

JAERI-M

7394

放射線重合および高分子の照射効果に
関する研究

1977年12月

瀬口忠男

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.

放射線重合および高分子の照射効果に関する研究

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

瀬口忠男

(1977年10月26日受理)

放射線 (γ 線, 加速電子線) によって引き起こされる高分子合成および高分子の反応の機構を, 電子スピン共鳴 (ESR), 核磁気共鳴 (NMR), 電子顕微鏡を主体とした機器測定分析によって解明したものである。

高分子合成では, グラフト重合と吸着相重合をとり上げ, 反応活性種の面から重合機構を解析している。グラフト重合については, 前照射したポリエチレンにメチルメタクリレート, ブタジエンなどのモノマーを反応させ, 開始および生長反応の挙動を追跡し, 重合反応の過程を明らかにした。吸着相重合については, ゼオライトに吸着されたアクリロニトリルおよびメチルメタクリレートを低温 (77 °K) で照射し, 室温附近で重合反応させたときの反応機構を活性種と重合収率から解析した。この際, 重合収率の測定に高感度のNMRを用いた。

高分子の反応では, 含フッ素高分子のポリフッ化ビニル, ポリフッ化ビニリデン, ポリテトラフルオルエチレンについて, 照射によって生成捕捉された活性種の挙動を通して, 照射による化学的, 物理的変化を明らかにした。また, 放射線重合で得られるポリテトラフルオルエチレンについて, 重合にともなう重合物の形態変化を観察し, 重合物の構造を明らかにするとともに, 重合結晶化の過程を解析した。

Radiation-Induced Polymerization and Radiation
Effect on Polymers

Tadao SEGUCHI

Division of Pilot Scale Research Station, Takasaki
Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI

(Received October 26, 1977)

The processes of radiation-induced polymerization of monomers and also radiation effects on polymers have been studied by instrumental analyses of electron spin resonance (ESR), nuclear magnetic resonance (NMR) and electron microscopy.

In radiation-induced polymerization, graft-copolymerization and absorbed state polymerization were taken up. For graft-copolymerization, monomers such as methylmethacrylate and butadiene were made to react with irradiated polyethylene, and behaviors of the initiating radicals and propagating radicals were followed under the reaction by ESR. For absorbed state polymerization, acrylonitrile/zeolite and methylmethacrylate/zeolite were chosen. Absorbed monomers were irradiated at 77°K and polymerized at room temperature. Active species and the concentrations were measured by ESR and the yields of polymer were observed by NMR.

In radiation effect on polymers, polyvinylfluoride, polyvinylidene fluoride and polytetrafluoroethylene were taken up. Active species trapped in the polymer matrixes were identified and decay and reactivity of the species were also studied. On the basis of information from the electron microscopy and x-ray analysis, radiation effects on these polymers are described. In polytetrafluoroethylene produced by radiation polymerization, the relation between morphology and polymerization conditions and also the process of crystallization during polymerization were studied.

Keywords: Radiation-induced polymerization, Radiation effect, Polymer, Absorbed state, Mechanism of polymerization, Graft-copolymerization, ESR, NMR, Electron microscopy, Polyvinylfluoride, Polyvinylidene fluoride, Polytetrafluoroethylene, Polyethylene

目 次

1. 序 論	1
1.1 放射線高分子化学	1
1.2 放射線高分子化学における現在の問題点	2
1.3 本研究の目的	3
2. 高分子フリーラジカルの減衰反応	6
2.1 緒 言	6
2.2 実験方法	7
2.3 拡散の式	7
2.4 実験結果	9
2.5 考 察	17
3. 放射線グラフト重合	29
3.1 ポリエチレンのアルキルラジカルを開始種とするグラフト重合	29
3.1.1 緒 言	29
3.1.2 実験方法	29
3.1.3 実験結果	30
3.1.4 考 察	39
3.2 ポリエチレンのアリルラジカルを開始種とするグラフト重合	42
3.2.1 緒 言	42
3.2.2 実験方法	43
3.2.3 実験結果	43
3.2.4 考 察	52
4. 吸着相放射線重合	59
4.1 ゼオライトに吸着されたアクリロニトリルの放射線重合	59
4.1.1 緒 言	59
4.1.2 実験方法	59
4.1.3 実験結果	62
4.1.4 考 察	80
4.2 ゼオライトに吸着されたメチルメタクリレートの放射線重合	86
4.2.1 緒 言	86
4.2.2 実験方法	86
4.2.3 実験結果	86
4.2.4 考 察	92
4.2.5 ま と め	96
5. 含フッ素高分子の照射効果	98
5.1 ポリフッ化ビニリデンの照射効果	98
5.1.1 緒 言	98

5.1.2	実験方法	98
5.1.3	実験結果と解析	100
5.1.4	考 察	117
5.2	ポリフッ化ビニルの照射効果	120
5.2.1	緒 言	120
5.2.2	実験方法	121
5.2.3	実験結果と解析	121
5.2.4	考 察	130
5.3	ポリ四フッ化エチレンの照射効果	133
5.3.1	緒 言	133
5.3.2	実験方法	134
5.3.3	実験結果	135
5.3.4	考 察	141
5.3.5	線量計としての利用	144
6.	放射線重合ポリ四フッ化エチレンの形態	151
6.1	放射線乳化重合ポリ四フッ化エチレンの形態	151
6.1.1	緒 言	151
6.1.2	実験方法	152
6.1.3	実験結果	152
6.1.4	考 察	159
6.2	乳化重合ポリ四フッ化エチレンの物性	163
6.2.1	緒 言	163
6.2.2	実験方法	163
6.2.3	実験結果	163
6.2.4	考 察	170
7.	総 括	174
謝 辞		176

1. 序 論

1.1 放射線高分子化学

放射線と高分子の結びつきは、古くは1928年に報告された電子線によるゴムの架橋の研究¹⁾から始まると言われているが、両者の結びつきが広く認識されるようになったのは1940年代の末から1950年代の初めにかけて原子炉が運転されるようになってからである。

初めは原子炉工学の立場からプラスチックやゴムが放射線場で材料としての特性を保持できるか否かについて研究が行われてきた。²⁾ その研究の中でポリエチレンが放射線によって架橋し、耐熱性、機械的強度などが向上するというCharlesbyの研究³⁾が報告されてからは、放射線が高分子の合成あるいは改質のために利用されるようになった。この立場から高分子関係者は放射線に強い関心をもち、放射線を用いる研究が高分子化学の分野でも幅広く行われるようになり、放射線高分子化学という新しい研究分野が確立した。^{3.4.5.6.7.8)}

今日では放射線の高分子への応用は多岐にわたっているが、これを大きく分けると、(1) 気液、固相の均一相の重合、(2) 木材、コンクリートあるいは石膏などに単量体を含浸させて重合する不均一相での重合、(3) 天然および合成高分子へのグラフト重合、(4) プラスチックやゴムの架橋による改質などである。均一相あるいは不均一相の放射線重合では、重合開始剤などを添加しないから、生成される高分子の純度が高いこと、低温でも重合反応を開始するために、開始剤使用のような反応系に熱を加える必要もなく反応の制御も容易であること、低温ガラス相あるいは結晶相でも重合できること等の特徴がある。グラフト重合では触媒法に比較して応用範囲が広く、ほとんどすべての系に利用できることなど放射線の利点を数多く挙げることができる。すでに木材とプラスチックとの複合材(ウッドプラスチック)の製造、塗料の硬化、電線被覆材の架橋による改質等は実用化されており、今後もこの分野はますます発展することが予想されている。しかし放射線利用の初期に大きな期待のもたれていた高分子合成、グラフト重合などは必ずしも期待されたようには発展していないようである。その理由としては放射線の照射線量に対して重合収率が低いという効率の問題、また放射線で効率よく重合する系は、触媒を用いても同様な反応が可能であるということが挙げられる。このことは経済性まで含めた場合に、放射線重合が有利であるという系が未だ見いだされていないからであると考えられる。

高分子と放射線に関するこれまでの多くの研究は、放射線の応用をめざしていたために、その研究方法は反応終了後に収率を測定し、実用的尺度で放射線の効用を評価する方法をとっている。すなわち、重合反応では重合収率を、照射効果ではゲル分率を測定するという方法である。最近になって、重合の場合には分子量分布などが測定されるようになり、重合の解析に活用されているが、グラフト重合では収率、架橋反応ではゲル分率以外の測定法が確立されているとはいえない。したがってこれらの反応の機構に関する議論では仮定あるいは推論が多く、それだけに信頼性が高いものにはなっていない。これには高分子というものが同じ化学構造の

単量体からできていても、分子量、結合の順序の違いによって、またその高分子の生成過程における熱履歴によって物理的性質が大きく変化するという高分子特有の複雑さがある。例えば高分子の代表であるポリエチレンについて言えば、分子量および分子量分布、分岐の数とその長さ、二重結合の数と種類などの分子結合の相異、さらに結晶化度、結晶の大きさ、形状などの集合状態の違いによって物性が変化するので厳密にはポリエチレンの種類は無数にあると考えるおかなければならない。

高分子と放射線の関係を解明するためには高分子のこのような複雑な性質を考慮することは当然のこととして、放射線の作用の過程を追跡することが不可欠であると考えられる。反応の過程が解明されれば、放射線の新しい利用法も開拓され、この分野の発展が期待できるのである。

1.2 放射線高分子化学における現在の問題点

放射線高分子化学を大別すると、放射線重合と高分子に対する照射効果である。前者ではグラフト重合、マトリックス重合、乳化重合などに放射線法の特徴があり、後者では照射の雰囲気および線量率、温度などの照射条件が重要な要因になっていると考えられる。しかしこれらの反応では最終生成物の測定は行われているが、反応の過程すなわち反応機構は推論の域を出ていないと思われる。

グラフト重合の研究は放射線重合の中では最も多くとり上げられている研究の一つである。最近でも年間数十編の論文⁹⁾が公表されているが、その多くは反応させる物質の組合わせをかえ、あるいは反応条件を変えて重合させ、重合収率を測定するという手法をとっている。重合開始の活性種を機器分析で固定する研究はいくつか報告^{10,11)}されているが、開始反応後の重合機構まで追跡した研究¹²⁾はきわめて少ない。したがってグラフト重合の機構については重合収率の結果から定性的な議論は行われているが、定量的な解析はされていないと思われる。最も多く取り上げられているポリエチレンに対するグラフト重合においてさえも、重合の反応開始の活性種がラジカルであると言われている^{4,7)}がそのラジカルの種類について、あるいはその開始反応の過程についても明確にされていない。

ポリエチレンに放射線を照射してから反応させる前照射法グラフト重合では、ポリエチレンに捕捉されるラジカルは結晶に存在するが、一方グラフト反応は非晶域で進行することが知られている。⁷⁾したがってこの捕捉されたラジカルがグラフト反応の開始種となるためには、ラジカルが結晶内から非晶域に移動しなければならず、この移動速度が開始反応の速度と密接な関係にあると考えられる。しかし、このようなラジカル移動に関してはSohmaら、¹³⁾およびDoleら¹⁴⁾の研究があるが、それらは真空中のラジカル減衰の立場から検討しているものであり、グラフト反応の場合にそのまま適応できるものではない。結晶内の捕捉ラジカルがどのような過程と速度で移動するかはグラフト重合の点からも重要な問題である。

ポリエチレンに捕捉されたラジカルとグラフトモノマーの反応性、すなわちモノマーを導入したときのラジカルの減衰速度からアリルラジカルはグラフトの活性種になることが確かめられている¹⁵⁾がアルキルラジカルは活性種にならないと言われてきた。¹⁵⁾しかし、空気中前

照射ではアリルラジカルはほとんど生成されないにもかかわらずグラフト重合が進行することから、この場合には過酸化ラジカルが活性種になるとの説⁴⁾も古くからあり、グラフト重合の機構を考える基本的な点が不明確のままになっている。放射線グラフト重合の特徴を把握し、それを発展させるためにも、基本的な反応の過程を解明することが不可欠であると考えられる。

重合性のモノマーを有機物あるいは無機物のマトリックスの中で重合させる方法は放射線重合の一つの特徴である。特に比較的低温で重合させる方法としては放射線以外にはないと考えられる。マトリックス重合の代表的なものとしては、尿素を主体とした包接化合物の重合^{16~18)}およびシリカゲル、カーボンなどの無機物に吸着させた状態での重合^{19,20)}がある。包接化合物の重合は得られる高分子の立体規則性の観点から興味ももたれている²¹⁾がこの重合機構に関しても研究例²²⁾は少ない。吸着状態の重合機構については、重合初期の活性種について研究が2~3報告^{23,24)}されているが、重合過程についてはほとんど研究が行われていない。無機物に吸着されたモノマーの重合がグラフト重合なのか、単なるマトリックス重合なのかも明確にはされてなく、反応機構の解明が待たれている重合系である。

乳化重合は触媒法の重合として工業的にもよく行われている方法であるが、放射線法でも有力な一つの方法である。特に放射線法では室温あるいはそれ以下の温度でも反応を開始させることができるので、乳化重合の研究法としての興味も持たれている。エチレンの放射線乳化重合がよく研究^{25~27)}されているが、それによると、生成したポリエチレンの物性、形態が、触媒法とは異なる様子を示すと言われており、その理由として反応系に多量に存在する水の放射線分解の寄与が指摘されている。しかしながら、反応機構と得られる高分子の形態についての解明はほとんどなされていない。放射線乳化重合によって得られる高分子が結晶性のものであるときには、重合にともなう高分子の形態がどのように変化するかは高分子化学の立場からも興味があるが、放射線乳化重合の特異性を解明する上でも重要な知見を与えるものと思われる。

高分子の照射効果の研究では、先に述べたように放射線高分子化学の黎明期にポリエチレンを中心として幅広く行われ、その後は大部分の高分子について架橋型か崩壊型かの分類も行われている。また照射線量と機械的性質の関係についても調べられ、照射効果の研究は、1960年代前半で一段落し、その後はこの分野の研究はさほど注目されていないように思われる。しかし高分子化学の方はその後も大きく進展し、高分子の構造、形態がより詳しくなっていると同時に、高分子の種類も多様化している。したがってこの新しい構造、形態の知識を基に、過去の照射効果を見直す時期に来ていると考えられる。すなわち、架橋、崩壊の反応を高分子の形態を考慮して検討し、反応の起こる領域およびその反応の定量化を行う必要があると思われる。特に放射線場で使用される高分子が多くなっている現在では、照射効果を定量的に評価することが求められている。

1.3 本研究の目的

本研究は先に挙げた放射線重合および照射効果の問題点の解明を目的として行ったが、それは反応速度論的機構の解明ではなく、放射線によって引き起こされた反応の過程を機器測定

手段で追跡して、反応機構を明らかにすることを試みた。ここでは機器測定に都合のよい特別な反応条件を設定するのではなく、放射線高分子化学の反応として一般に行われている条件に合わせて反応させ、その反応の過程をできる限り連続的に観測する方法をとった。測定の手段としては、電子スピン共鳴 (ESR)、核磁気共鳴 (NMR) の磁気共鳴と、透過電子顕微鏡 (EM)、走査電子顕微鏡 (SM) の電子顕微鏡を主として使用し、補助的に X 線回折、熱測定 (DSC) を使用した。これらの測定機器を用いた高分子化学および物理の研究方法については、すでに多くの解説書^{28~30)} が出版されているので、ここでは省略する。

放射線グラフト重合では、ポリエチレンへの前照射法グラフト重合を取り上げた。第 2 章ではポリエチレンに捕捉されたアルキルラジカルの結晶内の移動について解析し、グラフト重合の開始種に到る過程を定量的に解明した。グラフト重合過程は第 3 章で取り上げ、アルキルラジカルを開始種とする反応とアリルラジカルを開始種とする反応に分けて述べた。ラジカルの反応開始種としての供給速度とグラフト重合の収率、ラジカル種による捕捉領域の相異と反応性およびグラフト重合収率の関係を明らかにした。

マトリックスの重合ではゼオライトに吸着されたアクリロニトリルとメチルメタクリレートとの重合をとり上げた。吸着相の重合は反応中の重合収率を求めることが重要な点であるが、本研究ではこの点を容易に測定する手段が見い出され、重合機構を解析することが可能となった。

高分子の照射効果では、含フッ素高分子をとり上げ、照射で生成される活性種を同定するとともに、照射雰囲気の効果、特に酸素の効果を中心にして、活性種の酸化反応の立場から照射効果を検討した。

乳化重合ではテトラフルオロエチレンの放射線重合の過程を電子顕微鏡による形態的变化から追跡した。この重合体であるポリテトラフルオロエチレンは典型的な結晶性高分子であり、重合にともなう結晶形態の関係を明らかにした。また重合で得られる微粒子状の試料について、照射効果および熱処理の効果を形態的な変化から解析し、重合で得られたままのポリテトラフルオロエチレンの構造を明らかにした。

文 献

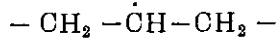
- 1) A. Chapiro, "Radiation Chemistry of Polymeric Systems" High Polymers Vol xv, P. 340 (E. B. Newton, U. S. P., 1, 906, 402 (1929)), Interscience (1962)
- 2) O. Sisman and C. D. Bopp, O. R. N. L., No 928 (1951)
- 3) A. Charlesby, "Atomic Radiations and Polymers" Pergamon Press, London (1959), 団野皓文訳「放射線と高分子」朝倉書店 (1967)
- 4) A. Chapiro, "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", High Polymers Vol. xv, Interscience (1962)
- 5) M. Dole, "The Radiation Chemistry of Macromolecules I, II" Academic Press, New York (1973)
- 6) J. Wilson, "Radiation Chemistry of Monomers, Polymers, and Plastics",

- Marcel Dekkers, Inc., New York (1974)
- 7) 篠原健一, 柏原久二著「放射線と高分子」槇書店(1968)
 - 8) 高分子学会編「放射線高分子化学」高分子工学講座15, 地人書館(昭和41年)
 - 9) 例えば, 筏義人, 放射線化学, 9, No 17, 30 (1974)
 - 10) Y. Tabata, and J. Fujikawa, J. Macro. Sci. Chem., A5, 821 (1971)
 - 11) M. Shimada, Y. Nakamura, Y. Kusama, O. Matsuda, N. Tamura, and E. Kageyama, J. Appl. Poly. Sci., 18, 3379, 3387 (1974)
 - 12) K. Suzuki, J. Polym. Sci., Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 11, 2377 (1973)
 - 13) S. Shimada, H. Kashiwabara, and J. Sohma, J. Polym. Sci., A-2, 8, 1291 (1970)
 - 14) D. C. Waterman and M. Dole, J. Phys. Chem., 74, 1913 (1970)
 - 15) N. Tamura, H. Tachibana, T. Takamatsu, and K. Shinohara, Repts. Prog. Polym. Phys. Japan, 6, 269, 273 (1963)
 - 16) M. Kawasaki, T. Maekawa, K. Hayashi, and S. Okamura, J. Macromol. Chem., 1, 489 (1966)
 - 17) P. Hedvig, S. Kulcscir, and Kiss, Europ. Polym. J., 4, 601 (1968)
 - 18) 吉井, 阿部, 小林, 高分子論文集 32, 477, 399, 406 (1975)
 - 19) R. A. V. Raff, AEC report RLO-2043-2 (1968)
 - 20) K. Fukano and E. Kageyama, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 1309, 1325, 2103 (1975), *ibid* 14, 23, 1031, 1743 (1976)
 - 21) Y. Inoue and A. Nishioka, Polym. J., 3, 149 (1972)
 - 22) 木村良雄, 博士論文(東京大学工学部), (1974)
 - 23) 清水晃, 林晃一郎, 岡村誠三, JAERI 5022, 190 (1969)
 - 24) 東出福司, 金沢淑子, 工化試 73, 105 (1970)
 - 25) V. I. Lukhovitskii, V. V. Polikarpov, A. M. Lebedeva, R. M. Lagucheva, and V. L. Karpov, Vysokomol. Soedin. Ser., A-10, 1297 (1968)
 - 26) S. Senrui, T. Suwa, M. Takehisa et al. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12, 83, 93, 105 (1974)
 - 27) T. Suwa, H. Nakajima, M. Takehisa, and S. Machi, J. Polym. Sci., Polym. Letter Ed., 13, 369 (1975)
 - 28) 高分子学会編「高分子測定法, 構造と物性」培風館(1973)
 - 29) 高分子学会高分子実験学編集委員会編「高分子の磁気共鳴」高分子実験学 18, 共立出版(1976)
 - 30) 林晃一郎編「高分子合成と機器測定」三共出版(1976)

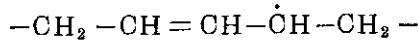
2. 高分子フリーラジカルの減衰反応 —被照射ポリエチレンに生じた アルキルラジカルの減衰機構—

2.1 緒言

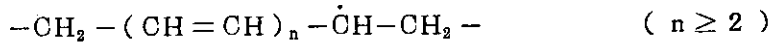
ポリエチレンに放射線照射して生成捕捉されるフリーラジカルについては多数の報告があり、そのラジカル種はすでに同定されている。^{1~5)}それによるとラジカル種はアルキルラジカル、



とアリルラジカル、



およびポリエニルラジカル



の3種に分けられる。アルキルラジカルは照射温度に関係なく生成されるが、室温あるいはそれ以上の温度では不安定である。アリルラジカルは照射後真空中あるいは不活性ガス中に放置すると観測され、室温で比較的安定である。ポリエニラジカルは真空中で大線量照射したときに顕著に観測され、真空中室温では安定である。

アリルおよびポリエニルラジカルは酸素と反応させると急速に反応し、過酸化ラジカルに転換すること⁶⁾、またスチレンなどのモノマーを反応させると、ラジカル濃度が急速に減衰してグラフト重合が進行することからグラフト重合反応の開始種はアリルラジカルである⁷⁾と報告されている。一方アルキルラジカルは酸素あるいは反応性モノマーの雰囲気中で、その減衰速度は真空中に比較して特に大きくないことを理由に、アルキルラジカルがグラフト重合反応の開始種ではないという説⁷⁾がなされている。

真空中におけるアルキルラジカルの減衰に関しては多数の報告があり、その減衰機構は1次反応^{1, 8, 9, 10)}と2次反応^{4, 11, 12, 13, 14)}の機構に大別できる。1次反応の機構では多くの場合、速度定数の異なる2個以上の反応式の組み合わせで解析されている。また2次反応の機構で解析した場合には、反応の初期は反応式からはずれることがあり、一つの実測値のみで実測値をすべて満足させることは困難である。

本章では放射線グラフト重合において、アルキルラジカルがグラフト反応開始にどのような役割を果しているかを解明するための研究を述べる。この目的のために照射によって生成捕捉されたアルキルラジカルの減衰を真空中および反応性物質の雰囲気中で調べた。その結果、アルキルラジカルの減衰はグラフト重合を行わせるような室温から数十度の温度範囲においては、

$$\frac{dc}{dt} = kc^n \quad (c \text{ はラジカル濃度, } k, n \text{ は定数})$$

のような反応式では表わせない。たとえ、多数の1次反応の組み合わせで測定値を表わすことは可能としてもその場合には物理的意味を合理的に説明することは困難である。また、種々の異なる試料のラジカル減衰速度を定量的に説明することが出来ないという結論に至った。そこでこの減衰はポリエチレン結晶内のラジカル移動で決定されると考え、移動速度が律速であると

仮定することにより、実験結果を定量的に解析することができた。さらに結晶内のラジカルの移動がポリマーの主鎖間で起こる分子間の移動か主鎖に沿って起こる分子内の移動かの問題についても検討を加え、ラジカルの移動の速度定数およびその活性化エネルギーの値を求めた。

2.2 実験方法

使用したポリエチレン(PE)は高密度PEのSholex 6050と放射線重合したPEのTakathene¹⁵⁾である。Sholex PEは市販のペレット状のものを熱キシレンに溶解して精製し、冷却結晶化して粉末状の試料にした。単結晶の試料は粉末化したPEを再度0.1%の熱キシレンに溶解し、75℃および85℃の恒温槽内で48時間等温結晶化させた。PEはキシレン中で結晶化すると白濁し沈殿するが、この際、上澄液を滷別し、所定の結晶化温度で結晶化しなかったPEを除去した。室温に冷却してから、アセトンで置換し、粉末状の結晶を取り出した。結晶の大きさ(ポリマーの主鎖方向の結晶の大きさ、あるいはラメラ晶の厚さ)を変えるために、粉末状の結晶をガラスアンプルに入れ真空にして封じ、110℃、120℃、125℃でそれぞれ24時間熱処理した。結晶のラメラの厚さは小角(散乱)X線回折写真法で測定して求めたが、このときの試料はキシレン中で等温結晶化した単結晶をフィルターで徐々に滷過し、積層膜にしたものを使用した。熱処理は粉末状試料と同じ条件で行った。Takatheneは圧力400気圧の気相で放射線重合して得られたものを、そのままの粉末状で使用した。試料P3は30℃重合、P12は70℃重合のものである。Takatheneは微粉末状で比表面が大きく、BET法による測定では、P3、P12はそれぞれ200m²/g、47m²/gである。またX線測定法による結晶化度はP3は77%、P12は63%である。

照射は原子力研究所・高崎研究所の電子線加速器(2Mevのコッククロフト型加速器)で行った。線量率は0.1Mrad/secになるようにコンベアを調節し、1回の電子線照射下の通過により1Mrad照射されるようにして行った。空气中照射の場合は試料をPEの袋に入れて行い、真空中照射の場合はガラスアンプルに封入して行った。

ESRの測定にはVarian V-4502, X-bandのスペクトロメーターを使用し、100kHzの変調で測定した。試料管は内径8mmの石英管を使用した。

X線の測定には理学電機のDC-6及びRV-3を使用し、長周期はカメラ距離300mmで小角写真を得、それより観測した。

2.3 拡散の式

本章で述べる研究ではラジカルの減衰機構をラジカルの結晶内拡散律速と仮定して、拡散方程式を用いて解析した。

拡散の方程式は一般に次の(1)式で表わされる。

$$\frac{\partial u(x, y, z, t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) u(x, y, z, t) \quad (1)$$

ここで $u(x, y, z, t)$ は点 (x, y, z) における t 時間後のラジカル濃度、 D は拡散定数を

表わす。

拡散が一方方向のみに起こる一次元拡散の場合には(2)式となる。

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} \quad (2)$$

拡散が等方的拡散の場合には、極座標に変換して(3)式で表わせる。

$$\frac{\partial u(r, t)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 u(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial u(r, t)}{\partial r} \right] \quad (3)$$

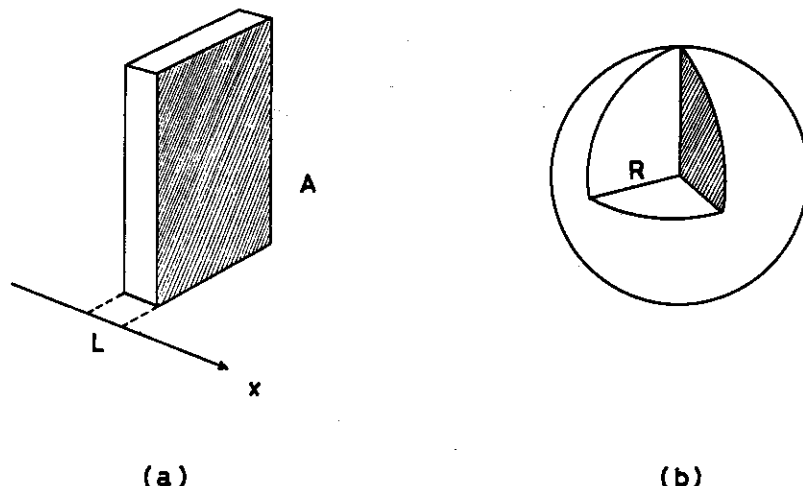


図 2 - 1 ポリエチレン結晶のモデル, (a) 板状結晶, (b) 球状結晶

PEの結晶形状を図 2 - 1 の板状あるいは球状で近似すると、拡散方程式はそれぞれ(2)および(3)式で表示できる。

a) 板状の場合

拡散の方向は x 方向とし、板の厚さを ℓ 、板の断面積を A とする。初期条件を、

(1) 板の両端で濃度は零、すなわち $x = 0, \ell$ のとき、

$$u(x, t) = 0$$

(2) 初期の濃度は板の中では均一、すなわち $t = 0$ のとき、 $u(x, t) = 1$

とすると(2)式の解はフーリエ級数で展開でき、(4)式で表わされる。

$$u(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{n\pi} \cdot \text{Sin}\left(\frac{n\pi}{\ell} x\right) \cdot e^{-\lambda_n^2 \cdot t} \quad (4)$$

$$n = 2k - 1 \quad (\text{奇数})$$

$$\lambda_n = \frac{n\pi\sqrt{D}}{\ell}$$

時間 t 後の板の内に存在するラジカルの全量を U(t) とすると、

$$U(t) = A \int_0^{\ell} u(x, t) dx \quad (5)$$

となる。(4)式を(5)式に代入すると、

$$U(t) = \frac{8A \cdot \ell}{\pi^2} \left\{ e^{-\lambda_1^2 t} + \frac{1}{3^2} e^{-(3\lambda_1)^2 t} + \frac{1}{5^2} e^{-(5\lambda_1)^2 t} + \dots \right\} \quad (6)$$

$t=0$ のとき,

$$U(t) = \frac{8A \cdot \ell}{\pi^2} \left\{ 1 + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{5^2} + \dots + \frac{1}{(2k-1)^2} + \dots \right\}$$

$= \frac{A \cdot \ell}{\pi \sqrt{D}}$
 (6)式で $\lambda_1 = \frac{\pi \sqrt{D}}{\ell}$ が決まれば, $U(t)$ は時間 t で一義的に決まってくる。ここで拡散定数 D を $10^{-17} \text{ cm}^2/\text{sec}$, 板の厚さ ℓ を 10^{-6} cm としたとき, $U(t)$ は t の変化に対して図 2-2 あるいは図 2-3 となる。(6)式は t が大きくなると, 第 2 項以下の寄与は小さくなり, $U(t)$ は $\exp(-\lambda_1^2 t)$ に比例するようになる。

(b) 球状の場合

図 2-1 に示す球体内にラジカルが存在し, その拡散方向が無秩序であるとし, 球の中心からの長さを r , 球の半径を r_0 とする。初期条件を

(1) 球の表面の濃度は零, すなわち $r=r_0$ のとき, $u(r, t) = 0$,

(2) 初期濃度は球の中で均一である。すなわち $t=0$ のとき $u(r, t) = 1$

と仮定する。(3)式において, $r \cdot u(r, t) = w$ と置き換え, (3)式は次のようになる。

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} \quad (7)$$

(7)式の解はフーリエの展開定理により(8)式となる。

$$w = r \cdot u(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{r_0} \cdot r\right) \cdot e^{-\lambda_n^2 t} \quad (8)$$

$$\lambda_n = \frac{n\pi\sqrt{D}}{r_0}$$

$$B_n = \frac{2}{r_0} \int_0^{r_0} r \cdot \sin \frac{n\pi r}{r_0} \cdot dr$$

時間 t 後の球内のラジカル量を $U(t)$ とすると,

$$U(t) = \int_0^{r_0} 4\pi r \cdot u(r, t) dr \quad (9)$$

(8)式を(9)式に代入し, 数値計算すると $U(t)$ が求められる。厳密な数値計算は手数がかかるため, 実際の計算の場合には r_0 を 100 等分し, コンピューターで求めた。この場合も $\lambda_n = \frac{n\pi\sqrt{D}}{r_0}$ をパラメータとして与えなければならない。一次元の場合と同じく, $D = 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $r_0 = 10^{-6} \text{ cm}$ とすると, (9)式は図 2-2, 2-3 で表わされる曲線となる。

2.4 実験結果

2.4.1 空気中室温照射で捕捉されるラジカル

Sholex 6050 の粉末試料を空気中室温で照射した直後の ESR スペクトルを図 2-4 に示す。6 本線に非対称な成分が重なったものであるが, この 6 本線スペクトルはアルキルラジカルに, 非対称成分は過酸化ラジカルによるものと同定されている。¹⁶⁾真空中室温で照射した場

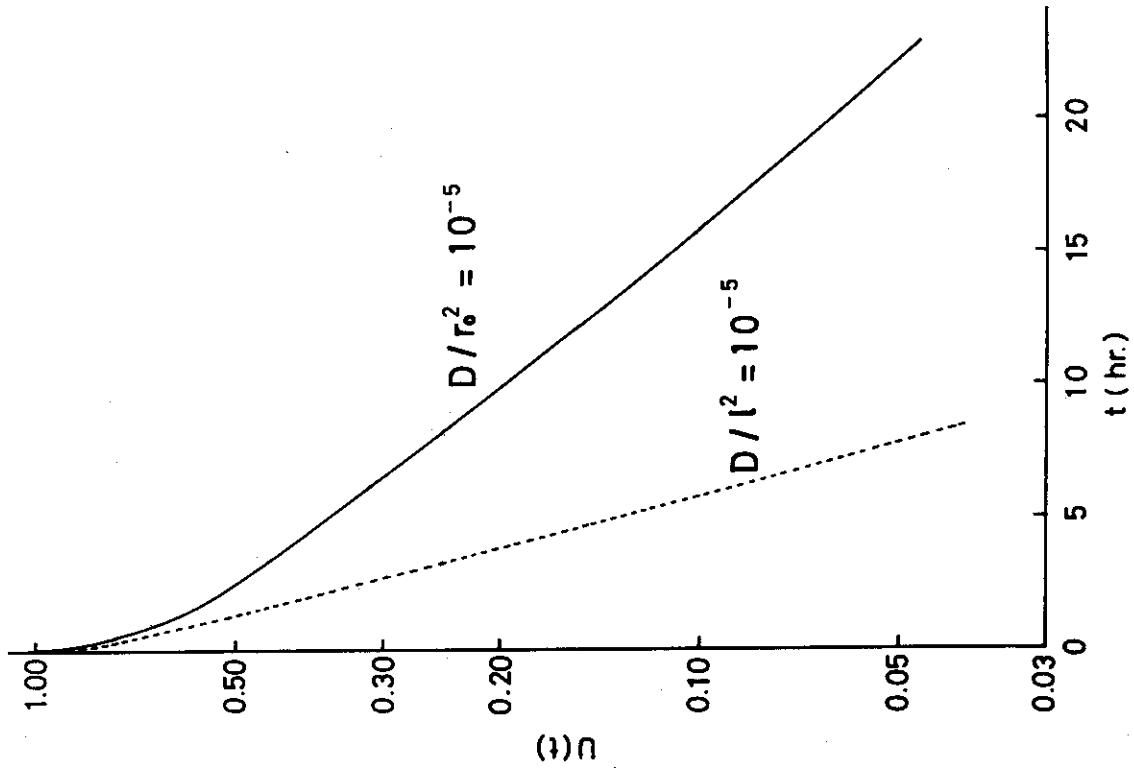


図2-3 $U(t)$ の計算値, 実線は球状結晶モデル式(9)
点線は板状結晶モデル式(6)

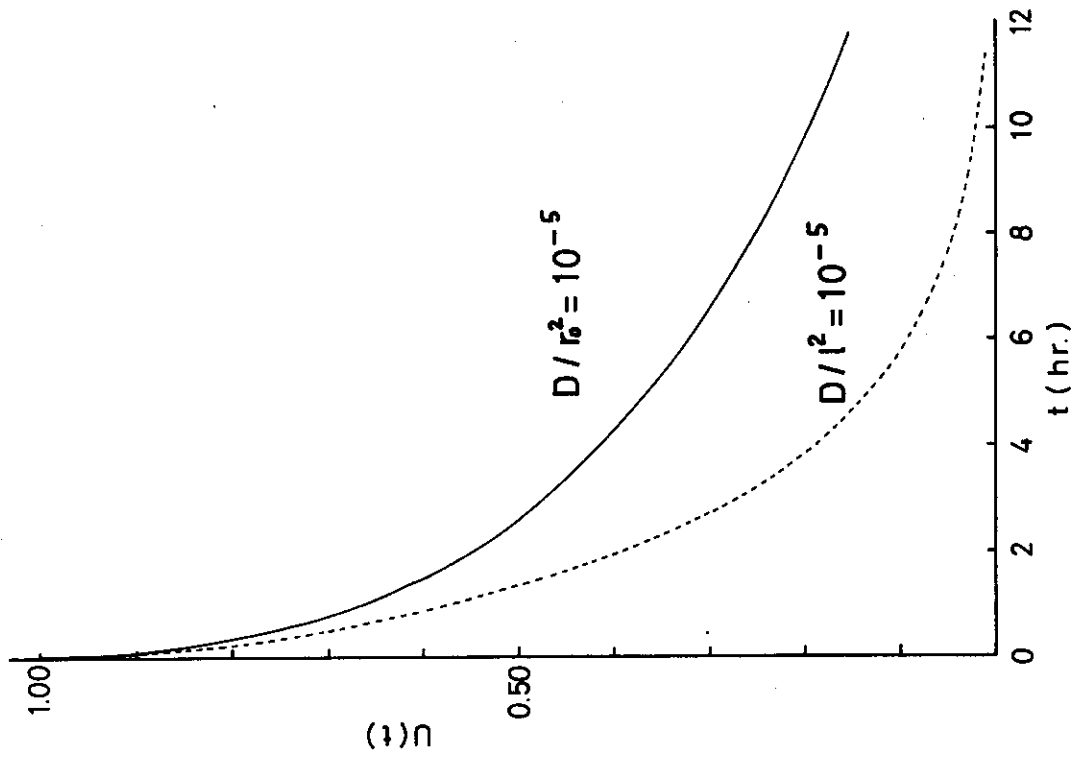


図2-2 $U(t)$ の計算値, 実線は球状結晶モデル式(9)
点線は板状結晶モデル式(6)

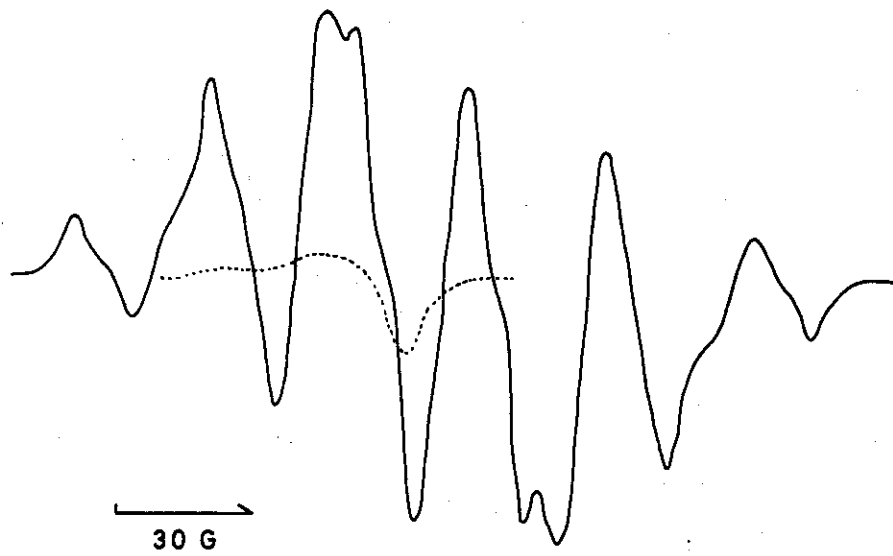


図 2 - 4 ポリエチレンを空气中, 室温で照射したときの ESR スペクトル, 点線は過酸化ラジカルの成分

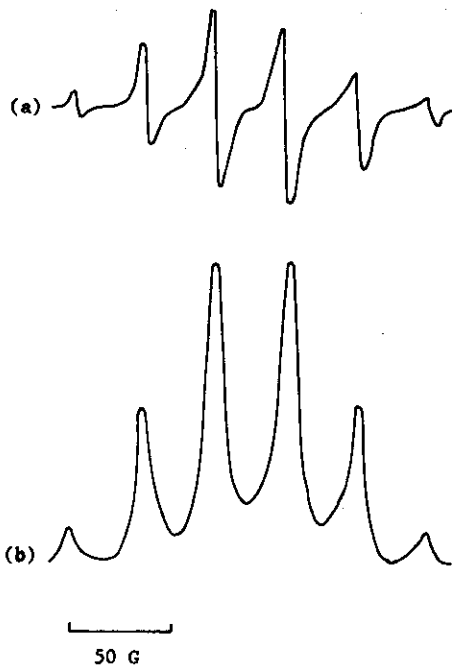


図 2 - 5 単結晶累積膜 (PE) を空气中, 室温で照射したときの ESR スペクトル
 (a) 室温測定 磁場方向と累積膜面を垂直にしたとき
 (b) (a) の積分形

合には図2-4と同様に6本線を主成分とするスペクトルが観察されるが、空气中と異って過酸化ラジカルのかわりに、アリルラジカルに起因するスペクトルが少量であるが重なっている。この試料に室温で空気を入れるとアリルラジカルのみスペクトル成分が過酸化ラジカル成分に変換して、図2-4とほぼ同様のスペクトルになる。2.2節に述べた方法によって作られた単結晶累積膜を用いれば、照射直後に得られるスペクトルは図2-5に示すものになる。このスペクトルは磁場による異方性を顕著に示す。この異方性および6本線の強度比(1:5:10:10:5:1)がアルキルラジカルの理論値と合うことから、空气中室温で照射したときに生成されるラジカル種は大部分がPE結晶内に捕捉されたアルキルラジカルであることを示している。単結晶試料で累積膜としないで粉末状にした場合には図2-4と同じ6本線が観察される。

2.4.2 真空中室温におけるアルキルラジカルの減衰

空气中室温で照射したSholex 6050の粉末を真空にして20℃において、アルキルラジカルの減衰を6本線スペクトルの末端のピークの高さを目安としてプロットすると図2-6に示すものとなる。照射開始から、 10^{-4} mm Hgに脱気して第1回目の測定までに要した時間は約15分であった。真空中のアルキルラジカルの減衰に関してはDoleら¹⁰⁾が報告しているように、アルキルラジカルの減衰につれてアリルラジカルが増加してくる。この機構および速度定数については次章3.1節で詳細に述べるが、減衰速度の目安として初期濃度の半分に減衰する時間(半減期)は約20時間である。

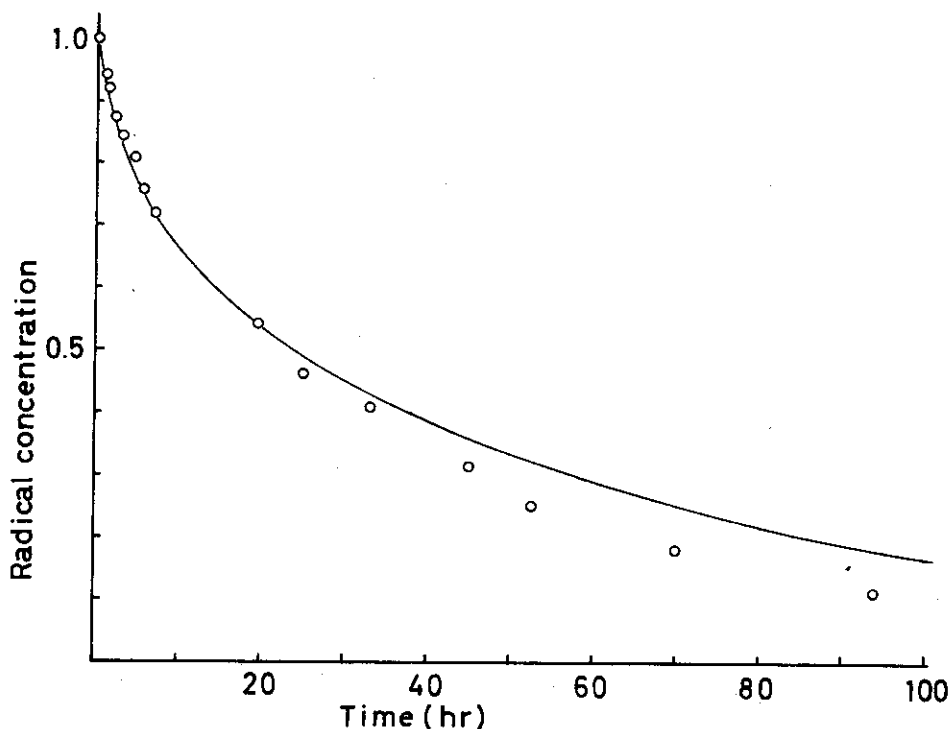


図2-6 Sholex 6050を空气中室温で照射後、真空にして20℃で放置したときのアルキルラジカルの減衰
○印は実測値、実線は式(9)の計算値

2.4.3 空気中におけるアルキルラジカルの減衰

Sholex 6050の粉末試料を空气中室温で3Mrad照射し、空气中20℃で放置したときのアルキルラジカルの減衰を図2-7に示す。空気中においては常に少量の過酸化ラジカルが存在し、それが図2-4の点線で示す非対称スペクトルとなってアルキルラジカルの6本線スペクトルに重なっている。しかし6本線の両端のピークは過酸化ラジカルのスペクトルとは重ならないし、またアリルあるいはポリエニルラジカルの他種のラジカルによるスペクトルとも重ならないこと、さらにラジカルの濃度が変化しても一定温度では両端のピークの形状が変らないから、このピークの高さを測定することによって、相対的なアルキルラジカルの濃度を求めることができる。本実験においてアルキルラジカルの相対濃度はすべてこの方法で測定した。

図2-8はTakathene P3とP12に照射して生成捕捉されたアルキルラジカルの空气中20℃における減衰を示す。図2-7および2-8は初期濃度を1.0に規格化してあるが、絶対濃度はSholex 6050, Takathene P12, P3についてそれぞれ9.8, 5.3, 2.4($\times 10^{17}$ spins/g)である。空気中での減衰速度は真空中に比較すると大きく、半減期でみると約3時間(Sholexの試料の場合)である。図2-7あるいは図2-8の減衰は1次反応ないし2次反応の速度式では表わすことが困難である。

次に単結晶の試料について同様の測定を行うと図2-9の減衰曲線が得られる。この単結晶は希薄溶液中で結晶化したものであり、電子顕微鏡の観察では厚さが100Å強で横(ラテラル)方向の大きさが数 μm の菱形であり、典型的なラメラ状結晶である。

単結晶を結晶化温度以上で熱処理するとラメラ状結晶が厚化することはよく知られている¹⁷⁾が、110℃, 120℃, 125℃でそれぞれ熱処理した試料について前と同様の測定を行うと、アルキルラジカルの減衰は図2-10, 図2-11に示すようになり、熱処理温度が高いほど、すなわち結晶ラメラの厚さが厚いほど減衰速度は低下している。熱処理した試料のX線の長周期の値を表2-1に記す。

2.4.4 反応性分子の雰囲気におけるアルキルラジカルの減衰

酸素分子以外でPEのアルキルラジカルとよく反応する物質として、二酸化窒素(NO_2)、および四塩化炭素を選び、これらの雰囲気におけるアルキルラジカルの減衰を調べ、空気中における減衰の結果と比較した。

四塩化炭素(CCl_4)はPEの非晶域を十分に膨潤させるが、結晶域には何ら影響を与えないことは応幅NMRの実験から確かめられている¹⁸⁾ので、 CCl_4 が結晶内に入らないとみることが妥当であろう。また NO_2 の分子も非晶域には入り込むが結晶内には入らないと仮定する。

NO_2 , CCl_4 をPEに吸収あるいは膨潤させても、ESRの測定上さしつかえないので、実験手段としても都合のよい物質である。

NO_2 ガスの雰囲気におけるアルキルラジカルの減衰を三つの異なる方法で測定して、図2-12に示した。第1の方法は空气中で照射後ただちに脱気し、 NO_2 ガスを封入した。第2の方法は照射前に脱気し、 NO_2 ガスで置換し、十分放置してから照射した。第3の方法は第2の方法と同じであるが、照射後液体窒素温度に試料を冷却し、照射によって発生した水素ガスを脱

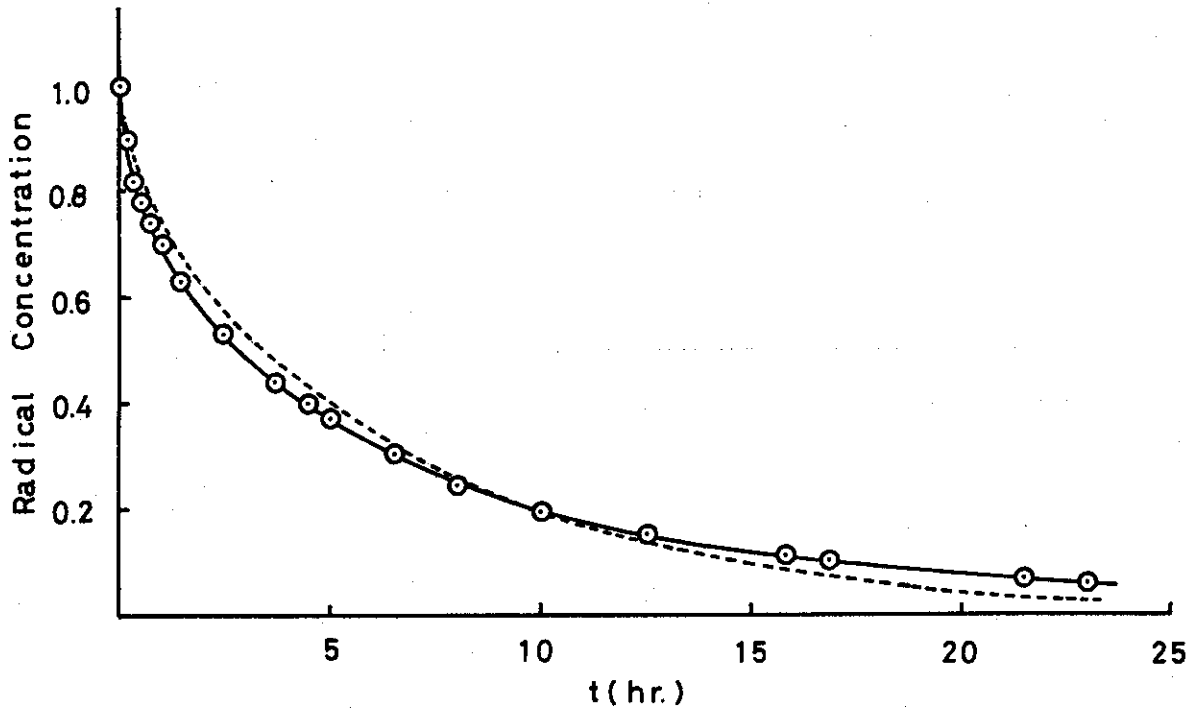


図 2-7 Sholex 6050 を空气中で 3Mrad 照射し 20℃ で放置したときのアルキルラジカルの減衰
○印は実測値, 実線は式(9)の計算値, 点線は式(6)の計算値

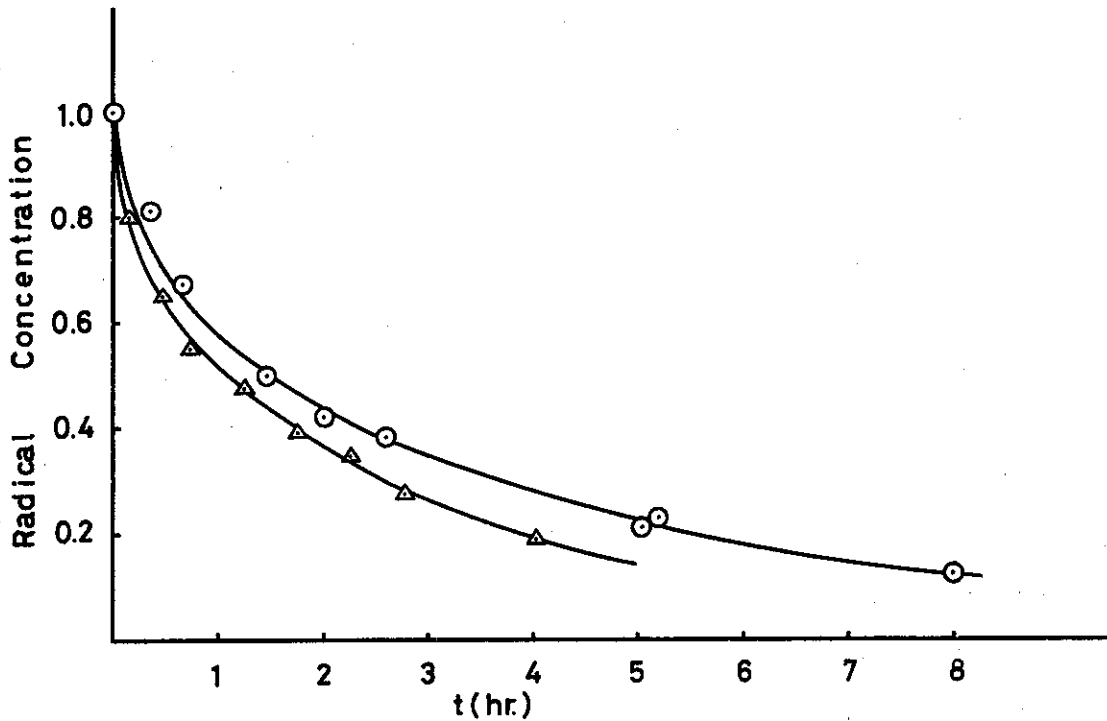


図 2-8 Takatene P12, P3 を空气中で 3Mrad 照射し, 20℃ で放置したときのアルキルラジカルの減衰
○印は P12, △印は P3 の実測値, 実線は式(9)の計算値

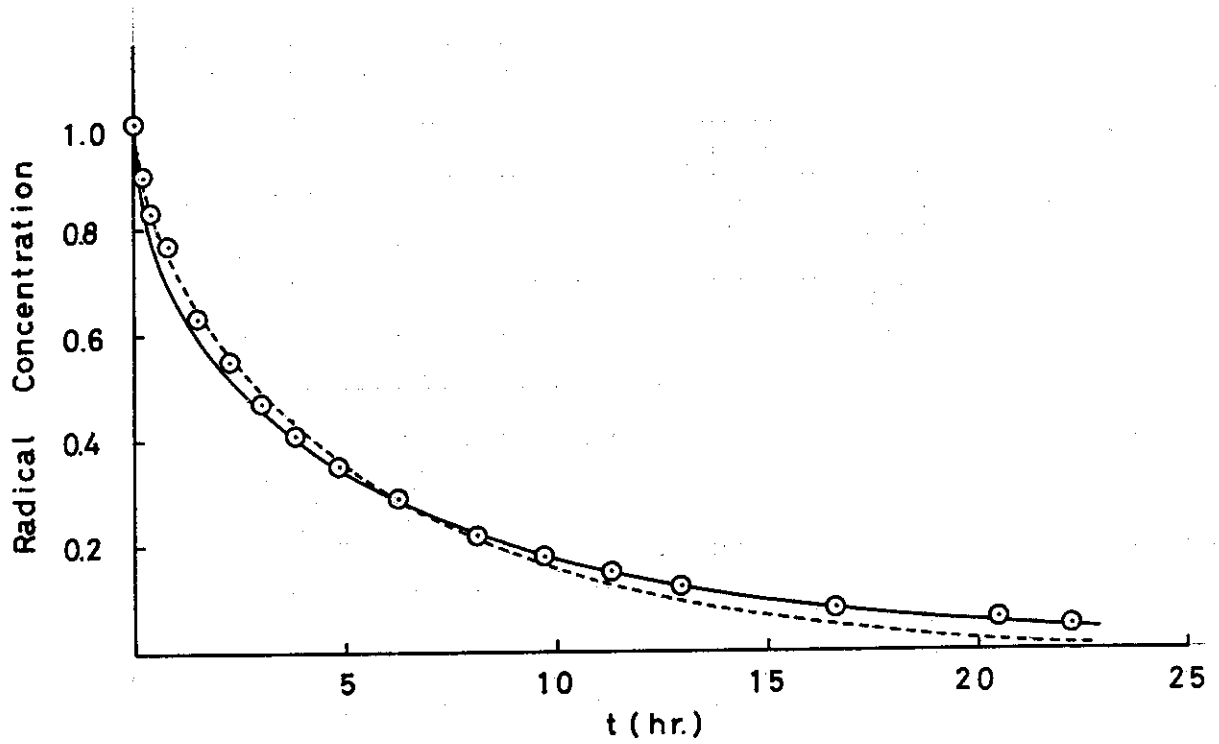


図 2 - 9 (1) 75℃で結晶化した単結晶を空气中で 3Mrad 照射し,
20℃で放置したときのアルキルラジカルの減衰
実線は式(9), 点線は式(6)の計算値

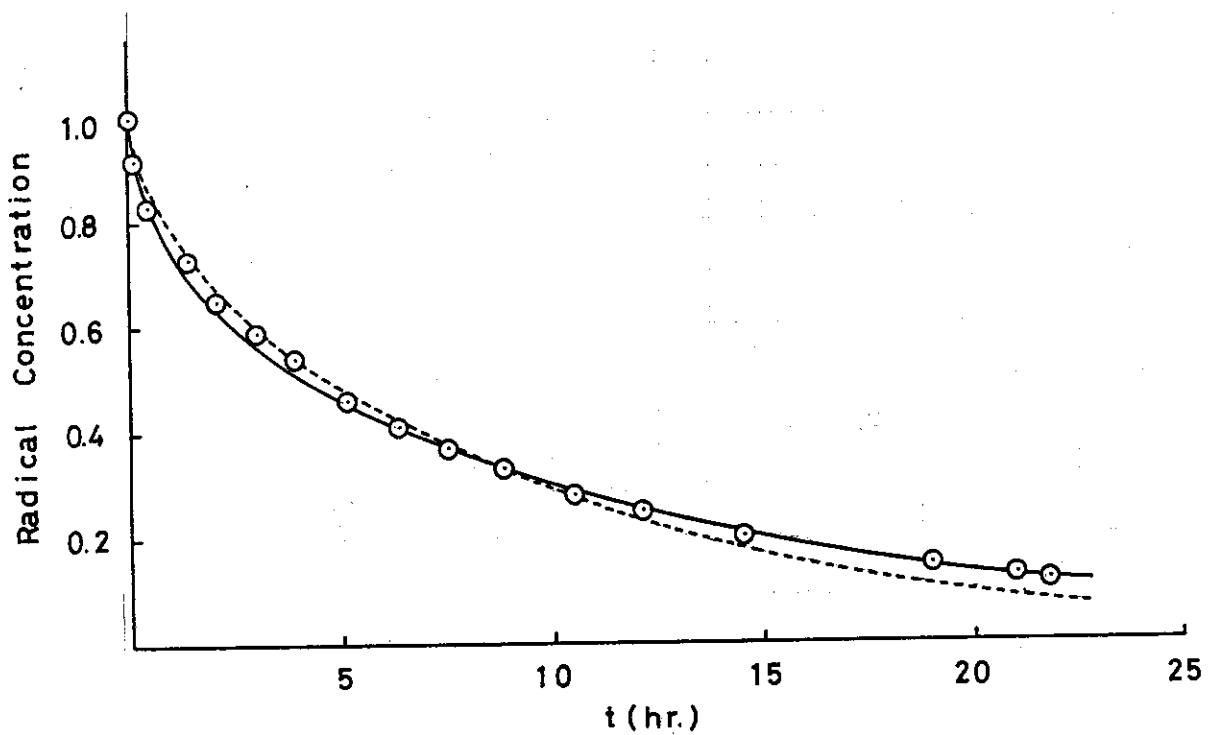


図 2 - 9 (2) 85℃で結晶化した単結晶を空气中で 3Mrad 照射し,
20℃で放置したときのアルキルラジカルの減衰
実線は式(9), 点線は式(6)の計算値

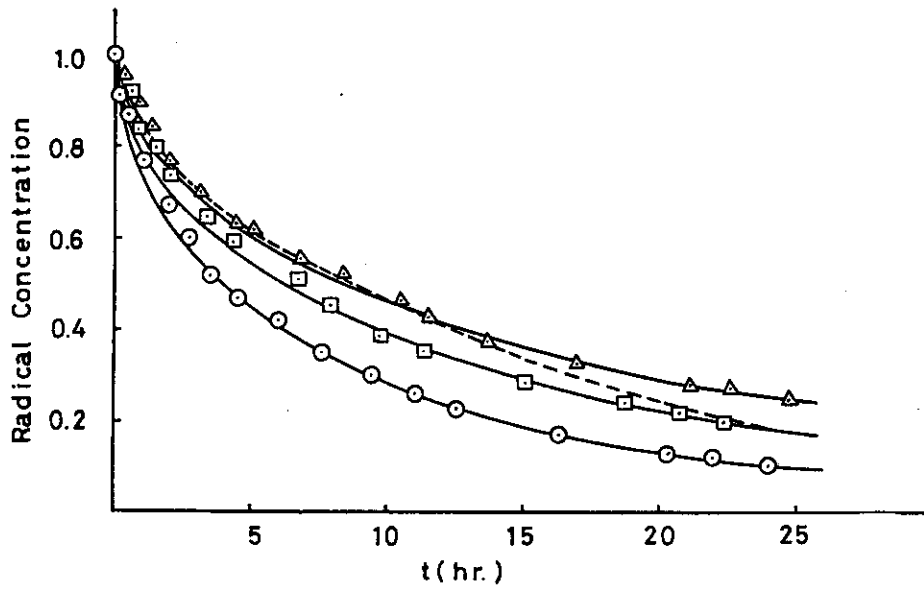


図 2-10 85°Cで結晶化した単結晶を 110°C, 120°C, 125°Cで熱処理した後, 空气中で 3Mrad 照射し, 20°C で放置したときのアルキルラジカルの減衰
 ○印 110°C, □印 120°C, △印 125°Cで熱処理した試料
 実線は式(9), 点線は式(6)の計算値

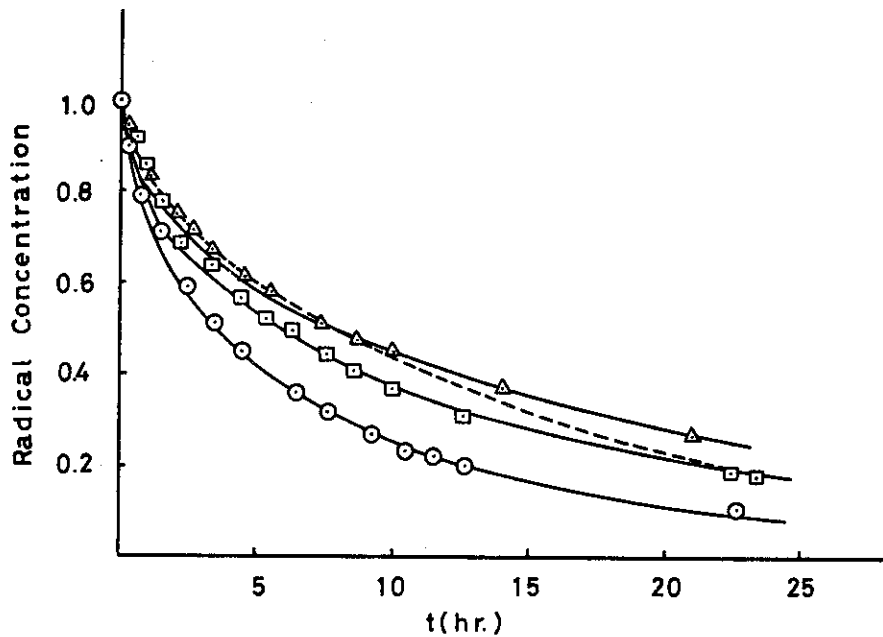


図 2-11 75°Cで結晶化した単結晶を 110°C, 120°C, 125°Cで熱処理した後, 空气中で 3Mrad 照射し, 20°C で放置したときのアルキルラジカルの減衰
 ○印 110°C, □印 120°C, △印 125°Cで熱処理した試料
 実線は式(9), 点線は式(6)の計算値

し、室温に昇温してから測定した。いずれの方法においても封入した NO_2 のガス圧は約500 mm Hgであった。アルキルラジカルの減衰速度は第2の方法が最も大きく、最も小さい第1の方法の3倍(半減期で比較)になっている。

図2-13は CCl_4 雰囲気中におけるアルキルラジカルの減衰を示す。 NO_2 の場合と同様に、空气中照射後、脱気して CCl_4 を封入したときと、あらかじめ CCl_4 で置換してから照射した場合について測定した。図2-13のアルキルラジカルの減衰は CCl_4 を気相で封入したときの測定値であるが、 CCl_4 を液相で封入した場合も同じ減衰を示した。

2.4.5 大線量照射したPE試料についてのアルキルラジカルの減衰

Sholex 6050の粉末に空气中室温で電子線を10, 100, 1000Mrad照射し、これらを空气中、室温に放置し、アルキルラジカルを完全に消滅させる。この試料の各々を再度空气中、室温で3Mrad電子線照射して、空气中20℃におけるアルキルラジカルの減衰を測定した。その結果を図2-14に示す。第1回目の照射線量が100, 1000Mradと大線量になるにつれて、減衰速度は大きくなっているが、10Mrad照射した試料の場合には未照射の試料よりわずかではあるが小さくなっている。

これと同一の試料を広角X線回折で測定し、PE結晶の(110)の反射によるピークについて、その積分幅から結晶の大きさ〔(110)方向の平均の大きさ〕を求めると表2-2に示す値が得られる。この値の大小は図2-14のラジカル減衰速度の大小とちょうど逆の傾向にあることがわかる。

2.4.6 ラジカル減衰の温度による影響

75℃で結晶化した単結晶試料について、照射後、22℃, 30℃, および40℃のそれぞれの一定温度で空气中に放置したときのアルキルラジカルの減衰を図2-15に示す。温度の上昇につれて減衰速度が大きくなっていることがわかる。85℃で結晶化した単結晶についても同様の測定を行った。

2.5 考 察

2.5.1 ラジカル減衰の機構

室温において捕捉されているアルキルラジカルがPEの結晶に存在していることは図2-5の結果によって証明される。ラジカルが減衰することは結晶内に反応性の物質が入ってくるか、あるいはラジカル自身が結晶内を移動して、反応性物質と反応して消滅するかのどちらかである。真空中でも減衰するという事実からすれば、ラジカルが結晶内を移動するのが妥当な考えである。

酸素あるいは二酸化窒素および四塩化炭素の雰囲気において、アルキルラジカルが結晶の表面に現れると直ちにこれらの分子と反応して消滅すると仮定すれば、ラジカルの減衰速度はポリエチレン結晶内のラジカルの移動速度および結晶の大きさによって決定されることになる。

Table 2-1 D/R^2 and D/L^2 for annealed samples and the long period from scattering small-angle x-ray

Crystallization Temperature (°C)	Annealing Temperature (°C)	$D/R^2 \times 10^6 \text{sec}^{-1}$	$D/L^2 \times 10^6 \text{sec}^{-1}$	Long period (Å)
75	-	11.1	4.68	113
	110	6.95	3.04	123
	120	4.33	2.01	189
	125	3.18	1.61	265
85	-	8.96	3.76	123
	110	7.93	3.50	128
	120	4.65	2.16	171
	125	3.45	1.76	221

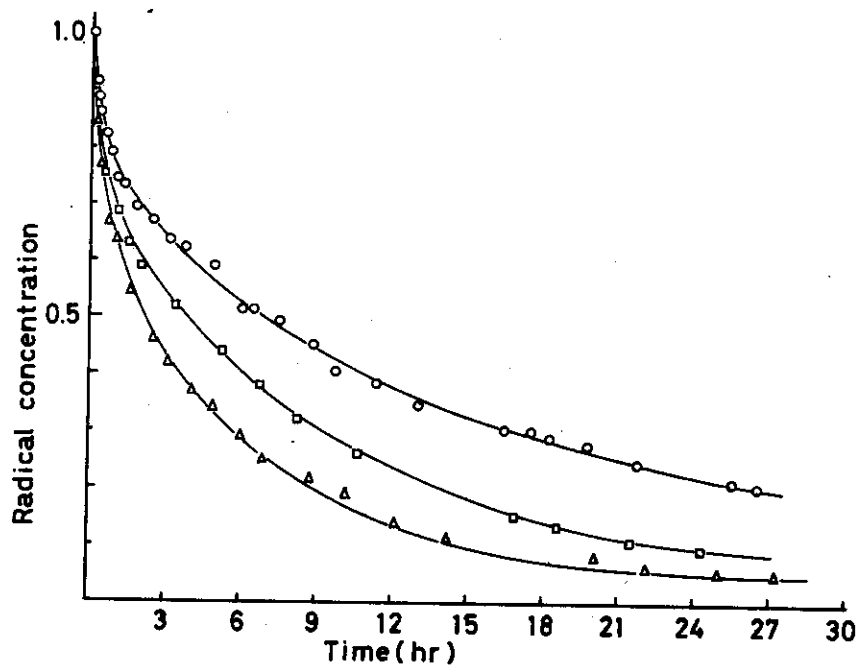


図 2-12 Sholex 6050 に捕捉されたアルキルラジカルを NO_2 ガス雰囲気中で 20°C に放置したときの減衰
 ○印空気中で 3Mrad 照射後 NO_2 ガスで置換, □印 NO_2 ガスで置換してから 3Mrad 照射し, 照射後発生した H_2 ガスを除去, △印 NO_2 ガスで置換して照射, 実線は式(9)の計算値

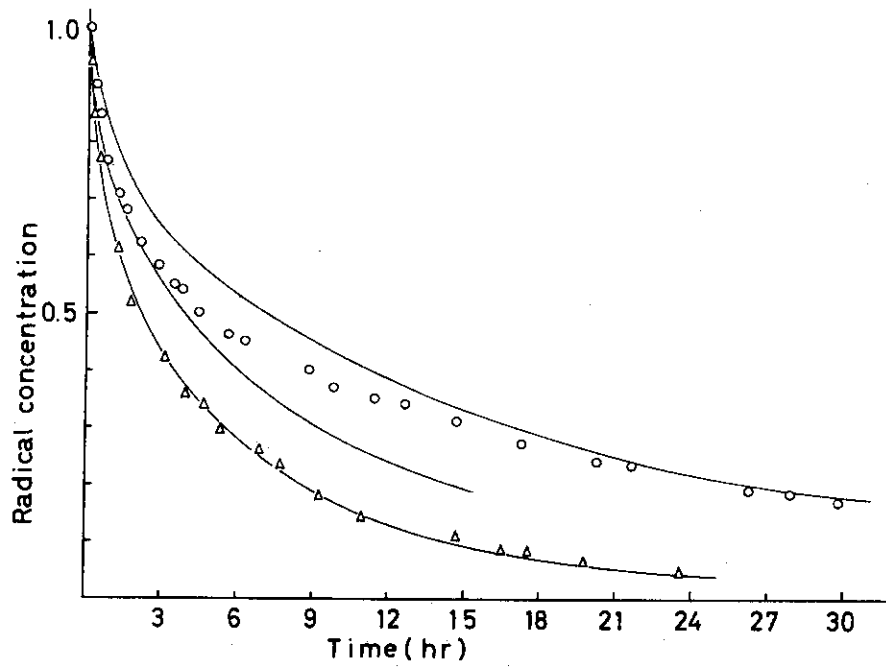


図 2 - 13 Sholex 6050 に捕捉されたアルキルラジカルを CCl_4 ガス雰囲気中で $20^\circ C$ に放置したときの減衰
○印 空气中で照射後 CCl_4 で置換, △印 CCl_4 ガス中で置換してから照射 (3Mrad), 実線は式(9)の計算値

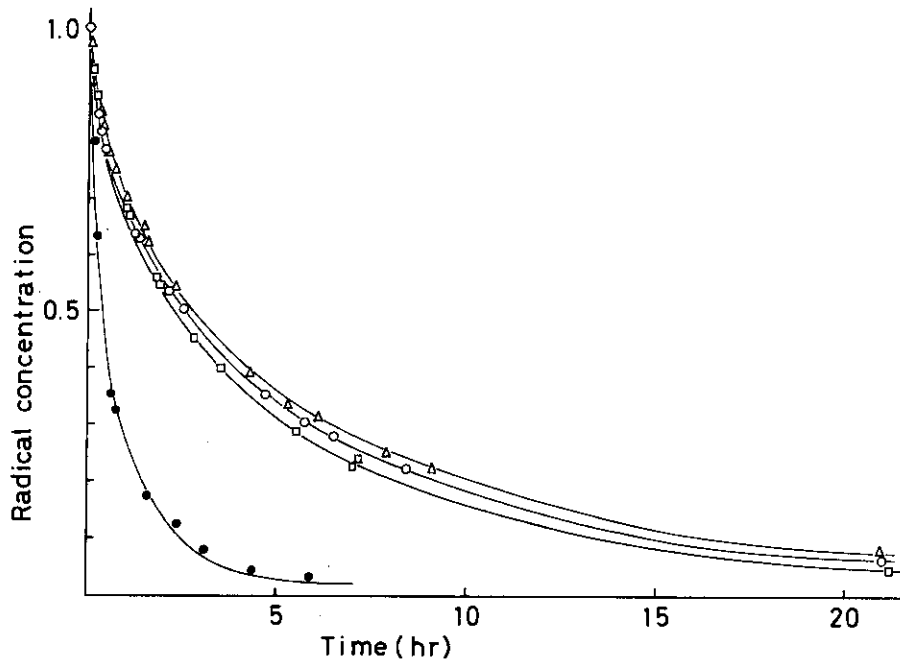


図 2 - 14 Sholex 6050 に空气中室温で照射 (○; 0Mrad, △; 10Mrad, □; 100Mrad, ●; 1000Mrad) し, ラジカルが消滅してから再度 3Mrad 照射して $20^\circ C$ に放置したときのアルキルラジカルの減衰
実線は式(9)の計算値

Table 2-2. D/R^2 for irradiated samples and the crystal size which is calculated from the width of (110) peak of x-ray diffraction.

Irradiated ^{*1} Dose (Mrad)	Initial Radical ^{*2} Concentration (spin/g)	D/R^2 (sec^{-1})	$2R^{*3}$ (A)	Crystal size (A)
0	9.8×10^{17}	1.1×10^{-5}	104	219
10	9.8 "	1.0 "	110	222
100	8.7 "	1.2 "	100	200
1000	1.1 "	6.9 "	41	105

*1) Irradiated in air at room temperature.

*2) 3 Mrad irradiation in air at room temperature after 10 days strage in air at room temperature after first irradiation of *1).

