

JAERI-M

5532

放射線重合ポリエチレンへのMMAの
放射線グラフト重合における比表面積
と重合温度の影響

1974年1月

須郷 高信・和田 武・町 末男・武久 正昭

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

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、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（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

放射線重合ポリエチレンへのMMAの放射線グラフト重合
における比表面積と重合温度の影響

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

須郷高信, 和田 武, 町 末男, 武久正昭

(1973年12月27日受理)

エチレンの放射性重合により100°C以下で重合して得た微粉末ポリエチレンは比表面積が著しく大きく、結晶化度(密度)が同一で種々の比表面積のものが得られるので、グラフト重合における表面積の影響を明らかにするのに好適な試料である。

本報告は、ポリエチレンへのメチルメタクリレート(MMA)の放射線気相グラフト重合を空气中電子線前照射法にて行ない、グラフト重合における幹ポリエチレンの比表面積がグラフト速度の温度依存性におよぼす影響について検討した。

低温グラフト重合(20~30°C)では開始反応速度がおそいため、重合速度はラジカルがモノマーと反応する場(すなわちポリマー表面)に出てくる速さに依存する。この速さは比表面積の大きいものほど大きいので、比表面積の増大につれてグラフト速度は増大する。

一方、高温重合(40~60°C)ではラジカルの減衰と開始反応速度が著しく大きいため、グラフト率は重合開始時のラジカル濃度によって決まり、比表面積の大きいものほど小さい。従ってポリエチレンの比表面積が大きいほどグラフト重合速度の温度依存性は小さい。

Effects of Reaction Temperature and Polymer Surface Area
on the Radiation-Induced Grafting of MMA
onto Radiation Polymerized Polyethylene

Takanobu SUGO, Takeshi WADA, Sueo MACHI
and Masaaki TAKEHISA

Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

(Received December 27, 1973)

Radiation-Induced polymerization can produce powder polyethylene of large surface area, and constant crystallinity with the surface areas variable as desired. These samples are therefore suitable to study the effect of surface area in radiation grafting. The radiation grafting of MMA is gas phase by pre-irradiation in the air has been investigated, to observe the effect of surface area on the temperature dependence of grafting rate. In grafting at low temperature (20-30°C) the grafting rate depends on the rate of radical migration to the polymer surface, where the grafting takes place. The rate thus increases with surface area. At high temperatures (40-60°C), on the other hand, the grafting rate is determined by the radical concentration in the initial stage since the radicals decay rapidly. Temperature dependence of the grafting rate is smaller for polyethylene with large surface area.

目 次 な し

1. 緒 言

ポリエチレンに対するグラフト重合で捕捉ラジカルが重合の開始種となる系では、開始種が非晶領域で安定に存在できないため、開始種濃度は結晶化度が高いものほど大きい。¹⁾ フィルム状ポリエチレンへのグラフト重合はBallantineら²⁾の報告がよく知られている。前照射法の重合によるグラフト率はポリエチレンの密度と相関関係がある。低温重合の場合は低密度ポリエチレンほどグラフト率が高く、50 °C 以上の重合では逆に高密度ポリエチレンほどグラフト率が高いと報告されている。この結果はおもに捕捉ラジカル濃度およびラジカルの拡散効果で説明されている。グラフト重合性に影響すると考えられるモノマーの収着性、あるいは溶解性、捕捉ラジカルの消失速度、重合の場の広さ等は幹ポリエチレンの結晶化度や分子構造のみでなく、結晶の形態や比表面積によって影響を受ける。

放射線重合ポリエチレンは気相エチレンから直接重合結晶化した微粉末であり、分子構造^{3,4)}、結晶形態^{5,6)}が従来法で製造した市販のポリエチレンと異なり、比表面積が数 $10\text{m}^2/\text{g}$ と著しく大きい。従って放射線重合ポリエチレンに対するグラフト重合によって、グラフト重合性におよぼす比表面積の影響を検討することができる。

著者ら⁸⁾はすでにポリエチレンへのMMAの放射線気相グラフト重合を空気中前照射法で行ない、60 °Cでのグラフト重合における幹ポリエチレンの比表面積の影響について報告した。その結果を要約すると、(1)ポリエチレンへのMMAモノマーの収着性は比表面積が大きいほど大きい、グラフト速度は比表面積の大きい放射線重合ポリエチレン($20\text{m}^2/\text{g}$ 以上)では比表面積の増加につれて直線的に低下する。(2)比表面積が $2\text{m}^2/\text{g}$ 以下の高密度ポリエチレン(ショーレックス5030)では逆に比表面積と共に増加する。(3)重合の開始反応に寄与するラジカル濃度は放射線重合ポリエチレンでは比表面積の大きいものほど小さく、比表面積が大きいほど、前照射から重合開始までの間のラジカルの消失速度は大きい。

