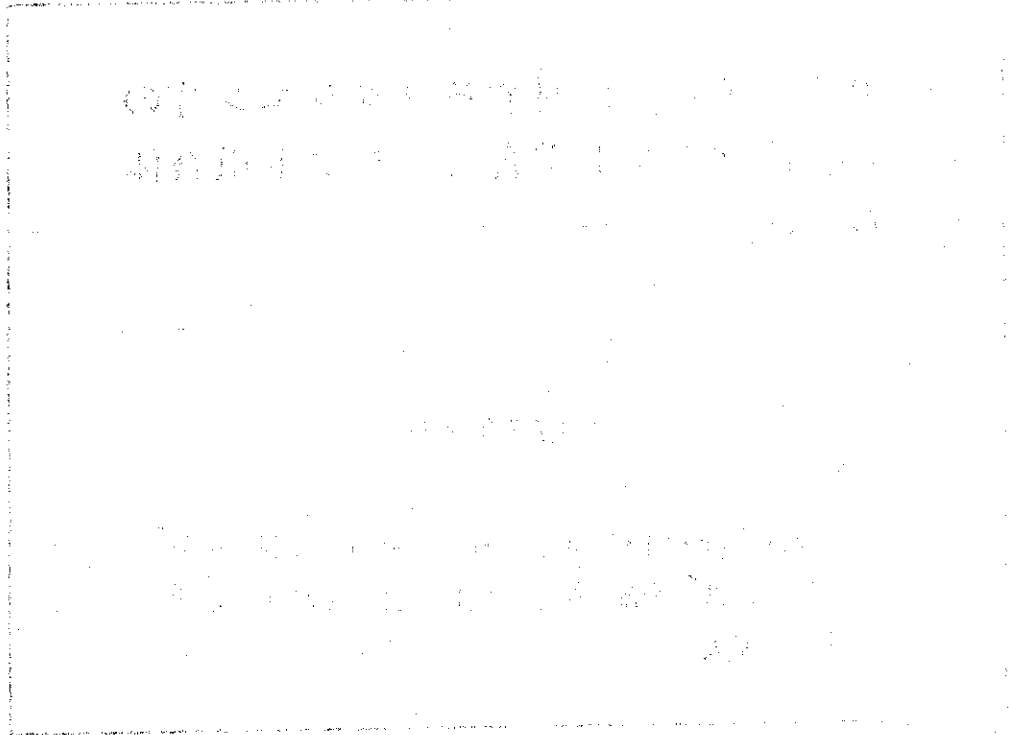


JAERI-M
6999

ポリエチレンに対するブタジエン等の
放射線グラフト重合とグラフト重合体
の物性

1977年3月

佐々木 隆・貴家 恒男・片貝 秋雄・今村 重祥*
木原 仁博*・柴部 禎己・岡田 實・後藤田 正夫
荒木 邦夫



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、お申しこじください。

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.

ポリエチレンに対するブタジエン等の放射線
グラフト重合とグラフト重合体の物性

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

佐々木隆・貴家恒男¹⁾・片貝秋雄²⁾

今村重祥^{*}・木原仁博^{*}・柴部禎己³⁾

岡田實³⁾・後藤田正夫・荒木邦夫

(1977年2月2日受理)

ポリエチレンの抗張力などの向上を目的とする開発研究の一環として、ブタジエンおよびこれにアクリロニトリルまたはスチレンを混合したモノマー系の放射線グラフト重合について、グラフト条件およびグラフト物の物性を予備的に検討した。線源としてはCo-60, 電子加速器を使用し、照射法としては同時照射法, 前照射法をそれぞれ採用した。

ブタジエン単独のグラフト重合はいずれの方法でも速度が小さかった。2成分系のグラフト反応を前照射法で行なうことによって反応速度が上昇することがわかった。ブタジエン-スチレン共グラフト重合体は成形加工性にすぐれているとともに、抗張力、耐衝撃性が同時に向上する可能性が示された。

1) 現所属：日本原子力研究所高崎研究所研究部 2) 旧姓：関口

3) 現所属：日本原子力研究所ラジオアイソトープ原子炉研修所

* 三菱樹脂(株)

Radiation-Induced Graft and Co-Graft polymerization
of Butadiene and Other Monomers onto Polyethylene
and Properties of Graft Copolymers

Takashi SASAKI, Tsuneo SASUGA, Akio KATAKAI, Shigeyoshi
IMAMURA*, Itsuhiro KIHARA*, Sadami SHIBABE, Minoru OKADA,
Masao GOTODA, and Kunio ARAKI

Division of Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

(Received February 2, 1977)

To improve mechanical properties, especially yield strength, of polyethylene, preparative methods and properties of graft copolymers of poly(butadiene) and poly(butadiene-acrylonitrile or styrene) onto polyethylenes via radiation technique have been investigated. Both the mutual irradiation and preirradiation have been applied using Co-60 or electron beam accelerator as the radiation source.

Butadiene grafted on polyethylene slowly in any method. The mixed monomer systems cografted rapidly onto the preirradiated polyethylene. The butadiene-styrene-cografted polymer was superior in the processability to the other two. It is also suggested that its yield strength and tensile impact strength are simultaneously higher than those of polyethylene.

* Mitsubishi Plastics Industries Ltd.

目 次

1. 緒 言	1
2. 実 験	3
2.1 試 料	3
2.2 照 射	3
2.3 反 応 方 法	3
2.4 測 定	3
3. 実験結果と考察	5
3.1 同時照射法によるブタジエンの単独グラフト重合	5
3.1.1 反応時間(照射時間)の影響	5
3.1.2 後効果における反応時間の影響	5
3.1.3 密度の影響	5
3.1.4 フィルムの厚さの影響	8
3.1.5 粒度の影響	8
3.1.6 加速器による同時照射	10
3.2 前照射法によるブタジエンの単独グラフト重合	11
3.2.1 ポリエチレンラジカルの寿命の測定	11
3.2.2 保存時間の影響	11
3.2.3 照射線量・反応時間の影響	15
3.2.4 放射線重合ポリエチレンに対するグラフト	15
3.3 ブタジエン(Bd)とアクリロニトリル(AN)あるいは スチレン(St)との共グラフト重合	16
3.3.1 ANおよびStの前照射単独グラフト重合	16
3.3.2 Bd同時照射-AN・Stの後グラフト重合	16
3.3.3 Bd-ANの気相共グラフト重合	16
3.3.4 Bd-Stの共グラフト重合	18
3.3.5 共グラフト重合体の組成分析	21
3.4 グラフト重合体の物性	22
3.4.1 原料ポリエチレンおよび照射物の物性	22
3.4.2 グラフト物の機械的性質	25
3.4.3 グラフト物の熔融流動性と成形加工性	27
3.4.4 共グラフト物のブレンド	31
4. 結 言	34
引用文献	34

1 緒 言

ポリエチレンはポリ塩化ビニルやポリスチレンとともに三大汎用プラスチックの一つとして安価であり、かつ、その使用量は大きい。しかし、その欠点は機械的強度、特に抗張力が小さいことである。

ポリマーの性能を改善する有効な方法としてはグラフト重合がある。特に、放射線を使用してグラフト重合反応を行なう方法は、過酸化物などの熱分解型開始剤を使用するグラフト重合に比較して、ホモポリマーの副成が少ないすぐれた方法である。

そこで、高崎研第4開発室は放射線グラフト重合によって、主としてポリエチレンの抗張力を向上させるプロセスを開発することを目的とした研究^{注)}を昭和40年5月に開始した。本研究の発足当初における目標は、ビール用カートンなどのコンテナ材に相当する機械物性であった。

ポリエチレンに対する放射線グラフト重合に関しては種々のモノマー、特にスチレンの場合について既に多くの研究がなされていた¹⁾。しかし、これらの研究は、主として反応性とホモポリマーの生成などに関する学問的立場からの研究であり、実用物性に関するデータおよび工業的な製造プロセスという観点からの研究はきわめて少なかった。目的とする改質研究に参考になった知見として次のことが報告されている。

Andersonらによれば、抗張力のすぐれたポリスチレンをポリエチレンに対してブレンドしても抗張力はむしろ低下するが、スチレンをポリエチレンにグラフトした場合には、グラフト率の増大とともに抗張力が上昇することが報告されている²⁾。また、一般にプラスチックは抗張力を上昇させると耐衝撃性が低下する問題があった。

一方、グラフト物として実用化され広く用いられているABS樹脂は極めてすぐれた耐衝撃性を有しており、これはブタジエン成分のゴムの弾性的効果によるものであることはよく知られている³⁾。

ポリエチレンの反応性に関して、Hoffmanらは照射終了後もグラフト重合が継続しやすい(いわゆる後効果)ことを報告している⁴⁾。このことは、ポリエチレンのラジカル生成のG値は比較的低いにもかかわらず、放射線エネルギーの利用効率が高いことを意味している。

このような知見を背景として、ポリエチレンの物性向上とその製造技術の検討という開発研究の発足にあたり、次のような内容の研究計画を立てた。

- 1) 耐衝撃性向上に有効なブタジエンと抗張力向上に有効なスチレンあるいはアクリロニトリルとの二成分モノマー系のグラフト反応を行なうことによって、耐衝撃性を損なわずに抗張力を向上せしめる可能性を検討する。
- 2) 具体的には、まずブタジエン雰囲気中でポリエチレンを照射してグラフト反応を行ない、次いで後効果反応によるスチレンあるいはアクリロニトリルのグラフト反応を行なう方法を想定し、プロセスの検討を進める。
- 3) このプロセスの線源としては電子加速器を用いる。基礎的なデータはまずCo-60によるγ線照射を中心にして蓄積していく。

- 4) グラフト用モノマーと反応条件とを物性との関連において定めたのち、化学工学的データを蓄積する。
- 5) さらに中間規模試験装置（パイロットスケール試験装置）を線源まで含めて設計・製作して運転・評価を行なう。

Fig. 1 に当初計画したプロセスのフローシートの概念図を示す。

本報告は、上記研究の第一段階として、ブタジエンガス雰囲気中におけるポリエチレンへのグラフト反応⁵⁾、ブタジエンとスチレンあるいはアクリロニトリルとの2成分共グラフト反応、グラフト物の物性などについて、探索的に検討した結果をまとめたものである。

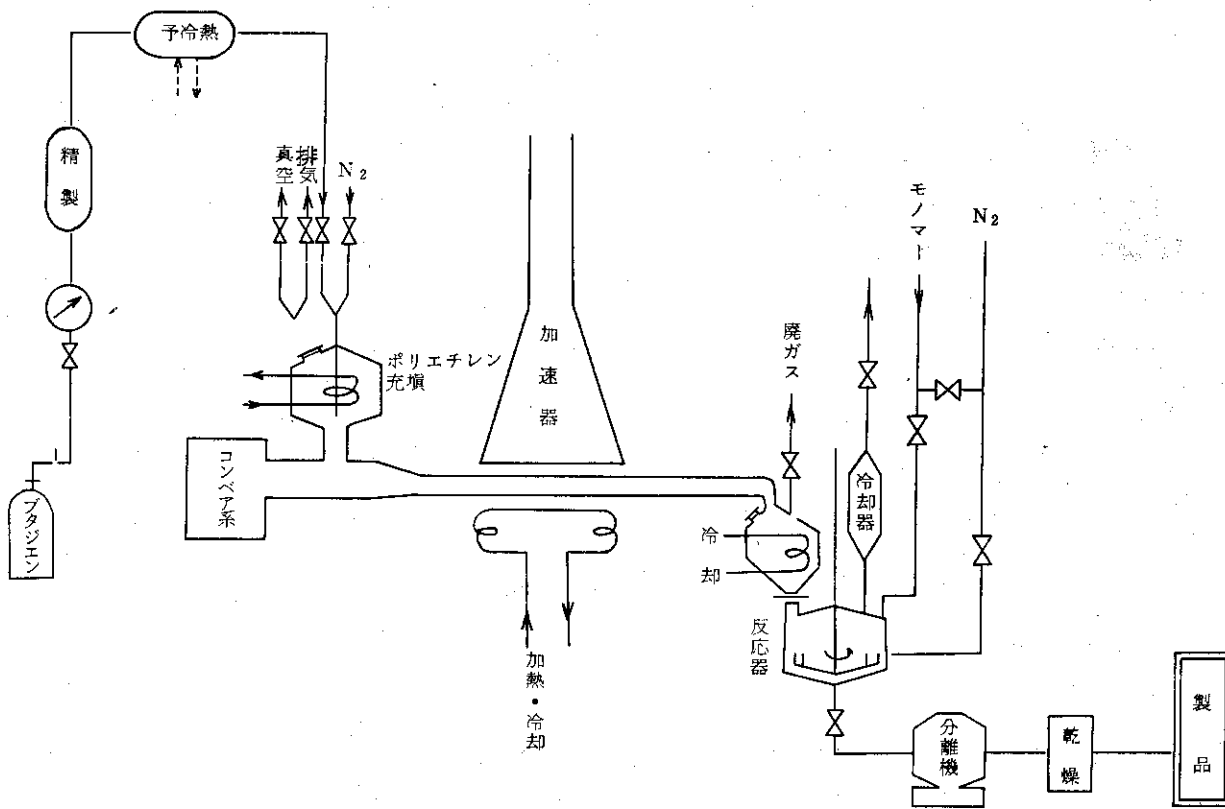


Fig.1 グラフト反応装置フローシート（概念図）

注) 本研究は、634-1「プラスチックの放射線改質」の中の634-1-2「ポリエチレンの放射線改質」として行なわれた。

2 実 験

2.1 試 料

ポリエチレン (PE) は、初期の探索実験には各種の市販品をそのまま使用した。反応の要因を調べる実験あるいは物性測定用試料の作製には主としてハイゼックス 1100 J (三井石油化学, インジェクション用ペレット, 添加剤なし) を粉碎後, 使用した。

ブタジエン (Bd) は東燃油化製の高純度ガス (純度 99.6 % 以上) をボンベからガス状で採取することによって禁止剤を除去したのち, ソーダライムで乾燥してから使用した。