*3) In the case $D = 3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

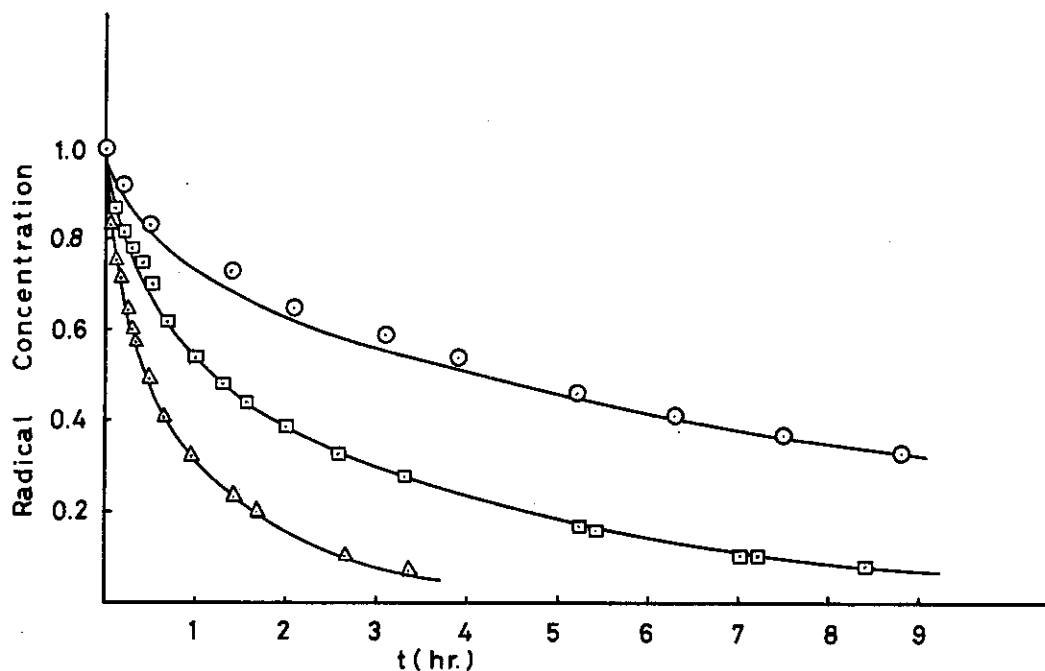


図 2-15 75°Cで結晶化した単結晶を空气中で 3Mrad 照射後、22°C(○), 30°C(□), 40°C(△)で放置したときのアルキルラジカルの減衰
実線は式(9)の計算値

このような機構を考えれば、ラジカルの減衰を拡散の方程式で表わすことができる。

初めに空気中におけるアルキルラジカルの減衰を2.1.3で述べた拡散の方程式で解析する。

拡散の方程式を用いるためにはいくつかの条件が設定されなければならないが、この系では次の二つの条件を仮定する。

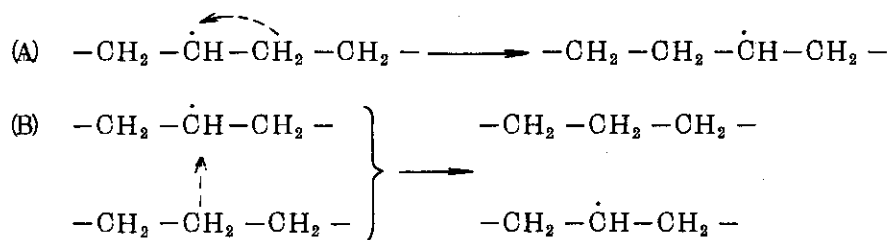
(1) 照射直後のアルキルラジカルは結晶内に均一に分布している。

(2) 結晶表面でのアルキルラジカルの濃度は常に零である。

条件(1)は照射温度が室温であり、すべて孤立ラジカルであることからして妥当である。また、条件(2)はポリエチレンは粉末状であり、空気中では酸素分子が十分に結晶表面に存在しラジカルが結晶表面に現れれば直ちに反応して過酸化ラジカルとなってアルキルラジカルは消滅すると考えられ、妥当な条件である。次は結晶の形状を決めなければならないが、第一近似として、板状のものと球状のもの二つの形状をとり上げることができる。

板状の場合には2.1.3で述べた式(6)が適用でき、球状の場合には式(9)が適用できる。図2-7のラジカル減衰に式(6)と式(9)を適用すれば、それぞれ図2-7の点線と実線で示す曲線になる。これは式(6)、(9)のパラメータ D/r_0^2 を実測値のプロットに最もよく合うように選んであるが、図から明らかなように、式(9)がよりよく実測値に合っている。Takatheneの試料を用いた図2-8についても式(6)は実測値からずれるが、式(9)は図に示すようによく一致している。

次に単結晶の試料について式(6)、(9)をあてはめると図2-9(I)、(II)の曲線が得られ、減衰の初期では式(6)に合っているが減衰の進んだ段階では式(9)に合うようになる。全過程で見ると式(9)のほうがよりよく実測値に合っている。希薄溶液中で結晶化したPEの単結晶はよく知られているようにラメラ状結晶からなりラメラの厚さが 100 \AA 前後、大きさが数 μ に達し、典型的な板状結晶である。¹⁷⁾ PEの分子鎖は板状結晶に対して垂直に配列している。このような形態をとる単結晶試料について板状モデルの式(6)よりもむしろ球状のモデルの式(9)がよりよく適合するということは、次の二つの結論を導かれる。(1)ラジカルの移動は分子鎖に沿って起こるのではなく、分子間で起こっている。(2)ラメラ状の単結晶は完全な板状ではなく、多くの割れ目を有し、モザイク状になって、そこが結晶表面と同じ働きをしている、ということである。アルキルラジカルの移動は水素原子の移動を伴って引き起こされることが明らかにされている⁸⁾が、この移動に関して次の式で示す二つの方法；(A)分子内移動と (B)分子間移動をとりうる。



ラジカルの移動が分子内で起こるとすれば、ラメラ状の単結晶の試料では方程式(6)で完全に解析されなければならないことになる。また、ラジカルの移動が分子間でランダムに起こっていても、ラメラ状の単結晶が電子顕微鏡で観察される数 μ の大きさで結晶が完全であるならば厚さに対して面方向の大きさが数百倍にも達することになるから、ラジカルの減衰はやはり方程式(6)で満足されなければならないであろう。ところが実験の結果は球モデルでよく解析される

ことから上記の二つの結論は同時に満足されなければならない。

ラジカル移動については二つの説があり、Shimada, Kashiwabara, and Sohma¹³⁾は室温以下の温度において分子末端に生じたアルキルラジカルが側鎖のアルキルラジカルに転換するという実験事実から(A)の分子内移動説をとっている。一方Waterman and Dole¹⁰⁾はアルキルラジカルと水素分子(H₂)の反応速度の点から(B)の分子間移動を推測している。本実験の結果は室温附近の温度域においては分子間移動を支持している。

次にラメラ状の単結晶が電子顕微鏡で観察される大きさの単結晶でないことはYodaら²⁰⁾によってX線回折の実験から確かめられている。それによると結晶の(110)方向の大きさはある分布をもっているが平均の大きさは85℃および70℃で結晶化した試料についてそれぞれ250Å, 240Åであると報告されている。また、Takayanagiら²¹⁾はラメラ状の単結晶は潜在的にモザイク状に割れており、これを熱処理すると顕著になると述べている。表2-1に示すとおり、X線の長周期から求めたラメラの厚さは75℃, 85℃で結晶化した試料について113, 123Åであり、これと直交する大きさをYodaらの求めた値にすれば、結晶の形状は長軸と短軸の比が2:1の直方体あるいは径と高さの比が2:1の円柱に近いものと考えられる。図2-9で減衰の初期の実測値が式(9)とずれているのは結晶の形状を球とした近似が粗すぎるためと考えられる。図2-7, 2-8の粉末状の試料において式(9)がよく適用できることはこの試料の結晶形状が単結晶よりはより球形に近いためであると考えられる。

空気中の酸素雰囲気以外のNO₂あるいはCCl₄の雰囲気においてもラジカルの減衰が同じ式で解析できる。図2-12の三つの曲線はいずれも球状モデルの式(9)によるものである。パラメータ D/r_0^2 の値はそれぞれについて表2-5に示してある。空気中で照射後脱気してNO₂のガスを封入した場合(図2-12の曲線(I))に減衰速度が小さくなるのは、封入した分子がポリエチレンの結晶表面に十分に達するためある程度の時間がかかるためと考えられる。またNO₂の雰囲気では照射した後、発生するガス(H₂)を除去しない場合は空気中より減衰速度が小さくなる。このことはH₂が存在するとアルキルラジカルの減衰が促進されるというDole and Cracco⁸⁾の実験事実で説明できる。

CCl₄の雰囲気におけるラジカル減衰も図2-13で示されるように、CCl₄の雰囲気では照射の場合は式(9)で表わされ、パラメータ D/r_0^2 はNO₂の場合と同じである。しかし照射後にCCl₄で置換した場合には、計算値と実測値がずれてくるが、これもNO₂の場合と同じように、CCl₄が結晶表面に到達するのに時間がかかり、式(9)の条件が満足されなくなるためと考えられる。NO₂あるいはCCl₄の雰囲気では照射し、発生した水素ガスを除去しない場合は空気中よりもラジカル減衰が多少速くなっているが、水素を脱気した場合には空気中より遅くなっている。これは式(9)のパラメータ D/r_0^2 が小さくなることであり、Dが一定であれば r_0 。すなわち結晶粒の大きさが増大することになる。NO₂, CCl₄はO₂より分子のサイズは大きいからポリエチレンの結晶の表面に到達しても、ごく表面にまでしか入り込めず、実質的な結晶の大きさを酸素(O₂)の場合よりも大きくしているために、ラジカル減衰を遅くしているものと考えられる。

アルキルラジカルの減衰はこのラジカルがポリエチレン結晶内を水素引き抜き反応を繰り返

えすことによって移動し、結晶表面に出て反応し消滅すると仮定して、空气中および他の反応性物質の雰囲気での減衰挙動を定量的に解明できることが示された。

2.5.2 ラジカル減衰の速度

単結晶を熱処理してラメラ結晶を厚化させた試料のラジカル減衰は図2-10, 図2-11に示すようにラメラの厚さが厚いほど減衰速度は小さくなっているが、このラジカル減衰に拡散の式をあてはめてみると、式(6)の一次元拡散(図中の点線)よりは、実線で表わした式(9)の等方性拡散がよく適用できる。式(6)および(9)が実測値と最もよく合うように選んだときのパラメーター D/ℓ^2 , D/r_0^2 の値を表2-1に示す。ここで D/ℓ^2 は式(6)が半減期のところで実測値に合うように選んだ値である。図2-10に示すように単結晶試料のラジカル減衰は熱処理によって、いっそうよく式(9)に一致する。この事実はラメラの厚化によってモザイク状に分割していた板状の結晶が分子鎖方向に対して大きくなり、それと直角方向に対しては減少することになって結晶の形状が球に近くなるからであると考えられる。

ここで拡散定数 D がポリエチレンの結晶化温度あるいは熱処理によって変化しなければ表2-1の D/ℓ^2 , D/r_0^2 は単に結晶の大きさ(ℓ あるいは $2r_0$)によってのみ変化することになる。表2-1の数値について、 D を一定値(4.0×10^{-18} , 3.0×10^{-18} cm^2/sec)を仮定して ℓ および $2r_0$ を計算すると表2-3の値になる。この値を小角X線回折から求めた長周期の大きさに対応させると、 ℓ よりは $2r_0$ の変化量によく対応している。この結果も結晶内のラジカル移動が分子間で起こり、等方的に無秩序に拡散することを支持するものである。また表2-3の値は拡散定数として、 20°C において $D = 3 \times 10^{-18}$ cm^2/sec が妥当な値であることを示している。

単結晶を熱処理してラメラの厚さを増加させると、アルキルラジカルの減衰速度が小さくなることはOrmerod²²⁾およびTakamatsu and Kaibara²³⁾によっても報告されている。しかし合理的な説明はされていない。Wen, Johnson, and Dole²⁴⁾はポリエチレンの単結晶と高圧結晶化したextended-chain結晶に捕捉されたアルキルラジカルの減衰を真空中で測定しているが、後者の試料についてはラジカルの減衰速度が著しく小さいという結果を得ている。彼らは一次反応式でアリルラジカルに転換すると述べているが、その速度が小さくなることについては、何ら説明をしていない。高圧結晶化した試料は分子鎖が 0.1μ 前後の大きさに延びた結晶になっていることが知られている。²⁵⁾一方分子鎖と直角方向の大きさも $2 \sim 300 \text{ \AA}$ と推測されている。²⁵⁾このextended-chain結晶についても等方性拡散が適用されて、ラジカル減衰速度の小さいことがよく説明できる。

拡散定数 D がTakatheneの試料についても同じ($D = 3 \times 10^{-18}$ cm^2/sec at 20°C)であるとすれば、図2-8の減衰曲線から D/r_0^2 が求められるので、 r_0 すなわちTakatheneの結晶サイズが導かれる。表2-4にこの方法で求めた値と、比較のためにX線による(110)のラインプロファイルから求められる結晶の大きさを示す。結晶サイズはX線から求められる値の方が約2倍大きくなっているが、それぞれの試料についてその相対値はよく一致している。

次にポリエチレンに大線量の照射を行った試料についてもアルキルラジカルの減衰は球状モデルの拡散の式(9)でよく解析できる。図2-14の曲線は式(9)の D/r_0^2 の値を表2-2に記す

Table 2-3 . Crystallite sizes L(Å) and 2R(Å) of annealed samples for three cases of diffusion constant, D, (a) 4.0×10^{-18} (b) 3.0×10^{-18} and (c) 2.5×10^{-18} cm²/sec

Crystallization Temperature (°C)	Annealing Temperature (°C)	Crystallite size (Å)								
		(a)			(b)			(c)		
		L	2R	L	2R	L	2R	L	2R	L
75	—	93	120	80	104	73	95			
	110	115	152	100	131	91	120			
	120	140	182	122	167	111	152			
	125	157	224	137	194	125	177			
85	—	103	134	89	115	82	106			
	110	107	142	94	123	85	112			
	120	136	186	118	161	108	146			
	125	151	214	131	187	119	170			

Table 2-4 D/R^2 and $2R$ for various samples in case $D = 3.0 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{sec}$

Sample	$D/R^2 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$	$2R(\text{\AA})$	Crystal* size (\AA)
Sholex 6050	1.07	106	207
Takathene P3	2.5	63	120
Takathene P12	1.4	92	180

* The value was measured from a width of (110) peak of x-ray diffraction¹⁹⁾

Table 2-5 D/R^2 for the sample stored in NO_2 and in CCl_4

Atmosphere	condition*	$D/R^2 (10^{-6}/\text{sec})$
NO_2	I	3.9
	II	11.5
	III	7.1
CCl_4	I	4.5 (Min.) 8.3 (Max.)
	II	11.5

*Condition I; Stored in atmospheric gases after irradiation in Air.

Condition II; Stored in atmospheric gases after irradiation in the same gases.

Condition III; Stored in atmospheric gases after irradiation in the same gases and removed hydrogen gas produced by irradiation.

値としたときの計算式である。ここでも、拡散定数として $D = 3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{sec}$ をとれば結晶の大きさ ($2r_0$) が求められる。Takathene の場合と同じように X 線から求めた値と、 $2r_0$ の値を表 2-2 に示すが、両者の相対値はよく合っている。X 線回折による結晶の (110) のサイズが $2r_0$ の値より約 2 倍大きくなっているが、これは拡散定数 D の値を決めるときに、結晶の大きさとして、X 線回折の長周期から求められる値を基準にしているからである。X 線から求められる結晶のサイズは長周期から最小値、(110) の反射からは最大値が得られていると考えられる。

以上のように室温において減衰するアルキルラジカルの減衰速度はラジカルを捕捉している結晶の大きさに依存しているから、この減衰速度を測定することによって結晶サイズを求めることが可能である。

2.5.3 ラジカル減衰の温度依存性

試料の温度を上げるとアルキルラジカルの減衰速度は図 2-15 に示すとおり、増加するが、いずれの温度においても拡散の式(9)によくあてはまっている。実測値に最もよく合うときの式(9)のパラメーター D/r_0^2 を絶対温度の逆数 $1/T$ でプロットすると図 2-16 のような直線関係になる。試料は同じものであるから結晶の大きさを意味する r_0 は一定である。したがって、ここでは拡散定数 D が温度 T の関数になる。直線の勾配から求められる活性化エネルギーは 75°C の単結晶については 17.9 kcal/mole 、 85°C の単結晶については 17.5 kcal/mole である。これらの値はそれぞれの試料について、ラジカルの拡散定数 D の活性化エネルギーである。アルキルラジカル減衰の活性化エネルギーとして、Waterman ら¹⁰⁾ は 17 kcal/mole 、Shimada ら²⁶⁾ は 18 kcal/mole と報告しているが、本研究の値とよく合っている。但し彼らは真空中においてアルキルラジカルがアリルラジカルに一次反応で転換するときの活性化エネルギーとして求めている。

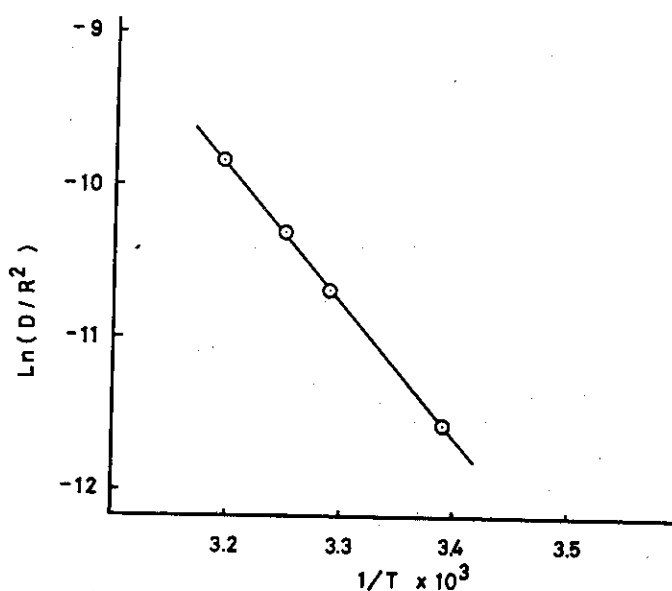


図 2-16 式(9)の D/R^2 (図 2-14) のアレニウスプロット

ここで結晶内を移動するラジカルの活性化エネルギーを二つの成分に分割して考えてみる。それはラジカルが水素原子を引き抜くための化学反応のエネルギー (E_{ch}) と、結晶内で水素原子がラジカルに接近するための物理的エネルギー (E_{ph}) である。

低分子量の炭化水素化合物の気相反応において、アルキルラジカルが他の分子の水素原子を引き抜くための活性化エネルギーは $12 \sim 13 \text{ kcal/mole}^{27,28)}$ であると報告されている。これは化学反応だけの活性化エネルギーによるものであろう。またポリエチレンのアルキルラジカルも水素分子が存在すると、反応の活性化エネルギーは $13 \text{ kcal/mole}^{10)}$ に下がることが報告されているので、 E_{ch} としては 13 kcal/mole が妥当な値となる。全体の活性化エネルギーを $E_{ch} + E_{ph}$ とすれば、この場合は E_{ph} は 5 kcal/mole となる。この 5 kcal/mole のエネルギーは結晶の分子運動の寄与と考えられる。ところが報告されている結晶の分子運動の活性化エネルギーは α 分散として $40 \sim 50 \text{ kcal/mole}^{21)}$ 、 β 分散として $40 \sim 50 \text{ kcal/mole}^{29)}$ であり、 5 kcal/mole に対応する値はない。しかしながら α 、 β 分散の値はいわゆる結晶領域の分子の回転、並進をともなう大規模な運動によるものであり、ラジカルと水素原子を接近させる程度の分子運動はこのような大きな運動に必ずしも対応させることはないであろう。ラジカルが捕捉されていることはすでにその部分の結晶を乱しているのであるから、ラジカル近辺のミクロな分子運動がラジカルに水素原子を接近させ、その運動のエネルギーが E_{ph} の 5 kcal/mole になっているものと考えられる。

文 献

- 1) E. J. Lawton, J. S. Balwit, and R. S. Powell, J. Chem. Phys., 33, 395 (1960)
- 2) H. Kashiwabara, J. Phys. Soc. Japan, 16, 2494 (1961)
- 3) S. Ohnishi, Y. Ikeda, M. Kashiwagi, and I. Nitta, Polymer, 2, 119 (1961)
- 4) A. Charlesby, D. Libby, and M. G. Ormerod, Proc. Roy. Soc., 47, 503 (1961)
- 5) S. Ohnishi, S. Sugimoto, and I. Nitta, J. Chem. Phys., 37, 1283 (1962)
- 6) S. Ohnishi, S. Sugimoto, and I. Nitta, J. Polym. Sci., Part A 1, 605 (1963)
- 7) N. Tamura, H. Tachibana, T. Takamatsu, and K. Shinohara, Rep. Prog. Polym. Phys. Japan, 6, 269, 273 (1963)
- 8) M. Dole and F. Cracco, J. Phys. Chem., 66, 193 (1962)
- 9) F. Cracco, A. J. Arvia, and M. Dole, J. Chem. Phys., 37, 2449 (1962)
- 10) D. C. Waterman and M. Dole, J. Phys. Chem., 74, 1913 (1970)
- 11) M. G. Ormerod, Polymer, 4, 451 (1963)
- 12) S. Nara, S. Shimada, H. Kashiwabara, and J. Sohma, J. Polym. Sci., Part A -2 6, 1435 (1968)

- 13) S. Shimada, H. Kashiwabara, and J. Sohma, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 8, 1291 (1970)
- 14) N. Kusumoto, T. Yamamoto, and M. Takayanagi, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 9, 1173 (1971)
- 15) M. Takehisa, S. Machi, and S. Sawayanagi, *Hydrocarbon Processing*, 47, No 11, 169 (1968)
- 16) 例えば, 新物理学進歩シリーズ10「放射線と高分子」篠原健一, 柏原久二共著, 槇書店 (1968). *Advances in Chemistry Series, No 66*, "Irradiation of Polymers" by M. Dole and D.M. Bodily (1967)
- 17) 例えば "Crystallization of Polymers" by L. Manderkern, McGraw-Hill Book Comp. New York and London (1964)
- 18) K.H. Illers, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, 231, 622 (1969)
- 19) N. Tamura, N. Hayakawa, and T. Fujimura, *Rep. Prog. Polym. Phys. Japan*, 13, 339 (1970)
- 20) O. Yoda, K. Doi, N. Tamura, and I. Kuriyama, *J. Appl. Phys.*, 44, 2211, (1973)
- 21) M. Takayanagi and T. Matsuo, *J. Macromol. Sci. Phys.*, 1, 407 (1967)
- 22) M. G. Ormerod, *Phil. Mag.*, 111, 681 (1965)
- 23) T. Takamatsu and M. Kaibara, *理研報告* 42, 231 (1966)
- 24) W. Y. Wen, D. R. Johnson, and M. Dole, *Macromolecules*, 1, 199 (1974)
- 25) 例えば, B. Wunderlich "Macromolecular Physics" Vol. 1, Academic Press, New York and London (1973)
- 26) S. Shimada, H. Kashiwabara and J. Sohma, *Rep. Prog. Polym. Phys. Japan*, 13, 475 (1970)
- 27) M. H. J. Wijnen and E. W. R. Steacie, *J. Chem. Phys.*, 20, 205 (1952)
- 28) G. H. Miller and E. W. R. Steacie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 6486 (1958)
- 29) N. Saito, K. Okano, S. Iwayanagi, and T. Hideshima, *Advan. Solid State Phys.*, 14, 462-343 (1963)

3. 放射線グラフト重合

3.1 ポリエチレンのアルキルラジカルを開始種とするグラフト重合

3.1.1 緒言

前照射法によるポリエチレン (PE) へのグラフト重合において、真空中で照射後、空気に接触させないでグラフト重合させるモノマーを導入したとき、グラフト反応の開始種は PE に捕捉されたラジカルであると考えられている^{1, 2, 3)}。一方空气中で照射後脱気してモノマーを導入したときには、照射によって生成された PE のラジカルが酸素と反応して過酸化ラジカルとなりグラフト反応の開始種になる^{4, 5)} ということ、照射中に過酸化物が生成され、グラフト反応の際にこれが熱分解してラジカルになり開始種になる⁶⁾ というのが支配的な考え方であった。

しかしながら照射の線量率が高く照射時間の比較的短い場合には、空气中前照射でも真空中前照射と同じようにグラフト反応が進行すること¹⁾、また過酸化物が生成していたとしても、それが熱分解しない程度の室温前後の温度でグラフト反応が十分に起こることなどから、過酸化物開始種の説について疑問視されていた³⁾。

ESR によるグラフト重合の活性種の研究からは、真空中照射の場合、PE に捕捉されたアリルラジカルはグラフト開始種になるが、アルキルラジカルは不活性であると結論づけられていた^{2, 7)}。ところが空气中照射の場合にはアリルラジカルは捕捉されず、また過酸化ラジカルの収率も非常に低いにもかかわらずグラフト反応が起こるという事実は、開始種が過酸化ラジカルというよりはアルキルラジカルであることを推測させるものであった。前章 (第2章) において、空气中照射により PE の結晶内にアルキルラジカルが捕捉され、これが結晶内を移動して表面に出てくることを明らかにしたが、この考え方でグラフト重合を再検討することを試みた。グラフト反応の開始種を明らかにし、開始反応段階の動力学と全体のグラフト収率との関連について考察した。この節ではいくつかの物理的性質の異なる PE を使用して、空气中前照射し、メタクリル酸メチル (MMA) およびブタジエン (BD) を反応させたときのアルキルラジカルの挙動および真空中に放置したときの挙動について述べる。

3.1.2 実験方法

使用したポリエチレン (PE) は高密度 PE の Sholex 5030, 6050 および放射線重合 PE の Takathene^{8, 9)} P 3, P 12 である。Takathene については第2章の実験方法のところで記したものと同一である。これらの試料はすべて粉末状である。

照射は 2 MeV の電子線加速機 (原研高崎研究所 1 号加速機) で行った。粉末試料を PE フィルムでできた袋に約 1 g 入れて空气中室温で 3 Mrad 照射した。照射時間は 30 秒である。照射後の試料を手早く ESR 試料管に入れ、10 分以内で 10^{-4} Torr 以下に脱気した。

MMAあるいはBDはあらかじめESR試料管にブレーカブルシールをはさんで接続してあるガラス管に脱気して封入しておく。グラフト重合はブレーカブルシールを破り、モノマーを20℃の気液平衡圧の気相で導入し、20℃で反応させた。グラフト重合収率はESRと同じ条件で反応させた後、吸着されているモノマーを脱気し重量増を秤量して求めた。またESR試料管内の試料は重合収率の増加とともに増し、これが重量の増加と相関関係にあることが確かめられたので、ESR測定中グラフト収率はこの試料の増加からも求められた。

ESR測定は100Hzの変調で行った。マイクロ波の出力は約0.5mWである。モノマーを導入すると、空洞共振器のQ値は低下するので、これをモードチェックのときにグラウン管に現れる吸収形の半値幅として測定しておき、スペクトル強度の補正に使用した。またグラフト重合の進行にともない試料が増加するが、これは試料管内の試料の高さでスペクトル強度を補正した。ラジカル濃度はDPPHおよびVarian社製の標準試料Pitchを基準にして求めた。

モノマー導入したときのPEへの吸着量および吸着速度は広幅NMRで測定した。広幅NMRの狭幅成分の増加をモノマーの吸着量の目安とした。この場合は未照射のPEを脱気し、モノマーはグラフト重合と同じ条件で導入した。

3.1.3 実験結果

(1) 真空中室温でのアルキルラジカルの減衰

空气中室温でPEに照射したとき、生成捕捉されるラジカル種はアルキル型ラジカルと一部の過酸化ラジカルであることは第2章で述べたとおりである。図3-1はSholex 5030の試料に空气中で照射後直ちに脱気し、真空中20℃に放置したときのESRスペクトルの変化を示す。照射直後では大部分がアルキルラジカルの6本線から成っているが、時間とともに6本線が減衰し、分解能のよくないスペクトルが残ってくる。この成分は次節で詳細に述べるが、アリルラジカルによるスペクトルである。スペクトル強度からラジカル濃度を求め、放置時間に対してプロットすると図3-2となる。照射直後のラジカルはすべてアルキルラジカルとし、6本線スペクトルの両端のピークの高さをラジカル濃度1.0に規格化して、このピークの高さの減衰をアルキルラジカルの濃度の減衰としてプロットした。全体のラジカル濃度は観測されるスペクトルの全強度とし、全体のラジカル濃度からアルキルラジカルの濃度を差し引いたものをアリルラジカルの濃度とした。照射直後のラジカルがすべてアルキルラジカルであるという仮定は第2章の単結晶マットの実験から妥当であると考えられる。Sholex 6050, Takathene P3, P12で同様の測定をすると図3-3, および図3-4の結果が得られる。照射直後のアルキルラジカルの濃度(初期濃度)および長時間室温で放置してアリルラジカルに転換した割合を表3-1に示す。また参考として結晶化度と結晶の大きさの値を併記した。

(2) メタクリル酸メチルをグラフト重合させたときのアルキルラジカルの減衰

室温空气中で照射後脱気したPEにメタクリル酸メチル(MMA)を導入すると、ESRスペクトルは図3-5に示すように反応時間とともに変化する。アルキルラジカルの6本線が減衰するにつれて9本線のスペクトルが増加してくる。真空中ではアリルラジカルが増加したがMMA存在下ではアリルラジカルは検出されない。9本線スペクトルはよく知られているようにMMAの重合生長鎖ラジカル^{10,11)}によるものである。これはMMAの重合物である

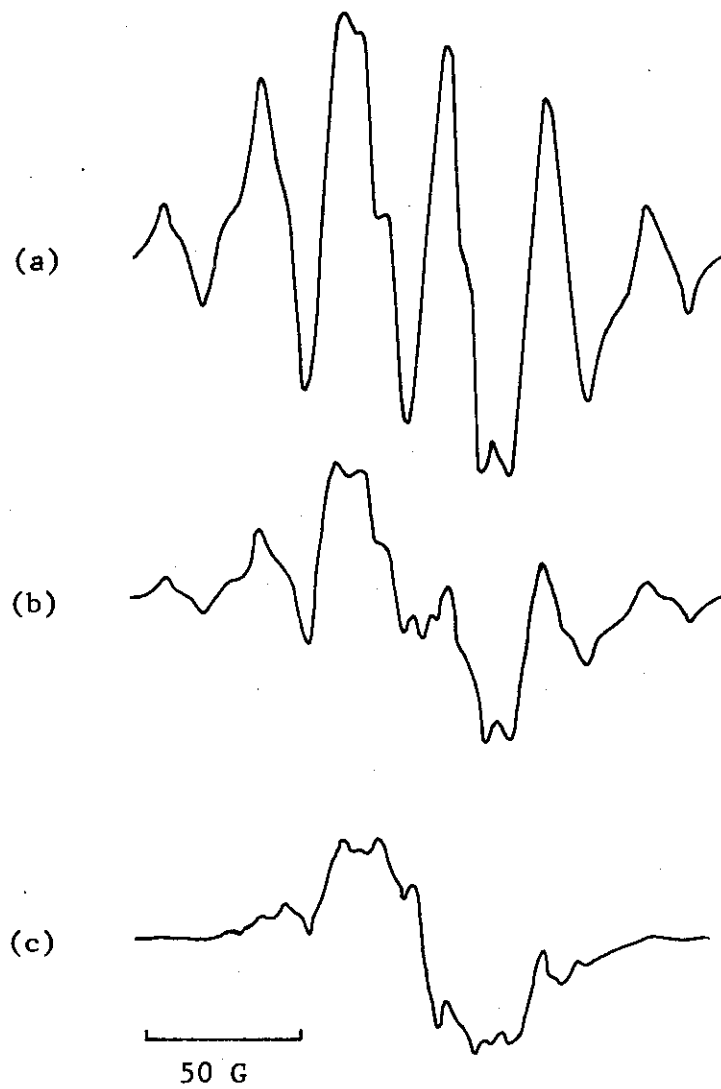


図 3 - 1 Sholex 5030 を空气中室温で照射後, 真空にして 20°C
 で放置したときの ESR スペクトル
 (a) 照射直後, (b) 19 hr 後, (c) 96 hr 後

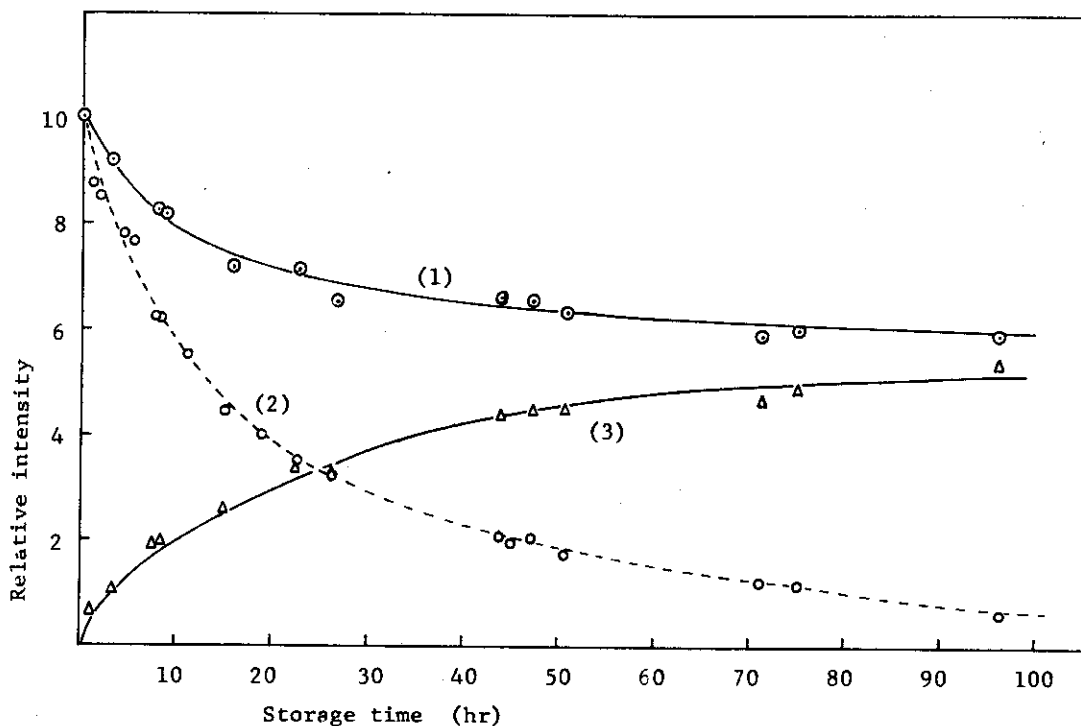


図 3-2 Sholex 5030 を空气中で照射後,真空中 20℃で放置したときのラジカル濃度の変化

⊙; 全体のラジカル, ○; アルキルラジカル, △; アリルラジカル, 実線(1), (3)は計算値(式 1, 2, 3)

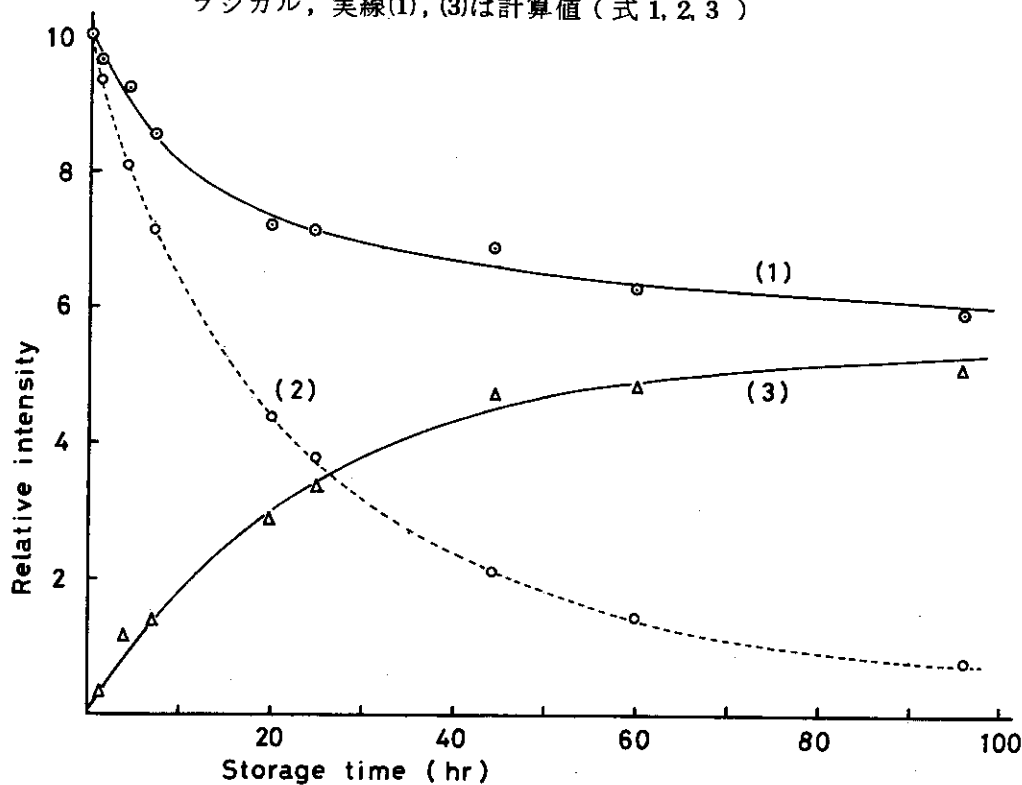


図 3-3 Sholex 6050 を空气中で照射後,真空中 20℃で放置したときのラジカル濃度の変化

⊙; 全体のラジカル, ○; アルキルラジカル, △; アリルラジカル, 実線(1), (3)は計算値

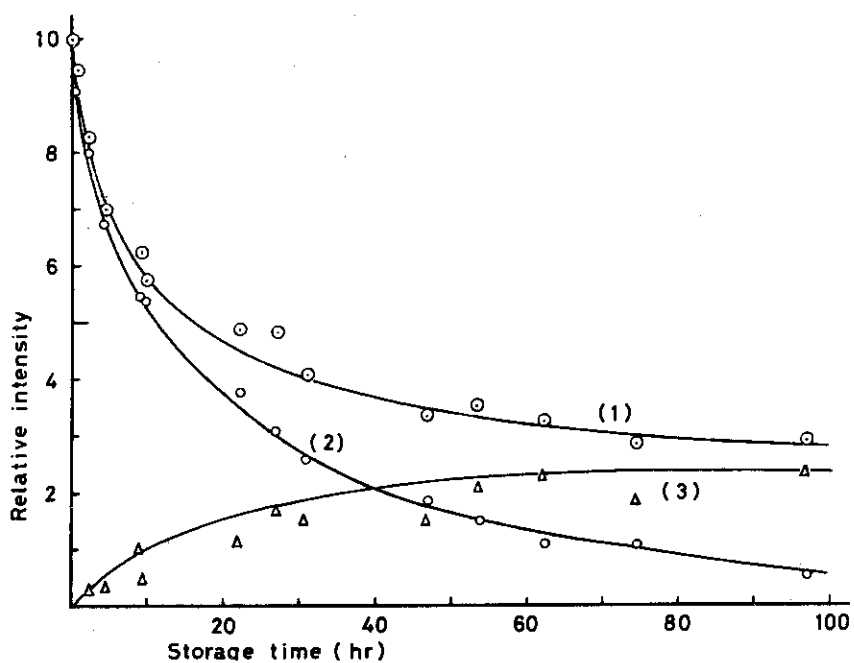


図 3-4(a) Takathene P12を空气中で照射後,真空中20℃で放置したときのラジカル濃度の変化
 ○;全体のラジカル, ○;アルキルラジカル, △;アリ
 ルラジカル, 実線(1), (3)は計算値

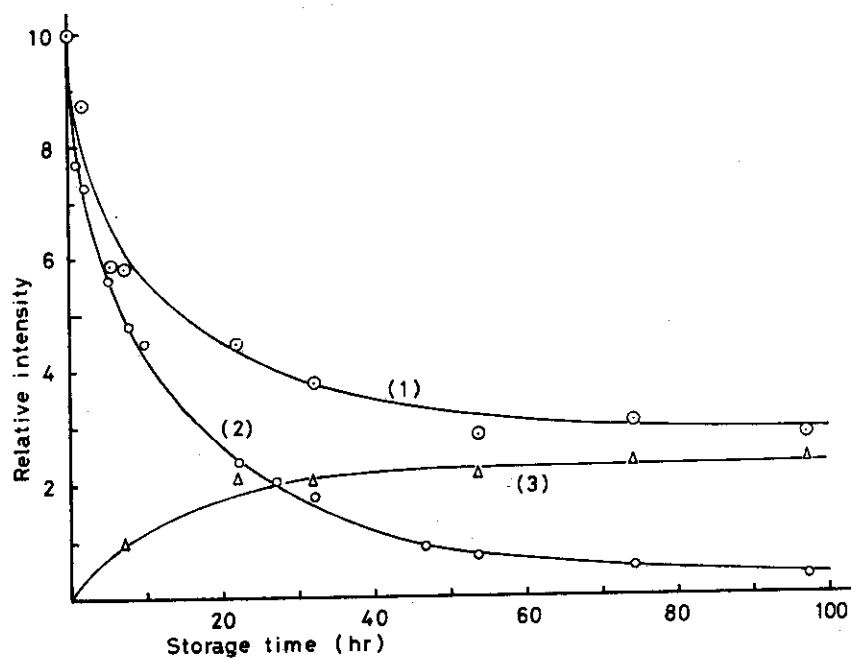


図 3-4(b) Takathene P3を空气中で照射後,真空中20℃で放置したときのラジカル濃度の変化
 ○;全体のラジカル, ○;アルキルラジカル, △;アリ
 ルラジカル, 実線(1), (3)は計算値

Table 3-1. Initial concentration of trapped radicals, their decay constants and the conversion ratio of alkyl to allyl radicals in various polyethylene.

	Sholex		Takathene	
	5030	6050	P12	P3
Initial concentration (10^{17} spins/g)	7.0	9.8	5.3	2.4
K_1 (10^{-19} g/spin·hr)	1.7	1.3	4	9
K_2 (10^{-2} /hr)	4.3	4.1	5	7
Conversion ratio	0.52	0.54	0.25	0.23
Crystallinity (%) ¹¹⁾	78	83	63	77
Crystal size (Å) ¹²⁾		106	92	63

PMMA を照射したときに観測されるスペクトル (図 3-5-d) と同じラジカルで次のような構造をとっている。



図 3-5 の 6 本線, 9 本線の強度の変化を反応時間に対してプロットすると図 3-6 が得られる。図 3-2 と比較するとアリルラジカルのかわりに MMA ラジカルが観測されていることになる。しかしアルキルラジカルの減衰速度は約 2 倍になっているから単にアリルラジカルが MMA ラジカルに置き換えられているということにはならない。また MMA のラジカルは反応の初期段階で生成の速度は大きい, 10 時間以上経るとほぼ一定の量になっている。これは MMA ラジカルが不安定であり, PE ラジカルから MMA ラジカルに転換する量と減衰する量が 10 時間以後で平衡に達するためと考えられる。グラフト収率は図 3-6 の点線で示すように反応時間に対してほぼ直線的に上昇する。一方 Takathene に MMA をグラフト重合させたときには ESR スペクトルの変化は図 3-5 と同じであるが, 反応速度は大きくなり, ラジカル濃度は図 3-7, 3-8 に示すように変化する。MMA ラジカルの濃度は P12 では 3 時間後, P3 では 2 時間後に最大となり, その後は低下する。グラフト重合収率は図 3-7, 3-8 に点線で示すが, 重合速度も PE ラジカルから MMA ラジカルへの転換速度の大きいものほど

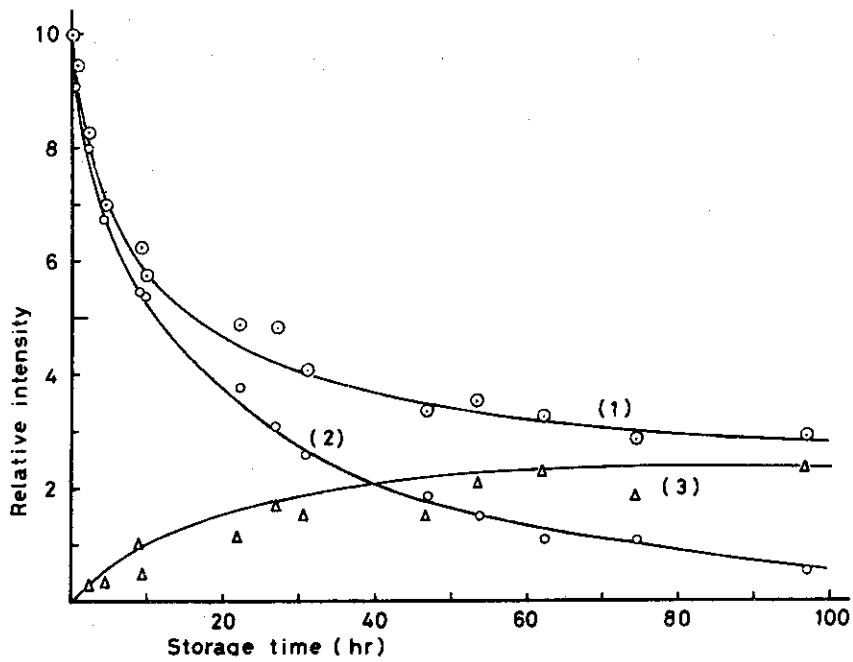


図 3 - 4 (a) Takathene P12 を空气中で照射後, 真空中 20℃ で放置したときのラジカル濃度の変化
 ○ ; 全体のラジカル, ○ ; アルキルラジカル, △ ; アリルラジカル, 実線(1), (3)は計算値

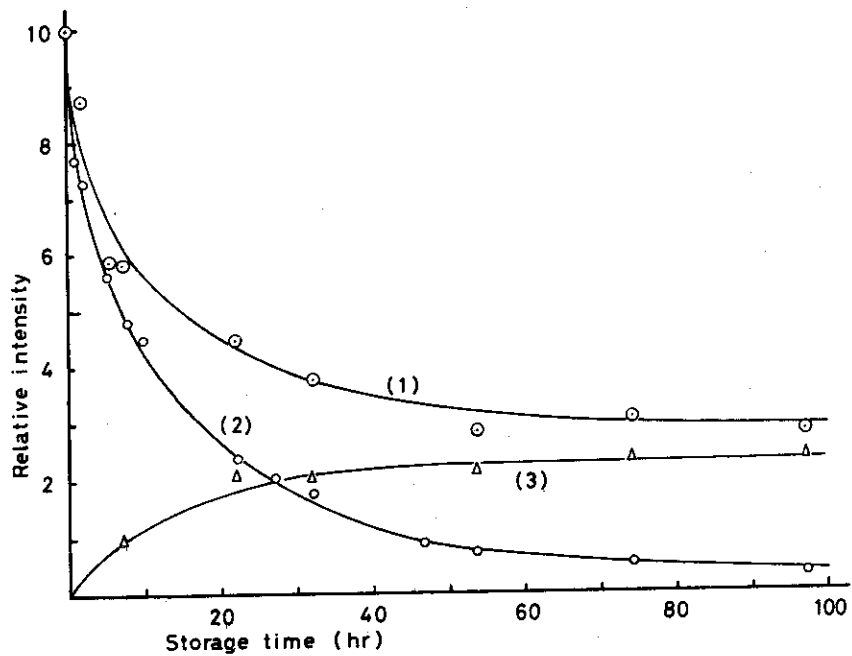


図 3 - 4 (b) Takathene P3 を空气中で照射後, 真空中 20℃ で放置したときのラジカル濃度の変化
 ○ ; 全体のラジカル, ○ ; アルキルラジカル, △ ; アリルラジカル, 実線(1), (3)は計算値

Table 3-1. Initial concentration of trapped radicals, their decay constants and the conversion ratio of alkyl to allyl radicals in various polyethylene.

	Sholex		Takathene	
	5030	6050	P12	P3
Initial concentration (10^{17} spins/g)	7.0	9.8	5.3	2.4
K_1 (10^{-19} g/spin·hr)	1.7	1.3	4	9
K_2 (10^{-2} /hr)	4.3	4.1	5	7
Conversion ratio	0.52	0.54	0.25	0.23
Crystallinity (%) ¹¹⁾	78	83	63	77
Crystal size (Å) ¹²⁾		106	92	63

PMMA を照射したときに観測されるスペクトル (図 3-5-d) と同じラジカルで次のような構造をとっている。



図 3-5 の 6 本線, 9 本線の強度の変化を反応時間に対してプロットすると図 3-6 が得られる。図 3-2 と比較するとアリルラジカルのかわりに MMA ラジカルが観測されていることになる。しかしアルキルラジカルの減衰速度は約 2 倍になっているから単にアリルラジカルが MMA ラジカルに置き換えられているということにはならない。また MMA のラジカルは反応の初期段階で生成の速度は大きい, 10 時間以上経るとほぼ一定の量になっている。これは MMA ラジカルが不安定であり, PE ラジカルから MMA ラジカルに転換する量と減衰する量が 10 時間以後で平衡に達するためと考えられる。グラフト収率は図 3-6 の点線で示すように反応時間に対してほぼ直線的に上昇する。一方 Takathene に MMA をグラフト重合させたときには ESR スペクトルの変化は図 3-5 と同じであるが, 反応速度は大きくなり, ラジカル濃度は図 3-7, 3-8 に示すように変化する。MMA ラジカルの濃度は P12 では 3 時間後, P3 では 2 時間後に最大となり, その後は低下する。グラフト重合収率は図 3-7, 3-8 に点線で示すが, 重合速度も PE ラジカルから MMA ラジカルへの転換速度の大きいものほど

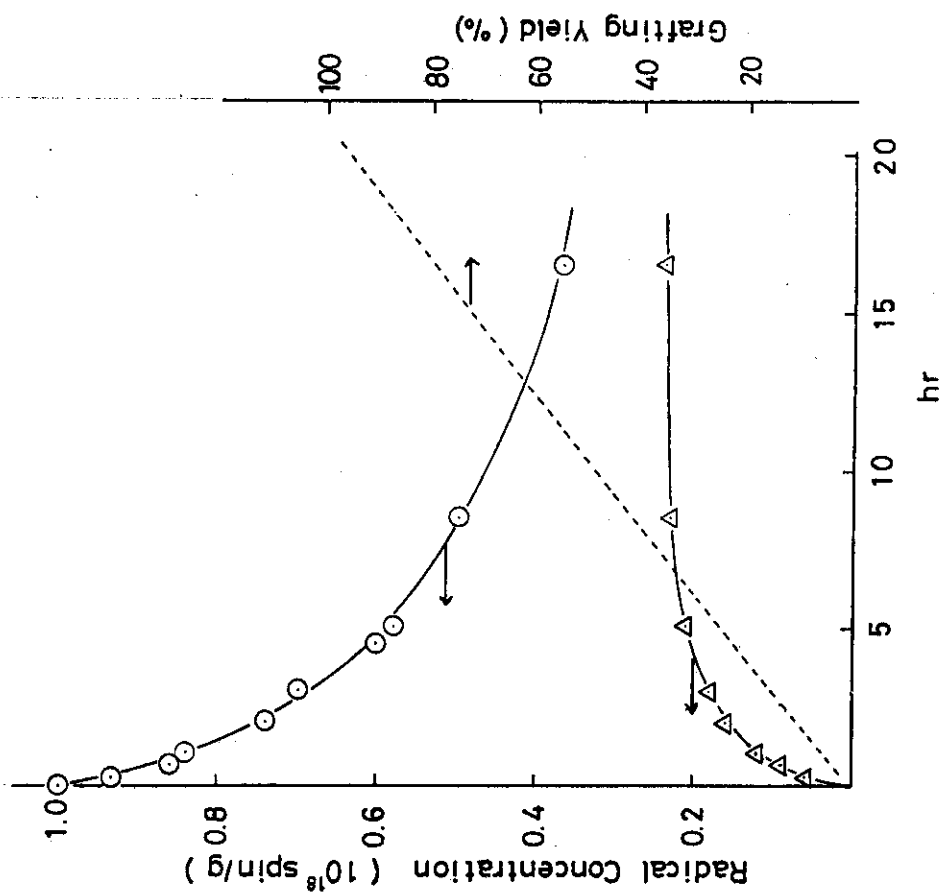


図 3-6 Sholex 5030 に MMA をグラフト反応させたときのラジカル濃度およびグラフト重合収率の変化
 ○ PE のアルキルラジカル, △ MMA の生長鎖ラジカル

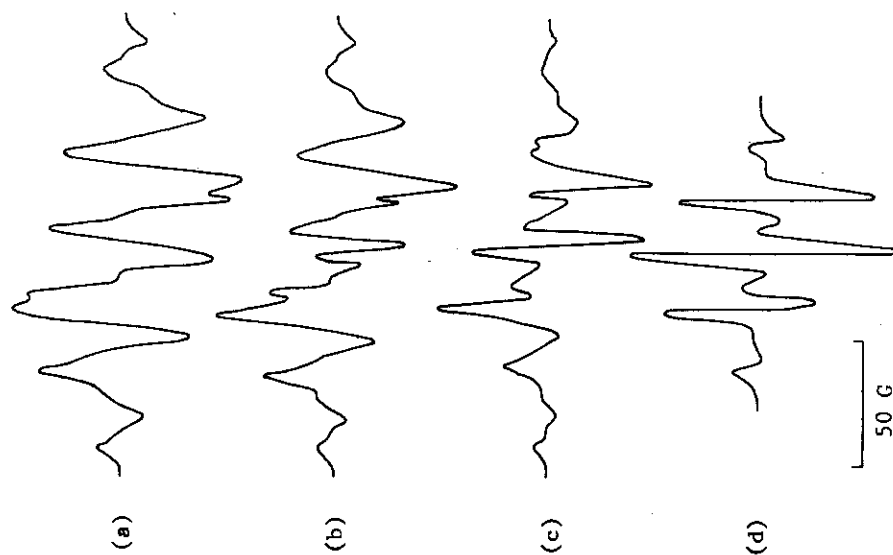


図 3-5 Sholex 5030 を空气中で照射後, MMA をグラフト反応させたときの ESR スペクトル
 (a) MMA 導入直後 (b) 2 時間後
 (c) 16 時間後 (d) PMMA に γ 線照射

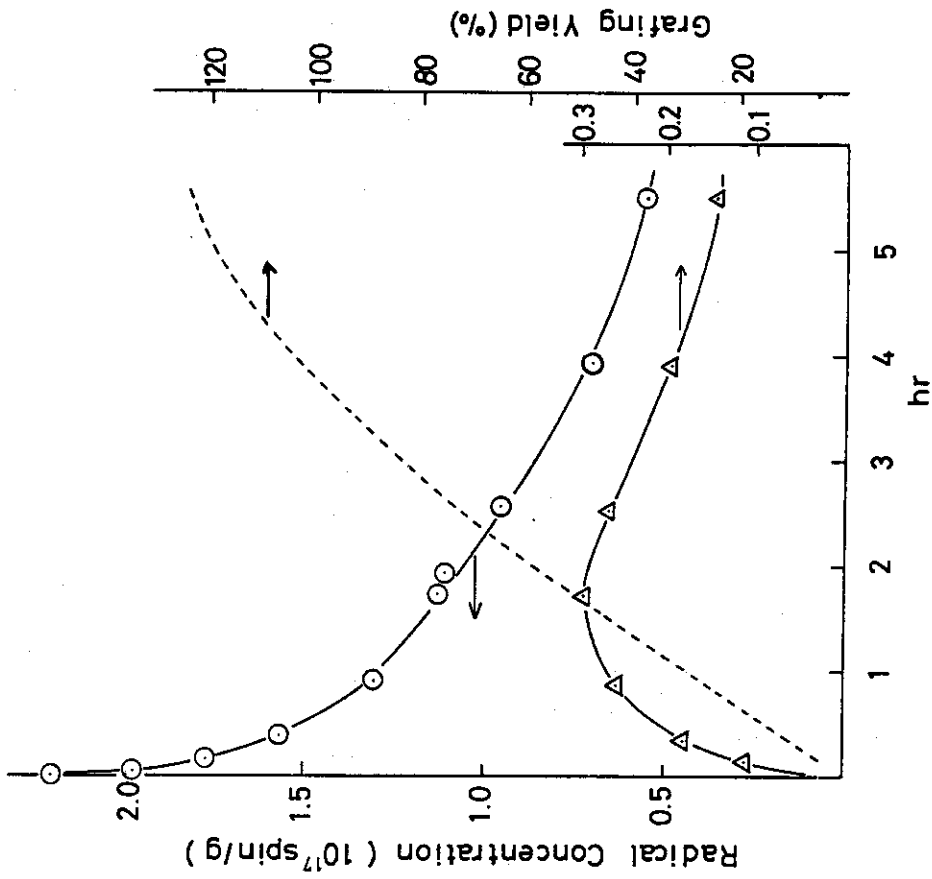


図 3-7 Takathene P12にMMAをグラフト反応させたときのラジカル濃度およびグラフト重合収率の変化

○ PEのアルキルラジカル, △ MMAの生長鎖ラジカル

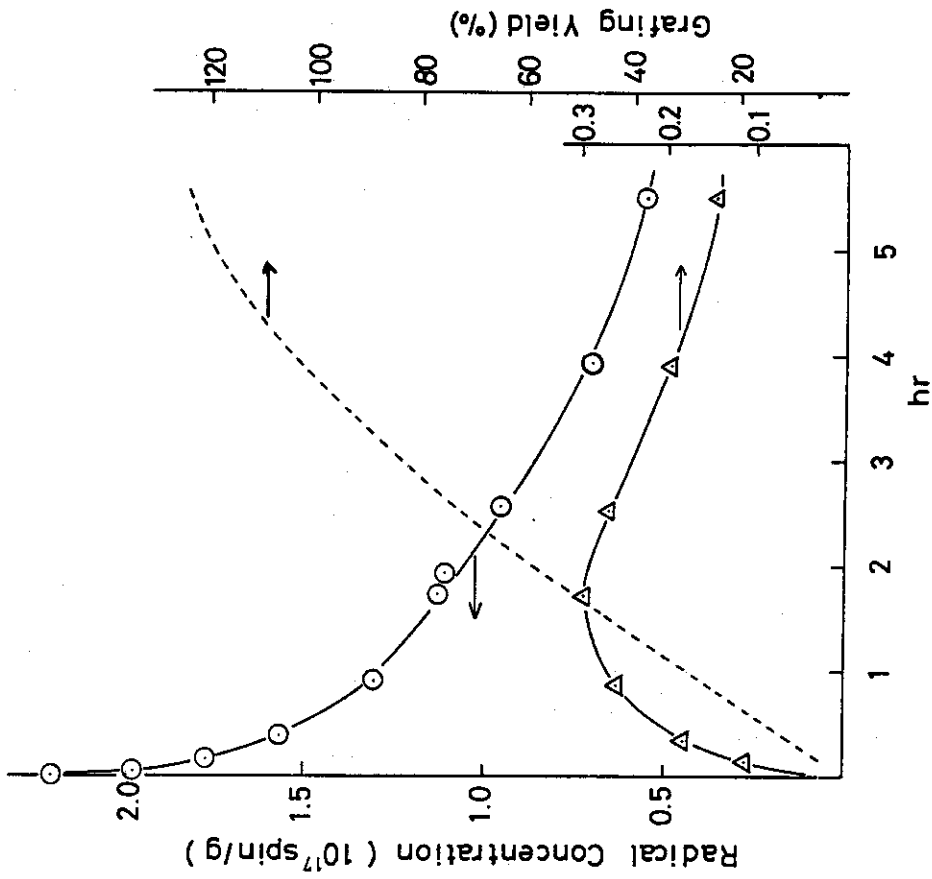


図 3-8 Takathene P3にMMAをグラフト反応させたときのラジカル濃度およびグラフト重合収率の変化

○ PEのアルキルラジカル, △ MMAの生長鎖ラジカル

大きくなっている。しかし反応時間を長くすると、重合収率はSholex試料の場合は75時間後で300%に達したが、TakatheneのP12では20時間後で200%、P3では10時間後15%で飽和した。

(3) ブタジェンをグラフト重合させたときのアルキルラジカルの減衰

1.3-ブタジェン(BD)を2.4気圧の気相で反応させると、ESRスペクトルは反応時間とともに図3-9のように変化する。反応直後に切れ込みのよいスペクトルがPEのアルキルラジカルの6本線に重って観測される(図3-9-b)がその強度は6本線スペクトルに比べて数百分の一と小さく、またその減衰速度は著るしく大きいために、30分反応後では痕跡が認められる程度になる。したがってこの反応系ではアルキルラジカルのスペクトルが相似形で減衰し、真空中の減衰で見られるアリルラジカルの生成は認められない。

反応初期に観測される切れ込みのよいスペクトルはBDの重合生長鎖ラジカル¹²⁾に起因するものでありその構造は次に示される。



このラジカルについては次節でより詳しく述べる。

アルキルラジカルの減衰とグラフト重合収率を図3-10に示す。MMAの場合と比較すると、アルキルラジカルの減衰速度は多小大きくなっているが、グラフト重合収率は低く、重合速度はアルキルラジカルの濃度の低下につれて小さくなっている。重合速度がPEのラジカル濃度に依存しているのはグラフト重合の生長速度および停止速度が重合開始速度に比べて著るしく大きいためと考えられる。

BDの蒸気圧を下げるとアルキルラジカルの減衰速度は下がり、12 torrの蒸気圧で反応させると、真空中でのアルキルラジカルの減衰に近くなる。しかしこの場合にもアリルラジカルの生成は認められない、反応途中でBDを脱気すると、アリルラジカルは図3-1のように明らかに蓄積されてくる。ここで再度BDを導入するとアリルラジカルのみが急速に反応してBDラジカルに転換する。

(4) ポリエチレン非晶領域へのモノマーの浸透

照射したPEにMMAおよびBDを気相で導入したときに、これらのモノマーがPEの結晶表面に到達する時間、すなわちモノマーがPEの非晶領域に浸透する時間を広幅NMRのスペクトルの変化から測定した。図3-11はSholex 6050にBDを導入する前と後のNMRスペクトルの変化を示す。BDが十分浸透して平衡状態になるとスペクトルは図3-11(b)となる。中央部の鋭いピークはPEに入ったモノマーとPEの非晶部の量を表わし、広幅成分はPEの結晶部の量(いずれも水素原子の量)を表わしている。モノマーの導入によって非晶部は膨潤され、分子運動が活発になり中央部が鋭いピークになることは重水素化したBDを導入した場合のスペクトル(図3-11(c))がよく示している。しかし非晶部の分子運動性が増

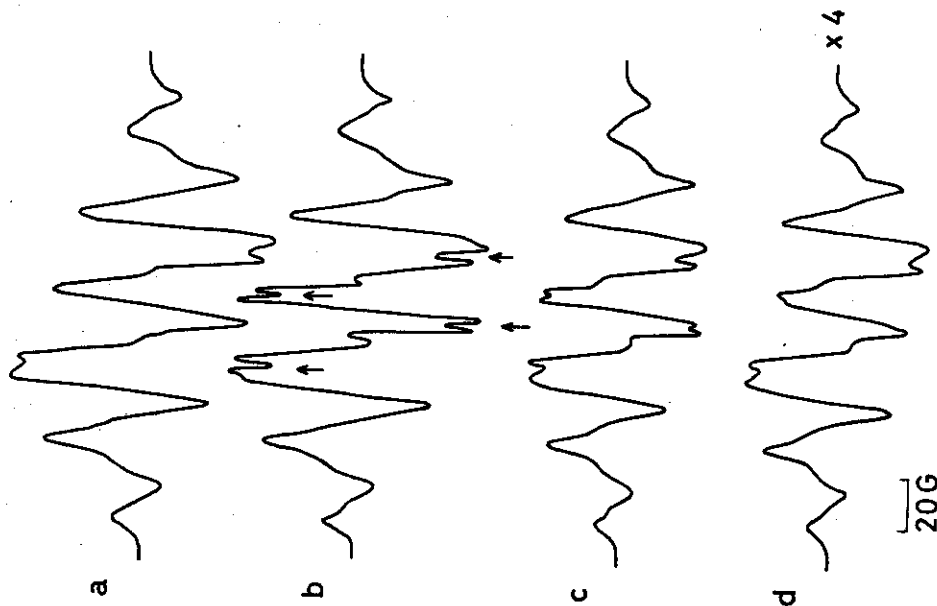


図3-9 Sholex 6050にBD(蒸気圧2.4 atm)をグラフト反応させたときのESRスペクトル
 (a) 反応前, (b) 反応直後, 矢印はBDの生長鎖ラジカルによるスペクトル, (c) 30分反応, (d) 9時間反応

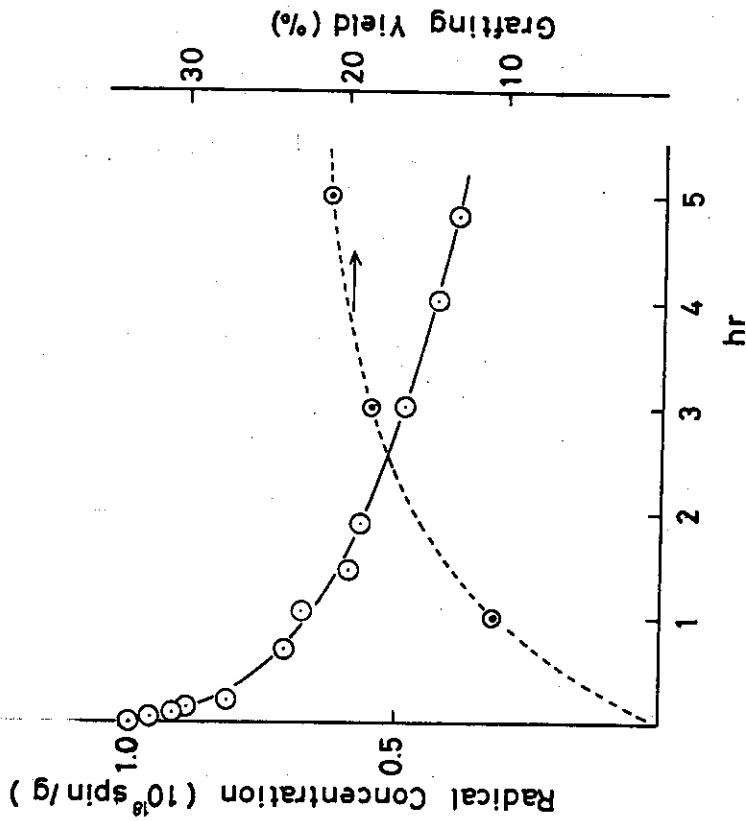


図3-10 Sholex 6050にBD(2.4 atm)をグラフト反応させたときのラジカル濃度とグラフト重合収率の変化
 ⊙ PEのアルキルラジカル, ⊙ グラフト重合収率

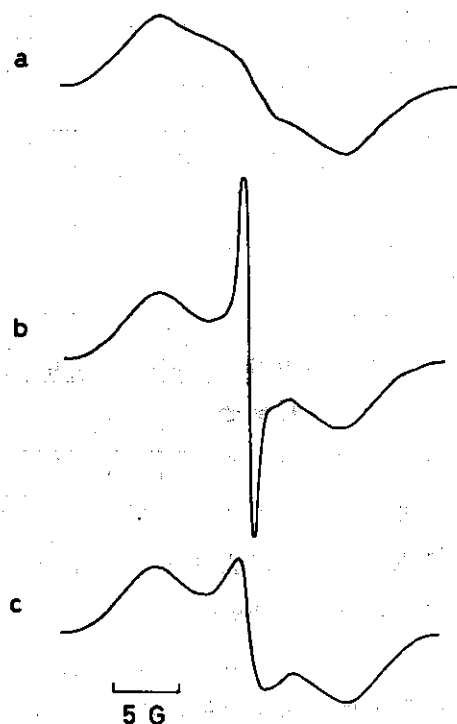


図 3-11 未照明の Sholex 6050 に BD を吸着させたときの広幅 NMR スペクトル
(a) 吸着前, (b) BD 吸着後, (c) 重水素化 BD 吸着後

加することによるピークの増加は非晶部に入モノマーによるピークの大きさに比べて小さいから、この鋭いピークの大きさは PE 非晶部に浸透したモノマー濃度の目安になる。MMA を導入したときもスペクトルは BD の場合と同様に変化した。

BD および MMA を導入したとき、図 3-11 (b) のスペクトルの中央部のピークの高さを浸透したモノマーの量に換算（平衡状態に浸透した試料の重量増加を測定）して、ピークの高さの変化をモノマー導入後の時間に対してプロットすると図 3-12 となる。モノマー導入後約 20 分でほぼ飽和に達している。和田ら¹³⁾は PE 粉末に MMA を吸着させ、その吸着量を重量増加で求めているが、その場合も図 3-12 のような結果を得ている。

3.1.4 考 察

第 2 章で明らかにしたように PE の結晶に捕えられたアルキルラジカルは水素引き抜き反応によって結晶内をランダムに移動し、その速度は拡散律速である¹⁴⁾。結晶表面に反応性物質が十分に存在すれば、結晶内から表面に拡散してきたラジカルはこれと反応して他のラジカルに転換し消滅する。しかし図 3-2 の結果で見られるように照射後真空にして放置すると結晶表面に移動してきたアルキルラジカルは直ちに反応してそれ自身消滅することができないから、その 1 部はラジカル同志の結合反応で消滅し、他のラジカルは PE 中に存在する二重結合に遭遇してアリルラジカルに転換し安定化するであろう。

アリルラジカルへの転換を 1 次反応、アルキルラジカルの再結合反応を 2 次反応とすると、

次の式が成り立つ。

$$[R\cdot]_T = [R\cdot]_1 + [R\cdot]_2 \quad (1)$$

$$-\frac{d[R\cdot]_1}{dt} = K_1 [R\cdot]_1^2 \quad (2)$$

$$-\frac{d[R\cdot]_2}{dt} = K_2 [R\cdot]_2 \quad (3)$$

ここで $[R\cdot]_T$ は全体のアルキルラジカル濃度, $[R\cdot]_1$ は再結合反応で消滅するアルキルラジカル濃度, $[R\cdot]_2$ はアリルラジカルへ転換するアルキルラジカル濃度である。 $[R\cdot]_2$ の初期濃度は長時間反応させたときのアリルラジカルの生成量とし, $[R\cdot]_1$ の初期濃度は全体の初期濃度から $[R\cdot]_2$ の濃度を差し引いたものとした。図 3-2 の曲線は式(1), (2), (3)の計算値であり, このときの速度定数 K_1 , K_2 は表 3-1 に示す値である。実験結果は計算式とよく一致している。Sholex 6050 Takathene についても図 3-3, 図 3-4 に示されるとおり式(2), (3)がよく適用できる。このときの K_1 , K_2 の値も表 1 に記してある。

アルキルラジカルの減衰速度は前章で述べたように, 空気中においては PE の結晶サイズに依存していたが, 真空中においても結晶サイズによって大きく変化する。結晶サイズが小さくな

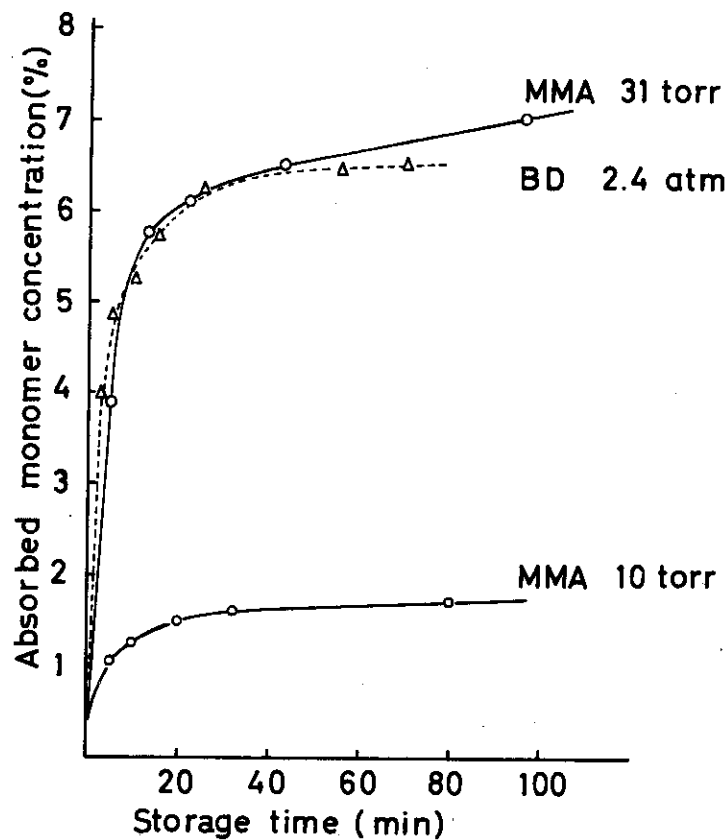


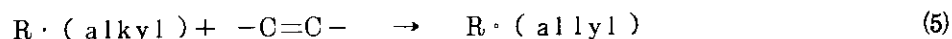
図 3-12 未照射の Sholex 6050 に BD および MMA を吸着させたときの吸着量

ると2次反応の速度定数が増大しかつ、アリルラジカルへの転換割合は低下することは、ラジカルの再結合反応が主として非晶部で起っていることを意味する。すなわち、結晶内を拡散して非晶部に移動してきたラジカルは非晶部の激しい分子運動によって再結合反応し、橋かけあるいは二重結合を生成して消滅する。一方アリルラジカルへの転換はアルキルラジカルが照射によって生成された二重結合¹⁵⁾への移動であるから、結晶サイズが大きい場合には結晶内に滞留するアルキルラジカルの時間が長くなり、また1個の結晶粒に含まれる二重結合の数も多くなるであろうから、アリルラジカルへの転換割合が増加することになると考えられる。このアリルラジカルは室温で安定であるから、結晶部に存在し、移動はできないものと考えられる。

照射後にモノマーを導入してグラフト反応させたときのアルキルラジカルの減衰は空気中の減衰と同様にPEの結晶内部から表面に拡散し、これが結晶表面でモノマーと反応して消滅する。すなわちアルキルラジカルからモノマーに転換したフリーラジカルがグラフト重合の活性種となって重合が進行する。グラフト重合中のアルキルラジカルの減衰曲線(図3-6, 3-7, 3-8, 3-10)を前章の空気中の場合に比べると、半減時間で20~50%長くなっていること、長時間反応させると拡散の式(第2章式(9))からずれてくるということが起る。これらの現象は次の2つの事が原因になっているものと考えられる。その一つは照射後脱気してからモノマーを導入するまで十数分の時間を要すること、さらにモノマー導入後も、モノマーがPEの非晶部に十分達するのに10~20分かかること、もう一つの原因はグラフト重合が結晶のまわり、すなわち非晶領域で進行し、重合収率の増加につれて結晶の表面がグラフトポリマーでおおわれるようになって、モノマーの補給が低下するのであるということである。すなわち前章の拡散の式(9)において、結晶の大きさが実質的に大きくなり、重合収率の増加につれてさらに増大するためと考えられる。

次にモノマーの蒸気圧を下げるとラジカルの減衰速度が低下するのは結晶表面に現れたラジカルが必ずしも全て反応に寄与できなくなるためであろう。BDグラフトの場合12 torrの蒸気圧にすると、アルキルラジカルの減衰速度は真空の場合の速度に近づくが、アリルラジカルが生成されないのは、モノマーが直接アルキルラジカルと反応するものと、アルキルからアリルに転換してからモノマーと反応する二つの径路をとるものと考えられる。Tamura²⁾はアルキルラジカルにスチレンを気相で導入したところアルキルラジカルの減衰が真空中の減衰に比較して大差のないことからアルキルラジカルはグラフト反応の活性種にならないと推定したが、彼らの実験ではスチレンの蒸気圧が低いために、そのような結果を得たものと思われる。

本研究によってアルキルラジカルもアリルラジカルと同様にグラフト重合の活性種になることが明らかとなった。グラフトモノマーの濃度あるいは蒸気圧が高い場合にはPEの結晶表面がモノマーによって十分に満たされているから、アルキルラジカルが主な重合開始種となり、モノマー濃度の低い場合にはアルキルラジカルから転換したアリルラジカルが開始種となる。この反応機構を式で表わすと次のようになる。



ここでMはグラフトモノマー、 $R-M\cdot$ はグラフト生長鎖ラジカルである。

グラフト重合の開始はPEの結晶表面で起り、その速度はアルキルラジカルの拡散速度すなわち結晶内から表面に移動する速度に依存する。グラフト重合の重合速度は開始速度の他に生長速度および停止速度によって規定されるが、開始速度に比べて他の2者が大きければ、全体の重合速度の律速は開始の反応速度になる。そのような条件では、結晶サイズが大きくて結晶化度の高いSholexが、そのラジカルの減衰速度が小さいために、開始速度が小さく、したがって重合速度も小さくなっている。しかしラジカルの初期濃度が高く、長時間にわたり開始種が供給されるために、グラフト重合収率は図3-6に示すように、反応時間にほぼ比例して大きくなり、高収率のグラフト重合が可能となる。これとは逆に結晶サイズの小さいTakatheneでは開始速度が大きいため反応初期のグラフト重合速度は大きくなる(図3-7, 8)が、反応時間の経過とともに開始種の補給が急速に低下するために重合収率は飽和してくる。

グラフト重合の定量的な解析は生長反応、停止反応の速度あるいはその比を求めなければならない。Machi¹⁶⁾はPEにスチレンをグラフト重合する系において、フィルム状のPEの非晶部の粘度がグラフト重合収率に大きな影響を与えていると報告している。すなわち、グラフト重合の進行している場である非晶部の粘度が高いと、反応性物質の移動速度が十分でなく、逆に粘度が低いと、生長末端の再結合の速度が大きくなることから、重合速度を極大にする最適の粘度があるということである。本研究でMMAをグラフトした系では重合収率がほぼ直線的に増加しているので、開始反応速度とともに、生長、停止反応速度が全体の重合反応速度を支配しているものと考えられる。一方BDグラフトの系ではPEのラジカル減衰と重合収率の増加に密接な相関が認められ、また重合反応中のBDの生長鎖ラジカルの濃度がきわめて低いことから、ここでは開始反応が全体の重合速度を規定していると思われる。

グラフト重合において全体の重合収率は重量増から容易に求められるが、グラフトの鎖数あるいはグラフト鎖の分子量を測定する適当な方法は今のところない。しかしながらグラフト重合した物の物性はグラフトの鎖数およびグラフト鎖の分子量、分子量分布に大きく依存していると期待される。ここでPEの1個のラジカルが1個のグラフト鎖を生み出していると仮定すれば、グラフト反応中に減衰したラジカル濃度と、グラフト収率から、平均のグラフト鎖の分子量が計算される。BDのグラフト重合について計算すると、PEのアルキルラジカルは5時間の反応後に 9.8×10^{17} spins/gから 4.0×10^{17} spins/gに減少し、この間にグラフト収率が20%増加しているから、グラフト鎖の分子量は 2×10^5 となる。MMAについて同様の計算をすると、24時間反応後の分子量は 1×10^6 以上になる(但しSholex 6050の場合について計算)。

3.2 ポリエチレンのアリルラジカルを開始種とするグラフト重合

3.2.1 緒言

ポリエチレンに放射線を照射して生成捕捉されるアリルラジカルは真空中においては室温で安定であるが、空気中では酸素と急激に反応して過酸化ラジカルに転換することが知られている^{17, 18, 19)}。Tamuraら²⁾およびTakamatsuら²⁰⁾はアリルラジカルにスチレンを気相

で反応させると、アリルラジカルが減衰してグラフト重合が進行することからグラフト重合の開始種はこのアリルラジカルであることを明らかにしている。アリルラジカルはアルキルラジカルと同様にPEの結晶領域に捕捉されていると考えられている²¹⁾にもかかわらず、前節で述べたアルキルラジカルの場合と異なり、反応性物質との反応速度が著るしく高い。このことはアリルラジカルの反応性が本質的に異常に高いのか、あるいは捕捉されている場所すなわち領域がアルキルラジカルとは異なり反応性物質と接触が容易なところに存在しているかのいずれかであろう。

この節ではアリルラジカルの捕捉される領域を明らかにすること、およびアリルラジカルを開始種とするグラフト重合がどのような特徴をもっているかを解明することを目的とした。ポリエチレンは高密度PEで粉末状のものを使用し、放射線を照射後アリルラジカルのみを残してから種々の物質と反応させ、ラジカルの減衰、反応による転換などの挙動をしらべた。グラフト重合のモノマーは蒸気圧の異なる物質を選んで、ラジカルの変化とグラフト収率を測定し、放射線グラフト重合における開始反応の役割、グラフト収率におよぼす効果について考察した。

3.2.2 実験方法

ポリエチレン(PE)は高密度のSholex 6050を使用した。前節で使用したのと同じ粉末状である。単結晶の累積膜は第2章の実験方法のところで述べたものと同じである。累積膜内の分子鎖の配向性は85℃で等温結晶化したものより75℃で結晶化したものの方が優れているので75℃で等温結晶化した累積膜を使用した。

試料をESR試料管に入れ、 10^{-5} torr に脱気した。電子線の照射は前節(3.1.2)と同じである。照射によって発生したガス(主に H_2)は照射後直ちに脱気した。この状態で室温において2週間放置し、アルキルラジカルを減衰させ、アリルラジカルのみにした。

アリルラジカルと反応させた物質とその蒸気圧を表3-2に示す。これらの物質は反応させる前にそれぞれ十分に脱気しておき、反応の際には20℃の気液平衡圧の気相で導入した。反応およびESRの測定温度は20℃である。グラフト重合の収率は反応後の重量増加から求めた。すなわち5個前後の試料を別に準備しておき、ESR測定と同じ条件で反応させ、各反応時間ごとに反応を停止させてからモノマーを除去し、重量の増加量を天秤で測定した。

ESRの測定はスペクトル強度の飽和に注意し、マイクロ波の出力は0.5mW以下で行った。またPEに反応させる物質を導入したときに、物質によってはマイクロ波を吸収し、ラジカルの検出感度を低下させることがある。この場合には反応速度が低下した時点で反応物質を脱気し、ラジカルの検出感度を比較するとともに、モードチェック時のESRキャビティのQ値をブラウン管上でその半値幅を測定しておき、この半値幅の変化をもとにして、反応中のラジカルの検出感度を補正した。ラジカルの絶対濃度はDPPHを標準にして求めた。

