

JAERI-M

7 5 3 5

ポリ塩化ビニルフィルムに対するアクリロニトリルの
放射線グラフト重合速度への反応液組成の影響および
フィルム断面内におけるグラフトポリマーの分布

1978年3月

橋本昭司・宇田川 昂・宮川明夫*・川上和市郎
中村好雄*・景山英一

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

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

ポリ塩化ビニルフィルムに対するアクリロニトリルの放射線グラフト重合速度への反応液組成の影響およびフィルム断面内におけるグラフトポリマーの分布

日本原子力研究所高崎研究所研究部

橋本昭司・宇田川昂・宮川明夫^{*}・川上和市郎・中村好雄^{*}

景山英一⁺

(1978年1月25日受理)

電子線によるポリ塩化ビニルフィルムに対するアクリロニトリルのグラフト重合について、ポリ塩化ビニルフィルムの膨潤状態がそれぞれ異なるときの反応挙動を検討した。また断面方向に生じたグラフトポリマーの分布、および得られたフィルムの2, 3の機械的性質について検討を加えた。

その結果、反応挙動はフィルム内のモノマーの消費速度と拡散速度との関係によって変化することが明らかになった。また、得られたグラフトフィルム断面の干渉顕微鏡による観察から、反応初期においては断面の中心でグラフトポリマーの密度が最大となり、反応が進むにつれてこの最大値は断面中心に対して対称位置に生じ、次第にフィルム表面に向って移動することが明らかとなった。最後に、得られたグラフトフィルムの100℃における引張り試験を行なった結果から、グラフト率20%の場合、未グラフトフィルムに比べてヤング率が3～4倍、切断強度および伸度はそれぞれ2～3倍高くなっていることがわかった。また、同一グラフト率のフィルムでも、モノマーのエタノール溶液を用いて反応を行なった場合のように、グラフトポリマーが部分的に集中しているときにヤング率が高くなることがわかった。

⁺ 現在、本部企画室 濃縮、再処理準備会

^{*} 群馬大学工学部

Radiation-Induced Graft Polymerization of Acrylonitrile onto
Poly (Vinyl Chloride) Film in Different Solvents

Shoji HASHIMOTO, Akira UDAGAWA, Akio MIYAKAWA*,
Waichiro KAWAKAMI, Yoshio NAKAMURA*, and Eiichi KAGEYAMA⁺
Division of Research, Takasaki Radiation Chemistry
Research Establishment, JAERI

(Received January 25, 1978)

Effect of the solvent upon graft polymerization of acrylonitrile onto poly(vinyl chloride) film by simultaneous irradiation was studied. Using an electron accelerator, irradiation was made at dose rate 10^5 rad/sec at room temperature. Graft concentration distribution in cross section of the film was measured by the interferometric method. Mechanical properties of the grafted film at 100°C were measured.

Initially the reaction rate increases with irradiation time, but decreases later. Graft concentration in cross section of the film is not uniform. There is a peak in the center first, which then moves toward film surface. This is possibly caused by change of the monomer concentration in the film; the concentration is determined by consumption rate of the monomer in the film and its diffusion from film surface.

Young's modulus of the 20 % grafted film is 3-4 times that of the ungrafted, and tensile strength and elongation are 2-3 times as high.

Keywords: Graft Polymerization, Acrylonitrile, Poly(Vinyl Chloride), Electron-Beam, Graft Concentration Distribution, Interferometric Method, Solvents, Chemical Reaction Rate, Films, Irradiation, Mechanical Properties.

⁺ Office of Planning, JAERI

* Faculty of Engineering, Gunma University

目 次

はじめに	1
1. グラフト重合反応	3
2. 干渉顕微鏡によるグラフトポリマー分布の検討	10
2.1 測定の原理	10
2.2 実験方法	11
2.3 結果および考察	11
2.4 干渉縞変位からのグラフト率分布の定量化の試み	12
3. グラフトポリマーの分布状態と機械的性質	24
Appendix : グラフトフィルム断面切片のテトラヒドロフラン中における膨潤挙動 によるグラフトポリマー分布の検討	26

Contents

Introduction	1
1. Graft polymerization in various solvents	3
2. Measurement of graft concentration distribution on the cross section by the interferometric method	10
2-1. Principle of measurement	10
2-2. Experimental procedures	11
2-3. Results and discussion	11
2-4. Estimation of the distribution of graft concentration	12
3. Mechanical properties of the heterogeneously grafted film	24
Appendix	
Observations of graft concentration distribution by swelling behaviors in tetrahydrofuran	26

はじめに

著者らは電子線同時照射法によるポリ塩化ビニル繊維へのアクリロニトリルのグラフト重合時における反応液組成の影響について検討した結果をすでに報告した。¹⁾ この結論について簡単に述べると、反応液としてアクリロニトリルモノマーの n -ヘキサン、 n -ヘプタンおよびシクロヘキサン溶液を用いると、同一線量において液中のモノマー濃度を变化させた場合グラフト率に極大および極小があらわれ、酢酸エチルを溶媒とすると液中のモノマー濃度を变化させても極大および極小は観察されなかった。この理由について種々の検討を行なった結果、次の二点から反応の初期速度および反応の経過にともなう反応速度の変化について説明することができた。すなわち、(1)として繊維の膨潤度が一定であれば繊維内モノマー濃度が高いほどグラフト速度は大きい。また、(2)として、繊維内モノマー濃度が一定であれば繊維の膨潤度が大きいほどグラフト速度は小さい。

次に厚さの異なるポリ塩化ビニルフィルムにアクリロニトリルモノマーを単独で用いてグラフト重合を行ないつぎの点を明らかにした。²⁾ すなわち、グラフト重合が進むにつれて反応は加速的に進行し、続いて速度低下があらわれる。反応の初期速度はフィルムの厚さが異なってもほぼ同一であるが、加速現象は厚いフィルムほど短時間で急激にあらわれ、また反応速度が最大となったのち低下して一定となったときの値は、厚いフィルムほど小さい。これらの現象はフィルム内でのモノマーの消費による膨潤度の低下（反応速度上昇の因子）と、膨潤度の低下によるモノマーの拡散速度の低下（反応速度低下の因子）とのバランスから説明できた。また、さらに得られたグラフトフィルムの断面方向におけるグラフトポリマーの分布について検討し、分布は反応初期では比較的均一であるが、照射時間が長くなると断面の中心にグラフトポリマーの密度の最大値があらわれ、このピークは照射時間の増大とともに断面の中心から左右対称にフィルム表面へと移動した。これらの現象についても、フィルム断面内の各位置におけるモノマーの消費速度と拡散によるモノマーの補給速度との関係から説明することができた。

以上のことからポリ塩化ビニルフィルムを用い、アクリロニトリルと他の溶媒との混合液中でグラフト重合を行なった場合、溶媒の種類あるいは液組成によってフィルムの膨潤度およびフィルム内モノマー濃度が異なるため、種々のグラフトポリマー分布を有するフィルムが得られると考えられる。そこで本報告では溶媒としてポリ塩化ビニルフィルムに対してそれぞれ特徴的な膨潤挙動を与えるメタノール、酢酸エチル、 n -ヘキサンを用いて反応を行なった際の反応挙動について検討した結果を第1章に示し、次に第2章ではこれらのフィルムの断面におけるグラフトポリマーの分布状態について干渉顕微鏡を用いて検討した結果を示した。なお、この章では干渉縞の変位から断面方向におけるミクロな意味でのグラフト率の分布の定量について検討を行なった結果についても述べた。第3章では、上記の反応によって得られるグラフトフィルムのうち同一

1) 橋本昭司, 宇田川 昂, 日馬康雄, 島田真知子, 景山英一, 日化誌, 1972, No 8, 1508-1514.

2) 橋本昭司, 宇田川 昂, 景山英一, 日化誌, 1973, No 6, 1188-1194.

グラフト率ではあるが分布状態の異なる三種のフィルムについて 100℃における引張り試験を行った結果について述べた。

最後に Appendix としてアクリロニトリルモノマーを単独で用い、厚さの異なるフィルムにグラフト重合させた場合におけるグラフトポリマーの分布をテトラヒドロフランによる膨潤状態と、干渉顕微鏡との両方から検討した結果を挙げた。

1. グラフト重合反応

1.1 実験方法

ポリ塩化ビニル (PVC) フィルムは所定量の PVC 粉末 (重合度 110) をテトラヒドロフランに溶解してガラス面上にキャストし、長時間自然乾燥させたのち、さらに一週間以上減圧乾燥したものを用いた。

アクリロニトリル (AN) は、使用直前にあらかじめ塩化カルシウムで乾燥したものを蒸留して用いた。メタノール、酢酸エチル、および *n*-ヘキサンは市販の特級品をそのまま使用した。

照射容器としては、ステンレス製の内径 80mm、内容積 120ml のシャーレー状で、その両側に窒素置換用のパイプをとりつけたものを用いた。この照射容器のふたの部分には、電子線の透過ができる限り妨げられないようにするため、厚さ 0.2 mm のアルミニウム板を使用した。また、容器本体とふたとの間には、パッキングを入れて気密を保てる構造とした。この反応器にフィルムを入れる場合、フィルムが底面に密着するのを防ぐため、ステンレス製の金網でできたスペーサーを反応器の底面に置き、その上にフィルムを乗せる方法をとった。さて、このようにしてフィルムを入れたのち、所定の組成に調整したモノマーとエタノール、酢酸エチル、あるいは *n*-ヘキサン混合液 10 ml を加えてふたをし、さらに液の蒸発を防ぐため、ドライアイス上で反応器を冷却しながら 4 l/min の速度で 2 分間窒素置換を行ない、置換用パイプの両端をコックでとめて室温に放置した。なお、置換ガスをチェックした結果、この条件下ではモノマーおよび溶媒はほとんど蒸発せず、液組成は変化しないことが確認された。冷却された反応器を室温に放置後、フィルムが膨潤平衡に達するのに要する時間は 90 分以下であった。したがって、本実験では室温で 90 分放置したのち、共振変圧器型電子加速器 (GE 社製 EBG) により、 10^5 rad/sec の線量率で所定時間の照射を行なった。照射後のフィルムは直ちに反応器から取り出してメタノール中で洗滌し、フィルム表面に付着したホモポリマーを取り除いて減圧乾燥し、重量測定を行なった。重量増加分の中にはグラフトポリマーだけでなく内部でホモ重合したポリマーも含まれている筈であるが、これらはすべてグラフトポリマーとして扱った。

1.2 結果と考察

Fig. 1.1 に AN : *n*-ヘキサン = 3 : 7 の混合液を用いて、厚さの異なるフィルムにグラフト重合を行なった場合のグラフト率の経時変化を示した。図からわかるように照射時間が約 15 秒以下では厚いフィルムほどグラフト速度が大きく、15 秒をこえ 45 秒以下では 0.19, 0.39, 0.08 mm の順に速度が大きく、さらに照射時間が大きくなると 0.08, 0.19, 0.39 mm の順に速度が大きい。比較のために AN のみを用いた場合におけるグラフト率の経時変化を Fig. 1.2 に示した。これらの図からわかるように AN と *n*-ヘキサン混合液を用いた場合においても AN モノマーを単独で用いた場合と同様、加速現象およびモノマーの拡散律速による速度低下があり、フ

フィルムが厚いほど加速現象が早くあらわれる。しかし、反応速度は全体的に混合液を用いた場合の方が低い。ところで、ANを単独で用いた場合とAN : n-ヘキサン = 3 : 7の混合液を用いた場合とでは、フィルムの膨潤度はどちらも約40%であるがフィルム内のモノマー濃度は混合液を用いた場合の方が小さい値となる¹⁾。それゆえ、Fig. 1.1とFig. 1.2との反応速度の差は、フィルム内モノマー濃度の差によって生じると考えられる。すなわち、Fig. 1.1においてはフィルム内モノマー濃度が低いため、反応初期からグラフト速度が小さく、反応液中のモノマー濃度が低いため拡散によるモノマーの供給速度も小さいのでその後のグラフト率も小さい。

Fig. 1.3 ~ 1.5に厚さ0.15 mmのフィルムを用い溶媒の異なる3種類のモノマー溶液で、それぞれの組成を変化させてグラフト重合反応を行なった場合の結果を示した。これらの反応の経時変化曲線には、それぞれ次のような特徴がある。すなわち、AN-エタノール混合液の場合、液中のモノマー濃度が小さいほど加速現象がすみやかにあらわれ、そして早く拡散律速の段階に達する。この拡散律速となった後の速度は他の混合液系に比して小さい。次に、AN-酢酸エチル混合液の場合では、逆に液中のモノマー濃度が大きいほど加速現象が早くあらわれている。最後に、n-ヘキサンを溶媒として用いた場合では、モノマー濃度が高い(100%)ときと低い(20%)ときに加速現象および拡散律速段階が速やかにあらわれており、この場合は特に複雑な挙動を示していると言える。次にこれらの反応挙動について考察する。

Fig. 1.6にANとエタノールの混合液中におけるポリ塩化ビニルの膨潤度、および内部モノマー濃度を示した。ただし、ポリ塩化ビニル繊維を測定試料として用い、測定方法は前報¹⁾に準じた。図中、エタノールが100%のときの膨潤度が約15%となっているが、実際には繊維は膨潤していないので、これはホールドアップによる重量増加と考えられる。この図から、エタノールを溶媒として用いた場合では、膨潤度および内部モノマー濃度はいずれも液中のモノマー濃度の増加に伴って単調に増加していることがわかる。また、Fig. 1.7はANと酢酸エチルの混合液中における膨潤度および内部モノマー濃度を示したものである。この図からわかるように、膨潤度は溶媒だけのとき180%で非常に大きく、モノマー濃度の増大にしたがって次第に低下している。内部モノマー濃度についてはエタノールを溶媒として用いた場合と同様に液中のモノマー濃度の増大にしたがって単調に増加している。すなわち、エタノールを溶媒とした場合と酢酸エチルを溶媒とした場合の反応挙動の差は、主として膨潤挙動の差によるものと考えられる。また前報¹⁾、Fig. 8からもわかるように、照射によってポリ塩化ビニルポリマーに生成した活性種の濃度は膨潤度が約10%以下の場合では膨潤度の増大とともに急激に低下し、それ以上の膨潤度では低下はゆるやかとなる。したがって膨潤度10%以下での違いが極端に反応に寄与するものと考えられる。それ故、エタノールを溶媒として用いた場合では、液中のモノマー濃度が低いときには内部モノマー濃度は小さいが、膨潤度も低いために活性種の消滅による反応速度の低下は小さく、そのため反応速度は大きくなる。しかし、一方で膨潤度が低いことによりモノマー溶液中からのフィルム内へのモノマーの拡散速度が小さいため、より早く拡散律速になると考えられる。酢酸エチルを溶媒として用いた場合では、液中のモノマー濃度が低いほど膨潤度は高く、フィルム内モノマー濃度も低いことから液中のモノマー濃度が低い場合では活性種濃度の低下および反応に必要なモノマーの濃度が低いという両方の要素により、反応初期におけるグラフト速度は極端に小さい。ただし膨潤度が高いことによりモノマーの拡散速度は大きいので、反応が拡散律速となる時

間はおそいと考えられる。モノマーとn-ヘキサン混合液中における膨潤度および内部モノマー濃度についてはここでは図は示さないが、その特徴は次のようであった。すなわち、膨潤度については、n-ヘキサンのみの場合ほとんど零であり、アクリロニトリル中では約40%である。モノマー濃度が60~80%の位置にブロードなピークを生じる。一方、内部モノマー濃度については、液中モノマー濃度が10%までは液中モノマー濃度の増大とともに急激に上昇し20~30%となる。液中モノマー濃度が10%を越える範囲では内部モノマー濃度はゆるやかに上昇し、AN中では約40%となる。そこでn-ヘキサンを溶媒とした液中でのグラフト速度について考えると液中のモノマー濃度が20%程度の場合では膨潤度は比較的小さく、一方モノマー濃度はすでに高い値となっている。しかし、液中モノマー濃度が20%をこえると内部モノマー濃度の増大は小さいにもかかわらず膨潤度がやや大きくなるため反応速度は低下する傾向となる。さらに100%付近になると内部モノマー濃度の増大および膨潤度の低下の両方の要素により、反応速度は再び上昇する。この点については前報¹⁾に詳しく議論したので参照されたい。