アクリロニトリル (AN), スチレン (St) は, 常法により精製してから使用した。

2.2 照 射

コバルト-60 (Co^{60}) 照射には 3.6×10^4 (一列) または 7.2×10^4 (二列平行) Ci の板状線源を使用した。照射の際の線量率は 1×10^6 R/hr または 1.6×10^6 R/hr とした。

電子線照射は最大加速電圧 2 MeV の共振変圧器型電子加速器 (EBG) を用い, 1 mA ($\approx 1 \times 10^5$ rad/sec) で, 通常, 試料を移動させながら行った。

2.3 反応方法

反応は主として次のように行なった。

γ 線同時照射法では, ガラス製の管型反応管に PE を充填して精製 Bd を下部から通し, 上部から器外に排出せしめることによって反応させた。温度制御はジャケットに冷水または温水を流して行なった。

電子線同時照射法では, 表面にアルミ箔を被覆した角型ブリキ製容器中に PE を入れ, Bd ガスを通じながら照射し, 反応を行なった。熱除去のため, 容器の下層を二重構造にし通水した。

前照射法の場合には, PE を室温, 空气中で照射したのち, γ 線同時照射法の場合と同様の方法でグラフト反応を行なった。

Bd-AN あるいは Bd-St の二成分共グラフト反応を行なうときには, AN あるいは St モノマー液中に Bd ガスを通してそれらのモノマーの飽和蒸気を含む Bd ガスを反応器に導く方法 (気相法) と, 反応容器に液状モノマーを PE と共存させて Bd ガスを通す方法 (液相流通法) との二方法を用いた。

いずれの反応方法の場合にも, 反応終了後試料をアセトンで洗浄したのち乾燥し, 重量増加率をもってグラフト率とした。

2.4 測 定

電子スピン共鳴スペクトル (ESR) は Varian 社製 4502 型の X-バンド EPR スペクトロメーターを用いて測定した。

引張強度および伸び率は, JIS K6761 の 2 号ダンベル試験片を 200 mm/min で引張り

測定した。引張衝撃強度の測定は ASTM-D1822 に準拠して S タイプの試験片を用いて行なった。成型加工試験として、研究用万能成型機（フランス、アミル社製）によって押出し成型を、または 60 オンス射出成型機による箱（アイスストッカー）の成型をそれぞれ行なった。

耐熱性の尺度として、熱風乾燥器中で成型品を 20 分間で 110°C から 170°C にまで昇温し、5 分間維持して試料の変形を観察した。

Bd-AN 共グラフト重合体の枝部の組成は元素分析（C, H, N）結果から求めた。

Bd-St 共グラフト重合体については、日本分光社製 DS 301 型赤外分光光度計を用いて測定された IR スペクトルから、下式によって Bd および St 成分比を計算した^{注1)}。Bd ユニットの cis 結合成分は観測されなかった。

$$[S] = 6.80 \times E_{1601} \quad (1)$$

$$[T] = 0.631 \times E_{965} - 2.89 \times 10^{-2} [S] \quad (2)$$

$$[V] = 0.862 \times E_{910} - 5.34 \times 10^{-2} [S] \quad (3)$$

ここで

[S] : 試料中の St ユニットの量

[T] : " Bd ユニットの trans-1,4 結合の量

[V] : " Bd ユニットの 1,2-vinyl 結合の量

であり、量の単位は $[(g/l) \cdot (cm)]$ である。

また E はベースラインを Fig. 2 のように引いたときのそれぞれの波数における吸光度である。

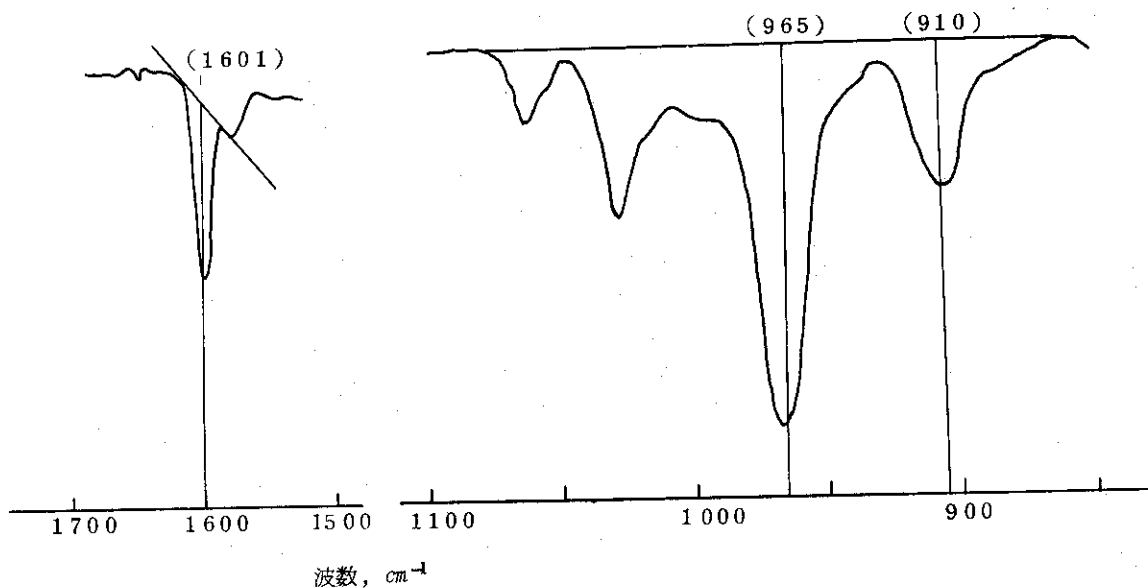


Fig. 2 IR による Bd-St 共グラフト PE の分析

注 1.) 吸光係数は、ポリスチレンおよびポリブタジエン標準試料を KBr 錠剤化して測定した IR スペクトルの解析によって求めた。

3 実験結果と考察

3.1 同時照射法によるブタジエンの単独グラフト重合

3.1.1 反応時間（照射時間）の影響

こゝでは、まずポリエチレン（PE）に対するブタジエン（Bd）ガスの γ 線同時照射によるグラフト反応の反応性を概括的に把握することを目的とした。PE試料として、高圧法（低密度、LD）フィルム、低圧法（高密度、HD）粉末およびペレット粉碎粉を用いて、室温で同時照射を行なった結果を、Fig. 3～5に示す。

Fig. 3の結果から、LDPEフィルムに対するBdの気相グラフトは速度が遅く、0.7%/hr(MR)程度にしかすぎない。このように2時間同時照射（グラフト率1.4%）したのちにさらに2時間同時試料をBdガス雰囲気中に保存すると、この試料のグラフト率は2.4%となった。すなわち、若干の後効果が認められた。

HDPE粉末（Fig. 4○印）の場合には、LDPEよりグラフト反応性が高い。反応時間が3時間（照射線量4.8 MR）位までは、グラフト率は、時間と共に直線的に増加している。この直線からのグラフト率の上昇率は4%/hrまたは2.5%/MRである。Fig. 4に○印で示すように、後グラフト効果は低線量側より高線量側の方が顕著である。

ペレット粉碎粉の場合（Fig. 5）にも、グラフト率は照射時間と共に直線的に上昇している。しかし、粉末に比較すると速度はずっと小さく、LDPEフィルムとほとんどかわらない。

以上の結果から、PE-Bdの同時照射法気相グラフト反応では、反応速度が余り大きくないこと、PEの密度、形状が反応性に影響すること、若干の後効果が認められることがわかった。これらの諸因子の影響についてさらに検討した結果を以下に述べる。

3.1.2 後効果における反応時間の影響

照射中止後、PE粉末試料をBdガス雰囲気中に保存する時間を変えたときのグラフト率をFig. 6に示す。Fig. 6において●印は反応管内にPE粉末を完全に充填し、照射中止時に一度ガス流通を止め、再度ガス流通を開始した場合の結果である。また○印は、PE粉末をステンレス金網に包んで反応管の一部（前者の半分）に充填してBdガスの流通を良くし、さらに照射終了時もBdガス流通をそのまま続行したときの結果である。図から明らかのように、PE粉末を反応管の全体に充填した場合の方がグラフト率は高い。しかし、どちらの反応方法でも、照射中止後ごく短時間（30分）程度でグラフト率の上昇は飽和してしまっている。すなわち、グラフト鎖末端ラジカル、あるいは、PE上の未反応ラジカルのみかけの寿命は30分程度である。

3.1.3 密度の影響

密度の異なる各種のPEの反応性を比較するために、 1.6×10^6 R/hrの下で2時間同時照射を行なったときの結果をTable 1に示す。LDPEでは、粉末、ペレット、ペレット粉碎粉のいずれを用いても、グラフト率は1%以下である。一方、HDPE粉末では、5%のグラフト率が得られた。このことから高密度すなわち結晶性がよいほど、PEラジカルまたは、成長ラジカルが再結合などによって失活化するまでの寿命が長いことがわかる。

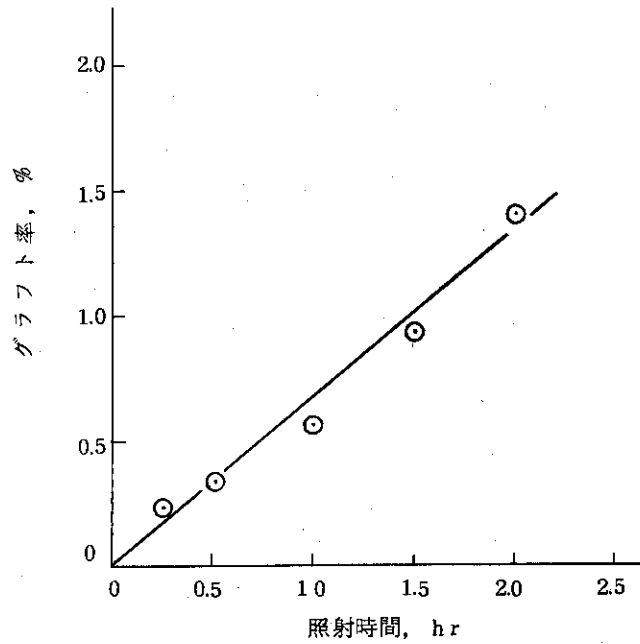


Fig. 3 ブタジエンの気相同時照射グラフト (低密度フィルム)

試料: ユカロン (農業用), 100 μ

照射: Co-60, 1×10^6 R/hr, 室温

Bd 流量: ~ 0.8 l/min

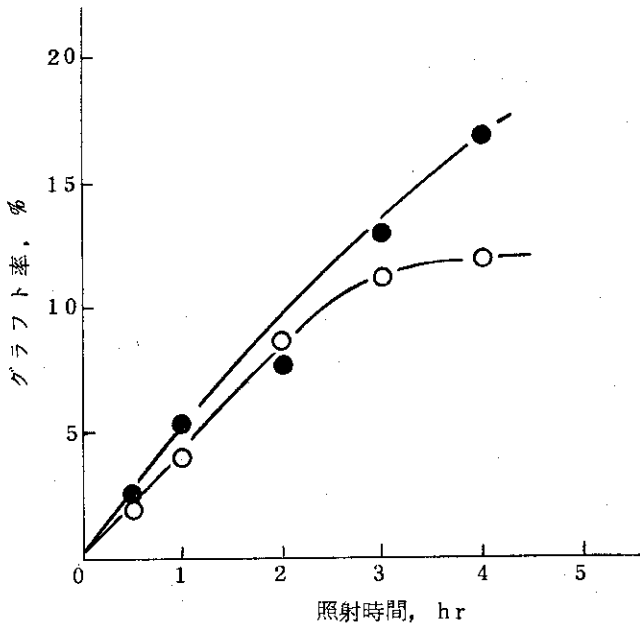


Fig. 4 ブタジエンの気相同時照射グラフト
(高密度粉末)

試料: ハイゼックス 5100LP

照射: Co-60, 1.6×10^6 R/hr, 室温

Bd 流量: ~ 0.8 l/min "

○ 照射のみ

● 照射後 60hrs 室温 放置

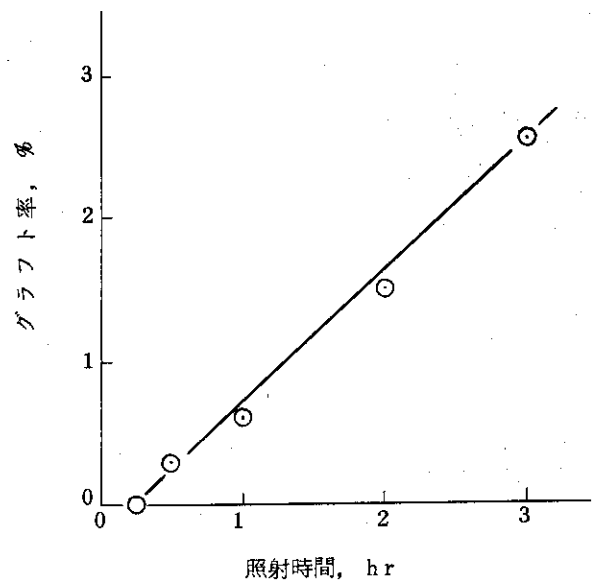


Fig. 5 ブタジエンの気相同時照射グラフト
(高密度粉砕粉)

試料: ハイゼックス 1100 丁粉砕粉
(1190~1410 μ)

