

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, 1973~ March 31, 1974)

No. 7

---

1975 年 3 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

赤石 準 (保健物理安全管理部)	岡下 宏 (原子炉化学部)
朝岡 卓見 (原子炉工学部)	小幡 行雄 (物理部)
浅見 哲夫 (研究炉管理部)	栗山 将 (開発試験場)
阿部 俊彦 (企画室)	佐藤 一男 (動力炉開発管理室)
天野 恕 (製造部)	田中 正俊 (核融合研究室)
石塚 信 (動力試験炉部)	長崎 隆吉 (燃料工学部)
石原 豊秀 (東海研究所長付)	能沢 正雄 (安全工学部)
大内 信平 (材料試験炉部)	原田吉之助 (物理部)
大西 寛 (原子炉化学部)	平田 実穂 (動力炉開発管理室)
大森 栄一 (技術情報部)	堀田 寛 (高崎研・研究部)

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) にて、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)

Toshihiko Abe	Jun Akaishi	Hiroshi Anano	Tetsuo Asami
Takumi Asaoka	Kichinosuke Harada	Mitsuho Hirata	Hiroshi Hotta
Toyohide Ishihara	Makoto Ishizuka	Isamu Kuriyama	Ryukichi Nagasaki
Masao Nozawa	Yukio Obata	Hiroshi Okashita	Eiichi Ohmori
Hiroshi Onishi	Shinpei Ouchi	Kazuo Sato	Masatoshi Tanaka

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

(1973年4月～1974年3月)

1973年度は、主たる研究テーマは前年度より継続して行なわれた。近く設置される予定である高線量率加速器の使用を前提としているいくつかのテーマでは、その予備実験を Van de Graaff 加速器を用いて行ない将来の発展のための有用な知見を得た。

基礎過程に関する研究では、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引き続き行なわれた。本年度はとくに CO および CO-H<sub>2</sub> の系に重点をおいた。CO の電子線照射による発光スペクトルでは C<sub>2</sub> による強い発光がみられ、その挙動が他の励起種と異なっていることがわかった。また CO-H<sub>2</sub> の系では、H<sub>2</sub> の添加による CO および C<sub>2</sub> の発光スペクトルの変化をしらべた。

高線量率加速器の使用にそなえて次の研究がなされた。Be, Al, Cu, Ag に対する 0.6～0.8 MeV の電子線の Number Transmission およびエネルギー散逸の測定が行なわれた。これらのデータは当研究所で従来より行なわれていた 1.0～2.0 MeV でのデータとともにまとめられた。

また、高線量率の電子線の線量測定の一つの方法として、In および Ag の ( $\gamma$ ,  $\gamma'$ ) 反応の利用の可能性が検討された。

質量分析計による負イオン生成の研究においては、もっとも簡単な含イオウ有機化合物であるメチルメルカプタン、同-d<sub>3</sub> の解離共鳴電子捕獲による負イオン生成についてしらべられた。H<sup>-</sup>, D<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>S<sup>-</sup>, CD<sub>3</sub>S<sup>-</sup>, SH<sup>-</sup>, S<sup>-</sup>, CH<sub>2</sub><sup>-</sup>, CD<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sup>-</sup>, CD<sup>-</sup> イオンのそれぞれについて出現電圧、ピークエネルギー、相対生成断面積が求められた。また、S-H 結合の解離エネルギー、CH<sub>3</sub>S<sup>•</sup> の電子親和力としてそれぞれ 4.7±0.1, 3.18±0.2 eV の値が得られた。また、一方酢酸 n-プロピルのイオン分子反応の研究がおこわれた。この系での主生成イオンであるプロトン化分子イオンとアセチル化分子イオンがそれぞれプロトン化酢酸イオンあるいはアセチルイオンと中性分子との反応で生成することがあきらかにされ、それらの反応の速度定数が求められた。

放射線高分子化学の分野では引き続き次のような研究がなされた。

一昨年度より開始した気/水界面における単分子膜重合の研究では、今年度は主として累積膜について行なわれた。アクリル酸オクタデシルあるいはステアリン酸ビニルの累積膜は、それぞれのモノマーの気/水界面における単分子膜をラングミュアー・プロジェクト法により

ガラス板上に累積させて作った。この累積膜に窒素又は空气中で電子線を照射し、その変化を多重反射赤外分光法、X線回折法、接触角測定あるいは電子顕微鏡によりしらべた。これらの測定から、モノマー累積膜を窒素中で照射すると重合し、層状構造をもった薄いポリマー膜が得られること、さらに照射すると溶剤に溶けなくなり架橋が生じることがわかった。一方、空气中照射では重合はみとめられなかった。

固体表面における放射線化学の研究も継続して行なわれた。モンモリロナイトの配向フィルムに長鎖脂肪族エステルあるいはアルコールなどを吸着させ、 $\gamma$ 線照射を行ない、生成ラジカルの構造および反応を ESR を用いて研究した。生成したラジカルの中、熱的に最も安定なラジカルは  $\alpha$ -ラジカルであること、およびラジカルは粘土フィルム面と磁場とのなす角度に依存するスペクトルを与えることがわかった。この角度依存性の解析から、ラジカルはアルキル鎖を粘土のアルミノシリケート層に垂直にして配向していると考えられる。

長鎖脂肪側鎖をもつポリマーの架橋についてのデータを得るために、長鎖脂肪族エステルの粘土複合体、あるいは累積膜について  $\alpha$ -ラジカルからのダイマー生成の G 値を求めた。

粘土層間に吸着されたアクリル酸ヒドロキシエチルの放射線重合がその液相、固相での重合と比較された。

重合率の時間変化のようすや重合速度の温度変化などに顕著な相違がみられた。

電子線照射による放射線乳化重合に関しては、昨年度よりの酢酸ビニルに加えてスチレン、アクリル酸メチル、同エチルについて広い線量率範囲 (10-3×10<sup>3</sup>R/sec) にわたって動力学的挙動が検討された。得られたポリマーエマルジョンはいずれも半透明であり分光濁度測定よりその粒子径は 20～30 nm 程度と推定された。重合速度の線量率依存性は、酢酸ビニルでは 0.69 より 0.18 (2×10<sup>3</sup>R/sec 以上) に変化し、スチレンではほぼゼロ、アクリル酸エステルでは重合速度が大きいため正確な値が得られなかった。酢酸ビニルでの重合機構に関する知見をうるために、モノマーの水への溶解速度の測定、乳化剤存在下での水溶液重合、より長いアルキル鎖をもったビニルエステルの乳化重合がおこなわれた。

グラフト重合の研究においてそれが真のコポリマーであるかどうかを知るために薄層クロマトグラフィーの利用が検討された。ナイロン・スチレングラフトポリマー、ポリ酢酸ビニル・スチレングラフトポリマーに対し、この方法がグラフトポリマーの構造決定、同定、純度決定に有効であることがわかった。また、グラフトポ

リマーの簡単で迅速な分離法としてカラム吸着クロマトグラフィーの検討が行なわれた。適当な溶剤を選べばポリ酢酸ビニル・スチレングラフト重合反応の生成物がポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、真のグラフト共重合物の3区分に分離され、ポリマーの回収率、分離効率はきわめて良好であった。すなわちこの方法がグラフトポリマーの分離法として有効であることがあきらかになった。

グラフト反応に関連してセルロースの切断に関する補足的研究が続けられた。空気中で照射したエジプト綿では、6Mradの照射後でも未照射繊維の75%の強力を保持しているが、照射後アルカリ処理をすると繊維はその原形を失ない粉末状となった。すなわちセルロースの切断は放射線による直接の切断と、アルカリに鋭敏な結合を経ておこる切断があることが確かめられた。後者の結合は空気存在により生成が促進される。

液相薄層モノマーの電子線重合の研究は一昨年より引き続き行なわれている。含水率の異なるスチレンを用いて各線量率における重合速度を測定した。その結果より、電子線により生成する開始種としてのイオンとラジカルの生成割合は一定であり、高線量率下ではラジカルは再結合により停止して分子量が低下するため相対的にイオン反応が優勢となること、一方モノマーの含水率が高い場合イオン重合が水により停止されるため劣勢になることがわかった。 $\alpha$ -メチルスチレンでは重合速度は含水率が高いほど低くなるが、その線量率依存性はつねにほぼ1であった。重合は水、アンモニア、DPPHの添加により禁止され、 $N_2O$ により速度は半減した。

ポリエステル繊維の親水化の研究は引き続き行なわれている。ポリエチレングリコールジメタクリレートまたはジアクリレートを電子線照射により表面グラフト重合し、ポリエチレングリコールブロックの重合度が親水化に及ぼす効果をしらべた。重合度14, 23のジエステルが、またジメタクリレートにくらべジアクリレートがより有効であった。グラフト率数%のポリエステル布はすぐれた帯電防止性、水滴吸収特性を示した。これらのジエステルによる重合では同時に架橋化が生じ、1~4Mrad

の照射線量で90%以上のモノマー利用率でグラフト重合した。得られた親水化ポリエステル布は耐アルカリ性が損われていず、これはアクリル酸グラフト布にくらべ大きな利点である。

樹脂の電子線硬化に関する研究では、分子量の異なるビスフェノールA系エポキシアクリレート2種を用いてこれに配合するに適した高沸点ビニルモノマーの検討を目的とし、これらの電子線硬化性と鋼板への塗装物の塗膜性能をしらべた。2種のプレポリマーは性能的に一長一短があり、それぞれに配合するに適したモノマーがあきらかになった。さらに上記エポキシアクリレートの2-ヒドロキシプロピルアクリレート混合物に顔料として各種の酸化鉄やクロム酸亜鉛を混練したものについて、塗装性、電子線硬化性および鋼板塗装片の塗膜性能をしらべ、防蝕プライマーとして応用の可能性をしらべた。不活性の赤色酸化鉄系顔料がもっとも良好な結果を与えた。またトリアリルイソシアヌレートプレポリマーのアクリル酸メチル溶液にトリメチロールプロパントリメタクリレートのような架橋剤を配合して木質材料の塗装を試み、メラミン化粧板に匹敵する高硬度塗装物を得た。

木材ポリマー複合体の開発研究の一環として、低分子量フタル酸ジアリルプレポリマーのアクリル酸メチルおよび同ヒドロキシエチル溶液を米ツガ材薄板に含浸、照射して床材の製造が試みられた。辺材より心材の方がすぐれていること、含浸ムラの対策として溶剤抽出処理が有効であることなどを見出し、これにより寒熱くり返し劣化に耐えるものが得られた。

現在、周辺地域との調整のため本年度内に予定されていた高線量率加速器の設置が遅れていることはきわめて残念であり、早急な解決がのぞまれている。

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 1973~March 1974)

It had been intended to carry out most of the research work with a new high dose rate electron accelerator, which was expected to be set up in the beginning of the fiscal year 1973 in this laboratory. Due to an unexpected disturbance from outside of the laboratory, the setting up of the accelerator has been delayed. Therefore, the studies were mainly preparatory ones with a Van de Graaff accelerator instead of the new accelerator, however we think we have arrived at some useful results which encourage us to begin experiments with the new accelerator as early as possible.

In the field of fundamental studies on radiation chemistry, studies on optical emission from gases by high energy electron impact have been extended to CO-H<sub>2</sub> system. When CO was irradiated, strong emission from C<sub>2</sub> was observed, and its behavior with changes of original gaseous pressure, dose rate and total dose were quite different from those of other excited species of CO and CO<sup>+</sup>. For the system of CO-H<sub>2</sub>, changes of emission intensities of CO and C<sub>2</sub> by addition of H<sub>2</sub> were investigated under several conditions.

For the installation of high dose rate electron accelerator, following experiments were also carried out. The number transmission and energy dissipation of 0.6 and 0.8 MeV electrons incident on Be, Al, Cu, and Ag were measured. The results were summarized along with our data for 1.0 to 2.0 MeV electrons. Applicability of the ( $\gamma$ ,  $\gamma'$ ) reaction on In and Ag to high dose rate electron beam dosimetry was also investigated.

The formation of negative ions by electron impact on methylmercaptane and methylmercaptane-d<sub>3</sub> was investigated as a function of the electron energy. Appearance potentials, energies of resonance peaks, full widths of half maxima in resonance peak and relative cross sections were determined for negative ions of H<sup>-</sup>, D<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>S<sup>-</sup>, CD<sub>3</sub>S<sup>-</sup>, SH<sup>-</sup>, S<sup>-</sup>, CH<sup>-</sup> and CD<sup>-</sup>. The dissociation energy of S-H bond and an electron affinity of CH<sub>3</sub>S<sup>•</sup> radical were evaluated to be  $4.7 \pm 0.1$  and  $3.18 \pm 0.2$  eV, respectively. The ion-molecule reactions in n-propyl acetate were also studied by means of mass spectrometer. The main products, protonated molecular ion and acetylated molecular ion were found to be formed by the reactions of propyl acetate molecule with protonated acetic acid ion and with acetyl ion, respectively, and their rate constants were estimated.

In the field of radiation chemistry of polymers, following subjects were carried out.

The studies on the radiation-induced polymerization of monolayers at a gas-water interface were extended to the monomer multilayers which were prepared by building up a monolayer on solid substrate using Langmuir-Blodgett technique. The multilayers of octadecyl acrylate or vinyl stearate were irradiated with electron beams and the irradiation effects were studied by multiple reflection infrared spectroscopy, X-ray diffractometry, contact angle measurement, and electron microscopy. The results indicated that the polymerization of the multilayers proceeded to give a polymer having layer structure when irradiated in nitrogen atmosphere.

Studies have been continued on the radiation-chemical reactions of adsorbed compounds in clay minerals. Esters and alcohols having a long aliphatic chain were adsorbed in oriented montmorillonite films and irradiated with  $\gamma$ -rays. The analysis of the angular dependence of their ESR spectra revealed that the molecules were oriented so that the aliphatic chains were perpendicular to the aluminosilicate layers. An ESR study on cross-linking of the polymer having long aliphatic side chains were also made to support the multilayer polymerization described above. The  $\alpha$ -radical was found to be most thermally stable and G-values for the side chain cross-linking due to the radical recombination of the  $\alpha$ -radicals were determined.

The  $\gamma$ -ray induced polymerization of hydroxyethyl acrylate intercalated in montmorillonite was studied comparing with its liquid and solid state polymerizations. Peculiarities of the polymerization in adsorbed state were pointed out in the time vs. polymer yield relationships and temperature dependence of the reaction rate.

Emulsion polymerization study by electron irradiation was extended to styrene and acrylic esters as well as vinyl acetate studied also last year in a wide dose rate range,  $10\sim 3\times 10^4$  R/sec. All the polymer emulsions thus prepared were semi-transparent and their particle sizes were  $20\sim 30$  nm as estimated by spectral turbidity measurement. The dose rate exponents of the polymerization rate changed from 0.69 to 0.18 at higher dose rate than  $2\times 10^3$  R/sec in vinyl acetate, almost zero in styrene and no exact value was obtained in acrylic esters because of their higher reactivities. For further understanding of the reaction mechanism in vinyl acetate system, measurement of monomer solubility rate into water, polymerization in water phase in the presence of emulsifier and emulsion polymerization of vinyl esters having a longer aliphatic chain were also carried out.

In the studies on radiation grafting, new methods for copolymer characterization were developed. An application of thin layer chromatography method for analysis of graft copolymer was attempted using nylon-styrene and polyvinyl acetate-styrene graft copolymers. This method was found to be very useful for determination of purity and structure of graft copolymer. As a more rapid and simple method for the separation of the graft copolymers from the reaction product than selective extraction, a column chromatography technique was employed. The grafting reaction product of polyvinyl acetate and styrene was successfully divided easily into three fractions, i.e. polyvinyl acetate, polystyrene and graft copolymer and the polymer recovery was quite quantitative.

Studies on radiation-induced scission of cellulose molecules were continued. Egyptian cotton fiber retained about 75% of its initial strength even after irradiation of 6 Mrad in air, whereby the same fiber lost its fiber form after alkali treatment. The results supported the previously proposed hypotheses that cellulose scission takes place in two ways: direct scission and indirect scission at alkali sensible linkage which is formed during irradiation, especially in the presence of oxygen and is broken by alkali treatment.

Radiation polymerization in a thin layer of liquid monomer (1 mm thick) with electron beams was continued of styrene and  $\alpha$ -methylstyrene. Styrenes of various water contents were polymerized at different dose rates. It was found that  $G$ -values for the initiating radical and for cation are independent of the dose rate and water content of monomer. At high dose rate, contribution of cationic mechanism is predominant due to increase in termination rate of growing radicals. However, the cationic contribution becomes less in styrene of high water content because of increase in termination rate of cation with water. In the polymerization of  $\alpha$ -methylstyrene, dose rate dependence of the polymerization rate was studied of monomers of different water content in a dose rate range of  $10\sim 10^5$  rad/sec. The dose rate exponents were always almost unity independent of water content, which gave substantial effect on polymerization rates. Effects of additives on the reaction rate were also studied.

Grafting of vinyl monomers to polyester fiber to give hydrophilic property was continued. Polyethylene glycol (PEG)-dimethacrylate and -diacrylate was grafted onto polyester fabrics using electron beams; the degree of polymerization,  $n$  of PEG block was 2, 3, 4, 9, 14 and 23. Several percent of grafting of PEG-dimethacrylate or -diacrylate of  $n=14$  or 23 was sufficient to improve frictional electric property and water droplet absorption characteristic of polyester fabric. The graft fabrics showed an excellent resistance to alkali, which was one of the advantages of PEG-dimethacrylate and -diacrylate graftings over ones with other monomers as acrylic acid.

Studies on electron beam curing were continued. Several combinations of bisphenol A type epoxy-acrylate/vinyl monomer were studied for coatings on steel plate. Effects of pigmentation of ferrous oxides or zinc chromates to epoxyacrylate/2-hydroxypropyl acrylate system upon their workability, radiation curability and coating properties were also studied. As a result, an inactive ferrous oxide type pigment was found to be most suitable for anticorrosive coatings. Triallylisocyanurate prepolymer/methyl acrylate mixture in combination with multifunctional monomer such as trimethylolpropane trimethacrylate was applied to wood material to give an excellent coating having the same properties as melanine decorative plate.

Wood polymer composites for flooring material were prepared from thin plates of American hemlock impregnated with a mixture of diallylphthalate prepolymer, methyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, and polyvinyl acetate. The impregnation went more effectively at heart wood area of the specimen than at sap wood area, quite contrary to the results obtained for other woods. Uneven impregnation between heart and sap wood areas was prevented when the specimen had been treated by hot water or organic solvents to remove natural resin before the impregnation, thus, giving the composites having excellent quality such as high resistivity against cracking during hot and cold cycle test.

Ichiro SAKURADA Head,  
The Osaka Laboratory for Radiation Chemistry  
JAERI

## 目 次

1. 0.6 および 0.8MeV 電子線の物質中での Number Transmission .....原見 太幹, 高垣 虎雄, 松田 光司, 中井 洋太.....	1
2. 0.6 および 0.8MeV 電子線の物質中でのエネルギー散逸量分布 .....高垣 虎雄, 松田 光司, 原見 太幹, 中井 洋太.....	7
3. インジウムおよび銀の ( $\gamma, \gamma'$ ) 反応を利用した電子線線量測定 第 1 報 励起スペクトルの観測とその電子線線量測定への利用の可能性の検討 .....松田 光司, 原見 太幹, 高垣 虎雄, 中井 洋太.....	11
4. CO-H <sub>2</sub> 系の電子線による励起発光 第 1 報 電子線照射下における CO および CO-H <sub>2</sub> 系での C <sub>2</sub> (A→X) の挙動 .....中井 洋太, 松田 光司, 高垣 虎雄, 原見 太幹.....	16
5. メチルメルカプタンおよびメチルメルカプタン-d <sub>3</sub> の解離共鳴電子捕獲 .....杉浦 俊男, 荒川 和夫.....	22
6. アクリル酸オクタデシル累積膜の放射線重合 .....畑田 元義, 西井 正信, 広田 鋼蔵.....	26
7. ステアリン酸ビニル累積膜の電子線照射による重合 .....西井 正信, 畑田 元義.....	33
8. 長鎖脂肪酸メチルエステルの放射線反応 .....永井 士郎, 杉本 俊一, 畑田 元義.....	38
9. Na モンモリロナイトに吸着したアクリル酸 2-ヒドロキシエチルの放射線重合 .....杉本 俊一, 大西 俊一, 仁田 勇.....	43
10. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合 第 17 報 ポリエチレングリコール・メタクリル酸ジエステルおよびア クリル酸ジエステルを用いるポリエチレンテレフタレート布 への電子線照射によるグラフト重合 .....梶 加名子, 岡田 紀夫, 桜田 一郎.....	48
11. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合 第 18 報 アクリル酸およびメタクリル酸をグラフトしたポリエチレン テレフタレート繊維の性質.....岡田 紀夫, 嶋野 泰尚, 梶 加名子, 桜田 一郎.....	60
12. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合 第 19 報 種々の親水性モノマーをグラフトしたポリエチレンテレフタ レート繊維の耐アルカリ性.....桜田 一郎, 岡田 紀夫, 梶 加名子, 土屋 明子.....	69
13. ポリエチレングリコールメタクリル酸ジエステルの電子線照射による重合 .....岡田 紀夫, 梶 加名子.....	77
14. フタル酸ジアリルプレポリマー/ビニルモノマー混合物の放射線硬化に関する研究 第 9 報 低分子量フタル酸ジアリルプレポリマーの応用の基礎的検討 .....後藤田 正夫, 北田 義典.....	85
15. フタル酸ジアリルプレポリマー/ビニルモノマー混合物の放射線硬化に関する研究 第 10 報 低分子量フタル酸ジアリルプレポリマーとツガ材を用いた 樹脂複合板積層材への応用 (その 1) 熱硬化 .....後藤田 正夫, 原田 伸, 八木 敏明, 吉沢 巖.....	92
16. フタル酸ジアリルプレポリマー/ビニルモノマー混合物の放射線硬化に関する研究 第 11 報 低分子量フタル酸ジアリルプレポリマーとツガ材を用いた 樹脂複合板積層材への応用 (その 2) 電子線硬化 .....後藤田 正夫, 奥川 英夫, 八木 敏明, 吉沢 巖.....	103
17. トリアリルイソシアヌレートプレポリマー/ビニルモノマー混合物の放射線硬化に関 する研究 第 2 報 電子線硬化のための樹脂組成の検討と木質材料塗装への応用 .....後藤田 正夫, 奥川 英夫, 八木 敏明.....	114

18. エポキシアクリレートプレポリマーおよびそのビニルモノマー混合物の放射線硬化  
第3報 塗料の電子線硬化への低蒸気圧ビニルモノマーの応用と検索  
.....後藤田 正夫, 宮下 泰明, 嶽山 樹久雄..... 125
19. エポキシアクリレートプレポリマーおよびそのビニルモノマー混合物の放射線硬化  
第4報 電子線硬化による防錆塗装における顔料添加効果  
.....後藤田 正夫, 宮下 泰明, 森 和敏..... 136

## 付録: 抄 録

1. エチレンオキサイドのイオン分子反応 .....熊倉 稔, 伊藤 彰彦, 杉浦 俊男..... 143
2. モンモロナイト層間に吸着したステアリン酸とその関連化合物から  
生成するラジカル .....永井 士郎, 大西 俊一, 仁田 勇..... 144
3. 核置換スチレン誘導体の放射線イオン重合.....林 香苗, D. C. Pepper..... 145
4. *p*-メトキシスチレンの放射線カチオン重合.....林 香苗, D. C. Pepper..... 146
5. 電子線照射による高線量率乳化重合 .....神山 秀雄, 斎藤 賢二..... 147
6. 脂肪酸ビニル・エステル放射線乳化重合 .....神山 秀雄, 清水 裕史..... 148
7. 放射線法で調製したポリエチレンテレフタレート・スチレンおよびナ  
イロン・スチレングラフト共重合体の化学構造 .....桜田 一郎, 筏 義人, 河原 共栄..... 149
8. グラフト共重合体ミセルの形成と凝集 .....堀井 文敬, 筏 義人, 桜田 一郎..... 150
9. グラフト重合反応の統計論的取扱 .....筏 義人, 堀井 文敬..... 151
10. カラム吸着クロマトグラフ法によるグラフト反応生成物の分離 .....堀井 文敬, 筏 義人..... 152

## Contents

1.	Number transmission of 0.6 and 0.8 MeV electrons in elemental materials .....Taikan HARAMI, Torao TAKAGAKI, Koji MATSUDA and Yohta NAKAI.....	1
2.	Energy dissipation of 0.6 and 0.8 MeV electrons in elemental materials .....Torao TAKAGAKI, Koji MATSUDA, Taikan HARAMI and Yohta NAKAI.....	7
3.	Electron beam dosimetry by the ( $\gamma$ , $\gamma'$ ) reaction of indium and silver I. Detection of excitation spectra and investigation of its applicability to electron beam dosimetry.....Koji MATSUDA, Taikan HARAMI, Torao TAKAGAKI and Yohta NAKAI.....	11
4.	Optical emission from CO-H <sub>2</sub> mixture excited by high energy electrons I. Behaviors of C <sub>2</sub> (A→X) in CO and CO-H <sub>2</sub> mixture under electron irradiation .....Yohta NAKAI, Koji MATSUDA, Torao TAKAGAKI and Taikan HARAMI.....	16
5.	Dissociative resonance electron capture in methylmercaptane and methylmercaptane-d <sub>3</sub> .....Toshio SUGIURA and Kazuo ARAKAWA.....	22
6.	The radiation-induced polymerization of octadecyl acrylate multilayers by electron beam irradiation.....Motoyoshi HATADA, Masanobu NISHII and Kozo HIROTA.....	26
7.	Polymerization of vinyl stearate multilayers by electron beam irradiation ..... Masanobu NISHII and Motoyoshi HATADA.....	33
8.	Radiation chemical reaction of methyl esters of carboxylic acids having long aliphatic chain .....Siro NAGAI, Shun-ichi SUGIMOTO and Motoyoshi HATADA.....	38
9.	Radiation-induced polymerization of 2-hydroxyethyl acrylate adsorbed on Na montmorillonite .....Shun-ichi SUGIMOTO, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA.....	43
10.	Radiation-induced graft copolymerization to polyester XVII. Grafting of polyethyleneglycol dimethacrylates and diacrylates onto polyethylene terephthalate fabric with electron beams .....Kanakano KAJI, Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA.....	48
11.	Radiation-induced graft copolymerization to polyester XVIII. Properties of acrylic acid- and methacrylic acid- graft polyethylene terephthalate fibers.....Toshio OKADA, Yasunao SHIMANO, Kanako KAJI, and Ichiro SAKURADA.....	60
12.	Radiation-induced graft copolymerization to polyester XIX. Resistivity of polyethylene terephthalate fibers grafted with hydrophilic monomers to alkaline media .....Ichiro SAKURADA, Toshio OKADA, Kanako KAJI and Akiko TSUCHIYA.....	69
13.	Radiation-induced polymerization of polyethyleneglycol dimethacrylates with electron beams .....Toshio OKADA and Kanako KAJI.....	77
14.	Radiation curing of mixtures of diallylphthalate prepolymer and vinyl monomer IX. Fundamental examination of the application of low molecular weight diallylphthalate prepolymer .....Masao GOTODA and Yoshinori KITADA.....	85
15.	Radiation curing of mixture of diallylphthalate prepolymer and vinyl monomer X. Application of electron beam curing of low molecular weight diallylphthalate prepolymer/vinyl monomer mixtures to the preparation of American hemlock-polymer composites piled board. Part 1. Thermal curing .....Masao GOTODA, Osamu HARADA, Toshiaki YAGI and Iwao YOSHIKAWA.....	92
16.	Radiation curing of mixture of diallylphthalate prepolymer and vinyl monomer XI. Application of electron beam curing of low molecular weight diallylphthalate prepolymer/vinyl monomer mixtures to the preparation of American hemlock-polymer composites piled board. Part 2. Radiation curing ...Masao GOTODA, Hideo OKUGAWA, Toshiaki YAGI and Iwao YOSHIKAWA.....	103

17. Radiation curing of triallylisocyanurate prepolymer/vinyl monomer mixtures  
 II. Studies on suitable compositions for electron beam curing and their application to coatings on wooden materials  
 .....Masao GOTODA, Hideo OKUGAWA and Toshiaki YAGI..... 114
18. Radiation curing of epoxy-acrylate prepolymers and their mixtures with vinyl monomers  
 III. A survey on low vapour pressure vinyl monomers, suitable for use in electron beam curable coating compositions  
 .....Masao GOTODA, Yasuharu MIYASHITA and Kikuo TAKEYAMA..... 125
19. Radiation curing of epoxy-acrylate prepolymers and their mixtures with vinyl monomers  
 IV. Effects of addition of pigments to epoxy-acrylate/vinyl monomer mixtures upon the electron beam curing of their coatings on steel  
 .....Masao GOTODA, Yasuharu MIYASHITA and Kazutoshi MORI..... 136
- Appendix: Abstracts**
1. Ion-molecule reactions in ethylene oxide  
 .....Minoru KUMAKURA, Akihiko ITO and Toshio SUGIURA..... 143
2. ESR study on radiation-induced radicals in stearic acid and its related compounds adsorbed on the interlamellar surfaces of montmorillonite  
 .....Siro NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA..... 144
3. Ionic polymerization of ring-substituted styrenes by radiation  
 .....Kanae HAYASHI and David C. PEPPER..... 145
4. Cationic polymerization of *p*-methoxystyrene by radiation  
 .....Kanae HAYASHI and David C. PEPPER..... 146
5. Studies on emulsion polymerization induced by electron beams  
 I. General aspects of the polymerization of several vinyl monomers  
 .....Hideo KAMIYAMA and Kenji SAITO..... 147
6. Studies on emulsion polymerization induced by electron beams  
 II. Dose rate dependence of the reaction rate.....Hideo KAMIYAMA and Yasuo SHIMIZU..... 148
7. Chemical structure of poly (ethylene terephthalate) -styrene and nylon-styrene graft copolymers prepared by radiation techniques  
 .....Ichiro SAKURADA, Yoshito IKADA and Tomoe KAWAHARA..... 149
8. Formation and flocculation of graft copolymer micelles  
 .....Fumitaka HORII, Yoshito IKADA and Ichiro SAKURADA..... 150
9. Statistical treatment of the grafting reaction .....Yoshito IKADA and Fumitaka HORII..... 151
10. Separation of grafting reaction product by column adsorption chromatography  
 .....Fumitaka HORII and Yoshito IKADA..... 152

# 1. 0.6 および 0.8 MeV 電子線の物質中での Number Transmission

原見太幹\*・高垣虎雄・松田光司・中井洋太

## Number Transmission of 0.6 and 0.8 MeV Electrons in Elemental Materials

Taikan HARAMI\*, Torao TAKAGAKI, Koji MATSUDA and Yohta NAKAI

The number transmissions of electrons in Be, Al, Cu and Ag were obtained experimentally for well collimated electron beams of 0.6 and 0.8 MeV.

Experimental results of the present work join smoothly to the previous ones of 1.0 MeV to 2.0 MeV electrons.

The ratios of extrapolated range  $R_{ex}$  to true range  $R_0$  give generally minimum values near 1 MeV ( $\sim 2mc^2$ ) as well as the stopping power.

An investigation was done for empirical equation of the form  $\eta = \exp(-x^p/CE^m)$ , where  $E$  is the incident electron energy,  $x$ , penetration depth, and  $p, C$  and  $m$  are the parameters determined from experimental data.

### 1. 緒 言

われわれは、以前から電子線の物質透過の研究の一環として、種々の物質中における電子線の Number Transmission を実験的に求めてきた<sup>1)~4)</sup>。すなわち、電子線の入射エネルギー範囲は 1.0 MeV から 2.0 MeV まで 0.2 MeV おきで、対象とした物質は、Be, C, Al, Cu, Ti, Ag および Pb であった。これらの Number Transmission はいままで、散発的な測定例はあったが<sup>5)</sup>、電子線のエネルギーや、対象とした物質も系統的でなく、また実験条件や測定方法もまちまちで、それらのデータを評価する場合、各々の実験条件等をくわしく検討する必要がある。

そのような観点から、われわれは、同一の実験条件で物質も系統的にえらび、上の Number Transmission の実験を進めてきた。ひき続いて、最近になって 1 MeV 以下の電子線加速器が各方面でひろく用いられるようになり、それにしたがってこのあたりのエネルギー領域の電子線の Number Transmission の系統的なデータが、たとえば加速器のエネルギーのチェック、電子線ビームの取り出し窓での損失、さらには被照射物質の吸収線量の決定などにエネルギー散逸量分布とともに必要になっ

てきた。それで、われわれは引き続いて 1 MeV 以下での Number Transmission の測定を代表的な物質について行なった。すなわち、電子線エネルギーは 0.6 および 0.8 MeV、対象とした物質は Be, Al, Cu および Ag である。

さらに今回得られた結果に加えて、1.0 MeV から 2.0 MeV までの従来のデータおよび最近報告した Ti<sup>6)</sup> のデータ (0.6~2.0 MeV) を含めて統一的な経験式の検討を試みたが、それについても述べる。

### 2. 実験装置および方法

測定装置は、前報<sup>4)</sup>に述べたものと全く同じである。その配置図を Fig. 1 に示す。すなわち全体として一種のファラデー・チェンバーを構成し、吸収板の上に後方散乱電子コレクター、下に透過電子コレクターが置かれ、吸収板には 500 V 程度のバイアス電圧を印加してある。以上 3 つの部分、バンデグラフ加速器に、同一真空系にして直結している。そして、吸収板には 1.0 mm $\phi$ , 2  $\mu$ a の電子線を入射する。測定は、後方散乱量  $I_b$ 、吸収板に流れる電流  $I_r$ 、透過した電流  $I_c$ 、および全電流  $I_0 = I_b + I_c$  について行ない、これから透過率  $I_c/I_0$  を求めた。

\* 京大大学理学部 Faculty of Science, Kyoto University.



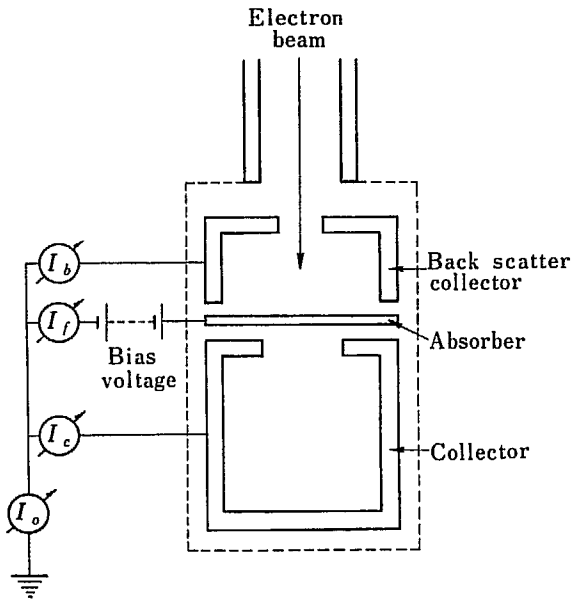


Fig. 1 Schematic diagram of measurement system.

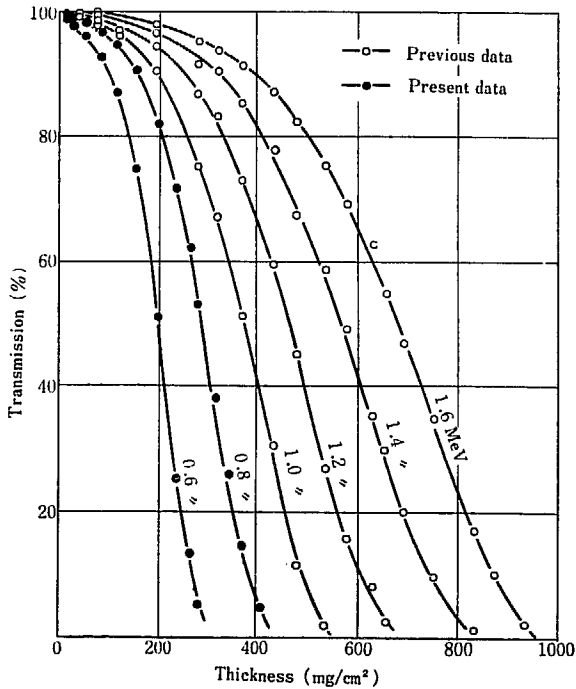


Fig. 2 Experimental number transmission curves of 0.6 to 1.6 MeV electrons in beryllium.

### 3. 実験結果とその考察

Fig. 2 から Fig. 5 にそれぞれ Be, Al, Cu および Ag の得られた Number Transmission の測定結果を示す。なお図の中には比較のため以前に測定したこれらの 1.0 MeV から 2.0 MeV の結果も示している。今回の実験値はいずれも前のとスムーズにつながっており、結果は満足すべきものである。これらの Transmission 曲線を

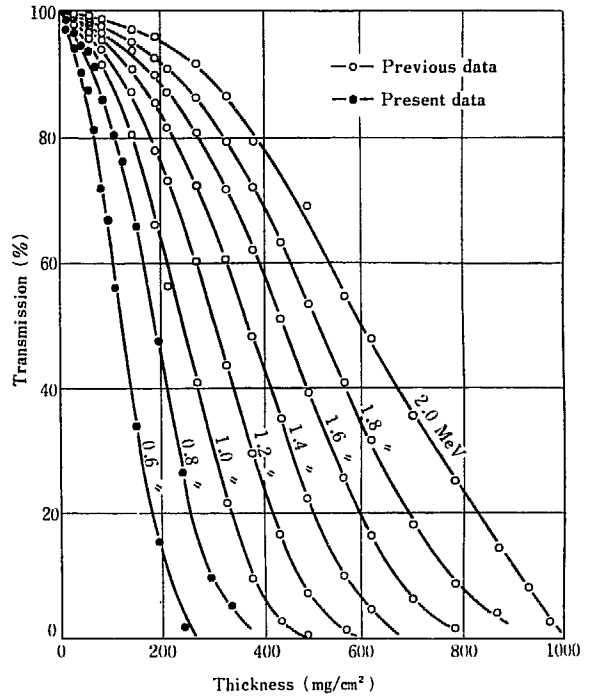


Fig. 3 Experimental number transmission curves of 0.6 to 2.0 MeV electrons in aluminum.

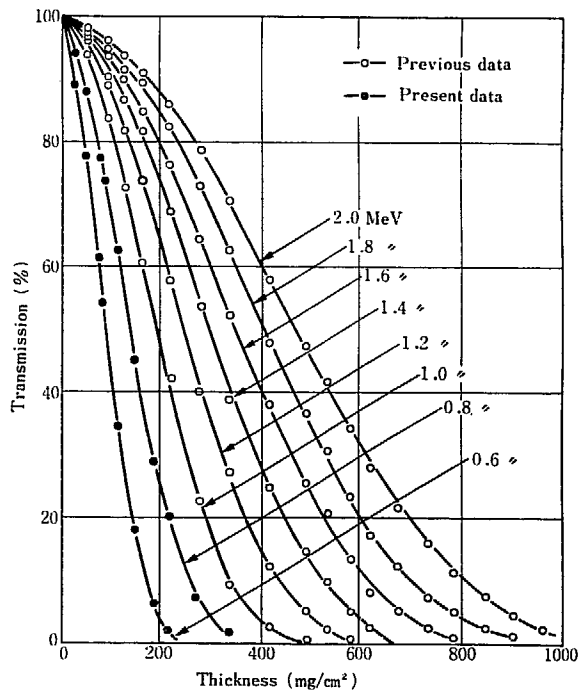


Fig. 4 Experimental number transmission curves of 0.6 to 2.0 MeV electrons in copper.

評価する一つの方法として、飛程を求め、そのエネルギーや原子番号に対するプロットのなめらかさや、他の計算値との比較で検討する機会が多い。われわれは、Transmission 曲線の直線部すなわち約 70% 透過から約 30% 透過までの測定点の延長の横軸との交点を最小自乗法によって求め、それを外挿飛程とした。TABLE 1 にこのようにして求めた外挿飛程  $R_{ex}$  と真の飛程  $R_0$ <sup>6)</sup> およびそれらの比を示している。 $R_0$  は

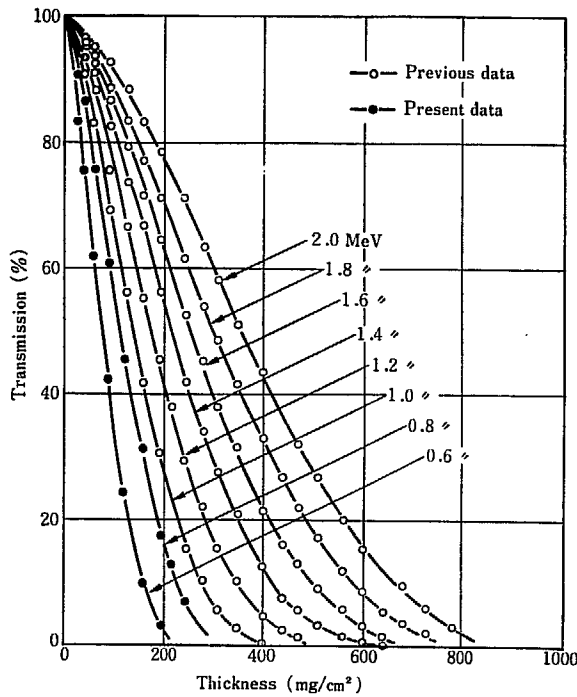


Fig. 5 Experimental number transmission curves of 0.6 to 2.0 MeV electrons in silver.

$$R_0 = \int_0^{E_0} \left( \frac{dE}{dx} \right)^{-1} dx \quad (1)$$

で定義され、電子が物質中を散乱しながら通過した全行程であり、したがって一般に  $R_{ex} < R_0$  である。また原子番号  $Z$  が大きくなると、同じ入射エネルギーの場合でも大きくなっている。しかし、 $R_{ex}$  はこれと逆に  $Z$  とともに小さくなっている。これは、 $Z$  の大きいものほど散乱角が大きくなり、その入射方向の成分が小さくなるためである。一方この比のエネルギー依存性をみると、ほとんどの場合 1 MeV 付近に極小値がある。これは、電子の阻止能  $dE/dx$  の場合 1 MeV 付近 ( $\sim 2 \text{ mc}^2$ ) に極小が存在することを反映しているためである。また、Be の場合にのみ 1 MeV 以下で  $R_{ex}/R_0 > 1$  となっており、これはエネルギー散逸曲線の場合でも同じで、さらに多幡ら<sup>7)</sup> の高エネルギー (10 MeV $\sim$ 15 MeV) の透過実験でも 1 より大きくなっている。これらの事実から、低い

原子番号のところでの  $R_0$  の計算の基礎になっている阻止能  $dE/dx$  の値自体に問題があるのではなからうかも考えられ、そのあたりが今後に残された一つの問題提起となりうる。実験的に可能ならば  $Z=3$  の Li でチェックしてみるのも一つの方法であろう。

#### 4. Number Transmission の経験式の検討

電子線の物質透過をあらわす曲線がその入射エネルギーおよび物質の原子番号の解析的な函数であらわすことができる、種々の面で便利ことが多い。Number Transmission についても 2, 3 の経験式が考えられている。

われわれは、これらの経験式のうちで、比較的实验とよく合い、函数形も複雑でなく、また物理的な意味づけも割合ははっきりしている Vyatskin<sup>8)</sup> の式について必要なパラメータを実験値から求め、それらの検討を行なった。

Vyatskin によれば入射エネルギー  $E$  の電子線がある物質に入射したときに、厚さ  $x$  での Number Transmission  $\eta(x, E)$  は、次の式であらわされる。

$$\eta(x, E) = \exp\left(-\frac{x^p}{CE^m}\right) \quad (2)$$

ここで、 $p, C, m$  は物質によってきまるはずの常数である。これらの常数のうちで、一番函数の形を支配するのは  $p$  である。Vyatskin は、この  $p$  の値をまず Number Transmission の形が、大きくわけてガウス函数形と指数函数形の 2 つとし、前者には、比較的軽い元素、すなわち Cu, Ge, Si, Al, 後者には重い元素 Pb, Bi 等が属するとした。したがって、前者は  $p=2$ , 後者は  $p=1$  である。そして、これをもとにして、他の常数を定めるべく試みている。われわれは、いままでに得られたわれわれの実験データをもとにして、まずこの  $p$  の値が Vyatskin のように、エネルギーに依存せず簡単に 2 つの整数値に分けてしまえるかどうかを検討し、ついでこの  $p$  の値の他の常数  $m, C$  に及ぼす効果をしらべた。

TABLE 1 Extrapolated range,  $R_{ex}$ , true range,  $R_0$ , and  $R_{ex}/R_0$ , unit:  $\text{mg}/\text{cm}^2$

Energy (MeV)	Be			Al			Cu			Ag		
	$R_{ex}$	$R_0$	$R_{ex}/R_0$	$R_{ex}$	$R_0$	$R_{ex}/R_0$	$R_{ex}$	$R_0$	$R_{ex}/R_0$	$R_{ex}$	$R_0$	$R_{ex}/R_0$
0.6	283	277	1.021	216	287	0.753	169	327	0.517	157	360	0.435
0.8	406	405	1.003	308	417	0.739	256	473	0.545	219	516	0.424
1.0	505	537	0.941	395	549	0.719	338	620	0.545	265	672	0.394
1.2	635	671	0.947	495	683	0.725	422	767	0.550	345	828	0.416
1.4	775	805	0.962	595	816	0.729	518	914	0.567	425	982	0.433
1.6	920	940	0.978	700	949	0.738	611	1059	0.577	500	1134	0.441
1.8				810	1081	0.749	711	1202	0.591	580	1283	0.452
2.0				952	1212	0.786	814	1344	0.606	671	1429	0.469

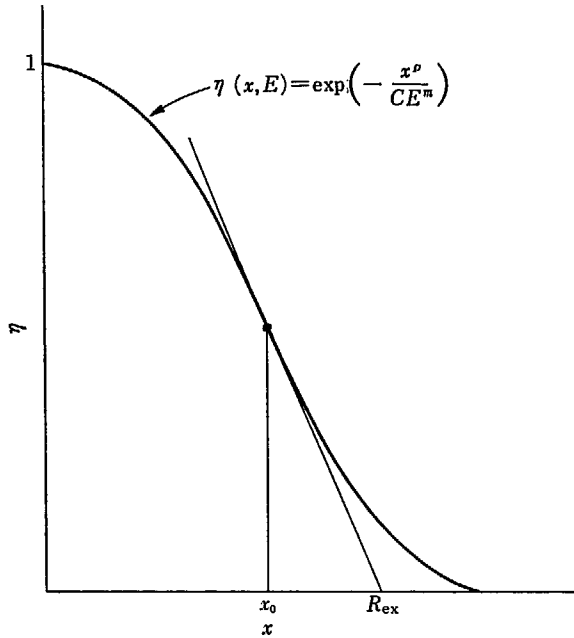


Fig. 6 Definition of extrapolated range in empirical formula.

そのために、これらの常数を求めるのに、実験データをそのまま機械的にもちこむことをせず、それから得られた比較的重要な物理量である外挿飛程をこの式に入れて考えることにした。

いま(2)式の変曲点での接線の  $x$  軸との交点を Fig. 6 に示すように外挿飛程  $R_{ex}$  とすると、

$$R_{ex} = x_0 - \frac{\eta(x_0, E)}{\eta'(x_0, E)} \quad (3)$$

となる。ここで

$$x_0 = \left( \frac{p-1}{ap} \right)^{1/p} \quad (4)$$

であり

$$a = \frac{1}{CE^m} \quad (5)$$

とした。また

$$\begin{aligned} \eta'(x_0, E) &= \left( \frac{\partial \eta(x, E)}{\partial x} \right)_{x=x_0} \\ &= -a^{1/p} (p-1) \left( \frac{p}{p-1} \right)^{1/p} e^{-(p+1)/p} \quad (6) \end{aligned}$$

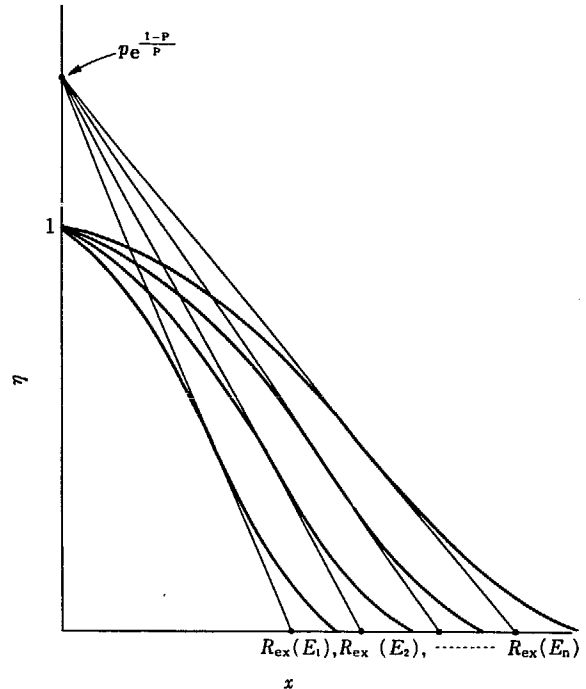


Fig. 7 Characteristic of tangents at the points of inflexion in empirical formula for various energies.

であるから

$$R_{ex} = \left( \frac{p}{p-1} \right)^{(p-1)/p} \left( \frac{1}{a} \right)^{1/p} \quad (7)$$

となる。いまここで

$$R_{ex} = kE^n \quad (8)$$

とおくと

$$k = \left( \frac{p}{p-1} \right)^{(p-1)/p} C^{1/p} \quad (9)$$

$$n = \frac{m}{p} \quad (10)$$

となる。また(6)と(8)より

$$R_{ex} \times \eta'(x_0, E) = -p e^{(1-p)/p} \quad (11)$$

が得られ Fig. 7 に示すように、 $p$  が入射エネルギーによらず各物質について一定ならば、各々の接線の  $\eta$  軸との交点は一致するはずである。

まず(2)式の中の  $p$  は次のようにして求めた。すなわち(2)式よりエネルギーが一定の曲線に対しては

TABLE 2 Values of  $p$ ,  $m$ ,  $C$  in eq. (2) obtained from experimental data

Energy (MeV)	Be			Al			Cu			Ag		
	$p$	$m$	$C$	$p$	$m$	$C$	$p$	$m$	$C$	$p$	$m$	$C$
0.6	3.67	4.37	$3.91 \times 10^9$	2.14	2.59	$1.80 \times 10^5$	1.73	2.23	$1.24 \times 10^4$	1.47	1.79	$2.36 \times 10^3$
0.8	3.68	4.38	$4.16 \times 10^9$	2.47	2.99	$1.24 \times 10^6$	1.88	2.43	$2.85 \times 10^4$	1.49	1.80	$2.62 \times 10^3$
1.0	3.32	3.95	$4.47 \times 10^8$	2.46	2.98	$1.17 \times 10^6$	2.06	2.66	$7.82 \times 10^4$	1.58	1.91	$4.21 \times 10^3$
1.2	3.82	4.55	$9.93 \times 10^9$	2.46	2.98	$1.17 \times 10^6$	2.07	2.67	$8.28 \times 10^4$	1.64	1.98	$5.78 \times 10^3$
1.4	3.82	4.55	$9.93 \times 10^9$	2.59	3.13	$2.51 \times 10^6$	2.06	2.66	$7.82 \times 10^4$	1.66	2.01	$6.43 \times 10^3$
1.6	4.22	5.02	$1.19 \times 10^{11}$	2.71	3.28	$5.09 \times 10^6$	2.03	2.62	$6.60 \times 10^4$	1.70	2.06	$7.96 \times 10^3$
1.8				2.66	3.22	$3.79 \times 10^6$	2.08	2.68	$8.75 \times 10^4$	1.67	2.02	$6.78 \times 10^3$
2.0				2.65	3.21	$3.57 \times 10^6$	2.06	2.66	$7.82 \times 10^4$	1.78	2.15	$1.22 \times 10^4$

$$\log(-\log \eta) = p \log x - \log CE^m \quad (12)$$

となり、これから最小自乗法により  $p$  を求めた。得られた結果を TABLE 2 に示しているが、いずれの場合も入射エネルギーによって一定とならないことが明らかとなった。またこれは、得られた Number Transmission の曲

線が  $\eta$  軸と一点で交わらないことから明らかである。さらにこの  $p$  の値のエネルギー依存性について、いま一つ規則性がみられない。

ついで、 $m, C$  の値は、実験的に求めた外挿飛程  $R_{ex}$  から(8)式により、最小自乗法で  $k, n$  を求め、(9)式から  $C$ 、(10)式から  $m$  を求めた。これらも同じく TABLE 2 に示す。ここで  $C$  の値がエネルギーによって大きく変

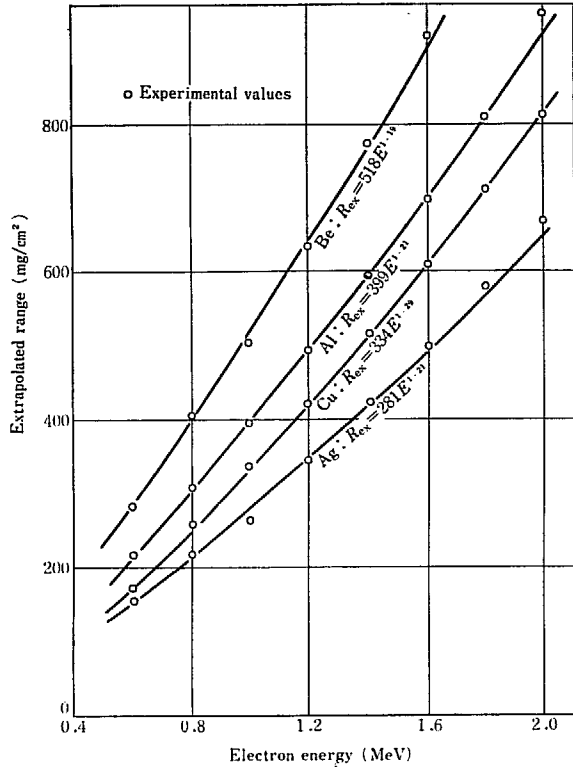


Fig. 8 Range energy relation of calculated curves and experimental points for various elements.

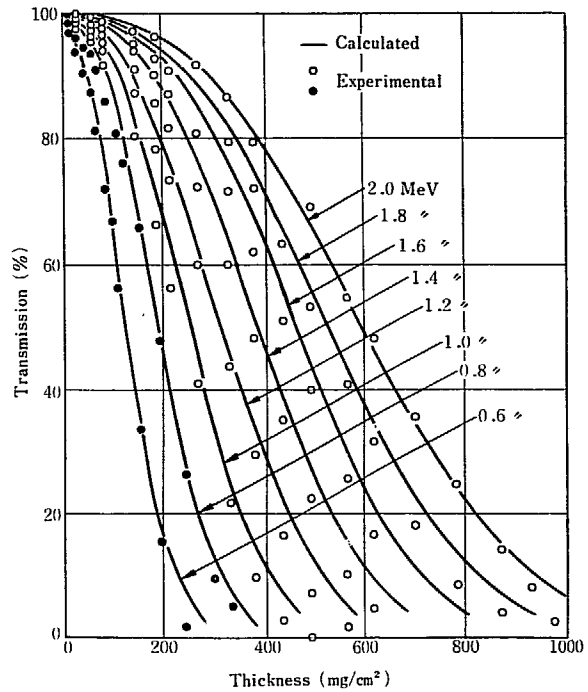


Fig. 10 Calculated curves from empirical formula and experimental points of the number transmission of 0.6 to 2.0 MeV electrons in aluminum.

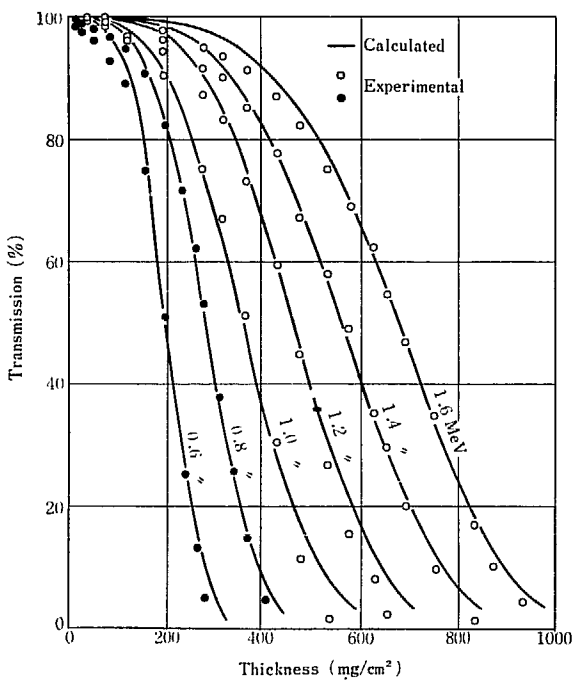


Fig. 9 Calculated curves from empirical formula and experimental points of the number transmission of 0.6 to 1.6 MeV electrons in beryllium.

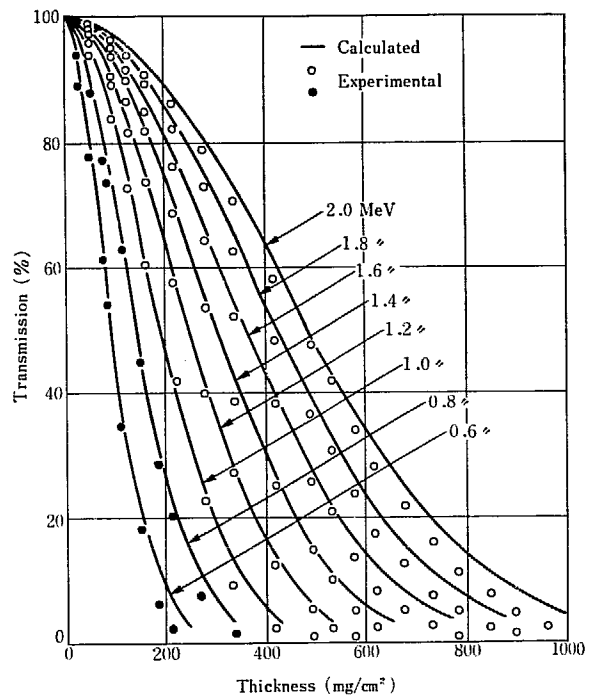


Fig. 11 Calculated curves from empirical formula and experimental points of the number transmission of 0.6 to 2.0 MeV electrons in copper.

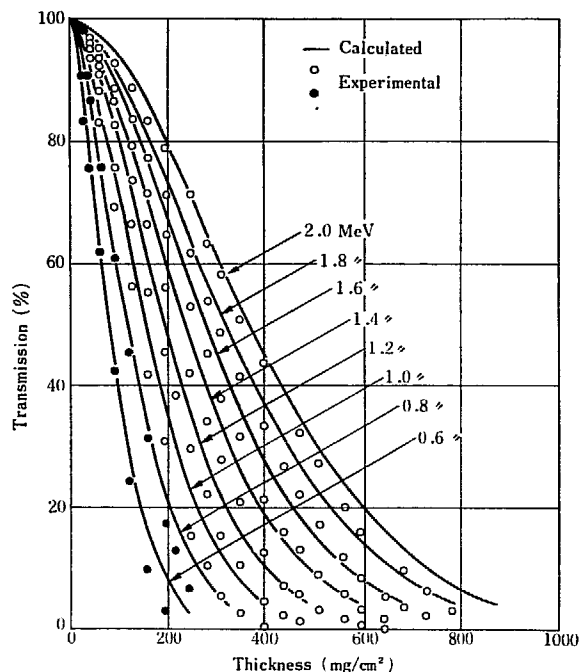


Fig. 12 Calculated curves from empirical formula and experimental points of the number transmission of 0.6 to 2.0 MeV electrons in silver.

っているのが目立つ。(8)式によって求めた飛程-エネルギーの関係は Fig. 8 に示すように実験値とよく合っており、このことから  $k$  の値もエネルギーにかかわらず一定であるはずである。しかし、これと  $p$  の値から  $C$  を決定する(9)式で、 $C$  が  $p$  のわずかなちがいでいによっても大きく変わるためである。

Fig. 9 から Fig. 12 に、これらの  $p, m, C$  の値を用いて(2)式を計算した結果と、実験値との比較を示す。個々のエネルギーに対する経験式を考える限りにおいては実験値と比較的よく合っている。

しかし、 $p$  の値をエネルギーに依存しないものとしてたとえば得られた値の平均値をとって、これをもとにして、(2)式を計算してみると実験値と全く合わなくなる。また  $C, m$  の値を単に機械的に実験データから(2)式を用いて求めたものでは、実験値と合わなくなる。

すなわち、Vyatskin の経験式で、われわれの実験値をもとにして常数を求めた場合には、彼らが示したように  $p$  の値は、1 または 2 のような整数値をとらず、また一つの物質を定めた場合、 $p, m, C$  もエネルギーによって一定値をとらないことがわかった。

## 5. 結 語

以上で 0.6~2.0 MeV における Number Transmission の研究は、基本的には完結した。しかし、低エネルギー(0.8 MeV 以下)では、たとえば C や Pb のように測定点を十分にとりうるような薄い試料を作ることが困難なので、そのあたりのデータが残されている。

また、Number Transmission に関しては、比較すべき理論値もほとんどなく、わずかに、モンテカルロ法によるそれが散発的に見られる程度である。われわれは、経験式の検討を試みたが、これは実験値との比較という点は、合わせるべく種々の操作をしているのであって、最終的には、実験値と合うのは当然であり、本当の理論計算と厳密に区別すべきで、その有効性は、実用的な面にとどまるであろう。

## 6. 謝 辞

本研究の終りにあたり、数値計算や、飛程の評価について協力を頂いた、大阪府立放射線中央研究所 多幡達夫博士に感謝の意を表します。

## References

- 1) NAKAI Y., INOMO H., MATSUDA K., OSUGA T. and KIMURA K.: Annual Report of JARRP, 3, 11 (1961)
- 2) NAKAI Y., MATSUDA K., TAKAGAKI T., and KIMURA K.: *ibid.*, 5, 7 (1963)
- 3) NAKAI Y., MATSUDA K., TAKAGAKI T. and KIMURA K.: *ibid.*, 6, 7 (1964-1965)
- 4) TAKAGAKI T., MATSUDA K. and NAKAI Y.: JAERI 5029, 1 (1974)
- 5) for example: MILLER W.E.: NASA TND-5724, Transmission and backscatter coefficients at 1.0 to 3.0 MeV electrons incident on some metals and alloys (1960); AGU B.N.C., BURDETT T.A. and MATSUKAWA E.: *Proc. Phys. Soc. (London)*, 71, 201 (1958)
- 6) BERGER M. J. and SELTZER S. M.: NASA SP-3012, Table of Energy Losses and Ranges of Electrons and Positrons, (1964)
- 7) TABATA T.: private communication.
- 8) VYATSKIN A. Va. and PILYANKEVICH A. N.: *Soviet Phys. Solid State* 4, 765 (1962)

## 2. 0.6 および 0.8 MeV 電子線の物質中でのエネルギー散逸量分布

高垣 虎雄・松田 光司・原見 太幹\*・中井 洋太

### Energy Dissipation of 0.6 and 0.8 MeV Electrons in Elemental Materials

Toraō TAKAGAKI, Koji MATSUDA, Taikan HARAMI\* and Yohta NAKAI

The spatial distributions of energy dissipation of electrons in Be, Al, Cu and Ag were obtained experimentally for well collimated electron beams of 0.6 and 0.8 MeV.

Experimental results of the present work join smoothly to the previous ones of 1.0 MeV to 2.0 MeV electrons.

Comparing with Spencer theory, it is found that our experiment and theory are generally in agreement except in shallow penetration depth.

The extrapolated range values of the present work join also smoothly in the atomic number curves of previous ones.

のデータと比較検討を行なった。

### 1. 緒 言

われわれは、以前から電子線の物質透過の研究の一環として、物質中における電子線のエネルギー散逸量分布を実験的に求めてきた<sup>1)~3)</sup>。対象とした物質は、Be, C, Al, Ti, Cu, Ag, Pb およびポリスチレンで、電子線のエネルギー範囲は、1.0~2.0 MeV で、0.2 MeV おきである。この研究の目的は、1 つには 1959 年に発表された Spencer<sup>4)</sup> の理論計算のチェックであり、いま 1 つは、電子線照射の際の吸収線量を求めるのに必要な基礎データを提供することにあつた。そして、前者については、基本的には Spencer の計算値とよく合うことがたしかめられ、これによって彼の数値表の有用性が実証された。また後者については、われわれの実験値がその後多くの人達によって、標準値としてとりあつかわれ、計算値の適否をきめるためや<sup>5)</sup>、他の方法で行なつた実験値との比較など<sup>6)</sup>に広く用いられている。

一方、最近、1 MeV 以下の電子線加速器が広く用いられるようになってきたが、このあたりのエネルギー領域の照射吸収線量を求めるための電子線の物質透過に関する系統的なデータは見あたらない。

そこで、われわれは、今までの研究の延長として、所有しているバンデグラフ電子加速器で下げられる最低のエネルギー (0.6 MeV) までのエネルギー散逸曲線を、Be, Al, Cu, Ag について測定し、従来の 1~2 MeV

### 2. 実験装置と方法

物質中のエネルギー散逸量分布の測定法は種々あるが、われわれは、以前から行なっていた考えている物質中に小さなキャビティ・チェンバーを作って、その気体の電離電流を測定する方法をそのまま用いた<sup>1)</sup>。Fig. 1 にこの装置の断面図を示す。今回は、電離用気体は空気そのままを 1 気圧の状態で用いた。

測定されたある深さ  $x$  での電離電流  $I_i(x)$  から、エネルギー散逸量分布  $J(x)$  は、次の式にしたがって求めた。

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

ここで、 $E_0$  は 1 個の入射電子線のエネルギー、 $E_{\text{back}}$  はそのうち、半無限大媒質の後方に散乱されたエネルギー量である。 $E_{\text{back}}$  は、Spencer の理論曲線の数値積分から、内挿によって求めた。

### 3. 実験結果とその考察

Fig. 2 から Fig. 6 にそれぞれ、Be, Al, Ti, Cu, および Ag 中でのエネルギー散逸量分布の実験結果を示す。今回行なつた測定は、いずれも 0.6 MeV と 0.8 MeV であり、比較のため 1.0 MeV から 2.0 MeV ま

\* 京大大学理学部 Faculty of Science, Kyoto University.

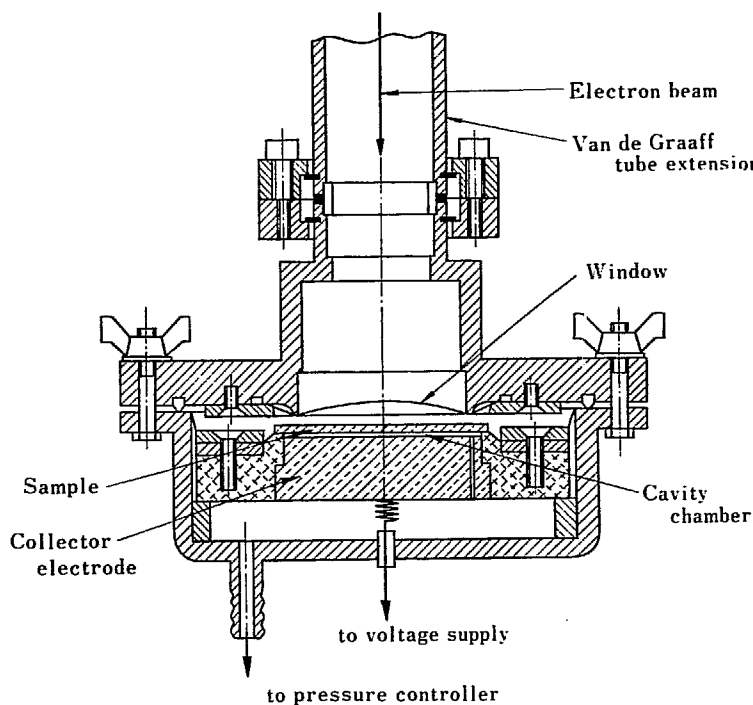


Fig. 1 Cross sectional view of small cavity plane parallel ionization chamber.

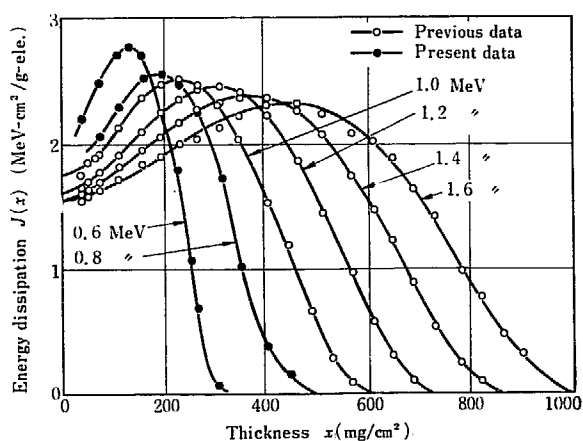


Fig. 2 Energy dissipation curves of electrons in beryllium.

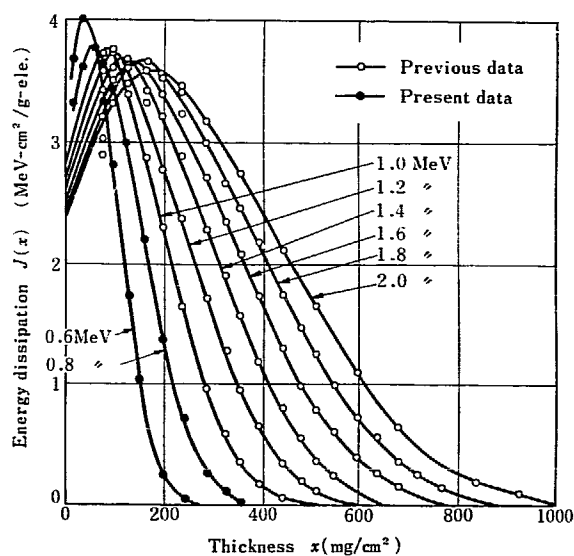


Fig. 4 Energy dissipation curves of electrons in titanium.

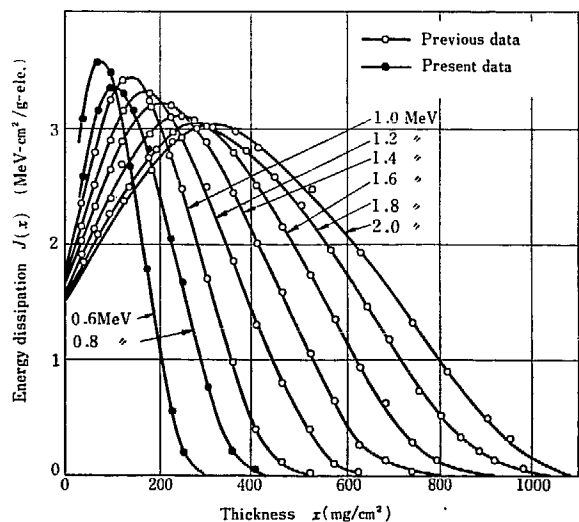


Fig. 3 Energy dissipation curves of electrons in aluminum.

で 0.2 MeV おきの先に行なった実験データもあわせて示している。またこのうち、Ti についても 0.6 MeV から 2.0 MeV まで、以前に行なった実験結果であるが<sup>2)</sup>、比較のため掲げている。

まず、Be については、今回の 0.6 および 0.8 MeV の結果は、Fig. 2 のように先のデータとスムーズにつながっている。ただ、 $x$  の小さいところでは電子線のとり出し窓の効果があらわれているようである。また、Be では以前に指摘したとおり<sup>1)</sup>、外挿飛程と

$$R_0 = \int_0^{E_0} \left( \frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (2)$$

で定義される真の飛程  $R_0$  の比が、やはりこのエネルギー領域でも TABLE 1 に示すように 1 より大きくなっている。ここで  $dE/dx$  は、電子線の考えている物質中での

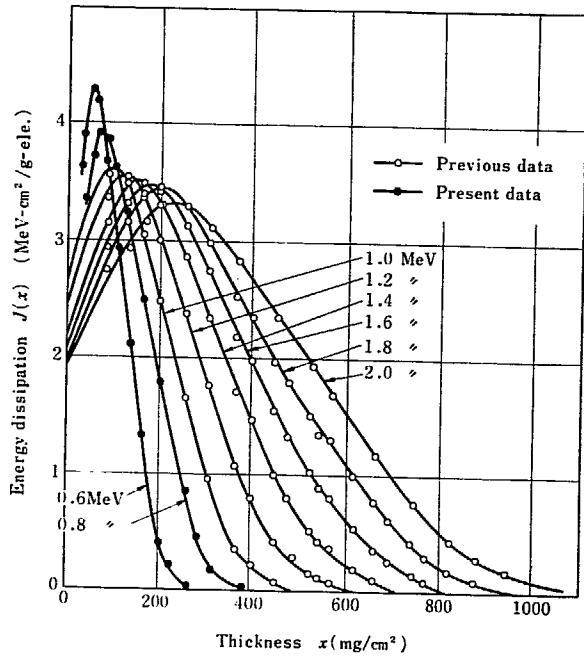


Fig. 5 Energy dissipation curves of electrons in copper.

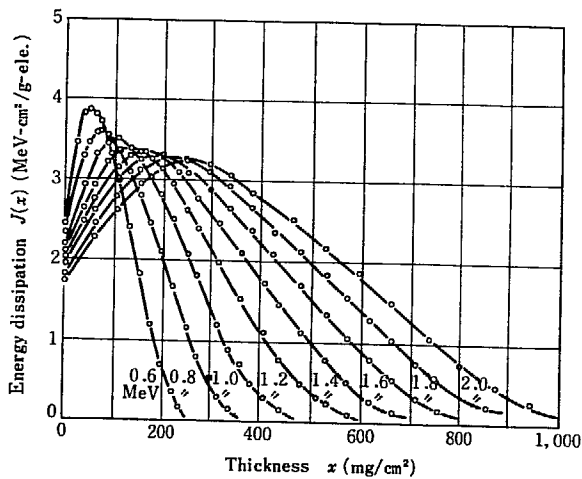


Fig. 6 Energy dissipation curves of electrons in silver.

TABLE I Extrapolated range,  $R_{ex}$  and ratios of extrapolated range to true range,  $R_{ex}/R_0$ , unit: mg/cm<sup>2</sup>

Energy (MeV)	Be		Al		Cu		Ag	
	$R_{ex}$	$R_{ex}/R_0$	$R_{ex}$	$R_{ex}/R_0$	$R_{ex}$	$R_{ex}/R_0$	$R_{ex}$	$R_{ex}/R_0$
0.6	298	1.076	248	0.863	207	0.632	189	0.525
0.8	424	1.047	351	0.842	291	0.616	263	0.510
1.0	582	1.084	438	0.797	374	0.603	336	0.500
1.2	675	1.006	548	0.803	468	0.610	419	0.506
1.4	810	1.006	650	0.797	561	0.614	507	0.516
1.6	933	0.992	771	0.813	647	0.611	591	0.521
1.8			870	0.805	755	0.628	671	0.523
2.0			990	0.817	863	0.642	758	0.530

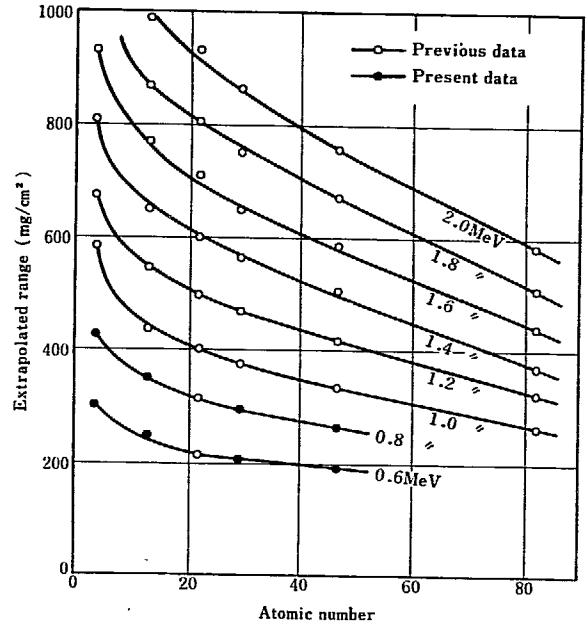


Fig. 7 Curves of extrapolated range vs atomic number at various electron energies.

阻止能である。

Fig. 3 および Fig. 4 にそれぞれ Al および Cu の 0.6 および 0.8MeV の結果を示すが、いずれも以前のデータ<sup>1)</sup>とスムーズにつながっている。

また、これらの実験値を Spencer の 0.7MeV での計算値と比較してみると、Al の方は割合よく 0.6 と 0.8MeV の間にあるが、Cu の方は大分ずれている。この事情は 1MeV の場合と同じであって<sup>1)</sup>、低エネルギーで原子番号が大きくなってくると、電子の飛程の終わりの方で straggling が大きく効いてきて、そのあたりで実験値が計算値より上になる。したがって、規格化のための積分(1)を行なうと、透過の浅いところでは計算値より低い値になってくる。

このほか、Ti および Ag の結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示している。なお、他の物質たとえば C や Pb については、薄い試料 (10~20 mg/cm<sup>2</sup>) をつくるのが不可能であったので、実験は行なえなかった。

また、電子線のエネルギー散逸の飛程は、被照射物の厚さを定める上で重要な量である。Fig. 7 に種々の入射エネルギーの電子線に対する原子番号と、エネルギー散逸曲線の飛程との関係をあらわす。これは 0.6MeV から 2MeV までの飛程をほとんど網羅しており、その結果も満足すべきものである。

以上で、従来から行なってきた電子線の半無限大物質に垂直に入射した場合のエネルギー散逸量分布の研究は基本的には完結した。

そして、低エネルギーすなわち、1MeV 以下では、原子番号 Z が 25 位より大きい場合に Spencer の計算値をそのまま用いるには若干の問題はあるにしても、積分したエネルギー散逸すなわち物質側からみたエネルギー



吸収を考える上では差支えないと考えられる。

#### 4. 謝 辞

終りにあたり、これら一連の研究に際して数値計算等に協力を頂いた大阪府立放射線中央研究所の多幡達夫博士、チタニウムの試料を提供して頂いた神戸製鋼株式会社、浅田常三郎博士をはじめ、松下電器産業株式会社、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。

#### References

- 1) NAKAI Y.: *Jap. J. Appl. Phys.*, **2**, 743 (1963)
- 2) NAKAI Y., MATSUDA K., TAKAGAKI T. and KIMURA K.: Annual Report of JARRP **6**, 7 (1964-1965)
- 3) TAKAGAKI T., NAKAI Y. and MATSUDA K.: JAERI 5028, 71 (1973)
- 4) SPENCER L. V.: NBS Monograph 1 (1959)
- 5) for example: KOBETICH E. J. and KATZ R.: *Nucl. Instrum. Methods*, **71**, 226 (1969)
- 6) for example: EISEN H., ROSENSTEIN M. and SILVERMAN J.: *Int. J. Appl. Rad. and Isotopes* **23**, 97 (1972); ROSENSTEIN M. and SILVERMAN J.: *J. Appl. Phys.* **43**, 3191 (1972)

### 3. インジウムおよび銀の ( $\gamma, \gamma'$ ) 反応を利用した電子線線量測定

#### 第1報 励起スペクトルの観測とその電子線線量測定への利用の可能性の検討

松田光司・原見太幹\*・高垣虎雄・中井洋太

#### Electron Beam Dosimetry by the ( $\gamma, \gamma'$ ) Reaction of Indium and Silver

##### I. Detection of Excitation Spectra and Investigation of Its Applicability to Electron Beam Dosimetry

Koji MATSUDA, Taikan HARAMI\*, Torao TAKAGAKI and Yohta NAKAI

Applicability of the ( $\gamma, \gamma'$ ) reaction of  $^{115}\text{In}$  and  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{109}\text{Ag}$  to high dose rate electron beam dosimetry was investigated. From the shape of their excitation curves,  $^{115}\text{In}$  was a desirable element in the higher energy region than 1.078 MeV.

Indium dosimetry seems to be very useful for measurement of high dose rate over  $10^6$  rads/sec, because it has no upper limit for measurable dose rate.

In the lower energy region than 1.078 MeV, the excitation thresholds of  $^{107}\text{Ag}$  and  $^{109}\text{Ag}$  were found to be about 0.6 MeV. Because their excitation cross section were very small, we could not examine the dose rate characteristics in the present step.

という特徴を高線量率の電子線線量測定に利用することを考え、その可能性の検討を試みた。

#### 1. 緒 言

最近、電子線および $\gamma$ 線の照射が高線量率、大線量化するにしたがって、その線量測定に対する技術的問題が検討されはじめている。とくに Mrad/sec オーダーの高線量率の測定を行なうには、今まで一般に利用されてきた線量計にみられるように核外電子の変化を対象とした物理的、化学的方法では反応が追従できず、主としてレベルオフ現象のため、利用できる線量範囲が非常に制限される。また、温度、圧力、線量計自体のよごれ、あるいは内部の不純物の影響などで測定範囲がせまくなる。そこで原子核の励起も含めた核反応の利用が考えられるが原子核の反応というものは、上に述べたような影響を一切うけないし、測定範囲に上限というものが無い。しかし、放射線化学などで用いる電子線や $\gamma$ 線のエネルギー領域では、核反応のしきい値以下がほとんどで、励起の場合でもそれが共鳴的であり、断面積が非常に小さく、感度が低いという理由であまり用いられなかった。この研究では、核の励起について、その断面積の小さい

#### 2. 実 験

##### 2.1 試 料

原子核の準安定状態のレベル、励起断面積、その寿命等から考えて最適と思われるインジウム ( $^{115}\text{In}$ ,  $^{113}\text{In}$ ) および銀 ( $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{109}\text{Ag}$ ) を採用した。TABLE I に両者の準安定状態の諸性質が示されている。用いた試料はいずれも市販品で、純度は 99.99% であり、質量数に関しては一定の天然存在比をもって構成されている。試料の大きさ

TABLE I Metastable isomers and their properties

Element	Isomers	Natural abundance (%)	Half lives	Photon energies (MeV)
$^{47}\text{Ag}$	$^{107m}\text{Ag}$	51.35	44.3 (sec)	0.094
	$^{109m}\text{Ag}$	48.65	39.2 (sec)	0.088
$^{49}\text{In}$	$^{115m}\text{In}$	95.77	4.50 (hr)	0.335
	$^{113m}\text{In}$	4.23	99.8 (min)	0.393

\* 京都大学理学部 Faculty of Science, Kyoto University.

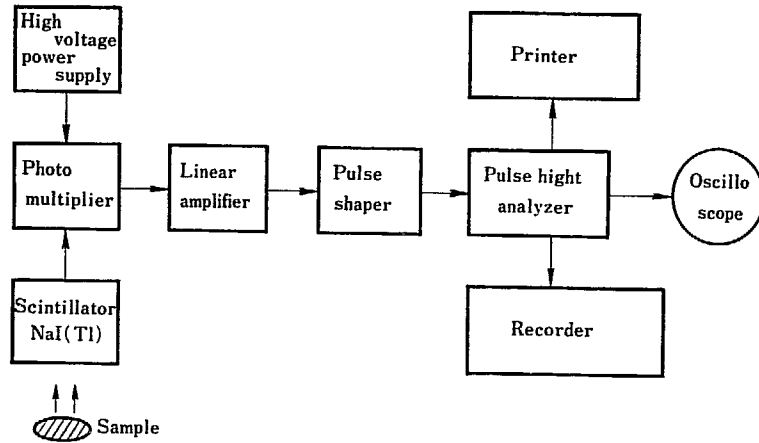


Fig. 1 Block diagram of measurement system.