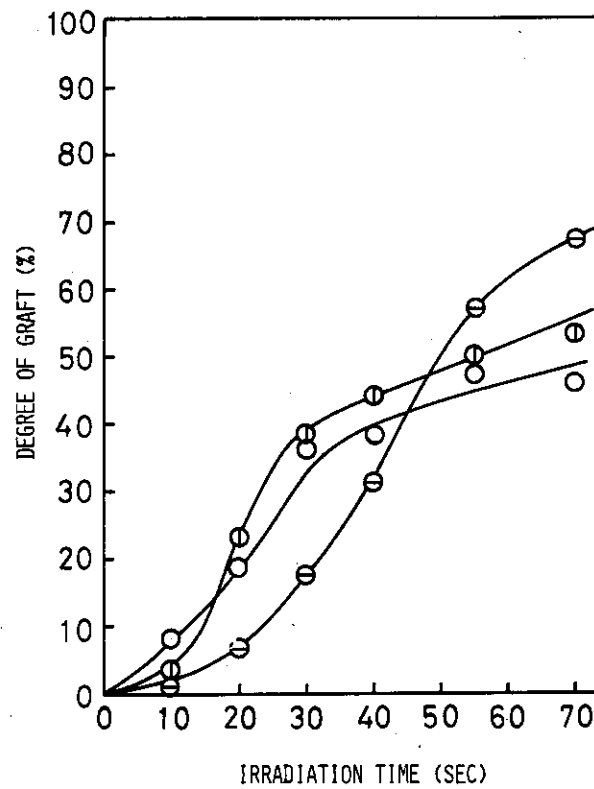


Figure 1.1 Degree of graft vs. irradiation time in monomer and n-hexane mixed solutions

monomer conc.; 30 %, dose rate; 10^5 rad/sec,

key	film thickness
⊙	0.08 mm
⊖	0.19
○	0.39

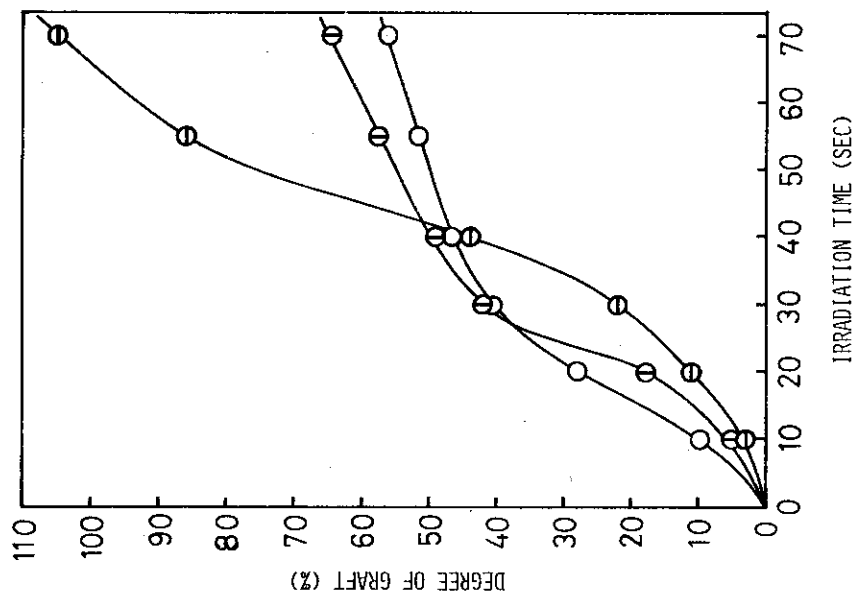


Figure 1.2 Degree of graft vs. irradiation time for various film thickness solution; AN monomer only, dose rate; 10^5 rad/sec,

key
 film thickness
 0.08 mm
 0.19
 0.39

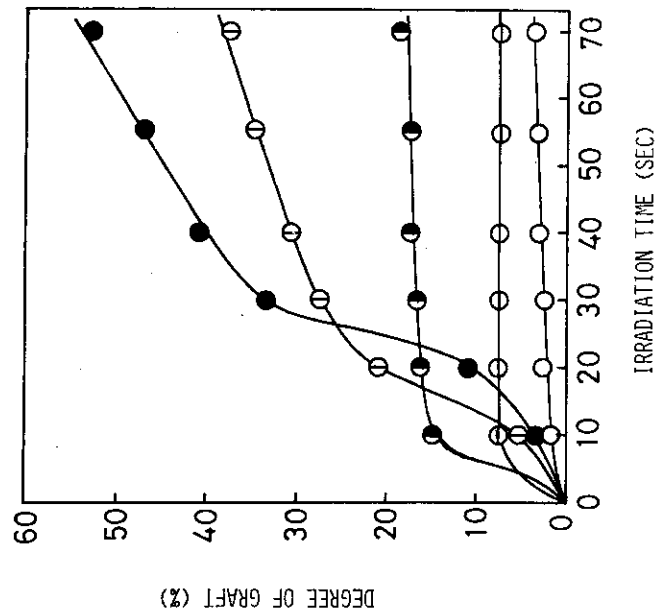


Figure 1.3 Degree of graft vs. irradiation time in monomer and ethanol mixed solutions dose rate; 10^5 rad/sec, film thickness; 0.15 mm,

key
 monomer conc.
 100 %
 80
 60
 40
 20

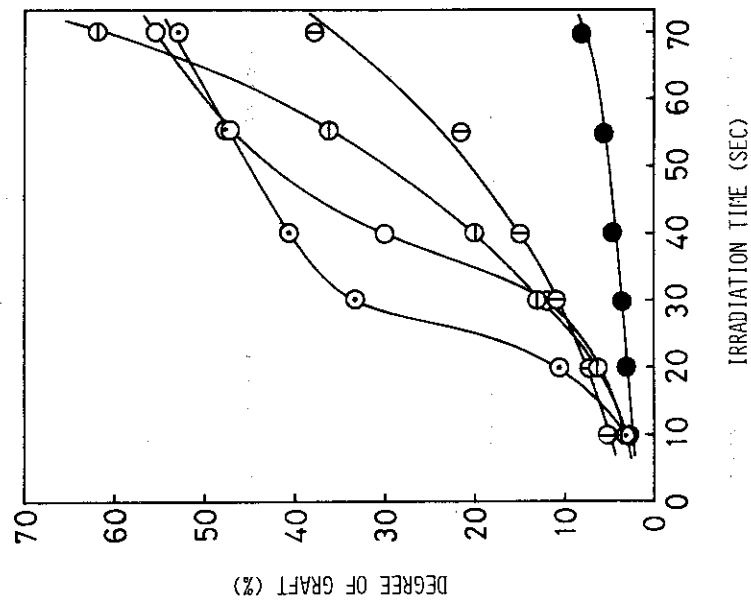


Figure 1.4 Degree of graft vs. irradiation time in monomer and ethyl-acetate mixed solution
dose rate; 10^5 rad/sec, film thickness; 0.15 mm,

key
monomer conc.
100 %
90
80
70
30

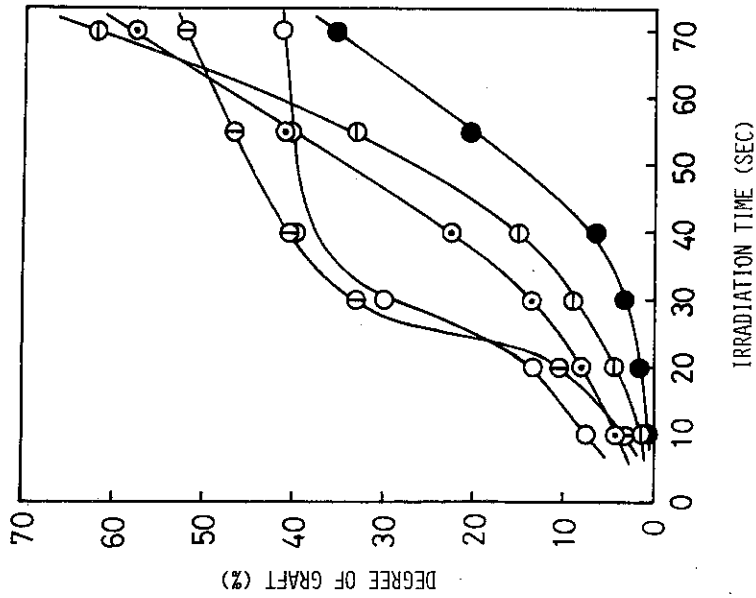


Figure 1.5 Degree of graft vs. irradiation time in monomer and n-hexane mixed solution
dose rate; 10^5 rad/sec, film thickness; 0.15 mm,

key
monomer conc.
100 %
80
60
40
20

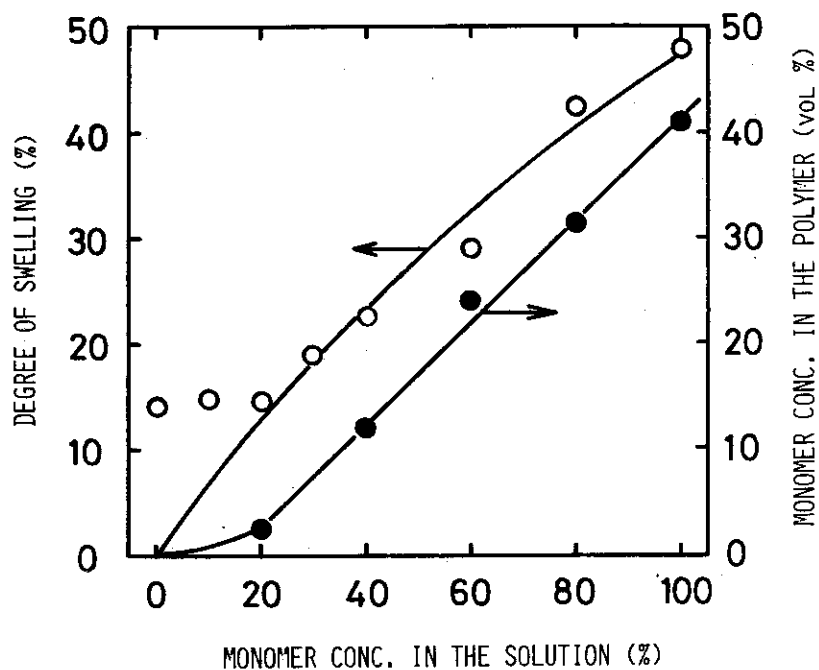


Figure 1.6 Degree of swelling and monomer concentration in the polymer as a function of monomer concentration in ethanol solution

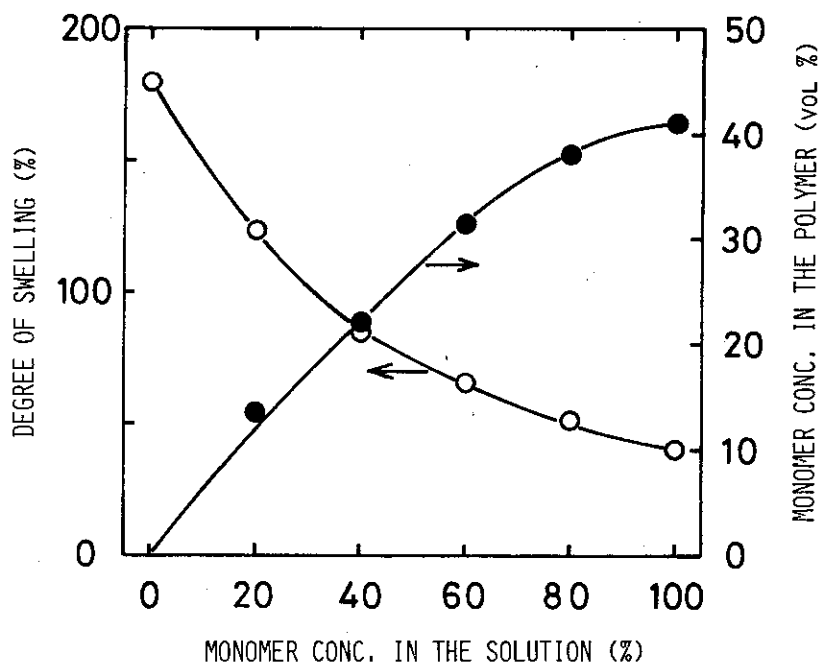


Figure 1.7 Degree of swelling and monomer concentration in the polymer as a function of monomer concentration in ethyl-acetate solution

2. 干渉顕微鏡によるグラフトポリマー分布の検討

干渉顕微鏡によるグラフトフィルム断面におけるグラフトポリマーの分布状態の観察については、すでに松尾らの報告がある。³⁾ グラフトポリマーの分布は、フィルム内でのモノマーの消費速度と拡散によるフィルム表面からのモノマーの補給速度のバランスの状態によって生じるので、松尾らのように γ 線を用いて反応を行なった場合、一般に線量率が低く、したがって反応速度が小さいのでモノマーの供給に比べて消費速度が小さいため、顕著な分布を生じさせるためには膨潤度を小さくするような液中で反応を行なったり、厚いフィルムを用いるなど反応条件の選択が必要と考えられる。しかし、照射線源として高線量率の電子線を用いる場合には消費と供給の大きさ関係から、広範囲の条件下で分布を生じさせることが可能と考えられる。ここでは異なる溶媒を用いてグラフト重合を行なって得られたフィルム断面のグラフトポリマー分布の観察を干渉顕微鏡を用いて行なった結果について述べる。

2.1 測定 の 原理

Fig. 2.1 に示すように向い合わせた2枚のハーフミラーの間に試料および浸漬液を入れ、上部より単色光を投射すると干渉縞を生ずる。ハーフミラー面を延長して一致した基線から浸漬液上に生じた n 番目の干渉縞までの距離を ℓ とすれば、次式が成立する。

$$2 n_0 \ell \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

ここで、 n_0 : 浸漬液の屈折率

θ : ハーフミラーの挟角 (非常に小さいものとする)

λ : 光波長

(1)式より、

$$\ell = \frac{1}{n_0 \sin \theta} \cdot \frac{n}{2} \cdot \lambda \quad (2)$$

干渉縞の間隔を $\Delta \ell$ とすれば、次式が成立する。

$$\ell + \Delta \ell = \frac{1}{n_0 \sin \theta} \cdot \frac{n+1}{2} \cdot \lambda \quad (3)$$

(1)式および(3)式より、

$$\Delta \ell = \frac{1}{n_0 \sin \theta} \cdot \frac{\lambda}{2} \quad (4)$$

3) H. Matsuo, I. Iino, M. Kondo, J. Appl. Polym. Sci., **7**, 1833(1963)

次に試料部分に生ずる干渉縞について、試料の屈折率が一樣でありその値を n_s 、試料の厚さを d とすれば次式が成立する。

$$2 \{ n_0 (l_s \sin \theta - d) + n_s d \} = n \lambda \quad (5)$$

(5)式より、

$$l_s = \frac{1}{\sin \theta} \left\{ \frac{1}{n_0} \left(\frac{n}{2} \lambda - n_s d \right) + d \right\} \quad (6)$$

試料が Fig. 2.2 に示すように屈折率の分布をもっている場合、(6)式は次のようにあらわすことができる。

$$l_s(x, y) = \frac{1}{\sin \theta} \left\{ \frac{1}{n_0} \left(\frac{n}{2} \lambda - n_s(x, y) d \right) + d \right\} \quad (7)$$

ここで、試料の屈折率は x 方向に分布をもつものとして $n_s(x)$ とすれば、(2)および(7)式より試料に生じる干渉縞の変位 $\varphi(x)$ は次式であらわされる。

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= l - l_s(x) \\ &= \frac{d}{\sin \theta} \left(\frac{n_s(x)}{n_0} - 1 \right) \end{aligned} \quad (8)$$

(4)式を(8)式に代入し $\sin \theta$ を消去すれば、次式が得られる。

$$n_s(x) = n_0 + \frac{\varphi(x)}{d} \cdot \frac{\lambda}{2} \quad (9)$$

したがって、(9)式より干渉縞の変位から試料の屈折率分布を求めることができる。もし、屈折率とグラフト率との関係が求められれば、フィルム断面の各部分におけるグラフト率分布を知ることができる。

2.2 実験方法

ミクロトームで切り出したグラフトフィルムの断面切片の干渉縞の観察は多重反射干渉顕微鏡（オリンパス MBI 型）を用いた。切片の厚さは約 25μ であり、浸漬液としては流動パラフィンを用いた。また光源としては $546 m\mu$ の単色光を用いた。

2.3 結果および考察

Table 2.1 に観察に用いた試料の反応条件を示した。Photo 2.1 および 2.2 はエタノールを溶媒として用いた場合の試料の干渉縞を示したものであるが、この系ではモノマー濃度 40% (R-95)、60% (R-105) で、グラフト重合はフィルム表面に集中して起っていることがわかる。これはフィルム内にすでに存在しているモノマーが先ず反応し、さらにフィルム表面から拡散に

より供給されるモノマーは、この溶液系では膨潤度が小さいのでフィルム表面付近にしか到達し得ないため、表面のグラフト率が高くなることに由来する。しかもグラフトポリマーはモノマーに対して溶解も膨潤もしないため、モノマーの拡散を一層妨げると考えられるのでグラフトが進むにつれてフィルム内部へはほとんどモノマーが供給されず表面にのみ反応が集中するためと考えられる。モノマー濃度 20% の場合、フィルム表面でのグラフト率が急激に高くなっている様子が干渉縞の変位からは観察されないが、これは表面のグラフトポリマー層が薄いためと考えられる。モノマー濃度 80% の場合 (R-107~111) ではグラフトポリマーのフィルム表面への集中は前述の例と比較してゆるやかであるが、これはフィルムの膨潤度がやや高くなり、モノマーの拡散速度が大きくなったためと考えられる。

Photo 2.3 および 2.4 は酢酸エチルを溶媒とした場合の試料であるが、この系ではモノマー濃度が低いとフィルム膨潤度は高く、しかもフィルム内のモノマー濃度が低いので反応速度は小さい。したがって、反応によるフィルム内モノマーの消費速度に比して、フィルム表面からのモノマーの拡散速度が充分大きいので、グラフトポリマーは比較的均一に分布し、エタノール系で見られるようなフィルム表面への集中は起りにくい。しかし、例えば R-41, 44, 45 および R-26, 28, 30 の試料のようにモノマー濃度が高くなると表面への集中化が起り始める。

Photo 2.5, 2.6 および 2.7 は n-ヘキサンを溶媒とした場合の試料を示したものであるが、モノマー濃度が低い場合において、より早く、グラフトポリマーのフィルム表面への集中化が起る。このような分布をとる理由はいずれの場合も反応の初期段階では反応速度が大きく、拡散律速となる時間が短いという反応挙動から容易に理解される。なお、Photo 2.8 は比較のため AN モノマー中で反応を行なった場合の結果を示したものである。

2.4 干渉縞変位からのグラフト率分布の定量化の試み

干渉縞の変位と屈折率分布 (グラフト率分布に対応する) の関係は先に述べたように (9) 式で示される。しかし、グラフト率分布を定量化するためには、グラフト率と屈折率との関係を測定する必要がある。そこで、ここでは先ずグラフト率と屈折率との関係を求めるための検討を行なった。

2.4.1 屈折率測定用試料の調製

ポリ塩化ビニルフィルムを内容積 30 ml のガラスアンプル中に入れ所定の組成からなる反応液 20 ml を加えたのち真空ラインに接続し、凍結脱気を繰り返して溶封切断し、Co-60 線源により γ 線照射を行なった。なおこの実験で γ 線源を用いたのは、できるだけ低線量率で照射を行なうことにより、フィルム断面におけるグラフトポリマーの分布を均一にするためである。Table 2.2 に試料 No および照射時間とグラフト率との関係を示した。グラフト率は照射時間に対してほぼ直線的に増加しており、電子加速器により高線量率の照射を行なった場合のようにグラフト重合の加速現象、モノマーの拡散律速による反応速度の低下現象は、いずれも観察されなかった。したがって、この反応により得られたフィルム断面のグラフトポリマー分布は均一であることが予想される。