照射: Co-60, 1.0×10^6 R/hr, 30°C

Bd 流量: 500ml/min

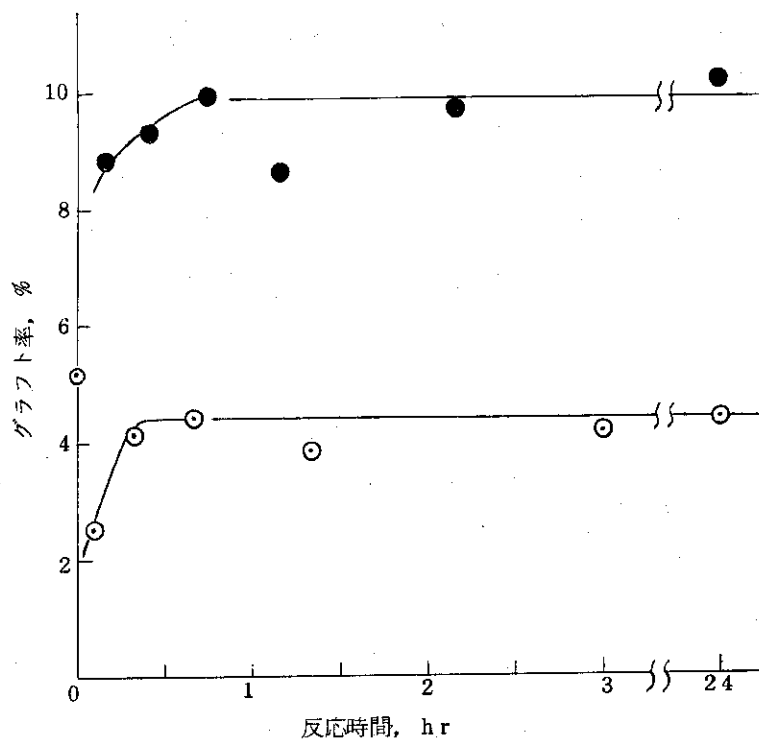


Fig. 6 ブタジエンのグラフトにおける後効果

試料：ハイゼックス 5100LP

照射：Co-60, 1.6×10^6 R/hr, 3hr, 室温 (放置)

● 反応管中全て充填 (25φ×200 mm ガラス管)

○ " 一部充填

Table 1 各種ポリエチレンの反応性の比較(1)

Bd ガス中, Co-60 同時照射法
 1×10^6 R/hr × 2 hrs., 室温

ポ リ エ チ レ ン	密度, g/cm ³	グラフト率, %
ユカロン PK-30 (粉末)	0.920	0.37
ユカロン LK-30 (ペレット)	0.918	1.0 ^{a)}
同 上 (粉碎粉)	"	1.1
ユカロン (農ポリ) (フィルム, 50 μ)	--- ^{b)}	0.85
ハイゼックス 5100LP (粉末)	0.945	5.2

a) 照射後 40 時間ガス中放置 → 2.0 %

b) 低密度であるが, 数値不明。

なお、同じ実験条件で、ポリプロピレンフィルム（三菱スチレックス、25 μ ）に対するBd気相グラフトを行なったが、グラフト率は0.2%で極めて低かった。

3.1.4 フィルムの厚さの影響

厚さ50 μ のユカロンフィルムを用いて、Fig. 3に示した条件と同じ条件で2時間の同時照射グラフト反応を行ない、比較した。このとき得られたグラフト率は0.85%であり、100 μ 厚さのフィルムに対するグラフト率1.4%より低い。いずれの場合もグラフト率は極めて低いが、PEフィルムの厚さが小さいほどBdのグラフト率が小さくなるという旧橋らの報告の結果⁶⁾と傾向が一致している。

3.1.5 粒度の影響

各種の形状の低圧法PEについて反応性を比較した結果をTable 2に示す。約5MRの同時照射（ 1.6×10^6 R/hr, 3 hrs）で得られるグラフト率は、ペレットでは2%以下、粉末では3.5~5%であるのに対し、粉碎粉では10%近くに達する場合がある。すなわち、反応性は、
粉碎粉 > 粉末 > ペレット

の順序で粒径が小さい程大きい。換言すると、表面積が大きく、モノマーの拡散がしやすいものほどグラフトしやすいと考えられる。

粉碎粉について粒径の影響をより詳細に検討するために、Hizex 1100 J 粉碎粉を分篩し種々の粒径範囲のものについて反応を行なった。反応温度（ジャケット温度）を変えた場合の結果をFig. 7に、また線量率を変えた場合の結果をFig. 8に示す。

Table 2 各種ポリエチレンの反応性の比較(2)

Bd ガス中, Co-60 同時照射法
 1.6×10^6 R/hr \times 3 hrs, 17~19°C

ポリエチレン	密度 g/cm ³	グラフト率 %
ハイゼックス 2100 LP (粉末)	0.955	3.5 ^{a)}
” 5100 LP (粉末)	0.945	5.0
” 1100 J (ペレット)	0.955	1.6
” 同上 (粉碎粉)	”	8.7
” 5000 F (ペレット)	0.955	1.8
” 同上 (粉碎粉)	”	9.7 ^{a)}
” 7000 F (ペレット)	0.955	1.0
” 同上 (粉碎粉)	”	3.3
ユカロン LK-30 (ペレット)		2.2

a) 水循環せず、照射直後の水温 28°C

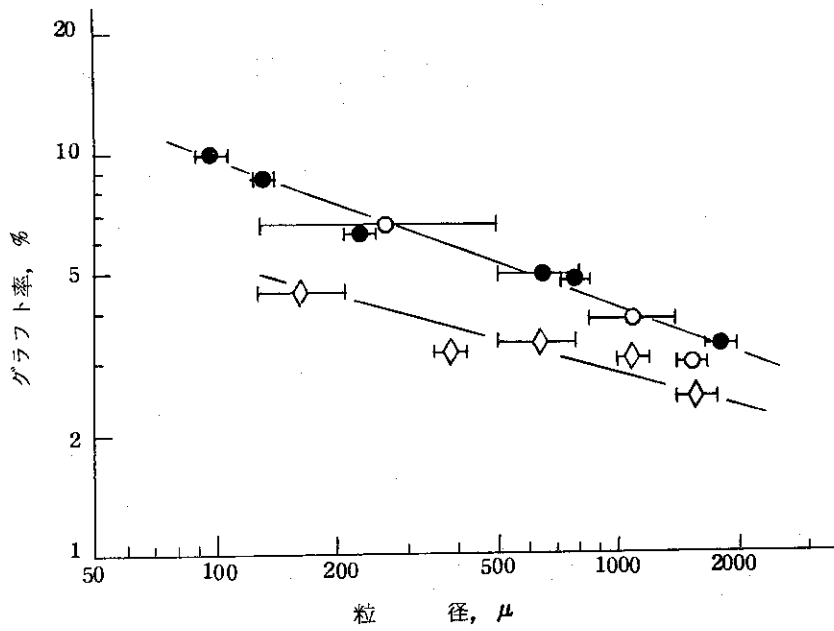


Fig. 7 グラフト率と粒径の関係に及ぼす温度の影響
 試料：ハイゼックス1100J, 粉碎粉
 照射：Co-60, 1.6×10^6 R/hr, 3 hrs
 ● 60°C, ○ 39°C, ◇ 30°C

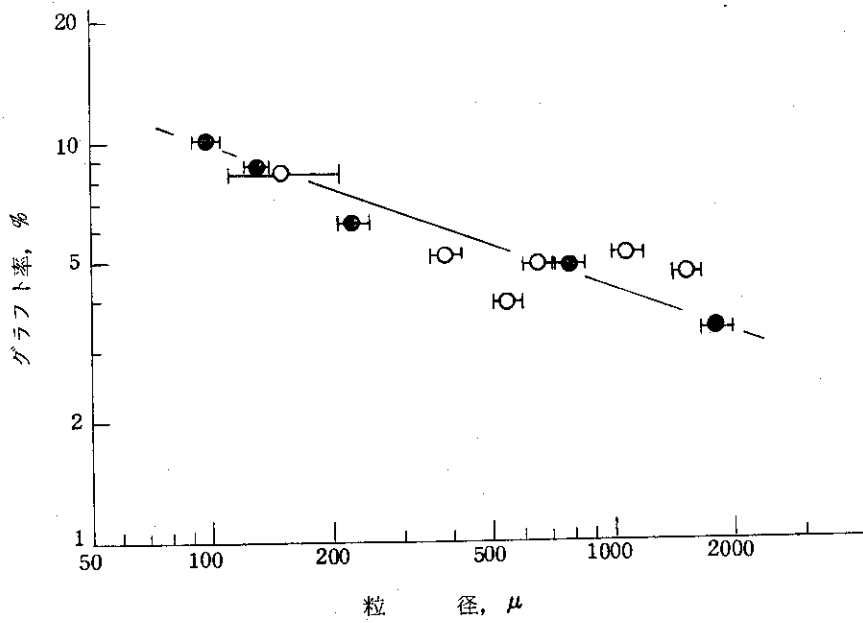


Fig. 8 グラフト率と粒径の関係に及ぼす線量率の影響
 試料：ハイゼックス1100J 粉碎粉
 照射：Co-60, 60°C
 ○ 3.2×10^5 R/hr, 10 hrs
 ● 1.6×10^6 R/hr, 3 hrs

Fig. 7 および 8 の結果から、いずれの条件の場合にも粒径が小さいほどグラフト率が大きくなる傾向が明らかに認められる。したがって、この系のグラフト反応においては、フィルムに対するグラフト反応の場合と異なり、粒子表面積、モノマーの拡散の影響があることは明らかである。

Fig. 7 の結果について、グラフト率におよぼす粒径の影響を反応温度との関連で考察すると、次のことが結論される。

- ① 粒径が同じ場合、30°Cにおけるときに比較して、40°Cと60°Cでは高グラフト率が得られる。
- ② 低温側(30°C)と高温側(40°C, 60°C)とのグラフト率の差は、粒径の小さいときほど大きい。

これらの事は、高温になるほど反応速度が大きくなり、モノマーの供給、すなわち拡散の影響がつよく現われてくることを示している。

次に、Fig. 8 は照射線量が低線量率(3.2 × 10⁵ R/hr)で3.2 MR, 高線量率(1.6 × 10⁶ R/hr)で4.8 MRのときの結果である。すなわち、照射線量の比が1 : 1.5であるのにかかわらず、粒径の同じ粉碎粉に対するグラフト率はほぼ同じであり、いわゆる線量率効果が認められる。そこで、(1)式の線量率依存性の次数 n の値を求めてみる。

$$R_p = k \cdot I^n$$

また、Fig. 5 から(2)式が成立する。

$$G = R_p \cdot t$$

ただし、 R_p : グラフト速度, %/hr

I : 線量率, R/hr

G : グラフト率, %

t : 照射時間, hr

一定粒径のPEに対して同じグラフト率であるときに、 I , t に関して Fig. 7 の二つの実験条件を(1), (2)式に代入すると、 $n = 0.74$ となる。

生長反応が、二分子停止反応によって停止するときには、 $1/2$ 乗則 ($n = 0.5$) が知られているが、上に求めた値はそれより大きく、線量率効果はやゝ小さいといえる。この理由は、生長反応がPEのマトリックス内で極めて制約された状態で起るために、二分子停止反応が起りにくいことによるものであろう。このような反応機構はPEに対するBd⁶⁾あるいはSt⁷⁾のグラフト重合においても提唱されている。

3.1.6 加速器による同時照射

これまでCo⁶⁰- γ 線によるBdの同時照射気相グラフト反応について検討してきた。比較のために、電子線加速器による同時照射を試みた。Table 3にその結果を示す。

1.1 Mradの照射ではグラフトは起らず、6.6 Mradの照射で多少グラフトが起きている。しかし、この程度の反応性では実用的な方法として不適當である。

この方法の場合にも、 γ 線照射の場合と同様、後効果によるグラフト率の向上が認められた。

Table 3 加速器による同時照射法グラフ

試料：ハイゼックス1100J 粉碎粉(1190~1410 μ)照射：EBG(2 MeV), 1 mA (1.0×10^5 rad/sec)

照射時間 sec	線量 Mrad	温度	後グラフ時間	グラフ率
10	1.0	室温(水冷)	——	0.0%
60	6.0	室温(〃)	——	0.3
60	6.0	室温(〃)	1 hr	1.6
60	6.0	60°C	——	0.8

Co-r 線, 電子線による実験結果から, 反応温度 60°C における単位線量当りのグラフ率と線量率との関係を Fig. 9 に示す。(ただし, Co-r 線の場合には, 同一粒径範囲のものがないので, Fig. 7 から内挿して求めた。) Fig. 9 から明らかなように, 両者の関係は両対数でよい直線関係を示す。このことから, 加速器による同時照射でグラフ率がきわめて低いのは, 線量率効果が大きく寄与しているためであることがわかる。

なお, Fig. 9 の直線から線量率依存性の指数を求めると, $n = 0.67$ となる。この値は, 前項で求めた値とほぼ一致している。

3.2 前照射法によるブタジエンの単独グラフ重合

3.2.1 ポリエチレンラジカルの寿命の測定

前照射法では, 照射によって生じた PE ラジカルの寿命がグラフ反応性に関与する。そこで Hizex 1100 J のペレットおよびその粉碎粉について ESR によるラジカルの寿命の測定を行なった。空气中で電子線照射したとき生成したラジカルは主としてアリル型ラジカル^{8),9)}であった。

粉碎粉についてのピーク間強度の減衰曲線を Fig. 10 に示す。この曲線は片対数プロットで一本の直線とはならないが, 図中点線で示してあるように二本の直線に分ける¹⁰⁾とができる。この二本の直線から半減期として, それぞれ 9.1 分と 11 分とを得た。ペレットあるいはその $1/4$ 切片の減衰曲線についても同様な取扱いによって, それぞれ二つずつの半減期を求めた。結果を Table 4 にまとめて示す。Table 4 の結果から明らかなように, 粒径が大きいほど, 半減期は増大している。このことから PE ラジカルの減衰は酸素の拡散のしやすさに関連しており, パーオキシラジカルを経由する¹¹⁾ものと考えられる。

3.2.2 保存時間の影響

被照射 PE を室温 (20°C) に保存したのち Bd の気相グラフ反応を一定時間行ない, 保存時間がグラフ率に及ぼす影響を調べた。Fig. 11 にその結果を示す。この結果から, 保存時間が長くなるにしたがい, グラフ率は指数函数的に減少することが明らかである。Fig. 11 の直線から, 反応に関与するラジカルのみかけの半減期は約 4 時間で

