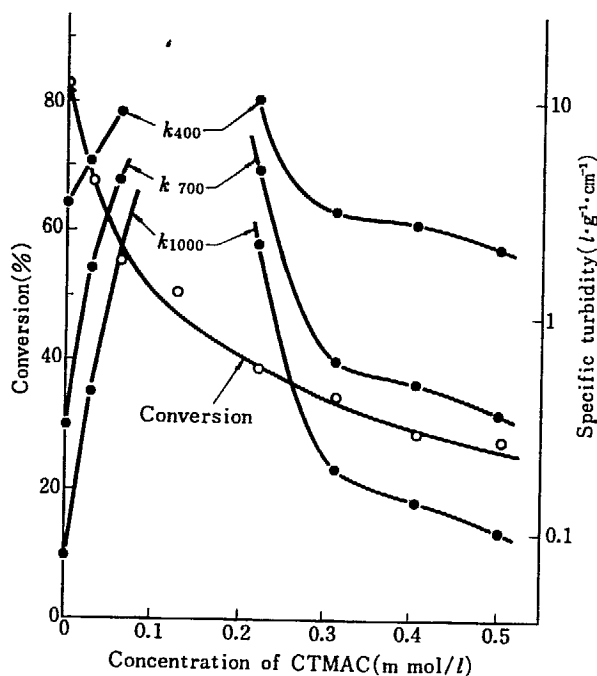


Fig. 8 Polymer conversion and specific turbidities of polyvinyl acetate emulsions produced by KPS and L-ascorbic acid,
 VAc/H₂O 1 g/100 ml
 KPS and L-ascorbic acid 0.37 m mol/l each
 K-biphtalate 4.9 m mol/l.

うに KPS を多量に用いたときポリマーの凝固がみられるということは、単に CTMAC が消費されて分散力が失われるだけではなく、KPS と CTMAC との反応による生成物が KPS の固有の分散作用をも妨害しているのであると考えなければならないだろう。

Fig. 8 は同じく CTMAC を分散剤とし、KPS および L-アスコルビン酸により重合を行なわせた実験の結果

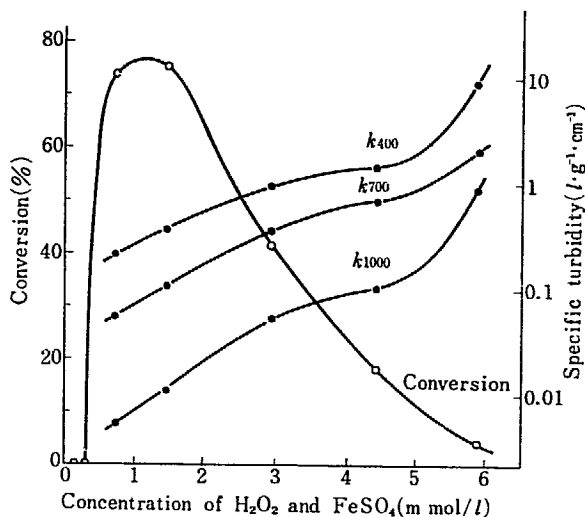


Fig. 9 Polymer conversion and specific turbidities of polyvinyl acetate emulsions produced by H₂O₂ and FeSO₄,
 VAc/H₂O 1 g/100 ml
 CTMAC 0.312 m mol/l.

を示したものであるが、重合開始剤濃度を一定として、CTMAC 量を変えたものである。CTMAC 濃度 0 では重合率が最も高く、前述のようにこの条件では比較的安定なエマルジョンを得ることができるのであるが、これに少量の CTMAC が加えられることにより、著しく比濁度が大きく不安定なものになり、遂には凝固してエマルジョンが得られなくなった。重合率は CTMAC が多くなるほど低下することがわかった。エマルジョンの得られない範囲を越えてさらに CTMAC を増量すると、ふたたびエマルジョンが得られるようになり、その比濁度も小さくなったが、重合率はますます低下した。

放射線重合と異なって、CTMAC—KPS 系の場合にこのような複雑な挙動が示されたのは、両者の相互作用によるものと考えられる。すなわち、CTMAC に対する KPS のモル比が 2~3 倍になったときに両者に起因する分散力がちょうど相殺し合って分散力が全く失われ、生成ポリマーが凝固するように見受けられる。

3.2.3 H₂O₂ による重合

Fig. 9 は CTMAC 濃度を一定 (0.312 mmol/l) とし、重合開始剤として H₂O₂—硫酸第 1 鉄 (FeSO₄) のレッドクス系を、濃度を変えて用いた場合の実験結果である。この場合も凍結融解による試料溶液の脱気は行なわなかった。重合率は開始剤濃度 1 mmol/l 前後で極大になり、6 m mol/l まで増加させるにともなって極端に低下する。この理由は明かでないが、H₂O₂ による VAc の酸化が関係しているのではないかと想像される。

エマルジョンの比濁度は H₂O₂ および FeSO₄ の少ない方が低く、その濃度の増大にともなって高くなる。これはおそらく鉄イオン濃度の増大による凝析作用を受けているためではないかと思われる。Fig. 7 の KPS の場合と比較すると、H₂O₂ の場合は比濁度の変化がゆるや

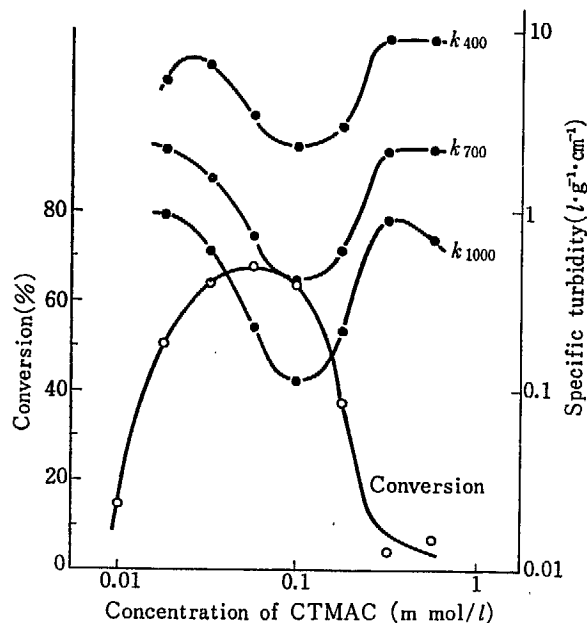


Fig. 10 Polymer conversion and specific turbidities of polyvinyl acetate emulsions produced by H_2O_2 and $FeSO_4$
 VAc/ H_2O 1 g/100 ml
 H_2O_2 and $FeSO_4$ 5.9 mmol/l.

かで、PVAc の分散に対する重合開始剤の直接的な妨害があまり著しいものではないことがわかる。

Fig. 10 は H_2O_2 および $FeSO_4$ 濃度を一定 (各 5.9 m mol/l) とし、CTMAC 濃度を変えたときの実験結果である。CTMAC 濃度 0.056 m mol/l で重合率に極大が、また、0.1 m mol/l で比濁度に極小が現れている。このように比濁度の曲線に反転が現われるということは、 H_2O_2 によって CTMAC が破壊されてその濃度が低下するためというよりは、CTMAC と H_2O_2 との反応の結果の生成物が凝析作用を示しているためと考えるべきであろう。重合率の曲線に極大が現われるということも、同じようにその反応生成物が重合を抑制するためと考えればよいだろう。

比濁度の各曲線の極小点よりも左の部分を Fig. 6 の相当する部分と比較すると、曲線の勾配という点では近いけれども、比濁度の絶対値そのものはやはりかなり大きい。その理由として、鉄イオンによる凝析作用が考えられる。

Fig. 11 も同じく CTMAC 濃度の方を変えてみた実験の結果であるが、 H_2O_2 および $FeSO_4$ の濃度を前の 1/4 と少なくしてみた場合のものである。重合率はいずれも 80% 前後であって、CTMAC 濃度によってとくに大きい影響を受けていない。比濁度についてみると、曲線の左側半分はかなり直線的であり、その値および勾配ともに Fig. 6 の実験結果に近く、粒子生成の機構そのものは、放射線重合でも H_2O_2 による重合でも基本的に異なるものではないという推論ができそうである。しかし、曲線の右側半分は、 H_2O_2 の濃度が高い場合ほどではないにしても、やはり上方にわん曲して、先にものべ

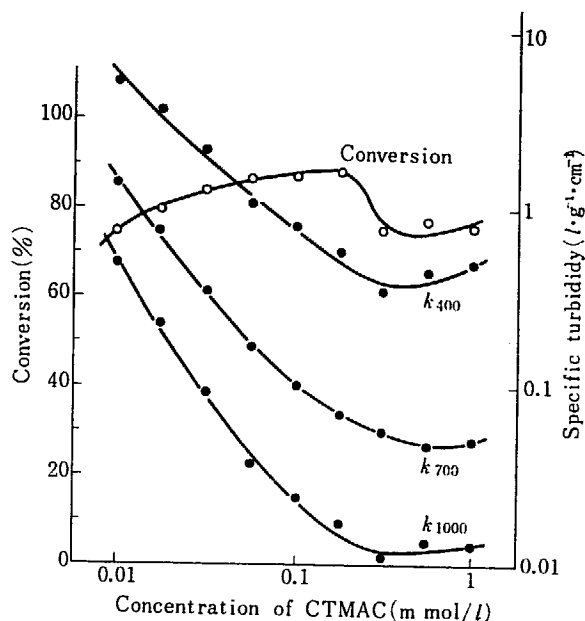


Fig. 11 Polymer conversion and specific turbidities of polyvinyl acetate emulsions produced by H_2O_2 and $FeSO_4$
 VAc/ H_2O 1 g/100 ml
 H_2O_2 and $FeSO_4$ 1.5 mmol/l.

たような、 H_2O_2 と CTMAC との反応生成物が凝析作用を及ぼしているらしいということが言えるようである。このように、CTMAC 濃度の高い方がかえって粒子の 2 次的凝集が著しくなる傾向のあることは、電子顕微鏡写真によっても認められた。

3.2.4 SDS を乳化剤とし、KPS で重合させた場合

現在工業的に最も多く行なわれていると思われる VAc の乳化重合方法は、SDS などのアニオン界面活性剤を乳化剤として用い、KPS などの過硫酸塩を重合開始剤とする方法である。したがって、カチオン界面活性剤を使用した放射線乳化重合の特質を実際に即して知るためには、そのような重合方法との比較を行なっておくことが必要と考える。

Fig. 12 はその比較をするために行なった実験の結果であって、アニオン界面活性剤として SDS を、重合開始剤として KPS-L-アスコルビン酸のレドックス系を用いたものである。この実験では KPS および L-アスコルビン酸の濃度を一定 (各 0.35 m mol/l) とし、SDS 濃度を変えた。また、試料溶液はやはり脱気を行なわなかった。

比濁度の曲線で、右端に近い、すなわち SDS 濃度の高い場合には、Fig. 6 の相当部分と比較してきわめて近似した値をとっていて、重合開始剤による直接、間接の影響がない限り、CTMAC と SDS との間にはほとんど分散作用に差がないと言えるのである。それにもかかわらず、曲線が上方に凸の形になっていて、SDS 濃度の低い場合には、Fig. 6 の相当する部分よりはかなり低い値となっている。つまり、その差に相当するだけ KPS の

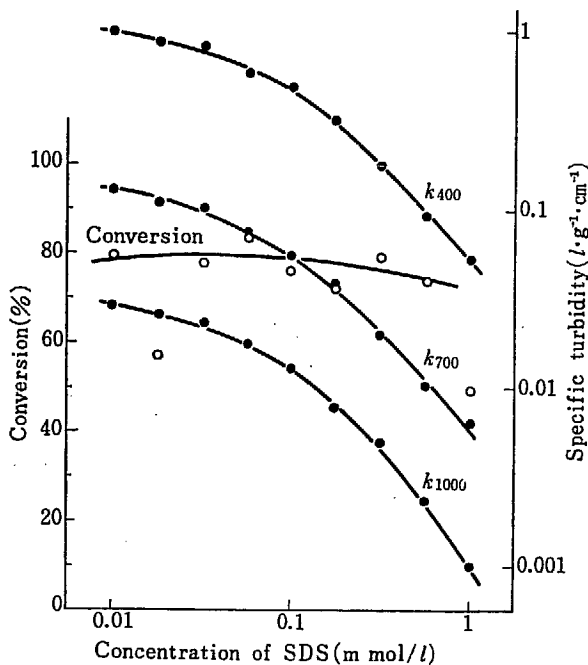


Fig. 12 Polymer conversion and specific turbidities of polyvinyl acetate emulsions produced by KPS and L-ascorbic acid,
 VAc/H₂O 1 g/100 ml
 KPS and L-ascorbic acid 0.35 m mol/l.

分散作用が効果を表わしていると言えるのである。その程度についてみると、たとえば k_{700} の場合、SDS 濃度 0.01 m mol/l での値は、Fig. 6 での CTMAC 濃度 0.05 m mol/l 附近の値に相当する。したがって、その差 0.04 m mol/l は、KPS, L-アスコルビン酸各 0.35 m mol/l によって生じたものとみるべきで、このレドックス系重合開始剤は、等モル濃度に換算して SDS の 1/10 程度の分散力を持っていると言えるようである。

3.3 高い Phase Ratio で重合させて得た PVAc エマルジョンの比濁度と平均重合度

前節までにのべたのは、VAc と水との比率が 1 g/100 ml といううすい水溶液から重合させて得た PVAc エマルジョンについての実験結果であった。このように分散質濃度の低い場合には、粒子相互の作用がほとんど無いため、粒子形成に関して種々考察を加えるためには好都合である。しかし、工業的に PVAc エマルジョンを製造する場合には、Phase Ratio が 50/50 あるいはそれに近い割合であるのが普通なので、そのような場合のエマルジョン粒子生成についても考察を加えておくことが必要と考えて以下の実験を行なった。

3.3.1 Phase Ratio にともなう変化

はじめに、CTMAC と VAc との割合を 1/100 (重量) で一定とし、VAc と水との比率を 2/98, 3/97, 4/96, 5/95, 6/94, 8/92, 10/90, 15/85, 20/80, 30/70, 40/60 および 50/50 として γ 線照射により乳化重合を行なった。

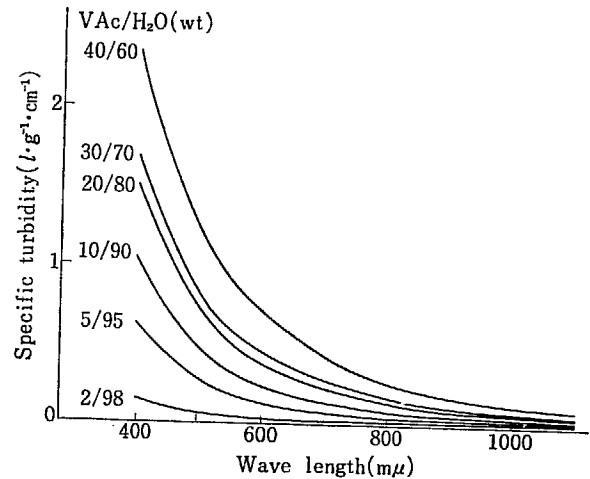


Fig. 13 Wave length dependence of specific turbidity of polyvinyl acetate emulsions produced at various phase ratio by γ -ray irradiation,
 CTMAC/VAc=1/100 (wt)=0.0027 (mol).

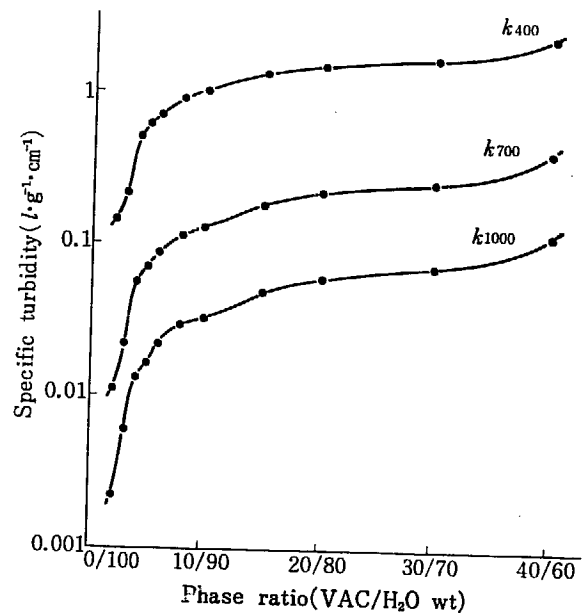


Fig. 14 Specific turbidities of polyvinyl acetate emulsions produced at various phase ratio by γ -ray irradiation,
 CTMAC/VAc=1/100 (wt)=0.0027 (mol).

このうち、50/50 の場合だけは生成 PVAc が大部分凝固してエマルジョンが得られなかった。照射時間 120 分では重合率はおおむね 95% 以上であって、Phase Ratio との間にとくに一定の傾向が認められなかった。

比濁度の測定結果を示したのが Fig. 13 および Fig. 14 である。Fig. 13 は、波長 400 m μ から 1100 m μ まで 100 m μ ごとに測定した結果を、一部の Phase Ratio について示したものである。Fig. 14 には、波長 400 m μ , 700 m μ および 1000 m μ の比濁度と Phase Ratio との関係を示した。

Phase Ratio が大きくなるほど比濁度は大きくなる。とくに著しいのは 2/98 から 4/96 までの間で、それ以上では次第に変化がゆるやかになる。このことは、CTMAC の臨界ミセル濃度が 1.3×10^{-3} mol/l (0.416 g/l)⁴⁾ で VAc

TABLE 2 Intrinsic viscosity and degree of polymerization of PVAc produced at the various phase ratios in emulsion systems, CTMAC/VAc=1/100 (wt)

VAc/H ₂ O (wt)	$[\eta]$ (dl/g)	\bar{P} $\times 10^{-3}$
2/98	1.42	3.6
5/98	2.05	6.5
10/90	2.83	10.9
20/80	2.68	9.9
40/60	3.72	16.9

との割合が 1/100 (重量) であるから, Phase Ratio 4/98 に相当することと関係がありそうに思われる。最後に 30/70 から 40/60 になるとふたたび変化の幅が大きくなり, 50/50 でエマルジョンが得られなくなったこととつながっている。

次にこの実験で得られた PVAc の試料の一部について, 粘度測定により平均重合度を求めた。その結果を TABLE 2 に示す。

この測定結果からみて, Phase Ratio が大きくなるほど平均重合度が高くなる傾向のあることは明かである。Phase Ratio が大きくなると, 比濁度から知られるように平均の粒子径は大きくなり, 粒子の単位体積当りの表面積は小さくなる。その結果, 粒子中で成長を続けているポリマラジカルが, 水の相から侵入してくるフリーラジカルと結合して成長の停止が起る機会は少なくなるはずであり, その結果, 高い重合度が得られることなのであると思われる。

3.3.2 Phase Ratio 20/80 での比較

先の実験結果から, Phase Ratio が 10/90 から 30/70 までの間では比較的比濁度の変化の少ないことが明らかになったので, この範囲を代表する値として 20/80 をえらび以下の実験を行なった。

はじめに CTMAC の濃度を広範囲に変えて放射線重合により PVAc エマルジョンを作成し, その比濁度を測定した。Fig. 15 はその結果を示したものである。なお, 重合率は図の左端部の 2 点に相当する CTMAC 濃度の場合に, PVAc の凝固物を少量生じて正確に測定できなかった他はすべて 96% 以上であって, CTMAC 濃度との間にとくに関連がみられなかった。

図に見られるように, 各波長とも曲線はかなり直線に近いものであるが, その勾配の絶対値は Fig. 6 の実験結果と比較すればかなり小さいものである。すなわち, Phase Ratio が大きい場合には, CTMAC を多量に用いても, その割には比濁度の大きいエマルジョンしか得られない。また, その大きさを比較すると, CTMAC 量を反応系全体の単位体積に対するモル数で表したこれらの図で見る限り, Fig. 15 の実験結果の方が全体にはるか

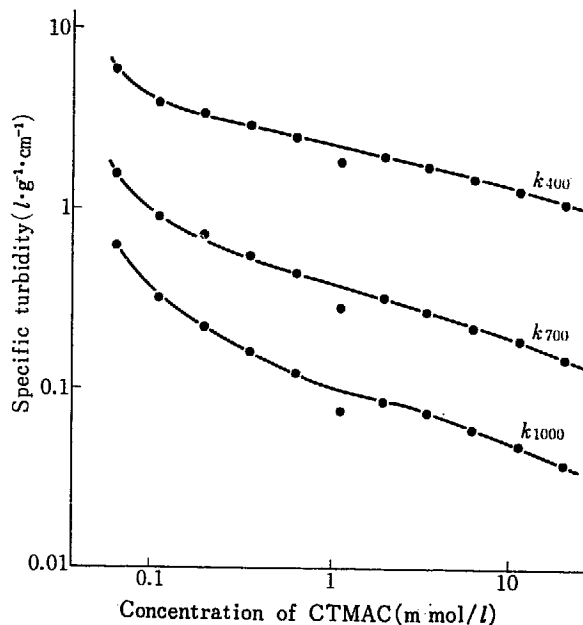


Fig. 15 Specific turbidities of polyvinyl acetate emulsions produced by γ -ray irradiation and emulsified with CTMAC, VAc/H₂O=20/80 (wt).

に大きく, むしろ比較するのは適当でない。しかし, CTMAC 量を単位量の VAc に対する値で表わすならば, 両者の値は比較できる程度のものとなる。すなわちそのような表わし方をするならば, Fig. 15 の左端の点に相当する CTMAC 濃度は Fig. 6 では左端から 3 番目の点が相当することになるのであるが, その CTMAC 濃度でのエマルジョンの比濁度は両者の実験で非常に近いのである。このことから, エマルジョンの比濁度に対する界面活性剤量の影響を考察する場合, 単位モノマー量に対する添加量を基準にとるのが最も適当らしいということがわかる。

CTMAC 量を多くしてもエマルジョンの比濁度が Fig. 6 の場合ほど低くならないことの原因を, これだけの実験事実だけを基に説明することはむずかしい。両者におけるポリマーエマルジョン粒子の生成機構に関する差異と関連があると考えられる。

同様の実験を, CTMAC の代わりにアニオン界面活性剤である SDS を用いて行なった結果を示したのが Fig. 16 である。重合率は, この場合にもおおむね 95% 以上であった。このエマルジョンの比濁度は, 図に示されているように, SDS の濃度が最大のときと最小のときには, Fig. 15 に示した CTMAC 使用の場合とほとんど等しい大きさであるが, 中間の濃度では SDS を用いた方が比濁度が大きく, 上方にわん曲した曲線となっている。曲線の形は全体として S 字形にやや近く, エマルジョンの比濁度が 2 つの異なる要因の支配を受けているような観を呈している。

Fig. 17 は, 界面活性剤は同じく SDS であるが, 放射線重合ではなく, KPS を重合開始剤として重合を行なった場合である。この実験では, 凍結融解による脱気の代

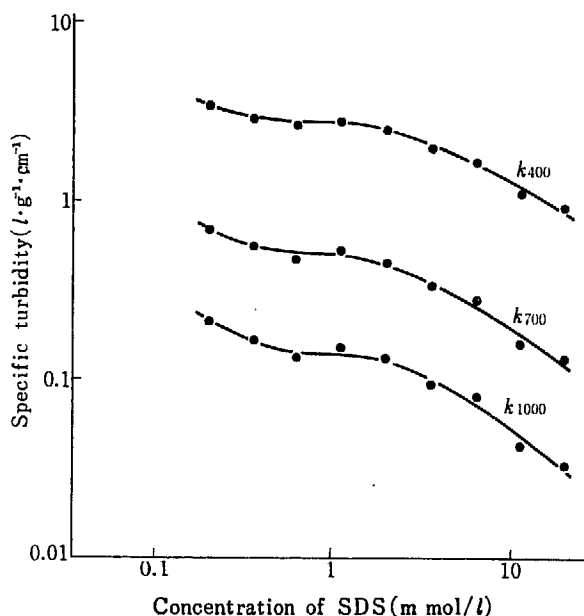


Fig. 16 Specific turbidities of polyvinyl acetate emulsions produced by γ -ray irradiation and emulsified with SDS, VAc/H₂O=20/80(wt).

りにチッ素ガスを吹込むことにより、試料液中の酸素を置換した。また、レドックス系ではないので重合温度はやや高く 60°C とした。KPS の添加量は VAc モノマーに対して 1% (重量) とした。重合率はおおむね 97% 以上であった。比濁度の測定結果をみると、活性剤濃度皮の高い場合には、Fig. 15 および Fig. 16 の対応する部分と比較してかなり低くなっている。しかし、SDS 濃度の低下にともなう比濁度の増大は急激で、VAc に対する割合が 1 m mol/100 g VAc よりも低くなると、放射線重合のどちらの場合よりも高い比濁度を示すようになった。このような傾向は、Fig. 12 に見られたような 1g/100 ml のうすい水溶液から PVAc エマルジョンを作成した場合は全く逆であって、この実験において、SDS 濃度が高いときにはその分散作用が KPS によって補完されていると言えるのであるが、SDS の低濃度範囲では、むしろ KPS が電解質の一種として凝析作用を示していると考えなければならない。なお Fig. 17 の左端の

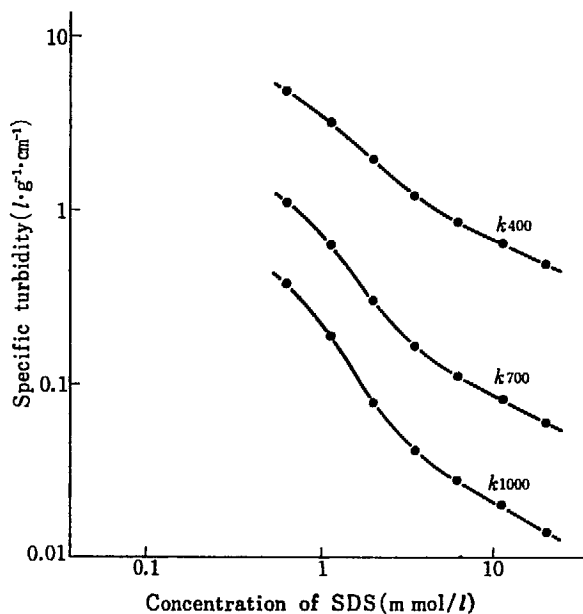


Fig. 17 Specific turbidities of polyvinyl acetate emulsions polymerized by KPS and emulsified with SDS, VAc/H₂O=20/80(wt).

点よりも SDS 濃度を低くした場合には、生成 PVAc の大部分が凝固してエマルジョンが得られなかった。

以上 3 種のエマルジョン作成条件、すなわち、(1) CTMAC~放射線重合、(2) SDS~放射線重合、(3) SDS-KPS による重合の 3 つの場合の比濁度測定結果を総合してみると、CTMAC と SDS との間にはあまり大きな分散力の差異があるようには見えず、それよりも、放射線重合と KPS を用いることとの差の方がはるかに大きいように見える。放射線重合、とくに CTMAC を乳化剤とする場合に、KPS で重合させるのでは不可能なような低活性剤濃度であっても、ともかく一応は安定性のある PVAc エマルジョンが得られる可能性のあることがこの実験で明らかになったわけであり、重合開始剤の切片を含まず、界面活性剤も重量比で 0.1%~0.01% というきわめて少量であって、純粋に近い PVAc のエマルジョンを放射線重合により製造できるという見通しが得られた点に意義がある。

次にこれら 3 種の重合条件で作成した PVAc の一部

TABLE 3 Intrinsic viscosity and degree of polymerization of PVAc produced by the various methods in emulsion system, VAc/H₂O=20/80(wt)

Method of polymerization		CTMAC- γ -ray		SDS- γ -ray		SDS-KPS	
Amount of surfactants		(η) (dl/g)	$\bar{P} \times 10^{-3}$	(η) (dl/g)	$\bar{P} \times 10^{-3}$	(η) (dl/g)	$\bar{P} \times 10^{-3}$
20 m mol/l	100 $\frac{\text{m mol}}{\text{kg VAc}}$	4.30	21.3	3.22	13.4	3.36	14.3
6.4	32	2.68	9.9	3.25	13.6	3.72	16.9
2.0	10	3.00	11.9	2.68	9.9	3.48	15.2
0.64	3.2	3.37	14.4	2.26	7.6	2.84	13.2
0.20	1.0	4.56	23.4	2.06	6.5		
0.064	0.32	2.92	11.3				

の試料について、粘度測定により平均重合度を求めた結果を TABLE 3 に示す。

この実験結果によると、(1)の条件では平均重合度に対する CTMAC 濃度の影響はやや複雑であるが、全般的に(3)と比較して高重合度のものが得られるようであり、平均分子量にして最高約 200 万にも達する。界面活性剤がいずれも SDS である(2)と(3)とを比較すれば、(3)の方が高重合度となっている。もっとも、(3)だけは重合温度が異なるので、この相違についての考察を進めることは難しいように思われる。

(1)の条件では、CTMAC濃度の両端で異常はあるにしても、大体は CTMAC が少なく、粒子径の大きくなるほど平均重合度も大きくなるという傾向が認められる。このことは、先にのべたように、停止反応の機会の減少ということで一応説明できる。これに対して、SDS を用いた場合は、放射線重合、KPS による重合ともに、SDS が低濃度になると PVAc が低重合度になるという傾向が認められる。これがどのような機構にもとづいているのか、今のところ説明することはできないが、CTMAC と SDS とは、粒子形成に関する作用としてはあまり著しい差異を持たないけれども、重合反応に対してはかなり異った挙動を示すらしいということが言えるのである。

4. ま と め

以上の一連の実験結果によって、カチオン界面活性剤を乳化剤とする VAc の放射線乳化重合が、他の方法と比較して、ポリマー粒子形成に関してどのような特徴を持っているかという、およその位置づけを知ることができた。一般に乳化重合におけるポリマー粒子の形成はか

なり複雑なものと考えられがちであるが、うすい VAc 水溶液から放射線重合で作成したエマルジョンの比濁度が、界面活性剤濃度との間にきわめて簡単な関係を持つに過ぎないことから、本質的には全く単純なものであり、複雑に見えるのは、重合開始剤を用いることや、一般に高い Phase Ratio で乳化重合が行なわれていることのため、2次的な妨害要因が加わっていることによるのであると結論できた。

放射線重合によるカチオン性エマルジョンは、安定性がよく、純度の高い状態で得ることができ、しかも重合のための所要線量もきわめて少ないので、工業的にも興味のある材料であると思われる。

付 記

本研究を行なうに当っては、北大工学部林晃一郎教授にいろいろと懇切な助言を頂いた。また、実験の一部について、関西ペイント株式会社中央研究所の二、三の方々熱心なご協力を頂いた。ここに記して各位に対する感謝の辞とする。

なお、本報をもって、「カチオン界面活性剤を用いた放射線乳化重合・第1報 生成エマルジョンの諸性質」(大阪研究所における放射線化学の基礎研究 No.2, JAERI 5022 p.37~44 (1969)) に対する統報を兼ねるものとする。

References

- 1) OH DAN K. and OKAMURA S.: Annual Report of Osaka Lab. for Radiation Chem. (JAERI 5022), No. 2, 37 (1969)
- 2) JIS K 6725-1956, 3. 2
- 3) INAGAKI H., YAGI K., SAEKI S. and OKAMURA S.: *Kobunshi-Kagaku*, 17, 37, 135 (1960)
- 4) NISHI I. *et al.*: *Kaimenkasseizai-binran* (Sangyo-Tosho K.K.) p. 131 (1961)

5. 放射線重合により得られるポリ酢酸 ビニルエマルジョンの安定性

第2報 水溶液系における放射線重合

北嶋正彦*・神山秀雄・岡村誠三

On the Stability of Polyvinyl Acetate Emulsions Produced by Radiation-Induced Polymerization

II. Radiation-induced polymerization of vinyl acetate in aqueous solution

Masahiko KITAJIMA*, Hideo KAMIYAMA and Seizo OKAMURA

Standing stability and particle growth mechanism of polymer emulsion system, obtained by radiation-induced polymerization of vinyl acetate in aqueous solution, were studied.

It has been found that the polymerization without surfactant proceeds with the growth of the size of negatively charged particles and at the same time of the degree of polymerization.

Radiation-induced initiation mechanism does not seem to have special contribution to the stability of the produced emulsion, and then the upper limit of stable concentration of polymer is very low and has the value of 0.85 g/l, which can be increased by the exclusion of remained monomer or by the addition of PVA.

1. 目的

乳化重合は水分散系で行なうため、重合速度が速い上に、他の重合方法より取扱いが容易であり、しかも、生成されたポリマーの重合度が高いなど、多くの利点を持っていることから、すでに工業的にも利用されている。

しかし、乳化重合機構は非常に複雑であり、まだ充分に確立されていない。

放射線化学の発展と共に、モノマー水溶液に放射線を照射することによって、水層に発生したラジカルがモノマーと連鎖移動を起こし、重合反応を開始する事が明らかになって来た。このように放射線を用いた重合反応の

研究が、触媒などの第3物質がない系で出来るため、複雑な乳化重合機構の解明に役立つと考えられる。

放射線乳化重合に関する報告は1960年に稲垣等¹⁾²⁾によって発表された。それ以来、幾人かの研究者によって研究が行われた。最近、詳細な報告がSTANNETT V.等³⁾によって発表され、放射線乳化重合法の特徴を見出ししている。また、触媒法ではカチオン系界面活性剤を用いて、安定なポリマーエマルジョンを生成し得なかったのに対し、放射線法では安定なポリマーエマルジョンを生成するという報告が大段等⁴⁾によってなされている。

一方、放射線乳化重合の開始機構に関する報告はまだ少なく、神山等⁵⁾の報告が界面活性剤の影響を指摘しているに過ぎない。著者等は最も簡単な乳化重合系、すなわち界面活性剤を用いない酢酸ビニル水溶液の放射線重合によって、生成されるポリ酢酸ビニルエマルジョンの安定性に放射線が貢献しないか、またポリ酢酸ビニルエマルジョン粒子の成長機構を知る目的で本研究を行なった。

* 鐘淵紡績(株)

Kanegafuchi Spinning Co., Ltd.

2. 実 験

2.1 酢酸ビニル水溶液の放射線重合

γ 線照射装置は ^{60}Co 2000 キュリー線源を用いた。照射条件は線量率 9.2×10^3 rad/hr 温度 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温水槽中で所定時間照射し、静置重合した。重合に用いる試薬として、酢酸ビニルモノマー（以下 VAc と略す。）は、試薬を蒸留し、留分 73.5°C を採取したものを、水は蒸留水をそのまま使用した。VAc 水溶液の所定濃度調整は脱気直前に行なった。その方法は VAc をメスピペットで、全量はメスフラスコで秤量した。なお VAc の比重を 0.934 (25°C) として計算した。重合管は直径 22 mm、長さ 190 mm の硬質ガラス製の肉厚アンプルにメス型摺合せ生地管を接合したのを使用し、中性洗剤、クロム混酸、水、蒸留水洗浄を行なった。

VAc 水溶液を 20 ml ホールピペットで重合管に注入し、試料を窒素ガスで3分間バブリング、共栓し、液体窒素で深冷凍結後、真空ラインに継いだ。真空脱気は深冷凍結状態、 10^{-4} mmHg 下で、5分間脱気、溶解を3回繰返し、凍結状態、 10^{-4} mmHg 下で重合管を熔封した。

2.2 生成ポリマーエマルジョンの濁度および重合率測定

照射によって生成されたポリマーエマルジョンは、Beckmann DU 型の分光光度計で透過率を測定し、濁度を(1)式から求めた。

$$\tau = -\frac{1}{l} \ln \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

ここで、 τ : 濁度

I_0 : 入射光の強さ

I : 長さ l の媒体を通過した後の光の強さ

実験に使用したセルは $l=10$ mm を用いた。波長が 400 m μ 以下ではモノマー自身の吸収が強い。また光の散乱が著しいため光をほとんど透過しない。 1000 m μ 以上では溶媒である水の強い吸収が起こる。しかし、波長 $400 \sim 1000$ m μ では、濁度の波長依存性があり、その傾向を $400, 700, 1000$ m μ の3点で代表させ、これらの関係を(2)式で表わし、生成ポリマーエマルジョンの安定性パラメーターとした。

$$SP = \frac{\tau_{400} - \tau_{1000}}{\tau_{700}} \quad (2)$$

(SP は stability parameter の略)

照射によって生成されたポリマーエマルジョン 10 ml

に対して 1 mol/l 芒硝（特級試薬）水溶液を 1 ml 添加し、一夜室温放置してポリマーを凝固させた後、ガラスフィルターでポリマーを分離した。ポリマーを精製水で充分洗浄し、芒硝を除去後、室温で2日間減圧乾燥、秤量して重合率を求めた。

2.3 電気泳動測定

モノマー濃度 2.5 g/l の VAc 水溶液を 150 分照射して生成されたポリ酢酸ビニル（以下 PVAc と略す）エマルジョンを試料とした。使用した装置は日立セリウス HLB-2 型である。測定は温度 $5 \pm 1^\circ\text{C}$ 、電流 15 mA（泳動部の温度が恒温になってから電流を通す）で行ない、泳動部と電極との接続は Fig. 1 のように試料側を \ominus 極 (Ag)、リン酸緩衝液側を \oplus 極 (AgCl) にそれぞれ継いだ。リン酸緩衝液調整は KH_2PO_4 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ （共に特級試薬）を用いて、イオン強度 0.05 μ 、 $\text{pH}=7.0$ になるように常法で行なった。試料の調整は上記の PVAc エマルジョンをリン酸緩衝液で 20 Vol.% に希釈し、セルローズチューブ（Visking Co. 製）に入れ、一夜室温で透析したものを常法で泳動部へ注入した。

2.4 ポリ酢酸ビニルの平均重合度測定

PVAc をベンゼンに溶解させ、毛細管粘度計を用いて、 30°C で粘度を測定し、極限粘度 $[\eta]$ を求め、(3)式から平均重合度 (\bar{P}) を求めた。

$$[\eta] = 8.91 \times 10^{-4} \bar{P}^{0.62} \quad (3)$$

2.5 ポリ酢酸ビニルエマルジョンの濃縮

モノマー濃度 1 g/l の VAc 水溶液を照射時間 $2, 5, 8$ 時間照射して生成された PVAc エマルジョンと、照射 5 時間で生成された PVAc エマルジョンをセルローズチューブに入れ、 40°C 、 3 日間透析して未反応の VAc を除去したのについて、常温減圧下で、水と未反応の VAc とを除去し、濃縮した。濃縮は PVAc エマルジョンが不安定になるまで続け、その間、濁度、ポリマー濃度を測定した。

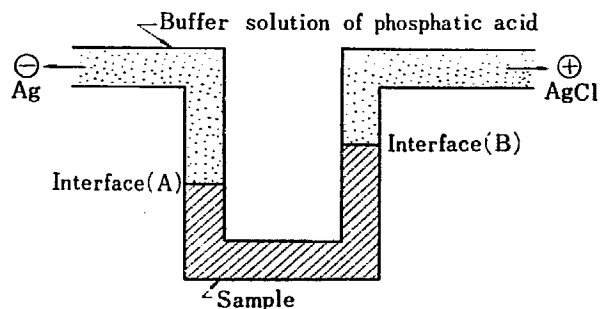


Fig. 1 Apparatus for electrophoresis filling up sample.

2.6 未反応の酢酸ビニルの定量

放射線重合で生成された PVAc エマルジョン 20 ml に 1 mol/l NaCl (特級試薬) 水溶液を 1 ml 添加し、一夜室温で放置後、PVAc を分離し、素焼きの吸収板上に PVAc を乗せ、粒子表面の水分を手早く除去して赤外部吸収スペクトル測定用試料とした。乳鉢では PVAc を微粉末化できず、PVAc の KBr ディスクは作製できなかったため、極微量の四塩化炭素で PVAc を膨潤させ、NaCl セルにはさみ、赤外吸収スペクトルを測定した。使用した分光器は Beckmann IR-9 型である。生成した PVAc 粒子中に含まれる VAc の定量は 880 cm^{-1} の VAc の吸収バンドから行なった。

水層中に含まれている VAc の定量は紫外外部吸収スペクトルから行なった。使用した分光機は日立 EPS-2U 型であり、 $235\text{ m}\mu$ における吸収から、あらかじめ作製しておいた検量線にしたがって定量した。

2.7 安定剤としてポリビニルアルコールを加えた酢酸ビニル水溶液の放射線重合

ここで用いたポリビニルアルコール (以下 PVA と略す) は $\bar{P}=500$, ケン化率 89 mol% の化学試薬 (半井化学製品) を用いた。水溶液の調整, 脱気, 重合条件は 2.1 の方法と同様である。

PVA へのグラフト率は赤外部吸収スペクトルの 3480 cm^{-1} (OH) の吸収バンドから求めた。

2.8 メチルメタアクリレート水溶液の放射線重合

メチルメタアクリレート (以下 MMA と略す) は試薬を蒸留し、留分 100°C を採取したものを使用した。水溶液の調整, 脱気, 重合条件は 2.1 の方法と同様である。

2.9 酢酸ビニル水溶液の触媒重合

触媒の過硫酸カリ (以下 KPS と略す) と L-アスコルビン酸は試薬のまま用いた。2.1 に記述したように、KPS と L-アスコルビン酸とを 0.75 mmol/l 添加した 10 g/l の VAc 水溶液を調整し、20 ml をアンプルに入れ、空気雰囲気中で密封した。重合は 40°C の恒温水槽中で 5 時間静置重合した。生成した PVAc エマルジョンの重合率は 2.1 の重合率測定法で求めた。

3. 実験結果・考察

3.1 酢酸ビニル水溶液の放射線乳化重合

VAc 濃度 1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10 g/l の VAc 水溶液の放射線乳化重合についての Time-Conversion 曲線を Fig. 2 に図示した。7.5, 10 g/l については照射時間がそれぞれ 20 分, 15 分までの重合率しか表わしていない。これ以上重合を行なっても生成される PVAc エマルジョンは不安定で、照射中あるいは照射直後に PVAc が凝固してしまうので、記さなかった。VAc 濃度が 5.0 g/l 以下であれば、重合率が 40% ぐらいまで照射時間に比例し、一次の関係が得られた。3 時間照射したときの重合率は、VAc 濃度 1.0, 2.5, 5.0 g/l で、それぞれ 30, 62, 84% と、モノマー濃度が高くなるにつれて増大している。この結果は当然である。

VAc 濃度と重合率との関係を Fig. 3 に図示した。24 時間照射することによって、VAc 濃度に関係なく、重合率が 85% 前後に到達することから、Fig. 2 に示すように低 VAc 濃度で重合率が低いのは、重合速度が遅いため、放射線によるモノマーの分解は起こっていないと考えられる。

初期重合速度と VAc 濃度との関係を Fig. 4 に図示した。両者の関係は原点を通る一次になっている。この事

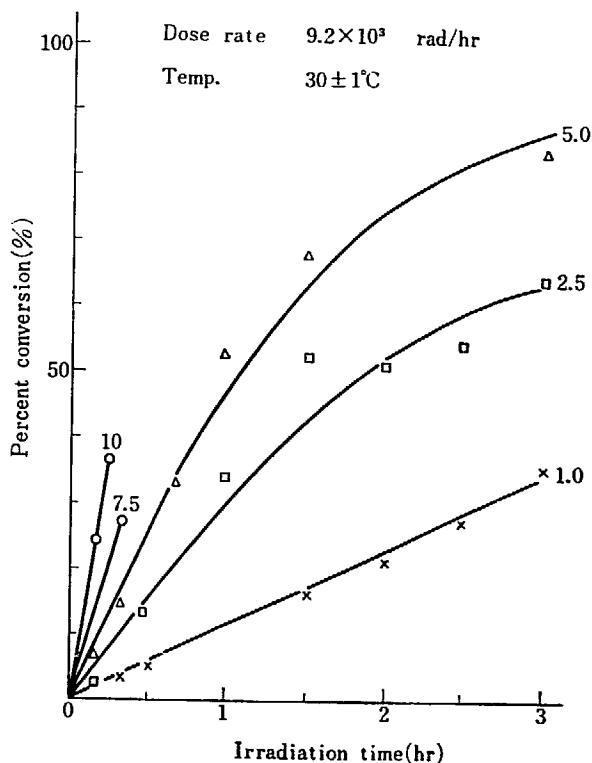


Fig. 2 Time-Conversion curves in various vinyl acetate concentrations.

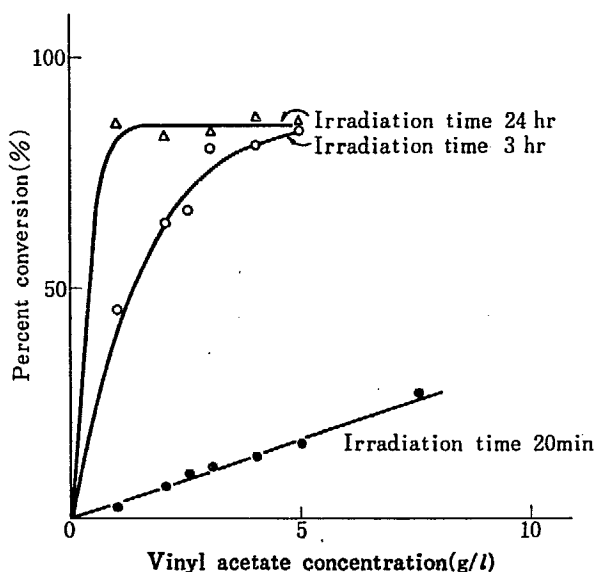


Fig. 3 Conversion curve of polymerization of aqueous vinyl acetate solution.

から、低モノマー水溶液の放射線重合では、重合率がモノマー濃度に比例することが分かった。

電気泳動法で PVAc エマルジョン粒子の電荷状態を調べた。焦点板上に映る界面の映像の最適条件は、ダイヤゴナルスリット幅が 0.2mm、傾斜角が 45°であった。Fig. 1 で示すような界面 (A), (B) の移動を焦点板上で確認しようとしたが、界面(A)の上昇のみしか見られなかった。上昇速度は 8 mm/hr であったが、8 mm 以上の上昇は見られず、焦点板上に映るピークは次第に鮮明さを失って、ぼけはじめ、やがて見られなくなった。この現象は試料の拡散速度が速く、リン酸緩衝液との界面を形成しにくくしたことに起因していると考えている。しかしながら、界面(A)が⊕極に移動していた事から、粒子は負の電荷を帯びていると考えられる。

3.2 生成したポリ酢酸ビニルエマルジョンの安定性

縦軸に重合率を、横軸に VAc 濃度をとった座標面に、異なる VAc 濃度の水溶液を放射線重合して生成された PVAc エマルジョンの濁度から求めた SP 値をプロットして、PVAc エマルジョンの静置安定図 (Fig. 5) を作図した。静置安定性は室温で、一週間放置後の状態に基づいて判定した。(A), (B), (C), (D) の各領域は下記状態を基準にした。

- (A): 静置安定性のよい PVAc エマルジョンが生成される領域。
- (B): 一週間後層分離を起こす PVAc エマルジョンが生成される領域。
- (C): 一夜で PVAc が沈降する PVAc エマルジョンを生成する領域。
- (D): 照射中あるいは照射直後、PVAc が凝固して、PVAc エマルジョンを生成しない領域。

界面活性剤を用いない VAc 水溶液の放射線重合では、

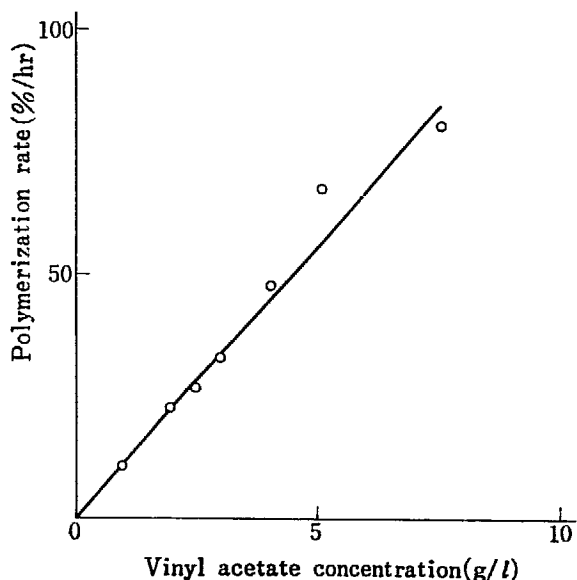


Fig. 4 Effect of vinyl acetate concentration on polymerization rate.

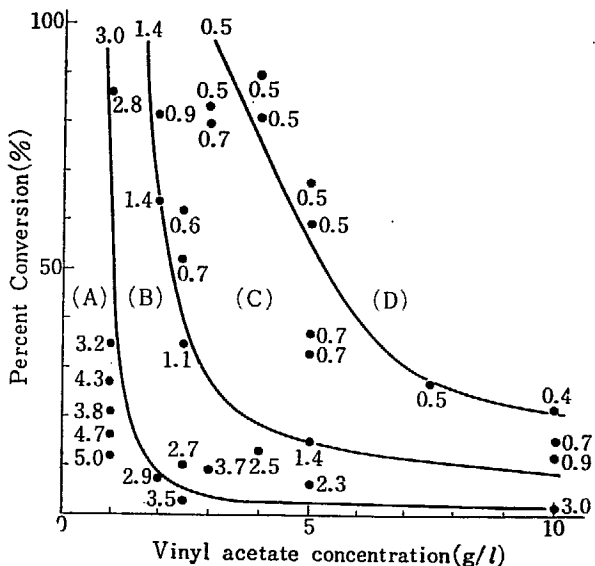


Fig. 5 Standing stability map of PVAc emulsion system.

生成 PVAc エマルジョンの安定濃度を非常にせばめ、高重合率の安定な PVAc エマルジョンを生成させるには VAc 濃度を 1 g/l 以下にしなければならない。VAc 濃度をそれ以上にすると重合率が向上するにつれて、生成 PVAc エマルジョンが不安定になり、ついには照射中に PVAc が凝固を起こしてしまう。したがって、安定な PVAc エマルジョンを放射線重合で生成するには、PVAc 濃度が 0.85 g/l 以下になるように重合する必要がある。また SP 値が小さくなると PVAc エマルジョンの安定性が悪くなることが言える。

このように VAc 濃度を上げて、PVAc 濃度の高いエマルジョンを得ることは困難であるため、1 g/l の VAc 水溶液を放射線重合して生成された重合率が異なる 3 種類の PVAc エマルジョンについて濃縮を行ない、PVAc エマルジョンの安定濃度範囲の拡大を試みた。その結果を Fig. 6a に図示した。重合率に関係なく、PVAc 濃

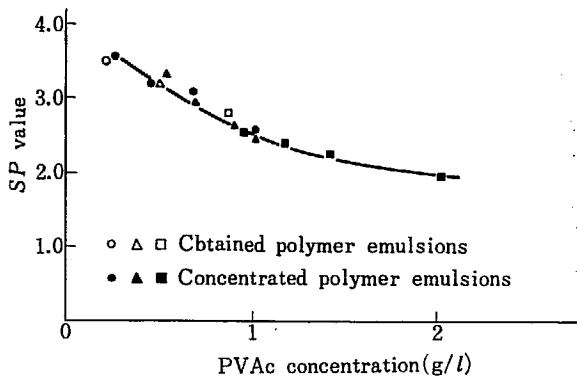


Fig. 6a Effect of PVAc concentration on SP values in concentration of emulsions.

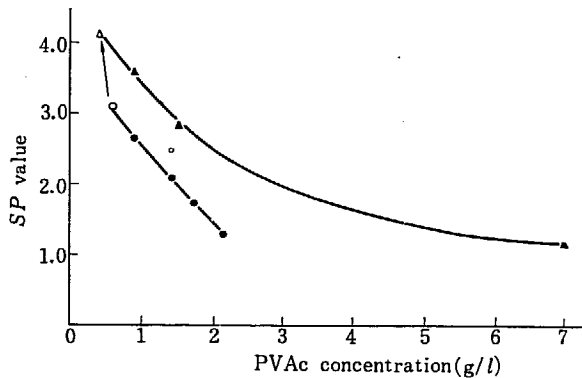


Fig. 6b Comparison of dialyzed-to nondialyzed-PVAc emulsions.

△ and ▲, dialysed for 72 hr at 40°C;
○ and ●, nondialysed

度が高くなるにつれて、PVAc エマルジョンの安定性が低下し、同時に SP 値が小さくなっている。濃縮して PVAc 濃度が 0.85 g/l になると、すれに SP 値が 2.6 まで低下し、VAc 濃度 1 g/l の水溶液を放射線重合して PVAc 濃度が 0.85 g/l になると、SP 値が 3.0 になった結果と類似することから、PVAc エマルジョンを濃縮してもエマルジョンの安定濃度は上がらない。

この結果、未反応の VAc モノマーが PVAc 粒子になんらかの作用を与えると考え、生成された PVAc エマルジョンを 40°C、72 時間透析を行ない、VAc をエマルジョン系から除去したものについて濃縮を行なった。その結果を Fig. 6b に図示した。SP 値について見ると、透析しても濃縮が進むにつれて SP 値が低下しているが、PVAc エマルジョンの安定ポリマー濃度は 1.7 g/l と、透析しないものに比べて、2 倍上がった。そしてポリマー濃度を 7.0 g/l に濃縮して得られた PVAc エマルジョンはポリマー粒子の沈降が見られたが、強制振盪でその沈降粒子を再分散することができた。透析しなかった PVAc エマルジョンは、濃縮して生じたポリマー粒子の強制分散が不可能であった。

これらのことから、放射線重合によって生成される PVAc エマルジョンのポリマー粒子は、KPS を用いた触媒乳化重合によって生成される粒子と比べて、非常に大きいため、静置安定性が悪いと考えられる。また、PVAc エマルジョンを透析すると、濃縮して得られるエ

TABLE 1 Distribution of vinyl acetate in the obtained emulsion system

Experimental No.	I	II
Conversion to polymer	66.0%	65.0%
Pesidual monomer		
Water layer	30.5	33.0
Polymer particle	1.3	1.5
Total	97.8%	99.5%

VAc conc. 1 g/l
Dose rate 9.2×10^3 rad/hr
Irrad. time 5 hr
Temp. $30 \pm 1^\circ\text{C}$.

マルジョンの安定濃度が上がることは、未反応の VAc が透析で除去できたためである。VAc を含む PVAc エマルジョンは濃縮すると、VAc が PVAc 粒子同志の融着を助長するため、濃縮してもエマルジョンの安定濃度が上がらなかったと考える。

そこで PVAc エマルジョン中に含有されている未反応の VAc の定量した結果を TABLE 1 に示した。VAc の水層への溶解度がかなり大きいため、未反応 VAc の大部分は水層に存在し、少量が PVAc 粒子に吸着されていることがわかった。しかし分離したポリマーの DTA を 0~100°C まで測定したところ、27°C にある PVAc のガラス転移点が出現しなかったことから、VAc がポリマー粒子に吸着して、粒子を膨潤させていることが分かった。この結果から、先述のことが裏付けられた。

3.3 SP 値と PVAc の平均粒子径との関係

MIE の理論⁶⁾に基き、HELLER⁷⁾はポリマーエマルジョンの濁度から、そのポリマーの平均粒子径を求めた。そしてポリスチレンとポリビニルトルエンとについて、濁度から求めた平均粒子径は電子顕微鏡写真から求めた値とよく一致していると HELLER 等⁸⁾は報告している。

HELLER 等はまず、液体中に分散している粒子は球形であると仮定し、比屈折率 (m_D)=1.05(0.05)1.30、と $\alpha = \pi D/\lambda = 0.2(0.2)7.0(1.0)22.0$ とを用いて、MIE の理論式から比濁度 $(\tau/C)_0$ を計算した。ここに用いた D : 粒子径、 λ : 波長である。

PVAc エマルジョンの $m_D=1.10$ であるから、 $m_D=1.10$ について HELLER 等が計算した $(\tau/C)_0$ と (λ/D) との関係を図 7 に作図した。

安定性領域 (A), (B), (C), (D) に位置している 4 種類の PVAc エマルジョンについて、比濁度と波長との関係を Fig. 8 に図示した。波長が 400~1000 m μ の範囲内では、これらの曲線が Fig. 7 に示した HELLER の曲線と完全に一致していないが、各曲線が互いに交叉しないことから、HELLER の曲線に対応させ得ると見なし PVAc 粒子の平均粒子径を求めた。Fig. 8 に示す曲線が HELLER の曲線と一致しなかった理由の一つとしては、

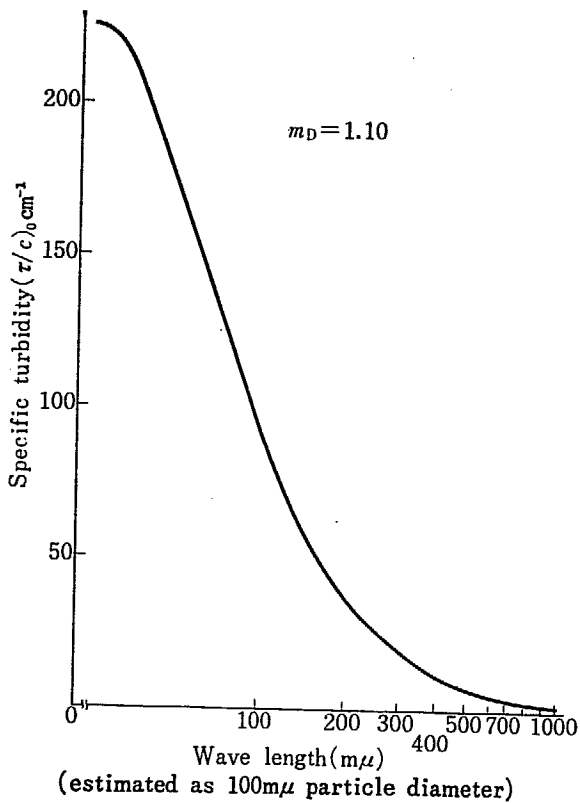


Fig. 7 Relation between wave length/particle diameter and specific turbidity, obtained by HELLER's calculation.

TABLE 2 Relation between particle diameter and SP value

Stability region	A	B	C	D
SP Value	3.2	1.6	0.7	0.5
Average partide diameter; (mμ)				
I	290	340	570	680
II	280	280	400	500

I: Estimated from specific turbidity using Heller's relation

II: Measured from electron photo micrographs.

生成したポリマーエマルジョンに粒度分布があるためと考えられる。

濁度と電子顕微鏡写真とから求めた平均 PVAc 粒子径を TABLE 2 に示した。分散のよい(A)領域では両者の差がない。しかしながら、それ以外の領域では電子顕微鏡写真から求めた値が小さくなっている。PVAc エマルジョンを生成してから相当時間がたって、写真撮影を行なったため、大きい粒子径の粒子が沈降してしまい、小さい粒子径の粒子しか写真にとれなかったことに起因していると考えられる。しかし濁度と電子顕微鏡とから求めた平均粒子径は対応すると考えられる。

Fig. 8 に示す 4 種類の曲線から求めた無限希釈における SP 値は、安定性領域に関係なくどれも 4.5 前後であることから、著者らが用いた SP 値は絶対的なものでなく、まだ検討を要する。

以上のことから、PVAc エマルジョンの場合には SP

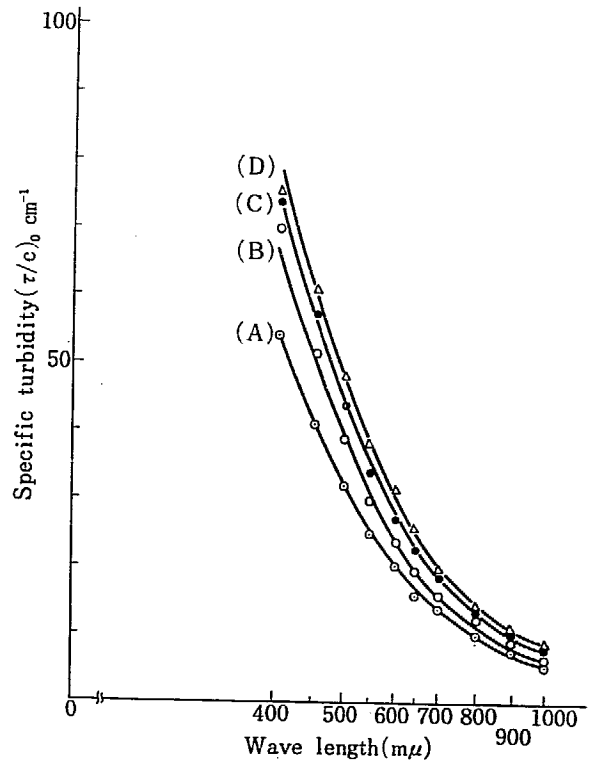


Fig. 8 Effect of wave length on specific turbidity in PVAc emulsions.

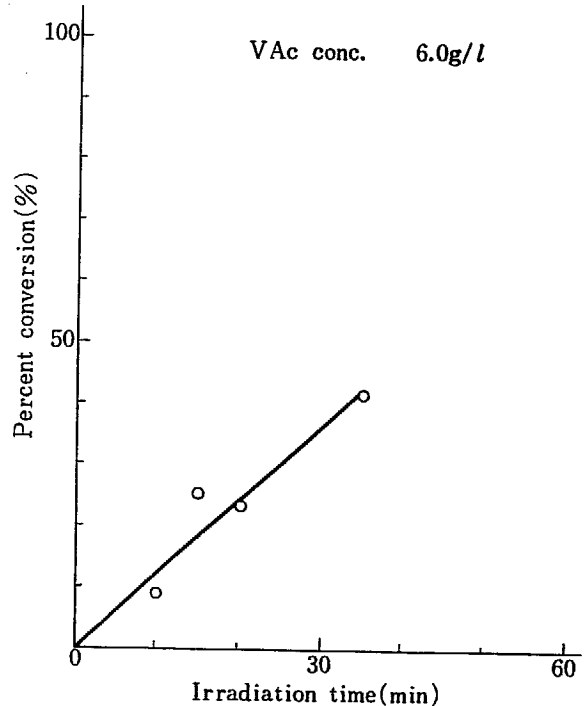


Fig. 9 Time-Conversion curve.

値から直接ポリマー粒子の平均粒子径を求めることはむずかしいが、SP 値と平均粒子径との相関関係はあると考えられ、平均粒子径が大きくなるにつれて、SP 値は小さくなるといえる。このことは電子顕微鏡写真からも確認した。したがって濃縮して、ポリマー濃度が上がるにつれて、SP 値が小さくなっていることは粒子が成長して、ポリマーエマルジョンを不安定にしていることは明らかである。

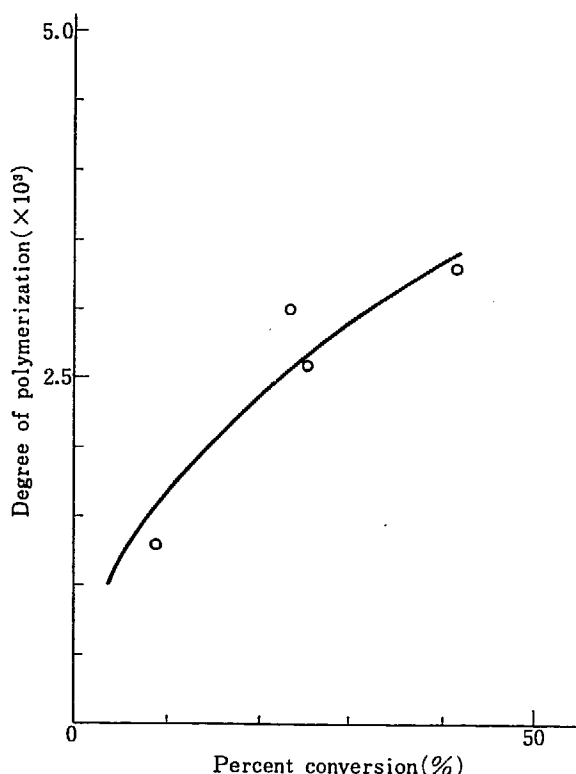
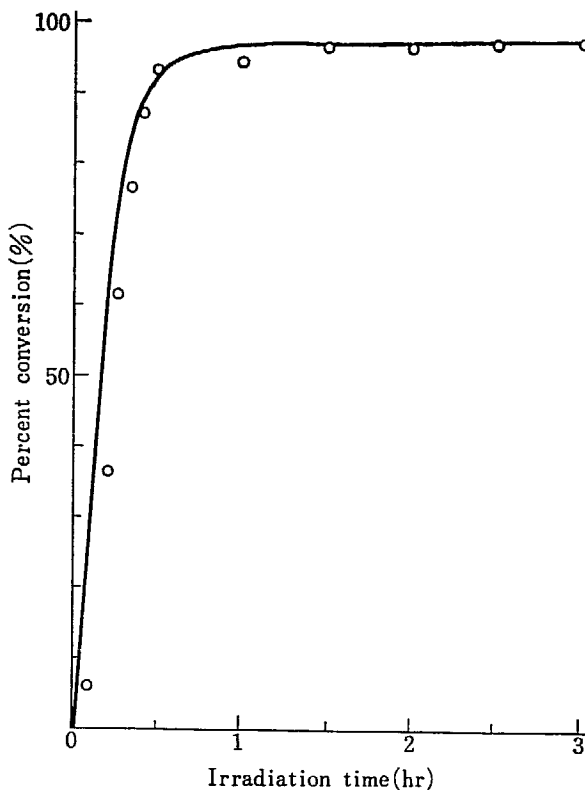


Fig. 10 Effect of conversion on degree of polymerization.



VAc conc. 10 g/l
PVA conc. 1 g/l (4.55×10^{-5} mol/l)

Fig. 11 Time-Conversion curve.

3.4 ポリ酢酸ビニルの粘度平均重合度

モノマー濃度 6.0 g/l の VAc 水溶液の Time-Conversion 曲線を Fig. 9 に図示した。重合率が 41% で、照射直後 PVAc が凝固したため、これ以上重合は行なわなかった。この直線の勾配から、重合速度は 72%/hr になり、Fig. 4 の結果とよく対応している。この放射線重合で生成された PVAc の重合度を粘度法から測定し、Fig. 10 に図示した。重合率が高くなるにつれて重合度も高くなっている。この現象は触媒重合に見られない特異なものである。この理由としては次のことが考えられる。水層にできたラジカルが VAc を攻撃し、重合が開始される。水溶液重合であるため、重合速度が遅く、しかもポリマー鎖が短いまま一分子停止をする。このようにしてできたポリマー鎖が凝集して、粒子が形成された後は、モノマー (VAc) が水中を拡散し、粒子に吸着しながら粒子内重合をするので、重合率と共に重合度が高くなったと考えられる。

3.5 ポリビニルアルコールを添加した酢酸ビニル水溶液の放射線重合

今まで述べてきたように、界面活性剤を用いない VAc 水溶液の放射線重合では、生成された PVAc エマルジョンの安定濃度の範囲が非常にせまかった。そこで界面活性剤ではなく、水溶性ポリマーである PVA を VAc 水溶液に添加することによって、その保護コロイド作用に

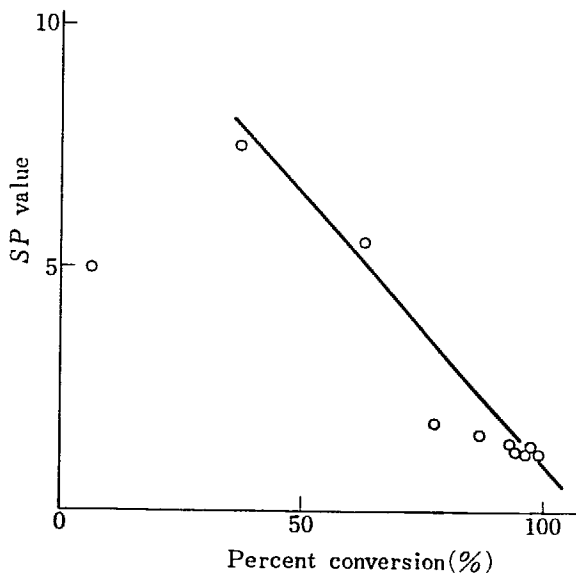


Fig. 12 Effect of conversion on SP value.

より安定濃度範囲が広まらないか検討した。

モノマー量に対して PVA を 10% 添加した場合の結果は、Fig. 11 の Time-Conversion 曲線より、重合開始後 20~30 分で重合率が 90% 以上になり、それ以後はわずかな増加はあるが、95% 前後で一定している。Fig. 12 より、重合率が高くなるにつれて SP 値が小さくなり、重合が 90% 以上では SP 値が 2.0 以下になり、PVAc エマルジョンが不安定になっている。このように、PVAc エマルジョンの安定性は悪いので、PVA の添加量を変えた実験を行ない、その結果を Fig. 13 に

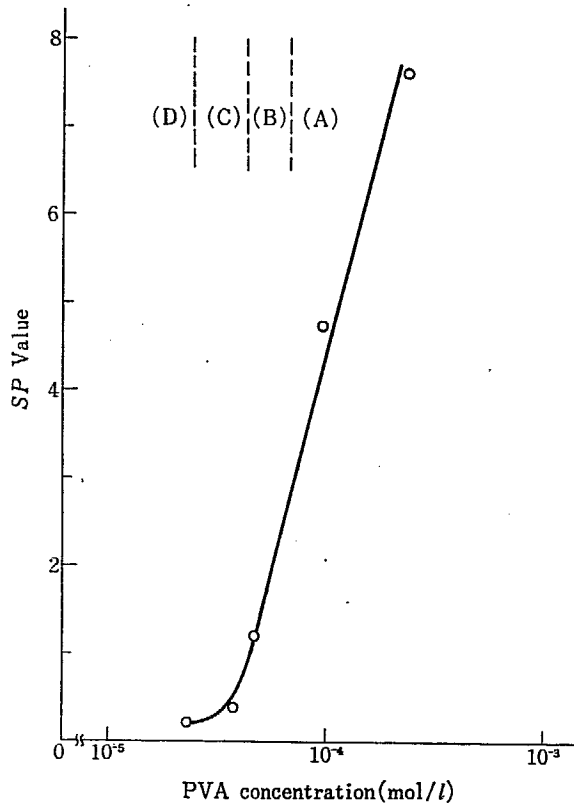


Fig. 13 Effect of PVA concentration on SP value.

TABLE 3 Grafting percent of PVC contained in PVAc polymer

PVA concentration (g/100 g VAc)	10	20	50
Percent of PVA in the obtained polymer	5.0	8.2	14.3

示した。

PVA の添加量が 8.4×10^{-5} mol/l 以上 (モノマーに対して 18% 以上であれば、重合率が 90% 以上で SP 値が 3.0 以上になり、安定な PVAc エマルジョンが生成されたことになる。その時の安定 PVAc 濃度は 9.5 g/l であり、PVA を添加していない系に比べて 10 倍以上にも安定濃度を上げられた。

しかしこの方法には問題点が残されている。生成された PVAc エマルジョンは振盪安定性、造膜性が悪いことである。すなわち、PVAc エマルジョンを激しく振盪すると PVAc が凝固する、また 40°C で造膜すると、できる皮膜は 2 層に分かれてしまい、上層は白い粉体層に、下層は不透明で引張ると切れやすい膜になっている。

その詳細な検討をするため、生成されたポリマーは、PVAc, PVA, PVA-g-PVAc の混合物と考えられるので、分別を行なった。ポリマーを沸騰水中で 5 時間抽出したところ、抽出前後で十分に乾燥したポリマーの赤外線吸収スペクトルにおいて 3480 cm^{-1} の吸収バンドが変化しなかったことから、分離したポリマー内には PVA ホモポリマーはほとんどが存在していないことを確認した。グラフトポリマー (PVA-g-PVAc) の分離は行なわなかったが、 3480 cm^{-1} から PVA の PVAc へのグラ

TABLE 4 Comparison of polymerization of aqueous monomer solutions

Monomer	Methods of polymerization	Chemical catalysis (KPS)	Radiation (γ -rays)	
	Monomer concentration (g/l)		10	1
VAc		10	10	1
MMA		90% < 50% > ⁹⁾	20% Trace	85% < 7%

フト率の定量化を試み、その結果を TABLE 3 にまとめた。PVA の添加量を増大すると、グラフト率が高くなっており、グラフトポリマーが多くなっていることが言える。

単純な保護作用によるだけではないが、水溶性ポリマー存在下で水溶液重合することによって静置安定性のよいポリマーエマルジョンを生成する安定濃度は上げられることが分かった。

3.6 メチルメタアクリレートの重合との比較

MMA は VAc と同様に水溶性のモノマーであるが、その 1% 水溶液は KPS による重合反応において、重合率 50% では PMMA が凝固してしまうことが報告されている⁹⁾。VAc の場合には重合率 90% 以上でも非常に安定であり、これは触媒切片による分散作用のためと考えられている。

放射線開始による重合の際にも、同様の開始端による分散作用が安定化に寄与しているかどうか検討するために、MMA 水溶液について VAc と同じ方法で放射線重合を試み比較した。その結果を凝固の始まる重合率で示したのが、TABLE 4 である。放射線重合で調製した PMMA は、触媒法の場合と比較して VAc の場合と同様にはるかに不安定であり、また放射線法による PVAc と比較してもかなり不安定である。このことは二種ポリマーの界面の性質が本質的に異なっていることを示している。したがって、放射線重合の場合には、重合開始端 (たとえば OH ラジカル) は分散作用に特に寄与していないと考えるのが妥当であろう。

4. ま と め

無界面活性剤系での VAc 水溶液の重合機構は、放射線照射によって水層で重合が開始され、生成された PVAc が凝集して粒子を形成する。このようにしてできた粒子が水層から拡散によって VAc を吸着しながら重合を続け、重合度を高める。また粒子の成長も同時に起り、重合率が高くなるにつれて、PVAc エマルジョンが不安定になったと考えられる。

VAc 水溶液の放射線重合で生成された PVAc エマル

ジョンの PVAc 粒子は負の電荷を帯びている。

放射線重合で生成された PVAc エマルジョンは放射線による開始機構がとくに安定性に貢献せず, PVAc 安定濃度の上限が 0.85 g/l と非常にせまい。そこで溶存モノマーの除去または PVA のごとき水溶性モノマーを VAC 水溶液に添加することによって, PVAc エマルジョンの PVAc 安定濃度が拡げられることが分った。

著者等が用いた SP 値から, PVAc エマルジョンの平均粒子径は求められなかった。しかし, 定性的に粒子径を比較するパラメーターとして, SP 値は充分用いられる。

付 記

本研究を行なうにあたり, 北大工学部林晃一郎教授にいろいろと懇切な助言をいただいた。また実験の一部について, 西井正信氏および鐘淵紡績(株)の数名の方々に協力をいただいた。ここに記して各位に対する謝辞とする。

References

- 1) INAGAKI H., YAGI K., SAEKI S. and OKAMURA S.: *Kobunshi-Kagaku*, 17, 37 (1960)
- 2) INAGAKI H., YAGI K., SAEKI S. and OKAMURA S.: *ibid.*, 17, 135 (1960)
- 3) STANNETT V., GERVASI J. A., KEARNEY J. J. and ARAKI K.: U. S. AEC Report TID-24281 (1967)
- 4) OH DAN K. and OKAMURA S.: Annual Report of Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, JAERI 5022, No. 2, 37 (1969)
- 5) KAMIYAMA H. and OKAMURA S.: *ibid.*, No. 2, 33 (1969)
- 6) MIE G.: *Ann. Physik* 25, 377 (1908)
- 7) HELLER W. J. and PANGONIS W. J.: *J. Chem. Phys.* 26, 498 (1957)
- 8) HELLER W., EPFL J. N. and TABIBIAN R. M.: *ibid.*, 22, 1777 (1954)
- 9) FURUKAWA Z. and EGUCHI T.: Annual Report of the Research Institute for Chemical Fibers, Japan, 9, 137 (1943)

6. 放射線によるポリ塩化ビニル粉末へのアクリロニトリルのグラフト重合およびグラフト重合物より紡糸された繊維の性質

岡田 紀夫・梶加 名子・桜田 一郎

Grafting of Acrylonitrile onto Polyvinyl Chloride Powder and Spinning of Fiber from the Grafts

Toshio OKADA, Kanako KAJI and Ichiro SAKURADA

Instead of grafting acrylonitrile onto polyvinyl chloride fiber, grafting of acrylonitrile onto polyvinyl chloride powder was carried out to obtain graft fiber using a simultaneous irradiation technique.

The original polyvinyl chloride powder was a commercial product (DP=980, diameter of a particle=120 μ). The powder was suspended in water and the grafting was carried out with a mixture of acrylonitrile and ligroin by irradiation with γ -rays from a Co-60 source. The total solid reaction product which consisted of homo-polyvinyl chloride, polyvinyl chloride-g-polyacrylonitrile and homo-polyacrylonitrile was dissolved in dimethyl formamide and converted to fiber under application of a wet spinning process. The properties of the fiber was quite similar to those of fibers prepared by the fibrous grafting. The heat resistance of the fibers were much higher compared to that of conventional random copolymer fiber from vinyl chloride and acrylonitrile and the heat shrinkage was less than 10% even at 300°C.

果を得たが、放射線化学的方法の方が優れていることを認めた。

本研究は上記方法とは別に、粉末状態の PVC に AN のグラフトを行ないこれを適当な溶剤に溶解して紡糸できるかどうか、紡糸できれば、延伸、熱処理して充分の強度と耐熱性をもつ繊維をうることができるかどうかを明らかにする目的で行なわれたものである。

1. 緒 言

ポリ塩化ビニル (PVC) 繊維は充分に高い強度をもち、熱セット性をそなえ、しかも耐炎性をもっている。しかもポリ塩化ビニルは最も生産量の多いポリマーであり、したがって PVC 繊維は合成繊維中最も安価である。しかし耐熱性が充分でなく、耐熱性を向上させることを目的としていろいろな方法が試みられている。

著者らは未延伸の PVC 繊維にアクリロニトリル (AN) をグラフト重合し、グラフト率 100% 程度のものについて、グラフト後に延伸、熱処理することにより、充分の強伸度を持ち、しかも耐熱性のすぐれた繊維を得ることができることを報告した¹⁾²⁾。グラフト反応は放射線法ならびに触媒法により行ない、いずれの場合も上述の結

2. 実験方法

2.1 PVC 粉末

鐘ヶ淵化学工業 K. K. から提供された懸濁重合物を使用した。AN をなるべく含浸しやすくするために、乾燥

処理を受けていない水分 17~18% を含有するものをそのまま用いた。平均重合度は 970, 平均粒子径は 120μ とのことであった。このもののジメチルホルムアミド (DMF) 溶液における極限粘度数 $[\eta]=0.767$, $k'=0.71$ であった。

2.2 グラフト重合方法

上記の含湿 PVC 粉末約 120 g (乾燥重量約 100 g) を 2 l の三口セパラブルフラスコに入れ、これに AN-リグロインの等量混合物を所定量注加し、室温で 16 時間放置し、PVC に混合液を充分含浸せしめた。これにさらに 500 または 650 ml の蒸留水を注加し、まず N_2 を約 15 分間通じて空気を置換した後、強く攪拌して N_2 を通じながら、懸濁状態で線量率 8.3×10^3 R/hr の γ 線を室温で約 6 時間照射した。

反応終了後、生成物をメタノールで洗滌し、未反応のモノマーおよびリグロインを充分除去し、50°C で減圧乾燥した後、重量を測定し AN の重合率を求めた。

生成した PAN のうち一部は PVC にグラフト重合していると予想され、生成物は PVC, グラフトポリマー, PAN の混合物であると考えられる。とくにグラフトポリマーの分離は行っていない。

なお AN は市販品を一回蒸留したものであり、リグロインは市販特級品をそのまま用いた。また分子量を調節するために *n*-ブタノールを添加した実験も実施した。

2.3 グラフト生成物の粘度測定

グラフト生成物をジメチルホルムアミド (DMF) に溶解して 30°C においてオストワルド粘度計により粘度を測定し、極限粘度数 $[\eta]$ を決定した。比較のため行なった AN の放射線重合で得られたポリマーに対しては、30°C で測定した $[\eta]$ を 25°C の値に換算し、次式によって PAN の分子量を計算した³⁾。

$$[\eta]_{DMF}^{25^\circ C} = 3.96 \times 10^{-4} M_w^{0.75}$$

2.4 グラフト生成物の紡糸延伸

グラフト生成物を 60°C で DMF に溶解し、粘度が 200 poise 前後になるように濃度を調節し、DMF 50% 水溶液または $CaCl_2$ 37.5% 水溶液に押し出し紡糸することができた。紡糸後 95~98% の水浴中で 6~7 倍に延伸し、水洗後油剤処理を行ない繊維の性質測定に供した。紡糸条件の詳細は実験結果とともに述べる。なお紡糸は倉敷レイヨン K. K. 中央研究所において行なわれた。

2.5 延伸繊維の熱処理

100°C の水中で 30 分間、空気存在下のシリコン中で、125°C あるいは 150°C で 5 分間処理の実験が行なわれた。

2.6 強伸度および熱収縮性の測定

研究室で行なわれている常法によった。

3. 実験結果

3.1 グラフト重合反応

グラフト重合は最初 AN を含浸させた PVC を大量の水に分散させ N_2 を流しながら γ 線を照射する方法を試みた。このような方法で得られた生成物は完全には DMF に溶解しない。そこで AN の代わりに AN とリグロインの混合物を用いたところ、反応は少なくとも見かけ上均一に進行し DMF に完全に溶解する生成物を得ることができたわけである。なお PVC の AN-リグロインの等量混合物に対する 20°C における膨潤度は 231% である。

TABLE 1 に紡糸に供した PVC グラフト生成物の作成

TABLE 1 Grafting of AN onto PVC powder
Dose rate 8.3×10^3 R/hr., irradi. temp. 23°C

Sample No.		6	13	10	9
PVC	g	73.6	99.0	99.3	99.3
AN	ml	110	160	200	260
Ligroin	ml	110	160	200	260
Water	ml	500	650	650	650
AN/PVC		1.20	1.30	1.63	2.12
Dose	$\times 10^4$ R	5.4	5.1	5.2	5.1
AN conv.	%	48.0	57.6	73.3	70.3
(PAN/PVC)	$\times 100$	57.5	75.2	119.2	148.7
$[\eta]$ in DMF at 30°C		2.43	3.03	3.46	3.75
k' in DMF at 30°C		0.41	0.33	0.29	0.27

TABLE 2 Effects of additives on the grafting of AN to PVC powder
PVC 1 g, AN 3 ml, ligroin 3 ml, water 9 ml,
dose rate 8.3×10^3 R/hr, irradi. temp. 23°C

Sample No.	Monomer mixture		Irrad. time (hr)	Product			
	Additive	Additive/AN by mole		AN conv. (%)	PAN content (%)	$[\eta]$	k'
K-80	None	0	5.7	69.4	55.8	3.93	0.47
K-25	CCl ₄	0.56	5.7	78.6	60.4	3.80	0.56
K-33	CICHCCl ₂	0.58	5.0	79.8	60.3	3.44	0.65
K-41	Cumene	0.63	5.1	54.4	50.9	3.11	0.32
K-83	<i>n</i> -Butanol	0.48	5.7	53.8	50.4	1.15	—

TABLE 3 Effects of *n*-butanol on the polymerization of AN
Dose rate 8.3×10^3 R/hr, irradi. temp. 25°C
AN 200 ml, ligroin 200 ml, water 500 ml, *n*-butanol

Sample No.	<i>n</i> -BuOH (ml)	<i>n</i> -BuOH/AN by mole	Irrad. time (hr)	PAN obtained (g)	AN conv. (%)	$[\eta]$	k'	M_w
L-26	0	0	6.0	88.00	45.8	6.51	0.41	4.13×10^5
L-27	50	0.18	7.1	73.97	54.7	3.12	0.35	1.54×10^5
L-25	100	0.36	6.1	70.84	44.0	2.30	0.53	1.03×10^5

条件を示す。

AN は常温で水に 7% 程度溶解し、TABLE 1 の条件では PVC に含まれない過剰の AN が存在するので、単に PVC のマトリックス中のみでなく、水相でも AN の重合がおこっていると考えられる。

したがって得られた生成物は未反応の純 PVC、グラフトポリマー、純 PAN の混合物と考えられる。TABLE 1 の条件では照射量を一定にし、PVC 粉末に添加する AN の量を変えることにより、PAN/PVC $\times 100$ の値（繊維の場合のみかけのグラフト率に対応する値である。）として 60~150 を得ることができた。このようにして得られたグラフト生成物を紡糸に供した。

このようにして得られたグラフト生成物は、次に紡糸の実験結果の項に示すように 200 poise 程度の紡糸に適当な粘度を得るとすれば、原液濃度を普通紡糸に用いられる 20% 程度よりも小さくせざるを得ない。また成分ポリマー（PVC と PAN）の相溶性は存在する真のグラフトポリマーの量のみならず成分ポリマーの分子量にも関係すると考えられる。このような意味で、グラフト重合のさいに PAN の分子量をコントロールすることが望ましい。

グラフト重合のさい PAN の分子量をコントロール手段として線量率を大きくする方法、適当な連鎖移動剤を添加する方法が考えられる。このうち線量率を変える方法は別に報告するように、分子量をコントロールする方法としてかならずしも適当でないことがわかった。そこで添加剤を添加する方法について検討した。

普通ビニルモノマーの重合のさい分子量を調節するにはハロゲン化物、メルカプタン類、アルコール類を添加することが行なわれる。AN の場合にはメルカプタンはモノマーへの付加反応がおこるので好ましくない⁴⁾。

四塩化炭素⁵⁾、トリクロルエチレン、キュメン⁶⁾、*n*-

ブタノール⁶⁾ をえらんで分子量に与える効果を調べた。その代表的な実験結果を TABLE 2 に示す。

AN 1 mole に対し、上記添加剤を 0.5~0.6 mole 加えて実験した。添加剤が存在しない場合に比べて、四塩化炭素、トリクロルエチレンの添加は幾分、極限粘度数 $[\eta]$ を低下せしめるが、その程度は小さい。キュメンの場合は四塩化炭素やトリクロルエチレンよりも有効であるが、*n*-ブタノールはここで実験した添加剤中最も有効であった。

PVC の存在しない、AN-リグロイン-水系における AN の単独重合に及ぼす *n*-ブタノールの効果を TABLE 3 に示す。

この実験結果より計算される連鎖移動定数 C_s の値は 11.4×10^{-4} であった。

なお、Das S. K. ら⁶⁾ は AN の 60°C における気相重合反応において *n*-ブタノールの C_s として 15.4×10^{-4} という値を報告している。

次に PVC への AN の γ 線によるグラフト重合を *n*-ブタノールを添加した系で行ない、得られたグラフト生成物を紡糸に供した。このようなサンプルを作るのに用いた条件とグラフト重合の結果を TABLE 4 に示す。

3.2 グラフト生成物の顕微鏡観察

上記の方法で得られたグラフト生成物は、水相より白色粉末として分離される。AN の重合反応が PVC 粒子内部でおこっているとすれば、粒子の肥大が見られる筈である。このことを確かめるためにグラフト生成物の状態および大きさを顕微鏡で観察した。原 PVC、グラフト生成物 No. 6, No. 10, No. 9 の顕微鏡写真を Fig. 1, (a), (b), (c), (d) に示す。

粒子の長径と短径の相乗平均値を求めると、116, 173,

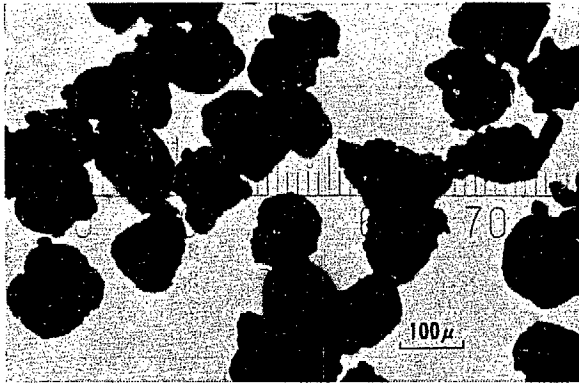


Fig. 1 (a) Original polyvinyl chloride powder, $\langle d^2 \rangle^{1/2} = 116 \mu$.

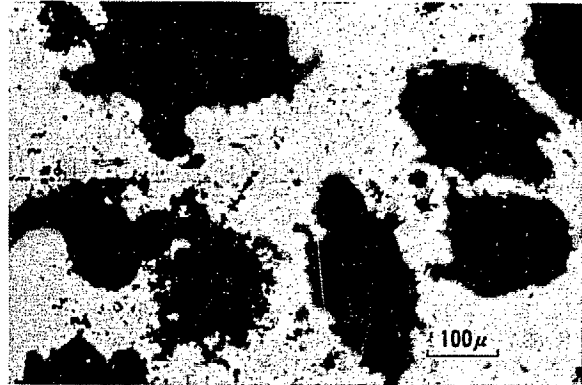


Fig. 1 (b) Graft product No. 6, PAN/PVC $\times 100 = 57.5$, $\langle d^2 \rangle^{1/2} = 173 \mu$.

