

JAERI-M

7621

テトラフルオルエチレン-プロピレン
共重合体の分子量および分子量分布

1978年4月

渡辺博正・山口康市・岡本次郎

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

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

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

テトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体の
分子量および分子量分布

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場
渡辺 博正・山口 康市[†]・岡本 次郎

(1978年2月24日受理)

放射線法と化学法で得られたテトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体の分子構造を比較するという観点から、この共重合体を溶解抽出法で分別し微細構造について検討した。

放射線法で得られた共重合体の分別試料の極限粘度 $[\eta]$ と数平均分子量 \bar{M}_n との関係は

$$[\eta] = 3.97 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.630}$$

であり、放射線法による未分別試料の場合と異なり化学法により得られた分別、未分別試料の $[\eta]$ と \bar{M}_n との関係と一致することが明らかとなった。しかし、GPC法による溶出挙動による差異は認められず、標準ポリスチレンの溶出挙動と一致した。したがって長鎖分枝の極めて少ない共重合体であると結論できる。

また、連続重合装置により製造されたこの共重合体について反応条件と分子量、分子量分布との関係を明らかにするため、GPC法によってそれらを測定し、時々刻々に変化する分子量と分子量分布を評価するための解析法を確立した。

JAERI-M 7621

Molecular Weight and Its Distribution of
Tetrafluoroethylene and Propylene Copolymer

Hiromasa WATANABE, Koichi YAMAGUCHI⁺ and Jiro OKAMOTO

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

(Received February 24, 1978)

In comparison of molecular structure of tetrafluoroethylene and propylene copolymer produced by radiation and chemical initiators respectively, both were fractionated by elution method and fine structure was examined.

For the fractionated sample by radiation, the relation between molecular weight \bar{M}_n and intrinsic viscosity $[\eta]$ is

$$[\eta] = 3.97 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.630}$$

The result is not in agreement with that of the unfractionated sample by radiation, and similar to those of samples by chemical initiators. There is no difference, however, in the elution method of GPC between both these copolymers; the elution behavior agrees with that of standard polystyrene.

Long chain branching thus exists little in the copolymer of tetrafluoroethylene and propylene.

To reveal the relations between reaction conditions and molecular weight and its distribution of the copolymer produced by flow apparatus, the molecular weight distribution was measured by GPC. The method of analysis could evaluate molecular weight distribution changing constantly.

Keywords: Molecular Structure, Copolymer, Tetrafluoroethylene, Propylene, Molecular Weight, Molecular Weight Distribution, Intrinsic Viscosity, Gel Permeation Chromatography, Elution, Radiation-Induced Polymerization, Long Chain Branching

+ Division of Radioisotope Production, JAERI

目 次

1. はじめに	1
2. 実 験	1
2.1 試 料	1
2.2 分 別	2
2.3 測 定	2
3. 結果と考察	2
3.1 極限粘度と数平均分子量との関係	2
3.2 GPC法における試料濃度, 注入量の影響	3
3.3 GPC法によって求めた \bar{M}_n と粘度法によって求めた \bar{M}_n との比較	3
3.4 放射線重合物と触媒重合物との比較	4
3.5 連続重合反応装置で製造した共重合体の分子量および分子量分布の評価	4
4. 総 括	5
謝 辞	5
引用文献	6

CONTENTS

1	INTRODUCTION	1
2	EXPERIMENTAL	1
2.1	Sample	1
2.2	Fractination of sample	2
2.3	Measurement	2
3.	RESULTS AND DISCUSSION	2
3.1	Relation between the intrinsic viscosity and molecular weight	2
3.2	Effects of polymer concentration and its injection volume in GPC method	3
3.3	Comparison of molecular weight obtained by GPC and viscometry	3
3.4	Comparison of polymer obtained by radiation and chemical methods	4
3.5	Evaluation of the molecular weight and its distri- bution of copolymer obtained by flow apparatus	4
4	SUMMARY	5
	ACKNOWLEDGEMENT	5
	REFERENCES	6