3.2.3 実験結果

(1) グラフト重合中のアリルラジカルの減衰

PEを真空中室温で照射した場合にも、照射直後に観測されるラジカル種は主としてアルキ

ルラジカルである。これを真空中室温に放置しておくと、前節で述べたとおりアリルラジカルに転換する。14日間放置後のアルキルラジカルの濃度は照射直後の1~2%であり、大部分はアリルラジカルになっている。このアリルラジカルは真空中で安定であり、室温に6週間放置して約10%の減衰が認められる程度である。図3-13(a)は真空中で6 Mrad 照射後脱気して室温に14日間放置後のESRスペクトルである。このスペクトル強度から求めたラジカル濃度は 1.0×10^{18} spins/g であり、これはちょうど3 Mrad 照射したときのアルキルラジカルの濃度に相当する。

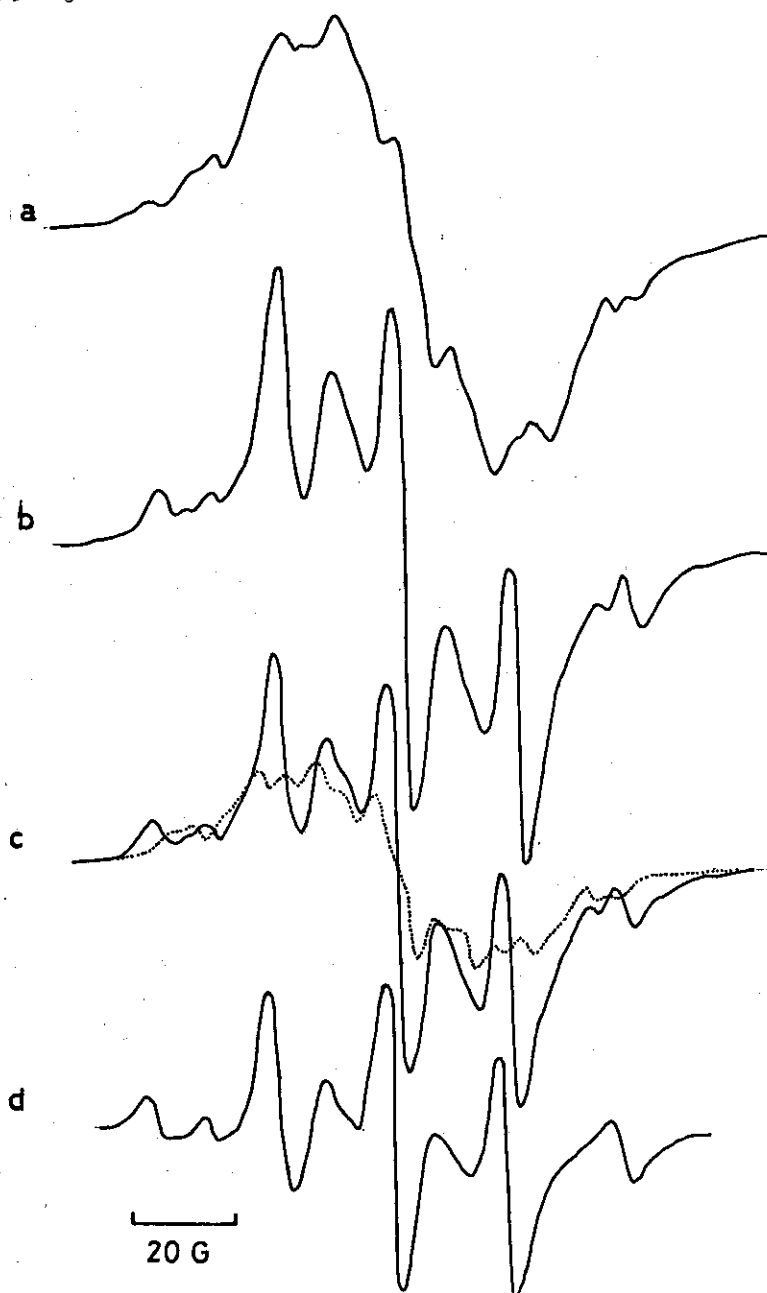
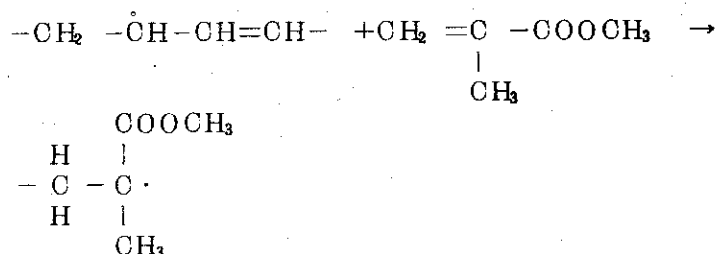


図3-13 Sholex 6050のアリルラジカルにMMAを反応させたときのESRスペクトル, (a) 反応前, (b) 5分反応, (c) 60分反応, 点線は未反応アリルラジカルの成分, (d) MMAの生長鎖ラジカルの成分

MMAを反応させると、ESRスペクトルは図3-13(b)のように急速に変化し、アリルラジカルがMMAと反応したことを示している。これを分子式で表わすと次のようになる。



反応時間とともにアリルラジカルが減衰し、MMAの重合生長鎖ラジカルの割合が大きくなっていく。反応開始後60分でESRスペクトルは図3-13(c)に変化する。このスペクトルはアリルラジカルとMMAの生長鎖ラジカルによるそれぞれの成分が重なったものであり、アリルラジカルによる成分を点線で示すものとして全体のスペクトルから点線のスペクトルを差し引くと図3-13(d)のスペクトルが得られる。これは図3-5で示したMMAの生長鎖ラジカルによるスペクトルと同一である。アリルラジカルとMMAラジカルはスペクトルが大きく異なっているからスペクトルを分割することによってそれぞれのラジカル濃度を求めることが容易にできる。しかしスペクトルを分割する上で注意しなければならないことは、アリルラジカルが減衰するにつれてそのESRスペクトルが変化することである。これは後で説明するが図3-20に示すようにCCl₄を導入したときのスペクトルを用いることによってアリルラジカルの濃度とスペクトルの関係をしらべて分割の際に使用した。

図3-14はアリルラジカルおよびMMA生長鎖ラジカルの濃度を反応時間に対してプロットしたものである。MMA生長鎖ラジカルの濃度は反応の初期に最大となり、反応時間の経過とともに減衰していく。アリルラジカルの減衰がMMAとの反応のみによって起るとすればMMAの生長鎖ラジカルの減衰速度は図3-14において観測されるMMA生長鎖ラジカル濃度の減衰より大きくなり、全体のラジカル濃度の減衰速度に等しくなるはずである。図3-15はPEに真空中で電子線を3, 6, および10Mrad照射し、室温に放置してアリルラジカルになってからMMAを反応させたときに、MMA生長鎖ラジカルとグラフト重合収率を反応時間に対してプロットしたものである。反応前のアリルラジカルの濃度は照射線量に比例していたが、反応後のMMAの生長鎖ラジカルの濃度も初期のアリルラジカルの濃度にはほぼ比例して変化している。グラフト重合速度は反応初期には高いが、時間とともに低下し、5時間後に飽和に達する。MMA生長鎖ラジカルの濃度はグラフト重合収率が飽和に達しても零にはならず、初期の約40%になり、これ以上の減衰は著るしく遅くなる。ところがこの安定化したラジカルもこの反応系に空気を導入すると瞬間的に過酸化ラジカルに変化する。

次にブタジェン(BD)を反応させた場合には、図3-16に示すようにアリルラジカルのスペクトルは反応と同時に急速に減衰し、BDの重合生長鎖ラジカル¹²⁾による12本線のスペクトルが現れてくる。MMAを反応させたときに各スペクトルの成分を分割したと同じ方法により、減衰したアリルラジカルのスペクトル成分(図3-16(c)の点線で示す)を全体の

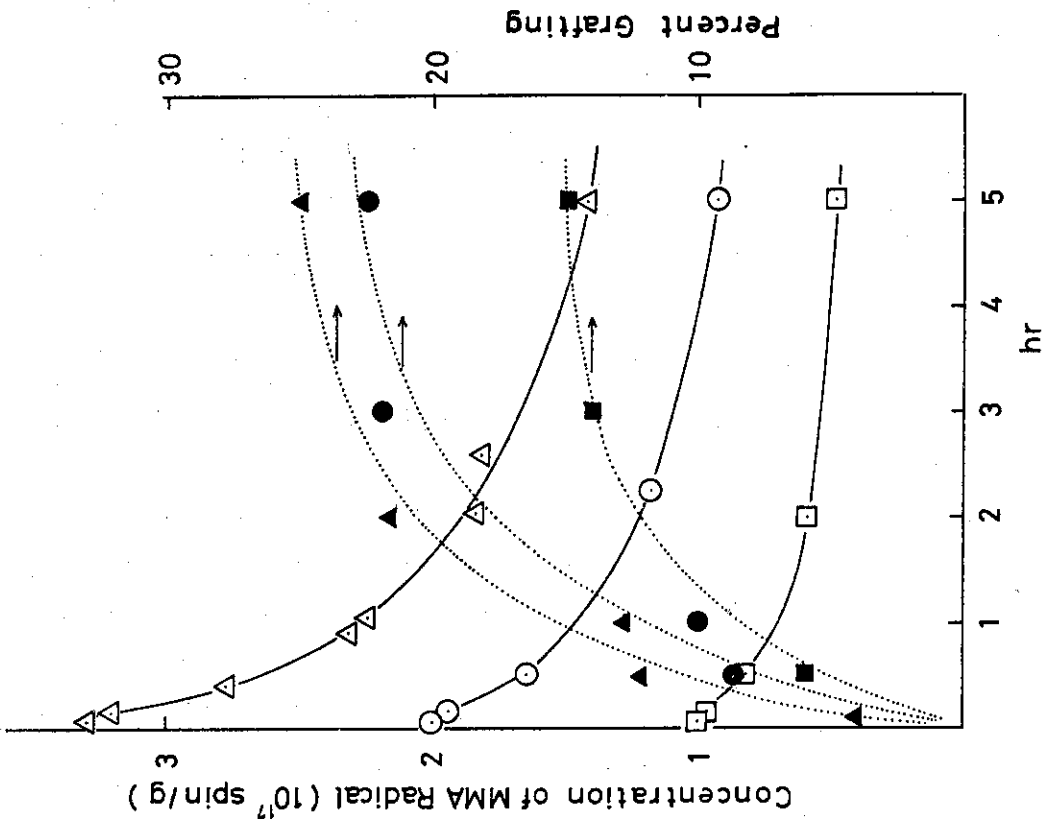


図 3-15 Sholex 6050 のアリルラジカルの初期濃度が異なる試料に MMA を反応させたときのラジカル濃度の変化とグラフト重合収率

△ 10Mrad, ○ 1Mrad, □ 3Mrad

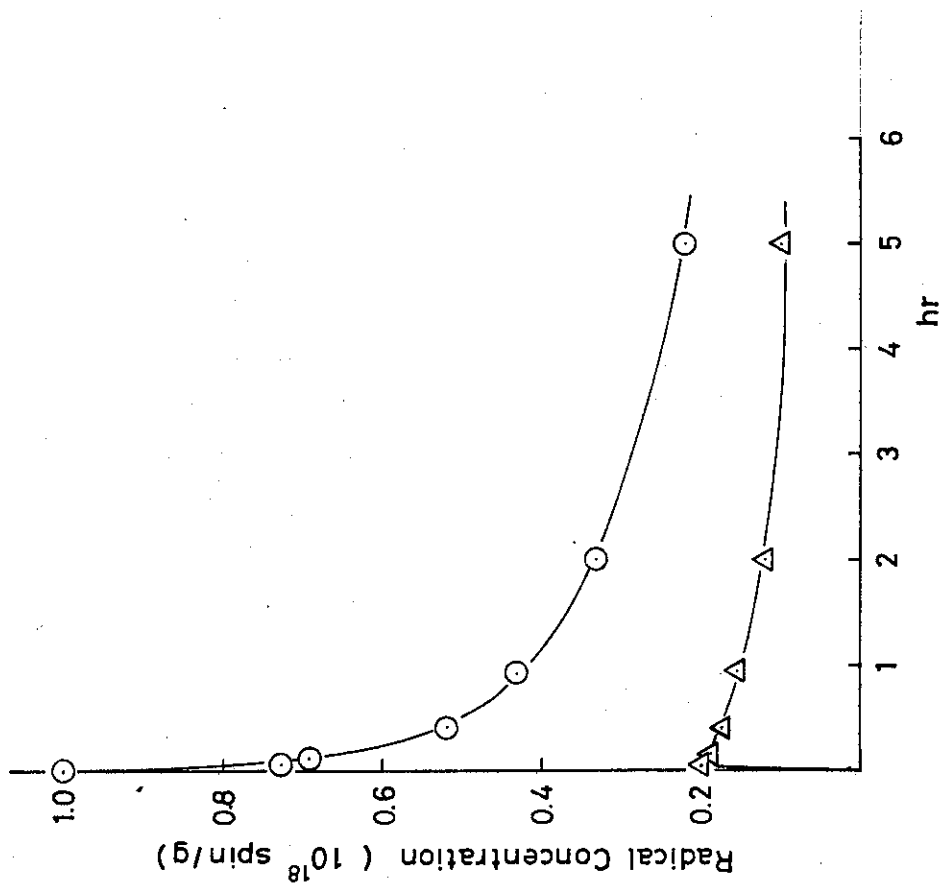


図 3-14 Sholex 6050 のアリルラジカルに MMA を反応させたときのラジカル濃度の変化

○ アリルラジカル, △ MMA 生長鎖ラジカル

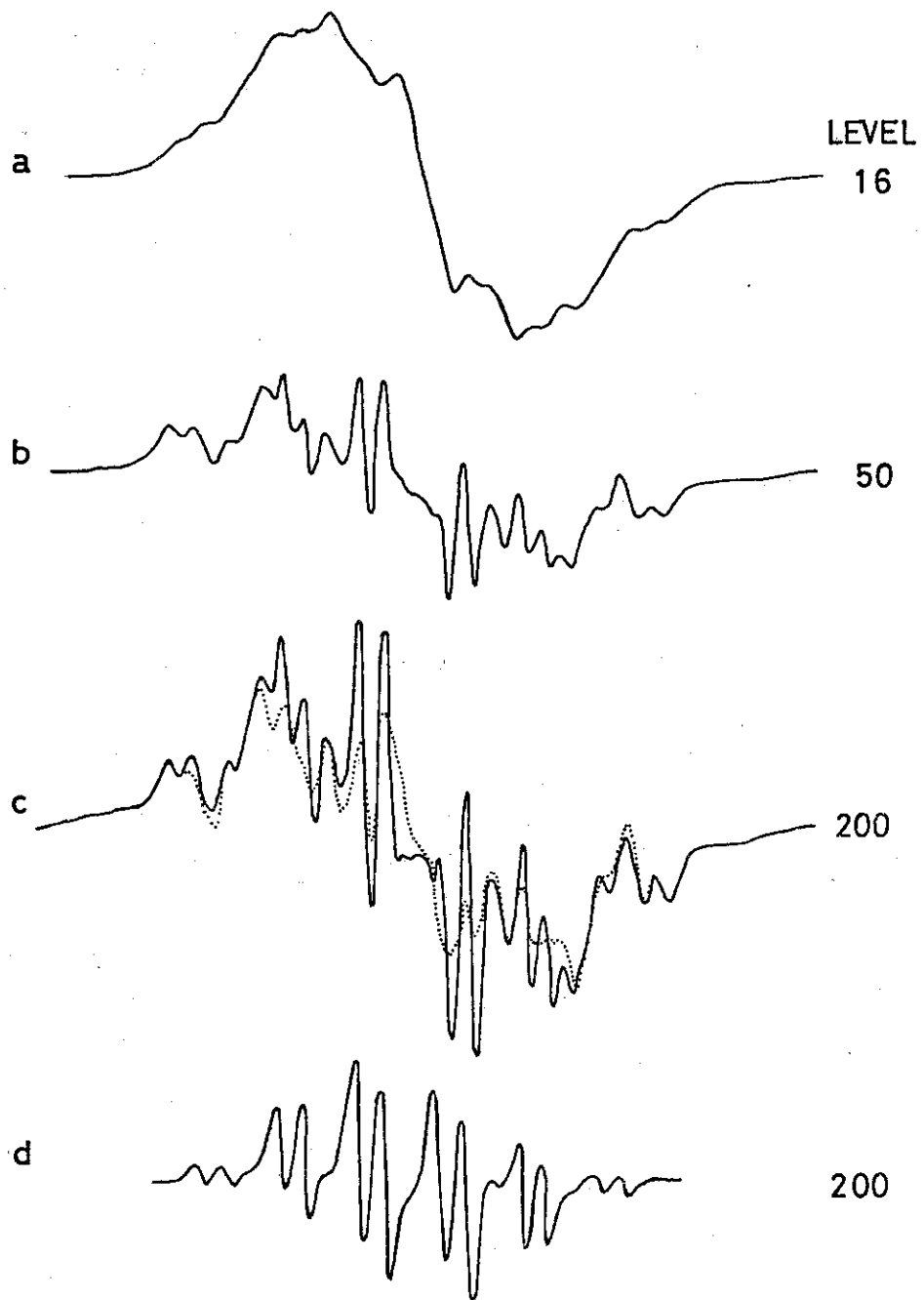


図 3 - 16 Sholex 6050 のアリルラジカルに BD を反応させたときの ESR スペクトル (BD の蒸気圧は 2.4 atm)
 (a) 反応前, (b) 3 分反応, (c) 6 分反応, 点線は未反応アリルラジカルの成分, (d) BD の生長鎖ラジカルの成分

スペクトルから差し引くと図3-16(d)のスペクトルが得られる。これはBDの生長鎖ラジカルによるものである。反応時間ごとに観測されるスペクトルをそれぞれの成分に分割し、そのスペクトル強度を反応時間に対してプロットすると図3-17が得られる。BDの生長鎖ラジカルの寿命は短かく、反応後10~20分で大部分が消滅し、未反応のアリルラジカルのみが残る。しかし残ったアリルラジカルの濃度は初期の10%となり、スペクトルは多くの鋭いピークを有するものになっている。ここでBDの蒸気圧を下げ、12 torrの圧でアリルラジカルに接触させると、アリルラジカルの反応速度は低下するとともに、反応で生成したBDの生長鎖ラジカルの寿命は長くなり、したがって観測されるラジカル濃度も高くなる。図3-18はその場合のESRスペクトルである。これをアリルラジカルの成分(図aの点線)と分けると、図bのスペクトルになるが、図3-16(d)とは見かけ上大きく異っている。しかしこれはスペクトルの線幅が広がっているだけで各ピークの間隔は同じであるからラジカル種は同じBDの生長鎖ラジカルによるものと考えられる。BDの蒸気圧を下げ、反応させた場合にアリルラジカル、BD生長鎖ラジカルの減衰速度は遅いが長時間反応を続けると、BDラジカルは消滅し、アリルラジカルは初期の約10%までに低下する。しかしBDの生長鎖ラジカルが観測される限りにおいて、スペクトルの分解能が向上せず図3-16(d)のような形にはならなかった。グラフト重合収率については2.4気圧の蒸気圧で反応させた場合、反応初期に2~3%で飽和に達した。12 torrの圧で反応させた場合もグラフト重合収率は低く、5時間反応後で2%以下であった。

アクリロニトリル(AN)、 α -メチルスチレン(MS)、イソプレン(IP)を反応させると、アリルラジカルは減衰し、グラフト重合は進行するが、グラフト反応の生長鎖ラジカルは観測されなかった。このときのアリルラジカルの減衰を図3-19に対数目盛で示す。アリルラジカルの減衰速度は反応させるモノマーの蒸気圧に依存し、圧が高いほど減衰速度が大きくなっている。しかし反応して減衰するアリルラジカルはモノマーの種類、蒸気圧に関係なく、初期の約90%であり、残り10%はこれらのモノマー中で安定化し、反応に関与しなくなる。この安定化したアリルラジカルによるESRスペクトルは2.4気圧のBDで反応させたときに残ったものと同様に鋭い多数のピークを有するものとなる(図3-20(d))。グラフト重合収率は表3-3に示すが、IP、AN、MMAと蒸気圧が低下するにつれて増加している。MSの場合は3時間の重合で1~2%であるがアリルラジカルの減衰速度が小さいので長時間反応を続けると重合収率は増大するものと考えられる。

(2) グラフト重合しない分子を導入したときのアリルラジカルの減衰

グラフト重合中のアリルラジカルのスペクトル変化をしらべるために、アリルラジカルとはよく反応するが、反応生成物によるラジカルは観測されない分子を選び、アリルラジカルに接触させた。四塩化炭素はこの条件に適合し、かつESR測定に対してもマイクロ波の吸収が少ないから都合のよい分子である。図3-20に CCl_4 を気相で導入したとき、アリルラジカルによるスペクトルの変化を示した。スペクトルの分解能は見かけ上、強度の低下につれて向上するが、これは構造を有する成分が減衰せず、構造をもたない成分のみが減衰しているためであることがスペクトルをよく比較することによってわかる。分解能の向上したスペクトルは長時間反応を続けても、これ以上は減衰せず、そのスペクトル強度は初期の10分の1である。

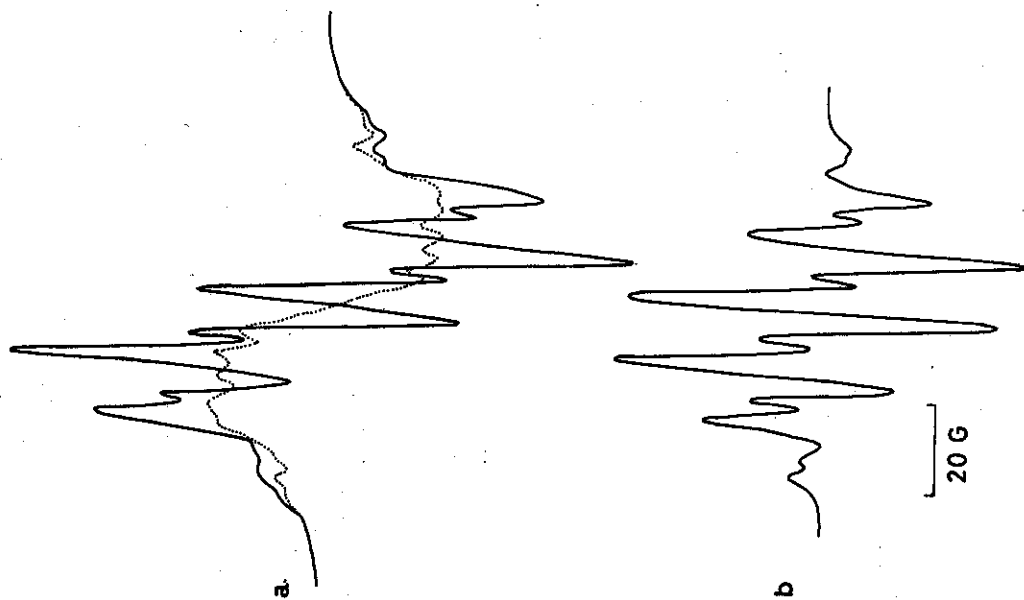


図3-18 Sholex 6050のアリルラジカルにBDを低圧(12torr)で反応させたときのESRスペクトル
 (a) 6分反応, 点線は未反応アクリルラジカル
 (b) BDの生長鎖ラジカルの成分

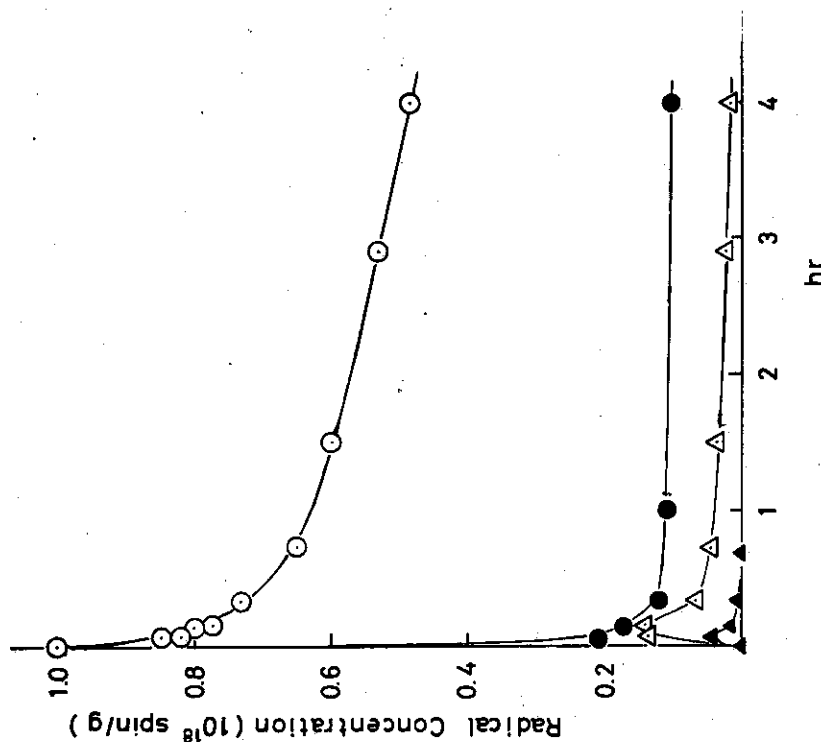


図3-17 Sholex 6050のアリルラジカルにBDを反応させたときのラジカル濃度の変化
 ○ BDを12Torrで反応させたときのアリルラジカル
 △ BDを12Torrで反応させたときのBDの生長鎖ラジカル
 ● BDを2.4 atmで反応させたときのアリルラジカル
 ▲ BDを2.4 atmで反応させたときのBDの生長鎖ラジカル

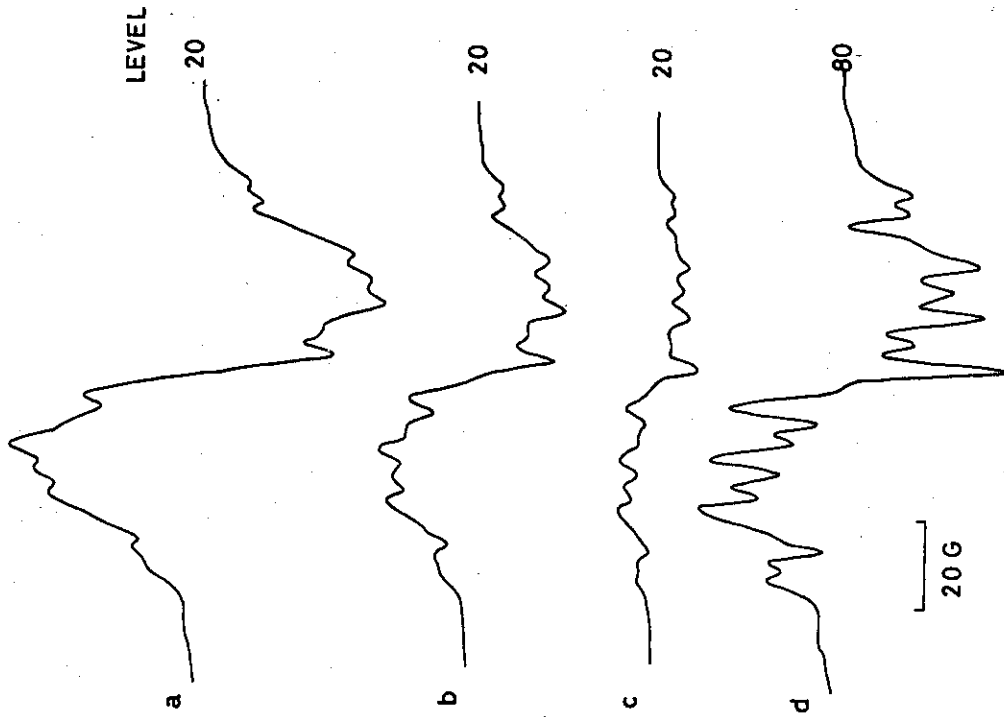


図 3-20 ShoLex 6050 のアリルラジカルに CCl_4 を反応させたときの ESR スペクトル

(a) 反応前, (b) 9 分反応, (c)(d) 3 時間反応

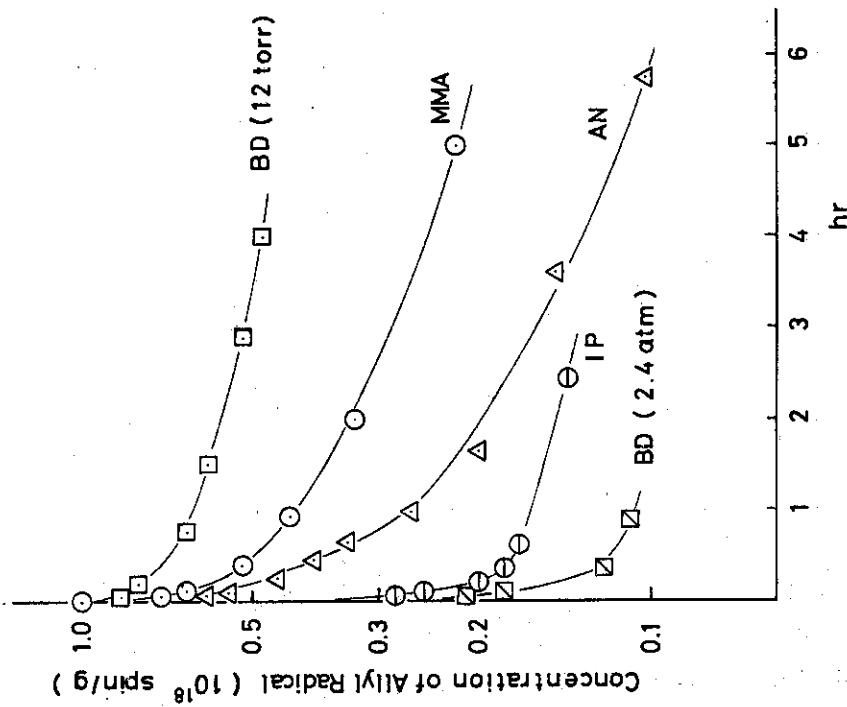


図 3-19 ShoLex 6050 のアリルラジカルに反応性の分子を接触させたときのアリルラジカルの減衰

Table 3-2 Vapor pressure of materials at 20°C

1,3-Butadiene	BD	2.4 atm 12 torr (at -78°C)
Methylmethacrylate	MMA	31
Acrylonitrile	AN	90
Isoprene	IP	490
α -Methylstyrene	MS	2
Tetrachloromethane	CCl ₄	88
Tetrachloroethylene	C ₂ Cl ₄	14
m-Xylene	Xylene	6
Isopentane	IS	580

Table 3-3 Yields of grafting for various monomers. Polyethylene was stored for 2 weeks in vacuo at room temperature after 6 Mrads irradiation under vacuum.

Monomer	Reaction time (hr)	Yield of grafting (%)
1,3-Butadiene	3	2-3 (2.4 atm)
Isoprene	7	11
Acrylonitrile	3	17
	16	20
Methylmethacrylate	3	21
	5	23
α -Methylstyrene	3	1-2

これはBDあるいはIPをグラフト反応させたときに最終的に残ったスペクトルと形、強度とも同じである。

単結晶の累積膜について同様の実験をすると、図3-21のスペクトルが得られる。この試料では初めから、分解能はよいが、 CCl_4 と反応させた後は著るしく向上している。スペクトルの磁場異方性は顕著であり、このラジカルが捕捉されている領域が配向した分子鎖のところであることを示している。図3-21および3-22のスペクトルについて、反応前のものから反応後のものをそれぞれについて差し引くと、図3-22に示すような構造をほとんどもたない幅の広い1本線が得られる。この成分が反応によって減衰したラジカルによるものである。

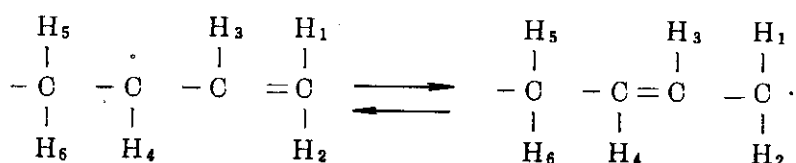
次にグラフト重合をしないばかりでなく、アリルラジカルとの反応性もきわめて小さいと考えられる3種の分子、テトラクロルエチレン(TCE)、メタキシレン(Xylene)、イソペンタン(IS)を導入したときのアリルラジカルの減衰を検討した。TCEおよびXyleneの場合は図3-23に示すようにほぼ一次反応式に従って減衰している。反応性の分子の場合に比べて著るしく速度が小さいが、TCEおよびXyleneを液相で導入してもその減衰速度は変わらない。ISは蒸気圧が高いが、アリルラジカルの減衰は前2者より、はるかに遅く、20時間後で数%が減衰したにとどまった。

3.2.4 考察

(1) グラフト生長鎖ラジカルの同定

グラフト重合のモノマーとして表3-2に示すように5種類の分子を使用した。このうちグラフトの生長鎖ラジカルとして明瞭に観測されたものはMMAとBDであった。MMAのラジカルについてはすべてによく同定されているので、ここではBDの生長鎖ラジカルについて述べる。

図3-16(d)の1・2本線は次のような共役系のラジカルと同定できる。



3個の α -H(H_1 , H_2 , H_4)と2個の β -H(H_5 , H_6)が13.9Gの等価の超微細分離幅(hfs)をとり、1個の β -H(H_3)が4.1Gのhfsをとっている。その結果スペクトルは13.9Gの6本線がそれぞれ4.1Gの2本線に分裂し12本線になっている。このスペクトルは照射したポリ塩化ビニルにBDを反応させたときにも観測されているスペクトル¹²⁾と同じであり、ポリマーラジカルに1,3ブタジエンが付加反応して生じたラジカル種であることがわかる。BDの圧を下げて反応させると4.1Gのhfsによる分解能が低下しているが、これはグラフト重合度(グラフト分子の重合度)が小さく、生長末端の運動が十分行われていないために各線幅が広がっていることによると考えられる。したがってこの場合には生長鎖ラジカル間の再結合も少なくなり寿命が長くなっていると考えられる。

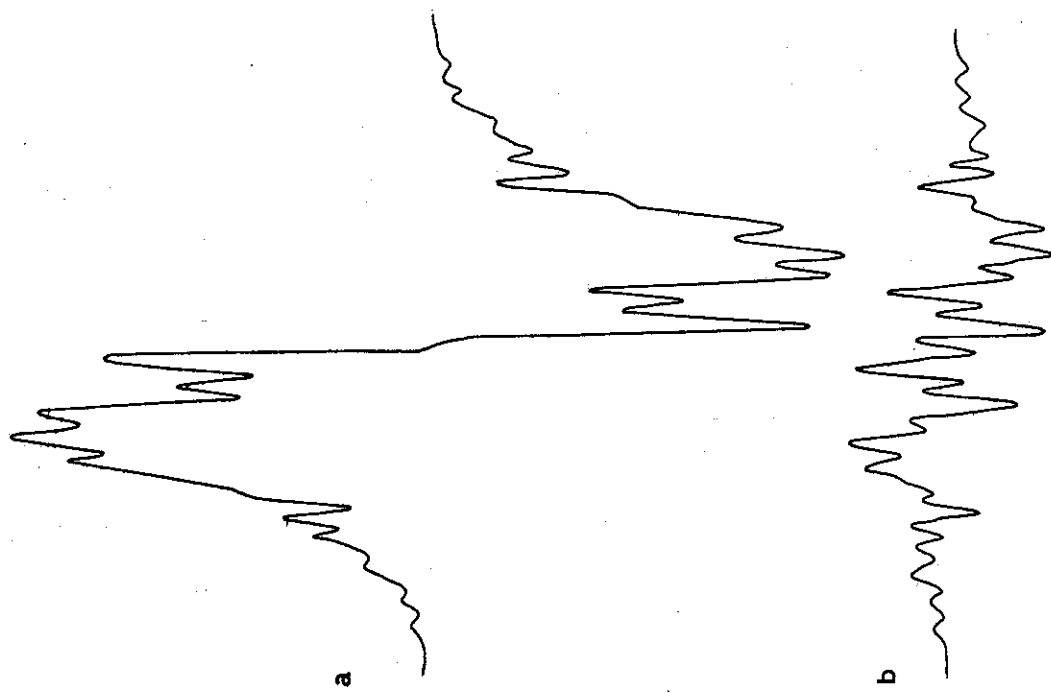


図3-21 単結晶累積膜のアリルラジカルに CCl_4 を反応させ、ESRの磁場と累積膜面を垂直のときのESRスペクトル
(a) 反応前 (b) 3時間反応

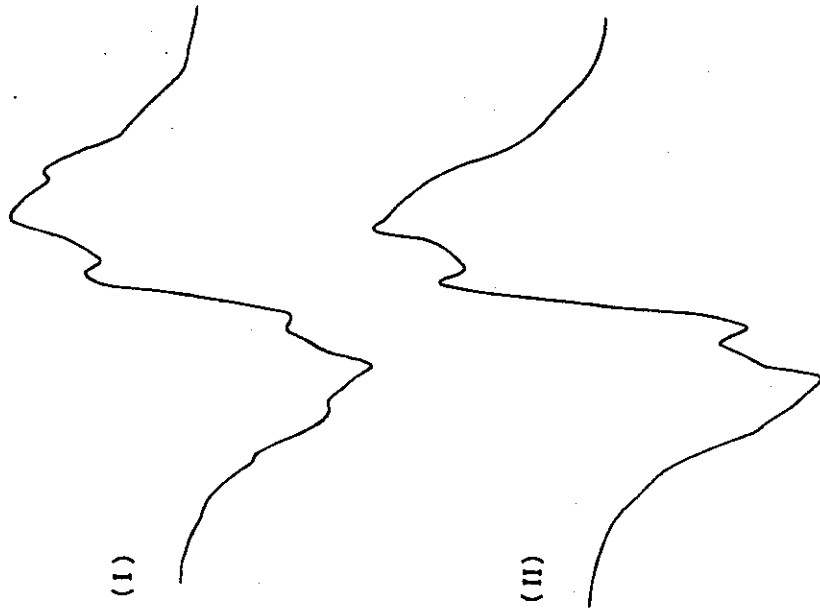


図3-22 アリルラジカルに CCl_4 を反応(3時間)させたときに消滅したESRスペクトルの成分
(I) Sholex 6050 (図3-2)
(II) 単結晶累積膜 (図3-21)

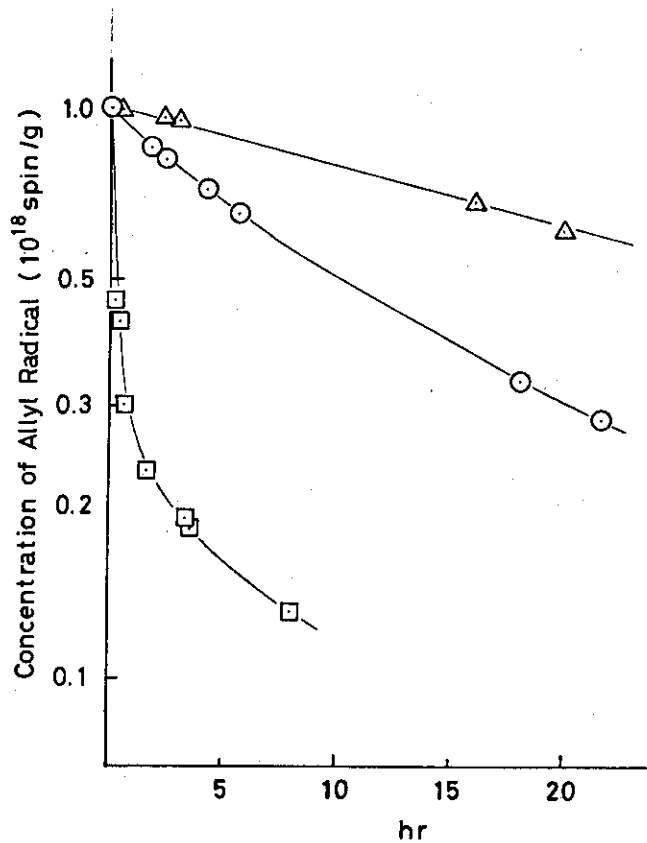


図3-23 アリルラジカルにキシレン, 四塩化エチレン, 四塩化炭素を接触させたときのアリルラジカルの減衰
△ キシレン, ○ C₂Cl₄, □ CCl₄

(2) アリルラジカルの捕捉される領域

初めにアリルラジカルがPEのどのような領域に捕捉されるかについて考察する。まず、アリルラジカルが室温真空中で安定であることは、アルキルラジカルのように分子間あるいは分子内で移動しないこと、さらに室温において分子運動が十分に起っている非晶領域には存在していないということである。本実験で明らかになった事実を列挙すると、

- (1) 反応性分子を導入すると、アリルラジカルは急速に反応し約90%が消滅する。
- (2) 反応で消えるスペクトルは微細構造のない成分である。
- (3) 反応性が低く、非晶領域をよく膨潤する分子を導入したときには、アリルラジカルの減衰速度は小さく一次反応式近似で消滅する。
- (4) 反応性分子とも反応せずに残ったアリルラジカルによるスペクトルは分解能がよく微細構造が明瞭に現れている。単結晶累積膜の試料では磁場異方性が顕著である。

以上の結果はアリルラジカルが2つの異なった領域に存在していることを示している。その1つは、外から添加された分子が容易に入り込むことができ、かつポリエチレンの分子鎖の配列が無秩序なところである。他の1つは、ここで用いた分子が入り込むことのできないで、かつポリエチレンの分子鎖が規則的に配列している領域、すなわち、ポリエチレンの結晶内部である。結晶内に捕捉されたラジカルはそれを取りまく水素原子の位置が一定であるので、スペクトルは分解能のよい鋭いピークになり、かつ異方性を示す。逆にスペクトルの分解能が低いということはラジカルを取りまく水素原子の配置が規則的でなく、ランダムに近いことに対応

する。従ってそのようなスペクトルを示すラジカルは結晶の表面あるいは不完全な結晶に捕捉されていることになる。アリルラジカルの量的な関係は、約90%がこのような結晶表面に、残り10%が結晶内部に存在すると考えられる。

反応性分子を導入したとき、アリルラジカルの減衰速度は導入した分子の濃度すなわち蒸気圧に依存しており、特に反応の初期に減衰するアリルラジカルの濃度は蒸気圧の対数値に比例している(図3-24)。反応にあずかるアリルラジカルがすべて均一な結晶表面にあるならば、減衰するラジカル濃度は蒸気圧に比例するはずであるが、上述の実験事実はこれと異っている。このことはアリルラジカルの捕捉されている結晶表面は不均一であることを意味している。一方表面が均一でなく、種々のサイズの微細な孔を有する物質に吸着される分子の濃度は、その分子の圧力に依存し、吸着量が圧力の対数値に比例する場合は、孔のサイズが小さいものから大きなものまで連続的に分布しているときであるということが微細な孔径の測定法に関する研究²²⁾から予測できる。このことから類推すれば、ラジカルの減衰が反応性分子の蒸気圧の対数に比例するという事実は、種々の径をもつ孔が存在する結晶表面にこのラジカルが捕捉されていることを暗示している。この様子を概略図で示すと、図3-25で表わすことができる。すなわち結晶のごく表面に捕えられているラジカルは導入した分子の蒸気圧が低くても容易に接触して反応するが、表面から深い孔に捕えられているラジカルは蒸気圧を高くしなければ、分子がここに到達するために長時間を要することになり、反応速度が低下する。また結晶内部のラジカルは蒸気圧をいかに上げても、反応時間を長くしても分子は入り込むことが出来ないから、反応して減衰することはない。

TBCあるいはXyleneを導入した場合には、これらの分子がラジカルと直接反応するのではなく、結晶のまわりの非晶部の運動を活発にし、結晶表面のラジカルの再結合反応を引き起こさせているものと考えられる。

アリルラジカルの生成は3・1節で明らかにしたとおり、アルキルラジカルが結晶中を移動する過程で二重結合と結びつくことである。この二重結合の生成は主として照射によって作り出されているが、これがポリエチレンの結晶表面により多く生成されるならば、アリルラジカルの生成も結晶表面で起こることになる。あるいは二重結合が結晶内に平均に生成されるとしても、結晶表面から近い場所では、結晶を乱し、表面と同じような働きをするアリルラジカルを捕捉することも考えられる。しかし、ポリエチレンの結晶表面が分子鎖の折りたたみ部分であることを考慮すると、この部分に二重結合がより多く生成されると推察される。

(3) グラフト反応

アリルラジカルに反応性分子を反応させると急激に反応して減衰するのは、アリルラジカルが結晶の表面に多く存在しており、導入した分子が接触しやすいためであることを明らかにした。グラフトさせるモノマーの濃度がある程度以上高い場合には、アリルラジカルはモノマー導入と同時にいっせいに反応して、グラフト重合の開始点となる。その結果グラフト重合の生長鎖ラジカルの濃度が著るしく高くなり、そのラジカル間の再結合反応あるいは不均化反応が起って、停止反応速度を大きくすることになり、重合収率を上げることができない。この場合には反応時間を長くしてもすでに開始反応を起こさせるラジカルがなくなっているからグラフ

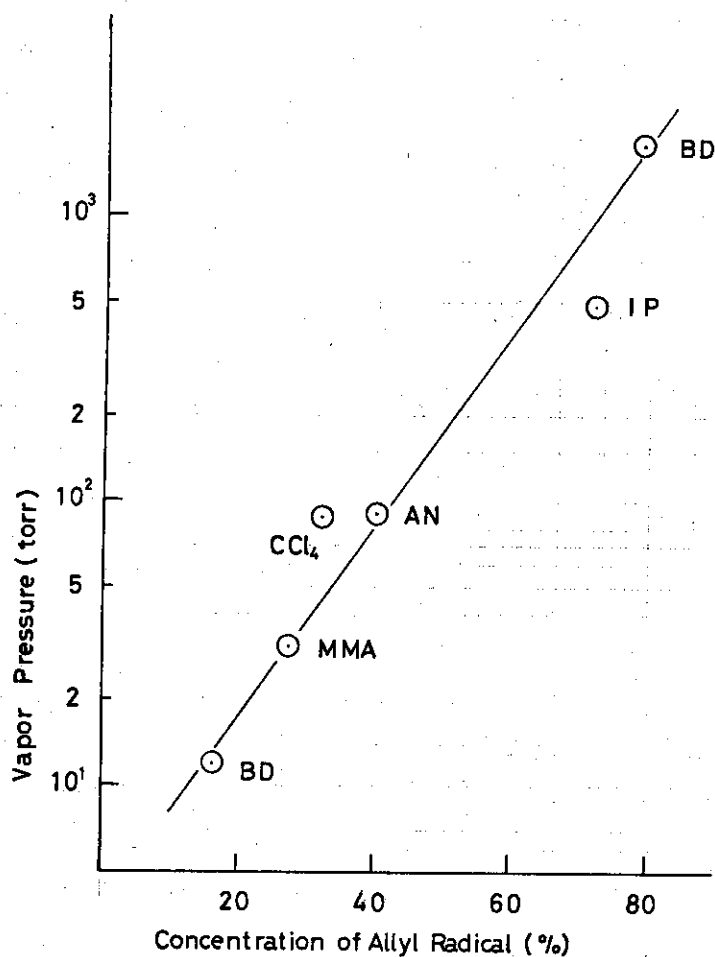
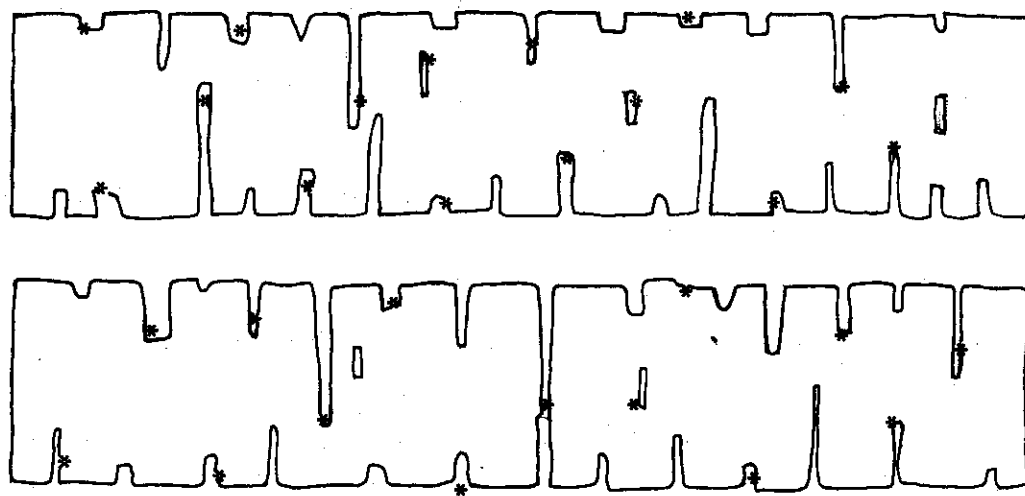


図 3 - 24 アリルラジカルに反応性の分子を接触したとき，初めの 3 分間で消滅するアリルラジカルの濃度と反応性分子の蒸気圧の関係



* Allyl radical.

図 3 - 25 ポリエチレンの結晶に捕捉されたアリルラジカルの存在領域

ト重合は進行しない。BDを2.4気圧の蒸気圧で反応させたときがちょうどその条件にあてはまり、グラフト鎖の数は多いがその分子量(重合度)は小さくなる。初期のアリルラジカルの濃度が 1×10^{18} spins/gでこのうちの90%すなわち 9×10^{17} spins/gがグラフト反応の開始点となり、重合収率が2%であるとき、平均のグラフト鎖の重合度は250になる。分子量では 1.4×10^4 である。

MMAのように蒸気圧が中程度(31 torr)の場合にはアリルラジカルの減衰速度は図3-15に示すとおり、小さくなりグラフトの開始点が長時間にわたり供給されることになる。この場合には生長鎖ラジカルの濃度も反応初期に極端に高くなり、停止反応速度が押えられグラフト重合収率が增大することになる。図3-15および16で示すMMAの生長鎖ラジカル濃度は大部分がすべてに十分に生長してグラフト鎖のマトリックスの中に捕えられこれ以上の生長反応の活性を失ってしまったものであると考えられる。その理由は重合収率の増加が停止したときでも捕捉されていること、図3-16に示すようにラジカル濃度が高くても、グラフト収率は比例して上らないことから結論できる。MMAについて1本のグラフト鎖の平均の重合度を計算すると、 1.7×10^3 で分子量は 1.7×10^5 となる(このときの反応条件は反応時間が5時間、重合収率23%、アリルラジカルの消費量 8×10^{17} spins/gである)。

アクリロニトリル、イソプレンと蒸気圧が高くなるにつれてアリルラジカルの減衰速度が大きくなるとともにグラフト収率が低下することは開始点の供給速度とそれともなう生長鎖末端の濃度、停止速度の増大によって説明することができる。

Takamatsuら²⁰⁾、Tamuraら²⁾はアリルラジカルにスチレンを反応させ24時間反応後100%前後のグラフト収率を得ているが、スチレンの蒸気圧はMMAより低くアリルラジカルの減衰速度も小さくなっている。これらの実験事実も上記の反応機構で理解できる。Furahashiら³⁾はフィルム状のPEでアリルラジカルにBDを反応させ、約40%のグラフト収率を得たと報告している。この値は本研究の粉末状のPEに比べて著るしく高くなっているが、フィルムの場合にはBDの蒸気圧が高くても、フィルム内の結晶のまわりのBDモノマーの濃度は低く保たれているためであると思われる。

以上のように、アリルラジカルを開始種とするグラフト重合では、その収率はモノマーの濃度によって大きく左右される。したがってグラフト重合の収率を制御するためには反応時間とともにアリルラジカルとの反応速度を適当にするモノマーの濃度を調整する必要がある。前節で述べたアルキルラジカルを開始種とするグラフト重合ではグラフトの開始速度はPE結晶内のアルキルラジカルの拡散によって規定されたが、アリルラジカルの場合には開始速度は結晶表面のモノマーの濃度によって決定されることになる。

文 献

- 1) D.S.Ballantine, A.Glines, D.J.Metz, and J.Behr, *J Polym. Sci.*, 34, 419 (1959)
- 2) N.Tamura, H.Tachibana, T.Takamatsu, and K.Shinohara, *Repts. Prog Polym Phys Japan*, 6, 269, 273, (1963)
- 3) A.Furuhashi, H.Mukozaka, and H.Matsuo, *J.Appl.Polym. Sci.*, 12, 2201 (1968)
- 4) F.Ranogajee, I.Dvornik, and J.Dobo, *Eur. Polym. J.*, 6, 1169, 1179 (1970)
- 5) 松田, 酒井, 山北, *高分子化学*, 19, 313 (1962)
- 6) A.Chapiro, *J.Polym. Sci.*, 29, 321 (1958)
- 7) S.Ohnishi, S.Sugimoto, and I Nitta, *J.Polym. Sci., Par A*, 1, 605 (1963)
- 8) M.Takehisa, S.Machi, and S.Sawayanagi, *Hydrocarbon Processing*, 47, No 11 169 (1968)
- 9) 須郷高信, 武久正昭, *材料* 21, No225, 524 (1974)
- 10) J.Sohma, T.Komatsu, and H.Kashiwabara, *J.Polym. Sci., B*, 3, 287 (1965)
- 11) M.Iwasaki, and Y.Sakai, *J.Polym Sci., Part A-1* 7, 1537 (1969)
- 12) K.Suzuki, *J.Polym. Sci., Polym Chem. Ed.*, 11, 2377 (1973)
- 13) 和田, 須郷, 武久, *工業化学雑誌*, 74, 484 (1971)
- 14) T.Seguchi, and N.Tamura, *J.Phys. Chem.*, 77, 40 (1973)
- 15) M.Dole, D.C.Milner, and T.F.Williams, *J.Am.Chem Soc.*, 80, 1580 (1958)
- 16) S.Machi, I.Kamel, and J.Silverman, *J.Polym. Sci.*, 8, 3329 (1970)
- 17) H.Kashiwabara, *Japan, J.Appl.Phys.*, 2, 523 (1963)
- 18) 仁田勇, 大西俊一, 杉本俊一, *日本放射線高分子研究協会年報*, 2, 227 (1960)
- 19) S.Ohnishi, S.Sugimoto, and I.Nitta, *J.Polym. Sci., A-1*, 605 (1963)
- 20) T.Takamatsu, and M.Kaibara, *Repts Inst Phys Chem Res* 42, 231(1965)

4. 吸着相放射線重合

4.1 ゼオライトに吸着されたアクリロニトリルの放射線重合

4.1.1 緒言

シリカゲル、ゼオライトなどの比表面積のきわめて大きい無機物にスチレン、メチルメタクリレート、等のモノマーを吸着させ、放射線を照射して重合させる研究はすでに数多く報告されており、固相・液相で放射線重合するモノマーは吸着相においてもよく重合することが明らかにされている。^{1~6)}特にシリカゲルに関しては種々のビニルモノマーが重合し、その反応速度は大きいことが知られている。^{1,4)}しかしながらこれまでに報告された研究においては、吸着相の重合が無機物へのグラフト重合か、単に無機物をマトリックスとする重合かは明らかでなく、重合機構そのものも何ら解明されてはいない。この理由の一つは吸着相で重合したときの重合収率を求めることが実験的にきわめて難かしいことである。重合後に吸着剤の無機物を化学的に分解してポリマーを分解することは可能であるが、この方法は実験が複雑であるばかりでなく、得られた値の精度はよくない。

一方、吸着状態の有機物に放射線照射して生成される活性種（主としてラジカル）はその有機物を単独で照射したときよりも、より安定に捕捉され、比較的高温まで減衰しないことから、活性種の研究として吸着相の放射線照射が利用されている。^{7~8)}これを吸着相のグラフト重合と関連させて、重合の開始ラジカルあるいは生長鎖末端ラジカルを検出したという報告はされている^{4,5)}が定量的な検討は行われていない。

本研究は吸着相重合の反応機構を明らかにする目的でゼオライトに吸着させたモノマーが照射によって重合を開始し、生長する機構を重合収率および重合活性種の変化を重合反応中に連続的に測定することによって解析する方法を試みた。モノマーはラジカル機構で重合するアクリロニトリル（AN）およびメタクリル酸メチル（MMA）を選んだ。重合収率は高分解能NMRで追跡し、重合活性種はESRで測定した。得られたポリマーは高分解能NMRで解析し、立体規則性について論じた。この節ではANについて、次節ではMMAについての重合機構を述べる。

4.1.2 実験方法

(1) 試料の作成

使用したゼオライトはUnion Carbide社製のモレキュラーシーブTYPE 13X（粉末）である。このゼオライトの性質は表4-1に示す。ゼオライトの粉末を約2.5g秤量し、図4-1に示すガラスアンプルのNo 1の管に入れる。図のNo 1は外径15mm、内径14mmのガラス管で広幅NMR測定用、No 2は外径4mmの石英ガラス管でESR測定用、No 3は外径5.00mm、内径4.5mmのガラス管で高分解能NMR測定用試料管である。これを真空ラインに接続し、全体を内径70mmの円筒形の電気炉に入れて、250℃で加熱する。吸着されて

Table 4-1. The nature of zeolite 13X^{10,11)}

Chemical formula	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Crystalline form	Cubic
Diameter of pores	10 A
Type of channels	Three
Framework density	1.31 g/cm^3
Void fraction	0.50
Apparent density	0.48 g/cm^3
Capacity of H_2O adsorption in equilibrium	36 % (17.5 mmHg at 25°C)
Heat of adsorption	1000 Kcal/Kg· H_2O
Specific surface area	$525 \text{ m}^2/\text{g}$

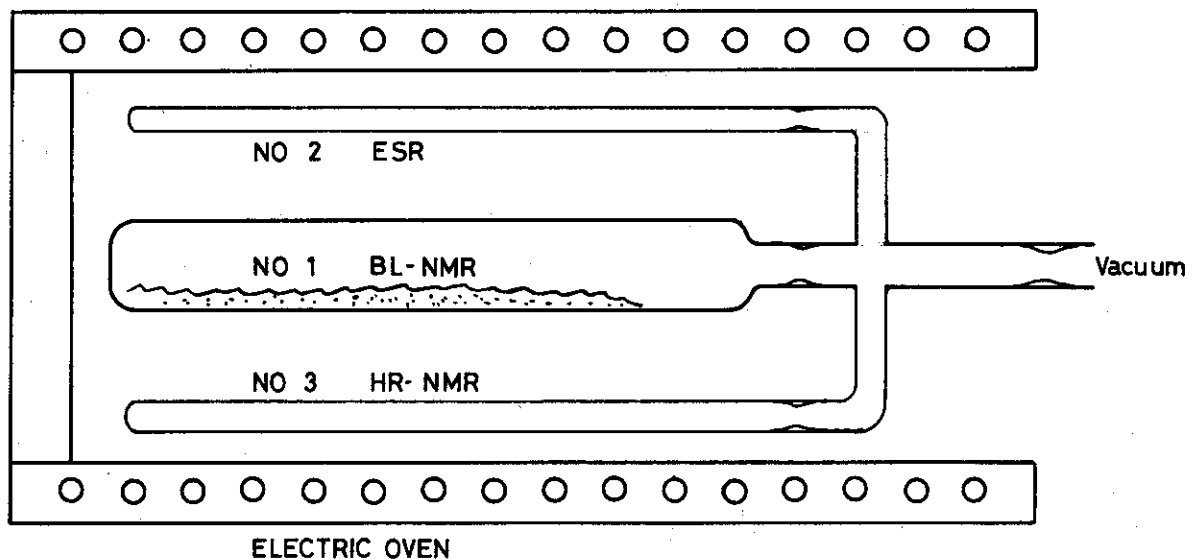


図 4 - 1 試料管と試料作成の概略図

いた水分はこの加熱処理により蒸発し、約6時間の加熱で試料管内の真空度は 10^{-4} mmHg以下になる。この状態で電気炉を取り去り、放冷して室温まで下げる。一方あらかじめよく精製し脱水したアクリロニトリル(AN)を凍結、脱気をくり返して十分に脱気しておき、気相の状態ゼオライトに導き室温で吸着させる。吸着濃度は脱水した後のゼオライトの重量に対する吸着したANの重量比(%)で表わす。ANの吸着濃度が11%、および17%の場合の吸着平衡の蒸気圧は室温でそれぞれ 1×10^{-3} mmHg および 2×10^{-2} mmHgであった。また吸着後平衡に達する時間は約1時間であった。吸着させてから図4-1のNo.1からNo.2とNo.3の試料管に試料を適量移し、それぞれの管を封じ切る。各試料管を秤量し、試料管内の試料の高さを測定しておき、液体窒素に入れて保存する。ANを吸着させるとき、図4-1の試料管を垂直にして、ゼオライトを液体窒素で冷却すると、吸着が不均一になり、吸着後室温で長時間放置しても均一にはならない。

(2) 放射線照射

試料管に封じた試料を液体窒素に浸し、Co-60の γ 線を照射した。線量率は 1.4×10^6 rad/hrであった。

(3) ESR測定

照射後の試料を初めに液体窒素温度(-196°C)で測定する。スペクトルの強度を一定条件で求めておき、マイクロ波の出力を変えてスペクトル強度の飽和を観測する。次に 20°C 、 30°C などの一定温度に保持したESRの空洞共振器に試料を移し、一定温度におけるスペクトル強度の減衰とスペクトル形の変化を観測する。減衰速度が小さくなってから、この温度において、マイクロ波出力によるスペクトルの飽和特性を測定し、最後に再び -196°C にして、昇温前と同じ条件で測定したスペクトル強度の減衰を比較する。

ESR装置はVarian V-4502のX-bandである。空洞共振器は100 kHzと200 Hz変調の二重のものを使用した。スペクトル強度、減衰には100 kHzを、飽和特性をしらべるときは200 Hzを使用し、空いている方の空洞共振器には標準試料としてピッチを入れておき、ESRの感度の安定性をチェックするようにした。

ラジカルの濃度はエタノールを -196°C で照射して生成捕捉されるラジカルを基準にして、それぞれのスペクトル強度と試料の量を比較して求めた。エタノールは -196°C で照射すると褐色になるが、これに -196°C で可視光を照射し、無色透明にしてからESRで測定した。このときのエタノールのラジカル収率を $G(R^\cdot) = 8.0$ とし、これを基準にした。

(4) 高分解能NMR測定

照射前の試料を重合反応時と同じ条件にして高分解能NMRで測定し、重合前のANの濃度に対応するNMRスペクトルの強度を求めておく。次に -196°C で照射後試料を所定の温度に保持されたNMRの試料室に入れ、重合を進行させて、重合にともなうANの減衰をスペクトル強度の低下から測定する。吸着したANのNMRスペクトルは室温において幅の広い1本線であり、試料をスピニングしても線幅が小さくなったり、1本線が分裂することはなく、スピニングによってノイズが大きくなるだけであったから、スピニングせずに測定した。

使用した装置はCAMECA TSN 250で超電導磁石を用いた250 MHzの高分解能NMRである。本実験は磁場を一定にして周波数を掃引してスペクトルを観測した。スペクトル強度

の標準試料として、水を10%吸着したゼオライトを使用した。

(5) 広幅NMR

広幅NMRの測定は主として未照射の試料について行い、 -170°C から室温までの範囲で測定した。

使用した装置は日本電子の40MHzのBroad-Line NMR(BL-NMR)である。

(6) 重合後のポリマーの分離

ESRおよびNMRで測定した試料と同じ条件で重合した試料を作り、これからポリマーを分離した。

重合後、反応容器内の試料の重量を秤量するが、この場合に開封によって空気および水の吸着の寄与を除くために、反応容器の重量を開封前に測定しておき、開封後試料を完全に取り出してから容器のみの重量を測定してその差を試料重量とした。取り出した試料(約2.2g)を40%のフッ酸(HF)水溶液25ccに少しずつ加えてゼオライトを分解させる。分解後、HF水溶液は沈殿層と上清液に分かれる。上清液を捨てて新たに40%のHF水溶液を25cc加えて、ゼオライトを完全に分解させる。この操作により未反応のANは液相に、ANのポリマー(PAN)はゼオライトの分解生成物とともに沈殿層に含まれる。これを濾過し乾燥させるが、この中にはPANが SiO_2 、 Al_2O_3 とともに存在する。これをジメチルホルムアミド(DMF)に投入すると、PANのみがDMFに溶解し、 SiO_2 、 Al_2O_3 などは沈殿するので濾過によって分離する。この濾液に水を加えていくと、PANが凝集して微粉末状になって沈殿してくる。これを乾燥させてPANの重量を秤量し、はじめに吸着させたANの重量比から重合収率を求めることが可能であるが、この方法では沈殿・濾過・溶解の過程でPANの損失があり、重合収率は実際の値より低くなる。

(7) PANの立体規則性の測定

分離したPANを重水素化したジメチルスルフォキシド(DMSO)に溶解し、外径10mmの石英ガラス管に約2cc入れる。これをC-13のNMRで測定し、PANの立体規則性をしらべた。

使用したC-13のNMRはVarian XL 100-12 WG, で25.15MHzの周波数である。

4.1.3 実験結果

(1) ラジカルの挙動

アクリロニトリルを吸着したゼオライト(以下AN/Zと略記する)を -196°C で照射後、 -196°C で観測されるESRスペクトル、および 30°C に昇温して反応させ再び -196°C で観測したスペクトルを図4-2に示す。昇温前のESRスペクトルはAN/ZのANの濃度を4.5%から17%まで変えても、あるいは照射線量を0.35Mradから4.1Mradまで変えても形は変わらない。しかしゼオライトを加熱脱水するときの温度を 250°C から 350°C に上げるとAN/ZのESRスペクトルの分解能は低下し、逆に加熱温度を 150°C に下げると分解能は向上した。図4-2(1)のスペクトルの最外端間の分裂幅は115Gであるが、ANの α 位の水素(H)を重水素(D)に交換した α -d-ANでは図4-2(3)のように全体の幅が20~30G小さくなり、またスペクトルの全体の分解能も低下している。 30°C に10分間反応させた後の

スペクトルは形が変化し、室温で測定しても -196°C で観測されるスペクトル(図4-2(2))と同様に分解能は著しく低下している。

250°C で脱水したゼオライトにANを吸着させずに照射したときのESRスペクトルを図4-3に示す。昇温前のスペクトルは中央の1本線とその両側に小さいいくつかのピークとからなっている。昇温すると中央部に線幅の狭い1本線が残り幅の広い成分は減衰する。中央部の1本線はWong¹²⁾の報告しているスペクトルと同じであって、これはゼオライトのV-センターによるものと同定されている。両側の非対称なスペクトルは 450°C で脱水した場合には観測されず、 250°C の脱水では観測されることから、これは残存している水から生成したラジカルによるものと考えられる。

照射線量およびAN/ZのANの濃度を変えたときのラジカル濃度を反応前と 30°C で反応させた後について図4-4(a), (b)および表4-2に示す。反応前では、線量が同じであればラジカル濃度はANの濃度に関係なく一定の値をとる。一方線量を増加させると、低線量域では線量に比例してラジカル濃度は増加するが、徐々に飽和してくる。この飽和はANの濃度に無関係であるが、飽和の傾向はゼオライトのみに照射して観測されるV-センターの濃度と同じ傾向を示している。 30°C で反応した後では、ラジカル濃度はANの濃度に比例し、線量が1.4 Mrad以上に増加してもラジカル濃度は増加しなくなっている。

-196°C から 10°C ずつ昇温し、 -196°C で測定することをくりかえして室温まで昇温すると、ラジカル濃度は図4-5のように減衰する。 -120°C 前後からスペクトルの形は図4-2.1から2に変化し始め、約 -100°C で同図の(2)と同じスペクトルになる。

-196°C から 30°C に一挙に昇温し、この温度に保って全体のラジカル濃度の減衰を測定すると図4-6および図4-7が得られる。 30°C に昇温したときのESRスペクトルは図4-2の2のようになり、ラジカル濃度が減衰しても形は相似形を保っている。図4-6は線量が同じでANの濃度が異なる場合のラジカル減衰である。 -196°C での初期濃度は図4-4(a)に示すようにANの濃度によらず同一であり、これを1.0規格化した。ラジカル濃度は昇温過程で著しく減衰し、 30°C の一定温度では徐々に減衰する。ANの濃度が増加するほどラジカル減衰の割合が小さくなっている。図4-7はANの濃度が同じで、線量を変えたときのラジカル減衰である。 -196°C における初期濃度は図4-4(b)に示すように線量が高いほど大きくなっているが、ここでは1.0に規格化してプロットしてある。線量が低いほど昇温過程で減衰するラジカル濃度の割合が小さくなり、また一定温度における減衰速度も低下する。

図4-6および図4-7の結果は吸着されているANの濃度 $[M_0]$ 、初期のラジカル濃度 $[R_0]$ との比 $[R_0]/[M_0]$ で決められる。すなわちこの比が大きいほどラジカルの減衰速度が大きくなり、減衰する絶対濃度も高くなっている。

次に反応温度を変えたときのラジカル濃度の減衰を図4-8に示す。ANの濃度および線量が同じであるから初期のラジカル濃度は同一である。しかし反応温度を高くするほど減衰速度は高くなっているが、いずれの反応温度においても長時間反応後ではそれぞれについて極限濃度 $[R_{\infty}]$ に近づいていく。観測される濃度 $[R_t]$ と $[R_{\infty}]$ との差 $[R_t - R_{\infty}]$ の逆数を時間に対してプロットすると同図(b)となり、近似的に直線関係が得られる。これは減衰するラジカルが一定温度では2次反応で消滅していることを意味している。すなわち次の(1)式で表わされる。

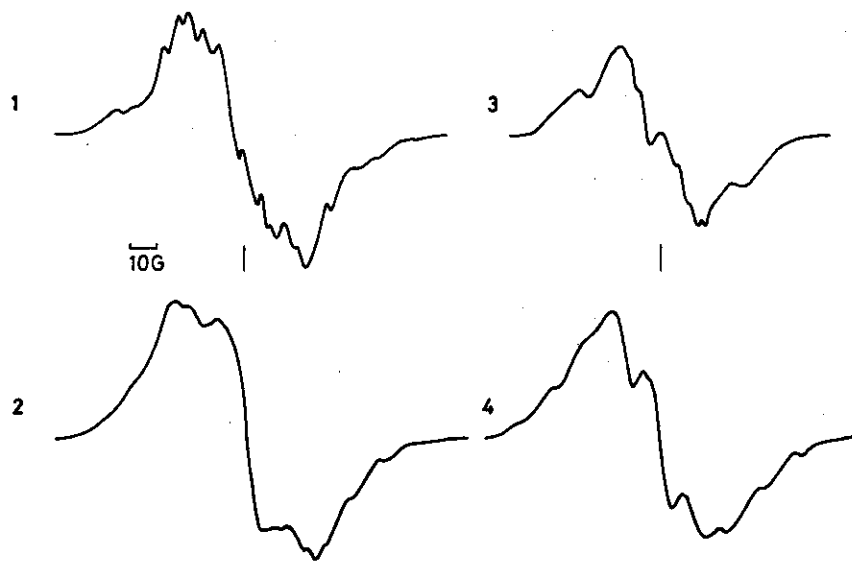


図 4 - 2 AN/Zeolite に γ 線を照射して捕捉されるラジカルの ESR スペクトル [Mo] = 0.11 Dose 1.4 Mrad

1. -196°C で照射後 -196°C で測定
2. 30°C で 10 分間反応後 -196°C で測定, 縦線は DPPH の g-factor
3. α -位を重水素置換した AN を -196°C 照射, -196°C 測定
4. 3 のスペクトルを観測後 30°C で 10 分間反応, -196°C 測定

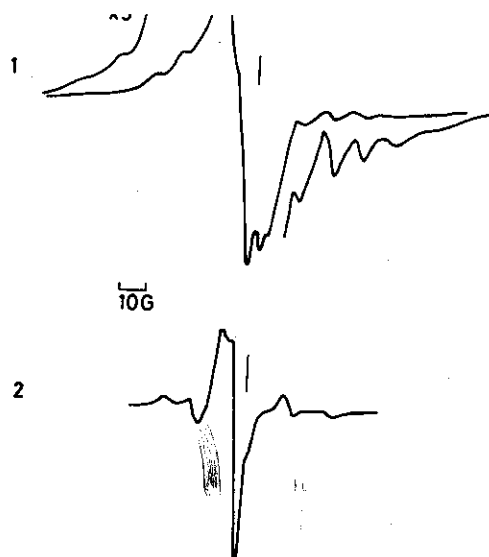


図 4 - 3 250°C で脱水したゼオライト 13X に -196°C で γ 線照射後, -196°C で観測される ESR スペクトル

1. -196°C で 1.4 Mrad 照射
2. 照射後 25°C で 3 分間熱処理, 縦線は DPPH の g-factor

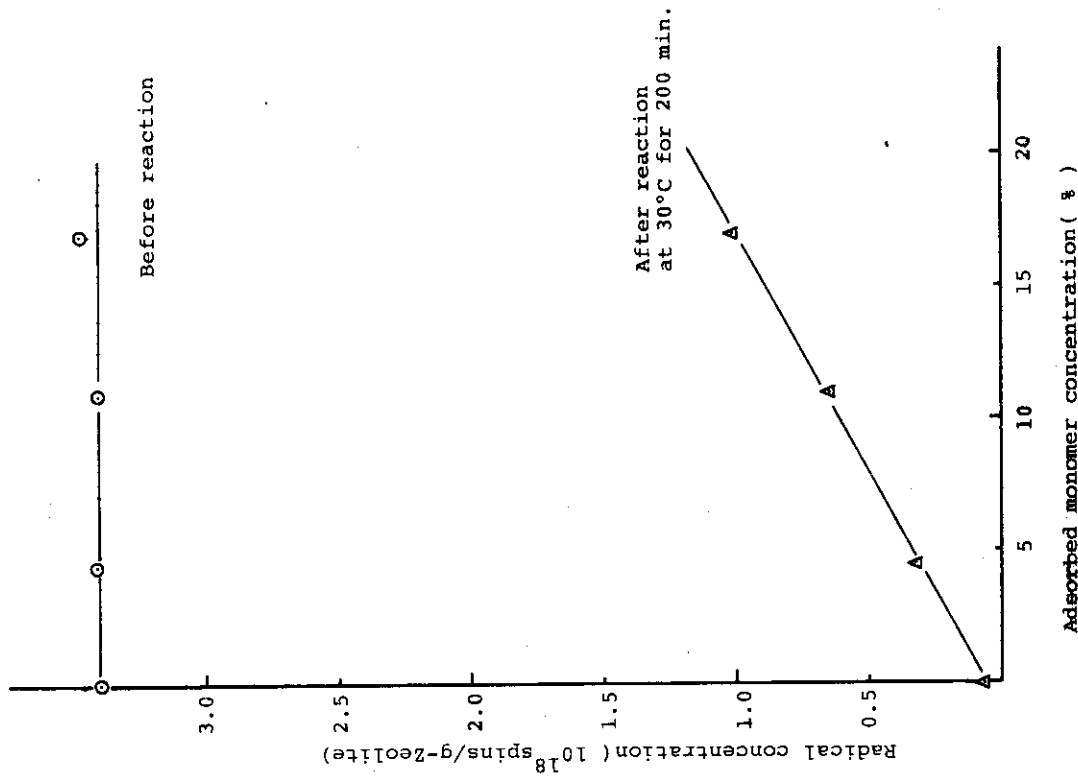


図4-4(a) AN/ZのANの濃度とラジカル濃度の関係
線量は1.4Mrad, 測定は-196°C

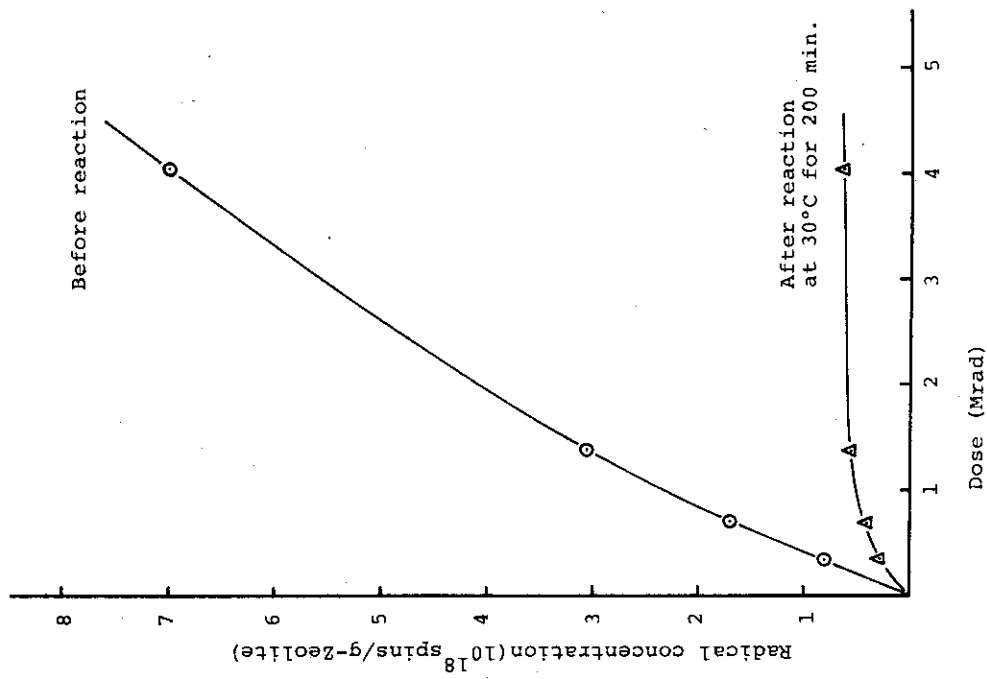


図4-4(b) AN/ZのANの濃度($[Mo]=0.11$)のとき,線量とラジカル濃度の関係, 測定は-196°C

Table 4-2. Overall and local concentration of free radicals in adsorbed acrylonitrile for various experimental conditions.