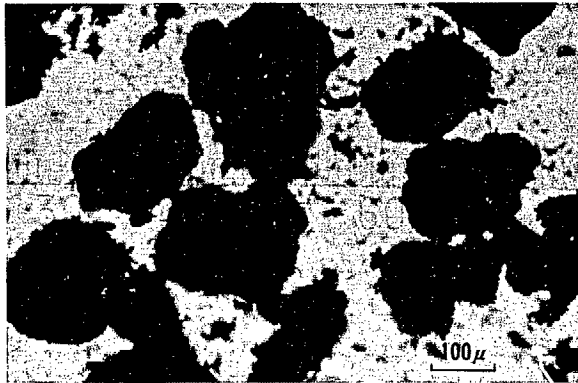


Fig. 1 (c) Graft product No. 10, PAN/PVC $\times 100 = 119.7$, $\langle d^2 \rangle^{1/2} = 181 \mu$.

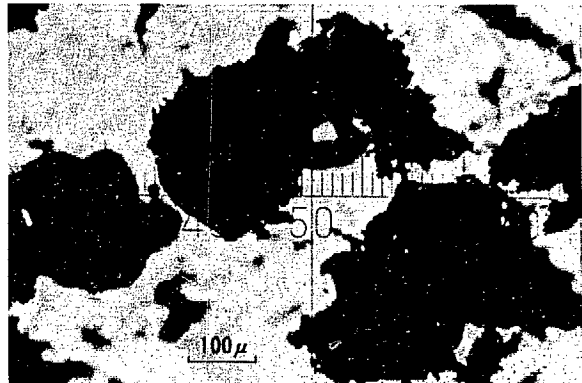


Fig. 1 (d) Graft product No. 9, PAN/PVC $\times 100 = 148.7$, $\langle d^2 \rangle^{1/2} = 197 \mu$.

TABLE 4 Grafting of AN onto PVC powder in the presence of *n*-butanol
Dose rate 8.3×10^3 R/hr, irradi. dose 5.2×10^4 R, irradi. temp. 27°C

Sample No.	18	21	23
PVC, g	98.5	98.5	98.5
AN, ml	200	160	200
Ligroin, ml	200	160	200
Water, ml	500	500	500
<i>n</i> -butanol, ml	100	50	25
(<i>n</i> -butanol/AN) by mole	0.360	0.228	0.090
AN conv.	74.5	71.3	79.5
(PAN/PVC) $\times 100$	122.5	100.0	130.0
$[\eta]$ in DMF at 30°C	1.60	1.70	2.28
k' in DMF at 30°C	0.34	0.26	0.56

181, 197 μ となり AN の重合が進むにつれて肥大していることがわかる。なおグラフト生成物中のバックグラウンドに見える細かい粒子は、PVC 粒子の外の水相などで生成した PAN 粒子であると考えられ、その大きさは 4μ 程度であった。この値は PVC が存在しない AN-リグロイン-水系で得られる PAN 粒子の大きさに等しい。

3.3 グラフト生成物の紡糸

TABLE 1 および TABLE 2 の条件で得られたグラフト生成物は 10% の DMF 溶液とすることができ、これを室温

に長時間放置しても安定な溶液として保たれ、二相分離をおこさないことが確かめられた。DMF は PVC, PAN 各々のポリマーに対して溶剤である。しかしながら PVC の DMF 溶液と PAN の溶液をこれに混合すると、かならずしも安定な均一溶液となるとはかぎらない。たとえば平均重合度 1450 の PVC と TABLE 3 の L-26 の PAN (平均重合度 7800) の等量混合物を 70°C で攪拌を 7 時間行なって溶解したが、室温に 24 時間放置したところゲル状物の生成を伴って相分離をおこした。しかし TABLE 1 の No. 10 のグラフト生成物は 70°C に加温攪拌ののち得られた濃度 10% の溶液は、室温の 10 日以上以上の放置においても安定であり、相分離をおこさなかった。これはグラフト生成物中に少量存在すると考えられる真のグラフトポリマーの安定化作用のためであると考えられる。

TABLE 1 で得られたグラフト生成物は安定な DMF 溶液とすることができるとわかったので、これを湿式紡糸して繊維とした。

グラフト生成物を DMF に溶解し、 60°C に調整した後、粘度 200~400 poise で使用した。濃度はグラフト生成物中の PAN の含量により異なり 10~14% となった。これを $0.08 \phi \times 100$ H の Au-Pt 製ノズルより紡出した。紡糸浴としては DMF 50% 水溶液 (No. 6, 13 に対し)、あるいは CaCl_2 37.5% 水溶液 (No. 10, 9 に対し) を用いた。No. 10, 9 の PAN 含量が大きいものに

TABLE 5 Wet spinning of (PVC-g-PAN) powder (1)

Sample No.	6	13	10	9
PAN content, %	36.6	43.0	54.5	59.6
Conc. of spinning soln., (%)	14.3	13.7	10.2	11.0
Viscosity of spinning soln. (poise at 60°C)	150	180	375	400
Spinning bath	DMF	DMF	CaCl ₂	CaCl ₂
	50% aq.	50% aq.	37.5% aq.	37.5% aq.
Spinning bath temp., (°C)	42	40	100	100
Spinning speed (m/min)	2.4	2.2	1.9	1.9
Original fiber denier ^{a)} (dr/100 f)	1575	1720	1450	1560
Stretching bath temp., (°C)	94	95	95	95
Stretching speed, (m/min)	15.3	15.3	11.9	11.9
Stretching ratio	6.40	6.94	6.25	6.25
Stretched fiber denier ^{a)} (dr/100 f)	246	250	232	250
Washing bath temp., (°C)	39	40	40	40

a) Calculated value.

TABLE 6 Wet spinning of (PVC-g-AN) powder (2)

Sample No.	18	21	23
PAN content, %	55	50	56.5
Conc. of spinning soln., (%)	19	16	13
Viscosity of spinning soln., (poise at 60°C)	185	190	220
Spinning bath	CaCl ₂	CaCl ₂	CaCl ₂
	37.5% aq.	37.5% aq.	37.5% aq.
Spinning bath temp., (°C)	95 ~ 100	95 ~ 100	95 ~ 100
Spinning speed, (m/min)	2.45	2.20	2.00
Original fiber denier ^{a)} (dr/100 f)	2100	1970	1750
Stretching bath temp., (°C)	95 ~ 98	95 ~ 98	95 ~ 98
Stretching speed, (m/min)	17.2	14.4	14.0
Stretching ratio	7.0	6.5	7.0
Stretched fiber denier ^{a)} (dr/100 f)	300	300	250
Washing bath temp., (°C)	42	42	42

a) Calculated value.

対しても DMF 80% 水溶液を用いると、紡糸は不可能ではないが、延伸性が悪く、強度も低かった。紡糸浴の温度は約 40°C である。つづいて 90~95°C の水中で 6~7 倍延伸し、水洗した。

水洗浴には糸条に柔軟性、集束性、帯電防止性を与えるためオイリング剤 (X-590) を 3% 添加してある。

TABLE 5 に湿式紡糸の条件を示す。

次に *n*-ブタノールを添加して PAN の分子量を低下させた生成物についての紡糸条件を TABLE 6 に示す。60°C における紡糸原液粘度を 200 poise 前後にとっても、原液濃度を 13~19% とかなり高くとることができる。

分子量の最も低い No. 18 のサンプルと、これとほぼ同一 PAN 含量をもつ分子量の高い No. 10 とを比較してみよう。サンプル No. 10 は離浴速度 1.9 m/分、延伸速度 11.9 m/分に対し、サンプル No. 18 はそれぞれ 2.5 m/分、17.2 m/分で行なうことが可能であり、紡糸の速度を上げることができた。なお紡糸は PAN の重合度が同一の場合は含有率 40~50% が最も円滑に行なわれた。

3.4 延伸繊維および熱処理繊維の強伸度

延伸繊維および熱処理繊維について強伸度測定を行な

った。TABLE 7 は *n*-ブタノールを添加しない系の生成物から得られた繊維についての測定結果である。

TABLE 7 には熱処理しないもの、水中 100°C で無緊張下に 30 分間熱処理、水中緊張下に 30 分間熱処理、シリコン中で緊張下に 150°C で 5 分間熱処理したものの織度、強伸度、ヤング率の比較を示したものである。

水中 100°C の無緊張熱処理においてはかなり収縮がおこり織度は増加し、強度が低下し、伸度は増大している。水中 100°C の緊張下、シリコン中 150°C の緊張下で熱処理では強度の低下は僅かである。伸度はいずれも多少増大している。次項に示すとおりシリコン中 150°C の熱処理で熱収縮性は著しく改善されるが、このような処理条件でも No. 9 をのぞき他は 3g/d 程度の強度をもっていることがわかる。ヤング率も熱処理によって低下するが、水中 100°C の緊張下、シリコン中 150°C の緊張下の処理では、その程度は僅かである。また TABLE 4 の 4 種類の PAN 含有率の相異なる強度の性質に及ぼす影響をみると、43.0% で最も良好な値を示しているが、これだけの実験からは確定的なことはいえない。

次に *n*-ブタノールの存在下に重合を行ない PAN の分子量を低下させた PVC-g-PAN についての熱処理しないもの、シリコン中 150°C で緊張下に熱処理したものの織度、強伸度、ヤング率の比較を TABLE 8 に示した。

TABLE 7 Properties of fibers (PVC-g-PAN) obtained by wet spinning (1)

Sample No.	6	13	10	9
PAN cont. %	36.6	43.0	54.5	59.6
Denier				
original fiber	3.07	2.17	2.30	2.36
after treatment				
100°C, water, free	4.49	3.82	3.39	3.10
100°C, water, str.	3.12	3.21	2.28	2.46
150°C, silicone	3.07	2.74	2.25	2.48
Strength g				
original fiber	9.02	9.10	7.96	6.96
after treatment				
100°C, water, free	7.00	8.30	8.70	6.44
100°C, water, str.	7.54	9.78	7.55	5.64
150°C, silicone	8.65	—	6.93	5.61
Tenacity g/den				
original fiber	2.94	3.32	3.54	2.80
after treatment				
100°C, water, free	1.56	2.17	2.57	2.08
150°C, water, str.	2.42	3.05	3.33	(1.81)
150°C, silicone	2.82	3.38	3.08	2.26
Elongation %				
original fiber	18.7	17.1	16.3	12.5
after treatment				
100°C, water, free	40.0	36.5	52.3	40.8
100°C, water, str.	18.8	18.7	21.6	19.8
150°C, silicone	26.2	27.0	24.5	22.0
Elastic modul. kg/mm ²				
original fiber	392	399	357	323
after treatment				
100°C, water, free	153	210	185	200
100°C, water, str.	270	355	307	273
150°C, silicone	230	350	322	274

PAN の含有率は 50~56.5% である。表から PAN の分子量は〔η〕がサンプル No. 10 の 3.46 からサンプル No. 18 の 1.60 までかなり低下しているにもかかわらず、強度の性質はほとんど低下せず 2.7 g/den 以上であり、伸度もまたほとんど変わっていないことが認められる。紡糸条件は No. 18 が最適であることを考慮すれば、PAN の分子量をこの程度まで低下させる方がむしろ有利であると思われる。

3.5 延伸繊維および熱処理繊維の熱収縮性

前項に示した延伸繊維および熱処理繊維について熱収縮性を検討した。測定は繊維に 0.01 g/den の荷重をかけ、2°C/分の昇温速度で温度を上げ、繊維の長さの変化をカセットメーターで読みとった。実験結果を TABLE 9 に示す。

表に見られるように、熱処理しない延伸繊維においても、200°C では 6~25% の収縮を示すに過ぎない。純 PVC 繊維はこれ以下の温度で溶融する。No. 6 の PAN 含有率 36.6% の試料も 160°C 付近より収縮より伸長しはじめ 205°C で切断したが、他のサンプルはすべて 300°C まで昇温しても切断はおこらなかった。水中 100°C の 30 分間無緊張熱処理では、処理中に収縮をおこすの

TABLE 8 Properties of fibers (PVC-g-PAN) obtained by wet spinning (2)

Sample No.	18	21	23
PAN cont. %	55	50	56.5
Denier			
original fiber	3.22	3.21	2.75
after treatment			
150°C, silicone	(3.80)	3.30	2.88
Strength g			
original fiber	13.2	11.3	8.4
after treatment			
150°C, silicone	9.73	8.40	7.46
Tenacity g/den			
original fiber	4.09	3.56	3.31
after treatment			
150°C, silicone	2.83	2.78	2.67
Elongation %			
original fiber	18.8	17.1	15.0
after treatment			
150°C, silicone	29.9	36.9	26.7
Elastic modul. kg/mm ²			
original fiber	435	435	507
after treatment			
150°C, silicone	291	331	340

で荷重下に昇温すると伸長を示した。水中 100°C の 30 分間緊張熱処理は熱収縮性を大いに改善する。シリコン中 125°C の緊張下の 3 分間熱処理はより有効であり、シリコン中 150°C の 3 分間熱処理では PAN 含有率が 50% をこえると 100°C では全く収縮せず、150°C においては 2% 程度収縮し、200、250°C においても 4% 程度にすぎない。またこの値は PAN の分子量を No. 10 から No. 8 程度まで変えた場合も影響されていない。

以上の結果から PVC を粉末状態で放射線同時照射法により AN をグラフトしたものより、湿式紡糸を行なうことにより約 3 g/den の強度、および 20~30% の適当な伸度をもち、しかも 250°C においても熱収縮率は 4% 以下という、かなり高い耐熱性をもっている繊維が得られることが明らかになった。繊維の性質は六延伸 PVC 繊維に AN をグラフトし、グラフト後延伸、熱処理したものと本質的に同じである。

最初にも述べたように、このような方法で得られたグラフト生成物は、未グラフトの純 PVC、少量の真のグラフトポリマー、AN ホモポリマーの混合物である。本研究の条件で真のグラフトポリマーがどの程度できているのか、またそれがどのように安定な紡糸原液を得るのに役立っているか、また溶液の安定性に対する PVC および PAN の分子量の大きさの影響については今後詳細に研究される必要がある。

4. 総 括

ポリ塩化ビニル粉末をアクリロニトリル-リグロイン

TABLE 9 Heat shrinkage of fibers (PVC-g-PAN) obtained by wet spinning

Heat treatment	Sample No.	PAN %	Shrinkage at following temp. °C in %					
			100	125	150	200	250	
Original fiber	6	36.6	8	16	16	6	broken at 205°C	
	13	43.0	12	15	15	12		
	10	54.5	11	15	18	20	20	
	9	59.6	11	20	23	24	24	
	18	55	8	20	24	24	24	
	21	50	11	21	25	25	25	
	23	56.5	7	16	19	19	19	
	100°C, water, free 30 min	6	36.6	-3	-5	-6	-14	broken at 215°C
	13	43.0	-3	-5	-5	-6	-7	
	10	54.5	-5	-5	-5	-7	-8	
9	59.6	-4	-4	-4	-5	-6		
100°C, water, str. 30 min	6	36.6	3	8	13	10	5	
13	43.0	5	9	14	15	15		
10	54.5	2	7	11	14	14		
9	59.6	2	6	11	15	15		
125°C, silicone 3 min	6	36.6	3	5	9	10	5	
13	43.0	2	4	9	13	13		
10	54.5	1	3	7	10	10		
9	59.6	2	6	10	11	11		
150°C, silicone 3 min	6	36.6	1	1	3	6	3	
13	43.0	0	1	3	8	8		
10	54.5	0	1	2	3	3		
9	59.6	0	1	2	4	4		
18	55	0	1	2	4	4		
21	50	0	1	3	4	4		
23	56.5	0	0	2	4	4		

の混合物に浸漬し、これを含浸包有させ、大量の水に分散して室温でγ線を照射し、得られた生成物、すなわち未グラフトのポリ塩化ビニル、グラフトポリマー、アクリロニトリルホモポリマーの混合物を、ジメチルホルムアミドに溶解して、湿式紡糸により繊維を得ることができた。グラフト重合のさい *n*-ブタノールを添加し、ポリアクリロニトリルの分子量を調節すると、紡糸が容易になることが明らかにされた。

紡糸後、延伸熱処理した繊維は、充分の強伸度を持ち、しかも耐熱性のすぐれたものであることがわかった。グラフト繊維のポリアクリロニトリル含量は40~50%が適当であると考えられる。

本研究においてグラフト物の紡糸は倉敷レイヨン株式会社中央研究所において行なわれたものであり、深く感謝する。

References

- 1) SAKURADA I., HOSONO M. and OKADA T.: JAERI 5022, 66 (1969)
- 2) 桜田, 細野: 日本化学繊維研究所講演集, 26, 1 (1969)
- 3) ONYON R. F.: *J. Polymer Sci.*, 37, 315 (1959)
- 4) HURD C. D. and GERSHBEIM, L. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2328 (1947)
- 5) DINBURG V. A. and VANSHEIDT A. A.: *Zh. Obshch. Khim.*, 24, 840 (1954)
- 6) DAS S. K., CHATTERJEE S. R. and PALIT S. R.: *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 227, 252 (1955)

7. ポリ塩化ビニル粉末へのアクリロニトリルのグラフト重合における線量率の影響

梶加名子・岡田紀夫

Influence of the Dose Rate on the Rate of Radiation-Induced Graft Polymerization of Acrylonitrile onto Poly (Vinyl Chloride) Powder

Kanako KAJI, and Toshio OKADA

Studies on the polymerization of acrylonitrile in the mixture of polyvinyl chloride powder, acrylonitrile, ligroin and water have been carried out over a range of dose rate of 7.4×10^3 to 8.0×10^7 rad/hr with the use of Co-60 γ -rays and electron beams from a Van de Graaff machine. Rates of polymerization of acrylonitrile in the mixture were proportional to the 0.48 power of dose rates in the dose rate range studied. The molecular weight of polyacrylonitrile formed in the reaction was estimated from the intrinsic viscosity measurements of the graft product in the solution of dimethyl formamide. The molecular weight depended only very slightly on the dose rate up to 2.1×10^6 rad/hr.

理を経ていないものである。

1. 緒言

前報においてポリ塩化ビニル (PVC) の存在下にアクリロニトリル (AN) を γ 線照射により重合し、その生成物を湿式紡糸して得られた繊維は、適当な延伸、熱処理を行なうことにより十分な強伸度を持ち、すぐれた耐熱収縮性を示すことを明らかにした¹⁾。

上記の研究は主として Co-60 の γ 線を用いて行なわれたが、放射線法で PVC-AN グラフト生成物を製造するさいには Co-60 などよりの γ 線のみならず、加速器よりの電子線の利用も考慮されなければならない。

本研究はこのような立場から Co-60 γ 線の 7.4×10^3 rad/hr より V.d.G. 加速器よりの電子線の 8.0×10^7 rad/hr までのかなり広い範囲の線量率にわたって、PVC-AN-リグロイン-水系のグラフト重合の実験を行ない、AN の重合速度、分子量に及ぼす影響について調べたものである。

2. 実験方法

試料の PVC は前報に用いたもので、重合後、乾燥処

2.1 γ 線を用いるグラフト重合

PVC 粉末約 1.2 g (乾燥重量約 1.0 g) を直径 1 cm の試験管に入れ AN 2.5 ml, リグロイン 2.5 ml の混合液に浸漬し、室温で一晩放置の後、蒸留水 7.5 ml を添加し、窒素を 5 分間バブルさせた後熔封した。これを 1 分間に 12 回の速度で回転する直径 26 cm の円板上に固定し、円盤の回転軸を地面および γ 線の入射方向に平行において回転振とうしながら Co-60 よりの γ 線を照射した。線量率は 7.4×10^3 , 2.3×10^4 , 8.9×10^4 rad/hr で行なった。照射温度は 28°C であった。照射後直ちに開封し、反応生成物をメタノールで沈澱、ガラスフィルター (1G4) に濾し取り、AN モノマー、リグロインをメタノールで繰返し洗滌することにより除去し 50°C で減圧乾燥、重量測定により重合率を決定した。グラフトポリマーの抽出分離は行っていない。

2.2 電子線を用いるグラフト重合

Fig. 1 に示す照射装置²⁾に PVC 4.8 g (乾燥重量約 4.0 g) を入れ、AN 10 ml, リグロイン 10 ml の混合液を加えて浸漬し、室温で一昼夜放置の後、蒸留水 30 ml を加え、窒素を 5 分間通じた後、アルミフォイルの窓を通

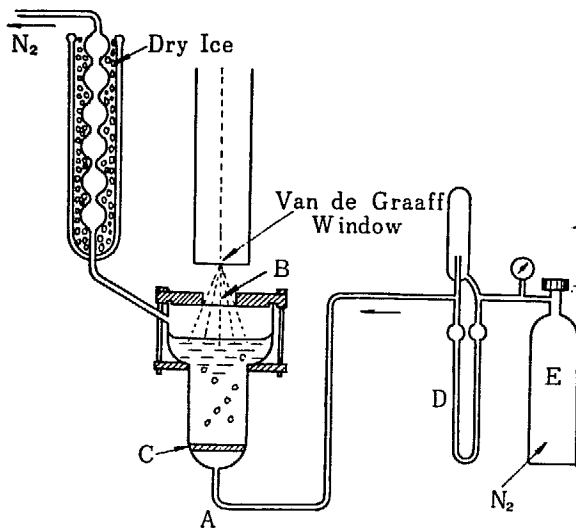


Fig. 1 Irradiation apparatus for Van de Graaff electron beams.

して、V. d. G. 加速器よりの電子線を照射した。照射中も窒素ガスをバブルさせこれにより空気の除去、攪拌、冷却の効果をj得ることが出来た。電子線照射の線量率の測定はギ酸ソーダ水溶液が放射線照射によってシュウ酸イオンを生成する反応を利用する方法で行なった³⁾⁴⁾。生成したシュウ酸イオンは過マンガン酸カリ水溶液を用いて滴定した。1.5 MeV の V. d. G. 電子線を電流 $10 \mu\text{A}$ から $100 \mu\text{A}$ に変え、電子流を走査し(走査幅 30 cm)あるいはスポットで用いることにより、平均の線量率を $2.1 \times 10^6 \text{ rad/hr}$ から $8.0 \times 10^7 \text{ rad/hr}$ まで変えることができた。照射後、前項に示したのと全く同一操作により AN の重合率を決定した。

2.3 粘度の測定

反応後生成物をジメチルホルムアミド (DMF) に溶解し、 30°C においてオストワルド粘度計により粘度を測定し、極限粘度数 $[\eta]$ を決定した。

3. 実験結果

3.1 重合速度

PVC の存在下における AN の重合率と照射時間との関係を、 γ 線で照射した場合について Fig. 2 に示す。 γ 線の線量率は 7.4×10^3 , 2.3×10^4 , $8.9 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ の三種について実験した。いずれの線量率においても誘導期と思われる期間があり、重合が開始されると重合率約 30% までほぼ直線的に反応が進み、それをすぎると約 70% までは照射時間が増加するにつれて反応速度が加速的に増大し、それ以上重合が進むと次第に減少するという、普通不均一系の重合反応に認められるのと同様の

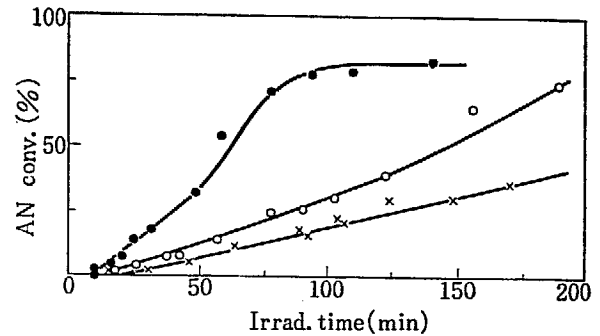


Fig. 2 Radiation polymerization of acrylonitrile in the mixture of PVC (1 g), AN (2.5 ml), ligroin (2.5 ml) and water (7.5 ml) at 28°C with γ -rays. Dose rate (●) $8.9 \times 10^4 \text{ rad/hr}$, (○) $2.3 \times 10^4 \text{ rad/hr}$, (×) $7.4 \times 10^3 \text{ rad/hr}$.

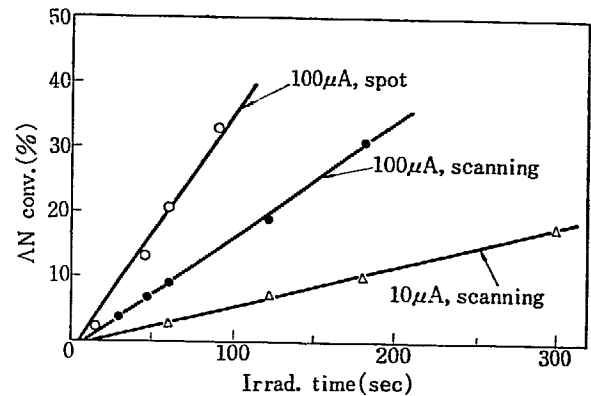


Fig. 3 Radiation polymerization of acrylonitrile in the mixture of PVC (4 g), AN (10 ml), ligroin (10 ml) and water (40 ml) with 1.5 MeV electrons from V. d. G. machine. Dose rate (○) $8.0 \times 10^7 \text{ rad/hr}$, (●) $2.1 \times 10^7 \text{ rad/hr}$, (△) $2.1 \times 10^6 \text{ rad/hr}$.

経過をたどる⁶⁾。誘導期と思われる期間は線量率が大きくなる程短くなる。

Fig. 3 には電子線照射による PVC 存在下の AN の重合の実験結果である。

1.5 MeV の電子線を用いたさい、 $100 \mu\text{A}$ スポット、 $100 \mu\text{A}$ 走査、 $10 \mu\text{A}$ 走査に対し、線量率は $8.0 \times 10^7 \text{ rad/hr}$, 2.1×10^7 , 2.1×10^6 であった。電子線の場合にも、何れの線量率においても、 γ 線の場合よりはずっと短時間であるが誘導期と思われる期間が存在し、線量率が高くなる程短くなる。Fig. 3 に示されるように重合率 35% までは、照射時間に対し直線関係が得られている。

Fig. 2 の γ 線に対する実験結果および Fig. 3 の V. d. G. 電子線に対する実験結果より重合初期の直線関係が成立する領域で、PVC 存在下における AN の重合速度を求め、線量率に対して、両対数プロットすると Fig. 4 が得られる。

Fig. 4 において AN の重合速度と線量率との関係は、傾斜 $\alpha=0.48$ の直線で表わすことができる。AN はそのポリマーが PAN に溶解しないモノマーであり、反応に伴ないポリマーが析出し、重合は不均一系に進む。AN の放射線バルク重合では重合速度の線量率依存性は

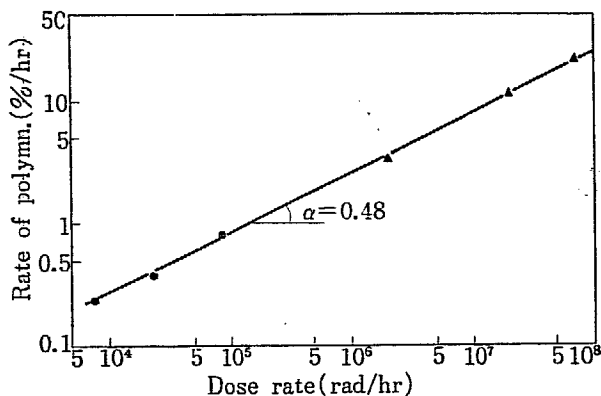


Fig. 4 Influence of the dose rate of γ -rays (●) and V.d.G. electrons (▲) on the rate of poly merization of acrylonitrile in the presence of polyvinyl chloride, ligroin and water.

10⁻¹⁰~10⁴ rad/hr で $\alpha=0.7\sim0.8^{5)6)}$ と報告されており、これは連鎖成長末端が、不溶性の PAN に包まれて、ポリマーラジカルの再結合による停止が妨げられて、一分子的に生長が停止する部分があると考えられている。われわれは PVC 繊維への AN の含浸法によるグラフト重合において、0.65 乗という値を得ている⁷⁾。

今回の実験の反応系では重合速度は線量率の関係 $\alpha=0.48$ という、みかけ上二分子停止反応が成立しているという結果を得た。この反応系には PVC およびグロインが存在するのみならず大量の水が存在する。AN の重合は PVC に含浸された状態および水相でおこっていると考えられる。DAINTON ら⁸⁾⁹⁾は 0.5 M の AN 水溶液の γ 線による重合において、10²~10⁶ rad/hr の線量率範囲で、 α の値は線量率とともに 0.95 から 0.25 まで減少することを報告している。

さらに電子線照射による測定値を考察する上に考慮しなければならないことは電子線照射の線量率は平均値であることである。すなわち、照射に用いたセルは内径 5.5 cm で約 60 ml の PVC-AN-リグロイン-水の混合物がはいっているにもかかわらず 1.5 MeV の電子線では 0.7 cm 程度しか照射されていない。したがってこの層では線量率は平均値よりもずっと高くなっている筈である。Fig. 4 の関係を γ 線照射についてだけプロットすると $\alpha=0.56$ という値が得られる。いずれにしても $\alpha=0.48$ という値はかならずしも完全な二分子停止反応がおこっていることを意味するものではなく、複雑な本反応系において、いろいろな因子が組合されてたまたま $\alpha=0.48$ という値を示したという可能性も考えられる。

3.2 分子量

次に分子量を評価するために反応生成物すなわち未反応 PVC、真のグラフトポリマー、AN ホモポリマーの混合物の DMF 溶液における極限粘度数を測定した。原の PVC の平均重合度は 970 で、30°C におけるジメチルホルムアミド溶液より測定した極限粘度数 $[\eta]=0.767$

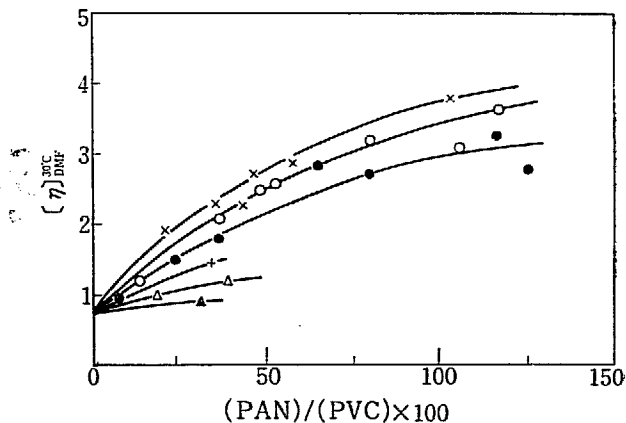


Fig. 5 Effect of the dose rate and the ratio of (PAN)/(PVC) (PAC) on intrinsic viscosities of the dimethyl formamide solution of the graft product.

Dose rate (▲) 8.0×10^7 rad/hr, (△) 2.1×10^7 rad/hr, (+) 2.1×10^6 rad/hr, (●) 8.9×10^4 rad/hr, (○) 2.3×10^3 rad/hr, (×) 7.4×10^3 rad/hr.

であった。Fig. 5 には種々の線量率で得られた反応生成物の DMF 溶液における極限粘度数を (PAN)/(PVC) $\times 100$ の関数として示した。Fig. 5 より反応生成物中の PAN の含量が大きくなると $[\eta]$ が増大する。

また同一の (PAN)/(PVC) の値に対しては線量率が増大するほど $[\eta]$ が低下する傾向が認められるがその程度は著しくない。

電子線照射の 8.0×10^7 rad/hr の線量率で得られたサンプルは DMF に不溶部分を生じていたが、一応可溶部分についての $[\eta]$ の測定値を示した。

Fig. 5 の極限粘度数の値は PVC、真のグラフトポリマー、PAN の三種のポリマーの混合物についての値である。混合物中の真のグラフトポリマーの量はまだ定量していないが、従来のいわゆるみかけのグラフトポリマー中の真のグラフトポリマーについての研究より、おそらく混合物中で僅かであろうと思われる¹⁰⁾。一般に二種のポリマーを混合するさい、グラフトポリマーが僅か存在すれば、相溶性を著しく改善することが知られている¹¹⁾。したがって PVC と PAN の混合物中に僅かでもグラフトポリマー PVC-g (PAN) が存在することは、混合物の溶液粘度の挙動を単なる混合物のそれより変化させることは大いに考えられることである。しかしながらここでは、PVC の存在下に重合した PAN の分子量を、おおよそでも知ることが目的として反応生成物は大部分純 PVC と純 PAN であるとし、グラフトポリマーの粘度的挙動に対する効果を一応無視して、PAN の分子量の評価を試みた。PAN と PVC は DMF に溶解し、稀薄溶液ではその粘度を測定することができる。Fig. 6 は粘度平均分子量 1.03×10^5 の PAN と 6.06×10^4 の PVC の混合物の極限粘度数を 30°C において測定した結果である。各々のポリマーの極限粘度数と混合物組成との間に加成性が成立することがわかる。

この関係を用い、反応生成物は、PVC と PAN の単なる混合物と同様の関係が成立するとして、AN 重合率

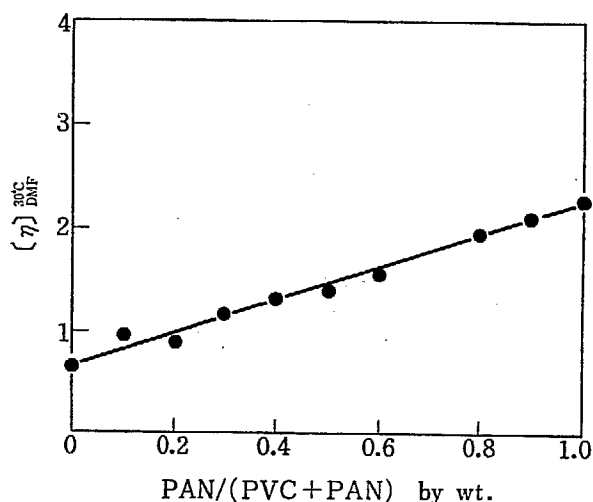


Fig. 6 Intrinsic viscosities of the dimethyl formamide solution at 30°C for the mixture of polyacrylonitrile ($M_n=1.03 \times 10^5$) and polyvinyl chloride ($M_n=6.06 \times 10^4$).

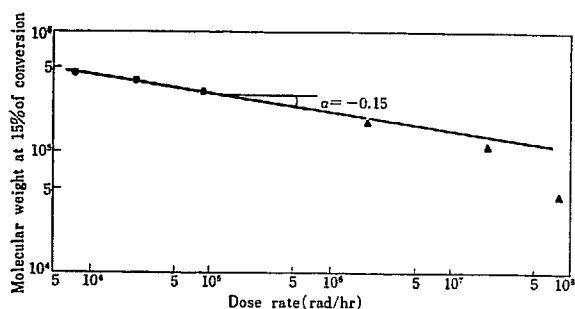


Fig. 7 Influence of the dose rate of γ -rays (●) and V.d.G. electrons (▲) on the molecular weight of polyacrylonitrile produced in the presence of polyvinyl chloride, ligroin and water.

15% における PAN の分子量を Fig. 5 の測定値を用いて算出した。PAN の分子量は、30°C で測定した $[\eta]$ を 25°C の値に換算し、次式¹²⁾を用いて計算した。

$$[\eta]_{\text{DMF}}^{25^\circ\text{C}} = 3.96 \times 10^{-4} M^{0.75}$$

このようにして計算された PAN の分子量を線量率に対して、両対数プロットすると Fig. 7 が得られる。図より線量率を増大すると PAN の分子量を低下するが、その程度は僅かであり、 $7.4 \times 10^3 \sim 2.1 \times 10^6$ rad/hr では傾斜 -0.15 の直線であらわされる。V.d.G. 電子線を用いた 8.0×10^7 rad/hr では直線よりかなり下へずれている。これはこの線量 1.2×10^6 rad で DMF 不溶部分を生じ、可溶部分についてのみ測定を行なったためであろう。

また混合物には PVC を含むのでこの程度の線量になると架橋反応、分解反応ともに著しく表われることも考えられる。

AN のバルク重合においては線量率 $10^2 \sim 10^4$ rad/hr の範囲で、分子量は -0.12 乘に比例し、 10^6 rad/hr では -0.12 の傾斜で示される直線よりも小さい分子量が得られることが報告されている。^{5), 6)}

本研究の測定範囲では、この値よりも僅かに大きい程度であり、PVC, リグロイン, 水の存在はほとんど影響を与えていないように見える。電子線照射の場合傾斜 -0.15 の直線よりもかなり低い分子量を示すのは、上記の分解反応の可能性の他に重合速度の項に述べたように、平均の線量率をとって議論していることもその理由の一つであろう。

4. 総 括

ポリ塩化ビニル粉末をアクリロニトリル-リグロインの混合液に浸漬し、これをさらに大量の水に分散して Co-60 の γ 線あるいは V.d.G. 電子線を室温照射して AN の放射線重合を行ない、重合速度および分子量に及ぼす影響を調べた。線量率は 7.4×10^3 rad/hr から 8.0×10^7 rad/hr の範囲であった。AN の重合速度は線量率の 0.48 乘に比例することがわかった。他方、生成物の DMF 溶液における粘度は成分 PVC と PAN の各々の粘度の和であると仮定して PAN の分子量を求めたところ、分子量は 7.4×10^3 から 2.1×10^7 rad/hr まで線量率の -0.15 乘に比例して変化した。すなわち線量率を増加しても PAN 生成の分子量の低下は僅かであった。

References

- 1) OKADA T., KAJI K. and SAKURADA I.: JAERI 5026, 35 (1970)
- 2) HIROTA K., HATADA M. and OHTSUKA N.: Annual Report of JARRP, 4, 219 (1962)
- 3) HARDWICK T.J. and GUENTNER W.S.: *J. Phys. Chem.*, 63, 396 (1959)
- 4) HARDWICK T.J.: *Radiat. Research*, 12, 5 (1960)
- 5) PREVOT-BERNAS A. and SEBBAN-DANON J.: *J. Chim. Phys.*, 53, 418 (1956)
- 6) BERNSTEIN I.A., FARMER E.C., ROTSCHELD W.G. and SPAIDING F.F.: *J. Chem. Phys.*, 21, 1303 (1953)
- 7) OKADA T. and SAKURADA I.: Annual Report of JARRP, 6, 57 (1964/1965)
- 8) DAINTON F.S.: *J. Phys. and Colloid Chem.*, 52, 490 (1948)
- 9) COLLINSON E. and DAINTON F.S.: *Discussion of Faraday Soc.*, 12, 212 (1952)
- 10) SAKURADA I., IKADA Y. and UESAKI Y.: Bulletin of the Inst. for Chem. Res., Kyoto Univ., 47, (1) 49 (1969)
- 11) SAKURADA I., IKADA Y. and HORI F.: JAERI 5022, 163 (1969)
- 12) ONYON R.F.: *J. Polymer Sci.*, 37, 315 (1959)

8. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合

第4報 含浸法室温照射による延伸ポリエチレンテレフタレート 繊維へのアクリル酸のグラフト重合

岡田 紀夫・桜田 一郎

Radiation-Induced Graft Copolymerization to Polyester

IV. Grafting of Acrylic Acid to Polyethylene Terephthalate Fiber with Impregnation Method at Room Temperature

Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA

Radiation grafting of acrylic acid at room temperature has been studied by an impregnation method to improve the hygroscopic properties of polyester fibers.

Polyester fabric was impregnated with acrylic acid or acrylic acid solution by immersion at 25 or 70°C, the impregnated fabric was irradiated under nitrogen with γ -rays from Co-60 or electron beams from a Van de Graaff accelerator at room temperature. Dimethyl formamide, dimethyl sulfoxide, formic acid and water were employed as solvents of acrylic acid for the impregnation. The highest value of the degree of grafting was only 8% at a dose of 6-7 Mrad in the case of impregnation with pure acrylic acid.

Not only the use of swelling agent such as dimethyl formamide, dimethyl sulfoxide or formic acid but also the use of water are effective to conduct the grafting up to 20% graft. In the case of the impregnation of a mixture of acrylic acid and water almost all polymer formed on the fabric by the irradiation could not be extracted with water at 100°C. Using aqueous solution of acrylic acid polyester fabric up to 30% apparent graft can be prepared with a graft yield greater than 90%.

易に得ることができた¹⁾。

この加熱照射は延伸されたポリエステル繊維にアクリル酸をグラフトする場合有効な方法であり、このようにして親水性化されたグラフト繊維は、種々好ましい性質を持っているが、グラフト操作としては加熱を要すること、高温ではアクリル酸が気化しやすいことなどが欠点となる。そこでアクリル酸を室温で照射してグラフト反応を行なう方法を再検討した。

1. 緒 言

われわれは本研究第3報において、延伸された結晶性のポリエステル繊維への含浸法同時照射によるアクリル酸のグラフト重合反応について研究し、アクリル酸、アクリル酸溶液、とくにリグロインを抱有させ100°C以上の加熱下に窒素気中で γ 線を照射すると、繊維に含浸されて重合したアクリル酸のほとんど全部が沸とう水で抽出されず、いわゆるグラフト反応を起こすことを報告した。このような方法で最高30%程度のグラフト率を容

2. 実験方法ならびに結果

2.1 試料ならびに試薬

延伸されたポリエステル繊維としては織布を用いた。織布は試織のポリエステルポプリンで打込み本数、タテ137本、ヨコ72本で50番手のものである。糊抜、精練、漂白、ヒートセット処理を施したもので、使用前に蒸留水で100°Cで2時間洗滌処理を行なった。

アクリル酸は市販品を常法により蒸留精製したものをを用い、他の試薬は市販の特級品をそのまま使用した。

2.2 ポリエステル織布へのアクリル酸-種々の溶剤溶液を用いるグラフト重合

本研究第3報でも述べたように、われわれの用いている含浸法グラフト重合では、まずポリエステル繊維にアクリル酸を含浸させ、これを放射線照射によって重合させ、可溶性ホモポリマーを充分抽出した後に見出される重合増加をもってみかけのグラフト率とするわけである。

このようなグラフト反応をおこなうにあたって重要なことは、繊維や皮膜を液体モノマー、とくにモノマー溶液に浸漬して膨潤させることであり、モノマーを繊維あるいは皮膜内に包有させることである。

そこでまずジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ギ酸などのポリエステルの膨潤剤とアクリル酸との混合液を用いる含浸法について検討した。

含浸度の測定は次のとおりである。すなわち、4.0cm×5.0cmの大きさのポリエステル織布(約0.2g)を18°Cまたは70°Cで組成を変えた2成分系液体の大過剰に浸漬し、適当時間の後引き上げて、濾紙でかたくしぼり重量増加より、まず含浸率を測定した。次に含浸織布を内径1cmの重合管に入れ、窒素ガスを3分間通じて空気を置換したのち溶封し、Co-60の2000Ciの線源を用い18°Cでγ線を照射した。線量率は 1.6×10^5 rad/hrである。織布に含浸されたアクリル酸をなるべく完全に重合させるために5.5~6.0 Mradのかなり大量の照射を行なった。一定量の照射をおこなったのち、減圧下で50°Cで乾燥し、織布の重量増加を求めた。この重量増加はアクリル酸の重合にもとづくものである。織布に付着した重合物のほかに、管壁に付着した重合物がある場合も認められたが、その場合にもその量は僅かであった。

重量増加測定後、アクリル酸のホモポリマーを沸とう水で2時間抽出した。抽出時間を長くしても、抽出量は

TABLE 1 Grafting of acrylic acid onto polyester fabric impregnated with a mixture of acrylic acid-dimethyl form amide at 25°C for 3 hr
Dose rate 1.6×10^5 rad/hr, total dose 6.3 Mrad, irradiation temperature 18°C

Comp. of mixture AA/DMF by vol.	Pick up of mixt. %	Weight increase % (C)	Apparent graft % (D)	D/C × 100
10/0	19.6	15.8	0.8	0.5
8/2	29.8	26.5	8.8	33.3
7/3	34.7	30.4	13.9	45.6
6/4	34.9	31.3	19.6	62.5
5/5	33.2	22.3	13.4	60.0
4/6	34.2	18.3	10.3	56.5
2/8	30.9	7.5	-0.5	—
0/10	26.4	—	—	—

ほとんど増加しなかった。抽出後70°Cで減圧乾燥して、重量増加をもっていわゆるグラフト率とした。

アクリル酸のDMF溶液を用い18°Cで3時間含浸させた場合の実験結果をTABLE 1に示す。アクリル酸とDMFの比を10:0から2:8まで変更してある。TABLE 1からアクリル酸単独では19.6%織布に含浸されており、γ線照射後の重量増加は15.8%であり、大部分のアクリル酸は繊維に付着して回収されたことがわかる。しかしこれを沸とう水抽出して求めたグラフト率はきわめて低く0.7%であり、ほとんどすべてのアクリル酸重合物は抽出除去されたことになる。これはすでに本研究第3報¹⁾において延伸ポリエステル繊維にアクリル酸、リグロイン(5:5容積比)を用いて行なった実験結果と同じく、このような条件下では、アクリル酸はほとんど繊維内に浸入しておらず、真のグラフト反応も、繊維内マトリックス重合もおこらなかったと考えられる。このことは別に示すようにポリエステル皮膜を用いる膨潤の実験でも確かめられた。アクリル酸にDMFを添加すると、液の含浸量が増加した。アクリル酸、DMFが7:3から4:6まで含浸率は34%程度でほとんど一定である。重量増加率は溶液のアクリル酸-DMFと同一組成のものが含浸された場合に予想されるよりも大きく、アクリル酸の選択吸着がおこっていることがわかる。沸とう水抽出により、含浸液の組成により異なるが繊維上で重合したポリアクリル酸の37%以上が抽出され、みかけのグラフト率はアクリル酸-DMF 6:4の組成で最高19.6%であった。アクリル酸-DMFが8:2ではみかけのグラフト率は負の値になっている。これはポリエステルが一部DMFに溶解することを示すと考えられる。

次にDMFの代りにDMSOを用いて実験した。結果をTABLE 2に示す。DMSOの場合もDMFの場合とほぼ同様であり、またアクリル酸の選択吸着が認められた。最高18%程度のグラフト率が得られた。みかけのグラフト効率 $D/C \times 100$ もDMFの場合と同じく60%程度であった。含浸を70°C、1時間行なった場合の結果をTABLE 3に示す。AA単独では含浸量は33.7%に増

TABLE 2 Grafting of acrylic acid onto polyester fabric Impregnated with a mixture of acrylic acid-dimethyl sulfoxide at 25°C for 3 hr
Dose rate 1.6×10^5 rad/hr, total dose 6.3 Mrad, irradiation temperature 18°C

Comp. of mixture AA/DMSO by vol.	Pick up of mixt. %	Weight increase % (C)	Apparent graft % (D)	D/C × 100
10/0	19.6	15.8	0.7	0.5
8/2	30.8	30.2	17.3	57.2
7/3	36.6	31.8	17.5	54.8
5/5	37.3	24.2	15.5	63.5
4/6	35.9	23.4	11.8	50.6
2/8	32.4	9.2	0.6	6.9
0/10	29.3	—	—	—

TABLE 3 Grafting of acrylic acid onto polyester fabric Impregnated with a mixture of acrylic acid-dimethyl sulfoxide at 70°C for 1 hr
Dose rate 1.6×10^5 rad/hr, total dose 6.7 Mrad, irradiation temperature 18°C

Comp. of mixture AA/DMSO by vol.	Pick up of mixt. %	Weight increase % (C)	Apparent graft % (D)	D/C × 100
10/0	33.7	26.5	7.8	29.4
8/2	37.6	33.2	19.5	57.8
6/4	39.0	30.1	20.1	66.7
5/5	32.9	21.0	13.9	66.0
4/6	36.3	20.2	11.1	55.0
2/8	35.2	7.3	1.5	20.0
0/10	34.8	—	—	—

大し、みかけのグラフト率は7.8%に達した。また $D/C \times 100$ の値も30%に増加した。アクリル酸とDMSOの混合液では、含浸量は18°Cで浸漬含浸処理を行なった場合とほとんど変わらず、重量増加率もほとんど変わらないが、みかけのグラフト率は増加し、最高20%という値が得られ、したがって、 $D/C \times 100$ の値は20°C含浸の場合よりも幾分増大している。しかしながらこの場合も、繊維に付着して重合したアクリル酸の約35%が沸とう水処理により抽出除去された。

次にギ酸を用いて実験した。アクリル酸-ギ酸の混合液に25°Cで3時間浸漬し、溶液を含浸させたのち同様に γ 線照射によりグラフト重合を行なった。実験結果をTABLE 4に示す。アクリル酸単独の場合は、みかけのグラフト率として2.2%という値が得られた。ギ酸を用いた場合は、DMF, DMSOの場合よりも含浸量は若干小さい。重量増加の値からみると、アクリル酸よりも、むしろギ酸の選択吸着がおこっていると考えられる。得られたグラフト率はアクリル酸-ギ酸の比が5:5で最高であり、9.5%であった。みかけのグラフト効率 $D/C \times 100$ はこの条件で最も高く85%であった。

以上の実験より、DMF, DMSO, ギ酸などの膨潤剤を用いると含浸法同時照射により、ポリエステル繊維に室温照射においても10~20%容易にグラフト反応させる

TABLE 4 Grafting of acrylic acid onto polyester fabric Impregnated with a mixture of acrylic acid-formic acid at 25°C for 3 hr
Dose rate 1.4×10^5 rad/hr, total dose 5.6 Mrad, irradiation temperature 12°C

Comp. of mixture AA/FA by vol.	Pick up of mixt. %	Weight increase % (C)	Apparent graft % (D)	D/C × 100
10/2	15.4	11.2	2.2	19.6
8/2	25.6	16.3	5.4	33.1
6/4	26.6	13.0	7.7	59.2
5/5	27.8	11.2	9.5	84.8
4/6	27.8	8.7	7.0	80.5
2/8	26.8	4.1	2.3	15.6

ことができることがわかった。しかしながら含浸法の目的であるモノマーを100%有効に反応させようという目的にはまだ充分達成されたといえない。

延伸された結晶性の繊維内で重合し、しかも高い重合度のポリアクリル酸が生成した場合は分子間のからみ合いなどにより容易に抽出されないであろうと考えれば、みかけのグラフト効率が100%にならない理由は、含浸されたモノマー液の一部は繊維間に保有されていること、溶剤が稀釈されたため、あるいは溶剤へ連鎖移動反応がおこればそのために低重合度のポリアクリル酸が多くなり、繊維内で重合しても抽出除去されるなどの理由が考えられる。

いずれの理由が原因であるにしても、重合したものを溶剤に対し不溶化すれば、みかけのグラフト効率を向上できる筈である。このような目的に対し少量の適当な多官能性モノマーを添加して重合を行なう方法が考えられ、これについては別に報告する。

アクリル酸の水溶液は放射線照射によって容易に重合し、さらに水不溶性のゲルによることが知られている²⁾。したがってアクリル酸の水溶液を含浸させて放射線を照射し、グラフト反応を行なわせることができれば、みかけのグラフト効率は高くなるであろうことが予想できる。このような予想のもとにアクリル酸の水溶液を用いて実験を行なった。アクリル酸水溶液の含浸を70°Cで1時間行なった場合の実験結果をTABLE 5に示す。

アクリル酸水溶液の含浸率はDMF, DMSOの場合よりも、幾分低い値であり、アクリル酸-水の比が6:4から4:6までほとんど変らなかった。アクリル酸-水の場合は次項のFig. 1に示すように、アクリル酸の選択吸着がおこるが、その程度はわずかであった。選択吸着を考慮に入れて、重量増加の値より、織布に含浸されたアクリル酸はすべて重合していることがわかる。沸とう水で2時間処理したが、ほとんど抽出されず、90~98%のアクリル酸ポリマーがグラフト反応するという予想に近い結果が得られた。

以上の実験より、アクリル酸の水溶液を用いることにより、含浸されたアクリル酸をほとんど全部グラフト反

TABLE 5 Grafting of acrylic acid onto polyester fabric Impregnated with a mixture of acrylic acid-water at 70°C for 1 hr
Dose rate 1.6×10^5 rad/hr, total dose 6.5 Mrad, irradiation temperature 18°C

Comp. of mixture AA/Water by vol.	Pick up of mixt. %	Weight increase % (C)	Apparent graft % (D)	D/C $\times 100$
10/0	29.4	22.4	7.8	34.8
8/2	39.8	29.2	19.0	65.1
6/4	29.0	18.2	16.9	92.9
5/5	27.6	15.0	13.7	91.3
4/6	28.6	12.6	12.3	97.6
2/8	23.6	5.9	5.3	89.8
0/10	20.0	—	—	—

応させることができ、容易に 15~20% のグラフト率を得ることができることがわかった。アクリル酸-水の比は 6 : 4 が最も適当であった。

2.3 アクリル酸水溶液を用いる含浸法グラフト重合

前項の実験によりアクリル酸水溶液を用いれば室温においても、含浸法によりグラフト重合できることがわかったので、これを詳細に検討した。

まず含浸により繊維に抱有された液体中におけるアクリル酸の選択吸着を知る目的で、含浸率を決定した繊維を、25 ml の水中に投じ、アクリル酸を溶出させ、その含有率を滴定により求めた。70°C、1時間および 18°C で 3 時間含浸させた場合の結果を Fig. 1 に示す。

含浸率と組成の関係は、18°C の含浸については示さなかったが、70°C よりも幾分低い程度であった。(70°C 含浸の場合の含浸率は TABLE 5 に示した。)

含浸された液中のアクリル酸の含有率は、浸漬に用いた液中のアクリル酸よりも幾分高く、選択吸着がおこっているが、その程度はあまり大きくない。

アクリル酸と水の組成比を変えて行なった実験より、6 : 4 が好ましかったので以下の実験は主としてこの組成を用いた。ポリエステル繊維をアクリル酸水溶液に 70°C で 1 時間浸漬し、液を繊維に対し 57% 含浸させて窒素気下に γ 線を照射した結果を TABLE 6 に、25°C で 3

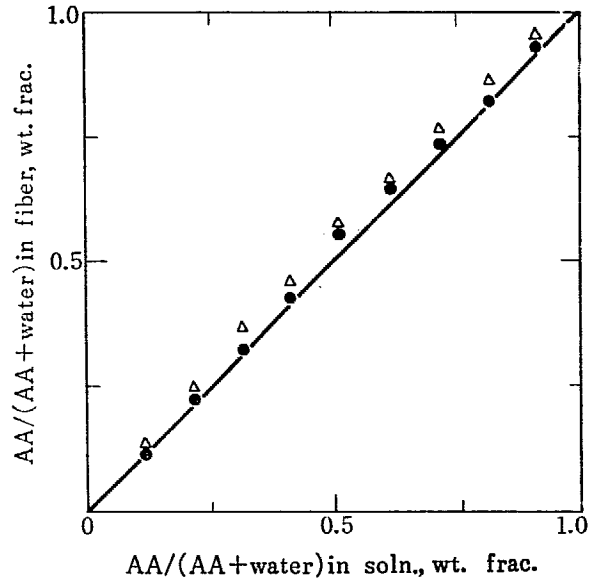


Fig. 1 Selective adsorption of acrylic acid from binary mixture of acrylic acid-water by polyester fabric at 18°C, 3 hr (●) and 70°C, 1 hr (△).

時間浸漬し、液を約 25% 含浸させて窒素気下に γ 線を照射した結果を TABLE 7 に示す。

グラフト反応に対するモノマー収率 D/B は、いずれの場合も 80~87% に達している。この値のみかけのグラフト率、グラフト収率に達するに要する線量は 1 Mrad 程度で良いことが分かる。

含浸率を約 25% に固定し、線量率を 3.8×10^4 rad/hr, 5.8×10^4 rad/hr, 1.4×10^5 rad/hr の三種に変えて実験した結果を Fig. 2 に示す。

図中の点線は含浸されたモノマーが完全に利用された場合に達するグラフト率をあらわす。この反応には誘導期がみられ、とくに線量率が低い場合に顕著である。これは窒素を 3 分間通ずる程度では酸素は充分除去できないためである。窒素を通ずる時間を長くすると、アクリル酸モノマーが蒸発するなど実験的に制約を受けるのでこれ以上詳しい実験は行なわなかった。Fig. 2 の実験から線量率が小さくなるほど、達しうるみかけのグラフト率が小さくなる傾向が認められる。この理由の一つは照射時期が長くなると、蒸発によって失われるアクリル酸が増加するためではないかと考えられる。このような

TABLE 6 Grafting of acrylic acid onto polyester fabric Impregnated with a mixture of acrylic acid-water (6/4) at 70°C for 1 hr
Dose rate 1.4×10^5 rad/hr, irradiation temperature 15°C

Pick up of mixture % (A)	Pick up of AA % (B)	Dose $\times 10^5$ rad	Weight increase % (C)	Apparent graft % (D)	C/B $\times 100$	D/B $\times 100$	D/C $\times 100$
58.6	39.0	0	2.5	0.8	6.4	2.1	3.2
54.6	36.4	1.4	28.4	24.6	78.0	67.6	86.8
59.0	39.2	2.8	37.2	28.6	94.9	73.0	76.9
57.6	38.3	4.2	32.9	29.3	85.9	76.5	89.1
68.6	45.5	5.6	42.7	36.0	93.8	79.3	84.5
54.4	36.2	7.0	30.4	25.3	84.0	69.9	83.2
58.1	38.7	8.4	34.3	29.9	88.6	77.3	87.2
55.6	37.0	11.0	32.3	32.1	87.3	86.8	99.4

TABLE 7 Grafting of acrylic acid onto polyester fabric
Impregnated with a mixture of acrylic acid-water (6/4) at 25°C for 3 hr
Dose rate 1.4×10^5 rad/hr, irradiation temperature 12°C

Pick up of the mixture % (A)	Pick up of AA % (B)	Dose $\times 10^5$ rad	Weight increase % (C)	Apparent graft % (D)	C/B $\times 100$	D/B $\times 100$	D/C $\times 100$
23.6	15.8	1.4	10.0	5.9	63.3	37.3	59.0
24.6	16.5	2.8	11.9	8.3	50.3	50.3	69.7
27.6	18.5	2.8	15.7	11.4	67.1	61.6	72.6
25.4	17.0	5.6	14.1	11.4	67.1	67.1	80.9
28.2	18.9	5.6	15.5	11.7	61.9	61.9	75.4
25.9	17.4	8.4	12.4	10.1	58.0	58.0	81.5
28.9	19.4	8.4	17.2	14.1	72.7	72.7	82.0
25.7	17.2	11.2	13.7	11.7	68.0	68.0	85.4
30.8	20.6	11.2	18.7	16.5	80.1	80.1	88.2

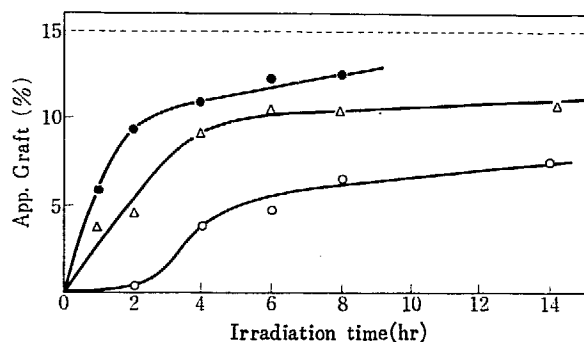


Fig. 2 Grafting of acrylic acid onto polyester fabric with Co 60- γ rays at 14°C by an impregnation method. Impregnated with a mixture of acrylic acid-water (6 : 4, by vol.) at 25°C for 3 hr. Pick up of the mixture 25%; dose rate 1.4×10^5 rad/hr (\bullet), 5.8×10^4 rad/hr (Δ), and 3.8×10^4 rad/hr (\circ); irradiation temperature 12°C.

結果からアクリル酸の室温含浸法グラフト重合においては線量率がある程度高い方が有利ではないかと考えられる。

以上は Co-60 の γ 線を用いる実験であるが、次に V. d. G. の電子線を用いる方法について検討した。

ポリエステル織布にアクリル酸-水 (容量比 6 : 4) の液を 70°C あるいは 25°C で含浸後 (平均含浸率それぞれ 57% および 30%) アルミフイルムの袋に入れ、窒素を 3 分間通じて、空気を置換した後封かんし、V. d. G. 加速器よりの 1.5 MeV, 50 μ A の電子線を 15°C で照射した。試料をコンベアにのせ、断続照射を行なった。平均の線量率は 0.25 Mrad/sec であり、1 回窓下を通過することにより 0.5 Mrad の線量が与えられた。照射量 8 Mrad までの実験結果を Fig. 3 に示した。図中点線は含浸率がそれぞれ 57%, 30% の場合の、織布に包有されたアクリル酸の量を示す。V. d. G. 電子線の場合も Co-60 γ 線の場合と同様、順調にグラフト重合がおこることがわかる。この場合にも、誘導期と思われる期間が存在するが、含浸率の小さい方が長い。いずれの含浸率においても 8 Mrad の線量で D/B すなわちグラフト収率は 90% 以上に達した。比較のためにアクリル酸水溶液の代わりに純アクリル酸を 70°C, 1 時間含浸させ、含浸

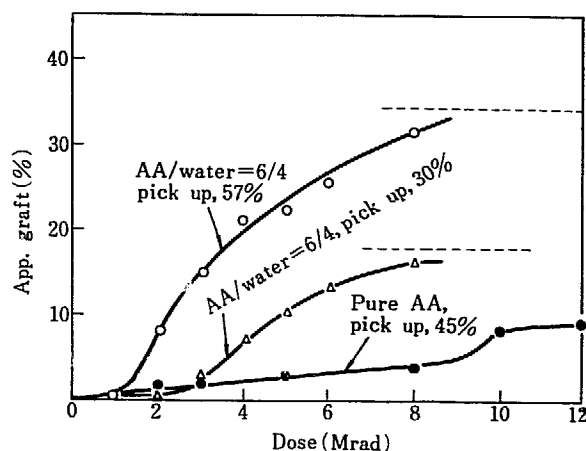


Fig. 3 Grafting of acrylic acid onto polyester fabric at 14°C with electron beams (1.5 MeV, 50 μ A) from a Van de Graaff accelerator by an impregnation method. Impregnated with a mixture of acrylic acid-water (6 : 4 by vol.) at 70°C, 1 hr (\circ), 25°C, 20 hr and pure acrylic acid at 70°C, 1 hr (\bullet). Dose rate 0.5 Mrad/sec.

率約 45% のものについて、電子線照射によるグラフト重合を試みた。Fig. 3 にこの実験結果を併せて示した。グラフト率は線量とともに次第に増大するが、10 Mrad の照射の後にみかけのグラフト率 7.5% に達した。さらに照射量を増大するとアクリル酸の重合はさらに進むが、熱水抽出後の重量増加すなわちみかけのグラフト率はそれ以上増大しなかった。この結果は Co-60 で得られた結果 (TABLE 3 または 5) においてアクリル酸のみを用いる場合のみかけのグラフト率 7.8% という値とよく一致している。結晶性ポリエステル繊維内部で重合したアクリル酸は容易に抽出できないとすれば、70°C のアクリル酸の含浸処理において、含浸率は 45% であっても、大部分は繊維間に抱有され、繊維内部に浸入したものは 8% 程度であろうと考えられる。このことは別に報告するようにポリエステルフィルムを用いる実験によって確かめた。

次にアクリル酸水溶液を用いる含浸率 57% に対する実験結果を Co-60 γ 線および V. d. G. 電子線について比較する。線量率はそれぞれ 0.15 Mrad/hr および 900

Mrad/hr であるから電子線の方が 6400 倍大きい。一方みかけのグラフト率 30% に達するに要する線量はそれぞれ 0.6 Mrad, 7.5 Mrad であるから、所要時間は電子線の方は γ 線の 1/480 であり、これよりみかけのグラフト重合速度は線量率の約 0.7 乗に比例するということになる。

3. 総 括

ポリエステル繊維を親水性化する目的でアクリル酸を含浸させ、室温における同時照射法によるグラフト重合について検討した。

試料としてポリエステル織布を用い、25°C または 70°C でアクリル酸の溶液に織布を浸漬含浸させ、室温で窒素雰囲気下に Co-60 の γ 線あるいは V.d.G. よりの電子

線を照射した。アクリル酸の溶剤としてジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ギ酸、水について検討した。アクリル酸単独ではグラフト率はたかだか 8% であるが、アクリル酸と上記各溶剤の組成比 70-30 から 50-50 のものを用いることにより、グラフト率 20% 近くのを容易にうることができた。水溶液を用いる場合は照射によって繊維内および繊維上に重合したものは沸とう水によってもほとんど抽出できないことを明らかにした。

アクリル酸水溶液を用いる方法は Co-60 γ 線のみならず V.d.G. 電子線を用いる場合も有効であり、みかけのグラフト率 20~30% のものを 90% 以上のグラフト収率において得ることができた。

References

- 1) OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5026, 74 (1969)
- 2) RICHARDSON R. S.: *J. Polymer Sci.*, 13, 229 (1954)

9. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合

第5報 含浸法室温照射によるポリエステル皮膜 へのアクリル酸のグラフト重合

岡田 紀夫

Radiation-Induced Graft Copolymerization to Polyester

V. Grafting of Acrylic Acid onto Polyester Film with Impregnation Method at Room Temperature

Toshio OKADA

Studies on impregnation grafting of acrylic acid onto polyester film (degree of crystallinity 53%) were carried out by the irradiation of electron beams from a Van de Graaff accelerator at room temperature. Polyester films were immersed in pure acrylic acid at 20 to 70°C for 24 hr and the degree of swelling of polyester film was determined to be less than 2% at 20 to 35°C and 8-9% at 50 to 70°C. Polyester film was impregnated with acrylic acid at 50°C, the impregnated fabric was irradiated with electrons from a Van de Graaff accelerator at 50°C and almost all polymer formed by the irradiation could not be extracted with water at 100°C. This indicates that the polyacrylic acid formed in the crystalline polyester matrix can hardly be extracted with water due to entanglement of their long chain molecules between the crystalline parts of matrix polymer and is observed as apparently grafted onto polyester.

1. 緒言

われわれはポリエステル織布へアクリル酸、アクリル酸水溶液を用いる同時照射法により、室温照射においてもグラフト重合することができることを認めた¹⁾。このさい純アクリル酸を用いる場合は布のアクリル酸含有率は含浸温度 25°C で 15~20%, 70°C で 30% 前後であるが、 γ 線照射後、アクリル酸はほとんど全部重合しているにもかかわらず、沸とう水抽出後のみかけのグラフト率はそれぞれ 1% 以下、7~8% 程度にすぎず、これは上記の条件でポリエステル布に含浸抱有されたアクリル酸は大部分繊維表面あるいは繊維間に抱有せられ、繊維内部に浸入するのはその一部分に過ぎないからである

うと推定される。

アクリル酸水溶液を用いる実験において、繊維に含浸抱有されたアクリル酸の大部分は沸とう水抽出によっても除去されず、これは水がアクリル酸の繊維内への浸入を促進するというよりも、水の存在下で重合したアクリル酸は、繊維間で水に対し不溶性のものとなるためであろうと考えられる。その理由としては水の存在下にポリアクリル酸がクロスリンクを起こすこと、多少繊維内重合が起った後には、繊維内にモノマーが浸入し易くなり、内部重合を起こし抽出されなくなることなどが考えられる。このように布の場合は含浸率として観測される値は、繊維間に抱有されたものを含み事情が複雑になるので、布の代りにポリエステル皮膜について実験を行なったわけである。すでに放射線によるポリエステル繊維へのグラフト重合・第3報²⁾において述べたように、結晶性のポリエステルにアクリル酸を含浸させ、これを

完全に重合させれば、結晶部分が結節点となり、からみ合った分子の溶出を妨げ、ポリアクリル酸は皮膜内に固定されるであろうと考えられる。したがって、アクリル酸をポリエステル皮膜内に抱有させることができれば、第3報の実験で行なわれたように、照射温度を高くする必要はなく、室温の照射でも充分なはずである。

本研究はこの推定を確かめるためにポリエステル皮膜を用いて、アクリル酸の室温照射によるグラフト重合について研究したものである。

2. 実験方法ならびに結果

2.1 ポリエステル皮膜

ポリエステル皮膜は市場にあるマイラーフィルムであり、厚さは 25μ のものを用いた。比較のために 75μ の厚さの皮膜を用いた実験も行なった。 $8\times 10\text{ cm}^2$ のものを試料として用いた。試料はメタノールに浸漬し 50°C で16時間抽出処理し、ついで沸とう水で2時間洗滌処理を行なって実験に供した。

この皮膜の四塩化炭素・*n*-ヘプタンを用いる浮沈法により求めた比重は1.394であり、これより計算された結晶化度は53%であった^{3,4)}。この結晶化度の値は市場にあるような延伸ポリエステル繊維のそれとほぼ同程度である。

2.2 純アクリル酸ならびにアクリル酸溶液に対する膨潤度

ポリエステル皮膜を水、アクリル酸、アクリル酸水溶液（組成比6:4）ジメチルスルホキシド（DMSO）、アクリル酸-DMSO溶液（組成比6:4）、ジメチルホルムアミド（組成比6:4）、ギ酸に 25°C で24時間、 70°C で1時間浸漬し、ひき上げて、濾紙でかたくしぼり、重量増加を求めて、膨潤度とした。厚さ 25μ および 75μ の皮膜に対する実験結果をTABLE 1に示す。

ギ酸に対する値を除いて、 25μ の皮膜に対する値が大きく、温度、厚さの影響が大きくいずれも膨潤平衡に達していないと思われる。以下実験はすべて 25μ の厚さの皮膜について行なった。 25°C における24時間後の膨潤度はギ酸が最も大きく、ついでDMFであり、 25μ の厚さの皮膜の他の溶剤に対する膨潤度は2%以下であった。 70°C 1時間の処理に対する膨潤度は純アクリル酸はDMSO, DMF, ギ酸と同程度の値に達することがわかる。

次に $25\sim 70^\circ\text{C}$ の温度にわたって純アクリル酸あるいはアクリル酸水溶液（組成比6:4）に24時間浸漬したさいの膨潤度を測定した。実験結果をFig. 1, Fig. 2に

TABLE 1 Degree of swelling of polyester film (25μ and 75μ thick)

	Degree of swelling, %			
	25 μ thick		75 μ thick	
	Contact temperature and time			
	25°C, 24 hr	70°C, 1 hr	25°C, 24 hr	70°C, 1 hr
Water	0.5	1.1	0.7	0.5
Acrylic acid	1.4	9.3	0.3	4.0
Acrylic acid-water ^{a)}	1.3	5.7	0.8	2.2
Dimethyl sulfoxide	1.2	10.2	0.3	2.8
Acrylic acid-DMSO ^{a)}	1.9	4.2	0.5	1.3
Dimethyl formamide	3.5	9.1	1.0	8.3
Formic acid	8.3	8.5	7.9	8.5

a) Vol. ratio, 6 : 4

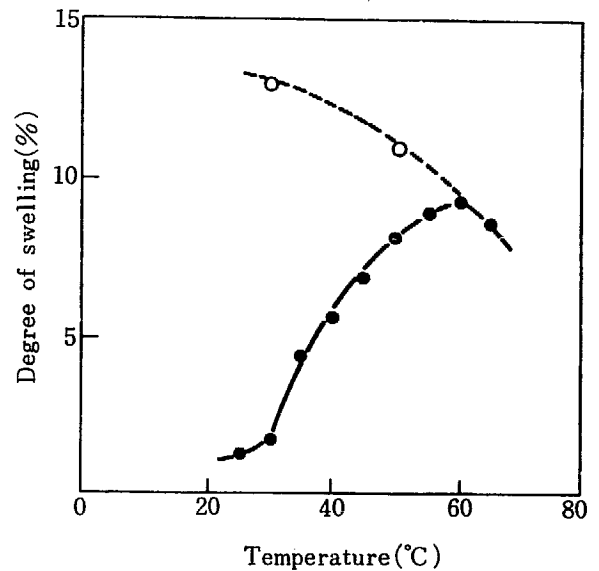


Fig. 1 Degree of swelling of polyester film (25μ thick) in contact with pure acrylic acid at different temperatures for 24 hr (●) and 15 days (○).

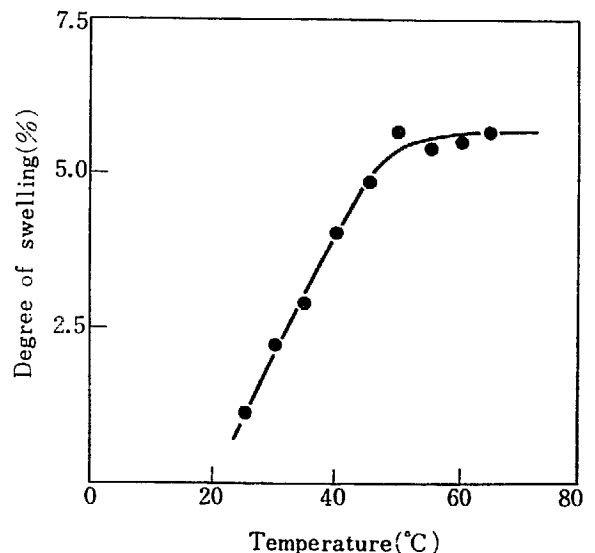


Fig. 2 Degree of swelling of polyester film in contact with the mixture of acrylic acid and water (6 : 4, by vol.) at different temperatures for 24 hr.

示す。アクリル酸水溶液に 70°C で 24 時間浸漬した場合は、アクリル酸の重合がおり、膨潤度を決定することはできなかった。

アクリル酸単独では 24 時間後の膨潤度は 25°C で 1.3%, 30°C で 1.7%, 35°C で 4.4% と温度とともに次第に上昇し、55°C~60°C で 9% となり、65°C, 70°C と温度を上げると低下する。70°C における 24 時間後の膨潤度は 7.1% であり、1 時間後のそれは 9.3% であるから、温度を上げるとポリエステル膜は一部アクリル酸に溶解するものと考えられる。30°C においても純アクリル酸に 15 日間浸漬することにより膨潤度は 13% になった。このように温度は膨潤速度に大きい影響を与える。アクリル酸水溶液に対しても同様な温度効果が認められるが、膨潤度は最大値を示す 50°C においても 5.7% であった。このことより水の存在はアクリル酸のポリエステルに対する膨潤性を大きくするものではないことがわかる。

次に 40~70°C におけるポリエステル膜の純アクリル酸に対する膨潤速度を調べた。実験結果を Fig. 3 に示す。40°C においてはこの実験の時間内ではまだ膨潤度は増加しつつあるが、50°C 以上においては一定値に近づこうとするような傾向が認められる。平衡膨潤度は温度によって多少変化するはずであるが、かりに膨潤の平衡飽和値を 8.4% とし、40, 50, 60, 70°C の各温において、飽和値の 1/2 の膨潤度に達するに要する時間を求めると、それぞれの温度で 19.0, 1.6, 0.5, 0.07 時間となった。これより膨潤のみかけの活性化エネルギーを求めると 41 kcal/mole であった。この値はたとえば、分散染料の 60~200°C の温度範囲に対する拡散相対速度から求められた、みかけの活性化エネルギーの値 30 kcal/mole に比べて大きい⁶⁾。これはこれらの測定の温度範囲が異なっており、本研究ではポリエステルの乾燥時のガラス転移温度 (約 80°C)^{6,7)} より下の領域で測定が行なわれていることに、主として関係しているのではない

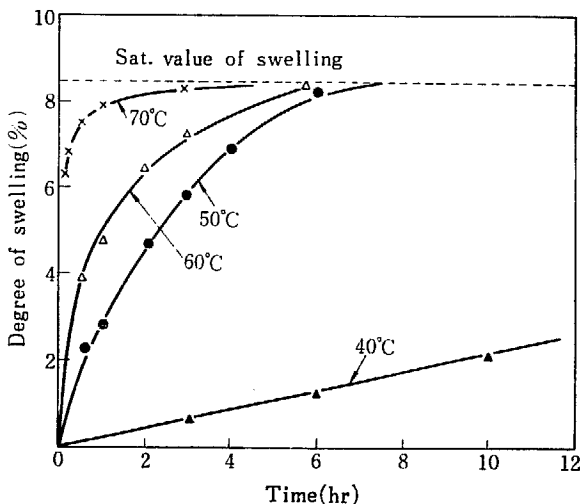


Fig. 3 Degree of swelling of polyester film vs. contact time in pure acrylic acid at different temperatures, 70°C (×), 60°C (△), 50°C (●) and 40°C (△).

かと考えられる。

2. アクリル酸を含浸させたポリエステル膜の電子線照射によるグラフト重合

次にポリエステル膜にアクリル酸を 50°C で 20 時間処理して、8.3% 含浸させ、アルミフォイルの袋に入れて、窒素ガスを 3 分間通じて空気を置換した後、これをコンベアにのせて 1.5 MeV, 50 μ A の電子線で 15°C で断続照射した。この場合の線量率は 0.25 Mrad/sec であった。実験結果を Fig. 4 に示す。

12 Mrad の照射の後含浸されたアクリル酸のうち、75% が重合しフィルム重量増加として認められた。そのうち 95.2% が沸とう水で 2 時間処理しても抽出されず、いわゆるグラフトしていることがわかった。含浸されたモノマーのうち 75% しか膜の重量増加として認められなかったのは、窒素置換のさい失なわれるモノマーがあること、照射中に膜より蒸発して失われたものがあることなどの理由によるものであろう。

この実験より、結晶性ポリエステル膜中で重合したアクリル酸は、照射が常温で行なわれた場合にも沸とう水処理によりほとんど全部が抽出されなかった。すなわちポリエステル膜に抱有されたアクリル酸のほとんど全部がグラフト反応したことになる。

3. 総 括

ポリエステル膜 (結晶化度 53%) にアクリル酸を抱有させ、窒素気中で V. d. G. 加速器よりの電子線を室温で照射し、アクリル酸を重合させた。ポリエステル皮

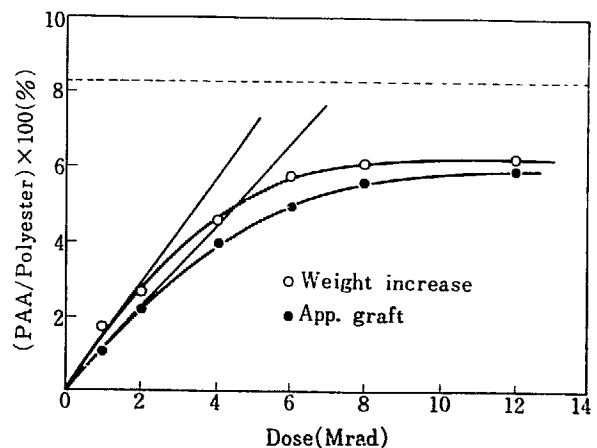


Fig. 4 Polymerization of acrylic acid in polyester film induced with the irradiation of electron beams from a Van de Graaff accelerator (1.5 MeV, 50 μ). Impregnated polyester film in pure acrylic acid at 50°C for 20 hr.

膜のアクリル酸の膨潤度は 20~35°C の温度, 20 時間の含浸時間では 2% 以下にすぎないが, 50~70°C の温度では 8~9% の膨潤度を得ることができた. このように 50°C の加熱下にポリエステル皮膜にアクリル酸を含浸させた後電子線照射を行なうと, 照射温度が室温であっても重合したアクリル酸のほとんど全部が沸とう水で抽出されなかった. すなわち, 抱有されたアクリル酸のほとんど全部がいわゆるグラフト反応することが明らかになった.

References

- 1) OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5026, 46 (1970)
- 2) OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5022, 74 (1969)
- 3) COBBS W. H. and BURTON R. L.: *J. Polymer Sci.*, **10**, 275 (1953)
- 4) DAUBENY R. de P., BUNN C. W. and BROWN C. I.: *Proc. Roy. Soc. London*, **A 226**, 531 (1954)
- 5) VICKERSTAFF Th. and HILL R.: "Fasern aus synthetischen Polymeren", Stuttgart, 1956
- 6) EDGAR O. B. and HILL R.: *J. Polymer Sci.*, **8**, 1 (1952)
- 7) WOODS D. W.: *Nature* **174**, 753 (1954)

10. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合

第6報 加熱照射によって得られたアクリル酸 グラフト延伸ポリエステル繊維の性質

岡田紀夫・桜田一郎

Radiation-Induced Graft Copolymerization to Polyester

VI. Properties of Acrylic Acid Graft Drawn Polyester Fibers Prepared by Irradiation at Elevated Temperature

Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA

Acrylic acid was grafted on drawn polyester fibers in acrylic acid solution in ligroin by irradiation with γ -rays at 120°C and properties of the graft fibers were studied. From microscopic observation of cross-section of dyed graft fiber the grafting reaction seems to occur over the length and breadth of a polyester fiber when the degree of grafting is higher than 16.3% and polyacrylic acid to be distributed homogeneously throughout a fiber. Moisture regain of the grafts may be represented as a sum of moisture regains of component polyester and polyacrylic acid. The graft polyester fibers is converted to the corresponding sodium or calcium salts by treatment with aqueous solutions of sodium bicarbonate or calcium acetate. The salts, especially sodium salt has enhanced hygroscopic property. Graft fibers gave excellent acceptability toward basic, disperse and metal complex dyes but with still poor lightfastness. The dry and wet tensile tenacity of the graft are similar to that of the original polyester fiber. The fiber melting temperature is raised from 256°C up to a temperature higher than 500°C especially when the grafts are converted to sodium or calcium salt.

を得ることができることを報告した³⁾⁴⁾.

本報告は延伸ポリエステル繊維にアクリル酸-リグロイン溶液を用いる加熱同時照射法によって得られたグラフトポリエステル繊維の性質を測定した結果に関するものである。

1. 緒 言

われわれはすでに非晶性ポリエステル繊維に、浸漬法同時照射法によってアクリル酸をグラフトし、それを延伸、熱処理することにより、ポリエステル繊維の長所である機械的性質、熱的性質をそこなうことなく、親水性化できることを報告した¹⁾²⁾。さらに結晶性の延伸ポリエステル繊維に対しては、アクリル酸のリグロイン溶液を用いる浸漬法あるいは含浸法を採用して100°C以上の加熱下に γ 線を照射することにより、グラフト率20%程度までの開繊性のすぐれたグラフトポリエステル繊維

2. 実験方法ならびに結果

2.1 グラフト重合

原料のポリエステル延伸繊維は市場にあるようなテト

ロンフィラメント (7d×30) であり、艶消剤として TiO_2 0.5% を含んでいる。アクチノール 0.1% 水溶液で 80°C で 1 時間、さらに炭酸ソーダ 0.1% 水溶液で 80°C で 1 時間処理したのち蒸留水で充分洗滌して実験に供した、試料繊維約 0.5 g を外径 2 cm の試験管に入れアクリル酸-リグロインの混合溶液 20 ml を添加し、窒素を 8 分間通じて、空気を置換した後溶封し、120°C の加熱下に Co-60, 2,000 Ci より γ 線を照射した。線量率は 1.56×10^4 rad/hr, 照射は 1 時間行なった。アクリル酸とリグロインの組成比を種々変えることにより、グラフト率を変更することができた。浸漬法同時照射であるから液相には多量のアクリル酸ホモポリマーが生成する。これより繊維をとり出し、50°C でメタノールに 1 夜浸漬、洗滌後、100°C の水で 6 時間煮沸、アクリル酸ポリマーを抽出除去し、さらにメタノールに 1 時間浸漬した後、70°C で減圧乾燥し重量増加を測定した。アクリル酸ホモポリマーの抽出は通常 100°C の水の 2 時間煮沸で充分であるが、今回はとくに 6 時間行ない完全を期した。

以上の操作ののち重量増加をもってみかけのグラフト率とした。

アクリル酸の精製は常法により行ない、リグロインは市販特級品をそのまま用いた。

アクリル酸-リグロインの組成比を変えて行なった実験結果を Fig. 1 に示す。アクリル酸の組成が 20 vol% まで、アクリル酸が増大するほど単調にみかけのグラフト率が增加することがわかる。アクリル酸の濃度が 20 vol% 以上の液では、生成したアクリル酸ホモポリマー

の水に対する溶解性が悪くなり、ホモポリマーの除去が困難となる、得られたグラフト繊維はみかけのグラフト率 20% までは全く膠着がなく開繊性は優秀である。グラフト率が 20% をこえるとやや膠着気味となり、30% になるとかなりかたく膠着をおこしていた。

2.2 グラフト繊維の断面顕微鏡観察

グラフトされたポリアクリル酸がどのような状態で繊維中に存在するかを知る目的で、まず Crystal Violet を用いて染色し、その断面を顕微鏡で調べた。

グラフト率 0, 8.3%, 16.3%, 22.2% の試料に対する断面写真を Fig. 2 に示す。グラフト率 8.3% の試料は繊維の表面に近い層だけがリング状に染色され、グラフト反応が外側から内部へむかって進むことがわかる。グラフト率 16.3% では一本一本の繊維については濃淡の差はあるが、内部まで均一に染色され、グラフト反応は断面全体にわたって一様におこっていることがわかる。グラフト率 22.2% では、各繊維についてはほぼ同一程度の濃度で内部まで均一に染色されていることが認められる。以上の結果より加熱下の照射によるグラフト重合では容易に繊維の内部まで、アクリル酸を反応させることができることがわかった。このことからアクリル酸-リグロインの組成、照射温度、照射量を変更することにより、任意のグラフト率のものを、リング状グラフトあるいは内部まで均一のグラフトを任意に得ることができると考えられる。

2.3 アクリル酸グラフト繊維の吸湿性

未延伸ポリエステル繊維にアクリル酸をグラフトしたものについて、種々の相対湿度のもとにおける吸湿性についてはすでに報告した²³⁾。今回は延伸ポリエステル繊維についての実験結果について述べる。TABLE 1 は 25°C における未処理延伸繊維、8.55% より 46.0% までアクリル酸をグラフトした延伸繊維の吸湿の実験結果である。アクリル酸グラフトポリエステル繊維の吸湿性は、成分ポリエステルとポリアクリル酸の各々の吸湿率の和

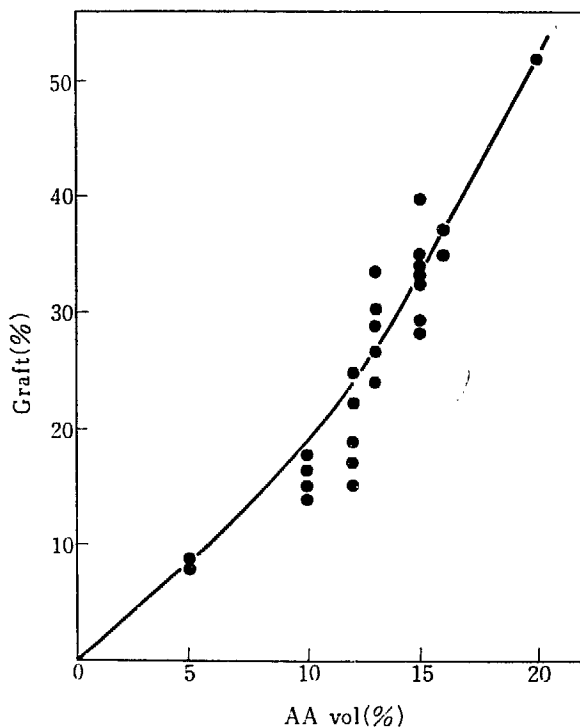
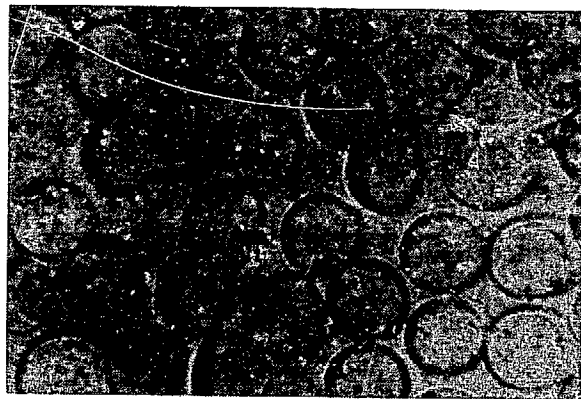


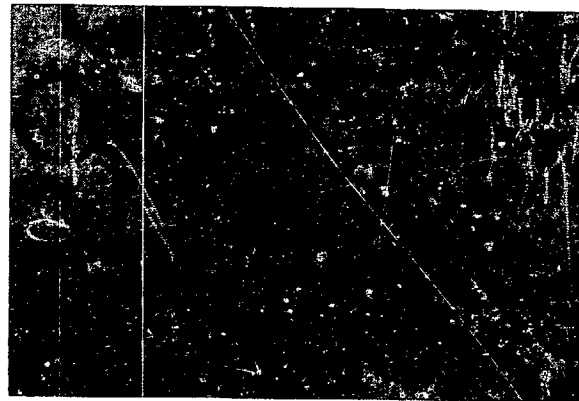
Fig. 1 Grafting of acrylic acid to drawn polyester fiber. fiber: 0.5 g; monomer mixture: acrylic acid+ligroin 15 ml; dose rate: 1.56×10^4 rad/hr; total dose: 1.56×10^4 rad; irradiation temperature: 12°C.

