

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, 1970 ~ March 31, 1971)

No. 4

1971 年 10 月

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

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

(1970年4月～1971年3月)

1970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され、発展された。これらの中のあるものは目的を達成して終了した。

放射線化学の基礎研究の分野では、高エネルギー電子線 (1.5 MeV) による気体の励起発光の研究が、約 300 Torr の CO_2 気体について、2000 Å から 6550 Å までの波長領域で行なわれた。見出された発光帯スペクトルは CO_2^{+*} によるものと同定され、 CO_2^* 及び CO^* からの発光はこの系においても、また CO_2 -CO 混合物系を照射した場合でも見出されなかった。同様の実験は 3～40 Torr の圧力範囲で、 N_2 についても行なわれ、 N_2^* と N_2^{+*} とによる二つの強力な発光帯スペクトルが見出された。この中 N_2^{+*} からの発光は N_2 との衝突により消光する。

低エネルギー電子 (240 eV) をメタノール及び重水素化メタノールに衝撃した際の発光スペクトルが研究された。H原子とD原子のバルマーβ線の発光強度は CH_3OD については 2.9:1, CD_3OH については 1:1.8 であり励起水素原子はメタノールの CH_3 基と OH 基との両方から生ずることを示している。これらの発光強度比から、同位体効果を考慮して、メタノール分子中の C-H 結合は O-H 結合よりも切断が起り難くその割合は 0.8:1 であると計算された。この励起水素原子は、ある種の超励起状態を経由して生成されると結論された。

π 電子を持った固体有機化合物に対して自由電子模型の適用の可能性を検討することを目的として、ポリスチレン及びポリスチレン-ポリメチルメタクリレート共重合体の光学常数の測定を 1000 Å から 2500 Å までの波長領域で行なった。エネルギー損失函数は、6.7 eV に主ピークがあることが見出され、このピークはベンゼン環の π 電子の分子的励起によるものと考えられる。

有機金属コンプレックス中の金属イオンに吸収されたγ線のエネルギーがリガンドに及ぼす効果を研究することを目的として、種々のアセチルアセトン金属塩、 $\text{Be}(\text{acac})_2$, $\text{Mg}(\text{acac})_2$, $\text{Al}(\text{acac})_3$, $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 及び $\text{Zr}(\text{acac})_4$ に対する γ 線照射効果を研究した。これらに生成するラジカルの G 値は、中心金属イオンの原子番号とともに増加する傾向がみられ、中心金属イオンに吸収されたγ線のエネルギーがリガンドの分解に影響を及ぼしていると結論された。

シリカゲルに吸着された有機物に対する γ 線照射効果が ESR 法により研究された。イソブテン-シリカゲル系を -196°C で照射すると、t-ブチル、2-メチルアリル及び重合生長ラジカルが生成する。この中、t-ブチルラジカルのスペクトルの中心線には二次構造が観測された。生長ラジカル $\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-R}$ は上の他の二つのラジカルと同様に、照射中に生成したのと考えられる。シリカゲルに吸着されたアセチレン及びメチルアセチレンを照射すると、それぞれ、ビニルラジカル及び1-メチルビニルラジカルが生成することが見出された。これらのラジカルはシリカゲルの表面で安定化され、室温においても観測された。ベンゼンシリカゲル系を -196°C で γ 線照射後、昇温中にベンゼンカチオンが生成した。このベンゼンカチオンは、シリカゲルに生成した正孔から吸着されたベンゼンへの電荷移動反応によって生成することが確められた。

放射線化学の応用を目的とした基礎研究として、まず合成高分子の非水系エマルジョンを作製することを目的として、ビニルモノマー類の乳化重合を放射線法と触媒法とで行なった。安定なエマルジョンは触媒法によっては得られなかったが、放射線法によって得られることが見出された。メタノールのようなアルコール類が分散媒として用いられた場合、ポリアクリル酸が最もよい分散剤であり、一方、重合が炭化水素中で行なわれた場合、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体が有効であった。

ポリエステル繊維のすぐれた熱セット性を損うことなく親水性化することを目的として、昨年度に引きつづいて、アクリル酸のグラフト重合について研究が行なわれた。グラフト重合は 100°C と云うような高温で照射すれば円滑に進行するが、このような温度では、照射なしでもグラフト重合がおこることが見出された。したがって室温でグラフト重合を高いモノマー利用率でおこさせることに重点をおいて研究が行なわれ、満足な結果が得られた。

木材・ポリマー複合体の研究は昨年度に引きつづき、一つは難燃化を目的として実施され、塩化ビニリデンにアクリロニトリル、トリアリルホスフェイトを加えることにより、30%程度のポリマーの複合で有効であること、塩酸化塩化オリゴマーの適当なモノマー溶液では電子線硬化を行ない得ること、ま

たビス-2-クロロエチルビニルホスフェイトはこれのみで或いは適当なモノマーとの組み合わせで、少量の木材含浸で難燃化できることが、それぞれ見出された。他の一つはジアリルフタレートの前ポリマーのモノマー溶液を使用し、電子線硬化法による薄板 WPC の製造に関するものであり、樹脂との複合化と同時に基板との接着を同時かつ連続に行ない得ることを確めた。なお、この樹脂液の電子線硬化の応用としてスレート板への塗装を試み、それに適する組成を見出した。

上記の研究は、原報あるいはプログレス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 1970~March 1971)

During the fiscal year of 1970, most studies of the Osaka Laboratory for Radiation Chemistry of Japan Atomic Energy Research Institute were carried out as a continuation from those of the previous years. Some of them were terminated with successful results.

In the field of fundamental research for radiation chemistry, the studies were carried out on optical emission from gases by high energy (1.5 MeV) electron impact on ca. 300 Torr carbon dioxide in the region from 2000 Å to 6550 Å. Observed bands are due to CO_2^+ . Emissions from neutral carbon dioxide and carbon monoxide were not detected even when the mixture of CO_2 -CO were irradiated. Similar experiments were carried out with nitrogen in a pressure range from 3 to 40 Torr, and two strong emissions due to N_2 and N_2^+ were observed. The N_2^+ emission was quenched by the ground state nitrogen molecules.

Emission spectra of hydrogen atoms produced from gaseous methanol and deuterated methanols by the impact of low energy electron beams (240 eV), were investigated. The intensity ratios of the Balmer- β lines of the H and D atoms were ca. 2.9:1 for CH_3OD and ca. 1:1.8 for CD_3OH , indicating that the excited hydrogen atoms resulted from the O-H bond scission, as well as from the C-H bond scission of the parent methanol molecules. The ratio of the scission probability of a C-H bond to that of the O-H was calculated to be 0.8, taking into account the correction of the isotope effect. It was concluded that the excited hydrogen atoms were produced by the primary process of fragmentation via a superexcited species.

In order to know the applicability of the free electron gas model to organic solids containing π electrons, measurements of the optical properties of polystyrene and styrene-methylmethacrylate copolymers in the wave length region from 1000 to 2500 Å were performed. The energy loss function was found to exhibit a main peak at 6.7 eV. It is very probable that the peak is due to molecular excitation of the benzene ring π electrons.

Studies were carried out on the irradiation effects on various metal acetylacetonates in order to elucidate the effect of radiation energy absorbed by a metal ion on the ligands. The complexes used in the investigations were acetylacetonates of Be, Mg, Al, Zn, and Zr. ESR spectra observed from the complexes by γ -irradiation were tentatively assigned to the radicals which were formed by an addition of an H atom to a ligand or by an abstraction of an H atom from a ligand. The G values of the radicals calculated from the integrated area of the spectra and adsorbed energies on the bases that the radiation energy was adsorbed (i) by the entire complex including metal ion and (ii) by

ligands only, were found to increase with increasing atomic number of the metal ion. It suggests that the energy adsorbed by the metal ion may contribute to the decomposition of the ligands.

ESR studies were carried out on γ -irradiation of organic molecules adsorbed on silica gel. When isobutene-silica gel system is irradiated at -196°C , the following three kinds of radicals are formed, i.e. t-butyl, 2-methyl allyl and propagating radical. Second order structures were observed from the central parts of the t-butyl radical spectrum. The propagating radical $\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-R}$ as well as other two radicals mentioned above are believed to be formed during irradiation. ESR spectra of irradiated acetylene and methyl acetylene adsorbed on silica gel showed formation of vinyl and 1-methylvinyl radicals, respectively. These vinyl radicals are stabilized on the surface and may be observed even at room temperature. Benzene cations are formed in benzene-silica gel system during heating after γ -irradiation at -196°C . There are strong indications that benzene cations are formed by charge transfer mechanism in which charges are transferred from positive holes in silica gel to adsorbed benzene molecules.

Radiation-chemical and catalytic methods of emulsion polymerization of vinyl monomers were compared to prepare organo sols of synthetic polymers. Although no stable organo sols could be obtained by catalytic methods, radiation chemical method was successful. Polyacrylic acid was a good dispersion medium, while copolymers of ethylene and vinyl acetate was suitable when polymerization was carried out in liquid hydrocarbons.

Grafting of acrylic acid onto polyester fiber for the purpose of making this fiber more hydrophilic without losing excellent heat-setting property have been continued. It is true that elevated temperature such as 100°C is suitable to carry out grafting, however grafting takes place at 100°C even without irradiation. Therefore experiments were focussed on room temperature grafting with high monomer utilization, and satisfactory results were obtained.

Studies on wood-plastic combination (WPC) were carried out on two lines: the one aiming to prepare fire resistant WPC, it was found that (i) the amount of polymer loading required for effective fire retardancy of WPC was as small as 30 percent when acrylonitrile or triallylphosphate was added to vinylidene chloride, (ii) curing method by use of electron beams could be successfully applied to a system containing appropriate monomer solution of chlorinated allylchloride oligomer and (iii) strong fire resistant WPC was obtained for extremely small amount of polymer loading when bis-chlorovinylphosphate was used with or without other monomers. The studies on the other line concerned with preparation of thin WPC plates by electron beam-irradiation, proved that complex formation and adhesion on plywood board could be carried out simultaneously and continuously. As an application of the method of curing by electron beam irradiation, curing of resin on a slate was also studied, and it was found to be successful when a particular composition of resins was employed.

Methods of modification of corrugated paper board by radiation polymerization of monomer mixtures were studied.

Most of the above mentioned studies may be found in the section of original papers or progress reports in this volume. The studies published elsewhere are also printed in the form of abstract in the same volume.

Ichiro Sakurada, Head

Osaka Laboratory for Radiation Chemistry,
Japan Atomic Energy Research Institute

目 次

第 1 部 原 報

1. クロラニル無水ピロメリット酸のフラッシュ光電導山岡仁史*・林 香苗... 1
2. 非水系放射線エマルジョン重合北嶋正彦*・林 香苗・岡村誠三... 6
3. 放射線によるセルロース分子の分裂.....桜田一郎・岡田紀夫・梶加名子... 16
4. セルロースの強度的性質に及ぼす放射線照射の影響.....桜田一郎・岡田紀夫... 22
5. ナイロンの放射線架橋.....梶加名子・岡田紀夫・桜田一郎... 26
6. ポリ塩化ビニルとポリアクリロニトリルの混合紡糸.....岡田紀夫・桜田一郎... 32
7. ポリ塩化ビニルとポリアクリロニトリルとの相溶性に及ぼすグラフト反応生成物の影響
..... 山崎 薫*・岡田紀夫・桜田一郎... 35
8. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合
第9報 加熱照射および室温照射で得られたアクリル酸グラフト繊維の比較
..... 嶋野泰尚*・岡田紀夫・桜田一郎... 42
9. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合
第10報 モール塩の存在下における含浸法によるポリエステル繊維へのアクリル酸のグラフト重合
.....岡田紀夫・梶加名子・桜田一郎... 50
10. 放射線による木材・ポリマー複合体の研究
第7報 放射線共重合塩化ビニリデンの熱安定性およびその木材との複合体の熱安定性, 燃焼性
..... 後藤田正夫・竹下 登*... 63
11. 放射線による木材・ポリマー複合体の研究
第8報 塩素化塩化アリルオリゴマーのモノマー溶液の放射線硬化と
その木材の難燃性木材ポリマー複合体への応用後藤田正夫・竹下 登*... 72
12. 含磷モノマー (特にビス 2-クロロエチルビニルホスホネート) の
放射線重合の難燃性木材ポリマー複合体への応用.....A. U. AHMED*・竹下 登*・後藤田正夫... 82
13. 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6報 木材内電子線硬化の樹脂複合板積層材調製への応用
..... 後藤田正夫・横山賢治*・千崎好道*・竹下 登*... 91
14. 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7報 電子線硬化のスレート板塗装への応用 ...後藤田正夫・横山賢治*・絹原和夫*・大島正人*...100

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3報 スチレン-メタクリル酸メチル共重合体の光学常数とエネルギー損失函数
.....松田光司・中井洋太・高垣虎雄・出田隆士・木村毅...115
2. 高エネルギー電子線による気体の励起発光
第4報 CO₂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...118
3. 高エネルギー電子線による気体の励起発光
第5報 窒素気体中での励起発光 (続報)中井洋太・松田光司・高垣虎雄・木村毅...120
4. 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3報 酸化電極の影響と低エネルギー電子の透過高垣虎雄・中井洋太・松田光司...121
5. 低速電子線衝撃によってメタノールから生成した水素原子の発光スペクトル
.....藤田岩男*・畑田元義・小川禎一郎*・広田鋼蔵...125
6. γ 線照射したイソブテン-シリカゲル系の ESR による研究.....永井士郎・大西俊一・仁田 勇...126
7. シリカゲルに吸着したビニルラジカルの ESR スペクトル.....永井士郎・大西俊一・仁田 勇...128
8. γ 線照射したベンゼン-シリカゲル系におけるベンゼンカチオンの生成機構と反応
.....永井士郎・大西俊一・仁田 勇...129
9. 1, 2-シクロヘキセンオキシドの柔粘性結晶相重合の停止機構
..... 平本哲郎*・西井正信・林晃一郎・岡村誠三...130

10. スチレンの放射線フリー・カチオン重合……………林 香苗・林晃一郎・岡村誠三…130
11. 励起電荷移動錯体による α -メチルスチレンのカチオン重合
……………入江正浩*・富本せつ子*・林 香苗・林晃一郎…131
12. ナイロン-スチレングラフト共重合体の化学構造……………筏 義人・河原共栄*・桜田一郎…133
13. セルロース-スチレングラフト共重合体の化学構造……………桜田一郎・筏 義人・西崎靖子*…134

第 3 部 プログレス・レポート

1. アセチルアセトネートに対する放射線照射効果……………畑田元義・永井士郎・大西俊一・仁田 勇…137
2. コレスタノールの放射線分解 II. 生成物の G 値……………竹崎淳一・広田鋼蔵…138
3. コレスタノールの放射線分解 III. 溶媒効果……………竹崎淳一・広田鋼蔵…140
4. グラミシジンの照射効果
第 3 報 グラミシジン稀薄水溶液 (II) ………………杉本俊一・大西俊一・仁田 勇…143
5. グラミシジンの照射効果
第 4 報 メタクリル酸メチルとのグラフト共重合 ………………杉本俊一・大西俊一・仁田 勇…147
6. 1, 2-シクロヘキセンオキシドの二成分系における放射線固相重合
……………西井正信・平本哲郎*・林晃一郎・岡村誠三…152

Contents

Part 1 Original Papers

1. Flush photoconductivity of chloranyl and pyromellitic dianhydride in solutions
..... Hitoshi YAMAOKA* and Kanae HAYASHI... 1
2. Radiation-induced emulsion polymerization of vinyl monomers in organic liquids
..... Masahiko KITAJIMA*, Kanae HAYASHI and Seizo OKAMURA... 6
3. Radiation-induced scission of cellulose molecules
..... Ichiro SAKURADA, Toshio OKADA and Kanako KAJI... 16
4. Radiation effect on the mechanical properties of cellulose fibers
..... Ichiro SAKURADA and Toshio OKADA... 22
5. Radiation cross-linking of nylons
..... Kanako KAJI, Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA... 26
6. Spinning of polyvinyl chloride-polyacrylonitrile blend
..... Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA... 32
7. Effect of grafting reaction products of polyvinyl chloride and acrylonitrile
on the compatibility of blend of its component homopolymers
.....Kaoru YAMAZAKI*, Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA... 35
8. Radiation-induced graft copolymerization to polyester
IX. Comparison of acrylic acid graft polyethylene terephthalate fibers prepared
by irradiation at elevated and room temperature
..... Yasunao SHIMANO*, Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA... 42
9. Radiation-induced graft copolymerization to polyester
X. Grafting of acrylic acid onto drawn polyethylene terephthalate fiber with
immersion method in the presence of Mohr's salt
..... Toshio OKADA, Kanako KAJI and Ichiro SAKURADA... 50
10. Preparation of wood-polymer composite by ionizing radiation
VII. Improvement of thermal stability of vinylidene chloride copolymers and
flame retardancy of the wood-vinylidene chloride copolymer composites
..... Masao GOTODA and Noboru TAKESHITA*... 63
11. Preparation of wood-polymer composite by ionizing radiation
VIII. Radiation curing of monomer solution of chlorinated allylchloride oligomer
and its application to the preparation of flame retardant wood-polymer
composite..... Masao GOTODA and Noboru TAKESHITA*... 72
12. Fire retardant WPC based on radiation induced polymerization of
phosphorous containing vinyl monomers particularly bis (2-chloroethyl)
vinyl phosphonate
..... Amin UDDIN AHMED*, Noboru TAKESHITA* and Masao GOTODA... 82
13. Radiation curing of mixture of diallylphthalate prepolymer and vinyl monomer
VI. Application of electron beam curing of diallylphthalate prepolymer/monomer
mixture to the preparation of wood polymer composite piled board
.....Masao GOTADA, Kenji YOKOYAMA*, Yoshimichi SENZAKI*,
and Noboru TAKESHITA*... 91
14. Radiation curing of mixture of diallylphthalate prepolymer and vinyl monomer
VII. Application of electron beam curing of diallylphthalate prepolymer/monomer
mixture to the coatings on asbestos cement sheet.....Masao GOTODA,
Kenji YOKOYAMA*, Kazuo KINUHARA* and Masato OHATA*... 100

Part 2 Abstracts

1. Study of the energy loss function of electrons by vacuum ultraviolet technique
III. Optical constants and energy loss function of styrene-MMA copolymers
.....Koji MATSUDA, Yohta NAKAI, Torao TAKAGAKI,
Takashi IDETA and Ki-ichi KIMURA... 115

2. Optical radiation from gases excited by high energy electrons
 - IV. Detection of optical emission from carbon dioxide.....Yohta NAKAI,
Koji MATSUDA, Torao TAKAGAKI and Ki-ichi KIMURA... 118
 3. Optical radiation from gases excited by high energy electrons
 - V. Optical emission from nitrogen gas (additional).....Yohta NAKAI,
Koji MATSUDA, Torao TAKAGAKI and Ki-ichi KIMURA... 120
 4. Tunneling of low energy electron and electric properties of metal-thin
polymer-metal system
 - III. Effect of oxide electrode onto electric properties and transmission of low
energy electrons..... Torao TAKAGAKI, Yohta NAKAI and Koji MATSUDA... 121
 5. The emission spectra of hydrogen atoms produced from methanol
by low energy electron impact
 - Iwao FUJITA*, Motoyoshi HATADA, Teiichiro OGAWA* and Kozo HIROTA... 125
 6. ESR study of γ -irradiated isobutene-silica gel system
 - Siro NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA... 126
 7. ESR spectra of vinyl radical stabilized on silica gel surface
 - Siro NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA... 128
 8. Formation mechanism and reaction of benzene cations in γ -irradiated
benzene-silica gel system ...Siro NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA... 129
 9. Termination mechanism of the plastic crystalline state polymerization of
1, 2-cyclohexene oxide.....Tetsuo HIRAMOTO*, Masanobu NISHII,
Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA... 130
 10. Free cationic polymerization of styrene by radiation
 - Kanae HAYASHI, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA... 130
 11. Cationic polymerization of α -methylstyrene initiated by excited charge
transfer interaction.....Masahiro IRIE*, Setsuko TOMIMOTO*,
Kanae HAYASHI and Koichiro HAYASHI... 131
 12. Chemical structure of nylon-styrene graft copolymer
 -Yoshito IKADA, Tomoe KAWAHARA* and Ichiro SAKURADA... 133
 13. Chemical structure of cellulose-styrene graft copolymer
 - Ichiro SAKURADA, Yoshito IKADA and Yasuko NISHIZAKI*... 134
- Part 3 Progress Reports**
1. Radiation effects on some metal acetylacetonates.....Motoyoshi HATADA,
Siro NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA... 137
 2. Radiolysis of cholestanol
 - II. G values of productsJun'ichi TAKEZAKI and Kozo HIROTA... 138
 3. Radiolysis of cholestanol
 - III. Effects of solventsJun'ichi TAKEZAKI and Kozo HIROTA... 140
 4. Irradiation effects of gramicidin
 - III. Dilute aqueous solution of gramicidin (II)
.....Shun-ichi SUGIMOTO, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA... 143
 5. Irradiation effects of gramicidin
 - IV. Graft copolymerization of methyl-methacrylate
.....Shun-ichi SUGIMOTO, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA... 147
 6. Radiation-induced solid state polymerization of 1, 2-cyclohexene oxide
in binary system.....Masanobu NISHII, Tetsuo HIRAMOTO*,
Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA... 152

第 1 部 原 報

Part 1. Original Papers

1. クロラニル・無水ピロメリット酸の フラッシュ光電導

山岡仁史*・林 香苗

Flush Photoconductivity of Chloranyl and Pyromellitic Dianhydride in Solutions

Hitoshi YAMAOKA* and Kanae HAYASHI

Flush photoconductivity measurements have been carried out in amyl alcohol solutions of chloranyl and bromanyl. Photocurrent behaviors, such as decay process, light intensity and wavelength dependences, and effect of air, have been studied. Similar experiments have been done in solutions of pyromellitic dianhydride and mesitylene-pyromellitic dianhydride. From results obtained, a possible mechanism of photoionization process in solutions has been discussed.

1. ま え が き

溶液中におけるイオン生成の初期過程の研究は放射線化学、光化学においてきわめて重要な問題であるが未だ明らかでない点が多い。これまで、パルス・ラジオリシス、フラッシュ・フォトリシスなどによりイオン性の不安定中間体の同定やその反応などに関しては多数の研究が報告されている。しかしより物理的な側面より凝縮相でのイオン化の過程を考えたとき、たとえばイオン化に要するエネルギー、イオンの生成確率、生成した正、負一対のイオンはお互にフリーかどうかなどの点が溶媒の物性との関連で論じられている例はきわめて少ない。放射線によるイオン化の初期過程に関しては FREEMAN¹⁾、MOZUMDER²⁾ の理論があるが対象はほぼ非極性溶媒に限られている。

フラッシュ光電導の実験は装置が比較的簡単でしかも高感度であるため分光学的方法と併用して溶液中のイオン過程の研究によく用いられる。TMPD³⁻⁵⁾、芳香族炭化水素⁶⁾、トリフェニルアミン⁷⁾、電荷移動錯体^{4,8)}などの系で光電導による研究がすでに報告されている。

この中電荷移動錯体の系は組合せを適当にえらべばイオン化エネルギーは比較的低くかつイオン収量が大きいことが期待しうるため、フラッシュ光電導の研究に好適であると考えられる。筆者らは分光学的にも比較的多くの知見が得られている α -クロラニル、 α -プロマニル、無水ピロメリット酸を電子受容体とする電荷移動錯体の光電導をしらべるうち、上記の電子受容体のみでも電子供与体が共存するときと同程度の光電導が観察されることをみとめた。この電子受容体のみによる光電導はクロラニルの結晶⁹⁾ やジオキサランあるいはテトラヒドロフラン溶液¹⁰⁾ では既に知られているがその原因はあきらかでない。また無水ピロメリット酸に関してはメシチレンなどの電荷移動錯体溶液の光イオン化の研究^{11,12)}があるが、無水ピロメリット酸のみについては知られていない。筆者らはこれらの電子受容体のみによるフラッシュ光電導を測定しイオン種生成の過程を検討した。

2. 実 験

クロラニル、プロマニルはベンゼン溶液より再結晶により、無水ピロメリット酸は真空中、約 200°C で昇華により精製した。*n*-アミル・アルコール、ジエチル・エーテルは市販品を常法により脱水、精製した。*n*-ヘキサン、アセトニトリルはメルク社スペクトログレードをそのまま

* Research Reactor Institute, Kyoto University
京都大学原子炉実験所

ま使用した。試料セルは直径 15 mm のステンレス電極を 20 mm の間隔で対向させたパイレックス製のものを使用した。再度真空ライン中で昇華精製した電子受容体上にあらかじめ脱気した溶媒を真空蒸溜し、よく溶解させた後セルに移して溶封し測定に供した。

光源は 1.5 kJ のキセノン・ランプ (放電時間約 1.3 msec) を使用した。波長の選択には色ガラス・フィルターを使用した。印加電圧は直流 10~500 V であり光電流はほぼ Ohmic であった。得られた光電流は Philbrick P2AU Op. Amp. で増幅し、岩崎通信機 MS5103B メモリスコープにより観測した。

3. 結果と考察

Fig. 1 にクロラニルのアミル・アルコール溶液における光電流をフラッシュ光の波形と共に示した。フラッシュ光強度がほぼ一定とみなしうる 0.5~1.0 msec の間にも光電流が増加しつつあることからイオンの生成がまだ定常に達していないことがわかる。Fig. 2 に光電流の減衰のようすを示した。この減衰はほぼ二次でありイオンの再結合速度定数は $\sim 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ と見積られた。

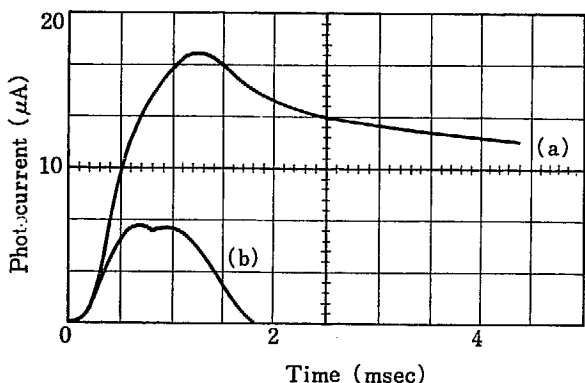


Fig. 1 Typical photocurrent in $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ chloranil-*n*-amyl alcohol solution, (a), and flush light pattern (b). Appl. voltage: 200 V, UV 31 filter.

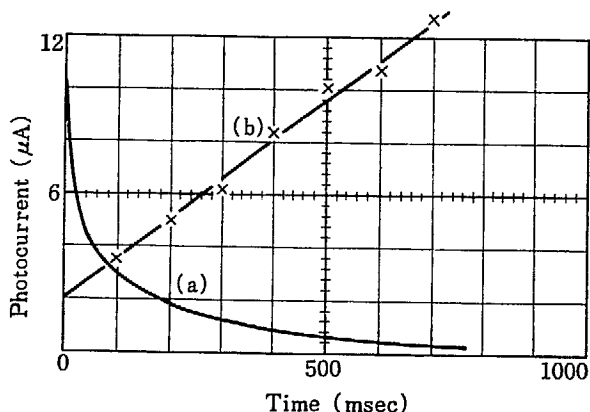


Fig. 2 Decay of photocurrent (a) and its reciprocal vs. time (b), in chloranil-*n*-amyl alcohol solution. Appl. voltage, 30 V, UV 31 filter.

坪村ら⁴⁾ はジメトキシベンゼン-トリニトロベンゼン錯体のアセトニトリル溶液で $\sim 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, JARNAGINE ら⁶⁾ は芳香族炭化水素の THF, アセトニトリルなどの溶液で $\sim 10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ の値を報告している。 π -アミル・アルコールが高粘度 (3.3 センチポアズ, 25°C) であることを考慮しても得られた再結合速度定数は小さすぎ、したがってイオンの消滅過程は単純な拡散律速反応とは考えにくい。プロマニルの場合も光電流の生成減衰の挙動はクロラニルの場合とよく似ている。しかし減衰曲線は二次のプロットには適合せず、速い減衰とやや遅い減衰の2つの成分から成っているようである。

Fig. 3 にクロラニル, プロマニルの吸収スペクトルを示す。両者のスペクトルは非常によく似ており、それぞれ 375, 385 m μ 付近に肩をもち $\sim 500 \text{ m}\mu$ 付近まで長波長測に吸収端が伸びている。

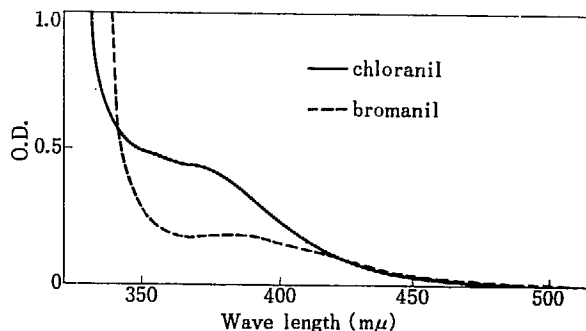


Fig. 3 Absorption spectra of chloranil and bromanil in amyl alcohol.

短波長測をカットする色ガラスフィルターを用いてクロラニル, プロマニル溶液における光電流と励起光の波長との関係をしらべた結果がそれぞれ Fig. 4, Fig. 5 である。両者を比較すると UV 31 フィルターに対する光電流の相対強度は同一フィルターではクロラニルの方が大きい, 溶質濃度のちがいなどによるものと考えられる。また光電流はわずかであるが 500 m μ 付近の励起波長まで観測され, 光電流の変化のようすは定性的には Fig. 3 の吸収スペクトルの形と一致している。

励起光の強度と光電流のピーク値との関係を Fig. 6 に

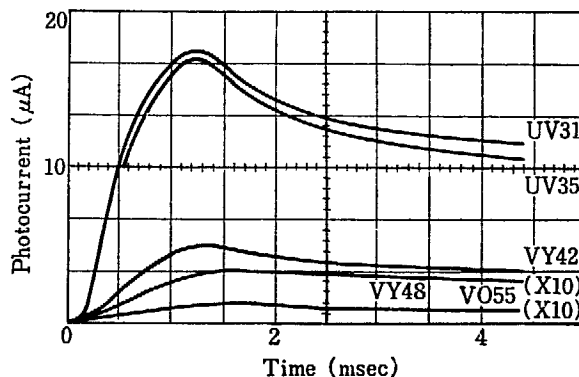


Fig. 4 Effects of cut-off filters on photocurrent in $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ chloranil-*n*-amyl alcohol solution. Appl. voltage, 120 V.

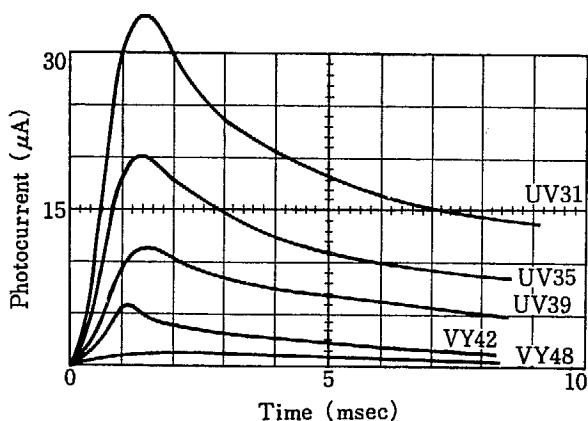


Fig. 5 Effect of cut-off filters on photocurrent in 5×10^{-4} mol/l bromanyl-*n*-amyl alcohol solution. Appl. voltage, 500 V.

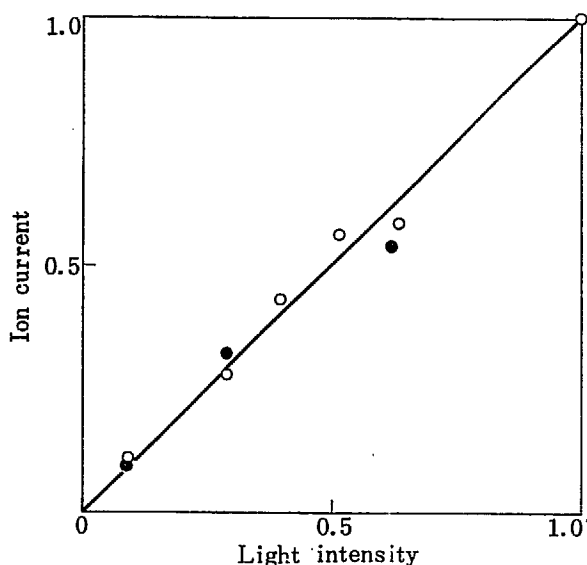


Fig. 6 Photocurrent vs. light intensity in chloranyl (○) and bromanyl (●), *n*-amyl alcohol solution.

示した。ピーク電流値の光強度依存性はクロラニル、ブロマニルいずれも1次であることがわかる。

また系中に空気を入れよくまぜたところ光電流はもとの88(クロラニル), 75%(ブロマニル)程度に減少したが時間-光電流曲線のようなすは変らなかつた。したがってイオンの生成過程に三重項状態は本質的な影響を及ぼしてはいないと考えられる。

以上のような光電流に関してクロラニル系とブロマニル系での挙動がよく似ていることからおそらく双方の系でのイオン過程には大きな相違はないであろう。ILTEN

ら¹⁰⁾はクロラニルのジオキサン, THF 溶液を高圧水銀灯で照射し, 溶媒-クロラニル電荷移動錯体より生成するアニオン・ラジカルを ESR で観測した。しかしイオン生成過程に関してはほとんど考察されていない。一方 LABES ら⁹⁾はクロラニル結晶の光電導をしらべ, 結晶の吸収端より長波長の励起光で観測される異常光電流とより短波長での通常電流を区別した。この異常電流の原因は結晶中の不純物と推測されているが, われわれの用いた溶液系ではこのような現象はみとめられなかつた。

Fig. 6 のピーク光電流値は定常状態での値ではないので, この結果と光電流の二次減衰とあわせてイオン種の生成が光強度の二次に比例すると結論することは必ずしも正しくない。なぜならばイオン種が光強度の1次に比例して生成する場合, 仮にイオンの減衰が2次反応であったとしても, イオン生成のごく初期の段階ではイオン種の濃度は光強度の1次に比例することがありうる。すなわちイオン種の定常状態での寿命にくらべて照射時間がはるかに短い場合, ピーク光電流の光強度依存性は定常状態の場合と異なる可能性がある。この系の場合イオンが比較的長寿命であるため, Fig. 6 の結果よりイオン生成過程に関する知見を導くのは困難である。

先にのべた酸素の効果よりこの系でのイオン生成に三重項状態は関与していないと推定されるが, この過程が一光子的に起こるかどうかはまだあきらかでない。ベンゼンにおいて一重項状態を経由して二光子的にエキサイマーが生じた例¹³⁾が報告されており, このような過程にもとづくイオン化の可能性は一般には否定出来ない。しかし二光子過程の研究に普通よく用いられるルビー・レーザーと KDP の組合せで得られる光源強度はこの実験で用いられた Xe フラッシュのその 10² 倍以上であり, 後者の場合照射時間が長い場合全入射エネルギーでは前者を 10²~10³ 倍上廻るとしてもレーザーの場合にくらべて二光子過程による生成物の収量はかなり低いことが予想される。一方, イオン生成が一光子的に行なわれるとすれば, クロラニルのイオン化ポテンシャルは知られていないがたかだか 3-4 eV 程度の光エネルギーのみではイオンが生成することは考えられない。

しかし生成イオンの溶媒和エネルギーがイオン生成に有利に働くことはよく知られており, 溶液系ではイオン化ポテンシャル(気相)よりも低い励起状態よりイオンを生成する可能性も示唆されている¹⁴⁾。また電荷移動錯体を形成している場合イオン化エネルギーはかなり低く

TABLE 1 Photocurrent behaviors in PD and M-PD in diethyl ether

	2×10^{-3} mol/l PD	0.7 mol/l M- 2×10^{-3} mol/l PD
Photocurrent decay	Neither first nor second order	Second order
Light intensity dependence of peak current	Approximately 1/3	1/2
Absorption spectrum	shorter than 330 mμ	Broad absorption up to 450 mμ
Effect of cut-off filter (UV 31=100)	UV 35 50*, VY 42 10*	UV 35 100, VY 42 60, VY 48 20*
Effect of air	decrease to less than 1/3	decrease to almost 0

* the time of peak photocurrent becomes longer.

なるが、われわれの系では吸収スペクトルからはその形跡はみとめられなかった。

系に適当な電子供与体が存在する場合生成するイオンはクロラニル・アニオンとドナー・カチオンであることは一般によく知られている。しかし若干の精製を行なったとはいえクロラニル自身いろいろな不純物を含んでいようし⁹⁾ アルコールの方も同様であろう。したがってこの系でのイオン種—特にカチオン種については目下のところあきらかでない。

次に無水ピロメリット酸 (PD), メシチレン (M)-PD 錯体のエーテル溶液での光電導に関する結果を TABLE 1 にまとめた。双方の系での PD の添加濃度 ($\sim 2 \times 10^{-3}$ mol/l) はほぼ飽和濃度に近い。双方の系で光電流の減衰は比較的早く照射後約 30 msec ではじめの 1/10 になる。M-PD 系では二次減衰をしめしイオンの再結合反応速度定数として $\sim 10^{11}$ l mole⁻¹ sec⁻¹ の値が得られた。この値は前に述べた JARNAGIN ら⁶⁾ の値と同程度でありこの系でのイオンの再結合が拡散律速であることをしめす。光電流のピークは双方の系で照射後 1.2~1.3 msec にあり、光電流の増加のようすからみても定常状態に達しているとは思えない。しかし前のクロラニルの系とくらべてイオンの減衰が非常に早いので照射時間のうちにより定常に近い状態にまで到達しているであろうことが想像され、得られた光電流の光強度依存性も定常電流の挙動を反映しているものと考えられる。また双方の系で励起光の波長が溶質の吸収端より長い場合でも光電流が観測されるが、そのときの光電流の極大値に達する時間はより長くなる傾向がみられた。酸素の効果は特に M-PD 系では顕著であった。

WEISS ら¹²⁾ はトリフェニレン、アントラセン、ピレンと PD との電荷移動錯体のフラッシュ・フォトリシスを行ない PD アニオン・ラジカルの挙動をしらべた。アニオンの寿命は二塩化メチレン中で ~ 300 μ sec, THF 中で ~ 10 秒で後者では二次減衰を示したと報告している。

一方 POTASHNIK ら¹¹⁾ は -156°C , 2:1 エーテル-イソペンタン系で M-PD の CT ケイ光の減衰と PD アニオンの吸収の減衰挙動が一致することから M-PD の三重項状態がイオンの前駆体であると推論している。われわれが室温エーテル溶液で得た M-PD 系の光電流の挙動も一光子的に生成した三重項状態がイオン生成に関与していることを示唆しており POTASHNIK らの推論を裏付けている。なお彼らの系ではイオンの 1 次減衰が報告されているが、これはおそらく系が低温ガラスであったためであろう。

一方、TABLE 1 に示された PD 系の光電流の挙動は複雑であり M-PD 系とはかなり異なった挙動を示している。しかしこの系でも酸素による抑制効果が大きいことからイオン化の大半は三重項状態を経由していると推測される。また同一条件下でピーク光電流の強度をくらべると PD 系の方が M-PD 系の 2.5 倍程度大きい。こ

のように二つの系でイオン生成機構並びにイオン化効率が異なる原因として次の二つの場合が考えられる。すなわち M-PD 系では PD はほとんど錯体を形成しておりフリーの PD は少ない場合あるいは PD の励起状態から錯体へ効率よくエネルギー移動が行なわれる場合である。いずれの場合にせよイオン化効率は PD 単独の方が錯体を経由する場合より高いことが前提条件として必要である。M-PD のエーテル溶液における平衡定数は知られていないが、四塩化炭素溶液におけるキシレン類と PD との錯体生成の平衡定数¹⁵⁾ から類推してたかだが 10^7 mole⁻¹ 程度であろう。したがってわれわれの用いた試料の場合 $C_{PD}/C_{M-PD} = (K_e \cdot C_M)^{-1} \geq 0.14$ となり、系中には 20% 前後の PD がフリーで存在することになる。PD 単体の光イオン化効率は M-PD 錯体の場合より大きいとして、PD, M-PD 錯体のイオン化過程がまったく独立であるならば M-PD 系の光電流の挙動は両者の効果がほぼ均等に混じりあって観測されなければならない。一方 PD* より (M-PD) 錯体へのエネルギー移動も後者の濃度から考えるとイオン化を完全に抑制しうるかどうかやや疑問であり、さらに他の抑制機構がありうるかもしれない。

PD のイオン化に対する溶媒の影響をしらべた結果を TABLE 2 に示した。PD の添加濃度はそれぞれ溶解度が異なるためまちまちであるが 5×10^{-3} mol/l をこえてはいない。

TABLE 2 Photocurrents in PD solutions at 100 V/20 mm (UV 31 filter)

	Dielectric Constant (20°C)	Dark Current (μ A)	Peak Photocurrent (μ A)
<i>n</i> -Hexane	1.89	—	—
Diethyl ether	4.34	10^{-3}	0.24
Isopropanol	18.3	130	1.0, -24
Acetonitrile	37.5	700	70, -120

光電流は *n*-ヘキサン以外ではいずれも観測され、その絶対値は極性の大きな溶媒ほど大きい傾向がみられる。エーテルの場合暗電流は光電流にくらべて非常に小さく光電導の研究に適した系である。より極性の溶媒ではそれ自身の固有電導が大きいため光電流の変化はきわめて複雑となり動力学的な研究にはあまり適していない。

たとえばイソプロパノールの場合、照射直後約 1 msec は電流の増加がみられるがピーク値 1μ A を経てから次第に減少し照射前の暗電流の値よりも更に小さくなり照射後約 30 msec で減少のピーク (-24μ A) を示したのち約 200 msec かかってもこの水準まで回復した。アセトニトリルの場合もほぼ類似した光電流の変化がみとめられた。このような暗電流の減少は照射により生成したイオンが固有電導の荷電担体と優先的に中和再結合するためと考えられるがその詳細についてはまだあきらかでない。

References

- 1) FREEMAN G. R. and FAYADH J. M.: *J. Chem. Phys.*, **43**, 86 (1965)
- 2) MOZUMDER A. and MAGEE J. L.: *J. Chem. Phys.*, **47**, 939 (1967)
- 3) PILOFF H. S. and ALBRECHT A. C.: *J. Chem. Phys.*, **49**, 4891 (1968)
- 4) IMURA T., YAMAMOTO N. and TSUBOMURA H.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 1670 (1970)
- 5) TAMIR M. and OTTOLENGHI M.: *Chem. Phys. Letters*, **6**, 369 (1970)
- 6) DE GROOT K., GRAY L. P. and JARNAGIN R. C.: *J. Chem. Phys.*, **48**, 5280 (1968); *ibid*, **44**, 1577 (1968)
- 7) PITTS E., TERRY G. C. and WILLETS F. W.: *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2851 (1966); *ibid*, **62**, 2858 (1966)
- 8) MASUHARA H., SHIMADA M. and MATAGA N.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3316 (1970)
- 9) REUCROFT P. J., RUDYJ O. N., SALOMON R. E. and LABES M. M.: *J. Chem. Phys.*, **43**, 767 (1965)
- 10) ILTEN D. F., KRONENBERG M. E. and CALVIN M.: *Photochem. & Photobiol.*, **7**, 331 (1968)
- 11) POTASHNIK R., GOLDSCHMIDT C. R. and OTTOLENGHI M.: *J. Phys. Chem.*, **73**, 3170 (1969)
- 12) HALPERN A. M., PILETTE Y. P. and WEISS K.: Abstracts of Papers Presented at Symposium on Photochemistry and Radiation Chemistry, Natick, Mass. April 1968
- 13) RICHARDS J. T. and THOMAS J. K.: *Chem. Phys. Letters*, **5**, 527 (1970)
- 14) 中戸 坪村: 日化年会講演, 11235 (1971年4月, 大阪)
- 15) FERSTANDIG L. L., TOLAND W. G. and HEATON C. D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1151 (1961)

2. 非水系放射線エマルジョン重合

北嶋正彦*・林 香苗・岡村誠三

Radiation-Induced Emulsion Polymerization of Vinyl Monomers in Organic Liquids

Masahiko KITAJIMA*, Kanae HAYASHI and Seizo OKAMURA

Preparation of polymer organo sols, i. e. dispersed polymer in organic liquids have been attempted for the system of vinyl monomer solutions using γ -radiation as well as radical initiators. Stable polymer organo sols were not formed by the chemical method but were successfully formed by radiation chemical method using polyacrylic acid (PAA) which acted as a dispersion agent after irradiation in alcohols. In aliphatic hydrocarbons, ethylene-vinyl acetate copolymer was found to be a good dispersion agent for both methods.

The polymerization mechanism of styrene in PAA-methanol system by radiation has been investigated in some details. At the initial step of polymerization, graft copolymerization of styrene onto PAA as well as homopolymerization of styrene took place in methanol solution. The graft copolymer thus formed appears to serve as a dispersion agent of polystyrene in methanol medium to form particles of styrene and polystyrene. At the later step, the polymerization proceeded predominately in the particles as is common in the emulsion polymerization in aqueous systems.

1. 緒 言

実用面において水分散媒体中におけるポリマーエマルジョンからフィルムを作製する時間は、このポリマーを有機液体に溶かした溶剤型からフィルムを作製する時間より長時間を要する上に、フィルムの耐水性が悪いことなどの欠点がある。また、このようなエマルジョンは水膨潤性素材に対する表面処理剤としては、そのような素材を犯かすので不向きである。一方溶剤型は低濃度で高粘度になり作業性の面で問題がある。これらの欠点を改良する目的で、有機液体中にポリマーを安定に分散させたポリマーオルガノゾルの試作を検討した。一成分が有機液体に対し、もう一成分が分散させるポリマーに対し、それぞれ親和力を持つグラフトあるいはブロック共重合体を分散剤として使用すれば、分散安定性のよいポリマーオルガノゾルが得られる特許¹⁾²⁾はある。しかしこの

ようなオルガノゾルに関する報告³⁾はまだ少ない。

MOLAU ら⁴⁾⁵⁾はポリブタジエン (PB) をスチレン (St) に溶解させ、St を重合したとき一種のエマルジョンが生成することを認めた。PB と PSt とを共通溶媒中で混合した場合には脱混合が起こるのに反し、この重合中にそのような現象が認められないのは、重合時に生成したグラフトポリマーが一種の乳化剤の役割を果しているためと結論している。また PERIARD ら⁶⁾は相互溶解しないシクロヘキサンとアセトニトリルとの混合溶剤にそれぞれの溶媒に可溶性 PSt と PMMA とのグラフトあるいはブロック共重合体を加えなければ、エマルジョンが得られないと述べている。このようにグラフトポリマーには一種の乳化作用があることがすでに知られている。

著者らは分散安定性のよいポリマーオルガノゾルを生成させる適当な分散剤を探索し、得られた分散剤について放射線照射と重合開始剤との重合方法で得られたポリマーオルガノゾルについて分散安定性の比較を行なうと共に、放射線重合により得られるポリマーオルガノゾルの生成機構に関する知見を得るために本研究を行なった。

* 鐘淵紡績(株) Kanegafuchi Spinning Co. Ltd.

2. 実 験

2.1 使用試薬

モノマー、すなわちメチルメタクリレート (MMA), *n*-ブチルメタクリレート (*n*-BMA), メチルアクリレート (MA), アクリロニトリル (AN), アクリル酸 (AA), メタクリル酸 (MAA), スチレン (St), 酢酸ビニル (VAc) などは所定の方法で精製した。分散剤としては汎用非イオン性界面活性剤、高級アルキルメタクリル酸エステル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、エチルセロース、尿素樹脂、メラミン樹脂などは市販品をそのまま用い、ポリエチレングライコール ($\bar{P}=600$), ナフテン酸コバルト, ドデシルスルホン酸ソーダ (SDS) などは市販試薬をそのまま用いた。アクリル酸ポリマー (PAA) およびここに記していないポリマーは重合して調製した。分散媒およびその他に用いる *n*-ヘキサン, リグロイン, メタノール (MeOH), エタノール (EtOH), イソプロピルアルコール (*i*-PrOH), *n*-ブタノール (*n*-BuOH), ベンゼン, ジオキサン, 蒸留水などは特級試薬を用いた。重合開始剤としては, 過酸化ベンゾイル (BPO), アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) などの試薬をそのまま用いた。

2.2 重合方法および重合率の測定方法

反応容器としては外径 22 mm, 長さ 105 mm のガラスアンプルを用い, これに 10 ml の試料液を入れ, 溶存酸素を除去するため, 窒素ガスで 2 分間試料液をバブリングし, 最後にアンプルを熔封した。

放射線重合には 2000 Ci の ^{60}Co からの γ 線を用い, 特に記す以外は 40 Vol.% モノマー濃度の試料液が入っている封管したアンプルを回転装置の円盤上に並べて固定し, その回転軸が線源の方に向くようにして回転円盤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。そのときの γ 線の線量率は 1.3×10^4 rad/hr であった。なお重合開始剤により重合させる実験でも同じ回転装置を用いた。開始剤の添加量はモノマーに対して 10 g/l である。反応温度は放射線重合の場合, 特に記す以外は 30°C, 重合開始剤による場合はすべて 60°C とした。

重合率の測定は生成したポリマーオルガノゾルをアスピレーターにて室温で予備乾燥後, 50°C で一晩真空乾燥し, 得られた固形分を秤量して求めた。

2.3 ポリスチレン (PSt) オルガノゾル中に存在している混合ポリマーの分別とその確認方法

固形にした混合ポリマーを出来るだけ細かく粉碎し, これと MeOH とを一緒に 100 ml のナス型フラスコに入れ, 環流温度で 6 時間 PAA の抽出を行なった。不溶分は分別し, 溶液より減圧下で MeOH を留去し, PAA を得た。不溶分は多量の熱ベンゼンで溶解させたが, これは完全には溶解せず, 一部膨潤体が残った。この膨潤体を分別後, ベンゼン溶液に MeOH を添加し, PSt を凝固させこれを分別した。この溶液からベンゼンと MeOH とを留去したが, ポリマーの存在は認められなかった。再度ベンゼンにてこの膨潤体から PSt の抽出を試みたが, 何も抽出されなかった。そこでこの膨潤体に MeOH を添加したところ, この溶液は白濁し, 膨潤体が沈殿した。そして沈殿物を分別し, この溶液を濃縮し固形分を得た。これら沈殿物と濃縮固形分とは共に PAA に St がグラフトしたグラフト共重合体 (PAA-g-PSt) であった。このように分別されたポリマーを 50°C で一晩真空乾燥後秤量し, 各々のポリマー成分とした。これら分別されたポリマーの確認は元素分析から行なった。元素分析機器は柳本 CHN corder MT 2 型を使用した。

分別した PAA と PSt との分子量は粘度法により次の式から求めた。

$$\text{PAA}^{7)} \quad [\eta] = 6.59 \times 10^{-4} \bar{M}^{0.6}$$

30°C, 80 Vol.% ジオキサン水溶液

$$\text{PSt}^{8)} \quad [\eta] = 1.03 \times 10^{-4} \bar{M}^{0.74}$$

25°C, ベンゼン

[η]; 極限粘度,

\bar{M} ; 平均分子量

3. 実験結果と考察

3.1 分散媒が脂肪族アルコールの場合

3.1.1 MeOH 中で分散剤の役割をするものの探索

ポリマーが MeOH 不溶なビニル・モノマーとして St, MMA, *n*-BMA などがあげられる。それらのモノマーが, 水分散媒エマルジョン重合に用いられるアニオン系あるいは HLB の低い非イオン系界面活性剤の MeOH 溶液中で安定に放射線乳化重合する可能性を検討したのが TABLE I である。その結果, ここで用いた界面活性剤では MeOH 溶液中に PMMA, PSt 粒子を安定に分散させないことがわかった。そこで MeOH 可溶の汎用ポ

リマーがこの系での分散剤としての役割をはたさないか検討した。TABLE 2 より得られた PSt オルガノゾルの分散安定性に効果があるのは分散剤に PAA を用いたときが一番よく、ついで PMAA および AA-St 共重合体が良いことがわかる。また PMMA オルガノゾルの分散安定性に関しても分散剤に AA-MMA 共重合体を用いた

ときがよかったことなどから、分散安定性のよいポリマーオルガノゾルを得るには、AA および MAA のホモポリマーか、それらモノマー (50% 以上) と目的のポリマーオルガノゾルを得ようとするモノマーとの共重合体を分散剤に用いればよいことがわかった。

TABLE 1 Effect of surfactants on dispersion stability of obtained PSt organo sols in methanol

Surfactant (HLB)	Monomer	Conc. (Vol. %)	Dispersion effect
SDS	MMA	40	✳
Emulgen 903 (7.8)	St	10	✳
Emulgen 105 (9.7)	St	10	✳
Emasol 430 (3.4)	St	10	✳
Emasol 110 (8.0)	St	10	✳

Temp. 30°C

○: Stable organo sol.

△: Organo sol, phase separation occurred later.

✳: Organo sol, sedimentation, of particles occurred later.

✳: Coagulation during polymerization

TABLE 2 Effect of polymers on dispersion stability of obtained polymer organo sols in methanol

Dispersion conc. 20 g/l
Dose rate 1.3×10^4 rad/hr
Irrad. time 15~25 hr
Temp. 30°C

Polymer dispersion	Monomer	Conc. (Vol. %)	Dispersion effect*
PVAc	MMA	40	✳
P-(VAc-AA) ¹⁾	MMA	40	✳
P-(MMA-AA) ²⁾	MMA	40	△
PAA	St	40	○
P-(AA-St) ³⁾	St	40	△
Urea resin	St	20	✳
Melamine resin	St	20	✳
Ethyl Cellulose	St	20	✳
PMAA	St	40	△
PEG-600	n-BMA	40	✳

^{1,2)} Monomer volume ratio 1

³⁾ Composition AA/St=1

* The meaning of each symbol is given at the footnote of Tab. 1

TABLE 3 Effect of PAA molecular weight on dispersion stability of obtained PSt organo sols in methanol

Dose rate 1.3×10^4 rad/hr, Irrad. time 19 hr, Temp. 30°C

Average molecular weight of PAA	3.8×10^3	9.3×10^4	3.3×10^5	3.6×10^5	3.9×10^6
Conversion (%)	9.6	10.0	10.5	9.5	7.4
Standing stability of organo sol	Sedimentation of particles	Stable			

TABLE 4 Effect of added amount of PAA on dispersion stability of obtained PSt organo sols in methanol

Dose Rate 1.3×10^4 rad/hr, Irrad. time 40 hr, Temp. 30°C, \bar{M} (PAA) 2.4×10^5

Added PAA (g/l)	5	10	15	20	25
Conversion (%)	—	—	85	90	91
Dispersion stability of organo sol.	Polymer particles coagulated during polymerization			Stable	

3.1.2 分散剤としての働きをする PAA の条件

前記の結果から、MeOH 中でのビニルモノマーを安定に放射線重合させる分散剤は PAA が最適であることがわかったので、分散安定性のよいポリマーオルガノゾルを得る条件をさらに詳細に検討するため、PAA-MeOH 溶液における St の放射線エマルジョン重合を行なって、PAA の分子量およびその添加量などを検討した。分子量の異なる PAA の調製は AIBN あるいは放射線により、モノマー濃度の異なる MeOH あるいはイソプロピルアルコール中で AA を重合して得た。

得られた PSt オルガノゾルの重合率はどれも 10% 前後と低いが、その分散安定性は PAA の分子量に影響され、分子量が 9.3×10^4 以上であれば、その安定性はよいことが TABLE 3 よりわかる。また、初期重合速度も PAA の分子量に影響され、分子量が 10^5 前後のものが一番重合速度を促進した。一方、PAA の分子量を 3.9×10^6 以上にすると PSt オルガノゾルの粘度が必要以上に高くなるという欠点が出てくる。PAA の添加量は 15 g/l 以上になれば、分散安定性のよい PSt オルガノゾルが得られることが TABLE 4 よりわかる。

3.1.3 分散媒およびモノマーの種類について

PAA の MeOH 溶液中で St の放射線エマルジョン重合をすれば、分散安定性のよい PSt オルガノゾルが得られたが、重合すると MeOH に溶けなくなる他のモノマーについても同様に PAA-MeOH 溶液中で放射線重合すれば、分散安定性のよいポリマーオルガノゾルが得られるかを検討したのが TABLE 5 である。これによれば、St の放射線重合と同じ重合条件で MMA, n-BMA など

TABLE 5 Effect of vinyl monomers on dispersion stability of resultant polymer organo sols in methanol

Monomer	Conc. (Vol.%)	Irrad. time (hr)	Conv. (%)	Dispersion stability of organo sol.
AN	20	11	54	Stable
	30	3		Sedimentation of particles during polymerization Sedimentation of particles during polymerization
	40	3		
MMA	40	22	100	Stable
	40	24	98	Stable
<i>n</i> -BMA	40※	24	100	Stable

Added amount of PAA ($\bar{M}=2.9 \times 10^5$) 20 g/l
 ※ Added amount of PAA 30 g/l
 Temp. 30°C

TABLE 6 Effect of alcohols on dispersion stability of obtained PSt organo sols in methanol

Alcohol	St conc. (Vol %)	Conversion (%)	Dispersion stability of organo sol
MeOH	40	92	Stable
EtOH	40	89	Stable
<i>i</i> -PrOH	40	74	Stable
<i>n</i> -BuOH	PAA does not dissolve in <i>n</i> -BuOH		

Added PAA 20 g/l ($\bar{M}=2.9 \times 10^5$)

Temp. 30°C

Dose rate 1.3×10^4 rad/hr

Irrad. time 40 hr

のメタクリル酸エステル系モノマーは分散安定性のよいオルガノゾルが得られた。ところが AN の場合はモノマー濃度が 30 Vol.% 以上になると重合中に PAN 粒子が沈降した。そこでモノマー濃度を 20 Vol.% まで下げると分散安定性のよい PAN オルガノゾルが得られた。表に記したこの場合の重合率は 54% とやや低いが、100% に近い重合率に上げててもその分散安定性には影響ないと思われる。

次に、MeOH 以外の脂肪族アルコールが分散媒として使用出来るか調べた。分散剤に PAA (平均分子量 2.9×10^5) を使用すれば、分散媒としてエタノール、イソプロピルアルコールなどの低級脂肪族アルコールが用いられることが TABLE 6 よりわかる。従って分散媒として用いられる脂肪族アルコールの種類は PAA の分子量によって選定されなければならない。

3.1.4 放射線照射と重合開始剤とから得られた PSt オルガノゾルの分散安定性の比較

TABLE 7 Properties of PSt organo sols in methanol produced by various polymerization methods

Initiation method of polymerization	γ -radiation		BPO	AIBN
Temperature (°C)	30	60	60	60
Time (hr)	40	30	23	23
Conversion (%)	90	98	81	99
Residual PAA (%)	57	42	80	93
Obtained PAA-g-PSt (mg)	160	153	91	52
Composition (mol %)				
St	84	67	5	5
AA	16	33	95	95
Dispersion stability of organo sol (at 20°C)	Stable		After the polymerization, polymer particles precipitated gradually.	During the polymerization, coagulation of polymer particles occurred.

両者の重合方法から得られた PSt オルガノゾルの分散安定性については TABLE 7 にまとめた。放射線重合において最高重合率に達する時間は、照射温度が 60°C の方が 30°C と比較して 10 時間も速くなっている。しかしながら照射温度が 60°C の場合は、30°C の場合と比較して、オルガノゾル中に存在しているフリー PAA 量およびグラフトポリマー (PAA-g-PSt) の生成量が少ないことなどから、照射温度が高いとグラフト効率上がるが、PAA にグラフトした PSt の分子量はより小さいことが推測される。このことはグラフトポリマーの組成は照射温度が 30°C と 60°C とで、St 含有率(モル%) がそれぞれ 84% と 67% とになっていることからあきらかである。しかしながら得られた両 PSt オルガノゾルの分散安定性は共に安定であった。重合開始剤 (BPO と AIBN) を用いて得られた PSt オルガノゾルの分散安定性は共に悪かった。その中でも特に AIBN の場合は重合中に PSt が凝固するなど重合中の安定性にも欠けていた。このように分散安定性が悪いことはこの重合方法で得られた二つの PSt オルガノゾル中に含まれているフリーの PAA 量および生成したグラフトポリマー量に関係していると思われる。またグラフトポリマーに含まれている St 量が 5モル% であることから、これが本当にグラフトコポリマーであるかどうか疑問である。このような結果から、重合開始剤による重合法から得られた PSt オルガノゾル中に放射線重合法のようにグラフトポリマーが生成しなかったために、分散安定性のよいものが得られなかったと思われる。

また、10% PSt ベンゼン溶液 (A) をホモキサーで強制攪拌しながら、5% PAA-MeOH 溶液 (B) を徐々

に加えていくと、(A) と (B) との配合比率とが 1 : 0.7 ぐらいで PSt がベンゼン・メタノール溶液から脱混合してくるから、PAA 単独ではベンゼン・メタノール溶液中ですら PSt を分散出来ないことがわかる。この結果からも、分散安定性のよい PSt オルガノゾルを得るためには一成分が分散媒と、他成分が分散されるポリマーとにそれぞれ親和性を持つグラフトポリマーが、この系に存在しなければならないと考えられる。

放射線重合の方が重合開始剤による重合より、最高重合率に達する時間が速くなっている。この相異は両者の重合機構およびラジカル濃度などが異なったために生じたと思われる。

3.1.5 PAA-MeOH 溶液中での St の放射線エマルジョン重合機構の検討

PAA-MeOH 溶液中での St および MMA の放射線重合における時間-重合率曲線を Fig. 1 に図示した。MMA の放射線重合については次節で説明する。St の放射線重合においては、初期の重合速度が遅い部分と重合後期の速い部分とに分けられる。照射温度が 30°C と 60°C とで重合した場合、初期と後期の分岐点にあたる照射時間はそれぞれ約 30 hr と 20 hr に相当している。しかしこれらの分岐点は照射温度に関係なく、重合率が 20% 付近で生じていることがわかる。次に重合系に PAA が存在するか否かで、MeOH 中での St の放射線重合速度がどう変化するか、照射 20 時間で比較すると重合系に PAA が存在するだけで、重合速度が約 2 倍速くなっていることから、PAA-MeOH 溶液中での St

の放射線重合では、St が MeOH 中で重合している他に、PAA へのグラフト重合が起っているために重合速度がより速くなったと思われる。

そこで照射温度 30°C で放射線重合して得られた PSt オルガノゾルに含まれているグラフトポリマー量およびフリー PAA 量とを Fig. 2 にプロットした。これによると、フリー PAA の減少量およびグラフトポリマーの生成量は共に照射時間が 30 時間付近からそれぞれ 100 mg と 160 mg にレベルオフしてくることがわかる。このようにレベルオフする時間が Fig. 1 に図示した重合速度の

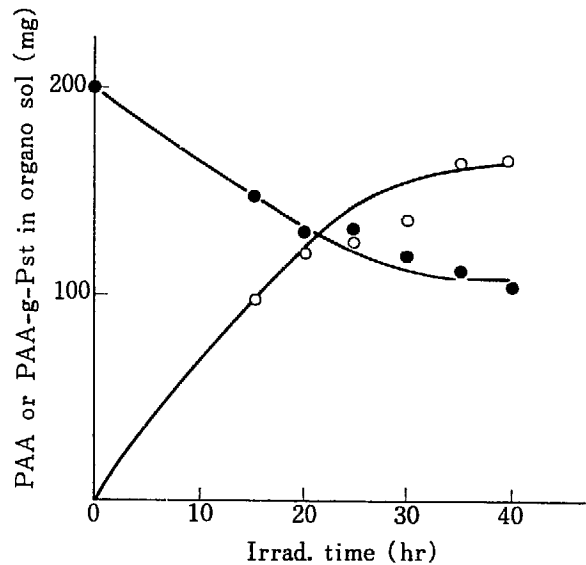


Fig. 2 Variations of PAA and graft copolymer (PAA-g-PSt) weights in organo sol with irradiation time.

●: Residual PAA ○: Obtained PAA-g-PSt.

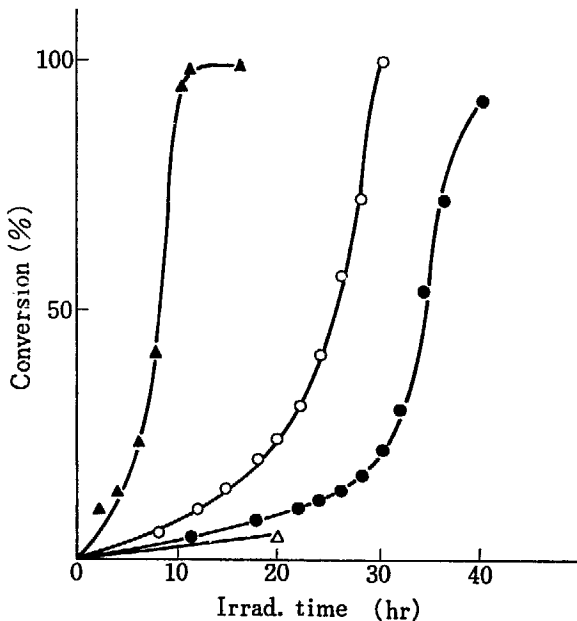


Fig. 1 Time-conversion curves in organo sol systems. (dose rate 1.3×10^4 rad/hr)

▲: MMA (30°C)
○: St (60°C)
●: St (30°C)
△: St (30°C without PAA)

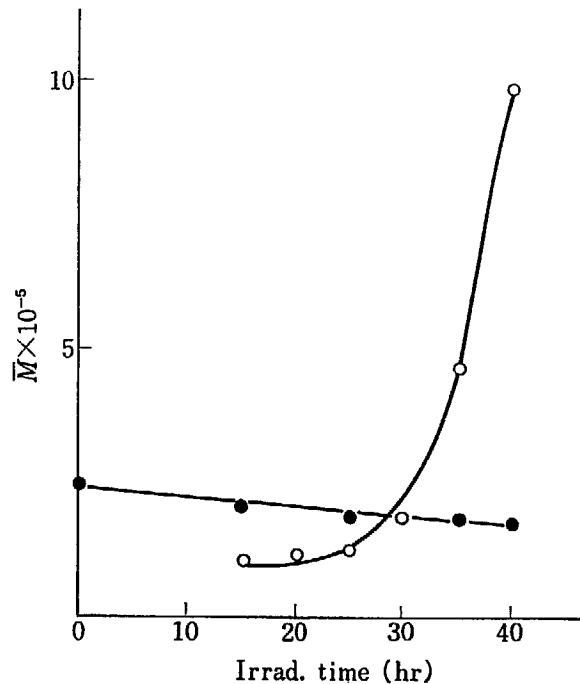


Fig. 3 Variation of average molecular weights with irradiation time.

●: PAA ○: PSt

遅い部分 (I) と速い部分 (II) との分岐時間に対応していることから、(I) の部分は前述のように、St が MeOH 層内で重合する以外に PAA へのグラフト重合も起こっている期間であると思われる。ここで生成したグラフトポリマーは MeOH 層内に出来た PSt 粒子の表面に吸着し、粒子同志の融着を防ぐと同時に、未反応 St を吸着しミセルのようなものを形成するなどして一種の乳化剤の役割をはたしていると思われる。これは MOLAU ら⁴⁵⁾と PERIAD ら⁶⁾などの実験結果と一致している。そして (II) の部分は (I) でグラフトポリマーがある量形成されると、St の重合がミセルまたは PSt 粒子内で起こる乳化重合の機構をとるため、重合速度が加速されたと思われる。

また放射線照射により生成された PSt および残存しているフリー PAA の分子量変化を図示した Fig. 3 より、PSt の平均分子量は照射時間が 30 時間ぐらいから急激に増大していることから上記の重合機構が説明出来る。このように照射時間と共に PSt の分子量が増大していくことは、このオルガノゾル中に新しい PSt 粒子が生成されず、重合停止が二分子停止反応によるところが大きいと思われる。

一方 PAA の平均分子量が照射時間と共にわずかであるが直線的に減少している。これは St が PAA にグラフトする際、分子量の大きい PAA に選択的に行なわれたとも考えられるが、PAA 添加量を一定にした PAA-MeOH 溶液に一定量の St を添加した場合、PAA の平均分子量が大きくなるにつれて、MeOH 溶液の濁度は大きくなり、最後には PAA を分離させてしまうなど、PAA と St とが親和性がないことから分子量の大きい PAA へ選択的にグラフトしたためとは説明出来ない。従って PAA の分子量低下は照射線量が 0.5 Mrad と低い、 γ 線照射で PAA が一部分解を起こしたためと推察される。

グラフトポリマーの生成量から PAA の減少量を引いて PAA にグラフトした St 量の時間-重合率曲線を Fig. 4 に図示した。多少のプロットのパラッキはあるが、照射時間が 25 時間付近から重合率が 1.9% にレベルオフしてくることから、PAA-MeOH 溶液中で St の放射線

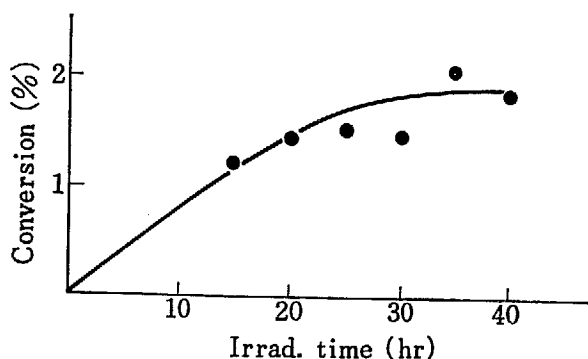


Fig. 4 Time-conversion curve of St grafting onto PAA in methanol.

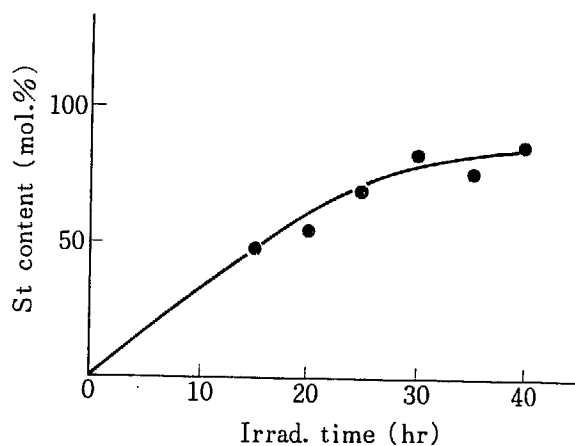


Fig. 5 Variation of PAA-g-PSt composition with time.

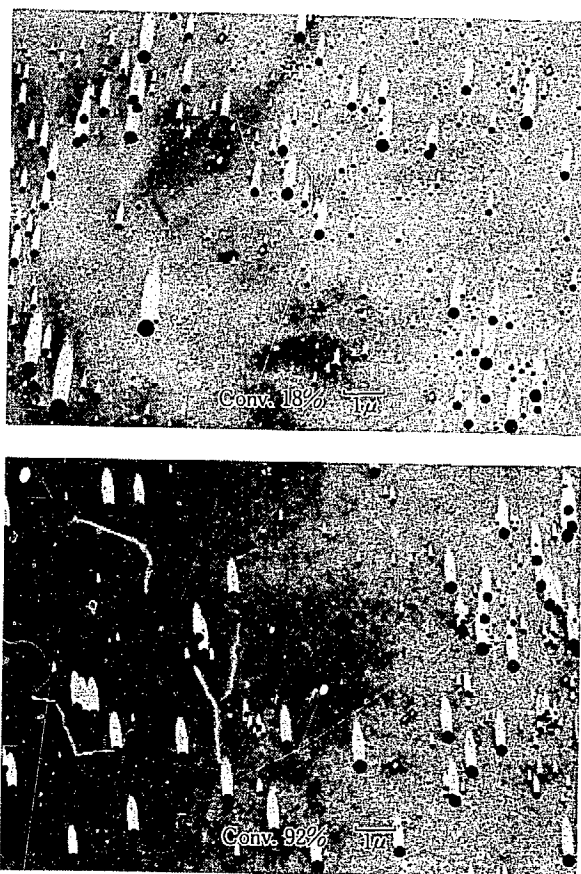


Fig. 6 Electron-microphotographs of PSt particles illustrating an increase of particle size with increasing conversion.

重合をしても、大部分が PSt のホモポリマーになっていることがわかる。グラフトポリマーの組成と照射時間との関係を Fig. 5 にプロットした。

重合率が 18% と 92% における PSt オルガノゾルの電子顕微鏡写真を Fig. 6 に示す。これら写真によると粒子径分布が広く、低重合率から少数の巨大な粒子が存在していることが観察される。これらの写真から測定した粒子径分布を各重合率について Fig. 7 に図示した。また頻度は数平均として求めた。図中の矢印は数平均粒子径を示す。粒子径分布の広さは重合率に関係なく広く、巨

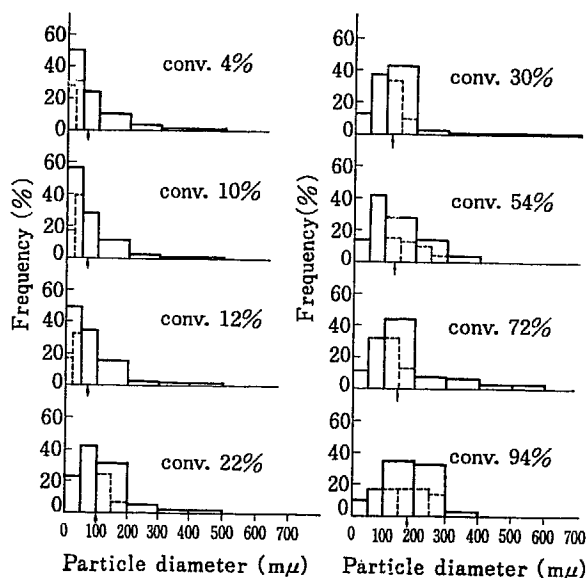


Fig. 7 Variation of distribution of PSt particle diameters with polymer yield in organo sol systems. Arrow indicates numerical average of particle diameters.

大粒子が存在していることがこの図からわかる。低重合率から巨大粒子が存在し、粒子径分布が広いのは、水分散系エマルジョン重合と異なり、粒子形成およびその安定化に要する時間が一定でないことと、StとPAAとの親和性がないため、静置状態でPAA-MeOH溶液にStを添加すると白濁してくる事実が関係していると推定される。しかし数平均によるPStの粒子径は約180mμであり比較的小さい平均粒子径のPStオルガノゾルが得られている。

次に重合率とオルガノゾル中に生成されるPSt粒子の粒子径との関係をFig. 8に図示した。最大頻度粒子径が0.05μ以下のPStオルガノゾルを与える重合率は、10%以下であり、最大頻度粒子径がそれぞれ0.05~0.10, 0.10~0.20, 0.20~0.30であるようなPStオルガノゾルの重合率はそれぞれ約35%, 50%, 90%以上である

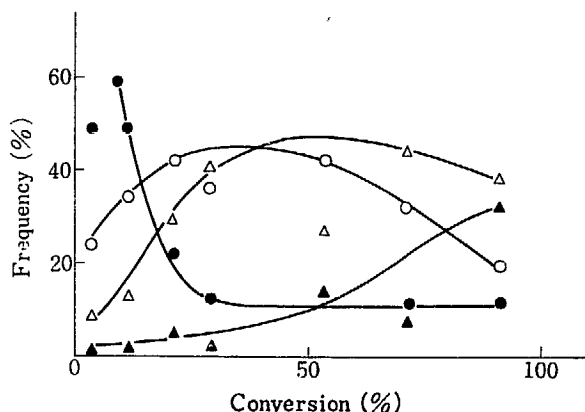


Fig. 8 Variation of PSt particle diameter with polymer conversion.

●: 0~0.05 μ ○: 0.05~0.10 μ
△: 0.10~0.20 μ ▲: 0.20~0.30 μ

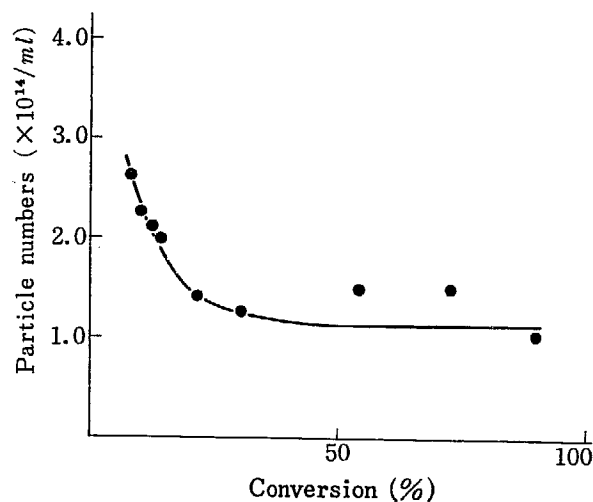


Fig. 9 Variation of particle numbers with polymer conversion.

