

JAERI-M

7142

ポリ(フッ化ビニリデン)の放射線による  
橋かけ反応に関する研究

1977年7月

幕内 恵三

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（フッ化ビニリデン）の放射線による  
橋かけ反応に関する研究

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

幕内 恵三

（1977年6月8日受理）

ポリ（フッ化ビニリデン）（PVdF）の放射線による橋かけ反応の効率に影響を与える諸条件を解明するため、PVdFの放射線照射効果について系統的な研究を行なった。線量率や雰囲気等の照射条件および分子鎖構造や分子運動等のPVdFの物性と橋かけ効率との関連を検討した結果、PVdFの橋かけを促進するには、頭-頭結合等の異種結合の多いPVdFを選び、真空中50℃以上でフッ化水素吸収剤とともに照射すればよいことが判明した。また、積極的に橋かけを促進させるための多官能性モノマーについては、PVdFとの相溶性という物理的な因子が重要であることを指摘するとともに、橋かけしたPVdFの高温における機械的強度の測定から多官能性モノマーの実用的意義を明らかにした。これによって、放射線橋かけによるPVdFの耐熱性向上の可能性が明らかとなった。

Radiation-Induced Crosslinking of Poly(vinylidene Fluoride)

Keizo Makuuchi

Division of Pilot Scale Research Station, Takasaki

Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI

(Received June 8, 1977)

The factors influencing radiation-induced crosslinking efficiency of poly(vinylidene fluoride) (PVdF) have been studied. Results of the basic research on irradiation conditions (dose rate and atmosphere) and initial physical properties of PVdF (structure of molecular chain and molecular mobility of chain segment) showed that crosslinking efficiency is raised in irradiation at high temperature above 50°C under vacuum in the presence of an absorbent for the evolved hydrogen fluoride. The crosslinking reaction is also accelerated with irregular molecular structure such as head-to-head bond in main chain.

High crosslinking efficiency is obtained by addition of a polyfunctional monomer having good solubility with PVdF. Mechanical properties of PVdF, the strength at high temperature near the melting point in particular, are improved by crosslinking in the presence of a polyfunctional monomer.

Keywords: Poly(vinylidene Fluoride), Radiation-Induced crosslinking, Evolved Hydrogen Fluoride, Molecular Structure, Molecular mobility, Polyfunctional Monomer, Mechanical Properties, Heat Resistant Material

## 目 次

第1章 緒 論	1
第2章 ポリ(フッ化ビニリデン)の放射線照射効果	4
2.1 緒 言	4
2.2 実験試料および方法	4
2.2.1 実験試料	4
2.2.2 放射線照射の方法	4
2.2.3 ゲル分率の測定方法	5
2.2.4 発生ガスの測定方法	5
2.2.5 分光学的測定方法	5
2.3 実験結果および考察	6
2.3.1 放射線照射によるゲルの生成	6
2.3.2 酸化による分子量の変化	7
2.3.3 照射によるガスの発生	8
2.3.4 照射したPVdFのUV スペクトル	9
2.3.5 照射したPVdFのIR スペクトル	11
2.3.6 反応機構	12
2.4 総 括	15
第3章 ポリ(フッ化ビニリデン)の放射線による橋かけ反応に対する 分子鎖中の異種結合の影響	16
3.1 緒 言	16
3.2 実験試料および方法	16
3.2.1 試料の Characterization の方法	16
3.2.2 放射線照射および照射後の測定方法	18
3.3 実験結果	18
3.3.1 KFとKynar の橋かけ挙動の比較	18
3.3.2 KFとKynar の脱フッ化水素反応の比較	20
3.4 考 察	22
3.5 総 括	24
第4章 ポリ(フッ化ビニリデン)の放射線による橋かけ反応に対する 分子運動の影響	26
4.1 緒 言	26
4.2 実験試料および方法	26
4.2.1 試料および照射方法	26
4.2.2 照射後の測定方法	26
4.2.3 NMRおよびESR 測定方法	27
4.3 実験結果	27

4.3.1	橋かけに対する照射温度の影響	27
4.3.2	照射後の熱処理の影響	27
4.3.3	PVdFの分子運動	27
4.4	考察	30
4.5	総括	33
第5章	溶液中におけるポリ(フッ化ビニリデン)の放射線による主鎖の切断	34
5.1	緒言	34
5.2	実験試料および方法	34
5.2.1	試料および照射方法	34
5.2.2	照射後の測定方法	34
5.2.3	PVdFとジメチルアミンとの反応	34
5.3	実験結果および考察	35
5.3.1	分子量の変化	35
5.3.2	分子量分布の変化	35
5.3.3	溶液中で照射したPVdFのUVスペクトル	35
5.3.4	反応機構	38
5.4	総括	41
第6章	ポリ(フッ化ビニリデン)の放射線による橋かけ反応に対する フッ化水素の影響	42
6.1	緒言	42
6.2	実験試料および方法	42
6.2.1	試料および照射方法	42
6.2.2	照射後の測定方法	43
6.3	実験結果	43
6.3.1	ゲル生成に対するフッ化水素の影響	43
6.3.2	G(HF)に対するフッ化水素の影響	46
6.3.3	UVスペクトル	46
6.4	考察	47
6.5	総括	48
第7章	多官能性モノマーを添加したポリ(フッ化ビニリデン)の放射線 による橋かけ反応	49
7.1	緒言	49
7.2	実験試料および方法	49
7.2.1	試料作成法および照射方法	49
7.2.2	ゲル分率および熱測定法	50
7.3	実験結果	51
7.3.1	多官能性モノマーの橋かけ促進効果	51
7.3.2	結晶化温度の変化と相溶性	54

7.4 考 察	57
7.5 総 括	58
第8章 放射線により橋かけしたポリ(フッ化ビニリデン)の機械的性質	59
8.1 緒 言	59
8.2 実験試料および方法	59
8.2.1 試料作成法および照射方法	59
8.2.2 ゲル分率および膨潤比の測定方法	60
8.2.3 機械的性質の測定方法	60
8.3 実験結果および考察	60
8.3.1 TATM の橋かけ促進効果	60
8.3.2 橋かけに伴う機械的性質の変化	62
8.3.3 橋かけしたPVdFの変形機構	67
8.4 総 括	68
第9章 結 論	69
謝 辞	72
参考文献	73
本研究の発表論文目録	76

# 第 1 章

## 緒 論

石油危機以来、エネルギーの安定確保の観点から原子力発電に対する社会的要請が強まっている。昭和51年12月現在、わが国において運転中の発電用原子炉は13基であり、さらに15基が建設あるいは建設準備中である。このような原子力発電の急速な発展に伴い、使用済核燃料およびその再処理工程で分離される大量の放射性核分裂生成物に対する総合的な対策が必要となっている。

この放射性物質の有効利用は、原子力発電の経済性を高めるためにも、また、環境保全のためにも重要な意義を持っているものである<sup>1)</sup>。

古くから医療に利用されてきた放射線は、今日では物理学、化学、生物学、農学等の各分野における研究手段に利用され、さらに、プロセス制御、がんの診療、食品照射、殺菌・滅菌、農作物の品種改良等の実用的な利用も進展している。特に、大量の放射線源を使用する放射線工業プロセスは、放射線利用の最大の分野として重要性が増すものと期待されている。

放射線による化学変化を扱う放射線化学は、その歴史を Curie 夫人の水和ラジウム塩の分解反応に関する研究までさかのぼることができるが、学問体系化されてきたのは、放射性物質が大量に取り扱えるようになった1950年代以後のことである。以来、有機・無機合成反応、高分子重合反応、高分子改質反応など工業利用を目標にした研究がなされてきた。しかし、高分子改質反応を除くと実用化された例は少なく、わずかに Dow Chemical 社の臭化エチルの合成があげられるにすぎない。

一方、放射線による高分子改質反応は、Charlesbyによるポリエチレン（以下PEと略記する）の原子炉内での照射に関する研究<sup>2)</sup>以来、高分子材料の耐熱性および機械的性質を改善する方法として注目され、放射線化学の中で最も工業化が進んでいる分野となっている。

線状高分子を放射線照射効果から分類すると、橋かけ型と崩壊型とに大別することができる<sup>3)</sup>。前者の代表例はPEであり、放射線照射によって溶媒に不溶な三次元網目構造となる。テトラフルオロエチレン（以下PTFEと略記する）は放射線照射によって主鎖が切断し、分子量が低下する崩壊型高分子である。

放射線による高分子改質反応には、このような放射線による高分子の橋かけ反応と崩壊反応の他に高分子主鎖への放射線によるグラフト重合反応がある。しかし、最も実用化が進んでいるのは、放射線による橋かけ反応を利用したプロセスであり、このプロセスは現在わが国では10数社の企業において採用されている。放射線による橋かけ反応を利用した放射線プロセスの製品としては、通信用ケーブル、発泡ポリエチレン、熱収縮性フィルム・チューブなどがある。このうち最も生産量の多い通信用ケーブルは、銅線の被覆材であるポリ（塩化ビニール）（以下PVCと略記する）やPEを放射線で橋かけしたケーブルである。この被覆は、ハンダごての熱や溶剤、摩耗に対して強いという特長を持っている。発泡ポリエチレンは、橋かけすることによりPEの熔融流動性が低下することを応用した製品であり、均一な発泡セルが得られ、弾性と変形回復性が優れている。製品は自動車の内張りや床マットに使われており、連続的な大量生産が行なわれて



いる。熱収縮性のフィルムやチューブは、橋かけしたPEの記憶効果を応用した製品であり、食品包装材や配線接続部保護材などさまざまな用途に利用されている。

このように高分子の放射線による橋かけ反応は、放射線工業プロセスの主要な位置を占めている。しかし、放射線による橋かけ反応に関する研究は実用化のための技術開発的研究が先行し、基礎的研究が遅れている状況にある。とくに、PE、PVC以外の高分子に関する研究報告は数が少ない。また、PE、PVCのような代表的な高分子についても、過去10数年にわたる多くの研究があるにもかかわらず、その成果は必ずしも満足すべきものとはいえない<sup>3)</sup>。放射線高分子化学の発展のためには、さらに多くの高分子に対する照射効果のさまざまな観点からの追求と知見の集積が望まれている。

本研究はポリ(フッ化ビニリデン) (以下PVdFと略記する)の放射線による橋かけ反応を検討したものである。PVdFは $(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$ で示されるように、代表的な放射線橋かけ型高分子であるPEと、崩壊型高分子であるPTFEの中間の化学組成を有しており、放射線高分子化学的に興味深い。また、PVdFの最高使用温度は常時130°C、短時間150°Cであり、PE等と比較すれば耐熱性は高いといえるが、放射線橋かけすることによってさらに高温での使用が可能になると期待できる。PVdF本来のすぐれた耐薬品性、機械的性質、加工性とあいまって、PVdFの用途がさらに拡大されるものと予想され、実用的意義も大きい。

本研究の目的とするところは、PVdFの放射線照射効果を系統的に研究することによりPVdFのみならずPE等の放射線反応の機構と特徴を明確にすることであり、かつ、PVdFの放射線橋かけの工業化に関する基礎的な知見を提供することにある。

PVdFの放射線照射効果の研究は、比較的少ない。1962年にTimmermanとGreyson<sup>4)</sup>は電子線を照射するとPVdFの破断点応力が若干増加し、伸びが低下することを見出し、放射線橋かけの可能性をはじめて示唆した。その後、NBSのWallら<sup>5)</sup>は含フッ素高分子の熱分解に対する放射線照射の影響に関する研究の過程で、 $\gamma$ 線を照射するとPVdFの熱分解が低温で起こりやすくなることを報告している。また、YoshidaはWallらと共同で行なった<sup>6)</sup> $\gamma$ 線照射した含フッ素エラストマーの応力緩和に関する研究のなかで、照射したPVdFについても検討し、ゲルの弾性からPVdFの橋かけと主鎖切断のG値、すなわちG(C)およびG(S)を求め、それぞれ1.9~2.1および0.2~0.4という値を得ている。この値はPVdFの放射線照射効果に関する基本的な値として引用されている<sup>7)</sup>。また、NASAのSandsとPezdirtz<sup>8)</sup>は航空宇宙機材としての観点から照射したPVdFの性質を検討し、機械的性質および溶媒に対する溶解性の変化から橋かけが起こっていることを明確にした。さらに最近では、ソ連の結晶学者KosmyninとGal'perin<sup>9)</sup>は、放射線照射したPVdFの結晶構造の変化を追跡し、1000 Mrad以上の大線量を照射すると結晶破壊が起こるが、低線量の照射では結晶構造に変化が認められないと報告している。

このように、PVdFの放射線照射効果に関してすでにいくつかの報告がみられるにもかかわらず、不満足な点が多い。すなわち、第1に、PVdFの照射効果の基礎となるG(C)およびG(S)についてはWallらの報告があるが、その決定法に問題があり、信頼性に乏しい。第2に、PVdFの放射線反応の機構が解明されていない。第3に、これまでの研究で用いられたPVdFのCharacterizationが不十分であるため、PVdFの分子構造と照射効果との関連が不明である。第4に、照射条件の影響についても解明されていない。第5には、PVdFの放射線橋かけの促進

法、ならびに放射線橋かけしたPVdFの構造および物性面における特徴が明らかにされていない。

したがって、これらの点を解明することは、PVdFの放射線による橋かけ反応の工業化の上にも、また、高分子の放射線照射効果解明の上にも意義があると考えられる。

以上の見地から、本研究においては、PVdFの放射線照射効果に関して、特に橋かけ効率の改善の観点から Characterization されたPVdFを使用することによって、橋かけ反応におよぼす諸因子の影響とその機構ならびに橋かけしたPVdFの応用性について詳細な検討を試みた。

本論文は全章9章より構成されている。第1章および第9章は緒論および結論であり、第2章から第8章にわたって研究成果が述べられている。

第2章においてはPVdFの放射線照射効果に関する全体像を把握するとともに照射雰囲気と線量率の影響を検討し、PVdFの放射線による橋かけと主鎖切断、脱フッ化水素等の反応機構を論じた。

第3章においては放射線によって橋かけしやすいPVdFの分子鎖構造の解明を目的とし、PVdFの橋かけ反応に対する分子鎖構造、特に分子鎖中にランダムに分布する異常付加結合である $-CF_2-CF_2-$ の影響について検討した。

第4章においてはPVdFの高温照射および室温照射後の加熱処理による橋かけ促進効果について、広幅NMRから求めたPVdF分子鎖セグメントの運動との関連から検討した。

第5章では前章において分子鎖セグメントの運動と橋かけ効率との関連が明らかとなったため、固相よりも分子運動が活発である溶液中のPVdFについて放射線照射効果を検討した。

第6章においてはPVdFの放射線照射で発生したフッ化水素が、PVdFの橋かけ反応と脱フッ化水素反応におよぼす影響を論じた。

第7章においてはPVdFの放射線による橋かけ反応を積極的に促進させるため、各種アクリル系多官能性モノマーの添加による橋かけ促進効果を比較検討し、多官能性モノマーの化学構造と橋かけ促進効果との関連を、多官能性モノマーの熱安定性およびPVdFとの相溶性との観点から論じた。

第8章においては多官能性モノマーを添加して放射線橋かけしたPVdFの室温から結晶融点直下までの広い温度域における機械的性質を測定し、放射線による橋かけ反応の実用性を検討した。

以上述べたように、本論文はPVdFの放射線による橋かけ反応について、橋かけ反応の促進という観点から系統的に検討した結果をまとめたものであり、本研究によってPVdFの放射線による橋かけ反応の特徴とその実用性が解明されたと信ずるものである。

## 第 2 章

### ポリ(フッ化ビニリデン)の放射線照射効果

#### 2.1 緒言

放射線照射によってPVdFが橋かけすることは知られている。しかし、PVdFの放射線照射効果についての研究は少なく、橋かけ反応の他にどのような反応が放射線によってもたらされるかは不明であった。また、放射線照射効果の最も基本的な数値である橋かけのG値についても、信頼できる値が得られていない。

本章では放射線によって誘起されるPVdFの諸反応についてその機構を明らかにするとともに、これらの反応に対する酸素および線量率の影響を研究した。

#### 2.2 実験試料および方法

##### 2.2.1 実験試料

PVdFは呉羽化学工業株式会社製のKFポリマーを用い、粉末および厚さが10 $\mu$ と50 $\mu$ 、100 $\mu$ のフィルムを使用した。

N,N-ジメチルホルムアミド(以下DMFと略記する)を溶媒とし、70 $^{\circ}$ CでGPC(Waters 200型)によって求めた分子量分布はランダム分布に近い分布であった。また、ポリスチレンを標準物質とし、GPCによって求めた数平均分子量 $\bar{M}_n$ は、N,N-ジメチルアセトアミド(以下DMAと略記する)を溶媒とし、37 $^{\circ}$ Cで高速膜浸透圧計(Hewlett Packard 502型)を用いて測定した $\bar{M}_n$ とほぼ一致した。

また、Ubbelohde粘度計を用いてDMA中37 $^{\circ}$ Cで測定した溶液の極限粘度 $[\eta]$ と $\bar{M}_n$ の間には、次の関係が成立した。

$$[\eta] = 2.53 \times 10^{-4} \cdot \bar{M}_n^{0.755} \quad (2-1)$$

なお、溶液粘度の測定から求まる分子量は粘度平均分子量 $\bar{M}_v$ であるが、式(2-1)はランダム分布の分子量分布を持つPVdFで作成されたものであるためランダム分布のPVdFに対して、 $\bar{M}_v = \bar{M}_n$ と近似することができる。

##### 2.2.2 放射線照射の方法

放射線照射用の容器として直径18mmのパイレックス製アンプルを用いた。真空中照射の場合は10 $^{-5}$ mmHgの減圧下で数時間脱気した後アンプルを溶封し、酸素雰囲気での照射では、真空脱気後所定量の酸素を加えて溶封した。また、空气中照射の場合は、アンプルを溶封せずに開放状態で照射した。

放射線の線源としては、10万CiのCo-60およびコック・クロフト型電子線加速器を用いた。線量率は、Co-60のr線では1MR/時であった。電子線照射では、電子線ビーム走査下を通過するコンベア-上にアンプルを並べ、電子線ビーム下を通過するたびに2MRの線量が照射され

るようにコンベアーの速度を調整した。この時の電子線加速電圧は2 MV, ビーム電流は2 mA であり, コンベアー速度は2 m/分であった。なお, 電子線照射では出力が大きい(4 KW)ため, 連続的に照射すると試料温度が著しく上昇する。これを避けるため本実験では電子線ビームを1回通過するたびに数分間放置し, 冷却した後再び照射した。

### 2.2.3 ゲル分率の測定方法

ポリマーの橋かけとはポリマー内における三次元網目構造の形成を意味し, 橋かけによってポリマーは溶媒に不溶となる。したがって, 橋かけの程度は溶媒抽出による重量変化から求めることができる。しかし, 溶媒抽出から橋かけ度を評価するためには, 可溶成分を完全に抽出するための条件, すなわち溶媒の種類と抽出方法, 抽出温度, 抽出時間をあらかじめ明確にしておく必要がある。

PVdFの良溶媒としては先に使用したDMFとDMA, ジメチルスルホキシド(DMSO), 1-メチル-2-ピロリジノン(MPD)などの極性非プロトン溶媒がある。Wallら<sup>5)</sup>は溶媒にDMFを用い, 75°C 20分の抽出を行なったが, この程度の抽出時間では溶媒可溶成分をすべて抽出することは困難と思われる。そこで, 抽出条件を検討した結果, 可溶成分を完全に抽出する最適な方法は抽出溶媒としてDMAとアセトンの混合溶媒(容積比7:3)を使用し, その沸点(90°C)で60時間以上の還流により抽出する方法であった。なお, DMAにはアミン類が微量含まれており, PVdFの脱フッ化水素を起こすため, 無水酢酸と塩化アセチルをそれぞれ0.1%添加し, 抽出中の溶媒の安定化をはかった<sup>10)</sup>。実験操作は次の通りである。すなわち, 150メッシュのステンレス製金網に包んだ試料( $w_1$ g)を溶媒中で70時間還流した後, 溶媒をアセトンに替え, さらに数時間還流し, 次に70°Cで16時間真空乾燥後, 抽出残留物の重量( $w_2$ g)を求めた。 $w_2/w_1$ をゲル分率( $g$ ),  $1-g$ をゾル分率  $s$ とした。

### 2.2.4 発生ガスの測定方法

照射によってPVdFから発生したガスの定量は, 照射容器として石英製水銀マンオメーター付パイレックスアンブルを用い, 圧力変化から換算して行なった。

発生ガスの分析は質量分析計(日立RMU-6型)で行なった。フッ化水素(HF)の定量は, 発生ガスを冷却した80%エタノール水溶液に吸収し, フッ化物イオン電極(Beckman 39600)を用い,  $5 \times 10^{-3}$  Mの $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (80%エタノール水溶液)で自動滴定(東亜電波pHスタットHS-2A)することによって行なった<sup>11)</sup>。

### 2.2.5 分光学的測定方法

放射線照射したPVdFフィルムの赤外線吸収スペクトル(以下IRスペクトルと略記する)は, 日立EPI-G2, 紫外線吸収スペクトル(以下UVスペクトルと略記する)は, 島津UV-200を用いて測定した。

真空中で照射後, 試料を空気に接触させることなく真空中でUVスペクトルを測定する目的で,  $10 \times 50 \times 5$  mmの合成石英製セル部をもつパイレックス製照射容器を使用した。

## 2.3 実験結果および考察

### 2.3.1 放射線照射によるゲルの生成

図2-1に $\gamma$ 線照射した厚さの異なるフィルムのゲル分率と線量との関係を示した。真空中照射した試料は、フィルム厚に無関係にほぼ同一の線量-ゲル分率曲線になった。一方、空气中照射では真空中照射よりもゲル分率が低くなった。しかもこの傾向はフィルムが薄くなるほど顕著になり、空气中で照射した厚さ10 $\mu$ のフィルムでは、100 Mrad までゲルの生成が認められなかった。しかし、 $\gamma$ 線よりも約500倍ほど線量率の高い電子線の空气中照射では、20 Mradで10 $\mu$ フィルムにゲルの生成が認められた。しかし、真空中照射ではゲルの生成速度に対する線量率の影響は認められなかった。

試料PVdFの分子量分布がランダム分布とみなせることから、G(C)およびG(S)は、つぎのゾル分率と線量との関係式(Charlesby-Pinnerの式)<sup>12)</sup>から求めることができる。

$$s + \sqrt{s} = \frac{G(S)}{2G(C)} + \frac{0.48 \times 10^6}{G(C) \cdot \bar{M}_n \cdot R} \quad (2-1)$$

ここで、 $\bar{M}_n$ はPVdFの照射前の数平均分子量、RはMrad単位の線量である。

G(C)およびG(S)についての計算の結果を表2-1に示した。G(C)とG(S)はいずれも0.6~0.8であり、真空中室温照射では、橋かけと主鎖切断のG値が等しかった。一方、Wallら<sup>5)</sup>はG(C)=1.9~2.1, G(S)=0.2~0.4を得ており、PVdFは容易に橋かけすると報告している。このように著者らとWallらのG値に大きな差がある理由として、(a)G値の決定方法、(b)試料の性質、の2点に差があるためと考えられる。すでに述べたように、(a)についてはWallらのゾル抽出時間は最高20分であるため大部分のゾルが未抽出で残り、その結果G(C)が大きく、G(S)が小さくなったと考えられる。また、(b)に関しては試料PVdFが異なることも影響していると思われ、この点に関して次章において詳細に検討する。

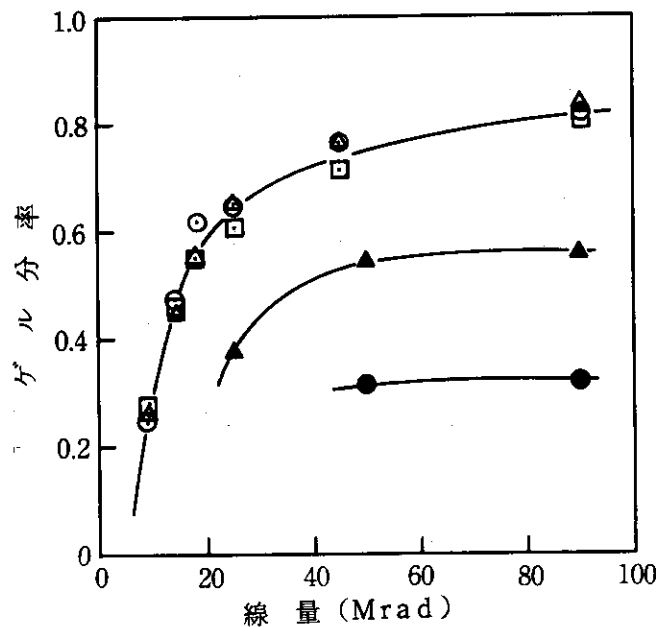


図2-1  $\gamma$ 線照射したPVdFのゲル分率の線量依存性

フィルムの厚さ( $\mu$ ) □: 10, ○: 50, △: 100

白マーク: 真空中照射 黒マーク: 空气中照射

表2-1 真空中で $\gamma$ 線照射したPVdFの  
橋かけと主鎖切断のG値

	Thickness of Film ( $\mu$ )			
	10	50	100	
G(c)	0.6	0.8	0.6	2.2 *)
G(s)	0.6	0.8	0.6	0.4 *)
$\bar{M}_{n,0} \times 10^{-4}$	6.8	5.3	6.7	-

\*) Wallら<sup>5)</sup>の値

### 2.3.2 酸化による分子量の変化

空气中で $\gamma$ 線照射した10 $\mu$ フィルムには、ゲルの生成が認められず、溶媒に可溶であるため照射した全試料の分子量を測定することができた。図2-2に結果を示した。 $\bar{M}_n$ の逆数が線量に比例して増加しており、照射によって主鎖切断のみが起こるとして導かれた次式<sup>12)</sup>とよく一致した。

$$\frac{1}{\bar{M}'_n} = \frac{1}{\bar{M}_{n,0}} + \frac{G(S)}{0.97 \times 10^6} \times R \quad (2-2)$$

ここで $\bar{M}_{n,0}$ および $\bar{M}'_n$ は照射前後の数平均分子量である。

(2-2)式からG(S)を求めると13であった。真空中照射の場合表2-1に示したようにG(S)は0.6であったから、酸素は単に橋かけ効率を下げるのではなく、G値にして0.7だけ主鎖の切断をもひき起こすことが明らかとなった。

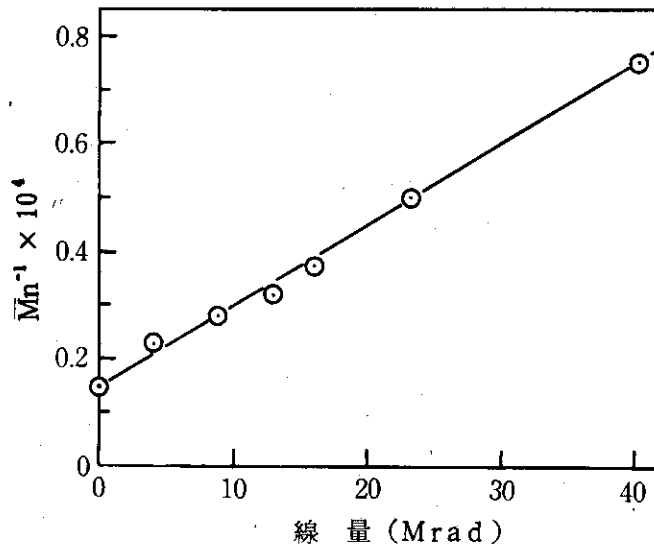


図2-2 空气中 $\gamma$ 線照射したPVdFフィルムの数平均分子量の変化  
フィルム厚: 10 $\mu$

## 2.3.3 照射によるガスの発生

PVdFを放射線照射すると刺激臭のあるガスが発生し、パイレックス製照射容器の器壁が白曇することから、HFが生成していると考えられた。

表2-2に真空中81 Mradの照射によってPVdF粉末から発生した発生ガスの質量分析結果を示した。真空中照射の場合、発生ガスの主成分は四フッ化珪素 ( $\text{SiF}_4$ )であった。 $\text{SiF}_4$ はHFとガラス中のシリカとの次の反応で生成したものである。