は、インジウムの場合は直径 25 mm, 厚さ 1 mm, 重さ 3.8 g の円板状であり, 銀は粒状のものを 4 g, ステンレスの試料皿に入れて用いた。

## 2.2 照射の方法

バンデグラフ加速器からの電子線をスポット状 (直径 10 mm) とし, 照射窓下 3 cm の位置に試料を設置した。そして電子線照射により試料から発生する制動幅射の X 線により励起させた。励起断面積を求めるための絶対測定は現段階では行なわれなかったので X 線の発生効率等の詳しい配慮はしていない。

## 2.3 遷移光子の測定装置

準安定状態からの遷移光子の測定には Nuclear Diodes 社の 200 チャンネル波高分析器 501 型を接続したシンチレーション計数装置を使用した。Fig. 1 にそのブロックダイアグラムを示す。試料から発生した光子は, 直径 2 インチ, 厚さ 2 インチの NaI シンチレーターで紫外光に変換し, EMI-9656 KL 光電子増倍管で増幅し, そのパルスを直流増幅器を経てパルス整形を行い, 波高分析器でエネルギー分析を行なった。シンチレーターは, 自然計数をできるだけ少なくするために厚さ 5 cm の鉛容器内に格納した。計数値はプリンタにより記録し, スペクトルの形はブラウン管でモニターした。また, 必要な場合はレコーダーに記録した。

## 2.4 計数値の処理

試料中に存在している準安定状態の核の割合は, Fig. 2 のような時間的経過をとって変化する。すなわち, 照射をはじめて ( $t_0$ ) から停止する ( $t_0'$ ) までに生成する準安定核の割合は (1) 式であらわされる。

$$\frac{dI}{dt} = N_0 f \sigma - \lambda I \quad (1)$$

$N_0$ : 試料核の数

$I$ : 生成準安定核の数

$f$ : 衝撃粒子線密度

$\sigma$ : 励起断面積

$\lambda$ : 生成した準安定核の減衰定数

ここに  $N_0 f \sigma$  は, 生成する準安定核の数,  $\lambda N$  は生成した準安定核が遷移により消失する数を示す。それゆえ,  $t$  時間後に存在する準安定核の数  $I$  は, つぎのごとくなる。

$$I = \frac{N_0 f \sigma}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (2)$$

次に  $t_0'$  で照射を終了すれば, その後は (3) 式に従って指数函数的に減衰していく。

$$I = I_0 e^{-\lambda t} \quad (3)$$

$I_0$ : 照射直後の準安定核の数

そこで, 照射終了後できるだけ早く計数をはじめなければならないが, 計数装置に試料を組入れるまで少なくとも 1 分を要するので, 次のような方法で照射直後の値を計算した。すなわち, 照射終了後の時刻  $t_1$  から  $t_2$  までの計数の積分値を求め (3) 式を時間に対して積分した (4) 式により  $I_0$  を求めた。インジウムの場合は

$$S = I_0 \int_{t_1}^{t_2} e^{-\lambda t} dt \quad (4)$$

$t_1 \sim t_2$  は 1000 秒, また, 銀の場合は寿命が短かいので 100 秒とした。

## 3. 実験結果とその考察

### 3.1 インジウムの $^{115}\text{In}(\gamma, \gamma')$ $^{115\text{m}}\text{In}$ 反応

インジウムは TABLE 1 に示したように  $^{115}\text{In}$  以外に

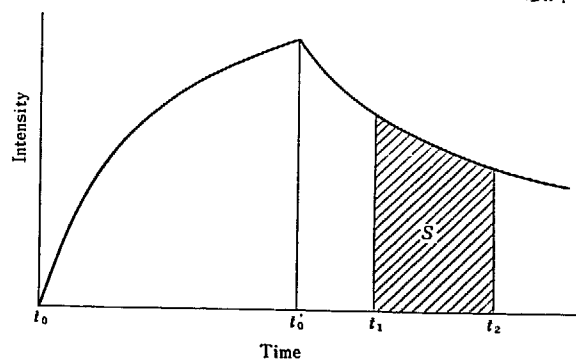


Fig. 2 Formation and decay curves of metastable state.

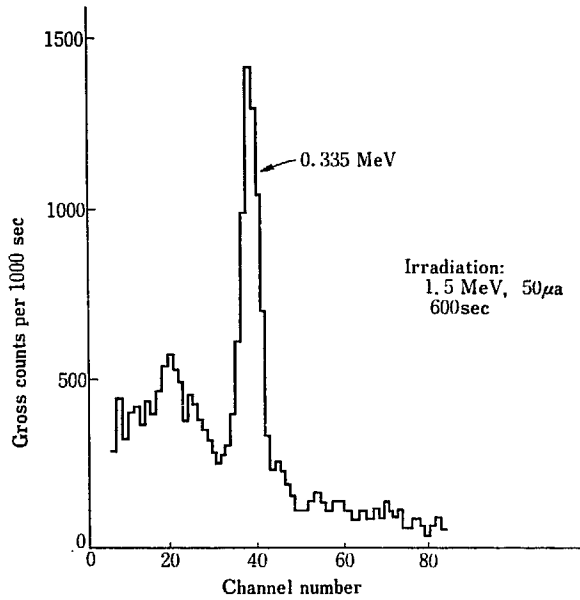


Fig. 3 Transition photon spectrum from  $^{115m}\text{In}$ .

$^{113}\text{In}$  が天然存在比で 4.23% 含まれている。しかし  $^{113m}\text{In}$  は寿命も短かく、遷移光子のエネルギーも  $^{115}\text{In}$  から 0.058 MeV のずれがあるため、実際には  $^{115m}\text{In}$  だけを考慮すればよい。Fig. 3 に代表的な  $^{115m}\text{In}$  のスペクトルを示す。照射条件は、衝撃電圧 1.5 MeV、電子電流  $50 \mu\text{a}$ 、照射時間 600 sec である。横軸に遷移光子のエネルギー、縦軸に自然計数を含んだ計数値が示されている。図で明らかのように、0.335 MeV に  $^{115m}\text{In}$  の遷移光子の光電ピークが観測された。その左にみられる極大は、この遷移に対応するコンプトンピークである。計数

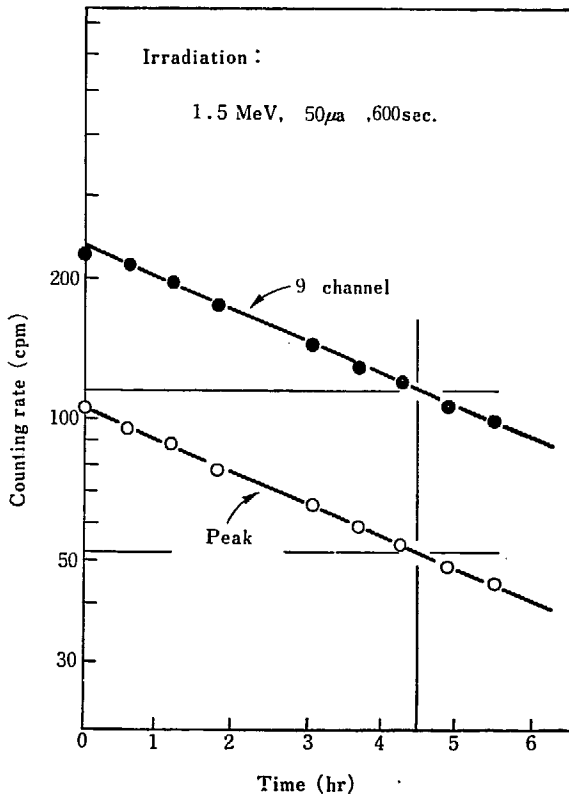


Fig. 4 Decay curve of  $^{115m}\text{In}$ .

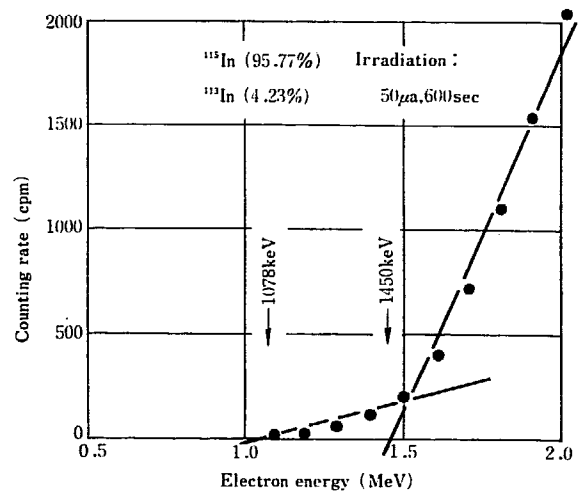


Fig. 5 Excitation curve for formation of  $^{115m}\text{In}$ .

的表示は極大値の前後 4 チャンネル、合計 9 チャンネルの計数値を積分し、自然計数を差引いた値を採用した。Fig. 4 に極大値および積分値の時間的な減弱の様子を示した。図から半減期が 4.5 時間であることがわかり、明らかに  $^{115m}\text{In}$  の生成が確認できた。

Fig. 5 は電子流  $50 \mu\text{a}$  で 600 秒照射した場合の衝撃電圧特性である。図で明らかのように測定点は 2 つの直線成分に分けることができ、それぞれのしきい値が 1.05 MeV、1.50 MeV 付近に存在していることが確かめられた。この値は、B. T. Chertok<sup>1)</sup> らが原子核模型にもとづいて計算した励起準位のうち遷移確率の高い 1.078 MeV、1.450 MeV によく一致している。インジウムの励起は、1.5 MeV の電子線が、制動輻射の X 線を生じ、連続スペクトルをもつこの X 線のうち、1.078、1.450 MeV の励起レベルへの共鳴吸収によって起ると考えられている。Fig. 6 に B. T. Chertok らが求めたインジウムの励起レベルと核スピンの値を示した。放射線エネルギーを得たインジウム原子核は、核スピンの基底状態にできるだけ近い励起レベル、1.078、1.450 MeV に持ち上げられる。そして  $10^{-12}$  秒以下の時間で中間段階を経て準安定状態 (0.336 MeV) に遷移する。準安定状態の核スピンは基底状態のそれとはかなり異なるので観測できる程度の寿命をもって遷移を起こす。E<sub>1</sub> は電気的雙極子放射、M<sub>1</sub> は磁気的雙極子放射をあらわし、いずれも他の遷移に比して確率が高いことを示している。インジウムは、準安定状態から基底状態への遷移の半減期が 4.5 時間であり、励起断面積も、池田、吉原<sup>2)</sup> らの測定した結果によると  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  線で  $2.1 \times 10^{-32} \text{cm}^2$  と大きいため線量測定用素子としては好条件をそなえている。ただし、エネルギーが 1.078 MeV 以下の放射線に対してはほとんど反応が起らないという欠点がある。

Fig. 7 には 1.5 MeV の電子線による線量率特性を示した。横軸は電子電流であり、上段にはカロリメーター法によって得た線量率が示してある。この図から明らかのように最大線量率  $2.5 \times 10^6 \text{ rads/sec}$  (総線量  $1.5 \times$

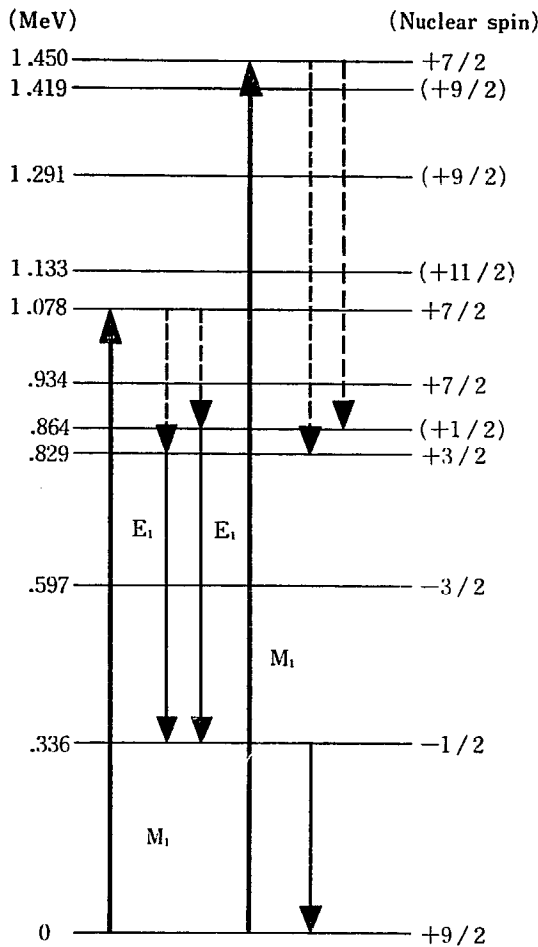


Fig. 6 The energy level diagram of excited  $^{115m}\text{In}$  nucleus.

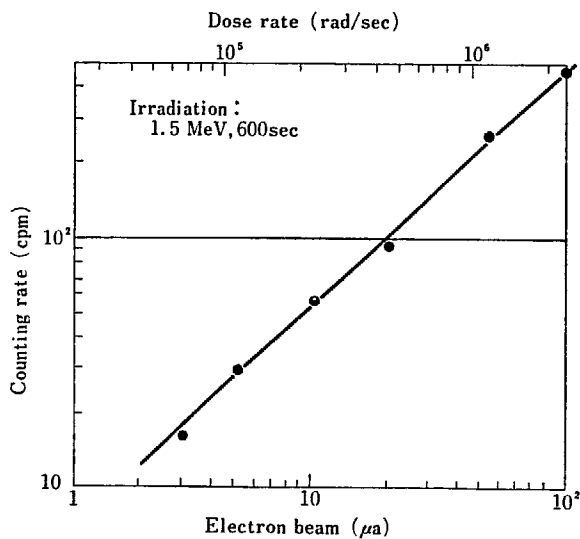


Fig. 7 Dose rate response for formation of  $^{115m}\text{In}$ .

$10^9$  rads) まで直線がのびており、さらに線量率を増してもレベルオフしないことが予想される。一般の物理的測定では M rad/sec オーダー以上になると測定の対称にしている計測値以外の信号、例えば発熱による線量計の損傷等が原因で誤差が生じる。また化学的測定法はこのく

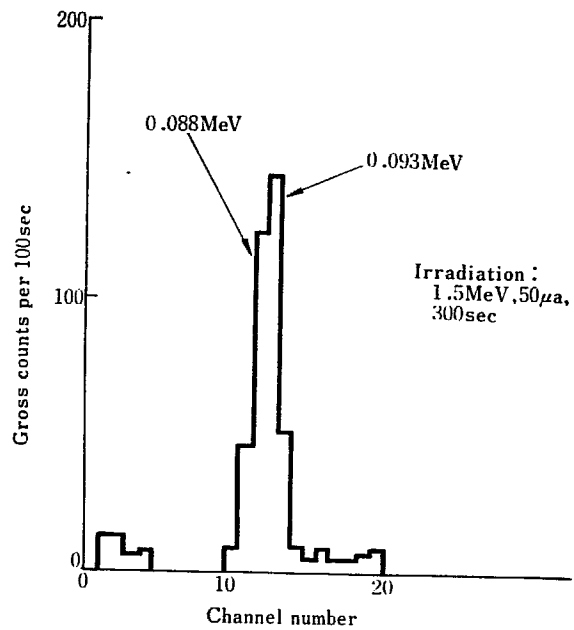


Fig. 8 Transition photon spectrum from  $^{107m}\text{Ag}$  and  $^{109m}\text{Ag}$ .

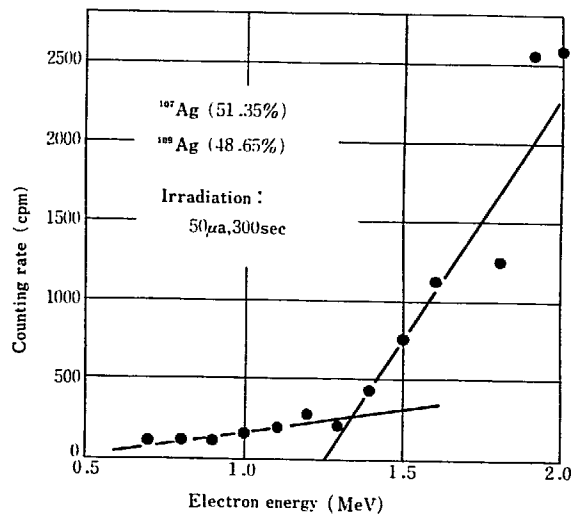
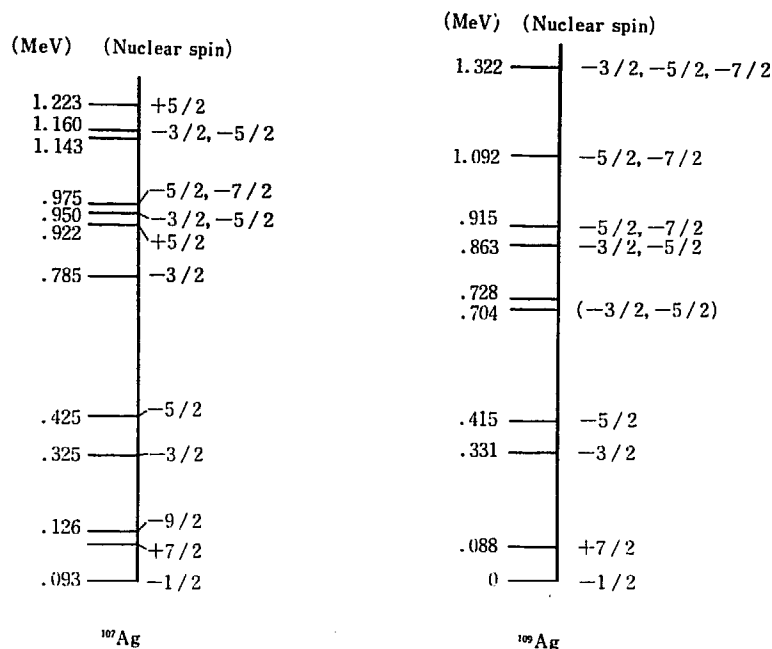


Fig. 9 Excitation curve for formation of  $^{107m}\text{Ag}$  and  $^{109m}\text{Ag}$ .

らしい線量率になるとほとんど使用できないのが現状である。Fig. 7 に示した線量率は、用いたバンデグラフ加速器で、現在発生しうる最大定格であり、これ以上のテストは他の方法にまっほかない。

### 3.2 銀の $^{107}\text{Ag}(\gamma, \gamma')^{107m}\text{Ag}$ および $^{109}\text{Ag}(\gamma, \gamma')^{109m}\text{Ag}$ 反応

$^{107m}\text{Ag}$  の光電ピークは 0.093 MeV,  $^{109m}\text{Ag}$  の光電ピークは 0.088 MeV にありきわめて接近しているためこの両者をもとに計数できるようにチャンネルをきめた。銀の半減期は 40 秒と短いため現在の装置では計数率の時間的変化を測定することは困難であった。しかし遷移光子のスペクトルから  $^{107m}\text{Ag}$ ,  $^{109m}\text{Ag}$  の生成が確認された。Fig. 8 にそのスペクトルを示す。また Fig. 9 には衝撃電圧特性を示してあるが、インジウムの場合と同様 2つの直線成分に分けることができ、しきい値がそれぞ

Fig. 10 The energy level diagrams of  $^{107}\text{Ag}$  and  $^{109}\text{Ag}$ .

れ 0.5 MeV, 1.35 MeV 付近に存在することが確かめられた。銀の励起レベルに関しては J. L. Black<sup>3)</sup> が報告しており (Fig. 10), 1 MeV 以下にも数多くの励起レベルが存在している。しかし、衝撃電圧が 1 MeV 以下では励起断面積も極度に小さくなるため線量率特性をしらべるまでには至らなかった。

#### 4. 結 語

( $\gamma, \gamma'$ ) 反応が高線量率電子線の線量測定に利用できるかどうかをインジウムを中心に検討した。インジウムの準安定状態は 0.336 MeV であるが、そこへの直接励起は核スピンの値が大きく異なるためまず考えられず、ひとまず遷移確率の高い 1 MeV 以上の励起レベルへの遷移を必要とするため、それ以下の低エネルギーの電子線に対してはほとんど反応が起らない。しかしながらイン

ジウムは、1.078 MeV 以上のエネルギーに対しては、他の元素に比して励起断面積が大きいため、検出が容易であり、また、今までは非常に測定の困難であった  $2.5 \times 10^6$  rads/sec という線量率でもレベルオフがみられず、高線量率領域での線量測定には非常に有望と考えられる。一方、低エネルギー領域の測定には銀が期待されるが、1 MeV 以下では励起断面積が小さいため使用したバンデグラフ加速器の電子線束では量的特性を検討することはできなかった。しかしながらこのことは、銀がさらに高線量率電子線の測定に大いに期待できるものと考えられる。

#### References

- 1) CHERTOK B. T. and JOHNSON W. T. K.: *Phys. Rev.*, **174**, 1525 (1968)
- 2) IKEDA N. and YOSHIHARA K.: *Proceedings of the second symposium on atomic energy* **3**, 35 (1958)
- 3) BLACK J. L. and GRUHLE W.: *Nucl. Phys.*, **93A**, 1 (1967)

## 4. CO-H<sub>2</sub> 系の電子線による励起発光

### 第1報 電子線照射下における CO および CO-H<sub>2</sub> 系での C<sub>2</sub>(A-X) の挙動

中井洋太・松田光司・高垣虎雄・原見太幹\*

#### Optical Emission from CO-H<sub>2</sub> Mixture Excited by High Energy Electrons

##### I. Behaviors of C<sub>2</sub>(A-X) in CO and CO-H<sub>2</sub> Mixture under Electron Irradiation

Yohta NAKAI, Koji MATSUDA, Torao TAKAGAKI and Taikan HARAMI\*

Spectra of optical emission induced by 1.5 MeV electron irradiation on CO and CO-H<sub>2</sub> mixture have been investigated in the wavelength region from 2000 Å to 6500 Å. The principal spectral features for CO were the transitions  $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$  and  $b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$  of CO, the  $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi_i$  of CO<sup>+</sup>, and the  $A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$  of C<sub>2</sub>.

The intensities of emissions from excited states of CO and from CO<sup>+</sup> were not proportional to the pressure of CO, and decreased with irradiation time due to collisional energy transfer to a product from irradiated CO.

The strong emission of A→X from C<sub>2</sub> was observed, and its behaviors with original sample pressure, dose rate and total dose were quite different from others.

For the system of CO-H<sub>2</sub>, the emission of A→X(0,0) of C<sub>2</sub> was enhanced remarkably at some optimum conditions for the amount of H<sub>2</sub> added to CO, dose rate and total dose.

### 1. 緒 論

われわれは、さきに ~10 Torr の CO に 1.5 MeV の電子線を照射してその励起発光スペクトルの観測を行った<sup>1)</sup>。その際、問題になったのは、低試料圧 (~10<sup>-4</sup> Torr) の場合<sup>2)</sup> 観測された励起発光は CO<sup>+</sup> の  $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi_i$  と  $A^2\Pi_i \rightarrow X^2\Sigma^+$  であるが、高試料圧では、これらのほか、中性 CO 分子の一重項励起発光  $C^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ ,  $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$  および  $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ , 三重項励起発光  $b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$  および C<sub>2</sub> の  $A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$  が観測されたことである。これは後者では、高試料圧であるため、分子相互間の衝突によってエネルギー移動が行われ、そのために多くの励起種が生じたものと考えられる。したがって、この程度の圧力では、二成分系の場合に、相互間の励起移動や、生成した励起種同士の反応も十分考えられる。

\* 京大物理学部 Faculty of Science, Kyoto University.

われわれの、さきに観測した CO の励起発光は、そのスペクトルの帰属がやっとわかる程度の検出効率の測定装置で観測したものであって、それらの定量的な検討

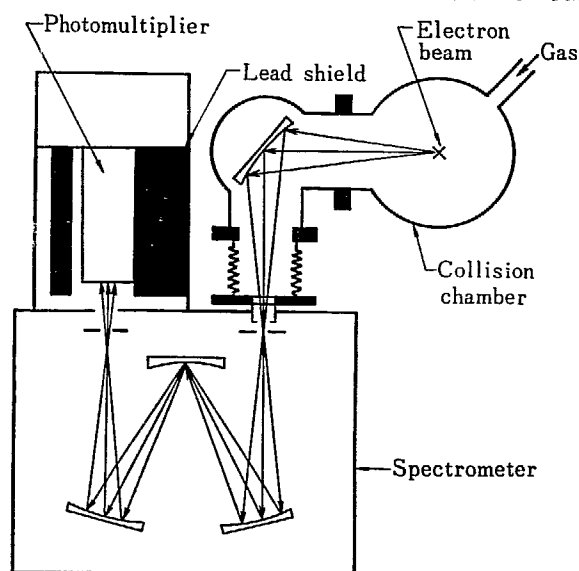


Fig. 1 Schematic of main parts of apparatus.

を行うには不十分なものであった。それで、従来の装置に若干の改良を加え、検出効率および SN 比あわせて約 1 桁以上改善したのを用い、CO および CO-H<sub>2</sub> の系の電子線照射による励起発光スペクトルの試料圧、線量率および照射時間の効果、さらに後者ではこれらに加えて、加えた H<sub>2</sub> の効果などについての検討を行った。

## 2. 実験装置と実験方法

実験装置は、Fig. 1 に概略図を示すが、従来のもの<sup>1)</sup>

にさきに述べたように若干の改良を加えた。すなわち、まず SN 比をあげるのに、光の検出部の光電子増倍管に対する制動輻射の X 線の影響を少なくする必要があり、そのために、従来の光電子増倍管のまわりの鉛の遮蔽(約 1cm)を、可能だけ厚くした。さらに検出効率をあげるため、光学系の幾何学的な再配置を行った。

用いた試料気体は、CO は高千穂化学製の Research Grade のもの、H<sub>2</sub> は市販のものである。これらはとくに精製を行わず、そのまま用いた。

照射は、バンデグラフ電子線加速器を用い、エネルギーは 1.5MeV、ビーム電流は、集束したもので、5 $\mu$ a から 20 $\mu$ a である。

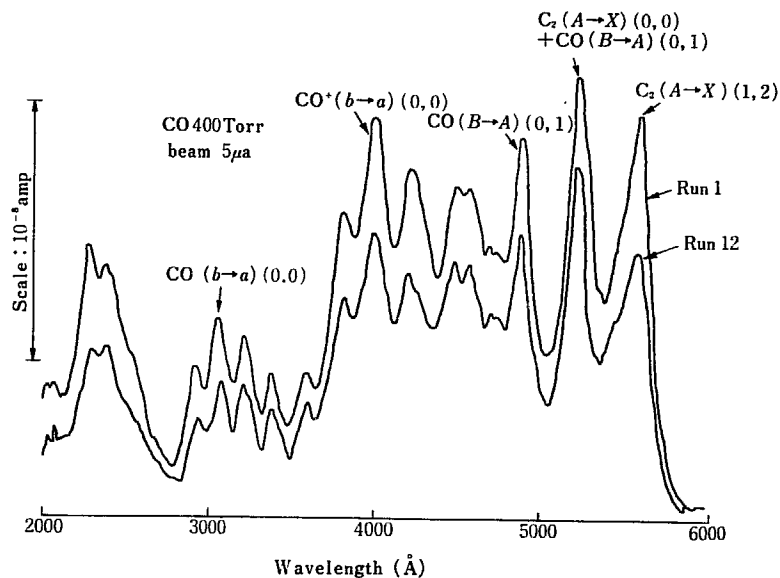


Fig. 2 Emission spectra of 400 Torr Co at the 1st and the 12th scanning of spectrometer under 1.5MeV, 5 $\mu$ a electron irradiation.

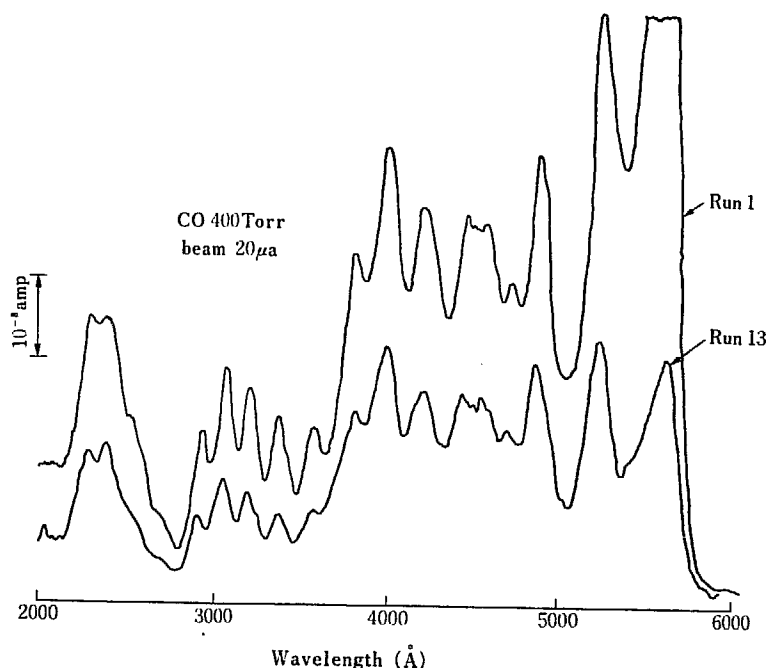


Fig. 3 Emission spectra of 400 Torr CO at the 1st and the 13th scanning of spectrometer under 1.5MeV, 20 $\mu$ a electron irradiation.



用いた分光器 (島津 GF-16R) の測定可能な波長範囲は 2000 Å から 6500 Å であり、その波長特性については、考慮ははらわなかった。発光スペクトル相互間の強度を定量的に議論する場合には、この較正が必要であるが、ある一つのスペクトルや、相互間の相対的な変化や消長を議論するには差支えない。

測定方法は、まず、試料導入の系を  $10^{-5}$  Torr 以上の真空にし、CO および  $H_2$  を各々所要圧ずつ入れ、その後バンデグラフ加速器の電子線で照射する。照射と同時に分光器の波長のスキャンニングを開始し、2000 Å から 6500 Å までのその所要時間が 90 sec, 6500 Å から 2000 Å へのかえりが 30 sec, 合計 120 sec, の周期で連続的にスペクトルを記録させることができる。

### 3. 実験結果とその考察

まず CO に電子線を照射した場合に観測される励起発光スペクトルを Fig. 2, Fig. 3 に示す。すなわち、CO の一重項励起による  $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ , 三重項励起による  $b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$ ,  $CO^+$  の  $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$ , および  $C_2$  の  $A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$  の遷移による発光が主なスペクトルであった。

Fig. 2 および Fig. 3 では、電子線電流がそれぞれ、 $5 \mu a$  および  $20 \mu a$  であるが、照射開始直後では、 $C_2$  以外は、スペクトルの強度はほぼ電子線電流に比例している。そして、これらのピークはいずれも照射時間とともに減少していることがあきらかである。しかし、一般にこれらの発光強度は、電子線電流が一定の場合には、関与している分子の数、すなわち圧力に比例していると考えのが普通であるが、Fig. 2, 3 の 12 および 13 回目のスキャンニングである Run 12 および Run 13 の場合圧力変化は全くみられなかった。さらに図をみて特徴的なことは  $C_2(A \rightarrow X)(1, 2)$  の挙動である。すなわち、電子線

電流  $5 \mu a$  と  $20 \mu a$  の場合を比較してみると、後者では照射開始直後はこのピークは他に比べて極端に大きい。

そして照射とともに減少して、たとえば Fig. 3 の Run 13 では、このピークの他のピークとの強度比は  $5 \mu a$  の場合と同じになっている。それで以下、この  $C_2$  の発光を中心にして、CO および  $CO-H_2$  の系の場合について現象論的に考えてゆく。

Fig. 4 に CO 200 Torr および 400 Torr の試料圧の場合の代表的なピークの照射時間による変化を示す。CO の ( $b \rightarrow a$ ), ( $B \rightarrow A$ ) および  $CO^+$  の ( $B \rightarrow A$ ) のスペクトル強度は、圧力に比例せず  $C_2(A \rightarrow X)$  はほぼ比例している。また図の ● 印のピークは  $C_2(A \rightarrow X)(0, 0)$  (5165 Å) と  $CO(B \rightarrow A)(0, 2)$  (5198 Å) の重なりであると考えられる。その証拠にこのピークは圧力に比例せず、また線量による変化もはじめのうちは、 $C_2(A \rightarrow X)(1, 2)$  と同じ後の方では、 $CO(B \rightarrow A)(0, 1)$  と同じような傾向を示している。また CO および  $CO^+$  の発光強度が圧力に比例しないことは、CO の基底分子または照射による生成物への励起移動が考えられるが、これは発光強度が照射とともに減少し、また圧力の減少をとみなさないことから後者の可能性が強い。しかし、これも目下のところ、どのような過程で励起移動が行なわれているかをたしかめることができず、推測の域を脱しない。

ついで、Fig. 5 に CO 400 Torr の場合の電子線電流を変えたときの代表的なスペクトルの発光強度の照射時間による変化を示す。CO および  $CO^+$  の励起状態は大体において照射時間とともに単調な減少を示す。ただ (c) にみられるように電子線電流が高い場合にやや増加の傾向がみられる。一方、 $C_2$  の励起発光については、電子線電流の低いところでは、はじめ照射とともに増加し、ある極大値を経て、次第に減少してゆく。これは CO からの  $C_2$  の生成と、生成した  $C_2$  の分解または他の分子との反応との競争によるものと考えられる。電子線電流が高くなると Fig. 5 (c) のように照射開始直後に

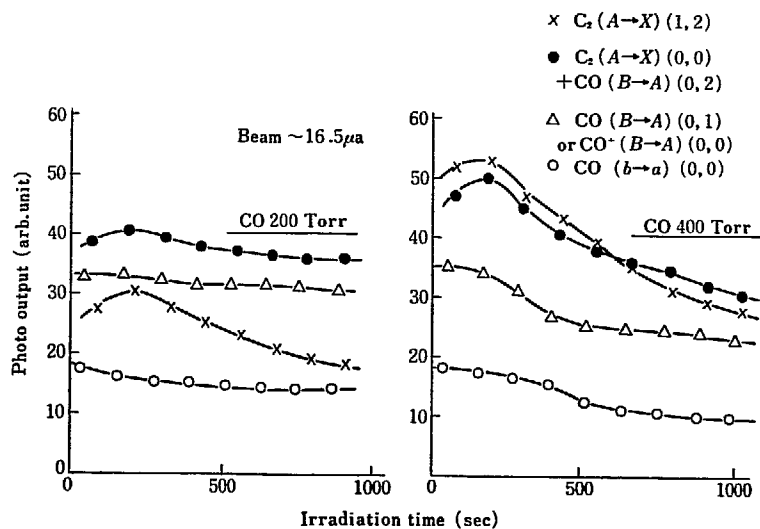


Fig. 4 Changes of main spectral peaks of CO,  $CO^+$  and  $C_2$  with irradiation time at different pressures for CO.

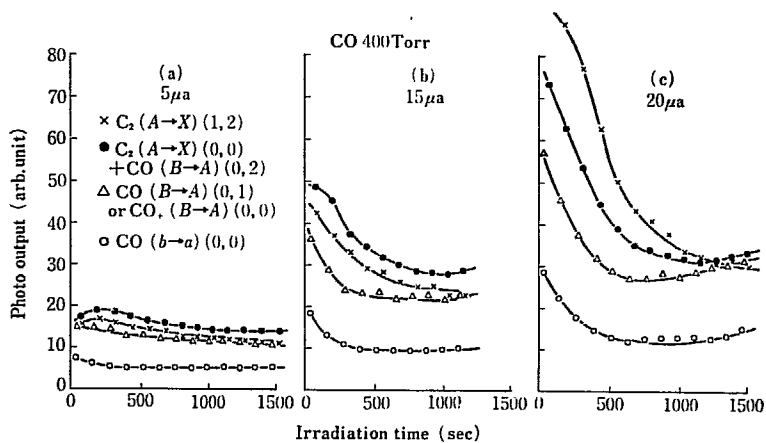


Fig. 5 Changes of main spectral peaks of CO, CO<sup>+</sup> and C<sub>2</sub> with irradiation time at different electron currents for 400 Torr CO

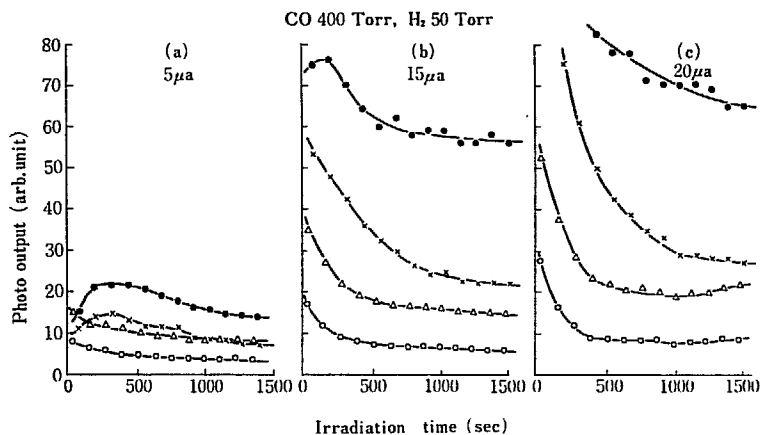


Fig. 6 Changes of main spectral peaks of CO, CO<sup>+</sup> and C<sub>2</sub> with irradiation time at different electron currents for 400 Torr CO and 50 Torr H<sub>2</sub> mixture.

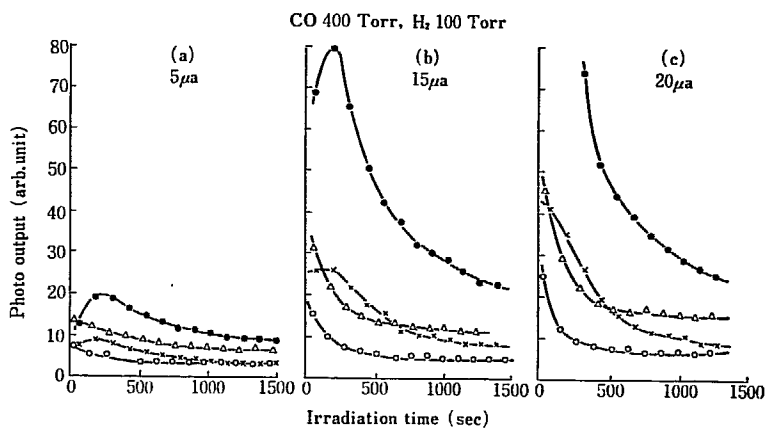


Fig. 7 Changes of main spectral peaks of CO, CO<sup>+</sup> and C<sub>2</sub> with irradiation time at different electron currents for 400 Torr CO and 100 Torr H<sub>2</sub> mixture.

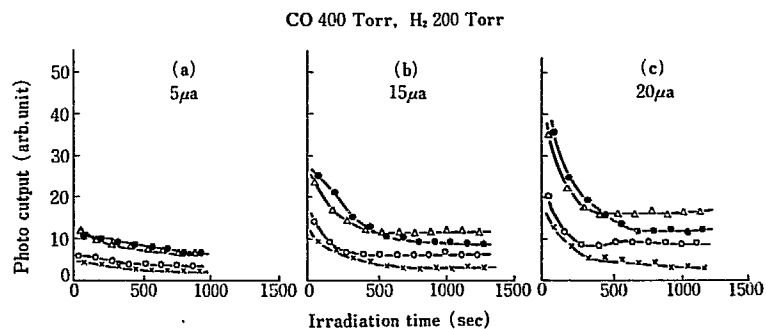


Fig. 8 Changes of main spectral peaks of CO, CO<sup>+</sup> and C<sub>2</sub> with irradiation time at different electron currents for 400 Torr CO and 200 Torr H<sub>2</sub> mixture.

は発光強度が非常に高く、以後急激に減少してゆく。そして、この場合  $C_2(A \rightarrow X)(1, 2)$  のピークの方が  $C_2(A \rightarrow X)(0, 0)$  と  $CO(B \rightarrow A)(0, 2)$  の複合ピークより大きくなっている。前者と後者が逆転するところは、試料圧にして約 350 Torr 以上でしかも、電子線電流が約  $15 \mu A$  以上のところで、それ以下では後者が大きいことが一般的にいえる。またこの 2 つのピークの挙動に、一方が複合ピークであるとはいえ、 $C_2$  の場合同じ電子的な励起状態でありながら関連性がみられないのが大きな問題である。しかし、この辺の事情を明らかにすることについては、現在の実験方法では困難であり、今後に残された課題であろう。

ついで、Fig. 6 (a) (b) (c) に CO 400 Torr に  $H_2$  50 Torr を加え、それぞれ電子線電流 5, 15, および  $20 \mu A$  で照射した場合の代表的なピークの照射時間による変化を示す。CO( $B \rightarrow A$ ), CO( $b \rightarrow a$ ),  $CO^+(B \rightarrow A)$  のピークは Fig. 5 と比較してみると、 $H_2$  を加えることによって若干の減少がみられる。しかし、 $C_2(A \rightarrow X)(1, 2)$  および  $C_2(A \rightarrow X)(0, 0)$  と CO( $B \rightarrow A)(0, 2)$  の複合ピークでは、事情が一変してくる。前者のピークは、線量率の低いところ、すなわち、電子線電流  $5 \mu A$  では、CO 400 Torr の場合とくらべるとあまり変わらず、 $15 \mu A$  では増加し、 $20 \mu A$  ではまた減少している。しかし、後者のピークは  $H_2$  を加えることによって著るしく増大し、照射時間による変化も、CO 単独の場合より減少がゆるやかである。そして、この挙動が、 $C_2(A \rightarrow X)$  および CO( $B \rightarrow A$ ) の同じ電子状態間の異なった振動準位間の遷移、すなわち  $C_2(A \rightarrow X)(1, 2)$  および CO( $B \rightarrow A)(0, 1)$  のそれぞれと全く異なっていることは、前の CO 単独の場合と同様である。ここでいま  $C_2$  の  $A^3\Pi_g$  について考えてみる。

$A^3\Pi_g$  の振動準位 0 の基底状態からのエネルギーは 2.4 eV で、波数にして  $19306.2 \text{ cm}^{-1}$  であり、振動準位 1 のそれは 2.6 eV である<sup>9)</sup>。 $H_2$  を加えることによって  $C_2(A \rightarrow X)(0, 0)$  が増大する一つの可能性として、 $H_2$  または  $H_2$  と CO の反応生成物から  $C_2$  へのエネルギー移動により増感されることが考えられる。ただし、 $H_2$  の場合は、その励起準位が 2.4 eV よりはるか高いところに存在するので、これは否定することができよう。また、 $H_2$  と CO の反応生成物については、いまのところそれらからの直接の新たな発光も観測されず、さらにたしかめる他の方法も確立されていないので、可能性は十分考えられるが、決定的な判断をくだすわけにはいかない。ただ一つ、2.4 eV のところ (波数  $19306 \text{ cm}^{-1}$ ) のところに最低の三重項励起が存在する唯一の可能な生成物としてグリオキザール ( $H_2C_2O_2$ ) が考えられる。

Fig. 7 (a) (b) (c) および Fig. 8 (a) (b) (c) に、それぞれさらに  $H_2$  を 100 Torr および 200 Torr にした場合の結果を示す。前者では、 $C_2(A \rightarrow X)(0, 0)$  と CO( $B \rightarrow A$ )(0, 2) の複合ピークは、 $H_2$  が 50 Torr の場合と同様に増大しているが、極大値になったあとの減少が著るし

い。また後者すなわち  $H_2$  を 200 Torr 加えた場合には、 $C_2$  のピークは前の 2 者とくらべてほとんど増加しない。そしてこのあたりでは、CO および  $CO^+$  のピークは  $H_2$  の量にはほとんど影響されていないようである。

#### 4. 結 語

以上、CO および CO- $H_2$  系での電子線を照射した場合に観測される励起発光スペクトルに及ぼす線量率すなわち電子線電流、照射時間、さらには後者では、 $H_2$  の混合比を変えた場合などの効果について現象論的に述べた。そして、この結果、これらのスペクトルのうち、 $C_2$  のそれが他と異なった挙動を示すことが一つの特長であることがわかった。

これらの現象について、その機構を考えるには、この実験事実および方法だけでは不十分であるが、得られた結果をまとめてみると次のようになる。

- (1) CO の観測される励起発光スペクトルの強度は、照射によって減少する傾向にあるが、それは母体の CO の量の減少によるものではない。
- (2) CO の励起発光スペクトル以外に  $C_2$  のそれが観測され、これは、照射によって初期に増加し、極大値を経て減少する。
- (3)  $C_2$  の発光のうち  $C_2(A \rightarrow X)(1, 2)$  のそれは、他のスペクトルに比して、CO の圧力 350 Torr 以上、電子線電流  $15 \mu A$  以上のところで急激に増加する。
- (4) CO に  $H_2$  を加えることによって、CO からの発光強度は減少する。しかし、これは照射にともなう圧力変化が全くみられないことから、CO と  $H_2$  との反応によって CO が減少したためではない。またこの減少は、 $H_2$  の増加に比例しない。
- (5) CO に  $H_2$  を加えた場合、 $C_2(A \rightarrow X)(0, 0)$  は著るしく増加する。そして、これは照射によって初期に増加し、極大値を経て、加えた量が少ない場合には、ゆるやかに減少する。またこれは、 $H_2$  の増加にともないあるところで極大値をもち、それ以降は減少する。
- (6) (5)の現象は  $H_2$  と CO の反応生成物から  $C_2$  へのエネルギー移動により増感されることが可能である。そして、この生成物については、一つの可能性として、グリオキザールが考えられる。またこの生成には最適条件が存在するようである。

先にも述べたように、これらの実験事実を統一的に解釈するためには、たとえばこの実験から得られたある条件の下での反応生成物の確認など、他の新たな実験方法

を併用することが必要であり、第1報では、実験結果の現象論的な記述にとどめ、次報以降にこれらについて検討を進めてゆきたい。

#### References

- 1) NAKAI Y., MATSUDA K., TAKAGAKI T. and KIMURA K.: JAERI 5026, 153 (1970)
- 2) HATADA M., FUJITA I., NAKAI Y. and HIROTA K.: JAERI 5026, 1 (1970)
- 3) HERZBERG G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules* (D. Van Nostrand Co. Inc., Princeton, New Jersey, 1950), 2nd ed.
- 4) EBERHARDT W.H. and RENNER H.: *J. Mol. Spectroscopy* **6**, 483 (1961)

## 5. メチルメルカプタンおよびメチルメルカプタン-d<sub>3</sub>の解離共鳴電子捕獲

杉浦俊男・荒川和夫\*

### Dissociative Resonance Electron Capture in Methylmercaptane and Methylmercaptane-d<sub>3</sub>

Toshio SUGIURA and Kazuo ARAKAWA\*

The formation of negative ions by electron impact of methylmercaptane and methylmercaptane-d<sub>3</sub> has been investigated as a function of the electron energy. Appearance potentials, energies of resonance peaks, full widths of half maxima in resonance peak and relative formation cross sections have been determined about the negative ions of H<sup>-</sup>, D<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>S<sup>-</sup>, CD<sub>3</sub>S<sup>-</sup>, SH<sup>-</sup>, S<sup>-</sup>, CH<sub>2</sub><sup>-</sup>, CD<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sup>-</sup> and CD<sup>-</sup>. The dissociation energy of S-H bond and an electron affinity of CH<sub>3</sub>S radical have been determined as 4.7±0.1 and 3.18±0.2eV, respectively.

#### 1. 緒 言

放射線化学反応における自由イオンの役割のうち、特に低速電子を捕獲して生成する負イオンについての知見は著しく少ない。われわれはこの観点から低速電子を衝撃して生ずる負イオンについての研究を行なって来たが<sup>1-5)</sup>、この一環として最も簡単な含硫黄化合物であるメチルメルカプタンおよびメチルメルカプタン-d<sub>3</sub>の解離共鳴電子捕獲 (Dissociative resonance electron capture) (DREC) につき研究を行なった。重水素化合物からの知見は生成イオンについての構造につきより明らかな情報を与える。有機化合物の DREC についての研究も少なくはないが生成する負イオンの相対生成断面積についてはほとんど報告されておらず、また特に生成する H<sup>-</sup> イオンについての知見はほとんど得られていない。本研究はメチルメルカプタンの DREC で生成する各種イオンの出現電圧、共鳴ピークエネルギー、共鳴半値幅、およびそれら各イオンの相対生成断面積を求めた。特に H<sup>-</sup> および D<sup>-</sup> イオンについても以上の各数値を求め、負イオン生成過程につき考察した。

#### 2. 実 験

質量分析計は日立 RMU-6 形 90° 単収斂のものをすでに報告したように<sup>1,4)</sup> 負イオン測定用に改造して使用した。詳細についてはここでは触れない。本実験では電子エネルギー幅を狭くするための RPD 法<sup>6)</sup> は使用しなかった。

有機化合物の DREC で生成する H<sup>-</sup> および D<sup>-</sup> イオンについては本研究まで測定しえなかったが、本研究においては特にこれを試みた。H<sup>-</sup> および D<sup>-</sup> イオンは電子衝撃用電子線を収束するために使用しているイオン源磁場を通常の強さ (150 ガウス) 加えるとイオン源内での軌道が曲げられ分析用主磁場に入射しえなくなる。一方 H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup> イオン等を測定する際には通常イオン源磁場を使用せずに行なうが、イオン源磁場を全く使用しないと 15eV 以下の電子はイオン源内の有効イオン化領域に集束されず DREC で生成されるイオン量は著しく減少する。本研究ではイオン源磁場を弱め、H<sub>2</sub> から DREC で 3.75eV および 14.0eV の電子エネルギーで生成する H<sup>-</sup> イオンの生成効率曲線を求め、イオン電流が最大になるようにイオン源磁場を調節して測定した。最も適合したイオン源磁場強度はほぼ 35 ガウスであった。また H<sup>-</sup> および D<sup>-</sup> の相対生成断面積と電子エネルギーの補正は、すでに全イオン測定法 (質量分析せず) に測定する) で求められている値<sup>6,7)</sup> を使用して行なった。H<sup>-</sup> および D<sup>-</sup> イオン以外のイオンについての相対生

\* 日本原子力研究所高崎研究所 (Takasaki Radiation Chemistry Establishment, JAEIRI)

成断面積は O<sub>2</sub> から生成する O<sup>-</sup> イオンのそれを 1.5 × 10<sup>-18</sup> cm<sup>2</sup> とし、イオン収集効率がイオンにより一定であると仮定して求めた。また電子エネルギーの補正は O<sub>2</sub> から生成する O<sup>-</sup>、CO から生成する O<sup>-</sup> および SF<sub>6</sub> から生成する SF<sub>6</sub><sup>-</sup> イオンを使用した。

本研究においては測定しうる最小生成断面積は 1 × 10<sup>-23</sup> cm<sup>2</sup> である。

メチルメルカプタンおよびメチルメルカプタン-d<sub>3</sub> はそれぞれ Matheson Gas Products および Merck Sharp and Dohme of Canada のものをそれぞれ数回の真空蒸溜を行なった上を使用した。

### 3. 結果と討論

#### 3.1 H<sub>2</sub> および D<sub>2</sub> から DREC で生成する H<sup>-</sup> および D<sup>-</sup> イオン

H<sub>2</sub> および D<sub>2</sub> から DREC で生成する H<sup>-</sup> および D<sup>-</sup> イオンのイオン生成効率曲線は質量分析せず全イオン測定法により、6eV 以上の電子エネルギーについては Rapp 等<sup>6)</sup>、5eV 以下の電子エネルギーについては Schulz と Asundi<sup>7)</sup> によりそれぞれ測定されており、この過程における水素-重水素同位体効果を見出している。本研究において質量分析計を使用して測定した H<sub>2</sub> および D<sub>2</sub> から生成する H<sup>-</sup> および D<sup>-</sup> イオンのイオン生成効率曲線を Fig. 1 に、Rapp 等および Schulz と Asundi の求めたそれと共に示す。生成断面積は Fig. 1 に点線で示した Rapp 等の求めた 14eV の共鳴ピークに規格化して求めたものである。Fig. 1 で明らかなように 14 eV の D<sup>-</sup> イオンピークから明らかとなる水素-重水素同位体効果、および 3.75eV の共鳴ピークは彼等の測

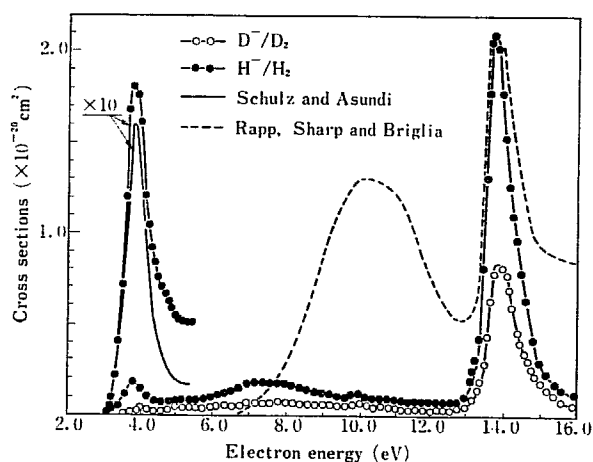


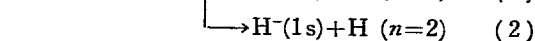
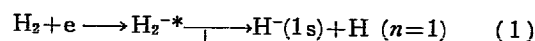
Fig. 1 Electron energy dependences of the cross section in the DREC for the H<sup>-</sup> and D<sup>-</sup> ions from H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub>, respectively. These data have been normalized at peak maximum of 14eV of H<sup>-</sup> ion obtained by Rapp *et al.*

TABLE 1 Appearance potentials ( $E_{th}$ ), resonance peak maxima ( $E_{peak}$ ), full widths in half maximum (FWHM) and relative formation cross sections at resonance peak maximum ( $\sigma$ ) for H<sup>-</sup> and D<sup>-</sup> ion formation by DREC in H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub>, respectively. Processes denote in text.

Processes	$E_{th}$ (eV)	$E_{peak}$ (eV)	FWHM (eV)	$\sigma$ (cm <sup>2</sup> )	
				present	others
(1)	3.45	3.75	0.75	1.8 × 10 <sup>-21</sup>	1.6 × 10 <sup>-21</sup>
(2)	13.3	13.9	0.8	2.1 × 10 <sup>-20</sup>	1.54 × 10 <sup>-20</sup>
(3)	(3.45)	(3.75)	—	(1 × 10 <sup>-23</sup> )	8 × 10 <sup>-24</sup>
(4)	13.3	13.9	0.8	8.2 × 10 <sup>-21</sup>	4 × 10 <sup>-21</sup>

定とよく一致することを示す。

Fig. 1 に見られる H<sup>-</sup> イオンの生成効率曲線の二つの幅の狭いピークはいずれも低エネルギー側の立ち上りが垂直に近く、H<sub>2</sub> のポテンシャルエネルギー曲線の Franck-Condon 領域内の複合負イオン状態 H<sub>2</sub><sup>-\*</sup> のポテンシャルエネルギー曲線をその解離限界が横ぎると考えられ、いずれもそのしきい値において運動エネルギーを持たないと考えられる。これら二つのピークに対応する H<sup>-</sup> イオンおよび D<sup>-</sup> イオン生成過程は次のように考えられる。



Rapp 等の測定した生成効率曲線中 7~13eV 間の幅の広いピークは過程(1)の運動エネルギーを持つ H<sup>-</sup> が測定されたものと考えられているが、われわれの測定ではより幅が広く強度が弱い。これは大きい運動エネルギーをもった H<sup>-</sup> イオンが質量分析計の主磁場で散乱されイオン収束スリットに収束しないと考えられる。

本研究によって得られた H<sub>2</sub> および D<sub>2</sub> から生成する H<sup>-</sup> および D<sup>-</sup> の出現電圧、共鳴ピークエネルギー、共鳴半値幅および相対生成断面積を Rapp 等および Schulz 等の結果と共に TABLE 1 にまとめて示す。本研究結果は本方法が有機化合物から生成する H<sup>-</sup> および D<sup>-</sup> の測定に適合していることを示す。

#### 3.2 CH<sub>3</sub>SH および CD<sub>3</sub>SH から生成する H<sup>-</sup> および D<sup>-</sup> イオン

CH<sub>3</sub>SH および CD<sub>3</sub>SH から生成する H<sup>-</sup> および D<sup>-</sup> イオンの生成効率曲線を、H<sub>2</sub> から生成する H<sup>-</sup> イオンのそれと共に Fig. 2 に示す。CH<sub>3</sub>SH および CD<sub>3</sub>SH から生成する H<sup>-</sup> イオンの生成効率は H<sub>2</sub> からのそれに比し著しく大きい。H<sup>-</sup> イオンは三つのピークを示し三つの過程で生成されることを示す。CD<sub>3</sub>SH から生成する D<sup>-</sup> イオンの生成効率は H<sup>-</sup> イオンのその一桁以上低くかつその共鳴曲線は幅が広い。CH<sub>3</sub>SH から生成

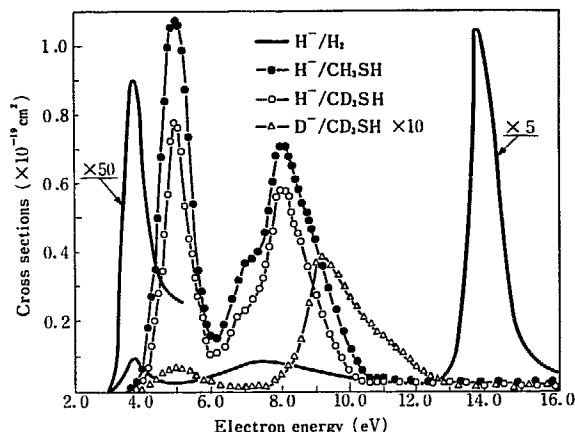
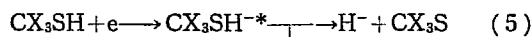


Fig. 2 Electron energy dependences of the cross section in the DREC for the  $H^-$  and  $D^-$  ions from  $CH_3SH$  and  $CD_3SH$ , respectively. Solid line shows the curve of  $H^-$  ions formed from  $H_2$ .

TABLE 2 Results of  $H^-$  and  $D^-$  ion formation by dissociative-resonance electron capture in  $CH_3SH$  and  $CD_3SH$ .

Ions	Appearance potentials (eV)	Resonance peak maxima (eV)	Full widths half maxima (eV)	Cross sections ( $\times 10^{-19} \text{cm}^2$ )	
				$CH_3SH$	$CD_3SH$
$H^-$	$3.95 \pm 0.1$	5.05	0.95	1.07	0.78
	$6.6 \pm 0.2$	7.2	0.80	0.26	0.18
	$7.2 \pm 0.2$	8.0	1.50	0.72	0.55
$D^-$ ( $CD_3SH$ )	$3.9 \pm 0.1$	5.05	0.95	—	0.0065
	$8.0 \pm 0.2$	9.1	2.2	—	0.039

する  $H^-$  イオンの生成効率曲線はもしその生成断面積が  $CD_3SH$  からの  $D^-$  イオンのそれとほぼ等しければ  $CH_3SH$  から生成する  $H^-$  イオンの生成効率曲線に覆われるはずである。このことからメチルメルカプタンのメチル基から生成する  $H^-$  イオンの生成断面積は  $10^{-21} \text{cm}^2$  程度で小さく、その生成の同位体効果は小さいと考えられる。また  $CH_3SH$  から生成する  $H^-$  イオンの大部分は  $SH$  結合切断により生成することを示す。以上の結果を数値で TABLE 2 にまとめて示す。  $H^-$  イオンの第1共鳴ピークは最も生成効率が大きくかつ低エネルギー側の立ち上りが鋭いために生成  $H^-$  イオンはしきい値で運動エネルギーを持たないと考えられる。  $H^-$  および  $D^-$  イオン生成過程は  $X$  をもって  $H$  または  $D$  を示すと次の (5) (6) の過程で示される。



負イオンの出現電圧 ( $A_p$ ) はその切断の解離エネルギー ( $D_e$ ) とラジカルまたは原子の電子親和力 ( $A_e$ ) の差に切断したイオンまたはラジカルの運動エネルギーを含む過剰エネルギーを加えたものである。  $SH$  結合から  $H^-$  イオンが生成する出現電圧  $A_p(H^-)$  は次のように表しうる。

$$A_p(H^-) = D_e(CX_3S-H) - A_e(H) + E_{ex} \quad (7)$$

TABLE 2 の  $A_p(H^-)$  の値と光脱離法で求められている  $A_e(H)$  を使用し<sup>9)</sup>,  $H^-$  イオンがそのしきい値で運動エネルギーを持たないとすると  $S-H$  結合の解離エネルギーは  $4.7 \pm 0.1 \text{eV}$  と求められる。

### 3.3 $CH_3SH$ および $CD_3SH$ から生成する $CH_3S^-$ および $CD_3S^-$ イオン生成

メチルメルカプタンから最も高い生成効率で生成するイオンは  $CH_3S^-$  および  $CD_3S^-$  イオンである。これらイオンの生成効率曲線を Fig. 3 に示す。 Fig. 3 には比較のために  $O_2$  から生成する  $O^-$  イオンの生成効率曲線も示す。

Fig. 3 の  $CH_3S^-$  および  $CD_3S^-$  イオンの生成効率曲線はいずれも低エネルギー側に裾を引いており別のピークの存在を暗示する。この低エネルギー側のピークは試料圧に一次に比例するが、試料のイオン源への流入を止めた場合にその減少速度が遅く、高エネルギー側のイオンと異なり気相で生成されているのではないと考えられ

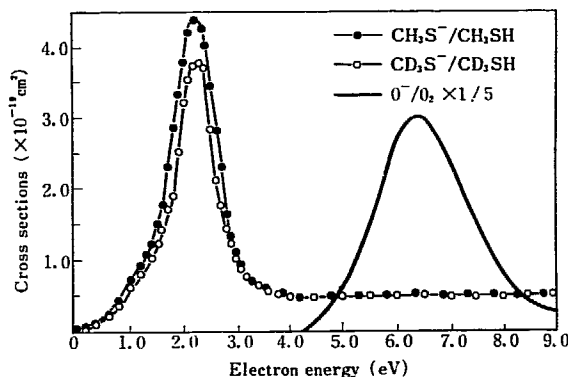


Fig. 3 Electron energy dependences of the cross section in the DREC for the  $CH_3S^-$  and  $CD_3S^-$  ions from  $CH_3SH$  and  $CD_3SH$ , respectively. Solid line shows the curve of  $O^-$  ions formed from  $O_2$ .

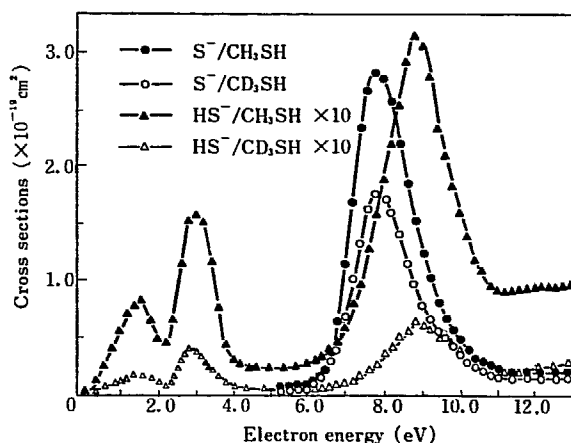


Fig. 4 Electron energy dependence of the cross section in the DREC for the  $S^-$  and  $SH^-$  ions from  $CH_3SH$  and  $CD_3SH$ , respectively.

TABLE 3 Results of dissociative resonance electron capture in CH<sub>3</sub>SH and CD<sub>3</sub>SH. X denotes H or D atom.

Ions	Appearance potentials (eV)	Resonance peak maxima (eV)	Full widths half maxima (eV)	Cross sections ( $\times 10^{-19}$ cm <sup>2</sup> )	
				CH <sub>3</sub> SH	CD <sub>3</sub> SH
CX <sup>-</sup>	7.0 $\pm$ 0.2	9.4	3.0	0.0074	0.0034
CX <sub>2</sub> <sup>-</sup>	6.9 $\pm$ 0.2	8.2	2.2	0.0357	0.0339
S <sup>-</sup>	6.6 $\pm$ 0.2	7.8	1.8	2.80	1.75
SH <sup>-</sup>	0.4 $\pm$ 0.1	1.4	1.3	0.075	0.014
	2.2 $\pm$ 0.2	2.85	1.1	0.158	0.039
	6.6 $\pm$ 0.2	8.9	2.2	0.313	0.063
CX <sub>3</sub> S <sup>-</sup>	0.2 $\pm$ 0.2	1.1	1.1	0.45	0.45
	1.52 $\pm$ 0.2	2.1	0.95	4.35	3.78

る。現在の所このピークの変離，その生成過程は明白ではないが，メチルメルカプタンがイオン源の電子流付近に吸着され吸着層で電子衝撃をうけて生成し検出されていると考えられる。この低エネルギー部分を除くと CH<sub>3</sub>S<sup>-</sup> および CD<sub>3</sub>S<sup>-</sup> イオンピークは鋭く半値幅も狭く，そのしきい値での運動エネルギーは無視しうると考えられる。前項で求めた SH 結合の解離エネルギー 4.7 eV を使用し(7)式と同様な考えで CH<sub>3</sub>S<sup>•</sup> および CD<sub>3</sub>S<sup>•</sup> ラジカルの電子親和力は 3.18  $\pm$  0.2 eV と求められる。Thynne 等<sup>9)</sup> によればメトキシラジカル (CH<sub>3</sub>O<sup>•</sup>) の電子親和力は 1.8 eV とされているが，これに比し CX<sub>3</sub>S<sup>•</sup> の電子親和力は著しく大きい。

### 3.4 その他の負イオン生成

CX<sub>3</sub>S<sup>-</sup> イオンに次ぐ生成効率で生成するイオンは S<sup>-</sup> イオンである。CH<sub>3</sub>SH および CD<sub>3</sub>SH から生成する S<sup>-</sup> イオンの生成効率曲線を SH<sup>-</sup> イオンのそれと共に Fig. 4 に示す。S<sup>-</sup> イオンの生成効率曲線は低エネルギー側がやや鋭い単一のピークを示す。SH<sup>-</sup> は S<sup>-</sup> の生成効率の一桁小さい程度生成するが三つのピークが認められる。また SH<sup>-</sup> イオンの生成効率は CH<sub>3</sub>SH と CD<sub>3</sub>SH で著しく異なり低エネルギー側のピークから 5.35, 4.05, 4.96 倍 CH<sub>3</sub>SH からの SH<sup>-</sup> イオン生成効率が CD<sub>3</sub>SH のそれより大きく，この系において著しい水素-重水素同位体効果は SH<sup>-</sup> イオンだけに見出される。

これら S<sup>-</sup> および SH<sup>-</sup> の出現電圧等の数値を CX<sub>3</sub>S<sup>-</sup> および生成断面積は非常に小さいが CX<sub>3</sub>SH から生成する CX<sup>-</sup> および CX<sub>2</sub><sup>-</sup> についての値と共に TABLE 3 に示す。

## 4. 結 語

DREC により CH<sub>3</sub>SH および CD<sub>3</sub>SH から生成する各種負イオンにつき，出現電圧，共鳴ピークエネルギー，共鳴半値幅，相対生成断面積を求めた。特にこれら分子の DREC により生成する H<sup>-</sup> および D<sup>-</sup> イオンにつき測定し，H<sup>-</sup> イオンはその大部分が S-H 結合切断により生成していることが明らかとなり三つの過程が存在することを見出した。なお H 原子の既知の電子親和力から S-H 結合の解離エネルギーを求めた。この解離エネルギーを使用し CX<sub>3</sub>S<sup>•</sup> ラジカルの電子親和力を 3.18  $\pm$  0.2 eV と求めた。この系における DREC では SH<sup>-</sup> イオン生成以外は著しい水素-重水素同位体効果は存在しない。SH<sup>-</sup> イオン生成の水素-重水素同位体効果については現在のところ説明しえない。

## 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, Univ. of Tokyo Press, Tokyo (1970). p. 848
- 4) ARAKAWA K. and SUGIURA T.: *Mass Spectroscopy*, **20**, 51 (1972)
- 5) SHIGA T., YAMAOKA H., ARAKAWA K. and SUGIURA T.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 2265 (1972)
- 6) RAPP D., SHARP T. E. and BRIGLIA D. D.: *Phys. Rev. Letters*, **14**, 533 (1965)
- 7) SCHULZ G. J. and ASUNDI R. K.: *Phys. Rev.*, **158**, 25 (1967)
- 8) HALL J. L. and SIEGEL M. W.: *J. Chem. Phys.*, **48**, 943 (1968)
- 9) THYNNE J. C. J. and HARLAND P. W.: *Int. J. Mass Spectrometry and Ion Physics*, **11**, 127 (1973)



## 6. The Radiation-Induced Polymerization of Octadecyl Acrylate Multilayers by Electron Beam Irradiation

Motoyoshi HATADA, Masanobu NISHII and Kozo HIROTA

### SUMMARY

Studies have been carried out on the radiation-induced polymerization of octadecyl acrylate (ODA) multilayers built up on a glass plate by Langmuir-Blodgett technique. The ODA multilayers were irradiated with electron beams from a Van de Graaff accelerator (dose rate =  $4.3 \times 10^4$  rads/sec) either in nitrogen or in air. The effects of irradiation were investigated by multiple reflection infrared spectroscopy, X-ray diffractometry and contact angle measurement.

By 0.32 Mrad irradiation in nitrogen atmosphere the multiple reflection infrared spectrum of the ODA multilayers turned mostly into that of poly (ODA) and the ODA multilayers became insoluble in methanol, indicating that the ODA multilayers were polymerized. At the same time the (00 $l$ ) spacing of 29.7 Å as observed by X-ray diffraction pattern decreased to 28.7 Å by the irradiation. Further irradiation above 2 Mrad made the polymer multilayer turned into apparently insoluble in benzene, indicating that the polymer layers were further cross-linked by the irradiation.

No indication of polymerization was obtained when the ODA multilayers were irradiated in air.

### INTRODUCTION

In the previous papers<sup>1-3)</sup>, we have reported that an octadecyl acrylate (ODA) monolayer at a nitrogen-water interface is polymerized effectively by electron beam irradiation, and the rate of polymerization depends on the surface pressure of the monolayer and on a solute dissolved in the subphase<sup>4)</sup>. These results indicate that the polymerization is initiated by intermediates produced radiation-chemically in the subphase and is affected by a molecular arrangement of the monomer in the monolayer.

A study on the radiation-induced polymerization of the monomer multilayer built-up on a solid substrate from a monolayer at the gas-water interface is particularly interesting because it provides data on polymerization of oriented monomer layers free of contribution of the intermediates from the subphase encountered in the monolayer polymerization upon water. Though there are two studies on radiation-induced polymerization of built-up films in literature, these studies deal with the polymerization initiated by  $\gamma$ -ray irradiation of low dose rate. The present study concerns with the polymerization of the multilayers initiated by electron beams of relatively high dose rate from a Van de Graaff accelerator in an attempt to prepare thin polymer having regular layer structure.

### EXPERIMENTAL

Apparatus: Fig. 1 shows a rough sketch of the apparatus for building up Langmuir-Blodgett multilayers (LB layers for short), which consists of a Langmuir trough and a motor driven

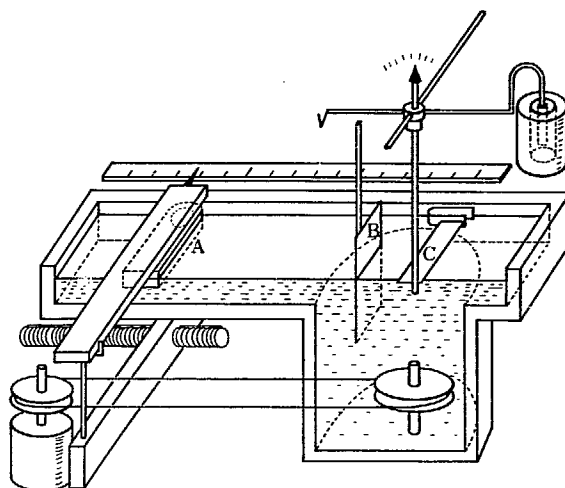


Fig. 1 Multilayer building apparatus; A, a teflon barrier; B, solid substrates; and C, float assembly.

mechanism for raising and lowering a solid substrate through the water surface. The Langmuir trough is designed to allow a constant surface pressure operation<sup>3)</sup> which maintains the surface pressure at a constant value within  $\pm 0.5$  dyn/cm by decreasing the surface area using a servo mechanism while surface material is removed from the water surface. The surface area change during the preparation of the LB layers was recorded as a function of time, in order to monitor the type and quantity of monolayer deposition on the plate. The speed at which the solid substrate was raised and lowered can be selected stepwise in the range from 2 cm/sec to 1 cm/min so that the servo mechanism can maintain the constant surface pressure.

Materials: A glass plate  $5.0 \times 3.0$  cm or  $5.0 \times 3.7$  cm was cut from a Merck thin layer plate ( $5 \times 20$  cm, cat. No. 5721/0025), washed with chromic acid solution, and aluminum was deposited on the plate by vacuum evaporation before use. ODA was obtained from K and K Laboratory and used without purification. Benzene used as solvent for ODA monolayer formation was of a spectroscopic grade supplied by Merck. Water upon which the ODA monolayer was spread had been distilled using a quartz distillator of surface evaporation type.

Preparation of the LB layers: An ODA monolayer was spread from 0.02 ml benzene solution (10 mg/ml) on the water surface ( $690 \text{ cm}^2$ ) in air, and 10 min was allowed for evaporation of the solvent. Two slides were held contact with each aluminum face out by a clip as shown in Fig. 2, so that the LB layers were built up on both sides. The plates were dried every cycle of up and down trips for first several trips as recommended by Tachibana<sup>7)</sup>, and then continuously lowered and raised at the speed of 1 cm/sec until 100 to 200 layers were built up. During the preparation of the LB layers the surface pressure was kept constant at 12 dyn/cm. The temperature of water was  $16^\circ\text{C}$  or  $23^\circ\text{C}$ .

Fig. 3 shows an example of the recordings of surface area change during successive downward and upward trips of the solid substrates. From the figure, it is evident that the monolayer substance was deposited only on the downward trip, giving an X type multilayer<sup>7)</sup>. The transfer ratio as defined<sup>12)</sup> as  $A_1/A_s$ , where  $A_1$  is the decreased area on water surface due to the monolayer transfer to the solid surface and  $A_s$  is the area of the solid substrate coated with the monolayer was determined from a curve in Fig. 3 to be 0.89. The microscopic observation of the LB layers with orthoscope gave a black uniform view area with round spots of about 0.1 mm diameter which showed birefringence. The melt and cool treatment on the LB layers gave fine needle crystals having birefringence which spread over whole view area, indicating that the LB layers were destroyed by this treatment.

Irradiation procedure: The LB layers of ODA were placed 15 cm below a Van de Graaff irradiation

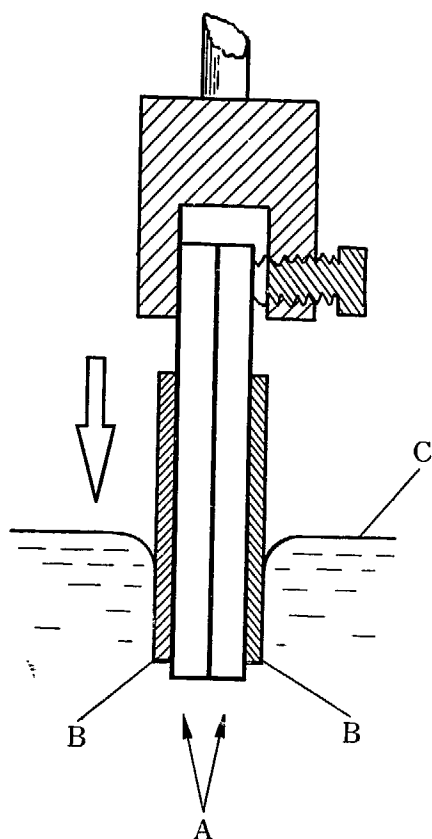


Fig. 2 Solid substrate holder. A, glass slide; B, multilayer; and C, monolayer.

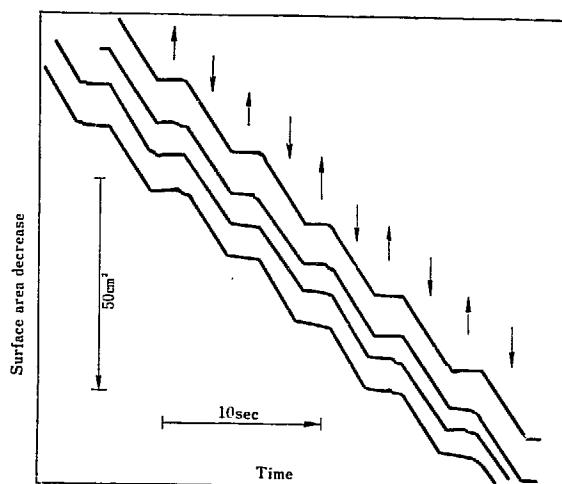


Fig. 3 Decrease of water surface area covered with ODA at 12 dyn/cm on successive downward ( $\downarrow$ ) and upward ( $\uparrow$ ) trips of aluminum plated glass slides; Surface area of the solid, 14.8 cm<sup>2</sup>; transfer ratio, 0.89; temperature of water, 16°C.

window in a stainless steel pan which was cooled on crushed dry ice. The pan was covered with aluminum foil (15  $\mu$  thick) through which the electron beams penetrated. The irradiation was carried out with electron beams from a Van de Graaff accelerator (1.5 MeV, 50  $\mu$ A, scanning width 30 cm) either in nitrogen atmosphere or in air. The dose rate as determined by CTA film dosimetry was  $4.3 \times 10^4$  rad/sec and the temperature of the sample during irradiation was  $-10 \sim 10^\circ\text{C}$

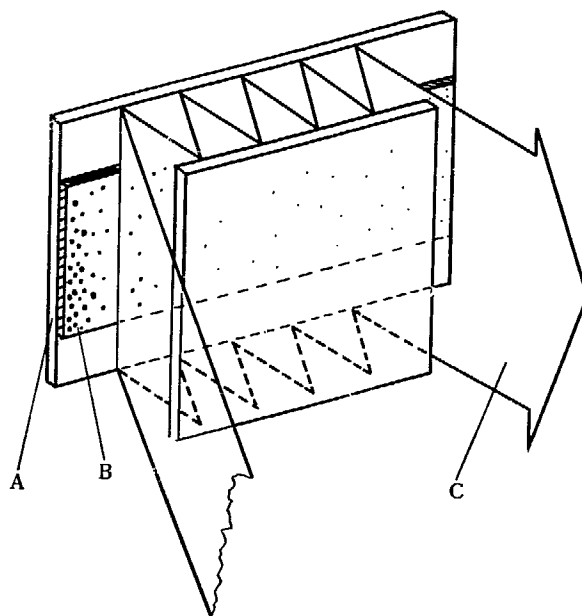


Fig. 4 Multiple reflection infrared optical system which fits to a Shimadzu ATR 2 type attenuated total reflectance apparatus. A, glass slide; B, multilayer; and C, infrared radiation.

as measured with thermocouple placed on a glass plate.

**Multiple reflection infrared spectra:** A pair of irradiated samples was set in a cassette with face to face each other with 3mm distance through which the infrared radiation reflected as shown in Fig. 4. The spectrum was recorded on a Shimadzu AR 275 type infrared spectrometer, and the LB layers were cooled by a cold nitrogen stream blown over the two plates to keep the LB layers away from melting due to the infrared radiations during the measurement.

**X-ray diffraction curves:** Measurements of X-ray diffraction curves were made with a Rigaku Denki X-ray diffractometer (type 2025) at room temperature (20°C).

**Contact angle measurement and solubility test to solvent:** The contact angle on the surface of the LB layers against water was made with an Elmer contact angle meter. The water droplet was applied gently on the LB layers kept in a chamber of the contact angle meter which had been saturated with moisture at 22°C. The angles were measured directly on the tangent line at the edge of an image of the water droplet, or were calculated by the equation,  $\theta = \text{Tan}^{-1}(a/x)$ , where  $x$  and  $a$  are the height and the length at the bottom, respectively, measured on a photograph of the droplet. Since the contact angle changed with time after the delivery of the droplet and with the size of the droplet, these conditions were kept constant as possible for reproducible results. The measurements were made one minute after the delivery, and the quantity of the water to be delivered was adjusted so that the droplet around 1mm in diameter was obtained. The solubility tests were made with methanol and with benzene, one after the other, which are the solvents for ODA and poly (ODA), respectively, by dipping the slide in the solvent for 5 minutes at room temperature. The evaluation of the test was roughly made from a visual inspection of interference color on the slide.

## RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 5 shows the multiple reflection infrared spectra of the ODA LB layers irradiated at different doses in nitrogen atmosphere. The absorption bands due to vinyl group at  $1620\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ),  $1450\text{cm}^{-1}$ ,  $1290\text{cm}^{-1}$ ,  $1060\text{cm}^{-1}$ ,  $980\text{cm}^{-1}$ , and  $960\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ ) diminished with increasing dose above 4 Mrad. The bands due to  $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{R}}$  at  $1260\text{cm}^{-1}$  and  $1190\text{cm}^{-1}$  shifted to lower wave number. By the irradiation, the general feature of the spectra of the ODA LB layers was altered to that of poly (ODA). The LB layers turned insoluble in methanol by 0.32 Mrad irradiation. These results indicate that the polymerization is completed at 4 Mrad irradiation.

Fig. 6 shows a series of X-ray diffraction curves obtained for ODA LB layers irradiated with different doses. A series of the (00 $\ell$ ) diffractions corresponding to 29.7Å spacing was observed in the curve for the unirradiated ODA LB layers. The intensities of these peaks decreased with increasing dose and then increased as the irradiation continued further. This may indicate the presence of some transient disordered state from the monomer to the polymer, but no definite explanation on this behavior could be given at the present stage.

Comparison of the (00 $\ell$ ) diffractions of the unirradiated LB layers and those irradiated by 13 Mrad revealed that the spacing decreased from 29.7Å to 28.7Å indicating the contraction of the LB layers by 1Å along the direction of the normal of the layers due to the polymerization.

This result is contrasted to the result reported for vinyl stearate (VST) LB layers<sup>6)</sup> or a VST single crystal<sup>8)</sup>, where expansion between the layers was observed by radiation-induced polymerization. The expansion has been explained by the increase of the tilt angle of the alkyl chain with ab plane of the monomer crystal from 63° to angles ranging from 70° to 90°<sup>8)</sup>. Since there is no crystallographical data available for ODA or poly (ODA) in literature to evaluate the tilt angle of the alkyl chain with respect to the layers, the unit cell dimension along the c-axis for ODA

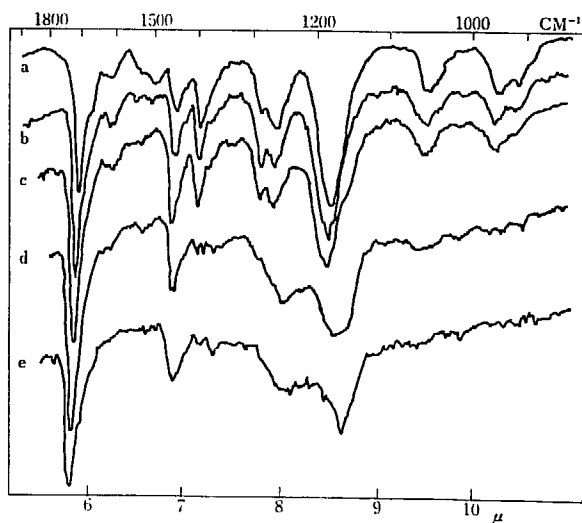


Fig. 5 Multiple reflection infrared spectra of the ODA LB layers; Irradiation dose: (a), 0; (b), 0.22; (c), 0.55; (d), 4.3; and (e), 13 (in Mrad); Number of the layers, 200.