2.4.2 干渉縞数の変化による屈折率の測定

測定方法 Fig. 2.3 に示すようにアルミニウムを蒸着しハーフミラーとした二枚のオプティカルフラットの間に、くさび形に切り出したサンプルを断面の部分を上にしておく。図中、bはaを上から見たものである。浸漬液としては屈折率既知の流動パラフィン- α クロルナフタリン混合液を用いた。ただし、この混合液の屈折率の測定にはアツベ屈折計を用いた。二枚のオプティカルフラットの角度を調整し完全に平行にすると、サンプルを除く視野には干渉縞が全くあらわれず、サンプル上にはサンプルと浸漬液との屈折率の差が大きいほど多くの干渉縞があらわれ、差が小さくなるにしたがって次第に干渉縞の数は少なくなる。さらにサンプルと浸漬液の屈折率が等しい場合には、サンプル上に全く干渉縞があらわれなくなる。そこで、フィルムの屈折率を知るためには屈折率の異なる浸漬液を数種用い、干渉縞の数と屈折率との関係をプロットし内挿により干渉縞の数が零となる点の屈折率の値を求めれば良い。なお、測定に用いた各試料とも干渉縞がフィルム表面に対して直角で直線状であったことから、これらのフィルムのグラフトポリマー分布は均一であることがわかった。

結果と考察 Fig. 2.4 に測定結果を示した。図の縦軸が零で対称となっているのは液の屈折率の増大により干渉縞の数が減少し、さらに屈折率が大きくなると今度は逆に縞の数が増加することを意味している。図から屈折率と干渉縞の数との関係は良好な直線関係となることがわかる。ここで、これらの直線のかたむきが試料によって異なっているのは、試料をくさび状に切断した際の角度が異なるためである。

グラフトフィルムの屈折率がポリ塩化ビニルとポリアクリロニトリルの比によって決定されると仮定すれば

$$n = (n_1 - n_2) \frac{w_1}{w_1 + w_2} = n_2 + \frac{n_1 - n_2}{1 + G} \quad (10)$$

ただし、 n_1 、 n_2 はポリ塩化ビニルおよびポリアクリロニトリルの屈折率、 w_1 、 w_2 はフィルム単位面積内のポリ塩化ビニルおよびポリアクリロニトリルの重量、 G はグラフト率(%)である。Fig. 2.4 の各直線の内挿により求めた屈折率 n と(10)式より算出した n_2 の値をTable 2.3 に示した。 n_2 はポリアクリロニトリルの屈折率であるから先の仮定が正しければグラフト率によらず一定値となる筈である。Table 2.3 からわかるように、 n はグラフト率が高いほど小さな値となり、また n_2 は大略、一定値とはなるがばらついており、十分な精度とは言えない。そこで次に干渉縞の変位から屈折率を求める方法について検討を行なった。

2.4.3 干渉縞の変位からの屈折率の測定

測定方法 (9)式を用いれば浸漬液上における干渉縞に対する試料上の干渉縞の変位から屈折率の値を算出することができる。しかし、断面切片の厚さ d 、を知ることは困難なので同一試料切片を屈折率 n_1 、 n_2 なる液に浸漬して測定を行なうこととした。すなわち、(9)式より

$$\frac{y_1}{\Delta \ell_1} = \frac{2d}{\lambda} (n - n_1) \quad (11)$$

$$\frac{y_2}{\Delta l_2} = \frac{2d}{\lambda} (n - n_2) \quad (12)$$

(11) および(12)式より d , λ を消去すれば

$$\frac{y_{10}}{y_{20}} = \frac{n - n_1}{n - n_2} \quad (13)$$

ただし, $y_{10} = y_1 / \Delta l_1$, $y_{20} = y_2 / \Delta l_2$ である。ここで注意すべきことは y_{10} および y_{20} の測定精度は3桁であり, 一方, n_1 , n_2 の精度は5桁である。そこで計算精度を下げないため(13)式を変形せずに n の値を試行錯誤法により求めれば良い。試料と浸漬液との干渉縞の対応関係を知るため切片の端をさらに“切り出しナイフ”状にマイクロームでカットして用いた。

結果と考察 Photo 2.9 に試料上と浸漬液上での干渉縞の対応関係の例を示した。Photo 2.9 の a は未グラフトフィルム A-37, b はグラフト率 23.5% の A-28 である。“切り出しナイフ”状にカットした部分があるため浸漬液上の干渉縞と試料上の干渉縞とが連続的に接続され, 縞の対応関係が良くわかる。なお, 浸漬液は共に流動パラフィンを用いている。(13)式を用いて屈折率を算出した結果をフィルム A-37 について示せば

$$n_1 = 1.5048 \quad (\text{塩化パラフィン})$$

$$n_2 = 1.4867 \quad (\text{流動パラフィン})$$

$$y_1 = 16.1/3, \quad y_2 = 22.7/5$$

$$\Delta l_1 = 16.7, \quad \Delta l_2 = 22.3$$

したがって

$$y_{10} = y_1 / \Delta l_1 = 3.11, \quad y_{20} = y_2 / \Delta l_2 = 4.91$$

(13)より試行錯誤法により n を算出すると $n = 1.5360$ が得られる。Table 2.4 に上記と同様にして求めた屈折率との関係を示した。これらの値は Table 2.3 の値と大略一致はするがその精度は必ずしも良好とは言えず, しかも Table 4.3 中のグラフト率 42.1% と 60.6% の場合とでは屈折率の大きさの関係が逆転していることがわかる。

2.4.4 グラフト率分布の定量化に関する結論

干渉顕微鏡を用いてグラフト率とフィルム屈折率との定量的関係を求めるため検討を行なったが必ずしも良好な結果は得られなかった。たとえば, 同一試料を用いても, 良好な精度で屈折率が一致せず, また, 異なるグラフト率のフィルムで当然期待されるべき大きさ関係が逆転するような測定結果が得られたりした。このような測定結果のばらつきの原因として次の理由が考えられる。すなわち, たとえば未グラフトフィルムをアクリロニトリル中で膨潤させた後, メタノール中に浸漬し, 乾燥を行ない, その断面を干渉顕微鏡により観察したところ, グラフト率の分布により得られるような干渉縞の変位があらわれた。このことから, フィルムの屈折率はその履歴により若干異なると考えられる。そこで, 反応後の処理の差や, 測定中の取り扱いによっては同一

グラフト率のフィルム，または同一の試料であっても多少の屈折率の差が生じるであろう。しかも，これらの影響は試料の調整，屈折率測定のプロセスで避けることはできない。そこで屈折率の測定からグラフト率の分布を精度良く定量化することは不可能と考えられたため，グラフト率の分布に関する考察は定性的なものに留めざるを得なかった。

Table 2.1 List of the experimental conditions for grafting of film

No	AN conc.	solvent	irradiation time	graft %	photo
R-107	80 %	ethanol	20 sec	20.9	2.1-1
R-108	"		30	27.2	-2
R-109	"		40	30.6	-3
R-110	"		55	34.7	-4
R-111	"		70	37.3	-5
R-84	20		70	3.6	2.2-1
R-95	40			7.5	-2
R-105	60			18.8	-3
R-26	90	ethyl-acetate	40	29.8	2.3-1
R-28	"		55	46.8	-2
R-30	"		70	54.9	-3
R-41	80		40	20.0	-4
R-44	"		55	35.8	-5
R-45	"		70	61.5	-6
R-15	30		70	8.1	2.4-1
R-54	70		55	21.3	-2
R-57	"		70	37.7	-3
R-147	80	n-hexane	55	33.2	2.5-1
R-148	"		70	61.8	-2
R-149	60		55	20.5	-3
R-150	"		70	35.5	-4
R-151	40		40	22.4	2.6-1
R-129	"		55	41.0	-2
R-132	"		70	57.8	-3
R-115	20		30	30.2	2.7-1
R-152	"		40	40.0	-2
R-121	"		55	40.3	-3
R-122	"		70	41.3	-4
R-65	100	————	30	33.2	2.8-1
R-66	"		40	40.5	-2
R-67	"		55	46.8	-3
R-68	"		70	52.4	-4

film thickness; 0.15 mm, dose rate; 10^5 rad/sec

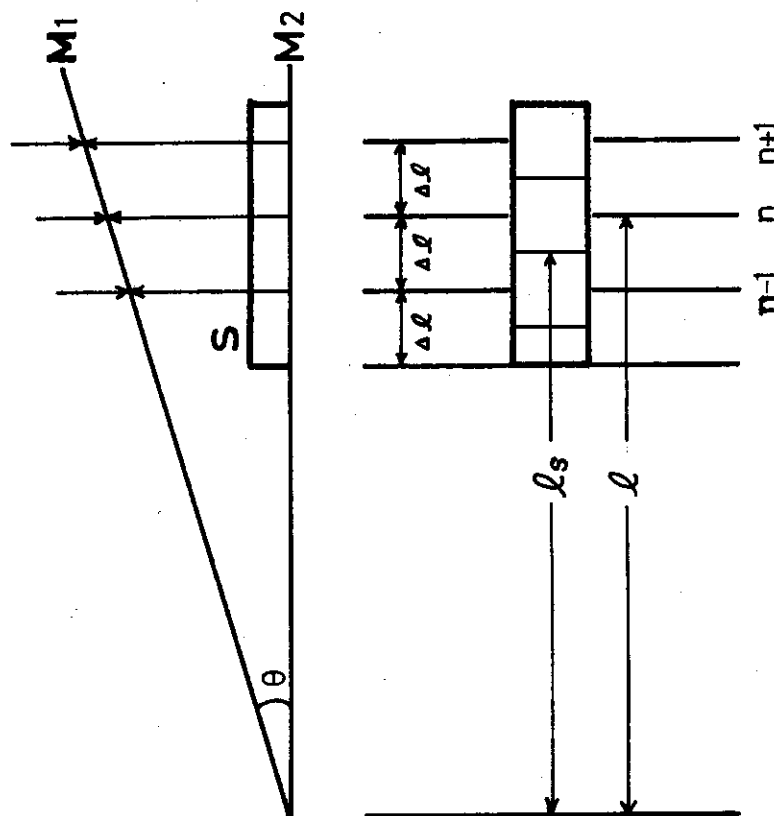


Figure 2.1 Interference fringe of reflected rays
 M_1 , M_2 ; silvered optical flats, S ; sample.

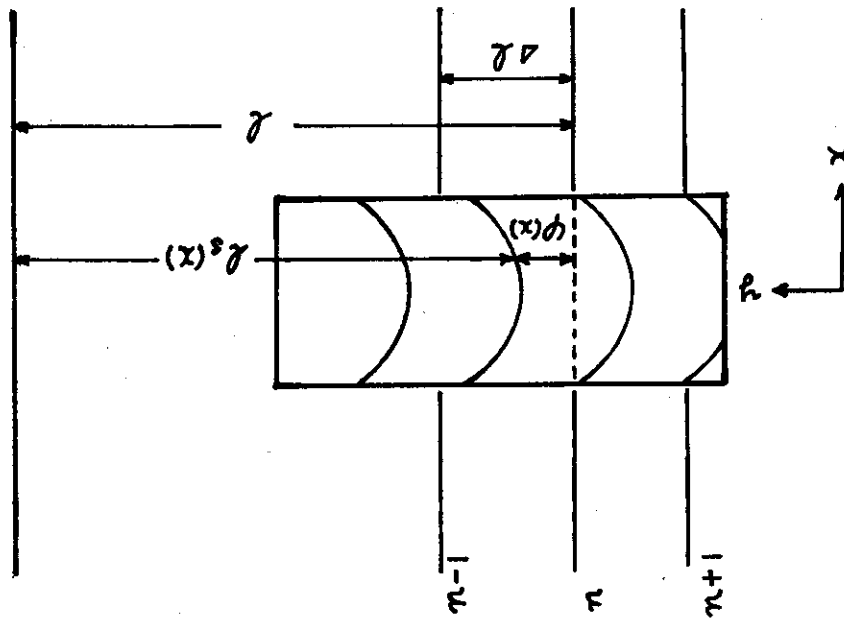


Figure 2.2 Schematic figure of interference fringe
in the cross section of grafted film

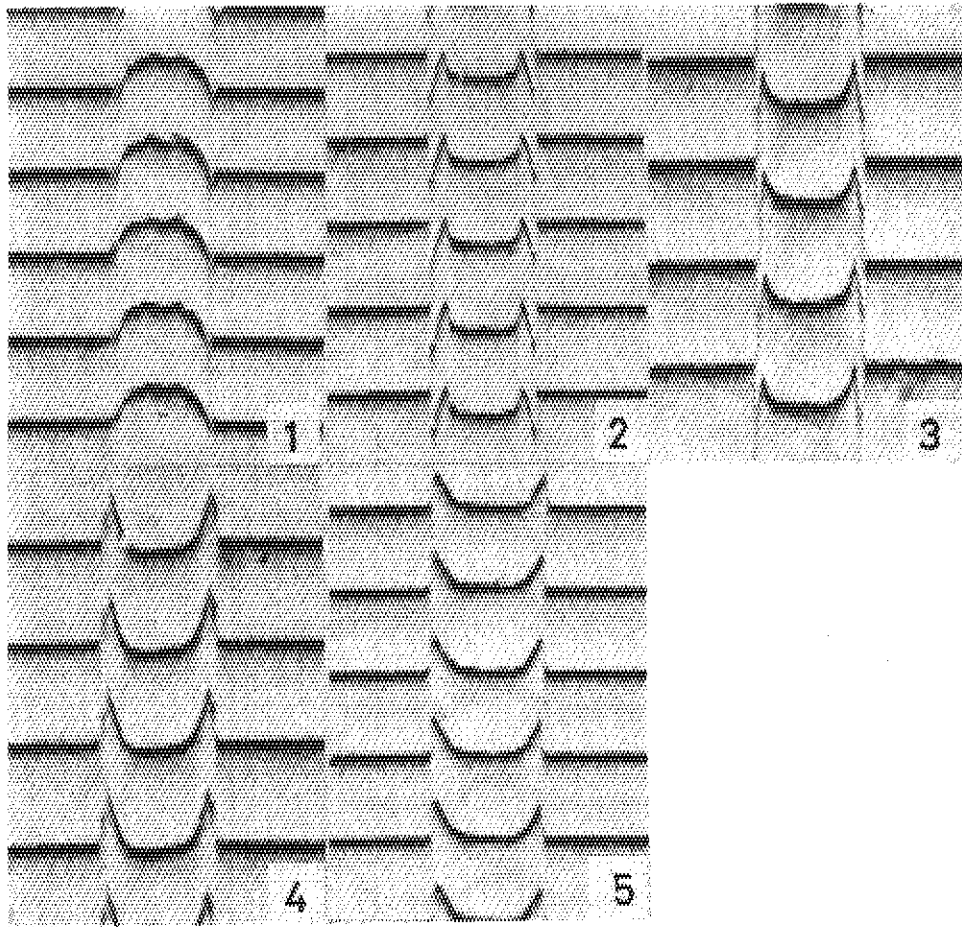


Photo 2.1 Interference fringe in the cross section of the films grafted in monomer and ethanol mixed solution sample; 1: R-107, 2: R-108, 3: R-109, 4: R-110, 5: R-111.

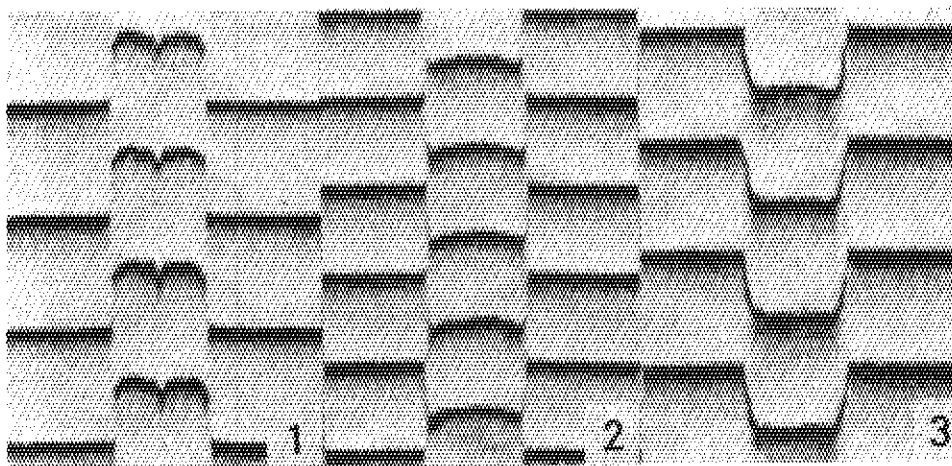


Photo 2.2 Interference fringe in the cross section of the films grafted in monomer and ethanol mixed solution sample; 1: R-84, 2: R-95, 3: R-105.