水酸化カリウム (KOH) の共存下で照射するとHFはKOHと次式のように反応するため発生ガス中に $\text{SiF}_4$ は検出されなかった。

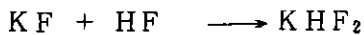
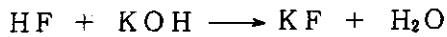


表2-2 放射線照射によってPVdFから生成したガスの質量分析結果

Compound	Volume %	
	without KOH	with KOH
$\text{H}_2$	2.64	23.7
$\text{H}_2\text{O}$	-	0.126
CO or $\text{N}_2$	6.7	74.1
$\text{CO}_2$	11.45	0.516
$\text{SiF}_4$	78.0	-
$\text{Si}_2$ group	0.877	-
CF group	0.210	1.96
CH group	0.0077	0.727
$\text{O}_2$	0.0052	0.0285

試料：KF 粉末

照射条件：真空中，81 Mrad

図2-3に発生ガス量と線量との関係を示した。実線aは真空中照射の発生ガス生成を示し、cはKOH共存の場合である。また、実線bは酸素をPVdF 1gあたり  $12 \times 10^{-4}$  moleほど封入し、照射した場合である。初期に酸素が消費されることによりガスの量は低下するが、酸素が消費された後は発生ガスの量のみが観測されるから、変曲点 (16 Mrad) で酸素はほぼ消費されたことになる。酸素の消費量は線量に比例するとすれば、残存酸素量は鎖線dとなり、酸素の消費のG値が求まる。結果は  $G(-\text{O}_2) = 72$  であった。鎖線eは、16 Mradより高線量側ではb

とaの差, 低線量側ではbからaとdを差し引いたものであり, 酸素が存在することによって発生したガスの量をあらわしている。このガスは, 酸素存在下では線量に比例して増加するが, 酸素が消費された後は発生速度が低下した。

54 Mrad照射し, 発生したHFを定量した結果, 真空中照射では $G(\text{HF}) = 3.5$ , 酸素中照射では $G(\text{HF}) = 5.5$ であり, 酸素は脱フッ化水素を促進する効果があることが明らかとなった。

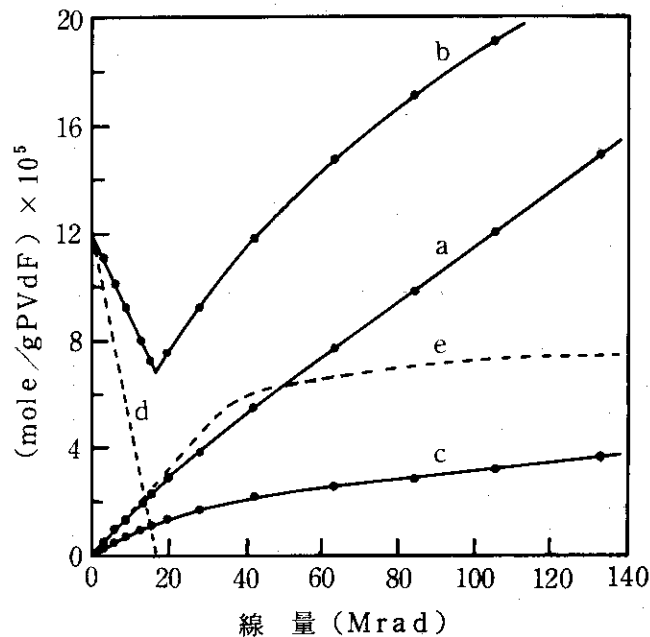


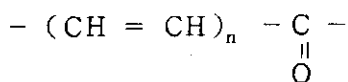
図 2-3 照射中PVdF 粉末からのガスの発生

- a : 真空中照射
- b : 酸素存在下での照射 (照射前,  $\text{O}_2 1.2 \times 10^4 \text{ mole/g PVdF}$ )
- c : 真空中KOH存在下で照射
- d : 酸素量
- e : 酸化によって生成した揮発性物質

### 2.3.4 照射したPVdFのUVスペクトル

放射線を照射したPVdFは淡黄色に着色していた。図2-4は $\gamma$ 線を45 Mrad照射した10  $\mu$  フィルムのUVスペクトルである。227 nmと272 nm, 315 nmに吸収極大がある。この吸収極大の波長は, 酸素雰囲気でも変わらないが, 吸収強度は低くなった。数箇月間室内に放置した後もスペクトルの強度に変化がみられなかったことから, このスペクトルがラジカル種などの不安定化学種によるとは考えられなかった。このスペクトルと類似のものは, 放射線照射したPE<sup>13)</sup>やポリプロピレン(PP)<sup>14)</sup>などで観測されており, PEでは236および274 nmに, PPでは240および280 nmに吸収極大がある。これらはそれぞれジェン, トリエンに基づく吸収であるとされている。なお, 山口ら<sup>15)</sup>によってポリビニルアルコールの主鎖中に存在する





型共役二重結合も 230, 280 および 330nm にそれぞれ  $n=2, 3, 4$  に対応した吸収極大をもつことが明らかにされている。しかし, PVdF の場合にはカルボニル基の生成が少ないと思われる条件, すなわち, 石英セル付アンプルを用い, 真空中照射後空気に接触させることなく真空中で測定しても, 図 2-4 の b と同一強度のスペクトルが得られたこと, さらに, 図 2-5 に示したように 227nm と 272nm の吸光度が線量に比例して増加したことから, これらの吸収にカルボニル基が関与しているとは考えられず, PE や PP と同様に共役二重結合  $-(\text{CH}=\text{CF})_n-$  に基づくとするのが妥当であると思われる。つまり,  $n=2, 3, 4$  に対応して, 227nm がジェン, 272nm がトリエン, 315nm がテトラエンによる吸収であると思われる。

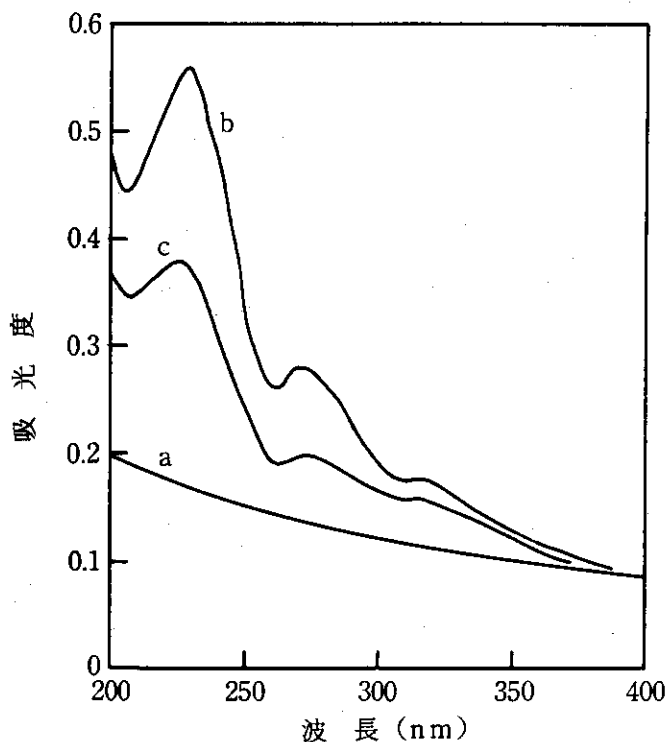


図 2-4 室温で  $\gamma$  線照射した PVdF フィルムの UV スペクトル

- a : 未照射
  - b : 真空中 45 Mrad 照射
  - c : 空气中 45 Mrad 照射
- フィルム厚 : 10  $\mu$

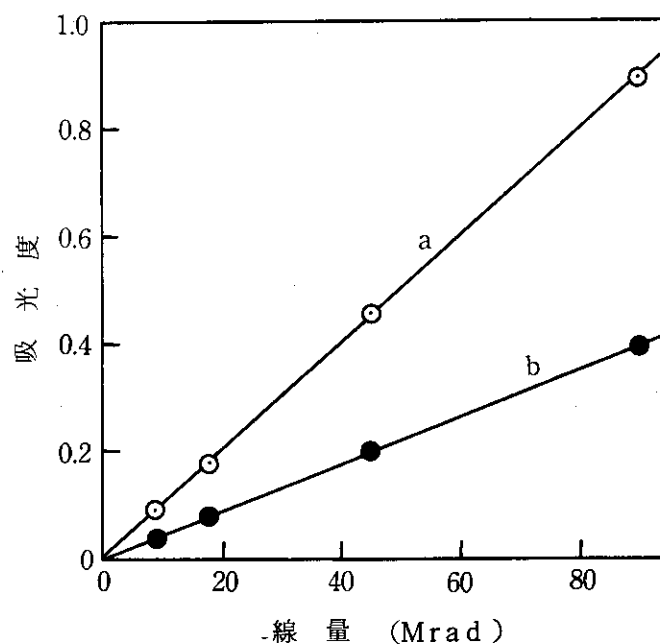


図 2-5 真空中  $\gamma$  線照射した PVdF フィルムの 227 および 272 nm における吸光度の線量依存性

a : 227nm

b : 272nm

フィルム厚: 10  $\mu$

### 2.3.5 照射した PVdF の IR スペクトル

図 2-6 に真空および酸素中で 45 Mrad  $\gamma$  線照射した 50  $\mu$  フィルムの  $4000\text{cm}^{-1} \sim 1500\text{cm}^{-1}$  領域の IR スペクトルを示した。真空中照射の場合は、 $1710\text{cm}^{-1}$  を中心とした弱い吸収が認められた。一方、酸素中照射の場合は  $3520\text{cm}^{-1}$  と  $1850\text{cm}^{-1}$  および  $1650\text{cm}^{-1} \sim 1800\text{cm}^{-1}$  領域にいくつかの吸収が認められた。

Wentink ら<sup>16)</sup> は、熱分解した PVdF の IR スペクトルを測定し、 $1600\text{cm}^{-1}$  および  $1715\text{cm}^{-1}$  に吸収を認め、 $1600\text{cm}^{-1}$  を孤立二重結合、 $1715\text{cm}^{-1}$  を共役二重結合もしくはカルボニル基に基づく吸収としている。また、石居<sup>17)</sup> も熱分解した PVdF で、 $1715\text{cm}^{-1} \sim 1720\text{cm}^{-1}$  に吸収を認めているが、その帰属は明らかにしていない。一般に含フッ素化合物の IR スペクトルに関する報告は少ないが、特に PVdF のように  $\text{CF}_2$  と  $\text{CH}_2$  が規則的に配列した化合物の IR スペクトルは、ほとんど知られていない<sup>18)</sup>。このため、図 2-6 のスペクトルの解釈は困難であった。しかし、真空中照射の場合はカルボニルの生成は考えられず、HF の発生量も多いことから、 $1710\text{cm}^{-1}$  の吸収は孤立二重結合  $-\text{CH}=\text{CF}-$ 、または末端二重結合  $-\text{CH}=\text{CF}_2$  に基づくと考えることが妥当であろう。一方、酸素中照射の場合は各種のカルボニルが生成すると思われる、 $3520\text{cm}^{-1}$  はアルコールまたはヒドロペルオキシドの  $\nu_{\text{O-H}}$  と推定された。また、フィルムを水蒸気に接触させると  $1850\text{cm}^{-1}$  の吸収が減少し、 $1730\text{cm}^{-1}$  の吸収が強くなったことから、 $1850\text{cm}^{-1}$  は酸フッ化物 ( $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{COF}$ )、 $1730\text{cm}^{-1}$  はカルボン酸 ( $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ) の

$\nu_{C=O}$  と推定された。なお、 hidroカーボン系の酸フッ化物およびカルボン酸では、それぞれ  $1835\text{cm}^{-1}$  および  $1712\text{cm}^{-1}$  に吸収があることが知られている<sup>19)</sup>。PVdFでは $\text{CF}_2-$ のため  $15\text{cm}^{-1}$  ほど高波数側へシフトしたものと考えられる。

酸化生成物として、さらにケトンおよびアルデヒドが考えられる。これらの  $\nu_{C=O}$  は  $1730\text{cm}^{-1}$  ~  $1800\text{cm}^{-1}$  のいずれかの吸収に相当するのであろうが詳細は不明である。

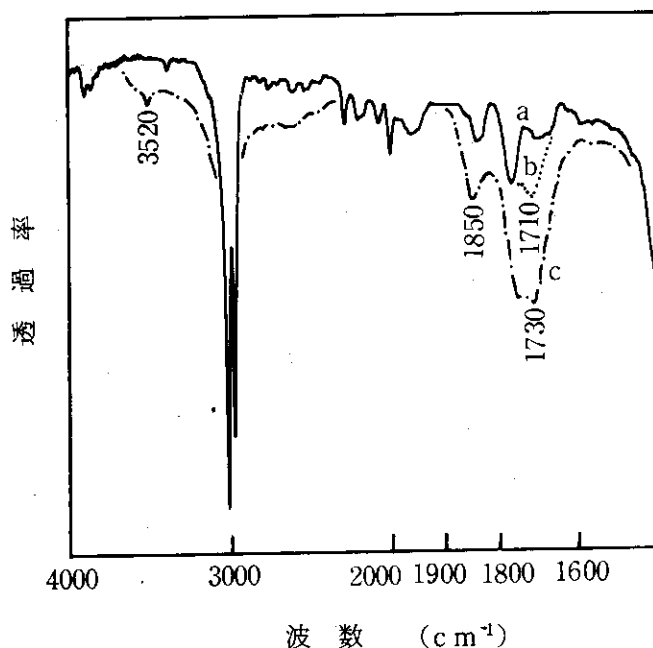
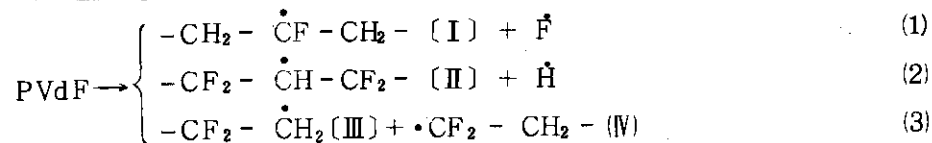


図 2-6 室温で  $\gamma$  線照射した PVdF フィルムの IR スペクトル

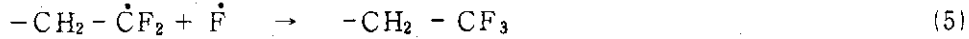
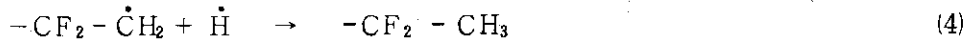
- a : 未照射
  - b : 真空中 45 Mrad 照射
  - c : 酸素中 45 Mrad 照射
- フィルム厚: 50  $\mu$

### 2.3.6 反応機構

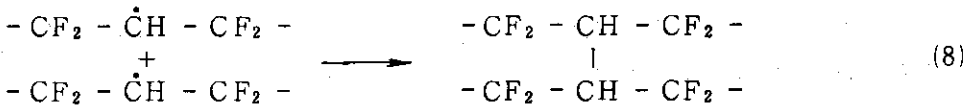
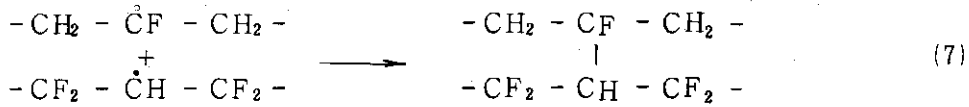
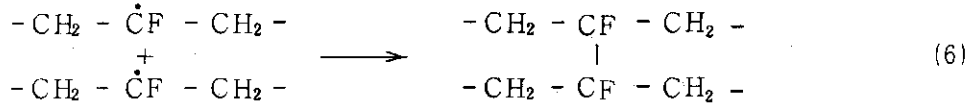
照射中に酸素が存在すると橋かけの効率が低下することから、放射線による橋かけ反応はラジカル機構で進行すると結論できる。瀬口らとの共同研究による真空中、 $-190^\circ\text{C}$  で照射した PVdF の ESR の測定結果<sup>20)</sup> によると、全ラジカルの収率は G 値で 3.0 であり、ラジカル種の大部分がアルキル型であった。これらのラジカルはつぎのようにして生成すると思われる。



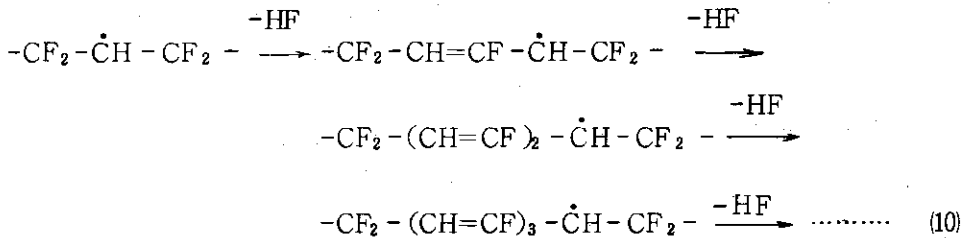
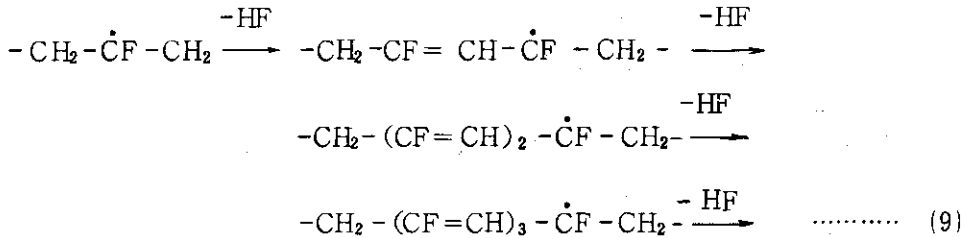
ラジカルの一部はケージ内で再結合し PVdF となるが、残ったラジカルによって主鎖切断や橋かけ、脱フッ化水素が起これると考えられる。また、主鎖の切断は(3)で生成したラジカルがケージ内再結合以外の反応、例えば



のように安定分子となる反応によって完了するのであろう。橋かけはラジカル〔I〕および〔II〕の再結合反応(6)~(8)によると思われる。



HFの発生機構としては、ESRによってアルキルラジカルからポリエニルラジカルへの変換が示唆されていることから、PVCの放射線脱塩化水素<sup>21)</sup>と同様にラジカルからの逐次脱フッ化水素機構が考えられる。



PVdF主鎖に生成したジエンおよびトリエンの吸光係数  $\epsilon_2, \epsilon_3$  がPEのそれらと同じ値<sup>13)</sup> ( $\epsilon_2 = 2.5 \times 10^4, \epsilon_3 = 4.18 \times 10^4$ ) であるとして、真空中照射の場合のジエンとトリエンの生成のG値を図2-4から求めると、それぞれ0.15および0.02となる。一方、HFの物質収支から近似的に次式が成り立つ。

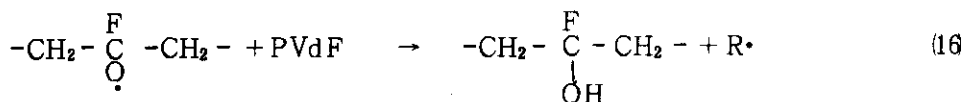
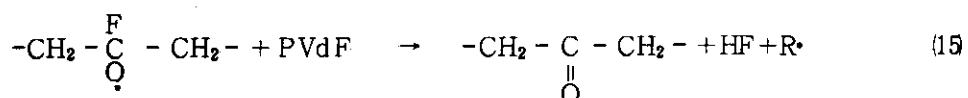
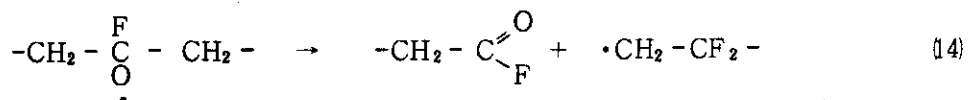
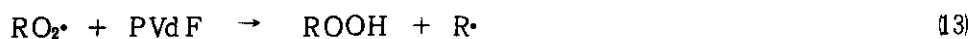
$$G(\text{HF}) = G(\text{C}) + G_1 + 2G_2 + 3G_3 + \dots$$

ここで、 $G_1, G_2, G_3$  はそれぞれ孤立二重結合、ジエン、トリエンの生成のG値である。(3-3)式にさきに求めた  $G(\text{HF}), G(\text{C}), G_2, G_3$  を代入すると、 $G_1$ が求まり、約2.5となった。したがって、脱フッ化水素によって生成する不飽和結合の大部分は孤立二重結合であり、

共役二重結合は濃度が低く、共役系の長さも短いといえる。これは、PVdFのC-HおよびC-F結合が強く、脱フッ化水素しにくいこと、アリル、ジエニル、トリエニルと共役が長くなるにしたがい、ラジカルの反応性が急激に低下することなどによると考えられる。この点で長い共役二重結合が生成するPVCの放射線脱塩化水素と著しく異なる。

酸素雰囲気における照射ではPVdFが酸化され、橋かけが阻害されるが、試料フィルムの厚さと線量率とによって酸素の影響は変化した。これは放射線によって生成したPVdFのアルキルラジカルとPVdF内の酸素の濃度に関連すると思われる。つまり、ラジカルの生成速度は線量率によって決まり、一方、酸素濃度は酸素の拡散速度によって決まるのであるから、線量率が高ければアルキルラジカルの濃度が酸素濃度よりも高くなり、一部が酸化されても橋かけするに十分なラジカルが残ると考えられる。また、酸素は試料表面近傍におけるラジカルとの反応によって消費されるため、フィルムが厚くなれば低線量照射でも内部では橋かけすると考えられる。

酸素の影響としては橋かけの抑制の他に、主鎖切断および脱フッ化水素の促進効果があった。放射線を照射したPVdFに室温で空気を導入すると、大部分のラジカルは酸素と反応して過酸化ラジカルに転換することがESRによる研究で明らかにされている<sup>20)</sup>。この過酸化ラジカルはさらに反応し、主鎖の切断、脱フッ化水素、カルボニルの生成をもたらす。たとえば、R<sup>•</sup>をPVdFラジカルとすると、



などの反応があげられる。

PVdFの結晶域には比較的結晶性のよくない領域と結晶性のよい領域とがあり<sup>20)</sup>、後者では酸素が拡散しにくい。このような領域では、反応(9),(10)によって共役二重結合が生成するが、試料全体としては、真空中照射に比較し収率は当然低い。

先に求めた酸素の消費のG値は7.2であり、一方、全ラジカルの収率はG値で3.0であった。このことは、放射線によって生成した1個のラジカルが2個以上の酸素と反応する(11)~(13)のような自動酸化機構を支持している。

以上の放射線酸化機構により酸素雰囲気では照射したPVdFが真空中で照射したPVdFよりも、a) 橋かけのG値が低く、b) 主鎖切断のG値が高く、c) 脱フッ化水素のG値も高い、d) 不飽和結合の濃度は低い、などの事実を説明することができる。

## 2.4 総括

- (1) 放射線照射によってPVdFにどのような化学的変化が生ずるかを知るため、 $\gamma$ 線および電子線を用い、照射方法、照射線量、試料厚の異なるPVdFについて総合的な研究を行なった。
- (2) PVdFを真空中で照射すると橋かけするが、主鎖の切断も同時に起こり、両者のG値はほぼ等しく、0.6~0.8である。
- (3) 照射によって起こるPVdFの反応で最大のG値を示す反応は、脱フッ化水素反応であり、真空中照射のG(HF)は3.5である。
- (4) 脱フッ化水素の結果、ジェン、トリエン等の不飽和結合が生じるが、共役二重結合の収率は共役数が増すにしたがい急激に低下する。
- (5) 酸素の存在はPVdFの放射線による橋かけ反応を阻害し、主鎖切断と脱フッ化水素反応を促進させる効果を示す。また、酸素の影響は線量率と試料の厚さに依存する拡散律速型である。

## 第 3 章

### ポリ(フッ化ビニリデン)の放射線による橋かけ反応に 対する分子鎖中の異種結合の影響

#### 3.1 緒言

前章において述べたように、PVdFのG(C)およびG(S)はほぼ等しく0.6~0.8であり、文献値と異なった。その理由として、ゲル分率測定上の差が考えられた。しかし一般に、高分子の放射線による橋かけ効率は高分子の分子量や分子量分布、結晶化度、分岐、不飽和結合などの種々の因子の影響を受けることが知られている<sup>23)</sup>。市販PVdFには、前章で用いた呉羽工業株式会社製の低温懸濁重合法によるKFと、Pennwalt社製の高温乳化重合法のKynarとがあり、両者の分子鎖構造および分子量にはかなりの差がある<sup>24)</sup>。PVdFの化学構造は通常 $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$ で示されているが、HとFの原子半径の差が小さいため、重合の際に頭一頭結合および尾一尾結合が生成しやすく、主鎖中には $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ および $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 構造が存在する<sup>25)</sup>。この異常付加結合の生成は重合温度の影響を受けるため、KynarはKFよりも異常付加結合が多いといわれている。また、KynarとKFの分子量および分子量分布、さらには分岐に関しても大きな差があるといわれている。

したがって、KFとKynarの分子構造上の差を明確にした上で、両者の橋かけ挙動を比較すれば、PVdFの橋かけ反応に対して強い影響をおよぼす因子を解明することが期待できる。本章においては、このような観点からKFとKynarの橋かけ反応について検討した。

#### 3.2 実験試料および方法

##### 3.2.1 試料の Characterization の方法

用いたPVdFは各種のKFとKynarであり、以下に述べるCharacterizationを行なった。分子量および分子量分布は前章と同様な方法によって求めた。図3-1にKF1000とKynar200, Kynar300, Kynar450のGPCチャートを示した。図に示さなかったがKF1100もKF1000と同様に、ランダムな分子量分布をもっていた。一方、KynarはKFよりも分子量が大きく、分子量分布の幅も広がった。

結晶化度はGalperinら<sup>26)</sup>の方法にしたがってX線回折から求めた。

結晶融点は、示差差動熱量計(Perkin-Elmer DSC-1B)を用いて測定した。測定は窒素気流中で行ない、試料重量10mg、昇温速度8°C/分であった。

分子鎖中の $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 結合濃度は、Wilson<sup>25)</sup>の方法にしたがい高分解能NMR(日本電子子製, JNM-PS-100型, 100MHz)を用いて測定した。

分岐構造に関しては、DMA溶液のHuggins定数、結晶融点および結晶化度から推定するとどまった。

分子鎖中の $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 濃度が高いPVdFとして、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンの共重合体であるKynar5200およびKynarSLを用いた。

表3-1にPVdFホモポリマー、表3-2に共重合体の各種物性値を示した。

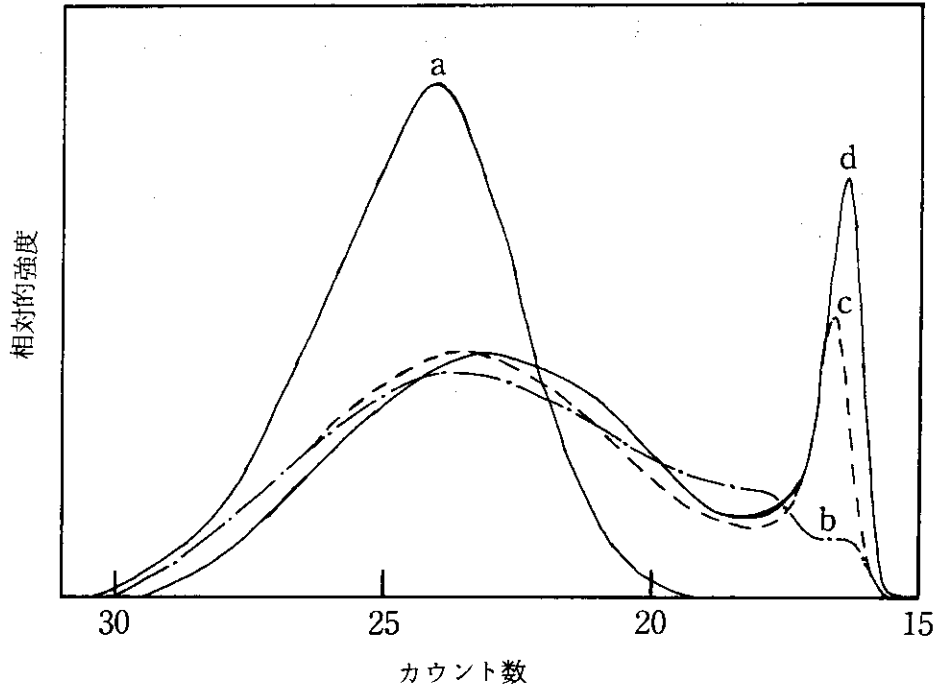


図 3-1 各種PVdFのGPC曲線  
 a : KF 1000, b : Kynar 200,  
 c : Kynar 300, d : Kynar 450