本報告では前照射法によるMMAのグラフト重合に対する比表面積の影響を重合温度20~60 °Cの範囲で検討した。その結果、(1)グラフト重合におよぼす幹ポリエチレンの比表面積の影響は重合温度によって著しく異なる。(2)グラフト重合の全活性化エネルギーは幹ポリエチレンの比表面積が大きいほど小さい。(3)20~30 °Cでは比表面積が大きいポリエチレンほど重合速度が大きい、ことなどを明らかにした。

2. 実 験 方 法

2.1 試料およびモノマー

ポリエチレンはエチレンの放射線重合によって製造した微粉末をそのまま使用した。

エチレンの放射線重合は10ℓの流通型反応器で既報⁹⁾の方法により行なった。放射線重合ポリエチレンの比表面積は主として重合温度によって変る。この実験では重合温度30~95 °Cで得られた約 $20\sim 110\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積をもつポリエチレンを使用した。

各ポリエチレンの重合条件を表1にまとめた。

モノマーは市販試薬特級のMMAを単蒸留して使用した。

2.2 ポリエチレンの比表面積測定

柴田化学器械製ガスビューレット式P-600型表面積計を用いた。死容積はヘリウムガスで測定し、窒素を吸着ガスとして、吸着温度は -196°C で窒素の相対圧0.05~0.35の範囲の吸着量を求め、BET法により比表面積を求めた。

2.3 グラフト重合

空气中前照射法による気相グラフト法を用いた。ポリエチレンの前照射は空气中室温にて1 Mevの電子線によって行なった。前照射ポリエチレンとMMAモノマーを図1に示すようなガラス製セルに入れ、 10^{-5}mmHg の真空下で凍結-融解を5回繰返して充分脱気したのち、所定温度で重合を行なった。重合開始までの時間はポリエチレンの前照射後20~25分で一定に保った。所定の重合時間後直ちにモノマーを凍結させ、 10^{-2}mmHg 程度まで脱気してポリマーに吸着しているモノマーを除去したのち、空気を導入した。得られた共重合体はアセトンを溶媒として48時間ソックスレーで抽出を行ない、抽出後の共重合体の重量増加からグラフト率を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 実験結果および考察

表2に放射線重合ポリエチレンの基礎的物性および比表面積を示す。密度は $0.93\sim 0.94\text{g/ml}$ 、融点は $115\sim 120^{\circ}\text{C}$ で市販の高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの中間の性質を持っている。分岐数は重合温度が低い程少ない。分岐の長さは明らかでないが長鎖分岐の存在が示唆されている。^{4) 10)}

電子顕微鏡での観察によると放射線重合ポリエチレンの形状は重合温度によって異なるが、一般に 0.1μ 以下の粒子が集まって数 μ から10数 μ 程度の粒子を形成している。^{7) 11)}比表面積は $20\sim 120\text{m}^2/\text{g}$ であり、他の重合法では得られない大きな比表面積を有する。この比表面積は主として重合温度の影響を受け、図2に示すように重合温度が低いほど比表面積の大きいポリエチレンを得ることができる。

X線回折の結果、重合温度が $30\sim 95^{\circ}\text{C}$ の範囲で得られた放射線重合ポリエチレンの結晶化度は60数%から70数%であり、重合温度が低いほど得られるポリエチレンの結晶化度は高い。

一方、結晶の大きさは重合温度が低いほど小さい。広巾NMRから求めた分子鎖の動きは低温での重合物ほど拘束されていることが明らかにされている。¹²⁾

窒素の等温脱着曲線より求めた細孔分布は半径 $60\sim 80\text{\AA}$ にピークをもち、ほとんどが 200\AA 以下の微細孔である。⁷⁾したがって放射線で重合した比表面積の大きいポリエチレンは数多く

の微結晶や微細孔のほか拘束された非晶（準結晶）からなり、これらの複雑な構造がモノマーの吸着性、ラジカルの消失速度および反応の場の広さ等に影響していることが推察される。

3.2 グラフト重合

比表面積の異なる放射線重合ポリエチレンに対するグラフト重合結果を表3に示す。放射線重合ポリエチレンに対するグラフト重合では200~300%のグラフト率を得ることが出来る。放射線重合ポリエチレンに対する各重合温度におけるグラフト率の経時変化を図3~7に示す。図3に示すように幹ポリエチレンの比表面積が大きいほど重合温度60°Cにおけるグラフト率は低く、比表面積の大きいポリエチレンのグラフト率は約1時間以上で飽和の傾向を示した。図4に示すように重合温度40°Cでのグラフト率は比表面積の大きいP-31がP-12より低く、60°C重合と同様な傾向を示した。重合温度30°Cのグラフト率は幹ポリエチレンの影響が比較的少ないが、40°Cおよび60°C重合と逆に比表面積の大きいP-31がP-12よりわずかに高い値を示した。