TABLE 1 Moisture regain of acrylic acid graft polyester fiber at 25°C

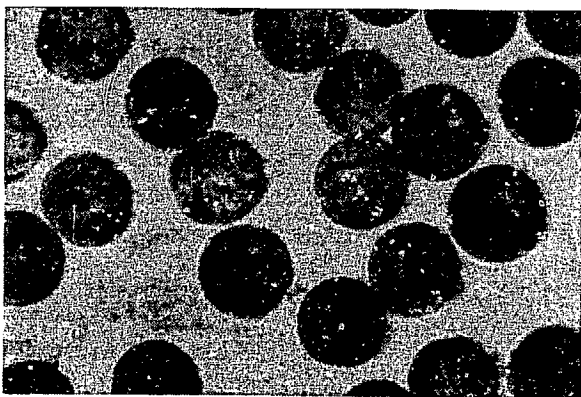
Relative humidity %	Moisture regain, % at the following Graft %				
	0	8.55	16.1	24.2	46.0
22	0.05	0.27	0.90	1.68	1.73
44	0.23	0.76	1.25	2.29	2.88
53	0.28	0.95	2.00	2.85	3.49
66	0.33	1.06	2.38	3.26	4.58
76	0.42	1.67	3.26	4.84	6.80
86	0.52	2.05	4.37	6.47	9.52
94	0.61	2.54	4.83	9.01	10.33
100	2.21	3.94	9.84	15.02	23.98



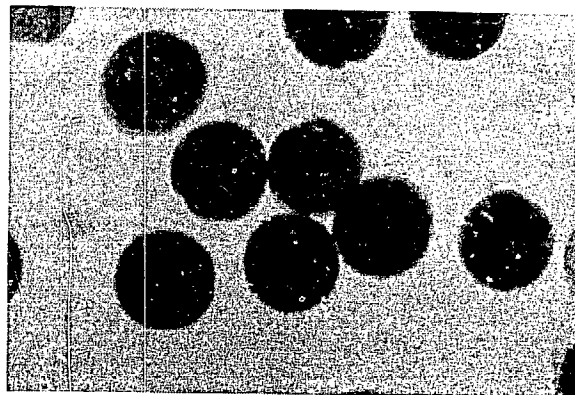
(1) original fiber



(2) AA graft 8.3%



(3) AA graft 16.3%



(4) AA graft 22.2%

Fig. 2 Cross-sectional photomicrograph of acrylic acid graft polyester fiber.

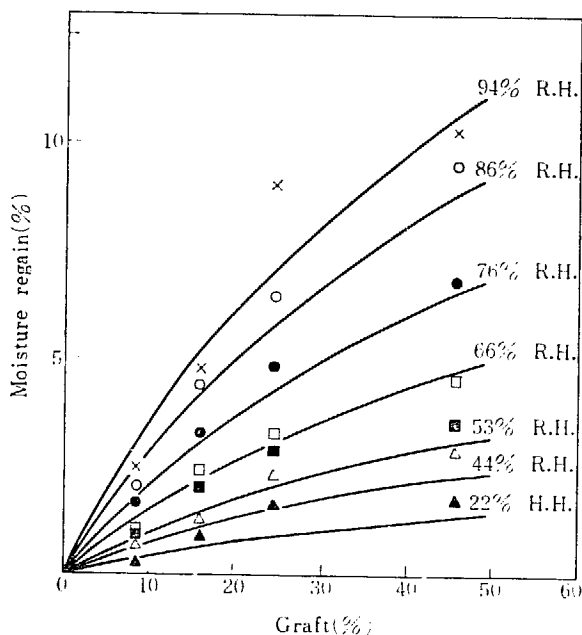


Fig. 3 Relation between percent acrylic acid graft and the moisture regain of polyester fiber at 25°C. Relative humidity: (x) 94%, (o) 86%, (●) 76%, (□) 66%, (■) 55%, (△) 44%, (▲) 22%. Solid lines show calculated curves from the values of moisture regains of polyester and polyacrylic acid.

であると仮定して、計算することができる。Fig. 3 は各相対湿度における吸湿率とグラフト率の関係を示したも

のである。图中各点は実測値、実線は成分ポリマーの吸湿性に加成性が成立するとして計算した曲線である。相対湿度の低い場合および高い場合の 22% R. H., 94% R. H. において実測値と計算曲線とにいくらかのズレがみられるが、この間の湿度においては、実測値は計算曲線にのっている。すなわち、吸湿性について延伸ポリエステル-アクリル酸グラフトポリマーのように疎水性ポリマーに親水性モノマーをグラフトする場合にも、セルロース-スチレンのように親水性ポリマーに疎水性モノマーをグラフトする場合⁵⁾のように、成分ポリマーの各々吸湿性の和で示されることがわかった。

2.4 アクリル酸グラフト繊維の塩への転換

上述のようにアクリル酸をグラフトしたポリエステル繊維は吸湿性の向上がみられるが、かならずしも充分でない。アクリル酸を塩の形にすることによって、吸湿性が向上することはよく知られており⁶⁾、われわれも未延伸ポリエステル繊維を Na 塩あるいは Ca 塩の形にすることにより吸湿性を著しく向上できることはすでに報告した¹⁾²⁾。吸湿性を向上させるには Na 塩にすることがとくに有効であるが、ポリエステル繊維はアルカリで分解されやすいので注意を要する。われわれは重炭酸ソーダ 1% 溶液を用い 80°C で 1 時間処理する方法をとった。

このような処理の場合は繊維はほとんど損傷を受けなかったが、グラフトしたアクリル酸がどの程度塩の形になっているかが問題である。ここではグラフト率を変えて Ca 塩, Na 塩にした場合の塩への転換について報告する。

試料のアクリル酸グラフト繊維を酢酸カルシウムあるいは重炭酸ソーダの 1% 水溶液に浸漬し 80°C で 1 時間処理し、水洗乾燥して塩とした。塩処理の操作中に、ポリエステル繊維、反応したポリアクリル酸が溶解除去されることがなければ塩処理前および後の重量よりポリアクリル酸の塩への転換率を計算できるはずである。

実際の実験結果によるとカルシウム塩の場合には、多くの例について 80~100% の結果が得られたが、ソーダ塩の場合には 50~80% の値しか得られず、まれには 30% 程度の値しか示さなかった。このような結果は次のように解釈できる。すなわち、ポリアクリル酸のナトリウム塩は水溶性であり、酸の形では熱水で抽出されなかったものが、重炭酸ソーダ水溶液で処理した場合に溶解抽出されたということである。カルシウム塩は水に不溶であるからその心配は少ない。

上記の解釈の正否を確かめるために、重炭酸ソーダ水溶液で処理した試料について、水洗、乾燥後灰化し、灰分の含有率を求め、灰分を Na_2O とみなして、Na のモル数を求めた。これは試料に含有されているポリアクリル酸ソーダのモル数に相当するわけである。もちろんこの計算はポリエステル繊維に本来含まれている灰分を補正した後、行なったものである。

グラフト反応前のポリエステル繊維の重量は既知であり、重炭酸ソーダ溶液で処理した後の重量も既知であるから、重炭酸ソーダ水溶液処理後の試料で、アクリル酸ソーダに転換したアクリル酸の分率を容易に計算することができる。

グラフト率 27.3% の試料について、このようにして見出された転換率は 89.1% となった。また重炭酸ソーダ水溶液処理により溶出したポリアクリル酸の量を補正すると、アクリル酸のグラフト率は 25.1% となった。さらに第 2 の例として、グラフト率 32.7% の試料について実験した結果は塩への転換率 88.0%、補正グラフト率 30.2% となった。

このような実験からソーダ塩への転換率も、90% に近いことが確かめられた。転換率が 100 に達しないのは、10% 程度は真実塩に転換されないのか、あるいは何らかの実験誤差にもとづくものかは不明であるが、一応満足な結果であると思われる。すなわち、ナトリウム塩への転換反応も、カルシウム塩への転換反応も、ほとんど理論値通りの値が得られるとみなして差支えないと思われる。

2.5 アクリル酸 Na 塩あるいは Ca 塩グラフト繊維の吸湿性

次にアクリル酸をグラフトした後、Na 塩あるいは Ca 塩の形にした繊維について吸湿性を調べた。Na 塩あるいは Ca 塩への転換は前項に述べたように、それぞれ 1% 重炭酸ソーダ水溶液あるいは 1% 酢酸カルシウム水溶液で 80°C で 1 時間処理することによって行なった。用いた 4 種の試料の塩処理前のグラフト率はそれぞれ、8.55, 16.1, 24.2, 46.0 であった。前項に述べたように、塩処理の際に多少溶解し、グラフト率は幾分低くなっていると思われるが、いずれも 90% 程度は塩に転換していると考えられる。これらの試料を用いて得られた 25°C、各相対湿度における吸湿率の測定結果を塩処理前の試料に対する結果とともに Fig. 4, 5, 6, 7 に示す。

図から明らかなように、酸 < Ca 塩 < Na 塩の形の順に吸湿性が大きくなる。なお 100% R. H. においては Ca 塩の方が酸の形よりも吸湿性が小さいことが注目される。

2.6 アクリル酸グラフト繊維の染色性

延伸ポリエステル繊維にアクリル酸をグラフトしたものの、さらにそれを重炭酸ソーダ水溶液あるいは酢酸カルシウム水溶液で処理して塩の形にしたものについて、塩基性染料 Crystal Violet に対する染色性を検討した。染色条件は次のとおりである。Crystal Violet 2% owf, CH_3COONa 1% owf, CH_3COOH 2% owf, 浴比 1:40 になるように試料を浸漬し、常温より 100°C まで 30 分かかって昇温し、100°C に 30 分保ち、除冷し、水洗した。染料の吸尽度を分光光度計で求めた。原繊維は全く

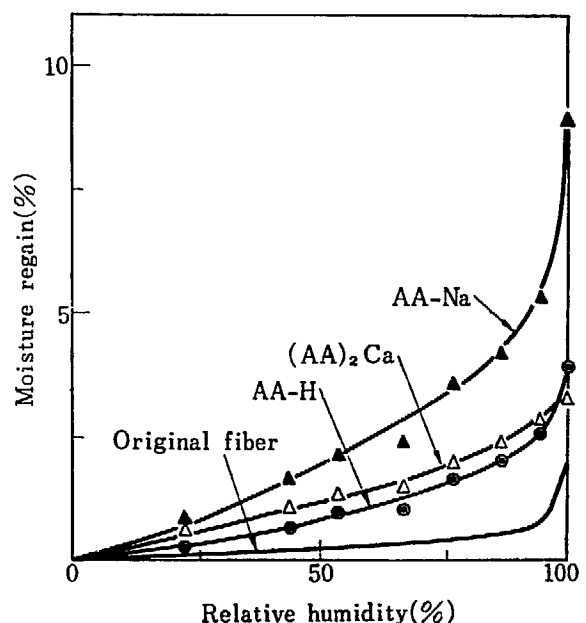


Fig. 4 Moisture regain of acrylic acid graft polyester fiber at 25°C (Graft %: 8.55).

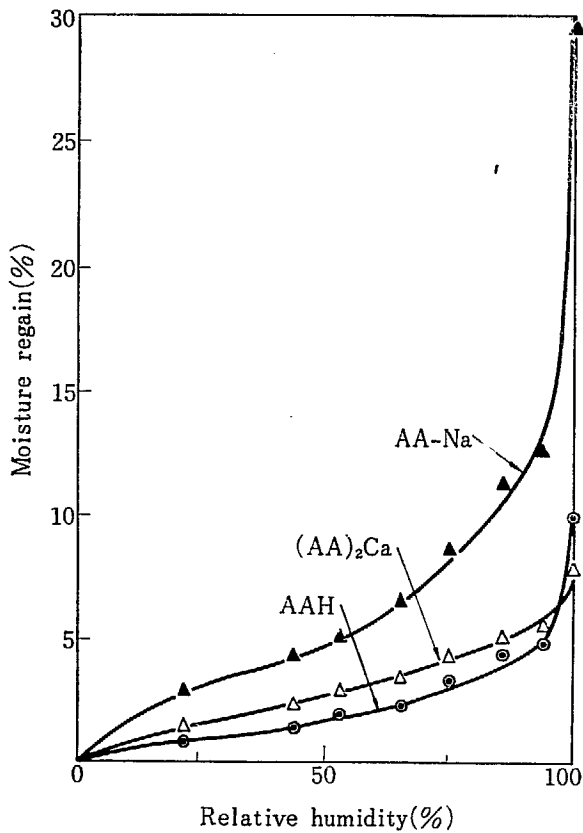


Fig. 5 Moisture regain of acrylic acid graft polyester fiber (Graft %: 16.1).

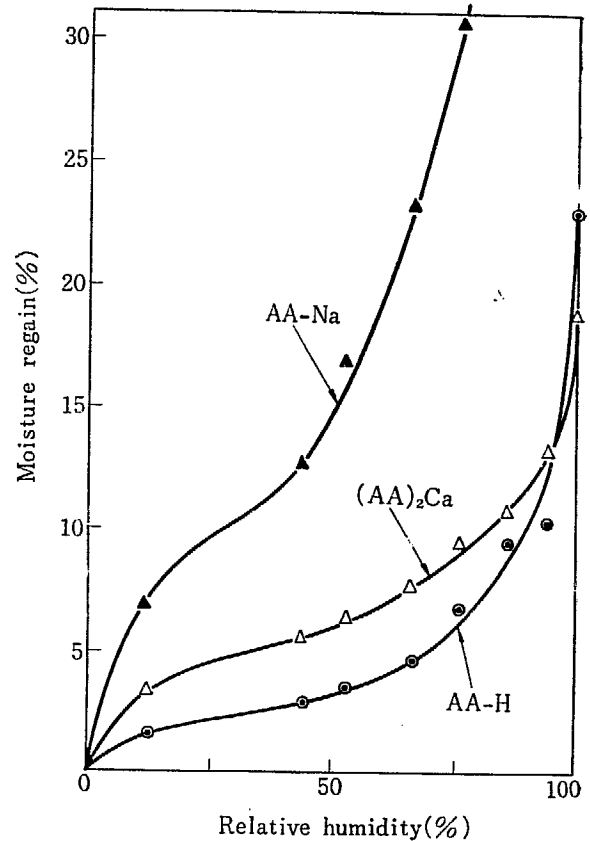


Fig. 7 Moisture regain of acrylic acid graft polyester fiber (Graft %: 45.9).

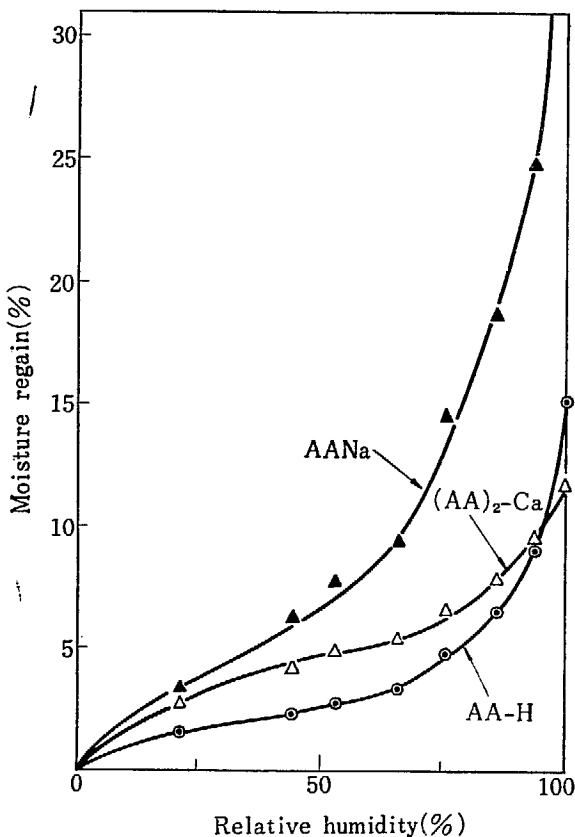


Fig. 6 Moisture regain of acrylic acid graft polyester fiber (Graft %: 24.2).

染まらないが、試験したグラフトサンプル（グラフト率 7~30%）はすべて鮮やかな紫色に染まった。グラフト率と吸尽率の関係を Fig. 8 に示す。図から明らかなよう

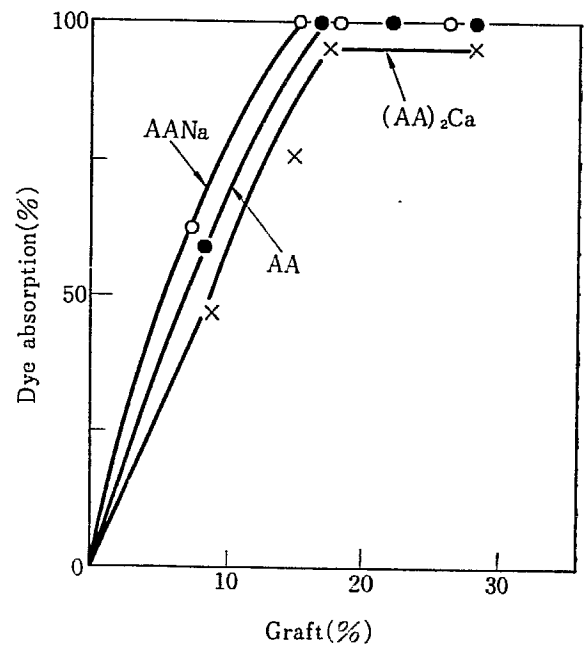


Fig. 8 Dye absorption of acrylic acid graft polyester fibers. Crystal violet: 2% owf, CH_3COONa : 1% owf, CH_3COOH : 2% owf, 1: 40, 100°C, 30 min.

に、酸のいずれの場合にもグラフト率 16~18% で吸尽率は 95~100% に達することがわかる。

次にカチオン染料 Sevron Brilliant Red B, Basacryl Blue 214, 分散染料 Eastman Polyester Red B, 錯塩染料 Irgalon Brown 2RL に対する染色性および耐光堅牢度についての実験結果を TABLE 3 に示す。

TABLE 2 Dyeing properties of acrylic acid graft polyester fiber

1. Cationic dye

Graft %	Dyes	Dye absorption %	Dye desorption %	Light-fastness Grade
8.9	Sevron brill. Red B	92	0.8	1
9.5		95 ^{a)}	2.7	1
20.3		97	4.1	1
29.6		98 ^{a)}	2.3	1
29.6		92	4.9	1
9.5	Basacryl Blue 214	92	2.3	1
13.5		90	8.9	1
16.9		91	8.3	1
21.8		93	8.0	1
25.9		91	7.8	1
26.5		91	9.1	1
30.4		88	11.4	1

2. Disperse dye

16.9	Eastman polyester Red B	76	5.7	3
21.8		58	4.9	3
25.9		75	6.4	3
26.5		81	5.8	3
30.4		82	6.3	3

3. Metall complex dye

13.5	Irgalan Brown 2 RL	54	3.7	3
------	--------------------	----	-----	---

TABLE 3 Tensile properties of acrylic acid graft polyester fiber

1. Dry

Graft %	Denier	Strength g	Tenacity g/d	Elong. %	Modulus kg/mm ²
0	2.10	10.8	5.14	44.0	530
9.2	2.27	11.1	4.89	28.9	914
12.1	2.35	11.2	4.77	33.8	644
21.1	2.58	11.0	4.26	32.9	499

2. Wet

0	2.10	10.9	5.19	49.7	507
9.2	2.27	11.2	4.93	35.7	656
12.1	2.35	11.2	4.77	32.1	500
21.2	2.58	11.4	4.42	35.3	422

染色条件および脱着率測定のためのソーピングは次のとおりである。

A. カチオン染料

1. 染色

{	Sevron Brill. Red B	2% owf
	Na ₂ SO ₄	10% owf
	CH ₃ COOH	0.3% owf
{	Baracryl Blue 214	4% owf
	Na ₂ SO ₄	10% owf
	CH ₃ COOH	0.3% owf

100 : 1, 120°C, 120 分

または 98°C, 120 分 (Sevron Brill. Red B のみ)

2. ソーピング

ラバジョン 3g/l, 100 : 1, 80°C, 30 分

B. 分散染料

1. 染色

{	Eastman Polyester Red B	4% owf
	ディスパー TL	10% owf

100 : 1, 120°C, 120 分

2. ソーピング

ラバジョン 3g/l, 100 : 1, 80°C, 30 分

C. 錯塩染料

1. 染色

{	Irgalan Brown 2 RL	2% owf
	Na ₂ SO ₄	10% owf

100 : 1, 120°C, 120 分

2. ソーピング

ラバジョン 3g/l, 100 : 1, 60°C, 30 分

カチオン染料に対してはグラフト率9%ですですに染料の吸尽率は90%以上であり、鮮明に染色された。染料の脱着は Sevron Brill. Red B に対しては僅かであったが、Basacryl Blue 214 に対しては幾分脱着が多かった。カチオン染料に対する耐光堅牢度は悪かった。これは染色温度を98°Cから120°Cに上昇しても改善されなかった。分散染料に対しても染色性は充分であり、脱着率は普通であるが、耐光堅牢度はやや劣っていた。錯塩染料に対しても染色されるが、耐光堅牢度は充分ではない。

以上の結果よりアクリル酸グラフトポリエステル繊維の各種染料に対する染着性はかなり秀れているが、その耐光堅牢度については不十分であり、さらに研究を要する。

2.6 アクリル酸グラフト繊維の強伸度

アクリル酸グラフト延伸ポリエステル繊維の乾および湿の強伸度およびヤング率を TABLE 4 に示す。アクリル酸のグラフトのさい繊維を自由端の状態に反応させると収縮がおこる。そのためこの実験に供した試料は枠に固定して収縮のおこらないような条件でグラフト反応させて得られた繊維に対する結果である。

強力は乾、湿ともに原繊維とほとんど変わっていない。強度はグラフトにより幾分低下しているが、21.2%の

TABLE 4 Melting temperature of acrylic acid graft polyester fiber

Graft %	Melting temperature °C		
	AA	AA-Na	AA-Ca
0	256		
8.6	248	295	274
16.1	300	359	384
24.2	383	>500	>500
46.0	365	>500	>500

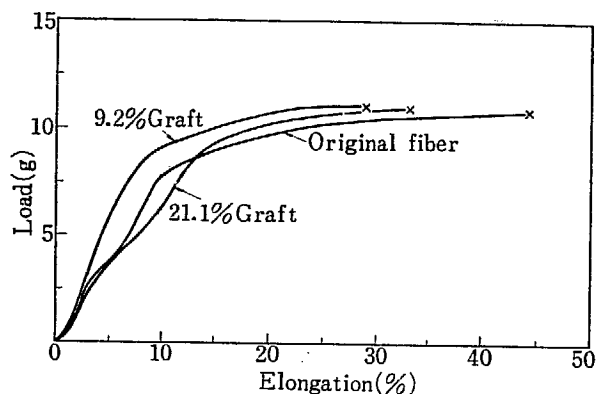


Fig. 9 Load-elongation curve for acrylic acid graft polyester fibers at 25°C, 65% R.H.

グラフト率の試料でも 4g/d 以上の値をもっている。アクリル酸グラフトによりかなり親水性化されても、乾および湿の強度はほぼ同じであった。乾伸度はグラフト重合により低下し、原繊維の 44% が 30% 前後の値となる。湿伸度は乾伸度より大きい値を示すが、グラフトにより低下する傾向は乾伸度の場合と同様である。ヤング率は乾、湿とも 10% 程度のグラフト率で増大し、とくに乾のヤング率の増加が大きい。さらにグラフト率が大きくなると徐々に低下し、グラフト率 20% では原繊維よりやや低い値を示す。

Fig. 9 には原繊維、9.1% グラフト繊維、21.1% グラフト繊維の強伸度曲線を示した。9.2% グラフト繊維は原繊維、21.1% グラフト繊維と幾分異った形の強伸度曲線を示した。グラフト率 9.1% ではポリアクリル酸は繊維の外周にリング状にグラフトしており、21.1% ではポリアクリル酸は繊維の断面に均一に分布しているが、このような分布の相異が強伸度曲線の形に反映することも考えられるが、詳細はさらに検討を要する。

2.7 アクリル酸ならびにアクリル酸グラフト繊維の耐熱性

アクリル酸あるいはその Na 塩、Ca 塩をグラフトしたポリエステル繊維の融点を測定した。測定は次のように行なった。試料繊維長さ約 10cm をとり、これに 0.01 g/d の荷重を加え、繊維を真ちゅう板にかけて真ちゅう板を電熱で加熱することにより、真ちゅう板に接触した繊維の部位が加熱せられるようにした。0.5°C/分の温度で昇温し、繊維の切断する温度を測定した。測定装置の都合で 500°C 以上に加熱することはできなかった。実験

結果を TABLE 4 に示す。原ポリエステル繊維について測定した融点は 256°C であり、これは文献値⁷⁾ もよく一致している。アクリル酸を 16.1% グラフトした試料の融点は 300°C であり、46.0% では 365°C に達する。アクリル酸-Na 塩、Ca 塩をグラフトした試料はグラフト率 24.1% で融点は 500°C 以上になる。なおアクリル酸塩のグラフトの場合のグラフト率は塩処理前の酸の形におけるグラフト率で示してある。

3. 総 括

延伸ポリエステル繊維をアクリル酸-リグロインに浸漬し、120°C で γ 線を照射して得られたグラフト繊維の性質を調べた。

染色グラフト繊維の断面顕微鏡観察より、グラフト反応は繊維内部で進み、みかけのグラフト率 16.3% ではポリアクリル酸は、繊維断面全体にわたって分布していることがわかった。アクリル酸を Na 塩、Ca 塩にすることにより吸湿性は著しく増大する。

グラフト繊維は塩基性染料、(カチオン染料)、分散染料、錯塩染料に対して良好な染色性を示すが耐光堅牢度は不十分であった。グラフト率 20% までの繊維の強度は乾湿ともに 4g/d 以上の値を示し、グラフトにより強度の低下はおこらなかった。融点はグラフトにより著しく増大し、アクリル酸 Na 塩あるいは Ca 塩を 24% 以上グラフトした試料の融点は 500°C 以上であった。

References

- 1) OKADA T., SUZUKI Y. and SAKURADA I.: JAERI 5018, 15 (1968)
- 2) SAKURADA I. and OKADA, T.: Bulletin of Japan Chemical Fiber Research Institute, Kyoto University, 26, 13 (1969)
- 3) OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5022, 74 (1969)
- 4) URAKAMI M. and OKADA T.: JAERI 5022, 79 (1969)
- 5) SHINOHARA Y.: Doctoral Theses, Kyoto University (1961)
- 6) MAGAT E. E., MILLER I. K., TURNER D., ZIMMERMAN J.: *J. Polymer Sci.*, C4, 615 (1964)
- 7) BRANDRUP J. and IMMERGUT E. H. ed.: "Polymer Handbook" Interscience Publ. New York, 1966. p. VI-88.

11. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合

第7報 2-ヒドロキシエチルメタクリレートのグラフト によるポリエステル布の防汚加工

浦上素明・岡田紀夫

Radiation Induced Graft Copolymerization to Polyester

VII. Grafting of 2-Hydroxyethyl Methacrylate onto Polyester Fabric as a Stain Release Treatment

Motoaki URAKAMI and Toshio OKADA

Grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate onto polyester fabrics were carried out with γ -rays from Co-60 or electron beams from a Van de Graaff accelerator. Graft percent in the irradiation at room temperature was 2% but above 80°C the values were greater than 10% when aqueous solution was employed for the reaction. The change of hydrophilic properties with grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate were studied by moisture regain, static electricity and water contact angle measurements. Grafts of 2-hydroxyethyl methacrylate showed greater hydrophilicity than original polyester but they were less hydrophilic than graft of acrylic acid, as measured by moisture regain. Static electricity and water contact angle measurements showed that effective hydrophilization could be obtained with the grafts of 2 to 4%. Also grafts of 2 to 4% were found to show high release rate for oily stain.

エステル織布の油性汚れの防汚加工を付与するのに有効であることを見出したので報告する。すなわち本報告ではポリエステル布への2-ヒドロキシエチルメタクリレートのグラフト重合ならびにグラフト布の吸湿性、帯電性、汚れ防止性などの測定結果について述べる。

1. 緒 言

合成繊維布の防汚加工剤の有効成分として広く用いられているものは、アクリル酸のポリマーあるいはアクリル酸と他のモノマーの共重合体である。われわれも、アクリル酸を用いる放射線照射によるポリエステル織布の防汚加工について研究し、その一部をすでに発表した。¹⁾ 一般に $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ のとき酸性基を有するポリマーが防汚加工に有効であることが特許として公告されている。^{2),3)} われわれはアクリル酸など酸性モノマー以外の放射線を用いる防汚加工に有効なモノマーについて研究を続け水酸基を有する2-ヒドロキシエチルメタクリレートが容易に放射線グラフト重合によりポリ

2. 実験方法ならびに結果

2.1 試料布および試薬

糊抜、精練、漂白およびヒートセットをほどこした市販のポリエステルタフタを用いた。タテ、ヨコともに75 デニール、打込み本数タテ 80 本、ヨコ 125 本のも

TABLE 1 Effect of solvent on the grafting 2-hydroxyethyl methacrylate onto polyester fabric
Monomer mixture 2-HEMA: Solvent=1:9,
Dose rate 1.8×10^4 rad/hr, total dose 1.8×10^4 rad, irradiation temperature 100°C

Solvent	Graft %
Methanol	0
Ethanol	0
Dimethylformamide	0
Dimethylsulfoxide	0
Polyethylene glycol-400	0
Water	11.9

のである。2-ヒドロキシエチルメタクリレートは 85°C 、 5 mmHg で減圧蒸留したもの、他の試薬は市販特級品をそのまま用いた。

2.2 γ 線による浸漬法グラフト重合

$4 \times 5\text{ cm}^2$ の大きさの布を直径 1 cm 重合管に入れ、モノマー溶液を添加して浸漬し、窒素ガスを反応系に5分間通じて、酸素を系外に追い出して後、封管し、コバルト $60, 2000\text{ Ci}$ よりの γ 線を照射してグラフト重合を行った。照射後、布に付着したポリマーは手で取り除いた後、 50°C で水洗およびメタノールで洗滌してホモポリマーを除去し、重量増加をもってみかけのグラフト率とした。

TABLE 1 は種々の溶媒を用いるグラフト重合の結果である。モノマーと溶媒の組成比は $9:1$ で、線量率 $1.8 \times 10^4\text{ rad/hr}$ の γ 線を 100°C で1時間照射した。メタノール、エタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ポリエチレングライコール-400、水を調べたが水以外の溶剤ではグラフト重合は全くおこらなかった。

水を溶媒として用いた場合、モノマー濃度のグラフト反応に及ぼす影響を Fig. 1 に示す。照射温度は 100°C であるが、モノマー濃度の増加とともにグラフト率は増大しモノマー $70\sim 80\%$ 付近でグラフト率に極大がある。浸漬法同時照射であるから当然、多量の非グラフトポリマーが生成する。20% 以上のモノマー濃度の場合はいずれもホモポリマーの抽出が困難であった。グラフトポリエステル布はグラフト率 10% 程度でかなり硬い触感となった。しかし後に示すように汚れ除去処理に十分な $2\sim 4\%$ のグラフト率ではほとんど触感を損わない。

10% の 2-ヒドロキシエチルメタクリレート水溶液を用いて、グラフト反応に及ぼす照射温度の影響を調べた。実験結果を Fig. 2 に示す。 $26\sim 50^\circ\text{C}$ における照射ではグラフト率は 2% 程度にすぎないが、 80°C 付近よりグラフト率は急に大きくなり、 120°C で極大となり、さらに昇温すると減少する。この挙動はアクリル酸の結晶性ポリエステル繊維へのグラフト重合においてみられたのと同様であった。10% 水溶液を用い 100°C におい

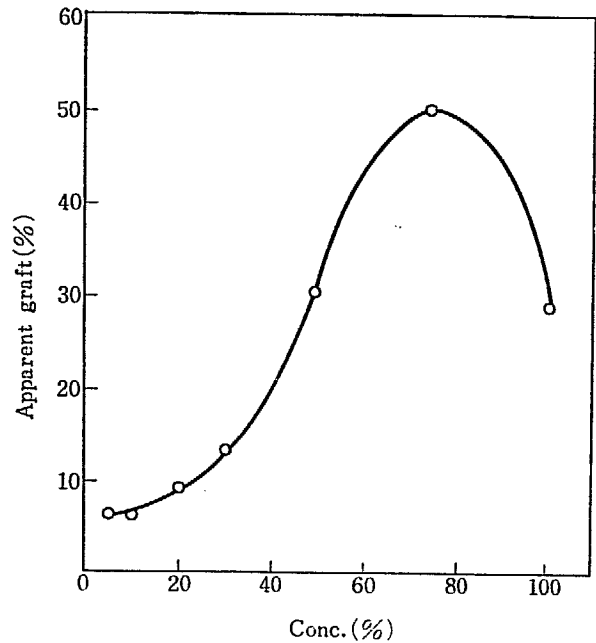


Fig. 1 Effect of 2-hydroxyethyl methacrylate concentration in aqueous solution on the grafting onto polyester fabric by irradiation with γ -rays. Dose rate: $1.8 \times 10^4\text{ rad/hr}$; total dose: $1.8 \times 10^4\text{ rad}$; irradiation temperature: 100°C .

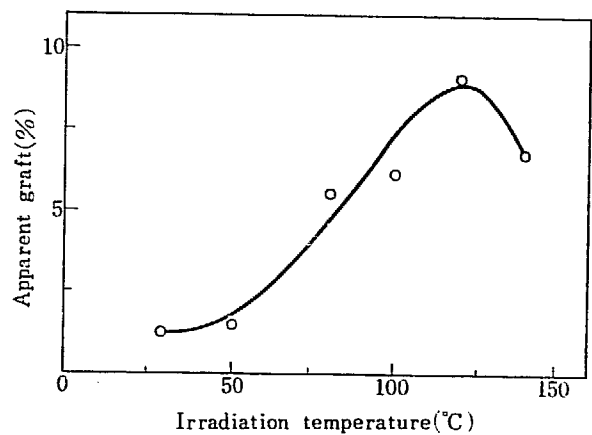


Fig. 2 Effect of irradiation temperature on the grafting onto polyester fabric. 2-hydroxyethyl methacrylate aqueous solution, dose rate $1.8 \times 10^4\text{ rad/hr}$, total dose $1.8 \times 10^4\text{ rad}$.

て γ 線を照射し、照射時間とグラフト率の関係を調べた。線量率は $1.8 \times 10^4\text{ rad/hr}$ であった。実験結果を Fig. 3 に示す。残存酸素によると思われる 12 分の誘導期の後にグラフト反応がおこり、反応初期においてはグラフト率は照射時間とともにほぼ直線的に増大し、約 2 時間の後 12% のグラフト率に達し、それ以後ほとんど増加しない。

2.3 電子線を用いる含浸法グラフト重合

γ 線よりも、工業的に有望と思われる加速器よりの電子線を用いる含浸法によるグラフト重合について検討した。 $8 \times 10\text{ cm}$ の大きさの試料を 2-ヒドロキシエチルメタクリレートの溶液に浸漬、室温で 20 時間放置、モノマ

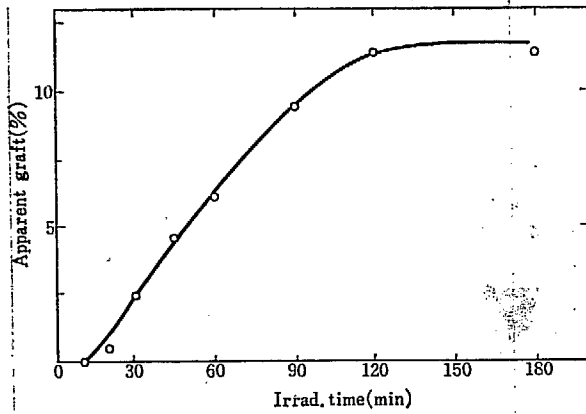


Fig. 3 Grafting onto polyester fabric in 10% 2-hydroxyethyl methacrylate aqueous solution by irradiation with γ -ray at 100°C. Dose rate: 1.8×10^4 rad/hr.

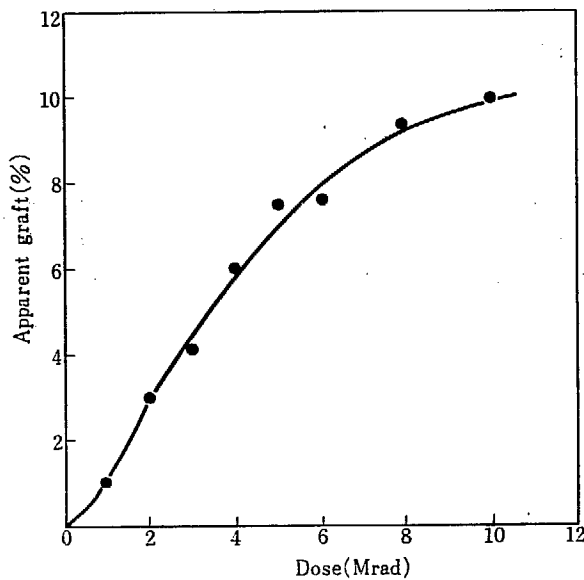


Fig. 4 Grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate onto polyester fabric by an impregnation method. Impregnated in 50% 2-HEMA in formic acid at 18°C for 20 hr, pick up $41 \pm 3\%$. Irradiated with V. d. G. electron beams (1.5 MeV, 50 A) at 14°C, dose rate 0.25 Mrad/sec.

一液を含浸させ、濾紙にはさんで、過剰の液を充分しぼり、アルミフォイルでつくった袋に入れ、窒素を充分通じて、空気を追い出した後封かんし、Van de Graff 加速器よりの 1.5 MeV, 50 μ A の電子線を室温 (14°C) で試料をコンベヤにのせて断続的に照射した。照射部位における線量率は 0.25 Mrad/sec であった。未反応のモノマー、ホモポリマーの除去は前述のごとく行なった。50% 2-ヒドロキシエチルメタクリレート-ギ酸溶液を用いて行なった実験結果を Fig. 4 に示す。

みかけのグラフト率は照射量とともに増大し 10 Mrad の照射の後、約 10% に達している。見かけのグラフト反応に与ったモノマーは 10 Mrad においても含浸されたモノマーの約 35% であった。ギ酸はポリエステルの膨潤剤として有効であるが、金属に対する腐蝕性などの難点があるので水溶液を用いる含浸法について検討した。水溶液の組成とグラフト率との関係を TABLE 2 に示

TABLE 2 Grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate onto polyester fabric
Immersed 2-HEMA aq. solution at 20°C for 20 hr
Irradiation: V. d. G. electron beams 1.5 MeV, 50 μ A, 14°C, dose rate 0.25 Mrad/sec. total dose 5 Mrad

Conc. of 2-HEMA vol. %	Pick up of liquid %	Weight increase % (C)	Apparent graft % (D)	D/C $\times 100$
2/8	28.7	2.1	0.3	14.3
4/6	31.8	3.5	0.7	20.0
5/5	37.5	3.4	0.5	14.7
6/4	38.4	3.6	1.2	33.4
8/2	41.0	5.5	2.9	52.8
10/0	45.5	5.8	2.5	43.1

す。表よりモノマー濃度が高い程グラフト率が上昇し、モノマー、水の組成比が 8:2 では、グラフト率は 3% であった。なお、表において重量増加とは、照射後、乾燥のみを行ない、ポリマーの抽出除去を行っていない試料の重量増加を示す。水溶液を用いる場合も、モノマー収率はかなり低い。浸漬法による γ 線照射の場合のグラフト重合の例から照射温度が高くなればグラフト率は遙かに向上すると思われる。なお、以下の実験は 10% 水溶液を用いる γ 線の 100°C の照射で調製されたサンプルについて行なわれた。

2.4 吸湿性

原布およびグラフト布を温度 25°C, 相対湿度 66% と 94% に調湿したデシケーター中で吸湿させ、重量増加により吸湿度を測定した。Fig. 5 に実験結果を示す。グラフトにより吸湿度は増加しているが、相対湿度 66%, 94% における吸湿度は、みかけのグラフト率 10% でそれぞれ 1.2%, 2.0% である。比較のために 10% アクリル酸グラフトポリエステル布の吸湿度も示した。2-ヒドロキシエチルメタクリレートグラフトポリエステル布の吸湿性は、アクリル酸グラフトポリエステル布のそれに比較して小さい。

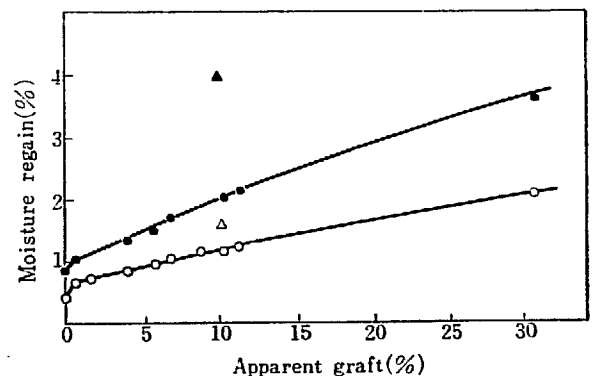


Fig. 5 Moisture regain of 2-hydroxyethyl methacrylate graft fabrics at 25°C, (○) 65% R. H. and (●) 94% R. H. Acrylic acid grafts (△) 66% R. H. and (▲) 94% R. H.

2.5 帯電性

帯電性と防汚性の関係はかならずしも明確ではないが、空気中に浮遊する塵あいの付着は帯電防止加工をほどこすことにより、ある程度防げる筈である。また帯電量の半減期は表面親水性の目安になる。そこでグラフト布の帯電性をロータリシックテストにより、温度 20°C、相対湿度 65% に調湿した布を同一条件で、木綿布に対する摩擦帯電を測定した。回転ドラムの回転数は 770 回/分、摩擦荷重は 500 g である。木綿布は糊抜きした 60 番手の綿ブロードであった。摩擦開始後 30 秒ならびに 60 秒における帯電々圧を Fig. 6 に示す。2-ヒドロキシエチルメタクリレートの 2% 程度のグラフトで、帯電々圧は大きく低下していること、5% 以上グラフトしても、それ以上帯電々圧は低下しないことがわかる。

次に 60 秒摩擦後に、摩擦を中止し、帯電量が半分に低下するに要する時間を半減期として求めた。測定結果を Fig. 7 に示す。半減期も 2% 程度のグラフト率で急激に低下し、それ以上グラフト率を増加しても帯電量に及

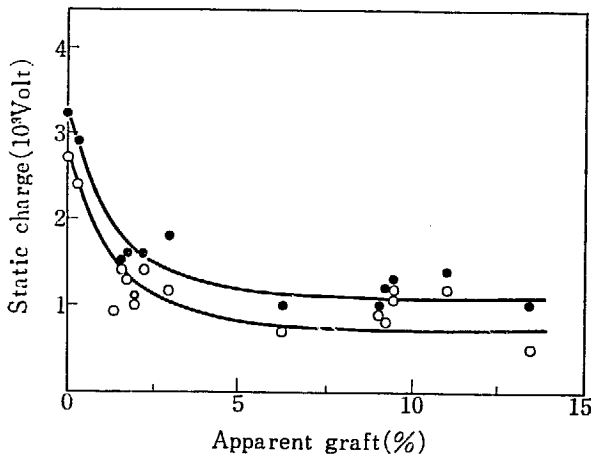


Fig. 6 Static electricity vs. percent graft 2-hydroxyethyl methacrylate at 25°C, 65% R. H.. Electric charge after rubbing against cotton fabric for (●) 60 sec and (○) 30 sec.

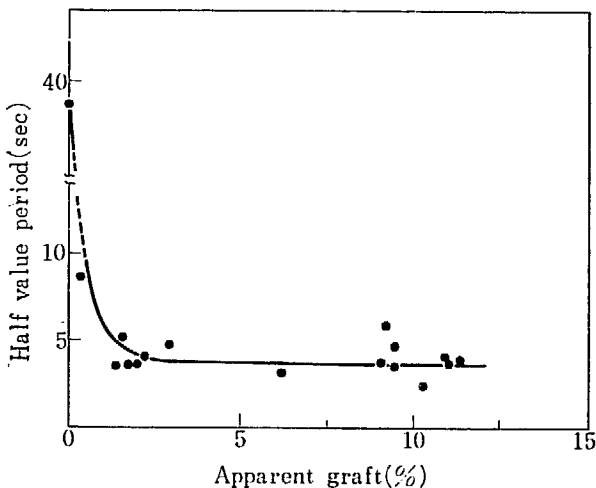


Fig. 7 Half value period for static electricity after rubbing against cotton fabric at 25°C, 65% R. H..

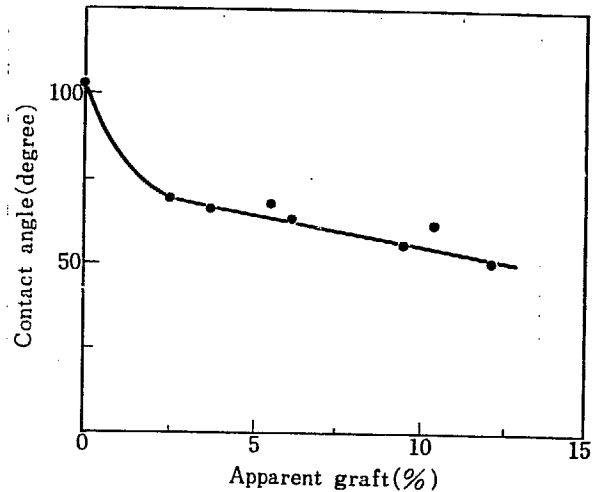


Fig. 8 Contact angle to water for 2-hydroxyethyl methacrylate graft fabrics.

ぼす効果は少ない。

2.6 水に対する接触角

グラフト重合による表面親水性化の目安⁴⁾として空気中における水に対する接触角を空気中で測定した。測定は柴田製精密接触角測定装置を用い、20°Cにおいて行なった。実験結果を Fig. 8 に示す。水に対する接触角も、2~3% 程度のグラフト率で未処理布に比べいちじるしく低下し、それ以上のグラフト率で接触角は除々に低下する。

2.7 油性汚れに対する防止性

TABLE 3 は油性汚れに対する防止性とみかけのグラフト率の関係を示したものである。測定方法は、すでに報告したとおりである¹⁾。未処理布は汚れ防止性の等級が 2.5 級であり、未だ大部分の汚れが残っているのに対し、3.9% グラフトで 4 級、4.4% で 4.5 級とほとんど完全に除去されていることがわかる。帯電性、水接触角の測定による 2~3% のグラフト率で、充分表面親水性化が occurring している事実と、油性汚れの防止性の測定結果とはよく一致している。すなわち、2-ヒドロキシエチルメタクリレートによる繊維の表面処理により、洗たく操作中汚れ物質と繊維の間に水を運ぶ通路をつける役割を

TABLE 3 Stain release rate of 2-hydroxyethyl methacrylate graft polyester fabric

Graft %	Stain release rate
0	2.5
3.9	4.0
4.4	4.5
10.6	4.5
14.2 ^{b)}	4.5
21.4	3.0

b) irradiation temperature 120°C, others 100°C.

果し、汚れ除去に役立っていると考えられる。またグラフト処理された繊維表面は水中では疎油性であるかのような挙動をして、油性汚れの再付着を防ぐ役目を果しているのであろう⁹⁾。汚れの防止にみかけグラフト率が2~4%で充分であるから、V. d. G. 加速器による2-ヒドロキシエチルメタクリレートの水溶液を用いる室温照射で、防汚処理は容易に達成されることになる。またこの程度のグラフト率では布の触感をほとんど損わない。

4. 総 括

ポリエステル布に2-ヒドロキシエチルメタクリレートを放射線に照射によりグラフト重合を行なった。水溶液を用いる照射では、室温ではグラフト率は2%であるが、80°C以上に加熱することにより、容易に10%程度のグラフト率を得ることができる。グラフト重合による親水性化の程度を吸湿性、帯電性、水に対する接触角の

測定により評価した。吸湿性は同一グラフト率の丙烯酸グラフトの場合より少ないが、帯電性、水に対する接触角の測定による表面親水性化はグラフト率2~4%で充分達成できることが明らかになった。油性汚れに対する防止性もグラフト率2~4%でいちじるしく改善されることが見出され、この性質は表面親水性化と密接な関係があることがわかった。この程度のグラフト率を得るのには、2-ヒドロキシメチルメタクリレートの水溶液をポリエステル布に含浸させ、V. d. G. 加速器よりの電子線を室温で照射することにより容易に達成できることが明らかにされた。

References

- 1) URAKAMI M. and OKADA T.: JAERI 5022, 79 (1969)
- 2) US Patent 3,377,249 (1968)
- 3) US Patent 3,236,685 (1966)
- 4) HOFFMAN A. S., BERBECO G. R. and GOMES-CASSEAES R. *Textilveredlung*, 2, 6 (1967)
- 5) MARCH J. T.: *Textile Manufacturer*, 94, 465 (1968)

12. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合

第8報 電子線照射によるポリエステル布へのアクリル酸 のグラフト重合ならびにグラフト布の性質

浦上素明・岡田紀夫

Radiation Induced Graft Copolymerization to Polyester

VIII. Grafting of Acrylic Acid onto Polyester Fabric by Electron Beam Irradiation and the Properties of the Graft Fabric

Motoaki URAKAMI and Toshio OKADA

The grafting of acrylic acid onto polyester fabrics was carried out with an impregnation method. The fabrics impregnated with acrylic acid were irradiated in nitrogen atmosphere at 60 to 100°C with 1.5 MeV, 50 μ A electron beams from a Van de Graaff accelerator. The grafting onto polyester fabric took place very smoothly in a very short time of irradiation. At 100°C only 2 sec was required to obtain 25% graft. Hygroscopic properties of graft fabric were studied by moisture regain, contact angle of water and frictional electricity measurements. Stain release property was also measured. Sodium salt of grafts are highly hydrophilic as measured by moisture regain. Fabrics with a small amount of graft such as 4% showed enhanced static dissipation in air and excellent oily stain release. Fabrics with percent graft greater than 4% had a good acceptability for basic dyes.

1. 緒言

われわれはポリエステル繊維あるいは織布をアクリル酸のリグロイン溶液に浸漬し、100°C以上の加熱下に γ 線を照射する方法、またはポリエステル繊維あるいは織布にアクリル酸のリグロイン溶液または純アクリル酸を含浸させ100°C以上の加熱下に γ 線を照射する方法により、アクリル酸をグラフト重合できることを明らかにした^{1,2)}。また、最近 BLIN らはアクリル酸の蒸気中で加熱下に γ 線を照射して容易にグラフト重合できることを報告している³⁾。

われわれは工業的に最も有利であろうと思われる加速器よりの電子線を用いてポリエステル織布へアクリル酸をグラフト重合し、親水性化を目的として実験を行なっ

た。含浸法により加熱照射を試みたところ、60°C以上の温度の加熱下において、短時間の照射で容易にグラフト重合がおこることを見出した。本報告は加速器よりの電子線を用いる加熱照射によるグラフト重合ならびに得られたグラフトポリエステル布の性質に関するものである。

2. 実験方法ならびに結果

2.1 試料ならびに試薬

ポリエステル織布は試織のポリエステルポプリンで、糊抜、精練、漂白、ヒートセットおよびシルケット処理を施したもので、使用前に蒸留水で100°Cで2時間洗滌

したものを用いた。打込み本数はタテ 137 本、ヨコ 72 本で 50 番手のものである。試料の大きさは 17×24 cm で、7g 程度であった。アクリル酸は常法にしたがって蒸留精製したものである。

2.2 グラフト重合

ポリエステル布を室温(約 17°C)でアクリル酸に浸漬し、マングルでしぼり率が 100% 程度になるようにしぼりとった後、ピンフレームに固定し加熱重合装置に入れて密閉し、希望の温度まで昇温した後、Van de Graaff 加速器よりの電子線を窒素気流下に照射した。照射装置はコンベアの上のせ、移動させながら照射した。電子線は 1.5 MeV, $50 \mu\text{A}$ であり、布の照射窓下の通過速度は 1.2 cm/sec であり、平均の線量率は 0.25 Mrad/sec であった。照射後布をとり出し、 100°C 水で煮沸してアクリル酸およびアクリル酸ホモポリマーを溶出し、重量増加をもってみかけのグラフト率とした。

Fig. 1 には、0.5 Mrad の照射における照射温度とグラフト率の関係を示した。 20°C の照射では、布上にアクリル酸が重合するが、沸とう水抽出により、大部分除去され、グラフト率は 1% 以下であった。 60°C の加熱下ではグラフト率は 5% 程度に増加し、照射温度をさらに高くすることにより、グラフト重合は円滑に進み、グラフト率は高くなる。 100°C ではグラフト率は 25% に達する。別に報告する⁴⁾ ようにポリエステル繊維をアクリル酸-リグロイン溶液に浸漬して 120°C に加熱すると加熱だけで容易にグラフト重合がおこるが、 100°C 以下では加熱のみではグラフト重合はほとんどおこらないか

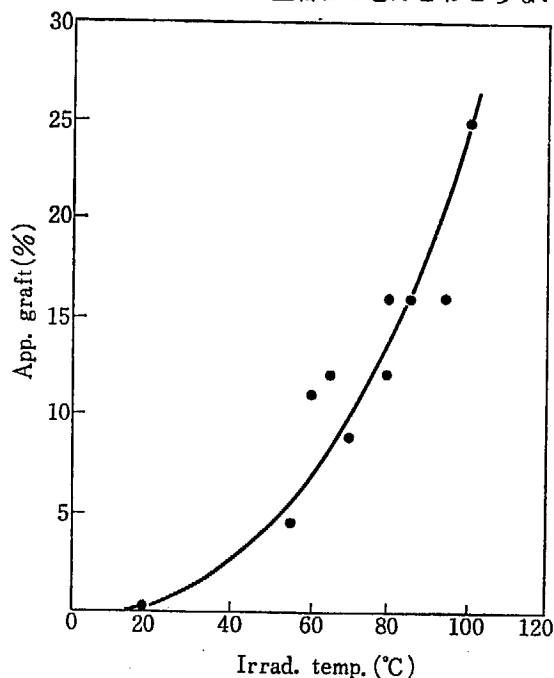


Fig. 1 Effect of temperature on the grafting of acrylic acid onto polyester fabric with electron beams from a Van de Graaff accelerator.
Electron beams: 1.5 MeV, $50 \mu\text{A}$, 0.25 Mrad/sec , total dose 0.5 Mrad .

ら、 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ では照射による効果は明らかである。加熱下の照射はグラフト反応を促進するにはこのように有効であり、短時間の照射で反応をおこすことができるがアクリル酸が蒸発し、含浸させたモノマーを有効にグラフト反応に用いることができないのが欠点である。この点を技術的に解決すれば電子線による加熱照射法も有望ではないかと思われる。

2.3 吸湿性

アルカリ酸をグラフトしたポリエステル布の 25°C , 66% R. H. ならびに 94% R. H. における吸湿性を測定した。実験結果を Fig. 2 に示す。

グラフトポリエステル布の吸湿性はポリエステル繊維とアクリル酸ポリマーの各々の吸湿性の単純な加成性関係で示されると考えて計算すると Fig. 2 の実線で示した曲線が得られる。なおポリアクリル酸の吸湿性は FORDYCE ら⁵⁾ の報告の値をとった。Fig. 2 からわかるように、グラフトポリエステル布の場合も実験値はほぼこの曲線上にのり、成分ポリマー吸湿性についての加成性が成立していることがわかる。Fig. 2 には、アクリル酸をグラフト後 1% 重炭酸ソーダ水溶液で 80°C で 1 時間処理して、アクリル酸ソーダに変えたものについての吸湿性を示した。塩の形にすることにより吸湿性は著しく増大することがわかる。木綿程度の吸湿性を得るには、アクリル酸では 10~20% のグラフト率では不充分であるが、Na 塩にすることにより、木綿程度の吸湿性を得ることができる。

2.4 水に対する接触角

親水性の尺度として吸湿性は表面的な性質よりもむしろバルクの性質を反映すると考えられるが、親水性化の

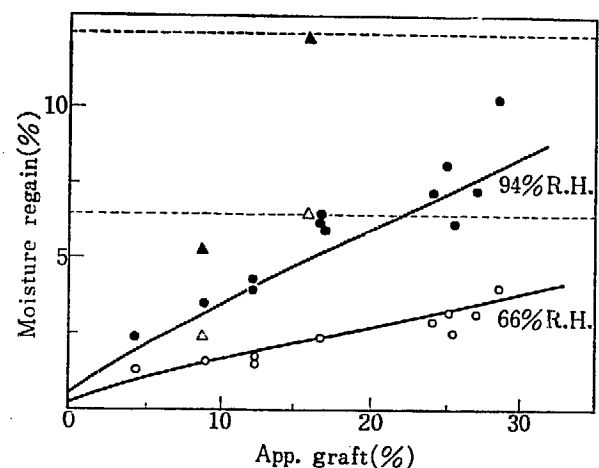


Fig. 2 Moisture regain at 25°C of acrylic acid graft polyester fabrics. Acrylic acid graft: (○) 66% R. H.; (●) 94% R. H. Na-acrylate graft: (△) 66% R. H.; (▲) 94% R. H. Moisture regain of cotton at 94 (upper dotted line), and 66% R. H. (lower dotted line).

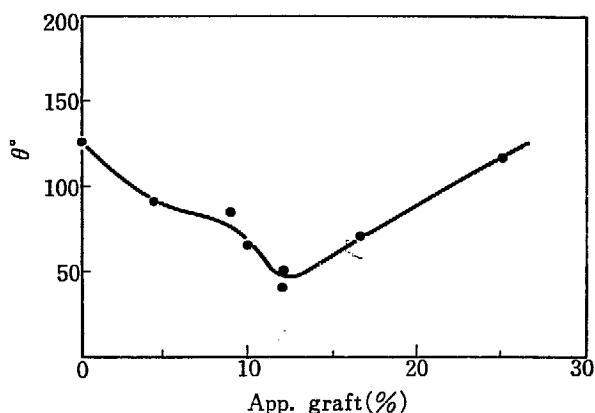


Fig. 3 Contact angle of water for acrylic acid graft polyester fabric at 20°C in air.

目的の一つである帯電防止性、汚れ防止性などはむしろ表面的な性質が重要な要素を占めるものと思われる⁶⁾。そこでまず表面の親水性化の尺度として 20°C、相対湿度 65% R. H. における水に対する接触角を測定した。測定は協和科学製の接触角精密測定装置を用いた。実験結果を Fig. 3 に示す。図から明らかなように水に対する空気中におけるみかけの接触角は明らかにグラフト率 12% まで、グラフト率の増加とともに低下しており、表面の親水性化が増大している。グラフト率がこれ以上大きくなるとむしろ再び上昇している。これは試料が布であり、グラフト重合が進むにつれて、ポリアクリル酸が布を構成している糸と糸との間隙を小さくし、布自体の物理的構造が変化してくるためではないかと考えられる。

2.5 帯電性

京大化研式ロータリースタチックテスター⁷⁾を用い、温度 25°C、相対湿度 65% において帯電性を測定した。試料布はあらかじめ 25°C、65% R. H. に調湿したものをを用い、糊ぬきした 60 番手の綿ブロードに対して摩擦した。摩擦時の荷重は 500 g であり、ドラムの回転数は 700 回/分である。摩擦開始 1 分後の帯電々圧の値を、グラフト率の関数として Fig. 4 に示した。さらに表面電気抵抗の目安として摩擦を 2 分間行なった後、摩擦を中止して帯電々圧が 1/2 に低下するに要する時間、半減期を測定した。測定結果を Fig. 5 に示す。帯電々圧の測定値はかなり分散が大きいが、全体としてはグラフト率の増加とともに、帯電々圧は低下する傾向は明らかである。帯電々圧の半減期は 5% 以下のグラフト率で未処理布の 1/20 に低下し、さらにグラフト率を増加してもあまり変化しない。このことから、表面電気抵抗は 5% 程度までのグラフトによって大きく低下し、さらにグラフト率を大きくしてもそれ程有効ではないといえよう。なお綿ブロードの 60 秒後の帯電圧は 13 V、半減期は 2 秒である。

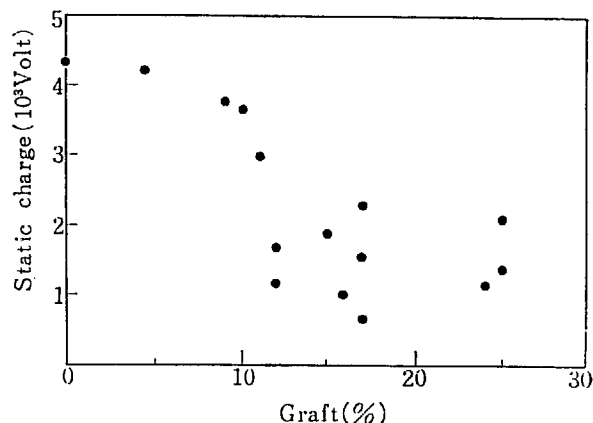


Fig. 4 Static charge of acrylic acid graft polyester fabric at 20°C, 65% R. H.

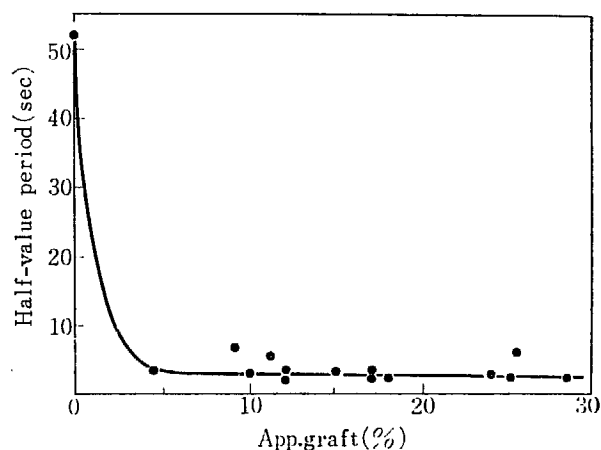


Fig. 5 Half value period of static charge for acrylic acid graft polyester fabric at 20°C, 65% R. H.

2.6 油性汚れの除去性

グラフト布の防汚性を評価するために、油性の汚れの除去性を直接測定した。布に使用済みのモービルオイルを滴下し、3 g/l の非イオン界面活性剤、ネオペレックス P パウダー水溶液中 60°C、10 分間洗たくを行なったのち、オイルの脱落状態を Deering Milliken 社の判定用標準写真板を用いて評価した。完全にオイルの脱落した状態を 5 級とし、全くオイルの落ちていない状態を 1 級として評価した。測定結果を TABLE 1 に示す。原ポリエステル布の汚れ除去性は 2.0 級であるが、グラフト率 3.9% ですでに 4.5 級という値を示し、かなり低いグラフト率で汚れ除去性を得るのに充分であることがわか

TABLE 1 Stain release rate of acrylic acid graft polyester fabrics

Apparent graft (%)	Stain release rate
0	2.0
3.9	4.5
6.7	4.5
12.8	4.5
21.2	5.0

る。前報にわれわれは 50% アクリル酸水溶液を用いる含浸法、室温繰り返し照射によるグラフト試料では十分な油性汚れ防止性を得るにはグラフト率は 10% 必要であるという結果を得た²⁾。この差異は、前報ではタフタを用いており、本報告では試織ポプリンを用いているので、布の形態の相異によるのかグラフト条件の相異によるのか明らかではない。さらに検討を要するものと思われる。

2.7 染色性

グラフト布の塩基性カチオン染料に対する染色性を検討した。3% AIZEN Cathilon Brill. Red 4GH, 1% 酢酸および 10% 無水芒硝 (いずれも布重量に対する百分率) よりなる染浴 (浴比 1:50) にグラフト布を入れ 50°C 附近より染色を開始し、60 分間煮沸の状態を継続したのち、除冷、洗浄、乾燥をおこなった。グラフト率 4% から 35% のものについて染色試験を行なったが、染面はグラフト率の大小を問わず均一で、しかも塩基性染料特有の鮮明色であることがわかった。このことはグラフト重合が均一におこなっていることを示している。そこで次に 485 m μ における染色布の反射率、 R を測定し、Kubellka-Munk の式³⁾を用いて、色の濃さ K/S を計算した。

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

この式で R は染色面からの単色光の反射率、 K および S はそれぞれ吸収係数、散乱係数を示す。グラフト率と K/S の関係を Fig. 6 に示す。グラフト率の増すにつれてグラフト繊維に対し塩基性染料と親和性をもつカルボキシル基が増加するのであるから、染色濃度 K/S が大きくなることが理解できる。なお予備的に耐光堅牢度を測定したところ、いずれも充分ではなかった。

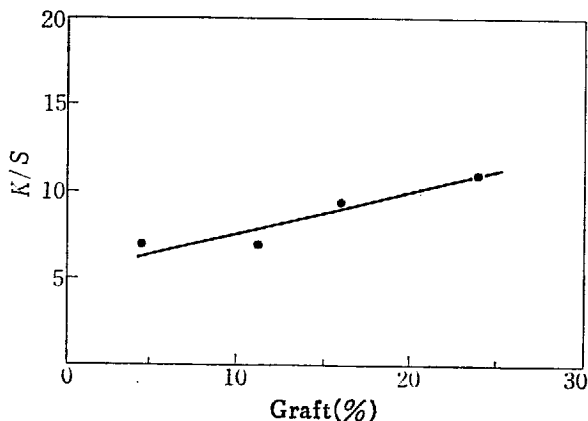


Fig. 6 Depth of shade, K/S vs. percent graft for acrylic acid graft fabric dyed with basic dye.

K : absorption coefficient of the material, S : scattering coefficient, $K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$, R : reflectance of monochromatic light.

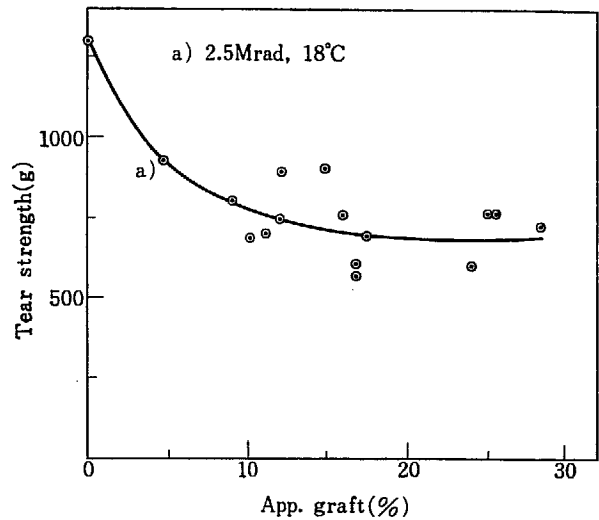


Fig. 7 Variation of tear strength with percent apparent graft.

2.8 引裂き強力

布の樹脂加工において、一般に引裂き強力が低下することが知られている。いかにして引裂き強力の低下を少くして樹脂加工効果を挙げるかということが大きな問題である。グラフト重合の場合も、引裂き強度の値はグラフト布の実用価値を決める大きい要素である。そこで JIS にしたがって、Elmendorf 引裂き強度を測定した。ヨコ方向の乾引裂き強度とグラフト率の関係を Fig. 7 に示す。照射温度 60~100°C、総線量は 0.5~1.5 Mrad にわたって調製されたグラフト布であるが、引裂き強度とグラフト率には相関関係が認められる。原ポリエステル布の引裂き強度は 1,200 g であり、グラフト率 15% で 700 g 程度に低下し、それ以上グラフト率が増加しても引裂き強度はほとんど変化しない。布の引裂き強力は一般には 500 g 以上あれば実用上はさしつかえない。またこの種の機械的性質は柔軟仕上げを行なうことにより大きく向上することができるので、アクリル酸グラフト布は引裂き強度に関しては充分実用に耐えると思われる。

次に引裂き強力の低下がアクリル酸をグラフトしたことによるのか、あるいは放射線照射によるのかを調べる目的で、まず室温照射におけるポリエステル布の電子線照射による引張り強力、引裂き強力の変化を調べた。実験結果を Fig. 8 に示す。ポリエステルの構造より予想されるように 25 Mrad の照射によってもこれらの機械的性質の低下は僅かである。加熱照射のさいには室温の照射よりも機械的性質の低下に幾分大きいであろうが、アクリル酸グラフトのさい現われるような低下を示すとは思われない。したがってアクリル酸グラフトポリエステル布の引裂き強力の低下は放射線によるものではなく、アクリル酸をグラフトしたことによるものと考えられる。

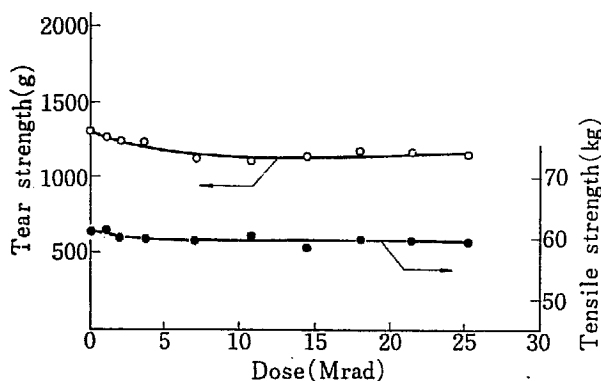


Fig. 8 Variation of tear (warp) and tensile strength (warp) of polyester fabrics with the dosage of electron irradiation.

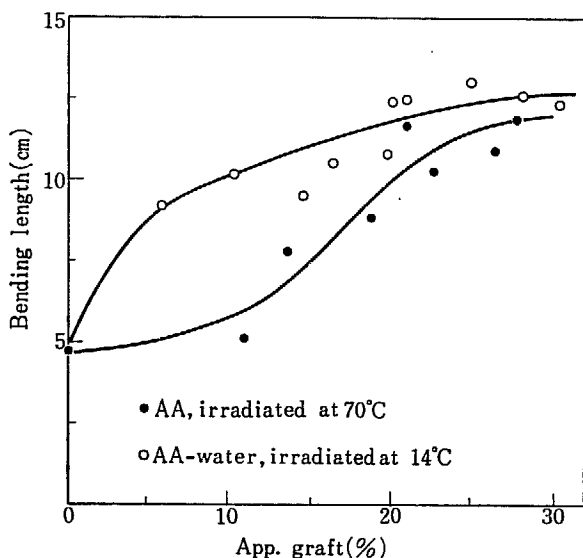


Fig. 9 Effect of grafting on Clark stiffness for polyester fabrics.

2.9 曲げかたさ

布の実用価値を決める性質のうちで、風合は最も要求度の強い性質の一つである。アクリル酸のようにそのポリマーのガラス転移温度が常温以上にあるものをグラフトする場合、硬くなり風合を損うことが懸念される⁹⁾。そこで風合を判定する尺度の一つとしてクラーク剛軟度を測定した。Fig. 9 には 70°C で加熱照射することによって得られたグラフト布と、アクリル酸水溶液（容積比 9 : 1）を含浸させて室温で照射して得られたグラフト布の剛軟度の測定結果を示す。70°C の加熱下に照射して得られたものは剛軟度が低いことがわかる。10% 程度のグラフト率では未処理布と同程度の剛軟度であり、それ以上のグラフト率では次第に硬くなることが示されて

いる。実際加熱照射で得られたグラフト布は風合が柔らかくであり、しかも未グラフト布と異なり適度の腰感を持っていることが明らかにされた。

3. 総括

ポリエステル布にアクリル酸を含浸させ 60~100°C の加熱下に V. d. G. 加速器よりの電子線を照射する方法により、短時間の照射でグラフト重合をおこなうことがわかった。グラフト布の親水性化の程度を吸湿性、水に対する接触角、帯電量の測定により判定した。木綿程度の吸湿性を得るには、アクリル酸のグラフトでは約 50% のグラフト率を要するが、グラフト後 Na 塩にすることにより 15~20% 程度のグラフト率で達成できる。水に対する接触角はグラフト率 10% まで低下し、それ以上のグラフト率では増大した。帯電量の半減期は 4% グラフトにより未処理布の 1/20 に低下した。油性汚れの除去性は 4% 程度のグラフト率で充分であることがわかった。塩基性染料に対しては鮮明に染色されるが、耐光堅牢度は不十分であった。アクリル酸のグラフト重合により、引裂き強度は低下するが、グラフト率 20% のものでも実用上充分の値であった。加熱照射によって得られたグラフト布はかたくなり方が少く、風合がかなり柔軟であることがわかった。

References

- 1) OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5022, 74 (1969)
- 2) URAKAMI M. and OKADA T.: JAERI 5022, 79 (1969)
- 3) BLIN M. F., CANDAN, R., GAUSSENS G. and LEMAIRE F.: Paper presented at Symposium on Utilization of Large Radiation Sources and Accelerators in Industrial Processing, 18-22 Aug., 1969, Munich, Germany
- 4) URAKAMI M., OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5026, 73 (1970)
- 5) THOMSON HUGHES L. J. and FORDYCE D. B.: *J. Polymer Sci.*, 22, 509 (1959)
- 6) HOFFMAN A. S., BERBECO G. R. and GOMES-CASERES, *Textil. Veredlung*, 2, 6 (1967)
- 7) TSUJI W. and OKADA T.: *Bulletin of Japan Chemical Fiber Research Institute, Kyoto University*, 12, 42 (1955)
- 8) VICKERSTAFF T.: "The Physical Chemistry of Dyeing" Oliver and Boyd, publ., London, p. 55 (1954)
- 9) WALSH W. K., SIHKOLAH M. A. and RUTHERFORD H. A.: *Text. Res J.*, 39, 1126 (1969)

13. ポリエステル繊維へのアクリル酸 の無触媒グラフト重合

浦上素明・岡田紀夫・桜田一郎

Uncatalyzed Grafting of Acrylic Acid onto Polyester Fiber

Motoaki URAKAMI, Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA

It was found that not only homo-polymerization but also grafting of acrylic acid took place, when drawn crystalline polyester fibers were heated without an addition of catalyst in a mixture of acrylic acid and ligroin at a temperature between 90 and 140°C. The polyester fibers were picked up from the mixture and thoroughly extracted with boiling water to remove soluble homo-polyacrylic acid; the weight increase was regarded to be due to apparent graft. According to our investigation, which are to be published elsewhere, only a very small fraction of the apparent graft is truly chemically combined with the backbone polymer. The main fraction is not a graft copolymer but a homo-polymer formed in the matrix of the backbone polymer and is insoluble in a solvent of the homo-polymer due to molecular entanglement.

Effect of temperature and monomer concentration $[M]$ on the rates of overall polymerization and apparent graft copolymerization were studied. Activation energies in a temperature range between 100 and 130°C were for the overall polymerization at the monomer concentration $[M]=3.0$ and 7.4 mole/l and for the apparent graft polymerization at the monomer concentration $[M]=7.4$ mole/l, 15.7 , 12.3 and 17.9 kcal/mole, respectively. The values are close to those found in conventional catalytic polymerization of acrylic acid. On the other hand the activation energy for the apparent graft polymerization at the monomer concentration of 3.0 mole/l was 28.1 kcal/mole, a value nearly the same as that for the diffusion process of disperse dyes into polyester fiber at $60\sim 100^\circ\text{C}$. Up to $[M]=11.8$ mole/l the rate of apparent graft polymerization was proportional to the square of the monomer concentration. The rate of the overall polymerization which can be regarded roughly the same as that of the polymerization outside the fibers was much more strongly dependent on monomer concentration. It suggests that the mechanism of polymerization outside and inside of the fibers are different. When γ -ray irradiation was additionally used for the reaction, the promoting effect for the polymerization was remarkable especially when the reaction temperature was below 100°C or the monomer concentration was low.

1. 緒 言

われわれは延伸された結晶性のポリエステル繊維に対し、アクリル酸とリグロインの混合液を用い、100 から

140°C の加熱下にコバルト 60 よりの γ 線を照射することにより円滑にグラフト重合が進むことをすでに報告した¹⁾。その後この反応系の実験を詳細に検討した結果、放射線を照射することなく、またとくに触媒を添加することなく、加熱のみでアクリル酸のグラフト重合がおこる場合があることを見出したので報告する。スチレンがナイロンなどのポリマーに対し無触媒で加熱のみでグラ

フト重合をおこす²⁾こと、メタクリル酸メチルが水の存在下でセルロース、羊毛、絹などの親水性ポリマーに対しグラフト重合をおこす^{3)~6)}ことは知られているが、ポリエチレンテレフタレートに対し、アクリル酸がグラフト重合することはまだ報告されていない。

われわれの一人は笹らとの共同研究において、ポリビニルアルコール、ポリエステルなどへのグラフト反応について研究し、前照射法、同時照射法、触媒法などによってグラフト重合を行ない、反応後常法によりホモポリマーを抽出して見かけのグラフト率を求め、さらに、みかけのグラフト物を幹ポリマーおよびホモポリの溶剤で交互に抽出をくりかえし、真のグラフト物を単離定量した。その結果によれば、反応条件により種々の相異はあるが、多くの場合に真のグラフト反応は見かけのグラフト反応の10%程度しか起っておらず、2%に過ぎない場合も少なくない。

このような点を考えると、本報告で問題とするポリエチレンテレフタレートに対するアクリル酸のグラフト反応も、見かけの価はかなり高いが、大部分は真のグラフト反応でなく、繊維内でマトリックス重合を起こし、マトリックス重合物が、幹ポリマー分子とのからみ合いなどにより、抽出されなかったことによるものと思われる。重合禁止剤を加えないアクリル酸はバルクで、あるいは溶液中で高温で重合することは経験的によく知られており、それは熱重合か、あるいはまた、空気中の酸素との反応によって生成した過酸化物の触媒効果にもとづくものと考えられている。ポリエステル繊維内のマトリックス重合も、おそらく同一の理由にもとづくものと思われる。しかし、この際には、マトリックス内に生成した一次ラジカルあるいは生長中のラジカルと、幹ポリマー分子との連鎖移動反応により、幹ポリマーにラジカルが形成され、真のグラフト反応が同時に起こる可能性も考えられる。

真のグラフト重合はほとんど起こらないとしても、マトリックス重合が起り、ホモポリマーが溶出しなければ、実用的には真のグラフト重合と同様の効果を發揮すると思われるので、本研究においては、加熱のみによりマトリックス重合がいかように起るか、単なる加熱にさらに放射線照射を併用すればいかに効果があるかに重点を置いて研究した。

2. 実験方法

2.1 試料

ポリエステル繊維は延伸された結晶性のもので、市場にあるような普通のポリエチレンテレフタレートフィラ

メント(75デニール/30本)であり、艶消剤としてTiO₂を0.5%含んでいる。アクチノールおよび炭酸ソーダのそれぞれの0.1%水溶液で、80°Cで1時間前処理、蒸留水で充分洗浄したものをを用いた。アクリル酸は市販品を常法により蒸留精製したものをを用い、リグロインは市販の特級品をそのまま用いた。

2.2 重合方法

ポリエステル繊維約0.2gをアンプルに入れアクリル酸のリグロイン溶液15mlを加えて浸漬し、窒素ガスを反応系に5分間通じて空気を系外に追い出した後、溶封し静置下に所定の温度、時間加熱した。比較のために行なった放射線を併用する実験では所定の温度の加熱下にコバルト60, 2000 Ciよりの線量率 1.6×10^4 rad/hrのγ線を照射した。反応後、メタノールを加えて生成物を分離し、未反応のアクリル酸、リグロインを除去し、ガラスフィルターに押し取りアクリル酸の全重合率を求めた。これよりポリエステル繊維部分をとり出し、沸とう水で2時間以上処理して、アクリル酸のホモポリマーを溶出除去し、重量増加をもってみかけのグラフト率とした。すなわち全重合率およびみかけのグラフト率は次式で示される。

$$\text{全重合率(\%)} = \frac{\text{モノマーの全重合量(g)}}{\text{添加したモノマー量(g)}} \times 100$$

みかけのグラフト率(\%)

$$= \left[\frac{\text{反応後、抽出を行なった後の繊維の重量(g)}}{\text{繊維の原重量(g)}} - 1 \right] \times 100$$

2.3 分子量の決定

坂本⁷⁾の方法によって行なった。ポリアクリル酸を1/10N NaOH水溶液で60%中和した後、1mole/lのNaCl水溶液に溶解し、25°Cで粘度を測定し、極限粘度数 $[\eta]$ を決定し、次式により粘度平均分子量を算出した。

$$[\eta] = 3.75 \times 10^{-4} M^{0.64} \quad (1)$$

3. 実験結果ならびに考察

3.1 重合速度に及ぼす温度の影響

まずグラフト重合に及ぼす加熱温度の影響を知る目的で、モノマー濃度7.36mole/l(50vol%アクリル酸-リグロイン溶液)におけるみかけのグラフト率と加熱温度

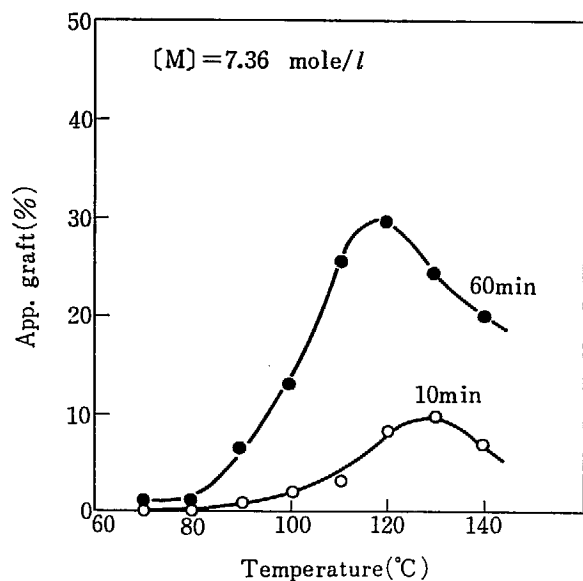


Fig. 1 Effect of temperature on uncatalyzed grafting of acrylic acid onto polyester fiber.

[M]=7.36 mole/l; polymerization time: (●) 60 min, (○) 10 min.

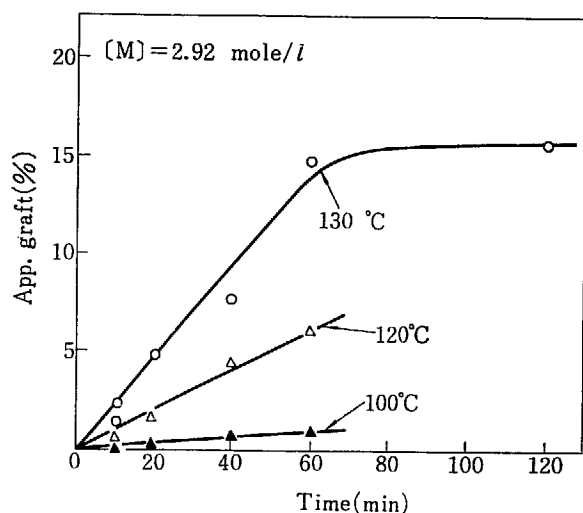


Fig. 2 Uncatalyzed grafting of acrylic acid onto polyester fiber.

[M]=2.92 mole/l; temperature: (○) 130°C, (△) 120°C, (▲) 100°C.

の関係を調べた。加熱時間 10 分に対する実験結果を Fig. 1 に示す。加熱時間 10 分、60 分いずれの場合も、加熱温度 80°C 以下では重量増加はほとんど認められないが、90°C、100°C と温度の上昇とともにグラフト率が次第に大きくなり、120~130°C で極大を示し、加熱温度の影響が大きいことがわかる。次に各温度における重合速度を求めるために加熱時間を変えてみかけのグラフト率および全重合率を測定した。Fig. 2 はモノマー濃度 2.92 mole/l (20 vol% アクリル酸-リグロイン溶液) において、みかけのグラフト率と時間の関係を 100, 120, 130°C の温度にわたって調べたものである。反応の初期の段階では、いずれの温度においても、みかけのグラフト率は時間とともに直線的に増加すること、また初期グ

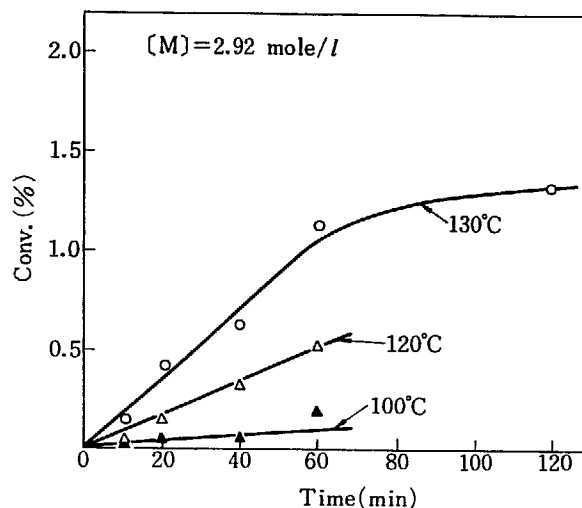


Fig. 3 Overall polymerization of acrylic acid in the presence of polyester fiber. Fiber: 0.2 g; monomer mixture: 15 ml; [M]=2.92 mole/l; temperature: (○) 130°C, (△) 120°C, (▲) 100°C.

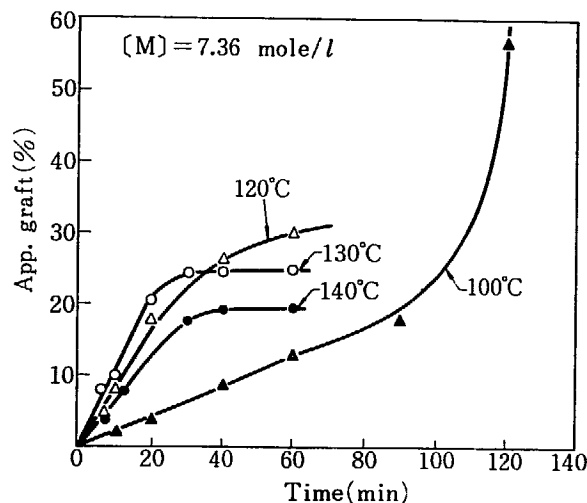


Fig. 4 Apparent grafting of acrylic acid onto polyester fiber.

[M]=7.36 mole/l; temperature: (●) 140°C, (○) 130°C, (△) 120°C, (▲) 100°C.

ラフト重合速度は温度の上昇とともに増大することがわかる。Fig. 2 においてみかけのグラフト率の代わりに全重合率をとったときの関係を Fig. 3 に示す。初期全重合速度も、みかけのグラフト重合速度と同様に、温度の上昇とともに増大する傾向がみられる。モノマー濃度を、2.96 mole/l の代わりに 7.36 mole/l に変えた実験結果を Fig. 4 および Fig. 5 に示す。みかけのグラフト重合速度および全重合速度の値そのものは、モノマー濃度 2.92 mole/l のそれに比べてかなり大きい。加熱温度 100~130°C では温度の上昇とともに、反応速度は著しく大きくなるという傾向は変りない。また 140°C ではみかけのグラフト重合、全重合ともに反応速度は、120°C、130°C のそれと比較して小さい。

以上の二つのモノマー濃度における実験結果にもとずいて、加熱温度 100~130°C の範囲でみかけのグラフト重合および全重合の速度に関しアルレニウスプロットを

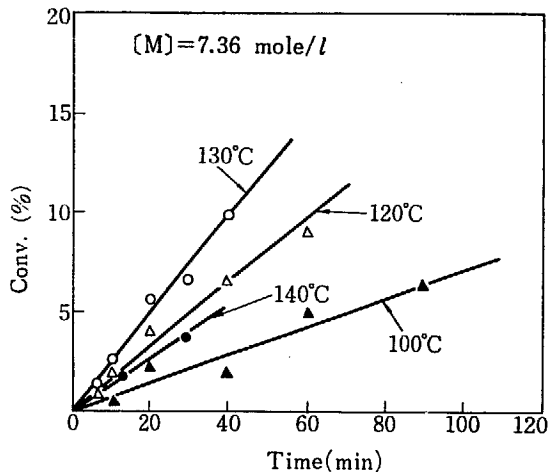


Fig. 5 Overall polymerization of acrylic acid in the presence of polyester fiber. Fiber: 0.2 g; monomer mixture: 15 ml; $[M]=7.36$ mole/l; temperature: (●) 140°C, (○) 130°C, (△) 120°C, (▲) 100°C.

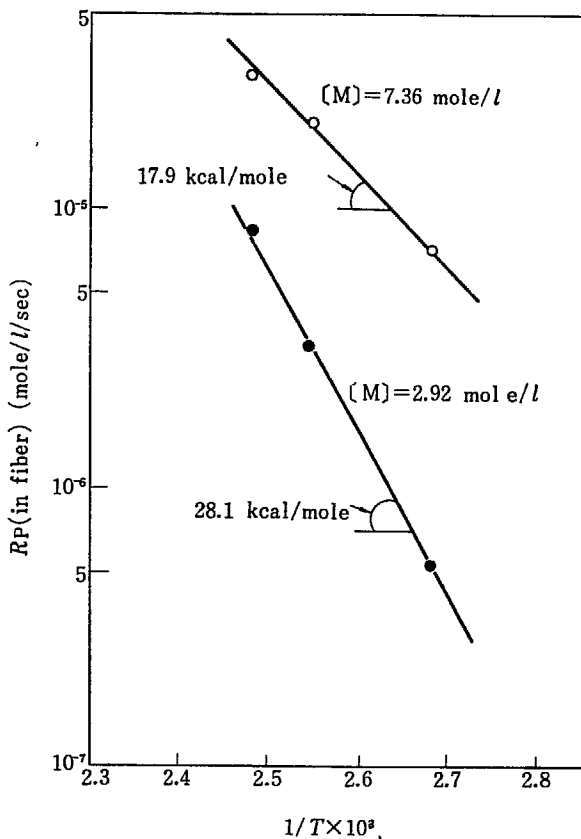


Fig. 6 Arrhenius plots for the apparent grafting of acrylic acid.

$[M]$: (○) 7.36 mol/l, (●) 2.92 mole/l.