ことから、重合率が向上するにつれて、PSt粒子が成長していることがわかる。Fig. 7において矢印で示した平均粒子径を用いて計算して出した粒子数と重合率との関係をFig. 9に図示した。この図によれば、オルガノゾル1ml中に含まれるPSt粒子数が約 10^{14} 個と水分散系エマルジョン中に含まれている粒子数とほぼ対応している。この粒子数変化は重合率が約20%まで急激に減少するが、それ以上になると粒子数は 1×10^{14} 個にレベルオフしてくる。このレベルオフのはじまる重合率20%は、重合速度が変化する分岐点に相当していることから、重合前期ではMeOH中に生成したPSt粒子の表面に、同時に得られたグラフトポリマーが吸着し安定な粒子を形成する一方、これらの粒子同志の合体がひんぱんに起こっていることが想像される。また重合後期ではグラフトポリマーでPSt粒子の表面をほぼおっているため、粒子同志の合体は起こらず、ただ粒子の成長のみが行なわれていると思われる。

3.1.6 PAA-MeOH溶液中でのMMAの放射線エマルジョン重合の検討

PAA-MeOH溶液中へStを添加した溶液は白濁するが、PAAに対する親和力がStよりよいMMAをPAA-MeOH溶液に添加した溶液は白濁せず透明であった。このように重合用溶液が均一系であるか否かによって、放射線重合して得られたポリマーオルガノゾルに生ずる相異点をしらべる目的で実験をおこなった。

Fig. 10に時間-重合率曲線を図示した。Fig. 1ではわからなかったが、Stの重合の場合と同様にMMAの重合にも重合速度の遅い部分(I)と速い部分(II)とに分けられる。この分岐点に相当する重合率は約30%とStの場合と比較して高いのは、MMAとStとの重合速度などのちがいのためであると思われる。

次に、(I)、(II)部分に相当するPMMAオルガノゾルに関する性質についてTABLE 8にまとめた。これらの結果は、PStオルガノゾルの場合よりグラフト効率が高

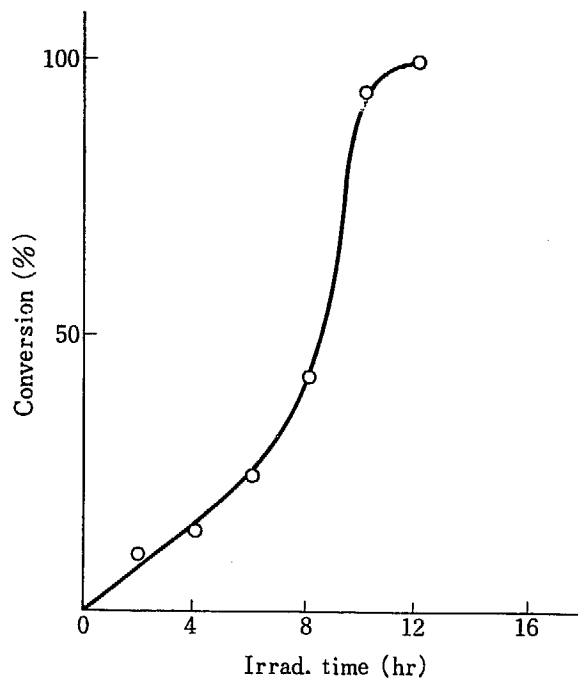


Fig. 10 Time-conv. curve in MMA-PAA system in methanol. (dose rate 1.3×10^4 rad/hr, 30°C)

TABLE 8 Variation of PMMA organo sol composition with conversion (methanol solution, γ -radiation, 30°C)

MMA conv. (%)	15	98
PAA Residue (%)	78	49
Obtained PAA-g-PMMA (mg)	99	225
Composition (Mol.%)		
MMA	58	80
AA	42	20

いだけで、その他の値はよく対応していると思われる。

最高重合率の PMMA オルガノゾルについて、PMMA の粒子径およびその分布を電子顕微鏡写真から観察した。その結果 St の放射線重合で得られた PSt 粒子より、PMMA 粒子の粒子径が $0.5 \sim 0.6 \mu$ と大きく、これはモノマーの相違による本質的なものであると思われる。しかし PMMA の粒子径分布は非常にせまくなっていることがわかった。

このように PAA-MeOH 溶液に MMA を添加した均一溶液を放射線照射すれば、粒子径のそろった PMMA オルガノゾルが得られることから、St の場合も、St 添加は PAA-MeOH 溶液を攪拌しながら行なう他に、放射線照射時も本実験のように試料の振盪でなく、試料の攪拌を行なって PAA の分散性を高めれば、粒子径のよりそろった PSt オルガノゾルが得られると考えられる。

3.2 分散媒が石油系炭化水素の場合

3.2.1 *n*-ヘキサンあるいはリグロイン中で分散剤の役割をするものの探索

石油系炭化水素として *n*-ヘキサン、リグロインなど

TABLE 9 Effect of various polymers used as dispersion agent on dispersion stability of PMMA organo sols in *n*-Hexane (symbols, see Tab. footnote)
MA/*n*-Hexane 0.4 (vol. ratio)
Dose rate 1.3×10^4 rad/hr
Irrad. time 30 hr

Polymer dispersion	Conc. (g/l)	Dispersion effect
A	30	Δ
B	30	#
C	30	#
D	30	#
Cobalt naphthenate	5	#

A MMA-high alkyl ($C_{10} \sim C_{18}$) methacrylate copolymer
B High alkyl ($C_{16} \sim C_{18}$) methacrylate copolymer
C High alkyl ($C_{12} \sim C_{14}$) methacrylate copolymer
D *n*-BMA- C_{10} MA copolymer

を用いて、これら有機液体に可溶性ポリマーおよび金属セッケンなどが適当な分散剤にならないか種々検討した。高級アルキルメタクリル酸エステル共重合体やナフテン酸コバルトなどを分散剤として用いて MA の放射線重合を行なったが、TABLE 9 のように重合中にポリメチルアクリレート (PMA) が凝固して分散安定性のよい PMA オルガノゾルは得られなかった。次にエチレンと酢酸ビニルあるいはエチルアクリレートとの共重合体を分散剤として用いて VAc の放射線重合を行ない、その結果を TABLE 10 にまとめた。分散剤として酢酸ビニル共重合体 (EVAc) を用いた場合 (H) は、*n*-ヘキサン中で分散安定性のよい PVAc オルガノゾルが得られた。また、分散剤としてエチルアクリレート共重合体を用いた場合は、この共重合体は *n*-ヘキサンに不溶であったが、リグロイン中では PVAc オルガノゾルが生成された。しかしこのオルガノゾルは 10°C の室に一夜放置すると凍結凝固し加温しても元に戻らないなど、分散安定性は悪かった。エチレンとアクリル酸との共重合体は *n*-ヘキサン、リグロインなどの有機液体に不溶であったため、分散実験に至らなかった。

放射線重合により得られる PVAc オルガノゾルの分散安定性に及ぼす EVAc および分散媒の種類の影響を実験し、まとめたのが TABLE 11 である。これによれば、

TABLE 10 Effect of ethylene copolymer used as dispersion agent on dispersion stability of obtained PVAc organo sols (symbols see Tab. 1)

	Ethylene-EA (or VAc) copolymer		Dispersion medium	Dispersion effect
	EA content	M. I.		
H	(30%)	150	<i>n</i> -Hexane	\circ
K	18	20	Ligroin	\times
L	18	6	Ligroin	\times

Copolymer conc. 28 g/l
Monomer 50 Vol.%
Temp. 60°C
Dose rate 1.3×10^4 rad/hr
Irrad. time 24 hr

TABLE 11 Effect of ethylene-VAc copolymer on dispersion stability of obtained PVAc organo sols in *n*-hexane and ligroin

Ethylene-VAc copolymer			Dispersion stability of organo sol	
	VAc content	M. I.	<i>n</i> -Hexane (60°C)	Ligroin (30°C)
E	45%	60	Coagulation during polymerization	Stable
F	33	30	Phase separation	Stable but solidified as cream, when standing at 5°C
G	30	300	Phase separation	
H	30	150	Slight phase separation	
J	28	150	Phase separation	

分散安定性のよい PVAc オルガノゾルを得るためには、*n*-ヘキサンを分散媒に用いた場合は分散剤として VAc 含有率が 30% で、メルトインデックス (MI) が 150 である EVAc (H) を用いて VAc を放射線重合すれば得られるのに対し、リグロインを分散媒に用いた場合は分散剤として VAc 含有率が 45% で、MI が 60 である EVAc (E) を用いて VAc を放射線重合すれば得られる。この EVAc (E) を *n*-ヘキサン系の分散剤として VAc を放射線重合した場合は、重合中に PVAc が凝固して分散安定性のよい PVAc オルガノゾルが得られなかった。またリグロイン分散媒中の分散安定性のよい PVAc オルガノゾルを生成する分散剤は EVAc (E) だけでなく、EVAc (F)~(G) についても分散安定性のよいものが得られる。しかしこれらの分散剤を用いて得られた PVAc オルガノゾルは低温 (5°C) 放置安定性がやや悪く、オルガノゾルが凍結してしまう。しかしこのものは加温すると再分散する。

このような結果から、石油系炭化水素分散媒中で分散安定性のよい PVAc オルガノゾルを得るためには、VAc 含有率が高く、しかも上記分散媒に易溶な EVAc がこの系の分散剤として適当であることがわかる。このような結果は MeOH 分散媒中に適当な分散剤に関する知見からも説明し得る。

3.2.2 放射線照射と重合開始剤とから得られた PVAc オルガノゾルの分散安定性の比較

重合方法、および重合温度の相異による得られた PVAc オルガノゾルの分散安定性への影響を TABLE 12 にまとめた。

放射線照射において分散安定性のよい PVAc オルガノゾルを得るために必要な EVAc の最少添加量は、照射温度が 30°C と 60°C とでそれぞれ 45 g/l と 25 g/l となっていることから、重合温度は高い方が分散安定性のよい PVAc オルガノゾルが得られることがわかる。このような相異が得られたのは、温度による EVAc の溶解度の違いによるものと思われる。次に重合温度を 60°C と一定にして重合方法の相異により、分散安定性のよい PVAc オルガノゾルを得るために必要な EVAc の最少添加量は、重合開始剤の場合が 45 g/l (少なくとも

TABLE 12 Comparison of polymerization method

EVAc (H) conc. (g/l)	γ -radiation		BPO (10 g/l-VAc) 60°C
	30°C	60°C	
10	×		
15	×	△	△
25	△	○	△
35	△		
45	○	○	○
55	○	○	○

VAc conc. 30 Vol.%
Dispersion medium Ligroin
Dose rate 1.3×10^4 rad/hr
Irrad. time 24 hr

35 g/l) で、放射線の場合が 25 g/l となっている。この結果から、PVAc オルガノゾルの分散安定性に放射線が貢献していることがいえる。すなわち、EVAc-リグロイン溶液中の VAc の放射線重合において、一部の VAc が EVAc にグラフトした共重合体が得られるが、重合開始剤による重合においてはそのような共重合体が生成しにくいためにこのような結果になったと思われる。

次に EVAc (H)-リグロイン溶液中での VAc の放射線重合における時間-重合率曲線を Fig. 11 に図示した。

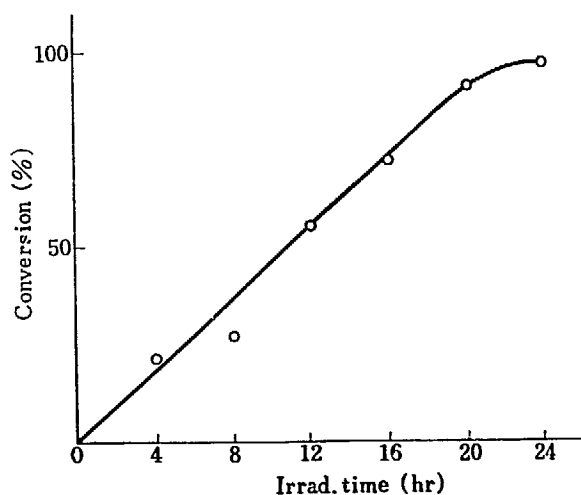


Fig. 11 Time-conversion curve in VAc-(E-VAc) copolymer in ligroin. (VAc conc. 50 Vol., EVAc conc. 55 g/l, dose rate 1.3×10^4 rad/hr, temp. 30°C)

この曲線は重合率が 90% まで、時間と共に直線的に重合率が増大している。この現象は PAA-MeOH 溶液中における St あるいは MMA の放射線重合の重合率曲線と異なっている。この相異に関しては EVAc (H)-リグロイン溶液中における重合初期におけるプロットが少なく、はっきりしたことはいえない。

4. ま と め

脂肪族アルコールおよび石油系炭化水素の分散媒中で、ポリマーがそれら分散媒に不溶であるようなモノマーを放射線重合して、分散安定性のよいポリマーオルガノゾルを得るために適当な分散剤はそれぞれ PAA と EVAc とであることがわかった。そしてこれらポリマーの一部と一部のモノマーが放射線照射によってグラフトポリマーを生成し、これが分散剤の役割をするため、放射線重合法からは分散安定性のよいポリマーが得られるが、重合開始剤法からはそのようなグラフトポリマーが生成しにくいこと、分散安定性のよいオルガノゾルが得られにくいことがわかった。すなわち分散剤成分となるポリマーはそのものが分散媒に易溶で、しかも重合すべきモノマーとグラフト共重合しやすいものでなければならない。

放射線重合法から得られたポリマーオルガノゾルは分散安定性がよいことについて、さらに詳しく研究するため、PAA-MeOH 溶液中で St あるいは MMA などの放射線重合について検討したところ、重合機構が重合前期 (I) と後期 (II) とで異なり、(I) の領域は、MeOH 中で重合開始した PSt あるいは PMMA の粒子形成と、PAA へ St あるいは MMA がグラフトして得られるグラフトポリマーの形成、このグラフトポリマーがすでに MeOH 中に浮遊している粒子表面への吸着などの過程がおこっている。(II) の領域は (I) で生成した粒子内

TABLE 13 Variation of polymerization rate

Process	(unit: %/hr)		
	St		MMA 30°C
	30°C	60°C	
I	0.4	0.7	3.4
II	17.6	16.6	44.0

での重合反応がおこなわれている。

そこで Fig. 1 と Fig. 11 との時間-重合率曲線から求めた (I) と (II) との重合速度 (R_p) を TABLE 13 にまとめた。St の放射線重合において、重合温度が 30°C と 60°C と比較すると、重合温度が上れば、(I) の R_p は大きくなるが、(II) の R_p はほぼ一定である。このことは 30°C と 60°C とで得られたグラフトポリマーの乳化作用の差に起因し、60°C で得られたグラフトポリマーには 30°C で得られたものより乳化作用が低いと思われる。また (I) から (II) への移行にともない R_p が 40 倍 (重合温度 30°C の場合) ぐらゐ大きくなっている。この現象は Smith-Ewart の理論⁹⁾による 1 粒子にラジカル 1 個という概念から説明出来ない。すなわちこの系において生成した粒子には 1 個のラジカルをもった微粒子が粒子同志で合体することなく、数個集合して存在していると考えられる。そのため益々ゲル効果を助長したことがこのような現象になつてと思われる。

放射線重合における St と MMA との R_p の差は、それぞれの生長反応速度係数および MeOH への連鎖移動係数との相異のためであると思われる。

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懇切な助言をいただいた。また鐘淵紡績(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。また本研究の一部は高分子学会第 20 回年次大会 (1971 年 5 月, 東京) で発表した。

References

- 1) PILATO L. A. *et. al.*: French Pat. 1,531,022 (1968)
- 2) OSMOND D. W. J.: British Pat. 958,023 (1964); *ibid.* 980,633 (1965)
- 3) FITCH R. M.: *J. Paint Tech. Eng.*, 37, 243 (1965)
- 4) MOLAU G. E.: *J. Polymer Sci.*, A-3, 1267 (1965)
- 5) MOLAU G. E.: *J. Polymer Sci.*, A-3, 4235 (1965)
- 6) PERIARD J., BANDERIT A. and RIESS G.: *J. Polymer Sci.*, B-8, 109 (1970)
- 7) CHAPIRO A. and SOMMERLATTE T.: *Europ. Polymer J.*, 5, 725 (1969)
- 8) FLORY P. J.: *Principles of Polymer Chemistry*, p. 312 (Cornell Univ. Press, N. Y., 1953)
- 9) SMITH W. V. and EWART R. H.: *J. Chem. Phys.*, 16, 592 (1948)

3. Radiation-Induced Scission of Cellulose Molecules

Ichiro SAKURADA, Toshio OKADA and Kanako KAJI

Radiation-induced depolymerization of various types of cellulose i.e. polynosics, high tenacity rayon, cupra rayon, and Texas and Egyptian cotton was studied by viscosity measurement. Irradiation were performed with γ -rays from a cobalt 60 source in both air and vacuo. The number of scissions of chemical bonds of cellulose molecules by the irradiation was calculated and found to be practically independent of the nature, degree of polymerization and microstructure of the initial cellulose. The presence of air at the time of irradiation has also no strong effect on the degradation of cellulose. The number of scissions is not directly proportional to irradiation dose, and the G value of scission of cellulose decreases with increasing dose.

1. Introduction

Since a classical work of SAEMAN *et al.*¹⁾ rather many papers have already been published on the degradation of cellulose.²⁾⁻⁵⁾ Generally the change of the viscosity of cellulose by irradiation is measured and the viscosity average degree of polymerization calculated. The studies are mostly concerned with cotton cellulose. Most of the experiments agree in that the presence of oxygen has no great influence on the degradation.

CHARLESBY⁶⁾ carried out a calculation of number of scissions of cellulose molecules based upon the experimental results of SAEMAN *et al.*¹⁾, and arrived at a conclusion that the results accurately obeyed the general relationship expected from the theory of random scission. In this calculation no particular assumption for the viscosity-molecular weight relationship is necessary, but it has to be assumed that the number of scission is proportional to the radiation dose. However the proportionality is an essential problem to be experimentally solved when the number scissions with radiation is to be discussed.

As most of the experiments were carried out with cotton, and the calculation of the number of scissions was not carried out, it was unable to compare the easiness of degradation of two celluloses whose initial degrees of polymerization and widely different from each other.

The present work was undertaken to contribute to the above mentioned unsolved problems.

2. Experimental

Two kinds of rayon i.e. polynosics and high tenacity rayon and two kinds of cotton i.e. Egyptian and Texas were used for the experiments. The fibers were purified in a conventional procedure, air dried and then placed in a small test tube for the irradiation with γ -rays at room temperature. The test tubes were sealed either with air of the atmospheric pressure or under vacuum of 2×10^{-6} mmHg. The dose applied for the irradiation was 0.6~12 Mrad. The irradiated

fibers were kept in a desiccator for about 2 months before the viscosity measurement, which was carried out with cuprammonium solution. The DP's were calculated using a linear relationship, between intrinsic viscosity and molecular weight.

3. Results and Discussion

Fig. 1, 2, 3, and 4 show the change of DP's of polysynics, high tenacity rayon, Egyptian and Texas cotton respectively. Each figure contains effects of vacuum and air irradiation. From the figures it may be seen that the presence of air has only a little effect on the depolymerization of cellulose. This is in good agreement with results found by BLOUIN *et al.*³⁾ in the depolymerization of high molecular weight cotton cellulose by gamma irradiation in nitrogen and oxygen. It may be further seen from the figures that DP of cottons drops to about a half, whereas that of rayon to three fourth of the initial value by 1 Mrad irradiation.

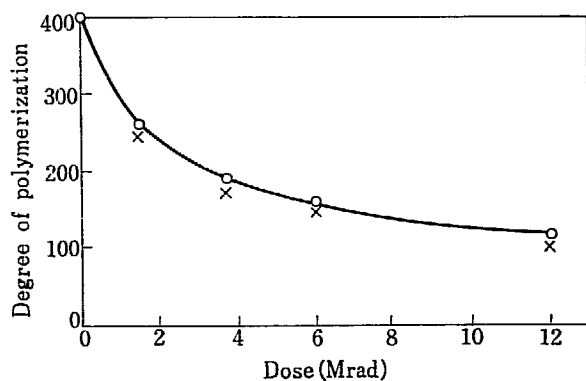


Fig. 1 Comparison of the effect of gamma-irradiation on polysynics in vacuum (O) and air (x).

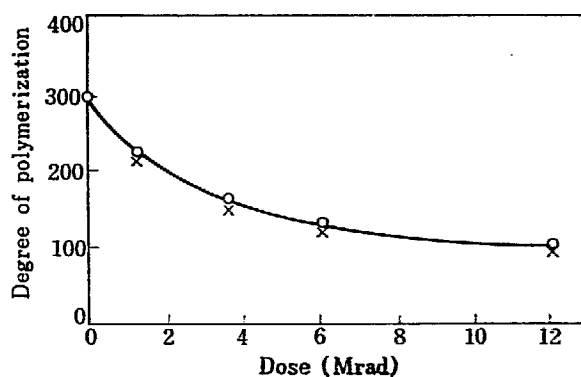


Fig. 2 Comparison of the effect of gamma-irradiation on high tenacity rayon in vacuum (O) and air (x).

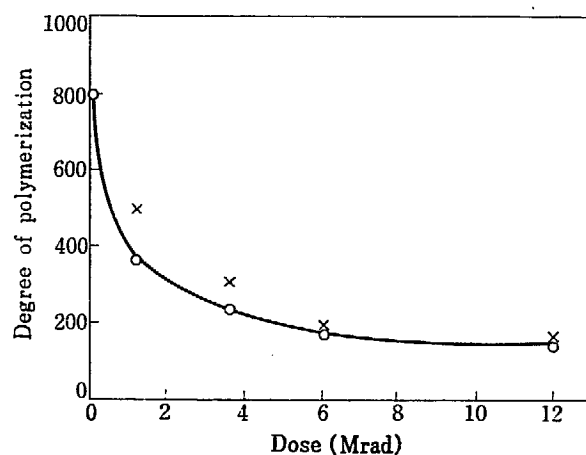


Fig. 3 Comparison on the effect of gamma-irradiation on Egyptian cotton in vacuum (O) and air (x).

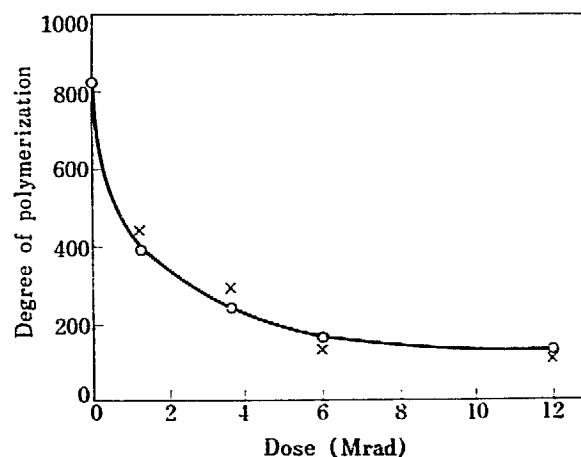


Fig. 4 Comparison of the effect of gamma-irradiation on Texas cotton in vacuum (O) and air (x).

Now we wish to calculate the number of scissions of cellulose chains by the irradiation. According to SCHULZ⁷⁾ natural cellulose of secondary wall is almost homogeneous and shows a very sharp molecular weight distribution. We may assume that the original fiber cellulose used in our experiments are derived from the natural cellulose by random scissions of the cellulose chains. The equation

$$[\eta] = K\bar{P}_v \quad (1)$$

which was used for the calculation of DP may be regarded also to be based on cellulose which

has also a most probable distribution of molecular weight, then \bar{P}_v calculated with equation (1) is expected to correspond to a number average molecular weight. This argument is supported by the following experiment. The high tenacity rayon was completely acetylated to triacetate with pyridine-acetic anhydride; number average DP of the triacetate measured by osmometry was 253, whereas \bar{P}_v of the original high tenacity rayon calculated by eq. (1) was 288. \bar{P}_v agrees with \bar{P}_n approximately. If we further assume that the scission of the cellulose chains by irradiation takes place randomly to result in a product of a most probable molecular weight distribution, it may be regarded that \bar{P}_v obtained from eq. (1) corresponds in this case also to \bar{P}_n , then we can calculate average number of scissions s per an initial molecule with the following equation

$$s = (\bar{P}_{v0}/\bar{P}_v) - 1 \quad (2)$$

where \bar{P}_{v0} means viscosity average molecular weight of the unirradiated fiber. Number of scission s' per 1000 bonds is therefore,

$$s' = s(1000/\bar{P}_{v0}). \quad (3)$$

We have calculated s' from DP's of the four kinds of cellulose shown in Fig. 1~Fig. 4, and the calculated values are summarized in TABLE I. As may be seen from the table, s' is not only practically independent of the presence of air but also independent of the kind of cellulose. It means that the same number of bonds is broken by the irradiation of the same dose. The following figures (Fig. 5 and Fig. 6) show it more clearly.

It may be seen from the curves in Fig. 5 and 6 that the number of scissions does not change in proportion to the radiation dose. We have calculated G -value of scission i.e. number of scissions

TABLE I Scission of chemical bonds (Number/1000 Bonds) of various fibers by gamma-irradiation (Dose rate 1.67×10^5 rad/hr; Room temperature)

Dose Mrad	Polynosics		High Ten. Rayon		Dose Mrad	Egypt. cotton		Texas cotton	
	Vac.	Air	Vac.	Air		Vac.	Air	Vac.	Air
1.2	1.32	1.57	1.16	1.26	1.2	1.52	—	1.34	1.06
3.6	2.75	3.26	2.73	3.20	3.6	2.85	2.69	2.81	2.23
6.0	3.96	4.20	4.23	4.40	6.0	4.41	4.24	—	—
12.0	5.68	6.57	6.45	7.48	12.0	6.49	6.26	6.24	7.26

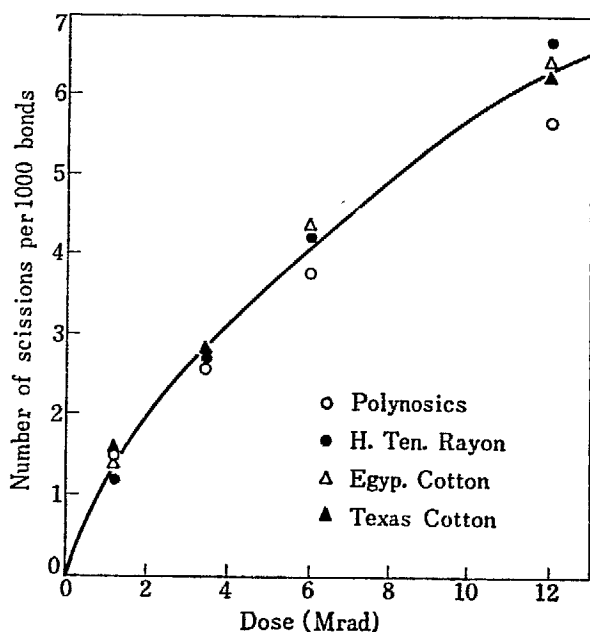


Fig. 5 Scission of chemical bonds of various cellulose fibers by gamma-irradiation in vacuum.

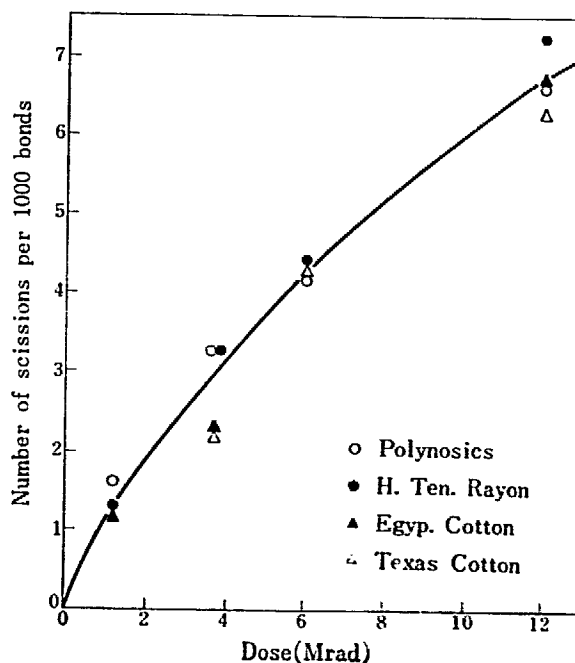


Fig. 6 Scission of chemical bonds of various cellulose fibers by gamma-irradiation in air.

TABLE 2 G-values for the scission of chemical bonds of various cellulose fibers by gamma irradiation

Dose Mrad	Polynosics		High Ten. Rayon		Dose Mrad	Egyp. cotton		Texas cotton	
	Vac.	Air	Vac.	Air		Vac.	Air	Vac.	Air
1.2	6.6	7.8	5.8	6.8	1.2	7.6	—	6.7	5.3
3.6	4.6	5.5	4.5	5.3	3.6	4.7	4.5	4.7	3.7
6.0	4.0	4.2	4.2	4.4	6.0	4.4	4.2	—	—
12.0	2.8	3.3	3.2	3.7	12.0	3.3	3.1	3.1	3.6

per 100 eV absorption energy, and the values are shown in TABLE 2. It is noteworthy that G decreases from 7 at the irradiation dose of 1.2 Mrad to about 3 at 12 Mrad. We wish to come back to this problem again.

For the purpose of elucidating the influence of irradiation conditions on depolymerization, calculation of number of scissions of cupra rayon was carried out based on the data published by the authors.⁵⁾ In this case also the irradiation was carried out with gamma rays at room temperature. The conditions were as follows: i. in air, ii. in nitrogen, iii. in water with air, iv. in water with nitrogen, v. in 5% pyrogallol solution. The results are summarised in TABLE 3. It may

TABLE 3 Influence of irradiation condition on the degradation of cupra rayon by gamma rays

Irradiation condition	D. P. after irrad. of the following dose (Mrad)				
	0	1	3	17.5	25
In air	477	330	217	82	67
In nitrogen	477	332	244	—	75
In water with air	477	301	204	67	58
In water with nitrogen	477	310	210	—	71
In 5% pyrogallol soln.	477	387	273*	276	233

* Dose 3.4 Mrad

be seen from the table that air has only a little accelerating effect on the degradation, water seems also to exert some positive induction effect for the degradation. It is interesting that pyrogallol, an antioxydant and radical scavenger, strongly inhibits depolymerization.

Now we wish to compare our results on the radiation depolymerization of cellulose with those of other researchers. SAEMAN, MILLET and LAWTON¹⁾ investigated effect of 800 kV electron on cellulose of cotton linters and sulfite pulp; the irradiation was carried out in air. The depolymerization was followed by the measurement of intrinsic viscosity in cupriethylene diamine, and the linear relationship of CONRAD *et al.*⁸⁾ between viscosity and molecular weight used for the calculation of molecular weight.

BLOUIN and AUTHUR³⁾ studied the effect of gamma irradiation on cotton cellulose in nitrogen and oxygen; the degradation was examined by a similar method as SAEMAN *et al.*¹⁾ HUANG *et al.*⁴⁾ have also published results on the degradation of cotton cloth by gamma irradiation. Intrinsic viscosity was measured in cupriethylene diamine solution and the number average DP was calculated by the equation

$$[\eta] = K\bar{P}_n^a \quad (4)$$

the constant $a=0.905$ being used.

Although the method of calculation of HUANG *et al.* is somewhat different from that of other authors, we should not go into discussion of small differences and simply calculate number of scissions using original DP's given by the author without any correction.

Number of scissions was calculated with eq. (2) and (3) and plotted against irradiation dose in log-log scale (Fig. 7). Although the points are scattered, the relation can be approximated by a straight line. The straight line covers a range of number of scission from 0.5 to 100 per 1000 bonds and a range of dose between 10^5 and 18^8 Rad. Not only gamma rays but also electron

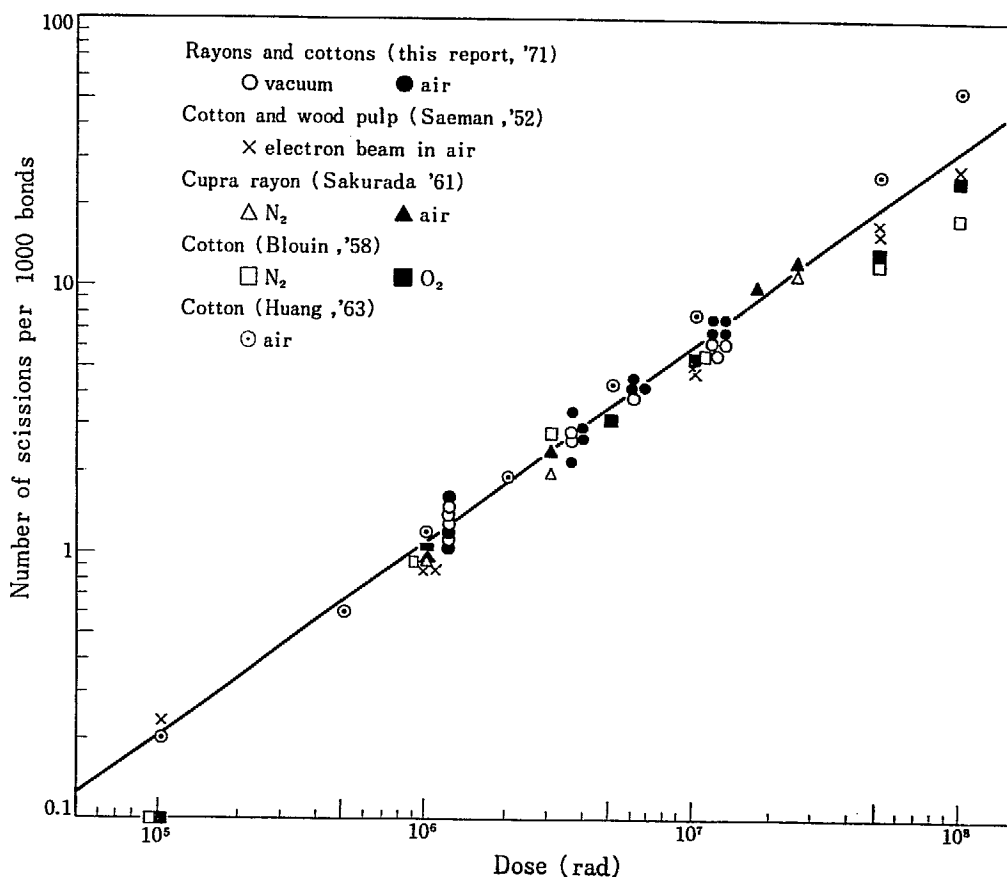


Fig. 7 Number of scissions of chemical bonds of various celluloses calculated from experimental data of several authors.

beams from an accelerator were employed for the irradiation and hence the radiation dose rate is also widely different from one another. The initial DP's of cellulose lie between 300 and 4400; natural and chemical fibers of different microstructures are also included. It is remarkable that the number of scission is in the first approximation not only independent of the radiation dose rate but also independent of nature DP, and microstructure of cellulose. The number of scissions s' may be expressed by the equation

$$s' = k[\text{Dose}]^{0.73}. \quad (5)$$

The number of scissions is not directly proportional to the dose; this is the reason why G for scission decreases with increasing dose.

There is a well known treatment of CHARLESBY⁶⁾ of scission of cellulose chains. He interpreted the results of SAEMAN *et al.*¹⁾ without reference to any particular viscosity molecular weight relationship. According to his theory a log-log plot of $R+R_0$ vs. $[\eta]$ should give a straight line, where R and R_0 being real dose employed for the irradiation and an imaginary dose required to degrade protochain of cellulose to DP of cellulose employed for the experiment. The log-log plot showed expected linear relation. In this calculation it was simply assumed that the number of scission is directly proportional to the radiation dose, and the following relationship was found;

$$[\eta] = 4.9(R+R_0)^{-0.71}. \quad (6)$$

The starting point of the calculation of CHARLESBY and us is distinctly different. CHARLESBY⁶⁾ assumed that the number of scissions is directly proportional to dose and arrived at a conclusion that $[\eta]$ is not directly proportional to molecular weight. We started from a relation that molecular weight is directly proportional to $[\eta]$ and arrived at a conclusion that the number of scissions is not directly proportional to dose.

From viscosity measurement alone we can not decide whether CHARLESBY's or our calculation can describe the radiation depolymerization of cellulose more correctly. As was pointed out all experimental results including those of SAEMAN *et al.*²⁾ and BLOUIN *et al.*³⁾ may be represented approximately by the same straight line. Fortunately BLOUIN *et al.*³⁾ carried out not only viscosity measurement but also determination of carboxyl- and carbonyl groups, and say as follows: The number of carboxyl groups formed at the various dosage levels is of the same order of magnitude as the number of cleavages which have occurred at the same dosage level, suggesting that each chain cleavage might be resulting in the formation of one carboxyl group.

Number of carboxyl groups per 1000 glucose units was recalculated from BLOUIN's experimental results³⁾ and plotted in log-log scale against radiation dose in Fig. 8. The figure contains the

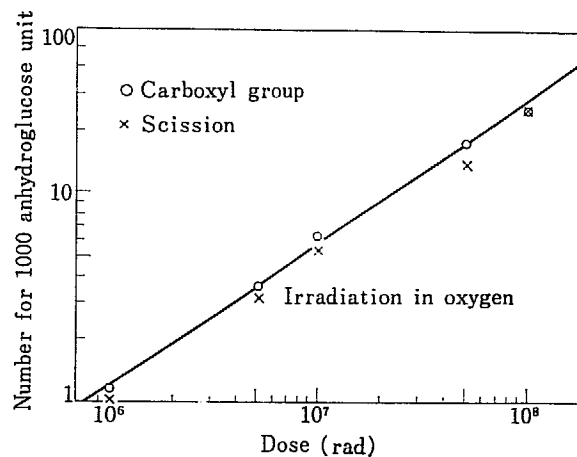


Fig. 8 Effect of dose on the number of carboxyl groups and scissions (calculated from the result of BLOUIN *et al.*³⁾).

number of scissions also. It may be seen from the figure that the number of carboxyl groups and scissions agree very well to each other and drawn straight line shows an inclination corresponding to the following relation

$$\text{Number of carboxyl groups} = k[\text{Dose}]^{0.69}.$$

We think this is a definitive support for the validity of our calculation.

References

- 1) SAEMAN J. F., MILLET M. A., and LAWTON, E. J.: *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2848 (1952)
- 2) SAKURADA I., KIMURA F., OKADA T. and HAYASHIBE Y.: Annual Report of the Research Institute for Chemical Fibers, Japan, **18**, 19 (1961)
- 3) BLOUIN F. A. and ARTHUR J. C. Jr.: *Text. Res. J.*, **28**, 198, 204 (1958)
- 4) HUANG R. Y.-M.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 325 (1966)
- 5) SAKURADA I., OKADA T. and AKIYAMA Y.: Japanese Patent No. 290,723, *Applic.*, Oct. 26, 1958
- 6) CHARLESBY A.: *J. Polymer Sci.*, **124**, 893 (1956)
- 7) MARX-FIGINI M. and SCHULZ G. V.: *Naturwissenschaften*, **53**, 466 (1966)
- 8) CONRAD C. M., TRIPP, V. W. and MARES T.: *J. Phys. Chem.*, **55**, 1474 (1951)

4. Radiation Effect on the Mechanical Properties of Cellulose Fibers

Ichiro SAKURADA and Toshio OKADA

Four types of cellulose fibers i.e. polynosics, high tenacity rayon, Texas and Egyptian cotton were irradiated with γ -rays (0.6~12 Mrad) in air and vacuo to study the effect of radiation on the mechanical properties of the fibers. The irradiated fibers employed for the experiments are the same as those used for the radiation induced scission of cellulose molecules in the foregoing paper. Mechanical properties were measured of single fibers. As in the case of scission of molecules, the presence of air at the irradiation has only a small effect on the change of mechanical properties. Percent loss of conditioned and wet strength are practically independent of the kind of cellulose fibers. The change of the initial elastic moduli of fibers by the irradiation is negligible.

1. Introduction

Although there are many papers¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ relating to the radiation effect on the mechanical properties of cellulose fibers, most of the authors investigate the change of mechanical properties using yarns or fabrics. It is true that such measurements is important from practical point of view, but in the present paper we would present results on the radiation effect on the mechanical properties of cellulose fibers by gamma irradiation, because the change of single fiber properties is more fundamental and we are interested in the change of mechanical properties of single fibers by irradiation and grafting.

Mechanical properties of irradiated cellulose fibers were measured under employment of the same samples described in the foregoing paper⁵⁾ for the study of depolymerization.

2. Results and Discussion

Comparison of the effect of irradiation in vacuum and air on the conditioned tenacity of fibers are shown in Figs. 1~4 for polynosics, high tenacity rayon, Egyptian and Texas cotton. In the case of rayons there is practically no difference between the effect of vacuum and air irradiation, which is quite in agreement with results for the degradation. Egyptian cotton shows also similar tendency, but it is noteworthy that the tenacity increases a little by irradiation of a very small dose (0.6 Mrad). The increase is almost in the region of experimental error, but the same tendency was observed also in the case of electron beam irradiation. The points of Texas cotton for the air irradiation is more scattered; the reason might be, that the homogeneity of this cotton is poor compared to Egyptian cotton and rayon.

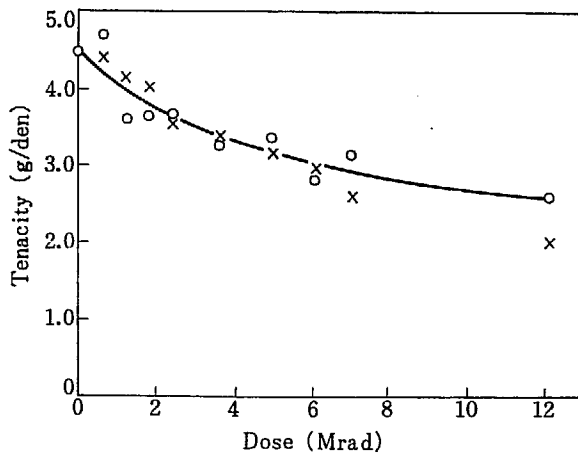


Fig. 1 Comparison of the effect of γ -irradiation on the tenacity of polynosics in vacuum (O) and air (X).

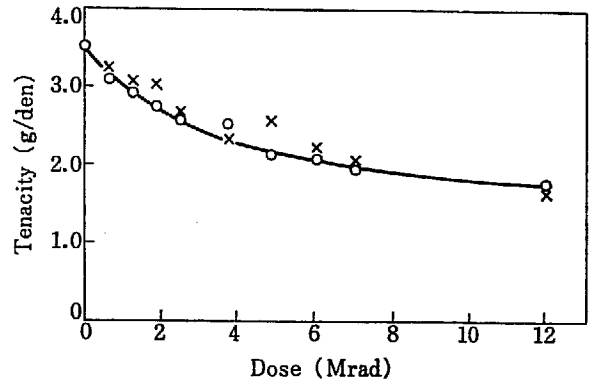


Fig. 2 Comparison of the effect of γ -irradiation on the tenacity of high tenacity rayon in vacuum (O) and air (X).

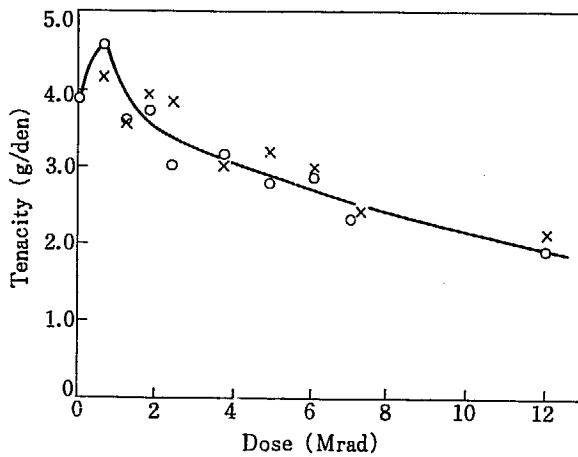


Fig. 3 Comparison of the effect of γ -irradiation on the tenacity of Egyptian cotton in vacuum (O) and air (X).

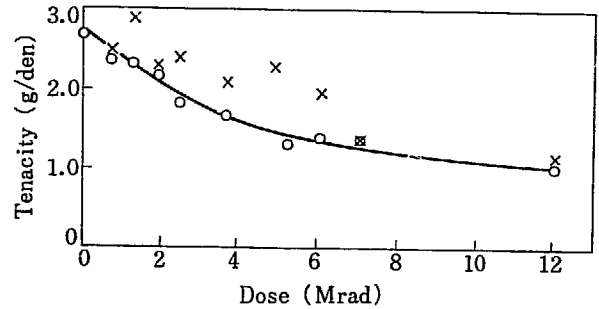


Fig. 4 Comparison of the effect of γ -irradiation on the tenacity of Texas cotton in vacuum (O) and air (X).

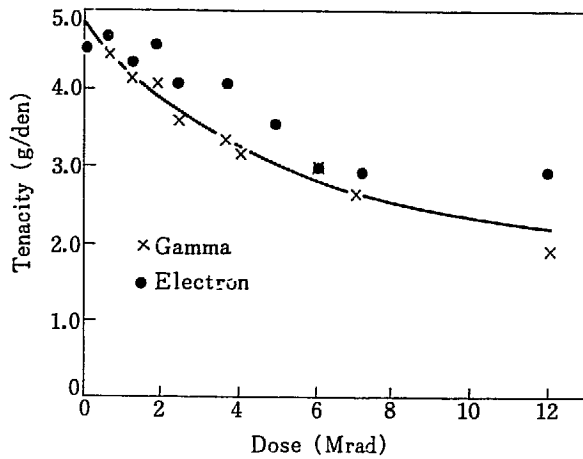


Fig. 5 Comparison of the effect of γ -ray (X) and electron beam (O) irradiation in air on the dry tenacity of polynosics.

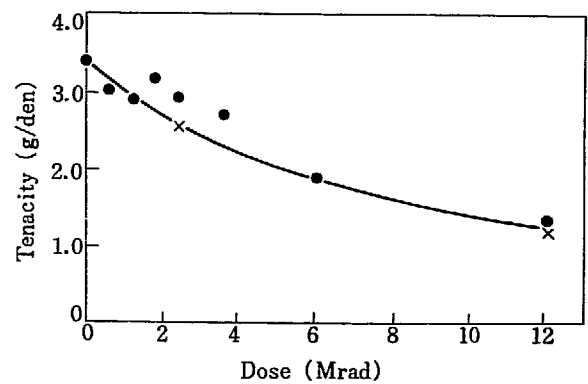


Fig. 6 Comparison of the effect of γ -ray (X) and electron beam (O) irradiation in air on the wet tenacity of polynosics.

In Fig. 5 and 6 the effects of gamma and electron beam irradiation on conditioned and wet tenacities are compared. It may be seen that the kind of radiation and dose rate has no remarkable effect on the change of tenacity when compared at the same dose.

A summary of radiation effect on the single fiber strength for the four kinds of cellulose fibers is shown in Fig. 7. The conditioned strengths are shown for each kind of fiber as a relative

value to the conditioned strength of the unirradiated fibers. Although the points are rather widely scattered a general tendency of the effect of radiation on the strength may be represented by a curve.

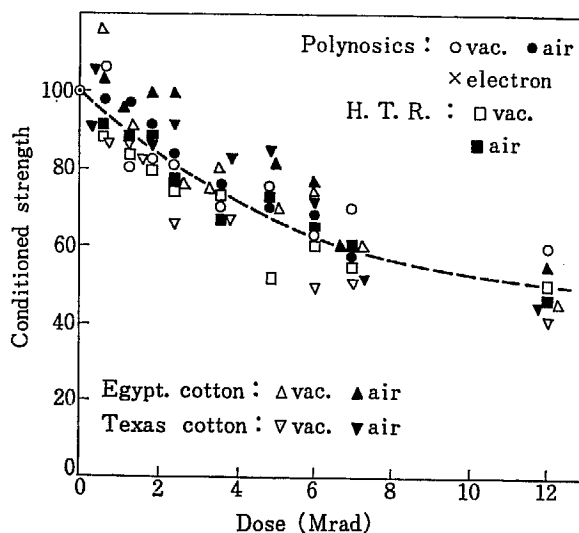


Fig. 7 Radiation effect on conditioned strength for various cellulose fibers (The strength is shown in percent of the conditioned strength of the unirradiated fiber).

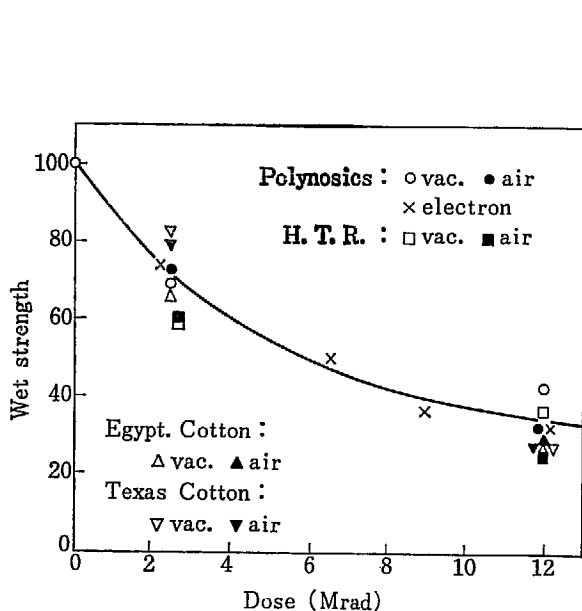


Fig. 8 Radiation effect on wet strength for various cellulose fibers (Wet strength is shown in percent of the wet strength of the unirradiated fiber).

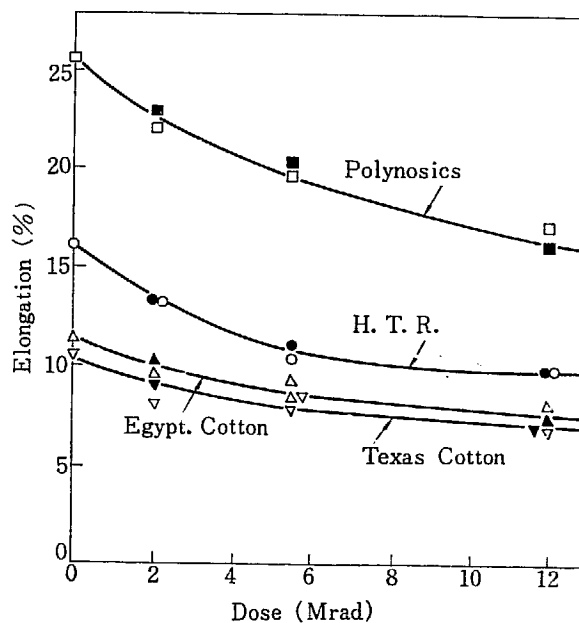


Fig. 9 Radiation effect on elongation at break for various cellulose fibers.

Fig. 8 shows the radiation effect on wet strength, which is expressed as a relative value to wet strength of the corresponding unirradiated fiber. The tendency is similar to that of the conditioned strength, but the drop of wet strength is greater than that of conditioned strength.

The radiation effect on the elongation at break of fibers is shown in Fig. 9. In all cases the elongation decreases with increasing dose. In this case again the effect of the presence of air is negligible.

The radiation effect on initial elastic moduli of the four kinds of cellulose fibers is shown in TABLE 1. As may be clearly seen from the table, the radiation has no effect on the initial elastic modulus. It is noteworthy that in spite of the loss of strength, the modulus remains almost un-

TABLE 1 Radiation effect on initial elastic moduli (kg/mm²) for various cellulose fibers

Fiber	No irradiat.	Vacuum irradiat.		Air irradiat.	
		2.4 Mrad	12 Mrad	2.4 Mrad	12 Mrad
Polynosics	843	926	951	884	985
H. T. rayon	555	596	597	597	589
Egypt. cotton	569	564	627	601	596
Texas cotton	564	532	521	538	534

changed by irradiation to a dose of 12 Mrad.

The authors are grateful to Miss. S. FUJITA for her carrying out the measurement of the mechanical properties.

References

- 1) HARMON D. J.: *Textile Research J.*, 27, 318 (1957)
- 2) ARTHUR J. C. Jr., BLOUIN F. A., and DEMINT R. J.: *Amer. Dyest. Rept.*, 49, 383, (1960)
- 3) PAN HUO-PING, PROCTOR B. E., GOLDBLITH S. A., MORGAN H. M., and NAAR R. Z.: *Textile Research J.* 29, 415, 422, 425 (1959)
- 4) MAJUMDAR S. K. and RAPSON W. H.: *Textile Research J.*, 33, 1 (1963)
- 5) SAKURADA I., OKADA T. and KAJI K.: JAERI 5027 (1971)

5. ナイロンの放射線架橋

梶加名子・岡田紀夫・桜田一郎

Radiation Cross-Linking of Nylons

Kanako KAJI, Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA

Cross-linking induced by γ -ray irradiation was studied of monofilaments of nylon 6, 610 and 12 at room temperature, and 100°C, which is a temperature above the glass-transition points of the three nylons.

Viscometric studies showed that degradation predominated in all nylon samples when the irradiation was carried out in air, whereas cross-linking took place predominantly in the case of irradiation in vacuo, irrespective of irradiation temperature.

Cross-linking was investigated further by gel formation by irradiation. From gel-dose curves it was found that gel was formed more easily at 100°C than at room temperature. The G -values for the cross-linking and the main-chain scission of the samples irradiated in vacuo were calculated by Charlesby-Pinner plots. The cross-linking G -values of nylons were nearly the same as that of polyethylene, whereas the G -values of scission were much larger than that of polyethylene. This is the reason why nylon requires a very large incipient dose to form gel by irradiation. G -values of cross-linking of nylons increased with the number of methylene groups between the amide groups.

1. 緒言

ナイロンが放射線照射により架橋することは古くから知られている¹⁾。また、架橋と同時に主鎖の切断が起こることも指摘されている^{2),3)}。しかしながら、ポリエチレンの照射効果のように系統立った詳しい研究はなされていない。

われわれは、つぎの二つの考え方に沿ってナイロンの放射線架橋について調べた。

まず第一は照射温度の効果である。分子鎖間で架橋を行なうためには、分子鎖は局部的にかなり再配列しなければならないから、架橋は結晶領域よりも、分子運動がより容易であると思われる無定形領域で選択的に起こると考えられる。無定形領域における架橋では、分子鎖がある程度自由に動くガラス転移点以上の温度で照射する方が、分子鎖の運動が凍結されているガラス転移点以下の温度における照射に比べて架橋し易くなると考えられ

る。この点を確かめるために、ガラス転移点の上と下の両方の温度で照射して架橋のし易さを比較した。

第二は分子の一次構造の放射線架橋に対する効果である。ポリエチレンは比較的架橋し易いポリマーとして知られているが、ナイロンのアミド結合間のメチレン基の数がふえるに従い、放射線照射の際の挙動もポリエチレンに近づき、架橋し易くなるものと思われる。この考えから、アミド結合間のメチレン基の数の異なる3種類のナイロンについて比較を行なった。

2. 実験方法

2.1 試料

ナイロンは東レ株式会社から提供を受けたナイロン6, ナイロン610, ナイロン12のモノフィラメントを使用した。基本単位の分子式、織度、浮沈法で測定した

TABLE 1 Properties of nylon samples

Polyamide	Structure unit	Titer (α)	Density	Crystallinity (%)	Glass transition temperature (°C)
Nylon 6	-NH-(CH ₂) ₅ -CO-	330	1.14	34	50~75
Nylon 610	-NH-(CH ₂) ₆ -NHCO-(CH ₂) ₈ -CO-	350	1.09	42	50
Nylon 12	-NH-(CH ₂) ₁₁ -CO-	270	1.02	—	37

比重, 比重より計算した結晶化度⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾, およびガラス転移温度(文献値⁽⁸⁾)を TABLE 1 に示す。

2.2 照射

これらのフィラメントを適当な長さに切り, ガラス管に入れて, 空气中, および 10⁻⁴ mmHg 以上の真空中でコバルト60よりの γ 線を照射した。線量率は 4.7×10⁴ rad/hr である。照射温度はガラス転移点以下の温度としては室温, 以上の温度としては 100°C を設定した。

2.3 粘度測定

原試料(未照射試料)の平均分子量は粘度法により求めた。ナイロン6, ナイロン610, ナイロン12, いずれも *m*-クレゾール中, 25°C で粘度を測定し, 得られた極限粘度 $[\eta]$ より, 次式を用いて分子量を計算した。

$$\text{ナイロン 6}^{(9)} \quad \bar{M} = 1.44 \times 10^4 [\eta]^{1.435}$$

$$\text{ナイロン 610}^{(10)} \quad \bar{M} = 1.07 \times 10^4 [\eta]^{1.04}$$

$$\text{ナイロン 12}^{(11)} \quad \bar{M} = 1.04 \times 10^4 [\eta]^{1.43}$$

また, 照射試料の溶液粘度は, ナイロン6, 610 は 90% ギ酸中で, ナイロン12 は *m*-クレゾール中で測定した。(ナイロン12 は 90% ギ酸には溶解しない。) 測定温度はいずれも 25°C である。

2.4 ゲル分率の測定

照射試料を, ナイロン6, ナイロン610 の場合は, 90% ギ酸中に 30°C で3日, ナイロン12 の場合は *m*-クレゾール中に 60°C で3日浸漬し, 不溶部分(ゲル)を浮別, メタノールで充分洗浄した後, 50°C の減圧下に一定の重量になるまで乾燥させた。百分率で表したゲル分率は $\frac{\text{不溶部分の重量}}{\text{試料の重量}} \times 100$ で求められる。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 空气中照射

ナイロンを空气中で照射した場合の照射試料溶液の粘度の変化を, Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 に示す。Fig. 1 はナ

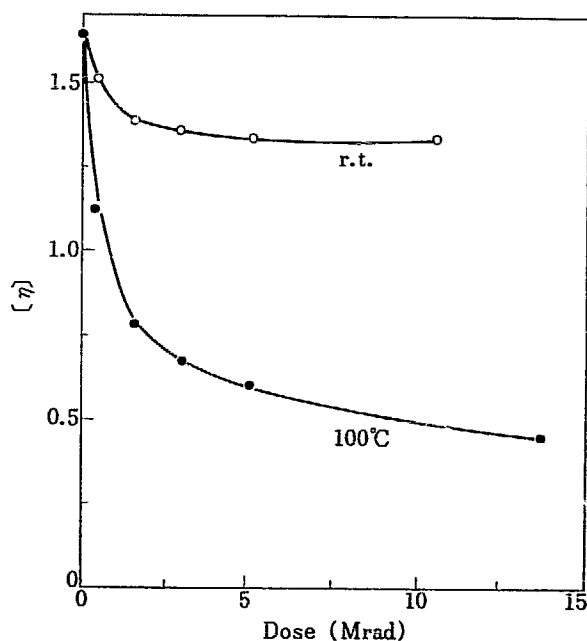


Fig. 1 Influence of the dose on the intrinsic viscosity of Nylon 6 subjected to various doses of gamma-rays in air at room temperature and 100°C.

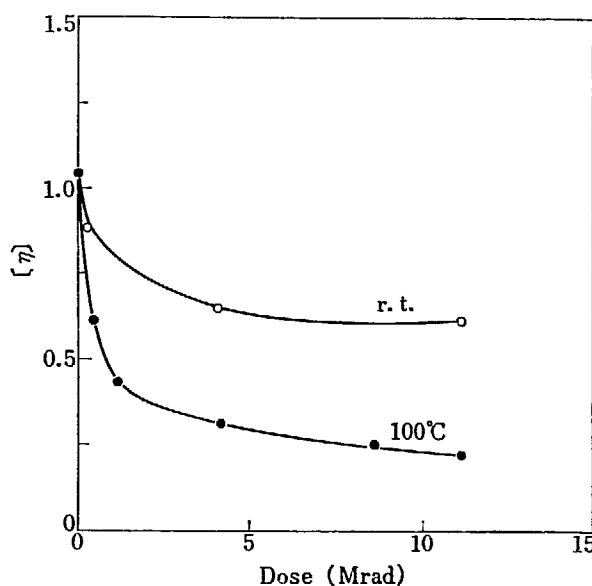


Fig. 2 Influence of the dose on the intrinsic viscosity of Nylon 610 subjected to various doses of gamma-rays in air at room temperature and 100°C.

イロン6, Fig. 2 はナイロン610の90%ギ酸溶液に対する $[\eta]$ の変化である。Fig. 3にはナイロン12の *m*-クレゾール溶液の濃度 0.2% における η_{sp}/c の変化を示した。いずれのナイロンにおいても, 室温照射, 100°C 照

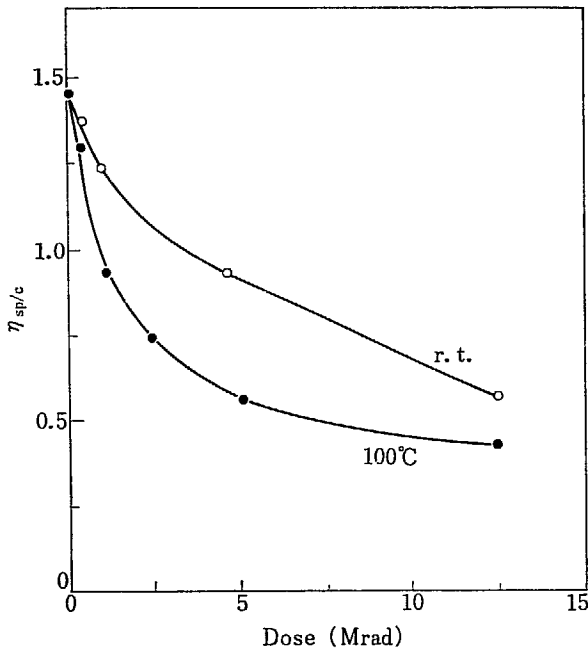


Fig. 3 Influence of the dose on the reduced specific viscosity of Nylon 12 subjected to various doses of gamma-rays in air at room temperature and 100°C.

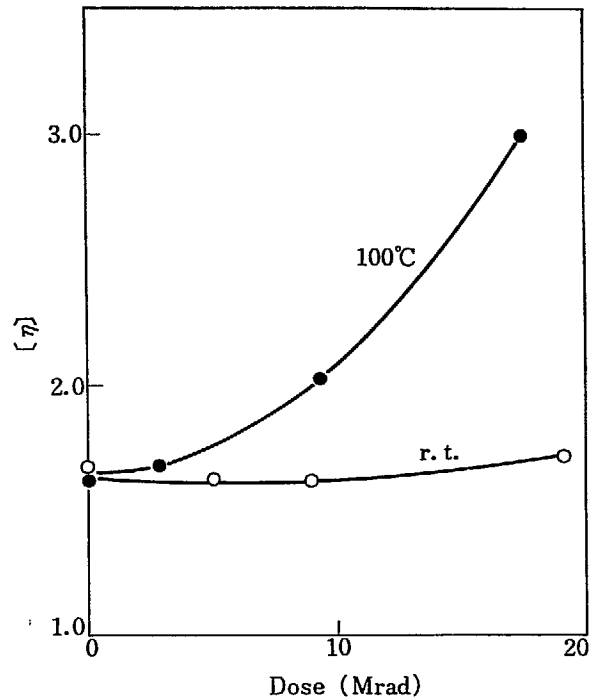


Fig. 4 Influence of the dose on the intrinsic viscosity of Nylon 6 subjected to various doses of gamma-rays in vacuo at room temperature and 100°C.

射とも、照射量とともに $[\eta]$, η_{sp}/c は減少し、照射により分子量が低下していることがわかる。すなわち、ナイロンの空气中照射においては、架橋よりも、主鎖の切断の方が優勢に起こっていることがわかる。さらに詳しくみると $[\eta]$ あるいは η_{sp}/c の減少の仕方は照射初期において著しく、その後は照射量を増して行ってもあまり減少しない。また 100°C 照射と室温照射を比較してみると、ガラス転移温度 (T_g) 以上の 100°C 照射の方が $[\eta]$ あるいは η_{sp}/c の減少の仕方は著しい。これは、 T_g 以上の方が分子の運動は激しく、主鎖が切断した場合の再結合の機会が少なくなるので当然のことであろう。また、後で述べるように、真空中照射では架橋の方が優勢に起こることより、酸素の存在が主鎖の切断に関与していることがわかるが、 T_g 以上の温度の方が酸素の試料内部への拡散速度も大きいことを考えれば、切断反応がより著しく起こることも肯づける。以上のように、ナイロンの空气中照射においては、主鎖切断反応の方が優勢に起こるので以下の実験は真空中で行なった。

3.2 真空中照射

つぎに真空中照射試料の溶液の粘度の変化を調べた。

Fig. 4 はナイロン 6, Fig. 5 はナイロン 610 の 90% 酢酸溶液に対する $[\eta]$ の変化である。Fig. 6 にはナイロン 12 の *m*-クレゾール溶液の濃度 0.2% における η_{sp}/c の変化を示した。いずれのナイロンにおいても、照射量とともに、 $[\eta]$ および η_{sp}/c は増大し、主鎖切断反応よりも、架橋反応の方がより著しく起こっていることがわかる。また、照射温度に注目してみると、 T_g 以上の 100

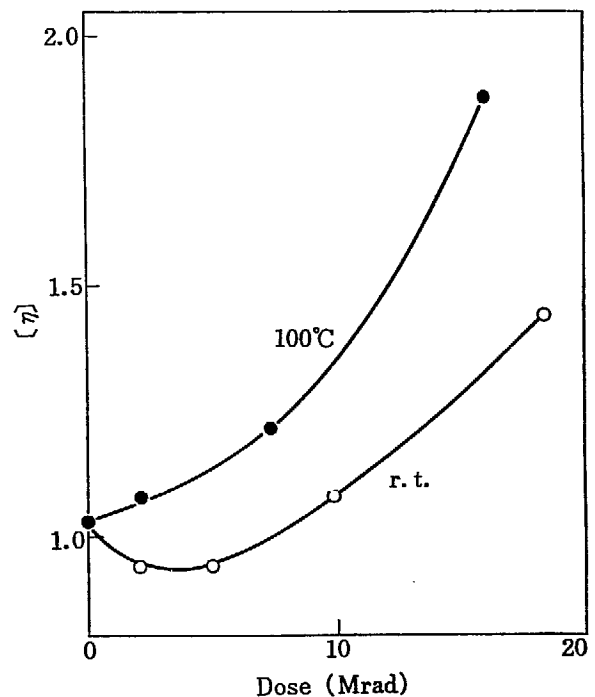


Fig. 5 Influence of the dose on the intrinsic viscosity of Nylon 610 subjected to various doses of gamma-rays in vacuo at room temperature and 100°C.

°C 照射の方が $[\eta]$ あるいは η_{sp}/c の増大の仕方は大であり、より架橋し易いことがわかる。室温でのナイロン 6 モノフィラメント (35 デニール) の γ 線照射についてはすでに岡村¹²⁾らにより空气中では崩壊反応が真空中では架橋反応が優勢であるという結果が得られている。

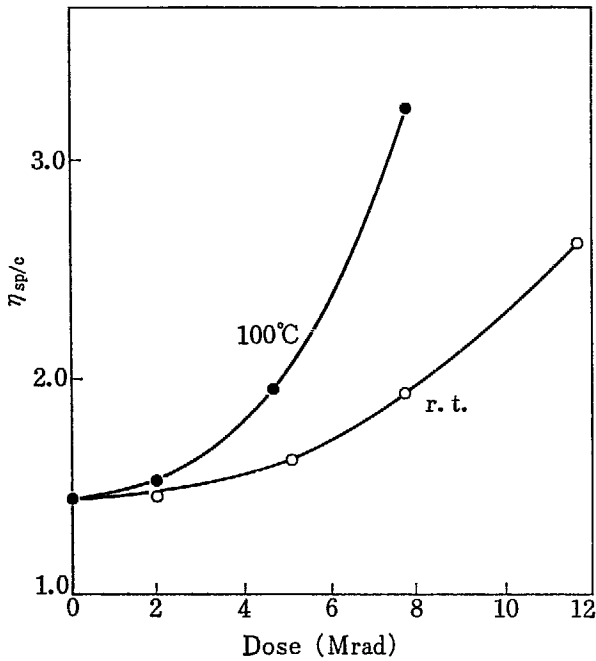


Fig. 6 Influence of the dose on the reduced specific viscosity of Nylon 12 subjected to various doses of gamma-rays in vacuo at room temperature and 100°C.

3.3 ゲル分率の測定

真空中照射の際の架橋をゲル分率の測定により検討した。Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9 はそれぞれ、ナイロン 6, ナイロン 610, ナイロン 12のゲル分率-線量曲線である。いずれのナイロンにおいても照射量とともにゲル分率は増大して行くが、線量が大きくなると曲線はレベルオフして、ゲル分率は高々 60~80% 位にしかならず、真空中照射においても主鎖切断反応がかなりの割合で起きていることがわかる。また、 T_g 以上の 100°C 照射の方がゲルが出来始める線量 (ゲル化線量) は低く、ゲル分率-線量曲線は線量の高い部分をのぞき、室温照射の場合より上側に来ていて、ゲルが生じ易いこと、すなわち、より架橋し易いことがわかる。

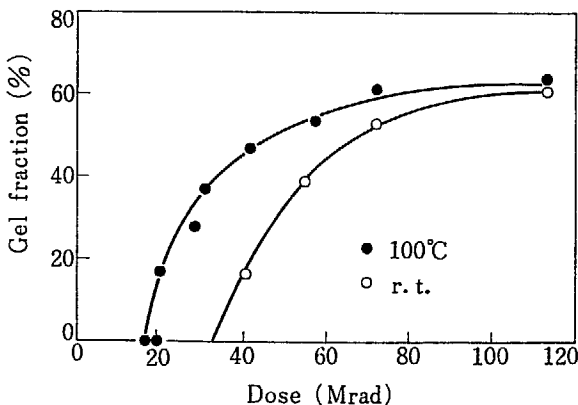


Fig. 7 Influence of the dose on the gel fraction of Nylon 6 irradiated in vacuo at room temperature and 100°C.

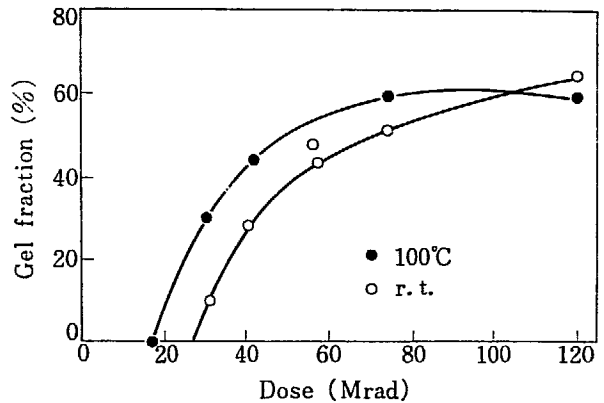


Fig. 8 Influence of the dose on the gel fraction of Nylon 610 irradiated in vacuo at room temperature and 100°C.

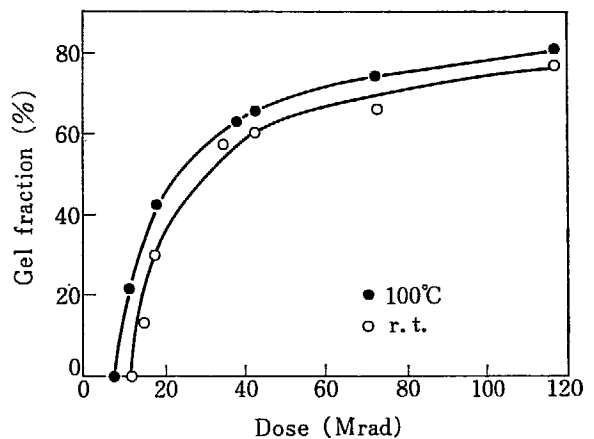


Fig. 9 Influence of the dose on the gel fraction of Nylon 12 irradiated in vacuo at room temperature and 100°C.

照射量とゲル分率の関係に関しては、CHARLESBY-PINNER の式がある。すなわち、

$$s + \sqrt{s} = \frac{0.48 \times 10^6}{\bar{M}_{n0} \cdot G(X)} \frac{1}{r} + \frac{G(S)}{2G(X)}$$

s : ゼル分率

$G(S)$: 切断のG値

$G(X)$: 架橋のG値

\bar{M}_{n0} : 原試料 (未照射試料) の数平均分子量

先のゲル分率と線量の関係をこの式にあてはめ、 $s + \sqrt{s}$ を $1/r$ に関してプロットし、最小二乗法で直線を引いた。結果を Fig. 10, Fig. 11, Fig. 12 に示す。この直線の勾配と切片から、架橋および切断のG値を求めるためには、原試料の数平均分子量がわかっている必要がある。本実験では、原試料の平均分子量を粘度法により求めたが、これを TABLE 2 に示す。この値は試料が most probable distribution をとっていると仮定すると数平均分子量に近い値のはずである。本実験において、実測値はほぼ直線に乗ることからこの仮定は一応正しいとみなされる。それゆえに、CHARLESBY-PINNER の式の \bar{M}_{n0} の代わりに \bar{M}_0 を用いて $G(X)$, $G(S)$ を計算した。結果をやはり

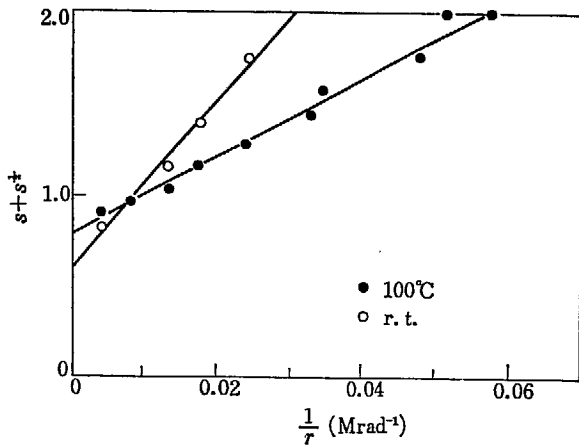


Fig. 10 Charlesby-Pinner plot of Nylon 6 irradiated in vacuo at room temperature and 100°C.

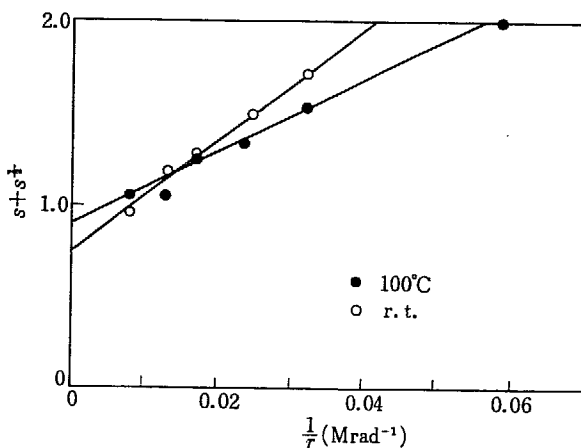


Fig. 11 Charlesby-Pinner plot of Nylon 610 irradiated in vacuo at room temperature and 100°C.

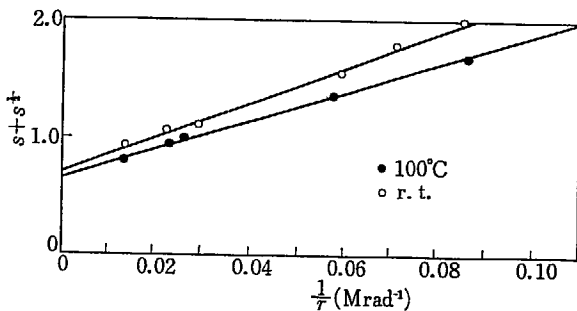


Fig. 12 Charlesby-Pinner plot of Nylon 12 irradiated in vacuo at room temperature and 100°C.

TABLE 2 G -values of cross-linking and degradation for different nylons

Polyamide	\bar{M}_0	$G(X)$		$G(S)$	
		100°C	r. t.	100°C	r. t.
Nylon 6	24,000	0.9	0.4	1.4	0.5
Nylon 610	12,400	2.0	1.3	3.6	1.9
Nylon 12	16,300	2.5	2.0	3.1	2.7

TABLE 2 に示す。これをみると、架橋の G 値はポリエチレン¹³⁾ と同程度の値を示すが切断の G 値がポリエチレンに比べて大きい。このことから、ナイロンがポリエチレンに比べ、見かけ上、架橋しにくいのは、主鎖の切断が起こり易いためであることがわかる。また、ナイロン 6、ナイロン 610、ナイロン 12 を比較してみると、架橋の G 値はナイロン 6 < ナイロン 610 < ナイロン 12 の順に大きく、アミド基間のメチレン基の数がふえるに従い架橋し易くなることがわかる。

4. 総括

ナイロン 6、ナイロン 610、ナイロン 12 について、室温あるいは 100°C でのコバルト 60 γ 線による照射効果を調べた。

いずれの照射温度においても、空气中照射では主鎖の切断反応が、真空中照射では架橋反応が優先することを主として被照射物溶液の粘度測定により明らかにした。さらに、真空中照射による架橋反応をゲル分率の測定により検討した。ゲル分率—線量曲線より、 T_g 以上 100°C での照射の方がゲルが生じ易い、すなわち、架橋し易いことがわかった。CHARLESBY-PINNER の式を用い $G(X)$ 、 $G(S)$ を計算した。これよりナイロンがポリエチレンと比べて架橋しにくいのは、架橋の G 値はポリエチレンと同じ程度であるが、切断の G 値が大きいためであることがわかった。また、架橋の G 値はアミド結合間のメチレン基の数の多くなるナイロン 6 < ナイロン 610 < ナイロン 12 の順に大きくなることがわかった。

References

- 1) SISMAN O. and BOPP D. C.: ORNL-928 (1951), 1373 (1953)
- 2) PAVLOVA S. A., RAFIKOV S. R. and TSETLIN B. L.: DAN SSSR, 123, 127 (1958)
- 3) MAJURY T. G. and PINNER S. H.: J. Appl. Chem., 8, 168 (1958)
- 4) HOLMES D. R., BUNN C. W. and SMITH D. J.: J. Polymer Sci., 17, 159 (1955)
- 5) HENDUS H., SCHMIEDER K., SCHNELL G. and WOLF K. A.: Festschrift Carl Wurster der BASF vom 2/12 (1960)
- 6) BUNN C. W. and GARNER E. V.: Proc. Roy. Soc. (London), A 189, 39 (1947)
- 7) STARKWEATHER H. W., Jr. and MOYNIHAN R. E.: J. Polymer Sci., 22, 363 (1956)
- 8) LEE W. A. and KNIGHT G. J.: Polymer Handbook, ed. by Brandrup J. and Immergut E. H., Interscience Publishers, p. III 61 (1966)

- 9) FUKUMOTO O.: *J. Polymer Sci.*, XXII, 263 (1956)
- 10) MORGAN P. W. and KWOLEK S. L.: *J. Polymer Sci.*, 1, 1147 (1963)
- 11) GRIEHL W. and ZARATE J.: *Plastverarbeiter*, 18, 527, 891 (1967)
- 12) OKAMURA S., MANABE T., FUTAMI S., IWASAKI T., NAKAJIMA A., ODAN K., INAGAKI H. and SAKURADA I.: *Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, Vol. 29, p. 176 (1959)*
- 13) CHARLESBY A. and PINNER S. H.: *Proc. Roy. Soc.*, A249, 367 (1959)

6. ポリ塩化ビニルとポリアクリロニトリルの混合紡糸

岡田 紀夫・桜田 一郎

Spinning of Polyvinyl Chloride-Polyacrylonitrile Blend

Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA

Polyvinyl chloride and polyacrylonitrile are essentially incompatible, however it was found that after strong stirring with dimethyl formamide clear dope suitable for spinning might be obtained under selection of molecular weights of the polymers, blending ratio, concentration and dissolving temperature. The spinning was carried out under application of a wet process. The properties of the fiber thus obtained was quite similar to those of fibers prepared by fiber-grafting or spinning of the reaction product of powder-grafting.

1. 緒 言

岡田, 鳥飼, 桜田¹⁾は, ポリ塩化ビニル (PVC) 繊維 (帝人テピロン) へのアクリロニトリルの放射線によるグラフト反応を行ない, この繊維は反応中に著るしく収縮するが, 緊張下に収縮を避けてグラフト反応を行なう場合には, 40%程度グラフト率で原料テピロンより遥かに耐熱収縮性の高い PVC 繊維の得られることを報告した. ついで, 桜田と細野²⁾は, 未延伸の PVC 繊維を帝人の好意により入手し, これに, 無緊張下にアクリロニトリルを, 放射線法あるいは触媒法によりグラフトし, グラフト反応後, 適当条件下で延伸し, さらに熱処理を加える時は, 強, 伸度も充分にあり, また耐熱収縮性も高い PVC 繊維の得られることを認め, その大要を報告した.

以上の実験において, アクリロニトリルをグラフトした PVC 繊維はジメチルホルムアミド (DMF) に少なくとも外観上, 均一透明に溶解することが認められた. 一般に2種の高分子は, それがたとえ各々単独では共通の溶剤に溶解しても, その混合物は相溶性がなく, 相分離を起こすのが普通であり, 注目すべき事実であった. そこで, 桜田, 岡田, 梶³⁾は, 耐熱収縮性 PVC 繊維を製造する一つの手段として, PVC の粉末にアクリロニトリ

ルをグラフトし, 生成した粉末状グラフト物を DMF に溶解して, 湿式紡糸により繊維を製造することを考え, クラレの中央研究所に依頼して紡糸実験を行ない, 実験は順調円滑に成功し, 繊維状グラフト物と同様に優秀な PVC 繊維の得られることを認め, その結果を報告した.

上の研究に用いた PVC の粉末状グラフト重合物とは, グラフト反応後回収された固体重合物を意味するものであり, 反応によって生成したホモ・ポリアクリロニトリル (PAN) の分離抽出は全く行なっておらず, また未反応のポリ塩化ビニルも多量に残有しているはずである. したがって, この実験より, 純 PVC と, 純 PAN の単なる混合物も, 適当の条件下には, 少なくとも見かけ上均一に溶解し, 紡糸が可能ではあるまいかと考えられる. そのような見解の下に, 再びクラレに依頼して, PVC と PAN の混合紡糸の実験を行なった. ここにその実験の大要を報告する.

2. 実験方法及び結果

2.1 PVC ならびに PAN

原料 PVC 粉末は前報³⁾ で用いた懸濁重合物であり, その平均重合度は 970, 平均粒子径は 120 μ とのこと

TABLE 1 Preparation of polyacrylonitrile by a simultaneous irradiation method with γ -rays
Dose rate 8.3×10^3 R/hr, irradiation temperature 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. (%)	$[\eta]_{DMF}$	k'	M_v
L-26	0	0	6.0	88.00	45.8	6.51	0.41	4.14×10^5
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

あった。PAN は溶解し易い粉末を得るために、前報で報告したように、TABLE 1 に示す条件で放射線重合法によって調製した。必要に応じて*n*-ブタノールを連鎖移動剤として加えた。分子量は粘度測定により決定した。すなわち PVC の重合度は一定であり PAN の重合度を変更したわけである。

2.2 紡糸原液

DMF を溶剤に用い、PVC と PAN の混合により、PAN 含量が 43% ならびに 55% になるように混合液をこしらえた。原液のポリマー濃度は PAN の重合度により若干変更した。

高重合度の L-26 は PVC との混和性が悪く 70~80°C でもゲル状物を残し、不均一であり、室温放置により一昼夜後に相分離を起こした。したがってこの混合物は紡糸に不適當である。

より重合度の低い L-27 は 60°C で均一な溶液となったが、L-25 は 70~80°C に温度を高めないと均一にならなかった。L-25 の方が重合度が低いので逆のようであるが、濃度の若干の相異、あるいは分子量分配の相異がこのような相異の原因になったものではないかと考えられる。

2.3 紡糸

ブレンドの DMF 溶液を $0.08\phi \times 100$ 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、あるいは CaCl₂ 37.5% 水溶液を用いた。紡糸浴の温度は DMF 50% 水溶液の場合は 40°C、CaCl₂ 37.5% 水溶液の場合は 100°C である。つづいて 94~95°C の水中で 6~7 倍延伸し、水洗いした。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にオイリング剤 (X-590) を 3% 添加してある。TABLE 2 に混式紡糸の条件を示す。

これらの条件は前報のグラフト生成物の湿式紡糸の際に採用した条件と同一である。L-25 は L-27 と同じ DMF 50% 水溶液を用いると、紡糸後の延伸性が不良であった。DMF 80% 水溶液でも同じ結果であった。そこで CaCl₂ 37.5% 溶液を 100°C で紡糸浴に使用したところ、延伸可能となった。いずれの場合も最後は 40°C の水で充分水洗、乾燥した。

L-27 からの繊維はいずれもフィブリル化が認められ

TABLE 2 Wet spinning of polyvinyl chloride-polyacrylonitrile blends

Sample No	L-27-1	L-27-2	L-25-1	L-25-2
PAN content, %	43	35	43	55
Conc. of spinning soln., %	15	15	16.4	16.8
Viscosity of spinning soln., poise at 60°C	185	200	245	210
Spinning bath	DMF 50%	DMF 50%	CaCl ₂ 37.5%	CaCl ₂ 37.5%
Spinning bath temp., °C	40°C	40°C	100°C	100°C
Spinning speed, m/min	2.0	2.0	2.4	2.3
Stretching bath temp., °C	H ₂ O 94°C	H ₂ O 94°C	H ₂ O 95°C	H ₂ O 95°C
Stretching speed, m/min	13.5	13.5	15.3	15.3
Stretching ratio	6.75	6.75	6.37	6.65
Stretched fiber denier, (dr/100f)	457	334	462	414

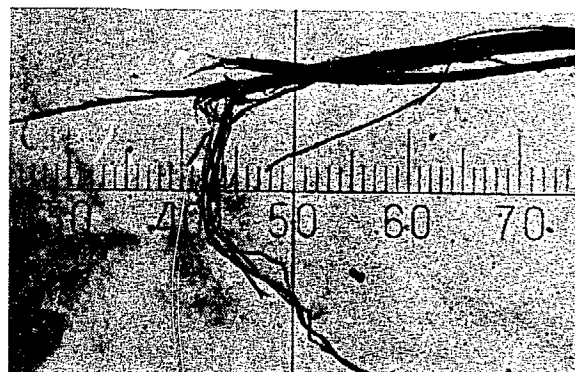


Fig. 1 PVC-PAN blend fiber L-27, PAN content 55%, $[\eta]=2.12$



Fig. 2 PVC-PAN blend fiber L-25, PAN content 55%, $[\eta]=1.62$

た。繊維形成の際に、L-27 の方が相分離をおこし易いわけで、これには重合度が若干高いことも原因しているかも知れないが、さらにまた紡糸延伸条件がこれらの結

果にかなり大きく影響するように思われる。Fig. 1 および Fig. 2 は L-27 および L-26 のブレンド繊維の切断部の写真である。L-27 にフィブリル化が起きていることが示されている。

2.4 延伸繊維および熱処理繊維の強伸度ならびに熱収縮性

延伸繊維および延伸後さらに熱処理を行なった繊維について強伸度ならびに熱収縮性を測定した。

熱処理は緊張下に水中 100°C で30分間行なった。強伸度の測定結果を TABLE 3 に示す。

強度は、フィブリル化を起こしやすい L-27 に比べて起こしにくい L-25 の方が大きく、熱処理後の値でも 3 g/d あるいはそれ以上である。伸度も L-27 に比べ L-25 の方が大きい。熱処理による強度、伸度の低下は僅かであり、ヤング率は若干低下の傾向がみられる。

熱収縮性の測定は、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取った。実験結果を TABLE 4 に示す。表にみられるように、熱処理しない延伸繊維においても、200°C では25%以下の収縮を示すにすぎず、純 PVC 繊維はこれ以下の温度で溶融する。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。PAN 含有量が 55% の場合は 200°C では収縮は 11% にすぎない。

以上の強伸度、熱収縮に関する結果を、前報に述べた放射線グラフト生成物より、湿式紡糸して得られた繊維

TABLE 4 Heat shrinkage of polyvinyl chloride-polyacrylonitrile blend fibers

Sample No	Shrinkage at following temperature °C in %				
	100	125	150	200	250
Original fiber					
L-27-1	7	11	20	20	20
L-27-2	7	11	12	12	12
L-25-1	8	20	24	25	25
L-25-2	8	17	22	22	22
After heat-treatment					
L-27-1	1	7	11	11	11
L-27-2	1	4	6	9	9
L-25-1	1	8	15	15	15
L-25-2	3	7	10	11	11

Heat-treatment was carried out 30 min in water at 100°C

TABLE 3 Properties of polyvinyl chloride-polyacrylonitrile blend fibers obtained by wet spinning

Sample No	L-27-1	L-27-2	L-27-2	L-25-2
PAN content, %	43	55	43	55
Denier				
original fiber	4.85	3.13	4.36	3.85
after heat-treatment	5.02	3.45	4.16	3.86
Strength, g				
original fiber	8.72	8.02	17.1	14.4
after heat-treatment	8.61	8.40	15.9	11.5
Tenacity, g/den				
original fiber	1.79	2.56	3.92	3.74
after heat-treatment	1.72	2.43	3.82	2.98
Elongation, %				
original fiber	11.6	13.9	24.5	23.2
after heat-treatment	18.0	15.9	28.5	31.8
Elastic modulus, kg/mm ²				
original fiber	368	465	411	344
after heat-treatment	332	275	289	360

Heat-treatment was carried out 30 min in water at 100°C

に関する結果と比較すると、PAN 含有率が同じであれば、本質的に同じ強伸度、熱収縮性のものを得ることが可能であることがわかった。

3. 総 括

ポリ塩化ビニルと放射線重合によって得られたポリアクリロニトリルをジメチルホルムアミドに溶解し、これを原液として湿式紡糸を試みた。

両ポリマーの分子量、原液濃度、溶解温度その他の条件を適当に選べば、紡糸、延伸は順調に進行し、ブレンド繊維が得られる。このブレンド繊維はグラフト生成物より湿式紡糸で得られた繊維あるいは、ポリ塩化ビニル繊維へのアクリロニトリルのグラフト物と同程度の高い強度と耐熱収縮性を示した。

本研究を行なうにあたり、クラレ株式会社の松本昌一博士、田辺健一博士、平野豊氏らの御助言、御協力を得たことを感謝する。

References

- 1) OKADA T., TORIKAI A. and SAKURADA I.: Annual Report of the Japanese Association for Radiation Research on Polymers, 5, 61 (1963/1964)
- 2) SAKURADA I. and HOSONO M.: Annual Report of the Research Institute for Chemical Fibers, Japan, 6, 1 (1969)
- 3) OKADA T., KAJI K. and SAKURADA I.: JAERI 5026, 35 (1970)
- 4) ONYON R. F.: *J. Polymer Sci.*, 37, 315 (1970)

7. ポリ塩化ビニルとポリアクリロニトリルとの相溶性に及ぼすグラフト反応生成物の響影

山崎 薫*・岡田紀夫・桜田一郎

Effect of Grafting Reaction Products of Polyvinyl Chloride and Acrylonitrile on the Compatibility of Blend of its Component Homopolymers

Kaoru YAMAZAKI*, Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA

The compatibility of polyacrylonitrile with polyvinyl chloride in dimethylformamide solution and the effect of grafting reaction products on the compatibility were studied.