重合温度20.5°Cにおけるグラフト率は幹ポリエチレンの比表面積が大きいほど高く、初期5時間迄のグラフト率の経時変化は図6に示すようにいずれのポリエチレンでも直線的に増加した。20.5°C重合での長時間におけるグラフト率の経時変化を図7に示す。比表面積の大きいP-31はP-12より初期の重合速度は大きい、より低いグラフト率で飽和する傾向を示す。グラフト率の直線的な増加はP-31では5時間程度であるがP-12では20~30時間であった。また20.5°C重合のグラフト率は30~60°C重合よりも高い値を示した。

表4に種々の比表面積をもつ放射線重合ポリエチレンへの1時間でのグラフト率を示す。比表面積の最も小さいP-2のグラフト率は60°C重合で14.0%と高く、20°C重合で4%と著しく低下している。それに比べ比表面積の大きいP-31のグラフト率は60°C重合で9.5%、20°C重合で3.4%と比表面積の小さいものより重合温度の影響を受けにくいことがわかる。

図8は重合初期の1時間当りのグラフト率と比表面積の関係をプロットしたものである。図に示すように各温度における比表面積とグラフト率の間により直線関係が得られた。重合温度60°Cおよび40°Cでは比表面積が大きくなるにつれグラフト率が低くなる傾向を示し、20°Cおよび30°C重合では逆に比表面積が大きい程グラフト率が高くなっている。すなわち比表面積とグラフト率との相関関係が重合温度40°Cと30°Cの間で逆転している。

図9はグラフト重合速度のアレニウスプロットを示したものであり、図中の縦軸は単位時間当りの重合率をモノマーの蒸気圧から求めたモノマー濃度で割りつけた値である。しかし、この反応では活性末端附近へのモノマーの吸着によって成長が進行すると考えられるため、図9からは活性化エネルギーの絶対値は求められないが、相対的な比較は可能である。図9に示すように重合温度20°Cから40°Cの範囲ではほぼ直線関係が得られた。この直線から求めた見掛けの活性化エネルギーを表5に示す。見掛けの活性化エネルギーは比表面積が大きいほど小さいことが明らかとなった。

以上で示したように、グラフト重合挙動に対して幹ポリエチレンの比表面積が著しく影響することが明らかとなった。表2からわかるように放射線重合ポリエチレンは比表面積がちがっても、結晶化度や密度はほぼ同程度であり、本報におけるグラフト重合挙動のちがいは結晶化

度や密度に起因するものではない。

Ballantineらは^{13),14)} 空气中前照射法のグラフト重合の開始種はほとんどが過酸化ラジカルによると報告している。しかし、本報の前照射は電子線加速器を用いて、1 Mrad/10 secの高線量率下で行なっているため、前報に示したように過酸化物の生成が少なく、ほとんどの開始種は結晶内の捕捉ラジカルであり、グラフト率はほぼ真空中照射と同程度である。したがってグラフト重合挙動に対する比表面積の影響は捕捉ラジカルの消失速度と、結晶表面への移動速度およびモノマーの拡散に対する比表面積の効果にもとづくと考えられる。

放射線重合ポリエチレンは従来法のポリエチレンに比べ比表面積が著しく大きいため空气中前照射法によるグラフト重合においては、前照射により生成した捕捉ラジカルが反応開始までのわずかな時間に消失する量が多くなる。またラジカルの消失速度は放射線重合ポリエチレンの中でも比表面積が大きいほど大きいことが知られている。¹⁵⁾表6はESRで測定した照射直後のポリエチレン中の捕捉ラジカルの量を示したものである。P-13とP-12は密度がほぼ同じでも比表面積が異なるため、同一条件で照射してもラジカル濃度に2倍以上の差が生じている。

60°C重合の重合機構についてはすでに報告したが、⁴⁾開始反応が重合初期に完了するためグラフト率は重合開始時のラジカル濃度に依存する。したがって前述のごとく幹ポリエチレンの比表面積が大きいほど初期ラジカル濃度が低いためグラフト率も低くなる。また、重合速度は反応時間とともに低下する。

一方、反応温度が低くなると開始反応速度が小さくなり、開始反応は反応初期に完了せず徐々に進行する。その速度は反応時間の関数として低下すると考えられる。このような条件下での開始反応速度は初期ラジカル濃度だけでなく、重合反応の場である表面へのラジカルの到達速度にも依存するであろう。その結果20.5°Cでは比表面積の大きいすなわち、表面へのラジカルの到達が早いものほど、重合速度が高くなると考えられる。最終的に到達するグラフト率はラジカル全濃度に依存するので、重合開始時に高いラジカル濃度を有する試料すなわち比表面積の小さなものほど大きい値となる。また比表面積の大きい試料ほど、内部に生成したラジカルの表面への到達速度が大きいので、早くグラフト重合は終了し飽和に達する。

一方、重合温度40°C以上でのグラフト速度は見掛け上負の活性化エネルギーを示した。前照射により生成した捕捉ラジカルは生長鎖ラジカルとなり、重合反応に寄与する他に減衰によるラジカルの損失があるため、減衰速度がグラフト率に大きく影響する。