1. はじめに

高分子材料の種々の物性は、その化学構造と分子量、分子量分布、および分子の枝分れの長さとその数により決められることが多い。

テトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体は放射線法^{1~7)}あるいは触媒法⁸⁾によって得ることができる。耐熱性、耐薬品性に優れた非晶性の物質である。^{9~11)}この共重合体はテトラフルオルエチレンとプロピレンが1対1に結合した構造を有する。数平均分子量が10万以上の共重合体は放射線あるいは化学加硫剤で橋かけすることにより実用に十分な機械的性質、例えば引張強さ、伸び、圧縮永久歪みなどを付与することができ、従来にない特徴を有するエラストマーとすることができる。^{9~12)}

分子量を増大させる重合方法としては、乳化重合法が極めて有利であり、工業化する場合にも、安全性、操作性の点からも好ましい方法である。¹³⁾

この系の放射線乳化共重合反応については、すでに反応機構⁵⁾および重合速度、数平均分子量に対する乳化剤濃度、線量率、温度、モノマー組成、圧力などの基礎的な研究を精力的に推進してきた。^{3, 4, 6, 7)}

放射線乳化共重合反応の特徴は、放射線照射により生成した水からの一次ラジカルが粒子内に飛び込むことにより開始する点にある。⁵⁾したがって一次ラジカルの生成には、温度、圧力などの影響はないので触媒法に比べて広い温度範囲でポリマーを得ることができる。他方、放射線のポリマーに対する二次的な影響も考慮することが必要であり、積極的にこの効果を利用するか、避けるかにより、物性に特徴を持たせることができるであろう。

このように優れた性質を有するエラストマーを放射線乳化共重合法により製造するプロセスを確立するために連続重合反応装置を製作し工学的データの蓄積のための研究を行ってきた。^{14~17)}

ここでは、まず放射線法で得られたテトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体の長鎖分枝について触媒法によって得られたものと比較し、ついで連続重合反応装置により種々の反応条件下で生成したポリマーの分子量および分子量分布の評価について検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

極限粘度と数平均分子量との関係を求めるために用いた共重合体は放射線法の場合は反応容積30ℓのオートクレーブにより重合温度25℃、重合圧力28atm、線量率 1.8×10^5 R/hの条件で乳化重合で製造した。触媒法の試料は旭硝子の厚意により提供を受けた。これらの試料について表1に示した。¹⁸⁾

GPC法に供した試料は、重合法による差異の検討には上記の試料を、試料注入量、濃度等に

1. はじめに

高分子材料の種々の物性は、その化学構造と分子量、分子量分布、および分子の枝分れの長さとその数により決められることが多い。

テトラフルオールエチレン-プロピレン共重合体は放射線法^{1~7)}あるいは触媒法⁸⁾によって得ることができる。耐熱性、耐薬品性に優れた非晶性の物質である。^{9~11)}この共重合体はテトラフルオールエチレンとプロピレンが1対1に結合した構造を有する。数平均分子量が10万以上の共重合体は放射線あるいは化学加硫剤で橋かけすることにより実用に十分な機械的性質、例えば引張強さ、伸び、圧縮永久歪みなどを付与することができ、従来にない特徴を有するエラストマーとすることができる。^{9~12)}

分子量を増大させる重合方法としては、乳化重合法が極めて有利であり、工業化する場合にも、安全性、操作性の点からも好ましい方法である。¹³⁾

この系の放射線乳化共重合反応については、すでに反応機構⁵⁾および重合速度、数平均分子量に対する乳化剤濃度、線量率、温度、モノマー組成、圧力などの基礎的な研究を精力的に推進してきた。^{3, 4, 6, 7)}

放射線乳化共重合反応の特徴は、放射線照射により生成した水からの一次ラジカルが粒子内に飛び込むことにより開始する点にある。⁵⁾したがって一次ラジカルの生成には、温度、圧力などの影響はないので触媒法に比べて広い温度範囲でポリマーを得ることができる。他方、放射線のポリマーに対する二次的な影響も考慮することが必要であり、積極的にこの効果を利用するか、避けるかにより、物性に特徴を持たせることができるであろう。

このように優れた性質を有するエラストマーを放射線乳化共重合法により製造するプロセスを確立するために連続重合反応装置を製作し工学的データの蓄積のための研究を行ってきた。^{14~17)}

ここでは、まず放射線法で得られたテトラフルオールエチレン-プロピレン共重合体の長鎖分枝について触媒法によって得られたものと比較し、ついで連続重合反応装置により種々の反応条件下で生成したポリマーの分子量および分子量分布の評価について検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