行なった。Fig. 6 はみかけのグラフト重合に対するものである。これよりモノマー濃度 7.36 mole/l および 2.92 mole/l におけるみかけの活性化エネルギーはそれぞれ 17.9 kcal/mole, 28.1 kcal/mole という値が得られる。

Fig. 7 はポリエステル繊維存在下におけるアクリル酸の全重合反応速度に関するアルレニウスプロットである。全重合反応に関するみかけの活性化エネルギーはモノマー濃度 7.36 mole/l, 2.92 mole/l に対しそれぞれ 12.3

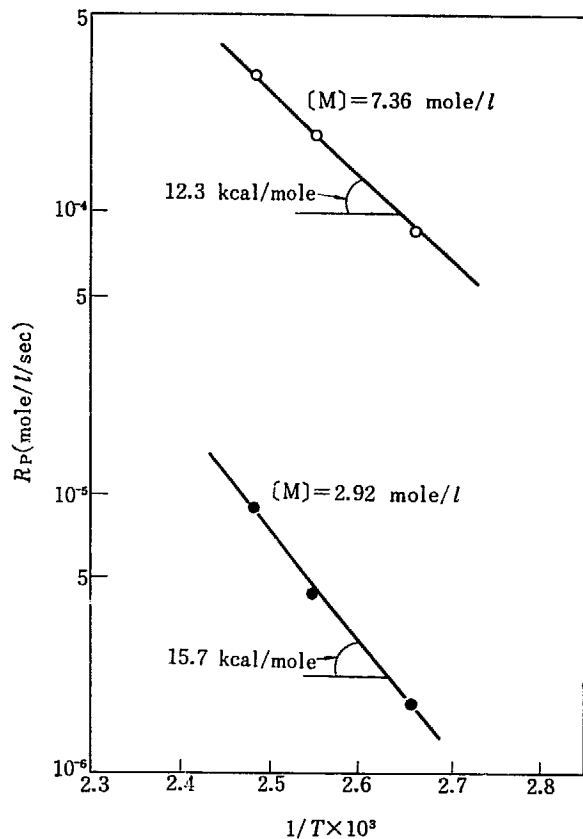


Fig. 7 Arrhenius plots for the overall polymerization of acrylic acid in the presence of polyester fiber.

$[M]$: (○) 7.36 mole/l, (●) 2.92 mole/l.

kcal/mole, 15.7 kcal/mole であった。アクリル酸の重合反応については過硫酸アンモニウム (APS) を触媒とする水溶液系での研究がある⁷⁾。その研究によればみかけの反応の活性化エネルギーは重合温度 40°C から 55°C の範囲で 16.2 kcal/mole であった。本研究で得られた値は 12.3 kcal/mole, 15.7 kcal/mole であるから、ほぼこの値に近く 100°C~130°C における熱重合の開始反応の活性化エネルギーは、40°C~55°C の範囲における APS を用いる開始反応のそれより幾分小さいことがわかる。みかけのグラフト重合すなわちポリエステル繊維内部でのアクリル酸の重合反応では、モノマー濃度 7.36 mole/l では 17.9 kcal/mole であり、アクリル酸の全重合反応に関する活性化エネルギーの値に近い⁷⁾。一方低いモノマー濃度 2.92 mole/l ではみかけの活性化エネルギーは 28.1 kcal/mole というかなり大きい値である。

これについて興味のあるのはポリエステル繊維内への拡散に関しては、分散染料の染色相対速度の実験より 60~200°C の範囲で 30 kcal/mole という値が得られており、この値が低濃度 (2.92 mole/l) におけるグラフト反応の見かけの活性化熱とほぼ一致するというのである。

以上の実験より、ポリエステル繊維内での熱重合反応は、低モノマー濃度では拡散速度が反応速度に支配的に影響を与えているのではないかと思われる。

TABLE 1 Effect of temperature on the molecular weight of polyacrylic acid
 [M]=7.36 mole/l (AA/ligroin=5/5 by vol.)

Temp. (°C)	Time (min)	Conv. (%)	[η]	k'	M_v
90	120	4.7	1.09	0.89	2.54×10^5
100	60	5.0	1.87	0.57	5.60×10^5
110	60	5.0	1.79	0.65	5.39×10^5
120	20	5.3	1.94	0.71	6.33×10^5
120	3 ^{a)}	6.6	1.94	0.65	6.33×10^5
130	20	5.6	2.25	0.69	8.02×10^5
140	40	4.8	2.16	0.68	7.53×10^5
140	60	12.6	2.23	0.91	7.90×10^5

a) Irradiation with γ -rays at the dose rate of 1.4×10^4 rad/hr.

TABLE 2 Effect of the concentration of acrylic acid on the rates of overall and graft polymerization onto drawn polyester fiber
 Fiber: 0.2 g; monomer mixture: 15 ml; temperature: 120°C; time: 10 min

AA/ligroin by vol %	[M] mole/l	Total conv. %	App. graft %	Apparence of solution
1/9	1.47	—	0	transparent
2/8	2.94	0.09	1.2	"
3/7	4.41	0.2	3.2	turbid
4/6	5.88	0.9	8.1	white ppt formation
5/5	7.35	1.6	8.2	"
6/4	8.83	5.3	17.1	"
7/3	10.30	9.5	16.4	"
8/2	11.77	12.0	30.1	"
9/1	13.27	6.8	20.0	sticky white ppt formation
10/0	14.71	3.7	—	"

3.2 分子量に及ぼす温度の影響

次に、ポリエステル繊維の存在下での熱重合において繊維外部で重合したアクリル酸ポリマーについて、加熱温度と粘度平均分子量との関係を調べた。

モノマー濃度 7.36 mole/l に対する実験結果を TABLE 1 に示す。重合率が 5% 前後のポリマーの粘度測定より分子量を決定した。90°C より 130°C まで重合温度の上昇とともに分子量はやや大きくなる傾向にあるが、100°C 以上では重合度に及ぼす温度の影響はそれほど大きくはない。120°C において放射線を併用した重合で生成したポリアクリル酸の分子量と、熱重合で生成したポリアクリル酸の分子量を、全重合率がほぼ等しいものについて比較した。両者ともたまたま 6.33×10^5 という全く同じ値を示した。このことはこの反応において連鎖停止反応でなく、連鎖移動反応が主として分子量を決定していることを示すものであると思われる。

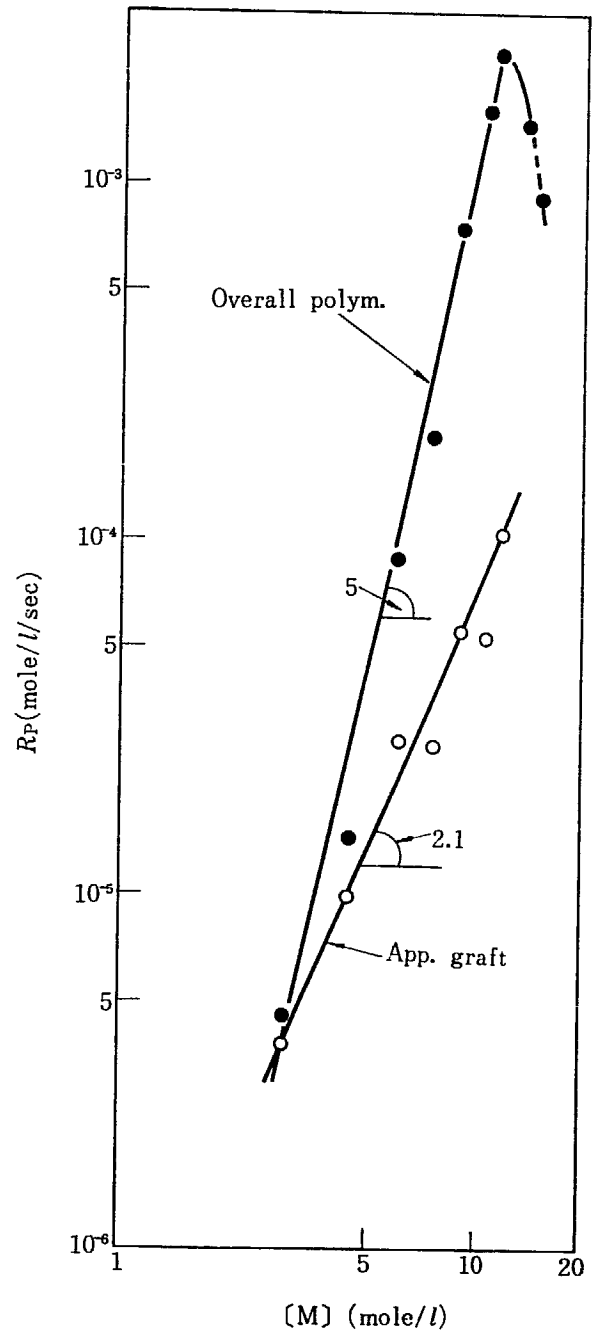


Fig. 8 Dependence of the rates of overall polymerization (●) and graft polymerization (○) of acrylic acid on the monomer concentration at 120°C.

3.3 重合速度に及ぼすモノマー濃度の影響

120°C で 10 分間、加熱することによっておこるポリエステル繊維の存在下の全重合率とみかけのグラフト率、および液相の外観との関係を TABLE 2 に示す。全重合率、みかけのグラフト率ともにモノマー濃度によって変化し、モノマー濃度 1.47 mole/l から 11.77 mole/l までは、著しく増大する。この濃度をこえると生成する沈澱は白色の比較的粘着性の少ないものから、粘着性の強いものになり、全重合率、みかけのグラフト率ともに低下する。純アクリル酸中の加熱 10 分間の後には、生

成物は水に不溶であり、ポリエステル繊維を分離することができなかった。以上の実験結果をもとにして、重合初期速度は時間に対し一定であると仮定して、全重合速度およびグラフト重合速度と濃度の関係を $\log\text{-}\log$ プロットすると Fig. 8 の関係が得られる。

このプロットより全重合速度、見かけのグラフト重合速度について傾斜はそれぞれ 5, 2.1 という値が得られた。TABLE 2 に示したような条件下では全重合速度はほぼ繊維外での重合速度に等しい。従って、繊維外の重合速度もモノマー濃度のほぼ 5 乗に比例する。熱重合における開始反応機構についてはスチレンの場合かなり詳細な研究が行なわれ、重合速度はモノマー濃度の 2~2.5 乗に比例することが見出されている¹⁰⁾。本研究において、アクリル酸の見かけのグラフト重合すなわち繊維内重合については重合速度はモノマー濃度の 2.1 乗に比例している。ただしポリエステル繊維内ではモノマー濃度はアクリル酸の選択吸着などによって、繊維の外部の濃度と異なっているであろうことを注意する必要がある。

アクリル酸-リグロインの系では全重合速度がモノマー濃度の 5 乗に比例するという実験結果である。この結果は重合初期速度は一定であるとして、一定時間加熱後の重合率から求められた値である。したがって、アクリル酸の熱重合に重合の進行にともなう加速効果が働くとすれば、5 乗という値そのものに意味を求めることは困難である。重要なことは、繊維内の重合に比べて繊維外の重合がモノマー濃度依存性が大きいということである。このことについては次の様な理由が考えられよう。

すなわち、アクリル酸は水素結合を形成し会合しやすいモノマーであり、純アクリル酸中においてはそのモノマーは二分子が会合している¹¹⁾。非極性の溶媒であるリグロインに溶解した場合も強く会合していることが予想される。溶剤としてリグロインを用いた場合に濃度により、いかに会合度が変化するかについてはまだ研究を行っていないが、かりに濃度により平均会合度がかなり大きく変化し、2 分子会合物の重合性が大きいとしたら、大きい濃度依存性があらわれてもよいわけである。また重合と同時にポリマーは沈澱し、さらに成長する可能性のあることも注意を要する。他方、繊維内では会合度が低く、非会合モノマーが重合するとすれば、スチレンの溶液重合の場合と同じく、重合速度が 2.1 乗に比例し

TABLE 3 Dependency of molecular weight of polyacrylic acid on the monomer concentration (Polymerization was carried out at 120°C).

Comp. of AA/ligroin by vol.	Monomer mixt. [M] mol/l	Conv. %	$[\eta]$	k'	\bar{M}_n
5/5	7.35	5.3	1.94	0.71	6.33×10^5
6/4	8.83	5.3	2.39	0.77	8.80×10^5
8/2	11.77	16.2	2.04	0.87	6.87×10^5
9/1	13.24	2.0	5.24	0.49	3.00×10^6
10/0	14.71	0.9	6.26	0.59	3.96×10^6

ておこっていることも妥当と思われる。

いずれにしても、繊維内の熱重合に比べて、繊維外の熱重合はモノマー濃度依存性が大きいから、無用のホモポリマーの生成をなるべくおさえて、いわゆるグラフト重合を行なうという目的には、モノマー濃度はあまり高くない方が望ましいわけである。

3.4 分子量に及ぼすモノマー濃度の影響

モノマー濃度の分子量に及ぼす影響を、繊維外重合物について測定した結果を、TABLE 3 に示す。表から明らかごとく 7.35 mol/l から 11.77 mole/l までの濃度では分子量の変化は僅かであるが 13.24 mole/l になると分子量はいちじるしく増大している。しかしながら重合速度にみられるような大きい影響はない。アクリル酸のような会合性の高いモノマーの非極性溶剤中における重合反応については、今後詳細に研究されなければならない。

3.5 加熱重合における放射線照射の効果

無触媒加熱によるグラフト重合と加熱下における線量率 1.6×10^4 rad/hr の γ 線照射によるグラフト重合とを比較した。2.92 mol/l における 100°C および 120°C での実験結果を Fig. 9 に示す。 γ 線の照射は明らかにグラフト反応をいちじるしく促進することがわかる。グラフト反応の初期速度は γ 線照射により 100°C で 40 倍、120°C で 8 倍になっている。7.36 mol/l における 120°C での実験結果を Fig. 10 に示す。この濃度では γ 線照射なしにもグラフト反応はよくおこるが、 γ 線の照射により、初期重合速度は 5 倍に増大している。すなわち、モノマー濃度が低いほど、重合温度が低いほど、 γ 線照射の効果が明瞭に表われ、逆の場合には、照射による効果が少なくなる。

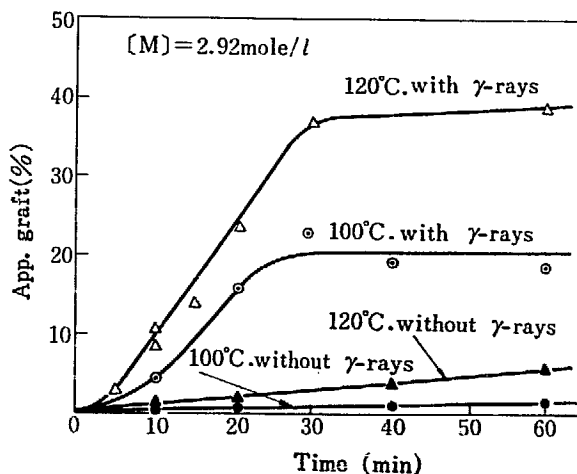


Fig. 9 Additional effect of the irradiation on the grafting of acrylic acid onto polyester fiber. Temp. 100°C: (○) with γ -rays, (●) without γ -rays; 120°C: (△) with γ -rays, (▲) without γ -rays. [M] = 2.92 mole/l; dose rate: 1.6×10^4 rad/hr.

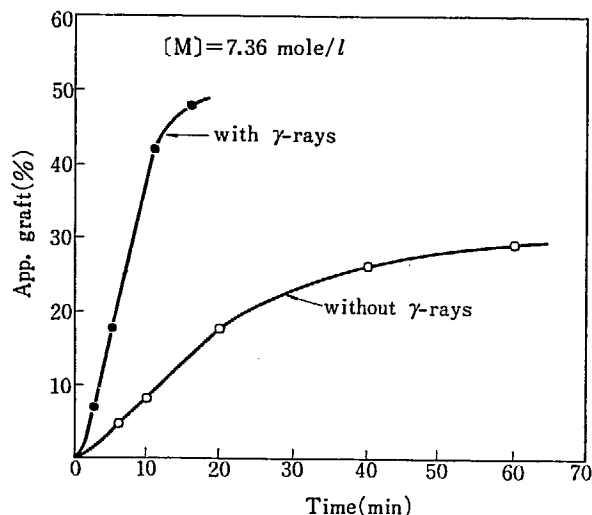


Fig. 10 Additional effect of the irradiation on the grafting of acrylic acid onto polyester fiber. Temp.: 120°C; (●) with γ -rays and (○) without γ -rays. $[M]=7.36$ mole/l; dose rate 1.6×10^4 rad/hr.

4. 総 括

延伸された結晶性ポリエステル繊維を大過剰のアクリル酸のリグロイン溶液に浸漬し、90~140°C に加熱することにより、グラフト重合できることを見出した。このさいにおこるアクリル酸の全重合、みかけのグラフト重合（繊維内でおこる場合）について詳細に検討した。

モノマー濃度 3.0, 7.4 mole/l における全重合、モノマー濃度 7.4 mole/l におけるみかけのグラフト重合のみかけの活性化エネルギーは、15.7, 12.3, 17.9 kcal/mole でありこれは普通の触媒重合で見出されている値に近か

った。しかし、3.0 mole/l におけるみかけのグラフト重合のそれは 28.1 kcal/mol であり、モノマー濃度が低い場合のグラフト重合は拡散速度に支配されるのではないかと思われる。重合温度の分子量に及ぼす影響は比較的少なかった。アクリル酸-リグロイン系のモノマー濃度 1.47 から 11.8 mole/l までみかけのグラフト重合は、モノマー濃度 2.1 乗に比例して増大し、全重合速度はさらにモノマー濃度依存性が大きく、それ以上の濃度では重合速度はむしろ低下することがわかった。

加熱下における γ 線の照射はグラフト反応を促進する。 γ 線照射による反応促進の程度は、重合温度が低くなるほど、モノマー濃度が低いほど、顕著であった。

References

- 1) URAKAMI M. and OKADA T.: JAERI 5022, 79 (1969)
- 2) BALLANTINE D.S. and GLINES A.: Proceedings of the 5th Japan Conference on Radioisotopes, Tokyo, 2-72 (1963)
- 3) HAYASHI S. and IMOTO M.: *Angew. Makromol. Chem.*, **4**, 46 (1969)
- 4) IMOTO M., KONDO M. and TAKEMOTO K.: *Makromol. Chem.*, **89**, 165 (1965)
- 5) IMOTO M., TAKEMOTO K. and KONDO M.: *Makromol. Chem.*, **98**, 74 (1966)
- 6) IMOTO, M., TAKEMOTO K. and OTSUKI T.: *Makromol. Chem.*, **104**, 244 (1967)
- 7) SAKAMOTO R.: *Nihon Kagaku Zasshi*, **84**, 386 (1962)
- 8) ITO H., SHIMIZU S. and SUZUKI S.: *Kogyo Kagaku Zasshi*, **58**, 194 (1955)
- 9) VICKERSTAFF TH. and HILL R.: "Fasern aus Synthetischen Polymeren", Stuttgart, 1956
- 10) MAYO F.R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6133 (1953)
- 11) CHAPIRO A. and SOMMERLATTE T.: *European Polymer J.*, **5**, 707, 725 (1969)
- 12) FLORY P.J.: "Principle of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, New Ycrk, 1953, p. 138

14. 放射線による木材ポリマー複合体の研究

第4報 放射線による塩化ビニリデンのラワン内重合

後藤田正夫・竹下 登*

Preparation of Wood-Polymer Composite by Ionizing Radiation

IV. Radiation induced polymerization of vinylidene chloride impregnated in lauan

Masao GOTODA and Noboru TAKESHITA*

As an extension of this series on the preparation of Wood-Polymer-Composite (WPC), the present investigation was undertaken to examine the radiation induced polymerization of vinylidene chloride (VDC) impregnated in lauan. Lauan, being imported from Philippine, was selected because it is one of the popular and widely used wood in this country.

Experiments were carried out in order to elucidate the effect of (1) the amount of moisture presoaked in wood (ca. 5% and 20%), and (2) type of radiations, i. e. γ -rays from ^{60}Co (9.95×10^4 rad/hr) and electron beam (EB) from an accelerator (0.48 and 0.024 Mrad/sec) upon polymerization in the wood and also the hygroscopic properties of WPC thus obtained.

It was found that degree of impregnation of VDC in lauan was about the same in beech, and presoaked moisture promoted the impregnation.

The conversion of VDC in lauan was nearly 100% by γ -ray, while it was very low by EB irradiation especially at high dose rate, and the presoaked moisture did not affect the conversion in most cases except by EB with low dose rate, when strong bulking effect was observed for WPC formed.

Hygroscopic properties of WPC thus prepared were shown to be generally improved. The studies on them being done in relation to the polymer loading, also proved that the required polymer loading was much reduced by presoaked moisture, especially in the case of EB with low dose rate.

1. 緒 言

これまで木材の難燃化，寸法安定化を目的とする一連の研究として，塩化ビニリデン (VDC) を主体とするモ

ノマーの木材内放射線重合，さらに得られる木材ポリマー複合体 (WPC) の吸湿特性についての検討を行ってきた。そのさい，対象木材として含浸および木材内重合の容易な散孔材であるブナの辺材を主として用いている。

本実験では木材としてラワン材をとり，同様実験を行ない，この材が本研究目的に適合し得るかどうかが，先に報告したブナ材の場合¹⁾との比較において検討を試みた。ラワン材はフィリピン産の輸入材であるが，わが国で最も広く用いられている木材の一つであり，かつま

* 山陽パルプ(株)
Sanyo Pulp Co.

TABLE 1 Effect of moisture upon impregnation of VDC in woods

Moisture in Wood		ca. 5%		ca. 20%	
Impregnation	species of wood	Lauan	Beech	Lauan	Beech
VDC, impregnated %	(g/g)	162.6	147.0	195.3	162.9
ditto, standard deviation		8.1	2.3	6.8	2.4
VDC, impregnated/void volume of wood	(g/cc)	1.00	1.02	1.19	1.18
ditto, standard deviation		0.03	0.02	0.05	0.02
specific weight of wood	(g/cc)	0.437	0.523	0.434	0.524
ditto, standard deviation		0.01	0.00	0.01	0.01

た特異な樹種で、ブナ材等と構造その他異った点を持っている点、WPCの研究対象として興味あるものと考えられる。

2. 実 験

実験法および実験操作等は前報¹⁾と大略同様である。

原料：木材には寸法 $3 \times 3 \times 0.5$ cm (tangential \times radial \times axial) のフィリッピン産ラウンの辺材を使用した。この試片を前報¹⁾にしたがって水分約 5% および 20% に調湿した。木材中の水分効果を見るためである。ただし、この水分含量はモノマー含浸時には、含浸前の真空脱気操作により、それぞれ約 1, 2~3% に減少していることが実験的に確かめられている。VDC モノマーは呉羽化学(株)からの提供品で N_2 気流中で一回蒸留精製したものをを使用した。

線源： γ 線源としては 2 kCi ^{60}Co を使用し、線量率 9.95×10^4 rad/hr で照射を行なった。他方電子線源としては、バン・デ・グラフ型電子加速器を使用し、線量率 0.48 Mrad/sec, (1.5 MeV, $100 \mu A$) および 0.024 Mrad/sec (1.5 MeV, $5 \mu A$) で照射を行なった。

木材試片中へのモノマーの含浸、試片のアルミニウムホイル包装およびその照射、未反応モノマーの除去等はずべて前報のそれにしたがった。

WPCの吸湿特性の測定：試験片を高湿度 ($40^\circ C$, 90% RH) の恒湿槽中に放置吸湿平衡に達した時の吸湿量および吸湿にもとづく寸法増大を絶乾時を基準として比較測定した。ここで絶乾時とは $50^\circ C$, 真空 ($1 \sim 2$ mmHg) 乾燥を3日間行なった時のことを指すものである。

3. 実験結果および考察

3.1 VDC のラワンへの含浸

VDC のラワン材中への含浸について調べ、ブナ材の

場合と比較、検討を行なった。試片は前報同様2時間脱気後、16時間の含浸を行なった。結果をTABLE 1に示す。この表からわかるように高水分含浸の試片の方がモノマー含浸量も多い。これは水分による木材の膨潤効果のためであろう。またブナ材を比較するとラワン材の方がみかけの含浸量が多い。しかしこの実験に使用したラワンおよびブナ材の比重がそれぞれ約 0.44, 0.52 であり、これから算出した空隙容積 (void volume) あたりのモノマー含浸量で比較すると、ラワン、ブナともほとんど同一となる。このことからラワン材への VDC モノマーの含浸はブナ材と同様比較的容易であることがわかった。

3.2 VDC の γ 線および電子線照射によるラワン材内重合

ブナ材内での VDC の放射線重合における湿分効果はモノマーの重合率にはほとんど影響を与えないが、WPC (とくに電子線照射による) の吸湿特性に大きな影響を与えることを先にわれわれは見出している¹⁾。この実験結果を参照してラワンの場合についての検討を以下試みた。 γ 線照射による VDC のバルク重合およびラワン材内重合を行なった。結果は Fig. 1 に示すごとくでありバルク重合では 0.6 Mrad, ラワン材内重合では 1.4 Mrad で重合率はほぼ 100% に達する。これによればブナ材の場合と同様にラワン材でも VDC の重合阻害作用がみられ、初期重合速度は遅いがブナ材の場合と異なり到達最高重合率は高い (ほとんど 100%) ことがわかった。また VDC のラワン材内重合における木材内水分の影響はブナ材の場合と同様ほとんど認められない。

次に電子線照射による VDC のバルク重合およびラワン材内重合を行なった。このさい、線量率依存性をも検討するため照射は前述の二種の線量率によった。高線量率 (0.48 Mrad/sec) の場合は Fig. 2 に示すように 24 Mrad 照射しても到達重合率は非常に低く (約 10%), またバルク重合とラワン材内重合の差、および木材内水分の影響は認められなかった。

次に低線量率電子線 (0.024 Mrad/sec) 照射の場合の実験結果を Fig. 3 に示す。VDC の重合率は高線量率電子線照射時よりも高いが γ 線照射時よりもはるかに低い。

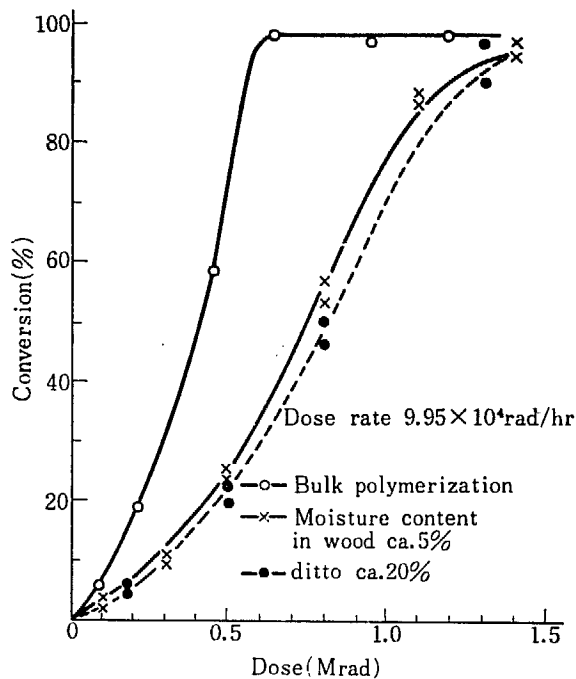


Fig. 1 Effect of moisture in wood upon γ -ray induced polymerization of VDC in lauan and bulk polymerization.

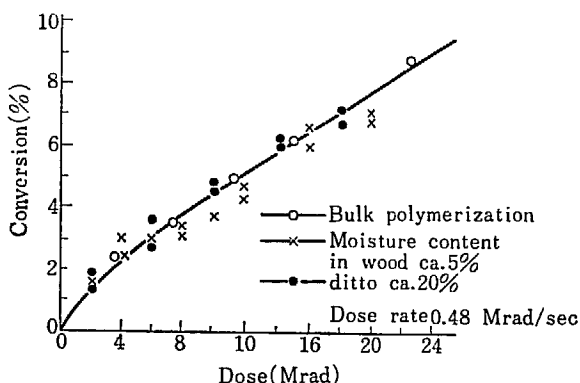


Fig. 2 Effect of moisture in wood upon electron beam induced polymerization of VDC in lauan and bulk polymerization.

また木材中の水分の影響が明瞭に認められる。以上の実験で、VDCのラワン材内重合において γ 線および高線量率電子線照射時では水分の差が現われず、中間の線量率電子照射時でのみ木材中の水分の影響が現れるということは興味深い。しかしながらこの理由は不明でありさらに検討を続ける予定である。

3.3 ラワン-PVDC 複合体のバルキング効果

ここでバルキング効果というのは、モノマーの木材内放射線重合による木材試片の寸法増加を意味し、原木材に対するWPCの寸法増加率(絶乾時の)で判定することにした。モノマーが木材の細胞壁を膨潤させずに細胞腔内で単にホモ重合すれば、バルキング効果はおこらず、細胞壁内の非晶領域で重合、またはグラフト重合すればバルキング効果が現われることはすでに知られてい

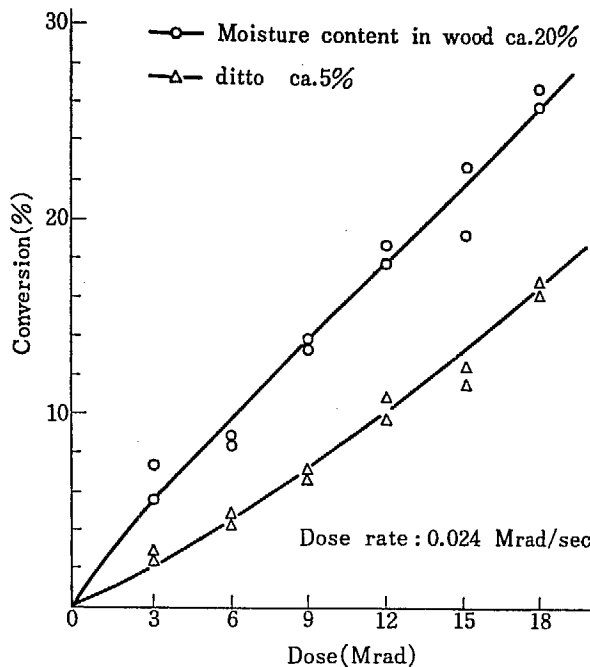


Fig. 3 Effect of moisture in wood upon electron beam induced polymerization of VDC in lauan.

るごとくである。吸湿部である細胞壁内の非晶領域にポリマーが生成すれば、それだけ得られるWPCの吸湿特性の改良効果は大となると予想される²⁾。もちろん、非晶領域でのポリマー生成によりさらに非晶領域が増大する場合も考えられ、その場合は逆に吸湿特性を低下せしめることになる。そこで、このバルキング効果の測定から、VDCのラワン材中での重合部位の推定、さらに得られるWPCの吸湿特性への影響の検討を試みた。

γ 線照射により得られたWPCのバルキング効果はFig. 4のごとくであり、低水分の場合は認められないが、高水分(約20%)の場合はわずかに認められる。

高線量率電子線照射により得られるWPCのバルキング効果はFig. 5のごとくであり、これに及ぼす水分の影響は γ 線照射の場合と全く同様である。しかしながら高水分の場合、少量のポリマー充填(約10%)ですでに2%のバルキングを生じている。これに対し γ 線照射では高水分木材と同程度のバルキング効果をうるには、かなり多量のポリマー充填(約100%)を要する。さらに低線量率電子線照射により得られたWPCのバルキング効果はFig. 6のごとくであり、高水分木材では低ポリマー充填率で大きなバルキング効果がある。(約30%のポリマー充填で約4%のバルキング)。しかし低水分材ではほとんどバルキング効果を示していない。

3.4 ラワン-PVDC 複合体の吸湿特性

得られたWPCの吸湿特性を、照射条件およびバルキング効果との関連において検討を試みた。吸湿特性としては先に述べたごとく高湿度下での吸湿およびそれに伴

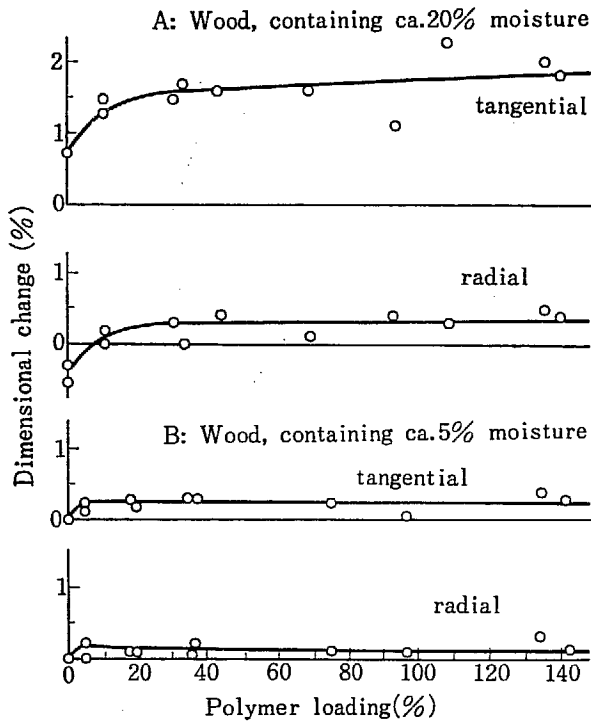


Fig. 4 Bulking effect of Lauan-PVDC Composites prepared by γ -ray irradiation.

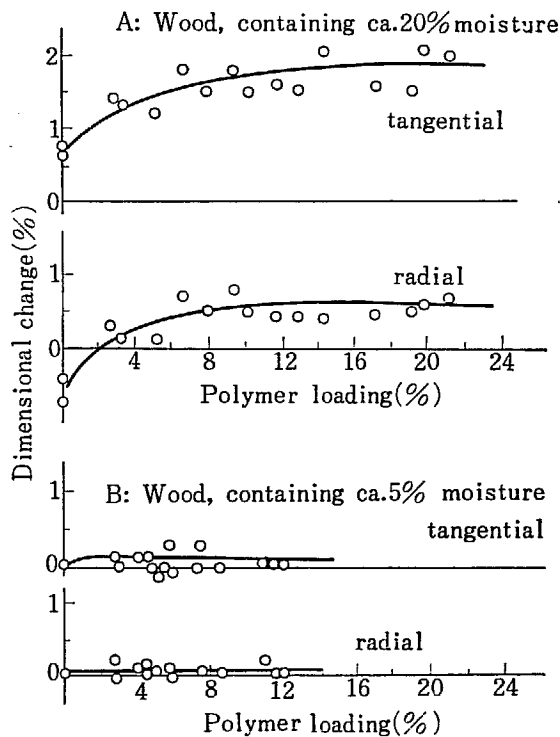


Fig. 5 Bulking effect of Lauan-PVDC Composites prepared by electron beam irradiation with higher dose rate.

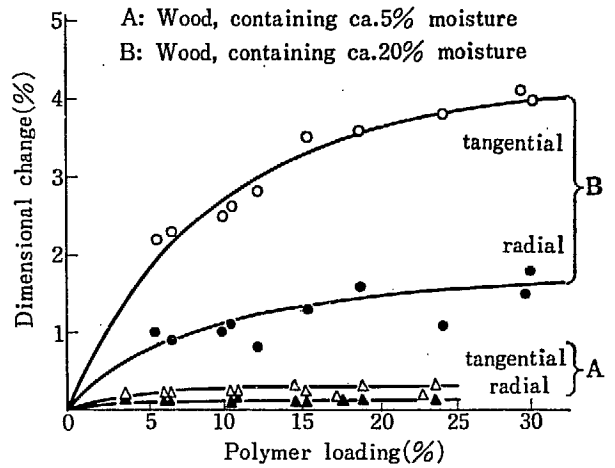


Fig. 6 Bulking effect of Lauan-PVDC Composites prepared by electron beam irradiation with lower dose rate.

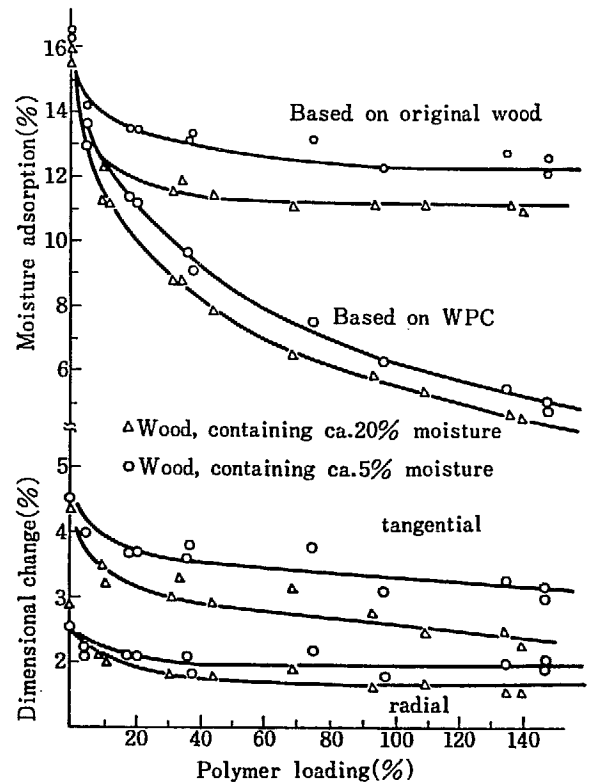


Fig. 7 Relation between hygroscopic properties of Lauan-PVDC Composites prepared by γ -ray irradiation with PVDC loading (%) dose rate: 1×10^5 rad/hr.

う寸法変化をとった。結果を Fig. 7~9 に示す。

なお、図中、WPCの吸湿率は測定値の外、ポリマー充填率から換算したWPC中の木材部分当りの吸湿率もプロットしてある。PVDCは非吸湿性で、吸湿するのは木質部分のみであるので、この木材ベース吸湿率のプロ

ットにより、木質部の改質効果がバルキング効果との関連においてより明瞭に考察し得るためである。

γ 線照射により調製したラワン-PVDC複合体の吸湿特性は Fig. 7のごとくであって、前報のブナ材の場合と同様原料木材の水分効果が現われ、同一ポリマー充填量では高水分木材の方が改質効果が高い。しかし、吸湿特性のポリマー充填量依存性はかなり異っている。すなわちラワン材の場合、低いポリマー充填率で木材ベース吸湿率は急激に低下し、ポリマー充填率がさらに高くなってもレベルオフしてそれ以上低下しない。吸湿によるす

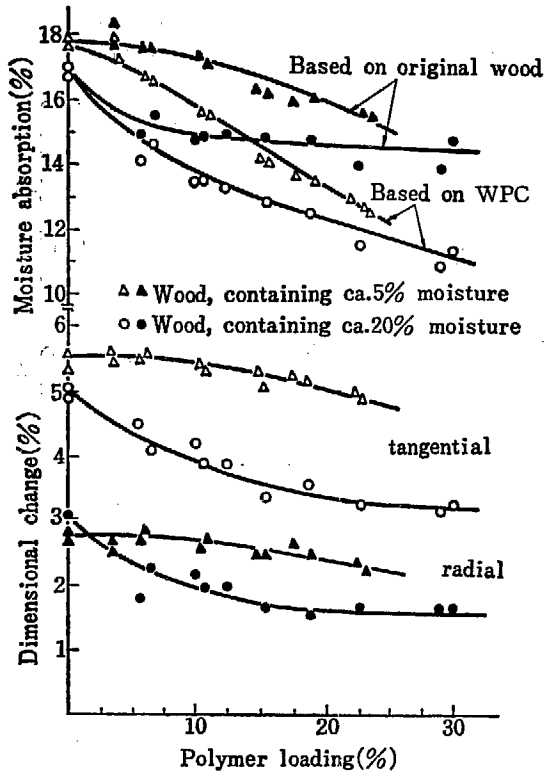


Fig. 8 Relation between hygroscopic properties of Lauan-PVDC Composites prepared by electron beam irradiation with PVDC loading (%) at lower dose rate (0.024 Mrad/sec).

法変化はこの木材ベース吸湿率と全く同様な傾向を示す。これらはいずれもポリマー充填率が40%までは急激に低下するが、さらにポリマー充填率が增大しても変化しない。このことから反応の初期の段階ではVDCの重合が木材の細胞壁内で起っているものと推定される。他方ブナ材の場合(前報¹⁾ Fig. 8)ではこのような現象がみられず、細胞壁内では重合が起っていないものと予想される。この相違は樹種の違い、たとえば木材の構造、とくに細胞壁の構成成分等の違いによるものと思われるが、今後の詳細な検討に待たざるを得ない。

次に電子線照射の場合、低線量率電子線では Fig. 8のごとくであり、ポリマー充填に伴うWPCの吸湿特性の変化およびそれに対する原木材水分の影響はブナ材(前報 Fig. 9)の場合と全く同様である。すなわち高湿分材では非常に少量のポリマー充填が、WPCの吸湿性の改良に有効であり低水分の木材の場合ではほとんど効果が認められなかった。他方高線量率電子線照射時の結果は Fig. 9に示すごとくであり、寸法変化は木材中の水分に無関係に少量のポリマー充填で急に低下し、それ以上充填率が增加しても変わらない。この点低線量率電子線照射の場合と異なった傾向を示している。なお改質効果は低線量率電子線の方が大であり、とくにバルキング効果の大であった高湿分材(Fig. 6参照)の場合が著しい点興味深い。この線量率効果の正確な理由は未だ明確でなく、今後の研究課題となろう。

以上の実験結果からWPCの調製条件により吸湿特性

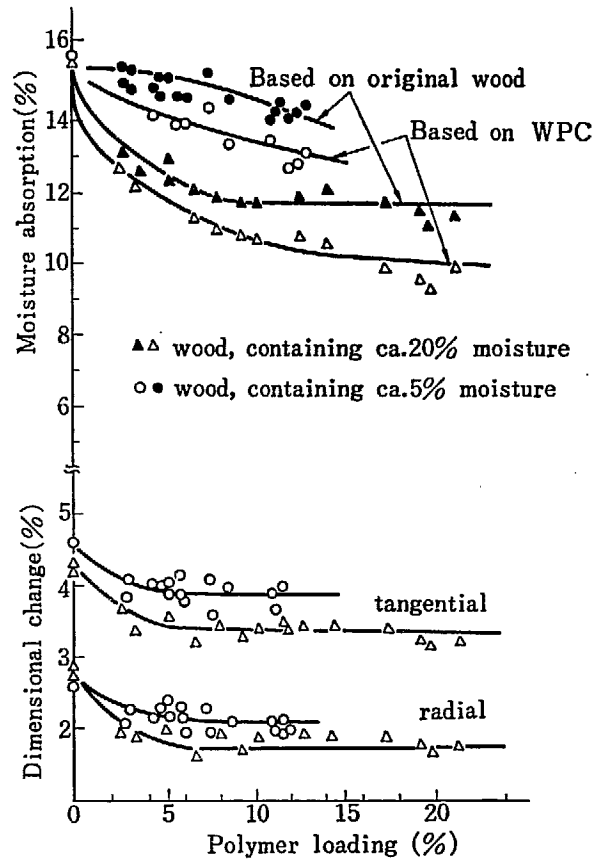


Fig. 9 Relation between hygroscopic properties of Lauan-PVDC Composites prepared by electron beam irradiation with PVDC loading (%) at higher dose rate (0.48 Mrad/sec).

の向上度は変わるが著しい改質効果は期待し得なかった。最後にわれわれはWPCの調製の際に原木材中の湿分の効果はかなり認められることを強調したい。当初含浸せしめておいた木材中の水分はモノマー含浸に先行する脱気操作により、大部分が除去されるにもかかわらず、木材に残存する少量の水分が有効であるという点は興味深い。

4. 結 論

VDCのラワン材への含浸および含浸状態での放射線重合について実験を行ない、既報のブナ材の場合との比較において検討を試みた。なおとくに線源の種類(γ 線および電子線)と原木材の水分に注目し、その影響をも調べた。

結果として、これらの木材間には大きな相違がみられず、ブナ材同様、ラワン材でもVDCの含浸は比較的容易であり、また含浸率は木材内水分の存在により増大することがわかった。

木材中でのVDCの放射線重合はバルクの場合に比しかなりの遅延を示すが γ 線の場合ではほとんど完全に重

合する。他方電子線ではとくに高線量率の場合、非常に低い重合率しか得られない。木材中の水分は γ 線および高線量率電子線の場合、VDCの重合にはほとんど影響を与えない。しかしながら低線量率電子線では著しい影響を与える。

VDC重合により木材に生ずるバルキング効果は線源の種類にかかわらず、低湿分木材では生じない。高湿分木材では γ 線および高線量率電子線の場合にわずかにしか認められないのに反し低線量率電子線では比較的大きなバルキング効果が生ずる。最後に得られたWPCの吸

湿特性は既報のブナ材の場合と同様大きくは改良されない。しかしながら高湿分木材では γ 線、電子線とも吸湿性を改良するのに必要なポリマー充填量を低下せしめる効果があることがわかった。

References

- 1) GOTODA M. *et al.*: JAERI 5022, 125 (1969)
- 2) GIBSON E. J., LAIDLAW R. A. *et al.*: *J. Appl. Chem.*, 16, 58 (1966)

15. 放射線による木材ポリマー複合体の研究

第5報 γ 線による塩化ビニリデンの木材内重合 に及ぼす木材の溶媒抽出効果

後藤田正夫・辻 正*・豊西重和**

Preparation of Wood-Polymer-Composite by Ionizing Radiation

Part V. Effect of solvent extraction of wood as a pretreatment on the γ -ray induced polymerization of vinylidene chloride in wood

Masao GOTODA, Tadashi TSUJI* and Shigekazu TOYONISHI**

As was shown previously the extent of impregnation and polymerization of vinylidene chloride in some species of wood low and the reproducibility very poor, the solvent extraction of woods as a pretreatment for the γ -ray induced polymerization of vinylidene chloride in wood was carried out. The extraction was effected by hot water, methanol and benzene as solvents at 80°C.

The increases of the extent of impregnation of vinylidene chloride and the reproducibility of the impregnation of the monomer were observed in the case of Yezo spruce and cedar by solvent extraction, but in the case of lauan the effect was less remarkable.

The effect of the extraction on polymerization in woods was remarkable when the wood specimens were long in the axial direction.

Although in the case of lauan, hygroscopic properties of the wood itself were improved by benzene extraction, generally the effect of solvent extraction of wood on hygroscopic properties of WPC was not remarkable.

1. ま え が き

この研究の最初の報告において¹⁾, 塩化ビニリデン(VDC)の木材への含浸およびその放射線重合の検討を行ない、木材によって、たとえばエゾ松や杉などでは、含浸率や重合に際しての転化率が低いばかりでなく、それらのバラツキの多いことおよびブナ材などではこれらが

良好なことを見出した。

このため以後の報告では主としてブナ材を使用した。しかし、ブナ材は生産量が限られており、材質、生産量等からいってこれらの針葉樹類が何らかの処理により上述の欠点が改善され、木材ポリマー複合体(WPC)原料に使用しうるようになれば、工業的に利する所が多いであろう。

ところで、モノマー類のこれら木材への含浸および重合を阻害する原因の一つとして、木材内の有害樹脂分が考えられる。たとえば、SANDERMAN²⁾や横田ら³⁾は木材の抽出成分のスチレンモノマーのラジカル重合や不飽和ポリマステルの硬化等の阻害効果の検討等を行なっている。

そこで、ここでは熱水、エチルアルコール、ベンゼン

* 興国人絹パルプ(株)
Kokoku Rayon & Pulp Co.

** 同志社大学工学部
Faculty of Engineering, Doshisha University

等の溶媒を用い木材の溶媒抽出処理を行なった場合の VDC の処理木材への含浸および γ 線重合、さらに得られる WPC の吸湿特性に及ぼす影響の検討を試みた。

2. 実験および操作

2.1 原 料

木材：実験に用いた木材は国産のエゾ松、杉、およびフィリピン産のラワンの三種であり、使用に先だって、1 mmHg の減圧下 50°C 加熱により 72 時間乾燥し、重量および寸法を測定しておいた。この条件を絶乾と称することとする。なお、寸法測定はマイクロメータ（精度 0.01 mm）によった。

木材試片は次の二種の寸法のものであり、

A 型試片：30×30×5 mm (tangential×radial×axial)

B 型試片：5×20×100 mm (" × " × ")

前者はエゾ松、杉およびラワン材、後者はエゾ松およびラワン材にそれぞれ使用した。

モノマーおよび溶媒：VDC は呉羽化学 KK 製のものを窒素気中で一回蒸溜し使用した。溶媒としてのベンゼンおよびエチルアルコールは市販特級品をそのまま、水は常法による蒸留水をそれぞれ使用した。

2.2 木材試片の溶媒抽出

上記の乾燥木材試片を、前報で述べたガラス製 5 立 VDC 含浸槽に入れ、約 1 mmHg の減圧下に 1 時間脱気し、次いで抽出溶媒を上部から加える。全試片が充分浸漬するまで加えると、窒素を導入し、一気圧にもどし、20 時間放置し、充分抽出溶媒が含浸するようにする。

次に、この溶媒含浸試片を抽出溶媒を入れてある還流冷却器付きの 2 立フラスコに入れ、80°C 30 時間の加熱抽出を行なう。

この際、抽出進行とともに溶媒が汚れ抽出力が低下するので、この抽出操作を 5、10、20 時間目に中止し、試片は前記の脱気操作により内部の旧溶媒を取り出し、他方フラスコ内の溶媒も新溶媒ととりかえて、再度抽出操作を続行する方法をとった。

抽出操作終了後、抽出に熱水を用いた場合は急速な乾燥による変形、割れ等を避けるため、40°C、90% R. H. の恒温恒湿槽内で徐々に脱水し、最後に、前述の方法で真空乾燥によって最終除去した。また、有機溶媒を用いる場合は室内放置によって大部分の溶媒を蒸発せしめた後、同様真空乾燥によって最終的に除去した。

2.3 木材試片のモノマー含浸および照射

未処理および抽出試片とも、25°C、60% R. H. の恒温恒湿槽内に 2 日間以上放置し調湿しておいたものを使用した。この調湿試片を前報同様の操作により、まず VDC 含浸槽に入れ約 1 mmHg の減圧下で 2 時間の脱気を行ない、次いで VDC を加え、1 気圧窒素下に 20 時間放置して VDC の含浸を行なった。

この含浸試片を前報同様モノマーの蒸発防止と空気遮断のためアルミニウム箔でつつみ、1.5 kCi ^{60}Co により A 型試片に対しては 5.1×10^4 rad/hr、B 型試片に対しては 7.2×10^4 rad/hr の線量率によりそれぞれ γ 線照射を行なった。照射後、前報同様、減圧乾燥により未反応モノマーの除去を行なった。

2.4 木材および WPC 試片の吸湿特性の測定

原木材およびその WPC の吸湿特性は A 型試片について行なった。前報同様、絶乾時を標準とし、40°C、90% R. H. の恒温恒湿槽に 10 日間放置し吸湿により増加した重量および寸法を測定し、その増加率の大小により吸湿特性を判断する方法をとった。

3. 実験結果と考察

3.1 VDC のエゾ松、杉、ラワン材への含浸と γ 線重合

3.1.1 VDC の木材への含浸

上記 3 種木材への VDC の含浸を調べたところ、TABLE 1 のごとき結果を得た。試片には A、B 両型を用い、形状の影響をも検討することとした。

TABLE 1 Impregnation of VDC monomer into woods

Wood species	Type of woods	Monomer impregnated		Standard deviation gr/cc
		α gr/cc	β gr/cc	
Japanese cedar	B	0.56	0.76	0.12
	A	0.83	1.07	0.03
Yezo spruce	B	0.62	0.93	0.90
	A	0.79	1.07	0.24
Lauan	A	0.72	1.01	0.03

α : monomer impregnated gr/volume of wood specimen c. c.

β : monomer impregnated gr/void volume of wood c. c.

A : 30×30×5 mm (tangential×radial×axial)

B : 5×20×100 mm (" ")

これによるとB型試片の場合、樹種によらずかなりの含浸率を得ているが、木材の空隙容積 (void volume) 当りの含浸のバラツキをその標準偏差で見ると、エゾ松が不良である。これに反し、長軸方向の短いA型試料ではどの樹脂でもB型試片に比して含浸量は多くなり、かつ空隙容積あたりの含浸量は同一に近くなり、さらにそのバラツキも非常に小となる。しかし、エゾ松が他の樹種に比して、少々バラツキが多い傾向を示しているようである。

以上要するに、VDCの含浸には長軸方向の短い木材の方が含浸容易であり、かつバラツキも少くなるということ、および試験した三樹種の内、エゾ松が比較的含浸性が良くなかったということになる。

3.1.2 γ 線によるVDCの木材内重合

前節で得たVDC含浸試片を γ 線照射し、その内のVDCの重合を行なった。

B型試片の結果はFig. 1のごとくであり、バルク重合時に比してエゾ松内重合ではモノマー硬化速度に大差を見ないが、杉内重合は明らかに遅く、著しく阻害されていることを示している。これに反し、A型試料の結果はFig. 2 (およびTABLE 7)のごとくであって、同様のエゾ松ではバルクの場合と大差がないが、杉内重合はやはり遅くなっているが、B型の場合に比して著しくモノマー転化が大となっており、初期転化速度は遅いが最終的には同一の転化率を示すようになっている。

これを要するに、重合反応にも木材形状が影響し、軸方向の短いものの方が有利であることがわかる。

3.2 木材の溶媒抽出効果

前節において、木材によってVDCの含浸および重合において、不十分なものがあることがわかるが、この解決の一助として前処理としての溶媒抽出効果の検討を試みた。

3.2.1 溶媒抽出に依る木材の変化

上述の三種の木材に対し、三種の溶剤による抽出操作による抽出量、および抽出後の木材の寸法変化および空隙容積等を測定した。結果はTABLE 2のごとくである。

この抽出操作による抽出量 (木材の重量減) は表に見るとく1から約10%に達し、エチルアルコールの場合抽出量が多く、最大量は杉材をエチルアルコールで抽出した場合で9.6%であった。

次に木材の寸法変化および空隙容積の変化であるが、後者は単に溶媒抽出による容積増大だけでなく、溶媒抽出操作によるバルキング効果に基く前者の影響をもうけているものと考えられる。TABLE 3に見るようにはこれはA型ラワン試片を除いて増大している。他方、寸法変化の方はTABLE 4に見るようには、親水性溶媒の場合は試片

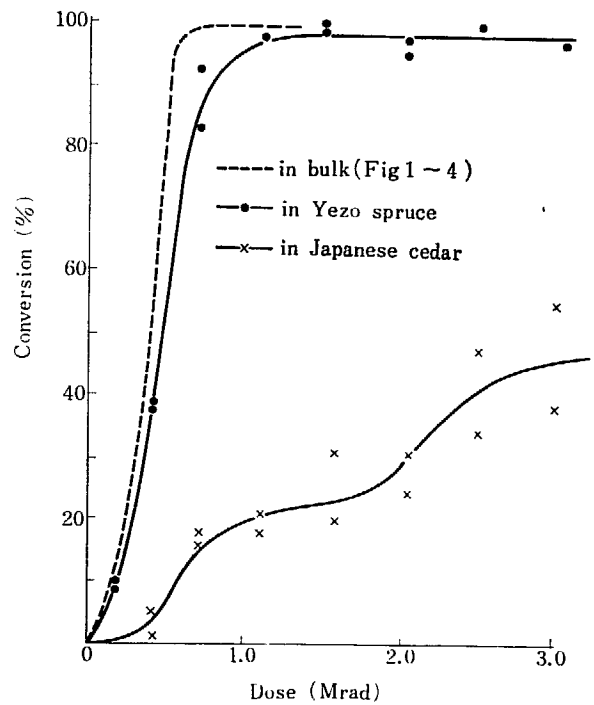


Fig. 1 Gamma ray induced polymerization of VDC in woods (type B: 5×20×100 mm).

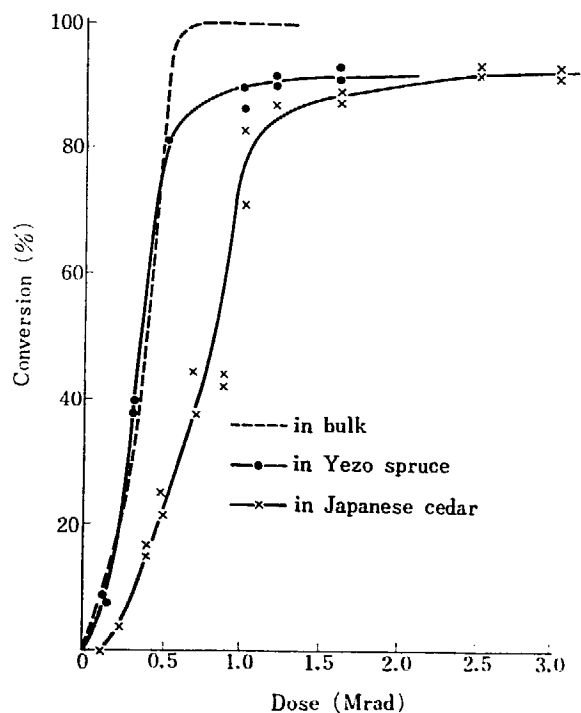


Fig. 2 Gamma ray induced polymerization of VDC in woods (type A: 30×30×5 mm).

が比較的大きな寸法増大を生じているが、これはバルキング効果によるものと考えられる。

なお、ベンゼン抽出の場合、A型試片で軸方向に大きな伸びを示しているが、これは試片の調製時のひづみが出たものと解釈される。

3.2.2 溶媒抽出のVDC含浸量への影響

溶媒抽出によるVDCの含浸量増加およびそのバラツキ低下はTABLE 2に示すごとくであって、B型試片では

TABLE 2 Weight loss of wood and increase of monomer impregnated, by solvent extraction

Wood species and extraction solvents		Wt. loss % by extraction	Monomer ¹⁾ impregnated %		Monomer impregnated		Standard deviation gr/cc	
					α gr/cc	β gr/cc		
Yezo spruce	not extracted	A ²⁾	—	187.3	202.4	0.79	1.07	0.244
		B ³⁾	—	108.5	238.6	0.622	0.93	0.90
	extracted by hot water	A	2.60	214.1	229.0	0.85	1.87	0.113
		B	0.63	161.7	246.6	0.80	1.08	0.097
	extracted by benzene	A	1.10	193.0	206.3	0.79	1.07	0.024
		B	0.23	139.5	210.5	0.69	0.92	0.090
	extracted by ethanol	A	—	—	—	—	—	—
		B	—	—	—	—	—	—
Japanese Cedar	not extracted	A	—	232.8	263.8	0.83	1.10	0.026
		B	—	135.3	233.9	0.56	0.76	0.115
	extracted by hot water	A	2.50	255.9	289.3	0.85	1.08	0.031
		B	3.2	253.6	290.5	0.90	1.15	0.034
	extracted by benzene	A	1.74	253.6	275.6	0.83	1.06	0.033
		B	4.6	202.2	300.4	0.82	1.06	0.081
	extracted by ethanol	A	—	—	—	—	—	—
		B	9.6	176.5	270.7	0.72	0.92	0.096
Lauan	not extracted	A	—	153.1	180.6	0.72	1.01	0.028
	extracted by hot water	A	2.0	171.0	205.0	0.77	1.07	0.020
	extracted by benzene	A	0	—	—	—	—	—
	extracted by ethanol	A	2.8	164.3	197.9	0.74	1.04	0.024

A & B: type of wood (30×30×5 mm and 5×20×100 mm)

 α : monomer impregnated gr/volume of wood specimen c. c. β : monomer impregnated gr/void volume of wood specimen c. c.

TABLE 3 Change of volume and void volume by solvent extraction

Extraction solvent	Wood type	Japanese cedar				Yezo spruce				Lauan						
		Vol. %	Void ³⁾ volume %	s. d.*	Void ⁴⁾ volume %	s. d.**	Vol. %	Void ³⁾ volume %	s. d.	Void ⁴⁾ volume %	s. d.	Vol. %	Void ³⁾ volume %	s. d.	Void ⁴⁾ volume %	s. d.
non	A ²⁾	77.8	0.53			73.8	0.69				70.8	0.84				
	B ³⁾	76.6	1.10			74.3	1.68									
hot water	A	0.63		1.87	0.17	-1.11		0.74	5.24		2.64		1.84	0.92		
	B	0.40		0.87	0.58	2.76		1.35	1.21							
benzene	A	3.12		0.58	0.26	-0.74		0.11	0.20							
	B	1.58		1.13	1.58	1.84		0.41	0.78							
ethanol	A										0.81		1.48	0.80		
	B	0.28		1.87	0.70	-2.12		0.53	0.37							

1) size of specimen: 30×30×5 mm

2) size of specimen: 20×5×100 mm

3) void volume of wood.

4) increase of void volume by extraction.

* standard deviation.

** standard deviation of void volume after extraction.

TABLE 4 Dimensional change of woods by solvent extraction

Solvent extraction 20 hr, 80°C	Japanese cedar						Yezo spruce						Lauan		
	tangential		radial		axial		tangential		radial		axial		tangential	radial	axial
	A ¹⁾	B ²⁾	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	A	A
hot water	-0.90	0.67	-0.90	-0.30	2.30	-0.06	-1.8	2.59	-1.2	-0.46	2.7	0.19	-0.37	-0.18	3.22
benzene	0.27	1.04	0.19	0.47	0.40	0.07	-0.42	0.69	-0.17	0.19	-0.26	0.03			
ethanol		0.28		0.05		0.04		-0.04		-0.37		-0.98	0.15	0.19	0.49

A & B: type of woods, just as in TABLE 1.

顕著であるが、A型試片では著しくない。さらに両型試片とも、この処理前後の空隙容積当りで換算した含浸量は同一であった。(含浸量の増加は空隙容積増加分に相当する。)

なお、エゾ松A型試片の場合、含浸量が増大しているのにパラッキが小となっていない点は興味があるが、これは抽出操作またはその時間が不十分だったためと考え

られ、さらに検討を要するものと考えられる。

3.2.3 溶媒抽出の木材内重合への影響

結果は Fig. 3~7 に図示した。

まず杉材の場合は 3.1.2 に述べたごとく、B型の場合 VDC の重合が著しく不良であったが、Fig. 3 のごとく抽出によって重合性はかなり向上するが、溶媒によって差があり、熱水が少々不良であった。他方、A型の場合

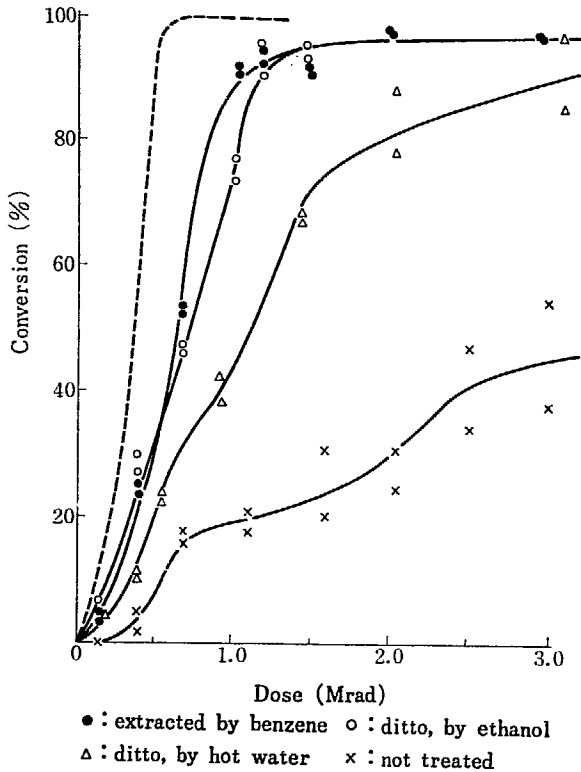


Fig. 3 Effect of extraction upon γ -ray induced polymerization of VDC in Japanese cedar (type B).

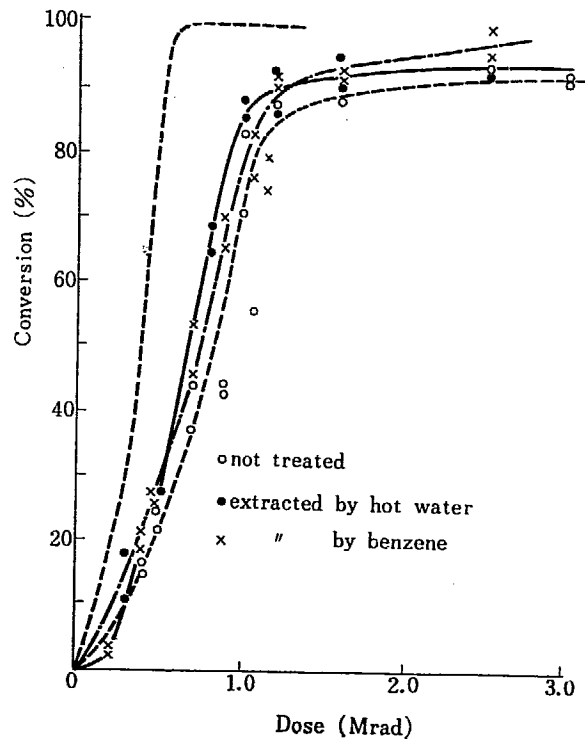


Fig. 4 Effect of extraction upon γ -ray induced polymerization of VDC in Japanese cedar (type A).

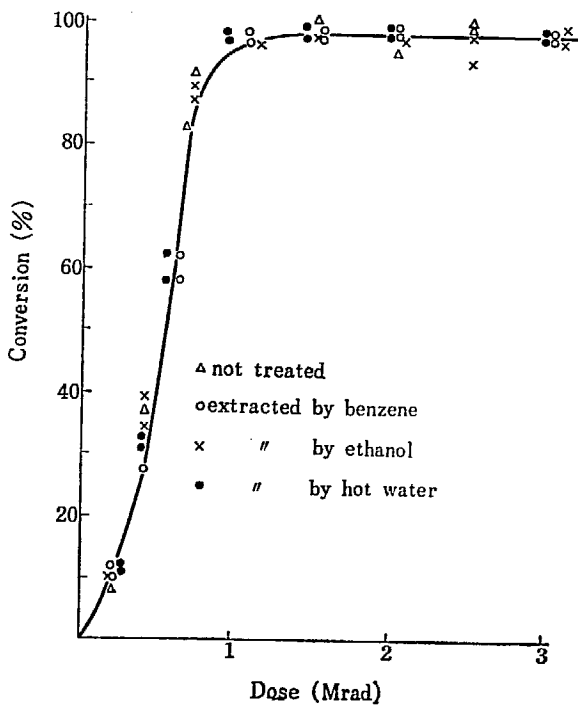


Fig. 5 Effect of extraction upon γ -ray induced polymerization of VDC in Yezo spruce (type B).

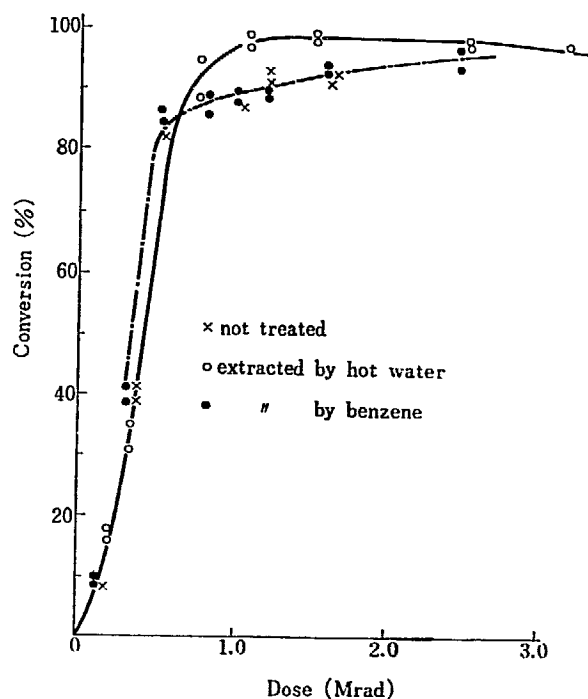


Fig. 6 Effect of extraction upon γ -ray induced polymerization of VDC in Yezo spruce (type A).

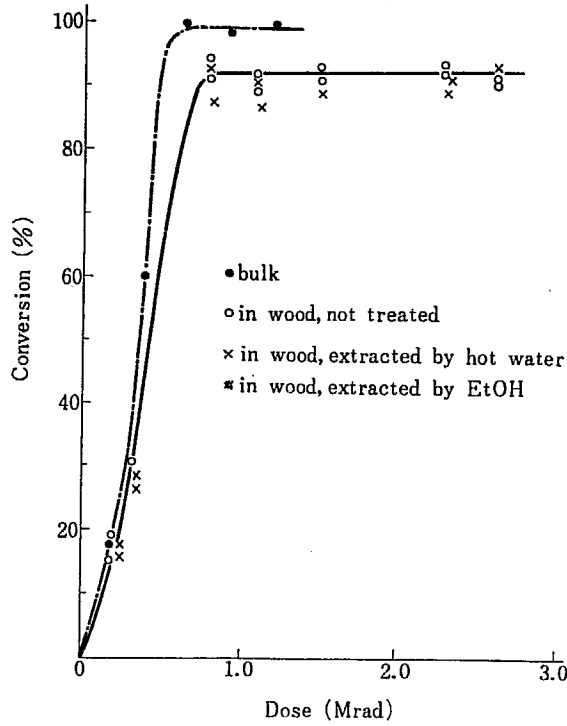


Fig. 7 Effect of extraction upon γ -ray induced polymerization of VDC in lauan (Type A).

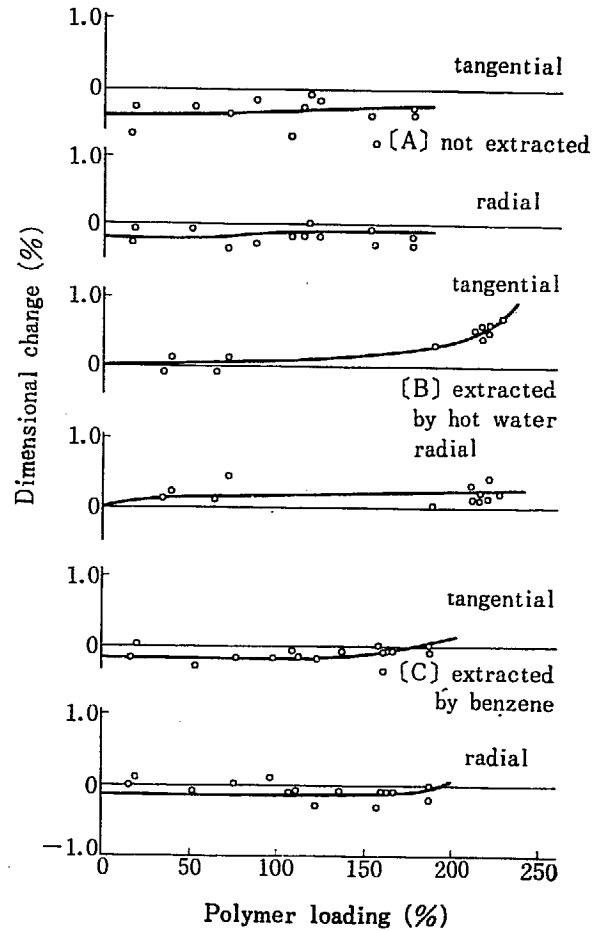


Fig. 9 Bulking effect of Yezo spruce-PVDC-Composites.

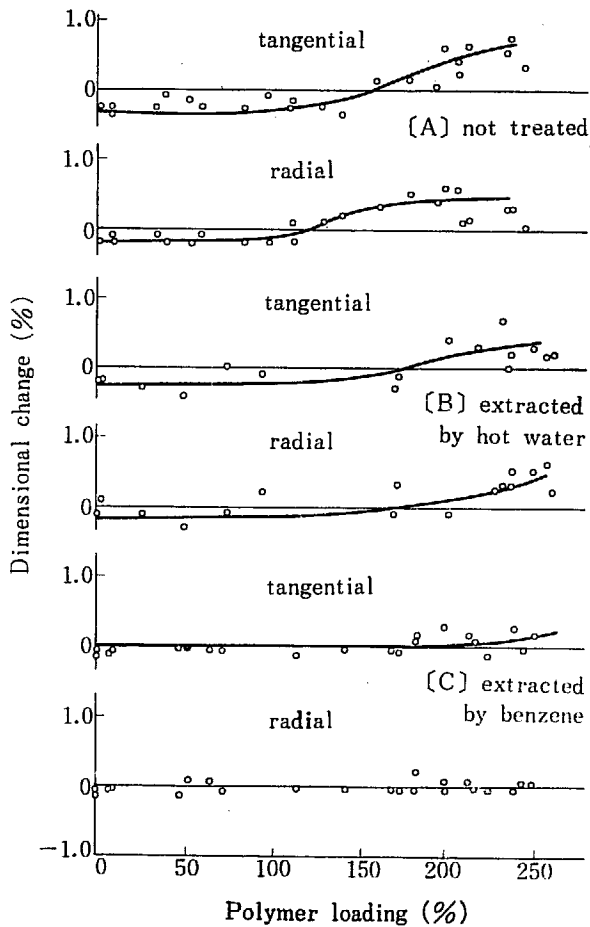


Fig. 8 Bulking effect of Japanese cedar-PVDC-Composites.

は本来かなり良好であり、抽出効果を示さなかった。

エゾ松に対してはA型試片の場合を Fig. 5, B型試片の場合を Fig. 6 に、ラワンに対してはA型試片の場合を Fig. 7 に示したが、いずれも抽出によりさらに重合性を向上させることはできなかった。

3.2.4 溶媒抽出による木材および WPC の吸湿特性の変化

まず、得られる WPC のバルキング効果に及ぼす原料木材の溶媒抽出による影響をA型試片について調べてみると、杉材では Fig. 8, エゾ松材では Fig. 9, ラワン材では Fig. 10 のごとくになった。いずれにしてもバルキング効果には、溶媒抽出は影響を及ぼしていないことがわかる。したがって、これによる寸法安定向上効果は期待し得ないことがわかった。

次に、これらの WPC 試片および原木材を用い吸湿性およびそれに基く寸法変化を調べた。

原木材について、抽出および未抽出木材の両者の経時変化を約4日に渡って調べたところ、Fig. 11, 12 のごとくであり、ラワン材の場合ベンゼンによる抽出操作によって吸湿性が向上することがわかった。

しかし、W.P.C. 化した場合では、ラワン材では Fig. 13, エゾ松では Fig. 14, 杉材では Fig. 15 のごとくあって、溶媒抽出による効果は示されなかった。

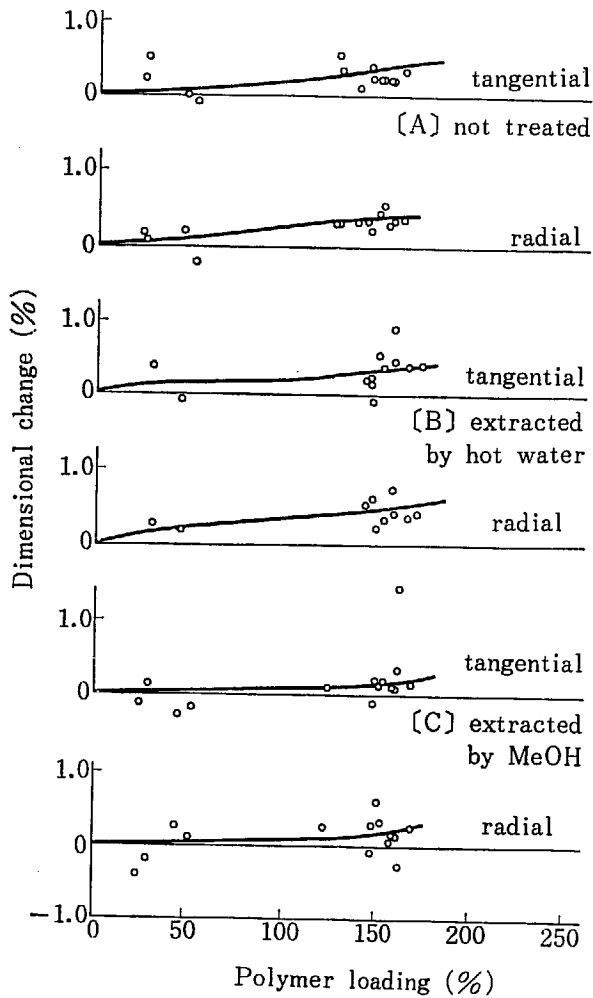


Fig. 10 Bulking effect of Laun-PVDC-Composites.

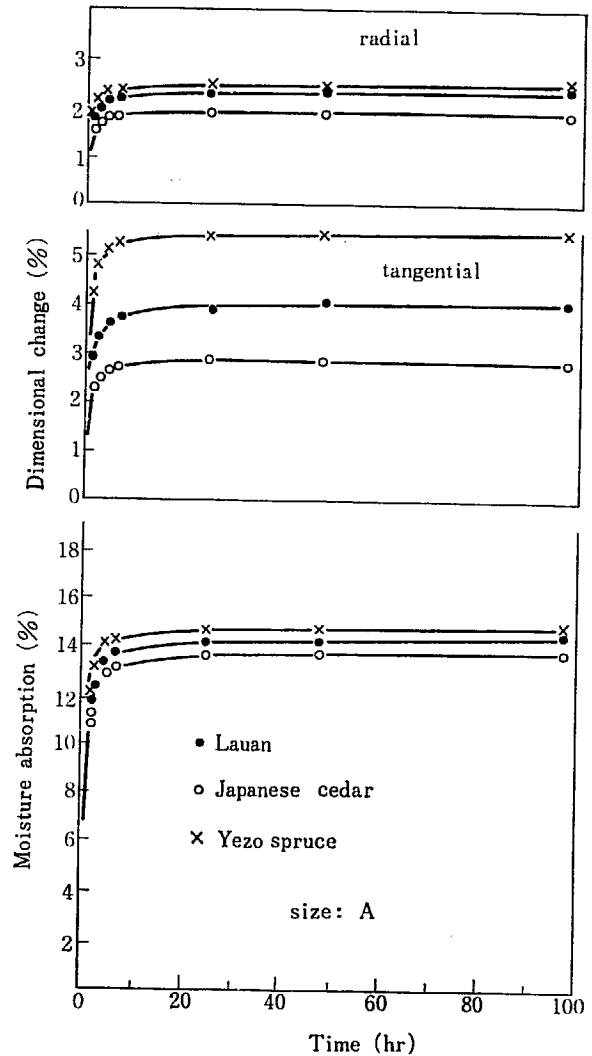


Fig. 11 Moisture absorption and dimensional change of woods (type A) at 40°C, 90% R.H.

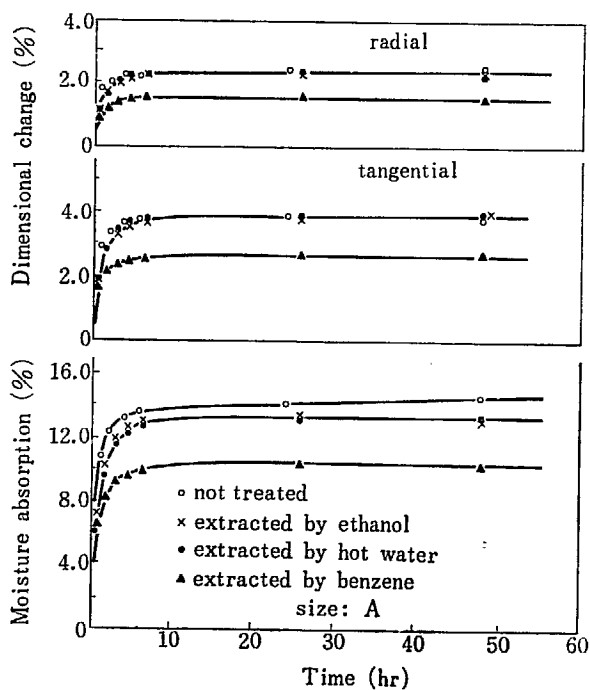


Fig. 12 Moisture absorption and dimensional change of lauan (type A) at 40°C, 90% RH.

4. 結 言

塩化ビニリデンの木材内含浸状態での γ 線重合により、木材とポリ塩化ビニリデンの複合を計る場合、塩化ビニリデンの木材への含浸およびその含浸物の γ 線照射による重合が不十分な種類の木材に対する対策として、照射前処理としての溶媒抽出効果を調べた。

対象とした樹種はエゾ松、杉、ラワン材であり、抽出溶剤として 80°C における熱水、ベンゼンおよびエチルアルコールを用いた。上記樹種に対する各種溶媒処理効果を比較検討する方法をとり、得られる木材・ポリ塩化ビニリデン複合体の吸湿特性に及ぼす影響をも併せ検討した。

結果として、この処理により塩化ビニリデンの含浸およびそのバラツキは、エゾ松および杉では向上するが、ラワンでは大差が無いことを見出した。

溶媒抽出の塩化ビニリデンの木材含浸および γ 線重合

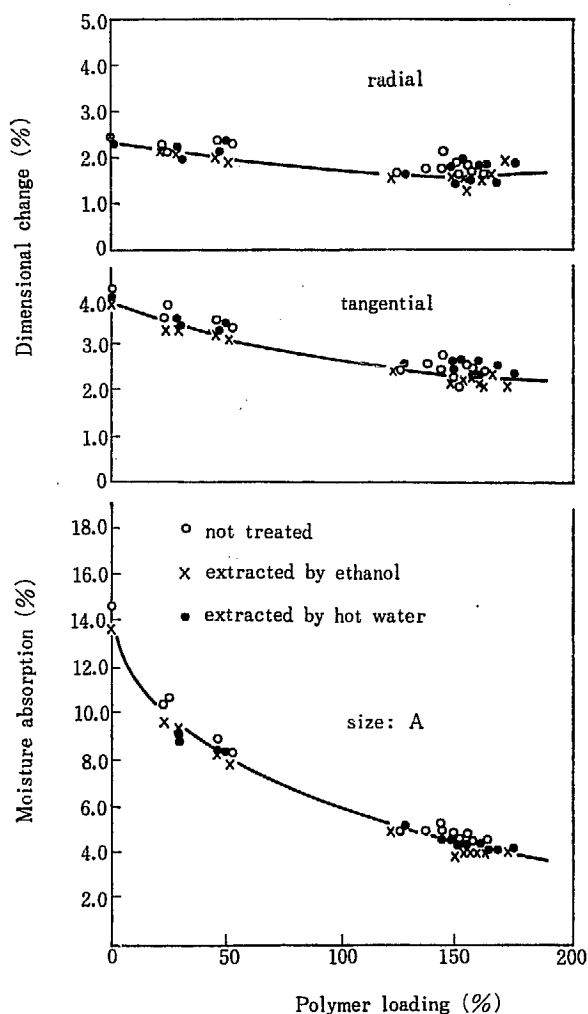


Fig. 13 Effect of polymer loading upon the hygroscopic properties of Lauan-PVDC Composites.

に及ぼす影響は、軸方向に長い木材では認められたが、短い木材では認められなかった。

さらに、得られる複合体の吸湿特性への影響は認められなかったが、ラワンの場合ベンゼン抽出した木材は原材に比して吸湿特性が向上した。

References

- 1) GOTODA M. *et al.*: Annual Report of Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, No. 2 (JAERI 5022), 125 (1969)
- 2) SANDARMAN: Holz als Roh- und Werkstoffe, 18, 63 (1960)
- 3) YOKOTA T. *et al.*: Preprint of the 19th annual meeting of Japanese wood society (July 14, 1969)

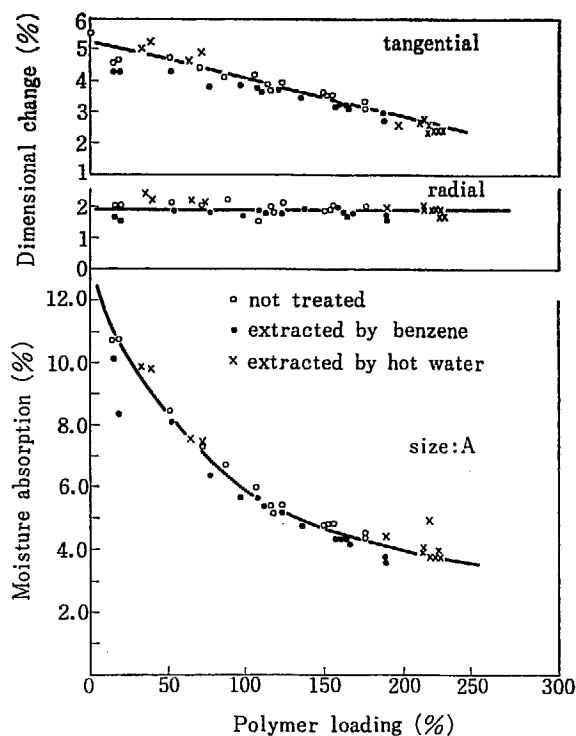


Fig. 14 Effect of polymer loading upon the hygroscopic properties of Yezo spruce-PVDC composites.

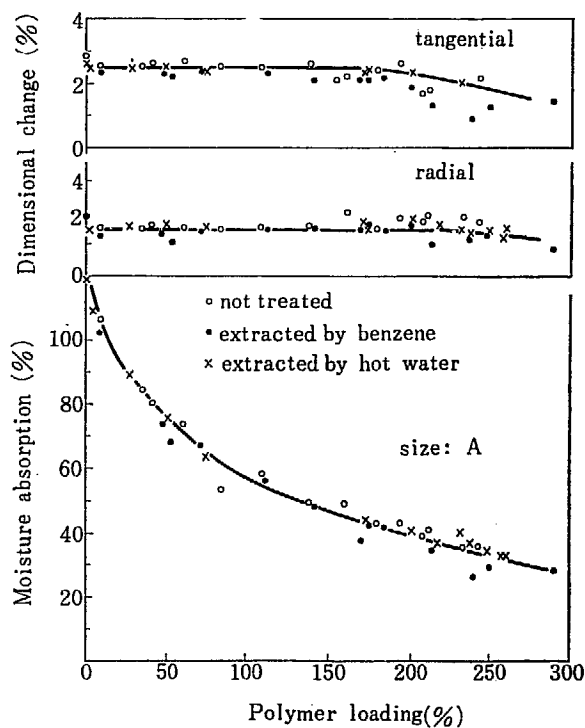


Fig. 15 Effect of polymer loading upon the hygroscopic properties of Japanese cedar-PVDC Composites.

16. 放射線による木材ポリマー複合体の研究

第6報 放射線重合塩化ビニリデンの熱安定性と木材 ポリ塩化ビニリデン複合体の燃焼性

後藤田正夫・竹下 登*

Preparation of Wood-Polymer Composite by Ionizing Radiation

VI. Improvement of thermal stability of polyvinylidene chloride and flame-retardancy of wood-polyvinylidene chloride composite

Masao GOTODA and Noboru TAKESHITA*

To improve the thermal stability of polyvinylidene chloride in wood, experiments were carried out to find suitable stabilizers, which did not hinder the γ -ray induced polymerization and retained its stabilizing ability in the final WPC product. Among the stabilizers tested, phenylglycidyl ether was proved to be the most favourable, and the minimum required amount of addition was found to be 3% to the monomer.

Wood-polyvinylidene chloride composites were prepared from Japanese red pine and beech to test the flame-retardancy of the composites; char length, afterglow (time to cease burning), and weight loss by burning were measured. It was found that these properties were much improved with the polymer loading of ca. 70~100%; self-extinguishing property was observed even at smaller polymer loading.

Finally, the tendency of smoke evolution of Lauan-PVDC composite was studied by a photometric method, with the results that more smoke was evolved from the WPC than from the original wood in the lower temperature region of combustion, while vice versa in the higher temperature region of the combustion.

1. 緒 言

ポリ塩化ビニリデン (PVDC) は熱安定性が良くなく、加熱により分解時に脱塩酸し着色する欠点を有している。そこで実際使用に際しては共重合体とし、さらに適当な安定剤を添加する方法がとられている。他方、これまでの VDC 等の木材内放射線重合による木材ポリマー複合体 (WPC) の研究¹⁾において、得られる WPC は不

安定で脱塩酸を起す現象が認められた。たとえば試験片を恒温恒湿槽内に放置しておくとそのステンレス材料が腐蝕したり、木材-P(VDC+アクリル酸)複合体の 50°C での加熱真空乾燥時に重量減少が認められる。これらは木材中のポリマーの脱塩酸によるものと思われる。ところで、一般に熱安定剤等の添加剤は成型時にポリマーのペレット等に加えられるのが普通である。しかし、WPC ではこれは木材含浸前にモノマーに添加しなければならないので、放射線で劣化せず生成ポリマーの安定化に有効であるのみならず、モノマーの放射線重合をも阻害しないものである必要がある。本実験ではまずはじめにこのような性能をもつ安定剤の検討を行なった。

本来、われわれのこの木材-PVDC 複合体の研究は木

* 山陽パルプ(株)
Sanyo Pulp Co.