Polyvinyl chloride was a commercial product, and polyacrylonitriles with different molecular weights were prepared by radiation-chemical method with γ -rays and a conventional catalytic method with redox catalyst such as ammonium persulfate and sodium bisulfate. Grafting reaction were carried out also by radiation-chemical and catalytic methods. When the compatibility is poor, sooner or latter, phase separation is observed.

The following results were obtained:

(1) Grafting reaction product is apparently more stable than a blend of polyvinyl chloride and polyacrylonitrile, although it contains a very small amount of the true graft copolymer.

(2) The higher the degree of polymerization, the longer the time required for phase separation.

(3) The higher the concentration of the blend the longer the time required for phase separation.

(4) The lower the temperature, the longer the time required for phase separation.

(5) The critical concentration of compatibility is ca. 2% for the blend of polyvinyl chloride ($\bar{P}=980$) and polyacrylonitrile ($\bar{P}=2520$) (1:1, by weight) in dimethylformamide at 70°C.

(6) An addition of a small amount (ca. 6%) of grafting reaction products to the polyblend brings about a remarkable improvement in the retardation of phase separation.

1. 緒 言

ポリ塩化ビニル (PVC) 繊維の熱収縮温度を高める目的で、岡田、梶, 桜田は PVC 粉末にアクリロニトリル

(AN) のグラフト反応を行ない、ホモポリマーを分離することなく固体のグラフト反応生成物全部を使用して、これをジメチルホルムアミド (DMF) に溶解し、湿式紡糸を行ない、希望通りの熱収縮温度の高い PVC 繊維を得た¹⁾。

次に岡田、桜田は純 PVC と純 PAN を混合紡糸して、適当条件下においては、充分実用価値のあると思われる繊維の得られることを見出し、その結果を簡単に報告した²⁾。しかしこの場合には、紡糸に適当な条件の幅は必

* 鐘淵化学工業株式会社

* Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.

ずしも広くなく、より安定な混合紡糸原液の得られることが望ましい。

上のような意味において、本報では PVC と PAN の DMF 中における混合性について詳細に検討し、それとグラフト反応生成物の DMF 溶液の安定性を比較し、さらに PVC と PAN の混合物の DMF 溶液の安定性に対するグラフト反応生成物の影響を調べた。溶液の安定性の判定には、主として脱混合による相分離を定量的に観察した。

2. 実験方法

2.1 PVC 粉末

PVC 粉末は鐘淵化学工業株式会社から提供された懸濁重合物 S-1001 を使用した。このものの平均重合度は、970、平均粒径は 120μ とのことであった。

2.2 AN の重合方法

ポリマーブレンドに用いた PAN は種々の重合度のものを放射線法、および触媒法により実験室で合成した。

放射線法による AN の重合では 2 l の三口セパラルフラスコに 20 ml の AN、200 ml のリグロイン、500 ml の蒸留水、分子量調節剤として *n*-ブタノールを AN 1 mole に対し 0~0.36 ml 加え、まず窒素ガスを約 15 分間通じて空気を置換した後、攪拌下に窒素を通じながら、線量率 $8.0 \times 10^3 \text{ rad/hr}$ の Co-60 からの γ 線を 6~7 時間照射した。リグロインを加えたのは反応を円滑に進行させ、DMF に可溶性の PAN を再現性よくつくるためである。実験条件ならびに結果は TABLE 1 に示した。PAN の平均重合度 \bar{P}_n は後に述べるごとく粘度法によって求めたものである。表より明らかなように *n*-ブタノールの添加により、 \bar{P}_n が 1940~7790 の PAN を得ることが出来た。

触媒法では、いわゆるスラリー重合を行なった。すなわち、2 l のセパラルフラスコに所定量の亜硫酸水素ナトリウム (SBS)、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)、蒸留水を加え、硫酸で pH 3 に調整した。この水溶液を 40°C に保ち、窒素を 15 分間通じて空気を置換した後、攪拌

下に窒素を通じながら、滴下ロートを用いて所定量の AN および過硫酸アンモニウム (APS) 水溶液 (蒸留水 50 ml に APS を溶解) を 1 時間かけて添加し、さらに 40°C で 1 時間攪拌下に重合を行なった。ついで、30% 塩酸+メタノール (1:1) 溶液を約 50 ml 加えて重合を停止した。

反応終了後、生成物をメタノールで洗い、未反応のモノマーを除去し、50°C で減圧乾燥して実験に用いる PAN を得た。触媒法では分子量は、触媒の濃度を変えて調整した。重合条件および結果は TABLE 2 に示した。

APS 濃度 (ただし SBS は APS の 10 倍量使用) を 0.1~0.3 g に変化することにより重合度 920~5200 の PAN が得られた。

Exp. No. BP-4 は BP-3 と、他は同一条件であるが、攪拌翼が BP-3 以前と異なったため攪拌効果が変わり、重合条件が変化したと思われる。また No. BP-5 で重合度 2500 の PAN が得られたので、この条件で、BP-6~BP-9 の実験を行なったところ再現性よく、いずれも重合度 2500 前後の PAN を与えた。

これらの実験に使用した AN は市販品を一回蒸溜したものであり、リグロイン、*n*-ブタノール、APS、SBS は市販特級品をそのまま用いた。

TABLE 2 Preparation of polyacrylonitrile by catalytic method

Exp. No.	AN (g)	APS (g)	SBS (g)	H ₂ O (ml)	Conv. (%)	\bar{P}_n
BP-1	80	0.30	3.00	1000	71.3	920
BP-2	80	0.20	2.00	1000	75.0	1320
BP-3	80	0.10	1.00	1000	51.6	2980
BP-4	80	0.10	1.00	1000	48.6	5200
BP-5	80	0.15	1.50	1000	50.3	2520
BP-6	80	0.15	1.50	1000	51.8	2430
BP-7	120	0.225	2.25	1500	44.0	2570
BP-9	120	0.225	2.25	1500	42.1	2440

Temp. 40°C, 2hr, pH 3, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1ppm.

2.3 PAN の平均重合度の測定

PAN 1.0 g を 1 l の DMF に溶解して 25°C においてオストワルド粘度計により比粘度 (η_{sp}) を測定し、次式によって平均分子量 \bar{M}_v を求めた。平均重合度は \bar{M}_v を AN の分子量 53.1 で割った値である。

$$(\sqrt{1+1.32 \eta_{sp}} - 1) / 0.066 = 3.92 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.75}$$

TABLE 1 Preparation of polyacrylonitrile by radiation method

Exp. No.	AN (ml)	Ligroin (ml)	H ₂ O (ml)	BuOH/AN (by mole)	Irrad. time* (hr)	Conv. (%)	\bar{P}_n
IP-1	200	200	500	0	6.0	45.8	7790
IP-2	200	200	500	0.18	7.1	54.7	2960
IP-3	200	200	500	0.36	6.1	44.0	1940

*) Dose rate $8.0 \times 10^3 \text{ rad/hr}$, irradiation temperature 25°C.

TABLE 3 Preparation of grafting reaction product by radiation method

Exp. No.	PVC (g)	AN (ml)	Ligroin (ml)	<i>n</i> -BuOH (ml)	H ₂ O (ml)	Irrad. time* (hr)	Conv. (%)	PAN/PVC in product (by wt.)
G-1	30	65	65	0	250	5.0	66.4	53.7/46.3
G-2	99	160	160	0	650	6.1	57.6	42.9/57.1
G-3	120	200	200	100	500	6.0	29.5	32.4/67.6
G-4	120	200	200	100	500	9.0	41.8	40.5/59.9
G-5	120	200	200	100	500	6.0	61.6	50.0/50.0

*) Dose rate 8.0×10^3 rad/hr, irradiation temperature 25°C.

2.4 グラフト重合方法

PVC への AN のグラフト重合は放射線化学法、触媒含浸法によって行なった。

放射線法によるグラフト重合では、PVC 粉末を 2l の三口フセパラブルフラスコに入れ、AN-リグロインの等量混合物および分子量調節剤として *n*-ブタノールを加え、室温で一夜放置して PVC に混合液を充分含浸させた。これにさらに蒸留水を加え、まず窒素を15分間通じて、空気を置換した後、強く攪拌して窒素を通じながら懸濁状態で線量率 8.3×10^3 rad/hr の Co-60 からの γ 線を室温で 5~9 時間照射した。実験条件ならびに結果は TABLE 3 に示すごとくであり、反応生成物中の PAN : PVC はほぼ 1 : 1 から 1 : 2 である。

触媒含浸法によるグラフト重合では、PVC 粉末を 1% アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)-ベンゼン溶液に室温で 1 時間浸漬後、含液率約 100% に圧搾した。これを 500 ml の三口フラスコに入れ、さらに AN、リグロイン、*n*-ブタノール蒸留水を加え、窒素気流下、強く攪拌しながら 40°C おびよ 60°C で 20 時間重合した。実験結果の詳細は省略する。

反応終了後、生成物をメタノールで洗浄し、未反応モノマー、リグロインを充分除去し、40°C で減圧乾燥してグラフトポリマーを得た。いずれの場合にもホモポリマーの分離抽出は全く行っていない。したがって生成した PAN の一部は PVC にグラフト重合しているが、大部分は PAN のホモポリマーであり、他に未反応の PVC が多量に残存していると思われる。

2.5 相溶性の測定

PVC と PAN の等量混合物を、ドライアイス-メタノールで約 -20°C に冷却した溶剤 DMF に加え、30 分間分散混合し、ついで 1 時間加熱溶解した後、25, 50, 70°C の各恒温槽に放置した。実験したポリマーの総濃度は 15% か、それ以下である。いずれの場合にも、最初透明で、幾分かっ色した、少なくとも外観上均一な溶液を与えるが、多くの場合放置により一定時間後、上下 2 相に相分離を起こす。分離された相の容積は、時間とともに次第に増加し、ある時間後一定に達する。このように

完全に相分離した場合の容積を 100 とし、各時間後における分離された容積を百分率で求めた。これを相分離度と称する。

なお比較のために、放射線法および触媒法でつくられたグラフト反応生成物の DMF 溶液についても、類似の条件下で相分離の有無を調べた。この場合は溶液は最初から充分透明でなく、むしろ半透明であったが、後に詳細に示すように相分離は起こしにくかった。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 相分離に及ぼす PAN の重合度の影響

まず PVC の重合度を 970 と一定に保ち、PAN の重合度を二、三変化し、等量混合物の総濃度 15% の DMF 溶液について、70°C において相分離を測定した。結果は Fig. 1 に示すごとくである。横軸は 70°C における放置時間、縦軸は相分離を示す。重合度 920 の PAN においてはすぐに相分離を起こすが、1320 の時は少時間後に相

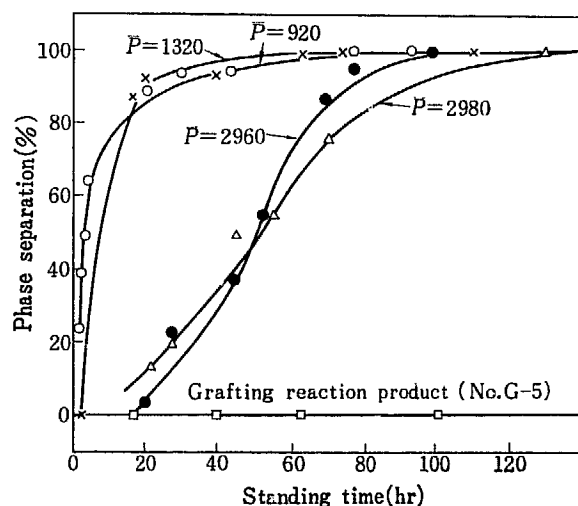


Fig. 1 Phase separation vs. standing time of 15% dimethyl formamide solutions of polyblends of polyvinyl chloride ($\bar{P}=970$) and polyacrylonitriles, and a grafting reaction product at 70°C. PVC : PAN = 1 : 1; \bar{P} of polyacrylonitrile, (Δ) 2980, (\bullet) 2960, (\times) 1320, (\circ) 920; grafting reaction product (No. G-5) (\square).

分離を開始する。しかし、重合度 2960 あるいは 2980 となると相分離の開始時間はかなり遅延し、相分離の速度も遅くなる。重合度 2960 のものは放射線重合で、2980 のものは触媒重合で得られたものであり、重合法の相異は、平均重合度が一定であるかぎり、相分離にほとんど影響しないことがわかる。

上記の実験結果は一見 PAN の重合度が高いほど、相溶性が高く、相分離を起こしにくいような印象を与えるが、それは誤りであり、重合度が高い程相分離を起こしにくいことは明らかな事実である。これは実際問題として重要であるが、その理由は、重合度が高いほど、相溶性は低下するが、分子間のからみ合いが増加し、また高粘度それ自身も与かり、相分離の開始をおくらせ、進行を徐々にするものと考えられる。

3.2 グラフト反応生成物の相分離

実験の部で述べたように、PVC に AN のグラフト反応を行ない、ホモポリマーを分離することなく、固形の高分子全部を集めたいいわゆるグラフト反応生成物は、少量の真のグラフト物しか含有しないと考えられるのに、PVC と PAN の単なる混合物より相分離を起こしにくく、順調な湿式紡糸が可能であったわけである。したがって、このグラフト反応生成物の相分離の有無難易を調べることは興味がある。その意味で放射線法によってつくられたグラフト反応生成物 (No. G-5) について、15% 濃度の DMF 溶液をつくり、70°C に放置した。その実験結果は Fig. 1 に混合物の場合とあわせて示したが、図より明らかなように 120 時間以上経過しても、相分離は全く起こさない。

No. G-5 のようなグラフト反応生成物は、周、篠らの実験によれば、1% 以下の真のグラフト反応生成物しか含有していない⁵⁾。そのような混合物が容易に相分離を起こさせないことは興味深い事実である。このグラフト反応生成物の PVC と PAN の比はほぼ 1:1 であり、また粘度平均重合度も PVC と PAN の混合物のそれより高いわけではない。したがってこの系の熱力学的に安定な相溶性を示しているとは考えられない。そのことは、後に示すように、5% 溶液が遠心力により相分離を起こすことから明らかである。

グラフト反応生成物が相分離を起こしにくいのは、この反応においては、固体の PVC 粉末のマトリックス中で多量の PAN が形成され、分子間の複雑なからみ合いを生じ、それにより相分離が起こりにくくなるものと思われる。詳細な実験結果は別の機会にゆずるが、PVC の溶液中でグラフト反応を行なったものでは、このような結果は得られない。

3.3 相分離に及ぼす濃度の影響

上述の実験はすべて高分子の総濃度 15% で行なわれた

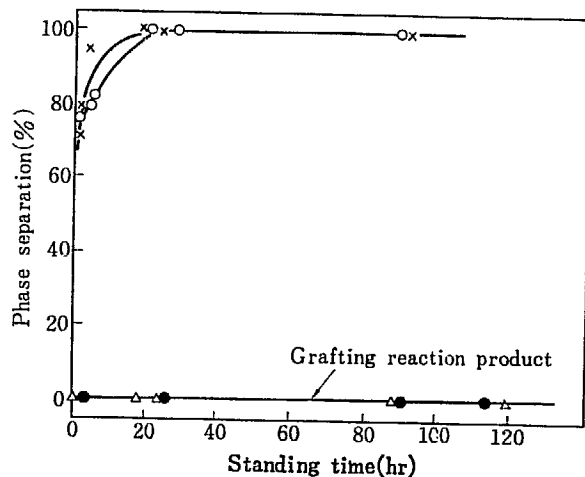


Fig. 2 Phase separation vs. standing time for dimethylformamide solutions of polyblends of polyvinyl chloride ($\bar{P}=970$) and polyacrylonitriles, and grafting reaction products at 70°C. PVC: PAN=1:1; \bar{P} of polyacrylonitrile, (○) 2980, (×) 2960; grafting reaction product (△) No. G-5, (●) No. G-4.

が、相分離に及ぼす濃度の影響を調べた。この実験では、15% 濃度では相分離に長時間を要した重合度 2960 および 2980 の PAN を使用し、またグラフト反応生成物としては No. G-5 および G-4 を用いた。結果は Fig. 2 に示すごとくである。

図より明らかなように、PVC と PAN の混合物は直に相分離を開始し、短時間に完結するが、グラフト反応生成物は 10% 濃度でも実験時間内には相分離は認められない。

濃度低下により相分離を起こし易くなるのは、分子間のからみ合いがとけ易くなり、また系の粘度が低下することによると思われる。

3.4 相分離に及ぼす温度の影響

重合度 2980 の PAN を用い、15% 溶液について放

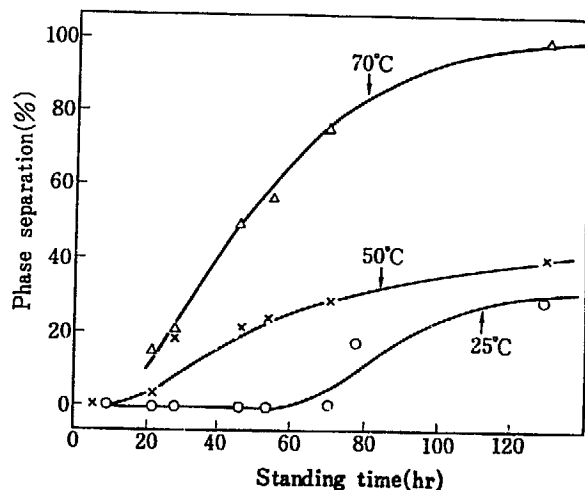


Fig. 3 Influence of standing temperature on the phase separation of 15% solution of polyblend of polyvinyl chloride ($\bar{P}=970$) and polyacrylonitrile ($\bar{P}=2980$) (1:1).

置温度を 70, 50, 25°C と変化した場合の実験結果を Fig. 3 に示した. 温度の低下にしたがい相分離を起こしにくくなる. 25°C では 50 数時間も相分離が起こっていない. これは温度低下に伴い, 分子運動は弱くなり, からみ合いがほどこけにくくなるのが主な理由であり, 粘度の上昇も, 相分離を妨げるのに役立っていると思われる.

3.5 相分離の限界濃度

今までの実験に用いた濃度は 15 および 10% であり, これらの濃度では, PVC と PAN の混合物は, いずれおそかれ早かれ相分離を起こす. そこで, 相分離を起こさない限界濃度を明らかにする目的で, 濃度を 15% から 1% まで低下させて実験した. 用いた PAN の重合度は 2520 であった. 結果は Fig. 4 に示すごとく, 濃度が 15% から 3% まで低下する間は, 相分離はし易くなり, 2%, 1.5% および 1% では全く相分離を起こさない. したがって約 2% に限界濃度があり, それ以下では熱力学的に安定な相溶性が実現する.

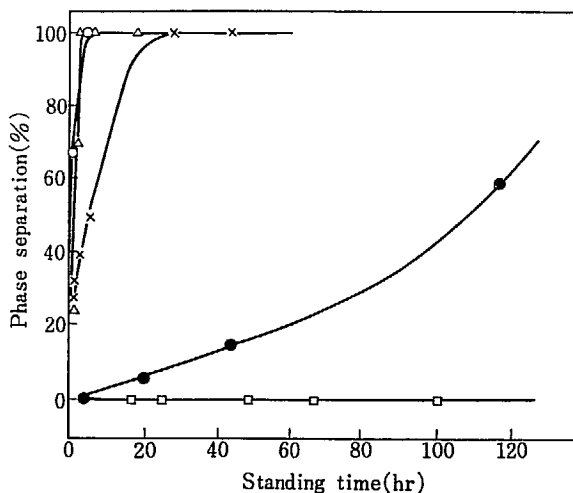


Fig. 4 Influence of the total concentration on the phase separation of polyblends of polyvinyl chloride ($\bar{P}=970$) and polyacrylonitrile ($\bar{P}=2520$) (1:1) at 70°C. Total concentration of polyblend, (●) 15%, (×) 10%, (△) 5%, (○) 3%, (□) 2, 1.5%.

3.6 溶解時間が相分離に及ぼす影響

PVC と PAN の混合物において, 相分離を妨げる因子は主として, 分子間のからみ合いにあることは上に述べたところであるが, この場合のからみ合いは, 溶解に際しての機械的攪拌によっておこると考えられる. もちろん限度はあるであろうが, 攪拌時間が長いほど, それぞれの高分子はより均一に分散され, からみ合い形成の機会も多いと考えられる. このような考えの下に, 同一の攪拌溶解器を用い, 溶解時間を変更して相分散の難易

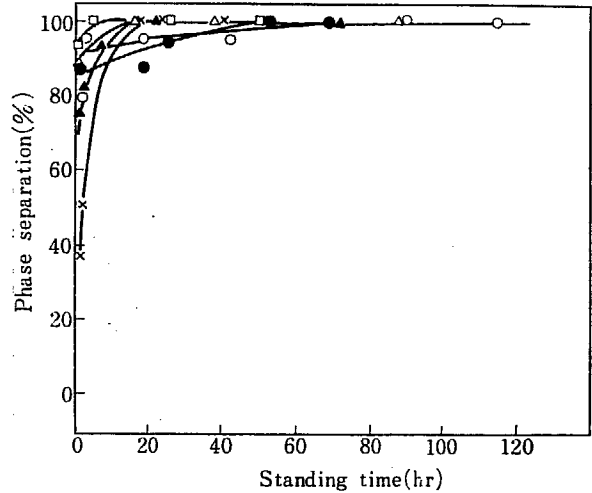


Fig. 5 Influence of dissolving time on the phase separation of 10% dimethylformamide solutions of polyblends of polyvinyl chloride ($\bar{P}=970$) and polyacrylonitrile ($\bar{P}=2520$) (1:1) at 70°C. Dissolving time (○) 1 hr, (×) 2 hr, (△) 4 hr, (●) 8 hr, (□) 15 hr, (▲) 20 hr.

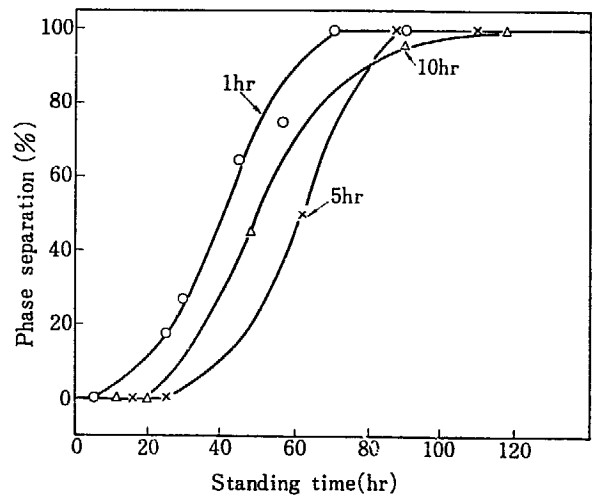


Fig. 6 Influence of dissolving time on the phase separation of solutions of polyblends, same condition as shown in Fig. 5 except that 15% solution is used.

を調べた. 10% 濃度の実験条件および結果は, Fig. 5 に, 15% のそれは Fig. 6 に示した.

10%濃度における結果には溶解時間による差異はほとんど認められないが, 15%においては, 攪拌溶解時間 5 および 10 時間のものは 1 時間のものに比べて, 明らかに相分離を起こしにくい. しかし, 5 時間と 10 時間の結果を比較すると期待とは逆であり, より精密な実験を必要とする.

3.7 グラフト反応生成物が相分離に及ぼす影響

上に説明したように, PVC と PAN の混合物は, 極端に低濃度でない限り, 相分離を起こすが, PVC に対する AN のグラフト反応生成物に遥かに相分離を起こ

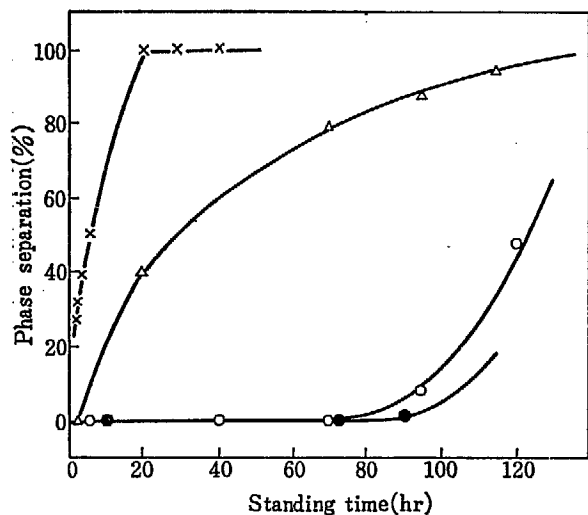


Fig. 7 Influence of grafting reaction product (No. G-5) on the phase separation of 10% solutions of polyblends of polyvinyl chloride ($\bar{P}=970$) and polyacrylonitrile ($\bar{P}=2520$) (1:1) at 70°C. Parts of grafting reaction product in 100 parts of polyblend: (x) 0, (Δ) 4, (○) 6, (●) 8.

しにくい。そこで PVC と PAN の混合物に、グラフト反応生成物を加えたならば、相分離に要する時間を延長し得るかもしれないと考え、相分離に及ぼすグラフト反応生成物の影響を検討した。実験条件としては、相分離が比較的起こり易い条件として 10% 濃度を選び、これに、4, 6, 8% のグラフト反応生成物 (No. G-5) を加え 70°C において、相分離を観察した。4% 添加ですですでに大きい効果があり、6% になると 48 時間位の間は相分離を起こさない。これは注目すべき、また実用的にも有意義な結果である。

すでに述べたように、ここに用いたグラフト反応生成物は、1% 以下の真のグラフトポリマーしか含有していない。したがって真のグラフト・コポリマーだけが相分離を起こさせることに効果があったとすれば、0.06% のグラフト・コポリマーがこのような大きい効果を発揮したということになる。しかしそれは考えにくいことであり、グラフト重合反応生成物が全体として寄与していると考えられる。

すなわち PVC のマトリックス内で生成したホモ PAN が、マトリックスの PVC と密にからみ合い、グラフト反応物と同様の効果を発揮していると考えられる。

周、我々は PVC に対する AN の真のグラフト物を単離し、それが相分離に及ぼす影響を調べたが、この場合にも、相分離を顕著におくらせるためには数% の真のグラフト反応物の添加が必要であった⁵⁾。

3.8 混合物溶液の放置による粘度変化

今までの実験においては、混合物の相分離のみについて観察を行なったが、相分離が起こる前にも何らかの状態変化が起こっている可能性があり、粘度測定によって

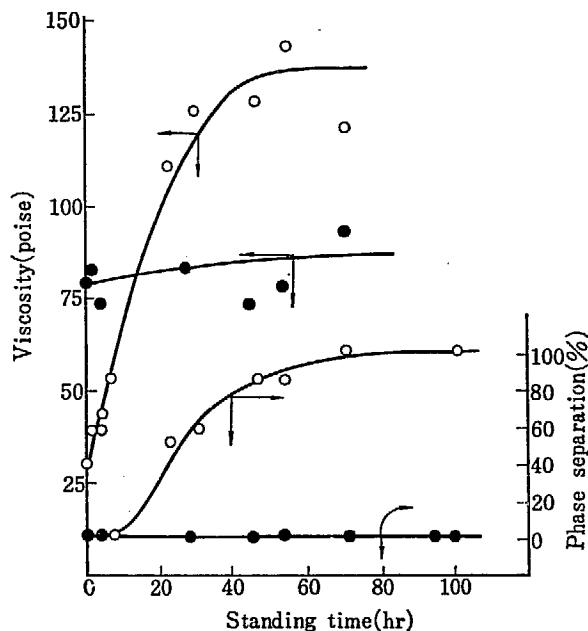


Fig. 8 Viscosity and phase separation of 15% solutions of polyblend with and without grafting reaction product at 70°C. Polyblends: (○) PVC ($\bar{P}=970$): PAN ($\bar{P}=2520$) = 1: 1, (●) PVC ($\bar{P}=970$): PAN ($\bar{P}=2570$): grafting reaction product (No. G-5) = 47: 47: 6.

それを調べた。使用したのは B 型粘度計である。結果は Fig. 8 に示した。

PVC と PAN の混合物では、少時間後相分離をおこし、その進行とともに、粘度も大きく上昇した。しかし、グラフト反応生成物を添加した溶液では 100 時間後も相分離は起こさず、その間粘度変化はほとんど見られなかった。これは、このような溶液で紡糸原液として使用して繊維を得ようとする時に好ましい性質である。

3.9 グラフト反応生成物の不透明性について

すでに述べたように、グラフト反応生成物の溶液は充分透明ではなく、むしろ半透明である。これが何に起因しているのかを検討した。

グラフト反応生成物溶液を遠心分離にかければ、不透明の原因となる成分を除去できるのではないかと考え、グラフト反応生成物 No. G-5 の 5% DMF 溶液を遠心

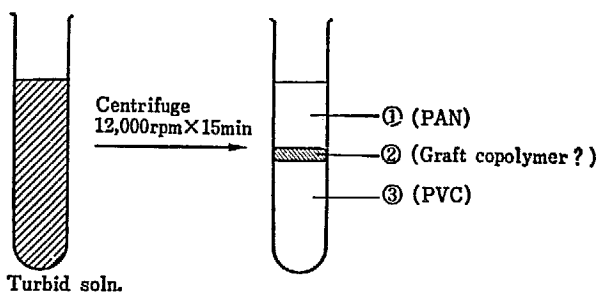


Fig. 9 Trial of separating component polymers from grafting reaction product by a centrifuge (12,000 rpm for 15 min).

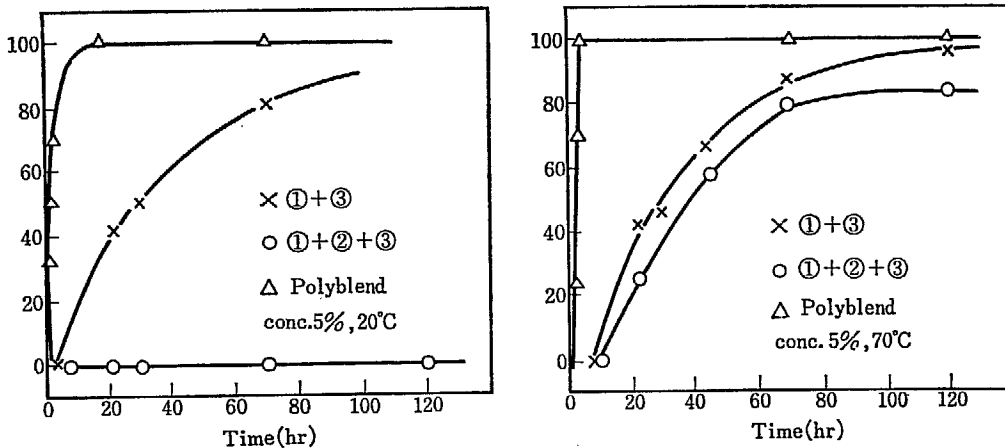


Fig. 10 Compatibility of separated layers obtained by experiments shown in Fig. 9 and 5% solution of simple polyblend at 20°C (left) and 70°C (right).

分離器で 12,000 rpm で 15 分間かけて分別したところ Fig. 9 のように三層に分離した。

図において①の層は PAN を主成分とする溶液、③の層は PVC を主成分とする溶液であり、②の層には一部白色樹脂状物が浮遊していた。①+③層および、①+②+③層を再混合して 25°C および 70°C で相溶性を検討した結果を Fig. 10 に示す。すでに述べたように温度 25°C では、単なる PVC-PAN の混合体の溶液の場合はずぐに相分離が起こるが、①+③の混合液では相分離に時間がかかり、①+②+③の混合溶液では、長時間相分離を起こすことなく安定であった。このことからグラフト・コポリマーの大部分は③層に存在しているのではないかと考えられる。また③層の白色樹脂状物が不透明の原因となっていると考えられるが、③層はそれが主成分であるのか、他に可溶性の真のグラフト物が溶解しているのかどうかは明らかではない。PAN の高重合度物、架橋性の不溶解物などが白色樹脂状になって存在する可能性もあり、今後さらに研究を要する。

4. 総 括

ポリ塩化ビニルとポリアクリロニトリルの等重量混合体を溶剤ジメチルホルムアミドに溶解し、その相溶性を検討した。

使用したポリアクリロニトリルは放射線化学法、触媒法により調製した各種の重合度のポリマーであり、ポリ塩化ビニルは市販のものを用いた。なおポリ塩化ビニル粉末にアクリロニトリルを放射線法、触媒含浸法によりグラフト反応を行ない、ホモポリマーを分離することなく、グラフト反応生成物を調製した。

ポリ塩化ビニル-ポリアクリロニトリル混合物溶液は限界濃度以上では相溶性なく、放置することにより相分離をおこす。ポリアクリロニトリルの重合度が高い程、溶液濃度が高い程、また溶液温度が低い程、相分離は起こりにくい、これは分子のからみ合いから生じるものであり、混合物が、熱力学的に安定な相溶性を示す限界濃度は 2% 以下であった。

未グラフトポリ塩化ビニル、少量（全量の 1% 以下と推定される）の真のグラフトポリマー、アクリロニトリルホモポリマーを含むグラフト反応生成物の溶液は、単なるポリ塩化ビニルとポリアクリロニトリルとのポリマーブレンド溶液より相分離を起こしにくい。このグラフト反応生成物を、ポリ塩化ビニルとポリアクリロニトリルとのポリマーブレンドに少量（6%）加えることにより、混合体溶液は相分離を起こしにくくなることが明らかにされた。相分離を起こしにくい溶液は、例えば 15% 濃度で、70°C の温度で 100 時間の長さにとり、外観上透明な均一な溶液であり、繊維を紡糸する際の原液として充分実用に耐えると思われる。

References

- 1) OKADA T., KAJI K. and SAKURADA I.: JAERI 5026, 35 (1970)
- 2) OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5026, (1971)
- 3) ONYON E. P.: *J. Polymer Sci.*, 22, 13 (1956)
- 4) SAMEJIMA J.: *Review of Modern Colloid Science, JAPAN*, 1, 77 (1948)
- 5) ZHOU G. Ā-FÚ, IKADA Y. and SAKURADA I.: unpublished result

8. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合

第9報 加熱照射および室温照射で得られた アクリル酸グラフト繊維の比較

嶋野泰尚・岡田紀夫・桜田一郎

Radiation-Induced Graft Copolymerization to Polyester

IX. Comparison of Acrylic Acid Graft Polyethylene

Terephthalate Fibers Prepared by Irradiation at Elevated and Room Temperature

Yasunao SHIMANO, Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA

Acrylic acid- and sodium acrylate-graft polyester fabrics prepared by the irradiation at 100°C and room temperature have been investigated with respect to hygroscopic, frictional electric and dyeing properties. Hygroscopic and frictional electric properties of polyester fabrics were improved to some extent by the grafting of acrylic acid, but the values were much lower than that of cotton fabric. Conversion to sodium salt of acrylic acid grafts enhanced remarkably both the properties. For example, sodium salt grafts of 3~5% showed nearly the same frictional electricity as that of cotton fabrics when measured by a rotary static tester at 40% R. H. and 25°C. Irradiation temperature at the time of grafting did not affect the hygroscopic and frictional electric properties of the grafts.

On the other hand, the graft fabric prepared by irradiation at room temperature exhibited undesirable dyeing properties compared with those of the grafts prepared by irradiation at ca. 100°C. The reason of this undesirable dyeing properties was revealed by microscopic and scanning electron microscopic investigations. In the case of the reaction at room temperature the polymerization of acrylic acid took place mainly on the surface of fibers or at the space between fibers, whereas at 100°C the polymerization took place inside of fibers, that is, in the fiber matrix.

を照射することにより、効率よくみかけのグラフト重合を起させうることも明らかにした²⁾。

本報では上述の二方法で得られたアクリル酸グラフト布およびそのナトリウム塩について吸湿性、帯電性および塩基性カチオン染料による染色性等を比較評価し、これらの緒性質に対する実際的要求を満足させるにはどの程度グラフト重合が必要であるかということについて検討した。

1. 緒 言

われわれはポリエステル織布にアクリル酸を含浸させ60~100°Cの加熱下に電子線を照射することにより、短時間の照射でグラフト重合を起させうることを報告した¹⁾。またアクリル酸水溶液を含浸させ、室温で電子線

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。延伸ポリエステルフィラメントは 75 d/30 f であり、艶消剤として TiO₂ を 0.5% 含んでいる。アクトノール 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。

アクリル酸は常法にしたがって蒸溜精製したものである。

2.2 加熱照射によるグラフト重合

ポリエステル織布 (27 cm × 20 cm, 約 6 g) をピンフレームに緊張固定し、布重量に対して 100% アクリル酸を含浸させたのち、20~40 ml の未精製アクリル酸を入れた加熱照射装置に入れて密閉し、80~100°C まで昇温したのち、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に乗せ、速度 0.50 m/min で移動させながら断続的に照射した。電子線は 15 MeV, 30 μA であり、線量率は 0.13 Mrad/sec である。

照射後布を取り出し、100°C の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。実験結果を TABLE 1

TABLE 1 Grafting of acrylic acid onto polyester fabric with V. d. G. electron beam at elevated temperature. 1.5 MeV, 30 μA, 0.13 Mrad/sec.

Run No.	Dose (Mrad)	Temp. (°C)	Apparent graft* (%)
1	0.50	80-94	8.6
2	0.75	80-103	1.4
3	1.00	90-104	19.7
4	0.75	90-128	20.1
5	0.75	90-126	28.3
6	1.00	90-131	20.4
7	0.25	95-108	20.2
8	0.25	95-111	13.4
9	0.50	95-107	31.6
10	0.25	100-126	36.1
11	0.25	100-128	33.2
12	0.50	100-133	45.8

*) After extraction with water at 100°C for 2 hr.

に示した。

照射温度が高くなるほどグラフト重合は容易になり 0.5 Mrad 以下の照射によって数 10% のみかけのグラフト重合が起っている。しかし電子線を線源に用い 100°C 前後の温度で窒素気中で連続重合を行なうことは実際的に見て必ずしも容易ではないと思われる。

2.3 室温照射によるグラフト重合

ポリエステル織布 (10 cm × 8 cm, 約 0.9 g) を 60 vol. % のアクリル酸水溶液に 70°C で 1 時間浸漬したのち、汚紙の間にはさんで絞り、ポリエチレンの内袋を有するアルミ袋に入れて窒素置換を行ない密封した。続いて速度 0.72 m/min のコンベアに乗せ、V. d. G. 加速器よりの電子線を照射した。照射後布を取り出し、減圧乾燥してアクリル酸の全重合率を求め、さらに沸騰水で 2 時間抽出して乾燥し、重量増加をもってみかけのグラフト率とした。Fig. 1 には Pick up 30% に換算した場合の照射線量とみかけのグラフト率の関係を示した。

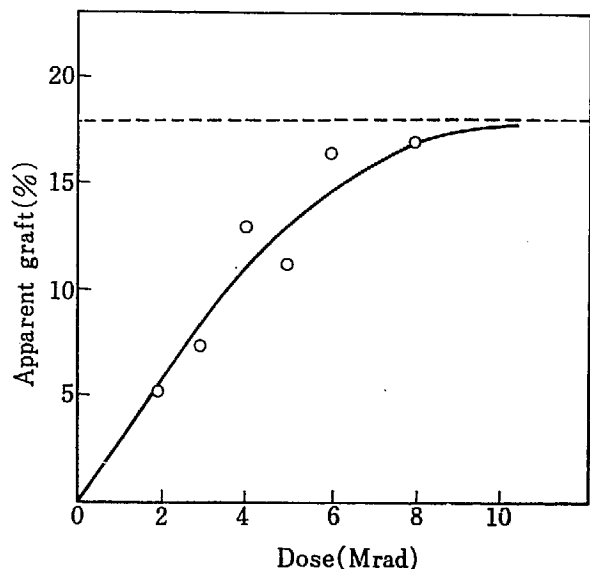


Fig. 1 Grafting of acrylic acid onto polyester fabrics. Impregnated with acrylic acid-water (6: 4, by vol.) pick up 30%; irradiated with electron beams from V. d. G. (1.5 MeV, 30 μA) at a dose rate of 0.25 Mrad/sec at 23°C.

グラフト率は照射線量とともに増加し、8~10 Mrad では 16~17% に達している。この場合純アクリル酸としての含浸量は 18% であるから、その 90% 前後がみかけのグラフト重合に使用されたことになる。

つぎにグラフト重合速度の温度依存性を検討した。

ポリエステル織布 (5 cm × 4 cm, 約 0.25 g) に 60 vol. % のアクリル酸水溶液を 70°C で 1 時間含浸させ、試験管に入れ、窒素置換を行ない密封した。引き続き ⁶⁰Co よりの γ 線を室温から 50°C までの 10°C 毎の各温度で照射した。γ 線の線量率は 4 × 10⁴ rad/hr である。Fig. 2 に

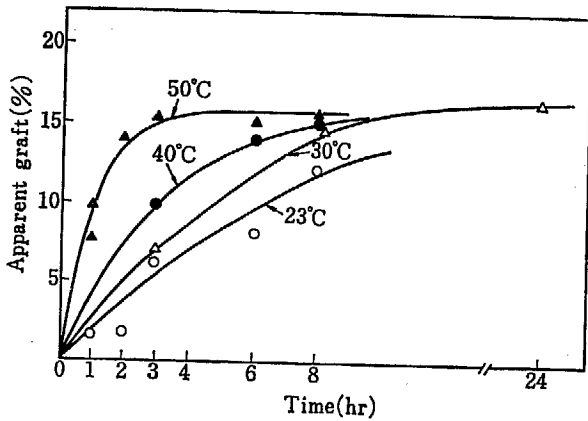


Fig. 2 Grafting of acrylic acid onto polyester fabrics at different temperatures. Impregnated with acrylic acid-water (6:4, by vol.) pick up 30%; irradiated with γ -rays at a dose rate of 4×10^4 rad/hr.

は含浸量 30% の場合の照射時間とみかけのグラフト率の関係を示した。

グラフト重合の速度は照射温度の上昇とともに増大し、50°C では3時間 (1.2×10^6 rad) の照射によってグラフト率は 15~16% に達し、アクリル酸としての含浸量 18% のうち約 90% がみかけのグラフト重合に使われている。

2.4 グラフト布の吸湿性

アクリル酸グラフト布およびそのナトリウム塩について 25°C, 66% R. H. における吸湿性を測定した。なおナトリウム塩への転換は重炭酸ナトリウムの 1% 水溶液を用いて 80°C で1時間処理することにより行なった。測定結果を Fig. 3 に示した。

グラフト重合時の温度による差はみられず、アクリル酸のグラフトのみでは吸湿性は低いが、ナトリウム塩に

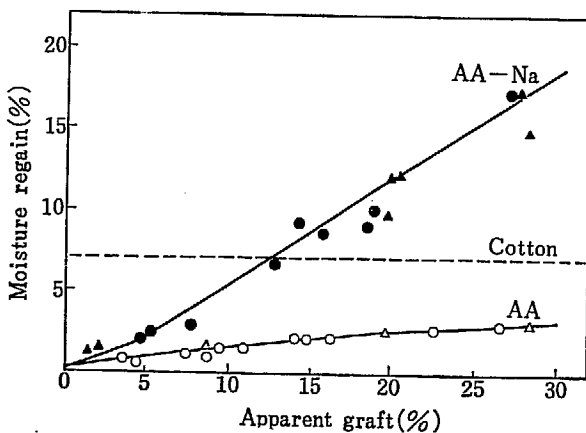


Fig. 3 Moisture regain of acrylic acid graft polyester fabrics at 60% R. H., 25°C. Samples prepared by irradiation at 23°C (○) (acid form), (●) (Na-salt form) and at 100°C (△) (acid form), (▲) (Na-salt form). Dotted line shows the moisture regain of cotton fabric at 66% R. H., 25°C.

することにより大幅に向上し、12~14%のグラフト重合によって木綿なみの吸湿性を示すことがわかった。

2.5 グラフト布への水の浸透性 (Wicking) およびグラフト布の水による膨潤

アクリル酸グラフト布およびそのナトリウム塩について布面上 2 cm から水滴を落下させ、それが浸透して特有の光たたくがなくなるまでの時間を測定した。結果を Fig. 4 に示した。

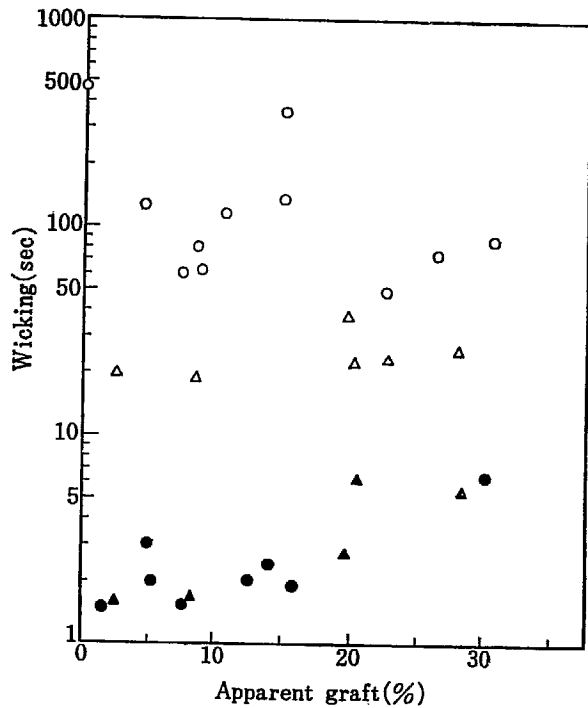


Fig. 4 Wicking time (time required for a droplet of water (0.2 ml) to be absorbed to fabric when it is placed on a surface of the fabric) vs. apparent graft at 60% R. H., 25°C. Symbols are the same as those in the Fig. 3.

このような測定は Soil Release 効果の判定などによく行なわれており、Wicking の時間が短いほどより親水性化されていると考えられる。Fig. 4 の結果から未グラフト布が約 500 秒であるのに対して、アクリル酸グラフト布のそれはいずれも短くなっており、加熱照射の方がその効果は大であることがわかる。またナトリウム塩にすることにより、グラフト重合条件に無関係に10秒以下の短時間で浸透することがわかった。この効果はグラフト率 1~2% でもすでに認められた。

つぎにグラフト布を室温で蒸留水に1時間浸漬したのち、伊紙で絞り、重量増加を測定し膨潤度を決定した。結果を Fig. 5 に示した。

室温照射の方が加熱照射に比較して膨潤度が大きく、またアクリル酸のグラフトのみを行なった場合よりもナトリウム塩にした方が大きいことがわかった。グラフト重合条件によって差が現われた理由は後で述べるように

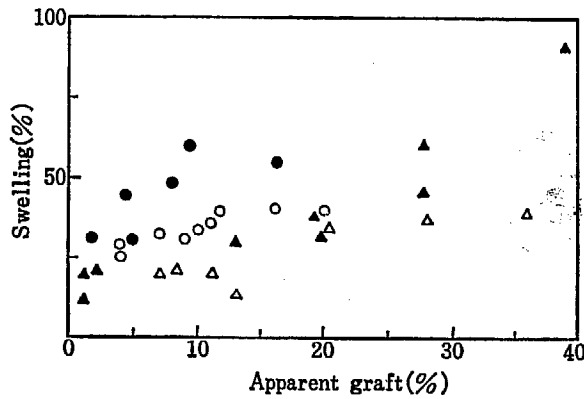


Fig. 5 Degree of swelling of acrylic acid- and sodium acrylate-graft polyester fiber at 25°C as a function of apparent graft %. Symbols are the same as those in the Fig. 3.

グラフト重合の状態が異なるためと考えられる。またナトリウム塩にした方が膨潤度が大きくなっているのは、ナトリウム塩の方が親水性が大きいためと考えられる。

2.6 グラフト布の帯電性

京大化研式ロータリースタティックテスターを用い、温度 22°C、相対湿度 40% において帯電性を測定した。ドラムの回転数は 700 回/分であり、グラフト布に 500g の荷重をかけて綿ポプリンに対して摩擦させ、摩擦開始 1 分後の帯電々圧および摩擦中止後、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. 6 および Fig. 7 に示した。

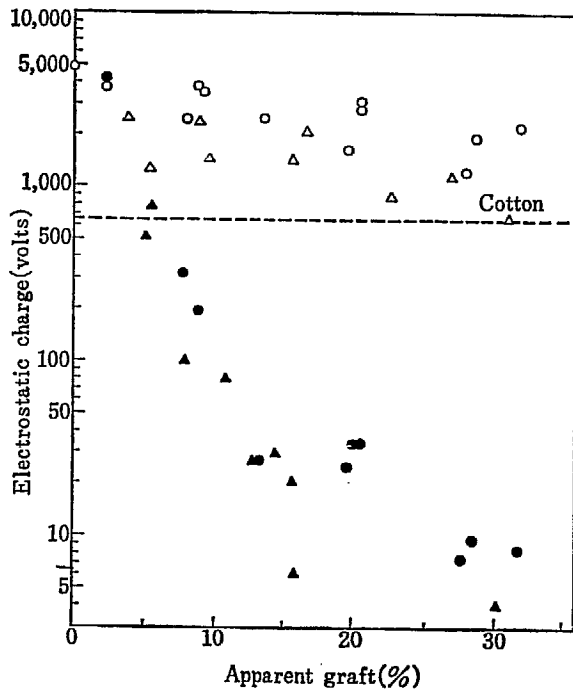


Fig. 6 Influence of apparent graft on electrostatic charge of acrylic acid- and sodium acrylate-graft polyester fabrics. Electrostatic charge in volts were measured by a rotary static tester at 40% R. H., 25°C. Symbols are the same as those in Fig. 3.

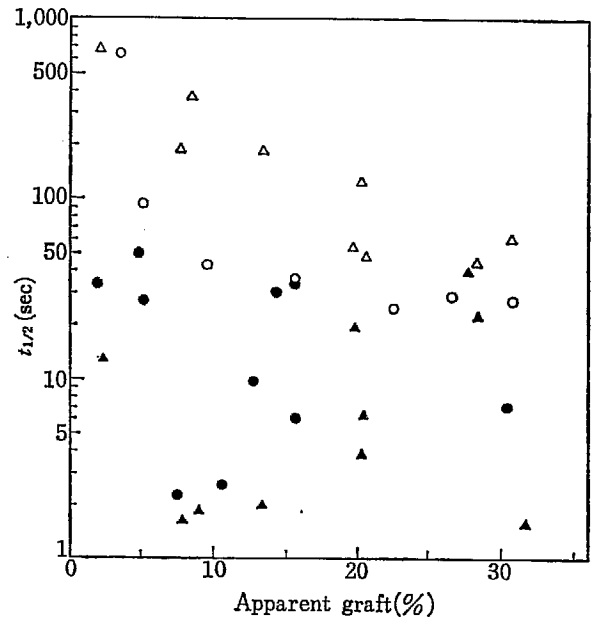


Fig. 7 Half-life of charge ($t_{1/2}$) vs. apparent graft for acrylic acid graft- and sodium acrylate-graft at 40% R. H., 25°C. Symbols are the same as those in Fig. 3. The half life for the original polyester fabric is 2400 sec.

帯電々圧の測定値はかなり分散が大きいが、アクリル酸のグラフト重合したものでは、グラフト率の増加とともに徐々に低下する傾向がみられる。またこの場合加熱照射で得られたグラフト布の方が、若干小さい値となっている。一方ナトリウム塩にした場合はグラフト重合条件に無関係に帯電々圧はグラフト率 10% まで急激に低下し、10% を越える場合は 100V 以下の値が得られている。また Fig. 7 に示した半減期の測定値もかなり分散しているが、単にアクリル酸をグラフトしたものよりもナトリウム塩にした方が効果は大きく、50秒以下の測定値が得られている。またナトリウム塩の場合はグラフト率と無関係であるように見えるが、グラフト率が大きいところでは帯電々圧そのものが小さいためこのような結果を与えたものと考えられる。なお比較対象として綿ポプリンについて測定したところ、帯電々圧 +640V、半減期 2.5 秒であったことからアクリル酸をグラフト後ナトリウム塩としたものではかなり帯電防止結果があると考えられる。

2.7 グラフト布の染色性

グラフト布のカチオン染料に対する染色性を検討した。染浴は Sevron Brill. Red B 2% o. w. f., 酢酸 0.3% o. w. f., 無水芒硝 10% o. w. f. からなるものを用い、浴比 1: 100 で 98°C で 1 時間染色した。TABLE 2 にはグラフト率約 20% の布を染色した場合の染着量と K/S 値 (染色濃度, 520 m μ の反射率 R から $K/S = (1-R)^2/2R$ によって計算した) の測定値を示した。染着量は室温照

TABLE 2 Dyeing properties of acrylic acid and Na-acrylate-graft fabrics.
Sevron Brill. Red B 2% o. w. f., Na_2SO_4 10% o. w. f., $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 0.3% o. w. f., fiber: dye solution=1: 100, 98°C, 1 hr.

Grafting condition	Form of graft	Apparent graft (%)	Dyestuff absorbed in fiber (mg/g)	K/S
23°C	AA	22.6	12.7	2.4
AA/H ₂ O=6/4	NaAA	20.4	14.6	1.5
95~110°C	AA	20.2	18.4	8.0
AA	NaAA	20.2	18.9	7.7

射よりも加熱照射の方がわずかに大いが、染色濃度は加熱照射の方がはるかに大である。またナトリウム塩にしても染色性は向上せず、かえってカチオン染料特有の鮮明な色調がくすむという欠点が見られた。なお染色布の外観は室温照射の場合縞模様状の染色斑があって色調も鮮明ではないが、加熱照射の場合は鮮明で均一な濃色である。つぎにみかけのグラフト率と K/S 値の関係について検討した。結果を Fig. 8 に示した。室温照射の場合、染色布の K/S 値はグラフト率の増加とともに徐々に大きくなる傾向にあるが、5 を越えることはない。一方加熱照射の場合はグラフト率約 20% まで急激に増え、グラフト率が 20% 以上になると 16~17 のほぼ一定値となる。また比較対照として測定したアクリル織布(カンミロン)の K/S 値は約 25 であって、アクリル酸グラフト布はこれに比較すると劣る。なお TABLE 2 と Fig. 8 の測定結果に相違があるのは、前者の場合は密閉浴で浴比が変化しない条件下で染色を行なっているのに対して、後者の場合は開放浴であって、染色中に浴比が小さくなるためと考えられる。

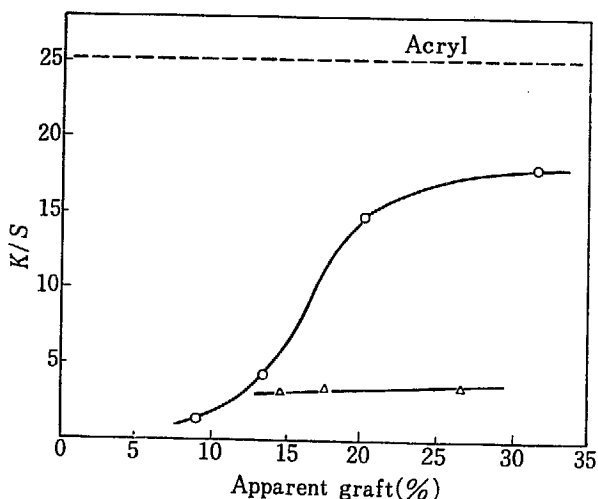
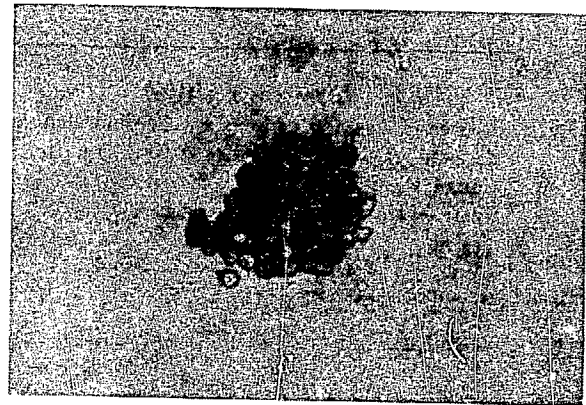


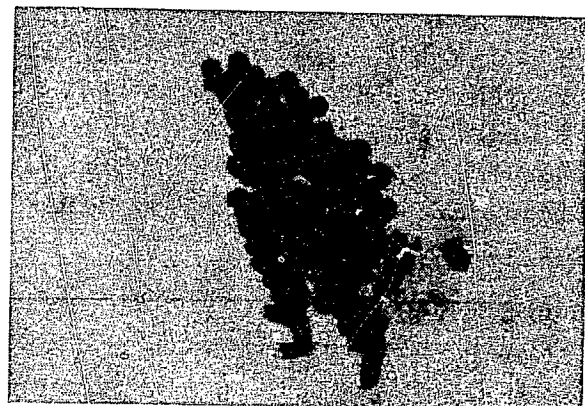
Fig. 8 Apparent depth of shade of dyed acrylic acid-graft polyester as a function of apparent graft. Samples were prepared by irradiation at 23°C (Δ) and 100°C (\circ).

2.8 グラフト布の顕微鏡観察

つぎに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明らかにする目的で染色布構成糸の断面を顕微鏡で調べた。結果を Fig. 9 (a) および (b) に示した。



(a) Apparent graft 22.0%, prepared by the irradiation at 23°C



(b) Apparent graft 20.0% prepared by the irradiation at ca. 100°C

Fig. 9 Cross sectional microphotographs of acrylic acid graft polyester fiber dyed with Sevron Brill. Red B.

(a) は室温照射でグラフト率が 22.0% の場合であって繊維自体はほとんど染色されておらず、繊維間に付着したポリアクリル酸に染料が吸収されていることがわかる。繊維束の外部ではホモポリマーは抽出されて残っていない。したがって外観的には淡くしか染色されていないように見える。この場合繊維間のホモポリマーにより繊維は膠着し、このような布は触感が硬い。また (b) は加熱照射でグラフト率が 20.2% の場合であって繊維が均一に染色されている。すなわちマトリックス重合、グラフト重合が起っている。さらにグラフト布表面の状態を知る目的で走査型電子顕微鏡写真の撮影を行なった。結果を Fig. 10 (a)~(e) に示した。

(a) は未グラフト布の写真であるが、繊維表面は滑らかで繊維の太さは均一である。(b) および (c) は室温照射によって得られたグラフト率 27.0% の同じ布の表面

の写真であり、倍率を変えた場合であるが、繊維間にアクリル酸のホモポリマーが膠着しており、繊維の太さは未グラフト繊維と変わらないことがわかる。また (d) および (e) は加熱照射によって得られたものであり、グラフト率はそれぞれ 20.4% および 27.0% である。この場合には繊維間にホモポリマーの付着はみられず、繊維が膨潤し、場合によっては繊維の太さは未グラフト繊維の2倍に達し、変形がみられることから繊維内でのマトリックス重合が起っているものと考えられる。

2.9 グラフト繊維のアルカリ処理

繊維中にどれだけアクリル酸が入り、重合しているかを調べる目的で、アルカリ処理を行ないホモポリマーの徹底的な抽出を試みた。処理は次のように行なった。

用いたアルカリは重炭酸ナトリウムで、その1%水溶液で70~80°Cで3時間処理したのち、室温で1時間水洗し、続いて2%酢酸水溶液で室温で2時間処理し、さ



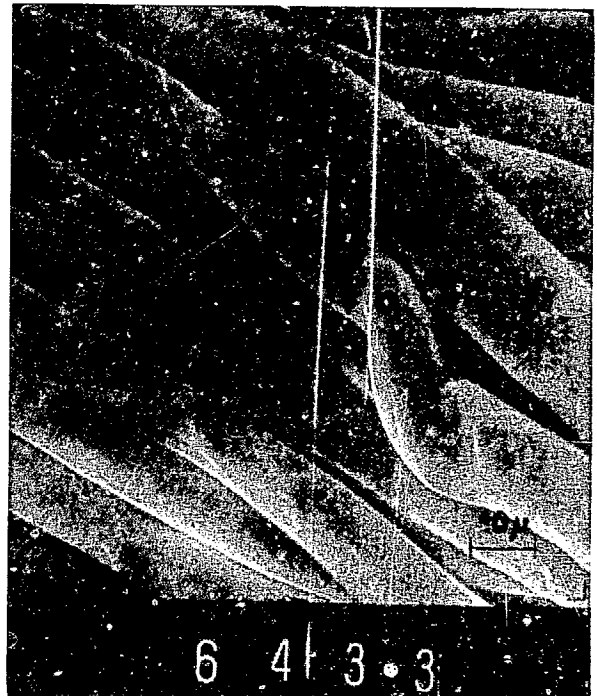
(a) Original polyester fabric.



(b) Apparent graft 27.0%, prepared by the irradiation at 23°C.



(c) Apparent graft 27.0%, prepared by the irradiation at 23°C, Same as (b), in greater magnification.



(d) Apparent graft 20.4%, prepared by the irradiation at 100°C.



(e) Apparent graft 27.0%, prepared by the irradiation at 100°C.

Fig. 10 Scanning-type electron microphotographs of acrylic acid graft polyester fabrics

TABLE 3 Alkali treatment of acrylic acid-graft polyester fibers
 γ -ray, dose rate 4×10^4 rad/hr

Impregnating liquid	Swelling		Irradiation		Apparent graft (%)	
	Temp.,	Time	Temp.,	Time	before alkali treatment ^{*)}	after alkali treatment ^{**)}
AA/H ₂ O=6/4 by vol.	20°C	1 hr	30°C	6 hr	16.6	0.4
				24 hr	20.6	-0.1
	70°C	1 hr	30°C	6 hr	19.8	5.2
				24 hr	17.8	4.7
AA	20°C	1 hr	100°C	40 min.	17.5	16.5
				160 min.	20.5	19.4

^{*)} After extraction with water at 100°C for 2 hr.

^{**)} After extraction with alkali: 1% aq. NaHCO₃ solution, 80°C, 3 hr. → water, r. t., 1 hr. → 2% aq. CH₃CO₂H solution, r. t., 2 hr. → boiling water, 1 hr → dry

らに沸騰水で1時間洗滌して乾燥した。実験結果をTABLE 3に示す。室温照射の場合、含浸条件によって若干の相違はあるが、アルカリ処理によってグラフト率は非常に大きく低下するのに対して、加熱照射の場合は1%程度しか低下しないことがわかる。

この理由は顕微鏡観察の結果からも明らかのように、前者の場合は繊維間でのホモ重合が主として起っており、後者の場合は繊維内でのマトリックス重合あるいはグラフト重合が主として起っているためと考えられる。

2.10 付 言

すでに述べたように室温照射ではマトリックス重合あるいはグラフト重合は起りにくく、得られたグラフト繊維の染色性は不十分であることがわかった。しかしながらさらに検討した結果、含浸液にモール塩等の重合禁止性の金属塩を添加することにより、室温でもマトリッ

クス重合あるいはグラフト重合が10%前後のグラフト繊維を得ることは可能であり、染色性も優れていることが明らかとなった。この結果については別に報告することにする。

3. 総 括

室温照射および加熱照射によって得られたアクリル酸グラフトポリエステル布およびそのナトリウム塩について吸湿性、帯電性および染色性等を比較検討した。吸湿性および帯電性についてはグラフト重合条件に関せずアクリル酸のグラフトのみでは不十分であり、ナトリウム塩にして始めて顕著な効果が現われた。一方カチオン染料による染色性については、加熱照射により得られた布の方が室温照射のそれに比較してはるかに優れているこ

とがわかった。またグラフト布の顕微鏡観察およびグラフト繊維のアルカリ処理の結果から、みかけのグラフト重合として観察されるのは室温照射では主に繊維の表面および繊維間でのホモ重合であり、加熱照射の場合は主に繊維内でのマトリックス重合あるいはグラフト重合であることが明らかとなった。

References

- 1) URAKAMI M. and OKADA T.: JAERI 5026, 68 (1970)
- 2) OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5026, 46 (1970)

9. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合

第10報 モール塩の存在下における含浸法によるポリエステル繊維へのアクリル酸のグラフト重合

岡田紀夫・梶 加名子・桜田一郎

Radiation-Induced Graft Copolymerization to Polyester

X. Grafting of Acrylic Acid onto Drawn Polyethylene Terephthalate Fiber with Immersion Method in the Presence of Mohr's Salt

Toshio OKADA, Kanako KAJI and Ichiro SAKURADA

Radiation grafting of acrylic acid onto drawn polyester fiber was studied in aqueous solution in the presence of salts of metals such as Mohr's salt. Most experiments were carried out with a direct irradiation immersion technique using γ -rays from a Co-60 source. For comparison, some of experiments were performed with an impregnation technique using electron beams from a Van de Graaff accelerator.

The rates of grafting and homopolymerization of acrylic acid were decreased by salts such as Mohr's salt, cupric sulfate and cuprous chloride. In absence of these salts gel formation proceeded very rapidly and prevented separation of graft fiber from gelled homopolymer. Although the rate of grafting was reduced with these salts the grafting proceeded very smoothly at an appreciable rate and the graft fiber could easily be separated from the solution.

A study has been made of kinetics of grafting in the presence of Mohr's salt over a temperature range of 18 to 90°C. The rate of grafting was greatly dependent on the concentration of monomer in aqueous solution. A very small amount of grafting was observed when the monomer concentration was less than 20%. Above 70% the retarding effect of Mohr's salt was so weak that gel formation in aqueous solution was not suppressed. The rate of apparent grafting at 5% graft were proportional to the 0.75th power of the dose rate over the range from 6.5×10^3 rad/hr (γ -rays) to 1.8×10^9 rad/hr (V. d. G. electron beams). The apparent overall activation energy for the grafting was determined to be 8 kcal/mole between 18 and 40°C and 1.4 kcal/mole between 50 and 90°C, respectively.

The rate of homopolymerization as well as molecular weight of polymer formed were decreased by an addition of Mohr's salt.

The graft polyester fibers which had been prepared with irradiation at room temperature were able to be dyed homogeneously and so deeply as that of the graft fiber obtained by irradiation at a temperature above 60°C. Microscopic cross-sectional observation of the dyed fibers revealed that acrylic acid polymerized was located either in the inside-periphery of the fiber or penetrated through the whole inside of the fiber.

So far as we have tested no other salts of metal than iron or copper have substantially retarding effects but in some cases they show initiating or accelerating effects on the polymerization of acrylic acid. The cations of iron or copper suppressed the polymerization in the following order of effectiveness: $\text{Cu}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$. Conventional inhibiting organic agents such as hydroquinone were not suitable for the grafting of acrylic acid.

1. 緒 言

親水性化を目的とする延伸ポリエステル繊維へのアクリル酸のみかけのグラフト重合において、 60°C 以上の加熱下に放射線を照射することにより得られた試料は、繊維の断面に関し、均一にグラフト重合がおこり、濃色に染色可能であるが、室温照射で得られた試料では、アクリル酸のグラフト重合は大部分繊維の表面および外部でおこり、染色した場合、色調がよくないことは既に報告した¹⁾²⁾³⁾。これは別に詳細に報告するように、室温では、アクリル酸の結晶性ポリエステル内部への拡散速度は極めて小さく、一方、アクリル酸の重合速度は極めて速いために普通の条件下では、重合はもっぱら繊維外部でおこり、繊維内部で重合を起こすことは困難であるためと考えられる³⁾。繊維の外部での重合を出来るだけさけるためには、モノマーを前もって含浸させておいて、放射線を照射すればよい⁴⁾。しかしながら、結晶性ポリエステル繊維内部へアクリル酸を数%含浸抱有させることは容易であるが、100%以上含浸させることはそのままでは困難である。したがって繊維外部での重合をおさえ、繊維内部のみでの重合を起こさせるには、適当な重合禁止剤を用い、しかもその禁止剤が繊維内部には浸入せず、繊維内部での重合を妨害しなければ、室温においても繊維外部でのホモポリマーの生成なしにみかけのグラフト重合を進めることが可能であろうと期待される。このような考えのもとにわれわれは、種々のアクリル酸の重合禁止剤について検討し、アクリル酸水溶液に鉄塩、銅塩などを添加することが室温照射でグラフト反応を進めるのに有効であることを知った。

鉄塩、銅塩の添加がアクリル酸水溶液を用いる放射線グラフト重合において、ホモポリマーの生成を防ぐのに有効であることはすでに報告されている^{5)~10)}。最近 Puigら⁵⁾はポリエステル繊維へのアクリル酸の放射線グラフト重合において、モール塩を添加する方法について、動力学的研究を行ない、得られた繊維の性質などを検討している。

われわれは、含浸法によるポリエステル繊維へのアクリル酸のグラフト重合の研究を行なっているが、金属塩とくにモール塩を添加した系の反応を詳細に明らかにす

るため、浸漬法による研究も行なったので、その結果を報告する。

2. 実験方法

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 (5d×30) であり、艶消剤として TiO_2 を 0.5% 含んでいる。試料の精製は従来通りである⁴⁾。アクリル酸モノマーは減圧下に蒸溜して用いた。

ホモポリマーの生成をよく制するために添加するモール塩等の金属塩は市販特級品をそのまま用いた。

典型的な実験方法は次の通りである。ポリエステル繊維約 0.2g を外径 1cm の試験管に入れ、アクリル酸の 60% (容量) の水溶液にモール塩を添加したもの 4ml を加え窒素ガスを 2 分間通じた後に溶封した。室温 ($17\sim 23^\circ\text{C}$) に 16~24 時間保った後に $20\pm 3^\circ\text{C}$ で Co-60 よりの γ 線を照射した。照射後試料を沸とう水で 2 時間煮沸し、アクリル酸ホモポリマーを抽出し、重量増加のみかけのグラフト率を求めた。さらに重炭酸ソーダの 1% 水溶液で 80°C で 1 時間処理し、沸とう水処理では除去できないアクリル酸ポリマーを抽出した。この処理によって、アクリル酸はソーダ塩の形になるので、水洗後 1% 酢酸水溶液で 80°C で 1 時間処理してもとの酸の形にもどし、アルカリ処理後のみかけのグラフト率を求めた。 γ 線との比較のために一部 Van de Graaff (V. d. G.) 加速器よりの電子線を用いた実験もある。また照射温度の影響をみるために 18°C より 90°C の範囲で温度を変更して行なった実験もある。

アクリル酸のグラフト重合におけるホモポリマーの生成の程度は大部分の実験では溶液の外観より判断したが一部ホモポリマーを集めてグラフト効率を検討した実験もある。また、モール塩添加の生成アクリル酸ポリマーの重合度に及ぼす効果についても予備的に検討した。

ポリアクリル酸の分子量はジオキサン 80、水 20 (容量比) の混合液に溶解し、 30°C で測定した極限粘度数を用いて次式を用いて決定した⁶⁾。

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

グラフト繊維はカチオン染料 Sevron Brill, Red B を用い、染料 2% o. w. f, Na_2SO_4 10% o. w. f, CH_3COOH 2% o. w. f, 浴比 1:100 で 98°C で 60 分間染色し、色

TABLE 1 Effect of Mohr's salt on the grafting of acrylic acid onto polyester fibers.
AA/water=6/4 by vol., dose rate 3.2×10^5 rad/hr, irradiation temperature 24°C

Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ (mol/l)	Irrad. time (hr)	Apparent graft ²⁾ D (%)	Appearance of soln.	Dyeing test	After alkali treatment ³⁾	
					Apparent graft, E (%)	Dyeing test
0	0.25	—	Rigid gel		—	
0	0.5	—	"		—	
4×10^{-4}	0.5	—	Soft gel		26.0 ⁴⁾	
"	1	—	"		28.6 ⁴⁾	
"	2	—	"		30.8 ⁴⁾	
1×10^{-3}	0.5	5.5	Soft gel		5.0	
"	1	44.3	"		36.4	
"	2	—	"		—	
4×10^{-3}	1	7.5	Clear soln.		—	
"	2	13.9	Viscous soln.		—	
"	3	36.7	Soft gel		31.0	
1×10^{-2}	1	12.5	Clear soln.		11.6	
"	2	20.5	"	Red	19.1	Red
"	3	29.2	"		24.8	
"	6	39.1	"		29.9	
4×10^{-2} ¹⁾	0.5	0.2	Clear soln.	Faint pink	—	
	1	3.1	"	Violet pink	—	
	2	18.6	"	Red	14.4	Violet red
	3	25.3	"	"	23.1	Red
	6	34.6	"	"	30.9	Red
1×10^{-1} ¹⁾	1	7.1	Clear soln.		5.8	
	2	20.6	"		18.4	
	3	26.7	"		21.7	
	6	33.6	"		24.6	

1) Mohr's salt crystallized out from solution.

2) Weight increase after washing with boiling water.

3) Treated with 1% NaHCO₃ aq. at 80°C for 3 hr—washed with water.

—treated with 2% CH₃COOH at 80°C for 1 hr—washed with water (standard alkali treatment).

4) Treated with 1% NaHCO₃ aq. at 80°C for 16 hr instead of 3 hr.

調, 均染性などを観察した.

3. 実験結果

3.1 モール塩濃度の効果

アクリル酸は重合し易く, 60% (容量) の水溶液を 24°C で線量率 3.2×10^5 rad/hr の γ 線で照射すると, 15 分間の照射で透明なゲル状のものになる。これは沸とう水で数日間煮沸しても水に完全に溶解することはできなかった。

モール塩を添加することにより, 繊維外部でのアクリル酸ポリマーの生成をおさえ, 円滑にグラフト重合をおこすことが出来る。モール塩の濃度を $4 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ mol/l まで変えて実験した結果を TABLE 1 および Fig. 1 に示す。モール塩の濃度 4×10^{-2} mol/l 以上では完全に溶解せず, 溶液は飽和状態となる。表にはまたアクリル酸ホモポリマー生成の状態を示した。重合固化して重合

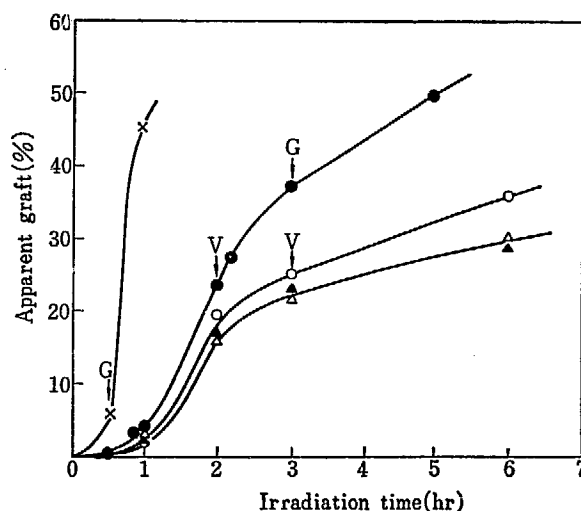


Fig. 1 Effect of Mohr's salt on the grafting of acrylic acid onto polyester fiber in 60% aqueous solution at the dose rate of 3.2×10^5 rad/hr at 24°C . Concentration of Mohr's salt (x) 1×10^{-3} mol/l, (●) 4×10^{-3} mol/l, (○) 1×10^{-2} mol/l, (▲) 4×10^{-2} mol/l (Saturated soln.), (△) 1×10^{-1} mol/l (Saturated soln.).

管を倒立しても流動しなくなった状態を gel として示した。Rigid gel は NaHCO_3 水溶液で煮沸してもグラフト繊維を分離できなかった。Soft gel が生成するときは NaHCO_3 水溶液で処理しても完全には溶解しないが、グラフト繊維を取出すことが可能な場合もあった。Viscous soln. は透明で粘調な状態を示し、アセトンに投入するとポリアクリル酸の白沈を生じた。Clear soln. は透明なほとんど粘くない水溶液であり、アセトンに投入すると僅かに白濁する程度のポリマー生成量であった。モール塩濃度が $4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ では水洗のみでは繊維外部に生成したポリマーを除去出来なかったが、1% NaHCO_3 水溶液で 80°C で 16 時間洗浄し、グラフト繊維を分離することが出来た。

アルカリ処理後のグラフト重合による重量増加率は、これを 2% CH_3COOH 水溶液で処理して酸の形にもどして測定した。モール塩の濃度が大きくなるにつれて同一線量に対するホモポリマーの生成は減少する。 $4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 以上の濃度ではみかけのグラフト率に対するモール塩濃度の影響はホモポリマーの生成のよく制効果に比べて小さいことがわかった。

モール塩を $4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 添加して得られた試料について、Sevron Brill. Red を用い染色試験を行なった。グラフト率 0.2% の試料はほとんど染まらず、かすかに桃色を呈する程度であったが、2.8% 以上のグラフト率のものは均一に濃色に染まった。2.8% のものは紫桃色を示したが、16.3% 以上のグラフト率のものは赤色に濃色に染まった。アルカリ処理による重量の変化はわずかであり、アルカリ処理によってもほとんど溶出することがない。これはすでに別に報告したように加熱照射の場合と同じく、モール塩の存在下では室温照射においても繊維外部のみでなく繊維内部でも重合がおこっていることを示す。これは後に示すようにグラフト繊維の断面顕微鏡観察によっても確かめられた。

アルカリ処理後、酢酸水溶液でもとの酸の形にもどしたものの染色においては、均染性が増大し、色調は赤色から幾分赤紫色へ移り、グラフト率が小さいものほど、赤紫色への移行が大きいように思われる。また色調が、桃、紫桃色のものは赤色のものに比べて耐光堅牢度がとくに弱かった。

3.2 モノマー濃度の影響

モール塩の濃度が $4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ におけるモノマー濃度の影響を TABLE 2 に示す。アクリル酸濃度 80% (容量) 以上ではホモ重合速度が大きく、グラフト繊維を取出すことが困難であった。20% 以下ではグラフト重合速度が小さく、グラフト率数%以上のものを得ることは困難であった。

以上の実験より、大部分の実験に採用した 60% の濃度は適当であると考えられる。

TABLE 2 Grafting of acrylic acid onto polyester fiber in the presence of Mohr's salt. Effect of monomer concentration. Conc. of Mohr's salt $4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, dose rate $3.2 \times 10^5 \text{ rad/hr}$, irradiation temperature 25°C .

AA/Water by vol.	Irrad. time (hr)	Apparent D^1	graft (%) E^2	Appearance of solution
9/1	0.5	—	138.3 ³⁾	Soft gel
	1	—	—	Rigid gel
	2	—	—	"
8/2	0.5	—	13.4	Soft gel
	1	—	—	Rigid gel
	2	—	—	"
7/3	1	13.2	12.9	Clear soln.
	2	42.4	29.0	Viscous soln.
	3	—	—	Soft gel
6/4	1	10.0	8.1	Clear soln.
	2	23.2	19.9	Viscous soln.
	3	37.1	24.3	"
5/5	1	4.0	—	Clear soln.
	2	13.9	11.2	Viscous soln.
	3	39.5	25.0	"
4/6	1	0	—	Clear soln.
	2	8.8	—	Viscous soln.
	3	18.0	16.6	"
3/7	1	0	—	Viscous soln.
	2	2.0	—	"
	3	15.7	13.9	Soft gel
2/8	2	0.7	—	Viscous soln.
	3	0.9	—	"
	6	1.2	1.0	Soft gel
1/9	2	0.3	—	Clear soln.
	3	0.3	—	Viscous soln.
	6	0.4	0.3	"

- 1) Weight increase after washing with boiling water.
- 2) Treated with 1% NaHCO_3 aq. at 80°C for 3 hr → washed with water → treated with 2% CH_3COOH aq. at 80°C for 1 hr → washed with water.
- 3) Treated with 1% NaHCO_3 aq. at 80°C for 16 hr.

3.3 線量率の影響

モール塩を添加したアクリル酸水溶液を用いるグラフト重合における線量率の影響を調べた。γ線照射の場合について Fig. 2 に示す。

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

さらに高い線量率におけるグラフト重合速度に及ぼす影響を調べるために、V. d. G. 加速器よりの電子線を用いる実験を行なった。V. d. G. 電子線の場合、浸漬法を採用出来ないが、浸漬法に出来るだけ近づけるために、繊維にモノマー液を 200% 程度抱有させて、窒素雰囲気下に照射した。結果を TABLE 3 および Fig. 3 に示す。グラフト物を 1% NaHCO_3 水溶液で処理して、Na 塩とし

た場合の結果, これを2% 酢酸水溶液で処理して酸の形にもどした場合の結果も TABLE 3 に示した. アルカリ処理による重量の変化は低いグラフト率では僅かである. 高いグラフト率では, 沸とう水には溶解しないが, アル

カリ処理によって溶出するアクリル酸ポリマー分が多くなる. アルカリ処理による溶出部分が γ 線より多いのは, 主として線量率, 総線量の差異に基づくものと思われる. すなわち電子線照射では照射時間が短かく, 総線

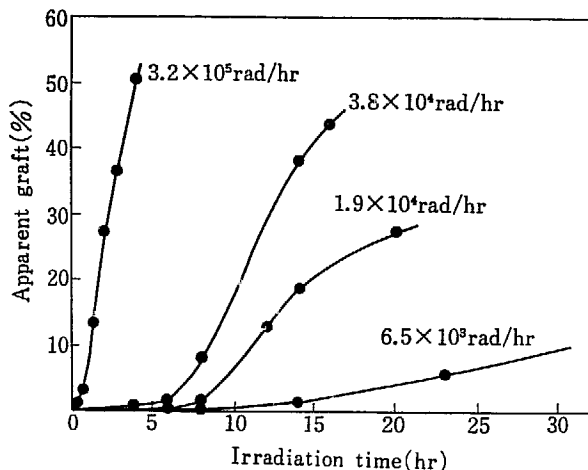


Fig. 2 Grafting of acrylic acid onto polyester fiber in 60% aqueous solution containing Mohr's salt (4×10^{-3} mol/l) at 18°C

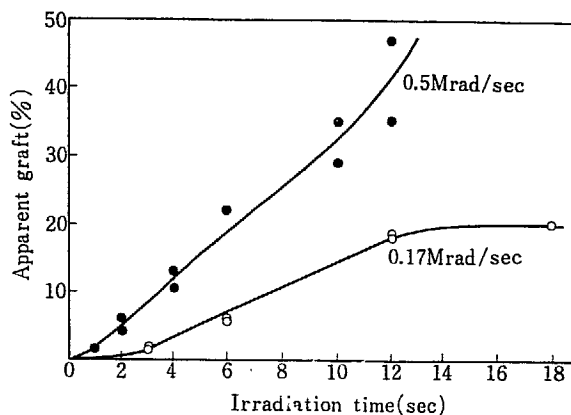


Fig. 3 Grafting of acrylic acid onto polyester fiber in 60% aqueous solution containing Mohr's salt (4×10^{-3} mol/l) with electron beams from a Van de Graaff accelerator (1.5 MeV, 50 μ A and 10 μ A) at 16°C

TABLE 3 Grafting of acrylic acid onto polyester fiber in the presence of Mohr's salt with irradiation of V. d. G. electron beams (Impregnation method).
AA/water=6/4, Conc. of Mohr's salt 4.0×10^{-3} mol/l, V. d. G. electrons, 1.5 MeV, Irradiation temperature 16°C.

1. 50 μ A, 0.5 Mrad/sec. 1.8×10^9 rad/hr

Pick up (%)	Dose (Mrad)	Weight increase (%) C ¹⁾	Apparent graft (%) D ²⁾	D/C $\times 100$	Dyeing test	After alkali treatment		
						Apparent graft ³⁾ (%)	Dyeing test	Apparent graft ⁴⁾ (%) E
180	0.5	4.6	1.3	28.3	Faint pink	1.2	Faint pink	1.1
237	"	5.1	2.5	49.0	Faint pink	2.6	Faint pink	2.4
234	1	13.6	5.9	43.4	Red	5.9	Violet pink	4.3
239	"	9.8	4.1	41.8	Violet pink	3.6	"	3.8
229	2	34.9	12.8	36.7	Red	11.2	Red	8.1
287	"	23.4	10.2	43.7	Red	10.1	Red	7.1
219	3	58.1	22.1	38.0		22.8		14.3
237	"	56.6	22.1	39.0	Red	22.9	Red	15.6
164	5	57.0	28.8	50.2	Red	—	Red	—
196	"	67.7	34.8	51.4		40.5		24.2
217	6	90.9	47.0	51.7		51.0		34.6
211	"	73.0	35.7	49.8		38.5		25.6

2. 10 μ A, 0.17 Mrad/sec. 0.6×10^9 rad/hr

234	0.5	3.3	1.3	39.4	Faint pink	0	Faint pink	1.2
245	"	3.9	1.6	41.0	"	0	"	1.5
220	1	11.0	5.8	52.7	Violet pink	6.8	Violet pink	4.2
255	"	9.9	5.9	59.6	"	3.9	"	4.9
247	2	42.0	17.9	42.6	Red	—	Red	14.2
256	"	46.2	18.5	40.0	"	21.3	"	11.4
240	3	55.2	19.0	34.4	"	21.8	"	13.6
233	"	53.1	17.0	32.0	"	17.6	"	12.0
211	6	73.6	21.6	24.3	"	23.4	"	15.3
238	"	86.2	22.1	25.6	"	25.0	"	15.1

1) Weight increase without water-washing.