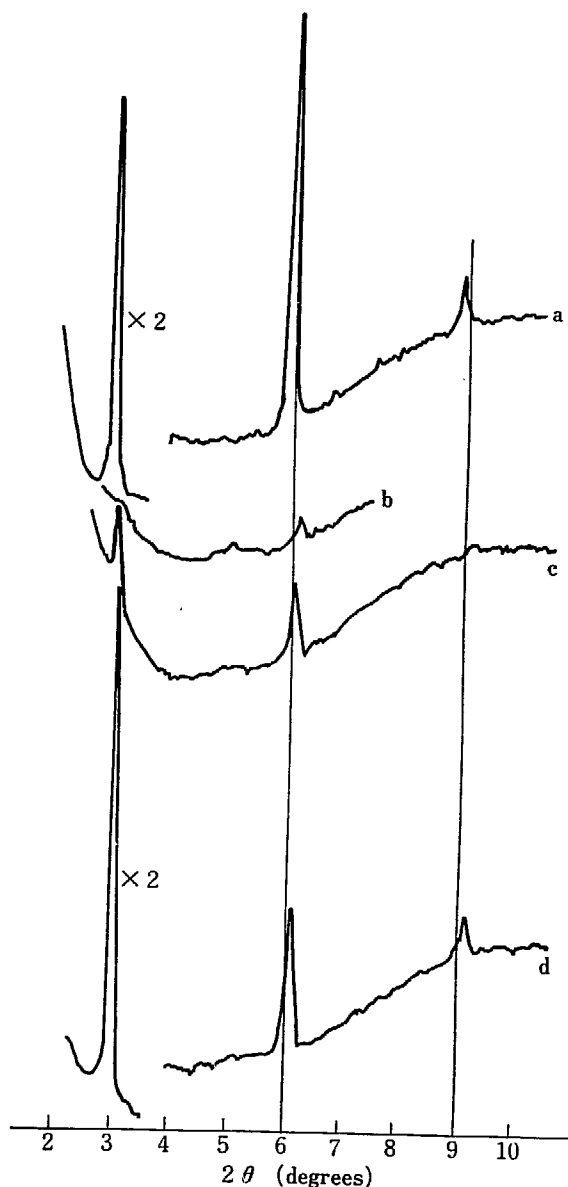


Fig. 6 X-ray diffraction curves of the ODA LB layers; Irradiation dose; (a), 0; (b), 0.43; (c), 0.65; and (d), 13 (in Mrad).

was estimated to be 30.1 Å from the data<sup>9)</sup> for VST (28.8 Å) corrected by adding one CH<sub>2</sub> unit length along the c-axis (1.26 Å). The value thus estimated is not very far from 30.2 Å which is reported for the cell dimension of poly (octadecyl methacrylate)<sup>9)</sup>. One possible explanation for the contraction observed for the ODA LB layers during the irradiation is that the tilt angle of the alkyl chain with respect to the normal of the layers increased from 9°15' to 17°30' by the polymerization, which were calculated from the (00 $\ell$ ) spacings obtained here and the cell dimension along the c-axis estimated above. The increase of the tilt angle gives rise to increase of a cross-sectional area of the alkyl chain to a plane parallel to the layers and is not compatible with the former finding<sup>3)</sup> that the molecular area of ODA at a nitrogen water-interface increases as the polymerization proceeds.

The X-ray diffraction measurements were made on both ODA and poly (ODA) LB layers which had been heated to 80°C for melting and cooled to room temperature, and on thin films of ODA and poly (ODA) prepared from their diluted benzene solutions. The diffraction patterns were observed for the ODA samples, while no diffraction patterns were observed for the poly

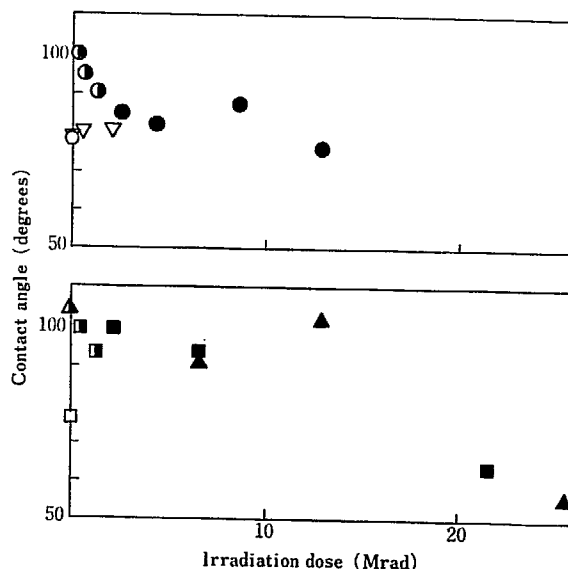


Fig. 7 Contact angle and solubility to the solvents of ODA LB layers, (○) and (▽: in air), and ODA film (□) and poly (ODA) film (△) which are prepared by the evaporation method, as a function of the irradiation dose in nitrogen atmosphere otherwise stated; Blank, half filled and filled symbols denote soluble in both solvents, soluble in methanol but insoluble in benzene, and insoluble in both solvents, respectively.

(ODA) samples. Since it is difficult to prepare the LB layers from a monolayer of poly (ODA) spread at air-water interface owing to its unstable property<sup>2)</sup>, the polymerization of the ODA LB layers by irradiation is considered to provide the exclusive method to prepare a thin film of poly (ODA) having regular layer structure.

Fig. 7 shows the contact angles of water on the LB layers as a function of the dose along with the results obtained for thin films prepared from diluted solutions of ODA and poly (ODA). The results show that the contact angle increased with increasing dose from 78° to 100° and then decreased when the dose increased further. Similar behavior was observed for the ODA films, while the contact angle of the poly (ODA) film was decreased from 105° on increasing dose. The increase of the contact angle observed at initial period of the irradiation might be related to some unidentified transient state of the film as found by the X-ray diffraction measurements. The decrease of the contact angle at higher dose above 4 Mrad indicates increase of surface free energy probably related to the decrease of surface density of methyl group<sup>10)</sup> due to the increase of the tilt angle of alkyl chain by the polymerization, or some radiation-chemical change on the surface.

The contact angle is also affected by surface roughness as given by the following equation

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \quad (1)$$

where  $r (>1)$  is a surface roughness parameter and  $\theta$  and  $\theta^*$  are contact angles on perfectly smooth and rough surfaces, respectively. Since, as is evident from equation (1), the  $\theta^*$  is larger than  $\theta$  for  $\theta > 90^\circ$  and is smaller than  $\theta$  for  $\theta < 90^\circ$ , the surface roughness may not be an important factor in the present data where  $\theta$  is not much different from  $90^\circ$ .

The LB layers which are insoluble in methanol but soluble in benzene, formed a benzene insoluble fraction as irradiation continued further above 2 Mrad, indicating that the poly (ODA) LB layers were cross-linked by the irradiation.

No changes of properties of the ODA LB layers were observed when the irradiation was carried out in air. This indicates that oxygen inhibits the polymerization.

## CONCLUSION

The ODA LB layers were polymerized by electron beam irradiation in nitrogen atmosphere to give a poly (ODA) film having regular layer structure. The (00 $l$ ) spacing of the ODA LB layers decreased when polymerized by the irradiation in nitrogen atmosphere, suggesting that the structural change in the ODA monolayer during the course of radiation-induced polymerization. The poly (ODA) LB layers were cross-linked by further irradiation above 2 Mrad. No indication of polymerization was found when the ODA LB layers were irradiated in air.

The authors wish to thank to Professor I. Sakurada and Professor I. Nitta for their critical discussions through the work, and to Associate professor F. Kanamaru of Osaka University for allowing us to access the X-ray diffractometer.

## REFERENCES

- 1) HATADA M., NISHII M. and HIROTA K.: JAERI 5028, 1 (1972)
- 2) HATADA M., NISHII M. and HIROTA K.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **43**, 502 (1973)
- 3) HATADA M., NISHII M. and HIROTA K.: JAERI 5029, 8 (1973)
- 4) HATADA M., NISHII M. and HIROTA K.: The 26th discussion meeting on the colloid and interface sci., preprint, p. 56, Nov. 1973, Fukui, Japan, *Macromolecules*, **8**, (1975) in press.
- 5) SHIOSAWA T., NAKAHARA H., SHIBASAKI Y. and FUKUDA K.: The 25th discussion meeting on the colloid and interface sci., preprint, p. 104, Nov. 1972, Fukuoka, Japan
- 6) CEMEL A., FORT JR. T. and LANDO J.B.: *J. polymer Sci.*, A-1, **10**, 2061 (1972)
- 7) TACHIBANA T.: Jikkenkagaku Koza, Maruzen, Tokyo, 1956, vol. 7, p. 249
- 8) MOROSOFF N., MORAWETZ H. and POST B.: *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3035 (1965)
- 9) ALIHAUD H., GALLOT Y. and SKOULIUS A.: *Compt. Rendu. Acad. Sci. Paris*, **267**, Ser. C, 139 (1968)
- 10) ADAM N.K. and ELLIOTT G.E.P.: *J. Chem. Soc.*, 1962, 2206
- 11) JOHNSON, JR. R. E. and DETTRE R. H.: *Adv. in Chem. Ser.*, **99**, 112 (1964)
- 12) HONIG E. P., TH HENGST J. H. and DEN ENGELSEN D.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **45**, 92 (1973)

## 7. ステアリン酸ビニル累積膜の電子線照射による重合

西井正信・畑田元義

### Polymerization of Vinyl Stearate Multilayers by Electron Beam Irradiation

Masanobu NISHII and Motoyoshi HATADA

Studies on the radiation-induced polymerization of vinyl stearate (VST) multilayers were carried out. The VST multilayers built-up on an aluminum plated glass plate by Langmuir-Blodgett technique were irradiated with electron beams from a Van de Graaff electron accelerator in nitrogen atmosphere. The structure of the multilayers and the effects of irradiation were investigated by X-ray diffractometry, contact angle measurement, multi-reflection infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy.

The VST multilayers became insoluble to methanol by the irradiation, and the multi-reflection infrared spectrum of the VST multilayers turned into that of poly (VST) with increasing dosage. The polymerization proceeded during the irradiation at the temperature range between  $-10^{\circ}$  and  $10^{\circ}\text{C}$ , and the conversion attained to 90% within 2.5 minutes (total dose, 5.6 Mrads). The multilayers irradiated above 13 Mrads turned into the polymer film insoluble to benzene, indicating that the polymer chains were cross-linked by the irradiation.

Stearic acid which was formed by the irradiation of VST at nitrogen-water interface as a hydrolysis product was not detected in this system.

構造等の変化を、接触角、多重反射赤外スペクトルなどの測定および走査型電子顕微鏡観察によって研究してこれまでに得た知見を示す。

### 1. 緒 言

気/水界面に展開した単分子膜状モノマーを固体表面に累積膜としてこれをそのまま重合させることが出来れば、累積膜状の構造をもった極めて薄いポリマー被膜が形成される。また、水面に展開した高分子単分子膜から累積膜を作りうるポリマーは限られているため、モノマー累積膜の重合によって生成するポリマー薄膜の構造や性質は興味深い。累積膜状モノマーの放射線重合に関する研究はすでに報告されており、ステアリン酸ビニル (VST) についての研究も行なわれている<sup>1,2)</sup>。しかし、これらの研究はいずれも後効果重合によるものであり、放射線照射効果の一つとして予想されるポリマーの架橋についての議論もまだなされていない。また、すでに報告した気/水界面における VST 単分子膜の放射線重合で見いだされたモノマーの分解反応<sup>3)</sup>が水の関与したものであろうか、水が接触していない累積膜状態での反応と比較すれば、明らかに出来ると考えられる。

本報告では、VST 累積膜の放射線重合をバンデグラフ加速器よりの電子線の照射によって行ない、累積膜の

### 2. 実 験

#### 2.1 累積膜の作成

アセトン溶液より再結晶して精製したモノマーの VST (K & K LABORATORIES INC.) を *n*-ヘキサン溶液 (10 mg/ml) とし、これを水面上にメスピペットを用いて滴下して単分子膜を展開した。水面上の VST 単分子膜を所定の表面圧を示す面積まで圧縮し、Langmuir-Blodgett の方法に準じて、アルミニウムを蒸着したガラス板 (3.5×5.0×0.12 cm) を水面上に直角に繰返し上下させて累積膜を作成した。装置は、気/水界面の単分子膜の重合の研究<sup>3,4)</sup>に用いたものと同じ定表面圧反応装置に、ガラス板を上下運動させる機構を付加したものをを用いた。水面上の単分子膜の減量にともなう表面圧の低下は、圧力変化に応じた制圧板の移動によって補償され、同時に面積の変化が記録出来るようにした。この装



置の詳細は別報<sup>5)</sup>に記した。

累積膜作成時の表面圧は  $10\sim 18$  dynes/cm の範囲で変化させたが、多くの実験は  $15$  または  $18$  dynes/cm で行なった。ガラス板の上下動の速度は常に  $1.0$  cm/sec とした。

## 2.2 照 射

VST 累積膜の電子線照射は、アルミニウム箔 (厚さ  $16\mu$ ) を張った窓をもつステンレス製容器の底に試料を密着させて置き、容器底部を細かく砕いたドライアイスで冷却し、容器内に室温の窒素ガスを流しながら行なった。ガラス板表面に薄板状の熱電対 (フィリップス・サーモカップルシート PR 6442 A) を接触させて測定した照射中の試料温度は、 $-10^{\circ}\sim +10^{\circ}\text{C}$  であった。電子線の照射条件は、加速電圧  $1.5$  MeV、ビーム電流  $50\mu\text{A}$ 、スキャナー電流  $50\mu\text{A}$ 、線量率 (CTA フィルム線量計<sup>9)</sup> により測定)  $4.3\times 10^4$  rads/sec であった。

## 2.3 多重反射赤外スペクトルなど

多重全反射赤外スペクトル測定装置 (島津 ATR-2A 形) の試料ホルダーを改造し<sup>5)</sup>、累積膜をのせたガラス板を  $3$  mm 間隔で対向させ、入射した赤外光がガラス表面のアルミニウム層で  $11$  回反射するようにし、赤外スペクトルを測定した。分光器は島津赤外分光光度計 AR-275 型を用いた。

X線回折図は、理学電機 X線回折装置 2025 型により  $\text{CuK}\alpha$  線を用いて測定した。ゴニオメーターを用いて、累積された単分子層間隔を測定した。

接触角の測定は、エルマ接触角測定器 G-1 型 (エルマ光学) を用いて、 $23^{\circ}\text{C}$  で行なった。

走査型電子顕微鏡観察は、日本電子 JSM-35 形走査電子顕微鏡を用いて行なった。試料が無蒸着では、二次電子像のコントラストが低くて、鮮明な写真を得ることが困難であったため、Au 蒸着を行なった試料について写真撮影を行なった。加速電圧は  $20$  kV で観察した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 モノマー累積膜の構造

Fig. 1 に累積膜作成時に記録した VST 単分子膜の面積の時間変化を示す。水面上の VST 単分子膜をその崩壊圧 ( $23$  dynes/cm) に近い表面圧  $18$  dynes/cm まで圧縮し、ガラス板の浸漬—引き上げを繰り返した。最初のガラス板の下降時には面積減少は起こらず、ガラス板の上昇時に面積減少が起こり、単分子膜がガラス板上昇時

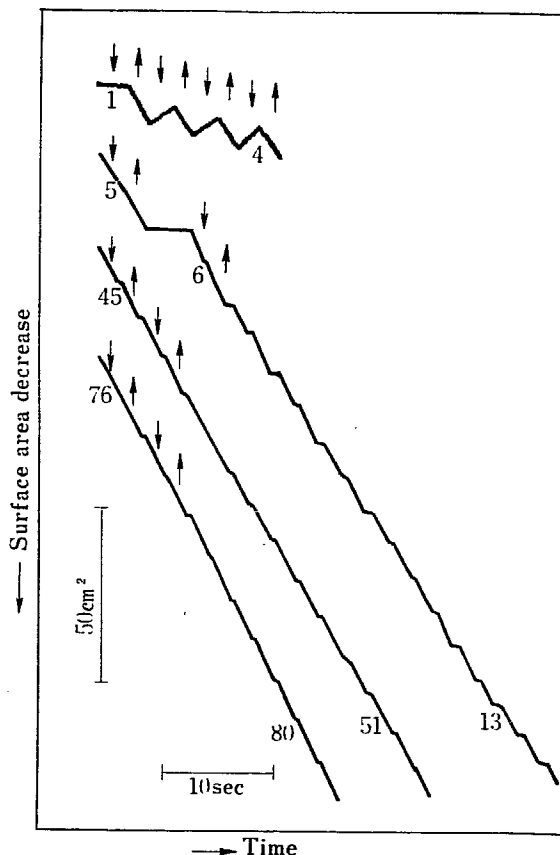


Fig. 1 Decrease of the surface area of VST monolayer spread on the water at a surface pressure of  $18$  dynes/cm on successive downward ( $\downarrow$ ) and upward ( $\uparrow$ ) trips of aluminum plated glass plate. Surface area of the plate,  $12.8\text{cm}^2$ ; transfer ratio,  $0.91$ ; temperature of water,  $17.5^{\circ}\text{C}$ . The numerals under the curves indicate the times of dipping.

に付着したことがわかる。しかし、2回目の下降時には面積が回復し、上昇時にガラス板に付着した単分子膜がガラスからはなれ、再び水面上にもどってしまった。Fig. 1 に示した実験では、最初続けて4回ガラス板を上下させたが、膜は累積されてゆかなかったことを示している。そこで、4回上下させた後、一度ガラス板を風乾して浸漬—引き上げを続行すると、下降時に膜が水面上にもどることなく累積膜が形成された。これは、最初にガラス板に移行した単分子膜とガラス板との間に水の層が存在し、単分子膜がガラス板に完全に付着していなかったことを示している。ガラス板は最初水にぬれたが、単分子膜をのせて乾燥させると、水をはじくようになった。このような性質は、VST 分子の疎水性部分が外側に向き、親水性部分がガラス板側に向いていることを示しており、水を包含しやすい状態にあったことうなづける。

Fig. 1 から、ガラス板に第1層を形成した後は、ガラス板の下降時にも上昇時にも面積は連続的に減少し水面上の単分子膜がガラス板の方に付着して累積膜を形成したことがわかる (このような累積のされ方を double deposition と呼ぶ)。しかし、表面圧を  $10\sim 16$  dynes/cm と

低くして累積した場合には、浸漬回数が 30~40 回に達するまでは、ガラス板の上昇時にのみ膜が累積され（このような累積のされ方を upward deposition と呼ぶ）、その後は double deposition が起こった。また、さらに低い表面圧（約 6 dynes/cm 以下）にした場合には、ガラス板への単分子膜の付着が起こらず、累積膜は得られなかった。

上記のようにして得られた VST 累積膜は、ガラス板にほぼ均一に形成され、約 20~250 層の VST 単分子層を累積したものは傾けると干渉色を表わした。また、作成時の表面圧にかかわらず、得られた VST 累積膜の表面は水をよくはじき、水の接触角は 117° に達していた。したがって、この累積膜の表面には、VST 分子の疎水性部分が並んでいると見なされる。

水面上の膜面積の減少量 ( $A_i$ ) と固体上に形成された累積膜の面積 ( $A_s$ ) との比 (transfer ratio,  $A_i/A_s$ ) は、累積膜形成の様子を検討するための一つの目安となるであろう<sup>6)</sup>。Fig. 1 から、ガラス板の浸漬または引き上げ 1 回あたりの平均の膜面積減少量は 11.6 cm<sup>2</sup> であり、この実験で得られた累積膜の面積は 12.8 cm<sup>2</sup> であった。したがって、 $A_i/A_s=0.91$  となり、減少した単分子膜面積よりも形成された累積膜の面積の方が大きかったことがわかる。このような結果は、VST 分子が、水面上での compact な状態のままで、ガラス板に付着出来なかったことを示している。これは、水面上での VST の分子占有面積が、表面圧 18 dynes/cm の時には 18.5 Å<sup>2</sup>/molecule であるが、結晶内では 20.2 Å<sup>2</sup>/molecule<sup>7)</sup> であるため、水面上では圧縮されていてもガラス板に移行するときに圧力が解放されて、VST 分子は結晶内での配列に近い分子間隔をとるようになることを意味してい

る。

上記のようにして得られた VST 累積膜の膜面に平行に積み重なっていると考えられる分子層間隔を X 線回折法によって測定した。Fig. 2 に示した X 線回折図に見られるように、 $2\theta$  が 3° から 14° の間に 4 本の回折線が観測された。これらのピークの  $2\theta$  から面間隔  $d$  を求めた。これらの回折線を、それぞれ (001), (002), (003), および (004) の反射とすると、 $d_{001}=25.6 \text{ \AA}$  (19°C) という値が得られた。この値は、同じ VST の累積膜について CEMEL *et al.*<sup>1)</sup> が報告している値 25.5 Å (-55°C) にほぼ一致し、結晶について MOROSOFF *et al.*<sup>7)</sup> が報告している値 25.4 Å (-45°C) にもかなり近い。一方、メチレン鎖がトランスジグザグ構造で分子が伸びきった構造をとっている VST 結晶の C 軸の長さは 28.8 Å である。したがって、累積膜を形成している VST 分子は、結晶状態にある時と同じ様に、膜面に対して 62° 前後の角度をなして配列し、層状構造になっていると考えられる。

累積膜には、分子が親水性基を固体の方へ向け、疎水性基を膜の表面に向けて積み重なった構造をもった X 膜、分子が X 膜と逆方向に向いて積み重なった構造をもった Z 膜、および分子が固体の方に親水性基を向けた膜とこれと裏向きで固体の方に疎水性基を向けた膜とが交互に積み重なった構造をもった Y 膜とがある。ここで得られた VST 累積膜は、表面が疎水性で、累積層の繰り返し周期が VST 分子の長さよりも小さく、二分子層の累積したものでないことを示した接触角および X 線回折の結果から、ビニル基をガラス板の方に向けた膜が累積された構造の X 膜であると結論される。

### 3.2 被照射累積膜の赤外スペクトル

VST 累積膜の電子線照射効果を多重反射赤外スペクトルを測定して検討した。Fig. 3 (a, b, および c) に照射前後の赤外スペクトルを示す。照射による変化は、カルボニル基の伸縮振動による吸収 ( $\nu_{\text{C=O}}$ , 1760 cm<sup>-1</sup>), ビニル基の伸縮振動による吸収 ( $\nu_{\text{C=C}}$ , 1645 cm<sup>-1</sup>), およびメチレン鎖の CH<sub>2</sub> の変角振動 (wagging) による 1350~1180 cm<sup>-1</sup> の 9 本の小吸収帯に見いだされた。

照射線量の増加にともなって、カルボニル基の吸収帯は 1760 cm<sup>-1</sup> からポリ (VST) で  $\nu_{\text{C=C}}$  吸収帯が見いだされる位置 (1735 cm<sup>-1</sup>) に移動し、ビニル基の吸収帯の強度は減少した。これらの変化は VST の重合によるものと考えられ、気/水界面での照射効果<sup>8)</sup> と同じである。また、メチレン連鎖の変角振動による小吸収帯 (1350~1180 cm<sup>-1</sup>) は、照射線量の増加とともにその強度が減少した。この小吸収帯は、直鎖状のメチレンを有する長鎖脂肪酸の固体スペクトルに特徴的なもので、メチレン連鎖がトランスジグザグ構造をとっていることを表わしている<sup>8)</sup>。したがって、メチレン連鎖の conformation は重合が進行するとともに乱れ、連鎖は折れまがり配列も

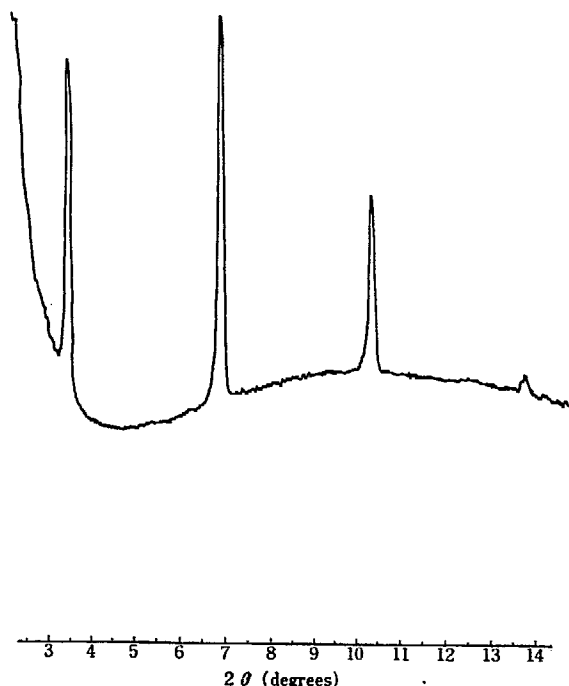


Fig. 2 X-ray diffraction curves of the VST multilayer. Number of the layers, 266.

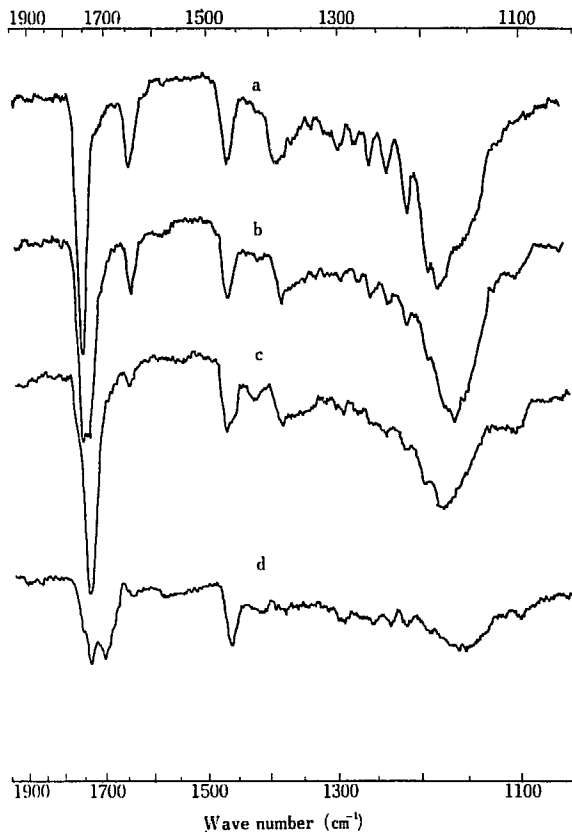


Fig. 3 Multi-reflection infrared spectra of the VST multilayers (a, b, and c) and the irradiated monolayer (d). Irradiation dose: (a) 0 Mrad; (b) 1.3 Mrad; (c) 5.6 Mrad; (d) 1.1 Mrad. Number of the layers, 254. The spectrum (d) was reproduced from the previous paper<sup>9)</sup> for reference.

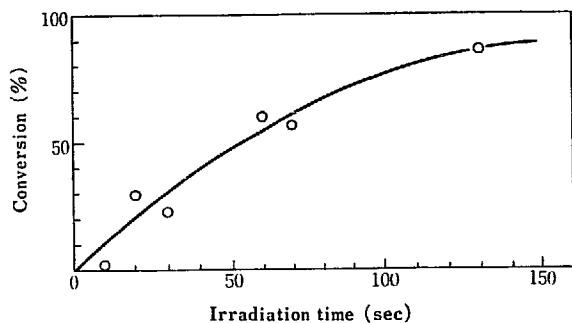


Fig. 4 Time vs. conversion curve of the VST multilayers. The conversion was estimated from the decrease of optical densities of the vinyl band at  $1645\text{ cm}^{-1}$ . Dose rate,  $4.3 \times 10^4$  rad/sec.

乱れたと考えられる。

Fig. 3 には比較のために窒素/水界面で照射された膜物質の赤外スペクトル (d) を示した。このスペクトル<sup>9)</sup> には、VST の加水分解によって生成したと考えられるステアリン酸のカルボニル基の吸収 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ,  $1700\text{ cm}^{-1}$ ) が見られる。しかし、被照射累積膜のスペクトル (b および c) にはこの吸収は見られない。したがって、累積膜の照射によってはステアリン酸が生成しなかったことを示しており、ステアリン酸生成反応は水の関与した反応、すなわち加水分解であったことが裏付けられたと考

TABLE I Contact angles of the irradiated VST multilayers at  $23^\circ\text{C}$

Sample code	Number of layers	Dose (Mrad)	Contact angles of water $\theta$		
			no treatment	after dipping in methanol	after dipping in benzene
10	162	0	$117^\circ$	$39^\circ$	—
5-B	124	13	$83^\circ$	$84^\circ$	$92^\circ$
5-A	226	13	$86^\circ$	$88^\circ$	$92^\circ$
6-B	124	22	$73^\circ$	$75^\circ$	$92^\circ$
6-A	226	22	$78^\circ$	$78^\circ$	$93^\circ$
PVST*		0	$110^\circ$	—	—
PVST*		13	$73^\circ$	—	$92^\circ$
Al**		13	$33^\circ$	—	$37^\circ$

\* Poly (VST) was deposited on the glass plate from benzene solution.

\*\* The surface of an aluminum plated glass plate.

えられる。

この研究では、試料とした VST の重量が非常に少く (約  $0.8\text{ mg}$ )、重量法で重合収率を決められなかったので、重合収率を赤外スペクトルのビニル基の伸縮振動とメチレン基の変角振動の吸収強度の比 ( $D_{1645}/D_{1468}$ ) から決定した。Fig. 4 に時間—収率曲線を示す。重合速度はかなり大きく、約 2 分で収率は 80% を越えた。

### 3.3 被照射累積膜の接触角と溶解性

VST 累積膜の照射前後に測定した水の接触角を TABLE I に示す。電子線照射によって接触角は明らかに低下した。この理由はよくわからないが、赤外スペクトルの変化としても認められたメチレン鎖の conformation の変化によるものと考えられる。

接触角測定と同時に累積膜の溶解性も簡単に調べた。未照射のものは、水にはもちろん不溶であるが、メタノールに室温で溶解して Al 膜と同等の接触角を示すようになる。照射されたものは、メタノールに不溶となり、ベンゼン不溶分も認められた。このような結果は、照射により VST 累積膜が重合し、同時にその一部は架橋したことを示している。しかし、ガラス板上に残存したベンゼン不溶分の量が少なかったため、その形態や構造はまだ明らかに出来ていない。また、照射によって低下した接触角は膜をベンゼンに浸漬すると、 $92^\circ$  まで回復した。これは架橋したポリマーがベンゼン浸漬によって膨潤し、照射直後と異なった構造になったためと考えられる。

### 3.4 累積膜の電子顕微鏡観察

照射前後の VST 累積膜の走査型電子顕微鏡による二次電子像を Fig. 5 および Fig. 6 に示した。

モノマー累積膜 (Fig. 5) は、薄い板状晶が重なったよ

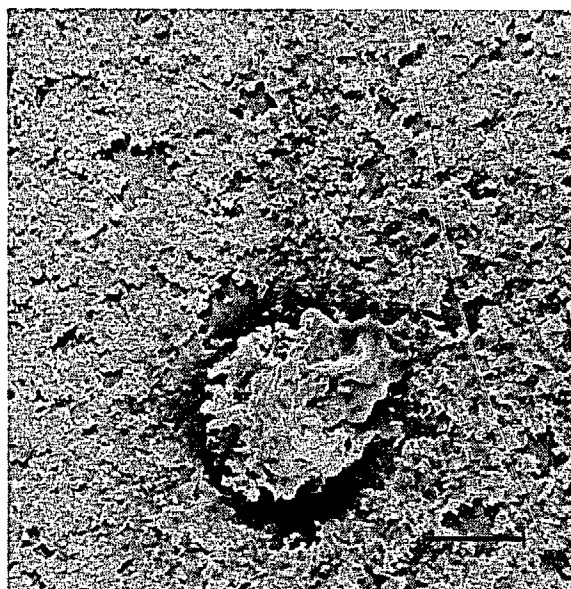


Fig. 5 Scanning electron micrograph of the VST multilayer built-up at 15 dynes/cm. Number of the layers, 266.

うな構造をとっているように見える。そして、ところどころに膜が欠落しているところが見られる。写真の下方に見られる盛り上りは、累積膜作成直後から全面に散在しているもので、なんらかの原因で成長した結晶と考えられる。これに 4.3 Mrads の電子線を照射した累積膜（重合収率約 75%，Fig. 6）は、モノマー累積膜に見られたエッジの鋭い微細な構造はほとんど見えず、板状晶が融着したように見える。

まだ観察した試料の数も少なく、重合にともなう構造の変化を完全につかまえられたという確信がもてないが、累積膜がモノマーの時の固体構造を保ったまま重合してポリマー累積膜になったとは考え難い結果である。

この研究では、透過型電子顕微鏡による観察で通常採用されるレプリカ作成法が、VST の溶解性などのために不適當であると考えられたので、試料が直接に検鏡可能である走査型電子顕微鏡観察を試みた。しかし、試料である累積膜が平滑な均一の物質で、原子番号の大きく異なる元素を含まない炭化水素に近い化合物であるため、無処理では像のコントラストが低くて微細な構造を判別出来なかった。このため、出来るだけ薄く金を蒸着して観察した。蒸着の際には、輻射熱による累積膜の損傷を小さくするように出来るだけ蒸着時間を短くし、金を加熱するフィラメントから遠くに試料を置くなどの注意をはらったが、熱変形のおそれは残されている。

#### 4. 総 括

VST 累積膜の放射線重合を行ない、重合性および重合にともなう累積膜の構造の変化を研究した。すでに報

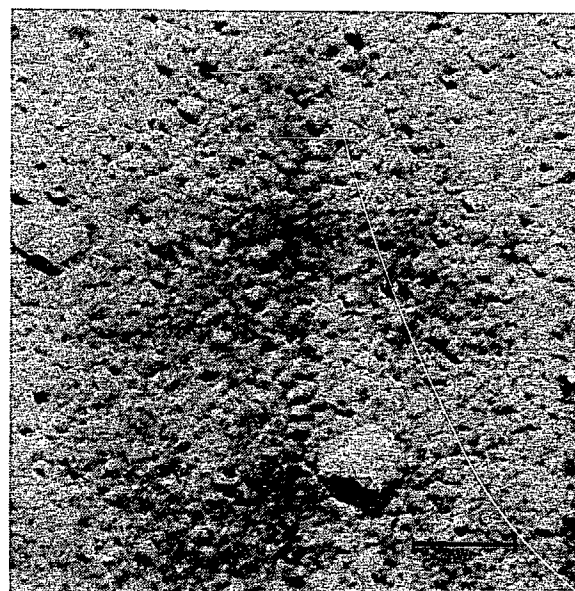


Fig. 6 Scanning electron micrograph of irradiated VST multilayer. Built-up operation was carried out at 15 dynes/cm. Number of the layers, 266: dose, 4.3 Mrad; conversion, 75%.

告したように、気/水界面の VST 単分子膜は放射線照射によっては重合しにくく加水分解を起こしたが、本研究で行なった累積膜の場合には、副反応は起こらず速やかに重合した。しかし、気/水界面の場合と同様にアクリル酸オクタデシル<sup>5)</sup>よりも重合速度は小さかった。

累積膜の固体構造を知るために電子顕微鏡観察を試みたが、検鏡試料作製時に変形したおそれがあるので、今後、試料の冷却などを行ない詳しい観察を行ないたい。

おわりに、X線回折装置あるいは電子顕微鏡による実験を行なう便宜をはかっていただいた大阪大学産業科学研究 金丸文一助教授、日本電子株式会社 SEM 応用研究室 長谷川与一氏および高木滋夫氏に謝意を表します。

#### References

- 1) CEMEL A., FORT JR. T. and LANDO J.B.: *J. Polym. Sci.*, A-1, 10, 2061 (1972)
- 2) SHIOZAWA T., NAKAHARA H., SHIBAZAKI Y. and FUKUDA K.: *The 25th Discussion Meeting on Colloid and Interface Science, Japan (1972) Fukuoka.*
- 3) NISHII M., HATADA M. and HIROTA K.: *JAERI 5029*, 18 (1974)
- 4) HATADA M., NISHII M. and HIROTA K.: *JAERI 5029*, 8 (1974)
- 5) HATADA M., NISHII M. and HIROTA K.: *this volume.*
- 6) HONIG E.P., HENGST J.H. TH., DEN ENGELSEN D.: *J. Colloid and Interface Sci.*, 45, 92 (1974)
- 7) MOROSOFF N., MORAWETZ H. and POST B.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 3035 (1965)
- 8) MEIKLEJOHN R. A., MEYER R. J., ARONOVIC S. M., SCHUETTE H. A. and MELOCH V. W.: *Anal. Chem.*, 29, 329 (1957)
- 9) NAKAI Y., MATSUDA K. and TAKAGAKI T.: *JAERI 5029*, 153 (1974)

## 8. 長鎖脂肪酸メチルエステルの放射線反応

永井士郎・杉本俊一・畑田元義

### Radiation Chemical Reaction of Methyl Esters of Carboxylic acids having long aliphatic chain.

Siro NAGAI, Shun-ichi SUGIMOTO and Motoyoshi HATADA

ESR studies have been carried out on the radicals produced by  $\gamma$ -irradiation from methyl laurate (ML) and methyl stearate (MS) in solid and adsorbed states. ML and MS adsorbed on oriented films of Na-montmorillonite gave anisotropic ESR spectra which depend on the angle between the plane of the clay films and magnetic field due to the perpendicular orientation of the main chain of the radicals to the alumino-silicate layers of the clay. The most stable radical in both systems was unambiguously assigned to  $\dot{R}CHCOOCH_3$  radical, which was produced from secondary reactions of both  $RC\begin{matrix} \diagup O^- \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix}$  or  $RC=O$  and  $\sim CH_2\dot{C}HCH_2\sim$  radicals.

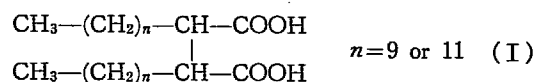
Yields of dimers formed from ML and MS in the bulk, adsorbed and multilayer state were determined tentatively by gaschromatographic analysis. It was found that Na-montmorillonite affects favorably the formation of dimers.

#### 1. 緒言

ポリエチレンの放射線架橋のメカニズムを明らかにすることを目的として、 $n$ -ヘキサン、 $n$ -オイコサンなどのパラフィンモデルとしてそれらの架橋反応すなわちダイマー生成に関する研究がなされている<sup>1)</sup>。

われわれは、規則的に配列した分子の反応に注目して、水面上のオクタデシルアクリレート、ステアリン酸ビニル等の単分子膜<sup>2)</sup>、累積膜、および粘土層間に配向吸着した分子の放射線化学反応および重合の研究を行ってきたが、これらの系で、どの程度の架橋反応が起こるかを検討することは重要と考えられる。この目的で、モデル物質としてラウリン酸メチル (ML) およびステアリン酸メチル (MS) を選び、ESR により生成ラジカルの構造とその熱的変化を検討し、またガスクロマトグラフを用いて生成ダイマー量について若干の検討を加えた。

さて、液相のラウリン酸メチルとミリスチン酸メチルから生成するダイマーの構造と生成の  $G$  値については、最近 MACFARLANE ら<sup>3)</sup> により研究がなされ、 $\alpha, \alpha'$ -ダイマー (I) が選択的に生成すること、その生成の  $G$  値として



0.19 が得られている。このダイマーが選択的に生成する原因として、MACFARLANE らは、 $\alpha$  位が H 原子ひきぬきの起る最も有利な位置であるためと推定しているが、この点は ESR の測定により明らかにできると期待される。

#### 2. 実験方法

ラウリン酸メチル (ML) およびステアリン酸メチル (MS) は東京化成工業製の試薬をそのまま用いた。ESR 測定試料としては、十分脱ガスした ML および MS、および ML および MS の Na-モンモリロナイト配向フィルムへの吸着試料を用いた。吸着試料は、80°C に保った ML および MS のメルト (融液) 中に別に作製した Na-モンモリロナイトの配向フィルム (粘土フィルム) を一昼夜浸漬して作製し、粘土の外部表面に吸着した ML および MS はベンゼンで十分洗浄して除いた。ESR 測定は、試料を -196°C で  $\gamma$  線照射後、種々の温度で行なった。

ダイマー定量を目的とするガスクロマトグラム測定用試料としては、ML および MS の固体試料、累積膜お

よび Na-モンモリロナイト層間吸着試料を用いた。MSの累積膜は、水面上の単分子膜を表面圧 32 dynes/cm でガラス板上に移しとることにより作製した。Na-モンモリロナイトへの吸着試料は、ESR 測定に用いたものと同様、浸漬法により作製した。γ線照射前後の試料についてエーテルにより吸着物を抽出してベンゼン溶液としガスクロマトグラム測定に供した。ガスクロマトグラムにおけるダイマーのピークは、あらかじめ測定したラウリン酸メチル、ミリスチン酸メチル、パルミチン酸メチルおよびステアリン酸メチルの bulk 試料から生成するダイマーのC数と retention time の直線関係から同定した。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 ML および MS 固体から観測される ESR スペクトル

ML および MS 固体はγ線照射によりほぼ同じ ESR スペクトルを示した。-196°C でγ線照射後、同じ温度で ESR を測定すると、2種のスペクトルが重なって観測される。一方のスペクトルは 20.9 gauss 分離した2本線で、照射線量の低い場合に優勢に観測される (Fig. 1 a)。この2本線スペクトルは、ML アニオンラジカル (II) に同定される。照射線量が高い場合には、低温照射したポリエチレンから観測されるスペクトル類似の6本線スペクトルが観測され (Fig. 1 b)、アルキルラジカル (III) に同定される。この帰属は、後に述べるように、粘土フィルムに吸着した試料から観測されるスペクトルの異方性から確かめられた。また、大線量照射した試料からは  $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\sim$  ラジカルペアによる  $\Delta M_s=2$  のシ

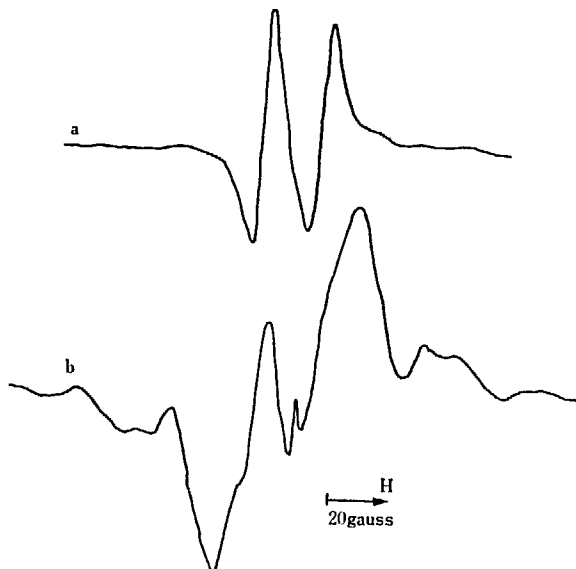


Fig. 1 ESR spectra of methyl laurate after  $\gamma$ -irradiation at -196°C. Dose: a;  $1.1 \times 10^6$  r, b;  $22.2 \times 10^6$  r.

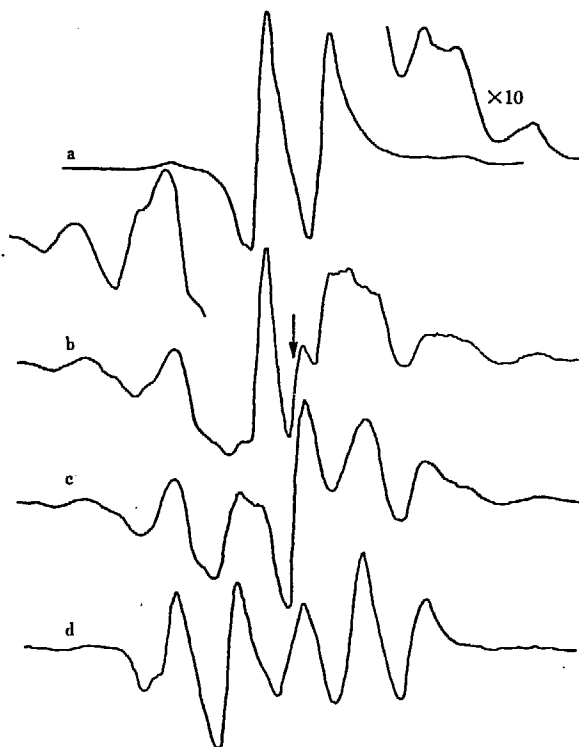
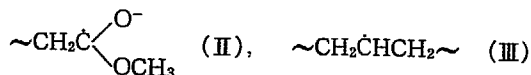


Fig. 2 ESR spectra of methyl stearate after  $\gamma$ -irradiation, observed at -196°C (a), at -100°C (b), at -70°C (c), and at room temperature (d). The singlet designated by the arrow in b was assigned to  $\text{RC}\dot{\text{C}}=0$ , see text.

グナルも観測され、上の同定と矛盾しない。



次に、照射試料を昇温しながら ESR を測定した。MS について測定したスペクトルの温度変化を Fig. 2 に示す。低線量照射で -196°C において優勢に観測される2本線スペクトルは昇温に伴って徐々に減衰し、-100°C 付近から  $g=2.002$  に1本線が現れる。この1本線スペクトルの強度は、-70°C 付近で最大になり、さらに昇温すると減衰を示した。この1本線スペクトルを与えるラジカルとして  $\text{CO}_2^-$  またはアシルラジカル (IV) が考えられるが、スペクトルの飽和挙動から後者がより妥当と思われる。



-70°C では、低温で存在した2本線スペクトルは全く観測されなくなり、同時に試料の着色 (pink) も消失する。 $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\sim$  による6本線スペクトルも昇温に伴って徐々に減衰し、-70°C では、上に述べた1本線と新たに現われたみかけ上5本線スペクトルが重なって観測される。試料をさらに融点付近まで昇温すると、1本線と6本線スペクトルが次第に減衰してスペクトルの分離がよくなり、みかけ上5本線のスペクトルのみが観測される。この5本線スペクトルは、 $a_{\text{H}}=43.7$  gauss の1コのプロトンと、 $a'_{\text{H}}=19.5$  gauss をもつ2コのプロトンによる hfs として説明され、 $\alpha$  水素の脱離したラジカル

(V)に同定される。この帰属についても次に述べる。



### 3.2 粘土フィルム吸着試料によるラジカルの同定

前に述べたスペクトルの4種のラジカルへの同定を確めるために、Na-モンモリロナイトの配向フィルムにMLおよびMSを吸着させ、 $\gamma$ 線照射後、種々の温度でフィルム面と磁場とのなす角度をパラメーターにしてスペクトルを測定した。観測されたスペクトルは、MLおよびMSの吸着試料について同じであった。また、吸着試料を粉碎した粉末試料について測定したところ、低温でのスペクトルおよび昇温に伴うスペクトル変化は、3.1で述べた固体試料の場合と同じであったが、各ラジカルの減衰の始まる温度は、固体中のラジカルに比べて $20^\circ\sim 30^\circ$ 低いことが認められた。

まず、低線量照射したフィルム吸着試料について、フィルム面と磁場とのなす角度を変えてスペクトルを測定すると、 $0\sim 180^\circ$ の角度範囲で2本線が優勢に観測され、その分離は角度に依存せず21gaussであった。後に述べるように、粘土層間ではラジカルの主鎖は粘土層間で垂直に配向していると考えられるので、スペクトルが角度変化を示さないことは、2本線スペクトルを与えるラジカルは $\alpha$ プロトンを持たず、 $\beta$ プロトンのみを有する構造であると結論される。したがって、2本線スペクトルのラジカル(II)への同定が支持される。

一方、2本線に重なって観測される幅広いスペクトル

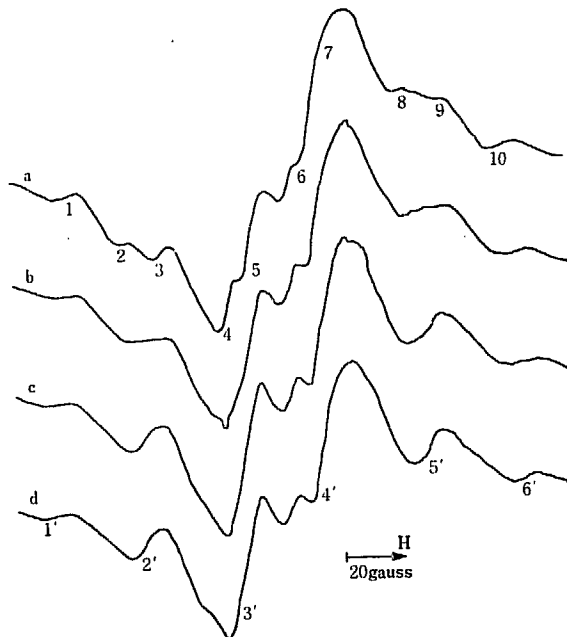


Fig. 3 ESR spectra of  $\gamma$ -irradiated methyl laurate-Na-montmorillonite films at  $-196^\circ\text{C}$ . Angles between the plane of the clay films and magnetic field are: a;  $0^\circ$ , b;  $30^\circ$ , c;  $60^\circ$ , and d;  $90^\circ$ . Dose:  $23.2 \times 10^6 \text{ r}$ .

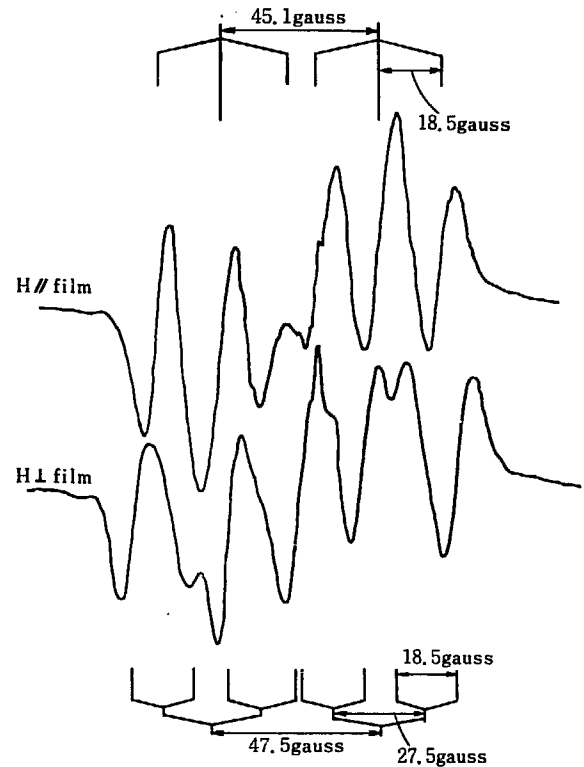


Fig. 4 ESR spectra of  $\gamma$ -irradiated methyl stearate-Na-montmorillonite film at  $-196^\circ\text{C}$  after treatment at  $0^\circ\text{C}$ .

は角度変化を示す。この変化は、照射線量の高い試料でより明瞭になる (Fig. 3)。フィルム面が磁場に垂直のとき6本線スペクトルで  $a_{\perp}^{\alpha} \cong a_{\perp}^{\beta} \cong 33 \text{ gauss}$ 、平行のときは複雑であるがほぼ10本線スペクトルで  $a_{\parallel}^{\alpha} = 20.9 \text{ gauss}$ ,  $a_{\parallel}^{\beta} = 32.3 \text{ gauss}$  として説明される。このことは、この異方性スペクトルを与えるのはラジカル(III)であり、ラジカルの主鎖が粘土層間で垂直に近い配向状態にあることを示している。

$\gamma$ 線照射したMSの吸着試料を $0^\circ\text{C}$ に放置後、 $-196^\circ\text{C}$ で測定したスペクトルの角度変化をFig. 4に示した。フィルム面が磁場に平行のスペクトルは、45.1gaussの分離定数をもつ1コのプロトンおよび18.5gaussの分離定数をもつ2コのプロトンによるものとして説明される。また垂直の場合には、それぞれ異なる分離定数47.5gauss, 27.5gauss および 18.5gauss をもつ3コのプロトンによる hfs であり、中間の角度におけるスペクトルは 18.5gauss および 45.1~47.5gauss のほぼ等方的な分離定数をもつ2コのプロトンと、18.5~27.5gauss の異方性分離定数をもつ1コのプロトンによる hfs (超微細分裂) として説明される。したがって、この異方性スペクトルは2コのプロトンと1コのプロトンをもつラジカル(V)に同定される。 $\alpha$ プロトンの分離定数が、フィルム面と磁場が平行のとき最大値、平行のとき最小値を示すことは、ラジカル(III)と同様、ラジカル(V)の主鎖が粘土層に対して垂直に配向していることを示している。

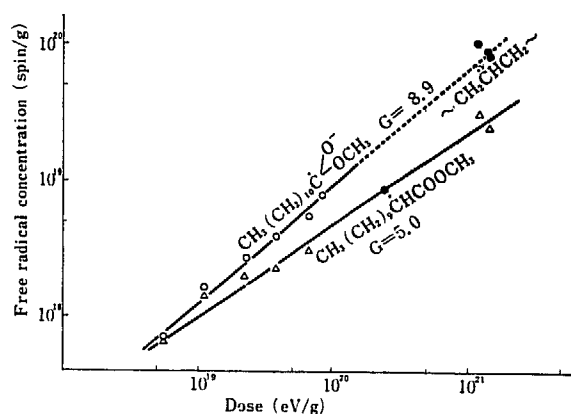


Fig. 5 Buildup curves of radical concentration with dose for methyl laurate.

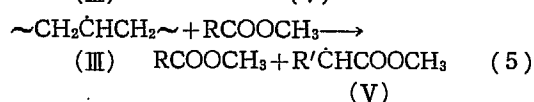
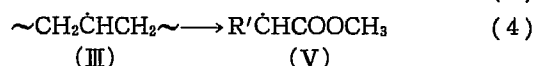
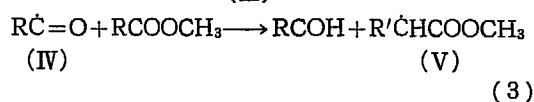
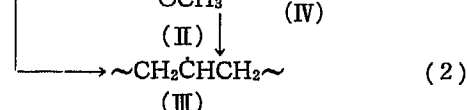
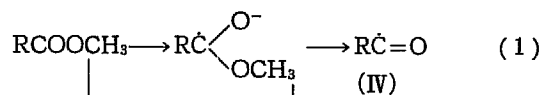
ML および MS の固体から  $-70^{\circ}\text{C}$  付近で観測された 1 本線スペクトルは、Na-モンモリロナイト吸着試料からは  $-100^{\circ}\text{C}$  付近で観測され、この温度で、スペクトル強度は最大であった。このスペクトルは、ほとんど角度変化を示さず常に 1 本線として観測され、他の 2 種のスペクトルに重なるため詳細な検討はできなかった。

### 3.3 ラジカル生成の G 値およびラジカル生成機構

ML 固体について  $-196^{\circ}\text{C}$  および  $-10^{\circ}\text{C}$  で測定した照射線量に対するラジカル(II) および (IV) の蓄積量を Fig. 5 に示した。測定した線量領域で 2 種のラジカル濃度は線量と直線関係にあり、また図中に示されているようにラジカル(III) の測定値はラジカル(II) のデータと同一直線上にある。これら直線から算出したラジカル生成の G 値はラジカル(II) に対して 8.5, ラジカル(V) について 5.0 であった。これら 2 種、あるいはラジカル(III) をふくめて 3 種、のラジカル生成の G 値が近いことは、ラジカル(II) あるいは (III) からラジカル(V) への変化がほぼ 1:1 で起ることを示すものと考えられる。

いままで述べてきた ESR スペクトルの検討結果から

ML および MS の  $\alpha, \alpha'$ -ダイマー生成に関するラジカル(V) は、式(1)~(5)によって示されるように、 $\gamma$  線によって生成する 2 種のラジカル(II) および (III) から二次的に生ずるものと結論される。



### 3.4 ダイマー生成の G 値

ガスクロマトグラムから求めた生成ダイマーのモノマーに対するモル比、およびダイマー生成の G 値を TABLE 1 に示した。実験に用いた原料の ML および MS にはダイマーが最も多い不純物として含まれているので、表中のモル比はいずれも、ML および MS 原料のガスクロマトグラムを別に測定して求めたモル比で補正した値である。また、吸着試料についての G 値は、吸着質 (吸着量=13 重量%) のみに吸収されたエネルギーをもとに計算し、熱的に生成したダイマー生成量を補正して求めた。

TABLE 1 から、ダイマー生成量は粘土層間でとくに多いこと、一方累積膜についての値が小さいことは注目される。しかしながら、吸着試料についての値は  $\gamma$  線照射前後で近い値を示しており、したがってモンモリロナイト層間で生成するダイマーの大部分は吸着試料作製時における熱的反応によるものであり、粘土層間がダイマー生成に有利な場を提供することを示している。この理由

TABLE 1 Gaschromatographic analysis data concerning dimer formation in methyl laurate and methyl stearate

Sample	Radiation	Dose $\times 10^{-20}$ eV/g	Mole ratio		
			dimer monomer $\times 10^3$	G	
Methyl laurate	Bulk solid	$\gamma$	1.4	0.4	0.7
	Intercalated in clay	—	—	6.9	—
		$\gamma$	4.1	9.7	6.3
Methyl stearate	Bulk solid	$\gamma$	0.6	0.6	1.9
		$\gamma$	1.6	1.0	1.2
	Intercalated in clay	—	—	6.5	—
		$\gamma$	4.1	7.8	2.0
	Langmuir-Blgett multilayer	e	8.0	0.8	0.2



として、本研究で見出されたラジカルの配向から、MLあるいはMS分子はモンモリロナイト層間でアルミノシリケート層に垂直に配向しており、この配向がダイマー生成に有利に働くことが考えられる。

#### 4. ま と め

ラウリン酸メチルおよびステアリン酸メチルから $\gamma$ 線照射によって生成するラジカルを、モンモリロナイト吸着試料を用いてその ESR スペクトルの解析により同定した。 $\alpha, \alpha'$ -ダイマー生成に直接関与するラジカルは、 $\gamma$ 線によって生じた2種の前駆体から2次的に生成することを確めた。ガスクロマトグラムによる生成物の分析

から、モンモリロナイト層間で生成するダイマー量は bulk 固体を $\gamma$ 線照射した場合に比べて10倍程度大きくなることを見出された。

この研究の1部は、ラジオアイソトープ研究所第77回専門課程、放射線化学コースの実験テーマとして実施されたことを付記する。

#### References

- 1) SALOVEY, R., FALCONER, W. E. and HELLMAN, M. Y.: *J. Polymer Sci.*, **C21**, 183 (1968)
- 2) HATADA M., NISHII M. and HIROTA K.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **43**, 502 (1973)
- 3) MACFARLANE, J. J. and SWEETING, J. W.: *Nature*, **207**, 520 (1965), *Rad. Res.*, **42**, 50 (1970)

## 9. Na モンモリロナイトに吸着したアクリル酸 2-ヒドロキシエチルの放射線重合

杉本 俊一・大西 俊一・仁田 勇

### Radiation-Induced Polymerization of 2-Hydroxyethyl Acrylate Adsorbed on Na Montmorillonite

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

The radiation-initiated polymerization of 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) adsorbed on Na montmorillonite has been studied. The HEA complex contained 15.2% of monomer and the difference between the (001) spacing of the dehydrated clay and the complex was 7.8 Å. The polymer formation in the irradiated HEA complex was determined by thermogravimetry. The rate of polymerization in the clay complex was lower than that of bulk HEA probably due to hindered diffusion of the monomer molecules in the silicate layers. The apparent activation energy of postpolymerization was 23.1 kcal/mole for both the clay complex and bulk HEA. The activation energy of insource polymerization was 21.5 kcal/mole for bulk HEA in the temperature range of  $-78^{\circ}\text{C}$  to  $80^{\circ}\text{C}$ , whereas that of the clay complex was found to be  $-7.8$  kcal/mole in the temperature range higher than  $30^{\circ}\text{C}$ .

#### 1. 緒 言

規則性構造をもつ粘土の層間にモノマーを吸着させるとモノマー分子は二次元的にある配向をもって吸着する。したがって、この系における重合は通常の固相あるいは液相における重合とは異なった特色をもち得る。われわれは、すでにメタクリル酸メチル-Na モンモリロナイト複合体試料に対する放射線照射効果を研究し、複合体に生成するラジカルの熱安定性およびラジカル生成のみかたの  $G$  値について報告した<sup>1)</sup>。本報告では吸着モノマーとしてアクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEA) を用い、層間に吸着させた系の放射線重合を研究し、モノマー単独の重合と比較した。

#### 2. 実 験

##### 2.1 試 料

モンモリロナイトは群馬県松井田地方より産出するベ

ントナイトを用いた。その精製法および Na モンモリロナイトの作製法はすでに報告した<sup>1)</sup>。HEA-モンモリロナイト複合体 (以下複合体と略記) の作製法はつぎの通りである。150 メッシュの Na モンモリロナイト粉末をガラスアンプル中に入れて真空中、 $180^{\circ}\text{C}$  に加熱しながら 24 時間脱水乾燥し、室温に冷却後 3 倍量の HEA (東京化成製) を加えて空気中で封管し、 $0^{\circ}\text{C}$  に 1 週間放置した。この間に断続的に総計 15 時間震盪した。ガラスアンプルを開封後、複合体を 8,000 rps-15 分間の遠心分離操作により過剰のモノマーを分離したのち、ベンゼンを加えて複合体外表面に付着したモノマーを除去した。得られた複合体は白色の粉末であった。赤外吸収測定には Na モンモリロナイトの水懸濁液 (0.3 g/100 cc) を室温空气中で乾燥して作製したフィルム試料 (厚さ  $30\ \mu$ ) を用いた。

##### 2.2 照 射

同時照射重合実験の場合は、ガラスアンプルに入れた複合体を脱気後封管し、コバルト 60 のガンマ線 (線量率:  $0.24$  MR/hr) を照射し、照射後直ちにガラスアンプルを開封して種々の測定を行った。後効果重合実験の場合は、脱気後封管したガラスアンプルを  $-196^{\circ}\text{C}$  で  $1$  MR (線量率:  $1.1$  MR/hr) 照射後、種々の温度に設定した恒

温槽中に入れて重合を行なわせた。

### 2.3 熱重量測定

試料の重量変化は、真空理工 TGD 3000 熱天秤により空気中において測定した。測定温度範囲は室温 (20°C) ~700°C, 昇温速度は 10°C/min であった。

### 2.4 その他の測定

複合体の X 線回折は、島津自記 X 線分光器 GX-2A により、フィルム試料の赤外吸収スペクトルは島津自記赤外分光器 AR-275 型により測定した。モノマー単独の赤外スペクトルは岩塩板上に塗布して測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 複合体の熱重量測定

HEA モノマー単独, 加熱脱水した Na モンモリロナイト, および複合体の熱重量測定 (TG と略記) 曲線をそれぞれ Fig. 1 (a) (b) (c) に示した。HEA の重量減少は、100°C 付近から著しくなり 180°C 付近で完全に蒸発する。Na モンモリロナイトの TG 曲線 b) には、室温 ~100°C の温度範囲に主として吸着水の脱着による重量減少, および 540~615°C に構造水酸基の分解による重量減少が認められた。複合体の TG 曲線 c) は、①室温 ~100°C, ② 100°C ~220°C, ③ 270°C ~350°C および ④ 540°C ~615°C の 4 段階の重量減少を示した。①は吸着水および洗浄に使用したベンゼンの脱着による重量減少, ②は粘土の構造水酸基の熱分解による重量減少と考えられる。③の重量減少は層間に吸着した HEA の脱着によると考えられる。この重量減少は 70°C であらか

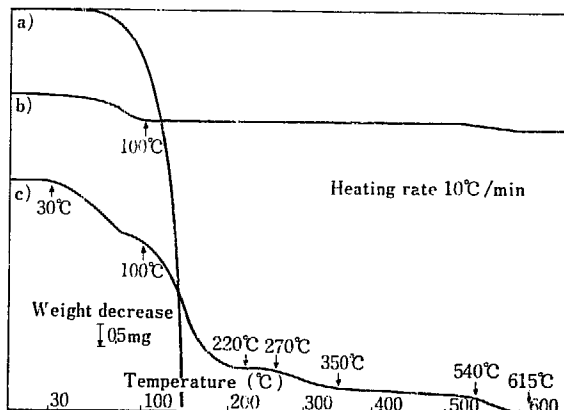


Fig. 1 Thermogravimetric curves of a) 2-hydroxyethyl acrylate, b) dehydrated Na montmorillonite, and c) 2-hydroxyethyl acrylate-Na montmorillonite complex containing 15.2% of monomer. Measurements were made in the presence of air.

じめ加熱脱気した複合体あるいは HEA の溶剤である熱メタノールを用いてあらかじめ処理した複合体では観測されない。重量減少③は、層間において重合した poly (HEA) の熱分解によるものであり (3.4 参照), 照射されなくても HEA の一部 14.3% が重合することを示している。なお示差熱解析によれば、重量減少①②④は吸熱であり、③は発熱反応であった。

### 3.2 複合体のモノマー吸着量, 面間隔および赤外吸収スペクトル

熱重量測定により求めた複合体の HEA 吸着量は 15.2% であった。モンモリロナイト層間の表面積を 800 m<sup>2</sup>/g とする<sup>2)</sup> と、HEA 1 分子の占有面積は 87 Å<sup>2</sup> となる。また複合体と脱水した Na モンモリロナイトの (001) 面の面間隔の差  $\Delta d$  は、7.8 Å であった。これらのことから複合体中の HEA は単分子層として吸着しているものと推定される。

複合体と HEA 単独の赤外吸収スペクトルを比較すると、カルボニル基の吸収波長が異なっている。すなわち、HEA では 1,703 cm<sup>-1</sup> であるが、複合体では 1,718 cm<sup>-1</sup> に移動している。これは Blumstein からも報告している<sup>3)</sup> ように、層間の Na イオンとの配位のためである

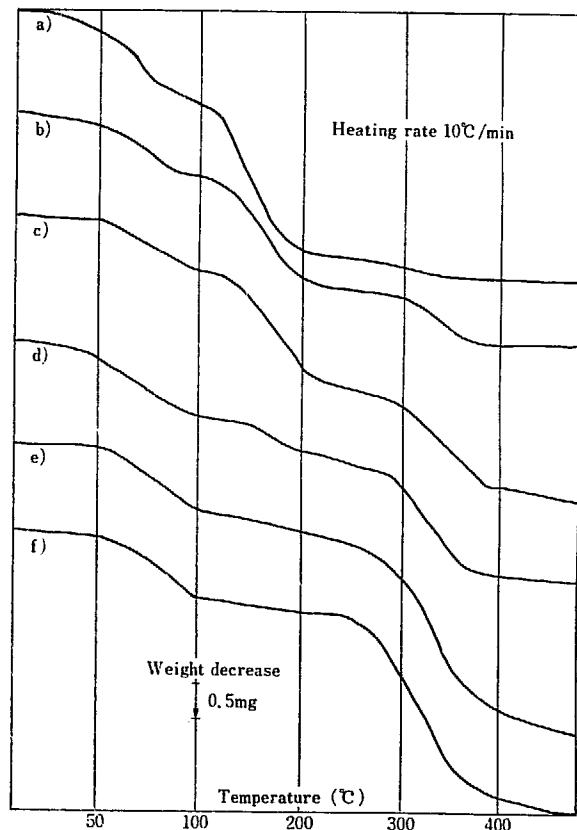


Fig. 2 Thermogravimetric curves of irradiated 2-hydroxyethyl acrylate-Na montmorillonite complex. Dose: a) 0, b) 0.024 MR, c) 0.051 MR, d) 0.101 MR, e) 0.152 MR, f) 0.207 MR. Irradiations were made at 30°C in vacuo. Dose rate; 0.24 MR/hr.

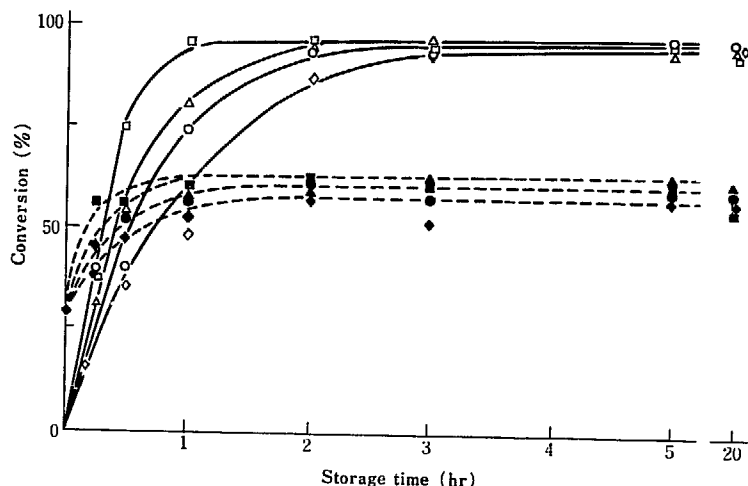


Fig. 3 Time-conversion curves of postpolymerization at various temperatures. Pre-irradiation; 1MR at  $-196^{\circ}\text{C}$ . 2-Hydroxyethyl acrylate-Na montmorillonite complex stored at (■)  $60^{\circ}\text{C}$ , (▲)  $50^{\circ}\text{C}$ , (●)  $40^{\circ}\text{C}$ , (◆)  $30^{\circ}\text{C}$ . 2-Hydroxyethyl acrylate stored at (□)  $60^{\circ}\text{C}$ , (△)  $50^{\circ}\text{C}$ , (○)  $40^{\circ}\text{C}$ , (◇)  $30^{\circ}\text{C}$ .

う.

### 3.3 被照射複合体の熱重量曲線

複合体を照射すると、 $1,406\text{cm}^{-1}$ の二重結合による赤外吸収が線量と共に減衰し、0.5MR付近で消失した。(001)面の面間隔の差 $\Delta d$ は照射により影響されない。熱メタノールによる抽出を行なっても変化しなかった。

被照射複合体のTG曲線をFig. 2に示した。照射線量の増加とともに吸着HEAに対応する $100^{\circ}\text{C}\sim 220^{\circ}\text{C}$ の重量減少②は小さくなり、0.2MR以上で消失した。一方、 $270\sim 350^{\circ}\text{C}$ の重量減少③は、線量と共に大きくなり0.2MR以上で一定となった。この2つの重量変化の和は一定でモノマー吸着量に等しかった。照射後熱メタノール抽出を行なうと重量減少②は消失するが、③は変化しない。これらの結果から、重量減少③は、ポリマーの分解による減少と考えられるので、本報ではこの重量減少により重合収率を見積もった。なおFig. 1(c)に示したその他の重量減少①および④は、照射により変化しなかった。

### 3.4 後効果重合

反応温度 $30^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ で行ったHEA単独および複合体の後効果重合の重合速度は、Fig. 3にみられるように反応温度とともに増加する。各温度でモノマー単独の重合速度の方が大きく、複合体の速度の約1.8倍であった。初期重合速度のアレニウスプロットは両者ともに直線を示し、見掛けの活性化エネルギーは $23.1\text{kcal/mole}$ と等しい値になった。複合体の場合、照射しなくても吸着したモノマーの14.3%が重合するので(3.1参照)その補正を行っている。到達収率はHEA単独の場合は

90%以上になったが、複合体では63%以下の低収率にとどまった。複合体の場合に重合速度が低下し、低重合収率にとどまる原因には、吸着されているモノマー分子の活性末端への拡散が抑制されることもあったと考えられる。同様な結果は、メタクリル酸メチル-モンモリロナイト複合体の場合にBlumsteinらによって報告されている<sup>4)</sup>。 $-196^{\circ}\text{C}$ で前照射したHEA単独および複合体のESRスペクトルには水素付加型ラジカルが観測されるが、昇温すると成長型ラジカルに変化した。モノマー単独の場合も複合体の場合もともに重合の活性種はラジカルと考えられる。

### 3.5 同時照射重合

種々の照射温度における線量-収率曲線を複合体およびモノマー単独の場合についてそれぞれFig. 4およびFig. 5に、また初期重合速度のアレニウスプロットをFig. 6に示した。照射は真空中で行った。空気が存在すると、1MR照射しても到達収率は約10%であった。複合体の場合、照射温度 $20^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ 付近で、重合速度および到達収率ともに最大になる。さらに高い照射温度においては、重合速度および到達収率はともに低下した。一方 $0^{\circ}\text{C}$ 以下で照射すると、重合速度は温度の低下につれて減少するが、到達収率は90%以上に達する。 $-196^{\circ}\text{C}$ では重合はほとんど起らなかった。HEA単独の重合速度は、複合体の場合とは異なり低温照射時に見られる誘導期間を除けば照射温度とともに増加する。到達収率は照射温度に依存せず90%以上であった。モノマー単独の重合の場合、アレニウスプロットは $-78^{\circ}\text{C}$ から $80^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で直線となり、見掛けの活性化エネルギーは $21.5\text{kcal/mole}$ と計算された。複合体の場合、 $20^{\circ}\text{C}$ を境とする2つの温度領域に区分される。い

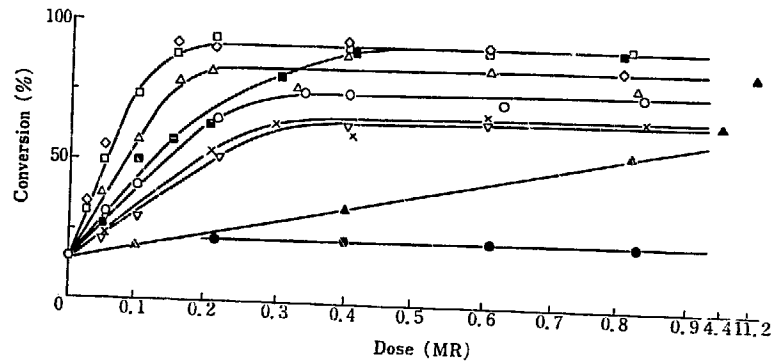


Fig. 4 Insource polymerization of 2-hydroxyethyl acrylate-Na montmorillonite complex in vacuo. Irradiation temperature: (▽) 79°C, (×) 61°C, (○) 51°C, (△) 40°C, (□) 31°C, (◇) 20°C, (■) 0°C, (▲) -78°C, (●) -196°C. Dose rate: 0.24MR/hr.

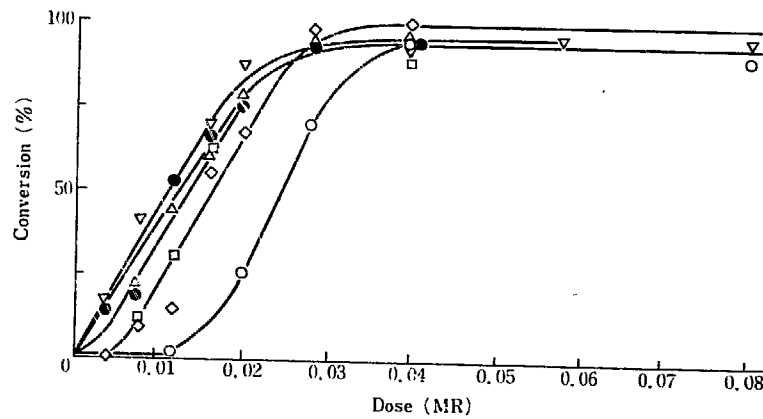


Fig. 5 Insource polymerization of 2-hydroxyethyl acrylate in vacuo. Irradiation temperature: (▼) 100°C, (▽) 80°C, (●) 60°C, (△) 40°C, (◇) 20°C, (□) 0°C, (○) -78°C. Dose rate: 0.24MR/hr.

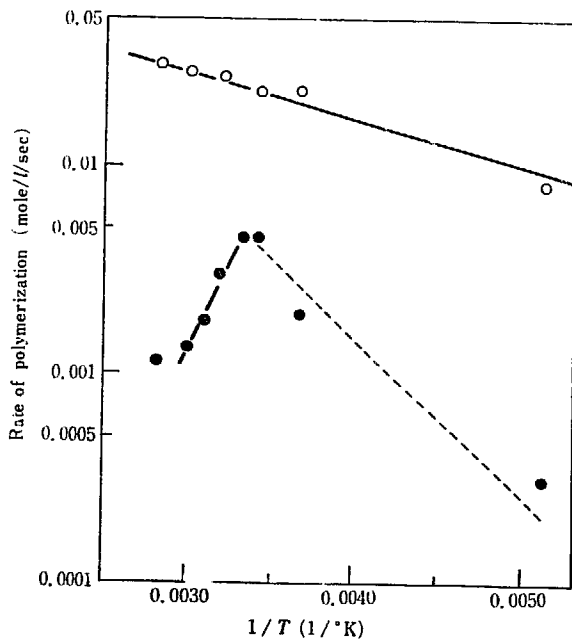


Fig. 6 Arrhenius plot of the initial rate of the insource polymerization. (●) 2-Hydroxyethyl acrylate-Na montmorillonite complex, (○) 2-hydroxyethyl acrylate.

ずれの温度領域でも、モノマー単独の場合に比較して重合速度は小さい。30°C以上の温度では重合速度は高温になるほど低くなり、見かけの活性化エネルギーは  $-7.8$  kcal/mole と負の値になった。

#### 4. 結 語

Na モンモリロナイトの層間にアクリル酸 2-ヒドロキシエチルを吸着させた複合体の重合反応をモノマー単独の場合と比較して研究した。後効果重合の場合は、モノマー単独の初期重合速度は複合体の場合の約 1.8 倍になったが、重合の活性化エネルギーは両者ともに 23.1 kcal/mole で等しかった。同時照射重合の場合は、モノマー単独の見かけの活性化エネルギーは 21.5 kcal/mole であった。複合体の場合には、30°C 以上の温度で見かけの活性化エネルギーは  $-7.8$  kcal/mole と負の値を示し、ポリマーの到達収率も照射温度が高い程低下した。

なお照射したフィルム状複合体は未照射の場合に比べて水、熱メタノール、ベンゼンに不溶となり強度も増加

した。

#### References

- 1) SUGIMOTO S., OHNISHI S. and NITTA I.: JAERI 5028, 12 (1973); JAERI 5029, 26 (1974); JAERI 5029, 29 (1974)
- 2) GRIM R. E.: Clay Mineralogy, McGraw-Hill, New York, 1953.
- 3) BLUMSTEIN A., PARIKH K. K. and MALHOTRA S. L.: *J. Polymer Sci., A-2* 9, 1631 (1971)
- 4) MALHOTRA S. L., PARIKH K. K. and BLUMSTEIN A.: *J. Colloid and Inter. Sci.*, 41, 318 (1972)

## 10. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合

第17報 ポリエチレングリコール・メタクリル酸  
ジエステルおよびアクリル酸ジエステル  
を用いるポリエチレンテレフタレート布  
への電子線照射によるグラフト重合

梶 加名子・岡田 紀夫・桜田 一郎

### Radiation-Induced Graft Copolymerization to Polyester

#### XVII. Grafting of Polyethyleneglycol-Dimethacrylates and -Diacrylates onto Polyethylene Terephthalate Fabric with Electron Beams

Kanako KAJI, Toshio OKADA and Ichiro SAKURADA

For the purpose of making polyester (polyethylene terephthalate) fabric hydrophilic grafting of polyethyleneglycol-dimethacrylates (PEGMA) and -diacrylates (PEGMA-A) were carried out; the degree of polymerization,  $n$  of PEG-block of the PEG-esters were 2, 3, 4, 9, 14 and 23. The fabric was impregnated with aqueous or acetic acid solution of PEGMA or PEGMA-A and irradiated at room temperature with electron beams from a Van de Graaff accelerator for the grafting. Grafting up to 10% was obtained at a dose of 1 to 4Mrad with monomer utilization higher than 90%. Grafting with irradiation in a frozen state at  $-65^{\circ}\text{C}$  was also carried out, resulting in nearly the same grafting rate and monomer utilization with that at room temperature. The grafting reaction in a frozen state took place smoothly in the presence of air, while that at room temperature was seriously inhibited with air.

Hydrophilic properties of the graft fabrics such as frictional electricity, absorption rate of a water droplet in fabric (wicking test) and moisture regain were measured. Both PEGMA's and PEGMA-A's of  $n=14, 23$  were effective, wherein PEGMA-A's being more effective, but those of smaller  $n$ 's exhibited far less effect for the purpose of making polyester hydrophilic.

Several percent grafting of PEGMA or PEGMA-A of  $n=14, 23$  was sufficient to improve the hydrophilicity of the polyester fabric. At about 2 to 5% graft the electrostatic charge by friction dropped to the same level as that of cotton fabric, independent on the grafting temperature. Wicking test showed that the time required for a droplet of water to be absorbed in fabric dropped to less than one tenth of the value for the original fabric. The characteristic of the water droplet-absorption rate of the graft fabric irradiated in a frozen state was superior to that irradiated at room temperature, particularly for the fabric with large amount of grafting.

The fabric grafted with PEGMA ( $n=14$ ) up to 33% graft exhibited nearly the same dyeability with dispersed dyes as that of original fabric. Tensile and tearing strengths of polyester fabric were not changed with grafting of PEGMA ( $n=14$ ).

Both PEGMA and PEGMA-A graft polyester showed excellent resistance to alkali

as compared to acrylic acid or methacrylic acid graft fabrics.

From these experimental results it is considered that the most of PEGMA or PEGMA-A does not enter into the fiber and is deposited on the surface of the fibers as insoluble polymer due to cross-linking.