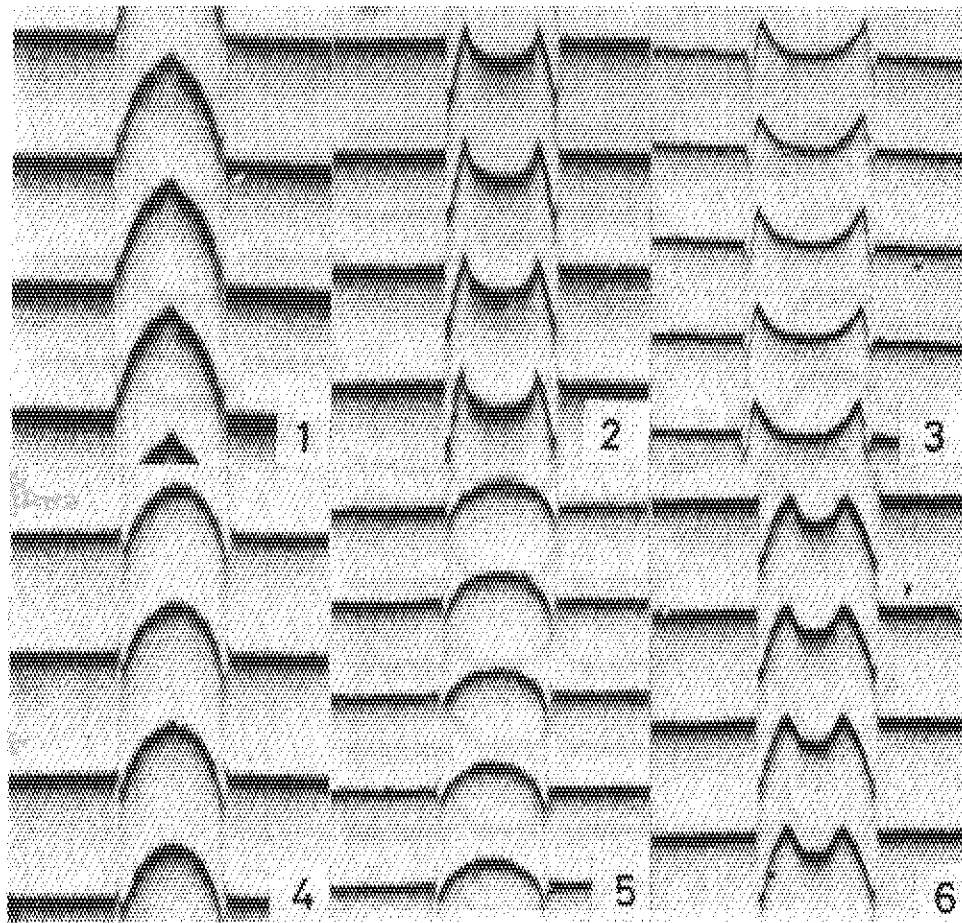


Photo 2.3 Interference fringe in the cross section of the films grafted in monomer and ethyl-acetate mixed solution
sample; 1: R- 26, 2: R-28, 3: R-30, 4: R-41, 5: R-44, 6: R-45.

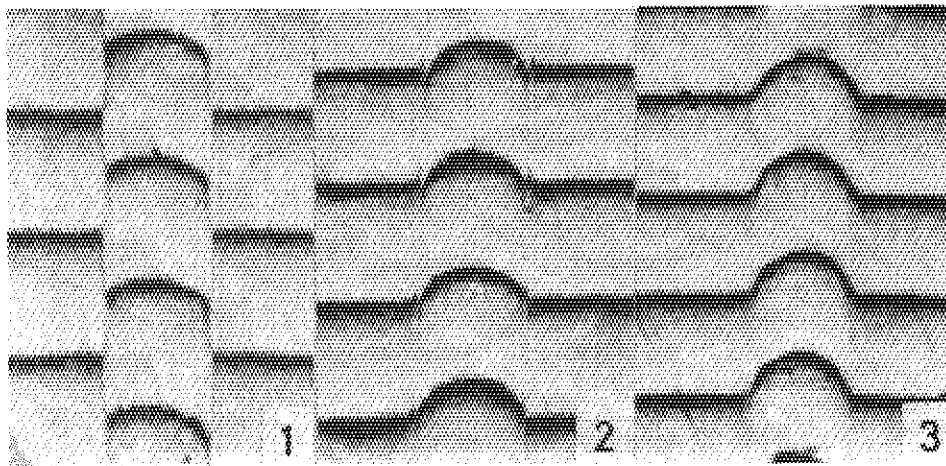


Photo 2.4 Interference fringe in the cross section of the films grafted in monomer and ethyl-acetate mixed solution
sample; 1: R-15, 2: R-54, 3: R-57.

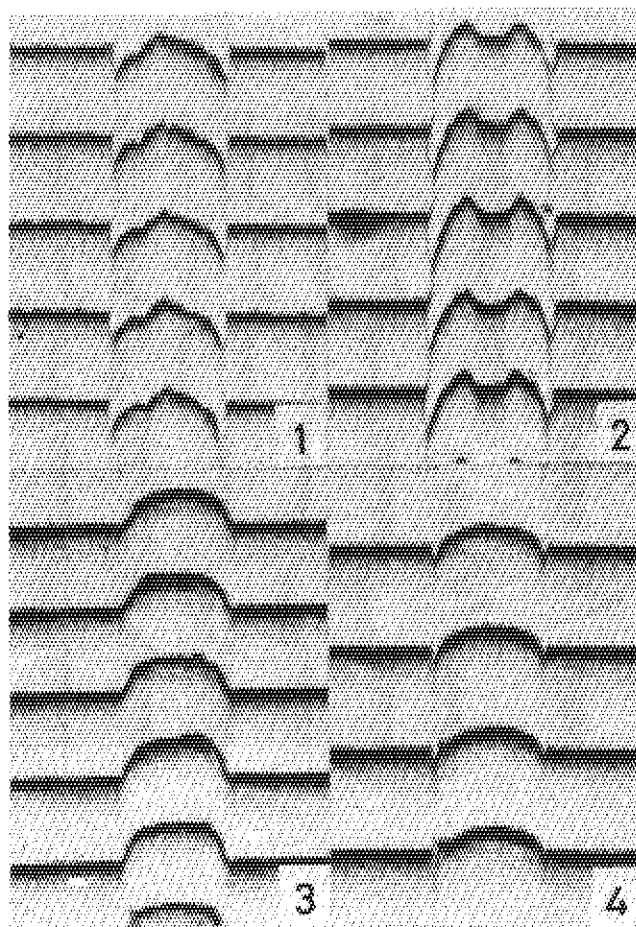


Photo 2.5 Interference fringe in the cross section of the films grafted in monomer and n-hexane mixed solution

sample; 1: R-147, 2: R-148, 3: R-149, 4: R-150.

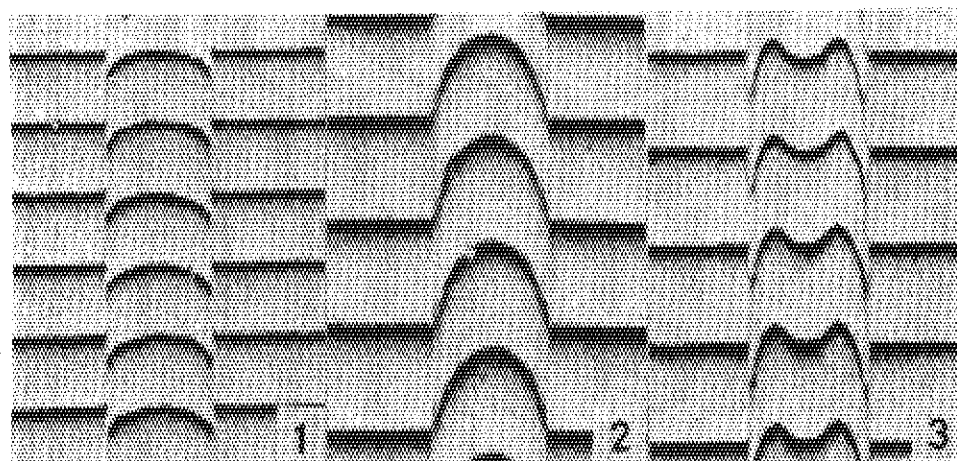


Photo 2.6 Interference fringe in the cross section of the films grafted in monomer and n-hexane mixed solution

sample; 1: R-151, 2: R-129, 3: R-132.

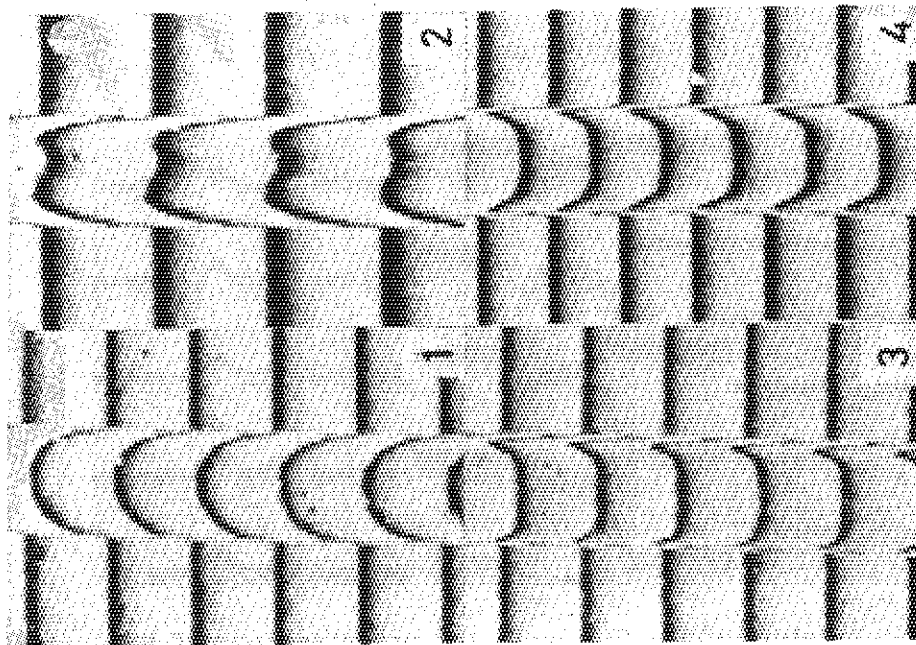


Photo 2.7

Interference fringe in the cross section of the films grafted in monomer and n-hexane mixed solution

sample; 1: R-115, 2: R-152, 3: R-121, 4: R-122.

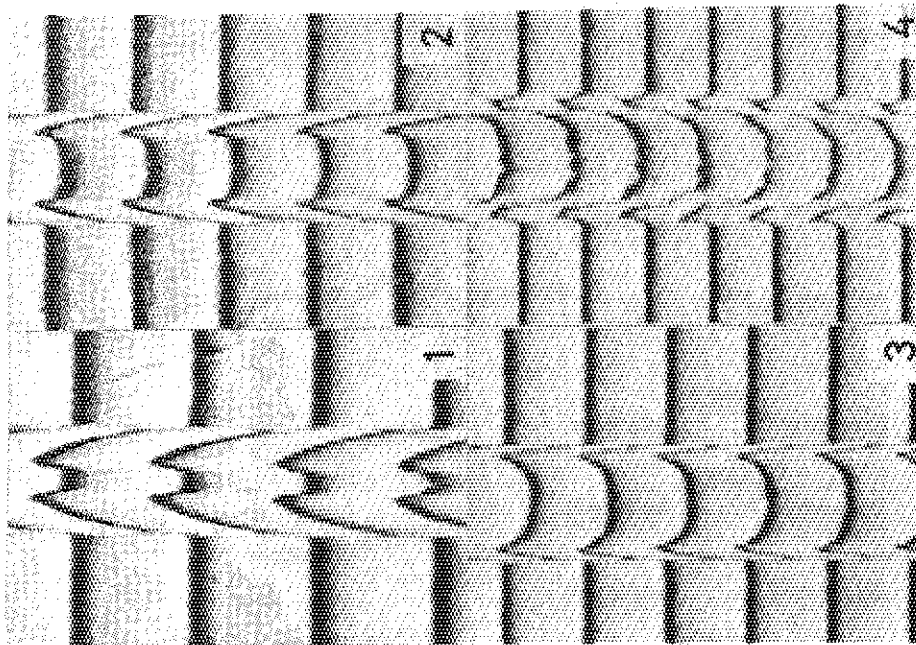


Photo 2.8

Interference fringe in the cross section of the films grafted in monomer

sample; 1: R-65, 2: R-66, 3: R-67, 4: R-68.

Table 2.2 Films used for measurement of refractive index

No	irradiation time	graft %
A-37	0 min	0
A-28	30	22.5
A-29	60	42.1
A-36	90	60.6
A-39	150	90.6

film thickness; 0.28 mm
dose rate; 5×10^5 r/hr (γ -ray)
AN conc. in the solution; 30 %
solvent; n-hexane

Table 2.3 Refractive index of the grafted films obtained from Fig. 2.4

No	graft %	n	n_2
A-37	0	1.5395	—
A-28	22.5	1.5305	1.4914
A-29	42.1	1.5242	1.4878
A-36	60.6	1.5232	1.4965
A-39	90.6	1.5221	1.5028

Table 2.4 Refractive index of the grafted films calculated by eq 13

No	graft %	n
A-37	0	1.5360
A-28	22.5	1.5292
A-29	42.1	1.5222
A-36	60.6	1.5230
A-39	90.6	1.5218

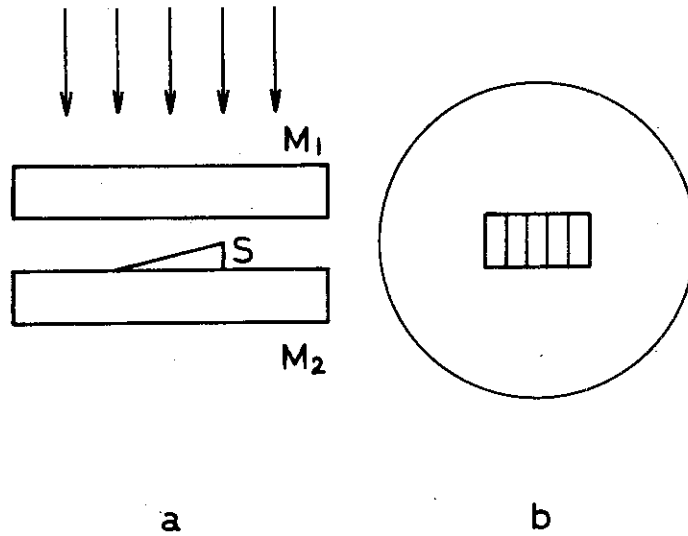


Figure 2.3 Measurement of refractive index of the film by the interferometric method

M_1 , M_2 ; silvered optical flats, S ; sample.

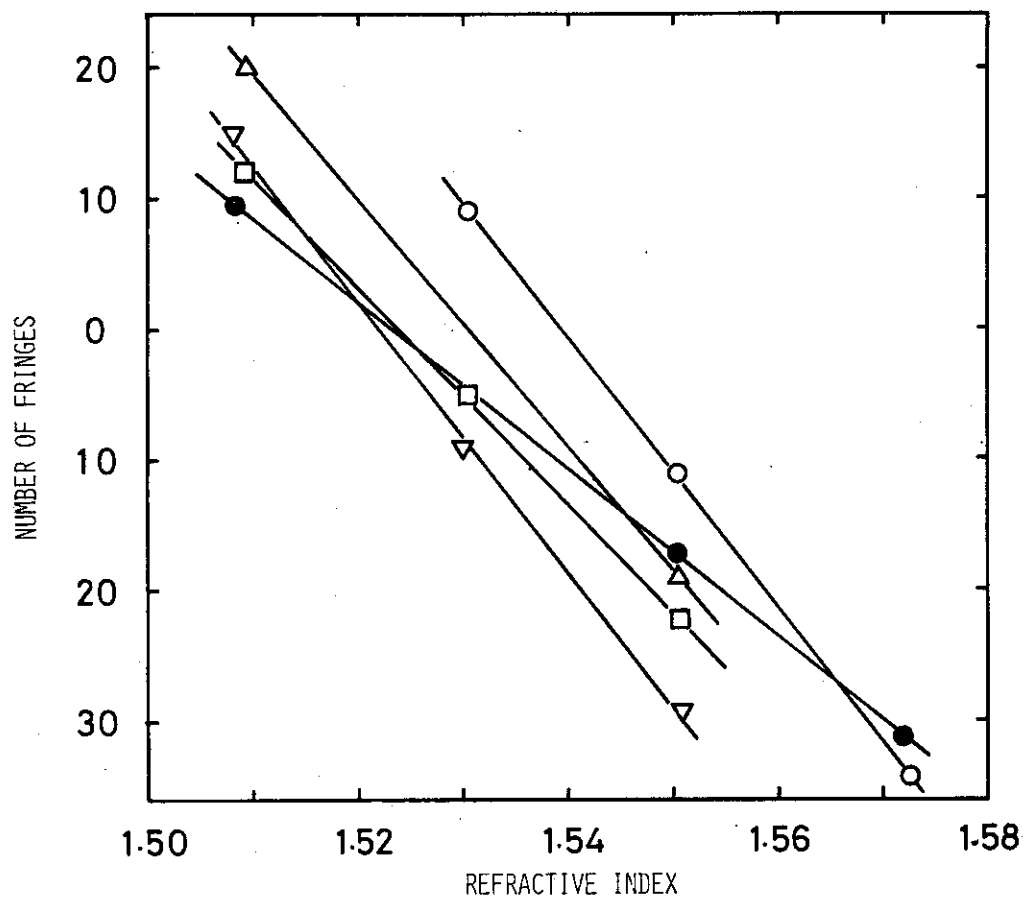


Figure 2.4 Number of fringes vs. refractive index of the immersed liquid for various graft %

sample; ○: A-37, △: A-28, □: A-29, ●: A-36, ▽: A-39.