2) Weight increase after washing with boiling water for 2 hr.

3) Weight increase after washing with 1% NaHCO₃ aq. at 80°C for 3 hr.

4) Weight increase after treating with 1% NaHCO₃ aq. at 80°C for 3 hr → washing with water → treating with 2% CH₃COOH aq. at 80°C for 1 hr → washed with water.

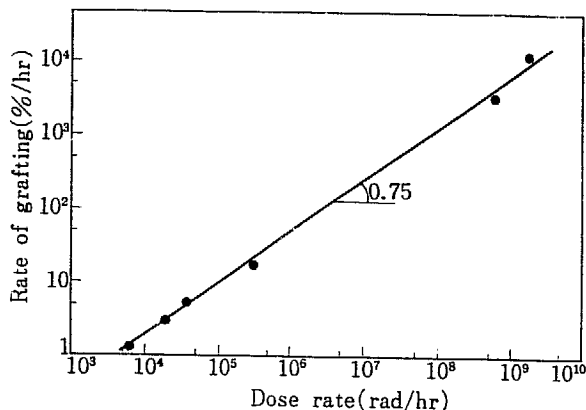


Fig. 4 Influence of dose rate on the grafting of acrylic acid onto polyester fiber in 60% aqueous solution containing Mohr's salt (4×10^{-3} mol/l) at 18°C

量が1桁大きいために、繊維の内部の比較的外層で重合がおこり、グラフト率が高くなると、沸とう水には不溶でアルカリ抽出に対しては溶出する部分が増大すると考えられる。さらに線量率が大きいため分子量が小さくなり、分子のからまり合いが不十分でアルカリにより溶出する部分が増加することも考えられよう。

染色の結果は、グラフト率4%以上のものは濃色に染まること、10%以下のものは紫桃色であるが、10%以上のものは赤色であることがわかった。アルカリ処理物の色調はサンプル全体について、アルカリ未処理物の赤色から、紫色へ変化する傾向がみられた。染色状態より判断したグラフト重合の均一性はγ線を用いる浸漬法よりも幾分劣るが、色調は濃色であった。

V. d. G. 電子線の線量率はそれぞれ 1.8×10^9 , 0.6×10^9 rad/hr であるから、これをγ線での実験結果とまとめて、グラフト重合速度と線量率の関係を log-log プロットすると Fig. 4 が得られる。グラフト重合速度はグラフト率 5% における値を取った。

これより見かけのグラフト重合速度は線量率の 0.75 乗に比例するという結果が得られる。

Puig ら⁵⁾ は 1×10^4 rad/hr から 6×10^5 rad/hr の線量率にわたり、ポリエステル繊維へのモール塩を添加したアクリル酸水溶液を用いるγ線グラフト重合を行ない、 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ rad/hr では、グラフト重合の初期速度は線量率の 0.83 乗に比例するという結果を得ている。線量率がそれ以上大きくなると直線関係より外れ、 2.5×10^5 rad/hr でグラフト重合速度は極大となり、さらに線量率が高くなるとグラフト重合速度は低下すると報告している。本報告の実験では、電子線を用いる 1.8×10^9 rad/hr まで、グラフト重合速度は線量率の 0.75 乗に比例するという結果を得た。これは、両者の実験で用いられたモノマー濃度、モール塩濃度の相異、試料よりの空気の除去の程度などの実験条件の相異によるものと思われる。

3.4 照射温度の影響

照射温度を 18~90°C に変えてグラフト重合速度に及ぼす影響を調べた。モール塩の濃度は 4×10^{-3} mol/l、線量率は 3.8×10^4 rad/hr である。実験結果を Fig. 2 に示す。40°C 以下ではグラフト率 2% 付近を境にグラフト重合速度が大きくなる傾向が見られる。50°C 以上では誘導期はほとんどみられず、あるグラフト率でグラフト重合速度は小さくなる。グラフト重合速度が急に小さくなるグラフト率は 50°C よりも 90°C の方が小さい。グラフト率 5% におけるグラフト重合速度をアレニウスプロットすると Fig. 6 が得られる。これより求められる見かけの活性化エネルギーは 18~40°C で 8.0 kcal/mol、50~90°C で 1.4 kcal/mol であり、二本の直線は 42°C で交わる。

Puig ら⁵⁾ はγ線を用いる、線量率 1.5×10^4 rad/hr、

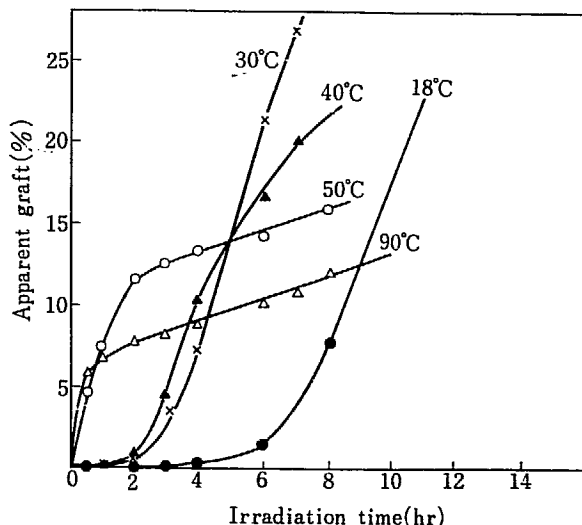


Fig. 5 Effect of irradiation temperature on the grafting of acrylic acid onto polyester fiber in 60% aqueous solution containing Mohr's salt (4×10^{-3} mol/l) at the dose rate of 3.8×10^4 rad/hr.

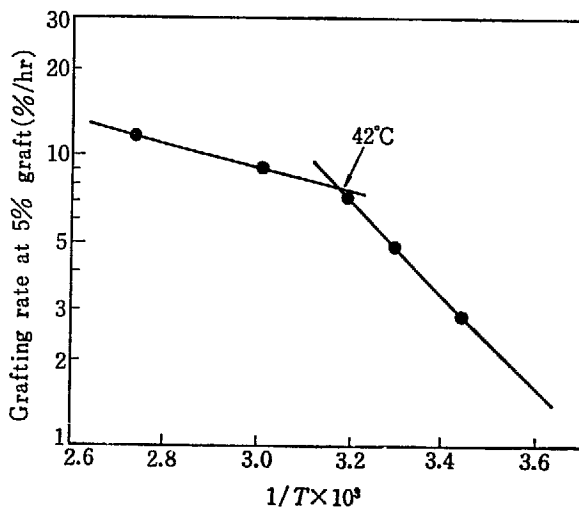


Fig. 6 Arrhenius plots for the apparent grafting rate of acrylic acid in the presence of Mohr's salt.

3.0×10^4 rad/hr の実験より $0 \sim 55^\circ\text{C}$ で 5.2 kcal/mol, $55 \sim 90^\circ\text{C}$ で 1.5 kcal/mol というみかけの活性化エネルギーの値を報告しており、モノマーの拡散と反応系の粘度がみかけの活性化エネルギーに大きい影響を与えるものと考えている。また、同一線量率では $20, 52, 90^\circ\text{C}$ で達し得るグラフト率は照射時間によらずほぼ一定であるという結果を得ている。しかし、本報告の実験によれば、照射温度が高い程、達し得るグラフト率は小さくなる傾向が認められる (Fig. 5)。この差異の理由は、実験条件の差異によるものと考えられるが、充分明らかでない。本報告の実験で 50°C 以上と 40°C 以下での挙動の相異、温度が高くなる程達しうるグラフト率が小さくなるのは次のように考えられよう。ポリエステルガラス転移温度は 80°C 付近である。アクリル酸はポリエステルの非晶部分に浸入し、ガラス転移温度を低下させる作用をもつであろう。ここで用いられた実験条件では $40 \sim 50^\circ\text{C}$ にガラス転移温度が存在するのではないかと予想される。 45°C 付近以下の温度でグラフト重合を行なった場合はモノマーの拡散が起こり難い反面、ポリエステル非晶部分の内部へ拡散して重合したものは抽出され難いと考えられる。さらにまた、重合温度が高くなると分子量が低下するから、低い温度でグラフト重合したもののほど分子量が大きく、ポリエステル分子とのからまり合い、あるいはポリアクリル酸同志のからまり合いが大きくなり、抽出され難い結果を示すであろうことは容易に想像

されることである。実際には、後に示すように、温度と線量率とによって、繊維半径方向に対するポリアクリル酸の分布状態が異なってくるので簡単な考察を行なうことが出来ないが、定性的には上記の理由で温度が高くなる程、達しうるグラフト率が低くなるのではないかと考えられる。

3.5 前処理の影響

誘導期と思われる期間に対し照射温度の影響がかなり大きいという実験結果を得たので、誘導期間をなるべく短くするために、前加熱が有効ではないかと考えて実験を行なった。試料を重合管に入れ、モール塩を添加した重合液を加えて、窒素を通じて溶封した後、室温 (29°C) で 16 時間保った後照射を行なった場合と、 80°C で 0.5 時間処理した後照射を行なった場合を比較した。実験結果を Fig. 7 に示す。照射なしの 80°C 0.5 時間の加熱のみではグラフト重合は全くおこっていないことを確かめた。

Fig. 7 の結果より前加熱により誘導期とみられる期間が短縮されることがわかる。これはモノマーのポリエステル繊維内部への拡散が、前加熱処理によって促進されるためであると考えられる。

3.6 モール塩存在下の照射におけるグラフト効率

モール塩の添加によって繊維外部におこるアクリル酸の重合がどの程度おさえられているかを知ることは重要である。そこで、みかけのグラフト重合の効率、すなわち、みかけのグラフト重合をしたモノマー量に対する重合したモノマーの量の割合を検討した。この実験においてはポリエステル繊維約 0.2 g を 15 ml のモノマー溶液に浸漬して、 γ 線を照射した。グラフト効率の値そのものは繊維に対するモノマー量が少くなれば大きくなる筈であるから、一つの目安を与えるに過ぎない。窒素を 15 分間フラッシュした場合と、液体窒素で凍結脱気を繰返して 10^{-5} mmHg の減圧まで充分空気を除去した場合の実験結果を TABLE 4 に示す。なおアクリル酸ホモポリマーは、照射後水溶液をドラフト中、室温で 5 日乾燥させた後、 70°C の減圧乾燥器で 2 日乾燥し、重量測定して全重合率を決定した。いずれの条件においても、みかけのグラフト重合が進行する場合には繊維外でのホモ重合も進行し、グラフト効率としてかなり低い値が得られた。 30°C に比べて 50°C の方が高いグラフト効率を得られている。空気を充分除去すると、重合速度、みかけのグラフト重合速度は増加するが、グラフト効率はかえって小さくなっている。TABLE 4 の結果を、みかけのグラフト率と照射時間との関係について Fig. 8 に、全重合率と照射時間の関係について Fig. 9 に示した。

みかけのグラフト重合に関しては 30°C の照射では、

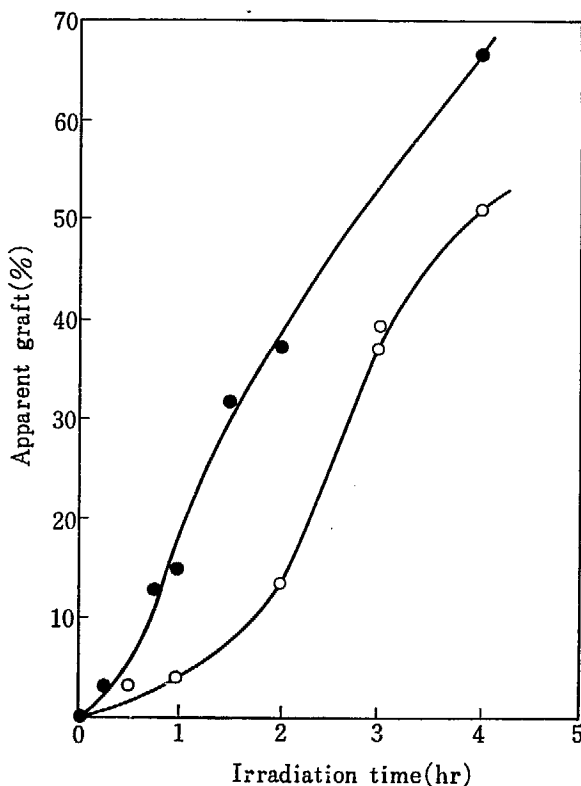


Fig. 7 Effect of pre-heating on the grafting of acrylic acid onto polyester fiber in 60% aqueous solution containing Mohr's salt (4×10^{-3} mol/l) at 29°C . Pre-heated before irradiation (O) 29°C , 16 hr, (●) 80°C , 0.5 hr.

TABLE 4 Graft- and homo-polymerization of acrylic acid in the presence of Mohr's salt. AA/water=6/4, Conc. of Mohr's salt 4×10^{-3} mol/l, 0.2 g fiber/15 ml monomer mixture, dose rate 3.8×10^4 rad/hr.

a. Flushed with N_2 gas for 15 min

Irrad. temp. (°C)	Irrad. time (hr)	Apparent graft (%)	Total conv. (%)	Graft efficiency (%)
30	1	1.3	3.5	0.8
30	2	4.9	6.0	1.1
30	3	9.8	7.2	3.2
30	4	12.2	8.5	3.6
30	5	24.5	10.7	5.2
30	6	11.1	12.2	2.0
30	16	37.5	37.9	2.2
50	2	7.7	2.4	7.1
50	4	14.0	5.9	5.9
50	6	15.8	9.3	3.8
50	8	15.7	12.5	2.7
50	15.5	22.8	44.1	1.2

b. Degassed with three cycles of freezing and throwing at 10^{-5} mmHg

30	0.5	0.4	6.3	0.1
30	1.0	1.5	15.9	0.1
30	1.6	14.6	20.9	1.5
30	2.0	23.4	27.6	2.1

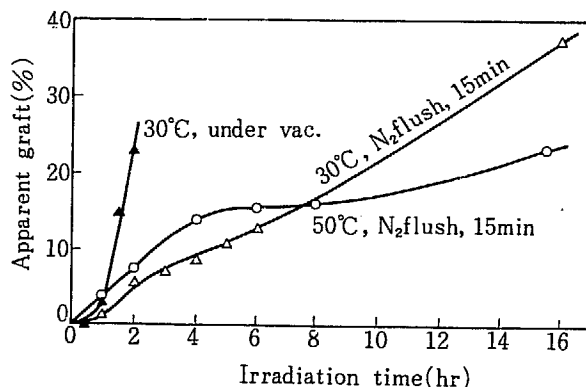


Fig. 8 Grafting of acrylic acid onto polyester fiber in 60% aqueous solution containing Mohr's salt (4×10^{-3} mol/l) at the dose rate of 3.8×10^4 rad/hr. 0.2 g of fiber in 15 ml of monomer solution, (Δ) flushed with N_2 , irradiated at 30°C, (\blacktriangle) degassed under vacuum, irradiated at 30°C, (\circ) flushed with N_2 , irradiated at 50°C.

窒素中においても、高真空下においても、誘導期とみなされる期間が存在する。同一照射時間で比較すると、真空中照射の方が窒素中照射に比べて高いみかけのグラフト率が得られる。一方、繊維外のアクリル酸の重合においては、重合率は線量とともに直線的に増大し、みかけのグラフト重合におけるような誘導期は窒素中、真空中ともにみられない。初期速度は真空中照射の方が約 7~8 倍大きい。これらのことから 30°C のみかけのグラフト重合にみられる誘導期は、アクリル酸モノマーの結晶性ポリエステル内部への拡散がみかけのグラフト反応を支配していることに起因するものと考えられる。50°Cで

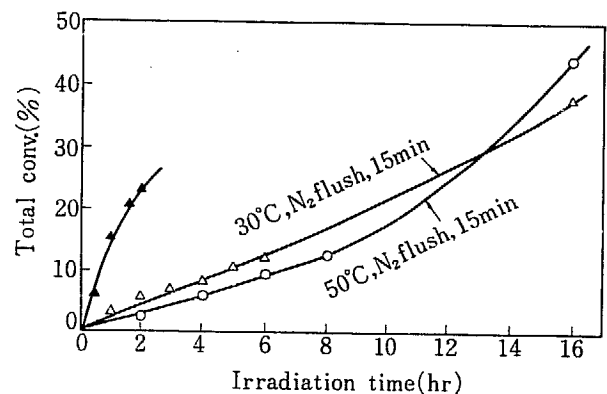


Fig. 9 Radiation polymerization of acrylic acid in the presence of polyester fiber and Mohr's salt. Conditions and symbols are the same as in Fig. 8.

は、みかけのグラフト反応に誘導期と思われる期間が、窒素中の照射においてほとんど認められなくなることは上記の考えを支持するものと思われる。

3.7 アクリル酸水溶液の放射線重合に及ぼすモール塩添加の効果

上記のごとく、モール塩の添加が放射線同時照射法グラフト重合において、ホモポリマーの生成をおさえ、グラフト繊維を得るのに有効であることがわかったが、モール塩の効果を明らかにするために、アクリル酸水溶液重合について、重合速度、重合度に及ぼす効果を検討した。実験結果を TABLE 5 に示す。実験は十分に空気を除去した真空下で 26°C で γ 線を照射して行なわれた。この照射条件下では、モール塩の添加のない系では 6 分間の照射で生成ポリマーはジオキサン-水 (20 : 80) の混合液に対し、不溶部分を生成する。一方、モール塩を添加した系では、重合率 11.6% のサンプルに対しても不溶部分の生成は認められなかった。実験結果より、モール塩の添加により、重合速度は、未添加の場合の 1/7 に低下している。さらに注目すべきことは分子量の低下である。分子量はモール塩の添加により $4.0 \sim 4.3 \times 10^6$ から $1.5 \sim 1.8 \times 10^5$ に、およそ 1/20 以下に低下している。

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

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

* Water insoluble gel formation occurred. Polymerization was carried out under reduced pressure of 1×10^{-5} mmHg.

3.8 種々の金属塩添加の効果

モール塩以外の種々の金属塩の、アクリル酸のグラフト重合に及ぼす効果についても検討した。FeCl₃, FeCl₂を用いた実験結果を TABLE 6 に示す。FeCl₂ はモール塩とはほぼ同程度の効果があるが、FeCl₃ は 4×10^{-2} mol/l の濃度においても重合抑制効果はわずかであった。

Fe₂(SO₄)₃(NH₄)₂SO₄·24H₂O を用いた実験も行なったが 1×10^{-2} mol/l 以下では窒素置換後、室温に 0.5 時間放置することにより重合がおこった。 4×10^{-2} mol/l ではすでに飽和溶液に達しているが 0.5 時間の照射で透明なゲルを生じ、グラフト繊維を取出すことは困難であった。これらの実験より、Fe²⁺ に比べて Fe³⁺ のアクリル酸の重合抑制効果はかなり小さく、アニオンの影響もあるのではないかと思われる。

硫酸銅 CuSO₄·5H₂O を用いた実験結果を TABLE 7 および Fig. 10 に示す。

塩化第一銅 CuCl を用いた実験結果を TABLE 8 および Fig. 11 に示す。

以上の鉄塩ならびに銅塩の線量率 3.2×10^5 rad/hr, 照射時間 3 時間におけるみかけのグラフト率と金属塩濃度

TABLE 6 Effect of ferric and ferrous chloride on the grafting of acrylic acid onto polyester fiber. AA/water=6/4, dose rate 3.2×10^5 rad/hr, irradiation temperature 22°C

1. FeCl ₃				
Salt (mol/l)	Irrad. time (hr)	Apparent graft (%)		Appearance of solution
		D ¹⁾	E ²⁾	
4×10^{-3}	0.5	—	— ³⁾	Rigid gel
"	1	—	— ³⁾	"
"	3	—	— ³⁾	"
1×10^{-2}	0.5	—	5.4	Soft gel
"	1	—	— ³⁾	Rigid gel
"	3	—	— ³⁾	"
4×10^{-2}	1	2.9	2.7	Clear soln.
"	3	55.6	48.6	Viscous soln.
"	6	174.1	132.4	Soft gel
2. FeCl ₂				
1×10^{-2}	1	3.0	2.9	Clear soln.
"	1	18.1	16.8	Viscous soln.
"	3	—	53.0	Soft gel

- 1) Weight increase after washing with boiling water for 2 hr.
- 2) Weight increase after alkali treatment as same as shown in 4) Table 1.
- 3) Fibers could not be separated from gelled homopolymer of acrylic acid.

TABLE 7 Effect of copper sulfate on the grafting of acrylic acid onto polyester fiber. AA/water=6/4, dose rate 3.2×10^5 rad/hr, irradiation temperature 22°C

Conc. of salt (mol/l)	Irrad. time (hr)	Apparent graft (%)			Appearance of soln.	Dyeing test after washing with boiling water
		C ¹⁾	D ²⁾	E ³⁾		
4×10^{-4}	0.5	—	1.1	—	Soft gel	
	1	—	—	26.1	"	
	2	—	—	17.4	"	
	3	—	—	13.0	"	
1×10^{-3}	0.5	—	0.6	—	Viscous soln.	Faint pink
	1	—	11.7	—	"	Red
	2	—	—	48.3	Soft gel	
	3	—	—	28.6	"	Red
4×10^{-3}	0.5	0.3	0.2	—	Clear soln.	Faint pink
	1	15.0	8.6	7.4	"	Red
	2	25.8	24.2	20.8	Viscous soln.	
	3	—	29.1	25.1	"	
	4	33.7	32.5	28.6	"	
	6	—	52.7	—	"	
1×10^{-2}	1	3.4	3.4	—	Clear soln.	Red
	2	21.5	17.3	—	"	Red
	3	17.8	15.7	—	Viscous soln.	Red
	6	41.3	35.8	—	"	Red
4×10^{-2}	1	0.7	0	—	Clear soln.	Faint pink
	2	17.8	16.9	—	"	Red
	3	14.2	13.4	—	"	Red
	6	36.5	32.9	—	"	Red
1×10^{-1}	1	0.2	0	—	Clear soln.	
	2	1.2	0.9	—	"	
	3	0.6	0.5	—	"	Faint pink
	6	13.9	12.0	—	"	Red

- 1) Weight increase after washing with cold water.
- 2) Weight increase after washing with boiling water.
- 3) Weight increase after alkali treatment.

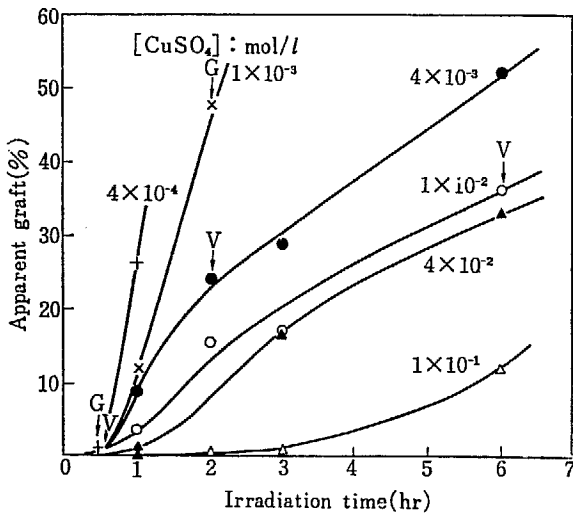


Fig. 10 Effect of cupric sulfate on the grafting of acrylic acid in 60% aqueous solution at the dose rate of 3.2×10^5 rad/hr at 22°C.

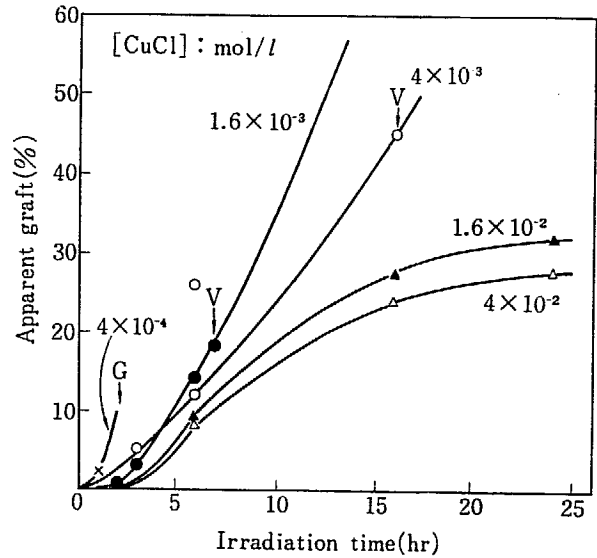


Fig. 11 Effect of cuprous chloride on the grafting of acrylic acid in 60% aqueous solution at the dose rate 3.2×10^5 rad/hr at 22°C.

TABLE 8 Effect of cuprous chloride on the grafting of acrylic acid onto polyester fiber. AA/Water=6/4, dose rate 3.4×10^5 rad/hr, irradiation temperature 20°C

Conc. of salt (mol/l)	Irrad. time (hr)	Apparent graft (%)			Appearance of soln.
		C ¹⁾	D ²⁾	E ³⁾	
4.0×10^{-4}	0.5	0.6	0.7		Clear viscous soln.
	1	2.3	1.7		Clear gel
	2	—	20.2	18.3	"
	3	—	170.2		"
1.6×10^{-3}	3	4.3	3.0		Clear soln.
	6.1	22.7	18.6	16.2	Clear viscous soln.
	16.0	106.2	103.2		Clear gel
	24.2	—	—		"
4.0×10^{-3}	2	0.2	0.3		Clear soln.
	3	3.5	3.0		"
	6	17.3	14.1	13.0	"
	16.0	55.2	45.6	38.6	Clear viscous soln.
	24.0	68.2	60.0		"
	51.2	147.6	133.2		Clear gel
1.0×10^{-2}	1	0.5	0.4		Clear soln.
	3	5.8	5.1		"
	6	26.5	23.1	20.6	Clear viscous soln.
1.6×10^{-2}	6	10.9	9.3		Clear soln.
	16.0	33.7	27.6	23.5	Slightly viscous soln.
	24.2	36.1	31.8		"
	51.2	44.3	41.3		Clear viscous soln.
4.0×10^{-2}	6.1	10.2	9.7		Clear soln.
	16.0	27.8	23.6	21.1	"
	24.2	31.6	27.8		Slightly viscous soln.
	51.2	35.2	31.0		Clear viscous soln.

- 1) Weight increase after washing with cold water.
- 2) Weight increase after washing with boiling water.
- 3) Weight increase after alkali treatment.

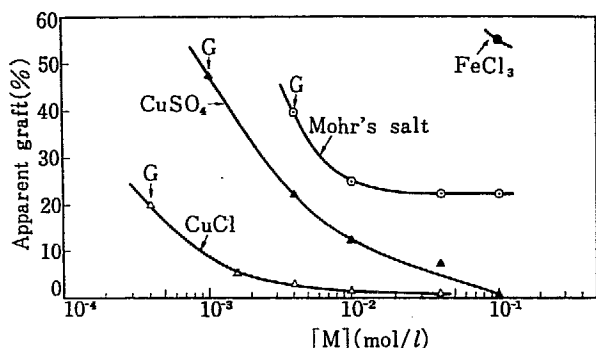


Fig. 12 Effects of metallic ions on the grafting of acrylic acid onto polyester fiber in 60% aqueous solution at 24°C. Dose rate 3.2×10^5 rad/hr, irradiation time 3 hr.

との関係を Fig. 12 に示す。

この結果よりアクリル酸の重合に対する抑制効果は $\text{CuCl} > \text{CuSO}_4 > \text{モール塩} > \text{FeCl}_3$ の順序であることがわかる。

鉄塩、銅塩以外の金属塩のアクリル酸水溶液の重合に対する効果を調べた結果を TABLE 9 に示す。

鉄塩、銅塩以外の調べられたほとんどの金属塩について、ほとんど重合を抑制する効果がないか、あるいはむしろ重合を促進することがわかった。すなわち、大部分の場合において、窒素置換後にアクリル酸の重合がおこり、水に対して難溶性、もしくは不溶性のポリマーが生成した。

なお、金属塩の代わりに硫黄、ピロガロール、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル等普通に使われる重合抑制剤の添加の効果を調べたが、20°Cにおいて、 3.2×10^5 rad/hr の γ 線の 0.5 時間の照射で、かたいゲル状のポリマーが生成し、繊維を分離して取出すことが出来なかった。

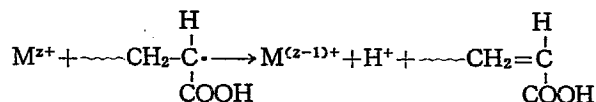
以上の実験より、アクリル酸水溶液の放射線グラフト重合において、ホモポリマーの生成を有効に抑制するものは鉄塩と銅塩であった。

DAINTON ら¹¹⁾ はアクリルアミドの水溶液の γ 線重合

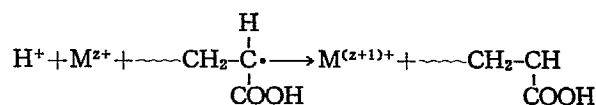
における Cu^{2+} , Fe^{3+} の抑制効果を研究し、成長ラジカルの停止反応が金属カチオンの軌道からの電子移動によっておこることを示した。

HUGLIN ら⁹⁾ はナイロンへのアクリル酸の γ 線グラフト重合において、 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} の重合抑制効果を検討し、これらの金属カチオンは開始反応に関与するよりも、むしろ停止反応に関与していることを明らかにし、DAINTON ら¹¹⁾ の研究を考慮に入れて、次のような停止機構が働いていると提案している。

Cu^{2+} , Fe^{3+} に対しては、



Cu^+ , Fe^{2+} に対しては、



これらのカチオンがアクリル酸の繊維外の重合をおさえて、繊維内の重合を適度におこさせるのは、金属カチオンのポリエステル繊維内への拡散速度がモノマーのそれに比べて、小さくなっていることが考えられる。しかしながら、アクリル酸グラフトポリマーは、アクリル酸、水の混合液に膨潤し、金属カチオンは水に溶解するのでグラフト過程でグラフト繊維内に浸入し、繊維内で重合がおこる照射条件では、多かれ少なかれ繊維外でも重合がおこり、繊維内のみでグラフト重合をおこさせることは出来なかった。

3.9 グラフト繊維の顕微鏡観察

モール塩を添加してグラフトして得られたポリエステル繊維について、その他の条件でグラフトした繊維と比較して、どのように反応がおこっているかを知るために染色後、断面を顕微鏡により観察した。断面観察の結果を模式的に Fig. 13 に示した。

TABLE 9 Effect of various metallic salt on homo- and graft polymerization of acrylic acid 60% AA aq. 20~22°C

Metallic salt	Conc. (mol/l)	Remark
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$	4×10^{-3}	Polymn. occurred 0.5 hr after N_2 flushing
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	4×10^{-3}	Gelation with γ -irradiation for 0.5 hr ^{*)}
	4×10^{-2}	Polymn. occurred 0.5 hr after N_2 flushing
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	4×10^{-3}	"
	4×10^{-2}	"
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	4×10^{-3}	"
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	4×10^{-3}	"
HgNO_3	4×10^{-3}	"
LiCl	4×10^{-3}	"
$(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$	4×10^{-3}	"
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	4×10^{-3}	Gelation with γ -irradiation for 0.5 hr ^{*)}
SnCl_2	1×10^{-2}	Polymn. occurred 0.5 hr after N_2 flushing
SnCl_4	1×10^{-2}	Polymn. occurred 4~5 hr after N_2 flushing

^{*)} Dose rate 3.2×10^5 rad/hr

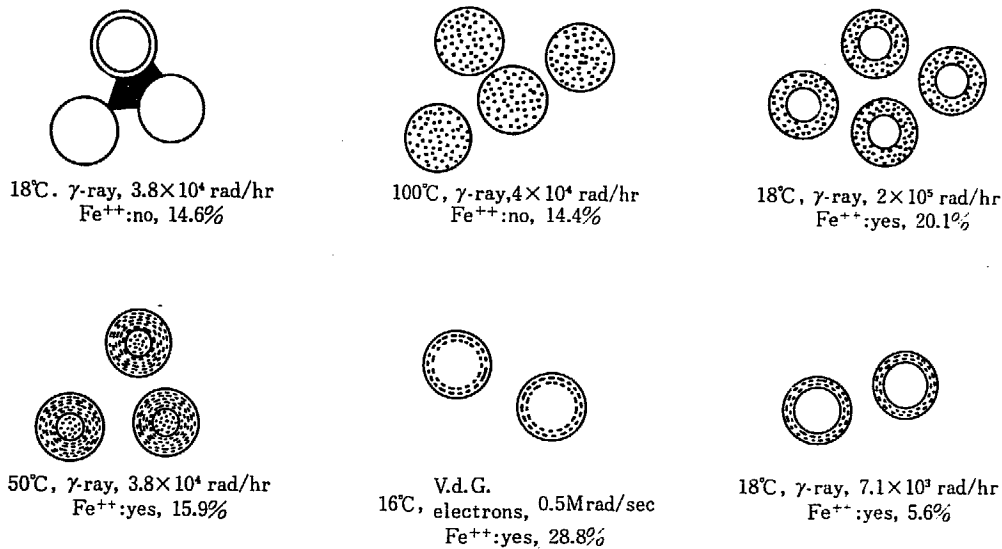


Fig. 13 Microscopic cross-sectional observation of acrylic acid graft polyester fibers.

室温でアクリル酸水溶液を用い、含浸法でモール塩なしで γ 線を照射した場合は、重合はもっぱら繊維間でおこり、染色した場合色調も悪く、膠着がはなはだしい。アクリル酸モノマーを含浸させて100°Cの加熱下に γ 線を照射した場合は、グラフト率14.4%の試料で大部分の繊維は内部まで均一に染色され、アクリル酸の重合は断面にわたって均一におこっていることがわかった。ごく一部に重合がおこっていない繊維もみられたが、これは含浸法で加熱されているので、繊維束の外側の部分で、モノマーが蒸発したためではないかと思われる。

モール塩を添加して得られた試料は、重合は繊維の表面の内側より内部へ向って進んでいることがわかる。モール塩を 4×10^{-3} mol/lになるまで添加した水溶液を用い浸漬法で、18°Cで 2×10^5 rad/hrの γ 線を照射し、グラフト率20.1%の染色断面図を示した。一部不染のものも混っているが、染色された繊維は、重合が断面の半径方向内側へ半分以上進行していることがわかる。モール塩を含む溶液を用い、50°Cで γ 線を照射した場合は、グラフト率15.9%で中心まで均一にアクリル酸が重合していることがわかった。断面に円形の線が認められる。このような現象のおこる理由については現在検討中である。

モール塩を添加した水溶液を用い、線量率の高いV.d.G.加速器よりの電子線を16°Cで照射したグラフト率28.8%の試料の断面を調べると重合は表面内側の外層に集中しておこっていることがわかった。このように、モール塩を添加して重合させた試料は加熱照射の場合と同様に濃く均一に染色されていることが認められた。

Fig. 13にはまた、モール塩を添加した水溶液を用い、18°Cで γ 線照射したグラフト率5.6%の試料の断面観察も示した。アクリル酸の重合は、表面内部の外層より内部へ進行していくことがわかる。この試料の染色状態は均一ではあるが、モール塩を添加して得られたグラフ

ト率10%以上の試料では、Sevron Brill. Red Bで染色した場合、濃い赤に染まるのに対し、紫桃色を呈した。

以上の観察より、モール酸を添加して繊維外でおこるアクリル酸のホモ重合をおさえれば、室温付近の照射においても、繊維の内部まで重合をおこさせることが出来、重合のおこる層の深さを適当に調整出来ることがわかった。

ポリエステル繊維本来の性質を損うことなく、親水性化しようという目的に対しては、繊維の内層の浅い位置に重合をおこさせれば好都合であると考えられる。この意味でFig. 13に示したV.d.G.電子線を用いて得られた結果は興味がある。

4. 総 括

結晶性のポリエステル繊維へアクリル酸のグラフト重合を室温で行なうことを目的として、金属塩を添加した水溶液を用いる放射線照射による方法を検討した。実験は大部分、 γ 線を用いる浸漬法であるが、一部V.d.G.加速器よりの電子線を用いる含浸法もある。

モール塩、硫酸銅、塩化第一銅など、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^{+} の添加により、繊維外部での重合をかなりおさえ、繊維間に膠着のない状態でグラフト繊維を得ることが出来た。モール塩を添加した系の反応が詳細に調べられた。この水溶液系の反応において、モノマー濃度の影響は大きく、20% (容量) 以下はほとんどグラフト反応はおこらず、80%以上では抑制効果は充分でなかった。みかけのグラフト率5%におけるみかけのグラフト重合速度におよぼす、線量率の影響を調べた。 6.5×10^3 rad/hrの γ 線照射から 1.8×10^3 rad/hrのV.d.G.電子線照射の範囲で、みかけのグラフト重合速度は線量率の0.75乗に比例するという結果を得た。照射温度を18~90°Cにわたって変えてグラフト重合におよぼす影響を調べた。42°C付近を境にグラフト率-照射時間曲線の形は著しく

変化し、40°C 以下では誘導期がみられたが、50°C 以上ではみられなかった。みかけのグラフト率5%におけるグラフト重合速度より求めた、みかけの活性化エネルギーは18~40°Cで8.0 kcal/mol, 50~90°Cで1.4 kcal/molであった。モール塩の添加はアクリル酸重合速度のみならず、生成ポリマーの重合度を顕著に低下させることがわかった。

グラフト繊維はカチオン染料で均一にかつ、濃色に染

まることが明らかにされた。グラフト繊維の断面顕微鏡観察の結果、リング状、もしくは中心までグラフト重合が起こっていることが明らかにされた。鉄、銅以外の種々の金属塩は多くの場合、ホモ重合を抑制するよりも、放射線の照射なしで、重合を促進した。鉄、銅塩の抑制効果の大きさは $Fe^{2+} < Cu^{2+} < Cu^{+}$ の順であった。ヒドロキノン等、普通に用いられる重合禁止剤も有効でなかった。

References

- 1) OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5026, 56 (1970)
- 2) URAKAMI M. and OKADA T.: JAERI 5026, 68 (1970)
- 3) SHIMANO Y., OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5027 (1971)
- 4) OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5026, 46, 52 (1970)
- 5) BONNES J.C. and PUIG J.R.: *J. Appl. Polymer Sci.*, 15, 553 (1970)
- 6) ÓDOR L. and GELEJI F.: Proc. 1st Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Hungarian Academy of Science, Budapest, 1962, p. 255
- 7) CHAPIRO A. and SEIDLE P.: *European Polymer J.*, 1, 189 (1965)
- 8) BEX G., CHAPIRO A., HUGLIN M. B., JENDRYCHOWSKA-BONNAMOUR A. M. and O'NEIL T.: *J. Polymer Sci.*, C-22, 493 (1968)
- 9) HUGLIN M. B. and JOHNSON B. L.: *J. Polymer Sci.*, A-1, 7, 1379 (1969)
- 10) ZIELINSKI W., ACHMATOWICZ T. and ROBALEWSKI A.: Proc. of 2nd Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Hungarian Academy of Science, Budapest, 1966, p. 649
- 11) COLLINSON E., DAINTON F. S., SMITH D. R., TRUDEL G. J. and TAZUKE S.: *Discussion Faraday Soc.*, 29, 188 (1960)

10. 放射線による木材・ポリマー複合体の研究

第7報 放射線共重合塩化ビニリデンの熱安定性及び その木材との複合体の熱安定性, 燃焼性

後藤田正夫・竹下 登*

Preparation of Wood-Polymer Composite by Ionizing Radiation

VII. Improvement of thermal stability of vinylidene chloride copolymers and fire retardancy of the wood-vinylidene chloride copolymer composites

Masao GOTODA and Noboru TAKESHITA*

For the purpose of preparing fire retardant polyvinylidene chloride (PVDC) based WPC with low polymer loading, effect of copolymerization of VDC with suitable comonomers was studied.

At first, γ -ray induced copolymerization of VDC with other monomers was studied for preparing thermally stable copolymers, which give fire retardant WPC when combined with wood. Mixtures of VDC/acrylonitrile (8/2), containing more than 10% triallyl phosphate (TAP) and VDC/TAP (8/2), gave thermally stable copolymers. WPC were also prepared from these monomer mixtures and found to have a good fire retardancy, despite of their rather smaller polymer loading (i. e. less than ca. 30%), and also good thermal stability.

との親和性があること、連続均一ポリマーを作り得ること、複合化により難燃性の一層の向上が期待されることなどに留意した。

1. 緒 言

これ迄、木材の難燃化、寸法安定化をはかる目的で、塩化ビニリデン (VDC) を主とするモノマーの木材内放射線重合を行ない、得られる木材との複合体 (WPC) の性能についての検討を行なってきた¹⁾²⁾。そして VDC ポリマーの熱安定性は不良であるが安定剤添加により改善できる。しかし木材に難燃性を付与するためには多量のポリマー付加を必要とし、また生成する PVDC が疎水性で不連続体であるため、木材と真の意味で複合せず寸法安定性も大幅に改良されないなどのことがわかった。そこで VDC 単独使用の場合のこれらの欠点を補うために VDC と他のモノマーの共重合の実験を行なった。このコモノマーの選択にあたっては木質部のセルロース等

2. 実 験

2.1 原 料

モノマー: VDC は呉羽化学 (株) 製, アクリロニトリル (AN), メタクリル酸メチル (MMA), アクリル酸 (AA) は市販品を各々蒸溜精製して使用した。ダイアセトンアクリルアマトイド (DAAM) は協和酸酵 (株) 製, リン酸トリアリル (TAP) は丸若化学工業 (株) 製, またフェニールグリシジルエーテルは半井化学薬品 (株) 製のものを各々そのまま使用した。またその外の反応性リ

* 山陽パルプ (株) Sanyo Pulp. Co.

3. 結果および考察

3.1 WPC 調製条件の検討

WPC 調製上必要な含浸時間と含浸率, モノマー含浸前の窒素分圧 (P_{N_2}) と含浸率について検討を行なった. ここで P_{N_2} とは, まずはじめに木材を脱気して真空にしたあとモノマーを含浸する前に導入する窒素分圧のことである. 結果を Fig. 1, 2 に示す. これらの結果からわかるように木材にブナ, モノマーに VDC を使用した場合, 軸方向の長さが 5cm の時含浸時間が30分, 軸方向の長さが 15cm の時含浸時間が 1~2 時間で含浸率は平衡に達することがわかった. モノマーの含浸は主に軸方向から進行するため軸方向の長さによって含浸時間を調節する必要があることがわかる. また, 前述した如く多成分モノマー系では重合率が低いと, 仕込みモノマー組成と生成ポリマー組成が大きく異なってくるおそれがある. そこで, 含浸量を少くし重合率を高くしてポリマーの低付加率の WPC を得る目的で P_{N_2} と含浸率の関係を検討した. 木材としてブナ, モノマーとして VDC/AN (8/2) を使用した場合, P_{N_2} が 0~0.3 ぐらいまでは含浸率はほとんど変わらず. 0.4~0.7 では急激に減少しその後 0.8 以上ではレベルオフした. このように, P_{N_2} を変

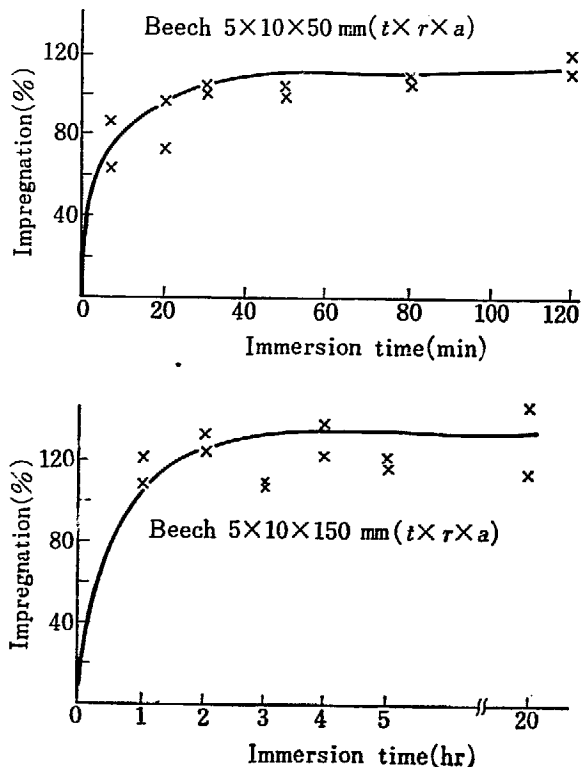


Fig. 1 Effect of immersion time upon the extent of impregnation of VDC into Beech.

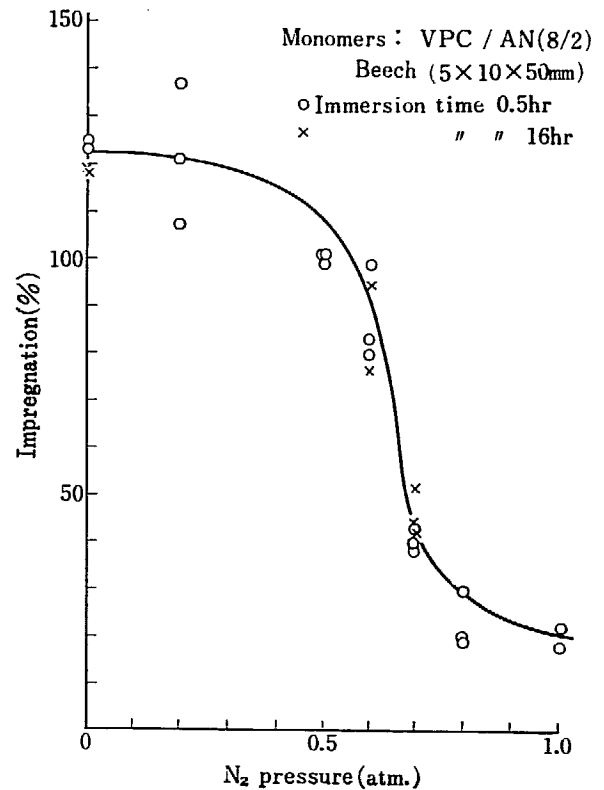


Fig. 2 Effect of N_2 pressure upon impregnation of monomers into wood.

えることによって広範囲にわたって含浸率を変えることが可能であることがわかった. しかしながら, P_{N_2} を高くすると照射中のモノマーロスが大きく, $P_{N_2}=0$ の場合にくらべて重合率が低くなるなどの欠点が認められた.

3.2 VDC の塊状共重合

VDC を主成分とする VDC 共重合について検討を行なった. 結果を TABLE 1 に示す. ポリマーの外観, そのテトラヒドロフラン (THF) への溶解性から判断した結果, VDC/AA 系では VDC/AA=85/15 で連続均一体ができ, AA 分率が増加しても減少しても白色ポリマーが多くなった. VDC/MMA 系では MMA が15%以上で連続均一な共重合体を生成した. VDC/AN系では VDC/AN=90/10 で連続均一体が最も多く AN の比率が増して 20~50% となると白色ポリマーが多くなった.

3.3 VDC 共重合体の熱安定性

VDC 共重合体は一般に熱安定性がわるいことが知られている³⁾. そこで, まずはじめに放射線重合による VDC 共重合体の熱安定性試験を試みた. 結果を TABLE 2 に示す. 試験したポリマーはいずれも重合率が 90% 以上になるように調製した. これらの結果からわかるように連続均一体を作る AA, DAAM, MMA では熱安定性がわるく脱塩酸量は, PVDC 単独の場合の 5~50 倍にも達

TABLE 1 Gamma ray induced copolymerizations of VDC

No.	Composition	Conversion (%)	Appearance of polymer	Solubility in THF
1	VDC/AA 95/5	99.9	white polymer	insoluble
2	90/10	100.0	" "	swollen
3	85/15	99.2	clear polymer	soluble
4	80/20	100.0	mix. of white and clear polymer	white polymer, insoluble
5	75/25	100.0	" "	
6	70/30	99.9	" "	
7	VDC/MMA 95/5	41.4	rich in white polymer	insoluble
8	90/10	42.6	" "	"
9	85/15	45.5	clear polymer	soluble
10	80/20	57.5	" "	"
11	75/25	63.0	" "	"
12	70/30	94.9	" "	cloudy soln.
13	VDC/AN 90/10	47.6	yellowish white polymer	soluble
14	80/20	83.5	mix. of clear and white polymer	swollen
15	70/30	99.6	yellowish white polymer	swollen
16	60/40	97.1	" "	insoluble
17	50/50	96.0	" "	"

dose rate: 3.81×10^4 R/hr; dose: 0.6 Mrad; temp.: 30°C

TABLE 2 Thermal stability of VDC copolymers (1)

No.	Composition	Stabilizer	Appearance of the copolymers		HCl evolved mg/g polymer
			Before decomposition	After decomposition	
1	VDC 85 AA 15		clear polymer	brown, foamy	>100
2	VDC 80 AN 20		mix. of clear and white polymer	light brown	7.2, 7.4
3	VDC 80 DAAM 20		clear polymer	black	>75
4	VDC 90 TAP 10		white polymer	light yellow	4.1, 4.0
5	VDC 85 AA 15	C-221	clear polymer	brown, foamy	>73
6	VDC 85 AA 15	phenyl glycidyl ether	mix. of clear and white polymer	brown, foamy	95~100
7	VDC 90 AN 10	"	"	brown	3.2, 3.0
8	VDC 80 AN 20	"	"	brown	2.7, 3.0
9	VDC 90 DAAM 10	"	milky polymer	black	40~42
10	VDC 80 DAAM 20	"	clear polymer	black	140~145
11	VDC 85 MMA 15	"	"	brown	15~16
12	VDC 90 JPA 10	"	white polymer	light brown	24~26
13	VDC 90 G-1 10	"	"	brown	20~22
14	VDC 90 TAP 10	"	"	light yellow	0.91, 1.28

JPA: vinyl phosphate; G-1: acryloxy phosphate; TAP: triallyl phosphate;
DAAM: diacetone acrylamide; C-221: epoxy compound

した。また脱塩酸の多いものほど NaOH 水溶液に吸収されない白煙が生じた。この白煙の中には VDC モノマー、VDC モノマーから塩素が 1 個脱離したものがガス

クロマトグラフにより多量に検出された。これら熱安定性のわるいポリマーでは加熱により主鎖の切断が起っているものと考えられる。熱安定性試験後のポリマーの外

TABLE 3 Thermal stability of VDC copolymers (2)

No.	Composition	Stabilizer	Appearance of the copolymers		HCl evolved mg/g polymer
			Before decomposition	After decomposition	
15	VDC 80 AN 20 TAP 5	phenyl glycidal ether	mix. of white and clear polymer	brown	3.8, 3.9
16	VDC 80 AN 20 TAP 10		clear polymer	light brown	0.54, 5.6
17	VDC 80 AN 20 TAP 20		mix. of white and clear polymer	"	0.45, 0.44
4	VDC 90 TAP 10		white polymer	light yellow	4.1, 4.0
18	VDC 80 TAP 20		"	"	1.9, 2.2
14	VDC 90 TAP 10		"	"	0.91, 1.28
19	VDC 80 TAP 20		"	"	0.81, 0.99

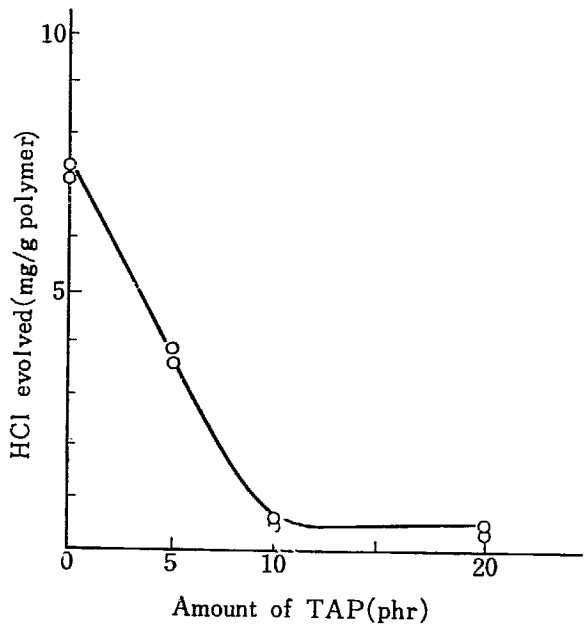


Fig. 3 Effect of TAP on thermal stability of VDC/AN (8/2) copolymer.

観は脱塩酸量の多いものほど着色がはげしく、黒色または褐色に変化した。また脱塩酸量の少ないものは着色も少なかった。これらの中で比較的良好な結果を与えるものは VDC/AN (80/20) で VDC 単独に近い値であった。またモノマーとして 3 種の反応性リン酸塩を試用したところ、いずれも白色ポリマーが生成した。その中でも熱安定性は大きく異なり TAP を用いた場合はかなり良好な結果が得られた。これらの結果より判断してさらに VDC/AN (80/20) に TAP を組合せて共重合を試みた。結果を TABLE 3, Fig. 3 に示す。これらの結果からわかるように VDC/AN (80/20) に TAP を 5% 添加すれば脱塩酸量は半分になり、TAP を 10% 添加すると脱塩酸量は 1/10 以下になり熱安定剤を添加しなくても、熱安定性のすぐれたポリマーが得られた。さらに TAP を増加しても脱塩酸量は低下せず、レベルオフする傾向を示

した。VDC/AN/TAP 共重合体は VDC/AN (80/20) に比較して軟かく、THF への溶解性がわるくなる。これは TAP の共重合によるためと思われ、安定なアリル基がポリマー鎖の末端につき、熱安定化しているものと予想される。VDC/TAP 系では熱安定剤としてフェニルグリシジルエーテルを添加すれば脱塩酸量は 1 mg/g ポリマー程度になり、この程度の脱塩酸量では十分使用可能である。ただ脱塩酸量は少ないがポリマーは加熱後いずれも少々着色する傾向を示した。この理由についてはよくわからない。

3.4 VDC の塊状共重合

上述の VDC 共重合体の熱安定性試験結果から熱安定性の良好なポリマーをあたえるモノマー組成として VDC/AN/TAP, VDC/TAP があげられた。そこでこれらの塊状共重合の実験を行なった。なお VDC はいずれも 3% のフェニルグリシジルエーテルを添加してある。結果を Fig. 4 に示す。線量率は 1.63×10^5 R/hr で

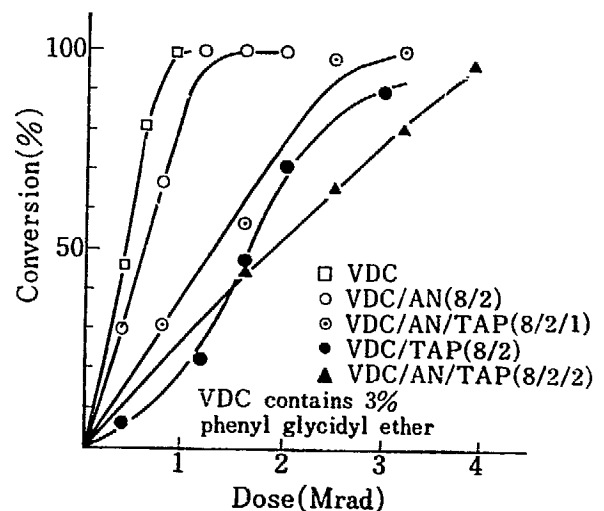


Fig. 4 Gamma ray induced bulk copolymerization of VDC with other monomers.

ある。VDC 単独では 0.8~0.9 Mrad, VDC/AN (80/20) では 1.2 Mrad で重合率がほぼ 100% になるのに対して TAP を添加すると重合速度が低下し、添加量が多くなるとその傾向は更に大になった。アリル基を含む化合物は一般に安定であり、そのために重合速度が低下するものと思われる。しかしながら VDC/TAP (8/2) の場合を除いて重合率はほとんど 100% に達した。

3.5 VDC の木材内共重合

以上の実験を参照し、木材として赤松およびブナを用い、VDC の木材内共重合を行なった。結果を Fig. 5, 6 に示す。赤松ではモノマー含浸率をみると VDC/AN (8/2) で 230%, VDC/TAP (8/2) で 203%, VDC/AN/

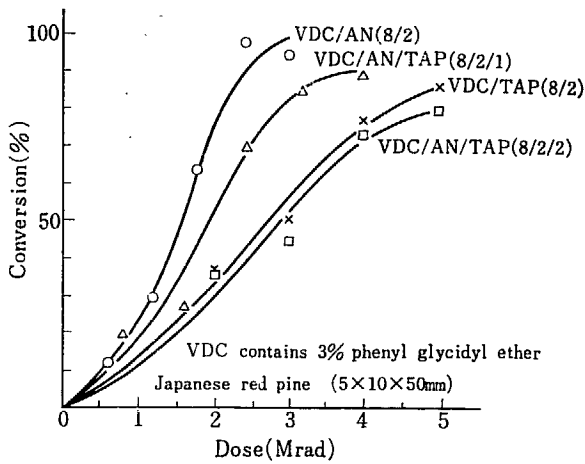


Fig. 5 Gamma ray induced copolymerization of VDC with other monomers in Japanese red pine.

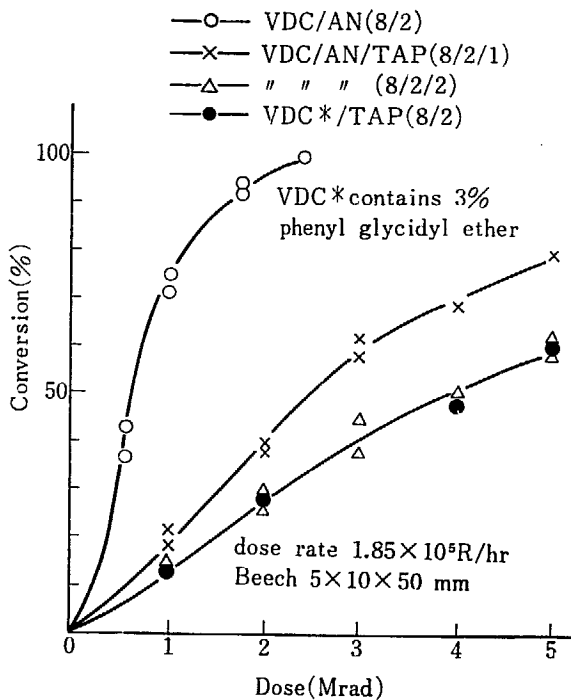


Fig. 6 Gamma ray induced copolymerization of VDC with other monomers in Beech.

TAP (8/2/1) で 184%, VDC/AN/TAP (8/2/2) で 207%, VDC 単独では 229% となりモノマーの相違による含浸率の変化はほとんどみられなかった。またモノマーとして AN, TAP を使用した場合の特徴として VDC 単独の場合に比較して重合の際の発熱が少なかったことがあげられる。そのため、アルミ箔上および木材表面に付着するポリマーはほとんど認められなかった。また線量-重合率のプロットをみると、その傾向は塊状重合の場合とよく一致していた。しかし塊状重合に比して重合速度は低下し、重合率はいずれも 80~90% 付近でレベルオフする傾向を示した。ブナの場合も線量-重合率曲線は赤松と同様な傾向を示している。ブナの場合 VDC/TAP (8/2) を除いては VDC はフェニルグリシジルエーテルを含んでいない。しかしながらフェニルグリシジルエーテルは VDC の重合にあまり影響を及ぼさないことがわかっており、Fig. 5, 6 から赤松内に比してブナ材内では重合が行なわれ難いことがわかる。

3.6 複合体の燃焼性

ポリマーの熱安定性、線量-重合率曲線から VDC/AN/TAP (8/2/1), VDC*/TAP (8/2) がすぐれたモノマー組成であることがわかったので、これらのモノマー組

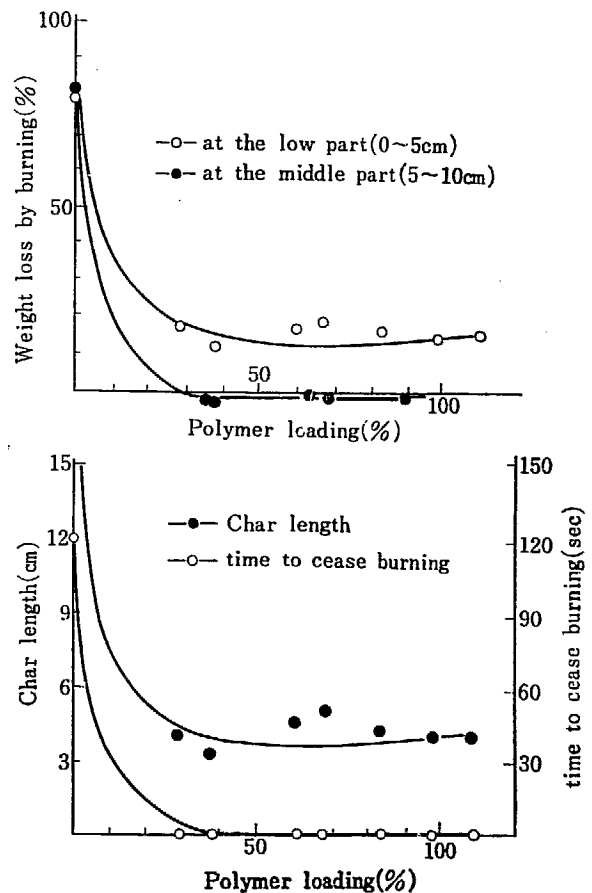


Fig. 7 Combustion test of Beech-P(VDC/AN/TAP) composites.
VDC/AN/TAP=8/2/1

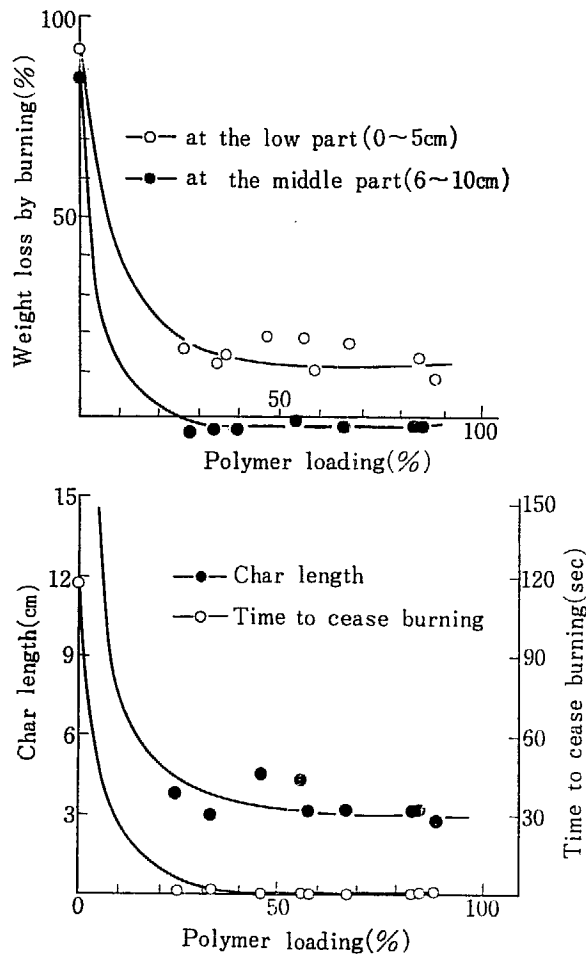


Fig. 8 Combustion test of Beech-P(VDC*+TAP) composites.
VDC*/TAP=8/2

成を用い、ブナ材で WPC を作製し、燃焼性の検討を行なった。結果を Fig. 7, 8 に示す。VDC/AN/TAP (8/2/1) では燃焼による重量減少率をみると下端部分 5 cm では PL が 25% 以上となると重量減少率が 20% 以下となり、中間部 5 cm では 0% 以下になった。それ以後 PL を増加してもレベルオフした。また PL が 25% で炭化長が 3~4 cm, 残炎時間が 0 秒になった。木材-PVDC 複合体では PL が 80% で下端部の重量減少率が 20% 以下, PL が 90% で炭化長が 3 cm, PL が 45% で残炎時間が 0 秒となった。これらの結果より VDC 共重合体と複合させることにより, PL が 25% という比較的低 PL で非常に効果的に木材の難燃化を行ない得ることがわかった。ブナ-P (VDC/TAP) 複合体の燃焼性はブナ-P(VDC/AN/TAP) 複合体とほとんど一致し, 約 30% という比較的低 PL で十分に難燃化できた。このように PVDC の代わりに VDC 共重合体, とくにモノマーとして TAP を使用した場合, 少量のポリマーで難燃化できることがわかった。しかし, ここで用いた試験片は照射線量が違っており, 低 PL のものは重合率が低い。前述した如く低重合率の場合仕込みモノマー組成と生成ポリマーの違いがあるので, 組成の影響も考慮に入れる必要がある。しかし, 今回その点の検討は残念ながら行なわれなかった。

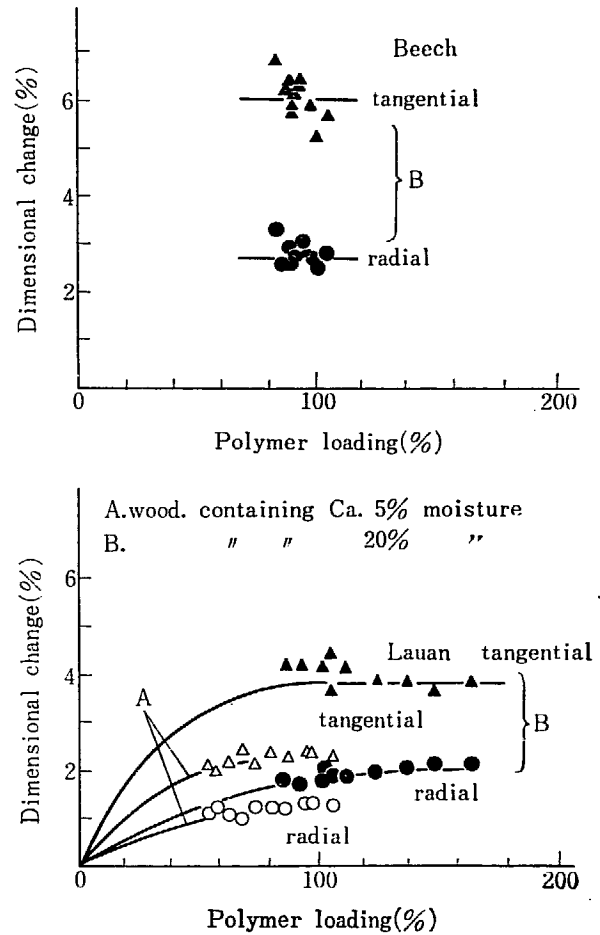


Fig. 9 Bulking effect of wood-P(VDC/AN/TAP) composites.

3.7 複合体のバルキング効果

木材にブナおよびラワンを用いて VDC/AN/TAP (8/2/1) の木材内重合を行ない, バルキング効果を測定した。結果を Fig. 9 に示す。高水分ブナ材では接線方向 6%, 半径方向 3% のバルキング効果が起こった。これまでの実験から VDC 単独の木材内重合では接線方向 1%, 半径方向 0.5% 程度しかバルキング効果が起らないことがわかっている¹⁾。共重合によりこのような大きなバルキング効果が起こるのは木質部特にセルロースに親和性のある AN, TAP が存在するためであろう。木材としてラワンを使用した場合, バルキング効果は PVDC 単独使用の場合と比較して約 2 倍程度になっているが, ブナほど大きなバルキング効果は生じていない点が特徴的である。

3.8 複合体の寸法安定性

次に, 複合体の寸法安定性について検討を行なった。結果を Fig. 10 に示す。未処理木材では接線方向で 8.8%, 半径方向で 4% 寸法変化するのに対して, 複合体では原木材の低水分のものでは接線方向 5.5% (ASE 34%),

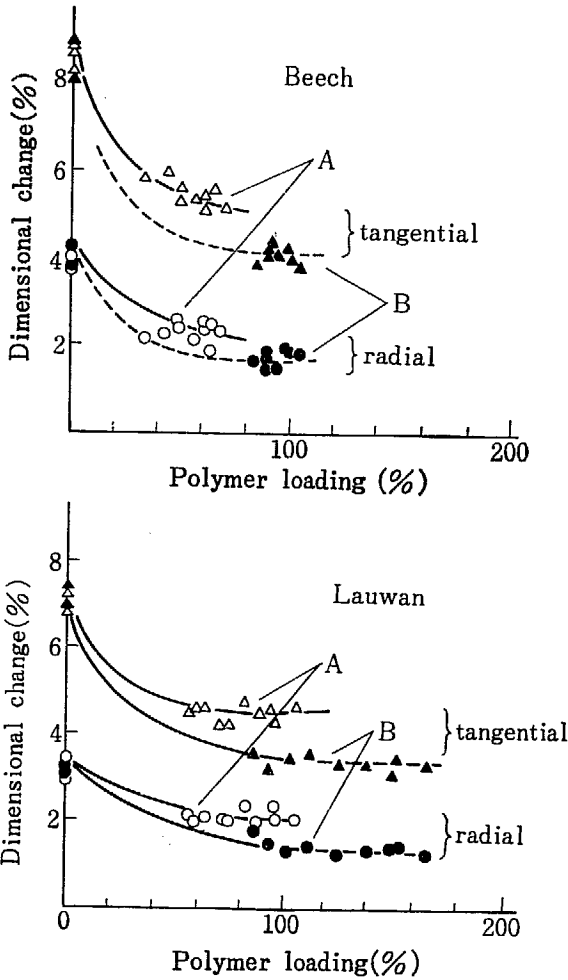


Fig. 10 Dimensional stability of wood-P(VDC/AN/TAP) composite at 40°C, 90% RH.

半径方向では 2.3% (ASE 42%) に低下した。また原木材の高水分のものでは PL が 80% の場合、寸法変化は接線方向 4.0% (ASE 55%), 半径方向 1.8% (ASE 56%) となった。この PL が 80% の WPC では、PVDC 単独の場合原木材が低水分、高水分の場合とも寸法安定性はほとんど改善されていないことがわかっているが、このように共重合体を用いることにより改善されることがわかった。しかしながら木材内重合の際に起きたバルキング効果から期待されるほど寸法安定性は改良されなかった⁵⁾。これは高線量照射によるセルロースの劣化などに起因するものと思われる。ラワン-P(VDC/AN/TAP) 複合体はブナのそれと同様な傾向を示した。原木材の水分が高いと寸法変化が未処理材の半分程度になり、PVDC 単独の WPC の場合よりもすぐれている。セルロースに親和性のある AN の効果および連続均一体ポリマーの生成による木材との真の複合化などにより寸法安定性が改善されたものと思われる。

3.9 複合体の熱安定性

複合体の熱安定性を測定するためポリマーの場合と同様にして加熱による脱塩酸量を測定した。結果を Fig. 11

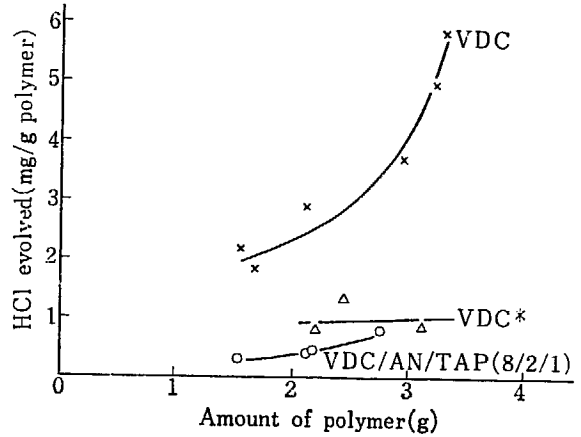


Fig. 11 Thermal stability of WPC.

に示す。これらの結果からわかるようにポリマー単独で脱塩酸量の少ないものは WPC にしても脱塩酸量が少なかった。これらのことから木材内でも塊状重合の場合とほぼ同様なポリマーが生成していることがわかった。また VDC の場合ポリマーの量が増加すると脱塩酸量は急激に増加したが、これは脱塩酸反応が Zipper reaction で起っているためと思われる。VDC*, VDC/AN/TAP (8/2/1) ではポリマーの量が増加しても脱塩酸量はほとんど変わらず、Zipper reaction がおさえられていることがわかる (後註参照)。

3.10 複合体の熱劣化

水溶性の無機塩での木材の難燃処理では長期使用中無機塩が溶出し処理効果が減少するという欠点があるが、WPC はこれらの欠点を改良するものと思われる。然し WPC の長期使用時の安定性については現在の所定まった試験法がない。そこで長時間高温で WPC を加熱した場合の重量減少率により、複合体を長期間使用した場合の劣化を予想することとした。空气中、乾燥器で 115±2°C にて加熱した時の重合減少率を TABLE 4 に示す。20

TABLE 4 Thermal degradation of WPC

No.	Monomer	Polymer loading (%)	Weight loss by heating at 115°C	
			for 5 hrs	% for 20 hrs
1			0.3	1.0
2	VDC	82	1.0	1.1
3	"	147	1.6	2.0
4	VDC*	108	0.7	1.2
5	"	109	0.8	1.4
6	VDC/AN/TAP (8/2/1)	120	2.0	3.1
7	"	131	2.6	4.4

時間加熱すると未処理木材にくらべて WPC の方が、高い重量減少率を示す。また WPC 中では脱塩酸量の最も少ない VDC/AN/TAP の場合が重合減少率が最も多かった。このように長時間加熱した場合、木材内で複雑な反応が起こるものと予想される。また加熱によるポリマー

の外観はいずれもやや着色した程度で大差なかった。WPC を長期間保存した場合の安定性について定まった実験条件や規格がないため正確な判定はできないが、木材の場合重量が 10% 減少しても強度にはほとんど影響がないと言われており、この程度の変化では実用上大きな問題はないものと予想される。

註: 3.10 における Fig. 11 は WPC のポリマーに着目して算出して得たものである。

ま と め

VDC/AN (8/2) に TAP を 10% 以上加えれば熱安定剤を添加しなくても、熱安定性の良好なポリマーが得られた。VDC/TAP (8/2) でも熱安定性は比較的良好であった。

これらのモノマー組成について木材内重合により複合体を作成し燃焼試験を行なった結果、PVDC 単独と比較して 1/3 のポリマー量で十分に難燃化できることがわかった。木材-P(VDC/AN/TAP) 複合体の寸法安定性は改善され、調湿した時の寸法変化は未処理材の半分程度に減少した。またこの複合体について、加熱による脱塩酸量、重量減少率を測定した結果、脱塩酸量は少ないが重量減少率がやや大きいことが判明した。

References

- 1) GOTODA M. *et al.*: Annual Report of Osaka Laboratory for Radiation Chemistry No. 2 (JAERI 5022) p. 125 (1969)
- 2) GOTODA M. *et al.*: *ibid* No. 3, JAERI 5026, p. 94 (1970)
- 3) BURNETT G. M.: *European Polymer J.*, 4 83~92 ('68)
- 4) GOTODA M. *et al.*: Annual Report of Osaka Laboratory for Radiation Chemistry No. 3, JAERI 5026, p. 108 (1970)
- 5) KANEGA D. L. *et al.*: *Forest Product J.*, 12 (4) 161~168 ('62)

11. 放射線による木材・ポリマー複合体の研究

第8報 塩素化塩化アリルオリゴマーのモノマー溶液の放射線硬化とその木材の難燃性木材ポリマー複合体への応用

後藤 正夫・竹下 登*

Preparation of Wood-Polymer Composite by Ionizing Radiation

VIII. Radiation curing of monomer solution of chlorinated allylchloride oligomer and its application to the preparation of flame retardant wood-polymer composite

Masao GOTODA and Noboru TAKESHITA*

The electron beam curing of mixtures of chlorinated allylchloride oligomer (Cl-OAC)/monomer solution, impregnated in wood, was tried for the preparation of fire retardant WPC sheets. The impregnation was found to be rather easy because the viscosity of these mixtures was low. By the curing of these mixtures alone, fire retardant plastics can be prepared, when monomers contain P or N, or both elements and a crosslinking agent are added.

An addition of $SbCl_3$ to these mixtures was also effective for fire retardancy.

Among the WPC's, prepared from these mixtures, the one from Cl-OAC/AN/G-2 (6/3/1) and Cl-OAC/MMA/trimethylolpropane-trimethacrylate/ $SbCl_3$ (6/3/1/1) gave high fire retardancy with small polymer loading (less than and respectively).

1. 緒 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くらべて工業的にみて優れた利点がある。従って放射線化学の高分子への応用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。しかし、これに適合する樹脂で今までに見出されているものは限られており、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。一方塩素化合物が難燃効果を有することはよく知られているところであり、われわれはこれまで木材の難燃化を計る目的で含塩素モノマーとして塩化ビニリデンをとり、その木材内放射線重合による木材ポリマー複合体 (WPC) の研究を行ってきた。しかし、この種のモノマー単独では電子線による重合はむづかしい¹⁾。この場合は、もち

ろん電子線透過可能範囲の厚みのものに限られるが、実用上用途の広い難燃合板等への応用が期待され工業的に見て非常に興味が深い。

われわれは、たまたま、塩素含量が70%にも達する塩素化塩化アリルオリゴマーがモノマー類への溶解性が良くかつその溶液が電子線により硬化することを見出したので、その木材内電子線硬化を利用して木材の難燃化を計るべく、以下の実験を試みた。

2. 実験および操作

2.1 原 料

2.1.1 木 材

寸法、5×10×50mm (接線方向×半径方向×軸方向)のブナ辺材を使用した。木材は使用前に大気中に放置し

* 山陽パルプ(株) Sanyo Pulp Co.

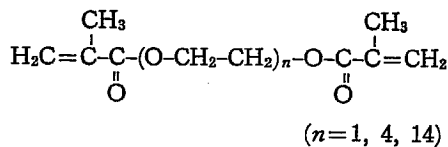
て調湿しておいたがその平衡水分は7~10%であった。これらの木材は京都大学木材研究所から提供されたものである。

2.1.2 モノマーその他の原料

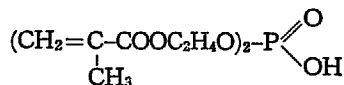
オリゴマーとして使用した塩素化塩化アリルオリゴマー (Cl-OAC) は大阪曹達 K. K. 製の6~20量体、塩素含量74%のものである。また比較として市販の塩素化パラフィン (Cl-P) (塩素含量約70%) を用いた。配合モノマーとして用いたアクリル酸メチル (MA), 酢酸ビニル (VAC), スチレン (St), メタクリル酸メチル (MMA), アクリロニトリル (AN), N-ビニルピロリドン (VP) 等は特に明記してない限り市販品をそのまま使用した。また特に明記した場合はいずれも常法により精製したものである。三塩化アンチモン (SbCl₃) は市販特級品をそのまま使用した。添加剤としては次の市販品をそのまま使用した。

トリメチロールプロパントリメタクリレート (TMP), ジビニルベンゼン (DVB), グリシジルメタクリレート (GMA), ダイアセトンアクリルアミド (DAAM), また, PEGMA 1G, PEGMA 4G, PEGMA 14G, JPA 514 (JPA), アンフラム G-2 (G-2) は次のような構造式をもつ化合物を主体とするものである。

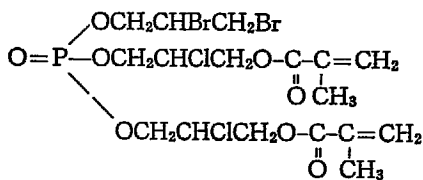
PEGMA 1G, 4G, 14G (油脂製品 K. K. 製)



JPA 514 (城北化学 K. K. 製)



アンフラム G-2 (日本油脂 K. K. 製)



2.2 試料の調製および照射

2.2.1 樹脂硬化

外法 65×15mm, 内法 50×10mm, 厚さ 0.8mm のアルミ枠をポリエステルフィルム上におき, それに Cl-OAC のモノマー溶液を流し込み, さらにその上面を同様フィルムでおおってモノマーの蒸発および空気中の酸素による重合阻害を防止し, 電子線を照射し硬化せしめた。比較としてγ線照射による場合は内容積約 20cc のガラスアンプルに上記の混合物を入れ, 窒素置換を30秒間行ない密封後照射した。電子線照射の場合は, パン・

デ・グラフ型電子加速器 (1.5 MeV, 50 μA) により室温で扇風機で空冷しつつ, 線量率 0.24 Mrad/sec で照射を行なった。γ線照射の場合は 2 kCi ⁶⁰Co 線源により室温で主として線量率 7×10⁴ rad/hr で照射した。樹脂の硬化度の評価は, 先にポリブタジェン・モノマー混合物の電子線硬化の実験で行なったと同様の指触法によった。

硬化物のゲル分率の測定は次のように行なった。硬化物を室温でアセトン中に浸漬し, ゼル分を抽出し, ゲル分率を求めた。この抽出操作は24時間単位で行ない, 抽出分が 0 になるまで繰返し (平均 3 回), その後乾燥してゲル分率を求めた。

2.2.2 樹脂単独硬化物の燃焼試験片の作成

ポリエステルフィルム上に置いた外法 170×20mm, 内法 150×10mm, 厚さ 2mm のポリ塩化ビニル製の型枠に離型剤 (真空用シリコングリス) を塗布後, 樹脂液を流し込みさらにポリエステルフィルムでおおったものを ⁶⁰Co (線量率 7×10⁴ rad/hr) により照射し, 硬化試料を作製した。照射線量は全試料とも 1 Mrad である。照射後型枠から硬化物を取り出し, 燃焼試験に供した。

2.2.3 WPC の調製

実験法および実験操作等は従来¹⁾と大略同様である。なお含浸量の調節は前報³⁾と同様に行なった。電子線照射条件は 2.1.3.1 樹脂硬化の場合と同様である。また厚み方向の照射線量を均一にするために 1~1.5 Mrad 照射毎に試料を反転した。γ線照射による時は 1.3 kCi ⁶⁰Co (線量率約 2×10⁵ rad/hr) を用い室温で照射した。

2.3 試験法

2.3.1 樹脂硬化物の燃焼試験

樹脂硬化物の燃焼試験は ASTM D 635-68 に準じて行ない, 測定値としては同一組成物につき 3 回試験の平均値を取った。試験片は Fig. 1 に示す如くであり, 2 回の着火で A まで燃焼せず, 炎を離れた瞬間に消滅する試料は不燃性 (noninflammable), A から B の間で消滅する試料は自己消火性 (self-extinguishing), B を越えて燃える試料は可燃性 (inflammable) であるとする。

2.3.2 WPC の燃焼試験

先に木材とポリ塩化ビニリデン共重合体との複合体について行なったのと同様の方法⁴⁾によった。なお WPC は燃焼試験前に 25°C, 燃焼試験に際しての水分の影響をさけるため約 60% RH の恒温恒湿槽内に数日放置して水分を調節した。その際の未処理の木材の水分は約 10% であった。

2.3.3 Cl-OAC/モノマー混合物の粘度

オストワルド粘度計により, 25°C で測定した。

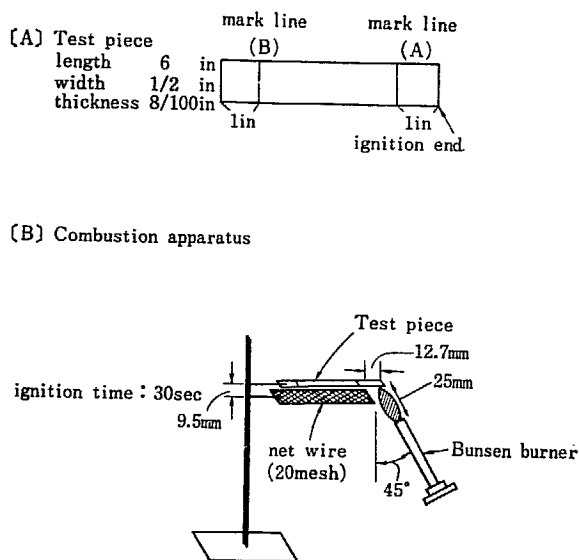


Fig. 1 Fire retardancy test and test specimen.