[M _O]	Dose (Mrad)	[R·] [*] (10 ¹⁸ /g)	C _{loc} (10 ¹⁸ /cm ³)	[R·] [*] (10 ¹⁷ /g) After 10 min. at 30°C	[R·] [*] (10 ¹⁷ /g) After 200 min. at 30°C	C _{loc} (10 ¹⁸ /cm ³) After 200 min. at 30°C
0.11	4.1	7.00	9	9.2	6.3	5.8
0.11	1.4	3.07	13	7.25	5.7	6.2
0.11	0.7	1.66	10	4.25	3.92	5.1
0.11	0.35	0.83	9	2.53	2.53	5.4
0.17	1.4	3.03	13	11.8	8.8	8.1
0.11 ^{**}	1.4	2.94	13	7.0	5.5	5.8
0.045	1.4	3.25	12	4.9	3.2	6.2
0.0	1.4	3.40	-	2.5	0.7	-

* spins/(AN+zeolite)g ** α-deuterated acrylonitrile (CH₂=CD-CN)

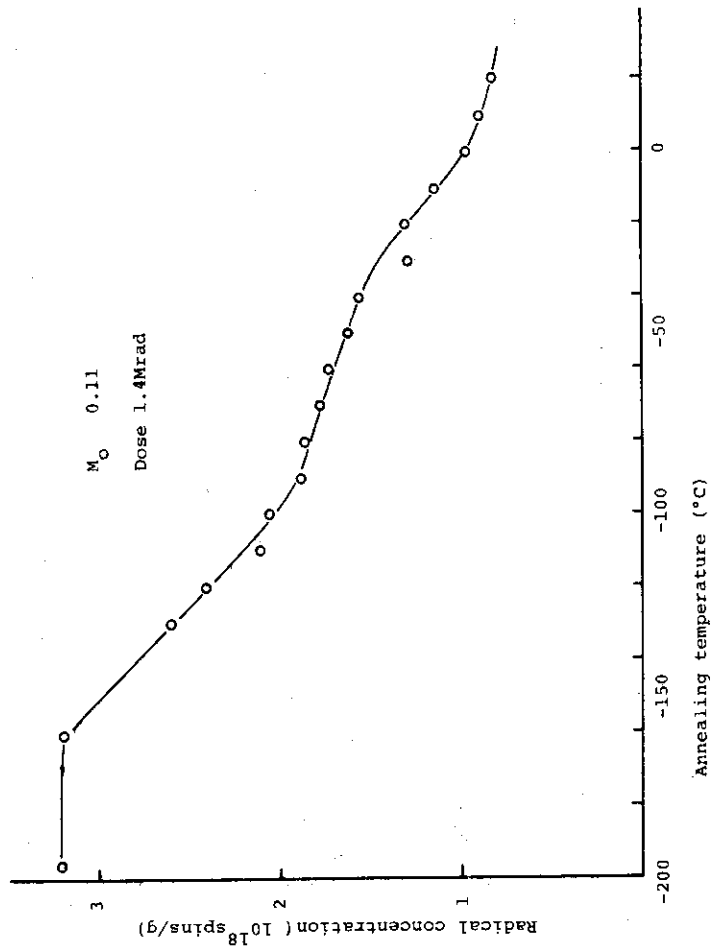
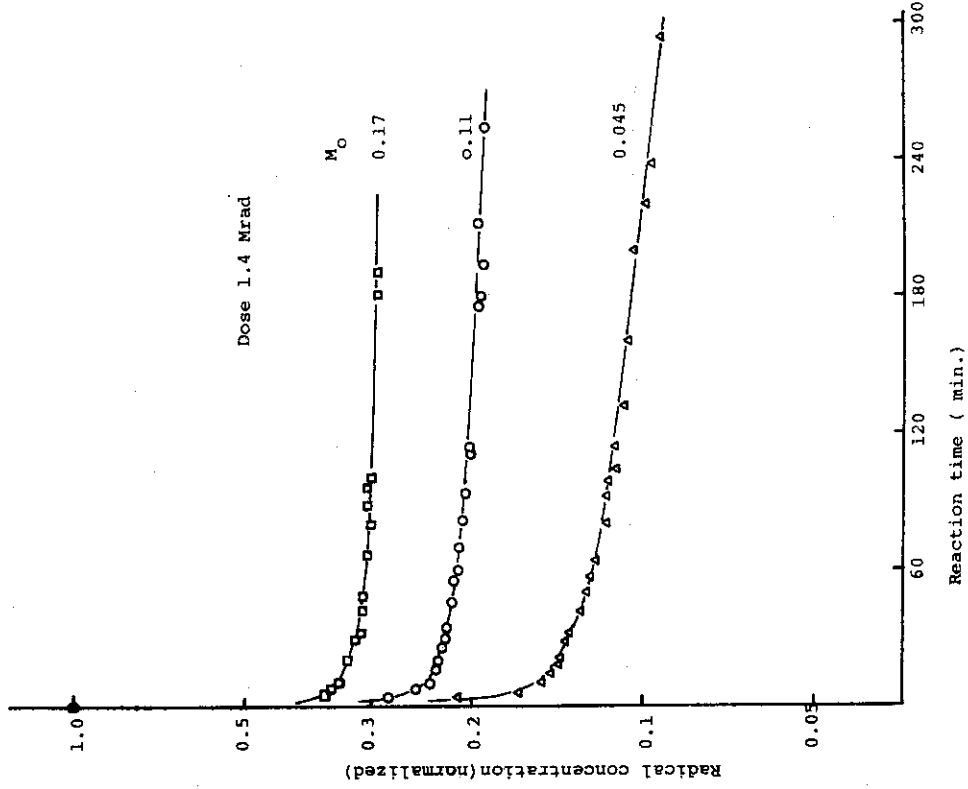


図4-5 AN/Zに-196°Cで照射後昇温したときのラジカル濃度の変化 各温度で5分間熱処理し-196°Cで測定

図4-6 AN/Zに-196°Cで照射後、30°Cに昇温して反応させたときのラジカル濃度の変化 昇温前のラジカル濃度を1.0に規格化

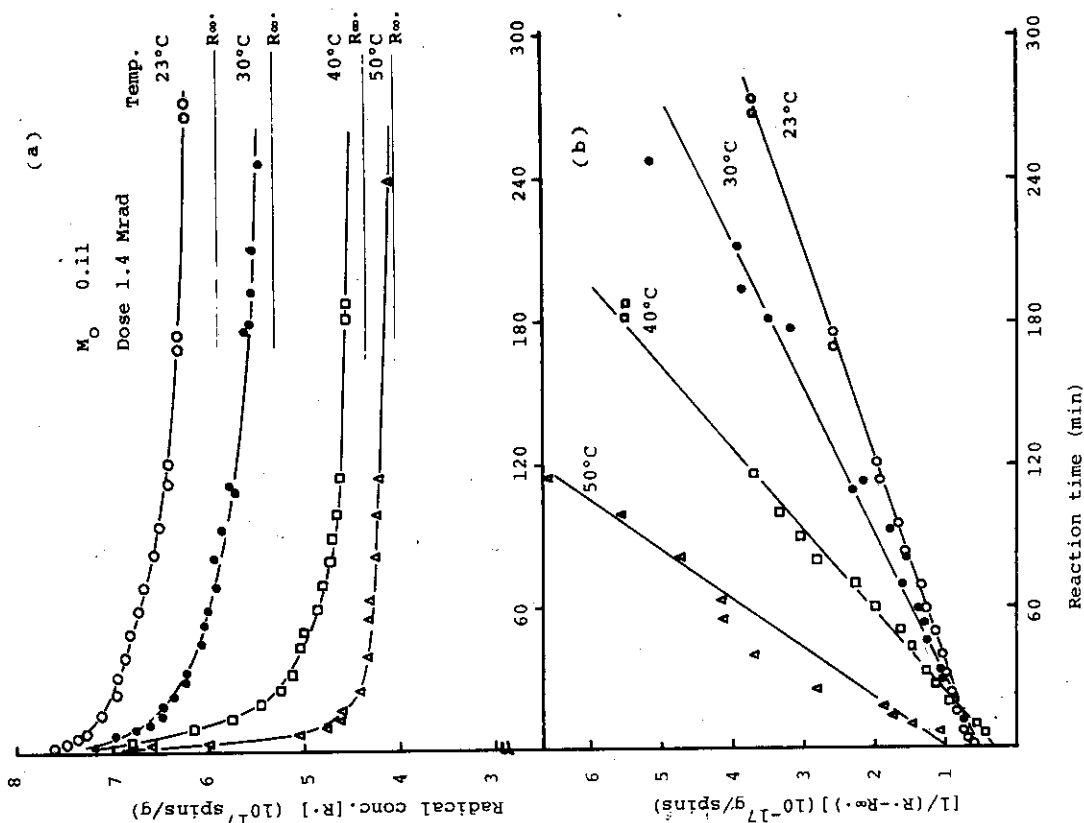


図4-8 (a) AN/Zを-196°Cで照射後、温度をかえて反応したときのラジカル濃度の減衰 R_{∞} は極限濃度
 (b) 図aのラジカル濃度と極限濃度の差の逆数をプロットした

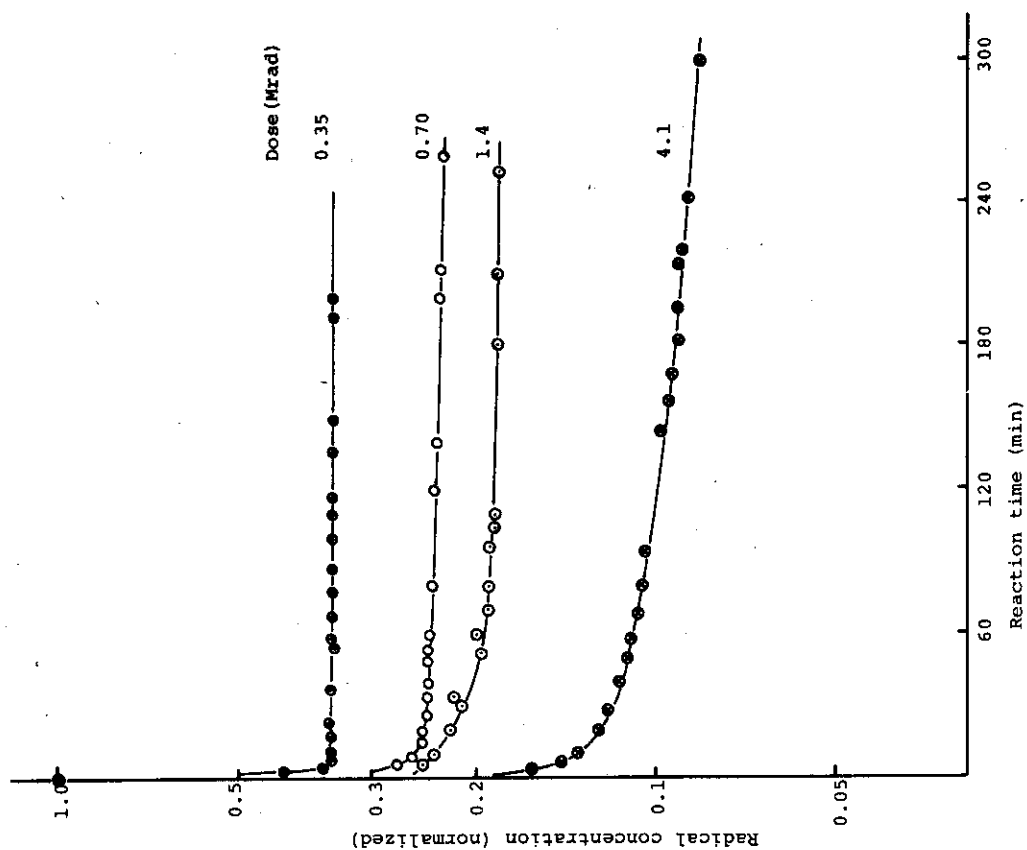


図4-7 AN/ZのANの濃度が $[Mo]=0.11$ のとき-196°Cで照射線量を変えた場合のラジカル濃度の変化
 反応温度は30°C

$$-d[R\cdot]/dt = k_1 [R\cdot - R_{\infty}]^2 \quad (1)$$

図4-8(b)の直線の勾配を反応温度の逆数でプロットすると直線が得られる(図4-9)ので、アレニウスの式を用いて(1)式の反応の活性化エネルギーを求めると8.8 kcal/moleとなった。

昇温前および30℃で反応した後のESRスペクトル強度をマイクロ波の入力でプロットすると図4-10に示すように明瞭な極大値を示す。ゼオライトのみに照射した場合のESRスペクトルはこのような極大が現れずマイクロ波の入力とともに増大する。

Castner¹³⁾の方法でBales and Kevan¹⁴⁾は電子のスピンの緩和時間 T_1 および T_2 からスピン間の距離を推定できることを報告しているが、それによると T_2 は実験的に図4-10の飽和曲線から求められる。Chachatyら¹⁵⁾はスピン間の距離すなわちラジカルの局在濃度 C_{loc} と T_2 を次式によって計算している。

$$C_{loc} = 8.1 \times 10^{11} / T_2 \quad (\text{spin/cc}) \quad (2)$$

$$T_2 = \frac{\sqrt{2}}{\gamma \cdot \Delta H_{ms} \cdot a} \quad (3)$$

ここで γ は電子の磁気回転比で $1.76 \times 10^7 \text{ sec}^{-1} \text{ gauss}^{-1}$ であり、 ΔH_{ms} はESRスペクトルの各ピークの線幅である。 a はCastner¹³⁾によって導かれる飽和曲線の半値幅 $H1/2$ (higher)と $H1/2$ (lower)(図4-10参照)の比の関数として与えられる値である。反応前のスペクトルから、 a の値は0.4~0.7となり、反応後のスペクトルからは0.04~0.06と求められる。ANの濃度、線量の異なる試料について、 C_{loc} を求めると表4-2の数値が得られる。反応前の試料ではANの濃度、線量に対して C_{loc} はほぼ一定の値をとっているが、反応後では約半分に低下していることを示している。

(2) 重合収率の測定

ゼオライトに吸着されたANおよび H_2O の高分解能NMRスペクトルを図4-11に示す。いずれも1本線のスペクトルであるが、 H_2O はANより550Hz高い値をとる。すなわち磁場で表わすと0.13 Gauss低磁場側にシフトしている。30℃におけるAN/Zのピークの半値幅は0.15 Gaussであるが温度が上がると低下する。この1本線スペクトルの強度は吸着されたANの濃度に比例し、ANの濃度が4.5%から17%までの測定した範囲ではスペクトル形は変わらず、図4-12に示すように、ピークの高さもピークの面積も、ともにANの濃度に比例している。このNMRの検出感度および精度は高く、ANの濃度が11%のときで、スペクトルのS/N(ピークの高さ/ノイズの大きさ)は約 10^2 である。したがってANの濃度を0.1%の精度で検出することが出来る。

250℃で脱水したゼオライトのみではNMRの感度を最大にしても水によるスペクトルが検出されないので、残存している水は0.1%以下と考えられる。

-196℃で照射したAN/Zを30℃まで昇温すること、NMRスペクトルは図4-13のように反応時間とともにその強度が低下する。この強度の低下にともない、スペクトルの半値幅は照射前に比べて50~100Hz大きくなる。スペクトルの強度をピークの積分値(図4-13b)とし、反応時間に対してプロットすると図4-14が得られる。図4-13のスペクトルがANのモノマーのみを反映し、重合したポリマーの寄与がないとすると、スペクトル強度の減少はANの濃度の減少すなわち重合収率を表わすことになる。スペクトルを微分形で観測す

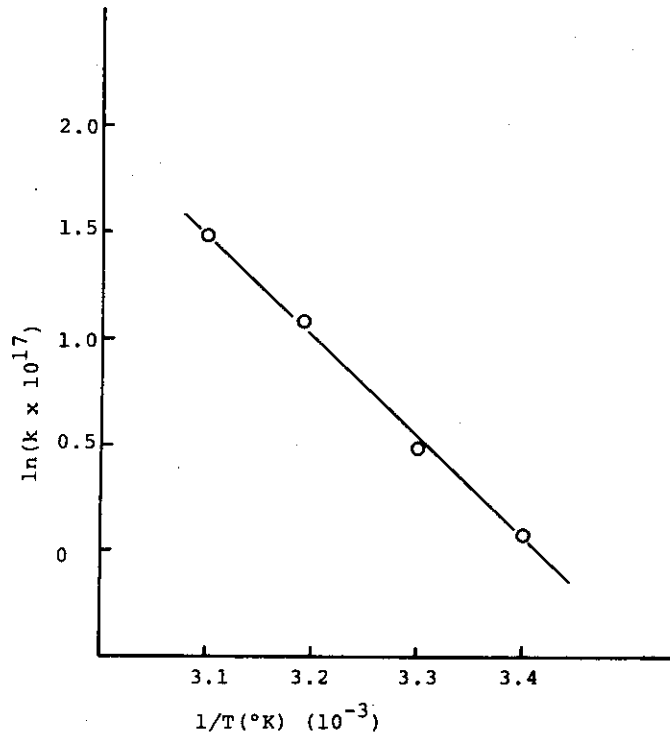


図4-9 図4-8(b)の直線の勾配をアレニウスの式でプロット
kは式(1)の速度定数

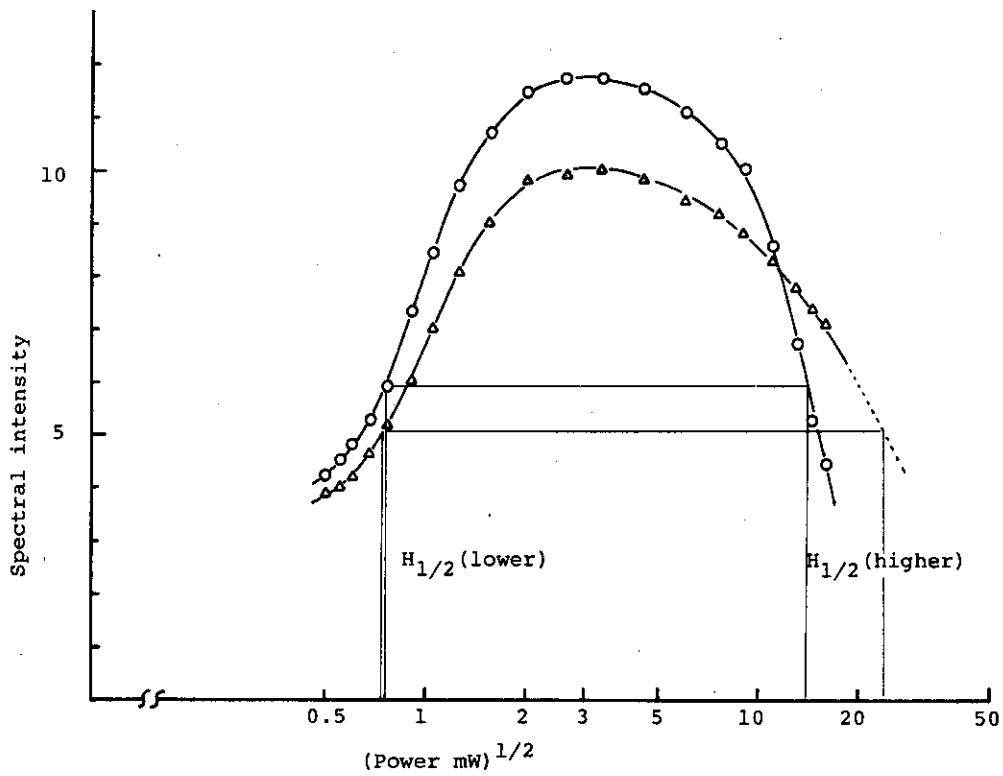


図4-10 AN/Zに捕捉されたラジカルのESRスペクトル強度と
マイクロ波の出力の関係
(△)は昇温前 (○)は30℃で200分反応後

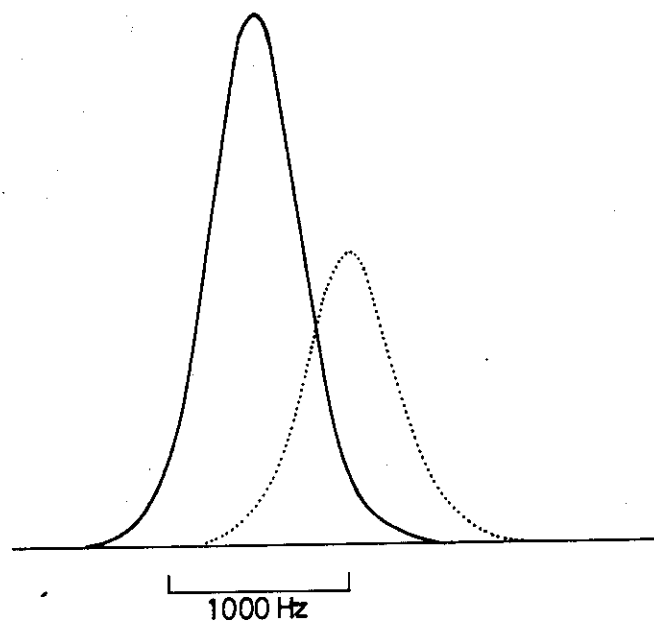


図 4 - 11 AN/Z の高分解能 NMR スペクトル $[Mo] = 0.11$
 点線は H₂O/Z のスペクトル

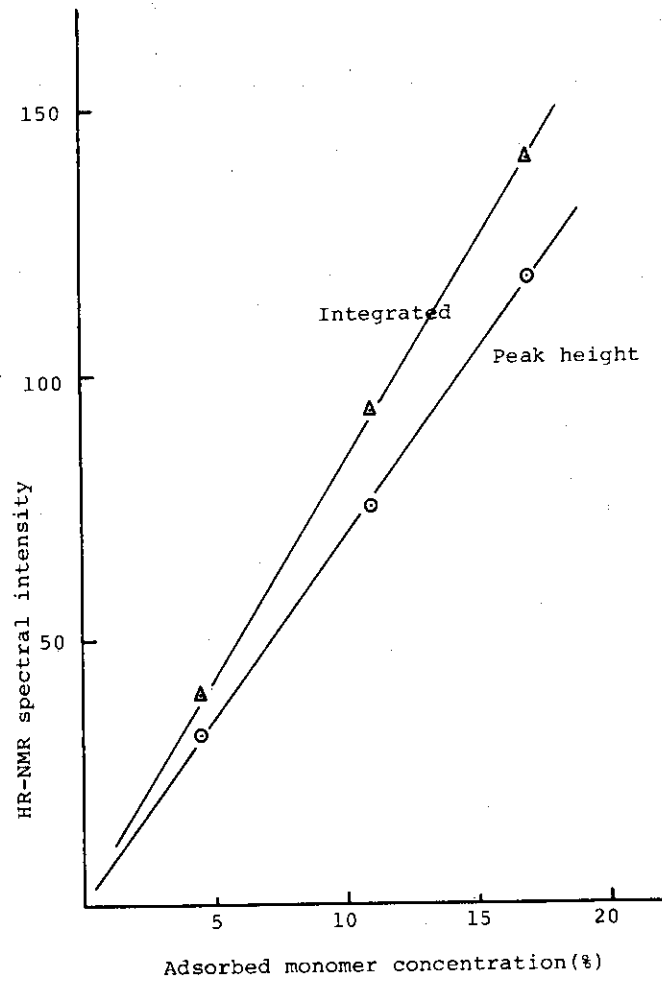


図 4 - 12 AN/Z の AN の濃度と NMR スペクトルの関係

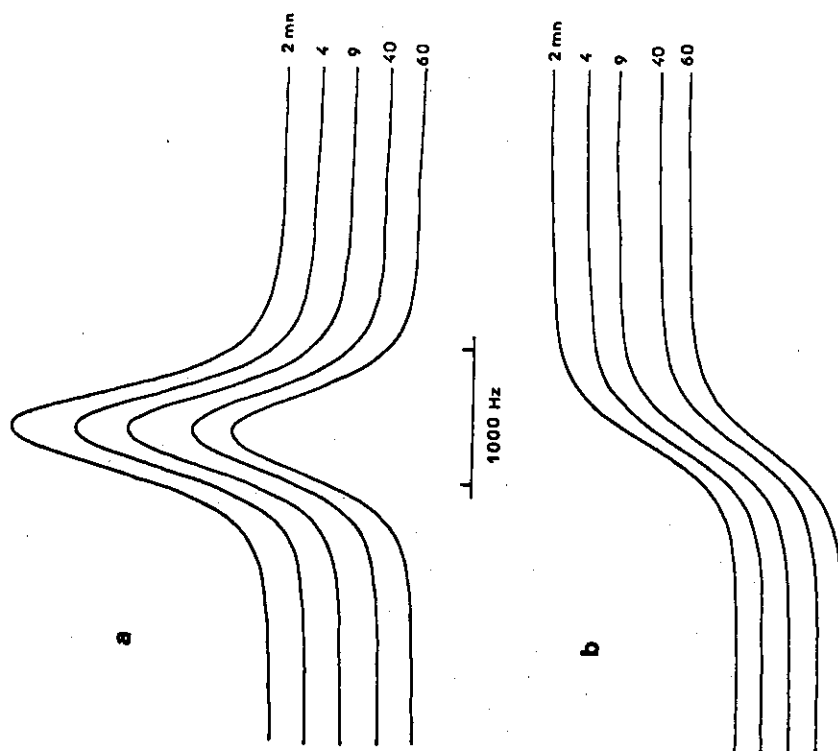


図4-13 AN/Zに-196°Cで1.4Mrad照射後、30°Cで反応させ

たときのNMRスペクトルの変化

a ; NMRスペクトル

b ; aの積分形

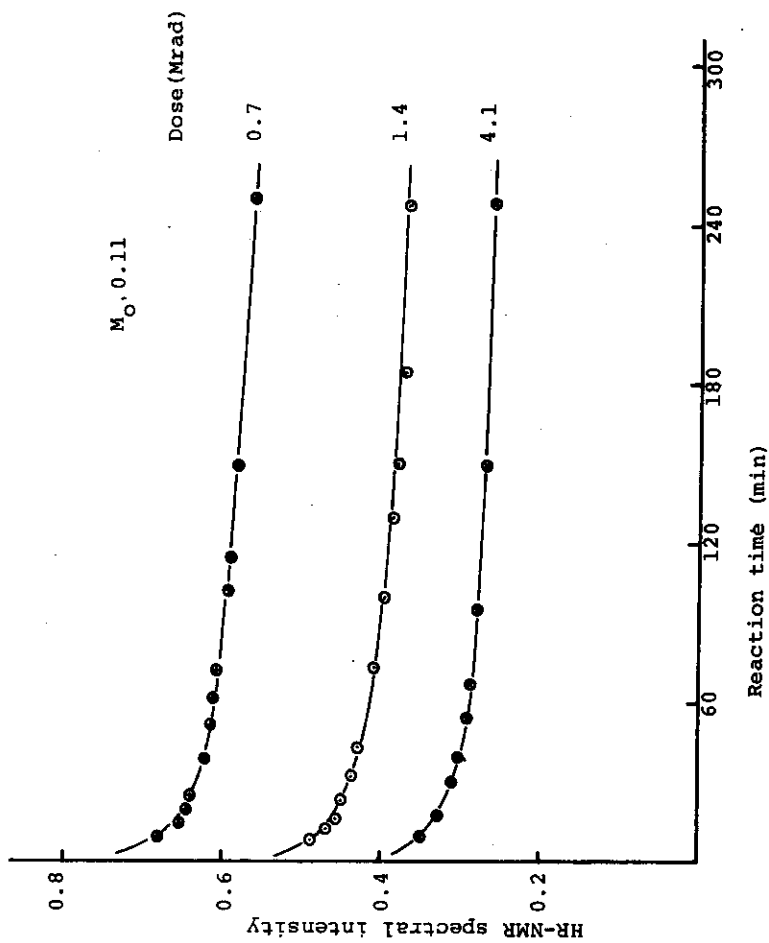


図4-14 AN/Zを-196°Cで照射後、30°Cで反応させたときの
NMRスペクトル強度の変化

ると、未照射のAN/ZではPeak-to-Peakは0.14G(600Hz)であり、照射後30℃で反応したものでは0.15G(640Hz)とわずかに線幅が広がる傾向にあるが、これは未反応のANの分子運動性がすでに反応したANのそれより多少小さいためと考えられ、重合したANポリマー(PAN)からの寄与ではないと思われる。一方重合反応後ゼオライトを分解してPANを分離して求めた重合収率を表4-3に示し、同じ条件で重合させたときのNMRスペクトル強度の減衰量から求めた重合収率と比較した。PANを分離する過程で約0.06gの損失があることを考慮すると、NMRスペクトルの減衰から求めた重合収率は妥当な値であるといえる。したがって図4-14は反応時間に対するANの相対濃度 $[M]/[Mo]$ (但し Mo は照射前の濃度)を正確に表わしていることになり、PANの濃度は $([Mo]-[M])$ で規定できる。

図4-15はANの初期濃度 $[Mo]$ が同じとき、照射線量を0.35Mradから4.1Mradまで変えた場合の反応中のANの濃度 $[M]$ を反応時間の対数でプロットしたものである。反応時間の起点(零時間)は照射試料を-196℃から30℃の測定室に移した時点であり、試料の温度は約5分で30℃に達することが確かめられている。30℃の一定温度の反応では $[M]/[Mo]$ は反応時間の対数($\log t$)に比例して減少し、その直線の勾配は線量に無関係に一定である。しかしその切片は線量が増すほど低下している。線量が低い場合には直線性はよいが、高い場合には時間とともに直線からずれてくる。

図4-16は線量が一定の場合にANの初期濃度 $[Mo]$ を変えたときの $[M]/[Mo]$ と $\log t$ の関係を示す。この場合も直線関係にあるが、その勾配は $[Mo]$ が大きくなるにつれて低下し、ちょうど $[Mo]$ に逆比例している(表4-4参照)。但し $[Mo]$ が小さい場合には直線からずれている。図4-15, 16の直線からずれることについては後述する。

ANの初期濃度 $[Mo]$ が重合速度に重要な役割を果たしていることが図4-16からわかるが、この $[Mo]$ が重合反応にどのように寄与しているかをしらべるために次の実験を行った。

ANの濃度が1.7%, 1.1%のAN/Zに0.7Mrad照射し、30℃で50時間反応させた(これを第1の反応とする)。反応は図4-16と同様に進行し、 $[M]/[Mo]$ は $\log t$ に比例して減衰する。反応後のANの濃度 $[M]$ は1.7%の試料で1.2%に、1.1%の試料で4.6%に減少していた。これらを再び-196℃にして0.7Mrad照射し30℃で反応させると、 $[M]/[Mo]$ と $\log t$ の関係は図4-17に示すように直線となる(これを第2の反応とする)。第2の反応の初期濃度は1.2%, 4.6%であるが、直線の勾配は第1の反応のときの勾配、すなわち $[Mo]$ が1.7%および1.1%のときと、それぞれについて同じ値になっている。このことは初期濃度 $[Mo]$ は吸着したときの値が保存されて、重合反応によって全体としては濃度が低下するが、吸着されたANの密度すなわち吸着面の単位面積当りのANの濃度が希釈されないことを示している。

次に照射後、反応温度を変えたときの $[M]/[Mo]$ と $\log t$ の関係を図4-18に示す。温度の上昇につれて $[M]/[Mo]$ と $\log t$ とのなす直線の勾配は大きくなり、反応速度が上がると、 $[M]/[Mo]$ は反応時間が大きくなるにつれて $\log t$ との直線からはずれてくるが、図4-18の実測値はラジカル濃度の減衰を補正してあるために直線からほとんどずれていないのである。この補正の方法については考察のところで詳しく述べる。

Table 4-3 Polymer yield of acrylonitrile separated by chemical separation and estimated by NMR experiment after polymerized under different experimental conditions. Polymerization temperature; 30°C.

[M ₀] AN/zeolite	Dose (Mrad)	Polymerization time (hours)	Initial AN (g)	Polymer yield(g)		
				Chemical separation	NMR	difference
0.11	4.1	6	0.23	0.12	0.17	0.05
0.11	1.4	7	0.21	0.08	0.14	0.06
0.11	1.4	7	0.29	0.13	0.19	0.06
0.045	4.1	7	0.095	0.02	0.076	0.06
0.11	0.7	24	0.23	0.07	0.14	0.07

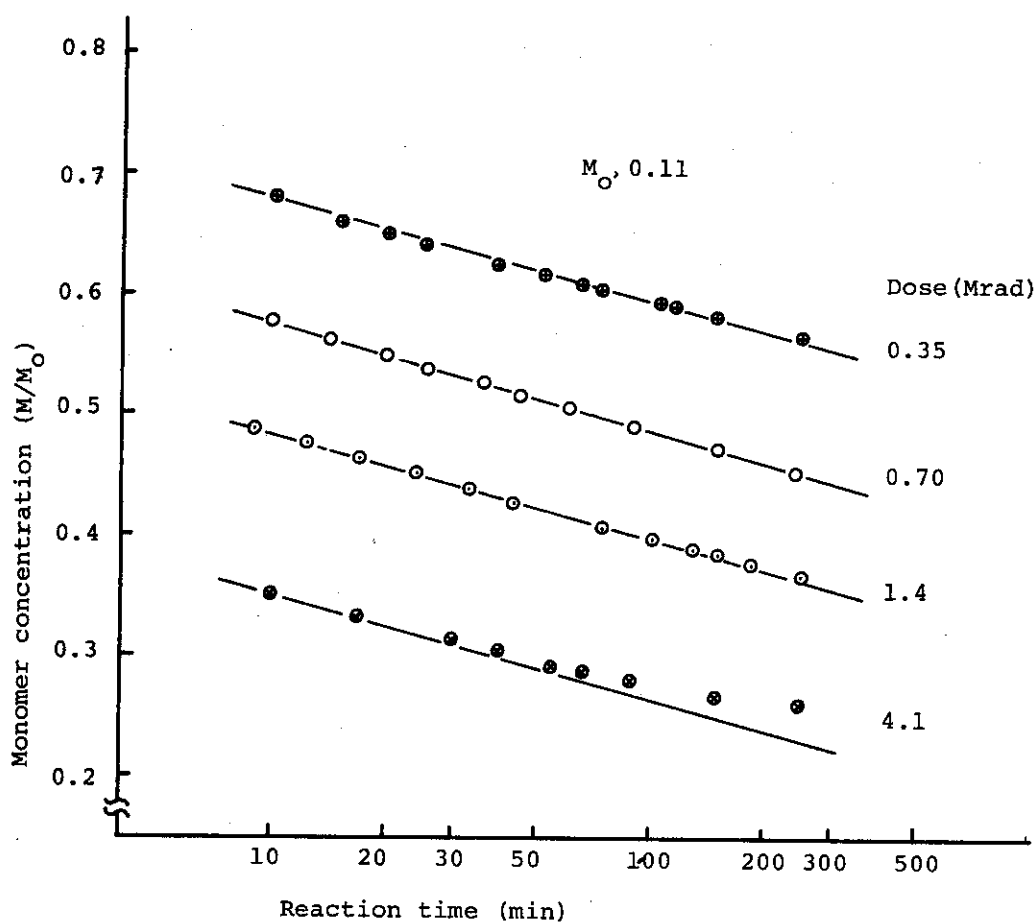


図4-15 AN/Zを-196°Cで照射後、30°Cで反応させたときの重合収率(1-M/M₂)

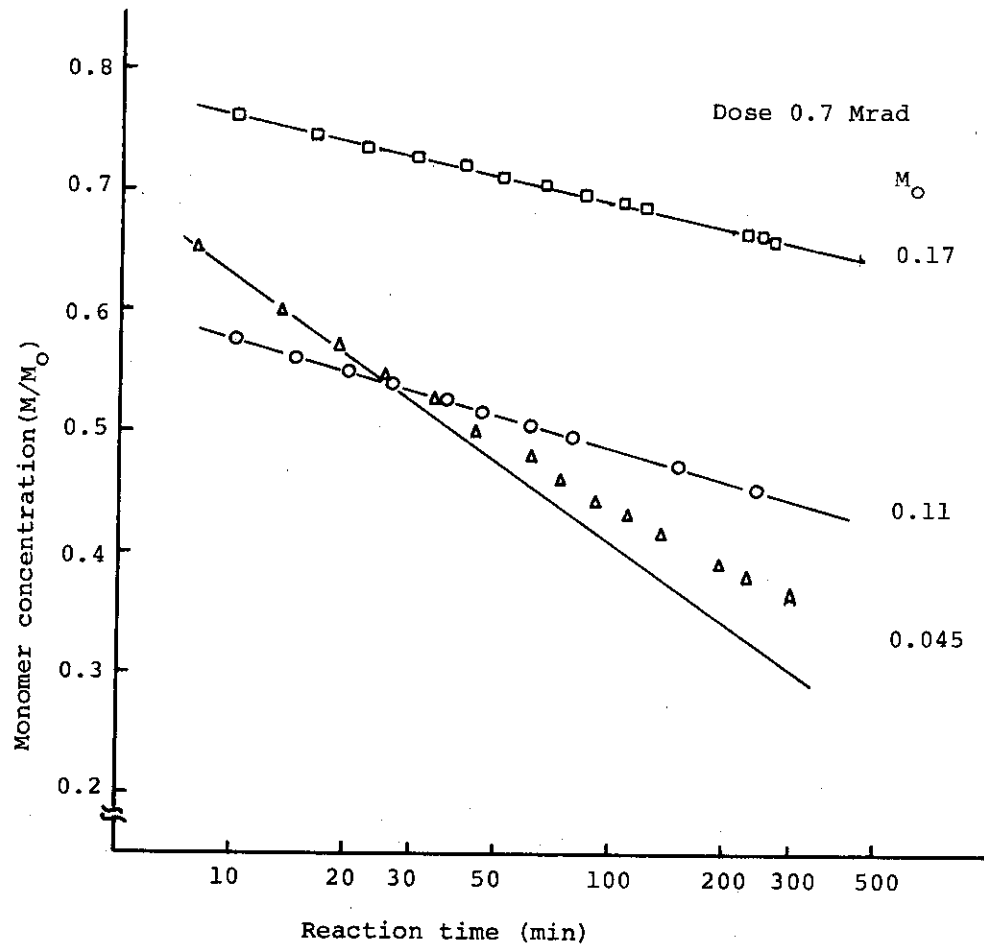


図4-16 AN/Zを -196°C で照射後、 30°C で反応させたときの重合収率 ($1-M/M_0$)

Table 4-4. The relations between M_0 and K_2 in equation (5) calculated from the slope of straight line in Figs. 16 and 17.

$[M_0]$	First run		Second run	
	M_0/K_2	$1/K_2$ (g-Zeolite/mol-AN)	M_0/K_2	$1/K_2$ (g-Zeolite/mol-AN)
AN/Z				
0.17	3.2×10^{-2}	34.2	1.07×10^3	38
0.11	2.1×10^{-2}	25.1	1.19×10^3	23
0.045	0.84×10^{-2}	10.0	1.19×10^3	-

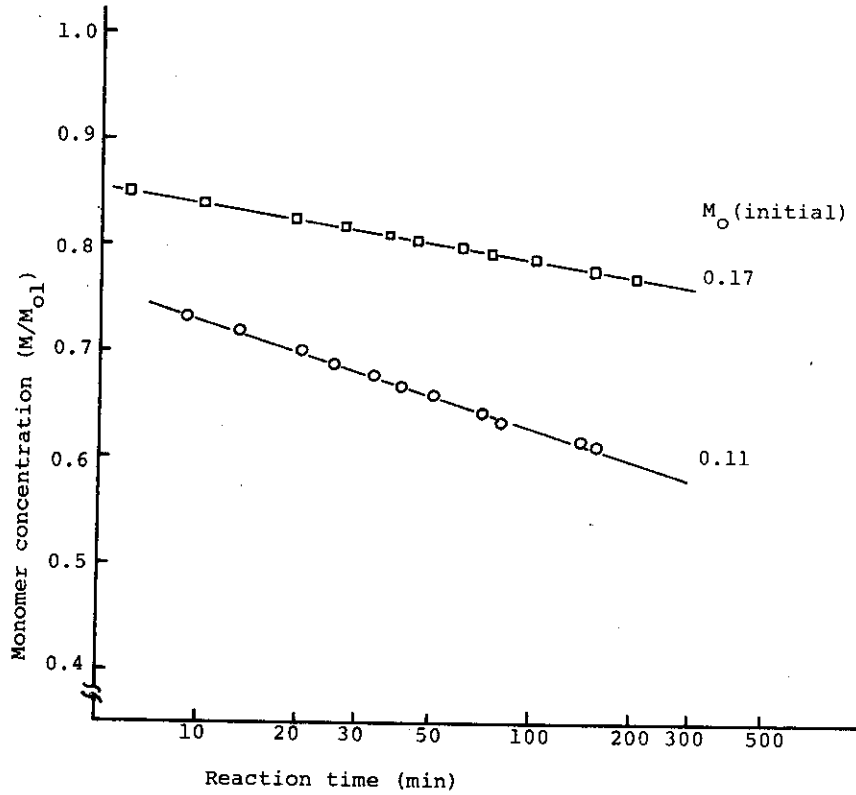


図 4 - 17 AN/Z の初期濃度 $[M_0]$ の異なる試料に 0.7 Mrad 照射し、
 30℃で 50 時間反応させたものに再度 -196℃で 0.7 Mrad
 照射し、30℃で反応させたときの重合収率
 $[M_{01}]$ は初めの重合で 50 時間反応後の AN の濃度である

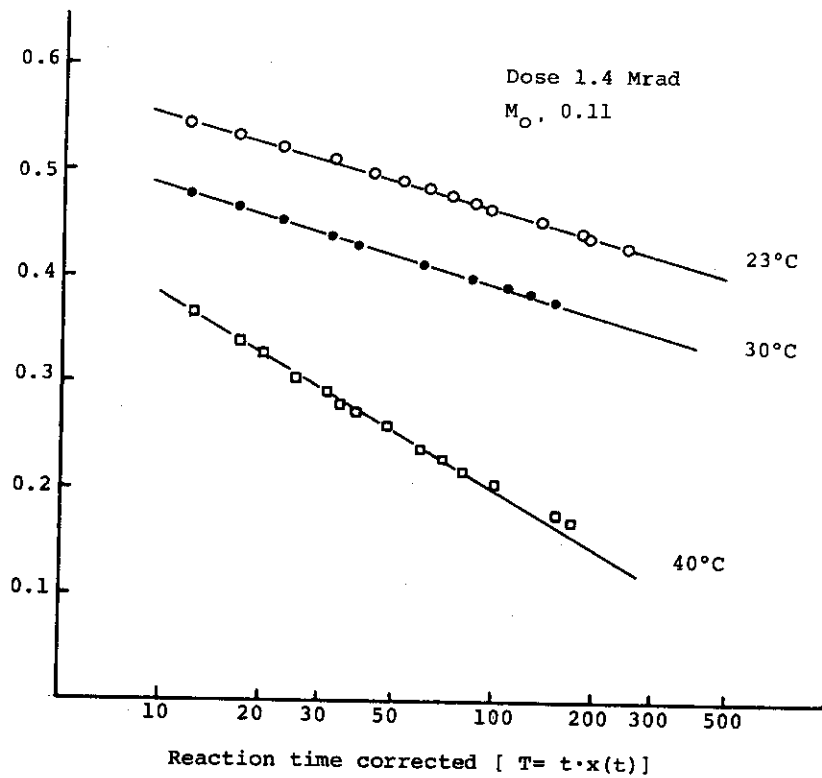


図 4 - 18 AN/Z を -196℃で照射後、各温度で反応させたときの
 重合収率

(3) 吸着されたANの分子運動

未照射のAN/Zを低温にして広幅NMRで観測すると図4-19のスペクトルが得られる。スペクトルはANの濃度によって変化し、[Mo]が小さいほど広幅成分(WC)に対する狭幅成分(NC)の割合が高くなっている。試料の温度を上げていくとWCが減少し、NCが増加して、-80℃以上になると[Mo]にかかわりなくNCのみになる。またWC, NCともに線幅(ΔH_{ms})は昇温にともない低下する。30℃におけるNCの ΔH_{ms} は0.14Gであり、高分解能NMRスペクトルの微分形で得られる ΔH_{ms} と同じである。

[Mo]の異なるAN/Zを-150℃から約10℃おきに昇温してスペクトルを観測しその2次モーメントを計算すると図4-20が得られる。室温から温度を下げていった場合も同じ曲線の上に乗る、昇温、降温による2次モーメントのヒステリシスはなかった。図の点線は比較のためにAN単独を低温から昇温させて測定したときの2次モーメントを示す。¹⁶⁾-83.5℃がANの融点である。ANの融点以上でも吸着相のANは分子運動が抑制されているのでスペクトルはある大きさの幅をもっているが、融点以下になると、吸着されているANの方がAN単独の固相よりも分子運動が大きく、スペクトルの2次モーメントは小さくなっている。吸着状態ではANの濃度が小さいほど2次モーメントは小さくなっているがこの結果はゼオライトに水を吸着させて観測した、Kvividzeら¹⁷⁾の結果と同じ傾向である。これは濃度の低下につれて分子間の相互作用が減少するためと考えられている。融点以上ではANの濃度が高い方が2次モーメントが小さくなっているが0℃前後でその差はなくなっている。

-196℃で照射したAN/Zを30℃にセットして測定するとスペクトルはNCのみであるが、そのピークの高さおよびピーク強度は反応時間に対して図4-21のように変化する。ピーク強度はスペクトルを2回積分した値である。ピークの積分値は反応時間とともに低下するが、ピークの高さは30分後に最大値を示している。これは試料管の径が15mmもあり、試料が-196℃から30℃のセットされた温度に達するまでに約40分を要することと関係している。すなわちNCは温度の上昇とともにその線幅が小さくなり、ピークの高さが増加するが、一方反応にともない、ANの濃度が低下し、スペクトルの強度そのものが低下するために、図4-21に示すような最大値を30分後に示すことになる。広幅NMRにおいても観測されるスペクトルは未反応のANであり、重合で生成されるPANは観測にかからない。これはANのモノマーでも ΔH_{ms} が0.14 Gaussあり、吸着されたまま重合したPANでは分子運動が激しい部分でも ΔH_{ms} が著しく大きくなり、ピークとしては観測されないものと考えられる。したがって図4-21の積分強度は高分解NMRの結果と同様に、未反応モノマー量に比例し、重合収率と直接に関連している。しかし、試料の温度が設定温度に達するまでに長時間を要するために、反応時間に対する重合収率を精度よく求めることが困難であるが、ある一定時間以上反応させたときの重合収率を測定することは可能である。

(4) 吸着相重合PANの立体規則性

重合反応後、PANを分離してDSMOに溶解し、¹³C-NMRで観測したスペクトルを図4-22に示す。スペクトルはメチン(-CH), シアノ(-CN)およびメチレン(-CH₂-)グループからなるが、メチンとシアノグループはそれぞれ三つの山に分かれる。各山はすでにInoueら¹⁸⁾によって同定されており、mm, mr, rrはそれぞれアイソタクチック(I_s),

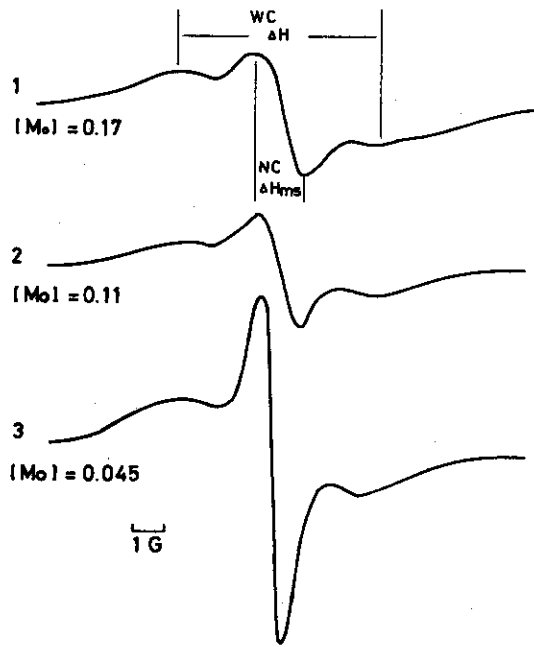


図 4-19 AN/Z の広幅 NMR スペクトル (-135°C)

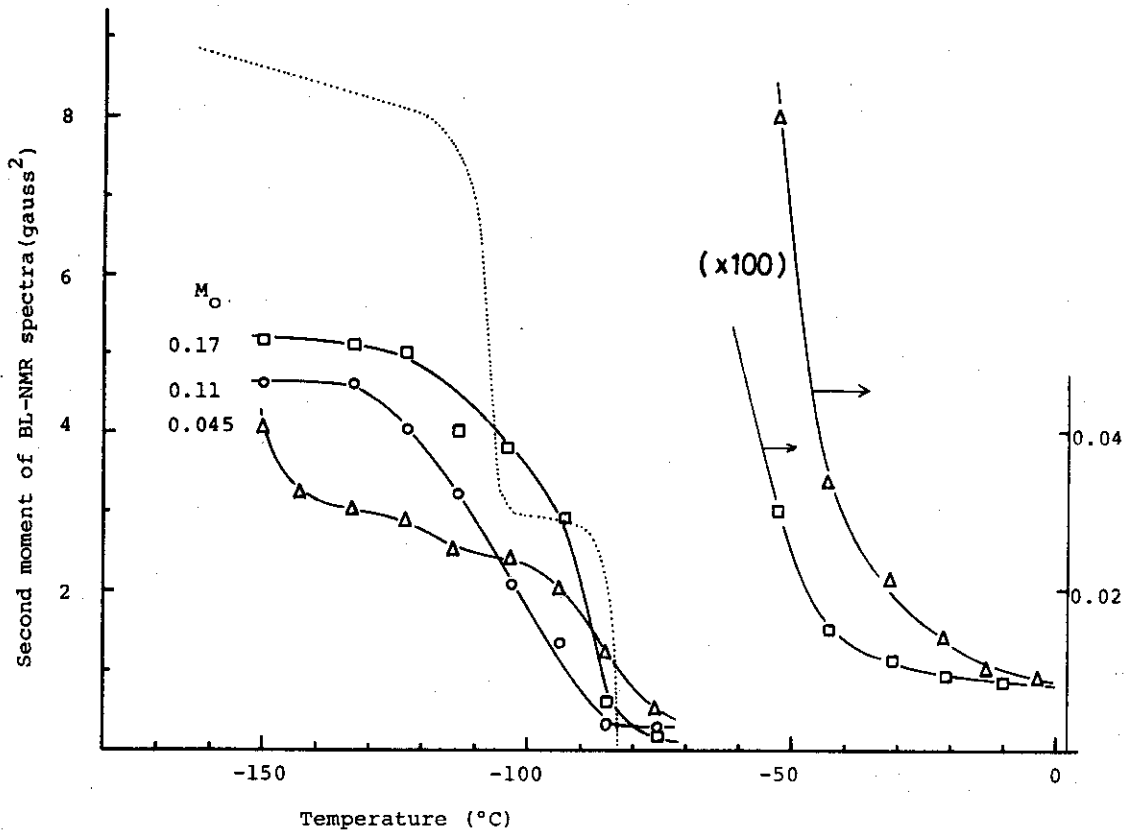


図 4-20 AN/Z の広幅 NMR スペクトルの 2 次モーメント, 点線は AN のみの広幅 NMR スペクトルの 2 次モーメント(6)

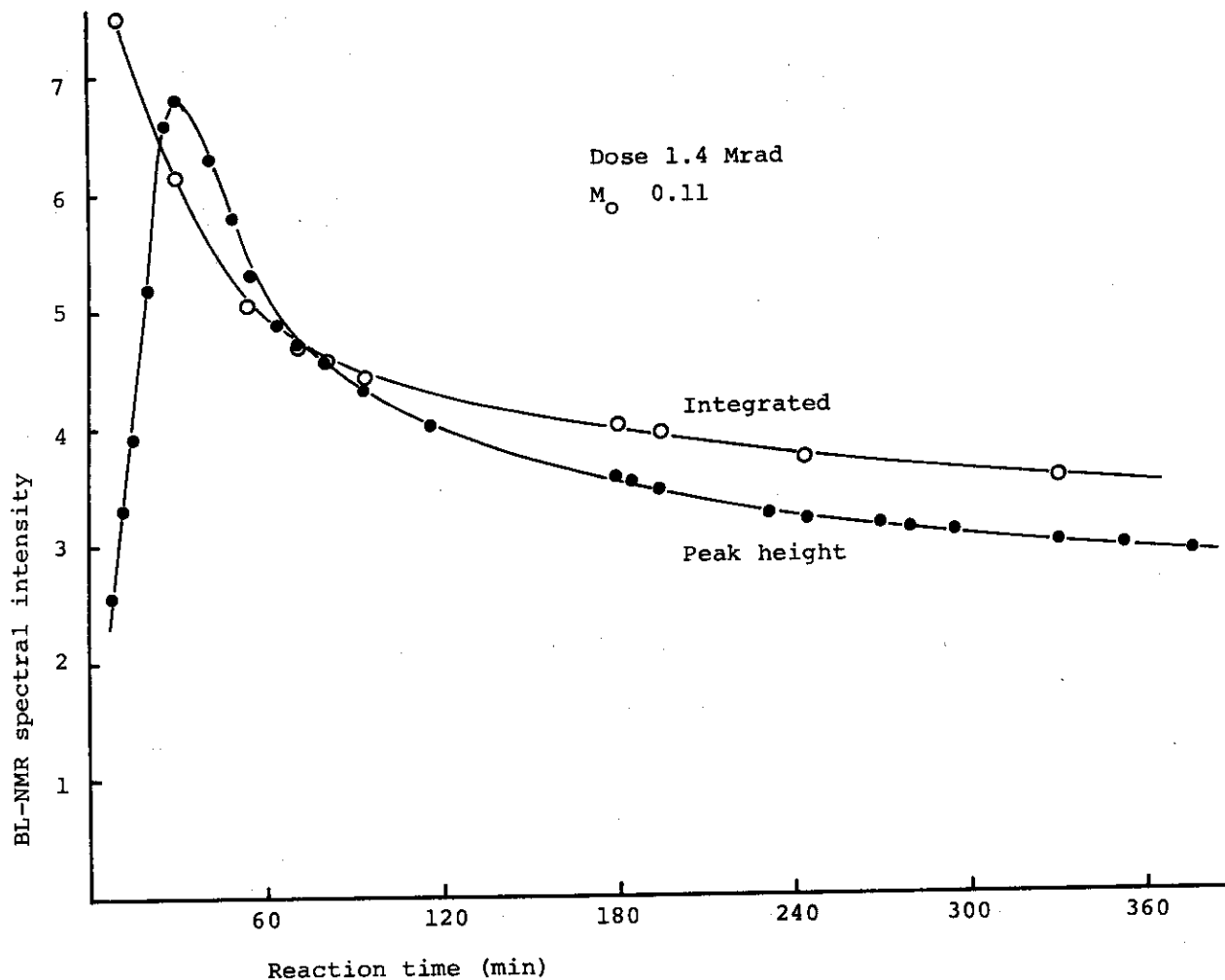


図 4-21 AN/Zを -196°C で照射後 30°C で反応させたときの
広幅NMRスペクトルの強度変化

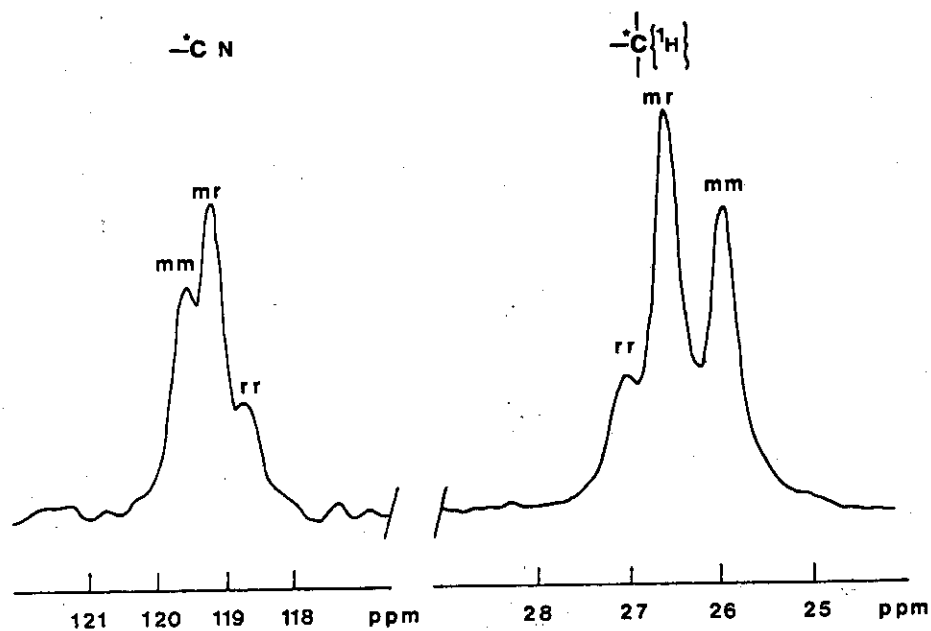


図 4-22 AN/Zに -196°C で照射し、 30°C で重合した
PANの ^{13}C -NMRスペクトル

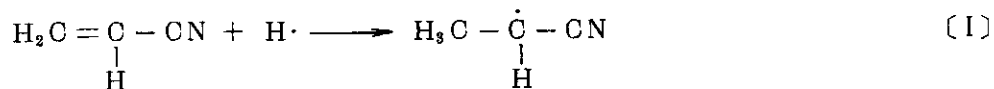
ヘテロタクテック (H_e), シンシオタクテック (S_n) である。NMRスペクトルの各山の強度から I_s , H_e , S_n の割合を求め表 4-5 に示した。AN/Z の AN の濃度, 照射線量, 反応温度などの条件をかえても I_s , H_e , S_n の比はあまり変化しない。

この吸着相で重合した PAN の立体規則性を他の方法で重合した PAN (溶液重合および尿素アダクト重合) と比較すると表 4-5 に示すとおり, ちょうど両者の中間の値をとっていることがわかる。表 4-5 の右端の列に示すパラメーター, $4 \cdot I_s \cdot S_n / H_e^2$ が 1 に近い値であることは重合の生長反応がベルヌーイの統計¹⁸⁾ に従って進行していることを示している。

4.1.4 考 察

(1) ANラジカルの同定とその分布および挙動

AN/Z を -196°C で照射し捕捉されるラジカル濃度はゼオライトのみを照射して捕捉される V-center とほぼ同じ濃度であるが, ESRスペクトルは両者で大きく異なり, またマイクロ波による飽和特性も全く異なることから, AN/Z ではゼオライトの V-center は全く含まず, すべて AN から生成したラジカルであることは確実であると考えられる。Marx¹⁹⁾ は本実験と同様の試料を作成し, -196°C で分解能のよいスペクトルを得ている。それは約 24G の分離幅をもつ 5 本線でそれぞれがさらに小さな分離幅をもつピークからなっている。このラジカルは AN に H が付加した次の構造をもつラジカルであると同定している。



ANのみを -196°C の固相で照射したとき, あるいは AN に $\text{H}\cdot$ を反応させた後急冷して観測されるラジカルは〔I〕のラジカルと同定されている^{20,21)} が, そのときの ESRスペクトルの分解能はよいとはいえない。図 4-2 の 1 のスペクトルも分解能は Marx¹⁹⁾ のものと比較して著しく劣っている。この理由はゼオライトの脱水時に加熱する温度が彼らの場合より高いことがあげられる。それは脱水時の温度を 150°C に下げると, 分解能が向上するからである。もう一つの相異は脱水したゼオライトに AN を吸着させるとき, 彼らはゼオライトを液体窒素で冷却していることである。この場合には AN が不均一に吸着され, 過飽和に吸着される部分ができるので, そのようなところに捕捉されたラジカルは ESRスペクトルが鋭くなることも考えられる。したがって, 十分に脱水されたゼオライトに AN 分子がモノレイヤーに満たない程度に吸着された場合には, AN の分子の運動が押えられ, そこに捕捉されたラジカル〔I〕のスペクトルは分解能が低下すると考えられるので図 4-2 の 1 のスペクトルはラジカル〔I〕と同定できる。

-196°C で生成捕捉されるラジカルがすべて AN のラジカル〔I〕であり, その濃度が AN の吸着量に関係なく, 照射線量のみ依存するという図 4-4 (a) の結果はゼオライトに吸収された γ 線のエネルギーが効率よく AN 分子に移動し, ラジカル〔I〕の生成に寄与していることを示している。AN/Z が 11% で線量が 1.4 Mrad の場合には, AN 分子 300 個にラジカル 1 個が生成していることになり, 見かけのラジカル収率 $G(\text{R}\cdot)$ は約 40 となる。このゼオライトの比表面積は $525\text{m}^2/\text{g}$ であり, AN 分子が均一に吸着されているとすれば, AN/Z が 11% の場合には 1 辺が 10Å の枠の中に 2 個の分子が存在することになる。一方照射線量が

Table 4-5 The tacticity of polyacrylonitrile polymerized on adsorbed state under different experimental conditions.

Sample	Specified		Tacticity(%)		$\frac{4 \cdot I_s \cdot S_n}{H_e}$		
	[M] ₀	Group	Isotactic (I _s)	Heterotactic (H _e)		Syndiotactic (S _n)	
	Dose (Mrad)	Polym. Time (hr)					
0.11	1.4	7	CH	36	48	16	1.00
			CN	35	48	17	
0.045	4.1	7	CH	38	49	13	0.83
			CN	38	49	13	
0.11	0.7	24	CH	35	47	18	1.05
			CN	34	49	17	
0.11	4.1	6	CH	39	46	15	1.05
			CN	36	48	16	
PAN-A*	Polymelized on urea canal by γ-ray)		CH	56	33	11	2.3
PAN-C*	Polymelized in benzen by AIBN)		CH	30	48	22	1.1

* reference

1.4 Mrad の場合はラジカル濃度は 3.2×10^{18} spins/g·zeolite であるから、ゼオライトの密度を考慮して空間的なラジカル間の距離を計算すると 78 \AA という値が得られるが、表 4-2 の局在濃度 C_{loc} から計算されるラジカル間の距離は 46 \AA となる。このことは $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ で捕捉されるラジカルは均一に分散しているのではなく、局在して捕捉されることを意味している。照射線量を下げて全体のラジカル濃度を低くしても、 C_{loc} が一定であることは、ゼオライトに γ 線がスプール状に吸収され、そのスプールの中でラジカルが生成され捕捉されるためと考えられる。ここで表 4-1 の孔径、比表面積のデータを用い、孔が三次元的な格子状をとっているとすると、孔の間隔は 41 \AA と求められ、 C_{loc} から求めたラジカル間の距離 46 \AA と近い値となる。これはラジカルの局在化しているスプール内ではゼオライトの孔に 1 個の割合で捕捉されているというモデルが考えられる (図 4-23)。

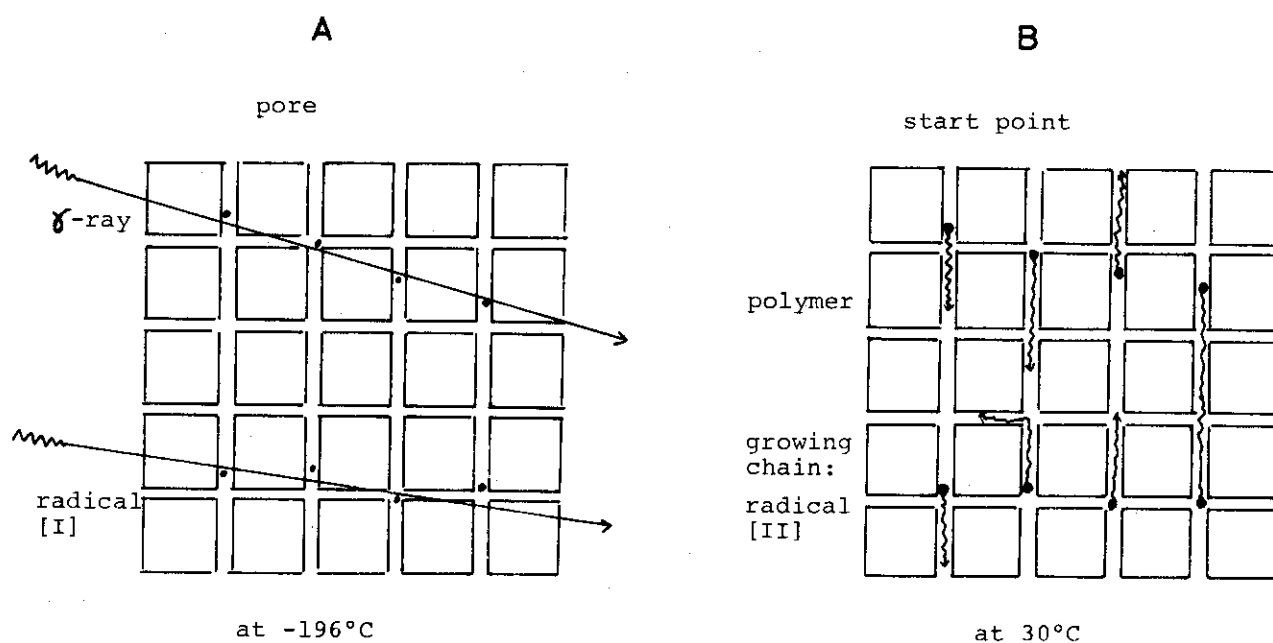
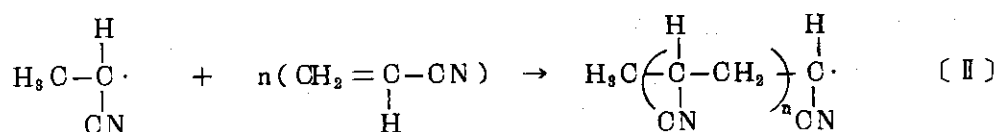


図 4-23 ゼオライトに吸着されたモノマーの放射線照射によって開始される重合反応のモデル

$-196 \text{ }^\circ\text{C}$ から昇温していくと、ラジカル濃度は図 4-5 に示すように減衰し、ESR スペクトルは $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ 前後から変化して、約 $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ で別な形に変わってしまう。一方広幅 NMR の 2 次モーメント (図 4-20) は $-120 \text{ }^\circ\text{C} \sim -115 \text{ }^\circ\text{C}$ から急激に低下し、吸着された AN の分子運動が活発になることを示している。これら二つの事実から、ラジカル [I] に隣接した AN 分子は $-120 \text{ }^\circ\text{C} \sim -115 \text{ }^\circ\text{C}$ から急に増加する分子運動によって反応が開始され、 $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ までに次に示す反応式でラジカル [I] はすべて AN と反応していると考えられる。



したがって図4-2(2)のスペクトルはラジカル〔II〕に起因するものと考えられる。 α 位のHをDに置換した α -d-ANでは昇温前および昇温後のスペクトル(図4-2の3と4)は全体の幅がともに約15G狭いということも、それぞれのラジカル種が α 位のHがDに置換した〔I〕と〔II〕の構造をとっているとして説明できる。 -100°C で反応させたときも、 30°C で反応させたときとスペクトル形がほとんど変わらないということは、吸着された状態ではラジカル〔II〕のnが1以上になると、nの大きさに無関係にラジカルの立体構造および運動性が同じになるからであろう。AN単独の固相放射線重合の場合にも図4-2-2のような幅広いスペクトルが観測されるが、それはラジカル〔II〕と同定されている。²²⁾

(2) 吸着相におけるANの重合機構

-196°C で捕捉されたラジカルは約 -150°C から反応を開始し、全体のラジカル濃度は昇温とともに減衰する。 -150°C から -100°C の間ではラジカル〔I〕と〔II〕の結合反応および〔II〕と〔III〕の結合反応で減衰するが、 -100°C 以上では〔II〕と〔II〕の結合反応のみで減衰していると考えられる。反応前のラジカル〔I〕の局所濃度(Cloc)は線量によらず一定であるが全体の濃度が高くなると減衰速度が大きくなるという結果(図4-6,7)はラジカルが局在化しているスプール内でのラジカル間の再結合は比較的少なく、むしろスプール間で結合反応が進行していることを示している。スプール内では1個の孔に1個のラジカルが捕捉(図4-23)されていると考えられ、スプール内でのラジカル再結合は孔と孔の壁で妨げられるであろう。したがってこのラジカルが再結合するためには孔に沿って移動し、隣りのスプールのラジカルと結合しなければならないことになる。しかしゼオライトの孔は3次元的に連っているから、同じスプールから移動してきたラジカルの再結合も当然起こっており、それは特に -196°C から反応設定の温度まで昇温する過程で起こっているが、その割合は少ないといえる。

ラジカルの初期濃度が同一の場合に、ANの濃度〔Mo〕が大きいほどラジカル減衰速度が小さくなる(図4-6)ことは次のような反応機構を考えることによって理解できる。すなわちゼオライトの孔の中でANラジカルが隣りのAN分子と結合してラジカル〔II〕の位置を移動しているとすれば、ラジカル間に存在するANの分子数が多いほど、AN分子と反応する回数が増すことになり、それだけ再結合に要する時間が長くなる。さらにANの重合収率(生長鎖数と同じときは重合度)が大きくなるにつれて重合速度が低下することは、ラジカルの移動も重合度の増加に応じて遅くなり、その結果再結合の速度も低下するものと考えられる。

重合反応中に重合生長鎖ラジカル〔II〕の濃度が変化しない場合には、重合収率が反応時間tの対数 $\log t$ に比例する(図4-15,16)ことが見いだされた。この比例関係は次式を仮定することによって導かれる。

$$\frac{d[\text{Mo}-M]}{dt} = K_1 \cdot [\text{R}\cdot] \cdot [\text{Mo}] \cdot A(\text{R}\cdot) \quad (4)$$

ここで K_1 は定数〔Mo〕,〔M〕はそれぞれ初期および重合中のANモノマーの濃度,〔R \cdot 〕は重合中のラジカル濃度である。A(R \cdot)はラジカル〔R \cdot 〕とAN分子との反応性あるいは付加反

応の確率であるが、これはラジカル〔II〕の分子の大きさ、すなわち重合度 n に依存する。

$A(R\cdot)$ が重合度 n に対して指数関数で減衰すると仮定すると、ラジカル濃度 $[R\cdot]$ が一定のときには、重合度 n は重合収率に比例することになるから、 $A(R\cdot)$ は重合収率をパラメータとして次の式で表わせる。

$$A(R\cdot) = e^{-\frac{1}{K_2}(M_0 - M)} \quad (5)$$

ここで $1/K_2$ は定数である。式(4)で右辺の AN の濃度として $[M]$ ではなく初期濃度 $[M_0]$ をとるのは、図 4-17 の実験結果で示すように重合の進行にともない全体の AN 濃度は低下するが、局所的な濃度は吸着したときの濃度が保存されるという事実から導かれるものである。式(5)を式(4)に代入すると、

$$\frac{d[M_0 - M]}{dt} = K_1 \cdot [R\cdot] \cdot [M_0] \cdot e^{-\frac{1}{K_2}(M_0 - M)} \quad (6)$$

反応中のラジカル濃度 $[R\cdot]$ が一定であれば、式(6)を積分して式(7)が得られる。

$$e^{\frac{1}{K_2}(M_0 - M)} - 1 = \frac{K_1}{K_2} \cdot [M_0] \cdot [R\cdot] \cdot t \quad (7)$$

もし、 $\exp\{(M_0 - M)/K_2\} \gg 1$ 、として上式の左辺の 1 を無視すると、式(7)は式(8)に変換できる。

$$1 - \frac{[M]}{[M_0]} = \frac{K_2}{[M_0]} \left\{ \ell_n t + \ell_n \left(\frac{K_1}{K_2} [M_0] \cdot [R\cdot] \right) \right\} \quad (8)$$

すなわち、重合収率が $\ell_n t$ に比例することが導かれた。この式を実験値にあてはめてみると、反応の初期では反応温度変化（-196℃から 30℃までの昇温）、それともなうラジカル濃度の急激な変化があり、式(8)を導く条件から除外されるが、試料が一定温度になってからの図 4-15、16 の結果は式(8)でよく説明できる。すなわち、重合反応中のラジカル濃度が一定の場合は、 $[M]/[M_0]$ と $\log t$ は直線の関係にあり、その勾配は $[M_0]$ に逆比例していること、 $[M_0]$ が同じ場合には直線の勾配は同じで、ラジカル濃度の違いによる直線の切片が移動することが式(8)で完全に解釈できる。このことは式(4)、(5)が正当であるということだけでなく、これから式(8)を導くときの仮定が妥当であることを示すものである。

一定温度の重合反応中にラジカル濃度が減衰する場合に、その減衰量が反応時間の関数で表わすことができるならば、それを式(6)に代入して計算でき、また減衰量が関数で表わせなくても実測することができれば、式(6)は数値積分して解析できる。しかし、試料が一定温度に達しからのラジカル減衰速度が小さい場合には、単に式(8)の $[R\cdot]$ を補正することによってラジカル減衰の寄与を式(8)に導入できる。それは、

$$[R\cdot] = [R_0] \cdot x(t) \quad (9)$$

とおく。 $[R_0]$ は試料が設定した反応温度に達したときのラジカル濃度とし、 $x(t)$ はそのときのラジカル濃度を 1.0 に規格化したラジカルの相対濃度を表わす。これを式(8)に代入すると、

$$1 - \frac{[M]}{[M_0]} = \frac{K_2}{[M_0]} \left\{ \ell_n [t \cdot x(t)] + \ell_n \left(\frac{K_1}{K_2} [M_0] \cdot [R_0] \right) \right\} \quad (10)$$

となる。x(t)が重合終了時において、0.7以下にならなければ、ラジカルの減衰が1次反応でも2次反応であっても、式(6)から計算した値と式(10)の方法で求めた値の差は10%以内であり、式(10)はよい近似式として使用できる。図4-18の直線はラジカルの減衰の測定からx(t)を実測し、式(10)で補正して得たものである。

重合反応の温度を変えたとき、 M/M_0 と $\log t$ のなす直線の勾配は、温度の増加とともに大きくなるが、これは式(5)および(10)において定数 K_2 をアレニウスの式でプロットすると直線が得られ、その勾配から K_2 の活性化エネルギーを求めると8.8 kcal/moleとなる。この値は重合生長鎖ラジカル〔II〕がゼオライトの孔の中で、吸着されているAN分子と反応するための活性化エネルギーであるが、これはまたラジカル減衰から求められる活性化エネルギー(図4-9参照)とも一致している。

以上の考察から、吸着相の放射線重合の機構をミクロな立場からモデル的に表わすならば、図4-23となる。ゼオライト13Xの孔の構造は径が12~13Åの空洞が径8~9Åの通路で3次元的に連絡しているので、吸着される分子は径が10Å程度のもので入り込むことができる。ここでは径が10Åの孔が3次元格子状に連結していると仮定している。図4-23(A)はゼオライトの断面を意味し、ANはこの孔の壁面に均一に吸着されているとする。放射線のエネルギーはスプール状に吸収され(図に直線で示す)、ANラジカル〔I〕はそのスプールに沿って生成され、捕捉される。スプール内でのラジカル〔I〕の距離は46Åであって、1個の孔に1個のラジカルが捕捉されている。スプール間の距離は照射線量が高いほど近くなる。照射後温度を上げていくとラジカル〔I〕は隣接したAN分子と反応しラジカル〔II〕となって次々と付加反応する。これにともないラジカル〔II〕の位置はANを付加した数だけの距離を移動したことになる(図4-23(B))。これは吸着したANモノマーがラジカルのところに移動して重合したというよりも、ラジカルがモノマーと付加反応して、その位置を移動していくことを意味する。したがってラジカル〔II〕の通過した孔に吸着していたANはすべて重合にあずかるが、そうでない孔のANは吸着したときと同じ濃度で残っていることになる。重合して移動してきたラジカル〔II〕は多くの場合隣りのスプールから移動してきたラジカル〔II〕と結合して消滅し、重合は終了する。ラジカル〔II〕の反応速度は重合度に対して指数関数で低下するので、ANの吸着濃度が高いほど、また線量が低くスプールの間隔が大きいほど、ラジカルの結合反応の速度が小さくなり、ラジカルは安定化する。

(3) 吸着相で重合したPANの立体規則性

吸着相で重合したPANの立体規則性(表4-5に示す)が溶液重合のPANと尿素包接法で放射線重合したPANの間になることは、吸着されたANの状態が無秩序ではなく、ある程度の規則性をもっているためと考えられる。

尿素包接化合物のANの状態およびその放射線重合については吉井ら^{23,24)}によりX線回折、広幅NMRの研究があるが、それによるとANは規則正しく配列し、AN分子運動は包接化合物の状態を保つ温度(-40℃)までは尿素のマトリックスに束縛され、NMRスペクトルの2次モーメントの値は、吸着相の場合より大きくなっている。照射した包接化合物でのANの重合は-100℃から始まり、重合にともなって包接が破壊される。したがって、この重合で得られるPANは立体規則性が高いが、100%アイソタクチックのPANにはならない。

吸着相の重合では重合によってゼオライトの孔は破壊されないであろうから、吸着されたときのANの配列がそのままPANの規則性を反映しているものと考えられる。重合温度、線量、重合収率によってもPANの規則性が変わらないことも、立体規則性が重合時よりは吸着された時点で決められるということをサポートするものであろう。

4.2 ゼオライトに吸着されたメタクリル酸メチルの放射線重合

4.2.1 緒言

前節でゼオライトに吸着されたアクリロニトリルの放射線重合の機構を述べたが、この節では吸着されるモノマーをメタクリル酸メチル(MMA)に変えたときに、前節の重合機構のモデルおよび反応式が適用できるか否かについてしらべた。MMAはラジカル重合の代表的なモノマーであり、MMAのモノマーラジカルおよび重合生長鎖ラジカルはESRでよく検出され同定されている。^{25,26)} さらに、ANより分子量が大きく分子のサイズも大きいので、吸着のされかたあるいは吸着状態の分子運動が異なることが期待できる。吸着状態および分子運動の相異が重合機構あるいは速度にどのような効果をおよぼすかに注目して研究した。

4.2.2 実験方法

実験方法は前節と同じである。試料作成時において、脱水したゼオライトにMMAを吸着させた後の蒸気圧は同じ濃度のANを吸着させたときの蒸気圧より高く、MMAを15%吸着させると飽和に近ずき、吸着速度は著しく低下する。20%を越えるとゼオライトの粉末が濡れた状態になる。MMAの吸着濃度が低い場合には照射によって試料が薄桃色に着色する。そのときには照射後-196℃で可視光を照射し色を消してから測定した。照射した可視光は紫外線をガラスフィルターで除いた高圧水銀燈の光である。

重合したMMA(PMMA)はゼオライトをHFの水溶液で分解後、CHCl₃で抽出した。立体規則性の測定には250MHzのH-NMRで行った。このときに、PMMAはCDCl₃に溶解して測定した。

4.2.3 実験結果

(1) ラジカルの挙動

ゼオライト13XにMMAを吸着させて、-196℃でγ線を照射後、その温度で観測されるESRスペクトルを図4-24に示す。MMAの濃度によってスペクトル形は変化し、MMAの濃度が低いほど中央部の1本線の成分が強くなり、ゼオライトのみを照射したときのスペクトル(図4-3)に近ずいていく。照射後の試料の色は濃度が7.5%と3.7%の場合に薄い桃色になるが、11%以上では照射前と同じ白色であった。全体のラジカル濃度は線量が同じであればMMAの濃度によってほとんど変化しない。図4-24のスペクトルを観測後-196℃で光ブリーチすると、着色していた試料は色が消え、スペクトルはいずれの場合にも図4-25(1)に変換する。光ブリーチ後のラジカル濃度は表4-6に示すが、3.7%のモノマー濃度の場合には多少低くなっている。これは光ブリーチによって中央部の1本線のすべてが図4-25(1)の

Table 4-6 Overall and local concentration of free radicals in adsorbed methyl-methacrylate for various concentration. Dose; 0.35 Mrad.