材の難燃性と寸法安定性の向上を目的として始められた。この木材の難燃化は重要な問題であり、とくに建築材料として用いる場合はそうであると考えられる。これまで主として無機塩類等の化学薬品の含浸が行なわれているが、これらの無機塩は多く水溶性で長い間には木材から溶出してくることをまぬがれない。

したがってこの種の処理木材は本質的に内装用材に限られてくる³⁾。そこで ANRI⁴⁾が指摘しているように、木材組織中に固定し、溶出しないような難燃化処理が必要となってくる。たとえば木材成分との化学結合、または木材内に水に不溶で熱に安定なポリマーを沈着させることなどが考えられ、さらには長期の耐候性のあることなども要求されよう。難燃性木材ポリマー複合体はこれらの問題の解決に充分役立つものと考えられ、これこそわれわれが本研究を続行している理由の一つである。

本実験の第2の目的は VDC の木材内重合により、木材にどの程度まで難燃性を賦与し得るかを確かめることである。その際さらに燃焼時の WPC の発煙量を燃焼温度との関連で検討することとした。これは近年建築材料では燃焼性ととも燃焼による発煙が大きな問題になっているからである。

2. 実験

2.1 原料

モノマー

呉羽化学(株)製 VDC で、重合禁止剤としてアイオノール1%を含有したものを窒素気流中で蒸留し、使用に供した。ここでアイオノールは吉富製薬(株)製のもので 2, 6, ジ-*tert*-ブチルメチルフェノールを主成分とするものである。

木材

難燃性試験用には寸法 5×10×50mm (tangential×radial×axial) の赤松及びブナの辺材を使用した。木材は使用前に大気中に放置して調湿しておいたが、その平衡水分は 7~10%であった。

燃焼による WPC の発煙量測定用としては寸法が 30×30×5 mm (tangential×radial×axial) のラワン辺材を使用した。これらの木材は京都大学木材研究所から提供されたものである。

安定剤

次の7種の安定剤は日東化成(株)製の市販の安定剤であり、それらの商品名と成分は次のとおりである。Epic 828 (エポキシ化合物), 2D (ジブチルス

ズマレート), SA 60 (エポキシ化合物), TVS 302 (カドミウム-スズ-エポキシ化合物), TVSC-16 (カドミウム-エポキシ化合物), TPP (トリフェニルフォスファイト), ステアリン酸カドミウム。

この外、以下のようなものを使用した。C-221 はエポキシ化合物からなる安定剤で、チッソ(株)の提供品である。グリンジールメタクリレートは共栄社油脂(株)製のもので安定剤として 50 ppm のメトキノンを含んだものである。ここでメトキノンは星光化学(株)製品で主としてメトキシヒドロキノンからなっている。フェニールグリンジールエーテルはシェル石油(株)製品である。

これらの安定剤は市販品をそのまま使用した。

2.2 実験操作

2.2.1 試験片の調製

VDC のバルク重合および木材内重合等の実験操作はほとんど前報⁵⁾と同様であり次の如く行なった。

[A] 照射

2 kCi ⁶⁰Co γ 線により室温照射を行なった。

[B] 安定剤添加 VDC のバルク重合

種々の安定剤を添加した VDC モノマーをガラスアンプル(約 20 cc)中脱気封入し、 γ 線照射により放射線重合を行なった。なお脱気はロータリーポンプによる真空下で液体窒素で凍結溶解を2度繰返し、さらにオイル拡散ポンプの併用により 10^{-4} mmHg 以下の真空下で同様操作を2度繰返し行なった。照射試料は 50°C, 48 時間真空乾燥(1~3 mmHg)により未反応モノマーを除去し、VDC の重合率を求めた。

[C] VDC の木材内重合

VDC の木材への含浸、およびその放射線重合操作等は前報⁵⁾と同様である。

2.2.2 ポリマーの熱安定性試験

ASTM Designation D 793-49 に準拠し、次のような実験条件のもとで安定剤添加 PVDC の熱安定性を測定することとした。まず、液体窒素で凍結したポリマーを細かく粉碎した後、乾燥し、粉末試料を作った。この粉末試料を別記の熱分解装置に入れ加熱し、発生した HCl 量により熱安定性の評価を行なった。

装置の概略は Fig. 1 のごとくであり、ASTM D 793-49 をいくぶん変更している。すなわち、プレヒーターはオイルバスの外側に出し、電熱で 300°C に保った。実験操作は次のごとくである。試料 10 g をオイルバス中 150±1°C に加熱したフラスコの底に入れ、N₂ ガスを上記プレヒーターを通してフラスコ内に導入し、その流速は HCl 吸収管の所で 2~4 bubble/sec になるように調節した。1 時間 N₂ ガスを通し、発生した HCl ガスを

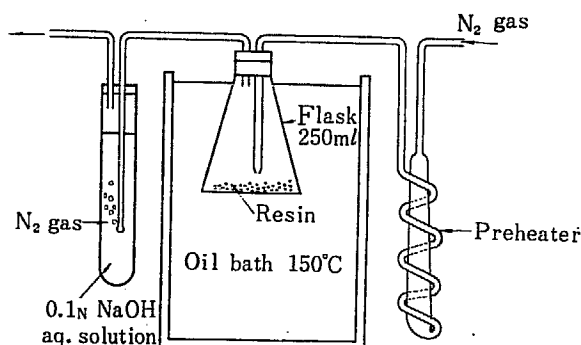


Fig. 1 Assembly of apparatus for thermal stability test of polymer.

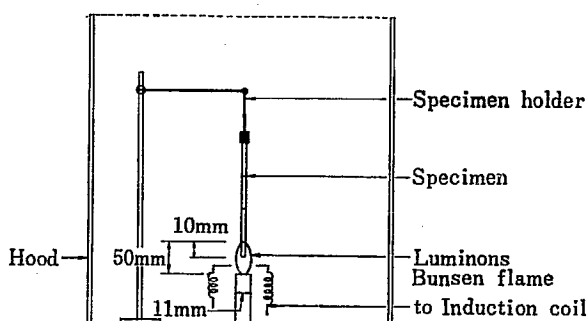


Fig. 2 Assembly apparatus for combustion test of WPC.

0.1 N NaOH 水溶液 40cc 含む吸引管に吸収させた。HCl を吸収した NaOH 水溶液を HNO_3 酸性にしたあと、0.02 N の AgNO_3 溶液を加え AgCl を沈殿させ、ろ過後、過剰の Ag^+ を $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を指示薬として 0.02 N NH_4NCS で滴定し、発生 HCl 量を測定した。この実験操作におけるフラスコ内の温度は次表のごとくであった。

分解時間 (min)	5	10	15	20~60
フラスコ内の温度 (°C)	129	139	141.5	142

2.2.3 WPC の焼燃試験

Fig. 2 に示すような装置により燃焼試験を行なった。まず、接着剤で寸法 $5 \times 10 \times 50$ mm の WPC を 3 本つなぎ長さ 15 cm の試験片を作成し、これをブンゼンバーナーの直上に垂直にセットする。炎は一次空気のない長さ 5 cm の拡散炎とし、炎の上部 1 cm が試験片の下端に触れるようにし、30 秒間加熱を行なった。なおバーナーの点火は誘導コイルによるスパーク放電によった。燃焼試験後、試験片を次の 3 つの項目にわたって検査した。

- (i) 炭化長(cm): 燃焼により試験片の炭化した部分の長さ。
- (ii) 燃焼による重量減少率(%): 試験片の各部を接着部から再び分離し、そのうちの下端部分 (0~5 cm)、中間部分 (5~10 cm) について燃焼による重量減少率を測定した。(WPC にすると上端部分までは燃焼しなくなる)。
- (iii) 残炎時間(sec): バーナーの消炎後、試験片が炎を発生して燃焼を継続する時間。炎を消した直後に燃焼

が止まる (残炎時間 0) かまたは燃焼期間の短いものが自己消火性として望ましい。一般に燃焼実験は再現性が乏しいことが知られているので、本実験では石原らの報告⁶⁾にしたがい、実験誤差の生じ易い点に十分な注意をはらった。

2.2.4 WPC の燃焼による発煙量の測定

WPC の燃焼による発煙量の測定は半田ら⁷⁾によって開発された装置により行なった。これは高周波加熱装置付の燃焼炉と光学的に煙の濃度を測定する集煙箱からなっている。細かく粉碎したサンプル 0.1 g をアルミ容器に入れ、燃焼炉内で高周波加熱により燃焼させる。燃焼炉には毎分 10 l の速さで空気を送り、炉温をそれぞれ 350° , 450° , 450° , 500° , 550° , 600°C 一定とし、燃焼温度の影響が調べられるようにする。集煙箱ではタングステン灯から出た光の透過光量の差を光電管で測定することにより、煙の濃度を求めた。ここで煙の濃度 C_s は次のように定義した。

$$C_s = \frac{1}{L} \log \frac{I_0}{I}$$

I_0 , I は入射光および透過光の強度、 L は集煙箱の容積 (cc) である。

3. 実験結果と考察

3.1 安定剤による PVDC の熱安定化

3.1.1 VDC の γ 線バルク重合に対する安定剤添加の影響

安定剤が VDC のバルク重合に及ぼす影響の検討をまず行なった。安定剤はいずれも VDC 100 部当り 3 部添加した。結果を Fig. 3 に示す。この図から明らかなように、大部分の安定剤が重合を阻害し、2 D のみが初期の重合を促進する。しかし 1 Mrad 照射により GMA と TPP 添加の場合を除いて重合率はほとんど 100% に達する。

3.1.2 安定剤添加 PVDC の熱安定性

前節の実験結果を参照し、VDC モノマー 100 部に熱安定剤 3 部を加え 1 Mrad γ 線照射後、真空乾燥により未反応モノマーを除去し調製した PVDC 試料の熱分解試験結果を TABLE 1 に示す。なお、比較のため塩素含量約 70% の市販の塩素化合物についても測定した。

これによれば、供試安定剤のうちではフェニルグリンジールエーテルと Epic 828 が最も脱塩酸量が少く、市販塩素化合物の場合と同程度となった。カドミウムを含む安定剤は PVDC の分解の促進効果を示した。これは発生した HCl とカドミウムが反応して生成した塩化カ

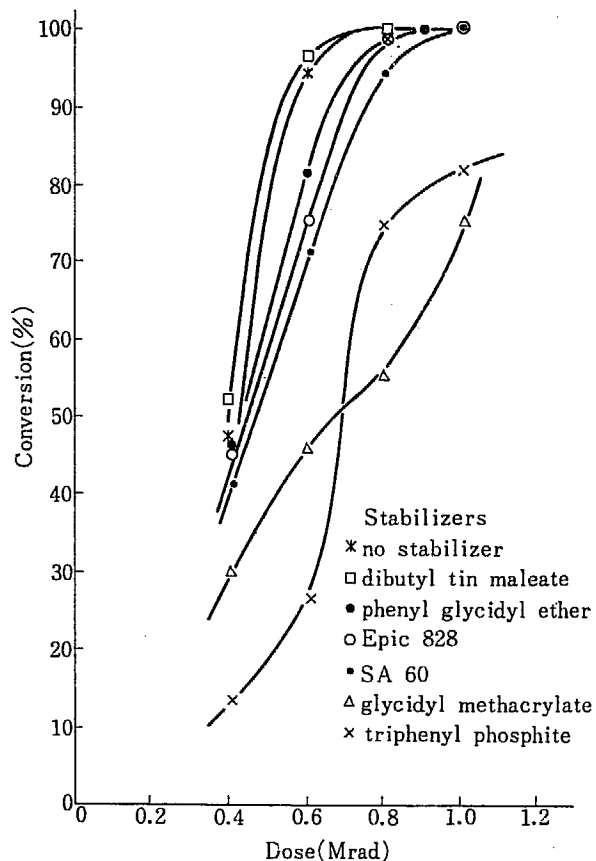


Fig. 3 Gamma ray induced polymerization of VDC with stabilizers.

TABLE 1 Effect of stabilizers on thermal stability of PVDC

Stabilizer	HCl evolved, mg/gr of polymer	
0	2.81	3.07
Epic 828 (Epoxy compound)	0.53	0.59
SA 60 (")	1.46	1.59
C-221 (")	1.52	
2 D (Dibutyl tin maleate)	4.66	
TVS302 (Cd-Sn-Epoxy compound)	5.15	
TVSC-16 (Cd-Epoxy compound)	4.41	
TPP (Tri phenyl phosphite)	2.72	
Cadmium stearate* ¹		
Glycidyl methacrylate	2.12	
Phenyl glycidyl ether	0.47	0.50
Reference		
VDC-VC (80/20) copolymer*		
powder	0.66	0.78
plate	0.31	0.55
ditto (powder), irradiated by 1 Mrad	0.74	
Chlorinated polyethylene**	0.41, 0.50, 0.36	
ditto, irradiated by 1 Mrad	2.63	

* supplied by Kureha Kagaku Co.

** supplied by Sanyo Pulp Co. (Cl content 69%)

*¹ was found not to be compatible with VDC.

ドミウムがさらに脱塩酸反応を加速しているものと推測される。以上の結果からフェニルグリシジールエーテル

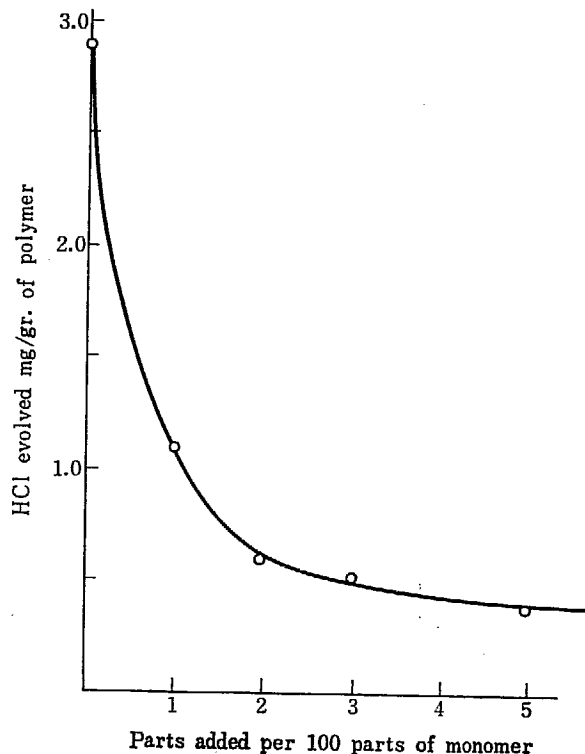


Fig. 4 Effect of addition of phenyl glycidyl ether on stability of PVDC

と Epic 828 が VDC の安定剤としてすぐれているが、後者は VDC との相容性にやや難点があり、結局、これらのなかではフェニルグリシジールエーテルが最もすぐれているということがわかった。

なお、図に見るように塩素化ポリエチレンは照射により安定性が低下するのに反し、VDC-VC 共重合体は照射による安定性低下がほとんどないことは興味深い。

3.1.3 フェニルグリシジールエーテル添加量の PVDC の熱安定性向上効果

以上の実験でフェニルグリシジールエーテルが最も効果的な安定剤であることがわかったので、その必要添加量の検討を行なった。結果を Fig. 4 に示す。VDC 100 部に対し 1 部の添加で脱塩酸量は大きく減少し、2~3 部以上添加しても効果はさほど増大しない。以上の結果から VDC 100 部に対して 3 部程度のフェニルグリシジールエーテル添加により、かなりの熱安定性が得られることがわかった。

3.2 フェニルグリシジールエーテル添加 VDC の木材内 γ 線重合

木材として赤松、ブナ材を用いフェニルグリシジールエーテルを添加した VDC のそれらへの含浸および γ 線重合を行なった。VDC の木材への含浸は脱気 2 時間、含浸 16 時間の条件で行なった。含浸率は赤松の場合 229% (標準偏差 19.6%) ブナの場合 112% (標準偏差 6.2%) に達した。次にこの含浸木材の γ 線 (線量率

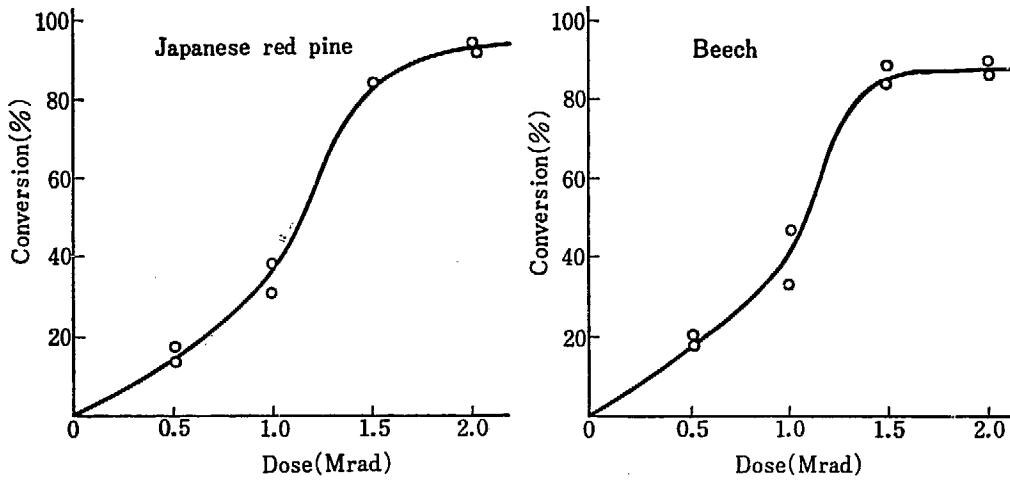


Fig. 5 Gamma ray induced polymerization of VDC in Japanese red pine and Beech.

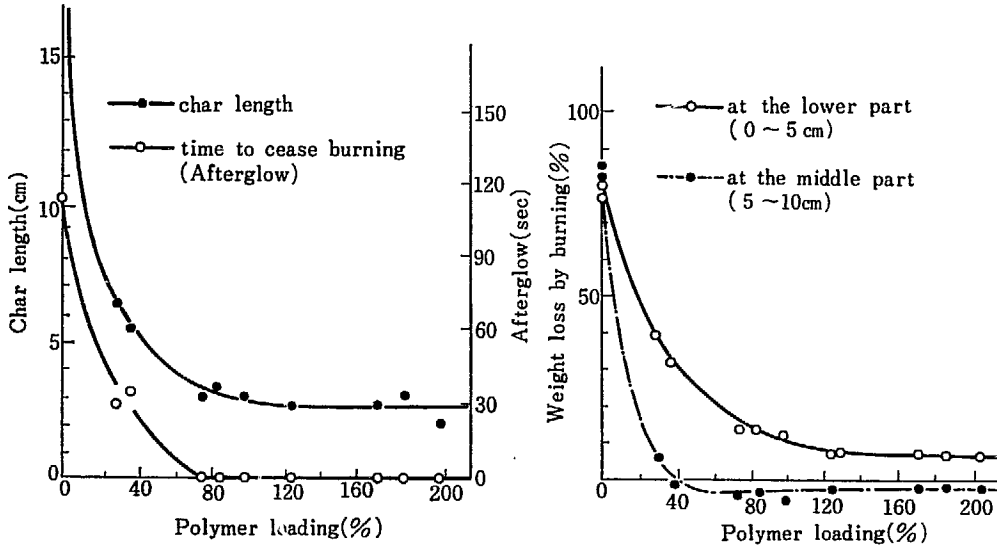


Fig. 6 Burning test of Japanese red pine-PVDC composites.

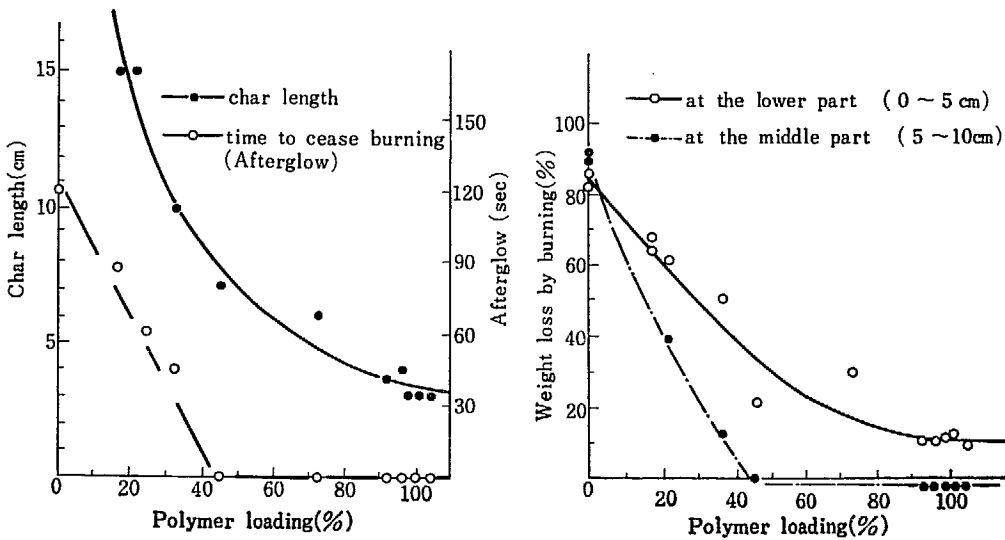


Fig. 7 Burning test of Beech-PVDC composites.

2.2×10^5 R/hr 照射を行なった。その線量-重合率関係を Fig. 5 に示す。これによればこれまでの安定剤を添加しない場合の結果¹⁾⁶⁾とほとんど変わらず、木材内重合で

もバルク重合の場合同様安定剤があまり重合を阻害しないことが確かめられた。

3.3 木材ポリマー複合体の燃焼性

3.3.1 赤松-PVDC 複合体の燃焼性

前章で調製した赤松-PVDC 複合体の燃焼試験結果を Fig. 6 に示す。炭化長に関して云えば、無処理材では試験片が燃えつきるのに対し少量の PVDC 添加で炭化長は大幅に減少する。たとえば、木材に対し PVDC 30% 付加で炭化長は 6 cm, 80% 付加で 3 cm となる。しかし、これ以上ポリマーを充填しても炭化長の減少は期待し得なかった。

残炎時間をみると無処理材ではバーナーの炎を消しても 100 秒以上燃え続けるのに反し、PVDC 充填により、充填量増大につれて残炎時間は短くなる。PVDC が木材に対し 50% 以下では残炎が認められるが、70% 以上では残炎時間が 0 となり優れた自己消火性を示すようになる。下端部分 5 cm および中間部分 5 cm の燃焼による重量減少率をみると、無処理材では 80% 程度であるが PVDC の充填率が増加するとともに大きく減少する。下端部分の重量減少率は PVDC 充填率が 70% で 10% になり、それ以上充填率を増しても変わらない。中間部の重量減少率は充填率 40% で 0 になり、燃焼は下端部のみ起るようになる。

以上の結果から PVDC 充填率が 70~80% で木材に良好な難燃性を与え、それ以上 PVDC 付加率を増して効果のないことがわかった。なお、PVDC 充填率が 100% 以上の WPC はこの燃焼試験後調べてみると亀裂の発生

TABLE 2 Effect of burning temperature upon evolution of smoke C_s from Lauan-PVDC composites

P _{o2}	Temp. Sample	Temp.				
		350°C	400°C	450°C	500°C	550°C
0.1	Lauan	0.064	0.085	0.159	0.174	0.166
	PVC	0.176	0.252	0.274	0.472	0.243
	WPC 1	0.257	0.209	0.232		0.061
	WPC 2	0.239	0.218	0.212	0.173	0.113
	WPC 3	0.162	0.081	0.090	0.042	0.051
	WPC 4	0.174	0.109	0.079	0.044	0.053
0.2	Lauan	0.064	0.149	0.174	0.237	0.064
	PVC	0.125	0.167	0.167	0.200	0.182
	WPC 1		0.038	0.438	0.018	0.028
	WPC 2	0.247	0.029	0.014	0.028	0.021
	WPC 3	0.362	0.078	0.059	0.031	0.016
	WPC 4	0.279	0.079	0.062	0.021	0.011

Note:

No. of specimen	Irradiation dose (Mrad)	Polymer loading %
WPC 1	0.5	36
WPC 2		37
WPC 3	1.4	147
WPC 4		157

することがわかった。

3.3.2 プナー PVDC 複合体の燃焼性

前章で調製したプナー PVDC 複合体の燃焼試験結果を Fig. 7 に示す。

なお、プナ材では赤松材に比して VDC の含浸量が少ないため木材中の PVDC の充填率が低く、この影響を同様に比較し難いが類似の傾向を示している。しかし、プナ材は赤松材と比較していくぶん燃えやすく、PVDC 充填率が 20% で炭化長は 15 cm であるが 100% になると 3 cm まで減少する。また 50% 以上で残炎時間は 0 となり優れた自己消火性を示す。さらに試験片の下端部分の燃焼による重量減少率は PVDC 充填率が 90% で 10% に減少する。これらの実験結果から判断すると赤松材の場合よりも少々多くの PVDC 充填率を要し、

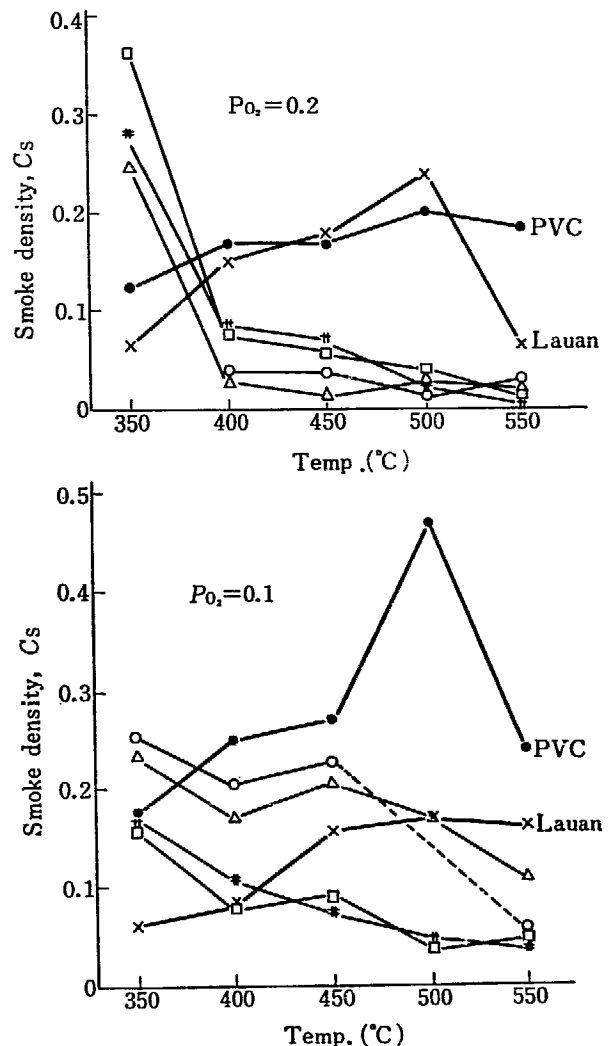


Fig. 8 Effect of burning temperature upon evolution of smoke (Cs) from Lauan-PVDC composites.

note: ● PVC
 × Lauan (non-treated)
 ○ WPC 1
 △ WPC 2
 □ WPC 3
 # WPC 4

90~100% で木材に良好な難燃性を与えることがわかった。またブナ材の場合も充填率が100%で燃焼後のWPCに亀裂の発生を認めた。

3.4 WPC の燃焼による発煙

ラワン-PVDC 複合体について燃焼時の発煙量の検討を行なった。比較のため無処理のラワン材および市販のポリ塩化ビニルについても実験を行なった。

なお、この実験に用いたラワン-PVDC 複合体には安定剤は添加していない。ところで、火災に際して空気中の酸素分圧は低くなるのが考えられるので、雰囲気中の酸素分圧を通常の分圧 ($P_{O_2}=0.2$) と、分圧の低い状態 ($P_{O_2}=0.1$) とで燃焼時の発煙量を比較測定した。結果を TABLE 2, Fig. 8 に示す。

低酸素分圧の場合は無処理ラワン材と WPC 化したものと比較すると、350°~400°C の比較的低温での燃焼時では WPC の方が発煙量が多く、500°C 以上の高温での燃焼時には未処理材の方が多い。WPC では PVDC 充填率が高いと発煙量が少ない。次に高酸素分圧の場合には WPC と未処理材の差はさらに顕著になった。すなわち 350°C では WPC の発煙量が多く、400°C 以上では未処理材の方が多い。WPC にすると大きな差はみられないが、PVDC 充填量の多い方が発煙量もやや多く、低い酸素分圧で燃焼した場合と逆の傾向になっている。

この装置で測定した発煙量と実際の火災発生時の発煙量との相関関係や、発生した煙の成分などは不明な点が多く、明確な結論を出すことができない。しかしながら、比較的低温で燃焼させた場合に WPC の方が発煙量が多いことから、火災の初期に発煙量が多くなることが予想され、難燃性材料として考慮すべき点のあることを示唆している。

4. 結 言

まず、木材-PVDC 複合体の熱安定性不良を改善するための安定剤の添加効果試験を行なった。VDC の γ 線重合におよぼす影響、得られた PVDC の熱安定性につ

いて検討した結果フェニルグリシジルエーテルが供試品中最も優れていること、および添加量は VDC 100 部に対し 3 部が適当であり、それ以上添加しても効果の少ないことがわかった。次に木材として、赤松およびブナ材を用い作製した木材-PVDC 複合体の燃焼試験を行なった。赤松の場合ポリマー充填率 70~80% で炭化長が 1/5、燃焼による重量減少率が 1/8 になり、良好な難燃性を示した。ブナ材の場合はポリマー充填率が 90~100% で赤松の場合と同様な結果を得た。また比較的少量のポリマー付加で自己消火性の WPC が得られることも判明した。

さらにラワン-PVDC 複合体の燃焼時の発煙量について調べた結果、WPC は無処理材にくらべて比較的低温での燃焼時に発煙量が多く、高温での燃焼時には逆に少くなる傾向を得た。

以上の結果をもとにして、われわれはさらにできるかぎり少量のポリマー充填で発煙が少く難燃効果があり、さらに寸法安定性も優れた WPC が得られるよう、木材内での VDC と適当なコモノマーとの放射線重合について実験続行中である。

終りに当り、本実験における燃焼実験に対し有効な助言を下された京都大学木材研究所 石原茂久 および木材の燃焼発煙測定をして頂いた東京理科大学 半田隆の両氏に厚く感謝の意を表します。

References

- 1) BURNETT G. M. *et al.*: *European Polymer J.*, 3, 449 (1967), 4, 83 (1968); *J. Polymer Sci.*, A-1, 6, 951 (1968)
- 2) GOTODA M. *et al.*: Annual Report of Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, No. 2 (JAERI 5022), 125 (1969)
- 3) EICKNER H. W.: Fire-retardant-treated wood. Forest Products Laboratory, Forest Service, U. S. Department of Agriculture, Madison, Wisconsin, 1965. Paper No. 76, page 12
- 4) ARNI P. C. *et al.*: *J. Appl. Chem.*, 14, 221 (1964)
- 5) RAFF R. A. V. *et al.*: *Forest Products J.*, 16 (No. 2), 43 (1966)
- 6) GOTODA M. *et al.*: this report (1970)
- 7) ISHIHARA S. *et al.*: Wood Research (Wood Research Inst. of Kyoto University), No. 42, 13 (1967)
- 8) HANDA T. *et al.*: Bull. of the Fire Prevention Society of Japan, 18 (No. 1), 21 (1968)

17. フタル酸ジアリルプレポリマー・ビニル モノマー混合物の放射線硬化に関する研究

第3報 フタル酸ジアリルプレポリマー・多成分モノマー 混合物の電子線硬化と化粧板への応用 (その2)

横山賢治*・後藤田正夫・児玉 孝*・高野義見*

Radiation Curing of Mixture of Diallylphthalate Prepolymer and Vinyl Monomer

III. Studies on electron beam curing of mixture of diallylphthalate prepolymer and multi component monomers, and its application to decorative laminate for wood veneer (part 2)

Kenji YOKOYAMA*, Masao GOTODA, Takashi KODAMA* and Yoshimi KONO*

In the previous report of this series, the possibility was investigated on the application of the electron beam curing of the coating composition, DApp/VAc/MA/AA/BPO (60/30/10/4/4), designated as "C" composition, to the preparation of decorative laminate on plywood. The performance of this product proved to be excellent and comparable to that of the laminate made from DApp resin by the conventional hot press method.

In contrast to the procedure adopted in the above experiments, the irradiation was performed in open air or in N₂ without resorting to pasting up the surface of the coating composition with plastic film, in the present investigation. This was done to simulate the condition nearer to a practical, high speed continuous process of electron beam curing. However in absence of the plastic covering, foam formations took place. This, together with the retardation of curing due to oxygen inhibition, posed serious problems. To avoid foam formation, the addition of surface active agents was tried and among the additions tested, MODAHURO (Nihon Monsanto Co.) was found to be the most effective in producing bubble free surface which nevertheless caused an uneven, hammertone appearance. It was found that oxygen concentration in the atmosphere during irradiation, should be reduced to less than 5 mole %, if complete curing with a dose of 6 Mrads is to be achieved. With the exception of the performance in a heat cycle test, the decorative laminate for plywood thus prepared was proved to be as excellent as that of a high quality commercial laminate of polyester resin.

Further study is in progress in order to prevent the formation of hammertone uneven surface, above mentioned.

* 大阪曹達(株)
Osaka Soda Co.

1. ま え が き

前報において、フタル酸ジアリルプレポリマーを適当な混合組成モノマーに溶解した樹脂液が効果的な電子線硬化性を有すること、およびこれを用いて試作した化粧板が優れたものであり、熱圧法によるジアリルフタレート化粧板に匹敵する実用性能をもつものであることを見出した。

この実験では紙張り合板への塗装に際し、この樹脂液の粘度が高いことおよび使用したモノマーの沸点が低いことなどのため、単なる塗装では塗膜の脱泡、レベリングが不十分にしか行なえぬため、離型紙を用いて、脱泡、延伸、照射を行なった。

しかし、これでは工業的にいって、高速連続工程に特徴を有する塗装の電子線硬化法の利点がそこなわれる恐れがある。

そこで、本報では離型紙を用いぬ塗装法の検討、および照射硬化の際問題となる空気中の酸素による重合妨害についての研究を試みた。

2. 実験および操作

2.1 樹脂原料

フタル酸ジアリルプレポリマー (DAPp) は大阪ソーダ KK 製の 50% MEK 溶液粘度 (30°C) 90 CP, 平均分子量約 10×10^3 程度のものである。

配合モノマーとして用いたアクリル酸メチル (MA), 酢酸ビニル (VAC), アクリル酸 (AA) はいずれも市販の安定剤の入ったものをそのまま使用した。過酸化ベンゾイル (BPO) も同様に市販品をそのまま使用した。

また、樹脂の塗装適性の向上を目的として TABLE 1 に示すごとき市販界面活性剤の添加をも試みた。

2.2 試料の調製および照射

塗装樹脂液としては前報において好成績を示した、C 組成、すなわち、DAPp-VAC-MA-AA-BPO (60-30-10-4-4) の組成のものを参照し、DAPp と混合モノマー VAC-MA-AA (30-10-4) の溶液を DAPp 40, 50, 60% の 3 種調製し、さらにこの樹脂液 100 部に BPO 4 部添加した。

なお、塗装試験には前記の界面活性剤を添加し、BPO を添加せぬものを使用した。

塗装は、前記樹脂液を空気中で、アプリーター (間隙 10 mil) およびパーコーター (No. 25) により、 80 g/m^2 の化粧紙を貼布した各種大きさの合板上にほどこした。

照射は、バンデグラーフ加速器 (1.5 MeV, $50 \mu\text{A}$) の線量率 0.25 Mrad/sec の電子線により、空气中、または後述する窒素置換容器内で行なった。

なおこのさい前者では、モノマーの蒸発量を一定とするため、通常行なう扇風機による空冷を行なわなかった。

次に、塗膜の硬化程度の判定は、前報¹⁾ 同様、耐溶剤性測定によっておこなった。すなわち、照射硬化した塗膜上にアセトンおよびクロロホルムを含浸せしめた脱脂綿を 15 分間放置し、その後乾燥した布でこすって塗膜の溶剤による溶解膨潤による破損状態を観察する方法をとった。この観察結果から硬化程度を硬化(O)から未硬化(※)にいたる次の 4 段階にランキングした。

- 変化なし
- △ 跡が残る
- × 塗膜にキズが残る
- ※ 地肌が出る

なおこれらの中間段階として、たとえば○と△、△と×の中間のものは○-△、△-×、また塗膜の艶が消失した場合は記号の右下に B (例えば○の場合○_B) を付して表示した。

3. 実験結果と考察

3.1 塗装に際しての発泡の問題

前記 C 組成の樹脂液を、パーコーターまたはアプリーター等の塗装器を用いた紙張り化粧合板上に塗布すると、塗膜の表面および内部に泡を生じ、この泡は単に放置しただけでは消失しない。

この泡の発生原因として考えられるのは、樹脂液自身に内包する泡によるのか、塗装器による塗布時の樹脂液の巻き込み空気により発生するのか、化粧紙繊維内部の空気と樹脂液の置換により発生するのかわかるが、塗装実験観察の結果、この場合の原因は主として最後の理由によるものであると推定される。すなわち、置換してできた泡が化粧紙表面から樹脂液相を通じて浮上し塗膜表面で消失してくれれば良いのであるが、実際には表面近くで破泡せずに残存してしまうためと思われる。

この泡の消失せぬ理由としては、この配合樹脂液の粘度が高く (10 poise, 25°C) 且樹脂液中のモノマーが揮発性に富み短時間に塗膜表面にプレポリマーに富んだ薄膜を生じ泡の浮上を阻止することが考えられる。この対策としては樹脂液組成を変えて、低粘度、低揮発性のものにすることがまず考えられるが、これは塗膜性能との関連

で、一つの研究問題となる。しかし、モノマーの揮発を防ぎ、表面膜のできる前に発泡させようとするには、成膜速度を上げれば良いということになる。

ここで問題になるのは化粧紙への樹脂液の浸透性である。このC組成樹脂液は極性官能基が乏しく、紙繊維に対する親和性(湿潤)が不良で、化粧紙への浸透速度が遅いきらいがある。そのため、樹脂液と化粧紙内空気の置換速度が遅く、紙表面からの泡の発生に時間がかかり、その時にはすでに樹脂液相表面に皮膜ができていることになる。

ところで、実際のモノマーの蒸発量がどれ位になるかを調べたところ、Fig. 1, 2 のごとき結果を得た。Fig. 1 はモノマーと DAPp との組成比を異にした場合の蒸発量の経時変化を求めたものであり、Fig. 2 はそれから換算した残存樹脂液相内のモノマーと DAPp の比率の経時変化を示す。いずれにしても初期蒸発が(とくにモノマー濃度の高い樹脂液において)著しいことがわかり、上述の樹脂液の化粧紙内浸透速度をあげることの重要性が理解できよう。

なお、実際の工業操作ではこのように長時間放置することは考えられないが、蒸発傾向を見るためにこのような長時間にわたる変化を調べたものである。

3.2 界面活性剤添加効果

前項に述べた樹脂液の化粧紙内への浸透、濡れを促進し、化粧紙内空気との置換速度をあげるため、TABLE 1 に示すような湿潤剤等の各種界面活性剤の添加効果の検討を試みた。

実験には前記3種の樹脂液(BPO無添加)100部に対し、各種界面活性剤を0.05, 0.1, 0.3および1.0部添加し、アプリケーション(間隙10mil)およびバーコーター(No. 25)を用いて80 g/m²の化粧紙を貼布した合板(15×30 cm)に塗布し、液の粘度、界面活性剤の種類および添加量、塗装器の種類の影響を比較しつつ、塗布面の状態を観察した。結果として次のことがわかった。

- i プレポリマー50 wt%以上を含む組成物では、添加剤による消泡効果は見られなかった。
- ii プレポリマー40 wt%を含む組成物では、モダフロー0.05部、もしくはアンチフロス102, 1.0部の添加が有効であったが、後者の場合樹脂が白濁した。モダフローを添加した場合は、塗装後泡の無い平滑な表面が得られるが、これを照射に供し硬化せしめた場合表面はハンマートン状の凹凸を生じ凹部の大きさは添加剤量とともに大きくなった。なおモダフローを0.5部以上添加した場合、硬化表面に添加剤の薄膜が観察される。適量は0.05~0.1部程度である。

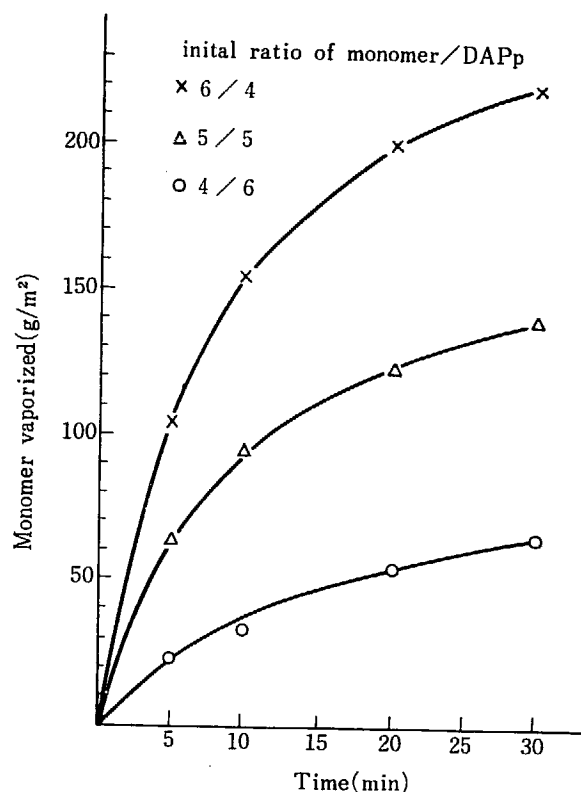


Fig. 1 Vaporization of monomer from monomer/DAPp mixture coating on the decorative paper on plywood.

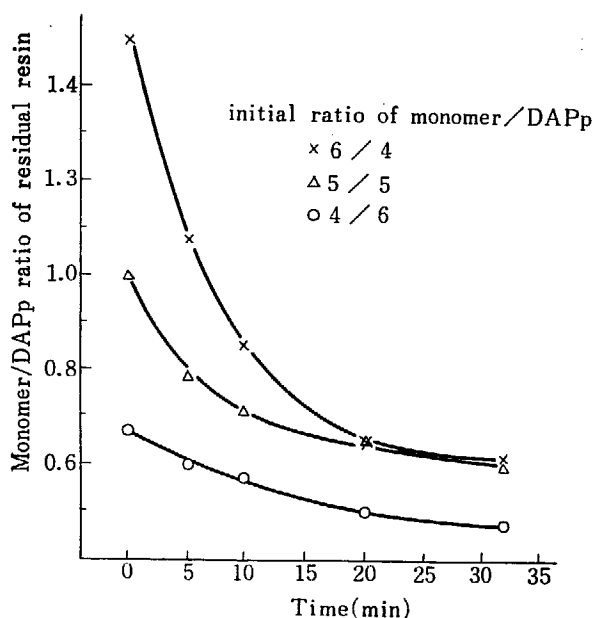


Fig. 2 Change of monomer/DAPp ratio with time, calculated from the amount of vaporization (cf. Fig. 1).

3.3 塗膜の硬化度におよぼすモノマー蒸発の影響

離型紙を用いしないで照射硬化せしめる方法では、モノマーの蒸発は避けられない。そこでそれによる塗膜の組成変化の硬化度に及ぼす影響を調べるため、塗装後任意時間放置し、照射硬化せしめた塗膜の耐溶剤性により硬化度を調べた。

実験は、前記三種組成の樹脂液(BPO添加)を15×15

TABLE 1 Surface active agents

Name	Manufacturer	Remarks on component
ANCHIHUROSU F 102	DAIICHI KOGYŌ	Poly Glycol
F 103	SEI YAKU	"
F 233	"	"
F 244	"	"
EPAN 410	"	Polypropylene Glycol-Polyethylene Glycol Ether
470	"	"
710	"	"
740	"	"
SORUGEN 30	"	Sorbitan Sesqui Oleate
50	"	Sorbitan Mono Stearate
NOIGEN EA 170	"	Polyethylene Glycol-Nonyl Phenyl Ether
EA 140	"	Polyethylene Glycol-Dodecyl Phenyl Ether
EA 130 T	"	Polyethylene Glycol-Nonyl Phenyl Ether
NONION NS 208	NIHONYUSHI	Nonyl Phenyl, Ethylene Oxide Condensation Product
NS 212	"	"
NS 215	"	"
RAPIZORU B-180	"	Sulfo Succinic Acid 2-Ethyl Hexyl Ester
KACHION SA	"	—
MODAHURŌ	NIHON MONSANT	—

TABLE 2 Effect of time after application of coating, upon the solvent-proofness of cured coatings on decorative paper applied plywood

Monomer/ DAPp ratio	Dose (Mrad)	4/6				5/5				6/4			
		Ace- tone*	Chloro- form*	Crack**	Dent**	Ace- tone*	Chloro- form*	Crack**	Dent**	Ace- tone*	Chloro- form*	Crack**	Dent**
2 min	4	×	△	○	×	○	×	○	×	○	×	○	×
	6	○	○	○	×	○	○	○	×	○	○	○	×
	8	○	△-○	○	×	○	○	○	×	○	○	○	×
5 min	4	○	○	○	×	○	○	○	×	△	×	○	×
	6	○	○-△	○	×	○	○	○	×	○	△	○	×
	8	○	○	○	×	○	○	○	×	○	○	○	×
10 min	4	△	×	○	×	△-×	×	○	×	△	△	○	×
	6	△	×	○	×	○	○	○	×	○	○	○	×
	8	×	×	×	×	○	○	○	×	○	○	○	×
30 min	4	△	×	×	×	△	△	○	×	×	×	○	×
	6	○	○	×	×	○	△	○	×	○	○	○	×
	8	○	○	○	×	○	○	○	×	○	○	○	×

* Solvent-proofness, tested 1 day after irradiation

** Defects of coatings, caused by the solvent.

cm の化粧紙貼布合板上にパーコーターにより室温 (16 °C) にて塗装し, それぞれ 4, 6, 8 Mrad 空気中で照射し, 樹脂液中のモノマー量と塗装後のモノマー蒸発による被照射塗膜の硬化度への影響を調べた. 結果を TABLE 2 に示す.

前に Fig. 1, 2 に示した塗装後のモノマー蒸発傾向を参照しつつ, 次のごときことが考察される.

- i 塗膜の耐溶剤性は, 6 ないし 8 Mrad の照射でほぼ確保できる.
- ii いずれの場合にも溶剤の流れたあとに凹部が観察される.
- iii モノマー/DAPp の比率 4/6 の場合, 溶剤が塗膜に

触れたあとにヘアクラックの発生の認められるものがある.

- iv 総体的に見て, 放置時間による耐溶剤性の差異はあまり認められない.

以上の観察より以下のことが分る.

- i モノマー/DAPp の比率を 4/6 から 6/4 まで変えても耐溶剤性に大きな変化は無いが, これはモノマーがかなり蒸発した状態での塗膜表面を試験しているためと考えられる. このことは, 前報に述べているごとく離型紙を用い, モノマーの蒸発をおさえた場合, モノマー分の増加につれてその反応率は低下す

- ることからも類推される。
- ii 溶剤の触れたあとに凹部が見られるのは空気による重合障害による硬化不十分のためであろう。
 - iii ヘアクラックは塗装表面に DAPp に富んだ薄膜を生じているためであろう。
 - iv 放置時間による耐溶剤性の差は見られなかったが、これは照射中の発熱によってモノマーの蒸発が促進され Fig. 2 に示した組成比低下が急速になり、放置時間によらなくなるためと思われる。
 - v 塗装条件から限定されたモノマー/DAPp 比率 (6/4) においても空气中照射においては 6 Mrad で見かけ上、十分に硬化することが分った。

3.4 照射雰囲気中の塗膜硬化におよぼす影響

前項において酸素の重合阻害と思われる現象が観察された。ここではその影響を詳細に調べるべく下記の窒素置換容器中に照射用試料を入れ酸素濃度を種々変えて、コンベアを用い照射硬化せしめ、硬化塗膜の耐溶剤性を比較した。

実験条件

樹脂組成物 DAPp 60 wt% のもの (BPO 添加)
 塗装条件 室温 (15°C) 下, アプリケータによる
 容器 照射面にマイラーフィルムを用いた寸法 5×25×35 cm のアルミ製容器
 酸素濃度 窒素および酸素ポンベより所定割合の混合ガスをつくり、石けん流量計で流速 20 ml/sec に調節し 20 分間通した。容器内の置換時間に対する酸素濃度の変化は質量分析計 (日立 RMU-5 型) で追跡した (Fig. 3), 石けん流量計によるガスの混合が正確であることも同分析計によって確認した。

モノマーの蒸発 容器内のモノマーの蒸発は重量測定によって追跡し Fig. 4 に示した。

耐溶剤試験 照射 1 日後および 10 日後に試験

照射線量 2, 4, 6 Mrad の 3 種

以上の実験諸条件下で、酸素濃度 0 から 20 mole% までの 5 種の雰囲気下において照射硬化せしめた塗膜について耐溶剤試験を実施した。結果は TABLE 3 のごとくである。これから以下のことが観察される。

- i 耐溶剤試験の溶剤による塗膜の凹部発生は酸素 10 mol% 以下ではほぼ観察されない。
- ii 耐溶剤試験時のクラック発生はかなりのバラツキがみられるが照射線量 6 Mrad で、O₂ 濃度 2.5 mole% 以下の条件では全然認められない。また、10 日後の試験ではクラックの発生しない例が多い。
- iii 耐アセトン、クロロホルム試験に合格するには、照射線量 6 Mrad で O₂ 濃度 2.5~5 mole% 以下である

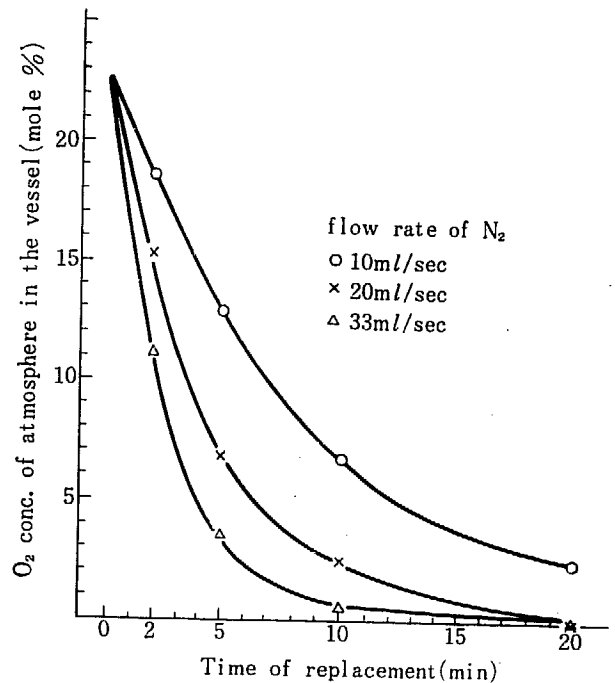


Fig. 3 Change of concentration of O₂ in the irradiation vessel with the time of introduction of N₂.

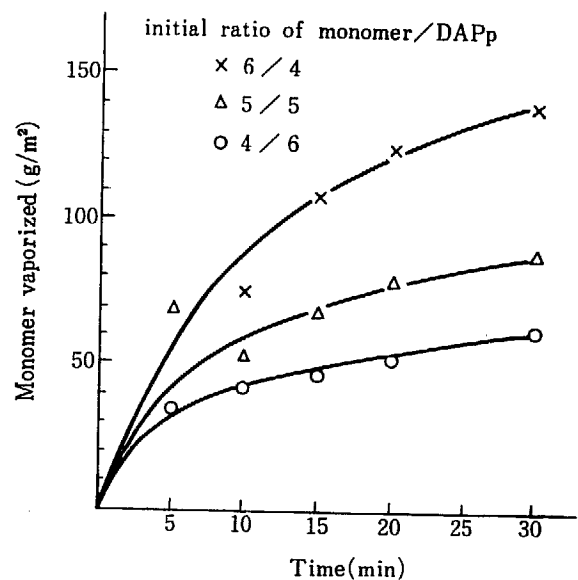


Fig. 4 Vaporization of monomer from monomer/polymer mixture applied on decorative paper on plywood with time of introduction of N₂ in irradiation vessel.

ことが必要である。

以上の観察から次のことが結論できよう。

- i 耐溶剤試験で観察される塗面の凹部発生は明らかに酸素濃度に依存し、O₂ 濃度 10 mole% 以下では認められない。
- ii 照射 1 日後の耐溶剤試験に合格させるには、照射線量 6 Mrad で酸素濃度を 2.5~5 mole% 以下に抑える必要がある。この条件では塗面のクラック発生もほぼ観察されない。ここに見られるヘアクラックは完

TABLE 3 Effect of O₂ conc. in the atmosphere at irradiation upon the solvent-proofness of cured coatings on decorative paper applied plywood

Dose (Mrad)	2				4				6			
	Acetone	Chloro- form	Crack	Dent	Acetone	Chloro- form	Crack	Dent	Acetone	Chloro- form	Crack	Dent
20	×	×	○	×	×	×	○	×	×	#	○	×
	×	×	×	×	×	×	○	×	○	×	○	×
10	×	×	○	×	×	×	×	○	×	#-×	×	○
	△	△	○	○	△	○	○	○	○	○-△	○	○
5	#	×	×	○	△	×	○	○	○-△	△-○	○	○
	×	×	×	○	△	△	×	×	○-△	○-△	×	○
2.5	×	×	×	○	×	×	×	○	○-△	○	○	○
	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○
0	×	×	×	○	×	×	×	○	○	○	○	○
	×	×	×	○	○	×	○	○	○	○	○	○

Figures in the upper line denote test, done 1 day after irradiation and those in the lower line denote one, done 10 days after irradiation.

全硬化していない場合に観察されるようになって、4 Mrad 以下の照射で照射1日後の試験ではクラック発生が認められるが、10日後の試験では認められない。このヘアクラックは塗膜表面のごく薄い層に限られており、モノマーの蒸発によってできた DAPp に富む薄層に由来するものであろう。

3.5 硬化塗膜の性能

以上の諸検討で離型紙を用いず、オープンで塗装照射する方式によって良好な硬化塗膜を得るための条件をまとめると

1. 組成物中の DAPp を 40 wt% とする。
2. モダフローを 0.05~0.5 wt% 程度添加する。
3. 照射雰囲気中の酸素濃度を少くとも 5 mole% 以下に保つ。
4. 照射線量は少くとも 6 Mrad とする。

これらの条件にもとづいて下記の実験条件で化粧板を作製し、諸実用性能について検討した。

樹脂液 DAPp 40% のものにモダフローおよび BPO をそれぞれ樹脂液 100 部に 0.1 および 4 部添加。

塗装法 室温 (15°C) 下、アプリケーションによる

塗布量 110~130 g/m²

照射線量 6 Mrad

照射方法 1.5×21×32 cm の容器内に試料を入れ 20 ml/sec で3分間窒素ガスを通して後、照射する。このさいの酸素濃度は 1 mole% と推定される。

得られた塗膜は前述のごとく、ハンマートン状の凹凸のあるものであるが、JAS 規格に則って実用性能試験を行ない、その結果を TABLE 4 に示した。これより明らかなように、高級ポリエステル化粧板である“プラスパ

TABLE 4 Performance of decorative laminate for plywood, according to Japanese Agricultural standards (JAS)

Item tested		CN ₂ ¹	Cair ²	Plasban ³
Resistance to heat cycle	A	×	×	○
"	B	×	×	○
Water proof	A	×	×	×
"	B	○	○	○
Resistance to heating under humidity		○-△	○-△	○
Marproof		○	○	○
Scratch hardness test	A	×	×	×
"	B	○	○	○
Colour fading		○	○	○
Stain resistance	A	○	○	○
"	B	○	○	○
Chemicals proof against 1% Na ₂ CO ₃		○	○	○
against 5% acetic acid		○	○	○
against paint thinner		○	○	○

note: 1. Electron beam cured under atmosphere containing O₂ less than 1 mole %

2. ditto, under air

3. Commercial polyester resin decorative plywood (by Nichiei Kagaku Co.).

ン”と比較して寒熱くり返し試験を除いては、ほぼ同等の性能を得るに至った。この寒熱くり返し試験に合格せぬことは塗膜表面の薄い層でのクラックによるものと考えられるが、これは表面を研磨することによって除去することが可能である。先に触れたように、塗装後モノマーの蒸発によって塗膜表面に DAPp に富んだ薄層を生ずると考えられるが、このような状態で照射硬化せしめた場合、硬化塗膜の表面と内部で組成に違いのあることは当然であろう。したがって、寒熱くり返し試験に供すると組成の違いによる収縮率の相異から表面にクラックが発生するものと考えられる。

4. 総 括

前報において離型紙を用いて、いわゆる組成、DAP/VAC/MA/AA/BPO (60/30/10/4/4) 樹脂液塗布、電子線照射を行ない、得られる化粧板の実用性能を検討した結果、熱圧法による DAP 化粧板に匹敵する性能が得られることを見出した。しかし、この工業化を考えると離型紙を用いることには種々の不利益、とくに電子線硬化法の特色とする高ラインスピードの利点がそこなわれるおそれがある。

そこで本報では離型紙を用いなくて、上記樹脂液で DAPp 濃度を種々かえたものについて、オープンで塗装、照射を行なうための諸条件の検討を行なった。

まず、この方式で問題となる塗布液相の脱泡を計る目的で、樹脂液の化粧紙への浸透を促進するための界面活性剤の添加効果を調べ、樹脂液中の DAPp 量を減らし、モダフロー（日本モンサント KK 製）を少量添加すると脱泡に有効であるが、照射硬化面にハンマートン状の凹

凸を生ずる欠陥をともなうことがわかった。他方、モノマーの揮発性が高いため塗膜表面の樹脂が DAPp 分が多くなり、塗膜性能として寒熱のくり返しに耐えないという欠点をも生ずることとなった。

また照射時の雰囲気の詳細な検討を行ない、塗膜の硬化度におよぼす酸素濃度の影響を調べ、雰囲気中の酸素濃度を 10 mole% 以下とすれば、酸素による重合妨害は薄らぐがこの樹脂組成で十分な硬化性を得るためには、6 Mrad の照射では照射時の雰囲気中の酸素濃度を少くとも 5 mole% 以下に保つ必要があることを知った。

なお、硬化塗膜の実用性能の高級ポリエステル化粧板試験の結果は、寒熱くり返し試験以外は比較的良好な性能を持つものと判断された。

今後さらに、平滑面が得られるような界面活性剤検索や化粧紙の処理の研究を行なう必要が残されている。

References

- 1) GOTODA M. *et al.*: Annual Report of Osaka Laboratory for Radiation Chemistry No. 2 (JAERI 5022), 111 (1969)

18. フタル酸ジアリルプレポリマー・ビニル モノマー混合物の放射線硬化に関する研究

第4報 フタル酸ジアリルプレポリマー・モノマー
混合物の木材内放射線硬化

後藤田正夫・横山賢治*・豊西重和**

Radiation Curing of Mixture of Diallylphthalate Prepolymer and Vinyl Monomer

IV Studies on radiation (especially electron beam) curing of the mixture,
impregnated in wood, for preparing wood-polymer composites

Masao GOTODA, Kenji YOKOYAMA and Sigekazu TOYONISHI

Radiation curing of diallylphthalate prepolymer/monomer mixture impregnated in woods (birch and beech) is developed for the purpose of preparing wood-polymer composite by electron beam irradiation, and studies as to the homogeneity and hygroscopic properties of the wood-polymer composites in relation to the preparing conditions were carried out. Diallylphthalate prepolymer/acrylonitrile (1/1) mixture, mainly used in this experiment, is easily cured by γ -ray but rather difficultly by electron beam of high dose rate. In the latter case, however, it is nearly completely cured by adding benzoyl peroxide. The ratio of 1 : 1 for this mixture was found to be favorable for the curing of the mixture impregnated in wood.

Homogeneity of wood-polymer composite, i. e. even distribution of the polymer in wood, is attained by the pressure impregnation of the resin mixture.

Experiments on hygroscopic properties of beech-polymer composites, prepared under employment of various mixture of acrylonitrile and methyl acrylate as monomers in the impregnant mixture, show that acrylonitrile is very effective for the improvement of these properties; the dimensional stability of beech is much improved in proportion to the polymer loading.

1. ま え が き

近時、放射線による木材とポリマーの複合化の研究が活発となり多くの研究がみられるが、その多くは木材に

含浸せしめたモノマーの重合によるものである^{1),2)}。放射線重合反応の線量率依存性からいって含浸モノマーの完全転化を計ろうとすれば、放射線源としては γ 線が対象となり、電子線は不適ということになる。しかし、薄板などでは工業的にいって処理速度その他の点で、後者の方が有利であることは明らかである。

ところで近時、電子線により不飽和ポリエステルのスチレン溶液を始めとするオリゴマーのモノマー溶液が硬化し得ることが見出されてきた。

したがって、このような樹脂原料の木材含浸が可能で

* 大阪曹達(株)
Osaka Soda Co.

** 同志社大学工学部
Faculty of Engineering, Doshisha University

あれば、木材・ポリマー複合体(WPC)が電子線照射で得られるはずである。もちろん、硬化樹脂の木材との複合性の良いものである必要はもちろんであろう。MITTINENら³⁾は上記不飽和ポリエステルのスチレン溶液の木材内 γ 線硬化を行ない、木材の表面硬度および耐磨耗性が向上することを認めている。ひるがえってわれわれはフタル酸ジアリルプレポリマー(DAPp)・モノマー混合物が電子線硬化し得ることを見出し、次いで化粧板への応用を試み、良好な性能のものが得られることを見出した⁴⁾。そこでこれに引き続いて、モノマーとして木材成分への親和性が高いと考えられ、かつDAPpの溶解性も良いと思われるアクリロニトリル(AN)に着目し、この溶液の木材内含浸物の電子線硬化による木材・ポリマー複合化の検討を γ 線の場合と対比しつつ試みることにした。もちろん得られるWPCの性能にはDAP樹脂に由来から認められている良好な硬度、耐候性、寸法安定性が寄与するものと期待したことはもちろんである。

2. 実験および操作

2.1 原料

2.1.1 木材

カバおよびブナの辺材で下記の寸法のものを使用した。

Kind and dimension of woods, tested

Kind of wood species	Dimension mm			
	tangential	radial	axial	
Birch	50	1	50	
Beech	A	10	20	80
	B	10	80	20
	C	20	10	80
	D	40	40	6

これらは50°C、1mmHgの減圧乾燥器で3日間乾燥し、絶乾重量および寸法を測定しておき、その後室温に自然放置しておいて使用した。木材の寸法測定には0.01mmまで測定可能なマイクロメーターを使用した。

2.1.2 モノマー、プレポリマーおよび触媒

アクリロニトリル(AN): 市販のANを窒素気流中にて蒸留して使用。

アクリル酸メチル(MA): 市販のMAを同様処理して使用。

フタル酸ジアリルプレポリマー(DAPp): 大阪曹達株

式会社製品。30°Cにおけるメチルエチルケトン50%溶液粘度が100cp。分子量 \overline{M}_n 8950, 重合度 \overline{P}_n 36.4。沃素価58.1のものをそのまま使用。

過酸化ベンゾイル(BPO): 半井化学薬品KK製の純度98.5%のものをそのまま使用。

木材含浸に際しては、上記ビニルモノマーにDAPp(必要に応じてBPOを添加)を充分混合溶解せしめ、透明均一な流動体となったものを使用した。

2.2 実験方法

2.2.1 原料木材の調湿

木材内での樹脂硬化反応、および得られるWPCの吸湿特性に及ぼす原料木材内の水分効果を調べるため、通常の低湿分のもと、高湿分のものとの二種類のものを準備した。

低含水率(納5%)の木材の調湿は絶乾木材を25°C、60%RHの条件下で48時間以上放置し、その含水率が平衡状態に達したものを使用した。

高含水率(約10~50%)の木材の調湿は次に示す含浸装置を用い、含浸槽内に木材を入れ1時間脱気した後蒸留水に17時間浸漬し充分含浸せしめた後、40°C、90%RHの恒温恒湿器中で徐々に乾燥させ、希望の含水率に達せしめる方法によった。

2.2.2 木材への樹脂液の含浸

含浸は従来同様の方法により⁴⁾、約3立のガラス製デシケーターを利用し、その底部にガラス製含浸槽をおく方式により、次のごとく含浸時の圧力をかけて行なった。

常圧含浸: 上記含浸槽内に調湿木材を入れ1mmHg以下の圧力で所定時間脱気した後、真空を保ったままで木材が充分浸るまで樹脂液を加え、さらに窒素を導入し一気圧とし、約17時間浸漬を行なう。

加圧含浸: 上記と同様の方法により、樹脂液に1時間浸漬した後、浸漬槽ごとオートクレーブ中に移し窒素を送入し10気圧の加圧下で約17時間浸漬を行なう。なお樹脂液の事前の脱気は行っていない。

2.2.3 放射線照射硬化

含浸装置から取り出した試片は表面に粘着している余分の樹脂液をガラス棒等で拭い去り、アルミニウムホイールで三重に包み、さらにその重なり目からのモノマーの蒸発を防ぐためセロテープで封をした。これをバンデグラフ加速器(1.5MeV, 100 μ A)電子線(扇風機による風冷下)および2kCi⁶⁰Co γ 線により、それぞれ室温で照射した。なお前者の場合、ブナ材では試料の厚みが大いなので、照射途中反覆裏返すことによって、厚さ方向の照射量の平均化を計った。

次に、木材中硬化反応の比較として樹脂のみの塊状重合実験も試みた。それには樹脂液をガラスアンプル内に脱気封入したものを照射重合せしめる方法によった。脱気はロータリーポンプによる真空下で液体窒素で凍結溶解を3度繰り返し、さらにオイル拡散ポンプ併用により 10^{-4} mmHg 以下の真空下で同様操作を3度繰り返し行なった。照射は上記と同様の方法によった。

照射試料の処理およびモノマー転化率測定：照射後アルミホイルあるいはガラスアンプルをとり除いた後、約5日間 50°C 、 1mmHg で減圧乾燥を行ない、未反応モノマーを除去乾燥し樹脂中のモノマー分のみに着目してモノマー転化率を求めた。

2.2.4 WPC 内のポリマー分布の測定

AおよびC型ブナ材のごとき長方形（長軸方向）試料を用い、WPC 内の生成ポリマーの分布測定を行なったが、それには次のごとく試料 PWC を分割し、そのポリマー充填率を測り、長軸方向の分布を求めることにより行なった。すなわち、試料 WPC の表面に付着したポリマーを取り除いた後、 50°C 、 1mmHg の減圧乾燥器で5日間乾燥し、その重さと容積を測定した後、軸方向に直角に 10mm 間隔に切り取って得た試料 ($10 \times 20 \times 10\text{mm}$) を再び5日間減圧乾燥し、重量と容積を測定し、この細分試料の比重を求め、それより次式により、この細分試料のポリマー充填率 (P.L.) を算出した。

$$\text{P.L.} = \frac{W}{V_0 \cdot d_0} - 1$$

ここで W ：細分 WPC 試料の重さ

V_0 ：同試料の容積

d_0 ：原木材の比重

ここで、 $V_0 \cdot d_0$ はこの細分試料中の木質部の重量として求めたものであるが、WPC 化の際のバルキング効果により木質部は容積増加（したがって比重減少）しているので厳密にはそのものではないが、現在のところ測定不能なのでこのようにして求めた。

2.2.5 木材および WPC の吸湿特性の測定

D型ブナ材を用いた WPC 試料を用い、吸湿特性として吸湿率および吸湿にもとづく寸法変化度の測定を行なったが、それにはこの WPC 試料の表面には付着したポリマー、さらに木材中のポリマー量が均一でない末端部分を切り取り、JIS 規格の寸法安定性測定用の寸法である $30 \times 30 \times 5\text{mm}$ とした WPC 試料を、まず5日間 50°C 、 1mmHg の条件下で減圧乾燥し、絶乾重量と寸法を求めておき、次に 40°C 、 $90\% \text{RH}$ の恒温恒湿器中に20日間放置し、同様、重量と寸法を測定し、先の絶乾状態をもとにして吸湿率および寸法変化率 (DS)⁴⁾ を求め、さらに後者から寸法安定性向上効果として抗収縮率 A. S. E. (Antishrink efficiency) を算出した。

$$\text{DS} = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\%$$

L ： 40°C 、 $90\% \text{RH}$ 下での木材、WPC の寸法

L_0 ：絶乾状態でのそれぞれの寸法

$$\text{A. S. E.} = \frac{\text{DS}_w - \text{DS}_{\text{WPC}}}{\text{DS}_w} \times 100\%$$

DS_w ：原木材の寸法変化率

DS_{WPC} ：その WPC の寸法変化率

3. 実験結果と考察

3.1 DAPp-AN (1/1) 系の γ 線および電子線硬化

木材内含浸状態での硬化実験に先だて、まず樹脂のみの放射線重合硬化を行ない、とくにその線量率依存性を調べた。すなわち DAPp-AN の等量混合物の γ 線 ($1.0 \times 10^5 \text{ rad/hr}$) および電子線 ($0.037, 0.073, 0.183, 0.365 \text{ Mrad/sec}$) 照射によるモノマー転化率から照射線量との関係を探り、Fig. 1, 2のごとき結果を得た。これ

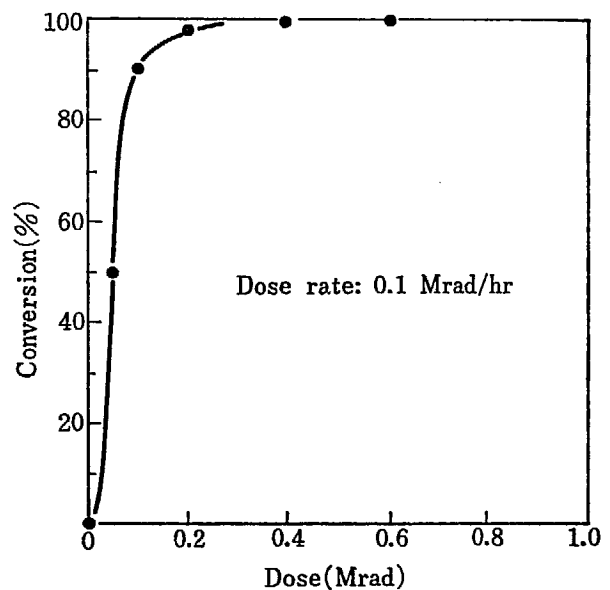


Fig. 1 Gamma ray induced curing of DAPp-AN (1/1) mixture.

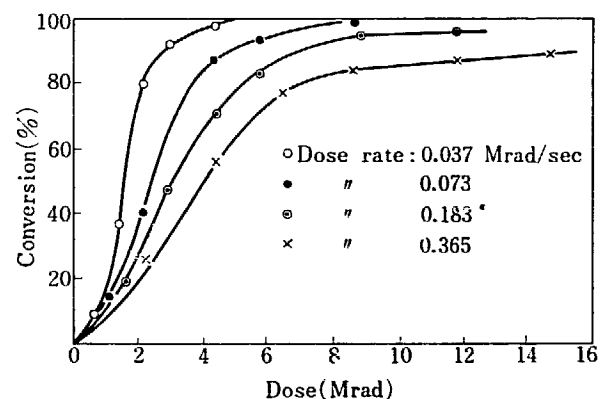


Fig. 2 Electron beam induced curing of DAPp-AN (1/1) mixture.

によれば、 γ 線では 0.4 Mrad 程度の低線量で完全転化する。電子線でも低線量率のうちは完全転化が行なえるが、必要線量は大きく、かつ線量率増大とともに完全転化が達せられなくなる。

3.2 DAPp・AN 系のカバ材内、電子線硬化

以上の実験結果を参照し、次にカバ薄板に含浸せしめた場合の電子線硬化の検討をプレポリマーの比率および触媒 BPO 添加効果の面から行なった。

3.2.1 DAPp・AN 系のカバ材への含浸

DAPp・AN 樹脂液の組成比率三種のものについて、真空脱気 30 分後浸漬 2 時間の条件で前述の常圧含浸を行ない、含浸率の測定を行なった結果は、比較的良好な含浸成績を得た (測定試料 10~8 ケ)。ここで表中の無触媒樹脂液 A, B, C はその順序に DAPp の比率が大となり粘度が高くなるため、含浸率が低下すると予想されるに反し、測定値では C が大となっている。これは高粘度液による木材表面への付着が多くなるためと考えられる。また触媒含有樹脂液に対しても同様のことが考えられ、これらの点から (硬化線量の面からは DAPp の多い方が望ましいが、) DAPp と AN モノマーの比率は 1:1 が限度と考えられる。

なお、木材内水分は A は浸漬時の真空脱気前の値を示し、B は脱気により減少した推定値を示す。これはあらかじめ脱気時間と含水率変化の関係を測定しておき (Fig. 3) それらから計算した値である。

3.2.2 DAPp・AN 系のカバ材内の電子線硬化

前節において含浸率を求めた含浸試料を用い、電子線 (線量率 0.48 Mrad/sec) 硬化を試み、Fig. 4, 5, 6 のご

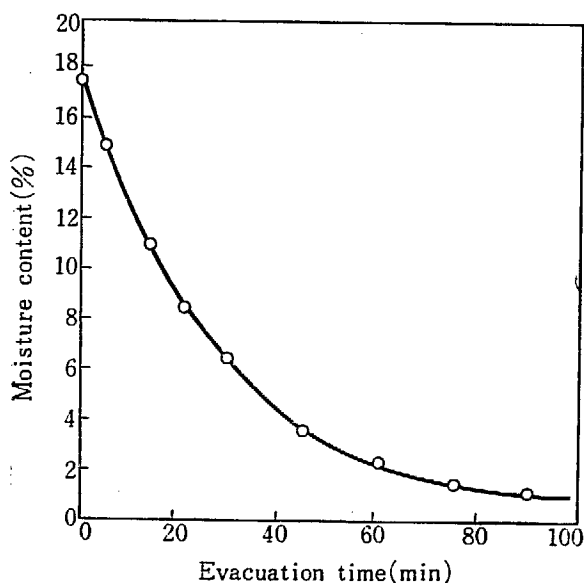


Fig. 3 Effect of evacuation time (at 1 mmHg) upon moisture content in birch (50×1×50 mm).

とき結果を得た。DAPp と AN の比率の影響を調べた Fig. 4 の結果によれば、AN が 50% 以下では転化率が著しく低い、それ以上となると良好で 10 Mrad では 100% 近くなる。DAPp・AN (1/1) の系では先の Fig. 2 の塊状重合硬化の結果と対比してみると、使用線量率がさらに高く、転化率がより低いはずであるのに高くなっているのは興味がある。カバ材内で硬化反応が促進されるものと考えられる。

次に BPO 添加効果を調べた Fig. 5 の結果によれば、BPO 1% 程度の添加により硬化線量が低下 (約 6 Mrad) し、かつ、100% 近くの転化率が得られることがわかった。さらに BPO を 1% 添加し、かつ AN の比率を変えた樹脂系の Fig. 6 の結果を見ると、Fig. 4 の無触媒系と対比してみても AN 含量の多い場合には、初期硬化速度の増大と著大な硬化促進効果とがみられる。

以上の結果から、DAPp・AN 系では AN の比率が大きいと完全転化が難かしいが、50% 以下とし、かつ BPO を添加することにより、比較的小線量で完全硬化し得ることがわかった。

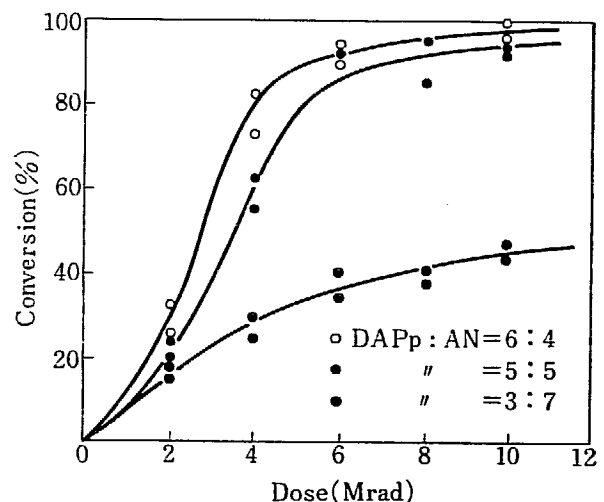


Fig. 4 Electron beam induced curing of DAPp・AN mixture in birch (50×1×50 mm).

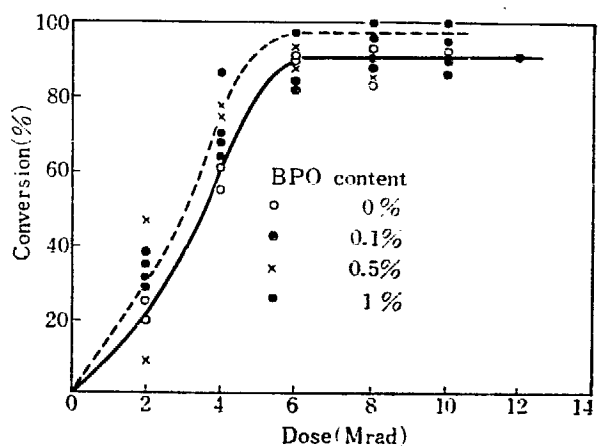


Fig. 5 Electron beam induced curing of DAPp・AN・BPO mixture in birch (50×1×50 mm). Dose rate: 0.48 Mrad/sec.

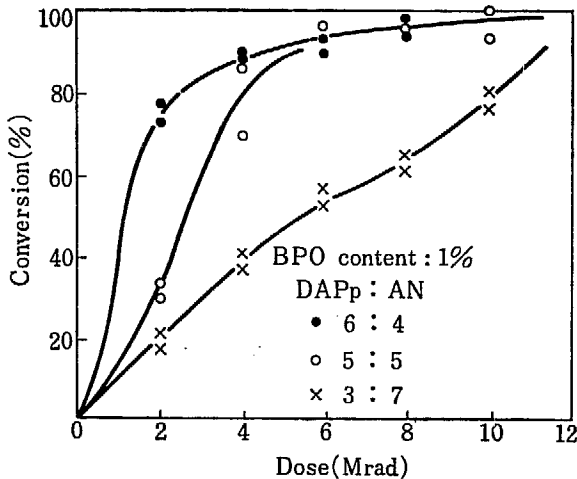


Fig. 6 Electron beam induced curing of DAPp·AN·BPO (BPO content: 1 wt. %) mixtures in birch (50×1×50 mm).
Dose rate: 0.48 Mrad/sec.

3.3 DAPp·AN(1/1) 系のブナ材内放射線硬化

以上, DAPp·AN系樹脂液の薄板カバ材内電子線重合の検討を行なったが, 次の厚さの大きいA, B, C型ブナ材による含浸と硬化, 木材内の生成ポリマー分布などの検討を電子線および γ 線を用い行なった。

3.3.1 DAPp·AN(1/1) 系のブナ材への含浸

まず脱気時間一定(1時間)とし, 浸漬時間(常圧法)の影響をAおよびC型試料について原木材の比重との関連で調べたところ Fig. 7 のごとくになった。

これによれば, 常圧法では浸漬時間を大としても含浸量の増大は望めぬこと, および含浸量に再現性が乏しい(むらが多い)ことがわかった。なお, 原木材の比重の大きい方が含浸量が多い傾向が見えるのは興味深い。

そこで加圧法による含浸を試みA型試料を用い, 真空脱気1時間, 窒素10気圧下の浸漬17時間の条件で含浸を行ない, 前同様, 原木材の比重との関連で求めたところ, Fig. 8 のごとき結果を得た。これによれば, 常圧法に比して含浸量は著しく大となるとともに, 再現性も良好となる。また, 空隙率の高い比重小の木材ほど含浸率が高くなるという常識的な傾向を示すようになる。常圧

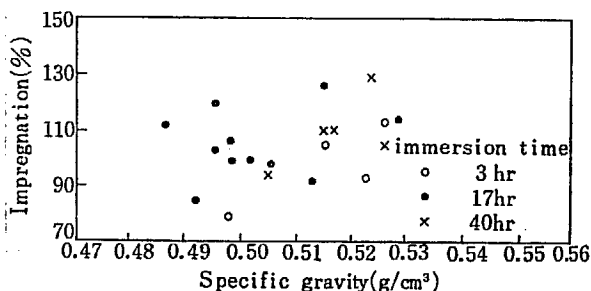


Fig. 7 Effect of specific gravity of wood upon the impregnation of DAPp·AN mixture in beech (size A, C).

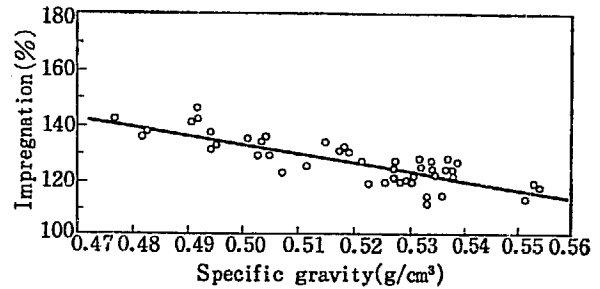


Fig. 8 Effect of specific gravity of wood upon the impregnation of DAPp·AN(1/1) mixture in beech (size A).

Impregnation: Evacuation for 1 hr at 1 mmHg
Immersion for 17 hrs under 10 atm.
N₂ gas.

法で逆の傾向が示され, かつばらつきが多いのは, 木材内部での樹脂液による濡れが影響する。すなわち, 比重の大きい内部表面の大きい木材の方が含浸し易いためとも考えられる。これは樹脂による木質部の膨潤とも関連して興味のある問題であるが, 粘度の影響も大きいと考えられる。未だ実験不十分であり, 今後の研究に待つ必要がある。

3.3.2 DAPp·AN(1/1) 系のブナ材内放射線硬化

前節の加圧法で得られた樹脂含浸ブナ材(A型)を γ 線および電子線で照射し, 硬化反応を調べた。なお線量はそれぞれ 2.0×10 rad/hr および 0.48, 0.24, 0.096 Mrad/sec であった。電子線照射の場合を Fig. 9 に示すが, これによれば塊状硬化重合 (Fig. 2) およびブナ材内硬化重合 (Fig. 4) に比して硬化速度が遅いという結果となった。この原因として考えられるのは試料厚みが大きいため電子線透過力不足が考えられる。そこで中井⁶⁾により求められた 1.5 MeV 電子線の照射厚みとエネルギー散逸関係から, 平均吸収エネルギーを算出したところ, カバ試料のごとき薄板の場合の 0.42 程度に過ぎぬことがわかった。

そこでこの線量補正を行なった場合と, γ 線の場合との結果を Fig. 10, 11 に併記した。これによれば木材内硬化はカバ, ブナの樹種によらず類似の傾向を示してい

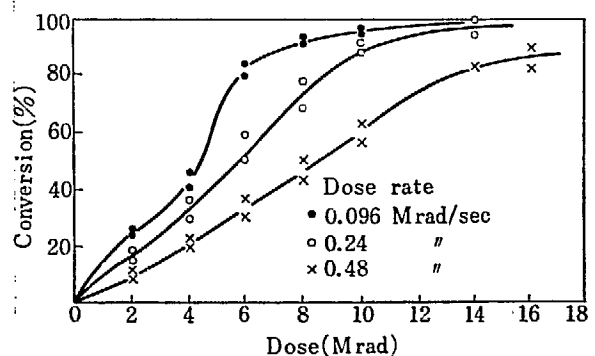


Fig. 9 Electron beam induced curing of DAPp·AN(1/1) mixture in beech (size A).
Immersion: 17 hr under 10 atm. N₂ gas.

る。また、Fig. 10 に見るごとく、 γ 線硬化の場合、塊状硬化重合に比して木材内の方が遅いが、これは一つには後者の方が脱気操作の関係で残存酸素が多いためと考えられる。

上記の理由から今回実験の電子線照射による WPC は転化率が低い場合は、照射方向にポリマー分布を有し表面に比して内部が少いだけでなく、成分的にも AN 分が少いという不均一なものとなると考えられる。もちろん照射に直角方向（たとえば試料の軸方向）ではこの影響はないと考えられる。

3.3.3 ブナ・P(DAPp・AN) 複合体内のポリマー分布

WPC 内のポリマー分布が最も問題となるのは、長軸方向であるので、長軸方向に長いブナ材の WPC につい

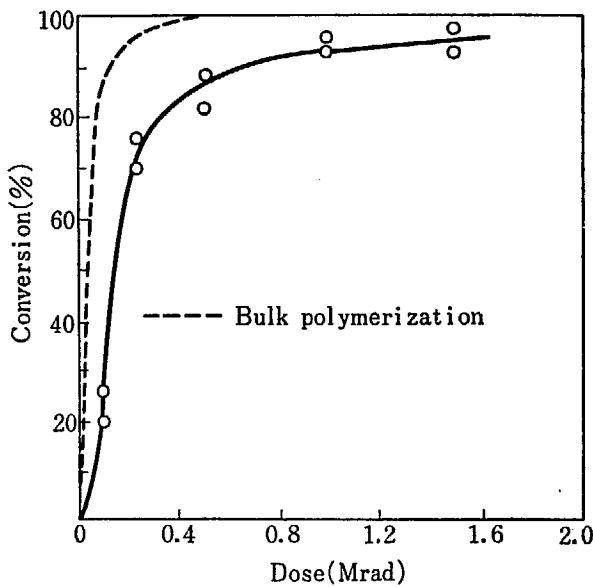


Fig. 10 Gamma ray induced curing of DAPp·AN (1/1) mixture in beech (size A).
Dose rate: 2.0×10^5 rad/hr.

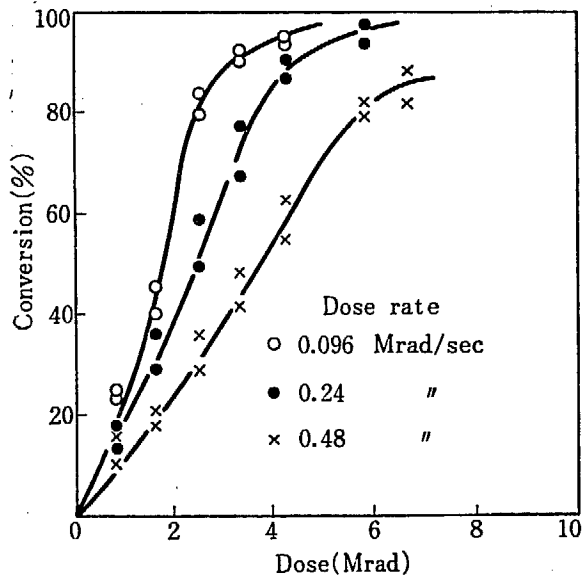


Fig. 11 Electron beam induced curing of DAPp·AN (1/1) mixture in beech (size A).

てそのポリマー分布に及ぼす含浸状態および線量率効果の検討を行なった。

ポリマー分布を 2.2.4 で述べたように WPC を細分してその比重測定で行なおうとすると、原料木材自身の比重分布がまず問題となる。そこで A, B, C 型のブナ材について、長さ方向の比重分布を調べたところ、Fig. 12 のごとく軸方向が長い A, C 型では均一であるが、半径方向に長い B 型のは当然のことながら不良の結果を得た。

以下、A, B, C 型ブナ材を用い、各種条件で調製した WPC について、それ等条件のポリマー分布への影響を調べた。結果は TABLE 1 に総括した。そのうち前述の理由により A および C 型のものについては長軸方向の分布を Fig. 13 に示した。ここで図表中の実験はすべて含浸前の真空脱気を 1 時間とし、a, b は含浸時間を 3 時間として、後者は樹脂液中に BPO を添加、前者はしないものであり、c, d は BPO を添加せず含浸時間を同一の 17 時間として、照射線量率をかえたものであり、c は同様 BPO を添加せず、含浸時間を長くして 40 時間とし、照射線量率は、a ~ c と同一としたものである。表に見るよにどの試料もその中の樹脂が完全転化したものではないので比較は困難ではあるが、図からわかるように全般的にいて、ポリマーが長軸方向の中心部に

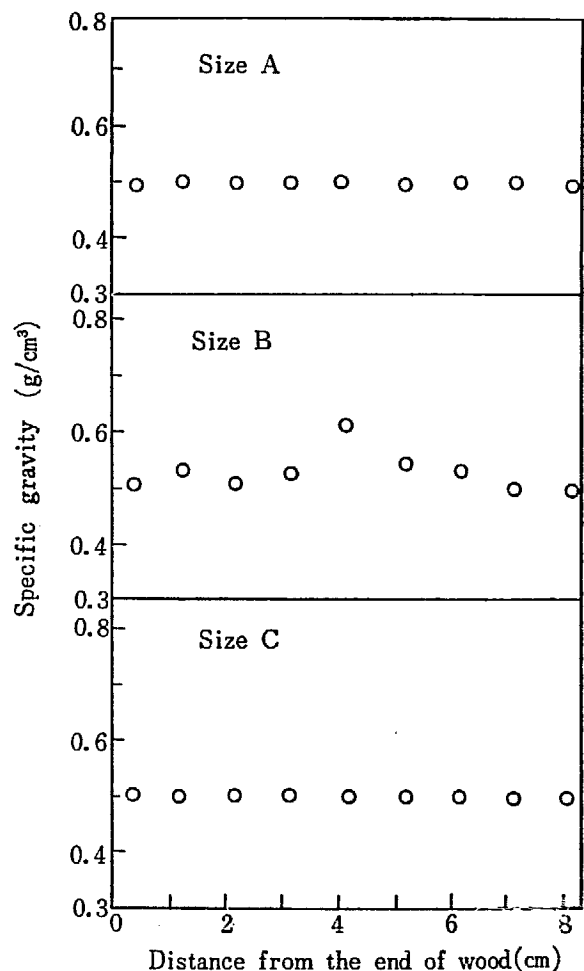


Fig. 12 Specific gravity of beech (size A, B, C).