TABLE 1 Viscosity of Cl-OAC/monomer mixtures

Composition		Viscosity at 25°C
Cl-OAC/MMA	50 : 50	14 C. Stokes
	60 : 40	35
	70 : 30	570
	80 : 20	inscluable
Cl-OAC/MA	50 : 50	11
	60 : 40	25
	70 : 30	300
Cl-OAC/AN	50 : 50	6
	60 : 40	14
	70 : 30	98
Cl-OAC/St	50 : 50	9
Cl-OAC/VAC	50 : 50	9
Cl-P/MA	50 : 50	6
Cl-P/MMA	50 : 50	6
Cl-P/AN	50 : 50	6
DAP/AN/BPO	50 : 50 : 1	74
MMA		0.90
MA		0.78
AN		0.84

3. 実験結果と考察

3.1 Cl-OAC/モノマー混合物の粘度

木材内にこの樹脂液の木材内の含浸の可能性を予測するため、Cl-OAC/モノマー混合物の粘度を測定した。

結果を TABLE 1 に示す。

これから明らかのように Cl-OAC/モノマー比が 50/50 の場合非常に粘度が低く、Cl-OAC のモノマーへの溶解

性が良好なことがわかる。ジアリルフタレートプレポリマーのアクロニトリル溶液の場合 0.7 ストックス程度以下では木材の軸方向の長さが 50 mm の場合、真空脱気後 16 時間程度の浸漬で十分均一に含浸する⁹⁾。これから判断して、Cl-OAC/モノマー比が 60/40 の高濃度でもこの程度の浸漬で十分均一な含浸が可能と考えられる。Cl-OAC/モノマー比が 70/30 になれば混合物は非常に高粘度になり常圧では木材への含浸は困難になると予想される。モノマーへの溶解性は良いと述べたが AN を使用した場合には混合物の底部にやや白濁乳状のもの

TABLE 2 Electron beam curing of Cl-OAC/monomer mixtures

Composition		Dose (Mrad)														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20
Cl-OAC/MA	5/5	x	x	~	△	◎										
	6/4	△	◎													
	7/3	△	○													
Cl-OAC/MMA	5/5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	○'	○	◎		
	6/4	x	x	x	x	△	○'	○'	○	○	◎					
	7/3	x	○	○	◎											
Cl-OAC/AN	5/5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	△	△	○	○
	6/4	x	x	x	x	x	x	x	x	x	△	△	△	△	○	○
	7/3	x	x	x	x	x	△	△	△	△	○	◎				
Cl-OAC/VAC	5/5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	△	○	◎
	6/4	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	△	○	◎	
	7/3	x	x	x	x	x	x	x	△	△	○	◎				
Cl-OAC/St	6/4	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Cl-P/MA	5/5	x	x	x	x	x	x	△	△	○	◎					
Cl-P/MMA	5/5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Cl-P/AN	5/5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Symbols ◎ > ○ > ○' > △ > x
 Perfectly cured not cured

成が認められた。また比較のために Cl-P のモノマー混合液を調べた所、いずれも懸濁液状になり、溶解性が Cl-OAC の如く良好ではなかった。

3.2 Cl-OAC/モノマー混合物の電子線硬化

次に Cl-OAC/モノマー混合物の電子線硬化性を検討した。結果を TABLE 2 に示す。これからわかるように MA が最も硬化しやすく、MMA, VAC, AN の順に困難となり、St の場合は Cl-OAC/St 比が 50/50 で 20 Mrad 照射しても硬化しない。また Cl-OAC/モノマー比が大きくなれば硬化線量は少なくなった。生成ポリマーはいずれも硬く、もろく、硬化時にクラックの発生をみせた。更にこれを一晩アセトン中に浸漬すると完全に溶解し、架橋度の低いことを示した。(これによれば、Cl-OAC/モノマー混合物の電子線硬化反応では、電子線照射によりまず C-Cl の切断が起り、Cl・が生成し、この Cl・が重合反応を開始し、ホモポリマーが主に生成するものと想像される。) またモノマーとして MMA を使用した場合透明な均一ポリマーが出来るが MA の場合半透明なポリマー、AN の場合緑に着色したポリマーが生成した。比較のため行なった Cl-P/モノマー混合物では Cl-OAC/モノマー混合物よりも、どのモノマーとの組み合わせの場合も反応性がわかった。

3.3 架橋剤の添加効果

以上、Cl-OAC/モノマー混合物の電子線硬化物ではホモポリマーが主として生成することがわかったので、ゲル化を促進させるために架橋剤添加効果の検討を行なった。まず、Cl-OAC/MMA(6/4) に種々の架橋剤を 10% 添加し、硬化促進効果を調べてみた所、TABLE 3 の如き結果を得た。DVB を除いて架橋剤添加により硬化線量は

TABLE 3 Effect of addition of crosslinking agents to Cl-OAC/MMA (6/4) mixture on its curing

Kinds of crosslinking agent (10%)	Dose (Mrad)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PEGMA 1G	x	x	x	△	○	◎				
4G	x	x	x	x	○	◎				
14G	x	x	x	x	x	○	◎			
TMP	x	x	○	◎	◎					
DVB	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
GMA	x	x	x	x	x	△	◎			
JPA 514	x	x	○	◎						

Note PEGMA 1G Poly (ethylene glycol), dimethacrylate
 " 4G The numerals following PEGMA refer
 " 14G to the number of ethylene glycol repeating units.
 TMP Trimethylol propane trimethacrylate
 DVB Divinyl benzene
 GMA Glycidyl methacrylate
 JPA 514 Bis (2-hydroxy ethyl methacrylate)-phosphate

低下し、架橋度が上昇してアセトンに一晩浸漬しても溶解しなくなる。しかしいずれの場合も膨潤傾向を示した。硬化物の性状は PEGMA 14G を除いていずれも硬化時にクラックの生成をみた (PEGMA 14G 添加時にはクラックが生成せぬのは長いポリエステルグリコール鎖による生成ポリマーの可塑化効果によるものと考えられる)。これらの結果から今回試験した架橋剤の中では PEGMA 14G が最も優れていることがわかったので次に PEGMA 14G の添加量の樹脂の指触硬化性とゲル分率への影響を調べてみた。結果は TABLE 4, Fig. 2 の如くであり、PEGMA 14G 無添加では硬化線量は 10 Mrad であるのに対して、その添加量が増加するとともに硬化線量は低下し、30% 添加では 5Mrad となった。一方硬化物中のゲル分をみると PEGMA 14G 無添加ではゲル分が認められるのに対して、5% 添加によりゲル分は 40% になり、さらに添加量を増加するとゲル分が更に増加をみた。しかし PEGMA 14G を 40% と多量に添加してもゲル分は 60% どまりで高ゲル分率には到達しなかった。また照射線量とゲル分の関係調べてみると、指触硬化で完全硬化に至る線量まではゲル分が増加するが、それ以上照射をさらに続行してもゲル分は増加しない。すなわちゲル化は進行せぬことが判明した。

TABLE 4 Effect of addition of PEGMA 14G to Cl-OAC/MMA (6/4) mixtures upon their curing

PEGMA 14G added (%)	Dose (Mrad)										Gel (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
0	x	x	x	x	△	○	○	○	○	◎	0.5
5	x	x	x	x	△	○	◎				41.9
10	x	x	x	x	△	○	◎				50.0
15	x	x	x	x	○	◎					48.8
20	x	x	x	△	○	◎					54.0
30	x	x	x	△	◎						51.5
40	x	x	x	△	◎						62.0

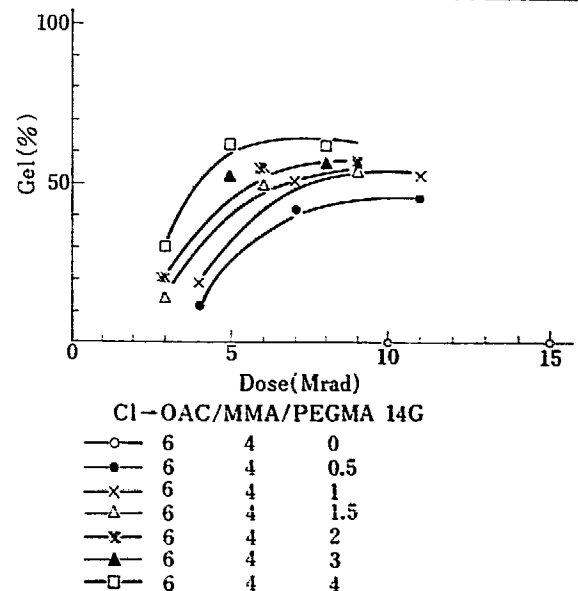


Fig. 2 Effect of addition of PEGMA 14G to Cl-OAC/MMA (6/4) mixture on its curing.

3.4 CI-OAC/モノマー混合物の放射線硬化物の燃焼試験

ASTM・D 635 に基づいてこれら硬化物の燃焼試験を行なった。CI-OAC/モノマー混合物の電子線硬化物は硬化時のクラックが生成しやすいため ASTM の試験に必要な 15cm の試験片が得られにくい。そこでこの試験では試験片は ^{60}Co γ 線照射により作成した。TABLE 5, 6, 7, Fig. 3 に示す。まず CI-OAC/MMA 組成の場合について

検討を試みた。表からわかるように CI-OAC/MMA (6/4) では比較的よく燃焼し、わずかに自己消火性を示す程度である。それに JPA を 10% 添加すると自己消火性を生じ不燃性に近くなる。しかし JPA をそれ以上添加してもそれ以上の燃焼性の改善はみられず不燃性にはならない。

しかし、CI-OAC/MMA/AN 混合物では AN の比率が増加するとともに難燃性になり、60/10/30 では完全に不燃性になった。このことから AN が JPA よりもこの CI-OAC 硬化物の難燃化に効果があることがわかった。ま

TABLE 5 Combustion test of γ -ray cured CI-OAC/monomer mixtures

Composition	Number of combustion	Length of combustion (sec)	Combustion distance (mm)	Evaluation	Remarks
CI-OAC/MMA 6/4	1	170	56	self-extinguishing	molton
CI-OAC/MMA/JPA 6/4/1	2	17	2	"	
" 6/4/2	2	14	1	"	
" 6/4/3	2	7	0.5	"	
CI-OAC/MMA/AN 6/3/0.5	2	38	10	"	slightly molton
" 6/3/1	2	5	0	"	"
" 6/2/2	2	4	0	"	"
" 6/1/3	2	0	0	non-inflammable	"
" 6/0/4	2	0	0	"	"
CI-OAC/MMA/VP 6/3/1	2	5	1~1.5	self-extinguishing	molton
" 6/2/2	2	0	0	non-inflammable	"
" 6/1/3	2				
" 6/0/4	2	6	10	self-extinguishing	easily molton
CI-OAC/MMA/DAAM 6/4/2	2	26	4	"	molton
" 6/4/4	1	73	27	"	"

Note VP: *n*-vinyl pyrrolidone Dose rate 7×10^4 rad/hr (^{60}Co)
DAAM: Diacetone acrylamide Total dose 1 Mrad.

TABLE 6 Combustion test of γ -ray cured CI-OAC/monomer mixtures

Composition	Number of combustion	Length of combustion (sec)	Combustion distance (mm)	Evaluation	Remarks
CI-OAC/AN/VP 6/3/1	2	0	0	non-inframmable	Slightly molton
CI-OAC/AN/TMP "	2	0	0	"	
CI-OAC/AN/14 G "	2	0	0	"	
CI-OAC/AN/G-2 "	2	0	0	"	
CI-OAC/GMA 6/1	1	120	76	inflammable	

Dose rate 7×10^4 rad/hr
Total dose 1 Mrad

Note: G-2: Phosphorous containing vinyl monomer

TABLE 7 Combustion test of γ -ray cured CI-OAC/monomer mixtures

Composition	Number of combustion	Length of combustion (sec)	Combustion distance (mm)	Evaluation	Remarks
CI-OAC/MMA 6/4	1	143	76	inflammable	molton
CI-OAC/MMA/SbCl ₃ 6/4/0.1	1	29	12	self-extinguishing	slightly molton
" 6/4/0.2	2	0	0	non-inflammable	"
" 6/4/0.3	2	0	0	"	"
" 6/4/0.5	2	0	0	"	"
" 6/4/1	2	0	0	"	"

Note: Dose rate 6.5×10^4 rad/hr (^{60}Co)
Total dose 1 Mrad

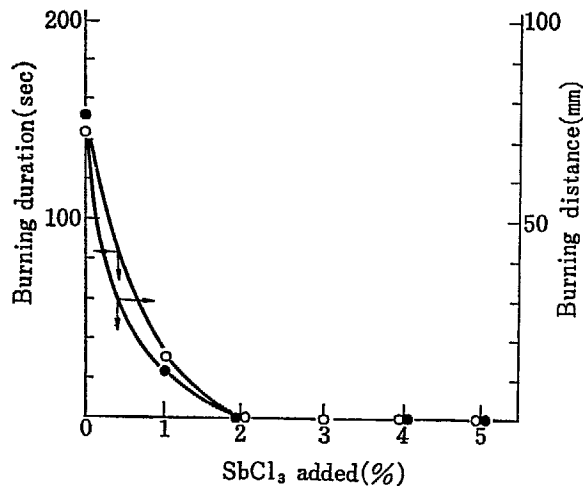


Fig. 3 Effect of addition of $SbCl_3$ to Cl-OAC/MMA (6/4) mixtures on their combustion characteristic's.

た同じ窒素モノマーである VP も AN と同様傾向を示したが、Cl-OAC/VP (6/4) 組成物を加熱した場合非常に溶解しやすく、やや燃えやすくなる傾向がみられた。また同じ窒素モノマーでも DAAM では Cl-OAC/MMA/DAAM (6/4/2) の場合燃焼性は低下し、Cl-OAC/MMA (6/4) にくらべてかなり改善される。しかし DAAM 含量をふやした Cl-OAC/MMA/DAAM (6/4/4) では逆に燃焼性はわるくなり、Cl-OAC/MMA (6/4) と大差がなかった。今、Cl と N の含量を比較すると Cl-OAC/MMA/DAAM (6/4/2) では Cl 36%, N 1.4%, (6/4/4) 組成物では Cl 30%, N 2.3% であり、一方 Cl-OAC/MMA/AN (6/3/1) では Cl 43%, N 3% となっている。Cl 含量が変わっているのだから比較出来ないがこのように N 含量に大差がないのに燃焼挙動は大きくかわっている点は興味深い。VP の場合も考慮すると N を含む基の構造によって燃焼性が異なってくるのがわかる。そして今回試験した中ではニトリル型の N が Cl-OAC/モノマー混合物の難燃化に最も効果のあることがわかる。また TABLE 5 にあがっている硬化物は燃焼試験に際して全て加熱により溶解し、燃焼することを示した。従って、更に難燃効果をあげるためには架橋剤等の使用により耐熱性を向上させてやる必要があることがわかる。

さきにこの硬化物ではモノマーに AN を用いると難燃化に有効なことを述べたがモノマーとして AN を単独に用いると、溶解性がわるい、電子線による硬化性が必ずしも良くない、硬化物の耐熱性がややわるいという欠点があげられる。そこで Cl-OAC/AN 混合物に第 3 成分を追加することによってこれらの欠点を改良する試みを行なった。結果を TABLE 6 に示す。これらの組成物の電子線照射による硬化の指触硬化法による検討を行なった結果、いずれも 10 Mrad 以下で完全硬化することがわかった。なお溶解性も良好であった。この表からわかるように Cl-OAC/AN (6/3) に第 3 成分として VP, TMP, PEGMA 14 G, G-2 等を 10% 添加した場合は硬化物はいずれも不燃性となり、VP の場合にのみ加熱によりや

や溶解傾向を示した。また Cl-OAC/GMA (6/4) では可燃性であった。このように TMP, PEGMA 14 G, G-2 などの架橋剤の少量使用により、加熱による溶解を生ぜず、不燃性の硬化物が得られることがわかった。Cl-OAC/GMA (6/4) 硬化物は Cl-OAC/MMA (6/4) 硬化物と同じように難燃性の向上効果を示さなかった。これらのことから Cl-OAC の場合 Cl-OAC と含磷、含窒素化合物などの難燃化に効果のある化合物とを組合せないとほとんど効果のないことが判明した。

次に、塩素化合物と三酸化アンチモン (Sb_2O_3) を組合せると難燃化に非常に効果のあることが知られているが⁶⁾、有機溶剤やモノマーに溶解せず、また比重が高いので分散せしめることも困難で WPC には応用し難い。そこで有機溶剤やモノマーに溶解しやすい $SbCl_3$ を用いて実験を行なった。比較的燃焼容易な Cl-OAC/MMA (6/4) に $SbCl_3$ を 0~10% 添加し、放射線照射により硬化させて燃焼性を検討した。その結果を TABLE 7, Fig. 3 に示す。 $SbCl_3$ を 1% 添加すると硬化物は良好な自己消火性を示し、2% 以上添加すると不燃性になり非常に効果のあることがわかる。ただし、電子線硬化を妨害し、また硬化物の pH を低下する。また $SbCl_3$ を 10% 以上多量に添加すると Cl-OAC/モノマー混合物が白濁してくるなどの欠点が認められる。これまで行なったこの種の硬化物の燃焼傾向を総括してみると次のようになる。

1. Cl-N, Cl-P, Cl-N-P の組合せが Cl-OAC/モノマー混合物の放射線硬化物の難燃化に有効である。
2. 同じ N 系のモノマーでも有効であるものとそうでないものがある。
3. $SbCl_3$ は非常に効果がある。しかし重合をやや阻害し、溶解性を悪くするという欠点がある。
4. Cl-OAC/モノマー混合物でモノマー成分中に難燃化に効果のある成分がなければ難燃化が果せず可燃性である。
5. パーナーの炎で加熱中にポリマーは融解滴下してくるものが多い。これは難燃化の観点からみて好しくない。しかし架橋剤添加により融解しなくなる。
6. Cl-OAC/AN 混合物でも第 3 成分として適当なモノマーを組合せることによって容易に電子線硬化が可能になり、生成ポリマーは不燃性となる。
7. Cl-OAC を含む硬化物は一般に発煙量が多い。

3.5 Cl-OAC/モノマー混合物の木材内放射線硬化

以上の、Cl-OAC/モノマー混合物の放射線硬化および得られる硬化物の燃焼性の検討をもととし、次にこれと対比的に木材内での放射線硬化および得られる WPC の難燃効果の検討を進めることとする。そこでまず前者についての実験を進めた。以下の実験ではモノマーとして AN および MMA は精製し、禁止剤を除去したものを使用した。

まず Cl-OAC/MMA (6/4) の電子線によるブナ材内および塊状硬化反応, Cl-OAC/AN/MMA (6/3/1) の γ 線によるブナ材内および塊状硬化反応の検討を行なった。結果を Fig. 4, 5 に示す。いずれの場合も反応の初期段階では木材内硬化の方がモノマー転化率が高い。硬化反応の初期では木材の細胞壁内で重合が起こるため、ゲル効果により重合が促進されるものと予想される。しかし反応後期の段階ではモノマー転化率が 80~90% でレベルオフし塊状硬化反応時に比べて転化率が低くなる。反応後期では重合は主として木材の細胞腔の中で起こるものと推測される。この際、細胞腔内の残存空気や木材内重合禁止性成分の樹脂液中への溶出などが生ずることが考えられ、そのため重合が阻害されるのではないかとと思われる。次に Cl-OAC/AN/VP (6/3/1), Cl-OAC/AN/G-2 (6/3/1) 組成物についてモノマー含浸時の N_2 分圧と重合率の関係を検討した。結果は Fig. 6, 7 の如くである。Cl-OAC/AN/VP (6/3/1) 組成物の場合は $P_{N_2}=0.6$ の方が $P_{N_2}=0$ の時に比べて転化率が低い。Cl-OAC/

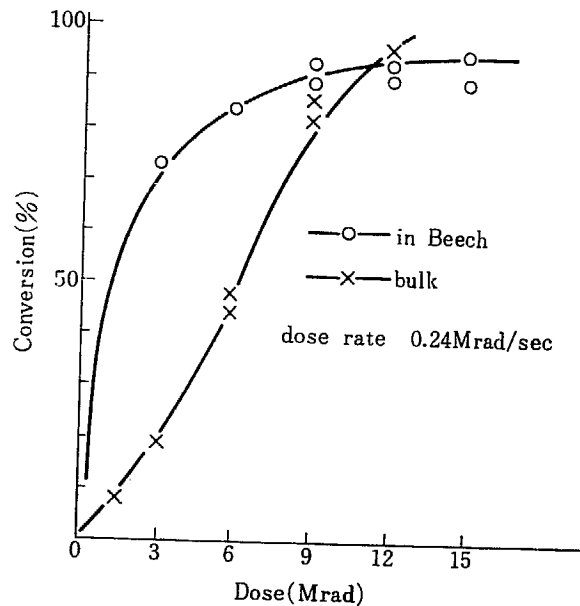


Fig. 4 Electron beam curing of Cl-OAC/MMA (6/4) mixture in Beech and bulk.

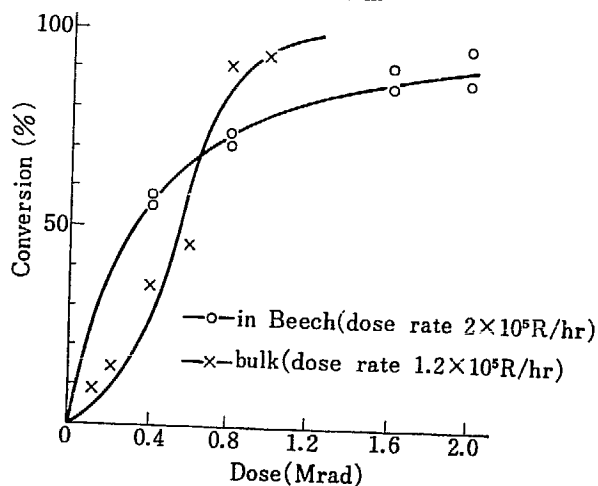


Fig. 5 Gamma ray curing of Cl-OAC/AN/MMA (6/3/1) mixture in Beech and bulk.

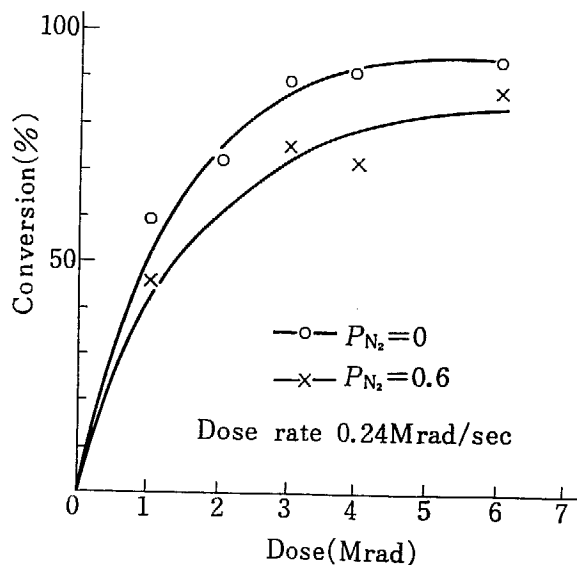


Fig. 6 Electron beam curing of Cl-OAC/AN/N-VP (6/3/1) mixture in Beech.

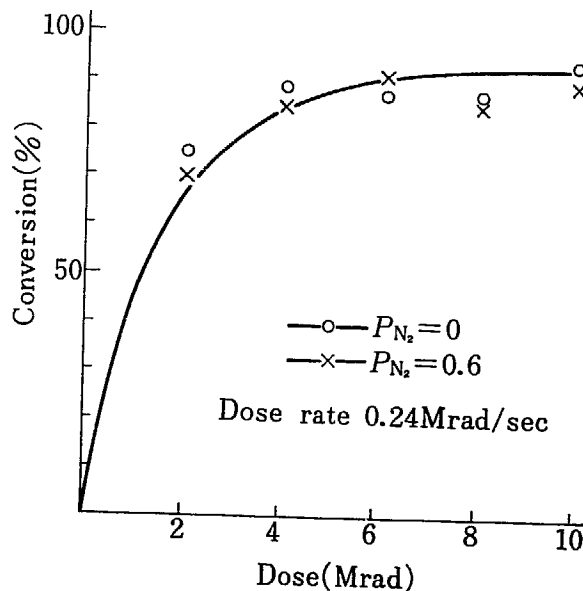


Fig. 7 Electron beam curing of Cl-OAC/AN/G-2 (6/3/1) mixture in Beech.

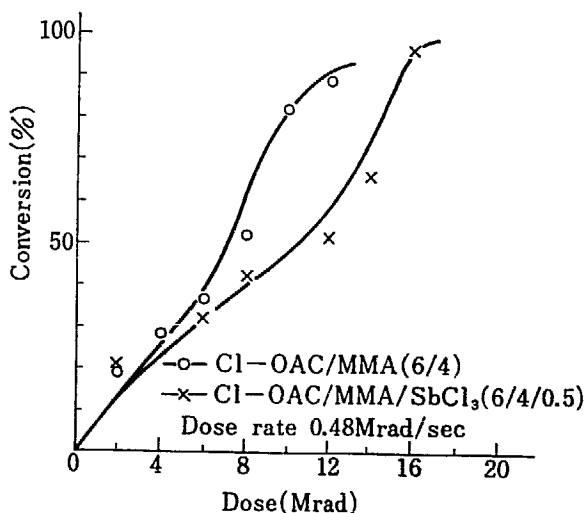


Fig. 8 Effect of addition of $SbCl_5$ upon electron beam curing of Cl-OAC/MMA (6/4) mixture.

AN/G-2 (6/3/1) の場合は P_N の差はほとんど認められなかった。これらの理由は今の所良くわからない。また Cl-OAC/MMA (6/4) の場合と同様に反応の初期段階で重合が促進され転化率が 80~90% でレベルオフしてくるという同様な現象が認められた。SbCl₃ の重合阻害作用について検討した結果は Fig. 8 の如くだった。Cl-OAC/MMA (6/4) 組成物では 12 Mrad で転化率が 90% 以上になるのに対して、SbCl₃ 5% 添加では 16 Mrad 要し、照射線量 30% もの増大を示すことがわかった。

3.6 木材複合体の燃焼試験

硬化物の燃焼試験結果不燃性であった Cl-OAC/AN 組成物を用い、ブナ材内での放射線硬化を行ない、得られる WPC の燃焼試験を試みた。試料の作製条件を総括すると TABLE 8 の如くであり、燃焼試験結果は Fig. 9, 10 の如くだった。この結果からわかるように複合体にした場合、燃焼挙動に大きな差があらわれた。下端部の重合減少率をみると Cl-OAC/AN/モノマー (6/3/1) 組成物でその内のモノマーの難燃効果は $TMP \leq VP \leq MMA \ll G-2$ となるが G-2 を用いた場合が特にすぐれており、

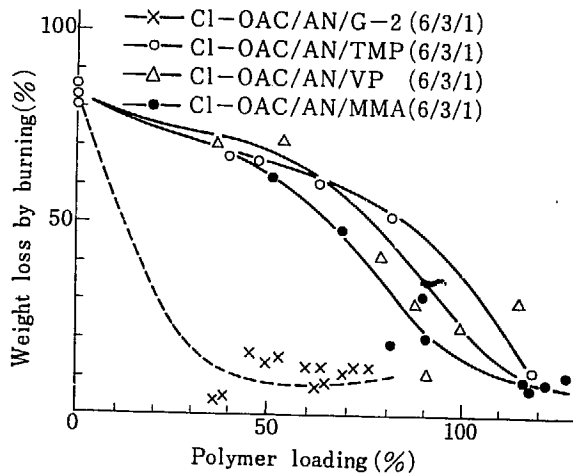


Fig. 9 Weight loss, on combustion of Beech-P(Cl-OAC/monomer) composites (in the lower part of the specimens).

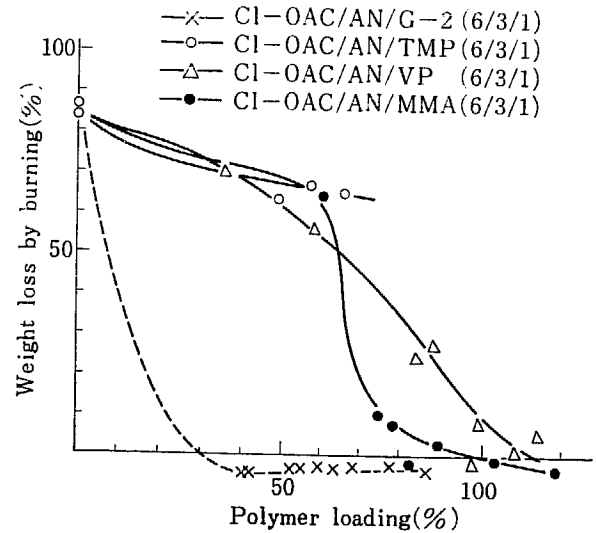


Fig. 10 Weight loss, on combustion of Beech-P(Cl-OAC/monomer) composites (in the middle part of the specimens).

PL が 30~40% という比較的少量のポリマー付加で非常にすぐれた難燃性を示すことが判明した。中間部の重量減少率をみても下端部の場合と同様で、AN のみでは 70~80 以上の高い PL ではじめて難燃効果を示すのに対して、G-2 添加の場合 PL が 40% で重量減少率が 0% 以下となり非常に難燃化に有効であることがわかった。しかしこの Cl-OAC/AN/G-2 (6/3/1) では消炎時にかなりの量の煙が発生したり、燃焼後 WPC にクラックが発生しやすいなどの欠点が認められる。しかしクラックが生ずる場合は高い PL の場合であり、実用上大きな障害にはならないものと思われる。発煙に関しては塩素化合物を用いて難燃化する場合発煙は避けられず、実用上大きな問題になるものと思われる。

なお、比較のため Cl-OAC のアセトン溶液を木材中に含浸させブナ-Cl-OAC 複合体を作り燃焼試験を行なった。その結果、低分子量の Cl-CAC が加熱により木材の外へ多量に吹き出してくる、燃焼しやすい、燃焼によりクラックが生じやすいなどの欠点が認められた。従って、実用上の見地からは Cl-OAC 単独では木材の難燃化には使用できない。しかし Cl-OAC/モノマー混合

TABLE 8 Preparation of fire retardant WPC

Composition	Evacuation pressure (N ₂) for impregnation (atm)	Irradiation		Monomer conversion (%)
		source	dose (Mrad)	
Cl OAC/AN/G-2 (6/3/1)	0.6	electron beam	10	88~91
Cl OAC/AN/TMP (6/3/1)	0.6	electron beam	12	86~88
Cl OAC/AN/VP (6/3/1)	0.0, 0.6	electron beam	1~6	50~90
Cl OAC/AN/MMA (6/3/1)	0.0	γ rays	0.4~2	55~95
Cl OAC/MMA (6/4)	0.0, 0.5	electron beam	3~15	80~90
Cl OAC/MMA/TMP/SbCl ₃ (6/3/1/1)	0.5, 0.6	electron beam	9	92~93
Cl OAC/AN/TMP/SbCl ₃ (6/3/2/1)	0.5	electron beam	10	72~77

Dose rate: 0.24 Mrad/sec (electron beam)
0.2 Mrad/hr (γ rays from ⁶⁰Co)

物の木材内重合により調製した WPC の加熱による木材内ポリマーの溶出は Cl-OAC 単独含浸時に比べていずれも少い。しかし硬化物の燃焼試験において加熱により溶融傾向を示したものは WPC にした場合でも、同様加熱によりポリマーが溶出しやすく燃えやすくなることが認められた。

次に複合体について $SbCl_3$ の効果の検討を行なった。結果を Fig. 11, 12 に示す。Cl-OAC/MMA (6/4) 組成ではその硬化物は弱い自己消火性を示す程度であり、木材と複合した場合も未処理材と同じ程度によく燃焼し、その際加熱によるポリマーの溶出も多い。 $SbCl_3$ と架橋剤 (TMP) を添加すれば顕著な難燃効果を生じ、PL が 50% という比較的低ポリマー付加で複合体はすぐれた難燃性を示すことが認められた。Cl-OAC/AN/TMP (6/3/1) 組成物に $SbCl_3$ を添加しても非常に効果があったが、Cl-OAC/MMA/TMP (6/3/1) 組成物に $SbCl_3$ を加えた場合と比較すればその効果は低い。これらの結果から Sb

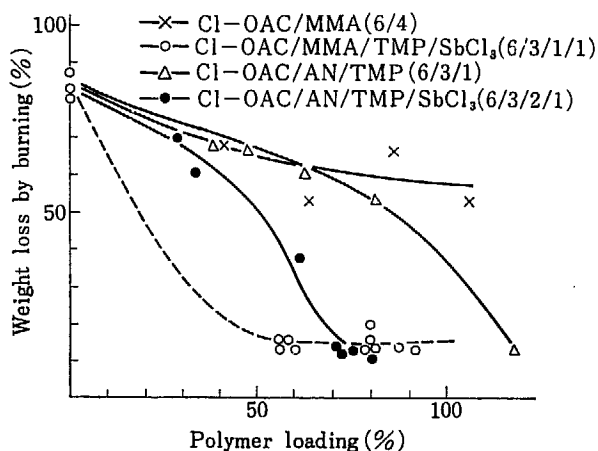


Fig. 11 Weight loss, on combustion of Beech-P (Cl-OAC/monomer) composites (in the lower part of the specimens).

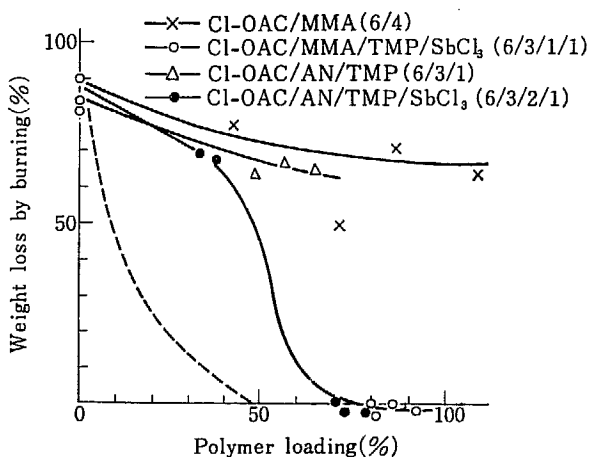


Fig. 12 Weight loss, on combustion of Beech-P (Cl-OAC/monomer) composites (in the middle part of the specimens).

Cl_3 は複合体に応用しても十分効果のあることがわかった。これまでの結果を総括してみると次のようになる。

1. Cl-OAC の単独木材内重合では、加熱により Cl-OAC が木材内から多量に溶出ししかも燃えやすい。
2. Cl-OAC/モノマー組成物の硬化物が可燃性または弱い自己消火性を示す場合は、その組成物による木材複合体も可燃性で木材の難燃効果を示さない。
3. 同上硬化物が燃焼に際して加熱により溶融するのは、その木材との複合体でも加熱により木材内ポリマーが溶出しやすく、しかも燃焼しやすい傾向を示す。しかし架橋剤の添加により溶出は防止し得る。
4. 同上硬化物で不燃性のものでもそれを木材と複合化した際、燃焼挙動が異なり燃えやすいものと、そうでないものがある。
5. 同上硬化物による複合体は一般に燃焼により煙が発生しやすく、かつ PL が高い場合はクラックが生じやすい。
6. 同上硬化物に対し $SbCl_3$ 添加は難燃性向上効果が認められるが、木材複合体の場合でも非常に有効である。
7. 最も難燃性の点ですぐれた木材との複合効果をあたえるものは Cl-OAC/AN/G-2 (6/3/1) 組成物であった。40% 以下の PL でも十分に難燃化を果す。次にすぐれているのが Cl-OAC/MMA/TMP/SbCl₃ (6/3/1/1) 組成物で 50% 以下の PL で十分な難燃化を果す。

4. 総括

Cl-OAC のモノマー溶液を用い、その木材内電子線硬化による難燃木材の調製を試みた。その結果次のことがわかった。Cl-OAC/モノマー混合物の粘度は非常に低く Cl-OAC/モノマー比が 6/4 でも木材中に容易に含浸可能である。Cl-OAC/MA (または MMA) 混合物は容易に電子線硬化するが硬化物はアセトンに溶解する。硬化物の燃焼試験では組成として Cl-P, Cl-N, Cl-N-P 成分の組合せが難燃化に効果のあることがわかった。また Cl-OAC/モノマー混合物に架橋剤を添加しないと加熱により溶融が起こり、Cl-OAC に難燃化に効果のある成分 (N, P など) を組合せないと硬化物は弱い自己消火性または可燃性であった。モノマーに可溶性 $SbCl_3$ はプラスチックおよび複合体の難燃化に非常に有効であった。複合体の燃焼試験ではプラスチックの燃焼試験と挙動が異なった。今回試験した中で最もすぐれていたのは Cl-OAC/AN/G-2 (6/3/1) でポリマーローディングが 40% 以下で十分に難燃化できた。さらに Cl-OAC/MMA/TMP/SbCl₃ (6/3/1/1) ではポリマーローディング 50% 以下で十分に難燃化ができた。しかしこれらの複合体は燃焼時に発煙が多いという欠点をもっている。これは非常に重要な問題であり、更に今後の研究を要しよう。

References

- 1) GOTODA M. *et al.*: Annual Report of Osaka Laboratory for Radiation Chemistry No. 2, JAERI 5022, 125 (1969)
- 2) GOTODA M. *et al.*: *ibid* No. 3, JAERI 5026, 130 (1970)
- 3) GOTODA M. *et al.*: *ibid* this report (1971)
- 4) GOTODA M. *et al.*: *ibid* No. 3, JAERI 5026, 94 (1970)
- 5) GOTODA M. *et al.*: *ibid* No. 3, JAERI 5026, 108 (1970)
- 6) LEARMONTH G. S. *et al.*: *Brit. Pol. J.* 2 (3) 104 ('70)
- 7) WILSON A. REEVES *et al.*: *Textile Reseach J.* 40 (3) 223 (1970)

12. Fire Retardant WPC Based on Radiation Induced Polymerization of Phosphorous Containing Vinyl Monomers Particularly Bis (2-Chloroethyl) Vinyl Phosphonate

Amin Uddin AHMED*, Noboru TAKESHITA** and Masao GOTODA

WPC based on bis (2-chloroethyl) vinyl phosphonate (BCVP) and vinyl acetate (VA) as well as that based on BCVP and acrylonitrile (AN) showed excellent fire retardancy and improvement in dimensional stability. The use of methyl methacrylate or vinylidene chloride or styrene as one of the comonomers with BCVP did not give improvement in the dimensional stability of the WPC, though fire retardancy was good. The incorporation of vinyl pyrrolidone resulted in poor dimensional stability of WPC. WPC based on dimethyl dichlorovinyl phosphate (DDVP) or diethyl vinyl phosphonate (DEVP) gave improvement in fire retardancy but had very little conversion of monomer to polymer. The WPC based on phosphate salt of dimethylaminoethyl methacrylate underwent tremendous swelling in water, though the fire retardancy was good.

1. Introduction

A great deal of work has been done on the development of flame-retardant finishes for cellulose and most of the new flame retardant chemicals are phosphorous containing compounds¹⁾. However the work on the use of radiation in the development of fire-retardant finishes has been rather limited. RAFF *et al.*²⁾ reported that out of the seven unsaturated phosphorous containing monomers only bis (2-chloroethyl) vinyl phosphonate polymerized under a dose of about 3.4 Mrads of gamma radiation, without the addition of any cross linking agent. These experiments were done at one fixed dose and one polymer loading. It was decided to study the radiation-induced in-situ polymerization of bis (2-chloroethyl) vinyl phosphonate alone as well as in combination with other vinyl monomers in wood and to examine not only the fire repellency of the treated samples but also the dimensional stability. Some of the vinyl monomers selected had nitrogen or, and chlorine to find out to what extent the synergistic effect in enhancing the flame-retarding effectiveness^{3),4)} is present in WPC.

Besides BCVP, some other monomers having phosphorous were also tried.

These studies were done to find out primarily which one of the combinations of the mono-

* Present address: Chemistry Div. PAKISTAN INSTITUTE OF NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY, P. O. NILORE, RAWALPINDI, PAKISTAN.

** Present address: Sanyo Pulp Co. Ltd., Iidamachi, Iwakuni City, Yamaguchi, Japan.

mers tried gives promising results with respect to fireretandancy and dimensional stability. More extensive studies may later be carried out to investigate the promising systems in details in addition to investigating other important properties of those WPC.

2. Experimental

2.1 Materials

(1) Monomers

Bis (2-chloroethyl) vinyl phosphonate (BCVP) was obtained from Maruwaka Kogaku Kogyo Co. Ltd. and Nihon Kagaku Kogyo Co. Ltd., and was used without further purification. The IR spectra of the two samples are given in Fig. 1A and 1B and are mostly similar to that reported

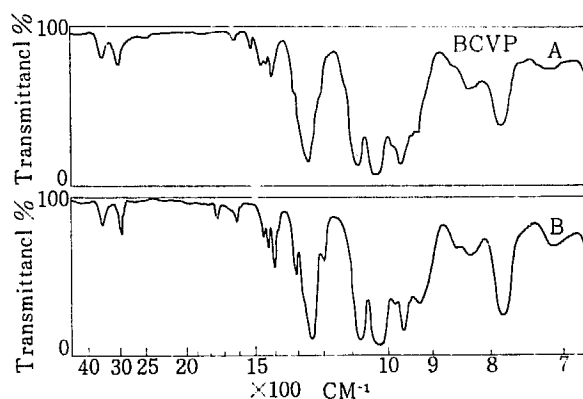


Fig. 1 IR spectra of BCVP.

by NUNOMOTO *et al.*⁵⁾ Except for experiments involving the use of styrene all other copolymer systems employed the use of BCVP obtained from Nihon Kagaku Kogyo Co. Ltd.

Dimethyl dichlorovinyl phosphate (DDVP) and diethyl vinyl phosphonate (DEVP) were obtained from Nihon Kagaku Kogyo Co. Ltd. and dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) was obtained from Mitubishi Rayon.

Acrylonitrile (AN), methyl methacrylate (MMA), vinylidene chloride (VDC), vinyl acetate (VA), styrene (St) and Extra Pure Reagent Grade N-vinyl 2 pyrrolidone were obtained from Nakarai Chemicals.

Of all the monomers only AN, MMA, VDC, VA & St were distilled prior to use; others were used as received.

The solution of the phosphate salt of DMAEMA was prepared by adding dropwise while stirring, 24 ml of H_3PO_4 to a solution having 150 ml of DMAEMA & 60 ml of H_2O , allowing to stand in a separatory funnel and taking the bottom layer.

(2) Cross linking agents

Triallyl isocyanurate, divinyl benzene and glycidyl methacrylate were obtained from Nakarai Chemicals. Trimethylol propane trimethacrylate, and poly (ethylene glycol)_n dimethacrylate, with $n=1, 4, 9$ or 14 were obtained from Yushi Seihin Co. All these cross linking agents were used as such without further purification.

(3) Wood:—Two kinds of specimen from Japanese beech wood were used.

The specimen size for flame retardancy tests was about 50 mm (axial) × 10 mm (radial) × 5 mm (tangential) whereas that for dimensional stability test was 30 mm (radial) × 30 mm (tangential) × 5 mm (axial).

2. 2. Procedure

Evacuation was done in a desiccator for two hours after which the liquid of the desired composition was introduced, followed by the introduction of nitrogen to the atmospheric pressure. The impregnation time was one hour after which the samples were transferred from the beaker onto aluminum foil and wrapped evenly and quickly. Irradiation was done by a ^{60}Co gamma source, the dose rate being about 0.2 Mrad per hour. Drying was done under vacuum at 70°C for week. Moisture conditioning for dimensional studies was done in a forced draft conditioning cabinet at 40°C and 90% R.H. for 1 month. The dimensional change, the percent polymer loading and percent conversion were calculated as before⁶⁾.

Flame retardancy test was done in a modification of the test method reported earlier⁷⁾, each sample of about $50 \times 10 \times 5$ mm size, being put to the flame test individually rather than as a combination of the three.

3. Results & Discussion of The Results

The results of the percent polymer loading and percent conversion versus dose and also the percent dimensional change versus polymer loading are given in Fig. 2, 5, 7, 9, 11, 13, 15 and 17, whereas as those of weight loss on burning versus polymer loading are presented in the Fig. 3, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 and 18.

The plots of polymer loading and conversion are based on the results obtained with the samples for the fireretardancy test. It was noted that in all experiments the samples for fireretardancy test had about 10~15% higher amount of percent conversion than the samples for the dimensional stability. Also in all cases involving use of BCVP, the WPC become self extinguishing, the flame on the wood died off immediately after the burner flame was put off.

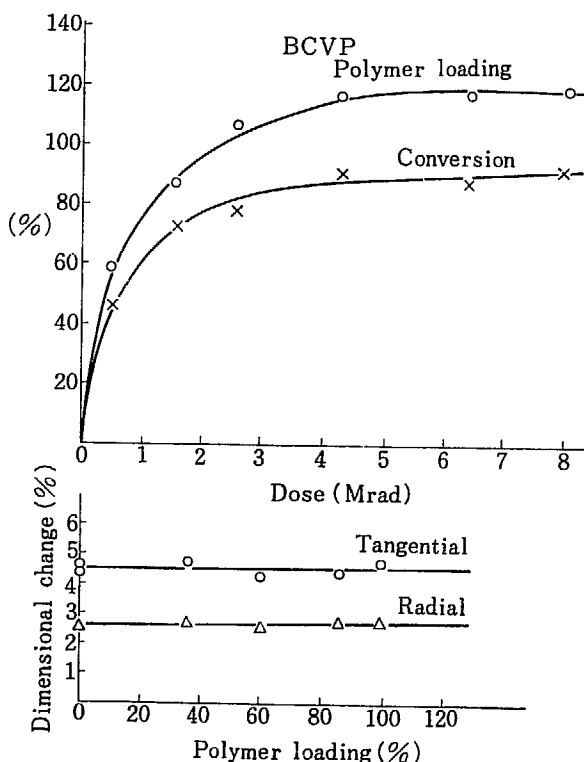


Fig. 2 Preparation of Beech-poly BCVP composites and their dimensional change by moisture.

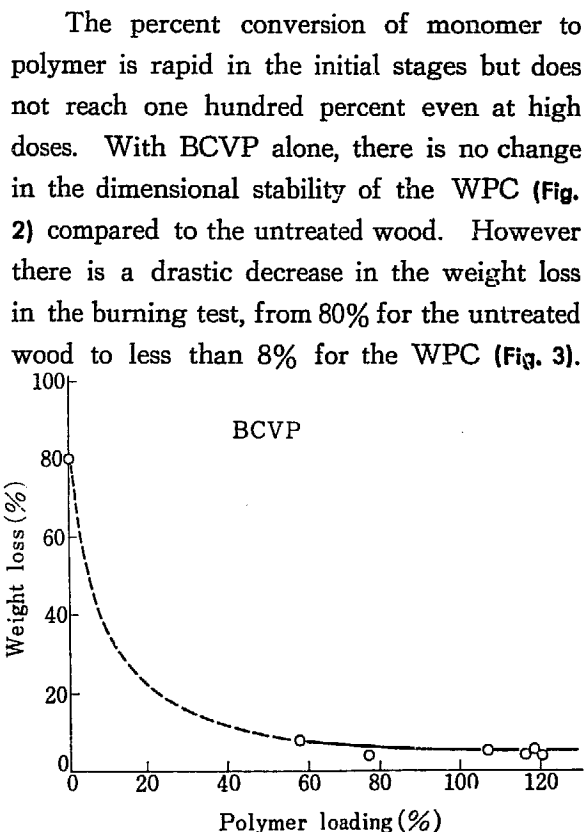


Fig. 3 Burning test of Beech-poly BCVP composites.

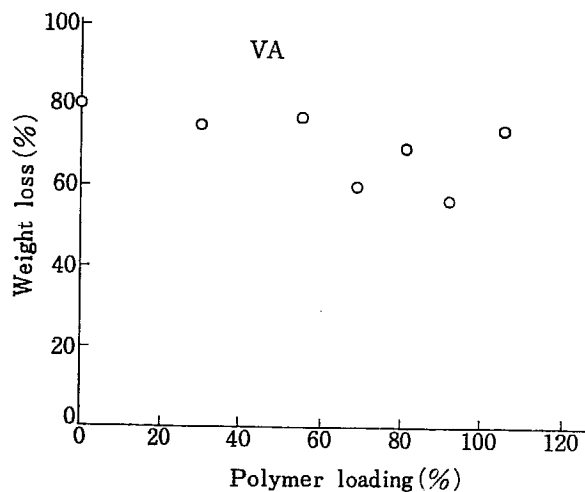


Fig. 4 Burning test of Beech-poly VA composites.

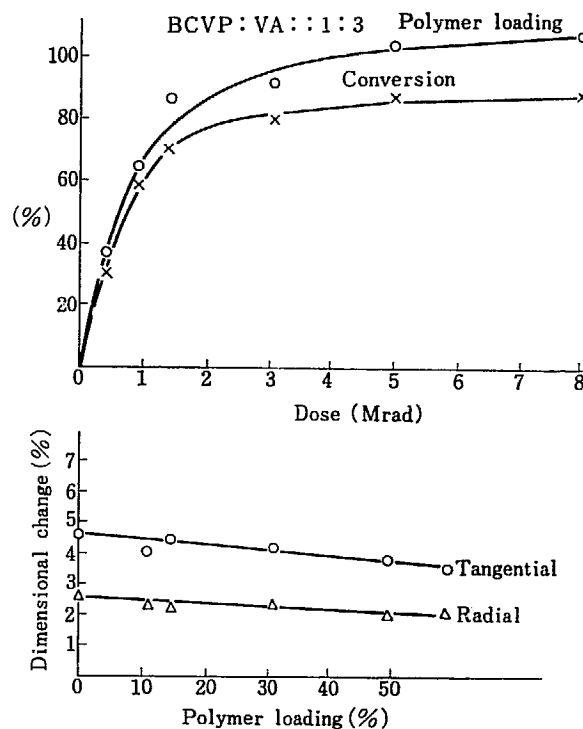


Fig. 5 Preparation of Beech-poly BCVP-VA composites and their dimensional change by moisture absorption.

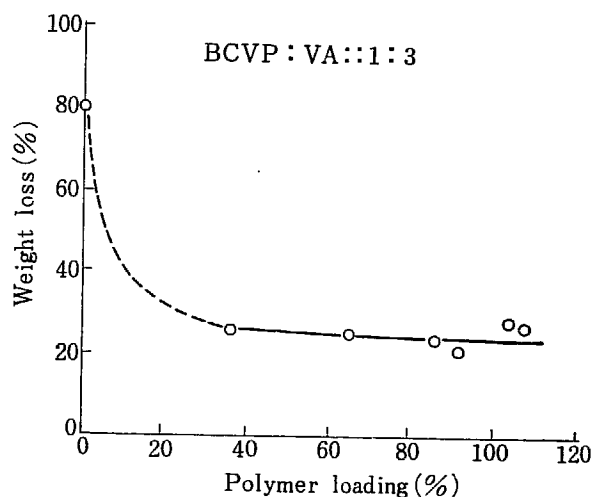


Fig. 6 Burning test of Beech-poly BCVP-VA composites.

The weight loss for the WPC based on VA alone (Fig. 4) shows that the incorporation of VA in wood does not affect its flammability. However, when BCVP is added to VA even in quantities as low as 1/3 the amount of VA, not only that the dimensional stability is improved but the flammability of the WPC is also greatly reduced (Fig. 6). With larger amounts of BCVP added to VA, the weight loss was smaller for the corresponding polymer loading. The plots for BCVP: AN system, presented in Fig. 7 and 8 also show the improvement in both the dimensional stability and fireretardancy. With BCVP: VDC system (Fig. 9 and 10) there is no improvement in dimensional stability, though the fireretardancy is about the same as that with BCVP. When VP is added as third component, the dimensional stability becomes bad (Fig. 11). This could be explained on the basis of great swelling that poly (vinyl pyrrolidone) undergoes in contact with water. BREITENBACH⁸⁾ has reported that the degree of swelling of cross linked poly (vinyl pyrrolidone) in

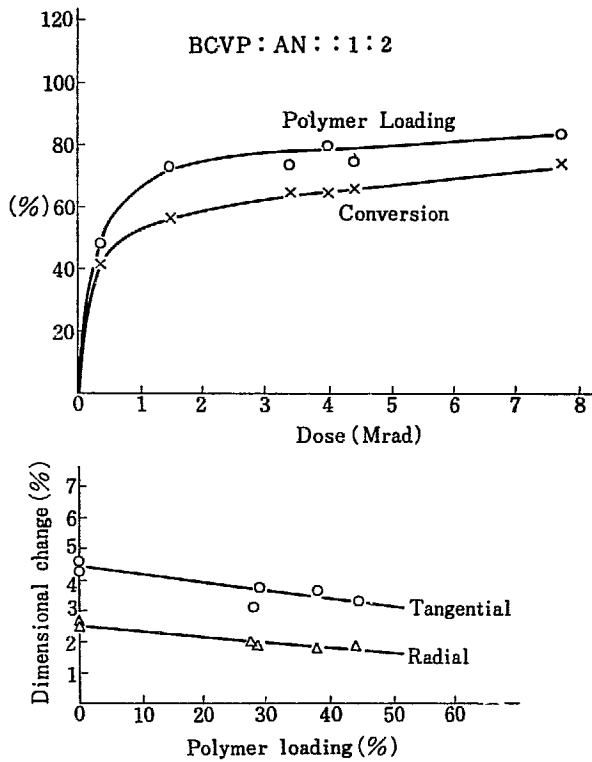


Fig. 7 Preparation of Beech-poly BCVP-AN composites and their dimensional change by moisture absorption.

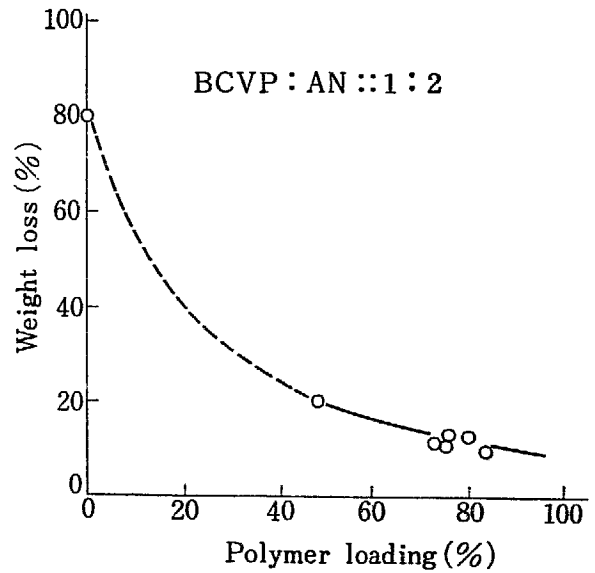


Fig. 8 Burning test of Beech-poly BCVP-AN composites.

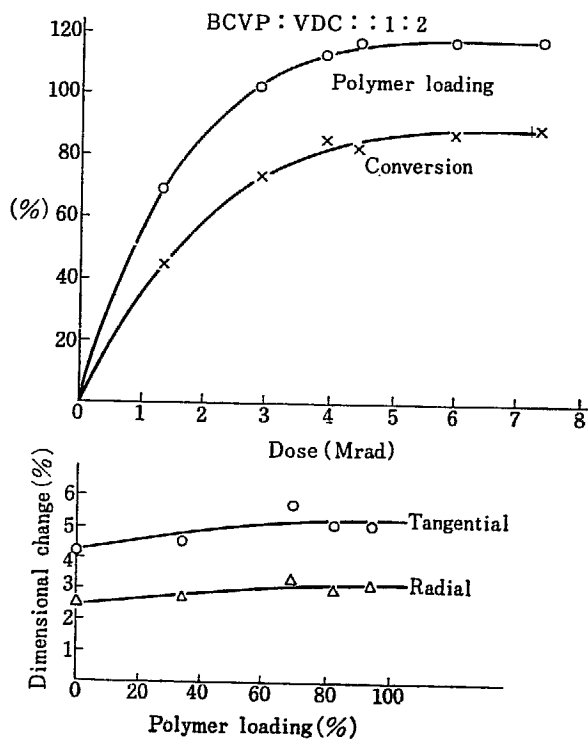


Fig. 9 Preparation of Beech-poly BCVP-VDC composites and their dimensional change by moisture absorption.

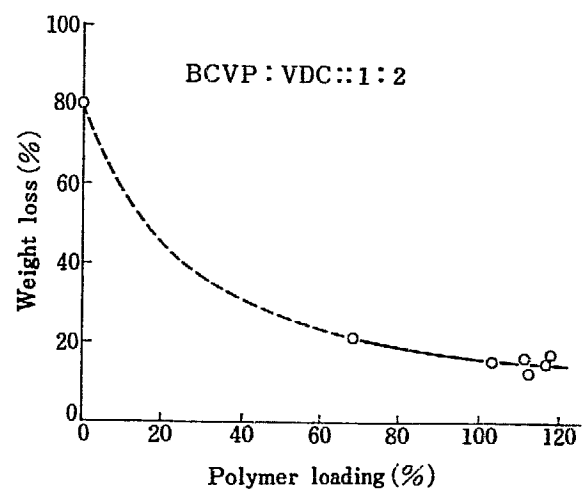


Fig. 10 Burning test of Beech-poly BCVP-VDC composites.

water is 19.7 compared to 2.1 in acetone and this has been ascribed to the hydrogen bonding. The incorporation of VP in the BCVP:VDC system did not significantly change the fireretardancy (Fig. 12) while with the BCVP:MMA, and BCVP:St systems (Fig. 13~18), the dimensional stability who not improved though the fireretardancy was good.

On the basis of these studies, BCVP:AN and BCVP:VA systems appear to be promising.

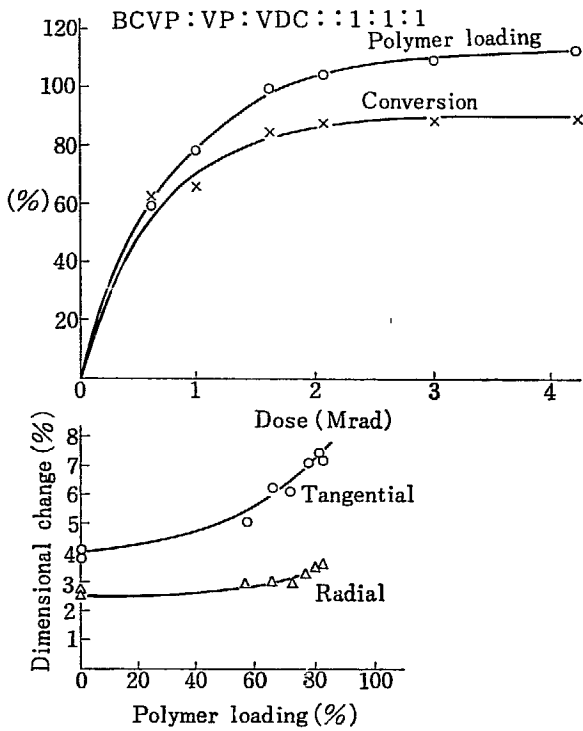


Fig. 11 Preparation of Beech-poly BCVP-VP-VDC composites and their dimensional change by moisture absorption.

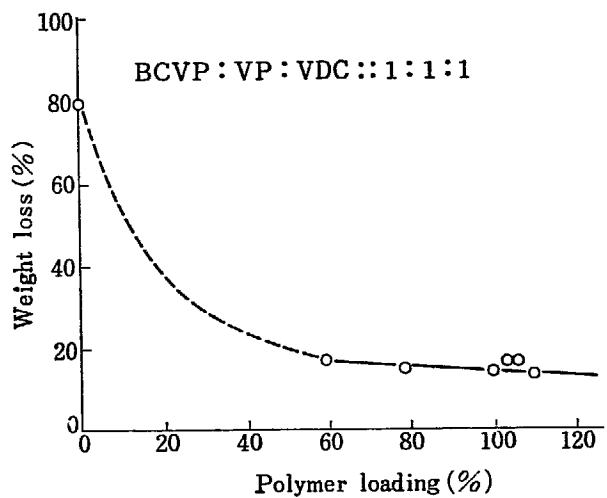


Fig. 12 Burning test of Beech-poly BCVP-VP-VDC composites.

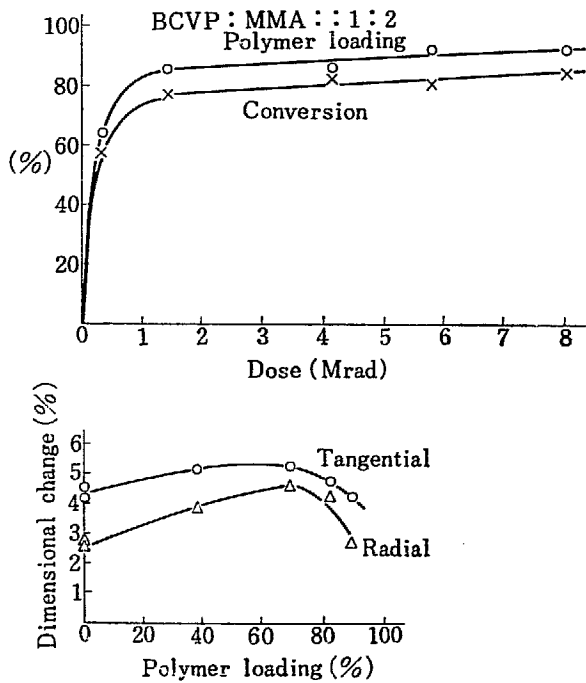


Fig. 13 Preparation of Beech-poly BCVP-MMA composites and their dimensional change by moisture absorption.

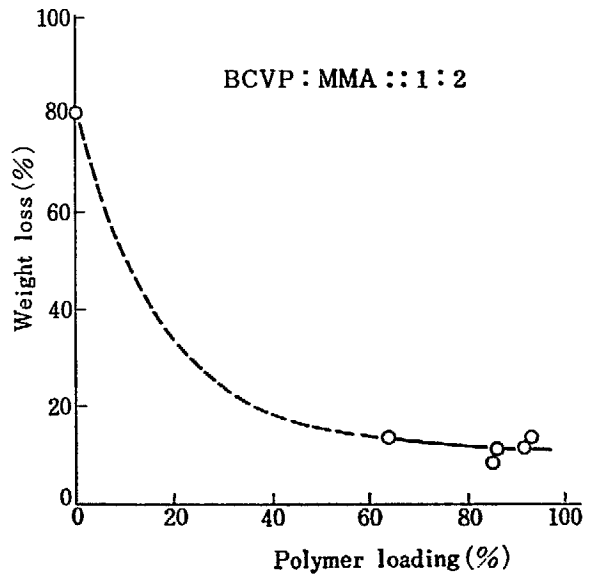


Fig. 14 Burning test of Beech-poly BCVP-MMA composites.

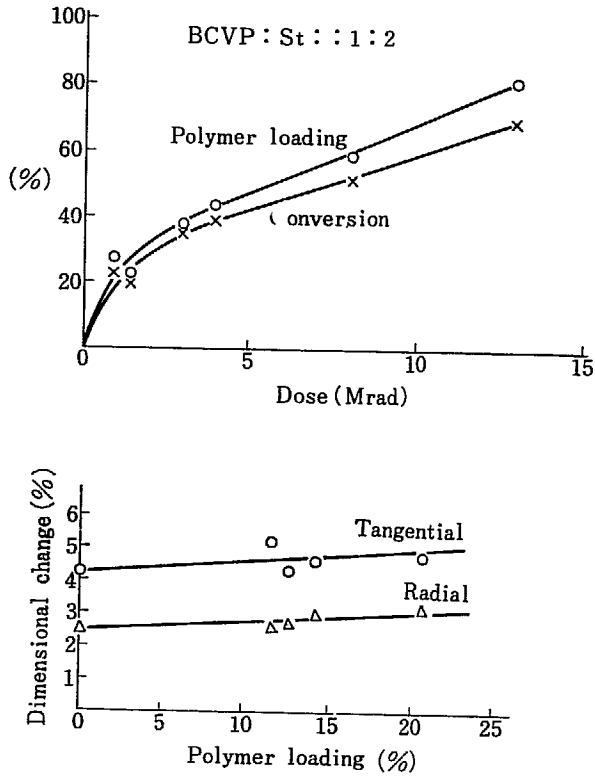


Fig. 15 Preparation of Beech-poly BCVP-St composites and their dimensional change by moisture absorption.

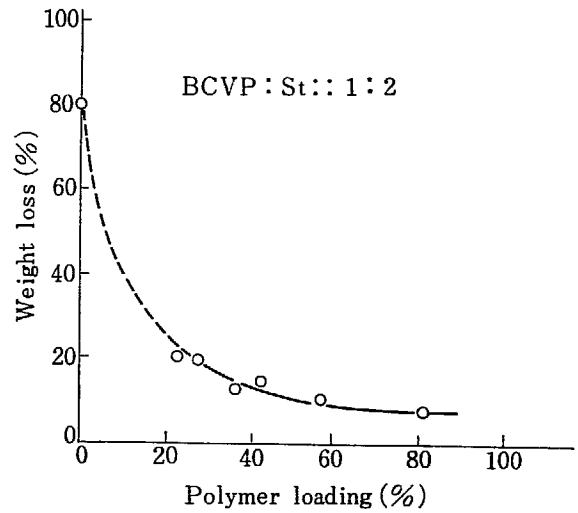


Fig. 16 Combustion test of Beech-poly BCVP-St composites.

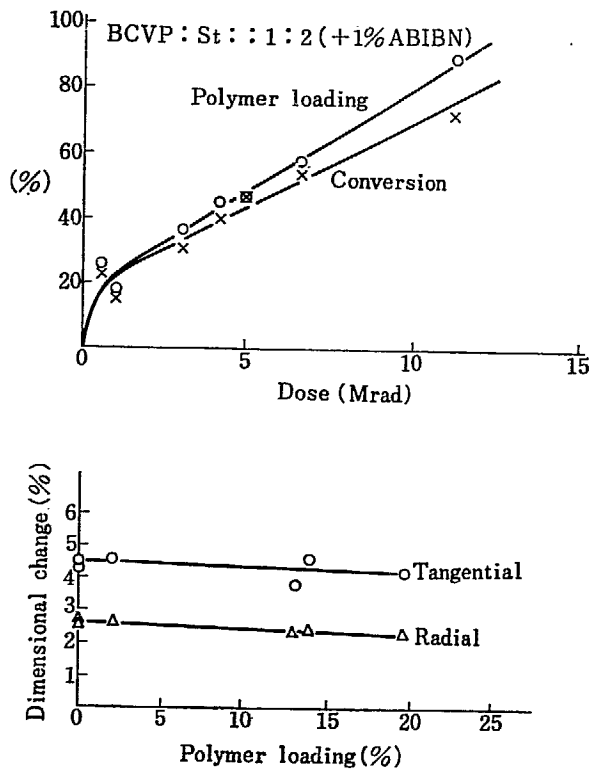


Fig. 17 Preparation of Beech-poly BCVP-St composites (containing 1% ABIBN) and their dimensional change by moisture absorption.

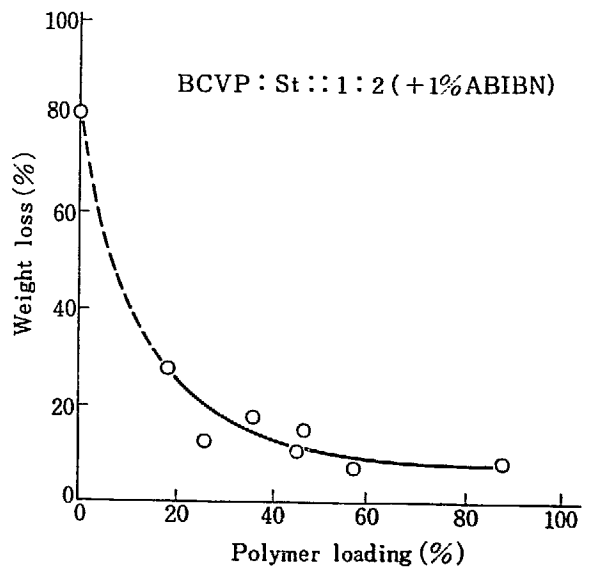


Fig. 18 Burning test of Beech-poly BCVP-St composites (containing 1% ABIBN).

It has been reported by FUKUMOTO *et al.*⁹⁾ that poly (vinylacetate) wood composite obtained by vacuum pressure technique, does not split when metal fittings are inserted into it. Hence such a WPC is being tried for shuttles. The incorporation of fireretardancy to VA based WPC will further increase its utility.

The attempts to make WPC based on either DDVP or DEVP resulted in very low polymer conversion in wood even at high doses (11% for DDVP and 14% for DEVP at 7.5 Mrads). Both these WPC, inspite of very low polymer loading, showed improvement in fireretardancy. Further studies employing the use of cross linking agents along with these monomers may have to be carried out to find out if these results in larger percent conversion, which is very necessary because of economic considerations.

The WPC based on phosphate salt of DMAEMA, showed excellent fireretardancy. However when the WPC was immersed in water there was tremendous amount of swelling, of the order of 100%, in the tangential direction, within 3 days.

When 10% V/V of the cross linking agent was added to the phosphate salt solution of DMAEMA, sealed under vacuum and irradiated for 8 Mrad the state after irradiation was as shown in TABLE 1.

TABLE 1 Effect of cross linking agents on polymerization of the phosphate salt of DMAEMA

Cross linking agent	State of the irradiated material
None	soft, tacky
triallyl isocyanurate	soft, tacky
divinyl benzene	hard at top, soft at bottom
glycidyl methacrylate	hard
trimethylol propane trimethacrylate	soft
poly (ethylene glycol) dimethacrylate with $n=1, 4, 9$ & 14	soft

As glycidyl methacrylate resulted in a hard polymer, WPC based on the phosphate salt solution having 10% V/V of glycidyl methacrylate was made, but this also showed tremendous swelling when placed in water, though it was very good in flame test.

4. Conclusion

It may be said that the WPC based on BCVP:VA and BCVP:AN systems showed good fireretardancy as well as improvement in the dimensional stability. The WPC based on BCVP:VDC; BCVP:VD:VP; BCVP:MMA & BCVP;St systems did show good fire repellency but no improvement in dimensional stability.

The WPC based on DDVP and DEVP had very small polymer loading because of very low conversion of monomer to polymer. Fire retardancy was good. But the use of cross linking agents may have to be tried to increase the polymer conversion.

The WPC based on phosphate salt of DMAEMA, though good in fire test, underwent swelling in water.

Hence systems based on BCVP:VA & BCVP:AN, DDVP & DEVP may be studied in greater details.

Acknowledgements:—One of us (A. U. AHMED) wishes to express his gratitude to the JAERI, the IAEA and the Pakistan Atomic Energy Commission for the award of an IAEA Fellowship, during which period these studies were made.

References

- 1) WILLARD J. J. and WONDRA, R. E.: *Textile Res. J.*, **40**, 203 (1970)
- 2) RALL, R. A. V., HERRICK, I. W. and ADAMS, M. F.: *Forest Products J.*, **16** (2), 43 (1966)
- 3) TESORO, G. C., SELLO, S. B. and WILLARD, J. J.: *Textile Res. J.*, **39**, 180 (1969)
- 4) REEVES, W. A., PERKINS, R. M., PICCOLO, B., and DRAKE Jr., G. L.: *Textile Res. J.*, **40**, 223 (1970)
- 5) NUNOMOTO, S. and YAMASHITA, Y.: *Bull. of Toyama Technical College*, **2** (No. 2), 32 (1968)
- 6) GOTODA, M., TSUJI, T., TSUBOMOTO, K. and HAGITO, Y.: Annual Report of Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, No. 2 (JAERI 5022), 125 (1969)
- 7) GOTODA, M. and TAKESHITA, N.: *ibid.*, No. 3 (JAERI 5026), 94 (1970)
- 8) BREITENBACH, J. W.: *J. Polymer Sci.*, **23**, 949 (1957)
- 9) FUKOMOTO, T., AKAGI, R. and TSURUGI, J.: "Wood-Plastic Combination Produced by γ -Irradiation. II.", Annual Report of the Radiation Center of Osaka Prefecture, **10**, 71 (1969)

13. 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6報 木材内電子線硬化の樹脂複合板積層材調製への応用

後藤田正夫・横山賢治*・竹下 登**・千崎好道***

Radiation Curing of Mixture of Diallylphthalate Prepolymer and Vinyl Monomer

VI. Application of electron beam curing of diallylphthalate prepolymer/monomer mixture to the preparation of wood polymer composite piled board

Masao GOTODA, Kenji YOKOYAMA, Noboru TAKESHITA and Yoshimichi SENZAKI

Abstract

Succeeding to the previous report on the preparation of WPC by the electron beam curing of diallylphthalate prepolymer-monomer mixture impregnated in thin wooden plate, preparation of plywood with thin WPC decorative laminate by a single process of electron beam irradiation of the above mentioned resin impregnated in veneer, being pressed on substrate board (e. g. plywood or particle board), was tried.

The adherability of the WPC to the substrate and the resistance to abrasion and weathering were studied as to the resin composition, giving results that acrylonitrile gives good adherability and such monomer as butylacrylate is very effective for improving abrasion resistance.

For the improvement of weathering resistance of wood, it was found that addition of a hydrophilic monomer such as polyethyleneglycol dimethacrylate to the resin mixture is very effective and the coating over WPC is indispensable for this purpose.

Further, a small scale continuous electron beam irradiator, with rollers for press and conveying, was constructed, giving good results.

1. ま え が き

われわれは、さきにフタル酸ジアリルプレポリマー(DAPp)・モノマー混合物を電子線透過範囲内の薄い木材に含浸しておいて電子線照射する事により容易に硬化せしめることが出来、これにより WPC 化を行ない得る事を見い出した¹⁾。

衆知の如く、近時積層板の使用が盛んになっているが

表面性能の向上が一つの問題になっている。ところで、この目的に最近積層板やパーティクルボードの表面に WPC を張り合せた積層材が着目されてきた。従来この種の複合材にはまず放射線その他の方法によりあらかじめ調製した樹脂複合板を基板上に接着剤を用い熱圧着する方法が取られている。しかし、これではプロセスが多段となり、かつ樹脂との複合により脆くなった薄板の加工その他による分留りの低下も考えられる。従って、これらの操作が一段で且連続的に行ない得られれば生産性を著しく向上せしめ得られることになり、当然そのようなプロセスの開発が期待されるわけである。

そこで、われわれは前述の研究結果の応用として、DAPp・モノマー混合物を含浸せしめた薄板を台板上に圧着した状態で電子線照射することにより含浸薄板の

* 大阪ソーダ (株) Osaka Soda Co.

** 山陽パルプ (株) Sanyo Pulp Co.

*** 東亜合成化学 (株) Toagosei Chemical Industry Co.

WPC 化, 台板との接着および塗装を同時に行ない, 樹脂複合板を化粧板とする積層板の調製を試みた. この際, この複合材の用途としてはまず床材が考えられるので耐摩耗性を, また, 外装材としての応用も考えられるので耐候性をそれぞれ向上せしめるような樹脂組成の検討を行なった.

ところで, 電子線照射法で期待されるのは高速連続製造プロセスの可能性である. そこで, このプロセスを検討するため, 樹脂液含浸薄板を基板上に圧着せしめながら電子線下を移動せしめて, 連続照射を行ない得るような小型装置を試作し, 本法の可能性の検討を行なった.

2. 実験および操作

2.1 原料

2.1.1 木材

ブナおよびカバの辺材を厚さ 0.5 または 1.0mm の薄板としたものを, 室温で自然放置し恒湿 (湿分約 6%) としたものを使用した. なお積層材基板としては 5 プライ 12mm ラワン合板 (JAS 規格 1 級品) をそのまま使用した. これらの木材は山陽パルプ(株)からの提供品である.

2.1.2 樹脂その他原料

フタル酸ジアリルプレポリマー (DAPp) は, 大阪ソーダ K.K. 製の 50% MEK 溶液粘度 (30°C) 90 CP, 平均分子量約 10×10^5 程度のものである.

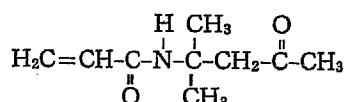
これに配合する各種モノマーは, 以下のものを精製することなくそのまま使用した.

アクリロニトリル (AN): 旭化成 K.K. 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.

アクリル酸メチル (MA), アクリル酸エチル (EA), アクリル酸ブチル (BA): いずれも三菱化成 K.K. 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.

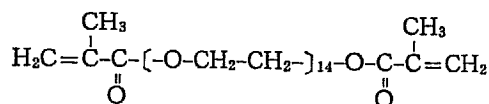
次に, 親水性モノマーとして試験に供したのは,

A. ダイアセトンアクリルアמיד (DAAM)



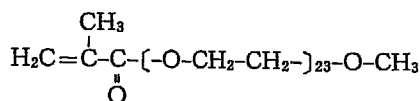
協和醸酵 K.K. 製 DAAM である.

B. ポリエチレングライコールジメタクリレート



油脂製品 K.K. 製 PEGMA・14G である.

C. ポリエチレングライコールモノメタクリレート



油脂製品 K.K. 製 PEGMA・M23G である.

なお, これらはそれぞれ上記に示したような構造式をもつ化合物を主成分とするものであり, 同様そのまま使用した.

過酸化ベンゾイル (BPO): ラジカル開始剤として使用した過酸化ベンゾイルは半井化学 K.K. 製の純度約 98.5% のものである.

2.2 実験方法

2.2.1 樹脂液の調製

樹脂液としては, 前報¹⁾同様, 上記ビニルモノマーに DAPp (必要に応じて BPO 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.

この樹脂液の含浸性判定の一助として粘度の測定を行なったが, これには Ostwald 粘度計により 25°C の粘度を求めた. なお, この粘度計の恒数は 79% グリセリン水溶液を用いて求めた.

2.2.2 木材への樹脂液の含浸

含浸法: 前報¹⁾とほとんど同様の方法により, 約 3 立のガラス製デシケータを用い, その底部にガラス製含浸槽を置きその中に木材を入れ 1mmHg 以下の圧力で 1 時間脱気した後, 真空下で木材が充分浸るまで樹脂液を加え, さらに窒素ガスを導入して 1 気圧とし 3 時間浸漬を行なった. 粘度の高い BA を用いた樹脂では上記同様に樹脂液を加えた後, 浸漬槽ごとオートクレーブ中に移して窒素ガスを送入し, 10 気圧の加圧下で 3 時間浸漬した.

含浸率の測定: カバ材 (50×0.5×50mm) の場合について実施した. ロータリーポンプによる脱気 (真空度約 1mmHg) 1 時間の後, 主として常圧 (比較のため 10 気圧) 下で 3 時間含浸を行ない, DAPp・モノマー混合物の含浸率を測定した. これらは原木材の絶乾重量に対する割合 (%) として求めた.

2.2.3 電子線照射

照射はバンデグラーフ型加速器 (1.5MeV, 50μA) により, 扇風機による風冷下で室温にてコンベアを用い各種線量率下で行なった.

まず樹脂液のみの硬化反応を下記の方法により検討し, 線量モノマー転化率関係を調べ, 次いで木材含浸状

態での照射に移った。

樹脂液中のモノマー転化率の測定：所定組成の樹脂液約 0.1 gr を二枚のポリエステルフィルム (75×75 mm) に挟み室温照射した。照射後24時間室温 (約20°C) 約 1 mmHg の減圧下で乾燥を行ない、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。

木材中の硬化ポリマー含量の測定：樹脂液含浸を終えた木材は表面に粘着している余分の樹脂をガラス棒等で拭き取り、厚さ 100 μ のポリエステルフィルムでカバーした上にアルミニウムホイルで二重に包装した後、電子線照射を行なった。これを更に常温で 24 時間の減圧乾燥を行ない未反応モノマーを除去した後、絶乾重量に対する重量増加分を測定してポリマー含量を求めた。なお、照射に際して硬化による発熱等のため木材内部の樹脂が木材表面におし出される傾向が見られた。そこで、ポリマー含量の測定後、更に表面を木材面が出て来る迄サンドペーパーで研磨したものについて同様の測定を行ない、大よそのこの表面流出程度の判定に供した。

基板との同時接着試料の作成：前と同様方法で樹脂液を含浸せしめた薄板を基板上にポリエステルフィルムとアルミ板 (厚さ 0.5 mm) とで圧着し 4 個のクリップ (60×10 mm) にて固定した状態で、上述のようにバンデグラーフ型加速器により電子線を照射し各々の試験片を作成した。試験片の寸法については、後述の 2.2.4 性能試験のところでそれぞれ述べる。

照射線量は、樹脂液の硬化実験結果を参照し次の如くにした。モノマーとして MA, EA を用いた場合が 5 Mrad (線量率 0.24 Mrad/sec), BA の場合が 10 Mrad (0.24 Mrad/sec), AN の場合が 10 Mrad (0.48 Mrad/sec), AN に親水性モノマーを添加した場合が 7~9 Mrad (0.48 Mrad/sec) である。

この際、木材表面で硬化した樹脂層は塗装効果を持つことになるが、接着および耐摩耗試験にあたってはこの効果をなくすため実験に先だって木材表面が出る迄研磨紙でこの層を落しておいた。また、耐候性試験では塗装効果を調べるため、この層を落した場合と落さぬ場合とを比較した。試験結果の中で WPC, Coated WPC とあるのはこれらのそれぞれを指すものである。

2.2.4 樹脂複合板積層材の性能試験

A. 接着性

樹脂複合板の基材への接着性は、JAS (昭和44年10月11日施行) 一類浸漬剝離試験によって検討した。すなわち、2.2.3 の如くにして調製した 100 mm 角の積層板から切り出した一辺 75 mm の正方形試験片を用い、これを沸騰水中に 4 時間浸漬した後、60±3°C で20時間乾燥し、再度沸騰水中に 4 時間浸漬した後、60±3°C で3時間乾燥、をくり返し樹脂複合板の基板からの剝離状態を調べた。試験の適合基準は、同一接着層における剝離し

ない部分がそれぞれの側面において 50 mm 以上の長さを保持することである。なお、この剝離条件では基材に用いた積層板自体は剝離を示さなかった。

B. 耐摩耗性

樹脂複合板積層材の摩耗試験は、テーバー式摩耗試験器により JAS (昭和44年10月11日施行) 摩耗 C 試験に従って行なった。これには実験片面上に加わる総荷重量を軟質摩耗輪の重量を含めて 1 kg とし、研磨紙としてはテーバー社製の S-33 研磨紙を用いた。評価は 500 および 1,000 回転後の摩耗深さ (マイクロメーターによる) と摩耗減量で行なった。なお、この方法での耐摩耗性の評価は摩耗による減量で測定されるものが普通であるが、木材の樹脂複合化によりそれぞれの場合の比重が変わるため、摩耗深さに主としてよることとし、あわせて減量の測定を行なった。

試験片は前項同様、2.2.3 に記した如くにして調製した 150 mm 角の積層材からクリップのための未硬化部分を除くため、各片から 20 mm 幅切り取って 110 mm 角としたものを用いた。

C. 耐候性

Twin Arc Weatherometer による促進耐候試験によって耐候性を調べた。試験条件としては機内温度は 60°C、降水間隔は 120 分中 18 分とした。また、樹脂複合板には厚さ 0.5 mm のカバ材を用いた。劣化度の判定にあたっては目割れを主とし、更に白化に着目し次の如く評価した。すなわち、促進耐候試験の実施に当っては一定時間ごとの曝露後の表面状態を調べ、試験片に目割れ、白化が認められなければ、それぞれ○、その程度がひどければ×、その中間段階では△とした。さらにそれぞれの中間段階として、たとえば○と△、△と×の中間のものは○^{-△}、△^{-×}、として

$$\bigcirc > \bigcirc^{-\Delta} > \Delta > \Delta^{-\times} > \times$$

の 5 段階に評価した。

試験にあたって耐候性への塗装効果を調べるため、木材表面で硬化した樹脂を残したものとこれを研磨したものの二通りの試片を作成し比較した。また、試験片には前項同様クリップではさんだ部分を取り除いた 150×75 mm 寸法のものに更に側面等からの水分の侵入を防ぐため、側面および裏面をフェノール系樹脂ボンド PR-1 でシールした後、試験に供した。

3. 結果と考察

3.1 DAPp-AN (1/1) 系の電子線硬化

木材含浸状態での硬化実験に先だって、樹脂液のみの場合についてその電子線硬化に及ぼす諸条件の検討を前

報に引きつづいて行なった。

3.1.1 電子線硬化の線量率依存性

DAPp-AN (1/1) 系の電子線硬化の線量率依存性を調べてみた。すなわち、線量率 0.048, 0.24, および 0.48 Mrad/sec の電子線照射によるモノマー転化率と線量との関係を求め、Fig. 1 の如き結果を得た。これによれば、モノマー転化率は約 90% でレベルオフし完全転化は得られなかった。前報¹⁾では低線量率の時に完全転化が得られたが、この差異はモノマーに添加されている安定剤のためと思われる。

WPC 作成においては 100% あるいはそれに近いモノマー転化率が要求される。そこでこの転化率を改善せしめる必要がある。

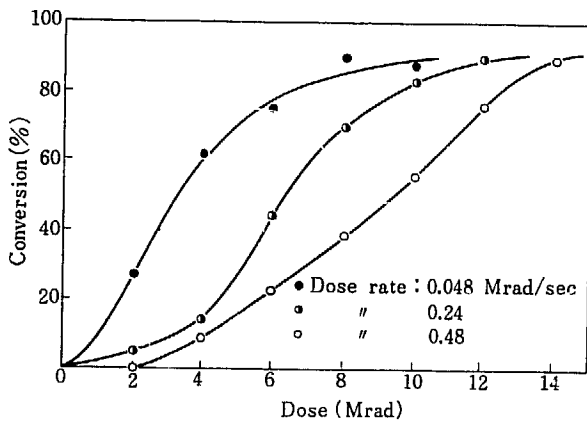


Fig. 1 Electron beam curing of DAPp/AN(1/1) mixture.