表 3-1 PVdF ホモポリマーのCharacterization

	KF 1000	KF 1100	Kynar 200	Kynar 300	Kynar 450
$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	6.4	7.3	8.3	9.0	11.3
$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	2.2	2.2	11.5	13.5	15.6
Crystallinity (%)	51	-	45	-	-
Mol % of -CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -	3.4	3.5	5.9	6.0	5.7
Melting point (°C)	175.0	175.0	161.0	160.0	160.0
Huggins constant	0.324	0.303	0.710	-	-



表3-2 Kynar 5200 およびKynar SL 中の  
テトラフルオロエチレンのモルパーセントと分子量

	Kynar 5200	Kynar SL
F (wt. %)	60.21	63.22
TFE mol %	4.0	19.0
$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	1.1	1.0
$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	5.3	2.6

### 3.2.2 放射線照射および照射後の測定方法

放射線照射はCo-60からの $\gamma$ 線および2 MeVの電子線を用いて行なった。 $\gamma$ 線照射は真空中、電子線照射は空気中で行なった。

照射後、ゲル分率およびUVスペクトルを前章と同様にして測定した。また、発生ガス量も前章と同様にして測定した。

## 3.3 実験結果

### 3.3.1 KFとKynarの橋かけ挙動の比較

図3-2に真空中61°Cで $\gamma$ 線を照射したKF1000とKF1100, Kynar 200, Kynar 300, Kynar 450の線量とゲル分率との関係を示した。KFとKynarの橋かけ挙動は明らかに異なり、KynarはKFよりも低線量で高いゲル分率を示した。

一般に、ゲル化線量( $R_{gel}$ )は、重量平均分子量( $\bar{M}_w$ )が大きいかほど小さくなるが、この場合も $R_{gel}$ はKF1000 > KF1100  $\gg$  Kynar 200 > Kynar 300 > Kynar 450の順となり、表3-1に示した $\bar{M}_w$ の順序と一致した。また、 $R_{gel}$ と $\bar{M}_w$ の積も表3-3に示したように一定となった。

一方、図3-1に示したGPC曲線から明らかなように、Kynar 200はKynar 300および450とは分子量分布が異なり、高分子量成分が少ないにもかかわらず、高線量域においては線量-ゲル分率曲線にあまり差が認められなかった。したがって、低線量域におけるゲル生成は分子量に依存するが、高線量照射では橋かけに対して分子量の影響が少なくなるといえる。

図3-3にKFおよびKynarのCharlesby-Pinnerプロットを示した。KFでは直線関係が得られた。この直線の切片と傾きから求めた $G(C)$ および $G(S)$ を表3-3に示した。KF1000と1100の $G$ 値はほぼ一致した。

一方、KynarのCharlesby-Pinnerプロットは上に凸の曲線となった。Kynarの分子量分布はランダム分布とはいえず、上に述べた方法では $G(C)$ と $G(S)$ を求めることができない。しかし、無限大線量に外挿した時の $\bar{s} + \sqrt{\bar{s}}$ は、分子量分布によらず $G(C)/2G(S)$ を与えること<sup>27)</sup>、また、Kynarの橋かけでは高分子量成分の影響が無視できるほど少ないため、Kynar 200の分子量分布をWesslau分布に近似でき、Saitoらの方法<sup>28)</sup>から $G(C)$ と $G(S)$ が求められる。結果を同じく表3-3に示した。

KynarがKFよりも橋かけしやすいことは、表3-3から明らかである。しかし、G(c)は放射線のエネルギー-100eVあたりの橋かけの数であるから、本来、分子量や分子量分布には依存しない値である。KFとKynarの橋かけ挙動の差は、両者の分子量特性によるのではなく、他の原因によると思われた。

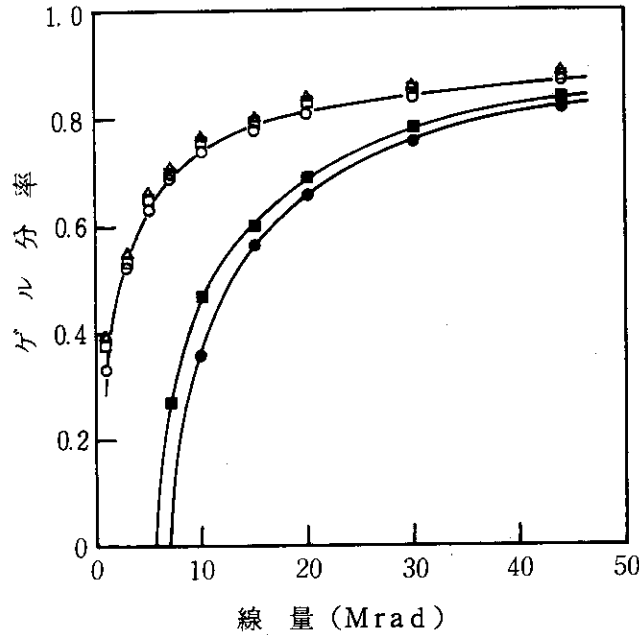


図3-2 各種PVdFのゲル分率の線量依存性  
 ●: KF 1000, ■: KF 1100, ○: Kynar 200,  
 □: Kynar 300, △: Kynar 450,  
 照射条件: 真空中, 61°C,  $\gamma$ 線照射

表3-3 KFおよびKynarの放射線特性比較

Sample	R <sub>gel</sub> (Mrad)	R <sub>gel</sub> × $\bar{M}_w$ (Mrad × 10 <sup>-4</sup> )	G(c)	G(s)	G(c)/G(s)
KF 1000	7	9.8	0.78	0.80	1.04
KF 1100	6	9.6	0.75	0.77	1.04
Kynar 200	1	9.6	2.03	1.54	1.32

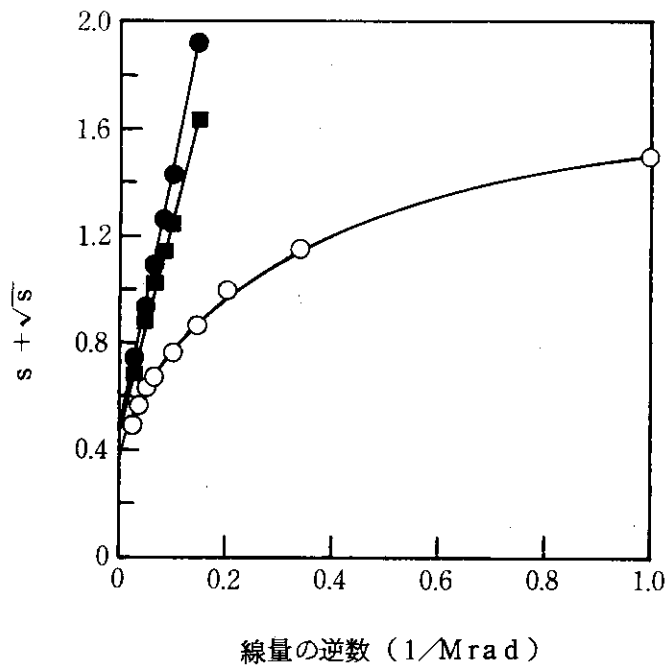


図 3 - 3 各種PVdFのCharlesby - Pinnerプロット

●: KF 1000, ■: KF 1100, ○: Kynar 200,

照射条件: 真空中, 61°C,  $\gamma$ 線照射

### 3.3.2 KFとKynarの脱フッ化水素反応の比較

図3-4に粉末状KF 1100とKynar 201(Kynar 200の微粉末)の線量と発生ガス量との関係を示した。第2章において述べたように、PVdFから発生するガスは大部分がHFであり、KynarがKFより脱フッ化水素しにくいことは明らかである。

図3-5には、照射フィルム(50 $\mu$ 厚)のUVスペクトルを示した。ジェン、トリエンに基づく227および272nmの吸収は、KynarよりもKFの吸収強度が強かった。さらに、KynarとKFの227と272nmの吸収強度の比の比較から、KynarではKFよりもトリエンの生成が抑制されていることが明らかであった。以上の結果から、KynarはKFよりも脱フッ化水素しにくく、長い共役二重結合の生成も抑制されると結論できた。

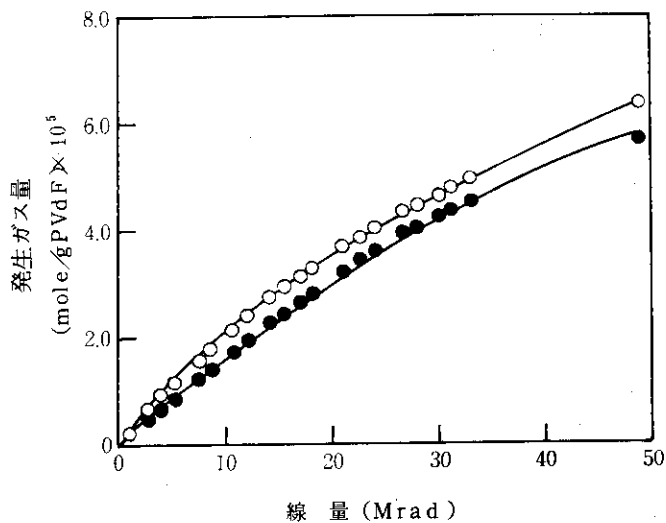


図3-4 KFとKynarの放射線による発生ガス量と線量との関係

○: KF 1000, ●: Kynar 201

照射条件: 真空中, 室温,  $\gamma$ 線照射

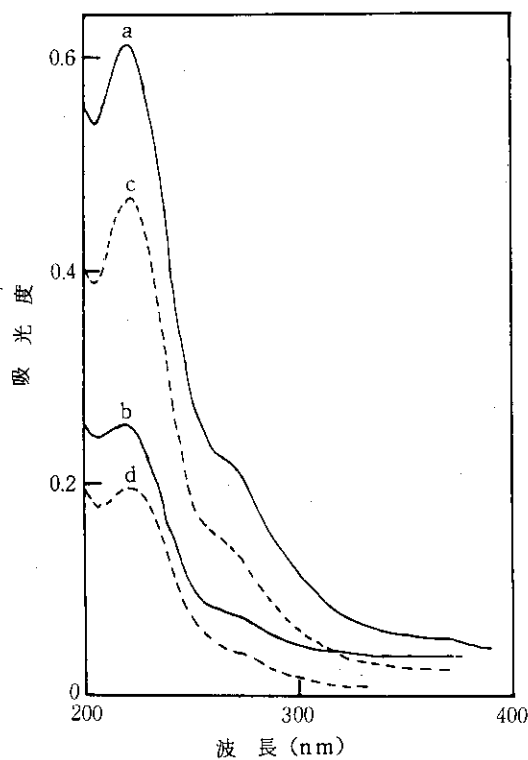


図3-5 放射線照射したKFとKynarのUVスペクトル

a: KF, 16 Mrad, c: KF, 6 Mrad,

b: Kynar, 16 Mrad, d: Kynar, 6 Mrad,

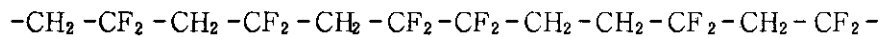
フィルム厚: 50  $\mu$ ,

照射条件: 真空中, 室温,  $\gamma$ 線照射

### 3.4 考察

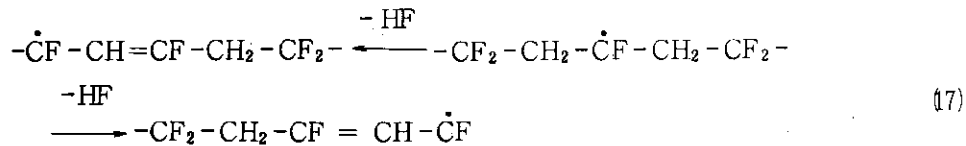
第2章において述べたように、放射線の直接作用で生成したPVdFのアルキルラジカルの反応には、橋かけと逐次脱フッ化水素の2つがある。KFとKynarとで、生成するラジカル種の種類と濃度に差が認められなかった<sup>20)</sup>。したがって、Kynarにおいては、アルキルラジカルの反応のうち、逐次脱フッ化水素反応が抑制され、その結果、橋かけ反応へ進むラジカルの割合が増加すると考えられる。

逐次脱フッ化水素反応を抑制するKynarの分子鎖構造としては、分子鎖中にランダムに分布する異常付加結合が容易に推定される。Wilsonによると、PVdF分子鎖の構造は、

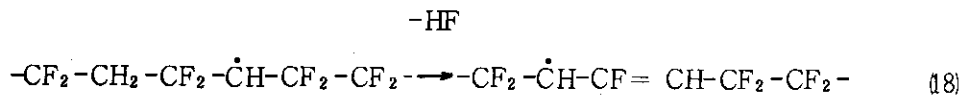


であり、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 結合にはただちに $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 結合が続き、 $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ 結合に復帰する<sup>25)</sup>。

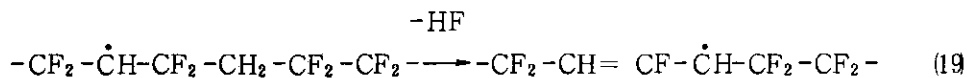
ここで、アルキルラジカルからの脱フッ化水素反応を考えてみると、正常付加結合近辺に生成したラジカルでは、



と左右両方向へ進み得る。これに対し、異常付加結合近辺では、例えば次式のようにある一方のみへの脱フッ化水素が可能となる。



また、



までは進み得るが、これ以上脱フッ化水素することはできない。すなわち、異常付加結合は、PVdFの逐次脱フッ化水素の反応径路を遮断する効果がある。このため、分子鎖中の $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 濃度がKFの2倍あるKynarは、HFの発生量が少なく、生成する共役二重結合の共役数も短い。一方、脱フッ化水素へ進み得ないラジカルの一部は、再結合反応、すなわち橋かけ反応へ進むと考えられる。

以上の推論によれば、分子鎖中の $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 濃度がKynarよりも高いフッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとの共重合体では、Kynarよりも橋かけしやすいはずである。これを確認する目的で、テトラフルオロエチレンをそれぞれ4および19 mole%含む共重合体であるKynar 5200およびKynar SLの放射線橋かけを検討した。結果を図3-6に示した。照射は電子線を用い、室温、空気中で行なった。比較のためKF 1100およびKynar 200も照射した。この場合にも低線量照射におけるゲル分率は、試料の初期分子量によって決まり、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 濃度との関係は明らかでない。しかし、30 Mrad以上でのゲル分率は、Kynar SL > Kynar 5200 > Kynar

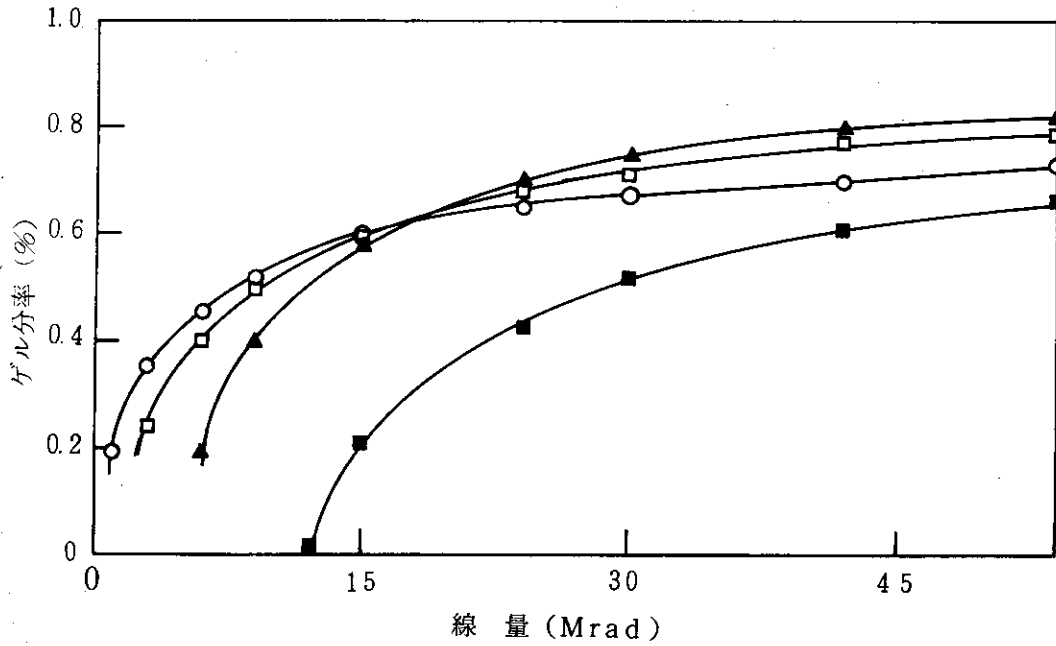


図 3-6 PVdF ホモポリマーおよび共重合体のゲル分率の線量依存性

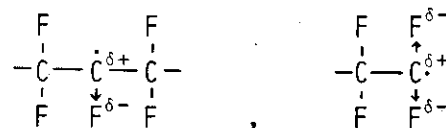
■: KF 1100, ○: Kynar 200, □: Kynar 5200, ▲: Kynar SL

照射条件: 室温, 空气中, 2 Mev 電子線照射

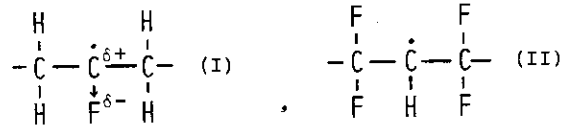
試料厚: 1mm

200 > KF 1100 の順となり, 分子鎖中の  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$  濃度が高くなるほど橋かけ効率が高くなるとした先の推論の正当性が証明された。

さて, 分子鎖中の  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$  濃度が高くなるほど橋かけ効率が高くなるならば, テトラフルオロエチレンのホモポリマーである PTFE も橋かけすることになる。しかし, PTFE は典型的な放射線崩壊型高分子であり, 先の推論と矛盾するように思われる。これについては, 次のように考える。テトラフルオロエチレンとエチレンあるいはプロピレンとの共重合体が放射線により橋かけする<sup>29)</sup> ことから明らかなように, 分子鎖中に  $-\text{CH}_2-$  が共存すれば,  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$  濃度が高くなっても橋かけすると考えられる。放射線照射によって生成した PTFE ラジカルの電子状態を考察すると, フッ素原子の電気陰性度が高いため, 次のように分極していると考えられる<sup>30)</sup>。このため,



ラジカル間には静電気反発力が作用し、再結合が困難となっている。これに対し、分子鎖中に  $-CH_2-$  を持つ PVdF の場合、H の脱離したラジカル(II)は、H の電気陰性度が F よりも低いため F の脱離したラジカル(I)に比較し、より求核的であり、(I)と(II)の再結合は可能である。



次に、分岐構造と橋かけについて考察する。現在のところ PVdF の分岐構造、すなわち分岐鎖の長さ、分岐点の数および位置に関しては不明である。しかし、Huggins 定数、融点、結晶化度から PVdF の分岐を間接的に評価することは可能である。すなわち、Huggins 定数は分岐が多いほど大きくなる傾向がある<sup>31)</sup>。また、高分子の結晶融点および結晶化度は、分子鎖の不規則部が多いほど低くなるが、PVdF では H と F の原子半径の差が小さいため、異常付加結合部は PVdF の結晶化を妨げないとされており<sup>32)</sup>、融点および結晶化度の低下は、主に分岐によると考えられる。したがって、表 3-1 に示した Kynar と KF の融点、結晶化度および Huggins 定数の差は、Kynar が KF よりも分岐が多いことを意味している。

一般に、分岐は高分子の橋かけ効率を低下させるといわれている。例えば、直鎖状 PE は橋かけするが、短鎖分岐を持つ PE のモデルともいえる PP は橋かけしにくい<sup>33)</sup>。また、ポリ酢酸ビニルでは、分岐点において選択的に切断が起こるといわれている<sup>34)</sup>。しかしながら、PVdF の橋かけは次章、第 4 章において述べるように非晶部分子鎖セグメントのマイクロブラウン運動と密接に関連している。すなわち、マイクロブラウン運動のはげしさと、マイクロブラウン運動する分子鎖セグメントの割合が増すにつれ、G(C) が大きくなり、G(S) が小さくなる。分岐の存在によって PVdF の融点と結晶化度は低下する。これは橋かけの場である非晶部の量を高めるとともに、非晶部の運動を容易する。例えば、Kynar と KF の非晶部分子鎖セグメントの運動を広幅 NMR の線幅から比較すると、25°C ではそれぞれ 25G 及び 3.0G、50°C ではそれぞれ 0.7G 及び 1.0G であり、Kynar は KF よりも非晶部の運動がはげしいことが観測されている。このため KF より分岐の多い Kynar の橋かけ効率が高くなっていると考えられる。しかしながら、PVdF の分岐については不明な点が多く、橋かけに対する影響に関しても、今後の PVdF の分子鎖構造の研究をまつ必要がある。また、試料として市販の PVdF を用いているため、分子鎖中にランダムに分布する異常付加結合と分岐の二つの因子を分離し、それぞれの因子単独の橋かけ反応に対する影響を定量的に明らかにするまでには至らなかった。

### 3.5 総括

- (1) 重合条件の異なる 2 種類の市販 PVdF である KF と Kynar を用い、両者の放射線による橋かけ反応と脱フッ化水素反応を比較することにより、橋かけしやすい PVdF の分子鎖構造について検討した。
- (2) KF よりも分子鎖中に異常付加結合や分岐などの異種結合を多く含む Kynar は、KF より

も放射線によって橋かけしやすく、かつ脱フッ化水素しにくい。

(3) 分子鎖中にランダムに分布する異種結合は、放射線によって生成したPVdFラジカルの逐次脱フッ化水素反応の反応径路を遮断するため、PVdFの脱フッ化水素を抑制し、その結果ラジカルの再結合である橋かけ反応を促進させると推論した。この推論は、異常付加結合が極めて高濃度であるPVdFに相当するフッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレン共重合体の放射線による橋かけの実験結果から妥当であると判断された。



## 第 4 章

### ポリ(フッ化ビニリデン)の放射線による橋かけ反応 に対する分子運動の影響

#### 4.1 緒言

高分子の放射線による橋かけ反応は、照射温度及び照射後の放置温度の影響を受ける。Chapiro<sup>35)</sup>はPE、PVCなどのG(C)と温度との関係をまとめ、ガラス転移温度( $T_g$ )以下の低温ではG(C)の温度依存性が認められないが、 $T_g$ 以上においては温度の上昇とともにG(C)が増加することを明らかにした。また、九里<sup>36)</sup>はPVCの橋かけを詳細に検討し、室温照射では橋かけしにくい、照射後 $T_g$ 以上に加熱するか、溶媒で膨潤させると橋かけすることから、高分子の橋かけには分子鎖が運動しうる状態にあることが必要であることを見出した。

一方、放射線による高分子の崩壊に対する照射温度の影響についても研究がなされている。Wündlich は最近、ポリメタクリル酸メチル<sup>37)</sup>とポリイソブチレン<sup>38)</sup>の崩壊に関して検討し、 $T_g$ のみならずその他の二次転移もG(S)に影響をおよぼすことを明らかにした。

このように、高分子の放射線反応は、高分子の分子運動と密接な関係がある。したがって、適当な照射温度と照射後の放置温度を選ぶことにより、PVdFの放射線による橋かけ反応を促進することができると思われる。

PVdFの分子運動については、誘電的性質、動的粘弾性、広幅 NMRなどの測定によるいくつかの報告がある<sup>39, 40, 41, 42, 43)</sup>。しかし、試料や測定条件が異なるため、各温度域における分子運動様式の帰属は必ずしも一致していないようである。

本章では、照射および後処理の温度効果について、広幅 NMRから求めた分子運動との観点から検討した。

#### 4.2 実験試料および方法

##### 4.2.1 試料および照射方法

試料PVdFはKF 1000のペレットである。 $\bar{M}_n$ および $\bar{M}_w$ はそれぞれ $6.4 \times 10^4$ および $1.4 \times 10^5$ であった。照射容器はパイレックス製であり、試料0.5gを $10^{-5}$  mmHgで数時間脱気した。照射はCo-60からの $\gamma$ 線によって行なった。照射温度は、熱媒としてドライアイス-メタノール、氷、水およびシリコンオイルを使用し、 $-78^\circ\text{C}$ 、 $0^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$ 、 $70^\circ\text{C}$ 、 $90^\circ\text{C}$ および $120^\circ\text{C}$ とした。恒温槽内試料の線量率は、ガラス線量計によって測定した。

##### 4.2.2 照射後の測定方法

照射後、熱処理する場合は、室温照射後ただちに所定温度( $60^\circ\text{C}$ および $120^\circ\text{C}$ )の恒温槽に試料を入れた。

ゲル分率は第2章に述べた方法に準じて求めた。ただし、残存ラジカルの影響を除くため、照射あるいは熱処理後のアンプルを液体窒素中で冷却した後開封し、次に $-75^\circ\text{C}$ に冷却した大量の抽出溶媒中に試料を移し、1晩放置してから加熱抽出を行なった。

G(C)およびG(S)は第2章に述べた方法によって求めた。

#### 4.2.3 NMR および ESR 測定方法

PVdFの分子運動性の温度依存性は広幅 NMR によって求めた。試料は未照射のKF 1000 ペレットである。広幅 NMRはVarian 社製 WL201 RF ユニットおよび V-4012A 電磁石を用い、30 MHz で測定した。線幅の変化に応じて変調幅をかえて測定した。広幅および狭幅の分割は、Wilson-Pake の直線分割法<sup>44)</sup> によって行なった。

ESR の測定は文献20で述べた方法と同様にして行なった。試料を真空中室温で照射し、熱処理後  $-196^{\circ}\text{C}$  で測定した。NMR スペクトルからの二次モーメントと ESR スペクトルによる全ラジカル濃度の計算は、日本電子製ミニコンピューター (JEC-6) およびチャートリーダー (CR-114) を用いて行なった。

### 4.3 実験結果

#### 4.3.1 橋かけに対する照射温度の影響

図4-1に照射温度とゲル分率との関係を示した。照射温度が高くなるほどゲル分率が大きくなるが、 $0^{\circ}\text{C}$  以下と  $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、 $50^{\circ}\text{C}$  以上の3温度範囲において著しく橋かけ挙動が異なった。これは図4-2に示したG(C)およびG(S)のArrheniusプロットによって、より明らかとなっている。図から求めた  $50^{\circ}\text{C}$  以上および  $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$  の2つの領域における橋かけの活性化エネルギーは、それぞれ  $0.28$  および  $1.36$  kcal/mole であり、 $50^{\circ}\text{C}$  以上になると活性化エネルギーは低くなった。なお、図4-2において、 $T_g$  以下の低温度では、PE、PVCと同様に橋かけの活性化エネルギーがゼロであると仮定し、鎖線のように外挿して  $T_g$  を求めると、 $-25^{\circ}\text{C}$  となった。

一方、G(S)は  $50^{\circ}\text{C}$  以下においては温度依存性が認められなかったが、 $50^{\circ}\text{C}$  以下においては、高温ほどG(S)は小さくなり、活性化エネルギーは  $-2.3$  kcal/mole であった。

