

大阪研究所における
放射線化学の基礎研究

Fundamental Studies in Osaka Laboratory
for Radiation Chemistry
(Annual Report: April 1, 1971~ March 31, 1972)

No. 5

1973年1月

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

JAERI レポート

この報告書は、日本原子力研究所で行なわれた研究および技術の成果を研究成果編集委員会の審査を経て、不定期に刊行しているものです。

研究成果編集委員会

委員長 山本賢三(理事)

委員

天野 恕(製造部)	野村 末雄(材料試験炉部)
石原 豊秀(東海研究所長付)	原田吉之助(物理部)
磯 康彦(企画室)	平田 実徳(動力炉開発管理室)
大西 寛(原子炉化学部)	深沢 邦武(研究炉管理部)
小幡 行雄(物理部)	堀田 寛(高崎研・研究部)
桂木 学(原子炉工学部)	三井田純一(原子炉工学部)
菊池 武雄(燃料工学部)	山崎彌三郎(原子炉工学部)
柴田 長夫(技術情報部)	

入手(資料交換による)、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部(〒319-11 茨城県那珂郡東海村)あて、お申し込みください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会情報サービス事業部(茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内)で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI Report

Published by the Japan Atomic Energy Research Institute

Board of Editors

Kenzo Yamamoto (Chief Editor)

Hiroshi Amano	Kunitake Fukasawa	Kichinosuke Harada	Mitsubo Hirata
Hiroshi Hotta	Toyohide Ishihara	Yasuhiko Iso	Satoru Katsuragi
Takeo Kikuchi	Junichi Miita	Sueo Nomura	Yukio Obata
Hiroshi Onishi	Nagao Shibata	Yasaburo Yamazaki	

Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to the Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Nakagun, Ibaraki-ken, Japan.

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 三美印刷株式会社

大阪研究所の活動概要

(1971年4月~1972年3月)

1971年度において、多くの研究は前年度の継続であるが、いくつかの新しい問題もとり上げられた。

本研究の研究は、1. 放射線化学の基礎過程に関する研究と、2. 放射線高分子化学に関する研究の2系統にわかれている。

まず、第1系統の研究であるが、高エネルギー電子の衝撃による気体の発光スペクトルの研究が継続して行なわれた。60 Torr の SO_2 に 1.5 MeV の電子衝撃を与え、波長 2,000 Å から 6,500 Å の間にスペクトルが観察された。これは主として中性 SO_2 分子のシングレットからトリプレットへの転移に基づくものである。

非常に薄い高分子フィルムの光学的性質を明らかにする目的で、アルミニウムの基板の上にポリステレンをデポジットさせ、波長 1,000 Å から 3,500 Å にわたって反射スペクトルを観察した。厚さ 150 Å という薄いフィルムにおいても、波長 1,950 Å に主ピークが出現した。これは、ベンゼン環のелеクトロンの励起に基づくものである。反射のデータを解析して光学定数を求める計算は現在進行中である。

テタニウムに、0.6 から 2.00 MeV の電子を照射した場合の depth-dose distribution について、研究が行なわれた。これは、電子加速器を実験に使用する場合の窓の材料の特性を明らかにするために重要である。

一酸化炭素の dissociative resonance electron capture および ion-pair formation により生成する C^- および O^- などの負イオンを、RPD 法 (retarding potential difference method) により single focusing mass spectrometer を用いて測定した。実験の結果 C および O 原子の電子親和力の差は 0.34 ± 0.05 eV であることが明らかにせられた。

CS_2 の分子負イオンの生成を単収束 mass spectrometer を用いて観察した。 CS_2^- の生成に対しては次の4個の過程が考えられる。1) 非解離性共鳴による電子の捕獲、2) CS^- から CS_2 分子への電子移動、3) 長寿命の高度に励起された CS_2 分子から CS_2 分子への電子の移動、4) 長寿命の高度に励起された S 原子から CS_2 分子への電子移動。

トリオキサンの放射線による共重合の素過程を知る目的で、time-of-flight mass spectrometer を用い、トリオキサンと ethylene oxide および ethylene oxide- d_4 の2成分系に関し共重合実験を行ない、見出された速度定数および生成物イオンの構造から、ethylene oxide イオンとトリオキサン分子の会合によって生成する、不安定な中間コンプレクスイオンの構造が推定された。さらに、トリオキサン分子から ethylene oxide 分子イオンへの水素原子移動について観察し、速度定数は 4.00×10^{-9} cm³/molecule sec. であることを知った。

放射線高分子化学の研究の一環として、ビニル系モノマーの単分子膜の放射線重合について研究を開始した。今回とり上げたモノマーは octadecyl acrylate (ODA) である。単分子膜の照射には Van de Graaff 加速器を使用した。反応は surface balance を用いて観察した。ODA の単分子膜は N_2 /水の界面において順調に重合したが、空気/水の界面では重合は認められなかった。この結果はさらに薄層クロマトグラフィおよび ATR を使用する赤外線吸収によっても確かめられた。

Na^+ または Cu(II) と montmorillonite の層間に、ベンゼン、ピリジン、 β -アラニン、グリシン、L-リシン、octadecyl methacrylate を浸入、抱有させ、 γ 線を照射し、ESR を用いて観察し、種々興味ある結果が得られた。

Acrolein, acrylonitrile, butadiene, ethyl acrylate, vinyl chloride などそれぞれ単独に、あるいはまた2成分系混合物として用い、尿素との付加化合物を形成させ、その形で放射線重合、共重合実験を行なった。

カチオン性エマルジョンを放射線法によってつくり、得られたエマルジョンの木材パルプによる吸収を、アニオン性エマルジョンのそれと比較した。アニオン性エマルジョンをパルプに沈着させるには、塩類の添加が必要であるが、カチオン性エマルジョンの場合にはその必要はなく、顕微鏡的観察に

よれば繊維に沿って、均一に付着される。このようにして、硬いカチオン性エマルジョン樹脂でパルプを処理した場合には、得られた紙は、アニオン性エマルジョンで処理した場合に比べて、高い湿潤強力を示した。

セルロースの放射線分解に関し、より立入った実験が行なわれた。すなわち、エジプト綿を照射し、照射後これを硝酸化して硝酸セルロースに変え、酢酸ブチルに溶解し、浸透圧法によって分子量が求められた。この方法により数平均分子量が直接求められるから、直に、放射線による分子の切断数が計算できる。最高 12 Mrad まで照射を行ない、分子の切断の G-値を求めたが、その値は照射中の空気の有無に無関係に約 3 であった。

液状ビニルモノマーの薄層（厚さ約 1mm）の放射線重合に関する予備的実験が開始された。線源は Van de Graaff 加速機による電子線である。スチレンを室温で 1.2×10^5 rad/sec で照射した結果、重合物の半分以上が、メタノールで沈殿しない低重合物であることが明らかになった。また低重合物の平均分子量は約 500 であった。

適当のモノマーをポリエステル繊維にグラフトさせ、これを親水性にしようという研究は継続されている。ポリエステル繊維に acrylic acid-水-ethylene dichloride の 3 成分系液体を含浸させ、その際、微量のモール塩を加え繊維の外部における重合を禁止しつつ照射を行なうと、容易に 15~20% のグラフト率に達することができた。このグラフト率はポリエステル繊維に希望の親水性を与えるのに充分な量であり、必要線量は 2~4 Mrad で、モノマーの利用率は約 80% であった。

厚板紙にスチレン、メタクリル酸メチル、アクリロニトリルなどのモノマーなどを抱容させ、電子線により重合させ紙の耐水性を増加させる研究は継続して行なわれている。

ジアリルフタレートプレポリマーとビニルモノマーの混合物の電子線硬化の応用に関する研究も継続して行なわれている。薄い WPC 表面をもった積層板は次のような方法で簡単に作ることができる。すなわち、薄いベニヤ板（厚さ約 1.2mm）に樹脂混合物（たとえば DAPp/MA/TAIC/BPO 50:30:20:2）を、積層板あるいはパーチクル・ボードの上に押しつけ電子線を照射すると、硬化による WPC の形成と接着が同時に起こり、床材として使用に適当な積層板が簡単に得られる。

難燃性 WPC に対する研究も継続されている。樹脂組成の例はたとえば次のとおりである。

- 1) bis (2-chloro ethyl) vinyl phosphate と他のモノマーの混合物からの共重合物、
- 2) polyvinylidene chloride あるいは poly (vinylidene chloride-acrylonitrile-triallyl phosphate)。

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 1971~March 1972)

During the fiscal year of 1971, many studies of the Osaka Laboratory for Radiation Chemistry were carried out as a continuation from the previous years. Some new subjects, however, were also taken up.

The first part of the activity is concerned with rather fundamental studies of radiation chemistry. Studies on optical emission from gases by high energy electron impact has been continued. Spectra by 1.5 MeV electron impact on 60 Torr sulfur dioxide were observed in the wave length region from 2,000 Å to 6,500 Å. The principal feature was the singlet and triplet transition band of SO₂ neutral molecule.

In order to know optical properties of extremely thin polymer film, measurements of the reflectance of thin polystyrene films deposited on the aluminium substrate were carried out in the wave length region from 1,000 to 3,500 Å. The reflectance spectrum was found to exhibit a main peak at wave length of about 1,950 Å even in extra thin film of about 150 Å thickness due to the molecular excitation of the benzene ring π electrons. Analysis of the reflectance data to obtain the optical constants is now in progress.

The depth dose distributions 0.6 to 2.00 MeV electrons incident on titanium were measured. The results of the measurements may be useful as the standard data of window material of an accelerator in the practical utilization of electron beams.

The negative ions C⁻ and O⁻ produced in the dissociative resonance electron capture and ion-pair formation from carbon monoxide were measured by means of the RPD (retarding potential difference method) using a single focusing mass spectrometer. From the experimental results, the difference of the electron affinities of the C and O atoms was estimated to be 0.34 ± 0.05 eV.

The molecular-negative ion formation of CS₂ was observed by electron impact using a conventional mass spectrometer. There are four processes for the formation of CS₂⁻ i. e. 1) non-dissociative resonance electron capture, 2) electron transfer from CS⁻ to CS₂ molecule, 3) electron transfer from long-lived highly excited CS₂ molecule, and 4) electron transfer from long-lived highly-excited S atom to CS₂ molecule.

Studies in the binary mixture of the trioxane and ethylene oxide and ethylene oxide-d₄ were carried out to obtain information about the elementary process of the radiation-induced copolymerization of trioxane, using a time-of-flight mass spectrometer. From the obtained rate constants and the structures of the product ions, structure of the unstable intermediate complex ion which is an associate of the ethylene oxide ion and trioxane molecule, was estimated. The hydrogen atom transfer from trioxane molecule to ethylene oxide molecular ion was also observed, and the rate constant was found to be 4.00×10^{-9} cm³/molecule sec.

The second part of our activity are concerned with radiation chemistry of high polymers. Radiation-induced polymerization of monolayers of vinyl monomers such as octadecyl acrylate (ODA) has been investigated. The monolayers of the monomers were irradiated with electron beams of a Van de Graaff accelerator either at nitrogen/water or at air/water interface, and the reaction was followed by surface balance techniques. The ODA monolayer was found to polymerize when irradiated at nitrogen/water interface, while no evidence of polymerization was obtained when irradiated at air/water

interface. The findings are further supported by analysis of the film substances by thin layer chromatography and infrared spectroscopy using ATR techniques.

ESR studies have been carried out on intermediates produced by irradiation in some complexes of Na- or Cu(II)-montmorillonite which had been prepared by intercalating benzene, pyridine, β -alanine, glycine, *l*-lysine or octadecyl methacrylate, and many interesting informations were obtained.

The γ -ray induced polymerization and copolymerization studies have been carried out of five monomers: acrolein, acrylonitrile, butadiene, ethyl acrylate, vinyl chloride and comonomer systems thereof in form of urea adduct.

As an application of the cationic emulsions obtained by the radiation-induced emulsion polymerization, their adsorption onto wood pulp was studied and compared with that of the anionic emulsions for which an addition of salt is necessary for the precipitation. The cationic emulsions could be efficiently fixed on the pulp without any precipitating agent and, by microscopic observation, their fine resin particles were found to be well attached along the pulp fibres. Measurements on tensile strengths of the papers prepared from these treated pulps have shown that the wet strength of the papers treated with the cationic emulsions of hard resin is more improved than that of the corresponding anionic ones.

Complementary studies on the radiation-induced scission of cellulose molecules were taken up. Egyptian cotton were irradiated and converted to cellulose nitrate. Osmometric determination of number average molecular weight was carried out with butyl acetate solution of the nitrate and number of scissions calculated. This was proportional to the dose; G-value for scission was found to be 3 independent of the presence and absence of air during the irradiation.

Preliminary experiments of radiation-induced polymerization of vinyl monomers in liquid thin layer (1 mm thick) were carried out with electron beams from a Van de Graaff accelerator. Styrene was irradiated at a dose rate of 1.2×10^5 rad/sec, and it was found that more than a half of the product was low polymer which could not be precipitated with methanol by a conventional method.

Grafting of suitable vinyl monomers to polyester fiber for the purpose of making the fiber more hydrophilic without loss of excellent heat-setting property has been continued. The fiber was impregnated with a mixture of acrylic acid, water and ethylene dichloride and irradiated with electron beams for the grafting. The mixture contained in most cases a small amount of Mohr's salt to prevent polymerization out of the fiber. About 15~20% graft, which is a desirable value to make polyester fiber more hydrophilic, was easily obtained by irradiation of 2~4 Mrad at room temperature with monomer utilization greater than 80%.

Radiation processing of corrugated paper board with styrene, methyl methacrylate, and acrylonitrile is continued to make it more water-resistant.

Application of electron beam curing of diallylphthalate prepolymer/vinyl monomer mixtures has been studied. Thin WPC piled laminates were prepared by impregnation of thin veneer board (ca. 1.2 mm thick) with resin mixtures (e. g. DAPp/MA/TAIC/BPO 50 : 30 : 20 : 2), pressing the board upon plywood or particle board and irradiation with electron beams. By this method excellent laminates, particularly useful for flooring material can be produced.

Studies on fire retardant WPC are also continued. Examples of resins are 1) Copolymers of bis (2-chloroethyl) vinyl phosphate with other monomers 2) Polyvinylidene chloride or poly (vinylidene-chloride-acrylonitrile-triallylphosphate).

Ichiro SAKURADA, Head
Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, JAERI

目 次

1. 気/水界面における単分子膜状ビニルモノマーの放射線重合	畑田元義・西井正信・広田鋼蔵	1
2. モノマー-粘土複合体の γ 線照射効果		
第1報 メタクリル酸メチルおよびメタクリル酸オクタデシル-		
モンモリロナイト複合体に生成するラジカル	杉本俊一・大西俊一・仁田 勇	12
3. 放射線乳化重合により製造したカチオン性エマルジョンの紙パルプへの定着	稲田忠博*・土井幸夫*・林 香苗・神山秀雄・岡村誠三	20
4. ナイロンの機械的性質におよぼす放射線照射の影響について	梶加名子・岡田紀夫・桜田一郎	30
5. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合		
第11報 含浸法同時照射によるポリエチレンテレフタレート		
繊維へのアクリル酸の2段法グラフト重合	岡田紀夫・嶋野泰尚*・桜田一郎	35
6. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合		
第12報 含浸法同時照射によるポリエチレンテレフタレート		
繊維へのアクリル酸の1段法グラフト重合	嶋野泰尚*・岡田紀夫・桜田一郎	43
7. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合		
第13報 浸漬法同時照射によるポリエチレンテレフタレート		
繊維へのメタクリル酸のグラフト重合	梶加名子・岡田紀夫・桜田一郎	52
8. 電子線を用いるモノマーの重合処理による紙の改質		
	大槻秀治*・岡田紀夫	61
付録 1. 抄 録		69
付録 2. プログレス・レポート		83

Contents

1. Radiation-induced polymerization of vinyl monomers at gas/water interface	Motoyoshi HATADA, Masanobu NISHII and Kozo HIROTA... 1
2. γ -irradiation effects on monomer-clay complex I. Free radical formed in methyl methacrylate and octadecyl methacrylate-montmorillonite complexes	Shun-ichi SUGIMOTO, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA...12
3. Adsorption of the cationic emulsion produced by radiation-induced emulsion polymerization onto paper pulp.....	Tadahiro INADA*, Yukio DOI*, Kanae HAYASHI, Hideo KAMIYAMA and Seizo OKAMURA...20
4. Effect of γ -irradiation on mechanical properties of nylons	Kanako KAJI, Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA...30
5. Radiation-induced graft copolymerization to polyester XI. Grafting of acrylic acid onto polyethylene terephthalate fibers with two-step impregnation method	Toshio OKADA, Yasunao SHIMANO* and Ichiro SAKURADA...35
6. Radiation-induced graft copolymerization to polyester XII. Grafting of acrylic acid onto polyester fibers with one-step impregnation method.....	Yasunao SHIMANO*, Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA...43
7. Radiation-induced graft copolymerization to polyester XIII. Grafting of methacrylic acid onto drawn polyethylene terephthalate fibers with immersion method	Kanako KAJI, Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA...52
8. Modification of papers by radiation-induced polymerization of vinyl monomers with electron beams.....	Hideharu OHTSUKI* and Toshio OKADA...61
Appendix 1. Abstracts.....	69
Appendix 2. Progress Reports	83

1. 気/水界面における単分子膜状ビニルモノマーの放射線重合

畑田元義・西井正信・広田鋼蔵

Radiation-Induced Polymerization of Vinyl Monomers at Gas/Water Interface

Motoyoshi HATADA, Masanobu NISHII, and Kozo HIROTA

Studies have been carried out on the radiation-induced polymerization of vinyl monomers at gas/water interface using automatic surface balance techniques.

The surface balance is a float type (Langmuir type), and the surface pressure was sensed by a linear variable differential transformer connected to a torsion wire and recorded on an xy recorder as a function of area or on a yt recorder as a function of irradiation time.

Monolayers of monomers were irradiated with electron beams from a Van de Graaff electron accelerator either at nitrogen/water or at air/water interface, and the reaction was followed by measuring surface pressure-area isotherms on the xy recorder at intervals or by recording surface pressure change continuously during irradiation.

Monolayers of octadecyl acrylate (ODA), octadecyl methacrylate (ODMA), and vinyl stearate (VST) gave surface pressure-area isotherms showing characteristic features for those of polymer monolayers when irradiated at nitrogen/water interface, while no indication of polymerization by irradiation was obtained for the monolayers when they were subjected to irradiation at air/water interface.

1. 緒 言

気/水界面における単分子膜状モノマーの重合については、単分子膜状重合体の合成を目的^{1,2)}として、また生体膜のモデル物質として規則的な構造を持った安定な単分子膜の合成を目的³⁾として、既に二・三の研究が行なわれている。福田ら⁴⁾は気/水界面におけるステアリン酸ビニル単分子膜の重合を試み、表面圧と重合反応速度との関係を表面粘度の測定から明らかにした。しかしこれらの表面重合は、触媒あるいは紫外線照射により開始されたものであって、放射線照射によって表面重合を開始された例はまだ報告されていない。

気/水界面におけるモノマー単分子膜中の分子の配列状態は、表面圧をかえることにより容易にかえることが

できる。従って単分子膜状モノマーの放射線重合を研究することにより、モノマーの配列状態と重合性との関係について知見が得られるであろう。この研究は、気/水界面に配向吸着されたモノマーの放射線重合の基本的モデルとして、あるいは結晶状態におけるモノマーの放射線重合の二次元モデルとして興味がある。そこでわれわれは、気/水界面の単分子膜状モノマーが電子線照射によって重合するかどうかを調べるため、自記式ラングミュア型表面圧測定装置を試作し、主として照射前後の表面圧-面積曲線 (ΠA 曲線) の変化を研究した。また照射によって水相に生成する OH ラジカルの水面上の単分子膜状モノマーに対する反応性についても予備的な実験を行なった。

2. 実 験

2.1 実験装置

市販ラングミュア型単分子膜表面圧測定装置(協和科学株式会社)を, 種々の雰囲気中で照射を行ない, また照射中の表面圧の変化を測定できるように改造した. 改造に際して, これまでに発表された自記式表面圧測定装置^{5,6,7)}を参考にした. Fig. 1 に装置の概要を示した. 表面圧検出のためのフロート④は雲母製のものを使用し, 両端に厚さ 40 μ のテフロンリボン(ポリエステル接着テープ(セメダインラピー®)でとりつけ, さらにこれらを同様にして水槽(ジュラルミン製, テフロンコート)①の両側にとりつけた. フロートは直径 1.5 mm の鋼管により直径 1 mm の鋼ネジ線⑤に固定された. このネジ線のねじれを測定するために, 6 cm の腕を介して差動変圧器(Schaevitz 社, 050 HR 型)⑥のコアに接続した. 制圧板(Barrier)はテフロン製で Fig. 2 に示したような構造を持ち, 連結棒③を通して駆動装置および Barrier guide ②により水槽内を移動する. 移動速度は 9 段階にかえることができる. 制圧板の位置を記録するために, Barrier guide に接続された 10 回転ポテンシオメーターにより制圧板の位置に対応する電圧がとり出され XY 記録計(Moseley Autograph 2S 型)の X 軸入力端子に加えられた. 表面圧は差動変圧器と搬送波増幅位相検波方式増幅器(東京測器, DT 1 H 型)との組み合わせにより検出され, 前記 XY 記録計の Y 端子に加えられ, 同時に必要な場合には Yt 記録計(理化電機 B 221 型)に記録された.

記録計, 増幅器, および制圧板駆動機構を除く全装置は, アルミニウム製箱におさめられ, 箱内の空気を窒素で置換できるようになっている. 箱の上部には, 照射用窓(アルミニウム箔, 厚さ 16.5 μ)④をとりつけた. 箱内の酸素濃度はポーラログラフ式酸素センサー(Beckman 社)⑩と前置増幅器(大倉電気 AM-1001-B 型微小直流電圧計)との組み合わせにより測定し, 前記 Yt 記録計により記録した.

2.2 操作方法

水は石英製蒸溜装置により一度蒸溜したものをを用いた. 窒素/水界面で単分子膜照射を行なう場合は, あらかじめ容器⑪において水中に窒素導入管(16B)より窒素を導入することによって溶存酸素を除いた後, 窒素置換された箱内(酸素濃度 0.5% 以下)の水槽に水を満した.

膜物質はそのベンゼン溶液(5 mg/ml または 10 mg/ml) 0.01~0.02 ml* をメスピペットを用いて水面上に滴下することによって展開された. 滴下後, 溶媒を蒸発させるため 5~10 分待った後に圧縮を開始した. 圧縮速度は多くの場合, 110 cm²/min であった.

種々の温度で ΠA 曲線を測定する場合は, 水槽の下におかれたジュラルミン製恒温盤⑫に適当な温度の水を循環させることにより水槽内の水温を必要な温度に保った.

照射はバンデグラフ電子線(1.5 MeV, 50 μ A)により行なった. 水相に溶かした NN'-ジメチル-p-ニトロソアニリン(RNO)の照射前後の 440 nm における光学密度, $\epsilon^{440}=23400$, および $G(-RNO)=1.2^{100}$ より求めた線量率は, 約 1.0×10^4 rads/sec であった.

照射を任意の時間に中断して, 照射による ΠA 曲線の変化を測定した. しかし後に述べるように, 照射後一度圧縮すると拡張したときに回復困難な膜を生ずる場合には, 照射に先立って毎回新しく膜物質を展開した.

2.3 装置の較正および測定精度

記録紙上の X 軸上のペンの位置が P_x のときの膜面積は次式により求めた.

$$\text{Area} = \frac{15 MW}{6.02 \times 10^{23}} (F - P_x D + P_A D - B_A) \quad (\text{\AA}^2/\text{molecule})$$

ここで MW は試料の分子量, W は展開された膜物質の量 (mg), F はフロートの位置 (cm), $D = (B_B - B_A) / (P_B - P_A)$, B は制圧板の位置 (cm), P は記録紙上のペンの位置 (cm), 添字 A, B はそれぞれ最大および最小面積のときの値を示す. Fig. 3a にペン位置と制圧板位置との関係を示した. 制圧板位置の測定精度は ± 0.1 cm の程度である.

表面圧較正用分銅 W mg を加えたときの等価表面圧は次式によって計算された.

$$\Pi = \frac{L_1}{L_2} \times \frac{1}{l} \times 980.67 \times \frac{W}{1000} \quad (\text{dynes/cm})$$

ここで l はフロートの有効長さ, L_1, L_2 は, それぞれ分銅皿⑬への腕およびフロートへの腕の長さである. この式を用いて荷重 W ; mg のときの表面圧 Π ; dynes/cm を求め, そのときの記録紙上のペンの位置 P_v より $\Pi - P_v$ の関係を求めた. Fig. 3b にこの結果を示した. 表面圧の測定精度は ± 0.05 dyne/cm であった.

試料展開に用いたピペットの目盛りはベンゼンを用いて流出ベンゼン量を秤量することによって補正した. この

* 滴下ベンゼン量が多い場合ベンゼン溶液は水面上にベンゼン層を作り, フロート部分に用いた接着テープから, 粘着物質を溶出させ, 正確な ΠA 曲線測定を困難にする. 従って滴下液量を正確にはかれる程度に試料液濃度を高くする必要があった.

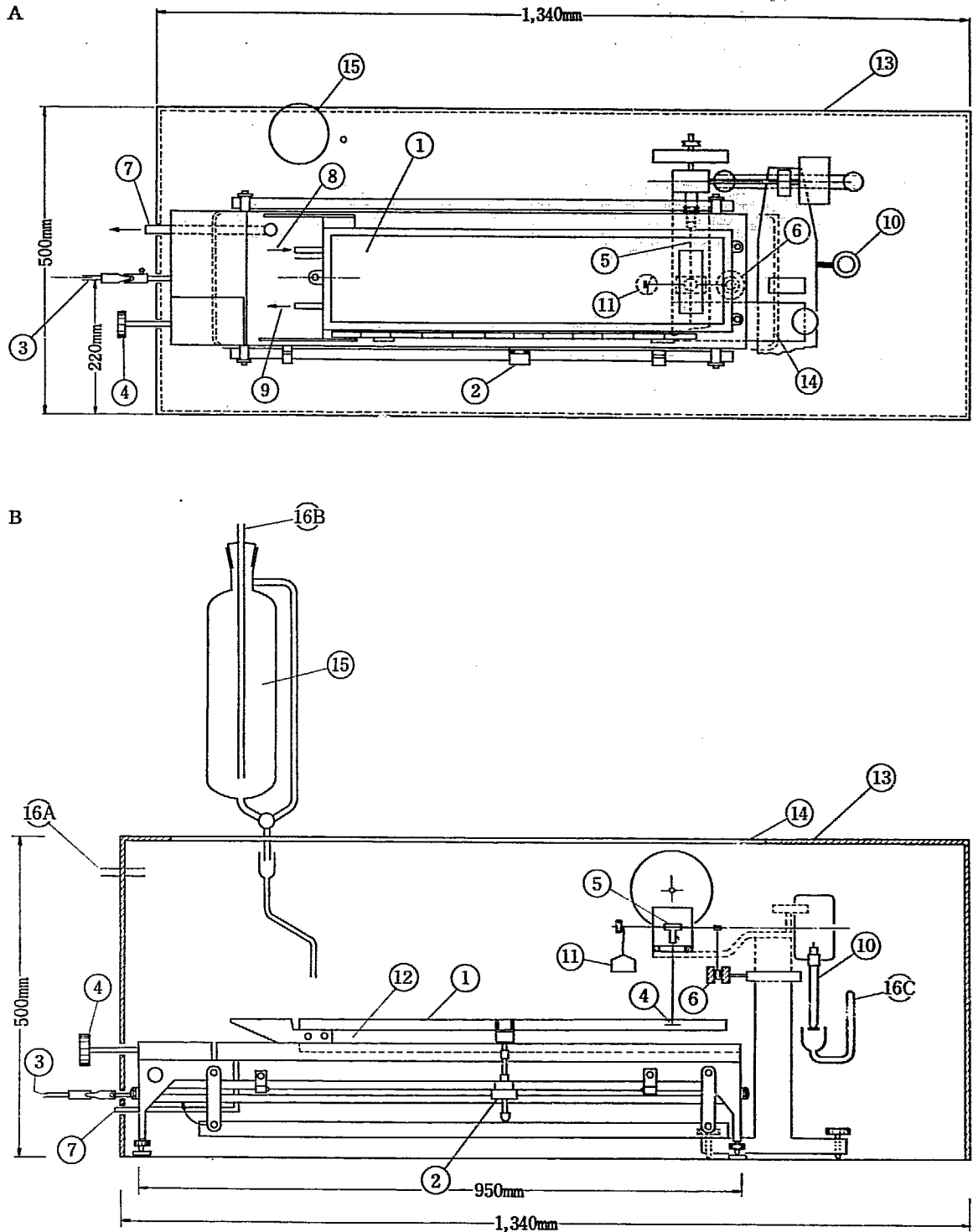


Fig. 1 Apparatus for monolayer irradiation showing A: top view, and B: side view, ①: Teflon coated trough (150 mm × 650 mm × 15 mm), ②: barrier guide, ③: motor driven shaft, ④: knob for barrier elevator, ⑤: torsion wire, ⑥: linear variable differential transformer, ⑦: outlet of overflow water, ⑧ and ⑨: inlet and outlet of thermostatted water to thermostatic plate ⑫, ⑩: oxygen sensor, ⑪: calibration weight hook, ⑫: thermostatic plate, ⑬: aluminium container, ⑭: irradiation window, ⑮: water container for deaeration, ⑯A: nitrogen inlet to the container, ⑯B: nitrogen inlet to the degasser ⑮, and ⑯C: nitrogen inlet for nitrogen calibration of oxygen sensor.

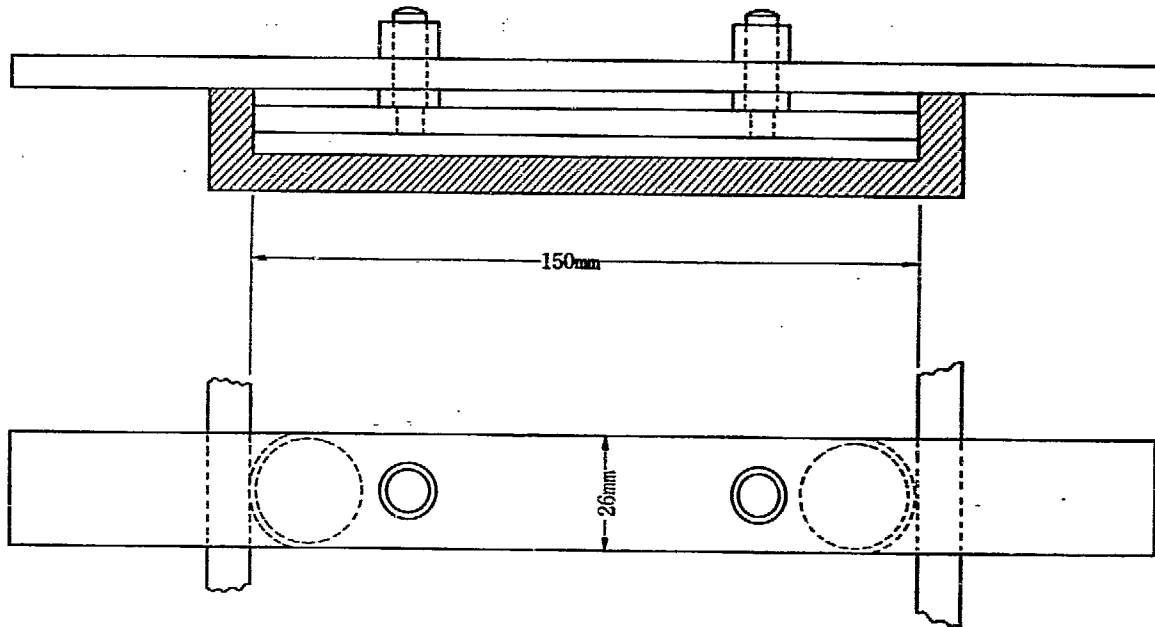


Fig. 2 Barrier (Kyowa Scientific Equipment Co., Ltd.).

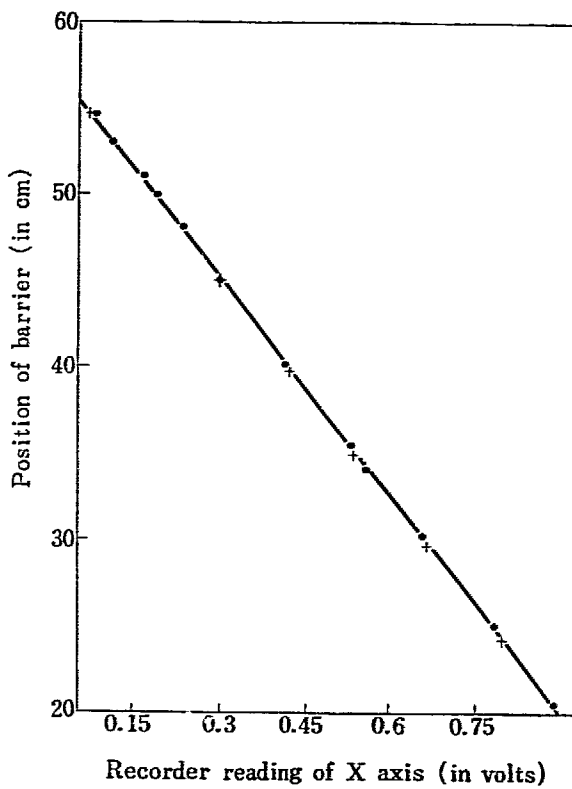


Fig. 3a Linearity test for area vs. recorder reading.

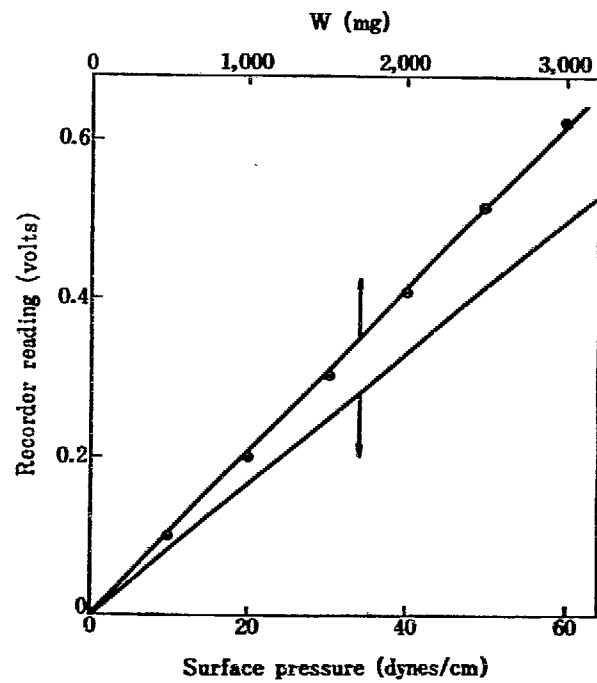


Fig. 3b Linearity test for surface balance, V: transduced signal in volts after amplification, W: calibration weight in mg, and //: theoretical equivalent in dynes/cm calculated from W, arm lengths, effective float length, and gravitational force.

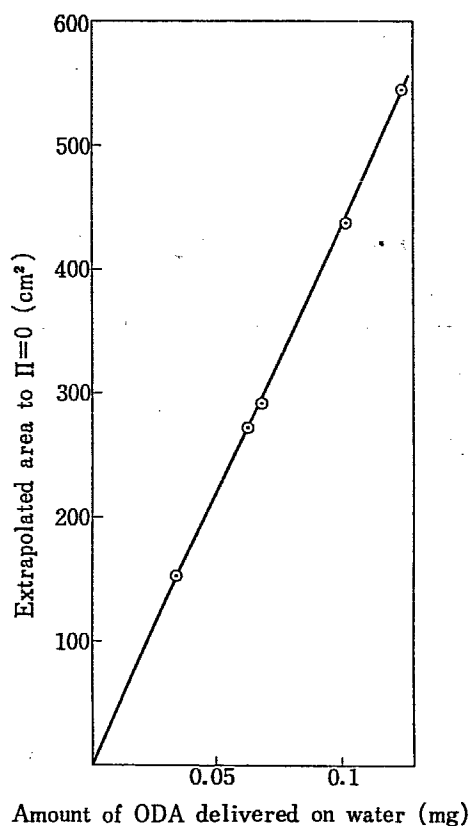


Fig. 4 Linearity test for extrapolated area vs. the amount of ODA deposited on water surface.

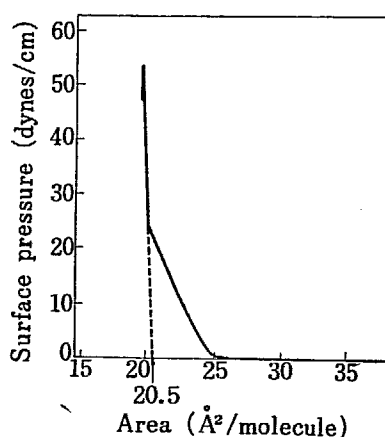


Fig. 5 Surface pressure-area isotherm for a stearic acid monolayer spread on aqueous solution of HCl, pH=1.66 at 25°C.

ピペットを用いて ODA ベンゼン溶液を水面上に展開した場合の ΠA 曲線の chain contact 部分の $\Pi=0$ への外挿値と、展開試料との関係を Fig. 4 に示した。両者間の直線関係は充分にある。

装置が満足に動作しているかどうかを試すために、ステアリン酸単分子膜について ΠA 曲線を測定した例を Fig. 5 に示した。ここで得られた ΠA 曲線に現われた崩壊圧は文献値⁷⁾よりも少し高いが、全体としての一致は満足すべきものである。

膜物質がない清浄な水面を照射した後制圧板により最小面積にまで圧縮しても表面圧は現われず、照射中に水面が汚されることはなかった。また膜物質を 1,200 秒以上照射すると、同様の操作により、水面上の膜物質は完全に消失することがわかった。

酸素濃度計は次式により校正された。

$$P(\text{O}_2) = \frac{I_x - I_{N_2}}{I_{\text{AIR}} - I_{N_2}} \times 20$$

ここで I_{AIR} , I_{N_2} , I_x は、それぞれ、箱を窒素置換する前の空気中での指示値、窒素導入管 (16C) より窒素気流を酸素センサーに吹きつけたときの指示値、およびその窒素気流を止めたときの指示値である。

2.4 薬品類

ベンゼンは Merck 社分光用のものをそのまま使用した。

アクリル酸オクタデシル (ODA) は K & K LABORATORIES, Inc. の製品をそのまま使用した。

メタクリル酸オクタデシル (ODMA) は東京化成の製品を 1% NaOH 水溶液と振り禁止剤を除いた後、炭酸ガス気流中で銅粉の存在下で 5 mmHg, 200°C で蒸溜した後、使用した。

ステアリン酸ビニル (VST) は K & K LABORATORIES, Inc. の製品をベンゼンに不溶部分を除いた後使用した。

オクタデシルビニルエーテル (ODVE) は東京化成の製品をそのまま使用した。

ポリアクリル酸オクタデシル (PODA) およびポリメタクリル酸オクタデシル (PODMA) は、AIBN を触媒として、ODA あるいは ODMA をベンゼン溶液中で重合させ (68°C, 24 時間) た後、メタノールによる再沈殿をくりかえして精製した。ポリオクタデシルビニルエーテル (PODVE) はヨードを触媒として 22°C で重合させて合成した。得られたポリマーの元素分析値を TABLE 1 に示した。

TABLE 1 Elemental analysis data of polymers obtained by catalytic polymerizations in benzene solutions^{a)}.

		C	H	O	N
PODA	calcd.	77.8	12.3	9.8	—
	found	79.6	14.3	9.4	0.33
PODMA	calcd.	77.5	12.4	9.75	—
	found	77.8	12.9	9.0	0.32
PODVE	calcd.	81.0	13.5	5.4	—
	found	81.6	14.5	3.9	—

a) We are indebted to Dr. Ka. Hayashi for his elemental analysis.

3. 結果および考察

3.1 ODA 単分子膜

ODA 単分子膜についての結果は他に報告する予定であるので、ここでは概要を述べるに止める。

未照射 ODA 単分子膜は head-contact から chain-contact state への転移に対応する屈曲点を持つ ΠA 曲線を与えた。またこの膜は繰り返し圧縮-拡張させたとき、小さなヒステリシスを持つ再現性のある曲線を与え、圧縮によって膜が崩壊した後、拡張によって速かに回復することを示した。

この膜を窒素雰囲気中で 17.5°C で $22\text{\AA}^2/\text{molecule}$ の面積で10秒間照射を行なうと Fig. 6 曲線②で示したように、 ΠA 曲線の屈曲点は消失した。広い面積 ($41\text{\AA}^2/\text{molecule}$) で照射した場合は、より拡張した膜の ΠA 曲線を与えた。(Fig. 7 曲線⑥) 両者とも一度圧縮すると拡張によって回復せず、明らかに三次元の触媒溶液重合によって得られたポリマー (PODA) の単分子膜の ΠA 曲線の挙動と一致した。

ODA, PODA, およびこれらの種々の混合物の単分子膜の ΠA 曲線を種々の温度で測定し、これらと窒素/水界面で 17.5°C で 30 秒間照射された ODA 単分子膜の曲線とを比較した。Fig. 7 に示したように、被照射 ODA 単分子膜の ΠA 曲線は、ODA:PODA=1:4 混合物の単分子膜について 22°C で測定された ΠA 曲線と最

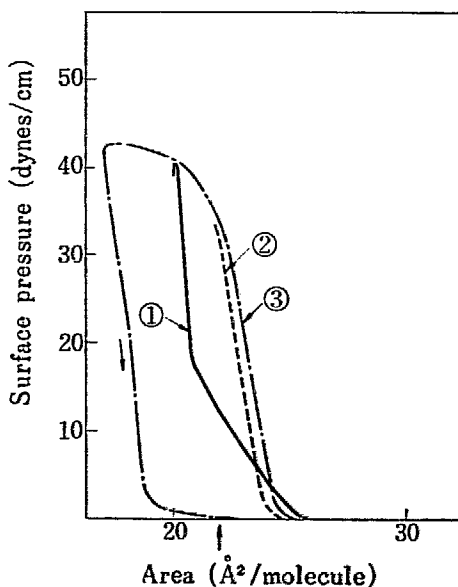


Fig. 6 Surface pressure-area isotherms of ODA monolayers after various irradiation times at nitrogen/water interface, ①: 0, ②: 10, ③: 30 sec. Temperature: 17.5°C , area at the time of irradiation: $22\text{\AA}^2/\text{molecule}$ (indicated by the arrow).

もよく一致した。この結果から、ODA 単分子膜は 30 秒照射により約 80% 重合したと考えられる。またこの照射により水面の温度は 17.5°C から約 22°C まで上昇したと推定される。

一方、空気/水界面で照射された ODA 単分子膜は、窒素/水界面で照射された ODA 単分子膜と全く異なった挙動を示す ΠA 曲線を与えた。Fig. 8 に示したように、被照射 ODA 単分子膜の ΠA 曲線は、繰り返し圧縮-拡張の操作によって再現性のある回復容易な膜を与えた。また、ここで得られた ΠA 曲線の変化は ACKERMANN ら³⁾によって空気/水界面でオクタデシルアクリル酸アミド単分子膜を触媒存在下で光照射重合させたときの膜の ΠA 曲線の変化と類似している。

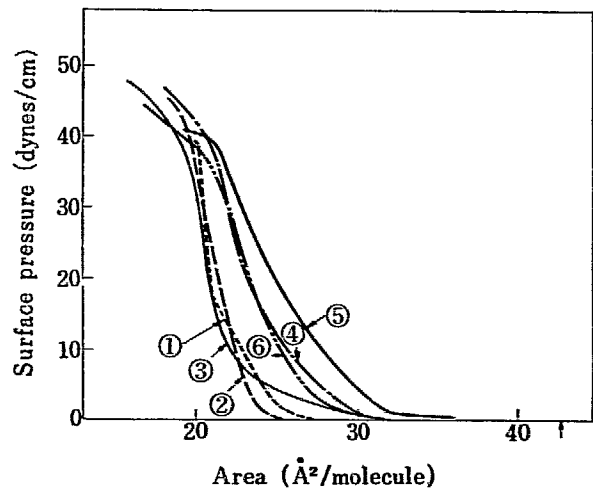


Fig. 7 Surface pressure-area isotherms of monolayers of ODA, PODA, and their mixtures (content of PODA, ①: 0%, ②: 50%, ③: 70%, ④: 80%, ⑤: 100%) and ⑥: that of ODA monolayer irradiated at nitrogen/water interface for 30 sec, at 17.5°C and area at the time of irradiation: $41\text{\AA}^2/\text{molecule}$.

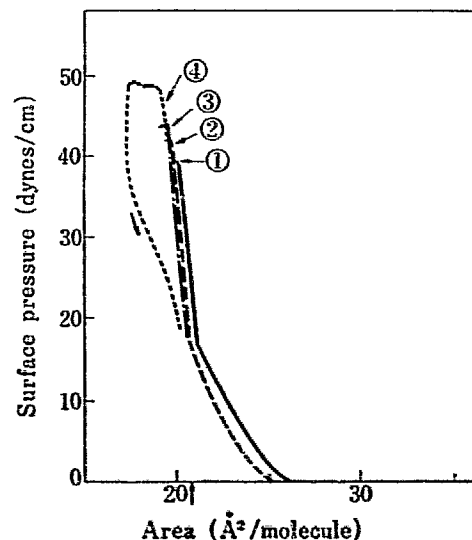


Fig. 8 Surface pressure-area isotherms of an ODA monolayer after various irradiation times at air/water interface, ①: 0, ②: 10, ③: 30, ④: 90 sec. Temperature: 17.5°C and area at the time of irradiation: $21\text{\AA}^2/\text{molecule}$ (indicated by the arrow).

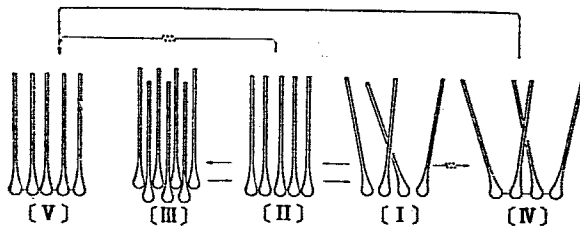


Fig. 9 Possible schematic representation of surface reaction of ODA molecules at nitrogen/water interface; $\text{W}\text{W}\rightarrow$: irradiation, \rightarrow : expansion, \leftarrow : compression. For details see text.

ここで得られた窒素/水界面における ODA 単分子膜について得られた結果は、例えば Fig. 9 に模式的に示したように次のように説明されるであろう。

42 Å²/molecule の面積では ODA 分子は乱雑な状態 (I) にある。これを圧縮するとステアリン酸単分子膜について観察されているように^{81, 9)} head-contact の状態 (II) となり、更に圧縮すると屈曲点よりも小さい面積で chain-contact state (III) となる。(I)→(II)→(III) の変化は拡張操作によって逆方向にも変化し得る。(II) の状態で照射を行なうと head group 間に重合が起り、(V) となる。また (I) の状態で照射を行なうと重合して側鎖が配列していない重合体 (IV) を与えるが、この状態にあるものを圧縮すると側鎖が配列したポリマー (V) が得られる。しかし、(V) の状態にある膜を拡張しても (IV) とはならない。(V) の状態にある膜は、圧縮してもポリマー主鎖が存在するために chain-contact の状態をとることができず、従ってモノマー単分子膜の ΠA 曲線にみられた屈曲点は消失する。

空気/水界面で照射された ODA 単分子膜は回復容易な膜の ΠA 曲線を与えること、または、照射後の膜物質の薄層クロマトグラフによる分析の予備的な結果からも、重合反応は起っていないか、あるいは起っていても重合度は低いと考えられる。

水相に OH ラジカルの選択的捕捉剤¹⁰⁾として RNO を加え 22.5 Å²/molecule の表面積で窒素/水界面における ODA 単分子膜を照射した場合、RNO が存在しない場合には観察された表面圧変化がみられなかった。従って重合反応の部分は、水相に照射により生成した OH ラジカルによって開始されたと考えられる。

3.2 ODMA 単分子膜

未照射 ODMA 単分子膜、窒素/水、および空気/水界面で 20 Å²/molecule 付近で照射された ODMA 単分子膜の ΠA 曲線を Fig. 10 および Fig. 11 にそれぞれ示した。未照射の ODMA 単分子膜の ΠA 曲線は BEREDJICK らの結果²⁾ と似たものであった。しかし、屈曲点が現われる位置については再現性が乏しく、よい一致が得られなかった。20 Å²/molecule 付近での照射による ΠA 曲線の挙動は、窒素/水界面と空気/水界面とは著しく異

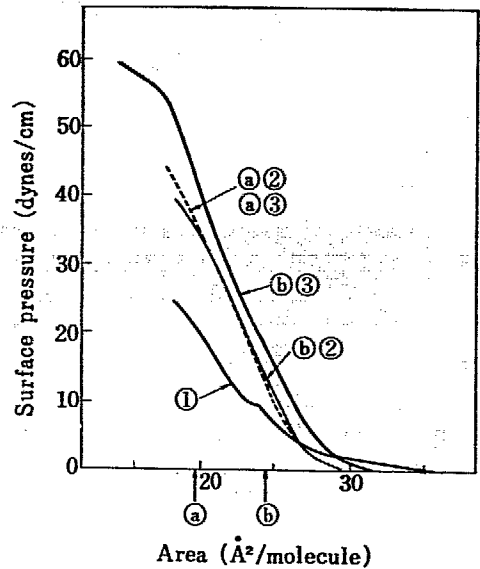


Fig. 10 Surface pressure-area isotherms of ODMA monolayers after various irradiation times at nitrogen/water interface, ①: 0, ②: 10, ③: 20 sec.; a and b denote the area at which the irradiations were carried out.

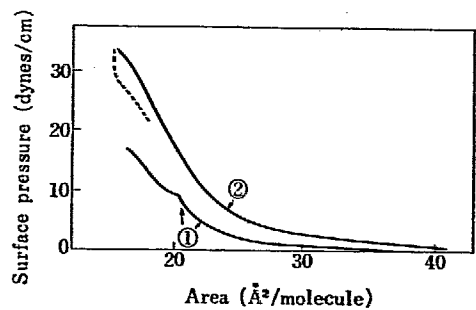


Fig. 11 Surface pressure-area isotherms of ODMA monolayers after irradiation times at air/water interface, area at the time of irradiation: 21 Å²/molecule, ①: 0, ②: 10 sec.

なった。即ち、窒素/水界面では、重合物によるものと思われるやや凝縮性の、高い崩壊圧を示す ΠA 曲線を与えたのに対し、空気/水界面においては、拡張した回復性のよい崩壊圧の低い、非重合物のもと思われる ΠA 曲線を与えた。窒素/水界面において ΠA 曲線の屈曲点より狭い面積 a) と広い面積 b) とで照射を行なったときの ΠA 曲線の変化を Fig. 10 曲線 a) および b) でそれぞれ示した。これらの曲線から 23.5 Å²/molecule における表面圧を、照射時間の関数として Fig. 12 にプロットした。この図から明らかなように、モノマー分子の配列がよいと思われる狭い面積 a) で照射した場合は、広い面積 b) で照射した場合に比べて、低い線量で表面圧が一定値に達する。このことは、転移点よりも狭い面積におけるモノマー分子の配列は、高い重合収率を得るには不利であることを示している。しかし、この転移点については、BEREDJICK ら²⁾ によって側鎖の充填構造によると推定されている以外に詳細がわかっていないので、この問題については詳しい議論を試みなかった。

Fig. 13 に ODMA, PODMA およびそれらの 1:1 混

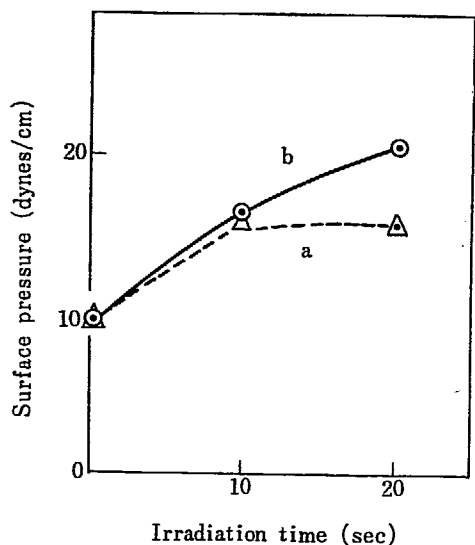


Fig. 12 Surface pressure of ODA monolayers at $24 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ vs. irradiation time; \triangle : irradiated at $24.5 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$, and \circ : at $19 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$; beam current: \triangle : $51 \mu\text{A}$ and \circ : $43 \mu\text{A}$.

化合物の単分子膜の ΠA 曲線を種々の温度で測定した結果を示した。また比較のために、窒素/水界面で、 $24 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ で 20 秒間照射された ODMA 単分子膜の ΠA 曲線も同図に曲線④で示されている。図から明らかなように、照射によって得られた膜の ΠA 曲線は、触媒重合によって得られたポリマー、およびポリマー・モノマー混合物の ΠA 曲線のどれとも一致しない。また BEREDJICK らの Ar 中あるいは空气中で ODMA 単分子膜を紫外線照射することによって得られた重合物の ΠA 曲線²⁾とも一致しない。従ってここで放射線照射によって得られた膜は、これらと異ったポリマーによるものと考えられる。

Fig. 14 および Fig. 15 に、窒素/水、および空気/水

界面において ODMA 単分子膜を $41 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ の面積で照射した場合の ΠA 曲線の変化をそれぞれ示した。いずれの場合も、ODA 単分子膜の場合と異り、拡張した回復容易な非重合物の膜の ΠA 曲線を与えた。

3.3 VST 単分子膜

Fig. 16 に窒素/水界面における VST 単分子膜を $20 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ の面積で照射を行なった場合の ΠA 曲線の変化を示した。照射により崩壊圧は増加し、同時に圧縮後に拡張によって回復困難な膜を与えた。一方、Fig. 17 および Fig. 18 に示したように、空気/水界面においては、 20 あるいは $36 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ のいずれの面積における照射によっても、VST 単分子膜の ΠA 曲線は、崩壊圧は増加するが、拡張によって容易に回復する非重合物の膜の ΠA 曲線を与えた。従って VST 単分子膜は窒素/水界面においては照射によっては重合するが、酸素が存在すると重合が禁止される。この結果は福田ら⁴⁾による VST 単分子膜のレドックス重合の研究結果とも一致する。

3.4 ODVE 単分子膜

Fig. 19 に ODVE, PODVE, およびそれらの 7:3 混合物の単分子膜の ΠA 曲線を示した。Fig. 20 に窒素/水界面において、および Fig. 21 に空気/水界面において、それぞれ $20.5 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ の面積で照射したときの ODVE 単分子膜の ΠA 曲線の変化を示した。窒素中、空气中照射いずれの場合においても、 ΠA 曲線はステアリン酸単分子膜のそれに類似した屈曲点のあるものに変化し、膜の崩壊圧は著しく増加した。また未照射 ODVE

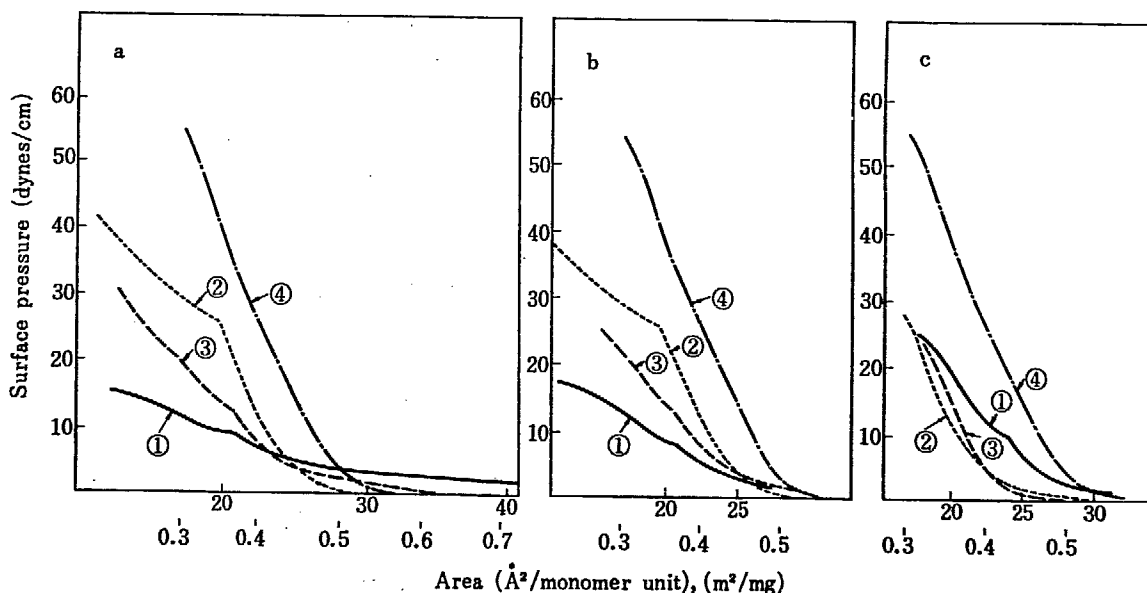


Fig. 13 Surface pressure-area isotherms of monolayers of ODMA ①, PODMA ②, and their 1:1 mixture ③, at temperatures, a: 23.5°C , b: 21°C , c: 18.5°C , and that of ODMA monolayer irradiated for 20 sec, at nitrogen/water interface, 19°C and $22 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ ④.

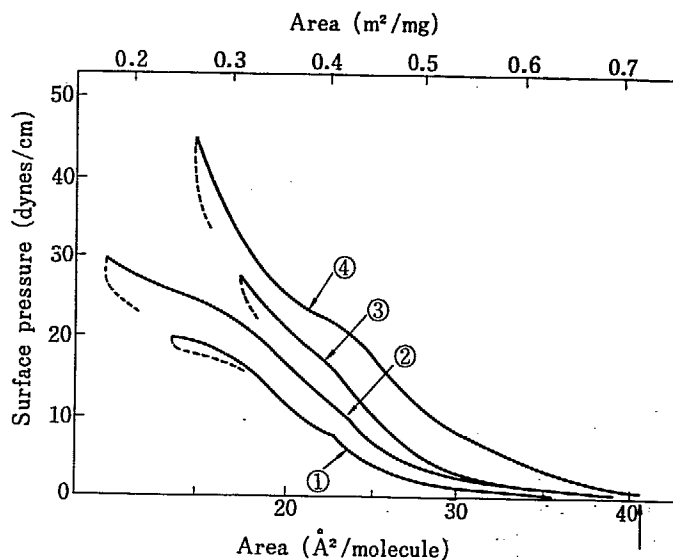


Fig. 14 Surface pressure-area isotherms of ODMA monolayers after various irradiation times at nitrogen/water interface, ①: 0, ②: 10, ③: 20, ④: 40 sec., at 19.5°C and 41 Å²/molecule (indicated by the arrow).