3.1.2 ラジカル開始剤としての BPO 添加

そこで安定剤に打ち勝ってモノマーの完全転化を計るとともにその必要硬化線量を低下せしめることを期待して、ラジカル開始剤としての BPO の添加効果を調べてみた。実験結果は Fig. 2 の如くであるが、これによれば、0.5% 程度の少量の BPO 添加によりモノマー転化率は 100% 近くなるとともに、その必要硬化線量は減少しそ

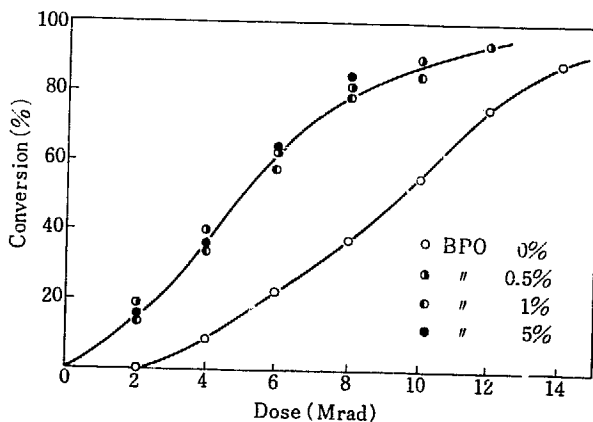


Fig. 2 Effect of addition of BPO to DAPp/AN (1/1) mixture upon its electron beam curing. Dose rate: 0.48 Mrad/sec.

れ以上の添加は無効であることがわかった。しかし、まだ完全転化は得られない。

3.1.3 親水性モノマーの添加効果

後述するように、樹脂含浸複合板の物性改良の目的で、木材含浸 DAPp-AN 系樹脂液に親水性モノマー (DAAM, PEGMA 等) の添加を試みたが、それに先だってその樹脂液の電子線硬化性を調べた。結果を Fig. 3 に示す。図に示す如く、これらの親水性モノマーの添加によりモノマーの完全転化またはそれに近い転化が得られ、さらにその必要硬化線量も減少する。すなわち、これらの親水性モノマーの 10% 添加では 10 Mrad, 20% 添加では 8 Mrad の硬化線量でそれぞれ完全転化またはほとんど完全な転化を示した。

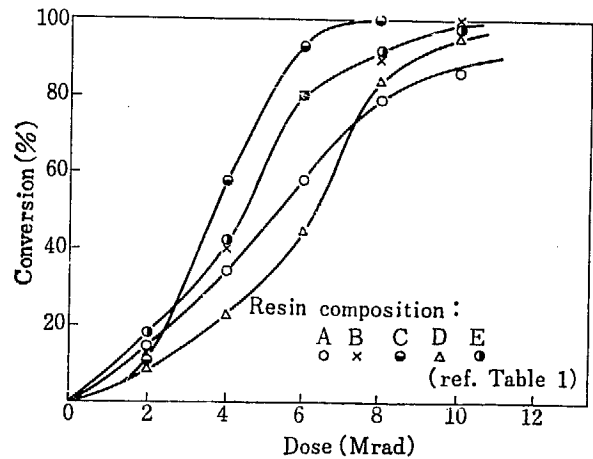


Fig. 3 Effect of addition of hydrophilic monomer to DAPp/AN mixture upon its electron beam curing. Dose rate: 0.48 Mrad/sec.

3.2 DAPp・モノマー (1/1) 混合物の粘度

木材内への樹脂液の含浸性を予測するため、これら各種樹脂液の粘度を測定した。結果を TABLE 1 に示す。表

TABLE 1 Kinematic viscosity of DAPp・monomer mixtures at 25°C

Code	Composition					Kinematic viscosity St.
	DAPp	AN	DAAM	14G M23G	BPO	
A	50	50			1	0.70
B	50	40	10		1	1.3
C	50	30	20		1	3.2
D	50	40		10	1	1.4
E	50	40		10	1	1.8

Code	DAPp	MA	E.A	BA	AN	BPO	Kinematic viscosity St.
F	50	50				1	
G	50		50			1	4.8
H	50			50		1	23
I	50			47.5	2.5	1	13

から明らかのように DAPp-AN 系混合物は DAPp-アクリル酸エステル系混合物よりも著しく粘度が低く、木材含浸に有利なことがわかる。これは AN の高溶解性のためと思われ、そのセルロース等の木材構成成分への親和性と考えあわせ、このような木材との複合には好適であると考えられる。DAAM, PEGMA 等の親水性モノマーの添加により若干の粘度上昇を見るが、著しいものではない。

3.3 DAPp-モノマー (1/1) 混合物のカバ材への含浸および電子線硬化

後述する基板との接着を同時に行なった樹脂複合板では台板と薄板が一体となっているので、樹脂の木材への含浸量およびポリマー含量は測定不可能である。そこで、TABLE 1 の樹脂液 A, E および I について含浸および照射条件を同一にしておいて、それらをあらかじめ測定した。含浸木材としてはカバ (50×0.5×50 mm) を用い、含浸は脱気 1 時間、含浸 3 時間、照射は線量率 0.48 Mrad/sec, 線量 10 Mrad により樹脂の含浸率およびポリマー含量を測定した。結果を TABLE 2 に示す。

TABLE 2 Loading of DAPp-monomer mixtures in Birch (50×0.5×50 mm)

Impregnation;
Evacuation time: 1 hr, Impregnation time: 3 hrs.
Irradiation;
Dose: 10 Mrad Dose rate: 0.48 Mrad/sec.

Code	Mixture impregnated (%)	Polymer loading (%)		Impregnation pressure (N ₂) (atm)
		I	II	
A	80±14	76±13	69±12	1
E	98±14	92±11	78±10	1
I	79±5	75±5	63±3	10

I: Total polymer loading; polymer on the surface and inside the wood.

II: Polymer loading; polymer in the wood.

3.4 樹脂複合板積層材 (基板との同時接着複合材) の性能

3.4.1 接着性

この研究の目的の一つは、薄板の樹脂複合化と同時に塗装と基板との接着を行なおうとするものであるから、樹脂と複合した薄板と台板との接着性は、まず最も基本的な問題点となる。そこで、厚さ 1.0 mm のカバ材およびブナ材について DAPp に AN およびアクリル酸エステルを配合した樹脂液を用い作製した試片に前述の如き接着試験を行ない、樹種および樹脂組成の影響を調べ、TABLE 3 の (I) の如き結果を得た。この結果によれば、使用した薄板の樹種を比較するとブナ材の方がカバ材よりも良い接着性を示している。また樹脂組成についてはモノマーとしてアクリル酸エステルを用いた場合よ

TABLE 3 Adhesion test for WPC piled board (I) Beech & Birch (75×75×1.0 mm)

Code	Wood	Composition	Adhered length* (mm)	Ratings**
A	Birch	DAPp: MA	60×0×62×64	×
	Beech	50: 50	62×60×64×68	○
G	Birch	DAPp: EA	30×0×40×0	×
	Beech	50: 50	63×44×52×46	×
I	Birch	DAPp: BA: AN	75×75×70×61	○
	Beech	50: 47.5: 2.5	75×75×75×75	◎
A	Birch	DAPp: AN	"	◎
	Beech	50: 50	"	◎

(II) Birch (75×75×0.5 mm)

Code	Adhered length* (mm)	Ratings**
A	75×75×75×75	◎
B	65×53×73×55	○
C	75×75×75×75	◎
D	"	◎
E	"	◎

* residual adhered length on the four sides after test.

** ◎ excellent; ○ good; × bad

りも AN, また前者でも AN を添加したものの方が良い接着性を示した。樹脂複合板の寸法安定性が DAPp-アクリル酸エステル系を用いた時よりも、DAPp-AN 系を用いた方が良いことが見出されている¹⁾が、これと関連して興味深い。すなわち DAPp-MA, DAPp-EA 系樹脂を用いた試験片の試験後の剝離状態を観察すると、剝離した薄板は伸長して大きな寸法変化を示している。これらの結果は、接着性と寸法安定性の関連、あるいはそれらと樹脂の木材成分への親和性との関連を示すものと思われ、今後の樹脂組成の検討を行なう上に示唆するところが大きい。

さらに厚さ 0.5 mm のカバ材につき、モノマーとして AN を主体とした DAPp 樹脂液 (Code A, B, C, D & E) を用い樹脂液組成の影響を検討した結果を TABLE 3 の (II) に示す。なお、照射は A が 10 Mrad, B が 8 Mrad, C と D が 7 Mrad, E は 9 Mrad の線量 (線量率はそれぞれ 0.48 Mrad/sec) で行なった。これによれば、モノマーとして AN に親水性モノマーを加えた場合も、大むね接着力の低下を示さぬことがわかる。

3.4.2 耐摩耗性

床材としての応用を検討するために樹脂複合板積層材の耐摩耗性を調べた。薄板として厚さ 1.0 mm のブナ材を用いた時の複合板の摩耗試験結果は Fig. 4 に示す如くである。これによれば摩耗深さから判断すると、耐摩耗は WPC 化によって未処理木材 (ブナ材) の場合の 2~4 倍になっている。また、樹脂液中のモノマーの影響として AN に比してアクリル酸エステルの方が有効であ

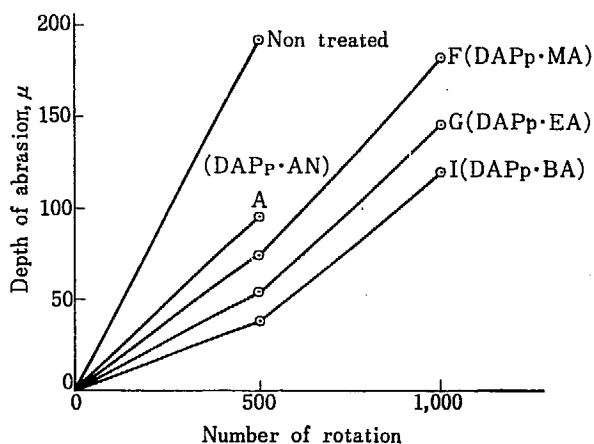


Fig. 4 Abrasion test for WPC piled board Beech (thickness 1.0 mm)

り、更にその内では $BA > EA > MA$ の順序に耐摩耗性の向上効果を示した。

これによれば WPC 化により耐摩耗性を木材に与えるには、AN のような硬いポリマーを生成するものよりもアクリル酸エステル (特に BA) のように弾性ポリマーを生成するものの方が有効であることがわかる。

次に樹種を変えて厚さ 0.5 mm のカバ材について AN を主体とするモノマーおよび BA による DAPp 樹脂液を用いた場合の耐摩耗性を調べてみた。試験結果は TABLE 4 の如くであり、摩耗深さで比較すると DAPp·AN 系では樹脂複合化による木材の耐摩耗性の向上効果はほとんど認められない (摩耗減量は木材だけの場合に比してかえって増加している)。しかし、DAPp·BA 樹脂液では摩耗深さが原木材の 2/3 の減少となり、摩耗減量も若干の減少を示し有効なことを示している。これらの結果を先のブナ材の場合の結果 (Fig. 4) と比較して考える

TABLE 4 Abrasion test for WPC piled board Birch (thickness 0.5 mm)

Code	Depth of abrasion (μ)		Weight loss by abrasion (g)	
	Number of rotation 500	Number of rotation 1,000	Number of rotation 500	Number of rotation 1,000
A	165	305	0.52	1.02
B	160	310	0.54	1.12
C	140	290	0.45	0.98
D	150	295	0.49	0.97
E	160	320	0.42	0.89
I	110	215	0.35	0.71
Wood	165	330	0.37	0.74

と、使用する原材料木材の種類によって樹脂複合化による耐摩耗性の向上効果に差があることがわかる。これらの点については更に今後の研究に待つ必要がある。

3.4.3 耐 候 性

外装材としてこの樹脂複合板積層材が使用し得るため

には最も問題となるのが耐候性であろう。そこで、促進耐候試験によって耐候性に及ぼす樹脂組成の検討を行なった。

さきに MIETTINEN ら²⁾は不飽和ポリエステル複合板の耐候性が悪いことを報告している。これは木材と複合させた樹脂が木材との親和性が不良であり、単に木材空隙内を埋めているに過ぎないことや樹脂と木材の熱および吸湿による膨張係数の差異によるものと考えられる。そこで、木材含浸液として DAPp·AN 組成物に既述のような親水性モノマーの添加による効果の検討を試みた。

他方木材のウエザリング劣化防止には塗装が有効なことはつとに知られているところである。そこでまず、TABLE 1 Code D 樹脂複合カバ材 (厚さ 0.5 mm) の積層材およびその表面を研磨紙で研磨し表面樹脂層を取ったものを作成し、更に比較として無処理の原材を基板に接着せしめただけのもの、およびこの表面に同一組成樹脂液を塗布しポリエステルフィルムで覆い電子線照射して塗装をほどこしたものの 4 種を作り比較してみた。なお、後二者の未処理板と基板との接着は常温硬化型レゾルシノール樹脂接着剤で常法により行なった。

TABLE 5 Accelerated weathering test on WPC piled board

	Exposure time (hrs)	Whitening	Crack
Untreated wood	300	×	○
Coated wood		△	×
WPC	400	△ ^{-x}	○ ^{-△}
Coated WPC		○ ^{-△}	○ ^{-△}

note: wood; 0.5 mm Birch resin; code D (in TABLE 1)

結果を総括すると TABLE 5 の如くであるが、木質部の劣化による白化は樹脂との複合化によりかなり防止出来るようになる。他方、未処理材では認められなかった目割れは塗膜形成により著しく、かつその目割れ付近に白化が認められた。しかし、木材の樹脂複合化によりかなり改善されることがわかった。以上、樹脂複合と塗装との併用が一番効果のあることがわかった。

そこで次に、厚さ 0.5 mm のカバ材を用いて先に述べた如く DAPp·AN 樹脂液への各種親水性モノマー添加の樹脂複合板の耐候性への影響を調べた。結果を総括すると TABLE 6 の如くである。表中の樹脂液は TABLE 1 にあげたものを用いている。また塗装効果をも比較に供した。これにより、まず無塗装の場合を比較すると親水性モノマーを添加していない樹脂組成 A では 100 時間で目割れを生じた。また DAAM を添加 (組成 B, C) しても改良の効果はほとんど認められなかった。PEGMA を添加 (組成 D, E) すると目割れは 200 時間でも認められず、さらに 400 時間では目割れは認められたがわずかであった。

次に、これらに塗装を併用すると全般的に云って、まず白化の点で大いに改善された。また、DAAM を使用 (組成 B, C) した場合の塗装された複合板はいずれも

TABLE 6 Effect of the kinds of resin and coating upon the accelerated weathering of WPC piled board

Kind of WPC plied on board		Crack			
		Exposure time (hrs)			
		100	200	300	400
A	WPC	×			
	coated WPC	—			
B	WPC	△ ^{-x}			
	coated WPC	○	○ ^{-△}	○ ^{-△}	○ ^{-△}
C	WPC	△ ^{-x}			
	coated WPC	○ ^{-△}	△	△	△
D	WPC	○	○	○ ^{-△}	○ ^{-△}
	coated WPC	○	○	△ ^{-△}	○ ^{-△}
E	WPC	○	○	○	○—△
	coated WPC	○	○	○	○—△

note: wood; 0.5mm Birch

100時間では目割れは生ぜず、200時間では目割れは生じたが、これは400時間でもそれ以上の進行は認められなかった。PEGMAを使用した場合、組成Dでは300時間、組成Eでは400時間で目割れを生じたが、DAAMを用いた場合のように大きな目割れは認められなかった。これは、長鎖の親水性モノマーは可塑剤効果があり、樹脂の転位点を下げることにより耐候性の向上に効果を生ずるのであろう。特に組成Eの場合耐候性の向上が著しく認められたことはこの考えを裏付ける。

なお、一般に塗装効果は膜厚に依存することが多いので、膜厚の影響をも検討する必要があると思われるが、今後の検討に待ちたい。

3.4.4 硬化樹脂板の耐摩耗性

3.4.2で樹脂複合板の耐摩耗性に及ぼす樹脂組成の検討を行なったが、参考に樹脂自体の耐摩耗性を調べて見た。

樹脂板の調製は硬質塩化ビニル製枠(内法145×145mm、厚さ2mm)を用い、樹脂板を流しこみポリエステルフィルムでおおい、更に厚さ1mmのガラス板をあて、電子線照射により硬化せしめた。照射線量は樹脂複合板調製の場合と同様である。これから、直径約115mmの円盤試料を切り取り試験に供した、なお試験片は少々表面に凹凸が認められたので、一部の試料は電子線硬化後、100°C、圧力3kg/cm²でステンレス鋼製鏡面を用い5分間加圧硬化せしめ水冷処理して表面を平滑にしたものをも使用した。

なお、比較として、熱圧法によるDAP樹脂板およびガラス繊維強化DAP樹脂板をも試験に供した。これらは、前者はDAPp/DAP(1/1)混合物に1%、t-butyl benzoateを添加したもの、後者はDAPp/DAP(100/12)混合物に同様触媒を1%添加したものを8枚重ねにしたガラスクロスに流しこんだもの、をそれぞれ160°C、15kg/cm²の加圧下に30分間加熱して作成したものである。

TABLE 7 Abrasion test for electron beam cured resins

Resin	Composition (in Table 1)	Treatment	Weight loss by abrasion of 500 rotation (g)
Electron beam cured	F	hot press	0.85, 0.84
	F	no treat.	0.82
	G	no treat.	0.73
	I	hot press	0.64
Reference	DAP plate		1.15
	DAP plate*		0.71

note: * reinforced by glass fiber

摩耗試験は前記樹脂複合板と同様であるが耐摩耗性は回転数500回の場合の摩耗減量で判定する方法を取った。

結果を総括するとTABLE7の如くであり、樹脂自体の耐摩耗性の傾向は木材と複合化した場合と同一であることが認められた。なお、DAP樹脂板は摩耗性が高いが、ガラス繊維との複合化により耐摩耗性が向上する結果を示している。

以上、予備的に樹脂とこれが木材と複合した場合の摩耗性の関連を調べたのであるが、一般性のある結論を得るためには更に広範な実験を必要としよう。

4. 電子線照射による樹脂複合板積層材の小型連続製造装置

前章の実験においては樹脂含浸板を基板上にアルミ板を介してクリップで圧着して電子線照射を行なって樹脂硬化と接着、塗装とを同時に行なわしめた。しかし、このような方法では電子線照射によって高速かつ容易に硬化が行なえるという特徴が発揮しえず工業的に妙味がない。そこで、われわれはこれらの操作を一段で連続的にこなす装置の開発を試みた。

ここで問題となるのは圧着法であって、電子線の透過性からいって薄板の基板への圧着には通常は用いられない。そこで、後述するようなローラーコンベア方式により樹脂含浸板と基板の圧着とその電子線照射下の移動を同時に行なわしめて、照射部で電子線の透過を妨げることのないような装置を考案した。

4.1 装置の構造および運転

装置の概略はFig.5に示した如くであるが、この装置が加速器と併用するものであるため、設計にあたってはこの実験に使用するVan de Graaff型加速器の照射能力、および照射部の寸法にあわせて構造、処理速度その他を決定した。装置の寸法は図中に示す如くである。

主体となるローラー部についていえば、台板上の1および2はクラウンゴムローラーおよび金属製ローラーであり、それぞれ下部で金属ローラー1'および2'とは被照射体を介して接している。そして1'および2'は変

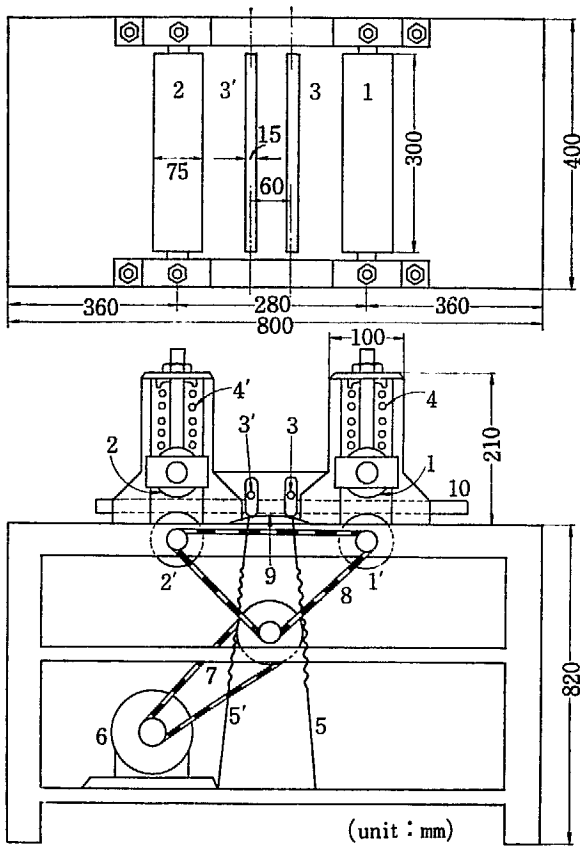


Fig. 5 Schematic drawings for the continuous manufacture of large WPC piled board.

速電動機6により金属チェーン7, 8を介して駆動される。これにより含浸板と基板は圧着された状態でローラー1より2方向に移動し、その間で電子線照射を受けることになる。他方、樹脂液のローラーへの粘着を避けるための含浸板上にポリエステルフィルム等の離型紙を貼付しておく。この際鋼製スプリング4, 4'を調整してローラー1, 1'および2, 2'間の距離を加減し被処理板の移動に差し支えぬ程度にそれに圧がかかるようにする。しかし、この1および2のローラー間隔が大きく基板から樹脂含浸板が浮き上がる可能性がある。これを防ぐために直径15mmの補助金属ローラー3および3'を60mm間隔で設え付け、この両端をスプリング5および5'により下方へ引張ってやる。そしてこれの軸受は上下に動きうるようにし、含浸板を基板に圧着し得るようにしておく。なお、軸受3, 3'の下部には中だかのかまぼこ型の支持台9をおき、その中央部で被処理板と接する位置がローラー1および2が被処理板と接する位置よりわずかに高くし、ローラー1, 2間で処理板がわずかにしない含浸板と基板との密着を助けるようにする。

更にローラー1, 1'と2, 2'との円周速度を少しく変えて両者間で樹脂含浸板に引っ張り力が働き基板に圧着されるのを助けるようにしてある。

ところで、これらの寸法は現在使用中のVan de Graaff型加速器のスクランナー照射部の寸法に合わせたものであり、570×170mmの照射窓枠がこの4および1と

4'および2の間に入り、更に窓枠内の430×30mmの照射窓が補助ローラー3および3'の間の直上におかれることにより、この3, 3'間で被処理板10が照射を受けることになる。なお、フィルムにしわがよるのを防ぎ、かつ樹脂含浸板と基材およびフィルム間の気泡を除去し密着を良くするよう、ローラー1はクラウンゴム製とし更に中央部の径を端部のそれよりもやや大きくしてある。すなわち、全長300mmに対し中央部の直径は87.2mm、両端のそれは85.0mmとした。

次に、これによる一回照射線量は変速電動機によるローラー速度の加減により調整しうるようにしたが、これによるローラー速度は最高12.4mm/sec、最低は1.5mm/secとし、その間を6段階に分割した。今、スキヤニングの幅を200mmとし窓下30mmの所で照射するとすると、各減速度に応じたローラー速度および照射線量はTABLE 8およびFig. 6の如くなり、最高1回通過では約6Mradの照射が可能となることがわかる。

TABLE 8 Change of the irradiation dose by roller speed

Scale	Max.	9	8	6	4	2	1	Min.
Roller speed (mm/sec)	12.4	11.0	9.8	7.2	4.6	3.0	2.2	1.5
Dose (Mrad/pass)	0.73	0.82	0.92	1.3	2.0	3.0	4.0	5.8

Van de Graaff electron accelerator: (1.5MeV, 50μA)

Scanning width: 200mm

Irradiation gap: 30mm

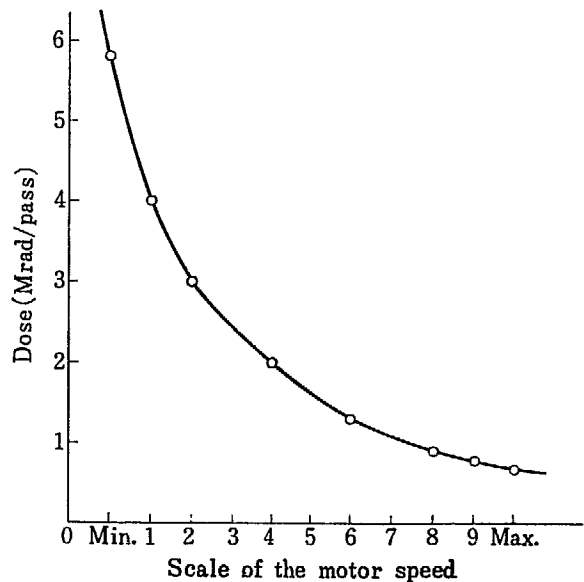


Fig. 6 Relation of irradiation dose (Mrad/pass) and the scale of the motor speed.

4.2 連続製造装置による樹脂複合板積層材の試作

TABLE 1 の樹脂液 B を厚さ 0.5mm, 幅 150mm, 長さ 600mm の薄板 (カバ材) に前述の条件で含浸し, 厚さ 12mm, 幅 150mm, 長さ 600mm の基板 (積層板)

上におき、さらに厚さ 100 μ のポリエステルフィルムを重ね、この装置により 10 Mrad 照射を行なった。

得られた積層板については一部 (75 \times 75 mm) を切り取り、前述の JAS 規格の一類浸漬剝離試験を行ない接着力を測定した結果、全く剝離は認められなかった。

5. 総 括

さきに報告した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電子線硬化による木材とポリマー複合化の研究を進め、薄板に含浸せしめ基板に圧着した状態で電子線を照射することにより薄板の複合化と塗装および基材との接着を同時に行ない樹脂複合板積層材の調製することを試み、成功を見た。

更に、この複合材料の性能に及ぼすモノマーの影響を調べた。この際、複合板と基板との接着はアクリロニトリルを用いた場合が最良であり、複合板の耐摩耗性には

モノマーとしてアクリロニトリルよりアクリル酸エステルが良く、後者でもブチルエステルを用いると良好なことがわかった。また、樹脂複合板の耐摩耗傾向は樹脂のそれとも一致した。親水性モノマー添加を行なっても接着性および耐摩耗性にはほとんど影響を与えなかった。なお、樹種の影響も認められ、この二つの性能ともブナ材の方がカバ材よりも改良効果が大きかった。

次に、耐候性の検討を試み、接着性の良いアクリロニトリルを用いた場合の樹脂複合板 (カバ) 積層材の促進耐候試験を行なったところ白化および目割れが認められたが、親水性のモノマーとしてポリエチレングリコールメタクリレート添加により可成防止し得ることおよび耐候性の増大には塗装の併用が有用なことが確認された。

更にこのような樹脂複合板積層材の電子線照射による連続製造装置の試作を行ない、容易に薄板の樹脂複合化とそれの塗装および基板との接着が一段で行ない得ることを見出した。

References

- 1) GOTODA M. *et al.*: Annual Report of Osaka Lab. for Radiation Chemistry, No. 3, JAERI 5026, 108 (1970)
- 2) AUTIO T., MIETTINEN J. K.: Forest Product J., 20 (3), 36 (1970)

14. Radiation Curing of Mixture of Diallylphthalate Prepolymer and Vinyl Monomer

VII. Application of electron beam curing of diallylphthalate prepolymer/monomer mixture to the coatings on asbestos cement sheet

Masao GOTODA, Kenji YOKOYAMA,* Kazuo KINUHARA**
and Masato OHTA**

Electron beam curable coatings applicable on the asbestos cement sheet, a prominent characteristic of which is alkaline nature, were studied as to the coating compositions of diallyl phthalate (DAPp)/monomer (1/1) mixture. BPO was added as an accelerator and TiO_2 as a pigment.

It was found that precoating of a sealer based on epoxy resin was very effective for the improvement of adherability of coating. Coating compositions of DAPp/AN/BPO and DAP/MA/trimethylolpropantrimethacrylate/BPO, with pigment gave superior coating performance. Although the coating from the former composition is discoloured easily on heating or by ultraviolet radiation, it may be useful for creamy or darker coloured ones.

Performance of the coatings, cured in the atmosphere of N_2 or air, is a little inferior to the one by film overlay method, especially with regard to stain and solvent resistance.

1. Introduction

Recently, the electron beam curing of coatings has received much attention and been studied by many researchers¹⁾. GOTODA *et al.* have developed the curing of Diallylphthalate prepolymer (DAPp)/monomer mixtures by electron beams and have been trying its application to the coatings on wood and metals, and also to wood-polymer composite²⁾.

The present work was undertaken to extend our previous studies to coatings on the ACF sheet i.e. Asbestos cement flat sheet. ACF sheet is one of the popular nonflamable construction materials but owing to its poor appearance, coating is necessary for more general acceptance by the users. As is well known, the properties of coatings are always influenced by the properties of the substrate. Keeping in view the special ACF sheets characteristics, we intended to find out the suitable DAPp/monomer compositions for the coatings on ACF sheets.

* Osaka Soda Co.

** Chugoku Marine Paints Co.

2. Materials and Procedures

As the coating substrats, flexible ACF sheet $300 \times 150 \times 3$ mm (supplied by Nozawa Asbestos Cement Co.), based on JIS A-5410 was used.

2.1 Materials of coating composition

Diallylphthalate prepolymer (DAPp) (supplied by the Osaka Soda Co.) was the one with the molecular weight \overline{M}_n of ca. $7 \sim 10 \times 10^3$, 50% MEK solution viscosity of ca. 100 c.p. (at 30°C) and I.V. of ca. 60. The monomers used were methyl-, ethyl- and butyl acrylate (MA, EA, and BA), acrylonitrile (AN) and diacetoneacrylamide (DAAM). The crosslinking agents were trimethylolpropantrimethacrylate (TMPTMA) and ethylenglycoldimethacrylate (PEGMA). These monomers and crosslinking agents containing hydroquinone-monoethylether as a stabilizer were used as received.

For the preparation of enamel paints, lutile type titanium dioxide, phthalocyanine blue, and Tipeque yellow (supplied by Ishihara Sangyo Co. and Toyo Ink Co.), were used as pigments.

2.2 Preparation of coating compositions

Two kinds of coating compositions were prepared as follows: (i) The so-called "clear paint" were prepared by dissolving powderly DAPp into monomers. (ii) The enamel paints were prepared by dispersing pigments in these solutions in pebble pot or quick mill.

2.3 Procedures for painting and irradiation

Next two methods were used. (i) In the film overlay method, coating material ca. 10 g, was poured onto the surface of the panel and then it was covered by a polyester film (ca. 0.1 mm thick), which was pressed by hand with a rod in order to spread the solution evenly and remove the bubbles out, letting the coating be homogeneous and uniform in thickness (ca. $60 \sim 100 \mu$). Irradiation was done with the film in place which could prevent effectively the inhibitive action of oxygen to curing and evaporation of the monomers. (ii) In the bar coating method, the panel was painted with a wound rod coater (bar coater #70). This was followed by irradiation under air or N_2 atmosphere. To prevent the inhibition of curing by oxygen, the irradiation chamber was purged with N_2 . The chamber ($32 \times 21 \times 1.2$ cm) had a polyester window. Test panels were placed in this chamber immediately after coating and the inside air was replaced by N_2 stream (flow rate 20 ml/sec) for ca. 4 min. until the O_2 was reduced to ca. 1%.

Van de Graaff accelerator (1.5 MeV, 30 or $50 \mu A$), its scanning width being 30 cm, was used and the painted panel was irradiated under the accelerator by conveyer with transfer speed of 0.72 m/min. Dose rate was 0.24 or 0.15 Mrad/sec, respectively.

2.4 Reference coatings

Next three representative commercial coatings (made by Chugoku Marine Paint Co.) were evaluated as the reference.

Reference A: Polyester-uretane, 2 package type paint (white enamel, Polyurac 5000)

Reference B: Acrylic-uretane, 2 package type paint (white enamel, Polyurac T-1)

Reference C: Acrylic, single package type paint (Nongloss white enamel, H1B1 100 for ACF sheet)

2.5 Procedures for testing the performance of coatings and the rating criteria

Ten performance tests of coatings on ACF sheet were carried out as follows:

(1) Adherence

The degree of adhesion was measured by cross cut and cycloid cut test in accordance with the Japan Paint Inspection Society's (JPIA) test standard by the observation of the surface after the test.

(2) Impact resistance

This was measured in accordance with JIS K-5400 6.12 method B by Du Pont Impact Tester.

(3) Hardness

This was measured by lead pencil hardness test according to JIS K-5400 6.14.

(4) Gloss

This was measured in accordance with the JIS K-5400 6.7.

The degree of gloss of the coated panels was determined by measuring the reflectance % (60°), and expressed as based on that of standard glass mirror surface.

(5) Solvent resistance

Immediately after ca. 2 ml of lacquer thinner, or methanol was poured on coatings, watch glass was put on it and allowed to stand for 1 min. Then, the surface was wiped with gauze cloth and examined as to the discolouration, swelling, cracking, peeling, and dissolution of the coatings.

(6) Immersion test

After being immersed in water of 5% NaOH aqueous solution for 40 days at 20°C, the coated test panels were rinsed with water and with gauze cloth and then examined the condition of coating as to blistering, cracking, peeling, discolouration, swelling, decrease of gloss, and whitening. At the end, cross cut test is applied to check the loss of the adherence of the coatings by immersion.

(7) Accelerated immersion test

Test procedure was the same as that in the above section except that of immersion was carried out for 4 hrs under boiling.

(8) Stain resistance

Circular mark with dia. 5 mm was drawn on the coated panels by ink, marker, ball point pen (both black and white), lipstick (red), and crayon pastel. After being left for 1 hr, the drawn mark was wiped off with gauze cloth soaked with lacquer thinner.

(9) Accelerated yellowing test

Test panels were exposed to the ultraviolet radiation, in accordance with the JAS specification for structural plywood panels and examined the discolouration.

In the above tests, test results were rated with 6 ranks of 0, 2, 4, 6, 8, 10, in which 10 was the perfect case and 0 was the entirely failed case.

(10) Outdoor exposure test

The outdoor exposure test was undertaken in accordance with JIS K-5400 9.4. Testing period is intended to be 1 year.

3. Experimental results and discussion

3.1 Effect of kind of vinylmonomers in DAPp/monomer mixture upon the curing dosage and the coating performance

To find out the proper paint formulation, selection of monomers was tried at first. From our previous reports²⁾, AN and acrylic esters (MA, EA, and BA) were chosen as monomers and test paints were prepared with the formula as listed in TABLE 1. As pigment, titanium dioxide was used.

TABLE 1 Test paint formula, based on DAPp/monomer mixture and TiO₂

Paint No.	Clear paint composition					Viscosity		Paint No.	Enamel paint composition						
	DAPp	MA	EA	BA	AN	BPO	St.(25°C)		DAPp	MA	EA	BA	AN	TiO ₂	BPO
1	50	50				4	3.0	1'	50	50			20	4	
2	50		50			4	4.8	2'	50		50		20	4	
3	40			60		4	3.1	3'	40			60	20	4	
4	50				50	4	0.7	4'	50				20	4	
5	50	40			10	4	2.3	5'	50	40			10	20	4
6	50	10			40	4	0.8	6'	50	10			40	20	4

The effect of monomers on the ease of curing was examined as to Paint No. 1~6. Cured films were prepared by irradiation of the specimens of ca. 0.5 g, sandwiched with two polyester films (ca. 10×10 cm) and then monomer conversion at a given dose was calculated from the amount of unreacted monomer, removed from the cured film by standing in a vacuum (at ca. 2 mmHg) at room temp. for 20 hrs. These values are plotted in Fig.1.

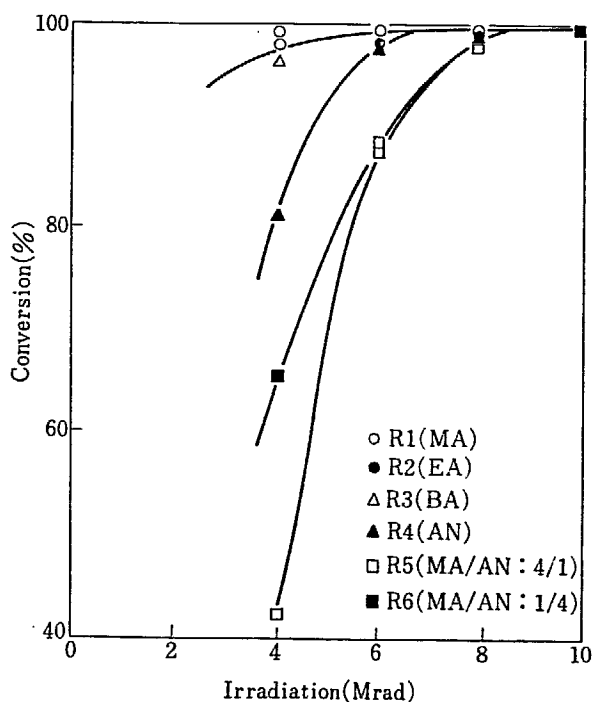


Fig. 1 Conversion of monomers in electron beam curing of DAPp/monomer mixture.

Next, the paints (in TABLE 1) were applied on panels by film overlay method, and these were irradiated in situ, with the dose of 6 Mrad for paint No. 1, 2, 3, 1', 2', and 3', 10 Mrad for No. 4 and 4', and 8 Mrad for No. 5, 6, 5' and 6'. The irradiated panels were subjected to the performance test just 3 days after irradiation, being left at room temperature. Test results are summarized in TABLE 2.

TABLE 2-1 Performance of clear coatings in TABLE 1

Test item	Paint No.					
	1	2	3	4	5	6
Hardness	2H	2B	below 5B	3H	3H	2H
Gloss	83	79	65	81	76	84
Adhesion test						
Cross cut	10	10	10	10	10	10
Cycloid cut	10	10	10	10	10	10
Impact resistance	4	6	6	2	4	2
Yellowing	4	4	6	2	2	2
Solvent resistance						
Methanol	8	10	6	10	10	8
Lacquer thinner	6	6	6	10	6	10
Immersion test						
in water	10	10	10	10	10	10
in alkaline solution	10	10	10	B	B	B
in boiling water	10	10	10	D	10	D&B
in boiling alkaline solution	P	P	P	P&D	P	P&D
Outdoor exposure						
Stain resistance						
Ink						
black	10	10	10	10	10	8
red	6	8	10	10	10	4
Marker						
black	10	2	2	10	10	10
red	10	2	2	10	10	10
Ball point pen						
black	10	10	10	10	10	10
red	10	10	10	10	10	10
Lipstick	10	10	8	10	10	8
Crayon pastel	10	8	10	10	10	8

Note: S, P, D, B & Dis denote swelling, peeling, discolouration, blistering & dissolution of coatings.

TABLE 2-2 Performance of enamel coatings in TABLE 1

Test item	Paint No.					
	1'	2'	3'	4'	5'	6'
Hardness	2H	HB	below 5B	3H	3H	3H
Gloss	78	79	69	92	77	86
Adhesion test						
Cross cut	10	10	10	10	10	10
Cycloid cut	8	8	10	10	6	10
Impact resistance	2	2	4	2	2	2
Yellowing	10	4	4	6	8	8
Solvent resistance						
Methanol	6	8	8	10	8	10
Lacquer thinner	6	6	6	10	6	10
Immersion test						
in water	10	10	10	10	10	10
in alkaline solution	B	10	10	10	B	10
in boiling water	10	10	10	D	10	B&D
in boiling alkaline solution	P	P	P	P&D	P	P, D&B
Outdoor exposure						
Stain resistance						
Ink						
black	6	4	4	6	2	6
red	4	4	4	6	2	10
Marker						
black	6	2	2	10	4	6
red	10	2	2	10	10	10
Ball point pen						
black	6	4	4	4	2	6
red	8	4	4	8	2	6
Lipstick	6	8	2	10	6	10
Crayon pastel	6	8	8	10	2	8

TABLE 3 Performance of reference coatings

Test item	Paint No.		
	1	2	3
Hardness	2H	3H	3H
Gloss	81	67	7
Adhesion			
Cross cut	10	10	8
Cycloid cut	10	4	6
Impact resistance	4	4	6
Yellowing	24 hrs	10	10
Solvent resistance			
Methanol	10	10	6
Lacquer thinner	10	8	6
Immersion test			
in water	40 days	10	10
in alkaline solution	40 days	B	10
in boiling water	4 hrs	10	B
in boiling alkaline solution	4 hrs	10	B
Outdoor exposure		no change	
Stain resistance			
Ink	black	10	8
	red	8	6
Marker	black	10	2
	red	10	10
Ball point pen	black	2	2
	red	8	2
Lipstick	red	10	10
Crayon pastel	red	8	8

On the other hand, the reference coated panels were prepared by spray coating and the performance test results are summarized as in TABLE 3.

From these results, the followings could be concluded.

- The required dosage for curing was smallest in the case of vinyl acrylates as monomers.
- Hardness of the coatings using BA and EA is lower than that of the reference coatings.
- As for solvent and stain resistance, the coating containing AN, was the best and ones containing vinyl acrylate, showed poor results.

d. The coatings containing AN, showed discolouration after accelerated immersion and yellowing tests, despite the good properties in other respects.

e. Generally speaking, adherence of the coatings to the substrate was rather good and the coatings were not peeled off after immersion in water or alkaline solution except in boiling alkaline solution, while the reference coating No. 1 and 2 did not show such peeling. It is interesting to see that coating film itself did not show any changes after immersion, despite its peeling from the substrate. And so, it seemed to us that the most important problem to be solved is to increase the adhesion of the coating film.

3.2 Effects of precoating of sealer on substrate for improving adherence of coating

To improve the adherence, the preapplication of alkali resistant sealer on ACF sheets, currently being used, was examined.

Three sealers were tested, in combination with two kinds of enamel overcoating, as shown

TABLE 4 Coating system for testing sealers

Coating system	Material	Component
Undercoat	Alkali sealer M Alkali sealer A Alkali sealer P	modified urethane, resin, wet curable modified acrylic resin, with solvent modified epoxy resin, with solvent
Overcoat	R-1' R-4'	in TABLE 1

in TABLE 6. These sealers are of the commercial single package type, supplied by Chugoku Marine Paint Co., and applied by coating brush.

Adhesion of coating the to substrate was measured by cross cut method, before and after boiling alkaline solution immersion. After immersion, coated panels were washed with tap water and dried for ca. 24 hrs at room temp. and then subjected to the adhesion test. In these tests, the effect of the application interval between undercoating and overcoating was also examined. From the test results in TABLE 5, it will be seen that alkali sealer P is the best among others and there

TABLE 5 Effect of kind of sealers upon the performance of coatings

Overcoat	Time hr	Alkali sealer M			Alkali sealer A			Alkali sealer P		
		Adhesion	b.a. immersion* peeling	adhesion	Adhesion	b.a. immersion peeling	adhesion	Adhesion	b.a. immersion peeling	adhesion
R-1' DAPp·MA	4	6	2		2	10	2	10	10	2
	8	2	2	**	2	10	2	10	10	2
	16	2	2		2	2	2	10	10	2
	32	2	2		2	10	2	10	10	4
R-2' DAPp·AN	4	10	2		2	8	2	10	10	8
	8	10	2		4	2	2	10	10	10
	16	4	2	**	2	10	2	10	10	8
	32	2	2		2	10	2	10	10	10

* this denotes boiling alkaline solution immersion test.

** as coatings were badly peeled, adhesion could not be measured.

seems to be no difference between the coating interval.

Next, coated panels of the combinations of paint No. 1', 2', 4', 5' or 6', with alkali sealer P undercoat, were comparatively tested, the results of which are shown in TABLE 6. By comparing

TABLE 6 Performance of coatings with preapplied alkali sealer P

Test item	Paint No.				
	1'	2'	4'	5'	6'
Hardness	2H	HB	5H	3H	4H
Gloss	74	77	86	78	89
Adhesion test					
Cross cut	10		10	10	10
Cycloid cut	10	10	10	10	10
Impact resistance	4	4	4	4	4
Yellowing	10	4	8	10	4
Solvent resistance					
Methanol	10	10	10	10	10
Lacquer thinner	4	4	10	10	10
Immersion test					
in boiling water	10	10	D	10	D
in boiling alkaline solution	10	10	D	10	10
Outdoor exposure			no change		
Stain resistance					
Ink					
black	10	4	10	6	10
red	4	6	10	6	10
Marker					
black	4	2	10	10	10
red	10	4	10	10	10
Ball point pen					
black	10		10	10	2
red	10	10	10	10	4
Lipstick	10	10	10	10	10
Crayon pastel	10	10	10	10	10

the results with that in TABLE 3-2, it will be clear that the use of sealer is very effective for improving the water and alkali resistance and also effective for upgrading other properties as well.

Further, it will also be deduced that MA and AN are excellent monomers for this paint composition. Paint composed of DAPp/MA is a little bit inferior in solvent and stain resistance, while that of DAPp/AN is rather easy to be discoloured by exposure to ultraviolet light or immersion in water and alkaline solution. These are the problems to be solved in the next step.

3.3 Effect of addition of crosslinking agent upon the performance of coatings based on DAPp/MA mixture

To improve this defect of DAPp/MA mixture, the effect of crosslinking agent addition was examined, i.e. Trimethylolpropantrimethacrylate (TMPTMA) and Ethylenglycoldimethacrylate (EGDMA) were added to R-1' coating composition in amounts of 2, 5 and 10%.

The test enamel paints were coated by film overlay method on ACF sheets, precoated with alkali sealer P and irradiated with 6 Mrad.

TABLE 7 Effects of crosslinking agent upon R-1' (DAPp/MA/TiO₂/BPO) coatings

Test item	Addition %	TMPTMA				EGDMA		
		0	2	5	10	2	5	10
Hardness		2H	H	2H	2H	H	H	H
Gloss		74	87	93	90	85	85	85
Adhesion								
Cross cut		10	10	10	10	10	10	10
Cycloid cut		10	10	10	8	8	10	10
Impact resistance		4	2	2	2	2	2	2
Yellowing	24 hrs							
Solvent resistance								
Methanol		10	8	8	10	6	6	10
Lacquer thinner		4	6	6	10	6	6	8
Immersion test								
in boiling water	4 hrs	10	10	10	10	B	B	B
in boiling alkaline solution	4 hrs	10	10	10	10	S	S & Dis	S & Dis
Outdoor exposure		no change						
Stain resistance								
Ink	black	10	6	8	8	6	6	10
	red	4	8	10	10	8	8	8
Marker	black	4	10	10	10	10	10	10
	red	10	10	10	10	10	10	10
Ball point pen	black	10	8	10	10	8	8	8
	red	10	10	10	10	10	10	10
Lipstick	red	10	10	10	10	10	10	10
Crayon pastel	red	10	6	8	10	10	10	10

Test results, summarized in TABLE 7, show that 10% addition of TMPTMA was very effective and gave good coating performance in general. Hereafter, we designate the composition of DAPp/MA/TMPTMA/BPO (50/50/10/4) and DAPp/MA/TMPTMA/TiO₂/BPO (50/50/10/20/4) as Paint No. 8 and 8', respectively.

3.4 Effect of stabilizer on the radiation curing of DAPp/monomer mixture

In the preceding experiments, monomers were used without removing stabilizer. Here, we examined the effect of stabilizer on the ease and extent of curing.

The stabilizer was removed by a simple distillation, and the next four DAPp/monomer compositions were prepared (in TABLE 8).

TABLE 8 DAPp/monomer mixture, with or without purification of monomer

No.	Composition						
	DAPp	raw	AN purified	MA raw	MA purified	TMPTMA	BPO
8	50			50		10	4
8'	50				50	10	4
4	50	50					4
4'	50		50				4

These paint compositions were cured by electron beam at the dose rate of 0.24 Mrad/sec, the results being shown in Fig. 3. From this figure, it is seen that the required dosage for curing of mixture of MA is much smaller than that of AN and that it is not affected by the purification of the monomer which results only in slightly higher rate of polymerization in the initial stage.

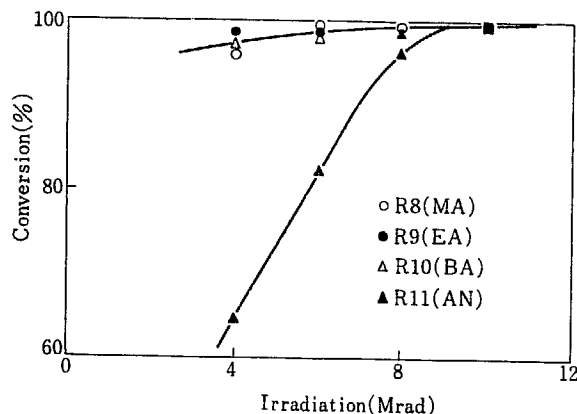


Fig. 2 Effect of DAAM on conversion of monomers in electron beam curing of DAPp/monomer mixture.

Next, effect of the stabilizer on the gel content in the cured (DAPp/MA/TMTMA) composition, was studied. Gel content was measured by the acetone extraction. The results in Fig. 3 show that there is no appreciable effect of removal of stabilizer upon gelation.

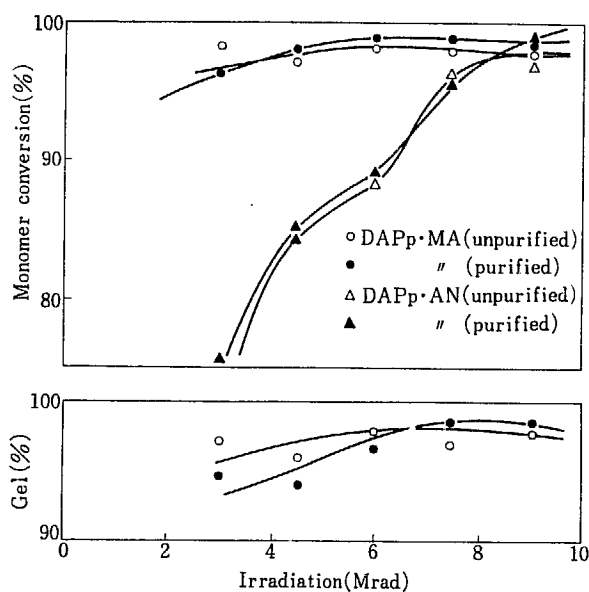


Fig. 3 Effect of stabilizers on monomer conversion and gel formation by curing of DAPp/monomer mixture.

As a whole, we can conclude that there is no need of removal of stabilizer in monomers and this may be a favourable factor in the industrialization of this process.

3.5 Application and curing in air or N₂ atmosphere

Next the application and curing in the atmosphere was examined as follows:

3.5.1 Change of DAPp/monomer ratio in the coatings by the evaporation of monomer

Without the overlaid film, the monomer in the coatings will vaporize very rapidly after application and accordingly the DAPp/monomer ratio will change, which might affect the

performance of the cured coatings. To study this relation, the following paints were prepared.

Paint	Composition
A	DAPp/MA
B	DAPp/MA/TiO ₂
C	DAPp/An
D	DAPp/AN/TiO ₂

The ratio of monomer to DAPp was varied as 1.0, 1.5 and 2.3, but the ratio of DAPp/monomer to TiO₂ was fixed as 5.

These paints were applied on ACF sheets of one fourth the prescribed size, by bar coater #70 and were left in the air or in the stream of N₂ described previously. By weighing, the change of monomer/DAPp ratio with time was measured and is shown in Fig. 4. As is evident from this

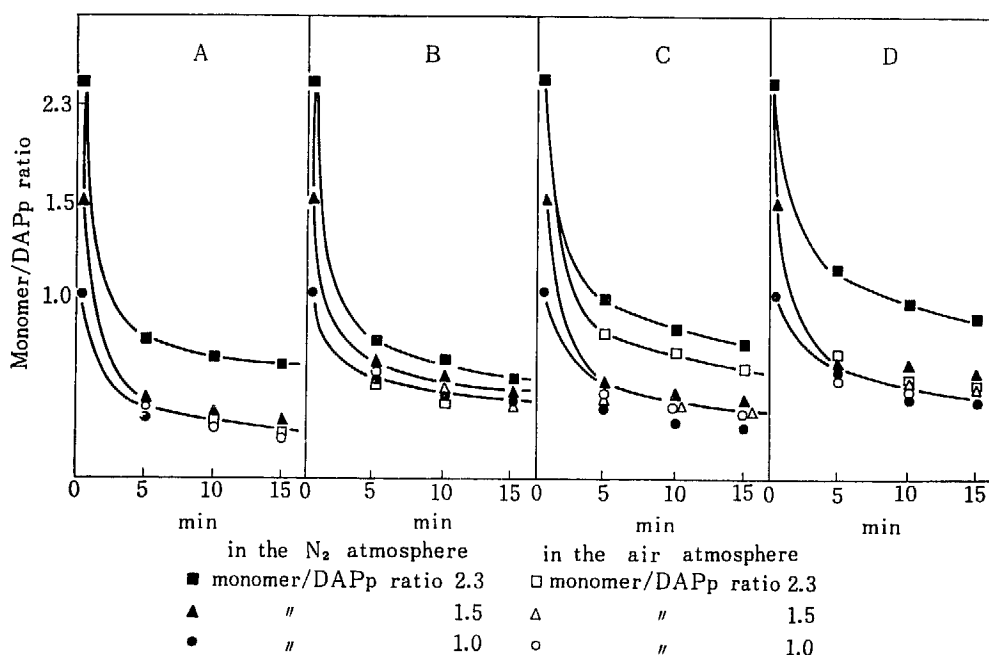


Fig. 4 Effect of monomer/DAPp ratio upon its changes by monomer evaporation.

figure, evaporation of the monomer is very rapid at first (until ca. 5 min from the beginning) and then becomes very slow. Moreover, the monomer of clear paint vaporizes faster than that in enamel paint, and the monomer in paints vaporizes faster in air than in cabinet with N₂ stream.

3.5.2 Performance of the coatings, applied and cured in the atmosphere of air or N₂

These things being in consideration, the performance of the coatings with the initial monomer/DAPp ratio of 1.0 and 2.3 was investigated. The time lapses about 40~50 sec between the paint application and irradiation in the air, whereas 4~5 min. in the case of the purging with nitrogen in the cabinet.

Test paints were applied on the ACF sheets, precoated with alkali sealer P and subjected to the performance tests as before.

Coatings with monomer/DAPp ratio of 5/5:—

Coating with paints No. 4, 4', 8, 8', were tested. Judging from the results in TABLE 9, most of the coating properties are the same as those of the coatings by film overlay method. But many small pinholes were observed on the surface, and the solvent resistance and stain resistance became much worse, whereas the adherence after immersion test became worse only a little. The performance does not differ so much between the coatings cured in air and N₂ atmosphere.

TABLE 12 White & light coloured paints for yellowing tests

Paint No.	Paint composition						Colour
	DAPp	AN	BPO	white*	Pigment yellow**	blue***	
4'	50	50	4	20			white
13	50	50	4	15	5		creamy
14	50	50	4	18		2	light blue

* Titanium dioxide ** Cyanin blue *** Taipeic yellow

of poor solvent resistance and stain resistance, while the peeling after immersion test was smaller as compared to that of coatings having smaller monomer/DAPp ratio.

But, actually the performance of these coatings were inferior to those by film overlay method, which is not seen from the TABLE 9.

3.6 Effect of DAPp/monomer ratio upon the performance of coatings by film overlay method

To examine more precisely the effect of DAPp/monomer ratio upon the coating performance, experiments using film overlay method were carried out, because in this case DAPp/monomer ratio in coatings does not change during application and curing.

Test paints were DAPp/AN/BPO with the DAPp/AN composition of 30/70, 40/60, 50/50, 60/40 and BPO of 4. They were irradiated upto 10 Mrad.

The results showed that most of the properties don't change with DAPp/monomer ratio like the results obtained for irradiation in air or N₂, but coatings with smaller monomer/DAPp ratio viz AN/DAPp 30/70, 40/60 show more peeling and cracking after immersion in boiling alkaline solution than the ones with higher monomer/DAPp ratio (50/50 or 60/40). Judging from these results, the defects of the coatings prepared by the irradiation under atmosphere may be ascribed to the change of DAPp/monomer ratio due to the evaporation of the monomer.

3.7 Examination of discolouration of coatings, based on DAPp/AN mixture

In the studies so far, certain coatings, especially those containing AN, showed discolouration on visual examination.

To study quantitatively the undesirable discolouration for the decorative usage and to reduce this discolouration, the colour change or yellowing of the enamel coatings brought about not only by ultraviolet irradiation but also by heating was measured by means of Nihon Densoku Kogyo Colour-difference meter in accordance with the JIS K-5400 6.5 and expressed as yellowness.

The white enamel coated panels were prepared by film overlay method with Paint No. 1', 2', 3', 4', 5', 6' (in TABLE 1) and reference Paint A, and ACF sheets precoated with sealer (except for paint A). The cured coated panels were irradiated with ultraviolet light in a manner described earlier or heated at 80°C in a forced draft oven, for varying periods lasting up to 150 hours.

Test results summarized in Fig. 5, show that there is rather little change in the "yellowness" of the coatings containing AN, brought

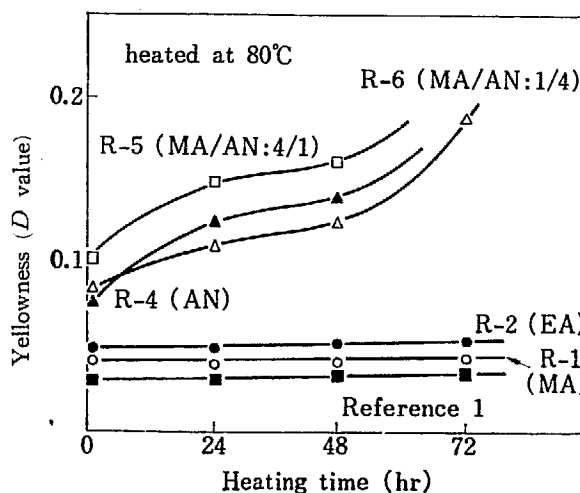


Fig. 5 Accelerated yellowing of white paints by heating.

about by UV irradiation compared with that induced by heating. Coatings prepared from Reference Paint A or acrylic esters did not show anywhere as large a change in "yellowing" as those containing AN.

In order to prevent the discolouration of the AN based coatings by heat, which otherwise have good properties, the addition of suitable stabilizer might have been investigated. Instead, the changes in "yellowness" of the AN based coloured coatings with different pigment, were tested. Test specimens were prepared as before, by applying Paint No. 4' and two other paints

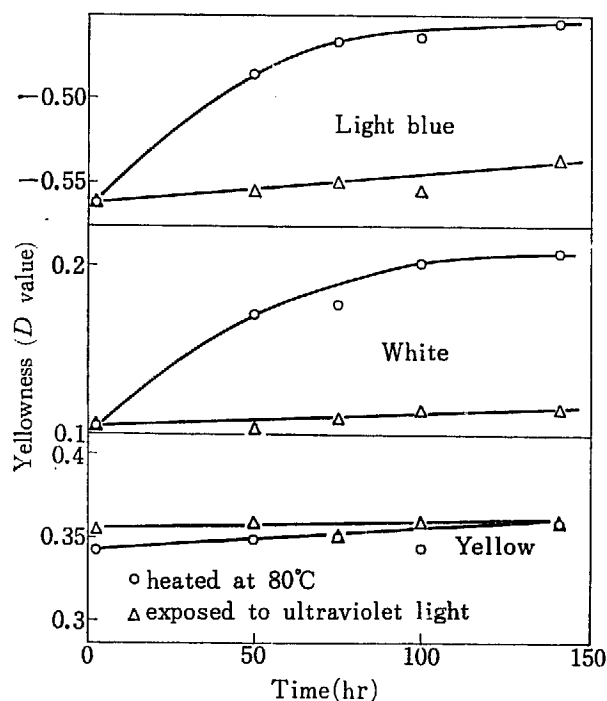


Fig. 6 Accelerated yellowing test of the paints based on DAPp-AN.

in TABLE 2. The results of the accelerated discolouration test are plotted in Fig. 6, which demonstrates that white and light blue paints showed a remarkable colour change by heating while creamy paint didn't. And so, AN can be used for cream coloured paints.

4. Conclusion

Application of electron beam curing of paint to the coating on asbestos cement sheets was studied, with regard to the composition of DAPp/monomer (1/1) mixture containing BPO as an accelerator, with or without TiO_2 as a pigment.

At first, the irradiation was done by means of film overlay method. Alkyl acrylates and acrylonitrile, as monomers for this purpose, were examined as to the curability and performance of the coatings. Among them methylacrylate and acrylonitrile were found to be most suitable.

Next, the adherability of these cured coatings on the substrate was found to be poor when immersed in alkaline solution, especially in boiling one. This defect was overcome by precoating with commercial sealer based on epoxy resin.

The coatings of DAPp/MA showed a poor resistance to solvent and stain, which is a sole demerit of this composition, and it was solved by addition of TMPTMA (ca. 10%) as crosslinking agent. On the other hand, the coating of DAPp/AN showed a remarkable colour change on heating or by ultraviolet radiation, but this composition was found to be useful to the creamy

coloured coating, although unsuitable to the white or light coloured one.

Based on the above experiments, curing of the composition of DAP/AN/BPO and DAP/MA/TMPTMA/BPO (with or without TiO_2) in the atmosphere of air or N_2 was carried out and then the performance of cured coatings was examined. Curing of the mixtures were accomplished in both atmosphere but their coating performance is slightly inferior to that obtained by the film overlay method, especially as regard to the solvent and stain resistance.

The reason of this difference remains unknown but this problem must be solved for the application of this coating process to the industrial process.

Reference

- 1) e.g. HOFFMAN, A. S. *et al.*: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **9**, 158 (1970); NORDSTROM J. D. *et al.*: *ibid.*, **9**, 155 (1970)
- 2) GOTODA, M. *et al.*: Annual Report of Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, No. 2, JAERI 5022, 103, 111 (1969), No. 3, JAERI 5026, 101, 108, 121 (1970)

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 エネルギー損失函数の測定に関する研究

第3報 スチレン-メタクリル酸メチル共重合体の光学常数とエネルギー損失函数

松田 光司・中井 洋太・高垣 虎雄・出田 隆士†・木村 毅一

Study of the Energy Loss Function of Electrons by Vacuum Ultraviolet Technique

III. Optical constants and energy loss function of styrene-MMA copolymers

Koji MATSUDA, Yohta NAKAI, Torao TAKAGAKI, Takashi IDETA†
and Ki-ichi KIMURA

In order to know the applicability of the free electron gas model to organic solids containing π electrons, measurements of the optical properties of polystyrene and styrene-methyl methacrylate (MMA) copolymers in the wave length region from 1000 Å to 2500 Å were carried out. The real (n) and imaginary (k) parts of the complex index of refraction were obtained from reflectance data measured at 20° and 70° incidence. The complex dielectric constant and the energy loss function, $\left(-\text{Im}\left(\frac{1}{\epsilon}\right)\right)$, were determined from these values of n and k . The energy loss function was found to exhibit a main peak at 6.7 eV in pure polystyrene. The shift of the energy loss peak due to the density effect of electrons was not observed by varying the composition of polystyrene and MMA. It was found that the shape of the real part of dielectric constant, ϵ_1 , of pure polystyrene did not indicate a free electron-like behaviour ($\epsilon_1=0$ and/or $d\epsilon_1/d\omega>0$) near 6.7 eV loss peak. Sum rule calculations of the effective number of electrons per monomeric unit participating in 6.7 eV loss gave the value of 0.3 instead of 6 which is expected from the free electron collective excitation model. From these results it can be concluded that the observed energy loss peak at 6.7 eV in such polymer may not only derive from simple free electron collective excitation, but more likely be due to a ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$ molecular excitation of the benzene ring π electrons.

前報¹⁾では、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体について、真空紫外領域(1000~2500 Å)での反射率を求め、入射角70°での反射率曲線がエネルギー損失函数の形に近似しうることを見出し、測定結果からベンゼンリング中の π 電子の挙動を検討した。そして π 電子濃度をかえたとき、予想通りエネルギー値の変化がみられたが、これは自由電子模型を考えた場合の理論値と相当に違いがわかった。

本報では、 π 電子濃度を極端に変化させた種々の試料について、反射率の測定を行ない、そのデータから、光学常数(n, k)、複素誘電率($\epsilon=\epsilon_1+i\epsilon_2$)、エネルギー損失函数($-\text{Im}\epsilon^{-1}$)の値を計算により求め、 π 電子の集団励起、あるいは分子励起の問題を検討した。実験装置の詳細、および、試料の作製方法は、第1報²⁾、および第2報³⁾に示してあるので省略する。

光学常数を求める計算には、原研東海計算センターのFA-COM 230-60を使用した。

まず、ポリスチレンに関して、入射角20°と70°の反射率の値より、光学常数 n と k を求めるための計算を行なった。備

光されていない光に対する計算式は次の通りであり、二つの入射角に対する反射率からNewtonの方法により、 n と k の値を波長あるいはエネルギーの函数として求めた。

$$R_\theta = \frac{1}{2} \left\{ \frac{[(n+ik)^2 - \sin^2\theta]^{1/2} - (n+ik)^2 \cos\theta}{[(n+ik)^2 - \sin^2\theta]^{1/2} + (n+ik)^2 \cos\theta} \right\}^2 + \frac{[(n+ik)^2 - \sin^2\theta]^{1/2} - \cos\theta}{[(n+ik)^2 - \sin^2\theta]^{1/2} + \cos\theta} \right\}^2 \quad (1)$$

Fig. 1にその結果を示す。 k の値の長波長測にバラツキが見られるのは、分光器に凹面回折格子を用いているため、水素放電による1600 Å以下の線スペクトルの高次成分が混入したためと考えられる。この n と k の値を用いて複素誘電率については $\epsilon_1=n^2-k^2$ 、 $\epsilon_2=2nk$ を求め、図にあらわしたのがFig. 2である。Fig. 3にはポリスチレンのエネルギー損失函数 $-\text{Im}\left(\frac{1}{\epsilon}\right)$ を示した。これは次式により求めた。

$$-\text{Im}\left(\frac{1}{\epsilon}\right) = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (2)$$

この図で、6.7 eVの極大値は ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$ に対応する軌道間遷移のエネルギーと一致している。と同時にこの極大値が π 電子の集団振動にもとづくプラズマ励起のエネルギーと近い値を

† 日本原子力研究所, 東海研究所計算センター
Computing Center, Tokai Research Establishment, Japan
Atomic Energy Research Institute, Tokai, Ibaraki

示しており、各々のいずれか³⁾、あるいは両者の混成共鳴^{4,5)}と考えられているので、それに関する検討を行なった。そのため、まずスチレンに MMA を添加して重合させ、その共重合体の単位体積中に存在する π bond の数を変化させた試料に関して、エネルギー損失函数の極大値が移動するかどうかを調べた。もしこのような π 電子の集団に対し、自由電子模型が適用できるならば、プラズマ損失のエネルギー値 $\hbar\omega_p = \hbar\sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m}}$

(n は単位体積中に含まれる π 電子数) に対応して、エネルギー損失函数の極大値は移動するはずである。結果を Fig. 4 に示す。従軸はエネルギー損失函数であるが、この絶対値は、各試料の光学的平面の具合によって多少変化するので一応任意目盛とし、極大値の横軸に対するシフトのみに注目してみる。 π 電子密度を変化させてもその極大値は 6.7 eV のままでほとんど動かない。PMMA のみの場合は、他の試料と異なった特有のスペクトルの変化がみられる。

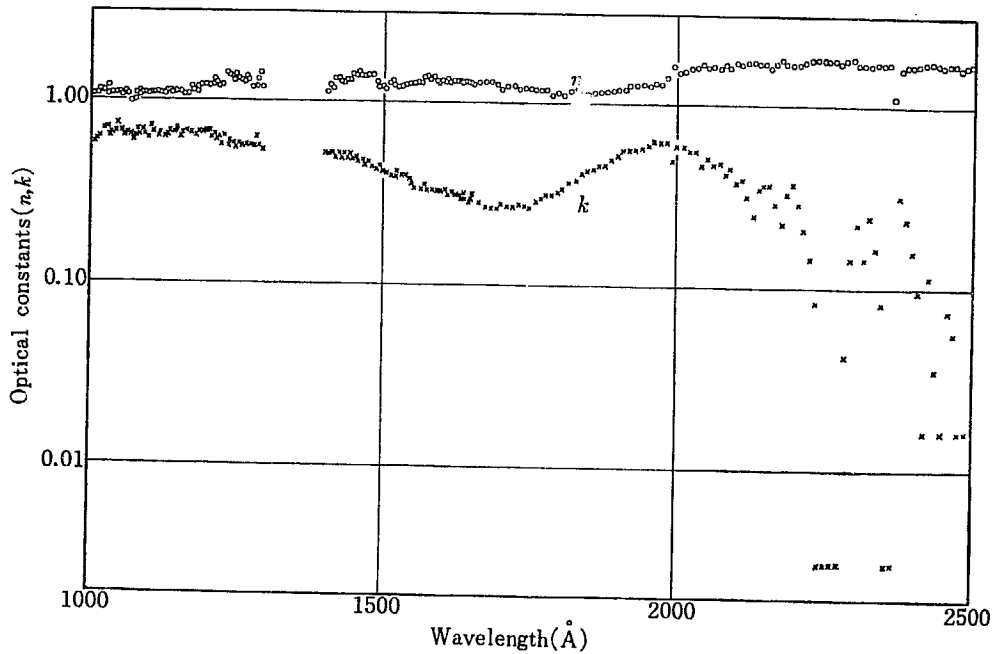


Fig. 1 Optical constants (n and k) of polystyrene vs. wavelength.

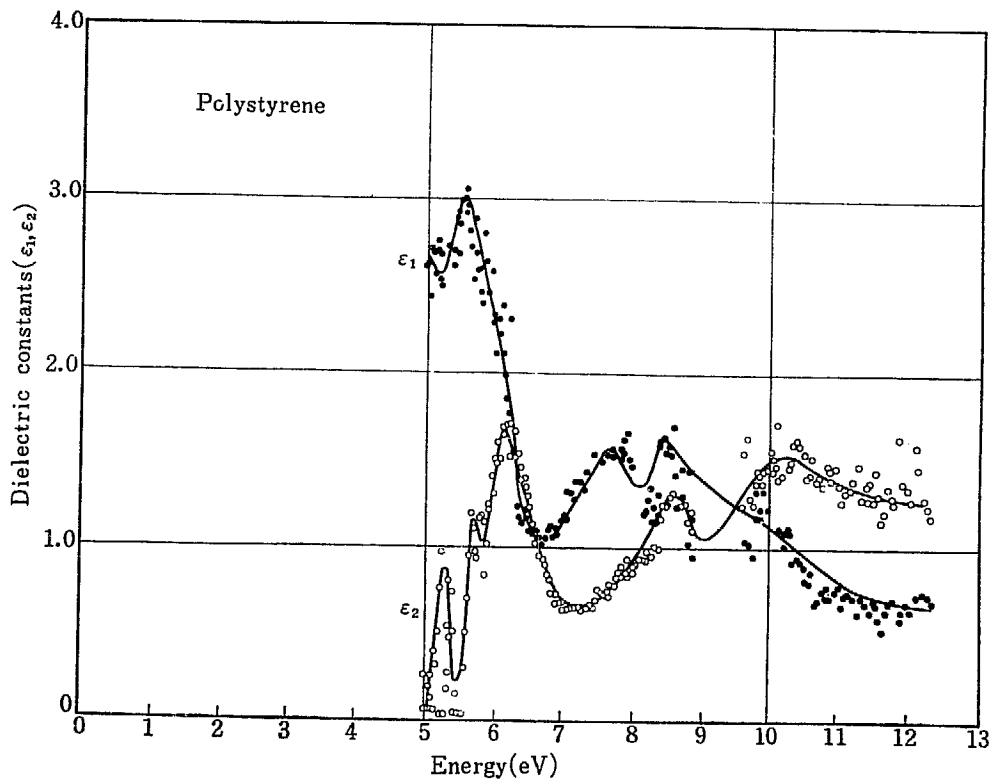


Fig. 2 Dielectric constants (ϵ_1 and ϵ_2) of polystyrene vs. photon energy.

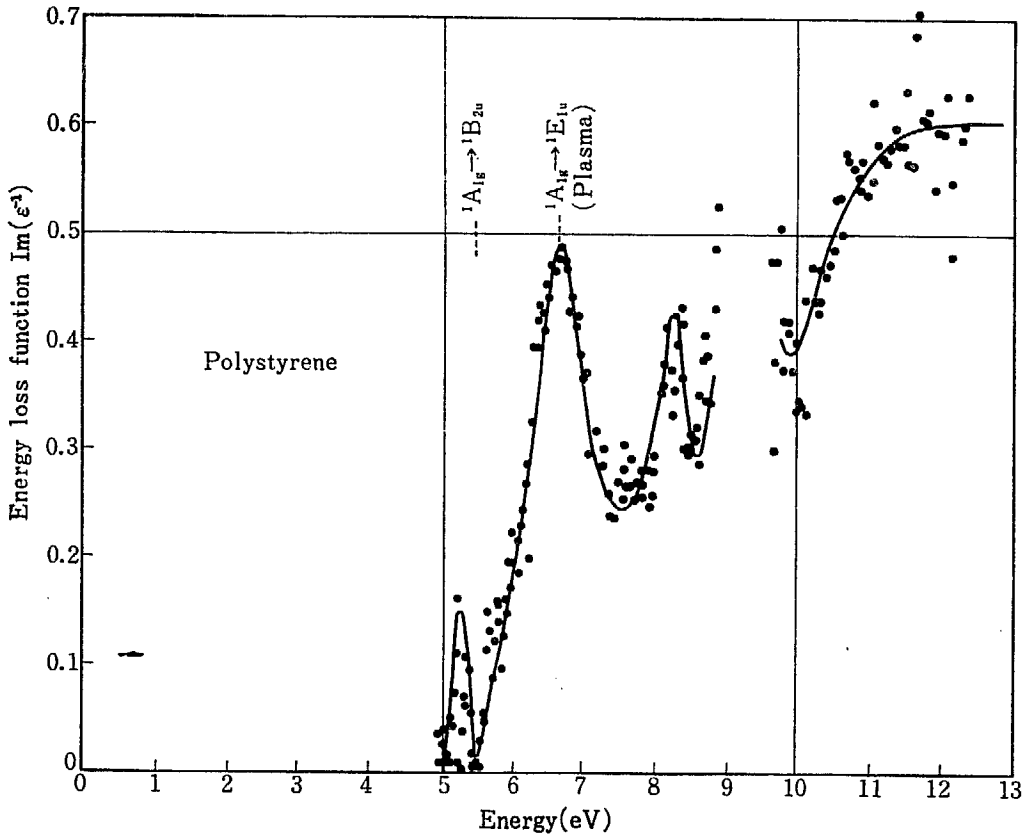


Fig. 3 Energy loss function $-\text{Im}(1/\epsilon)$ of polystyrene vs. photon energy.

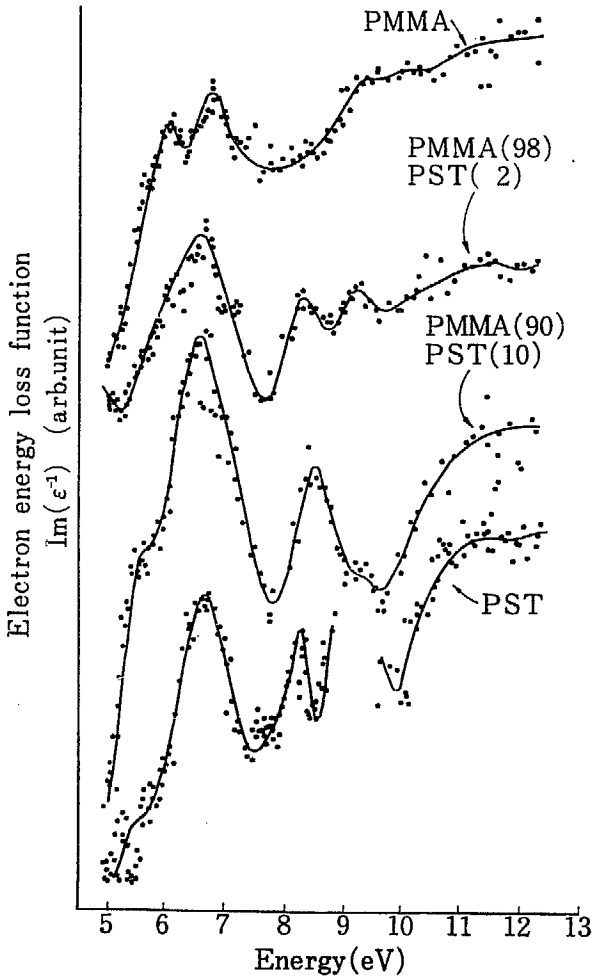


Fig. 4 Effect of PMMA content on energy loss of styrene-MMA copolymer.

TABLE 1 は、 π 電子濃度とそれに対応するプラズマ励起の起こるエネルギーの計算値を示している。

もしも集団振動によるプラズマ励起が主要因であるならば、ポリスチレンの極大値 7.15 eV は、たとえば、ポリスチレン (2%) PMMA (98%) 共重合体の場合、4.51 eV に移動するはずである。Fig. 4 には、そのような変化はほとんどみられない。したがって 6.7 eV のピークは、集団振動のみによるものとは考えにくい。

TABLE 1 Density effect of π electron on plasma excitation

Composition of polystyrene and PMMA	PST (100) PMMA (0)	PST (10) PMMA (90)	PST (2) PMMA (98)	PST (0) PMMA (100)
Number of π electrons in unit volume [$\times 10^{21}$]	3.68	1.65	1.47	1.42
$\hbar\omega_p$ (eV)	7.15	4.78	4.51	4.46

ついで、プラズマ励起の場合には、 ϵ_1, ϵ_2 は、

$$\begin{cases} \epsilon_1^f \sim 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \\ \epsilon_2^f \sim \frac{1}{\omega\tau} \cdot \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \end{cases} \quad (3)$$

与えられ、励起エネルギー $\hbar\omega_p$ の近傍では、 ϵ_1 は 0 を通り $d\epsilon_1/d\omega > 0$ でなければならない。しかし、たとえばポリスチレンでは ϵ_1, ϵ_2 は Fig. 2 のような結果を示しており、 ϵ_1 に対しては、軌道間遷移の寄与が優勢で、 ϵ_1^f のそれはほとんど考えられない。

最後に、6.7 eV のエネルギー損失に寄与する単位分子当りの有効電子数 n_{eff} を Sum rule calculation により求めた。

$$-\int_0^{\omega_0} \omega \operatorname{Im}(\omega) d\omega = \left(\frac{2\pi^2 n e^2}{m} \right) n_{\text{eff}} \quad (4)$$

その結果 $n_{\text{eff}}=0.3$ となった。もしも 6.7 eV の極大値で、ポリスチレンのベンゼン環に存在する π 電子が、すべて自由電子として働き、プラズマ励起に寄与するものとすれば、有効 π 電子数は 6 個が妥当である。このように考えると $n_{\text{eff}}=0.3$ は

あまりにも小さすぎ、したがって 6.7 eV では、プラズマ励起が起こっているとはいえない。

これらの 3 つの事実から、ポリスチレンに観測される 6.7 eV のエネルギー損失の極大値は、単なる自由電子の集団励起にもとずくものよりむしろベンゼン環の π 電子による分子励起によるものであると考えるのが妥当であろう。

References

- 1) MATSUDA K., NAKAI Y., TAKAGAKI T. and KIMURA K.: Annual Report of JAERI, JAERI 5026, 137 (1970)
- 2) NAKAI Y., MATSUDA K., TAKAGAKI T. and KIMURA K.: Annual Report of JAERI, JAERI 5022, 165 (1969)
- 3) PARTRIDGE R.H.: *J. Chem. Phys.* 47, 4223 (1967)
- 4) CARTER J.G., JELINEK T.M., HAMM R.N. and BIRKHOFF R.D.: *J. Chem. Phys.* 44, 2266 (1966)
- 5) BUCK W.L., THOMAS B.R. and WEINREB A.: *J. Chem. Phys.* 48, 549 (1968)

2. 高エネルギー電子線による気体の励起発光

第 4 報 CO₂ 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

IV. Detection of Optical Emission from Carbon Dioxide

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

Spectra by 1.5 MeV electron impact on ~ 300 Torr carbon dioxide was observed in the region from 2000 Å to 6500 Å. The principal feature has been the ($\bar{B}^2\Sigma_u \rightarrow \bar{X}^2\Pi_g$) and the ($\bar{A}^2\Pi_u \rightarrow \bar{X}^2\Pi_g$) bands of CO₂⁺. No other emissions from neutral carbon dioxide and carbon monoxide were observed even in the mixture of CO₂-CO as well as CO₂ only, but the intensities of CO₂⁺ bands were decreased. The 2100 Å continuum emission from Ar was quenched by adding CO₂ to Ar.