田村¹²⁾らは、放射線重合ポリエチレンの広巾NMRを測定した結果、40~50°C近傍から分子運動が増加することを確認しており、新井¹⁶⁾らは、粘弾性測定により30~40°Cに α 分散のピークがあることを報告している。これらの報告は30~50°Cからポリマー鎖の分子運動が活発化することを示唆している。また、ポリエチレン中の捕捉ラジカルの減衰は40°C附近から急速に増加することが知られており、篠原¹⁷⁾らはラジカル消失の活性化エネルギーは約20 kcal/molであると報告している。

一方、図10にアルキルラジカルの時間変化を対数プロットしたが、60°C重合ではMMA蒸気の添加と同時にアルキルラジカルが急激に減衰する。この事実は重合温度が高くなると、開始反応が重合初期に完了することを示している。

図10に示すように20°Cにおけるアルキルラジカル濃度の対数とMMAモノマー蒸気の接触時間(t)との間に直線関係が成立する。図10の直線の勾配から(1)式における $k = 0.036 \text{ hr}^{-1}$ を得た。

$$[R\cdot] = [R\cdot]_0 e^{-kt} \quad (1)$$

定常状態の重合速度は

$$R_p = k_p \sqrt{\frac{R_i}{k_t}} [M]^{1.5} \quad (2)$$

ここで $R_i = k_i f [R\cdot] [M]$, f : 開始効率である。

時間tにおける重合速度と初期重合速度の比は反応率が変化しても k_p と k_t が一定ならばそれぞれの開始反応速度の比率に等しくなる。

すなわち、

$$R_{it}/R_{i0} = \sqrt{e^{-kt}} \quad (3)$$

で与えられる。

各時間での R_{it}/R_{i0} および図7のグラフト率の勾配から算出した R_{pt}/R_{po} の結果を表7に示す。

表7に示すようにラジカル濃度から算出した R_{it}/R_{i0} は30時間の1/3に低下しているが、図7の長時間重合の実測値(P-12)から算出した重合速度と初期重合速度の比は10時間附近からわずかに低下し始めて30時間経過しても3時間の1/2にもならなかった。

この結果、 R_{it}/R_{i0} から考えられるグラフト率の経時変化と図7に示したP-12の重合がほとんど直線的に増加することは長時間重合において矛盾する。この矛盾は(3)式において反応率が変化しても k_p と k_t が一定であると仮定したこと起因することを示唆している。

ポリエチレンに対するMMAの吸着およびMMAに対する吸着に関してはすでに報告した⁸⁾。図11に示すようにグラフトしたポリMMAに対するMMAモノマーの吸着量はグラフト率に関わりなく 1.3 g/g で一定となり、幹ポリエチレンへのMMAの吸着量は $0.1 \sim 0.2 \text{ g/g}$ であり、MMAモノマーの吸着量は幹ポリエチレンよりもポリMMA分岐の方が約7倍以上大きい。

MMAの塊状重合では生長速度定数がポリマー収率とともに変化することが報告されているが、¹⁸⁾グラフトしたポリMMA分岐に対するモノマー濃度が一定であることから、重合中の生長速度定数の変化はほとんどないと推定できる。

一方MMAの塊状重合での停止反応速度は重合率が高くなるにつれ系の粘性の増加とともに小さくなることが知られて居り、¹⁸⁾気相グラフト重合においても重合が進行するとともにMMA分岐が長くなるにつれ、停止反応速度が低下していることを考慮するならば、長時間重合においても重合速度がほとんど一定で進行すると推定できる。

以上放射線重合ポリエチレンを幹にした前照射法による放射線気相グラフト重合における幹ポリエチレンの比表面積の効果について検討した結果、高温重合(40~60°C)におけるグラ

フト速度は重合開始時のラジカル濃度に依存するため、幹ポリエチレンの比表面積がグラフト率を低下する方向に作用した。

一方、低温重合(20~30°C)では開始反応速度がおそく、反応の場の広さが重合速度に影響するため、幹ポリエチレンの比表面積が大きいほど、グラフト率が高くなることが明らかになった。