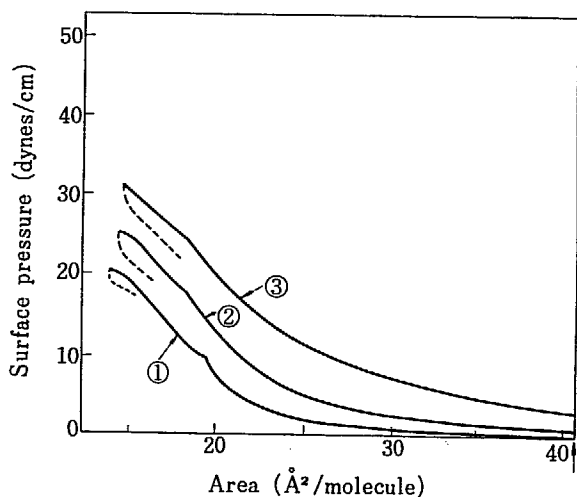


Fig. 15 Surface pressure-area isotherms of an ODMA monolayer after various irradiation times at air/water interface, ①: 0, ②: 10, ③: 30 sec. at 19.5°C and 41 Å²/molecule (indicated by the arrow).

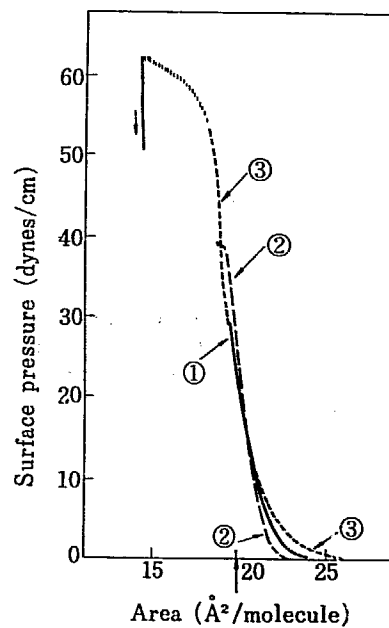


Fig. 16 Surface pressure-area isotherms of vinyl stearate monolayers after various irradiation times at nitrogen/water interface, ①: 0, ②: 30, ③: 80 sec., at 18.5°C and 20 Å²/molecule (indicated by the arrow).

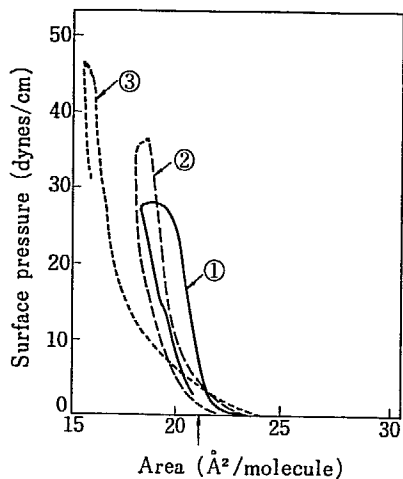


Fig. 17 Surface pressure-area isotherms of a vinyl stearate monolayer after various irradiation times at air/water interface, ①: 0, ②: 30, ③: 60 sec., at 20.5°C and 21 Å²/molecule (indicated by the arrow).

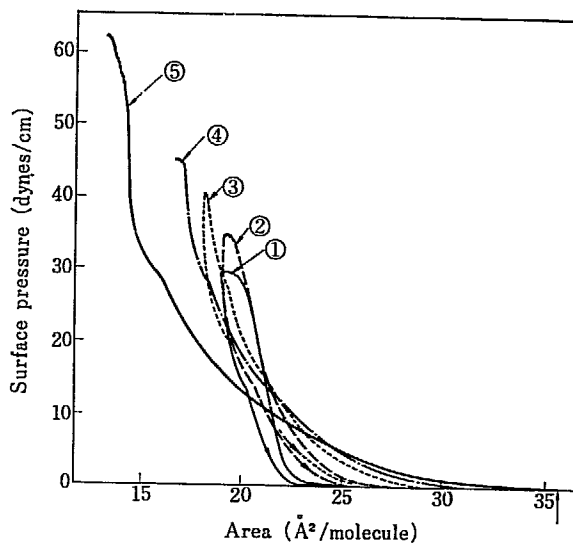


Fig. 18 Surface pressure-area isotherms of a vinyl stearate monolayer after various irradiation times at air/water interface, ①: 0, ②: 30, ③: 60, ④: 90, ⑤: 150 sec., at 20.5°C and 36 Å²/molecule (indicated by the arrow).

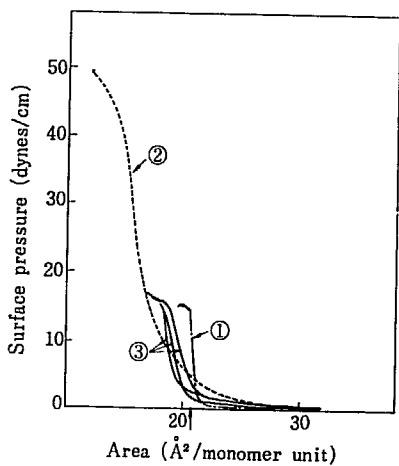


Fig. 19 Surface pressure-area isotherms of monolayers of ①: ODVE, ②: PODVE and ③: their 7:3 mixture at 22.6°C at 20 Å²/molecule (indicated by the arrow).

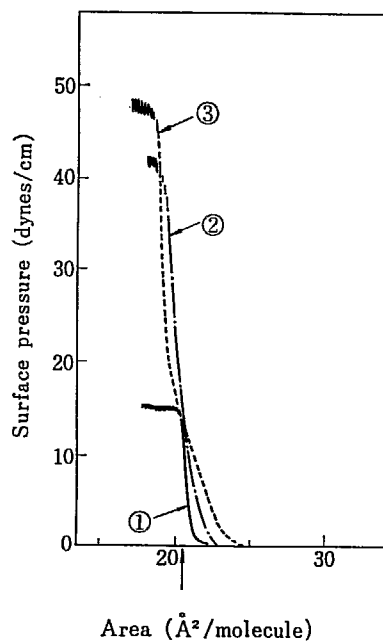


Fig. 20 Surface pressure-area isotherms of an ODVE monolayer after various irradiation times at nitrogen/water interface, ①: 0, ②: 10, ③: 30 sec. at 21°C and 20.5 Å²/molecule (indicated by the arrow).

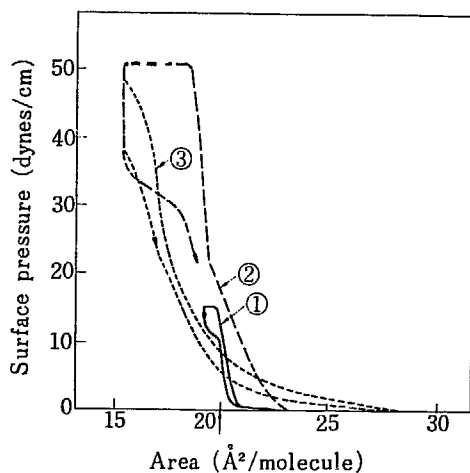


Fig. 21 Surface pressure-area isotherms of an ODVE monolayer after various irradiation times at air/water interface, ①: 0, ②: 30, ③: 120 sec., at 20.8°C and 20.5 Å²/molecule (indicated by the arrow).

単分子膜と同様、照射後の膜もくりかえし圧縮-拡張操作に対して再現性のよい *IIA* 曲線を与え、PODVE あるいは ODVE と PODVE 混合物の単分子膜の挙動とは著しく異った。従って ODVE 単分子膜は窒素中、空气中照射のいずれによっても重合せず、ビニルエーテルよりもさらに極性の強い親水基を持った低分子量の化合物の単分子膜に変化したと考えられる。ODVE はカチオン重合性のモノマーであること、および SCHEIBE ら¹⁾が BF_3 のようなカチオン重合開始剤を用いて表面重合を行なわせていることから考えて、本実験の系で照射によって生成した OH ラジカルは、このモノマーの表面重合に有効に寄与したいと考えられる。

4. 結 語

窒素/水界面における ODA, ODMA, および VST 単分子膜は、電子線照射により、いずれも重合物であると思われる膜の *IIA* 曲線を与えた。一方、これらのモノマーの単分子膜を空気/水界面で照射すると、*IIA* 曲線は変化した。得られた *IIA* 曲線は、モノマーと同様、繰り返えし圧縮-拡張操作に対して再現性のよい *IIA* 曲線を与える非重合物の膜の特徴を示すものであったので、酸素の存在ではこれらのモノマー単分子膜では重合は起っていないか、あるいは重合が起ったとしても重合

度は低いと考えられる。

イオン重合性の ODVE 単分子膜は、窒素/水界面、あるいは空気/水界面のいずれかの界面において照射しても重合せず、低分子量の比較的強い極性基を持つ化合物の膜に変化した。

References

- 1) SCHEIBE G. and SCHULLER H.: *Z. Elektrochemie*, **59**, 861 (1955)
- 2) BEREDJICK N. and BURLANT W.J.: *J. Polym. Sci., Part A-1*, **8**, 2807 (1970)
- 3) ACKERMANN R., INACKER O. and RINGSDORF H.: *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **249**, 1118 (1971)
- 4) FUKUDA K., *et al.*: The 18th annual meeting of the Chemical Society of Japan (1965); HOTTA H.: *Kobunshi no Bussei*, III, *Kobunshi Jikkenkagaku-koza*, vol. 5, Kyoritushuppan, p. 229 (1960)
- 5) MANN, JR. J. A. and HANSEN R. S.: *Rev. Sci. Instr.*, **31**, 961 (1960); *ibid.*, **34**, 702 (1963)
- 6) MENDENHALL R. M. and MENDENHALL JR. A. L.: *Rev. Sci. Instr.*, **34**, 1350 (1963)
TRURNIT H. J. and LAUER W. E.: *Rev. Sci. Instr.*, **30**, 975 (1959)
- 7) RABINOVITCH W., ROBERTSON R. F. and MASON S. G.: *Can. J. Chem.*, **38**, 1881 (1960)
- 8) ROBBINS M. L. and LAMER V. K.: *J. Colloid Sci.*, **15**, 123 (1960)
- 9) NAKAGAKI M. and IIDA S.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 64 (1955)
- 10) SHAH S., TRUMBORE C. N., GIESSNER B., and PARK W.: *Radiation Chemistry, Advances in Chemistry Series*, **81**, 321 (1968)

2. モノマー—粘土複合体の γ 線照射効果

第1報 メタクリル酸メチルおよびメタクリル酸オクタデシル—モンモリロナイト複合体に生成するラジカル

杉本俊一・大西俊一・仁田 勇

γ -Irradiation Effects on Monomer—Clay Complex

1. Free Radical formed in Methyl methacrylate and Octadecyl methacrylate—Montmorillonite Complexes

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

γ -Irradiation effects on methyl methacrylate (MMA) and octadecyl methacrylate (ODMA)—montmorillonite complexes were studied comparatively with those on bulk monomers by ESR. The $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{COOR}$ radical formed by the addition of a hydrogen to the double bond of a monomer was formed by irradiation at -196°C , but the line width of the monomer-clay complexes was narrower than that of bulk monomer. The radical pair in MMA and ODMA-clay complexes and the alkyl radical in ODMA-clay complexes were not detected. Decay behavior of the radicals in the monomer-clay complexes was different from the bulk monomers, and the radicals in the complexes decayed at lower temperatures than those in the bulk state. Broad line NMR measurements showed that radical decay was related to the mobility of adsorbed monomer molecules on the montmorillonite complexes.

有機物-粘土複合体は一般に規則性構造を有している。特に粘土鉱物の一種であるモンモリロナイト¹⁾では、そのシリケート層間のイオンや吸着水と交換して種々の有機物を配向させた複合体²⁾を作ることが可能である。この性質を利用して層間にモノマーを配向させ³⁾、このモノマーを重合して無機-有機の複合材料を作る試みも行なわれており、開始種の相異や重合収率についても報告⁴⁾されている。メタクリル酸メチル (MMA) やアクリル酸メチル (MA) とモンモリロナイトの複合体の放射線照射による重合⁵⁾も行なわれ、bulk 重合より得られたポリマーとは異なり、二次元網目構造を持つポリマー⁶⁾が得られている。またその構造⁷⁾や物性⁸⁾も報告されている。

この報告では、モンモリロナイトと MMA および長いアルキル側鎖を持つメタクリル酸オクタデシル (ODMA) の複合体を作り、その照射効果を bulk モノマーの照射

効果と比較検討した。その第一報として、モノマー-粘土複合体に生成蓄積されたラジカルの ESR による研究結果を報告する。

1. 実験方法

1.1 モンモリロナイト

モンモリロナイトは白石工業(株)のオスモスN微粉末に次の処理を行なって使用した。まず存在する有機物を除くために、10% 過酸化水素水中に懸濁し、攪拌しながら2日間放置後加熱して有機物の分解に伴う二酸化炭素ガスを除去した。次に層間のイオンをナトリウムイオン

に交換するため規定の食塩水中に懸濁して攪拌しながら2日以上放置した。この操作は食塩水を取りかえて3回以上行なった。この試料を充分水洗し、凍結乾燥した。乾燥試料は粉末に碎き、150°Cに加熱しながら24時間以上排気脱水した。試薬は全て特級を用いた。

1.2 モノマー

MMA および ODMA は半井化学薬品(株)のものを減圧蒸溜して用いた。

1.3 モノマー-モンモリロナイト複合体の調整

脱水処理したモンモリロナイト約3gを秤量、ガラスアンプル中に入れ、約3倍量のモノマーを加えて空気存在下で封管後、震盪器で2時間以上震盪した。ODMAは融点が約27°Cなので震盪中液体状態を保つため保温に注意した。震盪の終わったガラスアンプルを開封し、過剰のモノマーおよびモンモリロナイト外部表面についたモノマーを除き、層間のモノマーを残すために、*n*-ペンタンまたは*n*-ヘキサンを使って5回洗滌、空气中で手早く乾燥、秤量し、複合体生成前後の重量からモンモリロナイト中のモノマー量を計算した。洗滌過程でモンモリロナイトの一部が溶剤中へ流出したがその量は微量なので計算上無視した。

1.4 X線解析

加熱乾燥したモンモリロナイト、MMAおよびODMA-粘土複合体の150メッシュの粉末を肉薄ガラスキャピラリーに封じ込み写真法で測定した。フィルム-試料間距離は6cmとし、基準物質として食塩粉末を使用して面間隔の補正を行なった。

1.5 照射と ESR 測定

照射はコバルト-60の γ 線を用い、線量率0.85MR/hr.で-196°Cで行なった。

測定は日本電子(株)のJES-ME-IXスペクトロメーターを用い、Xバンドで行なった。測定用試料は次のように調製した。

1.5.1 モノマー試料の調製

あらかじめ脱気したモノマーを、ESR測定用スペクトロシル管に真空蒸溜して封じ切って用いた。

1.5.2 モノマー-粘土複合体試料の調製

モノマー-粘土複合体をスペクトロシル管に入れ、手早く真空装置に取り付けて脱気を開始するとほとんど同時に液体窒素で冷却して複合体中のモノマーの散逸を

防ぎながら1時間脱気後封じ切った。

1.6 broad line NMR 測定

日本電子(株)の装置を用い、測定周波数40 Mc/sで行なった。

2. 結果と考察

2.1 モノマー-粘土複合体中のモノマー含有量

重量測定より計算されたモンモリロナイト中のモノマー含有量は、MMA-粘土複合体で0.10 g/gモンモリロナイト、ODMA-粘土複合体で0.07 g/gモンモリロナイトであった。未照射のODMA-粘土複合体を熱メタノール抽出した場合に抽出されるODMAの量も0.07 g/gモンモリロナイトであり両測定値は一致した。Blumstein⁵⁾によれば、MMA-粘土複合体中のMMA含有量は0.25 g/gモンモリロナイトであり、X線解析結果と合わせて、この条件ではモンモリロナイト層間に2層のモノマーが密に配向していると報告している。我々の見出した含有量はこの値に比較してかなり低いのが、その原因は判っていない。

2.2 X線解析

写真法により測定した熱処理モンモリロナイトの(001)面の間隔は9.7 Åであり、文献値⁵⁾と良く一致した。MMA-粘土複合体の(001)面の間隔とモンモリロナイトの間隔の差 Δd は3.0 Åであった。Blumsteinの得た Δd は、7.6 Åであり、層間に2層のモノマーが配向しているとされているが、この値と比較した時我々の得たMMA-粘土複合体では一層のモノマーが層間に配向していると考えられる。これは先に述べたモノマー含有量の実験値と考え合わせてもほぼ妥当と考えている。

ODMA-粘土複合体では(001)面に対応するデバイシエラー環はハローが観測された。これはMMAとは異なって長いアルキル鎖を有するODMAでは、モンモリロナイトの層間で一定の配向を持たない複合体を形成するためと推定される。照射によりこのハローは、やや明瞭な環状になった。

モンモリロナイトおよびモノマー-粘土複合体の(001)面のデバイシエラー環はいずれも等黒化度の環ではなく、赤道面の濃度が僅かに強いので、粉末試料においても僅かに配向していることが考えられる。

2.3 照射直後の ESR スペクトル

2.3.1 MMA および MMA-粘土複合体

-196°C で 1.7 MR 照射した直後の bulk MMA, MMA-粘土複合体およびモンモリロナイト (オスモス N) の ESR スペクトルを Fig. 1 に示した。破線は増幅率を 10 倍に上げて両端の peak を明瞭にしたスペクトルである。これらのスペクトルを比較すると次のことが明らかになった。1) MMA-粘土複合体では、量的にはモンモリロナイトが多い (総量の 90 wt%) にもかかわらず、測定された ESR スペクトルでは MMA に生じたラジカルが主に観測された。一方、モンモリロナイト単独を同じ温度で照射するとかなりの強度のスペクトルが観測される。従って MMA-粘土複合体では、粘土とモノマー間に、モノマーラジカルが生成し易い何等かの相互作用が存在するものと考えているが、現在検討中である。2) -196°C の照射直後は、MMA および MMA-粘土複合体とも 22.4 ガウス (G) の 7 重線 ESR スペクトルを示し、モノマーの二重結合に水素の付加したラジカル $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{COOCH}_3^9)$ と同定される。bulk MMA にくらべて、MMA-粘土複合体のスペクトルの線幅は狭く、中心 Peak の ΔH_{msl} は bulk MMA で 11.9 G, MMA-粘土複合体で 5.6 G とほぼ半分になり粘土複合体中ではラジカルを含む分子はかなり自由な運動状態にあるものと考えられる。シリカゲル¹⁰⁾、ゼオライト¹¹⁾や尿素アダクト¹²⁾に吸着された分子に生成したラジカルも bulk 試料に生成したラジカルに比較して線幅の狭くな

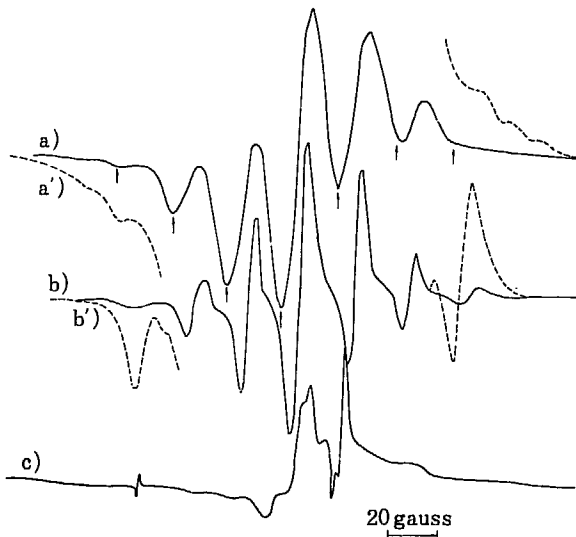


Fig. 1 Comparison of ESR Spectra.

a) bulk MMA, a') amplitude $\times 10$, b) MMA-montmorillonite complex, b') amplitude $\times 10$, c) Montmorillonite.

Dose; 1.7 MR. Irradiations and measurements were made at -196°C . Arrows indicate the peaks of $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{COOCH}_3$.

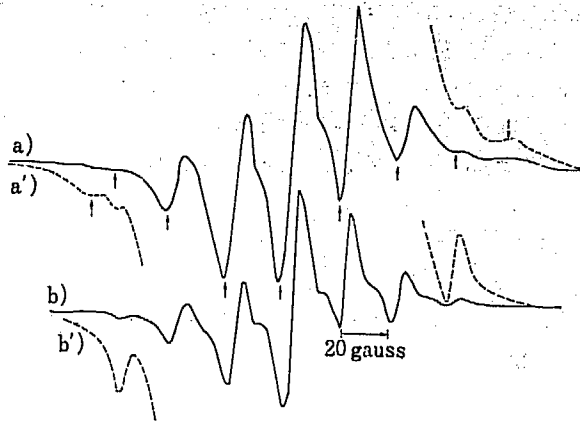


Fig. 2 Comparison of ESR Spectra.

a) bulk ODMA, a') amplitude $\times 10$, b) ODMA-montmorillonite complex, b') amplitude $\times 10$.

Dose; 1.7 MR. Irradiations and measurements were made at -196°C . Arrows and dotted arrows indicate the peaks of $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{COOR}$ and $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{COOR}$, respectively.

ることがしばしば観測されている。3) 増幅率を 10 倍に上げたスペクトルより、bulk MMA ではラジカル対による細かい構造が main peak に重なって観測されるが、MMA-粘土複合体ではこのような構造の重なりは観測されなかった。ラジカル対の ESR スペクトルに関しては後述する。

2.3.2 ODMA および ODMA-粘土複合体

-196°C で 1.7 MR 照射した ODMA および ODMA-粘土複合体の ESR スペクトルを Fig. 2 に示した。bulk ODMA のスペクトルの主要成分は 21.9 G の 7 重線よりなり、MMA 同様に二重結合に水素の付加したラジカルと同定できる。これに加えて増幅率を 10 倍上げて得たスペクトルで破線の矢印で示した位置に別種の peak が重なって観測された。この peak は、照射直後はそれ程明らかではないが、温度変化実験を行なって 7 重線スペクトルを減衰させると明瞭に分離して観測され、その位置はポリエチレンや n-オクタデカンに生成するアルキルラジカルの最外側 peak と一致することから ODMA の側鎖に生成したアルキルラジカルによるものと同定される。BOWDEN¹³⁾ からも同様に同定している。

ODMA-粘土複合体では、やはり水素付加型ラジカルの 7 重線スペクトルが生成するが、その線幅は bulk の場合にくらべて狭く中心 peak の ΔH_{msl} は bulk ODMA で 8.3 G, ODMA-粘土複合体で 4.6 G であった。増幅率を上げて測定したスペクトルでは、 -196°C の照射直後および昇温測定の過程でアルキルラジカルによる peak は確認できなかった。従って ODMA-粘土複合体ではアルキルラジカルは bulk ODMA に比較して生成しにくいと考えられる。しかし照射に伴ってモンモリロナイトの back ground が増加し、該当する peak の観測が困難になるので明確な結論は得られなかった。

2.4 ラジカル蓄積曲線

真空中、 -196°C の照射でモノマーおよびモノマー-粘土複合体に蓄積されたラジカルの照射線量による変化を比較した。縦軸はラジカル濃度の相対量である。

2.4.1 MMA および MMA-粘土複合体

MMA および MMA-粘土複合体に生成蓄積されるラジカル濃度の線量依存性をそれぞれ Fig. 3, a) および b) に示した。2.3.1 で述べたように MMA-粘土複合体では主としてモノマーに水素の付加したラジカルが生成するので、複合体中の MMA の重量分率を乗じてラジカル濃度を計算すると曲線 c) が得られた。この蓄積曲線と bulk MMA のそれを比較すると前者の方が低線量で飽和している。

2.4.2 ODMA と ODMA-粘土複合体

Fig. 4 にその蓄積曲線を示した。蓄積曲線の傾向は MMA のそれに類似しているが、複合体中の ODMA あたりのラジカル蓄積量は bulk ODMA に比較してかなり高くなっている。MMA-粘土複合体ではこの傾向はなかったが、これは MMA にくらべ ODMA の蒸気圧は低く試料の脱気過程で複合体中のモノマー散逸量に差があることも一原因となっているかも知れない。前述したように、ODMA では付加ラジカルとアルキルラジカルがともに生成する。この2種類のラジカルを正確に分離するのは困難であるが、ポリエチレンのアルキルラジカルのスペクトルの低磁場側の peak を基準にして ODMA 中に生じたアルキルラジカル量を推定すると $1 \times 10^5 \text{R}$ で $0.1, 1.2 \times 10^6 \text{R}$ で 30%, $1 \times 10^7 \text{R}$ で 80% となり残りは付加ラジカルとなった。従って ODMA の二重結合に生成する付加ラジカルと側鎖に生成するアルキルラジカルの蓄積量の比は照射量によって変化してい

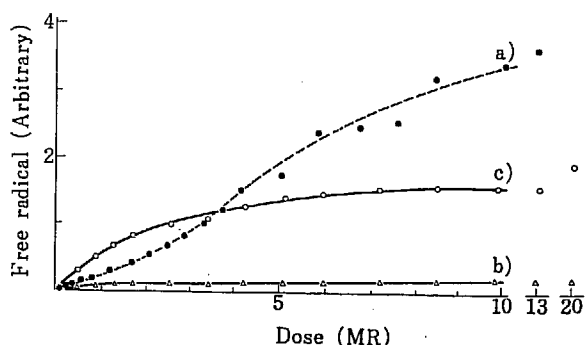


Fig. 3 Radical accumulation curves.

The relative concentrations of the radicals produced in the irradiated a) bulk MMA and b) MMA-montmorillonite complex are plotted against dose. In c), the concentration was calculated on the base of the monomer amount in the complex. Dose rate; 0.85 MR/hr. Irradiations and measurements were made at -196°C , in vacuo.

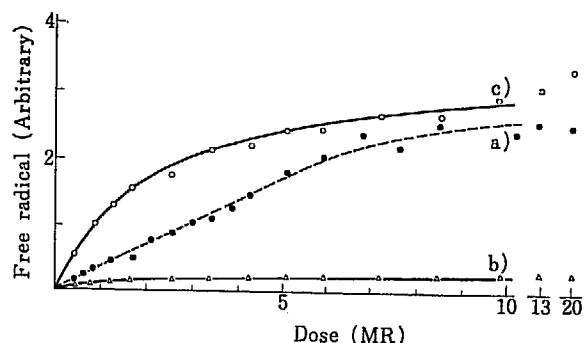


Fig. 4 Radical accumulation curves.

The relative concentrations of the radicals produced in the irradiated a) bulk ODMA and b) ODMA-montmorillonite complex are plotted against dose. In c), the concentration was calculated on the base of the monomer amount in the complex. Dose rate; 0.85 MR/hr. Irradiations and measurements were made at -196°C .

る。

2.5 ESR スペクトルの温度変化

bulk モノマーを照射した時蓄積する付加ラジカルは昇温に伴って一部分はそのまま減衰するが、残りは5+4重線の成長ラジカル ($-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{COOR}$) に転換し融点付近で消滅する¹⁵⁾。モノマーおよびモノマー-粘土複合体に蓄積するラジカルの ESR スペクトルとその温度変化を検討した。

2.5.1 MMA-粘土複合体の ESR スペクトルの温度変化

モノマー-粘土複合体の昇温に伴う ESR スペクトルの変化の一例として MMA-粘土複合体の場合を Fig. 5 に示した。 -196°C で観測された 22.4 G の 7 重線は -142°C では 7 重線のまま量的に急激に減少した。 -116°C に昇温すると splitting がやや増加する。この温度付近から MMA ラジカルとともにモンモリロナイトに生じた center によるスペクトルも重なり分離が困難になってくる。さらに昇温すると splitting はさらに広がって MMA の融点 (-48.2°C) より高い -14°C では成長ラジカルの splitting と一致し、 45°C までそのスペクトルは観測された。 -100°C 以上では、22.7 G の sharp な 4 重線スペクトルが重なる。このスペクトルはメチルラジカルによると考えられる。室温ではかなり安定であり、 150°C に加熱しても一部分は残存した。過酸化水素で処理したモンモリロナイトでも照射によって未処理試料よりも強度は小さかったが同じスペクトルが観測されたので、このメチルラジカルはモンモリロナイト(オスモスN)中に残存する有機物から生じたものと考えられる。

2.5.2 MMA および MMA-粘土複合体のラジカル濃度の温度変化

-196°C で 1.7 MR 照射した試料を各温度で 10 分間

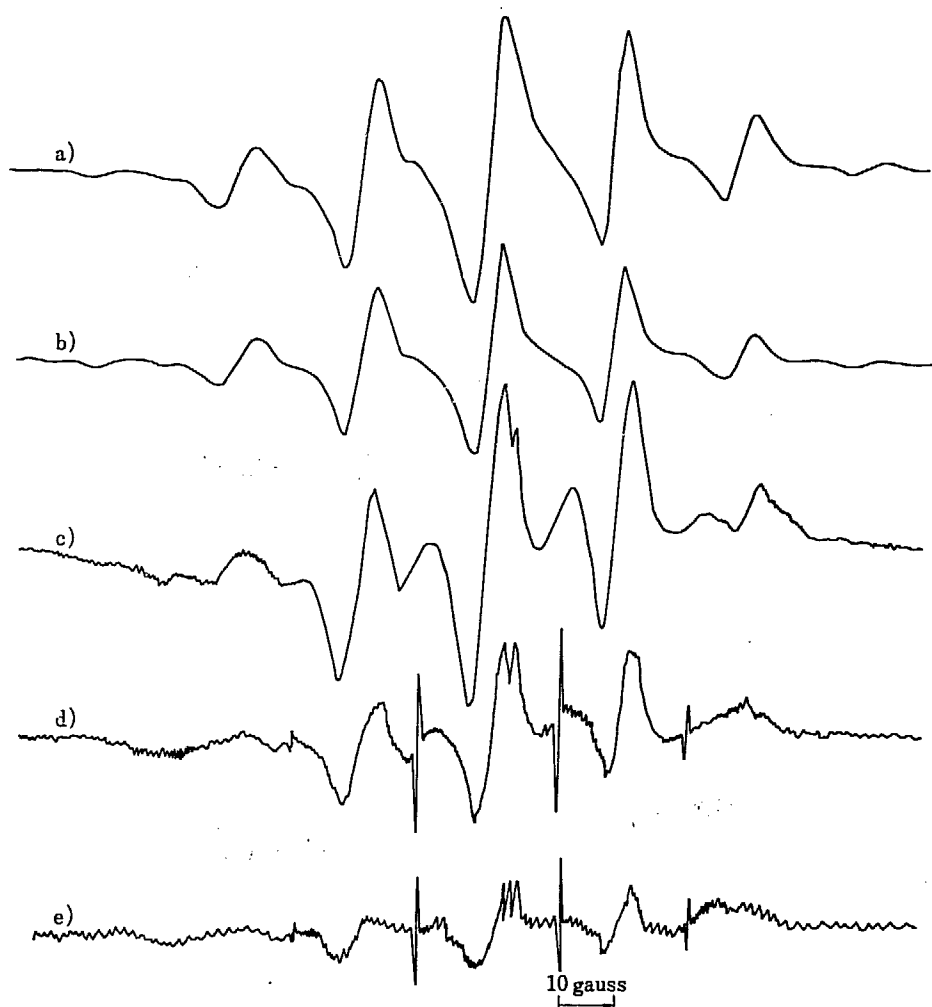


Fig. 5 Change of ESR spectrum of irradiated MMA-montmorillonite complex with temperature.

a) -196°C , amplitude 50. b) -142°C , amplitude 100. c) -116°C , amplitude 1,000. d) -42°C , amplitude 2,000. e) 45°C , amplitude 4,000.

Irradiation was made at -196°C in vacuo. Dose 1.7 MR.

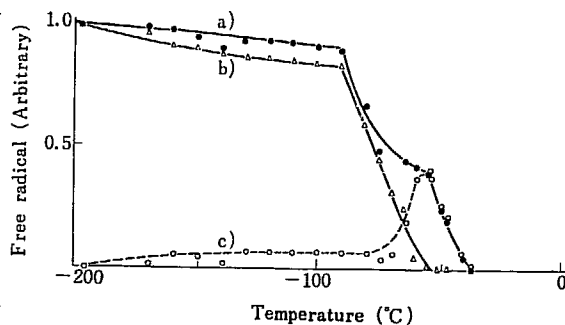


Fig. 6 Radical decay curves of irradiated bulk MMA.

a) total radical. b) $(\text{CH}_3)_2\text{CCOOCH}_3$ radical. c) $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ radical.

After heating the sample at each temperature for 10 min., measurements were made at -196°C . Irradiation; 1.7 MR.

熱処理し、ふたたび -196°C で ESR スペクトルを測定してラジカル濃度の変化を検討した。bulk MMA (Fig. 6) ではラジカル濃度は -90°C 付近までほとんど減少しないが、この温度以上で急減して融点付近で消滅した。付加ラジカルの 7 重線の最外側 peak と成長ラジカルの 5+4 重線とは重ならないので、それぞれの peak は分離

できる。その結果によると、 -90°C で付加ラジカルは減衰を始め -50°C 付近で消滅した。成長ラジカルは付加ラジカルの減衰につれて増加してくるが、 -55°C 付近で照射直後の全ラジカル濃度の 40% となり、融点付近で消滅した。Marx¹⁴⁾ の broad line NMR の測定結果によれば、bulk MMA は -196°C で $\Delta H=5\text{G}$ の一本線スペクトル、 -90°C に昇温すると sharp 成分がこれに重なり始め、 -50°C では sharp 成分のみになる、ESR により観測したラジカル濃度の減衰が始まり、完了する温度は、NMR による sharp 成分の変化する温度と対応するので、bulk MMA では低温で凍結していた分子の運動が開始されるとラジカルの減衰も始まり、ほぼ全分子が自由な運動状態になる (-50°C) とともに、ラジカルも消滅してしまうことになる。

MMA-粘土複合体では (Fig. 7), -170°C 付近からスペクトルは形の変化はなく、ラジカル濃度のみ急減した。 -130°C では初期濃度の 20% のみ残存し、しばらく減衰がとまるが -70°C 以上でふたたび減衰を始めた。しかし bulk モノマーとは異なって、ラジカルの一部はモノマーの融点よりかなり高温まで存在した。MMA-

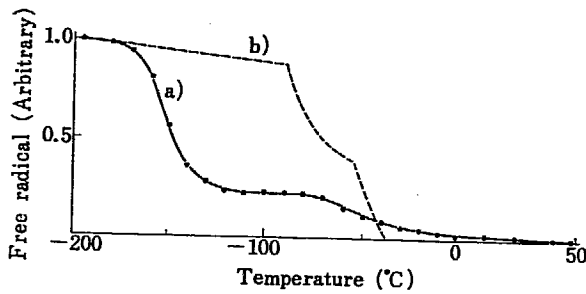


Fig. 7 Radical decay curves of irradiated MMA-montmorillonite complex.

a) total radical of MMA-montmorillonite complex.
b) total radical of MMA.

All measurement conditions were the same as those of bulk MMA.

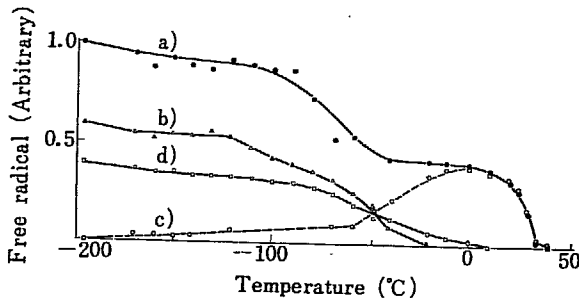


Fig. 8 Radical decay curves of irradiated bulk ODMA.

a) total radical. b) $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{COOR}$ radical. c) $\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ radical. d) alkyl radical.

All measurement conditions were the same as those of bulk MMA. Irradiation; 1.7 MR at -196°C .

粘土複合体の ESR スペクトルは、モンモリロナイトに起因するスペクトルが重なるので、スペクトルを分離してラジカルの種類と量を決定することは困難だが、スペクトルの全分離幅は、付加ラジカルの 7 重線は 87.7 G、成長ラジカルでは 91.1 G になる。この変化を MMA-粘土複合体のスペクトルで測定すると、全ラジカルが成長ラジカルに変化する温度は、bulk MMA のそれにくらべてかなり高く -20°C 付近となり、かつその成長ラジカル濃度も初期量の 5% 以下となった。また吸着モノマー量が減少すると、減衰の始まる温度は上昇した。

2.5.3 ODMA と ODMA-粘土複合体のラジカル濃度の温度変化

昇温に伴う bulk ODMA のラジカル濃度の変化を Fig. 8 に示した。全ラジカル濃度は、 -110°C 付近で減衰を始め、 -40°C で一たん定常値を保ったが、 0°C 以上でふたたび減衰を始めた。スペクトルを分離すると、付加ラジカルは -110°C で減衰を始め、 -20°C で消滅した。アルキルラジカルは、 -80°C 付近から減衰が目立ち始めて 10°C 付近で消滅した。成長ラジカルは、 -60°C 付近から増加して 0°C 付近で初期量の 38% になり、融点のやや上で消滅した。

ODMA-粘土複合体では (Fig. 9)、 -110°C 付近からラジカル濃度の減衰が始まり、急激な減少を示さずに融点

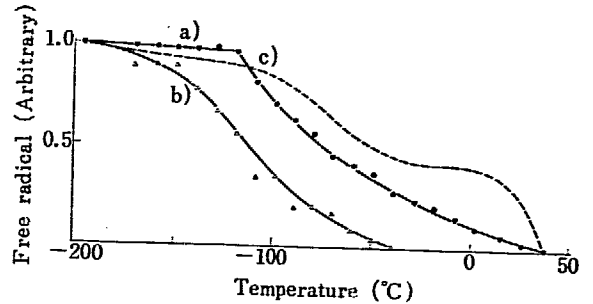


Fig. 9 Radical decay curves of ODMA-montmorillonite complex.

a) total radical of ODMA-montmorillonite complex.
b) $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{COOR}$ radical of ODMA-montmorillonite complex. c) total radical of bulk ODMA.

All measurement conditions were the same as those of bulk ODMA. Irradiation; 1.7 MR at -196°C .

付近で消滅した。正確なラジカルの分離はできなかったが、付加ラジカルは -40°C 付近ではほぼ消滅し、その温度で ESR スペクトルの全分離幅が 91 G になるところから、ほぼこの温度付近で成長ラジカルへの転換が行なわれ、かつその量は初期ラジカル濃度の 28% 程度と考えられた。

2.6 broad line NMR の結果との比較

ラジカルの温度変化と、分子の運動状態との関係を調べるために、bulk モノマーおよびモノマー-粘土複合体の broad line NMR スペクトルを測定した。装置の都合で -150°C 以下の測定はできなかった。

2.6.1 MMA-粘土複合体

-150°C で ΔH_{msl} 1 G の 1 本線となり、 -80°C では 0.7 G、 -30°C で 0.5 G と次第に線幅が減少した。bulk MMA の場合の我々の実測値が -150°C で 4.6 G、 -30°C で 0.46 G であることから、MMA-粘土複合体では -150°C で、すでにかかなり自由な分子の運動が行なわれているものと考えられる。ESR スペクトルの温度変化は、この NMR スペクトルの変化と傾向的に一致すると考えている。

2.6.2 ODMA

Fig. 10 に bulk ODMA の broad line NMR スペクトルの温度変化を示した。 -150°C では、 ΔH_{msl} 13.6 G の 1 本線に ΔH 4.2 G の肩を持つ構造を示した。 -80°C になると ΔH 4.2 G の肩は、0.5 G の一本線と 4.0 G の二部分に分離し、13.6 G の一本線も僅かに狭くなる。 -30°C では、0.5 G の一本線はますます増加し、他の部分も幅が狭くなるとともに量的にも減少してくる。 30°C では ΔH 0.5 G の一本線のみになった。 ΔH 0.5 G の一本線が観測され始めると、付加ラジカルが減衰し、 ΔH_{msl} 13.6 G の一本線スペクトルの幅が減少するとアルキルラジカルも顕著に減少した。 30°C で全スペクトルが ΔH 0.5 G の sharp な 1 本線のみとなるとラジカ

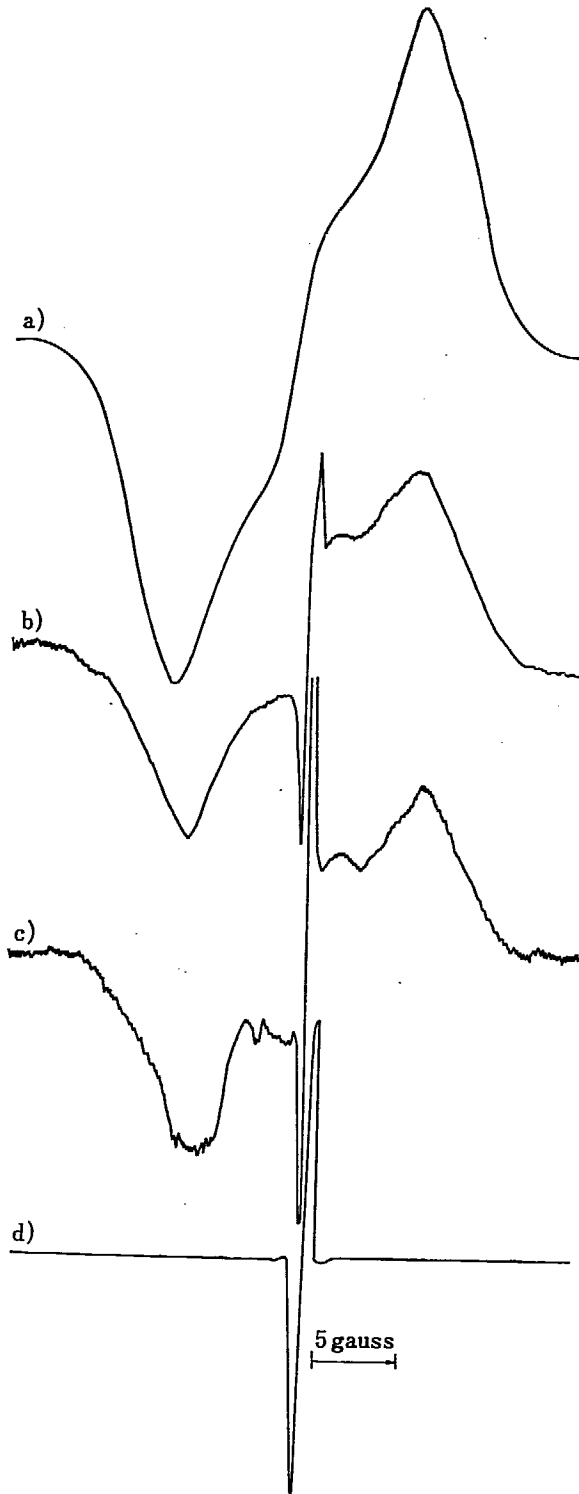


Fig. 10 Broad line NMR spectrum of ODMA at various temperatures.
a) -150°C , b) -80°C , c) -30°C , d) 30°C .

ルは完全に消滅した。

2.6.3 ODMA-粘土複合体

ODMA-粘土複合体の broad line NMR スペクトルの温度変化を Fig. 11 に示した。 -150°C で ΔH 12 G のスペクトルは -80°C で ΔH_{msl} 1.2 G の一本線となった。従って ODMA-粘土複合体では bulk ODMA に比

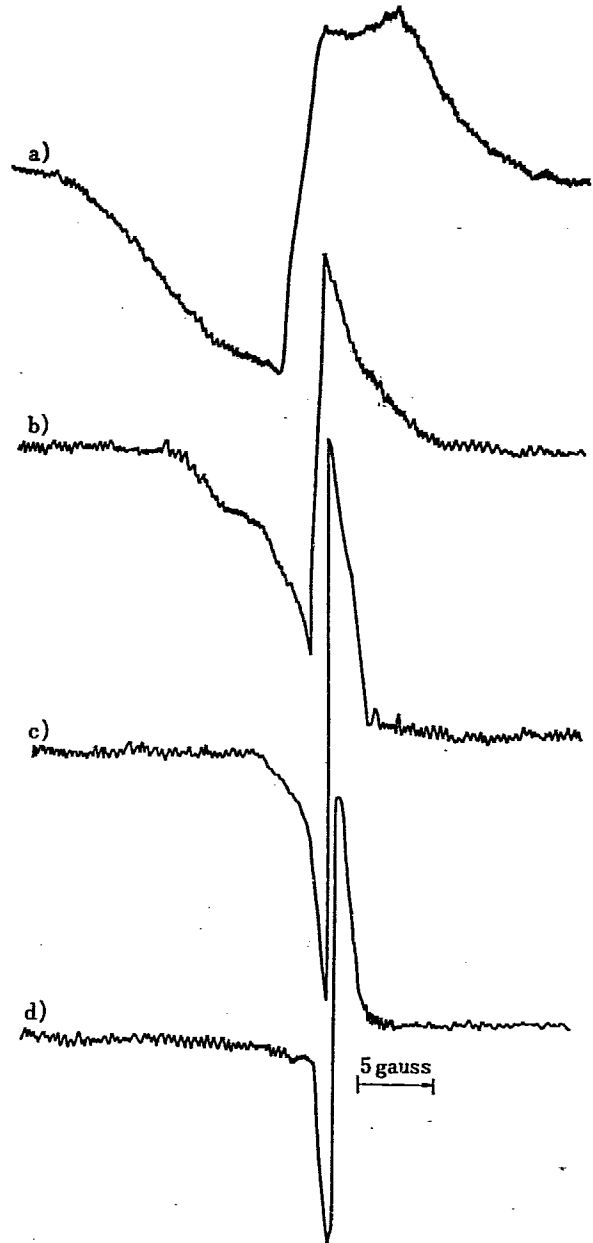


Fig. 11 Broad line NMR spectrum of ODMA-montmorillonite complex at various temperatures.
a) -150°C , b) -80°C , c) -30°C , d) 30°C .

較して、 -80°C で分子はより活発に運動しており、ラジカルも bulk ODMA より低温側で大きな減衰が観測されることになる。

これらの結果から、bulk モノマー、モノマー-粘土複合体のいずれもラジカルの減衰はモノマーの分子運動に関連して起るものと考えられる。

2.7 ラジカル対のスペクトル

ビニルモノマーを -196°C で照射すると対構造を持つラジカルが生成し、ラジカル対間の相互作用によって生ずる peak がモノマーラジカルの ESR スペクトルの外側の peak に重なって観測される¹⁵⁾。GILLBRO ら¹⁶⁾は、徐冷法で MMA や MA の単結晶を作って、MMA では

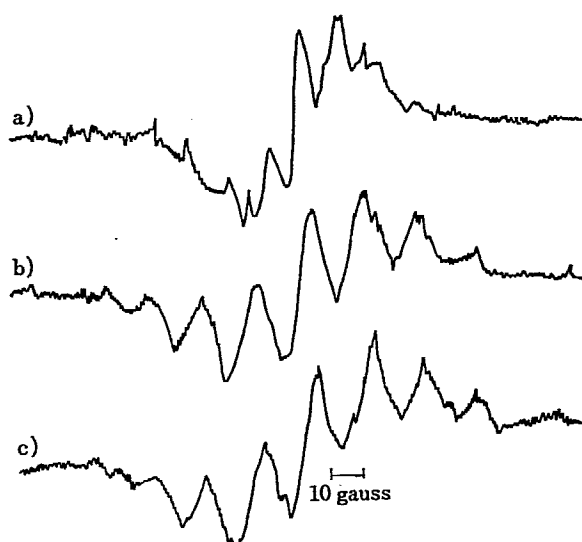


Fig. 12 ESR spectra of radical pair ($\Delta M=2$ transition).
 a) MMA; 15 MR. b) ODMA; 15 MR. c) Polyethylene; 25 MR.
 Irradiations and measurements were made at -196°C in vacuo.

照射により対間距離 5.4 \AA , 6.3 \AA の少なくとも2種類のラジカル対の生成を報告した。ラジカル対は、通常のラジカルを測定する磁場強度のほぼ半分の強度の磁場を用いて、いわゆる $\Delta M=2$ の遷移を観測することにより確認できる。Fig. 12 に bulk MMA, ODMA および比較のためポリエチレン (Sholex 50 フィルム) の $\Delta M=2$ のスペクトルを示した。bulk MMA では、付加ラジカルの $g=2$ のスペクトルの splitting の半分の 11.3 G の splitting を示すことから付加ラジカル対と考えられる。ODMA では、 16 G の splitting を示すこと、ポリエチレンのラジカル対のスペクトルと類似していることからアルキルラジカル対¹⁷⁾の生成が圧倒的で、付加ラジカル対は認められなかった。ただ昇温測定すると、僅かな付加ラジカル対の存在も認められたが、量的な検討はできなかった。

$\Delta M=2$ の遷移を用いてモノマー-粘土複合体のラジカル対を測定することは、この領域にモンモリロナイトによる back ground が重なるために困難である。しかし $g=2$ の信号を増幅率を上げて測定しても、ラジカル対による peak が観測されないので付加ラジカル対は生成しないと考えられる。アルキルラジカル対も生成していないと考えるのが妥当であろう。

3. 結 語

MMA および ODMA とモンモリロナイトの複合体を作り、 -196°C で γ 線照射して、生成ラジカルを ESR を用いて測定して、bulk モノマーに生成するラジカルと比較した。

1) -196°C の照射では、bulk モノマーおよびモノマー-粘土複体のいずれも二重結合に水素の付加したラジカルを生成するが、bulk モノマーに比較してモノマー-粘土複体の ESR スペクトルは sharp であり、分離も良く、吸着モノマー分子は比較的自由的な運動状態にあると考えられる。

2) 照射線量を増加すると、bulk MMA では付加ラジカル対、bulk ODMA ではアルキルラジカルやアルキルラジカル対が蓄積されるがモノマー-粘土複体ではラジカル対およびアルキルラジカルの蓄積は認められなかった。

3) モノマー-粘土複体に蓄積するラジカルは bulk モノマーのラジカルに比較して不安定であり、低温で大部分のラジカルは減衰した。broad line NMR の結果と対応すると、bulk モノマーに比較してモノマー-粘土複体中のモノマー分子は、低温でより自由的な運動状態にあり、それに伴って蓄積ラジカルの大部分は消滅した。

4) bulk モノマーに比較して、モノマー-粘土複体では付加ラジカルの成長ラジカルへの変化はより高温側で起り、かつ生成する成長ラジカルの濃度も bulk モノマーのそれに比較して少なかった。

最後に broad line NMR を測定していただいた日本電子(株)の武野勤、林昭、三浦広二氏に感謝します。

References

- GRIM R. E.: Clay Mineralogy, 1953, McGraw Hill Co.
- MAC EWAN D. M. C.: *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 349 (1947). GREEN-KELLY R.: *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 412 (1954)
- SOLOMON D. H. and LOFT B. G.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 1253 (1968)
- DEKKING H. G. G.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 1641 (1965). SOLOMON D. H.: *Clays and Clay Minerals*, **16**, 31 (1968). SOLOMON D. H. and ROSSER M. J.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 1261 (1965)
- BLUMSTEIN A.: *J. Polymer Sci.*, **A-3**, 2653 (1965)
- BLUMSTEIN A. and BILLMEYER F. W. JR.: *J. Polymer Sci.*, **A-2**, **4**, 465 (1966). BLUMSTEIN A., BLUMSTEIN R. and VANDERSPURT T. H.: *J. Colloid. Int. Sci.*, **31**, 236 (1969)
- BLUMSTEIN A., MALHOTRA S. and WATTERSON A.: *J. Polymer. Sci.*, **A-2**, **8**, 1599 (1970)
- BLUMSTEIN A.: *J. Polymer Sci.*, **C-3**, 2665 (1965)
- KOMATSU T., SEGUCHI T., KASHIWABARA H. and SOHMA J.: *J. Polymer Sci.*, **C-16**, 535 (1967)
- NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1230 (1971)
- MARX R. and FENISTEIN S.: *J. Chim. Phys.*, **64**, 1424 (1967)
- GRIFFITH O. H.: *J. Chem. Phys.* **41**, 1093 (1964)
- BOWDEN M. J. and O'DONNELL J. H.: *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **7**, 1665 (1969)
- MARX R. and TCHIBOUKDJIAN D.: *J. Chim. Phys.*, **62**, 1102 (1965)
- MORI K., TABATA Y. and OSIMA K.: *Kogyo Kagaku Zasshi*, **73**, 2479 (1970)
- GILLBRO T., KINELL P. O. and LUND A.: *J. Polymer Sci.*, **A-2**, **9**, 1495 (1971)
- IWASAKI M. and ICHIKAWA T.: *J. Chem. Phys.*, **46**, 2851 (1967)

3. 放射線乳化重合により製造したカチオン性 エマルジョンの紙パルプへの定着

稲田忠博*, 土井幸夫*, 林香苗, 神山秀雄, 岡村誠三

Adsorption of the Cationic Emulsion Produced by Radiation-induced Emulsion Polymerization onto Paper Pulp

Tadahiro INADA*, Yukio DOI*, Kanae HAYASHI,
Hideo KAMIYAMA, and Seizo OKAMURA

Adsorption of cationic emulsions onto pulp was studied by mixing positively charged polymer emulsions, containing a conventional emulsifier or a copolymerized cationic monomer, with wood pulps suspended in water. In order to obtain purely cationic emulsions without catalyser residue, all the emulsions were produced by γ -ray-induced emulsion polymerization. Test sheets of paper were prepared from these mixtures by the normal paper-making technique.

Adsorption characteristics of the emulsions and tensile strengths of the treated papers were determined and compared with those of corresponding negatively charged polymer emulsion-pulp systems. The cationic emulsions were easily adsorbed by the pulp without employing precipitating agent, and the emulsions with cationic emulsifier showed larger amount of adsorption than those containing a copolymer of the cationic monomer. The adsorption was considered to be brought about by an electrostatic interaction with carboxyl groups in the pulp. Some cationic emulsions gave higher wet strength to papers than corresponding anionic ones. In addition to the above-mentioned ionic nature of the polymer emulsion, its charge site and minimum film temperature seem to be also important factors governing the wet strength.

1. 結 言

カチオン性エマルジョンの有効利用の一つとして、木材パルプへの同エマルジョンの添加による強力紙の製造が考えられて久しいが、これについての研究は数える程しかない¹⁻⁷⁾。すなわち、F. C. LEAVITT ら¹⁾は1955年ポリアクリル酸エチルエマルジョンの木材パルプへの添加効果について検討し、カチオン性エマルジョンからは、アニオン性エマルジョンの場合より湿潤強度の劣った紙しかえられないことを、また D. S. W. DARGAN ら²⁾

はポリ酢酸ビニルエマルジョンあるいは酢酸ビニルアクリル酸エチル共重合体エマルジョンについて、同様の検討を行ない両エマルジョンの湿潤強度増強効果の間には、差異のないことを、さらにまた黄ら³⁾は合成ゴムラテックスについて同様の検討を行ないカチオン性エマルジョンの方が優れた湿潤強度増強効果を示すことを報告しており、結果はまちまちである。

Dargan の報告には、記載がないので不明であるが、他の2つの報告のカチオン性エマルジョンは、何れも過硫酸塩を重合開始剤として作られたものであり、これらエマルジョン粒子には、同開始剤に由来する硫酸基すなわち、アニオン性電荷が存在している。したがってこれらの粒子のカチオン性は、かならずしも単純ではない。本実験では、重合開始剤に由来するイオン性解離基を含まないポリマーのエマルジョンをうるため、 γ 線⁸⁾を

* 昭和高分子株式会社
Showa High Polymer Co. Ltd.