TABLE 1 Impregnation of DAPp-AN mixture in Birch (50×1×50 mm)
Evacuation time (at 1 mmHg): 30 min, Immersion time: 2 hr

Sample No.	Number of specimens	DAPp : AN : BPO	Viscosity at 25°C, stokes	Moisture content		Mixture impregnated % ³⁾	Standard deviation %
				A ¹⁾ %	B ²⁾ %		
A	10	30 : 70 : 0	0.10	6.5	2.4	116.4	14.2
B	10	50 : 50 : 0	1.35	6.0	2.2	109.5	8.9
C	8	60 : 40 : 0	3.78	6.1	2.3	123.0	6.6
D	10	50 : 50 : 0.1		6.3	2.3	112.4	13.1
E	10	50 : 50 : 0.5		6.8	2.4	107.9	13.6
F	10	50 : 50 : 1.0		7.7	2.8	109.1	10.5
G	10	30 : 70 : 1.0		8.9	3.1	97.2	6.1
H	8	60 : 40 : 1.0		5.9	2.1	132.7	12.7

- 1) Moisture content in wood before evacuation
- 2) Moisture content in wood after evacuation for 30 min under vacuum (ca. 1 mmHg).
- 3) $A/W_0 \times 100$
A: Weight of mixture impregnated in wood.
W₀: Original weight of wood (completely dried)

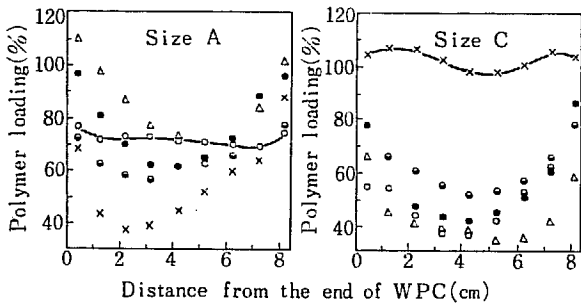


Fig. 13 Effect of the impregnating condition and dose rate upon polymer loading of Beech-P(DAPp-AN) composites (size A and C), prepared by electron beam curing.

Impregnation :	a	b	c	d	e
Evacuation time, hr :	1	1	1	1	1
Immersion time, hr :	3	3	17	17	40
Dose rate, Mrad/sec :	0.48	0.48	0.48	0.024	0.48
BPO wt. % :	0	1	0	0	0

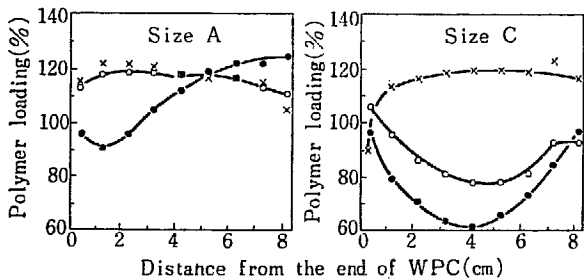


Fig. 14 Effect of the impregnating condition upon polymer loading of Beech-P(DAPp-AN) composites (size A and C), prepared by gamma ray curing.

Impregnation :	f	g	h
Evacuation time, hr :	1	1	1
Immersion time, hr :	17	40	17
N ₂ gas press., atm. :	1	1	10
Dose rate :	2.0×10^5 rad/hr		

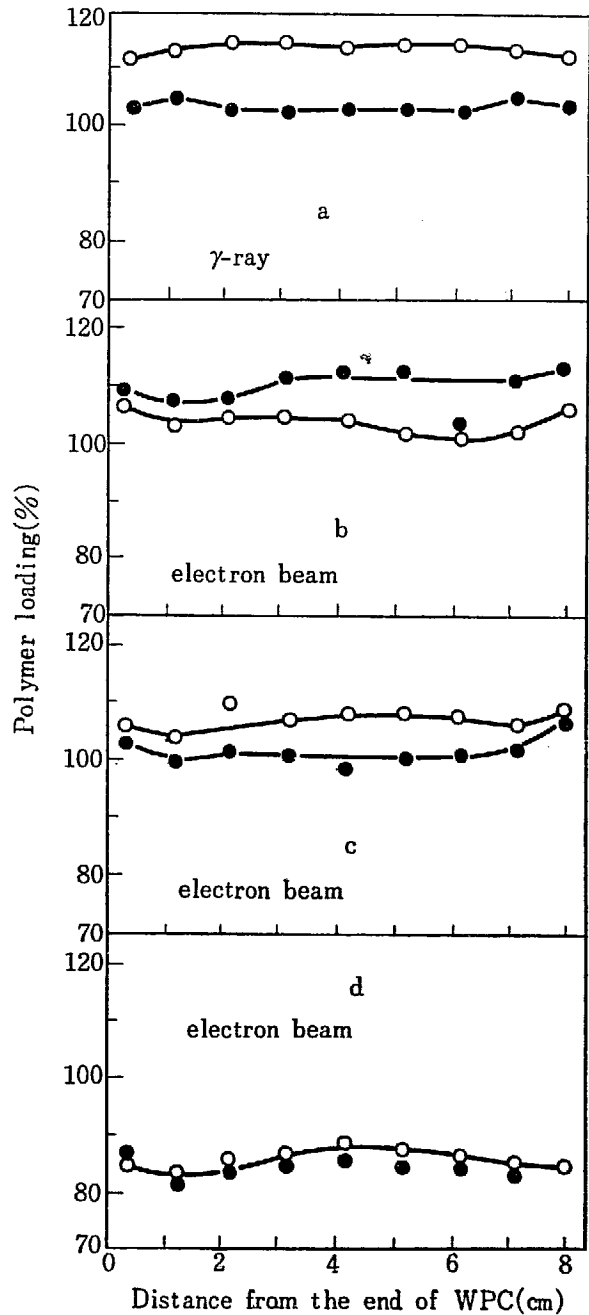


Fig. 15 Effect of dose rate upon polymer loading of Beech-P(DAPp-AN) composites (size A), prepared by gamma ray and electron beam curing.
Impregnation: Evacuation for 1 hr
Immersion for 17 hr under 10 atm N₂ gas.

少く、長軸方向の両端に多い傾向を示している。なお、比較的分布の均一なものとして、A型 a、C型 d があげられるが、表中のポリマー分の標準偏差からいって樹脂液の含浸量の多いものが、均一な傾向を示すようである。そこで高線量率の場合の発熱をさけて、 γ 線照射による実験を、含浸量との関連で行なってみた。結果は TABLE 2 および Fig. 14 のごとくであり、同様加圧による含浸量の多い場合がポリマーの木材内分布が均一な傾向を示した。

最後に、加圧含浸した場合について、照射時の線量率効果を再度確かめてみた。A型 プナ材を用い、1時間脱気、10気圧下17時間浸漬を行なったものを ^{60}Co γ 線および電子線を用い各種線量率で照射を行なった結果は TABLE 3 および Fig. 15 のごとくであり、線量率に無関係に長軸方向に比較的均一なポリマー分布のが得られた。

以上、含浸率が多い場合比較的均一な WPC が得られるが、これは樹脂液の含浸が均一なためか、あるいは木材内の空隙が少く、また残存酸素が少くなるため反応初

TABLE 2 Preparation of Beech-P (DAPp-AN) Composites by electron beam curing and the polymer loading (size A, B and C)

Evacuation time (at 1 mmHg): 1 hr

Sample No.	Moisture content in wood %	Immersion time hr	Mixture impregnated %	Irradiation		Conversion %	Specific gravity		Polymer loading in WPC X, %	Average polymer loading in WPC		Plots in Fig. 13
				Dose rate Mrad/sec	Total dose Mrad		wood g/cm ³	WPC g/cm ³		\bar{X} , %	σ , %	
A-1	2.8		112.5			94.6	0.526	0.905	109.5	72.0	2.3	a
B-1	2.9	3	92.1	0.48	12	98.1	0.523	0.836	91.7	59.8	9.1	
C-1	2.8		78.0			96.0	0.498	0.752	76.4	51.1	13.1	
A-2*	4.4		98.0			100	0.498	0.878	98.0	76.3	13.9	b
B-2*	4.6	3	97.6	0.48	6	97.6	0.505	0.869	92.0	72.1	7.1	
C-2*	4.6		83.5			92.3	0.492	0.771	80.3	56.7	15.6	
A-3	7.8		103.9			77.9	0.515	0.851	92.4	65.2	6.5	c
B-3	6.4	17	118.5	0.48	10	69.7	0.495	0.870	100.6	73.7	5.7	
C-3	7.4		91.2			91.5	0.513	0.837	91.5	63.2	9.8	
A-4	7.9		98.6			100	0.501	0.932	98.6	85.9	14.6	d
B-4	6.3	17	110.8	0.024	10	100	0.486	0.985	110.8	102.6	17.3	
C-4	7.4		113.3			100	0.528	1.069	113.3	102.3	3.6	
A-5	1.1		93.5			74.3	0.504	0.780	81.5	54.7	16.0	e
B-5	1.4	40	109.5	0.48	10	65.6	0.516	0.850	90.6	65.8	5.3	
C-5	1.1		73.2			82.3	0.535	0.773	66.8	43.9	10.8	

1) $X = A/W_0 \times 100$ A: weight of polymer loaded W_0 : original weight of wood (completely dried)

2) $\bar{X} = (W/V_0 \cdot d_0 - 1) \times 100$ W: weight of WPC V_0 : volume of wood d_0 : specific gravity of wood

3) standard deviation of \bar{X}

* 1 wt% BPO was added in the mixture.

TABLE 3 Preparation of Beech-P (DAPp-AN) Composites by γ -ray curing and the polymer loading (size A, B and C)

Evacuation time (at 1 mmHg): 1 hr, Dose rate: 2.0×10^5 rad/hr, Total dose: 1.2 Mrad

Sample No.	Moisture content in wood %	Immersion		Mixture impregnated %	Conversion %	Specific gravity		Polymer loading in WPC X, %	Average in WPC \bar{X} , %	Polymer loading, %	Plots in Fig. 14
		Time hr	Pressure atm.			wood g/cm ³	WPC g/cm ³				
A-6	4.4			125.6	100	0.515	1.120	125.6	117.6	4.5	f
B-6	5.5	17	1	105.7	95.0	0.498	0.947	103.1	90.3	13.3	
C-6	6.4			101.5	100	0.495	0.930	101.5	87.7	9.6	
A-7	6.0			134.5	91.8	0.510	1.107	128.9	117.0	5.4	h
B-7	5.4	17	10	123.9	93.5	0.501	1.103	120.0	105.6	13.4	
C-7	6.1			132.7	92.1	0.509	1.096	127.5	115.3	10.1	
A-8	1.0			135.4	89.3	0.470	0.985	128.2	109.8	13.1	g
B-8	1.4	40	1	109.3	91.7	0.515	0.953	104.8	85.0	13.8	
C-8	1.1			103.8	93.2	0.526	0.928	100.3	76.6	13.6	

Note: X, \bar{X} and σ are the same as in TABLE 2.

期の粘度上昇が早く照射中の樹脂液の移動がむずかしくなるためか、いづれにしても原因は未だ不明である。

3.4 放射線硬化によるブナ・P(DAPp・AN) 複合体の吸湿特性

3.4.1 ブナ材の吸湿特性

はじめに、D型ブナ原材の吸湿特性を8枚の試料について測定し、異常と思われる二枚の値を捨て、比重との関係を求めたところ、Fig. 16のごとき値を得た。すなわち、わずかではあるが比重大となるとともに吸湿性が増大し、吸湿に伴う寸法増加もまた増大する傾向を示す。Fig. 7に認められた同一傾向であるが、著しいものではない。以下比重によってこの程度の変動のあることを考慮に入れて改質効果を検討することとした。

3.4.2 電子線硬化によるブナ・P(DAPp・AN) 複合体の吸湿特性

DAPp・AN(1/1)の樹脂液を真空脱気1時間、浸漬17時間の条件でD型ブナ材に含浸せしめ、線量率0.48 Mrad/secの電子線2~12 Mradの照射により調製したWPCの吸湿特性の向上効果をFig. 17に示す。

これによれば木材内のポリマー含量の増大とともに、吸湿性は低下し、これにつれASEも増大し、吸湿特性は大幅に改善されている。しかし、転化率が100%近い高ポリマー含量のものになると、かえって吸湿特性は低下する傾向を示す。これは高線量照射による木材の劣化を伴うためと考えられる。

3.4.3 ブナ・P(DAPp・AN) 複合体の吸湿特性に及ぼす木材内水分および線質の影響

原材の含水率を0.5~50%程度の範囲で変化させておき、これに常圧法(脱気1時間、浸漬16.5時間)によりDAPp・AN(1/1)樹脂液を含浸せしめ、電子線およびγ線照射(前者は線量率0.48 Mrad/sec、全線量14 Mrad、後者は線量率 1.65×10^5 rad/hr、全線量1.4 Mrad)によりWPCの調製を行ない、ポリマー生成量と吸湿特性変化を調べた。結果はTABLE 4, 5に総括したごとくである。表中の含水率には、樹脂液含浸のための真空脱気前の水分と後の水分とを併記した。後者はFig. 18に示した。別途行なった木材試料(D型ブナ)の真空脱気による水分低下の実験から推算したものである。なお、同図にみるように、含水による寸法増大はこのような乾燥法では復元せず、無水分近くまでの脱気操作によっても、わずかながら木質部の膨潤による構造変化を示している。先に塩化ビニリデンの木材内放射線重合のさい、少量の水分の存在が得られるWPCの寸法安定化に寄与することを見出したが⁵⁾、このようなことが作用しているように思われる。

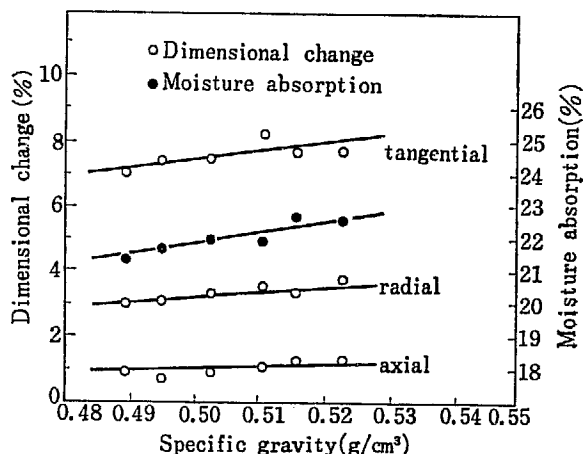
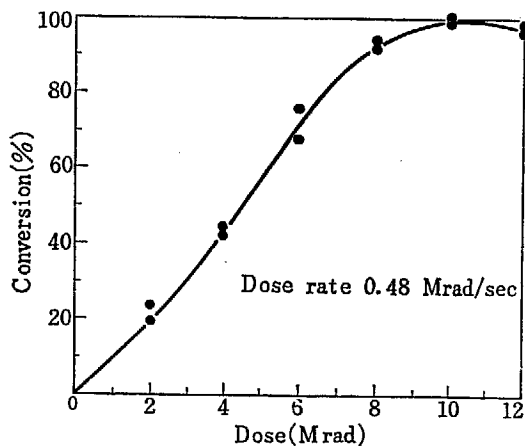
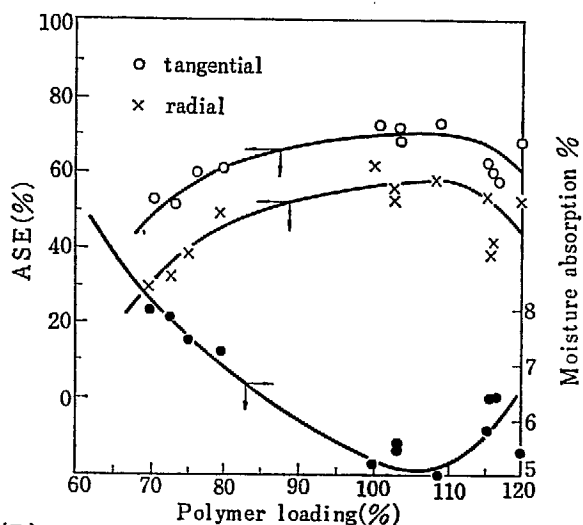


Fig. 16 Effect of specific gravity of wood upon the hygroscopic properties of beech (size D) at 40°C, 90% RH.



(A) Electron beam curing of DAPp·AN(1/1) mixture in beech.



(B) Hygroscopic properties of Beech-P(DAPp·AN) composites.

Fig. 17 Preparation and hygroscopic properties of Beech-P(DAPp·AN) composites.

さて、以上の結果をもとにして表題の考察を行なうと、γ線照射による場合はFig. 19に示すごとく、木材中の水分による場合はFig. 19に示すごとく、木材中の水分による樹脂含浸量には大差がないが、モノマー転化

TABLE 4 Preparation of Beech·P (DAPp·AN) Composites by γ -ray and electron beam curing and the polymer loading (size A)
Evacuation time (at 1 mmHg): 1 hr, Immersion time: 17 hr under 10 atm. N₂ gas

Sample No.	Moisture content in wood %	Mixture impregnated %	Irradiation			Conversion %	Specific gravity		Polymer loading in WPC X, %	Average loading \bar{X} , %	Polymer in WPC, %	Plots in Fig. 15
			Irradiation source	Dose rate	Dose Mrad		wood g/cm ³	WPC g/cm ³				
A-9 10	6.2	118.7	γ -ray	2.0×10^5 rad/hr	1.5	97.2	0.523	1.066	117.0	103.9	1.1	a
	5.8	123.7				93.5	0.534	1.113	119.6	113.7	1.3	
11 12	4.8	130.6	electron beam	0.096 Mrad/ sec	10	94.6	0.519	1.067	127.1	101.9	2.8	b
	5.0	133.2				94.7	0.515	1.072	129.7	107.4	1.7	
13 14	5.7	136.6		0.24 Mrad/ sec	14	98.6	0.494	1.058	135.7	110.2	3.2	c
	5.6	121.8				93.9	0.519	1.045	127.8	104.1	1.9	
15 16	4.9	117.8	0.48 Mrad/ sec	16	88.9	0.554	1.029	111.3	83.9	1.4	d	
	4.9	127.4			81.0	0.532	0.995	115.3	85.3	2.0		

TABLE 5 Effect of moisture in wood upon the hygroscopic properties of Beech·P (DAPp·AN) composites (size D) prepared by electron beam curing.

Dose rate: 0.48 Mrad/sec, Total dose: 9.75 Mrad

Sample No.	Number of specimen	Moisture content in wood		Conversion		Polymer loading		Moisture absorption		Dimensional stability							
		a, %	b, %	%	S, %	%	S, %	%	S, % ³⁾	tangential		radial		axial			
		swelling ^{d)} % S, %		ASE ^{e)} %		swelling ^{d)} % S, %		ASE ^{e)} %		swelling ^{d)} % S, %		ASE ^{e)} %					
B-1	4	0.5	0.5	61.1	6.2	101.9	4.2	9.5	0.7	4.3	0.5	42.7	2.0	0.2	41.2	0.1	0.1
2	5	3.8	1.5	81.2	3.3	114.4	5.9	8.2	3.5	2.8	0.2	62.7	1.4	0.2	58.8	0.2	0.1
3	5	14.5	5.2	85.9	1.9	122.8	7.1	11.1	3.9	2.1	0.2	72.0	1.3	0.2	61.9	0.1	0.1
4	5	22.1	7.8	84.6	4.2	115.4	5.3	8.0	2.7	2.4	0.7	68.1	1.3	0.1	61.9	0.2	0.1
5	4	49.1	16.3	55.9	8.5	97.9	5.4	9.2	0.8	4.4	0.3	41.3	2.6	0.5	20.6	0.2	0.1

- a) Moisture content in wood before evacuation
b) Moisture content in wood at irradiation (assumed)
S) Standard deviation.

TABLE 6 Effect of moisture in wood upon the hygroscopic properties of Beech·P (DAPp·AN) composites (size D), prepared by γ -ray curing.

Dose rate: 1.63×10^5 rad/hr, Total dose: 1.4 Mrad

Sample No.	Number of specimen	Moisture content in wood		Conversion		Polymer loading		Moisture absorption		Dimensional stability							
		a, %	b, %	%	S, %	%	S, %	%	S, %	tangential		radial		axial			
		swelling ^{d)} % S, %		ASE ^{e)} %		swelling ^{d)} % S, %		ASE ^{e)} %		swelling ^{d)} % S, %		ASE ^{e)} %					
B-6		0.5	0.5	33.0	4.5	116.8	10.5	10.5	0.4	4.7	0.4	37.4	2.4	0.4	29.4	0.2	0.1
7		3.8	1.5	89.4	2.5	118.9	4.5	9.4	0.8	4.6	0.8	38.7	2.2	0.1	32.4	0.3	0.1
8	5	10.8	4.0	90.5	4.2	119.9	3.4	9.4	1.5	4.5	0.3	40.0	2.2	0.2	32.4	0.2	0.1
9		26.6	9.4	89.7	1.1	112.8	2.6	7.9	0.6	4.1	0.3	45.3	2.1	0.3	35.3	0.2	0.1
10		48.4	16.6	86.2	10.9	121.0	4.2	8.2	0.8	4.0	0.6	46.7	2.4	0.4	29.4	0.2	0.1

Note: a, b, and S are the same in TABLE 5.

率が（したがってポリマー生成量が）含水率4~8%前後で大となり、これに相応して吸湿特性もわずかながらこの附近で大となるという結果を示している。総体的にいう大きな水分効果は示さなかった。これに反し電子線照射の場合は水分効果は著大であって Fig. 20 に示すごとく、木材中の水分によって同様に樹脂含浸量には差は無いが、モノマー転化率（したがってポリマー生成量）は含水率4~8%附近で最大となり、これに相応し寸法

安定性もこの附近で最良となっている。

なお、吸湿性の方は表に見るごとく精度不良で正確な値が得られず、寸法安定性との対応が見出し得なかった。以上、木材に適当な水分を含浸せしめた時がポリマー生成量が大きく、吸湿性も最も良く向上するという結論となったが、本実験の電子線照射の線量は14 Mradであり、前節の実験結果からいって劣化を生ずる可能性が大きく、さらに水分の存在がこれを促進する可能性も

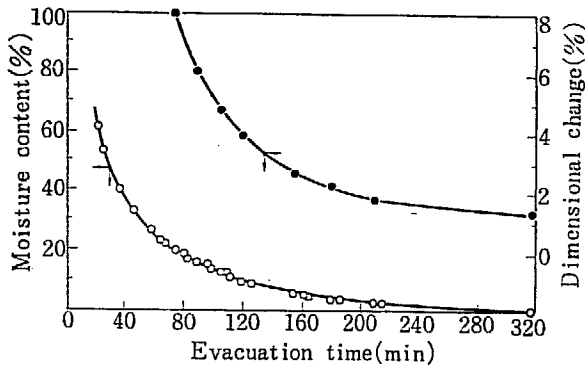


Fig. 18 Effect of evacuation time (at 1 mmHg) upon moisture content and dimensional change of beech (size D).

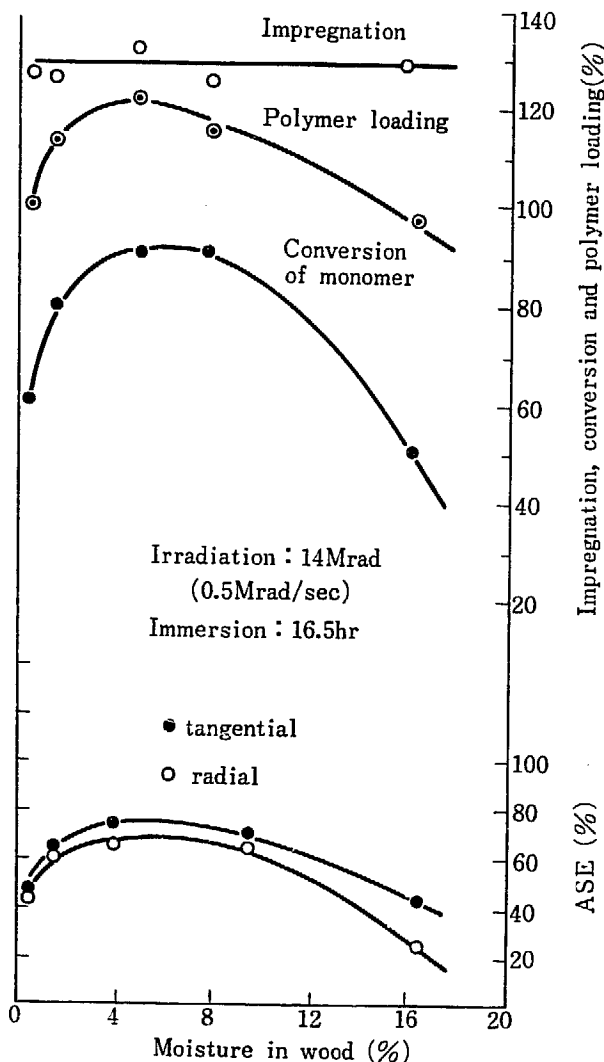


Fig. 19 Effect of moisture on Beech-P (DAPp · AN) composites, prepared by γ -ray curing.

考えられる。したがって、上記の実験精度の低い部分もこれが原因しているのかも知れない。これらの諸点を考慮に入れて、この水分効果は今後再度の実験により確かめたいと考えている。

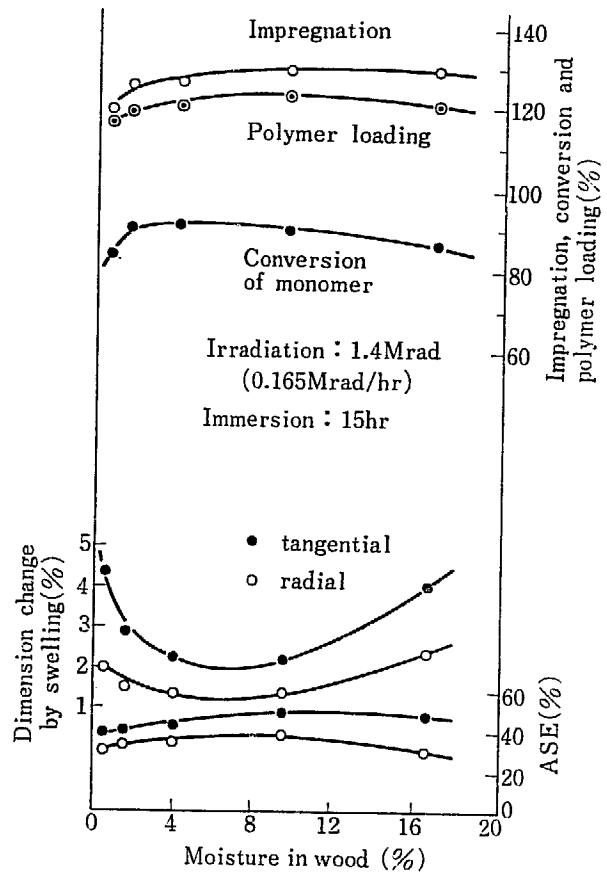


Fig. 20 Effect of moisture on Beech-P (DAPp · AN) composites, prepared by electron beam curing.

3.4.4 ブナ・P (DAPp · AN · MA) 複合体の吸湿特性に及ぼす組成の影響

前2節の実験では、木材内に生成したポリマーの組成はモノマーの転化率によって異なり、吸湿特性の変化が木材中のポリマー含量の多少によるのかポリマー中のAN成分の多少によるのかが判明しなかった。そこでAN分を変えその影響を調べるとともに、BPO添加効果をも調べてみた。従来触媒は硬化促進の立場から用いていたが、ホモ重合促進の可能性もありしたがって吸湿特性に何等かの影響を及ぼす可能性があるからである。

そこで、D型ブナ材(含水率約5%)を1時間脱気後、常圧法により3時間樹脂液浸漬の条件で、MAとANの比率を変えたモノマー・DAPp(1/1)混合液を含浸させ、電子線(線量率0.48Mrad/sec)照射を行ない、WPC試料を調製した。なお、AN:MAが45:5のものについては、1% BPOを添加したものと、しないものの比較も行なった。結果はFig. 21のごとくであってモノマーとしてMAのみ、またはBPO添加物は10Mradの照射でほとんど完全硬化を見たが、他のMA・AN混合物は硬化速度が遅く、10Mradでも完全硬化に到らず、先に報告したANのみの場合と大差が無かった。

次に、これらのWPCの吸湿特性を調べたところ、Fig. 22のごとき結果を得た。すなわち、吸湿性と木材中ポリマー含量との関係は同図Aのごとくであって、

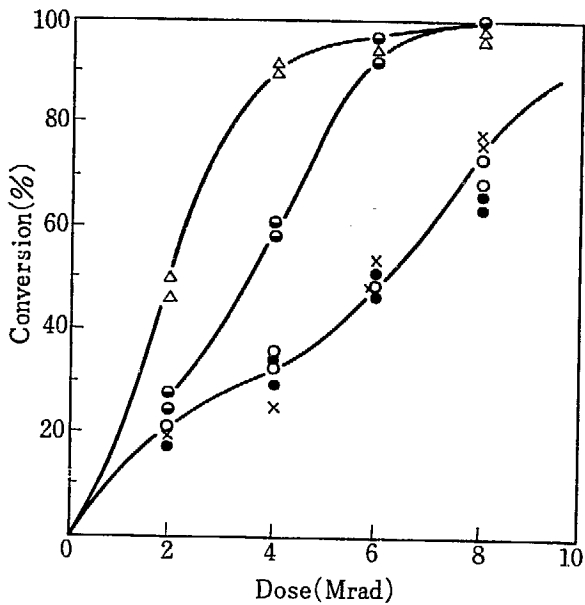


Fig. 21 Electron beam curing of DAPp-AN-MA mixture in beech (size D).
Dose rate: 0.48 Mrad/sec.

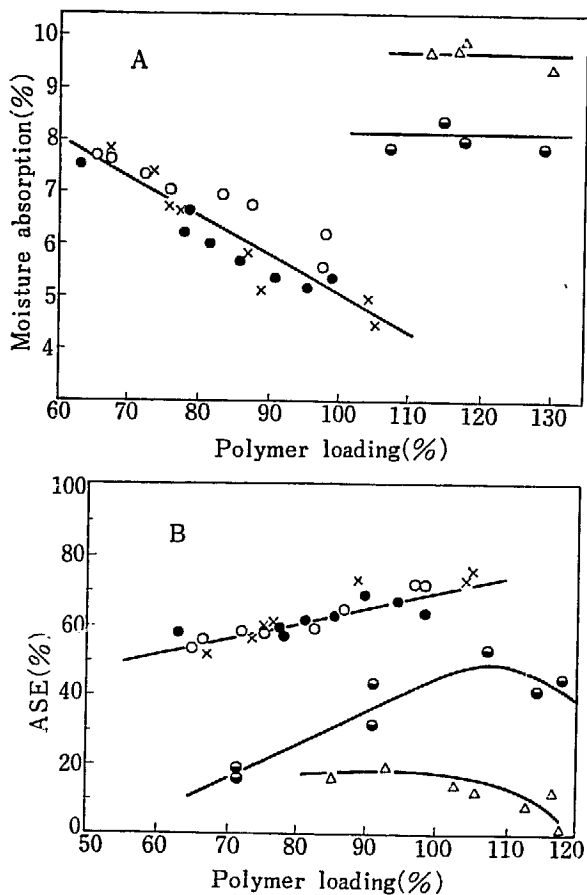


Fig. 22 Effect of polymer loading upon the hygroscopic properties of Beech-P(DAPp-AN-MA) composites (size D), prepared by electron beam curing.

Mixture	○	×	●	△	◐
DAPp	50	50	50	50	50
AN	45	40	30	0	45
MA	5	10	20	50	5
BPO					1 wt. %

DAPp・MA系に比して、少量でもANが入ると吸湿性は低下し、DAPp・AN・MA系ではMAとANの比率に無関係に、ポリマー含量に比例して吸湿性が低下する傾向を示す。これに反し、BPOを添加したものはDAPp・MA系の場合よりさらに吸湿性が大きい。これに対応して寸法安定性改善効果があらわれ、BPO添加系が一番不良で、次いでDAPp・MA系となり、DAPp・AN・MA系ではモノマー組成に無関係に、ポリマー含量に比例してASEが向上する傾向を示していることは興味深い。

4. 総括

電子線硬化反応による木材とポリマーの複合化を計る目的で、これまでの研究に引き続きフタル酸ジアリルプレポリマーのアクリロニトリル混合物を木材(カバおよびブナ材)に含浸させておき、電子線照射により硬化反応を行なわしめる際の諸条件をγ線照射の場合と対比しつつ検討し、さらに得られる木材ポリマー複合体の均一性および吸湿特性に及ぼすそれらの影響をも調べた。

フタル酸ジアリルプレポリマーとアクリロニトリル混合物はγ線照射により小線量でも容易に硬化するが、電子線では硬化線量が大となり、とくに高線量率では硬化速度が低下し、完全硬化が達成し難くなる。しかし、過酸化ベンゾイルの添加により、このような場合でも比較的容易に完全硬化し得るようになった。また、プレポリマーとモノマーの比率は1:1以上の高濃度が望ましい。

次に、この等量混合物を用い長軸方向に長いブナ材について、その中に生成するポリマー分布を検討し、含浸を加圧で行なった場合、γ線および電子線の区別なく、比較的均一な複合体が得られることが分った。

また、かくして得られるブナ・ポリマー複合体の吸湿特性を調べるに当たって、モノマーとしてアクリロニトリルとアクリル酸メチルの各種比率のものを用いたところ、モノマーとしてアクリロニトリルが効果的であり、かつアクリル酸メチルにアクリロニトリルを混合したものが同等の吸湿性改善効果を上げ得ることを見出した。また、このさい、過酸化ベンゾイルの添加は硬化速度を上昇せしめるが、吸湿性改善効果は低下することも見出した。

さらに、樹脂含浸前の木材内の水分の影響も検討した。γ線照射の場合は著しい効果はなかったが、電子線照射の場合硬化反応に影響し、5%前後で硬化反応が促進されること、およびこれに相応して寸法安定性もその場合一番効果がある傾向を示したが、照射線量が大であったため、木材の劣化を伴った可能性があり、再度の検討を要することが分った。

References

- 1) e. g. CZVIKOVSKY T.: *Atomic Energy Rev.* VI (No. 3), 3 (1968) (IAEA, Vienna)
- 2) IAEA study group meeting on impregnated fibrous materials, Bangkok 20-24 Nov. 1967
- 3) MIETTINEN J.K. *et al.*: Mechanical properties of wood-plastic combinations made of four Finnish wood species by impregnation with methyl-methacrylate or polyester and gamma polymerization. The state inst. for technical research, Finland. Publication 137 (1968).
- 4) GOTODA M. and K. YOKOYAMA *et al.*: Annual Report of Osaka Lab. for Radiation Chemistry No. 2 (JAERI 5022), 103, 111 (1969), No. 3 (JAERI 5026), (1970).
- 5) GOTODA M. *et al.*: *ibid* 125 (1969)
- 6) NAKAI Y.: *Japan. J. Appl. Phys.*, 2, 743 (1963)

19. フタル酸ジアリルプレポリマー・ビニル モノマー混合物の放射線硬化に関する研究

第5報 電子線硬化の金属塗装とくに一次防錆塗装への応用

後藤田正夫・横山賢治*・肥和野邦夫**・下山高逸**

Radiation Curing of Mixture of Diallylphthalate Prepolymer and Vinyl Monomer

V. Studies on the application of electron beam curing of monomer/diallylphthalate mixture to coating on metal, especially to shop primer on steel panel

Masao GOTODA, Kenji YOKOYAMA*, Kunio HIWANO**
and Koitsu SHIMOYAMA

An application of coating composition of the mixture of diallylphthalate prepolymer and vinyl monomer to electron beam curable metal coatings especially to the so called shop primer is studied.

As a constituent of vinyl monomers for this purpose, the mixture of acrylonitrile and alkylacrylate was chosen and in addition various organic vinyl phosphate was also employed as a comonomer to improve the adherability and corrosion inhibition of steel.

A composition of diallylphthalate prepolymer/acrylonitrile/butylacrylate/bis (2-hydroxyethyl methacrylate) acid phosphate (50/10/40/2) with benzoyl peroxide, was found to give a suitable result in the physical properties of the cured coating.

By examining several pigments, iron oxide was found to be suitable for the combination of the vehicle of this mixture to prepare the paint, but active pigments were not suitable for the application. Electron beam cured coating on steel panel, prepared from this resin mixture and iron oxide showed an excellent performance, when cured under atmosphere with reduced O₂ concentration.

Moreover, overcoating of the so called vinyl shipbottom paint was found to be able to be applied over this cured coating.

However, a problem remains to be solved that this cured coating is occasionally easily stripped after salt water immersion; it seems that the further improvement of the adherability of the coating is necessary.

モノマー混合物の電子線硬化の化粧板への応用を試み、
適当な複合モノマー、触媒等の使用により、高性能化粧

1. ま え が き

まえに、われわれはフタル酸ジアリルプレポリマー・

* 大阪曹達(株)
Osaka Soda Co.

** 中国塗料(株)
Chugoku Marine Paints Co.

板が製造し得ることを見出した¹⁾。ところで、電子線硬化による塗装として、このような木材への応用のみならず、金属塗装が最近着目されている。これには本法の特徴とする高速連続操作が可能という点から薄板鋼への塗装いわゆるコイルコーティングと、従来焼付けが不可能であるため塗装乾燥に時間を要している厚板鋼の一次防錆塗装（ショッププライミング）が対象として考えられよう。後者では主として船舶用鋼板（なお、橋梁用鋼板も考えられる）の組み立て前の塗装が問題となろう。

そこで、われわれはフタル酸ジアリルプレポリマー・モノマー混合物の電子線硬化の塗装への応用としてこれをビヒクルとする塗料の厚板鋼への適用に着目した。その理由は、この硬化樹脂の耐水、耐アルカリ性が比較的良好的なこと、および前報²⁾でも述べたごとく、モノマーとしてアクリロニトリルを用いた場合、比較的低粘度樹脂液が得られ、塗料化に有利と考えられたからである。

ところで、このようなショッププライマーに要求される性能として一般塗料としての性能のほか、とくに一次的に不可欠なものとして次の諸点が考えられる。

- 1) 速乾性
- 2) 防錆性（とくに長期防錆性）
- 3) 鋼板面との密着性
- 4) 上塗り性の優れていること

この内 1) は電子線硬化法の適用が考えられるゆえんであり考慮外とすると、問題となるのは 2) 以下であろう。

そこでこの点とくに 2), 3) に注意して、以下のごとき順序で塗料開発研究を試みることにした。すなわち、まずフタル酸ジアリルプレポリマーとアクリロニトリルおよびモノマー組成の検討による電子線硬化条件の探索、次に、これに配合する顔料の検討、さらにこれより得られる硬化塗膜性能の試験の順である。

ここで、鋼板面との密着性および防錆性を得る方法として塗膜の金属面でのキレート形成の利用が考えられる。たとえば、ROBERTSON³⁾ はエポキシ基を有する樹脂にオルト磷酸を反応させることにより磷酸エステルポリマーを得、これを用いた塗料が密着と防錆性にすぐれていることを見出している。また LEWIS ら⁴⁾ はポリプロピレンの金属との接着性向上に、放射線前照射法によるクロロエチルビニルホスフェート等の極性モノマーのグラフト重合が有効なことを見出している。

ところで、従来からすぐれたプライマーとして知られているものにウオッシュプライマーがある。これはポリビニルブチラール樹脂溶液にリン酸を添加することによって金属表面に複雑な錯塩を定着し、同時に不働態被膜を形成して防食性、接着性を得ているものである。これ等の点から考えて、電子線硬化に適用し得るものとして、磷酸ビニルエステルに着目し、これを共重合せしめて、この目的を達成せしめ得ないかとの想定のもとに、これらの配合効果を期待し試験することにした。

2. 実験および操作

2.1 原料

2.1.1 樹脂原料

フタル酸ジアリルプレポリマー (DAPp): 大阪曹達 KK 製の 50% メチルエチルケトン溶液粘度 約 90 cp (30°C) のもので、沃素価約 58, 平均分子量 (蒸気圧法) $7 \sim 10 \times 10^3$ 程度のものをそのまま使用。

次に、これに配合する各種モノマーは以下のものを精製することなくそのまま使用した。

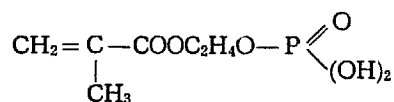
アクリロニトリル (AN): 住友化学 KK 製のもので、安定剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル 35~45 PPM 含有。

アクリル酸アルキルエステル (Alkyl A): アクリル酸メチル (MA) アクリル酸エチル (EA), アクリル酸ブチル (BA) の三種。いずれも三菱化成 KK 製のもので、安定剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル 35~45 PPM 含有。

過酸化ベンゾイル (BPO): 触媒として使用した過酸化ベンゾイルは半井化学 KK 製のもので純度 98.5% のものである。

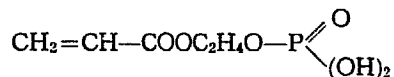
次に、リン酸ビニルエステルとして試験に供したものは、

A. 2-ヒドロキシエチル-メタクリレート-リン酸エステル



油脂製品 KK 製 HEMA-P' である。

B. 2-ヒドロキシエチル-アクリレート-リン酸エステル

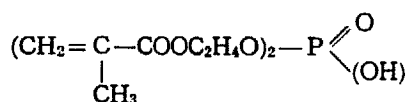


油脂製品 KK 製 HEA-P である。

C. 2-ヒドロキシエチル-メタクリレート-リン酸エステル

油脂製品 KK 製 P であり、上記成分を主体とするものごとくである。

D. ビス (2-ヒドロキシエチルメタアクリレート)-リン酸エステル



城北化学工業 KK 製 JPA 514 であって上記ジエステルを主成分 (約 80%) とし、モノエステル (約

20%) をも含有するものである。

2.1.2 顔料

タルク(体質顔料): $Mg_3H_2(SiO_3)_4(3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O)$ を主成分とするもので日本タルク K 製のものである。

酸化鉄顔料 I, II, III: いわゆるベンガラ三種を比較使用した。そのうち酸化鉄顔料 I はチタン工業 KK 製球状顔料 MAPICO RED R-220-3, II は同社製針状顔料 MAPICO YELLOW LL-XLO, III は戸田工業 KK 製 KN-320 であって、それぞれ JIS K-5109 ベンガラ 1号, 2号, 1号相当品である。

塩基性顔料 I, II: 塩基性顔料は二種使用し、そのうち塩基性顔料 I は $ZnCrO_4 \cdot 4Zn(OH)_2$ を主体とする薄片状結晶体で菊池色素工業 KK 製ジンククロメート ZTO であり、II は $K_2O \cdot 4CrO_3 \cdot 4ZnO \cdot 3H_2O$ を主体とする粒状結晶体で同社製ジンクポッタシュウムクロメート ZPC である。それぞれ、JIS K-5114 ジンククロメート顔料の 2 種および 1 種相当品である。

金属粉顔料: アルミニウム粉をステアリン酸アルミニウム等で表面処理してある(加熱残分約 65%) もので東洋アルミニウム KK アルペースト 3100xA であり、JIS K-5906 塗料用アルミニウム粉 1 種相当品である。

フタロシアニン顔料: 銅フタロシアニン系の巴工業 KK 製フタロシアニンブルー FP であって JIS K-5241 フタロシアニンブルー(顔料) 1 種相当品である。

2.1.3 上塗り塗料

JIS K 5634 規定の鋼船船底ビニル樹脂塗料 1 号相当品であって、中国ビニル船底 1 号塗料(中国塗料 KK 製)を使用した。

2.1.4 塗装用鋼板

JIS-G-3310 軟鋼板 (70×150×0.8 mm) を #120 サンドペーパーで磨き、トルエンで脱脂し、室内で自然乾燥せしめ、シリカゲルを入れたデシケーターで保存使用した。

2.2 試料の調製、塗装および照射

上記 DAPp をモノマーに混合、充分溶解させ透明な均一流動体となったものを使用する。さらに顔料を配合し塗料化するには、上記溶液に顔料を加えペブルポットミルにて約 20 時間混練し、良く分散せしめる方法によった。

次にこれ等の塗装、照射は次の三法によった。

1) 前記鋼板に試料を注ぎ、厚さ 60 μ のポリエステルフィルムを覆い、膜厚一定(約 50~100 μ)となるよう注意して十分延伸脱泡し、これにより照射時の酸素浸入およびモノマーの蒸発を防止しうるようにして照射する。

2) 前記鋼板上に同様試料を注ぎ、バーコーター(#34

または 20) を用い延伸した塗装片を空气中でそのまま照射する。この場合、照射中酸素浸入およびモノマーの蒸発は生ずる。

3) 2) の方法による塗装片を 10×20 cm のポリエステルフィルム製の窓をつけた厚み 1.5 cm のアルミ製の箱に入れ、2 分間窒素置換し、直ちに照射する。照射箱内の窒素中の酸素濃度は 0.76% 程度であった(置換用窒素純度は 99.98%)。

照射は Van de Graff 加速器 (1.5 MeV, 100 μA) により、コンベア(移動速度 0.72 m/min, Mrad/pass) を使用して行なった。なお吸収線量は主に 6 Mrad とし、線量率は照射位置で 0.48 Mrad/sec であった。

鋼板塗装片の場合、照射の実際線量は鋼材面でのバックスキタリングによりこれより高いはずであるが、補正していない。

2.3 硬化塗膜の試験法および性能評価

- 1) 耐塩水性: 3wt% の塩水に塗装鋼板を浸漬し、鋼板表面の発錆、フクレの状態を調べる。
- 2) 耐アルカリ性: 4wt% の苛性ソーダ水溶液に浸漬し、塗膜の劣化、変色、フクレを見る。
- 3) 耐溶剤性: キシレンに浸漬し、塗膜の膨潤の度合および艶の消失を調べる。
- 4) 密着力(1): 鋭利なナイフで塗膜に 1 mm 間隔のゴバン目 100 ケを刻み、表面に密着させたセロテープを 45° 方向に急激に引っぱり剥離させ、残存数を調べる。
- 5) 密着力(2): 描画試験器で直径 10 mm のラセンを描いた塗面をセロテープではがす。はがれないで残った面積で評価する。
- 6) 可撓性: デュボン式衝撃試験を用い荷重: 0.5 kg あるいは 1 kg, 落下距離: 500 mm, 撃心直径: 1/2 inch で塗面に衝撃を加え、塗膜をセロテープで 45° 方向に剥した後の状況で判定する。

以上の結果を次の 5 段階に分け評価した。

	耐塩水性	耐アルカリ性	耐溶剤性	密着力		可撓性	硬化性
				ゴバン目	描画		
◎	異常ナシ	異常ナシ	異常ナシ	81~100	100	異常ナシ	良
○	小フクレ発錆有り	やや変色	やや膨潤	61~80	100	一部キレツ	
△	フクレ錆	変色やや劣化	膨潤	41~60	100	キレツハガレ	
△	フクレ錆多い	変色劣化	膨潤ややハクリ	21~40	100	ハガレ多い	
×	フクレハクリ錆全面	不	良全面ハクリ	0~20	100	全面ハガレ	不良

2.4 照射によるモノマー転化率の測定

試料を2枚の離型紙ではさみ延伸し、照射硬化後離型紙を除去し、減圧下(2 mmHg 付近)室温で20時間放置し、未反応モノマーを揮発除去させ、次式によりモノマー転化率を求めた。

$$\text{モノマー転化率(\%)} = \left(1 - \frac{\text{揮発モノマー量}}{\text{被照射試料中のモノマー量(計算値)}}\right) \times 100$$

3. 実験結果と考察

3.1 DAPp-AN-Alkyl A 系の電子線硬化

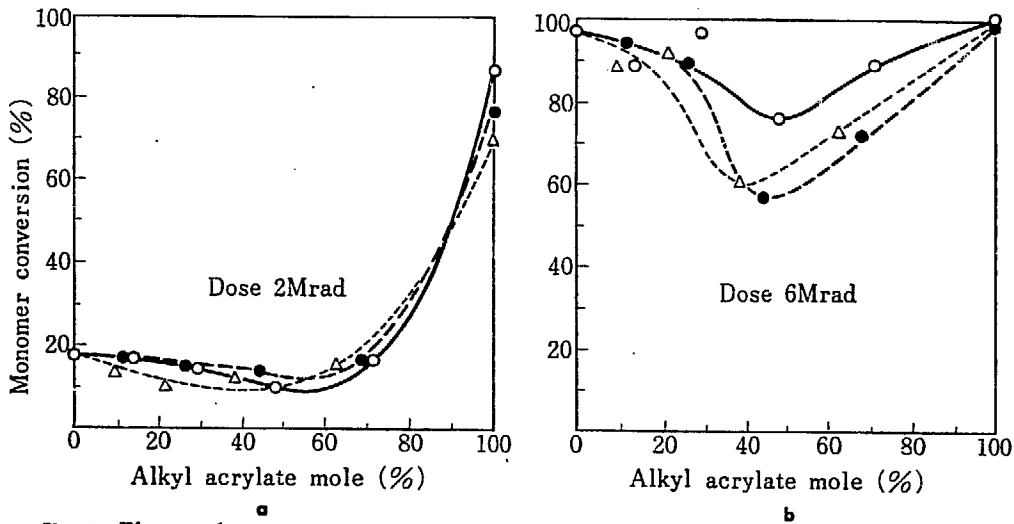


Fig. 1 Electron beam curing of Acrylonitril-Alkyl acrylate/Diallylphthalate prepolymer.

Note ○: MA, ●: EA, △: BA

TABLE 1 Effect of the composition of monomer/DAPp mixture upon the performance of electron beam cured coatings

Composition of resin solution						Performance	
DAPp	AN	MA	EA	BA	BPO	Impact test Load: 1 kg	Cycloid scratch curve test
50		50			4	×	◎
"	5	45			2	×	○
"	10	40			"	×	△
"	25	25			"	×	◎
"	40	10			"	×	○
"	45	5			"	×	◎
50			50		4	○	△
"	5		45		2	○	◎
"	10		40		"	×	⊗
"	25		25		"	×	△
"	40		10		"	×	⊗
"	45		5		"	×	◎
50				50	4	○	△
"	5			45	2	○	⊗
"	10			40	"	○	×
"	25			25	"	×	×
"	40			10	"	×	○
"	45			5	"	×	○

モノマーとしてANのみを用いる塗膜の可撓性は非常に低く、これを補うため Alkyl A を加え、塗膜性能の検討を行ない、適正な組成の探索を試みた。

塗装、照射はポリエステルフィルムによる方式で膜厚約 100 μ 程度となるようにし、6 Mrad 照射した。照射後、60°C、6 時間後硬化を行ない完全加熱を計ったものについて塗膜試験を実施した。なお衝撃および描画試験は、20°C、RH. 75% の恒温室で行なった。

結果を総括すると TABLE 1 のごとくであり、これによれば、

- 1) アクリル酸エステルのエステル基の炭素数が多くなるとともに、塗膜の可撓性は向上するが鋼板への密着力は若干低下する。
- 2) アクリル酸エステルの組成比の増加に従い、塗膜の可撓性は良好となる。

3.2 DAPp-AN-Alkyl A 系のモノマー転化率

DAPp-AN-Alkyl A の系において DAPp 量を一定とし、AN と Alkyl A のモル比を変え線量 2 Mrad および 6 Mrad 照射した時のモノマー転化率を調べた結果 Fig. 1a のごとくになった。

これによれば、

- 1) アクリル酸エステルのエステル基の炭素数が異なってもモノマー転化率の相違はあまりない。
- 2) アクリル酸エステルを単独に用いるとモノマー転化率は最も大きい。

3.3 磷酸ビニルエステルの添加効果

3.3.1 DAPp-Alkyl A 系への添加効果

前記反応性磷酸ビニルエステル 4 種を DAPp-Alkyl A -BPO (50-50-4) 系にさらに 2 部加え、3.1 と全く同様条件で調製した塗膜について試験した結果は TABLE 2 のごとくであった。

これから次のことがわかる。

- 1) リン酸ビニルエステルの添加により密着性および可撓性は向上する傾向が見られる。
- 2) 添加剤四種のうち、D が樹脂液との相溶性も良く効果も大きい。

以上の試験結果から塗膜の可撓性に難点のあるアクリル酸メチルを、以後の実験では除外することにした。

3.3.2 DAPp-AN-Alkyl A 系への添加効果

前節の結果にもとづき、DAPp-AN-Alkyl A 100 部

に BPO 4 部、および磷酸ビニルエステル 2 部を加えたものを同様条件で塗装・照射し、照射後 60°C、2 時間後硬化せしめたものについて塗膜性能の比較試験を行ない TABLE 3 のごとく結果を得た。なお、塗膜試験中、ゴパン目試験は室温で行なったが、この他は前記の 20°C RH 75% 恒温室にて実施した。

これから次のことが考えられる。

- 1) AN の量が樹脂液 100 部中約 5 部以下になると耐キシレン性は不良となる。
- 2) DAPp-AN-EA 系では AN が約 20 部以上になると硬化性は悪くなり、DAPp-AN-BA 系では AN が 20~30 部のところで硬化性は不良となる。
- 3) 添加剤についていえば、D を使用した場合が塗膜性能が最も良好となる。

なおこの結果、これら樹脂組成のうち塗膜性能の最も良好なものは、DAPp-AN-BA-磷酸ビニルエステル D (50-10-40-2) であり、以後これを S 組成と名づける。

3.4 S 組成の塗料化

3.4.1 顔料の可使時間による選択

この樹脂液の塗料化を行なうに際してまず顔料を選ぶ必要がある。その選定法としてまず、種々の顔料を加え、放置し、粘度変化を来すかどうか、すなわち、ゲル化を生ずるかどうかで判定することとした。

測定は上記 S 組成で、D および BPO を添加またはしないで各種顔料を加え、ポリエチレン壺に入れ、ガラス棒で良く混練して室温 (約 20°C) 放置し、状況を見、定性的判断を行なった。結果は TABLE 4 のごとくであり、これによれば BPO また磷酸ビニルエステルの添加

TABLE 2 Effect of addition of various organic vinyl phosphate to acrylate/DAPp mixture upon the performance of electron beam cured coatings

Composition (wt. ratio)	Organic vinyl phosphate				Impact test Load: 1kg	Cycloid scratch curve test	Appearance of the mixture
	A	B	C	D			
DAPp-MA-BPO (50-50-4)	2	2	2	2	×	○ ○ ○ ○	milky "
DAPp-EA-BPO (50-50-4)	2	2	2	2	○ ○ ×	△ ○ ○ △ ○	milky "
DAPp-BA-BPO (50-50-4)	2	2	2	2	○ ○ ×	△ ○ ○ ○ ○	milky "

TABLE 3 Effect of addition of organic vinyl phosphates to the performance of electron beam cured coatings of DAPp-AN-Alkyl acrylate

Composition (wt. ratio)	Org. vinyl phosphate			Degree of curing	Immersion test			Cross cut test	Impact test	
	D	E	F		A*	B*	C*		Load	
					13 days	15 days	15 days		0.5 kg	1 kg
DAPp-EA-AN -BAP (50-46-4-4)	2			◎ ○ ○	× × ×	○ ○ ○				
DAPp-EA-AN -BPO (50-40-10-4)	2	2		○ ○ ○	◎ ⊗ ⊗	◎ ○ ◎	△ × ×	◎ ○ ○	○ ⊗ ⊗	◎ ○ ○
DAPp-EA-AN -BPO (50-30-20-4)	2	2		△ × ×	◎ ◎ ◎	○ ◎ ○	⊗ × ×	◎ × ×	◎ △ △	◎ △ △
DAPp-EA-AN -BPO (50-20-30-4)	2	2		△ × ×	◎ ◎ ○	◎ ⊗ ⊗	○ △ ×	◎ × ×	◎ △ △	◎ △ △
DAPp-BA-AN -BPO (50-46-4-4)	2	2		◎ ○ ○	× × ×	○ ○ ○				
DAPp-BA-AN -BPO (50-40-10-4)	2	2		○ ○ ○	◎ ○ ○	○ ○ ◎	○ ⊗ ○	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎
DAPp-BA-AN -BPO (50-30-20-4)	2	2		× × ×	◎ ⊗ ○	○ ○ ◎	⊗ × ×			
DAPp-BA-AN -BPO (50-20-30-4)	2	2		○ ⊗ ⊗	◎ ○ ◎	○ ○ △	△ △ ×	◎ ◎ △	◎ ○ △	○ ⊗ △

Note A*: Immersion in xylene

B*: Immersion in salt water

C*: Immersion in aq. alkaline solution.

TABLE 4 Pot life of the pigmented monomer/DAPp mixture

DAPp-BA-AM (50-40-10)	80	80	80	80				
Pigment	20	20	20	20				
(Organic vinyl phosphate D)		2		2				
Benzoyl peroxide			2	2				
Storage time (hr)	48	72	48	72				
Inorganic pigment	Body (Talc)	◎	○	○	×	○	○	
	Iron oxide	I	◎	○	○	×	○	○
		II	◎	○	○	×	○	○
		III	◎	○	○	×	○	○
	Basic pigment	I	◎	○	○	×	⊗	△
		II	◎	○	○	×	×	×
Aluminum powder	○	×	○	○	×	×	×	
Organic pigment	Cu-Phthalocyanine Blue	○	○	○	○	×	×	

TABLE 5 Effect of pigmentation upon the performance of electron beam cured coatings

Composition of coating Component wt. ratio		Immersion test		Cross cut test	Impact test	
		A* 5 days	B* 3 days		Load	
					0.5 kg	1 kg
S-Body-BPO	80-20-2	×	△	◎	○	○
	85-15-2	×	△	◎	○	○
	90-10-2	×	△	◎	○	○
S-Iron oxide I -BPO	80-20-2	○	△	◎	◎	◎
	85-15-2	○	△	◎	◎	◎
	90-10-2	○	△	◎	◎	○
S-Iron oxide II -EPO	80-20-2	○	△	◎	◎	○
	85-15-2	○	△	◎	◎	○
	90-10-2	○	△	◎	◎	○
S-Iron oxide III -BPO	80-20-2	○	×	◎	◎	○
	85-15-2	○	△	◎	○	○
	90-10-2	○	△	◎	◎	○
S-Basic Pigment I -BPO	80-20-2	○	×	×	△	△
	85-15-2	○	×	○	○	△
	90-10-2	○	×	○	○	△

Note: A*: Immersion in salt water

B*: Immersion in xylene.

によりゲル化が進行し易くなることがわかる。ところで、一般にこの種のショッププライマーに要求される可使用時間が48時間程度であることから考えると、タルクや酸化鉄のごときいわゆる不活性顔料が適当であるということになる。

3.4.2 顔料の塗膜性能からの選択

前節で比較的结果の良かった体質顔料(タルク)、酸化鉄 I, II, III および塩基性顔料 I をそれぞれ、S組成の樹脂液と各種比率で混練し、塗料を試作し、次いでこれを #34 パーコーターを用い膜厚約 50 μ の塗装片を作製し、6 Mrad の空气中照射を行なった。

被照射試片は照射後、1日室温放置による後硬化を行なった後、3.3.2 と同一条件下で塗膜試験を行なった。

結果は TABLE 5 のごとくであるが、これから次のことがわかった。

- 1) 酸化鉄を使用した場合に塗膜性能は最も良い。
- 2) 顔料添加割合の相異による塗膜性能の有意差は認められない。

3.4.3 モノマー転化率に及ぼす顔料添加効果

S組成物に BPO を添加した、DAPp-BA-AN-磷酸ビニルエステル D-BPO (50-40-10-2-2) 系とこれに酸化鉄顔料 I を加えた塗料、S組成物-顔料-BPO (80-20-2) について 2.1 に述べた方法で、照射後のモノマーの転化率を比較したところ、Fig. 2 のごとき結果を得た。これによると初期の転化速度は顔料添加により向上するが完全転化線量には差がないことがわかる。この顔料効果は入射電子線の散乱効果にとまらぬ予想される。実際の吸収

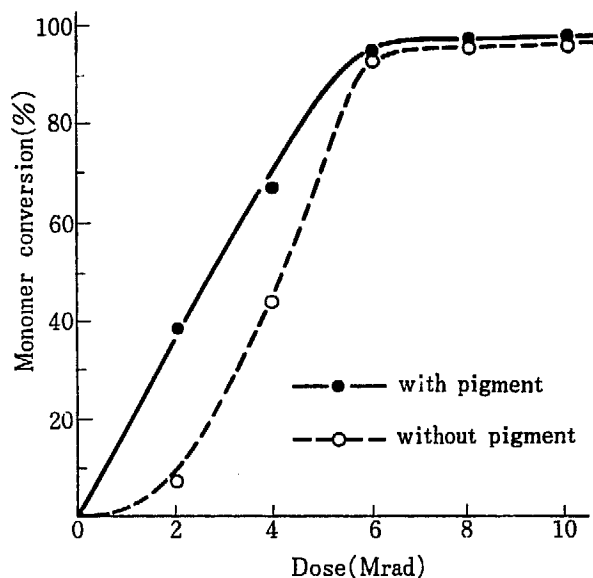


Fig. 2 Effect of pigmentation upon electron beam curing of S composition with BPO.

線量増大との関係において、興味ある問題であり、今後の研究に待ちたい。

3.4.4 磷酸ビニルエステルの最適添加量

前節で試験した S 組成物-酸化鉄顔料 I-BPO 塗料で S 組成物樹脂中の磷酸ビニルエステルの量を加減し、最適添加量の検討を試みた。

塗装には #34 パーコーターを用い、膜厚約 50 μ とし、空气中 6 Mrad 照射し得られた硬化塗装片を室温にて一日放置後、塗膜試験に供した。塗装試験は塩水およびキシレン浸漬試験、衝撃、ゴバン目の各試験を行なったが、ゴバン目試験のみ室温、他は 20°C, RH 75% の恒温室にて行なった。

TABLE 6 Effect of the amount of added organic vinyl phosphate D on electron beam cured coatings

Composition S-Iron oxide I-VP · D-BPO				Immersion test		Cross cut test	Impact test	
				A* 70 hr	B* 91 hr		Load	
							0.5 kg	1 kg
80	20	2	2	△	△	◎	◎	○
80	20	4	2	△	△	◎	◎	○
80	20	6	2	△	△	◎	◎	○
80	20	8	2	△	△	◎	○	△
80	20	10	2	△	△	◎	○	△

Note: A*: Immersion in salt water

B*: Immersion in xylene

VP · D* denotes organic vinyl phosphate D.

TABLE 7 Effect of coating procedures upon the performance of electron beam cured coatings

Composition (wt. ratio)	Coating procedure	Immersion test		Cross cut test	Impact test	
		A* 25 days	B* 9 days		Load	
					0.5 kg	1 kg
S-BPO (100-20)	Film over lay	○	△	○	△	△
	Barcoater	○	○	◎	△	△
S-Iron oxide I-BPO (10-20-2)	Film over lay	○	△	◎	△	△
	Barcoater	○	○	◎	○	○

Note: A*: Immersion in salt water

B*: Immersion in xylene.

TABLE 8 Effect of the irradiation atmosphere upon the performance of electron beam cured coatings

	Atmosphere	Coating film thickness μ	Immersion test		Cross cut test	Impact test	
			A* 15 days	B* 4 days		Load	
					0.5 kg	1 kg	
S-BPO (100-2)	N ₂	60	○	○	◎	○	△
"	Air	60	△	△	◎	○	△
S-Iron oxidel-BPO (80-20-2)	N ₂	60	◎	◎	◎	◎	○
"	Air	60	◎	△	◎	◎	○

Note: A*: Immersion in salt water

B*: Immersion in xylene.

結果を総括すると TABLE 6 のごとくであり、燐酸ビニルエステル添加量が増大するにつれて塗膜は硬く脆くなる傾向が見られる。また耐塩水、耐キシレン性向上の傾向も若干認められるが著しくはない。また塗膜が硬くなるとともに密着性は低下することも確かめられた。

3.4.5 塗装法の塗膜性能に及ぼす影響

S組成物およびそれに酸化鉄顔料 I を加えたものについて、ポリエステルフィルム被覆法で塗装し照射した場合と、バーコーターで塗装し空气中照射を行なった場合の塗膜性能の比較検討を試みた。

後者は #20 バーコーターにより塗装・照射を 2 回くりかえした 2 回塗り塗膜であり、両者とも膜厚は約 60 μ となるようにし、一回 6 Mrad 照射した後、前者はフィルムを除去し、ともに一日間室温放置後、塗膜試験を実施した。実施条件は、3.4.4 と同一であった。

結果は TABLE 7 のごとくであって、明確な結論は出せないが、

1) ポリエステル被覆法の場合と空气中照射法の場合で著しい差は無いが、後者の方が若干耐衝撃性は良好である。

2) 樹脂のみの場合に比して顔料を加え、いわゆるエナメルとしたものの方が塗膜性能は向上する。これは 3.4.3 で述べたと同一理由によるものであろう。

3.4.6 照射雰囲気中の塗膜性能に及ぼす影響

電子線照射時の雰囲気効果、すなわち窒素中と空气中照射による塗膜性能の比較を試みた。両者とも、#20 バーコーターによる塗装・照射を 2 回くりかえした 2 回塗り塗膜であり、膜厚は約 60 μ、1 回照射線量は 6 Mrad、塗膜試験の条件は 3.4.4 と同一であった。

実験結果は TABLE 8 のごとくであるが、これによれば、

- 1) 窒素中、空气中照射のいずれにおいてもモノマーの蒸発損失が生ずるが、前節の試験結果も考慮に入れてみて、この点は塗膜性能上問題にしなくても良いように思われる。
- 2) 前節同様酸素の少ない状態で電子線を照射した方が明らかに塗膜性能は向上する。また顔料を添加した場合にも同様のことがいえる。

この端的な例は、塩水浸漬試験の際に現われ、空气中照射のものは浸漬により塗膜の艶の消失が著しいが、窒素中またはフィルム被覆のものは艶に変化がみられない。

3.4.7 硬化塗膜の上塗り性試験

前にも述べたごとく、ショッププライマーとして上塗りができなければならないので、その確認のため、ビニール系錆止め塗料の上塗りを行なってみた。

ポリエステルフィルム被覆法、6 Mrad 照射により、S組成樹脂液 (BPO 2%) 塗装片 (膜厚約 100 μ) を作成、次いでフィルム除去し1日間室温放置後、ビニル船底一号塗料をハケを用い上塗りし (膜厚約 60 μ) 自然乾燥1日の後、塗膜の状態を見たところ異常なく、層間密着性を確かめるためゴバン目試験および衝撃試験を行なってみたが、層間剝離その他の異常は認められず良好な上塗り性を示した。

4. 総 括

フタル酸ジアリルプレポリマー・ビニルモノマー混合物をビヒクルとする塗料の電子線硬化性金属塗料、とくに鉄鋼一次防錆塗料 (ショップ・プライマー) への応用を試み、種々の試験を行なった。その結果次の諸点がわかった。

混合ビニルモノマーとして、アクリロニトリルとアクリル酸アルキルエステルの検討を行ない、後者として、アクリル酸ブチルが良いこと、および鉄面への塗膜の密着性および防錆性を附与する目的で種々の燐酸ビニルエステルとの共重合を試み、比較的良好な結果をあたえるものを見出した。

以上の結果、樹脂液 (ビヒクル) としてフタル酸ジアリルプレポリマー、アクリロニトリル、アクリル酸ブチル、ビス (2-ヒドロキシエチルメタアクリレート) アシッドホスフェートの 50 : 10 : 40 : 2 混合物が良好な成績をあたえることがわかった。

次に、この樹脂液に配合してエナメルを製造するための顔料としてはポットライフの面で活性顔料は不適であり、さらに塗膜性能の点から酸化鉄顔料がこれには適合することがわかった。

さらに空气中照射のさい、酸素濃度を低下してやれば、モノマーの蒸発があっても良好な塗膜性能を示すことも判明した。

また、上塗り性はビニール船底一号塗料を用いて試験したところ、問題はなかった。

以上試験した範囲では良好な性能を示したが、塩水浸漬試験後剝離し易いことが判明した。また活性防錆顔料を使用していないので、キズのできた場合の防錆性に欠ける恐れが充分ある。これらの点から、よりすぐれた鉄面とのキレート形成能を有するモノマーの探索および配合してポットライフの長い防錆顔料を見出すことが次の研究課題となろう。

References

- 1) GOTODA M. *et al.*: Annual Report of Osaka Laboratory for Radiation Chemistry No. 2 (JAERI 5022), 111 (1969), No. 3 (JAERI 5026), (1970)
- 2) GOTODA M. *et al.*: *ibid.*, JAERI 5026 (1970)
- 3) ROBERTSON J.A.: Official Digest 36, 138 (1964)
- 4) LEWIS A.F. and FORRESTAL: Adhesion, 59 (1966)

20. ポリブタジエン・モノマー混合物 の放射線硬化に関する研究

第1報 1,2-ポリブタジエン・モノマー混合物 の電子線硬化の基礎的検討

後藤田正夫・安里郁夫*・竹内保*

Radiation Curing of Monomer/Polybutadiene Mixture

I. Fundamental studies on the electron beam curing of the monomer/polybutadiene mixture

Masao GOTODA, Ikuo AZATO* and Tamotsu TAKEUCHI*

For the purpose of finding a new type of radiation (especially electron beam) curable resin, monomer/oligo-1,2-polybutadiene (M. W. 1000~4000) mixtures (ca. 1/3) were taken up and the effects of M. W. of polybutadiene, kind and amount of monomer, and addition of comonomer, peroxide catalyst and crosslinking agent were studied.

Methylacrylate is the most favourable among the monomers tested, and acrylic acid (and maleic acid anhydride) and trimethylolpropanetrimethacrylate are also effective as additives to improve the curing rate. Addition of small amounts of dicumyl peroxide also promotes the curing and increases the gel fraction. The gel formation is also influenced by the M. W. of polybutadiene and increases linearly with it.

The dose rate effect was also observed. In the case of γ -ray irradiation, required dosage for the curing is low and gel fraction is very high.

Thermal curing under suitable condition after electron beam irradiation was found to be very effective to increase the gel fraction of electron beam irradiated specimen to nearly 100%.

1. 結 言

放射線、とくに電子線照射による樹脂の硬化は、在来の触媒法に比べて工業的に見て優れた利点があげられる。したがって、放射線高分子化学の分野で最近著しく注目を浴び多くの開発研究が行なわれて来ているが、こ

の硬化法に適合する樹脂で今までに見出されているものは未だ限られており、かつ、プレポリマー（またはオリゴマー）とモノマー類の混合物である場合が多い。

従来主体となっていた不飽和ポリエステルのスチレン混合物では、硬化樹脂に性能的に当然限界があり、本硬化法の実用化を進めるには新たな樹脂の開発の必要が感ぜられる。

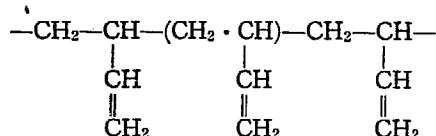
これまでもジアレルフタレートプレポリマーのモノマー混合物²⁾、ジビニルウレタンの2-ヒドロキシメタクレート混合物³⁾等が次々に発表されている。

われわれは電子線硬化性樹脂として1,2-ポリブタジ

* 東亜ペイント(株)
Toa Paint Co.

エンオリゴマー (PB) のモノマー混合物に着目した。

この PB は次式のごとき 1,2-ポリブタジエンを主体とする室温で粘調な液体であり、



この側鎖のビニル基が活性であり、電子線照射により共存するビニルモノマーと反応し、その重合架橋により硬化することが期待される。他方、触媒硬化 PB 樹脂は種々のすぐれた特性、たとえば低密度で強度、電気抵抗、熱変形温度等が高く、硬化時の収縮が少く、かつ耐溶剤性が良好などの多くの特色を有していることが知られている⁴⁾。これらの特性は PB にモノマーを加え電子線硬化した場合にも生かせるものと予想される。

そこで、本報告では PB モノマー混合物の電子線硬化の基礎的検討を、まず、指触法による定性的判定によりモノマーの種類および添加量、PB の重合度、触媒および架橋剤添加等の検討を試み、次いで、これにより選出された組成物の電子線照射による硬化をゾル、ゲル分率測定から検討し、さらに γ 線照射の場合との比較および後加熱効果の検討をも試みることにした。

2. 実 験

2.1 試 料

ポリブタジエン：日本曹達 KK 製品で TABLE 1 に示すような、重合度の異なるもの (分子量約 1,000~4,000) 4 種を使用した。これはリビング重合法により製造したもので、分子量分布が非常にシャープであるといわれている⁴⁾。なお、同表に掲げたような米国 Richardson 社製 1,2-ポリブタジエンオリゴマーと日本ゼオン社試作のシスポリブタジエンオリゴマーをも比較に使用した。

モノマー：モノマーおよび架橋剤としての多官能性モノマーはいずれも市販のものであり、前者は通常法

により蒸溜精製し、後者はそのまま使用した。なおモノマー中無水マレイン酸のみは昇華法による精製を行なった。

過酸化物触媒：市販品をそのまま使用した。

2.2 実験操作および方法

照射試料の調製：電子線照射による場合は、ブリキ板上に内法 65×25 mm、外法 50×10 mm、厚さ 0.8 mm のアルミ枠をのせ、その内にモノマー/PB 混合物をそそぎ入れ一杯にする。次いでこれをアルミニウム箔で覆って照射中のモノマーの蒸散および空気中の酸素による重合阻害を防止する。 γ 線照射による場合は、内容積約 20 cc のガラスアンプルに上記混合物を封入したものを使用した。このさいアンプル内の空気は市販窒素ガスにより充分置換した後封をした。通常の高真空下での凍結、融解を繰り返し脱気する方法をとらなかったのは、上記板状試料と対応させるためである。

照射：電子線照射の場合はバンデグラーフ加速器 (1.5 MeV, 100 μ A) により、室温で扇風器で風冷しつつ、コンベア速度 12 mm/sec (1 Mrad/pass)、線量率 0.4 Mrad/sec のもとで、上記のアルミ枠にしこんだ板状試料を照射した。 γ 線照射の場合は 2.0 kCi ⁶⁰Co 線源により、室温で線量率 7.2×10⁴ rad/sec のもとで、上記のガラスアンプル封入試料を照射した。

樹脂硬化度の評価：上述の板状試片に対して、まず次のような指触法による定性的な硬化判定法により、樹脂組成のスクリーニングを行なった。すなわち、1 Mrad 照射毎に試料をアルミニウム箔上から親指で押しみて充分硬くて指が圧入しなければ、硬化充分 (◎)、反対に容易に指が圧入し得るようであれば、硬化不十分 (×)、とし、この間を次のように 3 段階に分けて表示する。

◎ > ○ > ○' > △ > ×

なお、モノマーの完全転化または消失の判定はモノマーの匂いにより、匂いのなくなった時点 (その時の照射線量) で完全転化したものとする。一般に、これに要する線量は指触による完全硬化線量より大きい。

次に硬化度の定量的評価法としては照射試料のゲル分率測定によった。これにはまず、照射試料を 50°C、48 時間真空下で加熱し、未反応の揮発性モノマーを除去し未反応モノマー分率を求める。次いで室温で醋酸エチルに浸漬してゾル分を抽出し、ゲル分率を求める。この抽出操作は 20 時間単位で行ない、抽出分が 0 となるまで繰り返す。最後に試料を真空下で 50°C に加熱して溶媒を除去しゲル分率を求めた。

TABLE 1 Physical properties of polybutadiene

Polybutadiene	Molecular weight*	Viscosity cps (45°C)	Structure		
			1,2 -vinyl	1,4 -trans	1,4-cis
B-1000	1090	725	89.4	10.6	0.0
B-2000	1960	4000	90.5	9.5	0.0
B-3000	3030	22800	90.2	9.8	0.0
B-4000	4170	97000	92.0	8.0	0.0
Ricon 150	2050	5090	82.6	12.3	5.1
Cis-PB	5670		1.6	5.8	93.5

* Number average molecular weight.

3. 実験結果と考察

3.1 PB/モノマー (3/1) 混合物の電子線硬化の定性的検討

一般にこの種の混合物の電子線硬化ではモノマーの少い方が有利であるが、以下の実験ではモノマーとPBとの比率は、その溶解性との関係から1:3一定とした。また、以下、本節の実験はすべてアルミ枠にしこんだ板状試料照射物の指触硬化判定による。

3.1.1 モノマーの選定

PBと組み合わせて硬化性の良いモノマーを選ぶため、モノマーとして、メタクリル酸メチル(MMA)、アクリル酸メチル(MA)、醋酸ビニル(VAc)、スチレン(St)、アクリロニトリル(AN)、また、PBとしてB-1000, 2000, 3000および4000を用いてこれらの組み合わせによる硬化量の検討を行なった。

なおアクリル酸エステルでもメチル以外の高級アルキルのエステル、たとえばアクリル酸エチルおよびブチルはPBに対する溶解性が不十分であったため、本実験から除外した、またANもPBに対する溶解性が低いので低分子量のB-1000および2000との組み合わせの実験のみ行なった。なお、供試PB中、分子量の最も低いB-1000は、どのモノマーとの組み合わせの場合でも電子線硬化性(20 Mradまでの照射による)を示さなかった。

実験結果を総括するとTABLE 2のごとくであるが、供試モノマー中、MAおよびMMAが最も硬化性が良く、PBと混合物は約10 Mradで硬化する。しかしMMAの場合は硬化物は白濁不透明体となった。PBとPMMA

の相溶性不良のためと思われる。そこで以下の実験ではモノマーとして、MAを主として用いることとした。またPBの分子量増大とともに必要硬化線量が若干低下する傾向を示した。なお、この実験では硬化物は表面粘着を示した。おそらく、未反応PBの存在のためと思われる。

3.1.2 アクリル酸添加効果

前節の結果を見ると必要硬化線量が比較的大きいので、その低下の一法としてコモノマーとしてアクリル酸添加効果を調べてみた。

本実験では、PB(B-2000またはB-4000)3部、MAまたはMMA1部にAA 0.2部加えたPB/MMA(またはMA)/AA(3/1/0.2)混合物の指触硬化およびモノマー消失線量を調べた。

結果を総括するとTABLE 3のごとくで両線量は一致しており、TABLE 2の結果と比較してAA添加により、2~4 Mrad硬化線量が低下することがわかった。なお、分子量効果についていえば見掛けの硬化線量は同一であるが、前に述べた表面粘着性がB-2000の場合では認められたがB-4000では認められなかった。

3.1.3 過酸化触媒添加効果

さらに必要硬化線量を低下させるため、次の三種の過酸化触媒の添加効果を検討した。すなわち、過酸化ベンゾイル(BPO)、メチルエチルケトンパーオキサイド

TABLE 3 Effect of addition of acrylic acid to PB/monomer mixtures on their curing

PB	Monomer	Irradiation dose (Mrad)					
		1	2	3	4	5	6
B-2000	MA	×	△	○'	○'	○	◎
	MMA	×	×	×	△	○	◎
B-4000	MA	×	×	○'	○	○	◎
	MMA	×	×	△	○'	○	◎

TABLE 2 Effect of M. W. of PB on the curing of PB/monomer (3/1) mixtures

PB	Monomer	Irradiation dose (Mrad)									
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
B-2000	MA	×	×	×	△	△	○	○	◎		
	MMA	×	×	×	△	△	○	○	◎		
	VAc	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	St	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	AN	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○
B-3000	MA	×	△	△	○'	○	○	○	◎		
	MMA	×	△	△	○'	○'	○	○	◎		
	VAc	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	St	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
B-4000	MA	×	×	×	○	○	◎				
	MMA	×	×	×	○	○	◎				

TABLE 4 Effect of addition of dicumyl peroxide to PB/MA/AA (3/1/0.2) mixtures on their curing

Experiments	Kind of PB or % of DCP	Irradiation dose (Mrad)					
		1	2	3	4	5	6
4-A	PB						
	B-2000	△	○	○	◎	◎	◎
	B-3000	△	○	○	◎	◎	◎
	B-4000	○	○	○	◎	◎	◎
4-B	DCP						
	0%	×	△	○	○	◎	◎
	1%	○	○	○	◎	◎	◎
	2%	○	○	○	◎	◎	◎
	3%	○	○	○	◎	◎	◎

4 A: DCP 1%, 4 B: B-4000 as PB.

(MEKPO) およびジクミールパーオキサイド (DCP) をまず PB/MA (3/1) 混合物に添加し電子線照射を試みた。これらのうち BPO はこの混合物に不溶であり、したがって硬化促進効果を示さず、MEKPO は可溶であるが同様効果が無かった。しかし、DCP はこの混合物の初期硬化速度を上昇せしめるような傾向を示した。そこで過酸化触媒として DCP を用い、その PB/MA/AA (3/1/0.2) 混合物への添加効果を PB の分子量および添加量の影響の二面から検討してみた。なお、DCP の添加量は前者では 1% 一定、後者では 0, 1, 2, 3% とした。

結果は TABLE 4 のごとくであり、必要硬化線量は DCP 1% 添加で 6 Mrad から 4 Mrad 低下したが、モノマー消失線量は変化せず 6 Mrad であった。これによれば、DCP の硬化の初期速度の加速に有効であるようである。

なお、触媒添加効果の検討として光化学反応の増感剤添加をも試みた。増感剤としてベンゾインを PB (B-2000)/MA (3/1) 混合物に各 0.2, 0.5 および 1% 添加した。溶解性が不良で白濁し、電子線照射したところ、硬化線量は 10 Mrad となり添加効果は見られなかった。

3.1.4 架橋剤添加効果

架橋剤としてある種の多官能性モノマーを添加することにより放射線硬化が促進されることはすでに良く知られているところである⁵⁾。そこで、トリメチロールプロパン トリメタアクリレート (TMPTMA) を架橋剤とし、PB モノマー混合物に添加した場合の硬化促進効果を次の 6 組成物で検討した。

- No. 1 B-1000 :
TMPTMA = 3 : 0.5
- No. 2 B-2000 : MA :
TMPTMA = 3 : 1 : 0.5
- No. 3 B-3000 : MA :
TMPTMA = 3 : 1 : 0.5
- No. 4 B-4000 : MA :
TMPTMA = 3 : 1 : 0.5

TABLE 5 Effect of addition of TMPTMA to PB/MA & PB/MA/AA mixtures upon their curing

Condition	Irradiation dose (Mrad)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
No. 1	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○
2	×	△	○	○	○	◎				
3	△	○	○	◎						
4	△	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
5	△	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
6	△	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

No. 5 B-4000 : MA : AA :

TMPTMA = 3 : 1 : 0.2 : 0.5

No. 6 B-4000 : MA : AA :

TMPTMA = 3 : 1 : 0.2 : 0.5

結果を総括すると TABLE 5 のごとくであり、必要硬化線量は若干低下したようであるが、モノマー消失に要する線量はかえって増大し約 10 Mrad となった。

他方、この架橋剤効果として興味があるのは、これまで見られた硬化物の表面粘着が消失したことであって、ゲル分 (とくに表面部分で) の増大を示唆している。

3.2 PB/モノマー (3/1) 混合物の電子線硬化の定量的検討

前章の定性的実験により PB/モノマー混合物の必要硬化線量を低下せしめるための樹脂組成の予備的検討結果をもととして、ゲル分率 (さらに未反応モノマー分率およびゲル分率) 測定による照射にともなう硬化過程の検討を行なうこととした。なお、PB に混合するモノマーとしては、前章の結果から MA または MA と AA 混合モノマーに限定した。

3.2.1 B-4000/MA/AA (3/1/0.2) 混合物の電子線硬化

B-4000/MA/AA (3/1/0.2) 混合物に DCP を 1% 添加し、電子線硬化に伴うゲル分率の増加を調べたところ、Fig. 1 のごとく結果を得た。これによればモノマーは反応初期に減少し約 4 Mrad で消失する。ゲル分率の減少およびゲル分率の増加もこの線量までが著しく、これ以上の線量の照射では変化は緩徐であり 8~10 Mrad でレベルオフし変化しなくなる。すなわち、完全にゲル化するに到らない。

3.2.2 DCP 添加効果

前節の実験で B-4000/MA/AA (3/1/0.2) 混合物に DCP 1% 添加した場合、10 Mrad 照射でもかなりのゾル分が残存することがわかった。そこで DCP の添加量の再検討を試みるため、DCP 添加各 0, 1, 2, 3% の場合 6 Mrad 照射した時のゲル分率の変化を測定したところ、Fig. 2

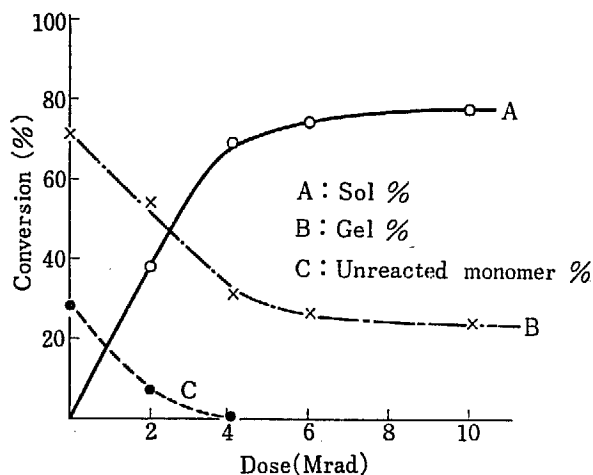


Fig. 1 Electron beam curing of B-4000/MA/AA (3/1/0.2) mixture.

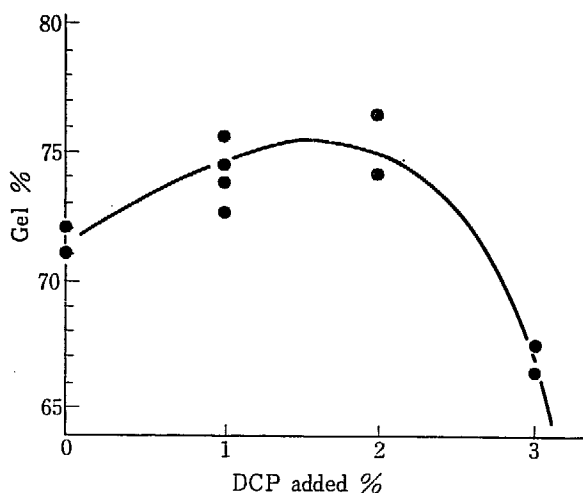


Fig. 2 Effect of addition of DCP to B-4000/MA/AA (3/1/0.2) mixture on their curing.

のごとき結果を得た（なお、残存モノマー分率はいずれも0%であった）。これによれば DCP の添加率には最適値があり、それ以上ではかえってゲル分率が低下することがわかった。

3.2.3 PB の分子量効果

前章 3.1.1 (TABLE 2) で PB/モノマー混合物の電子線硬化は PB の分子量の大的方が容易であることがわかった。そこでより定量的な知見を得るため、前 3.2 と同様組成の PB/MA/AA (3/1/0.2) 混合物に DCP 1% 添加したもので、PB を B-4000 以外の B-1000, 2000, 3000 とした場合との比較を試みた。照射は同様 6Mrad 行なった結果は Fig. 3 のごとくであり、ゲル分率は PB の分子量に直線的に増大すると示された。なお、B-1000 では未反応モノマーが残存（約 1.5%）するが、その他の PB では残存が認められなかった。前にも述べたごとく B-1000 の反応性が良くないことがわかる。

3.2.4 無水マレイン酸添加効果

以上の 3.1.1~3 節ではモノマーとして MA に AA

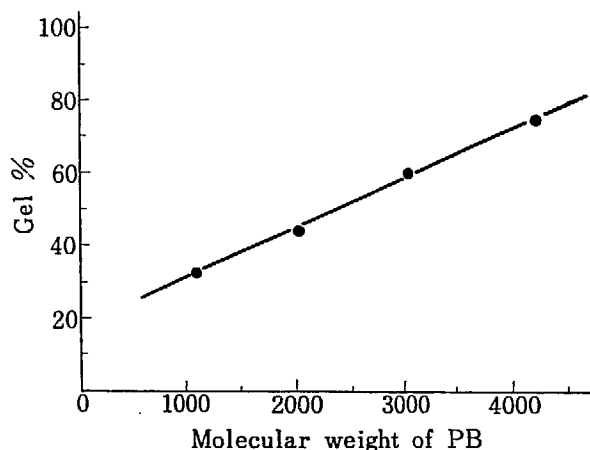


Fig. 3 Effect of molecular weight of PB upon the curing of PB/MA/AA (3/1/0.2) mixture.