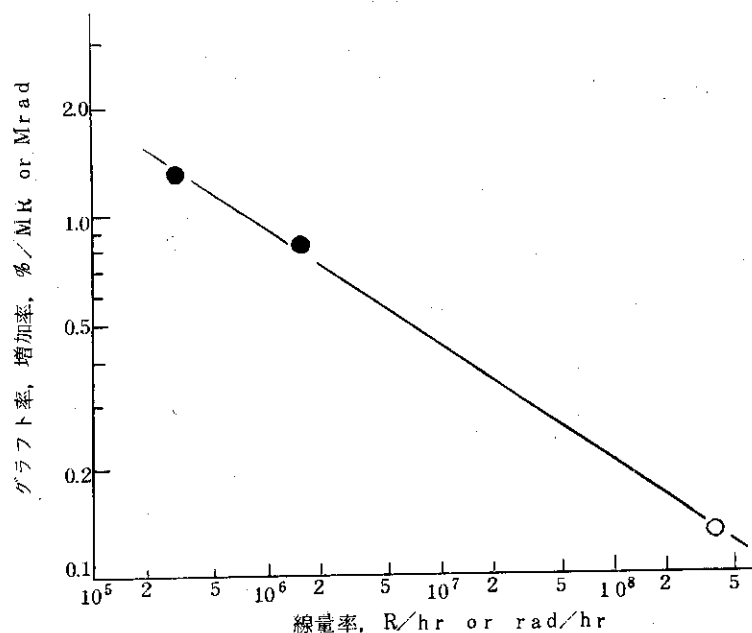


Fig. 9 プタジエン同時照射グラフトにおける線量率効果
 試料: ハイゼックス 1100J 粉碎粉 (1190~1410 μ)
 線源: ● Co-60 ○ 加速器 (EBG, 2MeV)

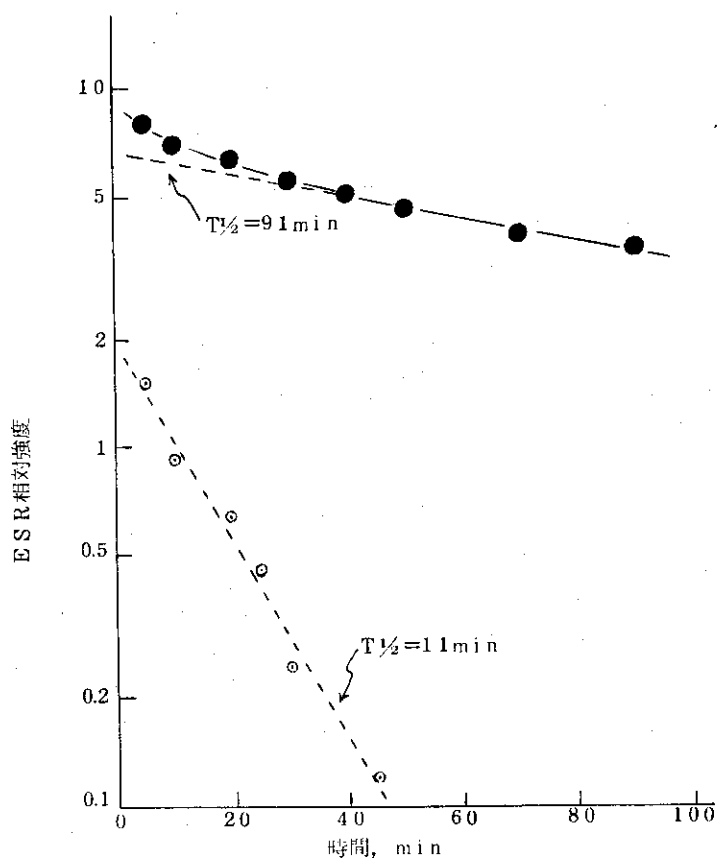


Fig. 10 ポリエチレンラジカルの減衰
 ハイゼックス 1100J 粉碎粉 710~1190 μ
 電子線 10Mrad 照射
 室温測定

Table 4 ラジカルの寿命

ハイゼックス1100J

電子線照射, 空气中

形 状	半 減 期 (分)		測 定 温 度 °C
	長 寿 命	短 寿 命	
ペレット (3000 μ)	300	29	26.6
同 $\frac{1}{4}$ 切片 (1500 μ)	200	15	26.3
同粉碎粉 (710~ 1190 μ)	91	11	27.3

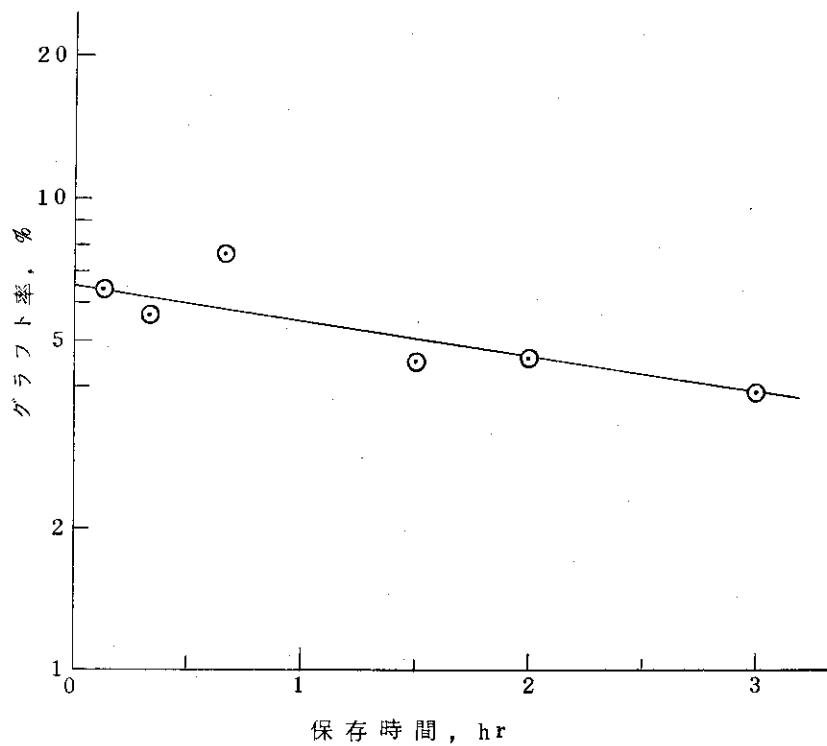


Fig. 11 前照射法における保存時間の影響
 Hizex 1100J 粉碎粉 1,190~1,410 μ
 照射: 2Mrad, 空气中
 放置: 20°C, 空气中
 反応: Bd ガス中, 60°C, 3hr

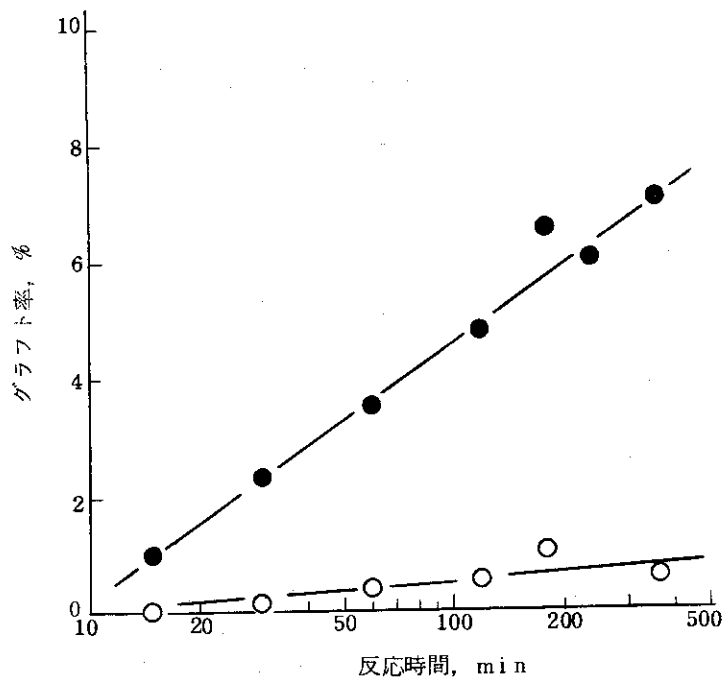


Fig.12 前照射法ブタジエンの気相グラフト
反応時間とグラフト率の関係

試料：ハイゼックス1100丁粉碎粉 (1,190~1,410 μ)
照射：2MeV, 1mA, ○: 0.67Mrad, ●: 2Mrad 空气中
反応温度：60°C

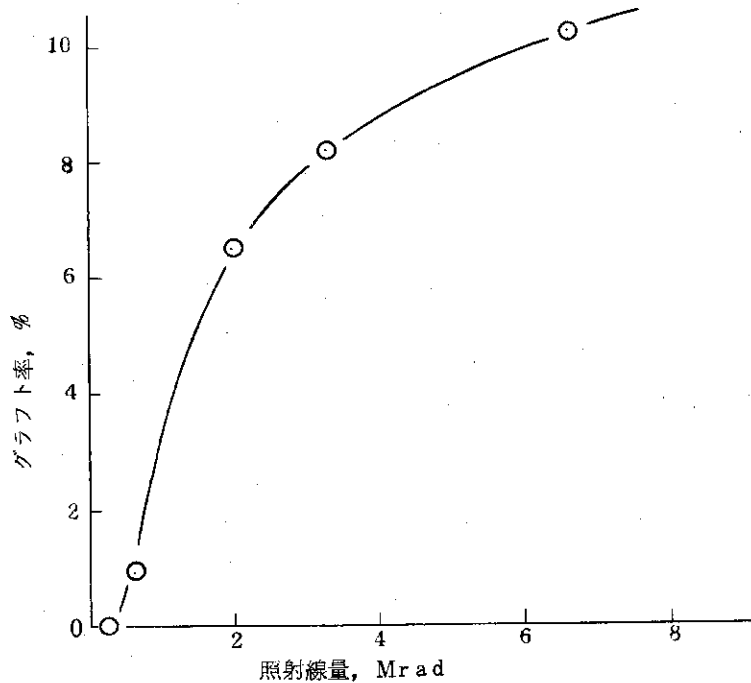


Fig.13 前照射線量とBdグラフト率の関係
PE：ハイゼックス1100丁粉碎粉 (1,190~1,410 μ)
照射：2 MeV, 1mA, 空气中
反応：60°C, 3 hrs.

ある。この値は、ESR測定から求めたPEラジカルの半減期の2.5倍程度に相当する。このことから 1) 反応に関与するPEラジカルは領域的に限定されている^{6), 7)}ために、平均的な寿命よりさらに長寿命であること、2) 生長鎖ラジカル自体も長寿命であること、あるいは、3) 反応条件から考えて、反応に関与するラジカルはパーオキシサイドの分解によって生じたパーキンラジカルであること、などが推定される。

3.2.3 照射線量、反応時間の影響

電子線加速器による前照射法で照射線量と反応時間とを種々変化させてBdを気相グラフトした。反応時間とグラフト率との関係をFig. 12に、照射線量とグラフト率との関係をFig. 13にそれぞれ示す。

Fig. 12 から、2.0 Mrad 前照射したとき、グラフト率と反応時間の対数との間に直線関係が認められる。この直線から、

$$G = 4.4 \log \theta - 4.2$$

(G: グラフト率, %, θ : 反応時間, min)

の関係式が得られた。

Fig. 13の結果は、1) グラフト反応が起るためにはみかけ上照射線量のしきい値(～0.3 Mrad)が存在すること、および 2) 照射線量の増加にともないグラフト率は増大するが、増大率は漸減すること、を示している。2)の現象は、照射線量が増大すると生成ラジカルの再結合が起りやすくなるためであると思われる。

3.2.4 放射線重合ポリエチレンに対するグラフト

第2開発室で得られた放射線重合ポリエチレン(タカセン)は微粉末で比表面積が大きいことが特徴である。このため、タカセンはBdの吸着力もすぐれていると考えられるので、これに対するグラフト反応はモノマー吸着量の影響を考察する上で興味深い。

Table 5にタカセンに対するBdのグラフト反応の結果を示す。この結果から、タカセンはHizex 1100 Jに比較して反応性が低いことがわかった。タカセンの結晶化度が低いことによる反応性の低下、またはタカセンに吸着された酸素によるモノマーの吸着妨害あるいは重合阻害が原因と考えられる。

Table 5 タカセン^{a)}へのBdグラフト

PE(タカセン): 白色綿状, 比重0.936, M_w 154×10^5 , MI 0.01
照射: EBG, 2 MeV, 1 mA 空气中
反応: Bd 気流(1 l/min)中, 60°C, 30 hrs

線量 Mrad	試料 g	反応後重量 g	グラフト率 %
0.67	1.5361	1.5379	0.12
2.0	1.5554	1.5554	1.44
3.3	1.5609	1.5609	1.68

a) 第2開発室提供

3.3 ブタジエン (Bd) とアクリロニトリル (AN)

あるいはスチレン (St) との共グラフト重合

Bd 単独グラフトにおいて、PE の密度、形状あるいは粒径が反応性におよぼす影響について調べたので、共グラフト反応は通常ハイゼックス 1100 J 粉碎粉を用いて行なった。

3.3.1 AN および St の前照射単独グラフト重合

共グラフト重合の予備実験として、AN および St の単独グラフト反応を行なった。結果を Table 6 に示す。

一夜の浸漬反応で、St は 30 % 近くグラフトしたが、AN は 2.4 % しかグラフトしていない。AN の生長反応速度定数が St のそれより小さい¹²⁾ためと考えられる。

Table 6 AN, St 単独グラフト (前照射)

照射: EBG, 1 mA, 1.2 m/min

PE: ハイゼックス 1100 J 粉碎粉 (1,190~1,410 μ)

反応: 室温, モノマー中浸漬, 24 hrs

モノマー	PE g	増分 g	グラフト率 %
AN	9.80	0.24	2.4
St	10.76	3.09	28.8

3.3.2 Bd 同時照射 - AN, St の後グラフト重合

Co-60 による同時照射法によって Bd をグラフトしたのちに、照射試料を AN あるいは St 中に移し、後グラフト反応を行なった。反応条件および結果を Table 7 に示す。AN を後グラフトする場合には、いずれの条件でもグラフト率は 10 % 以下である。一方、St の後グラフト反応では、60°C, 1 hr の反応で 30 % のグラフト率に達した。この反応性の差は、前項の前照射単独グラフト反応の場合と同じ傾向を示している。