重合開始手段に依り、イオン性乳化剤を用いるかあるいは共重合しうるイオン性モノマーを共重合させて、カチオン性およびアニオン性エマルジョンを調製し、木材パルプへの定着および定着の結果得られるパルプ-ポリマー複合体の性質を検討し、カチオン性エマルジョンと木材、パルプとの相互作用の特徴を明確にしようとした。

2. 実験

2.1 試料エマルジョンの調製

試料エマルジョンは γ 線照射乳化重合法により調製した。すなわち攪拌機、冷却器、温度計端子、および窒素ガス通過管を備えた500mlの4つ口セパラブル筒型フラスコに、モノマー90gr、乳化剤および脱イオン水の合計210grを仕込み、室温(約25°C)下に2,000Ciの ^{60}Co よりの γ 線を照射して乳化重合を行なった。照射位置における線量率は、 $0.6\sim 1.0\times 10^4\text{R/hr}$ であった。反応経過は、フラスコ内の温度を照射室外に設置した温度記録計に取出して観察し、反応の終了を確認した。

モノマーは、次に記載する沸点の溜分を使用した。酢酸ビニル(VAc); 72°C/760mmHg, アクリル酸エチル(EA); 100°C/760mmHg, スチレン(St); 60°C/40mmHg, ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA); 78~80°C/20mmHg, メタクリル酸(MAA); 60~61°C/12~13mmHg。ただしDMAEMAは、かなりの塩化第一銅を添加しても蒸留中に重合しやすく、仕込み量の $1/3$ 程度しか得られなかった。

乳化剤としては、カチオン性乳化剤であるカチオーゲンL(第一工業製薬KK製, 第4級アンモニウム型; 30%水溶液), 非イオン性であるエマルゲン930(花王アトラスKK製, ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)およびアニオン性乳化剤であるエマール10(花王アトラスKK製, アルキル硫酸ソーダ)の市販品をそのまま使用した。

2.2 試料エマルジョンの分析

試料エマルジョンについては、固形分濃度, pH, 粒子径および電気泳動移動度を測定した。固形分濃度は、試料エマルジョン約1grを精秤し、110°Cで3時間乾燥させた後の重量変化より算出した。粒子径は、分散度商法(DQ法)により算出した。ただし、光学密度の測定には430m μ および660m μ の波長を用い、日立光電光度計EPU-II型を使用した。電気泳動移動度 U は、日立TBH-2型チセリウス装置により、印加電場の強さ E (volt/cm)における界面移動速度 v (cm/sec)を測定し、

(1)式より求めた。粒子のジータ電位 ζ (volt)および粒子1ヶ当りの電荷数はそれぞれ(2), (3)式から算出した。

$$U = v/E \quad (1)$$

$$\zeta = \frac{300^2 \cdot 6\pi\eta U}{\varepsilon \cdot f(\kappa a)} \quad (2)$$

$$Q = \frac{ae\zeta(1+\kappa a)}{300e} \quad (3)$$

ここで ε : 分散媒の誘電率

η : 分散媒の粘度 (poise)

a : 粒子半径 (cm)

κ : $(4\pi N e^2 \sum C_i Z_i^2 / 1000 \varepsilon k T)^{1/2}$

Debye-Hückel 函数 (cm $^{-1}$)

N : アボガドロ数

e : 電気素量 (4.8×10^{-10} esu)

C_i : イオン種 i の濃度 (gram ion/l)

Z_i : イオン種 i の電荷

R : ボルツマン恒数 (1.38×10^{-16} erg/deg)

T : 絶対温度 (deg)

$f(\kappa a)$: Henry 函数

2.3 パルプに対するエマルジョンポリマーの定着

特別に記載のない場合は、水中に2%濃度になるようにパルプを分散させた液(パルプスラリー)50grと水447grとを500mlビーカーに仕込み、外径6.5cm4枚翼インペラ型攪拌機で5分間攪拌し、これに試料エマルジョンを添加し所定時間攪拌を続けてパルプに対するポリマーの定着量をはかった。攪拌速度は、 $200 \pm 20\text{rpm}$ とした。

パルプは主として、NUKP(未晒硫酸塩針葉樹パルプ)を、一部NBKP(晒硫酸塩針葉樹パルプ)を使用した。試料エマルジョンポリマーのパルプへの定着率は、次の2つの方法のいずれかによって決定した。一つは、パルプ-エマルジョン混合物を濾過し、濾液の吸光度から水相に留っている試料エマルジョン濃度を決定する方法である。ただしこの場合濾過には、あらかじめカチオン性活性剤カチオーゲンL水溶液で処理した濾紙(No. 2)を、また吸光度の測定には430m μ および660m μ の光を使用した。もう一つの方法は、パルプエマルジョン混合物を濾紙(No. 2)で濾過し、得られたパルプ-ポリマー混合物を乾燥秤量し、パルプに定着したポリマー量を決定する方法である。パルプとの混合によってエマルジョン粒子の大きさが変化する場合(試料エマルジョンRC-1およびRN-シリーズの場合)には、後者の方法を、他の場合には、前者の方法を採用した。

パルプに対する定着状態の観察は、光学顕微鏡オリンパスECによった。写真撮影の場合には接眼レンズを取り除き、鏡胴に直接カメラを取り付け、10倍の対物レンズを用いた。

TABLE 1 Several properties of obtained emulsions

Emulsion	Monomer composition	Emulsifier	Solid conc. (%)	Particle size (μ)	pH	Electrophoretic mobility* (μ -cm/volt-sec)
RC-1	EA/St=8/2	Catiogen L (1%)	31.2	0.16	6.1	3.38
RC-3	" =2/8	"	33.7	0.18	5.8	3.14
RC-5	VAc	"	28.7	0.27	3.2	5.73
RC-6	EA	"	30.4	0.20	2.4	5.96
RC-9	St	"	28.0	0.16	4.6	3.68
RN-1-1	EA/St=8/2 DMAEMA 1 mol%	Emalgen 930 (2%)	31.9	0.17	7.4	0.44
RN-1-3	" " 3 mol%	"	32.7	0.18	7.8	3.46
RN-1-5	" " 5 mol%	"	33.0	0.19	7.7	0.37
RN-2-1	EA/St=2/8 DMAEMA 1 mol%	"	31.3	0.17	7.1	1.65
RN-2-3	" " 3 mol%	"	31.6	0.16	7.6	2.36
RN-2-5	" " 5 mol%	"	33.2	0.17	7.7	3.15
RA-1	EA/St=8/2	Emale 10 (1%)	30.3	0.16	4.9	—
RA-3	" =2/8	"	30.7	0.16	6.1	—
RN-3-5	EA/St=8/2 MAA 5 mol%	Emalgen 930 (2%)	33.2	0.22	3.8	—
RN-4-5	EA/St=2/8 MAA 5 mol%	"	31.9	0.20	3.6	—

*Electrophoretic mobilities were determined by the moving boundary method using an U-tube apparatus. The test sample was prepared by diluting 1 mL emulsion to 100 mL with 10^{-3} M KCl, but RC-3, RC-5 and RC-6 were diluted to the same concentration by Catiogen L aqueous solution whose concentration was equal to that of dispersion medium of the emulsion.

TABLE 2 Charge characteristics of the typical emulsions as a function of pH*

Emulsion	pH	Electrophoretic mobility* (μ cm/voltsec)	Zeta-potential (mV)	No. of charge per particle ($\times 10^4$)	DMAEMA % on particle surface
RC-3	2	2.86	40.4	0.923	—
	6	3.14	44.4	0.372	—
	10	2.95	41.7	0.442	—
RN-1-5	2	4.71	66.4	1.42	1.78
	6	0.37	5.3	0.039	0.049
	9	-2.82	-39.6	0	0
RN-2-5	2	5.19	73.3	1.63	2.04
	6	3.15	44.4	0.35	0.437
	9	-1.82	-25.7	0	0

*The measurement of electrophoretic mobility was carried out under the same condition with Table 1.

2.4 パルプ-ポリマー複合体の調製

Tappi 式手漉き試験機を用い、Tappi 205m-53 の方法に従って同上複合体を製造した。すなわち、パルプスラリー、水 500gr および試料エマルジョンを 1l の磁製バット中で、水相が透明になるまで攪拌し、これを手漉き試験機中へ投入し抄造した。ただしパルプとエマルジョン固形分との合計量は、常に一定とし、複合体 1m² 当り 80gr となるようにした。またアニオン性エマルジョンを用いる場合は、硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ の 2% 水溶液 5cc を加えてエマルジョンのパルプへの定着を行なった。水温は 10.5~15.5°C であった。

3. 結 果

3.1 試料エマルジョンの性質

試料エマルジョンの性質を TABLE 1 にまとめて示す。TABLE 2 には、若干の試料エマルジョンの電気泳動易動度、ジータ電位、および粒子当りの電荷数等の pH による変化を示した。また RN-シリーズの試料エマルジョンについては、粒子当りの電荷数を粒子当りの DMAEMA のモル数で除した DMAEMA の粒子表面存在分率を示した。カチオーゲンでカチオン性電荷を与えられた RC-

シリーズの場合、測定した全領域で、粒子は正に帯電しており、またその電荷は pH により変化した。一方 RN-シリーズの DMAEMA 共重合エマルジョンの場合には、pH=9 になると粒子の帯電は負になることが認められた。共重合した DMAEMA の第 3 級窒素の塩基性は、pH=9 でかなり減少しようが、それによって粒子の電荷が負になるとは考えられない。EA のエステル基の一部が、加水分解されてカルボキシル基になったためとも考えられる。DMAEMA の粒子表面への存在分率は、DMAEMA と共重合されるモノマーの種類によってかなり異なり、より疎水性モノマーである EA/St=2/8 の場合 (RN-2 シリーズ) の方がより親水性である EA/St=8/2 の場合 (RN-1 シリーズ) より大きかった。

3.2 パルプに対する試料エマルジョンポリマーの定着

3.2.1 ポリマーの種類の影響

パルプに対するポリマーの定着率の時間による変化を Fig. 1 および 2 に示す。実験の再現性はあまり良くなく、誤差の幅は ±10% 位あるが、定着速度の序列 RC-6

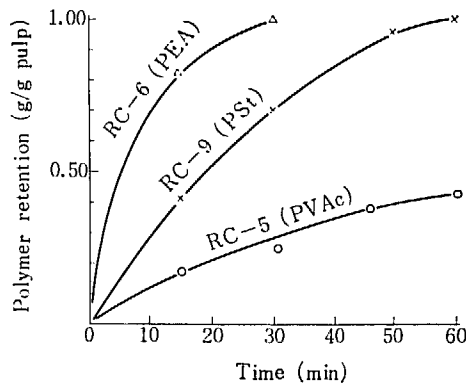


Fig. 1 Time-polymer retention curve of the emulsion containing cationic emulsifier to Nadelholz bleached kraft pulp (1g emulsion solid was added to 1g pulp).

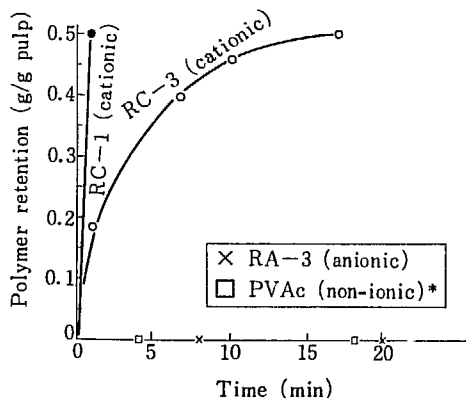


Fig. 2 Time-polymer retention curves of the emulsions containing various types of emulsifier to Nadelholz unbleached kraft pulp (NUKP), (1g emulsion solid was added to 1g pulp), *50% PVAc emulsion prepared with non-ionic emulsifier.

>RC-9>RC-5,あるいは RC-1>RC-3 が変わることはない。定着速度のおそい RC-5 や RC-9 の場合も十分に時間をかければ定着率は 100% となる。対照例として調べたアニオン性および非イオン性エマルジョンでは定着はまったく起こらなかった。

3.2.2 飽和定着量について

パルプに対する飽和定着量が存在するかどうか、明らかにするため、RC-9 の試料についてパルプに対するエマルジョンの添加量を変えて、ポリマー吸着量の時間変化を調べた実験の結果を Fig. 3 に示す。全ての添加量において時間さえかければ添加したポリマーが 100% 定着することが見出された。これ以上にポリマーが、パルプに定着するかどうか未だ試みていないので、飽和定着量について、一定値を示すことは出来ない。

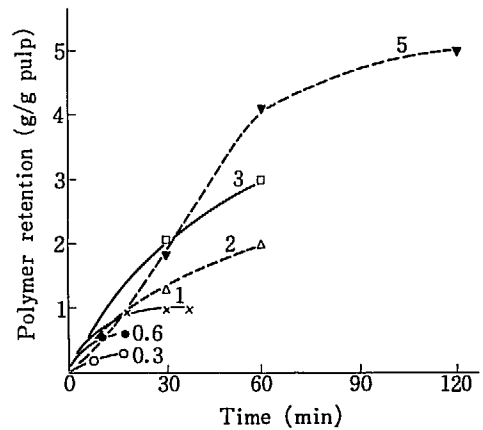


Fig. 3 Time-polymer retention curve as a function of the amount of emulsion solid added to NUKP, used emulsion: RC-9 (PSt). Numbers in this figure show the amount of emulsion solid added to the pulp (g/g).

3.2.3 攪拌および pH の影響

攪拌の有無および系の pH によってパルプに対するエマルジョンポリマーの定着は大いに影響される。すなわち Fig. 4 に示すように、静置より攪拌の方が、また酸性

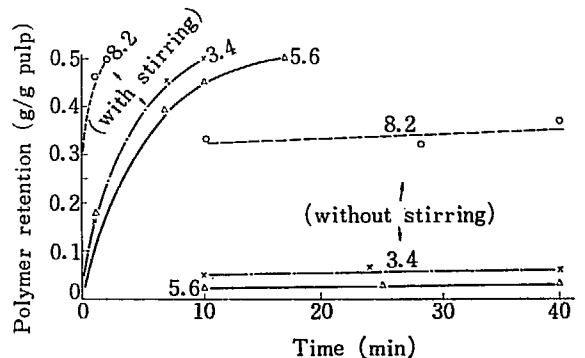


Fig. 4 Time-polymer retention curve as a function of pH or without stirring to NUKP (0.5g of emulsion solid of RC-3 was added to 1g of the pulp). Numbers in this figure show pH values.

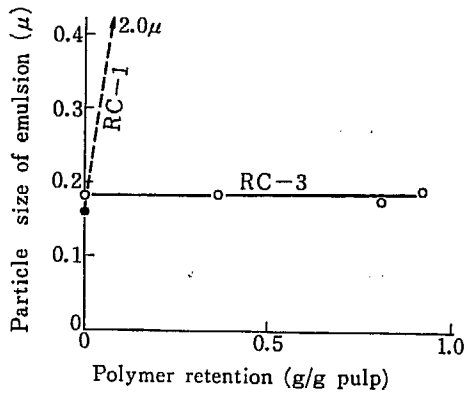


Fig. 5 Change in particle size of the unprecipitated part of emulsion in the presence of NUKP as a function of polymer retention, (0.5 g of emulsion solid was added to 1 g pulp).

よりアルカリ性の方が、エマルジョンポリマーの定着は、大いに促進された。また定着の容易さ、すなわち攪拌時における定着速度あるいは静置時における定着量に対する pH の影響は、その順位において、静置、攪拌いずれの場合にも同一であった。攪拌がエマルジョンポリマーのバルブへの定着を促進しているということは、攪拌によるエマルジョンの不安定化→エマルジョン粒子の部分的凝集→凝集体のバルブへの定着というルートを予想させるので、定着の進行に伴うエマルジョン粒子径の変化を測定した。Fig. 5 に示すように試料エマルジョン RC-3 の場合には未定着で水相に留っているエマルジョン粒子の大きさは変化しておらず、上述のルートによる定着は、起っていないと思われる。一方試料エマルジョン RC-1 は、バルブスラリーへ注入するだけで凝集を起し、その粒子径は 0.16μ から 2.0μ へと増大する。ただし試料エマルジョン RC-1 からのポリマーのバルブへの定着は、Fig. 2 に示したように非常に速かに起っている。

3.2.4 DMAEMA 共重合エマルジョンのバルブへの定着

DMAEMA 共重合エマルジョン (RN-シリーズ) のバルブへの定着を Fig. 6 に示す。DMAEMA 使用量の増加に対して定着率は RN-1 シリーズでは極大を、また

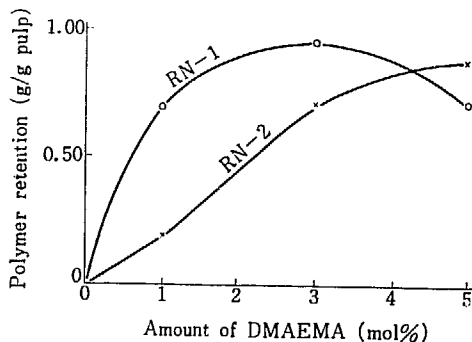


Fig. 6 Polymer retention to NUKP as a function of the amount of copolymerized DMAEMA (1 g of emulsion solid was added to 1 g of pulp).

RN-2 シリーズでは、単調増加を示したがいずれの場合も 100% に達せず、カチオン性乳化剤を使用した同じ EA/St 組成のエマルジョン RC-1 および RC-3 の定着率より低かった。

3.2.5 試料エマルジョンの電気泳動易動度とエマルジョンポリマーのバルブへの定着の関係

標題の関係をプロットしたのが Fig. 7 である。エマルジョンポリマーが同一系列に属する場合すなわち RN-1 シリーズあるいは RN-2 シリーズにおいては、上記易動度が大きい程エマルジョンポリマーの定着率が大きくなっていった。しかしながら RN-1 シリーズと RN-2 シリーズあるいは RN-シリーズと RC-シリーズのように試料エマルジョンのポリマー組成、乳化剤、あるいはカチオン性電荷源が異なった系列に属する場合を比べるとそのような関係は見られなかった。RC-3 の場合にさらに pH の効果を調べた結果を Fig. 8 に示す。この場合にはポリマーのバルブへの定着量はアルカリ性になると急激に増大するのに対して、電気泳動易動度は pH によりほとんど変化せず、バルブへの定着量と易動度との間には直接の関係は見出されなかった。

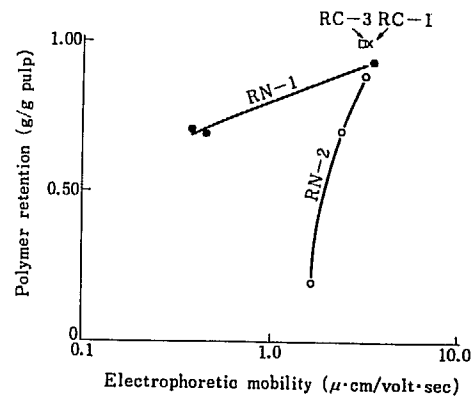


Fig. 7 Polymer retention to NUKP as a function of electrophoretic mobility of emulsion (1 g emulsion solid was added to 1 g pulp).

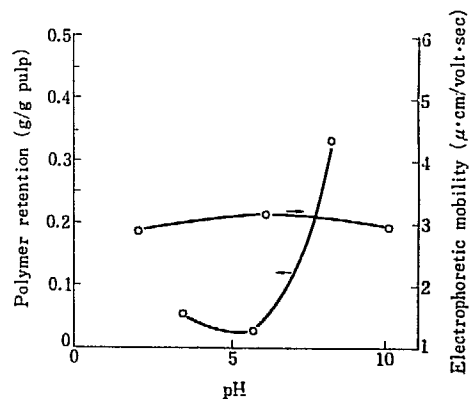
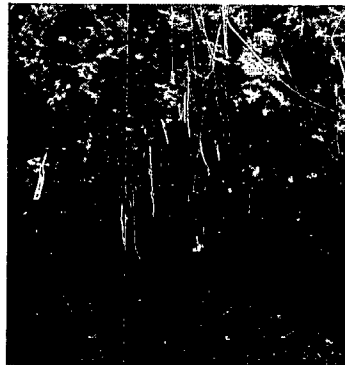


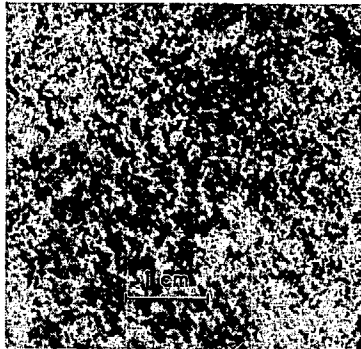
Fig. 8 Effect of pH to the polymer retention to NUKP without stirring and the electrophoretic mobility of emulsion (0.5 g emulsion solid of RC-3 was added to 1 g pulp).

3.2.6 パルプに対するエマルジョンポリマーの定着状態

パルプに定着されたエマルジョンポリマーの状態を、光学顕微鏡により観察し比較した。アニオン性エマルジョンではポリマーの定着は起らないが、硫酸アルミニウムの添加によりエマルジョンを破壊して、強制沈降させてパルプへ定着させることは可能である。しかし、Fig. 10a と 10b および Fig. 11a と 11b との比較からわかるように、いずれの場合もカチオン性エマルジョンの方がせんい軸に沿って緻密に並び、強固に定着している。一方、カチオン性エマルジョン同志の比較では、エマルジョンポリマーの硬さすなわち樹脂の薄膜形成温度によって、定着状態の差が見られた。カチオン性乳化剤を使用した系列では、硬い樹脂ほどすなわち Fig. 9c, 11a, 10a および 9b と St 成分が多くなると共に、パルプ-ポリ



a)



b)



c)

Fig. 9 Microscopic photographs of some cationic emulsion polymers deposited in NUKP

a) untreated pulp, b) RC-9(St), c) RC-6(EA).



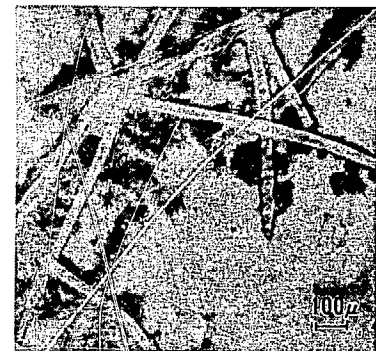
a)



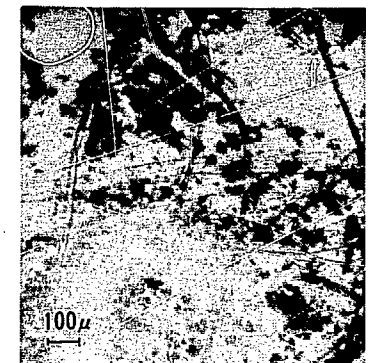
b)

Fig. 10 Microscopic photographs of the emulsion polymer (EA/St=8/2) with ionic emulsifier deposited in NUKP (1 g emulsion solid was added to 1 g pulp);

a) RC-1 (cationic), b) RA-1 (anionic).



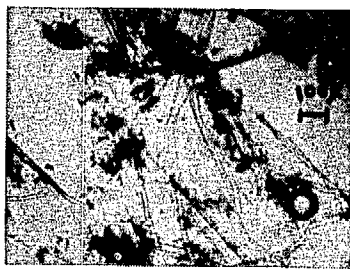
a)



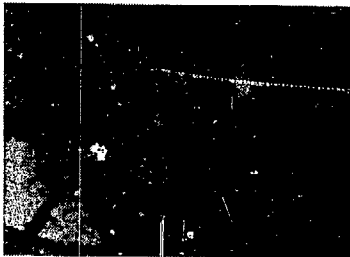
b)

Fig. 11 Microscopic photographs of the emulsion polymer (EA/St=2/8) with ionic emulsifier deposited in NUKP (1 g emulsion solid was added to 1 g pulp);

a) RC-3 (cationic), b) RA-(anionic).

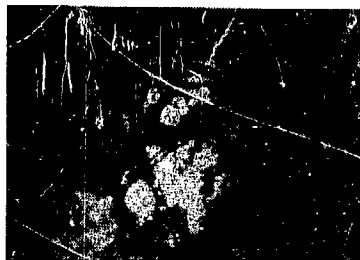


a)

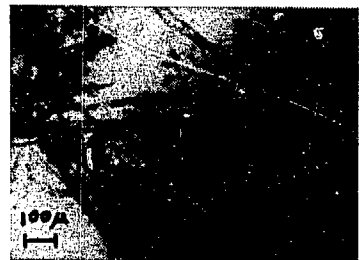


b)

Fig. 12 Microscopic photographs of the emulsion polymer (EA/St=8/2) copolymerized with ionic monomer deposited in NUKP (0.3 g emulsion solid was added to 1 g pulp), a) RN-1-5 (cationic), b) RN-4-5 (anionic).



a)



b)

Fig. 13 Microscopic photographs of the emulsion polymer (EA/St=2/8) copolymerized with ionic monomer deposited in NUKP (0.3 g emulsion solid was added to 1 g pulp), a) RN-2-5 (cationic), b) RN-4-5 (anionic).

マー凝集体のサイズは小さくなっており、パルプせんいとの定着はより強固になっているなどの系統的变化が見られる。また、電荷源を共重合モノマーに求めた系列でも、Fig. 12a と 13a に見られるように、同様の傾向が観察された。

3.3 パルプ-ポリマー複合体の性質

カチオン性エマルジョンとパルプとから調製した標記複合体の諸性質をアニオン性エマルジョンの場合と対比して TABLE 3 および Fig. 14~17 に示す。これらの性質

がエマルジョンの電荷の種類およびエマルジョンポリマーの硬さによって異なっていることがわかる。すなわちカチオン性エマルジョンから得られた複合体は、その湿潤強性においてアニオン性エマルジョンからのものより優れている場合が多かった。また硬いポリマーのエマルジョンから複合体を抄造する際起ったロス、カチオン性エマルジョンの場合の方が、TABLE 3 の米坪量（複合体 1m^2 当りの重量）の値（実験 No. 9, 10 と同 12, 13）

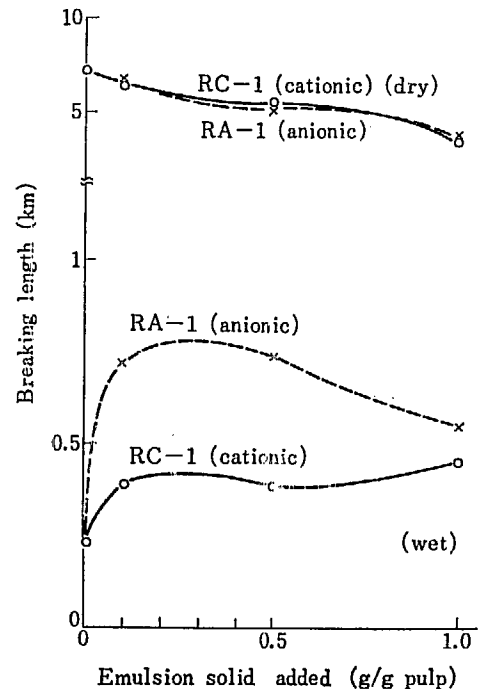


Fig. 14 Breaking lengths of the paper treated with emulsion containing ionic emulsifier (NUKP was used), Polymer composition: EA/St=8/2.

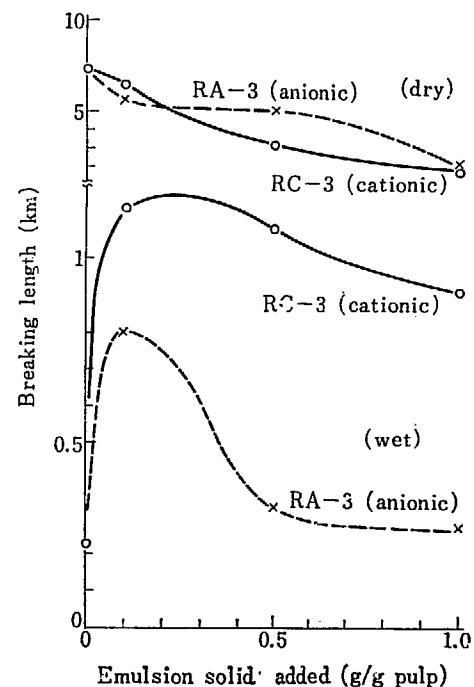


Fig. 15 Breaking lengths of the paper treated with emulsion (EA/St=2/8) containing ionic emulsifier (NUKP was used).

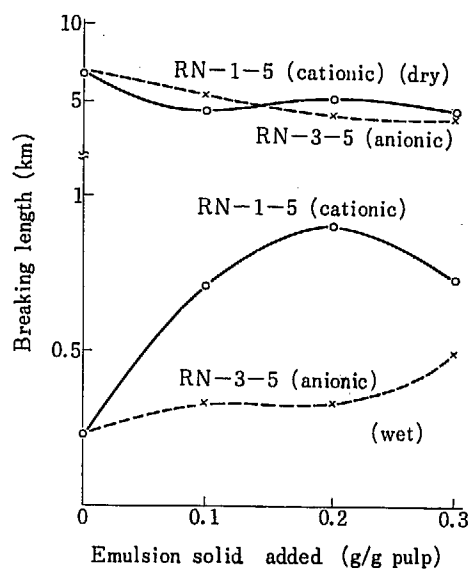


Fig. 16 Breaking lengths of the paper treated with the emulsion (EA/St=8/2) containing 5 mol% copolymerized acid or base (NUKP was used).

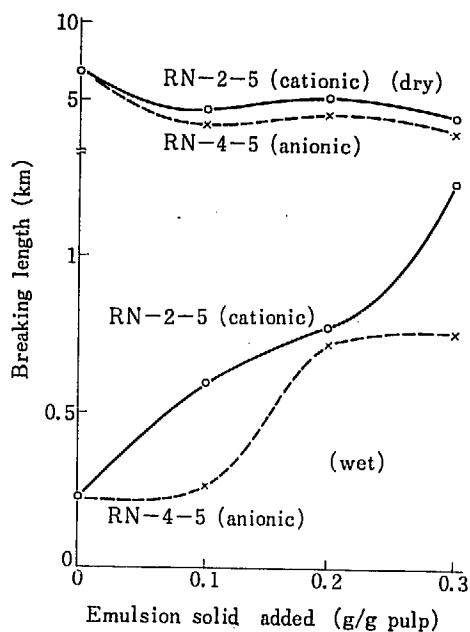


Fig. 17 Breaking lengths of the paper treated with the emulsion (EA/St=2/8) containing 5 mol% copolymerized acid or base (NUKP was used).

TABLE 3 The properties of treated papers

Exp. No.	Added emulsion	Ionic nature	% emulsion added to pulp	Weight per unit area (g/m ²)	Thickness (10 ⁻² cm)	Wet breaking length (km)
1	—	—	0	73.7	1.57	0.23
2	RC-1	cationic	10	69.8	1.55	0.39
3	"	"	50	78.7	1.17	0.38
4	"	"	100	79.2	1.08	0.47
5	RA-1	anionic	10	73.3	1.36	0.71
6	"	"	50	67.0	1.19	0.73
7	"	"	100	71.8	1.19	0.55
8	RC-3	cationic	10	79.4	1.36	1.15
9	"	"	50	62.0	1.47	1.09
10	"	"	100	63.0	1.42	0.92
11	RA-3	anionic	10	69.8	1.25	0.81
12	"	"	50	52.0	0.98	0.33
13	"	"	100	38.8	0.91	0.28
14	RN-1-5	cationic	10	64.9	1.05	0.71
15	"	"	20	64.8	1.05	0.91
16	"	"	30	66.1	0.92	0.75
17	RN-3-5	anionic	10	66.1	1.08	0.36
18	"	"	20	68.4	1.15	0.35
19	"	"	30	66.0	1.18	0.51
20	RN-2-5	cationic	10	63.8	1.13	0.61
21	"	"	20	66.7	1.20	0.77
22	"	"	30	59.3	1.10	1.25
23	RN-4-5	anionic	10	65.0	1.13	0.27
24	"	"	20	61.9	1.12	0.75
25	"	"	30	58.4	1.13	0.78

*Breaking length (km) = (tensile strength (kg)/specimen width (mm)/weight per unit area (g/m²)) × 10⁻³

から判るように、アニオン性エマルジョンの場合よりもかなり少なかった。

4. 考 察

4.1 カチオン性エマルジョンのバルブへの定着特性

本実験で使用したような木材パルプは、カルボキシル基⁹⁾を持ち水中で負に帯電していることが知られている。カチオン性エマルジョンからは容易に大量のポリマーがパルプにむらなく定着すること、パルプの中でもカルボキシル基含量の多い微細パルプに特に良く定着すること、一方それに対してアニオン性エマルジョンまたは非イオン性エマルジョンの定着は起らないこと等、本実験で得られた事実は、いずれもカチオン性エマルジョンとパルプとの間の静電的相互作用という観点から理解される。

エマルジョンの電気泳動が大きい程、エマルジョンのパルプへの定着率が高い RN-1 シリーズまたは RN-2 シリーズに対する結果もまた上の観点を支持するものである (Fig. 7)。定着率が大幅に増加するのに電気泳動にはそれに見合った増加が見られない Fig. 8 の pH=8.2 の点の結果は、一見上の観点を否定しているようである。しかしながらパルプの負の帯電がその中のカルボキシル基の解離により生ずるカルボキシルイオンに由来し、同イオンへの解離が酸性で抑制されるのに対し、アルカリ性ではほとんど完全に行なわれることを考慮すれば Fig. 8 もやはり上述の静電的相互作用という観点から理解される。

このような観点はまたカチオン性およびアニオン性電荷の量の検討からも支持される。すなわちパルプ 100gr 当りのカルボキシル基の量が 50meq⁹⁾ 程度と見積られるのに対し、エマルジョンポリマー 100gr 当りのカチオン性チャージは、RC-3 の例では全てのカチオン性乳化剤が、エマルジョン粒子へ定着した場合の計算値は 12.4 meq であり、一方 TABLE 2 の粒子当りの電荷数の実測値からは、0.19meq と求められる。後者の場合は電気泳動測定のため約 1/100 に希釈されておるため、かなりの乳化剤が水相に移動したものと認められ、実際の定着実験の場合の電荷量は、この両者の中間の値をもつと推定される。したがってパルプと等重量、場合によっては 5 倍量ものポリマーが定着するという本実験の結果は、お互に静電的に引合う正負の電荷の量的関係から見てありうるべきことと理解される。

しかしながらパルプに対するカチオン性エマルジョンの定着には上述の静電的相互作用以外の因子の寄与も考えねばならない、RN-1-1 と RN-1-5 は何れも RN-2-1

より電気泳動易動度が小さいのにパルプにはより大きな定着率を示す (Fig. 7)。これは上述の観点からは説明され得ない。ところで RN-1 シリーズのエマルジョンは不安定であり、パルプスラリーへの添加あるいは水による稀釈によって粒子が凝集することが認められた。このことから RN-1-1, RN-1-5 の場合には、それらエマルジョンの不安定さがエマルジョンのパルプへの定着を促進していると考えられる。エマルジョンとしてやはり不安定な RC-1 がカチオン性電荷状態には余り差異のない (TABLE 5)、しかしながらそれよりはるかに安定な RC-3 より容易に定着することも RN-1-1, RN-1-5 の場合と同様に理解される (Fig. 5)。

本実験では、エマルジョンのパルプへの定着に攪拌が大きな影響を与えた。しかし攪拌しなくても定着は起り、しかもその時の定着量の順位が、そのまま攪拌下における定着速度の順位と同じであること (Fig. 4)、定着状態の光学顕微鏡観察の結果も攪拌の有無に拘らず同じであること、さらにまたいくら攪拌を続けてもアニオン性エマルジョンを定着させることは出来ないことなどから、攪拌は定着に際してカチオン性エマルジョン粒子とアニオン性のパルプとの接触を促進する、あるいは場合によってエマルジョンの凝集を起す等により間接的に定着を促進していると考えられる。

4.2 パルプ-ポリマー複合体の性質

カチオン性エマルジョンを用いて得られた標記複合体の多くは、その湿潤強度においてアニオン性エマルジョンからの複合体より優れている。これはカチオン性エマルジョンの方が、パルプによく定着していることと関係していると考えられる。ただ RC-1 だけは同一ポリマー組成のアニオン性エマルジョンである RA-1 より湿潤強度の劣った複合体を与えている。これは次の 2 点から理解される。すなわち 1 つは RA-1 中に含まれている乳化剤であるエマル 10 が、それ自身硫酸アルミニウムと併用されると紙の湿潤度を増加させる効果を持つことであり、他の 1 点は RA-1 のように軟いポリマーのエマルジョンは、パルプと同じく負に帯電していても、硫酸アルミニウムの添加によって軟かい大きな凝集体を作りパルプに粘着して定着することである (Fig. 10b)。同じ軟かいポリマーのエマルジョンでも RN- シリーズの場合には、それに含まれている非イオン性乳化剤エマルゲン 930 に前記エマル 10 のような紙の湿潤強度増強効果がないためカチオン性エマルジョンからの複合体の方が優れた湿潤強度を有していると考えられる。アニオン性エマルジョンの中で RA-3 から得られた複合体中には特別に米坪量の小さいものがある (TABLE 3 実験 No. 12, 13)。これは RA-3 のような硬いポリマーのエマルジョンは硫酸アルミニウムの添加で生成したポリマ粒子の凝集体が硬く、RA-1 の時のようにパルプに粘着すること

が出来ず水中に浮んだままであり、しかもそのサイズが 50μ 以下で抄紙機のネット孔 100μ より小さく、そのためにパルプ中にとまらず系外に流出するためと考えられる。事実、複合体抄造の際の滷液をしらべて見ると微細パルプとともにポリマーの小さな凝集体が多数見られた。

以上エマルジョンとパルプとの混合によって得られる複合体の湿潤強度は、エマルジョンの電荷の種類の効果のほか、使用する乳化剤の種類、電荷源としてイオン性乳化剤を使用したかあるいはイオン性モノマーとの共重合によったか、さらにポリマーの硬さすなわち薄膜形成温度によって影響を受けることがこの研究によって明ら

かになった。

References

- 1) LEAVITT F. C. *et al.*: *TAPPI*, **38**, 664 (1955)
- 2) DARGAN D. S. W. and DEXTER R. W.: *British Polymer J.*, **2**, 174 (1970)
- 3) KOU K. *et al.*: Presented at the 19th annual meeting of Japan High Polymer Society (1970)
- 4) Japanese Patent, Sho-40-972 (1965)
- 5) British Patent, 1,072, 118 (1967)
- 6) Japanese Patent, Sho-45-25, 707 (1970)
- 7) *ibid.*, Sho-46-22, 922 (1971)
- 8) *ibid.*, Sho-36-11, 936 (1961)
- 9) BATES N. A.: *TAPPI*, **52**, 1157 (1969)
- 10) BRIGGS D. R.: *J. Phys. Chem.*, **32**, 1646 (1928)

4. ナイロンの機械的性質におよぼす 放射線照射の影響について

梶加名子・岡田紀夫・桜田一郎

Effect of γ -irradiation on Mechanical Properties of Nylons

Kanako KAJI, Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA

Changes in mechanical properties with γ -irradiation were studied of monofilaments of nylon 6, 610 and 12. Irradiation was performed at room temperature and 100°C either in air or in vacuo.

As previously reported degradation predominated in all types of nylon when irradiation was carried out in air, whereas crosslinking took place predominantly in the case of irradiation in vacuo, irrespective of the irradiation temperature.

Tensile strength and elongation measured at room temperature decreased monotonously with absorbed dose. Air-irradiation produced larger decreases in these properties than vacuum-irradiation. In vacuum the temperature of irradiation exerted very small effect on these properties, whereas in air its effect was remarkable; their decreases were much larger in the irradiation at 100°C than at room temperature. No or very small increase in Young's modulus of nylons was observed with irradiation both in vacuo and in air. Resiliency of nylons also remained practically unchanged with irradiation.

Little or no improvement of mechanical properties by crosslinking was observed even at an elevated temperature as 100°C.

1. 緒 言

われわれは、ナイロン6, 610 および 12 を室温および 100°C で γ 線照射すると、いずれの温度においても空气中照射では主鎖切断反応が優先的であり、分子の崩壊が起こること。その崩壊の仕方は 100°C 照射の方が著しいこと、また真空中照射では架橋反応が優先的であり、照射によりゲル部分が生じること、そしてゲル生成は 100°C 照射の方が著しいことを報告した¹⁾。さらに架橋のG値がアミド結合間のメチレン基の数が多くなる程大きくなる傾向にあることを見出した。

この報告では、ナイロンの γ 線照射による機械的性質の変化を検討した。

2. 実験方法

2.1 試 料

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。

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気中および 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 4.7×10^4 rad/hr である。照射温度は室温および 100°C である。

2.3 重合度測定

平均重合度は前報¹⁾で述べた通り、m-クレゾールあるいは90%ギ酸を用いる粘度法により求めた。

2.4 ゲル分率の測定

照射試料をナイロン6, 610の場合は90%ギ酸中に30°Cで、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)を濾別、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。

2.5 機械的性質

機械的性質はテンシロン UTM 11 型試験機を用い、強度、伸度、弾性率および弾性回復度を測定した。試料長は20mm、引張速度は20mm/minである。ゼロ荷重温度は0.01g/denの一定荷重をかけた試料を2°C/minの速度で温度上昇させ、強度ゼロになる点を求めた。

3. 結果および考察

真空中でγ線照射したナイロン6の照射による機械的性質の変化をTABLE 1に示す。表には強度、伸度、弾性率の他に、ゲル分率の値も示した。すでに報告¹⁾したように、真空中照射では、主鎖切断よりも架橋反応の方が

TABLE 1 Effect of gamma ray irradiation in vacuum on mechanical properties of nylon 6 monofilament (334 den.)

Dose Mrad.	Gel fract. %	Tenacity g/den	Elong. %	Modulus kg/mm ²
Irradiated at room temperature				
0	0	6.05	38	202
9.2	0	6.32	40	105
72.8	53	4.95	28	194
115.9	59	4.83	30	199
Irradiated at 100°C				
2.7	0	6.73	43	182
5.1	0	6.43	36	191
9.2	0	5.96	34	213
17.3	0	6.12	36	203
19.4	trace	6.07	33	200
22.7	—	6.00	36	195
30.6	37	5.86	34	207
42.5	46	5.64	33	215
57.4	52	4.83	27	215
72.9	61	5.17	30	217
113.1	63	5.21	29	253
232.2	66	3.72	19	256

優勢に起り、室温照射の場合も100°C、照射の場合も、線量が大きくなるとゲルが生成する。強度および伸度は室温および100°C、いずれの照射温度においても線量とともにやや減少している。室温照射、100°C照射いずれにおいても約60%程度のゲル分率が得られ、架橋密度がかなり高いことがわかるが、それにもかかわらず強度が減少しているのは、すでに報告¹⁾したように、真空中照射においても主鎖切断が起こっているためと考えられる。弾性率の値は照射によっても、ほとんど変わらないが、やや増大する程度である。また同一線量では100°Cで照射する方が、若干ゲル分率が大きい、強度、伸度、弾性率の変化においては、照射温度の効果はほとんど認められない。

ナイロン610、ナイロン12についても、真空中でγ線照射して、同様の実験を行なった。それらの結果をそれぞれTABLE 2, TABLE 3に示す。いずれの場合も、ナイロンの場合と同様な傾向が得られた。

つぎに、空气中でγ線照射したナイロン6の照射による機械的性質の変化をTABLE 3に示す。表には、強度、伸度、弾性率の他に平均重合度の変化を示した。空气中照射の場合、照射により平均重合度が次第に減少しているが、強度、伸度もそれに対応して減少している。この

TABLE 2 Effect of gamma ray irradiation in vacuum on mechanical properties of nylon 610 monofilament (350 den.)

Dose Mrad	Gel fract. %	Tenacity g/den	Elong. %	Modulus kg/mm ²
Irradiated at room temperature				
0	0	4.34	48	232
4.9	0	3.95	45	222
30.8	9	4.18	40	248
120.7	64	3.77	32	304
Irradiated at 100°C				
4.9	0	4.18	43	242
30.8	30	3.92	40	260
41.9	43	3.82	39	272
57.5	47	3.75	27	270
120.7	59	4.09	41	276

TABLE 3 Effect of gamma ray irradiation in vacuum on mechanical properties of nylon 12 monofilament (274 den.)

Dose Mrad	Gel fract. %	Tenacity g/den	Elong. %	Modulus kg/mm ²
Irradiated at room temperature				
0	0	4.50	36	250
0.14	0	4.42	38	226
5.1	0	4.57	33	227
11.6	trace	4.31	30	288
47.7	63	4.31	30	298
Irradiated at 100°C				
5.4	0	4.38	31	246
12.5	23	4.35	32	244
47.7	68	3.76	23	268
75.3	78	3.36	22	267

TABLE 4 Effect of gamma ray irradiation in air on mechanical properties of nylon 6 monofilament (334 den.)

Dose Mrad	DP	Tenacity g/den	Elong. %	Modulus kg/mm ²
Irradiated at room temperature				
0	217	6.05	38	202
0.41	190	6.03	34	189
1.6	170	5.87	32	206
3.0	168	5.33	28	183
5.1	162	5.24	25	196
10.3	164	4.89	25	209
Irradiated at 100°C				
0.12	176	5.80	40	194
0.41	127	5.03	34	202
1.6	77	3.12	27	237
3.0	63	1.76	13	246
5.1	55	1.86	17	249
13.8	35	1.25	17	240
127.4	—	0.66	5	228

ことから空気中照射における強度、伸度の低下は主に主鎖の切断によっている事がわかる。特に重合度低下の著しい100°C照射では、強度、伸度の低下も著しく、10 Mrad程度の照射で、強度、伸度とも、未照射の値の数分の一にもなる。一方弾性率は、室温、100°C、いずれの照射温度においても、未照射の場合とほとんど変わらないか、やや増大する程度である。例えば100°C照射では、重合度が未照射の217から、13.8 Mrad照射試料の35まで約1/6に減少しているにもかかわらず、弾性率は、未照射の場合が202kg/mm²、13.8 Mrad照射の場合は240kg/mm²である。しかしながら、この程度の照射量ではナイロンの結晶化度はほとんど変化がないと考えられる²³⁾から、弾性率が結晶化度に大きく左右されるとすれば、この結果も説明出来る。

ナイロン610、ナイロン12についても、空気中でγ線照射して同様の実験を行なった。それらの結果をそれぞれ、TABLE 5、TABLE 6に示す。いずれの場合もナイロン6の場合と同様の傾向が得られた。

TABLE 5 Effect of gamma ray irradiation in air on mechanical properties of nylon 610 monofilament (350 den.)

Dose Mrad	DP	Tenacity g/den	Elong. %	Modulus kg/mm ²
Irradiated at room temperature				
0	44.0	4.34	48	232
0.10	36.2	4.58	47	227
0.44	35.8	4.23	42	231
4.2	23.0	3.74	33	238
12.3	22.3	2.66	23	236
Irradiated at 100°C				
0.10	36.5	4.37	46	221
0.44	20.9	3.63	34	220
1.10	13.5	3.05	26	227
4.2	8.5	1.14	9	228
12.3	5.0	0.47	5.5	221

TABLE 6 Effect of gamma ray irradiation in air on mechanical properties of nylon 12 monofilament (274 den.)

Dose Mrad	DP	Tenacity g/den	Elong. %	Modulus kg/mm ²
Irradiated at room temperature				
0	83	4.58	36	250
0.14	—	4.55	34	250
0.37	73	4.46	31	263
1.1	64	4.24	30	272
2.5	44	3.87	24	279
12.5	22	2.41	12	313
Irradiated at 100°C				
0.14	—	4.20	32	232
0.37	68	4.28	32	225
1.1	44	3.60	26	237
2.5	32	2.88	15	249
5.1	22	2.22	11	279
12.5	15	0.95	5	291

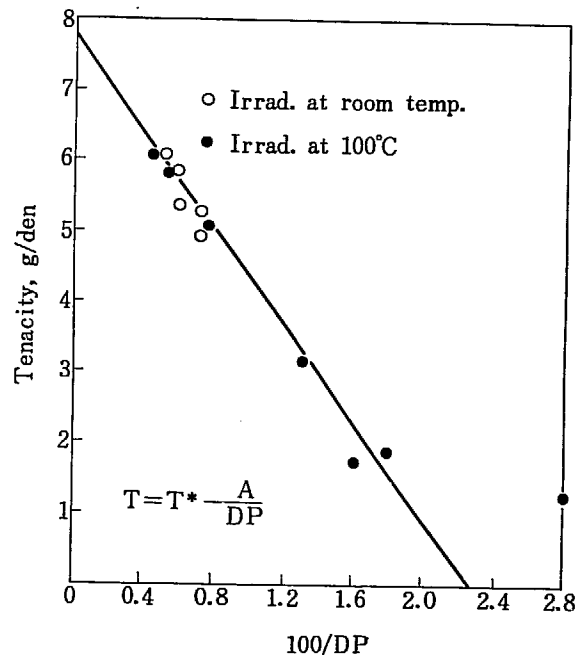


Fig. 1 Relationship between tenacity of nylon 6 monofilament and 100/DP.

つぎに、強度 (T) と重合度 (DP) の間には、

$$T = T^* - A/DP \quad (T^* \text{ および } A \text{ は恒数}) \quad \dots (1)$$

なる関係式があることが知られているが、空気中照射ナイロン6の場合に、この関係をプロットしたのが Fig. 1 である。この図をみると、室温照射、100°C照射、何れも、強度と重合度の逆数の間にかなりよい直線関係が得られ、(1)式が満足されていることがわかる。この直線の縦軸切片、すなわち、無限大重合度における強度 T^* は約 7.7g/den になる。

空気中照射ナイロン610、12に関して、同様に、強度と重合度の関係をプロットしたのが、Fig. 2 および Fig. 3 である。ナイロン6と同じように、ほぼ直線関係が得られ、その無限大重合度における強度 T^* は、ナイロン610の場合は約 4.8g/den、ナイロン12の場合は、約

5. 4g/den という値になる。

つぎに、空气中照射の場合の、照射による重合度の低下を、定量的に検討するために、平均重合度の逆数（切

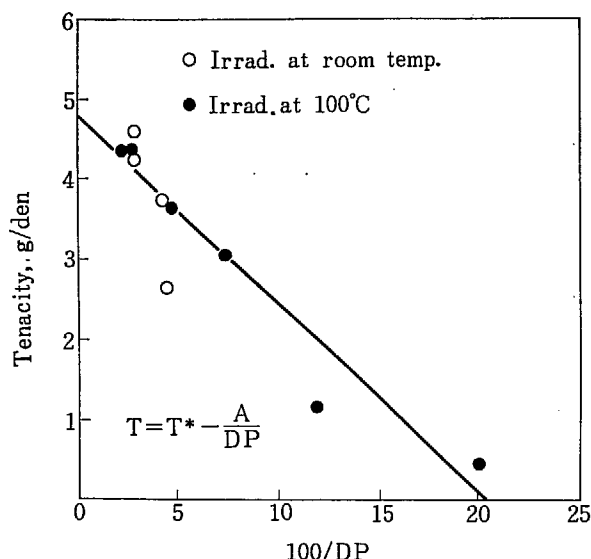


Fig. 2 Relationship between tenacity of nylon 610 monofilament and 100/DP.

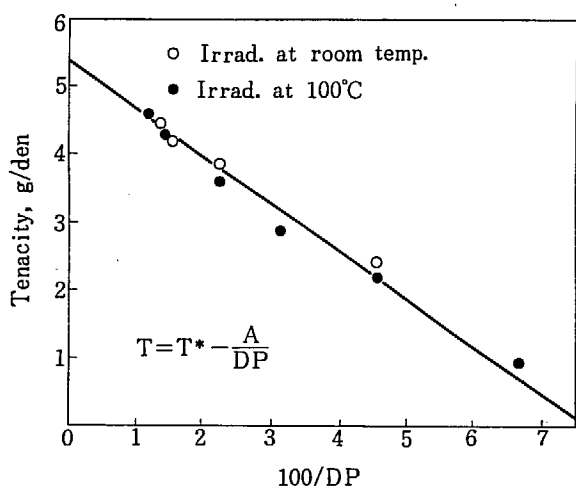


Fig. 3 Relationship between tenacity of nylon 12 monofilament and 100/DP.

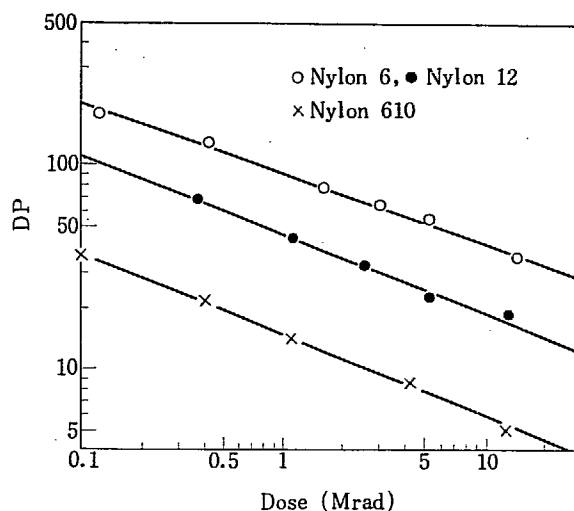


Fig. 4 Change of DP of various nylons by gamma ray irradiation in air at 100°C.

断数に関する値)と、線量の関係を対数プロットした。本論文には示さなかったが、室温照射の場合は、ナイロン6, 610, 12 それぞれについて、ほぼ、直線関係は得られるが、直線の勾配は一致しなかった。しかし、Fig. 4 に示すように100°Cで照射したナイロンにおいては、ナイロンの種類によらず、勾配が同じ直線関係が得られる。すなわち、ナイロン6, 610, 12 何れについても、 $k/DP = [Dose]^n$ (k, n は恒数)

なる関係式が成立し、同じ n の値 ($n=0.4$) が得られる。

このことから、ガラス転移点以上の温度である100°Cでは、ナイロンの種類によらず、ほぼ同じ分子運動状態にあり、照射の際に、同じような仕方でも鎖切断が起きているのであろうと推察出来る。しかし、このデータだけでは、それ以上の詳細な議論は出来ない。

これまでの結果で、室温における機械的性質は、ナイロンを、真空中で照射して、架橋させても、ほとんど改良されていないことがわかった。しかし、分子間の橋かけは、分子運動のより活発な高温における機械的性質に対する効果を期待出来るので、それが見出せないかと考えて、次に、高温での測定を行なった。

TABLE 7 は、真空中、100°Cでγ線照射した、ナイロ

TABLE 7 Effect of temperature (25, 50 and 100°C) on mechanical properties of irradiated nylon monofilaments

Dose* Mrad	Gel fract. %	Tenacity g/den			Elongation %			Modulus kg/mm ²		
		25	50	100	25	50	100	25	50	100
Nylon 6										
0	0	6.05	6.05	5.57	39	45	50	201	169	147
113	63	5.21	4.14	3.63	30	25	29	252	194	159
Nylon 12										
0	0	4.58	4.16	3.36	36	38	45	250	154	121
48	68	3.76	3.25	2.70	23	28	36	268	182	140
Nylon 610										
0	0	4.34	3.97	3.52	48	59	68	232	115	93
121	59	4.09	3.54	2.77	41	38	42	276	138	98

*Irradiation was carried out in vacuo at 100°C

ン 6, 610, 12 の強度, 伸度, 弾性率を, 測定温度を 50°C および 100°C に上げて測定した結果である。それぞれのナイロンについて, 未照射物と, 約 60% のゲル分率を示す試料について検討した。なお, 室温 (25°C) での測定結果も同時に示してある。何れのナイロンにおいても, 50°C, 100°C における強度, 伸度は, 室温での強度, 伸度と同様, 照射により, やや減少している。50°C, 100°C における弾性率も, 室温の場合と同様の傾向で, 照射により, ほとんど変化しないか, わずかに増大している程度である。このように, 室温より高い温度における機械的性質も, 室温の場合と同様, 架橋のプラスの効果はみられない。

TABLE 8 は, 真空中照射ナイロン 6, 12 の弾性回復度を, 100°C で測定した結果である。比較のために, 室温 (25°C) での弾性回復度も示してある。未照射物および 60% 程度のゲル分率を示す試料について, 10% 伸長, 20% 伸長における弾性回復度を示した。ナイロン 6 の場合, 10% 伸長における弾性回復度を 25°C で測定すると, 未照射物は 87% であるが, 100°C で 112 Mrad 照射して, 63% のゲル分率を示す試料については 85%, 室温で 116 Mrad 照射して, 59% のゲル分率を示す試

TABLE 8 Resiliency (%) at and 100°C of irradiated nylon monofilaments

Irrad.* temp. °C	Dose Mrad.	Gel fract. %	10% elongation		20% elongation	
			25°C	100°C	25°C	100°C
Nylon 6						
—	0	0	87	81	73	68
100	113	63	83	80	64	60
r. t.	116	59	80	82	66	66
Nylon 12						
—	0	0	80	93	59	71
100	48	68	78	95	57	69
r. t.	48	63	81	94	58	70

*Irradiation was carried out in vacuum.

TABLE 9 Effect of irradiation on zero strength temperature of nylon monofilaments*

Nylon	Dose Mrad	Z. S. Temp. °C
Nylon 6 $T_m=223^\circ\text{C}$	0	218
	116	213
	232	180
Nylon 12 $T_m=179^\circ\text{C}$	0	167
	48	168
Nylon 610 $T_m=223^\circ\text{C}$	0	220
	121	218

*Preliminary experiments.

料については 80% と, 照射により向上せず, むしろ, 下がり気味である。100°C で測定しても, 未照射物が 81%, 100°C 照射の試料が 80%, 室温照射の試料が 83% とほとんど変化がない。ナイロン 6 の 20% 伸長における弾性回復度も同じ傾向である。

ナイロン 12 の場合も, 10% 伸長, 20% 伸長, いずれにおける弾性回復度も, 照射による向上は認められない。

TABLE 9 は, ナイロンのゼロ荷重温度を調べたものである。ナイロン 6, 610, 12 いずれにおいても, 照射による, ゼロ荷重温度の上昇はみられない。架橋と同時に, 主鎖の切断がかなり起こっているためであろう。

4. 総 括

ナイロンの γ 線照射による機械的性質の変化を検討した。

室温測定では, 真空中, 空气中照射とも, 強度, 伸度は, 照射により減少し, その減少の仕方は, 空气中照射の方が著しい。真空中照射では, 室温と 100°C 照射の差はみられないが, 空气中照射の場合は, 100°C 照射の方が, 強度, 伸度の減少の仕方が著しい。弾性率は, 真空中, 空气中照射とも, 照射によりほとんど変化しないか, わずかに増大する程度である。空气中照射の場合, 強度 (T) と平均重合度 (DP) の関係は, よく知られた $T=T^*-A/DP$ という式によく合致する。また, 空气中 100°C 照射では主鎖切断数はいずれのナイロンにおいても, 照射量のおよそ, 0.4 乗に比例することがわかった。

高温における強度的性質も室温測定の場合とその傾向はほとんど変わらず, 架橋の効果は余り認められなかった。

本研究における機械的性質の測定は同志社大学高分子化学研究室において 藤田佐佳江嬢が行なったものであり, ここに感謝する。

References

- 1) KAJI K., OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5027, 26 (1971)
- 2) DEELEY C. W., WOODWARD A. E. and SANER A.: *J. Appl. Phys.*, **28**, 1129 (1957)
- 3) AKIMBEKOV Kh., KARIMOV S. N., NARUZULLAEV B. N. and YASTREBINSKII A. A.: *Mekh. Polim.*, **1**, 137
- 4) STAUDINGER H.: *Papierfabrikant*, **36**, 989 (1938)

5. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合

第11報 含浸法同時照射によるポリエチレン テレフタレート繊維へのアクリル酸の二段法グ ラフト重合

岡田紀夫・嶋野泰尚*・桜田一郎

Radiation-Induced Graft Copolymerization to Polyester XI. Grafting of Acrylic Acid onto Polyethylene Terephthalate Fibers with Two-step Impregnation Method

Toshio OKADA, Yasunao SHIMANO* and Ichiro SAKURADA

When polyester fiber was impregnated with pure acrylic acid (AA) or AA-water and irradiated with γ -rays from a Co-60 source or electron beams from a Van de Graaff accelerator at room temperature, almost all impregnated monomer was converted to unextractable PAA, it is to say apparently grafted. However, the percent graft was several percent, which was too low, since according to our pervious experiments ca. 15% graft was desirable to make polyester fiber hydrophilic.

When pre-swelling with a suitable liquid was carried out and the impregnated liquid is replaced with AA or AA-water, then twice larger amount of AA could be impregnated and converted to unextractable PAA by irradiation.

Chlorinated hydrocarbons such as ethylene dichloride and 1, 1, 2, 2-tetrachloro ethylene were found to be more suitable as pre-swelling agent in the two-step impregnation than conventional swelling agents such as benzyl alcohol, dimethyl formamide, dimethyl sulfoxide and nitrobenzene.

When fibers with some additional AA besides really impregnated AA was irradiated in the presence of Mohr's salt in the two-step method, apparent graft higher than 20% was easily realized at room temperature with high monomer utilization.