前々報¹⁾で、われわれは、電子線照射による気体の励起発光測定装置の改良と、それによつてたとえば窒素より 3 桁ほど発光量の少ない CO の励起発光スペクトルを測定することができたことを報告した。ついで、代表的な 3 原子分子で、放射線化学で重要な気体である CO₂ の励起発光スペクトルを測定することを試みた。この研究で重点をおいたのは、CO₂ の発光スペクトルの観測とともに、CO₂ から放射線によつて生成した CO のスペクトルが観測できるかということと、CO の場合、発光量がわずかであったが、Ar-CO 系では、Ar からの励起エネルギー移動によつて CO が増感されるように、CO₂ でも他の気体からのエネルギー移動によつて CO が増感されるかという点についてである。

実験装置は前々報¹⁾と同じものである。実験を行なった系は CO₂, CO₂-CO, CO₂-Ar であり、試料気体は高千穂化学工業(株)製の 99.99% の CO₂ と 99.5% の CO および市販の Ar を用いとくに精製を行なわなかった。

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。

まず CO₂ の励起発光スペクトルをとったところ Fig. 1 に示すような結果を得た。すなわち、観測される主なスペクトルは

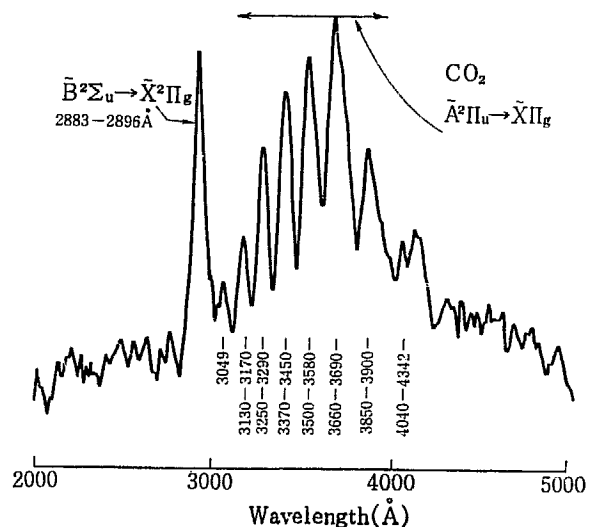


Fig. 1 Typical emission spectra of carbon dioxide excited by 1.5 MeV electrons.

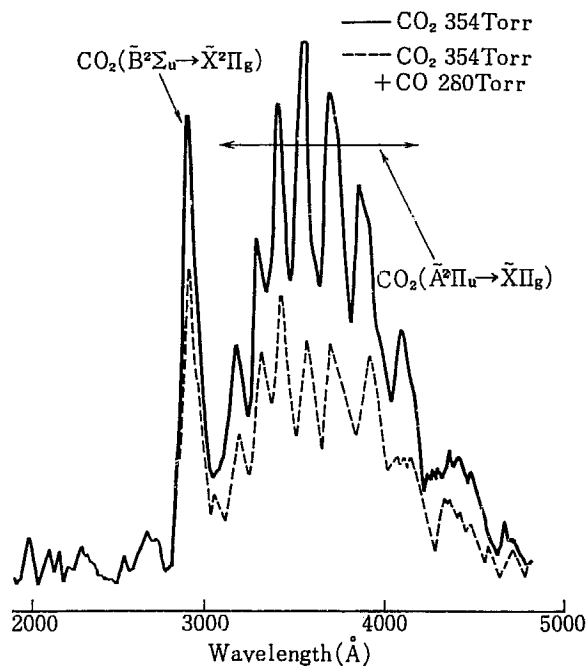


Fig. 2 Spectrum of CO₂-CO mixture excited by 1.5 MeV electrons.

CO₂⁺ の $B^2\Sigma_u \rightarrow X^2\Pi_g$ および $A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g$ 遷移にもとづくものであって²³⁾, CO₂ の中性分子の励起発光スペクトルは見られなかった. さらにこの波長領域での CO のイオンおよび中性分子のスペクトルも観測されなかった. このことについては, 電子線照射によって CO が有意なほど生成されていないのか, たとえ生成されても CO₂ 分子との衝突によって失活されるためか検討する必要がある.

ついで, CO₂ と同じオーダーの量の CO を混合した系についての発光スペクトルの観測を行なった. その結果を Fig. 2 に示す. 明らかにこのスペクトルには CO の発光が見られないのみならず, CO の存在によって CO₂ の発光が減少している. したがって励起発光スペクトルの観測からは, CO₂ の電子線照射によって CO が生成されていてもその確認ができないことがわかった. これも, 試料気体の圧力が比較的高く, 分子相互間の衝突による失活が起っていると予想されるので, 圧力を出来るだけ低くすればあるいは CO の発光が観測される

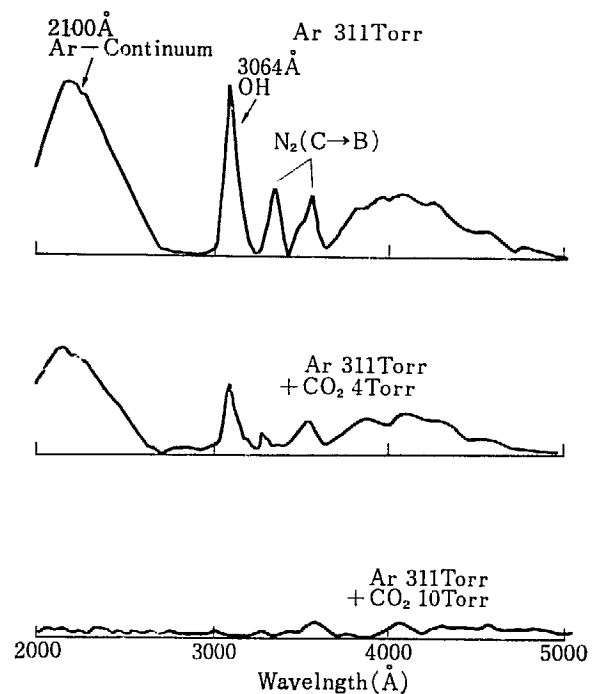


Fig. 3 Quenching of Ar-2100 Å continuum by CO₂ in Ar-CO₂ mixture.

かもしれない. 現在の装置では, CO₂, CO の発光量が N₂ に比して3桁以上少なく, これ以上希薄にすると, 測定限界をこえてしまうので無理である. しかし, 装置の改良によって検出感度をさらに2桁位あげることは, 技術的に可能と思われるので, 相互作用のない single events を観測することは今後の問題としたい.

ついで, Ar-CO₂ 系について, Ar → CO₂ のエネルギー移動による増感作用を期待して測定を行なった. しかし Fig. 3 に示すように, Ar 中に数%の CO₂ を混入することによって, Ar 特有の 2100 Å のところにある $^1P_1 + ^1S_0$ のダイマー形成によるブロードなピーク⁴⁾が消えている. このエネルギー移動については, 現在のところ測定波長領域が 2000~6500 Å に限られているので, 完全なモデルを提出することが出来ないが, ダイマーのエネルギー準位 (8~12 eV) より高いところで CO₂ へのエネルギー移動が起っていることだけはたしかである.

References

- 1) NAKAI Y., MATSUDA K., TAKAGAKI T. and KIMURA K.: JAERI 5026, 153 (1970)
- 2) NISHIMURA H.: *J. Phys. Soc. Japan* 21 564 (1966)
- 3) McCONKEY J. W., BURNS D. J. and WOOLSEY J. M.: *J. Phys. B (Proc. Phys. Soc.)* 1 71 (1968)
- 4) HURST G. S. and BORTNER T. E.: *Phys. Rev.* 178 4 (1969)

3. 高エネルギー電子線による気体の励起発光

第5報 窒素気体中での励起発光 (続報)

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

V. Optical Emission from Nitrogen Gas (Additional)

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

When nitrogen in the pressure range 3~40 Torr was irradiated by 1.5 MeV electron beams, the strongest emission features in the region from 2000 Å to 6500 Å are the $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ and $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$. Intensity measurements show that the $N_2^+(B \rightarrow X)$ emission is deactivated by the ground state nitrogen molecules. The origin of NO ($A \rightarrow X$) emission from electron-irradiated pure N_2 is also investigated.

前々報¹⁾において N_2 の 1.5 MeV の電子線照射による励起発光で $\sim 10^2$ Torr の試料圧の場合観測されるスペクトルは主として $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ であって、低エネルギー (~ 200 eV), 低試料圧 (10^{-4} Torr) で優勢である²⁾ $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ は極めてわずかであった。これが高エネルギーによるためか、高試料圧によるためかを検討するために、装置に若干の改良を加え、可能なだけ N_2 を希薄にしてその発光スペクトルをとるこ

とを試みた。実験装置および実験方法は前に報告したもの³⁾ とほとんど同じである。試料気体は、今回はとくに 99.99% の N_2 を用いた。

Fig. 1 に試料圧 3 Torr と 168 Torr の場合の N_2 の励起発光スペクトルを示す。ここで、各々の相対強度のみに注目してみると明らかに高試料圧の場合 $N_2(C \rightarrow B)$ のピークが優勢で、 $N_2^+(B \rightarrow X)$ がごくわずかであるがたとえば 3 Torr 位まで下げてくると、 $N_2^+(B \rightarrow X)$ が $N(C \rightarrow B)$ にくらべて相対的に大きくなっていく。また 168 Torr の場合 99.99% の N_2 でも NO ($A \rightarrow X$) のスペクトルがみられた。

ここで、 $N_2(C \rightarrow B)$ の強度は試料圧にほとんど完全に比例しているの、いま $N_2^+(B \rightarrow X)$ の (0, 0) バンドと $N_2(C \rightarrow B)$ の (0, 0) バンドの強度比をとり、試料圧についてプロットしてみると、Fig. 7 に示すような結果を得た。この比は圧力の -1 乗に比例しており、またビーム電流すなわち線量率を変えても

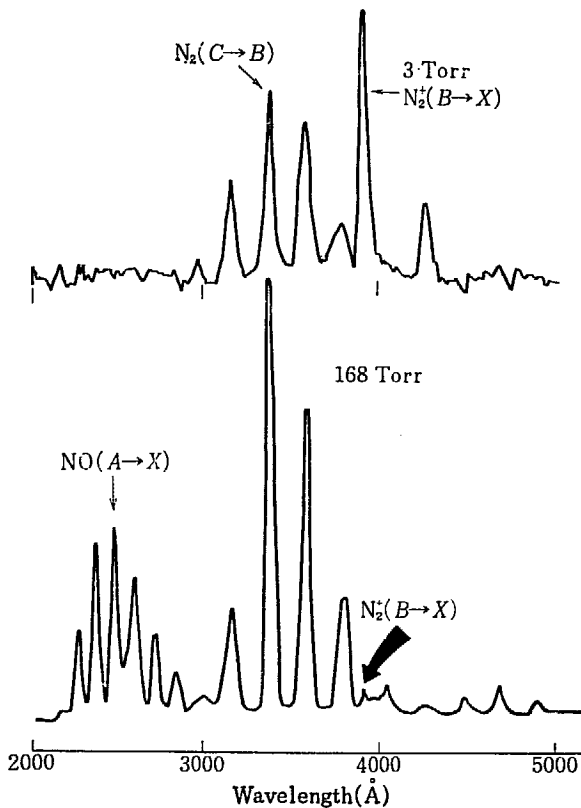


Fig. 1 Spectrum of N_2 at the pressure of 3 Torr and 168 Torr excited by 1.5 MeV electrons.

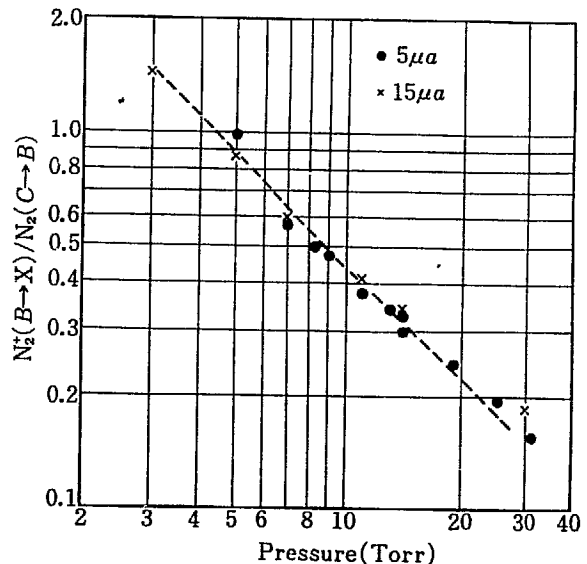
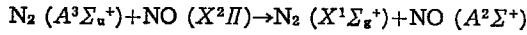


Fig. 2 Pressure dependence of the ratio of N_2^+ first negative and N_2 second positive band systems.

直線の上によくのっていることから、 N_2^+ は、 N_2 の基底分子との衝突によって $N^{2+}(B^2\Sigma_u^+)$ より高いエネルギー準位で失活されていることが明らかになった。

一方、前々報¹⁾で述べ、また純度の高い N_2 中にも、Fig. 1 に示すように高試料圧の場合、非常に強い NO ($A \rightarrow X$) の発光が見られたが、これは N_2 中の微量の NO が



の励起移動によって増感されるためである。 N_2 中に NO がどのような形で入りこんできたかについて検討を行なうため、前々報のように、照射線量による NO の推移をさらにていねいに追跡してみた。一定の試料圧および一定の線量率では $N_2(C \rightarrow B)$ の発光強度は、照射線量に対して一定であるので、NO と N_2 の発光強度比をとり、これを 2, 3 の線量率について照射線量に対して求めた。その結果が Fig. 3 である。低線量率では、最初 NO が増大し、あるピークを経て減少してゆくが線量率が大きくなると、すぐ分解をはじめ、減少してゆく。このことから、観測される NO のスペクトルは、最初に微量に含まれている NO のみではなく、同じく微量に含まれている O_2 との反応によって生成するものも考えねばならないことが

わかった。

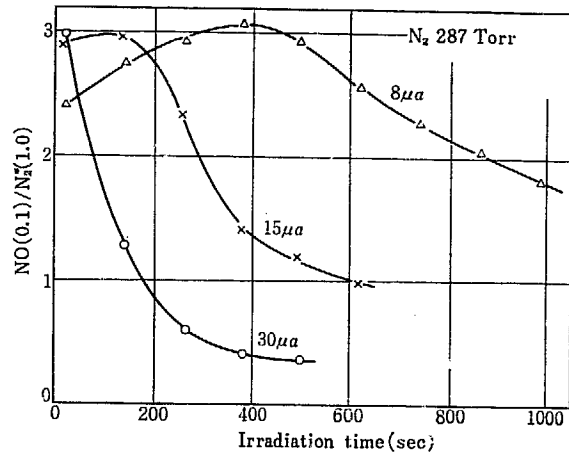


Fig. 3 Concentration-change of NO in N_2 with irradiation dose.

References

1) NAKAI Y., MATSUDA K., TAKAGAKI T., KIMURA K.: JAERI 5026, 155 (1970)
 2) HATADA M., FUJITA I., NAKAI Y., HIROTA K.: JAERI 5026, 1 (1970)
 3) NAKAI Y., MATSUDA K., TAKAGAKI T., KIMURA K.: JAERI 5026, 153 (1970)

4. 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3報 酸化電極の影響と低エネルギー電子の透過

高垣 虎雄・中井 洋太・松田 光司

Tunneling of Low Energy Electron and Electric Properties of Metal-Thin Polymer-Metal System

III. Effect of Oxide Electrode onto Electric Properties and Transmission of Low Energy Electrons

Torao TAKAGAKI, Yohta NAKAI and Koji MATSUDA

Experimental studies are reported of the electric properties of metal-thin polymer-metal oxide-metal (M-P-O-M) system and the transmission of low energy electrons in thin (polymer 1, 3-butadiene) films. The target system consisted of a bottom aluminum foil approximately 2000 Å thick, a thin polymer film produced by glow discharge, and a top aluminum foil of 120 Å. An antisymmetric voltage-current characteristics and poor reproducibility were observed for the case of oxidized bottom layer.

For the transmission measurements, all the experimental procedure was done without exposure to atmosphere.

The transmission in polymer was studied for thickness between 170 Å and 650 Å and over an energy range from 10 eV to 1 keV. Analysis of the data yielded the longer range of electron in polymer than in aluminum for the electron energy at above 1 keV.

1. 緒 論

ポリマー中での低エネルギー電子の挙動を研究する手段として、われわれは電気伝導、低エネルギー電子の透過等を行なって来た¹⁾。今回の報告ではアルミニウム電極の酸化の電気伝導に及ぼす影響と低エネルギー電子のポリマー中の透過についての結果を報告する。使用する試料は前報同様アルミニウム-ポリマー-アルミニウムの構成で、ポリマーの生成はモノマーガス中での交流放電によって行なった。前報までは、アルミニウムをガラス基板上に蒸着し一旦空気中に取り出しポリマー膜を作るために放電装置の中へ入れ替えて試料を製作していた。このためアルミニウム電極の表面が空気中で酸化され、測定値の再現性を悪くしていたと思われるために、この影響を調べて見た。そこで下部のアルミニウムを蒸着した後、酸素の中へ入れ表面酸化を行なったものと真空中で製作したものととの比較を行なった。この結果わずかな時間でも空気中に取り出すことにより、電気伝導度に大きな影響を与え、再現性を悪くすることを認め、試料の製作はすべて真空中で取り扱うこととした。低エネルギー電子のポリマー中の透過に関する実験でもこの試料を用いて行ない、電子線エネルギー 10 eV~1 keV の範囲でポリマーの厚さは 100 Å~700 Å まで測定を行なった。電子線の透過の割合から 1,3-butadiene のポリマーは密度の補正を行なっても、なおアルミニウムより電子の透過の良いことを認めた。

2. 酸化電極の影響—実験方法—

金属-ポリマー-金属の試料は前回と同様に Al-1,3-butadiene-Al を使用し、ポリマーの薄膜は交流放電法によって製作した。試料はアルミニウム電極の酸化の影響を調べるために、試料製作の全過程を真空中で操作出来る装置を製作し、酸化電極を作るときには装置内へ酸素を 1 気圧程度まで入れ数分間放置した。この装置は蒸着を行なう部分と放電によってポリマーを作る部分よりなり、金属電極蒸着、表面酸化、モノマーガス中での放電、金属電極の蒸着の全操作を真空中で外部へ取り出すことなく装置内で移動して行なうことが出来る。装置の図を Fig. 1 に示す。電極酸化を行なった試料は Al-Al₂O₃-butadiene polymer-Al の構成で酸化膜はアルミニウム電極蒸着の後、装置内へ酸素を入れ、1 気圧、23°C で 10 分間放置すると 120 Å

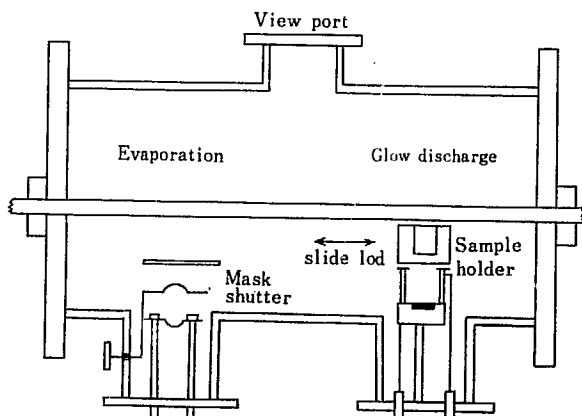


Fig. 1 Schematic diagram of evaporation and glow discharge apparatus.

の酸化膜を作ることが出来た。比較のため無酸化の試料も同条件で製作し試料として用いた。ポリマーの厚さおよび酸化膜の厚さは、繰返し干渉計で測定し、ポリマー製作の時と同様に一定の条件で厚さと時間の関係を求め、これにより厚さの調整は時間によって行なった。酸化された電極は真空中を放電装置内移動し一旦真空にした後、モノマーガスを 5×10^{-2} Torr 入れ電極間隔 25 mm, 放電電圧 430 V で数分間放電を行ない放電時間によって厚さを調整した。ポリマーの膜の出来た試料は再度、蒸着装置内へ移動し、表面の電極を蒸着すると試料が完成する。電気伝導度の測定には前報と同じ回路、装置を用いたが特に今回の試料には正負の極性があると考えられるため、電源回路の正負の切替を簡単にし任意の極性で使用出来るように改良されている。

—実験結果と考察—

Fig. 2 に酸化電極、無酸化電極の試料について測定された電気伝導度特性を示す。この測定では試料の製作段階での再現性が良くないため、各々の試料によって測定の結果が違い、かなり注意深く試料を製作したが、酸化による影響の傾向が見られる結果となった。酸化電極側に正電位を加えた場合、従来の試料つまり無酸化のものと同様大きな違いは見られないが、酸化電極側に負電位を加えた時は電圧-電流特性の違いがはっきりと現われる。つまり電圧を高くすると電流の増加の割合が小さくなり、無酸化電極の試料と大きく違った傾向が見られる。さらに薄い酸化膜を持った別の試料では、0 V を中心に正負 3 V 付近の電圧で、その電圧-電流特性が Fig. 3 に示すように非対称で、半導体のような性質を示している。これらの測定結果は、再現性の良くない測定でも同じ特性を示す一例であり、

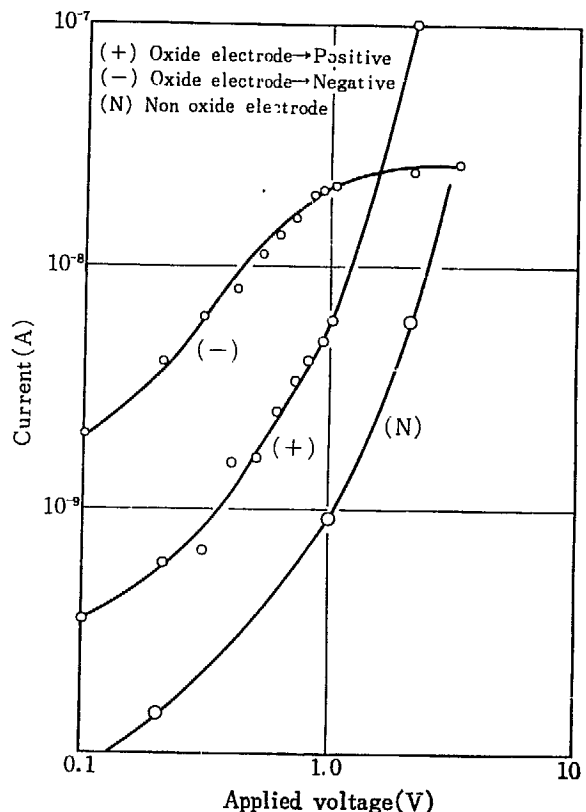


Fig. 2 Comparison of oxide Al electrode and Al electrode on V-I characteristics.

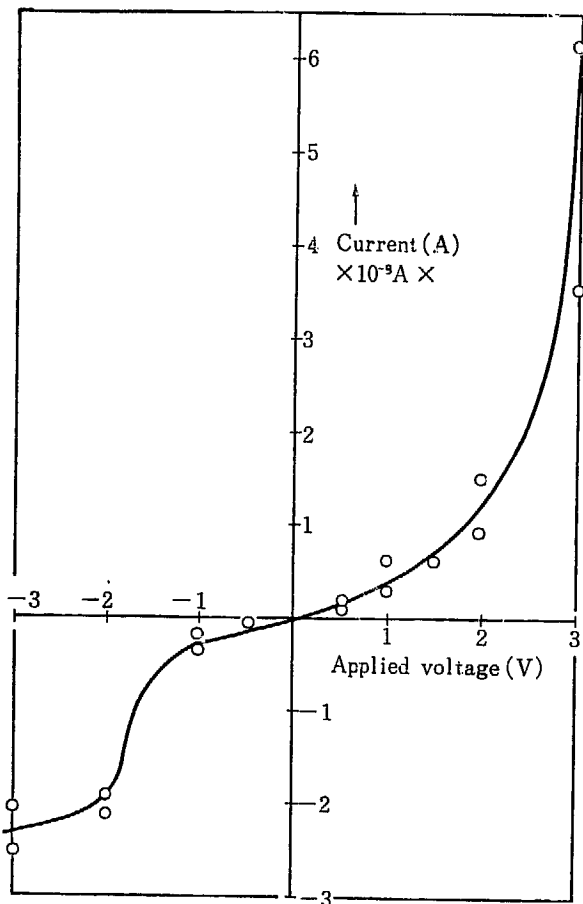


Fig. 3 V-I characteristic of Al-Polymer-Al₂O₃-Al sandwich.

いずれにしても酸化の影響があることは明らかで、しかも正負の電圧印加によってその特性が大きく違うといえる。

3. 低エネルギー電子の透過—実験方法—

一方低エネルギー電子の透過の測定においては、酸化膜を持った試料では、再現性が悪いことがわかったので、試料は無酸化のものを用いることにし、製作および測定のすべての操作を真空中で行なうことにした。また測定に用いる試料は表面より電子線を照射するとき表面のアルミニウム電極での吸収が少ないように出来る限り薄くする必要がある。このためポリマーの電気伝導度に比較して十分電極として使用出来る最低の厚さまで電極を薄くした。この厚さは干渉計で測定した結果 120 Å であり比抵抗は 10³Ωcm の領域であった。この測定では、M-P-M のサンドウィッチ構造の試料に入射する電子線を上下2枚の電極で測定し、その割合を求める方法を用いた。装置の構成は Fig. 4 に示すもので、電子銃は以前、ポリマー薄膜を作る時に使用していたものを、約 10 eV の低電圧まで動作するように改良して用いた。しかし、電圧を変化させた時、電子束の大きさが若干変化するので、電子銃と試料の中間にスリットを入れ、電子束の大きさを制限した。結果的にこのスリットは測定を非常に困難にする散乱線の除去に大変有効であった。測定回路は上下各々の電極に流れる電流を測定するために、2台のエレクトロメーターを使用し、双方の値を記録計で記録した。電子銃より発生した電子線は、試料に入射し表面のアルミニウム電極を通り、ポリマー層に達する。そしてエネルギーの大き

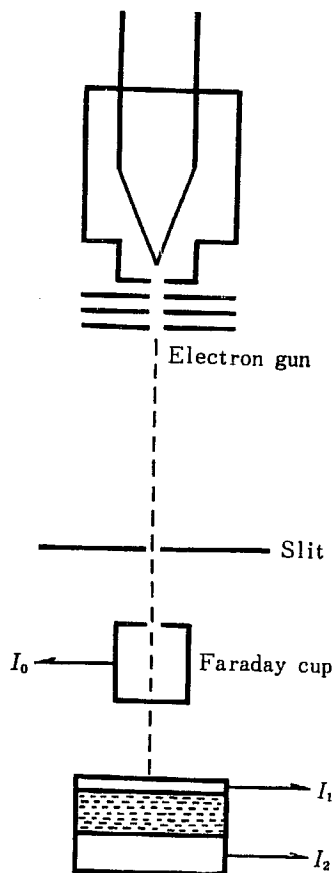


Fig. 4 Experimental arrangement for electron transmission of M-P-M system.

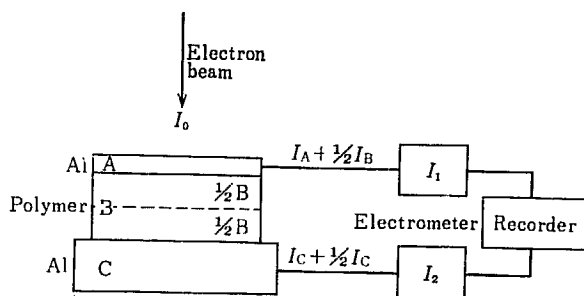


Fig. 5 Schematic diagram of measurement of electron transmission.

い場合は、下層の電極まで達する。

この状態を上下の電極にかかる電流として測定するのであるが、このとき表面のアルミニウム電極によって吸収される電子線があると、ポリマー中に 100% の電子線が入射しないため不都合である。このため表面の電極は極度に薄くしてあるが、吸収がないわけではない。そこで Fig. 5 に示すように入射した全電流 I_0 と、上下の電極に流れる電流 I_1 , I_2 の間の関係を次のように仮定した。

$$I_0 = I_1 + I_2 \quad I_1 = I_A + 1/2 I_B$$

$$I_2 = I_C + 1/2 I_B$$

すなわち、A の電極を流れる電流 (電子流) は、A に吸収された電子およびポリマー B に吸収された電子のうちの半分にもとづくものであり、C の電極には B の半分と C に吸収された電子が流れるとする。理想的には、A の電極が薄ければ、そこで吸収が無視でき、ポリマー中での電子の透過率を求めることが出

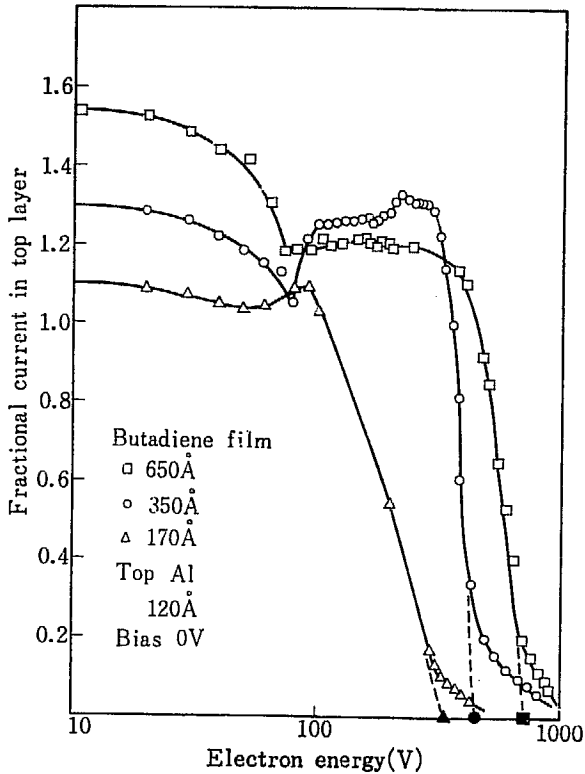


Fig. 6 Top currents as a function of incident electron energy for 650 Å, 350 Å and 170 Å butadiene films

来る。120 Å という厚さは電子のエネルギーにして 200 eV 以下では無視しえない量であり、その補正を行なうためのデータも見あたらないので、これが無視できる 200 eV 以上の領域をいま議論の対象とする。全入射電流 I_0 の測定は、電子銃と試料との間にスリットを入れてあるために、電子銃の制御装置の電流計で読み取ることが出来ず、スリット試料の間に真空中で出し入れの出来るファラデーカップを設け、これによって測定した。

—実験結果と考察—

Al-1,3-butadiene-Al の素子のポリマーの厚さを種々変化したものについて、約 10 eV~1 keV の領域にわたって電子線を入射させたときの I_1 , I_2 を測定し、 $2I_1/I_0$ をプロットしたのが Fig. 6 である。この場合 A のアルミニウム電極は、120 Å で

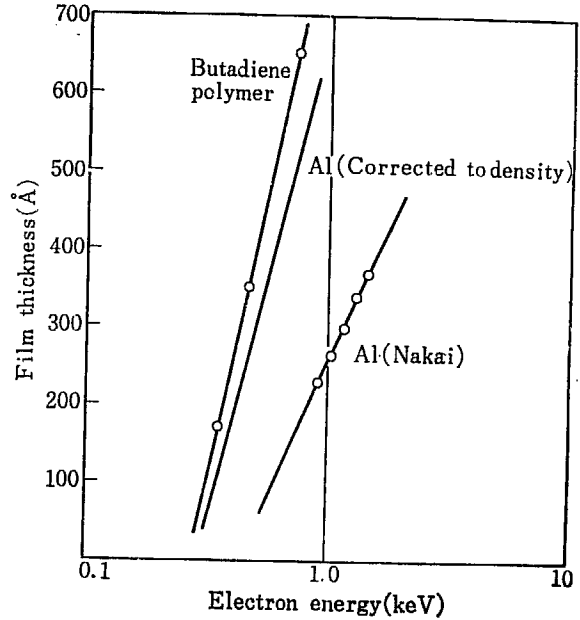


Fig. 7 Range-energy relation of polymer and metal.

バイアス電圧はかけていない。この曲線から、200 eV 以上では、先に述べたように A の効果を無視することができ、したがって、ポリマー中での電子の透過の様子を知ることが出来る。この曲線の形は NAKAI ら²⁾が行なった Al-Al₂O₃-Al の系と類似している。彼らの場合には、Al₂O₃ を極端に薄くして (約 50 Å) 上面の Al の厚さを変えているが、われわれの場合は Al₂O₃ に対応するポリマーの厚さを変えた結果であり、両方の類似性から、GARBER らの実験で Al₂O₃ の効果がデータに効いて来て、50 Å という厚さも無視出来ないようである。Fig. 7 はポリマーでの 100% 透過のエネルギーとそのポリマーの厚さの関係をプロットしたものを示す。図中に NAKAI ら²⁾のアルミニウムの同じような結果も密度補正をして示している。この結果から低エネルギー領域 (~500—1000 eV) では、ブタジエンのポリマーの方がアルミニウムより、電子が透過しやすいことを示している。これら一連の測定の結果、再現性が今一つということであるが一応、数 100 eV までのポリマー中での電子の透過の実験が行ないうる新しい方法が、ほぼ確立されたといえる。これ以下のエネルギー領域については、現在のところ、正確に測ることが出来ず、今後何か新しいアイデアによってなされねばならないだろう。

文 献

- 1) TAKAGAKI T., NAKAI Y., MATSUDA K., KIMURA K.: JAERI 5022, 169 (1969), JAERI 5026, 139 (1970)
- 2) RITCHIE, R. H., GARBER F. W., NAKAI Y., BIRKHOFF R. D.

in "Advances in Radiation Biology" Vol. 3 Academic Press p. 1 (1969)

5. 低速電子線衝撃によってメタノールから生成した水素原子の発光スペクトル

藤田 岩男・畑田 元義・小川禎一郎・広田 鋼蔵

The Emission Spectra of Hydrogen Atoms Produced from Methanol by Low Energy Electron Impact

Iwao FUJITA, Motoyoshi HATADA, Teiichiro OGAWA and Kozo HIROTA

The emission spectra of several fragmental species, especially of hydrogen atoms, produced by the electron impact (energy: 240 eV) of gaseous methanol and deuteromethanols have been investigated. The intensity ratios of the Balmer- β lines of the H and D atoms are ca. 2.9 : 1 for CH₃OD and ca. 1 : 1.8 for CD₃OH, indicating that the excited hydrogen atoms result from the O-H bond scission, as well as from the C-H bond scission, of the parent methanol molecules. The ratio of the scission probability of a C-H bond to that of the O-H bond is calculated to be 0.8, taking into account the correction of the isotope effect. It was concluded that the excited hydrogen atoms are produced by the primary process of fragmentation via a superexcited species.

低圧気体を電子で衝撃したときに起こる反応は放射線化学の上から興味があるが、今回は前報¹⁾で述べた装置を用いて、メタノール (CH₃OH) の電子衝撃による水素原子の解離について研究した。メタノールの放射線分解はこれまで多く研究され、その初期過程はメチル基からの水素原子の脱離 (1a) であるとされている。



しかしこれまでの研究では、主として、すでに安定化されてしまったあとの生成物を観測していることが多かった。それに対し、電子衝撃発光スペクトルの方法では一次的に生成した励起水素原子の発光を観測することができるので、この方法を上述の問題に適用することは興味がある。

Fig. 1 はメタノール (ガス圧約 10⁻² mmHg) を 240 eV の電子で衝撃したときの発光スペクトルである。主なピークは水素原子のバルマー系列、CO⁺ イオンの comet-tail バンドシステム、および CH ラジカルの 4300 Å バンドである。ここで問題になるのはバルマー系列の中の H_β (n=4→2) である。H_β 線の波長は軽水素と重水素で約 1.3 Å 異なるので、重水素で置換したメタノールを用いて水素原子の相対的な切断確率を求めることができる。CH₃OD と CD₃OH の 2 つの試料を用いて、それぞれについて H と D のバルマー β 線の強度比を求めると、CH₃OD では 2.9 : 1 であり、CD₃OH では 1 : 1.8 であった。この数値から次の結果を得ることができる。もしメチル基からと水酸基からの水素原子の脱離が互いに独立であって、しかもそれらの同位体効果が等しいと仮定すれば、これから同位体効果と、2 つの原子団の結合切断確率の比が同時に求

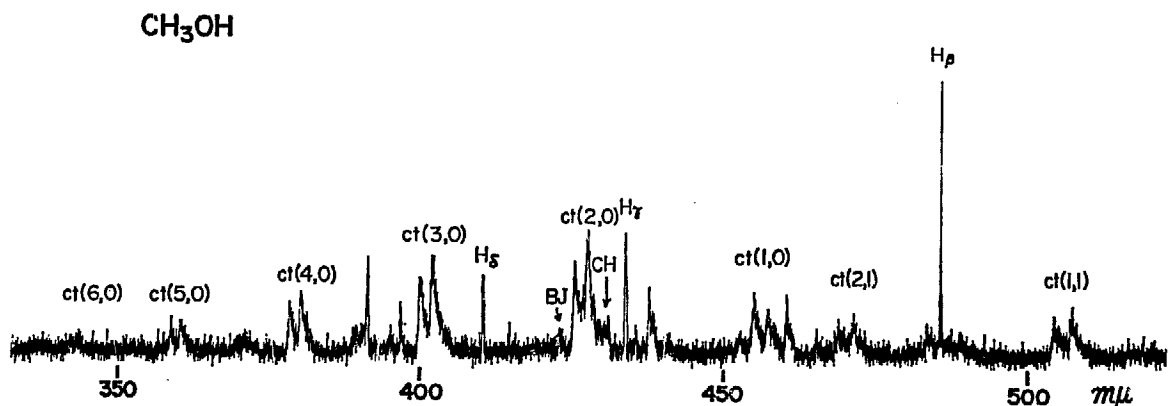


Fig. 1 Emission spectrum observed by electron impact of CH₃OH.
Accelerating voltage of electron: 240 V.
H_β, H_γ, H_δ: Balmer series of hydrogen atom,
ct: CO⁺ comet-tail bands,
BJ: CO⁺ Baldet-Johnson bands.

められる。D は H にくらべて約 20% 切断されにくく、CH₃ 基と OH 基を比較すると、水素原子 1 個あたりについて言えば、前者が約 20% 切断確率が小さいことが結論される。

メタノールの CH 結合の結合エネルギーは OH 結合のそれより 7.5 kcal/mol ほど小さい⁴⁾が、今の実験から、少なくとも励起状態を経由する反応では、2つの結合切断が同じオーダーで起こっていることがわかる。

次にメタノールからのバルマー β 線の発光の絶対強度を求めめるため、CD₃OD と CH₄ の混合気体の電子衝撃による H と D のバルマー β 線の強度比を測定し、VROOM ら⁴⁾の CH₄ の断面積で規格化することにより、CD₃OD の H_β 線の断面積と

して $4 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ を得た。この値はメタンのそれとほぼ等しく、水のその約 2/3 である。VROOM らは比較的簡単な炭化水素について水素原子の発光断面積にそれほど大きな差が無いことを発見しているが、これらを考え合わせると今回の結果が支持される。

本研究で見出された同位体効果は、水素原子の脱離がメタノールの超励起状態を経由して起こっているという機構を支持する。またこの機構は、その結合の解離エネルギーと水素原子の励起エネルギーの和が、メタノールのイオン化エネルギーより大きいことから妥当である。

(*Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 1751 (1971) に掲載)

References

- 1) FUJITA I., OGAWA T., HATADA M. and HIROTA K.: JAERI 5026, 140 (1970)
- 2) OGAWA T., FUJITA I., HATADA M. and HIROTA K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 659 (1971)
- 3) GRAY P. and WILLIAMS A.: *Chem. Rev.*, 59, 239 (1959)
- 4) VROOM D. A. and DEHEER F. J.: *J. Chem. Phys.*, 45, 3149 (1966)

6. γ線照射したイソブテン-シリカゲル系の ESR による研究

永井 士郎・大西 俊一・仁田 勇

ESR Study of γ-Irradiated Isobutene-Silica Gel System

Siro NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA

ESR study was carried out on free radicals produced in isobutene-silica gel system by γ-irradiation at -196°C. Three kinds of radicals, *t*-butyl, 2-methylallyl and propagating radicals, have been determined unambiguously from their well-resolved ESR spectra. Second-order structures were observed from the central parts of the *t*-butyl radical spectrum.

The propagating radical $\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-R}$ as well as other two radicals mentioned above are believed to be formed during irradiation.

吸着ラジカルは、固体表面との相互作用を反映して線型と線幅に特徴のあるスペクトルを示す。また、しばしば幅の広いスペクトルを与え、ラジカルの同定すら困難になることも多い。ここでは、吸着イソブテンからの生成ラジカルが、適当な条件下で非常に分離のよいスペクトルを与えることを見出したので報告する。

イソブテン-シリカゲル系を -196°C で γ 線照射すると、やや幅の広い ESR スペクトルが観測される。このスペクトルは、 $a_H = 22.7 \text{ gauss}$ の 10 本線が主であり、このほかに強度の弱いシグナルも寄与している。10 本線スペクトルは、その hf s から *t*-ブチルラジカル $\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ に同定される。強度の弱いシグナルは、試料を昇温すると、 hf 線幅の減少によりスペクトルの分離がよくなり、2種のラジカルによることが分かる (Fig. 1)。このうち、線幅のせまいスペクトルは、2-メチルアリルラジカル $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)=\dot{\text{C}}\text{H}_2$ に同定される。測定したプロトンの hf 結合定数は、-80°C において、 $a(\text{CH}_2) = 14.6 \text{ gauss}$, $a'(\text{CH}_2) = 13.8 \text{ gauss}$ および $a(\text{CH}_3) = 3.2 \text{ gauss}$ である。Fig. 1 に矢印で示した hf 線は、生長ラジカル $\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-R}$ によるス

ペクトルの一部と考えられる。このラジカルにおける hf 結合定数は、 $a(\text{CH}_3) \approx 22 \text{ gauss}$ および $a(\text{CH}_2) \approx 11 \text{ gauss}$ に帰属される。

さて、*t*-ブチルラジカルの hf 線は、それぞれの線幅が異なり、 $M_I = -1/2$ の line が最もせまい。また、 M_I の絶対値の大きい line ほど幅広い。最も幅のせまい $M_I = -1/2$ の line は、変調幅 0.24 gauss で記録すると、second-order structure が一部分離して観測される。試料を昇温すると、この line の構造は、-100°C 付近で非常によく分離される。-100°C において測定した second-order splitting は、低磁場から、0.70 gauss, 0.56 gauss, 0.39 gauss および 0.25 gauss で、これらの値は、FESSENDEN らが溶液中で観測した値²⁾と非常によく対応している。同じ測定条件では、 $M_I = 1/2$ および $M_I = -3/2$ の line は -100°C 以上の温度においてのみ一部分離した構造を示す。この second-order structure の分離の程度から、 hf 線の線幅が M_I に依存して、 $M_I = -1/2$ の line が最もせましく、また、 M_I の絶対値の大きい line ほど幅広いことが示される。また、 $M_I = -1/2$ line の濃度による分離の程度から、昇温によって線幅

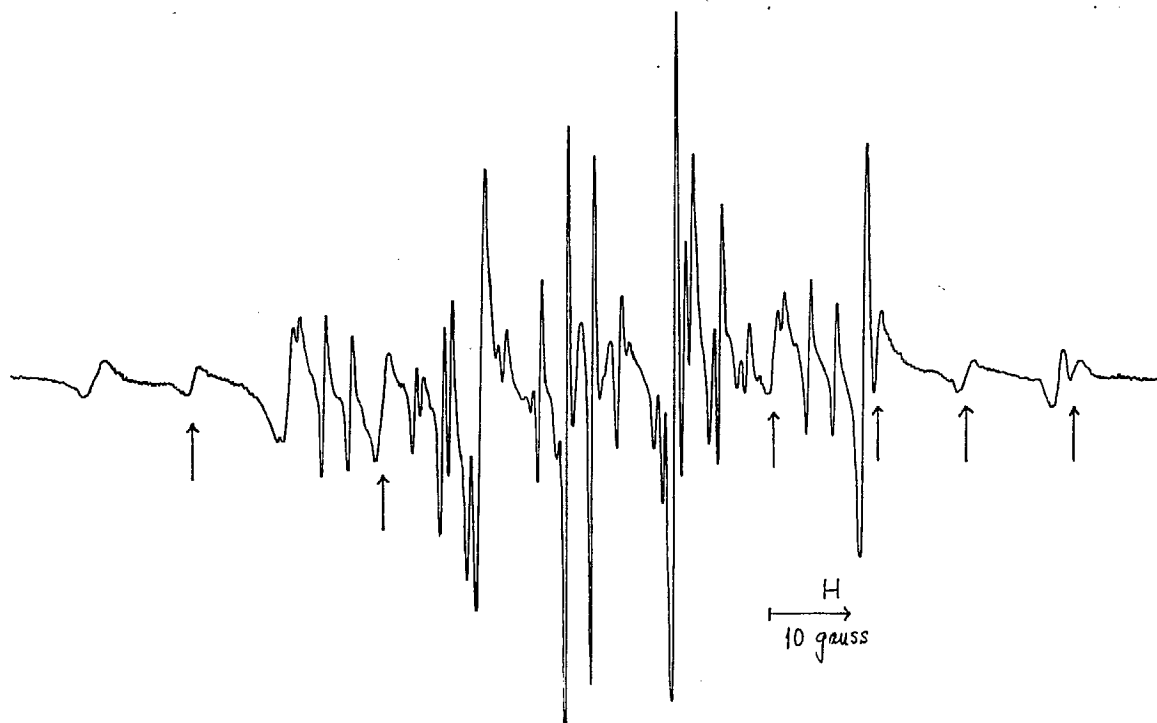


Fig.1 ESR spectrum of γ -irradiated isobutene-silica gel at -80°C .

が減少することが証明される。

2-メチルアリルラジカルのスペクトルには、比較的高温領域では、メチレンプロトンの不等価がはっきり現われている。これは、未置換のアリルラジカルと同じ理由²⁾によるためと考えられる。一度昇温した試料について、温度を下げながらスペクトルを測定すると、温度の低下に伴って hf 線の線幅が次第に広がる。 -150°C においてはメチレンプロトンの不等価も認

められない。

シリカゲル上で生長ラジカルが観測されることは、すでに吸着エチレンについて知られている³⁾。イソブテンからの $\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-R}$ およびエチレンからの $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-R}$ の ESR スペクトルについて温度変化を詳細に検討すると、これら生長ラジカルは、 -196°C での照射中に生成するもので、昇温によって生成するものでないことが結論される。

References

- 1) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: JAERI 5026, 11 (1970)
- 2) FESSENDEN R.W. and SCHULER R.H.: *J. Chem. Phys.*, 39, 2147 (1963)
- 3) EDLUND O., KINELL P.-O., LUND A. and SHIMIZU A.: *Polymer Letters*, 6, 133 (1968)

7. シリカゲルに吸着したビニルラジカルの ESR スペクトル

永井 士郎・大西 俊一・仁田 勇

ESR Spectra of Vinyl Radicals Stabilized on Silica Gel Surface

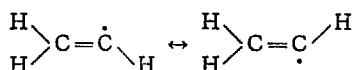
Siro NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA

ESR spectra observed from γ -irradiated acetylene and methylacetylene adsorbed on silica gel showed the formation of vinyl radical and 1-methylvinyl radical, respectively. These vinyl radicals stabilized on the surface were found to be observed even at room temperature and to give the three features dependent on temperature.

アセチレン-シリカゲル系およびメチルアセチレン-シリカゲル系を -196°C で γ 線照射して ESR を測定すると、それぞれビニルラジカルおよび 1-メチルビニルラジカルの生成が観測される。これらのビニルラジカルは、 $-196^{\circ}\text{C} \sim +25^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で観測可能であり、スペクトルの温度変化からラジカルの電子状態および運動状態を検討した。

吸着アセチレンからの -196°C におけるスペクトルは、主として 2 種のラジカルによるもので、 hf 分離の小さい sharp な 7 本線はベンゼンカチオンに同定される。他のスペクトルは、 $a_H=68$ gauss, $a_{H'}=34$ gauss, $a_{H''}=14$ gauss の 8 本構造でビニルラジカルに同定される。各 hf 線には α プロトンの hf 結合定数の異方性が著しく、COCHRAN ら¹⁾ が 4°K で $\text{C}_2\text{H}_2\text{-HI}$ 系の光分解から観測したスペクトルと類似している。試料を昇温すると、スペクトルの中央部は強度が著しく減少するが、両翼 (± 44 gauss および ± 58 gauss) の 4 本線は線幅が狭くなると同時に異方性が消失して対称な線型を示すようになる。 -50°C 付近では、スペクトルの中央から ± 7 gauss の位置に両翼の 4 本線と同程度のシグナル強度をもつ 2 本線が出現する。また、同じ温度付近で、ベンゼンカチオンは全く消失して、別のラジカルによると思われる複雑なスペクトルが現われる。

ビニルラジカルが、測定温度により異なる ESR スペクトルを与えることは、ビニルラジカルの反転



を考えるとよく説明できる。このモデルは、FESSENDEN と SCHULER²⁾ が、8 本線スペクトルの期待されるビニルラジカルが、溶液中では両翼 (± 44.5 gauss および ± 57.9 gauss) の 4 本だけしか与えないことを説明するために提出したものである。このモデルによれば、スペクトルは、反転速度の遅い領域で 8 本線、速い領域で 6 本線、中間領域で 4 本線であることが

示される。反転速度が温度の関数であると考えれば、シリカゲル上ではビニルラジカルが安定であるためにこれらすべての状態が観測されるものと説明される。

$-196^{\circ}\text{C} \sim +25^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で両翼の 4 本線がつねに同じ位置に観測されることは、それ自体上のモデルを支持するものであるが、この 4 本の hf 線には顕著な線幅異常がみられる。 -70°C 付近で各 hf 線の線型が対称になるが、それぞれの線幅はすべて異なり、外側 (± 58 gauss) の成分は幅広い。温度の上昇により、各 hf 線の線幅減少が認められるがこの特徴は変わらない。このような線幅異常は、吸着ビニルラジカルの tumbling が束縛されるために、回転運動と異方性 g 値および hf 結合定数の異方性が結合して生ずるものと説明される³⁾。

吸着メチルアセチレンから照射直後 -196°C で観測されるスペクトルは、主として 4-4 構造で 1-メチルビニルラジカル $\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)$ に同定される。このスペクトルは、上にのべたビニルラジカルのそれに比べてスペクトルに表われる hf 線の幅が狭く、また、線幅異常も著しい。 hf 結合定数は、 $a(\text{CH}_3)=19.2$ gauss, $a(\text{CH}_2)=57.2$ gauss および $a'(\text{CH}_2)=32.4$ gauss に帰属される。これらの値は、FESSENDEN と SCHULER による液相中 (-175°C) のデータ²⁾, $a(\text{CH}_3)=19.48$ gauss, $a(\text{CH}_2)=57.89$ gauss および $a'(\text{CH}_2)=32.92$ gauss とよく一致する。試料を昇温して -70°C 付近になると、このスペクトルは 2-4 構造になる。この 4-4 \rightarrow 2-4 の変化は温度に対して可逆であり、ビニルラジカルと同じモデルで説明できる。ただし、試料をさらに昇温しても速い反転速度に対応する 3-4 構造は観測されない。これは、反転が十分速くなるためには、ラジカルの消失する温度よりさらに高温が必要なためと考えられる。

スペクトルにみられる線幅異常は、ラジカルの消失する温度まで認められる。この解析は、メチルプロトンおよびメチレンプロトンの hf 結合定数の異方性データが得られていないので困難である。

References

1) COCHRAN E. L., ADRIAN F. J. and BOWERS V. A.: *J. Chem. Phys.*, 40, 213 (1964)

2) FESSENDEN R. W. and SCHULER R. H.: *ibid.*, 39, 2147 (1963)

3) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA: to be published.

8. γ 線照射したベンゼン-シリカゲル系におけるベンゼンカチオンの生成機構と反応

永井 士郎・大西 俊一・仁田 勇

Formation Mechanism and Reaction of Benzene Cations in γ -Irradiated Benzene-Silica Gel System

Siro NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA

Benzene cations are formed in benzene-silica gel system during heating process after γ -irradiation at -196°C . Total yield of benzene cations during and after irradiation was found to remain almost constant down to very low amounts of adsorption. These facts show that benzene cations are formed by charge transfer mechanism in which charges are transferred from positive holes in silica gel to adsorbed benzene molecules.

ベンゼンおよびそのメチル誘導体がシリカゲルに吸着した系を -196°C で γ 線照射すると、対応するモノマーカチオンおよびダイマーカチオンの生成が観測されることは、すでにこの年報でも報告した¹⁾。ベンゼンカチオンについては、その生成の G 値が異常に高く、この原因はエネルギー移動によって説明された²⁾。しかしながら、ベンゼンカチオンの生成は、 -196°C で照射したベンゼンの低吸着量試料および N_2O -ベンゼン混合吸着試料を -160°C 付近に昇温することによっても観測される。したがってその生成の説明には他のメカニズムが必要である。われわれは、この問題を解明するため、ベンゼン-シリカゲル系について、 $\theta=10^{-3}$ 程度以下の吸着量をもつ試料を対象として -196°C において γ 線照射を行ない、昇温によるカチオン濃度の変化を検討した。

まず、低吸着量領域 $5 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-6}$ mol/gの6種の試料を調製して -196°C におけるベンゼンカチオンの濃度を測定した。このような低吸着量の試料からは、シリカゲルの defect による寄与が大きい ESR スペクトルが観測される。次に、これらの試料を昇温して、 -150°C 、 -130°C 、 -110°C および -90°C におけるカチオン濃度の経時変化を調べた。 -150°C 以上の温度では、この濃度は吸着量に対応して、増加、あるいは全く逆に減少することが認められ、昇温によって増加が観測されるのは、 $7 \sim 8 \times 10^{-6}$ mol/g 以下の吸着量をもつ試料であることが明らかになった。また、観測されるカチオンの最大濃度は、吸着量によらずほぼ一定であることが分かった。昇温によるカチオンの増加は、シリカゲルの defect のうち、正孔によるシ

グナル(S^\oplus)の減少と密接に関連しており、 -196°C におけるスペクトルに S^\oplus の寄与が大きい試料ほど増加が著しい。

ベンゼンカチオンの増加は、低吸着量試料に -196°C で可視光(東芝製タングステンランプ, 150 W)を照射しても観測される。 S^\oplus のシグナルは可視光照射により著しく減少するが、ベンゼンカチオンの増加はせいぜい50%程度であり、昇温した場合と異なってダイマーカチオンの生成はみられない。

以上の実験結果と、シリカゲル単独および N_2O -ベンゼン混合ガス吸着系からのスペクトルの検討から、ベンゼンカチオンの生成は、主として、照射によってシリカゲル中に生成した正孔から吸着ベンゼン分子への電荷移動によることが明らかになった。また、このメカニズムにより、カチオン生成の G 値が100程度の値を示すことは十分説明可能であることが分かった。

さらに、吸着ベンゼンカチオンの反応性を調べるため、ベンゼン-トルエンおよびベンゼン-*p*-キシレン混合ガス吸着系を検討した。試料を昇温すると、ベンゼンカチオン(B^+)はダイマーカチオン(B_2^+)に変化すること、この温度でトルエンあるいは*p*-キシレンのカチオンは増加しないこと、および -160°C で生成した B_2^+ は、ベンゼン単独吸着系と異なって -140°C で完全に消失することが分かった。 B_2^+ の消失は、トルエンあるいは*p*-キシレンとの電荷移動を示唆するものであり、一方、 B^+ と異種分子間の電荷移動が認められないのは吸着分子のモビリティの差によるものと説明される。(触媒 13, 48 (1971)に掲載)

References

- 1) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: JAERI 5018, 45 (1968), JAERI 5022, 1 (1969), *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 1230 (1971)
- 2) EDLUND O., KINELL P.-O., LUND A. and SHIMIZU A.,:

"Advances in Chemistry Series", Vol. 82, ed. by R.F. Gould, American Chemical Society Publications, Washington, D.C. (1968), p. 311

9. Termination Mechanism of the Plastic Crystalline State Polymerization of 1,2-Cyclohexene Oxide

Tetsuo HIRAMOTO*, Masanobu NISHII, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA

The termination mechanism of the polymerization of 1,2-cyclohexene oxide in plastic crystalline state was discussed on the basis of the dose rate dependence of the rate of polymerization and the result of the DTA measurement of the irradiated monomer. In the plastic crystalline, the ordinary crystalline and the liquid state, the dose rate dependences of the rate of polymerization were 0.98, 0.95 and 0.79, respectively. These results indicate that the termination processes in these two crystalline state polymerizations are unimolecular and in the liquid state polymerization bimolecular termination co-exists with unimolecular termination. It was found from the DTA measurement of the samples irradiated in the plastic and the ordinary crystalline state that the post-polymerization did not proceed in the former state but proceeded to some extent in the latter state. And then, the minor parts of the unimolecular termination of the polymerization in the ordinary crystalline state were attributed to trapping of the active chains by the defects without deactivation, and the major parts of that were attributed to the reaction of the active chains with impurities such as water. On the other hand, in the case of the plastic crystalline state polymerization it was considered that all the unimolecular termination is the reaction of the active chains with impurities. This conclusion may be supported by the characteristic nature of a plastic crystal itself. Namely, on account of the high molecular motion in a plastic crystal, the defects would be not effective for the trapping of the active chains and/or for making the active chains to deactivate. Moreover, the diffusion of the impurities is relatively vigorous in this crystal. From these reasons, the unimolecular termination with impurities would predominate in the plastic crystalline state polymerization. Since in the plastic crystal the diffusion of the anionic species may be more firmly restricted by the crystal lattice, the co-existence of the uni- and bimolecular termination cannot probably be realized in this case different from the termination in the liquid phase.

(Submitted to *J. Polymer Sci.*, A-1)

10. Free Cationic Polymerization of Styrene by Radiation

Kanae HAYASHI, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA

In order to study the propagation mechanism in free cationic polymerization by radiation, estimates of a rate constant, k_p and an activation energy, E_p for bulk styrene system have been attempted through the combination of dilatometry and electrical conductivity measurement. Judging from the dose rate dependence of the rate of polymerization, the ideal superdried state of monomer had not yet achieved in spite of our elaborate drying procedures using silica gel. However an introduction of two probable assumptions allows us a crude estimation of k_p and E_p values. First, the contribution of the rate of the termination reaction with impurity to that of the total termination reaction is independent of the polymerization temperature in an identical sample at a fixed dose rate. Second, the radiation-induced electrical conductivity in superdried monomer is the same as that in semi-superdried one, achieved in this work. The resulting k_p and E_p values are $3 \times 10^6 l \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ (25°C) and 2 kcal mole^{-1} , respectively. It is striking that E_p in styrene is considerably small compared with that in isobutyl vinyl ether.

Copolymerization studies of styrene with isobutyl vinyl ether were carried out at two distinct temperatures so as to explain the difference in their E_p values. The obtained sets of monomer reactivity ratios are,

* Sumitomo Chemical Co.

at 0°C $r_1=0.46\pm 0.05$, $r_2=9\pm 1$,
 at 40°C $r_1=0.20\pm 0.06$, $r_2=11\pm 3$,

where the subscript 1 refers to styrene.

The activation energies E_p and the rates of propagation k_p in the copolymerization reaction systems given in TABLE I were calculated from the set of monomer reactivity ratios together with the E_p and k_p which were obtained for the bulk polymerization of each monomer

TABLE I Propagation rate constants and activation energies

Reaction	k_p at 0°C (1 mole ⁻¹ sec ⁻¹)	E_p (kcal mole ⁻¹)
St ⁺ +St	2×10^6	2 ± 1
St ⁺ +IBVE	5×10^6	5 ± 2
IBVE ⁺ +St	4×10^3	8 ± 3
IBVE ⁺ +IBVE	4×10^4	10 ± 3

From the comparison of E_p 's and k_p 's thus obtained for styrene cation with those obtained for vinyl ether cation, it is concluded that the reactivity of the styryl cation is far greater than that of IBVE⁺.

11. Cationic Polymerization of α -Methylstyrene Initiated by Excited Charge Transfer Interaction

Masahiro IRIE*, Setsuko TOMIMOTO*, Kanae HAYASHI and Koichiro HAYASHI*

Although photo-induced ionic polymerization initiated by charge transfer interaction has been reported by several authors (1), the initiation mechanism has not yet been revealed and the monomers used in the studies are limited to those containing hetero atoms, such as N-vinylcarbazole, which have a very low ionization potential and high reactivity for cationic polymerization.

In the present investigation, photo-polymerization of α -methylstyrene, which is a weak donor and contains no hetero atom, was carried out in the presence of tetracyanobenzene to elucidate the initiation and propagation mechanisms of the polymerization initiated by charge transfer interaction.

The photo-illumination was carried out with a high pressure mercury lamp through filters of water and *n*-hexane solution containing 1 volume percent of α -methylstyrene which cuts off light of wavelength shorter than 300 nm.

The photo-induced polymerization of α -methylstyrene was observed in the presence of tetracyanobenzene in 1,2-dichloroethane solution at -30°C, while no polymer was obtained in the dark at -20°C. The molecular weight of the polymer formed at -30°C was estimated to be 77600 by viscometry (2).

No polymer was obtained without drying α -methylstyrene and 1,2-dichloroethane with baked barium oxide, and the yield increased with lowering the polymerization temperature from +30°C to -30°C. These results show that a trace amount of water inhibits the polymerization, as reported for the radiation-induced ionic polymerizations (3). The addition of water actually inhibited the polymerization, triethylamine, which is a typical inhibitor of cationic polymerization, also inhibited the polymerization. This result indicates that the photo-induced polymerization proceeds by a cationic mechanism.

To elucidate the initiation mechanism, spectroscopic measurements were carried out. Tetracyanobenzene has an absorption maximum at 316 nm and a fluorescence maximum at 324 nm in the mixed solvent 1,2-dichloroethane and cyclohexane (volume ratio of 1:2). α -methylstyrene has no absorption at wavelength greater than 300 nm.

The fluorescence of tetracyanobenzene was quenched by the addition of a small amount of α -methylstyrene ($10^{-2}M$) and a new emission spectrum appeared at 520 nm. The new emission is thought to be the fluorescence of the excited charge transfer complex (4) of tetracyanobenzene with α -methylstyrene.

* Faculty of Engineering, Hokkaido University.

It evidently indicates that an excited charge transfer complex is formed between tetracyanobenzene and α -methylstyrene. The fluorescence decreased with increasing polarity of the solvent, probably because of the dissociation of the excited complex to ion pairs in the polar solvent (5).

The absorption spectrum of the mixture of tetracyanobenzene ($5 \times 10^{-4} M$) and α -methylstyrene has a charge transfer band at 363 nm, which indicates the existence of a weak charge transfer interaction between these compounds. However, our results indicate that the charge transfer interaction in the ground state does not initiate the polymerization, but that the addition of durene, which quenches the fluorescence of the excited complex of tetracyanobenzene with α -methylstyrene, retards the polymerization.

Photo-conductivity measurement after flash, the time duration of which is 1.3 msec, was carried out to confirm the formation of ions. Decays of photo-current were shown in Fig. 1. Photo-current was observed by the illumination at the wavelength region shorter than 390 nm, which corresponds to the longest wavelength of charge transfer band. A solution of containing only tetracyanobenzene did not show any photo-current by the illumination at the wavelength region longer than 290 nm. Similar result was also observed by ESR and absorption measurement at low temperature. These results clearly indicate that charge transfer interaction is necessarily need to form ions.

Absorption measurement after flash was also carried out. The results concerning the formation of ions

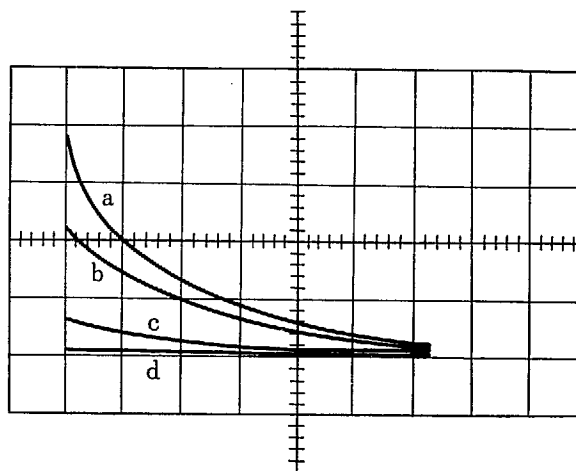


Fig. 1 Dependence of photo-current of α -methylstyrene-tetracyanobenzene on the wavelength of incident light. Concentrations of α -methylstyrene and tetracyanobenzene are $7.6 \times 10^{-3} M$ and $5 \times 10^{-3} M$, respectively. Filters used are: (a) UV 31 (b) UV 35 (c) UV 39 (d) UV 42. 500 msec/div, $5 \mu A/div$.

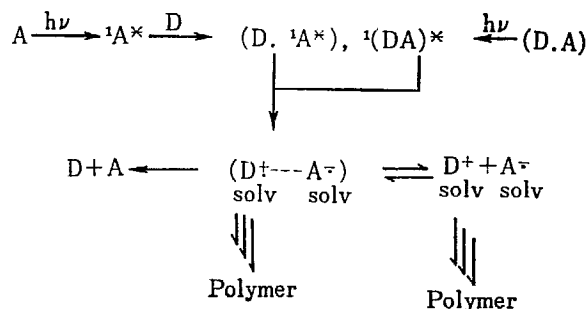
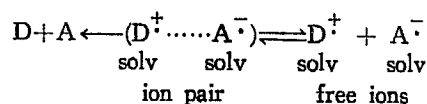


Fig. 2 Initiation mechanism of photo-polymerization of α -methylstyrene-tetracyanobenzene system. D and A denote α -methylstyrene and tetracyanobenzene, respectively.

agreed with the photo-conductivity measurement but the first order decay rate constant was twice of that of photo-conductivity measurement.

This phenomena can be interpreted by assuming that ion pairs and free ions are in rapid equilibrium state and recombination process is rather slow.



The initiation mechanism of the photo-polymerization obtained by this experiment is summarized in Fig. 2.

References

- 1) (a) TAZUKE S. and OKAMURA S.: *J. Polymer Sci.*, Part A-1, 6 2907 (1968) (b) TAZUKE S. *Adv. Polymer Sci.*, 6, 321 (1969)
- 2) KOTERA A., SAITO T., MATSUDA H. and KAMATA T.: *Rep. Prog. Polymer Phys. Japan*, 3, 51 (1960)
- 3) UENO K., HAYASHI K. and OKAMURA S.: *Polymer*, 7 431 (1966)
- 4) MATAGA N. and MURATA Y.: *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 3144 (1969)
- 5) WELLER A.: *Organic Photochemistry 2*, London, Butterworth, 1967, p. 115

12. ナイロン-スチレングラフト共重合体の化学構造

筏 義人・河原 共栄*・桜田 一郎

Chemical Structure of Nylon-Styrene Graft Copolymer

Yoshito IKADA, Tomoe KAWAHARA* and Ichiro SAKURADA

Styrene was graft-copolymerized onto nylon by the radiation methods and the chemical structure of the graft copolymers was determined. The grafting was performed by both pre-irradiation and mutual irradiation methods, using undrawn 6-nylon filaments. In the former case dry filaments were irradiated in vacuo at room temperature to a dose of 2.5×10^6 rad and then immersed in 50% methanol solution of monomer containing carbon tetrachloride (CCl_4) by an amount of $[\text{CCl}_4]/[\text{Styrene}] = 0.05$ (mole ratio). CCl_4 was used as a chain transfer agent to reduce the molecular weight of branch polystyrene. The polymerization mixture was maintained at 20°C for 18 hrs. in the absence of air to allow the graft copolymerization to proceed. In the case of mutual irradiation grafting the similar monomer solution as used in the pre-irradiation was added to the filaments, degassed and then irradiated at 50°C for 47 hrs. with gamma-rays at a dose rate of 8.3×10^3 rad/hr.

Isolation of the pure graft copolymer from the grafting products was in both cases effected by alternate extraction of homopolystyrene and the unreacted nylon with benzene or methyl ethyl ketone and with 14% methanol solution of CaCl_2 , respectively. The extracted residue was redissolved in *m*-cresol and precipitated into methanol. This procedure was repeated several times in the course of extraction. When no more polymer was extracted with either of the solvents, the final residue was regarded to be the true graft copolymer. The branch polystyrene was separated from the graft copolymer by hydrolysis of the backbone nylon in a mixture of concentrated hydrochloric acid and dioxane (4 : 30) at 95°C for 20 hrs. The nylon content in the graft copolymer was determined by the elemental analysis and the number-average molecular weights of the graft copolymer, branch polystyrene and starting nylon were determined by osmotic pressure measurements in *m*-cresol.

The nylon contents were found to be 8.6 wt% for the graft copolymer prepared by the pre-irradiation method and 8.1 wt% for (that prepared by the mutual irradiation method. From the data of the nylon content and the molecular weights the average number of the branch in one graft copolymer molecule was calculated to be approximately unity for both of the graft copolymers. The true percent graft, the fraction of nylon participating in the grafting and the *G*-value for branch formation were 14.6%, 0.0138 and 0.17, respectively, for the pre-irradiation grafting, while they were 6.2%, 0.0054 and 0.70, respectively, for the mutual irradiation grafting.

ナイロン繊維にスチレンを放射線法でグラフト重合し、得られたグラフト共重合体の構造を明らかにした。グラフト重合は

6ナイロンのフィラメントを用いて前照射法および同時照射法で行なった。前照射法の場合は、室温下、真空中で 2.5×10^6

* 京都大学高分子化学教室. Department of Polymer Chemistry, Kyoto University

rad の線量を照射したナイロン繊維を脱気下でモノマー液 (St: MeOH=50:50 vol., St: (Cl₄=1:0.05 mol.) に浸漬した後, 20°C で 18 時間重合せしめた. 同時照射法の場合は, ナイロンを上記と同じ組成のモノマー液に浸漬し, 脱気封管後, 50°C にて 8.3×10^3 rad/hr の線量率の γ 線を 47 時間照射した.

グラフト反応物よりのグラフトポリマーの分離はホモ PSt をベンゼンまたは MEK で抽出, 未反応ナイロンを 14% CaCl₂ メタノール溶液で抽出することによって行なった. 枝 PSt はグラフトポリマー中のナイロン部分を HCl で加水分解するこ

とによって幹より切断した. グラフトポリマーの化学組成は元素分析法により, また \bar{M}_n は浸透圧法により求めた.

グラフトポリマー中のナイロン含量は前照射法の場合, 8.6 wt%, 同時照射法の場合, 8.1 wt% であった. この数値と \bar{M}_n とより, グラフトポリマー 1 分子あたりの枝の数は平均一本という結果がえられた. 真のグラフト率, 幹の反応率および枝生成の G 値は, それぞれ, 前照射法の場合, 14.6%, 0.0138 および 0.17, 同時照射法の場合, 6.2%, 0.0054 および 0.70 であった.

13. セルロース-スチレングラフト共重合体の化学構造

桜田 一郎・筏 義人・西崎 靖子*

Chemical Structure of Cellulose-Styrene Graft Copolymer

Ichiro SAKURADA, Yoshito IKADA and Yasuko NISHIZAKI*

Determination of the chemical structure was carried out of a cellulose-styrene graft copolymer prepared by a mutual irradiation method. The graft copolymerization was carried out by irradiation of gamma-rays to high tenacity rayon fibers immersed in a monomer solution in vacuo at 50°C, the total dose being 2×10^5 rad. The monomer solution consisted of styrene, methanol, water and carbon tetrachloride (CCl₄) (a chain transfer agent). The composition was: styrene: methanol: water=20:82:8 by vol. and styrene: CCl₄=1:0.05 by mol. After the homopolymer formed in the outer solution was removed, the graft fibers were extracted with boiling benzene in a conventional fashion and the apparent percent graft was calculated. The apparent graft copolymer was then completely acetylated in acetic anhydride-pyridine to make it soluble in organic solvents. To remove ungrafted, triacetylated cellulose (CTA) from the acetylated apparent graft copolymer, this was dissolved in methylene chloride followed by drop-wise addition of methanol till all the graft copolymer and the homopolystyrene precipitated without precipitation of CTA. This selective precipitation was repeated several times to thoroughly remove the ungrafted CTA. Finally the homopolystyrene present in the precipitate was extracted with benzene, so that the graft copolymer, free of any other homopolymers, could be isolated. To separate the branch from the true graft copolymer, this was hydrolysed in 3N HCl in methylene chloride-acetone (1:1) mixture at 60°C and the separated branch was acetylated, as it carried glucose residues at the chain end. The chemical composition of the acetylated graft copolymer was determined from its content of acetyl groups. Molecular weights of the graft copolymer and other polymers were determined osmotically.

It was found that the apparent and true percent graft were 44.0% and 11.0%, respectively. 4.95% of cellulose had participated in the grafting and G -value for branch formation was 3.1. Each graft copolymer molecule carried one branch. The molecular weight of backbone part in the graft copolymer was about twice that of the starting backbone polymer. Calculation showed that this is due to the fact that the starting mother cellulose was inhomogeneous and cellulose molecules of higher degree of polymerization had statistically selectively participated in the grafting reaction. Therefore it may be concluded that a graft copolymer molecule is consisted of one branch and one mother cellulose molecule.

* 京都大学高分子化学教室. Department of Polymer Chemistry, Kyoto University

同時照射法グラフト重合によって得られたセルロース-スチレングラフト共重合体の化学構造を決定した。用いたセルロースは、強力レーヨンである。重合は、モノマー液 (St : MeOH : H₂O = 20 : 72 : 8 vol., St : CCl₄ = 1 : 0.05 mol.) にレーヨンを浸漬後、脱気封管したものを 50°C で、 γ 線を 2×10^5 rad 照射することによって行なった。重合後、まずベンゼンでグラフト繊維よりホモ PSt を抽出し、見かけのグラフト率を求めた。ついで、見かけのグラフト物を酢化後、塩化メチレンに溶解した。この溶液に、MeOH を、未反応トリアセチル化セルロース (CTA) は沈殿しないが、ホモ PSt とアセチル化グラフトポリマーは沈殿する、という量だけ滴下して、未反応 CTA をすべて除去した。最後に、沈殿物中のホモ PSt をベンゼンで抽出してしまうことにより純グラフトポリマーを単離した。枝

PSt の幹よりの切断を幹ナイロンを加水分解することにより行なった。グラフトポリマーの化学組成はケン化法により、 \bar{M}_n は浸透圧法により求めた。

見かけおよび真のグラフト率は、それぞれ 44.0% および 11.0% で、幹のグラフト反応率は 4.95% であった。また、枝生成の G 値は 3.1 であった。グラフトポリマー 1 分子あたりの枝の本数は平均 1 本であり、枝の長さは繊維内部に副生したホモ PSt のそれに等しかった。グラフトポリマーの幹 CTA の \bar{M}_n は出発 CTA の約 2 倍であった。原料セルロースは分子量の点から不均一であり、統計的に計算しても、重合度の高いセルロース分子は優先的にグラフト反応に与えるわけで、幹のセルロースが原料セルロースの 2 倍近くの分子量を示すことは当然であると考えられる。

第 3 部 プロGRESS・レポート

Part 3. Progress Reports

1. アセチルアセトネートに対する放射線照射効果

畑田元義・永井士郎・大西俊一・仁田 勇

Radiation Effects on Some Metal Acetylacetonates

Motoyoshi HATADA, Siro NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA

Studies have been carried out on the irradiation effects on various metal acetylacetonates in order to elucidate the effect of radiation energy absorbed by a metal ion on the ligands. The complexes used in the present investigations were acetylacetonates of Be, Mg, Al, Zn and Zr. The ESR spectra observed from the complexes by γ -irradiation are tentatively assigned to the radicals which were formed by an addition of an H atom to a ligand or by an abstraction of an H atom from a ligand. The G values of the radicals calculated from the integrated area of the spectra and absorbed energies on the bases that the radiation energy was absorbed (i) by the entire complex including metal ion and (ii) by the ligands only were found to increase with increasing atomic number of the metal ion. The finding stated above suggests that the energy absorbed by the metal ion may contribute to the decomposition of the ligands.

有機金属化合物の γ 線による放射線反応のG値は、通常、Compton効果および光電効果によって試料全体に吸収されるエネルギーをもとにして計算される^{1,2)}。しかしながら、金属または金属イオンに吸収されたエネルギーが、金属と結合している有機物の放射線反応にどの程度寄与するかについては明らかでない。この問題を明らかにするために、リガンドが同じで、中心金属の異なる種々の有機金属錯体についてラジカル生成のG値と中心金属の種類との関係を研究することは興味があると考えられる。

本報では、前報³⁾に引きつづいて、種々のアセチルアセトネートについて、主として上述の問題に関する研究結果を述べる。

Be, Mg, Al, Zn および Zr 塩は東京化成の製品をそのまま使用した。照射および測定法は前報と同じであるので省略する。ラジカル濃度は既知濃度の DPPH のベンゼン溶液を基準として求めた。ラジカル生成のG値は、ラジカル生成量と照射線量との間に直線関係が成立する領域で、ラジカル量と吸収線量とから計算した。ここで計算に使用した吸収線量は、(i)錯体に吸収されたエネルギー全部と、(ii)錯体に吸収されたエネルギーの中リガンドに吸収された部分との二つの場合について求められたものである。線量率は1970年2月17日にFRICKE氏法により測定された値をもとにして0.92 MR/hrと計算された。

Fig. 1 に種々のアセチルアセトネートについて求められたラジカル生成のG値と中心金属イオンの原子番号Zとの関係を示した。G値はZが増大するとともに大きくなっている。

一連のアセチルアセトネートを77°Kで γ 線照射した場合、起る化学変化の中、ESR法で検出可能な中間体が生成する割合および生成したラジカルの77°Kでの安定性は、試料について一定であると考えられる。77°Kで γ 線照射によりアセチルアセトネートに生成するラジカルについて種々検討を行なった。ラジカルの構造を決定することはできなかったが、これら

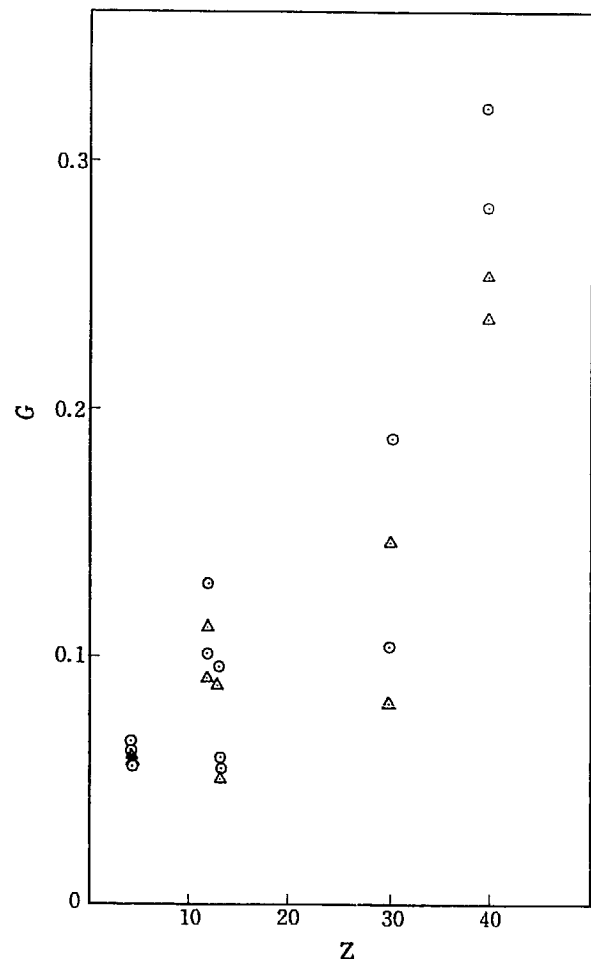


Fig. 1 G value vs. atomic number of metal ion, Δ : the G value calculated on the energy absorbed by the complex including metal ion and \circ : by the ligand.

のラジカルは、水素原子付加、水素原子引き抜き、または、水素原子脱離によって生成したラジカルであると考えられる。このことを仮定すれば、これらのラジカルはいずれも照射による

一次的な水素原子脱離に由来するものであるから、これらのラジカル生成に消費されるエネルギーは試料によりあまり変わらないと考えられる。従って、ラジカル生成量は、直接または間接にリガンドに与えられたエネルギーを——非常に粗くではあるが——表わしているとみなすことができるので、本研究で見出された G 値と中心金属の Z との関係は、中心金属に吸収されたエネルギーがリガンドの γ 線分解と無関係ではないことを示

している。

References

- 1) SUGIMORI A., *et al.*: The third symposium on radiation chemistry, Tokyo. (1960)
- 2) BARKER R.: *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2640 (1967)
- 3) HATADA M., NAGAI S., OHNISHI S., and NITTA I.: JAERI 5022, 175 (1969); *ibid.*, 5026, 157 (1970)

2. コレスタノールの放射線分解

II. 生成物の G 値

竹崎 淳一・広田 鋼蔵

Radiolysis of Cholesterol

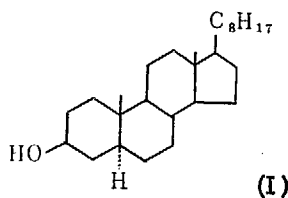
II. G values of products

Jun'ichi TAKEZAKI and Kozo HIROTA

Among the products of radiolysis of cholesterol, G values of 5 α -cholestane-3 α -ol, cholestane and cholestane-3-one are determined to be 0.08, 0.32, and 1.8 respectively. In the case of its fused state, their G values are reduced to be 0.057, 0.37 and 0.60, respectively. Corresponding G values of radiolysis of 5 α -cholestane-3 α -ol are as follows: cholesterol 0.39, cholestane 0.48, cholestane-3-one 2.7. It is noteworthy that coprostanol is not produced, while mutual isomerization is occurrable between 5 α -cholestan-3 α -ol and 5 β -cholestan-3 β -ol.

1. 序 言

前報¹⁾で5 α -コレスタン-3 β -オール(コレスタノール) I の粉末を空気中および真空中で放射線を照射し、多数の生成物が生じることを報告した。しかしそれらの G 値の決定までにいた



らなかった。本報ではそれらの内で主なものの G 値の決定を述べ、さらに比較のため行なった5 α -コレスタン-3 α -オールや熔融コレスタノールの結果を比べる。

2. 実 験

2.1 試 料

試料は市販の特級品をそのまま用いた。

2.2 照 射

照射は Co-60 γ 線(線量率 8.0×10^5 R/hr)を用いて室温でおこなった。

2.3 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て液体クロマトグラフ法でおこなった。はじめに n -ヘキサンを用いて低分子の分解生成物を流出し、ベンゼン:エーテル=9:1の展開剤を用いて分離をおこなった。

2.4 分解生成物の分析

分解生成物の分析はガスクロマトグラフ、薄層クロマトグラフと赤外分光器を用いて行なった。分析条件、i) 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、キャリアーガス N_2 、ii) 薄層クロマトグラフ、吸着剤シリカゲル、展開剤ベンゼン:エーテル=9:1、発色剤リンモリブデン酸メタノール溶液および2,4-ジニトロフェニールヒドラジンメタノール溶液。

2.5 5 α -コレスタン-3 α -オールの定性および定量

5 α -コレスタン-3 α -オールの同定は標準物質がないため、薄層クロマトグラフの R_f 値、赤外吸収スペクトル、熔点等の文

献値との比較とジキトニン沈澱反応および元素分析からおこなった。その結果これらの測定値は文献値とよい一致を示したので5 α -コレスタン-3 α -オールと同一とした。

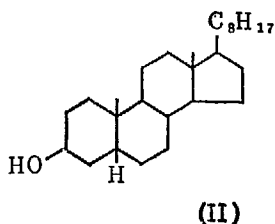
5 α -コレスタン-3 α -オールはガスクロマトグラフの保持時間がコレスタノールのそれと等しいため、ガスクロマトグラフでは定量することができなかった。しかし薄層クロマトグラフではこの両者を分離することができるので、自記分光濃度計を用いて5 α -コレスタン-3 α -オールの定量をおこなった。定量は展開剤としてベンゼン：エーテル=9：1を用いて35分間展開、これに10%リンモリブデン酸メタノール溶液を噴霧し、100°Cで10分間加熱後ただちに自記分光濃度計で発色したスポットの濃度を測定しておこなった。濃度計の測定光の波長は600m μ である。

3. 結 果

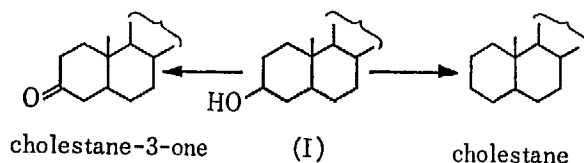
生成物の中で定量できた5 α -コレスタン-3 α (または3 β)-オール、コレスタンおよびコレスタン-3-オンにつき得られた結果をTABLE 1にまとめて示した。その外に定量できなかった生成物は水、水素、メタン、エタン、プロパン、2-メチルプロパンである。

4. 考 察

興味あることは本研究の生成物にはコレスタンのような還元生成物と共にコレスタノンのような酸化生成物も共に生ずる点である。しかし後者の方が多量なのは空气中照射によるためかもしれない。つぎに異性化反応の内では3 α -オールと3 β -オール



Cholestanol	Products	G value	
		Powders	Fused state
<p>3β-ol</p>	<p>coprostanol</p>	0.08	0.057
	<p>cholestane</p>	0.32	0.37
		<p>cholestane-3-one</p>	1.8
<p>3α-ol</p>	<p>cholestane</p>	0.39	
	<p>cholestane-3-one</p>	0.48	
	<p>cholestane-3-one</p>	2.7	



とは相互に変化するが後者の方が安定である。しかし(II)のようにA環とB環との角度が変わり、安定度に著しい差のある異性体のコプロスタノールは得られなかった。

3 β -オールについておこなった熔融状態の効果はコレスタノンの生成が1/3になっている点特徴的である。これは酸素とコレスタノールとの接触面積の減少によるものであろう。

Reference

- 1) TAKEZAKI J. and HIROTA K.: Annual Report of Osaka Laboratory for Radiation Chemistry No. 3, JAERI 5026, 160 (1970)

3. コレスタノールの放射線分解

III. 溶媒効果

竹崎 淳一・広田 鋼蔵

Radiolysis of Cholesterol

III. Effects of solvents

Jun'ichi TAKEZAKI and Kozo HIROTA

Radiolysis of 5α -cholestan- 3β -ol is studied in ten solvents (methanol, chloroform, benzene, acetone, acetic acid, pyridine, *n*-butyl amine, ether, cyclohexane, and stearic acid). Characteristic behaviors are found for each solvent as in Fig. 2~8, and in TABLE 1. In cholesterol-solvents system, radiolysis is accelerated by energy transfer from solvents at lower dose, but in the case of *n*-butyl amine, ether and benzene, radiolysis is protected at higher dose.