極限粘度と数平均分子量との関係を求めるために用いた共重合体は放射線法の場合は反応容積30ℓのオートクレーブにより重合温度25℃、重合圧力28atm、線量率 1.8×10^5 R/hの条件で乳化重合で製造した。触媒法の試料は旭硝子の厚意により提供を受けた。これらの試料について表1に示した。¹⁸⁾

GPC法に供した試料は、重合法による差異の検討には上記の試料を、試料注入量、濃度等に

関しては 30 ℓ 反応器を用いてシード用に製造した試料 (EPF-18) を用いた。¹⁹⁾

粘度法, GPC法からによる \bar{M}_n の比較のために EPF-17, 槽型反応器によるもの,¹⁾ EPF-18,¹⁹⁾ EPF-19~22,²⁰⁾ 管型反応器による連続重合反応法により得た試料を用いた。連続重合反応による分子量, 分子量分布の評価の一例として EPF-46, 管型反応器を用いた連続重合反応装置により, 線量率 9.9×10^4 R/h, 平均滞留時間 0.41 min, 温度 40 °C, 圧力, 30 kg/cm²・G で一定時間ごとに得られた共重合体を試料とした。²¹⁾

2.2 分 別

各試料をテトラヒドロフランと n-ヘキサンを溶媒として溶出法により分別を行った。試料 10 g を 200 ml のテトラヒドロフランに完全に溶解させ, その溶液を大きな濾紙に含浸させ, ポリマーを吸着させる。これをタンザク状に切り, 三角フラスコに入れ, 所定の混合比のテトラヒドロフラン-n-ヘキサンの混合溶媒 200 ml で所定時間溶解抽出を行った。その後, 溶媒に多量のメタノールを入れポリマーを析出させ, それを分離乾燥した。²²⁾

2.3 測 定

試料の極限粘度 $[\eta]$ はウベロード型の粘度計を用い, FICA 社製の自動粘度計により, テトラヒドロフランを溶媒として 30 °C で測定した。²²⁾

また, 数平均分子量 \bar{M}_n は Hewlett-Packard 社製の高速浸透圧計 502 型によりテトラヒドロフランを溶媒として 30 °C で測定した。²²⁾

分子量分布は Waters 社製高速液体クロマトグラフ ALC/GPC 201 型によりテトラヒドロフランを溶媒とし, 室温で 1.0 ml/min の条件で測定した。GPC 分析用カラムは 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 , Å の μ styragel を 4 本使用した。標準試料として単分散のポリスチレンを用いた。²²⁾

3. 結果と考察

3.1 極限粘度と数平均分子量との関係

各分別試料について数平均分子量 \bar{M}_n と極限粘度との関係を図 1 に示した。その結果, 放射線法および触媒法で得られたいずれの試料についても分別物では次の関係式を得た。²²⁾

$$[\eta] = 3.97 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.630} \dots\dots\dots (1)$$

一方, 放射線法で得られた共重合体の未分別試料については次の関係式が得られており¹⁾

$$[\eta] = 2.5 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.70} \dots\dots\dots (2)$$

本試料についても, この関係式を満足することが明らかとなった。

これに対し化学法の試料では未分別物についても(1)式を満足することが明らかとなり, 分別効果は見出されなかった。²²⁾

関しては 30 ℓ 反応器を用いてシード用に製造した試料 (EPF-18) を用いた。¹⁹⁾

粘度法, GPC法からによる \bar{M}_n の比較のために EPF-17, 槽型反応器によるもの,¹⁾ EPF-18,¹⁹⁾ EPF-19~22,²⁰⁾ 管型反応器による連続重合反応法により得た試料を用いた。連続重合反応による分子量, 分子量分布の評価の一例として EPF-46, 管型反応器を用いた連続重合反応装置により, 線量率 9.9×10^4 R/h, 平均滞留時間 0.41 min, 温度 40 °C, 圧力, 30 kg/cm²・G で一定時間ごとに得られた共重合体を試料とした。²¹⁾