1. 緒 言

本研究第9報において、ポリエステル繊維へアクリル酸を含浸させ、ついで放射線で照射する“含浸法グラフト”によって得られたグラフト繊維について検討した¹⁾。照射60~100°Cの加熱下の照射では、アクリル酸の重合はおもに繊維のマトリックス内でおこり、風合も

良く、カチオン染料に対して均一に染色されるが、室温照射で、特にアクリル酸水溶液を用いて得られたものは、アクリル酸の重合はおもに繊維の表面、および繊維間でのホモ重合であり、風合、染色性ともに良くないことを示した。

われわれの目的とするアクリル酸のグラフト率は10~20%程度である²⁾。もし適当な方法で、この程度の量をもってポリエステル繊維に含浸させ、これを全部室温で放射線で照射して重合させ、このように繊維内で重合したアクリル酸が沸とう処理などの普通の操作で全く抽出できなければ、必ずしも完全にグラフト反応が起こらなくても含浸法のグラフトの目的を達するわけである。

* Kuraray Co., Ltd.
株式会社クラレ

この研究は、ポリエステル繊維を種々の膨潤剤で膨潤させ、これをアクリル酸で置換した後、放射線を照射し上記の期待がどの程度実現されるのかを明らかにするために行なわれたものである。

2. 実験方法ならびに結果

2.1 試料ならびに試薬

ポリエステル繊維は市場にあるようなフィラメントであり、75 d/30 f であって艶消剤として TiO_2 を 0.5% 含んでいる。アクチノール 0.1% 水溶液で 80°C で 1 時間、さらに重炭酸ソーダ 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浄して実験に供した。

アクリル酸は常法にしたがって蒸留精製したものである。二塩化エチレン等のポリエステルの膨潤剤として用いた溶剤は、市販特級品をそのまま用いた。

2.2 膨潤剤処理しない場合のアクリル酸含浸によるグラフト重合

まず、ポリエステル繊維の膨潤剤の前処理をすることなく、アクリル酸あるいはアクリル酸水溶液を含浸させて、室温で γ 線を照射してグラフト重合を試みた。

実験結果を TABLE 1 に示す。

含浸液としては純アクリル酸、70% ならびに 60% (容量) アクリル酸水溶液を用い、ポリエステル繊維をその中に 22°C で 16 時間浸漬し、ひき上げて遠心分離にかけ、繊維の表面ならびに繊維間に付着した過剰のモノマー液を除去し、繊維内部に含浸されたモノマー液量を決定した。この値を TABLE 1 に A として示した。純モノ

マーでは 7~8%、アクリル酸水溶液では、70%、60% いずれの場合も 10~12% 程度であった。これを内径 1 cm の重合管に入れ、窒素ガスを 2 分間通じて、空気を置換した後熔封し、22°C でコバルト 60, 2,000 Ci よりの γ 線 (線量率 3.2×10^5 rad/hr) を 7.5 Mrad 照射した。この線量は純アクリル酸、アクリル酸水溶液ならば、完全に重合がおこる線量である。照射後、繊維を取り出し、75°C で 20 時間減圧乾燥し、アクリル酸モノマー、水などを除去し、繊維に付着して重合したアクリル酸による重量増加率 C を求めた。含浸されたモノマー中、繊維に付着して重合し、回収された割合、 $\frac{C}{A \times f} \times 100$ (f, アクリル酸水溶液中のモノマーの重量分率を窒素置換後、別にアルカリ水溶液を用いて分析決定した。純モノマーでは $f=1.0$, 70%, 60%, 水溶液ではそれぞれ 0.71, 0.65 である。水溶液の場合には若干選択収着があった。) は、純アクリル酸で、たかだか 58%、最も効率の良い 60% アクリル酸水溶液でも 80% であった。次はこれを 80°C で 2 時間処理し、熱水不溶のポリアクリル酸により重量増加、即ち、見かけのグラフト率 D を求めた。この処理で溶解除去されるポリアクリル酸は僅かであり、特に重合液として水溶液を用いた場合は大部分は熱水処理によっても溶解しなかった。従って熱水処理後のモノマー利用率、 $\frac{D}{A \times f} \times 100$ は 60% アクリル酸水溶液を用いた場合 70~76% が得られる。

すでに報告したように¹⁾、アクリル酸が繊維の表面あるいは繊維間で重合した場合には、熱水に対して不溶の場合でも 1% 重炭酸水溶液で洗浄すると除去される。ここで実施した方法では、アクリル酸は繊維の内部で重合しているはずである。念のため 1% 重炭酸ソーダ水溶液を用い 80°C で 2 時間処理し、これを水洗し、2% 酢酸水溶液で処理してソーダ塩をもとの酸の形にして重量増加を求めた。この処理を以後アルカリ処理と称する。アルカリ処理後の見かけのグラフト率 (E) の値から、ほ

TABLE 1 Impregnation grafting of acrylic acid onto polyester fibers Impregnation: 22°C, 16 hr. Irradiation: γ -rays, 0.32 Mrad/hr, 7.5 Mrad, 22°C

AA/H ₂ O by vol.	Pick up ^{a)} %, A	Weight increase %, C	Apparent graft		$\frac{C}{A \times f}$ ^{d)} ×100	$\frac{D}{A \times f}$ ^{d)} ×100	$\frac{E}{A \times f}$ ^{d)} ×100	Dyeing test ^{e)}
			%, D ^{b)}	%, E ^{c)}				
10/0	7.0	1.8	1.7	1.4	25.7	24.3	20.0	V
"	7.6	2.0	1.6	1.6	26.3	21.0	21.1	V
"	7.9	4.6	3.9	3.8	58.2	49.4	48.1	III
7/3	10.3	3.6	3.4	3.2	49.9	47.2	44.4	V
"	11.7	4.2	4.0	3.7	51.3	48.8	45.2	V
"	9.5	3.2	3.1	3.0	48.1	46.6	45.2	V
6/4	10.9	5.2	5.0	4.8	73.3	70.5	67.7	IV
"	10.6	5.5	5.2	5.1	80.3	75.9	74.5	IV

- a) Pick up of acrylic acid or aqueous solution of acrylic acid
 b) After washing with water
 c) After washing with 1% NaHCO_3 aq. at 80°C
 d) For AA/H₂O=10/0, 7/3 and 6/4, $f=1.0$, 0.71 and 0.65, respectively
 e) I: excellent, II: good, III: fair, IV: poor, V: very poor

とんど重量が変化していないことがわかる。このことは、結晶性のポリエステル繊維内で重合したアクリル酸は、抽出操作によってほとんど溶出されないという第3報と一致する³⁾。

次にアルカリ処理後のグラフト繊維をカチオン染料、Sevron Brill. Red B を用いる染色を試みた。染色条件は次のとおりである。

{	Sevron Brill. Red B	2% owf
	Na ₂ SO ₄	10% owf
	CH ₃ 100H	0.3% owf
浴比 100 : 1, 98°C, 120 分.		

染色の程度を I > II > III > IV > V 5段階に分けて肉眼的に判定した。I は鮮明に均一に染色されたもの、V は全く染まらないものである。染色の結果を TABLE 1 に示す。5% 以下のグラフト率では良好な結果は得られない。すなわち、単にアクリル酸あるいはアクリル酸水溶液の含浸処理のみでは、含浸量が小さく、従ってグラフト率は小さく、またモノマー利用率もあまり高くはなかった。

2.3 種々の膨潤剤処理後、アクリル酸の置換含浸によるグラフト重合

ポリエステル繊維を、それに対する膨潤剤で前処理しておけば、アクリル酸水溶液の含浸が順調に進行するであろうことは想像にかたくないことである。しかし含浸が順調が高度に起ったからといって、常に必ずしもみかけのグラフト重合(マトリックス重合)が好都合に進行するものではない。含浸されたアクリル酸がポリエステルマトリックス内で、高重合度のポリマーを形成し、そのポリアクリル酸分子が、ポリエステル分子と強固にからみ合い、熱水でも抽出もされない状態を実現することが必要である。

ポリエステルに対する種々の膨潤剤を選び、70% のアクリル酸水溶液を用いて行なった実験結果を TABLE 2 に示す。実験操作は以下のとおりである。ポリエステル繊維を、膨潤剤に 70°C で 1 時間浸漬し、遠心分離機にかけて、5,000 rpm で 10 分間処理し、まず膨潤度を決定した。これを 70% (容量) のアクリル酸水溶液に 25°C

で 16 時間浸漬して、膨潤剤をアクリル酸水溶液と置換し、以下前項の実験と同様に操作した。TABLE 2 の結果より次のことがわかる。ポリエステル繊維を効果的に膨潤させる膨潤剤が必ずしもマトリックス重合を実施させるのに有効とは限らないことは明らかである。ここで実験した膨潤剤のうちでは、二塩化エチレンが最も高いみかけのグラフト率を示し、モノマー利用率も最も大きかった。ジメチルスルホキシドはポリエステルに対する良溶媒であるにもかかわらず、沸とう水抽出後ならびにアルカリ抽出後のみかけのグラフト率はそれぞれ 4.1%、4.0% にすぎない。またベンジルアルコール、ジメチルホルムアミドも二塩化エチレンより大きい膨潤率を示すが、みかけのグラフト率は二塩化エチレンに比べて小さく、染色性は満足ではなかった。またモノマー利用率も二塩化エチレンに比べて小さかった。

2.4 二塩化エチレンで膨潤処理後、アクリル酸の置換含浸によるグラフト重合

前項の実験において二塩化エチレンの膨潤処理がアクリル酸の含浸によるグラフト重合に有効であることがわかったので、この方法を詳しく検討した。実験結果を TABLE 3 に示す。

二塩化エチレン膨潤処理後、純アクリル酸、70% アクリル酸水溶液、または 60% アクリル酸水溶液で処理、これを含浸させた。どの液を用いても 17% 前後の含浸率が得られるが、 γ 線照射後の重量増加率はモノマー液の組成が異なるにもかかわらず、11% 前後のほぼ同程度の値が得られ従ってモノマーの繊維に付着重合して回収される割合は、モノマー濃度 60% で最も大きかった。これを沸とう処理、さらにアルカリ処理することによりアクリル酸ホモポリマーが抽出される。その程度は純アクリル酸の重合で最も大きく、水の含量の多いモノマー液程少くなっている。これは水の存在下で、ポリエステル繊維内で重合したアクリル酸は、分子量が大きくなり、からみ合いの程度が大きくなり、これらの処理によって容易に溶出されないと考えられる。この実験よりアクリル酸 60%、または 70% 水溶液を用いるときは、アルカリ処理後のグラフト率として 9~10% のものが得られ、モ

TABLE 2 Impregnation grafting of acrylic acid onto polyester fiber after pre-treatment with various swelling agents (Two-step method)

Pre-treatment: 70°C, 1 hr.

Impregnation: 70% aqueous solution of AA, 25°C, 16 hr.

Irradiation: γ -rays, 0.32 Mrad/hr, 7.5 Mrad, 24°C.

Swelling agent	Deg. of swelling %	Pick up of AA soln. %, A	Weight increase %, C	Apparent graft		C A × 0.7 × 100	D A × 0.7 × 100	E A × 0.7 × 100	Dyeing test
				%, D	%, E				
Benzyl alcohol	20.0	15.5	9.5	8.0	6.9	87.6	73.5	63.6	II-III
Dimethyl formamide	19.9	16.1	8.9	7.6	6.2	78.8	67.3	54.9	II-III
Dimethyl sulfoxide	17.6	15.7	3.9	4.1	4.0	35.5	37.3	36.4	III-IV
Ethylene dichloride	16.5	16.6	11.1	10.3	9.5	95.7	88.8	81.9	I
Nitrobenzene	15.1	20.9	10.3	8.7	6.8	70.5	59.6	46.6	II

TABLE 3 Impregnation grafting of acrylic acid onto polyester fiber. Two-step method.

Pre-treatment: ethylene dichloride, 70°C, 1 hr, pick up of ethylene dichloride 16-18%.

Impregnation: AA or aqueous solution of AA, 22°C, 16 hr.

Irradiation: 0.32 Mrad/hr, 7.5 Mrad, 22°C.

AA/H ₂ O dy vol.	Pick up of AA soln. %, A	Weight increase %, C	Apparent graft		C	D	E	Dyeing test
			%, D	%, E	$\frac{C}{A \times f}$ ×100	$\frac{D}{A \times f}$ ×100	$\frac{E}{A \times f}$ ×100	
10/0	17.0	13.8	10.2	8.2	81.2	60.0	48.2	I
"	16.3	11.9	10.0	7.4	73.0	61.3	45.3	I
"	17.4	11.9	9.8	7.0	68.4	56.3	40.2	I
7/3	16.3	10.6	9.4	9.4	91.4	81.0	81.0	II
"	16.8	11.3	10.2	10.2	95.0	85.7	85.7	I
"	16.8	11.3	11.2	7.9	95.0	94.1	66.4	I
6/4	15.4	9.4	8.6	8.4	95.9	87.7	85.7	II
"	18.0	11.6	10.8	9.3	100	93.1	80.0	I
"	17.8	11.6	10.5	9.1	102	92.1	80.0	I

For AA/H₂O=10/10, 7/3 and 6/4, f=1.0, 0.71 and 0.64

TABLE 4 Impregnation grafting of acrylic acid onto polyester fiber by irradiation with electron beams. Two-step method.

Pre-treatment: ethylene dichloride, 70°C, 1 hr; pick up of ethylene dichloride 16-18%.

Impregnation: pure AA, 22°C, 16 hr.

Irradiation: V. d. G. electrons, 1.5 MeV, 50 μA, 0.5 Mrad/sec. 25°C

Pick up of AA A, %	Dose Mrad	Weight increase C, %	Apparent graft		C	D	E	Dyeing test
			%, D	%, E	$\frac{C}{A} \times 100$	$\frac{D}{A} \times 100$	$\frac{E}{A} \times 100$	
18.1	2	5.1	4.7	4.5	28.2	26.0	24.9	
17.5	"	7.5	6.7	6.6	42.9	38.3	37.7	III
17.9	4	8.3	7.9	7.6	46.4	44.1	42.5	
17.0	"	8.9	8.1	7.5	52.4	47.6	44.1	II
17.6	8	9.5	9.3	8.5	54.0	52.8	48.3	
18.0	"	9.6	9.3	9.2	53.3	51.7	51.1	II
16.7	10	10.2	9.9	8.3	61.1	59.7	49.7	II
13.6	"	9.4	9.1	7.5	69.1	66.9	55.1	
17.4	12	10.3	10.1	7.6	59.2	58.0	43.7	I
18.0	"	9.4	8.9	8.4	52.2	49.4	46.7	

TABLE 5 Impregnation grafting of acrylic acid onto polyester fiber by irradiation with electron beams.

Pre-treatment: ethylene dichloride, 70°C, 1 hr, pick up of ethylene dichloride 16-18%.

Impregnation: 60% aqueous solution of acrylic acid, 22°C, 16 hr.

Irradiation: V. d. G. electrons, 1.5 MeV, 50 μA, 0.5 Mrad/hr, 25°C.

Pick up of AA soln. %, A	Dose Mrad	Weight increase %, C	Apparent graft		C	D	E	Dyeing test
			%, D	%, E	$\frac{C}{A \times f}$ ×100	$\frac{D}{A \times f}$ ×100	$\frac{E}{A \times f}$ ×100	
16.3	1	6.1	4.9	5.1	58.5	47.1	48.8	III
17.1	"	6.5	5.3	5.3	59.5	48.6	48.8	
17.9	2	9.0	8.0	5.7	78.6	69.6	49.8	II
15.7	"	7.2	5.9	6.0	71.7	59.0	59.8	
17.7	4	9.4	8.6	7.8	83.0	76.1	68.6	I-II
16.8	"	7.9	7.0	7.4	73.5	64.8	68.8	
16.3	6	9.8	8.9	8.0	93.8	85.6	76.7	I
18.5	"	11.1	10.3	9.0	93.8	87.3	76.1	

f=0.64

ノマー利用率は80%以上であることが明らかとなった。また得られたグラフト繊維はカチオン染料に濃色にかなり均一に染色することができた。

同様な方法でγ線の代わりに V. d. G 電子線を用いて実験した結果を示す。TABLE 4 は、純アクリル酸を用いた実験結果、TABLE 5 はアクリル酸60%水溶液を用いた実

験結果である。

純アクリル酸では、8 Mrad の照射まではみかけのグラフト率は照射量と共に増大するが、それ以上では12 Mradの照射をしても、沸とう水抽出後のグラフト率は、10%、アルカリ抽出後のそれは8%前後でほぼ一定値に達している。アルカリ抽出後のモノマー利用率は、50%

程度であった。

アクリル酸 60% 水溶液を用いると、ポリエステル繊維に付着して重合したアクリル酸の重量増加率は 2Mrad で 7.0% 以上に達している。それ以上 6Mrad まで照射したが、少しずつ増加し、6Mrad では含浸させたモノマーの 94% が繊維に付着して回収された。沸とう水抽出後、アルカリ抽出後に得られたグラフト率はそれぞれ 10%, 9% であり、アルカリ抽出後におけるモノマー利用率は 80% 近かった。また染色性の試験より 6Mrad の照射でグラフト率 8~9% に達すると満足な結果が得られることがわかる。

2.5 モール塩を添加したモノマー液の含浸によるグラフト重合

以上の方法によれば、10% 程度のマトリックス重合は容易に実現できるが、到達しうのみかけのグラフト率は繊維内部に含浸できるアクリル酸により制限を受け、より高い値を得ることは困難である。アクリル酸水溶液を含浸させる過程で、上述のごとく余分の液を完全に遠心分離器で除去することなく、幾分過剰の液を繊維外部に残存させて、放射線照射を行ない、その際、外部モノマーの重合を禁止または遅延させることができれば、グラフト重合の進行と共に、外部モノマーは繊維内部に侵入し、みかけのグラフト率を高めることが可能ではないかと考えられる。この考えのもとに重合禁止剤としてモール塩をモノマー液に添加して実験した。この禁止剤は繊維の外部においては重合を禁止するが、ポリエステル繊維の内部へは侵入し得ず、グラフト重合は予想通りに、TABLE 6 に示すごとく進行した。

TABLE 6 の実験においては、二塩化エチレンの膨潤処理後、モール塩を 5×10^{-3} mole/l の濃度で含有するアクリル酸水溶液に 25°C で浸漬し、16 時間の後にとり出し、余分の液は遠心分離器で除く代りに、濾紙の間にはさんでしぼり取った。アクリル酸水溶液の濃度は 90% より 60% まで変化させた。アクリル酸水溶液の含浸率

は、35% 程度であった。γ線を 7.5Mrad 照射すると、含浸されたモノマーは 90% 以上ポリエステル繊維に付着して回収された。 $\left(\frac{C}{A \times f} \times 100 \right)$ 。この値もアクリル酸水溶液中の水の濃度が大きい程、大きい値になる傾向がみられる。このような方法で沸とう水抽出後、アルカリ抽出後のみかけのグラフト率として容易に 15~20% の値を得ることができる。またこのものの染色試験を行ったとき均一かつ濃色に染まることがわかった。

この方法では沸とう水抽出後およびアルカリ抽出後のみかけのグラフト率に対するモノマー利用率はそれぞれ最高 85%, 70% が得られ、モノマー液中の水の含量が多い、70%, 60% で大きい値が得られた。アルカリ抽出処理により、溶出するポリアクリル酸の割合が比較的多いのは、モール塩を添加したために重合度が低下しているためと思われる。別の実験より、このような条件下でモール塩の添加によりポリアクリル酸の重合度が 1/20~1/30 に低下することが確かめられている。

V. d. G. 加速器よりの電子線を用いた同様な方法による実験結果を TABLE 7 に示す。

この実験では二塩化エチレン膨潤処理後、モール塩を含有したアクリル酸 60% 水溶液に室温で 4 時間浸漬し、同様に濾紙で軽くしぼり取った後、V. d. G. 電子線を照射した。アクリル酸の含浸率は 50% 前後の値である。この場合には 1Mrad の照射で、含浸されたアクリル酸は、ほとんど完全に重合した。沸とう水抽出後、およびアルカリ抽出後のみかけのグラフト率は 25% 以上に達し、アルカリ抽出後のみかけのグラフト率に対するモノマー利用率は 70~80% であった。

比較のために二塩化エチレン前処理をせずに、モール塩を添加したアクリル酸水溶液を用いて実験した。30% 程度の含浸率で実験した場合、アルカリ処理後のみかけのグラフト率は 2% 以下であり、含浸率を 210~220% に、多量のモノマー液を含浸させ、むしろモノマー液に浸漬した状態で照射すると、アルカリ抽出後も、かなりのみかけのグラフト率のものが得られたが、モノマー利

TABLE 6 Impregnation grafting of acrylic acid onto polyester fiber by two-step method with excess acrylic acid.

Pre-treatment: ethylene dichloride, 70°C, 1 hr, pick up of ethylene dichloride 16-18%.

Impregnation: aqueous solution of acrylic acid containing Mohr's salt, 5×10^{-3} mole/l, 25°C, 16 hr.

Irradiation: γ-rays, 0.32 Mrad/hr, 7.5 Mrad, 22°C.

AA/H ₂ O by vol.	Pick up of AA soln. %, A	Weight increase %, C	Apparent graft		$\frac{C}{A \times f}$ ×100	$\frac{D}{A \times f}$ ×100	$\frac{E}{A \times f}$ ×100	Dyeing test
			%, D	%, E				
9/1	33.6	28.6	15.8	11.4	94.6	52.2	37.7	I
"	33.9	26.2	13.5	11.1	85.8	44.3	36.3	I
8/2	36.8	25.5	13.9	10.7	86.6	47.1	36.4	I
"	41.3	32.5	23.4	15.6	98.4	70.8	47.3	I
7/3	35.0	23.2	21.0	15.7	94.7	85.7	64.1	I
"	36.7	22.6	20.9	12.9	88.0	81.4	50.1	I
6/4	35.3	21.6	18.1	11.6	100	84.1	53.9	I
"	32.0	20.7	16.5	13.8	106	84.4	70.7	I

For AA/H₂O=9/1, 8/2, 7/3 and 6/4, f=1.0, 0.90, 0.81, 0.72 and 0.63.

TABLE 7 Impregnation grafting of acrylic acid onto polyester fiber by irradiation with electron beams.

Pre-treatment: ethylene dichloride, 70°C, 1 hr, pick up of ethylene dichloride 16-18%.
 Impregnation: aqueous solution of acrylic acid containing Mohr's salt, 4×10^{-3} mole/l, 20°C, 4 hr.
 Irradiation: V. d. G. electrons, 1.5 MeV, 50 μ A, 0.5 Mrad/sec.

Pick up of AA soln. %, A	Dose Mrad	Weight increase %, C	Apparent graft		C	D	E	Dyeing test
			%, D	%, E	A×f ×100	A×f ×100	A×f ×100	
52.4	1	32.8	25.7	24.8	94.8	74.3	71.6	I
48.6	"	31.7	23.7	22.4	98.8	73.8	69.8	
53.2	2	36.3	28.4	28.5	104.0	80.9	81.2	I
42.6	"	27.7	22.5	21.5	98.5	80.1	76.5	
44.1	4	29.4	24.8	22.9	100.0	85.2	78.0	I
46.3	"	31.5	25.5	24.6	103.0	83.3	80.5	
50.6	5	31.9	25.8	24.2	95.6	77.3	72.5	I
51.0	"	33.8	28.0	27.1	103.0	83.1	80.5	
53.9	6	28.7	27.8	26.2	94.5	78.1	73.6	I
43.6	"	31.5	23.8	23.6	99.3	77.8	77.2	
f=0.66								
Without pre-treatment								
32.4	3	10.8	4.8	0	55.6	24.7	—	III
36.8	6	18.3	15.8	1.1	82.9	71.5	5.0	III
219	3	58.1	22.1	14.3	44.2	16.8	10.9	I
211	6	73.0	35.7	25.6	57.7	28.2	20.2	I
f=0.60								

用率は極めて小さかった。

V. d. G. 電子線の照射においては 1 Mrad の程度で含浸されたモノマーはほとんど完全に重合するという結果を得たが、これは二塩化エチレン膨潤後、アクリル酸水溶液の浸漬処理時間が短く、二塩化エチレンがかなり残存していたためではないかと思われる。よく知られているようにハロゲン化合物は一定量の照射によって生成するラジカルが多く、これが重合反応を促進する可能性がある⁴⁾。このことは次報において詳細に検討する。

2.6 種々の塩素化炭化水素に対するポリエステル繊維の膨潤性

以上の実験より、ポリエステル繊維に対して膨潤性をもった塩素化炭化水素が、アクリル酸のグラフト重合に有効に用いられるのではないかと考え、種々の塩素化炭化水素に対する膨潤性を調べた。

膨潤度は 30°C で 1 時間および 24 時間、70°C で 1 時間ポリエステル繊維を塩素化炭化水素に浸漬し、これを遠心分離器で 5,000 rpm 10 分間処理し、重量測定より決定した。実験結果を TABLE 8 に示す。

この実験より、次のことがわかる。モノクロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼンは、よく知られているようにポリエステルを 70°C でかなりよく膨潤させる。低沸点の塩素化エタンでは、同一塩素数では、対称性の大きい方が膨潤性は大きい。1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンは 70°C の処理で、ここで調べた膨潤剤中最も大きい膨潤度を示した。しかしテトラクロロエチレンの膨潤性は低い。*cis*-1, 2-ジクロロエチレン、*trans* 1, 2-ジクロロエチレン、

トリクロロエチレン等のテトラクロロエチレンを除いた不飽和塩素化エチレンはいずれも 10% 以上の膨潤性を示した。

2.7 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン等の塩素化炭化水素を用いるアクリル酸の置換含浸によるグラフト重合

1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンはポリエステル繊維をよく膨潤させることがわかったので、これを用いてポリエステル繊維を膨潤させ、次いでアクリル酸または、アクリル酸水溶液で置換し、 γ 線を照射して実験を行なった。実験結果を TABLE 9 に示す。

なおこの場合 f はアクリル酸の選択吸着はおこらないと仮定して計算したが、アクリル酸の濃度が 70%, 60% の場合は $\frac{C}{(A \times f)}$ の値は 1.00 をこえ、明らかに置換処理後のアクリル酸水溶液の濃度は増大している。そこでこの 2 つの濃度についてはモノマー利用率の計算には $\frac{D}{C} \times 100$, $\frac{E}{C} \times 100$ を用いた。この場合にも、二塩化エチレンを用いた場合と同様、モノマー水溶液の濃度が 100% から 60% まで変化しても、沸とう水抽出後、アルカリ抽出後のみかけのグラフト率はあまり大きく変化しない。グラフト率はモノマー濃度 80% で、15% 以上の値が得られたが、モノマー利用率は二塩化エチレンの場合よりもやや低い値であった。

次に塩素化炭化水素としてモノクロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、クロロホルム、1, 1, 2, 2-テトラクロロエチレンを膨潤剤として用い、70% アクリル酸水溶液

TABLE 8 Swelling of polyester fiber in various chlorinated hydrocarbons

Chlorinated hydrocarbon	b. p. °C	Degree of Swallowing temperature and time,		
		30°C, 1 hr	30°C, 24 hr	70°C, 1 hr
Monochlorobenzene	132	0.5	3.0	14.9
o-Dichlorobenzene	180.4	2.0	3.0	9.0
Methylene chloride	40.2	12.2	12.3	—
Chloroform	61.2	11.3	9.9	—
Carbontetrachloride	76.7	1.1	0.6	0.6
Ethylidene dichloride	57.3	1.7	10.6	—
Ethylene dichloride	83.5	11.5	12.5	14.2
1, 1, 1-Trichloroethane	74.0	0.7	1.1	1.1
1, 1, 2-Trichloroethane	113.5	5.7	14.9	29.1
1, 1, 1, 2-Tetrachloroethane	129.5	1.8	2.0	4.6
1, 1, 2, 2-Tetrachloroethane	146	1.0	9.8	46.4
Pentachloroethane	162	1.1	1.9	5.2
cis-1, 2-dichloroethylene	60.8	11.1	14.8	—
trans-1, 2-dichloroethylene	48.4	12.3	13.6	—
Trichloroethylene	87.0	1.9	12.6	13.4
1, 1, 2, 2-Tetrachloroethylene	121	0.4	2.2	3.4
n-propyl chloride	46.7	2.2	4.2	—
iso-propyl chloride	34.8	1.9	2.6	—
n-butyl chloride	68.5	0.8	1.9	2.6

TABLE 9 Impregnation grafting of acrylic acid onto polyester fiber. Two-step method using 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane as a swelling agent.

Pre-treatment : (CHCl₂)₂, 70°C, 1 hr, pick up of (CHCl₂)₂, 48-55%.

Impregnation : aqueous solution of acrylic acid, 22°C, 16 hr.

Irradiation : γ -rays, 0.32 Mrad/hr, 7.5 Mrad, 22°C.

AA/H ₂ O by vol.	Pick up of AA soln. %, A	Weight increase %, C	Apparent graft		C ^{a)} A×f ×100	D ^{a)} A×f ×100	E ^{a)} A×f ×100	Dyeing test
			%, D	%, E				
10/0	30.4	23.8	13.3	10.3	78.3	43.8	33.9	I
"	30.7	26.1	14.5	12.9	85.0	47.2	42.0	I
8/2	26.1	20.8	15.8	15.4	99.6	76.1	74.0	II
"	22.6	17.2	13.6	13.0	95.2	79.1	72.0	II
7/3	22.1	16.1	12.6	12.0	104	78.4	74.5	II
"	24.0	18.5	14.1	13.2	109	76.4 ^{b)}	72.4 ^{c)}	I
6/4	23.1	15.8	11.8	11.4	114	74.7 ^{b)}	72.2 ^{c)}	II
"	23.0	15.8	11.7	10.4	115	74.1 ^{b)}	65.8 ^{c)}	II

a) For AA/H₂O=10/0, 8/2, 7/3 and 6/4, f=1.00, 0.80, 0.71 and 0.62

b) D/C×100

c) E/C×100

TABLE 10 Impregnation grafting of acrylic acid onto polyester fiber pre-treated with various chlorinated hydrocarbons. Two-step method.

Pre-treatment : 70°C, 1 hr.

Impregnation : 70% aqueous solution of acrylic acid, 25°C, 16 hr.

Irradiation : γ -rays, 0.32 Mrad/hr, 7.5 Mrad, 24°C.

Swelling agent	Degree of swelling %	Pick up of AA soln. %, A	Weight increase %, C	Apparent graft		C A×0.7 ×100	D A×0.7 ×100	E A×0.7 ×100	Dyeing test
				%, D	%, E				
Mono-chlorobenzene	14.9	14.3	9.5	8.2	7.2	95.0	82.0	71.9	III
o-Dichlorobenzene	9.0	14.1	6.0	4.2	4.1	60.8	42.6	41.5	III
Chloroform	8.0 ^{a)}	15.0	11.1	9.6	0.5	106	91.5	—	I-II
1,1,2,2-Tetrachloroethylene	3.4	11.5	5.0	4.3	3.0	62.5	53.4	37.3	III

a) Swelling temperature, 61°C

を含浸させて実験した結果を TABLE 10 に示す。

いずれもこれらの塩素化炭化水素による膨潤性が小さいので、アクリル酸水溶液の含浸率が低く、モノマー利用率も二塩化エチレンの場合に比べて低かった。クロ

ロホルムを用いた場合には、均一に濃色に染色されるものが得られたが、アルカリ抽出後は、重量増加はほとんど認められず、クロロホルム処理により、ポリエステルが一部溶出したか、またはこの条件で得られたグラフト

物はアルカリ抽出によって分解され易いものであったか
いずれか又はこの両方であろうかと思われる。

2.8 グラフト繊維の顕微鏡観察

ポリエステル繊維を二塩化エチレンを膨潤させ、次にこれをモール塩を含む 70% アクリル酸水溶液で置換含浸させ、22°C でコバルト 60 よりの γ 線を照射して得ら

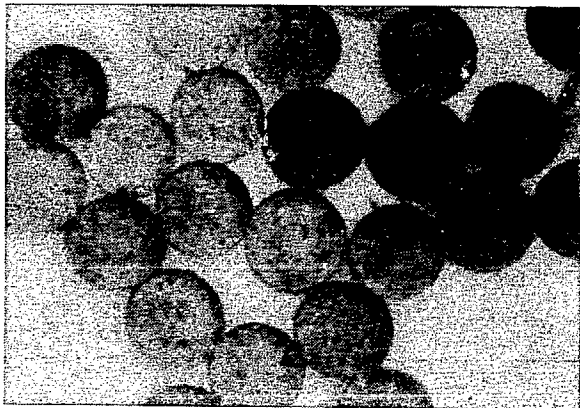


Fig. 1 Microphotograph of polyester fiber grafted with acrylic acid by two-step impregnation method using ethylene dichloride as a pre-swelling agent. Apparent graft 7.9%.

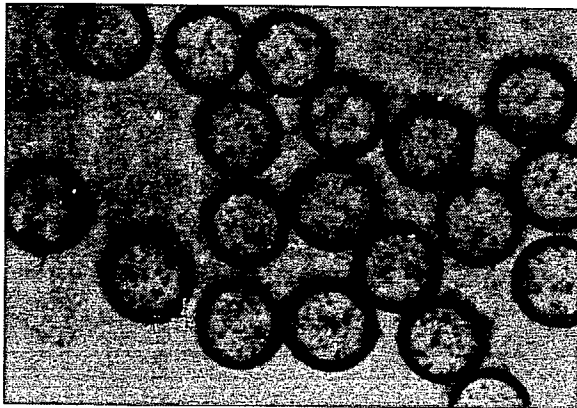


Fig. 2 Microphotograph of polyester fiber grafted with acrylic acid by immersion method. Total dose 3.2×10^5 rad; apparent graft 8.4%.

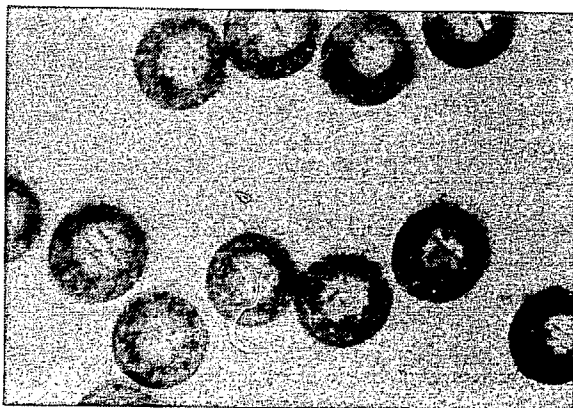


Fig. 3 Microphotograph of polyester fiber grafted with acrylic acid by immersion method. Total dose 8.0×10^5 rad; apparent graft 26.1%.

れたグラフト率 7.9% のグラフト繊維を染色し、その断面を顕微鏡で観察した。断面写真を Fig. 1 に示す。内部まで均一に染色されており、グラフト重合は繊維断面に均一におこっていることがわかる。

比較のために、本研究第10報で示した方法³⁾で、ポリエステル繊維をアクリル酸水溶液に浸漬し、室温で γ 線を照射して得られたポリエステル繊維染色物の断面を調べた。Fig. 2, Fig. 3 に、それぞれグラフト率 8.4%, 20.1% のものを示す。ポリアクリル酸は繊維断面に対し、リング状に存在し、グラフト率 20.1% のものでも中心部は染色されていない。

二塩化エチレンの膨潤処理によりアクリル酸は容易に繊維の中心部まで達していることがわかる。

3. 総 括

ポリエステル繊維にアクリル酸を効率よくグラフト重合させることを目的として、ポリエステル繊維をまず膨潤剤で膨潤させ、ついでこれをアクリル酸あるいはアクリル酸水溶液で置換して室温で照射する含浸法について実験した。

膨潤剤として、ポリエステル繊維をかなりよく膨潤させるベンジルアルコール、ジメチルホルムアミドなどを用いるよりも、ハロゲン化炭化水素が有利であり、二塩化エチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタンなどが有効であった。

この方法では純アクリル酸を用いるよりもアクリル酸水溶液を用いる方が高いモノマー利用率が得られた。二塩化エチレンを膨潤剤として用いることにより、80~90% のモノマー利用率で、10% 程度のみかけのグラフト率のものを得ることが出来た。さらに二塩化エチレンで膨潤させ、これを少量のモール塩を添加したアクリル酸水溶液で置換含浸させ、V.d.G. 電子線を室温で 2 Mrad 程度照射することにより、約 80% のモノマー利用率で容易に 20~30% のグラフト率を得ることが出来た。

このような方法で得られた繊維はグラフト率が 10% 以下でも内部まで均一にグラフト反応が起こっていること、カチオン染料で鮮明にかつ均一に染色できることがわかった。

References

- 1) SHIMANO Y., OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5027, 42 (1971)
- 2) OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5026, 56 (1970)
- 3) OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5022 (1969)
- 4) CHAPIRO A., MAGAT M., PREVOT-BERNAS A. and SEBBAN-DANON J.: *J. chim. phys.*, 52, 689 (1955)
- 5) OKADA T., KAJI K. and SAKURADA I.: JAERI 5027 50 (1971)

6. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合

第12報 含浸法同時照射によるポリエチレン テレフタレート繊維へのアクリル酸の1段階グ ラフト重合

嶋野泰尚*・岡田紀夫・桜田一郎

Radiation-Induced Graft Copolymerization to Polyester XII. Grafting of Acrylic Acid onto Polyester Fibers with One-step Impregnation Method

Yasunao SHIMANO*, Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA

Polyester fiber was impregnated with a mixture of acrylic acid (AA), water and ethylene dichloride and irradiated with electron beams from a Van de Graaff accelerator for graft polymerization. The mixture contained in most cases a small amount of Mohr's salt to prevent polymerization of AA outside of the fiber. About 15-20 % apparent graft was easily obtained by irradiation of 2-4 Mrad electron beams at room temperature with monomer utilization greater than 80%.

The graft fibers were dyed homogeneously by cationic dyes to deep color. Cross-sections of dyed fibers showed that when the time of steeping of the fiber in the monomer mixture for impregnation is short, only the periphery of the fibers was grafted to show colored rings, whereas sufficiently long steeping resulted in homogeneous grafting throughout the cross-section.

Trichloroethylene, 1,1,2-trichloroethane, and 1,1,2,2-tetrachloroethane can also be employed for the impregnation instead of ethylene dichloride, whereas dimethylformamide and nitrobenzene are unsuitable for the purpose though they are good swelling agent for polyester fibers. Ethylene dichloride and the other halogenated hydrocarbons above mentioned do not only act as a swelling agent to increase the diffusion rate and amount of AA in polyester matrix but also accelerate the rate of polymerization presumably by free radical formed by their radiation induced decomposition. It was experimentally confirmed that Mohr's salt inhibited homo-polymerization outside of the fiber only, because it could not enter into fiber matrix so that it could play no role in the graft copolymerization.

1. 緒 言

前報¹⁾では、含浸法、放射線同時照射によってポリエ

ステル繊維にアクリル酸をグラフト重合する場合、二塩化エチレン等のポリエステル繊維の膨潤剤で前もって処理、膨潤し、ついで禁止剤を含むアクリル酸水溶液を膨潤剤と置換して含浸させることにより、モノマーの利用効率よく、グラフト重合できることを報告した。またその場合、繊維に残存する二塩化エチレン等ハロゲン化炭

化水素がアクリル酸の重合を促進していることが考えられた。本報では、二段階にわたる含浸操作の代りに、簡単に含浸を一段階で行なうことが出来ないかと考えて、重合禁止剤としてモール塩を含むアクリル酸水溶液に二塩化エチレン等の膨潤剤を加えた重合液をポリエステル繊維に含浸させ、電子線あるいは γ 線を照射してグラフト重合する方法について検討した。さらにアクリル酸のポリエステル繊維へのグラフト重合における二塩化エチレンの効果について実験した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料ならびに試薬

ポリエステル繊維ならびに各種試薬については、前報¹⁾で述べたのと全く同じものを用いた。

2.2 グラフト重合の方法

モール塩を 5×10^{-3} mole/l の濃度で含む 60 vol. % のアクリル酸水溶液に二塩化エチレン等の膨潤剤の飽和溶解量を加えたものを含浸液として用いた。膨潤剤としては付録に示す膨潤度の測定結果および浸漬法によるグラフト重合の実験結果を参照して、主として二塩化エチレンを用いた。なお、その他にトリクロルエチレン、1,1,2-トリクロルエタンおよび 1,1,2,2-テトラクロルエタンを用いる場合についても検討した。

ポリエステル繊維を所定温度で所定時間上記のモノマー液に浸漬した後、取り出して濾紙の間にはさんで絞り、ポリエチレンを内側にラミネートしたアルミニウム袋に入れ、窒素を 2 分間通じた後、密封し、Van de Graaff 静電加速器よりの電子線 (1.5 MeV, 50 μ A, 線量率 0.25 Mrad/sec) を室温で照射した。大部分の実験は電子線を用いたが、比較のために行なった ^{60}Co よりの γ 線を照射する場合は、モノマー液を含浸させた試料を試験管 (内径 11 mm) に入れ、線量率 0.32 Mrad/hr で室温で照射した。照射後、試料を減圧乾燥して原繊維に対する重量増加率 (C) を求め、その値のアクリル酸含浸率に対する割合をもってアクリル酸の重合率とした。その後、沸騰水抽出およびアルカリ抽出を行ってみかけのグラフト率 (D および E) を求めた。アルカリ抽出後のみかけのグラフト率のアクリル酸含浸率に対する割合をもって、グラフト重合におけるモノマーの利用率とした。なおアルカリ抽出は本研究第 9 報²⁾に述べたように、1% 重炭酸ナトリウム水溶液を用い、80°C で 3 時間処理した後、2% 酢酸水溶液で中和することにより行なった。

一方、グラフト繊維の染色はカチオン染料 Sevron Brill. Red B を用い、既に述べた方法²⁾により実施した。

2.3 アクリル酸のホモ重合

60 vol. % のアクリル酸水溶液およびこれにモール塩 (4×10^{-3} mole/l) あるいは二塩化エチレンのいずれか一方、あるいは両方を添加したモノマー液の 4 cc を取り、内径 11mm の試験管に入れ窒素を 2 分間通じた後、溶封し、室温において線量率 0.32 Mrad/hr の ^{60}Co よりの γ 線を照射した。照射後、直ちに開封して試験管の内容物をメタノールで洗いながら完全にシャーレに移し、これをドラフト内に放置して未重合のアクリル酸、水および二塩化エチレンをほとんど蒸発させた後、さらに 70°C で一週間減圧乾燥して生成したポリアクリル酸を秤量し、この値から重合率を算出した。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 アクリル酸水溶液に対する二塩化エチレンの溶解性およびグラフト重合の予備的検討

モール塩 (4×10^{-3} mole/l) を含む 60 あるいは 70 vol. % のアクリル酸水溶液に対し、室温 (26°C) における二塩化エチレンの飽和溶解量を調べたところ、100 cc に対し、それぞれ 80 cc および 55 cc であり、このような飽和溶液におけるアクリル酸の濃度は 46.1 および 43.4 wt. % であった。これらの混合液を用い、70°C, 1 時間あるいは室温、20 時間ポリエステル繊維を浸漬した後、取り出して絞り、室温で線量率 0.25 Mrad/sec の電子線を 6 Mrad 照射した。結果を TABLE 1 に示した。

TABLE 1 において、アクリル酸の含浸率 B は、含浸液の組成は使用したモノマー組成と同一であると仮定して含浸総液量から計算で求めた値である。また、照射後の重量増加率のアクリル酸含浸率に対する割合 ($\frac{C}{B} \times 100$) はアクリル酸の重合率を示しており、この場合、モノマー液組成および含浸条件に関係なく、含浸されたアクリル酸はほとんど完全に重合していることがわかる。一方、アルカリ抽出後のグラフト率はいずれも 10% 以上であり、そのアクリル酸含浸率に対する割合 ($\frac{E}{B} \times 100$)、すなわちモノマー利用率はアクリル酸—水—二塩化エチレン (60:40:28, 容積比) の場合には含浸条件にほとんど関係なく、80% 近い値となっている。しかしながら、モノマー液組成が 70:30:55 の場合は含浸条件によって差があり、室温で長時間浸漬した方が大である。

これらの結果から、アルカリ抽出後のグラフト率 10% 以上のものが容易に得られ、効率よく繊維内部での

TABLE 1 Grafting of acrylic acid onto polyester fiber with impregnation method.

Impregnation: AA-H₂O-(CH₂Cl)₂ containing Mohr's salt (4×10⁻³ mole/l), 26°C 20 hr

Irradiation: V. d. G. electron beams, total dose 6 Mrad

1. AA-H₂O-(CH₂Cl)₂ (60 : 40 : 28, by vol.), AA 46.1 wt. %

Impregnation temp.	time	Pick up %, B ^{a)}	Weight increase %, C	Apparent graft %, D ^{b)}	% E ^{c)}	$\frac{C}{B} \times 100$	$\frac{E}{B} \times 100$	Dyeing ^{d)} test
26°C	20hr	28.1	27.9	23.9	22.1	99.4	79.1	I
"	"	27.1	27.2	23.6	21.2	100.5	78.4	I
70°C	1hr	21.9	21.7	18.5	16.8	99.1	76.7	I
"	"	24.6	24.9	20.6	19.4	101.0	78.6	I

2. AA-H₂O-(CH₂Cl)₂ (60 : 40 : 28, by vol.), AA 46.1 wt. %

26°C	20hr	27.3	28.0	24.6	22.1	102.0	80.5	I
"	"	27.4	26.9	23.6	21.3	98.0	77.6	I
70°C	1hr	18.1	18.4	14.6	17.5	101.8	69.0	I
"	"	20.8	20.4	17.3	14.2	98.2	68.3	I

a) Pick up of AA

b) After extraction with water

c) After extraction with 1% NaHCO₃

d) I: excellent, II: good, III: fair, IV: poor, V: very poor

TABLE 2 Grafting of acrylic acid onto polyester fiber with impregnation method. Effect of dose on the grafting. (electron beam)

Impregnation: AA-H₂O-(CH₂Cl)₂ (60 : 40 : 28, by vol.) containing Mohr's salt (4×10⁻³ mole/l), 26°C, 20 hr.

Irradiation: V. d. G. electron beams, 1.5 MeV, 50 μA, 0.25 Mrad/sec. temp. 30°C

Pick up %, B ^{a)}	Dose Mrad	Weight increase %, C	Apparent graft %, D ^{b)}	% E ^{c)}	$\frac{C}{B} \times 100$	$\frac{E}{B} \times 100$	Dyeing test
35.6	0.5	25.7	21.0	18.8	72.1	52.8	—
30.1	"	24.4	20.0	17.5	81.0	58.1	I
20.2	1.0	16.9	17.3	12.9	83.6	63.8	—
18.1	"	17.2	16.5	13.7	95.0	75.6	I
43.0	2.0	40.8	30.9	30.4	94.8	70.6	—
29.5	"	28.5	23.3	21.9	97.0	74.2	I
27.3	6.0	27.9	23.9	22.1	102.3	81.0	—
26.3	"	27.2	23.6	21.2	103.5	80.6	I

a) Pick up of AA

b) After extraction with water

c) After extraction with 1% NaHCO₃

重合が起ることがわかった。またグラフト繊維をカチオン染料 Sevron Brill. Red B で染色したところ、いずれも鮮明で均一な赤色に染まった。さらに染色繊維の断面を顕微鏡で観察したところ、繊維の中心部まで均一に染色されており、グラフト重合が均一に起っていることがわかった。

以上の実験結果を参考にして、以下に述べる実験には、全てアクリル酸—水—二塩化エチレン(60 : 40 : 28, 容積比)のモノマー含浸液を用い、含浸は室温で行なった。

3.2 照射線量および線量率の影響

室温で 20 時間の含浸処理を行なったポリエステル繊維に線量率 0.25 Mrad/sec の電子線を 0.5 から 6 Mrad まで照射して照射線量の影響を調べた。結果を TABLE 2 に示す。

アクリル酸の重合は速く、0.5 Mrad ですでに 70~80

% であり、2 Mrad では 95% 以上でほとんど完全に重合していることがわかる。また、アルカリ抽出後のグラフト率が 10% 以上のものが 0.5 Mrad でも容易に得られる。モノマー利用率は 0.5 Mrad において 50% 以上であり、2 Mrad では 70% 以上となり、6 Mrad では約 80% に達することがわかった。この結果より、アクリル酸の重合は速く、低い照射線量でモノマーの利用率よく、グラフト重合できることが明らかとなったので、さらに低い線量率で (0.05 Mrad/sec, 0.025 Mrad/sec) 実験を行なった。Fig. 1 に照射時間とアクリル酸の重合率の関係を、また Fig. 2 には照射時間とモノマー利用率の関係を示した。

なお比較のため、二塩化エチレンのない場合についても示した。二塩化エチレンのある場合、重合はいずれの線量率においてもかなり速く、0.25 Mrad/sec では約 8 秒 (2 Mrad), 0.05 Mrad/sec では約 10 秒 (0.5 Mrad), 0.025 Mrad では約 28 秒 (0.7 Mrad) で含浸されたアクリル酸はほとんど重合してしまうことがわかる。一方

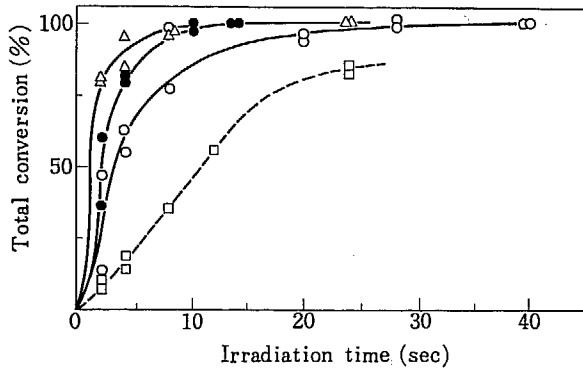


Fig. 1 Conversion curves of polymerization of acrylic acid in the process of impregnation grafting at different dose rates of electron beams. AA-H₂O-(CH₂Cl)₂ (60:40:28, by vol.) containing Mohr's salt (4×10^{-3} mole/l): (Δ) 0.25 Mrad/sec., (●) 0.05 Mrad/sec., (○) 0.025 Mrad/sec., AA-H₂O (60:40, by vol.) containing Mohr's salt (4×10^{-3} mole/l): (□) 0.25 Mrad/sec.

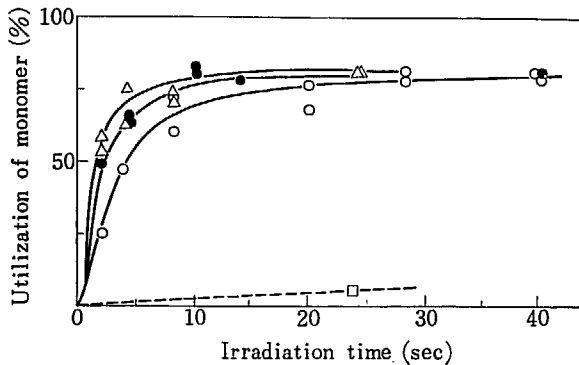


Fig. 2 Effect of ethylene dichloride on utilization of acrylic acid in the impregnation grafting at different dose rates. Symbols are the same as in Fig. 1.

二塩化エチレンのない 0.2 Mrad/sec の場合はこれらのいずれの場合よりも遅い。

グラフト収率については、二塩化エチレンが存在すると、線量率によって僅かの違いはあるが短時間に約 80% に達するのに対して、二塩化エチレンが存在しない場合はせいぜい 10% であり、数 10 のモノマー液含浸率では 10% 以上繊維内で重合したものを得ることはできない。数 100% 含浸させた場合は 10% 以上のグラフト繊維を得ることはできるがモノマー利用率は低い³⁾。

さらに線量率の低い ⁶⁰Co よりの γ 線 (0.32 Mrad/hr) を用いてグラフト重合を検討した。結果を TABLE 3 に示す。アクリル酸の重合は 3.8 分 (0.02 Mrad) で 50% 以上であり、37.6 分 (0.2 Mrad) では完全に重合してしまうことがわかる。またモノマー利用率は 3.8 分で 50% 以上であり、37.6 分では約 80% に達しており、極めて少線量の照射でアクリル酸が重合し、効率よくグラフト重合できることがわかった。

3.3 含浸時間の影響および二塩化エチレン添加量の影響

次に室温 (26°C) で含浸処理時間の影響を調べた。Fig. 3 には含浸処理時間と遠心分離 (5×10^3 rpm, 10 min) を行なった場合の膨潤度および電子線を 6 Mrad 照射した場合のモノマー利用率の関係を示した。膨潤度は 30 分以上では 19% 程度ではほぼ一定である。またモノマー利用率も同様な傾向を示し、80% 程度である。得られたグラフト繊維を染色して断面を顕微鏡で観察したところ、Fig. 4 に示すように含浸時間 30 分では繊維の中心部までグラフトしていないが、1 時間で既に均一にグラフトしていることがわかった。

次にモール塩を含む 60 vol. % のアクリル酸水溶液に

TABLE 3 Grafting of acrylic acid onto polyester fiber with impregnation method. Effect of dose on grafting. (γ -ray)

Impregnation: AA-H₂O-(CH₂Cl)₂ (60:40:28, by vol.) containing Mohr's salt (4×10^{-3} mole/l), 21°C, 20 hr.

Irradiation: ⁶⁰Co γ -ray dose rate 0.32 Mrad/hr, 21°C

Pick up % ^{a)} , B ^{a)}	Irrad. time min.	Dose Mrad	Weight increase % ^{c)} , C	Apparent graft % ^{b)} , D ^{b)}	% ^{c)} , E ^{c)}	$\frac{C}{B} \times 100$	$\frac{E}{B} \times 100$
22.0	3.8	0.02	13.3	13.3	12.4	57.3	53.9
14.5	"	"	8.0	8.3	7.7	55.3	53.1
19.0	9.4	0.05	15.2	14.5	13.7	79.7	59.5
24.6	"	"	21.7	19.0	17.2	88.0	69.9
21.3	18.8	0.10	22.1	20.4	20.1	103.8	94.4
25.9	"	"	23.3	21.9	20.5	89.5	79.0
21.3	37.6	0.20	22.7	20.7	18.7	106.7	87.9
28.5	"	"	25.7	23.4	20.9	103.2	73.5
21.9	93.8	0.50	19.0	19.0	15.3	86.8	69.7
17.6	"	"	17.5	17.1	16.3	99.8	92.9
15.6	187.5	1.00	15.4	15.5	14.3	98.9	91.6
21.1	"	"	21.1	20.3	18.7	100.0	88.4

a) Pick up of AA

b) After extraction with water

c) After extraction with 1% NaHCO₃

TABLE 4 Effect of ethylene dichloride in impregnating liquid on the grafting of acrylic acid onto polyester fiber.

Impregnation: 26°C, 20 hr, conc. of Mohr's salt 4×10^{-3} mole/l

Irradiation: V. d. G. electron beams total dose 6 Mrad, temp. 30°C

AA-H ₂ O-(CH ₂ Cl) ₂ by vol.	Pick up %, B ^{a)}	Weight increase %, C	Apparent graft %, E ^{b)}	$\frac{E}{B} \times 100$	Dyeing test
60 : 40 : 0	15.4	15.4	2.0	13.0	III
"	18.3	18.3	1.1	6.0	III
60 : 40 : 2	13.0	13.0	10.3	79.3	II
"	19.7	19.7	12.4	63.0	I ~ II
60 : 40 : 10	22.2	22.2	16.8	75.7	I
"	19.2	19.2	15.2	79.1	I
60 : 40 : 20	21.3	21.3	18.1	84.9	I
"	26.9	26.9	16.2	60.9	I
60 : 40 : 28	27.9	27.9	22.1	77.9	I
"	27.2	27.2	21.2	76.1	I

a) Pick up of AA

b) After extraction with 1% NaHCO₃

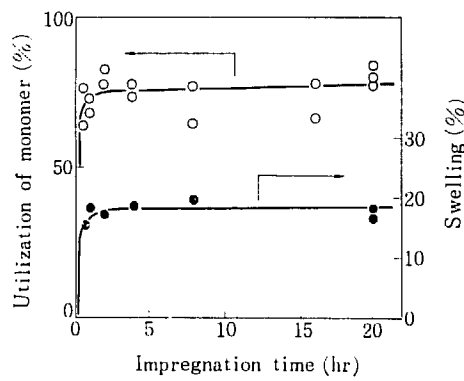


Fig. 3 Effect of impregnation time on degree of swelling and utilization of monomer.

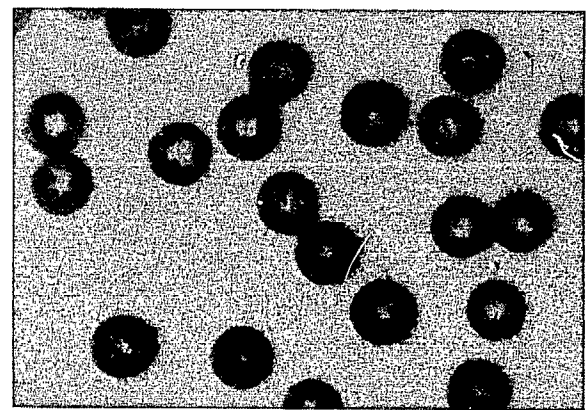
Monomer mixture: AA-H₂O-(CH₂Cl)₂ (60 : 40 : 28, by vol.) containing Mohr's salt (4×10^{-3} mole/l)

Impregnation: 26°C Irradiation: 0.25 Mrad/sec., 6 Mrad.

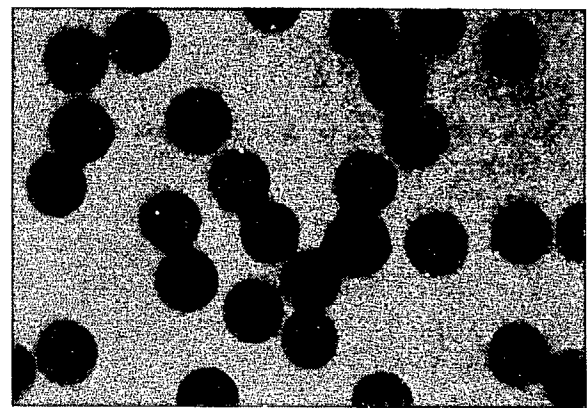
対する二塩化エチレンの添加量の影響を調べた。照射には電子線を用い、アクリル酸が完全に重合した状態で比較するため、6 Mrad 照射した。結果を TABLE 4 に示す。TABLE 4 の結果から、モノマー利用率は二塩化エチレンのない場合は 10% 前後であるのに対して、水溶液 100 cc に対して 2 cc 加えただけで 60% 以上となり、10cc (10.4 wt. %) 以上ではあまり変わらないことがわかる。グラフト繊維の染色性は、二塩化エチレンを加えない場合は得られるグラフト率が小さいこともあって、ほとんど染まらないが、10cc 以上加えたものではいずれも均一で鮮明な赤色に染まった。

さらに、二塩化エチレンを 0, 5, 10, 22% の濃度で含むモノマー液を含浸させ、⁶⁰Co よりの線量率 3.2×10^5 rad/hr の γ 線を照射し、照射時間とアクリル酸の重合率およびモノマー利用率の関係を調べた。結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。

Fig. 5 の結果から、二塩化エチレンの添加量を増加させるとアクリル酸の重合速度が大きくなることがわかる。また Fig. 6 の結果より、二塩化エチレンを用いな



a)



b)

Fig. 4 Cross-sectional microphotographs of acrylic acid grafted polyester fibers.