幹ポリエチレンの比表面積はグラフト重合の温度依存性に対して影響をあたえ、比表面積が大きいほど、重合の見掛けの活性化エネルギーが小さくなることを見出した。

文 献

- 1) 田村, 橘, 高松, 篠原, 第5回日本アイソトープ会議報文集4~133(1963)
- 2) D. Ballantine et al. J. Polymer Sci. 34 419(1959)
- 3) S. Machi, J. Sugo et al. J. appl. Polymer Sci. A-1 4 1417(1966)
- 4) 須郷, 和田, 武久 第19回高分子討論会 21B15(1970)
- 5) N. Tamura et al. Rep. Prog. Polymer Phys. Japan. 13 339(1970)
- 6) M. Arai, T. Wada, I. Kuriyama J. P. S. Polymer. Phys. Ed. (in Press)
- 7) 須郷, 武久, 材料 21 524(1972)
- 8) 和田, 須郷, 武久 工化誌 74 484(1971)
- 9) 武久正昭他 第8回日本アイソトープ会議報文集 A/RC-6(1967)
- 10) K. Yamaguchi et al. J. P. S. Polymer Phys. Ed 11 1573(1973)
- 11) 中島, 武久, 町, JAERI-M. 5098
- 12) N. Tamura, et al. Rep. Prog. Polymer Phys. Japan 13 343(1970)
- 13) D. Ballantine et al. J. polymer Sci 34 419(1959)
- 14) A. Chapiro. J. polymer Sci 34 439(1959)
- 15) T. Seguchi, N. Tamura, IAEA in Austraria P-353 (1969)
- 16) H. Arai et al. Rep. Prog. Polymer Phys. Japan 14 333(1971)
- 17) 篠原, 富田, 向山, 第3回RVI会議報文集P. 274(1959)
- 18) P. Hyden, E. W. Melville, J. polymer Sci 43 201(1961)

Table 1. POLYMERIZATION CONDITIONS OF γ -RADIATION
POLYMERIZED POLYETHYLENE

Run No.	Polymn. Temp. °C	Flow Rate Kg/hr	Pressure Kg/cm ²
P- 2	95	15	400
P-11	30	13	325
P-12	70	13.1	400
P-13	30	13.6	400
P-16	45	12.0	400
P-18	30	13.5	225
P-29	30	9.0	400
P-31	30	27.5	400

Table 2. PHYSICAL PROPERTY of POLYETHYLENE

Polyethylene	Polymn. Temp. °C	Molecular Wt. $\bar{M}_n \times 10^{-4}$	Melt. Point °C	Branches CH ₃ /1000C	Density g/cc	sp. Surface Area m ² /g
P- 2	95	2.2	115	9.0	0.933	22
P-11	30	5.8	120	—	0.940	88
P-12	70	3.5	117	6.4	0.934	47
P-16	45	8.8	119	3.0	0.935	102
P-18	30	2.8	121	2.4	0.943	115
P-31	30	12.0	118	4.0	0.933	94

Table 3. GRAFT CO-POLYMERIZATION of M M A onto POLYETHYLENE

Polyethylene	Pre-Irrad. Dose Mrad.	Reaction Temp. °C	Reaction Time Min.	Degree of Grafting %
P - 12	1	20.5	60	7.04
P - 12	1	20.5	180	31.8
P - 12	1	20.5	310	45.6
P - 12	1	20.5	1260	145.4
P - 12	1	20.5	1440	180.0
P - 12	1	20.5	1590	218.0
P - 12	1	20.5	2940	300.0
P - 12	1	30	30	31.4
P - 12	1	30	60	50.1
P - 12	1	30	120	77.7
P - 12	1	40	10	32.8
P - 12	1	40	30	63.3
P - 12	1	40	60	101.3
P - 12	1	40	95	129.7
P - 12	1	60	5	28.0
P - 12	1	60	10	52.0
P - 12	1	60	15	62.0
P - 12	1	60	60	124.8
P - 31	1	20.5	60	34.2
P - 31	1	20.5	180	73.1
P - 31	1	20.5	310	138.0
P - 31	1	20.5	1260	220.0
P - 31	1	20.5	1590	254.5
P - 31	1	30	20	13.4
P - 31	1	30	40	49.0
P - 31	1	30	60	56.5
P - 31	1	30	90	69.8
P - 31	1	40	10	30.5
P - 31	1	40	30	64.8
P - 31	1	40	60	85.6
P - 31	1	40	95	104.8
P - 31	1	60	5	30.8
P - 31	1	60	15	55.8
P - 31	1	60	60	95.4

Table 4. GRAFT CO-POLYMERIZATION of M M A onto POLYETHYLENE

Polyethylene	Reaction temp. °C	Degree of grafting %
P-12	20.5	7.04
P-12	30	50.1
P-12	40	101.3
P-12	60	124.8
P-31	20.5	34.2
P-31	30	56.5
P-31	40	85.6
P-31	60	95.4
P- 2	20.5	4.0
P- 2	60	140.0
P-11	60	97.3
P-16	60	85.5
P-18	60	78.5

Pre-Irrad.dose;1Mrad., Reaction Time;60min,

Table 5. APPARENT ACTIVATION ENERGY of GRAFT CO-POLYMERIZATION

Polyethylene	sp. Surface Area m ² /g	Activation Energy Kcal/mol
P - 12	47	16.3
P - 31	94	7.6

Table 6. RADICAL CONCENTRATION of IRRADIATED POLYETHYLENE

Polyethylene	sp. Surface Area m ² /g	Radical Conc. spin/g
P - 13	116	2.4×10^{17}
P - 12	47	5.3×10^{17}