$[M_o]$	$[R\cdot]^*$ ($10^{17}/g$)	C_{loc} ($10^{19}/cm^3$)	$[R\cdot]^{***}$ ($10^{17}/g$)	C_{loc} ($10^{19}/cm^3$)
	Initial Conc. at $-196^\circ C$	Initial Conc. at $-196^\circ C$	After 5hrs. at $30^\circ C$	After 5 hrs. at $30^\circ C$
0.037	5.5		1.0	
0.075	6.2	1.4	3.5	1.2
0.11	6.8	1.5	6.0	1.3
0.15	7.3	1.4	7.0	1.3
0.19	6.6	1.2	6.3	1.3
0.24	6.6	1.4	6.1	1.4

* After photo irradiation at $-196^\circ C$.

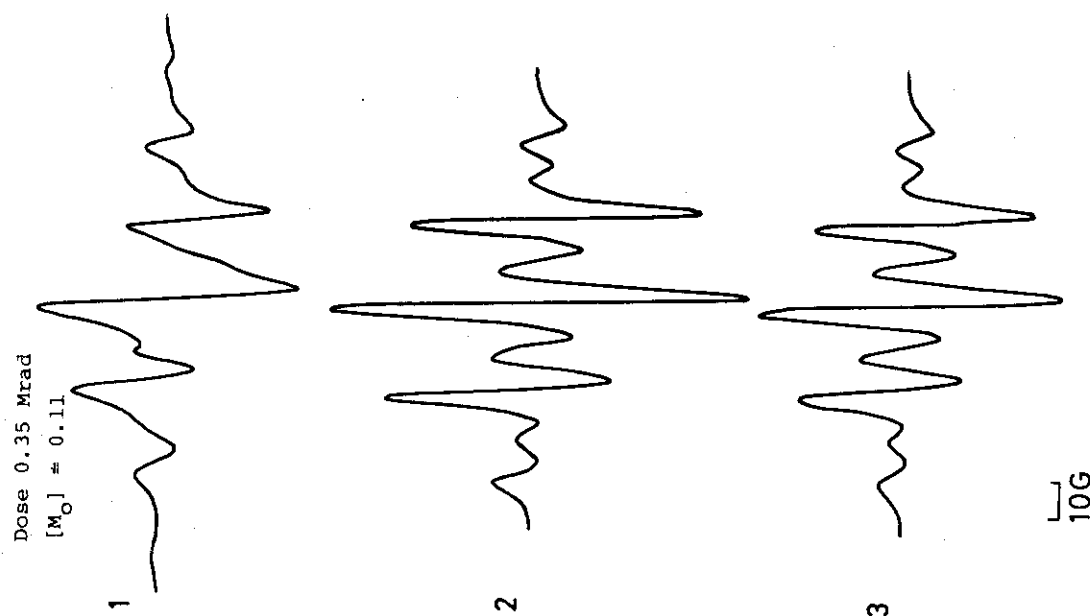


図 4 - 25 MMA/Z に -196°C で γ 線照射後の反応前後の ESR スペクトル

- 1) -196°C で光ブリーチし, -196°C で測定
- 2) 30°C で反応後, 室温で測定
- 3) 30°C で反応後, -196°C で測定

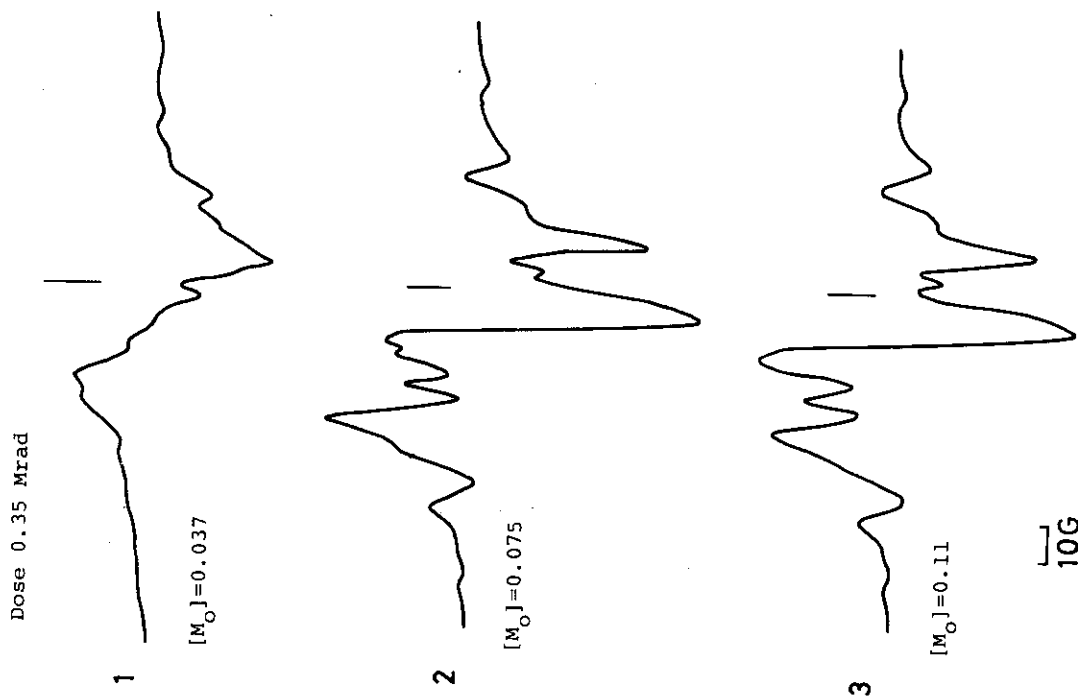


図 4 - 24 MMA/Z に -196°C で γ 線照射したときに観測される ESR スペクトル 縦線は DPPH の g -factor

7本線の生成に転換してはいないことを示している。

-196°Cから30°Cに昇温すると、ESRスペクトルは図4-25の1から2に変わり、これを-196°Cに下げて観測すると(3)になる。このスペクトルは30°Cで長時間放置しても形は変わらず、その強度のみが低下する。-196°Cから段階的に昇温しスペクトルの変化をしらべると、図4-25の1が2に変わる温度は約-100°Cであった。

図4-26はMMAの濃度の異なる試料について、照射後30°Cの一定温度で反応させたときのラジカル濃度の減衰を示している。初期濃度は表4-6の値をとり、これを1.0に規格化してある。吸着濃度 $[Mo]$ が高いほどラジカル減衰が少ないことを示している。また-196°Cから30°Cに昇温する過程で減衰するラジカルも $[Mo]$ が0.11以上ではきわめて少ない。30°Cで5時間反応後のラジカル濃度を $[Mo]$ の異なる試料について表4-6に示す。

MMAの濃度が同じとき、照射線量を変えると、線量の増加につれてラジカルの減衰速度は大きくなる。また重合反応の温度を40°C、50°Cと上げるにつれてラジカルの減衰速度は大きくなる。

r 線を照射後、昇温せずに-196°Cで、および30°Cで反応後30°Cで、ESRスペクトル強度をマイクロ波の出力でプロットすると図4-27のように極大を示す。この飽和曲線から前節で述べたようにCastner¹³⁾の方法でラジカルの局在濃度(C_{loc})を求めると、それぞれの試料について表4-6の値が得られる。ここでMMAの濃度が7.5%以下で照射後光ブリーチしない場合には、昇温前の-196°Cで、スペクトル強度は図4-27のように極大を示さず、マイクロ波出力を上げるにつれて上昇する。これはゼオライトのV-センターによる成分が残っているためであり、このような飽和特性を調べることもよっても観測されるスペクトルがMMAによるものか、ゼオライトによるものかの判定ができる。

(2) 重合収率の測定

ゼオライトに吸着されたMMAの30°Cにおける高分解NMRスペクトルは前節で示したANと同様に1本線であるが、その線幅は約3倍大きくなっている。測定温度を上げると線幅は多少低下するが、70°Cにおいてもその半値幅は約0.4 Gであった。一定温度ではMMAの濃度によって線幅は変わらず、スペクトル強度はMMA濃度に比例している。

-196°Cで照射後30°Cに昇温してスペクトル強度を反応時間に対してプロットすると、図4-28の関係が得られる。スペクトル強度がMMAの濃度のみを反映しているとすれば、反応中のMMA濃度($[M]/[Mo]$)は反応時間 t の対数值 $\log t$ と直線関係にある。特にMMAの吸着濃度 $[Mo]$ が11%以上の場合には長時間にわたり直線関係が継続される。逆に $[Mo]$ が小さい場合には、直線からずれてくる。このことは図4-26のラジカルの減衰と関係があり、前節のANの場合(図4-16 および6参照)と同様の現象である。直線の勾配は、MMAの初期濃度 $[Mo]$ の逆数に比例していることも、ANの場合と同じである。

次にMMAの初期濃度 $[Mo]$ が11%の試料に0.35 Mrad照射し、反応温度をかえて重合させると、 $[M/Mo]$ と $\log t$ の関係は図4-29となり、ほぼ直線の関係にある。50°C以下では特によい直線となっており、その勾配は温度の上昇につれて大きくなっている。50°Cを越えると、直線からずれるが、このときはラジカルの減衰も大きくなっている。ラジカルの減

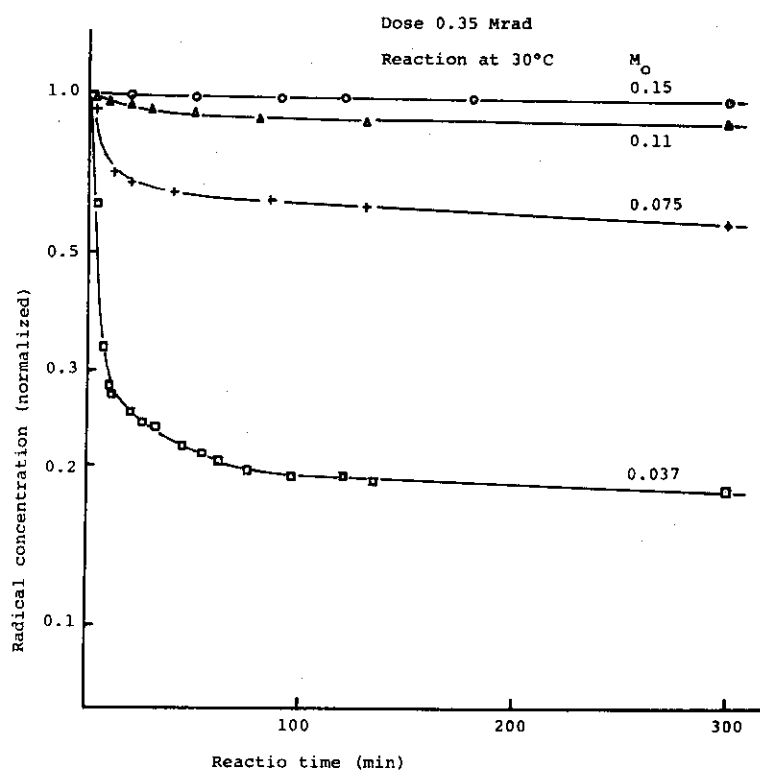


図 4-26 MMA/Z を -196°C で γ 線照射後、 30°C で反応させたときのラジカル濃度の変化

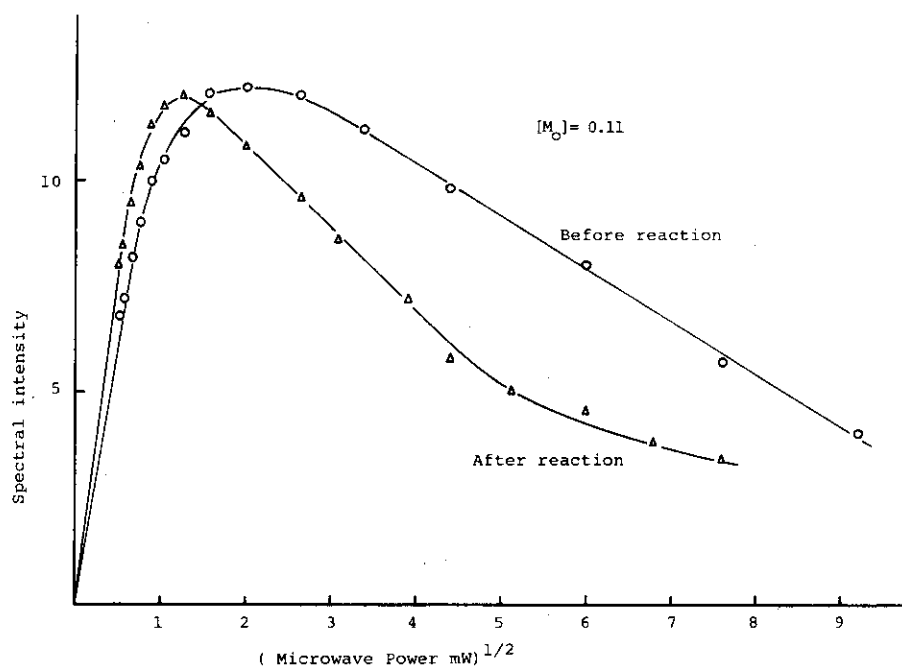


図 4-27 MMA/Z に -196°C で 0.35Mrad 照射後光ブリーチした試料の ESR スペクトルの飽和特性

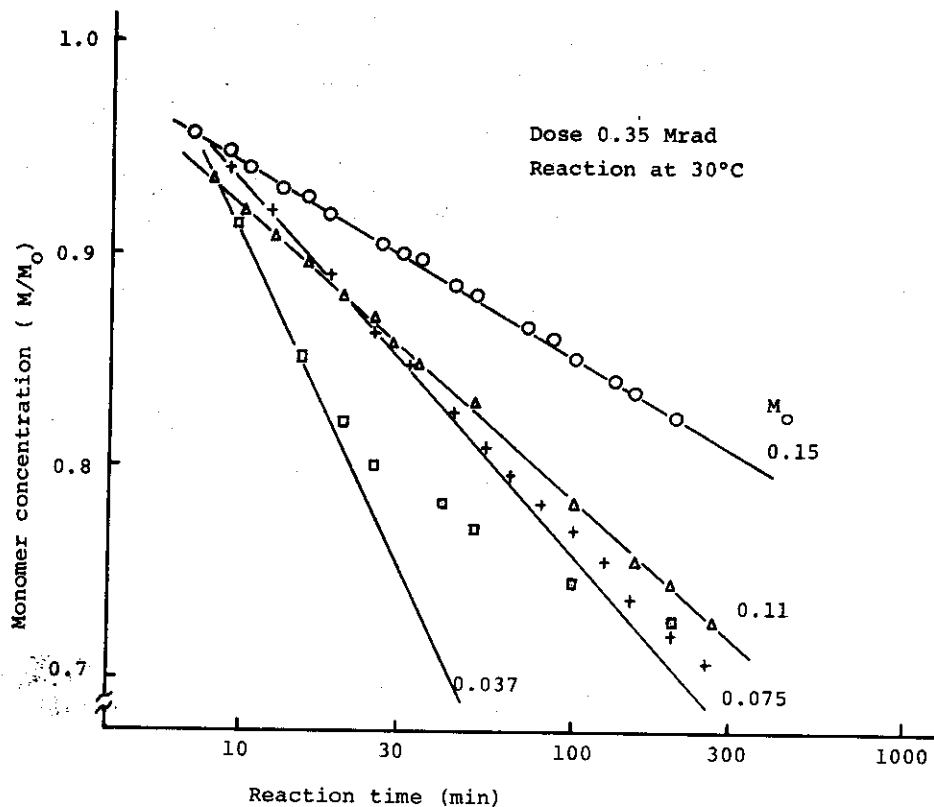


図 4-28 MMA/Z を -196°C で照射し、 30°C で反応させたときの重合収率 ($1 - M/M_0$)

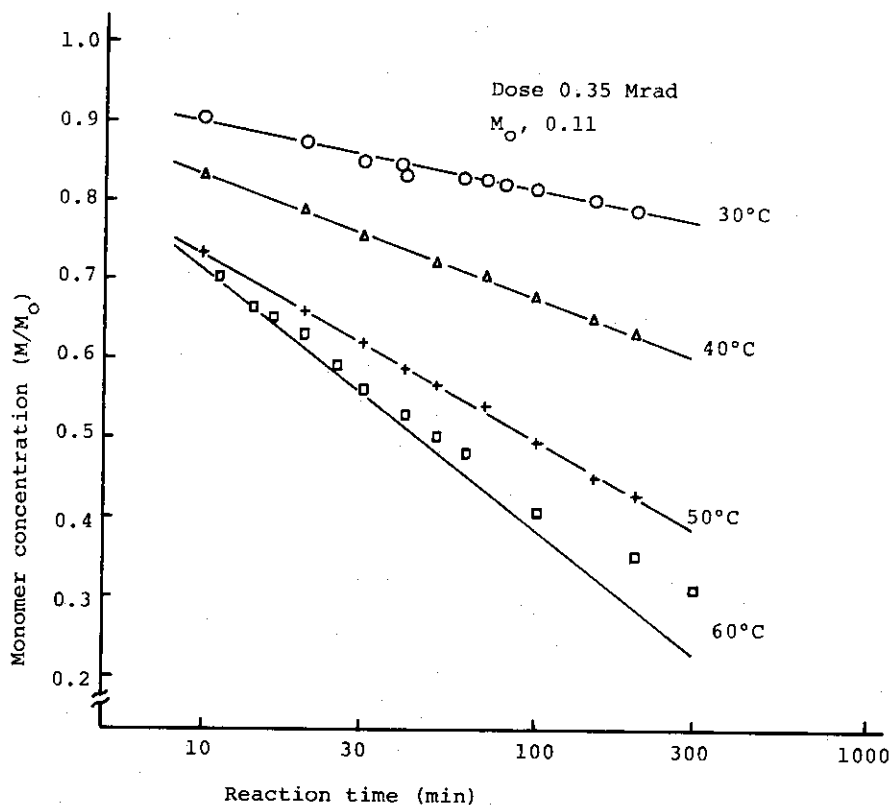


図 4-29 MMA/Z に -196°C で照射し、反応温度をかえて重合したときの重合収率 ($1 - M/M_0$)

衰による重合収率への寄与を前節の式(9)および(10)を用いて補正すると直線になる(図4-29の60°C反応の直線)。これらの直線の勾配を温度の逆数でプロットすると図4-30の関係が得られるので、アレニウスの式から活性化エネルギーを求めると9.8 kcal/moleとなる。

NMRのスペクトル強度の減少量から求めたMMAの重合収率(1-[M/Mo])と重合反応後ゼオライトを分解して、PMMAを分解して求めた収率を表4-7に示す。両者の値はよく一致していることから、NMRから求められる値は重合収率として妥当な値であるといえる。ゼオライトを分解して得たポリマー(PMMA)の分子量を粘度法により測定すると表4-7に示す値にある。

(3) PMMAの立体規則性

重合後分離したPMMAを250MHzのH-NMRで測定すると、図4-31のスペクトルが得られる。このスペクトルについてはすでによく研究され、すべて同定されている。^{28,29)} アイソタクチック(I_s)、シンジオタクチック(S_n)、ヘテロタクチック(H_e)の立体規則性はメチル基(-CH₃)のピークで最もよく分離される。PMMAのI_s、S_n、H_eの割合は図4-31のピーク(mm, rr, mr)の強度比から求められるので、重合条件を種々変えて得られるもののI_s、S_n、H_eの割合を表4-8に示した。表に示したパラメーター $4I_s \cdot S_n / H_e^2$ はどの重合条件でも約1であり、重合反応がベルヌーイの統計²⁹⁾に従っていることを示している。

4.2.4 考 察

(1) ラジカルの同定と反応

シリカゲル⁴⁾あるいはフレーク状ガラス⁵⁾に吸着されたMMAに放射線照射して生成されるラジカル種はいずれも、MMAに水素原子が付加したラジカルであると報告されている。

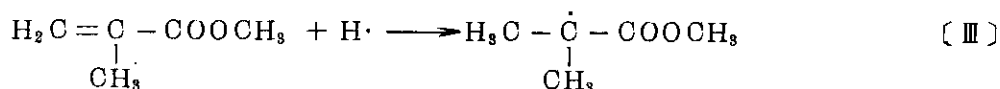


図4-25(a)のスペクトルも7本線からなり、その分離幅、強度比は報告²⁶⁾されている値と同じであるから、ラジカル種は〔III〕であることが明らかである。

照射後その温度で測定すると、ゼオライトのV-センター¹²⁾によるスペクトルが一部重なっており、光ブリーチによってこの成分の一部はMMAのラジカル生成に寄与していると考えられるが、残りは消滅する。MMAの濃度が低いほどV-センターの割合が高くなることは、吸着量が少なくなると、ゼオライトに吸収される放射線のエネルギーがすべてMMAに移動しラジカル〔III〕を生成させるということができなくなることを示している。ANの場合では濃度が4.5%でも観測されるスペクトルはすべてANのラジカルであったが、MMAでは次の二つの理由によりエネルギーの移動効率が低下するものと考えられる。その一つは分子量が約2倍異なるということである。MMAとANで同じ重量を吸着させても分子の数としてはANが約2倍多くなるために、吸着表面積に対する分子数はそれだけ多くなること。第2は分子の大きさの違いである。ANは分子の大きさが4~5 Åであるのに対して、MMAは8~9 Åと大きいから、ゼオライトから吸着分子へのエネルギー移動の効率が低下するものと考えられる。

昇温して観測されるスペクトル(図4-25(b))もよく知られている9本線^{25,30)}であり、

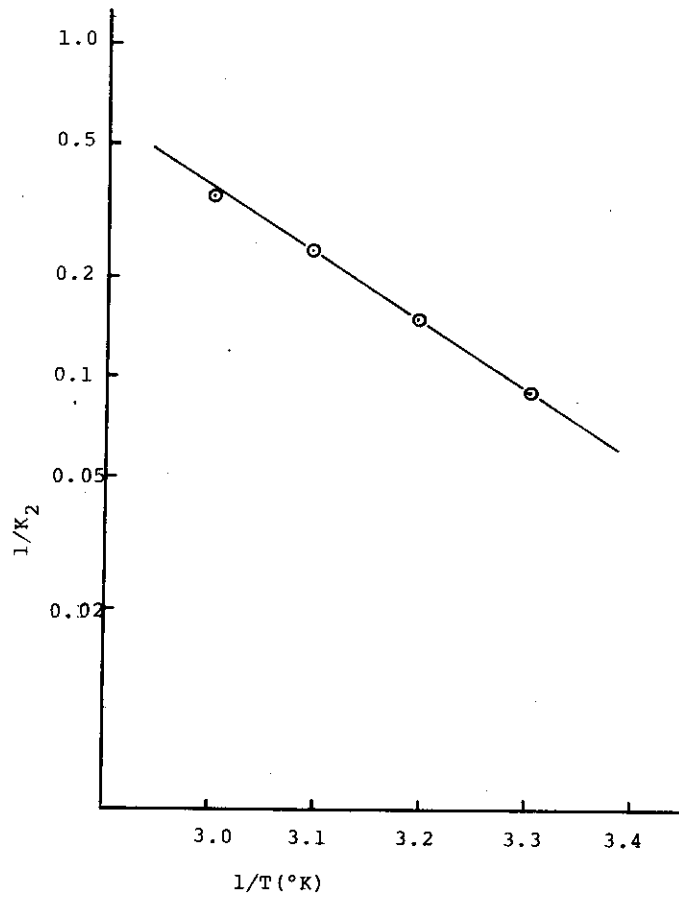


図 4 - 30 前図の直線の勾配から求められる速度定数 K_2 (式 10) のアレニウスプロット

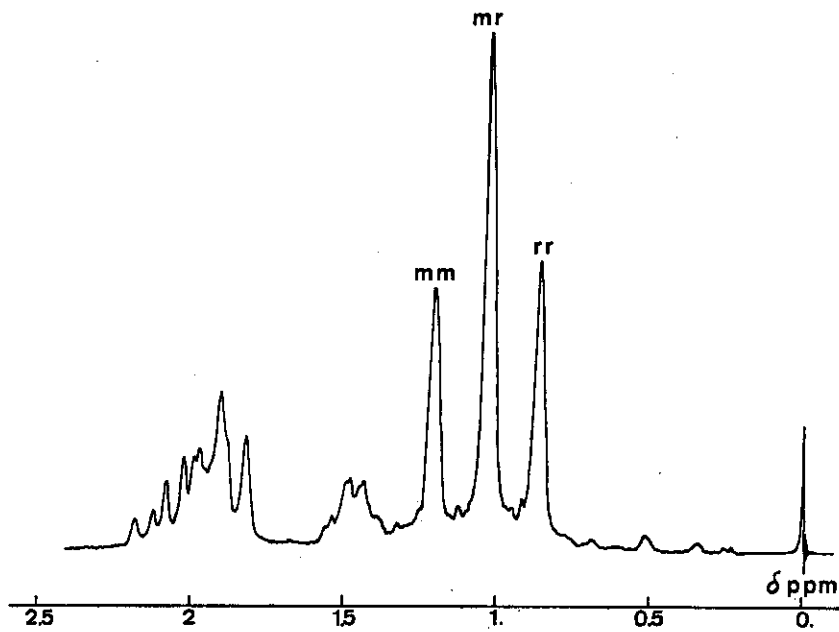


図 4 - 31 MMA/Z の放射線重合で得られた PMMA の分解能 NMR スペクトル

Table 4-7 Polymer yield by chemical separation and $l\text{-}M/M_0$ measured by NMR after polymerization at 30°C and the molecular weight of PMMA separated.

$[M_0]$ (Ratio of weight)	$l\text{-}M/M_0$ (NMR)	Polymer Yield (Chemical separation)	\bar{M}_n (10^3)
0.075	0.30	0.28	6.8 ± 0.5
0.11	0.29	0.23	7.5 ± 0.2
0.15	0.20	0.24	11.5 ± 1.0
0.19	-	0.12	9.3 ± 0.7

Table 4-8 The tacticity of PMMA obtained under different experimental conditions. Dose; 0.35 Mrad. Polymerization temperature; 30°C .

$[M_0]$	I_s	H_e	S_n	$\frac{4 I_s S_n}{H_e^2}$
0.075	0.263	0.475	0.259	0.953
0.11	0.226	0.496	0.277	0.995
0.15	0.247	0.476	0.277	0.952
0.19	0.216	0.508	0.277	1.019
0.24	0.184	0.493	0.323	1.005
A*	0.05	0.34	0.61	1.05
B*	0.42	0.22	0.36	15.0

* A; PMMA polymerized in polar solvent at -23°C

B; PMMA polymerized in nonpolar solvent at 71°C

これはMMAの重合生長鎖ラジカルと同定されているものである。



シリカゲルやガラスに吸着させたMMAのラジカルも昇温によって〔M〕に変化すると報告されている。^{4,5)}

昇温前あるいは30℃で反応後のラジカルの局在濃度 C_{loc} はANの場合と同じオーダーの値であるから、ラジカルの捕捉状態はANの場合と同様にスプールを形成しているものと考えられる。

(2) 吸着相におけるMMAの重合機構

重合収率の測定(図4-28, 29)結果から、重合機構は前節のAN/Zと全く同じ式で表わすことができる。すなわち、

$$1 - \frac{[M]}{[Mo]} = \frac{K_2}{[Mo]} \left\{ \ell_n [t \cdot x(t)] + \ell_n \left(\frac{K_1}{K_2} \cdot [Mo] \cdot [Ro] \right) \right\} \quad (10)$$

で測定結果を説明できる。反応中のラジカル濃度が一定のときは $[M]/[Mo]$ と $\log t$ は直線の関係にあり、その直線の勾配は $[Mo]$ に逆比例し、式(7)がよく適用できる。しかしながら、反応機構は同じであっても、反応速度はANよりも小さくなっている。特に-196℃から30℃に昇温する過程のラジカル減衰および重合収率に大きな差がある。この差は主として分子の大きさによる物理的な差によるものと考えられる。ゼオライトの10Åの孔の中で、4~5ÅのAN分子は比較的大きな運動の自由度をもつのに対し、MMAの分子は運動が制限されている。これは高分離能NMRのスペクトルの幅をANの場合の幅と比較すると、MMAの方が約3倍大きいという事実から明らかである。吸着されたモノマーの自由度が小さければ、それに従って重合反応速度は低下することになるのである。

重合生長の活性化エネルギーは図4-30から、9.8 kcal/moleと求められるが、この値はANの活性化エネルギー8.8 kcal/moleより多少大きくなっている。

以上のようにMMAの場合においても重合の速度式がANと同様であることは、重合機構も同じであり、ゼオライトの孔に吸着されたMMAの分子が孔に沿って付加重合するというモデル(図4-23)で説明できる。この重合で得られたPMMAの分子量は初期のモノマー濃度 $[Mo]$ が大きいほど増大するという傾向は、ラジカル減衰速度が低下することで定性的に理解できる。

(3) 吸着相で重合したPMMAの立体規則性

PMMAのタクティシテイと重合方法との関係についてはよく研究され、ラジカル重合ではベルヌーイの統計に従うと報告²⁹⁾されている。Inoueら³¹⁾は極性溶媒中で重合したPMMAはベルヌーイ統計に従うが、 I_n に比較して S_n の割合が著しく高いと述べている。

ここで行った吸着相の重合はベルヌーイ統計に従っているが、 I_n と S_n の割合はほぼ同じであり、MMAの付加反応がランダムに起こっていることを示している。MMAの吸着濃度が0.19 wt%より大きいと、 S_n の割合が高くなっているが、これはゼオライトの孔への吸着が

飽和に達し、ゼオライト粉末の表面に液状になって付着したMMAが重合し、その重合物のタクティシテイが S_n に富んでいるためと考えられる。すなわちゼオライトの孔の中で吸着された状態で重合したPMMAは I_s と S_n が同じ割合になるが、過飽和の状態では粉末のまわりで重合したPMMAは溶液中のラジカル重合と同じように S_n の割合が大きくなっている。

4.2.5 まとめ

ゼオライトに吸着されたビニルモノマーの放射線重合は、照射によって生成されたモノマーラジカルが重合の開始種となり、ゼオライトの孔に吸着されたモノマーと付加反応を繰り返えし、重合生長末端が孔に沿って移動して重合が進行することが明らかになった。

重合機構はAN, MMAともに式(10)で表わすことができた。このことから吸着相の重合機構を表わす式として、他のビニルモノマーにも適用できるものと予想される。重合速度はゼオライトの孔の大きさ、モノマーの大きさによって支配されるが、この二つのパラメーターが吸着状態のモノマーの分子運動を支配するからである。

タクティシテイの測定から吸着相の重合は溶液中のラジカル重合と同じく、ベルヌーイの統計に従っているが、アイソタクティック、シンジオタクティックの割合は溶液重合のポリマーと異っている。これは吸着された状態で、モノマーはある規則性をとり、重合に際して立体規則性を支配するためと考えられる。

文 献

- 1) I. A. Uskov, L. I. Tertykh, V. P. Solomko, and Yu. N. Polishchuk, *Vysokomol. Soedin.*, **8**, 26 (1966)
- 2) R. A. V. Raff, AEC report RLO-2043-2 (1968)
- 3) C. Barter and C. D. Wagner, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2381 (1964)
- 4) 清水 晃, 林晃一郎, 岡村誠三, JAERI 5022, P190 (1969)
- 5) 東出福司, 金沢淑子, 工業化学雑誌 **73**, 105 (1970)
- 6) K. Fukano and E. Kageyama, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **13**, 1325 (1975)
- 7) T. Shiga and A. Lund, *J. Phys. Chem.*, **77**, 453 (1973)
- 8) G. R. Joppien and J. E. Willard, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1391 (1974)
- 9) S. Kudo, A. Hasegawa, T. Komatsu, M. Shiotani, and J. Sohma, *Chemistry Letters* P705 (1973)
- 10) D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves" Structure chemistry and use, Wiley Ed., N. Y (1973)
- 11) 日本粘土学会編「ゼオライトとその利用」, 技報堂 (1967)
- 12) P. K. Wong, *Radiation Effects* **19**, 87, (1973)
- 13) T. G. Castner, *Phys. Rev.*, **115**, 1506 (1959)

- 14) B. L. Bales and L. Kevan, *J. Chem. Phys.*, 52, 4644 (1970)
- 15) C. Chachaty and A. Forchioni, *J. Polym. Sci., Parts A-1*, 10, 1905 (1972)
- 16) B. Bun and C. Chachaty, *Canad. J. Chem.*, 51, 3889 (1973)
- 17) V. I. Kvlividze, V. F. Kiselev, and V. V. Serpinski, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 165, 1111 (1965)
- 18) Y. Inoue and A. Nishioka, *Polymer J.* 3, 149 (1972)
- 19) R. Marx et S. Fenistein, *J. Chim. Phys.* 64, 1424 (1967)
- 20) C. Chachaty and E. Hayon, *J. Chem. Phys.* 62, 1115 (1964)
- 21) C. Chachaty et M. Schmidt, *J. Chim. Phys.*, 62, 527 (1964)
- 22) R. Bensasson, A. Bernas, M. Bodard et R. Marx, *J. Chim. Phys.*, 60, 950 (1963)
- 23) 吉井文男, 阿部俊彦, 依田修, 高分子論文集, 32, 393 (1975)
- 24) 吉井文男, 阿部俊彦, 早川直宏, 田村直幸, 高分子論文集, 32, 406 (1975)
- 25) J. Sohma, T. Komatsu, and H. Kashiwabara, *J. Polym. Sci., B*, 3, 287 (1965)
- 26) T. Komatsu, T. Seguchi, H. Kashiwabara, and J. Sohma, *J. Polym. Sci., C*, 535, (1967)
- 27) F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, *J. Polym. Sci.*, 44, 173 (1960)
- 28) A. Nishioka, H. Watanabe, K. Abe, Y. Sono, *J. Polym. Sci.*, 48, 241 (1960)
- 29) R. Chujo, *J. Phys. Soc. Japan*, 21, 269 (1966)
- 30) M. Iwasaki, and Y. Sakai, *J. Polym. Sci., Part-1*, 7, 1537 (1969)
- 31) Y. Inoue, R. Chujo, and A. Nishioka, *Polymer J.* 2, 13 (1971)

5. 含フッ素高分子の照射効果

5.1 ポリフッ化ビニリデンの照射効果

5.1.1 緒言

ポリフッ化ビニリデン (Polyvinylidene fluoride, 以下 PVdF と略す) が放射線照射によって架橋することは Timmelman¹⁾ によって報告されており, すでにこの方法によって架橋した PVdF が一部電線被覆などに利用されている。しかし PVdF は未だ広く使用されていないために, PVdF の物性に関する研究報告では結晶構造の研究以外は少なく, 照射効果については 2, 3 の報告^{1,2,3)} があるにすぎない。PVdF の結晶はいくつかの異なる構造をとるために X 線回折によって比較的よく研究されている。これまでに明らかにされている結晶構造は主鎖がヘリックス状の α 型 (Phase II と名付けられている), 平面ジグザグ状の β 型 (Phase I と名付けられている), さらに β 型に近い γ 型 (Phase III と名付けられている) の 3 つの構造である。それぞれの構造は温度, 圧力などの結晶化条件あるいは一軸延伸等によって変化する。例えば溶融状態から徐冷して結晶化させると α 型になり, α 型のフィルムを 50°C 以下で一軸延伸すると β 型になる。また β 型は 5000 気圧の高圧下で結晶化させると γ 型になり, これは準安定状態の結晶と考えられている。 β 型結晶については電氣的に特異な性質を示すことが報告されている⁹⁾。

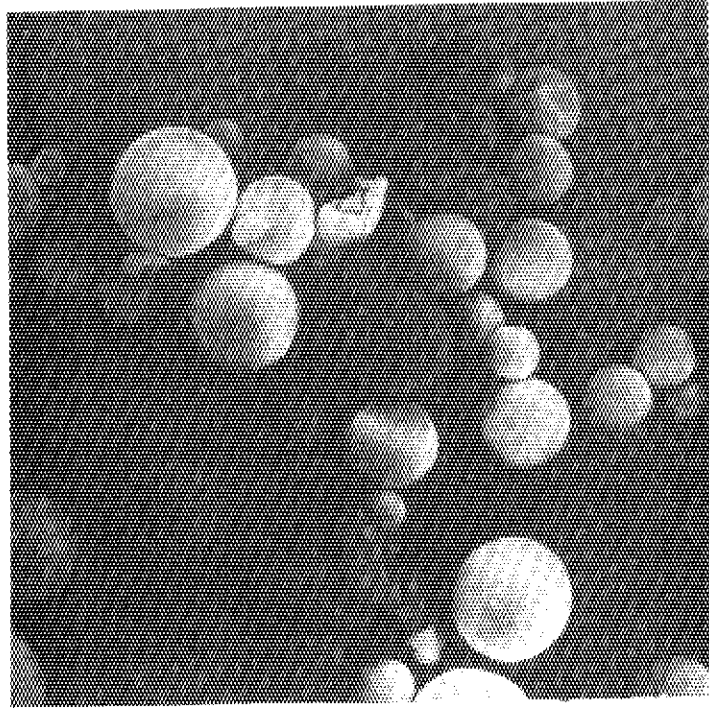
照射効果の研究は実用上の観点から照射による機械的強度の変化¹³⁾ についてと, ごく基礎的な照射で生成する活性種の検出について²⁾ であり, いずれも予備的研究にとどまっている。

PVdF は耐候性にすぐれている¹⁰⁾ といわれているが放射線に対してはどのような効果を受けるかを物理, 化学的手法で検討し, 照射効果を多面的にとらえることを試みた。X 線回折および熱測定 (DSC) を用いた PVdF の結晶変化の観測, および ESR による活性種の同定と定量, ならびにゲル分率および発生ガス分析による架橋, 分解反応について検討した。

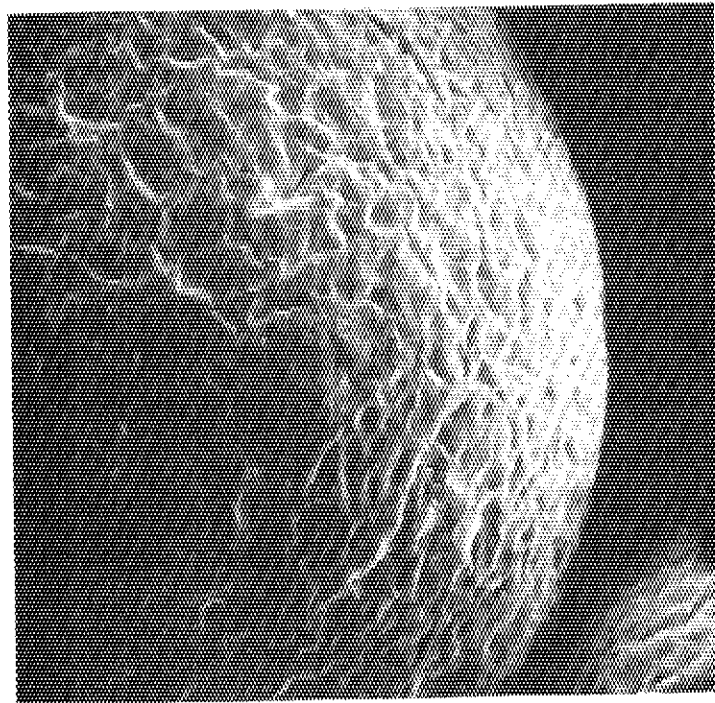
5.1.2 実験方法

使用した PVdF は呉羽化学工業の KF ポリマーの粉末およびフィルムと Penwalt Chemical 社の Kynar のフィルムである。KF ポリマーの粉末は重合したままのものであり, その形状は図 5-1 に示すように径が 50~300 μm で多孔質の微小な球である。KF ポリマーのフィルムはこの粉末を溶融成形したもので厚さは 10, 50, 100 μm のものを使用した。KF ポリマーの分子量は溶融粘度から求めると数平均で $5\sim 6 \times 10^4$ であった。この試料は安定剤等の添加物は含まれていないとのことであるが, ESR スペクトルには不純物によると思われるスペクトルが現れる。このためラジカルの同定には Kynar を使用した。ESR 用の配向試料は厚さの 50 μm の Kynar のフィルムを 45°C の空気恒温槽内で約 4 倍に延伸し, 一軸方向に結晶内の分子鎖が配向したフィルムを作成した。この延伸フィルムを延伸方向と垂直に 3mm の幅で切断し, 約 20 枚を重ねてその両端を溶着し, 内径 3.5mm の ESR 試料管に挿入した。

放射線照射は Co-60 の γ 線 (10^4 キュリー, 板状線源, 原研・高崎研第 2 ケーブ) および 2MeV の電子線 (原研・高崎研 2 号加速機) で行った。電子線照射の場合には照射による温度



100μ



5μ

図 5 - 1 PVdF (KF ポリマー, 粉末) の走査電子顕微鏡写真

上昇を避けるために、試料を冷却水の上に浮かべて、電子線照射下をくり返し通過させ、試料の温度が50℃以上にならないように注意した。このときの線量率は1回の通過で2Mrad、通過時間は10秒であるが1回通過後は温度上昇をさけるために約2.0秒の間隔をおいた。Co-60の γ 線により 5×10^5 rad/hrで行った。

測定装置については、X線解析は理学電気製DC6型を使用し、CuK α のX線を用い、反射法および透過法で測定した。ESRはVarian社のV-4502, x-bandで、磁場変調は100kHz、マイクロ波入力0.5mW以下で測定した。ラジカルの濃度はDPPHおよびVarian社の0.1% Pitchを標準にして求めた。また光ブリーチには0.5kWの高圧水銀燈を使用した。DSCはPerkin-ElmerのDSC-IB型を使用し、融隔、結晶化の熱量は安息香酸の融解熱(33.9 cal/g)を標準にした。温度の補正は安息香酸(122.4℃)、インジウム(156.4℃)、スズ(231.9℃)の各融点で行った。ゲル分率の測定はジメチルアミドを溶媒とし、酸化防止剤として2,4-ジブチルヒドロキソトルエンを0.1%添加した。

5.1.3 実験結果と解析

(1) X線回折

KFポリマーの100 μ mフィルムについてX線回折プロファイルをとると図5-2が得られる。図の各ピークは α 型結晶の面間隔による回折ピークに一致していることから、この試料は α 型の結晶構造であることがわかる。この試料を空气中室温で200Mradの電子線を照射すると、図5-2のそれぞれのピーク位置は変わらないが、ピークの相対的な高さは減少する。⁵⁾ Galperinらは(200), (201)の各反射によるピークの面積とバックグラウンドの面積の比から半経験的な方法により結晶化度を求める方法を報告している。その方法を使って未照射試料と200Mrad照射した試料について結晶化度を求めるとそれぞれ44%および41%になる。照射による結晶の破壊はX線回折プロファイルから見る限りでは少ないといえる。⁵⁾ Galprinらは10⁹rad照射して結晶化度が45%から20%に減少すると述べているので、本実験で200Mradの照射により3%減少するという結果は妥当な値といえよう。100 μ mのフィルムを45℃で4倍に延伸した試料について、入射X線に対して延伸方向が常に直角になるように回転した場合のプロファイルをH₁で示し、延伸方向と垂直な軸で回転した場合のプロファイルをH₂で示すと、図5-3になる。このプロファイルは図5-2とは全く異なり、結晶が配向していること、および、この結晶構造がLand⁴⁾ら、Tadokoro^{6,7)}らの報告している β 型をとっていることを示す。

図5-4はESR測定用の試料にしたKynarの延伸フィルムについて、フィルム面に垂直な方向からX線を入射させたときのラウエ回折像である。この図も結晶構造が配向した β 型として報告されているものと同じであり、分子鎖が延伸方向に配向していることを示している。

(2) ESRによるラジカル種の同定

延伸試料に-196℃で γ 線を8Mrad照射後、室温で1時間熱処理し、-196℃に冷却して測定すると、図5-5のスペクトルが得られる。図のa, bはそれぞれESRの磁場方向と試料の延伸方向のなす角度が90°(H \perp)および0°(H \parallel)の場合である。このスペクトル

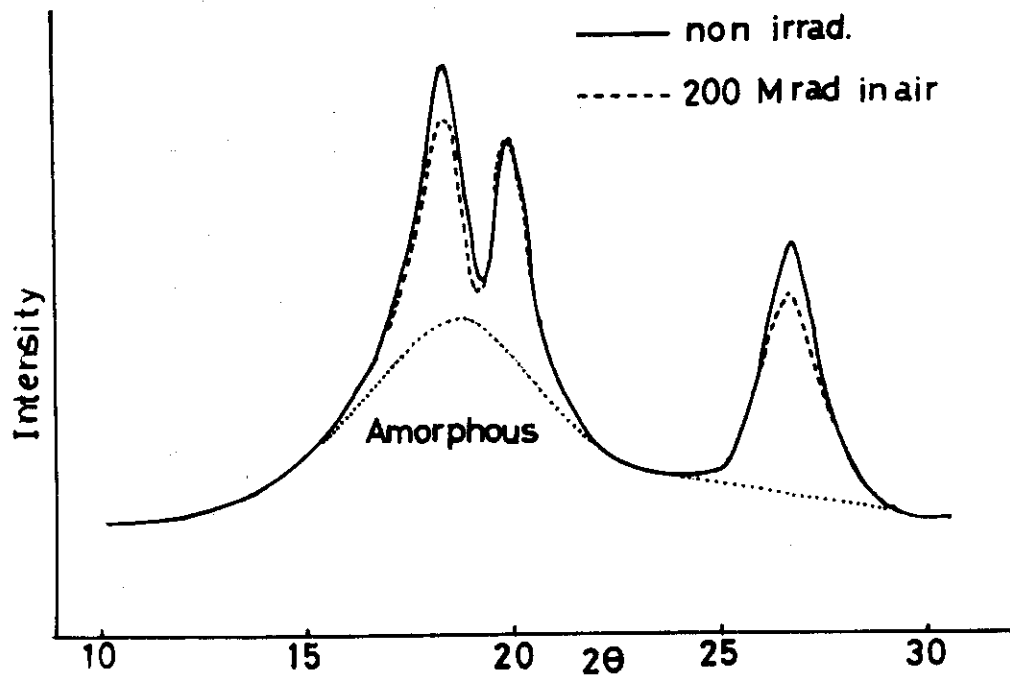


図5-2 KFポリマー100 μ mフィルムのX線回折プロファイル

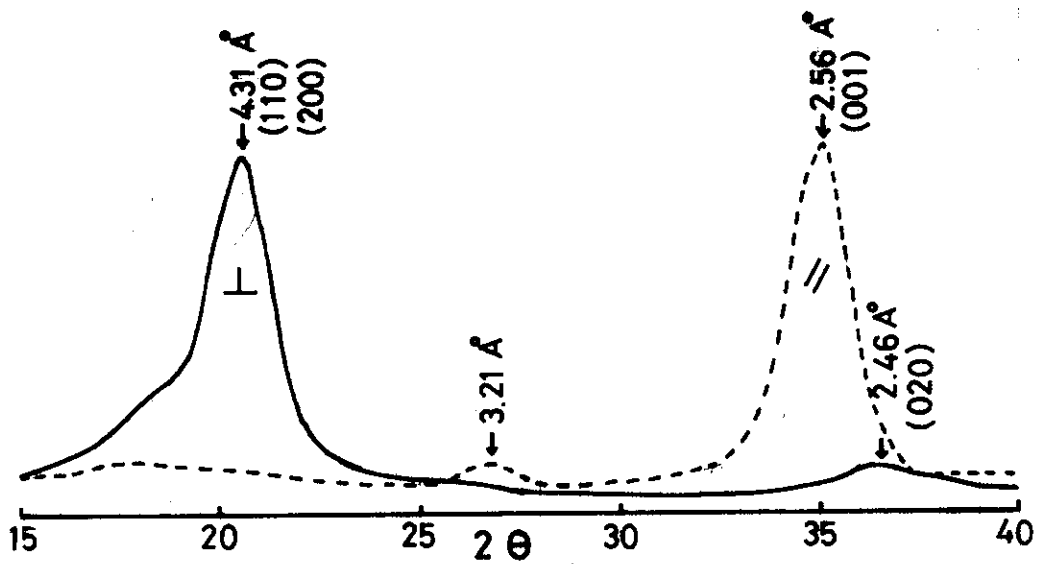


図5-3 100 μ mフィルムを45 $^{\circ}$ Cで延伸(4倍)した試料のX線回折プロファイル

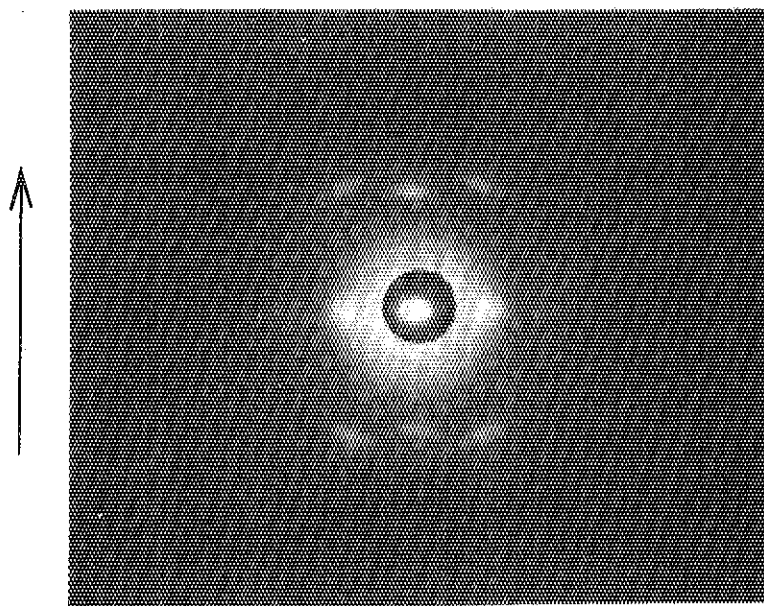


図5-4 Kynarの延伸したフィルム（ESR用試料）のX線ラウエ回折像 矢印は延伸方向

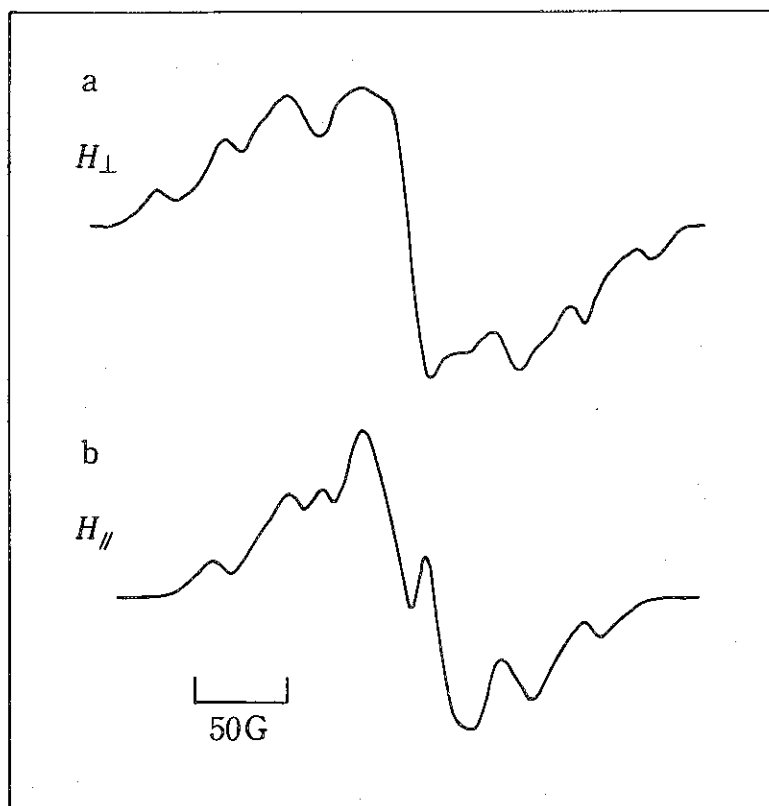
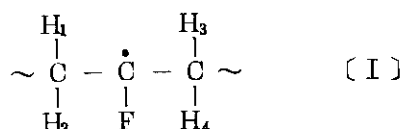


図5-5 延伸フィルムに -196°C で8MR照射し、室温で1時間熱処理した後 -196°C で測定したESRスペクトル
 (a) 延伸方向と磁場方向が垂直(H_{\perp})
 (b) 延伸方向と磁場方向が平行(H_{\parallel})

は磁場による異方性はよく現れているが、分解能はよくない。室温での熱処理時間を長くとると分解能はさらに低下し、スペクトルの中央部が相対的に大きくなる。図5-5のスペクトルを観測後、室温で空気を導入し、約5分間放置してから20℃および-196℃で測定すると図5-6のスペクトルに変化した。中央部の鋭いピークは空気導入による酸化反応によって新たに生成した過酸化ラジカルからのスペクトルである。酸化反応によってスペクトルの両端部は分解能が著しく向上する。また20℃と-196℃で観測されるスペクトルの相異が明瞭になってくる。空气中室温に長時間(7時間)放置すると酸化反応は進行し図5-7のスペクトルになる。これは大部分が過酸化ラジカルからなっており磁場異方性も明瞭に認められるので、この過酸化ラジカルはPVdFの配向した結晶に存在していることになる。-196℃で照射後室温に昇温してから、四塩化炭素を導入すると、空気を導入した場合と同様にラジカルと反応し、スペクトルの分解能は向上する。しかし空気の場合よりも反応速度が遅いため、十分に分解能が向上するまで反応を続けると、全体のスペクトル強度が低下し、解析に都合のよいスペクトルは得られなくなる。

図5-6において、過酸化ラジカルによるスペクトル成分を図5-7の相似形と仮定して、全体のスペクトルから差し引くと図5-8のスペクトルが得られる。これを解析すると図5-8のスペクトルの下に示す線スペクトルで表わすことができる。これは6本線がそれぞれ大きく2つに分裂した12本線(実線の線スペクトル)と点線で示す中央部の3本線から成っていると見なすことができる。図5-8(a), (c)で示される実線の線スペクトルは37ガウス(G)の1:2:1の3本線がそれぞれ18Gに分裂して6本線になり、この6本線が最大値188G(磁場方向と試料の延伸方向が垂直のとき)、最小値112G(磁場方向と試料の延伸方向が平行のとき)に分裂したものである。20℃においては(同図(b), (d))36Gの3本線がそれぞれ15Gに分裂して6本線になり、これがさらに最大値173G(H_{\perp} のとき)、最小値96G(H_{\parallel} のとき)に分裂している。6本線の分裂幅では磁場の異方性が少ないが、大きな2本の分裂のhfsは著しい異方性を示している。この大きなhfsと磁場異方性は α 位のフッ素原子の寄与によるものであり、12本線のスペクトルは次のようなラジカル種に由来するものと考えられる。



この構造をとれば6本線は4個の水素原子(H_1, H_2, H_3, H_4)で説明されなければならない。このためには2個の水素原子(H_1 と H_4)が等価な37Gのhfsに、1個の水素原子(H_2)が18Gに、残りの1個(H_3)が数G以下のhfsであることが必要である。McConeilの式¹⁴⁾ $a_{\text{H}} = B \cos^2 \theta$ をこの場合に適用して立体構造を考えると、図5-9に示す水素原子の配置をとることになる。磁場の方向(H_0)が延伸方向に平行(H_{\parallel})のとき、ラジカル(I)のC-Fの方向と H_0 は常に一定の角度になり、垂直(H_{\perp})のときにはC-Fと H_0 とのなす角度は0°から360°まで平均に分布することになる。したがって H_{\perp} の場合には α -Fのhfsが最大から最小までのすべてを均一に含むものとなる。これが図5-8の線スペクトルが最大値(C-Fと H_0 が平行)をとっている場合である。

試料を磁場の中で回転し、 H_{\parallel} から H_{\perp} まで徐々に角度を変えると α -Fによるhfsは図

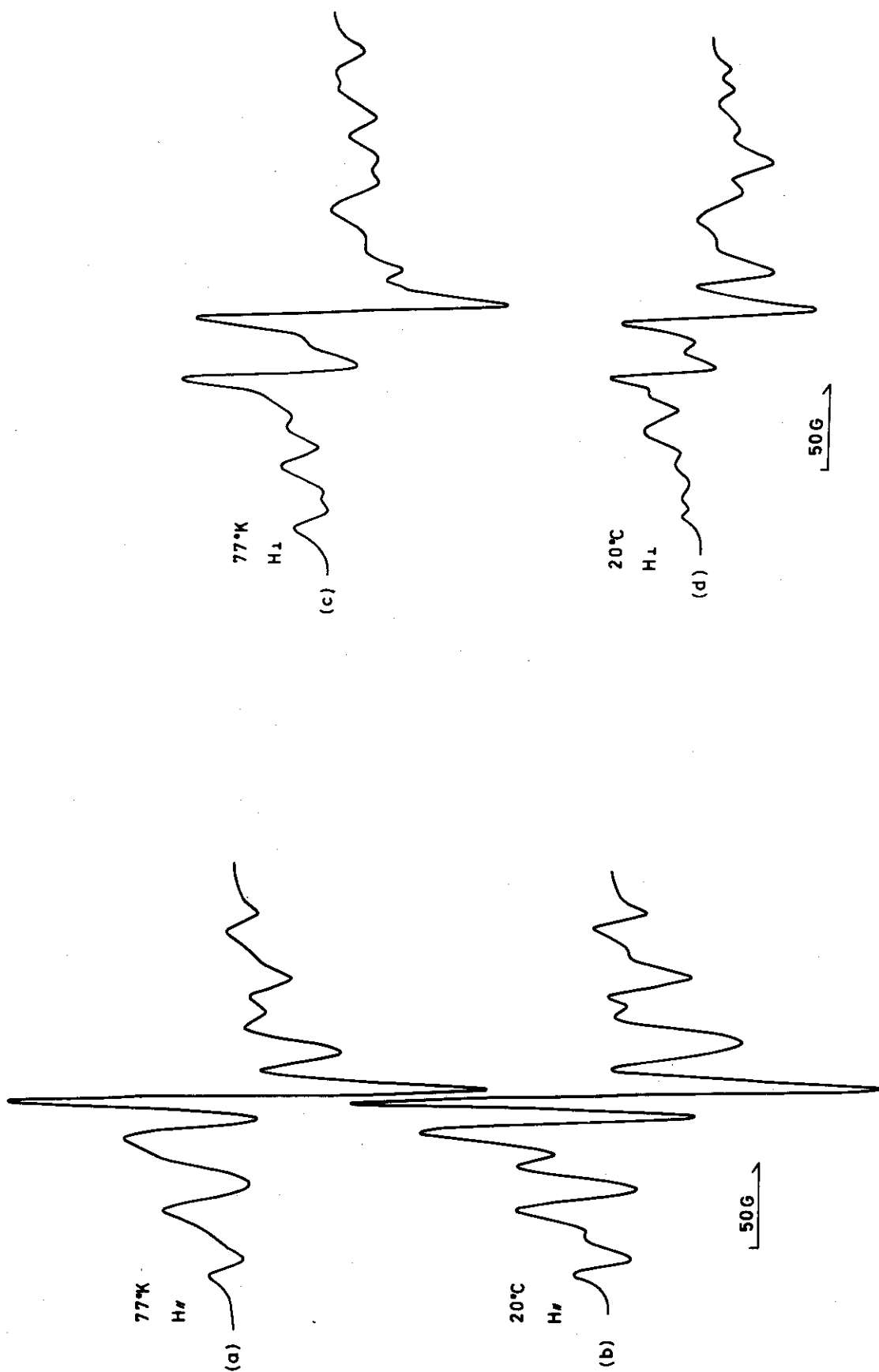


図 5 - 6 (1) 延伸フィルムに -196°C で 8 MR 照射し、室温で 1 時間熱処理してから室温で空気を導入し 5 分間反応させ、空気を脱気してから観測した ESR スペクトル

図 5 - 6 (2) 延伸フィルムに -196°C で 8 MR 照射し、室温で 1 時間熱処理してから室温で空気を導入し、5 分間反応させ、空気を脱気してから観測した ESR スペクトル

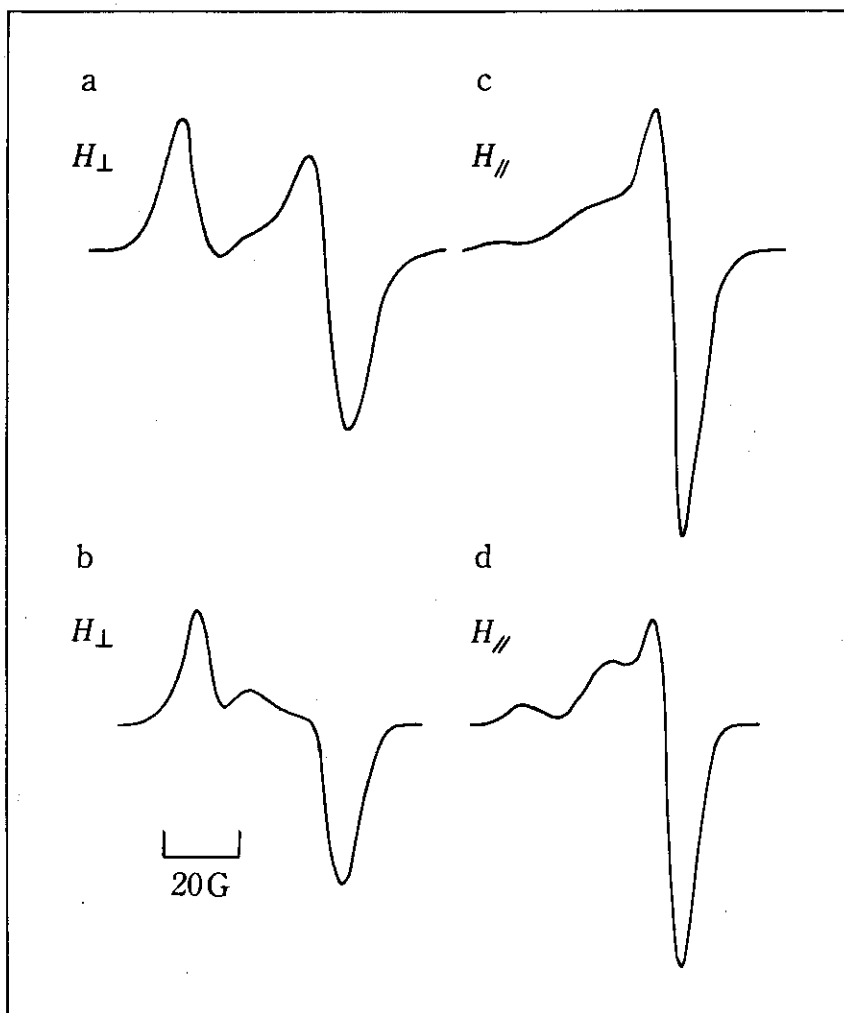


図5-7 図5-6のESR測定後，室温空气中に7時間放置したときのESRスペクトル

- | | |
|----------------------------|--------------------------|
| (a) -196°C H_{\perp} | (b) 20°C H_{\perp} |
| (c) -196°C H_{\parallel} | (d) 20°C H_{\parallel} |

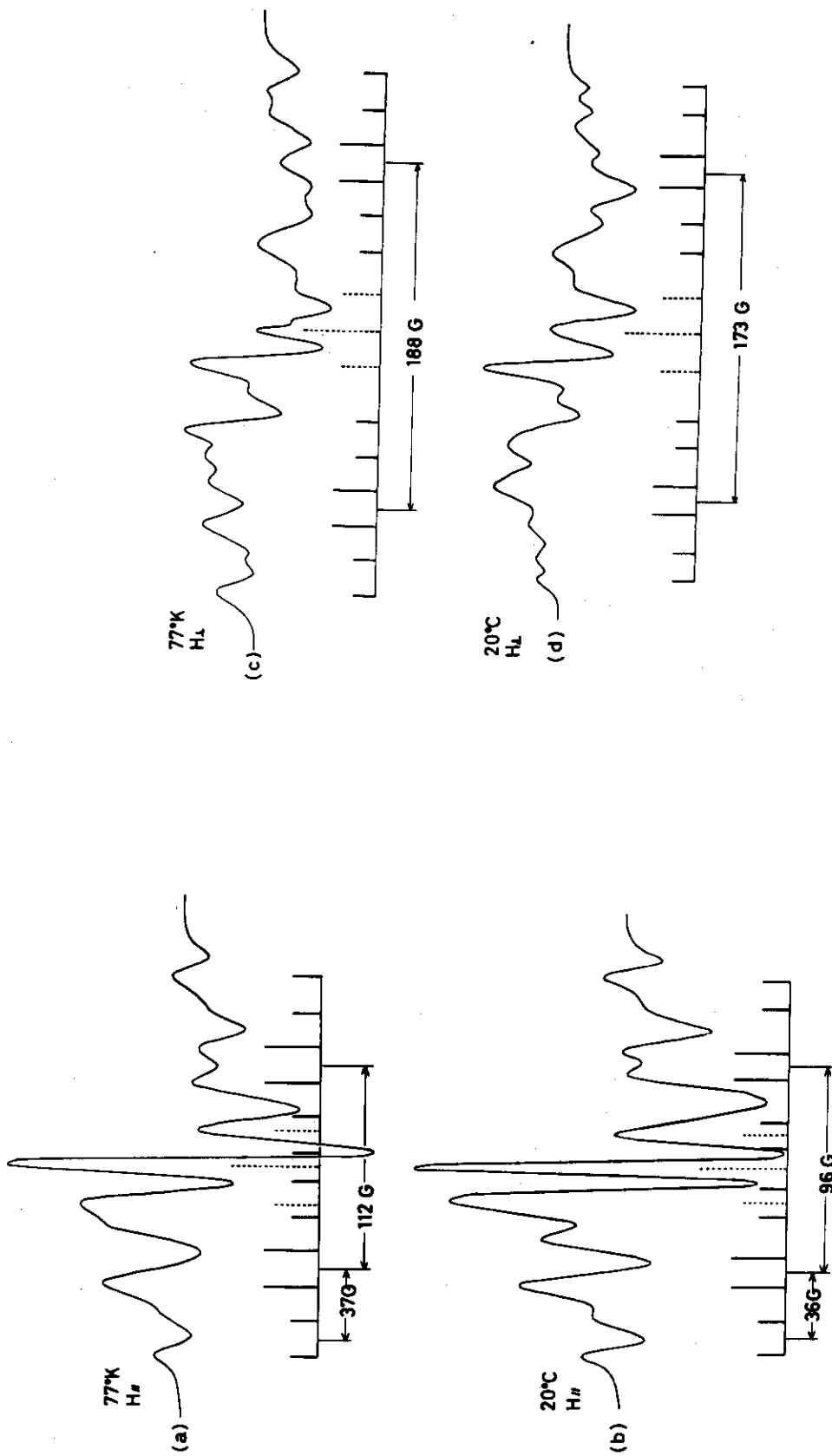


図 5-8(1) 延伸したフィルム中の結晶内に捕捉されたラジカルの ESR スペクトル
 (a) -196°C H_{\parallel} (b) 20°C H_{\parallel}

図 5-8(2) 延伸したフィルム中の結晶内に捕捉されたラジカルの ESR スペクトル
 (c) -196°C H_{\perp} (d) 20°C H_{\perp}

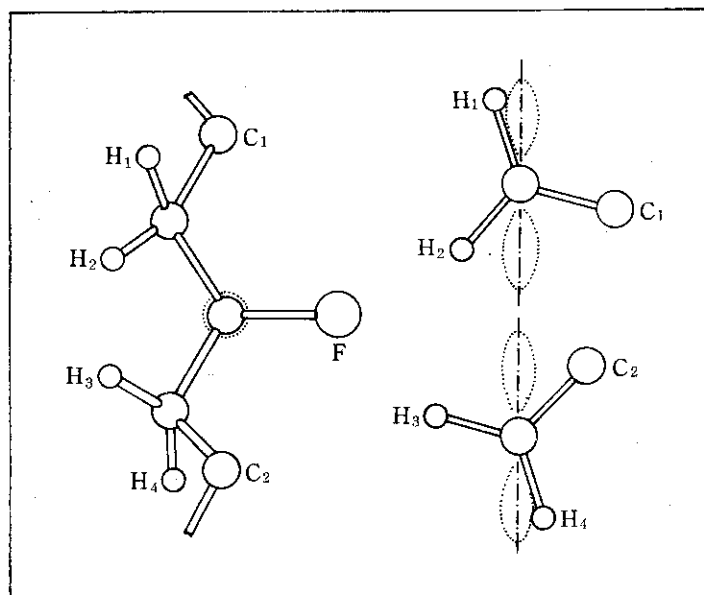


図5-9 ラジカル〔I〕の立体構造

5-10のプロットのように変化する。ラジカル〔I〕の立体的な位置が試料の延伸方向に対して一定になっていれば、 $\alpha - F$ のhfs (a_F)は次式の計算から図5-10の点線になる。

$$(a_F)^2 = H_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + H_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (1)$$

ここで $H_{\parallel} = 112 \text{ G}$, $H_{\perp} = 188 \text{ G}$ である。プロットの実測値は必ずしも計算値と一致しているとは言えず、特に H_{\perp} および H_{\parallel} の位置から 15° 前後回転しても最大値あるいは最小値はほとんど変わっていない。これはラジカル〔I〕の位置が延伸方向に対して一定にならず、ある分布をもっているからであると考えられる。

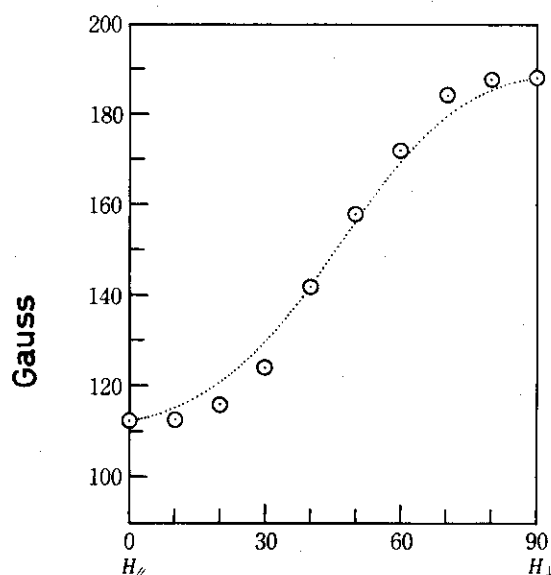
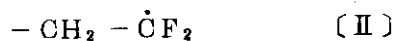


図5-10 ラジカル〔I〕のESRスペクトルの角度依存性（磁場方向と延伸方向の角度）から求めたhfsの異方性

粉末試料を延伸試料と同様に -196°C で照射後室温で短時間空気中にさらし、再度脱気してから -196°C で観測したスペクトルを図5-11に示す。これは殆んど過酸化ラジカルによるスペクトルであるが、感度を上げると構造をもったものが現れ、そのピークの位置は図5-8(a)と一致する。これは a_F の最大値が 188G であり、 $\text{C}-\text{F}$ と H_0 が平行のときであることを意味している。

ここでラジカル〔I〕の結晶内での配置について解析してみる。 a_F の最大値、 188G は他の含フッ素化合物で得られる値と同じ程度の大きさであるが、最小値が 112G という値は他の含フッ素の値($20\sim 30\text{G}$)よりも数倍大きくなっていること、また図5-10のプロットのように H_{\parallel} あるいは H_{\perp} から 15° 回転しても値が変わらないことは、 H_{\parallel} の場合に H_0 と $\text{C}-\text{F}$ 結合の方向が垂直になっていないか、あるいはラジカルのP軌道が延伸方向に直交していないためと変えられる。照射前の延伸試料では結晶内の分子鎖が平面ジグザグの構造をとり、延伸方向に分子鎖が配向しており図5-4の結果もこの試料の結晶は延伸方向に対して $\pm 5^{\circ}$ 以内であるから、 $\text{C}-\text{F}$ 方向あるいはラジカルのP軌道が延伸方向と垂直になっていないことは、ラジカルの生成によって不對電子近傍の原子の立体配置が変わるからであろう。もしラジカルのP軌道がずれているとすれば、垂直の位置から $42^{\circ}\sim 43^{\circ}$ 傾いていることになる。Hasegawaらの報告⁷⁾によれば、 β 型結晶内の分子鎖は完全な平面ジグザグではなく、 9° ずれたジグザグ構造をとっていると述べているので、このようなところでラジカルが作り出されて炭素原子上でP軌道を取り、主鎖の $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ の結合角が $109^{\circ}28'$ から 120° に変わるならば、これだけでP軌道は平面ジグザグの分子鎖の位置から約 30° 傾斜する。 H_{\perp} のときの値が最大値になることは、ラジカルの存在する $\text{C}-\text{F}$ 方向は延伸方向と直交していると考えられるから、ラジカルの構造は図5-9においてP軌道が紙面に対して、約 40° 傾斜していると考えるのが妥当である。

次に図5-8において点線の線スペクトルで示した3本線について述べる。この3本線のhfsは約 20G であり磁場異方性は小さい。 20°C で測定したときには分解能がよいこと、 -196°C で H_{\perp} のとき約 390G に分裂したピークが観測されることからこの3本線は主鎖切断型のラジカルによるものと考えられる。



中央部の3本線が約 20G の分裂幅をとるのは β 位の2個のH原子によるhfsであり、 α 位の2個のF原子の磁気モーメントの和が零($\sum m_I = 0$)のときである。ポリ四フッ化エチレンやフッ素化グルタル酸で切断型ラジカル $-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}_2$ が観測されているが、そのときの $\alpha-\text{F}$ の最大の分裂幅は全体で 450G ^{11,16)}と報告されている。ラジカル〔II〕では H_{\parallel} のとき 390G であるが、これは H_{\parallel} のときに最大値をとっていないためと考えられる。Hの状態から回転させると両端の山の線幅は大きくなって、ピークが消えてしまうため、最大値を決めることはできなかった。室温で熱処理した試料ではラジカル〔II〕の濃度はラジカル〔I〕の濃度の10分の1以下と思われる。

試料を照射後室温に長期間放置すると、図5-5の幅広い成分は減衰し、中央部に図5-12(a)の1本線が残ってくる。この残った成分は磁場異方性が小さい。また照射後高温で熱処理しても1本線が残る(図5-12(b))。この1本線スペクトルは安定であり、またこれ