Impregnation: AA-H₂O-(CH₂Cl)₂ (60 : 40 : 28, by vol.) containing Mohr's salt (4×10^{-3} mole/l) 21°C Irradiation: 0.25 Mrad/sec., 6 Mrad

a) Impregnation time 0.5 hr, apparent graft 14.7%

b) Impregnation time 1.0 hr, apparent graft 16.1%

い場合はモノマー利用率が 50% 程度にしかならないのに対し、二塩化エチレンの添加とともに増大し、飽和にまで加えた場合は約 80% に到達することがわかる。

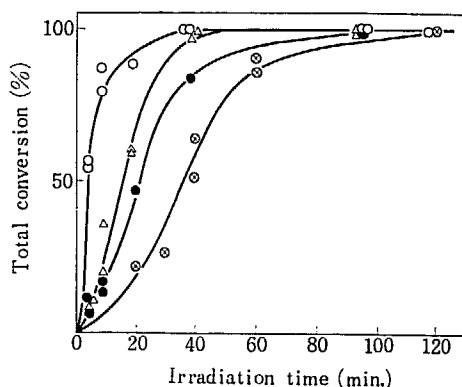


Fig. 5 Influence of ethylene dichloride on polymerization curves of acrylic acid in the grafting of polyester fibers with γ -rays at 3.2×10^5 rad/hr. Monomer mixture, ml of ethylene dichloride added to 100 ml of 60% aqueous solution of acrylic acid containing Mohr's salt (4×10^{-3} mole/l): (⊗) 0, (●) 5.2, (△) 11.2, (○) 28 Impregnation 21°C, 20 hr.

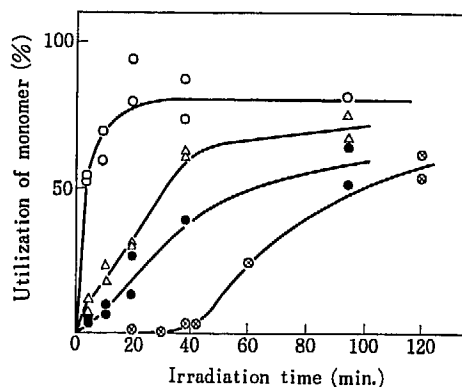


Fig. 6 Influence of ethylene dichloride on utilization of acrylic acid in the grafting of polyester fibers. Symbols are the same as in Fig. 5.

3.4 二塩化エチレン以外の膨潤剤の検討

付録に述べるように、二塩化エチレン以外に、トリクロロエチレン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタンが有効な膨潤剤であることがわかった。 4×10^{-3} mole/l のモール塩を含む 60 vol. % アクリル酸水溶液 100cc に対する飽和溶解量はそれぞれ 7, 20 および 20cc であり、これらのモノマー液をポリエステル繊維に含浸させ、室温で 0.25 Mrad/sec の電子線を照射した。結果を TABLE 5, 6, 7 に示す。

トリクロロエチレン (b. p. 87.2°C) の場合、二塩化エチレンに比べてアクリル酸水溶液に対する溶解性は低い、アクリル酸の重合速度はほとんど変わらず、促進効果があることがわかる。また 10% 以上のグラフト繊維が容易に得られ、カチオン染料に対する染色性も優れているが、グラフト重合におけるモノマー利用率は 60~70% であり、二塩化エチレンの場合より低いことがわかった。一方、1,1,2-トリクロロエタンおよび 1,1,2,2-テトラクロロエタンの場合は溶解性は二塩化エチレン

とほとんど変わらず、沸点も 113.6°C および 143.6°C と二塩化エチレン (b. p. 83.7°C) より高く、取扱いが便利である。またこれらの塩素化炭化水素は二塩化エチレンと同程度にアクリル酸の重合を促進するが、モノマー利用率は若干低い。

3.5 含浸法グラフト重合における二塩化エチレンの役割について

上述したように二塩化エチレンのごとき塩素化炭化水素は、ポリエステル繊維を膨潤させ、アクリル酸の繊維内部への侵入を促進するのみでなく、放射線照射によって多数に生成するラジカルが重合反応を加速するものと思われる。しかもこの反応系にはアクリル酸水溶液、二塩化エチレンの他、さらに重合禁止剤としてモール塩が存在している。これらがグラフト重合においていかなる役割を演じているかを知るために、線量率 3.2×10^5 rad/hr の ^{60}Co よりの γ 線を用いて以下の実験を行なった。

実験は種々の組成のアクリル酸水溶液を用いる。ポリエステル繊維存在下の重合 (グラフト重合) ならびに繊維不存在下の重合 (ホモ重合) である。実験結果を Fig. 7 に示す。

図中破線は、繊維の存在しないアクリル酸のホモ重合である。60 vol. % アクリル酸水溶液の重合曲線は 1 であるが、この溶液 100 部に対し二塩化エチレン 28 部を添加すると重合反応は加速されて曲線 2 となる。もしこのモノマー混合液にモール塩を 4×10^{-3} mole/l 添加すると重合は曲線 3 で示され、著しく抑制されることがわかる。アクリル酸の 60% 水溶液にモール塩を 4×10^{-3} mole/l 添加した液におけるアクリル酸の重合曲線は 4 で

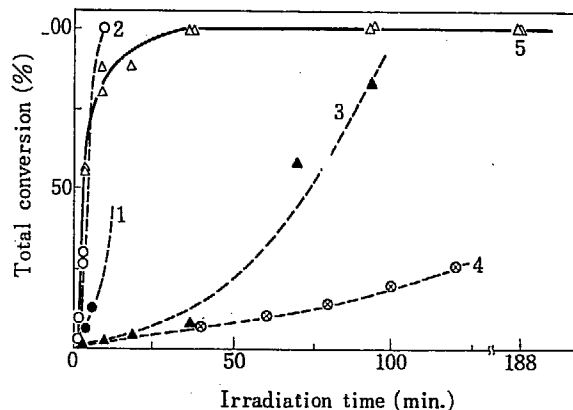


Fig. 7 Comparison of polymerization rates inside of fiber (grafting) and in absence of fiber (homopolymerization).

(△) Grafting, AA-H₂O-(CH₂Cl)₂ (60:40:28), Mohr's salt (4×10^{-3} mole/l) (▲) homopolymerization, AA-H₂O-(CH₂Cl)₂ (60:40:28), Mohr's salt (4×10^{-3} mole/l) (○) homopolymerization, AA-H₂O-(CH₂Cl)₂ (60:40:28), (●) homopolymerization, AA-H₂O-(CH₂Cl)₂, (CH₂Cl)₂ 0-5%, Mohr's salt (4×10^{-3} mole/l) (⊗) homopolymerization, AA-H₂O (60:40).

TABLE 5 Grafting of acrylic acid onto polyester fiber with impregnating liquid containing trichloroethylene.
 Impregnation: AA-H₂O-CHCl=CCl₂ (60:40:7, by vol.) containing Mohr's salt (4×10^{-3} mole/l),
 20°C, 20 hr.
 Irradiation: V. d. G. electron beams, temp. 21°C

Pick up %, B ^{a)}	Dose Mrad	Weight increase %, C	Apparent graft %, D ^{b)}	%, E ^{c)}	$\frac{C}{B} \times 100$	$\frac{E}{B} \times 100$	Dyeing test
27.5	0.5	6.4	5.7	5.8	23.3	21.1	III
21.9	"	6.1	5.5	5.5	47.3	42.6	—
22.9	1.0	12.6	10.7	10.1	55.0	44.1	I
26.6	"	13.9	11.4	10.3	52.3	38.7	—
27.2	2.0	23.5	17.8	16.5	86.4	60.7	I
27.4	"	20.5	14.4	13.2	74.8	48.2	—
25.6	4.0	23.9	19.2	17.6	93.4	68.8	I
26.6	"	24.6	18.8	16.4	92.5	61.7	—
26.2	6.0	22.3	14.8	12.6	85.1	48.1	I
29.1	"	27.2	19.1	15.6	93.5	53.6	—

- a) Pick up of AA
 b) After extraction with water
 c) After extraction with 1% NaHCO₃

TABLE 6 Grafting of acrylic acid onto polyester fiber with impregnating liquid containing 1,1,2,2-tetra-
 chloroethane.
 Impregnation: AA-H₂O-(CHCl₂)₂ (60:40:20, by vol.) containing Mohr's salt (4×10^{-3} mole/l),
 21°C 20 hr.
 Irradiation: V. d. G. electron beams, temp. 21°C

Pick up %, B ^{a)}	Dose Mrad	Weight increas %, C	Apparent graft %, D ^{b)}	%, E ^{c)}	$\frac{C}{B} \times 100$	$\frac{E}{B} \times 100$	Dyeing test
31.5	0.5	24.0	15.0	13.0	76.3	41.3	I
36.0	"	20.0	11.1	9.7	56.2	26.9	—
37.8	1.0	31.3	19.6	17.3	82.7	45.8	I
35.0	"	31.0	19.6	17.3	88.6	49.4	—
36.4	2.0	35.0	22.6	20.6	96.1	56.6	I
33.9	"	33.1	21.0	18.8	97.7	55.5	—
33.4	4.0	33.1	21.7	20.0	99.0	59.9	I
28.1	"	28.7	18.4	16.3	102.3	58.0	—
30.4	6.0	30.4	20.1	18.5	100.1	60.9	I
29.2	"	29.2	19.7	18.2	100.2	62.3	—

- a) Pick up of AA
 b) After extraction with water
 c) After extraction with 1% NaHCO₃

TABLE 7 Grafting of acrylic acid onto polyester fiber with impregnating liquid containing 1,1,2-trichloroethane.
 Impregnation: AA-H₂O-CHClCH₂Cl₂ (60:40:20, by vol.) containing Mohr's salt (4×10^{-3} mole/l), 21°C,
 20 hr.
 Irradiation: V. d. G. electron beams

Pick up %, B ^{a)}	Dose Mrad	Weight increase %, C	Apparent graft %, D ^{b)}	%, E ^{c)}	$\frac{C}{B} \times 100$	$\frac{E}{B} \times 100$	Dyeing test
27.3	0.5	9.8	7.2	6.2	36.0	22.7	III
25.1	"	21.2	15.4	12.6	84.5	50.2	—
22.2	2.0	23.7	17.3	14.6	109.6	65.8	I
22.3	"	20.7	15.0	11.6	92.8	52.0	—
25.0	6.0	25.2	18.8	16.1	101.0	64.4	I
21.2	"	18.0	13.9	9.4	85.0	44.3	—

- a) Pick up of AA
 b) After extraction with water
 c) After extraction with 1% NaHCO₃

示される。この液に二塩化エチレンを5%添加したが、全く4と同じ重合曲線であった。これらの結果から、本研究に用いた重合液では二塩化エチレンはアクリル酸の重合を促進するが、モール塩が添加されているので重合禁止効果も強く働いていることがわかった。

曲線3に相当する組成のモノマー液をポリエステル繊維に含浸させ、 γ 線を照射すると、アクリル酸の重合は実線5で示され、モール塩を添加しないアクリル酸-水-二塩化エチレン(60:40:28, 容積比)の重合挙動に近いことがわかった。

繊維の存在する系の重合、すなわちグラフト重合においては、TABLE 4 に示したように、含浸されたモノマーの80%以上がアルカリ抽出によっても除去されず、繊維の内部で重合している。従って繊維の内部と外部では重合速度が異なり、繊維の内部での重合にはモール塩はほとんど関与せず、二塩化エチレンによる重合促進効果があらわれていることが明らかになった。これはモール塩は水に溶解するが、二塩化エチレンには溶解しないため、二塩化エチレンで膨潤されているポリエステル繊維内部ではモール塩がほとんど侵入していないためと考えられる。

4. 総括

ポリエステル繊維に、重合禁止剤としてモール塩を

含むアクリル酸水溶液に二塩化エチレン等の塩素化炭化水素を加えたモノマー液を含浸させ、室温で主としてV. d. G. 加速器よりの電子線を照射して行なうグラフト重合方法について検討した。

アクリル酸水溶液に二塩化エチレンを添加することにより、2~4 Mrad (線量率 0.25 Mrad/sec) の電子線照射により、80%以上のモノマー利用率で容易に15~20のグラフト率が得られることがわかった。グラフト繊維はカチオン染料に対して均一濃色に染色される。照射に先立つモノマー液への浸漬時間を変えることにより、リング状にグラフトすることも繊維断面にわたって均一にグラフト重合することも容易に調節できる。

本方法は、二塩化エチレンの他にトリクロロエチレン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタンなどを用いても有効に実施できる。

本方法における二塩化エチレンの効果は、ポリエステル繊維を膨潤させ、アクリル酸の繊維内への拡散を促進すること、二塩化エチレンの照射によって生成するラジカルがアクリル酸の重合を加速することである。

γ 線を用いるグラフト重合(繊維内部における重合)と繊維不存在下におけるアクリル酸の重合速度を比較した。前者の方がはるかに大きい値であることより、繊維の内部と外部では重合速度が異なり、繊維内部での重合には重合禁止剤はほとんど関与せず、むしろ二塩化エチレンによる重合加速効果が有効に働いていることが実験的に明らかになった。

TABLE 8 Swelling of polyester fiber in various liquids

Liquid	b. p. °C	δ (Cal/cc) ^{1/2}	Degree of swelling at following temperature and time. %			
			20°C, 1hr	20°C, 24hr	30°C, 1hr	30°C, 24hr
Methylene chloride	40.2	9.7	14.7	13.3	12.2	12.3
Chloroform	61.2	9.3	12.6	11.9	11.3	9.9
Carbon tetrachloride	76.7	8.5	0.9	—	1.1	0.6
Ethylidene dichloride	57.3	8.9	2.1	3.9	1.7	10.6
Ethylene dichloride	83.5	9.8	10.5	12.6	11.5	12.5
1, 1, 1-Trichloroethane	74.0	8.8	0.8	1.2	0.7	1.1
1, 1, 2-Trichloroethane	113.5	9.6	0.7	12.2	5.7	14.9
1, 1, 1, 2-Tetrachloroethane	129.5	—	2.3	2.0	1.8	2.0
1, 1, 2, 2-Tetrachloroethane	146.0	9.7	0.5	0.6	1.0	9.8
Pentachloro ethane	162.0	9.4	2.8	3.3	1.1	1.9
cis-1, 2-Dichloroethylene	60.8	9.1	13.4	12.4	11.1	14.8
trans-1, 2-Dichloroethylene	48.4	9.0	12.4	13.3	12.3	13.6
Trichloroethylene	87.0	9.2	1.0	5.5	1.9	12.6
1, 1, 2, 2-Tetrachloroethylene	121.2	9.3	0.2	0.5	0.4	2.2
n-Propyl chloride	46.7	8.5	0.8	0.2	2.2	4.2
iso-Propyl chloride	34.8	—	1.6	2.0	1.9	2.6
n-Butyl chloride	68.3	—	0.5	0.6	0.8	1.9
Mono-chlorobenzene	132	9.5	1.3	1.9	0.5	3.0
o-Dichlorobenzene	180.4	10.0	3.6	4.1	2.0	3.0
Benzyl alcohol	205.4	12.1	6.2	6.3	6.4	6.5
Dimethylformamide	153	12.1	2.9	14.3	6.8	16.3
Dimethyl sulfoxide	189	12.0	5.9	7.5	7.2	8.7
Nitrobenzene	210.9	10.0	7.2	10.9	7.0	15.5
Formic acid	100.8	12.1	0	0	8.9	11.9
Acrylic acid	142	12.0	0.6	3.1	1.0	4.6

付録：ポリエステル繊維への浸漬法同時照射グラフト重合における各種膨潤剤の効果について

前報¹⁾において 70°C において種々の膨潤剤，とくにハロゲン化炭化水素で 70°C 膨潤させ，これを室温でアクリル酸モノマー液に浸漬し，置換，含浸させたが，本報の実験においては，室温において膨潤剤を添加したモノマー液を一段階で含浸させる方法をとった．そこでまず，各種膨潤剤，とくにハロゲン化炭化水素に対する 20°C または 30°C におけるポリエステル繊維の膨潤度を測定し，さらに膨潤剤を添加したモノマー液を用いる浸漬法同時照射によるグラフト重合を行ない，膨潤剤を選定する目安とした．

TABLE 8 には，各種塩素化炭化水素ならびに種々のポリエステルの膨潤剤による 20°C ならびに 30°C における浸漬時間：時間ならびに 24 時間における膨潤度を示す．表には 25°C における溶解度パラメーター $\delta^2)$ も記載した．

ポリエステルの δ は 10.7 であるが，塩素化炭化水素は 9~10 の δ で高い膨潤性を示す．9.0 以下のものは膨潤性が小さい．ペンタクロロエタン，1,1,2,2-テトラクロロエチレンは δ の値はそれぞれ 9.4, 9.3 であるが膨潤性は小さい．ベンジルアルコール，ジメチルホルムアミド等の δ は 12 であり，膨潤性はかなり大きい．

TABLE 9 にはモール塩を 4×10^{-3} mole/l 含む 60% アクリル酸水溶液 100 部に対し，膨潤剤 10 部を添加した溶液を用いる浸漬法同時照射によるグラフト重合の結果を示す．

ポリエステル繊維 0.2 g をモノマー溶液 4 ml に浸漬し，窒素気下に ^{60}Co よりの 0.32 Mrad/hr の γ 線を 22°C で照射した．この表から膨潤性の大きい塩素化炭化水素はグラフト反応を大いに促進することがわかった．ベンジルアルコール，ジメチルホルムアミド，ジメチルスルホキシド，ニトロベンゼン，ギ酸等の膨潤剤は室温の照射ではグラフト反応を促進するのにほとんど効果がなかった．モノクロロベンゼン，ジクロロベンゼン等の芳香族塩素化物は，アクリル酸水溶液に対する溶解性が悪く，繊維外部の液相に大量のアクリル酸ポリマーを生成し，グラフト物を取り出すことが困難であった．cis-1,2-ジクロロエチレン，trans-1,2-ジクロロエチレン等の炭素数の小さい低置換塩素化炭化水素はグラフト反応を促進するには有効であるが，含浸法ではあまり沸点が低

TABLE 9 Immersion grafting of acrylic acid onto polyester fiber in aqueous solution of acrylic acid containing various liquid.

Monomer mixture: 60% AA aqueous solution (Containing Mohr's/salt, 4×10^{-3} mole/l), AA: Solvent = 10:1, by vol.

0.2 g fiber in 4 ml monomer mixture, γ -ray dose rate 0.32 Mrad/hr, irradiation temperature, 22°C

Name of solvent	Apparent graft at following irradiation time, %		
	10min.	25min.	60min.
None	0	0.5	2.8
Methylene chloride	2.6	29.1	36.4
Chloroform	3.8	29.5	32.3
Carbon tetrachloride		5.7	3.2
Ethylidene chloride	19.5	29.2	33.1
Ethylene dichloride	21.4	27.6	34.1
1,1,1-Trichloroethane		0.6	4.1 a)
1,1,2-Trichloroethane	22.2	28.5	41.8 a)
1,1,1,2-Tetrachloroethane		11.2	20.8 a)
1,1,2,2-Tetrachloroethane	16.7	23.0	33.8 a)
Pentachloroethane	7.0	12.8	29.3 a)
cis-1,2-Dichloroethylene	19.6	27.3	31.3
trans-1,2-Dichloroethylene	13.0	21.6	32.0
Trichloroethylene	3.2	18.0	29.3
1,1,2,2-Tetrachloroethylene		3.6	38.5 a)
n-Propyl chloride		2.1	19.4
iso-Propyl chloride		1.9	33.1
n-Butyl chloride		10.6	32.2 a)
Mono-chlorobenzene	19.0	26.3 a)	41.4 a)
o-Dichlorobenzene	22.7	28.6 a)	37.8 a)
Benzyl alcohol		0	2.0
Dimethylformamide		0	1.1
Dimethyl sulfoxide		0.5	0.7
Nitrobenzene		0.2	1.2
Formic acid		0.3	4.3

a) Large amount of poly acrylic acid was formed in liquid phase outside of fiber.

いと蒸発し易く不便なので，本研究では二塩化エチレンを選んで実験した．

References

- 1) OKADA T., SHIMANO Y. and SAKURADA I.: JAERI 5028 (1973)
- 2) SHIMANO Y., OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5027, 42 (1971)
- 3) OKADA T., KAJI K. and SAKURADA I.: JAERI 5027, 50 (1971)
- 4) "Polymer Handbook" edit. by J. BRUNDRUP and E. H. IMMERGUT, Interscience Pub., New York, p. IV-347, 1966

7. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合

第13報 浸漬法同時照射によるポリエチレン テレフタレート繊維へのメタクリル酸のグラフト 重合

梶加名子・岡田紀夫・桜田一郎

Radiation-Induced Graft Copolymerization to Polyester XIII. Grafting of Methacrylic Acid onto Drawn Polyethylene Terephthalate Fibers with Immersion Method

Kanako KAJI, Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA

Radiation-induced grafting of methacrylic acid onto drawn polyester fibers was studied with an immersion method. Polyester fibers were immersed in the aqueous solution of methacrylic acid containing copper sulfate as a polymerization inhibitor and irradiated with γ -rays at a temperature between 19°C and 150°C. When copper sulfate was used for suppressing formation of methacrylic acid polymer in the liquid phase outside of fibers, grafting reaction proceeded readily at a temperature near the glass transition temperature of polyester, i. e. ca. 75°C. Either below 50°C or above 120°C, practically no grafting reaction took place. For irradiation above 50°C no formation of methacrylic acid polymer in liquid phase outside of fibers was observed when copper salt was present.

When small amount of ethylene dichloride was added to aqueous solution of methacrylic acid containing the copper sulfate grafting took place even at room temperature. For the mixture of methacrylic acid-ethylene dichloride-water containing copper sulfate at a concentration of 5×10^{-2} mole/l grafting proceeded readily at 40°C wherein very small amount of polymethacrylic acid was formed in the liquid phase outside of fibers.

For the grafting systems the rate of grafting steadily increased in the initial stage of the reaction. The autocatalytic effect was greater when the reaction system contained no ethylene dichloride. The rates of grafting at 5% graft were proportional to the 0.5 ~ 0.6th power of the dose rate independent of the content of ethylene dichloride.

The apparent activation energy was determined to be 22.6 kcal/mole between 50°C and 70°C, and 10.7 kcal/mole between 70°C and 86°C for the grafting in the aqueous solution of methacrylic acid without ethylene dichloride, where as 8.7 kcal/mole between 20°C and 50°C for the mixture of methacrylic acid-ethylene chloride-water.

Microscopic observation of cross-sections of the dyed graftfibers showed that polymethacrylic acid was located either in the inside-periphery of the fiber or penetrated through the whole section of the fiber, dependent upon irradiation conditions.

Hygroscopicity of sodium salt of methacrylic acid grafts measured by moisture regain was similar to corresponding sodium salt of acrylic acid grafts.

1. 緒 言

親水化を目的とするポリエステル繊維への放射線グラフト重合において、主としてアクリル酸を用いる方法を検討してきた^{1)~6)}。本報ではアクリル酸との比較のためにメタクリル酸のグラフト重合を試みた。

ポリエステル繊維へのメタクリル酸のグラフト重合については二、三の報告⁷⁾⁸⁾⁹⁾があるが、主として前照射法によるものがあり、同時照射法による実験結果について報告されたものはほとんどない。

メタクリル酸は、アクリル酸と同様に放射線照射によって重合が起こり易く、これをいかにおさえて、効率よくグラフト重合するかが重要な問題である。著者らはすでに未延伸の非結晶性ポリエステル繊維へのメタクリル酸の同時照射法によるグラフト重合について予備的に報告したが¹⁾、本報では結晶性の延伸ポリエステル繊維に対する浸漬法同時照射による実験結果について報告する。

2. 実験方法

ポリエステル延伸繊維は市場にあるテトロンフィラメント (75 d/30 本) を用いた。艶消剤として TiO_2 を 0.5% 含んでいる。従来と同様の方法で精製した^{2), 4), 5), 6)}。メタクリル酸モノマーは減圧下に蒸溜したものをを用いた。膨潤剤として用いた二塩化エチレンは市販特級品を一回蒸溜したものである。ホモポリマーの生成をよく制するために添加した硫酸銅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 0.2 g を外径 1 cm の試験管に入れ、メタクリル酸の水溶液あるいは、さらに二塩化エチレンを添加した溶液に硫酸銅を添加したもの 4 ml を加え、窒素ガスを 2 分間通じた後に溶封した。室温 ($19 \pm 2^\circ\text{C}$) に一夜保った後に所定の温度で ^{60}Co , 2, 000 Ci よりの γ 線を照射した。照射後、繊維をとり出し、冷水で充分洗浄し、乾燥後重量を測定し、重量増加をもってみかけのグラフト率とした。冷水を用いたのはメタクリル酸ポリマーは熱水より冷水によく溶解するからである。なお念のためにすでにアクリル酸のグラフト重合の場合に報告^{4), 5)} したように、重炭酸ソーダ水溶液を用いるホモポリマーの抽出を行なったが、冷水抽出のみのものとほとんど変わらないみかけのグラフト率を得た。

またグラフト重合時に生成するメタクリル酸ホモポリマー量の決定は次のようにして行なった。照射後とり出して、直ちに水洗する代りに重合液をポリエステル

繊維を含めて全反応生成物を、シャーレに移し、室温でドラフト中で未反応のモノマーならびに水を蒸発させ、これを 70°C で恒量になるまで減圧乾燥して重量測定し、これより全重合率を求めた。次にこの反応生成物を冷水で洗浄抽出して、ホモポリマーを除去しみかけのグラフト率を求め、その差よりホモポリマーの量を決定した。

なおグラフト繊維は染色後、その断面を顕微鏡によって観察した。さらに、アクリル酸グラフトの場合と同様にナトリウム塩、カルシウム塩として、吸湿性を測定した²⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 メタクリル酸水溶液によるグラフト重合

(a) 硫酸銅濃度の影響

メタクリル酸は放射線照射によって重合しやすく、特にその水溶液の γ 線照射による重合速度が大きくなる。メタクリル酸水溶液にポリエステル繊維を浸漬して照射した場合は大量のメタクリル酸ポリマーが生成し、グラフト繊維を取り出すことは困難であった。まずアクリル酸のグラフト重合において有効であった種々の金属塩について重合禁止効果を調べた。アクリル酸に対しては有効であったモル塩はメタクリル酸に対しては液相にホモポリマーが生成することを充分おさえることが出来なかった。メタクリル酸の場合には硫酸銅、塩化第 1 銅が同様に有効であることがわかった。従って、ホモポリマーのよく制には Cu^{++} が作用していると考えられる。以下の実験には硫酸銅を用いた。

TABLE 1 にメタクリル酸の 20% 水溶液に添加した硫酸銅の濃度を種々変更して実験した結果を示す。なお照射温度は後に示す実験から明らかにされるように、グラフ

TABLE 1 Effect of copper sulfate on the grafting of methacrylic acid onto polyester fibers (1)

Monomer mixture: 20% aqueous solution of methacrylic acid, by vol., 0.2 g of fibers in 5 ml of monomer mixture;

Irradiation, 3.6×10^4 rad/hr, 2 hr, 75°C .

Concn. of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mole/l	Apyarent graft %	Total conversion %	Graft efficiency %
0	— ^{a)}	very high	—
1.0×10^{-3}	53.6	28.6	39.5
5.0×10^{-3}	56.3	17.4	72.6
1.0×10^{-2}	52.4	13.9	83.7
5.1×10^{-2}	45.8	9.5	100
1.0×10^{-1}	39.8	8.5	100

a) Fibers could not be separated from gelled homopolymer

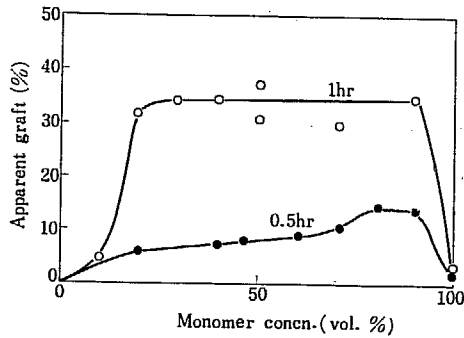


Fig. 1 Effect of monomer concentration on the grafting of methacrylic acid onto polyester fibers at 3.6×10^4 rad/hr at 75°C .
Concn. of copper sulfate in monomer solution, 5×10^{-2} mole/l.

ト反応が容易におこる温度として 75°C をえらんだ。硫酸銅を添加しないモノマー水溶液では大量のホモポリマーが生成し、長時間の洗浄によってもグラフト繊維をとり出すことは困難であった。硫酸銅を 1.0×10^{-3} mole/l の濃度まで添加すると、グラフト効率（反応した全モノマー量に対するみかけのグラフト重合したモノマー量の割合）39.5% でみかけのグラフト率は 53.6% のものが得られた。硫酸銅の濃度を増加すると、みかけのグラフト率はほとんど減少することなしにホモポリマーの生成は次第に少なくなり、 5.1×10^{-2} mole/l でグラフト効率は 100% に達する。すなわち、この条件では重合は完全に繊維内のみでおこり、繊維外の液相では重合は全く禁止された状態になる。

このようにして得られたメタクリル酸グラフト繊維は膠着もなく、風合もかたくなっていなかった。

(b) モノマー濃度の影響

硫酸銅を 5×10^{-2} mole/l 添加した重合液を用いてメタクリル酸と水の組成比を変えて実験した結果を Fig. 1 に示す。

照射時間 0.5 時間ではモノマー濃度の増大と共にグラフト率は僅かに増大し、80~90% (容積) において最も高いグラフト率が得られているが、照射時間を大きくすると 20~90% のモノマー濃度範囲で、みかけのグラフト率はほとんど変化しなかった。モノマー濃度を高くすると、繊維外の液相に生成するホモポリマーの量が増大する傾向がみられたので以下の実験はすべて 20% メタクリル酸水溶液を用いた。

アクリル酸の場合には、モル塩を含む 20% モノマー水溶液では、液相にホモポリマーが生成する程の線量を照射してもグラフト重合がおこらず、50~60% 以上のモノマー濃度が必要であった⁵⁾ のに比べて、メタクリル酸は低いモノマー濃度で充分グラフト重合がおこるのは注目すべき点であると思われる。

(c) グラフト率に対する照射温度の影響

照射温度を 20°C より 150°C まで変化しグラフト重合の実験を行なった。実験結果を Fig. 2 に示す。

照射温度 $19\sim 40^\circ\text{C}$ では、照射時間 3 時間までグラフ

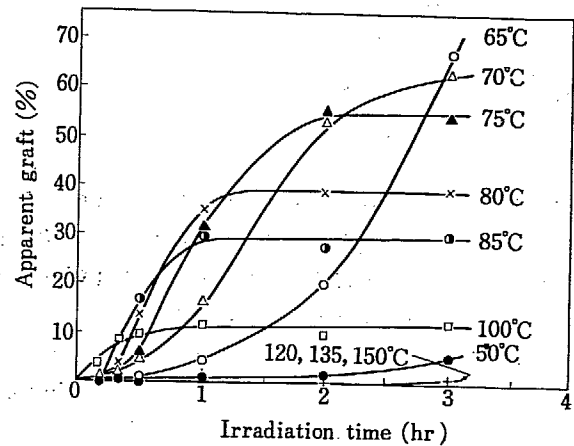


Fig. 2 Grafting of methacrylic acid onto polyester fibers at 3.6×10^4 rad/hr at different temperatures.
Monomer mixture, 20% aqueous solution of methacrylic acid containing copper sulfate, 5×10^{-2} mole/l.

ト重合はほとんどおこらなかった。 50°C では 3 時間の照射の後 4% のみかけのグラフト率が得られた。 65°C 以上では温度を高くするにつれてグラフト重合が容易におこるようになる。重合曲線は照射の初期に加速効果のみられ、照射時間の経過と共にほぼ平衡グラフト率に達する S 字型を示す。照射温度が高くなるにつれて初期グラフト速度は高くなるが、達しうるグラフト率は次第に低下し、 120°C 以上の照射温度では、ほとんどグラフト物は得られなかった。すなわち、ポリエステルガラス転移温度、約 75°C を中心とした温度領域で、グラフト重合が最も有利におこることがわかる。アクリル酸の場合には $40\sim 50^\circ\text{C}$ 付近の温度が最も有利であった⁵⁾ が、これはメタクリル酸とアクリル酸のポリエステル繊維に対する膨潤性の違いによるものと思われる。メタクリル酸の 30°C におけるポリエステルに対する膨潤度は 1% であるがアクリル酸は 6~7% である。このためメタクリル酸はポリエステル母体内に浸入しにくく、ポリエステルのガラス転移温度まで照射温度を高くすることが必要であるが、アクリル酸は室温でもかなりポリエステル内部に浸入するので、ポリエステルのガラス転移温度を低下させ、比較的低い温度でも有効にグラフト反応が進むものと思われる。照射温度を高くするとグラフト率が低下するのは、重合のおこっているポリエステルマトリックス粘度が低くなり、ラジカル同志の再結合の機会が増大するためであると考えられる。ポリエステルに対するイタコン酸-アクリルアミド混合モノマーの水溶液のグラフト重合において同様の現象が報告されている¹⁰⁾。

Fig. 2 の実験結果の log-log プロットを Fig. 3 に示す。これは次式で示す β の傾斜をもった直線関係になる。

$$G = kt^\beta$$

なお、この式で G は % で示したみかけのグラフト率、 t は照射時間、 k, β はグラフト重合条件に依存する恒数である。

グラフト重合においてこのような関係は二、三の系で

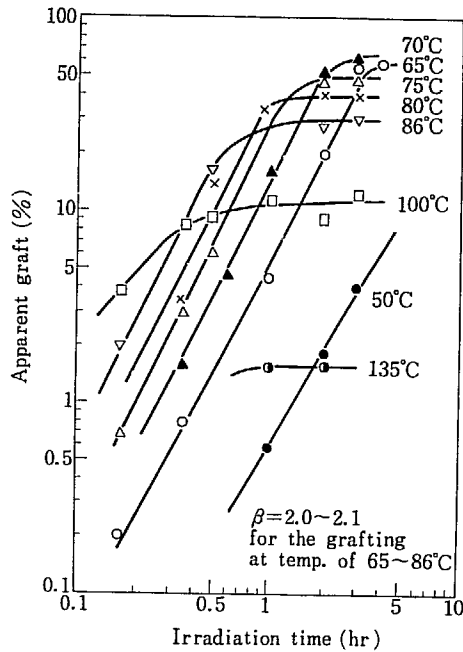


Fig. 3 Log-log plot of the grafting curves shown in Fig. 2.

TABLE 2 Graft-and homo-polymerization of methacrylic acid in the presence of copper sulfate (1)

Monomer mixture: 20% aqueous solution of methacrylic acid containing copper sulfate, 5×10^{-2} mole/l;
Irradiation: 3.6×10^4 rad/hr, 2 hr.

Irradiation temperature °C	Apparent graft %	Total conversion %	Graft efficiency %
20	0.5	10.0	1
50	0.9	0.2	100
65	23.3	5.1	100
70	47.1	10.0	100
75	45.8	9.5	100
80	39.9	8.4	100
85	31.2	6.7	100
100	9.5	2.1	100
120	0	0	—

報告^{11),12)}されており、 β はグラフト重合における加速効果を示す係数である。照射温度 65~86°C の範囲ではほぼ一定であり、 $\beta=2.0\sim 2.1$ であった。

(d) グラフト効率に対する照射温度の影響

照射量を 7.2×10^4 rad に一定にして、照射温度を 20°C より 120°C まで変えて、グラフト重合を行ない、ホモポリマーの生成を含めた全重合率を測定し、グラフト効率を求めた。実験結果を TABLE 2 に示す。

グラフト率は 20°C で 0.5% であり、照射温度の上昇と共に大きくなり 70°C で最も大きい値 47.1% となり、照射温度がさらに高くなると次第に減少し、120°C ではグラフト率は 0% となった。繊維外部の液相におけるホモ重合は 20°C ではあまり禁止されておらずグラフト効率は 1% にすぎない。50°C ではグラフト重合は顕著にはおこらないが、ホモ重合も著しく禁止され、グラフト効率としては 100% であった。すなわち 50°C 以上の温度では液相の重合反応は完全に禁止されていることがわ

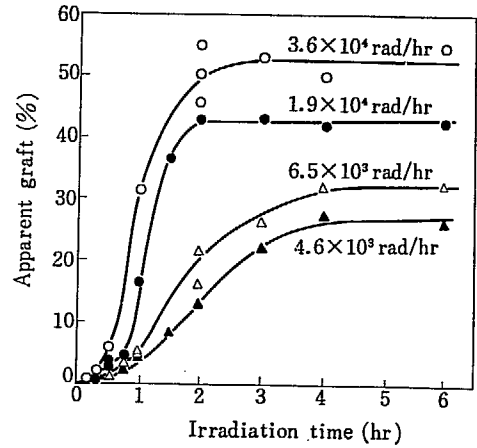


Fig. 4 Grafting of methacrylic acid onto polyester fibers at 75°C at different dose rates. Monomer mixture, 20% aqueous solution of methacrylic acid containing copper sulfate, 5×10^{-2} mole/l.

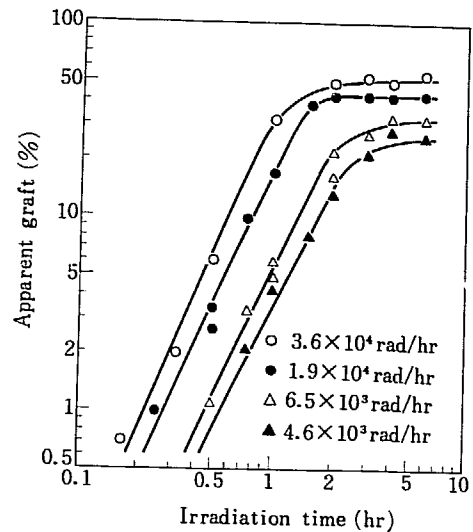


Fig. 5 Log-log plot of the grafting curves shown in Fig. 4.

かった。アクリル酸水溶液を用いるグラフト重合では、液相におこるホモ重合を完全によく制することは困難であったが、メタクリル酸の場合は容易であり、このこともまた、アクリル酸と異なる点である。

(e) 線量率の影響

75°C の照射温度におけるメタクリル酸のグラフト重合曲線に対する線量率の影響に関する実験結果を Fig. 4 に示す。

重合曲線は何れも S 字型であり、照射時間が長くなると一定値に達する。この値は線量率が高い程、大きくなる。

この値を log-log プロットすると Fig. 5 が得られる。直線部分の傾斜 $\beta=2.0$ 、この値は線量率が変化してもほぼ一定であった。

Fig. 4 の結果より、重合初期のグラフト重合速度はグラフト率の増大と共に増大するが、一定のグラフト率におけるグラフト重合速度をとれば、各線量率におけるグ

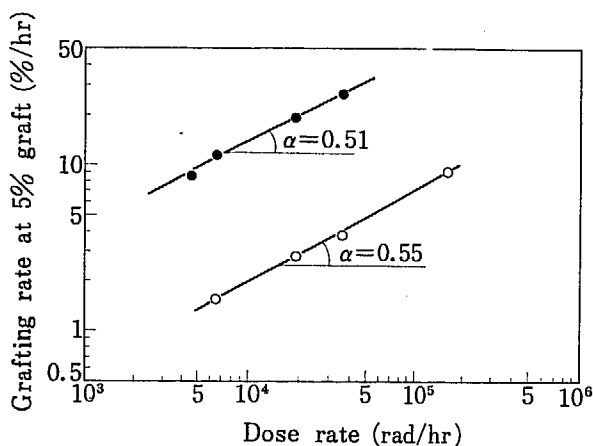


Fig. 6 Effect of dose rate on the grafting rate of methacrylic acid onto polyester fiber.

(●) 20% aqueous solution of MAA, irradiated at 75°C;

(○) MAA:(CH₂Cl)₂:Water=12:8:80, by vol. irradiated at 19°C.

ラフト重合速度を比較することが出来る。Fig. 6 の黒丸はグラフト率5%におけるグラフト重合速度を線量率に対してプロットしたものである。

これよりグラフト重合速度線量率の0.51乗に比例するという結果が得られた。

3.2 二塩化エチレンを添加した水溶液によるグラフト重合

(a) 二塩化エチレン添加量の効果

メタクリル酸水溶液によるグラフト重合はポリエステルガラス転移温度付近まで加熱しないと容易にはおこらない。室温でグラフト重合をおこさせるには、重合液に適当な膨潤剤を添加することが必要であると思われる。

そこで、アクリル酸のグラフト重合における経験より二塩化エチレンを選んで、膨潤剤としてメタクリル酸水溶液に添加して、室温で照射し、グラフト重合を試みた。

メタクリル酸+二塩化エチレンと水の組成比を2/8(容積比)に保って、メタクリル酸と二塩化エチレンの割合を変えて実験した結果をTABLE 3に示す。

二塩化エチレンを添加しない重合モノマー水溶液ではメタクリル酸の重合はおこるが、グラフト物は得られなかった。二塩化エチレンを添加するとグラフト物が得られるようになり、メタクリル酸:二塩化エチレンの組成比が6:4でもっともグラフト重合が好都合におこる。以下二塩化エチレンを含む重合液としてはこの組成を用いた。

(b) 硫酸銅濃度の影響

メタクリル酸-二塩化エチレン-水の組成比が12:8:80(容積比)の重合液を用い、重合禁止剤としての硫酸銅の濃度を変えて、30°Cでγ線を照射した実験結果をTABLE 4に示す。

硫酸銅の存在しない場合はグラフト率5.0%、グラフ

TABLE 3 Effect of the ratio of methacrylic acid to ethylene dichloride on grafting

Monomer mixture: 20% aqueous solution of MAA-(CH₂Cl)₂ containing copper sulfate, 5×10⁻² mole/l;
Irradiation: 1.6×10⁵ rad/hr, 20°C.

MAA:(CH ₂ Cl) ₂ by vol.	Irradiation time, hr		
	1	5	
1:9	App. graft, %	2.9	7.1
	Total conv. %	33.0	64.8
2:8	App. graft, %	4.8	8.0
	Total conv. %	46.5	66.9
4:6	App. graft, %	12.0	26.6
	Total conv. %	30.6	89.8
5:5	App. graft, %	11.9	41.0
	Total conv. %	46.0	83.9
6:4	App. graft, %	10.7	64.9
	Total conv. %	—	100
7:3	App. graft, %	4.5	24.3
	Total conv. %	25.3	—
8:2	App. graft, %	1.6	24.5
	Total conv. %	22.0	—
9:1	App. graft, %	1.4	9.2
	Total conv. %	20.6	76.9
10:0	App. graft, %	0	0
	Total conv. %	21.5	—

TABLE 4 Effect of copper sulfate on the grafting of methacrylic acid onto polyester fibers (2)

Monomer mixture, MAA:(CH₂Cl)₂:Water=12:8:80 by vol., Irradiation, 3.6×10⁴ rad/hr, 2 hr, 30°C.

Concn. of CuSO ₄ ·5H ₂ O mole/l	Apparent graft %	Total conversion %	Graft efficiency %
0	5.0	68.6	2.7
1.0×10 ⁻³	11.9	47.2	9.1
5.0×10 ⁻³	11.7	18.4	22.6
1.0×10 ⁻²	11.9	11.8	35.7
5.1×10 ⁻²	11.5	9.5	52.2
1.0×10 ⁻¹	5.4	1.9	100

ト効率2.7%という小さい値であるが、硫酸銅を1.0×10⁻² mole/l 添加するとグラフト率は11~12%のほぼ一定の値にまで増大し、グラフト効率は硫酸銅の添加量の増大と共に増大する。硫酸銅を1.0×10⁻¹ mole/l まで加えると、グラフト効率は100%となるが、グラフト率は5.4%に低下する。以下の実験では、二塩化エチレンを含有しないモノマー混合液の場合と同様に5.1×10⁻² mole/l の組成を用いた。

(c) グラフト率に対する照射温度の影響

照射温度を19°Cより65°Cまで変えて実験した結果をFig. 7に示す。

二塩化エチレンを添加することにより19°Cでもグラフト反応が容易に進むようになる。照射温度を上げて30°C, 40°Cにすると、グラフト反応はさらに起こりやすくなる。重合曲線はS字型を示す。50°Cになると、さらに初期グラフト速度は増大するが達しうるグラフト率

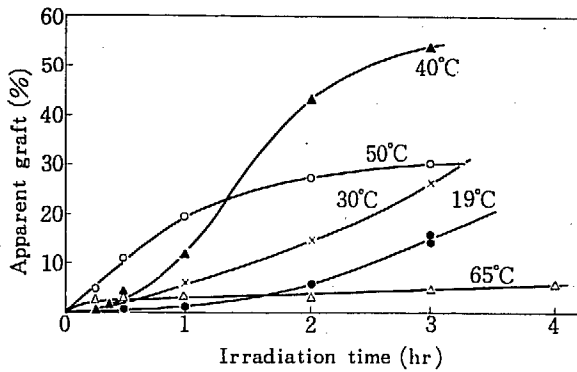


Fig. 7 Grafting of methacrylic acid onto polyester fibers at 3.6×10^4 rad/hr at different temperatures in the presence of ethylene chloride. Monomer mixture, MAA : $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$: Water = 12 : 8 : 80, by vol., concn. of copper sulfate 5×10^{-2} mole/l.

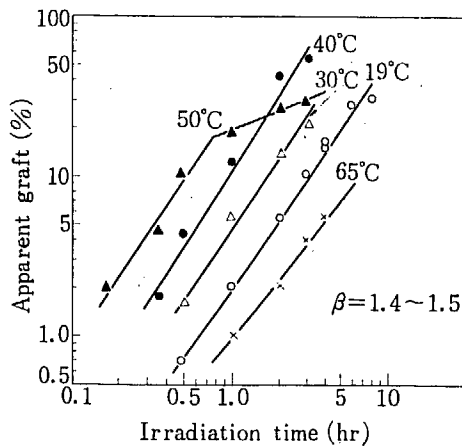


Fig. 8 Log-log plot of the grafting curves shown in Fig. 7.

は、ここで実験した線量範囲においては 40°C よりも小さい値となる。 65°C の照射では、4時間の後でもグラフト率は 5.6% であった。この重合挙動は、モル塩を含有する水溶液を用いるアクリル酸のそれに似ている⁵⁾。

Fig. 7 の実験結果を log-log プロットすると Fig. 8 に示すようにグラフト率 20% 程度まで直線関係が得られる。

この直線の傾斜 β は $19^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ の照射温度範囲で、 $1.4 \sim 1.5$ の一定値であった。 65°C ではこれより少し低い β の値が得られた。

二塩化エチレンを含有しない重合液を用いた場合はグラフト重合が円滑におこる照射温度 $65 \sim 85^\circ\text{C}$ において、 $\beta = 2.0$ であるから、それに比べて小さな値である。これは二塩化エチレンを添加することによりポリエステルマトリックスが柔らかくなり、多くのグラフト反応の場合に知られているように粘性が低下するため加速効果が減少したものと考えられる。

(d) グラフト効率に対する照射温度の影響

二塩化エチレンを添加した重合液を用い、 20°C から 65°C まで照射温度を変更して、 γ 線を照射し、生成し

TABLE 5 Graft-and homo-polymerization of methacrylic acid in the presence of copper sulfate (2)

Monomer mixture, MAA : $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$: Water = 12 : 8 : 80, containing copper sulfate, 5×10^{-2} mole/l; Irradiation, 3.6×10^4 rad/hr, 2 hr.

Irradiation temperature $^\circ\text{C}$	Apparent graft %	Total conversion %	Graft efficiency %
20	4.1	7.6	21
30	11.5	9.5	52
40	43.2	10.8	99
50	29.5	10.4	100
65	1.3	2.1	100

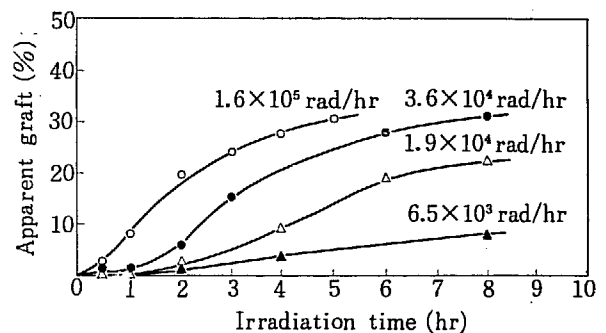


Fig. 9 Grafting of methacrylic acid onto polyester fibers at 19°C at different dose rates in the presence of ethylene chloride. Monomer mixture, MAA : $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$: Water = 12 : 8 : 80, by vol., concn. of copper sulfate 5×10^{-2} mole/l.

たメタクリル酸の全重合率、グラフト率を測定しグラフト効率を決定した。実験結果を TABLE 5 に示す。

3.6×10^4 rad/hr の線量率で 2 時間の照射では 40°C で最も高いグラフト率が得られた。繊維外に生成するメタクリル酸ホモポリマーの量は照射温度が高くなる程少くなり、グラフト効率は 20°C では 21% にすぎないが、 40°C で 99%, 50°C , 65°C では 100% に達した。この結果から二塩化エチレンを添加してグラフト重合を行なう場合にも 40°C 程度に加熱する方が有利であることがわかる。

(e) 線量率の影響

照射温度 19°C において、線量率を 6.5×10^3 rad/hr より 1.6×10^5 rad/hr まで変えて実験した結果を Fig. 9 に、これを log-log プロットしたものを Fig. 10 に示す。Fig. 10 において直線の傾斜は線量率に関せず $\beta = 1.4$ の一定値であった。これよりグラフト率 5% における重合速度を求め Fig. 6 に白丸で示した。この勾配は 0.55 であった。二塩化エチレンを添加していない 75°C における線量率依存性を示す α は 0.51 であるから、これとはほぼ同様の温度依存性であるといえる。メタクリル酸の放射線塊状重合においては $\alpha = 0.65$ という値が報告¹³⁾されているが、水溶液を用いるグラフト重合ではこれより小さい値である。

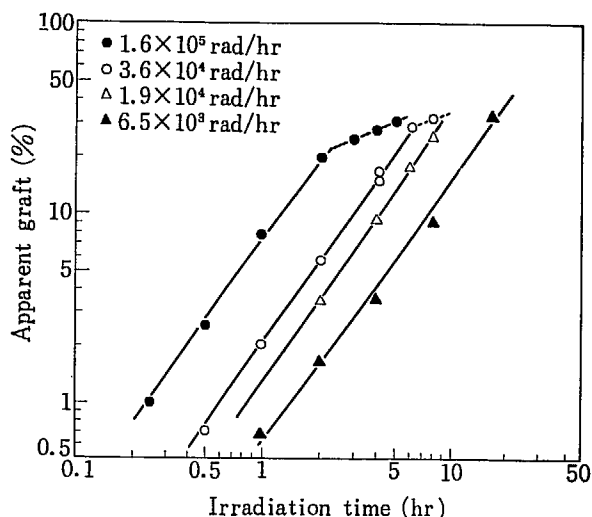


Fig. 10 Log-log plot of the grafting curves shown in Fig. 9.

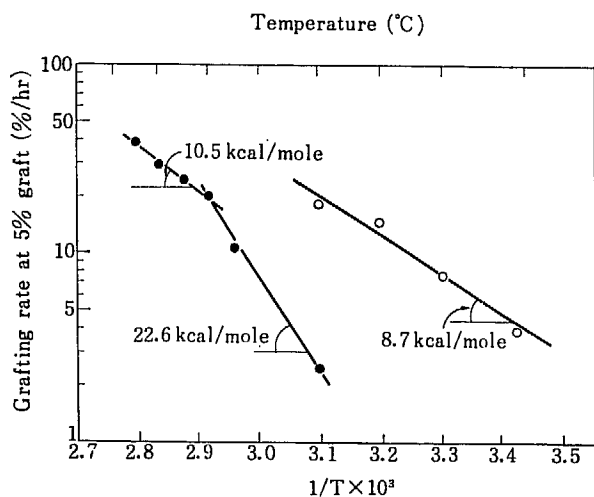


Fig. 11 Arrhenius plot of the grafting rates of methacrylic acid onto polyester fibers.

(●) 20% aqueous solution of MAA

(○) MAA: (CH₂Cl)₂: Water=12:8:80

3.3 メタクリル酸のグラフト重合におけるみかけの活性化エネルギー

メタクリル酸水溶液ならびに二塩化エチレンを含有するメタクリル酸水溶液を用いる実験結果 (Fig. 3 および 8) よりグラフト率 5% におけるグラフト重合速度を求め、Arrhenius プロットすると Fig. 11 が得られる。

二塩化エチレンを添加しない重合液を用いた場合は、照射温度 50°C~86°C の範囲で 70°C を境とする二本の直線で表わされ、これよりみかけの活性化エネルギーは 50°C~70°C で 22.6 kcal/mole, 70°C~86°C で 10.5 kcal/mole という値が得られる。70°C 以下ではポリエステルガラス転移温度より低い温度領域であって、この大きいみかけの活性化エネルギーは、モノマーの拡散に要するエネルギーが大きい要素を占めていることを示すものである。

二塩化エチレンを含有するモノマー液を用いた場合、照射温度 20°C~50°C の範囲で、みかけの活性化エネルギーは 8.7 kcal/mole であった。この値は二塩化エチレンを含まない場合 70~86°C におけるグラフト重合のみかけの活性化エネルギーより、幾分低い値である。モル塩を添加したアクリル酸水溶液を用いた場合は 18°C~40°C で 8.0 kcal/mole, 50°C~90°C で 1.4 kcal/mole という値が得られている⁹⁾。すなわち、室温付近の照射においては、二塩化エチレンを添加した場合にも、メタクリル酸のグラフト重合はアクリル酸のそれよりも温度依存性が大きいということになる。

3.4 グラフト繊維の断面観察

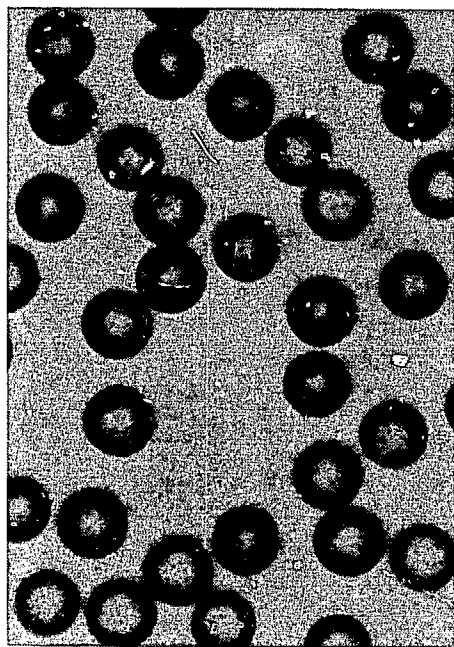
二塩化エチレンを添加したモノマー液を用いて 20°C で照射して得られたサンプルの染色物の断面顕微鏡写真を Fig. 12 に示す。グラフト率 6.8% のものはリング状に染色せられ、中心部にはメタクリル酸ポリマーが存在していないことを示す。グラフト率 12.6% のものは完全に中心まで染色されずに残っているものもある。グラフト率 33.9% のものは中心までグラフト反応がおこなっていることを示しているが、繊維の大きさに大小がある。ここには示さなかったがさらに高いグラフト率のものもかなり大小があった。アクリル酸の場合は大きさの分布がかなり均一であった。すなわち、メタクリル酸の場合、グラフト重合がおこなった場所にモノマーが吸着され易く、従ってその部分でグラフト反応がよく進み不均一性を生じたのではないかと考えられる。アクリル酸の場合はそのポリマーにモノマーが溶解しない。メタクリル酸の場合にもグラフト率が 20% 以下の場合には、大きさの不均一性はそれほど目立たなかった。

3.5 グラフト繊維の吸湿性

メタクリル酸グラフト繊維およびそのナトリウム塩あるいはカルシウム塩について 25°C, 66% R. H. における吸湿性を測定した。グラフト後、ナトリウム塩あるいはカルシウム塩に転換する操作はアクリル酸グラフト繊維の場合と同様である²⁾。アクリル酸グラフト繊維の場合と比較して Fig. 13 に実験結果を示した。

酸の形のままのものは吸湿性は少く、30% グラフト率のものでも吸湿率は 4% である。これはアクリル酸の場合と同様である。カルシウム塩も酸の形のままのものと同程度の吸湿性であった。

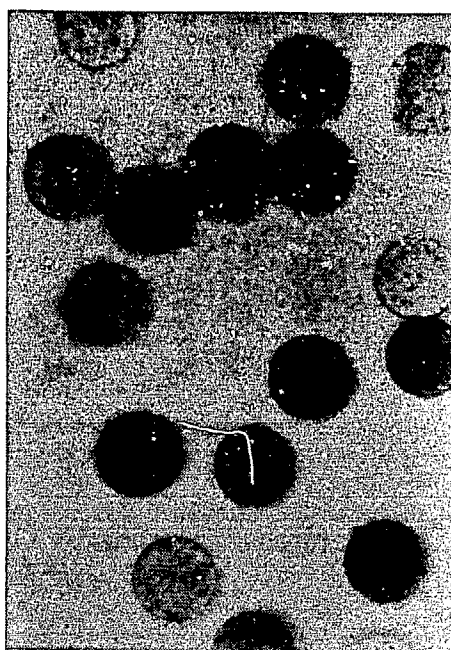
ナトリウム塩にしたものはかなり大きい吸湿性を示し、グラフト率 15% で木綿なみの値が得られた。アクリル酸ナトリウム塩グラフト物に比べて僅かに劣る程度であり、メタクリル酸ナトリウムグラフト重合は吸湿性を付与するにはかなり有効である。



(a) apparent graft, 6.8%



(b) apparent graft, 12.6%



(c) apparent graft, 33.9%

Fig. 12 Microphotographs of polyester fiber grafted with methacrylic acid.