Pre-Irrad. Dose ; 1.0 Mrad.,
Irradiation Temp.; 30°C

Table 7. R_{it} / R_{i0} and R_{pt} / R_{p0}

Reaction Time (hr)	R_{it} / R_{i0} (calc.data)	R_{pt} / R_{p0} (exp.data)
3	0.88	1
5	0.81	1
10	0.66	0.95
20	0.44	0.84
30	0.29	0.61

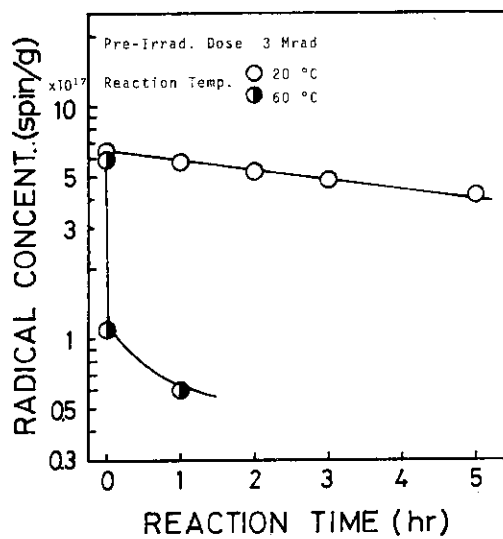
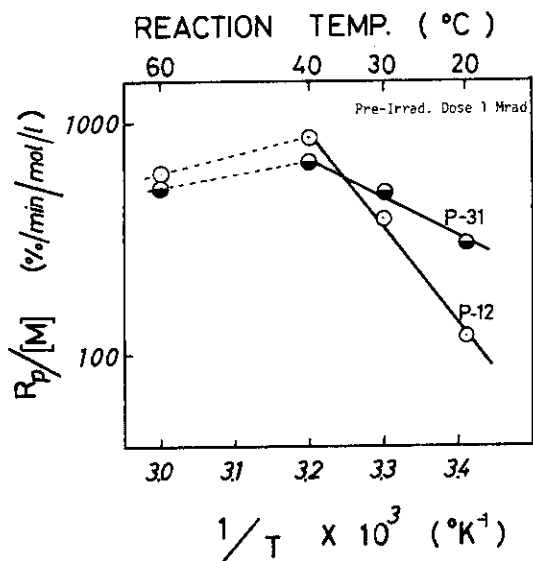


Fig. 9. Arrhenius Plot for Graft Copolymerization of MMA onto Polyethylene.

Fig. 10. Decay Curve for Alkyl Radical of Polyethylene in MMA vapour.

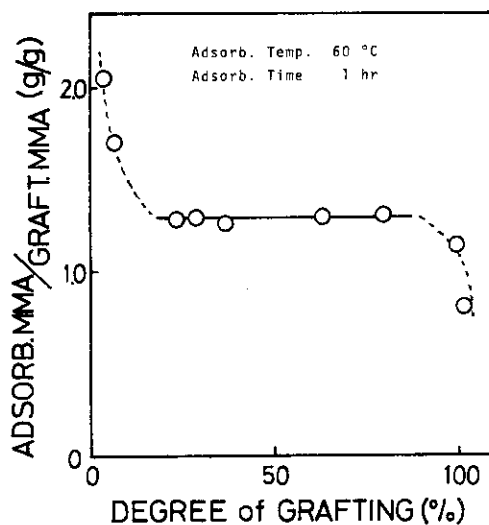


Fig. 11 Adsorption of MMA on Graft Copolymer.

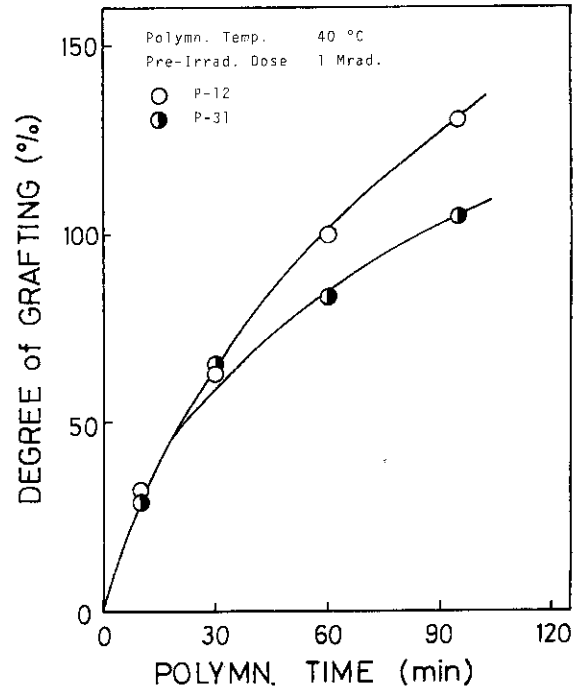
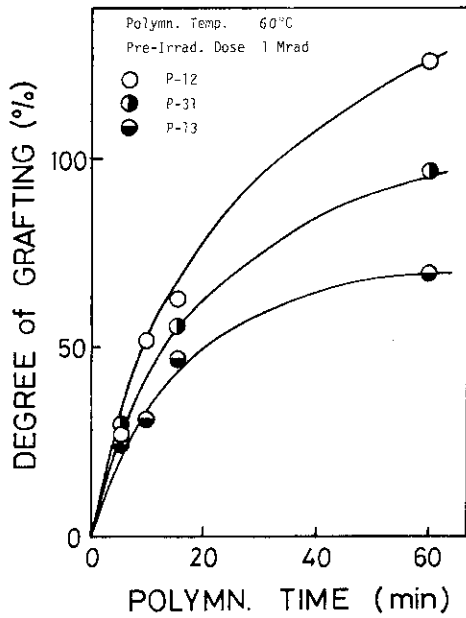