共重合におけるモノマー相対反応性比の値から¹²⁾ Bd ラジカルに対して St, AN が付加する速さを比較すると後者が 4.5 倍大きい。一方、モノマー単独の重合速度の尺度としての生長反応速度定数は、St, AN でそれぞれ、約 200, 80 $\ell \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ¹²⁾ (いずれも 60°C) であり、St が 2.5 倍大きい。これらのことを考慮すると、Bd を同時照射でグラフトしたのちに他種モノマーを後グラフトする場合には、PBd の生長ラジカルは既に失活しており、残存する PE ラジカルに第 2 のモノマーが付加して重合が開始されていくものと推定される。

3.3.3 Bd-AN の気相共グラフト重合

前項で示したように、Bd と AN を二段にグラフトする方法では、高グラフト率のものが得られなかった。そこで、Bd-AN 共存系でのグラフト反応を検討した。すなわち、AN モノマー容器中に Bd ガスを通し、AN の飽和蒸気を含む Bd ガスをグラフト反応容器中に流通させ反応せしめた。

Table 7 Bd 同時照射 - AN, St の後グラフト反応
 照射: Co-60 Bd ガス気流中
 後グラフト: モノマー液中

PE		照射条件			後グラフト反応			グラフト物	
グレード	使用量 (g)	MR/hr	hr	モノマー	温度 (°C)	時間 (hr)	増分 (g)	グラフト率 (%)	
5100F ペレット	15.00	1.6	3				0.08	0.6	
	14.81	"	"	AN	r.t	1	0.20	1.3	
	15.30	"	"	"	"	24	0.32	2.1	
	15.38	"	"	"	50	1	0.44	2.8	
1100J 粉碎粉 710μ~ 1,410μ	19.59	1.0	5				1.36	6.9	
	37.50	"	"	AN	50	1	3.00	7.9	
	54.24	"	"	AN	50	24	5.88	10.8	
	5.08	1.0 ^{a)}	4	AN	40	3	0.16	3.2 ^{a)}	
1190~ 1,410μ	6.68	"	"	St	60	1	2.23	33.0 ^{a)}	

a) ブランクのグラフト率 2.9, 3.2%

Co-60による同時照射法の結果および加速器による前照射法の結果をまとめてFig.14に示す。いずれの方法の場合とも3.3.2の二段(AN後グラフト)法に比較してグラフト反応は速やかに進行している。同時照射法では初速度はむしろ遅く、1時間程度から速度は急に増大し、ほぼ一定速度でグラフト反応が進行している。一方前照射法では、初速度が大きく、徐々に低下してほゞ1時間後から一定速度で反応が進行する。この反応の様相の違いは次のことによると考えられる。

- ①グラフト重合の開始点となるPEラジカルは、同時照射法では反応中に次々と生成されるのに対し、前照射法では反応時間の経過、とくに初期に減衰が大きく、次第に僅かずつ減少する。
- ②同時照射でラジカル量が増加しても、モノマー濃度が定常濃度に達し、重合速度は一定に近づく。

また、Fig.14において、前照射法での反応温度の違いについて比較すると、反応の初期段階をすぎると反応温度が低い方が反応速度が大きく、到達グラフト率も大きくなる。この現象は、グラフト反応の生長速度に比較してラジカルの失活の反応温度依存性が大きいことを示している。

3.3.4 Bd-Stの共グラフト重合

Stは単独でグラフトしやすい(3.3.1)ので、Bd-St系の共グラフト反応は、1)加速器同時照射および後反応、2)加速器前照射法の二つの方法について検討した。

1) 加速器同時照射とその後反応効果

Table 8にStを含浸させたPEをBdガス雰囲気中で照射および後反応を行なった結果を示す。この表の結果から、後反応の温度を上げること、あるいはPEの粒度を小さくすることによって若干のグラフト率上昇が認められるが、後反応時間あるいはSt量の効果は全く認められない。反応温度が高くなるとグラフト率が上昇するのは、混合モノマー中のSt成分が多いためであると考えられる。いずれにしても、到達グラフト率は数%以下であった。

次にStを含浸したPEのみを照射したのちにBdガス中で後反応を行なった結果をTable 9に示す。この反応方法では、後反応の時間の経過にもなってグラフト率が増加している。また、Bd中の後反応を行なわずに照射後窒素中でStのみの後反応を行なった場合も後グラフト反応が起っている。この場合、照射もN₂で行なうとグラフト率はさらに上昇している。これらのことから、Bd中の後グラフト反応においては、Bdは反応自体に関与するより、主として空気遮蔽断効果によってStの後グラフト反応の効率を上昇させるものと思われる。

2) 加速器前照射法によるBd-Stの共グラフト反応

加速器による前照射法でBd-St混合モノマー系を気相および液相グラフト反応した結果をFig.15の結果をまとめると

- ①気相法ではグラフトしにくい、液相法ではグラフト反応が速やかに起る。
- ②液相法では、反応温度が高いほど初期のグラフト速度は大きい。しかし、高温(60°C)のときには短時間(30分)の内に速度が低下してその後一定の速度で反応していく。一方、低温(30°C)では反応初期からほゞ一定速度でグラフトが進行している。

Bd-AN系と異なり、気相法のBd-St系の反応が遅いのは、Stの蒸気がANのそれに比較してはるかに低いので、Bd単独グラフト反応に近い状態になって反応速度が小さくなるの

Table 8 同時照射と後反応による Bd-St 共グラフト

PE : ハイゼックス 1100 J 粉碎粉 (710 ~ 1,190 μ)

照射および反応 : アルミ箔シールボックス中 Bd 雰囲気中で St 含浸 PE を照射,

1 mA, 10 sec. (1 Mrad), Bd 流量 500 ml/min

St 含浸量 : ~20 PHR (一夜含浸)

後 反 応		グラフト 率, %	後 反 応		グラフト 率, %
温 度	時 間, min		温 度	時 間, min	
r.t.	10	4.5 ^{a)}	40°C	5	5.9
"	15	4.8	"	15	6.9
"	30	4.4	"	30	6.3
"	60	4.4	"	45	6.5
"	8	6.0 ^{b)}			

a) St 量 90 PHR (含浸後, さらに余剰に添加)

b) Hizex 1100J 1,190~1,410 μ 使用, St 含浸量 33 PHR

Table 9 被照射 St 含浸 PE の Bd ガス中における後反応

PE : ハイゼックス 1100 J 粉碎粉 (710 ~ 1,190 μ)

照射 : アルミ箔シールボックス中, St 含浸 PE を照射, 1 mA,

10 sec (1 Mrad),

St 含浸量 : 20 PHR (一夜含浸)

後反応 : Bd ガス中 (500 l/min), 室温 (~20°C)

雰 囲 気		後反応 時間, min	グラフト率 %
照 射	後反応		
Air		0	2.3
"	"	10	7.0
"	"	10	7.6 ^{a)}
"	"	15	9.6
"	"	30	11.0
"	"	60	11.5
"	N ₂	30	7.5
N ₂	N ₂	30	10.0

a) 1 mA, 15 sec. 照射 (1.5 Mrad)

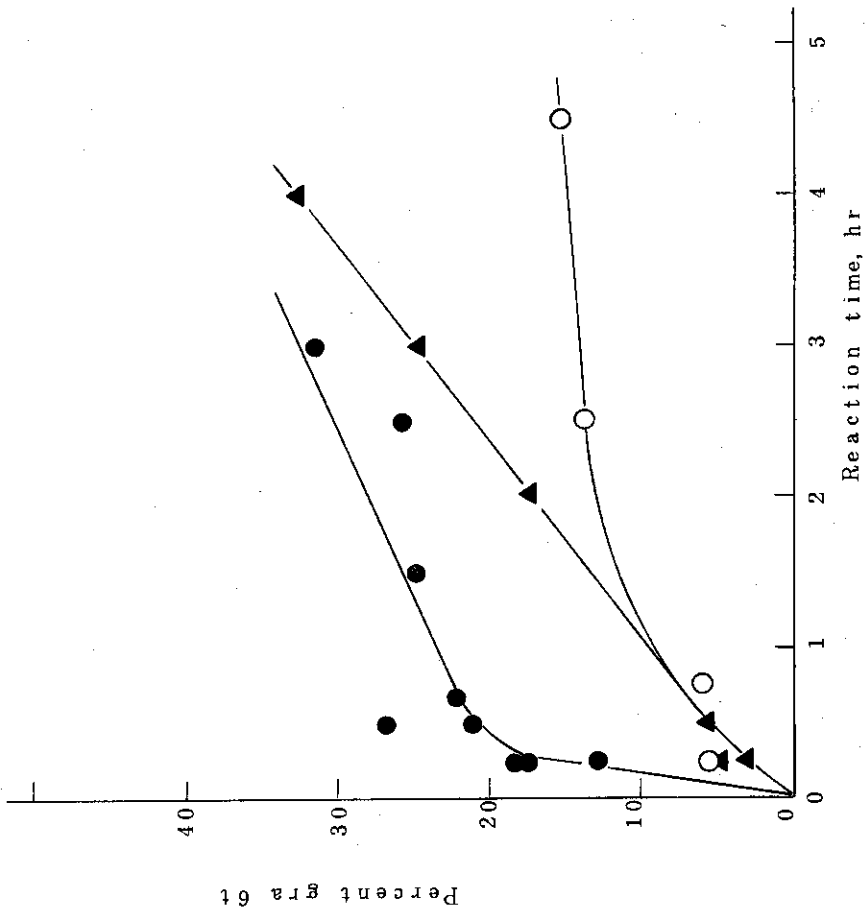


Fig. 15 Bd-St 共グラフト反応

反応: ● 液相, 60°C
▲ 液相, 30°C
○ 気相, 75±5°C

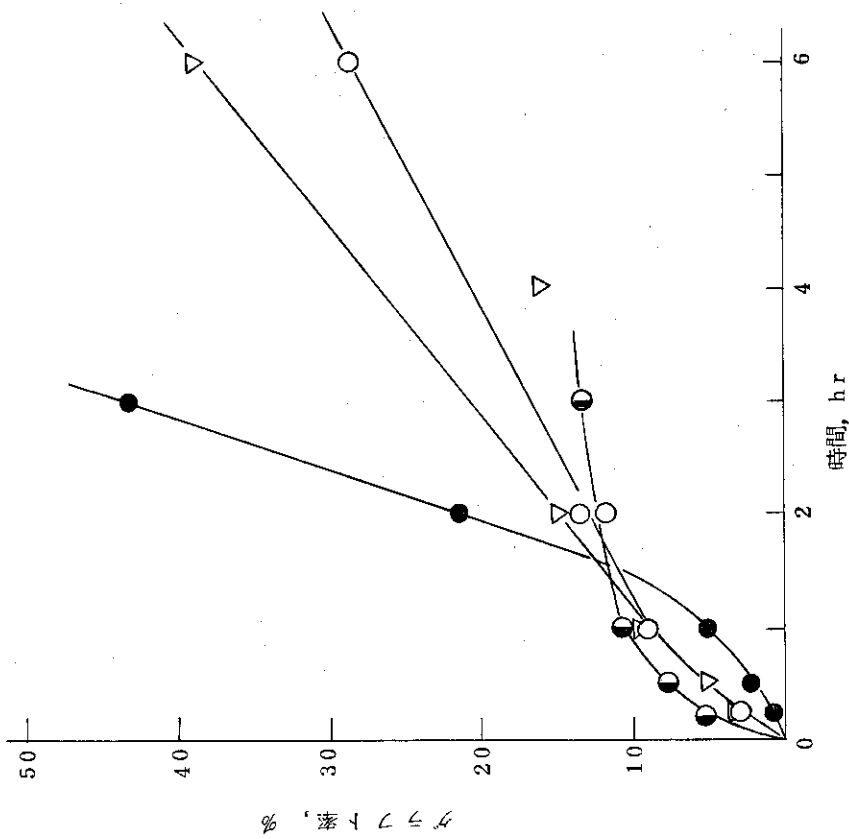


Fig. 14 Bd-AN 共グラフト重合

Hi-zex 1100J, 粉碎粉 (1,190~1410μ)
気相反応
● 同時照射 (Co-60) 1×10^6 R/hr, 30°C
▽ 前照射 (2Mrad) 35°C
○ " (") 50°C
● " (") 60°C

であろう。また、Bd-AN気相反応では、反応温度が高いとグラフト反応は初期速度のみ大きく、すぐに飽和する傾向が認められ低温の反応のときより低いグラフト率を示す。しかし、Bd-St液相反応は、そのような現象を3~4時間内には起していない。Bd-AN気相反応では、反応系内のBdとANの濃度比は一定である。一方、Bd-St液相系では、反応温度とともにSt中のBd飽和濃度が減少し、グラフト速度が上昇するものと考えられる。

3.3.5 共グラフト重合体の組成分析

Bd-AN共グラフト物の元素分析結果をTable 10に示す。この結果から、共グラフト物中のBd成分とANの成分比(重量比とモル比はほぼ同じ値になる)は2:1であると推定される。すなわち、試料の全グラフト率3.4%の内、BdおよびANユニットによるグラフト率はそれぞれ約2.2%と1.2%に相当する。

Bd-St共グラフト物の組成をIRスペクトルから解析した結果をTable 11に示す。この結果から、30°Cで反応させた時には約70%、60°Cで反応させた時には約70%のSt成分をもつグラフト鎖が生じていることが明らかになった。反応温度が高くなるとグラフト鎖中のBd成分比が減少するのは、モノマー液中へのBdの溶解度が低下し、したがってPE内でのBdユニットの結合様式はいずれの反応温度においても1.4-トランスが約75~80%でほぼ一定の傾向が認められる。この結果は、Bdの単独グラフトについて得られた結果⁶⁾とほぼ一致している。

共グラフト物の物性は、グラフト鎖中のモノマー成分比によって大きく影響を受けると考えられるので、反応条件の選択によって成分比の制御を行なうことは今後の重要な課題と思われる。

Table 10 Bd-AN共グラフト重合体の組成分析

PE: Hizex 1100 J 粉碎粉 710~1,190 μ

Bd-AN 気相同時照射, 1×10^6 R/hr, 60°C, 2.5 hrs.