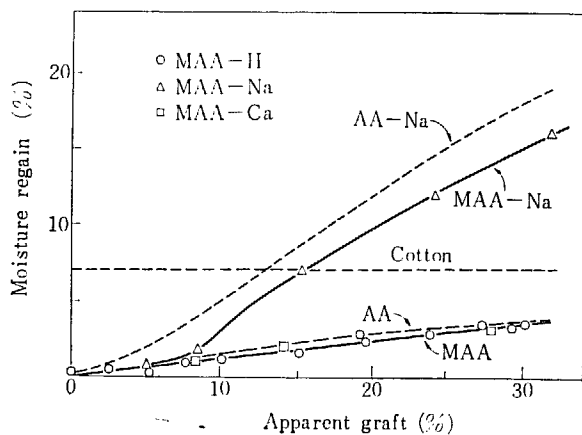


Fig. 13 Moisture regain of methacrylic acid grafted polyester fiber at 66% R. H., 25°C.

For comparison moisture regains of cotton, acrylic acid (AA)-graft, AACa-grafted and AANA-grafted Polyester fibers are shown.

4. 総 括

ポリエステル繊維へ浸漬法同時照射によるメタクリル酸のグラフト重合について検討した。ポリエステル繊維を重合禁止剤として硫酸銅を添加したメタクリル酸水溶液に浸漬し 19°C~150°C の温度において γ 線を照射した。ポリエステルのガラス転移温度 75°C の付近の温度に加熱することにより円滑にグラフト重合を行なうことが出来た。50°C 以下あるいは 120°C 以上の温度ではグラフト重合はほとんどおこらなかった。繊維外部の液相におこるホモポリマーの生成は 50°C 以上の照射温度では完全によく制せられた。

硫酸銅を含むメタクリル酸の水溶液に、膨潤剤として二塩化エチレンを添加することにより、室温でもグラフト重合を行なうことが出来た。メタクリル酸-二塩化エチレン-水の容積組成が 12 : 8 : 80, 硫酸銅を 5×10^{-2} mole/l を添加したモノマー液を用いた場合、最もグラフト反応に有利な温度は 40°C であり、溶液相におけるホモポリマーの生成もほとんどよく制された。

メタクリル酸のグラフト重合はアクリル酸の場合に比べて低いモノマー濃度で容易にグラフト重合がおこるという結果を得た。

この系のグラフト重合では、反応の進行と共にグラフト重合速度が増加する自動加速現象が認められ、二塩化エチレンを含有しない液の方が、加速効果が大きかった。メタクリル酸水溶液を用いた 75°C の反応では 4.6×10^3 rad/hr~ 3.6×10^4 rad/hr の線量率の範囲で、また二塩化エチレンを含むメタクリル酸水溶液を用いた 19°C の反応では、 6.5×10^3 rad/hr~ 1.6×10^5 rad/hr の線量率範囲で、グラフト重合速度は線量率の 0.5~0.6 乗に比例した。

またグラフト反応のみかけの全活性化エネルギーは、メタクリル酸水溶液を用いる反応に対しては 50°C~70°C の温度範囲で 22.6 kcal/mole, 70°C~86°C で 10.5 kcal/mole であり、二塩化エチレンを含むメタクリル酸水溶液を用いる反応では 20°C~50°C の温度範囲で 8.7 kcal/mole であった。

染色繊維の断面の顕微鏡観察により、メタクリル酸ポリマーが繊維中に存在する場所は、照射条件によって異なり、リング状あるいは中心までグラフト重合がおこっていることがわかった。

メタクリル酸グラフト物のナトリウム塩はアクリル酸グラフト物とほぼ同程度に高い吸湿性を示した。

References

- 1) OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5018, 15 (1968)
- 2) OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5026, 56 (1970)
- 3) URAKAMI M. and OKADA T.: JAERI 5026, 68 (1970)
- 4) SHIMANO Y., OKADA T. and SAKURADA I.: 5027, 42 (1971)
- 5) OKADA T., KAJI K. and SAKURADA I.: JAERI 5027, 50 (1971)
- 6) SHIMANO Y., OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5028 (1973)
- 7) MATSUDA T., NUNOME K., SAKAI Y., YAMAKITA T. and MAEDA A.: Proceedings of the 1th Conference on Radioisotopes, Japan, p. 347 (1961)
- 8) ZIELINSKI W., ACHMATOCWICZ T. and ROBALEWSKI A. M.: Proceedings of the 2nd Tihany Symposium on Radiation Chemistry, p. 649 (1966)
- 9) ROBALEWSKI A. M. and STOLARCZYK L. M.: *Nukleonika* (Poland) 15, 55, 623 (1970)
- 10) SCHAMBERG E. and HOIGOE J.: *J. Polymer Sci.*, A-1, 8, 693 (1970)
- 11) CHAPIRO A. and MATSUMOTO A.: *J. Polymer Sci.*, 57, 743 (1962)
- 12) CHAPIRO A., DERAJ G. and JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR A-M.: *European Polymer J.*, 7, 1599 (1971)
- 13) CHAPIRO A. and TUYET-HAO N-T.: *J. chim. phys.*, 68, 1070 (1971)

8. 電子線を用いるモノマーの重合処理による紙の改質

大槻秀治*・岡田紀夫

Modification of Papers by Radiation-Induced Polymerization of Vinyl Monomers with Electron Beams

Hideharu OHTSUKI* and Toshio OKADA

For the purpose of improving wet strength, kraft papers were impregnated with vinyl monomer such as methyl methacrylate, acrylonitrile or styrene to 15~20% by weight of the paper, and subjected to electron beam irradiation from a Van de Graaff accelerator in nitrogen atmosphere at room temperature for polymerization. Methanol was added to the monomer to accelerate penetration and polymerization of the monomer in paper. Radiation polymerization took place also very readily in paper containing a small amount of water. Polymerization rate by irradiation decreased in the following order: methyl methacrylate>acrylonitrile>styrene. For irradiation dose of 2 Mrad, methyl methacrylate polymerized up to 95% conversion. More than 80% of the polymer formed in paper was non-extractable with acetone.

Wet tensile and wet ring crush strength were measured of papers after the polymerization treatment. Wet tensile or wet ring crush strength of about 10kg are values sufficient for the usage of this kind of paper in wet condition, these values were obtained with 33 g/m² add on in the case of methyl methacrylate and 18 g/m² in the case of acrylonitrile and styrene.

On the other hand, folding endurance of paper decreased notably with increasing amount of polymer loading. To alleviate such decrease in folding endurance, effect of an addition of butadiene prepolymer to monomer mixture was tested but the results were unsuccessful. To increase wet mechanical properties with small loss of folding endurance, styrene or acrylonitrile are preferable to methyl methacrylate.

1. 緒 言

紙に樹脂処理して紙の改質をはかることは広く実施されている方法である。紙にモノマーを含浸させ、放射線照射によって重合を行なう方法は、最近の高線量率の加速器の発達普及化によって有用な方法になりつつあると思われる。この方法は室温で、高速度で紙の樹脂加工を

行なうのに最も適した方法の一つであると考えられるが、まだ系統的な研究はなされていない。

紙にアクリロニトリル、メタクリル酸メチルなどのモノマーを接触させ、放射線照射により重合を行なった研究はいくつか発表^{1)~5)}されているが、いずれもコバルト 60 γ 線を用いたものであり、かなり線量率の高い領域の加速器よりの電子線を用いた実験はほとんど報告されていない。

本研究はモノマーを紙に含浸させ、バンデグラーフ (V. d. G.) 加速器よりの電子線照射による重合を用いる樹脂処理に関するものであって、紙の耐水加工を目的とするものである。

* レンゴー(株) Rengo Co. Ltd.

紙として包装を目的とする段ボール紙をえらび、主としてメタクリル酸メチルの電子線照射重合による耐水加工について実験した。比較のためにアクリロニトリル、スチレンを用いた実験も若干行なった。

2. 実験方法

2.1 紙に対するビニルモノマーの放射線重合

2.1.1 試料、モノマー及び試薬

使用した紙は本州製紙(株) Kライナーで、重量 220 g/m² のものであり、寸法は 70 mm×120 mm (約 1.8 g) を用いた。試料はとくに精製しなかった。メタクリル酸メチル (MMA)、アクリロニトリル (AN) およびスチレン (St) などのモノマーは常法に従って1回蒸溜し、精製したものである。メタノールは市販特級品をそのまま使用した。ブタジエンプレポリマー (PB, $\bar{P}_n=1000$) は日本曹達製 NISSO-PB をとくに精製することなくそのまま用いた。

2.1.2 電子線照射による重合

2.1.1 の試薬を用いて予め含浸用モノマー液を調製 (モノマー:メタノール=7~8:2~3) しておく。標準状態 (22°C, 65% R. H.) に 24 時間以上放置した紙および反応容器として用いるポリエチレンラミネートアルミニウム袋の重量測定を行ない、紙を含浸用モノマー液に含浸後アルミ袋に入れ、内部の空気を窒素で置換する。この紙、アルミ袋および樹脂液全体の重量より紙に含浸した樹脂液量を求める。

次に V. d. G. 加速器よりの電子線 (線量率 0.25 Mrad/sec) を室温で 1~10 Mrad 照射した後、未反応のモノマーおよびメタノールを 70°C 減圧乾燥器にて 24 時間乾燥除去し、その後標準状態にするため大気中に 24 時間放置する。重量測定により紙に付着して重合したポリマー量を求め重合率を決定する。以上の手順を Fig. 1 に示した。

2.2 紙の強度的性質の測定

紙の強度的特性として種々のものがあるが、耐水性を評価するに適したものとして湿潤引張強度 (wet tensile strength), 湿潤リングクラッシュ (wet ring crush) を用いた。また紙の柔軟性を評価するものとして折り曲げ強度 (folding endurance), 動的弾性率 (dynamic elastic modulus) を測定した。

測定方法は次の通りである。

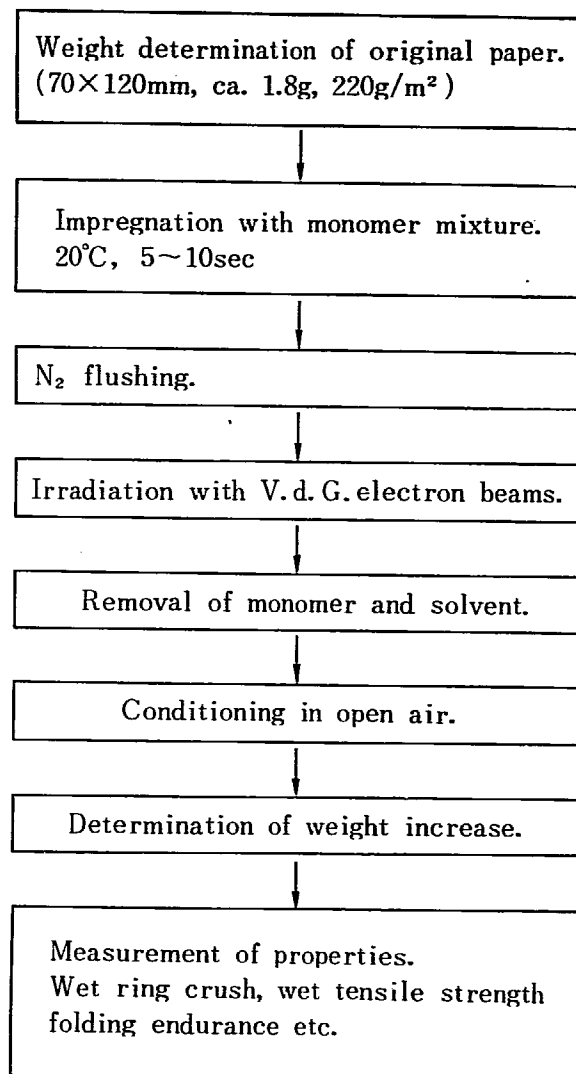


Fig. 1 Experimental procedures

a. 湿潤引張強度

インストロン TM-M 型を用い、次の条件で測定した。

試料寸法 100 mm (長) × 15 mm (幅)

スパン長さ 70 mm

引張速度 10 mm/min

試料の水中浸漬時間 10 分

b. 湿潤リングクラッシュ

インストロン TM-M 型を用いた。

試料寸法 120 mm (長) × 12.5 mm (幅)

圧縮速度 10 mm/min

試料の水中浸漬時間 60 分

c. 動的弾性率

バイブロン DDV-II 型 (東洋測器製) を用いた。

試料寸法 50 mm (長) × 3 mm (幅)

振動数 11 c/s

試料は風乾時、湿潤時 (水に 15 分浸水) について測定した。

d. 折り曲げ強度

MIT 製折り曲げ試験機を用いた。

試料寸法 100 mm (長) × 15 mm (幅)
 折り曲げ角 左右へ各 135 度
 折り曲げ速度 175 double fold/min
 荷重 1 kg

3. 実験結果および考察

3.1 紙に含浸させた MMA の重合

まず試料の紙に MMA を約 70 g/m^2 (紙の重量に対して約 32%) を含浸させ、空気中あるいは窒素中で線量率 0.25 Mrad/sec の電子線を 12 Mrad まで照射したが、MMA の重合はほとんどおこらなかった。従来、木綿、レーヨンなどへの MMA のグラフト重合において、メタノールの添加が重合を著しく加速することが知られている⁷⁾。

そこで MMA にメタノールを加えた混合液を用いて実験した。

まず MMA とメタノールの組成を変えて実験したところ、MMA の濃度 (容積) が 70~85% で最も高い重合速度が得られることがわかった。Fig. 2 には MMA の 80% メタノール溶液を用い、紙の重量に対しモノマー液を約 30% 含浸させ空気存在下ならびに窒素存在下で電子線を照射した場合の重合曲線を示す。空気存在が MMA の重合反応を抑制し、窒素置換後のものは 2~2.5 Mrad で 95% 以上の重合率を示しているのに対し、空気存在下では 5 Mrad でも 30% しか重合していない。

また Fig. 2 には紙に含浸させることなくそのまま窒素中で照射した MMA の重合率の結果も示した。紙に含浸した状態の照射に比べて重合は非常に遅いことがわかる。

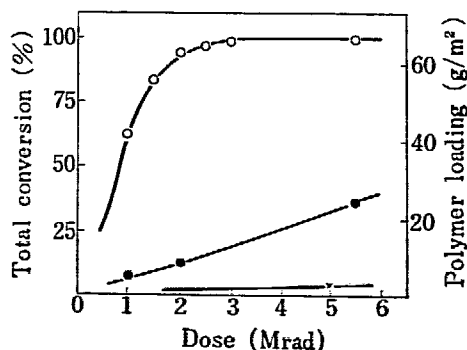


Fig. 2 Polymerization curves of methyl methacrylate as an 80% methanol solution impregnated in paper in N_2 (O) and air (●), and of the same solution in the absence of paper in N_2 (x).
 Irradiation: V. d. G. electrons (1.5 MeV, $50 \mu\text{A}$)
 0.25 Mrad/sec

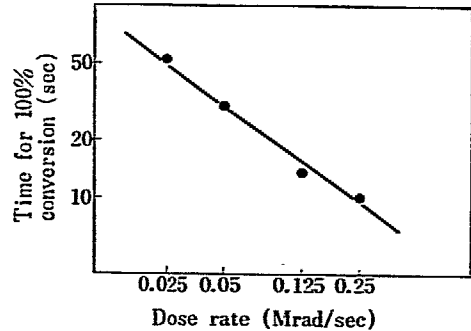


Fig. 3 Effect of dose rate on the polymerization of methyl methacrylate as an 80% methanol solution impregnated in paper in N_2 .

上記の実験は線量率 0.25 Mrad/sec での結果であるが、MMA の紙中での重合反応の線量率依存性を調べた。線量率は 0.025 Mrad/sec から 0.25 Mrad/sec の範囲に変えて実験し、その結果より 100% 重合率を要する時間を求めた。もし、重合速度が線量率の $1/2$ 乗則に比例するならば、 -0.5 になるはずである。実験結果は -0.7 であり、このことは $1/2$ 乗則よりも大きい乗数を示すことを意味している。これは重合反応は紙の中で行なわれるために 1 乗に近くなったものと考えられる。

このように紙に MMA を含浸させ、照射によって MMA を重合させると、生成した MMA ポリマーは 1 部はセルロース分子と化学的に結合してグラフト鎖となり、また化学的にセルロース分子に結合していなくともセルロース分子とのからみ合いその他により、かなり強固に紙のセルロース分子のマトリックスの中に保持されていると思われる。そこでアセトンを用い 16 時間ソックスレー抽出を実施し、どの程度紙にいわゆるグラフト重合しているかを検討した。

照射量 2.5 Mrad で紙への付着量 47 g/m^2 の試料を用いて実験したところ、上記ソックスレー操作で抽出される PMMA は全 PMMA 重量の約 15% であり、85% は抽出できないことがわかった。この条件では大部分の PMMA はいわゆるグラフト重合しているといえる。比較のために紙に PMMA のベンゼン溶液を塗布して約 26 g/m^2 付着させ、アセトン抽出を行なった。この場合には PMMA は完全に抽出除去せられた。

セルロースへのグラフト重合においては、水の存在がモノマーのセルロース内部への浸透を促進し、グラフト反応を円滑に進める上に有効であることが知られている⁹⁾。

本研究においては必ずしもグラフト反応のみを目的とするものではないが、同様に反応系に水を共存させれば有効であろうことが期待される。

このような観点より、メタノールを用いることなく予め水を紙に吸着させておき、さらに純 MMA モノマーを含浸させて照射する方法を検討した。

紙を予め水に浸漬するか、高い湿度のデシケーター中に保つことにより、水分を紙の重量に対し 15%、22%、

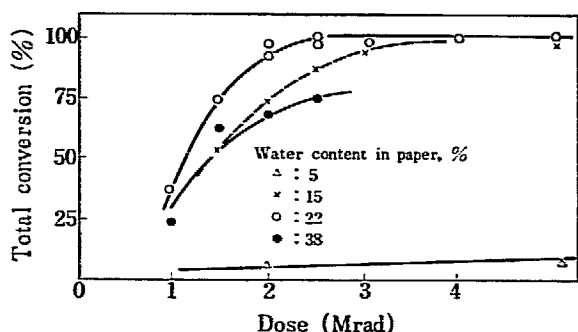


Fig. 4 Polymerization curves of methyl methacrylate impregnated in papers containing different amounts of water.

Impregnation with pure methyl methacrylate.

38% 含有させ、次に純 MMA モノマーに浸漬し、照射を行なって重合させた。実験結果を Fig. 4 に示す。

紙を常温常湿に保つと 5% の水分を吸着する。Fig. 4 には 5% の水分を保有する紙への実験の結果も示した。

この結果より、5% 程度の水分では MMA の重合はほとんどおこなないが、15% では 3Mrad の照射により MMA はほとんど完全に重合することがわかる。水分が 22% になると MMA を全部重合させるには 2Mrad の照射で充分であり、さらに水分を多くすると重合速度は逆に低下する。

この結果を 80% MMA-メタノール溶液を用いる実験結果と比較すると、水分 22% における重合速度とほぼ一致していることが明らかとなった。

3.2 紙に含浸させた MMA-ブタジエンポリマー系の重合

後述するように、MMA を紙に含浸させ、重合すると耐水性は向上するが、折り曲げに対して脆くなり、折れ易くなる。この欠点を防ぐ目的で柔軟性をもたせるためにポリブタジエンポリマー (PB) をモノマー液に添加して重合した。実験結果の例を TABLE I に示す。

ポリブタジエンの添加は窒素中の照射では重合を減速させるが、空気中の照射ではポリブタジエンの添加がモノマー液全量の 10% を越えるとむしろ加速する。

Fig. 5 は全モノマー液の中のポリブタジエンの割合を 8% と一定にして MMA とメタノールの量を変えた場合の重合率に及ぼす影響を示した。メタノールの添加量

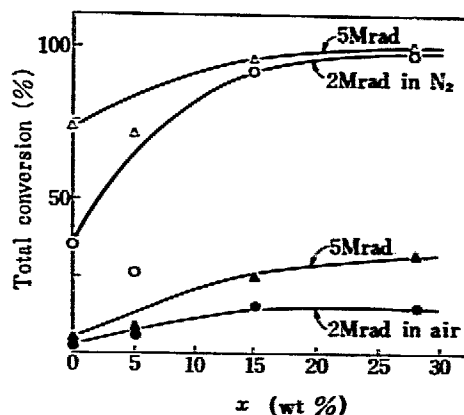


Fig. 5 Effect of methanol on the polymerization of methyl methacrylate impregnated in paper. Monomer mixture: methyl methacrylate/polybutadiene/methanol = 92-x/8/x, by weight

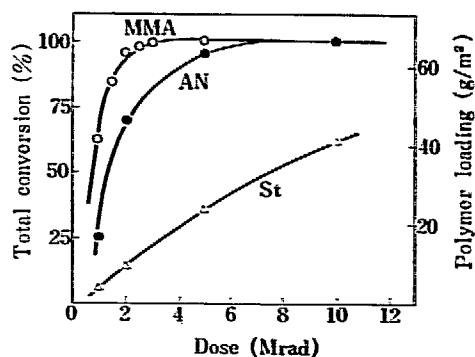


Fig. 6 Polymerization of methyl methacrylate, styrene and acrylonitrile impregnated in paper in N_2 . Impregnation with 80% monomer in methanol, pick up 70 g/m^2 .

が約 30% まで、メタノール添加量と共に重合が加速されることを示している。

3.3 紙に含浸させた St ならびに AN の重合

MMA と比較するために、St あるいは AN をそれぞれ 80% メタノール溶液に調製し、 70 g/m^2 程度含浸させて窒素置換の後電子線を照射、重合を行なった。実験結果を Fig. 6 に示す。

MMA は 2Mrad で 95% 以上重合がおこなうが、St は 10Mrad の照射でも重合率は 65% 程度にすぎず、AN は 95% 以上の重合率に達するには 5Mrad 必要であっ

TABLE I Polymerization of mixture with different compositions of polybutadiene, methyl methacrylate and methanol impregnated in paper in N_2 and air.

No.	Composition (wt %)			Conversion (%)			
	PB	MMA	MeOH	2Mrad in N_2	5Mrad in N_2	2Mrad in air	5Mrad in air
1	0	80	20	92.5	99.5	11.8	35.3
2	5	80	15	69.2	100.0	11.4	26.7
3	8	77	15	86.4	100.0	13.8	21.8
4	12	73	15	74.9	93.5	20.2	39.5
5	25	60	15	68.2	95.3	35.5	53.9

た。

3.4 加工紙の強度的性質

上述の方法で MMA などを含浸させて重合処理を行った紙について引張強さ、とくに湿潤時の引張強さ、湿潤時のリングクラッシュを耐水加工効果を知るために測定した。また加工による硬さの変化を知る目安として動的粘弾性を測定した。さらに折り曲げ強さについても実験した。

セルロースは放射線照射によって崩壊する高分子である。セルロースの放射線加工においては常にこのことを考慮しておかねばならない。そこでまず紙に電子線照射を行なった場合、引張強さ、折り曲げ強度がどの位変化するかを調べた。

a. 電子線照射による紙の強度的性質の変化

窒素中ならびに空气中で V. d. G. 電子線を 10 Mrad まで照射した。クラフト紙の引張強度の変化を Fig. 7 に示す。

引張強さは 4 Mrad まではほとんど未照射と同じ程度であり、10 Mrad 照射時でも約 10% 低下するにすぎない。

また照射雰囲気の影響はみとめられなかった。これは従来セルロース繊維の場合に知られているのと同様の結果である。折り曲げ強度に関する実験結果を Fig. 8 に示す。

照射時の雰囲気の影響がほとんど認められないのは引張強度と同様であるが、折り曲げ強度は照射量が増すにつれて急激に低下することは引張強度と全く異なっている。このことから照射量はなるべく少なくせねばならない。折り曲げ強度からみれば 2 Mrad 程度の照射で処理を行なうことが必要であると考えられる。

b. 各種モノマー加工紙の引張強さ

MMA, AN および St モノマーを紙に含浸させて重合したもの、および St, MMA に PB プレポリマーを添加したものを紙に含浸させて重合したものについて引張強度を測定した。Fig. 9 は MMA 加工紙の乾燥および

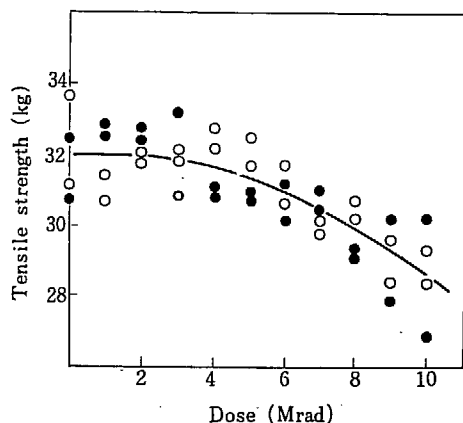


Fig. 7 Change in tensile strength of paper by irradiation with electron beams in air (○) and in N₂ (●).

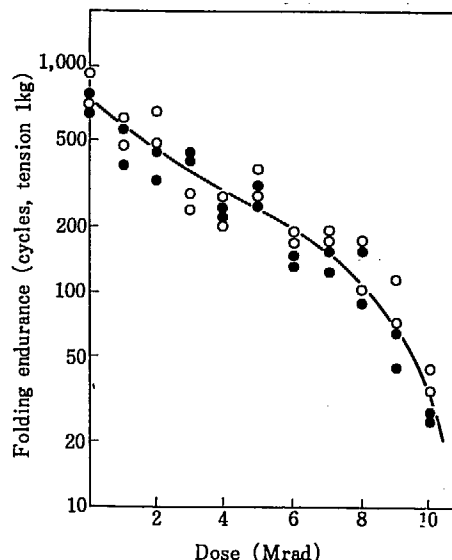


Fig. 8 Change in folding endurance of paper by irradiation with electron beams in air (○) and in N₂ (●).

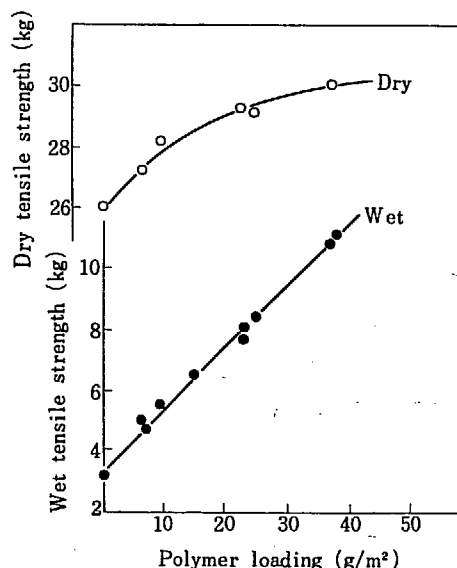


Fig. 9 Effect of loading of polymethyl methacrylate on dry and wet tensile strength of paper.

湿潤時（水に 10 分浸漬）の引張強度である。

乾燥強度は樹脂量が増加してもその上昇はわずかであるが、湿潤強度は直線的に上昇していることがわかる。

今、一応満足すべき耐水性化の得られる目安として湿潤引張強度が 10 kg となる樹脂量を求めると、MMA は 33 g/m² となる。未処理の紙が 220 g/m² であるから所要樹脂付着量は 15% となる。同様に AN, St 等について湿潤引張強度と樹脂付着量の関係を求めると Fig. 10 が得られる。

この図より AN, St 等の湿潤引張強さ 10 kg になる樹脂量を求めると次の値となる。

AN	18 g/m ²
St	19 "
St(9)+PB(1)	24 "
MMA(9)+PB(1)	43 "

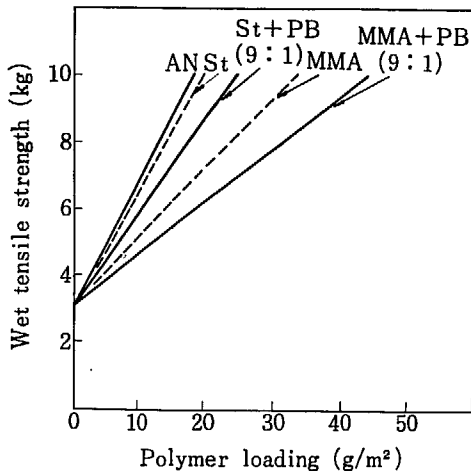


Fig. 10 Wet tensile strength of paper treated with different polymers.

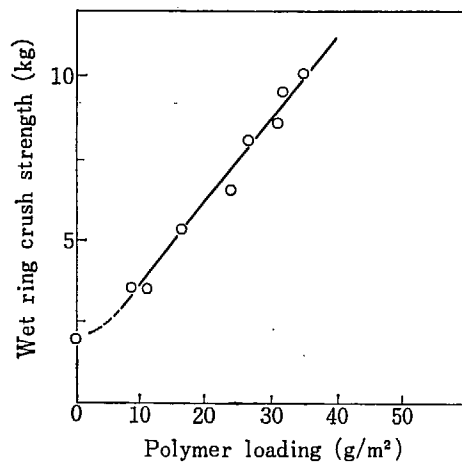


Fig. 11 Effect of loading of polymethyl methacrylate on wet ring crush of paper.

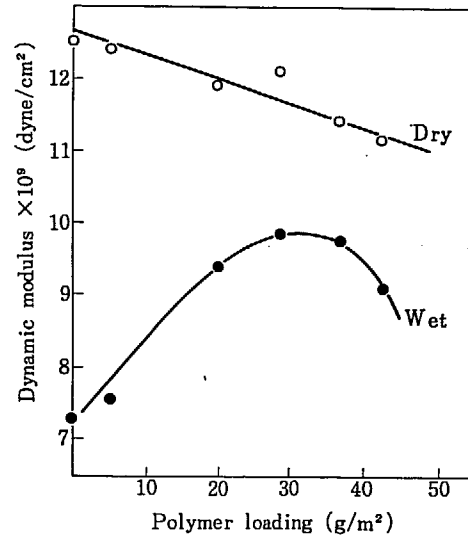


Fig. 12 Effect of loading of polymethyl methacrylate on wet and dry dynamic elastic moduli of paper.

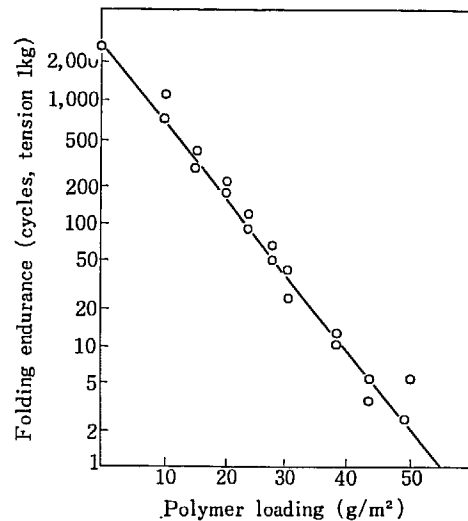


Fig. 13 Effect of loading of polymethyl methacrylate on folding endurance of paper.

AN, St が湿潤引張強さの向上に有効であることを示している。ポリブタジエンを添加すると後述するように折り曲げ強度を改善するが、湿潤引張強度は低下することがわかる。

c. 湿潤リングクラッシュ強度の測定

リングクラッシュというのは 120 mm × 12.5 mm の紙をリング状にして上下を加圧し、その圧潰時の抵抗力を測るものであるが、この特性は段ボール箱がどの程度の圧力に耐えられるかを知る目安となり重要な測定値である。

MMA 加工した紙の湿潤リングクラッシュ値を求めると Fig. 11 の結果となる。この図より湿潤リングクラッシュ値が 10 kg となる点を求めると、MMA が 33 g/m² 付着したときである。これは b. での湿潤引張強さでのそれと同じ値である。また MMA 以外のモノマーについても同様の結果であった。

d. 動的粘弾性の測定

MMA 加工した紙についてかたさの変化を知る目安として乾燥および湿潤時の動的粘弾性を測定した。結果は Fig. 12 である。

この値をみると未処理紙の乾燥時の動的粘弾性の値がもっとも高く、樹脂付着量が多くなるに従い低下する傾向にある。湿潤時の動的粘弾性率はある MMA 付着量で極点に達し、もっとも高い点は MMA が約 30 g/m² 付着した場合である。

e. 折り曲げ強さの測定

紙を段ボール箱に加工する場合、あるいは罫線を入れる場合に曲げの力がかかるので、紙の実用的性質として折り曲げに対して強いことが要求される。

MMA 加工した紙について折り曲げ強度を測定したのが Fig. 13 である。

この図より折り曲げ強度は樹脂付着により極度に低下する傾向にある。これは紙のセルロース繊維間のすべりが、硬くてもろい樹脂を付着することによって損なわれ、柔軟性が失われるためであると考えられる。

未処理紙が約 3,000 回の折り曲げに耐えられるのに対して、55 g/m² の PMMA 付着により 1 回の折り曲げに

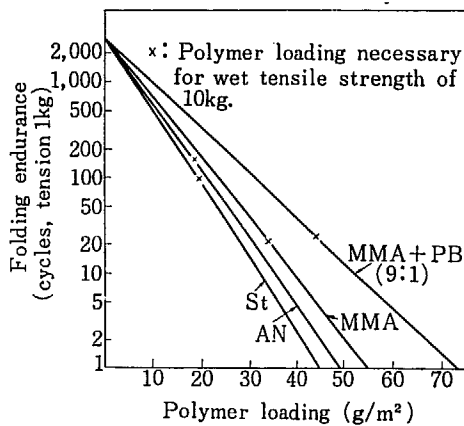


Fig. 14 Folding endurance of paper treated with different polymers.

耐えられなかった。紙の折り曲げ強さは a. に示したように電子線照射のみでも低下するため、折り曲げ強度の向上にはできるだけ照射線量が少なくても重合する樹脂、樹脂そのものが柔軟性をもっているものを考えなければならない。Fig. 14 は AN, St および MMA (9)+PB (1) を重合付着させた紙の折り曲げ強度を示している。

Fig. 14 からでは耐折り曲げ強さに対する効果は次の順序である。

$$\text{MMA (9)+PB (1)} > \text{MMA} > \text{AN} > \text{St}$$

しかし、モノマーの重合速度が異なるため一定樹脂量を得るに要する照射量は

$$\text{St} > \text{AN} > \text{MMA} \approx \text{MMA (9)+PB (1)}$$

となっており、照射による紙の強度低下を考慮していないので、このことはもっと吟味を要すると思われる。

Fig. 14 に示した×印は湿潤引張強さが 10 kg になる樹脂付着量での折りまげ強さを示している。

これより AN, St が 100~200 回であり、MMA, MMA+PB が 30 回程度である。樹脂付着量が同一であれば、AN, St の折り曲げ強度は弱いですが、耐水性も考慮すると AN, St が MMA, MMA+PB より良好という結果となる。PB を添加したのは折り曲げ強さを向上させるが、耐水性が劣るため 10 kg となる湿潤引張強さを考慮

すれば、PB の添加の効果は認められない。

4. 総括

紙の耐水性化を目的として MMA, AN, Stなどを紙に含浸させ、V. d. G. 電子線照射による重合を行なった。これらのモノマーの紙への浸透を促進し、重合反応を加速するためにメタノールを添加して用いた。また予め紙に水を含有させて後、純モノマーで処理する方法も有効であった。

重合速度は MMA > AN > St の順であり、MMA は 2 Mrad 照射で 95% 以上の重合率であった。

耐水性化の尺度として湿潤時の引張強度、湿潤時のリングクラッシュを測定した。MMA は 33 g/m²、AN, St は 18 g/m² で満足すべき湿潤時の引張強度、リングクラッシュが得られた。しかしながらこのようなモノマーの重合処理によって、折り曲げ強度が著しく低下した。折り曲げ強度の低下を防ぐためにブタジエンプレポリマーを添加する実験を試みたが、所要湿潤時の強度を得るためには多量の付着量を必要とした。できるだけ折り曲げ強度を低下させることなく、耐水性を向上させるには MMA よりも AN, St の方が有効であった。

References

- 1) SCHWAB E. and STANNETT V. T.: *TAPPI*, **45**, 390 (1962)
- 2) STANNETT V. T.: *TAPPI*, **47**, 58 A (1964)
- 3) DETRICK C. and KELLY J.: *Nucl. Appl. and Technol.*, **7**, 472 (1969)
- 4) HARRIS J. and ARTHUR Jr. J.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 3113 (1970)
- 5) ORABY W. and STANNETT V. T.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **15**, 2987 (1971)
- 6) SAKURADA I., OKADA T. and AKIYAMA Y.: *Isotopes and Radiation, Tokyo*, **3**, 35 (1960)
- 7) 日本化学繊維研究所講演集 **18**, 19 (1961); **19**, 21 (1962)

付録 1. 抄 録

1. 高エネルギー電子線による気体の励起発光
第6報 SO₂ の励起発光スペクトルの観測
2. 電子線のチタニウム中でのエネルギー散逸量分布
3. 電子衝撃による負イオン生成の研究
第2報 一酸化炭素から生成する C⁻ および O⁻ イオン
4. トリオキサンとエチレンオキシド二成分系のイオン-分子反応
5. 放射線および光イオン重合により生成したポリ α-メチルスチレンの分子量分布
6. 放射線照射したアントラセン単結晶における着色中心の光吸収
7. シクロヘキサンスルフィドの放射線固相重合

Appendix 1. Abstracts

1. Optical radiation from gases excited by high energy electron
VI. Detection of optical emission from sulphur dioxide
2. Energy dissipation of electron beams in titanium
3. Study of negative ion formation by electron impact
II C⁻ and O⁻ ion formations from carbon monoxide
4. Ion-molecule reactions in the binary mixture of trioxane and ethylene oxide
5. Molecular weight distribution of poly (α-methylstyrene) obtained by radiation and photo induced ionic polymerizations
6. Optical absorption bands of color centers in irradiated anthracene single crystals
7. Radiation-induced polymerization of cyclohexene sulfide in the solid-state

1. 高エネルギー電子線による気体の励起発光

第6報 SO₂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

Optical Radiation from Gases Excited by High Energy Electron

VI. Detection of Optical Emission from Sulphur Dioxide

Yohta NAKAI, Koji MATSUDA and Torao TAKAGAKI

Spectra by 1.5 MeV electron impact on ~60 Torr sulphur dioxide was observed in the wave length region from 2000 Å to 6500 Å. The principal feature has been the \bar{A} (¹B₁) → X (¹A₁) and \bar{a} (³B₁) → X (¹A₁) bands of SO₂ neutral molecule.

Quenching of Ar-2100 Å dimer formation peak and the second positive band system (C → B) of N₂ were observed in Ar-SO₂ and N₂-SO₂ mixture due to collisional energy transfer.

われわれは第4報¹⁾で代表的な三原子分子であるCO₂の電子線による励起発光スペクトルを観測したことを報告したが、ついで類似分子で放射線化学的にも、また公害物質として重要な亜硫酸ガス(SO₂)の励起発光スペクトルを測定することを試みた。予備的な実験で、SO₂の方がCO₂にくらべ、励起発光強度が1~2桁小さいことが予想されたので、装置の検出感度を2~3桁上げることを先ず最初に行なった。

第2報²⁾で改良された実験装置で発光量の少ない場合の検出効率を制約している最も大きな因子は入射した電子線が最終的に何らかの物質にあたり、比較的高い効率で制動輻射のX線を発生し、それが測定系の信号に対し雑音やbackgroundとして影響を与えることである。具体的には分光された後の光の検出器である光電子増倍管が直接X線に感じそれが大きなbackgroundとしてあらわれてくる。そこでこの影響を組合わせた検出系を用いた。その装置の概要をFig. 1に示す。すなわち、Collision Chamberからの光信号を分光器に入れる前に100Hzの光チョッパーで交流に変換し、分光後光電子増倍管でうけた電子的な信号のうち、100Hzの成分のみをロックイン増幅器で検出する。この場合には光電子増倍管の主要な雑音源である制動輻射のX線の影響を完全にとり除くことができた。しかし、バンデグラーフの加速器のフィラメント電源からの400Hzの

脈流は100Hz程度のチョッピングではとり除くことができず、これが検出限界をおさえる主な因子になった。それで、結果的には、検出感度を上げることは2桁以内にとどまった。

この装置を用いて、SO₂の電子線による励起発光スペクトルを測定した結果がFig. 2である。光量が少なく、測定が困難であったが、図のように一応2600~3400 Åの一重項励起発光 \bar{A} (¹B₁) → X (¹A₁) および3400~4000 Åの三重項励起発光 \bar{a} (³B₁) → X (¹A₁)を測定することができた。SO₂では試料圧が高いと自己失活を行ないやすいのと、ピークがブロードになるので、発光量は必ずしも試料圧に比例しない。

またエネルギー準位的にみて、SO₂の励起発光の増感が期待されるべきAr-SO₂系について測定を行なった。しかし、相互間のエネルギー移動は起こっているが、SO₂の発光は増感され

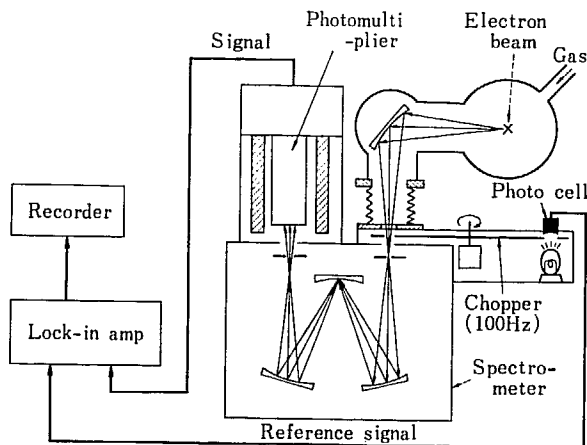


Fig. 1 Schematic of main parts of improved apparatus.

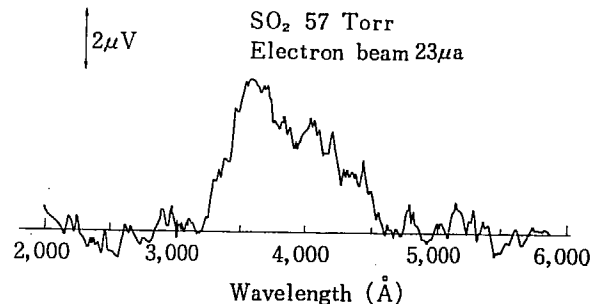


Fig. 2 Typical emission spectrum of sulphur dioxide excited by 1.5 MeV electrons.

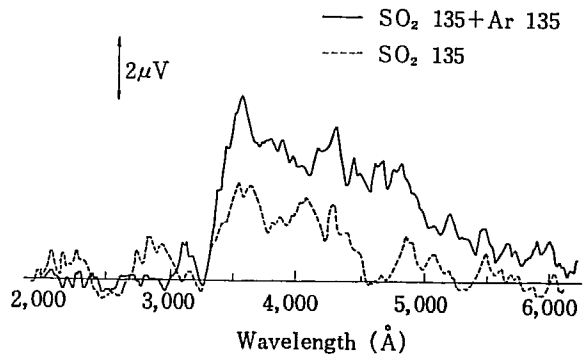


Fig. 3 Spectrum of Ar-SO₂ mixture: same amount in each.

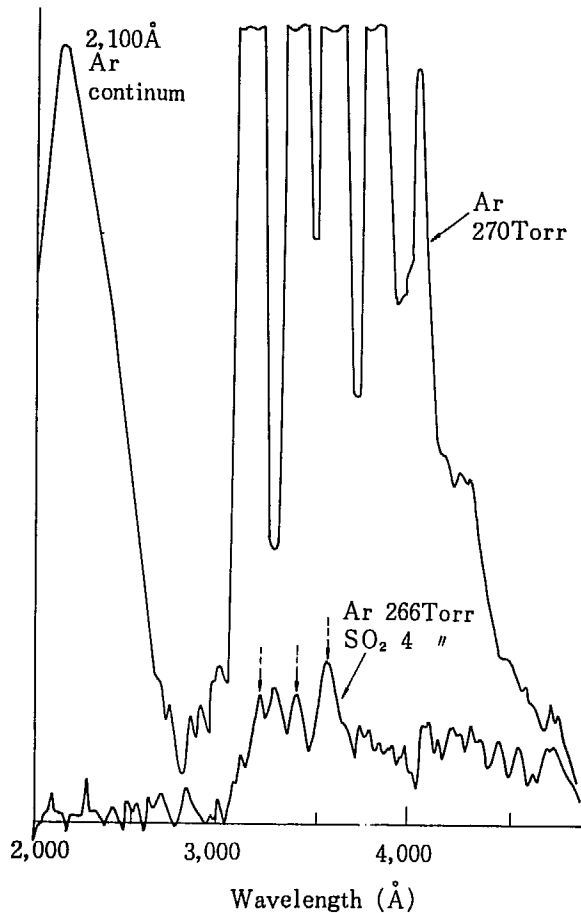


Fig. 4 Spectrum of Ar-SO₂ mixture: 1.5% SO₂ in Ar.

なかった。Ar と SO₂ が割合高い圧力で等量の場合には Fig. 3 に示すように SO₂ の発光がわずかに増加しているが、これは増感というよりむしろ Ar によって SO₂ の自己失活を妨げているとしか思えない。また Ar 中に 1.5% 程度の SO₂ を加えた場合の様子を Fig. 4 に示すが、SO₂ によって Ar の 2100Å のダイマー形成のブロードなピーク³⁾ が完全に消光されている。この図で 3000 Å から 4000 Å に見られるシャープなピークは Ar から微量の不純物の N₂ への励起移動による N₂ (C→B) の発光である。これらのことから、Ar から SO₂ への励起移動は、Ar の 3p⁵ 5S 3P₁ (14.09 eV) 以上の準位でおこっていることが明らかで、これは SO₂ のイオン化電圧 12.34 eV より高いエネルギー状態である。

ついで、同じく N₂-SO₂ 系についても N₂ (A³Σ_u⁺) からの励起移動の可能性が考えられるが、実際に測定を行なってみると、Fig. 5 および Fig. 6 に示すように SO₂ の混入によって N₂ (C→B) の励起発光のピークが減少し、そのなかでもとくに N₂ (C→B) (1,0) の減少が著しいことがわかった。このことから、N₂ から SO₂ への励起移動がおこっており、とくに N₂ (C) (ν=1) の準位のところで共鳴的な移動が考えられる。

以上 SO₂ については、励起発光スペクトルの観測とともに、Ar-SO₂, N₂-SO₂ の系において、顕著な励起移動がみられたが、両者を比較してみると、前者では 14eV 以上のところで、後者では 11eV のところで強い移動がおこっていることが明らかになった。これらは、SO₂ のどの準位への移動であるかは、SO₂ 側の対応した効果が観測されないので十分な議論は行なえないが、このような手法が SO₂ のエネルギー準位や、励起状態、

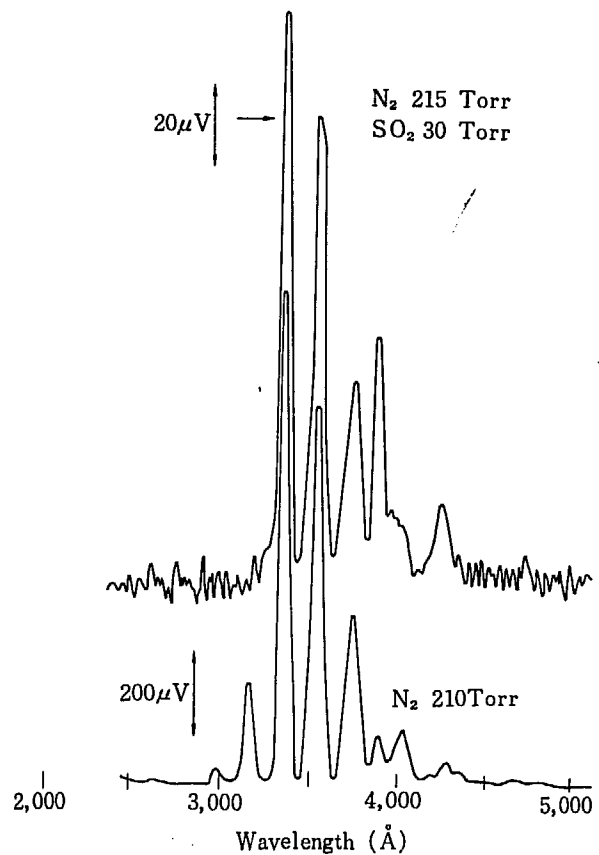


Fig. 5 Spectrum of N₂-SO₂ mixture.

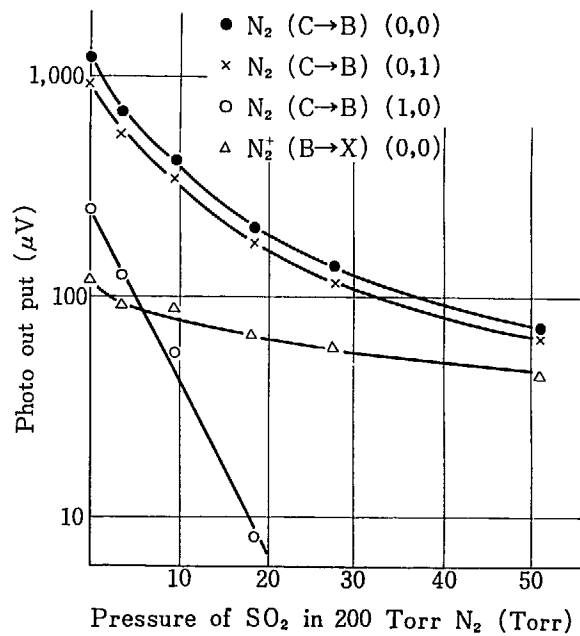


Fig. 6 Pressure dependence of SO₂ on N₂ (C→B) and N₂⁺ (B→X) bands.

他の分子との相互作用を解明するための有力な手段になりうると思われる。(Jap. J. Appl. Phys, 投稿中)

References

- 1) NAKAI Y., MATSUDA K., TAKAGAKI T. and KIMURA K.: JAERI 5027, 118 (1971)
- 2) NAKAI Y., MATSUDA K., TAKAGAKI T. and KIMURA K.: JAERI 5026, 153 (1970)
- 3) HURST G.S. and BORTNER T.E.: *Phys. Rev.*, 178 4 (1969)

2. 電子線のチタニウム中でのエネルギー散逸量分布

高垣虎雄・中井洋太・松田光司

Energy Dissipation of Electron Beams in Titanium

Toraō TAKAGAKI, Yohta NAKAI and Koji MATSUDA

The spatial distributions of energy dissipation of electrons in titanium were measured experimentally for well collimated electron beams of 0.6 to 2.0 MeV.

The extrapolated range values of the present work joins smoothly in the atomic number curves of previous ones. Comparing with the Spencer and the Kobetich, Katz, theories, it is found that our experiments are generally in better agreement with the former theory than the other.

以前よりわれわれは、種々の異なった金属およびポリマーについて、その物質中における電子線のエネルギー散逸量分布の測定を行ってきた^{1)~5)}。一方、最近 1 MeV 以下で高線量率の電子線加速器が工業的に多く利用されるようになってきたが、このような加速器の電子線取り出し窓に用いるチタンについての電子線透過に関するデータは皆無である。それでわれわれは、その一つとして、チタン中での電子線のエネルギー散逸量分布の測定を行なった。そして、これは中程度の原子番号 ($Z=22$) であり、いままでにわれわれが測定したアルミニウム ($Z=13$) と銅 ($Z=29$) に関するデータの間をもうずめることにもなる。

実験値と比較すべきエネルギー散逸量分布に関しては有名な

Spencer の理論計算⁶⁾があるが、今回は、Spencer の計算以外に、その後に発表された Kobetich と Katz⁷⁾ の計算値とも比較した。

測定は、既報¹⁾で用いた装置をそのまま用いた。すなわち、考えている物質中に微少な平行平板型電離箱をつくり、その中の電子線による電離電流 $I_i(x)$ を測定することにより、次式にしたがって、エネルギー散逸量分布 $J(x)$ を求めた。

$$E_0 - E_{\text{back}} = \int_0^{\infty} J(x) dx = k \int_0^{\infty} I_i(x) dx \quad (1)$$

ここで、 E_0 は、入射電子線のエネルギー、 E_{back} はそのうち、半無限大媒質の後ろに散乱されたエネルギーである。ここで E_{back} は、Spencer の理論曲線の数値積分から内挿によって求

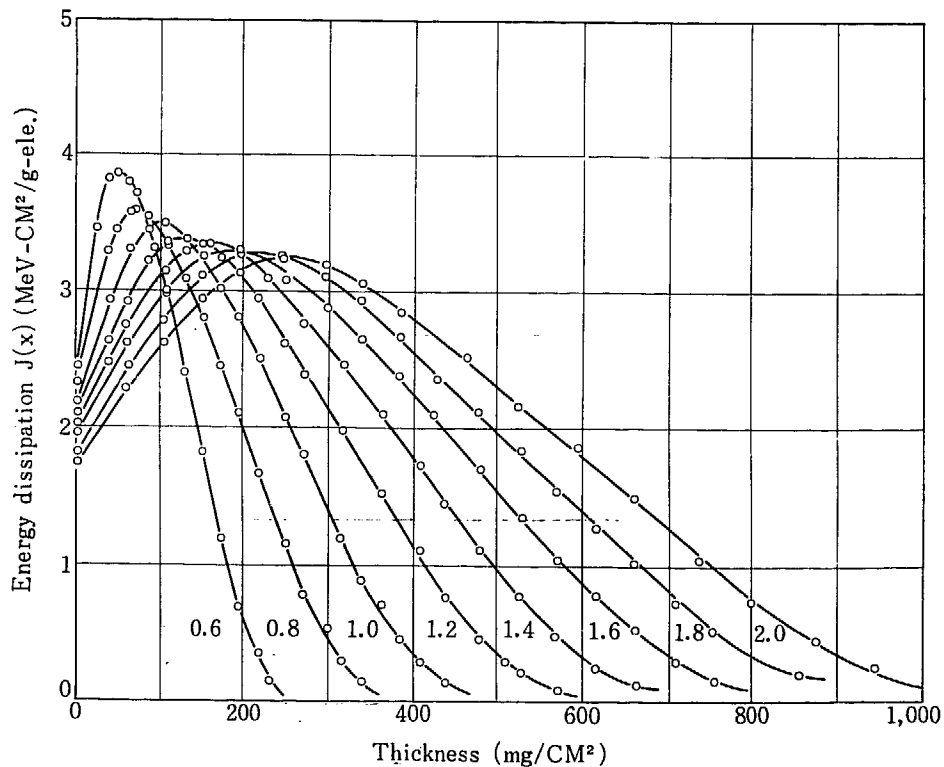


Fig. 1 Energy dissipation curves in titanium.

めた。

用いた電子線のエネルギーは、0.6 MeV から 2.0 MeV まで 0.2 MeV 間隔であり、電子線源であるバンデグラフ加速器のエネルギー較正は 1.66 MeV のベリリウム (γ, n) 反応のしきい値で行なった。

Fig. 1 に得られたチタン中でのエネルギー散逸量分布曲線を示す。高エネルギー領域では、バンデグラフ加速器から、約 1 μa のビーム電流を安定してとり出すことの困難さから、データに若干のばらつきが見られるが、全体として、測定を注意深く行なったため、かなりきれいな満足すべき結果が得られた。

Fig. 2 にいままでに求めた種々の物質中での 1 MeV の電子線のエネルギー散逸量分布曲線を示す。原子番号の変化によるピークの位置および飛程の変化がよく理解される。そして、電子線照射の場合、一般に、被照射物の有効原子番号はチタンのそれよりはるかに小さく、そのため、低エネルギー領域で加速器の取出し窓のチタンの厚さが無視できない場合には、その吸収線量の算出にはこのことを十分に考慮する必要がある。

また、電子線の飛程については、照射物の厚さを定める上で重要な量である。Fig. 3 に種々の電子線エネルギーにおける原子番号と外挿飛程の関係を示す。点線は、1 MeV における散逸曲線のピークの深さをあらわしたもので、照射の際の最大線量を与える深さに相当する。そして、今回測定を行なったチタンの外挿飛程、およびピークの深さはいずれもなめらかな曲

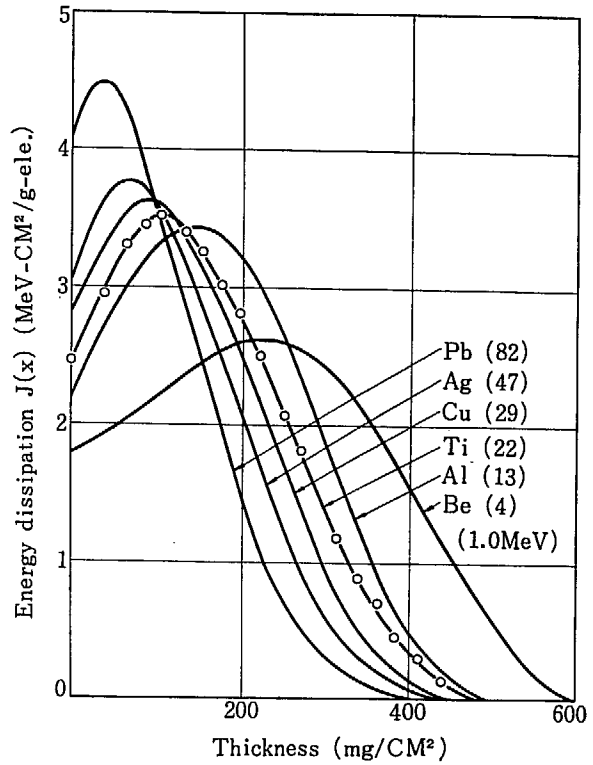


Fig. 2 Energy dissipation curves in various materials at 1.0 MeV.