を添加したものを用いたが、AA の代りに無水マレイン酸 MAA を添加した場合の効果を検討してみた。組成比を従来同様とした B-4000/MA/MAA (3/1/0.2) 混合物 (DCP 無添加) を 6Mrad 照射した場合、次のごとき組成となった。

残存モノマー分率 (%)	ゾル分率 (%)	ゲル分率 (%)
0.4	8.9	90.7
0.4	10.4	89.2

アクリル酸の場合に比べて、ゲル分率は可成多いが、照射前の混合物の粘度が高く、流動性が乏しい欠点がある。

3.2.5 PB の化学構造の影響

以上、1, 2 結合の主体となる PB について実験を行ってきたが、1, 4 結合の影響を調べるため TABLE 1 に示した Ricon 150 および Cis-PB を用い、従来同様の組成の PB/MA/AA (3/1/0.2) 混合物に DCP 2% 添加し、6Mrad 電子線照射を行なったところ、TABLE 6 のごとき結果を得た（表中の値は 2 試料の平均値）。これによれば 1, 4 結合増大とともに反応性は低下する。また、Cis-PB の反応性は著しく低いが、ゲル分率が比較的多い点に興味深い。なお、Ricon 150 の場合、線量率の依存効果が見られ、低線量率電子線では著しく反応性が增大することがわかる。この線量率依存性は重要な問題であり、今後の検討を要すると思われる。

TABLE 6 Effect of structure of PB on the curing of its mixture, PB/MA/AA (3/1/0.2)
Irradiation: 6Mrad

Kinds of PB	1,4 vinyl %	Dose rate (Mrad/sec)	Degree of curing		
			Monomer %	Sol%	Gel%
B-2000	9.5	0.48	0.0	55.6	44.4
Ricon 150	17.4	0.48	3.6	72.5	23.9
		0.24	0.7	57.5	41.8
Cis-PB	98.4	0.48	18.0	20.8	61.2

TABLE 7 Effect of addition of TMPTMA

Kinds of polybutadiene		Composition				Unreacted monomer %	Sol %	Gel %
		PB	MA	AA	TMPTMA			
2	B-2000	3	1		0.5	0.8	48.5	50.7
3	B-3000	3	1		0.5	0.0	27.1	72.9
4	B-4000	3	1		0.5	0.0	24.8	75.2
5	B-3000	3	1	0.2	0.5	0.0	12.8	87.2
6	B-4000	3	1	0.2	0.5	0.0	8.6	91.4
X	B-4000	3	1	0.2	0.5*	0.0	7.3	92.7

* Ethylenglycol dimethacrylate was used instead of TMPTMA and also the dose rate used was half of that for the other samples.

TABLE 8 Effect of post curing of electron beam cured PB/MA/AA mixture

Addition of dicumyl peroxide	Dose (Mrad)	Thermal cure	Degree of curing		
			Unreacted monomer %	Sol %	Gel %
0	4	none	0.6	30.3	69.1
		80°C	1.0	31.9	68.1
		120°C	0.4	18.7	81.3
	6	none	0	28.5	71.5
		80°C	0	28.4	71.6
		120°C	0	15.8	84.2
1%	4	none	0	30.9	69.1
		80°C	0	29.4	70.6
		120°C	0	3.4	96.6
	6	none	0	24.8	75.2
		80°C	0	35.4	64.6
		120°C	0	0.6	99.4

* curing time: 6 hr.

** mean value of two samples.

3.2.6 架橋剤添加効果

先の 3.1.4 で行なった架橋剤添加効果のさらに定量的な検討を目的とし、同節で用いた試料 No. 2~6 電子線照射を行なった場合のゲル分率を測定した。なお、照射線量は同節でモノマー消失に要した線量 10 Mrad とした。

結果を総括すると TABLE 7 のごとくであり、硬化度は上昇していることがわかる。

3.2.7 後加熱効果

先に 3.2.1 節で PB-4000/MA/AA (3/1/0.5) 混合物の電子線硬化に際して Fig. 1 に示したごとく、10 Mrad 照射でもゲル分率が 100% に達せることを知った。そこでこの硬化をさらに進めるため、照射後の加熱が効果的であるかどうかの検討を試みた。モノマー消失線量である 4 Mrad とゲル分率が最大に近くなる 6 Mrad 照射した後、80°C および 120°C に加熱してみた。結果は TABLE 8 のごとくであって、80°C の加熱では有効ではないが 120°C の加熱は有効であり、とくに DCP 存在の場合

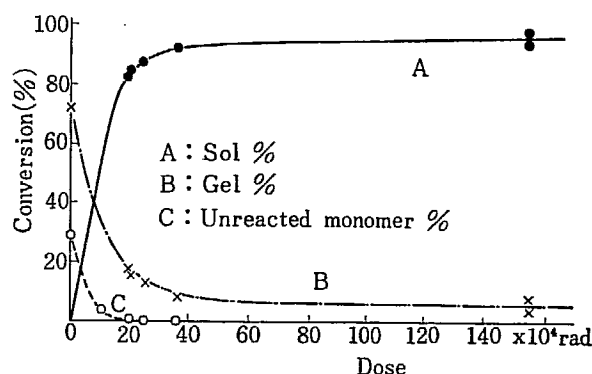


Fig. 4 Gamma ray curing of B-4000/MA/AA (3/1/0.2) mixtures.

完全ゲル化状態に到達せしめうるということがわかった。

3.3 γ 線照射による硬化

以上の PB/モノマー混合物の電子線硬化の実験において、この硬化反応にはかなりの線量率依存性のあることが推察された。そこでこの点を明らかにする目的で、 γ 線照射による場合を調べてみた。

B-4000/MA/AA (3/1/0.2) 混合物を 2.2 の実験操作のところで述べたようにガラスサンプルに封入し γ 線照射したもののゲル分率等と照射線量との関係を調べた。

結果は Fig. 4 のごとくであり、まずモノマー消失およびゲル化線量が電子線照射の場合に比べて著しく低いことがわかる。さらに完全ゲル化には達しないが、到達最高ゲル分率が電子線照射の場合に比して著しく大である (0.96 Mrad 照射で 91.6% に達する) ことが興味深い。なお、ゲル分率が 100% にならぬ理由の一つとして、酸素の除去が不十分だったことが考えられるが、これらの点の検討は今後の研究にまたざるをえない。

4. 結 言

1,2-ポリブタジエンオリゴマー (分子量 1000~4000) のモノマー混合物電子線硬化の基礎的検討を、とくにオリゴマーの分子量、混合すべきモノマーの種類、過酸化触媒および架橋剤添加効果などの関連において検討し

た。硬化度は定性的には指触法、定量的にはゾル（さらにゲルおよび未反応モノマー）分率測定によった。

実験結果を総括すると、モノマーとしてはアクリル酸メチルが良く、コモノマーとしてアクリル酸（または無水マイレン酸）、また架橋剤としてトリメチロールプロパントリメタアクリレートが硬化速度並びに硬化度上昇に有効であった。過酸化物触媒としてはジクミールパーオキサイドが優れているが、最適添加量があり多く加えると逆効果を生ずる。またオリゴマーの分子量が大きいほど硬化し易く、かつ硬化物中のゲル分率も比例的に増大することが B-4000/MA/AA (3/1/0.2) 混合物の場合に示された。

比較としての γ 線硬化の結果は著しく少い線量で高ゲ

ル分率の硬化物をあたえる。なお、ゲル分率の低い電子線硬化物も照射後 120°C 程度の高温加熱により硬化が進行し、ほとんどゲル化するようになる。

References

- 1) e. g. BURLANT W. *et al.*: *J. Polymer Sci.*, A 2, 2135 (1964), A 3, 2587 (1965)
- 2) GOTODA M. *et al.*: Annual Report of Osaka Laboratory for Radiation Chemistry No. 2 (JAERI 5022), 103, 111 (1969)
- 3) LABANA S. S.: *J. Polymer Sci.*, A 18, 179 (1970)
- 4) Technical brochure on "NISSO-PB" by Nippon Soda Co. (1969)
- 5) MIRANDA T. J. *et al.* *J. Paint Technology*, 41 (No. 529), 118 (1969)

第 2 部 抄 録

Part 2. Abstracts

1. 真空紫外法による低エネルギー電子の物質中でのエネルギー損失関数の測定に関する研究

第 2 報 スチレン-メタクリル酸メチル共重合体の反射率測定

松田光司・中井洋太・高垣虎雄・木村毅一

Study of the Energy Loss Function of Electrons by Vacuum Ultraviolet Technique

II. Reflectance of Styrene-MMA copolymer

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

Measurements of the reflectance of styrene-MMA copolymer in the wavelength region 1000~2000Å are reported. Shift of the energy loss peak due to the concentration of π electrons was demonstrated by changing the composition of styrene and MMA.

Disagreement was found between observed shift and calculated shift based on the free electron plasma theory. This result shows that the observed electron energy loss peak in such polymer may not derive from simple free electron collective excitation.

前報¹⁾では、真空紫外法による低エネルギー電子の物質中でのエネルギー損失関数の測定原理を述べ、実験装置の説明、および、簡単な試料として、ポリスチレンなどの反射率を求めその測定結果を報告した。本年度は、測定技術も一応完成したので、昨年度、予備的に実験を行なったポリスチレンの反射率の測定、および、スチレンメタクリル酸メチル (MMA) 共重合体の反射率の測定を行ない、共重合体中における π 電子の挙動を調べた。

市販のスチレンモノマー、MMA モノマーをウィットマー型蒸溜塔で、それぞれ 2 回蒸溜を行ない、4 種の組成比 (体積混合比) の試料を作った。重合後の組成比は柳本製作所製の元素分析器 (C. H. N コーダー、MT-2 型) を用いて求めた。その結果を TABLE 1 に示す。4 種の試料をアンブルにつめ、よく脱ガス

TABLE 1 PMMA content in styrene-MMA copolymer

	Sample I	Sample II	Sample III	Sample IV
C ₆ H ₆	100	51	18	0
C ₅ H ₈ O ₂	0	49	82	100

を行なった後、放射線および熱に分けて重合させたが放射線による場合、ブロック状になるまで照射 (5×10⁶rads) を行なうと、色中心か、あるいは二重結合形成のため、かなり褐色の着色がみられたので熱重合による試料のみを取扱った。熱重合は 80°C で 1 週間行なった。共重合体は、アンブルから取出し、旋盤で直径 20mm、厚さ 3mm のものを切出し、粒度 1500 番の紙ペーパーで仕上げた。その後粒度、3000 番のレンズ磨き用ベンガラで、なめし皮を用いて光学的平面ができるまで研磨した。

平滑度のチェックは前報¹⁾の方法で行なった。測定装置および方法は前報¹⁾に詳しく述べてあるので、本報では、測定結果を示し、それについての考察を行なう。Fig. 1 はポリスチレンの

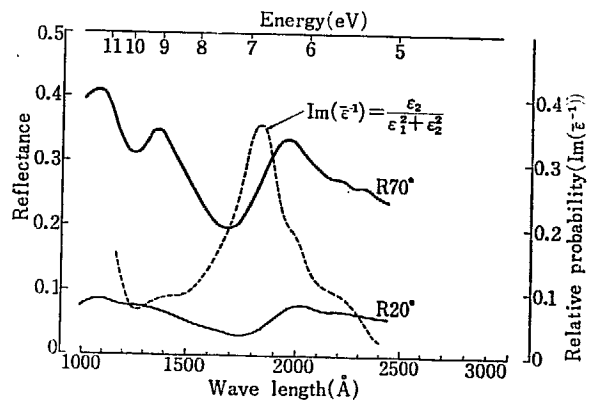


Fig. 1 Reflectance of polystyrene vs. wavelength for 20° and 70° incidence (solid lines), and calculated characteristic electron energy-loss function, $\text{Im}(1/\epsilon)$, for polystyrene films results of absorption measurements by Buck *et al.*²⁾ (dashed lines).

反射角 70° および 20° に対する反射率曲線である。前報にも述べたように近似的には、エネルギー損失関数 $\text{Im}(1/\epsilon)$ は光学常数 k に比例し、 k はまた臨界角の近く、すなわち、反射角 70° の反射率の曲線におきかえられるので、これからエネルギー損失関数の形を類推してもよい。11.5 eV, 9.1 eV, 6.3 eV にピークが見られるが、とくに 6.5 eV のピークはポリスチレンのベン

ゼン環の π 電子の集団励起にもとづくものとされている^{2),3)}. 一方 SWANSON⁴⁾ らは 20 keV の電子をポリスチレンの薄膜に透過させ、エネルギー損失のスペクトルから 6.97 eV に吸収ピークを認め、これがベンゼンやその誘導体に観察される光学的な吸収、すなわち、単独の自由電子による励起ではないかという説を提案している。また、BUCK⁵⁾ らはポリスチレンの薄膜に対する吸収スペクトルからエネルギー損失函数を求め、6.92 eV にピークを認めており (Fig. 1)。LAVILLA⁶⁾ や CARTER²⁾ の説のように自由電子による集団励起(プラズマ振動)によるものであろうとしている。BUCK らの値は、光学常数 k から近似させたわれわれの値 6.3 eV とは少しずれているが、薄膜と Bulk との差、すなわち、薄膜の場合の溶媒法による残存溶媒の影響、結晶性や分子配向性の問題、また Bulk の場合、他の物質による表面状態の異常、研磨の際のひずみなどの影響のため真の物質の特性を示すかどうか問題となってくる。しかし、われわれと同じく Bulk のポリスチレンを用いて反射率の測定を行なった CARTER²⁾ らは、エネルギー損失函数 $\text{Im}(1/\epsilon)$ が 6.5 eV という測定結果を示しており、比較的よい一致を見ている。そこでもしこのピークが π 電子の集団励起による共鳴吸収にもとづくものであれば、プラズマ振動のエネルギーは、

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m} \quad (1)$$

ω_p : 角周波数

n : 単位体積中の関与している電子数

e : 電子の電荷

m : 電子の質量

を満足すると考えられる。そこでこの n (単位体積中の関与している π 電子数) を変えた場合の共鳴吸収ピーク、すなわち、プラズマエネルギー損失 $\hbar\omega_p$ (eV) がどのように変化するかを求めため TABLE 1 に示した 4 種の共重合体を作り、共鳴吸収ピークを実測し計算値との比較を行なった。Fig. 2 にその結果

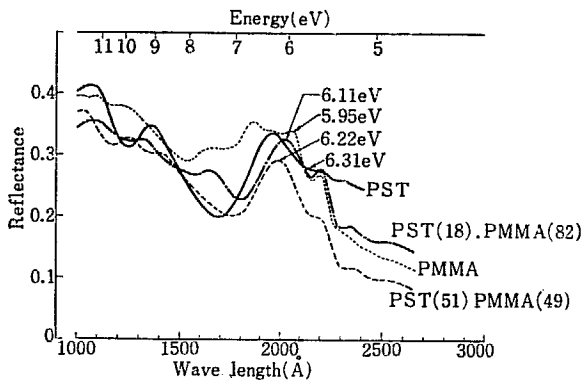


Fig. 2 Reflectance of styrene-MMA copolymer.

を示す。PMMA のスペクトルは複雑な微細構造を示し、電子状態との適確な対応づけはできなかった。共重合体の場合は、スチレン単独の場合のピーク 6.3 eV に比べてやや低い共鳴吸収エネルギーを示し、スチレンの割合を減少させるにしたがってこの傾向が強くなっている。これはとりもなおさず、有効 π 電子濃度の減少とともにプラズマ振動による集団励起エネルギー損失が減少していることになる。

(1)式よりプラズマ損失エネルギー $\hbar\omega_p$ は n の平方根に比例した値となる。Fig. 3 に(2)式から計算した $\hbar\omega_p$ と実測値と

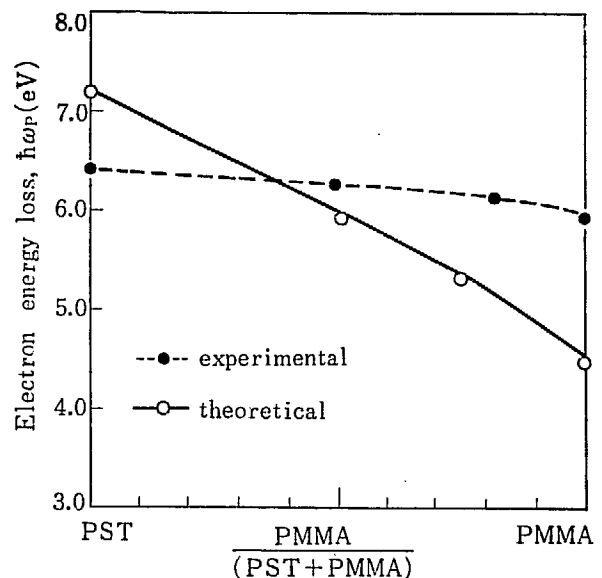


Fig. 3 Effect of PMMA content on energy loss of styrene-MMA copolymer.

を示す。予想通り実測値では、スチレンの組成比を減少させることによって共鳴吸収エネルギーは減少したが、計算値ほど有効に効いてこないことがわかった。これは計算値が簡単な自由電子模型を対象にしているので、軌道電子としての π 電子の何か他の相互作用も考えていかなければならないと思われる。そこで、真空紫外領域での吸収スペクトルを反射と同一の条件下で測定することによりさらに検討を進めたいと思う。

References

- 1) NAKAI Y., MATSUDA K., TAKAGAKI T. and KIMURA K.: Annual Report of JAERI, JAERI 5022, 165 (1969)
- 2) CARTER J.G., HUBNER R.H., HAMM R.N. and BIRKHOFF R.D.: *Phys. Rev.*, **137**, A 639 (1965)
- 3) TAFT E.A. and PHILIPP H.R.: *Phys. Rev.*, **138**, A 197 (1965)
- 4) SWANSON N. and POWELL C.J.: *J. Chem. Phys.*, **39**, 630 (1965)
- 5) BUCK W.L., THOMAS B.R. and WEINREB A.: *J. Chem. Phys.*, **48**, 549 (1968)
- 6) LAVILLA R.E. and MENDLOWITZ H.: *J. Phys. (Paris)* **25**, 114 (1964)

2. 金属-ポリマー薄膜-金属系の低エネルギー電子のトンネル効果と電気的特性

第 2 報 真空紫外領域の光によって発生した光電子のポリマー薄膜の透過

高垣虎雄・中井洋太・松田光司・木村毅一

Tunneling of Low Energy Electron and Electric Properties of Metal-Thin Polymer-Metal System

II. Transmission of Photo-electron through Thin Polymer Films

Torao TAKAGAKI, Yohta NAKAI, Koji MATSUDA and Kiich KIMURA

Polymer films deposited by glow-discharge were sandwiched between aluminum electrode films. Photocurrents through these sandwiches, with thickness between 100 and 400 Å, were measured in the range of photon energy from 10 to 15 eV and with applied bias voltage at 0.5 V. Ratio of the photo-current, through upper and bottom electrodes was measured as a function of thickness of upper Al electrode. Maximum ratio was observed at the thickness of 420 Å. Transmission measurements of the photo-electron through the butadiene films exhibit the electron tunneling effect for the very thin films and the high photon energies.

金属-ポリマー薄膜-金属系の試料の製作および基本的な電気的特性の測定が確立されたので、次の段階として真空紫外領域の光による光電子のポリマー膜中の透過について測定を行なった。モノマーは 1,3 butadiene を使用し、グロー放電法によって薄膜を製作した。その他の試料製作法は前報¹⁾と同様であるが、光の照射される面のアルミニウム電極の厚さを最も効率良く光電子を発生させ、ポリマー膜中に導入するため、厚さをいろいろ変化させて測定し、最良の厚さを求めた。光電流測定に使用した光源には真空紫外分光器の水素放電によって得られる 800 Å~2000 Å の領域の光を用い、測定は全て真空中で行なった。アルミニウムの光電子発生効率²⁾は前報¹⁾に示す通りである。

Fig. 1 は前と後の電極で観測された光電流の比に対する前の電極の厚さを示すものであり、最も高い値を 100% として表わしている。アルミニウム電極が厚ければ光電子の発生は多い

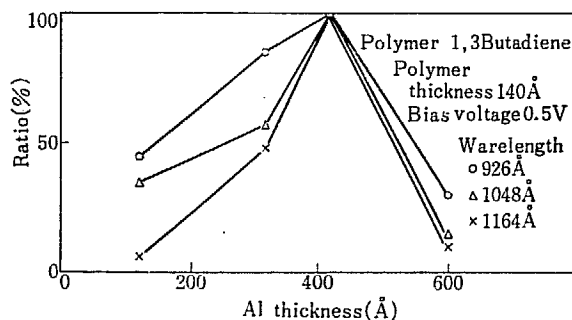


Fig. 1 Ratio of the photocurrent yield detected at the bottom electrode and upper electrode vs upper electrode thickness for different wavelength.

が、電極自身に吸収されるためポリマー膜に到達しない。また、薄い場合は光電子の発生量が少く効率が悪い。この測定は前の電極の適当な厚さを求めるために行なったものであり、バイアスは 0.5 V、ポリマー膜の厚さはトンネル効果の起こる最大の厚さにしている。以後の測定にはこの結果より、光の照射される電極の厚さを 420 Å に統一して行なった。光電子のポリマー膜透過の測定では、光電子の絶対測定が現在の測定装置で行えないので相対的な値で求めた。

ポリマーは 1,3 butadiene については 100 Å~400 Å 程度の範囲でバイアス 0.5 V で測定した結果を Fig. 2 に示す。図はポ

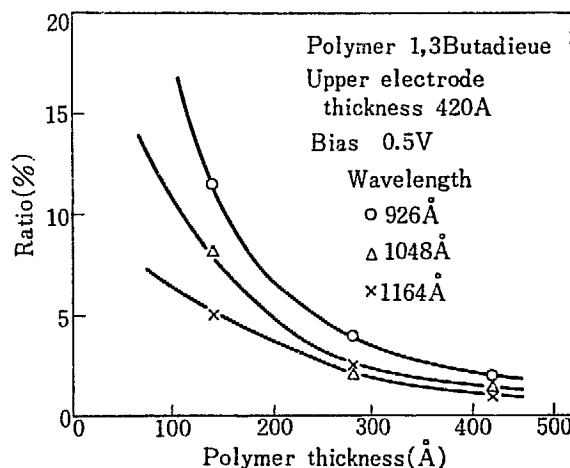


Fig. 2 Ratio of the photocurrent detected at the upper and bottom electrode vs polymer thickness for different wavelength.

リマー膜の厚さに対する前と後の電極で観測された光電流の比で示されている。電気伝導度測定では前報に示すように、ポリマー膜のかなり厚い領域でトンネル効果が観測されている。外部から電子をたたき込んだ場合さらに厚い領域でその効果があると思われたが、光のエネルギーが小さいため予想と反した結果となった。水素の放電による真空紫外光の最短波長は約 800Å でさらに短波長の光はヘリウム等を使用しなければなら

ないがこれは今後の問題としたい。しかし 900Å の光による測定では 100Å 程度の膜厚でトンネル効果の傾向が表われていることが認められる。

Reference

- 1) Torao TAKAGAKI, Yohta NAKAI, Koji MATSUDA, and Ki-ichi KIMURA, JAERI 5022, 169 (1969)

3. 低エネルギー電子衝撃による窒素と一酸化炭素の発光スペクトル

藤田岩男・小川禎一郎*・畑田元義・広田綱蔵

Emission Spectra of Nitrogen and Carbon Monoxide Excited by Low Energy Electron Impact

Iwao FUJITA, Teiichiro OGAWA, Motoyoshi HATADA, and Kozo HIROTA

A new electron impact apparatus was constructed and the emission spectra of N₂ and CO were observed. The results were discussed in reference to Frank-Condon factors in order to clarify the mechanism of transition.

前報では質量分析計のイオン源を改良した装置を用い、低圧ガスの低速電子線衝撃による発光スペクトルを報告したが、この装置にはいくつかの欠点があるので、本報ではこれを改良し測定した結果を述べる。

新しい装置を Fig. 1 に示す。衝撃室と電子銃の室がわかれて

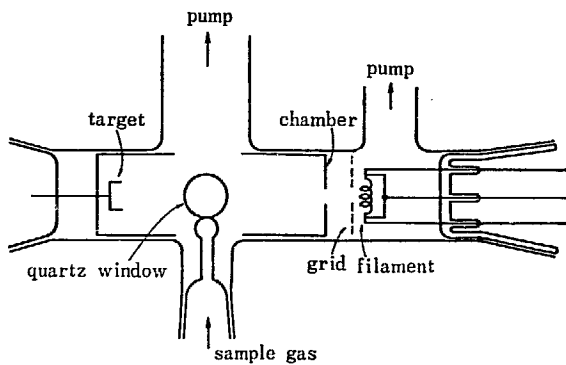
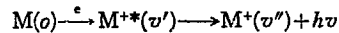


Fig. 1 Electron impact apparatus.

いておのおの独立した排気系につながっている。試料気体は下から上へ流れていて、電子線に衝撃されて放出された光は、手前側の石英窓を通して分光器に入る。装置全体はパイレックスガラス製で、内側の衝撃室の壁と電極だけが金属製である。検出には光電子増倍管と写真の両方を用いた。測定した波長範囲は 3,000~6,600Å であり、衝撃電圧は約 250 V、電流は 100~500 μA、ガスの流速は約 10¹⁷ molecules/sec である。

N₂ の場合、first magnetic bands (N₂⁺, B²Σ_u⁺ → X²Σ_g⁺) が最も強く、次いで second positive bands (N₂, C²Π_u → B³Π_g) が強く、この二つが主なものである。励起発光の機構を調べるため、振動構造間の相対強度を Franck Condon Factor から計

算した値と比較した。一般に 2 原子分子の場合、



の過程を考える (Fig. 2 参照)。ここで o, v', v'' はそれぞれの

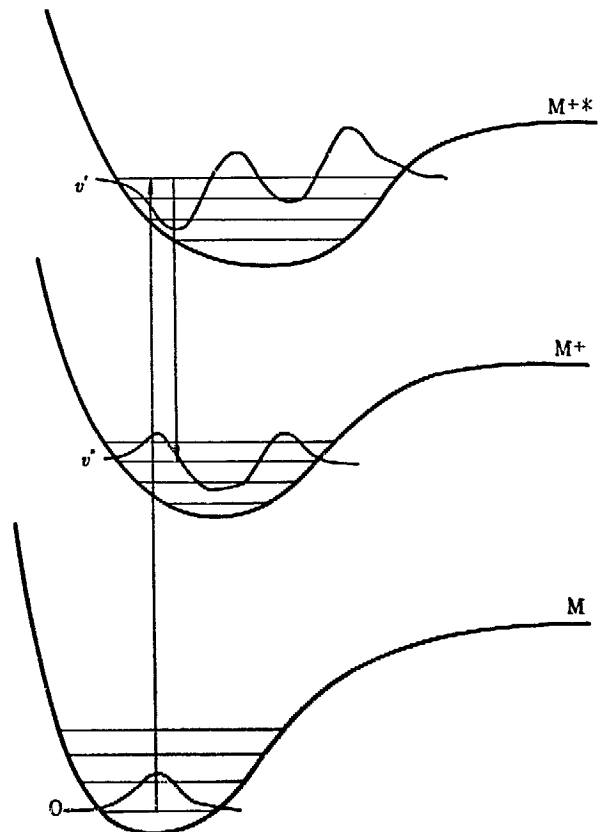


Fig. 2 Schematic diagram of electron impact followed by photon emission.

電子状態における振動量子数である。(v', v'') 遷移に伴う発光量は、もし cascading が起こらないと仮定すれば (1) 式で表わされる。

$$f_{v',v''} = Aq_{v',v''} \frac{q_{v',v''} E_{v',v''}^3}{\sum_{v',v''} q_{v',v''} E_{v',v''}^3} \quad (1)$$

ここで $q_{v',v''}$ は Franck-Condon Factor であり、 $E_{v',v''}$ は 2 つの準位のエネルギー差、 A は比例定数である。もっとも (1) 式は Born-Oppenheimer 近似と、あらゆる核間距離について電子遷移モーメントが等しいという近似の範囲内でのみ成り立つ。

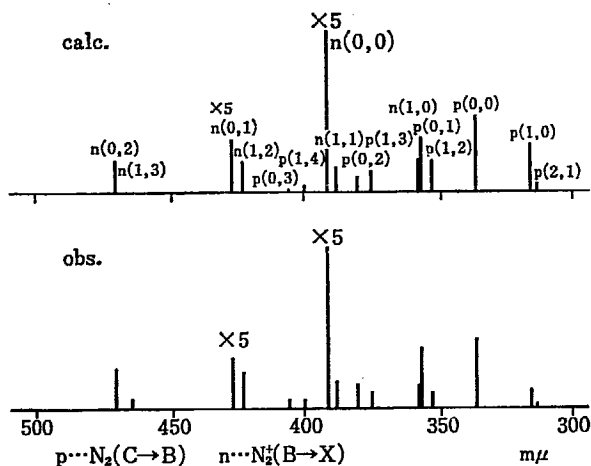


Fig. 3 Relative intensity of emission spectrum of N_2 . First negative bands ($N_2^+, B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$) and second positive bands ($N_2C^2\Pi_u \rightarrow B^2\Pi_g$).

Fig. 3 に N_2^+ first negative bands と N_2 second positive bands についての実測値と計算値を示す。(1)式の A は計算できないので、実測とあうように $A(N_2^+):A(N_2)=4.1:1$ とした。 N_2^+ についてはほぼよい一致を示している。これは直接の励起発光が起こり、cascade は起こっていないことを示唆している。 N_2 については、 $v'=0$ と $v''=1$ の 2 つのプログレッションを比較すると $v=0$ の方が実測値が大きい。これは $C^3\Pi_g \rightarrow A$ の遷移との競争のために起こることが考えられる。

CO についても同様の測定を行なったが、ここでは CO^+ の comet-tail bands ($A^2\Pi_1 \rightarrow X^2\Sigma^+$) だけについて計算値と実測値を Fig. 4 に示す。振動量子数の大きいところでは実測値が大きいので、cascade の可能性がある。

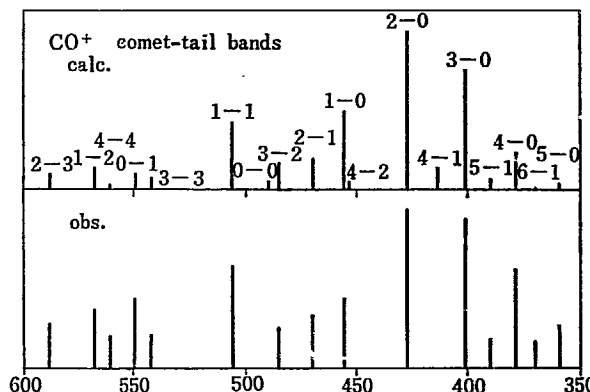


Fig. 4 Relative intensity of emission spectrum of CO. Comet-tail bands ($CO^+, A^2\Pi_1 \rightarrow X^2\Sigma^+$).

4. 低速エネルギー電子衝撃によるメタンとそのクロル置換体の発光スペクトル

小川禎一郎**1)・藤田岩男*・畑田元義・広田綱蔵

Emission Spectra of Methane and Chlorinated Methane Excited by Low Energy Electron Impact

Teichiro OGAWA**1), Iwao FUJITA*, Motoyoshi HATADA and Kozo HIROTA

Spectroscopic studies of a molecular beam bombarded by a low energy electron were carried out for a few simple organic molecules. The collision chamber looked like that of a mass spectrometer, and electrons were accelerated at about 270 V.

The spectrum of methane showed lines of excited hydrogen atoms and bands of excited CH radicals. Those of chlorinated methane showed lines of excited chlorine atoms and bands of excited hydrogen chloride positive ions in addition. Even the spectrum of a mixture of methane and carbon tetrachloride showed bands of HCl^+* .

The dependence of emission intensities on target currents and gas pressures indicated the origin of these excited states. Excited hydrogen atoms and CH radicals were concluded to come from a direct fragmentation, while excited HCl^+ from a bimolecular process.

* 大阪大学理学部化学科

Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University

1) 現所属：福岡市箱崎，九大工学部 (Present address: Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka, 812.)

いくつかの簡単な有機化合物について、低速の電子線で衝撃励起させた分子ビームを分光学的に研究した。衝突室は質量分析計のそれに類似しており、電子は 270 V で加速された。

メタンのスペクトルは励起水素原子からの線と励起 CH ラジカルからの帯とを示した。塩素化メタンのスペクトルはその他に、励起塩素原子からの線と励起塩化水素正イオンからの帯とを示した。メタンと四塩化炭素の混合物のスペクトルですら

HCl⁺ の帯を示した。

発光強度のターゲット電流およびガス圧に対する依存性からこれらの励起状態の起因について知ることができる。励起水素原子と CH ラジカルとはなんらかの直接分解により、また励起 HCl 正イオンはなんらかの二分子過程によりできたものと結論された。

5. シリカゲル表面の ¹¹B.....CH₃ ラジカル

永井士郎・大西俊一・仁田 勇

Observation of ¹¹B.....CH₃ Radical on Silica Gel Surface

Siro NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA

ESR spectra observed in a γ -irradiated methyl iodide-silica gel system revealed the presence of a new type of methyl radical in addition to physically adsorbed one. The former showed a *hf* interaction of an impurity atom, probably boron, on silica gel surface.

マイコールガラスに吸着したメチルラジカルは、TURKEVICH & FUJITA¹⁾により ESR で最初に観測されてから、その吸着状態、運動状態および熱的安定性について詳しい研究²⁾⁻⁴⁾がなされている。一方、シリカゲルに吸着したメチルラジカルは、その安定性がよくないために十分な研究は行なわれていない。

われわれは、シリカゲル上のメチルラジカルの ESR スペクトルを検討した結果、物理吸着したメチルラジカル以外に、吸着サイトと相互作用をもつメチルラジカルも生成していることを見出した。

Fig. 1 は γ 線照射したヨードメチル-シリカゲル系から観測したスペクトルである。物理吸着した CH₃ ラジカル ($a_H=23.0$

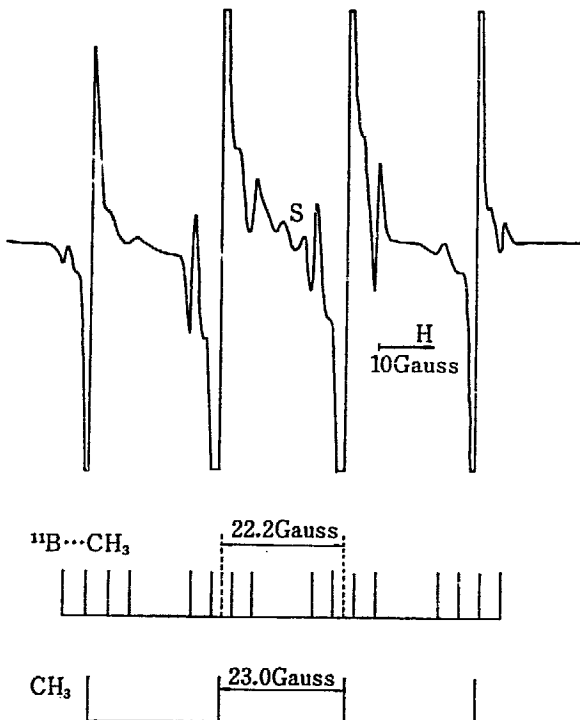


Fig. 1 ESR spectrum of γ -irradiated methyl iodide-silica gel.

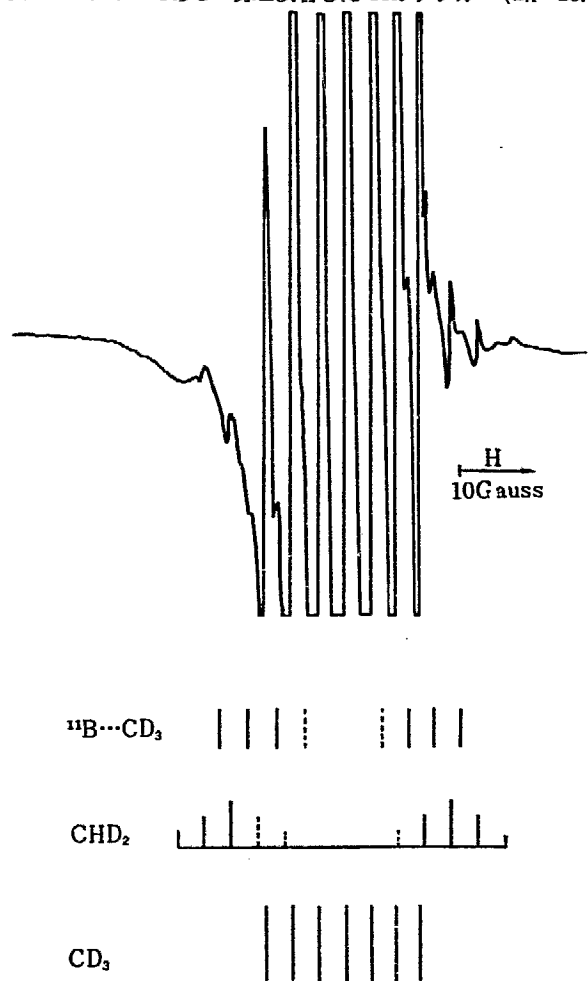


Fig. 2 ESR spectrum of γ -irradiated methyl-d, iodide-silica gel.

Gauss) 以外に弱い吸収がみられる。この吸収は CH_3 ラジカルの不対電子が、さらに $I=3/2$ の核と相互作用したものとするとよく説明できる。 $I=3/2$ の核は、シリカゲル中に不純物として存在する ^{11}B と考えられる。この仮定 ($^{11}\text{B}\cdots\text{CH}_3$) で得られる hf 結合定数は、 $a_{\text{H}}'=22.2$ Gauss, $a_{\text{B}}=3.7$ Gauss である。 a_{H}' は a_{H} より約 4% 小さく、 a_{B} の値は B 原子上に 0.5% 程度のスピン密度があれば可能である。

CD_3 -シリカゲル系からのスペクトルを Fig. 2 に示した。スペクトルは物理吸着した CD_3 ラジカル以外に CHD_2 ラジカルも存在することを示している。 $^{11}\text{B}\cdots\text{CD}_3$ ラジカルによる hf 線は、 CHD_2 ラジカルが存在するためにはっきりしないが、その一部を認めることができ、 $a_{\text{B}}=3.7$ Gauss である。 CHD_2 ラジカルは、シリカゲルと CD_3 ラジカルの H-D 交換反応により生成するもので、同じ type のラジカルは、 ND_3 -シリカゲル系の γ 線照射でも観測した⁵⁾。

$\text{B}\cdots\text{CH}_3$ ラジカルの存在はすでにバイコールガラス上で観測されており³⁾ 新しいものではないが、シリカゲル上では初めてである。さらに、このスペクトルで注目すべきことは、 ^{11}B による hf 線にも物理吸着した CH_3 ラジカルの hf 線⁶⁾ と同じように線幅異常がみられることである。

References

- 1) TURKEVICH J. and FUJITA Y.: *Science*, **152**, 1619 (1968)
- 2) FUJIMOTO M., GESSER H. D., GARBUIT B. and COHEN A.: *Science*, **154**, 381 (1966)
- 3) FUJIMOTO M., GESSER H. D., GARBUIT B. and SHIMIZU M.: *Science*, **156**, 1105 (1967)
- 4) GARBUIT G. B., GESSER H. D. and FUJIMOTO M.: *J. Chem. Phys.*, **48**, 4605 (1968)
- 5) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: JAERI 5022, 6, (1969)
- 6) GARDNER C. L. and CASEY E. J.: *Can. J. Chem.*, **46**, 207 (1968)

6. Polymerization of Adsorbed Monomers

II. Radiation-induced polymerization of methyl methacrylate adsorbed on silica gel

Akira SHIMIZU*, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA

Methyl methacrylate adsorbed on a dried silica gel to a concentration of 2.6×10^{-3} mol/g silica gel has been polymerized with ^{60}Co γ -rays at 30°C . Different from a conventional bulk polymerization of methyl methacrylate, the polymerization in the silica gel system did not show an acceleration of the polymerization rate due to the gel effect. It is hardly considered that the termination in the polymerization of adsorbed methyl methacrylate proceeds by a bimolecular termination at high conversions, since the polymerization in the silica gel system is probably regarded as a two-dimensional bulk polymerization. This indicates that the propagation reaction is diffusion-controlled and the termination process tends to become first order. This explanation is supported by the intensity exponent of 0.8 at high conversions.

The polymer formed in the silica gel was extracted when the polymer yield is higher than 0.13 g/g silica gel. The polymer whose concentration is lower than 0.13 g/g silica gel was difficult to desorb. This indicates that the polymer chain entangles with the silica gel surface. These results suggest that the polymerization proceeds initially in small pores of the silica gel and that later on the outer surface. The reason for the initial fast polymerization in pores might be the enhanced initiation reaction due to the energy transfer which is supposed more effective inside pores than outside. The polymer conversion showed a maximum value at the monomer concentration of 3.0×10^{-2} mol/g silica gel. This concentration corresponds to 35\AA of the cross section of an adsorbed methyl methacrylate molecule and is considered a monolayer concentration.

In order to elucidate the initiation mechanism of the polymerization in the methyl methacrylate/silica gel system, radical species were measured by ESR. The initiating type radical which is formed by the hydrogen addition to a methyl methacrylate molecule was observed at -196°C . This radical changed to the propagating type radical by raising the temperature from -196°C , which was stable at a room temperature. This result suggests that the grafting of the formed poly (methyl methacrylate) to the silica gel is not probable.

* Mitsubishi Petrochemical Co.

7. Polymerization of Adsorbed Monomers

III. Polymerization of Propylene Oxide Adsorbed on Silica Gel

Akira SHIMIZU*, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA

It has been found that the preheated silica gel showed a catalytic effect on the polymerization of propylene oxide. The monomer was adsorbed on the silica gel to a surface coverage of $\theta=1.7$. The monolayer concentration of propylene oxide on the silica gel (surface area, $630\text{ m}^2/\text{g}$) was $1.64 \times 10^{-3}\text{ mol/g}$ silica gel as determined by BET method. The rate of polymerization at 30°C was great initially, but the polymer conversion was saturated at the conversion over 60 percent. A part of the formed polymer was possible to desorb from the silica gel by a solvent extraction and was identified as poly (propylene oxide) whose degree of polymerization was about 10. The polymerization at a monolayer concentration gave only an undesorbable polymer.

The mechanism of the polymerization of adsorbed propylene oxide is considered mainly cationic from the following results. Firstly, an apparent activation energy of the polymerization was 1.5 kcal/mole . Secondly, the polymerization was inhibited by the addition of ammonia, but not by the addition of oxygen. Hydroxyl groups on the surface of the silica gel seems to participate in the initiation step, because the temperature of preheating of the silica gel had a large influence on the polymer yield and no polymerization was observed on the surface of the silica gel whose surface hydroxyl are esterified by *n*-butyl alcohol. The one fourth of the polymerization was however hardly inhibited by the addition of a large amount of ammonia. This result suggests a coexistence of the polymerization with a different mechanism from a cationic one.

Several cyclic ethers such as styrene oxide, 3,3-bis (chloromethyl) oxetane and diketene were also possible to polymerize in the same manner.

8. Free-Ionic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by Radiation

Kanae HAYASHI, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA

Radiation-induced free-ionic polymerization of isobutyl vinyl ether in bulk system has been studied by dilatometry and electrical conductivity measurement. Some refinements in kinetical treatment to estimate the propagation rate constant, k_p from the rate of polymerization and steady state conductivity were attempted. Polymerization of superdried monomer which gave a half power dose rate dependence of R_p was carried out at 0, 25 and 50°C . The k_p value obtained at 25°C and an activation energy for propagation were estimated as $(1.2 \pm 0.4) \times 10^5\text{ l mole}^{-1}\text{ sec}^{-1}$ and $(9.6 \pm 2.8)\text{ kcal mole}^{-1}$, respectively. In isobutyl vinyl ether, a propagation reaction in free ionic mechanism was found to be characterized with a high frequency factor and presumably higher activation energy, compared with ion-pair mechanism. Discussions were also made as to several contrasting behaviors between the polymerization of alkyl vinyl ethers and other vinyl monomers as styrene both in free-ion and ion-pair mechanisms. (Submitted to *J. Phys. Chem.*)

9. Radiation-induced Postpolymerization of α -Methylstyrene at Low Temperatures

Hitoshi YAMAOKA**, Satoshi HASHIMOTO**, Seizo OKAMURA and Hiroshi YOSHIDA***

In order to study the active species by irradiation in polymerization systems, electron spin resonance (ESR) measurements of irradiated organic glasses containing a small amount of α -methylstyrene (α -MeSt) were carried out at -196°C . In 2-methyltetrahydrofuran (MTHF) glass, the electron transfer occurred from the irradiated glass matrix to the monomer, giving anion radicals of α -MeSt. The anion radicals give a spectrum with the

* Mitsubishi Petrochemical Co.

** Department of Polymer Chemistry, Kyoto University.

*** Research Reactor Institute, Kyoto University.

width (peak-to-peak in derivative curve) of 14 Gauss, which is readily bleached by visible light. In *n*-butyl chloride (*n*-BuCl) glass, the positive charge transfer from the glass matrix to the monomer occurred and cation radicals of α -MeSt were formed. The cation radicals give a spectrum with the width of 35 Gauss, which is not bleached. The cation radicals in *n*-BuCl glass decreased with the addition of a small amount of MTHF, and disappeared in a mixed glass of *n*-BuCl and MTHF.

For the purpose of investigating the correlation between the ion radicals observed by ESR measurements and the initiating species of radiation-induced polymerization, the postpolymerization of α -MeSt in glasses was carried out in the temperature range between -196°C and -120°C . Preirradiations were done at -196°C in the dark by a γ -ray irradiation source. A typical example of the radiation-induced postpolymerization of α -MeSt is shown in TABLE I.

TABLE I Radiation-induced postpolymerization of α -methylstyrene

Glass	Monomer conc. (mole %)	Additive (mole %)	Polymer yield (%)
MTHF	14.4	none	0
BuCl	15.0	MTHF 15.1	0
BuCl	15.0	none	2.4

Preirradiation dose $1.07 \times 10^6 \text{R}$
 Postpolymerization temp. -150°C
 Postpolymerization time 20 min.

No postpolymerization proceeded in MTHF glass or in a mixed glass of *n*-BuCl and MTHF. The postpolymerization was found to occur in *n*-BuCl glass where the cation radicals were present. In *n*-BuCl glass, the polymer yield increased linearly with the increase of the preirradiation dose in the range below $1.0 \times 10^6 \text{R}$, and attained a maximum at about -150°C of postpolymerization temperature. The mean G value for chain initiation, which was derived from (polymer yield)/(molecular weight), was estimated to be approximately 1.0. Furthermore, the good correlation between the concentration of the cation radicals determined from ESR measurements and the number of the polymer chain was observed in *n*-BuCl glass.

It was concluded from these results that the radiation-induced postpolymerization of α -MeSt was initiated by the cation radicals of α -MeSt, and proceeded by a cationic mechanism.

10. Radiation-induced Solid State Polymerization of 1, 2-cyclohexene Oxide

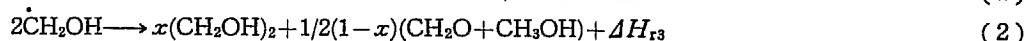
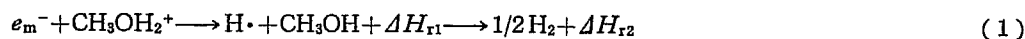
Tetsuo HIRAMOTO, Masanobu NISHII, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA

It was found by differential thermal analysis and X-ray diffraction analysis that 1, 2-cyclohexene oxide (m. p. -36°C) has a phase transition point at -81°C and the phase between melting point and transition point (T_t) is a plastic crystalline state. Radiation-induced polymerization of 1, 2-cyclohexene oxide was investigated in the rigid crystalline state (lower than T_t), in the plastic crystalline state and in the liquid state; $G(-M)$ at the initial stage of polymerization in these three states were found to be 17800 (-98°C), 240000 (-78°C) and 628000 (0°C), respectively. $G(\text{initiation})$ values in these states were also evaluated to be 1.3 (-98°C), 47.8 (-78°C) and 60.7 (0°C), respectively. These $G(\text{initiation})$ values observed suggest that in the plastic crystalline state, chain transfer reaction to monomer takes place more frequently than in the rigid crystalline state. While the overall activation energy of polymerization in the rigid crystalline state and in the plastic crystalline state were regarded to be equal (0.6 kcal/mole and 0 kcal/mole, respectively), the initial rate of polymerization in the plastic crystalline state was larger than in the rigid crystalline state by a factor of ten. These facts seem to indicate that the value of pre-exponential factor of propagation reaction in Arrhenius equation increases extremely at the phase transition point. This may be supported by the characteristic nature of the plastic crystal in which it takes place high molecular motion, i. e., the intense rotation about its center of gravity.

11. Study on the Active Species Trapped in γ -irradiated Glassy Methanol by Differential Thermal Analysis

Masanobu NISHII, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA

The heats of reactions ascribed to the reactions of the active species trapped in γ -irradiated glassy methanol were evaluated by the differential thermal analysis, and the temperatures where the trapped active species reacted were determined. In the traces of the differential thermal analysis of the glassy methanol irradiated in vacuum by γ -rays at -196°C in dark, two exothermic peaks were found in the temperature range from -180 to -160°C . One peak was found at the temperature just above the second-order transition temperature (T_g) of methanol (-170°C) and the other at the temperature slightly below T_g . The exothermic peak observed at the temperature below T_g was not found in the case of the irradiated glasses containing an electron scavenger such as oxygen or carbon tetrachloride. When the glass irradiated was photo-bleached by the visible light from a high pressure mercury lamp, this exothermic peak was absent. These observations suggest that the species which showed the exothermic peak at the temperature below T_g was the trapped electron, and that the exothermic peak observed at the temperature just above T_g was ascribed to the heat of reaction of the trapped radicals. The trapped electrons after mobilization by the thermal energy may react with the solvated proton according to equation (1), and the trapped radicals may be consumed by the combination or disproportionation according to equation (2).



The exothermic peak observed below T_g indicated the sum of two heats of reactions in eq. 1 (i.e., $\Delta H_{r1} + \Delta H_{r2}$), and the other exothermic peak observed above T_g indicates ΔH_{r3} in eq. 2. Apparent heats of reactions were evaluated from the observed calorific values with G -values of the trapped electrons and hydroxymethyl radicals which were reported by J. TEPLÝ (1969) and C. CHACHATY (1964), respectively. The evaluated value of the sum of ΔH_{r1} and ΔH_{r2} was -155 ± 25 kcal/mole. This value was larger than the heat of reaction estimated as a difference between the proton affinity of methanol and the ionization potential of hydrogen radical ($\Delta H_{r1} = -134$ kcal/mole). This difference between the observed value and the estimated value corresponds to ΔH_{r2} . The observed value of ΔH_{r3} was -76 kcal/mole. This value showed good agreement with the heat of reaction estimated from G -values of ethylene glycol and formaldehyde which has been reported by J. TEPLÝ (1969) and R. H. JOHNSON (1961) (-70 ± 8 kcal/mole). When the glass was warmed to T_g , the radical concentration may increase by the radicals which were produced by the abstraction of hydrogen atoms from methanol molecules by the hydrogen radicals produced according to eq. 1. In case where this addition has been taken into consideration, apparent heat of reaction (ΔH_{r3}) corresponded to -60 kcal/mole. It is considered that the trapped electrons were mobilized by the thermal energy and reacted with the cationic species in the glassy state, and that the hydroxymethyl radicals did not produce ethylene glycol or formaldehyde by a combination or a disproportionation in the glassy state.

12. The Study of Ion-Molecule Reactions in Isobutene by Ion Cyclotron Resonance

Masahiro IRIE* and Koichiro HAYASHI

Radiation induced polymerization of isobutene has been proved to proceed in cationic mechanism in liquid and gas phases.

Recently, ion cyclotron resonance technique has been used in various systems and succeeded in the analyses and interpretations of complex ion-molecule reactions. The purpose of this study is to identify ion-molecule

* Faculty of Engineering, Hokkaido University

reactions in isobutene in detail by ion cyclotron resonance and clarify the initiation mechanism of the radiation induced polymerization in gas phase.

The ion cyclotron resonance spectrometer utilized in this experiment was a similar type as the conventional one and was constructed by Japan Electron Optics Laboratory.

Ion cyclotron single resonance mass spectra observed at 3×10^{-5} torr gives similar results as that obtained at 6×10^{-3} torr by a high pressure mass spectrometer. The intensity of the parent-plus-one ion ($m/e=57$) is about fifty percent of that of total ions at 3×10^{-5} torr, and dimer ion ($m/e=113$) is also observed at this pressure. These results indicate that ion-molecule reactions take place at very low pressure and are observable by ion cyclotron resonance spectrometer.

The over-all scheme obtained by double resonance experiments is shown in Fig. 1. $C_4H_9^+$ reacts with isobutene through two processes; one is the addition reaction to form dimer ion ($m/e=113$), the other is the

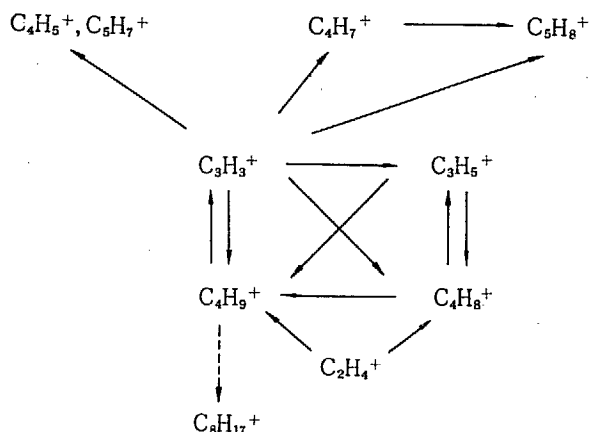


Fig. 1 Reaction scheme in isobutene observed by ion cyclotron double resonance. Arrows show the ion-molecule reactions with isobutene. Solid arrows are observed reactions and broken arrow is estimated one.

decomposition reaction to $C_3H_3^+$. The decomposition reaction is a sole process to produce secondary $C_3H_3^+$. Therefore, the increase in intensity of $C_3H_3^+$ with increasing pressure implies that the decomposition of $C_4H_9^+$ to $C_3H_3^+$ by collision with isobutene is dominant process at low pressure. At higher pressure, $C_3H_3^+$ reaches maximum and then decreases, while $C_4H_9^+$ shows a minimum and then increases with increasing pressure. Existence of these maximum and minimum suggests that the increase of pressure emphasizes the contribution of high order reactions in respect of isobutene. $C_3H_3^+$ reproduces $C_4H_9^+$ through either $C_3H_5^+$ or $C_4H_8^+$ as intermediates, which is the second order reaction.

$C_4H_9^+$ has been considered to be produced by proton transfer from parent ion. The double resonance experiments clearly show that $C_4H_9^+$ is produced from $C_2H_4^+$, $C_3H_3^+$, $C_3H_5^+$ and $C_4H_8^+$. These fragment ions must play important roles in the initiation process of the polymerization induced by γ -irradiation in gas phase, because the ion-molecule chain, which starts from *t*-butyl ion ($m/e=57$), is possibly the first step of polymerization.

The authors would like to express their thanks to Professor J. SOHMA, Dr. K. AOYAGI and Dr. T. MIYAMAE for their collaboration.

13. 酢酸ビニルの放射線重合

桜田一郎・筏 義人・西崎靖子

Radiation-Induced Polymerization of Vinyl Acetate*

Ichiro SAKURADA, Yoshito IKADA and Yasuko NISHIZAKI

The radiation-induced polymerization of pure vinyl acetate was studied in liquid-phase over the wide temperature range from +62°C to -78°C. The activation energy for overall polymerization was found to be 3.69 kcal/mole. The formation of branching from acetate groups was negligible in the conversion range below about 20%, and considerably high degrees of polymerization (about ten thousands) were obtained in the polymerization at about 0°C. The degree of polymerization—temperature curve was found to exhibit a maximum. This maximum was attributed to a very low activation energy for initiation at the radiation polymerization. The 1, 2-glycol content in the hydrolyzed polyvinyl alcohol decreased with decreasing temperature of polymerization and the 1, 2-glycol content—temperature curve was in accordance with those found for catalytic polymerizations. From the kinetic analysis of polymerization, the G_R -value of vinyl acetate was found to be between 1 and 2.

すでに、酢酸ビニルの放射線重合によって、非常に重合度が高い線状ポリ酢酸ビニルの得られることが知られている。このことは、ふつうの触媒重合によっては、加水分解によっても切断しないような高重合度ポリ酢酸ビニルが得られにくいことから考えて興味深い。しかしながら、酢酸ビニルの放射線重合に関しては、スチレンとか MMA のようには詳細な研究が行なわれていない。また、得られた結果もかならずしも研究者間で一致していない。

そこで、より深く酢酸ビニルの放射線重合を知るためには詳細な研究が必要となる。そのためにわれわれは、酢酸ビニルの放射線塊状重合を広範な温度域にわたって行ない、重合速度、重合度、ケン化によって得られた PVA 中の 1,2-グリコール量などの温度依存性を検討した。また、酢酸ビニルのラジカル生成の G_R 値などについても考察した。

モノマーは、常法によって蒸溜したのち部分重合し、残りを精留して使用した。重合管にモノマーを入れ、凍結-脱気を繰り返したのち封管し、照射に供した。線源は Co-60 で、線量率は 3×10^4 R/hr である。この線量率においては重合速度-線量率曲線に 1/2 乗則が成立する。重合は -78° から +62°C までの

温度範囲で行なった。なお、モノマーの融点および沸点は、それぞれ約 -100° および 72.5°C/760 mmHg である。

重合速度は重量法によって求め、重合度は粘度法によって測定した。ポリ酢酸ビニルのケン化はアセトン-メタノール-水中でアルカリを用いて行なった。PVA の酢化はピリジン-無酢系で窒素下で行ない、*n*-ヘキサン中に反応物を投下することによって酢化物を回収した。PVA 中の 1,2-グリコールの定量は過ヨウ素酸ソーダで酸化分解し、残存酸化剤を滴定で求めることによって行なった。

全重合速度の活性化エネルギーは 3.69 kcal/mole であった。酢酸基からの分岐生成は重合率が 20% 以下では無視できる。重合度はかなり高く、たとえば 0°C の重合で得られたものは約 1 万であった。重合度—重合温度関係曲線に極大が観察されたが、これは開始反応の活性化エネルギーが非常に低いことに起因すると結論した。ポリ酢酸ビニルをケン化して得られる PVA 中の 1,2-グリコール量は重合温度の低下とともに減少し、その実験曲線はふつうの触媒重合の場合にみられるそれにほぼ一致した。重合結果に基づいて計算した酢酸ビニルの G_R -値は 1 と 2 との間であった。

* Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 48, 1, 1970.

14. 見かけのグラフト率と真のグラフト率

桜田一郎・筏 義人・堀井文敬

True and Apparent Graft*

Ichiro SAKURADA, Yoshito IKADA and Fumitaka HORII

The true and an apparent percent graft were compared for the system of polyvinyl alcohol (PVA)—methyl methacrylate (MMA). The grafting was carried out mainly by mutual irradiation technique onto dry or water-swollen PVA films in the presence of methanol.

It was found that the difference between an apparent percent graft (A) and the true one (B) was considerably large, the fraction of true graft (B/A) ranging from 0.02 to 0.57. The true percent graft and the branch length were also discussed in dependence on the methanol content of the monomer mixture and the degree of swelling of water-swollen film. The observed fraction of grafted PVA suggested the average number of branches to be unity for each graft copolymer.

ポリビニルアルコール(PVA)にメタクリル酸メチル(MMA)を放射線グラフト重合した場合の見かけのグラフト率と真のグラフト率とを比較した。グラフト反応は主として同時照射法により、乾燥あるいは水膨潤皮膜に対してメタノールの存在下で行なった。見かけのグラフト率はホモ PMMA をいわゆる通常の抽出を行なってから計算したものであり、真のグラフト率はホモ PMMA と未反応幹 PVA とを交互に抽出し、ホモ PMMA を完全に除去したときのデータに基づいて計算したものである。

得られた結果によると、見かけのグラフト率(A)と真のグラフト率(B)との差は非常に大きく、その比 B/A は 0.02 から 0.57 の範囲にあった。真のグラフト率および枝の長さに対するモノマー液のメタノール濃度とか水膨潤皮膜の膨潤度の影響などについても考察を加えた。真のグラフト率、枝および出発幹ポリマーの分子量より、グラフトポリマー1分子あたりの枝の数を求めると、グラフト反応条件に無関係に平均1本であった。

15. 気相法によるポリビニルアルコールへのメタクリル酸メチルの放射線グラフト重合

桜田一郎・筏 義人・西崎靖子

Radiation-Induced Vapor-Phase Grafting of Methyl Methacrylate onto Polyvinyl Alcohol

Ichiro SAKURADA, Yoshito IKADA and Yasuko NISHIZAKI

Vapor-phase grafting of methyl methacrylate (MMA) was carried out onto polyvinyl alcohol (PVA) by a mutual irradiation technique. Strips of dry or water-swollen PVA film were placed above pure monomer or monomer-swelling agent mixture in a glass tube. The swelling agents used were methanol and water. After degassing, the tube was sealed and put in a thermostat kept at 60°C. The film part was irradiated with gamma-rays from a Co-60 source to a dose of 1.1×10^6 R at a dose rate of 4.0×10^4 R/hr, the monomer part being shielded with lead blocks.

Graft films were extracted with boiling benzene till no more extractable polymer was present, and conventional percent graft was calculated. To isolate the pure graft copolymer from the reaction

* To be published in *Makromol. Chem.*

products, alternate extraction was further carried out for homo-PMMA with benzene and unreacted PVA with water-*n*-propanol (75:25) mixture. By this procedure we could determine the true percent graft and the fraction of grafted PVA.

When grafting was carried out onto dry films, no appreciable weight increase was observed in the case of no addition of swelling agents. However, grafting took place, though not prominent, when swelling agents such as methanol were present. On the other hand, at grafting onto water-swollen film, high values of percent graft were obtained irrespective of the presence of swelling agent. For example, the apparent and true percent graft were 150% and 30.7%, respectively, when a water-swollen film (water/film=2.28 wt. ratio) was grafted using pure monomer. The fraction of grafted PVA was about 0.1%. The large difference between apparent and true percent graft indicates that a considerable amount of homopolymer is formed also at vapor-phase grafting. Chemical compositions of the isolated graft copolymer and viscosity-average molecular weights of the mother PVA and homo-PMMA suggest the average number of branch per one graft copolymer to be unity. It can be concluded that no significant features different from the conventional liquid-phase grafting were observed in the present work except that molecular weights of the homo-PMMA formed in films were lower by one order than those obtained at liquid-phase grafting.

乾燥あるいは水膨潤ポリビニルアルコール (PVA) 皮膜を純メタクリル酸メチル (MMA) あるいは MMA-膨潤剤混合液の数センチ上に置き、全体を脱気したのち、60°C の恒温槽に入れ、ガンマ線を照射した。ここで用いた膨潤剤はメタノールおよび水である。線量率および照射線量はそれぞれ 4.0×10^4 R/hr および 1.1×10^6 R で、モノマー部分は鉛ブロックで遮蔽した。

ホモポリマーおよび未反応 PVA の除去は交互抽出法によって行ない、見かけと真のグラフト率を求めた。乾燥皮膜に気相法グラフトした場合、膨潤剤をモノマーに加えない場合は見かけのグラフト率も 0 であったが、メタノールを加えた場合はわずかながらグラフトが進んだ。ところが、水膨潤皮膜を用いた

場合は膨潤剤の有無に無関係に高いグラフト率が得られた。たとえば、水膨潤皮膜 (水/皮膜=2.28 重量比) を純モノマー上に置いてグラフト重合した場合、見かけおよび真のグラフト率はそれぞれ 150% および 30.7% で、グラフトに与かった幹 PVA の分率は 0.1 であった。見かけのグラフト率と真のグラフト率との差が大きいことは、気相法グラフト重合においてもかなりのホモポリマーが生成していることを示している。グラフトポリマー 1 分子あたりの枝の数を概算すると平均約 1 本であった。これらのことより、気相法グラフトは本質的には液相法グラフトと異なるものと思われる。

16. ポリエチレンテレフタレート繊維に対するスチレンの放射線グラフト重合と得られたグラフトポリマーの化学構造*

桜田一郎・筏 義人・河原共栄

Radiation-Induced Graft Copolymerization of Styrene onto Polyethylene Terephthalate Fibers*

Ichiro SAKURADA, Yoshito IKADA and Tomoe KAWAHARA

Styrene was graft-copolymerized onto undrawn, amorphous polyethylene terephthalate (PET) fibers by a mutual irradiation technique. Addition of methanol to styrene was found to accelerate the grafting reaction more significantly than that of other swelling agents such as acetic acid and formic acid. Molecular weights of the homopolystyrene formed in the matrix of fibers were so high as several millions, that is, about hundred times higher than that of the starting PET, irrespective of the presence of methanol. This high molecular weights could be reduced, however, by addition of a small amount of carbon tetrachloride (CCl₄) which acts as a chain transfer agent.

To characterize the graft copolymer, a graft copolymerization was carried out under the reaction

* To be published.

condition that the grafting yield is as high as possible but the molecular weight of polystyrene is so low that the osmometry may be performed with sufficient accuracy. The grafting condition was as follows. Dried undrawn PET fibers were immersed in a styrene-methanol (50:50) mixture containing CCl_4 by 0.05 mole ratio to styrene. After the mixture was degassed thoroughly, irradiation was carried out at 50°C with gamma-rays to a dose of $5.0 \times 10^5 \text{R}$ at a dose rate of $1.0 \times 10^4 \text{R/hr}$. The graft copolymer formed was isolated from the reaction product by alternate extractions of homopolystyrene and unreacted PET with benzene and phenol-water (85:15) mixture, respectively. The residue remaining after all the extraction steps was regarded as pure graft copolymer.

It was found that the apparent and true percent graft were 29.5% and 0.46%, respectively and that the graft efficiencies were 8.9% (apparent) and 0.14% (true). The weight fraction of grafted PET was extraordinarily low as 4.2×10^{-4} . The molecular weight of branch polymer separated from the graft copolymer by hydrolysis of the backbone PET molecule was determined by osmometry and found to be 20.3×10^4 . This was in good agreement with that of homopolystyrene. Since the molecular weight of separated branch was just equal to the sum of molecular weight of branch part in one graft copolymer calculated from the molecular weight and chemical composition of the graft copolymer, it was concluded that this graft copolymer consists of one grafted polystyrene and one starting PET molecule. Comparison of reduced osmotic pressures of the separated branch in various solvents gave a further evidence of grafting.

未延伸ポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維にスチレンを同時照射法によりグラフト重合した。モノマーにメタノール、酢酸あるいはギ酸を加えた場合、メタノールが最も高いグラフト率を与えた。繊維内部に生成したホモポリスチレンの分子量は、メタノールが存在する場合でも数百万に達した。しかし、この高い分子量も四塩化炭素 (CCl_4) を連鎖移動剤として添加すると低下した。

化学構造を明らかにするためのグラフトポリマーを得る目的で、グラフト率はできるだけ高いが、枝の分子量は浸透圧測定が可能な程度まで下げるような条件下でグラフト重合を行なった。すなわち、 CCl_4 をスチレンに対して 0.05 モル比含むモノマー-メタノール (50:50) 混合液に乾燥繊維を浸漬し、脱気後、封管し、 50°C で $5.0 \times 10^5 \text{R}$ のガンマ線を照射した。グラフトポリマーの単離は、ホモポリスチレンと未反応 PET を交

互に完全に抽出することによって行なった。

見かけおよび真のグラフト率はそれぞれ 29.5% と 0.46% であり、見かけおよび真のグラフト効率もそれぞれ 8.9% および 0.14% であった。グラフトに与かった幹ポリマーの分率はわずかに 4.2×10^{-4} であった。枝は幹 PET を完全に加水分解することによって幹より切りはなした。グラフトポリマー、枝ポリスチレン、および出発幹 PET の分子量を浸透圧法によって求め、またグラフトポリマーの組成を元素分析によって求めることにより、グラフトポリマーの化学構造を決定することができた。それによると、グラフトポリマー 1 分子あたりの枝の平均本数は約 1 本であった。切断した枝ポリスチレンの浸透圧をいろいろな溶媒中で測定することによりグラフト反応の直接的証拠も得られた。

17. PVA-過硫酸イオンレドックス開始系によるグラフト重合*

桜田一郎・筏 義人・西崎靖子

Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Polyvinyl Alcohol by Persulfate*

Ichiro SAKURADA, Yoshito IKADA and Yasuko NISHIZAKI

Recently we have made clear that radicals are produced effectively on main chains of polyvinyl alcohol (PVA) by the reaction with persulfate ion. It is, therefore, expected that grafting may take place when monomer is present. Grafting of methyl methacrylate (MMA) onto PVA was tried in three different ways, namely, with film imbibing potassium persulfate (KPS), with aqueous solution containing KPS and with dimethyl sulfoxide (DMSO) solution containing KPS. The reaction proceeded

* To be published.

heterogeneously in the former two cases and homogeneously in the latter case. All the graftings were performed at 60°C under a degassed condition. The removal of homopolymer and unreacted PVA was done by selective extraction method. The graft branch was separated from the graft copolymer by oxidative cleavage of 1,2-glycols of PVA. Molecular weights of the graft copolymer and separated branch polymer were determined by osmometry. The chemical composition was calculated by hydrolysis of the acetylated graft copolymer.

Basing on the results obtained, it was clarified that the graft copolymers prepared by heterogeneous graftings (film and aq. solution) have only one graft branch of considerably high length. On the other hand, the homogeneous grafting onto PVA in DMSO could produce the graft copolymer having several, short graft branches. As a result the fraction of substrate PVA participating in grafting was very high compared to that at the heterogeneous graftings.

われわれはすでに PVA と過硫酸イオンとのレドックス反応によって PVA にラジカルが生成することを報告した。したがって、このレドックス反応を利用すれば PVA に選択的にラジカルを作ることができ、かなり効率よく枝の数の多いグラフトポリマーを合成できることが期待される。

そこで、過硫酸カリ (KPS) を含む PVA フィルム、PVA 水溶液、および PVA ジメチルスルホオキシド (DMSO) 溶液に MMA を加えてグラフト重合を行なった。

PVA フィルムにグラフト重合する場合には、KPS 水溶液で膨潤させた PVA フィルムをモノマー液に浸漬して、脱気後、重合した。PVA 水溶液でのグラフト重合の場合は、PVA 水溶液に KPS を溶解したのち MMA を加えて脱気し、封管した。DMSO 溶液を用いて重合する場合も、ほとんど水溶液の場合に準じて行なった。

グラフトポリマーの分離は、ホモポリマーおよび未反応 PVA を交互に抽出することによって行なった。キャラクターゼーションは、得られたグラフトポリマーの組成および分子量、さ

らに切断した枝ポリマーと幹 PVA の分子量などを浸透圧法によって実測することによって行なった。

PVA フィルムにグラフト重合した場合、枝は非常に長くなり、重合度にして数万であった。枝の長さは連鎖移動剤を添加すると低下した。枝の数はグラフトポリマー 1 分子あたり平均 1 本であった。PVA 水溶液に MMA を加えて重合した場合は、重合初期には二相分離していたものが、重合が進むとともに乳化しはじめ、重合時間が長くなると、安定な乳化状態になった。生成したグラフトポリマーの枝の長さはフィルムに重合した場合より短かかったが、枝の数は平均 1 本であった。また、グラフトに与かった PVA の分率はフィルムに重合した場合より高かった。DMSO 溶液での均一系グラフト重合の場合、枝の長さは、KPS 濃度および重合温度によって影響されるが、一般に不均一系グラフト重合の場合に比較して短かかった。しかし、枝の数はグラフトポリマー 1 分子あたり数本にまで増加させることができた。したがってこの場合、グラフトに与かった PVA の分率は非常に高くなる。

第3部 プロGRESS・レポート

Part 3. Progress Reports

1. 高エネルギー電子線による気体の励起発光

第2報 実験装置の改良と、それによるCOの励起発光スペクトルの観測

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

II. Improvement of Apparatus and Detection of Optical Emission from Carbon Monoxide

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

A new improved apparatus to measure the spectrum of light emitted from gases has been constructed and tested. The overall sensitivity of the apparatus is larger than that of previous one by a factor of three orders of magnitude.

Spectra by 1.5 MeV electron impact on 430 Torr carbon monoxide have been observed in the region from 2000Å to 6000Å. The principal features were the singlets ($C^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$, $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$, and $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$) and the triplet ($b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$) bands of CO, as well as $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi_i$ and $A^2\Pi_i \rightarrow X^2\Sigma^+$ bands of CO⁺ which were predominant for the low energy (~200eV) electron impact at low pressure (~10⁻² Torr).

1. まえがき

前報¹⁾でわれわれは、予備的な実験装置を作り、バンデグラーフ加速器からの MeV オーダーの均一なエネルギーをもつ電子線による窒素ガスの励起発光スペクトルを観測したことを報告した。しかし、窒素ガスはよく知られているように、他の気体にくらべて、同一の電子線による発光強度が大きく、観測が容易であったが、他の気体について、この装置ではほとんどスペクトルの検出が困難であった。それで検出効率をさらに2桁ないし3桁ほど上げることが目標において、装置の根本的改良を行ない、それによって、一酸化炭素の励起発光スペクトルを測定し、帰属を明らかにした。

2. 実験装置の改良

Fig. 1 に装置全体のブロックダイアグラムを示すが、これらの各々について実験の難易、検出効率を制約している因子をあげてみると次のようになる。

(1) 電子線源

MeV オーダーの電子線を用いる場合、実験技術に制約を与えている最も大きな要因は、ビームが最終的に何かの物質にあたり、比較的高い効率で制動放射の X 線を発生することである。このため、まず第一に低エネルギー(10 keV 以下)の電子や、他の重荷電粒子の場合と異なって、すべての測定や実験操作をターゲット室で行なうことができない

点と、第二に発生した X 線が測定系の信号に対して雑音や background として影響を与える。後者の場合の具体例として photomultiplier が X 線に感ずることと、Collision chamber から分光器への光の取出し窓の石英板が X 線で

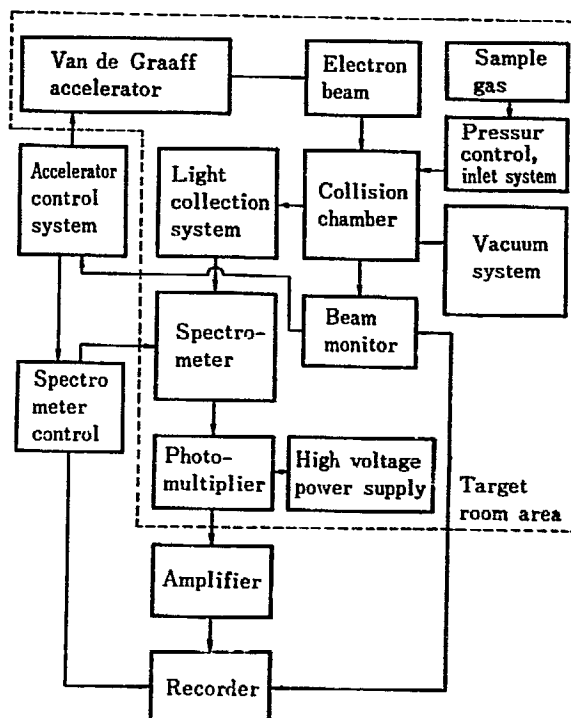


Fig. 1 Block diagram of experimental apparatus.

蛍光を発することなどがあげられる。したがって、最終的な信号量は電子線流に比例するが、発生するX線もそれに比例するので、電子線流を上げることはあまり意味がない。そして、電子電流を大きくすることは、かえって collision chamber の温度上昇など、好ましくないことが多いので、全体の検出効率などを考慮して最小におさえるようにした方がよい。

(2) 試料気体の圧力

発光量はターゲット原子または分子の数が多いほど多いが、これも研究の目的に応じ、たとえば原子、分子などの相互の間の励起移動の効果を除くか、考慮するかによってきめねばならぬが、一般に single process に注目する場合には、検出可能な最小量にした方がよい。

(3) collision chamber からの光の分光器への導入系

発光量は、電子線流と試料気体の圧力の積で効てくるから、(1)、(2)で述べた理由によって、増加させることができない。それで微小な光を検出するには必然的に、発生した光を効率よく分光器へ導入するにしなければならない。まず第一に発光の場所と、分光器の間の距離を最小にすることが考えられるが、これは試料室から光をとり出す石英窓のX線による蛍光を、距離を大きくとって最小にしなければならないことと矛盾する。したがって、適当な光学系で集束することが最善の方法であるが、これも石英窓と同様の理由でレンズは使えず凹面鏡を用いる必要がある。

(4) 分光器と光の検出系

分光器は明るいものほどよいことはいままでのない。スリット幅も光量と分解能の兼ね合いできまってくる。一方、光の検出は光電子増倍管を用いるがこれも前述のように制動放射のX線の影響を大きくうけるので、できるだけターゲットの位置から遠ざけ、周囲を適当に遮蔽して、SN比を上げることが望ましい。

以上の観点から、装置自体を前報にくらべて大幅に改良したが、主な点を次に述べる。すなわち、

(1) collision chamber への電子線の導入窓のアルミニウム箔の位置を、それによって散乱した電子の器壁に衝突するのが最小になるようにした。また、電子線流をモニターするファラデーカップを低原子番号の黒鉛を用いて、X線の発生量を最小にした。

(2) collision chamber からの光を効率よく分光器に導入するため、曲率半径 20cm の凹面鏡を用い、光を 90° 曲げるとともに、分光器のスリットのところで焦点を結ばせることにした。この結果、検出効率を2桁以上あげることができた。また、これによって、光の取り出しの石英窓をターゲットからはなし、かつX線の遮蔽を容易にすることができた。

(3) 光の行路を 90° 曲げることによって、ターゲット、分光器、光電子増倍管相互の位置関係が改善され、光電子増倍管の周囲を厚さ約 1.5cm の鉛で覆うことが可能になり、また、ターゲットからの距離をのばすことができたので、X線によるバックグラウンドが1桁以上減り、それにとまって検出限界を1桁以上あげ得た。

改良後の装置の主要部分の概略を Fig. 2 に示す。この結果、装置全体として検出効率は2桁、SN比は1桁上げ、全体としての測定感度は、前報の装置にくらべ3桁以上向上した。なお、

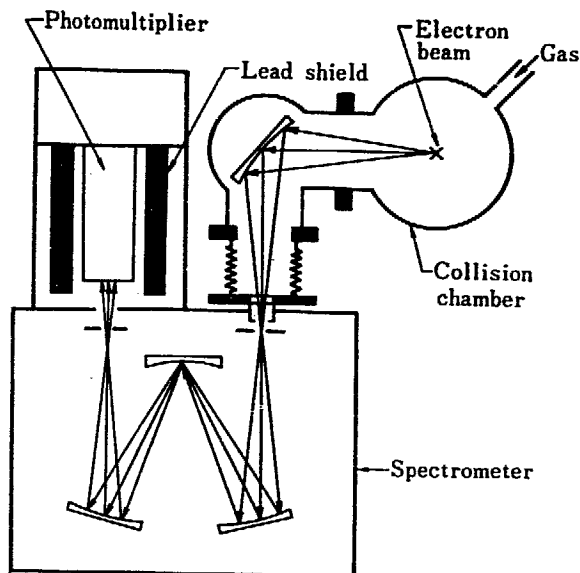


Fig. 2 Schematic of main parts of improved apparatus.

分光器は回折格子型 (島津 GF-16R)、光電子増倍管は EMI 6256 B、増倍管用高圧電源は Fluke Model 412 B、光電流増幅器は Takeda TR-8641 Picoammeter を用いた。

3. CO の励起発光スペクトル

上記の装置を用いて、集束した 1.5 MeV の電子線 6 μ A で、試料圧 430 Torr の CO を照射した場合に観測された励起発光スペクトルを Fig. 3 に示す。同じ図に、得られたスペクトルの帰属する遷移もあらわしており、これは Fig. 4 の CO および CO⁺ のエネルギー準位図²¹⁾²³⁾に対応している。Fig. 4 にはまた、今回の測定で観測された遷移を示している。すなわち、まず CO の励起状態では、一重項励起での C¹ Σ^+ \rightarrow A¹ Π (0, 0), (0, 1), (0, 2), (0, 3), (0, 4), (0, 5), B¹ Σ^+ \rightarrow A¹ Π (0, 0), (0, 1), (0, 2), (1, 0), (1, 1) および A¹ Π \rightarrow X¹ Σ^+ (4, 12), (4, 13), (4, 14), (4, 15), (4, 16), (4, 17) の各遷移が、三重項励起では、b³ Σ^+ \rightarrow a³ Π (0, 0), (0, 1), (0, 2), (0, 3), (0, 4) の遷移が観測された。ついで CO⁺ の励起状態では、B² Σ^+ \rightarrow A² Π ; (0, 0), (0, 1),

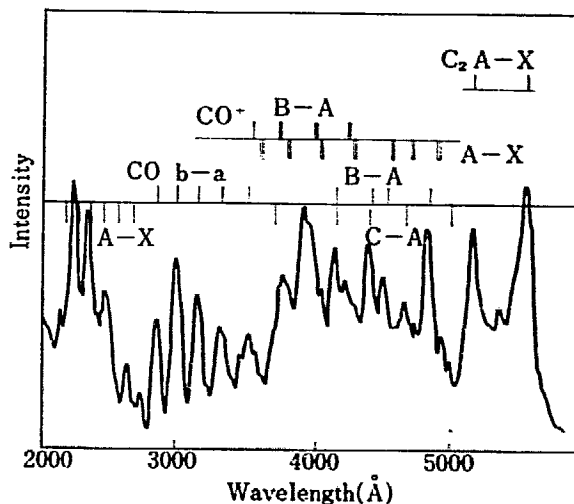


Fig. 3 Typical emission spectrum of carbon monoxide excited by 1.5 MeV electron.

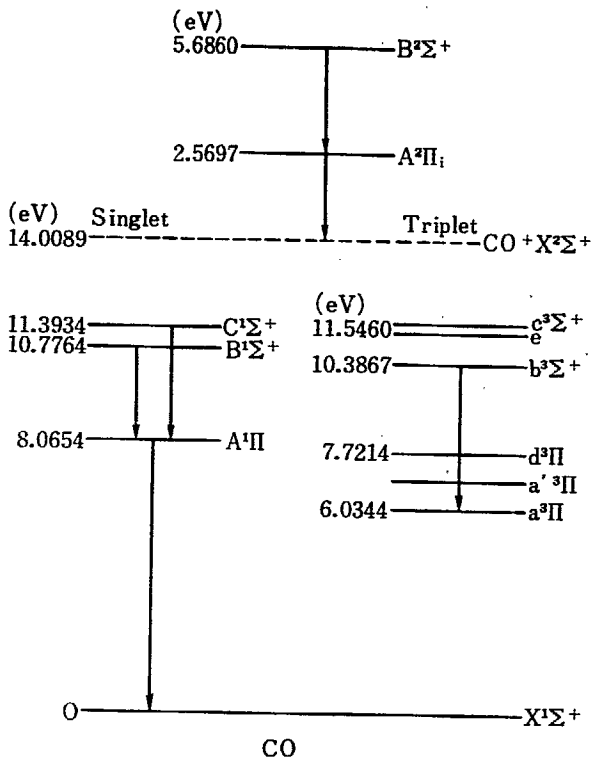


Fig. 4 Energy level diagram of CO and CO⁺, arrows show the observed transitions in the present measurements.

(1, 0), (2, 0) および A²Π₁→X²Σ⁺(1, 1), (2, 1), (1, 0), (2, 0), (3, 0), (4, 0), (5, 0) の遷移が観測された。また, C₂ の A-X バンドも見られた。これらの発光強度は, 同じ条件での N₂ の second positive system (C³Π_u→B³Π_g) に比べて約3桁ほど小さい。この結果と, 低エネルギー電子線 (~200 eV) で低試料圧 (~10⁻² Torr) の結果⁴⁾と比べて特徴的なことは, 後者で観測されるのはほとんどが CO⁺ の B²Σ⁺→A²Π₁ と A²Π₁→X²Σ⁺ であるが, 前者ではこのほかに中性 CO 分子の励起発光もみられることであり, これらの相異がエネルギーの相異によるのか, 試料圧が高い場合の分子相互間の衝突による励起エネルギー移動によるものか明らかでなく, この点についての説明は今後に残された問題である。

References

- 1) NAKAI Y., MATSUDA, K., TAKAGAKI T. and KIMURA K.: JAERI-5018, 63 (1968)
- 2) HERZBERG G.: Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules (D. Van Nostrand Co. Inc., Princeton, New Jersey, 1950), 2nd ed.
- 3) PEARSE R. W. B. and GAYDON A. G.: The Identification of Molecular Spectra (Chapman & Hall Ltd. London, 1963), 3rd ed.
- 4) HATADA M., FUJITA I., NAKAI Y. and HIROTA K.: JAERI 5026, 1 (1970)

2. 高エネルギー電子線による気体の励起発光

第3報 N₂-NO, N₂-O₂, Ar-N₂ 混合気体での励起移動

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

III Collisional Excitation Transfer in N₂-NO, N₂-O₂, Ar-N₂ Mixtures

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

Spectrum induced by 1.5 MeV electron impact on N₂-NO, N₂-O₂ and Ar-N₂ mixture have been studied. Collisional energy transfer from the A³Σ⁺ state of N₂ to the A²Σ⁺ state of NO has been observed in N₂-NO mixture at the total pressure between 20 and 300 Torr. The second positive band system (C³Π_u→B³Π_g) of N₂ has been quenched by the oxygen gas in N₂-O₂ mixture.

The results of Ar-N₂ mixture experiments support the notion that the energy of electron-excited argon atom is transferred to the C³Π_u state of N₂.

1. 緒 論

気体に放射線照射した際に生じる中性分子やイオンの励起状態が, 他の分子または原子が存在する場合にある条件のもとで, そちらの方に効率よく移動することがある。この現象は, 古くからたとえば気体の W 値に対する Jesse 効果¹⁾や水銀増感反応²⁾などで知られている。励起移動は原子または分子間の衝突にもとづくものとされているが, これが効率よく起るには次の

条件が考えられる。すなわち, いま A, B なる二つの原子または分子で A が B にくらべて圧倒的に量が多い場合を考えると

- 1) A に準安定な励起状態があり, その寿命が比較的に長いこと,
 - 2) A のその準位の近接したすぐ下に B の励起状態の準位が存在すること,
 - 3) A と B が衝突による励起移動を行なうのに十分近接していること,
- などがあげられる。

そして、この励起移動は、基礎的な学問上の興味のみならず、気体の放射線化学において特定の生成励起種の scavenger や、B 成分での有効な励起種を見つけ出す上でも重要な問題である。

それでわれわれは窒素を中心として、これと他の気体との電子線照射によって生じた励起状態の移動をその発光スペクトルから解明することを試み、若干の興味ある結果が得られたので以下に報告する。

2. 実験結果と考察

用いた実験装置は前報⁴⁾と同じものである。実験を行なった系は N_2 -NO, N_2 -O₂, N_2 -Ar であり、試料気体は、 N_2 および Ar は市販のもの、NO はマチソン社の分析用のを、特別の精製を行なわなかったが、ドライアイスメタノールのトラッ

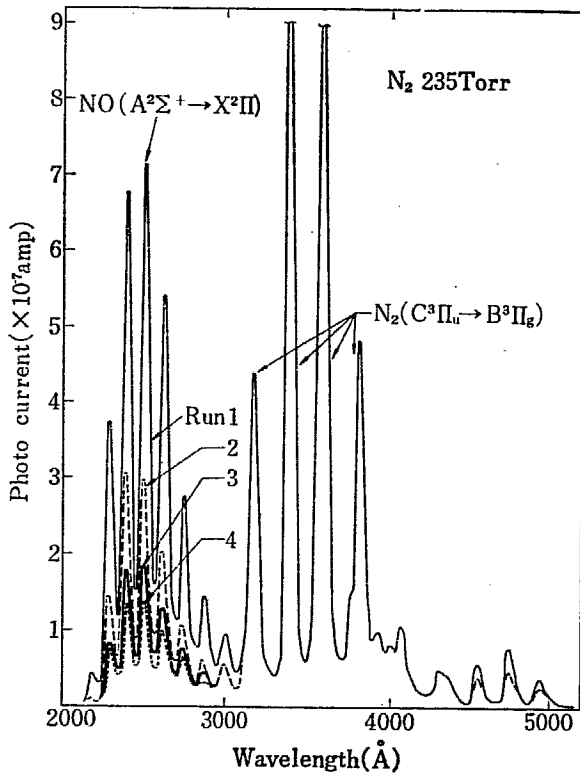


Fig. 1 Spectrum of N_2 -trace of NO mixture, note that the interval of each run is 2 min.

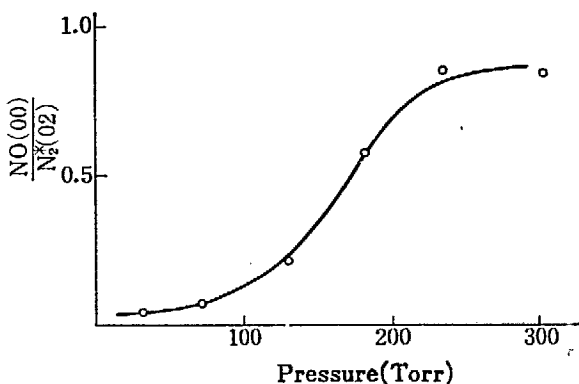


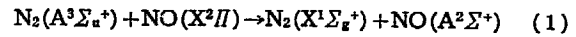
Fig. 2 Pressure dependence of the ratio of NO γ band and N_2 second positive band system for N_2 -trace of NO mixture.