2.2 分 別

各試料をテトラヒドロフランと n-ヘキサンを溶媒として溶出法により分別を行った。試料 10 g を 200 ml のテトラヒドロフランに完全に溶解させ, その溶液を大きな濾紙に含浸させ, ポリマーを吸着させる。これをタンザク状に切り, 三角フラスコに入れ, 所定の混合比のテトラヒドロフラン-n-ヘキサンの混合溶媒 200 ml で所定時間溶解抽出を行った。その後, 溶媒に多量のメタノールを入れポリマーを析出させ, それを分離乾燥した。²²⁾

2.3 測 定

試料の極限粘度 $[\eta]$ はウベロード型の粘度計を用い, FICA 社製の自動粘度計により, テトラヒドロフランを溶媒として 30 °C で測定した。²²⁾

また, 数平均分子量 \bar{M}_n は Hewlett-Packard 社製の高速浸透圧計 502 型によりテトラヒドロフランを溶媒として 30 °C で測定した。²²⁾

分子量分布は Waters 社製高速液体クロマトグラフ ALC/GPC 201 型によりテトラヒドロフランを溶媒とし, 室温で 1.0 ml/min の条件で測定した。GPC 分析用カラムは 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 , Å の μ styragel を 4 本使用した。標準試料として単分散のポリスチレンを用いた。²²⁾

3. 結果と考察

3.1 極限粘度と数平均分子量との関係

各分別試料について数平均分子量 \bar{M}_n と極限粘度との関係を図 1 に示した。その結果, 放射線法および触媒法で得られたいずれの試料についても分別物では次の関係式を得た。²²⁾

$$[\eta] = 3.97 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.630} \dots\dots\dots (1)$$

一方, 放射線法で得られた共重合体の未分別試料については次の関係式が得られており¹⁾

$$[\eta] = 2.5 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.70} \dots\dots\dots (2)$$

本試料についても, この関係式を満足することが明らかとなった。

これに対し化学法の試料では未分別物についても(1)式を満足することが明らかとなり, 分別効果は見出されなかった。²²⁾

このように放射線重合法によって得られた共重合体では、分別物と未分別物で粘度式が異なることは、その分別効果に起因する分子量分布の変化によるものおよび分子量の分布の変化によるものと考えられる。同様の分別効果は放射線重合法で製造されたポリエチレンにおいても見出されており、²³⁾放射線法の特徴とも考えられる。

3.2 GPC法における試料濃度、注入量の影響

一般にガスクロマト法、イオン交換法などと同様にGPC法の場合も、ピークの出現位置は、試料濃度、注入量によって変化する。ここでは試料としてEPF-18および標準ポリスチレンを用いて検討した。

図2には試料注入量を一定(0.2 ml)としポリマー濃度を变化させた場合の結果を示した。この図から明らかなようにポリマー濃度の増大とともにピーク位置は溶出量の大きい方に直線的に変化する。したがって重量平均分子量 \bar{M}_w は低下したかのような結果を与える。これは後に述べるようにポリスチレンの分子量と溶出量との関係を用いて算出したためである。図3にポリマー濃度一定(0.01 g/ml)とし注入量とピーク位置の関係を示した。また注入ポリマー量とそれぞれの関係を図4に示した。いずれの場合もピーク出現位置は試料注入量、注入ポリマー量が増加すれば溶出量は大きい方に移動するが、しだいに一定値に収れんする傾向を示す。したがってポリマー濃度、試料注入量のピーク位置におよぼす影響はポリマー量に依存することが明らかである。

一方、標準試料として用いたポリスチレンの場合は、表2に示したように、ピーク出現位置はポリマー濃度には依存せず、試料注入量により若干変化する。

この共重合体の場合には溶媒として用いたテトラヒドロフランとの屈折率の差が小さいため、測定上の問題からポリマー量を多くする必要があった。以下に議論する場合のデータは濃度として0.01 g/ml近傍で行ったものである。

図5には標準ポリスチレンの分子量と溶出量との関係を試料注入量が0.2 mlと1.0 mlの場合について示した。

試料注入量による若干の差異はみられるが広い範囲にわたってほぼ直線で表わされ同一の傾向を示した。

3.3 GPC法によって求めた \bar{M}_n と粘度法によって求めた \bar{M}_n との比較

図6にGPC法によって求めた \bar{M}_n と粘度法によって求めた \bar{M}_n の関係を示した。乳化水溶液モノマー系から得られたポリマーの \bar{M}_n 群(EPF-17(槽型反応機)EPF-18(30 l反応器))とEPF-18で製造したシードラテックスから出発した \bar{M}_n 群との差異が現われるとともに、GPC法によって求めた \bar{M}_n は粘度法によって求めた \bar{M}_n より小さい値を示した。恐らくGPC法の場合はマイクロフィルターにより高分子量のミクロゲルが除かれたためにみかけの \bar{M}_n は小さく現われるためであろう。また二群に \bar{M}_n が分れるのは重合法あるいは滞留時間に依存するためと考えられるが現段階でその理由を明らかにすることはできない。