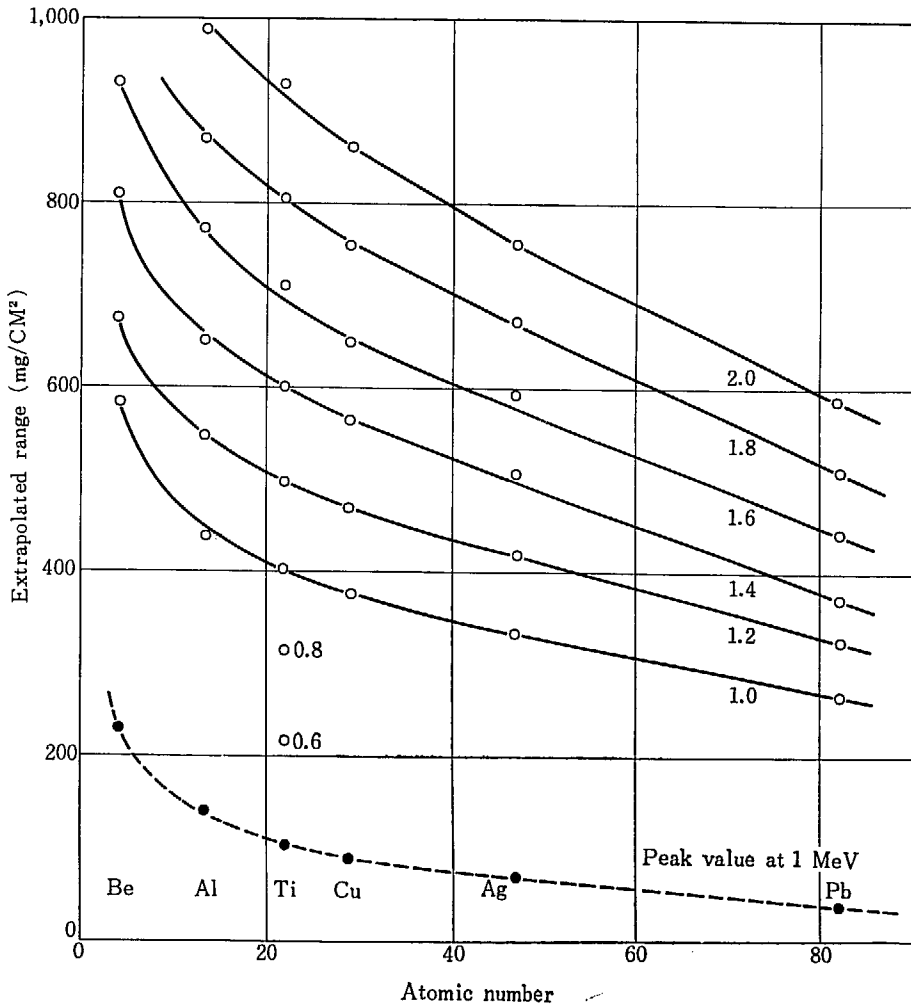


Fig. 3 Curves of extrapolated range vs atomic number at various electron energies.

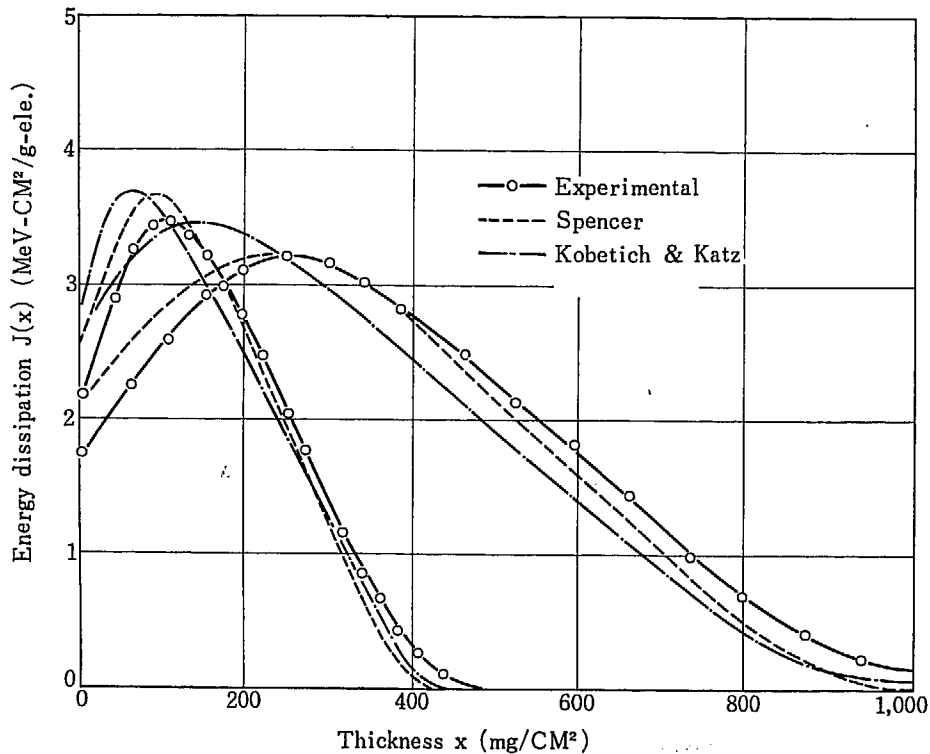


Fig. 4 Theoretical and experimental curves of energy dissipation in titanium.

線の上に乗っていることから、その実験結果も満足すべきものであるといえる。

ついで、Spencer および Kobetich, Katz の理論を数値計算したものとの比較を 1 MeV および 2 MeV の電子線について行なった結果を Fig. 4 に示す。明らかに前者の方がわれわれの測定値によく合っている。後者は、とくに散逸曲線のピークが大きすぎて目立つが、これは彼らの理論の組み立て方が半経験的であり、用いているパラメーターのとり方に問題があるのではなかろうかと思われる。したがって、ある特定の物質について実験値とよく合っている、それは、合わせるためにパラメーターを操作しており、他のすべての場合にあてはまるとは限らないようである。これに反し、Spencer のそれは、理論の構成が、輸送方程式をもとにオーソドックスに組み立てられているのが強みであり、われわれの以前からの一連の測定値ともよく合っている。

最後に、比較に用いた理論の数値計算については、大阪府立放射線中央研究所の多幡達夫博士の全面的な御協力を得たこと

について、感謝の意を表します。

また、種々の厚さのチタンの試料を提供していただいた神戸製鋼株式会社、浅田常三郎博士をはじめ、松下電気産業株式会社、三菱電機株式会社、日新ハイボルテージ株式会社の加速器担当の各位に厚く御礼申し上げます。(Jap. J. Appl. Phys. 投稿中)

References

- 1) NAKAI Y., INOMO H., MATSUDA K. and KIMURA K.: Annual Report of JARRP, 2, 25 (1960)
- 2) NAKAI Y., INOMO H., MATSUDA K. and KIMURA K.: ibid, 2, 29 (1960)
- 3) NAKAI Y., INOMO H., MATSUDA K. and KIMURA K.: ibid, 3, 7 (1961)
- 4) NAKAI Y.: Jap. J. Appl. Phys., 2, 743 (1963)
- 5) NAKAI Y., MATSUDA K., TAKAGAKI T. and KIMURA K.: Annual Report of JARRP, 6, 7 (1964-1965)
- 6) SPENCER L. V.: NBS Monograph, 1, (1959)
- 7) KOBETICH E. J. and KATZ R.: Nucl. Instrum. Methods, 71, 226 (1969)

3. Study of Negative Ion Formation by Electron Impact

II. C⁻ and O⁻ Ion Formations from Carbon Monoxide

Kazuo ARAKAWA† and Toshio SUGIURA

The negative ions C⁻ and O⁻ produced in the dissociative resonance electron capture (DREC) and ion-pair formation (IPF) from carbon monoxide, have been measured by means of the RPD method using a single focusing mass spectrometer.

A Hitachi RMU-6 mass spectrometer was used after modification for measurement of the negative ion as described previously¹⁻³⁾. A ten-stage Ag-Mg secondary electron multiplier was used for ion detection, the detectable minimum ion current was 5×10^{-19} A. For the collimation of the electron beam, a source magnet of 150 gauss was used. The over-all sensitivity of this instrument was 5×10^{-24} cm² in the minimum detectable cross section of the electron capture measured from the ion current difference using the RPD method.

The RPD technique has widely been applied to the investigation using the electron impact since after it had been established by Fox *et al.*⁴⁾. In the negative ion formation by electron impact, the shapes of the energy dependence of the cross sections are shown in delta functions in the resonance capture while they are shown as step functions in the IPF. Therefore, the resolution of the electron energy is sharply demonstrated in the negative ion formation than that in the positive ion formation. The purpose of the present work is to establish an adequate method for the subsequent investigation of the negative ion formation, and for this purpose, the negative ion formation by electron impact from CO in the DREC and IPF processes have been measured by the RPD method.

O⁻ ion formation in the DREC from CO had widely been studied⁵⁻⁷⁾, on the other hand the C⁻ ion formation in the DREC had received little attention because of the small cross section for the C⁻ ion formation from CO in the DREC. In the IPF process, no correct energy dependency of the cross sections has been published so far.

The formation cross section of the C⁻ ion in the DREC from CO is about 10^{-3} times less than of the O⁻ ion formation at their peak maxima. The C⁻ ion was formed in linear proportion to the sample pressure in the ionization chamber up to 3×10^{-4} torr, therefore this ion is neither the product of the ion-molecule reaction, nor the survival ion by the collisional detachment. **Figure 1** shows the energy dependence of the cross section of the C⁻ ion formation in the DREC from CO (closed circle), and this is compared with the curve of the O⁻ ion (open circle) normalized the magnitude at their peak maxima. Each C⁻ run is referred to an O⁻ run both of before and after the C⁻ run. The same results have also been obtained for the ¹³C⁻ ion when using the sample of ¹³CO (56%) (purchased from the Merck Sharp and Dohme of Canada), and no isotope effect has been observed for the cross section within the accuracy of this study.

As seen in **Fig. 1**, the shape of the resonance curve of the C⁻ ion is very similar to that of the O⁻ ion at the near threshold, so that they are probably vertical onset, and therefore the separation of the threshold energies between the O⁻ and C⁻ ions gives the same interval either onsets or intercepts by linear extrapolations. This difference of the threshold energies has been estimated to be 0.34 ± 0.05 eV. Then, by using the value of 9.55 ± 0.05 eV of the appearance potential of the O⁻ ion in the DREC, the appearance potential of the C⁻ ion in the DREC is given to be 9.89 ± 0.05 eV. These two processes have been explained as the following relations.



† Japan Atomic Energy Research Institute, Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment

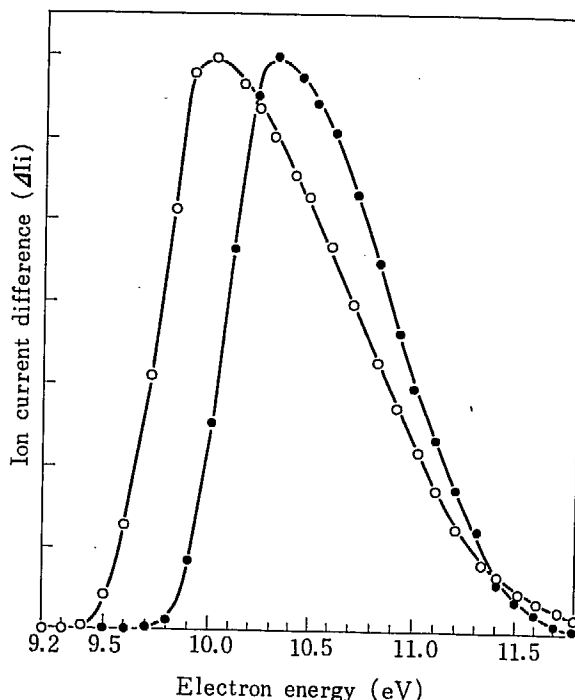


Fig. 1 Electron energy dependence of the cross sections in the DREC of C^- (—●—) and O^- (—○—) ion formations from CO by the RPD technique. These curves have been normalized at their peak maxima.

The shape of the energy dependence of the cross section in the DREC represents approximately the position and slope of the potential energy curve of the compound molecular-negative ion state in the Franck-Condon region. The fact that both processes of O^- and C^- ion formations in the DREC have vertical onsets and maximum cross sections at their onsets suggests that the repulsive potential energy curves for the compound molecular-negative ion states CO^{-*} cross in the Franck-Condon region to their dissociation limits. In this situation, both of the C^- and O^- ions have not translational energies at the thresholds, therefore the difference of the onset values of these ions must imply the difference of the electron affinities of the C and O atoms. From this view point, the electron affinity of C atom was determined to be 1.22 ± 0.05 eV by using the electron affinity of the O atom of 1.465 ± 0.005 eV obtained by Branscomb *et al.*⁸⁾ and Hall and Siegel⁹⁾. The present value is lower than that of 1.270 ± 0.010 eV obtained by Hall and Siegel⁹⁾. The discrepancy of the shapes in the higher electron energy side in the curves of the C^- and O^- ions suggests that the compound negative ion states of these ions are different in nature.

The energy dependence of the negative ion formation in the IPF is shown in Fig. 2 for the C^- (closed circle) and O^- (open circle) ions from CO. These ion intensities are also proportional to the sample pressure.

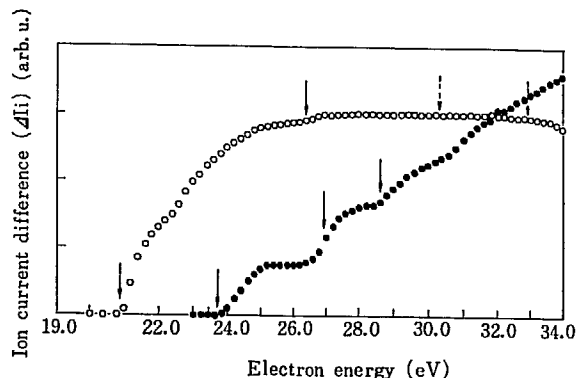


Fig. 2 Ionization efficiency curves in the IPF of the O^- (—○—) and C^- (—●—) ions from CO. The ion current difference values of the C^- ion are magnified about 20 times. Arrows show the possible transition processes estimated from the spectroscopic data.

The ion current difference of the C^- ion is one-twentieth of the O^- ion at 32 eV electron energy. The curve of the C^- ion is levelled off above 35 eV electron energy. Both of the curves show the step functional shape, then these curves suggest the excitation function of CO by the electron impact transition which produces the ion-pair by autoionization as shown in the following relation.



The arrows indicated in Fig. 2 show the energies of the possible transitions in the IPF estimated from spectroscopically obtained values¹⁰⁾. TABLE 1 shows the obtained values for each processes (Ap obs.), together with the values (Ap spectr.) estimated from the spectroscopic data¹⁰⁾. Each values obtained are in good agreement with the estimated values.

From this study, it is believed that the RPD technique used in this work has sufficient utility in the subsequent works for the negative ion formations. (Published in *Mass Spectroscopy*, 20, 51-62 (1972).)

TABLE 1 Possible transition processes in the ion-pair formation of CO
 $CO(^1\Sigma^+) + e_p \rightarrow CO^* + e_d \rightarrow$

Products	Ap obs. (eV)	Ap spectr. (eV)
$O^-(^2P) + C^+(^2P)$	21.0 ± 0.1	21.04
$O^-(^2P) + C^+(^4P)$	26.3 ± 0.2	26.38
$C^-(^4S) + O^+(^4S)$	23.85 ± 0.1	23.59
$C^-(^4S) + O^+(^2D)$	26.8 ± 0.2	26.93
$C^-(^4S) + O^+(^2P)$	28.7 ± 0.2	28.61

References

- 1) SUGIURA T., ARAKAWA K. and MATSUMOTO A.: *Mass Spectroscopy*, 14, 187 (1966).
- 2) SUGIURA T. SEGUCHI T. and ARAKAWA K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 2992 (1967).
- 3) SUGIURA T. and ARAKAWA K.: "Recent Development in Mass Spectroscopy" Ed. by K. OGATA and T. HAYAKAWA, p. 848 Univ. of Tokyo Press, Tokyo (1970).
- 4) FOX R. E., HICKAM W. H., GROVE D. J. and KJELDASS J. Jr.: *Rev. Soc. Instr.*, 26, 1101 (1955).
- 5) RAPP D. and BRIGLIA D. D.: *J. Chem. Phys.*, 43, 1480 (1965).
- 6) CHANTRY P. J.: *Phys. Rev.*, 172, 125 (1968).
- 7) MARMET P., MARCHAND P. and PAQUET C.: "Recent Development in Mass Spectroscopy", Ed. by K. OGATA and T. HAYAKAWA, p. 765, Univ. of Tokyo Press, Tokyo (1970).
- 8) BRANSCOMB L. M., BURCH D. S., SMITH S. J. and GELTMAN S.: *Phys. Rev.*, 111, 504 (1958).
- 9) HALL J. L. and SIEGEL M. W.: *J. Chem. Phys.*, 48, 943 (1968).
- 10) MOORE C. E.: *Natl. Bur. Stand. Circ.*, No. 467 (1949).

4. Ion-Molecule Reactions in the Binary Mixture of Trioxane and Ethylene Oxide

Minoru KUMAKURA†, Kazuo ARAKAWA† and Toshio SUGIURA

The ion-molecule reactions of trioxane and of ethylene oxide have already been investigated¹⁾ in order to elucidate the active species and their reactivities in the initial process of the radiation-induced polymerization of trioxane.

In the present investigation, the ion-molecule reactions in the binary mixture of the trioxane and ethylene oxide was carried out to obtain information about the elementary process of the radiation-induced co-polymerization of trioxane.

A Bendix Model 12-101 time-of-flight mass spectrometer was used after modification for study of the ion-molecule reaction described previously¹⁾. The closed type ionization chamber have been constructed and used, therefore the vacuum in the drift tube remain below 2×10^{-5} torr., while the pressure in the ionization chamber rise to 5×10^{-2} torr. An RPD electron gun system²⁾ was used for comparison of the ionization efficiency curves of the primary and product ions. The delay time introduced between the ionizing electron pulse (0.2μ sec. width) and the pulse which withdraws the ions to the acceleration region was varied from 0 to 5μ sec. During this delay period the source region was free from external electric fields. Two kinds of the samples were introduced individually in given pressure to the ionization chamber through two separate leaks from 5l sample reservoirs. The partial pressure of both samples in ionization chamber was indirectly measured in the reservoirs by a MKS Baratron 90-X RP-2 capacitance manometer, and corrected by the known rate constants of the ion-molecule reactions of the methane³⁾.

Trioxane and ethylene oxide were obtained from Celanese Chemical Co. and Nisso Yuka Industry Co., respectively. Ethylene oxide- d_4 from Merck Sharp and Dohome of Canada Ltd. was of at least 98% deuterium atom purity. These samples were used after vacuum distillation for several times.

As reported previously¹⁾, the polymerized trioxane ions have been produced by the association reactions of the protonated trioxane ions with trioxane molecules, however no product ion larger than the protonated ethylene oxide ions in the ion-molecule reaction of the ethylene oxide alone has been observed.

In the ion-molecule reactions in the binary mixture of the trioxane and ethylene oxide, the ions having the mass to charge ratios 73, 74 and 75 have been observed as the product ions other than the product ions of the ion-molecule reactions in each individual component. The delay time dependence of these secondary ions shown in Fig.1. These ions were produced in linear proportion to both sample pressures of the trioxane and ethylene oxide in the ionization chamber, and the dependence of the electron energy of these ion formations

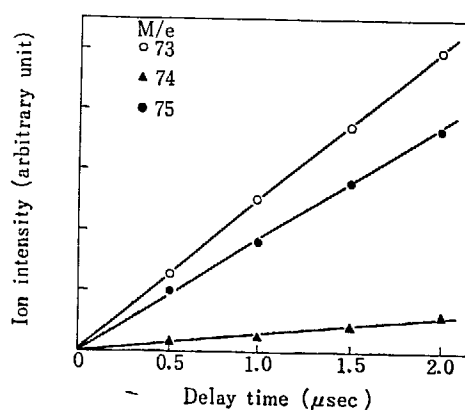
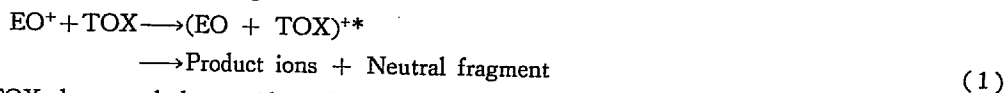


Fig. 1 Delay time dependence of ion intensities of the secondary ion formed by ion-molecule reactions in the TOX-EO- d_4 system.

† Japan Atomic Energy Research Institute, Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment

was similar to that of the ethylene oxide molecular ion. Therefore, it has been concluded that these ions have been produced by dissociation of unstable intermediate-complex ions from trioxane molecule with ethylene oxide molecular ion, as shown in the following relation.



where EO and TOX denote ethylene oxide and trioxane, respectively.

In order to determine the structures of these product ions, the ion-molecule reactions in the binary mixture of the trioxane and ethylene oxide- d_4 have been measured. In this situation, the product ions corresponding to relation (1) have been observed the ions having the mass to charge ratios distributed between 73 and 79. The delay time dependence of these product ions shown in Fig. 2, except the ion of $M/e=75$. The obtained rate

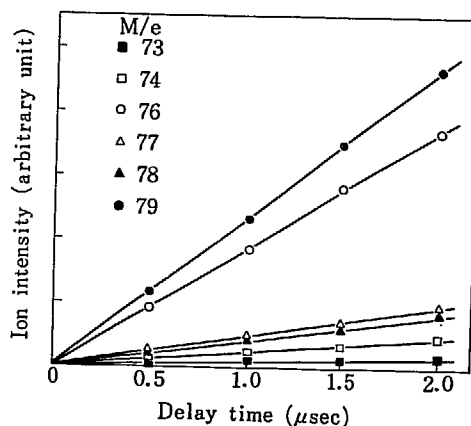


Fig. 2 Delay time dependence of ion intensities of the secondary ions formed by ion-molecule reactions in the TOX-EO- d_4 system.

TABLE 1 Rate constants of the ion-molecule reactions in the TOX-EO- d_0 and TOX-EO- d_4 systems

TOX+EO- d_0		TOX+EO- d_4	
Products M/e	$k \times 10^{-10}$ $\text{cm}^3/\text{molecule sec.}$	Products M/e	$k \times 10^{-10}$ $\text{cm}^3/\text{molecule sec.}$
73	2.20	73	0.052
		74	0.195
		75	0.260
		76	1.13
		77	0.364
74	0.255	78	0.295
75	1.74	79	1.43

constants in these reactions are shown in TABLE 1, on both systems of the TOX-EO- d_0 and TOX-EO- d_4 . As seen in TABLE 1, the summation of the rate constants of the ions produced in the mass to charge ratios from 73 to 77 in the system of the TOX-EO- d_4 is approximately equal to that of the M/e 73 ion formation in the system of the TOX-EO- d_0 . The ions having the M/e 78 and 79 in the system of the TOX-EO- d_4 were also produced at the approximately same rate constants to the formation of the ions having M/e 74 and 75 in the system of the TOX-EO- d_0 system, respectively. These correspondence between the ions in both system suggest that the structures of the product ions corresponding each mass to charge ratios have the configurations as shown in TABLE 2. According to the above consideration, the unstable intermediate-complex ion produced these secondary product ions has been supposed that the charge is delocalized in the complex having the structure like as shown in Fig. 3.

In the ion-molecule reaction of the binary mixture of the TOX and EO, the protonated ethylene oxide ion was formed in linear proportion to the pressure of the trioxane. The precursor of this protonated ethylene

TABLE 2 Structures of the product ions of the ion-molecule reactions in the TOX-EO-d₀ and TOX-EO-d₄ systems. X denotes H or D atom.

TOX+EO-d ₀ M/e	Structures of products	TOX+EO-d ₄ M/e
73	CH ₂ -O-CH ₂ -O-CH ⁺	73
	CX-O-CH ₂ -O-CH ₂ ⁺	74
	CX ₂ -O-CH ₂ -O-CH ⁺	75
	CX-CX ₂ -O-CH ₂ -O ⁺	76
	CX ₂ -CX ₂ -O-CH-O ⁺	77
74	CX ₂ -CX ₂ -O-CH ₂ -O ⁺	78
75	CX ₂ -CX ₂ -O-CH ₂ -OH ⁺	79

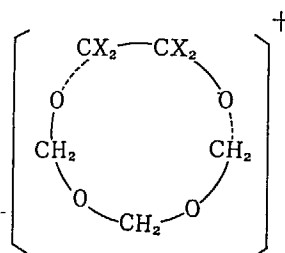


Fig. 3 Possible structure of intermediate complex ions. X denotes H or D atom.

oxide has been determined to be the ethylene oxide molecular-ion by the measurement of the energy dependence of both ion formations. Therefore, it is postulated that the protonated ethylene oxide has been produced by the hydrogen atom transfer from trioxane molecule to ethylene oxide molecular ion, together with the proton transfer from CHO⁺ ion formed from ethylene oxide to ethylene oxide molecule¹⁾ as follows:



The rate constant of the reaction (2) has been obtained as 4.00×10^{-9} cm³/molecule sec. The reaction (2) has also been observed in the system of the TOX-EO-d₄ as the M/e 49 ion formation, and the rate constant of this reaction has been obtained to be 4.18×10^{-9} cm³/molecule sec. These rate constants are about four times larger than that of the reaction (3) which is 1.02×10^{-9} cm³/molecule sec., obtained previous study¹⁾.

Reference

- 1) KUMAKURA M. and SUGIURA T.: "Recent Development in Mass Spectroscopy" Ed. by K. OGATA and T. HAYAKAWA, p. 988, Univ. of Tokyo Press, Tokyo (1970).
- 2) KUMAKURA M., SUGIURA T. and OKAMURA S.: *Mass Spectroscopy*, 16, 16 (1968).
- 3) HAND C. W. and WEYSSENHOFF H. VON: *Can. J. Chem.*, 42, 2385 (1964).

5. 放射線および光イオン重合により生成した ポリ α -メチルスチレンの分子量分布

入江 正浩*・富本せつ子*・林 晃 一郎

Molecular Weight Distribution of Poly (α -Methylstyrene) Obtained by Radiation and Photo Induced Ionic Polymerizations

Masahiro IRIE*, Setsuko TOMIMOTO* and Koichiro HAYASHI

Rigorously dried α -methylstyrene was polymerized by either ionizing radiation or photo illumination. The molecular weight distributions of polymers investigated by the use of GPC indicate that propagation reaction proceeds by free ionic mechanism in the case of radiation but by both free ion and ion pair for photo illumination.

α -メチルスチレンが電離性放射線によりイオン重合すること、また無水ピロメリット酸を電子受容体に用いた場合に光カチオン重合するということはすでに報告した¹⁾²⁾。線量率依存性、光強度依存性、立体規則性についての検討から放射線イオン重合系においてはフリーイオンにより重合しており一方光イオン重合系においてはイオンペアとフリーイオンが共存して重合していることが示唆されたので、このことを明らかにするために生成ポリマーの分子量分布の検討を行った。イオンペア重合とフリーイオン重合とは大きな重合速度の差があるために分子量分布にもその差が現われることが期待される。

α -メチルスチレンを無水ピロメリット酸の存在下で光重合し、その分子量分布を島津製作所製 GPC-IA 型を用いて測定した。モノマー、溶媒はそれぞれ十分に脱気、脱水して用いた。

-74°C において α -メチルスチレン 25 Vol. %, 塩化メチレン 75 Vol. %, 無水ピロメリット酸 1×10^{-3} M の試料を光重合させ得られたポリマーの分子量分布を図 1 に示す。Elution Volume 29.2, 42.8, 43.8 の 3本のピークが観測される。Elution Volume 29.2 は明らかに α -メチルスチレンポリマーによるピークであり分子量 170000 に対応する。Elution Volume 42.8, 43.8 はそれぞれ 3量体, 2量体に対応するものと思われる。放射線重合で得られたポリマーにおいては 3量体のピークは観測されず, 2量体のピークおよび Elution Volume 29 のピークのみが見出された。

光イオン重合体の重合度は重合温度に依存し、高温になる程分子量の低下がみられた。重合度を温度の逆数に対してプロットすると -25°C 付近において折れまがりが見られた。重合度

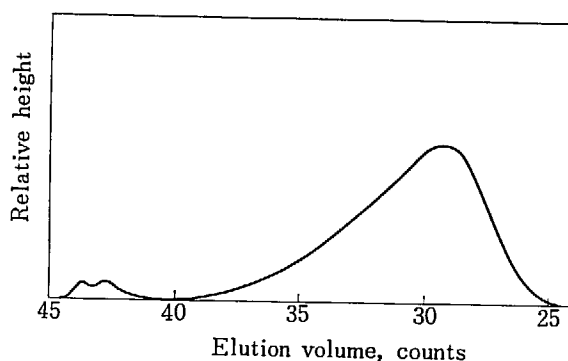


Fig. 1 Gel permeation chromatogram of poly (α) methylstyrene. Polymerization temperature. -74°C .

を支配する活性化エネルギーは -25°C 以下において -4 . kcal/mol. -25°C 以上においては -10.1 kcal/mol. が得られた。このことはこの重合系には温度に依存する 2つの機構が存在していることを示している。低温側においては系の極性が大きいためフリーイオン機構が優勢であるが温度上昇とともに極性が減少し、イオンペア機構が共存するようになるとと思われる。(投稿準備中)

References

- 1) IRIE M., TOMIMOTO S. and HAYASHI K.: *J. Polymer Sci.*, **B8**, 585 (1970)
- 2) 入江, 富本, 林: 第 20 回高分子学会年次大会, (1971) 5 月 東京.

*北海道大学工学部

*Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo

6. Optical Absorption Bands of Color Centers in Irradiated Anthracene Single Crystals

Tomochika MATSUYAMA,* Hitoshi YAMAOKA* and Seizo OKAMURA

Specimens of anthracene single crystals grown by Bridgman technique were irradiated at 77°K in the dark by Co-60 γ -rays. The optical absorption measurements were made with a double beam spectrophotometer. The irradiated samples were annealed at intermediate temperature between 77°K and about 400°K in the dark. All the absorption spectra were recorded at 77°K.

In a spectrum at 77°K, absorption peaks at 450, 465, 500, 518, 538, 649 and 680 nm were developed by the irradiation. The growth of these absorption peaks was found to increase linearly with the increase of irradiation dose up to 38 Mrad. Recently, Akasaka and coworkers¹⁾ reported bands at 470, 500, 537 and 608 nm in anthracene crystals irradiated at room temperature. They also suggested that the band at 470 nm is responsible for the dibenzocyclohexadienyl radical. The first three bands of them are in agreement with the present bands appeared at 465, 500 and 538 nm at 77°K. In the present study the absorption bands at 450, 518, 649 and 680 nm are newly observed at 77°K. After warming up to 282°K it was found the absorption at 465 nm increased, while the absorption at 649 and 680 nm decreased. By analogy with the results of naphthalene single crystals irradiated at 77°K,²⁾ it seems probable that the anthracyl radical which is an anthracene molecule missing a hydrogen atom was produced in anthracene at 77°K. If the bands at 649 and/or 680 nm observed at 77°K correspond to absorption of anthracyl radicals which is probably unstable at high temperature, it is reasonable that those radicals converted to dibenzocyclohexadienyl radicals by the warming process up to 282°K and consequently the band at 465 nm grew at 282°K.

When the crystal was warmed up to 353°K, the intensity of background absorption increased in all wavelength region and a new peak appeared at 588 nm, reducing the bands at 450 and 465 nm. After warming up to 399°K, the bands at 450, 465 and 500 nm disappeared and new bands appeared at 525, 565 and 610 nm. The bands of 588 nm at 353°K and 525 nm at 399°K, which are newly produced in warming processes above room temperature, have not been observed in anthracene crystals irradiated at room temperature. However, it is not clear so far what color centers are responsible for these optical absorption bands.

Identification of absorption bands and investigations on color centers in anthracene single crystals are in progress.

References

- 1) AKASAKA Y., MURAKAMI K., MASUDA K. and NAMBA S.: *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **13**, 377 (1971).
- 2) OKUBO T., ITOH N. and SUITA T.: *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **6**, 227 (1969).

* Research Reactor Institute, Kyoto University.

7. シクロヘキサンスルフィドの放射線固相重合

平本 哲郎*・西井 正信・林 晃一郎・岡村 誠三

Radiation-Induced Polymerization of Cyclohexene Sulfide in the Solid-State

Tetsuo HIRAMOTO*, Masanobu NISHII, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA

Radiation-induced solid-state polymerization of cyclohexene sulfide has been investigated. By the differential thermal analysis, it was found that this compound had a phase transition point at -74°C and behaved as a plastic crystal in the temperature range from -74 to -20°C (melting point). By rapid cooling, this plastic crystal was easily supercooled and realized below -166°C a glassy crystal, i. e., supercooled non-equilibrium state of plastic crystal. In-source polymerization proceeded in the plastic crystalline state. The post-polymerization of glassy crystalline monomer irradiated at -196°C occurred in the phase above -166°C (glass transition point) during subsequent heating.

シクロヘキサンスルフィドの放射線固相重合を研究した。示差熱分析によって、この化合物が -74°C に相転移点をもち、 -74°C から -20°C (融点) までの温度範囲においては柔粘性結晶となることを見いだした。この柔粘性結晶は急冷すると容易に過冷却され、 -166°C 以下ではガラス性結晶、すなわち柔粘性結晶の過冷却非平衡状態を実現した。これらの相状態でコ

バルト 60 よりの γ 線を照射して重合を行なった。柔粘性結晶状態においては主として照射下の (in-source) 重合が起こった。また、 -196°C で照射されたガラス性結晶状態のモノマーを昇温すると、 -166°C (ガラス転移点) を越えたところで後効果重合が起こることを見いだした。(J. Polymer Sci. 投稿準備中)

* 住友化学工業(株)
Sumitomo Chemical Co., Ltd.

付録 2. プロGRESS・レポート

1. ポリスチレン薄層—アルミニウム系の真空紫外領域での反射スペクトル
2. Cu(II) モンモリロナイトに吸着した Cu(II)-Pyridine コンプレックスの ESR スペクトル
3. ポリマーブレンド溶液の脱混合およびエマルジョン形成に及ぼすグラフトポリマーの影響
4. 塩化アシル末端基をもつポリスチレンの放射線重合による合成
5. 尿素アダクト中におけるビニル共重合

Appendix 2. Progress Reports

1. Reflectance of thin polystyrene film-aluminum system in vacuum ultraviolet region
2. ESR spectrum on copper (II)-pyridine complex formed on the interlamellar surfaces of montmorillonite
3. Effect of graft copolymer on demixing of immiscible polymer solution and emulsion formation in a good solvent
4. Synthesis of polystyrene with acyl chloride end groups by radiation polymerization
5. Radiation-induced copolymerization in urea adduct complexes

1. ポリスチレン薄層-アルミニウム系の真空紫外領域での反射スペクトル

松田光司・高垣虎雄・中井洋太

Reflectance of Thin Polystyrene Film-aluminum System in Vacuum Ultraviolet Region

Koji MATSUDA, Torao TAKAGAKI and Yohta NAKAI

Measurements of the reflectance of thin polystyrene films deposited on the aluminum substrate were carried out in the wavelength region from 1,000 Å to 3,500 Å. From the reflectance spectrum of polystyrene films of various thickness between 150 Å and 2,300 Å, it was found that the effect of aluminum backing decreased with increasing thickness of polystyrene films. And the reflectance spectrum was found to exhibit a main peak at about 1,950 Å, even in extra thin film of about 150 Å thickness, due to a ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$ molecular excitation of the benzene ring π electrons.

Spectra of glow discharge polymerization films showed a different shape from thermal polymerization samples.

An analysis of reflectance data was discussed to obtain the optical constants n and k of thin polystyrene films deposited on aluminum substrate.

1. 緒 論

われわれは、以前から、ポリマーの真空紫外領域(1,000 Å~3,500 Å)の反射スペクトルを測定することにより、その光学常数、およびエネルギー損失関数を求め、それらの結果から、考えているポリマーの電子状態、とくに低エネルギー電子や、真空紫外光による励起状態をしらべるための研究を行ってきた。そして、一応の方法が確立され、具体的には、ポリスチレンに関して、今まで論争のままであった 6.7 eV の励起状態の帰属について決着をつけることができた。

それで、この研究方法をさらに未開拓の分野であるポリマー薄層や吸着系に拡張することを試みた。すなわち、通常の方法では、光学的測定が困難である $\sim 10^2$ Å のポリマー薄層をまず対象にし、これを適当な、あらかじめ光学常数の明らかになっている基板の上にはりつけ、その反射スペクトルを測定し、それから、光学常数、複素誘電率などを求めるための研究を開始した。

その第1段階として、まずアルミニウム基板の上に、 $\sim 10^2$ Å の任意の厚さのポリスチレンを2,3の方法ではりつけることを試みるとともに、試料厚さの、反射スペクトルに及ぼす効果の検討を行なった。

また、二重層で、基板の効果があらわれる状態では、その反射率をあらわす式は、両方の光学常数の函数としてきいてくる。そして、これは、半無限大、すなわち、単層の場合よりも解析が複雑になってくるので、併行して、その計算を進めた。

2. 試料の作成法

2.1 基板

薄膜の反射率を測定するには、反射面が入射光に対して光学的平面でなければならない。しかし、 10^2 Å オーダーの膜を単独で、光学的平面を保ったまま保持することは非常に困難である。そこで、適当な基板の上にはりつけることにした。Fig. 1 は、測定に用いた試料の配置図である。厚さ 2 mm の光学顕微鏡に使用するデッキガラスの上にアルミニウムを蒸着して基板とした。この厚さは約 4,000 Å である。4,000 Å の厚さは、真空紫外領域 (1,000 Å~3,500 Å) の光に対しては、無限大厚さと考えられる。アルミニウムを基板に選んだのは、アルミニウムの光学的性質が比較的よくわかっており、また、純粋な層を得やすく、測定範囲の反射スペクトルにすどいピークが存在しないなど基板としての有利な条件がそろっているためである。

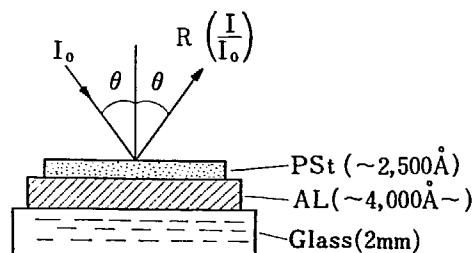


Fig. 1 Experimental arrangement for reflectance measurements of thin polystyrene films.

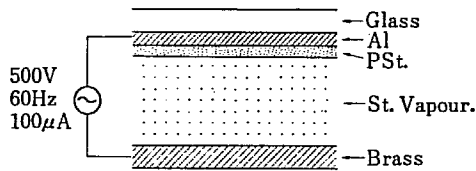


Fig. 2 Schematic diagram for glow discharge polymerization.

2.2 熱重合による薄膜

市販のスチレンモノマーをウィットマー型蒸溜塔で、2回蒸溜を行ない、アンブルにつめ、よく脱ガスを行なった後、80°Cの恒温槽でブロック状になるまで、約1週間重合を行なった。このようにして得たポリスチレンをクロロホルムに溶かし、0.5% 溶液とし、アルミニウム基板の上に滴下した。滴下と同時に溶液を流し去り、わずかにアルミニウム基板に残った溶液層の溶媒を蒸発させて薄膜を得た。この操作をくり返すことにより各種の厚さを得た。厚さの測定は干渉厚み計を用いて行なった。

2.3 放電重合による薄膜

Fig. 2 に示すようにアルミニウム基板と真鍮板を約 2 cm の間隔をおいて配置し、平行平板型の電極とし、電極間には 500 V, 60 Hz の交流電圧が印加できるようになっている。この電極を真空容器の中に入れ、2. で得られた適当な圧力のスチレンモノマーを導入して放電重合を行なう。一例を示すと、容器内圧力 2×10^{-2} Torr で 500 V 100 μ A の放電を 80 秒間行なうと、厚さ 350 Å のポリマー膜を得ることができた。

3. 測定結果とその考察

実験装置は前報¹⁾ でくわしく説明されているのでここでは省

略する。Fig. 3 は、入射角 70° に対する反射率曲線である。ポリスチレンの厚さは 150 Å から 2,500 Å までのものを適当に選び、放電重合と熱重合との比較は 350 Å を選んで行なった。

まず、基板であるアルミニウムだけの反射率であるが、これは波長 3,500 Å から 1,000 Å まで、短波長になるに従って単調減少の曲線になっている。途中 2,700 Å, 1,800 Å に肩が存在している。次に、この上に熱重合のポリスチレンを 150 Å コーティングすると、波長 2,400 Å に肩、1,950 Å に明瞭なピークが観察される。波長 1,650 Å には谷が存在し、そのあと 1,000 Å まで単調増加の曲線となっている。厚さ 470 Å, 960 Å の場合も同様の傾向の曲線を示し、厚さ 1,320 Å になると波長 2,400 Å にピークがはっきりと観察される。さらに厚さが 1,960 Å, 2,300 Å になると、波長 2,400 Å のピークは完全に消失するが 1,950 Å のピークは依然として残っている。1,650 Å の波長に対しては、150 Å の曲線と同様、単調増加のゆるやかな曲線を示している。図の点線で示されているのは、無限大厚さのポリスチレンに対する曲線である。1,950 Å のピークのみが顕著に観察されるが、これは前報²⁾ で述べたようにベンゼン環の π 電子の分子励起によるものと考えられ、薄膜の場合の 1,950 Å のピークもこれに起因するものと思われる。

次に破線で示される曲線は、放電重合により得られた厚さ 350 Å に対する反射率曲線である。この曲線は、熱重合における厚さ 470 Å の曲線よりずっと反射率が低く、1,950 Å の π 電子励起のピークは観察されるが、2,400 Å にはピークは全く見られず、反射率も熱重合の厚さ 1,000 Å の試料と同程度である。この違いが、熱重合と放電重合との本質的な差であるのか、あるいは、放電を行なった際の表面状態が悪く、光学的平面を保っていないためであるのか、今後の検討を要する。

次に Fig. 4 に入射角 20° における反射率曲線を示す。アルミニウム基板のみの場合は、前図同様、波長 3,500 Å から 1,000 Å まで単調減少の曲線を示している。この上に熱重合ポ

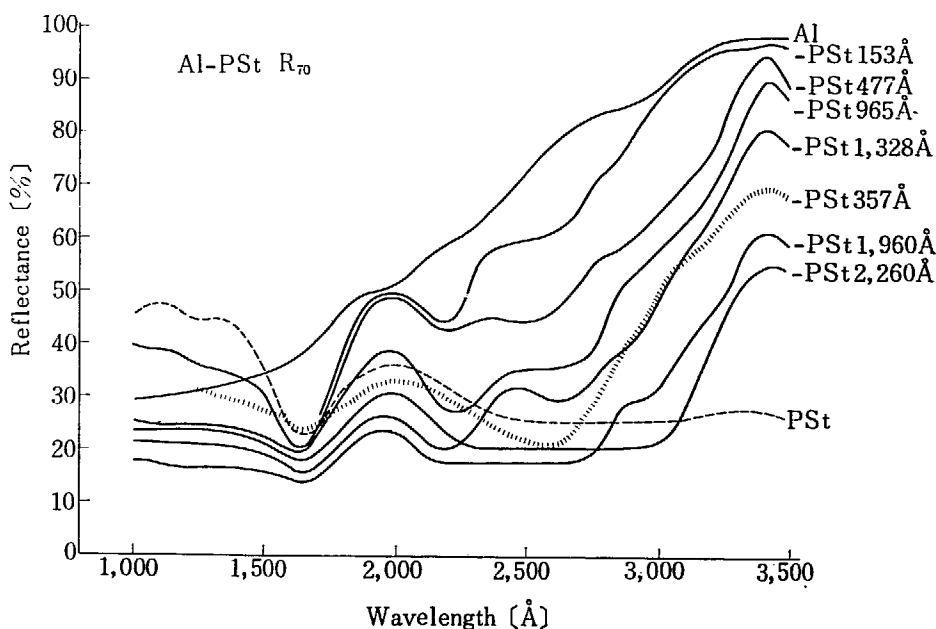


Fig. 3 Reflectance of thin polystyrene films with various thickness vs wavelength for 70° photon incidence.

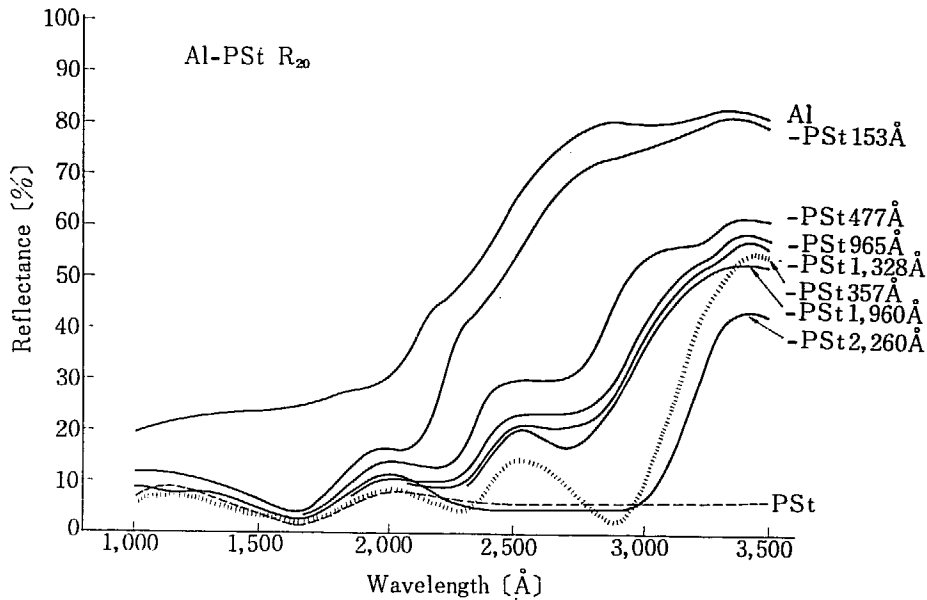


Fig. 4 Reflectance of thin polystyrene films with various thickness vs wavelength for 20° photon incidence.

リスチレンを 150 Å コーティングした場合は、入射角 70° の場合と同様、波長 1,950 Å にはっきりとπ電子励起のピークが観察される。そして厚さを増すにしたがって、このピークは小さくなり、かわりに波長 2,500 Å (入射角 70° の場合は 2,400 Å 付近) のピークが顕著にあらわれてくる。このピークは厚さ 1,960 Å を越えると急になくなり、2,260 Å では全く消失してしまう。しかし、波長 1,950 Å のπ電子励起のピークは、小さいけれども依然として残っており、点線で示された無限大厚さのポリスチレンの曲線に近づいてくる。一方、放電重合の厚さ 350 Å の試料については、入射角 70° の場合の傾向とあまり変わらないが、波長 2,500 Å のピークは、非常に顕著にあらわれているのが特徴である。

4. 二重層の反射率と光学常数の関係

以上、今までに得られた測定結果を詳述したが、さらに、重合方法の違いや厚さ依存性に対する検討等の議論を進めるためには、薄膜の反射率より光学常数を計算し、複素誘電率、エネルギー損失函数を求める方法を確立しなければならない。そこで、真空中にポリマー薄膜、アルミニウム基板を重ねた場合の反射スペクトルより光学常数を求めるための計算の方法を検討した。

ここで、Fig. 5 によって薄膜の反射率と光学常数の関係を考えてみる。いま、真空中の屈折率を n_0 、薄膜中のそれを n_a^* 、基板のそれを n_b とすると、入射角 θ で入射した光の (1) なる面での反射率 $R^{(1)}$ は、入射波の振幅の平方 (この場合は 1) で反射波の振幅の絶対値の平方を割った値となる³⁾。その比を $|\rho^{(1)}|^2$ とすると、

$$R^{(1)} = |\rho^{(1)}|^2 \quad (1)$$

となる。図より、(1) なる面での反射波の振幅はそれぞれ $\rho_1, \tau_1 \rho_2 \tau_1', \tau_1 \rho_2 \rho_1' \rho_2 \tau_1', \dots$ となり、結局 (1) なる面での反射波の

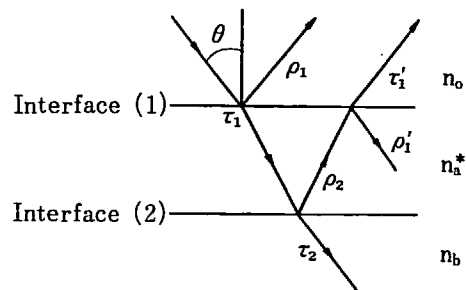


Fig. 5 Diagram indicating the fresnel coefficients at each interface for a thin absorbing film on a thick metal substrate.

振幅はこれらの総和となる。そして薄膜中での光の位相 δ_a を

$$\delta_a = \frac{2\pi t \sigma_a}{\lambda} \quad (2)$$

t : 薄膜の厚さ

σ_a : $(\epsilon_a - \sin^2 \theta)^{1/2}$

λ : 測定波長

透過と反射の関係を

$$\tau_1 \tau_1' = 1 - \rho_1 \rho_1 \quad (3)$$

とすると、反射率 $R^{(1)}$ は、

$$R^{(1)} = |\rho^{(1)}|^2 = \left| \frac{\rho_1 + \rho_2 e^{2i\delta_a}}{1 + \rho_1 \rho_2 e^{2i\delta_a}} \right|^2 \quad (4)$$

とあらわすことができる。

実際の計算には、反射波の平行、垂直に偏光された光の成分を考慮に入れなければならない。いま、反射波の平行、垂直に偏光された光の振幅をそれぞれ ρ_{1p}, ρ_{2p} および ρ_{1s}, ρ_{2s} とすると、光学常数との関係は次のようにあらわされる。

$$\rho_{1p} = \frac{\sigma_a - \epsilon_a \mu}{\sigma_a + \epsilon_a \mu} \quad (5a), \quad \rho_{1s} = \frac{\mu - \sigma_a}{\mu + \sigma_a} \quad (5b)$$

$$\rho_{2p} = \frac{\epsilon_a \sigma_b - \epsilon_b \sigma_a}{\epsilon_a \sigma_b + \epsilon_b \sigma_a} \quad (6a), \quad \rho_{2s} = \frac{\sigma_a - \sigma_b}{\sigma_a + \sigma_b} \quad (6b)$$

ここで,

$$\begin{aligned} \varepsilon_a &= (n_a^*)^2 = (n_a + ik_a)^2 & \varepsilon_a: & \text{薄膜中の誘電率} \\ \varepsilon_b &= (n_b)^2 & n_a, k_a: & \text{薄膜中の光学常数} \\ \mu &= \cos \theta & \varepsilon_b: & \text{基板の誘電率} \\ \sigma_a &= (\varepsilon_a - \sin^2 \theta)^{1/2} \\ \sigma_b &= (\varepsilon_b - \sin^2 \theta)^{1/2} \end{aligned}$$

そこで, $R^{(1)} = \frac{1}{2}(R_p^{(1)} + R_s^{(1)})$ なる関係から

$$R^{(1)} = \frac{1}{2} \left\{ \left| \frac{\rho_{1p} + \rho_{2p} e^{2i\delta_a}}{1 + \rho_{1p}\rho_{2p} e^{2i\delta_a}} \right|^2 + \left| \frac{\rho_{1s} + \rho_{2s} e^{2i\delta_a}}{1 + \rho_{1s}\rho_{2s} e^{2i\delta_a}} \right|^2 \right\} \quad (7)$$

ここで, 基板 (この場合はアルミニウム) の誘電率 ε_b が既知

であれば, 各波長 λ に対する反射率 $R^{(1)}$ より薄膜の光学常数 n_a, k_a を求めることができる. かなり式が複雑であるので, 現在コンピューターへのプログラミングを準備中である.

References

- 1) NAKAI Y., MATSUDA K., TAKAGAKI T. and KIMURA K.: JAERI 5022, 165 (1969)
- 2) MATSUDA K., NAKAI Y., TAKAGAKI T., IDETA T. and KIMURA K.: JAERI 5027, 115 (1971)
- 3) HUBNER R. H., ARAKAWA E. T., HAMM R. N. and ORNL-TM-1104 Oak Ridge Natl. Lab. (1965)

2. Cu(II) モンモリロナイトに吸着した Cu(II)-Pyridine コンプレックスの ESR スペクトル

永井 士郎・大西 俊一・仁田 勇

ESR Spectrum of Copper (II)-Pyridine Complex Formed on the Interlamellar Surfaces of Montmorillonite

Siro NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA

ESR technique was used to study the adsorption of pyridine on the interlamellar surfaces of Cu(II) montmorillonite. The parameters obtained from the spectrum of the absorbed sample, $g_{\parallel}=2.26$, $g_{\perp}=2.07$ and $A_{\parallel}=184$ gauss suggest the formation of a square-planar complex, Cu(pyridine)₄²⁺. Angular variation was observed in the ESR spectrum due to the complex in the oriented films.

1. 序 言

我々は、いままでに数種のシリカゲル吸着系の γ 線照射を行ない、吸着分子から生成するラジカルの構造、反応および安定性、および運動状態について検討し、報告してきた¹⁾⁻⁹⁾。これら一連の研究から、シリカゲルは、生成ラジカルに対する安定化作用ばかりでなく、ラジカルの生成機構にも大きな役割をもつことが明らかになった。また、生成ラジカルの反応性に関しても、メチルベンゼンカチオンのダイマーカチオンへの変化など^{2,3}の知見を得ることができたが、多くの場合、吸着による反応性の低下が認められた。

さて、固体表面におけるラジカルの反応性に注目して、その特異反応をさらに追究する目的に対しては、シリカゲルのような無定形物質よりも、規則性表面をもつ物質を吸着媒として用いる方が有利と思われる。層状構造をもつ粘土鉱物は、そのアルミノシリケートの層間に種々の分子がいわゆる“intercalation”によって規則的に配列して吸着することが知られている¹⁰⁾ので、有機-粘土複合体の照射効果を検討することは、この観点からとくに重要と考えられる。

この報告では、粘土鉱物として Cu(II) モンモリロナイトを用い、その粉末およびフィルムに対するピリジンの吸着挙動を ESR スペクトルから検討した結果をのべる。ESR によって粘土鉱物の層間で生成したコンプレックスの規則性を観測したのは、この報告が最初である。

2. 実験方法

Cu(II) モンモリロナイトは、白石工業製のオスモス N (Na モンモリロナイト) を 0.1 N CuCl₂ 水溶液中でイオン交換し、遠心分離、凍結乾燥して合成した。ヨードメトリーによる分析の結果、Cu²⁺ の濃度は 0.272 mmol/g であった。

Cu(II) モンモリロナイトのフィルムは、約 0.1% の水サスペンションをシリカゲルデシケーター中で乾燥して作成した。

ESR の測定には、このフィルムを 3×20 mm の大きさに切り、10~15 枚重ねたものを用いた。

ピリジンは、ESR の解析のため、主としてメルク製ピリジン-d₅を用いた。Cu(II)モンモリロナイトを室温あるいは400°Cで約3時間真空下で脱水したのち、あらかじめ脱ガスしたピリジン-d₅を室温で吸着させて試料とした。また、過剰のピリジン-d₅を除くため、ピリジン吸着後室温で脱ガスした試料も作成した。

γ 線照射は、2,000 Ci ⁶⁰Co を用いて -196°C で行なった。g 値の測定は、 γ 線照射によってスペクトロシル管に生成するシリカの defect ($\Delta H_{msl}=2\sim3$ gauss, $g=2.0013^{11)}$ を基準にした。この方法による g 値測定を目的とする γ 線照射は約 0.2 Mr、また、 γ 線照射による吸着ピリジンからの生成ラジカルを検討する目的に対しては 0.8~1.6 Mr 照射した。ESR スペクトルは、JES-ME-X スペクトロメーターを用い、100 kc 変調で主として -196°C で測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 粉末試料

室温で脱水した Cu(II) モンモリロナイト粉末 (以下、CuM-RT と略す) から観測される ESR スペクトルは、Fig. 1 a に示すように、 $g=2.10$ に強い吸収をもち、低磁場に幅広いすそを示している。これは、軸対称 g 値をもつ Cu²⁺ 特有のスペクトルで、低磁場の吸収には ⁶³Cu による hf 線の分離がみられる。 $g_{\perp}=2.10$ の吸収は、 $\Delta H_{msl}=157$ gauss で、⁶³Cu による hf 線は測定温度および試料の脱水処理条件をかえても観測されなかった。

400°C で脱水処理 (この試料を CuM-HT と略す) すると、試料の着色は pale green から grey に変化し、ESR のシグナル強度が減少して Fig. 1 b のスペクトルが観測される。g = 2.29 の吸収は、PVA ゲル中に見出された Cu²⁺ イオンクラスターのシグナル ($g=2.27$)¹²⁾ と類似している。また、この

TABLE 1 Magnetic parameters of Cu(II) montmorillonite and Cu(II)-pyridine complex

	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\parallel}	A_{\perp}	A_N	references
Cu(II) montmorillonite Cu(pyridine) $^{2+}$	2.39	2.10	140G	—	—	This work
CuCl $_2$ -pyridine (in chloroform)	2.241	2.079	160G	1G	14G	14)
Cu(II)Y zeolite-pyridine	2.24	2.03	185G	—	16G	13)
Cu(II) montmorillonite-pyridine	2.26	2.07	184G	—	—	This work

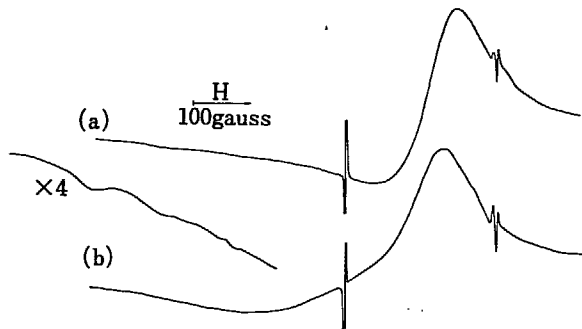
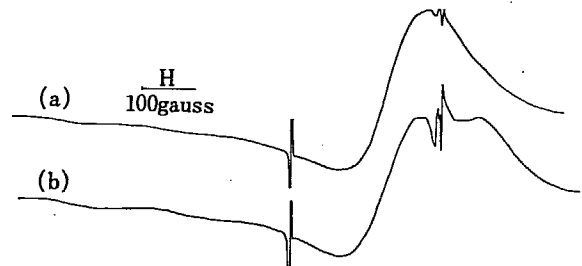


Fig. 1 ESR spectra of Cu(II) montmorillonite outgassed at room temperature (a), and at 400°C (b).

Fig. 2 ESR spectrum of Cu(II) montmorillonite+pyridine-d $_5$ (a), and spectrum after the adsorbed sample was evacuated to remove excess pyridine-d $_5$ (b).