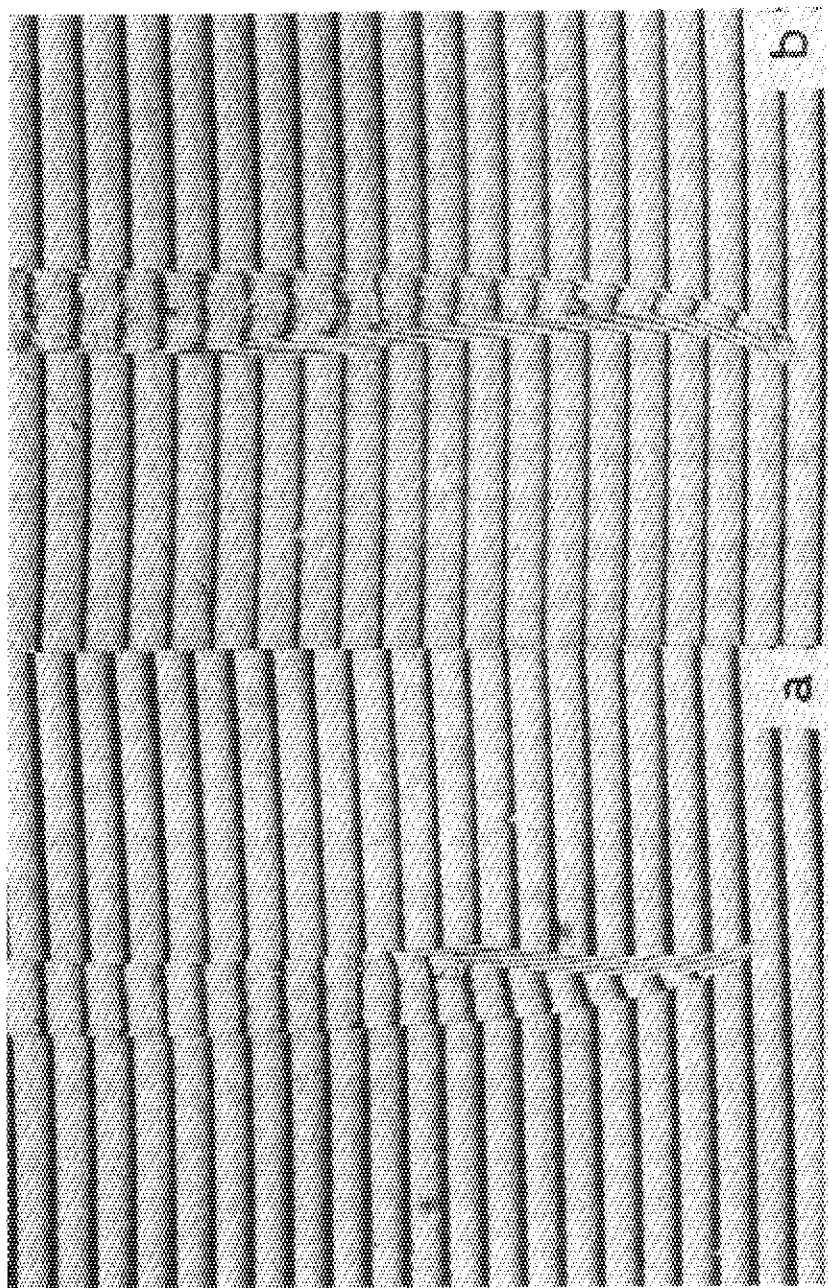


Photo 2.9 Relation between the fringe on the sample and that on immersed liquid

sample; a: A-37, b: A-28.

3. グラフトポリマーの分布状態と機械的性質

フィルム断面におけるグラフトポリマーの分布状態と機械的性質との関係について検討するため同一グラフト率ではあるが、グラフトポリマーの分布状態の異なる三種のフィルムについて 100°C における引張り試験を行なった。これらのフィルムは次のような条件で反応を行なって得られたものである。すなわち、試料 S 57・4 はエタノールを用い、モノマー濃度 60% とし 10^5 rad/sec の線量率で 70 秒間照射を行なったものである。得られたフィルムは表面付近に著しいグラフトポリマーの集中がみられた。S 142・3 は AN モノマーのみを反応液としたもので 10^5 rad/sec で 25 秒間照射を行なったものである。このフィルムは中央付近にややシャープな山形のグラフトポリマー分布を示した。S 105・3 は溶媒として *n*-hexane を用い、モノマー濃度 60% で 10^5 rad/sec、55 秒間の照射を行なったものである。このフィルムは S 142・3 に比してブロードな分布を示した。これらのフィルムは厚さ 0.15 mm のもので、グラフト率はいずれも約 20% であった。試験は比較のため未グラフトフィルムについても行なった。これらのフィルムは未処理フィルムおよび照射のみによる機械的性質の変化について検討するため膨潤液中に浸漬し、異なる膨潤状態で照射を行なったフィルムも含まれている。

Table 3.1 に測定結果を示した。表から、未グラフトフィルムについては膨潤状態での照射の影響はほとんどなく、ヤング率、引張強度、伸度共に皆ほぼ一定であることがわかる。一方、グラフトフィルムではヤング率は未グラフトフィルムの 3~4 倍、引張強度および伸度は 2~3 倍となっている。ポリ塩化ビニルは非晶性であり、軟化点が低く、一方、ポリアクリロニトリルは結晶性ポリマーで軟化点が高いことから、グラフトによるヤング率および引張強度の増大はグラフトポリマーの寄与にあると考えられる。グラフトフィルム中で特に S 57・4 の試料のヤング率が高いのはグラフト重合がフィルム表面に集中していることからグラフトポリマー間の結合力が他のグラフトフィルムに比して強い⁴⁾ためと考えられる。グラフトフィルムの伸度が一樣に高いことは他のグラフト重合系においても一般に観察されることである。

グラフトポリマーの分布とフィルムの機械的、あるいはガス透過性などの物理的性質との関係については重要かつ興味ある問題であるが、現在の所、測定結果も少なく、今後の研究が必要と考えられる。

4) 述和一郎, 高分子, vol 13, No 146, 384-388 (1964)。

Table 3.1 Mechanical properties of the grafted film

No	graft %	dose	degree of swelling	Young's modulus	tensile strength	* elongation
		Mrad	%	Kg/mm ²	Kg/mm ²	%
—	0	0	0	0.150	0.123	304
	0	3	0	0.140	0.099	239
	0	5	0	0.108	0.100	268
	0	7	0	0.115	0.101	250
	0	0	30	0.129	0.106	255
	0	3	30	0.229	0.124	285
	0	5	30	0.206	0.139	240
	0	7	30	0.177	0.116	278
	0	0	60	0.200	0.112	235
	0	3	60	0.193	0.127	275
	0	5	60	0.202	0.144	330
	0	7	60	0.185	0.162	385
S105-3	22.1	5.5		0.504	0.300	828
S142-3	20.3	2.5		0.450	0.221	615
S57-4	21.7	7.0		0.938	0.311	810

* measured at 100°C

Appendix : グラフトフィルム断面切片のテトラヒドロフラン中における膨潤挙動 によるグラフトポリマー分布の検討

テトラヒドロフラン (THF) はポリ塩化ビニル PVC の良溶媒であるが、ポリアクリロニトリル (PAN) に対しては非溶媒である。そのため、アクリロニトリルをグラフト重合させた PVC は THF に対する溶解性が乏しくなり、グラフト率が高くなるにつれて単に膨潤するのみとなるばかりか、さらにはほとんど膨潤しないようになってくる。そこで光学顕微鏡を使って THF 中におけるフィルム断面切片の膨潤状態の時間的変化を観察した。その結果、フィルム断面内におけるグラフトポリマーの分布状態を定性的に確認することができた。

A. 1 実験方法

ミクロトームで厚さ約 25μ に切り出した断面切片をプレパラート上にのせ、カバーガラスをしたのち、そのすき間から THF を 1 滴落し、このときの膨潤状態を生物顕微鏡 (ニコン STR-Ke 型) を用いて観察し、必要に応じてその時間的経過を写真撮影した。観察に用いた試料は AN モノマーのみを反応液として異なる厚さのフィルムにグラフト重合させたものである。Table 1 に試料の反応条件を示した。

A. 2 結果および考察

Photo 1 は厚さ 0.27 mm のフィルムに電子加速器を用い 10^5 rad/sec で 20 秒間の照射を行なって得られたグラフトフィルムの断面切片の膨潤状態を示したものである。THF に浸漬したのち切片は直ちに両端から膨潤しはじめ、次第に中央へと膨潤してゆき、比較的短時間で膨潤が完了する。このことから、グラフト率は中心部分が高く、しかも全体にわたって低いグラフト率であることがわかる。この試料は完全に膨潤はしたが溶解はしなかった。なお、未グラフトフィルムの断面切片は、THF 注入後、十数秒で完全に溶解して見えなくなった。Photo 2 ~ 5 は Photo 1 と同一条件でそれぞれ 30, 40, 50, 70 秒の照射を行なった試料の膨潤挙動を示したものである。照射時間が大きくなるにしたがって THF 浸漬後、長時間経過しても左右対称の位置に膨潤せずに線状となって残っている部分がある。このことはグラフトポリマー密度の最大値が断面の中心の左右にあり、中央とフィルム両表面はいずれもそれより低い値となっていることを示している。また、このピークは照射時間が大きくなるにしたがって、切片の外側、すなわちフィルム表面に向かって移動してゆく。これらの現象はフィルム断面内の各位置におけるモノマーの消費速度と拡散による供給速度の時間的変化から説明される。²⁾ Photo 6 ~ 8 は厚さ 0.14 mm のフィルムにグラフト重合させた場合の、また Photo 9 ~ 12 は厚さ 0.11 mm のフィルムの場合の膨潤挙動を示している。これらの結果からわかるように厚いフィルムほど短時間でグラフトポリマー密度のピークがフィルム表面に移動し、そのときのグラフト率の値が低い。これは、厚いフィルムほどより早くモノマーの拡散律速となるためである。さらにここで特殊な例について述べれば Photo 13 は、AN : n-ヘキサン = 1 : 9 の混合液を用いて反応を行なった場合のものである。この場合、断面中心のグラフト率が非常に低いため、中心部は溶解し、それよりやや外側では膨潤は

するが溶解はせず、また、表面付近ではグラフトポリマーの密度が高くてほとんど膨潤しないため、外側に向って渦巻状になる。また、Photo 14は0℃のANにフィルムを浸漬し、その温度で照射を行なった場合のものである。0℃においてはフィルムの膨潤速度が極めて低く、フィルムの面にしかモノマーが浸透していない状態で照射されるため、グラフト率は3.1%と非常に低い。グラフトポリマーが表面に集中しており、したがってごく薄い表面部分のみが溶解せずに残っていることがわかる。なお、Photo 15～17はTable 1に示した試料の干渉縞の変化を示したものである。図からわかるように照射時間が短いものではグラフトポリマーの密度が断面の中心において最も高く、照射時間が大きくなると断面の中心に対して対称な位置にグラフト率のピークが現われ、さらにこのピークは照射時間とともに切片の両端、すなわちフィルム表面へと移動している。この現象はTHFによる膨潤状態の観察から得られた知見と一致する。グラフトポリマーの分布は干渉顕微鏡を用いる方がより直接的であるが、THFによる膨潤状態の変化を観察する方法は非常にその操作が簡単であるという点で有用な方法であると考えられる。

Table 1 Films used for observation of graft concentration distribution

No	thickness	AN conc.	irradiation time	graft %
A-9	0.27 mm	100 %	20 sec	21.6
A-10			30	42.6
A-18			40	49.1
A-20			55	55.8
A-16			70	62.0
B-12	0.14		30	43.8
B-15			40	55.7
B-22			70	78.6
D-6	0.11		30	34.7
D-9			40	58.6
D-18			55	73.6
D-21			70	88.0
B-3	0.14	10*	55	21.9
A-17	0.27	100	55	3.1 **

dose rate; 10^5 rad/sec , reaction temp.; room temp.

* solvent; n-hexane

** reaction temp.; 0°C

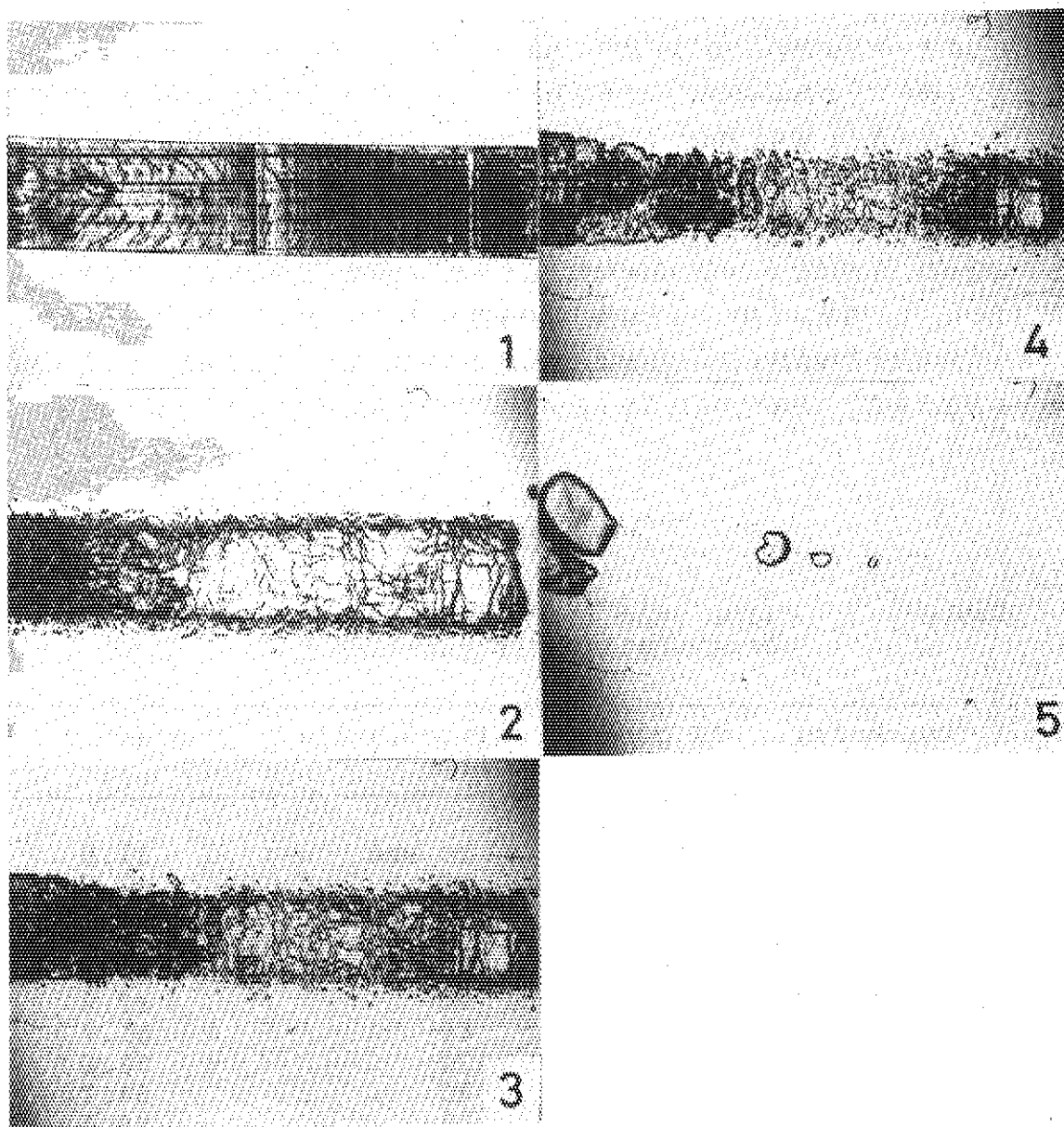


Photo 1 Swelling behavior of the grafted film in THF
sample; A-9, time; 1: 0 sec, 2: 7, 3: 15, 4: 25, 5: 110.

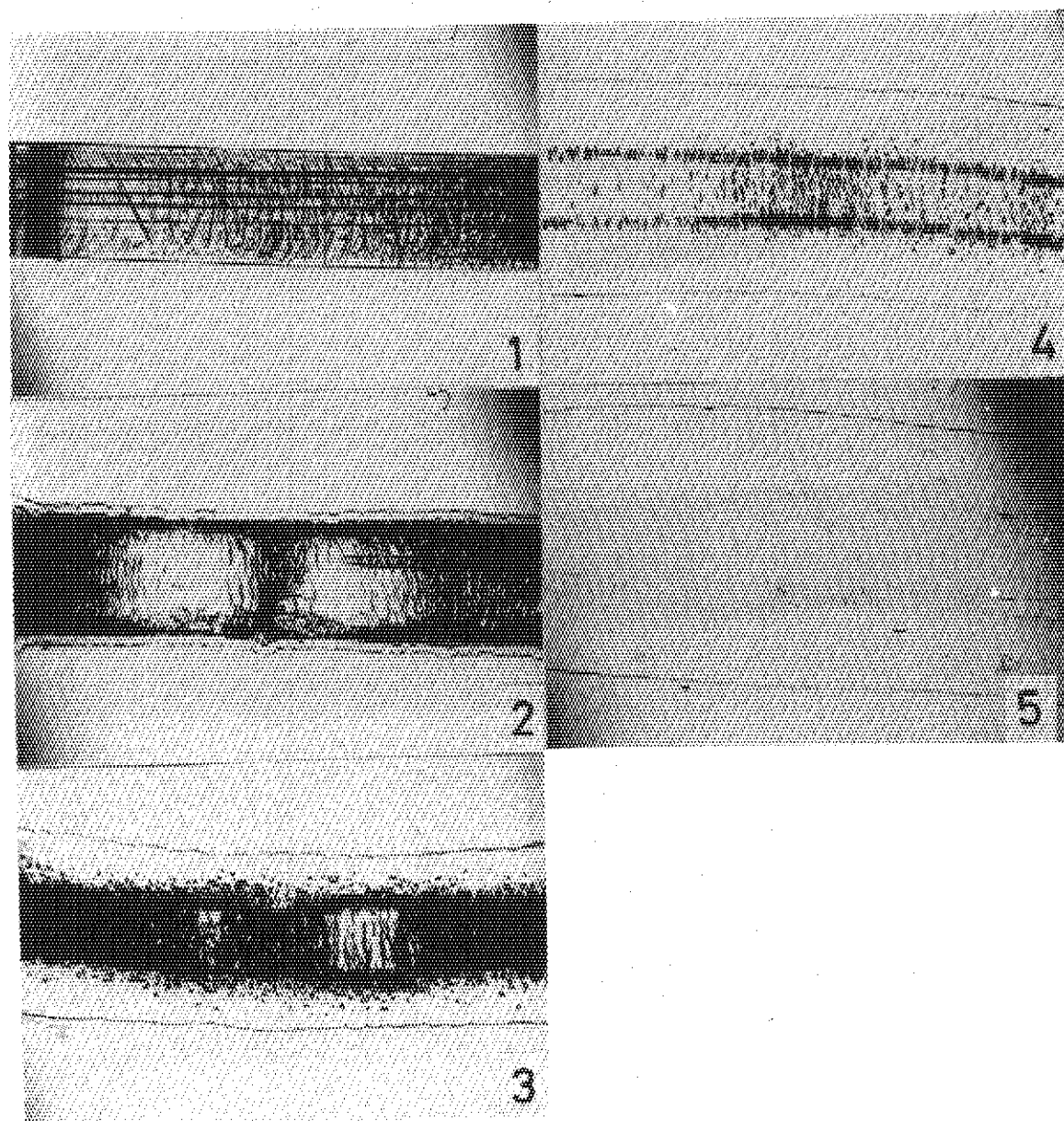


Photo 2 Swelling behavior of the grafted film in THF
sample; A-10, time; 1: 0 sec, 2: 6, 3: 14, 4: 37, 5: 158.