## 1. 緒 言

われわれはポリエステル繊維を親水化する目的でアクリル酸<sup>1-6)</sup>、メタクリル酸<sup>7)</sup>、ビニルピリジン<sup>8)</sup>などの放射線グラフト重合を行ない、これらのグラフト繊維は目的どおり親水化されるのみでなく、塩基性染料、酸性染料などで染色が可能であることを明らかにし、さらにグラフト重合を実施するための数多くの基礎実験を行ない、その結果を報告した。これらのモノマーはすべて酸性あるいは塩基性化合物であり、これらは染色性の向上に寄与するが、親水化のためには必ずしも、酸性あるいは塩基性のグループの存在は必要ではない。そこで中性モノマーに着目し、まずビニルピロリドンを取りあげて研究し、それに関する実験結果はすでに報告した<sup>9)</sup>。

次にとりあげたのはエチレングリコールの重合物である。本研究第 16 報において、ポリエチレングリコールのメタクリル酸ジエステルを用いて予備的な実験を行ない、エチレングリコールのオリゴマーブロックの重合度が 14 のメタクリル酸ジエステルについての実験結果を主として報告した<sup>10)</sup>。その結果によれば、ポリエチレングリコール・ジメタクリレートは 1 分子内に 2 個の重合性二重結合をもち、重合中に橋かけ反応をおこし易く、電子線照射によって容易に重合架橋化し、電子線を用いる親水化処理に好適なモノマーである。

本報では、ポリエチレングリコール・ジメタクリレートのほかに、ポリエチレングリコール・ジアクリレートについても実験を行ない、その際、オリゴマーブロックの重合度を 1 から 23 まで変えて、ポリエステル布の親水化に対する影響を検討した結果を報告する。

## 2. 実験方法

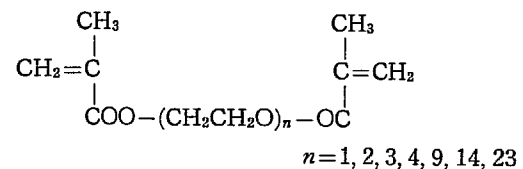
### 2.1 ポリエステル布

前報<sup>10)</sup>で用いたのと同じ純ポリエチレンテレフタレート試織布を用いた。糊抜き、精鎮、漂白、ヒートセットをほどこしたもので、使用前に蒸留水で 100°C、2 時間洗滌した。打込み本数は縦 137 本/インチ、横 72 本/インチで共に 50 番手のものである。

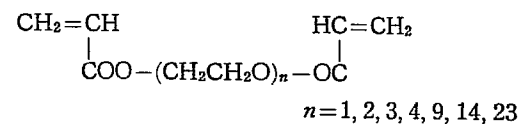
### 2.2 モノマー

ポリエチレングリコール・ジメタクリレート (以下 PEGMA と略記)、ポリエチレングリコール・ジアクリレート (以下 PEGMA-A と略記) は新中村化学社製の NK エステルであり、重合禁止剤としてヒドロキシモノメチルエーテルを 60 ppm~100 ppm 含有しているが、特に重合禁止剤を除去することなく用いた。またメタクリル酸ジエステルと比較のためにモノエステル (PEGMA-M) についても実験した。なお、PEGMA, PEGMA-A, PEGMA-M はそれぞれ下記の構造式を有し、オリゴマーブロックの重合度 ( $n$ ) の異なるものを数種実験に供した。

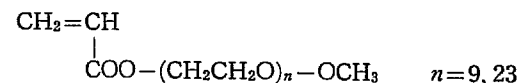
PEGMA



PEGMA-A



PEGMA-M



以下においては PEGMA の  $n=1$  のものは PEGMA-1G というように略記する。なお PEGMA-23G, PEGMA-A 23G, PEGMA-M 23G はそれぞれ室温ではワックス状の固体であるが、その他のジエステル、モノエステルはすべて液体であった。

### 2.3 グラフト重合

PEGMA, PEGMA-A, PEGMA-M など、5~15% 含む水溶液あるいは酢酸溶液にポリエステル布 (10 cm × 8 cm, 約 1g) を室温 (23°C) で約 16 時間浸漬した後、とり出して汚紙の間にはさんで絞り、ポリエチレンを裏張りしたアルミ袋に入れて 2 分間窒素置換し、密封した。これをベルトコンベアに乗せ、バンデグラフ加速器からの 1.5 MeV, 50  $\mu$ A の電子線を 23°C で照射した。線量率は 0.16 Mrad/sec であり、ベルトコンベアの速度は 72 cm/min であった。

以上は室温照射であるが、ポリエステル布にモノマー



液を含浸後  $-65^{\circ}\text{C}$  の凍結状態での照射も行なった。すなわち、PEGMA, あるいは PEGMA-A の酢酸溶液をポリエステル布に含浸させ、これを予めドライアイス・メタノール温度 ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) に冷却した真ちゅうブロック ( $15\text{cm}\times 3\text{cm}\times 5\text{cm}$ ) にのせ、モノマー液を冷却固化させた。固化モノマーの温度は  $-65^{\circ}\text{C}$  であった。これをベルトコンベアーに乗せて室温照射と同一条件で電子線を照射した。この際空気の除去は行なわなかった。

照射後、 $70^{\circ}\text{C}$  で減圧乾燥後重量増加を測定し、原ポリエステル布に対する重量増加率 ( $C$ ) を求めた。ついで、蒸留水で 2 時間煮沸し、水溶解部分を除去し、乾燥後重量増加を測定し、それをみかけのグラフト率 ( $D$ ) とした。

#### 2.4 吸水性および吸湿性の測定

吸水性は、前報<sup>10)</sup>と同様、布面上 2cm からビュレットより蒸留水を一滴落下させ、布に浸透吸収されてしまふまでの時間を測定した。浸透するに要する時間が短かいほど吸水速度が大きい。

吸湿性は、すでに報告した方法で  $25^{\circ}\text{C}$  で 66% R. H. ならびに 94% R. H. の雰囲気中における水分吸収による重量増加より決定した。

#### 2.5 摩擦帯電々圧および半減期の測定

京大化研式ロータリースタチックテスター<sup>11)</sup>を用い温度  $22\sim 25^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 45~55% R. H. の条件下で荷重をかけて緊張させたポリエステル布を 1 分間摩擦帯電させ、その帯電々圧を読み取った。ドラムの回転数は 700 回/分である。ついで摩擦を中止して、帯電々圧の半減する時間を測定した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 室温の電子線照射によるグラフト重合

まずオリゴマーブロックの平均重合度の異なるポリエチレングリコールジエステル、PEGMA および PEGMA-A の溶液をポリエステル布に含浸させ、窒素気下に  $23^{\circ}\text{C}$  で V. d. G. の電子線を照射した。平均重合度が 4 以下のジメタクリレート、ジアクリレートは共に水溶性が低いので酢酸溶液を、平均重合度がそれぞれ 9, 14, 23 のものは水溶液を用いた。線量率  $0.16\text{Mrad/sec}$ 、総線量 0.7, 4.0 Mrad の場合の PEGMA および PEGMA-A に対するグラフト重合の結果をそれぞれ TABLE 1 および 2 に示す。

PEGMA の場合、平均重合度の小さい 2G, 3G, 4G

TABLE 1 Grafting of PEG-dimethacrylate onto polyester fabrics (Impregnation method)  
2G, 3G, 4G; Monomer;  $\text{CH}_3\text{COOH}=10:90$   
9G, 14G, 23G; Monomer;  $\text{H}_2\text{O}=10:90$   
Dose rate  $0.16\text{Mrad/sec}$ ., Irrad. temp.  $23^{\circ}\text{C}$

Monomer	Dose (Mrad)	Weight increase, C (%)	Apparent graft, D (%)	(D/C) $\times 100$ (%)
2G	0.7	1.5	1.4	93
2G	4.0	8.5	7.8	92
3G	0.7	0.9	0.8	89
3G	4.0	7.1	7.1	100
4G	0.7	5.2	5.2	95
4G	4.0	12.2	11.8	97
9G	0.7	24.5	22.9	94
9G	4.0	14.8	14.2	96
14G	0.7	9.7	7.8	80
14G	4.0	10.2	9.4	92
23G	0.7	9.1	7.2	79
23G	4.0	8.2	7.5	92

TABLE 2 Grafting of PEG-diacrylate onto polyester fabrics (Impregnation method)  
A-2G, A-3G, A-4G; Monomer:  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
 $=10:90$   
A-9G, A-14G, A-23G; Monomer:  $\text{H}_2\text{O}=10:90$   
Dose rate  $0.16\text{Mrad/sec}$ ., Irrad. temp.  $23^{\circ}\text{C}$

Monomer	Dose (Mrad)	Weight increase, C (%)	Apparent graft, D (%)	(D/C) $\times 100$ (%)
A-2G	0.7	11.2	10.6	95
A-2G	4.0	13.3	12.8	96
A-3G	0.7	10.3	10.0	97
A-3G	4.0	16.6	16.2	98
A-4G	0.7	10.0	9.2	92
A-4G	4.0	11.7	10.9	93
A-9G	0.7	10.8	10.7	99
A-9G	4.0	7.3	7.2	99
A-14G	0.7	6.8	6.4	94
A-14G	4.0	10.6	10.2	96
A-23G	0.7	19.2	16.7	87
A-23G	4.0	14.8	12.5	85

は水溶性が低いので酢酸溶液を用いたが、0.7 Mrad の重量増加 ( $C$ ) の値が、4 Mrad のそれに比べてかなり小さく、0.7 Mrad では重合が充分進んでいないことが想像できる。9G, 14G, 23G の場合は水溶液を用いたが、0.7 Mrad, 4 Mrad に対する  $C$  は同程度であり、0.7 Mrad で重合はほとんど終わっているようである。沸とう水抽出後の重量増加率、すなわちみかけのグラフト率 ( $D$ ) と  $C$  の比率  $(D/C)\times 100$  の 4 Mrad 照射後の値は 90% 以上に達し、布上で重合した PEGMA は、大部分布上に固定化されることがわかる。これは前報<sup>10)</sup>で指摘したようにモノマーが 2 官能性であるために重合の進行と共に容易に架橋するためであろう。PEGMA-14G に関してはすでに報告<sup>10)</sup> しているが、9G, 23G についても布に含浸されたモノマーは 1 Mrad 以上の照射で全部が完全に重合している。それ故、 $D/C$  はみかけのグラフ

ト効率と呼ばれるものであるが、本研究における 9G, 14G, 23G に関してはモノマー利用率と同一になる。この値が 90% 以上の大きい値を取る。すなわち、モノマー利用率の高いことがこの系の特徴である。

TABLE 2 の PEGMA-A の場合、平均重合度の低い A-2G, A-3G, A-4G に対しても、0.7 Mrad で重合がかなり進行していることが、4.0 Mrad に対する値と比べると容易にわかる。すなわち、平均重合度の低いジエステルの場合、ジメタクリレートよりもジアクリレートの方が重合速度が大きいと考えられる。(D/C)×100 の値はジアクリレートに対しては 23G を除いて 90% 以上であり、23G も 85% 以上であった。(D/C) の値はジメタクリレートに比べてジアクリレートの方が若干大きい。ポリアクリレート自体が架橋型ポリマーであるのに対し、ポリメタクリレートは崩壊型ポリマーであるからという理由によるのかも知れない。

次にモノメタクリレート (PEGMA-M) について行なった実験を示す。比較のために同時にジメタクリレートについても実験した。モノエステル、M-23G およびジエステル 23G に対する結果を TABLE 3 にかかげる。重量増加率は M-23G, 23G に対し、0.7~4 Mrad の照射に関して 8~9% であるが、沸とう水抽出処理により、M-23G は重量増加分の 80% 近くが抽出除去された。23G は逆に 80% 近くが抽出されずに繊維に固定された。すでに述べたように二官能性モノマーを使った場合は、重合の進行と共に架橋が起こり、沸とう水によっても容

易に抽出除去されないと考えられるが、TABLE 3 の結果はこの考えをよく支持している。架橋反応の起こらないモノエステルの場合は、ジエステル同様に布上で重合が起こるにしても容易に沸とう水抽出により除去されてしまう。スチレンやアクリル酸などの場合にはいわゆるグラフト重合が起こることから考えると 23G のように比較的分子量の大きいモノマーはポリエステル繊維内に入らないのではないかと考えられる。

PEG オリゴマーブロックの重合度の小さい M-9G, 9G に対する実験結果を TABLE 4 に示す。(D/C)×100 の値はモノエステルに対しては 20% 以下、ジエステルに対しては 90% 以上であり、その理由は M-23G, 23G に対すると同様に考えられる。

### 3.2 -65°C の凍結状態での電子線照射によるグラフト重合

PEG-ジメタクリレートおよび PEG-ジアクリレートの溶液を -65°C の凍結状態に保って電子線を照射した。オリゴマーブロックの重合度を種々変えて実験した結果を PEGMA は TABLE 5, PEGMA-A は TABLE 6 に示す。

なお、結晶固化状態の照射は、とくに窒素置換を行なうことなく、空気の共存下で行なった。

常温液相状態の照射では空気が存在すれば重合反応は著しく妨げられるが、凍結状態では、空気の存在が重合をほとんど害しない点は大きい特長であり、-65°C 照射の利点である。表から明らかなように、凍結状態の照射においても、10~20% 程度のグラフト率を得ることができ、容易に架橋重合反応がおこる。しかしながら、このような方法で作られたグラフトポリエステル布は、肉眼的にスポンジ状のポリマーがやや不均一にポリエステル布に固定しているように見える。そのため、布に対する密着性は室温照射グラフト物に比べてよくないので、

TABLE 3 Grafting of PEG-monomethacrylate or -dimethacrylate onto polyester fabrics  
Monomer: H<sub>2</sub>O=10:90  
Dose rate 0.16 Mrad/sec., Irrad. temp. 23°C

Monomer	Dose (Mrad)	Weight increase, C (%)	Apparent graft, D (%)	(D/C) × 100 (%)
M-23G	0.7	8.2	1.8	22.0
M-23G	2	8.2	1.8	22.0
M-23G	4	9.0	1.8	20.0
23G	0.7	9.1	7.2	79.1
23G	2	9.0	7.9	87.8
23G	4	8.2	8.5	91.5

TABLE 4 Grafting of PEG-monomethacrylate or -dimethacrylate onto polyester fabrics  
Monomer: H<sub>2</sub>O=10:90  
Dose rate 0.16 Mrad/sec., Irrad. temp. 23°C

Monomer	Dose (Mrad)	Weight increase, C (%)	Apparent graft, D (%)	(D/C) × 100 (%)
M-9G	0.7	6.4	1.5	23.4
M-9G	2	4.9	0.9	18.4
M-9G	4	8.3	1.5	18.1
9G	0.7	24.5	22.9	93.5
9G	2	13.8	12.8	92.8
9G	4	14.8	14.2	95.9

TABLE 5 Grafting of PEG-dimethacrylate onto polyester fabrics  
Monomer: CH<sub>3</sub>COOH=10:90  
Dose rate 0.16 Mrad/sec., Irrad. temp. -65°C

Monomer	Dose (Mrad)	Weight increase, C (%)	Apparent graft, D (%)	(D/C) × 100 (%)
2G	0.7	2.1	1.4	67
2G	4.0	16.2	15.1	93
3G	0.7	4.5	4.4	98
3G	4.0	14.9	14.0	94
4G	0.7	9.5	8.8	93
4G	4.0	21.4	20.3	95
9G	0.7	18.0	16.1	89
9G	4.0	20.5	17.8	87
14G	0.7	14.9	9.6	64
14G	4.0	16.4	14.2	87
23G	0.7	11.9	8.9	75
23G	4.0	14.2	10.6	75

TABLE 6 Grafting of PEG-diacrylate onto polyester fabrics

A-2G, A-3G, A-4G; Monomer: HAc=10: 90  
 A-9G; Monomer: HAc=5: 95  
 A-14G, A-23G; Monomer: HAc=10: 90  
 Dose rate 0.16Mrad/sec., Irrad. temp. -65°C

Monomer	Dose (Mrad)	Weight increase, C (%)	Apparent graft, D (%)	(D/C) × 100 (%)
A-2G	0.7	11.4	10.8	95
A-2G	4.0	17.3	16.1	93
A-3G	0.7	8.6	8.4	98
A-3G	4.0	15.3	14.2	93
A-4G	0.7	16.4	14.9	92
A-4G	4.0	14.7	13.6	93
A-9G	0.7	6.4	6.1	95
A-9G	4.0	8.6	7.9	92
A-14G	0.7	18.6	15.4	83
A-14G	4.0	16.8	14.8	88
A-23G	0.7	20.5	13.6	66
A-23G	4.0	17.8	13.9	78

機械的な力, 例えば摩擦などに対して脱落し易い傾向がある。室温照射グラフト布に比べて  $(D/C) \times 100$  の値がやや低いものがあるのは, そのためではないかと思われる。

ジメタクリレートに比べてジアクリレートの方が一般に  $(D/C) \times 100$  の値が大きい傾向があるのは室温照射の場合と同様であった。

### 3.3 PEGMA あるいは PEGMA-A をグラフトしたポリエステル布の帯電性

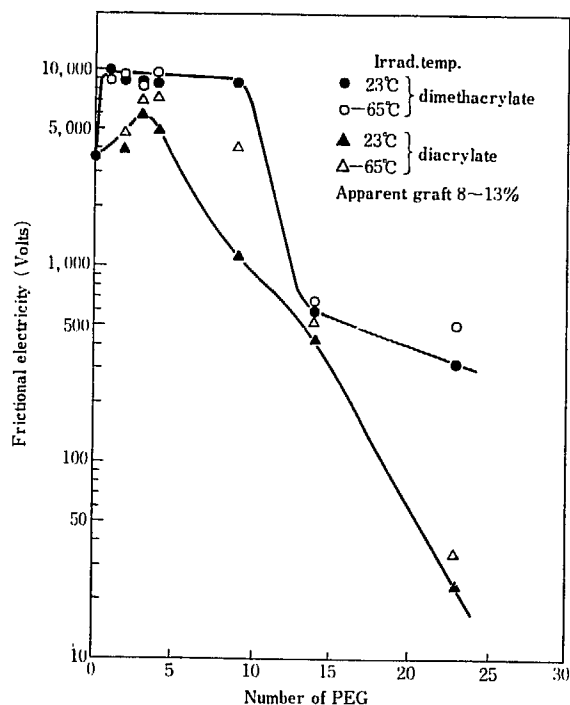


Fig. 1 Influence of the degree of polymerization of PEG-block in PEG-dimethacrylate and -diacrylate on the frictional electricity (at 23°C, 55% R.H.) of polyester fabrics grafted with these PEG-esters.

室温液相状態および -65°C の凍結状態で,  $n$  を異にする PEGMA あるいは PEGMA-A をグラフト重合したポリエステル布の, 23°C, 55% R.H. における摩擦帯電々圧測定の結果を Fig. 1 に示す。なお各グラフト布のグラフト率は 8~13% である。 $n=1\sim 9$  までのジメタクリレートグラフト布は未処理ポリエステル布よりも帯電々圧はむしろ高くなっている。 $n=14$  のジメタクリレートで木綿なみの帯電性 (木綿の帯電圧は 560 ボルト) が得られ,  $n=23$  のジメタクリレートでは帯電性はさらに減少している。摩擦帯電々圧に及ぼす照射温度の影響はわずかであった。

$n=1\sim 4$  のジアクリレートのグラフトにより未処理布よりも帯電々圧が増加するが, その程度はジメタクリレートグラフト布よりは少ない。 $n=14$  のジアクリレートで木綿よりは帯電性が小さくなり,  $n=23$  のジアクリレートグラフト布の帯電々圧は木綿のその 1/10 以下に低下した。この場合も, 照射温度の影響は少なかった。また同一平均重合度のジメタクリレートとジアクリレートを比べると, 後者の方が効果が大きいことが図よりわかる。

ジメタクリレートグラフト布, ジアクリレートグラフト布ともに  $n$  が小さいものは未処理布よりも帯電電圧は大きい。 $n$  が小さいものは吸湿性が小さく, したがって処理布の電気抵抗が大きい。この測定では摩擦する相手の布はポリエステル布であるから, 未処理のポリエステル布同志の場合に比べ,  $n$  の小さいジメタクリレートあるいはジアクリレートをグラフトした布の方が, 摩擦帯電々圧は高くなったものと考えられる。

次に帯電効果が現れる  $n=9, 14, 23$  のジメタクリレート, ジアクリレート処理布について, 帯電々圧とグラフト率の関係を Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 に示す。

Fig. 2 は  $n=9$  の PEGMA-A グラフト布の帯電性に

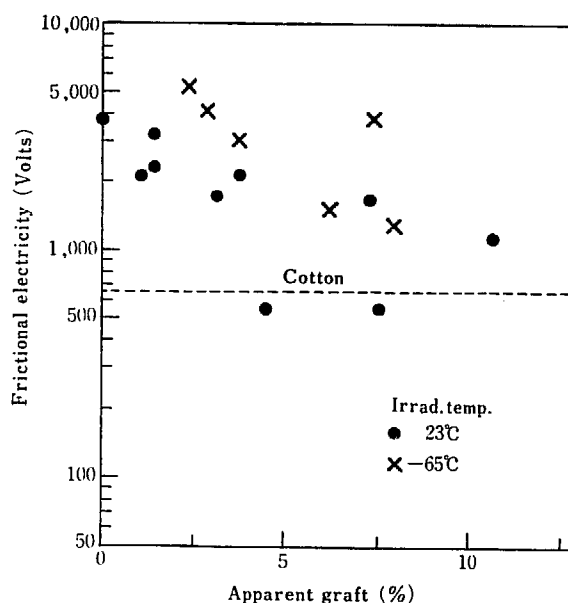


Fig. 2 Frictional electricity of PEG-diacrylate (A-9G) graft polyester fabrics at 23°C, 55% R.H.

関するものである。グラフトにより、未処理布に比べて帯電性は低下し、かろうじて木綿程度の帯電性が得られている。またグラフト率を増しても帯電性はそれ程改善されない。23°C と -65°C の照射では、帯電性にほとんど差異がないかまたは 23°C の照射の方が良好な結果を示している。

Fig. 3 は  $n=14$  の PEGMA グラフト布の帯電性に関するものである。グラフト率 1~3% で帯電性は著しく低下し、木綿の帯電々圧以下となる。それ以上グラフト率を増加しても、帯電々圧はほとんど低下しない。また照射温度の差異の影響もみられなかった。

Fig. 4 は  $n=14$  の PEGMA-A グラフト布の帯電性に関するものである。Fig. 3 のジメタクリレートの場合と同様 1~3% のグラフト率で帯電々圧は木綿のそれ以下にまで改善される。常温でグラフトしたものはグラフ

ト率をさらに増加しても帯電々圧はほとんど低下しない。-65°C の凍結状態で照射処理した布は 10% 以上の

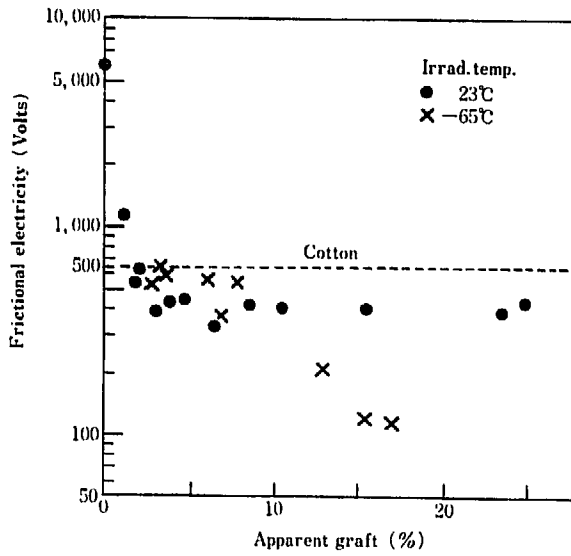


Fig. 3 Frictional electricity of PEG-dimethacrylate (14 G) graft polyester fabrics at 23°C, 55% R. H.

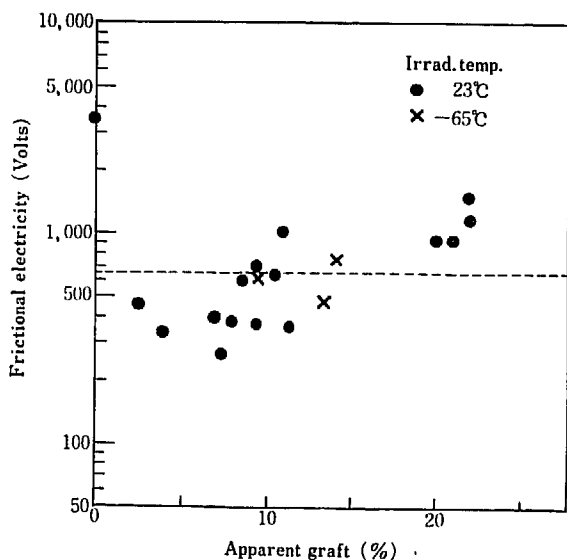


Fig. 4 Frictional electricity of PEG-diacrylate (A-14G) graft polyester fabrics at 23°C, 55% R. H.

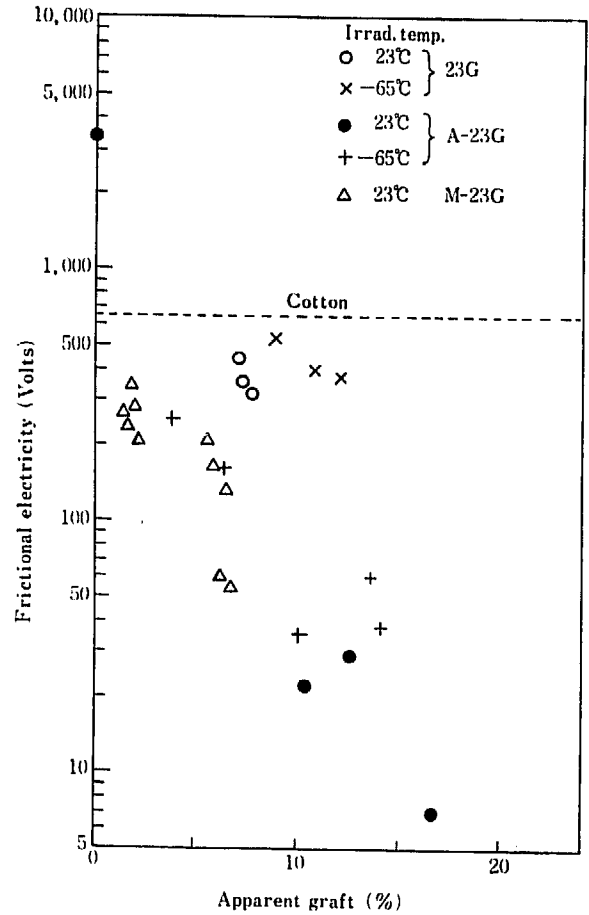


Fig. 5 Frictional electricity of PEG-dimethacrylate (23 G) (○, ×) -diacrylate (A-23G) (●, +) and monomethacrylate (M-23G) (△) graft polyester fabrics at 23°C, 55% R. H.

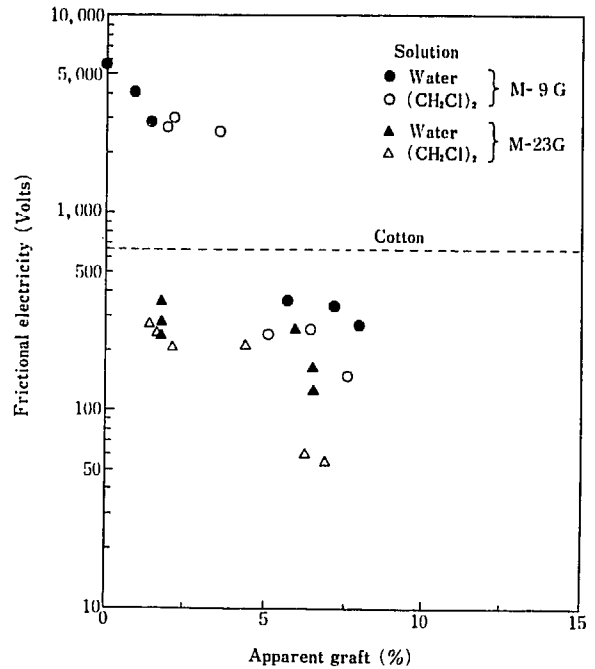


Fig. 6 Frictional electricity of PEG-monomethacrylate (M-9G) (●, ○) and (M-23G) (▲, △) graft polyester fabrics at 23°C, 55% R. H.

グラフト率で帯電々圧が 100 ボルト程度にまで低下することが認められた。

Fig. 5 は  $n=23$  の PEGMA, PEGMA-A, PEGMA-M をグラフトしたポリエステル布の帯電性に関するものである。

モノメタクリレートの場合も、約 1% のグラフト率で木綿以下の帯電々圧にまで低下する。ジメタクリレートよりもモノメタクリレート、ジアクリレートの方が帯電防止には効果がすぐれている。照射温度の影響はほとんどみられなかった。またジアクリレートの場合はグラフト率の増加と共に帯電々圧は低下し、グラフト率 10% で帯電々圧は 20~30 ボルトになった。

$n=9$  および 23 の PEG-モノメタクリレートのグラフト布に対する摩擦帯電々圧の測定結果を Fig. 6 に示す。実験は PEG-モノメタクリレートの溶媒として水を用いた場合と、ポリエステル繊維の膨潤剤である二塩化エチレンを用いた場合について行なった。M-9G の場合はグラフト率が 4~5% をこえないと木綿なみの帯電性にならないが、M-23G の場合は 1~2% のグラフト率で木綿なみの帯電性が得られた。

含浸時の溶剤は水に比べて二塩化エチレンの方が、帯電性を低下させるのに若干有効である。しかしグラフト

率が低い場合には、溶剤による差異はほとんどみられなかった。

以上の結果から、帯電防止効果は、ジメタクリレートジアクリレート、モノメタクリレートの種類の差異よりも、もっぱら PEG ブロックの重合度に支配され、 $n=14, 23$  共にグラフト率 2~5% で木綿なみの帯電性が得られることが明らかになった。

### 3.4 PEGMA, PEGMA-A, PEGMA-M グラフト布の吸水性

ポリエステル布に水滴を滴下し、その吸水性(Wicking)を測定した。TABLE 1 および 2 の条件で 23°C の照射により  $n$  を異にする PEGMA あるいは PEGMA-A をグラフトしたポリエステル布の吸水性を TABLE 7 に示す。

ジメタクリレート、ジアクリレート共に、 $n$  が 4 以下のものは、吸水に要する時間が 180 秒以上であった。 $n=9, 14, 23$  では吸水時間は 100 秒以下になり、親水化の効果が認められる。

そこでグラフト率と吸水に要する時間との関係を調べた。

Fig. 7 は PEGMA-A-9G に対する実験結果である。吸水時間に関しては照射温度の影響が顕著に認められる。すなわち、23°C 液相状態の照射では、1% 程度のグラフト率で吸水時間は 1 分以内まで低下するが、グラフト率が 3% を超えると吸水時間は増大する。しかしなが

TABLE 7 Wicking test of PEG-dimethacrylate and -diacrylate graft polyester fabrics

#### a. PEG-dimethacrylate

Monomer	Apparent graft <sup>1)</sup> (%)	Wicking time (sec)		
2G	1.4	>180		
2G	7.8	>180		
3G	0.8	>180		
3G	7.1	>180		
4G	5.2	>180		
4G	11.8	>180		
9G	22.9	54,	84,	132
9G	14.2	36,	29,	25
14G	7.8	49,	92,	53
14G	9.4	22,	16,	23
23G	7.2	44,	43	
23G	7.5	14,	22,	26

#### b. PEG-diacrylate

A-2G	10.6	165,	150,	>180
A-2G	12.8	>180,	158	
A-3G	10.0	>180		
A-3G	16.2	>180		
A-4G	9.2	>180		
A-4G	10.9	>180		
A-9G	1.3	23,	39,	17
A-9G	1.2	34,	46,	44
A-14G	1.1	50,	80,	64
A-14G	2.0	20,	18,	21
A-23G	16.7	14,	16	
A-23G	12.5	48,	90,	19

Original polyester 0 500

1) Grafting conditions are shown in TABLE 1 for PEG-dimethacrylate and in TABLE 2 for PEG-diacrylate.

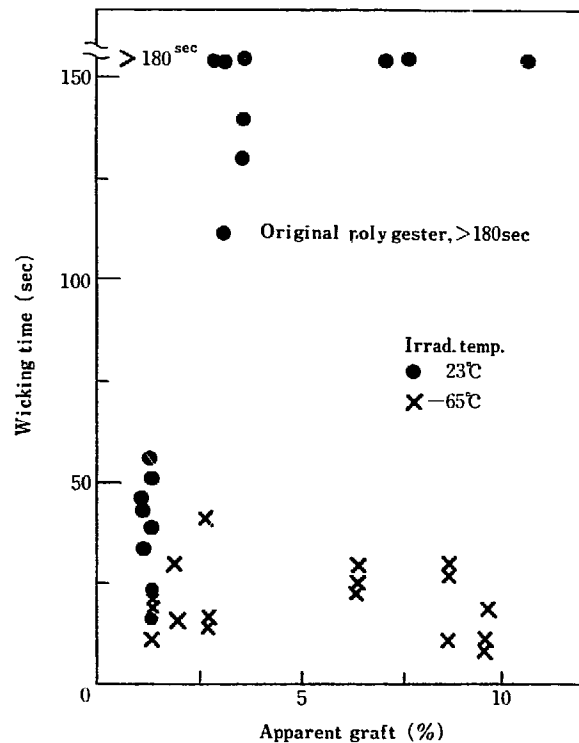


Fig. 7 Wicking time (time required for a droplet of water to be absorbed to fabric when it is placed on a surface of the fabric) of PEG-diacrylate (A-9G) graft polyester.

ら  $-65^{\circ}\text{C}$  の凍結状態の照射では、グラフト率は 10% まですべて吸水時間は 50 秒以下であった。

同様な結果が Fig. 8, Fig. 9 に示すごとく PEGMA-

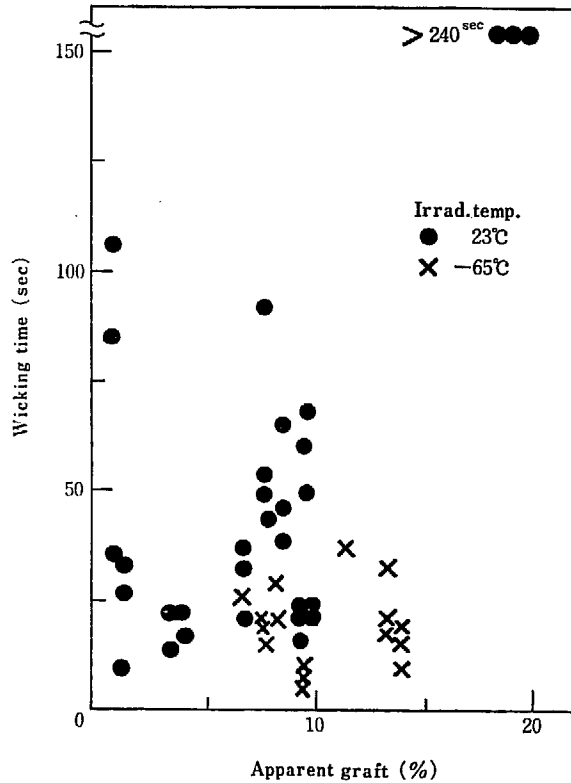


Fig. 8 Wicking time of PEG-dimethacrylate (14G) graft polyester fabrics.

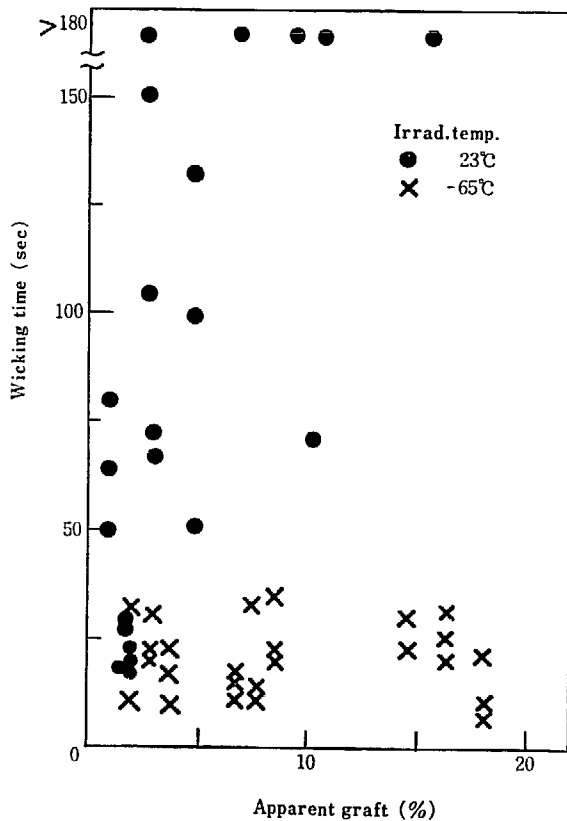


Fig. 9 Wicking time of PEG-diacrylate (A-14G) graft polyester fabrics.

14G, PEGMA-A-14G の場合にもみられた。布に対する水滴の吸収速度は、布の物理的構造に大きく支配され、毛管現象が働いていることが知られている<sup>12)</sup>。23°C で照射した場合はグラフト率が高くなると、織物の目がつまり水の吸い込みが悪くなるのであろう。念のために、PEGMA-14G のフィルムを作成し、水滴吸収速度を測定したが、吸水時間は 180 秒以上であった。

これに対し、凍結状態で照射した場合は重合と同時に架橋化がおこるため、布の表面に多孔性の構造のポリマーを形成し、水滴吸収に有効に寄与するものであろう。

Fig. 10 は  $n=23$  のジメタクリレート、ジアクリレート、モノメタクリレートのグラフト布に対する水滴吸収速度測定の結果である。この場合には照射温度による差異はほとんどみられず、23°C 照射でグラフト率が高くなると水滴吸収が悪くなるという現象はみられなかった。これは  $n=23$  になると、ジメタクリレート、ジアクリレートポリマー自体による吸水性が大きくなるためであろう。

Fig. 11 および Fig. 12 は、含浸溶液の溶媒として水あるいは二塩化エチレンを用いた場合のモノメタクリレートグラフト布の吸水性を示す。

Fig. 11 は  $n=9$  のモノエステル、M-9G, Fig. 12 は  $n=23$  のモノエステル、M-23G に対する結果である。いずれも、二塩化エチレンに比べて水を用いた方がすぐれた水滴吸収特性を示す。二塩化エチレンはポリエステルの膨潤剤であり、疎水性のポリエステルに対して水を用いる場合に比べて水滴吸収特性が悪いのは、布表面の

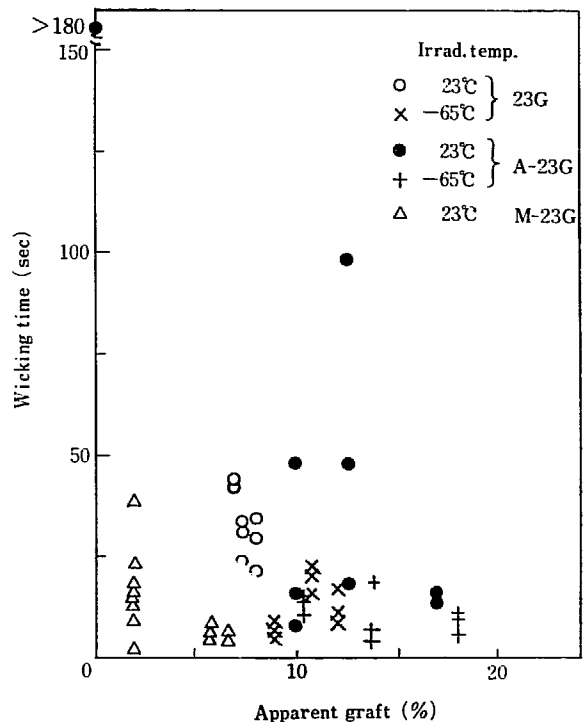


Fig. 10 Wicking time of PEG-dimethacrylate (23G) (O, X), diacrylate (A-23G) (●, +) and mono-methacrylate (M-23G) (Δ) graft polyester fabrics.

ポリマーの存在状態と関連があると考えられるが、その理由を明らかにするにはさらに研究が必要であろう。

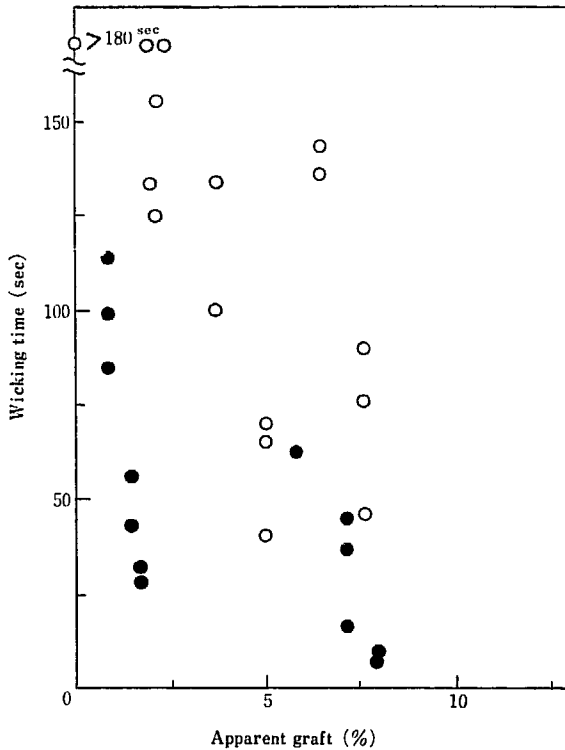


Fig. 11 Wicking time of PEG-monomethacrylate (M-9 G) graft polyester fabrics using aqueous solution (●) and ethylene chloride solution (○) of the monomer.

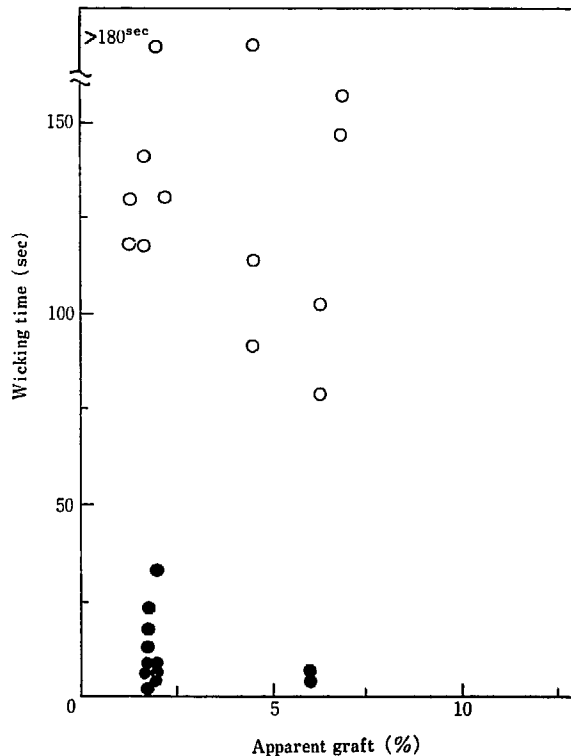


Fig. 12 Wicking time of PEG-monomethacrylate (M-23 G) graft polyester fabrics using aqueous solution (●) and ethylene chloride solution (○) of the monomer.

### 3.5 PEGMA ポリマーおよび PEGMA-A ポリマーの吸湿性、水膨潤性

次に PEGMA および PEGMA-A のホモポリマー自体の吸湿性および水膨潤性について調べた。試料は、約 1 mm の厚さのくぼみのあるアルミ枠にモノマーを流し込み、マイラーフィルムで覆って空気を遮断した状態で V. d. G. 加速器よりの電子線を 4 Mrad 照射して作成した。照射後沸とう水で 2 時間抽出して未反応のモノマーを除き、乾燥して実験に供した。いずれも 4 Mrad の照射でほぼ完全に重合しており、沸とう水抽出してもほとんど重量減少はなかった。

Fig. 13 および Fig. 14 は 66% R. H. および 94% R. H. における吸湿性を示す。

PEG ブロックの重合度が増大すると吸湿性も高くなり、重合度が 14, 23 になるとほぼ木綿なみの吸湿性を示す。ジメタクリレートポリマーに比べて、ジアクリレートポリマーの方が高い吸湿性を示す。

次にこれらのジエステルホモポリマーを 23°C の水に

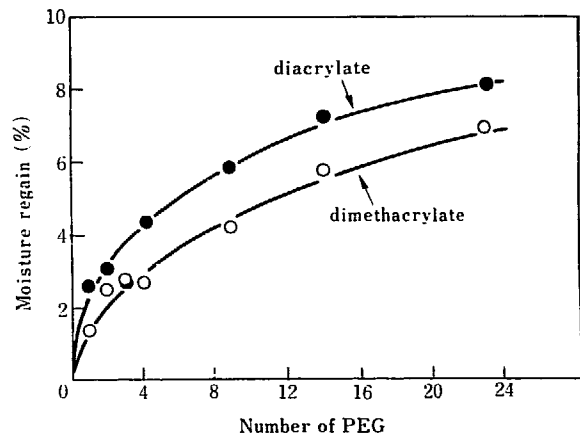


Fig. 13 Moisture regain of PEG-dimethacrylate (○) and -diacrylate (●) homopolymers at 23°C, 66% R. H.

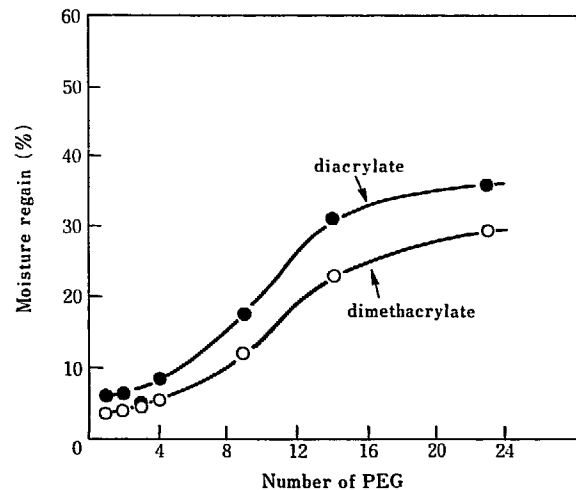


Fig. 14 Moisture regain of PEG-dimethacrylate (○) and -diacrylate (●) homopolymers at 23°C, 94% R. H.

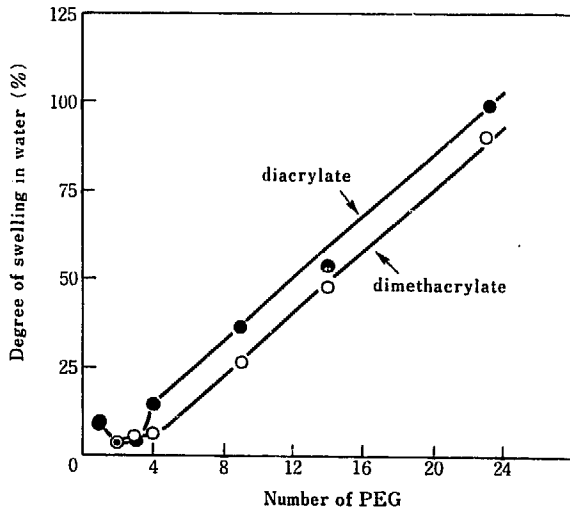


Fig. 15 Swelling of PEG-dimethacrylate (O) and -diacrylate (●) homopolymers in water at 23°C.

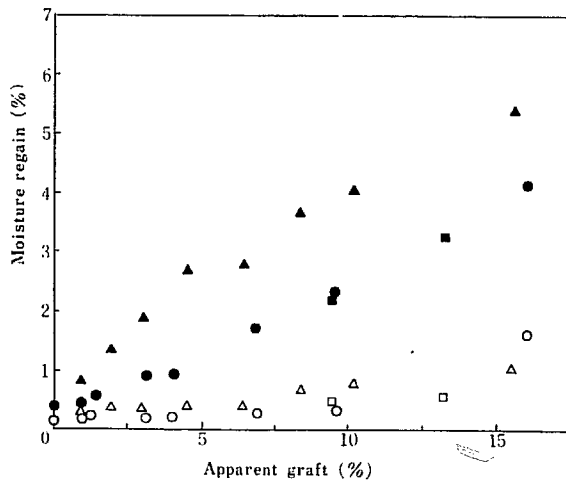


Fig. 16 Moisture regain of PEG-dimethacrylate (14G) and -diacrylate (A-14) graft polyester fabrics at 23°C, 66% R. H. and 94% R. H. PEG-dimethacrylate, grafted at 23°C (O, ●) and at -65°C (□, ■); PEG-diacrylate, grafted at 23°C (△, ▲). Open symbols, moisture regain at 23°C, 66% R. H.; Solid symbols, moisture regain at 23°C, 94% R. H.

一夜浸漬した場合の膨潤度を Fig. 15 に示す。水膨潤度についてもジメタクリレートポリマーに比べジアクリレートの方が高く、両者とも予想どおりオリゴマーブロックの重合度にほぼ比例して膨潤度が大きくなっている。

### 3.6 PEGMA および PEGMA-A グラフトポリエステルの吸湿性

Fig. 16 には  $n=14$  のジメタクリレートならびにジアクリレートを 23°C および -65°C でグラフト重合したポリエステル布の 66% R. H., 94% R. H. における吸湿性を示す。予想通り、同一グラフト率ではジメタクリレートグラフト布に比べてジアクリレートグラフト布の方が吸湿性が高い。照射温度は吸湿性に影響を及ぼしていない。

グラフト重合条件の吸湿性に及ぼす影響を知るために

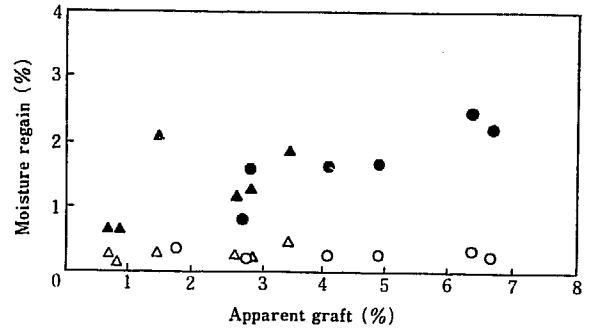


Fig. 17 Moisture regain of PEG-diacrylate (A-23G) graft polyester fabrics polymerized at 23°C (O, ●) and at -65°C (△, ▲). Open symbols, moisture regain at 23°C, 66% R. H.; solid symbols, moisture regain at 23°C, 94% R. H.

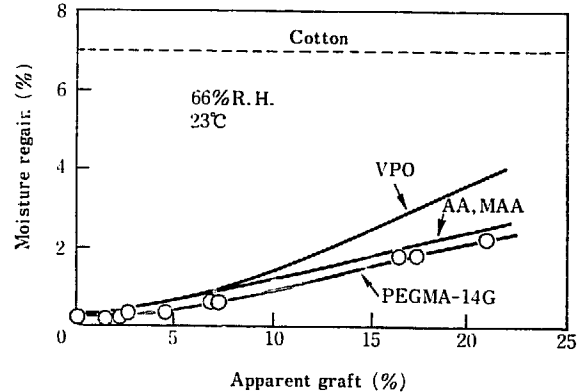
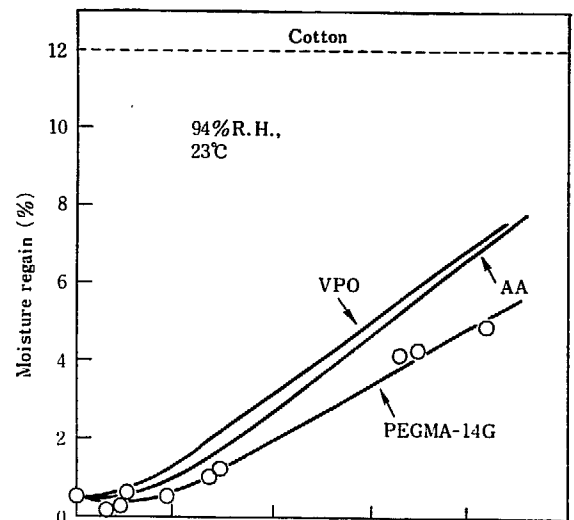


Fig. 18 Moisture regain of PEG-dimethacrylate (14G) graft polyester fabrics compared with those of acrylic acid, methacrylic acid and vinyl pyrrolidone grafts.

23°C の液相含浸状態ならびに -65°C の凍結固相状態で、PEGMA-A 23G をグラフトし、グラフトポリエステルの吸湿性を 66% R. H. および 94% R. H. で測定した。その結果は Fig. 17 に示されている。照射時の温度、相の違いは吸湿性に影響していない。

Fig. 18 には PEGMA-14G ( $n=14$ ) をグラフトしたポリエステルの吸湿性を、ビニルピロリドン (VPO), アクリル酸 (AA), メタクリル酸 (MAA) のポリマーの



TABLE 8 Mechanical properties of PEGMA-14G graft polyester fabrics

Apparent graft (%)	Thickness (mm)	Tensile strength* (kg)	Elongation (%)	Tearing strength (kg)
0	0.25	46	35.3	1.3
3.7	0.24	45	33.5	1.3
8.5	0.25	44	34.8	1.3
11.6	0.25	51	37.3	1.8
39.7	0.26	49	36.8	1.3

Tensile: test piece 4 cm×2.5 cm, 50%/min.

Tearing: test piece 6 cm×2.5 cm, 10 cm/min.

Measurements were carried out in warp direction of the fabric.

それと比較して示した。

PEGMA グラフト布の吸湿性は木綿にははるかに及ばず、また VPO, AA, MAA をグラフト重合した布に比べても小さいことがわかる。

### 3.7 PEGMA グラフト布の染色性

$n=14$  の PEGMA を 30% 程度までグラフトしたポリエステル布のカチオン染料 Sevron Brilliant Red B に対する染色性を調べたが、満足な染色性は得られなかった。

分散染料, Eastman Polyester Red B で 120°C における染色試験を行なった。グラフト率 32% まで良好な染色性を示すことがわかった。

### 3.8 PEGMA グラフト布の機械的性質

PEGMA-14G をグラフトしたポリエステル布の乾燥時の強伸度, 引裂き強度を, インストロン試験機を用い, 23°C, 65% R. H. の条件で測定した。実験結果を TABLE 8 に示す。

表より明らかなように, PEGMA-14G の 39.7% までのグラフト率の試料について, 強度, 伸度, 引裂き強度とも, 未処理試料のそれらに近い値を示す。すなわち, 強度的性質はほとんど影響を受けていないことがわかる。

### 3.9 PEGMA および PEGMA-A グラフト布の耐アルカリ性

PEGMA-14G をグラフトしたポリエステル布の耐アルカリ性は, アクリル酸, メタクリル酸グラフト布のそれに比べて著しくすぐれていることは, 前報において簡単に述べた<sup>10)</sup>。本研究で得られた重合度を異にする PEGMA, PEGMA-A を用いるグラフト布についても耐アルカリ性を調べた。これらの点については別に詳細に報告するが, 本報に示した方法で得られた PEGMA,

PEGMA-A グラフト布の耐アルカリ性はいずれも満足であった。これは PEG-ジエステルグラフトによる親水化ポリエステル布の大きい利点であることを再確認した。

以上の実験より明らかなように PEG-ジエステルのグラフト重合による親水化においては,  $n=14, 23$  のものが有効であった。これらジエステルグラフト布の吸湿性はビニルピロリドン, アクリル酸, メタクリル酸グラフト布よりも低いにもかかわらず, すぐれた帯電防止性, 吸水性を示す。これらのジエステルは PEG ブロックの重合度が大きいためにポリエステル繊維の内部に侵入せず, 主として繊維間, 繊維の表面に存在し, 架橋化した構造のポリマーを形成する。したがって溶剤に対して不溶化し, 繊維上に固定されるためと考えられる。アクリル酸グラフト物と異り, グラフトによって機械的性質が変化せず, またすぐれた耐アルカリ性を示すことは, PEG-ジエステルポリマーが繊維の内部に侵入せず, もっぱら繊維表面に存在するという考えを支持している。

このことを確かめるためには電子顕微鏡による観察は有力な手段であろうと予想される。

## 4. 総 括

ポリエステル布に PEG オリゴマーブロックの重合度が 23 までの -ジメタクリレートあるいは -ジアクリレートを電子線照射によりグラフト重合し, 得られたグラフト布の親水化の程度を評価した。グラフト重合は含浸法, 電子線同時照射を用いた。23°C の照射において, PEG-ジエステルは 1~4 Mrad の照射で 90% 以上のモノマー利用率で, 容易に 10% 程度のグラフト率を得ることができた。-65°C の凍結状態の照射においても, 23°C の照射と同程度のグラフト重合速度, モノマー利用率であった。凍結状態の照射は, 空気の下においても容易にグラフト重合がおこるという利点がある。

親水化の程度はグラフト布の摩擦帯電, 水滴吸収, 吸湿性などによって調べた。

PEG-ジメタクリレート, PEG-ジアクリレートの, 重合度  $n=14, 23$  のものが親水化に有効であり, ジアクリレートの方が親水化においてまさっていた。

摩擦帯電性は 2~5% のグラフト率で木綿なみの値が付与され, 照射温度の影響はほとんど認められなかった。

水滴吸収性は 1~2% のグラフト率で大いに改善された。グラフト布の水滴吸収特性は 23°C で照射したものに比べ, -65°C の凍結状態で照射したものが, 特にグラフト率の大きい場合にすぐれていた。

強伸度, 引裂き強度は未処理ポリエステル布のそれと

同じであった。

PEG-ジメタクリレートあるいは PEG-ジアクリレートで親水化したポリエステル布は耐アルカリ性が低下していないことを確めた。

これらの結果は、PEG-ジエステルがポリエステル繊維内部に侵入せず、繊維表面で重合架橋化し、不溶性のポリマーを形成しているためと考えられる。

#### References

- 1) OKADA T., SUZUKI Y., KOHDERA K. and SAKURADA I.: JAERI 5018, 15 (1968)
- 2) OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5022, 74 (1969); JAERI 5027, 42 (1971)
- 3) URAKAMI M. and OKADA T.: JAERI 5022, 79 (1969); JAERI 5026, 68 (1970)
- 4) SHIMANO Y., OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5027, 42 (1971); JAERI 5028, 48 (1972); JAERI 5029, 43 (1973)
- 5) OKADA T., SHIMANO Y. and SAKURADA I.: JAERI 5028, 35 (1972)
- 6) OKADA T., KAJI K. and SAKURADA I.: JAERI 5027, 50 (1971)
- 7) KAJI K., OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5028, 52 (1972)
- 8) OKADA T., SUZUKI Y., KOHDERA K. and SAKURADA I.: JAERI 5018, 5 (1968)
- 9) KAJI K., OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5029, 50 (1973)
- 10) OKADA T., SHIMANO Y., KAJI K. and SAKURADA I.: JAERI 5029, 57 (1973)
- 11) TSUJI W. and OKADA T.: Bulletin of Japan Chemical Fiber Research Institute, Kyoto University, 12, 42 (1955)
- 12) HOLLIES N. R. S., KAESSINGER M. M., WATSON B. S. and BOGATY H.: *Text. Res. J.*, 27, 8 (1957)

# 11. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合

## 第18報 アクリル酸およびメタクリル酸をグラフトしたポリエチレンテレフタレート繊維の性質

岡田紀夫・嶋野泰尚\*・梶 加名子・桜田一郎

### Radiation-Induced Graft Copolymerization to Polyester

#### XVIII. Properties of Acrylic Acid- and Methacrylic Acid-Graft Polyethylene Terephthalate Fibers

Toshio OKADA, Yasunao SHIMANO\*, Kanako KAJI and Ichiro SAKURADA

Properties of polyester (polyethylene terephthalate) fibers grafted with acrylic acid (AA) and methacrylic acid were measured not only in the form of free acid but also in the form of sodium and calcium salts. Nearly the same moisture regain as that of cotton was obtained in the cases of sodium acrylate graft (AA-Na) and methacrylate graft (MAA-Na) at 14 and 18% graft respectively. Although the rate of water droplet absorption by the wicking test revealed that the rate increased with grafting, it is generally lower than that of cotton. Only AA-Na graft showed similar rate as that of cotton at 5% graft. All other grafts i. e. AA, AA-Ca, MAA and MAA-Na grafts showed lower rate than cotton even at higher percent graft. Results of frictional electricity test were similar, AA-Na graft showed satisfactory low static charge, whereas the effect of the grafting was insufficient in the cases of AA, MAA and MAA-Na grafts.

Polyester fibers above 10% AA graft were dyed homogeneously to deep color with cationic and disperse dyes. AA, AA-Na and AA-Ca grafts showed almost the same dyeability. In the case of MAA grafts, only MAA-Na graft showed good dyeability. Fibers dyed with cationic dyes showed poor light fastness.

Nor or very little change in tensile properties of polyester fibers were observed upon grafting of acrylic acid. However, strength and modulus of grafts decrease when AA grafts above 15% graft were converted to AA-Na by treatment in aqueous sodium bicarbonate solution.

### 1. 緒 言

ポリエステル繊維あるいは布を、少量のモール塩（繊維外部でおこるホモ重合をよく制する）を添加したアクリル酸 (AA) 水溶液、またはこれにポリエステルの膨潤剤として働く二塩化エチレンを加えた水溶液に浸漬し、室温で $\gamma$ 線を照射することにより AA をグラフト重合

させた繊維あるいは布を得ることができる。また上記 AA-二塩化エチレン-モール塩水溶液から成るモノマー混合液を繊維あるいは布に含浸させ、電子線を照射することにより、AA グラフト物を調製することができる<sup>1),2)</sup>。

ほぼ同様な方法でメタクリル酸 (MAA) グラフト繊維あるいは布を得ることができる<sup>3)</sup>。これらのグラフト重合反応の詳細はすでに報告した。

AA グラフト繊維について、加熱下の照射によりグラフトした繊維の二三の性質はすでに報告した<sup>4)</sup>。本報では実用的に有利な方法と思われる室温下の照射で得られた AA グラフト繊維の性質、ならびに MAA グラフト

\* 株式会社クラレ Kuraray Co. Ltd.

繊維の性質を測定し、とくに AA あるいは MAA のグラフト重合によりポリエステル繊維がいかに親水化されたかを比較検討した結果について報告する。

AA グラフト繊維については、グラフトによる機械的性質、燃焼性の変化についても実験を行なった。

## 2. 実験方法

### 2.1 グラフトポリエステル繊維の調製

#### 2.1.1 アクリル酸グラフトポリエステル

AA グラフトポリエステル布は次のように調製した。原料のポリエステル布は従来の報告に用いているのと同じのものである<sup>2)</sup>。原料ポリエステル布を糊ぬき、洗滌、乾燥後 17 cm×22 cm の大きさに切断し、大きさ 21 cm×21 cm (外法、幅 1 cm) のステンレス製フレームに固定し、24 cm (高)×22 cm (横)×6 cm (奥行) のステンレス製反応容器に入れ、モール塩を加えた 60% AA 水溶液 (モール塩濃度  $1 \times 10^{-2}$  mole/l) に浸漬して、窒素気下にコバルト 60 2,000 Ci からの  $\gamma$  線を  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  の温度で照射した。線量率は  $1.6 \sim 2.4 \times 10^4$  rad/hr であり、照射時間を変えることにより、みかけのグラフト率 40% までの種々のグラフト率のグラフト布を得た。

AA グラフトフィラメントは、本研究第 10 報に述べた浸漬法、第 12 報に述べた含浸法にしたがって調製した。

#### 2.1.2 メタクリル酸グラフトポリエステル

前項 AA と同じポリエステル布を用い、浸漬法  $\gamma$  線照射により MAA グラフト布を調製した。すなわち、ポリエステル布をステンレス製枠に固定し、まず二塩化

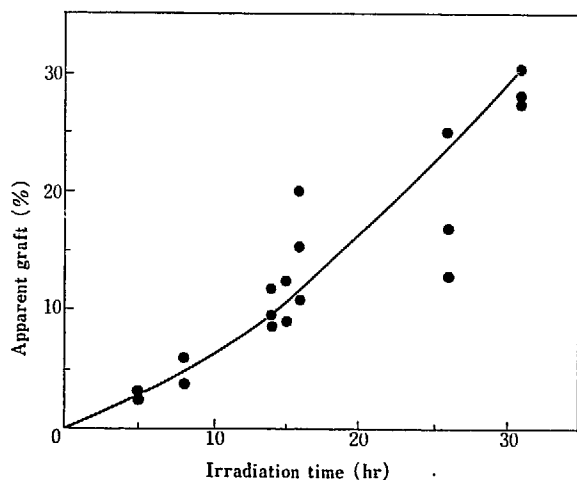


Fig. 1 Grafting of methacrylic acid onto polyester fabrics at dose rate of  $1 \times 10^3$  rad/hr at  $55^\circ\text{C}$ .

エチレンに  $20^\circ\text{C}$  で 20 時間浸漬、二塩化エチレンを布に含浸させ、非グラフトポリマーの生成をよく制するために硫酸銅を添加した 15% MAA 水溶液 (硫酸銅濃度、 $1 \times 10^{-2}$  mole/l) に浸漬し、線量率  $1.0 \times 10^3$  rad/hr の  $\gamma$  線を  $55^\circ\text{C}$  で照射してグラフト重合を行なった。みかけのグラフト率と照射時間の関係を Fig. 1 に示す。

MAA グラフトフィラメントは、本研究第 13 報に述べた浸漬法同時照射にしたがって調製した。

#### 2.1.3 グラフトされたアクリル酸およびメタクリル酸の塩への転換

AA および MAA をグラフトしたポリエステルの布あるいはフィラメントを Na 塩、Ca 塩へ転換した。本研究第 6 報<sup>3)</sup> に述べた方法により、グラフト繊維を重炭酸ソーダの 1% 水溶液あるいは酢酸カルシウムの 1% 水溶液に浸漬し、 $80^\circ\text{C}$  で 2 時間処理することにより、それぞれ Na 塩、Ca 塩を得た。グラフト率は塩転換後の原ポリエステル繊維の重量に対する増加率である。

### 2.2 吸湿性

原布および種々のグラフト率のグラフト布を予め減圧乾燥した後、所定の温度および相対湿度のデシケーター中に 5 日間保って吸湿させ、重量増加を測定して吸湿率を決定した。

### 2.3 吸水性

原布および種々のグラフト率のグラフト布をまず、 $25^\circ\text{C}$ 、65% R. H. の条件に 5 日以上保った後、布面上 2 cm の位置からビュレットを用いて水滴 (ca. 0.3 ml) を落下させ、それが布に完全に吸収されて水滴に特有の反射光が消失するまでの時間 (wicking time) を測定した。すなわち wicking time が小さいほど、布の吸水速度が大きい。

### 2.4 摩擦帯電性

京大化研式のロータリースタチックテスター<sup>5)</sup>を用いた。温度  $25^\circ\text{C}$ 、相対湿度 45% R. H. において測定した。ドラムの回転数は 700 回/分であり、グラフト布に 500 g の荷重をかけ、原ポリエステル布に対して摩擦させ、摩擦開始 1 分後の帯電々圧値を測定した。

### 2.5 染色性

カチオン染料 Sevron Brilliant Red B および分散染料 Eastman Polyester Red B を用いた。染料条件は次のとおりである。

#### a. カチオン染料

Sevron Brilliant Red B 20% owf  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  10% owf  
 pH 4.0  
 浴比 50 : 1, 染色温度 98°C で 90 分または 120°C  
 で 90 分.

#### b. 分散染料

Eastman Polyester Red B 2% owf  
 Disper DL 1 g/l  
 浴比 100 : 1, 98°C, 90 分.

繊維に対する染料の染着量, 染浴中の残存染料の量を測定した. また布に対する着色の度合を視感により 5 段階に分けて評価判定した.

染色の日光堅牢度は, キセノンフェードテスターを用い, 比較対照としてブルスケール (日本規格協会) を使用して決定した.

## 2.6 強度的性質

強度的性質はインストロン試験機を用い, 温度 22°C, 相対湿度 65% R. H. で測定した. 布については引裂強度, フィラメントについては引張り強度を測定した.

## 2.7 燃 焼 性

原ポリエステル布, AA グラフト布について, キャンドル式燃焼試験器<sup>6)</sup>を用いて極限酸素指数 (Limiting oxygen index) を決定し, 燃焼性も評価した.

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 アクリル酸およびメタクリル酸グラフトポリエステル布の吸湿性および吸水性

各種グラフト率の AA グラフト布の 20°C, 65% R. H. における吸湿率, 吸水速度の値を TABLE 1 に示した.

AA グラフト布の他に, これを Na 塩に変えたもの, Ca 塩に変えたものについても試験した. その結果も TABLE 1 に示されている. AA をグラフトしたのみでは吸湿性, 吸水性の増加は僅かであるが, AA グラフト布を AA-Na グラフト布に転換することにより, すぐれた吸湿性, 吸水性が得られる. AA-Na グラフト物は, グラフト率約 13%, 約 5% でそれぞれ木綿なみの吸湿性, 吸水性が得られる. AA-Ca グラフト布は AA-グラフト布と同程度の吸湿性, 吸水性を示し, 原布に比べると改善は認められるがなお不十分である.

MAA グラフト布の吸湿性とグラフト率の関係を Fig. 2 の右図に示す. AA グラフト布の吸湿性は左図に示し

TABLE 1 Moisture regain and wicking of water droplet of acrylic acid, sodium acrylate and calcium acrylate graft polyester fabrics at 20°C, 65% R. H.

	Apparent graft (%)	Moisture regain (%)	Wicking time (sec)
Control	0	0.27	3,430
AA	3.8	0.49	768
	5.6	0.74	1,150
	6.0	0.85	510
	9.7	1.17	342
	13.1	1.30	702
AA-Na	3.4	0.59	186
	5.6	1.40	5
	6.9	1.30	9
	9.4	3.36	—
	14.8	7.40	5
AA-Ca	3.0	0.55	534
	6.2	0.97	906
	9.7	1.73	694
	14.6	1.36	404
Cotton	—	5.97	5

た.

Fig. 2 の左右の図を比べると, MAA グラフト布の吸湿性は AA グラフト布のそれとほぼ同程度であることがわかる. MAA-Na グラフト布の吸湿性は 10% を越えないグラフト率のものでは, MAA グラフト布とほぼ同程度であるが, グラフト率が 10% をこえると吸湿性はいちじるしく増大し, 約 18% で木綿なみとなる.

吸水速度の試験結果を Fig. 3 に示す. 左図は AA グラフト布, 右図は MAA 布に関するものであり, それぞれグラフト後 Na 塩に転換したグラフト布の実験結果と共に示した. AA, MAA グラフト布とも酸の形のもの, グラフト率に関せず, Wicking time は大部分の試料について 300 秒以上であり, 親水化の目的に対しては不十分であった. AA-Na グラフト布は数 % グラフトで Wicking time は 10 秒以下となり, 良好な吸水性を示した. グラフト率が数 % をこえて増加しても吸水速度はそれ以上向上しなかった. MAA-Na グラフト布の吸水性は MAA グラフト布に比べると向上しているが, AA-Na グラフト布に比べるとはるかに劣り, グラフト率を増加しても吸水性は増加しなかった. すなわち, AA, MAA, MAA-Na グラフト布の吸水性は不満足な結果しか得られなかった.

### 3.2 アクリル酸およびメタクリル酸グラフトポリエステル布の摩擦帯電性

ポリエステル繊維の親水化の目的の一つは, 摩擦帯電を防止することである. 摩擦帯電防止性を評価するためにロータリースタチックテスターを用いて, 原ポリエステル布に摩擦させたグラフト布の帯電電圧を測定した. AA グラフト布, AA-Na グラフト布の摩擦帯電試験結

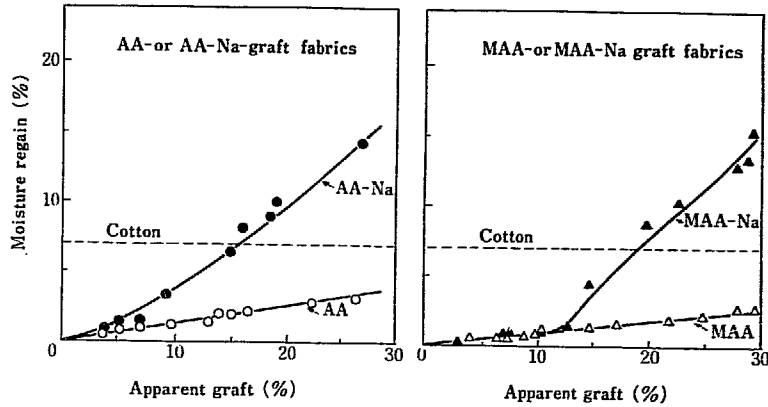


Fig. 2 Moisture regain of polyester fabrics grafted with acrylic acid, methacrylic acid or their sodium salt at 25°C, 66% R. H. Acrylic acid grafts (○), sodium acrylate grafts (●), methacrylic acid grafts (△) and sodium methacrylate grafts (▲). Dotted line shows the moisture regain of cotton.

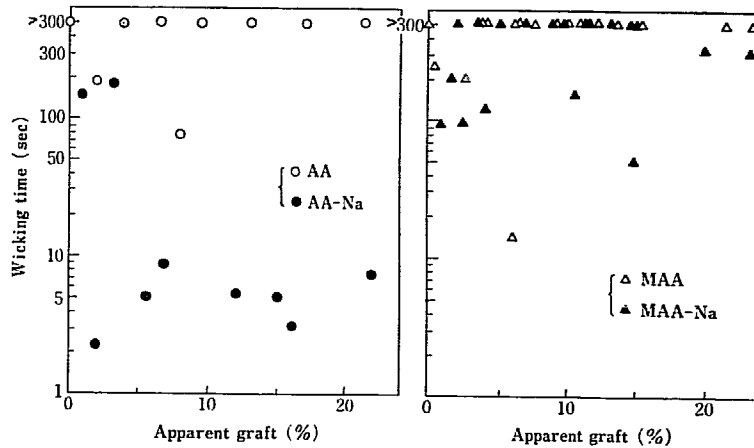


Fig. 3 Wicking time (time required for a droplet of water to be absorbed to fabric when it is placed on a surface of fabrics) vs. apparent graft at 23°C, 65% R. H. for polyester fabrics grafted with acrylic acid, methacrylic acid and their sodium salt. Symbols are the same as in Fig. 2.

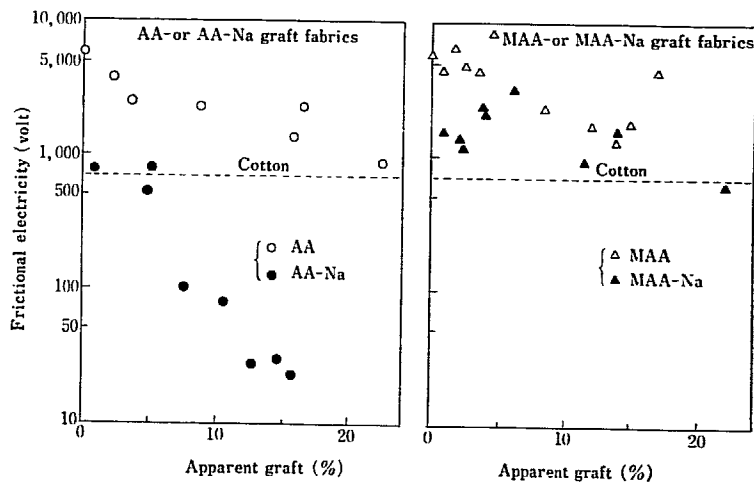


Fig. 4 Electrostatic charge of polyester fabrics grafted with acrylic acid, methacrylic acid and their sodium salt at 23°C, 45% R. H. Symbols are the same as in Fig. 2.

果を Fig. 4 の左図に, MAA グラフト布, MAA-Na グラフト布のそれを Fig. 4 の右図に示した.

AA グラフト布の帯電電圧はグラフト率が増加するとそれに伴ってやや低下するが, 20% 程度までのグラフト率で木綿なみの帯電性を得ることは困難であった. AA-Na グラフト布では帯電性は大いに改善され, グラフト率の増加に伴って帯電電圧は減少し, グラフト率 5% で木綿なみの帯電性が得られる. この結果は, 本研究第 9 報で述べた結果と同様である<sup>7)</sup>.

MAA グラフト布, MAA-Na グラフト布の帯電試験結果によれば, MAA グラフト布ではグラフト率の増加に伴い帯電電圧はやや低下するが, 木綿の帯電性には及ばなかった. これは AA グラフト布と同様の傾向である.

MAA-Na グラフト布の帯電性は MAA グラフト布よりは改善されている. しかしながら木綿なみの帯電性を得るには, グラフト率は 20% 以上が必要であり, AA-Na グラフト布に比べると MAA-Na グラフト布の帯電防止効果は劣っていることがわかった.

### 3.3 アクリル酸およびメタクリル酸グラフトポリエステル繊維の染色性

#### 3.3.1 アクリル酸グラフト布

AA グラフト布のカチオン染料 Sevron Brilliant Red

B を用いる染色実験結果を TABLE 2 に示す. 染色温度 98°C で 90 分, 120°C で 90 分の結果である. この表において  $Df$  は繊維 1g あたりの染料の吸収量 (mg),  $\Delta Df$  は染浴中の残存染料の割合をそれぞれ示す. また 5 行目の染色の rating は視感により染色の工合を 5 段階で評価判定したもので, I が最もすぐれ, V は汚染程度にしか着色していないものである. AA-Na グラフト布を 120°C で染色した場合を除いて, グラフト率 10% 以上の各グラフト布で良好な染色性を示した.

AA-Na グラフト布の場合, とくに 120°C の染色において, グラフト率 10.3% および 22.3% の試料は, 染浴濃度からみると染まったことになっているが視感テストでは着色していない. これらの AA-Na グラフト布の染色時に pH の増大がみられたので, 染料の分解がおきているのではないかと思われる. AA グラフト布, AA-Ca グラフト布ではこのような障害はなかった.

日光堅牢度は (Day-light fastness) はいずれも 1, 1~2 級であり不満足であった. アイロン堅牢度 (Fastness to ironing) は汚染, 変色試験ともかなり良好であった.

分散染料 Eastman Polyester Red B を用いる染色試験結果を TABLE 3 に示す. 染色温度 98°C で 90 分染色した結果である.

グラフト率 10% 以上のもので AA, AA-Na, AA-Ca グラフト布, いずれも原ポリエステル布よりもよく染まるようになった. しかし日光堅牢度はやや低下した.

TABLE 2 Dye affinity of acrylic acid graft polyester fabric to cationic dye (Sevron Brilliant Red B) and fastness of dyed fibers.

#### 1) Dyeing temperature, 98°C

Apparent graft (%)	$Df$ (mg/g)	$\Delta Df$ (%)	Color, naked eye test rating <sup>a)</sup>	Day-light fastness rating <sup>b)</sup>	Fastness to ironing, rating <sup>b)</sup>	
					Stain	Discoloration
Control	—	—	V	—	4-5	4
AA	0.7	0.9	IV	—	3-4	5
	2.7	3.4	IV	—	5	5
	9.8	17.5	II	1-2	4	4
	21.3	18.6	I	2	4	4
AA-Na	0.8	1.1	IV	—	5	5
	2.8	2.4	IV	1	5	5
	10.3	19.4	II	1	3-4	4
	22.3	19.6	I	1	4	4

#### 2) Dyeing temperature, 120°C

Control	1.4	—	IV	—	5	5
AA	0.7	2.6	IV	1	5	5
	2.7	6.6	IV	—	5	4-5
	9.8	18.2	II	1	5	4
	21.3	19.0	I	1-2	4	4
AA-Na	0.8	1.7	IV	1	5	5
	2.8	8.5	IV	1	5	4-5
	10.3	(19.4)	IV	1	5	5
	22.3	(19.6)	IV	1	5	4-5
AA-Ca	1.2	5.5	IV	1	—	—
	11.5	18.9	I	1	—	—
	19.1	18.9	I	1	—	—

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

b) The larger the number, the better the fastness.

TABLE 3 Dye affinity of acrylic acid graft polyester fabric to disperse dye (Eastman Polyester Red B) and fastness of dyed fibers  
Dyeing temperature 120°C

Apparent graft (%)	$Df$ (mg/g)	$\Delta Df$ (%)	Color, naked eye test rating <sup>a)</sup>	Day-light fastness rating	Fastness to ironing, rating	
					Stain	Discoloration
Control	11.1	2.0	III	5-6	5	4-5
AA	0.7	9.4	III	4	5	5
	2.7	10.1	III	4-5	5	4-5
	9.8	13.1	II	3	5	4-5
	21.3	13.9	I	3	5	4-5
AA-Na	0.8	8.9	III	3-4	5	5
	2.8	10.5	III	4-5	5	5
	10.3	13.1	II	3-4	5	4-5
	22.3	14.5	I	3-4	5	4-5
AA-Ca	1.2	9.1	III	5	—	—
	11.5	11.8	II	3-4	—	—
	19.1	12.1	II	3	—	—

以上の結果は、すでに報告した 100°C での加熱照射で得られたポリエステルフィラメントに対する染色試験結果<sup>4)</sup>と一致しており、AA グラフト布の各種染料に対する染色性はかなり良好であるが、耐光堅牢度が不十分であった。

なお耐光堅牢度は、AA とアクリロニトリルを共グラフトすることにより改善できることはすでに報告した<sup>8)</sup>。

### 3.3.2 メタクリル酸グラフトポリエステルフィラメントおよび布の染色性

MAA グラフトフィラメントについて、カチオン染料 Sevron Brilliant Red B を用いて、前項におけると同様の条件で染色試験を行なった。AA グラフトの場合と異なり MAA グラフト物の染色性は貧弱であった。しかしながらグラフト率 10% 以上の MAA-Na グラフト物は良好な染色性を示した。MAA グラフト布、MAA-Na グラフト布の染色性はフィラメントの場合と同様であった。

分散染料 Eastman Polyester Red B に対する染色性を検討した。MAA グラフト布の染色性はグラフト率 20% まで原布と大差なかったが、MAA-Na グラフト布は原布よりも優れた染色性がみられた。

MAA グラフトポリエステルの染色性は、AA グラフトポリエステルに比べるとかなり劣る。これ以上立入っ

た実験は行なわなかった。

以上述べたように AA グラフトポリエステルと MAA グラフトポリエステルの親水性を比較すると、吸湿性はほぼ同程度であり、それぞれの Na 塩グラフト物は木綿なみである。しかしながら吸水速度、摩擦帯電性は AA グラフト物に比べ、MAA グラフトはかなり劣った結果しか得られなかった。MAA グラフト物の染色性もまた AA グラフト物に比べてかなり劣っていることがわかった。MAA グラフト物は吸湿性は AA グラフト物のそれと同程度であるにもかかわらず、吸水速度、摩擦帯電性、染色性において劣る。吸水速度、摩擦帯電性は布の表面構造と密接に相関しているから、グラフト布の表面構造の研究はこれらの結果の解明に役立つと思われる。これらの差異の理由については今後の研究にまたねばならない。

### 3.4 アクリル酸グラフトポリエステルの機械的性質

#### 3.4.1 アクリル酸グラフト布の機械的性質

△A グラフト布のたて方向の強力、伸度、引裂強度の測定結果を TABLE 4 に示す。

試料の寸法は幅 2.5 cm、長さ 6 cm である。引張り強力は、引張速度 10 cm/min で測定した。引裂強度は、布のたて方向に 1 cm の裂目を入れ、引張速度 10 cm/min

TABLE 4 Mechanical properties of acrylic acid graft polyester fabrics (warp direction)

Monomer grafted	Apparent graft (%)	Thickness (mm)	Tensile strength (kg)	Elongation (%)	Tearing strength (kg)
Original polyester	0	0.25	57.6	43.3	1.4
AA	2.2	0.25	63.6	45.1	1.6
	7.7	0.27	59.9	40.7	1.2
	17.6	0.27	62.8	39.2	1.2
	30.9	0.34	62.3	55.9	1.3
AA-Na	2.4	0.25	64.2	47.9	1.5
	8.1	0.28	45.4	40.5	1.1
	33.4	0.37	52.1	30.6	1.2



TABLE 5 Fade-0-meter test of mechanical properties of acrylic acid graft polyester fabrics (warp direction)

Apparent graft (%)		Strength (kg)		Elongation (%)		Retention of strength (%)
		before irradiation	after irradiation	before irradiation	after irradiation	
Orig.	0	56.0	53.6	37.6	36.8	96
AA	1.0	52.7	53.7	35.8	35.8	102
	6.3	52.7	41.2	37.3	31.3	78
	11.6	49.4	34.5	42.8	32.4	70
AA-Na	0.8	49.0	51.3	34.2	36.5	104
	4.8	44.2	36.8	30.1	27.0	83
	12.4	47.7	29.0	33.1	34.3	61
AA-Ca	8.1	53.3	36.1	39.2	29.3	68
	22.4	54.4	30.6	45.9	30.0	56

TABLE 6 Tensile properties of acrylic acid graft polyester filaments prepared by immersion method using  $\gamma$ -rays

## 1. Ungraft filaments

Treatment	Denier	Strength $g$	Tenacity $g/d$	Elongation (%)	Modulus (kg/mm <sup>2</sup> )
as received	2.04	10.77	5.27	45.6	876
1	2.22	10.99	4.95	51.0	615
2	2.11	11.42	5.41	50.4	785
3	2.10	11.15	5.32	47.3	748

## 2. Graft filaments

Apparent graft (%)	Denier	Strength $g$	Tenacity $g/d$	Elongation (%)	Modulus (kg/mm <sup>2</sup> )	
AA	0.9	2.25	11.12	4.92	55.1	636
	10.6	2.86	11.22	3.93	50.8	511
	21.1	3.04	11.97	3.62	63.3	501
AA-Na	0.9	2.20	10.63	4.85	45.8	596
	10.6	2.61	10.45	4.01	50.0	491
	21.1	3.76	9.84	2.61	65.2	265
AA-Ca	0.9	2.20	10.50	4.78	50.0	600
	10.6	2.56	11.31	4.43	53.5	605
	21.1	3.26	11.18	3.43	69.3	505

Treatment 1. Washed with aqueous solution of 0.1% NaHCO<sub>3</sub> and 0.1% non-ionic surfactant at 80°C for 2 hours.

Treatment 2. Washed with aqueous solution of 1% NaHCO<sub>3</sub> at 80°C for 2 hours.

Treatment 3. Washed with aqueous solution of 1% Ca-acetate at 80°C for 2 hours.