プを通して用いた。

なお電子線はすべて、エネルギー 1.5 MeV、電流 6 μ A で、集束して用いた。

2.1 N_2 -NO 系

まず N_2 の励起発光スペクトルをとったところ、Fig. 1 に示すように、 N_2 の second positive band system ($N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$) 以外に強い NO の γ system ($NO(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$) が観測された。そして後者は測定をくりかえす(すなわち照射線量を上げてゆく)とともに減少してゆくことがわかった。これは N_2 の中に何らかの形で入りこんだ微量の NO の発光であり、微量であるという証拠は、照射とともに分解して減少してゆくことから明らかである。また NO のみでも発光は N_2 に比べて 2 桁ほど少なく、さらに Fig. 2 に示すような NO と N_2 の発光強度の比の圧力依存性の曲線形および N_2 , NO それぞれのエネルギー単位から考えて



のような分子間の衝突による励起移動が行なわれていることがいえる。これはさらに最低三重項励起状態 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の寿命が $\sim 10^1$ sec であること⁵⁾ と N_2 中に適当な量の NO を加えて測定した結果からも明らかである。

そして Fig. 1 にあらわれている NO は照射によって N_2 と不純物として含まれている O₂ との反応で生成するものでないことは、線量とともに NO の発光が減少してゆくことと、次に述べる N_2 -O₂ 系で N_2 に O₂ を導入した場合 NO の発光が見られなくなることからも明らかである。

2.2 N_2 -O₂ 系

Fig. 3 に代表的な結果を示す。 N_2 中に O₂ を導入することによって N_2 second positive system と NO γ band が quench

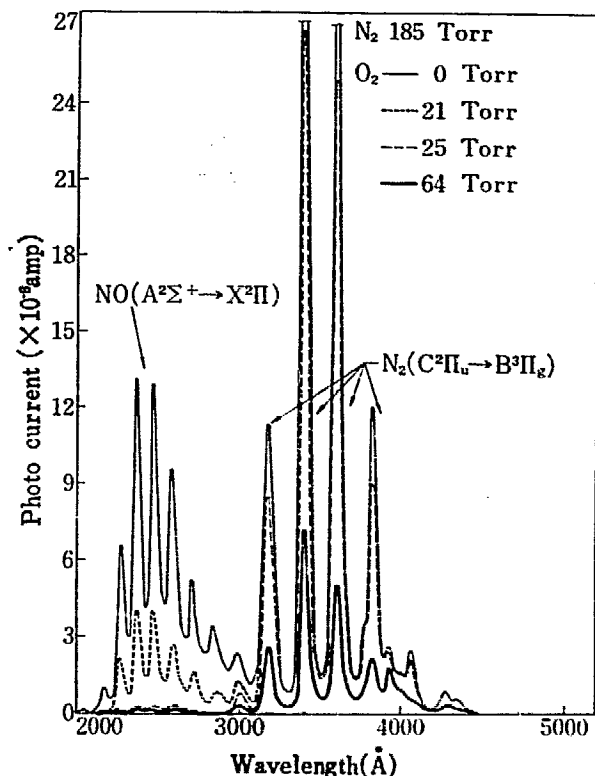


Fig. 3 Quenching of N_2 second positive band system and NO γ band by O₂ in N_2 -trace of NO-O₂ mixture.

されることがわかった。これから N₂, O₂ 間では



すなわち、N₂ の三重項 C³Π_u 状態より高い準位で O₂ へのエネルギー移動がおこっており、その結果 N₂ の C³Π_u → B³Π_g 遷移が減少するとともに最低三重項 A³Σ_u⁺ へのひき続いた遷移も少なくなり、(1)の励起移動による NO γ band の発光も減少する。O₂ についての発光の観測ができないので、そのあとの過程についてはただ quenching という言葉で表現しうるだけで明らかでない。

2.3 Ar-N₂ 系

Ar の励起発光スペクトルには Fig. 4 に示されるように、

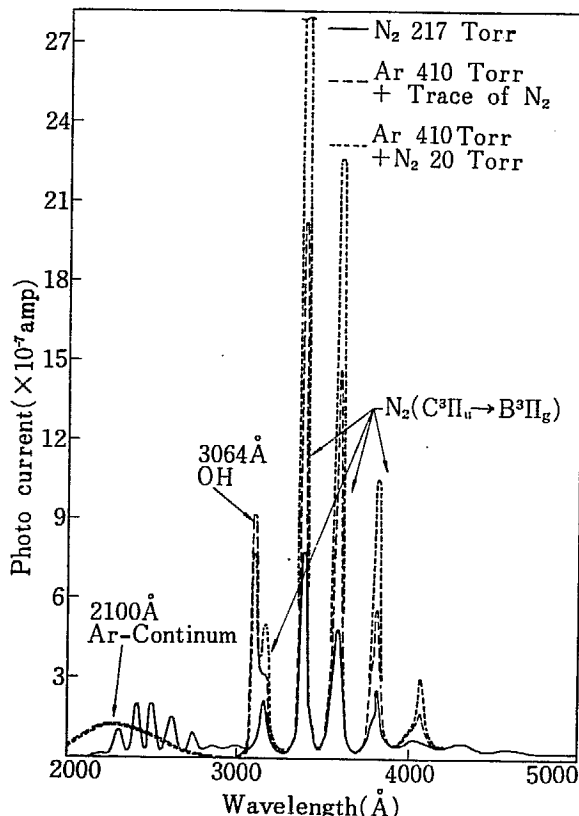
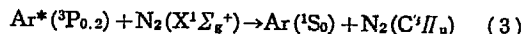


Fig. 4 Spectrum of Ar-N₂ mixture.

2100Å をピークとするブロードな dimer formation による発光⁶⁾がみられる。そして 3064Å の不純物の水から生成した OH の A²Σ⁺ → X²Π₁ の強いピークおよび N₂ の second positive band system のピークも観測された。同じ図に比較のため、N₂ のみのスペクトルを示したが、Ar 中に不純物として入っている場合の N₂ の方が発光量が大きく、さらに少量ずつ N₂ を添加してゆくと second positive band system が増大する。これは Ar から N₂ にエネルギー移動が起っていることを示しているが、次のような励起移動の過程が考えられる。



また、照射時間とともに 3064Å の OH ピークが減少してゆくことから H₂O が分解してゆくことがわかる。

3. 結 語

以上のように、N₂ を中心とした二成分系の混合気体において、各々の励起状態の準位の間エネルギー移動が可能な条件が充たされているような場合、たとえば N₂-NO では NO がそれ自体よりも効率よく励起され、N₂-O₂ では N₂ の C³Π_u より高い準位で O₂ にエネルギー移動がおこり、そして Ar-N₂ では Ar の存在によって N₂ が効率よく励起されることがわかった。そして励起発光スペクトルの観測という手段は、そのスペクトルの消長から励起移動がどの準位で行なわれているかを見当つけることができるのが大きな特徴である。そしてまた気体中のある成分に対する、たとえば放射線による分解の過程を時間的に追跡してゆくことも可能であることがわかった。

References

- 1) JESSE W. P. and SADAUSKIES J.: *Phys. Rev.*, **88**, 417 (1952), *Phys. Rev.*, **100**, 1755 (1955)
- 2) PLATZMAN R. L., in *Radiation Biology and Medicine*, edited by CLAUS W. D. (Addison-Wesley Publish Co. Inc., Massachusetts, 1958) p. 15-72.
- 3) for example, YOUNG R. A. and ST. JOHN G. A.: *J. Chem. Phys.*, **48**, 2572 (1968)
- 4) NAKAI Y., MATSUDA K., TAKAGAKI T. and KIMURA K. *JAERI 5026* p. 153 (1970)
- 5) See SHERIDAN J. R. and PETERSON J. R.: *J. Chem. Phys.*, **51**, 3574 (1969)
- 6) HURST G. S. and BORTNER T. E.: *Phys. Rev.*, **178**, 4 (1969)

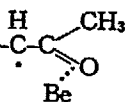
3. 被照射アセチルアセトンベリリウム塩単結晶の ESR

畑田元義・永井士郎・大西俊一・仁田 勇

ESR Spectra of the Irradiated Beryllium Acetylacetonate Single Crystal

Motoyoshi HATADA, Siro NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA

The investigations were carried out on the irradiated single crystal of berillium acetylacetonate Be(acac)₂ to identify the species produced in the crystal. The crystal irradiated at 77°K gave a double-septet ESR spectrum which was similar to that observed for Be(acac)₂ powder, showing small anisotropy. The crystal irradiated at room temperature gave a well resolved spectrum showing strong anisotropy. This spectrum is tentatively assigned to CH₃-CH₂-C radical occupying two sites of the crystal.



前報¹⁾で、種々のアセチルアセトン金属塩を、主として粉末状態で γ 線照射して観測される ESR スペクトルおよび熱ルミネッセンスについて報告した。用いた試料のうち、ベリリウム塩のみが他と異なる ESR スペクトルを与え、昇温によるスペクトルの変化も他の金属塩と著しく異なるものであった。多結

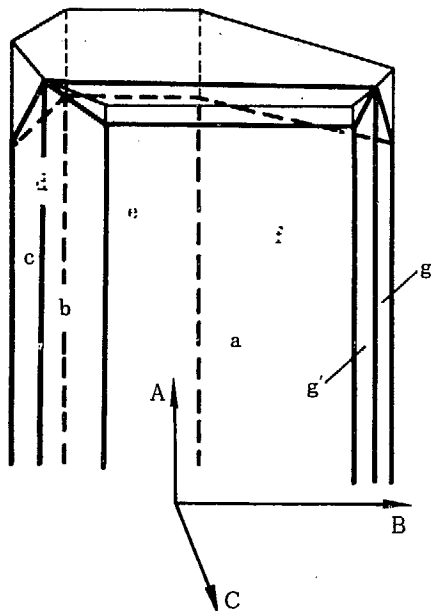


Fig. 1 Appearance of a crystal used.

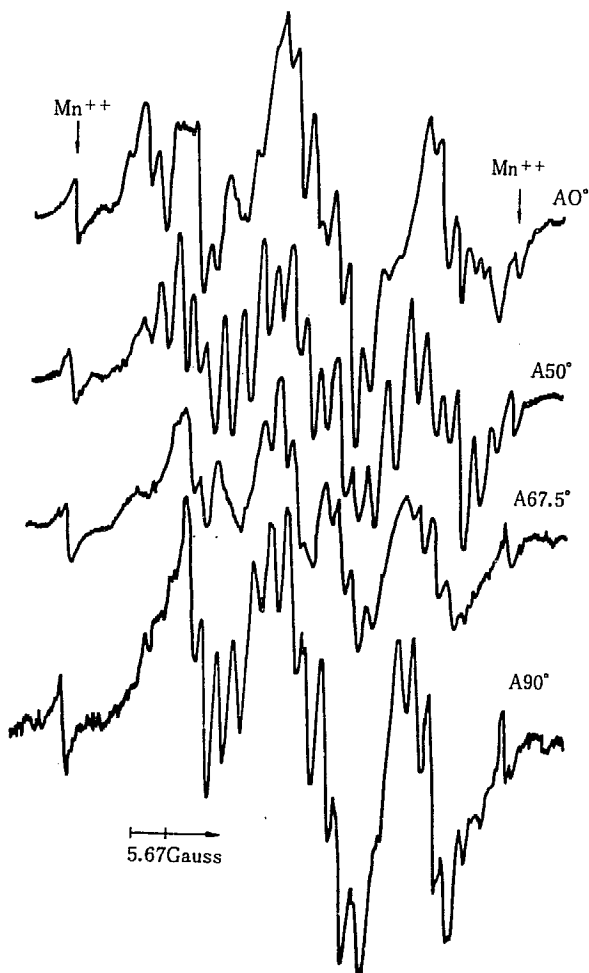


Fig. 2 ESR spectra of a $\text{Be}(\text{acac})_3$ single crystal irradiated at 77°K.

晶粉末から得られる ESR スペクトルでは、ラジカルの正確な同定が困難であり、また、単結晶についても行なったが異方性を示すスペクトルを得ることができなかった。これは、単結晶が非常にこわれやすいこともその一因と考えられたので、本年度は -196°C への冷却および脱気の過程に十分注意して照射および測定を行なったところ、非常に分離のよいスペクトルを得ることができた。現在の段階ではスペクトルの十分な解析には成功していないが、この報告では現在までに行なった検討結果をのべる。

$\text{Be}(\text{acac})_3$ は東京化成社製を用い、 CCl_4 -Benzene 1:1 混合溶液から室温で自然蒸発法により、その単結晶を作製した。この単結晶に -196°C および空气中室温で ^{60}Co γ 線を約 20 MR 照射した。ESR 測定は、Varian V-4500 および日本電子 JES-ME-K 型スペクトロメーターを使用して行なった。X-band での測定には磁場マーカーとして Mn^{2+} を用いた。単結晶の外形を Fig. 1 に示した。

-196°C で 16.6 MR 照射し、 -196°C で測定した ESR スペクトルを Fig. 2 に示した。任意に選んだ 3 直交軸のまわりの回転を行なうと、スペクトルにはわずかな hf 定数の異方性がみられたが、多結晶粉末から得られた 2 重 7 重線スペクトルと

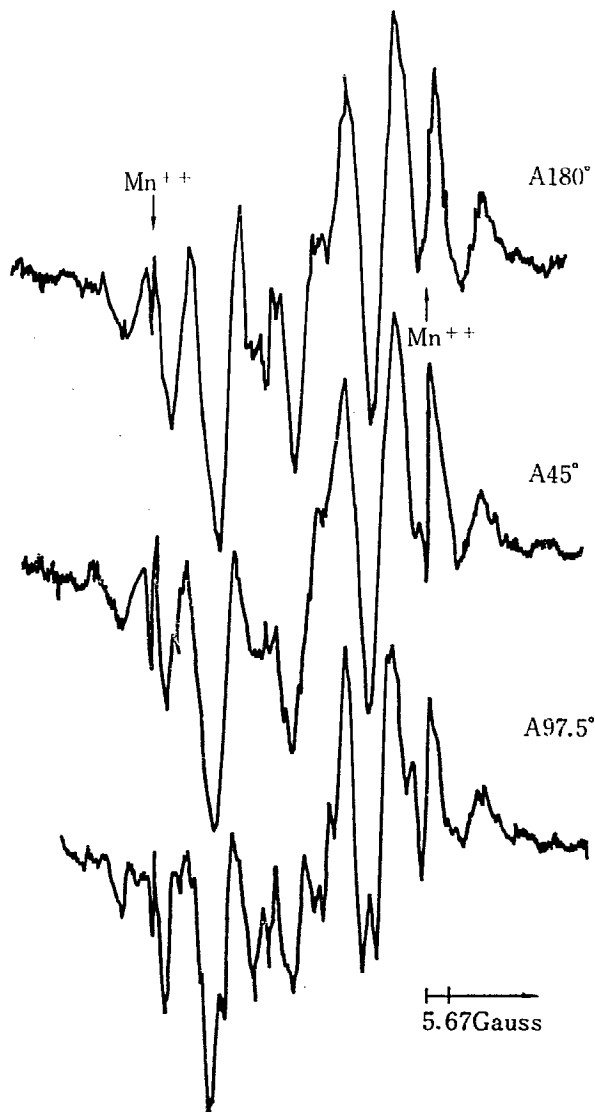
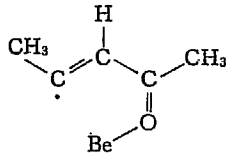


Fig. 3 ESR spectra of a $\text{Be}(\text{acac})_3$ single crystal irradiated at room temperature.

著しく類似している。したがって、生成したラジカルは前報¹⁾で述べたように、 σ 型ビニルラジカル



であると考えられる。スペクトルから求めた $a_{CH_3}^H=11.3$ Gauss, $a_{trans}^H=42$ Gauss はメチルビニルラジカルにおける値²⁾からみて妥当であると考えられる。また, hf 結合定数の異方

性が小さいことは, σ 型ラジカルへの同定を裏づけるものと考えられる。このスペクトルは室温まで昇温すると消失し, 複雑なスペクトルを残すが, シグナルが弱く解析することができな

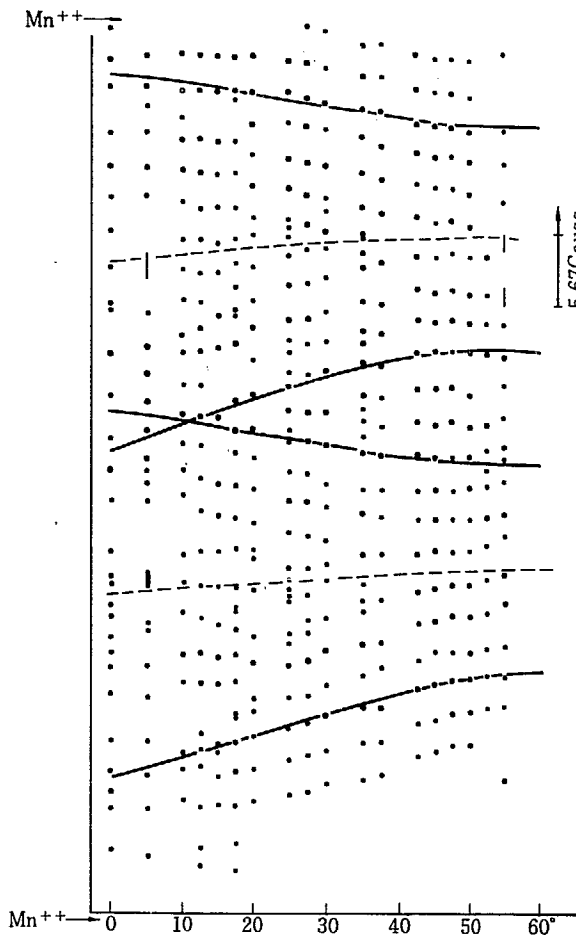


Fig. 4 Angular dependence of the hyperfine splittings of the irradiated Be(acac)₂ single crystal at room temperature, the area of the filled circle showing an approximate intensity of the peak.

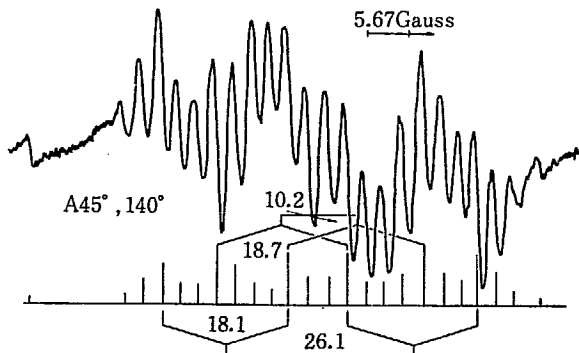


Fig. 5 ESR spectrum of a Be(acac)₂ single crystal irradiated at room temperature.

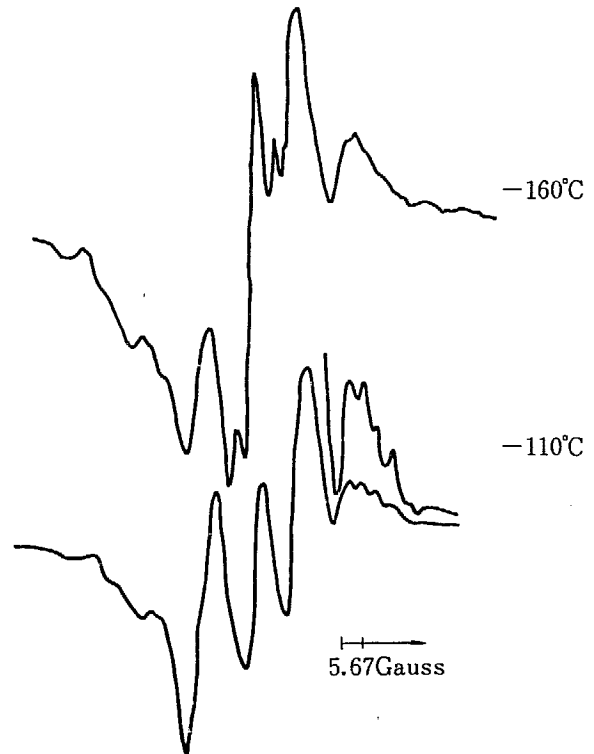


Fig. 6 ESR spectra of acetylacctone irradiated at 77°K.

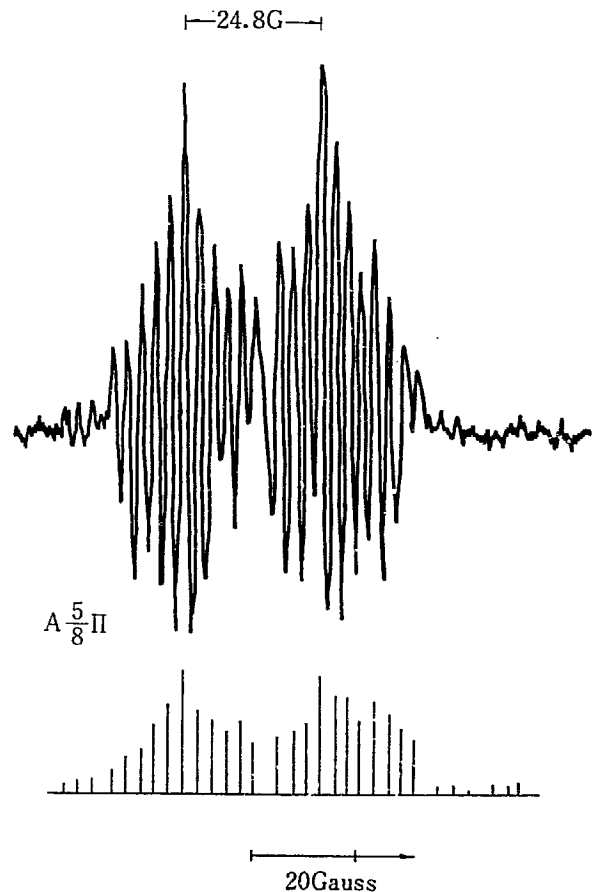
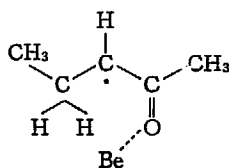


Fig. 7 K-band ESR spectrum of an irradiated Be(acac)₂ at room temperature.

かった。

次に、空気中室温で 20 MR 照射した試料のスペクトルを Fig. 3 に示した。この図にみられるように、スペクトルの角度依存性が著しいので、一軸のまわりに、 $0\sim 60^\circ$ の範囲で 2.5° おきにスペクトルを測定し、 hf 線の変化の様子を調べた。この結果を Fig. 4 に示した。この図から、このようなスペクトルを与えるラジカルには、 $a_H=26.5$ Gauss の 1 個のプロトンおよび $a_H=17.0\sim 28.4$ Gauss のプロトン 1 個が存在することが分かる。また、この軸のまわりの回転では、 45° と 140° で最もよく分離したスペクトルを与える。このスペクトルを Fig. 5 に示した。このスペクトルは、図に示したように、2 組のラジカルを考えると説明できる。最も小さい分離 2.8 Gauss を与える核が ^9Be でなくプロトンであることは、 -196°C で照射したアセチルアセトンを経過すると類似のスペクトルが観測できることから確かである (Fig. 6)。また、生成ラジカルが一種類でも 2 組のラジカルが存在することは、結晶構造から予想できる。

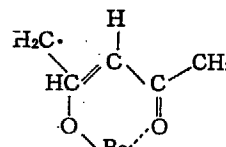
以上のような複雑なスペクトルを与えるラジカルとして、まず、



が考えられる。しかし、この構造をもつラジカルは、かなり複雑な過程を経て生成するものであるから、放射線化学的により可能な $\cdot\text{CH}_2$ 型ラジカル

TABLE 1 Spin densities of the acetylacetone radical

h_0	$k_{C=O}$	1	2	3	4	5
1.6	0.8	0.36	0.07	0.23	0.23	0.11
1.6	1.0	0.37	0.05	0.27	0.19	0.12
1.6	1.2	0.38	0.04	0.31	0.14	0.13
2.0	0.8	0.36	0.08	0.21	0.26	0.07
2.0	1.0	0.37	0.07	0.25	0.22	0.09
2.0	1.2	0.38	0.05	0.29	0.18	0.10
2.4	0.8	0.37	0.09	0.20	0.29	0.05
2.4	1.0	0.37	0.07	0.25	0.22	0.09
2.4	1.2	0.38	0.06	0.27	0.21	0.08



も検討を要する。このラジカルの妥当性を検討するため、Be 原子を無視してスピンドensityを Hückel MO 法で計算した。その結果を TABLE 1 に示した。この表から、この構造のラジカルでは実測スペクトルは説明できないことが明らかである。

以上、現在までの検討結果を述べたが、スペクトルの角度変化は非常に複雑で、解析は困難をきわめている。

References

- 1) HATADA M., NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: JAERI 5022, 175 (1969)
- 2) FESSENDEN R. and SCHULER R.H.: *J. Chem. Phys.*, 39, 2147 (1963)

4. コレスタノールの放射線分解

竹崎淳一・広田綱蔵

Radiolysis of Cholesterol

Jun'ichi TAKEZAKI and Kozo HIROTA

Radiolysis of cholesterol was studied in air and in vacuum at room temperature. The total dose and dose rate dependences of products were investigated. The identified products were water, hydrogen, methane, propane, 2-methylheptane, cholestane and cholestane-3-one. The mechanism of the product formations was discussed.

1. 序 言

現在までステロイド化合物のような生体の重要な物質の放射線化学に関する研究はコレステロール^{1,2)}などに多少あるにすぎない。この種の研究は高分子化合物の照射生成物との関連からも意義があろう。そこでわれわれはもっとも基本的なステロイドとしてコレスタノールを選び放射線照射をおこない、その生成物の同定結果より分解機構の推定をおこなった。

2. 実 験

2.1 試 料

試料は市販の特級品を用いた。照射試料は 20 mg である。

2.2 照 射

照射線源はバン・デ・グラーフからの電子線 (線量率 1.36×10^6 R/sec) および Co-60 γ 線 (線量率 2.3×10^4 R/hr) を用いた。照射は室温、真空中および空気中でおこなった。

2.3 分解生成物の分析

分解生成物の分析は質量分析計、ガスクロマトグラフ、薄層クロマトグラフと赤外分光器とを用いた。分析条件、i) 質量分析計、電子加速電圧 90 V, イオン加速電圧 1500 V, ii) ガスクロマトグラフ、充填剤フェニールシリコン OV-17, カラム長 1.5 m ガラスカラム, 試料気化室温度 360°C , カラム温度 260°C , キャリヤーガス N_2 , iii) 薄層クロマトグラフ、吸

着剤シリカゲル, 吸着層の厚さ 0.25 mm, 展開剤ベンゼン: エーテル 7:3 およびベンゼン: エーテル 9:1, 発色剤リンモリブデン酸メタノール溶液, 2-4 ジニトロフェニールヒドラジンメタノール溶液, 三塩化アンチモンメタノール溶液, 50% 硫酸水溶液を用いた.

2.4 分解生成物の分離

分解生成物の分離は吸着剤としてシリカゲルを用い, 展開剤として石油エーテル, n-ヘキサン, エーテル, ベンゼン, アセトン, メタノールを順次組成をかえて液体クロマトグラフ法でおこなった.

3. 結 果

3.1 生成物の同定

生成物に薄層クロマトグラフ法を適用した. 展開剤にベンゼン: エーテル 9:1 および 7:3 を用い展開後, リンモリブデン

酸メタノール溶液を噴霧, 80°C 10分間加熱後 2-4 ジニトロフェニールヒドラジンメタノール溶液を噴霧して得られた被照射コレスタノールの薄層クロマトグラを Fig. 1 に示した. (B) にはベンゼン: エーテル 7:3, (A) には 7:1 の展開剤を用いたクロマトグラフを示した. (B) で分離しなかった生成物 V, VI は (A) では分離することができた. 分解生成物は 6 種類である.

発色剤リンモリブデン酸は多環式炭化水素の検出に用いられ, 三塩化アンチモンは不飽和化合物の検出に用いられる. また 2-4 ジニトロフェニールヒドラジンはアルデヒドおよびケトンの検出に用いられ黄色に発色する. これらの分解生成物は三塩化アンチモンで発色せず, リンモリブデン酸で青色に発色することから飽和多環式炭化水素である. また生成物 IV は 2-4 ジニトロフェニールヒドラジンで黄色に発色することからステロイドケトンまたはアルデヒドである.

液体クロマトグラフにより分離した生成物 IV の赤外吸収スペクトル (Fig. 2 (a)) は 1718 cm⁻¹ に強い吸収があり, コレスタン-3-オンのスペクトルと一致した. 生成物 IV の薄層クロマトグラフの R_f 値及びガスクロマトグラフの保持時間もコレスタン-3-オンの値と一致したので生成物 IV はコレスタン-3-オンと同定した.

生成物 VI は液体クロマトグラフで分離できなかったが R_f

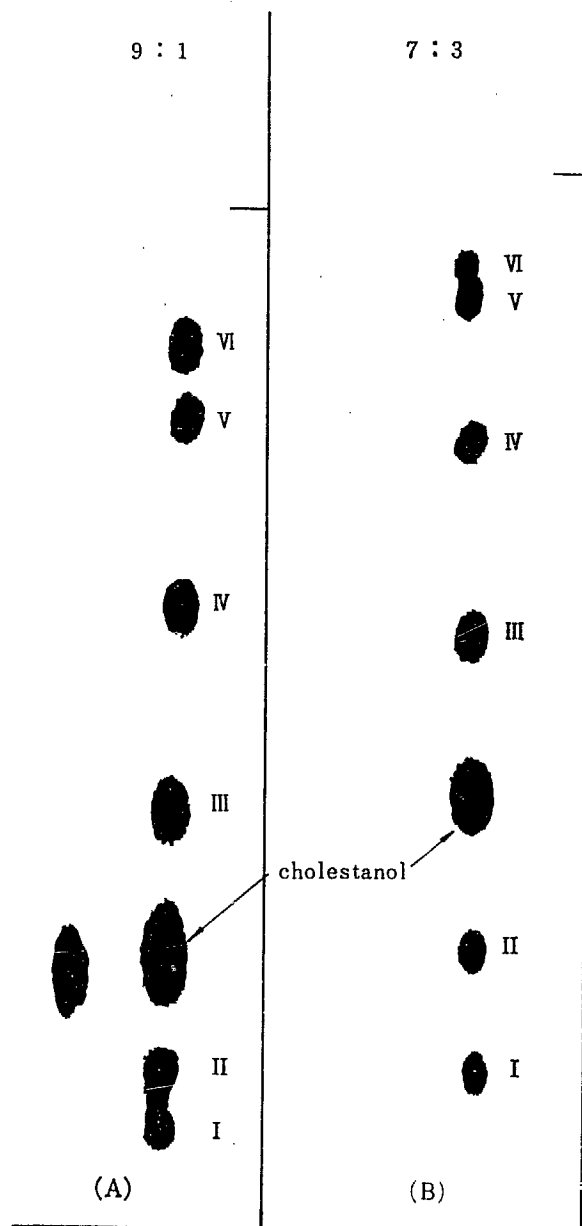
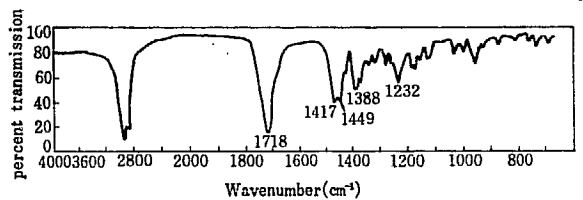
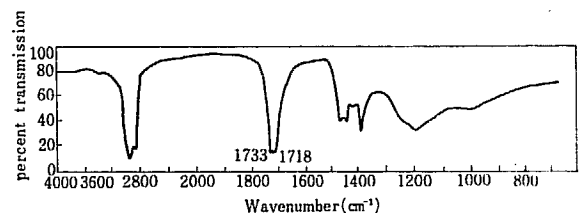


Fig. 1 Thin-layer chromatograms of irradiated cholestanol, separated by the solvent (A) benzene-ether 9:1 and (B) benzene-ether 7:3.



(a) cholestan-3-one



(b) irradiated cholestanol

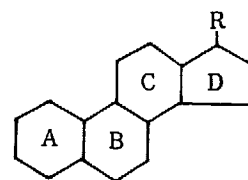


Fig. 2 Infrared spectra of steroids.

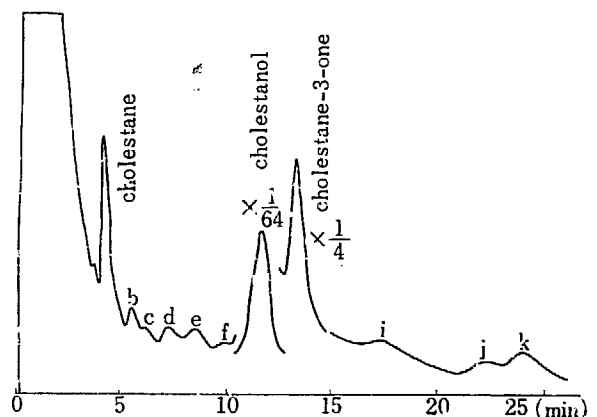


Fig. 3 Gas chromatogram of irradiated cholestanol.

値及び保持時間からコレスタンと同定した。

分解生成物の質量スペクトルから同定された生成物は水素、水、メタンエタン、プロパン、2-メチルヘプタンである。

Fig. 2 (b) に室温空气中 Co-60 γ 線を照射したコレスタノールの赤外吸収スペクトルを示した。被照射コレスタノールはコレスタン-3-オンの 1718 cm^{-1} の吸収以外に 1933 cm^{-1} の強い吸収を示した。ステロイドケトンのカルボニル基が A, B, C 環に存在する場合 $1919\sim 1706\text{ cm}^{-1}$ の間に、D 環では 1754 cm^{-1} に吸収があり、 $1719\sim 1754\text{ cm}^{-1}$ の間にはカルボニル基の吸収は存在しない。また側鎖 R にカルボニル基が存在する場合吸収は 1720 cm^{-1} 以下であると報告されている。ステロイドエステルのカルボニル基は 1735 cm^{-1} 付近に吸収があるので 1733 cm^{-1} の吸収はステロイドエステルのカルボニル基の吸収と推定できる。

Fig. 3 に室温空气中照射した場合のガスクロマトグラフを示した。同定されていない生成物には b, c, d, e, f, i, j, k の符号で示した。

3.2 分解生成物の線量依存性

Fig. 4 コレスタン-3-オン及びコレスタンの収量の線量依存性を示した。その他の生成物に関しては Fig. 5, 6 に示した。コレスタン-3-オンの生成は空气中照射の方が大である。コレスタンの生成は空气中、真空中ともに線量に直線的に比例し、その勾配は等しいが空气中の場合生成に誘導期間がある。b 生成物の生成は真空中では飽和し、生成に誘導期間がある。d 生成物は真空中、空气中ともにその生成は等しく飽和現象を示す。j, k 生成物は空气中照射の場合に生成し、かなり長期の誘導期間がある。

j, k 生成物を除いて他の生成物は真空中でも空气中でも生成し、コレスタン, c, e 生成物以外の生成物は空气中照射の方が多いたことがわかる。

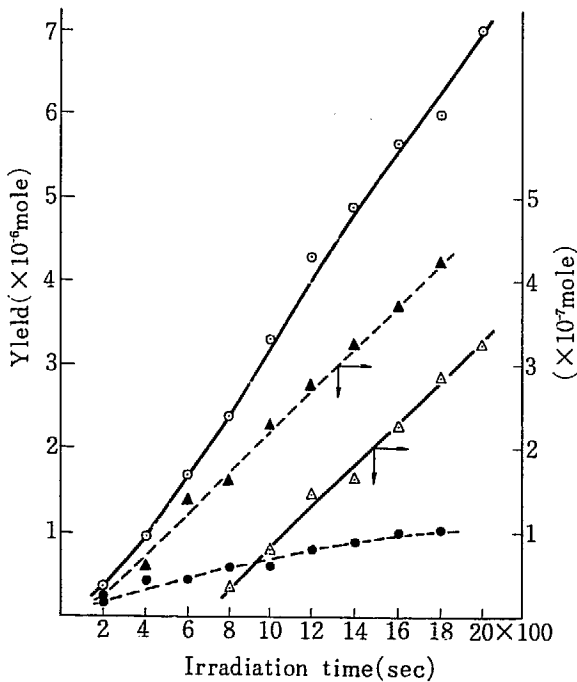


Fig. 4 Dependency of yield on dose.
 — in air — in vacuum
 ○● cholestane-3-one
 ▲△ cholestane
 dose rate 1.36×10^6 rad/sec.

j, k 生成物は真空中では生成せず、また試料体積の約10倍の空気を入れ密封して照射するとこれらの生成物は trace 程度生成することから、空气中に生成した酸素ラジカルとの反応生成物である。

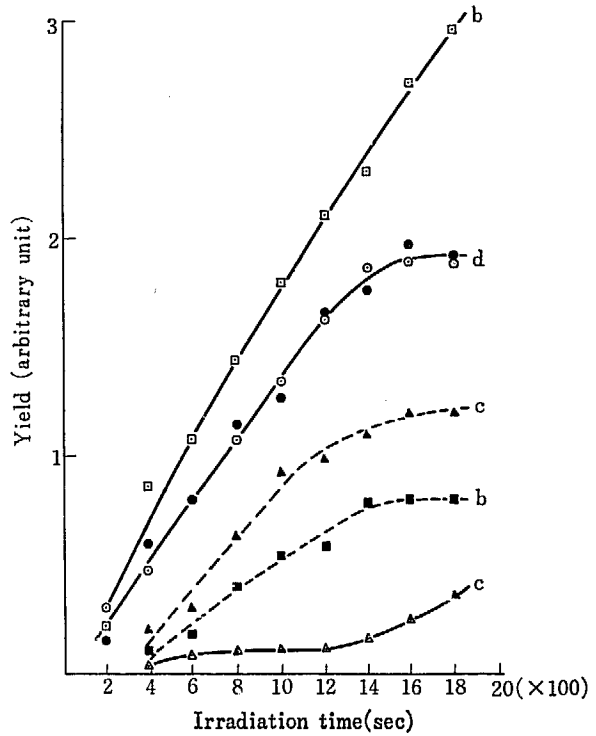


Fig. 5 Dependency of yield on dose.
 — in air — in vacuum
 dose rate 1.36×10^6 rad/sec.

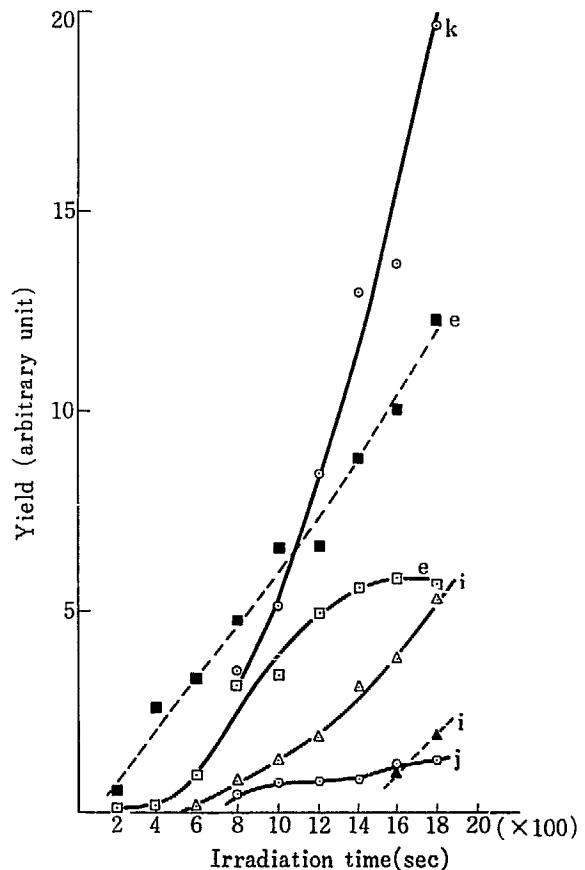


Fig. 6 Dependency of yield on dose.
 — in air — in vacuum
 dose rate 1.36×10^6 rad/sec.

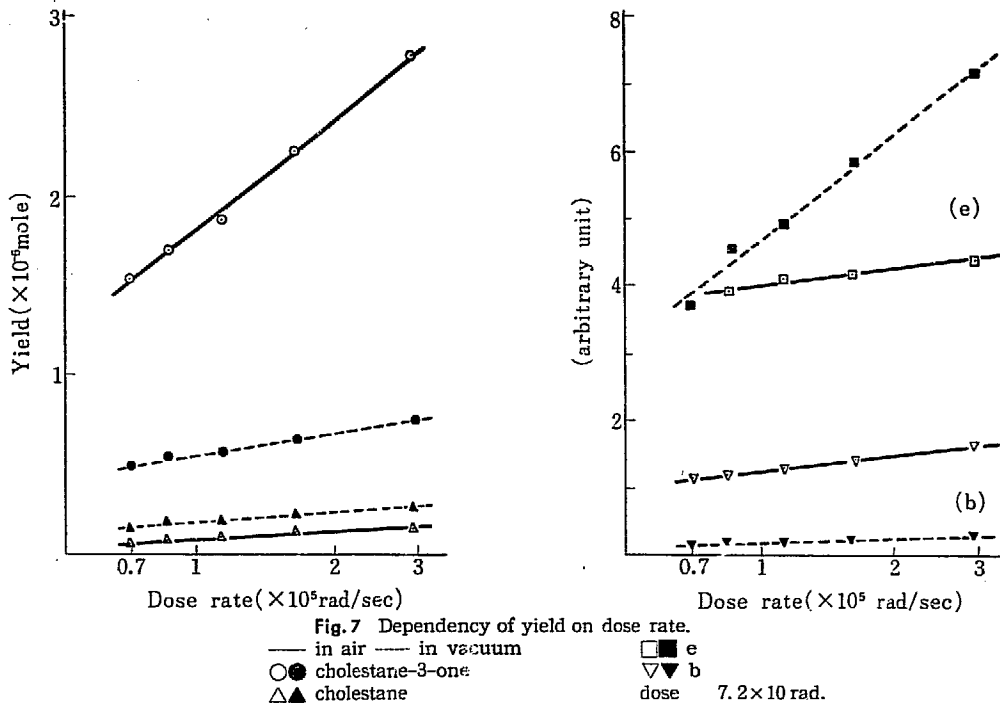


Fig. 7 Dependency of yield on dose rate.
 — in air — in vacuum
 ○● cholestane-3-one
 △▲ cholestane

3.4 生成物の線量率依存性

生成物の線量率依存性を Fig. 7 に示した。空气中照射によるコレスタン-3-オンの生成，真空中照射によると生成物の生成は線量率依存性は大きいが他の生成物のそれはわずかである。

3.4 生成物の時間的变化

真空中室温照射後 ESR を測定し，空気を導入するとすみやかにラジカル濃度は減少する。空气中室温では真空中の場合と異なる ESR スペクトルを示すが，ラジカルの濃度は約 1.5 時間

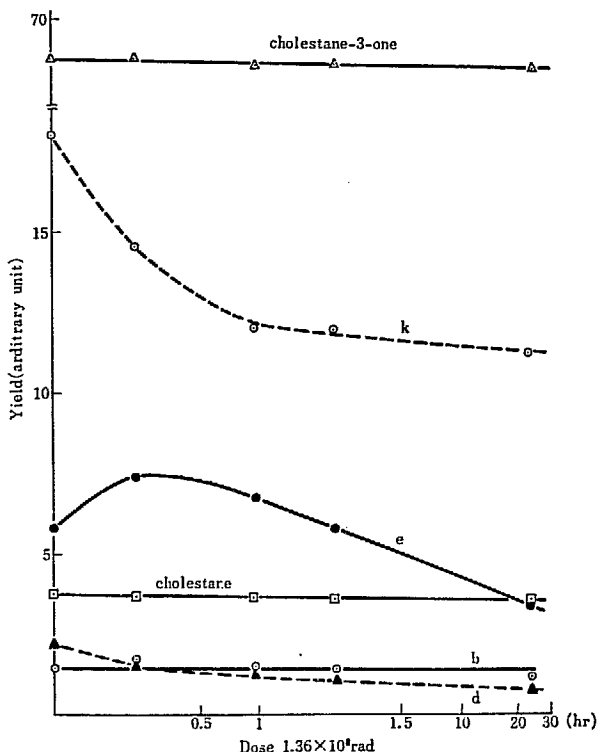
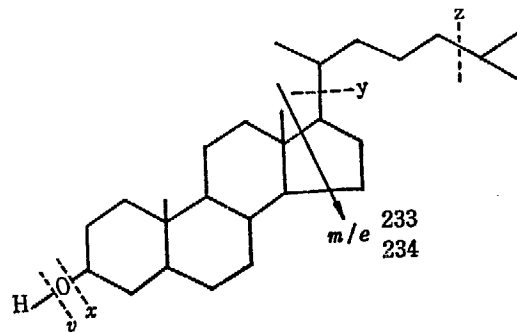


Fig. 8 Dependency of yield on time.
 dose 1.36×10^4 rad.

であるので生成物の時間的变化を測定した。Fig. 8 に空气中照射後放置時間に対する生成物の変化を示した。コレスタン，コレスタン-3-オン，b 生成物は時間的变化はないが e, d, k 生成物は時間的变化を示した。これら生成物の減少は寿命の長いラジカルと反応するためと考えられる。

4. 生成物の分解過程の考察

現在同定された主な生成物は，水，水素，メタン，エタン，プロパン，2-メチルヘプタン，コレスタン，コレスタン-3-オンである。



まず H_2O は x で示す切断により生じた OH が， CH_4 は多数ある側鎖のメチル基から生じた CH_3 が，また C_8H_{18} は y で示す切断により生じた C_8H_{17} が，コレスタノールその他から H の引ぬきか，生成 H との反応で安定化したと推論できる。 C_3H_8 はおそらく z の切断より生じた C_3H_7 からであろう。 H_2 および C_2H_6 はそれぞれ生じた H と CH_3 とが 2 分子的に結合したものであろう。またコレスタンは x 切断における大きなフラグメントが H と反応した安定化したもの，コレスタン-3-オンは v 切断に生じたフラグメントがさらに H を失ったものとそれぞれ

推論できる。

以上のほか、まだ少量のため未確認の生成物もあるが主生成物についていえば、コレスタノールの放射線分解生成物は、水素を除いて側鎖の切断により生成するが、これに二重結合が1つあるコレステロールの場合の生成物と異なっていることがわかる。コレステロールの放射線分解生成物は付加物が主で、コレスタン- β , 5 α , 6 β トリオール、コレスタン-3 β , 5 α ジオール-6-オン, 5 α -ヒドロキシコレステロール, 7 α -ヒドロキシコレステロール, 7 β -ヒドロキシコレステロール, 25 ヒドロキシコレステロール, ケトコレステロールである。

つぎに主生成物とその質量スペクトルで認められるものと比べるとかなり大きな差がある。とくに質量スペクトルではD環の切断によるピーク m/e 234 が最高であり、これと同じ過程で生じた m/e 233 も大きいピークである。もしこれが生じたなら、2-6-ジメチルノナンが分解生成物として検出されるはずだが、本研究ではそれを同定できなかった。このように質量スペクトルでは環が切断されるのに放射線照射ではHを除いて側鎖

の切断のみであるといえる。このような差は質量スペクトルでは減圧気相中の電子線照射であり、本研究は固相中のそれであるため、二次過程が大いに起っているためであらう。このことは一般の高分子物質の照射においてもいえることかもしれない。

終りに酸素共存の効果として推定されることは前述のように生成物の時間的変化において言及したごとくである。しかし直接に生成したもの、たとえばコレスタン-3-オンに比べて著しく少量である。

References

- 1) TOLBERT B. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1867 (1953)
- 2) BEAUMONT J. L.: *C. R. Acad. Se. Paris.* t. 260, 3204, (1965)
- 3) SWALLOW A. L.: "Radiation Chemistry of organic compounds", p. 186 (1960)
- 4) REXRAD H. N. and GORDY W.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **45**, 256 (59)
- 5) DAUBEN W. G. and PAYOT P. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5657 (1956)

5. オキシトシンの照射効果

杉本俊一・大西俊一・仁田 勇

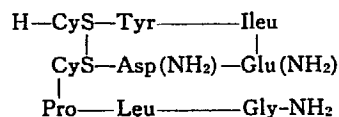
Irradiation Effects of Oxytocin

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

Irradiation effects of γ -irradiated oxytocin have been studied by ESR. The main ESR spectrum irradiated at both -196°C and room temperature consists of the same doublet (splitting 20.3 G. measured at -196°C). The radical for this doublet can be assigned to glycine radical ($-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COONH}_2$). Radical accumulation curves were measured in various environments. Initial G_R values of the radical formation were 2.1 and 3.4 at -196°C and room temperature respectively. Decay curves of the radical and the doublet splitting in the intact oxytocin and in the performic acid-treated oxytocin were different, reflecting difference in the molecular motion in the solid.

われわれは、生体高分子物質の放射線損傷の研究のため、まず蛋白質をとりあげて、その高次構造と照射効果の関係を明らかにする目的で、昨年度は環状デカペプチドのグラミシジンをモデル物質として用いて、真空中室温の照射では主としてフェニルアラニンラジカルが観測されること、 -196°C の照射では主鎖のプロトンがとれて不対電子が残ったと考えられるラジカルが観測されること、照射した試料のアミノ酸分析結果もほぼこれを裏づける結果になることなどを報告した¹⁾。今回はグラミシジンとは構成アミノ酸組成の異なるペプチド“オキシトシン”を用いてグラミシジンの研究結果と比較しながら照射効果を研究した。オキシトシンは、グラミシジンのフェニルアラニン残基にかわってチロシン残基を含み、蛋白質の照射効果で興味を持たれるシスチンおよびグリシン残基を含む8個の

アミノ酸残基より成っており、一部分に環状構造を有している²⁾。



1. 実験方法

オキシトシンは Sigma 社の合成品 (Lot 99 B 0546, 多結晶粉末) を用い、スペクトロシル石英管中に真空で封管し、 -196°C または室温でコバルト-60 よりの γ 線を照射した。ESR 測定は、主として Varian V-4500 X-バンド ESR スペ

クトロメーターを用いたが、日本電子の MEK 型 K-バンド ESR スペクトロメーターも併用した。

過蟻酸酸化オキシトシンの調製には、蟻酸 27 ml に 30% 過酸化水素水 3 ml を加え、25°C で 2 時間反応させてから 0°C に冷却し、その温度に保ったままオキシトシン 1,000 IU (約 60 mg) を加えて 4 時間反応させ、反応終了後 0°C の冷水 200 ml を加えて充分攪拌してから凍結乾燥を行ない、一たん乾燥した試料に、ふたたび 0°C の冷水 50 ml を加えては凍結乾燥を数回くり返して作った。生成した酸化オキシトシンは白色ゴム状を呈していた。予備的に行なったオキシトシンの酵素分解法については本文中で述べる。

アミノ酸分析は、酵素分解試料を 6N-HCl 中で 108°C に 22 時間加熱分解後、一次元ペーパークロマトグラフ法で展開し、 R_f 値とスポットの大きさから行なった。展開液は n -ブタノール：酢酸：水=4:1:2 を用いた。

2. 実験結果と考察

2.1 ESR スペクトル

Fig. 1 に真空中で照射したオキシトシンの ESR スペクトルを示した。-196°C で照射測定したスペクトル(a)は、20.3 ガウスの doublet よりなるが、室温で照射測定すると、17 ガウスの doublet を主にして、外側に 10.7 ガウス離れた sub-peak をもつスペクトル(b)が得られた。この試料を -196°C に冷却して測定すると、中心部分の doublet は、-196°C 照射の場合に等しい分離幅 20.3 ガウスに変化したスペクトル(c)となっ

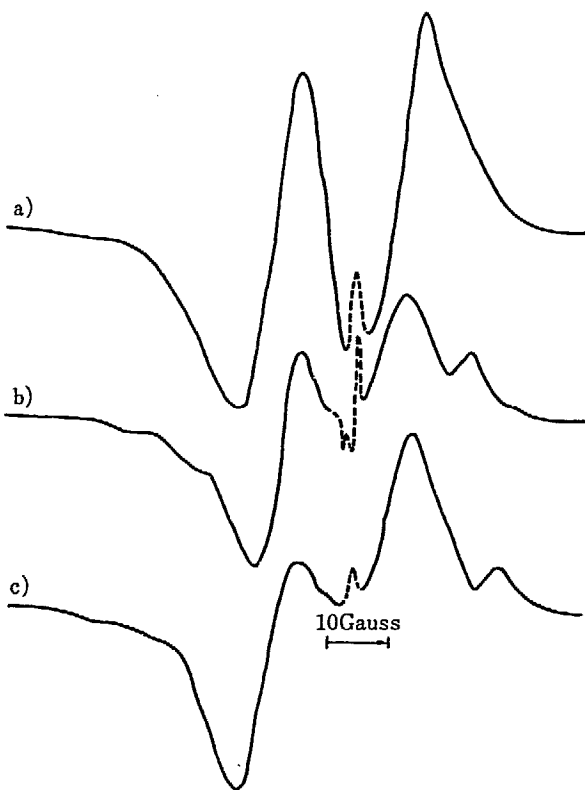


Fig. 1 Change in ESR spectrum of γ -irradiated oxytocin. Radiation dose; 1.4×10^7 R
(a) Irradiation -156°C, Measurement -196°C
(b) Irradiation 18°C, Measurement 18°C
(c) Irradiation 18°C, Measurement -196°C
All experiments were carried out in vacuum.

た。-196°C で照射した試料を昇温した場合も同じような変化をして、室温で測定すると (b) のスペクトルが得られた。このような結果は、被照射オキシトシンに生成するラジカルは、グラミシジンのラジカルが -196°C と室温で別種のラジカルを生ずるのとは異なって、いずれの温度で照射しても doublet スペクトルを与えるラジカルが主に生成することを示している。また空气中で照射しても真空中で照射後空気を導入しても同じ doublet スペクトルのままで変化しなかった。これはグラミシジンに生ずるフェニルアラニンラジカルが、空気導入後 3 分以内に酸化ラジカルに変化すると比較すると、著しく安定である。この doublet を与えるラジカルは、蛋白質に対する従来からの報告³⁾ をもとにして、オキシトシンのグリシン-NH₂ 残基に生じた -NH- $\dot{C}H$ -COONH₂ ラジカルと同定される。グリシンラジカルは、空気を導入してもスペクトルの変化がなく、酸化されにくいと報告³⁾ されているが、オキシトシンのラジカルも同じ性質を有していた。シスチン残基を含む蛋白質では、一般に照射によって S ラジカルによる $g=2.02 \sim 2.05$ 付近のスペクトルが生ずるが、オキシトシンにはこの領域のスペクトルは観測されなかった。

過蟻酸で酸化したオキシトシンは -196°C で照射測定すると、ESR スペクトル、ラジカル生成量ともにオキシトシンと相異はなかった。

2.2 ラジカル蓄積曲線

-196°C および室温で真空中照射した場合、および室温空气中照射したオキシトシンのラジカル蓄積曲線を Fig. 2 に示した。

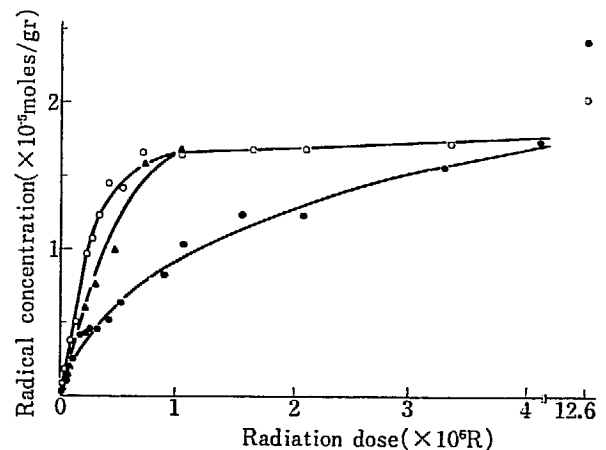


Fig. 2 Radical accumulation curves of γ -irradiated oxytocin.
—●—; Irradiation -196°C in vacuum
—○—; Irradiation 18°C in vacuum
—▲—; Irradiation 18°C in air.

室温では、真空中、空气中いずれの照射でも 1×10^7 R 付近でラジカルの蓄積は飽和に達したが、-196°C 照射では 8×10^7 R 付近までラジカル濃度は増加をつづけ、飽和値はほぼ 2.4×10^{-5} モル/gr となった。初期生成 G_R 値は、-196°C で 2.1、室温では 3.4 となり、グラミシジン ($G_R=1$) に比較して G_R 値で 2~3 倍、飽和濃度で約 2 倍大きな値を示した。グラミシジンでは室温、空气中照射ではラジカルの蓄積はなかったが、オキシトシンでは室温照射で空气中、真空中の差はほとんどなく、2つのラジカルの酸素に対する反応性の差を示している。

2.3 ESR スペクトルの温度変化

グラミシジンラジカルの ESR スペクトルとは異なって、オ

キトシンラジカルの doublet 分離幅は測定温度によって変化する。-196°C で照射したオキシトシンおよび酸化オキシトシンの昇温に伴うラジカル濃度と doublet 分離幅の変化を、関係づけて測定した結果を Fig. 3 にしめした。オキシトシンでは、-196°C から -140°C までの昇温とともに、doublet 分離幅は 2 ガウス減少し、同じ温度範囲でラジカル量も 20% 減少した。つづいて -140°C から 20°C までの昇温では、分離幅、ラジカル量ともにほとんど変化しなかった。20°C 以上になると分離幅、ラジカル量はともに急減して、125°C 付近で分離幅は 11 ガウスになるのを最後にラジカルはほぼ消失していった。

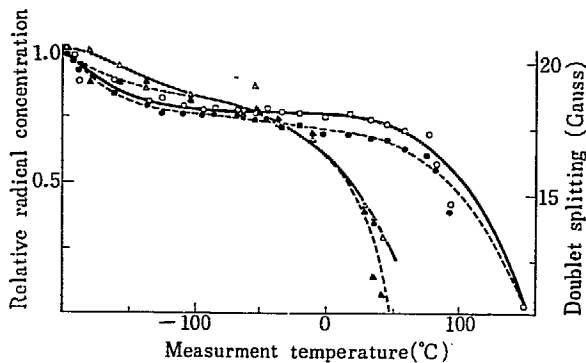


Fig. 3 Relationship between decays of radical concentration and changes in doublet splitting of native and performic acid oxidized oxytocin. Both samples were irradiated at -196°C in vacuum. Irradiation dose; 1.7×10^7 R
 —○—; Radical concentration of native oxytocin
 —△—; Radical concentration of oxidized oxytocin
○.....; Doublet splitting of native oxytocin
△.....; Doublet splitting of oxidized oxytocin.

過硫酸で酸化したオキシトシンはシスチン結合が酸化されて CySO_3H と変化し、環状構造が切断を起して、高次構造が変化するが、このようにして作った酸化オキシトシンについて同様の実験を行なった。-196°C で照射直後は、オキシトシンと同じ分離幅およびラジカル量を与えたが、昇温とともにオキシトシンとは異なって分離幅、ラジカル量ともに減少をつづけ、特に -20°C 以上になると急減して、20°C~30°C 付近の値がオキシトシンの 120~130°C の分離幅、ラジカル量にほぼ一致する結果となった。これはオキシトシンや酸化オキシトシンに捕捉されているラジカルの変化はその分子運動に関係しているためと解釈される。オキシトシン分子と比較すると、酸化オキシトシン分子は、シスチン結合が酸化され切断したので、環状構造が失われ、オキシトシンよりも低温で分子運動が始まるために、分離幅やラジカルの量的な変化がより低温度で起るものと考えられる。今後 NMR スペクトルの温度変化と関連づけて研究したいと考えている。

2.4 酵素分解オキシトシンの ESR

被照射オキシトシンには、グリシンラジカルが生成することはすでに述べたが、この同定を確認するには、オキシトシンのグリシン残基は末端に存在するので、酵素を用いてグリシン残基のないオキシトシンを作って⁴⁾照射し、その ESR スペクトルを未処理のオキシトシンの ESR スペクトルと比較する必要がある。

グリシン残基を除いたオキシトシンは酸化オキシトシンの水溶液に蛋白質分解酵素スブチリシンを 5% 加え、弱アルカリ性

に保ちつつ 37°C で 18 時間反応させた後、Sephadex を用いてゲル透過を行ない、2537Å の吸収を基準にして、分解物の Elution を 6 分割して分取し、凍結乾燥して作った。乾燥後比較的多くの量の試料の得られた 4 区分について、真空中室温で照射後 ESR 測定を行なった結果を Fig. 4 に示した。この測定

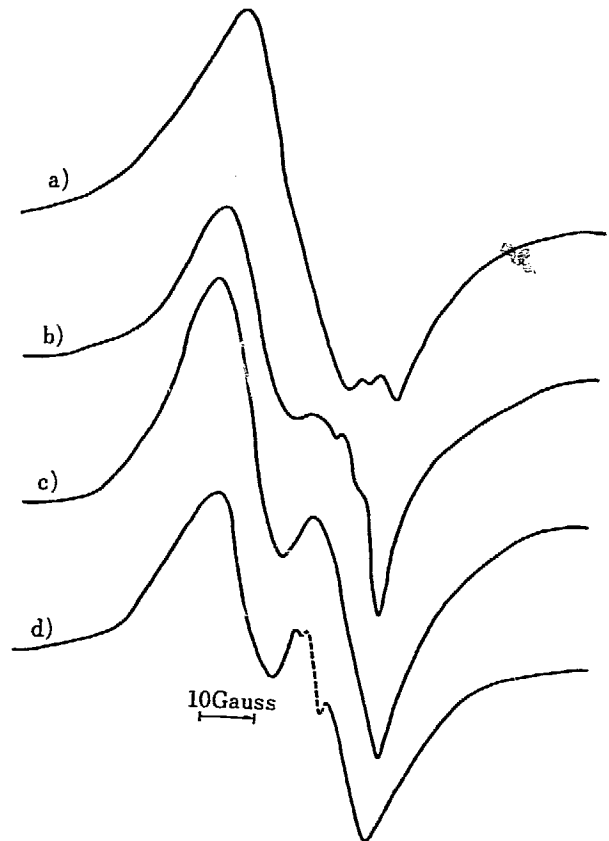


Fig. 4 ESR spectra of irradiated oxytocin derivatives. After hydrolyzed with subtilisin, oxytocin was resolved six fractions of elution by gel filtration with Sephadex G-25. Each fraction was hydrolyzed 6N-HCl and composed amino-acids were analyzed after ESR measurement.

- (a) Fraction II. lacked glycine residue
- (b) Fraction III. no amino-acids analysis
- (c) Fraction IV. contained glycine residue
- (d) Fraction V. native sample.

には K バンド ESR スペクトロメーターを用いた。この実験はまだ予備実験の段階を出ないが、分取区分 II(a) では singlet スペクトルが、分取区分 IV(c), V(d) では doublet スペクトルの得られることがわかった。ESR 測定終了後、この試料を加水分解して、ペーパークロマトグラフ法を用いて構成アミノ酸の分析を実施すると、区分 II では、イソロイシン-グルタミン-アスパラギン-1/2 シスチン-プロリン-ロイシン残基より成る直鎖部分からなり、1/2 シスチン-チロシン残基およびグリシン残基は消失していること、区分 IV は 1/2 シスチン-チロシン残基が消失して、イソロイシン-グルタミン-アスパラギン-1/2 シスチン-プロリン-ロイシン-グリシン残基より成る直鎖部分であることがわかった。区分 V は酵素分解を受けなかったオキシトシンとわかった。なお、区分 III(b) は試料が少量でアミノ酸分析ができなかった。このアミノ酸分析結果を、ESR スペクトルの測定結果と比較することにより、グリシン残基を含まない区分 II のみが singlet スペクトルを与えることから、doublet スペクトルをグリシンラジカルと同定する要

当性をほぼ裏付けるものと考えている。今後試料の酵素分解法に改良を加え、より正確な分取を行なって、この結果を確実にしたいと考えている。

References

- 1) SUGIMOTO S., OHNISHI S. and NITTA I.: JAERI 5022, 2, 185 (1969)
- 2) JARVIS D. and due VIGNEAUD V.: *Science*, 143, 545 (1964)
- 3) DREW R. C. and GORDY W.: *Rad. Res.*, 18, 552 (1963)
- 4) TUPPY H. and MICHL H.: *Monatsh*, 85, 1011 (1953)

6. グラミシジンの照射効果

第2報 グラミシジン稀薄水溶液

杉本俊一・大西俊一・仁田 勇

Irradiation Effects of Gramicidin

II. Dilute Aqueous Solution of Gramicidine

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

Gramicidin becomes insoluble when irradiated in dilute aqueous solution. Formation of the insoluble fraction was studied as functions of dose, dose rate, and concentration. The minimum dose for the formation of the insoluble fraction was 4.3×10^7 R in 0.5 wt % aqueous solution.

環状デカペプチドのグラミシジンは真空中、室温で照射するとフェニルアラニンラジカルが生成することは、すでに報告した¹⁾。この時粉末のまま、あるいは水-メタノール混合液中で照射すると真空中、空気中いづれの照射においても、 10^8 R 以上の線量を与えても、グラミシジンの良溶媒であるメタノールやクロロホルム等に不溶な成分は生成しなかった。ところが、グラミシジンは本来、水に難溶であるが、溶解度の限界である約 1 wt% 以下の稀薄水溶液にして照射すると比較的低線量でも不溶化することがわかってきた。一般に生体中では、蛋白質は水と共存しているので、この事実は生体高分子物質の照射効果のモデルとして興味がある。

1. 実験

グラミシジンは日研化学製のグラミシジン (Lot. SG-37) を使用し、蒸留水に溶解後、真空中で照射する試料では、凍結脱気を4回以上行なった後封管した。空気中照射試料は蒸留水を加えて溶解後そのまま実験に用いた。実験はすべて室温で行なった。照射後試料は凍結乾燥を行ない、ふたたび 40% メタノール水溶液に溶解し、可溶分は Sephadex G-25 を用いたゲル濾過を行い、不溶分はアルコールで抽出して可溶分を充分除去してからデシケーター中で真空乾燥して秤量した。アミノ酸分析は、試料 5 mg に 6N-HCl を加えて脱気後、 108°C で 22 時間加水分解して、一次元ペーパークロマトグラフ (展開液; ブタノール: 酢酸: 水=4:1:2) で展開し、ニンヒドリン発色させ、スポットの Rf 値と大きさから判定した。末端のアミノ基を検出する DNP 化による測定には、試料に等量の重炭酸ナトリウムを加え、水 1 ml および 5% モノフロロ、ジニトロベン

ゼンのアルコール溶液 1 ml を加え室温で 3 時間反応させ、エーテルで抽出した後、6N および 12N-HCl を加えて加水分解してから一次元ペーパークロマトグラフ法を用いて行なった。展開液は 1.5 M リン酸緩衝液であった。

2. 実験結果

2.1 可溶成分

0.5 wt% グラミシジン水溶液を真空中、室温で照射 (1.05×10^6 R/hr) して、メタノールに可溶性成分を Sephadex G-25 を用いてゲル濾過し、Elution を 2537\AA の吸収強度から測定すると、照射試料で 21~28 管 (1管 4 ml づつ分取) に認められる吸収は、照射線量とともに Fig. 1 に示したように初期は線量とともに直線的に増加するが、 3×10^7 R でほぼ最大値に到達

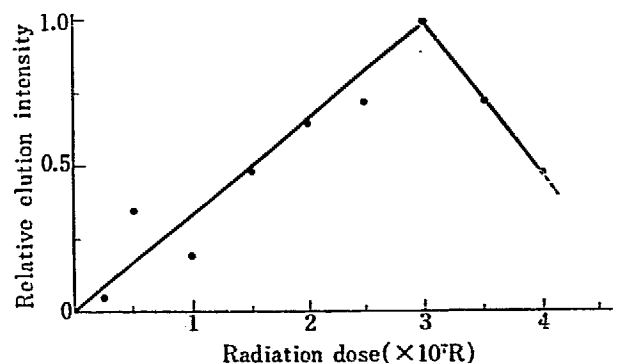


Fig. 1 Relative elution intensity of irradiated gramicidin soluble fraction. Sample; 0.5 wt% aqueous solution. Irradiation; Co-60 γ -rays at room temperature in vacuum. Gel filtration and intensity measurement were made with Chromacord used Sephadex G-25.

し、その後は次第に減少して不溶化線量である 4.3×10^7 R で消失することが判った。この可溶成分は黄褐色に着色していた。

2.2 不溶化成分

真空中、室温で照射した 0.5 wt% グラミシジン水溶液は 4.5×10^7 R 以上で不溶化する。Fig. 2 に照射線量/不溶化線量に対する $S + \sqrt{S}$ の関係²⁾を示した。不溶化量は照射線量の少い時は比較的速く増加するが、次第に飽和の傾向を示すようになる。 10^8 R で 91% が不溶化した。この曲線を外挿して

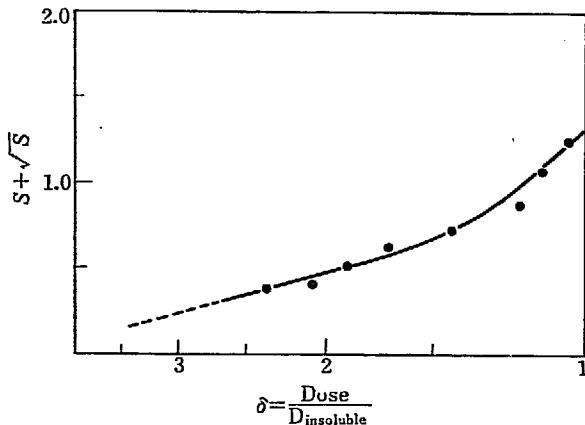


Fig. 2 $S + \sqrt{S}$ vs. $\delta = D/D_{\text{insoluble}}$ curves of gramicidin insoluble fraction (D ; irradiation dose, $D_{\text{insoluble}}$; insoluble dose). Sample; 0.5 wt% aqueous solution. Irradiation; Co-60 γ -rays at room temperature in vacuum.

$S + \sqrt{S} = 2$ なる直線との交点を求めると 3.4×10^7 R となった。この値はゲル透過の Elution の強度が 3×10^7 R に最大値を持っているのに比較的一致しているので、この線量付近からマイクロゲルが生成を始めているのかも知れない。 $S + \sqrt{S}$ の曲線は初期分子量分布が一様な場合は、下に凸な曲線となる。この実験でも傾向はほぼ合致しているが理論曲線との一致はあまり良くない。初期分子量分布が一様な場合に直線が得られる他の plot も行なったがやはり一致しなかった。グラミシジンは本来照射前の分子量分布は一様と考えられるので、この不一致の理由はわからないが、あるいは分子が環状であることによるのかも知れない。

2.3 水溶液濃度と不溶化線量

グラミシジンの水溶液濃度を 0.006 wt% から 1.55 wt% に

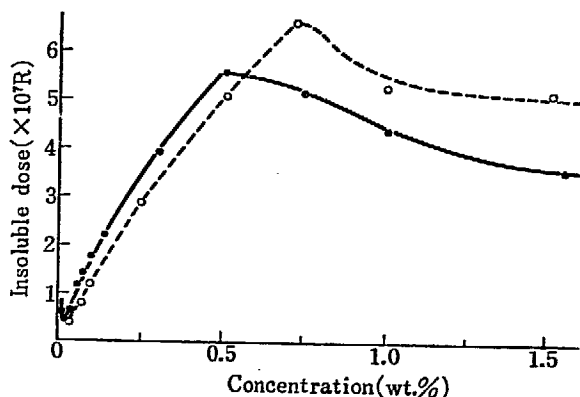


Fig. 3 Insoluble dose vs. concentration curves of gramicidin aqueous solution.
—●—; Irradiation in vacuum.
---○---; Irradiation in air.

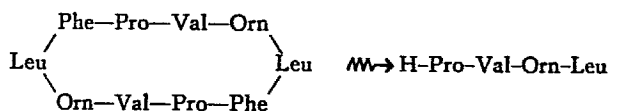
わたって変化させ、濃度による不溶化線量の変化を真空中、空气中両照射について図示したのが Fig. 3 である。真空中照射では濃度 0.025 wt% で最小不溶化線量 4.6×10^6 R を与え、この前後の濃度では不溶化線量は増加する。濃度 0.5 wt% 以上になると、ふたたび低下するが次第に飽和してくる。高濃度側で不溶化線量が再び低下してくる原因はまだわかっていない。水溶液濃度 1 wt% 以上ではグラミシジンが完全に水に溶解しないことも理由の 1 つと考えられる。不溶化の臨界濃度は 0.006 wt% であった。空气中照射では水溶液濃度 0.5 wt% までは、真空中照射に比較して低線量 (~20%) で不溶化した。不溶化の確率 q は 0.5 wt% 水溶液で 2×10^{-11} /erg, 0.05 wt% 水溶液で 7×10^{-11} /erg となった。不溶化に要する線量は、ほぼ同じ分子量を持つポリビニルアルコールのゲル化線量³⁾に比較して 1 桁高線量を必要としている。

2.4 不溶化線量と照射線量率

水溶液濃度 0.5 wt% および 0.05 wt% のグラミシジンを用いて、照射線量率 1.05×10^6 R/hr から 3.7×10^4 R/hr の範囲で真空中、空气中照射による不溶化線量を測定したが、線量率 1.05×10^6 R/hr の測定点に多少ばらつきがあるが、線量率の効果はあまりないことがわかった。 1.05×10^6 R/hr の測定点の誤差は γ -heating による試料温度の上昇のためと考えられる。

2.5 構成アミノ酸分析

0.5 wt% 水溶液を照射後、加水分解して構成アミノ酸を分析してみると、メタノール可溶分のゲル透過で得た 21~29 管の Elution (1.5×10^7 R)、および不溶分のメタノール抽出残分 (4.5×10^7 R) のいずれもフェニルアラニン残基が消失していることがわかった。一方 DNP 化試料を分析したところ、 ϵ -アミノ基の DNP 化によって生成する DNP-オルニチンとともに DNP-プロリンのスポットも得られた。したがって、稀薄水溶液の照射で、グラミシジンはフェニルアラニン残基を消失して末端にプロリン残基が露出した構造を持つ部分があると推定される。



空气中照射グラミシジン水溶液が真空中照射に比較して低線量で不溶化するのには、フェニルアラニン残基の消失が空气中でより急速に起るためと考えられる。しかしこのようなフェニルアラニンの消失した構造が何故不溶化するのかわからない。また、この不溶化物の挙動は、一般の合成高分子にみられるゲルときわめて類似しているが、あるいは何等かの変性による可能性も残されている。今後、分子量や赤外吸収、高分解能 NMR 等の測定により検討して行きたいと考えている。

References

- 1) SUGIMOTO S., OHNISHI S., and NITTA I.: JAERI 5022, 185 (1969).
- 2) CHARLSEY A.: Atomic radiation and polymers, chapter 9, Pergamon press Ltd. (1960)
- 3) DANNON A.: J. Phys. Soc. Japan, 13, 722 (1958)

7. 電気伝導度測定による放射線フリー・イオン重合の研究

第2報 スチレン (予報)

林 香苗・林 晃一郎・岡村誠三

Studies on Radiation-Induced Free-Ionic Polymerization by Electrical Conductivity Measurements

II. Styrene (Preliminary Report)

Kanae HAYASHI, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA

Free-ionic polymerization of styrene in bulk system was carried out at 0, 25 and 40°C. Although, in our samples prepared, the superdry condition has not achieved in strict sense the apparent activation energy of polymerization has been tentatively estimated. A crude evaluation of activation energy for cationic propagation reaction was also made and it indicates that the propagation reaction of styrene in free cationic process may be characterized with lower activation energy as compared with that in other mechanisms while the frequency factor does not change so much in its magnitude from these in radical and free anionic mechanisms.

スチレンはラジカル、対アニオン、フリー・アニオン、対カチオン、フリー・カチオンいずれの機構による重合もおこなうことが知られている典型的なビニル・モノマーである。またフリー・カチオン機構の場合をのぞけば、それぞれの機構による重合の動力学的研究は従来より多数なされており、その生長機作に関する知見も多い。したがってフリー・カチオンによるスチレンの重合の動力学的研究をおこなない、他の機構による重合の場合との比較をおこなうことは、これまでほとんど知られていないフリー・カチオンによる重合の機構解明のために非常に興味深い問題である。

筆者らはすでにイソブチル・ビニル・エーテルにおいて電気伝導度測定とディラトメトリーを併用していくつかの温度での生長反応速度定数、 k_p を評価した¹⁾。本報ではスチレンにおいて同様の実験を試みたが、いくつかの実験上の困難のため未だ厳密に k_p の評価をおこなうには至らず、生長反応の活性化エネルギーを k_p を通じずに評価を試みこれを用いてフリー・カチオン重合と他の機構による重合との比較をおこなった。

1. 実験

スチレンは常法により精製後真空ライン中でよく焼成した酸化バリウム又はモレキュラー・シーブ (Linde 3A) との接触をくりかえして脱水した。試料の調製、ディラトメトリーならびに電気伝導の測定法などについてはすでに他に記した^{1), 2)}。線源は 1.5 MeV 電子線の金ターゲット照射による制動放射 X 線を用いた。

2. 結果

Fig. 1 に 25°C における重合速度 (R_p) の線量率依存性を示す。A~E はそれぞれ精製度の異なる試料である。試料 A では R_p はほぼ線量率の 1/2 乗に比例しいわゆる "superdry" 状態に相当する。同一線量率における R_p を上野らの報告³⁾と比較してみると、われわれの得た値は 2/3 程度にすぎず、まだいくらか精製の余地があることを示している。しかし上野らの実験は ⁶⁰Co による連続照射によるものであり、スチレンの場合にも重合熱の影響などを考慮する必要があるかもしれない。B, C (25°C では 1 点のみ)、D, E と試料の精製度の低下につれ

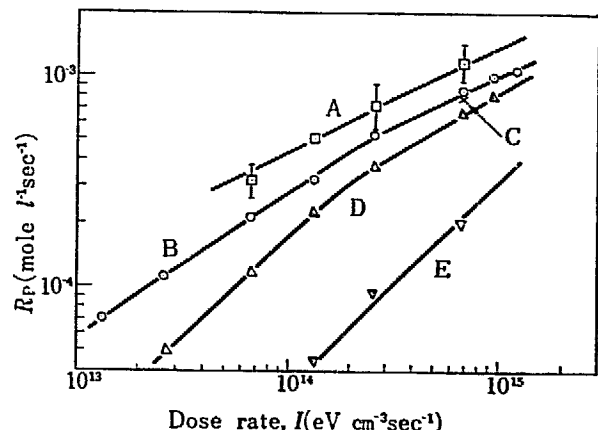


Fig. 1 The rate of polymerization, R_p , of styrene vs the dose rate at 25°C.

て、 R_p は低下し、かつ低線量率部での線量率依存性がより大きくなっている。Eはモレキュラー・シーブで1回乾燥させた試料であるが、 R_p の線量率依存性は1であり、したがってこの場合の重合の連鎖停止はほとんどすべて不純物(水)との反応に支配されているものと考えられる¹⁾。

重合温度を変えたときの重合速度の変化をFig. 2にしめす。

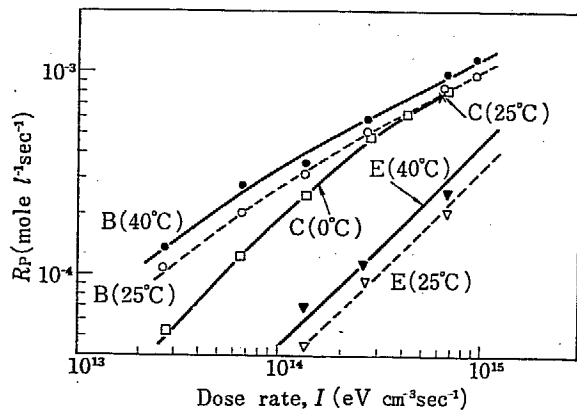


Fig. 2 The rate of polymerization R_p of styrene vs the dose rate at 0 and 40°C.

B~Eの記号はFig. 1のそれと対応して同一の試料であることを意味し、また比較のために25°Cでの結果もしめした。スチレンの場合イソブチル・ビニル・エーテル¹⁾とはことなり R_p に対する温度の効果はあまり大きくないことがわかる。また試料Bの場合25°Cと40°Cの曲線がほぼ平行であることから、重合停止反応(負イオンとの中和と不純物へのカチオン移動)の中にしめる不純物への重合活性点の移動反応の比率は温度によりあまり影響をうけないことが示唆される。なお試みに重合のみかけの活性化エネルギーを計算してみたところ、試料BとCより 1 kcal mole^{-1} 、Eの場合 4 kcal mole^{-1} が得られた。すなわち $E_{a,p} = (2 \pm 2) \text{ kcal mole}^{-1}$ と評価できる。この値はイソブチル・ビニル・エーテルにおける値¹⁾ $\sim 10 \text{ kcal mole}^{-1}$ とくらべて非常に小さい。

スチレンの場合定常電導度の測定は他のモノマーとくらべて容易でない。すなわち電導度の電圧依存性が Ohmic でなく、

またその絶対値も試料間の再現性に乏しく、現段階では電導度よりイオン寿命を計算することは困難である。ただし電導度の温度変化におけるみかけの活性化エネルギー、 E_a は試料 B, C, D において $(2.3 \pm 0.5) \text{ kcal mole}^{-1}$ であった。

3. 考 察

フリー・イオン重合における生長反応速度定数、 k_p は(1)式により計算できる¹⁾。

$$k_p = (N/10 [M] GI) \cdot (R_p / \tau_{y-}) \quad (1)$$

ここで N, G, I はそれぞれアボガドロ数、フリー・イオン生成の G 値、線量率である。また τ_{y-} は系におけるフリー・イオン寿命であり電導度、 σ より(2)式により与えられる¹⁾。

$$\tau_{y-} = (\epsilon/4\pi e) \cdot \sigma^{-1} \quad (2)$$

ただし ϵ は系の誘電率である。(1)式の両辺の対数をとって(1/T)で微分すれば、

$$\begin{aligned} d \ln k_p / d(1/T) &= d \ln R_p / d(1/T) - d \ln \tau_{y-} / d(1/T) \\ &= d \ln R_p / d(1/T) - d \ln \sigma / d(1/T) \\ &= d \ln R_p / d(1/T) - d \ln G / d(1/T) \\ &\quad - d \ln I / d(1/T) \end{aligned} \quad (3)$$

となる。右辺の第3,5項はいずれも $d \ln \rho / d(1/T)$ に相当するから(ρ : 密度)、生長の活性化エネルギー、 E_p は

$$\begin{aligned} E_p &= d \ln R_p / d(1/T) + d \ln \sigma / d(1/T) - d \ln G / d(1/T) \\ &\quad - 2 d \ln \rho / d(1/T) - d \ln \epsilon / d(1/T) \\ &= E_{a,p} + E_a - E_G - 2E_\rho - E_\epsilon \end{aligned} \quad (4)$$

となる。スチレンにおけるフリー・イオン生成の G 値は知られていないためベンゼンでの ALLEN²⁾ の測定値より得られた $G_a = 1.5 \pm 0.3 \text{ kcal mole}^{-1}$ を用いた。また $E_p = 0.4 \text{ kcal mole}^{-1}$ 、 $E_\epsilon = 0.4 \text{ kcal mole}^{-1}$ であった。したがって

$$\begin{aligned} E_p &= (2 \pm 2) + (2.3 \pm 0.5) - (1.5 \pm 0.3) - 2 \times 0.4 - 0.4 \\ &= (1.6 \pm 2.8) \text{ kcal mole}^{-1} \end{aligned} \quad (5)$$

が得られる。以上のような E_p の計算過程は暗黙の中にいくつかの本質的な近似と仮定にもとづいている。したがってこの場合には試料の精製が完全でないこと、不純物による停止反応が全停止反応の速度に対してしめる割合を、同一試料では温度によらず一定としたこと、われわれの測定した電導度を(1)、(2)

TABLE 1 Polymerization of styrene

	Solvent	catalyst	k_p (mole l ⁻¹ sec ⁻¹)	E_p (kcal mole ⁻¹)	log A_p (1 mole ⁻¹ sec ⁻¹)	
Free radical	Hart ^{a)}	bulk	BPO	35 (20°C)	7.8	7
Pair anion	Szwarc ^{b)}	THF	Na	80 (25°C)	—	—
	Szwarc ^{b)}	THF	Cs	21 (25°C)	5.7	5.35
	Szwarc ^{c)}	THP	Li	53 (25°C)	4.9	5.3
Free anion	Szwarc ^{b)}	THF	Na	6.5 × 10 ⁴ (25°C)	5.9	9.05
	Szwarc ^{b)}	THF	Cs			
	Szwarc ^{c)}	THP	Li	5.9 × 7.3 × 10 ⁴ (23°C)	5.1	8.9
Pair cation	Kanoh ^{e)}	(CH ₂ Cl) ₂	I ₂	1.8 × 10 ⁻³ (20°C)	6~6.5	1.3~2.1
	Kanoh ^{f)}	(CH ₂ Cl) ₂	SnCl ₄	4.2 × 10 ⁻³ (30°C)	—	—
Free cation	Ours ^{g,h)}	bulk	radiation	10 ⁶ -10 ⁷ (25°C)	1.6 ± 2.8	7.5 ± 2.5

a) MATHESON M. S. AUER E. E. BEVLACQUA E. B. and HART E. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1700 (1957)

b) SHIMOMURA T., Tölle K. J., SMID J. and SZWARC M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 796 (1967)

c) DAINTON F. S., IVIN K. J. and LAFLAIR R. T.: *Europ. Polymer J.*, **5**, 379 (1969)

d) SZWARC M.: 'Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Process' p. 419 (John Wiley & Sons, 1968)

e) KANOH N., HIGASHIMURA T. and OKAMURA S.: *Makromol. Chem.*, **56**, 65 (1962)

f) 加納, 東村, 岡村: 高分子化学, **19**, 181 (1962)

g) ref. 6

h) this report.

式に適用することの妥当性などが問題点である。しかし(1)式において線量率やモノマー濃度はむろんのこと G や τ_p の温度依存性も一般にあまり大きくなく、しかも四者がお互いに打消し合うため R_p 以外の温度依存性はかなり小さいことが期待しうる。たとえばイソブチル・ビニル・エーテルの場合 $E_{n,p}$ はほとんど E_p と変りなかった¹⁾。スチレンの場合もおそらく同様であり、生成の活性化エネルギーが 2kcal mole^{-1} 程度であることはほぼ間違いないと考えられる。この値はイソブチル・ビニル・エーテルにおける値¹⁾ $9.6 \pm 2.8\text{kcal mole}^{-1}$ にくらべ

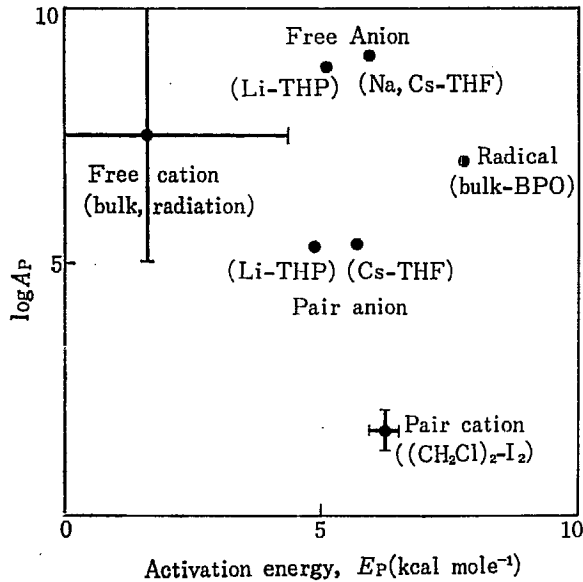


Fig. 3 Polymerization of styrene in various mechanisms.

ていちじるしく小さく、同じフリー・カチオン機構であっても両者の E_p に大きな相違のあることは、反応機構が若干異なることを示唆するものと考えられる¹⁾。

スチレンのフリー・カチオン重合における k_p の正確な値は未だ知られていないが、おそらく $10^6 \sim 10^7\text{l mole}^{-1}\text{sec}^{-1}$ (25°C)の範囲にあることが推測されている⁶⁾。したがって重合の活性化エントロピー、 $A_p(\text{mole l}^{-1}\text{sec}^{-1})$ を計算すれば、 $\log A_p = 7.5 \pm 2.5$ が得られた。TABLE 1に種々の機構によるスチレンの重合における k_p 、 E_p 、 $\log A_p$ をしめす。スチレンのフリー・カチオン重合の特徴は、 A_p がラジカル、フリー・アニオン重合とほぼ同程度の大きな値でありながら E_p が他のいずれの場合より小さいことであり、Fig. 3にそれらの関係を図示した。ただしこれらの比較において溶媒の影響を考慮に入れる必要があるが、フリー・カチオン重合の場合まだはっきりわかっていず、将来より広汎な研究がのぞまれる。

References

- 1) HAYASHI K., HAYASHI K. and OKAMURA S.: to be published. *J. Phys. Chem.*; this annual report (abstract)
- 2) 林 香苗, 林 晃一郎, 岡村誠三: JAERI 5022, 2, 194 (1968-1969)
- 3) UENO K., WILLIAMS F., HAYASHI K., and OKAMURA S.: *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1478 (1967)
- 4) HAYASHI K., YAMAZAWA Y., TAKAGAKI T., WILLIAMS F., HAYASHI K. and OKAMURA S.: *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1489 (1967)
- 5) SCHMIDT W. F. and ALLEN A. O.: *J. Chem. Phys.*, 52, 2345 (1970)
- 6) WILLIAMS F., HAYASHI K., UENO K., HAYASHI K. and OKAMURA S.: *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1501 (1967)