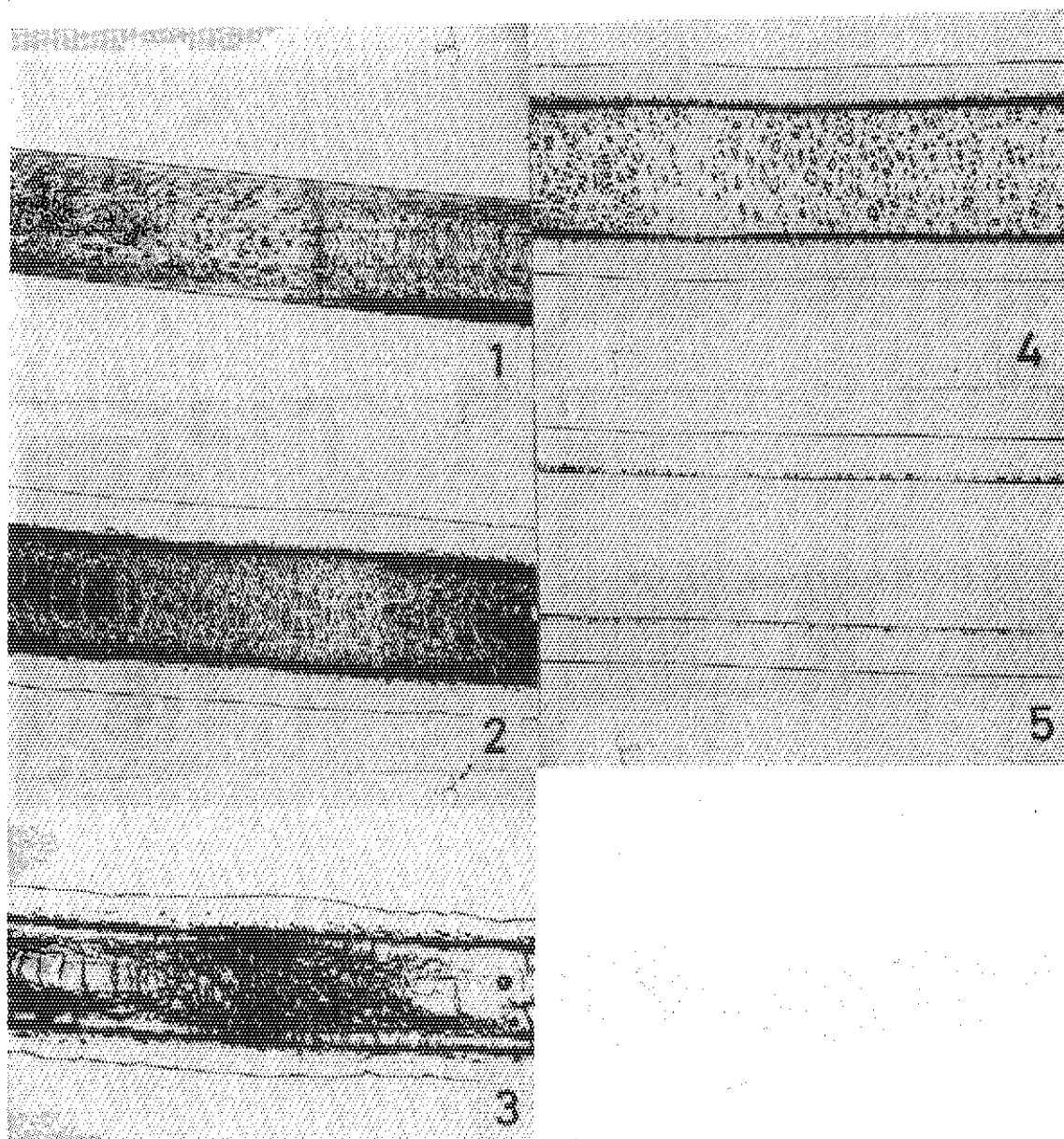


Photo 3 Swelling behavior of the grafted film in THF sample; A-18, time; 1: 0 sec, 2: 22, 3: 43, 4: 72, 5: 245.

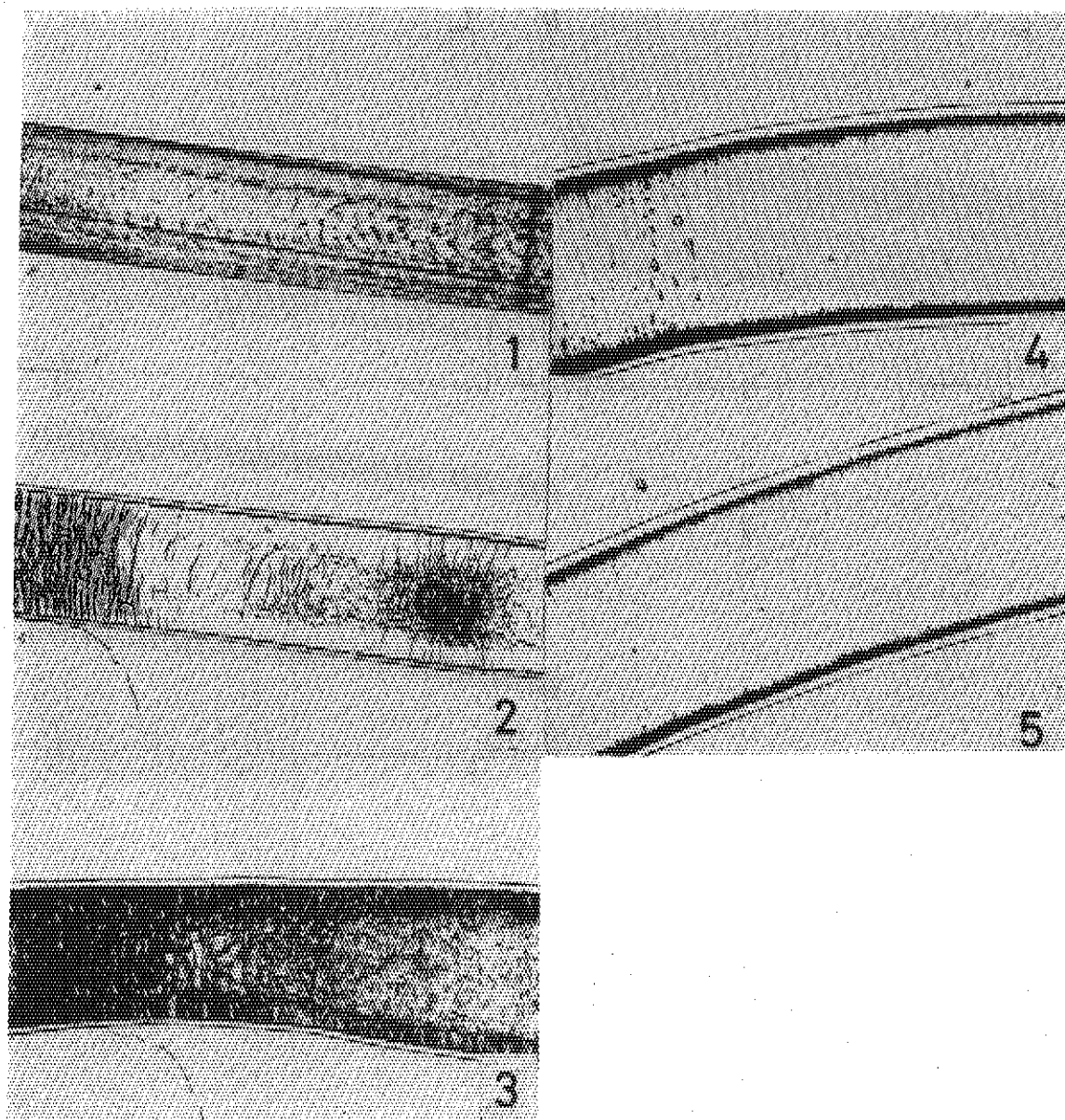


Photo 4 . Swelling behavior of the grafted film in THF
sample; A-20, time; 1: 0 sec, 2: 16, 3: 42, 4: 198, 5: 318.

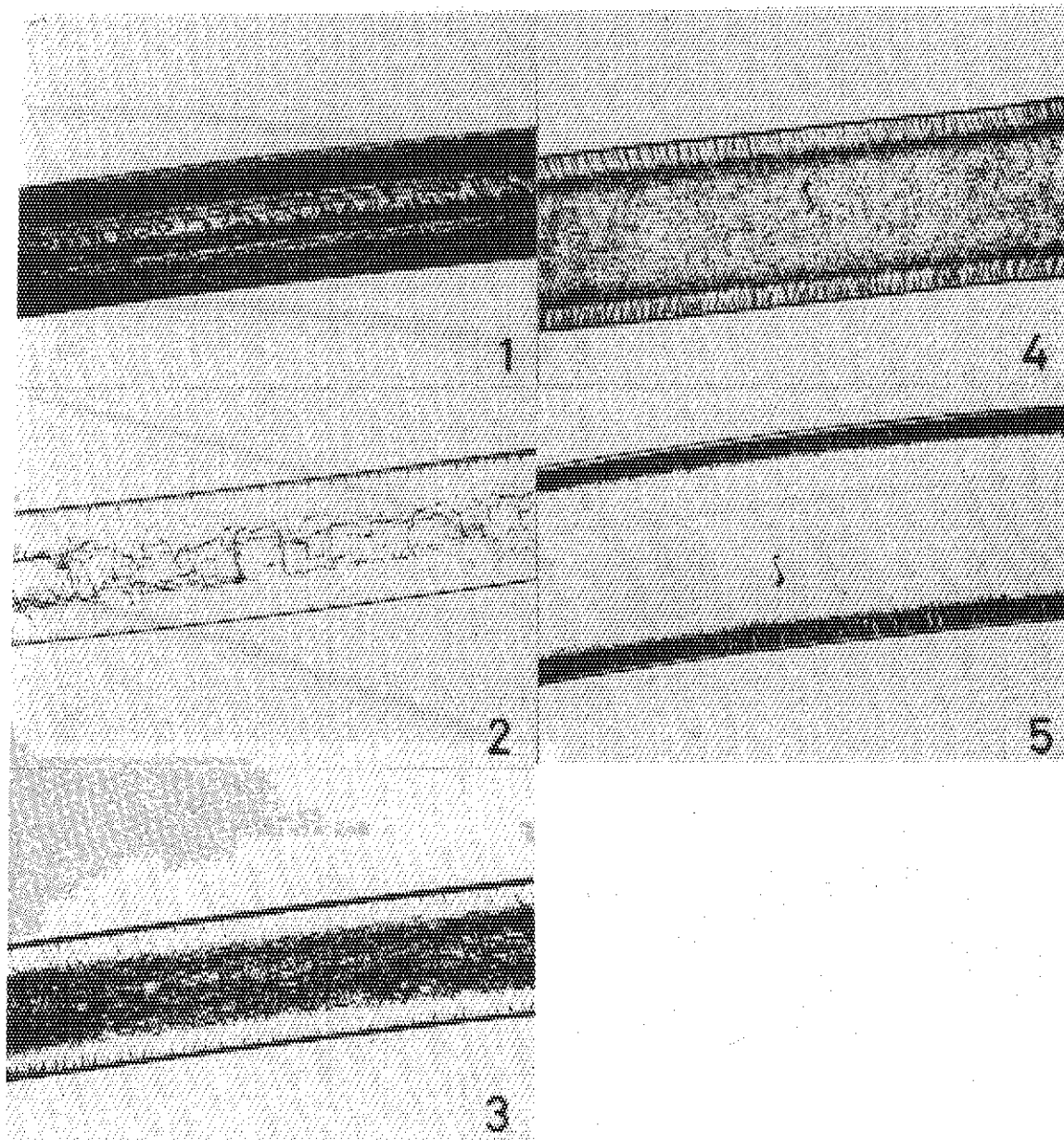


Photo 5 Swelling behavior of the grafted film in THF
sample A-16, time; 1: 0 sec, 2: 37, 3: 57, 4:150, 5: 492.

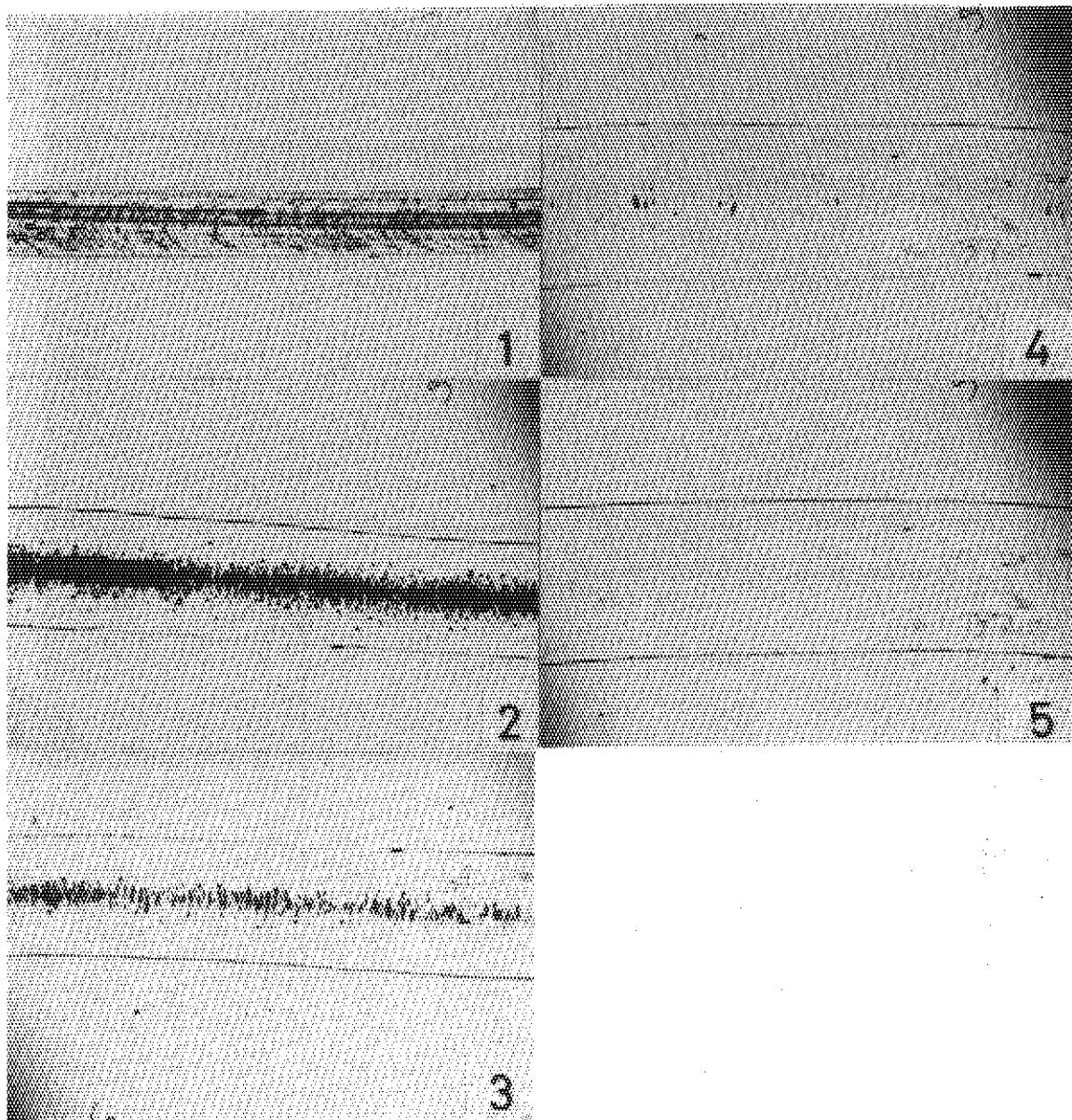


Photo 6 Swelling behavior of the grafted film in THF
sample; B-12, time; 1: 0 sec, 2: 22, 3: 38, 4: 83, 5: 240.