で測定した。

TABLE 5 にみられるように、布の強力はアクリル酸のグラフト重合によっては、ほとんど変化していない。グラフト重合が進行するにつれて布の厚さが増大するので、単位厚さあたりの強度は、グラフト率が增大すると低下する。伸度が增大している理由の一つは、グラフト反応時に収縮がおこることであろう。引裂強力もほとんど変化していない。

AA グラフト後、Na 塩に転換した試料では、引張強度、引裂強力共に幾分低下した。

次に AA グラフト布の強度的性質に及ぼす照射の影響を調べた。カーボンアークフェードメーターを用い、100 時間照射後、強力と伸度を測定した。照射前の強力と伸度の値と共に、実験結果を TABLE 5 に示す。

AA グラフト布、AA-Na グラフト布ともにグラフト率が高いほど、アーク照射による強度の低下がいちじるしい。AA-Na グラフト布は、Na 塩への転換時に、すでに強力が低下しているが、アーク照射によりさら

に強力低下が加わる。

辻、池田らは AA グラフトポリプロピレン繊維について、同様に光劣化がおこることを報告している<sup>9)</sup>。

ポリエステル繊維の AA グラフト物は染色堅牢度、強度的性質ともに耐光性が悪いということになる。

## 3.4.2 アクリル酸グラフトフィラメントの機械的性質

アクリル酸グラフトフィラメントについても強伸度を測定した。

TABLE 6 は膨潤剤を用いず、60% AA 水溶液(ホモポリマー生成をよく制するためにモール塩を  $1 \times 10^{-2}$  mole/l 含有)を使用する浸漬法  $\gamma$ 線照射で得られたグラフト物の測定結果である。

未グラフト試料については、精製処理、Na 塩あるいは Ca 塩に転換させる処理による強伸度の変化をも検討した。すなわち、メーカーから受領したままで何の処理も施さないもの、0.1% 重炭酸ソーダ、0.1% アクチノ

ール（非イオン性界面活性剤）を用いる 80°C、2 時間の処理（Pretreatment 1, この処理はグラフト重合に先立つ精製処理である）、1% 重碳酸ソーダ水溶液を用いる 80°C、2 時間の処理（Pretreatment 2, Na 塩への転換処理）、1% 酢酸カルシウム水溶液を用いる 80°C、2 時間処理（Pretreatment 3, Ca 塩への転換処理）などともなう変化を検討した。これらの処理で未グラフト布の強度は変化しないが、若干収縮がおり、織度、伸度が幾分増大した。それにともないヤング率も僅かに低下した。

グラフトフィラメントについての実験結果は次のとおりである。強力は、AA, AA-Ca グラフト物ではほとんど変化がみられなかった。ただ AA-Na の 21.1% のグラフト物では強力の低下が若干大きいようである。また、この場合には、Na 塩への転換の際の収縮がいちじるしく、 $g/d$  であらわした強度は未グラフト物の約半分以下に低下した。

ヤング率はグラフト重合により低下する傾向がみられる。AA, AA-Ca グラフト物ではその程度は僅かであったが、AA-Na の 21.1% のグラフト物ではかなり大きな低下がみとめられた。

次により実用的に有利なグラフト重合方法と思われる二塩化エチレンを膨潤剤として加えた AA 水溶液を用い、含浸法電子線照射により調製したグラフトフィラメントについて強伸度を測定した。結果を TABLE 7 に示す。

グラフトフィラメントの強伸度の測定に先立って、膨潤剤として用いた二塩化エチレンのポリエステルフィラメントの強伸度に及ぼす影響を検討した（処理 A）。二塩化エチレン含浸処理のみをした場合、二塩化エチレンを含浸させ（含浸率 16%）、これに電子線を 3 Mrad 照射した場合の強伸度を測定した。処理 A により、未照射、照射試料とも強力は変化しなかったが、若干収縮がおり、したがって  $g/d$  であらわした強度は僅かに低下し、伸度は増大し、ヤング率は低下した。

さらにグラフト重合反応に用いたモノマー混合液にフィラメントを浸漬処理することによる強伸度への影響を検討した（処理 B）。なお、処理 A, B ともに 20°C で 22 時間行なった。処理 B については、測定値の再現性を示すために、異った日に行なった二つの実験例を示してある。処理 B においては、処理 A よりも若干大きい収縮がおり、それにともない強伸度、ヤング率が変化する。

AA グラフトによるフィラメントの強伸度の変化は次のとおりである。すなわち強力は原フィラメントに比べてほとんど変化しない。収縮ならびにグラフトによる織度の増大のために、強度はその分だけ低下し、ヤング率も変化した。しかしながら処理 B の影響に関する実験より、収縮はモノマー液に浸漬したプロセスでおこっていることがわかる。

AA-Na グラフト物の強力、強度とも原フィラメントに比べるとかなり低下している。伸度は原フィラメントより若干増大しているが、ヤング率はかなり低下している。

### 3.5 アクリル酸グラフト布の燃焼性

グラフト率ほぼ 25% までの AA, AA-Na, AA-Ca グラフト布の燃焼性をキャンドル法燃焼試験器を用いて検討した。その結果、上記グラフト率までのいずれのグラフト物についても LIO (Limiting Oxygen Index) の値は、ほとんど同じであり、燃焼性は原ポリエステル布より変化していないことがわかった。しかしながら原ポリエステル布の燃焼のさいにとまあ融解性が、グラフト重合により大いに変わることがわかった。すなわちポリエステル繊維は燃焼時に融解して滴状になって燃えながら滴り落ち、着衣者の火傷を増大させるという不都合がおこる。AA をグラフト重合することにより防融効果があられ、上記のポリエステルの欠点を解決できる。

TABLE 7 Tensile properties of acrylic acid graft polyester filaments prepared by impregnation method using electron beams<sup>a)</sup>

Treatment	Dose (Mrad)	Apparent graft (%)	Denier	Strength (%)	Tenacity ( $g/d$ )	Elongation (%)	Young's modulus ( $kg/mm^2$ )
None	0	0	2.02	10.16	5.02	34.0	911
A	0	0	2.29	10.88	4.73	62.8	535
A	3	0	2.33	11.06	4.75	70.7	543
B	0	0	2.41	11.26	4.69	72.1	528
B	0	0	2.41	10.90	4.53	56.5	496
—	3	AA	15.8	2.84	4.12	58.2	488
—	3		19.3	2.87	3.94	56.2	527
—	0.5 <sup>b)</sup>	AA-Na	15.3	2.88	2.62	39.4	537
—	2		16.0	2.80	3.16	46.3	460
—	6		18.7	2.89	3.01	45.7	483

A Treated with ethylene dichloride at 70°C for 1 hour.

B Treated with a monomer mixture [AA : H<sub>2</sub>O : (CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> = 30 : 20 : 14, by vol.]

a) Electron-beams from a Van de Graaff accelerator at  $4.0 \times 10^8$  rad/hr.

b) Grafting with  $\gamma$ -rays at  $1.6 \times 10^5$  rad/hr.

AA および AA-Na グラフト布は充分な防融効果を得るには、グラフト率は 20% 以上必要であった。AA-Ca グラフト布では 7% で満足すべき防融効果を示した。これはすでに報告した<sup>6)</sup> ように AA のグラフト重合により、みかけの融点が上昇し、とくに二価金属塩  $\text{Ca}^{++}$  による架橋効果をもった AA-Ca グラフトポリエステルは高いみかけの融点を示すという結果と一致している。

防融効果は AA グラフト重合による大きい利点の一つであると思われる。

#### 4. 総 括

アクリル酸またはメタクリル酸を室温で  $\gamma$  線あるいは電子線を用いてグラフト重合したポリエステル布またはフィラメントの性質を検討した。

吸湿性はアクリル酸グラフト布、メタクリル酸グラフト布で同程度の値が得られた。グラフト布を Na 塩の形にすることにより、吸湿性はいちじるしく増大し、アクリル酸-Na グラフト布、メタクリル酸-Na グラフト布に対し、それぞれグラフト率 14%、18% で木綿なみの値が得られた。

吸水性は、アクリル酸、メタクリル酸グラフトにより原布より向上するが、なお不充分であった。アクリル酸-Na グラフト布はグラフト率 5% で木綿なみの吸水速度を示したが、メタクリル酸-Na グラフト布のそれは木綿に遠く及ばなかった。

アクリル酸-Na グラフト布の帯電防止性は良好であり、グラフト率 5% で木綿なみの帯電性が得られた。しかしながら、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸-Na グラフト布の帯電防止性は不充分であった。

アクリル酸およびその Na 塩、Ca 塩のグラフト布は

10% 程度のグラフト率で、カチオン染料に対し濃色かつ均一に染まるようになった。一方、メタクリル酸グラフト物の染色性は不満足であったが、グラフト後 Na 塩に転換することにより良好な染色性を示した。日光堅牢度はいずれも貧弱であった。

アクリル酸およびその Na 塩、Ca 塩のグラフト布およびフィラメントの強度的性質を検討した。強力は、アクリル酸、アクリル酸-Ca グラフト物では、ほとんど変化がみられなかった。しかしアクリル酸-Na グラフト物の 15~20% グラフト率のものは、強力は若干低下し、また Na 塩への転換のさいの収縮がいちじるしく、強度としてはかなりの低下を示した。

ポリエステル布の燃焼性は AA グラフトにより改善されなかった。しかしながら、グラフト物には防融効果がみられ、Ca 塩グラフト物で顕著であった。

#### References

- 1) OKADA T., KAJI K. and SAKURADA I.: JAERI 5027, 50 (1971)
- 2) OKADA T., SHIMANO Y. and SAKURADA I.: JAERI 5028, 35, 43 (1973)
- 3) KAJI K., OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5028, 52 (1973)
- 4) OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5026, 56 (1970)
- 5) TSUJI W. and OKADA T.: *Bulletin of Japan Chemical Fiber Research Inst., Kyoto Univ.*, 12, 42, (1955)
- 6) FENIMORE C.P. and MARTIN F.J.: *Mod. Plastics*, 44, (No. 3) 141, (1966)
- 7) SHIMANO Y., OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5027, 42 (1971)
- 8) SHIMANO Y., OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5029, 43 (1974)
- 9) IKEDA T. and TSUJI W.: *Seni-Gakkai-shi*, 29, 112, (1973)

## 12. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合

### 第19報 種々の親水性モノマーをグラフトしたポリエチレンテレフタレート繊維の耐アルカリ性

桜田一郎・岡田紀夫・梶加名子・土屋明子

#### Radiation-Induced Graft Copolymerization to Polyester

#### XIX. Resistivity of Polyethylene Terephthalate Fibers Grafted with Hydrophilic Monomers to Alkaline Media

Ichiro SAKURADA, Toshio OKADA, Kanako KAJI and Akiko TSUCHIYA

Resistivity of polyethylene terephthalate (PET) fibers grafted with various hydrophilic monomers to alkaline media was tested by treating the graft fibers in boiling 1% aqueous sodium carbonate for 4 hr. The higher the percent weight loss of the fiber by the treatment the lower the resistivity.

The results are as follow :

- a. Two types of fibers which has been grafted with acrylic acid are compared; one is grafted rather homogeneously and thoroughly (by microscopic observation of cross section of the dyed fiber) and the other is grafted only peripherally (showing coloured ring in cross section). It is noteworthy that the two fibers show practically no difference in the alkali-resistivity. When the percent apparent graft is 5%, the weight loss exceeds 30%.
- b. Neither cross linking of polyacrylic acid grafted on PET by irradiation with  $\gamma$ -rays nor additional grafting with hydrophobic monomers improved the alkali-sensitivity of the graft fibers.
- c. PET fiber grafted with methacrylic acid shows almost the same low resistivity as fiber grafted with acrylic acid. Behaviour of vinylpyrrolidone is not far different from that of acrylic or methacrylic acid.
- d. The decrease of the alkali-sensitivity of PET fiber by grafting of 4-vinyl pyridine is very small. The graft fibers may be regarded to be alkali-insensitive.
- e. PET fibers grafted with monomethacrylates of ethylene- and polyethylene-glycols show higher alkali-resistivity than fibers grafted with acrylic acid.
- f. PET fibers grafted with diacrylates and dimethacrylates of polyethylene glycols show good resistivity to alkaline media. Due to large molecular size of these monomers and crosslinking during the reaction, the apparent grafting takes place only on the surface of the fibers.

Taking into account the experimental results of Schamberg, it may be concluded that the decrease in the alkali-resistivity of PET grafted with acidic monomers is attributed to such a structure change of PET matrix that alkali can easily penetrate into the matrix to hydrolyse PET.

## 1. 結 言

アクリル酸をグラフトしたポリエステル繊維の耐アルカリ性は低く、ナイロン、ポリプロピレンなどへのアクリル酸のグラフト物は、炭酸ソーダで処理して、アクリル酸ソーダに変えることが出来るが、ポリエステルの場合には崩壊反応がともなう。それ故にわれわれは以前から、ポリエステルへのアクリル酸グラフト物をアクリル酸ソーダのグラフト物に変えるときには重炭酸ソーダを使用してきた。しかし耐アルカリ性についてはそれ以上深く追求しなかった。

1972年に Schamberg<sup>1)</sup>は、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸などをグラフトしたポリエチレンテレフタレート<sup>2)</sup>のアルカリに対する鋭敏性について、定量的な実験結果を発表した。すなわち、このようなモノマーをグラフトされたポリエステルは、1%炭酸ソーダ水溶液で煮沸すると、容易にアルカリ中に溶解する。この際まず、ポリエチレンテレフタレートが加水分解を受けて溶解し、それにつづいて末端にポリエチレンテレフタレートの切片をもった、ポリメタクリル酸、あるいはポリアクリル酸がソーダ塩になって溶出する。

Schambergは、このようなグラフトポリエステルがアルカリに弱いのは、ポリエチレンテレフタレートの加水分解が、グラフトポリマーの接触作用で促進されるのか、あるいはグラフトしたためにポリエチレンテレフタレートマトリックス中へのアルカリの浸入が容易になり、そのためにアルカリで分解されやすくなったのかどちらかが原因であると考えている。

われわれは、Schambergより、より多くの実験事実をそろえて、アルカリに対する鋭敏性の原因を明らかにし、さらに進んで、耐アルカリ性の高い、親水性のグラフトポリエステルを得ようと計画して、実験を行なった。その間に、ポリエチレングリコールのジメタクリル酸エステル、あるいはジアクリル酸エステルのグラフト物が、アクリル酸や、メタクリル酸のグラフト物に比べてはるかに高い耐アルカリ性をもつことを見出し、その結果は、本報告第16報<sup>3)</sup>、第17報<sup>4)</sup>としてすでに報告した。

本報においては、種々のモノマーをグラフトして得たポリエステル繊維の耐アルカリ性について、その実験結果を一括して報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 グラフトポリエステルフィラメント、布の調製

本研究に用いた試料の大部分はポリエステルフィラメントあるいは布に対し、 $\gamma$ 線あるいは電子線を用いて、アクリル酸その他の親水性モノマーを含浸法でグラフト重合して得たものである。それぞれの試料の調製法はすでに発表済みの報告に記載したのもも多いが、報告済みでない試料については、簡単に調製法を、それぞれの実験の部に述べる。

### 2.2 耐アルカリ性の試験法

Schambergの報告<sup>1)</sup>を参照し、次のような試験法を採用した。

グラフト試料を1%炭酸ソーダ水溶液(浴比1:100)を用い、100°Cで4時間処理後、ガラスフィルターで濾別し、水洗後あるいは必要であればさらにメタノール洗後、減圧乾燥して重量の減少を求めた。グラフト重合により耐アルカリ性が減少し、重量減少率は大きくなる。

## 3. 実験結果

### 3.1 均一グラフト物とリング状グラフト物の比較

アクリル酸などをグラフトして、ポリエステルが加水分解されやすくなるのは、グラフトされたアクリル酸などが化学的にポリエステルの加水分解を促進するか、あるいはグラフト反応を行なう<sup>5)</sup>に繊維の微細構造に変化が起り、耐アルカリ性のテストなどの時にアルカリ水溶液が内部まで浸入しやすくなることによるかいずれかであると考えられる。したがって、最も簡単な場合には、繊維の内部周辺にだけリング状にグラフト反応が起れば、その挙動は繊維内部までほぼ均一にグラフトされたもののそれと異なることが予想される。Schambergの使った試料は後者に属する。

われわれは本研究第10報<sup>6)</sup>において、アクリル酸の浸漬法による放射線グラフトにおいて、照射温度がグラフト効果に及ぼす影響について検討し、その際グラフト反応の均一性を調べるために、グラフト繊維を塩基性染料で染色し、断面を顕微鏡で観察した。グラフト反応が起りポリアクリル酸が存在している部分だけ染色されるわけである。この研究において、われわれは、室温(23°C)でグラフトされた繊維の場合には、周辺だけリング

状にグラフトされているが、50, 90°C でグラフトされたものは、繊維の横断面に沿ってほぼ均一にグラフトされることを知った。30, 40°C におけるグラフトの結果は両者の中間にある。これらのグラフト繊維を使って行なった耐アルカリ性の結果は、TABLE 1 a に示すごとくである。

TABLE 1 a を見て明らかなことは、グラフト繊維はいずれの場合にも、アルカリに対して鋭敏であり、大きい減量を示したということである。重量減で見ると、リング状グラフト物も、均一グラフト物も相違はない。表に数値は示されていないが、全くグラフトされていない繊維の場合は重量減は実際上 0 である。他の試料はアルカリ処理によって、繊維状が消失したのに室温で 18.6% グラフトされたものだけはアルカリ処理後も繊維状を保っていた。

次に重合時の媒体を変更して得たグラフト物に対する結果を TABLE 1 b に示す。二塩化エチレンを含有するアクリル酸水溶液による室温グラフト物は本研究第 12 報<sup>5)</sup> に示す方法で得られ、グラフトはほぼ繊維断面全部に均一におこっている。これは、二塩化エチレンの存在が、温度上昇と同一の効果をもっていることによる。二塩化エチレンを加えないアクリル酸水溶液を用いる含浸法電子線室温照射で得られたグラフト物はリング状グラフトを示す。第 8 報<sup>6)</sup> に示した、純アクリル酸モノマーを含浸させ 100°C で  $\gamma$  線を照射して得られたグラフト物は、第 8 報、Fig. 9 に示すとおり、グラフトは繊維断面にわ

TABLE 1 Weight loss of PET-fiber grafted with acrylic acid by the alkali-treatment.

a. Influence of the temperature of grafting.

Grafting temp. (°C)	Apparent graft (%)	Weight loss (%)	Remark
23	31.5	97.1	Peripheral grafting
23	18.6	59.2	Peripheral grafting
30	23.6	78.4	
40	15.3	72.1	
50	14.3	61.3	Thorough grafting
90	8.3	55.2	Thorough grafting

b. Grafting under various conditions.

Monomer mixture, radiation temp.	Apparent graft (%)	Weight loss (%)	Remark
AA-H <sub>2</sub> O-(CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> electron beams 23°C	10.5	45.2	Thorough grafting
	16.8	47.8	Thorough grafting
	23.7	47.5	Thorough grafting
	19.5	49.2	Thorough grafting
AA-H <sub>2</sub> O electron beams 23°C	17.1	40.3	Peripheral grafting
	10.3	29.0	Peripheral grafting
	17.1	35.1	Peripheral grafting
AA $\gamma$ -ray, 100°C	14.2	51.1	Thorough grafting
	26.6	42.9	Thorough grafting
	18.2	51.7	Thorough grafting

c. Original polyester.

	0	0.3	
--	---	-----	--

TABLE 2 Weight loss of PET fabric grafted with acrylic acid by the alkali treatment.

Apparent graft (%)	Weight loss (%)
4.6	35.9
7.6	43.6
12.7	52.3
19.6	56.8
26.3	57.7

たってほぼ均一におこっている。グラフト率に多少依存するが、いずれもアルカリ処理により著しい重量減少を示した。ただしリング状グラフト物はグラフト率が比較的低い場合は処理後も繊維状を残すことは、a に述べたのと同様である。

アクリル酸を布にグラフトした実験結果を TABLE 2 に示す。試料は第 10 報<sup>4)</sup> に示す浸漬法で調製した。未グラフト布のアルカリ試験による重量減は 0.3% であるが、4.6% グラフト物ですでに 36% の重量減を示している。グラフト率 19.6% までの試料ではアルカリ処理後、布の形を保持しているが、26.3% グラフト物は布の形状を失なった。この場合には、室温重合であり、膨潤剤は含有されていないから反応は不均一であったと思われる。

アクリル酸グラフトポリエステルは繊維状、布状に関せず、またリング状グラフト物も、均一グラフト物も数%のグラフト率で、アルカリ処理により著しく分解することが明らかとなった。

### 3.2 アクリル酸グラフト後 $\gamma$ 線照射

アクリル酸は放射線照射により架橋する。したがってアクリル酸をグラフトしたポリエステル布に放射線を照射し、ポリアクリル酸を架橋すれば耐アルカリ性が向上するのではないかと考えて、グラフト繊維を  $\gamma$  線で照射

TABLE 3 Weight loss of PET-fiber grafted with acrylic acid and subjected to  $\gamma$ -ray-irradiation for cross-linking by the alkali treatment.

a. Irradiation was performed in acid form of grafts.

Apparent graft (%)	Irradiation atmosphere	Weight loss (%)
13.3	N <sub>2</sub>	52.1
20.9	N <sub>2</sub>	48.3
41.4	N <sub>2</sub>	64.8
15.8	Air	46.5
21.4	Air	57.9
31.1	Air	58.2

b. Irradiation was performed in Na-salt form of grafts.

20.9	N <sub>2</sub>	69.1
20.6	N <sub>2</sub>	54.3
20.5	N <sub>2</sub>	56.5
21.1	Air	63.5
20.8	Air	56.0
21.0	Air	57.0

し、耐アルカリ試験を行なった。実験結果を TABLE 3 に示す。

照射はアクリル酸およびアクリル酸ソーダ塩の状態、空气中あるいは窒素中で行なった。線量は 5~20 Mrad であった。いずれもアルカリ処理による重量減は TABLE 1 と比較して  $\gamma$  線を照射しないものほとんど変化はないが、アルカリ処理によっても繊維はバラバラにならず水膨潤してゲル状になった。これはポリアクリル酸の部分は架橋されて溶解しなかったことによるものと思われる。

### 3.3 アクリル酸カルシュームのグラフト物

繊維に常法でアクリル酸をグラフトした後、酸をカルシューム塩に変化したものに耐アルカリ試験を行なった。カルシューム塩は、アクリル酸自身よりもむしろ分解性が大きいような結果が得られた。

### 3.4 アクリル酸と疎水性モノマーとの共グラフト

疎水性モノマーのグラフトによっては、ポリエステル耐アルカリ性が低下しないことは Schamberg も報告しているところであるが、その事実を確かめ、さらに疎水性モノマーと親水性モノマーのアクリル酸を共グラフトした物の耐アルカリ性を知るために若干の実験を行なった。

アクリロニトリルとアクリル酸の共グラフト実験を本研究第 14 報<sup>7)</sup> に示す方法で行なった。結果は TABLE 4 に示すごとくである。

アクリロニトリルの単独グラフト重合物は、グラフト率 22.7% でも、アルカリ処理による減量は僅少であったが、共グラフト物の場合には、総グラフト率が、20% 程度のものも、純アクリル酸のグラフト物と同じ程度の

TABLE 4 Weight loss of PET-fiber cografted with acrylic acid-acrylonitrile by the alkali-treatment.

Monomer composition AA : AN	Apparent graft (%)	Weight loss (%)
AN only	6.0	0.4
AN only	6.7	0.6
AN only	22.7	1.7
3 : 1	19.0	63.7
3 : 2	24.1	56.6

TABLE 5 Weight loss of PET fiber cografted with acrylic acid-methyl methacrylate by the alkali-treatment.

Monomer composition AA : MMA	Apparent graft (%)	Weight loss (%)
0 : 10	14.2	0.5
5.5 : 4.5	15.3	61.8
7 : 3	10.4	53.0
10 : 0	5.6	34.9

重量減少を示した。

次に、アクリロニトリルのかわりに、メタクリル酸メチルを使い、これとアクリル酸との共重合を行なった。結果は TABLE 5 に示すごとく、メタクリル酸メチルの単独重合物は、高い耐アルカリ性を示したが、共グラフト物の耐アルカリ性はアクリル酸を単独にグラフトしたものと変らなかった。これらの結果から疎水性モノマーの共グラフトは、アクリル酸をグラフトしたポリエステル耐アルカリ性を改善しないことがわかる。

### 3.5 アクリル酸グラフト物に対する疎水性モノマーの追加グラフト

アクリル酸をグラフトした繊維に、さらに追加的に疎水性モノマーをグラフトすることによって、その耐アルカリ性を改善することの可能性について研究した。まずアクリル酸を浸漬法  $\gamma$  線照射で 22.6% グラフトし、次にこれをスチレンまたはメタクリル酸メチルのメタノール溶液に浸漬し、 $\gamma$  線を照射して追加グラフトを行なった。追加グラフトした繊維の耐アルカリ性は TABLE 6 に示すごとくである。

表中のグラフト率と称するのは、22.6%アクリル酸をグラフトした試料の重量を基準とした場合の追加グラフトによる重量増加率である。表の耐アルカリ性を示す重量減の数値には、幾分の不規則性はあるが、追加グラフト率の増加とともに、その数値は減少する。しかし、これは、耐アルカリ性が向上したのではなく、試料のポリエステルの含有率が減少して、そのために、アルカリ処理による重量減が減少したと思われる。いずれの場合にも、グラフト率が 100% を超えれば、追加グラフトは、耐アルカリ性の向上に実際に幾分貢献している。これらのことは、表の数値をもとに簡単な計算を行えばわかる。アルカリ処理後、低い追加グラフト率のものはいずれも繊維状を失ったが、スチレンの追加グラフト率 170%の試料と、メタクリル酸メチルグラフト率 44.6%

TABLE 6 Effect of additional grafting of styrene or methyl methacrylate on the weight loss by the alkali-treatment of PET fiber which has been grafted by 22.6% with acrylic acid.

Additional grafting monomer	Additional apparent graft (%)	Weight loss (%)
ST	0.3	74.2
	7.0	79.2
	10.6	57.4
	28.6	51.3
	38.2	54.4
	170.0	17.9
MMA	4.6	55.6
	16.6	42.8
	21.0	37.0
	44.6	26.0
	48.7	23.6
	115.7	12.5

TABLE 7 Weight loss of PET fiber grafted with 4-vinyl pyridine by the alkali-treatment.

Monomer	Apparent graft (%)	Weight loss (%)
4-VP	16.5	6.1
4-VP	39.1	7.2
4-VP : AA=9 : 1	26.7	9.2
4-VP : AA=9 : 1	41.8	11.2

の試料はいずれも繊維状を保っていた。

### 3.6 メタクリル酸のグラフト

メタクリル酸のグラフトについては Schamberg が耐アルカリ性について詳細に研究しているから、本研究ではこれに関する試験は僅少にとどめた。試料は本研究第 13 報<sup>9)</sup> に示す方法で調製した。メタクリル酸 10.5% グラフト物のアルカリ処理後の重量減少量は 44.1% であり、これはアクリル酸グラフト物と同程度であった。

### 3.7 4-ビニルピリジンのグラフト

4-ビニルピリジン単独のグラフト物および 4-ビニルピリジン・アクリル酸の共グラフト物は本研究第 1 報の方法でつくりそれに対する耐アルカリ性試験を行なった。その結果を TABLE 7 に示す。4-ビニルピリジンのグラフト物の耐アルカリ性はアクリル酸のそれに比べるとはるかに高い、いずれもその重量減はグラフト率の何分の 1 かであり、立入った研究は行なっていないが、この際の重量減は見かけのグラフトの部分溶解されたのではないかと思う。4-ビニルピリジンは塩基性物質であるから酸性媒体に対する抵抗を知るために、0.5% 酢酸水溶液で常温で処理して様子を観察した。試料は非常に膨潤し、一見全部溶解したかに見えたが、真の溶解物は極めて僅であった。

### 3.8 ビニルピロリドンのグラフト

ビニルピロリドングラフト繊維は本研究第 15 報<sup>10)</sup> の方法に示すように、モノマー：水：二塩化エチレン(20 : 80 : 10 容積比, 1.6%の  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を含む)に浸漬して $\gamma$ 線照射によって室温でグラフトして得られたものである。耐アルカリ試験の結果を TABLE 8 に示す。5.5% グラフト物の重量減少は僅かであるが、10.6%より大きいグラフト率のものは重量減少が 30~50% あり、グラフト率 15.2% 以上のものは、アルカリ処理により分解して繊維状を失った。

### 3.9 酢酸ビニルグラフトポリエステル

酢酸ビニルグラフト物についてはひきつづいて研究中

TABLE 8 Weight loss of PET fiber grafted with vinyl-pyrrolidone by the alkali-treatment.

Apparent graft (%)	Weight loss (%)
5.5	1.1
10.6	41.9
15.2	32.2
21.6	39.1
33.3	50.6
48.0	47.0

TABLE 9 Weight loss of PET fiber grafted with hydroxyethyl methacrylate by the alkali-treatment.

Apparent graft (%)	Weight loss (%)	
	Exp.	Calc.*
13.2	11.4	11.6
21.0	17.6	17.4

\* Calculated under an assumption that all the grafted poly (hydroxyethyl methacrylate) is dissolved by the alkali treatment.

であるが、1例を挙げると、照射線量  $7.8 \times 10^5 \text{ rad}$  でグラフト率 15% の試料のアルカリ処理による重量減少は 0.53% であった。酢酸ビニルのグラフト重合物の耐アルカリ性の高いことはすでに Schamberg も報告しているところである。

### 3.10 ヒドロキシエチルメタクリレートグラフト

二塩化エチレン溶液を用いてヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) をグラフトしたポリエステル繊維を調製した。その耐アルカリ性試験結果を TABLE 9 に示す。重量減はアクリル酸のグラフト物のそれと比較するとかなり少ない。なお興味のあることに、耐アルカリ性試験による重量の減少は、表に備考として示したようにグラフト物から、HEMA の重合物のみが溶け出したとして計算した値とよく一致する。したがってこの場合にはポリエステル自身は加水分解されていないと思われる。この点については詳細な研究が必要である。

### 3.11 ポリエチレングリコールジメタクリレートおよびジアクリレートグラフト

上に述べた実験の結果から、親水性モノマーをポリエステル繊維にグラフトする際に、モノマーが繊維の中心部まで浸入してグラフト反応を起こさないでも、繊維内部の周辺にだけリング状にグラフトした場合にも、繊維はアルカリによって溶解されやすくなる。そこで繊維の外部周辺にだけグラフトすれば耐アルカリ性がそこなわれない可能性がある。モノマーが内部に浸入しにくいためには分子量が幾分大きいことが望ましく、また親水性ポリマーが繊維外部に存在しても水にとけないためには、重合時にクロスリンクングを起こし不溶になるよう



TABLE 10 Weight loss of PET fabric grafted with PEG-dimethacrylates by the alkali treatment.

Monomer	Grafting temp. (°C)	Apparent graft (%)	Weight loss (%)	Grafting temp. (°C)	Apparent graft (%)	Weight loss (%)
1G	23	3.4	1.0	-65	2.4	1.3
2G	23	7.8	1.1	-65	8.9	1.8
3G	23	7.1	0.9	-65	14.0	1.4
4G	23	11.8	1.4	-65	8.8	1.6
9G	23	12.8	1.3	-65	13.2	2.9
14G	23	9.4	1.2	-65	13.6	3.3
23G	23	7.5	0.6	-65	12.0	4.1

TABLE 11 Weight loss of PET fabric grafted with PEG-diacrylates by the alkali-treatment

Monomer	Irrad. temp. (°C)	Apparent graft (%)	Weight loss (%)	Irrad. temp. (°C)	Apparent graft (%)	Weight loss (%)
A-2G	23	12.8	10.3	-65	16.1	2.2
A-3G	23	16.2	13.5	-65	14.2	1.7
A-4G	23	10.9	10.1	-65	13.6	10.0
A-9G	23	22.5	(1.0)	-65	12.1	2.3
A-14G	23	10.4	6.0	-65	14.8	5.5
A-23G	23	12.5	8.6	-65	13.9	10.0

なモノマーが望ましい。そのような意味で、ポリエチレングリコールのメタクリル酸ならびにアクリル酸エステルを取り上げた。

ポリエチレングリコール (PEG) の平均重合度が 1, 2, 3, 4, 9, 14, 23 (それぞれ 1G, 2G...23G と略記), のジメタクリル酸エステルを本研究第 17 報<sup>3)</sup> に説明したごとく電子線を用いて, 23°C ならびに -65°C でグラフトした。そのグラフト布の耐アルカリ性の試験の結果を TABLE 10 に示す。23°C 照射物は PEG の重合度, グラフト率がかかなり変化しているにもかかわらず, 重量減少は 1.5% 以下である。-65°C の固相凍結状態でグラフトした物は, 23°C のグラフト物に比べると僅かに重量減少が大きくなっており, PEG の重合度が高いほど重量減少が大きくなる傾向がみられる。しかしながらいずれもアクリル酸, メタクリル酸のグラフト物に比べて耐アルカリ性ははるかに高い。

ポリエチレングリコール-ジアクリレートグラフトした布に対する結果を TABLE 11 に示す。メタクリル酸エステルに比べて, 耐アルカリ性は幾分劣るが, グラフト重合による重量増加分を越えて重量減少がおこることはなかった。この場合の重量減少も, HEMA のグラフト物の場合と同じように, ポリエステル部分は溶解されず, グラフト物の一部が溶出したものと思われる。

ポリエチレングリコールジメタクリレートの 14G (PEGMA-14G) とスチレンスルホン酸ソーダの共グラフト布の帯電防止性, 水滴吸収速度については本研究第 16 報<sup>2)</sup> に述べたが, これらのグラフト布について行なった耐アルカリ性の試験結果を TABLE 12 に示す。少量のスチレンスルホン酸ソーダが共グラフトされても重量減少は僅かであり, 耐アルカリ性は優秀であった。なお以上の PEG-ジメタクリレート, PEG-ジアクリレートグラフト布はアルカリ処理後も処理前と外観は変化がなかつ

TABLE 12 Weight loss of PET fabric cografted with PEGMA-14G · Na-styrene sulfonate by the alkali treatment

PEGMA : NaSS	Apparent graft (%)	Weight loss (%)
10 : 0	1.9	1.3
	6.5	2.3
	7.2	2.1
100 : 1	4.9	1.4
	8.0	1.6
9 : 1	1.6	0.7
	4.8	1.4
	8.1	1.3
3 : 1	1.0	0.7
	5.9	1.0
	8.5	1.5

TABLE 13 Alkali resistance of homopolymers of PEG-dimethacrylate and -diacrylate

Type of polymer (methacrylate)	Weight loss (%)	Type of polymer (acrylate)	Weight loss (%)
1G	0.2	A-1G	0.1
2G	0	A-2G	3.7
3G	0	A-3G	0.2
4G	0.1	A-4G	1.6
9G	0.4	A-9G	0.6
14G	2.0	A-14G	6.3
23G	0.9	A-23G	6.9

TABLE 14 Weight loss of PET fabric grafted with PEG-monomethacrylate by the alkali-treatment

Monomer	Apparent graft (%)	Weight loss (%)
PEGMA-M9G	1.5	1.1
	7.2	3.8
PEGMA-M23G	1.8	1.9
	6.6	6.4

た。PEG のジメタクリレートおよびジアクリレートのそれぞれの単独重合物はいずれも耐アルカリ性は充分であると考えられるが、念のためそれについて試験した結果は TABLE 13 に示すごとくであり、予想通りのアルカリに対する抵抗性をもっている。

ジエステルグラフト布と比較のためにモノエステルとして PEG-モノメタクリレートグラフト布をつくり、その耐アルカリ性試験を行なった。結果は TABLE 14 に示す。

グラフト率の高い試料については試験されていないが、アクリル酸のグラフト物に比べて、重量減少ははるかに少い。しかし、ジエステルと比べるとかなり多い。これは、恐らく予想したように、繊維内部においてグラフト反応は起こらず、外部表面にだけグラフトされ、そのグラフト物がクロスリンクされていないために、アルカリ処理により一部溶出したものと思われる。

### 3.12 アクリル酸グラフト後のポリエチレングリコールによるエステル化

ポリエステル布に PEG-ジアクリレートをグラフトする代りに、まずアクリル酸をグラフトし、ついで PEG を用いてエステル化することにより PEG-アクリル酸エステルをグラフトすることが出来る。実験方法の詳細は省略するが、このようにしてアクリル酸グラフト後、種々の重合度の PEG でエステル化した試料の耐アルカリ性の試験結果を TABLE 15 に示す。表より明らかなように、このエステル化処理で、PEG の重合度の低いもの

TABLE 15 Weight loss of PET fabric grafted with of acrylic acid by the alkali treatment after partial esterification with polyethylene glycol

PEG used for AA graft polyester fabric	AA graft (%)	AA-PEG graft (%)	Weight loss (%)
PEG-200 (n=3.1)	2.8	3.4	27.0
	7.3	9.4	34.5
	13.0	24.2	22.5
	19.4	30.2	31.4
PEG-400 (n=7.7)	2.8	3.5	25.9
	7.3	8.4	37.1
	13.0	16.3	29.3
	19.4	28.0	33.0
PEG-600 (n=12.3)	2.2	3.1	11.3
	7.1	6.9	36.0
	13.4	13.4	43.4
	23.1	35.6	45.7
PEG-1000 (n=21.3)	2.2	1.2	12.9
	7.1	6.9	35.3
	13.4	14.6	43.6
	23.1	26.1	40.2
Unesterified	2.2	—	12.0
	7.1	—	40.6
	13.4	—	52.8
	23.1	—	62.8

は、かなりの重量増加を示し、エステル化が起ったことは明らかであるが、その程度はあまり高くない。PEG の分子量の大きいものではエステル化がほとんど起っていない。耐アルカリ性は、ほとんど向上していない。エステル化反応でかなりのクロスリンクができたとしても耐アルカリ性が向上しないことは、放射線によるクロスリンクの効果が無かったことを見ても当然である。

## 4. 考 察

ポリエステル繊維に、アクリル酸などの親水性モノマーを中心に、いくつかの疎水性モノマーをグラフトし、グラフト物について、アルカリに対する抵抗性を試験した。その試験は、グラフト繊維を多量の炭酸ソーダの 1% 水溶液中で煮沸し、4 時間後に不溶物を定量して、アルカリ処理による重量の減少を測定する方法によった。得られた結果を総括すると、次のようである。

- アクリル酸をグラフトしたポリエステル繊維の横断面を顕微鏡で観察して、周辺だけがリング状にグラフトされているものも、横断面にそって均一にグラフトされているものも、耐アルカリ性は同じように低く、いずれも、グラフトされたアクリル酸の量よりもはるかに高い重量の減少を示した。
- アクリル酸をグラフトした繊維に  $\gamma$  線を照射してポリアクリル酸にクロスリンクを形成させて不溶にしても、アクリル酸を Ca 塩にかえて水に不溶性にしても、アクリル酸と疎水性モノマーを共グラフトしても、アクリル酸のグラフト後に疎水性モノマーを追加グラフトしても、耐アルカリ性に変化は認められなかった。
- メタクリル酸のグラフト物は、アクリル酸のグラフト物と同じような、低い耐アルカリ性しか示さなかった。
- スチレン、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどの疎水性モノマーのグラフト物はいずれも高い耐アルカリ性を示した。
- ビニルピロリドンのグラフト物は、アクリル酸のグラフト物と同じ程度の低い耐アルカリ性しか示さなかった。
- 4-ビニルピリジンのグラフトは、耐アルカリ性を極めて僅かしか低下させなかった。
- メタクリル酸のエチレングリコールおよび、ポリエチレングリコール・モノエステルのグラフト物はアクリル酸のグラフト物と比較すると、耐アルカリ性は格段に高く、アルカリ煮沸による重量の減少は、グラフトによる重量の増加に等しいか、あるいはそれ以下であった。

h. メタクリル酸あるいはアクリル酸のポリエチレングリコール・ジエステルをグラフトした物は、いずれも高い耐アルカリ性を示した。

以上の観察された事実は、耐アルカリ性のテストにおいて、特に耐アルカリ性の低いアクリル酸、メタクリル酸グラフトの場合に、溶出するのは、ポリアクリル酸やメタクリル酸だけでなく、ポリエステル自身も溶け出ていることがわかる。ポリエステルが溶けるためには当然加水分解されなければならない。これは Schamberg の観察と一致する。さらにわれわれの今回の実験によれば、アクリル酸のポリマーが溶出しないような場合にも、ポリエステルだけは分解して溶解する。

アクリル酸のかわりにビニルピロリドンをグラフトした時にも耐アルカリ性は低い。これはおそらく Schamberg の報告しているポリアクリルアミドの耐アルカリ性が低いのも同じ理由によるもので、アミド結合が炭酸ソーダで煮沸する際に切断されてカルボン酸を形成することによるものではないかと考えられる。もしそうであるとすれば、親水性のグラフトがカルボキシル基を含んでいる時に、耐アルカリ性は顕著に低下し、ポリエステルまで加水分解を受けて溶解するということになる。ポリエステルが加水分解を受けるのは、カルボキシル基の接触の影響であるとすれば、すくなくとも外面的には事実が説明できそうであるが、繊維断面の周辺だけがグラフトしている場合にも、ポリエステルの大半が加水分解を受けるという事実は理解できない。顕微鏡的にも大きい距離の離れているものが接触効果を発揮し得るとは考えられない。

酸性の親水性モノマーをポリエステル繊維にグラフトする際に、若干時間をかければ繊維内部の中心までモノマーが到達し得るような場合には、たとえばグラフト反応が、繊維内部の周辺だけにしか起きていないような場合にも、繊維の内部まで組織がアルカリアクセシブルに

なり、耐アルカリ性が低下するという説明の方が接触作用による説明よりも適切であると思われる。

エチレングリコールのメタクリル酸モノエステルすなわち HEMA は、すでに述べたように繊維表面にだけグラフトし、内部まで侵入しなかったように思われる。これは HEMA のモノマーは分子量が大きくないのに不思議であるが、不純物としてジエステルを含有していたことが原因でないかと思われる。ポリエチレングリコールのジエステル類は分子量が大きいため繊維内部に侵入し得なかったとすれば、得られた結果は予想通りである。

ポリエチレングリコールのメタクリル酸およびアクリル酸ジエステルのグラフト物が高い耐アルカリ性を示したのは、正に期待通りの結果であり、分子量が大きいため繊維内部へは侵入し得ず、繊維の外側で、グラフト重合を起し、多数のクロスリンクの形成のために、それ自身も強い耐アルカリ性を示したものである。

#### References

- 1) SCHAMBERG E.: *Polymer Letters*, 10, 119, (1972)
- 2) OKADA T., SHIMANO Y., KAJI K. and SAKURADA I.: *JAERI 5029*, 57 (1974)
- 3) KAJI K., OKADA T. and SAKURADA I.: *JAERI 5030* 48 (1975)
- 4) OKADA T., KAJI K. and SAKURADA I.: *JAERI 5027*, 50 (1971)
- 5) SHIMANO Y., OKADA T. and SAKURADA I.: *JAERI 5028*, 43 (1973)
- 6) URAKAMI M. and OKADA T.: *JAERI 5026*, 68 (1970)
- 7) SHIMANO Y., OKADA T. and SAKURADA I.: *JAERI 5029*, 43 (1974)
- 8) KAJI K., OKADA T. and SAKURADA I.: *JAERI 5028*, 52 (1973)
- 9) OKADA T., SUZUKI Y., KOHDERA K. and SAKURADA I.: *JAERI 5018*, 5 (1968)
- 10) KAJI K., OKADA T. and SAKURADA I.: *JAERI 5029*, 50 (1974)

# 13. ポリエチレングリコールメタクリル酸ジエステルの電子線照射による重合

岡田 紀夫・梶 加名子

## Radiation-Induced Polymerization of Polyethyleneglycol Dimethacrylates with Electron Beams

Toshio OKADA and Kanako KAJI

Radiation-induced polymerization of polyethyleneglycol dimethacrylates (PEGMA) has been studied using electron beams from a Van de Graaff accelerator; the degrees of polymerization,  $n$ 's of PEG block of the dimethacrylates were 1, 4, 9, 14 and 23. Irradiations of PEGMA were carried out either in a liquid thin layer at 23°C or in a frozen state at -65°C.

The polymerization of PEGMA ( $n=14$ ) took place readily to form cross-linked polymer and the monomer conversion up to 98% was observed at a dose of 1 Mrad.

The rate of double-bond disappearance in PEGMA with irradiation as measured by the use of an infrared spectrometer. The rate increased with increasing degree of polymerization of PEG block in the dimethacrylates. However, the  $G$ -values of double-bond disappearance were nearly independent of the molecular weight of the dimethacrylates. This may be explained by the relation that larger molecular weight corresponds to smaller concentration of double-bond. The  $G$ -value of double-bond disappearance for the dimethacrylates at a dose rate of 0.16 Mrad/sec was about 2000, which was several ten times larger than that of monomer disappearance by the polymerization of vinyl monomer such as methymethacrylate and styrene.

It was found that polymerization of PEGMA ( $n=14$ ) proceeded in a frozen state at -65°C at nearly the same rate with that at 23°C, resulting in cross-linked polymer. The degree of double-bond disappearance in PEGMA ( $n=9, 14$ ) reached a value of 98% with irradiation of about 2 Mrad in a frozen state at -65°C as well as in a liquid state at 23°C. The presence of spherulite-like structure was observed by the use of a microscope in PEGMA ( $n=14$ ) polymerized. The PEGMA ( $n=14$ ) polymer thus obtained has tensile strength twice as high as that of the polymer obtained at 23°C.

### 1. 緒 言

われわれはポリエチレングリコールジメタクリレート (以下 PEGMA と略記) を電子線照射によりポリエステル繊維に表面グラフト重合させ、これを親水化できることを報告した<sup>1,2)</sup>。PEGMA は分子両端にメタクリル基をもつオリゴエステルであり、電子線照射により容易に重合架橋化する。したがって、PEGMA は電子線硬化用

塗料に配合して用いられることはよく知られている<sup>3)</sup>。

重合によって得られる硬化樹脂の性質は、原料 PEGMA 中のポリエチレングリコール (PEG) ブロックの重合度によって大いに左右される。PEGMA ポリマーは PEG ブロックの重合度に応じて、それぞれ異った用途がある。われわれがすでに報告したように、ポリエステル繊維の親水化を目的とする場合は、重合度、 $n$ の大きい方が好都合であり、例えば  $n=14, 23$  の PEGMA が用いられる<sup>1)</sup>。また電子線硬化用塗料への配合樹脂あるいは接着剤への用途には、 $n$ の比較的小さいもの、例えば  $n=3, 4$  の PEGMA が使用されている<sup>3,4)</sup>。電線の

被覆材料としてのポリ塩化ビニルの耐熱性を増加させる目的で、 $n=4$  の PEGMA, テトラエチレングリコールジメタクリレートと配合して、電子線を照射し、架橋化反応を行なう方法はすでに実用化されている<sup>6)</sup>。

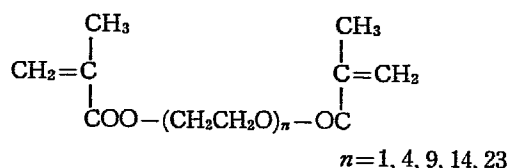
このように重合度を異にする PEGMA を用いる電子線照射による反応は、広く応用されているにもかかわらず、このモノマーの重合挙動についての研究は比較的少ない。Lawton ら<sup>7,8)</sup> は、重合度 1 および 4 の PEGMA, すなわちエチレングリコールジメタクリレートおよびテトラエチレングリコールジメタクリレートの 800 keV の電子線照射による重合反応について研究し、PEGMA ( $n=4$ ) の重合反応の速度は、同一条件のメタクリル酸メチルの重合反応の速度の約 45 倍大きいことを報告している。しかしながら、重合度の大きい PEGMA の重合についてはほとんど報告されていない。

本報告は重合度、 $n=1, 4, 9, 14, 23$  の PEGMA (重合度  $n=1, 4, \dots$  のものを PEGMA-1G, PEGMA-4G... と略記する) のバンデグラフ加速器の電子線の照射による重合反応を明らかにする目的で行なわれた研究に関するものである。

## 2. 実験方法

### 2.1 PEGMA

PEGMA は新中村化学社製の NK エステルであり、 $n=1, 4, 9, 14, 23$  のものを実験に供した。なお PEGMA は下記の構造を有する二官能性モノマーである。



$n=1, 4, 9, 14$  の PEGMA は室温で液状であるが、 $n=23$  の PEGMA はワックス状固態である。重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル (HME) を 60~100 ppm 含有している。 $n=1, 4$  の PEGMA は常法に従ってアルカリ洗滌により HME を除去し、無水塩化カルシウムで乾燥した後に用いた。 $n=9, 14, 23$  の PEGMA は水溶性が大きく、アルカリ洗滌後、洗液と PEGMA との分離が困難なため、HME を除去することなく用いた。

メタクリル酸ジエステルとの比較のために  $n=9$  のモノエステルについても重合の実験を行なった。

### 2.2 照 射

バンデグラフ加速器よりの電子線を用いた。PEGMA

を赤外 (IR) 用 NaCl セルを用いて照射する場合は電圧 1.8 MeV, その他は 1.5 MeV, 線量率は大部分の実験では 0.16 Mrad/sec で行なった。NaCl は電子線照射により着色するが、IR 測定による重合率の決定には影響しないことを確かめた。試料は送り速度 78 cm/分 のベルトコンベアにのせ、照射窓の下を走らせて断続照射した。

照射温度は 23°C と -65°C である。-65°C の照射においては、試料をドライアイス・メタノールの寒剤を用いて冷却した真ちゅうブロック (縦×横×厚, 19 cm×15 cm×15 cm) の上にのせ、冷却固化した状態で照射した。

線量率の測定はセルローストリアセテートのフィルムを用いて行なった。

### 2.3 重合率の決定

PEGMA の重合率の決定は重量法と赤外分光計を用いる方法とによって行なった。

a. 重量法 PEGMA を厚さ 1 mm, 内法 5 cm×1 cm のアルミ製の枠に流延し (casting), これを二枚のマイラーフィルムでサンドイッチ状にはさみ、電子線を照射した。このさい PEGMA 中の空気は除去していない。照射後、これを室温の水に 16 時間浸漬し、未反応のモノマーを除去し、まず水膨潤ポリマーの重量を測定した。70°C で減圧乾燥し、重量を測定して重合率ならびに室温における水膨潤度を決定した。ついで水に浸漬、2 時間沸とう処理して 熱水可溶のゾル分を溶出除去し、不溶部分の重量測定より、ゾル分率を決定した。この方法は PEGMA-14G のみについて適用した。

b. 赤外分光計を用いる方法 PEGMA のように一分子に二個の二重結合を有するモノマーの重合においては、容易に三次元ポリマーが形成し、不溶化するので重量法によって直接モノマーの消費を知ることはできない。そこで赤外分光計を用い 6.1  $\mu$  のトランスビニレン二重結合の吸収の変化を測定し、重合率を決定した。内部標準としてはエチレンオキシド基にもとづく 5.15  $\mu$  の吸収を用いた。

23°C の照射実験においては PEGMA 試料を厚さ 3 mm の NaCl セルにはさみ、電子線の透過を考慮して加速電圧 1.8 MeV を用いた。

-65°C の照射においては、2.2 の項に述べたようにドライアイス・メタノールで冷却した真ちゅうブロック上に、大きさ 7.6 cm×2.6 cm×0.1 cm のスライドガラスを置き、それに PEGMA を流延し、マイラーフィルムで覆った状態で、冷却固化して電子線を照射した。照射後生成した PEGMA フィルムをスライドガラス板よりはがし、赤外分光計を用いて吸収スペクトルを測定し、二重結合の消失度を決定した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 23°C における照射

23°C においては PEGMA-1G, 4G, 9G, 14G ならびにポリエチレングリコールモノメタクリレート ( $n=9$ ), (PEGMA-M9G) は液状であり, PEGMA-23G のみワックス状であった。したがって, PEGMA-23G を除いては液相照射である。

##### 3.1.1 PEGMA-14G の照射による架橋ポリマーの生成

PEGMA-14G の電子線照射による重合の実験結果を TABLE 1 に示す。

照射量 0.3Mrad で重合率はすでに 98.3% に達し, しかもそのうち 97.2% は架橋化して三次元ポリマーになっている。照射量 0.7Mrad でゾル分率はすでに 0.4% にすぎず, 以後照射を続けても, 重合率, ゾル分率ともに変化しなかった。水膨潤度の測定値はゾル分率の測定値と対応しており, 0.3Mrad で 63.8%, 0.7Mrad で 54.0%, さらに照射を続けても 47% 前後の一定値であった。

この実験により PEGMA-14G は比較的小さい線量で重合し, しかも同時に架橋化反応がおこって容易に三次元ポリマーを形成することがわかった。しかしながらこの三次元ポリマー中には未反応の二重結合が残存している可能性がある。そこで次に示すとおり, 赤外分光計を用いて直接二重結合を測定した。

##### 3.1.2 PEGMA-1G, 4G の重合に及ぼす照射線量および線量率の影響

Fig. 1 に PEGMA-1G すなわちエチレングリコールジメタクリレートの 0.032Mrad/sec, 0.11Mrad/sec およ

TABLE 1 Radiation-polymerization of polyethyleneglycol dimethacrylate ( $n=14$ , PEGMA-14G) in liquid thin layer at 23°C at 0.16Mrad/sec

Dose (Mrad)	Conversion (%)	Degree of swelling in water (%)	Sol fraction (%)
0.3	98.3	63.8	2.8
0.7	97.9	54.0	0.4
1.0	98.3	47.4	0.2
1.4	98.2	45.5	0.3
1.7	98.0	46.6	0.3
2.0	98.3	47.1	0.3
2.7	98.4	47.4	0.3
4.0	98.3	47.5	0.5
5.4	98.0	46.8	0.5
6.7	98.1	47.5	0.5
8.0	98.2	47.1	0.6

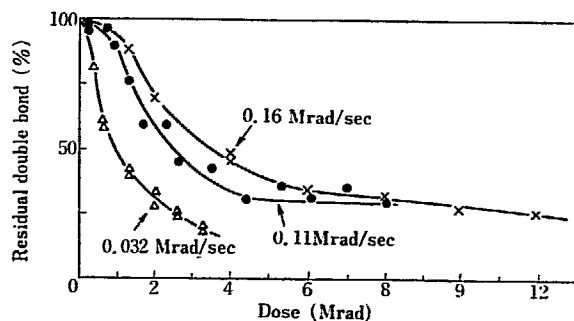


Fig. 1 Disappearance of double-bond of ethyleneglycol dimethacrylate (PEGMA-1G) with irradiation of electron beams at 23°C.

び 0.16Mrad/sec の各線量率の電子線の照射による二重結合と線量の関係を示した。

照射の初期に, とくに線量率の低い場合に二重結合消失曲線は逆 S 字型を示す。この実験の範囲内では, 二重結合は完全には消失しなかった。0.16Mrad/sec, 0.11Mrad/sec の線量率では 8Mrad 以上の線量を照射しても, 二重結合は最初の濃度の約 30% が残存した。しかしながら, 0.032Mrad/sec では, 3Mrad の照射で二重結合は約 20% しか残存しない。線量率が高い場合, 開始ラジカル濃度が大きいので, 反応が急速に進行し, 一部の二重結合は架橋によるリング内に閉じこめられて残存する可能性が増大することも推測される。

PEGMA-4G すなわちテトラエチレングリコールジメタクリレートの照射による二重結合消失曲線を Fig. 2 に示す。PEGMA-1G と比べると反応速度が大きくなっている。すなわち, 0.16Mrad/sec の線量率で二重結合が半減するに要する線量は, PEGMA-1G では 3Mrad であるが, PEGMA-4G では 1.3Mrad である。0.16Mrad/sec, 0.032Mrad/sec いずれの線量率においても, 二重結合は初期濃度の 90% が反応して消失している。

次に二重結合消失速度を重合反応速度と見なし, 線量率との関係を吟味した。重合反応の動力学が明らかでないので一応の目安を得るために, 二重結合が 50% 消失するに要する照射時間を求め, それから平均の重合速度

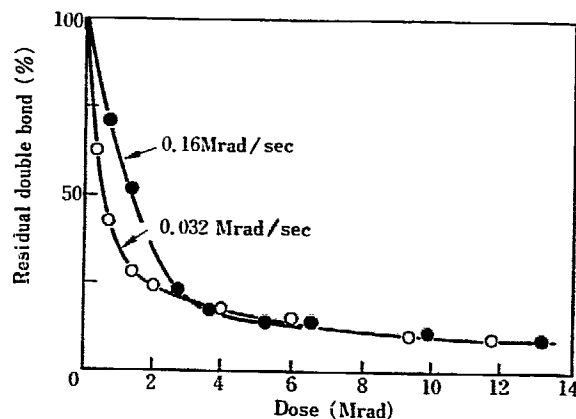


Fig. 2 Disappearance of double-bond of PEGMA-4G with irradiation of electron beams at 23°C.

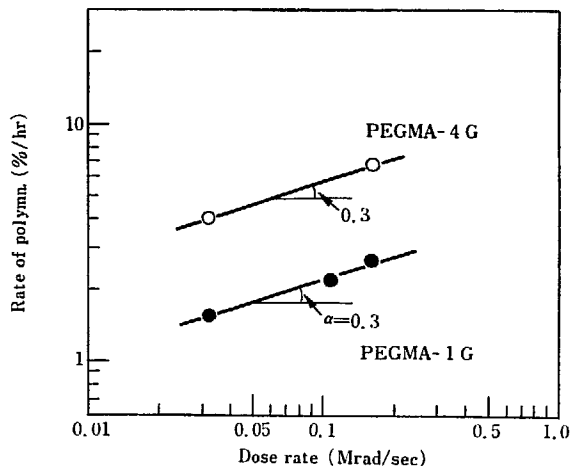


Fig. 3 Influence of dose rate on the rate of polymerization of PEGMA-1G and -4G at 23°C.

を算出した。平均の重合速度と線量率の log-log プロットを Fig. 3 に示す。図の直線の傾斜は重合速度の線量率依存性を示す指数であり、PEGMA-1G、-4G とともに 0.3 であった。この指数の値 0.3 の意味を今の段階で明らかにすることは困難である。

### 3.1.3 PEGMA-9G, 14G, 23G および PEGMA-M9G の重合に及ぼす照射線量の影響

Fig. 4 には PEGMA-9G および M9G すなわち PEG の平均重合度、 $n=9$  のジエステルおよびモノエステルの二重結合反応曲線を示す。いずれも、重合禁止剤、ハイドロキノモノメチルエーテルを 100 ppm 含有するものである。PEGMA-4G と比較しても、PEGMA-9G は禁止剤を含有するにもかかわらず、重合速度が高い。二重結合が 50% 減少するのに要する線量は、PEGMA-9G は 1Mrad であるが、PEGMA-4G では、前述のように 1.3Mrad であった。注目すべきことは、PEGMA-9G では 2.5Mrad の照射量で、二重結合の 98% が反応していることである。ジエステルのようなモノマーで

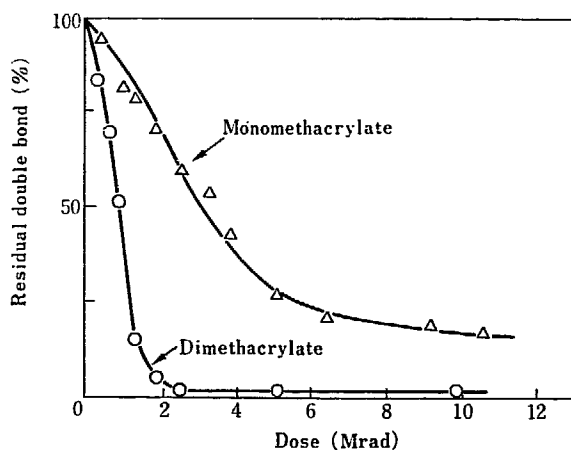


Fig. 4 Disappearance of double bond in PEG-dimethacrylate and monomethacrylate (9G, M-9G) with irradiation of electron beams at 23°C at 0.16Mrad/sec.

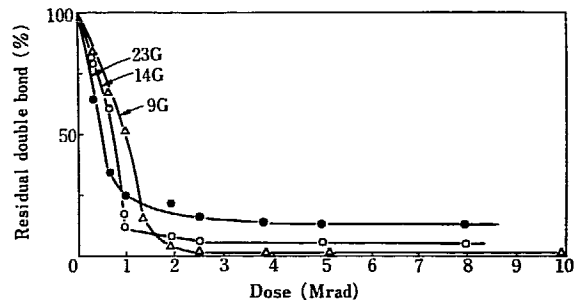


Fig. 5 Disappearance of double bond in PEGMA-9G, -14G, and -23G with irradiation of electron beams at 23°C at 0.16Mrad/sec.

は、反応後期においては架橋が進むので反応性は主に反応基の動き易さによって支配されるであろう。そうだとすれば、重合度の高い PEGMA ほど最終重合率が高くなると考えられるが、実験結果は予想どおりであった。

いずれにしても、二重結合がほとんど完全に反応してしまうことは電子線照射を硬化反応に応用する上で大いに好都合である。

Fig. 4 にはジエステルとの比較のためにモノエステルの実験結果をも示した。二重結合が半減するに要する線量は 3.2Mrad であり、ジエステルに比べて 3 倍の線量を必要とする。

PEGMA-14G, 23G に対する二重結合反応曲線を Fig. 5 に示す。比較のために PEGMA-9G の二重結合反応曲線を再録した。

二重結合の消失速度は PEGMA-9G, 14G, 23G と PEG の重合度が高くなるにつれて増加していることがわかる。しかしながら、この三本の曲線はある照射量で交叉し、最終重合率は、9G, 14G, 23G の順に低下している。照射量 8Mrad において、9G では 2%, 14G, 23G ではそれぞれ 5%, 12% の二重結合が残存する。

### 3.1.4 PEGMA の二重結合消失反応に関する G 値

上述の 23°C における実験結果より、0.16Mrad/sec の電子線照射による二重結合の消失の平均の G 値を計算した。G 値の計算には二重結合が半減するに要する線量を用いた。すなわち二重結合が半減するまでの平均の G 値である。結果は TABLE 2 にまとめて示した。

PEGMA-1G, 4G は重合禁止剤を除去してあるが、PEGMA-9G, 14G, 23G は除去していないので、直接比較することは厳密には妥当であるとはいえない。しかしながら、PEG の重合度の大きい PEGMA においては、誘導期はほとんどみられないから、TABLE 2 の値をそのまま比較しても、さほど大きい誤はおかさないであろう。

まず、PEGMA-1G と 4G を比較すると二重結合の半減線量は、後者は前者の約  $1/2$  になっている。しかしながら、PEGMA-4G の分子量は 1G の 1.5 倍であるから、二重結合消失の G 値は 40% 程度の増加にとどまっている。

TABLE 2 *G*-values of double-bond disappearance in polyethyleneglycol dimethacrylates with electron beam-irradiation at 23°C at 0.16 Mrad/sec.

Monomer	Molecular weight of monomer	Concentration of double-bond (mole/g)	Half-decay dose <sup>a)</sup> (Mrad)	<i>G</i> (double-bond)
1G	198	$10.1 \times 10^{-3}$	3.0	1700
4G	330	$5.96 \times 10^{-3}$	1.3	2430
9G <sup>b)</sup>	534	$3.74 \times 10^{-3}$	1.0	1980
14G <sup>b)</sup>	771	$2.60 \times 10^{-3}$	0.7	1970
23G <sup>b)</sup>	1167	$1.71 \times 10^{-3}$	0.5	1820
M-9G <sup>b)</sup>	484	$2.07 \times 10^{-3}$	3.2	335

a) Dose required for the concentration of double-bond of PEGMA to be reduced to one-half of its initial value.

b) Monomer contained 100 ppm of hydroquinone mono-methyl ether.

PEG の重合度の大きい PEGMA-9G, 14G, 23G の二重結合消失の *G* 値は約 2,000 であり, 重合度の影響はほとんどないことがわかる.

PEGMA-9G のモノエステルの二重結合消失の *G* 値は同じ PEG の重合度のジエステルに比べて約 1/10 であった.

次にこれらの PEGMA の二重結合消失の *G* 値とビニルモノマーの重合におけるモノマー消失の *G* 値と比較してみよう. Stannett らの報告によるとメタクリル酸メチルの電子線照射によるモノマー消失の *G* 値は 0.13 Mrad/sec で 67.8 である<sup>9)</sup>. またわれわれの実験によればスチレンのそれは, モノマーの水分含有率で異なるが, CaH<sub>2</sub> で乾燥したスチレン, および水を飽和濃度まで添加したスチレンについてそれぞれ 131, 17.8 であった<sup>10)</sup>. これらのモノマーに比べると PEGMA のジエステルの *G* 値は 10 倍以上大きく, PEGMA は電子線照射により重合させる系として好適である.

### 3.2 -65°C の凍結状態における照射

#### 3.2.1 PEGMA-14G の凍結状態の照射による架橋ポリマーの生成

PEGMA-14G を -65°C に冷却すると凍結する. このようなジエステルモノマーの凍結状態における照射に関しては詳しい研究は報告されていない.

まずこのような凍結下において重合がおこり, 架橋化が進むかどうかを検討した. 0.16 Mrad/sec の線量率の電子線照射による実験結果を TABLE 3 に示す.

-65°C の凍結下の照射により, 23°C の液相状態と同様に重合が進み, 0.3 Mrad の照射で重合率 98%, 生成ポリマー中のゾル分率は 1.7% にすぎず, 小線量で容易に重合架橋化がおこっていることは表より明らかである.

水膨潤度は 23°C の照射で得られた PEGMA-14G ポリマーフィルムのそれに比べて小さく, これは後に述べ

TABLE 3 Radiation-polymerization of PEGMA-14G in solid state at -65°C at 0.16 Mrad/sec.

Dose (Mrad)	Conversion (%)	Degree of swelling in water (%)	Sol fraction (%)
0.3	98.0	46.7	1.7
0.7	98.2	41.6	0.4
1.0	97.6	40.7	0.4
1.4	98.1	37.7	0.4
1.7	98.2	37.5	0.4
2.0	98.3	36.6	0.6
2.7	98.3	—	0.5
4.0	98.4	52.3	1.4
8.0	98.5	—	—

るように配向化した状態で架橋化しているためと考えられる.

#### 3.2.2 PEGMA-4G, -9G, -14G の凍結状態での重合に及ぼす照射線量の影響

線量率 0.16 Mrad/sec の V. d. G. 電子線を用いる PEGMA-4G, -9G, -14G の二重結合消失反応曲線を Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8 に示す. この場合は NaCl 赤外用セルを用いず, スライドガラス上に薄い層の状態で照射し, 得られたポリマーフィルムについて赤外吸収測定を

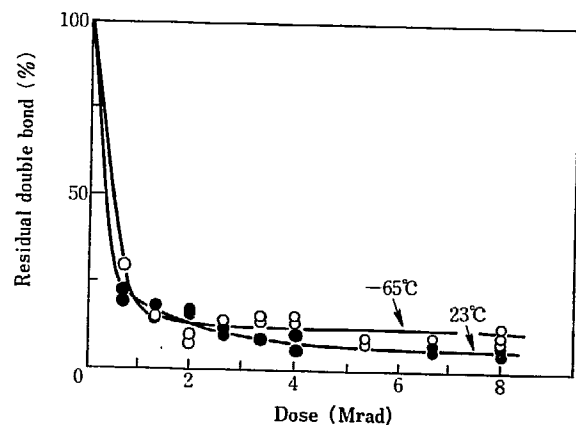


Fig. 6 Disappearance of double-bond of PEGMA-4G with irradiation of electron beams at -65°C (○) and 23°C (●) at 0.16 Mrad/sec.

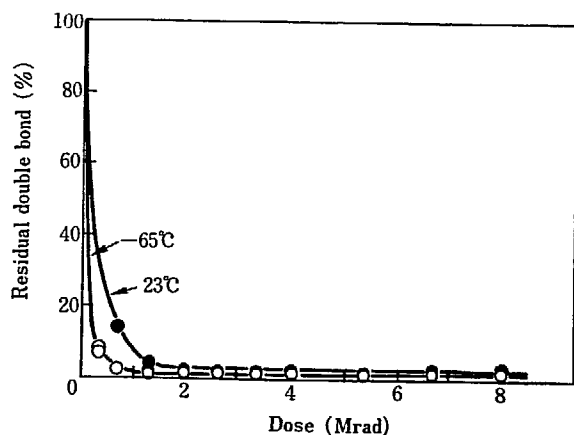


Fig. 7 Disappearance of double-bond in PEGMA-9G with irradiation of electron beams at -65°C (○) and 23°C (●) at 0.16 Mrad/sec.



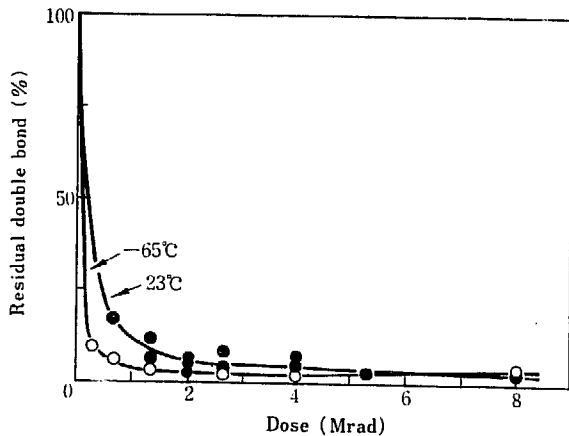


Fig. 8 Disappearance of double-bond in PEGMA-14G with irradiation of electron beams at  $-65^{\circ}\text{C}$  and  $23^{\circ}\text{C}$  (●) at 0.16 Mrad/sec.

行なった。フィルム形成の問題があるので反応の初期は測定できなかった。それぞれ  $23^{\circ}\text{C}$  の照射の結果と比較して、 $-65^{\circ}\text{C}$  の凍結状態の照射の結果を示す。

PEGMA-4G, 9G, 14G とともに二重結合の消失は、 $-65^{\circ}\text{C}$  においても  $23^{\circ}\text{C}$  と同程度におこる。あるいは、PEGMA-9G, -14G については、 $23^{\circ}\text{C}$  に比べ  $-65^{\circ}\text{C}$  の凍結状態の方がむしろ早く進行する。また、二重結合の消失からみた最終反応率は凍結状態でも、 $23^{\circ}\text{C}$  の照射と同程度であり、容易に 90% 以上に達する。これはビニルモノマーの低温凍結状態の照射の挙動と大いに異っている。ビニルモノマーの低温凍結状態の照射では、完全重合とはほど遠い最終重合率を示すのが普通である<sup>11)</sup>。

### 3.2.3 凍結状態の照射で得られた PEGMA ポリマーの顕微鏡観察

$-65^{\circ}\text{C}$  の凍結状態の照射で得られた PEGMA ポリマーを偏光顕微鏡で観察した。PEGMA-14G ポリマーは、低温で重合しただけで、Fig. 9 にみられるように球晶状の構造を示す。球晶構造を有する高分子はほとんど大抵の場合それが結晶性であることが知られている。そこで凍結状態の照射で得られた PEGMA-14G ポリマーが結晶性であるかどうかを確かめるために X 線写真を撮

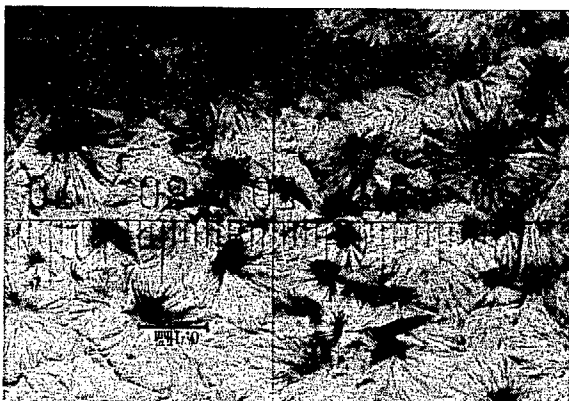


Fig. 9 Microscopic photograph of PEGMA-14G polymerized in a frozen state at  $-65^{\circ}\text{C}$ .

影した。得られた X 線図形はこのポリマーが無定形物であることを示しており、結晶性ではなかった。

しかしながら、Fig. 9 から明らかなように凍結状態の照射で得られたポリマーは放射状構造をもっており、分子配向がおこっていると考えられる。ポリマーの分子が配向していれば、そのポリマーは複屈折性をもつはずであり、結晶化していなくても球晶状構造をとることも考えられよう。この点についてはさらに解明を要する。

照射前の  $-65^{\circ}\text{C}$  の凍結状態における PEGMA-14G の偏光顕微鏡観察によると Fig. 9 に示すものと同様な構造がみられた。したがって、重合して得られたポリマーの構造は重合前の構造を反映しているのではなからうかと思われる。

室温の液相状態の照射で得られた PEGMA-14G ポリマーのフィルムは透明である。 $-65^{\circ}\text{C}$  の凍結状態での PEGMA-14G は半透明であり、これを電子線照射して得られたポリマーフィルムも半透明であった。

一方、PEGMA-4G あるいは -9G の凍結状態の照射で得られたポリマーには球晶状構造はみられず、そのフィルムは透明であった。

PEGMA の重合においては各分子の PEG ブロック間に Van der Waals 力による相互作用が働き、二重結合が反応し易い位置にならぶ<sup>9)</sup>。PEGMA の分子間に働く力は PEG ブロックの鎖長が長いほど大きくなり、分子配向のための有利な条件として作用することが予想される。PEG ブロックの鎖長がある程度長くなると、分子の配向に有利になると共に、末端の二重結合は配向している PEG ブロックの形態を乱すことなく反応し、凍結状態における同様の形態を示す三次元ポリマーを形成するであろう。凍結状態でも、室温液相状態とほとんど同程度の速度で重合が進むのは、いずれの状態においても二重結合は反応に都合の良い集合状態をとっているからではなからうか。凍結状態の照射において最終反応率が高いのも二重結合部分が集合して、反応に好都合な状態をとっているからであろう。これらのことは今後に残された問題である。

PEGMA-14G の融点は  $11^{\circ}\text{C}$  である。 $-65^{\circ}\text{C}$  の凍結状態の照射で得られたポリマーは三次元ポリマーであり、かつ球晶状の構造を示す。そこでこのような球晶状の構造が加熱によりどのように変化するかを検討した。すなわち、凍結状態の照射で得られた PEGMA-14G ポリマーを顕微鏡のスライドガラスにのせ、次第に加熱昇温して球晶状の構造がどのように変化するかを観察した。 $23^{\circ}\text{C}$  から  $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$  の昇温速度で加熱し、種々の温度で撮影した顕微鏡写真を Fig. 10 に示す。温度を  $138^{\circ}\text{C}$  まで上昇しても、球晶状構造は明らかに保持されているが、その像は幾分ぼやけてくる。 $149^{\circ}\text{C}$  では像はさらにぼやけてくるが球晶状構造はなお保持されている。 $159^{\circ}\text{C}$  では球晶状構造は完全に消失している。しかしながらフィルムの形態はなお保たれていた。さらに加熱を進める

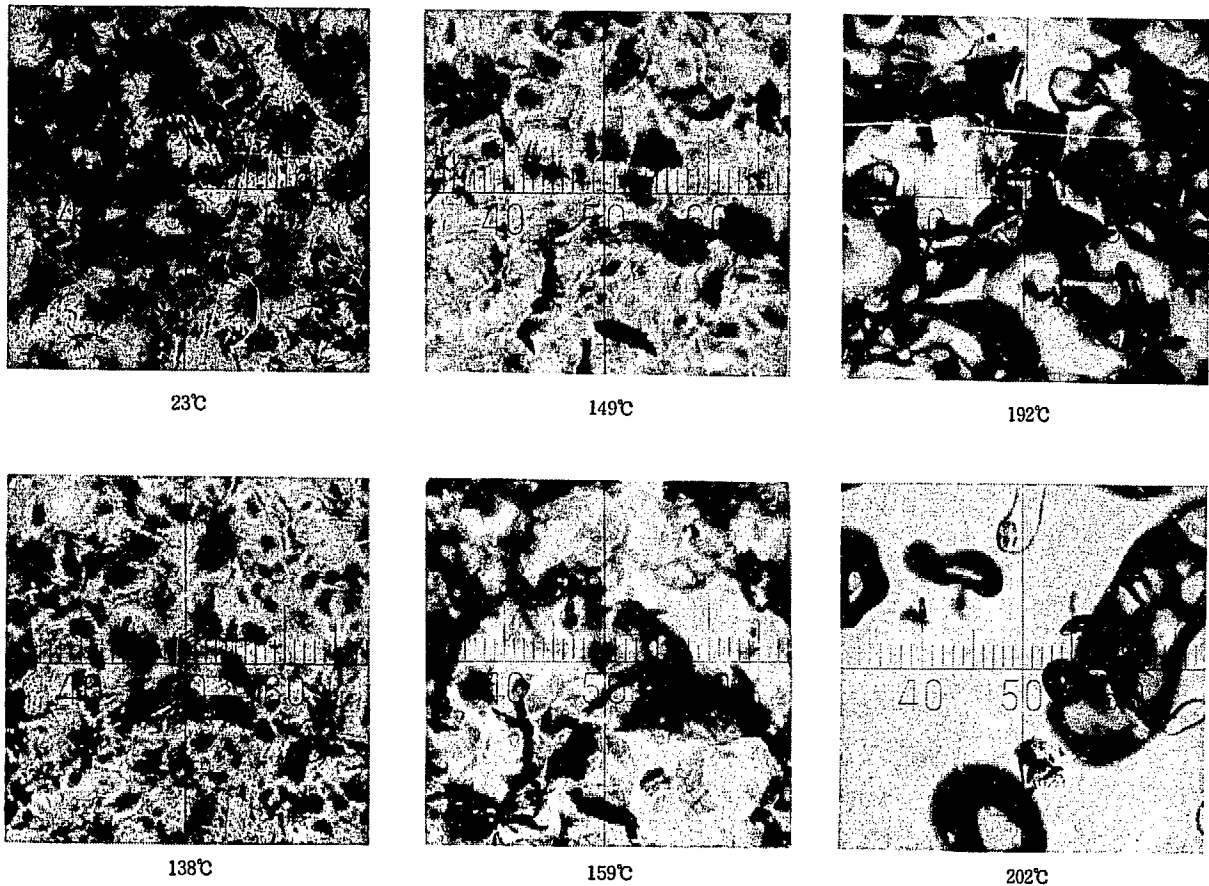


Fig. 10 Microscopic photographs of melting behavior for PEGMA-14G polymerized at  $-65^{\circ}\text{C}$ .

と  $190^{\circ}\text{C}$  付近から流動がおり始め、熱分解による主鎖切断がおり、架橋構造が破壊されてくるのがわかる。 $202^{\circ}\text{C}$  の写真では分解が進行して溶融流動した状態が示されている。

#### 3.2.4 PEGMA-14G ポリマーフィルムの機械的性質

PEGMA-14G を薄層状で照射して得られたフィルムの強伸度を測定した。結果を TABLE 4 に示す。

前述したように  $23^{\circ}\text{C}$  の照射で得られたフィルムは透明であるが、 $-65^{\circ}\text{C}$  の凍結状態の照射で得られたフィルムは透明性が悪く白濁している。表に示されているように、 $23^{\circ}\text{C}$  の照射で得られたフィルムに比べ  $-65^{\circ}\text{C}$  の照射で得られたフィルムは、強度が約 2 倍大きい。後者の方が配向性が良いためと考えられる。伸度は両者間に大差がなかった。しかしながら、この程度の強度は、普通に用いられているポリエチレンなどの高分子材料に比

べてかなり低い。

#### 4. 総 括

ポリエチレングリコールジメタクリレート (PEGMA) の PEG の平均重合度、 $n=1, 4, 14, 23$  の V. d. G. 加速器よりの電子線を用いる重合反応について研究した。 $23^{\circ}\text{C}$  の薄い液層および  $-65^{\circ}\text{C}$  の凍結状態層で照射を行った。大部分は線量率  $0.16 \text{ Mrad/sec}$  で実験した。

PEGMA ( $n=14$ ) は  $23^{\circ}\text{C}$  の照射において容易に重合架橋化し、 $1 \text{ Mrad}$  以下の照射量ですでにモノマーの 98% 以上が重合架橋化することがわかった。

PEGMA の二重結合の照射による消失を赤外分光計を用いて測定した。二重結合の消失からみた PEGMA の重合速度は、平均重合度が増加するほど増加した。しかしながら、平均重合度の増加にともないモノマーの分子量が増加するから、二重結合消失の  $G$  値は、PEGMA の平均重合度によってあまり変化せず、約 2,000 であった。この値は同一条件のスチレン、メタクリル酸メチルなどのビニルモノマーの照射によるモノマー消失の  $G$  値に比べて 10 倍以上大きかった。

PEGMA ( $n=14$ ) は  $-65^{\circ}\text{C}$  の凍結状態の照射におい

TABLE 4 Tensile properties of PEGMA-14G polymer film.

Irrad. temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Dose (Mrad)	Film thickness (cm)	Strength ( $\text{kg/cm}^2$ )	Elongation (%)
-65	4	0.068	44.5	13.8
23	2	0.060	20.5	10.2
23	4	0.048	26.6	14.3
23	8	0.052	18.0	9.8

でも、23°C の照射におけると全く同時程度に重合架橋化が進むことがわかった。

PEGMA ( $n=4, 9, 14$ ) の二重結合の消失速度は、-65°C の凍結状態においても、23°C の照射とほぼ同じであった。PEGMA ( $n=9, 14$ ) の -65°C の照射により 2 Mrad の照射で二重結合は 95% 以上消失する。-65°C の凍結状態で得られた PEGMA ( $n=14$ ) のポリマーは、低温で重合しただけで、球晶状の構造が存在することが、顕微鏡観察により明らかとなった。-65°C の凍結状態の照射で得られた PEGMA ( $n=14$ ) ポリマーフィルムの引張強度は、23°C の照射で得られた PEGMA ポリマーのその約 2 倍であった。

#### References

- 1) OKADA T., SHIMANO Y., KAJI K. and SAKURADA I.: JAERI 5029, 57 (1974)
- 2) KAJI K., OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5030, 69 (1975)
- 3) HOFFMAN A. S.: *Isotopes and Radiation Technology* 9, 78 (1971)
- 4) HORIE K.: *Kagaku-Kogyo* (Chemical Industry, Japan) No. 9, 1219; No. 10, 1355; No. 11, 1525; No. 12, 1673 (1972); No. 1, 146 (1973)
- 5) "Adhesion Handbook" ed. by the Adhesion Society of Japan, p. 517 (1971)
- 6) SALMON W. A. and LOAN L. D.: *J. Appl. Polymer Sci.*, 16, 671 (1972)
- 7) SCHMITZ J. V. and LAWTON E. J.: Fr. Pat. 1, 079, 401 (1954) to Compagnie Francaise Thomson-Houston
- 8) SCHMITZ J. V. and LAWTON E. J.: *Science*, 113, 718 (1951)
- 9) ALLEN C. C., ORABY W., HOSSAIN T. M. A., STAHEL E. P., SQUIRE D. R. and STANNETT V. T.: *J. Appl. Polymer Sci.*, 18, 709 (1974)
- 10) TAKEZAKI J., OKADA T. and SAKURADA I.: JAERI 5029, 66, 73 (1974)
- 11) TABATA Y. *et. al.*: Symposium on Organic Solid State Chemistry BNL, March (1968)

# 14. フタル酸ジアリルプレポリマー/ビニルモノマー 混合物の放射線硬化に関する研究

## 第9報 低分子量フタル酸ジアリルプレポリマーの 応用の基礎的検討

後藤田正夫・北田義典\*

### Radiation Curing of Mixtures of Diallylphthalate Prepolymer and Vinyl Monomer

#### IX. Fundamental Examination of the Application of Low Molecular Weight Diallylphthalate Prepolymer

Masao GOTODA and Yoshinori KITADA\*

Radiation curing, mainly by electron beams was studied with mixtures of low molecular weight diallylphthalate prepolymer (DAPp·L) and vinyl monomers with special reference to their workability. Among the vinyl monomers, acrylonitrile gave a solution of low viscosity and methyl acrylate gave a solution of low dose curing.

Radiation curing of DAPp·L/vinyl monomer mixtures impregnated in wood was also tried. To obtain uniform wood-polymer composites,  $\gamma$ -irradiation after impregnation at 10 kg/cm<sup>2</sup> was found to be required for thick plate (110mm), while electron beam irradiation after impregnation at normal pressure was sufficient for thin plate.

#### 1. 結 言

われわれは、これまでにフタル酸ジアリルプレポリマー/ビニルモノマー混合物の放射線(とくに電子線)硬化の研究を行ってきた。当初、プレポリマーとして重合度の異なる三種のもの、すなわち、メチルエチルケトン 50% 溶液の粘度(30°C)がそれぞれ 90, 67, 42 cP のものについて、それらの酢酸ビニルとの 60/40 混合物の電子線硬化による塗膜性能を耐溶剤性で調べたところ、塗膜性能がプレポリマーの重合度とともに向上することがわかった<sup>1)</sup>。そこで、以後の研究ではこれらのうちで最も重合度の高いもの(以下 DAPp と略称)を用いてきた。

しかし、この DAPp では、とくに多成分系のビニルモノマーと配合した場合粘度が大となり、また木材に含浸して硬化させることによる木材・ポリマー複合体を調製しようとするような場合不便を感じることを認めた<sup>2)</sup>。

最近、大阪曹達(株)で、上記のものよりさらに低重合度のプレポリマーで、熱硬化した場合に従来のものと同等あるいはそれ以上の性能(例えば耐熱性)のものが生産されるようになったと伝えられる<sup>3)</sup>。

この低重合度プレポリマー(DAPp·L と略称)を用いれば、低粘度ビニルモノマー溶液が期待できるし、また

TABLE 1 Properties of diallylphthalate prepolymers, DAPp·L and DAPp\*

Item	DAPp·L	DAPp
Iodine value	70~80	55~65
Viscosity 50% MEK solution, at 30°C	10~30 cP	70~110 cP
Softening point	15~45°C	80~110°C
Flow rate by Koka type flowmeter, at 125°C, 10 kg/cm <sup>2</sup>	1.0×10 <sup>-4</sup> cc/sec	2.4×10 <sup>-4</sup> cc/sec
Melt viscosity minimum torque by Brabender Rheometer, at 125°C, 33 rpm	below 33 m-g	1,100~1,400 m-g

\* the data referred from Technical Brochure of Osaka Soda Co.<sup>3)</sup>

\* 大阪工業大学 Osaka Institute of Technology.