熱処理によって、シグナル強度が減少することは、Cu $^{2+}$ の還元あるいは Cu $^{2+}$ のダイマー生成¹³⁾を示唆するものと考えられる。

CuM-RT にピリジン を吸着させると、試料の着色は pale green から blue に変化する。この吸着試料の ESR スペクトルを Fig. 2 a に示す。このスペクトルから測定したパラメーターを、ピリジン吸着前の値および他の系で測定された Cu (pyridine) $^{2+}$ コンプレックスの値とともに TABLE 1 に示す。この TABLE から明らかなように、ピリジンの CuM-RT への吸着により、平面構造をもつ Cu (pyridine) $^{2+}$ が生成することを示唆している。この錯体生成は、後にのべる Cu(II) モンモリロナイトのフィルムから観測される配向性からも支持される。次に、この吸着試料から過剰のピリジンを除くために脱ガスすると、試料の着色はうすくなり、同時に Cu (pyridine) $^{2+}$ による ESR シグナルの強度が減少して、 $g=2.003$ 付近にシグナルが分離して観測される (Fig. 2 b)。

一方、CuM-HT 粉末にピリジン を吸着させた場合には、CuM-RT の場合よりも濃い着色を示したが、その ESR スペクトルは吸着前とほとんど変化しなかった。また、この試料を脱ガスして過剰のピリジンを除くと、シグナル強度の減少のみが観測された。

次に、吸着ピリジンから γ 線照射によって生成するラジカルを検討した。まず、CuM-HT 粉末についてピリジン吸着試料およびピリジン吸着後、脱ガスした試料から -196°C で観測し

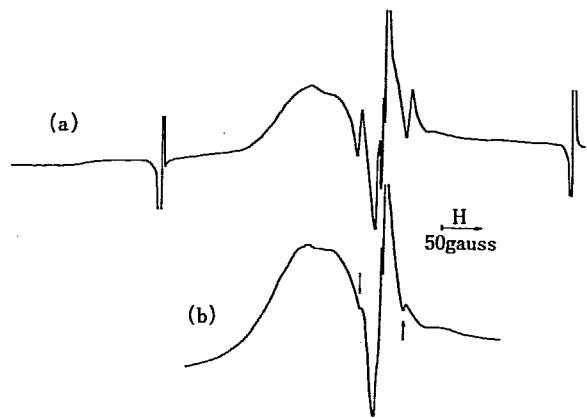
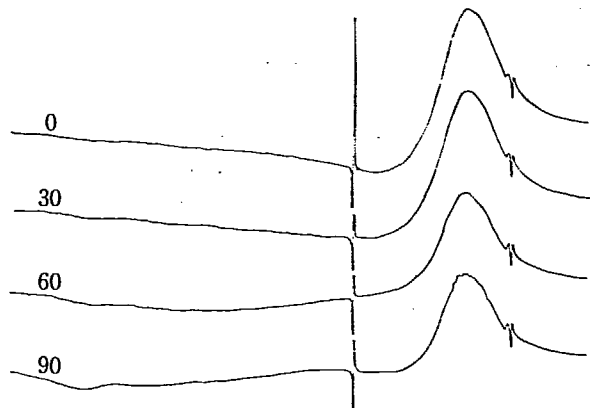
Fig. 3 ESR spectrum of γ -ray induced radicals in pyridine-d $_5$ -Cu(II) montmorillonite (a), and spectrum of the same system in which excess pyridine-d $_5$ was removed before γ -irradiation (b).

Fig. 4 Angular variation of spectra of Cu(II) montmorillonite films. The numbers shown in the spectra indicate angles between magnetic field and films.

たスペクトルを Fig. 3 に示す。上のスペクトルには約 30 gauss の 3 本線、下のスペクトルには約 26 gauss の 3 本線が現われている。これら 2 種の hf 結合定数をもつ 3 本線は、以前、シリカゲル吸着系で観測したもの⁴⁾と同じで、両者とも 2-ピリジルラジカルに同定される。 hf 結合定数の相異は、ラジカルと周囲との相互作用によると解釈される⁴⁾。

一方、CuM-RT の吸着試料からは、CuM-HT の場合と同じ線量 1.6 Mr ではピリジンからの生成ラジカルは観測されず、生成ラジカルを検討にはさらに高線量が必要と考えられる。この結果は、別の機会に報告する。

3.2 配向フィルム

室温で脱水した Cu(II) モンモリロナイトのフィルムからは、フィルム面と磁場のなす角度 θ に依存するスペクトルが観測された。-196°C で 30° 毎に測定した角度変化を Fig. 4 に示す。室温測定の場合にも全く同じ角度変化が観測された。 $\theta=180^\circ$



Fig. 5 Angular variation of spectrum of pyridine-d₅-Cu(II) montmorillonite films.

$-\alpha$ のスペクトルは $\theta = \alpha$ の場合と一致した。 $\theta = 0^\circ$ のスペクトルは、 $g = 2.10$ の 1 本線で、この値は粉末試料から観測された g_{\perp} と一致している。フィルムを回転して θ を 90° に近づけるにつれ、この 1 本線の強度は徐々に減少して 90° 付近で最小になる。これと同時に低磁場の吸収が現われる。低磁場のピークの分離は十分ではないが、 $g = 2.39$ および $A \approx 140$ gauss が得られ、これらの値は粉末試料から求めた g_{\parallel} および A_{\parallel} と等しい。

ピリジン吸着試料からも類似の角度変化が観測された。 $\theta = 0^\circ$ のスペクトルから $g = 2.07$ 、 $\theta = 90^\circ$ のスペクトルから $g = 2.26$ および $A = 184$ gauss が得られ、これらの値はこの場合にも粉末試料から求めた g_{\perp} 、 g_{\parallel} および A_{\parallel} とそれぞれ等しい。吸着試料から過剰のピリジンを脱ガスすると、 $g = 2.07$ および $g = 2.26$ のスペクトルの角度変化はより顕著に観測される (Fig. 5)。 $\theta = 90^\circ$ のスペクトルにおいてもっとも高磁場にみられるピークは、 $g = 2.26$ の hf 線のうちの 1 本であり、その位置は、前のべた CuM-RT 粉末に吸着したピリジンの試料から過剰のピリジンを除いた場合に観測される $g = 2.003$ の吸収位置

と一致している。

さて、フィルム試料が ESR スペクトルに方向依存性を示すことから、モンモリロナイト中のアルミノシリケート層、およびその層間における Cu^{2+} と水あるいはピリジンとのコンプレックスが規則的に配列していることが明らかであるが、アルミノシリケート層の配向にはかなりの不規則性があると考えられるので、観測した角度変化だけから層間コンプレックスの配向状態を議論するのは困難である。しかしながら、 $\theta = 0^\circ$ および 90° の場合にそれぞれ g_{\perp} 、 g_{\parallel} のスペクトルだけが観測されることから、層間コンプレックスはフィルム面、したがってアルミノシリケート層とほとんど平行に配列していると考えてよいと思われる。

References

- 1) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: *J. Phys. Chem.*, **73**, 2438 (1969)
- 2) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: JAERI 5022, 6 (1969)
- 3) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: *ibid.*, 5018, 51 (1968)
- 4) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: *ibid.*, 5026, 6 (1970)
- 5) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1230 (1971)
- 6) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: *Shokubai (Catalyst)*, **13**, 48 (1971)
- 7) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: JAERI 5026, 142 (1970)
- 8) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: *Chem. Phys. Lett.*, **13**, 379 (1972)
- 9) NAGAI S., OHNISHI S. and NITTA I.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1934 (1972)
- 10) GRIM R.E.: "Clay Mineralogy", McGraw-Hill Book Co., (1968)
- 11) SHAMONIA N.F., KOTOV A.G. and PSHEZHETSKII S.Ya.: *Khimiya Vysokikh Energii*, **4**, 43 (1970)
- 12) FUJIWARA S., KATSUMATA S. and SERI T.: *J. Phys. Chem.*, **71**, 115 (1967)
- 13) NACCACHE C. and TAARIT Y.B.: *Chem. Phys. Lett.*, **11**, 11 (1971)
- 14) GERSMAN H.R. and SWALEN J.D.: *J. Chem. Phys.*, **36**, 3221 (1962)

3. ポリマーブレンド溶液の脱混合およびエマルジョン形成に及ぼすグラフトポリマーの影響

堀井文敬・筏義人・桜田一郎

Effect of Graft Copolymer on Demixing of Immiscible Polymer Solution and Emulsion Formation in a Good Solvent

Fumitaka HORII, Yoshito IKADA and Ichiro SAKURADA

A study was carried out to learn the effect of a graft copolymer on the demixing of solutions from two immiscible homopolymers and to find critical conditions for emulsion formation. The graft copolymer used in the present work consists of one backbone polyvinyl acetate (PVAc) and one branch polystyrene (PS). PVAc and PS of various degrees of polymerization were used as immiscible homopolymers. The common solvent was benzene. When the concentration of homopolymer blend was not sufficiently higher than the critical concentration for demixing of the blend solution, no stable emulsion was formed even when a considerable amount of graft copolymer was present, and the added graft copolymer merely reduced the demixing rate. However, as the blend concentration was increased, a stable emulsion could readily be obtained by addition of rather small amounts of the graft copolymer. The radius of emulsion droplets was inversely proportional to the weight ratio of the graft copolymer to the dispersed component polymer, in accordance with a theoretical prediction. It was concluded that the emulsions were stabilized against coagulation by the graft copolymer molecules fixed strongly as a monolayer in the interface of emulsion and thus acting as an emulsifier.

1. 緒言

グラフトポリマーは同一分子中に異種セグメントからなるポリマー鎖をもつため、低分子界面活性剤と類似の乳化作用を示す。すでにわれわれはホモポリマーの溶液からの沈殿が、共存するグラフトポリマーの乳化作用により保護されることを示した¹⁾。本実験においては、2種のホモポリマーを共通溶媒に溶解したとき高濃度で起こる脱混合に対して、グラフトポリマーを加えることにより乳化させ、安定なエマルジョン (Polymeric Oil in Oil Emulsion) が作成しうるかどうかを検討した。

2. 実験

用いたグラフトポリマーは γ 線同時照射法で得たポリ酢酸ビニル (PVAc)-スチレングラフトポリマーで、枝ポリスチレン (PS) の数は1本、その平均重合度は1760で、幹PVAcのそれは2410である。ホモPVAcおよびPSには約1000以下の重合度の試料を用いた。エマルジョン液は、適量のPVAcおよびPSを試験管に秤量し、これに適量のグラフトポリマーのベンゼン溶液を加えて調製した。乳化は、この試験管を封管して一晩放置後、80°Cで加熱溶解させ、その後パイロミキサーにとりつけて、室温で1時間振動させることにより行なった。エマルジョンの安定性は低濃度では脱混合のはじまる時

間の比較により議論し、高濃度では濁度の時間変化を追跡し、濁度の変化が認められなくなった領域を準安定なエマルジョン域とみなした。

3. 実験結果

3.1 エマルジョンの形成

Fig. 1にブレンド溶液の脱混合速度に及ぼすグラフトポリマーの影響を示した。図の縦軸の t/t_0 は、グラフトポリマーが存在しないときに脱混合が開始する時間と、グラフトポリマーが存在する場合の脱混合開始時間との比である。図より明らかのように、ブレンド濃度が高くなるほど脱混合は起こりにくくなる。しかし、この程度のブレンド濃度では、グラフトポリマー量が多くなっても安定なエマルジョンは得られない。

ところが、ブレンド濃度がさらに高くなると、グラフトポリマー量が少なくても安定なPOOエマルジョンが形成される。Fig. 2にPOOエマルジョンが形成される最少ブレンド濃度とグラフトポリマー量との関係を示した。図によると、ブレンド濃度がたとえば21.5 wt%の場合、グラフトポリマーの必要量はエマルジョン粒子を構成するPVAc量の約 $1/10$ すなわち全ブレンド量の約2%である。それに対し、ブレンドの臨界濃度付近の領域1では、ほとんどグラフトポリマーの乳化作用は認められず、領域2では、すでにFig. 1に示したように、安定

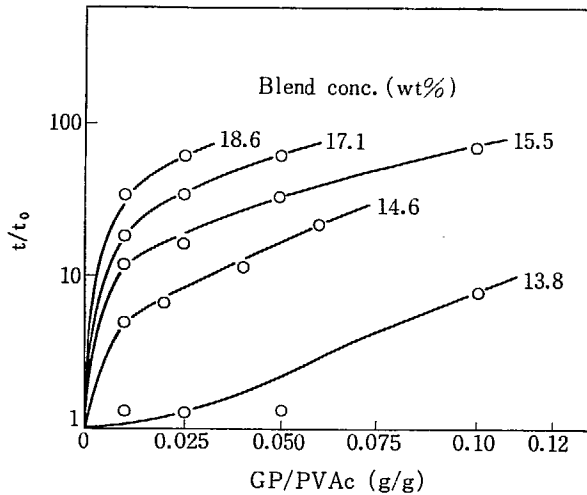


Fig. 1 Effects of the graft copolymer content and the blend concentration on the time for incipient demixing (PVAc/PS=1/4).

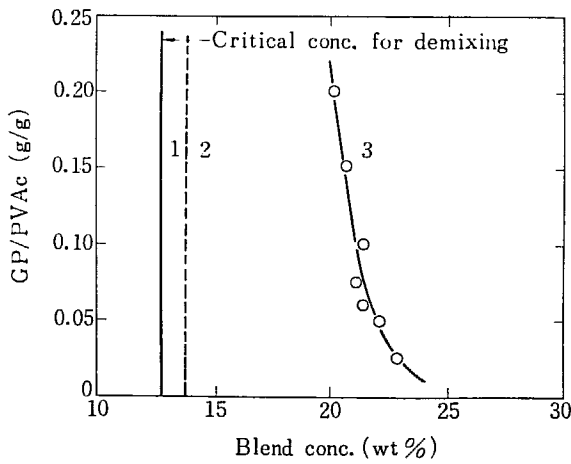


Fig. 2 Phase diagram of POO-emulsion (PVAc/PS=1/4).

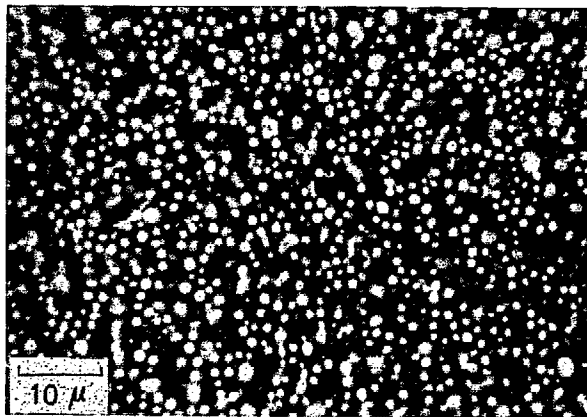


Fig. 3 Phase-contrast microscopic photograph of an emulsion (PVAc/PS=1/4, GP/PVAc=0.10, Blend conc.=21.5 wt %).

なエマルジョンは形成されないが、かなりのグラフトポリマー添加効果は認められ、脱混合速度が相当遅くなる。

3.2 エマルジョンの顕微鏡写真

Fig. 3 は安定エマルジョンの位相差顕微鏡写真を示したもので、白い部分が PVAc 液滴相で、灰色の部分は連続 PS 溶液相である。PVAc/PS 比を 1/4 から 1/1 にかえると、この状態は Fig. 4 にみられるように逆転する。Fig. 5 は、エマルジ

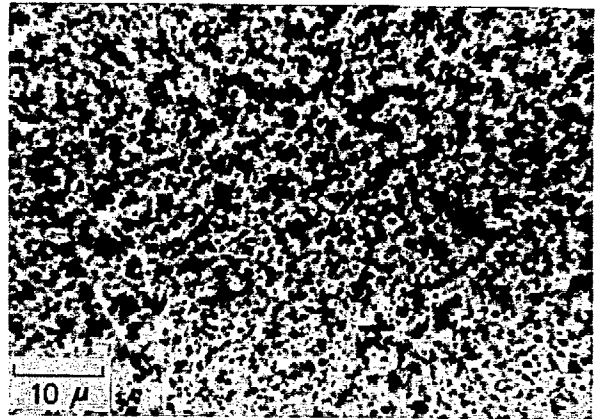


Fig. 4 Phase-contrast microscopic photograph of an emulsion (PVAc/PS=4/1, GP/PS=0.15, Blend conc.=27.4 wt %).

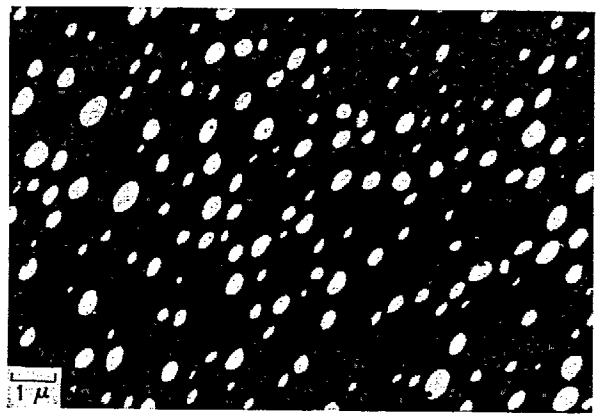


Fig. 5 Electron microscopic photograph of an ultrathin section of the film prepared by drying an emulsion (PVAc/PS=1/4, GP/PVAc=0.10, Blend conc.=21.5 wt %).

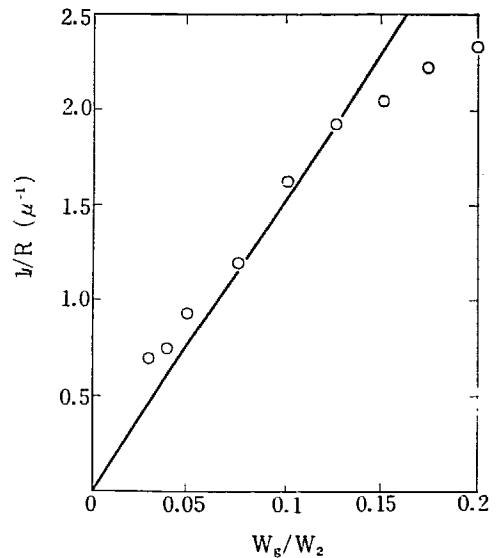


Fig. 6 The plot of reciprocals of droplet radius R against the graft copolymer content W_g/W_2 (PVAc/PS=1/4, Blend conc.=21.5 wt %).

ンから溶媒ベンゼンを蒸発したのち、島部分の PVAc を除去した試料を電子顕微鏡で観察したものである。固体試料においても島海構造が維持されていることがわかる。

3.3 エマルジョン粒子径を支配する因子

エマルジョン粒子径に及ぼすグラフトポリマー量の影響を Fig. 6 に示した。図にみられるように、GP/PVAc が約 0.1

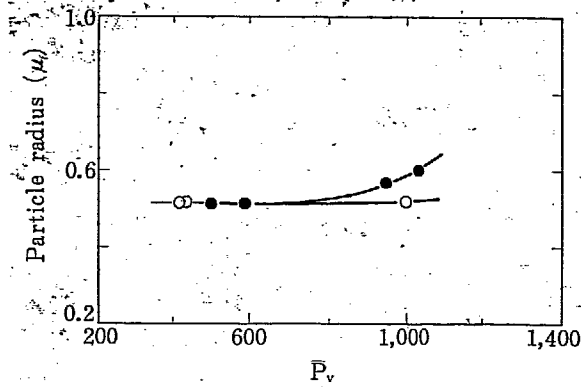


Fig. 7 Influence of the degree of polymerization of the homopolymers on the droplet radius (PVAc/PS=1/4, GP/PVAc=0.125).
○: DP of homoPVAc (DP of homoPS=590)
●: DP of homoPS (DP of homoPVAc=430)

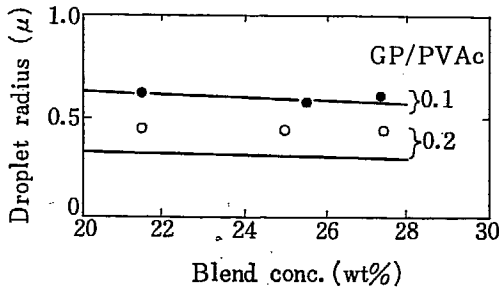


Fig. 8 Influence of the blend concentration on the droplet radius.

○, ●: experimental results
—: according to the eq. (2)

付近においては、粒子径は GP/PVAc に逆比例している。なお、Fig. 2 からもわかるとおり、このブレンド濃度においては、GP/PVAc が 0.075 以下の領域は不安定な、エマルジョンが形成されない領域 2 に相当する。

Fig. 7 は粒子径とホモポリマーの重合度との関係を示したものである。明らかに、この程度の重合度範囲では、粒子径はホモポリマーの重合度に関係である。ここには示していないが、重合度が 1000 以上になると、粒子径分布は Fig. 3~5 のうには均一でなく、平均粒子径も大きくなる。これは高粘度のために、安定なエマルジョンが得られるほどには乳化混合が十分に行なわれなかったためと思われる。

GP/PVAc を一定にしたときのブレンド濃度が粒子径に及ぼす影響を Fig. 8 に示した。本実験におけるブレンド濃度範囲

では、粒子径はブレンド濃度に影響をうけない。図中の曲線については、のちほど議論する。

4. 考 察

MOLAU²⁾ も指摘しているように、POO エマルジョンはグラフトポリマー分子が分散液滴相と連続相との界面に局在することによって形成されると考えられる。すなわち、異種ポリマー間の非相溶性のためにグラフトポリマーはエマルジョン界面に局在する。この非相溶性は、よく知られているように、ブレンド濃度に大きく依存する。このことと、Fig. 2 にみられるエマルジョン形成がブレンド濃度に依存する事実と密接に関係していると思われる。

もしもグラフトポリマーが粒子半径とグラフトポリマー添加量 W_1/W_2 (島となるポリマーの重量 W_2 に対するグラフトポリマー量 W_1 の比) およびブレンド濃度 W_1+W_2 (エマルジョン 100 ml 中のブレンドポリマー量) との関係式として次式が得られる。

$$R \frac{W_1}{W_2} = \frac{300 \cdot \bar{M}_g}{(W_1+W_2) \cdot Sg \cdot N_A} \quad (1)$$

$$R = \left(\frac{4.8 \times 10^3}{\pi \cdot N_A} \right)^{1/3} \cdot \frac{\bar{M}_g}{\bar{M}_b^{2/3}} \cdot \frac{W_2}{W_1} \cdot \frac{1}{(W_1+W_2)^{1/3}} \quad (2)$$

ここで \bar{M}_g , \bar{M}_b はそれぞれグラフトポリマーおよびグラフトポリマーの成分鎖の数平均分子量である。 Sg はグラフトポリマー 1 分子当りの界面積、 N_A はアボガドロ数である。(1) 式は、ブレンド濃度が一定の場合、 R が W_1/W_2 に反比例することを示しているが、このことはまさに Fig. 6 の結果と一致する。また、(2) 式によると、実験的に既知の値から粒子半径が予想できることになる。Fig. 8 中の曲線は (2) 式に基づいて計算した粒子径を示したものであるが、 R と W_1/W_2 との間に反比例関係が認められる。 $W_1/W_2=0.1$ においては、よく実験値と一致している。

以上の事実より、安定なエマルジョンにおいては、グラフトポリマーは、粒子界面に密につまった単分子層として局在していると結論される。

References

- 1) IKADA Y. and HORII F.: *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **50**, 27 (1972)
- 2) MOLAU G.E.: *J. Polymer Sci.*, **A3**, 1267, 4235 (1965)

4. 塩化アシル末端基をもつポリスチレンの放射線重合による合成

筏 義 人・河原 共 栄

Synthesis of Polystyrene with Acyl Chloride End Groups by Radiation Polymerization

Yoshito IKADA and Tomoe KAWAHARA

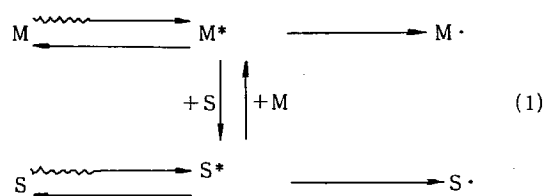
Styrene was polymerized in the presence of small amounts of acetyl chloride (AC) or trichloroacetyl chloride (TCAC) by gamma-radiation. The number-average molecular weight of polystyrene was measured by a vapor-pressure osmometer and the amount of acyl chloride groups at the polymer end was determined by titration.

The polymerization rate suggested that the initiating species of polymerization were mostly solvent radicals and that the radical chain transfer to solvents occurred predominantly in the case of styrene-TCAC, but insignificantly in the styrene-AC system. The number of acyl chloride end groups per one polystyrene molecule was found to be in both cases approximately unity. The polymerization mechanism was briefly discussed on the basis of the experimental results.

1. 緒 言

グラフトあるいはブロックポリマーを比較的容易に合成する方法として、官能基間の反応を利用した高分子-高分子カップリング反応が考えられる。そのためには、まず鎖末端に反応性の高い官能基をもつポリマーの合成が必要になる。

このようなポリマーは、放射線ラジカル溶液重合の特徴を利用して合成できる可能性がある。すなわち、放射線溶液重合においては、たとえば次に示すような機構で開始ラジカルが生成すると考えられる¹⁾。



ここで、M, S はそれぞれモノマーおよび溶媒、M*, S* はそれぞれの励起分子を示す。したがって、エネルギー移動の結果開始ラジカルがすべて S· であり、さらに (i) モノマーおよび溶媒へのラジカル移動が無視でき、そして停止が再結合化で起こるならば、生成ポリマーの両末端に官能基がついており、(ii) 溶媒へのラジカル移動が顕著に起こるならば、片末端だけが官能基ということになる。

本実験は、これらの予想を確認するとともに容易に末端に官能基をもつポリマーを合成する方法を検討するために行なったものである。用いたモノマーは重合停止が再結合で起こるといわれているスチレンであり²⁾、溶媒には塩化アセチル CH_3COCl

(AC) または塩化トリクロルアセチル CCl_3COCl (TCAC) を選んだ。したがって、もしも S· が $\cdot\text{CH}_2\text{COCl}$ あるいは $\cdot\text{CCl}_2\text{COCl}$ ならば、1 段階の重合によって末端に塩化アシル基 $-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$ をもつポリマーが得られるはずである。

2. 実 験

2.1 重 合

モノマーに所定量の AC または TCAC を添加後、脱気封管し、 γ 線を照射した。重合物は、*n*-ヘキサン (場合によっては脱水の目的であらかじめ少量の AC または TCAC を添加) に投下し、沈殿回収、または重合液の濃縮により回収した。

2.2 塩化アシル基の定量³⁾

ポリマー試料を、含有 $-\text{COCl}$ 基より 過剰の シクロヘキシルアミン (CHA) の THF 規定液に溶解し、ポリマーの末端 $-\text{COCl}$ 基を CHA でアミド化した。残存 CHA は、塩酸規定液を用いて電位差滴定により定量した。

2.3 分子量測定

蒸気圧浸透圧法および粘度法によりポリスチレンの分子量を測定した。前者による場合は、Hitachi Perkin-Elmer 115 型 Vapor Pressure Osmometer を用い、クロロホルム中、29.5°C で測定した。

3. 結果と考察

3.1 溶媒ラジカルによる重合の開始

Fig. 1 および Fig. 2 は、それぞれ AC および TCAC を添加した場合の重合速度 R_p に対するモノマー濃度依存性を示したものである。図より明らかなように、少量の溶媒の存在により重合速度は大きく増大する。

NIKITINA-BAGDASARYAN¹⁾ は、励起エネルギー移動が(1)式に示したような機構で起こる場合、 R_p とモノマー混合液中のモノマーのモル分率 m との間に次式が成立することを示した。

$$\frac{R_p}{R_{p0}} = \left[\frac{1}{m + (1-m)v_s/v_M} \right]^{3/2} \times \left[\frac{1 + \phi_{rel}P_{rel}(1-m)/m}{1 + P_{rel}(1-m)/m} \right]^{1/2} \cdot m \quad (2)$$

ここで、 R_{p0} は溶媒が存在しない場合の R_p であり、 v_s 、 v_M はそれぞれ溶媒およびモノマーのモル容積である。 ϕ_{rel} は

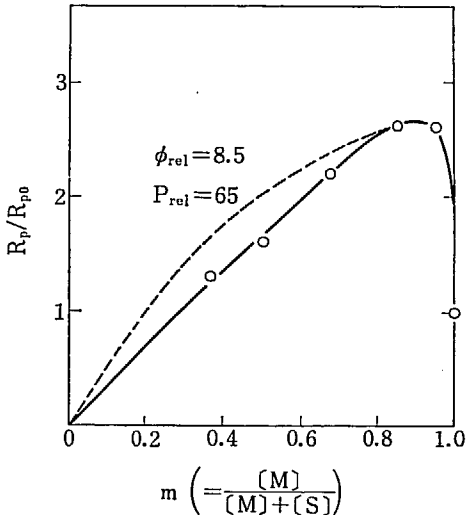


Fig. 1 Relative rates of polymerization of styrene in AC as a function of the mole fraction of monomer (dose rate = 1.8×10^5 r/hr, polym. temp. = 25°C).
—○—: experimental, ---: theoretical

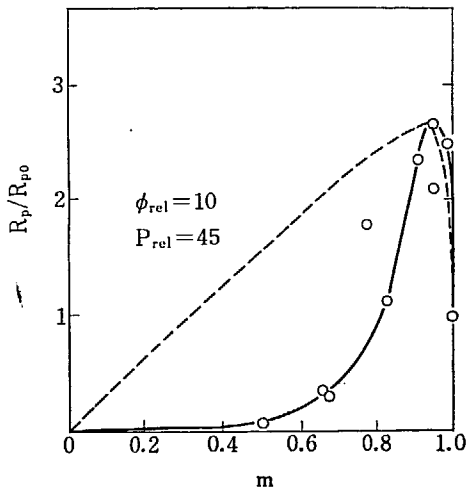


Fig. 2 Relative rates of polymerization of styrene in TCAC as a function of the mole fraction of monomer (dose rate = 2.1×10^5 r/hr, polym. temp. = 50°C).
—○—: experimental, ---: theoretical

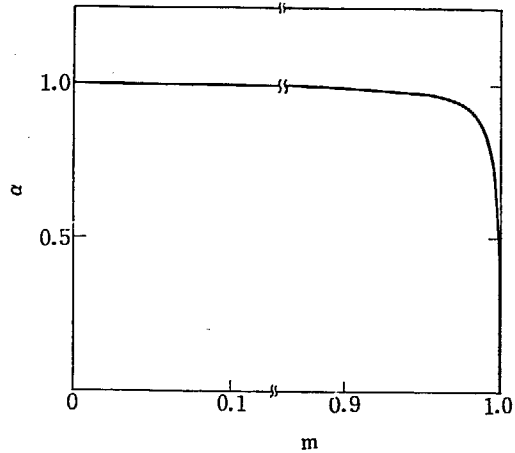


Fig. 3 Fraction of rates of initiation by solvent radicals as a function of the mole fraction of monomer (solvent: AC).

モノマーから直接、放射線照射によってラジカルが生ずる速度に対する、溶媒からのラジカル生成速度の比であり、 P_{rel} は S^* から M のエネルギー移動に対する、 M^* から S へのその確率の比である。図中に示した破線は、実験曲線の最大値にはほぼ一致するように ϕ_{rel} および P_{rel} を仮定して(2)式をプロットしたものである。スチレン-AC系の場合、実験値と理論曲線とはかなり一致するが、スチレン-TCAC系では m が低くなると大きくはずれる。これは、のちほど示すように TCAC の C_s がきわめて大きく、一種の重合抑制剤として働いたためと思われる。

いま、 $M\cdot$ からの重合開始速度を $R_{M\cdot}$ 、 $S\cdot$ からのそれを $R_{S\cdot}$ で表わすと、全開始に対する $S\cdot$ の寄与 α は次式で与えられる。

$$\alpha = \frac{R_{S\cdot}}{R_{M\cdot} + R_{S\cdot}} = \frac{\phi_{rel}P_{rel}(1-m)/m}{1 + \phi_{rel}P_{rel}(1-m)/m} \quad (3)$$

上述の実験値との比較より得られた ϕ_{rel} および P_{rel} と(3)式より α を計算すると、Fig. 3 のようになる。図によると、モノマーのモル分率が、たとえば 0.95 以下になると、 $S\cdot$ からの重合開始が 97% 以上であることがわかる。Fig. 3 には AC を溶媒に用いた場合を示したが、TCAC を添加したときも同一の結果であった。

3.2 溶媒への連鎖移動

上述のように、重合開始ラジカルが圧倒的に $S\cdot$ である場合は、溶媒への連鎖移動が顕著に起こると、片末端のみに官能基をもつポリマーが得られる。また、連鎖移動が無視しうらば、スチレンのように停止が再結合で起こるポリマーに対しては両末端に官能基が結合していることになる。

その点を明らかにするために、生成ポリマーの重合度測定を行なった。溶媒添加による粘度平均重合度の変化を Fig. 4 に示す。図より明らかなように、 2.1×10^5 r/hr の線量率にて 50°C で重合した場合、純モノマーのみでは重合度は数万にも達するが、TCAC をモル分率 0.05 添加するだけで、約 $1/100$ にまで低下する。それに対し、線量率 1.8×10^5 r/hr で、温度が 25°C の場合の重合度は、純モノマーの場合 240 であり、AC を加えてモノマーのモル分率を 0.7 程度に下げても約 100 にまでしか低下しない。これらの結果は、TCAC の連鎖移動定数 C_s はきわめて高いが、AC のそれは低いことを示している。

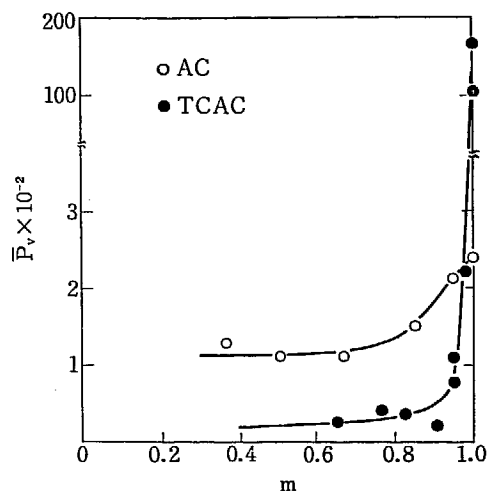


Fig. 4 \bar{P}_n of polystyrene formed in AC and TCAC as a function of the mole fraction of monomer.

TABLE 1 End group determination of the polymers.

Solvent	Mole fraction of monomer (m)	\bar{M}_n	COCl groups	
			per 1 g polymer	per polymer chain
AC	0.36	6.46×10^{-3}	1.94×10^{-4}	1.25
	0.50	5.19 "	2.09 "	1.08
	0.85	7.71 "	1.69 "	1.30
	0.95	9.74 "	1.23 "	1.20
TCAC	0.66	3.10×10^{-3}	1.88×10^{-4}	0.583
	0.83	5.91 "	1.47 "	0.869
	0.91	5.29 "	1.34 "	0.709
	0.95	7.54 "	1.02 "	0.769
	0.95	11.7 "	0.512 "	0.599

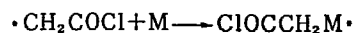
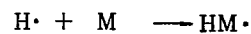
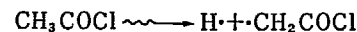
実際に実験値より C_s を求めると、AC の場合 $C_s \cong 0$ であり、TCAC では $C_s = 0.12$ であった。

3.3 分子中の末端 -COCl 基の数

上に得られた R_p および C_s の実験結果は、AC の場合、官能基は両末端、TCAC の場合には片末端に結合していることを示唆している。この点を明白にするために、生成したポリマーの -COCl 末端基数を定量した。得られた値を TABLE 1 に

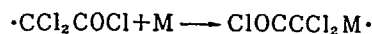
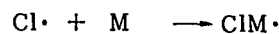
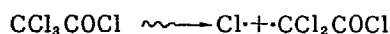
CH₃COCl-Styrene System

Initiation



CCl₃COCl-Styrene System

Initiation



Chain transfer

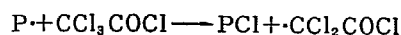


Fig. 5 Proposed mechanism of initiation for the radiation-polymerization of styrene in the presence of AC or TCAC.

示したが、それによると、AC 添加の場合の 1 分子あたりの結合 COCl 基数はほぼ 1 であり、TCAC 添加の場合は、1 より若干低い。いま、いずれの場合も末端基数を 1 とみなすと、エネルギー移動およびラジカル連鎖移動に関する前述の知見より、Fig. 5 に示す開始機構が一つの可能性として考えられる。

現在、この点を明らかにするために、本重合によって得られたポリスチレンと、その末端-COCl 基と容易に反応する官能基をもつ異種ポリマーとのカップリング反応を研究中である。

References

- 1) NIKITINA T.S. and BAGDASARYAN Kh. S.: Sbornik Rabot po Radiatsionnoi Khimii, Academy of Science of the USSR, Moscow (1955)
- 2) BAMFORD C.H., DYSON R.W. and EASTMAN G.C.: *Polymer* 10, 885 (1969)
- 3) LOHR L.J.: *Anal. Chem.*, 32, 1166 (1960)

5. 尿素アダクト中におけるビニル共重合

林 香 苗・林 晃 一 郎

Radiation-Induced Copolymerization in Urea Adduct Complexes

Kanae HAYASHI and Koichiro HAYASHI

Binary copolymerizations were carried out in urea adduct complexes using five different monomers as acrolein (AL), acrylonitrile (AN), butadiene (B), ethyl acrylate (EA) and vinyl chloride (VC). The following polymers were obtained for eight systems in which polymerization took place at low temperatures ($-46\sim-78^{\circ}\text{C}$); a. one type of homopolymer: AL-VC, b. one type of copolymer with a small amount of the second component of comonomer: AL-B, AN-B and EA-B, c. mixture of copolymers: AN-EA, probably, AL-AN, AL-EA and B-VC. IR absorption spectra of the copolymers showed that there exist different configurations which were never observed in polymers obtained by the adduct polymerization of a single component.

1. 緒 言

尿素¹⁻³⁾, チオ尿素⁴⁻⁵⁾, パーヒドロトリフェニレン⁶⁾などに包接されたビニル化合物が放射線照射により重合し, 生成したポリマーが非常に規則的な立体構造をもつことはよく知られている。一般に, 包接化合物の結晶構造に関しては主としてX線回折によりかなりの知見が得られており⁷⁻⁹⁾, 重合系での詳細な構造化学的研究¹⁰⁾もおこなわれている。

このようなカナル中における重合反応は反応前におけるモノマーの相対配置がきまっており, かつ連鎖の生長が一方方向に限られている。これは反応分子が三方向への併進と回転の自由度をもつ均一系での重合にくらべて単純かつ理想化されたひとつの極限的な状態での重合と見ることができ, 一方, この系での重合における動力学的な特徴として液相での放射線重合にくらべてより低温でも充分早い速度で重合することが挙げられる。現在この重合系での各素反応に関して本質的な知見はほとんど得られていず, 立体特異性重合のモデルであることにも関連してきわめて興味深い研究分野である。

筆者らは尿素と包接化合物を作るアクロレイン (AL), アクリロニトリル (AN), アクリル酸エチル (EA), ブタジエン (B) 塩化ビニル (VC) の5種のモノマー間の2元共重合を試み, コポリマーの組成とその立体構造をしらべた。この中 B, VC は単独重合では非常に立体規則性の高いポリマーを与えることが知られており¹¹⁾¹²⁾, コポリマー中のこれらの単位の構造より生長反応機構に関する新しい知見が得られよう。またコポリマーの共重合組成はアダクト生成時にその中にとりこまれるモノマーの配列により定まるため, 均一系での共重合とは異なった組成と構造をもつコポリマーが得られることも期待する。現在, 未だ少数の予備的な実験結果しか得られていないが若干の興味ある結果が得られたので報告する。

2. 実 験

尿素はメタノールより再結晶し, 得られた針状結晶を乳鉢ですり潰して使用した。AL, AN, EA の精製は常法通り, B, VC はポンベより -78°C で液化させてとり出しそのまま使用した。

二種のモノマーをモル比 1:1 で -78°C で混合し, これにあらかじめ冷却しておいた尿素を加えて封をし (空気存在下), 所定の温度で数日間放置しアダクトの形成をおこなった。⁶⁰Co 照射はアダクトの形成をおこなったのと同じ温度で $5-9\times 10^4$ r/hr の線量率下でおこなった。照射後ポリマーはメタノールまたは水でよく洗浄して尿素を除去し, $50-80^{\circ}\text{C}$ で1日以上減圧乾燥した。得られたコポリマーは適当な溶剤を用いて1日以上ソックスレー抽出をおこない, 抽出物は溶剤を蒸発乾固させて回収した。

ポリマーの組成は元素分析により決定した。赤外線吸収の測定は KBr 錠剤法により, EA を多く含む場合のみ NaCl 板上に作成したフィルムによりおこなった。

3. 結 果

3.1 重合とコポリマーの組成

AL, AN, EA, B, VC の尿素包接化合物中における単独重合ならびにコモノマー比 1:1 での共重合の結果を TABLE 1 に示す。AN の場合尿素とANの比が1のときには -78°C で包接化合物が平衡量生じるのに4-5日かかることが知られており, したがってアダクト形成時間をより長くすれば TABLE 1 の重合収率がさらにいくぶん増加する可能性はある。一方, 重合収率は線量率には無関係であり 1 Mrad 程度の照射ではほぼ最終収率に至ることが知られている²⁾。同じ実験条件下で尿素不

TABLE 1 Polymerizations in urea adducts
($M_1+M_2/U=1.0$, $M_1/M_2=1.0$ (mole ratio))

M_1-M_2	Store and Irrad. Temperature (°C)	Storage Time (days)	Dose (Mrad)	Polymer Conv. (%)
AL	-78	3	1.4	46.0
AN	-78	6	1.3	89.4
EA	-78	2	1.0	20.8
B	-46	3	1.0	31.2
VC	-46	3	1.0	4.5
AL-AN	-78	3	1.4	26.4
AL-EA	-78	3	1.4	5.9
AL-B	-78	3	1.4	9.5
AL-VC	-78	3	1.4	8.7
AN-EA	-78	3	1.9	18.0
AN-B	-78	2	1.0	3.9
EA-B	-64	3	1.9	24.6
B-VC	-46	3	1.0	5.7

TABLE 2 Analysis of copolymers obtained by the adduct polymerization of 1:1 monomer mixtures

M_1-M_2	Extraction Solvent	Insoluble Fraction (%)	M_1 (%) in Soluble Part	M_1 (%) in Insoluble Part
AL-AN	ZnCl ₂ aq. soln	87.4	32.6	67.5
AL-EA	Methanol	79.4	(*)	(*)
AL-B	—	—	—	97.5
AL-VC	—	—	—	100
AN-EA	Methanol	66.5	~10	83.1
AN-B	Cyclohexane	96.9	(*2)	96.7
EA-B	Methanol	67.1	>95(*3)	>95(*3)
B-VC	Cyclohexane	53.9	51.2	40.7

* not yet determined.

*2 no polymer was collected.

*3 by IR spectroscopy.

在の場合にはいずれの場合もポリマーは得られなかった。

単独重合では、-78°C では AL, AN, EA ではポリマーが得られたが B, VC は重合しなかった。B, VC ではアダクト形成、照射を -46°C で行ないポリマーが得られた。これらのモノマーは -78°C ではアダクトの形成速度がきわめて遅いためポリマーを生じなかったであろう。

AL を一方の成分として含む 4 つの系ならびに AN-EA, AN-B の系では -78°C での放置、照射によりポリマーが得られた。単独重合では -78°C で重合する AN, EA を一方の成分として含む系でも B, VC の存在により重合がおこらなくなる。すなわち後者の存在によりアダクトの形成が阻害される。-78°C で重合しなかった AN-B, AN-VC, EA-B, B-VC の 4 つの系について -46°C でアダクト形成と照射をおこなったところ B-VC の系でのみポリマーが得られた。さらにこの 3 つの系について -64°C で実験をおこない EA-B 系で重合がみとめられた。

共重合系で得られた 8 種のポリマーを適当な溶剤で抽出をおこない、抽出物と残渣の共重合組成を元素分析により決定した (TABLE 2)。AL-B, AL-VC 系ではポリマー量が少なく、また後者では適当な溶剤がないため抽出はおこなわなかった。また AN-B 系では抽出されたポリマー量が少なく溶液中よりのポリマーの回収が出来なかった。AL-EA 系では共重合による C, H, N 組成の変化が少なく元素分析による組成の決定が困難であり、IR 吸収による定量もむづかしいため未だ組成は不明である。EA-B 系では尿素または溶剤の完全な除去がむづかしく組成未定であるが IR 吸収スペクトルでは B による吸収は

く僅かであり B 含量はたかだか 5% 以内と推定される。

Kiss ら¹³⁾ は AN-AL 系ではモノマーの仕込組成と同じ組成のコポリマーが生成することを報告しており我々の結果と矛盾している。このような相違の生じた原因はあきらかでないが今後モノマー組成を変えてより詳しい実験をおこなう必要がある。AL-EA 系では IR 吸収の結果より 2 種類の異なる構造のポリマーが共存していることは確かである。AL-B, AL-VC の系では得られたポリマーの組成が AL に非常にかたよっており 2 種類のコポリマーが存在する可能性は乏しい。AL-EA 系についてはすでに前川ら¹⁴⁾の研究があり、やはり 2 種類のコポリマーが得られることが知られている。AN-B, EA-B 系に関しては実質的には 1 種類とみなしてよいであろう。B-VC 系では 2 つのコポリマーの組成が他の系にくらべて比較的近く、2 種類のコポリマーと見なしうるかどうかやや問題があるかもしれない。

3.2 ポリマーの構造

包接重合で得たポリアクリロイン (PAL) の IR スペクトル (Fig. 1 (a)) はラジカル重合で得たポリマー¹⁵⁾のそれによく似ており、ビニルまたは $C=C$ による吸収がみとめられずほとんど完全にビニル重合しているものと思われる。1170 cm^{-1} 付近にピークを持つ幅広く強い吸収はおそらく側鎖の $-CHO$ の反応により生成した六員環エーテルによるものと推測される。

ポリアクリロニトリル (PAL) の IR 吸収は川崎ら²⁾の得た結果と本質的に異ならない。1,4 重合により生じるケテンイミン構造はみとめられなかったが、側鎖の環化による ($>C=N-$)_n 結合による吸収が 1750 cm^{-1} に観測された。

ポリアクリル酸エチル (PEA) の IR スペクトル (Fig. 1 (d)) はラジカル重合で得られたポリマー¹⁶⁾のそれとはいくつかの点で異なっている。包接重合によるポリマーは 865, 1035, 1265 cm^{-1} の吸収強度が小さく 1100 cm^{-1} の吸収が相対的に強い。

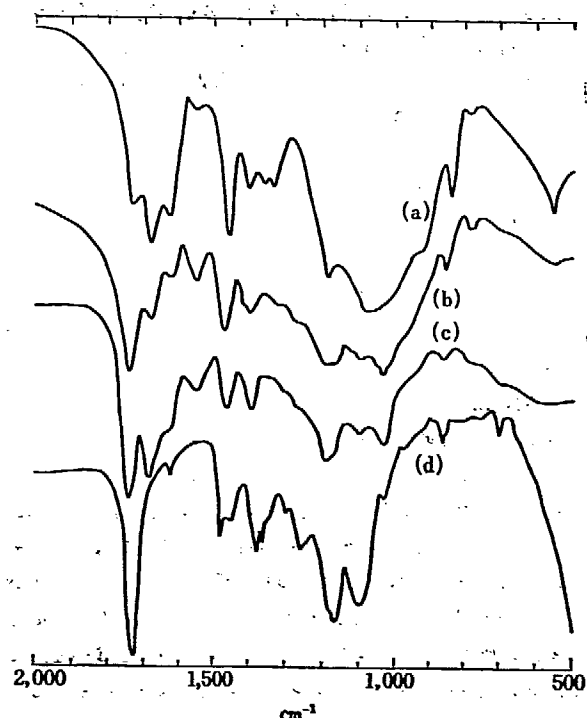


Fig. 1 IR spectra of PAL; (a), AL-EA copolymer (methanol insoluble part); (b), AL-EA copolymer (methanol soluble part); (c), and PEA; (d).

特に 1035 と 1100 cm^{-1} の相対強度の変化の程度は顕著であり、かなり構造的に異なったポリマーが生成していることを示唆している。

ポリブタジエン (PB) の場合 White¹¹⁾ は 100% 1,4-トランス結合であることを報告しており我々の得た IR スペクトルも同様であった。

ポリ塩化ビニル (PVC) の C-Cl の吸収は 610, 638 cm^{-1} にするどいピークを示すのみである。島内ら¹²⁾ はこれらの吸収が C-Cl 結合に対して trans の位置に H があるときに生じるものであり syndiotactic な部分が非常に多いポリマーであることをあきらかにしている。

次に TABLE 2 のコポリマーのそれぞれについて IR 吸収よりその構造をしらべた結果を記す。

a) AL-AN 系

塩化亜鉛飽和水溶液による抽出残渣の IR スペクトルは包接重合で得られた PAL と PAN による吸収の重ねあわせとほぼ見なすことができる。一方抽出物の IR スペクトルは前者にくらべ 1100 cm^{-1} のピークの両側がやせておりこれはおそらく AL の CHO 側鎖の環化程度の違いによるものであろう。AN のケテンイミン構造は双方共ほとんどみとめられない、 $>C=N-$ 結合の吸収の有無は AL の吸収にさまたげられて不明である。

b) AL-EA 系

メタノール抽出物ならびに残渣の IR スペクトルは 500—1800 cm^{-1} の広い領域にわたり互に大きく異なる、かついずれも PAL, PEA の重ねあわせでは説明しえない部分がある (Fig. 1 参照)。特に 800—1150 cm^{-1} の領域のスペクトルの差異は非常に顕著である。PAL の側鎖の重合による環状構造にもとづく推察される 1170 cm^{-1} 付近にピークをもつ幅広い吸収はコポリマーではみとめられない。一方 EA にもとづくと思われる 1035 と 1100 cm^{-1} の吸収の強度比は PEA とコポリマーでは大きく異なっており、特にメタノール抽出物の場合ラジカル重合で得られた PEA に比較的近い構造をもつことが推測される。メチレンおよびカルボニル基の吸収のようすもそれぞれ異なるがポリマーの構造との関連はあきらかでない。

c) AL-B 系

全体に PAL の IR スペクトルによく似ているが B のトランス-1,4 結合による吸収が弱く観測される。

d) AL-VC 系

1550, 1630 cm^{-1} の相対吸収強度がやや異なる他は PAL とほとんど同一の IR スペクトルを与え、C-Cl 結合による吸収は観測されない。

e) AN-EA 系

メタノール抽出物と残渣はやや異なる IR スペクトルを与える。しかしいずれも 1035, 1100 cm^{-1} に吸収強度のあまり異なる二本の吸収が観測された。メタノール抽出物では 1600, 1620, 1680 cm^{-1} に顕著な吸収がみられるが残渣ではみられぬこと、一方 PAN や残渣では 2250, 2370 cm^{-1} に二本の CN による強い吸収がみられるが抽出物では前者がほとんど欠如している点が両ポリマーの IR スペクトルの間の大きな相違点である。また両コポリマー共ケテンイミン構造はみとめられなかったが CN の反応による環についてはあきらかでない。

f) AN-B 系

シクロヘキサン抽出残渣の IR スペクトルより次の点があき

らかになった。B のトランス-1,4 構造にもとづくと思われる吸収が 978 cm^{-1} に観測されたがシス-1,4 ならびにビニル基による吸収はみとめられなかった。また AN のケテンイミン、CN の重合による環構造による吸収も観測された。PAN の 1105 cm^{-1} の吸収がコポリマーでは 1081 cm^{-1} へ大きくシフトしており、またコポリマーでは CN による 2250, 2370 cm^{-1} の二本線の中後者が非常に弱かった。

g) EA-B 系

メタノール抽出物、残渣は共にほとんど同じ IR スペクトルを与える。いずれも EA にわずかの B 成分のまじっていることを示している。B はシス-1,4 構造のみでありトランス-1,4 はみとめられない。また AL-EA, AN-EA などの場合と同様に EA にもとづくと思われる 1035, 1100 cm^{-1} の二本の吸収の強度はほぼ同程度であった。

h) B-VC 系

シクロヘキサン抽出物と残渣は互に本質的には異なるが IR スペクトルを与える。コポリマーでは包接重合された PVC ではみられなかった 615 cm^{-1} の吸収が 635 cm^{-1} のそれより強くこの傾向はシクロヘキサン抽出物の方がより大きい。また 650—700 cm^{-1} の領域にさらに C-Cl の吸収があるかどうかは B の吸収と重なるためあきらかでないがあっても量的にはかなり少ないであろう。一方 B のシス-1,4 によると思われる吸収が 680 cm^{-1} にみとめられた。トランス-1,4 に関しては PVC の \sim 970 cm^{-1} の吸収と重なるためわからない。ビニル基による吸収はみとめられなかった。

4. 考 察

TABLE 2 ならびに IR 吸収の結果より二、三の系では未だやや不明瞭であるが共重合の結果は一応次のように要約されよう。

A. 1種類のポリマーが得られた系

A 1. 一方の成分のホモポリマー: AL-VC

A 2. コポリマー: AL-B, AN-B, EA-B

B. 2種類のコポリマーの得られた系

AN-EA, おそらく B-VC, AL-EA, AL-AN

-78°C でのアダクト形成、重合で 1 種類のポリマーしか得られなかった AL-VC, AL-B, AN-B の 3 つの系はいずれも一方の成分に -78°C で単独ではアダクトを生成しえないモノマーを含んでいる。EA-B の系についてはコポリマーの得られた -64°C で B 単独でアダクトを形成するかどうかは現在わかっていない。一方 2 種類のコポリマーが得られたと思われる 4 つの系ではいずれもアダクトの形成が双方のモノマーとも単独でアダクトを形成しうる温度でおこなわれている。

これらのモノマーが単独重合においてポリマーを生成する温度ならびに重合収率より、モノマーのアダクトの形成しやすさは次のような順であると推定される。

AL \sim AN $>$ EA \gg B $>$ VC

一方 TABLE 2 より比較的組成の近いコポリマーの得られている系としては AL-AN, B-VC の組合せがありそれにつぐものとして AN-EA がある。それ以外は組成不明の AL-EA 系をのぞいていずれも一方の成分 (AL, AN, EA のいずれか) がきわめて多量含まれている。以上の事実と上記のアダクト形成能の順よりアダクト形成能の近いモノマー間の組合せでは比較的近い組成比のコポリマーを与えることがわかる。

一方コポリマーの IR 吸収の実験より共重合により立体構造が乱される場合が多いことがわかった。AL に関しては AN とのコポリマーの塩化亜鉛水溶液不溶部、B とのコポリマーは $900-1150\text{cm}^{-1}$ の吸収に関しては単重合で得られた PAL と同等であるが、AN とのコポリマーの可溶部、EA とのコポリマー(メタノール抽出物、残渣の両方とも)ではこの領域に AL にもとづく幅広い吸収がみられない。この吸収が AL の側鎖の反応により生じた環状エーテルに関連したものとすれば AN (抽出残渣)、B とのコポリマーは比較的 AL を多く含むため CHO 側鎖の反応を生じやすいことでこの相違を説明できないでもない。AN に関しては B とのコポリマーのみが 1, 4 重合によって生成したケテンイミン構造を含んでいる。CN 側鎖の重合により生じる $-C=N-$ 結合についてはカルボニル基の吸収とかさなる場合が多くあまり知見は得られなかった。B については EA, VC とのコポリマーで 1, 4-シス結合の吸収がみとめられた。前者では 1, 4-トランス結合も観測されたが後者では不明である。EA を含むコポリマーはいずれも単重合で得られた PEA と異なる構造をもつと推定される。VC を含むコポリマーは B との共重合でのみ得られたが単重合した syndiotactic PVC ではみられない C-Cl の吸収が強くとめられた。

現在のところ共重合系でポリマーの立体構造に乱れを生じる原因はあきらかでない。カナル中におけるモノマーの sequence の変り目の部分ではモノマー分子間の相対配置の乱れや異種モノマーによる配向規制のために他の部分と異なった構造をとりやすいことが想像される。この点を検討するためにはコポリマー中のモノマー配列、ブロック性の有無などを詳しくしらべる必要がある。あるいは重合の進行によりカナル中に生じた空洞のまわりの尿素分子が時間の経過につれて次第に乱れてくるため、そのトンネル中を拡散して活性末端に付加するモノマー分子に対する配向規制が緩和されることもあり得よう。単重合の場合でも AN では重合温度が -78°C より低くなるとケテンイミン構造が増えてくることが報告されている²⁾。また重合の進行にともない空洞が増加し生成したポリマーの構造に乱れを生じやすくなることも考えられる。

AN, AL の場合のように側鎖の反応に関する吸収を立体構

造を考察するための基準に用いる場合にはこれらの成分が大過剰であるようなモノマー組成のコポリマーを用いる必要がある。また一般的にいても立体構造の変化を注目すべきモノマー成分がコポリマー中であまり多くない方が異種分子による影響をしらべるためには適当と思われる。今後 NMR などの手段も併用してそれぞれの系についてより詳細な検討が必要である。

References

- 1) WHITE D.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5678 (1960)
- 2) KAWASAKI M., MAEKAWA T., HAYASHI K. and OKAMURA S.: *J. Macromol. Chem.*, **1**, 489 (1966)
- 3) 吉井, 小林, 阿部, 依田: 第 20 回高分子討論会 4A07 (1971 年 11 月, 東京), 吉井, 阿部, 木村, 田村, 小林, 第 21 回高分子学会年次大会 25E23 (1972 年 5 月, 東京)
- 4) CLASEN H.: *Z. Elektrochemie*, **60**, 982 (1956)
- 5) BROWN J.F. and WHITE D.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5671 (1960)
- 6) FARINA M., AUDISO G. and NATTA G.: *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5071 (1967); FARINA M., PEDRETTI U., GRAMEGNA M.T., and AUDISO G.: *Macromolecules*, **3**, 475 (1970); FARINA M., AUDISO G. and GRAMEGNA M.T.: *Macromolecules*, **4**, 265 (1971)
- 7) SMITH A.F.: *Acta. Cryst.*, **5**, 22A (1952)
- 8) LENNE H.-U.: *Acta. Cryst.*, **7**, 1 (1954)
- 9) ALLEGRA G., FARINA M., IMIRZI A., COLOMBO A., ROSSI U., BROGGI R. and NATTA G.: *J. Chem. Soc.*, (B), 1020 (1967); ALLEGRA G., FARINA M., COLOMBO A., CASAGRANDE-TETTAMANTI G., ROSSI U. and NATTA G.: *J. Chem. Soc.* (B), 1028 (1967)
- 10) CHATANI Y., NAKATANI S. and TADOKORO H.: *Macromolecules*, **3**, 481 (1970); 茶谷, 第 20 回高分子討論会 4A06 (1971 年 11 月, 東京)
- 11) 島内, 土屋, 水島: 高分子, **8**, 202 (1959); *J. Chem. Phys.*, **30**, 1365 (1959)
- 12) 桜田, 南部: 日化, **80**, 307 (1959)
- 13) KISS L. and POLGÁR S.: Third Int. Symp. on Rad. Chem. (Tihany, Hungary, May 1971)
- 14) MAEKAWA T., KAWASAKI M., HAYASHI K. and OKAMURA S.: *J. Macromol. Chem.*, **1**, 507 (1966)
- 15) SCHULZ R.C. and PASSMANN W.: *Makromol. Chem.*, **60**, 139 (1963)
- 16) HUMMEL D.: 'Kunststoff-, Lack- und Gummi-Analyse' Tafelband, p. 91 (Carl Hanser Verlag, München, 1958)