Fig. 3. Plot of Degree of Grafting Against Reaction Time at 60°C.

Fig. 4. Plot of Degree of Grafting Against Reaction Time at 40°C.

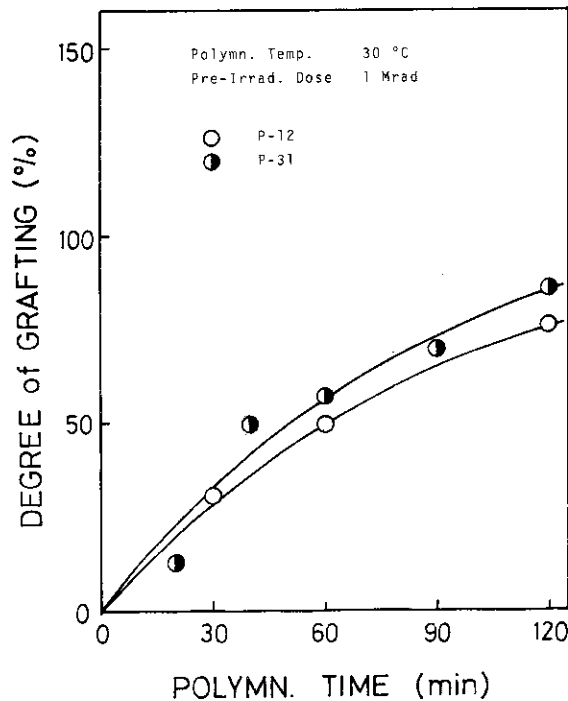


Fig. 5. Plot of Degree of Grafting Against Reaction Time at 30°C.

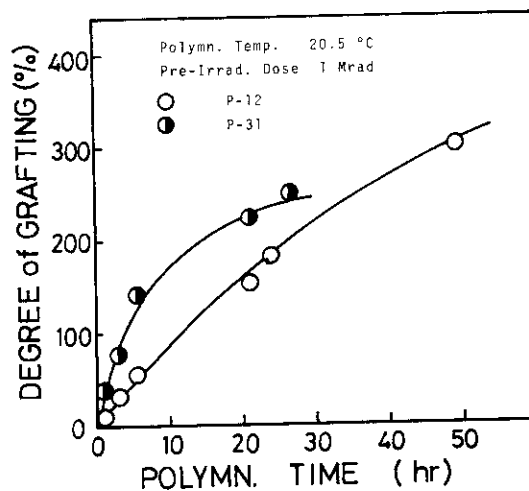
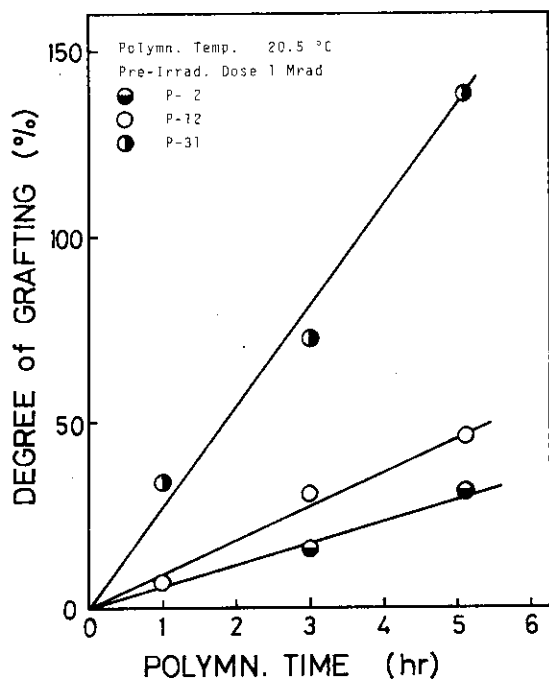


Fig. 6. Plot of Degree of Grafting Against Reaction Time at 20.5 °C.

Fig. 7. Plot of Degree of Grafting Against Reaction Time at 20.5 °C.