#### 4.3.2 照射後の熱処理の影響

PVdFもPP<sup>45)</sup>やPVC、ポリ酢酸ビニール<sup>46)</sup>などと同様に、照射後加熱するとゲル分率が増加した。熱処理の結果を図4-3に示す。熱処理温度が高いほどゲル分率の増加は大きくなった。すなわち、16 Mrad照射直後のゲル分率は38%であったが、室温 ( $20^{\circ}\text{C}$ )、 $60^{\circ}\text{C}$  および  $120^{\circ}\text{C}$  で2時間放置した後のゲル分率は、それぞれ40%、45%および49.5%となった。いずれの処理温度においても、約2時間後にはほぼ飽和に達していた。

一方、熱処理によって総ラジカル量は図4-4に示したように変化した。室温照射でPVdFに捕捉されているラジカル種は、アルキルラジカル(I)と少量のポリエニルラジカルであるが、室温では比較的安定であり、100時間後でも74%が残存した。しかし、処理温度が高くなると急速に減衰し、 $120^{\circ}\text{C}$  では5分間で全ラジカルの88%が消滅した。 $60^{\circ}\text{C}$  放置は、室温と  $120^{\circ}\text{C}$  放置の中間の挙動を示した。

#### 4.3.3 PVdFの分子運動

PEの放射線橋かけの起こる領域は非晶域であり、結晶内部では橋かけしないとされている<sup>47)</sup>。

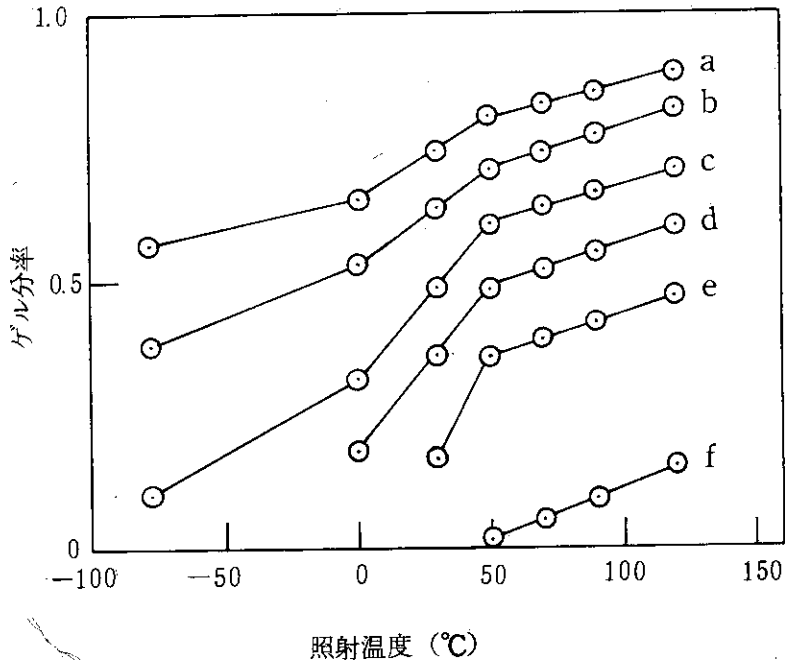


図 4-1 PVdF のゲル分率の照射温度依存性  
線量 (Mrad)

a : 48, b : 29, c : 19, d : 15, e : 11, f : 7

試料 : KF 1000

照射条件 : 真空中  $\gamma$  線照射

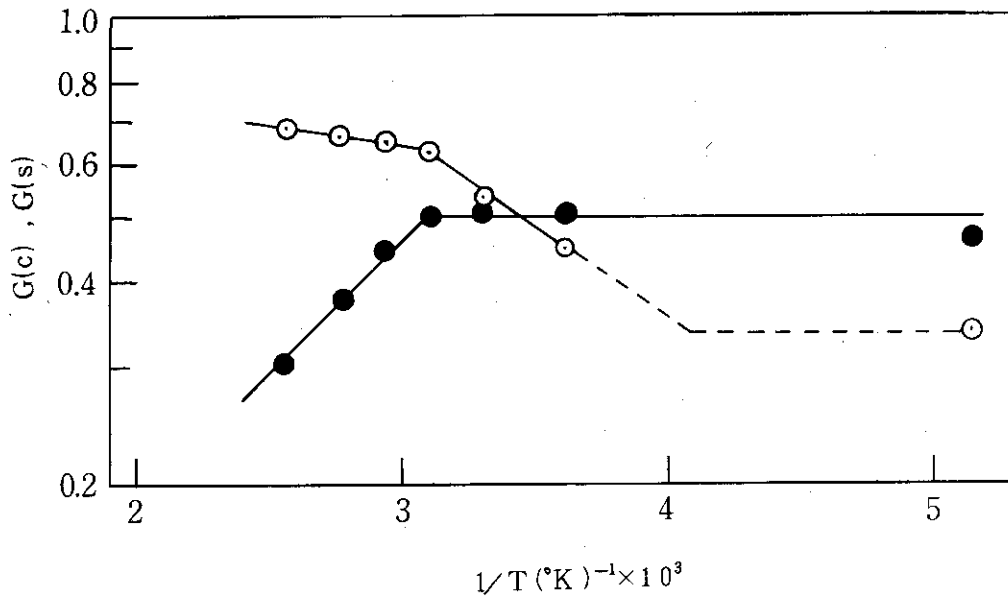


図 4-2 PVdF の  $G(c)$  と  $G(s)$  の Arrhenius プロット

○ :  $G(c)$ , ● :  $G(s)$

試料 : KF 1000

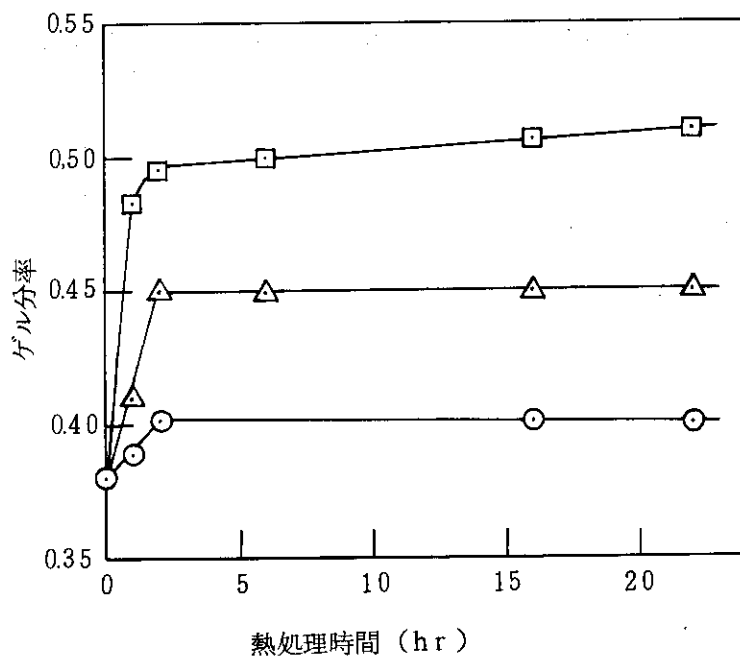


図 4-3 室温照射後の熱処理によるゲル分率の増加  
熱処理温度 (°C)

○: 室温, △: 60, □: 120

照射条件: 真空中室温で 16 Mrad

試料: KF 1000

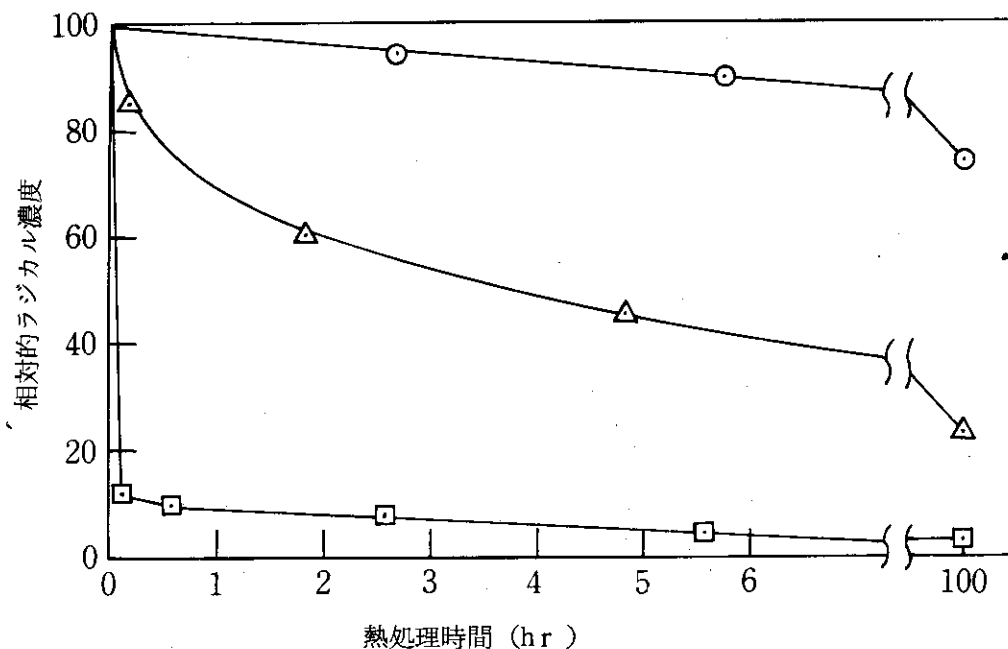


図 4-4 熱処理によるPVdF ラジカルの減衰  
熱処理温度 (°C)

○: 室温, △: 60, □: 120

照射条件: 真空中室温で 3 Mrad,

測定温度: 77°C

PVdFもPEと同様に結晶性高分子であり、橋かけは非晶部にのみ起こると考えられ、橋かけの温度依存性も非晶部分鎖セグメントの運動に関連づけられるべきであろう。

図4-5にKF 1000の広幅NMRの広幅および狭幅成分の温度依存性を示した。結晶部の運動に対応する広幅成分の線幅は、温度上昇とともに徐々に狭化したが、特徴ある変化は認められなかった。一方、非晶部分鎖の運動に対応する狭幅成分の線幅は、 $-15^{\circ}\text{C}$ 付近から広幅成分からの分離が明確になり、室温付近で3Gまで減少し、室温付近からさらに狭化した。

図4-6にこの狭幅成分の分率 (mobile fraction,  $F_m$ ) の温度変化を示した。運動する分子鎖の割合に相当する $F_m$ は、温度上昇とともに増加し、 $60^{\circ}\text{C}$ 以上ではほぼ一定の値、0.58となった。この $F_m$ の値は、X線回折から求めた非晶域の分率、49%よりやや大きい、測定方法の差を考慮すれば、ほぼ一致している。

以上の広幅NMRの結果から、PVdFの結晶部分鎖は、 $-100^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ の範囲において大規模な分子運動を行なわないこと、さらに、非晶部分鎖セグメントの運動は、室温以下および以上において異なる様式となっていることが明らかとなった。

図4-7に二次モーメントの温度変化を示した。図から明らかのように、二次モーメントは $-40^{\circ}\text{C}$ 付近から減少を開始しており、PVdFの $T_g$ が $-40^{\circ}\text{C}$ 付近であることを示している。この $T_g$ の値は文献値<sup>48)</sup>と一致する。 $-40^{\circ}\text{C}$ 付近から始まる非晶部分鎖セグメントの運動は、線幅が3G以下に狭化していないことから、ミクロブラウン運動とは考えられず、むしろ、PEの $\gamma$ 分散<sup>49)</sup>に対応するC-C結合のまわりの局所的な回転運動と思われる。

室温以上になると線幅はさらに狭化し、 $50^{\circ}\text{C}$ では1G以下となった。この室温以上における分子運動は、ミクロブラウン運動と考えられる。

#### 4.4 考察

高分子に放射線を照射すると、イオン種、励起分子、ラジカル種などが生成し、これらの反応によって橋かけや主鎖切断が起こる。 $T_g$ 以下の低温においては、おもにイオン-分子反応、ホットアトム反応などの非ラジカルの橋かけが考えられている<sup>50)</sup>。しかし、 $T_g$ 以下での照射による橋かけは、正確な測定が困難な場合が多い。一般に、橋かけの測定は、溶媒抽出法によって行なわれているが、この過程において試料が $T_g$ 以上に加熱されるため、ラジカルの橋かけの起こる可能性が高い。ところが、PVdFラジカルは第5章で述べるように、溶媒と速やかに反応し安定分子種となる。したがって、加熱抽出前に冷溶媒で膨潤させた今回の実験条件のもとでは、後効果による橋かけ反応の起こる可能性が少ないと思われる。

$T_g$ 以上の高温においては非晶部分鎖の運動に伴って、おもにラジカル反応が活発になってくる。PVdFラジカルの反応としては、第2章において述べたような反応がある。生成するラジカルの量は線量によって決まり、温度依存性はないと考えられるから、 $T_g$ 以上の高温におけるG(C)およびG(S)の温度依存性は、ラジカルの量的変化とは考えられず、分子鎖の運動性の変化に伴う反応性の変化に起因すると考えるべきであろう。NMRの結果からつぎのように推定される。

非晶部の分子鎖セグメントは $-40^{\circ}\text{C}$ 付近から、小規模な局所的回転運動を開始する。この運動を行なう分子鎖セグメントの割合は、温度の上昇とともに増加する。この運動によって、比較的隣接して生成したアルキルラジカルの再結合、すなわちラジカルの再結合が容易となり、G(C)

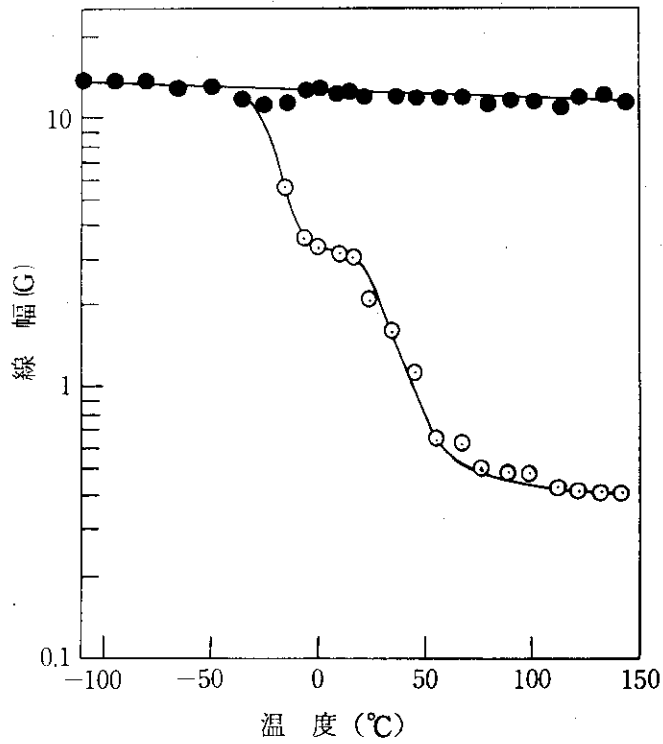


図 4-5 PVdF の NMR 線幅の温度依存性

○：狭幅成分，●：広幅成分

試料：KF 1000

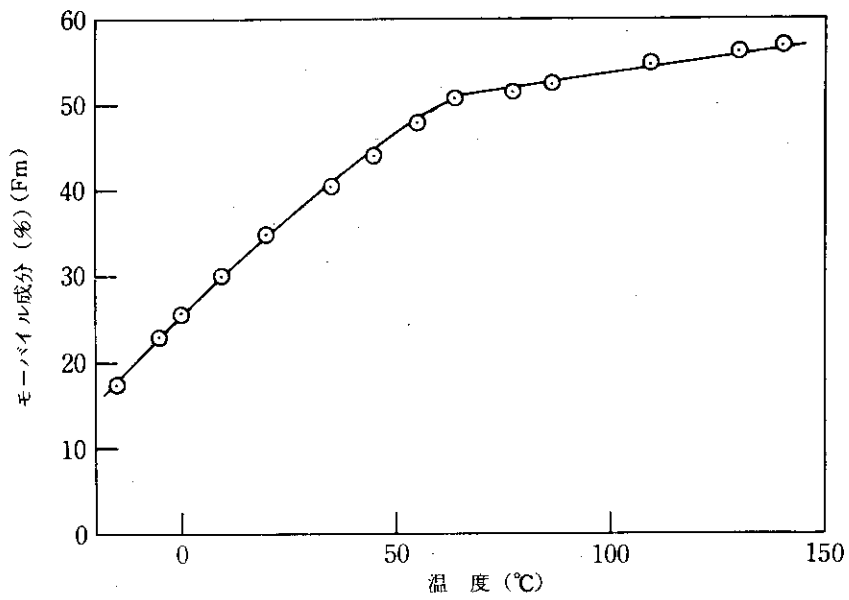


図 4-6 PVdF の モーバイル成分率の温度依存性

試料：KF 1000

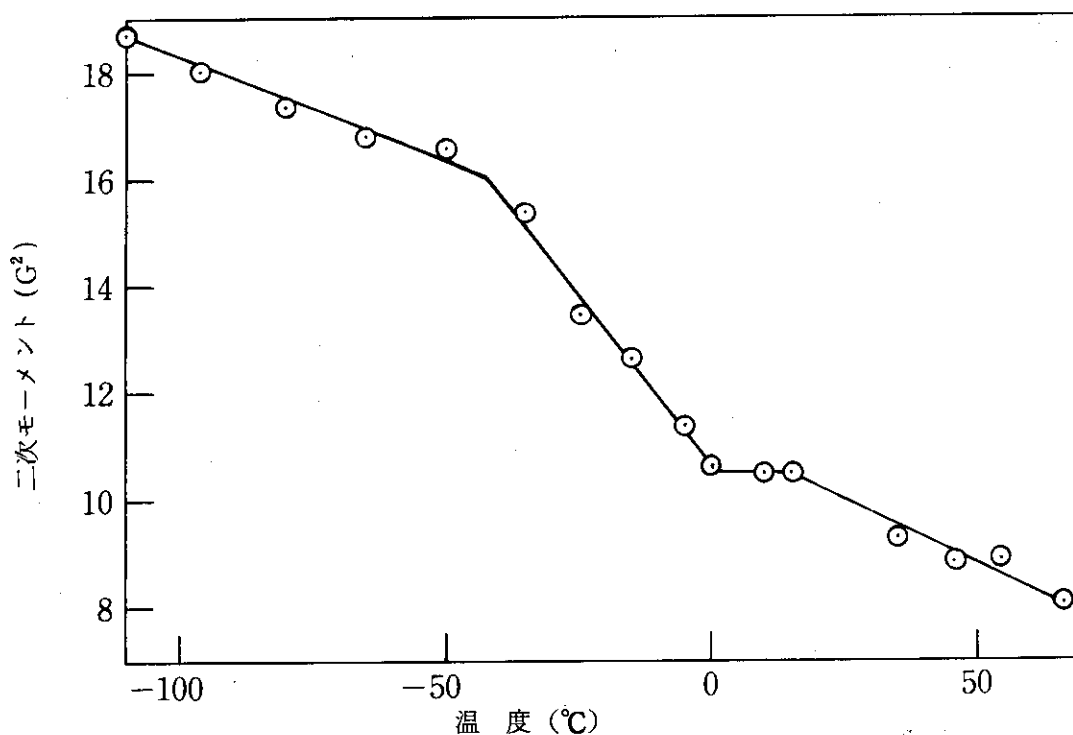
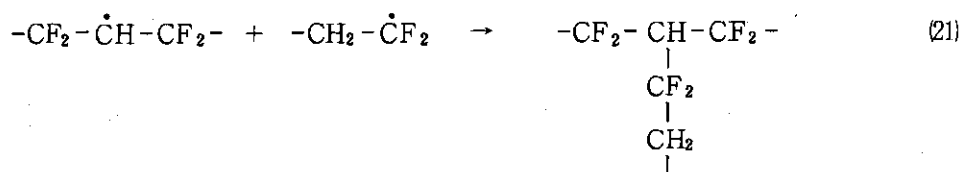
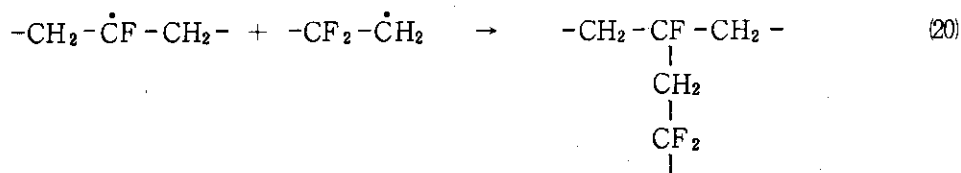


図4-7 PVdFの二次モーメントの温度依存性  
試料: KF 1000

が増加する。さらに温度が上昇し室温以上になると、分子鎖の運動様式は大規模なマイクロブラウン運動に変化し、橋かけはさらに容易になる。一方、これまでケージ内での再結合や $\dot{H}$ あるいは $\dot{F}$ との反応で安定化した主鎖切断型ラジカル、 $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{F}_2$  (III) および  $-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$  (IV) は、マイクロブラウン運動に伴うケージの膨張によって、アルキルラジカルとの再結合、すなわち末端結合、例えばつぎのような反応を行なう。



Saito<sup>51)</sup> は、主鎖切断型ラジカルのうち末端結合をつくるものの割合が25%以下の場合には、ゲル化が起こらないことを理論的に明らかにしている。このような場合、高分子の分子量は増大するが、ゲル化するには至らず、主鎖切断も見掛け上低下することになる。したがって、PVdFにお

いては、非晶部分子鎖の大部分がマイクロブラウン運動を行なう。50°C 以上では、主鎖切断型ラジカルの一部が末端結合するため、温度上昇に伴うG(C)の増加が鈍り、G(S)が低下すると考えられる。

これまではおもに非晶部における分子運動との関連について考察してきたが、結晶部における分子運動も無視できないことは、室温照射後の熱処理効果からも明らかである。結晶融点以下における結晶内分子鎖は、特別な運動様式をとることはないが、格子振動などの局所的運動は温度上昇とともに激しくなる。この運動によって結晶部に捕促されていたラジカルの非晶部への移動が容易となる。室温照射後のラジカルの減衰挙動および後効果による橋かけ反応は、上に述べたような結晶内分子鎖の運動に起因すると考えられる。

PVdF 内におけるラジカルの移動機構については、未だ明らかではないが、PEではラジカルとH<sub>2</sub>との反応によるといわれており、橋かけの活性化エネルギー、3 kcal/mole はPE内におけるH<sub>2</sub>の拡散の活性化エネルギーに相当するとされている<sup>50)</sup>。PVdFでは第2章で述べたように、放射線によって生成する気体の大部分はHFであり、G(H<sub>2</sub>)は極めて小さい。これらの事実から、PVdFラジカルの移動にはHFが関与していると思われるが、不明である。HFとPVdFラジカルの反応については第6章で考察する。

#### 4.5 総括

- (1) PVdFの放射線による橋かけ反応に対する照射温度および照射後の熱処理の影響に<sup>線</sup>いて、PVdF分子鎖セグメントの分子運動との関連から検討した。
- (2) 照射温度が高くなるほど橋かけ効率は高くなるが、橋かけ反応の活性化エネルギーは50°C前後で異なり、50°C以上では50°C以下よりも小さな値である。一方、50°C以下ではゼロである主鎖切断の活性化エネルギーは、50°C以上で負の値となる。このため、50°C以上の高温では、PVdFの橋かけ反応が促進される。
- (3) 活性化エネルギーの値が変化する50°Cは、広幅NMRからの知見によると、非晶部分子鎖セグメントのマイクロブラウン運動が活発になる温度であり、50°C以上の高温においては、主鎖切断型ラジカルと側鎖切断型ラジカルの再結合反応、すなわち末端結合反応が容易になると判断される。
- (4) ゲル分率は、室温照射後の熱処理により増加する。この効果は、熱処理温度が高いほど著しく、熱処理によるラジカルの減衰挙動と一致することから、結晶内部に捕促されていたラジカルが非晶部に移動し、再結合するためと判断される。



## 第 5 章

### 溶液中におけるポリ(フッ化ビニリデン)の 放射線による主鎖の切断

#### 5.1 緒言

前章において明らかにしたように、分子鎖セグメントの運動が活発になるほど橋かけ効率が高くなる。ところが、溶液状態では室温においても固相中より分子鎖の運動は活発である。このため、固体照射では橋かけしにくい PVC も、溶媒中の照射によって橋かけすることが知られている<sup>52)</sup>。そこで、本章では溶液中の PVdF の放射線照射効果を検討した。一般の hidrocarbon 系高分子の溶液照射に関しては多くの研究がある<sup>12), 35), 53)</sup> が、含フッ素高分子は良溶媒が少ないため、従来この種の研究はなされていない。したがって、PVdF の溶液照射効果を検討すれば、含フッ素高分子の溶液照射効果の特徴を明らかにすることができると期待できる。

#### 5.2 実験試料および方法

##### 5.2.1 試料および照射方法

PVdF として KF1000 および Kynar 300 を用いた。溶媒としては DMF, DMA, MPD および DMSO を用いた。溶媒の精製は特級試薬をモレキュラーシーブ 4A で脱水後、減圧蒸留することによって行なった。

溶液濃度は  $0.5 \sim 2.0 \text{ mole/l}$  とした。

所定濃度に調整した PVdF 溶液を、ガラス製アンプル中で真空凍結脱気後溶封し、Co-60 からの  $\gamma$  線を室温で照射した。照射線量は  $1 \text{ MR/時}$  であった。G 値の計算にあたっては、PVdF を含んだ系全体の吸収線量を、PVdF と溶媒の濃度、密度および電子密度から計算して求めた。

##### 5.2.2 照射後の測定方法

照射後溶液をエタノール・水混合溶液(容積比 1:1)に注ぎこみ、沈殿した PVdF をエタノールで洗浄した後、 $70^\circ\text{C}$  で減圧乾燥し測定試料とした。

分子量および分子量分布は第 2 章と同様の方法を用いて測定した。

UV スペクトル測定は、流延法で作成したフィルムを用い、第 2 章に述べた装置を用いて行なった。

##### 5.2.3 PVdF とジメチルアミンとの反応

アミド型溶媒(DMF, DMA, および MPD)中で照射した PVdF の着色が、アミドの放射線分解生成物であるアミンの作用によることを明らかにする目的で、PVdF とアミンとの反応を行なった。反応はジメチルアミン(市販 40% 水溶液)とメタノールの 1:2 混合溶液に、厚さ  $50 \mu$  の PVdF フィルムを浸漬し、 $50^\circ\text{C}$  で行なった。0.5 時間浸漬後、フィルムをメタノールで洗浄し、真空乾燥した。

### 5.3 実験結果および考察

#### 5.3.1 分子量の変化

最高100 Mradまで照射した溶液を肉眼観察したかぎりにおいては、ゲルの生成は認められなかった。また、4種類の溶媒中でPVdF濃度が1～15g/100mlの溶液は、照射線量とともにOstwald粘度計の流出時間が短くなり、分子量が低下することを示した。これらの予備実験の結果から、ここに用いた溶媒中では、照射によってPVdFの主鎖の切断が支配的に起こることが明らかとなった。

そこで、溶液照射したKF1000の数平均分子量をいくつかの系で測定した。結果を表5-1と5-2に示す。主鎖切断のG値、 $G(S)$ は(2-2)式を用いて計算した。表5-1は溶媒の効果を示すものであり、溶媒の種類によらず $G(S) = 0.3 \pm 0.05$ であった。また、表5-2はDMA中における濃度の影響を示したものであり、3.2～12.8g/100mlの範囲において、 $G(S)$ はほぼ一定であった。

#### 5.3.2 分子量分布の変化

図5-1にDMA中で照射したKynar 300の分子量分布の変化を示した。Kynar 300は第3章で明らかにしたように、分子量分布の幅が広く、高分子量と低分子量の二つの成分から成るが、照射線量が増すとともに高分子量成分が減少し、低分子量成分が増加した。12MR以上照射すると高分子量成分は消失し、低分子量成分のみとなった。さらに線量が増すと分子量分布は全体的に低分子量側へ移行し、同時に分子量分布も狭くなっていった。