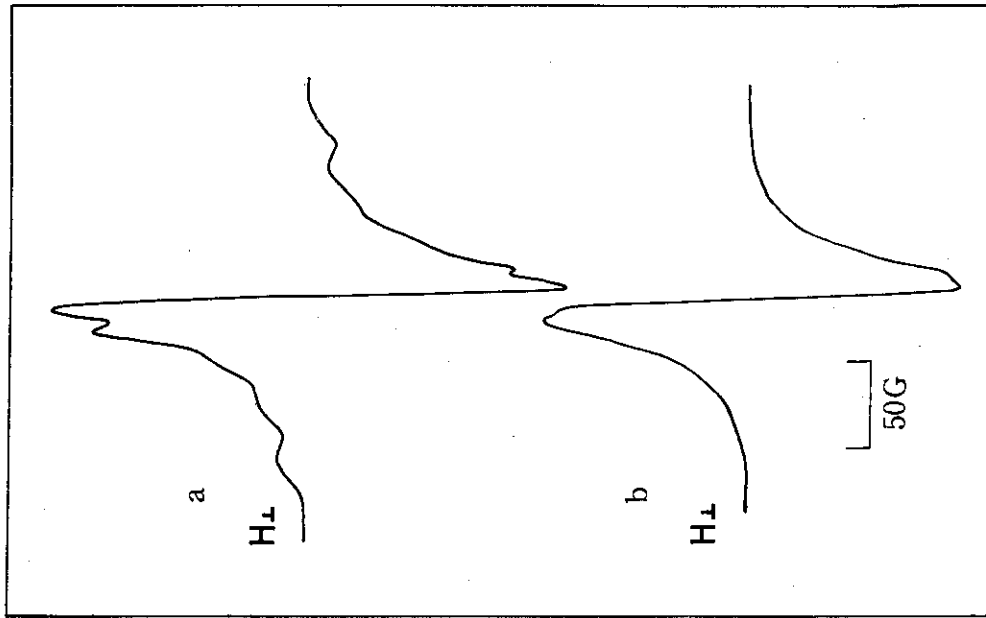


図5-12 延伸フィルムに8MR照射後，真空中室温で測定した
ESRスペクトル 磁場方向は垂直

(a) 真空中室温で7日間放置

(b) 照射後，110°Cで3時間熱処理

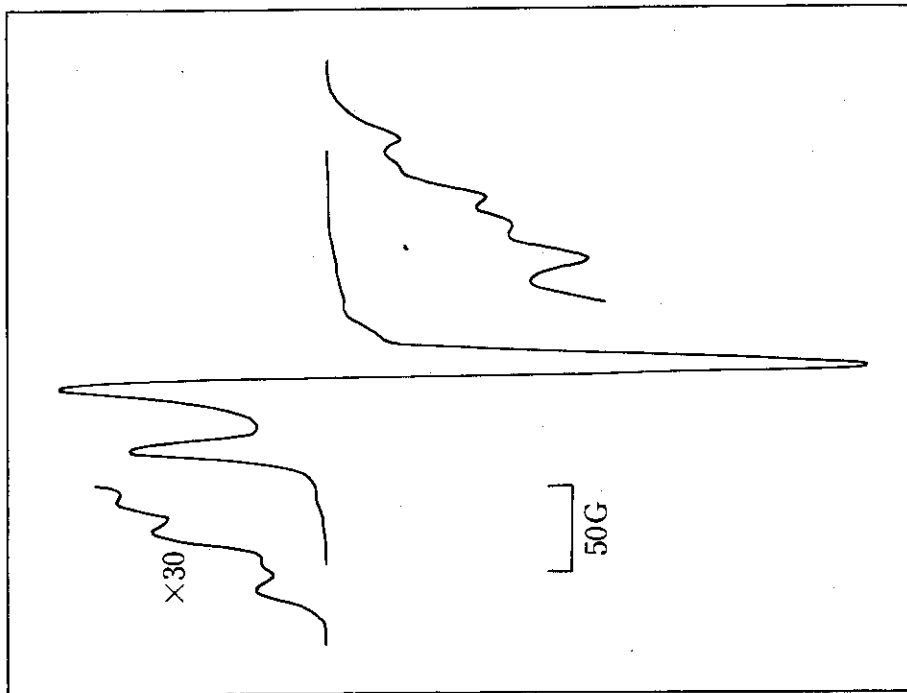


図5-11 KFポリマーの粉末を-196°Cで8MR照射後，室温で
空気と5分間接触させ，-196°Cで観測したESRスペ
クトル

と同様の1本線スペクトルは他のポリマーについても観測¹²⁾され、共役系ラジカルと同定されているので、PVdFにおいても共役系ラジカル〔Ⅲ〕であると考えられる。



この1本線の線幅(ピーク間の幅)は20~30Gであるから、共役の程度を示すパラメータ¹⁷⁾ n は2より大きい値をとっていると考えられる。

-196℃で照射した試料を熱処理せずそのまま測定すると図5-13のスペクトルが得られる。このスペクトルの強度からラジカル生成のG値を求めると3.3である。-78℃で10分間熱処理すると点線で示すスペクトルに変る。この熱処理で消滅した成分は幅が広く構造のないスペクトルで、また磁場異方性も少ない。全体に対するこの成分の割合は約20%である。熱処理のかわりに-196℃で光ブリーチしても、点線のようなスペクトルに変化する。したがって-78℃の熱処理で消滅した成分は主にイオン種と考えられる。イオン種の構造については不明であるが、スペクトルの全幅が約400Gと広いので、F原子に不対電子が局在化したイオン種であろう。また $\Delta M_s = 2$ の遷移によるスペクトル(図5-14)は、-78℃まで昇温することによって消滅することは、広幅成分の中にはラジカル対に起因する成分も含まれていると考えられる。-78℃から室温に昇温すると、図5-13の点線が図5-5の実線のスペクトルになるが、この過程で消滅する成分は微細構造のない成分であり、その強度は点線スペクトルの約半分である。これは非晶部に捕捉されたラジカル〔Ⅰ〕に対応すると考えられる。

室温真空中で大線量照射すると、ESRスペクトルは図5-15に示すように中央の1本線が強く現れる。このとき試料は褐色に着色する。これは不飽和結合が増加し、ラジカル〔Ⅲ〕の成分が増すために考えられる。延伸試料で同様の照射をし、-196℃で測定すると図5-16に示すスペクトルとなり、 H_{\perp} のとき両側に3本線の構造をもつ成分を含んでいる。この最外端の山の分裂幅は図5-8のそれと同じであるが、隣り合った3本線の分裂幅は27Gと10G小さい。このラジカルは磁場異方性が図5-10とほぼ同じ挙動を示すことから〔Ⅰ〕のラジカルであるが、各原子の立体配置は図5-9と異っているものと思われる。

(3) ラジカルの減衰および酸化反応

照射によって生成捕捉されるラジカル種は量的には大部分が〔Ⅰ〕であり、室温においては結晶部に捕捉されているものが観測される。この結晶部のラジカルを室温真空中に放置すると、図5-17に示すように、そのスペクトル強度は減衰する。減衰の過程でラジカル〔Ⅰ〕の一部はラジカル〔Ⅱ〕に転換していることがスペクトルの変化から認められた。PVdFを室温真空中および水酸化カリウム(KOH)の存在下で照射したときの発生ガスを表5-1に示すが、真空中で照射後発生したガスを除去すると減衰速度は低下する。

粉末試料を空气中で照射すると観測されるラジカル種は大部分が過酸化ラジカルであるが、真空中で照射後空気を導入すると図5-11のスペクトルになり、急速に酸化反応が進行することがわかる。

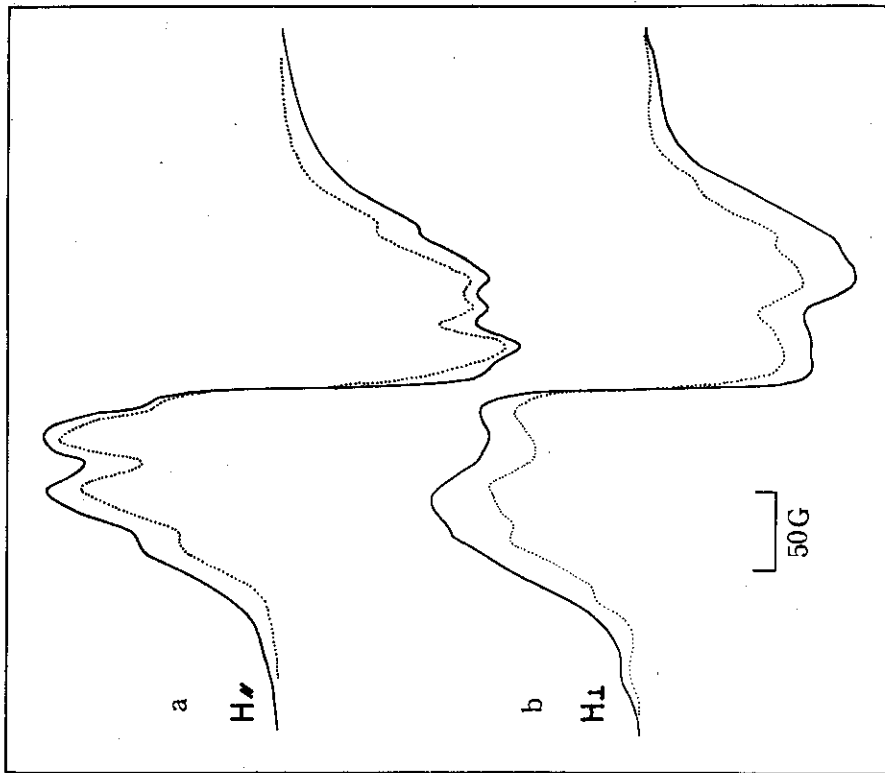


図5-13 延伸フィルムを-196°Cで照射後、-196°Cで測定した

E S R スペクトル

点線は-78°Cで1時間熱処理したとき

(a) 磁場方向と延伸方向が平行

(b) 磁場方向と延伸方向が垂直

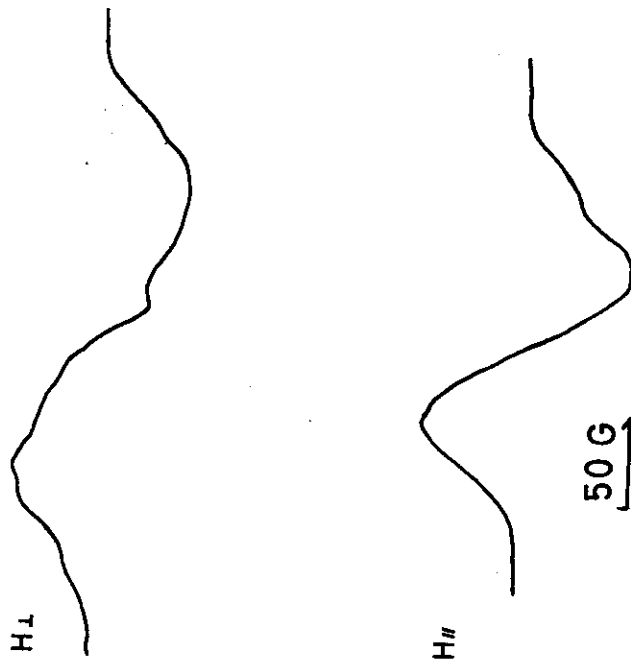
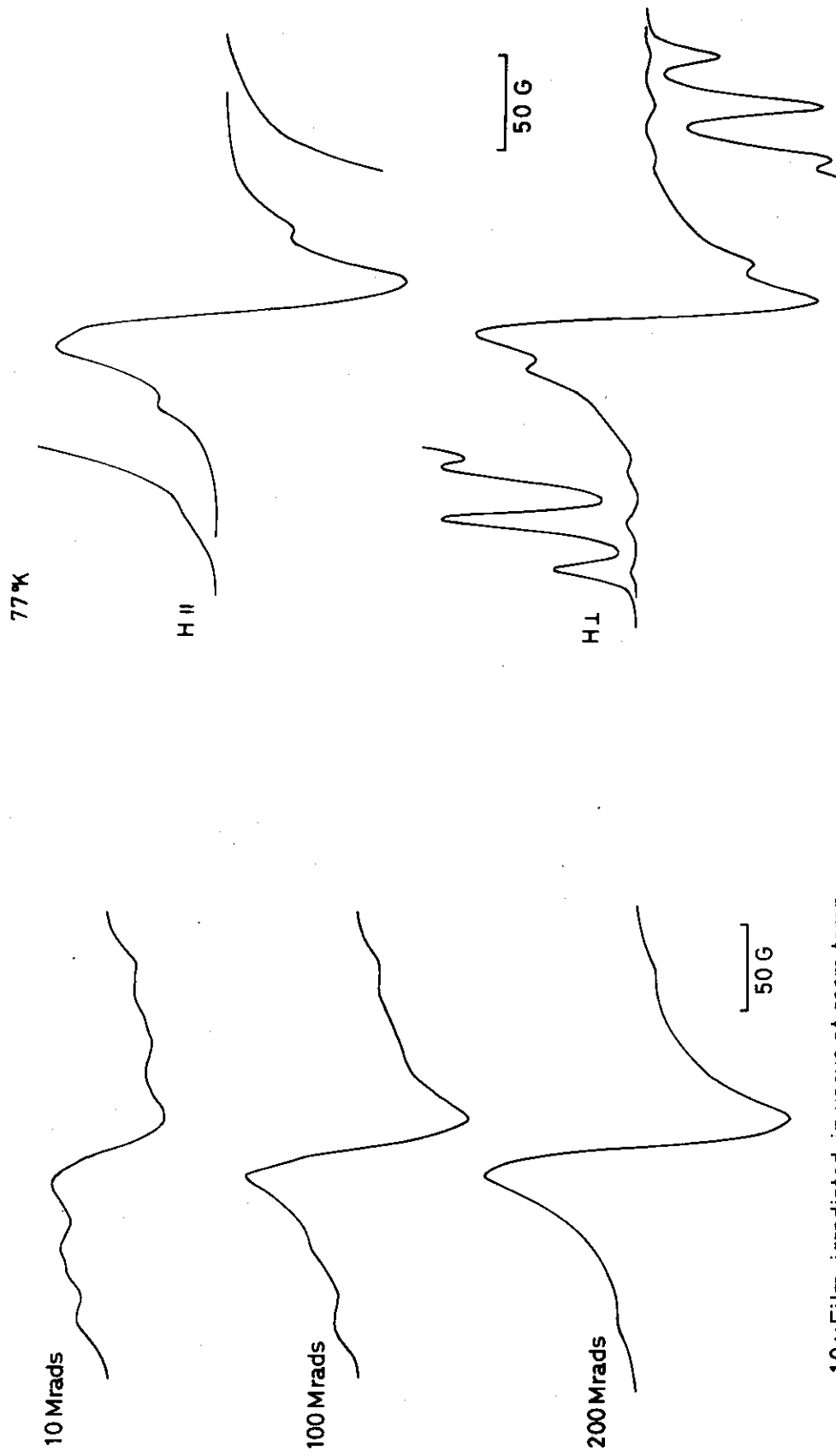


図5-14 延伸フィルムを-196°Cで8MR照射後、-196°Cで測定した $\Delta M_s = 2$ のE S R スペクトル



10 μFilm irradiated in vacuo at room temp.

図5-15 未延伸のフィルム(KFポリマー-10 μ)を真空中, 室温で
1Mrad/hrで照射したときのE S Rスペクトル

PVdF-β 200 Mrads at Room Temp.

図5-16 未延伸フィルムを真空中, 室温で200Mrad照射し
-196°Cで測定したE S Rスペクトル

Table 5-1 Volatile products from PVdF powder irradiated
81 Mrads under vacuum with and without KOH

Compound	Volume (%)	
	Without KOH	With KOH
H ₂	2.64	23.7
H ₂ O	-	0.13
CO or N ₂	6.7	74.1
CO ₂	11.45	0.52
SiF ₄	78.0	-
Si ₂ group	0.88	-
CF group	0.21	1.96
CH group	0.008	0.73
O ₂	0.005	0.03

Table 5-2 The G-values for crosslinking and chain
scission of PVdF irradiated under vacuum

	Thickness of film (μ)		
	10	50	100
G(c)	0.6	0.8	0.6
G(s)	0.6	0.8	0.6
$\overline{Mn.o} \times 10^{-4}$	6.8	5.3	6.7

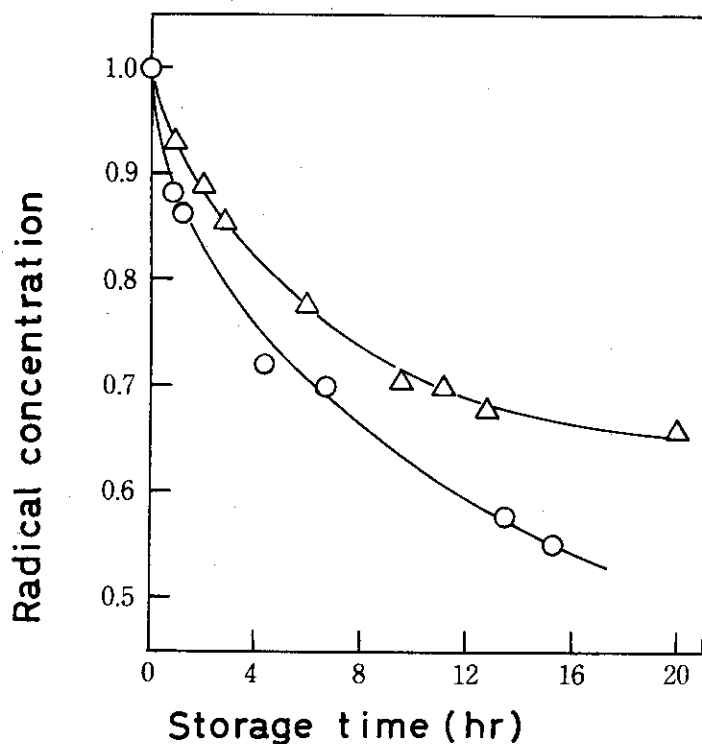
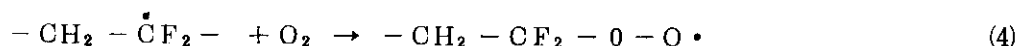
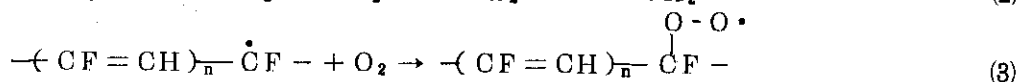
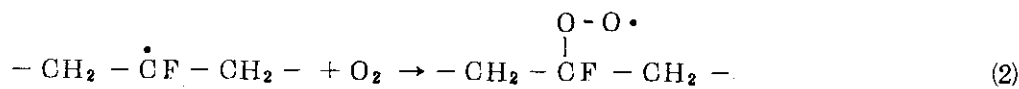


図5-17 KFポリマーの粉末に真空中、 -196°C で10Mrad照射し、室温に放置したときのPVdFラジカル濃度の減衰
○印は照射後室温で放置
△印は照射後脱気して室温で放置

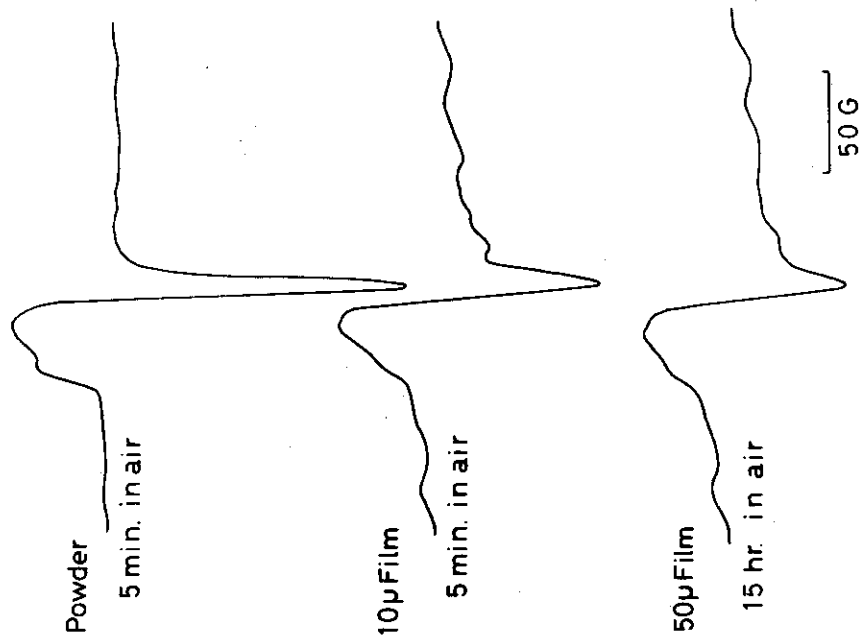


室温において、上式の酸化反応および生成した過酸化ラジカルの濃度を反応時間に対してプロットすると図5-18となる。この過酸化ラジカルの減衰速度は真空中のラジカルの減衰速度(図5-17)に比べると半減時間で約6倍大きくなっている。

フィルム状の試料では酸化速度は小さくなり、真空中で照射後室温で空気を導入したときのスペクトルは図5-19となる。粉末試料では反応5分後で約80%が酸化されるが、10 μ フィルムでは10~15%、50 μ フィルムで数%である。50 μ フィルムでは15時間後はスペクトル上では過酸化ラジカルの量は全体の20~30%になっているが、PVdFのラジカルおよびその過酸化ラジカルも減衰するために、初期のラジカルで、酸化された量がどの位であるかは定量的に求められなかった。

(4) 結晶融解の挙動

空气中あるいは真空中で電子線および γ 線を照射したときの結晶融解による吸熱曲線を図5-20に結晶化による発熱曲線を図5-21に示す。線量の増加につれてピークはいずれも低温側に移っている。真空中照射の場合は融解結晶化ともに1つのピークになるが、100



Peroxide radicals in air at room temp.

図5-19 KFポリマーの粉末およびフィルムに真空中で8Mrad照射後、室温で空気を導入したときのESRスペクトル

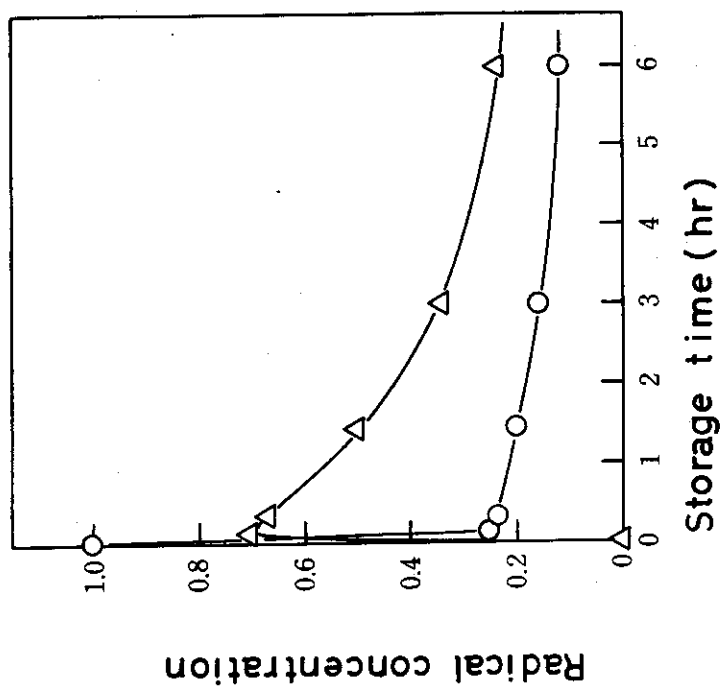


図5-18 KFポリマーの粉末に真空中室温で8Mrad照射後、空気を導入したときのラジカル濃度の変化

- 印 PVdFラジカル
- △印 過酸化ラジカル

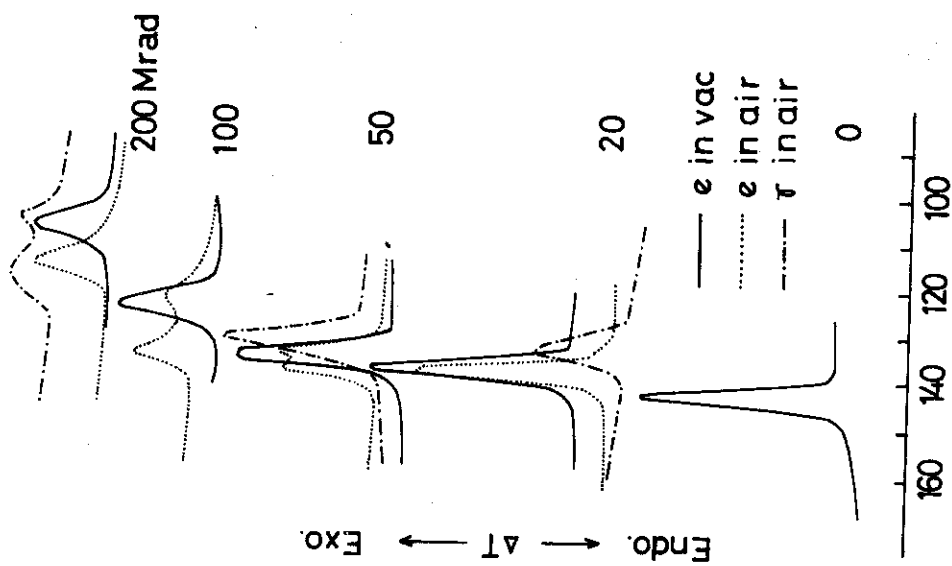


図5-21 KFポリマーのフィルム(10 μm)にγ線および電子線を照射したときの結晶化挙動(DSC冷却曲線)

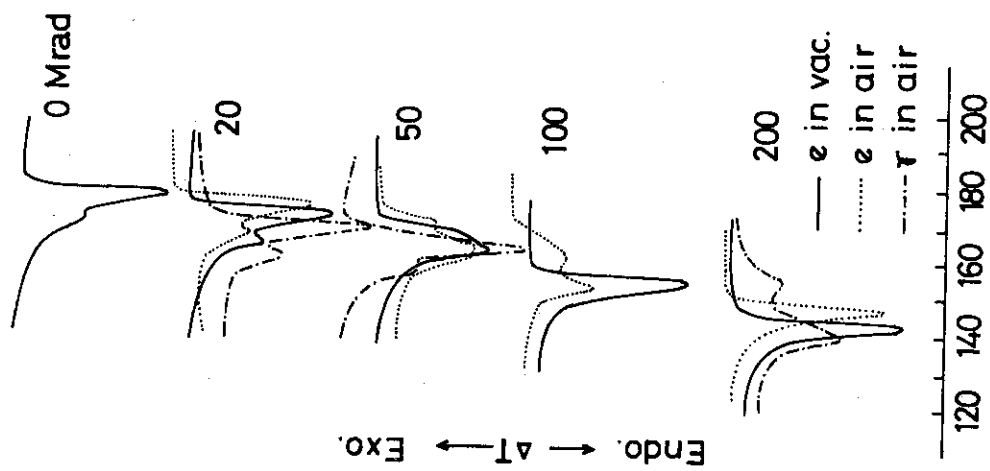


図5-20 KFポリマーのフィルム(10 μm)にγ線および電子線を照射したときの融解挙動(DSC加熱曲線)

Mrad 以下では空气中照射のとき、電子線で2つのピークになり、 γ 線で1つのピークになっている。図5-20, 21のピーク温度を照射線量に対してプロットすると図5-22となる。また融解曲線のピーク面積から融解熱量を求め、照射量に対してプロットすると図5-23になる。融解熱量を結晶の量すなわち結晶化度とすると、結晶化度と線量の関係を示していることになる。未照射試料の融解熱量は1.05 cal/g (結晶化度44%)で、200Mrad 照射後は8.7 cal/gであるから、この照射によって結晶化度は37%に低下したことになる。この値はX線回折法で求めた値41%より小さくなっている。

融解温度および結晶化度の低下は空气中より真空中照射のほうが著しいが、これは結晶の劣化が真空中照射の場合により著しく進むことを示している。

(5) ゲル分率の測定

厚さの異なるフィルム状試料について、真空中および空气中で γ 線照射したときのゲル分率を図5-24に示す。真空中照射ではフィルムの厚さに関係なくゲルは生成されるが、空气中照射ではフィルムの厚さに依存し、10 μ のフィルムでは100Mradの照射によってもゲルの生成は認められない。しかし線量率の高い電子線照射では空气中であっても10 μ mフィルムで20Mrad以上になるとゲルは生成する。これは照射によって生成される活性種の量とフィルム内への酸素の拡散速度によって支配されていることを示している。

架橋・切断の量(G値)は次のCharlesbyの式¹³⁾から求めることができる。

$$S + \sqrt{S} = \frac{\bar{r}}{2\bar{C}} + \frac{\omega}{2\bar{C}\bar{M}_{n_0}} \cdot \frac{1}{R} \quad (5)$$

$$G(C) = 0.97 \times 10^6 \frac{\bar{C}}{\omega} \quad (6)$$

$$G(S) = 0.97 \times 10^6 \frac{\bar{r}}{\omega} \quad (7)$$

ここでSはゾル分率、 \bar{C} および \bar{r} は単位線量(Mrad)あたりの架橋および主鎖切断の確率、 ω はPVdFの単量体の分子量(64)、 \bar{M}_{n_0} はPVdFの照射前の数平均分子量、Rは照射線量(Mrad単位)である。G(C)、G(S)はそれぞれ架橋および主鎖切断のG値である。

(5)式はもとの分子量分布がポアソン分布をとり、架橋、切断がランダムに起るという条件で、ゾル分率Sと \sqrt{S} の和は線量の逆数に比例し、その勾配と切片からG(C)とG(S)が求められることを示す。図5-24のゲル分率からゾル分率(ゲル分率+ゾル分率=1)を求め、線量の逆数でプロットすると近似的に直線が得られる。これから真空中で照射したときのG(C)、G(S)を計算したのが表5-2の値である。

5.1.4 考 察

(1) ラジカルの捕捉領域

PVdFの延伸試料では、結晶C軸が延伸方向に配向しており、PVdFラジカルが延伸方向に配列した分子上に生成捕捉されることが示された。この事実およびESRスペクトルが顕著な異方性を示すことから、照射されたPVdFに室温で捕捉されるラジカル〔I〕、〔II〕

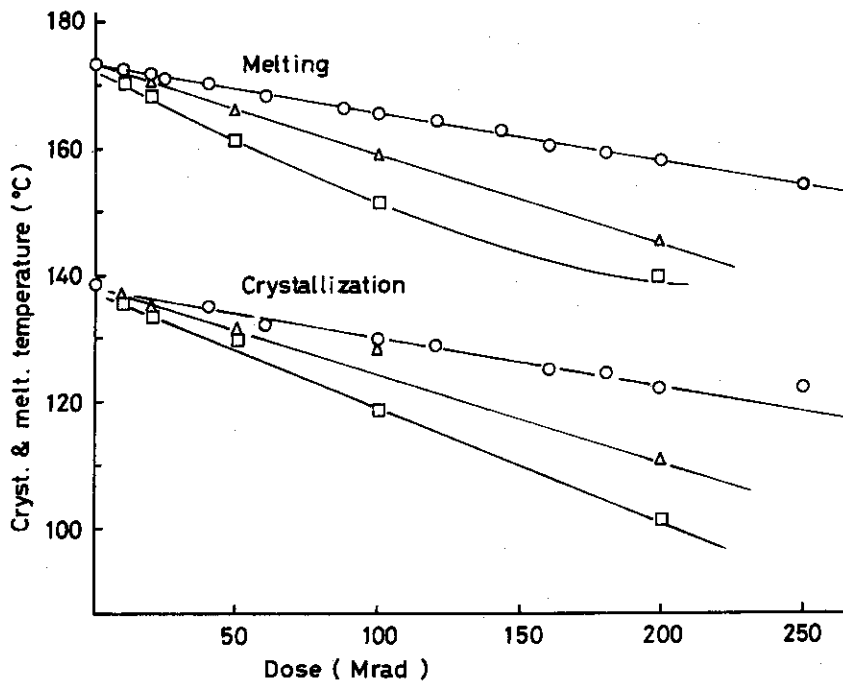


図 5 - 22 KF ポリマーのフィルム (10 μm) を照射したときの融解および結晶化温度の変化
 ○印 空气中 γ 線照射 △印 空气中電子線照射
 □印 真空中電子線照射

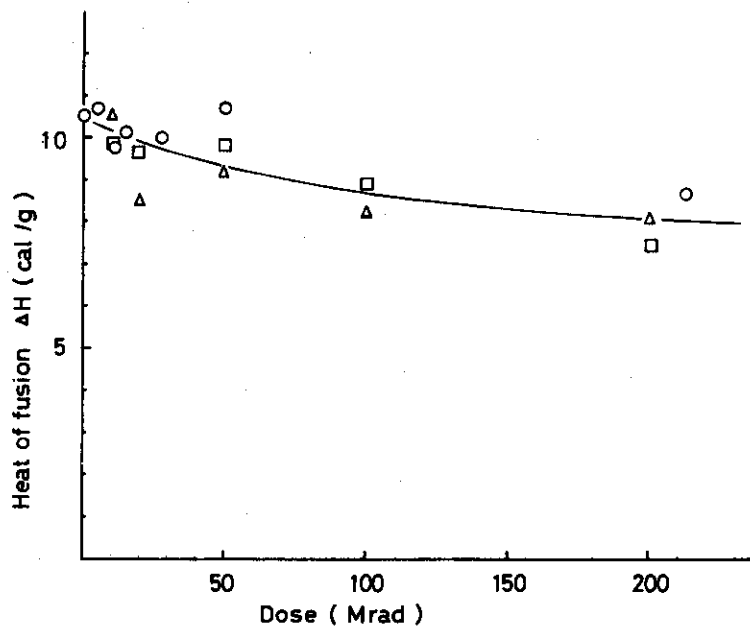


図 5 - 23 KF ポリマーフィルム (10 μm) の融解熱量と照射線量
 ○印 空气中 γ 線照射 △印 空气中電子線照射
 □印 真空中電子線照射

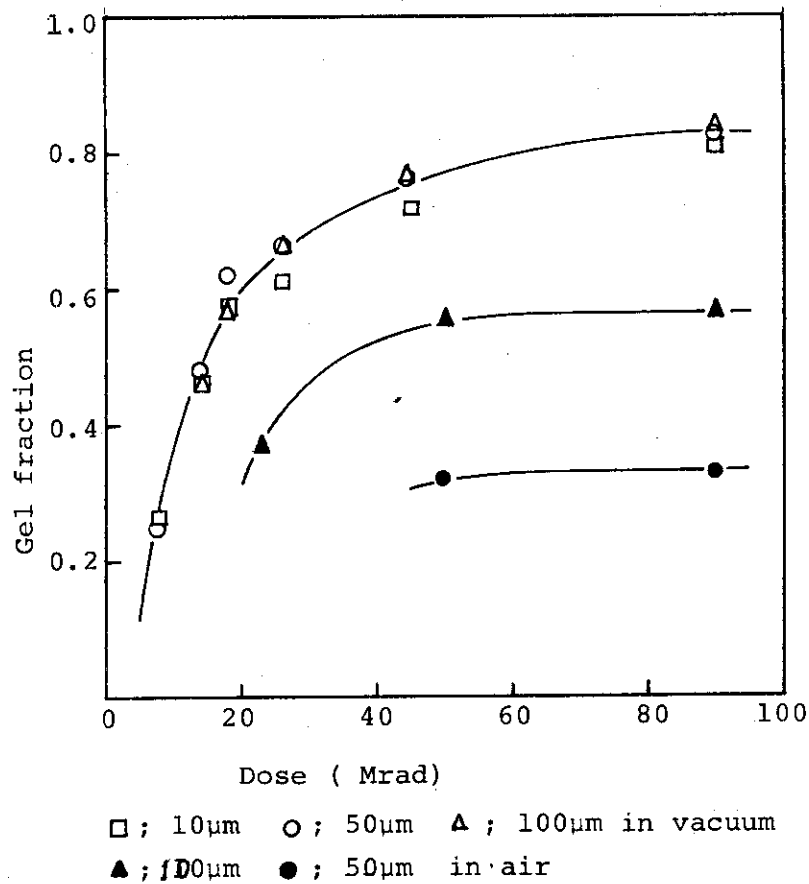


図5-24 KFポリマーフィルムに γ 線を照射したときの線量とゲル分率

および〔Ⅲ〕は結晶内に存在していると結論できる。空气中で短時間酸化反応させたとき、あるいは四塩化炭素(CCl_4)を接触させたときにスペクトルの分解能が向上するのは、結晶の配向のよくない部分、特に結晶表面などに捕捉されていたラジカルが選択的に反応して消滅し、結晶内部の配列の規則的な領域に捕捉されているラジカルが残るからであると考えられる。

非晶部に捕捉されているラジカルは -78°C から室温に昇温する過程で消滅するが、PVdFのガラス転移温度が -35°C と報告¹⁸⁾されているので、この近辺の温度域で消滅していると思われる。 -196°C から -78°C の間で消える活性種(イオン種と考えられる)はその存在領域は明らかでないが、ESRスペクトルの全幅が広く、微細構造を示さないことから、主として非晶部に捕捉されていると推測できる。但し -196°C で観測されるラジカル対は磁場異方性を示すから、結晶内に捕捉されていると考えられる。

ラジカル〔I〕を室温で測定すると α 位のF原子によるhfsは -196°C で測定したときよりも15 G小さくなっているが、これは結晶部の分子運動が室温である程度起っているために、hfsの異方性の定数が多少小さくなるからであろう。Koizumiら¹⁹⁾は誘電率の測定から、延伸したPVdFは未延伸のものより結晶分散の温度域が低下し、室温附近から始まると述べている。この結果は上記の解釈を支持するものである。しかしPVdFではPTFEで観

測されるような大きな hfs の温度依存性²⁰⁾は観測されない。

(2) 捕捉ラジカルの反応と架橋・切断

結晶部に捕捉されたラジカル〔I〕が室温真空中で減衰し、その一部がラジカル〔III〕に転換することは、結晶部でラジカル〔I〕は移動し、再結合反応で架橋するか、共役二重結合と結びついて安定化することを示している。発生ガスの分析(表5-1)で、HFを吸収するKOHが存在しないときには主成分がSiF₄であることは、PVdFから発生する主なガスはHFであり、これが試料管のガラスと反応しているからである。HFが発生すれば、二重結合が高分子鎖中に生成されるから、HFの発生量に比例して二重結合が増加するであろう。したがって大線量照射したとき(図5-15)にはラジカル〔I〕から〔III〕への転換が起り易くなり、結果として〔III〕の割合が高くなっているのである。

この結晶部に捕捉されたラジカルが室温で酸素と急速に反応し、粉末試料ではラジカル〔I〕の70%~80%が、5分以内に酸化されること、延伸したフィルムでは酸化速度は小さくなるものの酸化生成物である過酸化ラジカルが異方性を示すことは、酸化反応が結晶表面だけでなく、結晶の内部でも起っていることを示すものである。このことは酸素分子がPVdFの結晶内部にも入り込むことができるためと考えられる。空気中における架橋・切断はラジカルの酸化反応と密接に結びついている。すなわち照射で生成されたラジカルの再結合と酸素が拡散して酸化する反応の速度比で架橋か切断か決められる。結晶の融解挙動からみた架橋・切断の結晶に与える効果は、切断よりは架橋のほうがより大きい結果を示しているが、これは架橋および酸化切断が結晶内でも起っていることを強く示唆するものである。

5.2 ポリフッ化ビニルの照射効果

5.2.1 緒言

ポリフッ化ビニル(Polivinylluride, 以下PVFと略す)は、フッ化ビニル(CH₂=CHF)の重合体で、鎖状の結晶性高分子である。高温高压下で重合したPVFは結晶化度が低く(50~70%)、結晶の融点は190~200℃と報告²¹⁾されているが、有機金属触媒で常温低圧下で重合したPVFでは融点が230℃と高く、比容は0.7 cc/gで結晶化度は90%以上になると報告²²⁾されている。結晶構造はGolike²³⁾およびNattaら²⁴⁾によってX線回折法で研究されている。それによるとGolikyはPVFの単位格子は六方晶系に属し、a軸は4.93Å、c軸は2.54Åと述べているが、Nattaらは分子鎖が平面ジグザグ構造の結晶で、分子鎖間は4.95Å、分子鎖方向のc軸は2.52Åと報告している。ガラス転移温度は45~50℃という報告²⁵⁾もあるが、粘弾性の測定で50℃に分散があり、これをα分散としている報告²⁶⁾もある。PVFに関する構造、物性については研究が少なく、上述した以上のくわしい検討は行われていないが、PVFはすでに一部で製造販売されており、実用的な物性は調べられている。機械的性質については引張り強さが800~1,000 kg/cm²でPVdFの2倍あり、弾性率、衝撃強さ、曲げ寿命などの値はPVdFと同程度かそれ以上であるといわれている。²⁷⁾耐薬品性にすぐれており、ジメチルアセトアミドなどの一部の薬品に高温で少量溶解する程度である。以上のようにPVFは材料として優れているが、成形加工に問題があり、幅広い利用をさまたげて

いる。これは熔融温度と分解温度が接近していること、熔融粘度が高いことのために熔融成形ができないためである。今のところ、ホットプレスでフィルムにするのと、粉末を塗布し加熱してラミネート（焼付け塗装）にする利用法がある程度で今後の開発が待たれているところである。

照射効果については簡単な試験が行われているに過ぎず、基本的なデータをとるところから始めなければならない。本研究では照射によって生成される活性種についてしらべ、PVdFの活性種と比較しつつ、PVFの基礎的な知見を得ることを目的として行った。

5.2.2 実験方法

PVFの試料はDuPont社のTedlarを使用した。これは厚さ $100\mu\text{m}$ のフィルムで市販されているものである。ESRによる捕捉ラジカルの同定を容易にするために、 $100\mu\text{m}$ のフィルムを延伸し分子鎖の配向した結晶を作製した。フィルムの延伸には引張り試験機を使用し、 $10\text{mm}/\text{min}$ の一定速度で行った。フィルムはもとの長さの $3.5\sim 4$ 倍まで延伸されると引張り強度が上がりそれ以上になると切断する。分子鎖の配向は延伸時の温度に依存し、 $140^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ で最もよく配向した試料が得られる。 180°C を越すと試料はゴム状となってネッキングを起さなくなり、配向が著しく低下する。本実験で使用した試料は 140°C で延伸後、延伸したままの状態を室温まで冷却してから取り出した。延伸したフィルムは延伸方向と垂直に切断し、十数枚重ねてESR試料管に挿入した。これを真空ラインで 10^{-5}mmHg 以下に脱気し封入した。X線測定用の試料はESR測定用と全く同じものと、延伸前のフィルムである。

照射は液体窒素温度で $\text{Co}-60\gamma$ 線を照射した。線量率は $5\times 10^5\text{rad}/\text{hr}$ で16時間照射した。

5.2.3 実験結果と解析

(1) X線回折

未延伸のフィルムおよび 140°C で延伸したフィルムについてフィルム面と垂直の方向からX線を入射させると観測されるX線回折写真は図5-25に示すものになる。未延伸フィルムではリング状になっており結晶の方向がランダムであることを示しているが、延伸によって結晶が延伸方向に配向していることを示している。Goliki²³⁾の解析にしたがい、図5-25(a)の(100)の反射についてX線回折像の黒化度を測定すると、延伸方向の角度に対して図5-26のグラフになる。このピークの半値幅は約 33° である。この半値幅は延伸時の温度が上昇するにつれて小さくなり、 150°C で最小値(約 32°)になるが、 150° を越えると再び大きくなってくる。この値が小さいほど結晶の配向性がよいことになるが、PVFはポリエチレン、あるいはPVdFを延伸した場合の配向性よりも劣っている。

(2) ESRスペクトルとラジカルの同定

結晶の配向性はESRのスペクトルからも定性的にしらべることが可能である。図5-27は延伸のときの温度を変えた試料について、 -196°C で照射後室温で熱処理(1時間)し再び -196°C で測定したときのESRスペクトルである。磁場は延伸方向と垂直である。スペクトルの各ピークが鋭いほど結晶の配向性がよいことはX線の結果と対応している。しかし

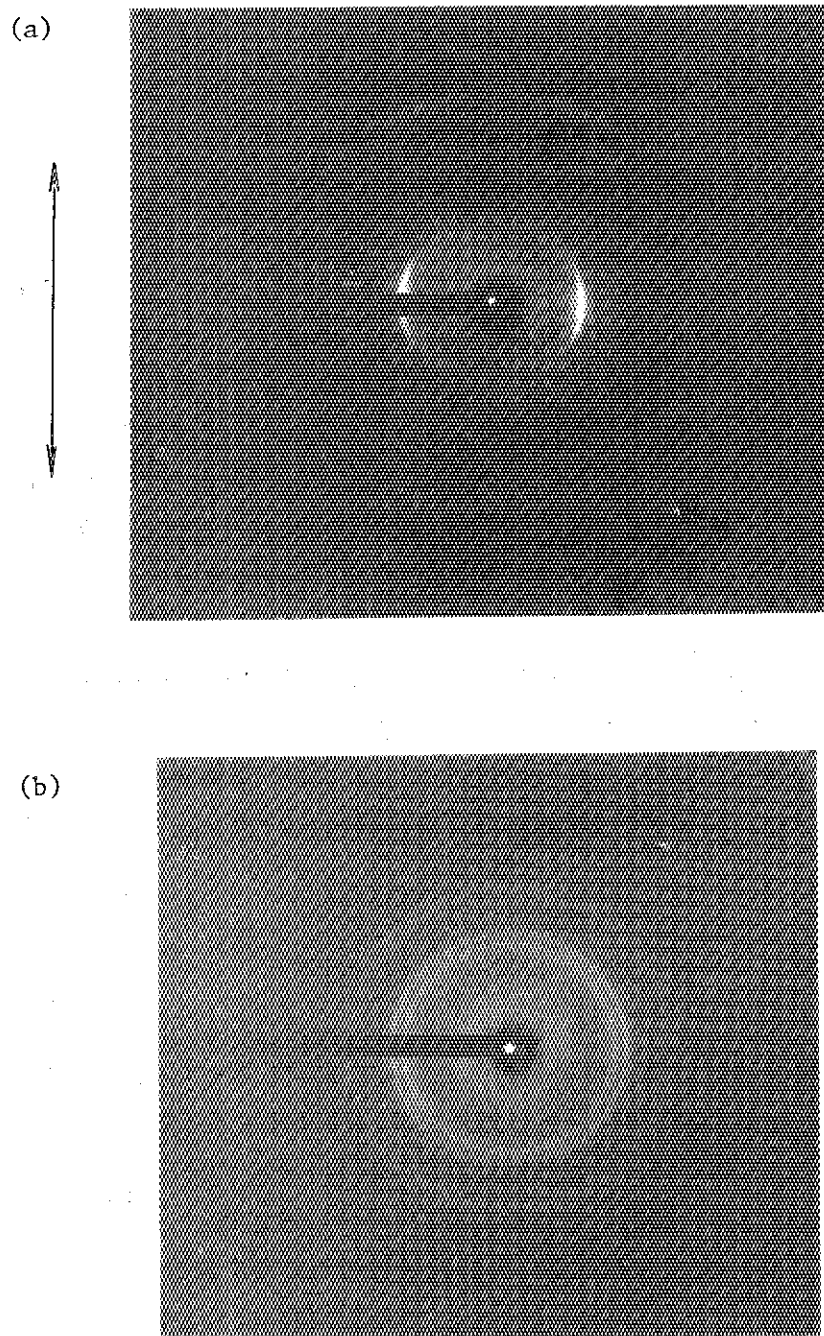


図 5 - 25 PVFフィルムの X 線回折像
(a) 延伸フィルム (矢印方向に延伸)
(b) 未延伸フィルム

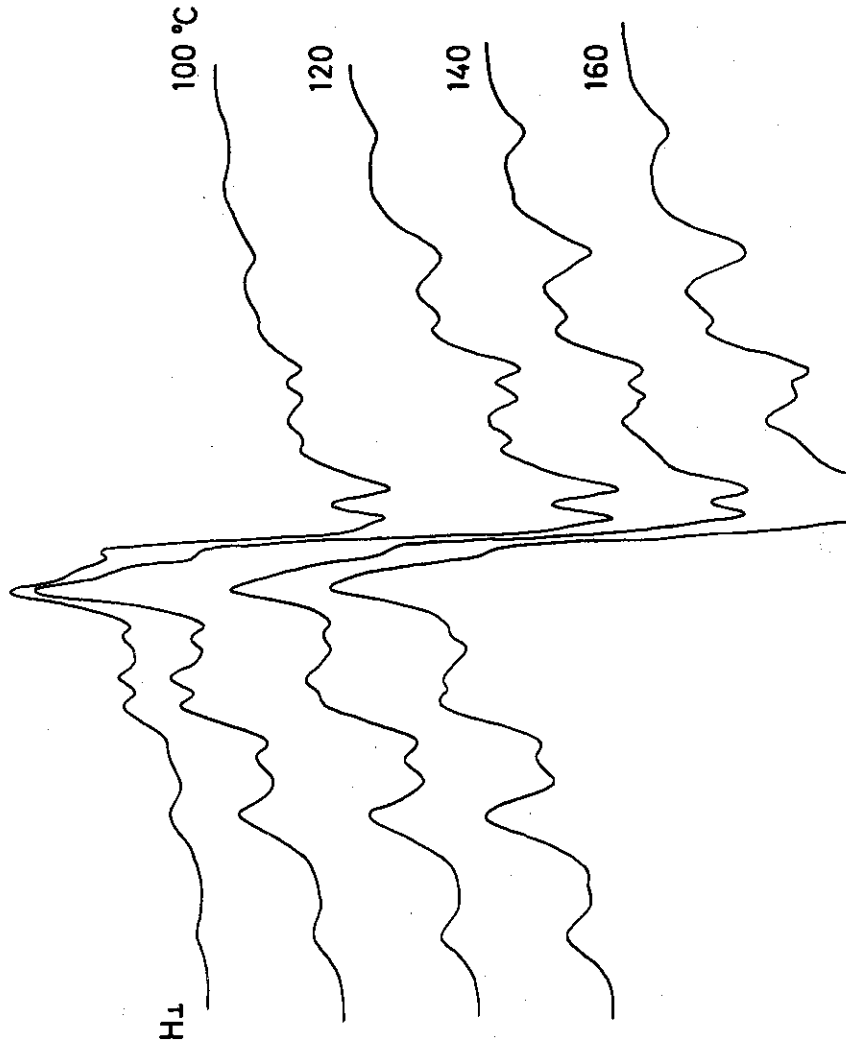


図 5 - 27 PVFの延伸フィルム中のEPRスペクトルの延伸時の温度とスペクトルの分解能

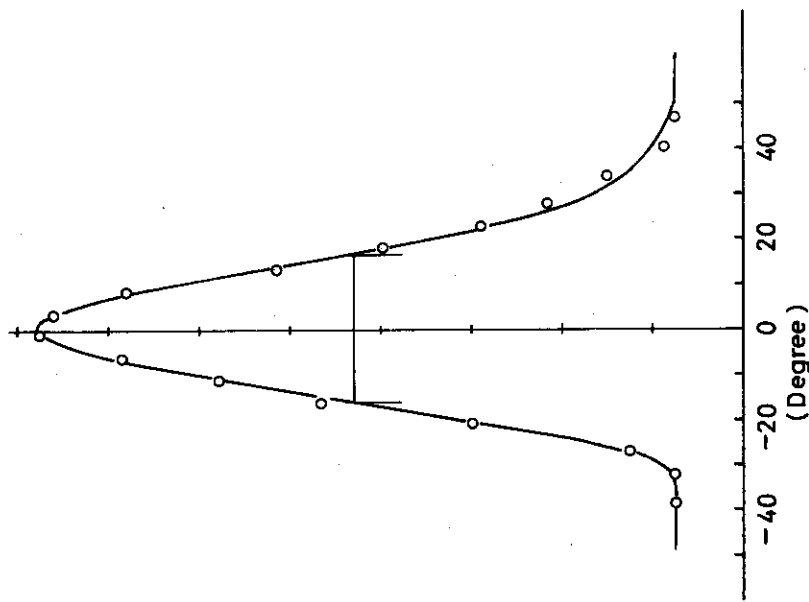


図 5 - 26 PVF 延伸フィルムのX線回折像(図5-25(a)の(100)の黒化度)

このスペクトルはラジカルの捕捉されているところの分子鎖配列の規則性を反映しているの
で、厳密に言えば、X線解析から得られる結果(図5-26)と必ずしも同じではない。

図5-28は140°Cで延伸した試料を-196°Cで8Mrad照射し、室温で熱処理後-196°C
で測定したESRスペクトルで、延伸方向と磁場方向が垂直(H_{\perp})と平行(H_{\parallel})の場合で
ある。 H_{\perp} のときスペクトルの全幅は最大になり、 H_{\parallel} のとき最小となる。このスペクトル
には点線で示すような成分が重なっており、その成分を差し引くと、スペクトルの構造が明
瞭になる。この構造をもったスペクトルは図の下の線スペクトルで表わすことができる。す
なわち分裂幅が41Gの3本線が2つに分裂し、 H_{\perp} では最大値193Gを、 H_{\parallel} では最小値
27Gをとる。この大きな分裂幅は外部磁場と分子鎖方向とのなす角度によって変化し、そ
の様子は図5-29に示される。このとき、3本線の分裂幅は変化しない。

α 位にフッ素原子を含むラジカルは大きな磁場異方性¹¹⁾を示すことが知られており、例え
ば、ポリ四フッ化エチレン(PTFE)のラジカル($-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2-$)では最大値
178G、最小値24Gであることを考慮すると、図5-28の線スペクトルは次のラジカル
種であることが推定される。



41Gの3本線は β 位のHによる分裂になるが、4個のHから3本線にしかならないとする
と、ラジカルのP軌道とHとのなす立体的な角度の関係により2個のHが他の2個のHに比
べて著しく大きく寄与していることになる。McConnellら¹⁴⁾の式

$$A_{\beta\text{-H}} = B \rho_c \cdot \cos^2 \theta \quad (1)$$

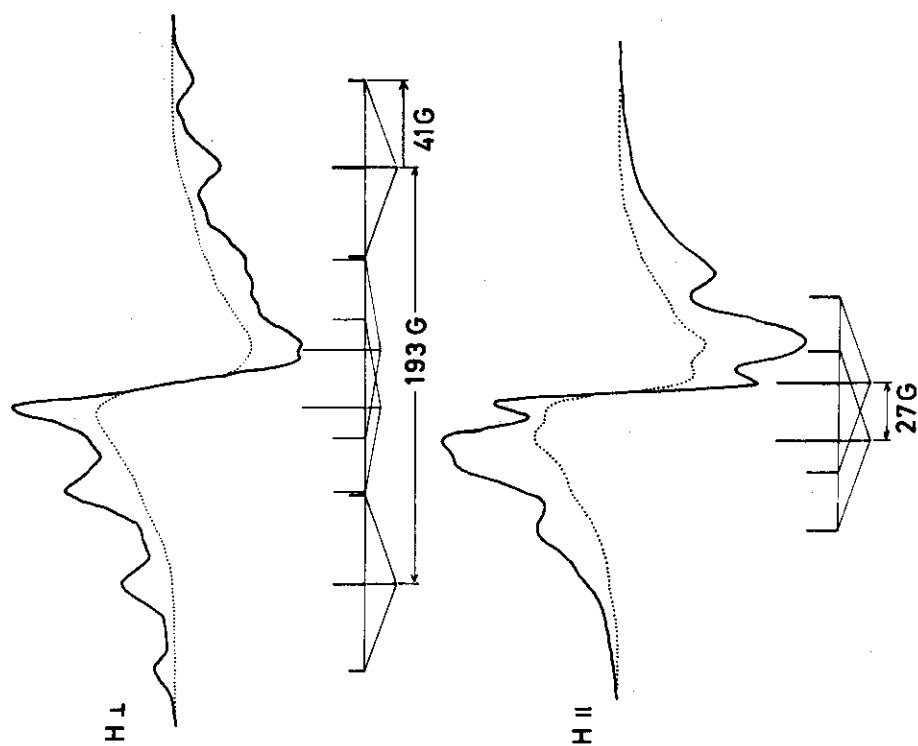
において $\rho_c = 1.0$ 、 $B = 46$ とすれば、 $\theta = 18^\circ$ および 78° のときに $A_{\beta\text{-H}}$ は41Gと2G
になる。ここで、ラジカル[I]の構造を図5-30で表わすように、P軌道に対し両側の各
1個のHが 78° 、他の各1個が 18° のとき、41Gの1:2:1の3本線になる。これはP
軌道と垂直の面(ラジカルの局在する炭素原子の両隣のCとFを含む面)と分子鎖の平面ジ
グザグ構造の各Cを含む面が一致せず 48° 傾いていることになる。一軸延伸した結晶のC軸
が延伸方向に配列すれば、他の軸(a_1 , a_2 , a_3)はC軸に垂直になるが、C軸のまわりに
ランダムに分布するであろう。磁場が延伸方向に平行の場合にはa軸(C-F結合の方向)
と磁場は常に一定で 90° になるが、垂直の場合にはa軸と磁場のなす角度は 0° から 360°
まで分布することになる(図5-31a)。ラジカル[I]のhfsをF原子のみで考えるとき、
hfのテンソルの主値を A_1 , A_2 , A_3 とすれば、共鳴磁場Hは次式で与えられる。¹⁵⁾

$$H = H_0 + M_I (A_1^2 \cos^2 \theta + A_2^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + A_3^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi)^{1/2} \quad (2)$$

H_0 は共鳴の中心の磁場であり、 M_I は核スピンの量子数(Fは1/2)、 θ , φ は主軸座標に対す
る外部磁場の方向を表わす余緯度および方位角である。図5-28の H_{\perp} の場合には、 $\varphi = 0$
であるから式(2)は式(3)になる。

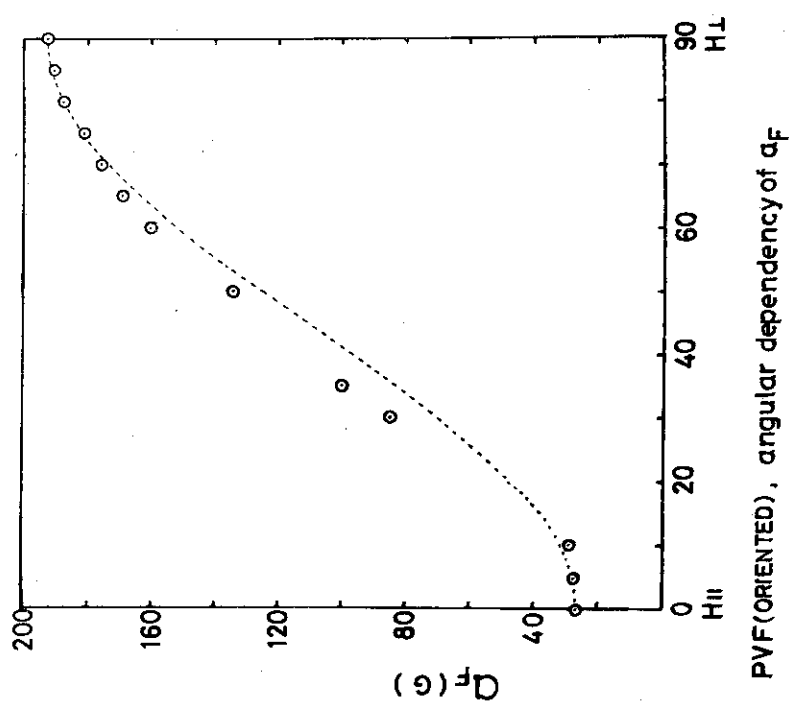
$$H - H_0 = \frac{1}{2} (A_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (3)$$

A_{\parallel} , A_{\perp} はC-Fの方向と外部磁場方向が平行・垂直のときのhfのテンソルである。ESR
スペクトルの線形は式(4)で表わされるが、これに式(3)を代入し、



PVF (ORIENTED), stored for 1 hr at 20°C, measured at 77°K

図5-28 PVFの延伸フィルムを-196°Cで8Mrad照射後、20°Cで1時間熱処理して-196°Cで測定したときのESRスペクトル



PVF (ORIENTED), angular dependency of Q_F

図5-29 PVFの延伸フィルムに捕捉されたラジカル $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CH}_2-$ のFによるhf sの異方性

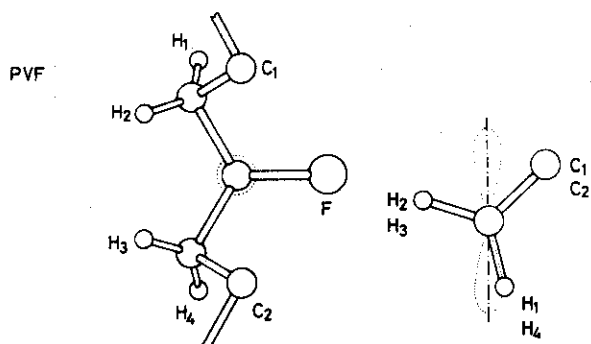


図 5 - 30 PVFのラジカル〔I〕の立体構造

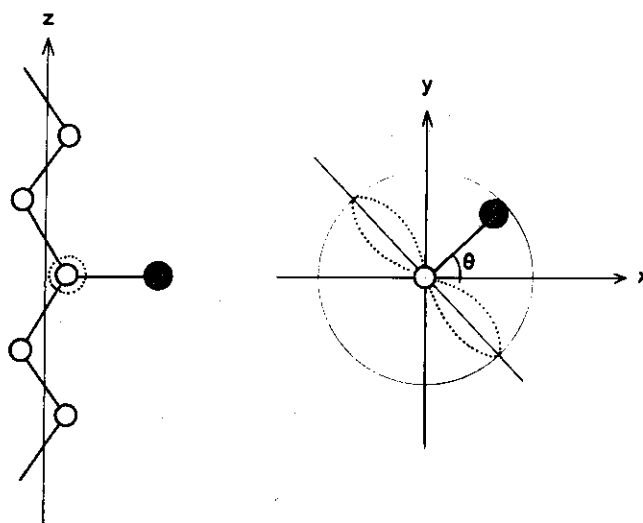


図 5 - 31(a) PVFのラジカル〔I〕のC-F方向と平面の関係

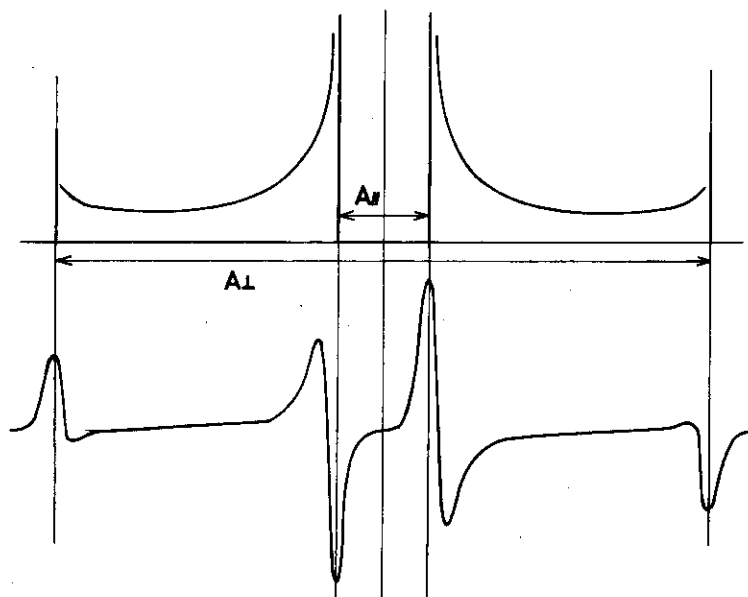


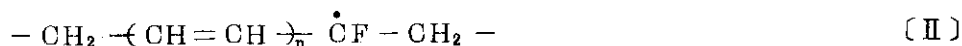
図 5 - 31(b) 図(a)のラジカルにZ軸と垂直の方向に磁場をかけたときの ESRスペクトル(計算値)

$$S(H) = \frac{1}{2\pi} \frac{d\theta}{dH} \quad (4)$$

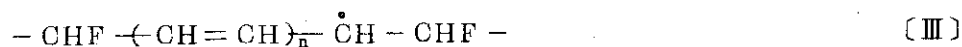
$$S(H) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{\left(H^2 - \frac{A_H^2}{4}\right) \left(\frac{A_H^2}{4} - H^2\right)}} \quad (5)$$

θ が 0° から 360° まで均等に分布するとすれば、式(5)となる。式(5)の線形は図 5-31(b)の上の図であり、これに線幅を考慮して微分形で表せば下の図となる。この線形に 41 G の分裂幅の 3 本線を重畳したのが図 5-28 の H のスペクトルに対応するものである。

-196°C で照射後、室温真空中で長時間放置すると、スペクトルの分裂幅の大きい成分が減衰し、中央部に 1 本線の成分が残る (図 5-32)。磁場異方性が少なく、真空中で安定である。この 1 本線スペクトルは PVdF の場合と同様に共役系のラジカルによるものと考えられる。



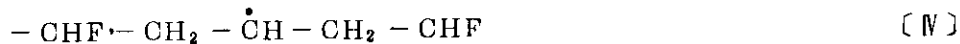
共役系ラジカルとして〔II〕の他に次の〔III〕も考えられるが、図 5-32 のスペクトルはポ



リエチレンのアリルラジカル (図 3-1-C) よりもスペクトルの全幅が広いこと、 β 位の F 原子の hfs は最大で約 70 G¹¹⁾ であり、異方性が少ないことを考慮すると、観測されるスペクトルの特徴はラジカル〔III〕では説明することが難かしい。従って〔III〕が存在しているとしても量的には少なく、生成捕捉されたラジカルの大部分は〔II〕と思われる。

図 5-32 のスペクトルは空気導入によって過酸化ラジカルによるスペクトルに変化するが、図 5-28 のスペクトルも空気導入によって図 5-33 のスペクトルになる。これは図 5-28 の点線の部分が図 5-33 の中央部の非対称な過酸化ラジカルによるスペクトル成分に変わっていることを示している。以上の実験事実は図 5-28 の点線はラジカル〔II〕による成分であり、空気導入により容易に酸化されるということである。

-196°C で照射後 -196°C で測定したときのスペクトルを図 5-34 に示す。これを -78°C で熱処理すると、図 5-35 の実線になる。熱処理によって幅広い成分が減衰するのみでスペクトルの微細構造はほとんど変わらず、また分解能も向上しない。-196°C で可視光でブリーチした場合にも、-78°C で熱処理したのと同じような変化が観測された。この熱処理によって消えた成分をスペクトルの差し引きで求めると、図 5-36 のスペクトルになる。このスペクトル強度は図 5-34 の強度の 20~30% である。図 5-35 の点線は延伸したポリエチレンを -196°C で照射したときのスペクトルであるが、PVF による実線の小さなピークによく対応している。実線の主なピークは室温で熱処理したときのスペクトル図 5-28 と一致しているから、この小さなピークは -78°C 付近までは捕捉されているラジカルによるもので、それはポリエチレンと同じ種類のラジカルであると考えられる。すなわち F 原子のはずれた次のラジカル種である。



しかしながらポリ四フッ化エチレンに捕捉されるアルキルラジカルの β -F の hfs は室温において、30~33 G¹¹⁾ であり、これはポリエチレンの β -H と同じ程度の大きさであるから、

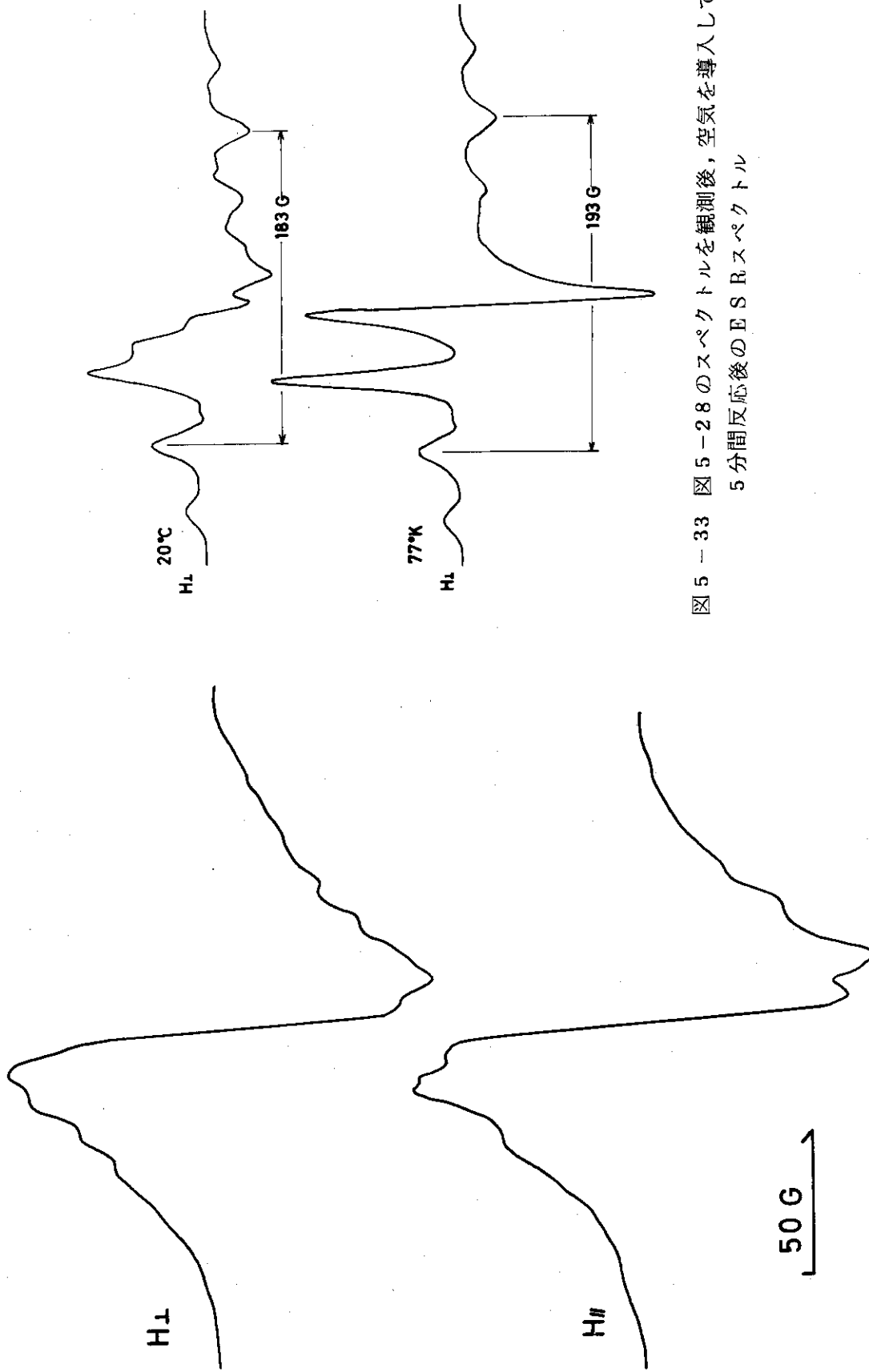


図5-32 PVFの延伸フィルムに -196°C で8Mrad照射後、室温で14日間放置したときのESRスペクトル

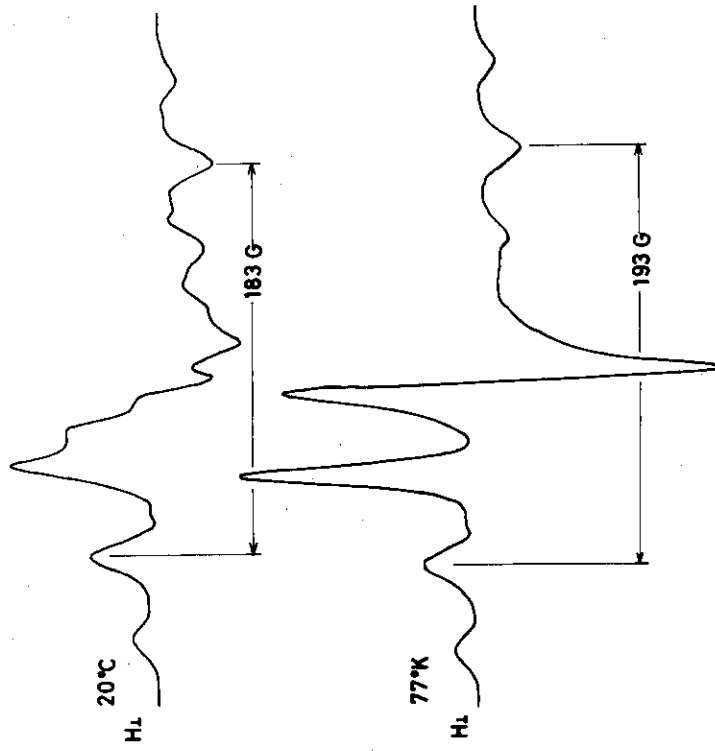


図5-33 図5-28のスペクトルを観測後、空気を導入して5分間反応後のESRスペクトル

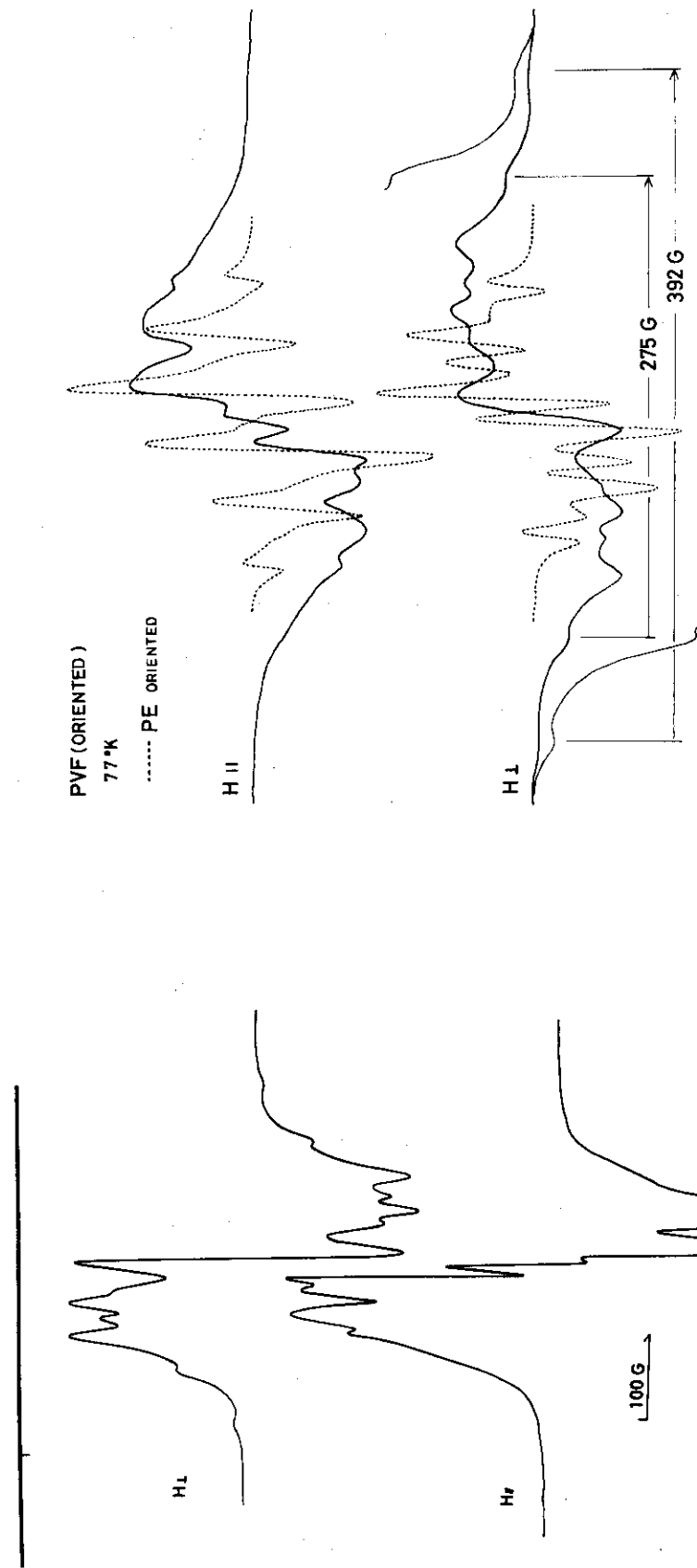


図 5 - 35 PVF の延伸フィルムを -196°C で 8Mrad 照射し, -78°C で 1 時間熱処理したときの ESR スペクトル
 点線は比較のために延伸したポリエチレンの ESR スペクトル

図 5 - 34 PVF の延伸フィルムを -196°C で 8Mrad 照射後,
 -196°C で測定した ESR スペクトル

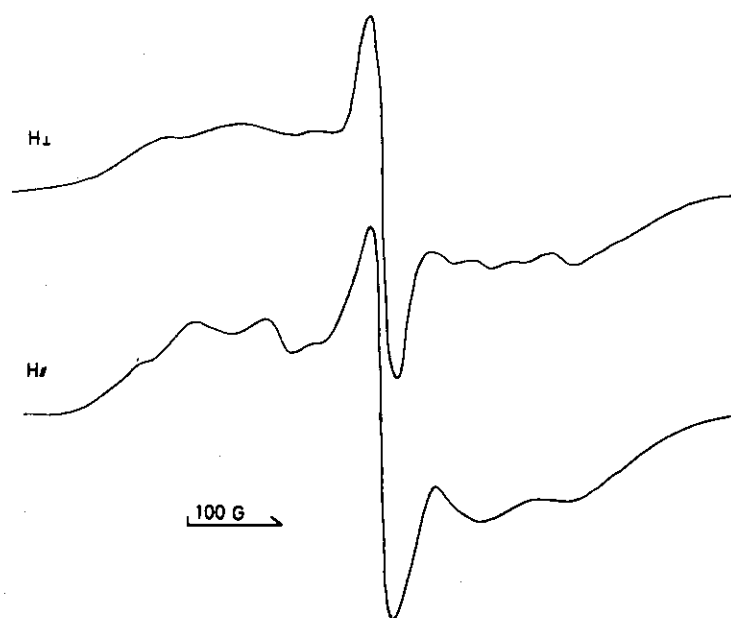


図 5-36 PVF の延伸フィルムを -196°C で 8Mrad 照射し、 -196°C から -78°C まで昇温したときに消滅したラジカルの ESR スペクトル

F 原子では H 原子のはずれたラジカル〔V〕である可能性もある。



ラジカル〔IV〕あるいは〔V〕は〔I〕、〔II〕に比べて不安定であり、室温に昇温すると消滅する。しかしこの過程でラジカル〔II〕による一本線スペクトルが増加するから、ラジカル〔IV〕、〔V〕は脱 HF 反応をとめない〔II〕に変化していることも考えられる。

-196°C で照射後、 $\Delta M_s = 2$ の遷移によるスペクトルが観測される（図 5-37）が -78°C で熱処理すると大部分が消滅する。これはラジカルが接近して捕捉されたラジカル対によるものと思われるが、その構造については不明である。

延伸方向と磁場が垂直のとき、 392G 分離した小さなピークが認められる。図 5-38 に示すように、このピークは光ブリーチ、 -78°C の熱処理によってもほとんど減衰しない。分裂幅は垂直（ $H \perp$ ）のとき最大であり、角度を変化させると、低下する傾向にあるが、ピークの幅が増加してピークの位置が測定不能になる。 392G の分裂幅は PVdF の場合の 390G に対応しているが、PVF では α 位に 2 個の F をもつ構造はないと考えられるので、この分裂幅に相当するラジカル種については不明である。

5.2.4 考 察

室温で捕捉されるラジカル〔I〕の ESR スペクトルが試料の延伸方向と磁場方向との角度によって変化することは、このラジカルが配向した結晶内に存在していることを示している。ラジカルの構造が図 5-30 のように P 軌道は主鎖の平面ジグザグの面と垂直にならずその面から約 48° 傾いていることは、照射によって H 原子が離脱しても、F 原子がもとの位置をほとんど

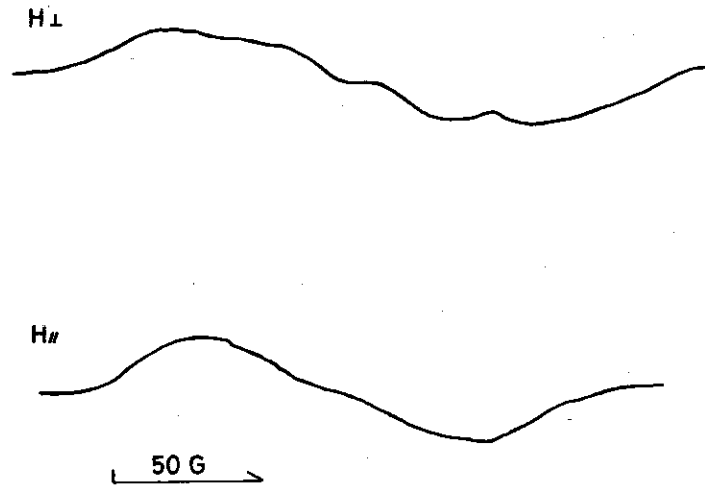


図 5-37 PVFの延伸フィルムを -196°C で8Mrad照射したときの ESRスペクトル($\Delta M_s = 2$ の遷移)