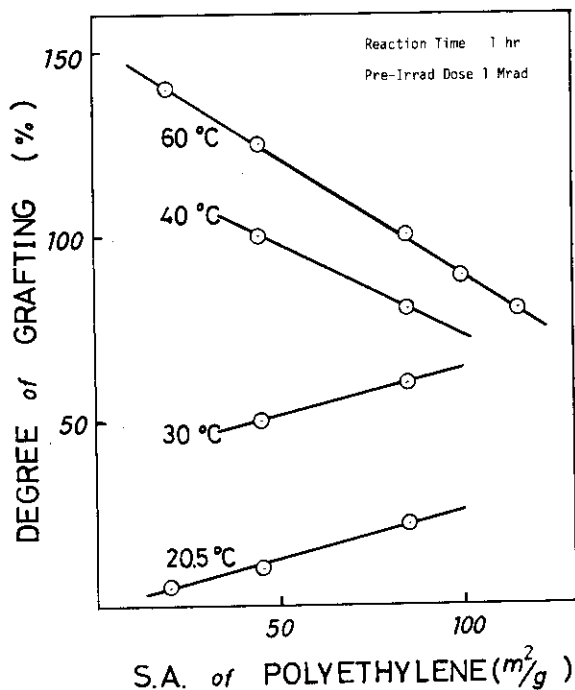
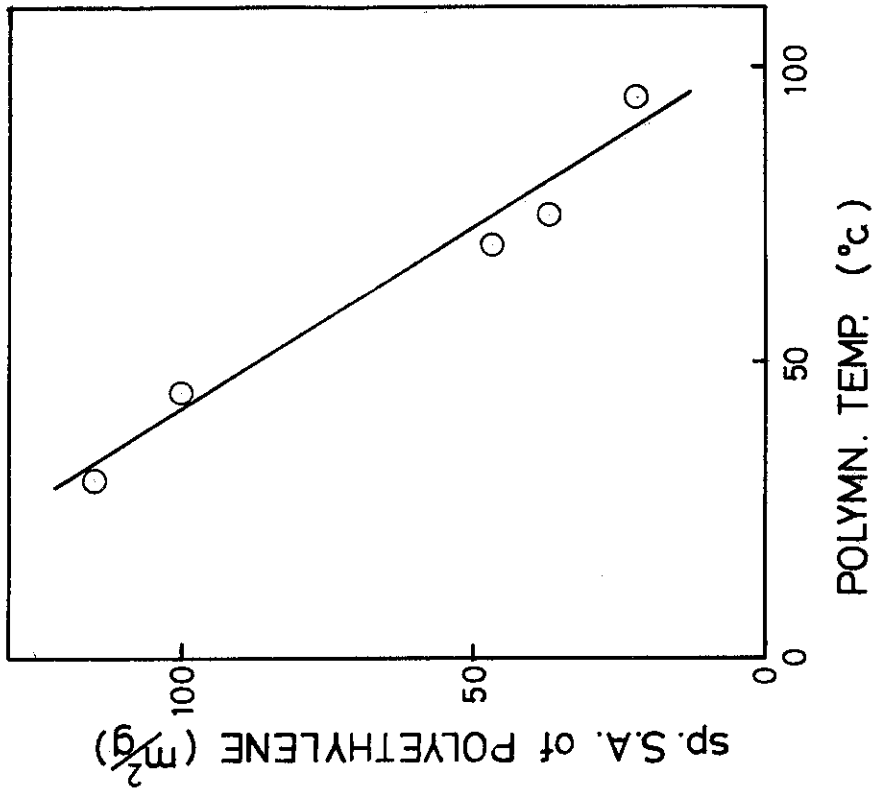
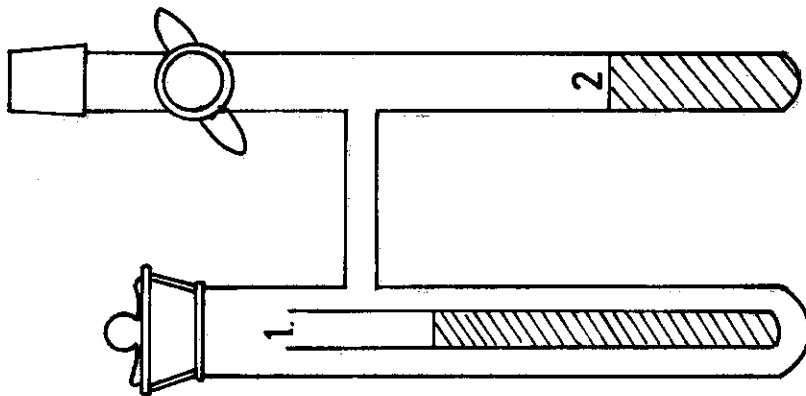


Fig. 8. Relation of Degree of Grafting with Specific Surface Area of Polyethylene.



Ethylene Pressure: 400 Kg/cm²
Ethylene Flow Rate: 13 Kg/Hr
Reactor Volume: 1000 ml

Fig. 2. Relation between Specific Surface Area of Polyethylene and Polymerization Temperature of Ethylene by Radiation.



(1) Polyethylene Cell, (2) MMA Monomer

Fig. 1. Reaction Vessel.