図5-2にKynar 300の $\bar{M}_n^{-1}$ および $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ と線量の関係を示した。 $\bar{M}_n^{-1}$ は線量とともに直線的に増加し、(2-2)式が成立することは明らかであった。この直線の傾きから求めた $G(S)$ は0.35であり、KF1000の $G(S)$ とほぼ一致した。このことは、KF1000とKynarの溶液中照射に差がないことを示すものであり、第3章で述べた固体照射の場合と著しく対照的である。一方、分子量分布の幅をあらわす $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ は照射線量とともに減少し、分子量分布がランダム分布に近づくことを示した。

放射線による高分子崩壊の理論<sup>54)</sup>によれば、すべての構造単位に等しい確率で切断のみが起こると、 $\bar{M}_n$ は(2-2)式にしたがって低下し、分子量分布は初期分子量分布によらずランダム分布に近づくことが明らかにされている。したがって、以上の結果から、PVdFは溶液照射によって主鎖がランダムに切断されると結論できる。

#### 5.3.3 溶液中で照射したPVdFのUVスペクトル

アミド型溶媒(DMF, DMAおよびMPD)中で照射したPVdFは、線量とともに淡黄色、黄色、褐色へと着色した。一例としてDMA中で10および20MR照射したKF1000のUVスペクトルを図5-3に示した。いずれも400nmより短波長の紫外部に構造の明確でない強い吸収が認められた。このスペクトルは第2章に示した固体照射の場合のスペクトルと明らかに異なった。比較のため図5-3, C, Dに固体照射のスペクトルを示した。

溶液照射によるPVdFの着色は、DMSO中では起こらず、アミド型溶媒の場合、溶媒の精製が不十分であったり、照射後溶液を放置しておくことで着色がはげしくなることから、この着色は放射

表5-1 いろいろな溶媒中で照射したPVdFの  
分子量と主鎖切断のG値

Solvent	Dose (MR)	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	G(s)
DMF	9	5.83	0.29
	12	5.46	0.31
	16	5.08	0.32
	19	5.03	0.28
DMA	9	6.02	0.30
	12	5.51	0.28
	16	5.32	0.35
	19	5.28	0.30
MPD	6	6.26	0.25
	12	5.52	0.30
DMSO	6	6.17	0.27
	12	5.72	0.25

PVdF 濃度: 0.5mole/l  
PVdF: KF 1000

表5-2 濃度の異なる溶液中で照射したPVdF  
の分子量と主鎖切断のG値

Polym. conc. (mole/l)	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	G(s)
0.5	6.02	0.30
1.0	5.72	0.32
1.5	5.78	0.30
2.0	5.88	0.27

溶 媒: DMA  
PVdF: KF 1000  
9MR照射

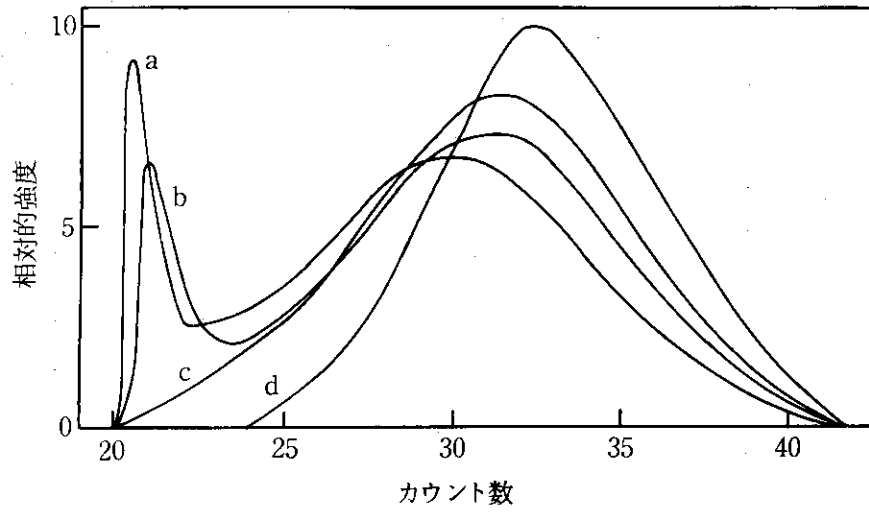


図 5-1 DMA 中で照射したPVdF のGPC 曲線

線量 (Mrad) :

a : 0, b : 6, c : 12, d : 22,

PVdF : Kynar 300, 0.5mole / ℓ

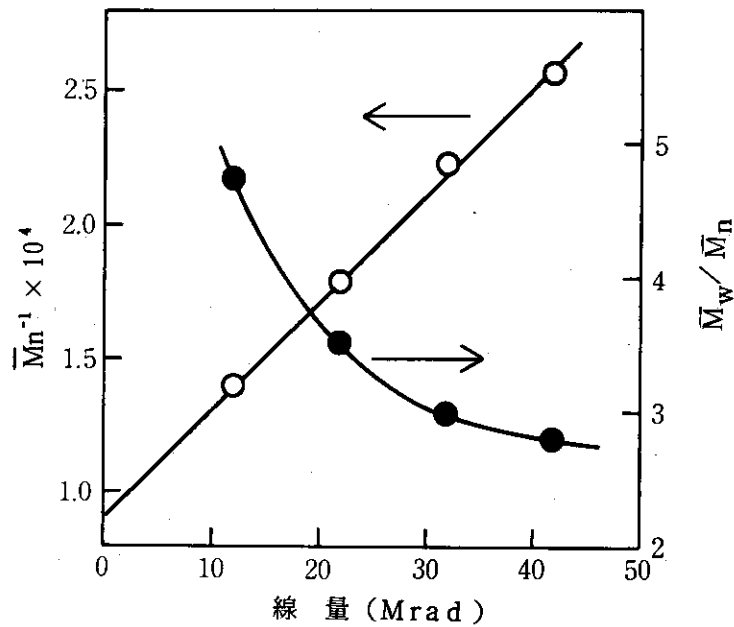


図 5-2 DMA 中 照射したPVdF の分子量変化

○ :  $\bar{M}_n$ , ● :  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$

PVdF : Kynar 300, 0.5mole / ℓ,

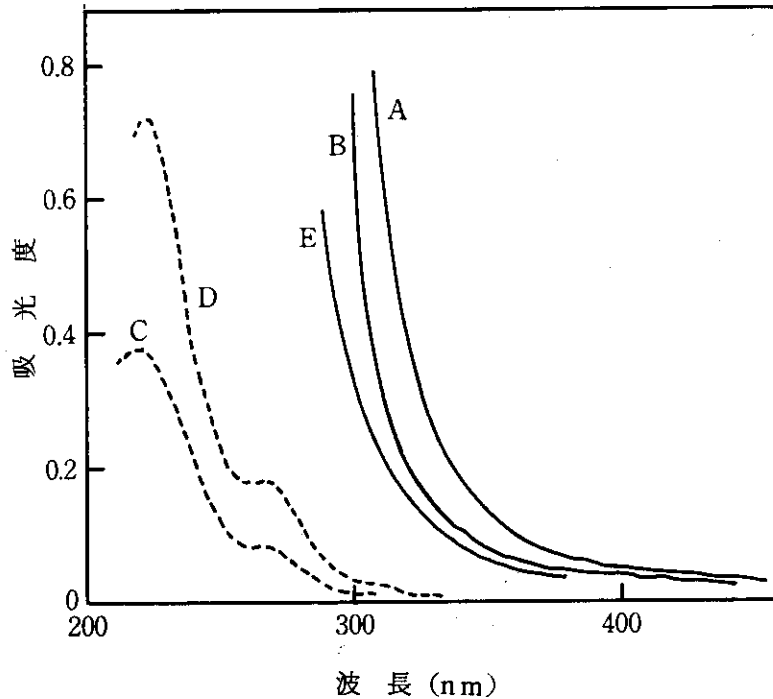


図 5-3 DMA 中で照射したPVdF のUV スペクトル

A : DMA 中 10 Mrad , B : DMA 中 20 Mrad

C : 真空中 10 Mrad , D : 真空中 20 Mrad

E : 50 °C のジメチルアミンで 30 分間処理した PVdF

線の直接作用によるのではなく、溶媒の放射線分解生成物や不純物によると考えられる。DMF の放射線分解については、Daiton らの研究<sup>55)</sup>がある。それによると主な生成物の G 値はつぎの通りである。 $G(\text{CO}) = 2.6$ ,  $G(\text{ジメチルアミン}) = 2.6 \pm 0.5$ ,  $G(\text{H}_2) = 0.14$ ,  $G(\text{CH}_4) = 0.93$ 。このうち、ジメチルアミンは PVdF に作用して脱フッ化水素をひき起こし、着色させることが知られている<sup>56)</sup>。そこで、PVdF フィルムをジメチルアミン溶液に浸したところ、溶液中照射と同様に PVdF が着色した (図 5-3, E)。したがって、アミド型溶媒中で照射した PVdF の着色は、アミドの放射線分解によって生成したアミンの作用によるといえる。このアミンの作用による脱フッ化水素は、固体照射の場合のアルキルラジカルの逐次脱フッ化水素機構とは異なる機構によると思われる。このため、固体照射と溶液中照射の吸収スペクトルが異なるのであろう。

#### 5.3.4 反応機構

第 3 章において述べたように、KF 1000 および Kynar 300 を固体で照射すると橋かけと主鎖切断が同時に起こる。また、両 PVdF の  $G(\text{S})$  は異なる値を示した。これに対し、溶液照射ではこれまでに示したように主鎖切断のみが起こり、しかも  $G(\text{S})$  の値は KF 1000 と Kynar 300 とで等しい  $0.3 \pm 0.05$  であった。

固体照射の場合の反応機構については、すでに第 2 章において考察した。溶液照射ではラジカ

ル生成以前の段階における放射線の作用機構を考える必要がある。いまPVdFおよび溶媒をPおよびS, それぞれの励起状態を $P^*$ および $S^*$ とし, 溶液中の素過程をあらわせばつぎのようになる<sup>53)</sup>。

励起およびイオン化



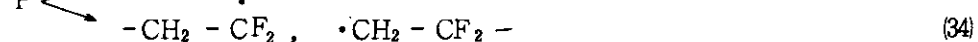
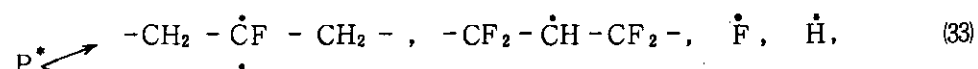
エネルギー移動



電荷移動

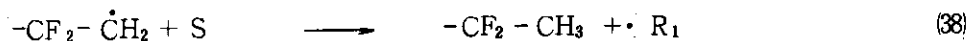
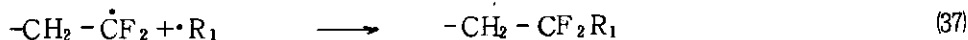
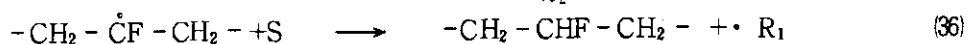
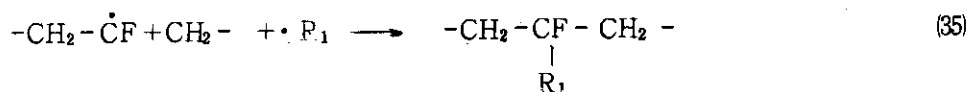


ラジカルの生成

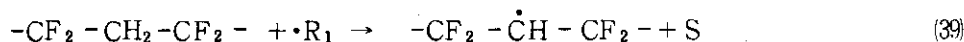


固体PVdFにおいても初期過程は $P^*$ の生成過程であるが, 固相では生成した $P^*$ がただちにラジカル開裂へと進むに対し, 溶液中にあっては溶媒との衝突によって溶媒分子へのエネルギー移動が起こり,  $P^*$ の一部は失活すると考えられる。また,  $P^*$ の一部も(31)で溶媒に電荷を移動するため,  $P^*$ の生成反応(27)が妨げられると考えられる。一方, ここに用いた $\langle C = 0 \rangle$ や $\langle S = 0 \rangle$ を含む溶媒の励起分子から,  $\sigma$ 結合のみからなるPVdFへのエネルギー移動(28)は起こりにくいと考えられる。また,  $S^+$ からPへの電荷移動(30)も起こりにくいと考えられる。なぜなら, 例えば, DMFおよびDMAのイオン化電圧は, それぞれ $9.12 \pm 0.02$ および $8.81 \pm 0.03$  eVであるのに対し<sup>57)</sup>,  $CH_3F$ および $C_2H_5F$ ではそれぞれ $12.61 \pm 0.02$ および $12.00 \pm 0.04$  eVであり<sup>58)</sup>, 溶媒よりもPVdFのイオン化電圧が高いと考えられるからである。したがって, 溶媒中においてはPVdFのラジカル開裂が抑制されるため, 固体照射に比較しG(S)が小さいと考えられる。

さらに, 生成したラジカル種は, 溶媒からのラジカルあるいは溶媒分子と反応することによって失活し, その結果, PVdFラジカル間の再結合(橋かけ)が起こり得なくなると考えられる。

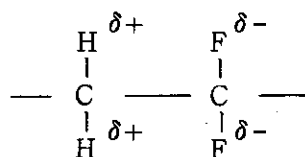


また、溶媒からのラジカル・R<sub>1</sub>は、PVdFから水素を引き抜くこともあるが、この反応はPVdFの分子量には影響を与えない。

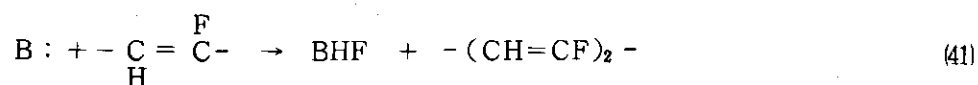
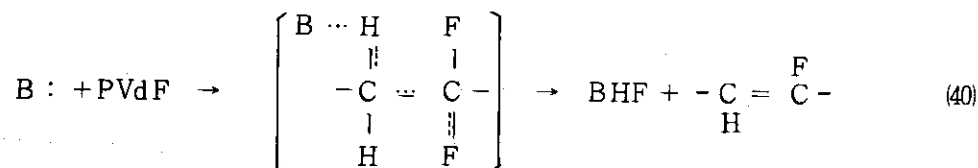


溶媒中においては、PVdFのアルキルラジカルがただちに安定分子となるため、ラジカルの逐次脱フッ化水素反応は起こり得ない。このことは、DMSO中で照射したPVdFに着色が認められなかった事実から明らかである。

DMFとDMA,MPD中での照射による着色は、前に述べたようにアミンの作用によって生成した共役二重結合に基づくのであって、これは放射線の間接作用といえる。第2章において述べたように、フッ素原子の電気陰性度が高いため、PVdFのC-Fは分極構造をとっているが、極性溶媒中においては、分極はさらに強くなり、つぎのようなイオンの中間体を形成していると思われる。

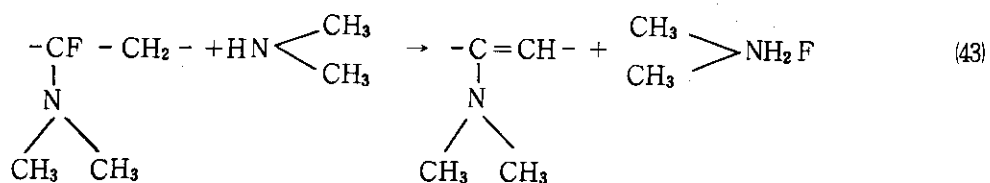
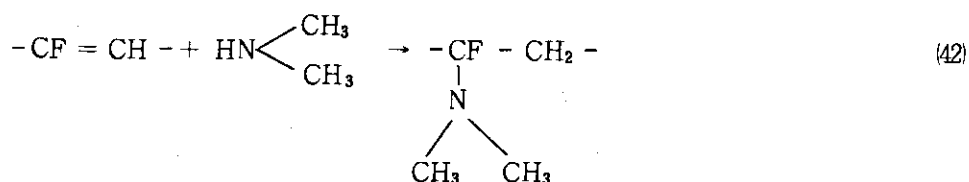


ここにLewis塩基として作用するアミンが存在すれば、アミンはPVdFのプロトンを攻撃し、つぎのようなE2型で逐次脱フッ化水素を起こすと考えられる。



ここでB:はアミンをあらわしている。

さらにアミン類は-C=C-結合に付加するといわれている<sup>59)</sup>



このようにして付加した  $-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$  基は、ポリエンの助色団として作用し、そのUVスペク

トルを長波長にシフトさせる。このため、溶媒中で照射したPVdFのUVスペクトルは、固体PVdFの照射後のスペクトルと異なると考えられる。

#### 5.4 総括

- (1) 固体PVdFの放射線による橋かけ反応は、分子鎖の運動が活発になるほど促進されることが明らかとなったので、固相よりも分子鎖の運動が容易である溶液中のPVdFの放射線照射効果について検討した。
- (2) PVdFを溶液中で照射すると溶媒の種類、溶液濃度によらず主鎖切断のみが起こる。G(S)も溶媒の種類や溶液濃度、初期の分子量分布によらず $0.3 \pm 0.05$ であり、溶液中では、橋かけ反応が完全に禁止され、主鎖切断反応も抑制される。
- (3) 非アミド型溶媒であるDMSO中では、PVdFの放射線による脱フッ化水素反応も抑制される。
- (4) 溶液中の照射では、PVdFから溶媒へのエネルギーあるいは電荷の移動が起こるためPVdFのラジカル開裂が抑制される。さらに、生成したPVdFラジカルも、溶媒からのラジカルあるいは溶媒分子との反応によって安定化するため、橋かけや主鎖切断、脱フッ化水素が固体照射よりも起こりにくいと判断される。
- (5) アミド型溶媒中で照射したPVdFは、線量とともに淡黄色から褐色へと着色するが、この着色は、アミド型溶媒の放射線分解生成物であるアミンによるイオンの脱フッ化水素が起こるためである。



## 第 6 章

### ポリ(フッ化ビニリデン)の放射線による橋かけ反応に 対するフッ化水素の影響

#### 6.1 緒言

第2章で明らかにしたように、PVdFの放射線照射による主反応は脱フッ化水素反応である。ところが、照射したPVdFのESRによる研究の過程で、発生ガスを脱気・除去するとPVdFラジカルの減衰が遅くなることが見出された<sup>20)</sup>。この知見はフッ化水素(HF)とPVdFラジカルとが反応することを意味する。したがって、PVdFの橋かけにもHFが影響をおよぼす可能性があり、高分子の放射線照射における発生ガスの効果として興味がある。

高分子の熱分解反応では、生成した低分子化合物が種々の影響をおよぼすことが知られている。PVCの熱分解反応では、発生した塩化水素が脱塩化水素反応を促進するといわれており、多くの研究がなされてきた<sup>60), 61)</sup>。しかし、放射線照射による高分子の橋かけ反応や崩壊反応で、発生ガスが何らかの影響をおよぼすという報告はない。PEの放射線による発生ガスの主成分である水素は、アルキルラジカルのアリルラジカルへの転換を促進する<sup>62)</sup>が、PEの橋かけのG値は水素が存在しても変化しないといわれている<sup>63)</sup>。

本章ではPVdFの放射線照射で発生したHFを、共存する水酸化カリウム(KOH)で照射中に吸収する簡単な実験により、橋かけ反応と脱フッ化水素反応に対するHFの影響を明らかにした。

#### 6.2 実験試料および方法

##### 6.2.1 試料および照射方法

試料PVdFにはペレット、粉末およびフィルム(厚さ10 $\mu$ , 50 $\mu$ , 100 $\mu$ )状のKFを用いた。それぞれの $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ および $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ を第2章で述べた方法と同様にして求めた結果を表6-1に示した。KOHは錠剤(直径5mm, 厚さ2mm)型の試薬特級を用いた。

すべての試料は10<sup>-5</sup> mmHgで数時間脱気し、真空中で照射した。照射容器にはパイレックス製アンプルとステンレス(SUS27)製オートクレーブ(容積100cc)を用いた。KOH共存の照射は、KOH錠剤をステンレス製金網に包み、PVdFとKOHが直接接触しない状態で行なった。照射線源はCo-60であり、線量率1MR/時で室温照射した。

表6-1 各種試料の分子量

	Film			Powder	Pellet
	10 $\mu$	50 $\mu$	100 $\mu$		
$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	6.54	6.75	6.82	6.90	6.57
$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	2.18	2.22	2.20	2.14	2.23

### 6.2.2 照射後の測定方法

ゲル分率、UVスペクトルの測定は、第2章に述べた方法にしたがって行なった。

HFの定量も第2章とほぼ同様な方法であるが、照射容器にはステンレス製オートクレーブを用い、照射後、容器を $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却し、80%エタノール水を加えてHFを吸収した。一方、KOH共存系では、HFはKOHに吸収されているので、KOH錠剤を1N硝酸に溶解しHFを回収した。フッ素イオン濃度の分析は、80%エタノール中硝酸酸性<sup>11)</sup>で行なった。

## 6.3 実験結果

### 6.3.1 ゲル生成に対するフッ化水素の影響

図6-1にパイレックスサンプル中で照射した厚さ $10\mu$ のフィルムの線量とゲル分率との関係を示した。曲線AはKOH共存下、曲線Bは過剰のPVdFの共存下でそれぞれ照射したものである。KOHとの共存状態でPVdFを照射すると明らかにゲル分率は高くなった。同様な結果は、図6-2に示したように $100\mu$ フィルムでも得られた。しかし、曲線AとBの差は $10\mu$ よりも小さかった。

図6-1と図6-2の結果を(2-2)式を用いて解析し、それぞれの $G(C)$ および $G(S)$ を求めると、表6-2のようになった。KOH共存によって $G(C)$ が大きくなった。同時に、 $G(S)$ も大きくなったが、その増加は $G(C)$ の増加よりは低かった。したがって、KOHとの共存状態での照射により、PVdFの橋かけ効率が增加すると結論できる。

先に述べたように、本実験の条件下ではKOHとPVdFとの直接反応は起こり得ないため、KOHはHFの吸収剤としてのみ作用すると考えるべきである。一方、KOHが共存しない系では、HFはパイレックスガラス中のシリカ成分と速やかに反応し、 $\text{SiF}_4$ となることは第2章で述べた通りである。したがって、PVdFの橋かけを阻害する成分としては、HFと $\text{SiF}_4$ が考えられる。そこで、HFと $\text{SiF}_4$ の影響を明らかにする目的で、3個のステンレス製オートクレーブを用い、それぞれのオートクレーブ中に、過剰のPVdFペレット、パイレックス片およびKOHを加えて照射したPVdFフィルムのゲル分率をそれぞれ測定した。このような照射は、それぞれHF雰囲気、 $\text{SiF}_4$ 雰囲気および不活性雰囲気中での照射に相当すると考えられる。ゲル分率測定結果を表6-3に示した。HFおよび $\text{SiF}_4$ が存在しない条件下の照射では最大のゲル分率が得られ、HF雰囲気中の照射ではゲルの生成がもっとも少なかった。 $\text{SiF}_4$ もゲルの生成を抑制したが、HFほどの効果は認められなかった。この結果からPVdFの橋かけをもっとも抑制するのは、HFであると結論できる。

また、表6-3から、橋かけに対するHFの抑制効果が試料の厚さによって変化すること、すなわち、試料が薄くなるほどHFによって橋かけが抑制されやすくなることが明らかである。これは、試料内部へのHFの拡散が律速になっていることを示すものである。

オートクレーブ内のPVdFの量を変化させることによってHF濃度をかえ、ゲルの生成に対するHF濃度の影響を調べた結果を表6-4に示した。ゲル分率はPVdFの量が増すにつれて低下し、ゲルの生成が照射容器内のHF濃度に依存することが明らかとなった。

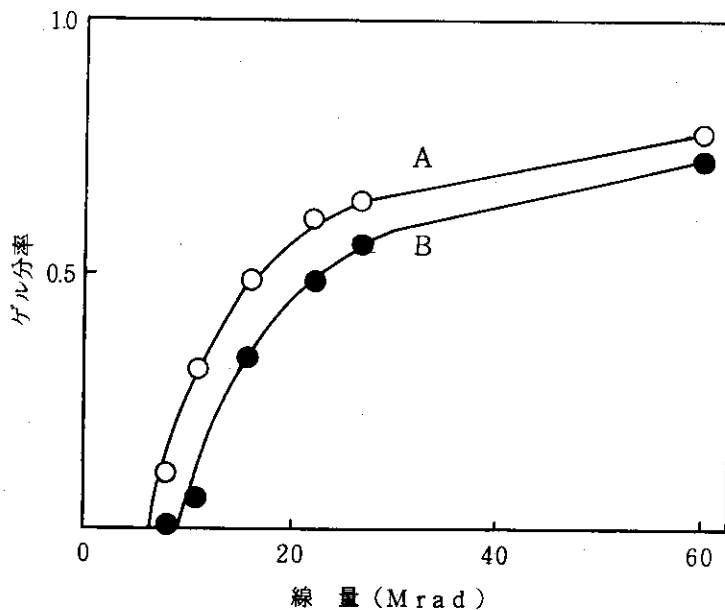


図6-1 厚さ10 $\mu$ のPVdFフィルムのゲル分率-線量曲線

B, ○: KOH共存 (2g KOH/0.1g フィルム)

A, ●: 過剰のPVdF共存 (3g/0.1g フィルム)

照射条件: パイレックスアンブル使用, 真空中 $\gamma$ 線照射

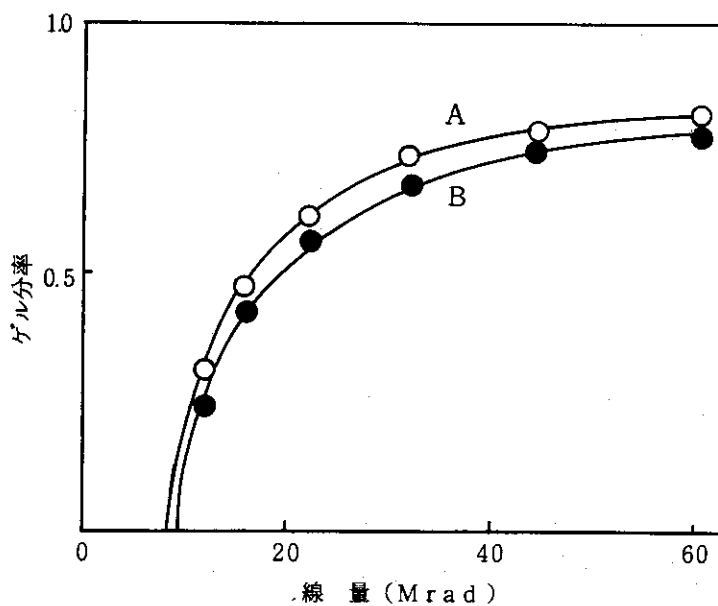


図6-2 厚さ100 $\mu$ のPVdFフィルムのゲル分率-線量曲線

A, ○: KOH共存 (3g KOH/0.3g フィルム)

B, ●: 過剰のPVdF共存 (3g/0.3g フィルム)

照射条件: パイレックスアンブル使用, 真空中 $\gamma$ 線照射

表6-2 PVdFの橋かけおよび主鎖切断のG値  
に対する水酸化カリウムの影響

	10 $\mu$		100 $\mu$	
	without KOH	with KOH	without KOH	with KOH
G(C)	0.55	0.78	0.46	0.48
G(S)	0.63	0.86	0.38	0.39
G(C)/G(S)	0.87	0.91	1.21	1.23

表6-3 オートクレーブ中水酸化カリウム、ピアレックス  
およびPVdFとの共存下で照射した各種PVdF  
のゲル分率

Additive	Gel Fraction, %			
	10 $\mu$	50 $\mu$	100 $\mu$	Pellet
KOH 3.2 g	43.7	47.4	51.3	28.6
Pyrex 10 g	34.2	42.9	47.0	35.4
PVdF 5.5 g	32.3	39.8	45.4	33.7