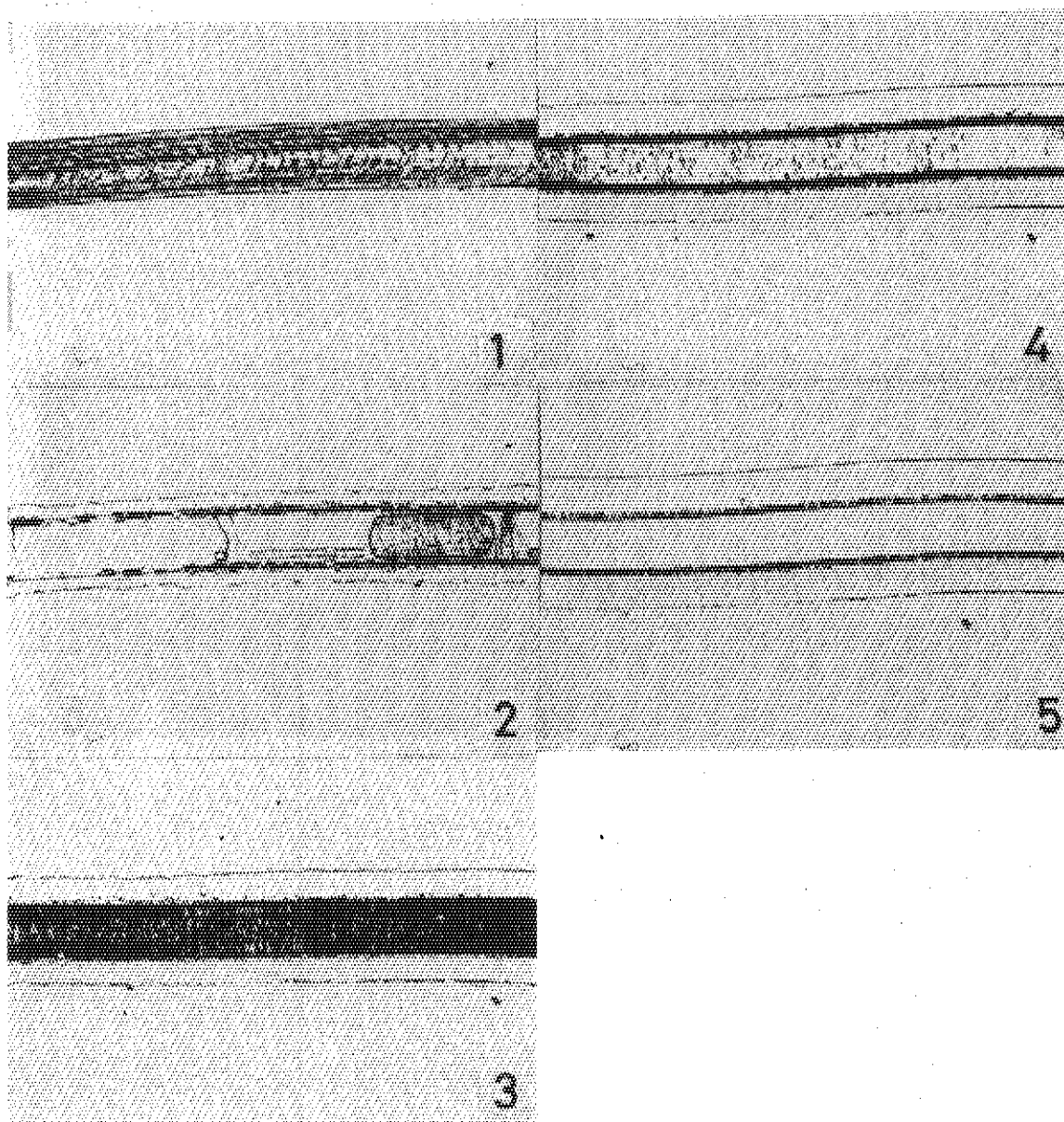


Photo 7 Swelling behavior of the grafted film in THF
sample; B-15, time; 1: 0 sec, 2: 4, 3: 32, 4: 96, 5: 362.

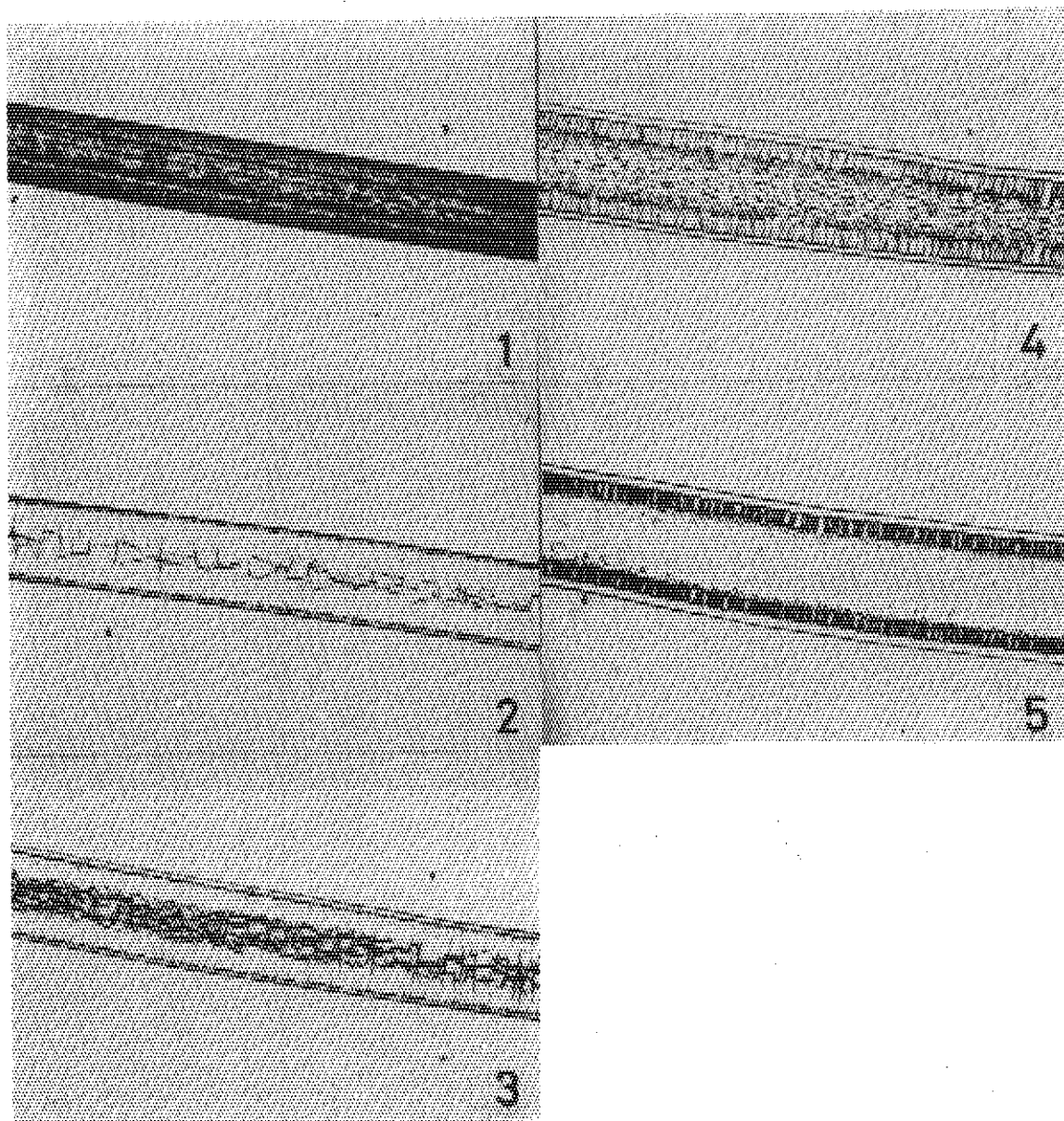


Photo 8 Swelling behavior of the grafted film in THF
sample; B-22, time; 1: 0 sec, 2: 39, 3: 79, 4: 222, 5: 601.

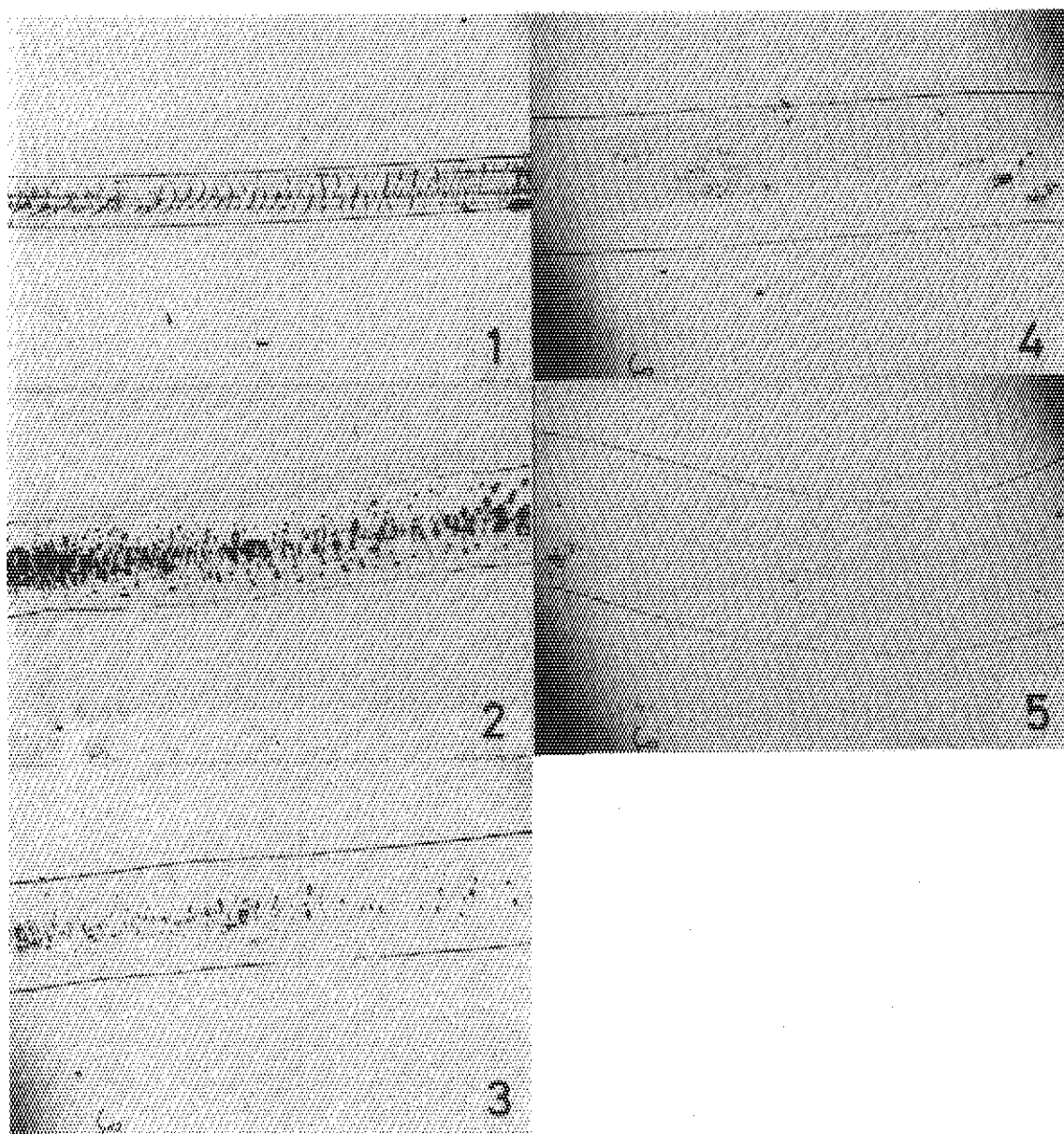


Photo 9 Swelling behavior of the grafted film in THF sample; D-6, time; 1: 0 sec, 2: 14, 3: 25, 4: 48, 5: 67.

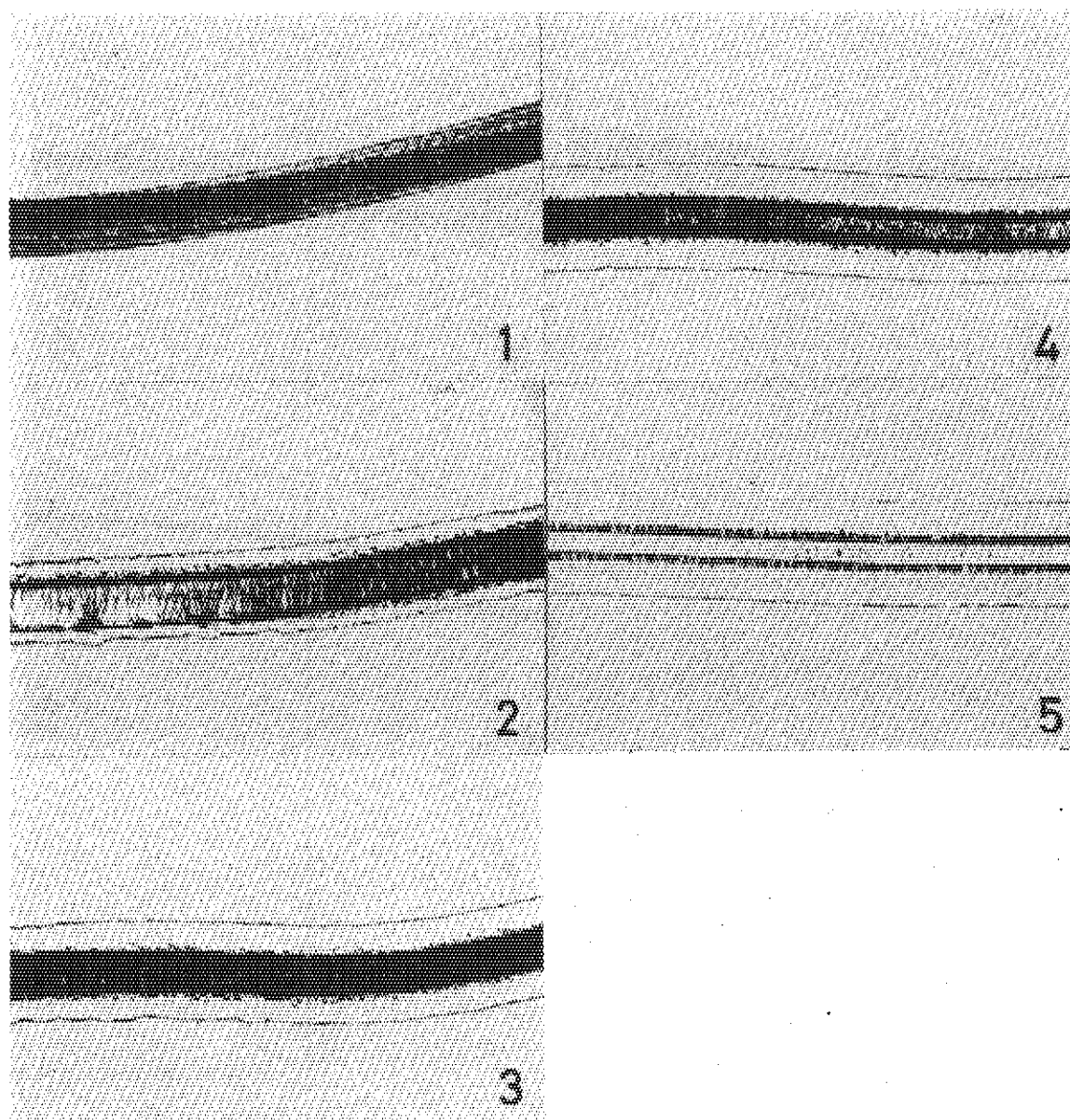


Photo 10 Swelling behavior of the grafted film in THF
sample; D-9, time; 1: 0 sec, 2: 27, 3: 70, 4: 144, 5: 554.

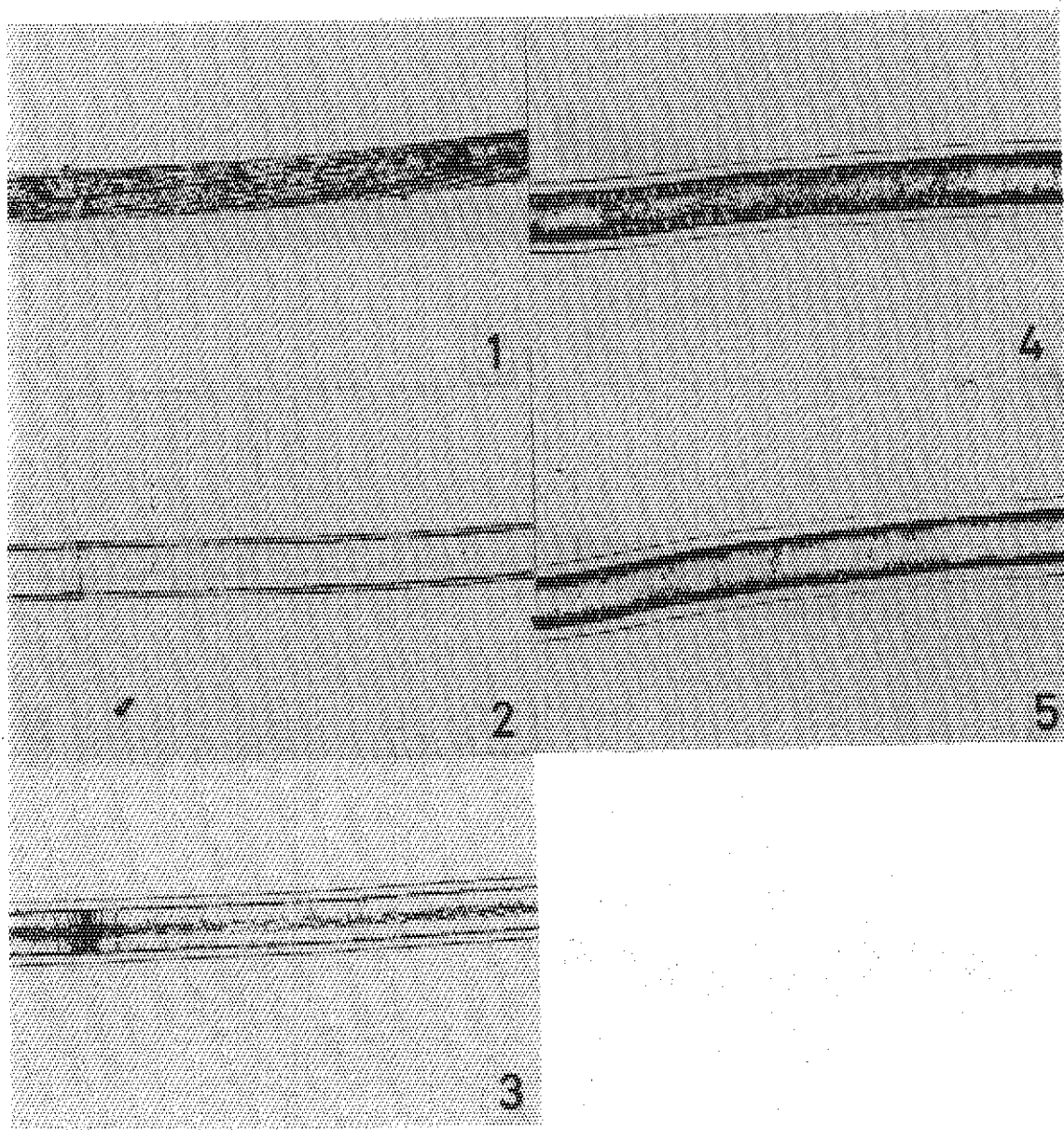


Photo 11 Swelling behavior of the grafted film in THF
sample; D-18, time; 1: 0 sec, 2: 17, 3: 137, 4: 425, 5: 685.