グラフト率 3.40%

	ユニット比(重量)			元素含有率, %		
	PE	Bd	AN	C	H	N
測定値 ^{a)}	100	34		84.43 (84.63)	12.91 (12.94)	2.42 (2.43)
計算値	100	21.7	12.3	84.51	13.06	2.42

a) ()内はC, H, N含有率合計を100にしたときの補正值

Table 11 Bd-St 共グラフト重合体の組成分析
 PE: Hizex 粉碎粉 710~1,190 μ
 加速器前照射 (2 Mrad), St-Bd 液相反応

反応温度 °C	反応時間 min	グラフト率 %	含有率, wt %	
			グラフト枝 中の St 成分	Bd 成分中 トランスユニット
60	15	17.6	79.4	75.9
	30	21.3	84.0	77.0
	300	33.4	84.9	76.9
30	15	3.5 a) a)
	30	5.9 a) a)
	120	17.5	73.2	79.5
	180	24.8	63.0	70.2
	240	32.8	68.5	75.9

a) 吸収が小さいため解析不能

3.4 グラフト重合体の物性

3.4.1 原料ポリエチレンおよび照射物の物性

グラフト物の物性を測定するにあたって、原料であるハイゼックス 1100 J について電子線照射による機械的物性および熔融流動性の変化を調べた。

Fig. 16 は照射線量と機械的物性および熔融流動開始温度との関係をまとめて図示したものである。この図から明らかなように、電子線照射によって引張衝撃強度、伸び率、流動開始温度は上昇し、引張強度は低下する傾向にある。流動開始温度の上昇は、照射による PE 橋かけによるものと推定される。しかし、その他の物性の変化は橋かけ効果のみでは説明しがたい。照射によって、酸化劣化、分解も起り、また、発熱などの物理的変化によって分子構造が変ることが考えられる。

フローテスターによる測定結果を、容量流速 (Q) - 荷重 (P)、および、見かけの熔融粘度 (η_a) - せん断速度 (D_w) の関係として共に両対数プロットしてそれぞれ Fig. 17 および Fig. 18 に示す。これらの図から明らかなように $\log Q - \log P$ 、 $\log \eta_a - \log D_w$ の関係は、未照射物だけでよく照射物についてもいずれも良い直線性を示している。高分子の溶液粘度の取り扱い¹³⁾では、下式に示すように「べき乗法則」が知られており、照射 PE についてもこの法則が成立することがわかった。

$$D_w = a \tau_w^N \quad (D_w \sim Q, \quad \tau_w \propto P)$$

または

$$\mu_a = \frac{1}{a^N} \cdot D_w^{(1-N)/N}$$

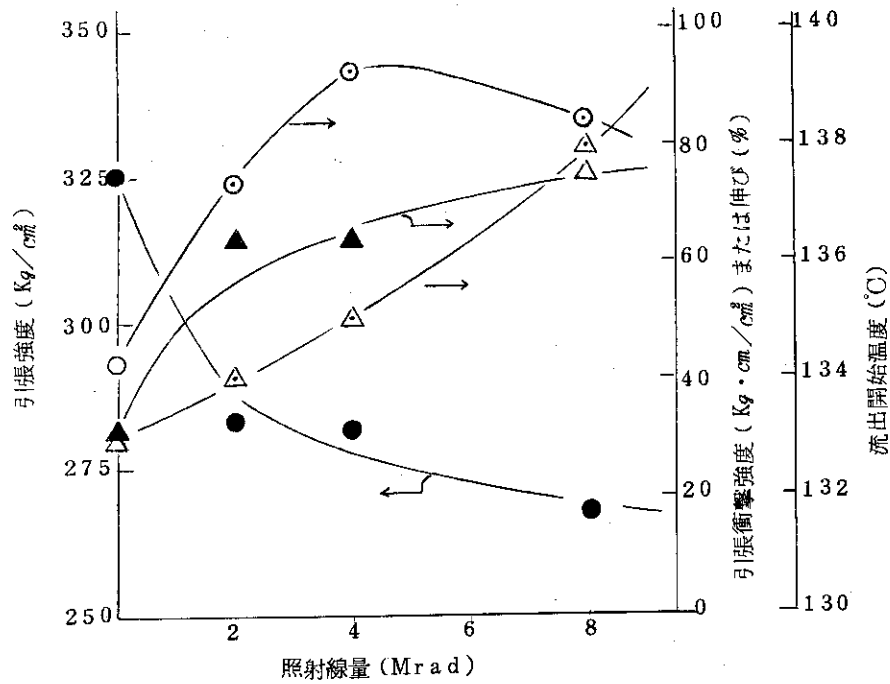


Fig. 16 電子線照射による物性の変化

照射: EBG, 1mA, 2Mrad/pass, 空气中

- : 引張強度 ○ : 伸び率
- ▲ : 引張衝撃強度 △ : 流出開始温度

Table 12 Bd, Bd-AN グラフト物の物性

PE: Hizex 1100J

グラフト反応: 気相, Co-60 同時照射 (Table 13 と同条件)

	PE	PE-g-Bd	PE-g-Bd·AN	
グラフト率, %	0	11.2	34.0	
引張強度 a) P	325	239	182	
				Kg/cm ²
伸び %	a) P	43	115	
				V
引張衝撃強度 a) P	31	87	118	
				Kg·cm/cm ²
ロール適性 {ゲル化温度 °C	140	180	180	
				変色

a) P: 射出方向

V: 射出方向に対して垂直方向

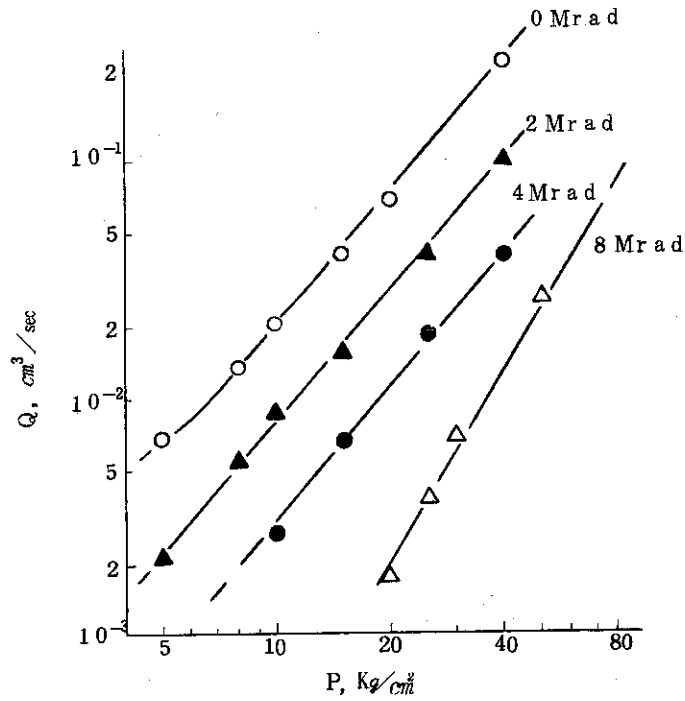


Fig.17 照射ポリエチレンの 熔融流動特性
荷重(P)と流出量(Q)の関係
照射条件: Fig.19と同じ
試験条件: ノズル $1\phi \times 2\text{mm}$, 170°C

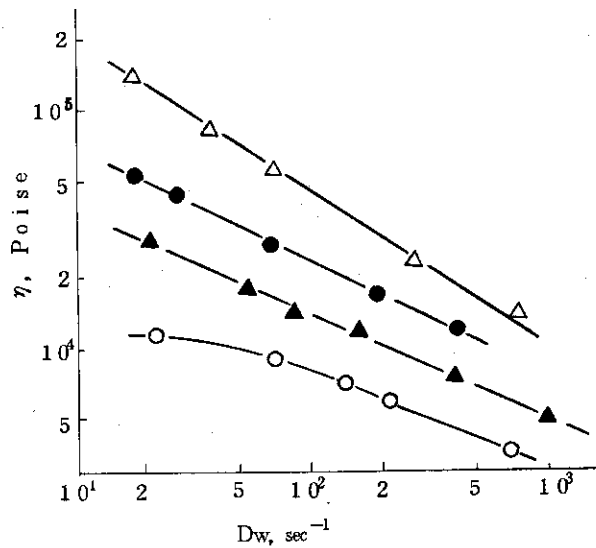


Fig.18 照射ポリエチレンの熔融流動特性(2)
粘度(η)と剪断速度(Dw)との関係
試料, 条件は Fig.17 と同じ

こゝで

τ_w : ずれ応力, a : 定数, P : 荷重

N : 構造粘度指数 ($N > 1$ のとき擬塑性流体)

上式に示した構造粘度指数を Fig. 17 あるいは Fig. 18 から求めると, 0 ~ 4.0 Mrad 照射物ではいずれも 1.8, また 8.0 Mrad 照射物では 2.7 となる。

3.4.2 グラフト物の機械的性質

Co^{60} - γ 線による同時照射で, Bd 単独および Bd-AN を気相グラフトして得られたグラフト物の機械的物性を Table 12 に示す。この結果にみられるように, Bd 単独グラフト物および Bd-AN 共グラフト物とも原料 PE に較べて, 引張衝撃強度と伸び率は増大し, 引張強度は低下している。元素分析の結果によれば, 共グラフト物中の Bd 成分と AN 成分のモル比はほぼ 2 : 1 であり, 全グラフト率 (34%) から換算した Bd 成分のグラフト率は約 22% に相当する。この値は Bd 単独グラフト物のグラフト率 (11.2%) の約 2 倍であることを考慮すると, 表中に示した共グラフト物の強度は主として Bd 成分に依存していると考えられる。

電子線で前照射した PE に Bd-AN (気相) あるいは Bd-St (気相) をそれぞれ共グラフトした試料の機械的物性とグラフト率との関係は Fig. 19 (Bd-AN 共グラフト物), Fig. 20 (Bd-St 共グラフト物) に示す通りである。これらの図において, グラフト率 0 に対する物性値は前照射の線量 (2.0 Mrad) を照射した PE のものを示し, また点線は未処理の原料 PE の値を示す。試料の反応条件とグラフト率との関係については, Table 13 にまとめて示す。

Fig. 22 の結果から, Bd-AN 共グラフト物においては, グラフト率の増大に対して, 引張衝撃値と伸び率はともに原料 PE より大きく, またやゝ上に凸の変化を示し, 逆に引張強度は原料 PE より小さく, やゝ下に凸の変化を示す傾向が認められる。グラフト率の範囲 (< 15%) が狭いので, この結果のみから断定することはできないが, この系ではグラフト率が増大しても, 引張強度と引張衝撃強度が共に原料 PE のそれらより向上する可能性は小さいと推定される。

一方, Fig. 20 の結果から, Bd-St 共グラフト系では, グラフト率の増大にともなう物性値の変化の傾向が, Bd-AN 系の場合と異なることが明らかである。すなわち, 引張衝撃値は一たん低下してから再び増大して, グラフト率 20% 位からほぼ一定値 (原料 PE の値より大) に達している。これに対して, 引張強度は単調に増大してグラフト率 30% 以上では原料 PE の値より大になる傾向を示し, また伸び率は単調に低下している。このような結果から, Bd-St 系では伸び率の低下はあるものの, 引張強度と引張衝撃強度とを同時に原料 PE のそれらより向上させることが可能と推定される。

また, Fig. 20 中に示した 30°C において得た Bd-St 共グラフト物の物性値から, 低温反応では引張衝撃性, 伸びにすぐれている一方, 引張強度の劣るものが得られる傾向にある。これは, 反応が Bd ガス流通方式で行なわれているため, 低温になるほど反応液中の Bd 成分比が大きくなり, したがってグラフト鎖中の, Bd ユニットが減少する事実 (3.3.5 参照) と対応している。すなわち, 共グラフト物の物性には, グラフト率だけでなく, 枝部のモノマーユニット成分比および構造が大きく影響するので, 前述のように反応条件の選択によってそれら

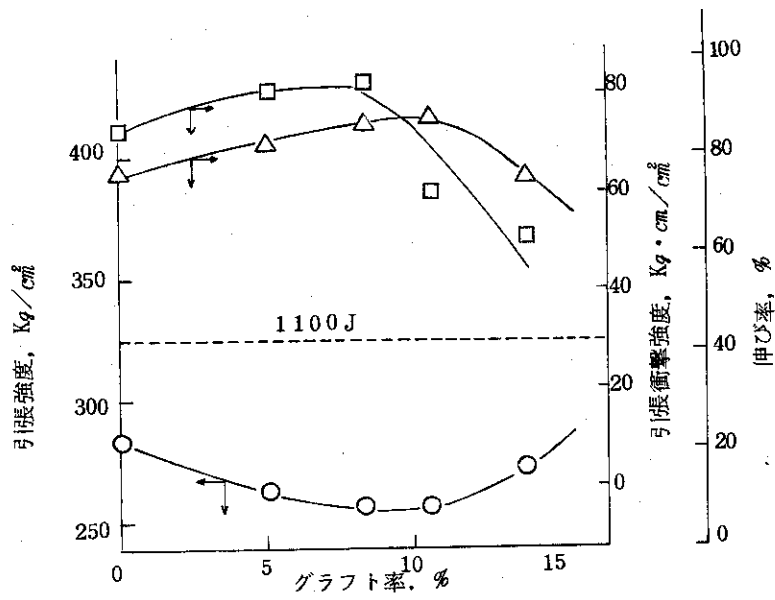


Fig.19 Bd-AN共グラフト物の機械的強度
 Hizex 1100丁粉碎粉 前照射(2Mrad), 60 °C反応
 ○:引張強度 △:引張衝撃強度 □:伸び率