照射条件：真空中 16 Mrad

表6-4 オートクレーブ内のPVdFの総量と  
ゲル分率との関係

Amount of PVdF (g)	Gel fraction (%)
0.1	46.5
2.6	40.6
5.1	39.0

照射条件：真空中 16 Mrad

### 6.3.2. G (HF) に対するフッ化水素の影響

HFはPVdFの放射線による脱フッ化水素に対しても顕著な影響をおよぼすことが明らかとなった。図6-3に線量とG(HF)との関係を示した。KOHが共存すると、単なる真空中照射に比較しG(HF)が大きくなっている。前章で述べたように、PVdFはアミンのような塩基性物質によって脱フッ化水素する。KOHは強塩基であるため、PVdFとKOHが溶液状態あるいは溶融状態で直接接触すれば、PVdFは脱フッ化水素するが、本実験においては先に述べたように、KOHとPVdFは直接接触していないのであるからG(HF)の増大はKOHの直接作用によるとは考えられず、KOHの間接作用、すなわちHFの無い不活性雰囲気を提供にあると考えらるべきであろう。したがって、HFの存在によって脱フッ化水素が抑制されると結論できる。なお、図6-3において、線量の増加とともにG(HF)が減少する傾向を示している。これはKOH共存系ではKOH表面がHFで被覆され、HF吸収能力が低下するためであり、KOHがない場合は、照射容器内のHF濃度が増大するためであると考えられる。

### 6.3.3 UVスペクトル

脱フッ化水素の結果ジェン、トリエンなどの共役二重結合が生成するが、図6-4に示した照射した50 $\mu$ フィルムのUVスペクトルから明らかのように、KOHが共存しない系では227, 272 nmのジェンおよびトリエンに基づく吸収が、KOH共存系よりも弱い。この事実も、HFが脱フッ化水素を抑制することを示している。

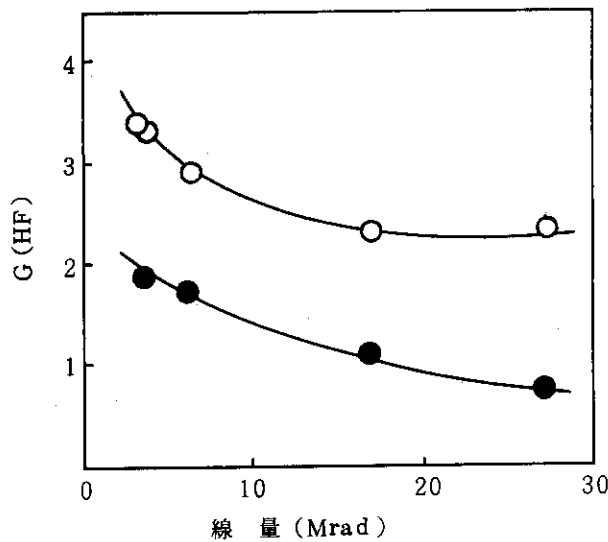


図6-3 線量とG(HF)との関係

○: KOH共存 (3g KOH/0.3g フィルム)

●: 過剰のPVdF共存 (3g PVdF/0.3g フィルム)

照射条件: ステンレススチール製オート  
クレーブ (容積 100 cc) 使用,  
真空中  $\gamma$  線照射

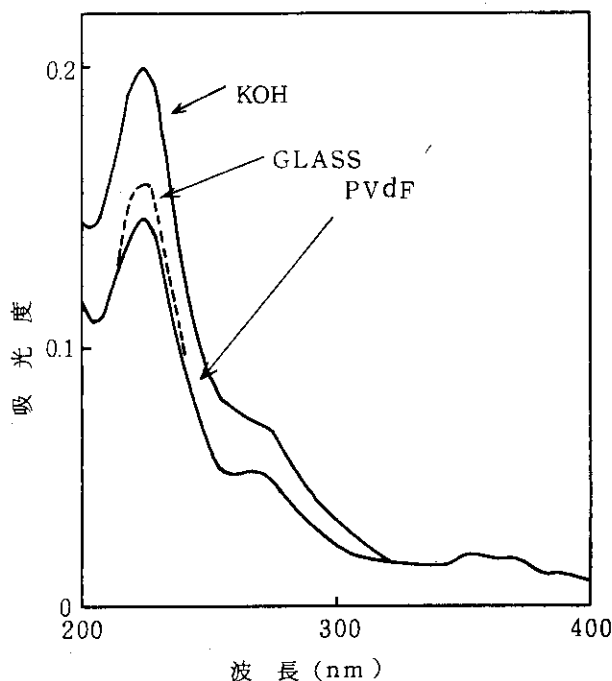


図 6-4 照射PVdFの紫外吸収スペクトル

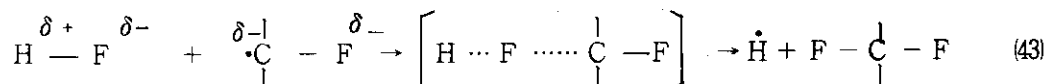
試料：表 6-3 にゲル分率を示した 50  $\mu$  フィルム  
を溶媒抽出する前に測定した。

照射条件：表 6-3 参照

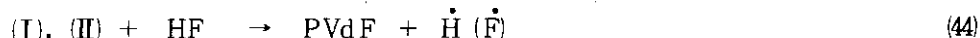
#### 6.4 考 察

以上の結果から、発生した HF は橋かけと脱フッ化水素を抑制することが明らかである。また、発生ガスが PVdF ラジカルの減衰を加速することも、ESR による研究から知られている。一方、PVdF の放射線による橋かけ反応と脱フッ化水素反応は、第 2 章において述べたように、アルキルラジカルの再結合とアルキルラジカルからの逐次 HF 脱離による。したがって、PVdF の橋かけ、脱フッ化水素およびラジカル減衰に対する HF の影響は、アルキルラジカルが HF と反応し安定分子になるためであるとすればすべてを説明することができる。

アルキルラジカルと HF との反応機構の詳細は不明であるが、フッ素原子の強い電気陰性度のため次式に示すようなラジカルへの HF の攻撃が容易であろう。



すなわち、HF 雰囲気においてはつぎのような反応が起こり、一部のアルキルラジカルが失活する。ここで (I) および (II) は、それぞれ第 2 章と同様にアルキルラジカル、 $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CH}_2-$  および  $-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CF}_2-$  をあらわす。





この反応(44)および(45)によってPVdFラジカルは失活し、その結果再結合および逐次脱フッ化水素し得るPVdFラジカルの量が減少すると考えられる。

## 6.5 総括

- (1) PVdFの放射線による橋かけ反応と脱フッ化水素反応に対するフッ化水素の影響について研究した。
- (2) PVdFをHFの吸収剤であるKOHと共存状態で照射すると、KOHの共存しない状態での照射よりもG(C)およびG(HF)が大きくなる。これはHFがPVdFの放射線による橋かけ反応と脱フッ化水素反応を抑制することを意味する。
- (3) PVdFラジカルはHFと反応し失活するためPVdFラジカルの量が減少し、その結果、再結合反応である橋かけ反応とPVdFラジカルからの逐次脱フッ化水素反応が低下する。

## 第 7 章

### 多官能性モノマーを添加したポリ(フッ化ビニリデン) の放射線による橋かけ反応

#### 7.1 緒言

第3章において述べたように、KynarはKFよりも橋かけしやすいため放射線による橋かけの実用化はKFよりも有利であると思われる。しかし、Kynarは分岐が多く、高分子量であり射出成型が困難であるという欠点がある。一方、KFの成型はPEと同様に容易であるが、放射線照射すると橋かけの他に主鎖切断と脱フッ化水素が高いG値で起こる。このため、KFでは大線量の照射が必要であり、その結果として製品の着色が問題となる。したがって、KFの放射線による橋かけの効率を改善し、必要線量を低減することは実用上重要な意義がある。

高分子の放射線による橋かけ反応は、1分子中に2個以上のC=C不飽和結合を持ついわゆる多官能性モノマーの添加によって促進することができるといわれている<sup>64), 65)</sup>。PVdFに関して、シアヌル酸トリアリル<sup>66)</sup>、イソシアヌル酸トリアリル<sup>67), 68)</sup>などのアリル系3官能性モノマーが有効であるという特許がある。同様に、PE、PVCなどについても多種多様な多官能性モノマーが提案されている。最近、Bell TelephoneのSalmonとLoan<sup>69)</sup>は、多官能性モノマーを添加したPVCの放射線による橋かけ反応について研究した。彼らは照射によるゲルの生成と、モノマー中の二重結合の消失とを関連づけ、PVCにグラフト重合したモノマーが橋かけすることによって三次元網目構造が形成されるグラフト橋かけ機構を提案した。このように多官能性モノマーの橋かけ促進作用を決定する因子として、モノマーの反応性が重要であるとされてきた。しかしながら、モノマーと高分子との相溶性も重要な因子となるはずであるが、これまでは、相溶性の簡便な評価手段がなかったため、このような物理的因子の影響については十分な検討がなされていなかった。

最近、NechitailoとSanin<sup>70)</sup>は、結晶性高分子を融解状態から冷却する場合、相溶性のよい添加剤は高分子の結晶化を妨げ、結晶化を遅くするが、相溶性の低く添加剤は結晶化を速めることを見出し、結晶化温度を測定することによって添加物と高分子との相溶性を求め方法を提唱した。

本研究においては、このNechitailoとSaninの方法を応用して、多官能性モノマーのPVdFに対する相溶性を求め、橋かけ促進効果との関連を検討した。

#### 7.2 実験試料および方法

##### 7.2.1 試料作成法および照射方法

PVdFはKF1100粉末( $\bar{M}_n = 7.2 \times 10^4$ )を用い、多官能性モノマーは、一連の多価アルコールのアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル(新中村化学製NKエステル)を用いた。その略称および化学構造式を表7-1に示した。KFへの添加量はすべて10wt%とし、以下に述べる方法で試料を成型加工した。すなわち、36gのKF粉末と液状のNKエステル4gをかくはん混合機により十分に混合した後、熱プレスを用い厚さ1mmの140mm角シートを成型した。



成型条件は210°C予熱2分, 150kg/cm<sup>2</sup>, 210°Cの加圧3分であった。成型後, 水冷却プレスで除熱した。この成型シートから1cm × 4cmの短冊を切り取り, 照射用試料とした。また, 熱測定用試料はポンチを使って, 直径3mmの円板を打ち抜いて作成した。

ポリエチレン製袋に試料を入れ, 第2章において述べたように空气中室温で電子線を照射した。

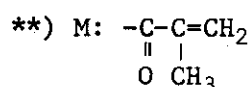
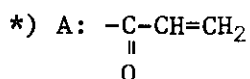
### 7.2.2 ゲル分率および熱測定法

第2章で述べた方法にしたがって, ゲル分率を測定した。

多官能性モノマーを添加したKFの結晶化温度は, 示差動熱量計(Perkin Elmer DSC-1B)を用い測定した。結晶化温度は, 試料の重量, 融解温度, 融解時間, 降温速度などによって変化するため, 全試料を一定条件で測定する必要がある。ここでは, 試料12mgを窒素気流中のDSC中で210°Cで310秒間保持し, 融解した後16°C/分で降温させ, 結晶化曲線からピーク温度を結晶化温度として求めた。

表7-1 使用した多官能性モノマーの略称と  
化学構造式

Abbreviation	Formula
AM-4G	CH <sub>3</sub> -O-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>4</sub> -A <sup>*</sup> )
M-4G	CH <sub>3</sub> -O-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>4</sub> -M <sup>**</sup> )
M-9G	CH <sub>3</sub> -O-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>9</sub> -M
A-2G	A-O-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>2</sub> -A
A-3G	A-O-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>3</sub> -A
A-NPG	A-O-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-A
A-BG	A-O-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-A
2G	M-O-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>2</sub> -M
3G	M-O-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>3</sub> -M
NPG	M-O-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-M
BG	M-O-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-M
A-TMPT	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>2</sub> -O-A) <sub>3</sub>
TMPT	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>2</sub> -O-M) <sub>3</sub>
TMET	CH <sub>3</sub> -C(CH <sub>2</sub> -O-M) <sub>3</sub>



### 7.3 実験結果

#### 7.3.1 多官能性モノマーの橋かけ促進効果

図7-1と7-2, 7-3, 7-4に各種多官能性モノマーを添加したKFのゲル分率と線量との関係を示した。図7-1は単官能性モノマーの添加効果である。空气中照射のためKFのゲル生成は遅く、ゲル化線量( $R_{gel}$ )は7.6 Mradであるが、M-4GやM-9Gなどのメタクリル酸エステルを添加すると、 $R_{gel}$ は2 Mradに低下した。しかし、高線量域における橋かけ促進効果は認められなくなった。さらにアクリル酸エステルであるAM-4Gは、対応するメタクリル酸エステルのM-4Gよりも橋かけ促進作用が劣り、むしろ橋かけを抑制する効果を示した。

図7-2には直鎖型2官能性モノマーの、図7-3には側鎖にメチルを持つ分岐型2官能性モノマーの添加効果をそれぞれ示した。主鎖が同一構造であるメタクリル酸エステルとアクリル酸エステルとでは、A-2Gと2G、また、A-NPGとNPGの比較から明らかなように、常にメタクリル酸エステルがアクリル酸エステルよりも優れた橋かけ促進効果を示した。BG以外の2官能性モノマーを添加したPVdFは、照射前にすでに10%近くのゲル分率を持っているが、この初期ゲルは2官能性モノマーの重合体であった。初期ゲル分率の比較(後述する表7-3参照)から、アクリル酸エステルは対応するメタクリル酸エステルよりも熱重合しやすいことは明白であり、このため橋かけ促進効果がメタクリル酸エステルよりも劣ると考えられる。この点については7.4でさらに考察する。

直鎖型と分岐型との比較では、A-2GとA-3Gに促進効果が認められないことから明らかなように、直鎖型モノマーは、分岐型モノマーよりも橋かけ促進効果が劣ることは明らかであった。

図7-4は3官能性モノマーの添加効果を示すものである。ここで用いた3種類のモノマーはすべて成型時に熱重合し、10%以上の初期ゲル分率を示したが、橋かけ促進効果は顕著であった。アクリル酸エステルがメタクリル酸エステルより橋かけ促進効果が低いことは、2官能性モノマーの場合と同様であった。

以上のゲル分率-線量曲線から、各種モノマーの橋かけ促進効果を比較すると、単官能性モノマー<直鎖型2官能性モノマー<分岐型2官能性モノマー<3官能性モノマーの順で効果が大きくなった。また、同一アルコール構造の場合は、アクリル酸エステル<メタクリル酸エステルの順となった。

KF1100のG(C)とG(S)を第2章で用いたCharlesby-Pinnerの方法によって求めると、 $G(C) = 0.63$ ,  $G(S) = 0.86$ であった。 $G(C) < G(S)$ となったのは、空气中照射のためである。

一方、多官能性モノマーを10wt%も添加した系へのCharlesby-Pinnerの式の適用には問題があるが、図7-1~図7-4のデータを(2-2)式にあてはめると、12 Mrad以上の高線量域では $1/R$ と $s + \sqrt{s}$ との間に直線関係が成立し、また、この直線において $1/R$ を0に外挿して得られる $s + \sqrt{s}$ の値が、初期分子量分布によらず $G(S)/G(C)$ を与えること<sup>27)</sup>から、多官能性モノマー添加系においても(2-2)式を用いて求めたG値は、多官能性モノマーの橋かけ効率をあらわす一つの目安となり得ると考えられる。計算結果を表7-2に示した。なお、表中の多官能性モノマーを添加したKF1100のG(C)および $G(C)/G(S)$ は、KF1100の $G(C) = 0.63$ および $G(C)/G(S) = 0.73$ を基準にした相対的な値であり、かつ、多官能性モノマー添加系の $\bar{M}_n$ にKF1100の値を用いている。

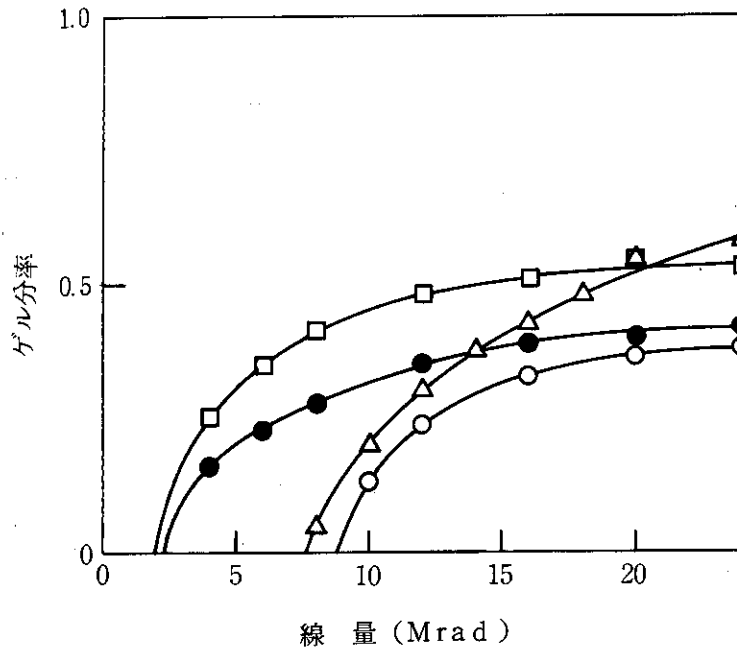


図7-1 PVdFの放射線による橋かけ反応に対する単官能性モノマーの添加効果

添加モノマー (10wt%)

○: AM-4G, ●: M-4G, □: M-9G, △: PVdF 単独 (KF 1100)

照射条件: 空气中電子線照射, 試料の厚さ: 1mm

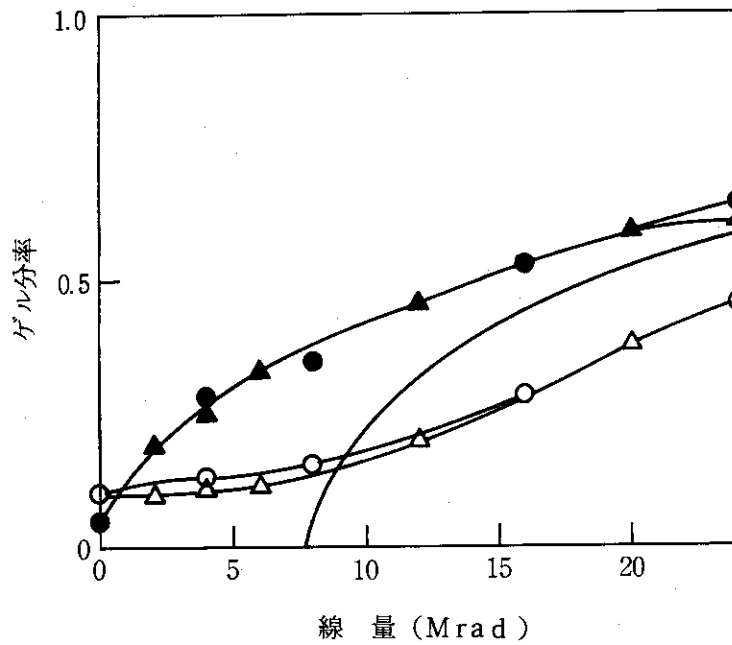


図7-2 PVdFの放射線による橋かけ反応に対する直鎖型2官能性モノマーの添加効果

添加モノマー (10wt%)

○: A-2G, ●: 2G, △: A-3G, ▲: 3G,

—: PVdF 単独 (KF 1100), 照射条件: 図7-1を参照

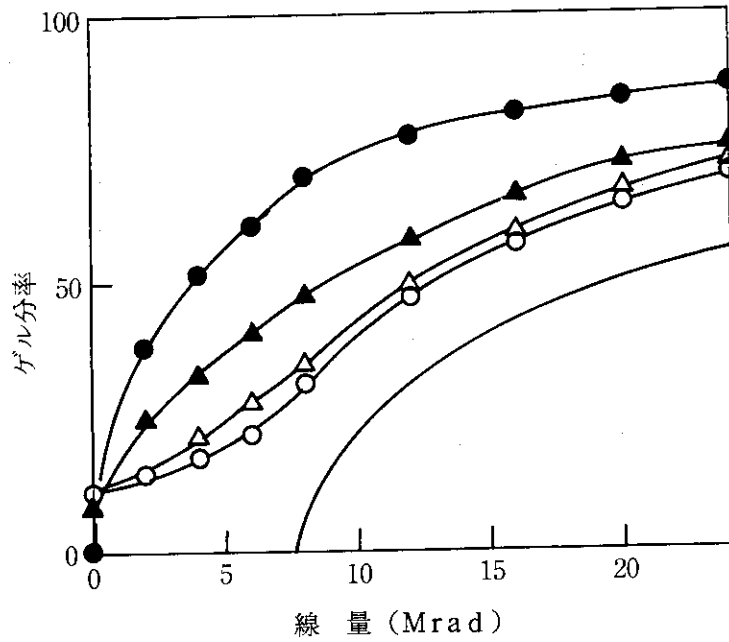


図 7-3 PVdF の放射線による橋かけ反応に対する分岐型 2 官能性モノマーの添加効果

添加モノマー (10wt %)

○: A-BG, ●: BG, △: A-NPG, ▲: NPG

—: PVdF 単独 (KF 1100) 照射条件: 図 7-1 参照

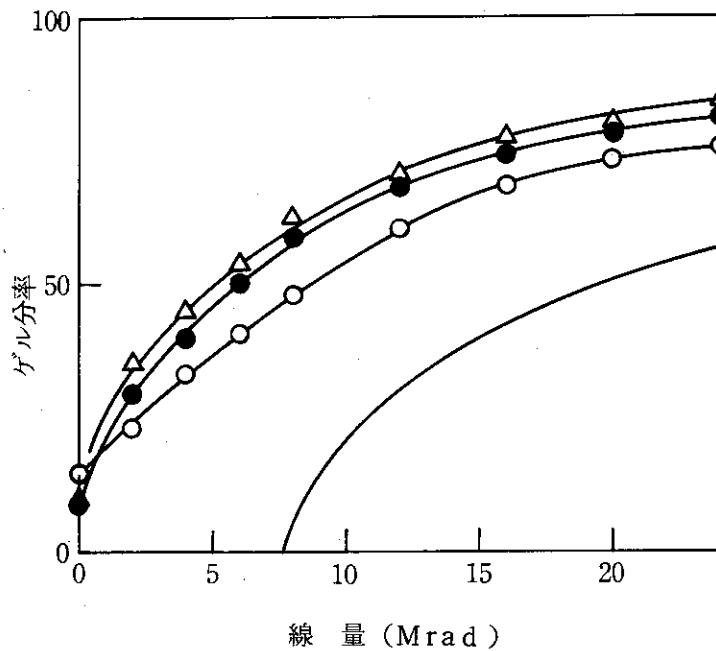


図 7-4 PVdF の放射線による橋かけ反応に対する 3 官能性モノマーの添加効果

添加モノマー (10wt %)

○: A-TMPT, ●: TMPT, △: TMET

—: PVdF 単独 (KF 1100) 照射条件: 図 7-1 参照

表7-2 モノマーを添加したPVdFの橋かけのG値\*

Monomer	G(c)	G(c)/G(s)
none	1.00	1.00
AM-4G	1.22	0.66
M-4G	2.97	0.57
M-9G	3.30	0.68
A-2G,-3G	0.89	0.85
A-NPG	1.00	1.69
NPG	1.16	1.65
A-BG	1.05	1.50
BG	2.48	2.59
A-TMPT	1.57	1.35
TMPT	2.32	1.30
TMET	2.00	1.50

\* G(c)とG(c)/G(s)の計算値をそれぞれPVdF単独の  
G(c) = 0.63, G(c)/G(s) = 0.73で除した相対的な値

表7-2から明らかなようにAM-4G, M-4G, M-9Gのような単官能性モノマーを添加すると,  $G(C) > 1$ ,  $G(C)/G(S) < 1$ となり, 橋かけは容易となるが, 同時に主鎖の切断もより容易となるため, 橋かけ促進効果が低くなっていると解釈できる。2官能性モノマーの場合, A-2G, A-3Gのような直鎖型アクリル酸エステルでは $G(C) < 1$ ,  $G(C)/G(S) < 1$ であり, 橋かけと主鎖切断がともに低下するため促進効果はあらわれないが, 直鎖型でも2Gや3Gのようなメタクリル酸エステルになると分岐型と同様に $G(C) > 1$ ,  $G(S) < 1$ であり, 橋かけが容易となり主鎖切断が抑制される結果, 橋かけ促進効果が顕著にあらわれるといえる。3官能性モノマーでは,  $G(C) > 1$ ,  $G(C)/G(S) > 1$ ,  $G(C) > G(C)/G(S)$ であり, 主鎖切断も増加するが, 橋かけがそれよりも増加するため著しい橋かけ促進効果を示すと解釈できる。

### 7.3.2 結晶化温度の変化と相溶性

図7-5には結晶化温度と相溶性との関係を示す図として, PVdFとの相溶性がまったくないと考えられるフッ化ナトリウム粉末を10wt%添加し成型したKF1100と, KF1100単独の結晶化曲線を示した。KF1100単独は138°Cで結晶化が始まり, 結晶化ピーク温度は128°Cであるが, フッ化ナトリウムを添加したKF1100は, KF1100よりも結晶化が速くなり, 結晶化ピーク温度は134°Cであった。したがって, PVdFと添加物との系においても, NechitailoとSaninらが述べているように, 相溶性のない添加物はPVdFの結晶化を速くするといえる。

多官能性モノマーの添加によるPVdFの結晶化温度の変化を示す代表例として, 図7-6に直

鎖型2官能性モノマー添加PVdFの結晶化曲線を示した。各種添加剤のPVdFに対する相溶性の比較は、添加系の結晶化ピーク温度( $T'$ )とKF1100単独の結晶化ピーク温度( $T$ )との差、 $\Delta T$ によって行なった。

$$\Delta T = T' - T \quad (^\circ\text{C}) \quad (7-1)$$

表7-3に7.3.1で用いた各種多官能性モノマーの $\Delta T$ と初期ゲル分率をまとめて示した。 $\Delta T > 0$ の多官能性モノマーはPVdFとの相溶性が低く、逆に $\Delta T < 0$ のモノマーは相溶性が良いことを意味する。

表7-3 モノマー添加を添加したPVdFの結晶化温度の変化と初期ゲル分率

Monomer	$\Delta T(^\circ\text{C})$	Gel(%) at 0 Mrad
AM-4G	0.0	0.0
M-9G	-1.0	0.0
A-3G	+2.7	9.0
3G	0.0	5.4
A-NPG	-1.0	10.8
NPG	-2.0	8.1
A-BG	-1.0	11.0
BG	-6.0	0.0
A-TMPT	+2.7	14.5
TMPT	0.0	10.0
TMET	-3.3	10.5

単官能性モノマーの場合、AM-4Gの $\Delta T$ は $0^\circ\text{C}$ であったが、M-9Gの $\Delta T$ は $-1^\circ\text{C}$ であった。この $\Delta T$ の差はAM-4GがM-9GよりもPVdFとの相溶性が劣ることを示すものである。図7-1に示したAM-4GとM-9Gの橋かけ促進効果の差は、このようなモノマーとPVdFとの相溶性の差によることを示唆している。

つぎに直鎖型2官能性モノマーのA-3Gと3Gを比較すると、 $\Delta T$ はA-3Gで $+2.7^\circ\text{C}$ 、3Gで $0^\circ\text{C}$ であり、初期ゲル分率はそれぞれ9.0%および5.4%であった。また、抽出後のゲルの状態はA-3Gでは固いシート状であるのに対し、3Gではもろい薄膜状であった。したがって、A-3Gでは添加したモノマーの大部分が成型中に重合し、橋かけ密度の高い三次元網目構造を形成するため橋かけ促進効果を失い、PVdFとの相溶性も低下したと考えられる。

分岐型2官能性モノマーの場合、A-NPG、NPG、およびA-BGは、A-3Gや3Gと同様に成型中にゲル化するが、 $\Delta T$ はすべて負の値であり、橋かけ促進効果も高い。また、初期のゲルは3Gのゲルと同様にもろい薄膜状であった。このことから、成型中に重合しゲル化するモノマーであっても、PVdFとの相溶性のよいモノマーはPVdF中に均一に分散し、残存した二重結合に