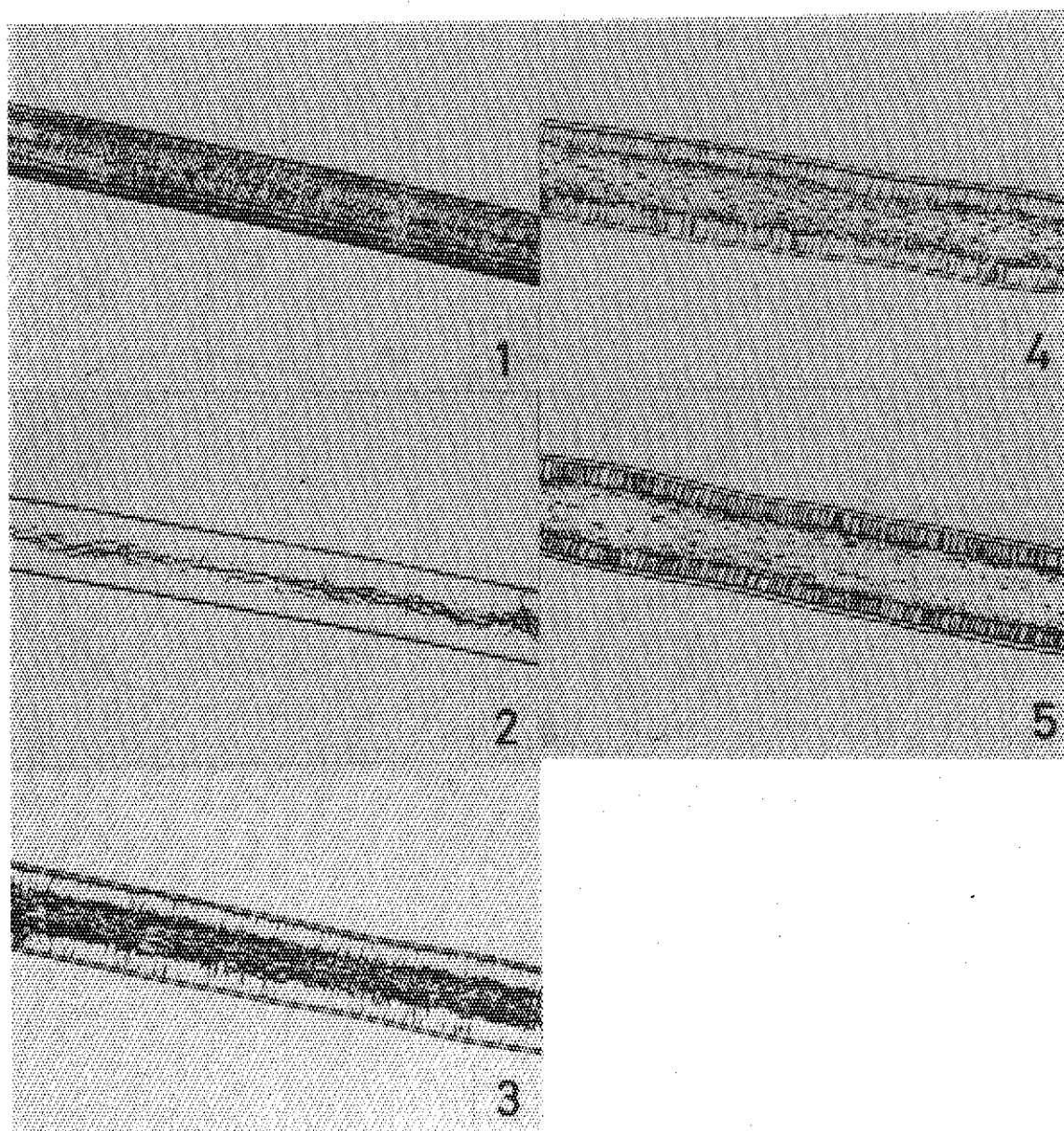


Photo 12 Swelling behavior of the grafted film in THF

Sample; D-21, time; 1: 0 sec, 2: 81, 3: 354, 4: 618, 5: 975.

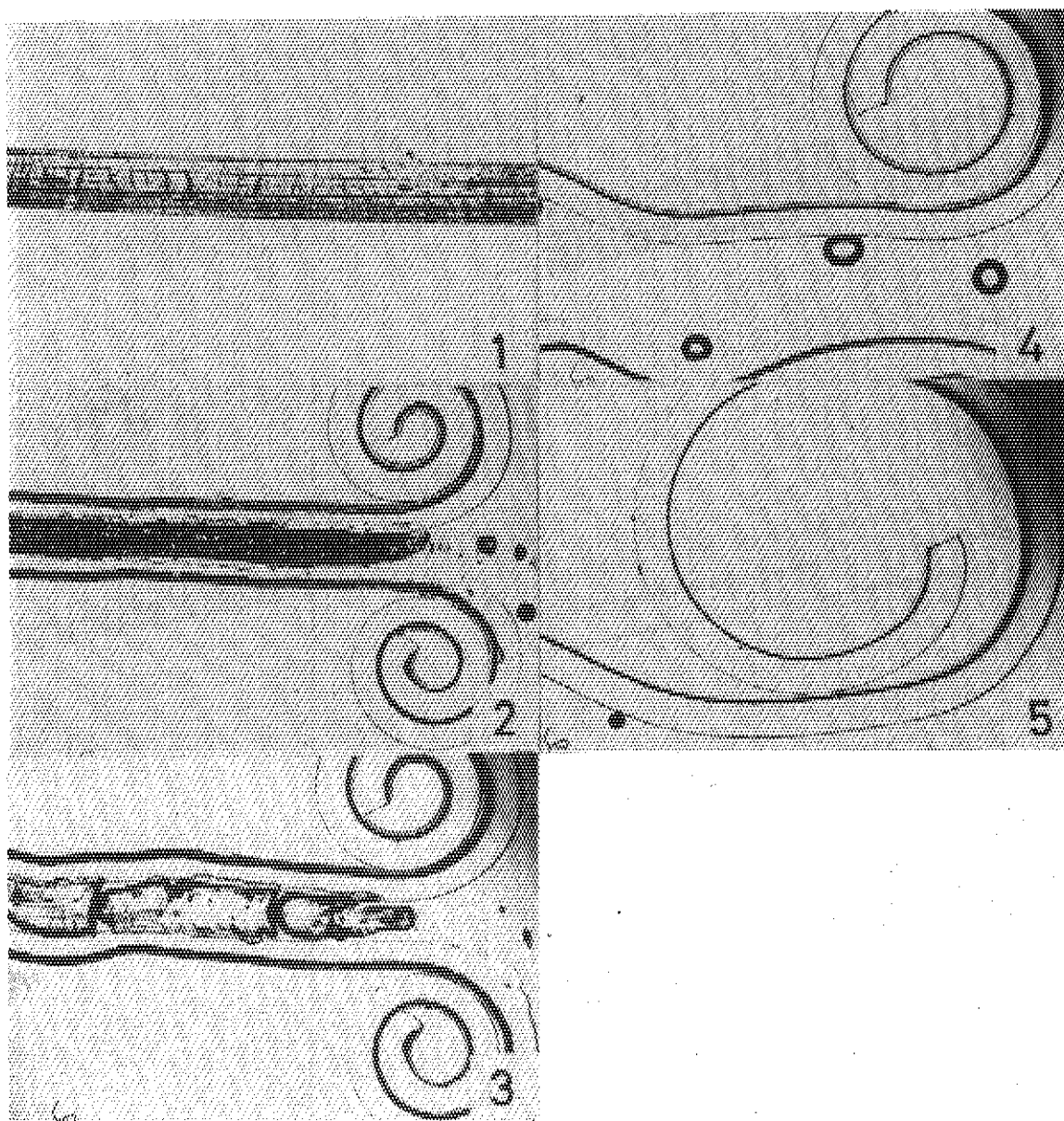


Photo 13 Swelling behavior of the grafted film in THF
sample; B-3, time; 1: 0 sec, 2: 14, 3: 28, 4: 100, 5: 352.

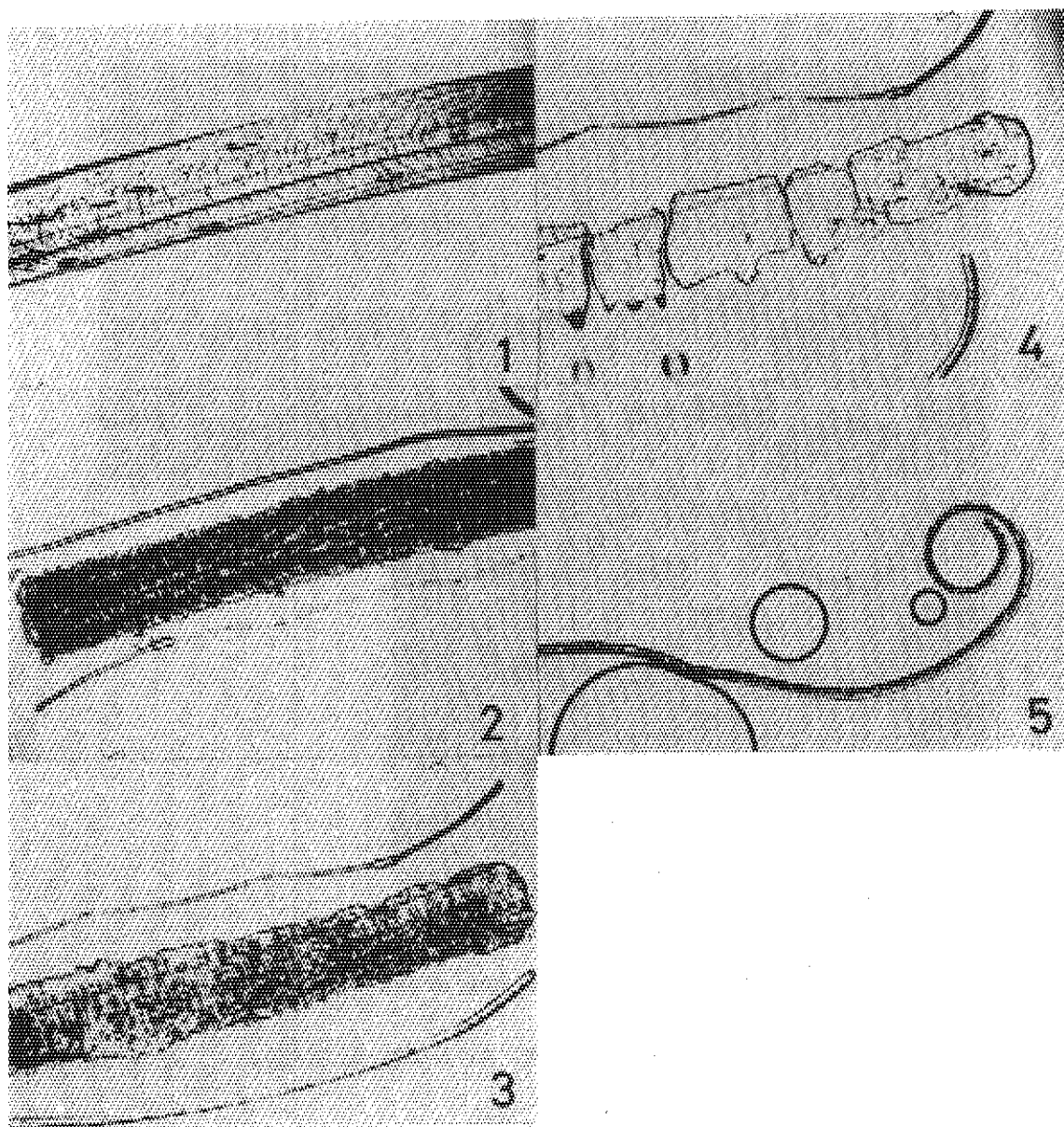


Photo 14 Swelling behavior of the grafted film in THF
sample; A-17, time; 1: 0 sec, 2: 13, 3: 25, 4: 41, 5: 327

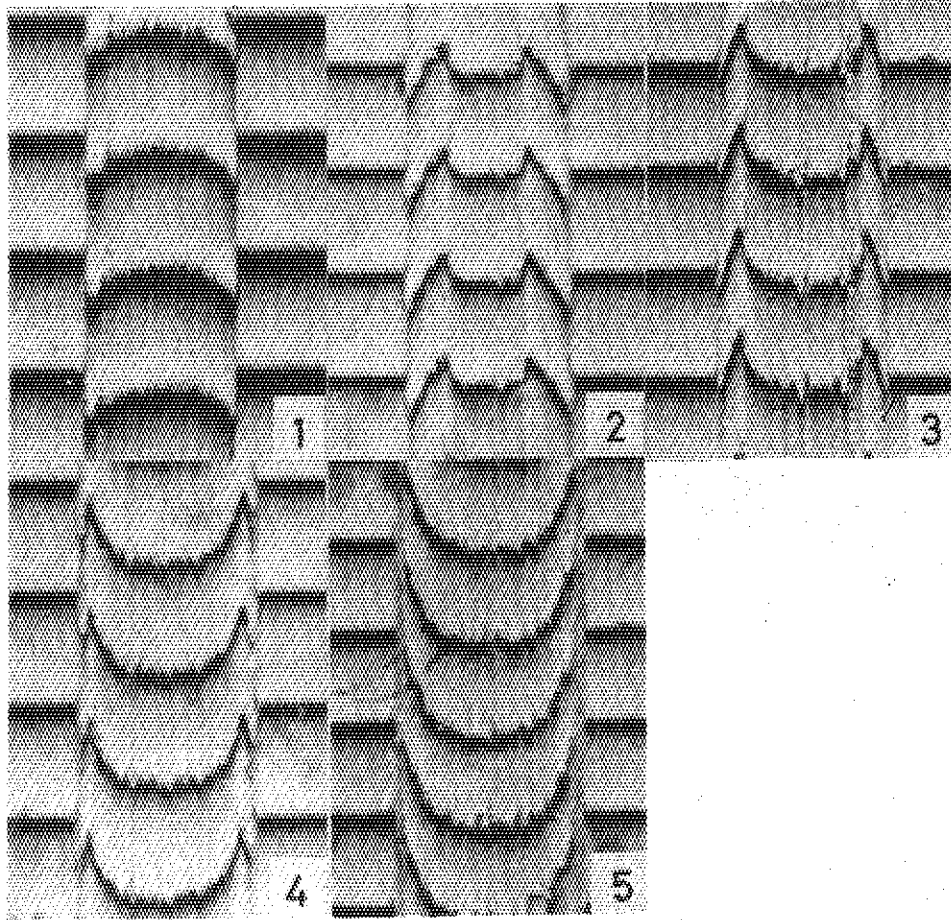


Photo 15 Interference fringe in the cross section of grafted films

sample; 1: A- 9, 2: A-10, 3: A-18, 4: A-20, 5: A-16.

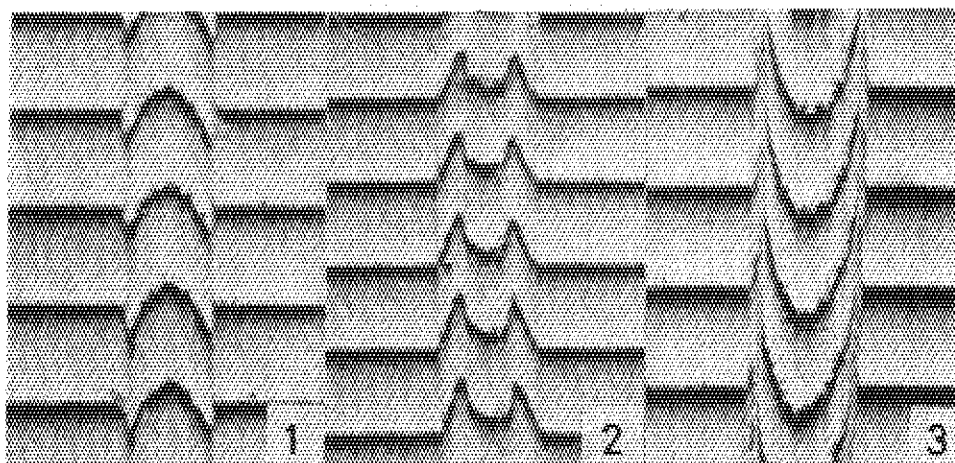


Photo 16 Interference fringe in the cross section of grafted films

sample; 1: B-12, 2: B-15, 3: B-22.

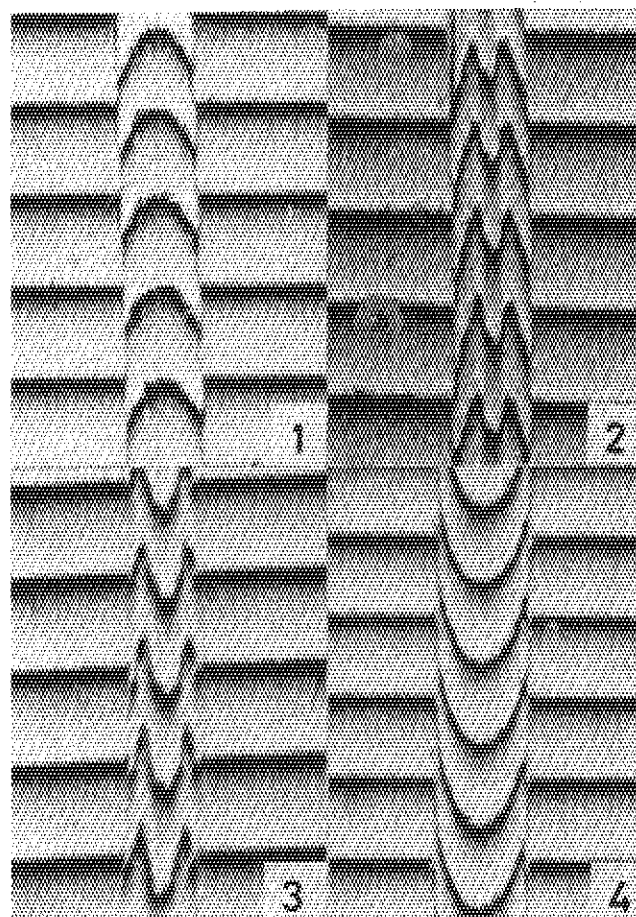


Photo 17 Interference fringe in the cross section of grafted films

sample; 1: D-6, 2: D-9, 3: D-18, 4: D-21.