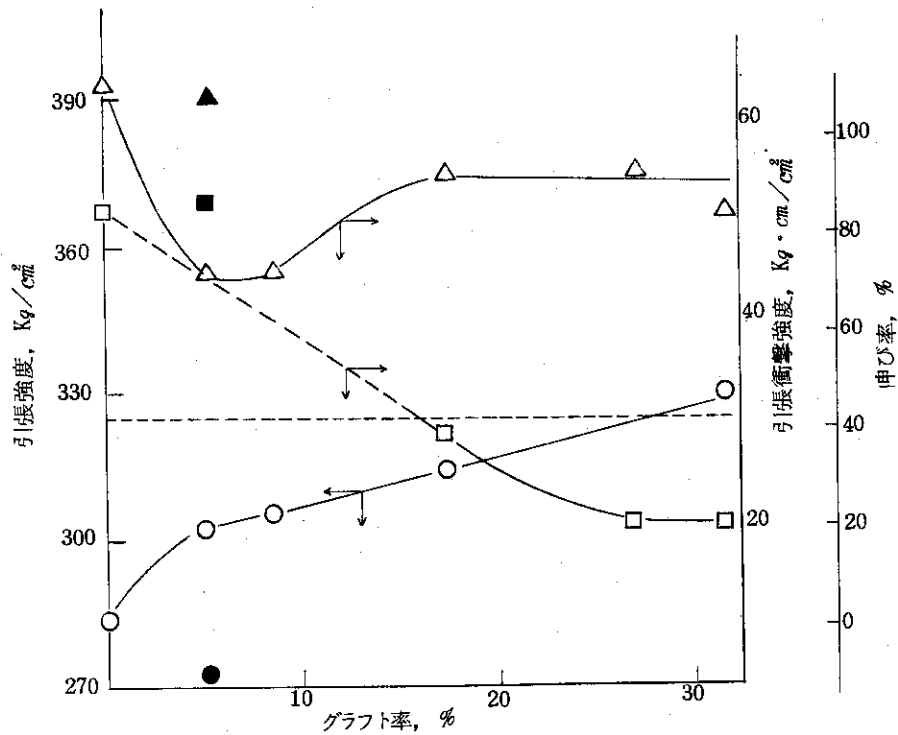


Fig.20 Bd-St共グラフト物の機械的強度
 Hizex 1100 粉碎粉
 前照射法(2 Mrad)
 反応: ○, △, □: 60 °C; ●, ▲, ■, : 30 °C
 ○● 引張強度
 △▲ 引張衝撃強度
 □■ 伸び率

Table 13 物性測定用共グラフト物

PE: Hizex 1100 J 粉碎粉 710 ~ 1,410 μ
電子線前照射 (EBG, 1 mA, 2 Mrad)

a) Bd-AN系 (気相)				b) Bd-St系 (液相)			
NO	反応条件		グラフト 率, %	NO	反応条件		グラフト 率, %
	温度	時間			温度	時間	
A-1	60°C	15min	5.1	S-1	30°C	15min	5.3
A-2	"	30	8.0	S-2	60	2	4.9
A-3	"	1 hr	10.7	S-3	"	10	9.4
A-4	"	3	13.6	S-4	"	15	18.4
				S-5	"	30	26.8
				S-6	"	3 hr	31.4

を制御することが今後の重要な課題と思われる。

3.4.3 グラフト物の熔融流動性と成形加工性

Bd 単独グラフト物 (γ 線同時照射) および Bd-AN 共グラフト物 (γ 線同時照射および電子線前照射) の熔融流動性の測定結果を Fig. 21, 22 に示す。両図から、グラフト物においても、 $\log P$ と $\log Q$ あるいは $\log Dw$ と $\log \eta_a$ とは直線関係にある。Bd-AN 共グラフト物においてはグラフト率が上昇するほど熔融流動性が低下し、また直線の勾配が増大している傾向が認められる。また、Bd 単独グラフト物ほどの Bd-AN 共グラフト物より熔融流動性が劣っている。

3.4.2 において述べたように、 γ 線同時照射法で得た共グラフト物は単独グラフト物よりはるかに多い Bd 成分を含んでおり、また架橋に寄与すると考えられる被照射線量もやゝ大きい。したがって、両グラフト物の熔融流動性の差は、枝分子の構造上の差異 (単独重合体と共重合体) あるいは分子量の差によってもたらされているものと思われる。

Fig. 23, 24 は Bd-St 共グラフト物 (電子線前照射, Table 13 参照) の熔融流動性を測定した結果である。この系でも、ベキ乗法則が成立することおよびグラフト率の増大にとともに熔融流動性が低下することにおいては Bd-AN 共グラフト系と同じ傾向を示す。しかし、グラフト率が増大しても構造粘度指数の変化は認められない。

グラフト物の熔融流動性を比較するために、構造粘度指数、流動開始温度を Table 14 に、また 20 Kg 荷重下の流出量を Fig. 25 に示す。これらの結果から、Bd-St 共グラフト系はグラフト率が増大しても構造粘度指数が比較的小さくかつ一定であること、流動開始温度もほぼ一定であること、流動性が良く加熱による着色などの劣化が少ないことの諸点で Bd 単独グラフトあるいは Bd-AN 共グラフト系よりすぐれた熔融流動性すなわち成型加工性を有することが認められる。

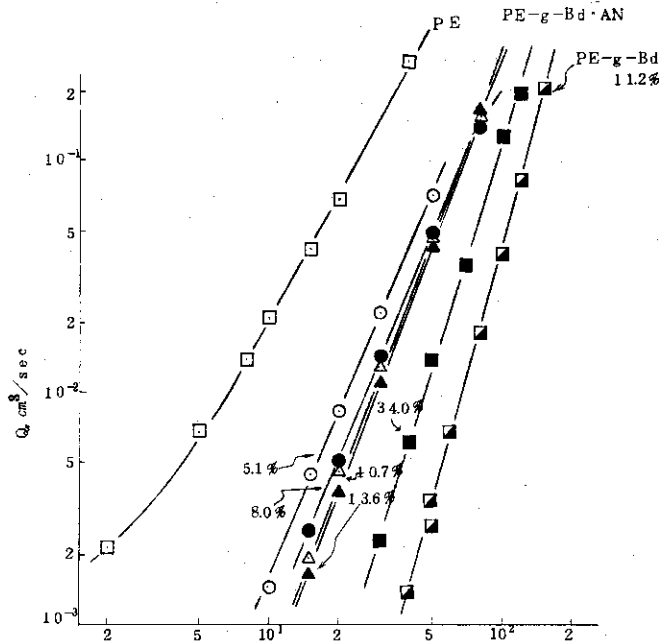


Fig. 21 Bd, Bd-AN グラフト物の熔融流動性(1)
荷重 (P) と流出量 (Q) との関係

PE: Hizex 1100 J

Co-60 気相同時照射 (■: Bd 11.2%, ▲: Bd-AN 34%)

Table 13, 15 参照

電子線前照射 Bd-AN 気相グラフト (○, ●, △, ▲)

Table 13 参照

試験条件 Fig. 17 参照

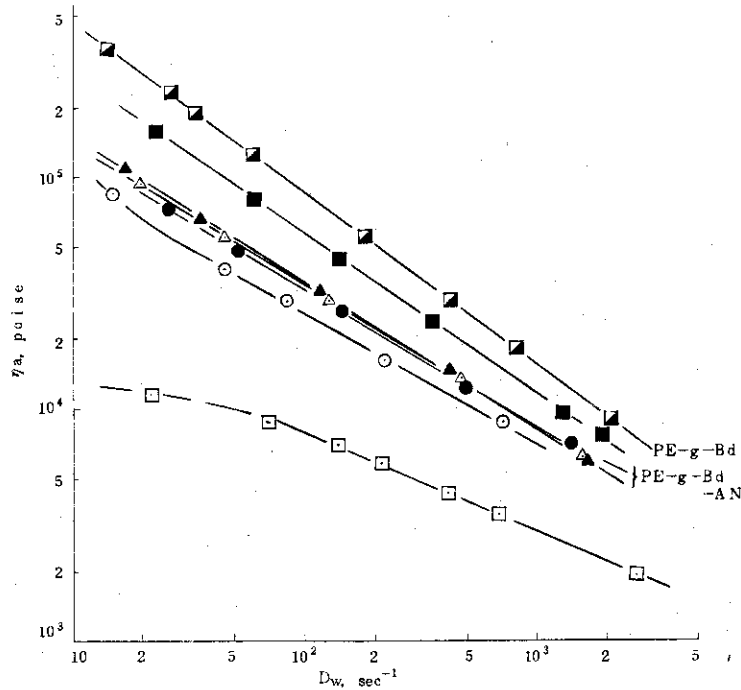


Fig. 22 Bd, Bd-AN グラフト物の熔融流動特性(2)

粘度 (η_a) 剪断速度 (D_w) の関係

試料, 条件は Fig. 21 参照

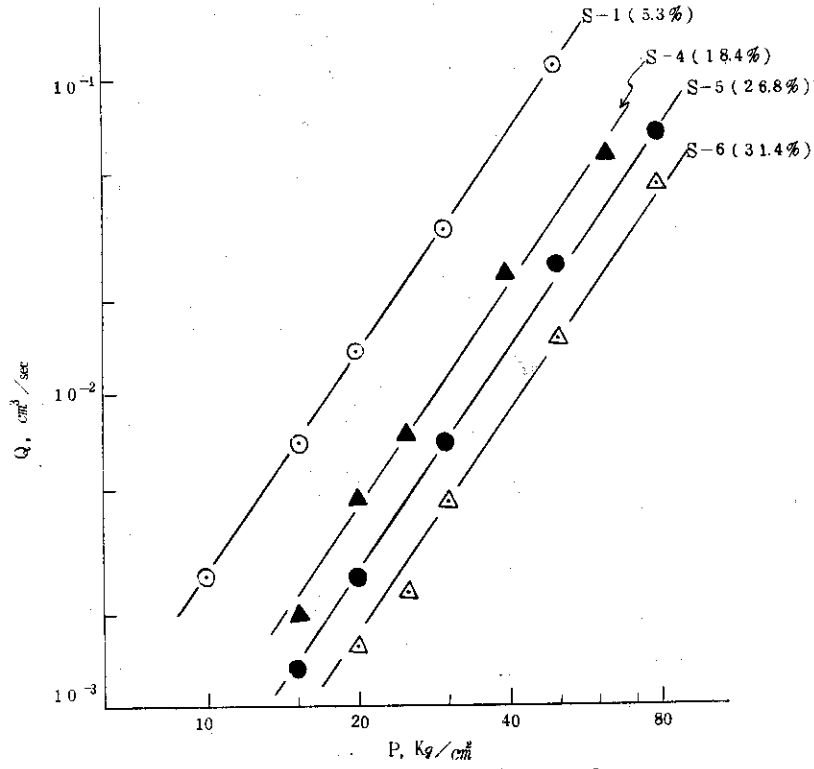


Fig.23 Bd·St 共グラフト物の熔融流動特性(1)
 荷重 (P) と流出量 (Q) との関係
 試料: Table 13 参照
 試験条件: Fig.17 と同じ

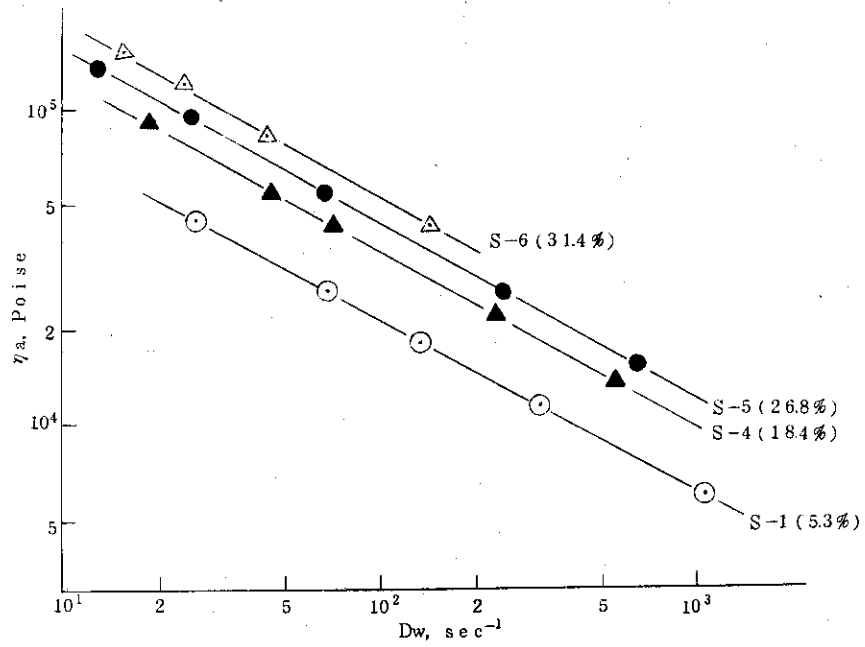


Fig.24 Bd·St 共グラフト物の熔融流動特性(2)
 粘度 (η_a) と剪断速度 (D_w) との関係
 試料: Table 13, 条件: Fig.17 参照

Table 14 グラフト物の熔融流動性

PE:Hizex 1100J

モノマー	照射法	グラフト率 %	構造粘度 指数 ^{a)}	流動開始 温度, °C ^{b)}
なし		0	1.8	133
Bd	同時	11.2	3.8	140
Bd-AN	同時	34.0	3.2	139
"	前	5.1	2.4	133
"	"	8.1	2.4	134
"	"	10.7	3.2	135
"	"	13.6	3.5	135
Bd-St	"	5.3	2.3	136.5
"	"	18.4	2.3	137.5
"	"	26.8	2.3	137.5
"	"	31.4	2.3	136.5

a) ノズル 1φ×2mm, 170°C

b) " 昇温 6°C/min, 荷重 40 Kg/cm²

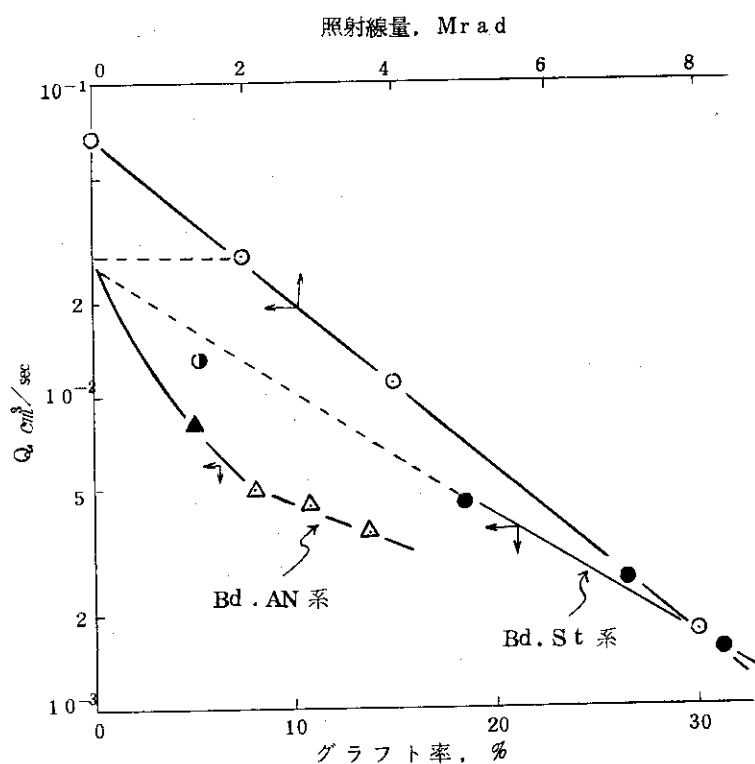


Fig. 25 流出量におよぼす照射, グラフトの影響

荷重 20 Kg/cm²

● 30°C反応 } Table 16 参照
●▲ 60°C反応

Bd-St共グラフト物の加工試験として押出しによるフィルム成形および射出による箱(27×13×10 cm)の成形を行なってみた。

フィルム成形には押出用グレードであるハイゼックス5000Pを原料とし、全グラフト率が17%(3.0 Mrad 前照射, 60°C, 5 hr 反応)のものを使用した。成形試験の結果から、グラフト物をそのまま成形するとフィルムの表面は不均一となるが、120°Cでロール練りを行なってから成形すると均質なフィルムが得られることがわかった。