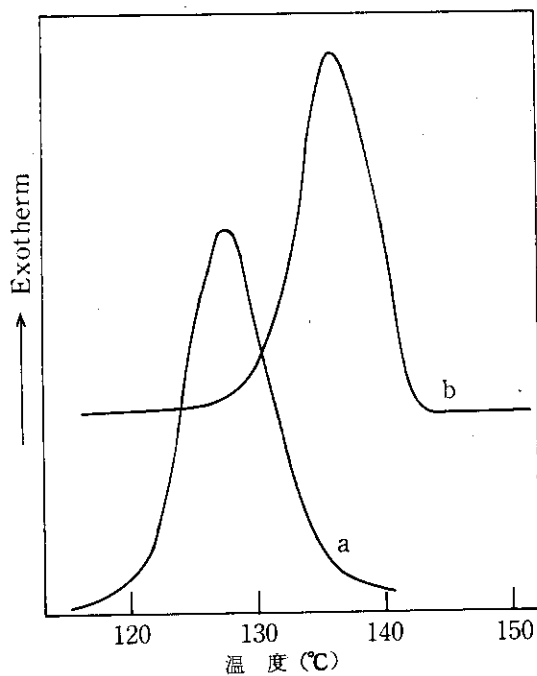


図 7-5 PVdF とフッ化ナトリウムを 10% 含む PVdF の DSC 曲線  
 a : PVdF (KF 1100), b : NaF 含有 PVdF

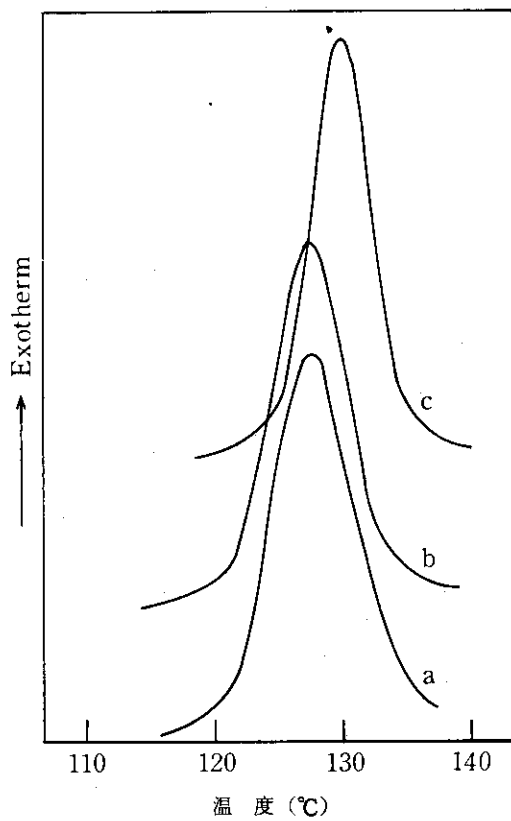


図 7-6 PVdF と直鎖型 2 官能性モノマー 10% を含む PVdF の DSC 曲線  
 a : KF 1100 単独, b : 3G 含有 PVdF, c : A-3G 含有 PVdF

より放射線橋かけを促進すると考えられる。また、BGの $\Delta T$ は $-6^{\circ}\text{C}$ であり、PVdFとの相溶性はきわめて高いといえる。これは図7-3に示したように、BGの橋かけ促進効果が高いことと一致する。

3官能性モノマーの場合、A-TMPT, TMPT および TMETの $\Delta T$ はそれぞれ $+27^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $-3.3^{\circ}\text{C}$ であった。これを図7-4に比較すれば、 $\Delta T$ の小さいモノマーほど橋かけ促進効果が高くなることが明らかである。

#### 7.4 考察

PVdFの放射線橋かけに対する多価アルコールのアクリル酸およびメタクリル酸エステルからなる各種多官能性モノマーの添加効果を比較した結果、アルコール構造が同一である場合、メタクリル酸エステルはアクリル酸エステルよりも橋かけ促進効果が大であった。これは初期ゲル分率から明らかのように、アクリル酸エステルがメタクリル酸エステルよりも熱安定性が低く、試料成型時に熱重合するためと思われる。多官能性モノマーによる橋かけ促進の第1段階は、放射線によって生成した高分子ラジカルへの多官能性モノマーの付加、すなわちグラフト重合であるといわれている<sup>69)</sup>。したがって、成型中のホモ重合で二重結合を消費した2官能性モノマーの橋かけ促進効果が劣るのは当然のことであろう。

一方、成型時にPVdFグラフト重合を起こすモノマーでは、橋かけ促進効果を失なうことがないと考えられる。この例がA-TMPTである。A-TMPTの初期ゲル分率は14.5%であり、モノマー添加量(10%)よりも多く、成型時にグラフト重合が起こったことは明らかである。このため、A-TMPTは成型時に熱重合しても、橋かけ促進効果は大きくなっていると考えられる。

つぎに、同一官能基数のモノマー、例えば2官能性モノマー間の比較からは、PVdFの結晶化温度を低下させるものほど、橋かけ促進効果が大きいことが明らかとなった。高分子の結晶化温度は、相溶性の良い添加物によって低下するのであるから、この結果は、モノマーとPVdFの相溶性が橋かけ促進効果を決定する重要な因子の一つであることを示すものである。一方、本実験では大部分のモノマーは成型時に熱重合し重合体となってPVdF中に分散しているため、モノマー自身の相溶性と測定された結晶化温度とは直接対応しないと思われる。しかし、モノマーが成型中に熱重合しても、モノマーのPVdFに対する相溶性が高ければ、重合体はPVdF中に均一に分散し、結果的にはPVdFの結晶化温度を低下させるであろう。この具体例として、3GとNPGの差があげられる。3GとNPGは成型時に熱重合するが、初期ゲル分率はそれぞれ5.4%および8.1%であり、NPGは3Gよりも熱重合しやすいといえる。しかし、 $\Delta T$ はNPGで $-2.7^{\circ}\text{C}$ 、3Gで $0^{\circ}\text{C}$ であり、橋かけ促進効果もNPG>3Gであった。すなわち、NPGは成型時に熱重合するが、PVdFとの相溶性が良く、重合体はPVdF中に均一に分散し、残存したC=C結合によって橋かけを促進すると考えられる。

つぎに、官能基数の異なるモノマーでは、単官能性モノマー<2官能性モノマー<3官能性モノマーの順で橋かけ促進効果が大きくなった。Floryは<sup>71)</sup>縮合によるゲル化の理論において、官能基数が多くなるほどゲル化が容易になることを明らかにしているが、今回の結果はこれに対応すると考えられ、単なる不飽和結合の濃度による差とは考えられない。モノマー添加量が一定の場合、モノマーの分子量が等しければ官能基数が多くなるほどC=C濃度は当然高くなる。しか



し、実際には官能基が増すと分子量も大きくなる。例えば、2官能性モノマーである NPG と、3官能性モノマーの TMPT を比較すると、1g あたりの C=C 濃度は、それぞれ  $8.33 \times 10^{-3}$  および  $8.88 \times 10^{-3}$  mole であり、その差は 6.6% にすぎないのである。

### 7.5 総括

- (1) 多価アルコールのアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルからなる一連の多官能性モノマーについて、PVdF の放射線による橋かけ反応に対する促進効果を比較検討した。
- (2) アルコール構造が同一の場合、アクリル酸エステルの橋かけ促進効果は、メタクリル酸エステルよりも低い。これは、アクリル酸エステルの熱安定性が低く、試料成型時にホモ重合しやすいためである。
- (3) 橋かけ促進効果は、単官能性モノマー < 直鎖型 2 官能性モノマー < 分岐型 2 官能性モノマー < 3 官能性モノマー の順で大きくなり、官能基が多いほど添加効果が顕著となる。
- (4) 官能基数が同一の場合、PVdF の結晶化温度を低下させるモノマーほど橋かけ促進効果が高くなり、モノマーと PVdF との相溶性が重要であることが明らかとなった。

## 第 8 章

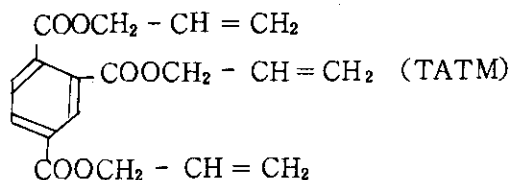
### 放射線により橋かけしたポリ(フッ化ビニリデン) の機械的性質

#### 8.1 緒言

高分子を橋かけする目的の一つは、高分子材料の機械的性質の改善、例えば加熱変形の防止などにある。この技術は第1章において述べたように電線被覆材料(PVC, PE)の耐熱性付与に広く応用されている。

放射線照射した高分子材料の機械的性質に関しては、Sisman と Bopp の古典的なレポート<sup>72), 73)</sup>をはじめ多くの研究<sup>3)</sup>がある。これまでの研究はおもに純粋な高分子を対象とし、耐放射線性を試験する目的で大線量照射後の機械的性質を測定したものであった。PVdFに関してはTimmerman と Greyson<sup>4)</sup> および Sands と Pezdirtz<sup>8)</sup>の報告があるが、やはり大線量を照射しており、高温における機械的性質についての記述はない。また、橋かけ促進剤を用いた系の機械的性質についての研究も少なく、PVdFでは前章において紹介した特許<sup>66), 67), 68)</sup>に若干のデータが記載されているのみである。

前章ではPVdFの放射線による橋かけ反応に対する多官能性モノマーの添加効果を検討し、3官能性のメタクリル酸エステルが有効であることを明らかにした。しかし、PVdFの成型加工温度が高温であるため、これらのモノマーは加熱成型時に重合するという問題があった。芳香族系のトリアリル化合物であるトリメリット酸トリアリル(以下TATMと略記する、化学構造を下式に示した)は熱安定性がよく、ポリオレフィン類の有機過酸化物を用いた化学橋かけに有効であ



るといわれている。<sup>74)</sup>本章においてはPVdFの放射線による橋かけ反応に対するTATMの添加効果と、橋かけPVdFの室温から結晶融点付近にかけての機械的性質を検討した。この両者の関連を明らかにすることは、放射線橋かけの特徴を明らかにする上で意義があり、また、PVdFの放射線による橋かけ反応の実用化の面からも重要であると考えられる。

#### 8.2 実験試料および方法

##### 8.2.1 試料作成法および照射方法

PVdFはKF1100, TATMは和光純薬製の化成品TRIAM-705を用いた。

試料の成型方法は前章において述べた通りである。照射試料は成型したシートからダンベル3号(JIS-K6761)で打ち抜いて作成した。照射方法は2章と同様にして行なった。ただし、線量率は前章の1.5倍の3MR/パスであった。

### 8.2.2 ゲル分率および膨潤化の測定方法

照射試料のゲル分率も2章と同様な方法によって測定した。膨潤比は、DMFで膨潤後の重量( $w_2$  g)と膨潤前の重量( $w_1$  g)の比、 $w_2/w_1$ から求めた。ここで $w_1$ はゲル分率を測定した後の乾燥重量、 $w_2$ はDMF中に30~40時間放置した後の重量である。

### 8.2.3 機械的性質の測定方法

照射した3号ダンベル型試料を、島津製オートグラフIS-2000を用いて引張り試験した。試料温度は室温(25°C)、100°C、150°Cおよび180°Cであり、試験速度は200 mm/分である。各試料は5片測定し、そのうち中間値を示す3片の平均値をとった。

## 8.3 実験結果および考察

### 8.3.1 TATMの橋かけ促進効果

図8-1にTATMを5%および10%添加したPVdFとTATMを添加しなかったPVdFの線量とゲル分率との関係を示した。TATMの添加効果は顕著であり、前章において述べたTMPTあるいはBGよりもPVdFの橋かけを促進した。また、初期ゲル分率がゼロであり、成型加工中に熟重合することもなかった。

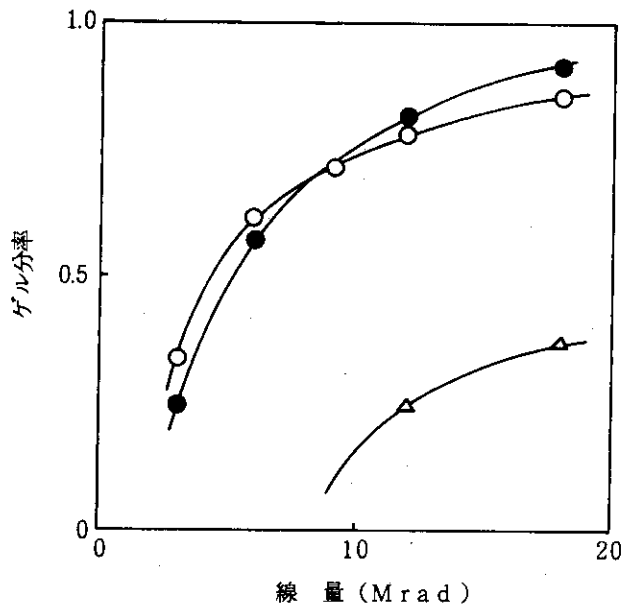


図8-1 PVdFの放射線による橋かけ反応に対するTATMの添加効果  
 TATM添加量 (wt%) ;  $\Delta$  : 0,  $\circ$  : 5,  $\bullet$  : 10  
 PVdF : KF 1100,  
 照射条件 : 空气中電子線照射

TATMの添加量とゲル分率との関係は単純ではなかった。9 Mrad 以下では5%添加が10%添加より高いゲル分率を示したが、9 Mrad 以上では添加量が多いほどゲルの生成も多くなった。

しかし、線量と膨潤比との関係を示した図8-2によれば、TATMの添加量と橋かけ度との関係は明らかである。すなわちTATM添加量が多いほど同一線量における膨潤比が小さくなり、ゲル分率は同じ値であっても橋かけ密度は高くなっていることを示している。

Charlesby<sup>12)</sup>によれば、直鎖状高分子の膨潤比と線量との間には次式が成立する。

$$V^{5/3} = 0.48 \times 10^6 (0.5 - \mu) / \rho \nu G(C)R \quad (8-1)$$

ここで、 $V$ は膨潤比、 $\mu$ はポリマー・溶媒パラメーター、 $\rho$ は高分子の密度、 $\nu$ は溶媒の分子容をあらわす。したがって、 $R$ と $V$ の両対数プロットの傾きは-0.6になるはずである。 $R$ と $V$ の両対数プロットを示した図8-2から明らかのように、PVdF単独の傾きは-0.6であるが、TATM添加系では-1.0の傾きとなっている。このことは、TATM添加系における橋かけ機構が、PVdF単独の橋かけ機構と異なることを示唆するものである。すなわち、PVdF単独では、放射線によって生成したラジカルの再結合で橋かけするが、多官能性モノマーが存在すると、前章で述べたようにモノマーのPVdFへのグラフト重合を経由して橋かけすると考えられる。

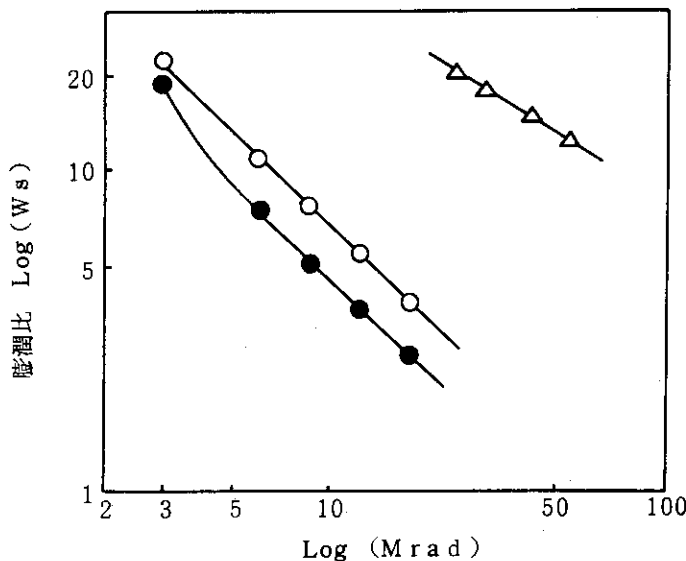


図8-2 放射線により橋かけしたPVdFゲルの膨潤比  
TATM添加量 (wt %);  $\Delta$ : 0,  $\circ$ : 5,  $\bullet$ : 10  
溶媒: DMF

前章においてPVdFと多官能性モノマーとの相溶性を、添加物系におけるPVdFの結晶化温度の変化から評価する方法について検討した。TATMを添加したPVdFにこの方法を適用してみたところ、5%添加した場合は $\Delta T$ が $-3.5^\circ\text{C}$ 、10%添加では $-1.0^\circ\text{C}$ であった。もし、TATMとPVdFの相溶性が十分に良好であれば、TATMの添加濃度が高くなるほど $\Delta T$ は小さくなるはずである。したがって、この結果からPVdFの10%のTATMが5%添加よりも不均一な分散状態

にあると推定できる。このTATMの不均一な分散状態に対応して、TATM 10% 添加PVdFの低線量域の橋かけ点の分布は不均一となっていると考えられる。このため、溶媒抽出される低橋かけ度の割合は、5%添加よりも多い。しかし、溶媒抽出後のゲル部は、橋かけ度の高い部分が残ったものであるから、5%添加よりも膨潤比が小さいと考えられる。さらに、高線量域においてはTATM濃度が低い領域でも橋かけが進んでいるため、全体としてのゲル分率も高くなると考えられる。

### 8.3.2 橋かけに伴う機械的性質の変化

高分子材料の応力-ひずみ曲線は、試験速度および温度に依存するが、本研究では橋かけによるPVdFの耐熱性の向上に興味があったため、試験速度を高温での試験に適した200 mm/分の一定速度とし、広い温度範囲で試験した。しかし、この試験速度は室温での試験には速すぎて、破断点強度（引張り強さ、 $\sigma_B$ ）を求めることが困難であった。

図8-3に室温における降伏点応力（ $\sigma_Y$ ）と線量との関係を示した。未照射PVdFの $\sigma_Y$ は、TATMの添加量が多いほど低くなったが、これはTATMがPVdFの可塑剤となっているためである。PVdF単独の $\sigma_Y$ は、線量の増加とともに増加したが、その増加はあまり顕著ではなかった。しかし、TATMを添加したPVdFは、線量とともに $\sigma_Y$ が著しく増加した。5%添加では3 Mrad、10% 添加では6 MradでPVdF単独の $\sigma_Y$ とほぼ同じ値となった。10% 添加系の $\sigma_Y$ が5%添加よりも高くなるのは、9 Mrad以上の高線量域であった。この9 Mradは、10% 添加系が5%添加系よりも高いゲル分率となる線量でもあった。したがって、TATMの効果として、低線量域では可塑剤効果、高線量域においては橋かけ剤効果があり、機械的性質の向上のため

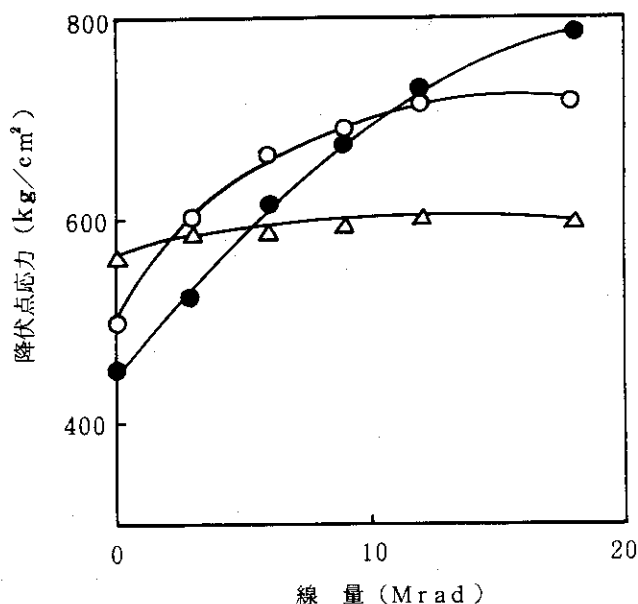


図8-3 室温におけるPVdFの降伏点応力と線量との関係

TATM添加量 (wt %) ; △ : 0, ○ : 5, ● : 10  
試験速度 ; 200 mm/分

には9 Mrad 以上の照射が必要であるといえる。なお、先に10%添加系ではTATMの分布が不均一であると述べたが、9 Mrad 以上の照射によってTATM濃度の低い領域も橋かけするため、TATM分布の不均一性に基づく機械的性質の低下はないと考えられる。

100°Cの試験では、200 mm/分という速い試験速度でも降伏点と破断点をもつ典型的な応力-ひずみ曲線が得られた。図8-4には未照射PVdFと18 Mrad照射した試料の100°Cにおける応力-ひずみ曲線を示した。TATM添加量の増加、換言すれば橋かけ度の増加とともに $\sigma_Y$ が増加し、ネッキング部が短縮するという特徴が認められた。

照射に伴う $\sigma_Y$ の変化を図8-5に示した。100°Cでは室温の約50%の値となった。しかし、 $\sigma_Y$ と線量との関係は、室温での関係と相似であった。

$\sigma_B$ と線量との関係を図8-6に示した。 $\sigma_B$ は線量の増加とともに急激に低下し、6 Mrad 以上でTATM添加量に無関係にほぼ500 kg/cm<sup>2</sup>の一定値となった。

破断点における伸び、 $\epsilon_B$ と線量との関係は図8-7に示してある。TATM添加系では線量の増加とともに $\epsilon_B$ は急激に低下した。しかし、全試料中で最高の橋かけ度をもつTATM10%添加18 Mrad照射PVdFでも $\epsilon_B$ は380%であり、柔軟性を失っていなかった。一方、PVdF単独の $\epsilon_B$ は照射とともにやや増加する傾向を示した。一般に橋かけ型高分子は照射によって $\epsilon_B$ が低下することが知られており<sup>72), 73)</sup>、PVdFは特異な挙動を示している。これはKF単独の橋かけ効率が低いため18 Mradの照射では橋かけが不十分であって、 $\epsilon_B$ はあまり変化しなかったと見るべきかもしれない。

試験温度が150°Cになると、機械的強度は100°Cよりもさらに低下した。しかし、伸びが著しく増加し、試験装置の寸法上の制約から、破断点まで引張ることができなかった試料もあった。このため、伸びが100%のときの応力、100%モジュラスをもって機械的強度を表示した。

図8-8に12 Mrad照射した試料の150°Cにおける応力-ひずみ曲線を示した。TATMを10%添加したPVdFでは、降伏点とネッキングが不明瞭となり、上に凸のわん曲した応力-ひずみ曲線となった。一方、TATMを5%添加したPVdFでは、12 Mradまで降伏点が存在したが、18 Mradになると上述のわん曲した応力-ひずみ曲線となった。また、PVdF単独では、18 Mradまでこのようなわん曲した応力-ひずみ曲線は認められなかった。この事実をまとめる、橋かけ度が高く、かつ試験温度が高くなると、降伏点が消滅するといえる。

図8-9には、150°Cにおける100%モジュラスと線量との関係を示した。これは、図8-3あるいは図8-5と相似である。ただし、試験温度が高くなるにつれ、縦軸のスケールが小さくなっている。

PVdFの結晶融点(185°C)直下の180°Cでの試験では、すべての試料が低い応力で著しく伸び、降伏点のない単調な応力-ひずみ曲線となった。特にPVdF単独では18 Mrad照射しても極めて軟らかく、100%モジュラスはゼロに近い値(0.4 kg/cm<sup>2</sup>)であった。しかし、TATMを10%添加したPVdFの100%モジュラスは、図8-10に示したように線量とともに増加し、18 Mrad照射では15 kg/cm<sup>2</sup>に達した。このようにTATMの添加効果は150°Cよりも180°Cでの試験で顕著となった。例えば18 Mrad照射したPVdF単独とTATM10%添加PVdFの150°Cにおける100%モジュラスの比は2であり、TATM5%と10%のPVdFの100%モジュラスの比は、1.2であるが、これに対し180°Cでは前者が38、後者が2.6である。

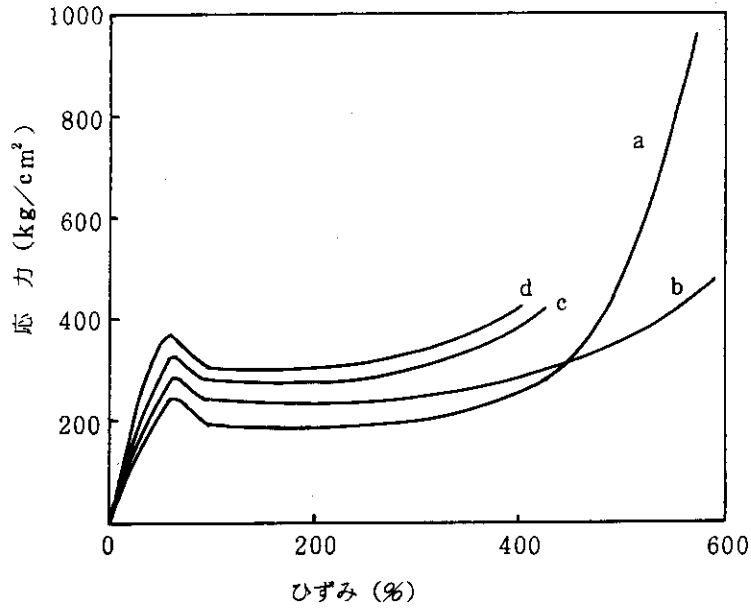


図8-4 100°CにおけるPVdFの応力-ひずみ曲線  
 a : 未照射PVdF, b : 18 Mrad 照射PVdF  
 c : TATM5%添加18 Mrad 照射PVdF  
 d : TATM10%添加18 Mrad 照射PVdF,  
 試験速度: 200mm/分

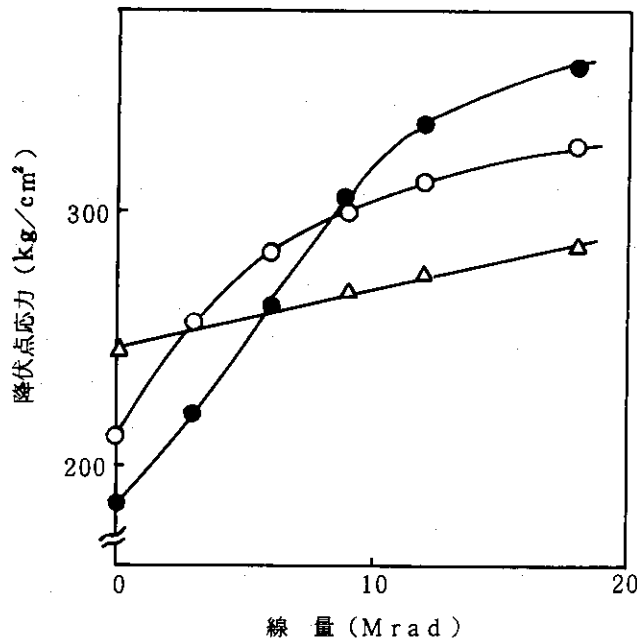


図8-5 100°CにおけるPVdFの降伏点応力と線量との関係  
 TATM添加量 (wt %) ;  $\Delta$  : 0,  $\circ$  : 5,  $\bullet$  : 10