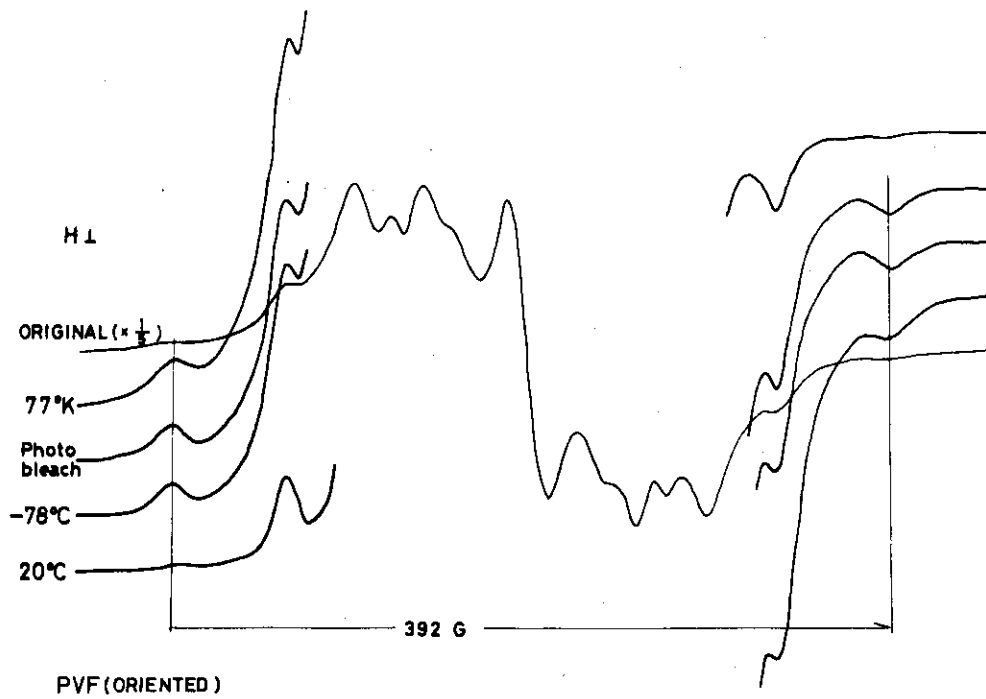
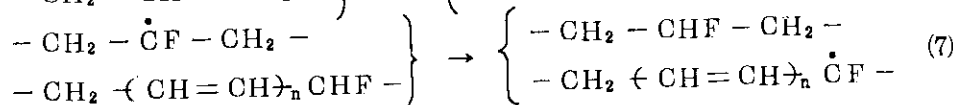
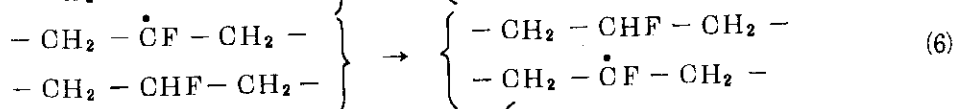
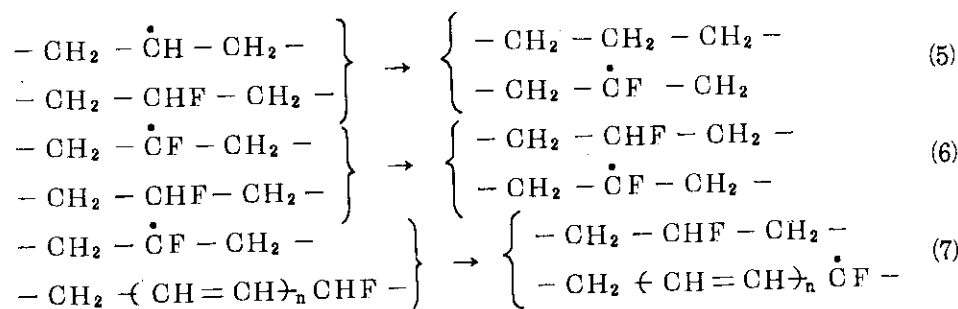


図 5-38 PVFの延伸したフィルムを -196°C で8Mrad照射し、光ブリーチおよび熱処理したときの ESRスペクトルの変化

ど変えずに、P軌道の存在する炭素原子が位置をずらし、これと結合する3つの原子を含む面上に移動するためと考えられる。このようにP軌道が主鎖の平面ジグザグの面に直交しないのはF原子の立体障害によるものであろう。すなわち図5-30のC₁、およびC₂に結合しているF原子がその間のF原子の立体的配置を強く規制していると考えられる。ポリエチレンのアルキルラジカルあるいはPVFでもラジカル〔Ⅳ〕では、H原子の立体障害は少なく、P軌道の不対電子はβ位の4個のH原子に等価に結合している。図5-29の点線は前節の(1)式による計算値であるが、実測値とはずれており特に30°~60°の範囲で差は大きくなっている。これは実測の場合に中間の角度ではスペクトルの分解能が低下し、誤差が大きくなることと、図5-26のX線回折の線幅の広がりで見られるように分布があることによる。

-196℃から-78℃の間で消滅する成分(図5-36)は全体の20~30%の割合であるが、微細構造はなく、異方性も小さいので、これは非晶部に捕捉されたラジカル〔Ⅰ〕および〔Ⅳ〕、〔Ⅴ〕と考えられる。しかし光ブリーチによっても、同様の成分が消えるので、イオン種の可能性もある。一方、粘弾性の結果では非晶部の分散は50℃であるという報告²⁸⁾があるので、この分散機構とは別の分子運動でラジカルが消滅していると思われる。

-78℃での熱処理後、ラジカル〔Ⅰ〕および〔Ⅳ〕が主なものであるが、室温まで昇温する過程でラジカル〔Ⅳ〕は消滅する。これは以下に示す機構でラジカルが移動するためと考えられる。



ラジカル〔Ⅳ〕は(5)式のようにHを引き抜いてラジカル〔Ⅰ〕に転換し、一方ラジカル〔Ⅰ〕は(6)式の反応をくり返して、(7)式の反応で安定なラジカルに転換する。しかし(5)および(7)式の逆反応は起らないと考えられるから、ラジカルの寿命は〔Ⅳ〕、〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕の順に長くなるであろう。全体のラジカル濃度が減衰するのは主として(6)式の過程で、ラジカル間の再結合が起るためと考えられる。

室温で酸化反応させるとラジカル〔Ⅱ〕の方が〔Ⅰ〕よりも速やかに酸化されるが、このことは、第2章で述べたポリエチレンの場合と同様に、ラジカルの捕捉されている領域が異っているためであると考えられる。ラジカル〔Ⅱ〕が結晶表面に存在し、酸素分子との接触が容易であり、見かけ上反応性が高いということである。空気中におけるラジカル〔Ⅰ〕の酸化の速度はPVdFの場合より小さいという結果を得ており、PVFの結晶内への酸素の浸入はPVdFのそれより小さいものと考えられる。

5.3 ポリ四フッ化エチレンの照射効果

5.3.1 緒言

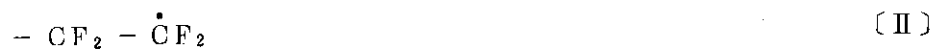
ポリ四フッ化エチレン (PTFE) は最もよく利用されている含フッ素ポリマーであり、テフロンあるいはポリフロンという商品名で親しまれている。PTFEに関する研究¹⁰⁾は報告数が多く、種々の研究が幅広く行われている。

照射効果に関する研究は1950年代の初めに Charlesby²⁹⁾によりなされ、PTFEは架橋せず、崩壊することが明らかにされた。その後も多くの研究者によって調べられ崩壊型ポリマーの代表といわれている。PTFEの特徴の1つは照射によって結晶化度が増加することである。この実験的な裏付けはX線回折³⁰⁾、比重³¹⁾、粘弾性³¹⁾、赤外³¹⁾、NMR³²⁾などによって確かめられている。その解釈はPTFEの分子鎖が本質的に剛直であり、結晶化できず非晶領域にある分子が放射線によって切断され、これが再配列して結晶化するためであるとされている。

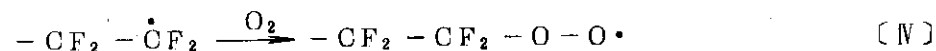
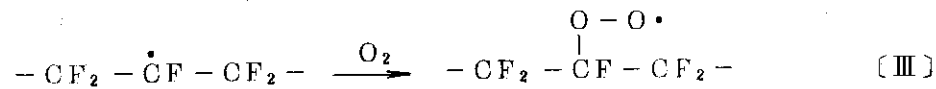
照射によって生成されるラジカルについては最初に Tsvetkov³³⁾らによって ESR で検出され、続いて Rexroad and Gordy³⁴⁾、Ovenall³⁵⁾、Tamura³⁶⁾、Siegel and Hedgpeth³⁷⁾、Iwasaki³⁸⁾らによってラジカル種やその構造、磁気的性質などが明らかにされた。PTFEによく捕捉されるラジカル種は次の側鎖ラジカル〔I〕である。



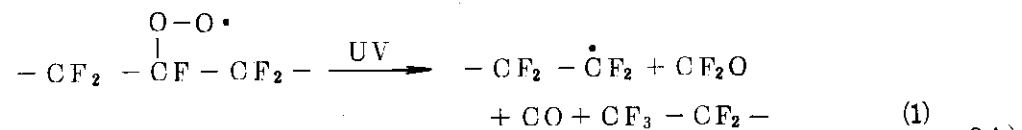
主鎖切断ラジカル〔II〕も捕捉されるが、普通の放射線照射では〔I〕に比べて量的には少ない。



ラジカル〔I〕、〔II〕は酸素と反応して過酸化ラジカルに転換する。



過酸化ラジカル〔III〕に紫外線を照射するとラジカル〔II〕に転換することが明らかにされている。³⁸⁾この反応はX線あるいは電子線、 γ 線によっても進行すると報告³⁹⁾されている。



酸素以外の無機および有機ガスを反応させた場合について、Rexroad and Gordy³⁴⁾はCO、H₂、NOなどを反応させ、H₂ではPTFEラジカルが急速に減衰し、NOでは新たにR- $\dot{N}O$ ラジカルが生成すること、COでは全く反応しないことを報告している。Matsugashita and Shinohara³⁴⁾はH₂、D₂、CH₄、C₂H₆を反応させると、H₂は反応後10分でESRスペクトルが少し変化し、24時間でもラジカルが残っていること、D₂、CH₄、C₂H₆の反応ではこの順序で反応速度が低下するが、新たなラジカルの生成は認められないこと、またNO、CO、N₂、CO₂を反応させると、NOは40分の反応でPTFEラジカルを消滅させるが、他の分子は全く反応しないと述べている。Ueda⁴¹⁾はSO₂、NH₃、H₂S

を反応させたところ、 H_2S 、 SO_2 では1部が反応し、 NH_3 はよく反応してスペクトルは1本線に変わるという結果を得ている。酸素以外の分子との反応性については以上のとおり、研究者によって全く異なる結果を得ているが、これは使用したPTFEの形態がそれぞれの研究者によって異なっていたためであると考えられる。

本研究はPTFEの形態が照射効果にどのような影響を与えるかを目的として、形態、物性の異なる種々のPTFEについて、ラジカルの生成量、酸化反応の温度依存性を測定し、検討した。またPTFEへの放射線グラフト反応についてもラジカルの反応性の点から検討した。さらにPTFEの過酸化ラジカルの線量依存性、安定性に着目し、線量計としての応用についてもふれた。

5.3.2 実験方法

(1) PTFE試料

使用したPTFEはテフロン30-J（三井フロロケミカルKK）、ポリフロンM11A、M12（ダイキン工業）である。30-Jは乳化重合で得られるもので微粒子（平均の径が $0.3\mu m$ ）状になっている。M11A、M12は懸濁重合で得られる粉末であり、その大きさは数 μm から十数 μm である。これらの試料を焼成したり、照射して、形態を変えたが、その処理条件と試料名を表5-3に示す。焼成とはPTFEを融点以上に加熱する熱処理のことであるが、各試料の焼成は予備成形せず、いずれも粉末のまま分散させて行った。このように処理することによって、焼成後の試料は多孔質となり、試料内部へのガスの透過が容易になるからである。

Table 5-3 The PTFE samples used for experiments

Sample	Treatment	Molecular weight
F; fine powder	Teflon 30-J Unsintered	5.6×10^6
M 11; molding powder	Polyflon M11A Unsintered	2.7×10^7
M 12; molding powder	Polyflon M 12 Unsintered	$3-4 \times 10^7$
FS; F sintered	F was sintered at $360^\circ C$ and cooled by $10^\circ C/min$.	
MS; M 12 sintered	M 12 was sintered at $360^\circ C$ and cooled rapidly	
FRS; F irradiated and sintered	F was irradiated to 50 Mrad in the state of latex then sintered at $360^\circ C$ and cooled by $0.1^\circ C/min$.	$\sim 1 \times 10^5$

粉末状の試料を径が3mm, および7mmの円筒状金型に入れて, 室温で約50kg/cm²の圧力でプレスし, 棒状に加工して使用した。棒状に加工するのは取扱いを容易にするためであり, この加工によって粉末の形状, 物性は変わらず, 空隙率も25~40%であり, ガスの透過に対しても影響を与えない。

(2) 照射および測定法

照射はCo-60 γ 線で行った。線量率は 3×10^3 から 1×10^6 R/hrである。照射温度は-196°Cおよび室温である。真空中照射の試料は 10^{-5} mmHg以下に脱気してからガラス管に封じた。

ラジカルの測定はESRで行った。ラジカル収率の比較のためには径3mmの試料を使い, -196°C, および30°Cで測定した。酸化反応およびグラフト反応では, 径7mmの試料を径10mmの試料管に入れ, 温度可変の大型キャビティを使用し35°Cで測定した。ESR装置およびラジカルの標準試料は5.1.2に述べたとおりである。

結晶化度および分子量の測定はDSCで行った。融解熱量から結晶化度を, 結晶化熱量から分子量を求めた。ここで結晶の融解熱量は14.6 cal/gとし, 分子量は諏訪らの式⁴²⁾から計算した。

$$M_n = 2.1 \times 10^4 \times (\Delta H_{\text{cryst}})^{-5.16}$$

DSCの昇温, 降温速度は16°C/minである。試料の重量は5mgとした。温度の標準には鉛($M_p=327.3^\circ\text{C}$)を, 融解熱量には安息香酸(33.9 cal/g)を標準にした。

(3) 酸化およびグラフト反応

反応装置を図5-39に示す。真空中で照射した試料を真空コック付のガラス管に接続し, 真空ラインにつなぐ。ブレーカブルシールを破り, 照射で発生したガスを脱気し, 試料管を冷媒(石油ベンジン)に浸す。約30分この状態に置いて試料を冷媒の温度まで下げてから, 1気圧の酸素ガスを導入し, コックを閉じて5分間保持する。コックを開けて脱気し, 10^{-4} mmHg以下になってから冷媒を取り去り, 試料を室温に上げる。この間脱気を継続する。コックを閉じ, すり合せのところから, 取りはずし, ESRの測定を行う。冷媒の温度を-78°Cから約10°Cずつ上げて, 上述の方法をくり返す。反応時間は5分間で十分であったが, 試料FRSのみは5分でも平衡に達せず, 30分間ずつ反応させた。

グラフト反応にはメチルメタクリレート(MMA)を使用し, 酸素の場合と同様の方法で反応させた。しかしMMAの導入は気液平衡圧の気相で行った。すなわち-50°Cで反応させるときはMMAの液相も-50°Cにし, そのときの蒸気圧を導入するという方法である。蒸気圧は低いので, 反応時間は10分以上とした。

5.3.3 実験結果

(1) スペクトル形とラジカル濃度

室温真空中で照射したときのESRスペクトルを図5-40に示す。各スペクトルはラジカル〔I〕による10本線とラジカル〔II〕による中央部の3本線と両端部の小さなピークから成っているが, 試料FRSは他の試料に比べてラジカル〔II〕の成分が多くなっている。10

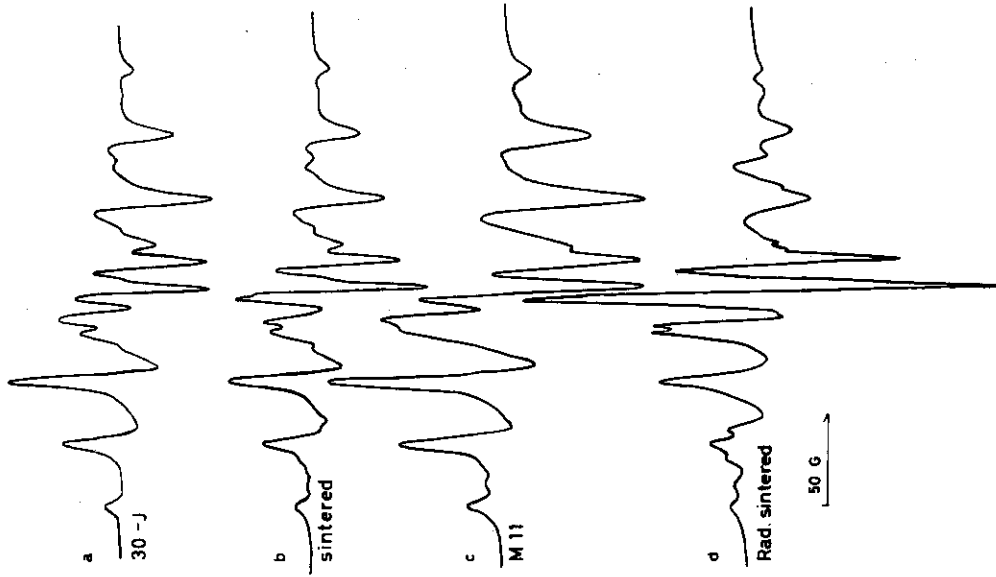


図5-40 種々のPTFEに捕捉されたラジカルのESRスペクトル
真空中室温で6.4Mrad照射

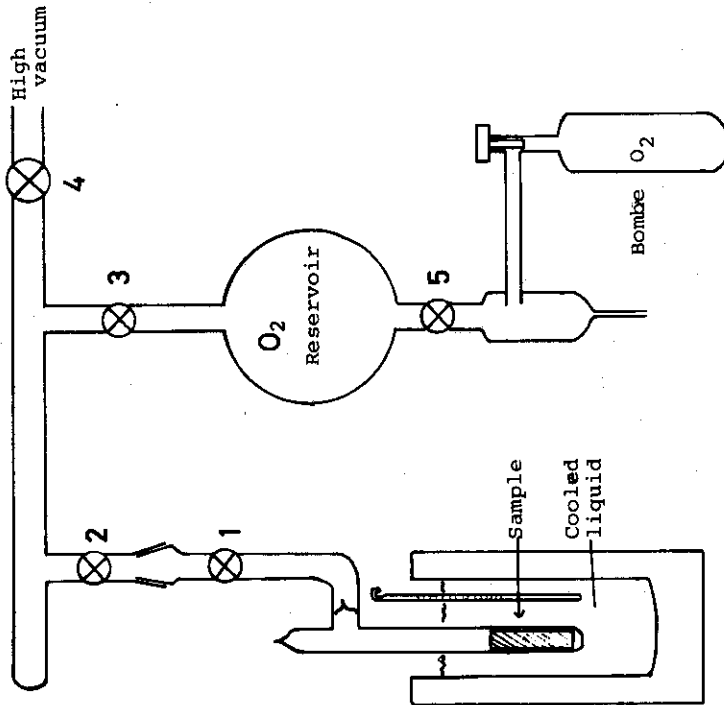


図5-39 PTFEラジカルの酸化反応装置

本線の分解能は図の a, b, c, d の順に低下している。図 5-41 は空气中室温で照射したときのスペクトルで、過酸化ラジカル〔Ⅲ〕,〔Ⅳ〕によるものである。このスペクトルにも PTFE の形態の違いによって異っている。

室温真空中照射によって捕捉されるラジカルの全体の濃度を、図 5-40 のスペクトルを 2 回積分して求めると、各試料について線量が 2MR および 6.4MR のときの相対的なラジカル濃度は表 5-4 の値となる。この表には各試料の結晶化度を DSC により融解熱量から求めた値を示してあるが、線量が 2MR のときのラジカルの濃度と結晶化度はよく対応している。線量を 6.4MR に上げると、結晶化度の高い試料ではラジカル濃度は線量にほぼ比例して増加するが、結晶化度の低い試料では線量に対して直線以上すなわち線量の一次以上の次数で増加する。空气中で照射すると、結晶化度の高い試料 F では、捕捉される過酸化ラジカルは線量の 0.86 次で増加する（但し 1MR 以上）が、結晶化度の低い試料 F S では、図 5-42 に示すように S 字形の曲線になる。

(2) 酸化反応

真空中室温で各試料に 6.4MR 照射後、室温で酸化反応させると、ラジカルは全て過酸化ラジカルとなり、その ESR スペクトルは図 5-41 になるが、室温以下の温度で反応させるとスペクトルは図 5-43 に示すように図 5-40 と図 5-41 の成分が重なって観測される。これらの両スペクトルは室温真空中で比較的安定である。しかしスペクトルの形は全体の幅に大きな相違があるから 2 つの成分を容易にかつ精度よく分割することができる。酸化反応を -78°C から 20°C まで各温度について測定すると図 5-44 になる。これは PTFE の形態により酸化反応の進行が異なることを示しているが、形態にかかわらず、酸化が起る温度域としては大きく分けて 3 つあることを示している。それは高温側から T_A ($20\sim 0^{\circ}\text{C}$)、 T_B ($-40\sim -60^{\circ}\text{C}$)、 T_C (-80°C 以下) である。 -196°C で酸素を反応させると、結晶化度の低い試料 M, F S では 1~2% 酸化されるが、試料 F, FRS ではほとんど酸化されない。試料 FRS 以外は各温度で 5 分間反応させているが、反応時間をこれ以上長くしても、酸化は進行しないことから、図 5-44 の曲線は各温度において酸化は平衡に達しているものと考えられる。但し、試料 FRS は 5 分間の反応では平衡にならず 30 分反応させた。この試料は粉末状というよりは数百 μm の塊状となっており、その内部への酸素の透過が他の試料より著しく遅くなるためであると考えられる。

(3) MMA の反応

酸化反応と同様にして、MMA を低温で反応させると図 5-45 のスペクトルが得られる。これは試料 M12 に -60°C で MMA を 30 分間反応させたものであるが、中央部の比較的鋭い 5 本線（5 本線の間には 4 本線がある）は第 2 章で述べたように MMA の生長鎖ラジカルの成分である。MMA ラジカルの成分と PTFE ラジカルの成分を図の点線で分割すると、MMA ラジカルの割合は約 15% である。低温では MMA の蒸気圧が低下するので、反応が平衡に達するのに長時間を要するために、図 5-44 のような曲線を得ることは困難であるが、反応温度を上げていくと、MMA ラジカルの割合は徐々に増加する。しかし酸化反応ほどは進行せず、 20°C 以上にしても、もとの PTFE は 30~40% しか反応しない。試料 M11, F S は

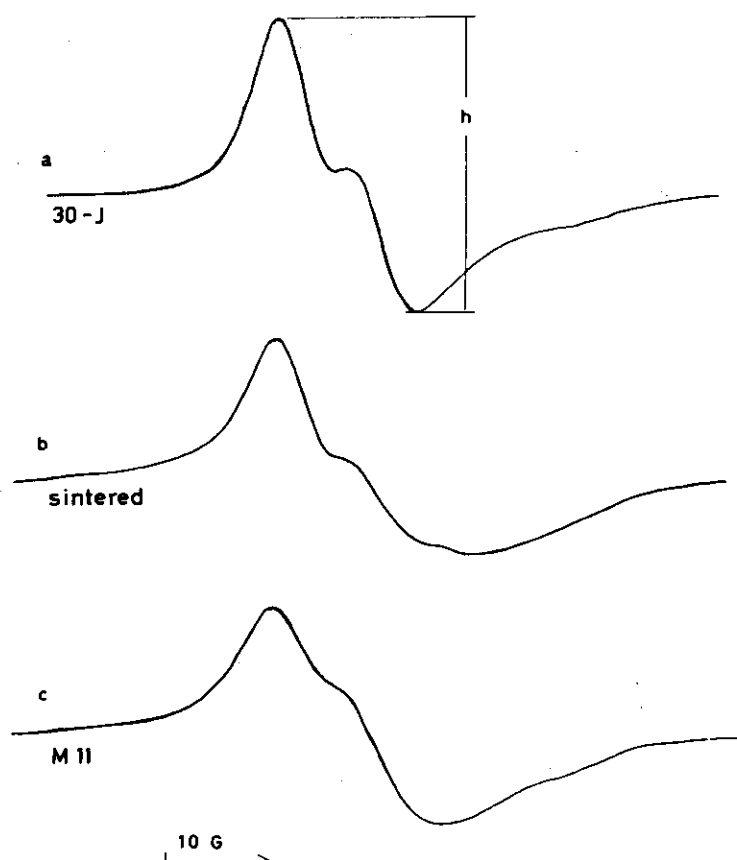


図5-41 種々のPTFEを空气中室温で照射したときのESRスペクトル

(a) F (b) FS (c) M₁₁

Table 5-4 Relative radical concentration of PTFE irradiated in vacuo at room temperature and the crystallinity

Sample	Relative Radical Concentration		Crystallinity (%)
	2 MR	6.4 MR	
F	100	100	100
M 11	79	93	86
M12	74	88	82
FS	44	63	45
FRS	101	102	--

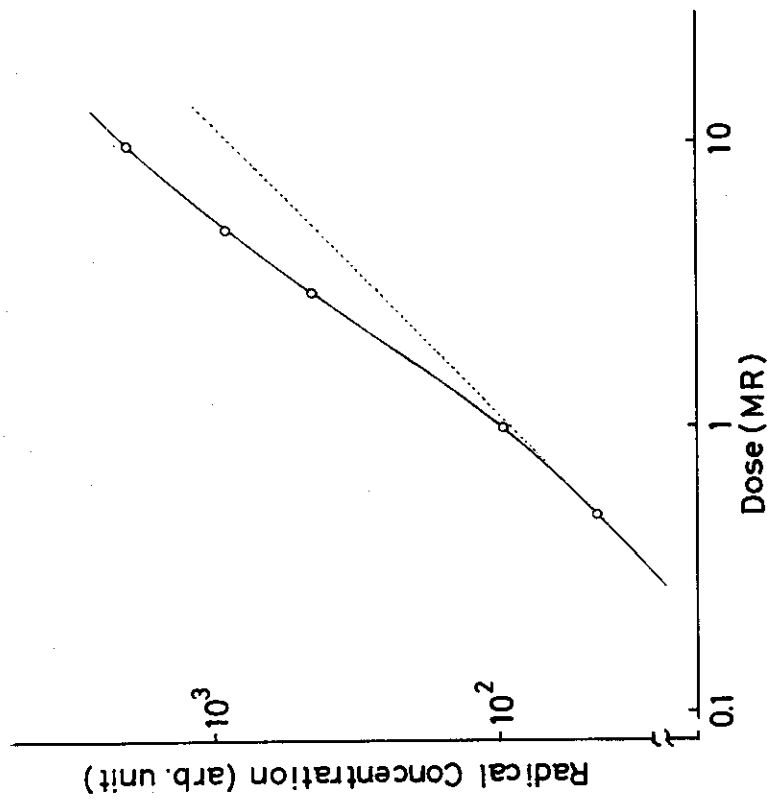


図5-42 焼成したPTFE(FS)を空气中室温で照射したときのラジカル濃度

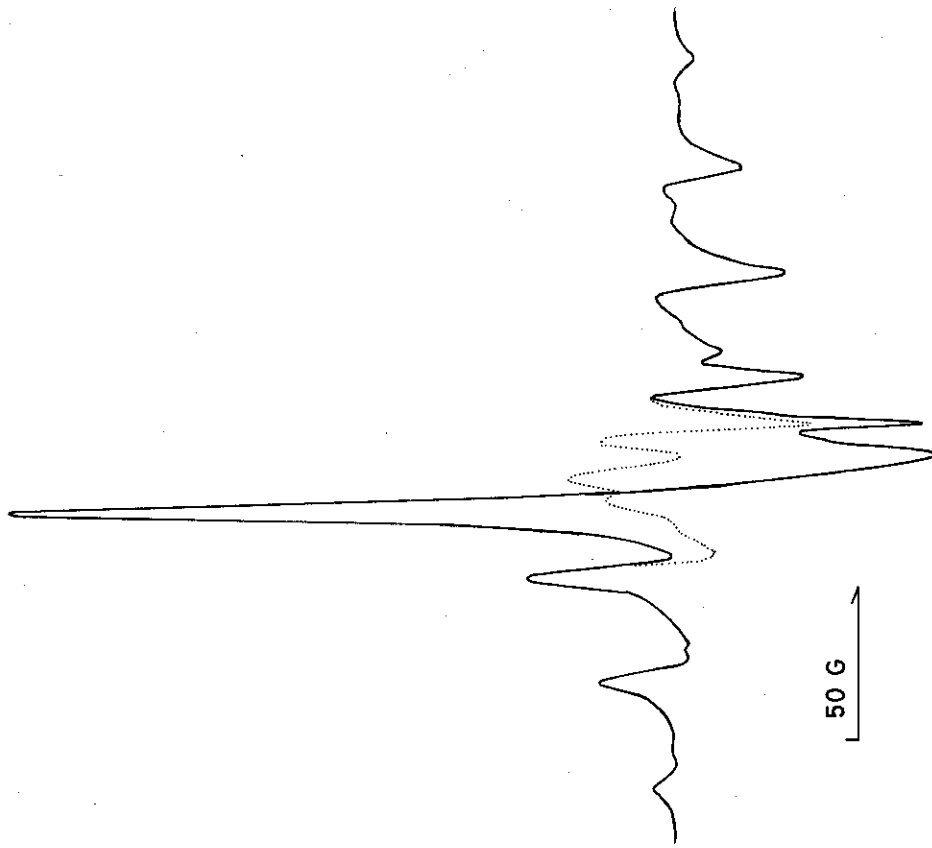


図5-43 PTFE(F)を真空中で6.4MR照射後、0°Cで酸化反応させたときのESRスペクトル

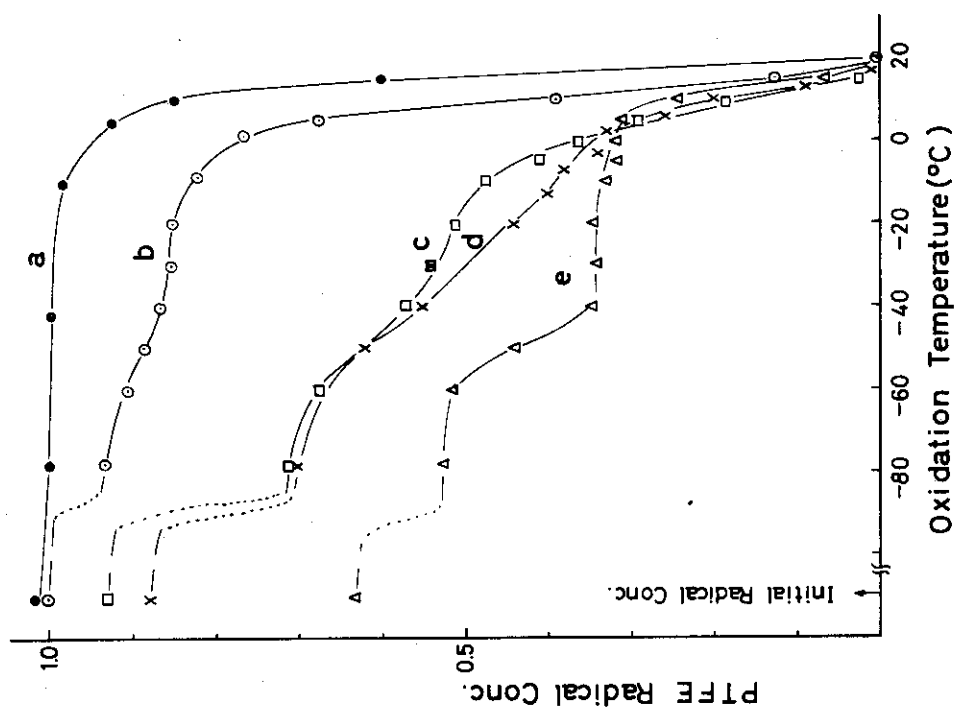


図5-44 各種PTFEに捕捉されたPTFEラジカルの酸化反応
 (a) FRS (b) F (c) M_{1,1} (d) M_{1,2} (e) FS

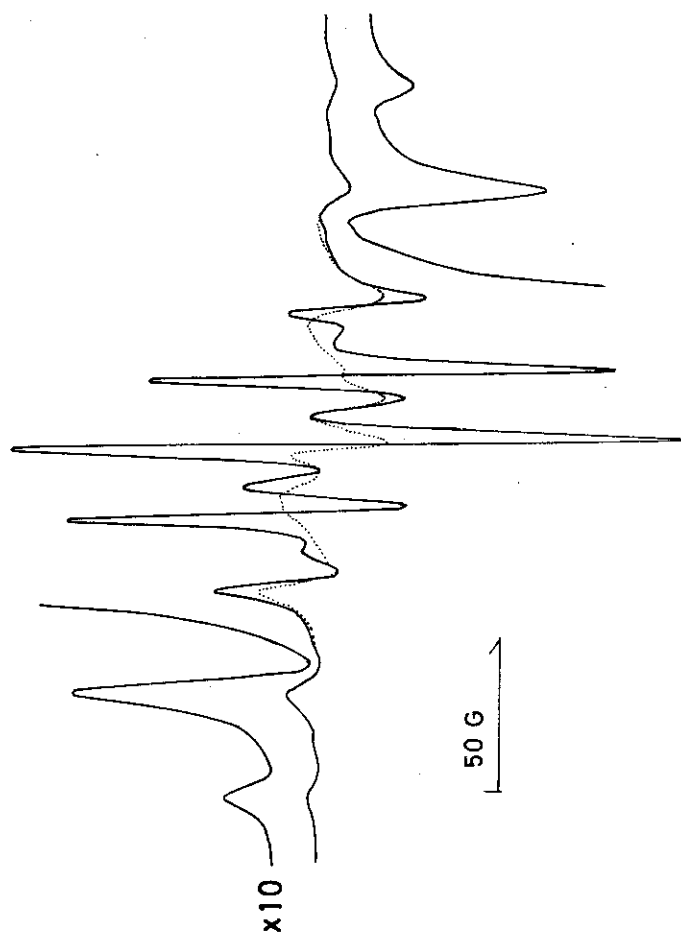


図5-45 PTFE(M_{1,2})に捕捉されたPTFEラジカルにMMAを
 -60°Cで反応させたときのEPRスペクトル
 点線はPTFEラジカルの成分

M12と同じような傾向でMMAと反応するが、試料Fについては20℃以下の温度ではMMAラジカルによるスペクトルは全く認められず、20℃を越えても痕跡程度であった。そこで25℃で16時間反応を続けたが、PTFEラジカルは減衰せず、またMMAラジカルの増加もなかった。この反応後、試料を開封し空気を導入すると(25℃)急速に酸化が起り、すべて過酸化ラジカルに転換した。この試料では重量増が認められず、グラフト重合は起っていない。MMAの生長鎖ラジカルの現れる試料M11, M12, FSではグラフト重合が進行している。

5.3.4 考 察

PTFEに室温真空中で照射して捕捉されるラジカルの濃度は表5-3に示すように照射線量が少ないとき、PTFEの結晶化度にはほぼ比例していることから、室温照射で観測されるラジカルは結晶部にのみ捕捉されているといえる。ところが照射線量を増加するとラジカル量は結晶化度の高い試料F, およびFRSでは比例して増大するが、結晶化度の低い試料FSではラジカルの蓄積される割合が増し、結晶化度の高い試料に近づいていく。この現象は照射によって非晶部が結晶化し、この結晶部にもラジカルが捕捉されて蓄積されるからであると考えられる。空气中照射では線量に対する過酸化ラジカルの増加は図5-42に示すようにS字形になる。これは照射量が上につれて非晶部が結晶化し、それに従って捕捉ラジカル量が増し、急速な立上りとなって観測されるが、さらに照射量を増すと、結晶が破壊され、捕捉ラジカルの増加は停滞することになるからである。

以上のように室温で捕捉されるラジカルは結晶部であると結論づけられるが、この結晶部のラジカルは酸素と反応して図5-44に示したように、三つの温度域(T_A , T_B , T_C)で段階的に過酸化ラジカルに転換している。室温で捕捉されるPTFEのラジカル〔I〕, 〔II〕が室温真空中で安定であるのはラジカルが結晶内を移動できないためであると考えられる。したがって酸化反応が起るといふ事は、酸素分子がPTFEの結晶部に浸透し結晶内部でラジカルと結合していることを意味する。結晶内への酸素の浸透が結晶の分子運動によって引き起されるとするならば、酸化反応の三つの温度域は、三つの異なる結晶の分子運動に対応することになる。

T_A (20℃~0℃)はX線回折⁴³⁾, 比体積⁴⁴⁾, NMR⁴⁵⁾等の測定により、「室温転移」と名付けられている結晶構造の変化に基づく一次転移に相当する。この室温転移は19℃といわれているが、この温度を示す試料は結晶化の条件をよくして、十分に結晶を成長させたものであり、結晶のサイズが大きく、完全性の高いものであると思われる。この試料の形態は電子顕微鏡で^{46, 47)}観察される帯状(バンド)構造の結晶に相当し、バンドの幅が大きい形態をとっている。

図5-44で T_A は試料FRSが最も高温側にあり、続いてFS, F, Mの順になっているが、これらの試料について、NMR⁴⁸⁾, 粘弾性⁴⁹⁾の結果も室温転移温度とこれと同じ順序で低下しているから T_A における酸化反応は結晶の室温転移によって起っていることが明らかである。

T_B (-40℃~-60℃)について、結晶化度の低い試料FSではこの温度範囲で明瞭に現れているが、試料Mでは温度域が広くなり階段状にならずに酸化反応が起っている。試料FSで

は照射によって非晶部が結晶化していくことを先に述べたが、この非晶から転換した結晶の運動が T_B の温度域で起っているものと考えられる。この結晶形態は電子顕微鏡で観察される幅の小さいバンド構造に対応する。すなわち焼成した未照射の試料(照射前の試料FSに相当)ではバンドの幅は $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ であるが、これを照射すると照射前の非晶域のところ(バンド構造の間)に $0.1\mu\text{m}$ 以下の幅をもつ小さなバンド構造が現れることが明らかにされている⁵⁰⁾。バンドの幅は結晶のC軸(分子鎖方向の大きさ)の大きさと考えられているので、C軸方向の大きさが数百Åの結晶は T_B の温度範囲で分子運動を始め、この領域に捕捉されていたラジカルが酸化反応することになるであろう。試料Mは結晶形態が明らかにされていないが、結晶化度が80%以上と比較的高いにもかかわらず、酸化反応は低温から高温まで連続的に起っている。このことは、結晶の大きさがある一定の決まった大きさ(サイズ)でなく、大きなものから小さなものまで広く分布しており、それぞれの結晶の分子運動がサイズの小さいものは低温から起り、大きくなるにつれて高温に移動しているという考え方で説明できる。

T_C (-80°C 以下)については T_B に相当する結晶よりさらに小さな微結晶の分子運動に対応するか、あるいはこれらの微結晶の不完全領域および表面に捕捉されたラジカルが反応する温度域と考えられる。MMAのような大きな分子が -60°C 以下の温度が反応することを考慮すると微結晶の分子運動というよりはその表面で直接反応すると考える方が妥当であろう。

以上で述べたように酸化反応は結晶の分子運動に依存し、その分子運動は結晶形態と深く結びついている。これらの関係をモデルで表すならば図5-46となる。 T_A で反応するラジカルはもともと結晶サイズの大きい結晶として存在していた領域Aに捕捉されたものである。 T_B で反応するラジカルは結晶サイズの小さい領域Bに捕えられたものであり、これは照射によって非晶域から転換した結晶に対応すると考えられる。また試料Mではもともとこのような領域を多く含んでいるが結晶のサイズは広く分布しているものと思われる。 T_C は微結晶およびその表面に捕捉されたラジカルが関与していると考えられる(領域C)。焼成した試料FSでは結晶と非晶がよく分離しており、照射によって非晶部が照射線量の増加とともにBおよびCの領域に転換していくことになる。試料FRSのように照射後焼成すると、照射で分子量が低下するために結晶化が容易となり焼成によって大部分が領域Aの結晶に再配列するから酸化反応は T_A でのみ進行している。乳化重合で得られる試料Fは結晶化度が著しく高いとともに結晶は領域Aの割合が高くB、Cの領域は図5-44から推定すると15%以下である。

ESRのスペクトル形は試料によって異なっている(図5-40)がこれは分解能の差によるものである。試料FRSを除くと、分解能はFがよくM、FSの順に低下している。この原因はラジカルの捕捉されている領域の差によるものと考えられる。図5-46で示した領域Aに捕捉されているラジカルは結晶サイズが大きいことによりラジカルをとりまく原子配置が規則正しく、ESRスペクトルの線幅が小さくなり分解能が向上するが、領域B、Cに捕捉されるラジカルはAに比べてその分解能は低下するであろう。したがって領域Aの割合が高い試料ほど全体として分解能が向上することになる。なお試料FRSのESRスペクトルは他と大きく異なっているがこれは主鎖切断型のラジカル〔II〕の割合が高いためである。

MMAを反応させると試料FSおよびMでは1部のラジカルが反応に寄与し、Fではほとん

ど反応しないことは、領域Aに捕捉されたラジカルは全く反応に関与せず領域Cと領域Bの1部のラジカルが反応していることになる。MMAのような大きな分子をグラフト重合させる場合にはPTFEの結晶形態を考慮しなければならないことを示している。すなわち重合収率を上げる必要のあるときは領域Cの多い形態のPTFEを選択しなければならないことを意味する。

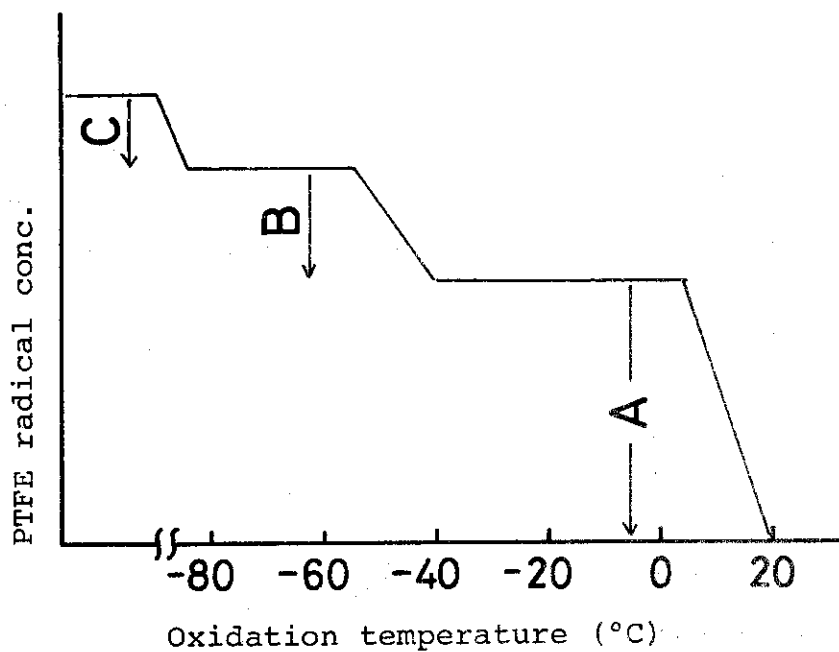
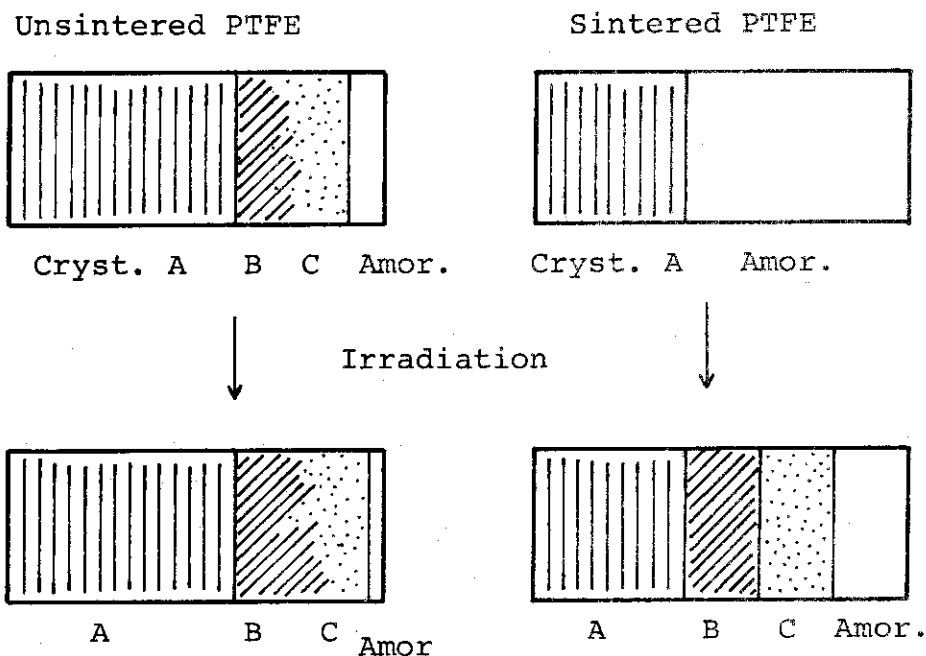


図5-46 PTFEラジカルの捕捉される領域と酸化反応の関係

5.3.5 線量計としての利用

PTFEに照射して捕捉される過酸化ラジカルが比較的安定であることに着目して、Judeikisら⁵¹⁾とTamuraら⁵²⁾は放射線の線量計として利用できることを報告している。Judeikisら⁵¹⁾は焼成したブロック状のPTFEを棒状あるいはフィルム状に加工して使用している。この試料に空气中室温で照射して生成捕捉される過酸化ラジカルは線量が高くなるほど安定化し、 10^5 R程度の照射では2週間に約75%減衰するが、 10^8 R照射では同じ期間で約10%の減衰があると述べている。しかし彼らの試料では空隙がほとんどなく、酸素の透過が十分でないために過酸化ラジカルのみになっていないという欠点があり、線量とラジカル濃度の関係も複雑であり多くの補正を必要とするものである。Tamuraら⁵²⁾は粉末状の試料(表5-3の試料M)を使用することによって酸化反応を完全にし、100%過酸化ラジカルを得ている。また線量に対するラジカル濃度の関係は 10^6 Rから 10^8 Rまで比例していると述べている。またラジカルの安定性もよく、 3×10^6 R照射の試料で、室温に2週間放置して約10%減衰、 30°C では約30%減衰する程度であることを示している。ところがこの試料は粉末であるため取り扱いが容易でなく、特にESR試料管に充填する際の密度、不均一性が誤差を大きくすることになる。さらに 10^6 Rから 10^8 Rまでラジカル濃度は見かけ上比例しているが、よく調べてみると、 10^7 R以下では線量の一次以上に、 10^7 R以上では線量の一次以下で増加しており、厳密にはS字形をしている。

形態の異なるPTFEについて過酸化ラジカルの生成量、その安定性を調べ比較したところ試料Fに捕捉されるラジカルが線量計として最も適当であることが判明したので、その特長について述べる。

(1) 過酸化ラジカルの安定性

試料Fに捕捉された過酸化ラジカルの室温空気中における安定性を図5-47に示す。照射線量によらず安定である。これを室温から数度ずつ昇温し10分間その温度で熱処理し、測定は室温で行うという方法をくり返していくと、ラジカル濃度は図5-48のように減衰する。90°Cまでは減衰が認められず100°C前後から減衰が始まっている。減衰の起る温度域ではラジカル濃度は温度の増加に対して直線的に低下し、低下の割合は線量の大きいほうが高くなっている。次にある一定の温度で熱処理したときの処理時間とラジカル濃度の関係を測定すると図5-49が得られる。初めの10分間で急激な減衰があり、その後は減衰速度は低下する。この減衰は一次反応や二次反応の式では表わせないが、両対数のグラフにプロットすると近似的に直線が得られ、次式で表わすことができる。

$$\log \frac{[R\cdot]}{[R\cdot]_0} = -n(\log t + 1) \quad (2)$$

ここで $[R\cdot]/[R\cdot]_0$ は初期濃度に対する相対濃度、 t は熱処理時間(min)である。 n は直線の勾配であり、熱処理温度に依存している。この n を熱処理温度(T)でプロットすると図5-50になる。(2)式は実験式であり、 n は減衰の指標となる。90°Cで $n=0$ となり、これ以下の温度では減衰しないことを示している。

Tamuraらは試料Mについて図5-48と同様の実験をしているが、試料Mでは50°Cから顕著に減衰が始まることを報告している。過酸化ラジカルの安定性は捕捉されている結晶

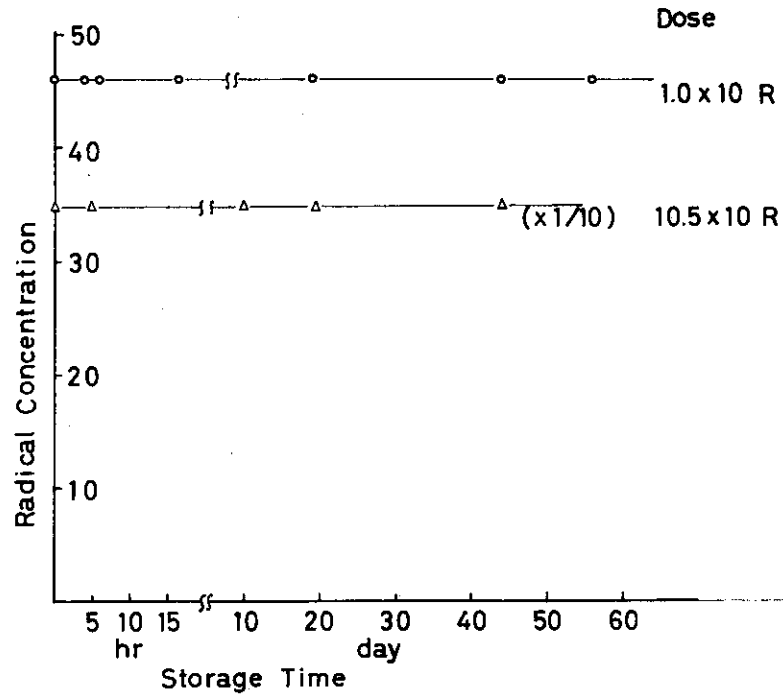


図 5 - 47 PTFE (F) に捕捉された過酸化ラジカルの室温, 空気中における安定性

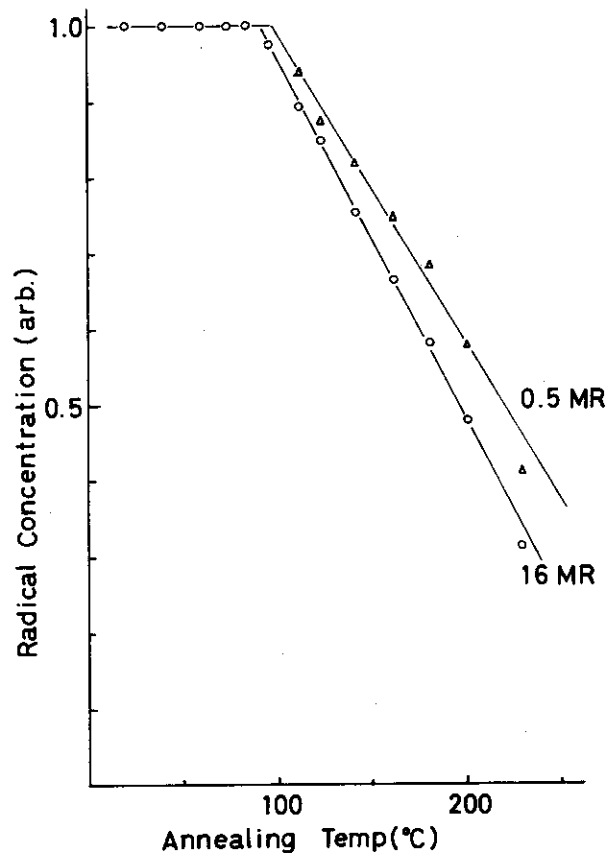


図 5 - 48 PTFE (F) に捕捉された過酸化ラジカルの減衰と熱処理温度

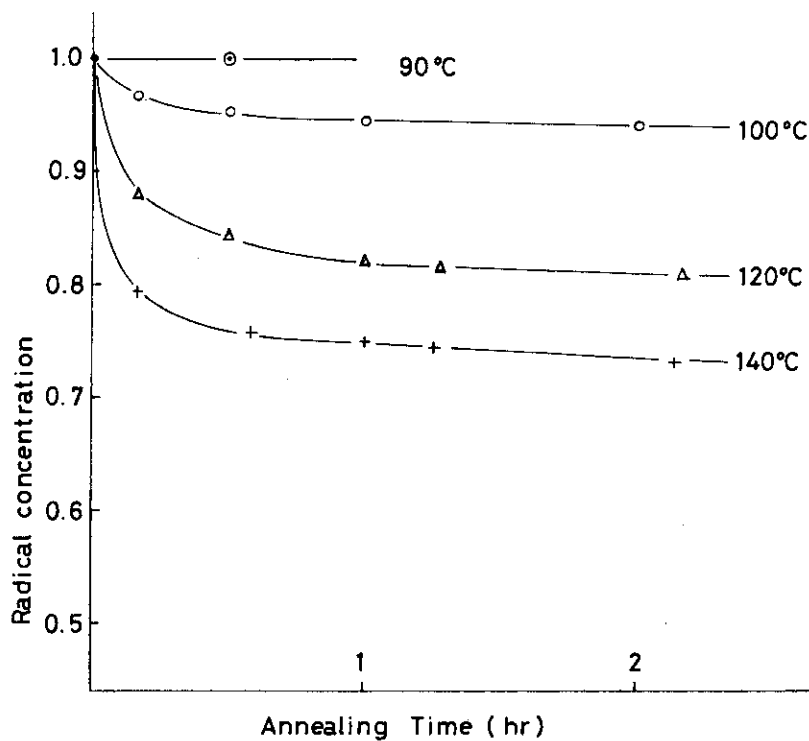


図 5 - 49 PTFE (F) に捕捉された過酸化ラジカルの熱処理による減衰

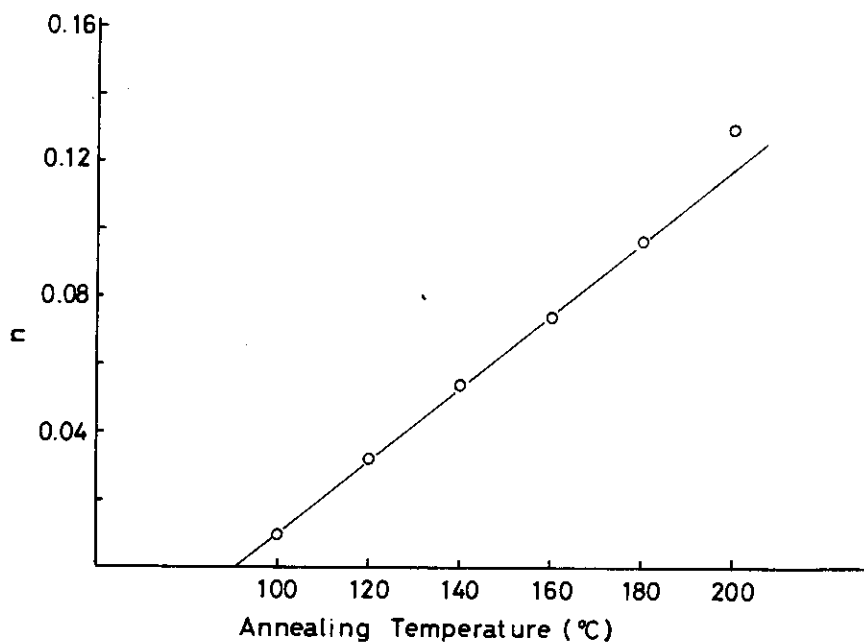


図 5 - 50 PTFE (F) に捕捉された過酸化ラジカルの減衰を式(2)でプロットしたときの n と熱処理温度の関係

の形態に依存していると考えられる。すなわち図5-46で示す領域Aに捕捉されたものは100℃以上から減衰が起り、領域BあるいはCに捕捉されたものは40~50℃で減衰が始まるためと考えられる。試料Fは大部分領域Aの結晶から成り立っているが、試料Mは領域B、Cを有しているために、ラジカル減衰の温度が低くなっていると言える。

(2) 照射線量と過酸化ラジカル濃度

試料Fを室温で成形し均一なかさ密度の試料片(径3mm,長さ35mmの棒状に成形)を作成し、これに照射したときの線量と過酸化ラジカルのFSRスペクトル強度との関係を図5-51に示す。線量が 10^6 R(Reontgen)以下ではスペクトル強度すなわち過酸化ラジカル濃度は線量に正比例しているが、 10^6 R以上では線量の0.86乗に比例する。但し 10^8 R以上では0.86乗からはずれてくる。ラジカル濃度は線量率には依存せず、 3×10^3 から 1×10^6 R/hrの範囲では全照射線量のみで決まり、実測値はすべて図5-51の線にのっている。

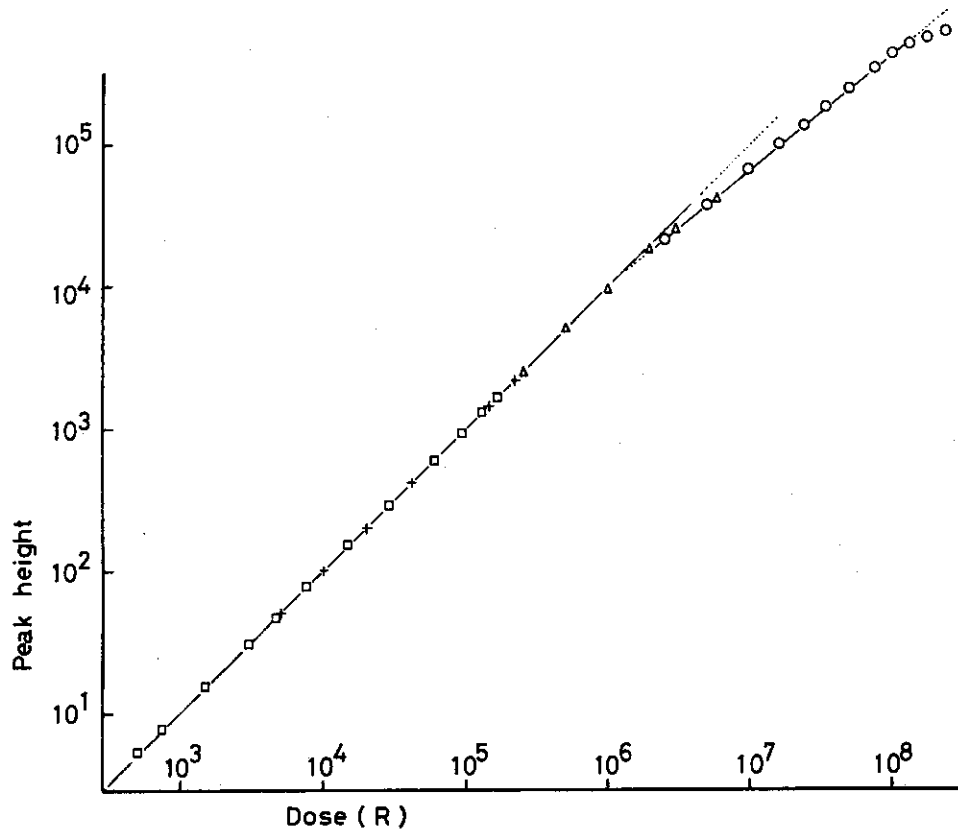


図5-51 PTFE(F)の過酸化ラジカルによるESRスペクトル強度と照射線量の関係

□: 1×10^3 R/hr +: 1×10^4 R/hr
 △: 2×10^5 R/hr ○: 1×10^6 R/hr

過酸化ラジカルの濃度は標準試料(Pitch)との比較で求めると、PTFE1g当り、線量1Rに対して次のようになる(10^6 R以下の線量の場合)。

$$[R00\cdot] = 5.2 \times 10^{10} \text{ spins/g} \cdot R$$

PTFEの γ 線の吸収効率は0.84 rad/Rであるから過酸化ラジカルのG値は 10^6 R以下の範囲で0.10となる。線量が低い方の測定限界は試料の充填密度、ESR装置の検出感度によって決まる。本実験で使用した試料片は径が3mmの棒で、この充填密度は 1.84 g/cm^3 、長さ当り 0.130 g/cm であるから、

$[R00\cdot] = 6.76 \times 10^9 \text{ spins/cm,R}$ となり、原研高崎研究所のVarian V-4502のESRを使用すると $5 \times 10^2 \text{ R}$ まで測定できた。最新の高感度ESR装置では数レントゲンまで測定可能と思われる。

PTFEの過酸化ラジカルはESRのマイクロ波による飽和現象が起り難く、出力が150mWでも飽和は認められない。またスペクトルの形は図5-41aに示すように単純であり、その広がり ΔH (Peak-Repeatの幅)は13Gと狭いのでラジカルは高い感度で検出できるのである。

3mmの棒状に成形した試料片は取扱いに十分に耐える機械的強度があり、特に保護する必要はない。また水中(但し空気を含んでいる)に浸しても使用できる。しかしPTFEをよく濡らす媒体たとえばアセトン、ケロシンなどに浸すと過酸化ラジカルの濃度が変化するので注意する必要がある。

文 献

- 1) R. Timmermann, J. Appl. Polym. Sci., 6, 456 (1962)
- 2) 田村直幸, 篠原健一, 放高研年報, 13, 385 (1961)
- 3) G. D. Sand, G. F. Pezdirtz, Amer Chem Soc, Polymer Preprints, 6, 987 (1965)
- 4) J. B. Land and W. W. Doll, J. Macromol. Sci, Phys, B2, 205, 219 (1968), *ibid* B4, 309, 889, 897 (1970)
- 5) Ye. L. Galperin, B. P. Kosmynin, and V. K. Smirnov, Polym. Sci., USSR, 12, 2133 (1970)
- 6) R. Hasegawa, Y. Tanabe, M. Kobayashi, and H. Tadokoro, J. Polym. Sci., A-2, 8, 1073 (1970)
- 7) R. Hasegawa, M. Kobayashi, and H. Tadokoro, Polymer J., 3, 591 (1972)
- 8) R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, and H. Tadokoro, Polymer J., 3, 600 (1972)
- 9) A. Peterlin and J. Elwell, J. Mater. Sci., 2, 1 (1967)
- 10) 里川, 米谷, 山田, 小泉, プラスチック材料講座(6) 「ふっ素樹脂」P227, 日刊工業(昭和44年)
- 11) M. Iwasaki, Fluorine Chem. Rev., 5, 1 (1971)

- 12) S. Ohnishi, Y. Ikeda, S. Sugimoto, and I. Nitta, *J. Polym. Sci.*, XLX11, 503 (1960)
- 13) A. Charlesby, "Atomic Radiation and Polymers" Pergamon Press (1960), 雨宮綾夫編「放射線化学入門(下)」P504 丸善(1962)
- 14) H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 24, 764 (1956)
- 15) E. L. Cochran, F. J. Adrian, V. A. Bowers, *J. Chem. Phys.*, 34, 1161 (1961)
- 16) C. Chchaty and M. Shiotani, *J. Chim. Phys.*, 68, 300 (1971)
- 17) S. Ohnishi, Y. Ikeda, M. Kashiwagi, and I. Nitta, *Polymer*, 2, 119 (1961)
- 18) L. Manderkern, G. M. Martine and F. A. Quinn, *J. Res. N. B. S.*, 58, 2745 (1957)
- 19) N. Koizumi, S. Yano, K. Tsunashima, *J. Polym. Sci.*, B7, 59 (1969)
- 20) S. Moriuchi, M. Nakamura, S. Shimada, H. Kashiwabara, and J. Sohma, *Polymer*, 11, 630 (1970)
- 21) D. I. Supper, *J. Polym. Sci.*, 43, 383 (1960)
- 22) G. Natta, C. Allegra, I. W. Bassi, D. Sianesi, G. Caporiccio, and E. Torti: *J. Polym. Sci.*, A3, 4263 (1965)
- 23) R. C. Golike, *J. Polym. Sci.*, 42, 583 (1960)
- 24) G. Natta, I. W. Bassi, and C. Allegra: *Atti, Accad. Nazl. Lincei, Rend Classe Sci Fis Mat Nat* 31, 350 (1961)
- 25) J. J. Dietrich, T. E. Hedge and M. E. Kucsma: *Paint and Varnish Product.*, Nov. 75, (1966)
- 26) K. Schneider, and K. Wolf: *Kolloid. Z.*, 134, 149 (1953)
- 27) V. L. Simril, and B. A. Curry: *J. App Polym. Sci.*, 4, 62 (1960)
- 28) J. J. Dietrich, T. E. Hedge and M. E. Kucsma, *Paint and Varnish Product.* Nov. 75 (1966)
- 29) A. Charlesby, *Nucleonics* 12, 18 (1954)
- 30) A. Nishioka, M. Tajima, and M. Owaki, *J. Polym. Sci.*, 28, 617 (1958)
- 31) D. E. Kleine, and J. A. Sauer, *J. Polym. Sci.*, A-1 1621 (1963)
- 32) 土家満明, 山本格治, *応用物理*, 34, 424 (1965), 37, 718 (1968)
- 33) Yu. D. Tsvetkov, N. N. Boubnov, M. A. Makoulsky, Y. S. Lazurkin, and V. V. Voevodsky, *Dokl Akad. Nauk, SSSR*, 122, 1053 (1958)
- 34) H. N. Rexroad and W. Gordy, *J. Chem. Phys.* 30, 399 (1959)
- 35) D. W. Ovenall, *J. Chem. Phys.*, 38, 2448 (1963)
- 36) N. Tamura, *J. Chem. Phys.*, 37, 479 (1962)

- 37) S. Siegel and H. Hedgpeth, *J. Chem. Phys.*, 46, 3904 (1967)
- 38) M. Iwasaki and Y. Sakai, *J. Polym. Sci.*, A-2, 6, 265 (1968)
- 39) P. Hedvig, *J. Polym. Sci.*, A-1, 7, 1145 (1969)
- 40) T. Matsugashita and K. Shinohara, *J. Chem. Phys.*, 35, 1652 (1961)
- 41) H. Ueda, Z. Kuri, and S. Shida, *J. Polym. Sci.*, A-1 3537 (1963)
- 42) T. Suwa, M. Takehisa, and S. Machi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 3253 (1973)
- 43) C. E. Weir, *J. Research, N. B. S.*, 50, 95 (1953)
- 44) H. A. Rigby and C. W. Bunn, *Nature* 164, 583 (1949)
- 45) S. Iwayanagi and I. Miura, *Rep. Prog. Polym. Phys. Japan* 5, 222 (1962)
- 46) L. Melillo, and B. Wunderlich, *Kolloid-z. u. Z. Polym.*, 250, 417 (1972)
- 47) D. S. Bassett and R. Davitt, *Polymer*, 15, 721 (1974)
- 48) 森下, 早川, 貴家, 田村, 武久, 第22回高分子討論会予稿集, I-287 (1973)
- 49) T. Sasuga, and M. Takehisa, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 12, 1889 (1974)
- 50) D. M. Pinkerton and K. R. L. Thompson, *J. Polym. Sci.*, A-1, 10, 1745 (1972)
- 51) H. S. Judgikis, H. Hedgpeth, and S. Siegel, *Rad. Research*, 35, 247 (1968)
- 52) N. Tamura, Y. Oshima, K. Yotsumoto, and H. Sunaga, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 9, 1148 (1970)

6. 放射線重合ポリ四フッ化エチレンの形態

6.1 放射線乳化重合ポリ四フッ化エチレンの形態

6.1.1 緒言

電子顕微鏡によるポリ四フッ化エチレン (PTFE) の形態に関する研究は, Bunn ら¹⁾ によって初めて行われ, 帯状 (バンド) 構造を見だし, これが PTFE の結晶からなっていることを明らかにした。その後, このバンドについて Speersneider ら²⁾, Melillo ら³⁾ Bassett⁴⁾ によって詳細に知られている。それら結果によれば, PTFE のバンドの内部は分子鎖がバンドの生長方向に垂直に配向した extended chain の結晶から成っており, バンドの幅 (厚さ) は分子量, 熔融結晶化の条件に依存していること, そのバンドの幅は 0.1 から数 μm まで変化することが明らかになっている。また PTFE の機械的性質はバンド構造と密接な関係にあると報告⁵⁾ されている。

以上のようなバンドの現れる試料はすべて重合後の PTFE を融点以上の温度で熱処理 (焼成) したものであり, 重合したままの試料 (未焼成試料) ではバンドは観察されない。未焼成 PTFE の形態は重合方法によって異なるが, いずれの方法によって得られる PTFE でも焼成後のバンドの大きさより小さく, バンドのような規則性のある構造は認められない。乳化重合で得られる PTFE の形態については Grimaud ら⁶⁾ Geil ら⁷⁾ によって報告されているが, それは径が $0.3 \mu\text{m}$ の微粒子からなっている。最近になって Rahr ら⁸⁾ はこの微粒子について詳細に調べ, 粒子は板状のものが折りたたまれた構造 (Folded ribbons) をとっているというモデルを提唱している。さらに電子線回折の結果から, 粒子は単結晶に近い結晶であると述べている。

Hellmuth ら³⁾, Gall¹⁰⁾, Kusy ら¹¹⁾, Bassett ら⁴⁾ は微粒子状の PTFE の熱的性質を調べているが, その結果は焼成した PTFE に比べて, 結晶化度が著るしくて高いこと, さらに融点も十数度高いことを示しているが, 融点の高い理由については何ら説明されていない。

竹村ら¹²⁾ はこの微粒子からなる PTFE について, 粘弾性, X線回折, NMR の実験をし, 焼成した PTFE とは物性が著るしく異なっていることを報告している。このように未焼成 PTFE の形態, 物性が焼成したものと異なることは明らかにされているが, それがどのような理由によるものかについては不明である。例えば, 乳化重合で得られる PTFE は結晶化度は高いが柔らかく, 機械的強度は小さいことなどの物理的性質と高次構造との関係は全く解明されていない。

この章では放射線重合で得られる PTFE について, その構造形態と物性の関係をしらべることが目的とした。このために電子顕微鏡および差動熱量計 (DSC) で PTFE の形態と熱的性質をしらべた。放射線重合法¹³⁾ は重合の条件を幅広く変えられることから, 性質の極端に異なる PTFE を得ることが期待できる。したがって触媒法では困難な重合の場合の形態, 構

造の発生過程を追跡することが可能となる。

この節では放射線重合（乳化および県濁）で得られる PTFE の形態および熱的性質と重合結晶化との関係について論じ、次節では乳化重合で得られる微粒子状 PTFE 構造・物性について、応力の効果、放射線の影響、熱処理（焼成）による変化など形態的な測定をもとにして述べる。

6.1.2 実験方法

PTFE のモノマー（TFE）は三井フロロケミカルの好意により提供を受けた。モノマー中に含まれる重合禁止剤は重合反応直前に除去した。重合は 200 ml のオートクレーブに脱空気した純水を 150 cc、乳化剤として FC-143（アンモニウムパーフルオロオクタネート）を添加し、所定量のモノマーを加圧して入れる。ガス相での重合を禁止させるためにヘキサデカンを添加して、撈拌しながら照射した。重合の温度は室温から 70℃まで任意に選んだが主に室温（25℃）で行った。標準の重合条件はモノマーの圧力 30 kg/cm²、照射線量率は 2×10^4 R/hr である。重合方法の詳細は Suwa ら¹³⁾の報告で述べられている。

重合反応後のポリマーは水中に分散している。これを純水で十分に希釈し、その 1 滴をコロジオンあるいはカーボンの薄膜をはったメッシュの上にのせ、乾燥させた。コロジオン膜の場合はクロムでシャドーイングし、カーボン膜で補強した。電子顕微鏡は日本電子製の JEM7 を使用し、80 KeV の加速電圧で観察した。

熱測定用の試料は重合した後のエマルジョンにメタノールを滴下して PTFE 沈殿させ、これを水で十分に洗滌して乾燥させた。この試料を約 5 mg 秤量し、DSC の試料とした。DSC はパーキンエルマー IB 型である。昇温、降温速度は 16℃/min で行った。分子量は結晶化熱量から Suwa ら¹⁴⁾の式を使って求めた。

6.1.3 実験結果

電子顕微鏡の観察に使用した PTFE 試料の重合条件およびその分子量を表 6-1 に示す。図 6-1 は乳化剤濃度が水に対して 2 wt%、線量率 2×10^4 R/hr の条件で重合した PTFE の形態である。図 6-1(a) は試料をカーボン薄膜上でサンプリングし、(b) はコロジオン薄膜上でサンプリングしたときの形態を示す。いずれも繊維状であるが、カーボン膜上ではそれが折れ曲り、あるいは湾曲しているのに対し、コロジオン膜上では一直線に伸びている。この一直線に見える小さな点はシャドーイングしたクロムであり、繊維状の PTFE の上でクロムが安定に分散できず、凝集しているためである。この繊維の径は約 200 Å で長さは 1 ~ 2 μ に達している。乳化剤濃度が 1.5 wt% の場合もほぼ同じ繊維状の形態をとる。図 6-2 は乳化剤濃度が 1 wt% で重合したときの PTFE の形態を示す。これは図 6-1 の繊維状のものより、長さは短かくて 1 μ 以下であるが径は太くなり 300 ~ 600 Å の棒状である。この試料をコロジオン膜上でサンプリングしても同じ形態である（同図-b）。図 6-2(b) の大きな粒子状のものは触媒法による乳化重合で得られた市販の PTFE であり、比較のために試料 N. 2 と混合してからサンプリングしたものである。図 6-3 は乳化剤濃度が 0.5 wt% で重合したときの PTFE の形態を示す。棒状のもの他に粒子状のものが混在している。棒状の

ものをよく見るとその先端が折れたたまたまのもの、あるいは全体がねじれているものが存在しているのがわかる。粒子の方は球形ではなく、米粒状の形をしておりその大きさは長径が500~1500 Åである。図6-4は乳化剤を添加しないで重合したときに得られるPTFEの形態である。観測される形態はほとんどすべてが粒子状であり、その形は図6-3の粒子と同じである。その大きさは長径が1000 Å前後であり、比較的よくそろっている。この重合では乳化剤が含まれていないにもかかわらずPTFEの粒子は水中によく分散しており、照射線量が 10^4 R以上の場合は長時間安定である。

図6-1から6-4までは乳化剤の濃度のみを変えて重合したときに得られるPTFEの形態である。乳化剤濃度が1 wt%のときに線量率を5倍にし、他の条件を一定にして重合したときの形態を図6-5に示す。図6-2と比較すると、棒状であることに変わりはないが、棒の長さは長くなり、図6-1の繊維に近づいていく。これは乳化剤濃度を1.1~1.2 wt%で線量率を上げない場合と同じ形態であり、線量率の増加と乳化剤の増加はPTFEの形態に同じ効果を与えている。

乳化剤および線量率以外の条件で、例えば重合中の攪拌速度、重合反応時間を変えると重合収率は増減するが得られるPTFEの形態はほとんど影響を受けない。

乳化剤を添加した系において、放射線で重合を起こさせ、その後照射を停止しても重合反応は進行する。すなわちこの系では後効果重合が十分起るわけである。そこで乳化剤濃度が1 wt%の条件で、初めに高線量率(1.02×10^6 R/hr)で10分間照射し、その後照射を停めて、攪拌を続け5時間反応を継続させて得たPTFEの形態を図6-6に示す。棒状のものと粒子状のものが存在し、粒子状のものは図6-3、6-4の粒子より径が大きく、図6-2(b)の市販のPTFE粒子に近い形態をとっている。

図6-7は乳化剤を添加しない系を70°Cで放射線重合したときのPTFEの形態である。図(A)は15.0分間重合し、(B)、(C)は10分間重合したときの粒子形である。添加剤を使用しない70°C重合では反応時間が増すにつれて収率が上がり、粒子の大きさも増加し、図6-2(b)の市販のものと同様かそれ以上になる。一方反応のごく初期で重合を停止させると、粒子状のものはその径が小さく、さらにその中に棒状のものが相当数存在している。しかし棒状のものは長さが短く、ねじれたり、折れ曲ったりして、粒子への生長段階であることを示している。重合時間をさらに短くしていくと棒状のものの割合が増していくと考えられるが、これ以上重合時間を短くすると、重合収率が著しく低下するとともに、生成したPTFEの水中における安定性が低下し、試料をサンプリングすることが困難になる。

次に放射線重合で得られるPTFEをDSCで測定すると図6-8に示す吸熱および発熱の曲線が観測される。Suwa¹⁴⁾はこの吸熱曲線から結晶化熱量(ΔH_c)を求めこれが分子量と次のような関係にあることを導いた。

$$\bar{M}_n = 2.1 \times 10^{10} (\Delta H_c)^{-5.16} \quad (1)$$

表6-1の分子量は上式から求めたものである。図6-8は重合したままの融解温度は分子量が高くなるにつれて上昇するとともに融解温度域が広がっていること、分子量が 5×10^5 を越えるとピークが2つになることを示している。吸熱曲線のピークを分子量に対してプロットすると図6-9となる。市販の乳化重合PTFEも図6-9の分子量と融解温度の関係からは

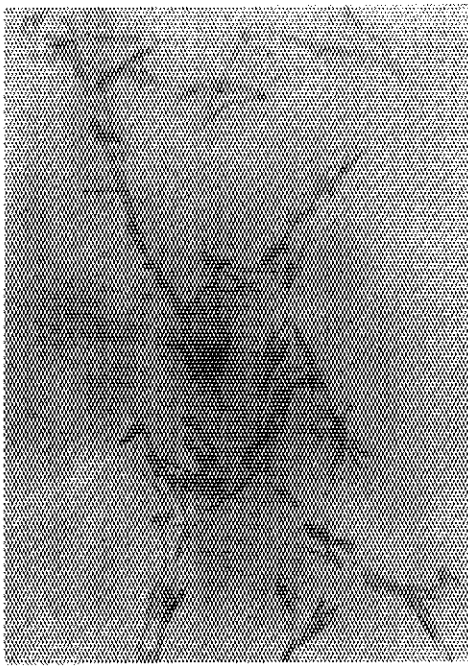
Table 6-1 Polymerization Conditions a) and Molecular Weight of Polytetrafluoroethylene

Sample No.	Emulsifier concentration, wt%	Dose rate R/hr (10^4)	Reaction time (min)	Polymer yield (g/l)	Molecular weight $\overline{M}_n \times 10^{-4}$	Heat of fusion (cal/g)
1	2.0	2.0	90	87.6	2	13.8
2	1.0	2.0	60	82.7	20	--
3	0.5	2.0	60	38.0	50	---
4	0	2.2	90	20.4	230	13.3
5	1.0	31.5	60	146	--	14.8
6 ^{b)}	1.0	10.2	10	189	150	13.4
7 ^{c)}	0	2.6	150	49.7	1300	14.9
8 ^{c)}	0	2.6	10	8.6	90	14.8

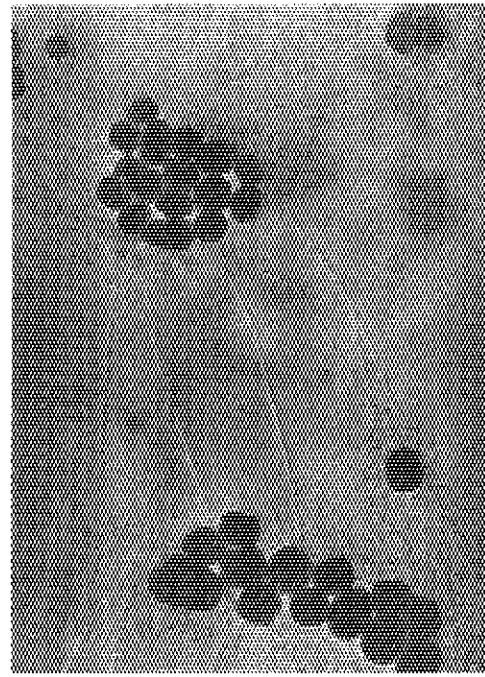
a) Reaction conditions; 150 ml water and 2 ml hexadecane in 200 ml reactor, pressure, 30 kg/cm²; temperature, ca. 25°C.

b) In-source polymerization was carried out for 10 min., and then post-polymerization was continued at 20 kg/cm² for 5 hr. Tetrafluoroethylene was supplied to the reactor during the post-polymerization.

c) Polymerized at 70°C.