プレポリマー濃度を高くし、DAP の特性を発揮させることもできるはずである。

そこで、新しく DAPp-L を用い各種ビニルモノマーと混合した場合の放射線硬化に及ぼすモノマーの種類、濃度の影響を検討するとともに、その混合物の低粘性を利用して木材含浸状態での放射線照射による木材・ポリマー複合体の調製の予備実験を行なった。なお、大阪曹達(株)が報告している従来の高分子量 DAPp と新しい低分子量 DAPp の特性の比較値<sup>3)</sup>を TABLE 1 に参考に掲げた。

## 2. 実験および操作

### 2.1 原料

フタル酸ジアリルプレポリマー (DAPp-L): TABLE 1 に示した市販の大阪曹達(株)製のものであるが、この実験に用いたものは MEK 50% 溶液粘度 (30°C) 8.8cP, 沃素価 83.3, 軟化点 28~44°C のものであり、前報<sup>1)</sup>で用いた低分子量 DAPp よりもさらに分子量が低い。

これに配合するビニルモノマーとしては、酢酸ビニル (VAc), アクリル酸メチル (MA), アクリル酸エチル (EA), アクリル酸ブチル (BA), メタクリル酸メチル (MMA), スチレン (St), アクリロニトリル (AN),  $\alpha$ -クロルスチレン (ClSt) など、また架橋剤としてトリアリルイソシアヌレート (TAIC) を、それぞれ市販のものをそのまま使用した。また、過酸化触媒としては半井化学(株)提供の過酸化ベンゾイル (BPO) をそのまま使用した。

DAPp-L/ビニルモノマー混合物の含浸硬化による複合化の試験に用いた木材はいずれも国内産のものであり、マカバ、ザツカバ、およびイタヤは成長軸方向 110 mm, 板目および柀目各 20 mm の長方形としたもの、またミズナラは厚さ 1.8 mm のスライス単板で寸法 140×90 mm またはその四半分の 70×45 mm としたものをそれぞれ使用した。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 照射試料の調製

DAPp-L をビニルモノマーに溶解し、触媒として BPO を 1~2% 添加して十分に溶解させ、均一透明な流動体となったものを混合液として使用した。

これを従来同様、中空のアルミ棒 (内法 50×10 mm, 厚み 1 mm) を棒として、アルミホイルを用いて作った型に流し込み、マイラーフィルムで覆ったものを照射に供した。

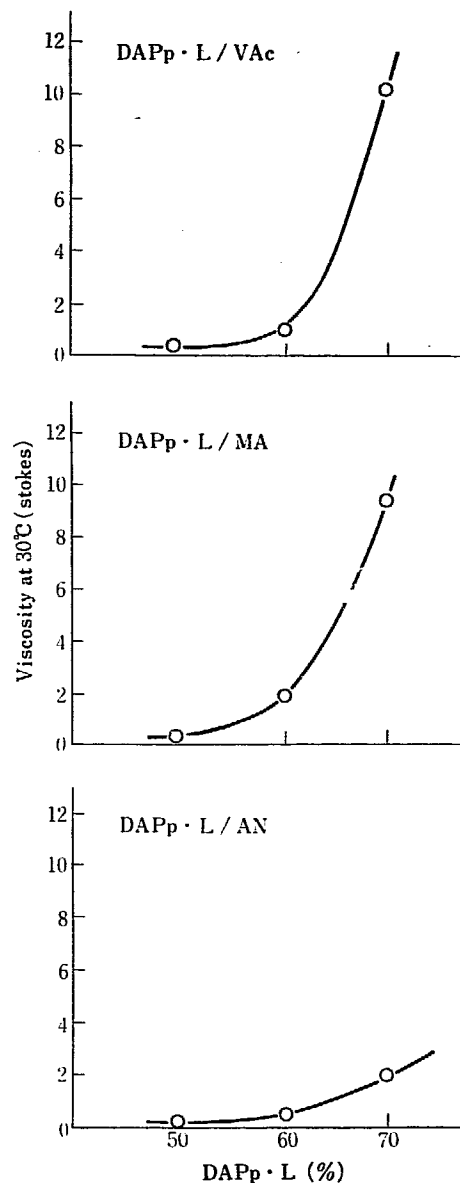


Fig. 1 Viscosities of DAPp-L/vinyl monomer mixtures.

照射は  $\gamma$  線の場合は 1500 Curie の  $^{60}\text{Co}$  からの  $\gamma$  線 (線量率は主として  $8 \times 10^4$  rad/hr のもの) により、また電子線の場合は Van de Graaff 加速器 (1.5 MeV, 100  $\mu\text{A}$ ) からの線量率 0.35 Mrad/sec の電子線により、コンベアーを用いて 0.65 Mrad/pass の反復照射を行なった。

次に、木材への含浸試片は従来どおりの含浸槽による真空脱気後、樹脂液に浸漬する方法<sup>4)</sup>によったが、そのうち薄板のミズナラはロータリーポンプにより 1~1.5 時間、真空脱気して木材中の水分および空気を除去しておいて樹脂液を上部から加えて充分ひたした後、窒素を導入して 1 気圧とし、そのまま 2~23 時間室温放置して含浸させた。また、他のマカバ、ザツカバとイタヤの場合は形状を脱気、含浸が比較的困難と考えられるようにしておいたので、同様装置で 6 時間真空脱気後、窒素を導入し、1 気圧またはオートクレーブ中に移して 10

気圧とし、5時間放置して含浸に対する圧力効果を検討できるようにした。

これらの樹脂液含浸試料は従来どおり、アルミホイルで包装し、先の樹脂液のみの場合と同様方法で電子線および  $\gamma$  線による照射を行なった。

### 2.2.2 硬化度の判定

樹脂の照射による硬化度の判定は従来どおり、一つには指触による定性的方法により、指で押して動かなければ硬化 (○)、動けば未硬化 (×)、その中間段階を部分硬化 (△) とし、その他の段階については、たとえば△と○の中間段階は△°というように示し、これから硬化線量を求めた。また定量的には、木材含浸試料の場合も含めて 50°C、1 昼夜真空乾燥を行なって未反応モノマーを除去し、モノマー揮発率からモノマー転化率を求め、これが 100% となった時を硬化と考える方法をとった。

### 2.2.3 樹脂液の粘度測定

Ubbelohde 型毛管粘度計を用い、30°C で測定した。なお、粘度計の校正は、昭和石油(株)製粘度計校正用標準液によった。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 DAPp-L/ビニルモノマー混合物の放射線硬化に及ぼすモノマーの種類と濃度の影響

まず、いわゆる汎用ビニルモノマーとして典型的な VAc, MA, AN について、DAPp-L との混合比を 50/50~70/30、として、従来の DAPp の場合よりも高濃度とした場合の溶液の粘度を測定してみたところ、Fig. 1 のような結果を得た。これによれば、モノマーが 40% 以下になると急激に粘度が上昇する傾向を示す。他方、モノマーの中で AN は最もプレポリマーの溶解性が良く、低モノマー濃度でも比較的低粘度溶液をあたえる結果を示した。

次に、これら各種濃度溶液の電子線硬化を行ない、硬化線量を前述の定性的方法で調べた結果は TABLE 2 のごとくになった。なお、表中の硬度程度を表わす記号の下の数字は、モノマー転化率測定値である。この結果、これらモノマーのうち MA が一番反応性が高く、また、MA と AN の場合当然予想されるようにモノマー濃度が増えるとともに硬化線量が增大するのに反し、VAc ではこの実験の 15 Mrad までの照射線量では硬化せず、またモノマー濃度の大きい方が硬化しやすいような独特な傾向を示した。

ところで、これまでわれわれが用いてきた DAPp プレポリマー (50% MEK 溶液粘度 90 cP,  $\bar{M}_w$  10<sup>4</sup>) では<sup>1)</sup>、これらのモノマーの 50% 溶液の場合、いずれも 6 Mrad 以下の照射線量で硬化していることと比較して、DAPp-L は DAPp に比して硬化反応性はかなり低いということになる。

そこで、プレポリマー濃度を 60% 一定とし、これら以外のビニルモノマーも用いて、硬化に及ぼすモノマーの種類の影響を調べ、TABLE 3 のような結果を得た。

これによれば MA の同属列である EA, BA では 15 Mrad の照射でほぼ硬化し、また前の実験で硬化性の低かった VAc も MA と混合して使用すると同様硬化するようになることがわかった。他方 St や MMA では硬

TABLE 2 Electron beam curing of DAPp-L/vinyl monomer mixtures (BPO 2%)

Dose rate : 0.35 Mrad/sec

Vinyl monomer	Viscosity at 30°C (c St)	DAPp-L / Vinyl monomer	Radiation dose (Mrad)							
			2	3	4	5	6.5	8	9	10
VAc	32.8	50/50					×	△	△	△ 88.7
	98.2	60/40					×	△	△	△ 83.1
	1010	70/30					×	△	△	△ 80.0
MA	23.7	50/50		×	△	△	△	△	△	△ 90.0
	109	60/40	×	△	△	△	○ 98.8			
	943	70/30	×	△	△	△	○ 98.2			
AN	8.7	50/50					×	△	△	△° 96.1
	43.4	60/40					×	△	○ 98.3	
	179	70/30			×	△	○ 98.3			

Note : Figures under the symbols denote the monomer conversions.

TABLE 3 Electron beam curing of DAPp-L/vinyl monomer mixtures (60/40) mixtures (BPO 2%)

Dose rate : 0.35 Mrad/sec

Vinyl monomer	Radiation dose (Mrad)								
	2	3	4	5	6	7	8	9	10
EA	×	△	△	△	△	△	△	○	○ 98.5
BA	×	△	△	△	△	△	△	△ <sup>*</sup>	△ <sup>*</sup> 95.0
St	×	×	×	×	×	×	×	×	×
MMA	×	×	×	×	×	×	×	×	×
AN/St(50/50)	×	×	×	×	×	×	×	×	×
AN/ClSt(%)	×	×	×	×	×	×	×	×	×
VAc/MA (%)	×	△	△	△	△	△	△	△	△ <sup>*</sup> 94.1

Note : Figures under the symbols denote the monomer conversions.

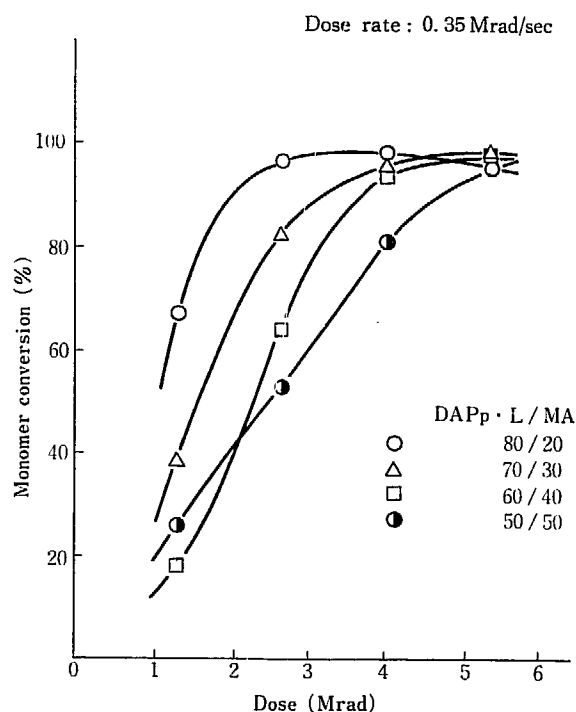


Fig. 2 Electron beam curing of DAPp-L/MA mixtures (BPO 2%).

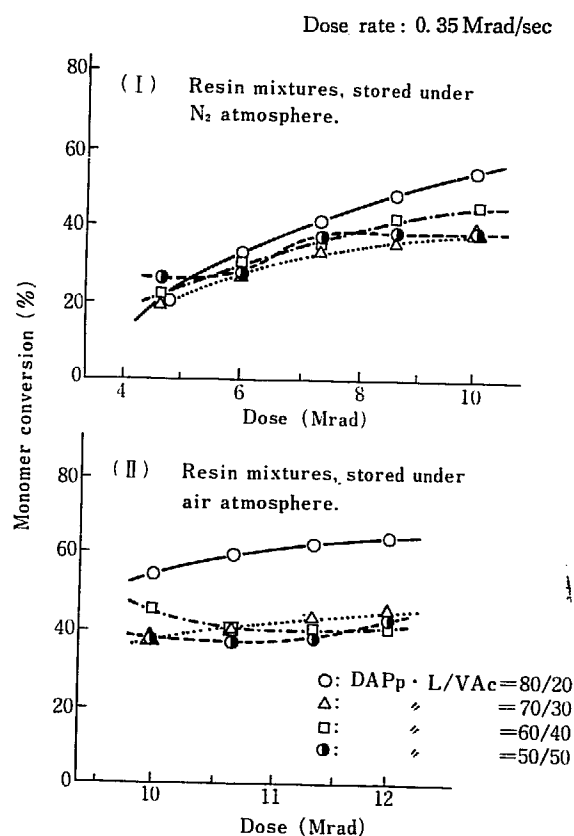


Fig. 4 Electron beam curing of DAPp-L/VAc mixtures (BPO 2%).

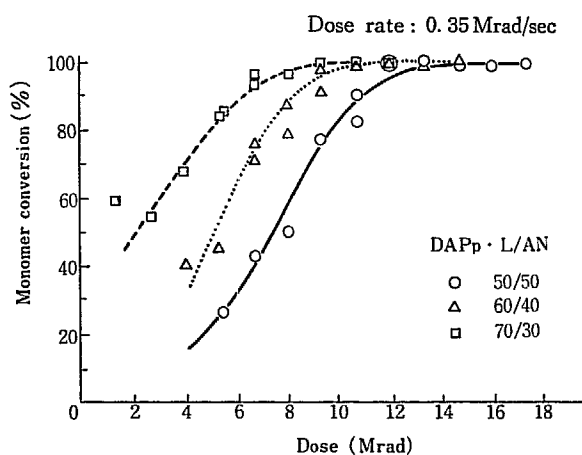


Fig. 3 Electron beam curing of DAPp-L/AN mixtures (BPO).

化せず、また、そのような硬化性の不良な St や Cl-St などに AN を混合しても同様硬化性は改善しないことがわかった。

なお、このモノマー濃度の硬化線量への影響をさらに定量的に調べるために、モノマー転化率の照射線量による変化をビニルモノマーとして VAc, MA および AN を用いた場合の各種濃度混合物について調べ Fig. 2, 3, 4 のような結果を得た。これは、さきの TABLE 2 の結果の再現にすぎない結果となり、同一傾向を示したが、それらの中で、VAc については前の実験で硬化性の不良であった点を確認するため、樹脂液を保存した試料びんの空間

TABLE 4 Gamma-ray curing of DAPp·L/VAc or MA mixtures (BPO 2%)

Vinyl monomer	DAPp·L Vinyl monomer	Radiation dose (Mrad)					
		0.5	0.7	1.0	1.5	4.0	4.5
VAc	60/40	×	×		△°	○	○
	50/50	×	×		△°	○	○
MA	50/50	×	△°	○			

Dose rate :  $8 \times 10^4$  rad/hr

Dose rate : 0.35 Mrad/sec

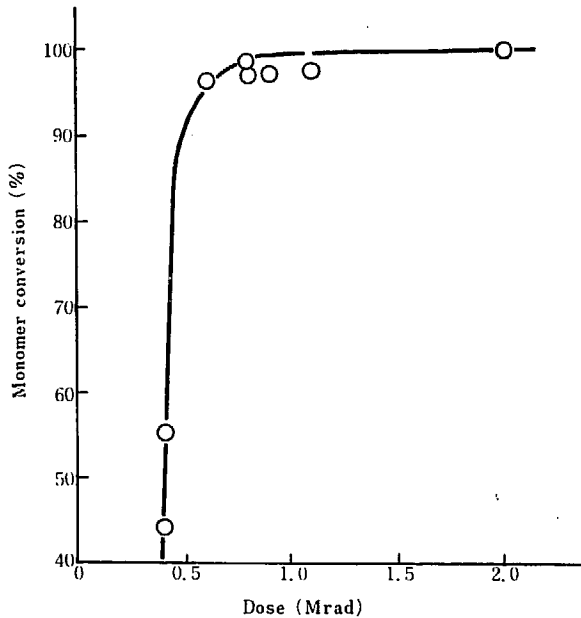


Fig. 5 Gamma-ray curing of DAPp·L/MA/TAIC (50/40/10) mixture (BPO 1%).

部を充分市販の窒素ガスで置換しておいたものとそうでないものとの比較を行ない、後者の場合が硬化し難くなるが、モノマー濃度が低下し、高粘度液となると差が小さくなることがわかった。また、モノマー転化率も照射線量を増大させても高々 70% どまりで、それ以上高くならないことが明らかとなった。

以上の電子線の場合に対して、線量率の低いγ線の場合を比較するために、ビニルモノマーとして VAc と MA とを選び、それらの大略同量混合物のγ線硬化を試みたところ、TABLE 4 のような結果を得た。これによれば当然のことながら、電子線に比べてはるかに線量率の低いγ線の場合、はるかに少ない線量で硬化することがわかる。

DAPp/VAc (60/40) 混合物の場合、1.8 Mrad で硬化することが見出されているが<sup>1)</sup>、DAPp と比較して DAPp·L が硬化性の低いことがわかる。

### 3.2 DAPp·L/ビニルモノマー混合物の放射線硬化に及ぼす架橋剤の影響

以上の結果から、ビニルモノマーとして一番放射線硬

Dose rate : 0.35 Mrad/sec

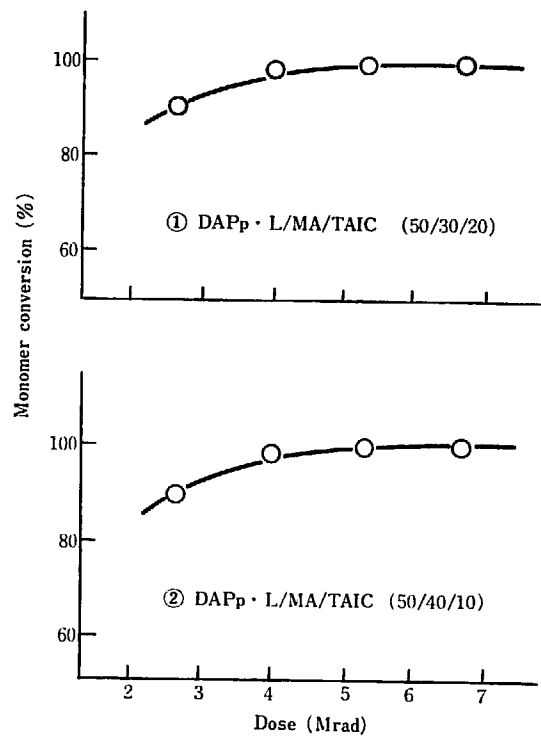


Fig. 6 Electron beam curing of DAPp·L/MA/TAIC mixtures (BPO 2%).

化に相当と考えられる MA を用い、さらに硬化性をあげる目的で架橋剤添加効果を調べた。架橋剤として前にも DAPp の場合に添加効果を調べたことのある TAIC を用い<sup>5)</sup>、まず γ 線照射の場合について検討した。

樹脂組成として DAPp·L/MA/TAIC (50/40/10) 混合物のγ線硬化を行なったところ、0.8 Mrad 程度で硬化し、TABLE 4 の DAPp·L/MA (50/50) 混合物に比して明らかに硬化線量が低下している。

そこで、さらに DAPp·L/MA/TAIC 混合物中の TAIC の比率を変え、50/40/10、50/30/20 としたものについて、電子線硬化性を調べたところ、Fig. 6 のような結果となり、TAIC の量は 10% と 20% では硬化線量に大差が無い。また前の DAPp/MA/TAIC (50/30/20) の場合、4 Mrad 程度で硬化している<sup>5)</sup>のに対し、6~8 Mrad 程度の硬化線量を要し、やはり DAPp を用いた場合と同等の電子線硬化性は得られなかった。

### 3.3 DAPp·L/ビニルモノマー混合物の木材含浸電子線硬化

次に、このような DAPp·L/ビニルモノマー混合物の電子線硬化の応用として、その比較的 low 粘度である点に着目し、木材含浸状態での照射による木材とポリマーの複合への応用を試みた。

樹脂液として DAPp·L/MA/TAIC (50/40/10) 混合物に BPO を 1% 添加したものを、木材として、カマバ、ザツカバ、イタヤの三種に含浸させたものを線量率



TABLE 5 Gamma-ray curing of DAPp-L/MA/TAIC/BPO (50/40/10/1) mixture, impregnated in wood  
Dose rate:  $1.4 \times 10^5$  rad/hr

Wood species	Immersion pressure	Impregnation (%)	Monomer conversion (%)	Moisture (%)	
				Original	after evacuation
Birch	normal pressure*	71.5	83.7	12.3	6.0
		84.2	96.8		
Birch (Zatsu-Kaba)	normal pressure*	38.2	68.6	12.4	6.2
		82.9	95.7		
Painted maple	normal pressure*	72.8	81.2	13.0	6.3
		102.0	95.9		

\* 10kg/cm<sup>2</sup>

TABLE 6 Electron beam curing of DAPp-L/MA/HEMA mixture, impregnated in white oak

Immersion (hr)	20		3			2	
Impregnation (%)	55.4	51.7	46.8	47.1	50.1	54.3	50.9
Monomer conversion (%)	—		89	89	88	—	

0.14Mrad/hr の  $\gamma$  線で 3 Mrad 照射し、モノマー転化率を測定した。

試験に用いた材は生長軸方向に長いものであり、内部の脱気および含浸がこのような条件で果し得るか、またこのような材で、重合阻害がおこらないかを知ることが一つの目的であった。

そこで、含浸時間を5時間としたが、その際の雰囲気窒素圧を大気圧と10気圧として、含浸時の圧力効果を比較した。

結果は総括して TABLE 5 に示したが、このような脱気条件では、木材の含水率は当初いづれも12~13%であったものが含浸時には約6%となっていた。表からわかるように、木材への含浸に対する加圧効果は明らかに認められ、含浸率が上昇する(ザツカバでとくに顕著)だけでなく、モノマー転化率もあがっている。これは、このような生長軸方向に長い材では、この程度の脱気時間が不十分であり、他方、含浸量が多くなればそれだけ空気の影響が少なくなったためと考えられる。また、Fig. 5 に示した完全硬化線量以上に照射して、完全転化がなされていないのは、やはりこの残存空気のためか、あるいは木材中の重合禁止成分の存在のためか、今後、実際に際して考慮すべき点であろう。

含浸率の低い場合、含浸が不均一なことが予想されるので、木材内のポリマー分布を見るために得られた複合材を生長方向に4等分して、断面を調べてみたところ、ポリマーは加圧含浸の場合はいずれも均等に分布していることが確かめられた。

他方、常圧含浸物では木口部は均等に含浸していたが、中心部では少なく、また、中心部も断面方向で外周部に主として分布していることが認められた。

次に、薄板に含浸させて電子線照射させる場合の検討をミズナラ材で試みた。この場合、樹脂液として木質部との親和性を良くするため、親水性モノマーとして HEMA を加えた DAPp-L/MA/HEMA (65/30/5) 混合物に BPO 2% 添加したものを使用した。

なお、電子線照射に際しての後方散乱効果を確かめるため、照射にあたって試料を金属板上または木板上において、その影響を比較検討した。

なお、照射線量は 4Mrad とした。HEMA 添加の場合 DAPp-L/MA だけの組成物の場合に比べてわずかし硬化線量が低下しないことが知られており、TABLE 2 からみて、この 4Mrad では硬化線量は不足であると思われたが、比較実験として試みた。

TABLE 6 に示した結果からわかるように、含浸量は2時間~1昼夜の範囲では浸漬時間に無関係であった。他方、電子線硬化の際の転化率の方は、試料の下敷の影響を受け、後方散乱効果のある鉄板上で照射した場合、発熱によるモノマー揮発のためと思われるが、見掛け上の転化率の低下をきたし、発熱によるモノマー蒸発の注意が必要なことを示した。

#### 4. ま と め

最近開発製造されるようになった低分子量フタル酸ジアリルプレポリマー(50% MEK 溶液の 30°C における粘度約 10cP 程度)を用いることにより、これまでのビニルモノマーとの混合物の粘度を低下しうる点に着目し、その放射線硬化に及ぼす基礎的条件と木材・ポリマー複合体への応用の予備的検討を行なった。

このフタル酸ジアリルプレポリマーは各種のビニルモノマーに高濃度で溶解するが、とくにアクリロニトリルには高濃度(例えば 70%)で低粘度溶液を作る。一方、これまでのフタル酸ジアリルプレポリマーに比べて放射線硬化性は低い。しかし、配合するビニルモノマーとして、アクリル酸メチルやアクリロニトリルを用い、かつモノマー濃度を低くするほど電子線硬化性は向上する。

また、放射線硬化性を向上させるための架橋剤添加効果を、ビニルモノマーとしてアクリル酸メチルを用いた場合にトリアリルイソシアヌレートを追加した系で確かめた。

この3成分組成物を木材に含浸させて、放射線硬化を行なうための予備的検討を薄板および厚もの材で行ない、後者の場合に含浸時に加圧することにより均一な複合体が得られることを知った。

#### References

- 1) GOTODA M. *et al.*: JAERI 5022, 103 (1969)
- 2) GOTODA M. *et al.*: JAERI 5029, 79 (1974)
- 3) Technical Brochure on Daiso DAP No. 2501 (Osaka Soda Co.), May, 1972
- 4) GOTODA M. *et al.*: JAERI 5026, 108 (1970)
- 5) GOTODA M. *et al.*: JAERI 5029, 92 (1974)

## 15. フタル酸ジアリルプレポリマー/ビニルモノマー 混合物の放射線硬化に関する研究

### 第 10 報 低分子量フタル酸ジアリルプレポリマー とツガ材を用いた樹脂複合板積層材への応 用 (その 1) 熱硬化

後藤田 正夫・原田 伸\*・八木 敏明・吉沢 巖

#### Radiation Curing of Mixture of Diallylphthalate Prepolymer and Vinyl Monomer X. Application of Electron Beam Curing of Low Molecular Weight Diallylphthalate Prepolymer/Vinyl Monomer Mixtures to the Preparation of American Hemlock-Polymer Composites Piled Board. Part I. Thermal Curing

Masao GOTODA, Osamu HARADA\*, Toshiaki YAGI and Iwao YOSHIKAWA

Preparation of Wood-Polymer Composite (WPC) piled plywood for flooring use, was attempted by electron beam irradiation of thin veneer, impregnated with low molecular weight Diallylphthalate prepolymer (DAPp-L)/vinyl monomer mixtures. In this connection, thermal curing of DAPp-L/methyl acrylate/hydroxyethyl acrylate/benzoyl peroxide (50/40/10/2), impregnated in American hemlock veneer, was studied for the comparison with the electron beam curing.

Hot water or organic solvent (ethanol/benzene) extraction of the wood, prior to the impregnation, was found to be effective to improve the uneven impregnation of the resin mixture, which is due to the heterogeneity of the wooden tissue of American hemlock.

Curing was achieved in a short duration, i. e. several minutes, under rather high temperatures, such as 130°C. Prolonged curing makes the resin in wood harder and so the prepared WPC piled board became less resistant to the hot and cold cycle test. Addition of small amount of polyvinylacetate to the resin mixture increased the resistance of the WPC piled board to that test.

Among other improvements obtained were surface hardness, abrasion resistance, and shock resistance, as compared to those of untreated one.

#### 1. 緒 言

われわれは、これまでにフタル酸ジアリルプレポリマーのビニルモノマー混合物の放射線硬化の研究を行ない、その応用の一つとして、とくに床材に使用する目的で、これらの樹脂液を薄板に含浸させ、基板の上に圧着させた状態で電子線照射することによって、樹脂複合板の積層材を得る研究を進めてきた<sup>1,2)</sup>。

そして、樹脂との複合化によってどの木材も性能、例えば耐摩耗性などが必ずしも向上するものでなく、原料としての木材を選ぶ必要のあること、また比較的軟質の木材の方が性能向上効果が大きいことがわかった。

他方、このようなフタル酸ジアリルプレポリマーのビニルモノマー混合物は粘度が比較的高い。最近、低分子量のプレポリマーが生産されるようになったが、これを用いれば低粘度のビニルモノマー混合物が得られ、またそれらは電子線硬化性のあることを見出した<sup>3)</sup>。

そこで、これを利用し、木材原料としてわが国にも多量輸入されている比較的廉価で木目の綺麗な米国産ツガ材のスライス単板に着目し、含浸する樹脂液としては上

\* 中国塗料(株) Chugoku Marine Paint Co. Ltd.

記の低分子量フタル酸ジアリルプレポリマーのビニルモノマー混合物を用い、電子線照射による樹脂複合板の積層材を、とくに床材を目的として調製するための諸条件の検討を試みることにした。

他方、このような複合材料の熱重合または硬化法による製造はわが国でもすでに行なわれているところである。そして、このような方法と電子線照射法との利害特質の比較は従来から論議されてはいるが、具体的な比較はあまり行なわれていない。これまで、電子線照射法の大きな特色として、操作の簡便と高生産速度があげられてきている。

そこで、本報では電子線硬化による研究を行なう前に、まず熱圧法によるものの検討を行なった。これは電子線照射法およびそれにより得られるものとの性能比較を行なうことが目的であり、とくに複合化操作に要する時間と得られる樹脂複合板積層材の性能に着目して実験を進めた。また、一部には従来のフタル酸ジアリルプレポリマーを用いたものを比較に供した。

ここで、米ツガ材は、辺材はほとんど白色、心材は帯赤淡褐色の木目が通直し、適度に細かな肌目を持つ低密度材であるが、あて材の出現が多く、また軟かく水分湿分に弱い欠点がある。そこで、樹脂との複合によりこの欠点が矯正されれば、廉価な材を用いて美麗で有用な材が得られることになる。

## 2. 実験および操作

### 2.1 原 料

#### 2.1.1 木 材

試験に供したツガ材は、住建産業(株)よりの提供品である米ツガ材のスライス単板で、厚さ 0.7 または 0.8 mm の柀目ツギ板を 15 (木目方向) × 11 cm としたものをを使用した。

なお、材には木目に直角方向に心材と辺材とが並行して共存する材と、心材と辺材の区別つかない材の二種が供給された。従来、この種の原料としては辺材が用いられているのが通例であるが、ツガ材は比較的小径木であり、実際問題として心材、辺材の混在したままでの使用が望ましい<sup>1)</sup>と考えたので、このような供給されたままの材で実験をすすめた。

また、積層基板には市販の 5 プライ、厚さ 12 mm のラワン合板 (JAS 規格一級品) を同様に 15 (外層ベニヤ板の木目方向) × 11 cm としたものをを使用した。

#### 2.1.2 プレポリマー、ビニルモノマー、その他の材料

プレポリマーとしては;

低分子量フタル酸ジアリルプレポリマー (DAPp-L): 前報<sup>2)</sup>所載のものと同様、大阪ソーダ(株)製のもので MEK 50% 溶液の粘度 (30°C) が 11.0 c. p., 沃素価 82.9, 軟化点 30~45°C のものである。

フタル酸ジアリルプレポリマー (DAPp): これまで、使ってきたものと同様、大阪ソーダ(株)製のものであって、MEK 50% 溶液の粘度 (30°C) が 84.5 c. p., 沃素価 59.8, 熱メタノール可溶分 2.4%, 揮発分 0.5% のものである。

これに配合するモノマー類としては;

フタル酸ジアリル (DAP) は大阪ソーダ(株)製のもの、アクリル酸メチル (MA) およびアクリル酸ブチル (BA) は東亜合成(株)製のもの、アクリル酸ヒドロキシエチル (HEA) は半井化学(株)提供品、トリアリルイソシアヌレートは日本化成(株)製のものであり、過酸化ベンゾイルは半井化学(株)提供品であり、いずれもそのまま使用した。

またポリマーブレンド用ポリマーとしては;

ポリ醋酸ビニル (PVAc): 積水化学(株)製の低重合度ポリ醋酸ビニルで、商品名エスニル C-2 (平均重合度 230) を使用した。

得られた樹脂複合板の基板への接着には、一つには含浸樹脂液 (または一部モディファイしたもの)、他に、従来からの常温硬化型レゾルシノール系のもので、大鹿振興(株)製の鹿レヂン・デアノール 33 号に指定の硬化剤を 100:15 の割合で添加したものをを使用した。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 樹脂液の調製

これまで同様、ビニルモノマー混合液に DAPp-L を良く混合溶解させ、透明均一となったものにさらに使用に先だち BPO を 2% 添加し使用した。また、この樹脂液に PVAc を添加する場合は、あらかじめ乳鉢で微粉としたものを BPO 添加に先だち加え、同様透明となったものをを使用した。

#### 2.2.2 木材への樹脂液の含浸

従来と大略同様であるが<sup>1)</sup>、脱気槽として内容積約 3l のデシケターを用い、その内にステンレス製の角型含浸槽をおく。ツギ板を並列に 10 枚程度縦に並べ、その一枚一枚の間に針金 (径 1.2 mm) で作ったスペーサーを挿入しておいてポリエチレン袋に入れる。これを含浸槽に動かぬように入れ、1 mmHg 以下の圧力で所定時間脱気し、真空状態のまま上部から樹脂液を試料が充分浸るまで注入し、ついで窒素ガスを導入して 1 気圧とし、所定時間浸漬含浸を行なう。この際、加圧効果を調べる場合は、この後で含浸槽ごとオートクレーブに移し、さらに 10 気圧の窒素加圧下で所定時間浸漬を行な

った。含浸前後の重量変化から含浸率を測定した。これには水分の補正を必要とするので、含浸槽のそばに別の試料を置いておき、含浸操作後に取り出し、脱気操作前の重量、その後の重量、および、さらに1昼夜、50°Cで真空乾燥して得た絶乾重量から初期含水率、脱気操作による水分率の低下を算出しておき、含浸物の含浸率は、これによって補正計算を行なった。

### 2.2.3 木材の溶剤抽出処理

メタノール・ベンゼン (1/1) 抽出：木材の良好な膨潤剤であるメタノールとベンゼンの同量混合物を用い、還流冷却器付きの広口フラスコに被処理木片と上記の溶媒を入れ、共沸点である 57.5°C で4時間煮沸した後、1昼夜、50°C で真空乾燥を行なった。

熱水抽出：同様にして沸騰水中で所定時間抽出操作を行なった後、同様条件で真空乾燥した。

### 2.2.4 加熱硬化

木材内含浸状態での硬化反応と比較するため、樹脂液だけの場合の硬化反応を調べた。これには、樹脂液約 3 g を内径 9 mm、長さ約 150 mm のガラスアンプルにとり、凍結融解法により、 $10^{-2}$  mmHg 程度の真空下に脱気封入したものを電気恒温槽中で加熱する方法によった。得られた硬化物は細粉とし、減圧乾燥器により 50°C で1昼夜未反応モノマーを除去し、モノマー転化率を求めた。

次に樹脂含浸薄板の場合は、含浸液から取り出して表面の樹脂液を拭き取り、アルミホイルで作った袋に入れ、袋内部の空気を窒素置換し口を封ずる。これを 18 cm 四方の熱板を持つホットプレスで数  $\text{kg}/\text{cm}^2$  程度の微圧を加えて、所定温度で加熱硬化する。硬化程度は前同様の方法で真空乾燥器による未反応モノマー除去によるモノマー転化率で判断した。なおホットプレスによる加圧は硬化時の木材のソリを防ぐためである。

### 2.2.5 樹脂複合板の基板への積層接着

このようにして得たツガ材樹脂複合板を基板に接着して積層材とするために、一つには前述のレゾルシノール系接着剤を  $0.018 \text{ g}/\text{cm}^2$  の割合で塗布した基板用合板に、同様にホットプレスを用い  $10 \text{ kg}/\text{cm}^2$  の加圧下で 80°C、10 分間加熱し、接着貼布する方法をとった。

他の一つは、含浸液（またはその一部組成を変更したもの）を接着剤とし、同様条件で基板に圧着させ、そのままの状態ですべて条件で加熱硬化させる方法をとった。

### 2.2.6 樹脂複合板積層材の試験

前節のようにして作製した積層材は、表面に硬化樹脂が被膜を形成しているため、試験に先立ってオートサンダーで取り除き、バフ研摩を行なって複合体自身の面が表面に出るようにしておいたものを試験に供した。

### [A] 寒熱繰り返し劣化試験

この種の材料として重要な性能の一つであり、かつこれに耐え得るものが少ない点から、優先的に実施した。すなわち、JAS 特殊加工化粧合板規格<sup>4)</sup>の寒熱くりかえしB試験を参考とし、準備した試験片を  $80 \pm 3^\circ\text{C}$  の恒温槽中に2時間、 $-20 \pm 3^\circ\text{C}$  の恒温槽中に2時間放置する工程を1サイクルとして、反復繰り返し、各工程ごとに試験片の表面の異常を調べる。とくに割れの発生に着目し、倍率 60 倍の立体顕微鏡で表面観察を行ない、その発生サイクルと引き続きサイクルでの割れの増加を調べた。なお、この割れは微細なものであり、肉眼では観察し難いものである。

### [B] 耐摩耗性

テーパー式摩耗試験器を用い前報<sup>2)</sup>同様の条件により摩耗に伴う厚みの減少から判断する方法を採った。

### [C] 耐衝撃性

前報同様落球法によった<sup>2)</sup>が、今回はデュボン型試験器により曲率半径 15 mm の球状先端を持った鋼棒を試験片表面におき、その上から重量 500 g の鋼棒を高さ 5, 10, 15, 20, 25, 30 cm の高さから落下させてできた表面のくぼみの深さをバーニヤ型電気マイクロメーターでそれぞれ読みとった。

### [D] 表面硬度

前報同様の方法で<sup>2)</sup>、JIS K 5401 に規定されている塗膜用鉛筆引っかき試験器を用い、荷重を 100~1000 g とした際のダイヤ針による引っかき傷の深さと荷重の関係を求め判断した。

### [E] 接着力

前報同様の JAS 特殊加工化粧合板規格の平面引張り試験法<sup>4)</sup>により、はくり時の最大荷重を求めるとともに破断面での木破率も測定した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 樹脂含浸の諸条件の検討

前にも述べたような理由で、予備的実験段階でこの米国産ツガ材への樹脂液の含浸度の著しいバラツキと含浸むらが見うけられた。そこで、高い含浸率と均一な含浸が行なわれるための条件と、それがどの程度の短時間で行なわれるかの点に重点をおいてまず検討を進めた。

含浸樹脂液としては、前報で電子線照射による木材内硬化に用いた DAPp-L/MA 混合物に木材への親和性を高めるために HEA を、また熱硬化触媒として BPO をそれぞれ添加した DAPp/MA/HEA/BPO (50/40/10/2) 混合液を使用した。

そして、先に問題とした含浸程度は含浸率測定によりまた含浸むらは、含浸後に 120°C、10 分間加熱し硬化

させた材を外観的に色や透明性のむらから判断した。後者は、このような薄板の場合、含浸樹脂硬化後に透かしで見ると、含浸の良い場所は透けて見えるし、そうでない所は暗く不透明であり、判別できるためである。

浸漬時間の影響を見るために、その前操作である真空脱気時間を一定3時間とし、続く浸漬時間を20~180分と変化させて、樹脂液含浸量の影響を調べたところ

TABLE 1 Effect of immersion time upon the impregnation % of DAPp-L/monomer mixture in American hemlock.

Wood: Sp.Wt. 0.38

moisture content 11.2%

Impreg.: DAPp-L/MA/HEA/BPO (50/40/10/2)

Evacuation time: 3 hr

Immersion pressure: normal pressure (N<sub>2</sub>)

Immersion time (min)	Degree of impreg. (%)	Appearance of impregnation
20	204	△
	210	
40	187	○
	196	
60	210	○
	227	
120	212	○
	209	
180	212	○
	210	

分の短時間では含浸に再現性が少ないが、それ以上では大差がない。また、外観からみて、浸漬時間20分では、むらおよび透明性が、それ以上の浸漬時間のものに比べて若干落ちるようである。しかし、長時浸漬のものでも、木目方向に並行に走る細い(幅数 mm, 時として2 cm程度)帯状の含浸不十分な部分が残存して認められた。ともかく、浸漬時間としては60~90分位で充分で、それ以上は有効ではないと思われる。

この含浸むらの検討をするため、脱気時間を30~180分と変化させ、浸漬時間を短かく30分、一定として、その含浸への影響を調べた。なお、脱気操作に伴う含水率の低下傾向も同時に調べた。

結果は Fig. 1 のようになったが、これによれば含水率は脱気操作の初期に急激に低下し、60~90分で2%程度となり、以後の減少は緩徐となる。また、含浸率の方も、わずかであるが60~90分までは増加し、以後大差がなくなるが、外観からの透明性およびむらの感じでは90~120分以後から良好となる。これらの点から脱水効果とも勘案して、脱気時間としては最小90分程度が必要と考えられる。

以上の実験でバラツキが多いのは、材自身に含浸し易い部分と、し難い部分があり、それが材により異なるためと思われる。この理由の一つとしてこの材が小径木(直径40 cm程度)のスライス材であって、心材部と辺材部が混在している場合のあることと、材質にむらがあるためと考えられる。また、上記の含浸の細帯状ムラ

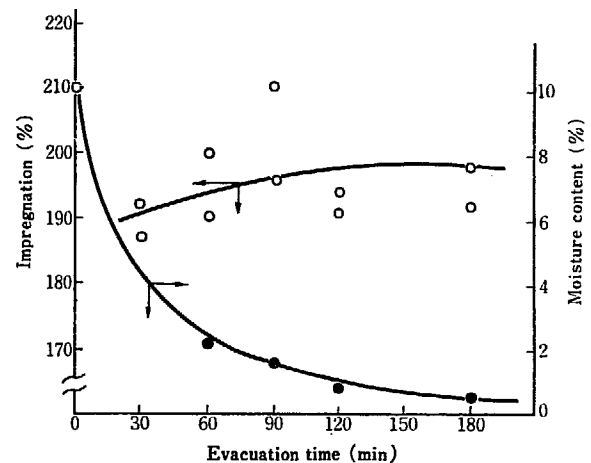


Fig. 1 Effect of evacuation time upon the moisture content and degree of impregnation of DAPp-L/monomer mixture in American hemlock.

Wood: Sp.Wt. 0.38  
moisture content 10%

Impreg.: DAPp-L/MA/HEA/BPO (50/40/10/2)

Immersion: 30 min. (1 atm.)

以外に、材の秋材部に時として含浸不良部が現われた。これらは木材内の沈着天然樹脂分を溶剤抽出処理で取り除くことを考えた。このような考えは、われわれも前に木材への塩化ビニリデンの含浸に際して試み、含浸率のバラツキが低下することを見出した。また、Burmesterらは、W. A. N. 乾燥法と称して、アルコール・水・非極性溶剤により処理することを提唱している<sup>7)</sup>。

そこでまず、セルロースの良膨潤剤であるメタノールとベンゼンの等量混合物を用い、その共沸点である57.5°Cで、ツガ材を煮沸し、一昼夜、50°Cで真空乾燥により脱溶媒を行なった。この場合、材はすかしてみても濃淡のある、組織にむらのある材を用いた。

このようにして処理したツガ材と無処理のそれとを用い、真空脱気を一定2時間とし、引き続き浸漬操作を常圧30分または引き続き加圧(10 kg/cm<sup>2</sup>)下30分として、浸漬時間を比較的少なくとり、むらの出やすい条件で、溶剤処理効果と浸漬時の圧力効果とをかねて調べたところ、TABLE 2 のような結果を得た。この際、今まで述べたように、含浸結果にバラツキが多いので、各条件下での試料は5点ずつ取って、再現性の発現につとめた。

また、この溶剤抽出処理による重量減少は約0.5%に過ぎなかったが、常圧浸漬の場合でも含浸率は25%の増大をみた。また、浸漬時の加圧効果は無処理の場合に大きく、溶剤抽出処理したものでは少なく、それだけ抽出効果が有効であったということになる。他方、含浸むらは、前述の細帯状の並行むらと材の中心部にダ円状の比較的大きなむら(径数 cm)が見られ、前者は浸漬時の加圧によっても消失しなかったが、溶剤抽出により消失した。また、後者の中心部での含浸不充分は溶剤抽出では解決しなかったが、加圧浸漬により消失した。

これによれば、細帯状のむらは、秋材中の沈着物が溶剤により抽出されて解消したものと考えられるが、板の

TABLE 2 Effect of solvent extraction on the impregnation of DAPp-L/MA/HEA/BPO (50/40/10/2) into American hemlock.

Wood: Sp.Wt. 0.38

Solvent: benzene/methanol (1/1)

Extraction: boiled for 4 hr at 58°C, followed by vacuum drying for 16 hr

Evacuation time: 2 hr

Test specimen: 5 pieces for each test

Solvent extraction	Impregnation condition	Degree of impregnation	Appearance	Narrow band imperfection along the grain	Oval imperfection in the centre of the specimens
Untreated	30 min. under normal pressure	168±3.5%	× × × ×	present	present
	Ditto, & 30 min. under 10 kg/cm <sup>2</sup>	182±5 %	○ △ △ △ △	present	absent
Treated	30 min. under normal pressure	209±3.5%	○ △ △ △ △	absent	present
	Ditto, & 30 min. under 10 kg/cm <sup>2</sup>	210±8 %	○ ○ ○ ○ ○	absent	absent

中心部の含浸不足は含浸時の試料の配置に関係するもので、より容易に樹脂液が試料内に浸入し得るような配慮を必要とすることが感ぜられる。

以上、要するに溶剤処理と加圧浸漬を行えば、均一で高い含浸率が得られ、また浸漬時の加圧はその浸漬時間の短縮の手段としても非常に有効ということになる。

ところで、従来からこのような木材・ポリマー複合体の調製には、含浸容易で、樹脂硬化阻害性のない辺材が使われてきている。そこで、この材の場合も、とくに辺材部をとり、その含浸性に及ぼす溶剤処理効果を熱水を用いて行なって見た。

試片を1時間真空脱気しておいて、蒸留水に含浸させ、ビーカーに移して沸騰水中で4時間煮沸し、その後、16時間真空乾燥したものを用い、真空脱気3時間、浸漬は常圧で1時間の条件で行ない、熱水抽出処理時間の樹脂含浸への効果を調べた。

結果は Fig. 2 に示したが、辺材部は前の結果に比べて含浸量が著しく少なく、また熱水抽出処理を行っても大きな増加は見られなかった。また、これらの含浸物を熱硬化させたものも十分な透明性が得られず、均一含浸が果せなかった。

このように、辺材での含浸が不良であったので、さらに心材部との比較を試みた。すなわち、前述の寸法の試料で左右に心材部と辺材部のあるものを取り、両者を切り離し、含浸率の比較を試みた。比重はそれぞれ0.38と0.40であったが、これを真空脱気2時間、常圧浸漬2時間の条件で含浸率を求め、次式からの理論含浸率<sup>8)</sup>と

を比較してみた。また、それらの硬化物の外観からの均一含浸性を調べてみた。

$$\text{理論含浸率 } W = \left(1 - \frac{\rho_w}{1.52}\right) \cdot \frac{\rho_R \cdot P_0 - p}{P_0} \cdot 100\%$$

ただし、 $\rho_w$ : 材の比重

$\rho_R$ : 含浸液の比重(この場合大約 1.10)

$P_0$  および  $p$ : 大気圧および脱気圧

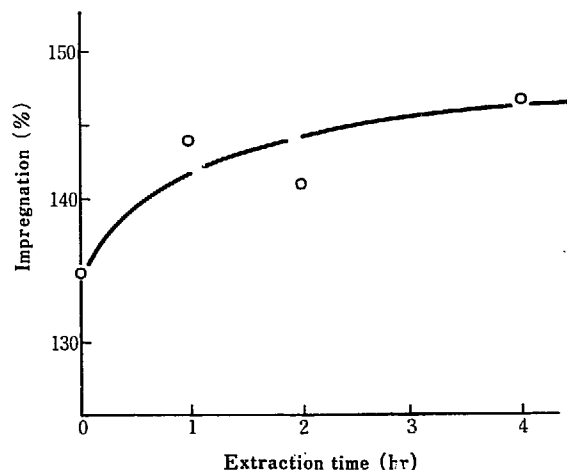


Fig. 2 Effect of boiling water extraction upon the impregnation of DAPp-L/monomer mixture in American hemlock.

Wood: sap wood with uniform tissue

Sp.Wt. 0.40

Treatment: boiling water extraction for 4 hr, succeeded with vacuum drying for 16 hr.

Evacuation: 3 hr

Immersion: 1 hr under normal pressure

TABLE 3 Comparison of the impregnation of DAPp-L/vinyl monomer mixture into sap wood and heart wood.

Wood part	Boiling water extraction	Impregnation %		Monomer conversion (%)	Appearance (transparency)
		Calculated	Measured		
Sap wood	not treated	210	140	93.0	×
Heart wood			145	92.4	
Sap wood	treated, for 4 hr.	217	194	95.1	○
Heart wood			204	94.3	
Sap wood	treated, for 4 hr.		173	93.8	○
Heart wood			193	94.5	

Evacuation: 2 hr

Immersion: 2 hr under normal pressure

Impregnant: DAPp-L/MA/HEA/PVAc/BPO (50/40/10/5/2)

Sp.Wt.; ca. 1.10 at 20°C

## 1.52: 木質部(セルロースとして)の比重

TABLE 3 に示したように、心材、辺材とでは理論値は辺材がわずかに少ない程度であるが、実測値では辺材は心材に比べて著しく少なく、また理論値に対して低下も著しい。

また、これらの熱硬化物を比較してみると辺材部のそれは著しく透明性が悪いのに比べて、心材のそれは良好であり、含浸性の差が明瞭に見受けられた。また、外観的にも心材部は樹脂の色が黄色となったが、辺材部は白色のままであった。

このように、従来考えられていたのと逆に、米ツガ材では心材の方が辺材より含浸性が良いことがわかった。

そこで、再度、熱水抽出効果を心材部、辺材部で調べてみた。抽出時間は4時間とし、2時間目に純水と取り換えた。これによる抽出物の量は心材で0.26%、辺材で4.1%程度となった。この材での含浸結果はTABLE 3の下欄のようであり、今回は抽出効果が向上したためか、心材では変化が無いが、辺材部は効果が認められ、心材部と辺材部の含浸率が同一とは行かないまでもかなり近づき、外観的にも両者が連続した感じを持つようになった。この理由は、米ツガ材の組織が構造に関連するものと思われるが、これについては今後さらに木材組織の面から研究を進めたい。

ところで、この実験では木質部との親和性を高めるため、DAPp-L/MA混合物にHEAを添加した。そこで、このような添加が木材含浸にどのように寄与するかを検討してみた。すなわち、HEAの他BA、TAIC、およびHEAを加えた系にさらに木材の膨潤効果のあるメタノールを添加した場合の比較を行ない、それぞれDAPp-L/MA (50/40)にさらにそれぞれを10部加えた樹脂液を、米ツガ心材(比重0.38)に、脱気3時間、浸漬3時間の条件で含浸させた。試料は各樹脂液に対し5~10個用い、その平均値を求めた。結果はTABLE 4のようであり、DAPp-L/MAに添加したモノマーの極性が高くなるにつれ、含浸率は増大する。また浸漬時の加圧効果も認められた。また、メタノール添加の場合は含浸率は理

論値に近い。もつとも、メタノールは重合硬化にあづからないので硬化樹脂量はこれより低くなることはもちろんである。なお、加熱に際してメタノールが蒸発し、その際他の含浸樹脂液を木材から押し出すので、含浸状態不良となり硬化物の外観は非常に不良となった。

TABLE 4 Impregnation of various DAPp-L/monomer mixture into American hemlock.

Impreg. sol.	Immersion condition	Degree of impreg.
DAPp-L/MA/BA/BPO 50/40/10/2	3 hr under normal pressure	172±6%
DAPp-L/MA/TAIC/BPO 50/40/10/2		191±4%
DAPp-L/MA/HEA/BPO 50/40/10/2		200±2%
DAPp-L/MA/HEA/Me-OH/BPO 50/40/10/10/2	3 hr under normal pressure & 2 hr under 10 kg/cm <sup>2</sup> pressure	209±7%
DAPp-L/MA/HEA/Me-OH/BPO 50/40/10/10/2	3 hr under normal pressure	216±5%

Wood: heart wood with Sp.Wt. 0.38

Evacuation: 3 hr

Test specimen: 5~10 pieces for each test

Calculated max. impregnation %: 217%

## 3.2 樹脂硬化条件の検討

以上の実験で、米ツガ材の場合、木材組織および沈着組成物に関連して含浸阻害が生ずることがわかった。これらはまた、樹脂硬化障害を生ずる可能性がある。実際のところ、フェノール樹脂系接着剤を用いた場合に米ツガ材ではその水抽出成分が接着阻害を起こすことがわかっていて<sup>9)</sup>。

そこで、この実験の基本樹脂組成であるDAPp-L/MA/HEA/BPO (50/40/10/2)混合物を用い、その単独樹脂液とその米ツガ材含浸状態での比較を、硬化温度を変えて



調べてみた。

バルク硬化は既述のようにガラスサンプルに封入して、また木材含浸の場合は真空脱気2時間、常圧浸漬2時間の条件で作製した試料を用いて、前者は電気乾燥器、後者はホットプレス（ほとんど無加圧）で、それぞれ80, 100, 120°Cで加熱する方法により行なった。この際、材は外観上不均一なものを用いたため、含浸量が分散し、加熱温度80, 100 および 120°Cに用いた試料（各8ヶ）の含浸率はそれぞれ、195±5, 190±8, 171±5%であった。結果はFig. 3A のようであって、80°C加熱ではバルク硬化重合に比べて、木材含浸硬化が著しく遅れ、加熱30分でも硬化に至らないが、100°Cの加熱では両者に差がなくなり、さらに120°Cでは木材含浸状態の方が

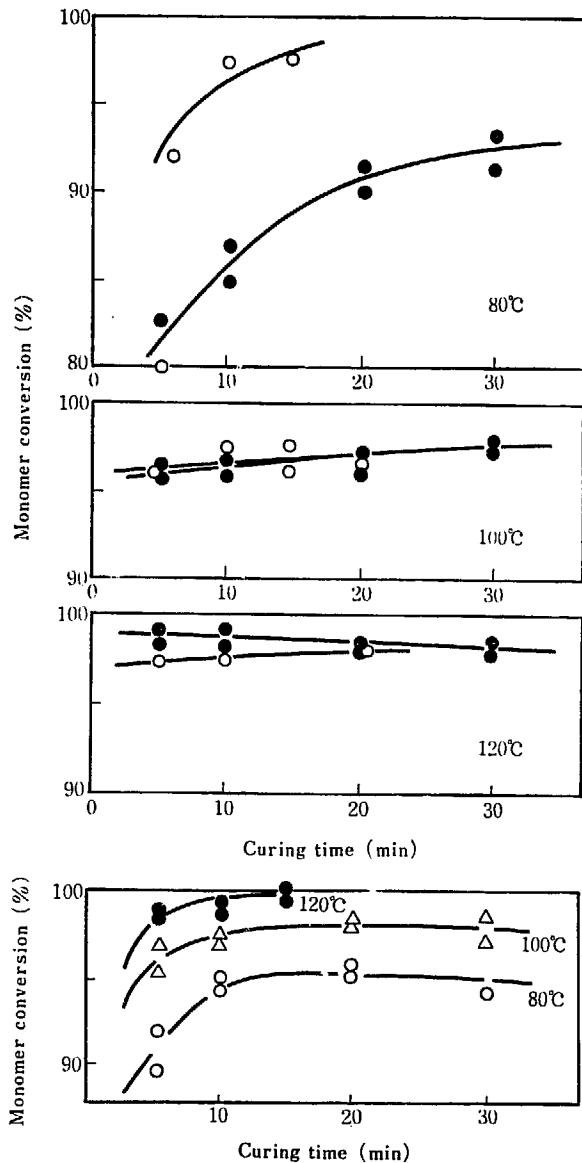


Fig. 3 Comparison of thermal curing of DAPp-L & DAPp/monomer mixture, with reference to curing temperature

[A] DAPp-L/MA/HEA/BPO (50/40/10/2), impregnated in American hemlock (●), and in bulk (○)

[B] DAPp/MA/HEA/BPO (50/40/10/2), impregnated in American hemlock.

後効果重合が進行するものと思われる。この点に関連して、分子量の大きい DAPp の場合と比較するため、DAPp-L を DAPp に変え、同様条件で含浸試料を作製し、加熱硬化させたところ、Fig. 3B のような結果を得た。この場合の試料の含浸率は、加熱温度 80, 100 および 120°C に対しそれぞれ（各試料 8 ヶの平均）、200±5, 195±5, 180±5% であった。これによれば、80°C ではやはり完全硬化に至らず、120°C では完全硬化するようになり、事実、加熱後、モノマー臭をほとんど認めなかった。しかし、実際的に DAPp と DAPp-L とでは加熱硬化に大差がないと言えよう。

いずれにしろ、120°C 程度の温度では 5 分程度の短時間加熱で充分硬化させることができることがわかった。

### 3.3 樹脂複合米ツガ板の耐寒熱繰り返し性能の検討

前々報<sup>2)</sup>の研究でも明らかにしたように、このような樹脂複合板の開発に当って、寒熱繰り返しに対する抵抗性を増すような条件を見出すことがまず重要である。耐磨耗性、硬度などの向上はこのような低比重の材では比較的容易であるからである。

まず、樹脂組成の検討を、主体の DAPp-L/MA に対し各種モノマーを配合し、その効果を比較した。それらは先に、含浸効果の検討を行なった組成物 (TABLE 4) であって、硬化は比較的温和な条件、すなわち 80°C, 2~7 時間ホットプレスにより熱硬化を行ない、さらにレゾルシンノール接着剤を用い基板に既述の方法で接着させたものを試験に供した。

80°C±3°C 2 時間、-20°C±3°C 2 時間の寒熱の繰り返しによる割れの発生その他外観の異常を各周期ごとに調べた。結果は TABLE 5 に総括表示したが、いずれの組成物でも硬化時間が長くなると割れが発生し易くなる。また、多官能性モノマーである TAIC を加えた場合が割れが発生し易くなる。しかし、硬化時間が短くなるとケバ立ちや表面光沢の低下が認められる。これらは、架橋密度が大きくなり、木材内の樹脂が硬くなりすぎると、急激な温度変化に伴う木質部の膨張収縮について行けなくなり、内部界面での剝離を生じ、割れが発生するものと考えられる。この点 BA 添加による樹脂の内部可塑化、あるいは HEA 添加による木質部との親和性増大の効果は、いずれも硬化時間が短い場合に見られる。なお、HEA の場合、含浸を加圧下で行なったもの（したがって木材内の樹脂量は増大）は、ケバ立ちや光沢低下が改良され、加圧効果が認められた。

以上の結果では、HEA を加えた組成物で、硬化時間が 4 時間のものが最も良好といえる。

そこで、この結果から DAPp-L/MA/HEA/BPO (50/40/10/2) 組成物を用い、加圧下の含浸 (10 kg/cm<sup>2</sup>) 30 分を真空脱気 2 時間後に行なって得られた樹脂含浸板

TABLE 5 Effect of monomer component upon heat cycle resistance of WPC sheet piled plywood.

WPC : American hemlock-Poly [DAPp·L/MA/monomer]-Composite

Curing temperature : 80°C

Adhesive: resorcinol type, cured at 80°C, for 10 min.

Resin composition		Heat cycle	Curing time (hr)	1 cycle		2 cycle		3 cycle	
				80°C	-20°C	80°C	-20°C	80°C	-20°C
DAPp · L	50		2	○	○	○	○*	○*	○*
			3	○	○	○	○*	○*	○*
			4	○	○	○	○	—	—
			6	○	○	○	+	+	+
DAPp · L	50		2	○	○	○	‡*	‡‡*	‡‡*
			3	○	○	○	—*	+*	+*
			4	○	○	○	‡	‡‡*	‡‡*
			5	○			‡	‡‡	‡‡
			6	○	○	○	—*	‡‡*	‡‡*
DAPp · L	50	Immersed at normal pressure	3	○	○	○	○	○	○
			4	○	○	○	—	○	○
MA	40	normal pressure	5	○	○	○	○	—	—
			6	○	○	○	○	+	+
HEA	10	normal pressure	7	○	○	○	—	‡‡	‡‡
BPO	2	Immersed at 10 kg/cm <sup>2</sup>	4	○	○	○	○	○	○
			6	○	○	○	○	—	+

\* becomes pluffy

わずかであるが硬化速度が大となる。しかし、加熱 30 分まで 100% 転化率が得られていない。しかし、加熱硬化後、時間とともにモノマー臭が消失するところから、を、DAPp/DAP/MEK/BPO (90/10/50/2) 組成物を接着剤として、0.018 g/cm<sup>2</sup> の割合で基板に塗布した上にのせ、これをホットプレスで挟んで加熱し、木材内含浸樹脂の硬化と接着剤の硬化を同時に行なわせ、一段で樹脂複合とその積層板を作製する方法によった。また、加熱温度は硬化時間を短縮させる目的で 120 および 130°C とした。

結果は TABLE 6 に総括したが、このうち、加熱時間 120°C で 8 分以下、130°C で 4 分以下の場合、この接着剤では接着が不十分であったので表から省略した。別の接着剤を用いればさらに硬化時間を短縮し得る可能性はある。

この結果によれば、130°C 程度の温度を用いれば、5 分以内の短時間で硬化し、かつ、寒熱繰り返し性も、前のレゾルシノール系接着剤を用いた場合より良好なことがわかった。また、レゾルシノール系接着剤は色が濃く、透明化する樹脂複合板をとおしてその色が見えるので色調が好ましくないが、DAPp 系のもを用いれば無色であり、空の美しさをそこなわなくてすむ点も有利である。

### 3. 4 樹脂複合米ツガ板の機械的性能の検討

前節では、このような樹脂複合板の開発に当って、まず寒熱繰り返しに対する抵抗性を大にする条件の検討を行なった。そして、樹脂の硬化度が高くなると、かえって抵抗性が低下することが認められた。そこで、まえに辺材および心材に対する含浸条件の検討 (TABLE 3) で用い

TABLE 6 Effect of curing conditions upon heat cycle resistance of WPC sheet piled plywood.

WPC: American hemlock-Poly [DAPp·L/MA/HEA]-Composite  
 Adhesive: DAPp/DAP/BPO/MEK (90/10/2/50)  
 Adhesion: cured, simultaneously at WPC curing

Curing temp. (°C)	Curing time (min)	1 Cycle		2 Cycle		3 Cycle	
		80°C 2 hr	-20°C 2 hr	80°C 2 hr	-20°C 2 hr	80°C 2 hr	-20°C 2 hr
120	8	○	○	○	○	○	○
	10	○	○	○	○	○	○
	12	○	○	○	○	○	○
	14	○	○	○	○	—	—
130	4	○	○	○	○	○	○
	5	○	○	○	○	○	○
	6	○	○	○	○	○	○
	8	○	○	○	○	○	○

た DAPp·L/MA/HEA/BPO(50/40/10/2) に更に PVAc を5部加えた樹脂液を用いることとした。これは、この組成物では硬くてもろい硬化物が得られるに反して、わずか数%のPVAc添加により著しく可撓性のある半透明樹脂が得られることから、複合材の寒熱繰り返しの膨張収縮に耐えるものと考えたからである。また、このような軟質ポリマーの添加によりいわゆるポリマーブレンド効果による耐衝撃性の向上効果も考えられよう。

米ツガ材としては、並列に辺材と心材の共存する材とそのような差のない主として辺材からできている材の二種を選び、それらへの熱水抽出効果もあわせて検討した。樹脂含浸は従前同様、2時間脱気、2時間常圧浸漬により、硬化はホットプレスを用い80°C、5分間、100°C、10分間加熱によった。

また、試料の含浸率およびモノマー転化率はTABLE 3に示したようであり、辺材のみのものは含浸率160%、モノマー転化率93%程度のものである。なお、このモノマー転化率が低いのは、50°C真空乾燥を48時間行なって得たものであり、そのためこれまでの値より低いものと思われる。

[A] 寒熱繰り返し試験

試料2コを用いて行なった結果はTABLE 7のようであり、いずれも6サイクルまで異常がなく、7サイクル目の低温時に小割れ1コを生じた程度で良好な結果を見せ

TABLE 7 Heat cycle test of American hemlock-Poly [DAPp·L/MA/HEA/PVAc] Composite, prepared by heat curing. Specimen: piled on plywood, simultaneously at heat curing

Cycle No.	1		2		3		4		5		6		7	
	80	-20	80	-20	80	-20	80	-20	80	-20	80	-20	80	-20
Test specimen 1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—
Test specimen 2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—

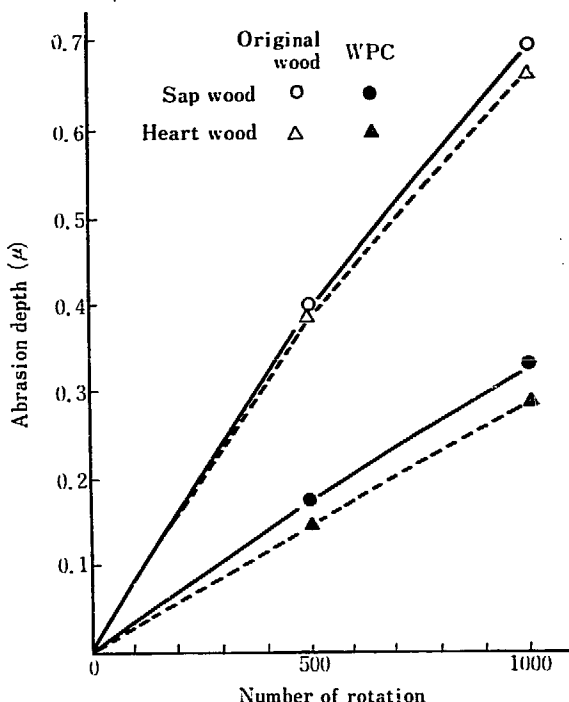


Fig. 4 Taber abrasion resistance of American hemlock-Poly [DAPp·L/MA/HEA/PVAc] Composite: Comparison of sap wood & heart wood part. Specimen: piled on plywood, simultaneously at heat curing of the composite

た。

[B] 耐摩耗性

テーパー式摩耗試験器による耐摩耗性の原材に対する向上効果を心材部と辺材部とで測定したところ、Fig. 4のような結果を得た。これによればWPC化により耐摩耗性は倍加する。しかし、原材では心材部が辺材部に比べて少々耐摩耗性が低い、樹脂複合によってもこの傾向は変らなかった。

[C] 引っかき硬度

引っかき硬度を心材部と辺材部で測定したところ、Fig. 5のような結果を得た。これによれば心材部と辺材部とでは大差があり、心材部の方が著しく硬度が高くなることがわかった。なお、原材は著しく硬度が低く、測定できなかった。

[D] 耐衝撃性

原材と樹脂複合材について、心材部と辺材部とについて耐衝撃性を調べFig. 6のような結果を得た。これによればかなりの向上効果が認められたが、前の引っかき硬度同様、心材部の方が良好な性能をもっている。

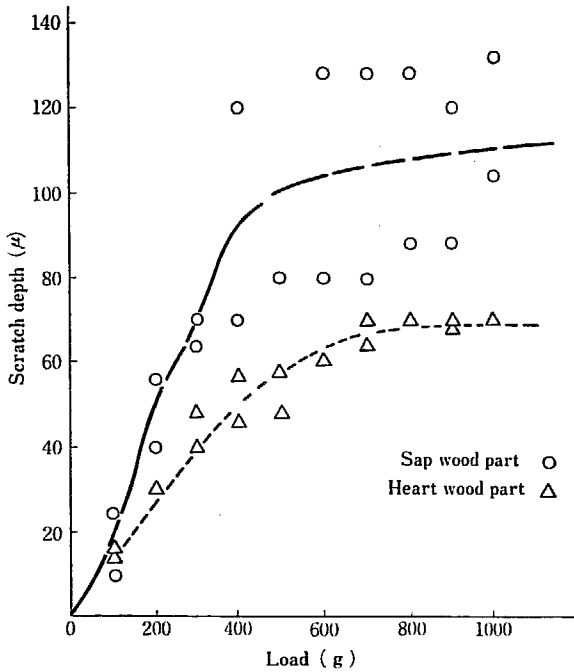


Fig. 5 Scratch hardness of American hemlock-Poly [DAPp·L/MA/HEA/PVAc] Composite: Comparison of sap wood & heart wood part. Specimen: piled on plywood, simultaneously at heat curing of the composite

[E] 樹脂複合板の接着性

接着材として、これまで同様、含浸樹脂組成物をそのまま使用した場合と DAPp·L の代わりに DAPp を用い粘度を高くした場合とについて、硬化時間の影響ともあわせて比較測定した。なお、比較として電子線硬化によるものも測定してみた。各 3 コの試料について測定した結果は TABLE 8 のようになった。これによれば DAPp·L を用いた場合でも JAS 規格の 4 kg/cm<sup>2</sup> を上まわる接着力が得られたが、一試料のみ、下まわるものが得られた。

しかし、DAPp を用いた場合、とくに硬化時間を長くした場合は良好な接着力が得られている。また、この順序に変差も低下するとともに、木破率も増大している。なお、電子線硬化の際はさらに接着力が増大するとともに、

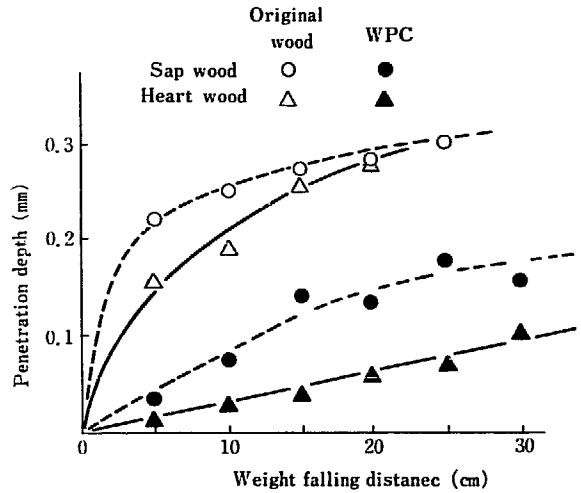


Fig. 6 Impact resistance of American hemlock-Poly [DAPp·L/MA/HEA/PVAc] Composite: Comparison of sap wood & heart wood part. Specimen: piled on plywood, simultaneously at heat curing of the composite

に、ほとんどが、木質部での破壊を生じており、優れた接着性を示している点に興味深い。

4. ま と め

フタル酸ジアリルプレポリマーのビニルモノマー混合物を薄板に含浸させ基板に圧着させた状態で電子線硬化を行ない、樹脂複合板の積層材を得る研究を続行した。今回は低分子量プレポリマーを用いた低粘度ビニルモノマー混合物と、木材として米ツガ材を利用することを目標とし、まず熱硬化法による調製条件の検討を行なった。これは、一つには木材・ポリマー複合体において放射線照射法と熱硬化法との比較データが少いためである。

樹脂液としては、低分子量フタル酸ジアリルプレポリマー/アクリル酸メチル/アクリル酸ヒドロキシエチル/過酸化ベンゾイル (50/40/10/2) を主として用い、比

TABLE 8 Adhesive strength of American hemlock-Poly [DAPp·L/MA/HEA/PVAc] Composite to the base plywood.

Composition of adhesives	Curing condition		Adhesive strength (kg/cm <sup>2</sup> )		*
	80°C (1st)	& 120°C (2nd)	χ	R**	
DAPp·L/MA/HEA/PVAc (50/40/10/5)	5 min	& 5 min	6.8	8.0	0
DAPp/MA/HEA/PVAc (50/40/10/5)	5 min	& 5 min	15.9	11.6	40
	5 min	& 10 min	16.3	4.7	65
	Electron beam cured (6 Mrad, 0.35 Mrad/sec)		30.0	10.6	90

Note: \* denotes the percentage of adhesive tear through rupture of base plywood. \*\* denotes the difference between the max. & min. of the measured strength.

較的短時間の真空脱気、浸漬時間(例えば各 1~2 時間)で十分な樹脂液含浸が行なえる。この際の含浸むらとして、とくに木目にそった細い帯状(幅数 mm)のむらが認められるが、浸漬時の加圧(例えば 10 kg/cm<sup>2</sup>)が有効な対策である。

ツガ材は材が不均質であり、また辺、心材が共存していたりするため、不均一含浸を生ずる。また、心材部の方が辺材部より含浸容易である。これらの含浸むら対策には、熱水抽出か溶媒(ベンゼン/メタノール)抽出が有効なことがわかった。

熱硬化は 130°C 程度の高温では数分で硬化し、従来のフタル酸ジアリルプレポリマーを用いた場合とも大差がなかった。

樹脂複合板積層材の性能としては、寒熱繰り返し試験では、硬化度が高くなると性能が低下する。これには高温、短時間硬化が有効であり、さらに低分子量ポリ醋酸ビニール添加により向上する。なお、この場合、耐磨耗性、耐衝撃性、表面硬度などを調べ、原木にくらべ著し

く性能が向上していることを認めた。

終りに、本研究に種々の御協力、御配慮を頂いた住建産業(株)の川村隆三、蔦川征也の両氏、実験に協力された大阪工業大学 奥川英夫君にそれぞれ感謝の意を表します。

#### References

- 1) GOTODA M. *et al.*: JAERI 5027, 91 (1971)
- 2) GOTODA M. *et al.*: JAERI 5029, 79 (1974)
- 3) GOTODA M. *et al.*: JAERI 5030, 85 (1975)
- 4) Japan Agricultural & Forest Products Standards: Testing Method for Decorative Laminates for Wood Veneer
- 5) YOUNG R. A. and MEYER J. A.: *Forest Products Journal* 18 66 (1968)
- 6) GOTODA M. *et al.*: JAERI 5026, 86 (1970)
- 7) BURMESTER A. and WILLE W. E.: *Holz als Roh- u. Werkstoff* 31 12 (1973)
- 8) CZVIKOVSKY T.: *Atomic Energy Review* 6 (3) 3 (1968)

## 16. フタル酸ジアリルプレポリマー/ビニルモノマー 混合物の放射線硬化に関する研究

第11報 低分子量フタル酸ジアリルプレポリマー  
とツガ材を用いた樹脂複合板積層材への応  
用(その2) 電子線硬化

後藤田 正夫・奥川 英夫\*・八木 敏明・吉沢 巖

### Radiation Curing of Mixture of Diallylphthalate Prepolymer and Vinyl Monomer

#### XI. Application of Electron Beam Curing of Low Molecular Weight Diallylphthalate Prepolymer/Vinyl Monomer Mixtures to the Preparation of American Hemlock-Polymer Composites Piled Board. Part 2. Electron Beam Curing

Masao GOTODA, Hideo OKUGAWA\*, Toshiaki YAGI and Iwao YOSHIZAWA

Preparation of Wood-Polymer Composite (WPC) piled plywood for flooring, was attempted by electron beam irradiation of American Hemlock veneer, impregnated with low molecular weight diallylphthalate prepolymer (DAPp·L)/vinyl monomer mixtures, in comparison with that by thermal curing reported previously.

For the improvement of the mechanical properties of WPC piled plywood, 5~15 parts of low molecular weight polyvinylacetate (PVAc) was added to DAPp·L/methyl acrylate/hydroxyethyl acrylate/benzoyl peroxide (50/40/10/2) mixture.

The addition of PVAc did not give much influence to the degree of impregnation in the veneer and to the curability by electron beam irradiation.

As to the resistance to hot and cold cycle test, WPC piled plywood, prepared by the resin containing 5 parts of PVAc gave the best results.

As a general conclusion, due to the superior mechanical properties, the WPC piled plywood processed by electron beam irradiation is suitable for flooring use.

### 1. 結 言

われわれはこれまで、フタル酸ジアリルプレポリマーとビニルモノマー混合物の電子線硬化の応用として、木材含浸状態での照射による、木材・ポリマー複合材料の研究を行なったが、この混合物の高粘度のために含浸その他で問題があることを認めた。最近、低分子量のフタル酸ジアリルプレポリマーが得られるようになった

ので、この使用を前々報<sup>1)</sup>で検討し、従来のものの使用に比して硬化線量は増大するが、低粘度溶液が得られ、よりこの目的に適することを見出した<sup>1)</sup>。

そこで、まえから研究している、薄板(ツギ板)にこのような樹脂液を含浸させて置き、基板(合板など)上に圧着させた状態で電子線照射を行なうことにより、床材などを目的とする樹脂複合板積層材の調製<sup>2)</sup>への応用を計ることとし、木材として廉価な米国产ツガ材に着目し、まず熱硬化による場合の検討を行なった<sup>3)</sup>。これは一つには、従来からこのようないわゆる木材ポリマー複合体の調製に熱硬化法と放射線法との比較が論議の対象となっているが、具体的な実験研究に乏しいためであ

\* 大阪工業大学 Osaka Institute of Technology

る。これにより分オーダーの短時間加熱で充分硬化し、またこの種の材料の性能として問題となる寒熱繰り返し試験においても、現在このような目的に使用されている天然高級木材に充分匹敵するものが得られることを見出した。

これに引続いて、電子線硬化による場合の検討を試みた。とくに熱硬化法およびそれにより得られる複合板積層材との比較が行なえるよう留意するとともに、前報でも触れた原料木材の熱水処理効果や含浸樹脂液へのポリマー添加効果の検討を進めた。

## 2. 実験および操作

### 2.1 原料

#### 2.1.1 木材

前報同様、住建産業(株)より提供された米ツガ材のスライス単板二種、一つは心材辺材の区別のつかないもの(以下に均一材と称する)(150×110×0.8mm)、他の一つは左右にその区別のあるもの(150×110×0.7mm)を使用した。

積層基板は、前報同様、厚さ 12mm の 5 プライ合板で、いわゆるツキ板となる上記の米ツガ材の樹脂複合板と平行貼りとなるようにして使用した。

#### 2.1.2 プレポリマー、ビニルモノマー、およびその他の諸材料

プレポリマー：前報<sup>3)</sup>と同様、大阪曹達(株)製の重合度の異なるフタル酸ジアリルプレポリマー、二種を用いた。一つは高分子量のもの(DAPp)、一つは低分子量のもの(DA<sup>1</sup>p・L)であって、30°CにおけるMEK 50%溶液の粘度がそれぞれ 85Cp および 12Cp、沃素価がそれぞれ 60 および 96 のものである。

モノマー類：アクリル酸メチル(MA)およびアクリル酸ヒドロキシエチル(HEA)は市販のものをそのまま使用した。

触媒：半井化学(株)提供の過酸化ベンゾル(BPO)をそのまま使用した。

ブレンド用ポリマー：ポリ酢酸ビニル(PVAc)としては積水化学(株)製のエスニール C-2 (平均重合度 230)、塩素化ポリプロピレン(CI-PP)としては山陽パルプ(株)製のスーパークロン 306<sup>4)</sup> (塩素含有量 66% 程度)、塩素化ポリエチレン(CI-PE)としては昭和電工(株)製のエラスレン<sup>5,6)</sup> 351A (塩素含有量 35% 程度、平均分子量約 10 万)をそれぞれ使用した。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 樹脂液の調製

前報<sup>3)</sup>同様の方法で、所定組成のものを作製し、均一となったものを使用した。

#### 2.2.2 木材への樹脂液の含浸

前報と同様<sup>3)</sup>、約 3l のデシケーターを用い、真空脱気 2 時間、含浸 2 時間の条件で行なった。

#### 2.2.3 試料の照射、調製

上記の樹脂液の含浸試料をアルミホイルにつつんで、1.5MeV、バンデグラフ加速器により、所定線量率の電子線により所定線量の照射を行なった。照射後、真空乾燥器を用い、50°C、48 時間未反応モノマーを除去して、モノマー転化率を測定した。また、別途、基板合板に圧着した状態でアルミニウム箔で覆い、同様電子線照射して複合板積層材の調製を行なった。前者の複合板から積層材を調製するには、DAPp/MA/HEA/BPO (50/40/10/2) 混合物を接着剤として用い、ホットプレスで微圧着(1.0 kg/cm<sup>2</sup> 以下)して 100°C、10 分間加熱硬化させて行なった。

なお、別途樹脂液の硬化性を調べるために、従来同様内法 50×10mm (厚み 1mm) のアルミ枠を用い、厚さ 100μ のポリエステルフィルムで覆って照射した後、前の場合と同様な真空加熱処理により未反応モノマーを除き、モノマー転化率測定を行ない、硬化線量を求める方法をとった。

#### 2.2.4 樹脂複合板積層材の性能試験

これまで同様、表面にできた硬化樹脂分をオートサンダーで取り除き、樹脂複合板面が表面に出た試料について、前報<sup>3)</sup>同様の試験を次の諸項目について行なった。

##### [A] 寒熱繰り返し劣化試験

寒熱繰り返しを 8 回まで行ない、それに伴う割れの発生数を測定。

##### [B] 耐摩耗性

テーパー式摩耗試験器による摩耗深さを測定。

##### [C] 耐衝撃性

デュボン式衝撃試験器により 500g 重錘の場合に生ずる表面くぼみの深さを測定。

##### [D] 表面硬度

JIS K5401 の引っかき試験により、荷重 1000g までの傷の深さを測定。

##### [E] 接着力

JAS 化粧板規格の平面引張り試験法による剝離時の最大荷重と木破率を測定。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 DAPp-L/ビニルモノマー混合物の電子線硬化の線量率依存性

さきにわれわれは DAPp-L/MA 混合物の混合比を変えて、線量率 0.35Mrad/sec の電子線照射により硬化性を比較し、DAPp-L の濃度が高いほど、硬化し易くなることを認めた。今回は 50/50 の等量混合物に BPO 2% 添加した場合について、線量率効果を 0.18~0.70Mrad/sec

の範囲で、DAPp を用いた場合と対比させながら測定してみた。結果は Fig. 1 のようになり、DAPp または DAPp-L のいずれの場合も、線量率が高くなり 0.70 Mrad/sec となると硬化性が低下するが、DAPp-L の場合が著しい。

さらに MA の一部を HEA と置き換えた DAPp-L/MA/HEA(5/4/1) 混合物に BPO を 2% 添加した場合について同様実験を行ない、Fig. 2 のような結果を得た。これによれば、HEA 添加により線量率効果は少くなり、とくに DAPp-L では 4Mrad 程度の照射で、いずれの線量率でもほとんど完全硬化を示すようになる。

以上の実験を通じて、照射に伴う発熱が DAPp-L を用いた場合よりも DAPp を用いた方が大きいことが、

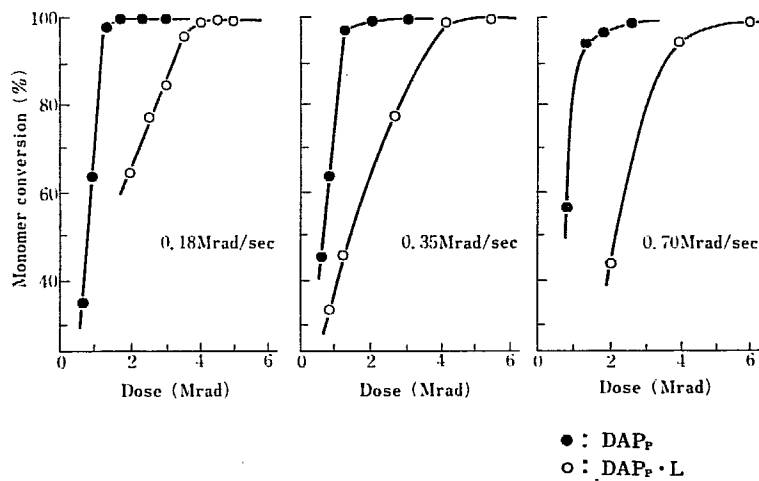


Fig. 1 Electron beam curing of DAPp or DAPp-L/MA (5/5) with 2% BPO.