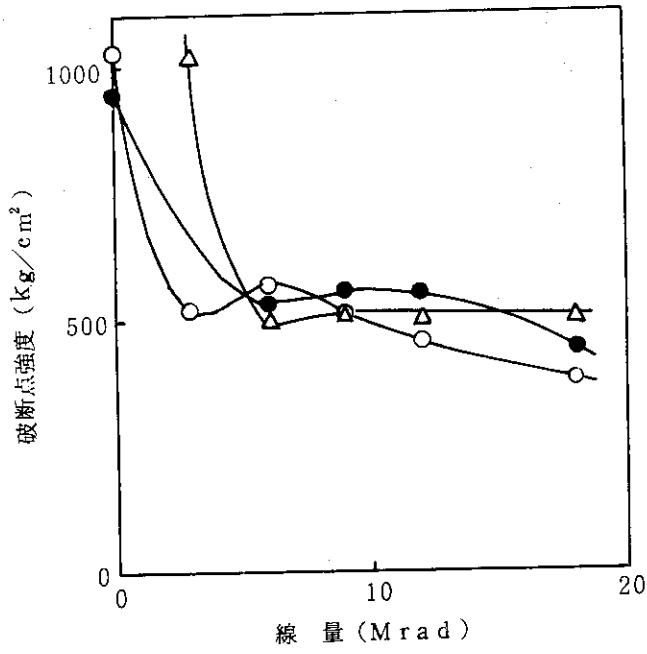


図8-6 100°Cにおける破断点応力と線量との関係

TATM添加量 (wt %) ;  $\Delta$ : 0,  $\circ$ : 5,  $\bullet$ : 10

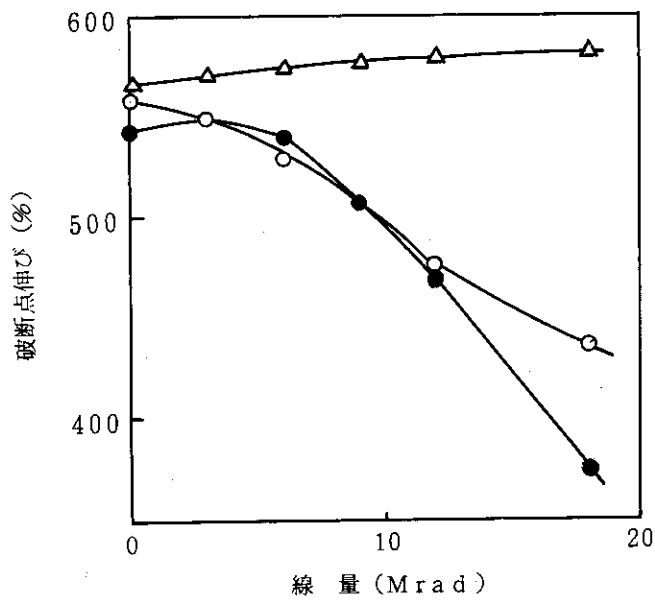


図8-7 100°CにおけるPVdFの破断点伸びと線量との関係

TATM添加量 (wt %) ;  $\Delta$ : 0,  $\circ$ : 5,  $\bullet$ : 10



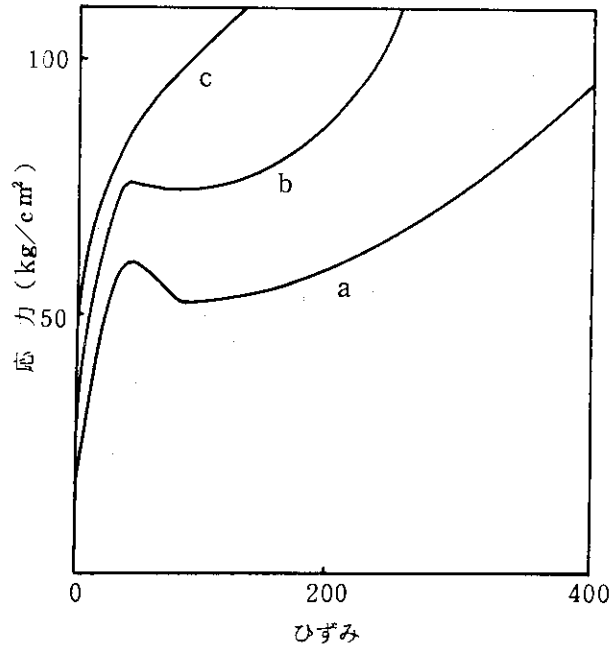


図 8 - 8 12 Mrad 照射PVdF の 150 °Cにおける応力-ひずみ曲線

TATM添加量 (wt %) ; a : 0, b : 5, c : 10

試験速度 ; 200 mm/分

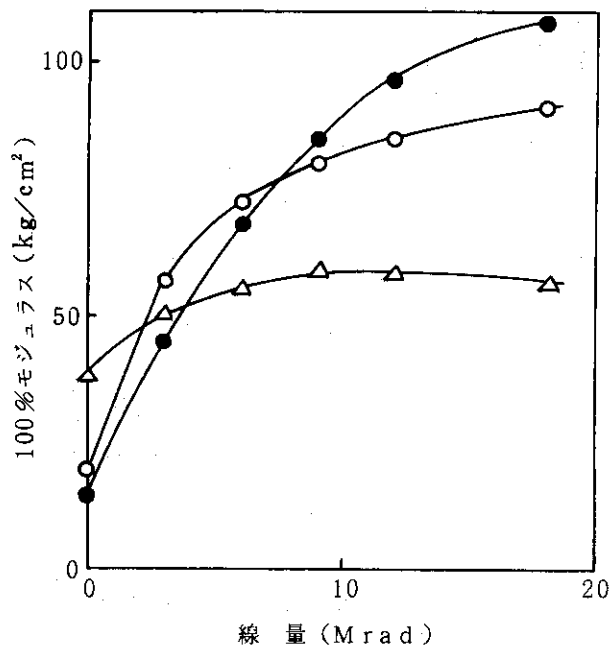


図 8 - 9 150 °CにおけるPVdF の 100 %モジュラスと線量との関係

TATM添加量 (wt %) ;  $\Delta$  : 0,  $\circ$  : 5,  $\bullet$  : 10

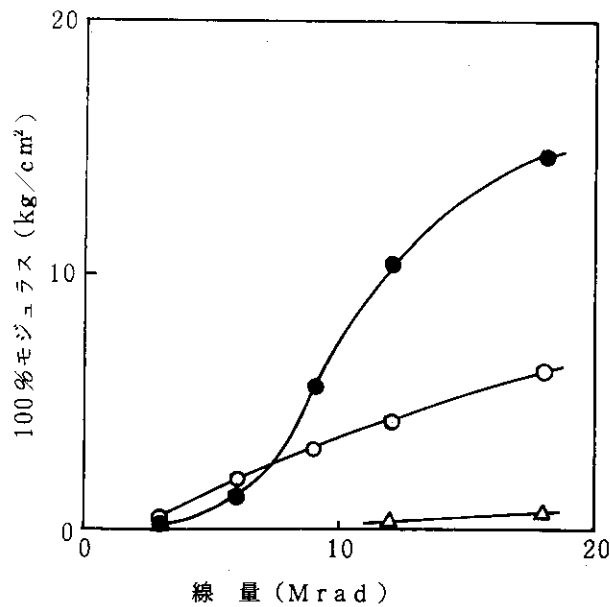


図8-10 180°CにおけるPVdFの100%モジュラスと線量との関係

TATM添加量 (wt %) ; △: 0, ○: 5, ●: 10

### 8.3.3 橋かけしたPVdFの変形機構

TATMを用いて放射線により橋かけしたPVdFの応力-ひずみ曲線には、橋かけ密度が高くなるにつれ、

- 1) 降伏点応力が増大する。
- 2) 破断点伸びが低下する。
- 3) ネッキング部が短縮する。
- 4) 高温においては降伏点が消失する。

という特徴がみられた。これらの現象は、放射線により橋かけしたPVdFの高次構造と結晶性高分子の延伸機構の理論<sup>75), 76)</sup>から、つぎのように説明することができる。すなわち、TATMとPVdFとの混合物を融解状態から冷却して成型した試料では、PVdFの微結晶の周囲の非晶域にTATMが濃縮されているため、高いゲル分率を持つ試料の高次構造として、高度に橋かけした非晶域に取り囲まれた微結晶からなる構造が考えられる。

このようなPVdFでは、微結晶の回転や配向、滑りが抑制されるため、変形に大きな応力を必要とし、伸びの低下とネッキング部の短縮が起こると思われる。また試料温度が高くなると、PVdFの分子鎖の運動が増すため、微結晶の回転や配向、滑りよりも非晶域全体の変形が容易となり、降伏点のない均一な変形となると考えられる。

#### 8.4 総括

- (1) PVdFの放射線による橋かけ反応に対するTATMの促進効果と橋かけしたPVdFの機械的性質を知るため、TATM添加量、照射線量の異なる試料について、総合的な比較研究を行った。
- (2) TATMはPVdFとの成型加工時に熱重合しない熱安定性の良好な多官能性モノマーであり、放射線による橋かけ反応を促進する効果も大きい。
- (3) 同一線量を照射したPVdFのゲル分率は、TATMの添加量が5%と10%とで大きな差は認められないが、橋かけの密度はTATMの添加量が多いほど高くなる。
- (4) 橋かけ密度の高まりとともに顕著に変化する機械的性質は、降伏点応力の増大と破断点伸びの減少であり、特に高温における機械的強度は著しく増大する。
- (5) TATMを10%添加し18 Mrad照射したPVdFの150°Cおよび180°Cにおける100%モジュラスは、それぞれ107 kg/cm<sup>2</sup>および15 kg/cm<sup>2</sup>に達し、常時150°C、短時間180°Cでの使用に耐え得る強度を持つ。
- (6) TATMを用い放射線によって橋かけしたPVdFの応力-ひずみ曲線の諸特徴は、橋かけPVdFの高次構造と結晶性高分子の延伸過程の機構から説明できる。

## 第 9 章

## 結 論

PVdFの放射線照射効果について、橋かけの促進という観点から系統的な研究を行ない、以下の諸事実を明らかにした。

第2章 放射線照射によっていかなる化学反応がPVdFに誘起されるかを明らかにした。放射線の直接作用としては、橋かけと主鎖切断、脱フッ化水素の三つの反応があり、これらは同時に起こることが明らかとなった。このうち最も収率の高い反応は脱フッ化水素であり、フッ化水素生成のG値は3.5であった。ジェン、トリエン等のポリエン類の生成が認められることから、脱フッ化水素は逐次的に進行することが明らかとなった。橋かけと主鎖切断のG値はほぼ等しく、0.6~0.8であり、PVdFは橋かけ型ポリマーであるが、橋かけしにくいポリマーに属することが明らかとなった。

酸素存在下の照射では、放射線の間接作用として酸化反応が認められた。酸素の影響は、放射線の線量率と試料の厚さに依存し、線量率が低く試料が薄いほど顕著となった。酸化によって、PVdFの橋かけが阻害され、主鎖切断と脱フッ化水素が促進されることが明らかとなった。これらの諸反応について、ESRの知見を参考にし、その反応機構を解明した。

第3章 PVdFは放射線橋かけしにくいポリマーに属することが明らかとなったため、PVdFの橋かけ効率を改善することを目的として、PVdFの分子構造と橋かけ効率との関係を検討した。その結果PVdF分子鎖中に存在する $-CF_2-CF_2-$ 等の異常付加結合構造が多くなるほど橋かけ効率が高くなることを見出した。また、異常付加結合構造が多くなるとフッ化水素の発生量も減少することを見出した。したがって、異常付加結合構造は、PVdFラジカルの逐次脱フッ化水素反応の反応径路を遮断する遮蔽物として作用するため、脱フッ化水素が阻害され、その結果として再結合するPVdFラジカルの割合が増加し、このため橋かけが促進されることを明らかにした。また、分子鎖中の分岐構造も異常付加結合構造と同様に脱フッ化水素の径路を遮断するとともに、橋かけの場である非晶部の量とその分子運動を容易にするため、橋かけ効率を高めると推論した。

第4章 PVdFを高温照射あるいは室温照射後加熱処理することによって、橋かけ効率を高め得ることを見出し、この効果について広幅NMRから求めたPVdF分子鎖セグメントの運動との関連を検討した。PVdFは照射温度が高くなるほど橋かけ速度が増大した。しかし、50°Cを境にして橋かけと主鎖切断の見かけの活性化エネルギー $E_a$ が変化した。すなわち、橋かけについては、50°C以上において50°C以下よりも $E_a$ が低くなった。一方、主鎖切断の $E_a$ は50°Cまではゼロであったが、50°C以上では負の値となった。これは、非晶部分子鎖のミクロブラウン運動が50°C以上において活発になるため、PVdFの主鎖切断型ラジカルと側鎖切断型ラジカルとの末端結合の生成確率が高まるためであることを明らかにした。

室温照射後加熱処理することによってもゲル分率は増加し、しかも熱処理温度が高くなるほどゲル分率の増加は大きくなることを見出された。これは、結晶部に捕捉されていたPVdFラジカルが非晶部へ転移するためであると推論した。

第5章 分子鎖の運動が活発になると放射線橋かけが促進されることが明らかとなったので、固相中よりも活発な分子運動が期待できる溶液中での放射線による橋かけを試みた。しかし、溶液中では橋かけは認められず、主鎖切断のみが起こることが明らかとなった。しかも、主鎖切断のG値は溶媒の種類や濃度、PVdFの種類によらず0.3であり、固体照射の場合よりも小さかった。また、溶液中では、放射線の直接作用による脱フッ化水素も抑制されることが明らかとなった。

溶液中では、放射線照射で生成した励起およびイオン化状態にあるPVdFが、溶媒へのエネルギーおよび電荷移動によって失活するため、ラジカル開裂の確率が低下し、その結果、主鎖切断のG値が低くなったと推論した。また、橋かけが禁止されるのは、生成したラジカルが溶媒との反応で失活されるためであると推論した。

アミド型溶媒中の照射では、PVdFの着色が認められたが、これはアミド型溶媒の放射線分解生成物であるアミンの作用であることを明らかにした。

第6章 放射線照射によってポリマーから発生した気体が、ポリマーの橋かけ等に影響をおよぼす例はこれまで知られていなかった。しかし、PVdFでは、発生したフッ化水素がPVdFの橋かけと脱フッ化水素を抑制することを見出した。これは、PVdFラジカルとフッ化水素とが反応し、PVdFラジカルが失活するためであると推論した。

第7章 PVdFの橋かけ促進のため、多価アルコールのアクリル酸およびメタクリル酸エステルからなる多官能性モノマーの添加効果を明らかにした。多官能性モノマーの橋かけ促進効果は、アルコール構造が同一モノマー間では、メタクリル酸エステル>アクリル酸エステル、アルコール構造が異なるモノマー間では、3官能性モノマー>分岐型2官能性モノマー>直鎖型2官能性モノマー、の順で高くなることが明らかとなった。単官能性モノマーには橋かけ促進効果が認められなかった。さらに官能基の数が等しいモノマー間では、PVdFの結晶化温度をより低くするモノマーほど橋かけ促進効果が高くなることを明らかにした。高分子の結晶化温度は、相溶性の良い物質の添加によって低下することから、モノマーとPVdFとの相溶性という物理的因子が、モノマーの橋かけ効率を決定する重要な因子であることを明らかにした。

第8章 放射線により橋かけしたPVdFの実用性を明らかにするため、広い温度範囲で引張り試験を行なった。その結果、TATMを橋かけ促進剤として使用した場合、低線量域ではPVdF単独よりも機械的強度が低いが、照射によって橋かけ度が高くなると機械的強度が著しく向上することが明らかとなった。特に、TATMを10%添加し18 Mrad照射したPVdFは、150°Cにおける100%モジュラスが107 kg/cm<sup>2</sup>であり、未照射PVdFの3倍の強度を示した。また、PVdFの融点直下の180°Cにおける100%モジュラスは、15 kg/cm<sup>2</sup>であった。したがって、橋かけしたPVdFは常時150°C、短時間180°Cの耐熱性を示すと考えられ、耐熱性の改善が可能であるこ

とが明らかとなった。

以上の研究により、PVdFの放射線橋かけ効率におよぼすPVdFの分子構造および分子運動の影響を明らかにするとともに、溶媒および発生したフッ化水素の興味ある効果を解明し、PVdFの放射線照射効果に関する全容を明らかにすることができた。これらの知見から、PVdFの放射線橋かけ反応は、

- 1) 不規則な分子鎖構造の多いPVdFを用い、
- 2) 真空中、高温でフッ化水素吸収剤との共存状態で照射する、

ことによって促進されることを明らかにした。

また、さらに積極的に橋かけを促進させるための多官能性モノマーについては、PVdFとの相溶性という物理的因子が重要であることを明らかにした。また、多官能性モノマーを添加し放射線橋かけしたPVdFの、高温における機械的性質から、PVdFの放射線による橋かけの実用的意義を明確にすることができた。

これらの研究は学問的にはPVdFの放射線照射効果を解明したことにより、また工業的にはPVdFの放射線による橋かけプロセスの基礎を固めたことにより、それぞれの分野にいくばくかの貢献ができたものと信ずる。

謝 辞

本論文は高崎研究所開発試験場第1開発室において実施された研究を、著者の責任においてまとめたものである。執筆を終るに当り、いろいろと御支援、御鞭達を頂いた本島健二所長（現特別研究員）、阿部俊彦第1開発室長（現RI製造部次長）ならびに荒木邦夫第4開発室長に深く感謝する。また、御協力を頂いた武久正昭主任研究員、田村直幸技術開発課長（現照射施設課長）、早川直宏氏、浅野雅春氏、吉井文男氏、瀬口忠男氏、諏訪武氏に厚く御礼申し上げます。

## 参 考 文 献

- 1) 木村健二郎, 第10回日本アイソトープ会議論文集, (1971) P. 55.
- 2) A. Charlesby, Proc. R. Soc. London, A215, 187 (1952).
- 3) M. Dole 編, "The Radiation Chemistry of Macromolecules, I, II", Academic Press, New York, (1973).
- 4) R. Timmerman, W. Greyson, J. Appl. Polym. Sci., 6, 456 (1962).
- 5) L.A. Wall, S. Straus, R.E. Florin, J. Polym. Sci., A-1, 4, 349 (1966).
- 6) T. Yoshida, R.E. Florin, L.A. Wall, J. Polym. Sci., A-1, 3, 1685 (1965).
- 7) R.E. Florin, "Fluoropolymers (High Polymers, vol.25)", L.A. Wall 編, Interscience, New York, (1972) p.357.
- 8) G.D. Sands, G.F. Pezdirtz, Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 6, 987 (1965).
- 9) B.P. Kosmynin, Ye.L. Gal'perin, Polym. Sci. USSR, 14, 1799 (1972).
- 10) F.F. Koblitz, P.G. Petrella, U.S. Patent, 3,393,170 (1968).
- 11) T.S. Light, R.F. Mannion, Anal. Chem., 41, 107 (1969).
- 12) A. Charlesby, "Atomic Radiation and Polymers", Pergamon Press, New York, (1960).
- 13) M.B. Fallgatter, M. Dole, J. Phys. Chem., 68, 988 (1964).
- 14) Ye. R. Klinshpont, V.K. Milinchuk, High Energy Chem., 3, 68 (1969).
- 15) 山口格, 天笠正孝, 絹巻丞, 高橋忠男, 高化, 16, 571 (1959).
- 16) T. Wentink, Jr., L.J. Willwerth, J.P. Phaneuf., J. Polym. Sci., 55, 551 (1961).
- 17) 石井甫, 高化, 27, 858
- 18) J.K. Brown, K.J. Morgan, Adv. Fluorine Chem., 4, 253 (1963).
- 19) J.F. Heacock, J. Appl. Polym. Sci., 7, 2319 (1963).
- 20) 瀬口忠男, 幕内恵三, 諏訪武, 田村直幸, 阿部俊彦, 武久正昭, 日化, 1974, 1309.
- 21) R. Salovey, J.P. Luongo, W.A. Yager, Macromolecules., 2, 198 (1969).
- 22) M. Dole, Adv. Radiat. Chem., 4, 307 (1974).
- 23) V.L. Lanza, "Crystallin Olefin Polymers, II (High Polymers, Vol.20)", R.A.V. Raff, K.W. Dork 編, Interscience, New York, (1964) p.301.
- 24) 渡辺弘道, 化学と工業, 22, 733 (1969).
- 25) C.W. Wilson, III, J. Polym. Sci., A-1, 1, 1305 (1963).
- 26) Ye.L. Gal'perin, B.P. Kosmynin, V.K. Smirkov, Polym. Sci. USSR., 12, 2133 (1970).



- 27) M. Inokuchi, J. Chem. Phys., 38, 2999 (1963).
- 28) O. Saito, H.Y. Kang, M. Dole, J. Am. Chem. Soc., 46, 3607 (1967).
- 29) G. Kojima, Y. Tabata, J. Macromol. Sci., Chem., A5, 1087 (1971).
- 30) R.D. Chambers, "Fluorine in Organic Chemistry", John Wiley, New York, (1973). p.7.
- 31) N. Sütterlin, "Polymer Handbook", 2版, J. Brandrup, E.H. Immergut編 Interscience, New York, (1975). p.IV-135.
- 32) J.B. Lando, W.W. Doll, J. Macromol. Sci., Phys., B2, 205 (1968).
- 33) A.R. Shultz, F.A. Bovey, J. Polym. Sci., 19, 297 (1956).
- 34) H. M. Mittelhauser Jr, W.W. Graessley, Polymer, 10, 439 (1969).
- 35) A. Chapiro, "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", Interscience (1962).
- 36) 九里善一郎, 上田寿, 志田正二, 篠原健一, 工化誌, 63, 350 (1960)
- 37) K. Wüdrich, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 11, 1293 (1973).
- 38) K. Wüdrich, Eur. Polym. J., 10, 341 (1974).
- 39) A. Peterlin, J.D. Holbrook, Kolloid-Z., 203, 68 (1965).
- 40) H. Sasabe, S. Saito, M. Asahina, H. Kakutani, J. Polym. Sci., A-2, 7, 1405 (1969).
- 41) S. Yano, J. Polym. Sci., A-2, 8, 1057 (1970).
- 42) H. Kakutani, J. Polym. Sci., A-2, 8, 1177 (1970).
- 43) S. Osaki, Y. Ishida, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 12, 1727 (1974).
- 44) C.W. Wilson. G.E. Pake, J. Polym. Sci., 10, 503 (1953).
- 45) D.O. Geymer, Macromol. Chem., 100, 186 (1967).
- 46) K. Yonetani, W.W. Graessley, Polymer, 11, 222 (1970).
- 47) G.N. Patel, L.D'Ilario, A.Keller, Macromol. Chem., 175, 983 (1974).
- 48) K. Nakagawa, Y. Ishida, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 11, 2153 (1973).
- 49) H.G. Olf, A. Peterlin, J. Polym. Sci., A-2, 8, 771 (1970).
- 50) 篠原健一, 柏原久二, "放射線と高分子", 槇書店, (1968).
- 51) O. Saito, J. Phys. Soc. Japan, 13, 1451 (1958).
- 52) C. Wippler, J. Polym. Sci., 29, 585 (1958).
- 53) A. Henglein, W. Schnabel, Current Topics Radiat. Res., 2, 1 (1965).
- 54) 雨宮綾夫編, "放射線化学入門(下)". 丸善, (1962) P. 582.
- 55) N. Colebourne, E. Collison, F.S. Dainton, Trans. Faraday Soc., 59, 886 (1963).
- 56) M.I. Bro, J. Appl. Polym. Sci., 1, 310 (1959).

- 57) K. Watanabe, T. Nakayama, J. Mottle, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 2, 369 (1962).
- 58) 日本化学会編, "実験化学講座14". 丸善, (1966) P. 621.
- 59) K.L. Paciorek, B.A. Merkl, C.T. Lenk, J. Org. Chem., 27, 266 (1962).
- 60) Z. Mayer, J. Macromol. Sci., Rev., C10, 263 (1974).
- 61) B. Troitskii, L.S. Troitskaya, G.A. Razuvagev, Polym. Sci. USSR., 13, 1333 (1971).
- 62) F. Cracco, A.J. Arvia, M. Dole, J. Chem. Phys., 37, 2449 (1962).
- 63) M.G. Ormerod, Polymer, 4, 451 (1963).
- 64) A.A. Miller, I&EC, 51, 1271 (1959).
- 65) S.H. Pinner, Nature, 183, 1108 (1959).
- 66) ビンセント・レオナード・ランツァ, 日特昭43-29665.
- 67) Vincent L. Lanza, U.S. Patent 3,580,829.(1971).
- 68) 勢川雅弘, 小原宏, 日特開昭48-11339.
- 69) W.A. Salmon, L.P. Loan, J. Appl. Polym. Sci., 16, 671 (1972).
- 70) N.A. Nechitailo, P.I. Sanin, Polym. Sci. USSR., 14, 1671 (1972).
- 71) P.J. Flory, "Principales of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, (1953). p.347.
- 72) O. Sisman, C.D. Bopp, ORNL-928 (1951).
- 73) C.D. Bopp, O. Sisman, ORNL-1373 (1954).
- 74) 長岡譲二, 南井宣明, 逸見昭男, 内田照夫, 特開昭47-26434
- 75) R. Samuels, J. Macromol. Sci., Phys., B4, 701 (1970).
- 76) A. Peterlin, J. Mater. Sci., 6, 490 (1971).

## 本研究の発表論文目録

- 101) ポリ(フッ化ビニリデン)の放射線照射効果(第2報), ポリ(フッ化ビニリデン)の放射線による橋かけ: 幕内恵三, 瀬口忠男, 諏訪武, 阿部俊彦, 田村直幸, 武久正昭, 日本化学会誌, 1973, P.1574~1581.
- 102) ポリ(フッ化ビニリデン)の放射線照射効果(第7報), ポリ(フッ化ビニリデン)の放射線橋かけに対する分子構造の影響: 幕内恵三, 浅野雅春, 阿部俊彦, 日本化学会誌, 1976, P.686~691.
- 103) ポリ(フッ化ビニリデン)の放射線照射効果(第6報), ポリ(フッ化ビニリデン)の放射線橋かけに対する分子構造の影響: 幕内恵三, 浅野雅春, 早川直宏, 瀬口忠男, 荒木邦夫, 日本化学会誌, 1975, P.1990~1994.
- 104) ポリ(フッ化ビニリデン)の放射線照射効果(第4報), 溶液中におけるポリ(フッ化ビニリデン)の放射線による主鎖の切断と脱フッ化水素: 幕内恵三, 浅野雅春, 日本化学会誌, 1975, P.728~732.
- 105) Effect of Evolved Hydrogen Fluoride on Radiation-Induced Cross-linking and Dehydrofluorination of Poly(vinylidene Fluoride): Keizo Makuuchi, Masaharu Asano, and Toshihiko Abe, Journal of Polymer science, Polymer Chemistry Edition, 14, 617-625 (1976).
- 106) ポリ(フッ化ビニリデン)の放射線照射効果(第5報), 多官能性モノマーを添加したポリ(フッ化ビニリデン)の放射線による橋かけ: 幕内恵三, 吉井文男, 阿部俊彦, 日本化学会誌, 1975, P.1828~1833.
- 107) ポリ(フッ化ビニリデン)の放射線照射効果(第8報), トリメリット酸トリアリルを添加し放射線橋かけしたポリ(フッ化ビニリデン)の機械的性質: 幕内恵三, 浅野雅春, 荒木邦夫, 高分子論文集, 34, 517~522 (1977).

正誤表

頁	訂正箇所	誤	正
1	8行	減菌	滅菌
1	20~21行	テトラフルオロエチレン	ポリテトラフルオロエチレン
1	F 5行	ポリ(塩化ビニル)	ポリ(塩化ビニル)
13	7行	$-CH_2-\overset{\cdot}{C}F-CH_2-$	$-CH_2-\overset{\cdot}{C}F-CH_2-$
26	9行	Wünderlich	Wünderich
27	F 12行	ポリ酢酸ビニル	ポリ酢酸ビニル
31	図4-6 説明文	モ-バイル成分率	モ-バイル成分分率
33	F 13行	に 線... 2	について
44	図 6-1 説明文	B, ○:	A, ○:
	"	A, ●:	B, ●:
53	図7-3 縦軸	100, 50	1.0, 0.5
"	図7-4 縦軸	100, 50	1.0, 0.5
55	表7-3 説明文	モマ-添加を添加した	モマ-を添加した
61	図8-2 縦軸	$\log(W_s)$	$\log(V)$
73	文献番号 17)	石井甫, 高化, 27, 858	石居雨, 高化, 27, 858 (1970).
76	1行	101)	第2章
	4行	102)	第3章
	7行	103)	第4章
	10行	104)	第5章
	13行	105)	第6章
	17行	106)	第7章
	20行	107)	第8章