一方、ハイゼックス2000J(射出グレード)のグラフト物の射出成型品には欠陥などは認められなかった。成形物の機械的物性はTable 15に示す通りである。また、この成形物の耐熱性を調べるために、熱風乾燥器中で170°Cまでの昇温試験をした結果をFig. 26に示す。この結果から明らかなように、Bd-St共グラフト物は、そのままでも原料あるいは照射PEのどちらよりもすぐれた耐熱性を有している。グラフト物に再照射を行なうと、耐熱性はさらに向上し、170°Cにおいても外観上の変形は起らない。このことから、グラフト物はBdユニットの二重結合が存在するために低線量でも容易に橋かけするようになるものと推定される。

3.4.4 共グラフト物のブレンド

前述の射出成型に用いたのと同じのBd-St共グラフト物と原料PE(ハイゼックス2000J)とを混練し、成型してみた。混練り比あるいは見かけの平均グラフト率と物性との関係をFig. 27に示す。

引張強度は、グラフト物の含有率の増大にともないほぼ直線的に増大している。一方、引張衝撃強度はグラフト物の含有率の増大にともない、一旦極大値(グラフト物25%)を示すが、再び低下して一定値に達している。伸び率はグラフト物の含有率の増大とともに急激に低下し、グラフト物40%以下ではほぼ一定である。

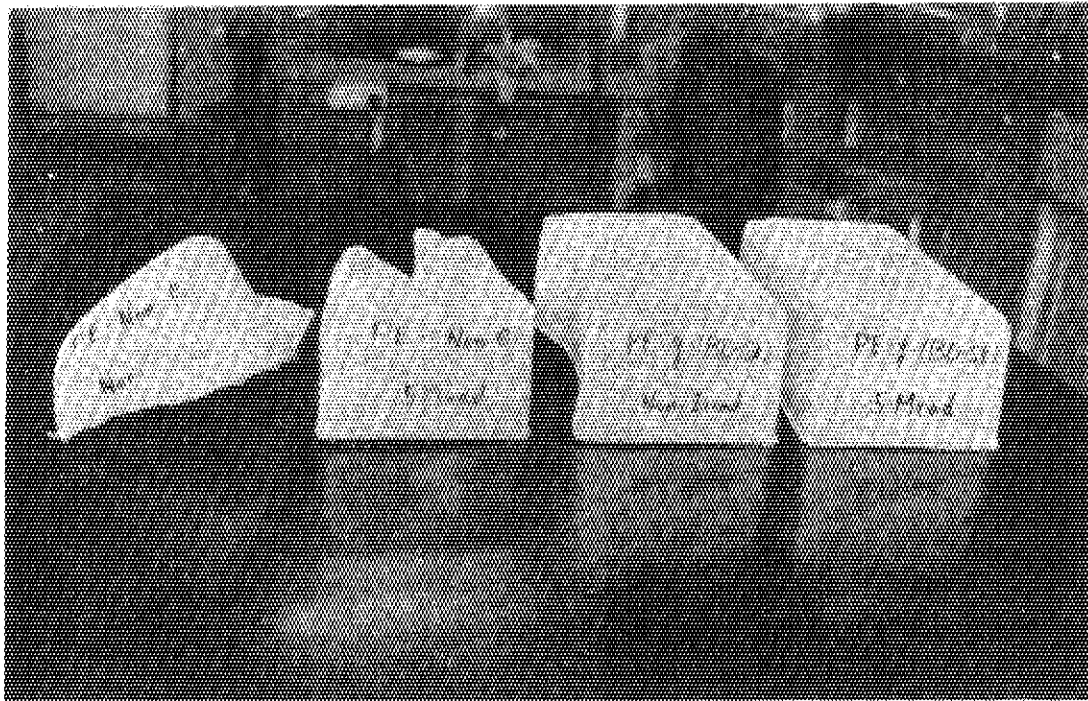


Fig.26 Bd·St 共グラフト物成形品の耐熱性

原料PE : Hizex 2000J

グラフト条件 : Table 15 参照

図中左から①原料PE成形品

② 同上 5 Mrad 後照射

③ 共グラフト物成形品

④ 同上 5 Mrad 後照射

温度条件 : 110°→170°C(3°C/min) 昇温後

170°Cで5 min 保持

Table 15 射出成型品 (Bd・St 共グラフト物) の機械的強度

原料PE: Hizex 2000J, 粉碎粉 710~1,190 μ
 グラフト反応: 電子線前照射 (3Mrad), 液相反応, 60 $^{\circ}$ C, 5時間
 全グラフト率: 40%
 成形品寸法: 27 \times 13 \times 10cm
 試験温度: 20 \pm 1 $^{\circ}$ C

試料	引張強度 Kg/cm ²	伸び %	引張衝撃 強度, Kg \cdot cm/cm ²
ブランク ^{a)}	277	206	70
グラフト物A ^{a)}	367	17	20
" B ^{b)}	369	33	20
Aを10Mrad照射	382	11	20

a) 230 $^{\circ}$ Cにて成形 b) 260 $^{\circ}$ Cにて成形

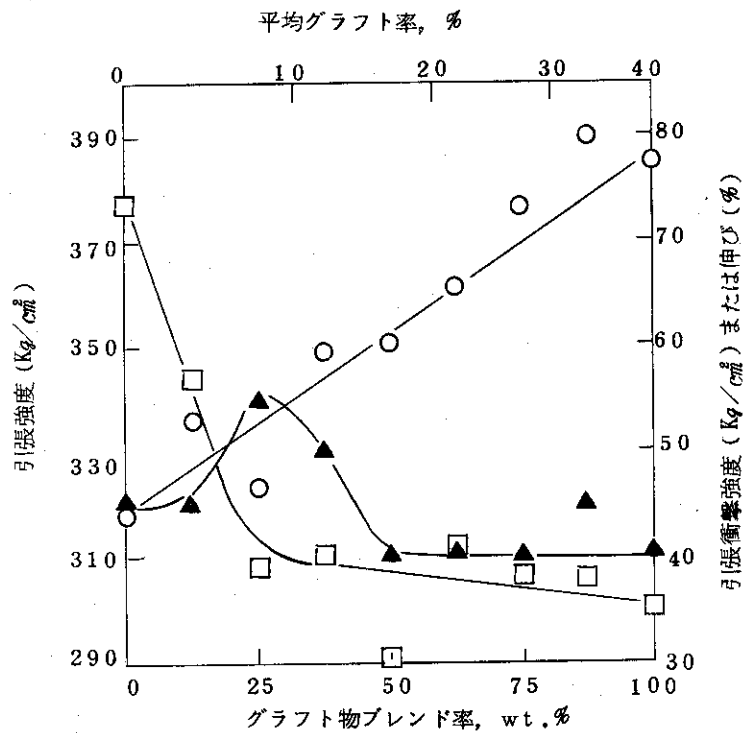


Fig. 27 Bd・St 共グラフト物とポリエチレンのブレンド物の機械的物性

グラフト条件: Hizex 2000J 粉碎粉 710~1,190 μ
 EBG, 3Mrad 前照射, 液相 60 $^{\circ}$ C \times 5 hr 反応
 グラフト率 40%

- 引張強度
- ▲ 引張衝撃強度
- 伸び

4 結 言

これまでの検討結果から、以下のような結論を得た。

- 1) PE に対する Bd の単独気相グラフト反応は極めて遅い。
- 2) Bd に St あるいは AN を混合しての共グラフトの条件を検討した結果、前照射液相でグラフト反応を行なうと、速度が著しく増大することがわかった。
- 3) Bd-St 共グラフト物の拡張力および引張衝撃値は、グラフト率が 40 % 以上で原料 PE より大きくなると期待される。
- 4) Bd-St 共グラフト物は、Bd 単独グラフト物、あるいは Bd-AN 共グラフト物に較べて成型加工性が優れている。また、通常の射出成型が可能である。
- 5) この共グラフト物の成型物にさらに照射することによって、容易に耐熱性を向上せしめることができる。

以上の結果に基づいて、ブタジエン-スチレン 2 成分系の共グラフト反応、物性について詳細に検討¹⁴⁾することにした。

引 用 文 献

- 1) 総説：A. Chapiro, "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", Interscience Publishers, PP. 620 - 650 (1962)
- 2) L. C. Anderson, D. A. Roper, and J. K. Rieke, J. Polymer Sci., 43, 423 (1960)
- 3) "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Interscience, New York, 1965, Vol. I, PP. 436
- 4) A. S. Hoffman, E. R. Gillard, E. W. Merrill, and W. H. Stockmeyer, J. Polymer Sci., 34, 461 (1959)
- 5) 後藤田, 荒木, 今村, 柴部, 第 19 回日化年会講演予稿集 V, 378 (1966)
- 6) A. Furuhashi and M. Kadonaga, J. Appl. Polymer Sci., 10, 127 (1966)
- 7) 高松, 古永, 深田, 高化, 24, 795 (1967)
- 8) A. T. Koritski, I. N. Molin, V. N. Shamshev, N. I. Buben, and V. V. Voevoski, Vyskomolekul. Soedin., 4, 1182 (1959); Polymer Sci, USSR, 1, 458 (1960)
- 9) S. Ohnishi, Y. Ikeda, M. Kashiwagi and I. Nitta, Polymer, 2, 119 (1961)
- 10) E. J. Lawton, J. S. Balwit, and R. S. Powell, J. Chem. Phys., 33, 395 (1960)
- 11) 文献 1), p. 609

4 結 言

これまでの検討結果から、以下のような結論を得た。

- 1) PE に対する Bd の単独気相グラフト反応は極めて遅い。
- 2) Bd に St あるいは AN を混合しての共グラフトの条件を検討した結果、前照射液相でグラフト反応を行なうと、速度が著しく増大することがわかった。
- 3) Bd-St 共グラフト物の拡張力および引張衝撃値は、グラフト率が 40 % 以上で原料 PE より大きくなると期待される。
- 4) Bd-St 共グラフト物は、Bd 単独グラフト物、あるいは Bd-AN 共グラフト物に較べて成型加工性が優れている。また、通常の射出成型が可能である。
- 5) この共グラフト物の成型物にさらに照射することによって、容易に耐熱性を向上せしめることができる。

以上の結果に基づいて、ブタジエン-スチレン 2 成分系の共グラフト反応、物性について詳細に検討¹⁴⁾することにした。

引 用 文 献

- 1) 総説：A. Chapiro, "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", Interscience Publishers, PP. 620-650 (1962)
- 2) L. C. Anderson, D. A. Roper, and J. K. Rieke, J. Polymer Sci., 43, 423 (1960)
- 3) "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Interscience, New York, 1965, Vol. I, PP. 436
- 4) A. S. Hoffman, E. R. Gillard, E. W. Merrill, and W. H. Stockmeyer, J. Polymer Sci., 34, 461 (1959)
- 5) 後藤田, 荒木, 今村, 柴部, 第 19 回日化年会講演予稿集 V, 378 (1966)
- 6) A. Furuhashi and M. Kadonaga, J. Appl. Polymer Sci., 10, 127 (1966)
- 7) 高松, 古永, 深田, 高化, 24, 795 (1967)
- 8) A. T. Koritski, I. N. Molin, V. N. Shamshev, N. I. Buben, and V. V. Voevoski, Vyskomolekul. Soedin., 4, 1182 (1959); Polymer Sci, USSR, 1, 458 (1960)
- 9) S. Ohnishi, Y. Ikeda, M. Kashiwagi and I. Nitta, Polymer, 2, 119 (1961)
- 10) E. J. Lawton, J. S. Balwit, and R. S. Powell, J. Chem. Phys., 33, 395 (1960)
- 11) 文献 1), p. 609

- 12) 小竹 (監修) , " 有機化学定数便覧 (大有機化学, 別卷 2) " , 朝倉書店, 1963
- 13) 高分子学会編, " 高分子材料試験法 (高分子工学講座, 14) 地人書館, pp. 290
(1964)
- 14) a) 今村, 荒木, 貴家, 木原, 関口, 佐々木, 岡田, 第 16 回高分子学会講演要旨集,
95 (1967)
- b) 岡田, 荒木, 木原, 佐々木, 関口, 貴家, 第 10 回放射線化学討論会要旨集,
115 (1967)
- c) 貴家, 荒木, 大道, 木原, 佐々木, 関口, 第 17 回高分子学会講演要旨集,
198 (1968)
- d) 荒木, 貴家, 木原, 大道, 佐々木, 第 17 回高分子討論会講演予稿集,
931 (1968)
- e) 荒木, 佐々木, 木原, 大道, 貴家, 第 22 回日化年会講演予稿集Ⅳ, 2058 (1969)