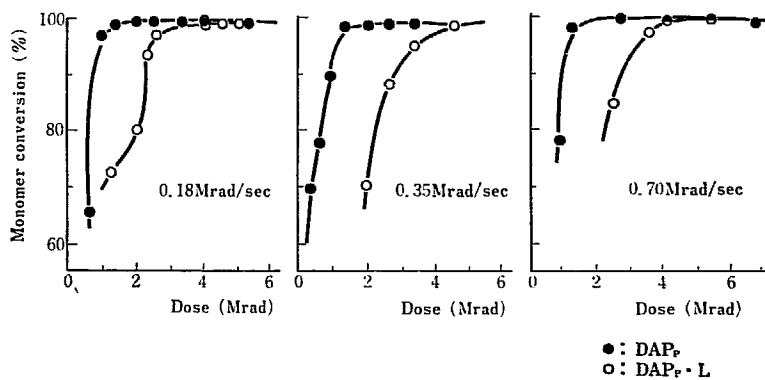


Fig. 2 Electron beam curing of DAPp or DAPp-L/MA/HEA (5/4/1) with 2% BPO.

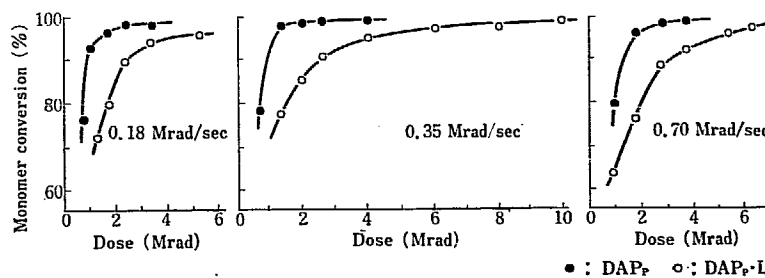


Fig. 3 Electron beam curing of DAPp-L/MA/HEA (50/40/10) mixtures with 2% BPO, impregnated in American hemlock.



TABLE 1 Hot and cold cycle test of American hemlock-Poly (DAPp-L/MA/HEA, 5/4/1) Composite, piled plywood

Dose rate : 0.35 Mrad/sec

Dose (Mrad)	Impregnation (%)	Monomer conversion (%)	1 cycle		2 cycle		3 cycle		4 cycle		5 cycle		6 cycle		7 cycle		8 cycle	
			80	-20	80	-20	80	-20	80	-20	80	-20	80	-20	80	-20	80	-20
4.0	197	95.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	—	—	###
	206	95.1	○	○	○	○	○	○	—	—	—	—	—	+	+	+	+	###
6.0	205	97.3	○	○	○	—	—	+	+	+	+	+	+	##	##	##	##	###
	210	97.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	—	—	##
8.0	205	98.6	○	○	○	○	○	+	+	+	+	+	+	+	+	##	##	###
	204	97.6	○	○	○	—	—	+	+	##	##	##	##	##	##	##	##	###
10.0	212	98.1	○	○	○	+	+	+	+	##	##	##	##	###	###	###	###	###
	199	97.1	○	○	○	##	##	##	##	##	##	##	##	###	###	###	###	###

指触によって認められた。

そこで、この組成物を用い、均一な米ツガ材に含浸させた状態での硬化を調べたところ Fig. 3 のような結果を得た。

これによれば、DAPp, DAPp-L のいずれを用いた場合も、樹脂単味の場合に比べて著しく硬化線量が増大するが、それだけでなく、線量率が高い (0.7 Mrad/sec) 場合が低い場合に比べて硬化し易くなる傾向が見受けられる。

この点は前報での熱硬化の場合<sup>3)</sup>と著しく趣を異にしている点であり、この場合は 80°C 程度の低温硬化ではモノマー転化率は、バルクの場合に比べて木材含浸状態の場合がかなり低いが、硬化温度があがると、この差は少くなり、また 120°C では完全硬化に近い転化率が非常に短時間で得られる。

この理由の一つとして考えられることは、ツガ材中の重合禁止成分が、加熱により DAPp-L/モノマー液中に溶解し、硬化反応初期に BPO と反応して阻害しなくなるのに反し、低温硬化または電子線硬化では、この溶解が充分行なわれず、硬化が遅延されるものと思われる。これは電子線照射の場合でも、発熱の高い高線量率の時の方が予期に反して硬化し易くなり、線量率効果が見掛け上少なくなるのに対応するものと考えられる。

なお、この時の含浸率は平均約 200% であった。

TABLE 2 Effect of addition of PVAc, Cl-PP and BPO upon curing dosage of DAPp or DAPp-L/monomer mixtures

Dose rate : 0.35 Mrad/sec

Composition	Viscosity poise at 30°C	Dose (Mrad)							
		1	2	3	4	5	6	7	8
DAPp-L/MA/HEA (50/40/10) with 2% BPO	0.4	×	×	△	○	◎			
DAPp-L/MA/HEA/PVAc (50/40/10/5) with 2% BPO	0.7	×	△	○	◎				
DAPp-L/MA/HEA/PVAc (50/40/10/10)	—	×	×	×	×	△	◎		
DAPp-L/MA/HEA/PVAc (50/40/10/10) with 1% BPO	—	×	×	△	◎				
DAPp-L/MA/HEA/PVAc (50/40/10/20)	—	×	×	×	△	◎			
DAPp-L/MA/HEA/PVAc (50/40/10/20) with 1% BPO	—	×	×	△	◎				
DAPp/MA/HEA (50/40/10) with 2% BPO	3.7	△	◎						
DAPp/MA/HEA/PVAc (40/40/10/10)	—	△	○	◎					
DAPp/MA/HEA/Cl-PP (40/40/10/10)	—	△	○	◎					

3.2 DAPp-L/MA/HEA/BPO (50/40/10/2) 混合物のツガ材内含浸硬化物積層材の寒熱繰返し抵抗性

このようにして得られる DAPp-L/MA/HEA/BPO (50/40/10/2) 混合物のツガ材の含浸硬化物のうちで、線量率 0.35 Mrad の電子線の照射を 4~10 Mrad の 4 段階の線量を照射したもの (各照射線量に対し試料 2 枚) を、さらに基板合板に既述の方法で熱硬化接着させた試料の寒熱繰返し試験を試みた。結果は TABLE 1 のように再現性が必ずしも良くないが、一般的傾向として、硬化線量が増大すると寒熱繰返しによる割れの発生が増大する傾向を見せた。これは前報において、熱硬化の際、加熱時間が増大すると寒熱繰返しに対する抵抗性が低下する傾向と一致しており、架橋密度があがり、硬度が高くなり過ぎるためと考えられる。

3.3 DAPp-L/MA/HEA (50/40/10) 混合物の電子線硬化におよぼすポリマー添加の影響

前節の実験で硬化度があがり過ぎると、ツガ材との複合材の寒熱繰返しによる割れの発生が多くなる傾向が見受けられるが、これに対しいわゆるポリマーブレンド効果をねらって、前報でも使用を試みた低重合度の PVAc を主とし、その他のポリマーとして、塩素化ポリオレフィン 2 種を付加的に検討してみた。

このポリマーブレンドの目的は、ゴム状弾性体を用いて硬化物に可撓性を与える点にあり、上記の塩素化ポリプロピレンは硬質であり、この目的には不適当であるが、溶解性の良好なこと<sup>4)</sup> ビニルモノマーとの反応性のある点で使用の検討を試みた。このような塩素化ポリオレフィンでは、塩素含量 25~45% 程度の塩素化ポリエ

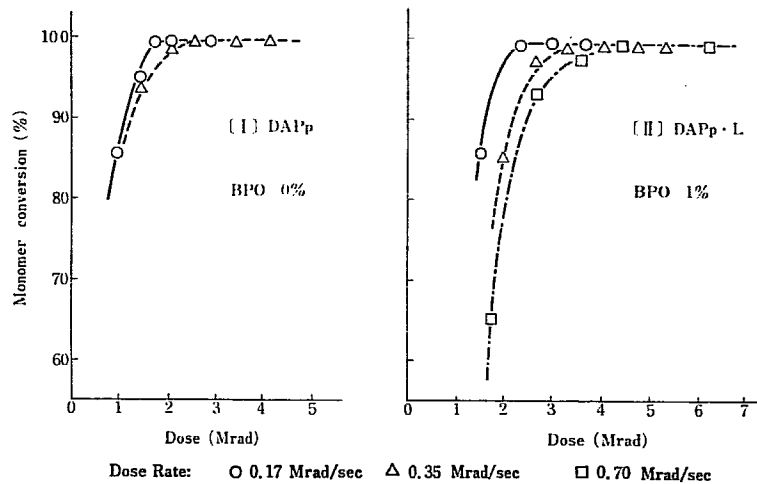
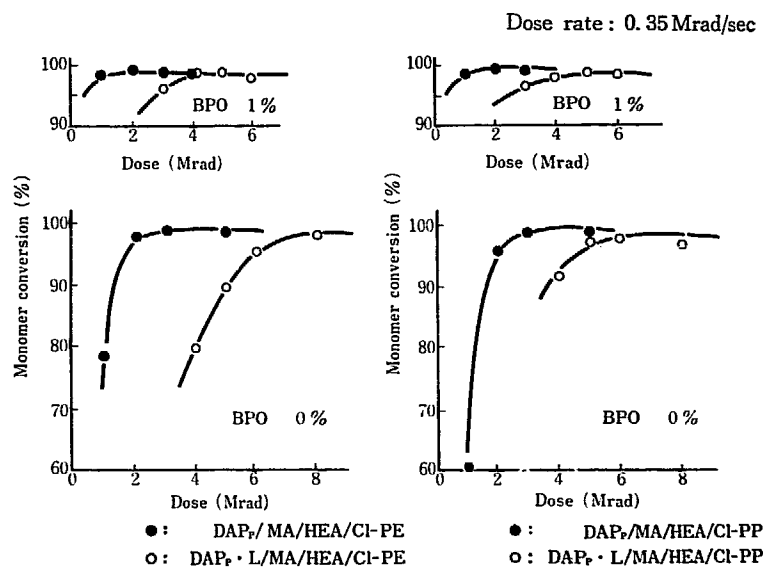


Fig. 4 Effect of dose rate on electron beam curing of DAPp or DAPp-L/MA/HEA/PVAc (50/40/10/10) mixtures.



(1) DAPp or DAPp-L/MA/HEA/Cl-PP (50/40/10/10) mixture (2) DAPp or DAPp-L/MA/HEA/Cl-PP (50/40/10/5) mixture  
 Fig. 5 Electron beam curing of DAPp or DAPp-L/MA/HEA/Chlorinated polyolefine mixtures.

チレンが低モジュラスでゴム状である点から適していると思われる<sup>6)</sup>ので、前記の昭和電工(株)製の塩素化ポリエチレンの添化効果も調べることにした。

まず、樹脂液のバルク重合硬化の際の硬化線量に対するこれらポリマーの添加効果を調べたところ、TABLE 2 のような結果を得た。

これによると、DAPp-L/MA/HEA (50/40/10) 組成物の電子線硬化に対して、ポリ酢酸ビニルの添加は大きな影響を与えないことがわかる。

今、DAPp (または DAPp-L)/MA/HEA (50/40/10) 混合物にさらに PVAc 10 部添加したものの電子線硬化に及ぼす線量率依存性を調べたところ、Fig. 4 のような結果で、これまた、PVAc 無添加の場合と同一傾向を示した。

ここで、プレポリマーとして DAPp を使用した場合、この混合液は著しく高粘度であり、電子線照射では低線量で硬化する反面、発熱が著しく硬化に際して気泡や亀裂の発生が認められた。

また、DAPp-L/MA/HEA 混合物の場合、PVAc の添加によって、硬直な硬化物は可撓性を持つようになる。また PVAc 5% 添加では透明であるが、10% 以上の添加では乳白色となって不透明性が增大してくることが認められた。

次に、塩素化ポリオレフィンの添加効果であるが、塩素化ポリプロピレンとポリエチレンを、それぞれ DAPp

または DAPp-L/MA/HEA (50/40/10) 混合物に 10 部添加したものの電子線硬化性を線量率 0.35 Mrad/sec の場合について調べたところ、Fig. 5 のような結果を得た。

まず、プレポリマーとして DAPp を用い、BPO を 1% 添加して調べたところ、著しい発泡を伴った、もろくて硬い硬化物を得た。この発泡は 1Mrad 程度の照射で現われており、塩素化ポリオレフィンが脱塩酸をおこし、架橋反応を生ずるものと考えられる。

そこで、BPO 無添加の場合について調べたところ、Fig. 5 に見るように硬化線量は増大するが、発泡は見られなくなった。また、硬化物のもろいものが得られた。

これに対し、プレポリマーとして DAPp-L を用いた場合、BPO 1% 添加により無添加時と比べ硬化が促進さ

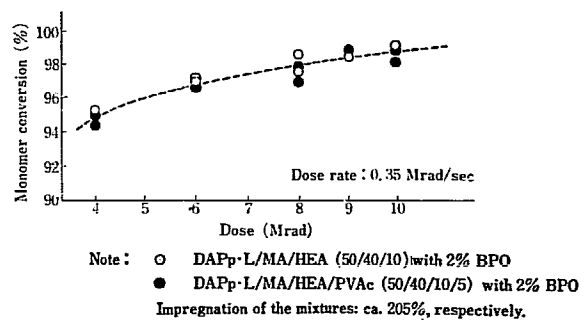


Fig. 6 Effect of addition of PVAc upon the electron beam curing of DAPp-L/MA/HEA mixture, impregnated in American hemlock.

TABLE 3 Hot and cold cycle test of American hemlock-Poly (DAPp-L/MA/PVAc, 50/40/10/5) Composite, piled plywood

Dose rate : 0.35 Mrad/sec

Dose (Mrad)	Impregnation (%)	Monomer conversion (%)	1 cycle		2 cycle		3 cycle		4 cycle		5 cycle		6 cycle		7 cycle		8 cycle	
			80	-20	80	-20	80	-20	80	-20	80	-20	80	-20	80	-20	80	-20
4.0	205	95.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	—	—	—	—
	211	94.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	—	—	—
6.0	211	97.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	—	—	—	—	—
	200	96.4	○	○	○	—	—	—	—	+	+	#	#	#	#	#	#	#
8.0	208	97.0	○	○	○	○	○	○	○	+	+	#	#	#	#	#	#	#
	206	97.9	○	○	○	○	○	○	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10.0	205	98.8	○	○	○	—	—	+	+	#	#	#	#	#	#	#	#	#
	204	98.3	○	○	○	○	○	○	○	+	+	+	+	#	#	#	#	#

れることはもちろんであるが、塩素化ポリプロピレン使用時には、触媒添加では淡黄色のもろい硬化物が得られるが、無添加では 5Mrad 照射までは可撓性があり、それ以上の照射で硬化物は同様淡黄色でもろくなる。しかし、塩素化ポリエチレンを用いた時は、触媒添加の有無にかかわらず、高線量照射（例えば BPO 無添加で、8Mrad）でも可撓性のある硬化物（無色透明体に白色粒子が分散）が得られた。

**3.4 DAPp-L/MA/HEA/PVAc/BPO (50/40/10/5/2) 混合物のツガ材内合浸硬化物積層材の調製とその寒熱繰り返し抵抗性**

前節の結果から DAPp-L/MA/HEA/PVAc (50/40/10/5) 混合物に BPO 2% 添加したもののツガ材含浸を行なって樹脂液の含浸率を測定しておき、線量率 0.35Mrad/sec の電子線で 4.0~10.0Mrad 照射による硬化を行なった後、モノマー転化率を求めるとともに未反応モノマーの残存していない、樹脂複合板を作製した。

この際の、PVAc 5% 添加による電子線硬化への影響を調べたところ、Fig. 6 のような結果を得た。これによれば PVAc の添加はほとんど電子線硬化線量に影響を与えていない。

次に、これを実験方法のところで述べた方法で、基板合板に熱接着させて得た積層材について、寒熱繰り返し試験を行ない硬化線量との関連で、これに対する抵抗性を調べ、TABLE 3 のような結果を得た。

これによると、総体的に照射線量が増すと、寒

熱繰り返しに対する抵抗性が低下し、早期に割れが発生するようになる。また、割れも寒熱繰り返し回数が増すにつれて加速度的に増加する傾向を示した。これは、前報での熱硬化による場合に硬化時間が長くなるとの性能が低下する傾向と一致しており、架橋密度が高くなりすぎるためと考えられる。ここで、TABLE 1 の結果ともあわせて、照射線量として 0.35Mrad/sec の線量率の場合 6Mrad 程度が最適と考え、以下、この照射線量で実験を進めることとした。

前報<sup>9)</sup>でも述べた通り、材にもよるが、含浸むらがツガ材を対照とした場合、大きな問題となってくる。そこで、心材と辺材部が明りょうに区別できる材（厚さ 0.8mm）をとり、11cm 幅の材を縦に二分して、心材部（幅 55mm）、辺材部（幅 35mm）にそれぞれ切り取ったものを用いて、両者の比較を試みた。

両者の比重を求めたところ、心材部0.38、辺材部0.40で、前報同様、心材部の方が低密度である結果を得た。

これらを用い、一つには前節同様、モノマー転化率測定後、基板に熱接着したものを作製し、他は未反応モノマー除去操作を行なわず同時接着法により積層材を作製した。電子線照射は線量率 0.35Mrad/sec、照射線量は 6Mrad により行ない、結果は TABLE 4 のようになった。

この結果によると、樹脂含浸の程度の差はあるが、心材部と辺材部とでは寒熱繰り返しに対する抵抗性は大差が無いという結果を示した。また、熱接着によるものよりも、同時接着によるものの方がはるかに割れの発生が少ないだけでなく、前の TABLE 4 の場合、寒熱の繰り返しとともに、加速度的に割れの数が増大するに反し、一、

TABLE 4 Hot and cold cycle test of American hemlock (heart or sap wood)-Poly (DAPp-L/MA/HEA/PVAc, 50/40/10/5) Composite, piled plywood

Dose rate : 0.35 Mrad/sec Dose : 6.0 Mrad

Part of hemlock	Method of adhesion	Impregnation (%)	Monomer conversion (%)	1 cycle		2 cycle		3 cycle		4 cycle		5 cycle		6 cycle		7 cycle		8 cycle			
				80	-20	80	-20	80	-20	80	-20	80	-20	80	-20	80	-20	80	-20	80	-20
				Heart wood	A	218	97.2	○	○	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Heart wood	B	160	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
		188	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		187	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Sap wood	A	145	97.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	—	—	—	—	—		
	B	121	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
		120	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
		125	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	—	—	—	—		

Note A : Adhesion by hot press B : Simultaneous adhesion

TABLE 5 Degree of impregnation of DAPp-L/vinyl monomer mixture into sap wood and heart wood of American hemlock

Wood part	Boiling water extraction	Impregnation (%)		Monomer conversion (%)
		Calculated	Measured	
Sap wood	not treated	210	140	93.0
Heart wood		217	194	95.1
Sap wood	treated, for 4 hr.		173	93.8
Heart wood			193	94.5

Evacuation : 2 hr  
 Immersion : 2 hr under normal pressure  
 Impregnant : DAPp-L/MA/HEA/PVAc/BPO (50/40/10/5/2) Sp. Wt. ; ca. 1.10 at 20°C  
 Irradiation : 6Mrad (Dose rate : 0.35Mrad/sec)

二コのワレ以上に進展しないという結果が得られた。またこれらの割れの多くは含浸不良の秋材部と春材部の境界で、境に接して数 mm 程度の長さで表われるものであり、この部分への含浸がこの解決の一つのめどとなるものと思われる。

3.5 DAPp-L/MA/HEA/PVAc/BPO (50/40/10/5/2) 混合物のツガ材内含浸硬化におよぼすツガ材の熱水抽出処理の影響

前節の結果では寒熱繰り返しに対する抵抗性は心材部、辺材部で差が少ない結果を得たが、前報でも報告したように、辺材部では含浸不均一に関連して引っかき硬度などの性能が心材部のそれに較べて低いだけでなく、バラツキも大きい結果が得られている。

そこで、引き続き、原木材の熱水抽出処理により樹脂複合化後の諸性能の心材部と辺材部の差がどれだけ少なくなるかを調べてみた。

含浸樹脂液としては DAPp-L/MA/HEA (50/40/10) 混合物に PVAc を 5 部加えたものに BPO 2% 添加した

TABLE 6 American hemlock-Poly (DAPp-L/MA/HEA/PVAc, 50/40/10/X) Composite test specimens

No.	Kind of wood**	PVAc content Phr	Impregnation (%)	Monomer conversion* (%)
0	A	5	159	93.1
1	A	10	—	—
2	B		190	90.3
3	A	15	139	95.3
4	B		170	95.9

\* Irradiated by 6Mrad at 0.35Mrad/sec.  
 \*\* A is the one in which heart wood part and sap wood part are not differentiated and B is the contrary.

ものを用いた。

熱水抽出は前報同様、沸騰水中の浸漬抽出によったが、2時間ごとに蒸留水を取りかえ、2, 4, 6 時間の抽出処理を行なった。

まず、4時間熱水抽出を行なったものに対する含浸率、線量率 0.35Mrad/sec の電子線照射 6Mrad によるモノマー転化率を、それぞれ未処理の場合と比較した結果は TABLE 5 のようになった。

これによれば、前報でも述べたように心材部と辺材部との含浸率の差は熱水処理により縮まるが、モノマー転化率の方はこれによっても向上を見せず、熱硬化の場合と同様であった。

3.6 DAPp-L/MA/HEA/PVAc/BPO 混合物のツガ材内含浸硬化物積層材の諸性能

以上、樹脂複合板積層材の性能のうち、寒熱繰り返し試験を中心として検討を進め、PVAc 添加が有効なことがわかった。そこで、PVAc の添化量の影響を、寒熱繰り返しに対する抵抗性以外の表面性状の検討とともに調べてみた。

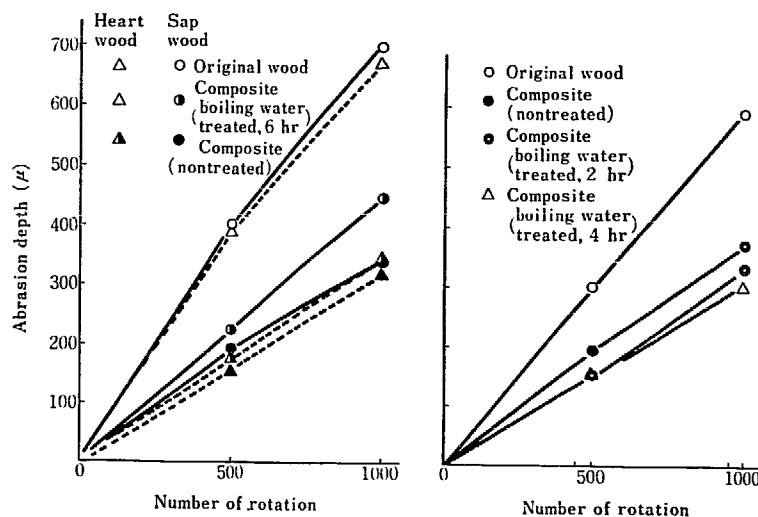


Fig. 7 Abrasion resistance of American hemlock-Poly (DAPp-L/MA/HEA/PVAc, 50/40/10/5) Composite piled plywood (by Taber abrasion tester).

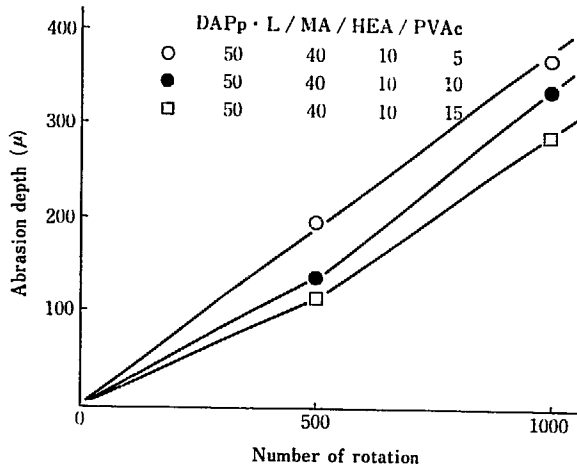


Fig. 8 Effect of the addition amount of PVAc upon shock resistance of American hemlock-Poly (DAPp·L/MA/HEA/PVAc) Composite piled plywoods.

含浸樹脂液は従来の DAPp·L/MA/HEA (50/40/10) 混合液に PVAc 5, 10, 15 部をそれぞれ添加したものを米ツガ材に含浸させ、同時接着法により樹脂複合板積層材試料を作製した。なお、含浸率および硬化率を調べるため、一部は含浸板のみでの照射を行ない、これらの測

定に用いた。その結果は TABLE 6 に示したとおりである。これらの試料を用いて次のような性能試験を行なった。

[A] 耐摩耗性

均一材と心、辺材部を有する材とについて、樹脂液に PVAc 5 部添加したものを用い、熱水抽出処理を施したものと施さないものについて、テーパー式摩耗試験器による耐摩耗性の樹脂複合化による改善効果を調べてみた。結果は Fig. 7 に総括したようになった。

まず、心、辺材の区別のある材を用い、無処理材および6時間熱水抽出処理を行なったものについて比較したところ、Fig. 7 に示すように原材に比して、樹脂複合化材は著しく耐摩耗性が向上する。また、原材では辺材にくらべて心材がわずかに耐摩耗性が高い程度で大差が無いが、樹脂複合化の場合、無処理材を用いるとこの差が大きくなる。しかし、熱水処理剤を用いるとこの差が少なくなる。すなわち、耐摩耗性に関しては均一化が果せる結果を得た。

これに対し、均一材では同様に樹脂複合化により耐摩耗性は向上し、また原木の熱水処理 (2時間または4時間) によりさらに耐摩耗性が増大する結果を見せた。

さらに、耐摩耗性に及ぼす樹脂液中の PVAc 添加量

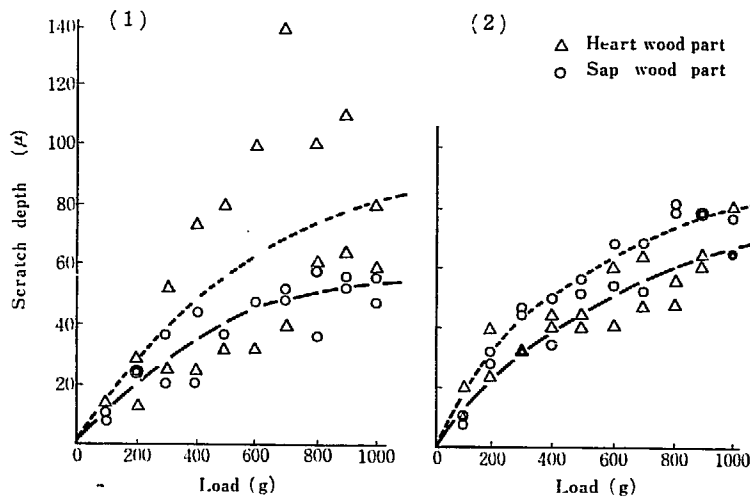


Fig. 9.1 Effect of boiling water treatment upon scratch hardness of American hemlock-Poly (DAPp·L/MA/HEA/PVAc) Composite.

(1) No treatment (2) Boiling water treatment for 6 hr

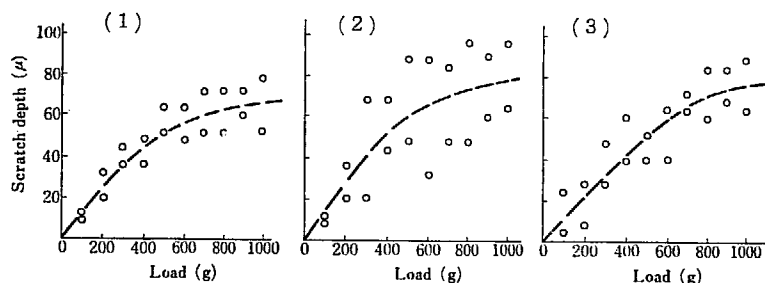


Fig. 9.2 Effect of boiling water treatment upon scratch hardness of American hemlock-Poly (DAPp·L/MA/HEA/PVAc) Composite.

(1) No treatment  
(2) Boiling water treatment for 2 hr  
(3) Boiling water treatment for 4 hr

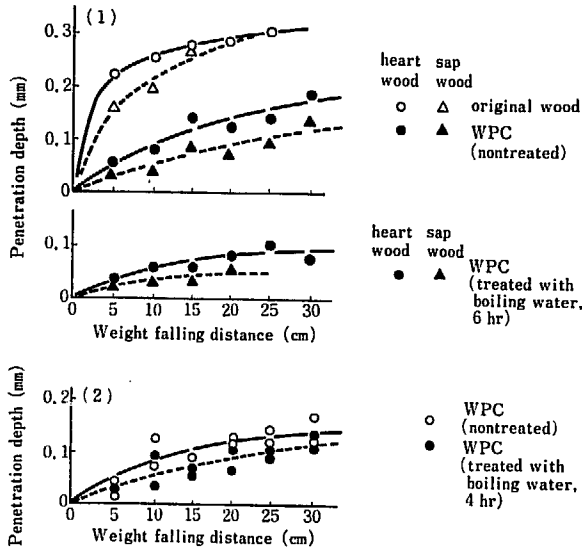


Fig. 10 Impact resistance of American hemlock-Poly (DAPp-L/MA/HEA/PVAc) Composite piled plywood (by falling ball method).

- (1) In the case of wood with heart & sap wood parts
- (2) In the case of homogenous wood

効果を調べるため、均一材に対し、前記の樹脂液に PVAc をそれぞれ 5, 10, 15 部添加したものをを用いた場合の耐摩耗性を調べた結果は Fig. 8 のようになって、PVAc の添加量が増大するほど、換言すれば樹脂の可撓性の増大するほど増大する結果を得た。

〔B〕 引っかき硬度

前の耐摩耗性試験に用いたものと同一試料を用い、熱水処理効果の検討を兼ねて、硬度測定を行なった。

まず、心、辺材の共存する材では Fig. 9.1 のような結果を得たが、無処理材を用いた場合は図に見るように、心材部に比べて辺材部が表面硬度が低く、しかも著しい硬度のバラツキが認められる。これに対し、熱水処理を行なったものでは、心材部辺材部の硬度は大約同程度となり、硬度に関して材は均一化された。また無処理材の辺材部で著しかった硬度のバラツキは大幅に改善され、熱水処理効果が認められた。

しかし、均一材では Fig. 9.2 に見るように、無処理材

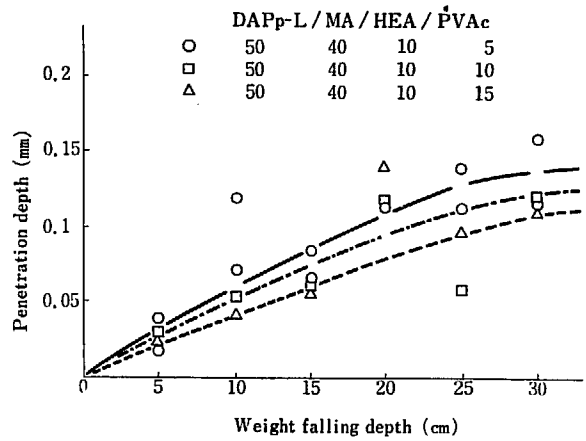


Fig. 11 Effect of the addition amount of PVAc upon impact resistance of American hemlock-Poly (DAPp-L/MA/HEA/PVAc) Composites piled plywoods.

で前の無処理材の心材部と同程度の硬度が得られている。しかし、原材の熱水処理によってそれ以上の向上効果は認められず、2 時間抽出処理の場合かえって、硬度のバラツキが増大するような傾向が認められる。

以上、いずれにしても、かなりの硬度のものが得られることがわかった。

〔C〕 耐衝撃性

前の硬度試験に用いたものと同様の試料を用いて耐衝撃性測定を行ない、Fig. 10 のような結果を得た。心、辺材の共存する材では図の (1) に示したように、心、辺材部とも耐衝撃性は向上し、それはまた熱水処理によりさらに向する。また、心、辺材部の差も少くなる。これに対し、均一材を用いた場合、良好な耐衝撃性のある複合板が得られるが、原材の熱水処理によっても、それ以上の耐衝撃性の向上は得られないという結果を得た。

次に、耐衝撃性向上に及ぼす PVAc 添加量の影響を調べるため、均一材を用い PVAc の添加量を 5, 10, 15 部と変化させてみたところ、Fig. 11 のような結果を得た。これによれば、バラツキがかなり認められるが、総体として PVAc の添加量が増大するにつれて、耐衝撃性が向上する傾向を示した。

TABLE 7 Hot and cold cycle test of American hemlock-Coly (DAPp-L/MA/HEA/PVAc) Composite piled plywood\*

Addition of PVAc	No. of specimen	°C		1 cycle		2 cycle		3 cycle		4 cycle		5 cycle		6 cycle		7 cycle		8 cycle		
		80	-20	80	-20	80	-20	80	-20	80	-20	80	-20	80	-20	80	-20	80	-20	
		10 Phr	1	○	○	○	○	○	○	○	○	+	+	+	+	+	+	+	+	+
10 Phr	2	Heart wood	○	○	○	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
		Sap wood	○	○	○	○	○	○	○	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
15 Phr	3	○	○	○	○	○	○	○	○	-	-	-	-	#	+	+	+	+	+	
	4	Heart wood	○	○	○	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#
		Sap wood	○	○	○	○	○	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

\*prepared by the irradiation of 5 Mrad at 0.35 Mrad/sec.

以上のこの複合板積層材の耐摩耗性、硬度、耐衝撃性は、先に紹介した樺の場合<sup>2)</sup>と比較して、いずれも優れた値を示していることがわかる。

#### 〔D〕 基板との接着性

これについては前報<sup>2)</sup>において報告した(同報 TABLE 8 参照)。これによれば著しく高い接着力(30kg/cm<sup>2</sup>)と木破率(90%)が得られるが、これは同表で見られるように、熱硬化法によるものに比べて優れている。

#### 〔E〕 寒熱繰り返しに対する抵抗性

前の TABLE 4 の結果に基づき TABLE 6 にあげた試料 No. 1~4 と同時に作製した樹脂複合板積層材を用い、心、辺材の共存する材およびその無い材を用いて寒熱繰り返し試験に対する割れの発生傾向を、含浸液、DAPp-L/MA/HEA (50/40/10) 混合液に対し、PVAc を 10 および 15 部添加した場合につき調べ、TABLE 7 のような結果を得た。

これによれば、割れの発生は心材部の方が生じ易く、辺材および両者の区分の無い材は大差がなく、また PVAc の添加量による差も無い。これらの割れはこれまでのように、寒熱繰り返しにより加速度的に割れが増大するような傾向を見せず、PVAc の添加効果は明らかに認められた。以上、この割れ発生の点からすると PVAc の添加量としては 5 部の時が 8 回の繰り返しで割れが発生せず、一番良好な結果が得られた。

なお、これらの割れは含浸不良部の春材と秋材の境目に発生する場合が多く、均一含浸がこの解決に非常に重要と思われる。

## 4. ま と め

低分子量フタル酸ジアリルプレポリマーのビニルモノマー混合物を、米ツガ薄板に含浸させ合板基板に圧着させた状態で電子線照射により、樹脂複合板の積層材を

調製する研究を行なった。前報では比較として従来法である熱硬化法による場合をまず検討したので、これとの対比の上で、調製条件および得られる樹脂複合板積層材の性能の検討を行なった。

樹脂液としては、低分子量フタル酸ジアリルプレポリマー/アクリル酸メチル/アクリル酸ヒドロキシエチル/過酸化ベンゾイル (50/40/10/2) を主剤とし、これにさらに低重合度のポリ酢酸ビニルなどを添加し、いわゆるポリマーブレンド効果による複合材としての性能向上を計った。

この樹脂液の硬化物は硬直でもろいが、ポリ酢酸ビニル 5% の添加により硬化物は可撓性が得られる。また、高分子量塩素化ポリエチレンの添加によっても、同様の効果が得られることがわかった。

また、この樹脂液にポリ酢酸ビニル 5 部添加物を用いて調製した樹脂複合板積層材は、同時接着法による場合優れた寒熱繰り返し試験に対する抵抗性を見せた。

さらに、ポリ酢酸ビニル添加量を 5, 10, 15 部とした場合の、機械的諸性質ともあわせ検討した結果、寒熱繰り返しに対する抵抗性では 5% の場合が最良であり、耐摩耗、耐衝撃性などはその量が多くなるほど向上すること、いずれにせよ、これらの諸性質は大幅に改善しうることを見出した。

また、心、辺材が共存する材では、あらかじめ熱水処理をほどこすことが、複合化後の両部分の差を少なくし、均一化する効果のあることを認めた。

## References

- 1) GOTODA M.: JAERI 5030, 85 (1975)
- 2) GOTODA M.: JAERI 5029, 79 (1974)
- 3) GOTODA M.: JAERI 5030, 92 (1975)
- 4) Technical Brochure on Superchlon, issued by Sanyo Kokusaku Pulp Co. Ltd. (1972)
- 5) Technical Brochure on Elaslens, issued by Showa Denko Co. Ltd. (1972)
- 6) TAKAHASHI A.: *Kagaku to Kogyo* 22 309 (1969)



# 17. トリアリルイソシアヌレートプレポリマー/ビニルモノマー混合物の放射線硬化に関する研究

## 第2報 電子線硬化のための樹脂組成の検討と木質材料塗装への応用

後藤田 正夫・奥川 英夫\*・八木 敏明

### Radiation Curing of Triallylisocyanurate Prepolymer/Vinyl Monomer Mixtures

#### II. Studies on Suitable Compositions for Electron Beam Curing and Their Application to Coatings on Wooden Materials

Masao GOTODA, Fideo OKUGAWA\* and Toshiaki YAGI

The electron beam curing of mixtures (1/1) of prepolymer and vinyl monomer was studied, as a continuation from the previous study. The prepolymers used were chlorinated triallylisocyanurate prepolymer (TAICp(Cl),  $\overline{M}_n=3,700$ ) and several kinds of triallylisocyanurate prepolymers (TAICp) with different molecular weights ( $\overline{M}_n=5,500\sim 9,000$ ) and chemical structures. The monomers used were methyl acrylate (MA) and methyl methacrylate (MMA), and Acrylonitrile (AN), etc. Among them, AN gave a mixture of the lowest viscosity.

Mixtures of the prepolymers containing MA were more curable than those containing MMA, being less dose rate dependent. It was also found that in MA system, the consumption of the monomer and the sol took place in parallel during curing process, while the former preceded the latter in MMA system.

The mixtures containing TAICp(Cl) were of lower viscosity and cured more easily than those containing TAICp. On the other hand, the curability of the latter mixture was independent of molecular weight of the prepolymer but dependent on the chemical structure.

For the curing of these mixtures (1/1), the presence of air did not affect the curability and the surface hardness.

The particle board coated with a mixture of TAICp(Cl)/MA/trimethylolpropane-trimethacrylate/TiO<sub>2</sub>(50/40/10/20) exhibited the excellent surface hardness equivalent to that of decorative melamine resin laminated board.

#### 1. 緒 言

われわれは先に、トリアリルイソシアヌレート樹脂(いわゆる TAIC 樹脂)の硬度、耐熱性などに優れた特

性に着目し、これを放射線(特に電子線)硬化法によって成型する目的で TAIC プレポリマー(以下 TAICp と略記)のビニルモノマー混合物を用いて、その可能性の基礎的検討を行なった<sup>1)</sup>。その結果、適当組成の混合物が比較的容易に電子線照射によって硬化し得るが、他の類似の樹脂組成物同様それには線量率依存性があること、さらに架橋剤としてトリメチロールプロパントリメタクリレートのような多官能性モノマーを添加することによって熱変形温度の高い硬化物が得られること、また

\* 大阪工業大学 Osaka Institute of Technology

含塩素プレポリマーを用いた場合には配合するビニルモノマーとしてアクリロニトリルのような含窒素化合物を用いたりアンチモン化合物を添加することにより不燃性樹脂が得られることなどを見出した。

そこで、一層の発展を計るため、前報に引き続き TAICp として塩素含有するものと、しないもので分子量の異なるもの数種を用い、ビニルモノマーとしてはアクリル酸メチルおよびメタクリル酸メチルを主体としたものの組み合わせによる電子線硬化の際の諸条件を調べ、さらに前述の架橋剤などの添加による硬化物の表面硬度向上効果も検討した。

以上の結果により、この応用として従来のメラミン化粧板に代る塗装が行ないうるものと期待して、木質材料への塗装をとくにパーティクルボードを対象として試みることにした。

## 2. 電子線硬化実験と操作

### 2.1 原料

#### 2.1.1 トリアリルイソシアヌレートプレポリマー

実験に供した TAIC プレポリマーは前報に引き続いて、日本化成株式会社提供のものを用いた。すなわち、四塩化炭素溶液のラジカル重合により得られる同社製品番号 304C (以下 TAICp(Cl) と略記) であって数平均分子量  $\bar{M}_n$  約 3700, 臭素価約 58, 塩素含有約 25%, 融点 150~163°C のものの外に、このような塩素を含みぬプレポリマーで分子量を異にするもの 5 種 ( $\bar{M}_n$  5000~9000) を用いた。

これらを総括して TABLE I に表示した。なお、分子量はベンゼン溶液の蒸気圧降下法によるものである。また、このうち TAICp(550) と TAICp(550') は分子量は大差がないが製法のことなるものである。

#### 2.1.2 ビニルモノマー類など

これらプレポリマーに配合する液状ビニルモノマーおよび架橋剤としては、いずれも市販品をそのまま使用した。

アクリル酸メチル(MA), メタクリル酸メチル(MMA), アクリロニトリル (AN), 酢酸ビニル (VAc), プロピオン酸ビニル (VPr) およびトリメチロールプロパントリメタクリレート (TMPTMA) また、過酸化触媒として過酸化ベンゾイル (BPO) を、いずれも市販品をそのまま使用した。

## 2.2 電子線硬化試料調製と硬化度の判定

### 2.2.1 試料調製および照射方法

所定組成に上記 TAICp とビニルモノマー類を混合し、均一透明となったものにさらに必要に応じて BPO を添加使用した。

また、これら樹脂液の粘度はグリーン型回転粘度計 (岩本製作所製ユニバーサルレオメーター) により、30°C で、剪断速度 200~1000 sec<sup>-1</sup> の範囲の測定値から求めた。

これらの樹脂液は前報で用いたのと同様方法、すなわち、照射試料は厚さ 1mm のアルミ板を内法 50×10mm の長方形にくり抜いた外法 65×25mm のアルミ枠をアルミオイルで皿形にくるみ、それに上記の混合樹脂液を流し込みその上をマイラーフィルム (厚さ 0.1mm) で覆ったものである。

これら試料の照射はバンデグラフ型電子線加速器 (1.5 MeV, 100 μA) により線量率 0.70, 0.35 および 0.18 Mrad/sec でコンベアを用い、1回の照射線量 0.5 Mrad ~2 Mrad で所定線量となるまで反復照射する方法によった。

### 2.2.2 硬化度の判定

定性的に硬化必要線量を調べるためには、従来同様の指触法によった。すなわち、一定線量照射後、マイラーフィルムの覆いをとり、指先で押してみても爪で傷がつかず、モノマー臭も無くなった時の照射線量を硬化線量とする方法である。

定量的に硬化線量を調べるためには、従来同様、一定線量照射後の未反応モノマー、ゾル、ゲル各分率 (%) の測定によった。これには被照射試料を減圧下 50°C で 42 時間処理して未反応モノマー分率を求め、ついで残留物のアセトンによるソックスレー抽出を 24 時間行なったものを 70°C で 24 時間減圧乾燥を行ない、ゾル、ゲル分率を求める方法をとった。

## 2.3 パーティクルボード塗装試験片の作製

後述するように、樹脂液に酸化チタン顔料を混練りした塗料をパーティクルボードに塗装したものを電子線照射して調製した。これに用いた酸化チタン顔料はルチル型のもので古河鋳業 KK 製 FR-22 である。

TABLE I Triallylisocyanurate prepolymer

Prepolymer	$\bar{M}_n$	Br No.	Cl cont. (%)	M. P. (°C)
TAICp(Cl)	3700	58.0	ca. 25	150~163
TAICp(550)	5500	28.1	0	100~120
TAICp(550')	5500	35.3		124~140
TAICp(600)	5900	59.0		100~120
TAICp(700)	6700	31.0		117~130
TAICp(800)	8900	21.0		124~133

次に、パーティクルボードとしては、永大産業 KK 製 (JIS 200 相当品) で厚さ 8mm のものであり、事前に不飽和ポリエステルプライマー (体質顔料を含んだ東亜ペイント KK 製、ゼルポシーラー #10) を塗布 (8g/尺<sup>2</sup>) 後、紫外線硬化を行なったものを、15×30cm の大きさとして使用した。

塗装および照射に際しては照射時の雰囲気の影響を調べるためもあって、次の二法によった。

#### (A) マイラーフィルム被覆法

基板面に塗料約 10g を取り金属枠に張ったマイラーフィルムで覆い膜厚が 100 $\mu$  程度になるよう全体に広げ、そのまま所定線量まで電子線を照射する。

#### (B) パーコーター法

基板面に塗料 約10g を取りパーコーター 75# を用いて塗装し、膜厚をほぼ一定にしたものを空気存在下で同様電子線照射する。

このようにして得られた塗装試験片の性能試験にあたっては、さらにこれから 7×15cm の小試験片に4分し使用した。

## 2.4 塗膜試験

### 2.4.1 塗膜硬度

塗膜の表面硬度は JIS K 6902 の引っかき硬度測定法に準拠し、荷重 100~1000g のもとで長さ 1cm の傷をつけ、その深さを金属の表面あらさ計で求め、判定した。

### 2.4.2 塗膜の付着性

鋭利なナイフで塗面上素地に達するよう 2mm 間隔のゴパン目 100 コを刻み、充分密着させてセロテープを 45° 方向に急激に引き剥した時の残存面積割合で表わす。

### 2.4.3 耐水性

a) 常温で7日間蒸留水浸漬後、乾いた布で表面を拭き取る。表面状態を見た後、24mm 幅のセロテープを 12cm に切り、そのうち 8cm を塗面に密着させる。直後、および 24 時間後急激に剥す。判定は拭き取り直後、塗膜にふくれ、はがれ、白化および著しい変色退色を生じないこと。乾燥後上記の付着性テストで塗膜が剥れないこと。

b) 常温で1カ月蒸留水浸漬後、乾いた布で表面を拭き取る。判定は拭き取った直後、塗膜にふくれ、はがれ、白化および光沢の変化を生じないこと。

### 2.4.4 耐温水性

60°C 温水中に1時間浸漬後、50°C で3時間乾燥する。これを1サイクルとし、2回繰返す。表面状態を見た後、2.4.2 で行なった付着性試験を行なう。判定は塗膜

にふくれ、はがれ、白化および光沢の変化を生じないこと。付着性試験で塗膜が剥れないこと。

### 2.4.5 耐沸騰水性

沸騰水に1時間浸漬後 50°C で3時間乾燥する。これを1サイクルとし、1日2回繰返し、夜間は室内に放置する。判定は10サイクル繰返した後、塗膜に割れ、ふくれ、はがれおよび光沢の変化を生じないこと。

### 2.4.6 耐薬品性

a) 10%水酸化ナトリウム水溶液に24時間浸漬する。判定は塗膜に異常のないこと。

b) 5%硫酸を塗面に 3ml 滴下して時計皿でカバーして24時間放置する。判定は塗膜に異常のないこと。

### 2.4.7 耐溶剤性

石油ベンジン、メタノール、ラッカーシンナー、MI-BK を塗膜に滴下してカバーグラスで覆って、1分間保ちその後ガーゼで拭き取る。判定は塗膜に異常のないこと。

### 2.4.8 耐汚染性

マジックインキ、ボールペンにて塗面に直径 5mm の円形を描き 24 時間放置後ラッカーシンナーで拭き取る。判定は塗膜に汚染の残らないこと。

## 3. 電子線硬化の実験結果と考察

### 3.1 TAICp(Cl)/MA または MMA(50/50) 組成物の電子線硬化

各種 TAIC プレポリマーの内、ビニルモノマーに易溶でその溶液粘度の低いことがわかっている TAICp(Cl) について、モノマーとして MA および MMA を用い、それらの等量混合物の電子線照射を行ない、アクリルおよびメタクリル型ビニル結合の TAIC プレポリマーとの反応性の比較を行なった。

まず、0.18, 0.35 および 0.70 Mrad/sec の三種の線量率で電子線照射を行ない、硬化にともなうモノマー転化率により硬化に及ぼす線量率効果を調べたところ、Fig. 1 のような結果を得た。これによれば MA の方が MMA を用いた場合よりはるかに小線量で硬化するとともに線量率増大にともなう硬化線量の増加も少ないが、MMA では著しい線量率依存性を示した。

次に、これら混合物について線量率を一定 (0.35 Mrad/sec) とし、硬化過程における未反応モノマー、ゾル、ゲル分の変化を調べたところ、Fig. 2 のような結果を得た。

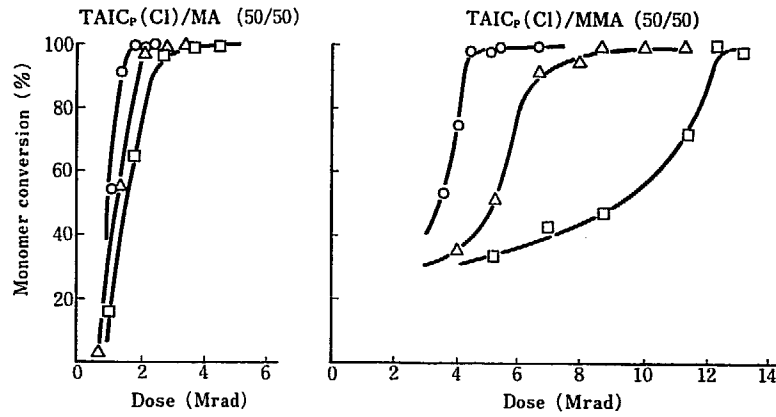


Fig. 1 Effect of dose rate upon electron beam curing of TAICp(CI)/MA or MMA mixtures.  
Dose rate ○ : 0.18, △ : 0.35, □ : 0.70 Mrad/sec

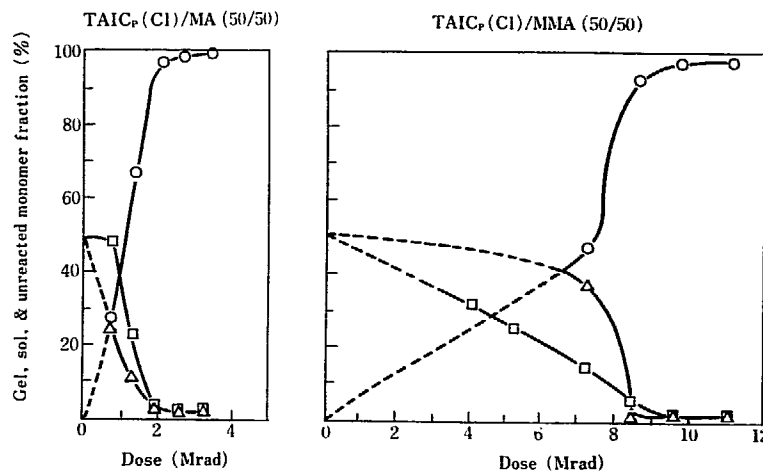


Fig. 2 Electron beam curing of TAICp(CI)/MA or MMA mixtures.  
Dose rate: 0.35 Mrad/sec  
○ : Gel %  
△ : Sol %  
□ : Unreacted monomer %

これによれば MA の場合は、照射に伴う未反応モノマー分とゾル分の変化がほぼ対応して減少して行き、それにつれてゲル化が進行する傾向を示すが、MMA の場合は反応の初期にまず MMA モノマーがホモ重合してゾル分となり、次いでゲル分が生成する過程をとるようである。このことから MA の方が MMA に比べて TAICp(CI) プレポリマーとの共重合性が高いものと考えられる。

3.2 TAICp(CI)/MMA(50/50) 組成物の電子線硬化に及ぼす BPO 添加効果

モノマーとして MMA を用いることができれば硬化物の硬度を高くするには有利と考えられるが、Fig. 1 に見られるように MMA では必要硬化線量が高い。そこで硬化線量に及ぼす BPO 添加効果を前節同様各種線量率の場合について調べたところ、Fig. 3 のような結果を得た。すなわち BPO 2% 添加により初期硬化速度は著しく増大するが、他方 100% 硬化線量は 1~3Mrad 程

度減少するに過ぎず、とくに高線量率の場合にはあまり有効と言えない結果となった。

3.3 TAICp/ビニルモノマー (50/50) 組成物の電子線硬化に及ぼすプレポリマーの影響

塩素を含有しない TABLE I に表示した各種 TAICp について、前節と同様にしてモノマーとして MA および MMA を用い電子線硬化に及ぼすプレポリマーの種類の影響を線量率との関連で調べてみた。これらの内前報で使用した TAICp(600) はそのビニルモノマー混合物の粘度が著しく高いので試験に供することをやめた。結果は Fig. 4, 5 のようになり、配合ビニルモノマーについては TAICp(CI) と同様 MA の方が MMA よりも硬化性の良好な傾向を示している。他方、プレポリマーでは TAICp(550') が他の樹脂に比べ硬化し難く、また分子量が類似している TAICp(550) に比べて、硬化線量に大差がある (Fig. 5 に見るように MMA 使用の場合に著しい) 点が興味深い、これはその製造方法の違いによる

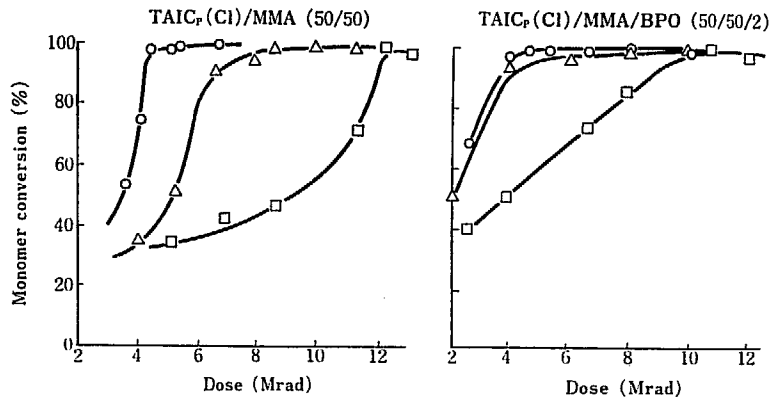


Fig. 3 Effect of addition of BPO upon electron beam curing of TAIC<sub>p</sub>(Cl)/MMA mixtures.  
Dose rate ○: 0.18, △: 0.35, □: 0.70 Mrad/sec

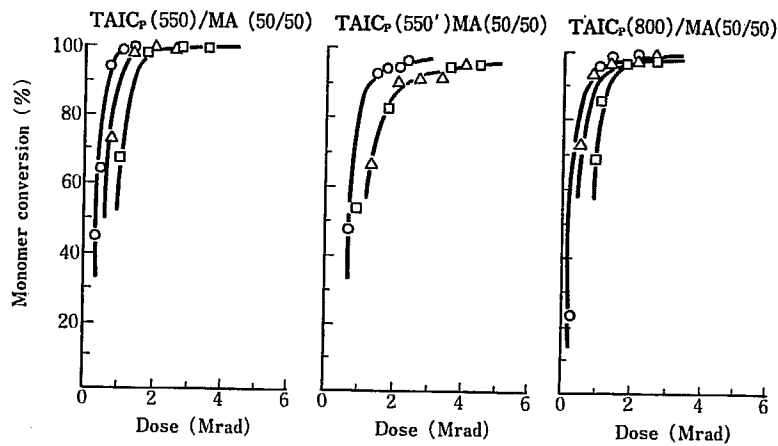


Fig. 4 Effect of dose rate upon electron beam curing of TAIC<sub>p</sub>(550, 550' or 800)/MA mixtures.  
Dose rate ○: 0.18, △: 0.35, □: 0.70 Mrad/sec

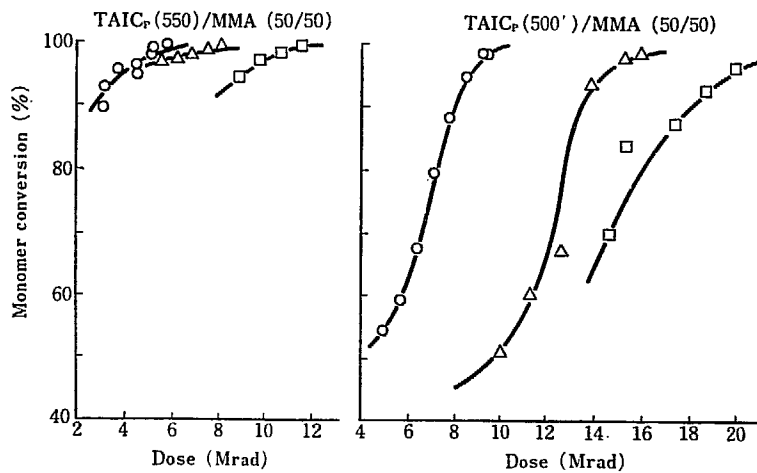


Fig. 5 Effect of dose rate upon electron beam curing of TAIC<sub>p</sub>(550 or 550')/MMA mixtures.  
Dose rate ○: 0.18, △: 0.35, □: 0.70 Mrad/sec

構造の差によるものと考えられ、この面からの研究の必要が認められた。

次に、線量率を 0.35 Mrad/sec 一定とし、ビニルモノマーとして MA を用いた場合について調べたところ、Fig. 6 のような結果を得た。これによると、どの TAIC<sub>p</sub> を用いた場合も TAIC<sub>p</sub>(Cl) と同様な傾向を示してお

り、プレポリマーの分子量による硬化傾向の差がみられないこととともに、硬化反応にプレポリマー中の塩素が硬化反応に関与していないものと推察される。

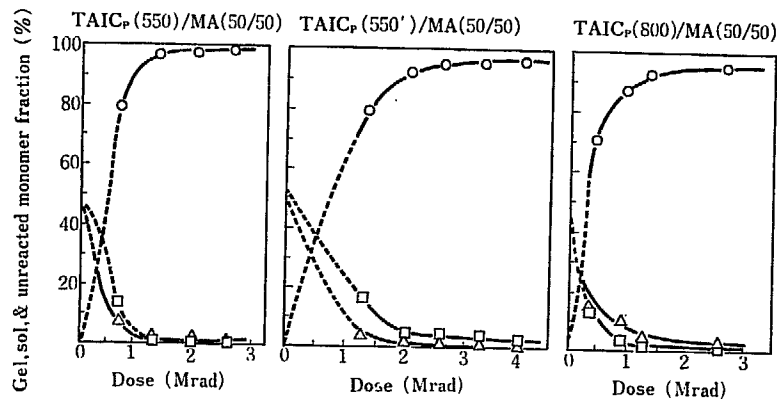


Fig. 6 Electron beam curing of TAICp(550, 550' or 800)/MA mixtures.  
Dose rate: 0.35 Mrad/sec

- : Gel %
- △: Sol %
- : Unreacted monomer %

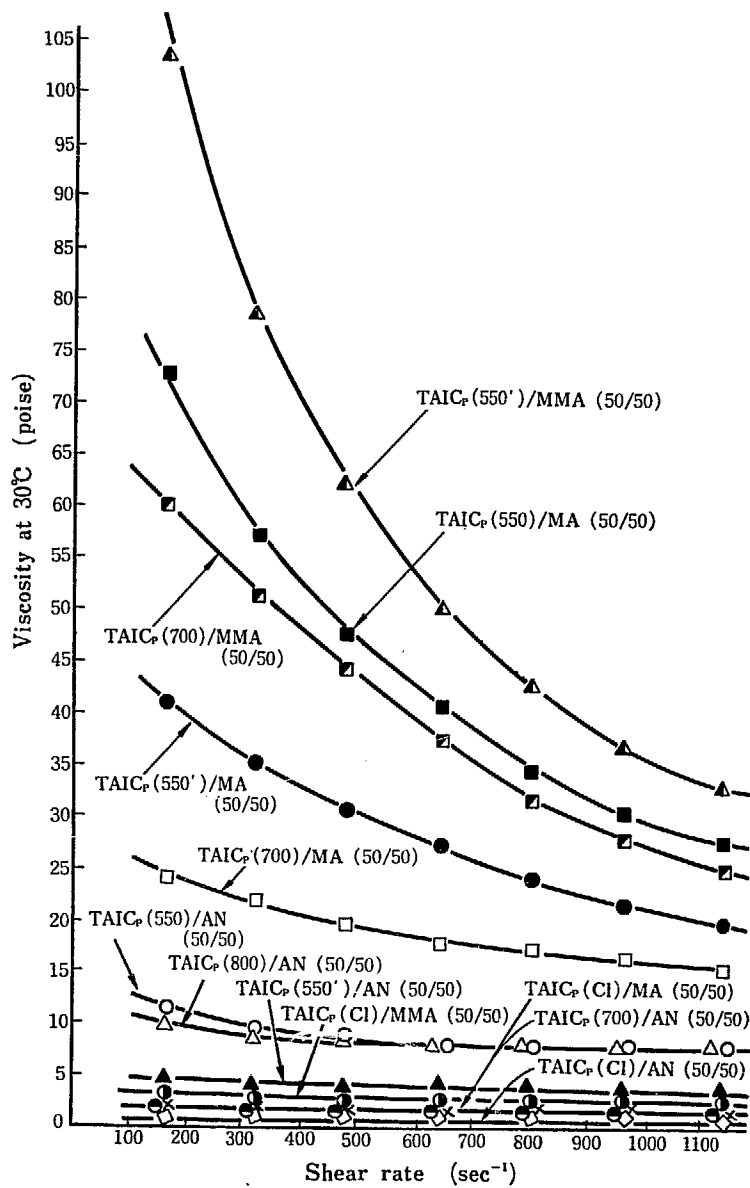


Fig. 7 Viscosities of TAICp/vinyl monomer mixtures.

### 3.4 TAICp(800)/AN(50/50) 組成物の電子線硬化に及ぼす線量率および BPO 添加効果

以上の結果, TAICp を用いた場合も比較的良好な電子線硬化性をあたえることがわかったが, ビニルモノマー混合物の粘度が高く流動性が少ない。以上の実験に用いたものの粘度を測定した結果は Fig. 7 のようになった。

また, これから剪断速度  $1000 \text{ sec}^{-1}$  の場合の粘度を求めてみたところ, TABLE 2 のようになった。これによれば, 混合物の粘度は, モノマーとしてはアクリロニトリルを用いた場合が著しく低くなり, また MA に比べて MMA の方が多少高粘度物を与える。プレポリマーの方からすれば, TAICp(Cl) が著しく低粘度物をあたえるが, 他方, TAICp では, 分子量が大となると溶液粘度も増大するが, 必ずしもそうでなく, 分子量が大差のない TAICp(550) と TAICp(550') とで差を生じ, また, TAICp(700) のような高分子量で比較的低粘度溶液をあたえるものもあり, プレポリマーの構造に関係していることが推察される。

また, Fig. 7 からわかるように, 溶液粘度の高いものほど, 著しい構造粘性を示しているが, プレポリマーとして TAICp(Cl), またビニルモノマーとして AN を用いた場合はいずれも, 構造粘性が軽微であり, 溶解性の良いことを物語っている。

そこで, この粘度低下を計ることと硬化物の硬度の高くなることを期待して, プレポリマーの溶解性の良いアクリロニトリルの使用を検討した。TABLE 2 にみるように MA や MMA を用いた場合に比べて粘度は低下す

TABLE 2 Viscosity of TAICp/vinyl monomer (50/50) mixtures at 30°C

Shear rate: $1000 \text{ sec}^{-1}$		
Prepolymer	Monomer	Viscosity poise
TAICp(Cl)	MA	2.0
	MMA	3.2
	AN	0.4
TAICp(550)	MA	29.4
	MMA	pasty
	AN	7.5
TAICp(550')	MA	20.6
	MMA	35.3
	AN	3.7
TAICp(600)	MA	pasty
	AN	pasty
TAICp(700)	MA	15.5
	MMA	26.9
	AN	2.0
TAICp(800)	MA	pasty
	MMA	pasty
	AN	7.5

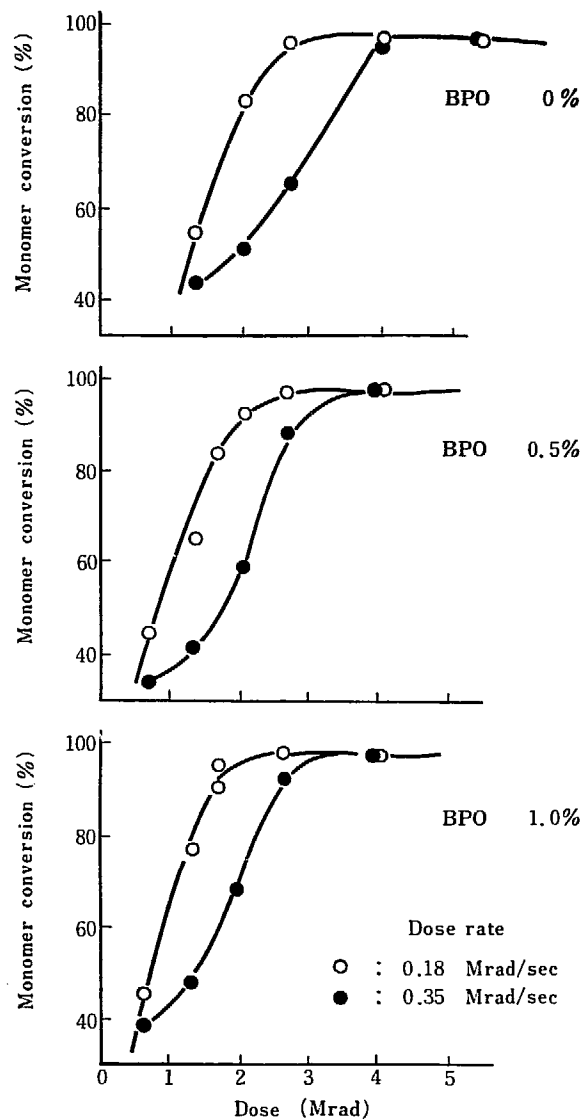


Fig. 8 Effect of addition of BPO upon electron beam curing of TAICp(800)/AN(50/50) mixture.

る。線量率 0.18 および 0.35 Mrad/sec の場合について, 硬化反応を AN 転化率により判断し, それに及ぼす BPO 添加効果を調べた。結果は Fig. 8 のようであり, BPO 無添加の場合は MA を用いた場合に比べて硬化線量が多くなる。そこで, BPO の添加効果を調べたところわずかばかりではあるが硬化線量が低減することがわかった。

なお図示できなかったが, BPO 添加量が多かったり (2%), 線量率が高かったり (0.70 Mrad/sec) すると, 発熱により亀裂や発泡する場合があります, また最小硬化線量以上に照射を続けると茶褐色に変色することなどが認められた。

### 3.5 TAICp(Cl)/ビニルモノマー (50/50) 組成物の電子線硬化に及ぼす空気の影響と硬化物の硬度

前報において TAICp(Cl) の各種ビニルモノマー混合

TABLE 3 Scratch hardness of electron beam cured TAICp(Cl)/vinyl monomer (1/1) mixture

Mono-mer	Cover film	Irradiation		Scratch depth ( $\mu$ )					
		Dose (Mrad)	Dose rate (Mrad/sec)	Weight (g)					
				100	200	300	400	500	600
MMA	P	7.3	0.18	3	10	10	20	45	60
	A			3	12	20	35	50	60
	P	8.6	0.18	1	18	26	48	65	58
	A			2	11	23	38	38	50
	P	8.6	0.35	2	22	36	45	50	
	A			2	8	25	30	50	75
MA	P	2.0	0.35	3	10	35	55	58	62
	A			2	5	40	55	58	62
AN	P	4.6	0.35	1	10	40	40	60	60
	A								
	P	3.3	0.18	1	10	38	40	40	50
	A								
VAc	P	2.6	0.35	1	2	20	48	45	80
	A			1	2	3	28	38	56
VPr	P	2.6	0.35	5	32	62	50	70	72
	A			4	30	42	38	65	65

Note: P & A denote presence & absence of polyester cover film, respectively.

物についてマイラーフィルムによるカバーをするかしないかにより硬化に及ぼす空気の影響を調べ空気硬化性を有することを見出した<sup>1)</sup>。そこで各種ビニルモノマーを用い再度これを検討するとともに、より定量的に硬化物の表面硬度への影響を調べた。従来のアクリル系電子線硬化性組成物では空気存在下では硬化不十分であり、かつ表面粘着を示すことが知られていることに対し特徴的であると思われるからである。表面硬度としては引っかかり硬度によった。

実験結果を総括すると TABLE 3 のようになったが、照射時の空気存在の有無は指触硬化の判定で行なった硬化線量には影響せず同一となり、また表面粘着はもちろん見られなかった。用いたモノマーは MMA, MA, AN, VAc, VPr であるが、これらの内、AN, VAc では硬化物に着色がみられた。また、空気存在の場合、表面カバーが無いためか発熱に伴う歪のためか表面が波打つ場合があった。発熱が大きいものが硬化し易いので、この対策は重要と思われる。

この最少必要硬化線量での硬化物の引っかかり硬度測定結果は同表に見るように空気存在の有無による差は少なく、むしろカバーが無い場合モノマーの蒸発のためか若干硬度が増大する傾向が見うけられた。また、ビニルモノマーによる硬度の差も著しくなく、比較的軟質のポリマーをあたえらると思われるものもそうでないものと差が少ない点が特徴的である。

これらのうち、興味あるのは VAc の場合であって、

$\gamma$  線の場合硬化が他のモノマーを用いた場合に比して遅く、かつ高線量照射でも 100% 硬化できなかったものが、低硬化線量で完全硬化が行なわれている点である。

### 3.6 TAICp(800)/MA(50/50) 組成物の電子線硬化に及ぼす TMPTMA の添加効果

前節の実験結果から TAICp に配合するビニルモノマーは、その電子線硬化物の硬度に大きく影響しない。そこで、電子線硬化し易い MA を用い、さらに架橋性多官能性モノマーを添加することにより硬化物の硬度向上を計ることを考えた。

そこでまず TAICp(800)を用い、MA にさらに架橋剤として TMPTMA を添加した TAICp(800)/MA/TMPTMA(50/40/10) 組成物について調べた結果は Fig. 9 に示すように架橋剤添加により反応の初期に加速効果が見られるが、硬化線量は大差がないようである。

次に、TAICp(800) の代わりに、ビニルモノマーと混合

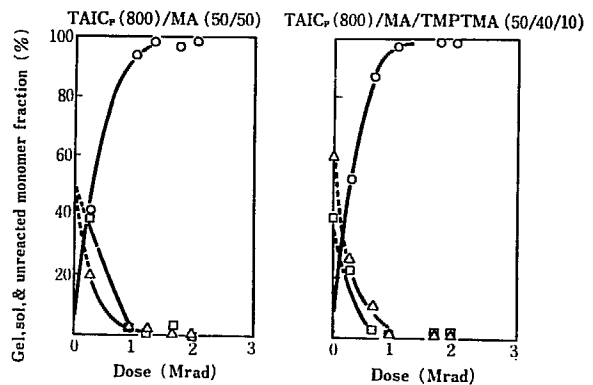


Fig. 9 Electron beam curing TAICp(800)/MA (and TMPTMA) mixtures.

Dose rate: 0.18 Mrad/sec

○: Gel %

△: Sol %

□: Unreacted monomer %

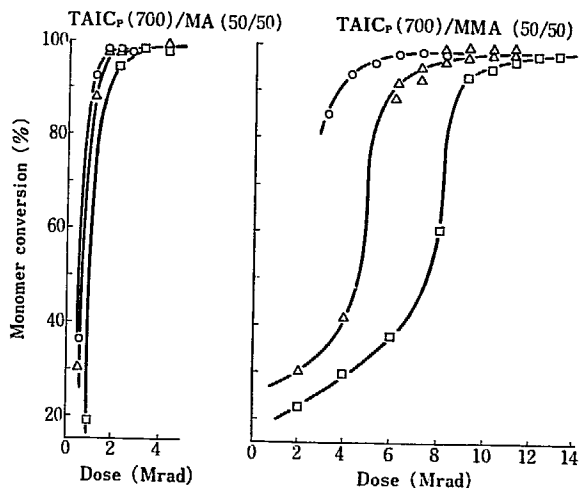


Fig. 10 Effect of dose rate upon electron beam curing of TAICp(700)/MA or MMA mixtures.

Dose rate ○: 0.18, △: 0.35, □: 0.70 Mrad/sec



した場合は粘度の低い TAICp(Cl) を用いた TAICp(Cl)/MA/TMPTMA(50/40/10) 組成物に BPO 1% 添加したものの電子線硬化を行ない、その表面硬度を調べた。この際、照射後加熱による後硬化の効果も検討した。これは前報<sup>1)</sup>において、樹脂組成硬化物の熱変形温度に、このような処理が有効なことがわかっているためである。なお表面硬度の判定には市販のメラミン化粧板二種（揖斐川電工 KK 製イビボード）を比較に供した。結果は Fig. 10 のようになった。

これによれば、電子線硬化後、さらに熱硬化 (100°C, 2hr) させることにより、かなりの硬度向上が計れることが認められる。また、引っかかり硬度そのものは JAS で規定されている低荷重の場合は市販品と同程度またはそれ以上の性能を示しており、このような化粧板への応用が充分期待される結果を示した。

### 3.7 TAICp(700)/MA または MMA(50/50) 組成物の電子線硬化

前節でプレポリマーとして TAICp(800) を用いた場合の電子線硬化の検討を行なったが、さきに TABLE 2 に示したように、このビニルモノマー混合物は高粘度であって実用に乏しい恨みがある。同表中で最も低粘度混合物を与える TAICp(700) がこの段階で入手使用できるようになったので、再度 MA または MMA との等量混合物について電子線硬化性を比較検討した。

まず、各種線量率での電子線照射に伴うモノマー転化率を測定したところ、Fig. 11.1, 2, 3 のような結果を得た。これによると、TAICp(800) など他の TAICp と同様に MMA を用いた場合が MA のそれよりも硬化線量もその線量率依存性も大きい、TAICp(Cl) と大体同程度の電子線硬化性を示すことがわかった。

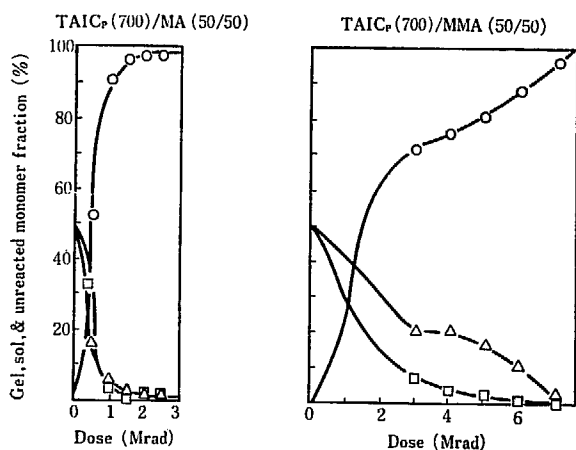


Fig. 11.1 Electron beam curing of TAICp(700)/MA or MMA mixtures.

Dose rate: 0.18 Mrad/sec

- : Gel %
- △: Sol %
- : Unreacted monomer %

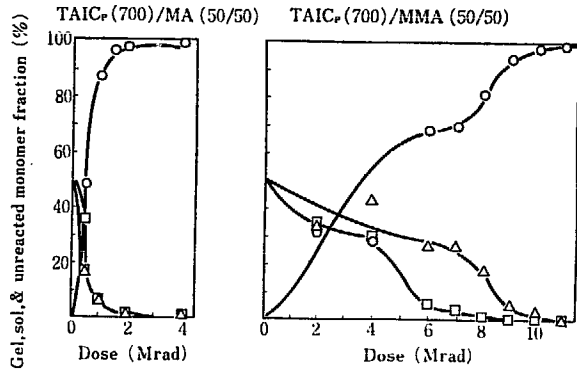


Fig. 11.2 Electron beam curing of TAICp(700)/MA or MMA mixtures.

Dose rate: 0.35 Mrad/sec

- : Gel %
- △: Sol %
- : Unreacted monomer %

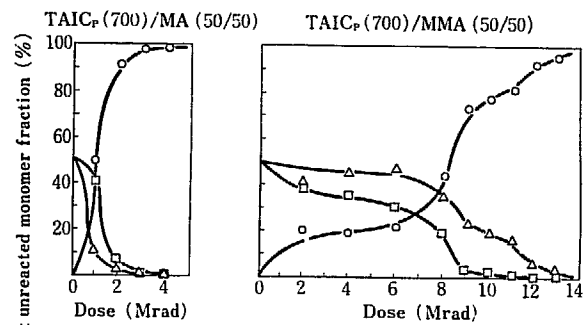


Fig. 11.3 Electron beam curing of TAICp(700)/MA or MMA(50/50) mixtures.

Dose rate: 0.7 Mrad/sec

- : Gel %
- △: Sol %
- : Unreacted monomer %

次に、さらに硬化過程を調べるため、ゲル、ゾル、未反応モノマー分の硬化に伴う変化を、同一線量率の場合について調べたところ、Fig. 12 のような結果を得た。この場合も、これまで同様に MA の方が MMA よりも共重合性が高いという結果を得た。

これにより、無塩素含有系 TAIC プレポリマーでも、比較的低粘度混合物をあたえとともに TAICp(Cl) に近い電子線硬化性をもつものが得られることを認めた。

### 4. パーチクルボード塗装試験結果と考察

前章の結果に基づき、TAICp(Cl)/MA/TMPTMA(50/40/10) に、さらに白色酸化チタン顔料 20 部を加え、良く混練したものに、触媒として BPO を 2% 添加した白色エナメルを作製し、前述のプライマーで目止め処理を施したパーチクルボードに、マイラーフィルムによるオーバーレイ法またはバーコーターにより塗装し、それぞれの状態で線量率 0.35 Mrad/sec の電子線で 3 Mrad 照射し、

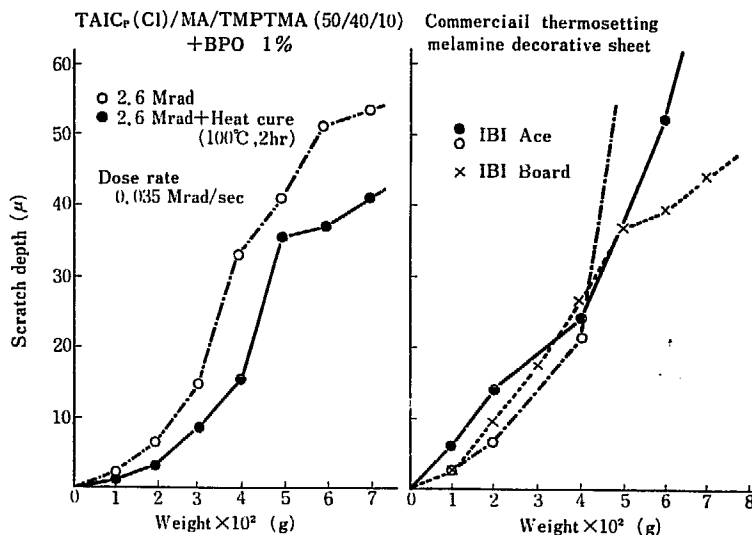


Fig. 12 Scratch hardness of electron beam cured coatings of TAICp(Cl)/MA/TMPTMA & commercial melamine resin.

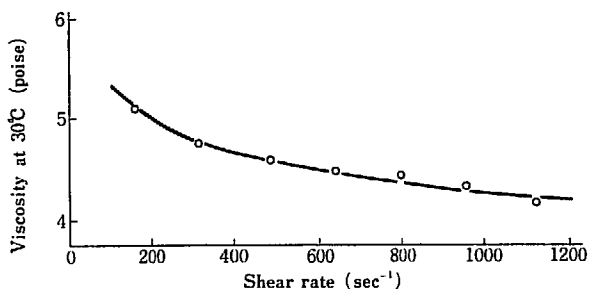


Fig. 13 Shear rate dependency of the viscosities of TAICp(Cl)/MA/TMPTMA/TiO<sub>2</sub>(50/40/10/20) mixture.

て得た塗装試験片の性能試験を行なった。

これに先だて、上記塗料の粘度を測定してみたところ、Fig. 13 のような結果を得た。これによると、わずかの構造粘性を示しているが、比較的低粘度であり、塗装し得るものと考えられた。

試験結果は TABLE 4 に総括表示した通りであるが、フィルム法とバーコーター塗装法によるものを比較すると、照射ふんい気の影響が認められる。すなわち、空气中で照射した後の方が、塗膜の艶が劣り、前者の場合の特色的な艶に比して若干の遜色を示した。これ以外、表に見るように、耐溶剤性が若干劣る点を除くと、その他の性能では大きな差は見うけられなかった。なお、硬化物の実測膜厚値はフィルム法によるものが 100~200 μ、バーコーター法によるものが 80~120 μ 程度で少々前者の方が厚い傾向を示した。

なお、表に見るように塗膜の付着性が不良の結果を得ているが、これはプライマーの選択が適当でなかったためと考えられる。そこで不飽和ポリエステル系の目止め材(東亜ペイント KK 製ノンソルパテ)に触媒としてメチルエチルパーオキサイドと可塑剤としてフタル酸ジメチルを混和(14/86)したものを 2% 添加したものを同様紫外線硬化により使用した。これによる処理直後、1

週間後 3週間後に、塗装試験を行なったところ、いずれの場合も良好な付着性試験結果を得た。

TABLE 4 Performance of electron beam cured coatings of TAICp(Cl)/MA/TMPTMA/TiO<sub>2</sub>(5/4/1/2) with 2% BPO

	Irradiation	Polyester film overlay	Under air
Test item			
Hardness		◎	◎
Adhesion (cross cut)		90/100 (100/100)**	92/100 (100/100)**
Immersion test			
In water 1 week		◎	◎
In water 1 month		◎*	◎*
In hot water (at 60°C)		◎*	◎*
In boiling water		◎* (1 cycle)	◎* (1 cycle)
Chemical resistance			
10% NaOH		◎*	◎*
5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		◎	◎
Solvent resistance			
Petroleum benzin		◎	◎
Methanol		◎	◎
Lacquer thinner		◎	△
MIBK		◎	△
Stain resistance			
Marker (red & black)		◎	◎
Ball point pen (red & black)		◎	◎

Note: \* Swelling of the substrate

◎ No change, △ Colour changed.

\*\* Different sealer was used in this case for the improvement of adhesion.

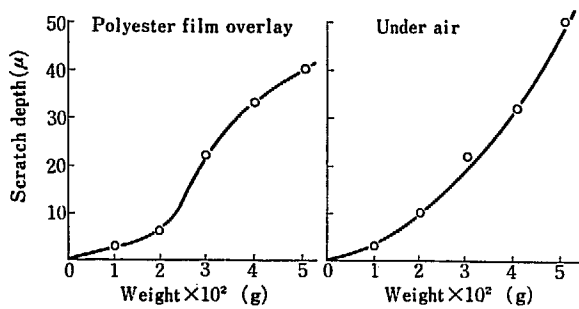


Fig. 14 Scratch hardness of electron beam cured coatings of TAICp(Cl)/MA/TMPTMA/TiO<sub>2</sub>(5/4/1/2) with 2% BPO.