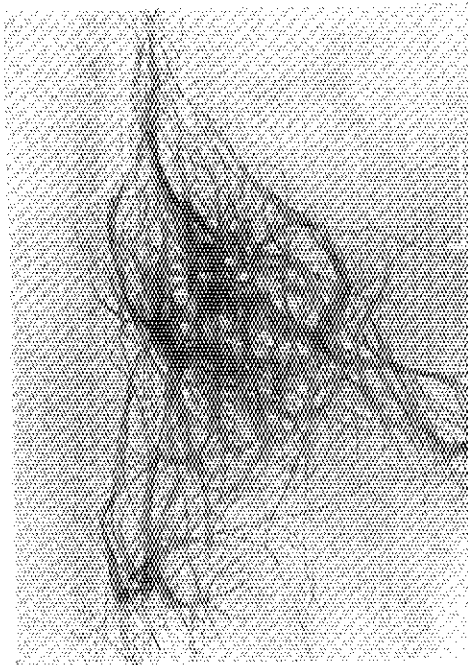


(a)

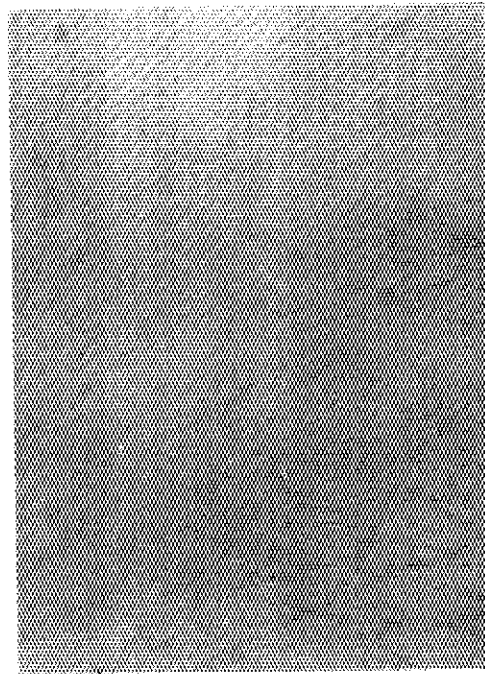


(b)

図6-2 PTFE (No2, $M_n = 2 \times 10^5$) の電子顕微鏡写真
 (a) カーボン膜上
 (b) コロジオン膜上 0.3 μm の粒子状のものは Teflon
 30-J



(a)



(b)

図6-1 PTFE (No1, $M_n = 2 \times 10^4$) の電子顕微鏡写真, 白線の長さ
 は 1 μm
 (a) カーボン膜上
 (b) コロジオン膜上

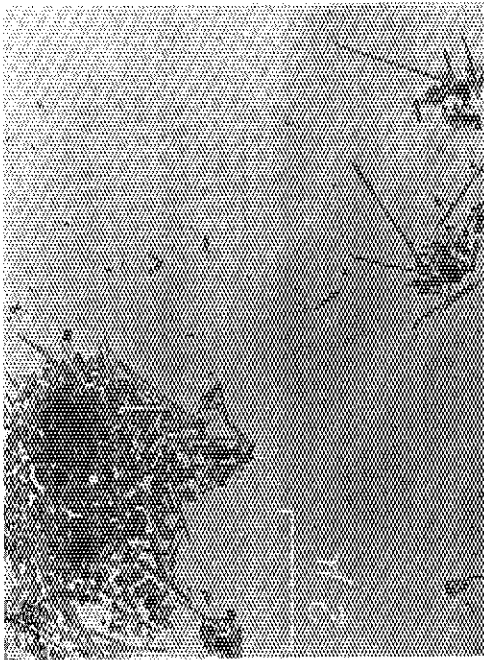


図 6-3 PTFE (No.3, $M_n=5 \times 10^5$) の電子顕微鏡写真, カーボン膜上

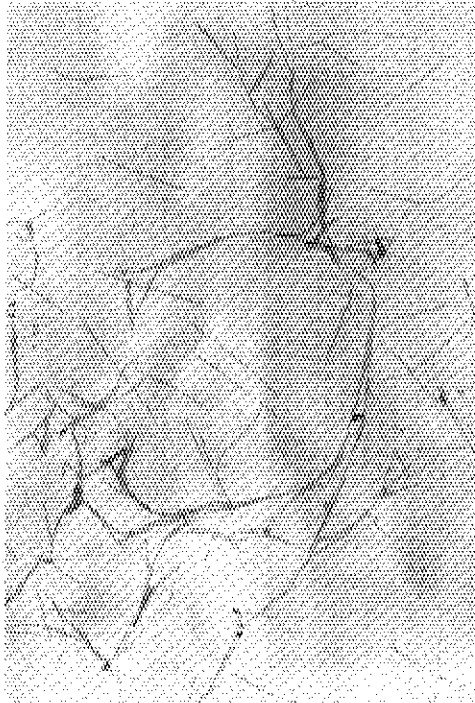


図 6-5 PTFE (No.5) の電子顕微鏡写真, カーボン膜上

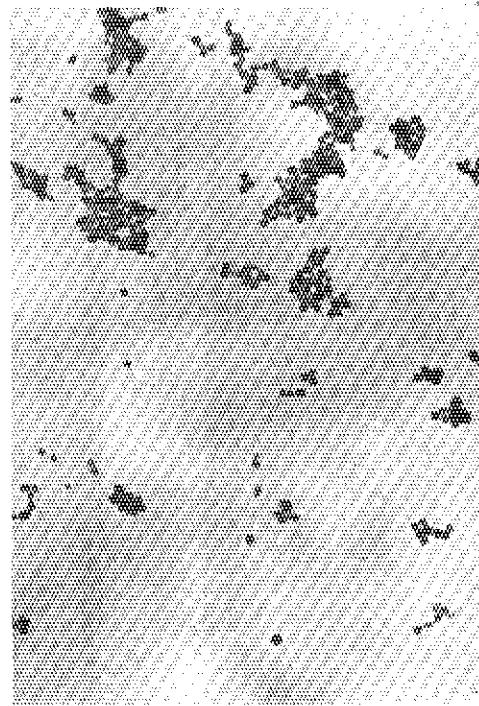


図 6-4 PTFE (No.4, $M_n=2.3 \times 10^6$) の電子顕微鏡写真, カーボン膜上



図 6-6 PTFE (No.6 後重合, $M_n=1.5 \times 10^6$) の電子顕微鏡写真, コロジオン膜上

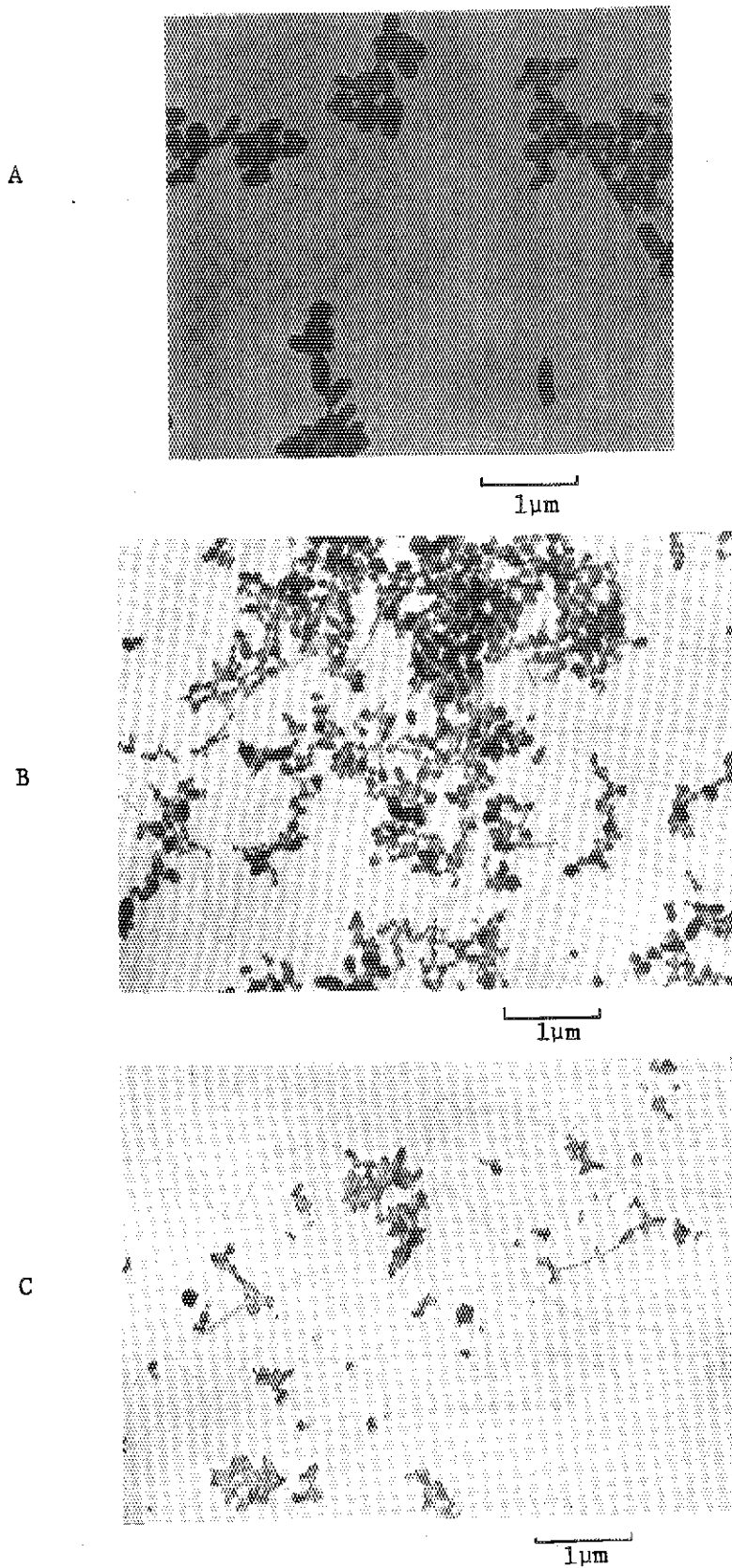


図 6 - 7 PTFE の電子顕微鏡写真
(A) No. 7 (B), (C) No. 8

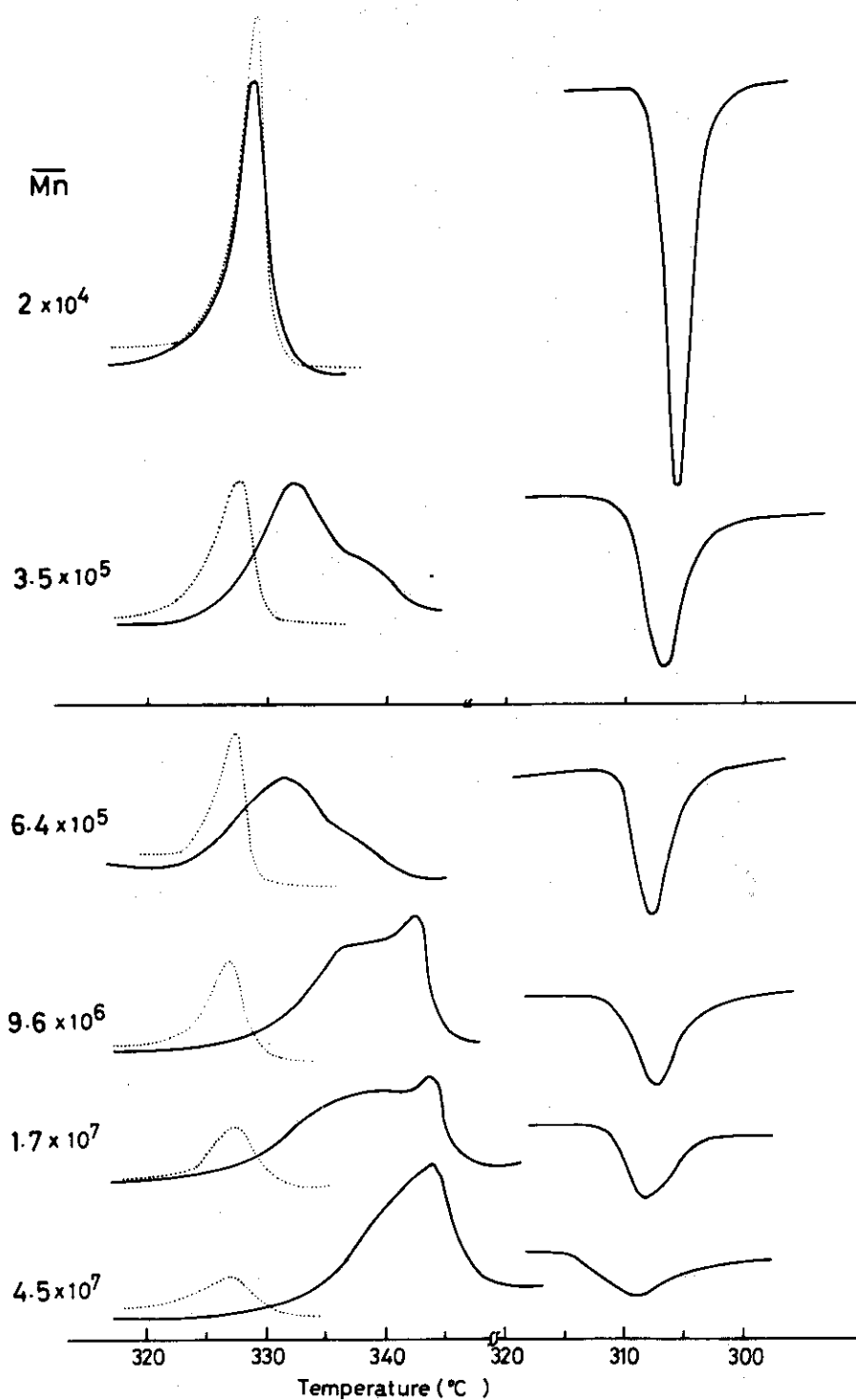


図 6 - 8 分子量(\bar{M}_n)の異なる PTFE の DSC 曲線, 左側は融解曲線, 右側は結晶化曲線, 実線は重合したままの PTFE, 点線は二度目の融解

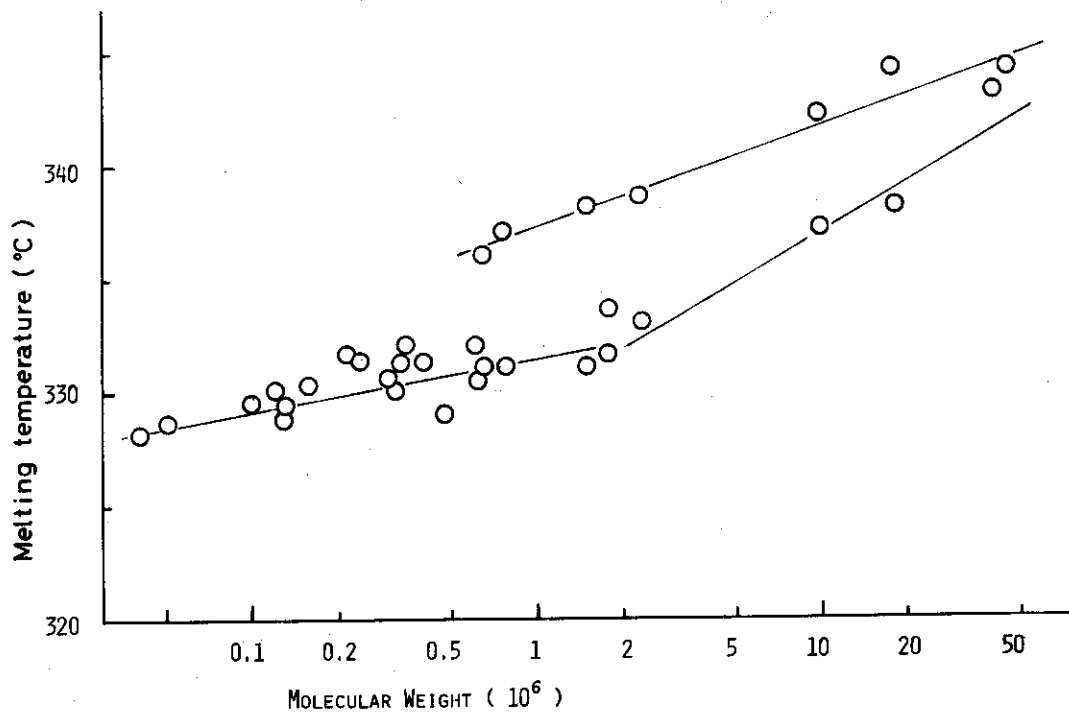


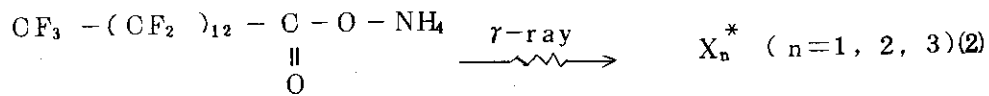
図6-9 重合したままのPTFEの融解温度と分子量の関係, 図6-8の二つのピークで高温側のピーク温度を上の線で, 低温側のピークを下の線で示す

ずれてはいない。融解熱量は融解温度に関係なく 14 cal/g 前後あり, 著るしく高い値を示しているが, 一度熔融結晶化した試料の吸熱量(図6-8の点線)は分子量の増加とともに低下している。

6.1.4 考察

図6-1~6-4の電子顕微鏡写真と表6-1の分子量を対応させると, 放射線乳化重合で得られるPTFEの形態は分子量と密接な関係にあることがわかる。すなわち繊維状のものは分子量が 10^5 以下であり, 棒状のものは 10^5 から 5×10^5 である。粒子状の形態をとるものは 10^6 以上の分子量である。本実験の結果は乳化剤の濃度がPTFEの形態を決める最も効果的な要因であったが, これは同時に分子量を決定する要因でもある。乳化剤濃度が高いほど分子量が低下していくが, 図6-6に見られるように後効果重合で得られるPTFEは乳化剤濃度が $1 \text{ wt } \%$ であっても粒子状のものが存在し, 分子量が増大しているから, 乳化剤が分子量および形態に影響を与えるものはあくまで照射中に限られることを意味している。図6-6の棒状のものは照射中に生成され, 粒子状のものは後効果重合で生成されたものと考えられる。

放射線照射下で乳化剤が存在するとなぜ分子量が低下するかは次のような反応機構を考えることによって説明できる。第1の考え方は, 乳化剤(FC-143)が水中で放射線照射されると分解し, その分解生成物が重合反応の開始種になるということである。すなわち,



(FC-143)

X_n^* は FC-143 の分解生成物でイオン種あるいはラジカル種の活性種である。FC-143 の濃度が上がるにつれて X_n^* の濃度も上がり、重合の開始種の濃度が増加することになる。このような条件のもとでは重合生長速度に比べて停止反応速度が大きくなるためにポリマーの分子鎖は短くなり、分子鎖数は多くなる。

第2の考え方は、FC-143 の分解生成物である X_n^* あるいは照射によって励起した FC-143 そのものがポリマーの生長鎖末端活性種の連鎖移動剤となって作用し、分子量を低下させることである。

第1、第2の考え方でどちらが妥当かについては決定的な証拠はない。しかし、乳化剤濃度が高いほど全体としての重合速度が高いこと¹³⁾、また照射の線量率を増加したときに重合速度は増大する¹³⁾にもかかわらず、図6-5に見られるように、分子量が低下するということは、第1の考え方を支持するであろう。

乳化剤を添加しないで重合したときに得られる PTFE は分子量が高く、かつその粒子が水中に分散し安定な懸濁液になることは興味ある現象である。これは水あるいはモノマーの照射によって生成される分解生成物 (HO^- , HOO^- , F^-) が PTFE の表面に作用し乳化剤の働きをしているためと考えられる。照射線量が低い場合には懸濁液の安定性が低下するという事実は乳化剤として作用するイオンの生成が照射線量に依存していることを示すものである。図6-7で見られるように乳化剤のない系で重合したときの形態は、ちょうど触媒法による乳化重合で得られるものの形態と同じになり、またその熱的性質も同じであるから、放射線重合の場合には乳化剤を使用しない、懸濁重合が実質的に乳化重合になっていることを示している。この現象は放射線重合の特徴であり、エチレンの重合においても同様の結果が報告¹⁵⁾されている。

次に分子量と形態の関係について考察する。重合したままの PTFE はその結晶の融解熱が表6-1に示すように高く、完全結晶の融解熱を 13.7 cal/g ¹⁶⁾ あるいは 14.6 cal/g ¹⁷⁾ とすると、結晶化度はいずれの試料についても100%に近い値となる。したがって図6-1から6-7に示す PTFE は形態に無関係に結晶からなっていることになる。PTFE の結晶構造は六方晶で、分子鎖は extended chain type の結晶であることはよく知られている。この結晶内の分子鎖は直線状に長く生長する性質をもっており、分子量の大きい試料を熔融状態から徐冷すると、数 μ の長さまで生長することが報告³⁾されている。また焼成した PTFE を機械的に破断すると繊維状のものが観察されるが、O' Leary Geil¹⁸⁾ は分子鎖は繊維軸の方向に配向していることを明らかにしている。以上の報告を考慮すると、図6-1の繊維状の PTFE は分子鎖が繊維軸方向に配向した結晶できる。図6-1(a)のカーボン膜上では繊維が湾曲しているのは、カーボン膜が疎水性であり、試料を分散させている水がカーボン膜上で凝集したまま蒸発するからである。比較的親水性のコロジオン膜上では水が表面で分散する繊維に加えられる応力が小さくなって繊維の性質を反映して直線状になっているものと考えら

れる。一方分子量が大きくなってくると形態は粒子になり、粒子径と分子鎖の長さを考慮すると、分子鎖は多重に折れ曲っていなければならないことになる。重合温度は PTFE の結晶化温度よりもはるかに低い温度であるから、結晶化は重合とほぼ同時に進行しているであろう。したがって懸濁液中の PTFE の形態は重合速度と結晶化速度のかねあいで決定されるものと考えられる。もし結晶化速度が重合速度に比べて極端に大きく、モノマーが付加重合すると直ちに結晶化するならば、PTFE の形態は分子量に係りなく同じ形態となり、それは多分図 6-1 の繊維状になると考えられる。一方、重合速度が結晶化速度に比べて小さくなく、重合度によって変化しないとすれば、付加重合がある程度進行し、ある一定の分子鎖以上になって初めて結晶化するであろう。このようなモデルを考えれば、PTFE の形態は分子量によって変化することが可能となる。すなわち分子量の低い場合には重合が完了してから結晶化するが、分子量の高い場合には重合生長しながら結晶化が起り、結晶化の過程で分子鎖の配列に乱れが生ずると、それを打ち消すような安定な方向に結晶化が進み、直線状の結晶形態をとれなくなり、結果として粒子状になるものと考えられる。この考え方をモデルで示すと図 6-10 となる。図 6-2 の棒状のものは図 6-10 の 2 つのモデルの間になる。

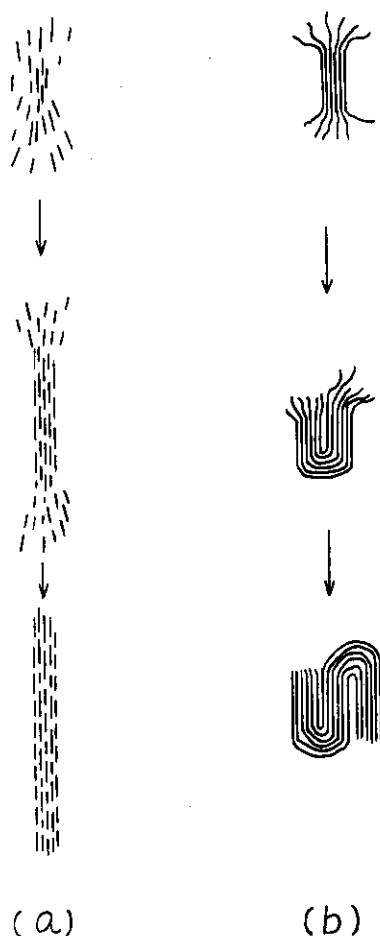


図 6-10 PTFE の重合結晶化のモデル
 (a) 分子量の小さいとき
 (b) 分子量の大きいとき

Rahlら⁸⁾は触媒法の乳化重合で得られる粒子はリボン状のものが折りたたまれてできていることを報告しているが本実験の結果もこの折りたたみリボンのモデルを支持するものである。特に図6-7(B), (C)は粒子形成の初期過程を示すもので、ねじれたり、先端の折れ曲った棒状のものは、棒状というよりはむしろ板状であるといえる。

DSCの融解熱から求められる結晶化度が著るしく高いことは図6-10の粒子の折れ曲り部分(F)も結晶であることになる。しかしその結晶は分子鎖が直線にのびている部分の結晶(E)とは性質が異なるはずである。この結晶の差異が図6-8で粒子状になると融解の山が二つに分かれる原因であると考えられる。図6-10(a)で表わされる分子量の低い繊維状のものは結晶化度が高くても、結晶内に分子末端を多く含んでいるから結晶の完全性はよくないと思われるが、この試料のDSCは低温側に鋭い融解ピークが1つしか現れない。しかし分子量が大きくなるにつれて、形は棒状あるいは板状になってDSCの融解ピークは高温側に移動する。分子量が大きくて、粒子状になっている場合は二つの山になるが、これは粒子の折れ曲り部分(F)が低温側の山に、直線部分(E)が高温側の山に対応していると考えられる。何故ならば、折れ曲り部分は直線部に比較して乱れのある結晶と考えられ、この結晶の融点は低温側に対応すると考えるのが妥当であるからである。X線回折法の(100)反射によるプロファイルの解析の結果¹⁹⁾も粒子状のものは繊維状のものより結晶の完全性がよいことを示しており、これが(E)の寄与によるものであろうと考えられる。粒子状のPTFEに放射線照射すると、形態は変わらないが、DSCの融解曲線は1つの山になり、低温側に移動するという事実²⁰⁾は結晶の完全性と融点に密接な関係のあることを示している。

重合後一度融解した試料は分子量に無関係に融点は327℃となり、繊維状のものより低くなる。融解後結晶化した試料の結晶はバンド構造をとるが、Bassettら⁴⁾はこのバンドの厚さ、すなわちextend chainの長さが融点を決定するものであり、これが長いほど高融点になると報告している。しかしながら本実験の結果は繊維状あるいは棒状の形態を示すextend chainの長さが著るしく大きい方が粒子状のものより融点が低くなっているから、結晶の融点というのは、extend chainの長さには依存していないことを意味している。したがって融点は分子鎖と垂直の方向の結晶サイズ、すなわち、結晶(100)方向の大きさに依存していると考えられる。焼成した試料のバンド構造をとる結晶では分子鎖方向に縞があり、その縞の間隔は150~600Åであって、結晶の(100)方向の大きさを表わしていると報告²¹⁾されている。このような結晶の融点はextend chainの長さによらず、327℃~335℃前後であることは、融点が結晶の(100)方向の大きさで決まるという考えと矛盾せず、むしろ支持している。

以上に述べたように、放射線重合で得られるPTFEの形態は分子量と密接な関係にあり、それは図6-10のモデルで説明できること、またその融解挙動も説明できることを示した。さらに放射線懸濁重合は、触媒による乳化重合と同様の反応機構となり、生成されるPTFEの形態および熱的性質も同じであることを明らかにした。

6.2 乳化重合 PTFE の物性

6.2.1 緒言

放射線乳化重合で得られる PTFE はその形態が繊維状および棒状などの特異な形態を示すが、分子量は低く通常の使用には不適當な物性値をとる。ところが、乳化剤を用いないで放射線懸濁重合すると、分子量の大きい PTFE が得られ、その形態は触媒法による乳化重合と同じように粒子状になることを明らかにした²¹⁾。またその結晶化度、融解特性などの物性は前節で述べたように触媒法の乳化重合物と同等である。この節では粒子状 PTFE の性質を明らかにすることを目的として、形態の変化を中心にして研究を進めた。

6.2.2 実験方法

使用した PTFE は三井フロケミカルのディスパージョン(テフロン 30J)である。これは触媒による乳化重合で得られた PTFE で分子量は 9.6×10^6 で粒子状になっている。ディスパージョンにメタノールあるいはアセトンを滴下し PTFE 粒子を沈殿させ、洗滌して乾燥し、微粉末状にした。乳化重合で得られる未焼成 PTFE テープ(生テープ)はこの微粉末をペースト押し出し法²³⁾で棒状にし、さらにロールプレスしたものである。

粒子の変形をしらべるためにはディスパージョンをガラス板およびステンレスの平滑な板に塗り付け、乾燥させてから再度塗り付けることを繰返えして厚さ 1~2mm の試料を作成した。

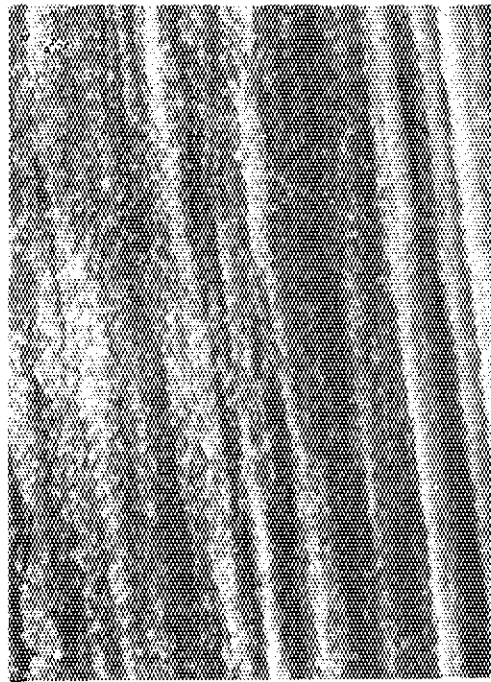
放射線照射は Co-60 の γ 線で空气中、室温で行った。焼成は微粉末を直接に、あるいはディスパージョンをアルミ板の上に塗り付けて乾燥させて、電気炉に入れて 360°C で 30 分間熱処理し、冷却して行った。

走査電子顕微鏡 (SM と略す) の試料は初めにカーボンで約 100 Å の厚さに蒸着法で全面にコーティングし、その上に金を蒸着させた。透過電子顕微鏡 (EM と略す) の試料は、未焼成の PTFE についてはカーボン薄膜上に希釈したディスパージョンを滴下し乾燥させて直接観察し、焼成したものについてはアセチルセルロースとカーボン膜で 2 段レプリカをとり観察した。SM は日本電子の JSM-U3 を使用し加速電圧 10 KeV で観察した。EM は前節で述べたものと同じ装置である。

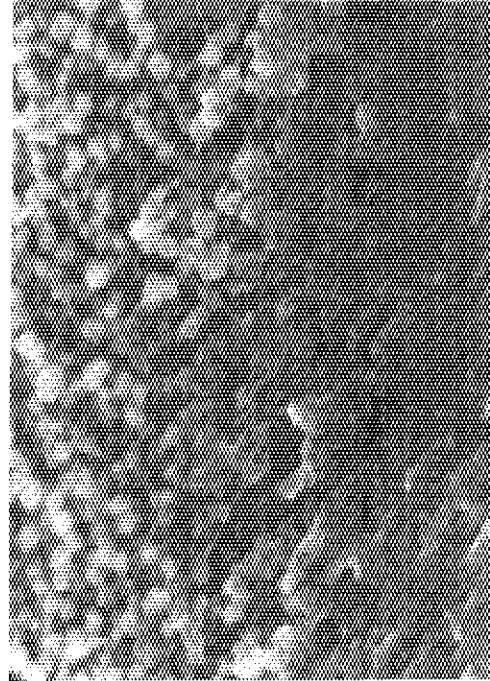
6.2.3 実験結果

テフロン 30-J の粒子の走査電子顕微鏡 (SM) と透過電子顕微鏡 (EM) の像を図 6-11 に示す。粒子は楕円の形態をしており、その長径は 0.2~0.5 μ である。

この粒子をロール加工した生テープを -196°C で破断し、その断面を SM で観察すると図 6-12 のようにテープの断面は層状になっている。拡大してみると粒子が凝集密着しているところと、粒子が粗く充填されているところからなり、それが層状になっている。粒子の密度は約 2.3 であるが、図 6-12 の生テープの密度は全体として 1.5 であるから、空隙率は平均で約 35% である。生テープは室温で延伸すると、容易に伸びて塑性変形するが、そのときは密の層の粒子が変形するが層間の粒子は影響を受けない。この生テープを折りたたんでロール

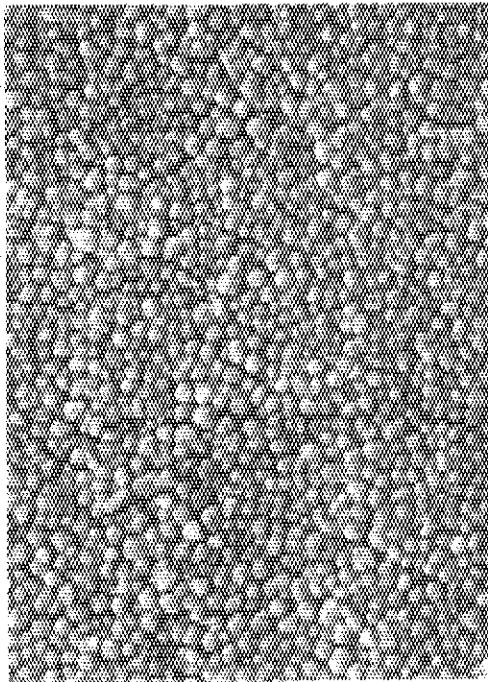


2 μm



1 μm

図 6 - 12 テフロン生デープの破断面 (-196°C 破断) の走査電子顕微鏡写真



1 μm

(a)



1 μm

(b)

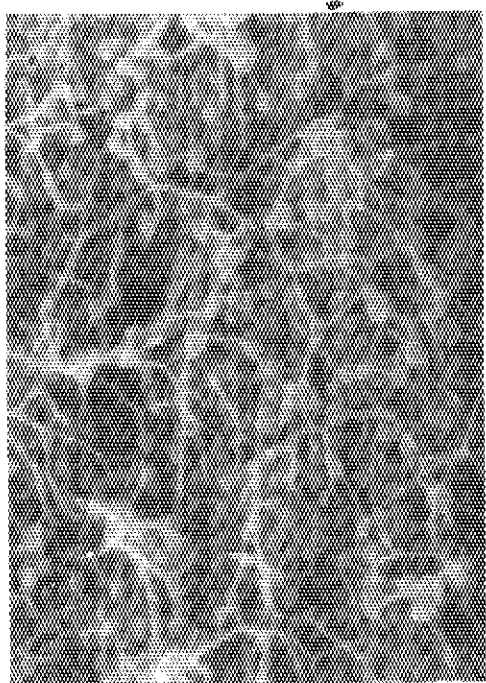
図 6 - 11 Teflon 30-J の粒子の電子顕微鏡写真 (a) 走査電子顕微鏡 (b) 透過電子顕微鏡

にかけ、これを繰返すと、著るしく硬化しロール加工できなくなる。その試料の断面をみると、粒子が密着し、粒子形が変形している。変形の様子を明瞭に観察するために PTFE ディスパージョンをステンレス板に塗り付け、乾燥させてから、 1000 kg/cm^2 の油圧プレスで圧縮応力をかけて、フィルム状にした。ステンレス板と接したフィルム面は図 6-13 のように、粒子がもとの形をとどめない程変形しているのがわかる。このフィルムは硬く、引張り強度は生テープに比べると著るしく大きくなっているが、柔軟性あるいは粘性は低下している。

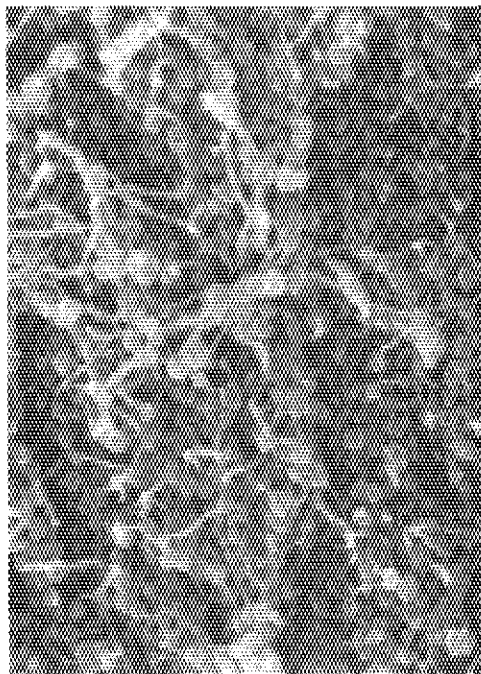
PTFE は放射線照射により崩壊劣化する代表的ポリマーであることは知られているが、生テープに室温空气中で γ 線を照射すると線量の増加とともに柔軟性が低下し脆くなる。図 6-12 と同じ生テープに 10MR および 50MR 照射した後、室温で折り曲げ、破断したときの断面である。未照射の生テープは室温で折り曲げによって破断できないが、10MR 程度の照射で容易に破断できる。10MR の照射では図 6-14(a) に示すとおり繊維状のものが多く現れるが、50MR 照射すると、破断が容易になるとともに繊維状のものが少なくなる。粒子の形は照射によっては変わらず、照射線量が増すほど繊維の発生あるいは変形が押えられている。この効果をよりくわしく調べるために、ディスパージョンの状態では 65MR 照射し、図 6-13 と同様の方法で粒子に応力をかけてその変形をみた。図 6-15 は 10 kg/cm^2 および 1000 kg/cm^2 の圧力をかけたときに、平滑な板と接したところの粒子の変形を示す。 10 kg/cm^2 の圧力では粒子は全く変形していないが、 1000 kg/cm^2 の圧力では歪んでいる。しかしながら粒子が大きく引き伸ばされたり押し潰されて個々の粒子の区別がつかなくなることはない。また接触面以外の内部の粒子は変形が少なくほぼもとの形態を保持していることが図(a)の右上の像で示される。照射後圧力をかけた試料はフィルム状になっているが、折り曲げると容易に破断した。

ディスパージョンをガラス板あるいは金属板に塗り付けて、これを 360°C の電気炉で 30 分熱処理し、その後室温まで冷却すると、試料の表面構造は図 6-16 の像になる。図の(a)は電気炉から取り出して室温で放冷したとき (360°C から室温まで約 5 分)、図(b)は電気炉内で放冷したとき (360°C から 260°C まで約 30 分) の像である。図(c)は図 6-11(b) と同様にカーボン膜上に分散した粒子を図 6-16(a) と同じ条件で熱処理したときの像で、これは透過電子顕微鏡で観察したものである。いずれも樹枝状の構造をとっているが、この構造の大きさは冷却速度によって決まり、 360°C の熔融状態からの冷却速度が小さいほど大きくなっている。

図 6-16(b) と同じ条件で熱処理した試料を液体窒素中で破断すると、その断面は図 6-17(a) になる。これと同じ面をレプリカ法により透過電顕でみると図(b)になり、バンド構造が明瞭に観察される。このバンド構造の幅は図 6-16(b) の樹枝状構造の幅と同じ大きさである。次にこの試料を室温空气中で γ 線を 50MR 照射すると、室温で破断でき、その破断面を観察すると図 6-17(c) となり、図 6-16(b) と同じ構造をとっていることがわかる。



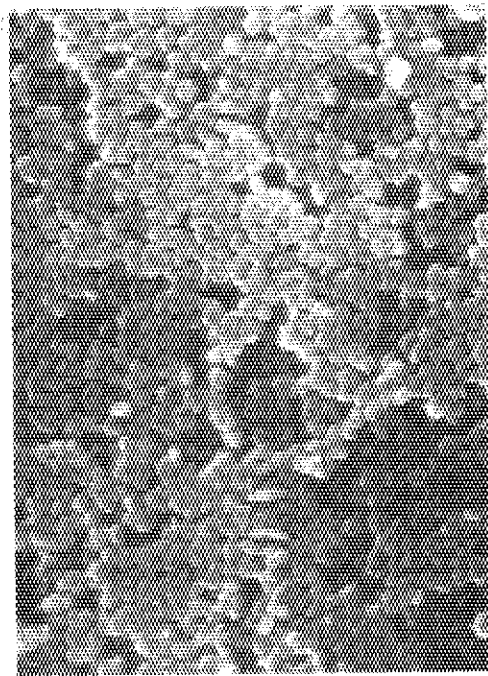
(a)



(b)



(a)



(b)

図6-13 Teflon 30-Jの粒子を室温でプレスしたときの粒子の変形
(a) 1000 kg/cm²プレス (b) 10 kg/cm²プレス

図6-14 テフロン生テープを室温空气中でγ線照射し、室温で破断
したときの面
(a) 10MR (b) 50MR照射

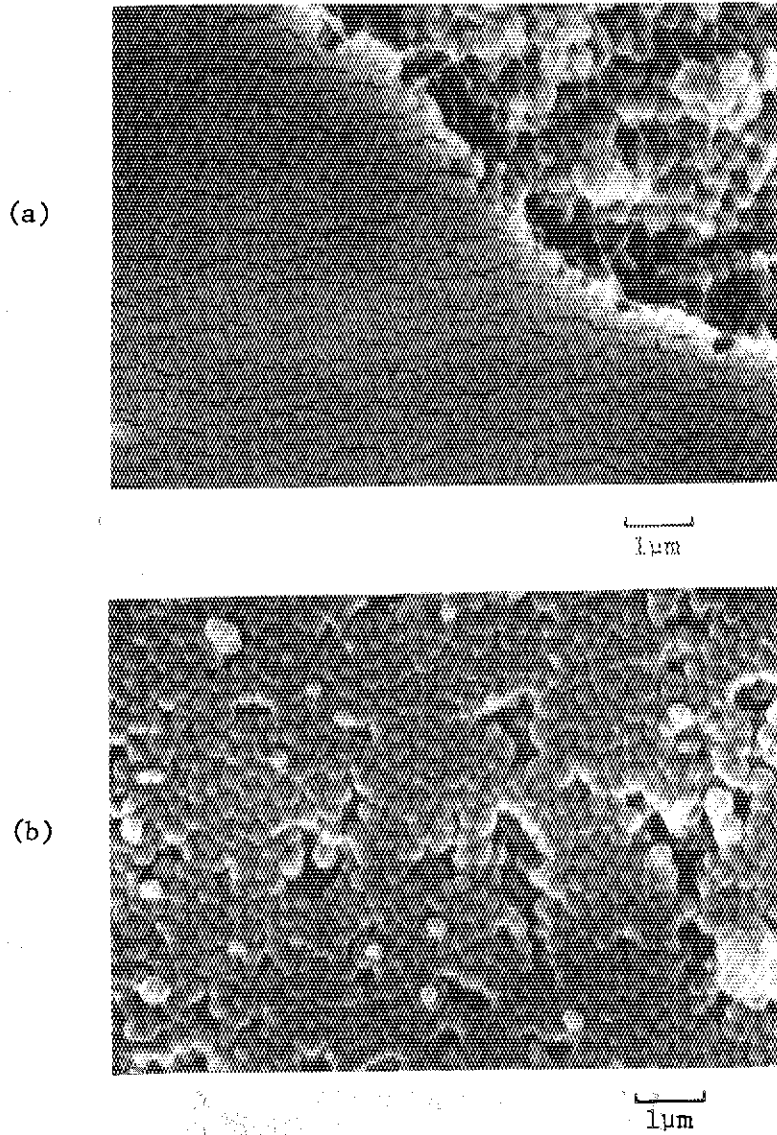


図 6 - 15 Teflon 30-J に γ 線を照射後, プレスしたときの粒子の変形
(a) 65 MR 照射後 1000 kg/cm^2 プレス
(b) 65 MR 照射後 10 kg/cm^2 プレス

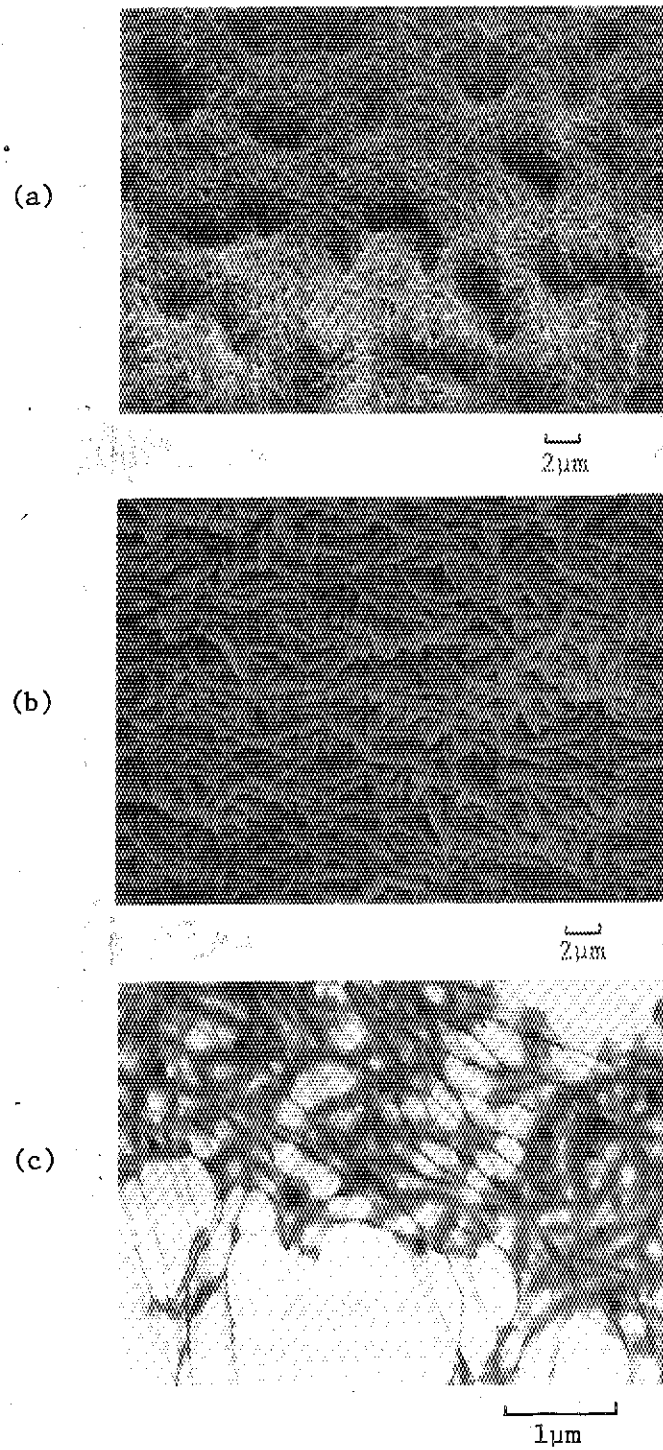


図 6-16 Teflon 30-J を 360℃ で焼成したときの表面構造
 (a) 360℃ から 30℃ まで 5 分間で冷却
 (b) 360℃ から 260℃ まで 30 分間で冷却
 (c) 360℃ から 30℃ まで 5 分間で冷却
 カーボン膜上で焼成し、透過電子顕微鏡で観測

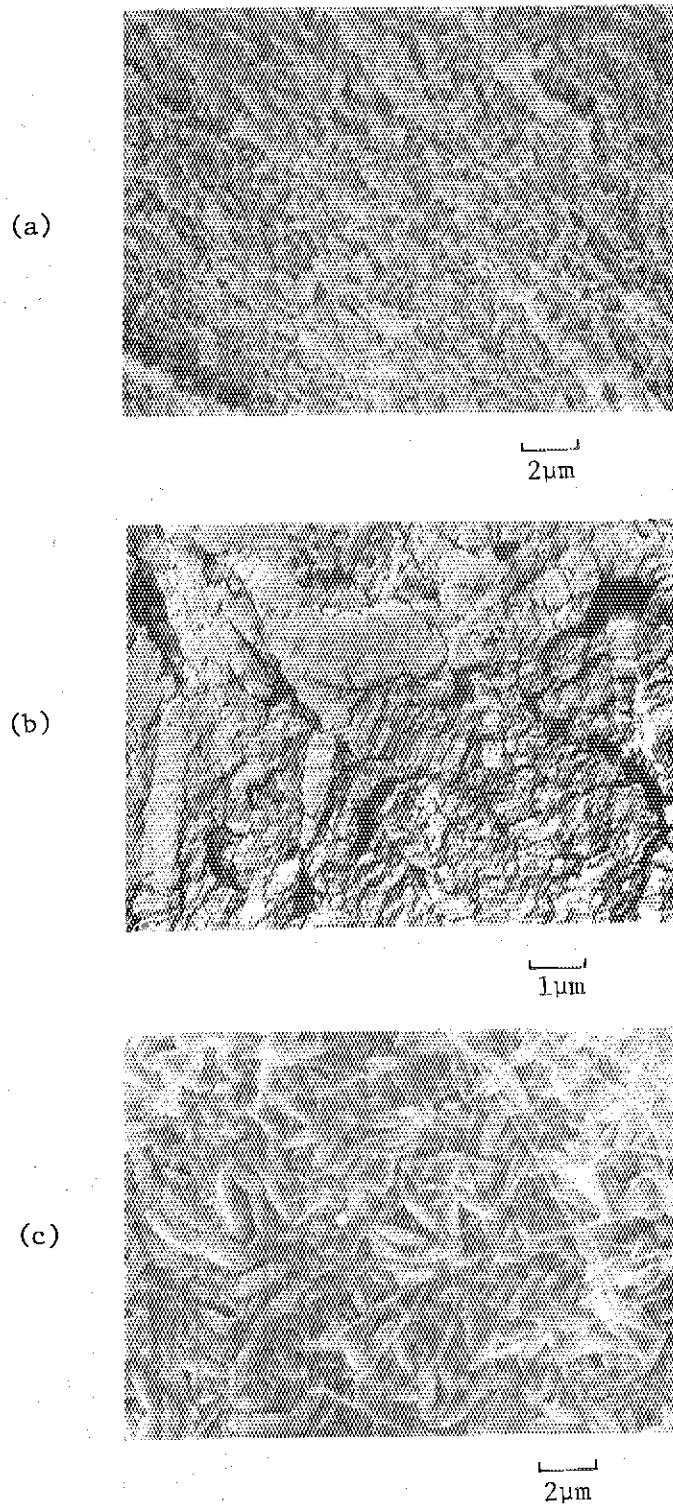


図 6 - 17 Teflon 30-J を 360°C で焼成し、徐冷したものの破断面
(a) -196°C で破断し、走査電子顕微鏡で観察
(b) -196°C で破断し、透過電子顕微鏡で観察
(c) 室温空气中で 50MR 照射し、室温で破断

6.2.4 考 察

(1) 粒子の性質

乳化重合で得られる微粒子状 PTFE の結晶化度が著しく高いことは前節で述べたとおりである。Rahl ら⁸⁾ もこの粒子の電子線回析の結果から単結晶と同程度の規則性を有していることを明らかにしている。ディスパージョンから分離した微粒子の微粉末は粘着性があり柔らかいが、これを繰返しロール加工したり、高い圧力でプレスすると成形物は硬し、個々の粒子が変形しているということは、粒子形が図 6-11 の形態では柔らかいが一度変形すると硬化するということを示している。このことは微粒子の結晶が折りたたみりボン構造をとり、結晶の分子鎖方向の大きさに比べて、その垂直方向の大きさ（ラテラル方向の大きさ）が極端に小さく同じオーダーの大きさであって、外部からの応力に対して結晶の分子鎖方向に結晶内ですべりを起し、容易に変形するものと考えられる。しかし一度すべりの起ったところは結晶の乱れとなり、分子鎖間のそれ以上のすべりを防げる働きをされると考えられる。一回のみロール加工した生テープは図 6-14 に示すように、一部の粒子が変形しているだけであるから柔軟性があるが、大部分の粒子が変形するような繰返しのロール加工あるいは高い圧力でプレス加工すると、硬化した粒子の集合体となり全体として柔軟性が失われることになる。粒子を折りたたみりボン構造とし、応力による変形をモデルで表わせば、図 6-18 の形態が考えられる。

放射線照射すると粒子は著しく硬化するが、これは照射によって分子鎖の切断が起り、粒子の結晶内に乱れが生ずるために、粒子を変形させたときと同じように、結晶内のすべりが阻止されるためと考えられる。したがってあらかじめ照射した粒子をプレス加工してフィルムに成形しても、応力に対して粒子はほとんど変形せず、また隣合った粒子間の接着性がないから、フィルムの引張り強度はなく、容易に破断できることになる。

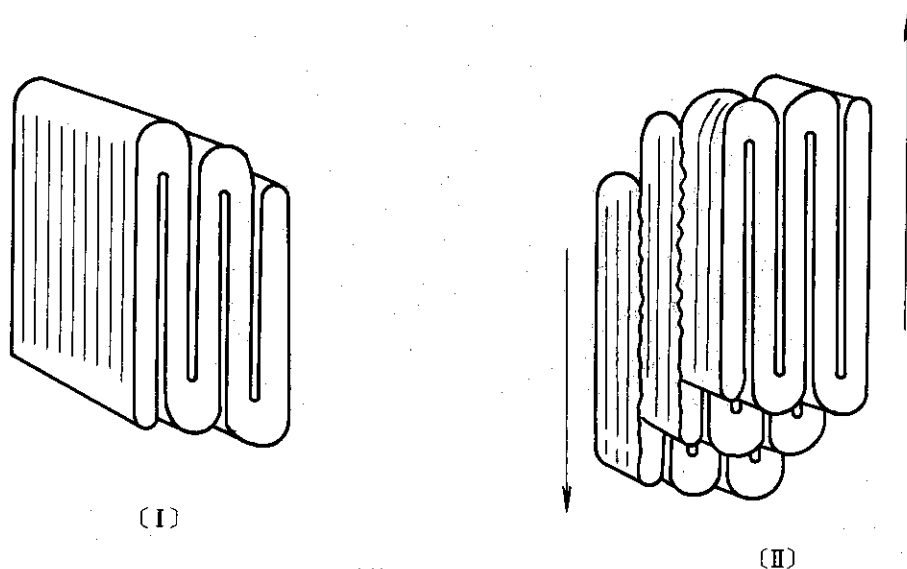


図 6-18 PTFE 粒子の形態

(I) 重合した後の粒子

(II) 矢印方向にズリ応力をかけたときの粒子の変形

ファインパウダーの粘着性は図6-12と6-14で見られる繊維状構造(フィブリル)と関係があると考えられる。O' Learyら¹⁸⁾はファインパウダーから発生するフィブリルを詳しく観察し、フィブリル内の構造について論じているが、それによるとフィブリルは分子鎖がフィブリルの方向に配列した微小な結晶が連結したものであり、その微結晶の大きさは径が450 Åで長さが475 Åであると報告している。図6-14で見られるフィブリルもO' Learyらの観測しているものと同じである。このフィブリルは粒子が互に接触して表面で付着していたものが引き離されるときに発生するものと考えられ、その長さは数μmに達することから、粒子の折りたたみリボンが解けることによってフィブリルになると見ることは妥当であろう。この現象が微粒子状PTFEの粘着性の原因であると考えられる。放射線を照射すると粒子が硬化した折りたたみリボンはその構造をほぐすことが難しく、したがって、引張り応力がかかってもフィブリルにならずに分断される。このことが室温においても生テープが容易に破断できる理由である。図6-14は照射量が増すほどフィブリルの発生が少なくなり破断が容易になることを示している。前節で述べた放射線重合PTFEの繊維状および棒状の形態を示す試料は粘着性も柔軟性もないが、これは結晶の完全性がよくないためであると考えられる。逆に粘着性があるPTFEというのは折りたたみリボン構造をもつ粒子状の形態をとる結晶の完全性がよいものに限られるということになる。

(2) 焼成にともなう粒子形の変化

微粒子状のPTFEを焼成すると図6-16に示す樹枝状の表面構造をとっているが、その内部を破断面から観察するとバンド構造をとっていることがわかる。バンド構造は結晶部であることはよく知られているから、この樹枝状構造は結晶のバンド構造を非晶部でおおっている状態と見ることができる。粒子から樹枝状構造への変化は図6-19のような過程を経るものとする。〔I〕は折りたたみリボンの粒子を表わす。融点以上の温度で各粒子は凝集して結晶の方向が同じになるように配列して〔II〕の状態をとり、冷却結晶化の過程で分子鎖が並んでいる部分は結晶となり、その周囲は非晶部になって、〔III〕のバンド構造に変ることになる。溶融状態で分子鎖がランダムにならず〔II〕のような状態をとると考える根拠は、PTFEの溶融粘度が著しく高く 10^{11} ポアズ²³⁾以上であるということである。このように高い粘度では、〔I〕の粒子はその折りたたみが解けて流動することが困難であり、結晶を形成していた分子鎖間が熱振動で広がり粒子全体が膨張して非晶化していると想像される。〔II〕の状態から結晶化させると、分子鎖の配向している部分から結晶化していくが、結晶化の速度を遅くする(冷却速度を小さくする)と、分子鎖が直線状になったextend結晶になろうとする力が働き、折りたたみリボンの粒子が、〔VI〕のように変化して、バンドの幅が増大するものと考えられる。バンドの幅が大きくなると、バンドの部分の割合がその周囲の非晶の部分に対して高くなり、結晶化度が増大することになる。

Symons²⁴⁾はファインパウダーを焼成して図6-16と同様の樹枝状構造を観察しているが、さらに彼は粒子を単一層に並べて焼成し厚さ150~900 Åの板状のPTFEを得ている。この板状のPTFEの電子線回折像は6点のスポットからなり、六方晶の単結晶になっていると報告している。これは図6-19のモデルにおいて、粒子が〔II〕のように平板状に配列し、

結晶化して枝状のバンド構造をとっているためであると考えれる。

次に焼成した試料に室温で照射すると、室温での破断面が表面構造と同じになることは、内部も表面と同じ樹枝状構造をとっていること、また照射によって結晶部よりは非晶部の方がより大きく劣化が進むために、図6-17に現れている破断面はバンド構造を包む非晶部が切断されたものであるといえる。逆に、未照射の焼成試料ではこの非晶部の結合力が強く、液体窒素温度で破断すると主として結晶部が切断され、バンド構造が観察されることになる。またこれを室温で延伸するとバンド構造が著しく変形されることはSpeerschneiderらによって報告²⁾されている。

照射によって非晶部が劣化することはPinkertonら²¹⁾によって指摘されているが、第5章のPTFEの照射効果の節においても、照射によって非晶部が分子鎖切断を起し、結晶化することが明らかにされている。

以上のごとく、焼成による樹枝状構造はバンド構造と一体をなすものであり、粒子から樹枝への変化は図6-19が一つのモデルである。この変化の過程を直接見ることが透過電子顕微鏡で試みたが、試料の支持膜の強度に問題があり、観察が困難であった。

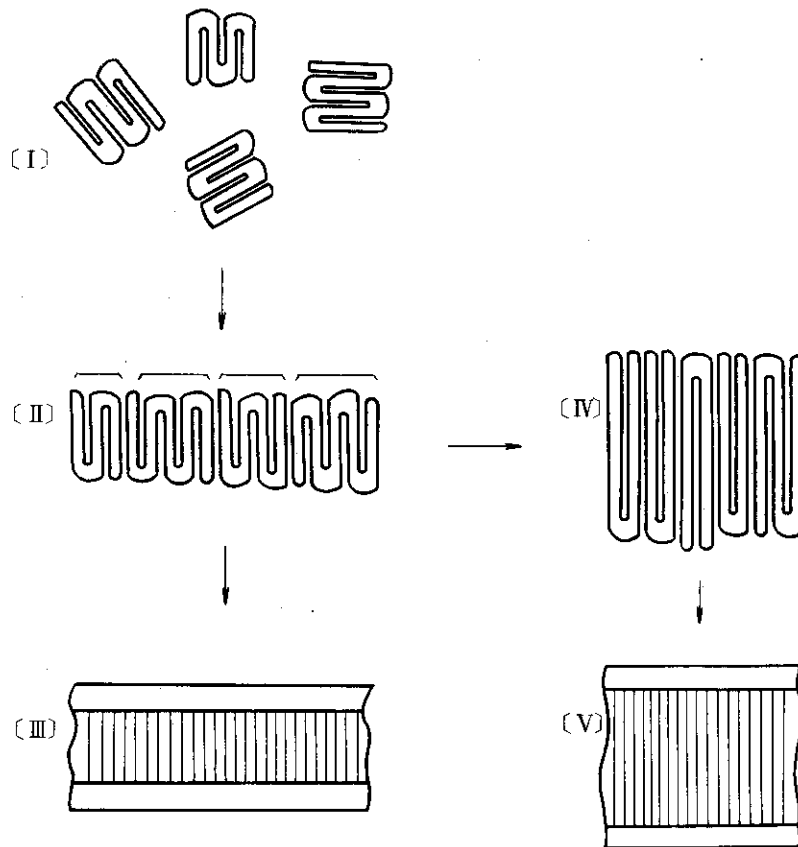


図6-19 PTFEを焼成するとき起る粒子からバンド構造への変化のモデル

- (I) 重合後の粒子
- (II) 熔融状態
- (III) 熔融状態(II)から急冷したときのバンド構造
- (IV) 熔融後結晶化温度で放置したとき
- (V) 熔融状態から徐冷したときのバンド構造

文献

- 1) C.W. Bunn, A.J.Cobbold, and R.P.Palmer, *J.Polym.Sci.*, 28, 365 (1958)
- 2) C.J. Speersneider and C.H.Li, *J.Appl.Phys.*, 33, 1871 (1962),
34, 3004 (1963)
- 3) L.Melillo and B.Wunderlich, *Kolloid-z.u.z-Polym.* 250, 417 (1972)
- 4) D.C. Basett and R.Davitt, *Polymer*, 15, 721 (1974)
- 5) G.P.KOO and L.G.Roldan, *J.Polym.Sci.*, A-2, 10, 1145, (1972)
- 6) F.Grimaud, J.Sanlaville, and M.Troussier, *J.Polym.Sci.*, 31, 525
(1958)
- 7) P.H.Geil, "Polymer Single Crystals" Interscience, New York, 1963
- 8) F.J.Rahl, M.A.Evanco, R.J.Fredericks, and A.C.Reimschuessel,
J.Polym.Sci., A-2, 10, 1337 (1972)
- 9) E.Hellmuth, B.Wunderlich, and J.M.Rankin, *J.App Polym. Symp.*, 2,
101 (1966)
- 10) M.J.Gall, *Polymer*, 15, 272 (1974)
- 11) R.P.Kusy and D.T.Turner, *J.Polym.Sci.* A-1, 10, 1745 (1974)
- 12) 宮本康彦, 竹村哲男, 九大工学集報 39, 9 (昭45)
- 13) T.Suwa, M.Takehisa, and S.Machi, *J.App.Polym.Sci.*, 18, 2249 (1974)
- 14) T.Suwa, M.Takehisa, and S.Machi, *J.App.Polym.Sci.*, 17, 3253
(1973)
- 15) T.Suwa, H.Nakajima, M.Takehisa, and S.Machi, *J.Polym.Sci.*, *Polym.*
Letter.Ed. 13, 369 (1975)
- 16) A.E.Tonelli, *J.Chem.Phys.*, 52, 4749 (1970)
- 17) L.Manderkern "Crystallization of Polymers" Mc Graw Hill, New
York (1964)
- 18) K.Oleary and P.H.Geil, *J.App.Phys.*, 23, 4169 (1967)
- 19) O.Yoda and N.Tamura, *Rep.Prog.Phys. J.* 16, 231 (1973)
- 20) T.Suwa, T.Seguchi, M.Takehisa, and S.Machi, *J.Polym.Sci.*, *Poly.*
Phys.Ed., 13, 2183 (1975)
- 21) T.Seguchi, T.Suwa, N.Tamura, and M.Takehisa, *J.Polym.Sci.*, *Poly.*
Phys.Ed. 12, 2567 (1974)
- 22) D.M.Pinkerton and K.R.L. Thompson, *J.Polym.Sci.*, A-1, 10, 1745
(1972)
- 23) 里川, 米谷, 山田, 小泉, 「ふっ素樹脂」プラスチック材料講座6, 日刊工業, 昭和44
年
- 24) N.K.J. Symons, *J.Polym.Sci.*, A-1, 1, 2843 (1963)

7. 総 括

本論文で放射線重合および高分子の照射効果に関して明らかにされた点を以下に総括する。

第2章で記述した研究はポリエチレンのラジカルがどのような過程を経てグラフト重合の開始種になるかを解明することから始まった。このために、ポリエチレンに捕捉されたアルキルラジカルの減衰機構を解析することを試みた。それによれば、減衰反応は1次反応あるいは2次反応という速度式では表わされず、ポリエチレンの結晶の大きさをパラメーターにして、ラジカルが結晶内を移動するという拡散の式を用いた新しい解析法によって、実験事実を合理的かつ定量的に説明されることが明らかとなった。このことから、ラジカル移動が減衰機構を支配していると結論づけられる。またアルキルラジカルがポリエチレンの主鎖に沿って移動する分子内移動か、主鎖間で移動する分子間移動か、のいずれかについては後者が支持された。さらに、移動の速度およびその活性化エネルギーも実験的に決定できた。ポリエチレンのラジカルが結晶内を移動し、結晶表面で反応するという事実はグラフト重合の問題のみならず、照射効果の解釈にも重要な示唆を与えるものと思われる。さらに耐放射線を向上させる場合に用いられる添加剤の効果についても有用な知見を与えるであろう。

第3章においてはポリエチレンへのグラフト重合の過程を活性種を通して観測した。ポリエチレンに捕捉されたラジカルがグラフト反応を開始させ、モノマーが付加して生長鎖ラジカルになりグラフト重合が進行していることを確認した。特にメタクリル酸メチルとブタジエンについては重合中の生長鎖ラジカルを明瞭に検出し、それらの濃度も定量できた。

アルキルラジカルを開始種とするグラフト重合では、重合が起り得る結晶表面へのラジカル移動速度が全体の反応速度を決定していることを明らかにした。特にグラフトさせるモノマーの濃度(蒸気圧)が高い場合には生長速度が大きくなり、開始速度が全体の反応速度の律速になっっている。これは一本のグラフト鎖についてみると、反応が開始されると、急速に生長し、高分子量のグラフト鎖が出来上がることを意味する。本実験では停止反応の機構および速度についての知見は得られなかったが、生長鎖末端の不均化反応か再結合反応で停止すると仮定すれば、グラフト反応の開始で消費されたポリエチレンラジカルの数とグラフト重合収率から平均のグラフト鎖の分子量が求められる。この方法によって求めた分子量はアルキルラジカルを開始種とした場合には数十万から数百万に達している。

アリルラジカルを開始種とするグラフト重合では、結晶表面に存在するアリルラジカルから重合が開始されるので開始速度がアルキルラジカルに比較して著しく大きく、重合生長速度と同じ程度の大きさであることが見いだされた。また開始速度はモノマーの濃度が高い程大きくなり、モノマーの蒸気圧の対数と比例関係にあることを明らかにした。グラフト重合収率はモノマー濃度が高くなると逆に低下するが、この理由はモノマー濃度が高いと開始速度が上がり、生長鎖末端の濃度も高くなるために停止反応速度が大きくなるからであると考えられる。したがって、この場合には重合反応は短時間で終了する。このときのグラフト鎖の分子量は開始反応で消費されるラジカル数に対して重合収率が低いから、小さくなり数百から数千である。アリルラジカルを活性種とするグラフト重合では開始速度が異常に大きい、これはこのラジカルが特別に反応性が高いからではなく、捕捉されている領域がポリエチレンの結晶の表面であ

り、モノマーとの接触が容易であるということを示した。本研究によって前照射法によるポリエチレンへのグラフト重合において、フリーラジカルの役割を明確にするとともに重合速度の解析を開始反応および生長反応の面からも定量的に行えることを見出した。

第4章においては、無機物に吸着されたモノマーの重合すなわち吸着相の重合をNMRおよびESRの磁気共鳴の手段で解析できることを明らかにした。ここでは特に250 MHzの高感度NMRによって重合中の収率を精度よく測定することが可能となり、吸着相重合の新しい研究方法が開拓できたものと考えられる。ゼオライトに吸着されたアクリロニトリルあるいはメタクリル酸メチルはゼオライトに吸収された放射線エネルギーをも受けとり、これらのモノマー単独に放射線を照射した場合よりも、数十倍も多い重合活性種が生成される。この活性種はモノマーを付加して重合生長鎖ラジカルに転換する。生長速度はモノマーの大きさと吸着剤であるゼオライトの孔の大きさとの関係で決められる。これは吸着されたモノマー分子の運動と関連しているからであると考えられる。重合収率および活性種の濃度変化の測定結果を合理的に説明できる速度式を導いた。それによれば、生長速度は重合度の増加につれて指数函数的に低下するために、高分子量の重合体を得るためには長時間の反応が必要になる。吸着相で得られた高分子は立体規則性をもっているが、これはモノマーの吸着のされ方に規則性があるためと推測される。したがって吸着剤とモノマーを適当に組み合わせることによって、立体規則性に特徴のある高分子を合成できる可能性があると思われる。

第5章の含フッ素高分子の照射効果については、ポリフッ化ビニリデン(PV_dF)とポリポリフッ化ビニル(PVF)のラジカル種を同定した。また PV_dF の架橋、切断に対する酸素の効果、ポリ四フッ化エチレン(PTFE)のラジカルの酸化反応とラジカルの安定性について新しい知見を得た。

PV_dF では三種類のラジカル種を同定し、アルキル型ラジカルについては構造を明らかにした。このためには配向した試料を使用し、これに捕捉されたラジカルのESRスペクトルを解析することによってラジカルの同定に成功した。 PV_dF は架橋型高分子と見られているが、架橋は真空中あるいは不活性ガス中で照射された場合であり、酸素が存在するところでは架橋は起らないことを明らかにした。すなわち空气中照射では試料がフィルムの場合に、線量率とフィルムの厚さが相関関係にあり、照射で生成されたラジカル間の結合反応とフィルムに透過する酸素分子との競争反応によって架橋が支配されているということである。

PVF では試料を150℃前後で延伸したときに最もよく配向することを確認し、その試料を使用してラジカル種を同定することができた。 PVF は低温ではF原子のとれたアルキルラジカルも捕捉されるが、最も濃度の高いラジカル種は PV_dF のアルキルラジカルと同じ型のものである。しかしその構造は PV_dF の場合とは異なることを明らかにした。 PVF の照射効果ではラジカルの同定以上の測定ができなかったが、この高分子は耐候性があると言われているので、放射線劣化の機構は興味のあるところである。しかし PVF の適当な溶媒が見い出されていないので、架橋、切断を評価する方法を開拓しなければならないと考えられる。

PTFEでは、未焼成の試料を中心にとり上げ、照射によって捕捉されたラジカルと酸素との反応を検討した。その結果酸化反応はPTFEの結晶内にも酸素が侵入してラジカルと結合して起っていること、酸素の侵入は結晶の分子運動によって支配されていることを明らかにした。

またラジカルの安定性は結晶の形態と完全性に依存していることがわかり、未焼成で結晶化度の著しく高い微粉末のPTFEが線量計として応用できることを見出した。

第6章の放射線重合PTFEの形態と物性の研究では、PTFEが重合条件によって粒子状、棒状あるいは繊維状で得られることをはじめて見出した。その形状の相違は重合時の分子量に依存していることを明らかにした。放射線乳化重合では、乳化剤を全く用いないで、水中にモノマーを分散させた条件で照射すると、水およびモノマーの放射線分解生成物が乳化剤の役割を果たすという放射線乳化重合の特異性を明らかにした。また乳化重合で得られる粒子状のPTFEの構造と物性を形態的に観測し、照射による変化および焼成にともなう形態の変化の過程を折りたたみリボン構造のモデルで解析した。

以上述べたように本研究によって放射線を用いた高分子合成、高分子反応の機構をESR, NMR, 電子顕微鏡を主体とした機器測定により解析し、これまでは推測の域であった反応途中の活性種の挙動を直接的にかつ連続的に観察する方法をとることによって反応過程について幾多の知見を得ることができた。本研究でとり上げたグラフト重合、吸着相重合、乳化重合、および高分子の照射効果はいずれをとってみても幅の広い研究対象である。特に反応機構の詳細な説明は残された大きな問題であるが、本研究で述べたような機器測定の手段によって、より深く解明されていくものと期待できる。反応機構が確実なものになれば、さらに新しい放射線の利用が開拓されるであろうと思われる。

謝 辞

本研究をまとめるにあたり、終始変らぬ熱心な御指導と有益な御指示を賜った北海道大学工学部 相馬純吉教授、日本原子力研究所高崎研究所 田村直幸博士に深く感謝の意を表します。田村博士には上司として直接御指導いただくとともに、共同研究者として常に惜しみない御協力をいただいた。

第4章は、フランス原子力庁サクレ研究所で行った研究であるが、この研究を御指導いただいた当研究所 Dr. Claud CHACHATY に深く感謝いたします。また、第5, 6章の共同研究者として、有益な助言と協力をいただいた日本原子力研究所高崎研究所 武久正昭博士、阿部俊彦博士(現 東海研究所)、幕内恵三氏、諏訪武氏に深く感謝いたします。

さらに、この機会を与え御支援いただいた日本原子力研究所高崎研究所技術開発課長 栗山将氏、ならびにNMR測定、X線測定で御協力いただいた早川直宏氏、依田修氏、および技術開発課諸氏に深く感謝いたします。

またラジカルの安定性は結晶の形態と完全性に依存していることがわかり、未焼成で結晶化度の著しく高い微粉末のPTFEが線量計として応用できることを見出した。

第6章の放射線重合PTFEの形態と物性の研究では、PTFEが重合条件によって粒子状、棒状あるいは繊維状で得られることをはじめて見出した。その形状の相違は重合時の分子量に依存していることを明らかにした。放射線乳化重合では、乳化剤を全く用いないで、水中にモノマーを分散させた条件で照射すると、水およびモノマーの放射線分解生成物が乳化剤の役割を果たすという放射線乳化重合の特異性を明らかにした。また乳化重合で得られる粒子状のPTFEの構造と物性を形態的に観測し、照射による変化および焼成にともなう形態の変化の過程を折りたたみリボン構造のモデルで解析した。

以上述べたように本研究によって放射線を用いた高分子合成、高分子反応の機構をESR, NMR, 電子顕微鏡を主体とした機器測定により解析し、これまでは推測の域であった反応途中の活性種の挙動を直接的にかつ連続的に観察する方法をとることによって反応過程について幾多の知見を得ることができた。本研究でとり上げたグラフト重合、吸着相重合、乳化重合、および高分子の照射効果はいずれをとってみても幅の広い研究対象である。特に反応機構の詳細な説明は残された大きな問題であるが、本研究で述べたような機器測定の手段によって、より深く説明されていくものと期待できる。反応機構が確実なものになれば、さらに新しい放射線の利用が開拓されるであろうと思われる。

謝 辞

本研究をまとめるにあたり、終始変らぬ熱心な御指導と有益な御指示を賜った北海道大学工学部 相馬純吉教授、日本原子力研究所高崎研究所 田村直幸博士に深く感謝の意を表します。田村博士には上司として直接御指導いただくとともに、共同研究者として常に惜しみない御協力をいただいた。

第4章は、フランス原子力庁サクレ研究所で行った研究であるが、この研究を御指導いただいた当研究所 Dr. Claud CHACHATY に深く感謝いたします。また、第5、6章の共同研究者として、有益な助言と協力をいただいた日本原子力研究所高崎研究所 武久正昭博士、阿部俊彦博士（現、東海研究所）、幕内恵三氏、諏訪武氏に深く感謝いたします。

さらに、この機会を与え御支援いただいた日本原子力研究所高崎研究所技術開発課長 栗山将氏、ならびにNMR測定、X線測定で御協力いただいた早川直宏氏、依田修氏、および技術開発課諸氏に深く感謝いたします。