1. 序 言

前報¹⁾で 5α -コレスタン- 3β -オール(コレスタノール)粉末の放射線照射効果の研究をおこなった。その後大気中で各種溶媒中でおこなったところが溶媒の種類により異なる結果を示すことを知った。この種の研究は各種のステロイド化合物が生体内では溶液状態で存在することから、放射線障害防止の点からも意義があると思われる。これと共に合成高分子が溶媒中で放射線照射される場合の効果を知る上に一つの資料となろう。

2. 実 験

前報¹⁾で報告したので省略する。用いた溶媒は10種で、クロロホルム、酢酸、アセトン、*n*-ブチルアミン、エーテル、メタノール、ピリジン、ベンゼン、シクロヘキサン、ステアリン酸である。溶媒は特級品をそのまま用いた。照射試料は溶媒5ccに対して10mgである。

3. 結 果

3.1 溶液系の結果

各種溶媒中で照射した試料を真空乾燥してその赤外吸収スペクトルを測定し無溶媒のものと比較した。その結果、溶媒が酢酸の場合に、Fig. 1に示すように無溶媒のものとよく一致することがわかった。1,730 cm^{-1} の吸収はコレスタニールアセテートと推定することができる。

Fig. 2に溶媒として酢酸、クロロホルム、アセトンを用いた場合、コレスタノールの分解を促進させる効果が著しかった。

Fig. 3, 4に各種溶媒中におけるコレスタン生成の線量依存性を示した。いずれもこれらは無溶媒の場合にコレスタン生成に必要な線量以下で生成し、特にクロロホルム、アセトン、メタノール、酢酸、ピリジンでは生成したコレスタンは分解するが

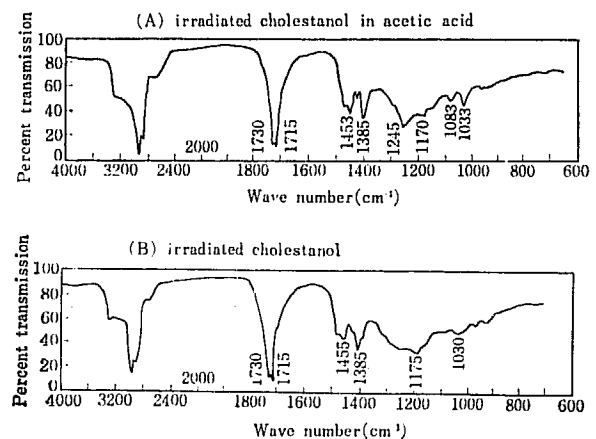


Fig. 1 Infrared spectra of irradiated cholesterol.

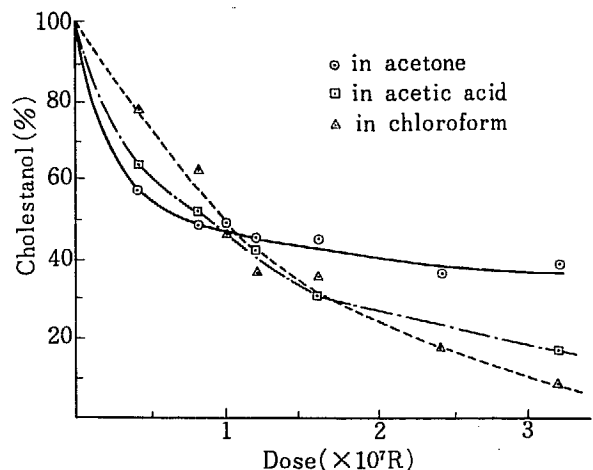


Fig. 2 Cholesterol percent vs. dose.

エーテル、ベンゼン、*n*-ブチルアミンでは分解は認められなかった。

Fig. 5にコレスタン-3-オン生成の線量依存性を示した。*n*-ブチルアミンでは3-オンは全く生成しなかったが、*n*-ブチル

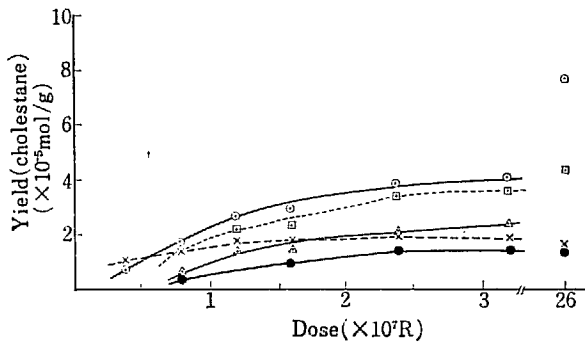


Fig. 3 Cholestane yield vs. dose.
 ○ in ether × *n*-butyl amine
 □ in benzene ● no solvent
 △ in pyridine

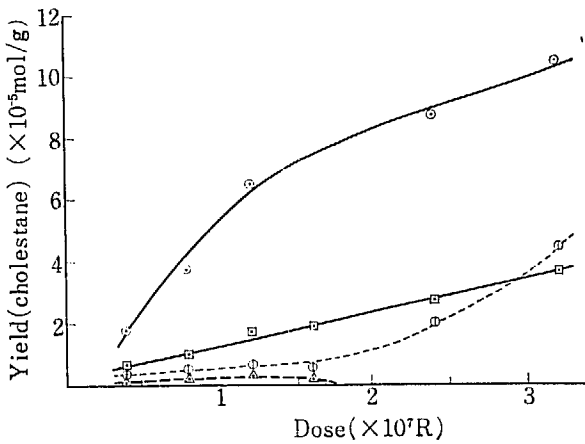


Fig. 4 Cholestane yield vs. dose.
 ○ in chloroform ○ in acetone
 □ in methanol △ acetic acid

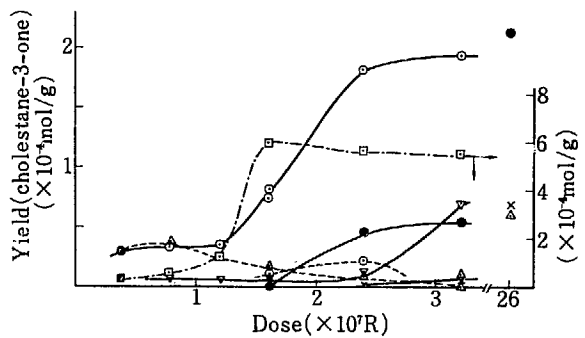


Fig. 5 Cholestane-3-one yield vs. dose.
 ○ in acetone ● no solvent
 □ in chloroform △ in benzene
 ▽ in pyridine × in ether
 ⊙ in methanol □ in acetic acid

アミンを除いて無溶媒と比較して、小線量でもコレスタン-3-オンが生成することがわかる。特にクロロホルムの増感作用は顕著である。線量を増加させるとベンゼンとエーテル以外の溶媒ではコレスタン-3-オンは分解する。これに対し3-オンの生成には *n*-ブチルアミン、ベンゼン、エーテルは保護作用を示した。

Fig. 6 に5 α -コレスタン-3 α -オール生成の線量依存性を示した。小線量ではすべての溶媒は増感効果を示した。酢酸とアセトンは増感効果は大であるが、線量増加と共に3 α -は分解することがわかる。

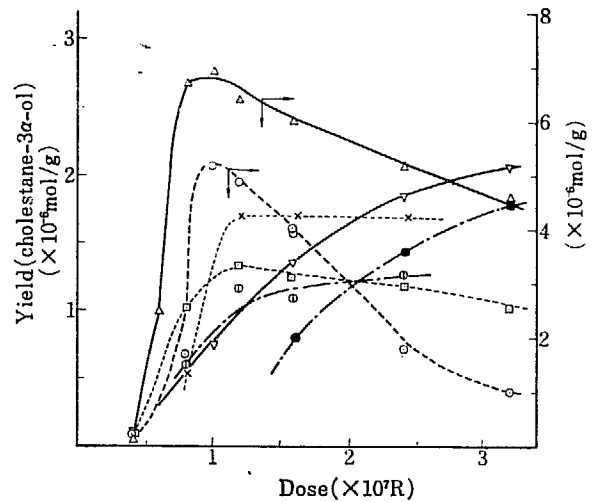


Fig. 6 Cholestane-3-one yield vs. dose.
 ○ in acetone × in *n*-butyl amine
 △ in acetic acid ▽ in methanol
 □ in benzene ● no solvent
 ⊙ in ether

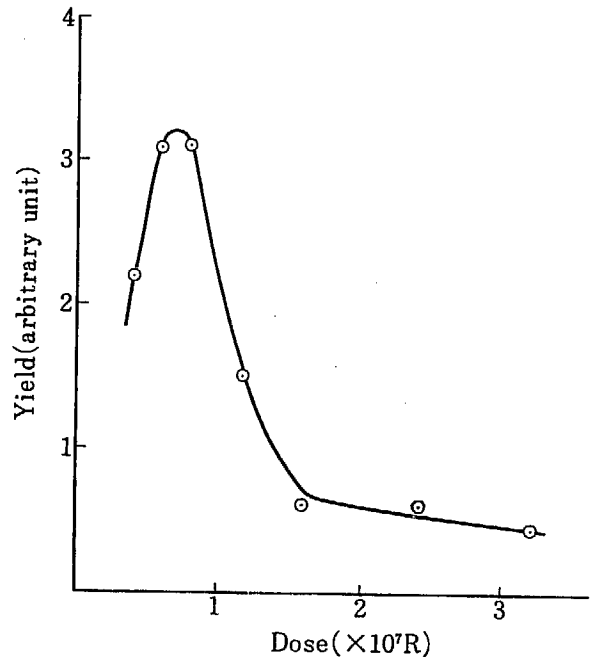


Fig. 7 Yield of unknown substance vs. dose in acetic acid.

Fig. 7 には酢酸の場合生成した新しい生成物の線量依存性を示した。赤外吸収スペクトル (Fig. 1) からコレスタニルアセテートと推定されるものである。

Fig. 8 にはコレスタノールの減少量に対する溶媒中のコレスタノールの濃度依存性を示した。アセトン、酢酸ではコレスタノール濃度に対してグラム当りの減少量はほとんど一定であるが、 1.8×10^{-8} mol/cc 以下では 100% 分解することがわかった。

3.2 溶媒効果の考察

TABLE 1 に溶媒の生成物におよぼす効果を示した。分解生成物を a から l の記号で示した。その内*印を付したものは脚注に示すように同定されている。j と k で示す生成物は空気中照射の場合のみに認められる生成物であるがこれら溶媒中では溶存酸素が微量のためか生成しなかった。弱酸性または弱アルカ

TABLE 1 Effect of the solvents on products

Solvents	Products											
	a*	b	c	d	e	f	g*	h*	i	j	k	l*
none	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
chloroform	○	○	○	×	○	○	○	○	○	×	×	○
acetic acid	○	×	×	×	×	×	○	○	×	×	×	○
acetone	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
n-butyl amine	○	×	×	○	○	○	○	×	×	×	×	×
ether	○	×	×	×	○	○	○	○	○	×	×	×
methanol	○	○	×	○	○	○	○	○	×	×	×	×
pyridine	○	×	×	×	×	○	○	○	×	×	×	×
benzene	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
cyclohexane	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
stearic acid	○	×	×	○	○	×	○	○	×	×	×	×

a=cholestane, g=5 α -cholestane-3 α -ol
h=cholestane-3-one, l=new product

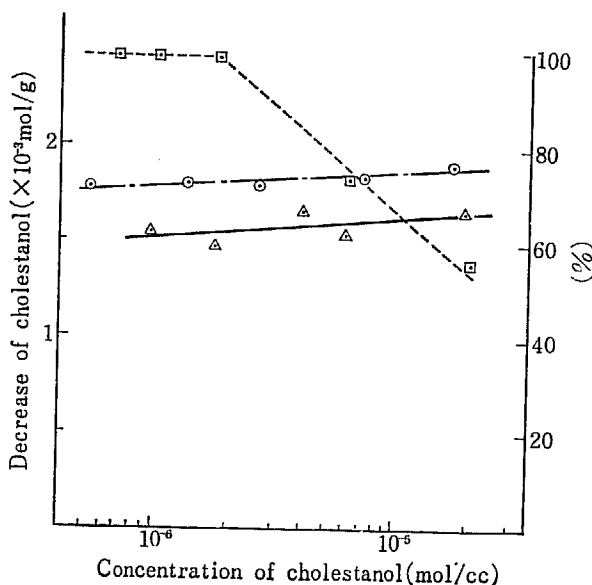


Fig. 8 Conversion vs. concentration of cholesterol.

○ in acetone
△ in acetic acid
□ in chloroform (dose 1.8×10^7 R).

り性を示す酢酸, n-ブチルアミン, ピリジンは中性溶媒よりも分解生成物が少ないことが認められる。

3.3 “固溶体”系の結果と考察

一般に固体-溶媒の二成分系において、低線量では溶媒からのエネルギー移動による分解反応増感作用を示し、高線量ではベンゼン, エーテル, n-ブチルアミンは放射線分解に対して保護作用を示すことが認められる。これら保護作用を示すもののイオン化電圧は 9.53 eV 以下である。

そこで脂肪酸であるステアリン酸とコレスタノールとを 150 °Cで溶解し、固化後放射線照射をおこなった。ステアリン酸を

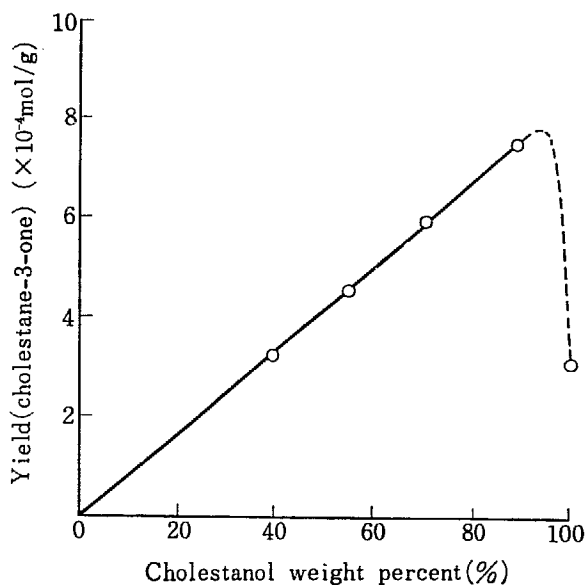


Fig. 9 Cholestane-3-one yield vs. cholesterol weight percent in cholestanol-stearic acid system (dose 2.95×10^7 R).

加えるとコレスタン-3-オンの生成は増感される (Fig. 9)。コレスタノールを減するとコレスタン-3-オンは直線的に減少し、その生成量は 8.5×10^{-5} mol/g である。この値はコレスタノールの粉末を空气中照射して得られた値 4.5×10^{-5} mol/g よりも約 1.9 倍大きく、これはステアリン酸の増感効果によるものである。

溶液と同様に固体-固体の系 (固溶体であるか不明である) でも放射線分解に対する増感効果が認められた。

Reference

1) TAKEZAKI J. and HIROTA K.: Annual Report of Osaka Laboratory for Radiation Chemistry No. 3, JAERI 5026, 160 (1970).

4. グラミシジンの照射効果

第3報 グラミシジン稀薄水溶液 (II)

杉本俊一・大西俊一・仁田 勇

Irradiation Effects of Gramicidin

III. Dilute Aqueous Solution of Gramicidin (II)

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

Irradiation effects of 0.5 wt% aqueous solution of gramicidin have been studied. By irradiation, some amino acid residues change into hydroxyl derivatives. Phenylalanine residue disappears at about 1×10^7 R. By increasing radiation dose, double bond formation starts and then the conjugation length gradually becomes longer and lastly gel formation takes place. ESR spectra of free radicals accumulated in irradiated aqueous solution have also been studied.

グラミシジンを 1 wt% 以下の水溶液として室温照射すると良溶媒であるメタノール、またはメタノール-水混合溶媒中の照射に比較して低線量で不溶化する。たとえば、0.5 wt% 水溶液を真空中で γ 線照射すると次第に着色して、 4.3×10^7 R 以上で不溶化し、ゲル状となり、さらに線量を増すとゲルは収縮して固液分離を起してくる。既に昨年度の報告¹⁾で水溶液濃度とゲル化線量の関係や線量によるゲル量の変化などについて報告したが、本年度はゲル化点より低線量における照射効果を報告する。

1. 実験方法

試料および照射方法は前報で報告した。本実験では水溶液濃度は 0.5 wt% と一定で行なったが、この条件でグラミシジンが水に均等に分散していると仮定すると半径 46 Å の球中に 1 個づつ存在することになる。ESR 測定は Varian V-4500 X-バンドスペクトロメーター、赤外吸収は島津 AR-27 型分光器、可視紫外吸収は日立 EPS-2 型分光器を使用した。

2. 実験結果と考察

2.1 可視紫外スペクトル

照射に伴って水溶液は顕著に着色した。水溶液を真空中室温で照射後開封、水を加えて 0.2 wt% に希釈して測定したスペクトルを紫外部 (Fig. 1)、可視部 (Fig. 2) に分けて示した。未照射試料の 248, 252, 258, 264, 268 m μ の一連の吸収はフェニルアラニン (Phe) 残基のベンゼン環の吸収に起因する。照射により、これらの吸収は 10^7 R 程度でほぼ消失し、次第に長波長 (~500 m μ) 領域にわたる幅広い吸収の増加が観測された。この吸収には極大値を示す波長は特に存在しないが、400 m μ の変化を未照射試料のスペクトルを基準にして線量に対して光学密度で表わしたのが Fig. 3 である。真空中照射では、ゲル化

線量にいたる迄ほぼ直線的な光学密度の上昇が観測された。一方空气中照射では、照射量と共に光学密度はすみやかに増加し、真空中照射に比較して著しく着色した。

2.2 赤外吸収スペクトル

水溶液で照射した試料を凍結乾燥後 KBr 錠剤法 (2 mg/200 mgKBr) で測定した赤外吸収スペクトルの線量による変化を真空中照射 (Fig. 4)、空气中照射 (Fig. 5) に分けて示した。未照射グラミシジンのスペクトルのうち、特に 6 μ から 15 μ 領域の吸収の多くは照射と共に次第に消失した。吸収の多くは帰属ができていないが、顕著な変化を示し、帰属のほぼ定まっている吸収を以下に示した。Fig. 6 は 6.85 μ の吸収 (CH_2 , CH_3 変角振動) を、Fig. 7 は 14.3 μ の吸収 (Phe 残基のベンゼン環の振動) の線量による光学密度の変化である。いずれの吸収も照射と共に次第に減少するが、真空中照射と空气中照射による変化の速さは、僅かの差しか観測されない。14.3 μ の吸収の減少は 1×10^7 R 付近でほぼ平衡値に到達するが、この変化は 248~268 m μ の紫外吸収スペクトルの変化、ペーパークロマトグラフにより観測したアミノ酸の分析結果とも対応関係にあり、この線量で Phe 残基はほぼ消失することを示している。13.4 μ の吸収も 14.3 μ の吸収と同じ変化をする。これらの吸収が線量と共に減少して行くのに対して、7.12 μ の吸収 (Fig. 8) は増加してくる。真空中照射では、照射線量の少い時は、ほとんど変化しないが、 3×10^7 R 以上で吸収の増加が始まる。空气中照射では低線量でも吸収は増加する。この領域の吸収はビニル、ビニリデン、ビニレン等の二重結合が考えられる。真空中照射の場合、赤外吸収による 7.12 μ の増加につれて可視紫外吸収もほぼ同様に増加する。また後述するが、水溶液で照射したグラミシジンに蓄積される一重項ラジカルの最大勾配間隔 (ΔH_{max}) もこの線量で変化すること、さらに前報に述べたが、照射水溶液の Sephadex を用いたカラムクロマトの結果も 3×10^7 R 以上で溶出量が低下してくることを考慮すると、この線量で次第に共役二重結合が生成して、ゲル化の前段

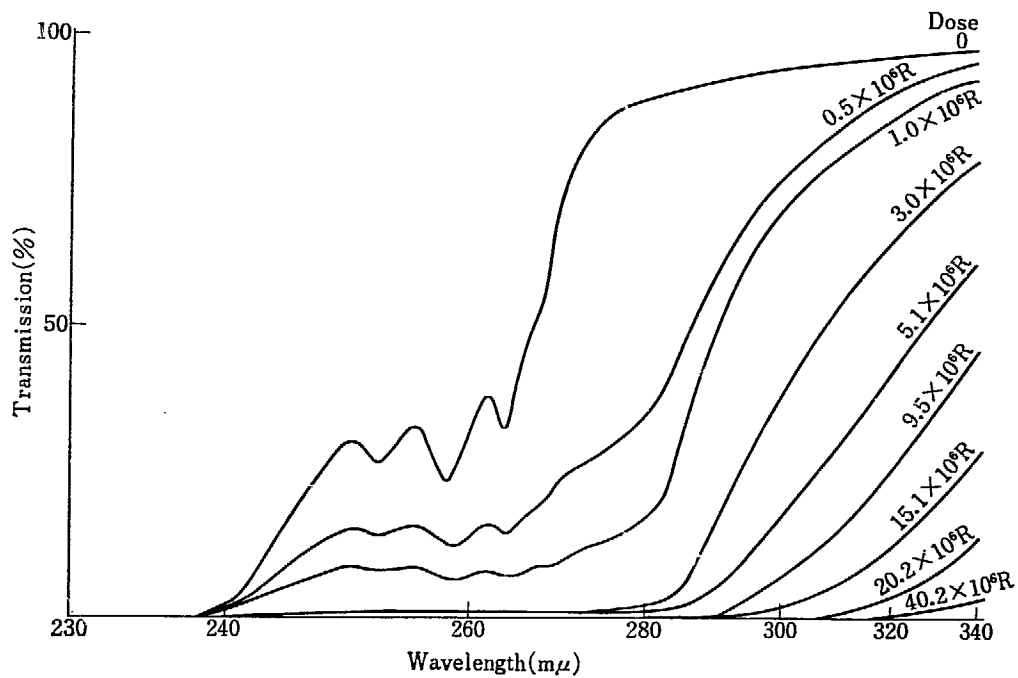


Fig. 1 UV spectrum of irradiated aqueous solution of gramicidin (2 mg/ml). Irradiations and measurements were made at room temperature in vacuo.

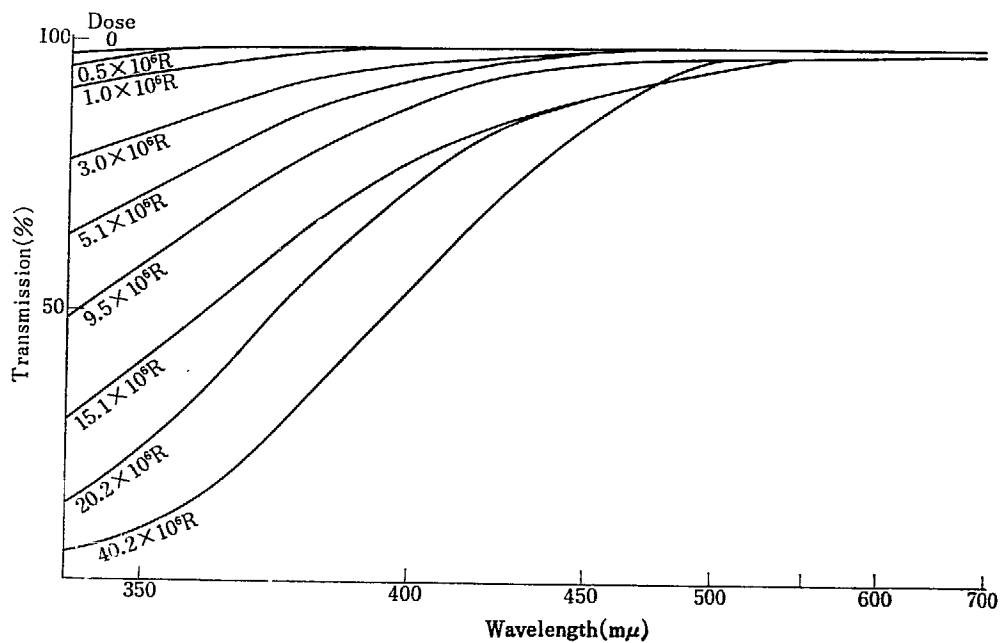


Fig. 2 UV and visible spectrum of irradiated aqueous solution of gramicidin. All conditions were the same as that of Fig. 1.

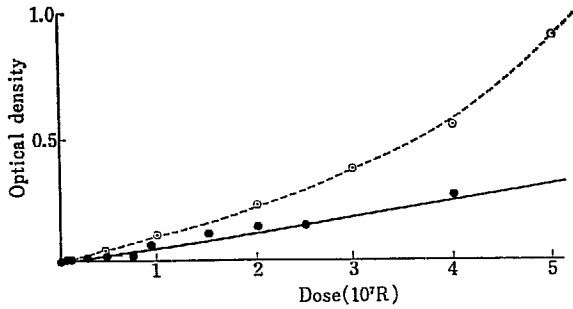


Fig. 3 Change in optical density at 400 mμ with radiation dose.
 —●—; Irradiation in vacuo.
○.....; Irradiation in air.

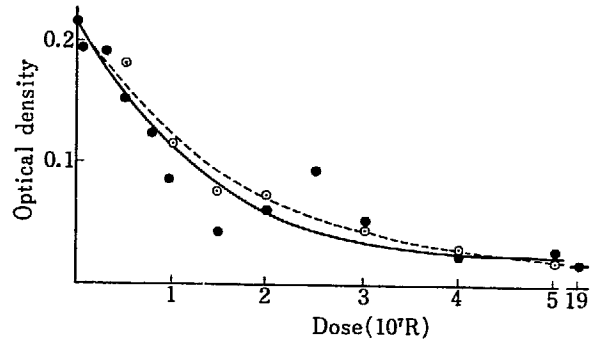


Fig. 6 Change in optical density at 6.85 μ with dose.
 —●—; Irradiation in vacuo.
○.....; Irradiation in air.

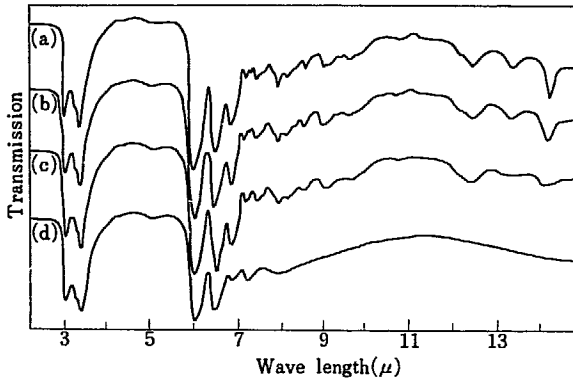


Fig. 4 IR spectrum of irradiated aqueous solution of gramicidin in vacuo. After irradiation, gramicidin was freeze-dried. IR measurements were made with KBr disc method.
 Radiation dose.
 a) 0
 b) 0.5×10^7 R.
 c) 9.5×10^7 R.
 d) 50.1×10^7 R.

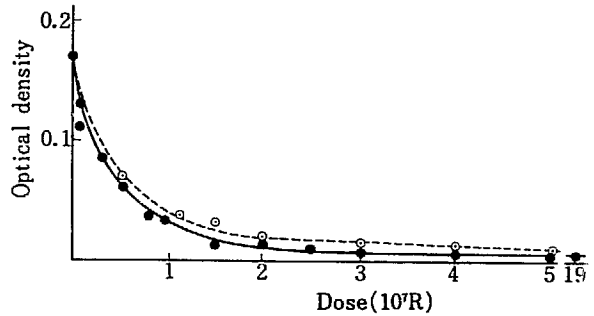


Fig. 7 Change in optical density at 14.3 μ with dose.
 —●—; Irradiation in vacuo.
○.....; Irradiation in air.

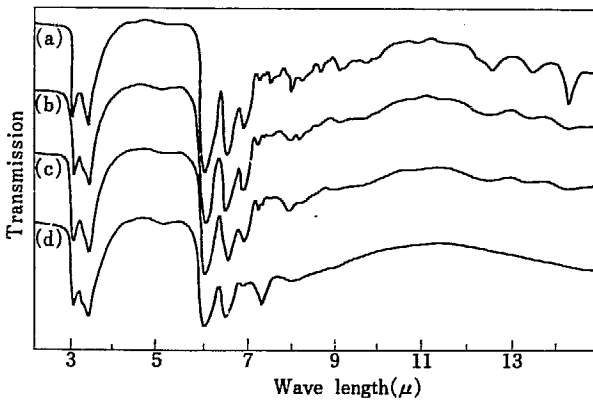


Fig. 5 IR spectrum of irradiated aqueous solution of gramicidin in air.
 Radiation dose.
 a) 0
 b) 0.5×10^7 R.
 c) 10.8×10^7 R.
 d) 50.0×10^7 R.

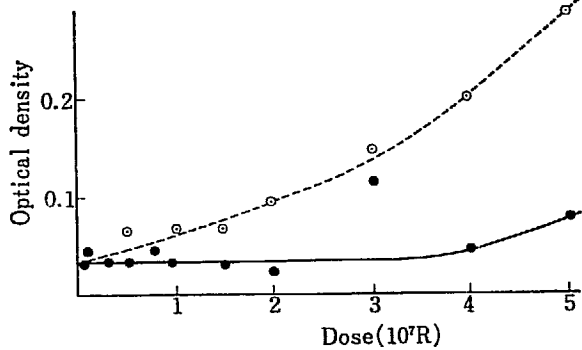


Fig. 8 Change in optical density at 7.12 μ with dose.
 —●—; Irradiation in vacuo.
○.....; Irradiation in air.

階に到達するものと考えられる。400 mμ の吸収は、25 個程度の共役二重結合によると言われているので、グラミシジンの場合も比較的長い共役二重結合系が生成しているのかも知れない。空气中照射で吸収の増加の著しいのは、 $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ 型のカルボニル基が同じ波長域に吸収を有するため、この型のカルボニルが同時に生成しているものと考えられる。

2.3 アミノ酸分析

1.5×10^7 R 真空中照射したグラミシジン水溶液を加水分解してペーパークロマトグラフ法でアミノ酸分析した。未照射試料の結果と比較するとロイシン、バリン、プロリン、オルニチン残基には顕著な変化は認められなかったが、Phe 残基は消滅した。さらに R_f 値からスレオニン、グリシン、ヒドロキシプロリンおよびセリン残基と考えられるスポットが新たに生じてきた。生成量は微量であるが、これらはグラミシジン構成アミノ酸残基の側鎖の一部が変化したものである。赤外吸収スペクトルによる 6.85 μ の吸収の減少は上記の変化と対応している。

2.4 ラジカルの蓄積

水溶液照射したグラミシジンを凍結乾燥後室温に放置する

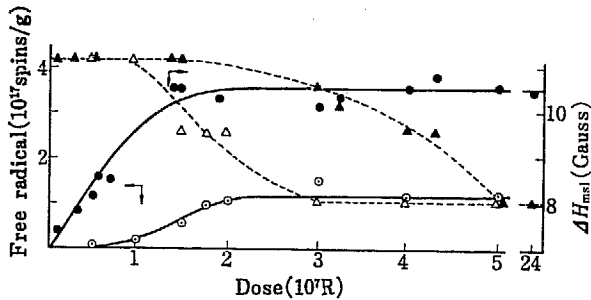


Fig. 9 Dependency of radical accumulations and ΔH_{msl} of ESR singlet spectrum on irradiation conditions.

Radical accumulation.

—●—; Irradiation in vacuo.

—○—; Irradiation in air.

ΔH_{msl}

.....▲.....; Irradiation in vacuo.

.....△.....; Irradiation in air.

と、メタノールに可溶であった試料が次第に不溶化してくることが認められた。これは水溶液中のグラミシジンに蓄積したラジカルが凍結乾燥後反応して行く為と考えられる。Fig. 9 は水溶液で照射後、直ちに凍結乾燥して測定したグラミシジンに蓄積されたラジカルと、その一重線スペクトルの ΔH_{msl} の変化である。粉末で照射すると空气中照射ではラジカルは蓄積されないが、水溶液中で照射すると真空中、空气中いづれの照射でもラジカルは蓄積され、 2×10^7 R 以上で蓄積される量は飽和した。飽和ラジカル量では、真空中照射の場合、グラミシジン 1,000 分子に 1 個のラジカルの蓄積となり、粉末状態の照射と比較すると約 1/8 となる。一重項スペクトルの ΔH_{msl} は照射の初期は 11.2 ガウスであるが照射量と共に減少し、8.0 ガウスに到達すると変化は停止し、ゲル化線量以上照射しても一定である。また 1.5×10^7 R 照射した試料を凍結乾燥後室温に放置して生成したメタノール不溶成分 (ゲル分) に残存したラジカルの一重項スペクトルの ΔH_{msl} も 8.0 ガウスであった。一重項を示すラジカルは極めて安定で、熱メタノールで 72 時間抽出後も残存した。

2.5 蓄積ラジカルの経時変化

水溶液を 1.5×10^7 R 真空中照射後、凍結乾燥してから室温に放置した場合のラジカルの量的変化および同じ線量照射した試料を水溶液のまま放置して測定した 400 m μ の光学密度の変化を Fig. 10 に示した。主要な変化は放置開始後 200 時間程度で終了した。凍結乾燥した試料を再度メタノールに溶解後、再乾燥してラジカル量を測定するとはぼ溶解前の 1/3 に減衰した。この結果はメタノールおよび水溶液中でのグラミシジンの

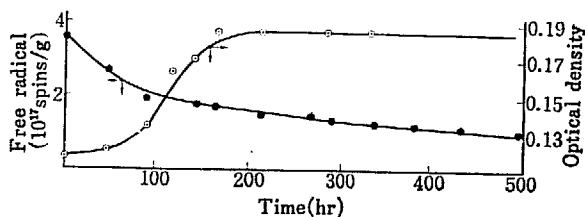


Fig. 10 Dependency of radical concentration and optical density on storage time at room temperature.

—●—; Radical concentration.

.....○.....; Optical density at 400 m μ .

Radiation dose. 1.5×10^7 R.

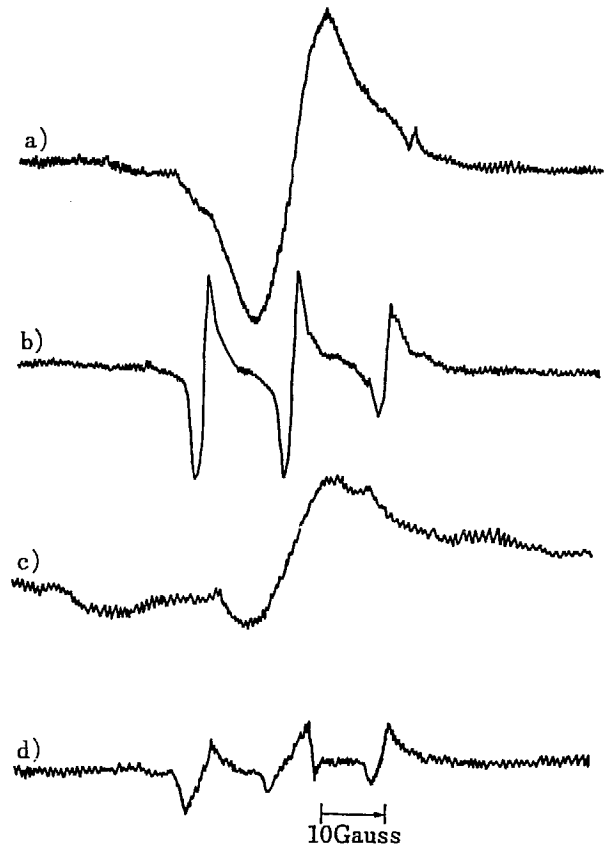


Fig. 11 ESR spectrum of gramicidin under various conditions.

Radiation dose. 1.45×10^7 R.

a) Dry state.

b) Dissolved in methanol.

c) Dried again.

d) Redissolved in methanol.

All measurements were made at room temperature.

構造と関連していると思われる。

2.6 ラジカルの ESR スペクトル

真空中で 1.5×10^7 R 照射したグラミシジンの凍結乾燥後の ESR スペクトルを Fig. 11 に示した。凍結乾燥後粉末状態で測定したスペクトルは、11.2 ガウスの一重項(a)であるが、これをメタノール中に溶解すると室温で 15.5 ガウスの三重線(b)となった。この試料を再乾燥すると(c)となり、再度メタノールに溶解すると(d)の3重線となった。(b)と(d)は実質的に同じスペクトルである。乾燥状態およびメタノール中での ESR スペクトルの形の変化は興味のある問題ではあるが、現在検討中であってまだ詳細には判っていない。

3. 結 語

グラミシジンを稀薄水溶液として照射すると、構成アミノ酸残基の側鎖が水酸基に変化し、Phe 残基が消失する。さらに照射すると次第に共役二重結合が生成し、線量と共にその長さを増加し、ついでゲルを生成するものと考えられる。ゲル成分の具体的な構造は現在不明である。

Reference

- 1) SUGIMOTO S., OHNISHI S. and NITTA I.: Annual Report of Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, JAERI 5026, 167 (1970).

5. グラミシジンの照射効果

第4報 メタクリル酸メチルとのグラフト共重合

杉本俊一・大西俊一・仁田 勇

Irradiation Effects of Gramicidin

IV. Graft Copolymerization of Methyl-methacrylate

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

Free radicals accumulated in irradiated gramicidin powder easily react with methyl methacrylate (MMA) vapor. The gramicidin radicals change into MMA propagation radicals. The relationship between the free radicals and graft efficiency was studied. MMA-grafted-gramicidin had no biological activity.

グラミシジンを乾燥状態で真空中照射すると、 -196°C 照射と室温照射でそれぞれ別種のラジカルを生成することはすでに報告した¹⁾。このラジカルは真空中では比較的安定であるが、酸素や水等が存在すると速やかに減衰する。この研究ではグラミシジンに生成蓄積したラジカルを開始点としてメタクリル酸メチル (MMA) をグラフト共重合させることを試みた。さらにグラフト共重合がグラミシジンの生物活性におよぼす影響についても研究を行なった。

1. 実験方法

試料は日研化学製のグラミシジン粉末 (Lot. GJ-0110 Z) を用いた。後効果グラフト共重合の研究では、ブレーカブルシール付の試料管を用いて室温または -196°C で照射後真空排気したモノマー蒸気をブレーカブルシールをこわして導入した。同時照射の実験ではグラミシジンと MMA を充分排気後、モノマー蒸気を 48 時間グラミシジンと接触させた後封じ切った。MMA は常法で精製した。反応温度は全て 30°C で行なった。

ESR 測定は Varian V-4500 ESR スペクトロメーター、赤外測定は島津 IR-27 型分光計を用いた。

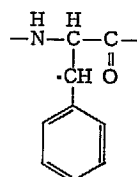
生物活性の試験法は本文中で述べる。

2. 実験結果と考察

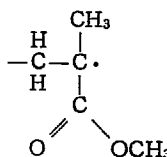
グラミシジンは室温と -196°C の照射で別種のラジカルを生じるので、このラジカルと同時照射および後効果でグラフト重合を行なったので都合 4 種類の組合わせの実験が行なわれた。

2.1 室温照射グラミシジンの後効果グラフト重合

グラミシジンは室温真空中の照射で主にフェニルアラニン残基 (Phe 残基) にラジカルが蓄積する。



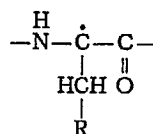
このラジカルに MMA 蒸気を接触させ ESR スペクトルを測定すると Phe ラジカルは次第に MMA 成長ラジカル



に変化した。Fig. 1 に ESR スペクトルの経時変化を示した。MMA 蒸気と接触後 10 分を経過すると ESR スペクトルは明瞭な変化を示し始めた。7 時間を経過するとラジカルはすべて MMA 成長ラジカルのみとなった。Fig. 1 (d) は典型的な MMA 成長ラジカルスペクトルであるが、以後 1,000 時間以上経過してもこのスペクトルを保持していた。Fig. 2 に ESR スペクトルから図上積分で求めた全ラジカル、MMA 成長ラジカルおよび引算して求めた Phe ラジカル量の量的変化を示した。約 7 時間を経過すると、MMA 成長ラジカルは最大値に達した後減衰して 200 時間で初めの 5% になり、1,000 時間以上安定にその値を保った。

2.2 低温照射グラミシジンの後効果グラフト重合

-196°C で真空中照射したグラミシジンは、下記の



ラジカルを生成する。照射後このラジカルに MMA 蒸気を接触させスペクトル変化を ESR で測定した。この場合 -196°C で照射した試料を 30°C に昇温すると同時に MMA 蒸気を導入する方法を用いた。 -196°C で生成したラジカルは 30°C への昇温で瞬間的に室温のラジカルに転換するならばこの実験は

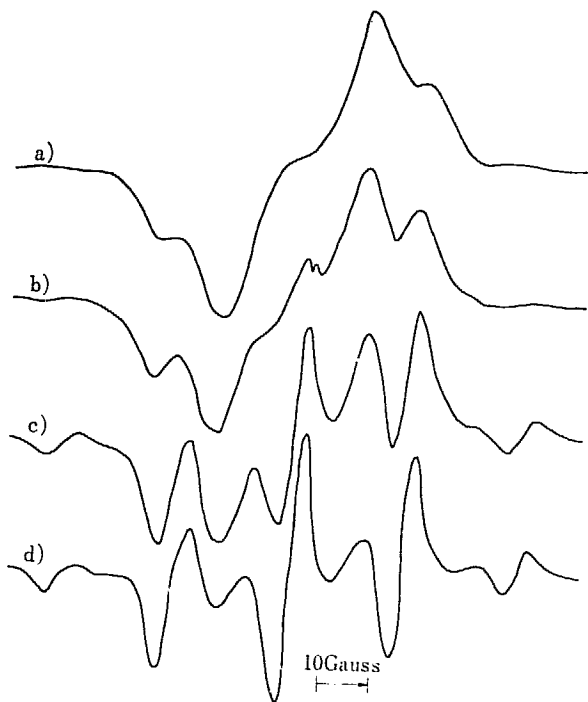


Fig. 1 Change in ESR spectrum of irradiated gramicidin.
 a) Immediately after irradiation at room temperature.
 b) After 22 min with MMA vapor at 30°C.
 c) After 150 min with MMA vapor at 30°C.
 d) After 1,350 min with MMA vapor at 30°C.

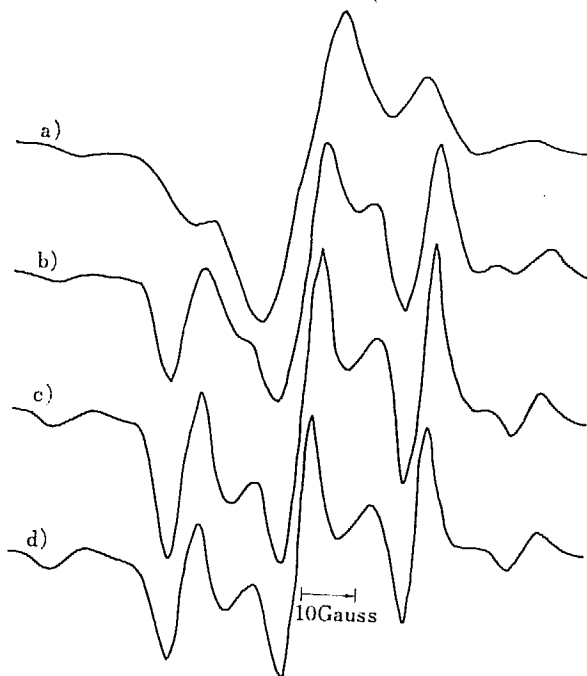


Fig. 3 Change in ESR spectrum of irradiated gramicidin.
 a) Immediately after irradiation at -196°C.
 b) After 7 min with MMA vapor at 30°C.
 c) After 18 min with MMA vapor at 30°C.
 d) After 44 min with MMA vapor at 30°C.

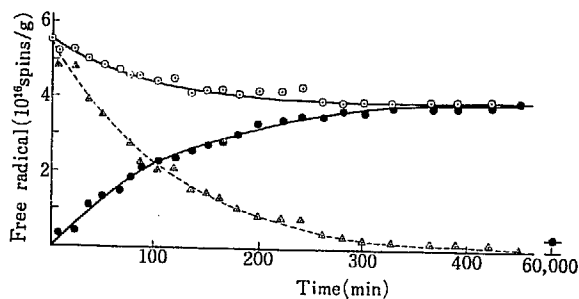


Fig. 2 Dependency of radical concentration on reaction time with MMA vapor at 30°C.
 —○—; Total radical.
△.....; Gramicidin radical.
 —●—; MMA propagation radical.
 Radiation: 1.5×10^7 R at room temperature.

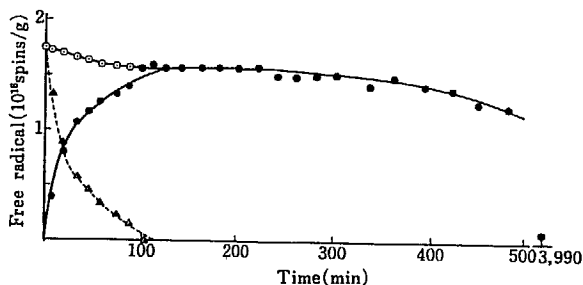


Fig. 4 Dependency of radical concentration on reaction time with MMA vapor at 30°C.
 —○—; Total radical.
△.....; Gramicidin radical.
 —●—; MMA propagation radical.
 Radiation: 1.5×10^7 R at -196°C.

意味を持たないが、MMA 蒸気を入れない試料を -196°C 照射後、30°C に昇温し ESR スペクトルを測定すると、スペクトルの変化は昇温と同時に始まるが、数時間以内はなお -196°C 照射で得たラジカルが多く残存していることが判った。室温照射と同様に、-196°C で照射した試料に MMA 蒸気を接触させた場合の ESR スペクトルの変化を Fig. 3 に示した。グラミシジンラジカルの MMA 成長ラジカルへの転換は、室温で蓄積する Phe ラジカルの場合に比較して速くて 7 分後には MMA 成長ラジカルが優勢になる。ラジカル量の経時変化を Fig. 4 に示した。MMA 蒸気導入 100 分後に全ラジカルは MMA 成長ラジカルのみとなり、最大値に達した後次第に減衰する。約 100 時間後には最初の 5% のラジカルが残存する。

上記の実験結果から照射によってグラミシジンに生成蓄積したラジカルと MMA 蒸気との反応について、次の点が明らかになった。

(1) 本来生成蓄積しているグラミシジンラジカルと MMA

成長ラジカル以外に、引き抜き等によって新しい型のラジカルは生じない。

(2) 照射直後に蓄積しているラジカル量以上にラジカル量の増加は起こらない。

(3) 照射直後に蓄積しているラジカルはほぼ全量が MMA 成長ラジカルに転換する。

2.3 グラミシジン-MMA 共存系のグラフト重合

2.3.1 室温照射

室温照射で生成蓄積されるのは MMA 成長ラジカルのみでグラミシジンラジカルは蓄積されない。Fig. 5 は照射線量による ESR スペクトルの変化である。ESR スペクトルの変化は PMMA の照射効果に類似していた。

2.3.2 低温照射

-196°C で線量を変えながら照射した場合および照射後昇温

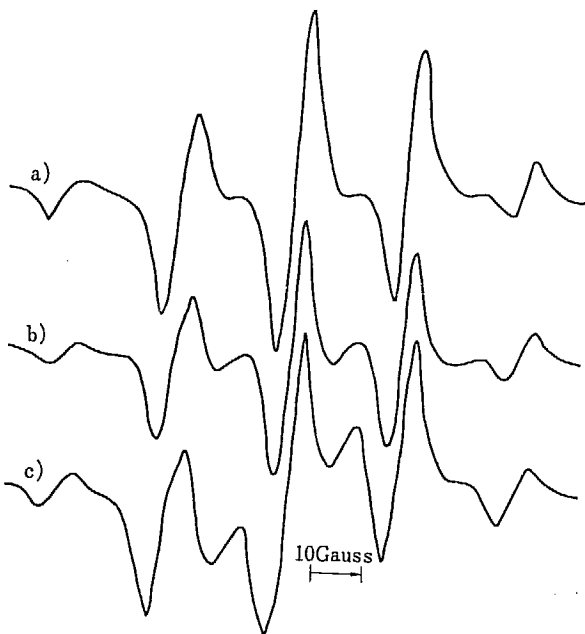
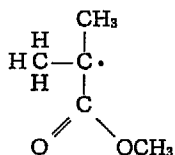


Fig. 5 Change in ESR spectrum of irradiated gramicidin-MMA system. MMA monomer was contained about 10 wt% in gramicidin. Irradiation was made at room temperature.

- a) Radiation dose; 1×10^8 R.
 b) Radiation dose; 1×10^8 R.
 c) Radiation dose; 1×10^7 R.

して測定した ESR スペクトルを Fig. 6 に示した。照射線量を変化した ESR スペクトル [(a)(b)(c)] は、21.3 ガウスの 7 重線を主成分とし、中心部に僅かのグラミシジンラジカルを含む構造を有していた。この試料を -196°C に放置するとグラミシジンラジカルは減衰して、7 重線ラジカルが増加したスペクトル (d) が得られた。21.3 ガウスの 7 重線スペクトルは、MMA の二重結合に水素の付加した付加型ラジカル



と同定できる。昇温するとスペクトル [(e)(f)(g)] は次第に MMA 成長ラジカルのスペクトルに変化し、 -107°C 以上では MMA 成長ラジカルのみとなった。昇温に伴うラジカルの量的変化を Fig. 7 に示した。7 重線の付加型ラジカルは -107°C で消滅し成長ラジカルのみとなり、室温までほとんど変化しなかった。また Splitting も -107°C を境界として付加型スペクトルの 21.3 ガウスが成長ラジカルのスペクトルの 22.1 ガウスに変化した。

2.3.3 ラジカル蓄積曲線

照射線量によるラジカル蓄積曲線を Fig. 8 に示した。この場合スピン濃度ではなく 5×10^7 R 室温照射したラジカル量を 1 に規格化してある。 -196°C 照射に比較して室温照射では約 3 倍のラジカルの蓄積が観測される。母体となるグラミシジンは室温照射では、 -196°C 照射に比較して約 2.3 倍多くのラジカルを生じるので、両者の数値が類似していることから、共存照射の場合 MMA 成長ラジカルの生成には親分子のグラミシジンの照射効果は何らかの寄与をしていることが考えられる。

2.4 グラフト率

グラミシジンラジカルおよび MMA 成長ラジカルは空気の導入で酸化ラジカルになり急減する。従って、この方法でグラフト反応を任意時間に停止できる。

1.5×10^7 R 真空中照射後 30°C でグラミシジンに MMA 蒸気を接触させた時の見掛けのグラフト率の変化を Fig. 9 に示した。MMA 蒸気との反応により室温照射したグラミシジンは 400 分後に約 210% の重量増加を示し以後はほとんど増加しない。 -196°C 照射では 120 分で増加は停止した。この重量増加の傾向は、ESR で観測した MMA 成長ラジカルの生成曲線と同じ傾向を示しており、成長ラジカルが減衰を始めるとグラフト率の増加もほとんど停止した。グラフト率の増加の飽和した条件でグラミシジンの単位 g 当りの重量増加は -196°C および室温照射で 1.3 g および 2.1 g となった。一方 ESR により測定したラジカル量は -196°C および室温で 1.5×10^7 R 照射した場合それぞれ 1.7×10^{18} spins/g, 4.1×10^{18} spins/g となった。従って -196°C および室温照射でグラミシジン中に蓄積した単位ラジカル g 当りのグラフトによる重量増加は、それぞれ 610 g, および 300 g となり、 -196°C 照射試料にグラフトした場合の方が重量増加率は高くなる。

2.5 グラフト試料の分別

グラミシジンはメタノールに良く溶解し、熱水にも溶解するが、ベンゼンに不溶である。一方 MMA をグラフトしたグラミシジンはメタノールに不溶となりベンゼンに溶解するようになる。MMA 蒸気を接触させたグラミシジンのソックスレー抽出を行なってグラフトされた試料の分別を行なった。Fig. 10 にソックスレー抽出の順序をおのおの Fraction につけた番号と共に記した。MMA 蒸気と接触させたグラミシジンの接触時間を変化させた時の Fraction VII の抽出量の時間変化を、熱メタノール抽出前の試料量を規準にして Fig. 11 に示した。Fig. 12 は Fraction II および Fraction IV の量を同様に熱メタノール抽出前の試料量を 1 に規格化して示した。回収率は 90% 程度であった。MMA 蒸気と接触後約 300 分迄は、いずれの Fraction も室温照射と -196°C 照射で抽出量を異にするが、300 分を経過すると照射条件による差は認められなかった。なお Fraction V と Fraction VIII は量的にきわめて僅かであった。

2.6 各 Fraction の赤外吸収スペクトル

一例として、 1.5×10^7 R 室温照射後、MMA 蒸気と 5 時間接触させた試料のソックスレー抽出後の赤外吸収スペクトルを Fig. 13 に示した。未照射グラミシジンのスペクトル (a) と比較すると、Fraction IV (b) はグラミシジンに特徴的な 6.05, 6.50, 6.85, 13.35, 14.3 μ の吸収のほか、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) の特性吸収帯である 5.75 および 8~9 μ 領域の吸収が重なって観測された。Fraction VII (c) では、Fraction IV よりもさらに PMMA に類似したスペクトルとなるが、グラミシジンの 13.35 および 14.3 μ の吸収もお観測された。Fraction II はほぼ未照射グラミシジンのスペクトルとなった。これらのスペクトルはいずれも、グラミシジンと PMMA の赤外吸収スペクトルの重ね合せとして解釈され、グラフトに伴う新しい吸収帯の出現や吸収帯の移動も観測され

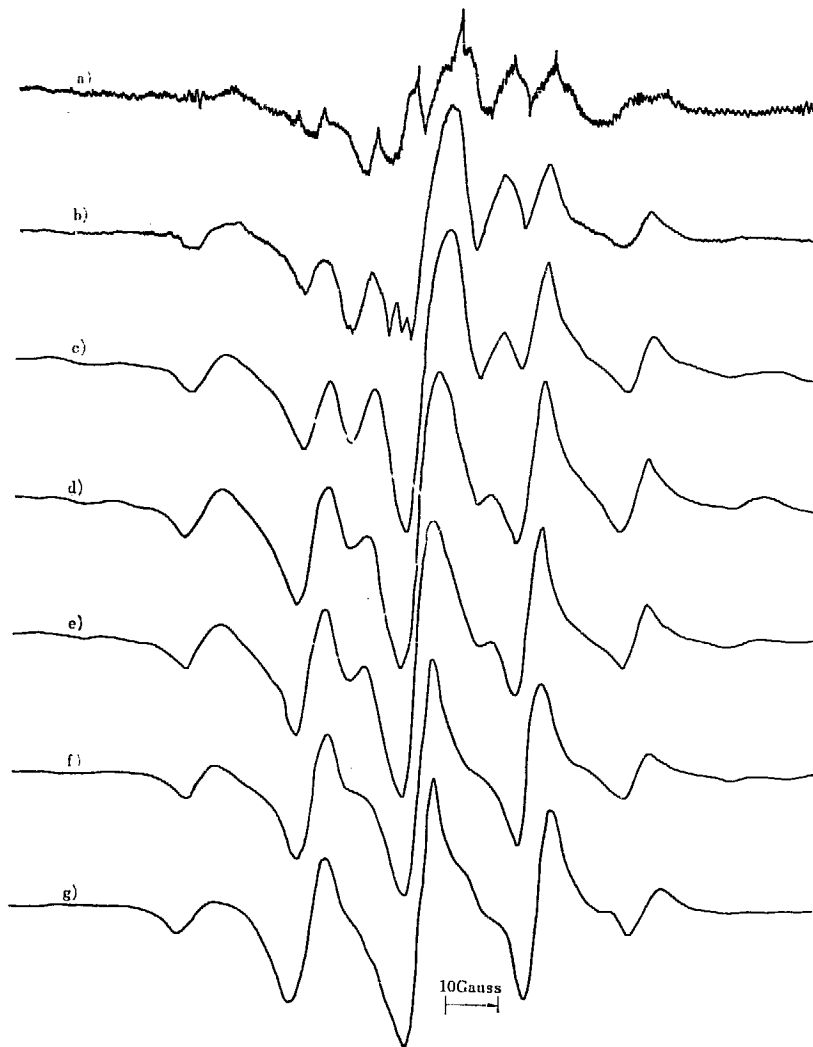


Fig. 6 Change in ESR spectrum of irradiated gramicidin-MMA system. MMA monomer was contained about 10 wt% in gramicidin. Irradiation was made at -196°C .
 a) Radiation dose; $1.6 \times 10^4 \text{ R}$, measured at -196°C .
 b) Radiation dose; $2 \times 10^4 \text{ R}$, measured at -196°C .
 c) Radiation dose; $1 \times 10^4 \text{ R}$, measured at -196°C .
 d) Same sample as c), stored for 4 days at -196°C , measured at -196°C .
 e) Measured at -190°C .
 f) Measured at -145°C .
 g) Measured at -107°C .

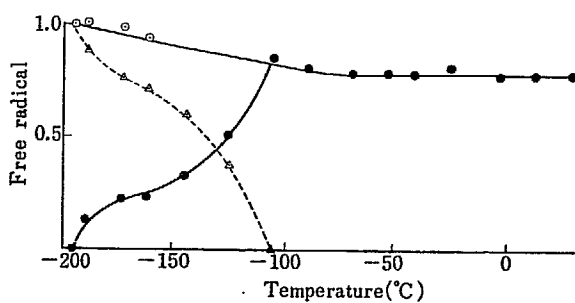


Fig. 7 Dependency of radical concentration of ESR spectrum on temperature.
 —○—; Total radical.
△.....; Gramicidin radical.
 —●—; MMA propagation radical.

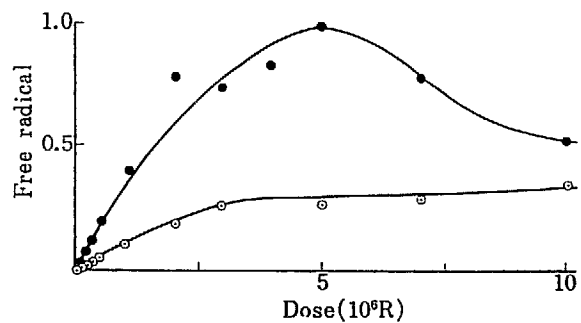


Fig. 8 Radical accumulation curves of irradiated gramicidin-MMA system.
 —●—; Irradiation at -196°C .
 —○—; Irradiation at room temperature.

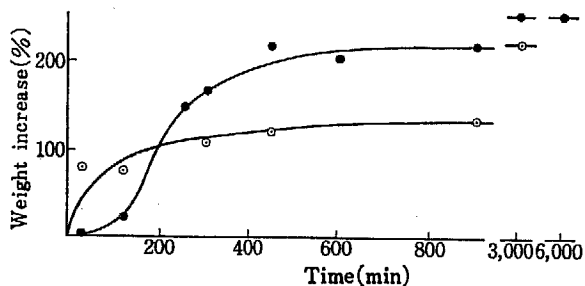


Fig. 9 Relationship between percent weight increase and reaction time. After MMA vapor was introduced, the samples were stored at 30°C. Radiation dose; 1.5×10^4 R.

●—●; Irradiation at room temperature.
○—○; Irradiation at -196°C.

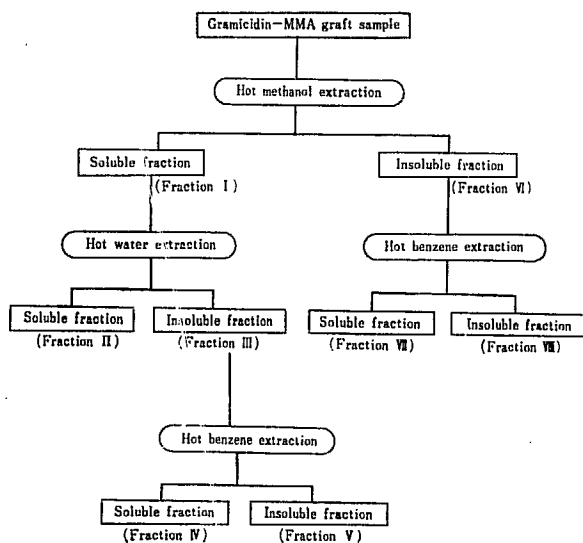


Fig. 10 Diagram of Soxhlet's extraction.

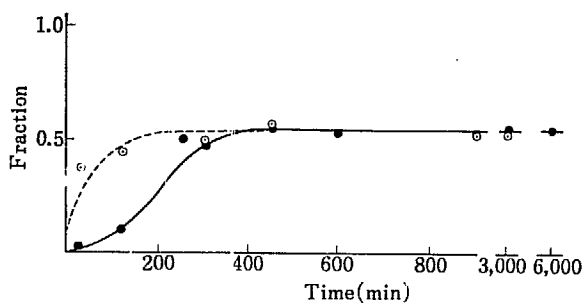


Fig. 11 Relationship between fraction VII (hot benzene soluble fraction) and reaction time. Radiation dose; 1.5×10^4 R.

●—●; Irradiation at room temperature.
○—○; Irradiation at -196°C.

なかった。従って ESR 法により同定されたラジカルとグラフト活性点の関係は明瞭ではない。

2.7 各 Fraction の同定

上記の結果および熱的性質の測定、並びに後述する生物活性の測定結果と考え合せると各 Fraction は次のように同定できよう。

Fraction II は 270°C 以下には分解または融解点を持たず (グラミジンは 292~3°C で分解)、生物活性もほぼ未照射試料に類似しているので、未反応のグラミジンと考えられる。

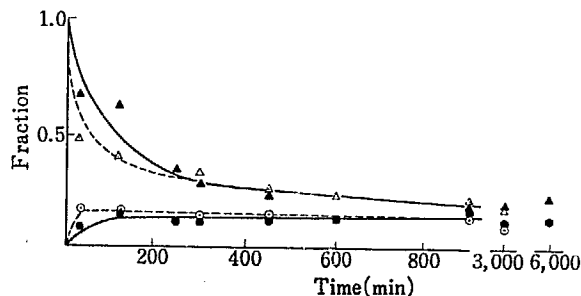


Fig. 12 Relationship between Soxhlet's extraction fraction and reaction time.

Radiation dose; 1.5×10^4 R.

Fraction II. (hot methanol soluble-hot water soluble fraction).

▲—▲; Irradiated at room temperature.

△—△; Irradiated at -196°C.

Fraction IV. (hot methanol soluble-hot water insoluble-hot benzene soluble fraction).

●—●; Irradiation at room temperature.

○—○; Irradiation at -196°C.

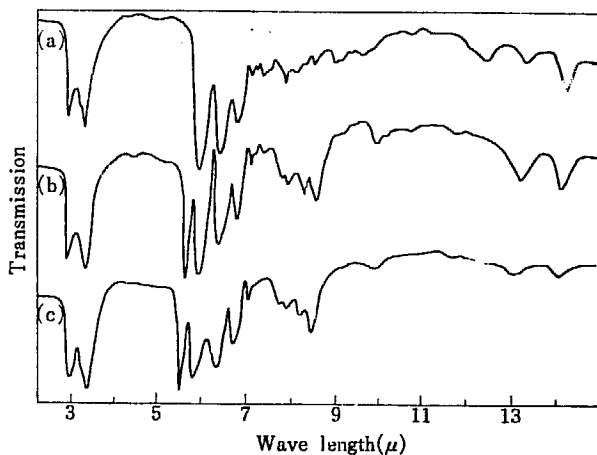


Fig. 13 IR spectrum of MMA-post-polymerized-gramicidin. Radiation dose; 1.5×10^4 R, at room temperature.

Reaction time; 5 hr.

IR measurement; KBr disc method.

a) Original gramicidin.

b) Fraction IV.

c) Fraction VII.

Fraction IV は、MMA 蒸気との接触時間が短い試料では 60°C 付近に融点を持ち、熱メタノールにも熱ベンゼンにも溶解するが、熱水には溶解せず、後述する生物活性を示さないこと、赤外吸収スペクトルがグラミジシンと PMMA の共存したスペクトルとなることから低分子量の MMA がグラフト重合したグラミジシンと考えられる。

Fraction VII は熱ベンゼンで抽出され、105°C 付近で軟化し、生物活性はなく、赤外吸収スペクトルは Fraction IV に比較してグラミジシンによる吸収の量が少ないところから、高分子量の MMA のグラフトした試料と考えられるが、MMA ホモポリマーも含むのかも知れない。

2.8 各 Fraction の生物活性

グラミジシンは抗生物質の一種でブドウ球菌やグラム陽性菌に殺菌力を有している。ソックスレー抽出を行なった各 Fraction の生物活性を、病原性ブドウ球菌に対する抗菌力より検討した。培地はニッサンブドウ球菌培地を処方通り使用した。グ

ラミシジンはメタノールに、Fraction IV は、メタノール-ベンゼン等量混合液に、Fraction VII は、ベンゼン中にそれぞれ 3 mg/ml 溶解した。この溶液を、あらかじめ培地の入っているシャーレに、それぞれ 1 ml, 0.5 ml, 0.25 ml, 0.1 ml, 0.05 ml 加えてから充分攪拌し、室温に放置して培地を充分固まらせた。この培地に病原性ブドウ球菌を植えつけ、30°C に 48 時間放置してから、その繁殖を調べて活性を調べた。Fraction I は、室温および -196°C で照射した後、時間を変えて最長 5 時間まで MMA 蒸気と接触させたどの試料についても未照射試料に近い生物活性を示した。Fraction II は、Fraction I の活性を保持した。Fraction IV と VII はいづれも不活性であった。生物活性を示さないこれらの Fraction は、いづれも赤外吸収スペクトルでグラミシジンと PMMA のスペクトルが共存していることが判っているので、MMA をグラフトしたグラミシジンは生物活性が消滅するものと言える。グラミシジンの生物活性はオルニチン残基の δ -アミノ基によると思われるが、赤外およびアミノ酸分析結果は照射およびグラフト重合したグラミシジンで特にこのアミノ酸残基が変化したとは考えられないことを示している。また室温および -196°C 照射でグラミシジンには別種のラジカルが生じ、MMA 蒸気との接触で、このラジカルを活性点としてグラフト重合が行なわれるので、グラミシジン構成アミノ酸残基のうち 1 種類以上のアミノ酸残基にグラフト重合が起っている。従ってグラミシジンでは構成アミノ酸残基のどの残基に MMA がグラフトしても生

物活性は失われるものと考えられる。失活は、MMA のグラフト重合に伴う、グラミシジンの構造変化と関係があるものと考えられるが、グラフトに伴う水溶性の消失とも関係しているかも知れない。

MMA と共存照射したグラミシジンの各 Fraction についても同じ実験を行なったが後効果グラフト重合で得た上記の結果と一致した。

3. 結 語

真空中室温および -196°C で照射したグラミシジンに蓄積したラジカルに MMA 蒸気を 30°C で反応させてその変化を ESR で測定すると共に、重量増加率およびソックスレー抽出を行なった各 Fraction の割合を測定した。MMA はグラミシジンにグラフト重合するが、ESR で測定した MMA 成長ラジカルの時間変化は、グラフトによる重量増加率の時間変化と同じ傾向を示した。グラフト重合したグラミシジンでは生物活性は消失することが判った。

Reference

- 1) SUGIMOTO S., OHNISHI S. and NITTA I.: Annual Rept. of Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, JAERI 5022, 185 (1969).

6. 1,2-シクロヘキセンオキシドの二成分系 における放射線固相重合

西井正信・平本哲郎*・林晃一郎・岡村誠三

Radiation-Induced Solid State Polymerization of 1,2-Cyclohexene Oxide in Binary System

Masanobu NISHII, Tetsuo HIRAMOTO*, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA

Radiation-induced polymerization of 1,2-cyclohexene oxide was carried out in solid solution of 1,2-cyclohexene oxide-cyclohexane system. $G(-M)$ in the solid solution decreased slightly with the cyclohexane concentration, and \overline{DP} of the polymer was reduced remarkably. Cyclohexane acted as a chain transfer agent. When the solid solution was cooled down, it changed into a eutectic mixture due to a phase transition. In the eutectic mixture, $G(-M)$ increased to fivefold $G(-M)$ of the bulk polymerization, though \overline{DP} of the polymer remained nearly unchanged. This result shows that the rate of polymerization in the eutectic mixture becomes higher as a result of the lattice loosening of 1,2-cyclohexene oxide crystal containing a small amount of cyclohexane. The lattice loosening should have induced high mobility of the monomer molecules.

1,2-シクロヘキセンオキシドが相転移点 (-81°C) と融点

(-36°C)の間で柔粘性結晶状態となり、この相状態における放射線固相重合が通常の結晶状態での重合と異なった挙動を示すことはすでに報告した¹⁾。本報では、柔粘性結晶状態における放

* 住友化学工業(株) Sumitomo Chemical Co.

射線重合の特徴をさらに詳しく知るために行なった二成分系における重合について、これまでに得られている知見を述べる。

柔粘性結晶は、他の物質を溶かしやすいとされている。この特徴を利用すれば、1,2-シクロヘキセンオキシドとモノマーとが均一に溶けあった状態で固相共重合を行なうことが出来るので、柔粘性結晶相での重合機構を知ることが出来ると考えられる。そこで、プロピレンオキシド、エピクロルヒドリン、スチレンなどの共重合を試みたが、これらの物質が固相で1,2-シクロヘキセンオキシドと相溶せず、このためか共重合物はほとんど得られなかった。そこで、添加物が非重合性であっても、それ自身が柔粘性結晶となり、1,2-シクロヘキセンオキシドと相溶し、その二成分系が柔粘性結晶状態となる系として1,2-シクロヘキセンオキシド-シクロヘキサン系を選び、重合速度および生成ポリマー分子量を塊状重合および低温相での重合を行なった場合と比較することにより、柔粘性結晶重合の特徴を調べた。

1. 実験

1,2-シクロヘキセンオキシド(東京化成)は、既報の塊状重合の場合と同様に精留したのち、真空ライン中で、焼成したモレキュラー・シーブ(Linde 4A)と二度繰り返して接触させて脱水したものを使用した。シクロヘキサン(Merck, spectro grade)も焼成したモレキュラー・シーブによって脱水して使用した。重合試料は、目盛付アンプルに、乾燥したモノマーおよびシクロヘキサンを真空蒸留によって導入して調製した。

重合は Co-60 γ 線の照射によって行なった。照射後、未反応モノマーおよびシクロヘキサンを室温で減圧乾燥して除去し、ポリマーを得た。重合収率は、生成ポリマーと仕込んだ1,2-シクロヘキセンオキシドとの重量分率として求めた。

ポリマー分子量は、ベンゼン溶液の粘度測定(25°C)を行なって決定した。粘度式は $[\eta] = 3.2 \times 10^{-5} \bar{M}_n^{0.63}$ を用いた²⁾。

1,2-シクロヘキセンオキシド-シクロヘキサン系の相状態図は、低温示差熱分析装置³⁾を用いて得られた種々の組成での示差熱カーブをもとにして作成した。

2. 実験結果と考察

Fig. 1 に 1,2-シクロヘキセンオキシドとシクロヘキサン(相転移点 87.1°C, 融点 6.6°C) との二成分系の相状態図を示す。まだ完全な相状態図ではないが、この二成分系では、-80~-36°C においては、柔粘性結晶状態の固溶体が形成されるが、-98°C 以下ではいずれの組成でも相転移を起こし、1,2-シクロヘキセンオキシドとシクロヘキサンは分離してそれぞれの低温相結晶となっていると考えられる。すなわち、1,2-シクロヘキセンオキシドとシクロヘキサンの低温相は互いに isomorphous ではなく、固溶体を形成出来ないが、高温相はいずれも柔粘性結晶であるために相溶し、固溶体を形成出来たと見なされる。重合は、系が柔粘性結晶相(高温相)となる -50°C と相転移点以下の通常の結晶相(低温相)となる -117°C において行なった。

1,2-シクロヘキセンオキシド単独およびシクロヘキサン濃度 5.1 mol/l (53 mol%) までの種々の組成の試料について、-50°C および -117°C で、それぞれ 5.5×10^3 rad および 8.4×10^4 rad

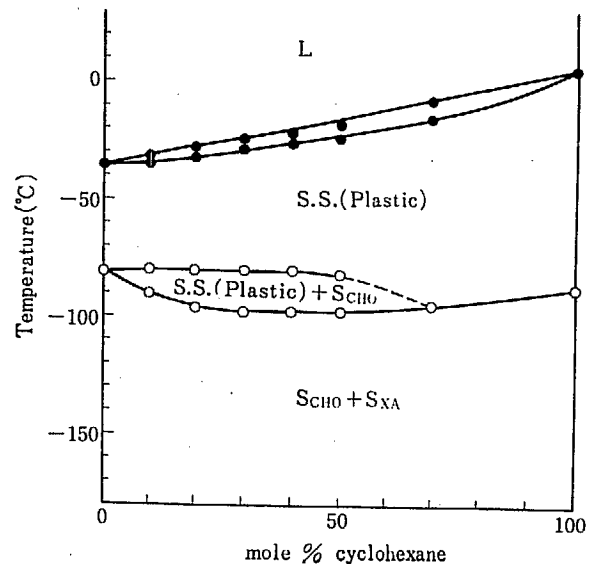


Fig. 1 Phase diagram of 1,2-cyclohexene oxide (CHO)-cyclohexane (XA) system, S.S. is CHO-XA solid solution.

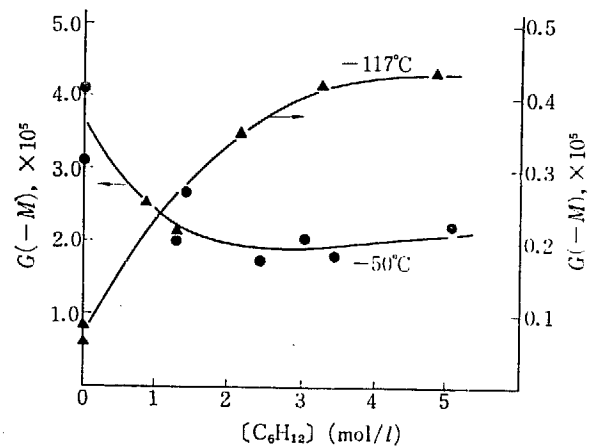


Fig. 2 Dependence of $G(-M)$ on the cyclohexane concentration; dose rate 1.66×10^5 rad/hr.

の照射を行なった場合の重合収率から算出した $G(-M)$ 値とシクロヘキサン添加量との関係を Fig. 2 に示す。シクロヘキサンの添加によって、重合速度が高温相では塊状重合の約 60% に減少し、低温相では、5 倍以上に増大することが見出された。この傾向は照射線量を増しても変わらなかった。高温相で見られる重合速度の減少は、モノマー濃度の低下による減少率をすこし上まわっており、トリオキサンと 3,3-ビス(クロロメチル)オキセタンあるいはジケテンとの二成分系など多くの系で見出されている傾向と似ている。しかし、液相では重合しないため添加物により結晶が乱されて重合性が低下した、と考えられているトリオキサンなどの場合⁴⁾とは異なり、このモノマーは液相でも大きな重合速度で重合するので、この $G(-M)$ の減少はトリオキサンとは異なった原因によると言える。なお、ビニル化合物の場合は、多くの例で添加物効果として加速現象が見出されており⁵⁾、この系の挙動とは一致しない。

生成ポリマーの溶液粘度から求めた重合度の逆数 $1/\bar{DP}$ と $[S]/[M]$ (シクロヘキサンとモノマーの濃度比) との関係を示す。高温相では、シクロヘキサンの添加とともに、 $G(-M)$ が塊状重合の 60% までしか減少しなかったにもかかわらず、重合度は塊状重合の場合の 3分の1にまで低下しほ

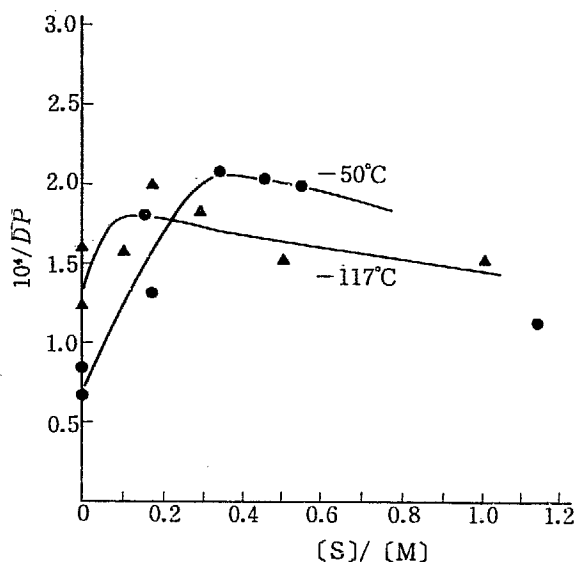


Fig. 3 Dependence of $1/\overline{DP}$ on the cyclohexane concentration; $(S)/(M)$ is the ratio of concentrations of cyclohexane and 1,2-cyclohexane oxide in mol/l.

一定値となった。シクロヘキサンが開始反応に関与せず、生長カチオンを停止するような不純物を含まないならば、放射線重合であって重合収率が低い場合には、開始種やポリマーへの連鎖移動が無視出来るので、 $1/\overline{DP}$ と $(S)/(M)$ の関係に直線関係があれば、その勾配はシクロヘキサンへの連鎖移動定数を示すだろう。この実験では、はっきりした直線関係が見出されていないが、シクロヘキサン濃度の小さいところでは連鎖移動が起こっていると見られる。しかし、シクロヘキサン濃度の大きいところでは一定値になるのは、重合進行にともなう系の相状態の変化によるのかも知れないが明らかでない。また典型的な連鎖移動が起これば、重合速度は低下しないが、この系ではすこし速度が低下している。これは、シクロヘキサンに含まれていた不純物による禁止あるいは抑制作用のためか、シクロヘキサンへの連鎖移動が一部 degradative chain transfer であるためと考えられる。一方、低温相では、重合度はほとんど低下せずに一定値となる。これは相転移点以下ではモノマーと溶媒とが分離しているために、ほとんど連鎖移動反応が起こらなかったためであろう。

$G(-M)$ と \overline{DP} との比 $G(-M)/\overline{DP}$ は、吸収エネルギー 100 eV あたりの生成ポリマー鎖数を表わし、見掛けの重合開始の G 値と見なせる。この $G(-M)/\overline{DP}$ とシクロヘキサン濃度との関係を Fig. 4 に示す。この値は高温相では、塊状重合の場合でも 27 ± 1 という大きな値で、モノマーへの連鎖移動が頻繁に起こっていることを示唆しているが、シクロヘキサンを添加した場合には、シクロヘキサンへの連鎖移動のためにさらに増大することがわかる。シクロヘキサンが重合を禁止あるいは抑制したならば、ポリマー分子鎖数は増加しないはずである。したがって、シクロヘキサンへの連鎖移動が起こっていることが、この $G(-M)/\overline{DP}$ の変化からもわかる。一方の低温相では、塊状重合の場合、 $G(-M)/\overline{DP}$ は 1.0 で高温相ほどモノマーへの連鎖が多くないが、シクロヘキサンを添加すると約

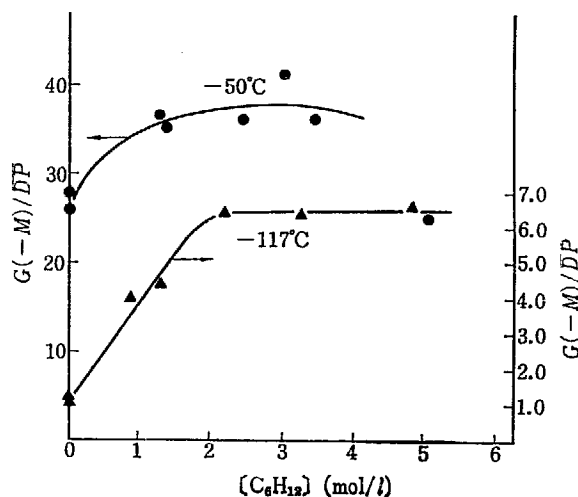


Fig. 4 Dependence of $G(-M)/\overline{DP}$ on the cyclohexane concentration.

6.5 まで急増する。Fig. 3 に示されるようにポリマー重合度はいくらか低下しているが、 $G(-M)$ は 5 倍以上に増大している (Fig. 2) ので、この値の増大はシクロヘキサンへの連鎖移動によるものではないだろう。シクロヘキサンが、 G initiation を増大させる働きをしても $G(-M)$ と $G(-M)/\overline{DP}$ が増大するだろう。しかし、これは高温相で $G(-M)$ がまったく増大しなかったことによって否定される。 $G(-M)$ の増大は、モノマーの低温相結晶中に少量溶け込んだシクロヘキサンによるモノマー結晶格子のゆるみによってモノマーの運動性が変化し、重合速度が増大したためと考えられる。そして、重合速度の増大と平行してモノマーへの連鎖移動速度が増大したために、 $G(-M)/\overline{DP}$ が増大したと考えられる。この考えは、塊状重合においても、低温相からモノマー分子の運動性の大きい柔粘性結晶相になると約 20 倍も重合速度が増大するが、モノマーへの連鎖移動速度もほぼ平行して増大し、生成ポリマーの重合度は 2 倍にもならなかったことによって支持される。このように低温相における添加物効果は顕著であるが、同様の効果は通常の結晶相重合でしばしば見出されるものである。

以上に示したように、高温相と低温相とでシクロヘキサンの添加効果が異なるが、これは相状態の差異によるものであり、高温相が柔粘性結晶状態の固溶体であり、低温相が通常の結晶の共融混合物であることを反映していることがわかった。

References

- 1) HIRAMOTO T., NISHII M., HAYASHI K. and OKAMURA S.: Annual Report of Osaka Laboratory, JAERI 5026, 145 (1970), this annual report (abstract).
- 2) CORDISCH D., MELE A. and RUFO R.: *Trans. Faraday Soc.*, 64, 2794 (1968).
- 3) NISHII M., HAYASHI K. and OKAMURA S.: Annual Report of Osaka Laboratory, JAERI 5022, 196 (1969).
- 4) NISHII M., HAYASHI K. and OKAMURA S.: Annual Report of JARRP, 5, 105 (1964).
- 5) for example, NISHII M., TSUKAMOTO H., HAYASHI K. and OKAMURA S.: *J. Appl. Polymer Sci.*, 11, 1117 (1967).