Dose rate: 0.35 Mrad/sec Dose: 3.0 Mrad

次に、表面硬度の比較測定を行なった。結果は Fig. 14 に示すように、比較的高荷重の 200~500 g では空気中照射によるものが、引っかき硬度が若干低い傾向を示したが 200 g 以下の低荷重では大差なく、かつ、構造用合板の JAS による特殊加工化粧板規格（傷の深さは引っかき硬度 A 試験では荷重 200 g で 10 μ 以内、B 試験では 100 g で 10 μ 以内）に充分適合している。

しかし、この樹脂組成物の電子線硬化の特色の発揮が期待されるテーブルトップ、カウンターなどへの応用試験としては今回の試験条件は不充分と考えられるので、再度このようなより苛酷な条件での塗膜試験を引き続き実施中である。

## 5. まとめ

前報に引き続き、塩素を含有するトリアリルイソシアヌレートプレポリマー ( $\overline{M}_n$  約 3700) と各種分子量の塩素を含まぬプレポリマー ( $\overline{M}_n$  4000~9000) を用い、アクリル酸メチルおよびメタクリル酸メチルその他のビニルモノマーとの混合物の電子線硬化の諸条件を検討した。

これによれば、試験に供したプレポリマーのうちでは含塩素のものが分子量の低いためあって溶液粘度が他の場合に比べてはるかに低く、したがって塗料化し易い。しかし、無塩素プレポリマーでも比較的低溶液粘度をあたえるものも見出した。

ビニルモノマーとしてアクリル酸メチルはメタクリル酸メチルに比して、いずれのプレポリマーとの組み合わせでも硬化線量が少く線量率依存性も低く、かつ共重合性が高いのに反して、後者ではホモ重合がまず生じて、次に架橋ゲル化するような傾向を示し、硬化線量も多く、かつ線量率依存性が高い。

また、塩素を含まないプレポリマーでは、電子線硬化に及ぼす分子量の影響は少いが、構造の影響が見受けられた。

また、これら混合物の硬化線量の低下に過酸化ベンゾイル添加は有効ではあるが、著しいものではなかった。

また、モノマーとしてアクリル酸メチルを用い、架橋剤としてトリメチロールプロパントリメタクリレートを加えると、硬化線量は低下しないが硬化物の硬度は上昇し、またこれには照射後の後加熱が有効である。

多くのビニルモノマーとの組み合わせで調べた電子線硬化に対する空気障害は認められず、空気中照射でも粘着せぬばかりでなく、引っかき硬度にも影響しない。

上記樹脂液にさらに酸化チタンを混練して得た白色エナメルをプライマーで目止め処理したパーチクルボードに塗装したものの性能試験を行なった結果、良好な性能を示した。

なお、塗装試験に当っては、東亜ペイント KK 技術部 安里郁夫、中国塗料 KK 滋賀工場 大島正人の諸氏の援助を得た。また本実験全般にわたって吉沢巖氏の協力を得た。ここに記して感謝の意を表したい。

## References

- 1) GOTODA M., SENZAKI Y. and ASO T.: JAERI 5029, 92 (1974)

# 18. エポキシアクリレートプレポリマーおよび そのビニルモノマー混合物の放射線硬化

## 第3報 塗料の電子線硬化への低蒸気圧ビニル モノマーの応用と検索

後藤田 正夫・宮下 泰明\*・嶽山 樹久雄\*\*

### Radiation Curing of Epoxy-Acrylate Prepolymers and Their Mixtures with Vinyl Monomers

#### III. A Survey on Low Vapour Pressure Vinyl Monomers, Suitable for Use in Electron Beam Curable Coating Compositions

Masao GOTODA, Yasuharu MIYASHITA\* and Kikuo TAKEYAMA\*\*

A study on electron beam curing of epoxy-acrylate prepolymer was carried out in the mixtures containing vinyl monomer of low vapour pressure, the use of which is almost essential for the present day practical application.

Viscosity of the mixture, its electron beam curability and performance of the cured coatings on steel panel were examined for 70/30 or 65/35 mixture of bisphenol A type epoxy-acrylate of two different  $\overline{M}_n$ , 520 (RE-1) and 1,120 (RE-2), and one of 40 different vinyl monomers.

The coatings containing RE-1 were resistant to immersion in salt water but poor in adherence, and vice versa for the coatings containing RE-2. The curability was excellent in the combinations of RE-1/acrylic ester and RE-2/methacrylic ester. However, flexibility of the coatings was still not satisfactory in general. Therefore, together with other problems, further studies are required for the practical application of the compositions.

#### 1. 結 言

われわれは、これまでに、エポキシアクリレートプレポリマーまたはそれらのビニルモノマーとの混合物の電子線硬化の基礎的検討を行ない、プレポリマーの構造や粘度、またそれに配合するビニルモノマーの種類などが電子線硬化に及ぼす影響を、とくに線量率効果に着目して検討を行ってきた。

前報<sup>2)</sup>でも触れたように塗装などへの応用を計るためには作業性の点で、プレポリマー自体が低粘度のものをを用いるか、これと共重合性の良い低粘度ビニルモノマーと混合して低粘度溶液として用いる必要がある。エポキ

シアクリレート系のプレポリマーの場合、適当なビニルモノマーが見出し得れば、後者の方が実際に有利である。たとえば、プレポリマーの粘度的制約が少なくなるので、価格や性能の面で適当なものが選べるとか、モノマー混合比などを変えて所望の溶液粘度や硬化物性を得ることが容易となるからである。

われわれは、アクリル酸メチルなどのいわゆる汎用モノマーを用いて、それらをエポキシアクリレートプレポリマーと混合した場合の電子線硬化特性を調べた。しかし、硬化物の物性への影響を調べるまでには至っていない。

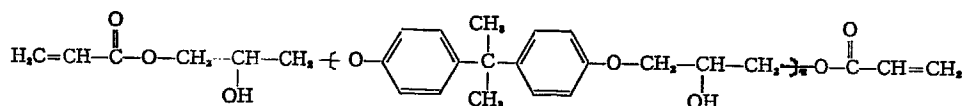
他方、電子線硬化の実用化に際して、一般に蒸気圧の高いこれらの汎用モノマーを用いることは、排気中の有機物含量を増大させることとなり、大気汚染の面から好ましくなく、しかもこの除去装置の付設は経済的に電子線硬化プロセスの特徴を殺してしまうことになる<sup>3)</sup>。

そこで、われわれは、とくに金属塗装を対象とし次のような研究を行なった。すなわち、低蒸気圧ビニルモノ

\* 昭和高分子 KK 大阪研究所

Osaka Laboratory, Showa High Polymer Co., Ltd.

\*\* 大阪工業大学 Osaka Institute of Technology



マーを用い、エポキシアクリレートとしてはその代表的なビスフェノールA型の粘度（換言すれば分子量）の異なるもの二種について、それらの混和性、混合物の電子線硬化性、および得られた硬化物の塗膜物性を調べ、このような目的に用いるビニルモノマーの検索を試みた。

これらの混合系は、一種のモデル的なものであって、実用塗料のビヒクルとしては後述するように密着性が劣るとかその他の問題があり、直ちに実用につながるものではないが、これによりそのような組成物の検討を行なう際の基礎的知見を提供することを目的とするものである。

なお、このようなモノマーは蒸気圧の他に、臭気のないことも作業性および排気処理の面から要求されるので、定性的ではあるがこの点も検討した。

## 2. 実験および操作

### 2.1 原料

エポキシアクリレートプレポリマーとしてはその代表的なものとして、ビスフェノールA型の標準的エポキシ樹脂（シェル化学社製エピコート #827 および #1001）をアミン塩存在下にアクリル酸と 100~130°C で反応させて得られる上記のような構造を持つ二種類のプレポリマー（以下 RE-1 および RE-4 と略記）を使用した。

ここで、RE-1 は  $n$  が 1 ( $\overline{M}_w$  520)、RE-4 は  $n$  が平均 3 ( $\overline{M}_w$  1120) のものである。

次に、モノマーとしてはアクリル酸およびメタクリル酸ビニルエステル（水酸基がアミノ基を含むものなど）35 種の他にアリルエステル5種、その他3種を加え、いずれも市販のものをそのまま使用した。これらは TABLE 1 に総括表示した。

### 2.2 電子線照射

大阪研究所のバンデグラーフ型加速器 (1.5 MeV, 100  $\mu$ A) の電子線を用い、線量率 0.35 Mrad/sec とし、コンベアにより所要線量まで反復照射する方法によった。

なお、コンベア速度を調節し、1回あたりの照射線量は 0.46 または 1 Mrad とした。なお、線量率測定は三醋酸繊維素フィルム照射法によった。

### 2.3 プレポリマー/ビニルモノマー混合物の硬化線量の測定

プレポリマー/ビニルモノマー混合物を2枚のポリエステルフィルム（厚さ 0.1 mm）にはさんで、空気を遮断した状態で、照射線量 0.46 Mrad/pass の単位で照射し、塗膜が以下のような状態となった時を硬化したとした。そして表面に指触による粘着が無くなり、折り曲げた時に弾力のある状態で割れるか、二つ折りにしても裂け目が入らぬような状態になった時の照射線量を硬化線量と規定した。

### 2.4 塗装鋼板の調製

#### 2.4.1 塗装用鋼板

軟鋼板（冷間圧延鋼板 JIS G-3141 の SPCCB）またはボンデ鋼板（リン酸塩皮膜処理鋼板）を用い、試験片寸法は耐屈曲性試験用には 0.4×50×150 mm、その他の試験用には 0.8×70×150 mm とした。軟鋼板 SPCCB の場合は JIS K-5400 の前処理法に従って、#280 の研磨紙でみがいた後パークロルエチレンで洗い、さらに清浄性を清水洗滌で確認してからデシケーター中に保存した。

#### 2.4.2 照射容器

塗装鋼板の照射硬化にあたって、雰囲気酸素濃度を調節するために、しんちゅうで作った Fig. 1 のような照射容器を用いて窒素置換を行なった。置換後容器をコンベアに乗せ、上面のポリエステルフィルム (0.1 mm 厚) を通して電子線照射を行なったが、ポリエステルフィルムによる吸収はこの実験では無視できる程度であり、そのための特別の補正は行なわなかった。

#### 2.4.3 塗装と照射

試験鋼板にパーコーター #34 を使ってプレポリマー溶液を塗布し、2.4.2 の照射容器に納め、市販の高純度窒素 ( $O_2$  濃度 0.01% 以下) を流速 1.5 l/min で導入、空気を置換した後、密閉状態のまま電子線照射し、塗膜の硬化を行なった。照射は線量率 0.35 Mrad/sec, 1 Mrad/pass で行なった。このような塗装条件では硬化塗膜の多くは 50~60  $\mu$  程度となった。なお膜厚を測定して、40~75  $\mu$  の範囲から逸脱するものは試験から除外した。

#### 2.4.4 照射容器の窒素置換

ここで上述の照射容器雰囲気の窒素置換の理由につい

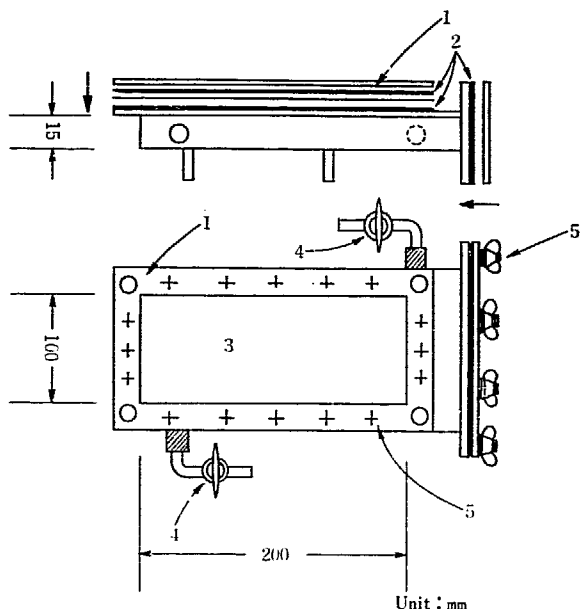


Fig. 1 Irradiation vessel (N<sub>2</sub> atmosphere).  
 1. Cover frame (Brass)  
 2. Rubber packing  
 3. Polyester film window (0.1 mm, thick) for irradiation  
 4. Vacuum stop cock of inlet & outlet of purge N<sub>2</sub> gas  
 5. Set screw

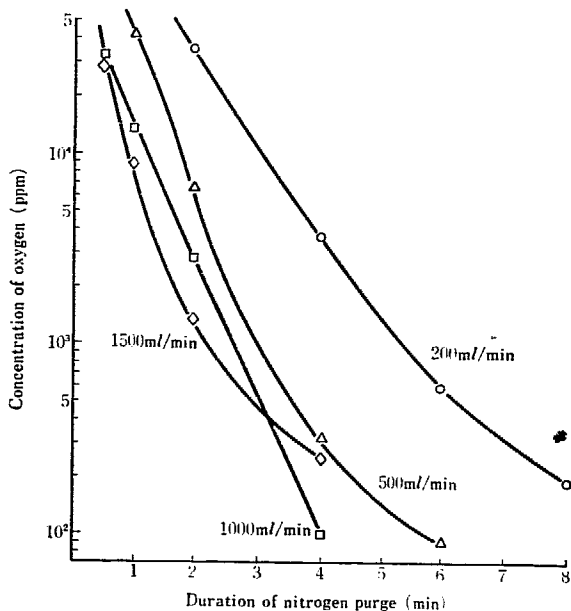


Fig. 2 Effect of flow time & rate of N<sub>2</sub> purging upon O<sub>2</sub> concentration in irradiation vessel.

てのべる。エポキシアクリレート樹脂やそのビニルモノマー混合物のようなアクリル系樹脂組成物の電子線硬化反応は酸素により阻害されることが知られており、これまでわれわれはポリエステルフィルムで覆って照射する方法をとってきた。しかし、これでは実際的でないので、上述のような窒素置換照射容器による硬化法を採ったわ

けである。置換方法は、先にわれわれがフタル酸ジアリルプレポリマー/ビニルモノマー混合物の電子線硬化の研究で行なったのと同様方法<sup>4)</sup>であり、置換条件と容器内の酸素濃度の関係は質量分析計(日立 RMU-5 型)を用いてガス分析により求めた。その結果は Fig. 2 のごとくである。

エポキシアクリレートプレポリマー/ビニルモノマー混合物の場合の雰囲気内の酸素許容濃度がどの位であるかは当然検討すべき問題であるが、今回は、Huemmer<sup>5)</sup>がアクリル化ウレタン樹脂の電子線硬化の場合、酸素濃度を 500 ppm 以下の雰囲気を用いているのにならった。

Fig. 2 の結果から、このような濃度とするために、上述のような窒素置換を流速 1.5 l/min で3分間行なうこととしたものである。

### 2.5 塗膜の性能試験

このようにして得られた硬化塗膜の性能は主として JIS K-5400(塗料一般試験方法)に準拠して試験したが、食塩水浸漬試験は、以下に述べるようなよりきびしい条件下で行なった。

試験項目は次のとおり。

1) 表面硬度: 塗膜の表面硬度は JIS K-5401 に定められた鉛筆引っかき試験機を用いて測定した。すなわち、鉛筆(三菱ユニ)のシンを円柱状に露出させてエッジを塗膜面にのせ、1 kg の荷重をかけた状態で試験板を移動させた時、基板に達する破れが5回の引っかきで2回未満になる硬度番号で表示する。

2) 密着性: 塗膜の下地の密着性はゴバン目試験によった。すなわち塗膜面に安全かみそり用片刃で 1 mm 間隔に縦、横 11 本ずつの基板に達する切り込みを入れ 100 コのゴバン目をつくる。この上へセロテープ(ニチバン KK 製)をはり、はがした跡に残るマス目を数えて評価した(完全に残っていないマス目についてはその残っている面積比率をかけて計数した)。

3) 耐衝撃性: デュポン式衝撃試験器を用いて行なった。曲率半径 6.35 mm の球状先端をもつ撃ち型を塗膜面におき重量 500 g のおもりを落差 50 cm で撃ち型へ落下させて塗膜面に“われ”“はがれ”などの発生があるかどうかを調べた。

4) 耐屈曲性: JIS K-5400 に定められた屈曲試験器を用いて測定した。一定の直径をもつ心棒を軸として試験片を折り曲げ、“われ”“はがれ”の有無により判定した。

5) 耐塩水性: 塗装鋼板の裏面にはエポキシ樹脂系船舶用塗料(中国塗料 KK 製ビスコン AC-AL)を塗装し、さらに板の周辺部は溶融したパラフィンワックス中に浸漬して両面とも端から 5~10 mm 幅に塗り包みシールした。そして、塗膜面には食塩水浸漬の直前に基板に

項目 判定 規準 記号	密着性	耐衝撃性	耐屈曲性	耐塩水性	耐溶剤性
	100 コのマス目中ではがれず残った数	3カ所の結果を1組として	折り曲げに耐える心棒の径	切りかき傷からの浸蝕の進行具合、フクレなど	フクレ、膨潤などの発生程度
◎	76~100	異状(ワレ、ハクリ)なしが2カ所以上	2φ>	切りかき傷からハクリの進行なし	変化なし
○	51~75	小ハクリ以上の損傷が発生しない	3~4φ	切りかき傷から5mm以内のハクリ、着色点少数、小フクレ2~3コ、まで	周辺部に微少フクレ少数まで
△	26~50	ワレの発生は1コまで(ハクリのみは可)	6~8φ	切りかき傷から10mm以内のハクリ、着色点やや多し、フクレ10コ以内まで	小フクレが半分以下の面積に分布
×	0~25	ハクリ+ワレが2コ以上	10φ<	フクレが半分以上、切りかき傷から10mm以上のハクリ	フクレが半分以上の面積に発生

達する深さに長さ約15cmのX字型の切り込みを入れ3%食塩水中に4日間浸漬を行なった。結果の判定はX切り込み部からの食塩水の侵入程度やフクレなどにより行なった。

6) 耐溶剤性: 塗装板をそのまま試薬1級のトルエン中に4日間浸漬し“ふくれ”“はがれ”艶の消失などにより評価した。

以上の結果を上を示す4段階に分けて評価した。

ただし、耐塩水試験でののはくりはX字型切りかき傷から食塩水が浸入した形跡の認められる部分で、メクレを指すものではない。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 エポキシアクリレートプレポリマーの各種モノマーへの溶解性

各種ビニルモノマーをエポキシアクリレートに対し、RE-1ではプレポリマー/ビニルモノマー比、70/30、分子量の大きいRE-4では65/35の比率でそれぞれ混合し、溶解して透明となったものについてはブルックフィールド型回転粘度計によって、25°Cで粘度を測定した。

この結果は、TABLE 1に表示したようであるが、RE-1と4とでは分子量の差が大きく現われ、RE-4ではモノマー濃度を5%大きくしたにもかかわらず、溶液粘度が非常に高くなり、ほとんどの場合同一ビニルモノマーで比較してみてもRE-1のそれより一桁高い粘度を与えている。

アクリル酸(およびメタクリル酸)エステル系モノマーの場合、アルキル鎖の鎖長が大となるにつれ(炭素数8以上)溶解し難くなる。また、対応するアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルとでは、後者の方が溶解性が低く、溶液粘度が全般的に高くなる傾向が見られる。

#### 3.2 エポキシアクリレート/モノマー溶液の電子線硬化と硬化塗膜の性能

二種のエポキシアクリレート/モノマー溶液、すなわちRE-1/モノマー(70/30)とRE-4/モノマー(65/35)の電子線硬化性を、2.3の方法によりまず指触法による硬化線量によって調べた。結果はTABLE 1に表示したように二、三のアリルエステル系のモノマーを除き、多くのビニルモノマーでは1Mrad前後の比較的小線量で硬化した。

とくに、メタクリル酸(またはアクリル酸)エステル系モノマーはほとんどが1Mrad以下の照射線量で硬化するが、そのなかでもメタクリル酸エステルに比べてアクリル酸エステルの方が低い硬化線量を与えている。

次に、2.4に述べたように軟鋼板にこれら樹脂液をバーコーターで塗布し、窒素置換した照射容器中で電子線照射して硬化塗膜を作製し、それら塗膜の性能試験を行なった。なお、照射線量は、前記の必要硬化線量に応じて、それより多い目の線量(1.4Mrad以下のものでは2Mrad)を適宜選んだ。

結果を総括するとTABLE 2のようになった。これによると、ゴバン目試験による塗膜の鋼板面への密着性は、RE-1系統の場合、硬化不十分で塗膜がやわらかいと思われるものを除いては、いずれも思わしくなく、RE-4系統の場合でも5種類ばかりが比較的良好な結果をあげているが、大部分は同様不良な結果を与えている。

ところで、このエポキシアクリレート樹脂は従来からの触媒法により硬化させた場合、優れた密着性を示すことが知られている<sup>3)</sup>に反し、電子線硬化の場合このように密着性が不良な結果を得た点は、全く意外な結果であった。これは、硬化が常温付近の比較的低温で急速に行なわれるために硬化による容積収縮にともなう内部応力の緩和が充分に行なわれぬことが、樹脂液の初期粘度が高く、また硬化に至るまでに熱硬化の場合のように粘度低下の期間がなく、充分な鋼板面との濡れが行なわれぬ

ためではないかと推察される。

この他の機械的性能として耐衝撃性、耐屈曲性も、RE-1 系統のほとんど、RE-4 の場合でも大部分が不良であるが、これは表面硬度値ともあわせ考えて、硬化物の架橋度が高く、硬度が高すぎたためと考えられる。

この架橋度との関連で予想されるように、耐溶剤性は一般に良好な成績を示しているが、逆に耐屈曲性はあまり良好でない。しかし、RE-1 と RE-4 の両系統では架橋点間の長い後の方が良好な結果を与えている組み合わせが多く見られる。さらに密着性と架橋度の両面に相関関係のある耐塩水性では、全般的にやはり良い結果を得ていないが、RE-1 系統ではいくつかの良好な組み合わせが得られている。

一般的に見て、強いて両プレポリマーの優劣を比較すると RE-4 の方が RE-1 よりも良好な結果を与えるようである。しかし、この系統では溶液粘度が著しく高く、実用的にはモノマーでさらに希釈する必要があり、そうすると電子線硬化性および塗膜物性が著しく変わってくる可能性が高い。

そこで、この基礎的実験結果から、これらエポキシアクリレート/モノマー混合物の電子線硬化性塗料化を計るためには、次のような方策を考える必要がある。

1. エポキシアクリレートプレポリマーとして構造的に RE-1 が 4 よりもモノマーと混合した場合の溶液粘度が低く、またそれらの硬化物が柔軟性を持つようなもの選定。
2. 塗膜物性を向上させるような添加物の検討。密着性を向上させるための適当なモノマーの探索が防錆性添加剤（例えば顔料）による耐塩水性の向上など。
3. 対象物の前処理。密着性を向上させるために前処理鋼板の使用または膜厚を低下せしめることなど。

### 3.3 低濃度エポキシアクリレート/モノマー溶液の電子線硬化と硬化塗膜の性能

前節の終りに、幾つかの考察を行なったが、比較的容易な方法として、モノマーの混合比を増して溶液の粘度を低下させることと、塗膜の密着性向上のために前処理鋼板を用いることが考えられるので、これらの点の検討を試みた。

まず、前節の塗膜性能試験結果で、比較的良好なものを選び出し、再録してみると TABLE 3 のようである。そこで、これら混合物のモノマー量を増大させて溶液粘度を数ポイズ程度とするに必要なモノマー量を測定した。結果は同表にまとめたとおりである。これらのうちモノマー増量により RE-4/LE-BO は相溶性の限界を越えるためか白濁した。また、RE-1/AX-T、RE-1/TAP および RE-4/AX-C-1 は硬化線量が著しく増加した。そこで、これと臭気の強い RE-1/O-CHA とを除いた樹脂液を用いて、ボンデ鋼板に塗装したものの電子線硬化を

行ない、塗膜性能の試験を行なった。

結果を TABLE 4 に総括表示した。なお、これらのうち RE-1 を用いたものは密着性が不良であり、ゴバン目試験で 1mm 間隔にカットしたものでは試験片相互の相連がつかめなかったため、さらに 2mm のクロスカットによって試験した。

これによれば、これら塗膜はいずれも比較的硬度が高いが、密着性、耐塩水性のいずれにも優れたものは得られなかった。しかし、比較的良好なものとして、RE-1 には HEMA、LE-HOP、NK-2G の三種のメタクリル酸エステル系モノマーとの組み合わせと RE-4 には HEA または O-HPA の二種のアクリル酸エステル系モノマーとの組み合わせがあげられた。これからして、RE-1 および RE-4 に配合するモノマーとして前者ではメタクリル酸、後者ではアクリル酸エステル系モノマーがそれぞれ適当ということになる。

次報において、これらの樹脂系をビヒクルとし、各種顔料を混和して調製したモデル的塗料の電子線硬化について報告する。

## 4. ま と め

エポキシアクリレートプレポリマーの各種モノマー混合物の電子線照射の基礎的検討を、そのモデル的プレポリマーとしてビスフェノール A 型のもので末端二重結合間の鎖長の異なるもの二種 (RE-1 および RE-4) に対し各種低蒸気圧モノマーを配合したものについて行なった。すなわち、これら相互の相溶性および得られる溶液の粘度、混合溶液の電子線硬化性および得られる硬化塗膜の性能などを調べ、これらの組合せに適当なモノマーの探索を行なった。この実験そのものが、このような電子線硬化性エポキシアクリレート/ビニルモノマーの直接的実用化を旨としたものではないので、混合物の粘度の面その他からいっても直接的に良好な組成物は見出し得なかった。しかし、この実験の範囲でも、基本骨格の短い RE-1 の場合には耐塩水性、耐溶剤性は比較的良好であるが密着性が不足し、他方基本骨格の長い RE-4 を用いた場合には密着性の良好なものでは耐塩水性が劣るという結果が得られた。また、これらプレポリマーに配合するビニルモノマーとしては、前者ではメタクリル酸エステル系、後者ではアクリル酸エステル系のものが良好な性能を与える傾向を示した。

いずれにせよ、モデル的組み合わせ組成物を取りあつたものであるから、直接的な結論は得られないが、今後、具体的な配合を検討する上に役立つものと期待したい。

終りにあたり、ガス分析に指導協力頂いた当所 杉浦俊男主任研究員に感謝の意を表します。



TABLE I Viscosities of RE-1/monomer (70/30) and RE-4/monomer (65/35) mixtures, with reference

Monomer	Chemical structure	Notation	a) Supplier	b) Inhibitor (ppm)	c) Odour
2-Ethyl hexyl methacrylate	I	LE-EH	K	30	△
Cyclo hexyl acrylate		O-CHA	O		×
Decyl acrylate		AX-DA	T	100	×
Decyl methacrylate		LE-ID	K	100	×
Lauryl methacrylate			T		○
2-Hydroxy ethyl acrylate	II	HEA	T	30	○
" " methacrylate		HEMA	M		△
2-Hydroxy propyl acrylate		O-HPA	O	○	
" " methacrylate		LE-HOP	K	250	○
2-Hydroxy 3-phenoxy propyl acrylate	III	AX-P-1	T	300	○
Methoxy ethyl acrylate	IV	AX-C-1	T	50	△
" " methacrylate		LE-MO	K	250	×
Ethoxy ethyl acrylate		AX-C-2	T	100	△
n-Butoxy ethyl methacrylate		LE-BO	K		○
Dimethyl aminoethyl methacrylate	V	LE-DM	K	200	×
Diethyl aminoethyl methacrylate		LE-DE	K	300	△
Trimethylol propane triacrylate	VI	O-TMP	O	HQ60	○
" " trimethacrylate		AE-TMP	M		○
Oligo acrylate M-800	VII	M-800	T	HQ100	○
Ethyleneglycol dimethacrylate		AE-ED	M		△
Diethyleneglycol diacrylate		NK-A-2G	N	100	○
" " dimethacrylate		NK-2G	N	60	○
Triethyleneglycol diacrylate		NK-A-3G	N	100	○
" " dimethacrylate		NK-3G	N	60	○
1,4-Butanediol diacrylate	VIII	O-1,4BD	O	60	○
" " dimethacrylate		NK-BD	N		○
1,3-Butanediol dimethacrylate		LE-1,3BG	K	100	△
Neopentylglycol diacrylate		NK-A-NPG	N	100	○
" " dimethacrylate		NK-NPG	N	60	○
1,6-Hexanediol diacrylate		O-HD	O	200	○
" " dimethacrylate	LE-HX	K	△		
Allyl acrylate	IX	AX-AL	T	100	×
Allyl methacrylate		LE-AL	K	100	×
Diallyl phthalate	X	DAP	DA		○
Diallyl maleate	XI	DAM	NR		△
Triallyl iso-cyanurate	XII	TAIC	NI		○
Triallyl phosphate	XIII	TAP	NR		○
Tetra allyloxy ethane	XIV	TAOE	HE		△
Divinyl benzene		DVB	NR		×
Methyl ester of acrylic acid dimer	XV	AX-D	T	50	○
Methyl ester of acrylic acid trimer		AX-T	T	50	○

## a) Supplier;

K: Kyoisha Yushi Co. M: Mitsubishi Rayon Co. N: Shin Nakamura Kagaku Co. NR: Nakarai Kagaku Co.  
O: Osaka Yuki Kagaku Co. T: Toagosei Co. DA: Daiso Kagaku Co. HE: Hoechst AG. NI: Nippon Kasei Co.

## b) MEHQ (hydroquinonemonomethylether) was used, otherwise indicated as HQ (hydroquinone).

## c) Degree of odour; ○: weak, i. e., faint and almost not disagreeable

△: medium

×: strong, i. e., offensive and disagreeable

## d) Viscosity;

×: not measured because epoxyacrylates did not dissolve in monomers.

△: not measured because of poor solubility of epoxyacrylates in monomers.

to the chemical structures of the monomers

RE-1 series		RE-2 series	
Viscosity <sup>d)</sup> poise	Dose to cure (Mrad)	Viscosity <sup>d)</sup> poise	Dose to cure (Mrad)
×	—	×	—
17.2	0.9	300	0.9
△	—	×	—
×	—	×	—
×	—	×	—
13.9	0.5	192	2.3
16.8	0.9	226	0.9
22.6	0.9	330	0.9
24.8	0.9	417	0.9
204	0.5	6610	0.9
4.1	0.9	35	0.9
4.9	1.9	43	1.9
4.8	0.9	46	7.8
8.2	1.9	106	3.2
30.4	0.9	×	—
29.3	0.9	△	—
226	0.5	△	—
225	0.9	△	—
217	0.5	8740	0.5
15.8	0.9	294	1.4
27.7	0.5	154	0.5
24.3	0.9	313	0.9
34.4	0.5	599	0.9
31.0	0.9	602	0.9
16.3	0.5	224	0.5
20.6	0.9	333	0.9
29.3	1.4	514	0.9
40.3	0.5	872	0.5
52.4	0.9	1696	0.9
20.1	0.9	321	1.5
25.7	1.4	501	1.9
2.2	1.4	15.7	1.9
3.7	3.2	29.9	3.2
64.4	5.6<	1440	8.8
14.8	3.7~	240	7.8>
456	0.9	△	—
85.2	1.4	1556	7.8
30.4	1.4~1.9	15460	—
10.3	3.7	×	—
13.2	3.7	178	5.6<
93.7	1.4	2836	6.9>

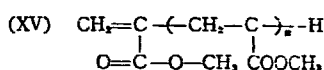
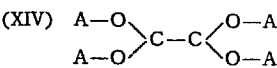
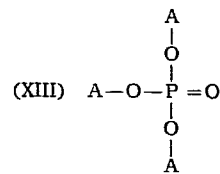
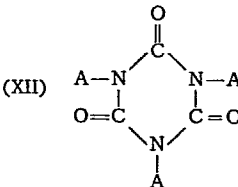
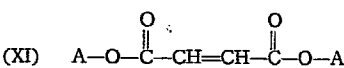
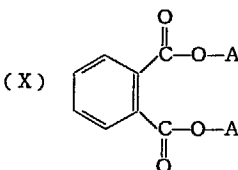
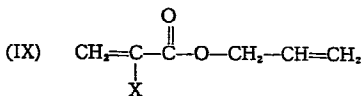
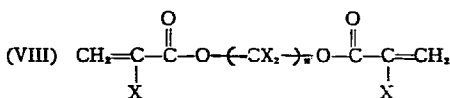
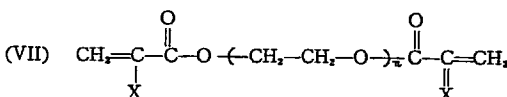
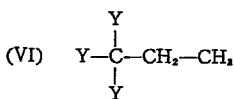
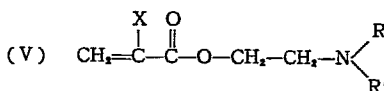
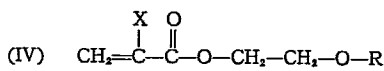
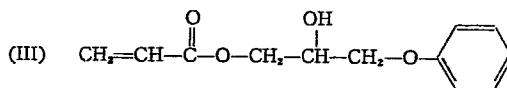
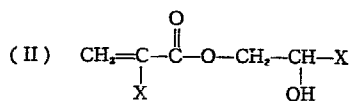
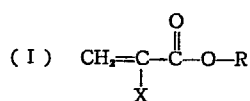
Note: R: -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,X: -H or -CH<sub>3</sub>,Y:  $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2- \\ | \qquad \parallel \\ \text{X} \qquad \text{O} \end{array}$ A: -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>,

TABLE 2-1 Performance of electron beam cured coatings on steel  
 (I): RE-1/monomer (70/30) mixtures

Monomer	Irrad. dosage <i>ibid</i> to cure	Pencil hardness	Cross cut adhesion test	Impact resistance		Bending test	Immersion test	
				0.5 kg	1.0 kg		3% NaCl	Toluene
None	2/	4H* H~2H**	◎ ×	○ ×	×	×	×	◎
O-CHA	2/0.9	H~2H	×	△	×	×	○	○
HEA	2/0.5	2H~3H	×	△-×	×	×	× <sup>△</sup> -△	◎
HEMA	2/0.9	3H~4H	×	△	×	×	◎	◎
O-HPA	2/0.9	4H	×	△	×	×	◎	◎
LE-HOP	2/0.9	2H~3H	×	×	×	×	◎	◎
AX-P-1	2/0.5	3H~4H	×	△	×	×	△-×	◎
AX-C-1	2/0.9	5H	×	×	×	×	×	◎
LE-MO	5/1.9	4H~5H	×	△	×	×	△	◎
AX-C-2	2/0.9	5H	× <sup>-△</sup>	×	×	△	×	×
LE-BO	5/1.9	3H~4H	×	△	×	×	×	◎
LE-DM	2/0.9	H~2H	×	×	—	×	×	◎
LE-DE	2/0.9	H~3H	×	×	×	×	×	◎
O-TMP	2/0.5	4H	×	△-	×	×	×-△	×-△
AE-TMP	2/0.9	4H~5H	×	×	—	×	×	×
M-800	2/0.5	H	×	×	—	×	○	×
AE-ED	2/0.9	6~9H	×	×	—	×	○	×
NK-A-2G	2/0.5	3H~4H	×	△	×	×	○	◎
NK-2G	2/0.9	5H	×	×	—	×	○	◎
NK-A-3G	2/0.5	2H	×	△	×	×	△	△
NK-3G	2/0.9	5H	×	×	×	×	△	◎
O-1,4BD	2/0.5	4H	×	×	—	×	△	◎
NK-BD	2/0.9	6~9H	×	×	—	×	△ <sup>°</sup>	×
LE-1,3BG	2/1.4 5/1.4	4H 2H	×	△ ×	×	×	× <sup>-△</sup> ×	△ <sup>°</sup> -◎ ◎
NK-A-NPG	2/0.5	2H	×	×	—	×	○	×
NK-NPG	2/0.9	4H	×	×	—	×	○	×
O-HD	2/0.9	4H	×	△	×	×	○	○
LE-HX	3/1.4	H	×	×	—	×	△	◎
AX-AL	2/1.4 5/1.4	H~2H H~2H	×	×	×	×	△ × <sup>-△</sup>	◎ ○
LE-AL	5/3.2	2H~3H	× <sup>-△</sup>	×	—	×	× <sup>-△</sup>	◎
DAP	8/5.6<	4H	×	×	×	×	× <sup>-△</sup>	◎
DAM	5/3.7~	H	×	×	—	×	△	◎
TAIC	2/0.9	H	×	△	×	△	×	×
TAP	2/1.4 5/	F~H 4H	○ ×	◎ ◎	◎ ×	○ ×	×	◎ ◎
TAOE	5/1.4~1.9	H	×	○	×	×	×	×
DVB	5/3.7	5H	×	△	×	×	×	◎
AX-D	5/3.7	5H	×	×	×	×	△	◎
AX-T	2/1.4 5/1.4	B~H 4H~5H	△~◎ ×	◎ △	◎ ×	◎ ×	△ △ <sup>-×</sup>	×
NK-A-BPE-4	2/0.9	6H<	×	△	×	×	△	×
NK-BPE-4	2/0.9	3H~4H	×	×	×	△	×	×

\* & \*\* are the cases with coating thickness of 18~30 $\mu$  and 35~60 $\mu$ , respectively.

TABLE 2-2 Performance of electron beam cured coatings on steel  
 (II) : RE-4/Monomer (65/35) mixtures

Monomer	Irrad. dosage <i>ibid</i> to cure	Pencil hardness	Cross cut adhesion test	Impact resistance		Bending test	Immersion test	
				0.5 kg	1.0 kg		3% NaCl	Toluene
O-CHA	2/0.9	5H	×	×	—	×	× <sup>-Δ</sup>	Δ
HEMA	2/0.9	3H	×	×	—	×	× <sup>-Δ</sup>	◎
O-HPA	2/0.9	3H~5H	×	Δ	Δ <sup>-*</sup>	◎	○	◎
LE-HOP	2/0.9	3H~4H	×	×	—	×	Δ	◎
AX-P-1	2/0.9	H	○◎	×	—	×	×	○
AX-C-1	2/0.9	5H	◎	○◎	Δ-○	◎	×	Δ-○
LE-MO	5/1.9	2H~4H	×	Δ	×	×	Δ	◎
AX-C-2	10/7.8>	4H~5H	×	Δ	Δ	◎	Δ	◎
LE-BO	5/3.2	4H~5H	○	Δ	×	◎	Δ <sup>-*</sup>	Δ
M-800	2/0.5	6~9H	×	×	—	×	Δ	○
AE-ED	3/1.4	6~9H	×	×	—	×	× <sup>-Δ</sup>	◎
NK-A-2G	2/0.5	5H	×	Δ	×	×	Δ <sup>-Δ</sup>	◎
NK-2G	2/0.9	6~9H	×	×	—	×	×	◎
NK-A-3G	2/0.9	H~2H	×	Δ	×	Δ	○ <sup>-Δ</sup>	◎
NK-3G	2/0.9	6~9H	×	×	—	×	○	○
O-1,4BD	2/0.5	3H~4H	×	Δ	×	×	×	○
NK-BD	2/0.9	5H~6H	×	×	—	—	× <sup>-Δ</sup>	○
LE-1,3BG	2/0.9	4H~6H	×	×	×	×	×	×
NK-A-NPG	2/0.5	2H	×	×	×	×	○ <sup>-Δ</sup>	Δ-○
NK-NPG	2/0.9	3H~5H	×	×	—	×	×	○ <sup>-Δ</sup>
O-HD	2/0.5	6~9H	×	Δ	×	×	Δ	×
LE-HX	5/1.9	9H<	×	×	—	×	×	Δ
AX-AL	5/1.9	3H	×	×	—	×	× <sup>-Δ</sup>	○
LE-AL	5/3.2	2H	×	×	—	×	×	◎
DAP	10/8.8	H~2H	×	Δ	Δ	◎	Δ <sup>-*</sup>	× <sup>-Δ</sup>
DAM	8/7.8	4H~5H	×	×	—	×	×	◎
TAP	10/7.8	6~9H	◎	◎	×	Δ	Δ <sup>-*</sup>	Δ
AX-D	8/5.6<	6~9H	× <sup>-Δ</sup>	× <sup>-Δ</sup>	×	○◎	Δ-○	Δ
AX-T	8/6.9	2H~5H	×	Δ	×	○	Δ	Δ
HEA	2/2.3	5H	Δ <sup>-*</sup>	Δ	×	◎	×	◎
	5/.	9H<	Δ	Δ	×		Δ-○	◎

TABLE 3 Physical properties of selected compositions for electron beam curing

Pre-polymer	RE-1 & 4/monomer mixtures					Performance test of cured coatings					Diluted RE-1 & 4/monomer mixtures		
	Monomer	Odour	Viscosity at 25°C poise	Monomer (%)	Dosage to cure (Mrad)	Irrad. dosage (Mrad)	Cross cut adhesion test	Impact resistance 0.5 kg	Immersion test		Viscosity at 25°C poise	Monomer (%)	Dosage to cure (Mrad)
									3% NaCl	Toluene			
RE-1	O-CHA	×	17.2	30	0.9	2	×	△	○	○	→ 4.6	41	→ 0.9
	HEMA	△	16.8	"	"	"	×	△	◎	◎	5.8	40	1.4
	O-HPA	○	22.6	"	"	"	×	△	◎	◎	5.2	44	0.9
	LE-HOP	○	24.8	"	"	"	×	×	◎	◎	4.9	45	1.4
	O-HD	○	20.1	"	"	"	×	△	○	○	4.3	43	0.5
	NK-A-2G	○	27.7	"	0.5	"	×	△	○	◎	3.4	50	0.9
	NK-2G	○	24.3	"	0.9	"	×	×	○	◎	4.5	45	1.4
	TAP	○	85.2	"	1.4	"	○	◎	×	◎	7.0	59	12<
AX-T	○	93.7	"	"	"	△, ◎	◎	△	×	2.4	65	12<	
RE-4	HEA	○	192	35	2.3	5	△	△	△-○	◎	2.4	64	1.4~
	O-HPA	○	330	"	0.9	2	×	△	○	◎	2.6	68	1.8
	NK-A-3G	○	599	"	"	"	×	△	◎	◎	2.5	71	0.9
	NK-3G	○	602	"	"	"	×	×	○	○	1.8	72	1.8
	LE-BO	○	99	"	3.2	5	○	△	×-△	△	* 1.4	63	9<
	TAP	○	1556	"	7.8	10	◎	◎	△-×	△			
	AX-P-1	○	6610	"	0.9	2	○-◎	×	×	○			
	AX-C-1	△	35	"	"	"	◎	○-◎	×	△-○	1.6	54	7<

\* turbid

TABLE 4 Performance of electron beam cured coatings on phosphatized steel (diluted RE-1 &amp; 4/monomer mixtures in TABLE 3)

Prepolymer	Monomer	Grooved rod coater #	Pencil hardness	Cross cut adhesion test		Immersion test 3% NaCl
				1 mm Rating (*)	2 mm Rating (*)	
RE-1	HEMA	34	4H	×	(0)	△-○
		20	"	×	(0)	○ (64)
	O-HPA	34	5H	×	(0)	△-○
		20	"	×	(0)	△ (35)
	LE-HOP	34	3H	×	(0)	△-○
		20	5H	○	(75)	◎ (84)
	O-HD	34	3H	×	(0)	◎
		20	4H	×	(0)	×
	NK-A-2G	34	3H	×	(0)	◎
		20	"	×	(7)	△ (25)
	NK-2G	34	4H	×	(0)	○
		20	3H	×	(0)	○ (70)
RE-4	HEA	34	5H	◎	(100)	×
		20	3H	◎	(100)	
	O-HPA	34	6~9H	◎	(100)	○**
		20	5H	◎	(100)	

Note: Irradiation dosage; 2 Mrad for RE-1/monomer mix.

; 3 Mrad for RE-4/monomer mix.

Coating film thickness; 50~70μm by #34 grooved rod coater.

; 25~35μm by #20 grooved rod coater.

\* Number of squares remaining intact.

\*\* Slightly discoloured.

## References

- 1) GOTODA M., YANAGI K., HANYUDA T. and MORI K.:  
JAERI 5029, 105, (1974)
- 2) *ibid.* 114 (1974)
- 3) HOKAMURA S., MORI K. and HANYUUDA T.: Japan  
Chemical Industry Association Monthly, 25, 222  
(1972)
- 4) GOTODA M., YOKOYAMA K., KODAMA T., and KONO  
Y.: JAERI 5026, 101 (1970)
- 5) HUEMMER T. F.: *J. Paint Technology*, 44, 61 (1972)

# 19. エポキシアクリレートプレポリマーおよび そのビニルモノマー混合物の放射線硬化

## 第4報 電子線硬化による防錆塗装における顔料添加効果

後藤田 正夫・宮下 泰明\*・森 和敏\*\*

### Radiation Curing of Epoxy-Acrylate Prepolymers and Their Mixtures with Vinyl Monomers

#### IV. Effects of Addition of Pigments to Epoxy-Acrylate/Vinyl Monomer Mixtures upon the Electron Beam Curing of Their Coatings on Steel

Masao GOTODA, Yasuharu MIYASHITA\* and Kazutoshi MORI\*\*

Several coatings, cured by electron beams, were prepared with the mixtures of epoxy-acrylate, vinyl monomer and various pigments. Anticorrosive tests were carried out in order to find suitable pigments for the purpose. A mixture of bisphenol A type epoxy-acrylate ( $\bar{M}_n=520$ ) and 2-hydroxypropyl methacrylate (52/48) was chosen as a coating vehicle. Three types of iron oxide and two types of zinc chromate were used as pigments.

Doses required for curing, hardness and adherence of the cured coatings didn't differ so much from those of pigmented ones (20%). Viscosities of the paints became slightly higher when iron oxide pigments were added, while the viscosities markedly increased when zinc chromate pigments were used. Some coatings showed excellent resistance to salt water immersion with test specimens scratched crosswise on the surface. The stability in storage decreased for the paints containing zinc chromate pigments in the presence of acrylic acid in the vehicle. Red iron oxide was generally found to be the most suitable among the pigments tested.

#### 1. 緒 言

前報<sup>1)</sup>において、エポキシアクリレートの電子線硬化の塗装（とくに金属塗装）への利用を計る目的で、これに配合するに適した低蒸気圧で臭いの少ないビニルモノマーの検討を試みた。すなわち、ビスフェノールA型エポキシアクリレートの分子量の異なるもの二種の各種ビニルモノマーとの混合物によりモデル的塗料組成物を作

製し、それらの電子線照射による塗装鋼板の性能の比較検討を行なった。しかし、これらはモデル的な配合組成のものであり、そのままでは満足な結果を与える組成物は得られなかった。しかし、各種モノマーによる傾向は把握しえたので、今後このような目的により適したプレポリマーを用いたり、適当なモノマーの配合などにより実用となる組成を見出す判断の基準には充分なりうるものと考えられる。ところで、実際の塗料は、さらにこのような樹脂組成物に顔料添加を行なって使用されるものであり、顔料配合による問題点、例えば粘性挙動、電子線硬化性、また得られる塗膜の性能などへの影響などをさらに調べる必要がある。

このような問題について、Heummerら<sup>2)</sup>はすでにアクリル化ウレタンのビニルモノマー溶液からの電子線硬化性塗料調製にあたっての顔料添加の影響をかなり詳細

\* 昭和高分子 KK 大阪研究所  
Osaka Laboratory, Showa High Polymer Co. Ltd.

\*\* 関西大学工学部  
Faculty of Engineering, Kansai University

に調べている。顔料としてはその目的（防錆または着色など）、使用箇所（戸外または屋内）や用途（鋼板または木材塗装など）などにより種類も多岐にわたるが、ここでは鋼板のプライマー塗装の場合に限定して、ビヒクル樹脂液との組合せを検討することとした。これは、エポキシ樹脂塗料が特性上、そのような方面に従来から使われており、また、このようなエポキシアクリレートの用途としても適当と考えられたからである。

このような目的に用いられる防錆顔料は幾つか考えられるが、先にわれわれ<sup>3)</sup>が行なったフタル酸ジアリルプレポリマーとビニルモノマー混合物の電子線硬化性プライマーの研究を参考とし、中性顔料として酸化鉄、塩基性顔料としてクロム酸塩系のものを用いて検討することとした。

また、エポキシアクリレート樹脂組成物の方は前報<sup>1)</sup>で、鋼板塗装に用いて比較的良好な成績を示しているものを用いた。

## 2. 実験および操作

### 2.1 樹脂組成物および顔料

試作塗料のビヒクルとしては前報でそれぞれ使用したビスフェノールA型のエポキシアクリレートであるRE-1(Mn 520, シエル化学 KK 製, エピコート #827 のアクリル酸エステル)と、ビニルモノマーとしてLE-HOP(共栄社油脂 KK 製, 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート)の52/48(重量比)混合物を用いた。いずれも精製せずそのまま使用した。また、モノマーの一部としてアクリル酸添加効果を調べたが、これも半井化学薬品 KK 提供のものをそのまま使用した。

上記ビヒクルに配合する顔料としては、TABLE 1 に示すような酸化鉄系のもの3種、塩基性クロム酸塩系のもの2種、計5種をそれぞれ比較使用した。

### 2.2 塗料の調製

上記のビヒクルに顔料を80/20(重量比)の割合で加えたものを内容積約1lのペブルポットミルを用いて良く混練し、混練10数時間ごとに試料の一部をとり出し

て、つぶゲージ(JIS K 5400 準拠)を用いて分散状態を調べ、つぶが30 $\mu$ 以下となるまで混練を続けた。このようにして得られた顔料分20%の塗料に必要なに応じてさらにビヒクルを添加し、顔料分5および10%のものを作製した。

またこれらに、塗膜の付着性賦与効果と原料プレポリマーの酸価の影響を調べるためアクリル酸をさらに2.5 phr (parts per hundred resin) 加えたものも使用した。

### 2.3 塗料の流動性測定

次に、このようにしてビヒクルに顔料を添加(pigmentation)して塗料化することによる流動性の変化をグリーン型同心円筒回転粘度計(岩本製作所製ユニバーサルレオメーター)により、せん断速度200~1000 sec<sup>-1</sup>程度で、粘度のせん断速度依存性から調べてみた。

これは、内外筒間に測定しようとする塗料をおき、外筒を回転させて、塗料にせん断力を加え、それに伴い内筒に掛かるせん断応力を内筒に接続したトーションワイヤーのねじれ角から求め、粘度を算出するものである。使用した粘度計の諸元は次のようである。

外筒半径  $R_c$  15 mm

内筒半径  $R_b$  14.5 mm

内筒長さ  $h$  70 mm

外筒回転数  $N$  5~40 r. p. m.

または 50~350 r. p. m.

これより、次のものがそれぞれ算出される。

$$\text{せん断速度 } \dot{\gamma} = \frac{2(2\pi N/60)}{1 - \frac{R_b^2}{R_c^2}}$$

$$\text{せん断応力 } S_i = \frac{T}{2\pi h R_p^2}$$

$$\text{粘 度 } \eta = \frac{S_i}{\dot{\gamma}}$$

ここに  $T$  はトーションワイヤーのねじれ角から求めたトルクである。

### 2.4 電子線照射と塗料の硬化線量の測定

まず塗料の硬化に必要な照射線量を求めたが、これには塗料約1gを2枚の10×10 cmのポリエステルフィルム(厚さ100 $\mu$ )の間に挟んで薄層(約20 cm<sup>2</sup>程度)としたものを、従来同様バンデグラーフ加速器からの電

TABLE 1 Pigments

Pigment	Trade name	Supplier	Colour	Chemical composition
Iron oxide	Mapico Red R-220-3	Titan Kogyo Co.	red rust	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Mapico Yellow LL-XLO	Titan Kogyo Co.	yellow	FeO(OH)·nH <sub>2</sub> O
	Bengara KN-320	Toda Kogyo Co.	black	Fe <sub>3</sub> C <sub>4</sub>
Zinc chromate	Zinc tetroxy chromate ZTO	Kikuchi Shikiso Co.	yellow	ZnCrO <sub>4</sub> ·4ZnO·3H <sub>2</sub> O
	Zinc potassium chromate ZPC	Kikuchi Shikiso Co.	greenish yellow	K <sub>2</sub> O·4CrO <sub>3</sub> ·4ZnO·3H <sub>2</sub> O



子線 (1.5 MeV, 100  $\mu$ A) により, コンベアを用いて, 線量率 0.35 Mrad/sec, 0.46 Mrad/pass の条件で照射して行なった。

硬化は, この 1 pass の照射単位で塗膜状態を調べ, 前報<sup>1)</sup> に述べた方法で定性的に硬化に達したかどうかの判断を行ない, 硬化線量を求めた。

## 2.5 塗装試験片の調製とその性能試験

塗装試験片は前報で用いたと同様のボンデ鋼板 (リン酸塩皮膜処理鋼板) で寸法 0.8×70×150 mm のものに, バーコーター #20 を用いて, 試作塗料を塗布し, 前報所載の照射箱に納め, 市販の純度 99.9% の窒素ガスを流入速度 1.5 l/分 で, 3.5 分間置換して内部を N<sub>2</sub> 雰囲気とした後, この照射箱を照射用コンベアにより照射した。

照射は, 前の硬化線量測定と同様, 線量率 0.35 Mrad/sec の電子線 (1.0 Mrad/pass) により, それぞれの硬化線量よりも 0.5~1.0 Mrad だけ多く行なった。

得られた硬化塗膜は膜厚をマイクロゲージで測定したところ, 30±5  $\mu$ m の範囲で大約一定となっていた。

次に, この硬化塗膜の性能を次の諸項目について調べた。

- 1) 表面硬度: 前報同様鉛筆硬度により測定した。
- 2) 耐衝撃性: デュポン式衝撃試験器を用い, JIS K 5400 の耐衝撃性試験 B 法により, 500 g のおもりを 50 cm の高さから落下させた場合の塗面の損傷と, 塗面に損傷を与えぬような最高高さの測定により行なった。
- 3) 密着性: ゴバン目試験法により前報同様に行なったが, 塗膜の剝離程度の判定は, 「塗料試験研究会」の作製した標準判定写真 (10 点満点, 6 段階評価) により, 試験片の状態をこれと引きくらべて行ない評点をつけた。
- 4) 耐蝕性: 前報と同様 3% 食塩水およびトルエンでの 2 週間浸漬試験によった。なお, いずれの場合も, 塗膜

に基材まで達する X 形の切り込み (長さ約 10 cm) を入れておき, 浸漬後の塗膜の劣化のほか, とくに切り込みからの液の浸入 (剝離) やフクレなどを観察し, その程度により劣化程度を評定した。

なお, 試験片は前報同様, 溶剤浸漬の場合はそのまま, 食塩水浸漬の場合は裏面および周辺部をエポキシ樹脂塗料およびパラフィンワックスで充分シールして試験に供した。

試験結果は TABLE 2 に総括表示した基準によって評定した。このうち耐蝕性試験は前述のように, 前報のそれに比べて試験条件が厳しくなっており, かなり高度の性能試験となっている。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 顔料の分散性

前述のように, ポットミルによって樹脂液への顔料の分散を行なったのであるが, ミル操作の条件が完全に一樣でないので, 顔料の分散性を定量的に比較できなかったが, 塗料中のツブの大きさが 30  $\mu$  以下となるまでの混練時間から判断して, 次のような分散の難易が見られた。なお, 混練 40 時間でのツブの大きさをそれぞれの顔料名の下に付記した。

マピコレッド R-220-3	>	ベンガラ KN-320	>	マピコイエロー LL-XLO
15 $\mu$		15 $\mu$		25 $\mu$
(37 時間以内)				
ジंकクロメート ZPC	>	ジंकクロメート ZTO		
30 $\mu$		70 $\mu$		
(110 時間で 30 $\mu$ )				

これによれば, 酸化鉄系顔料の方がクロム酸塩系のそれよりも分散が容易であり, 次に述べる顔料分散により得られた塗料の粘度からわかるように, 当然のことである

TABLE 2 Criterion for the ratings of the performance test of coatings on steel panel

Test items  Grade notations	Adherence	Impact resistance	Salt water resistance	Solvent resistance
	Cross cut test, evaluated by photographic standards	Du Pont tester, knob dia., 1/2 in., tested at 3 spots	Immersion in 3%NaOH for 2 weeks	Immersion in toluene for 2 weeks
◎	10	Failure (peeling & crack), less than 1 spot.	Penetration less than 2mm from cross cut line. No blisters.	Excellent appearance
○	6~8	No failures, except peelings.	Penetration, less than 3mm. Blisters, less than 5 spots.	
△	2~4	Crack, less than 1 spot. Peelings are admitted.	Penetration, less than 5mm. Blisters, less than ca. 10 spots.	
×	Below 2	Peelings & cracks, above 2 spots.	Many blisters.	

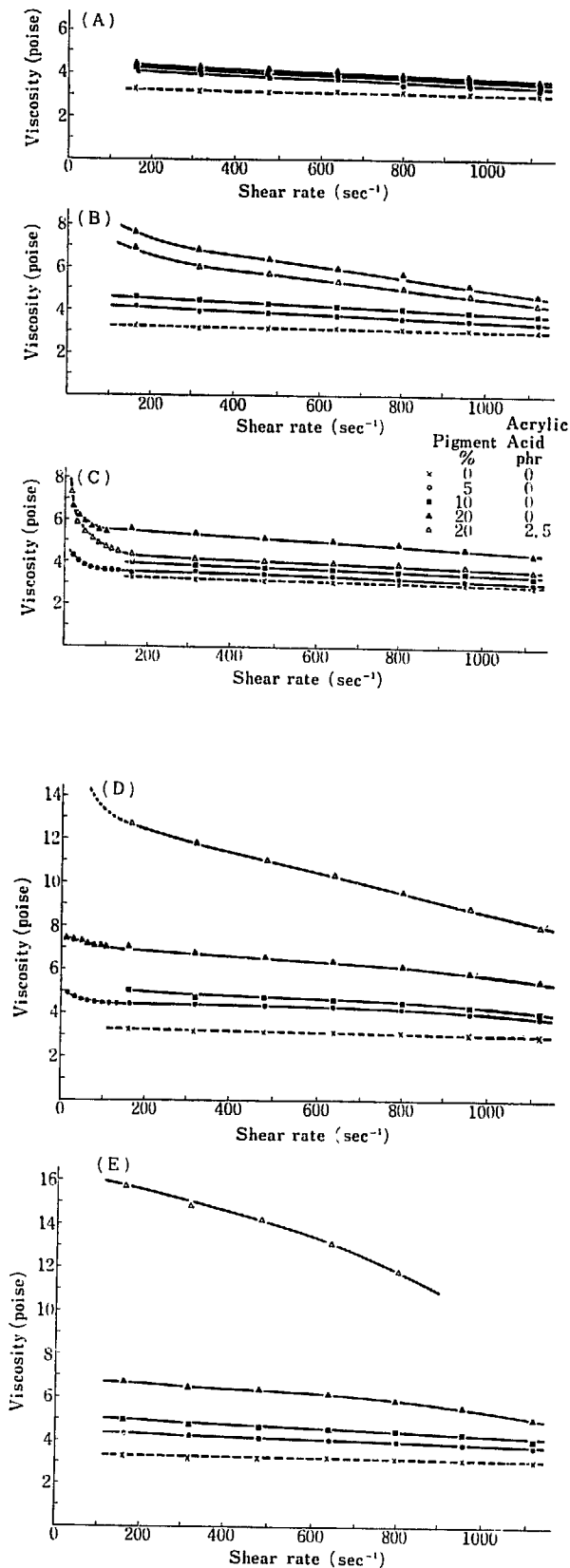


Fig. 1 Viscosities of pigmented RE-1/LE-HOP(52/48) mixtures, with special reference to shear rate (at 25°C).

- A. Mapico Red R-220-3 pigment
- B. Mapico Yellow LL-XLO pigment
- C. Bengara KN-320 pigment
- D. Zinc chromate ZTO pigment
- E. Zinc potassium chromate ZPC pigment

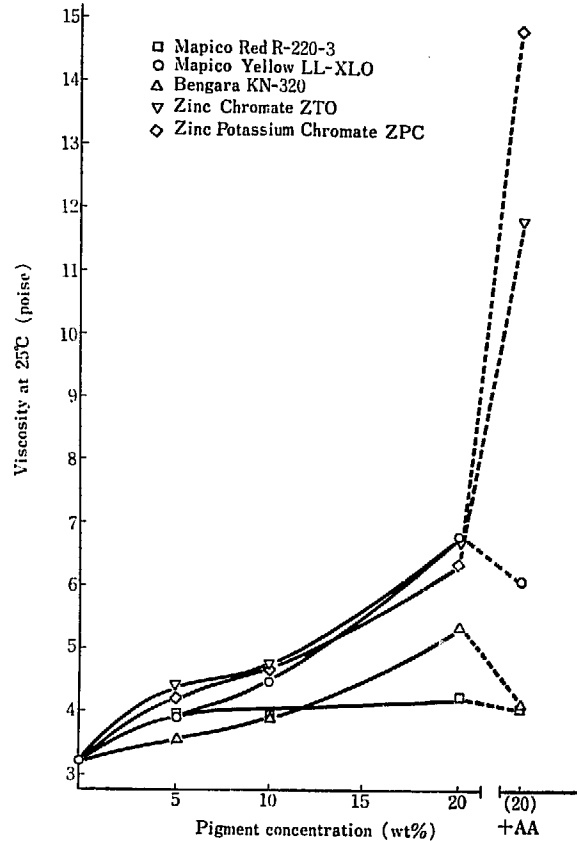


Fig. 2 Effects of pigments concentration and acrylic acid addition of pigmented RE-1/LE-HOP(52/48) mixtures upon viscosities.

がこの粘度の低いものの方が分散が容易であった。

### 3.2 塗料の粘度

このような顔料分散系は正則液体としての流動性を示さず、チクリトロピックな挙動をすることはすでによく知られているところである<sup>4)</sup>。そこで、これらの顔料を 5, 10, 20% 加えたもの、またさらにアクリル酸を 2.5 phr 加えたものについて、グリーン型粘度計により、最高 1000 sec<sup>-1</sup> 程度の剪断速度まで、粘度測定を行ない、Fig. 1-A, -B, -C, -D および -E の結果を得た。また、この結果から、剪断速度 320 sec<sup>-1</sup> の時の粘度値をとり各種顔料の場合について顔料濃度と粘度とをプロットして Fig. 2 を得た。

これによれば、いずれの場合も剪断速度依存性を示し、顔料濃度とともに粘度が増加している。顔料のうちで Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主体とするマピコレッド R-220-3 がこれらの傾向が比較的少ないのはビヒクルとの相互作用が少ないためと考えられる。

顔料濃度 20% のものにさらにアクリル酸を加えた場合、酸化鉄系顔料を用いた場合は粘度低下が見られるのに、クロム酸塩系顔料では著しい粘度上昇が認められる。これは恐らくアクリル酸と顔料との反応によるものと考えられる。

アクリル酸添加を行なったクロム酸塩系顔料からの塗料は、このような反応性のためか、貯蔵安定性が不良であり、室温でジンクポッタシウムクロメート ZPC (20%) の場合は約 12 日で、ジンククロメート ZTO (20%) では約 28 日で、それぞれゲル状物の生成を見た。これに反し、これ以外の塗料は 2ヶ月以上室温で放置しても異常が認められなかった。

ところで、このアクリル酸添加の実験目的は、一つには付着性の改善効果を検討するためである。他方、エポキシアクリレート調製に際して、エポキシ樹脂にアクリル酸を反応させた時、未反応のままアクリレート中にアクリル酸が残存するが、この影響も検討する必要があるからである。たとえば、酸価 10 のエポキシアクリレート樹脂では 0.13% の未反応アクリル酸を含んでいることになるので、上述のような 2.5 phr (2.44%にあたる) 添加したものほどではないにしても、クロム酸塩系顔料の使用にあたっては貯蔵安定性などの面で大きな不安が残ることになる。

### 3.3 塗料のいんべい力

塗料を塗装した場合にそれが下地をかくす能力、つまり塗膜を不透明にする顔料の働きは、実用上顔料の作用

TABLE 3 Effect of pigmentation upon the hiding power of the coatings on steel panel  
(Thickness of the coatings: 30~35 μm)

Pigment	Colour	Pigmentation (%)		
		5	10	20
Mapico Red R-220-3	red rust	△	○	○
Mapico Yellow LL-XLO	yellow	△	○	○
Bengara KN-320	black	×	○	○
Zinc chromate ZTO	yellow	×	△	○ <sup>△</sup>
Zinc potassium chromate ZPC	greenish yellow	×	△	○ <sup>△</sup>

× Transparent to the substrates

△ Partly non-uniform in colour

○ Excellent

として重要なものの一つであるが、この作用に与える塗料中の顔料濃度の影響を各種顔料について、肉眼観察で定性的に比較してみた。

結果は TABLE 3 に示すごとくであり、30 μm 程度の膜厚でも、着色目的には少なくとも 10% は顔料を添加する必要があることがわかる。

### 3.4 電子線硬化塗膜の性能

さきに述べた条件で粘度測定を行なった塗料、すなわ

TABLE 4 Effect of pigmentation upon the performances of electron beam cured coatings on steel panel

Pigment	Composition		Irradiation dose Curing dose (Mrad)	Pencil hardness	Cross cut test		Impact resistance		Immersion test	
	Pigment (%)	Acrylic acid (phr)			Cuts interval		Weight : 500g		14 days	
			1 mm		2 mm	Falling height : 50 cm	Falling height for no damage (cm)	3% NaCl	Toluene	
None	0	0	3/2~2.5	9H	2~8	6~9	△~×	15~20	× <sup>△</sup>	◎
Mapico Red R-220-3	5	0	4/3~3.5	"	1~4	4	×	20	○	◎
	10	0	4/2.5~3	"	4	6	×	15	○	◎
	20	0	4/3~3.5	"	6~7	6~9	×	~25	◎	◎
	20	2.5	4/3~3.5	"	6	8	×	10~15	△	◎
Mapico Yellow LL-XLO	5	0	4/2.5~3	"	6	6	×	10	×	◎
	10	0	3, 4/2.5	"	5	7~9	×	15	×	◎
	20	0	4/2.5~3	"	6	9	×	15	×	◎
Bengara KN-320	20	2.5	4/2.5~3	"	4	6	×	10	×	◎
	5	0	3/2.5	"	8	9	×	10~20	○	◎
	10	0	3/2~2.5	"	4	6	×	10	○	◎
Zinc Chromate ZTO	20	0	4/3	"	2~5	6	×	5~15	×	◎
	20	2.5	3/2.5	"	4	6	×	~25	△ <sup>+</sup>	◎
	5	0	5/4~4.5	"	1~4	1~2	×	10	◎	◎
	10	0	5/4	"	3	6	×	10	◎	◎
Zinc Potassium Chromate	20	0	5/3.5~4	"	6	6	×	10	○	◎
	20	2.5	4/3.5	"	6	6	×	10~15	×	◎
	5	0	5/4.5	"	22~4	6~8	×	15	○	◎
Zinc Potassium Chromate	10	0	5/4.5	"	1~3	2~6	×	15~20	◎	◎
	20	0	4/3.5	"	1~4	6~8	×	15	○	◎

Vehicle : RE-I/LE-HOP (52/48), Substrate : phosphatized steel plate, Coating thickness : 30±5 μm

ち各種顔料を 5, 10, 20% 添加したものと、20% 顔料添加物にさらに 2.5 phr アクリル酸を添加したものをボンデ鋼板に塗布して、電子線照射によって得られた塗装鋼板の性能試験を行なった。結果は TABLE 4 に総括した。

これによれば、塗膜の硬度はこの程度の顔料添加によっても増大しない。また、密着性も一部で若干低下傾向を示すものもあったが、顔料添加の影響は認められなかった。他方、アクリル酸添加による密着性向上効果は見られなかったが、これは、この塗料の粘度に関係するもので、十分な基板面への濡れが果されないためと考えられる。密着性向上のためには、塗膜の硬度を低下させることと塗布に際しての塗料の濡れを増大させることを考える必要があるように思われる。

次に耐有機溶剤性としてのトルエン浸漬試験では、2週間の浸漬でいずれの場合も、異常が見られず優れた耐溶剤性を示した。

他方、食塩水浸漬試験では塗面に X 字型切りかきをつけたにもかかわらず、いずれの場合も、JIS K 5400 に規定されている浸漬時間 4 日間で塗面に異常を生じなかった。そこで浸漬時間を 2 週間としたところ、顔料添加による性能向上効果が一般に見られた。とくにクロム酸塩系で著しく、逆にマピコイエローを用いた場合は低下している。しかし、クロム酸塩系の場合でも、油性塗料の場合に見られるような顔料添加量と耐蝕性との比例性が見られず、飽和性がある点が異なるところである。

なお、裏面のシーラ剤に用いたエポキシ系塗料の方が表面の顔料無添加の塗料よりも性能が悪く、かなり早期に多くのフクレを生じたほどであった。

ビヒクルへのアクリル酸添加は、耐塩水性の低下を来し、顔料無添加の場合よりさらに不良の結果を見せた。

以上の諸点から、実用的にいうと顔料としては、クロム酸塩系顔料よりも赤色酸化鉄系顔料を用いた方が、顔料添加により得られる塗料の粘度や貯蔵安定性などの面から見て、好ましいように思われる。

### 3.5 照射時の窒素置換条件の検討

さきに、2.5 において、照射の際の照射箱の窒素置換を、 $N_2$  流速 1.5 l/min で、3.5 分間行なうときめた。この条件を選定した理由について述べたい。

前報で、 $N_2$  置換の際の流速と置換時間の照射箱内の  $O_2$  濃度に及ぼす影響を報告した (同報, Fig. 2)。それによれば、流速が 1.5 l/min の場合より、1 l/min の低速にした方が、置換 3 分後くらいからは、箱内の酸素濃度低減により効果的という結果を得ている。そこで、置換条件として、流速 1 l/min で 3~4 分間の置換を行ない、顔料添加した塗料を用いて、予備的に照射硬化を試みたところ、表面硬化が不十分と思われるものが認めら

れた。

この置換条件では、照射箱内の酸素濃度は 500 ppm 以下となるはずであり、前報の照射硬化実験では硬化は充分の結果となっている。今回の顔料を添加した場合に不良の結果が出たのは、塗料の塗布操作に際して、塗料の容器内で沈殿している顔料を攪拌混合して均一とするため空気を巻き込んで、塗料中の空気量が過飽和的に多くなったためと考えられる。そこで、流速をあげたり、置換時間を長くしたりして検討した結果、流速 1.5 l/min、置換時間 3.5 分の条件で、十分な表面硬化が達成されることがわかった。

照射箱内部の  $O_2$  濃度の低下だけの見地からすると、効率の良いと思われぬ高い流速で良い結果が得られるのは、一つには、塗面の境界層での移動し難い  $O_2$  がこの  $N_2$  気流で取り去られることも考えられよう。

## 4. ま と め

電子線硬化性エポキシアクリレートプレポリマー/ビニルモノマー混合物のモデル的組成として、ビスフェノール A 型エポキシアクリレート (RE-1) と 2-ヒドロキシプロピルメタクリレートの混合物 (52/48) を用い、これをビヒクルとして各種防錆顔料 (~20%) を加え塗料化する問題点およびそれにより得られる硬化塗膜の性能 (とくに防錆性) を調べた。

顔料として酸化鉄系および塩基性クロム酸塩系のもとを相互比較的に使用検討した。また、ビヒクル中に少量の遊離アクリル酸を添加した場合の影響も調べてみた。

顔料添加によっても硬化線量は大きくなく、塗膜の硬度、密着性にもあまり影響せぬようである。粘度は増大するが酸化鉄系では少く、クロム酸塩系では著しい。また、食塩水浸漬試験の結果は 4 日間浸漬では問題なく、2 週間でも優れたものが幾つか見出された。

ビヒクルへのアクリル酸添加による塗膜の密着性向上効果は認められず、また塩基性クロム酸塩系顔料では貯蔵性の低下を示した。

両系統の顔料のうち、塩基性クロム酸塩系のもの方が塗膜の防錆性向上には有利と思われるが、使用に当たっては上記のような貯蔵性の点などに、反応性の高いことから、注意が必要であると考えられる。他方、酸化鉄系も多種にわたるので、このような狭い範囲の実験から結論を出すのは困難であるが、赤色酸化鉄系のもはこの試験の範囲では、どの項目でも性能のバランスがとれており、このような目的には実用上値があると思われる。

本研究に種々御援助頂いた、中国塗料 KK 滋賀工場技術部 絹原和夫その他の方々に感謝の意を表します。

**References**

- 1) GOTODA M. *et al.*: JAERI 5030, 125 (1975)
- 2) HEUMMER T.H. *et al.*: *J. Paint Technology* **44** (No. 572) 61 (1972)
- 3) GOTODA M., YOKOYAMA K., HIWANO K. and SHIMOYAMA K.: JAERI 5026, 121 (1970)
- 4) e. g. GOTODA M.: *Colour Material Engineering* (edited by INOUE Y. *et al.*) p. 201 (1964) (Polymer Science and Engineering Series, No. 10, published by the Society of Polymer Science, Japan)

## 付録：抄 録

---

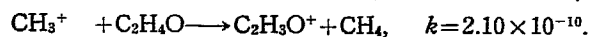
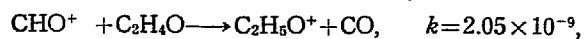
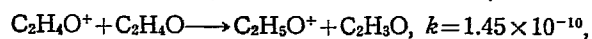
Appendix : Abstracts

## 1. Ion-Molecule Reactions in Ethylene Oxide

Minoru KUMAKURA\*, Akihiko ITO\* and Toshio SUGIURA

The ion-molecule reactions in the systems including ethylene oxide have been studied at thermal ion energies by means of the ion trapping technique using a modified time-of-flight mass spectrometer. Details of an ion source constructed in this laboratory have been described. The performance of this modified ion source has been examined by the measurement of the ion-molecule reactions in methane.

The following major ion-molecule reactions have been identified to be occurring in ethylene oxide, with the measurements of the ionization efficiency curves using the RPD technique for determination of the precursors in the reactions. (All rate constants in  $\text{cm}^3/\text{molecule sec.}$ )



By the experiments using simple hydrocarbons including ethylene- $\text{d}_4$  as the additive, the sequence of the reactivity for the protonated ion formation and the charge transfer reactions from simple hydrocarbon ions to the ethylene oxide molecule have also been studied.

(Published in "*Mass Spectroscopy*" **22**, 61 (1974))

---

\* Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI

## 2. ESR Study on Radiation-Induced Radicals in Stearic Acid and Its Related Compounds Adsorbed on Interlamellar Surfaces of Montmorillonite

Siro NAGAI, Shun-ichi OHNISHI and Isamu NITTA

ESR study has been made on free radicals produced by  $\gamma$ -irradiation from stearic acid, Na-stearate and methyl stearate adsorbed on oriented films of Na-montmorillonite. The relatively stable radicals of the type  $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCOO}-$  showed markedly anisotropic ESR spectra which depend on the angle between the plane of the clay film and magnetic field. The analyses of the spectra suggest that the alkyl chains of the radicals are tilted by about  $60^\circ$  to the alumino-silicate layers of the clay. In addition, some observations have been made on the motion and thermal behavior of the radicals between the interlamellar surfaces of the montmorillonite.

(*J. Chem. Phys.*, submitted for publication)



### 3. Ionic Polymerization of Ring-Substituted Styrenes by Radiation

Kanae HAYASHI and David C. PEPPER\*

Qualitative study on possibilities of ionic polymerization by radiation was carried out in ten ring-substituted styrenes. Two samples are prepared for each monomer, ordinary one and well dried one with silica gel. In the former samples, only the radical mechanism was operative in most of monomers judged from the polymerization rate and molecular weight distribution curve. Further drying of monomer gave higher reaction rate associated with a new peak in molecular weight distribution curve in general.

The results are summarized as follows. Ionic polymerization, probably in cationic mechanism has occurred in *m*- and *p*-methylstyrene, 2, 4- and 2, 6-dimethylstyrene, and 2, 4, 6-trimethylstyrene. It also took place in *p*-fluoro-, *p*-chloro- and *p*-bromostyrene, and pentafluorostyrene, though each reaction mechanism is not still clear. In *o*-methylstyrene, we failed to obtain an indication of ionic polymerization so far.

(to be submitted to *Polymer J. Japan*)

---

\* Chemistry Department, Trinity College, Dublin, Ireland, where this work was done.

#### 4. Cationic Polymerization of *p*-Methoxystyrene by Radiation

Kanae HAYASHI and David C. PEPPER\*

Polymerization of *p*-methoxystyrene by radiation was studied in bulk. With drying the monomer, the rate of polymerization,  $R_p$ , become greater changing its dose rate dependence from 0.5 to 1. This indicates a coexistence of radical and cationic mechanisms as has been established in styrene. Addition of oxygen gave a small rise in dose rate exponent. Ammonia addition killed the cationic polymerization completely and also the radical one partly.

Molecular weight distribution of the obtained polymers failed to give a bimodal curve which clearly demonstrates the presence of radical and cationic mechanisms. The peak molecular weight in GPC curve increased with increasing  $R_p$  regardless of the reaction mechanism. This behaviour is tentatively explained by a 'grafting' process, in which poly(*p*-methoxystyrene) terminates the cationic chains, which become incorporated as side-chains substituted into the aromatic rings of previously formed chains.

Copolymerizations with styrene and 2-chloroethyl vinyl ether were also carried out to evaluate the relative reactivity of *p*-methoxystyrene.

(to be submitted to *Polymer J. Japan*)

---

\* Chemistry Department, Trinity College, Dublin, Ireland, where this work was done.

## 5. Studies on Emulsion Polymerization Induced by Electron Beams

### I. General Aspects of the Polymerization of Several Vinyl Monomers

Hideo KAMIYAMA and Kenji SAITO

Radiation-induced emulsion polymerization by 1.7 MeV electron beams was studied at 20% concentration of four kinds of vinyl monomer of different solubilities in water, i.e., methyl and ethyl acrylates, vinyl acetate, and styrene, in a wide dose rate range from 10 to  $3 \times 10^5$  R/sec. Conversion to polymer leveled off at about 90% when a sufficient irradiation was made for a monomer. The polymer emulsions produced were less turbid than those by  $\gamma$ -ray irradiation, and the ones obtained at the highest dose rate were almost transparent. Their particle sizes were estimated from the measurement of spectral turbidity; the smallest diameter was 23 nm for styrene.

The initial rate of polymerization ( $R_p$ ) for styrene was almost independent of the dose rate in the whole dose rate range studied, though the  $R_p$  by  $\gamma$ -ray in the dose rate range lower than 10 R/sec had been reported to be proportional to the 0.5 power of the dose rate. Dose rate dependencies of  $R_p$  for methyl and ethyl acrylate, and vinyl acetate, were 0.30, 0.50, and 0.69 power, respectively, in the low dose rate range. The dependency for vinyl acetate fell to 0.18 power in the dose rate range higher than about  $2 \times 10^3$  R/sec. Both acrylates were so reactive that the conversion reached their limiting values by an irradiation of several seconds, and their  $R_p$ 's could not be precisely determined in this high dose rate range.

(To be published.)

## 6. Studies on Emulsion Polymerization Induced by Electron Beams

### II. Dose Rate Dependence of the Reaction Rate

Hideo KAMIYAMA and Yasuo SHIMIZU

In order to elucidate the kinetic behavior of emulsion polymerization of vinyl acetate by electron beams, reported in Part 1, polymerizations of its homologues of less solubility in water, i.e., vinyl propionate and n-butyrate, were carried out at 20% monomer and 1% sodium dodecyl sulfate as the emulsifier. The rate of polymerizations were proportional to the 0.55 and 0.46 power of the dose rate for the propionate and n-butyrate, respectively. Both monomers failed to show a marked drop in the dose rate dependency in the high dose rate range, as observed for the acetate. Polymerization in 2.5% aqueous solution of the acetate in the presence of 0.5—2.0% emulsifier, exhibited a similar tendency of the rate of polymerization ( $R_p$ ) to its emulsified system. From the measurement of solubilization rates of ethyl acrylate, vinyl acetate, and styrene, into aqueous solutions of various concentration of the emulsifier, leveling off of  $R_p$  for styrene from its 0.5 power dependence on the dose rate in the lower dose rate range, could be explained by a solubilization process of the monomer from its oil droplets into water phase, as a main rate determining process.

From the results above mentioned, the  $R_p$  behavior of vinyl acetate, which is considerably water soluble, was explained by a competition of two processes in the water phase, i.e., formation of polymer nuclei and recombination of primary radicals at an early stage of the polymerization. The former became gradually less dominant than the latter as the dose rate became higher, and was finally put under the direct control of the latter process.

(To be published)

## 7. Chemical Structure of Poly(Ethylene Terephthalate)-Styrene and Nylon-Styrene Graft Copolymers Prepared by Radiation Techniques

Ichiro SAKURADA, Yoshito IKADA and Tomoe KAWAHARA

The graft copolymerizations of styrene onto poly(ethylene terephthalate) (PET) and nylon fibers were carried out by the mutual irradiation and preirradiation methods. True graft copolymers were isolated from the products by extraction and characterized by hydrolysis and osmometry. Among the swelling agents employed, methanol was most effective for increasing the extent of grafting onto PET. In both methods of the grafting, the molecular weight of polystyrene formed in the substrate matrix was higher than one million if no chain-transfer agent was added to the monomer solution. Similar to the case of radiation grafting onto poly(vinyl alcohol) and cellulose, the isolated graft copolymer carried only one branch per copolymer molecule in both cases. Of great interest is the particularly low extent of grafting in the case of PET-styrene. This should be attributed to the low sensitivity of PET to radiation. The grafting site on the mother polymer molecule is discussed on the basis of the solution behavior of the branch polymers separated from the backbone.

(Published in *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 11, 2329-2342 (1973))

## 8. Formation and Flocculation of Graft Copolymer Micelles

Fumitaka HORII, Yoshito IKADA and Ichiro SAKURADA

Criteria for formation and flocculation of micelles from pure graft copolymers were investigated in single selective solvents by turbidimetry with the use of two series of graft copolymers from poly(vinyl acetate) (PVAC), i.e., PVAC-styrene graft copolymers with one branch and PVAC-methyl methacrylate graft copolymers with one and several branches. These graft copolymers could be completely coagulated through two processes in the selective solvents which had widely different  $\Theta$  temperatures. The first process is the formation of micelles. One sequence, i.e., either backbone or branch of the graft copolymers, becomes desolvated under conditions similar to those for the corresponding homopolymer. This results in formation of the core of the micelle, the other soluble sequence extending from the surface of the core into the solvent phase. As the soluble chains cover the micelle core, no macroscopic phase separation occurs, but a stable dispersion is formed. The second process is that the micelle becomes too unstable to exist as dispersed when the solvency of the medium for the soluble sequence decreases to a certain degree. As a result, flocculation of the micelle finally takes place.

(Published in *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **12**, 323-335 (1974))

## 9. Statistical Treatment of the Grafting Reaction

Yoshito IKADA and Fumitaka HORII

Statistical calculations were performed for the fundamental quantities in the grafting reaction starting from a substrate polymer with a uniform and a most probable molar mass distribution: e.g., the number of branches in one graft copolymer, the number average degree of polymerization ( $\bar{P}_n$ ) of the backbone of the graft copolymer, the fraction of the mother polymer grafted. It is shown that the  $\bar{P}_n$  of the graft copolymer prepared from a mother polymer with a most probable molar mass distribution decreases at first with increasing number of grafted branches, reaches a minimum and then increases, if the  $\bar{P}_n$  of the grafted branch is lower than that of the mother polymer. This peculiar behavior is attributed to the fact that the mother polymer molecule with a higher molar mass has a higher probability to participate in the grafting. In addition, the calculation denotes that the synthesized, unfractionated graft copolymer is a polymolecular mixture of the copolymer having branches whose number distribution is remarkably broad.

(Published in *Die Makromolekulare Chemie*, 175, 227-236 (1974))

## 10. Separation of Grafting Reaction Product by Column Adsorption Chromatography

Fumitaka HORII and Yoshito IKADA

To find a more rapid and simple method for the separation of the graft copolymer from the reaction product than selective precipitation or extraction, a column chromatographic technique was applied for the separation. The sample used in the present work is a product of radiation graft copolymerization of styrene onto poly(vinyl alcohol) (PVAL). The PVAL part in the product was completely acetylated to poly(vinyl acetate) (PVAC). Silica gel was charged by a wet method with benzene to a column of 50 cm height and 2.2 cm diameter. After washing the column with benzene, the polymer solution (308.0 mg/30 ml benzene) was allowed to flow. The solvents used as eluent are benzene for polystyrene (PS), methanol for PVAC, and methyl ethyl ketone (MEK) for the graft copolymer. Evidently, the separations with benzene and MEK are based on the difference in adsorption strength of the polymers to silica gel, whereas that with methanol on the difference in the solubility of the polymers for the solvent. Each solvent was made to flow till the amount of eluted polymer became negligible, and then replaced by the subsequent solvent.

The product was expectedly divided into three fractions by this chromatography. Thin layer chromatographic analysis for the fractions of the graft copolymer confirmed that each fraction was not contaminated with either homopolymer by more than 0.5~1 wt%. It was found from IR spectra that initial PVAC fractions contained PS component to a larger than negligible amount. The recovery of the polymers was quite quantitative (308.0 mg used, 308.6 mg recovered), but partial hydrolysis took place when removal of free acid from the silica gel was insufficient.

*(Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, in press)*