3.4 放射線重合物と触媒重合物との比較²²⁾

先に放射線法で得られた共重合体の分別試料と未分別試料との粘度式が異なるが、化学法で得られた共重合体の粘度はいずれも一つの式で表現することができることを示した。

図7, 8に放射線法あるいは化学法とで得られた共重合体の未分別試料, 分別試料のGPC曲線を示す。

未分別試料ではその分布は放射線法と化学法で異なり, 前者は高分子側にショルダを有し, 化学法で得られたものに比べ複雑な分布を示すのが特徴である。この特徴が図1の結果をもたらしたものと考えられる。

分別試料の分布は, 未分別試料に比べシャープになり溶出量の大きい, すなわち \bar{M}_n の小さい範囲では分別効果が顕著である。また溶出量の小さい, \bar{M}_n の大きい方ではその分布もブロードになっている。これはポリマー分別の際の試料の溶解方法, 吸着方法にも若干起因しているものと思われる。

各分別試料のGPC法による測定結果より, ピーク溶出量と数平均分子量との関係を図9に示した。図中実線はテトラフルオロエチレンとプロピレンとを単位とする直鎖状平面ジグザグ交互共重合体と仮定し標準ポリスチレンの値より分子量換算因子を $26.8/\text{\AA}$ として求めたものである。この図から明らかなように, 放射線法, 化学法の両方法で得られた共重合体の分別試料でも, 同様の溶出挙動を示し, 重合法による顕著な差は見られなかった。

また標準試料より推算した溶出曲線とかなり良く一致し, 両方法で得られた共重合体の差異はほとんどなく, 極めて長鎖分枝の少ない共重合体であると考えられる。

3.5 連続重合反応装置で製造した共重合体の分子量および分子量分布の評価

放射線乳化共重合反応によって得られた共重合体は, 分子量, 分子量分布の上で化学法と殆んど差異のないことは上述した通りである。

本系の放射線乳化共重合反応を連続重合反応装置を用いて行うことは, 放射線法の特徴(例えば, 常温, 低圧で行いうること。無触媒であることなど)を生かして, より優れた工業プロセスを確立するために重要であると思われる。

連続重合反応の場合は照射されている部分は少なく大部分のラテックスは非照射下におかれている。また粒子形成期の効果を取り除くためにシード法を採用していることから照射開始からある任意の照射時間までに生成したポリマーは種々の条件下で生成したポリマーの集合体である。そこである反応条件の前後に生成したポリマーの分子量分布を測定し, この分子量分布の差から, ある条件で生成したポリマーの分子量および分子量分布を計算で求め, 種々の反応条件との対応を考慮する必要がある。

なおこの分子量, 分子量分布の計算の前提としては, 放射線によって生成した水からの一次ラジカルの反応開始効率は同一条件下では一定であり, 生成したポリマーが放射線の直接作用によって再び重合反応に関与することはないとすることである。

GPC法で得られたチャートをチャートリーダーで読みとり, 各溶出量におけるピーク高さを規

格化し、その値をデータとして用いる。計算は規格化後のピーク高さにラテックス濃度 ($\text{g-polymer} / \ell \cdot \text{H}_2\text{O}$) を乗じて、ラテックス濃度に比例したピーク面積とした後、反応時間に伴い変化するGPC曲線のピーク差を求め \bar{M}_w , \bar{M}_n を計算した。

なお計算はYHPの電算機で行い、そのプログラムを表3に示した。

計算結果の一例を線量率 $I = 9.90 \times 10^4 \text{ R/h}$, 平均滞留時間 $\theta = 0.41 \text{ min}$, $\text{C}_2\text{F}_4 / \text{C}_3\text{H}_6 = 79.4 / 20.6$, 温度 40°C , 圧力 $= 30 \text{ kg/cm}^2$ の条件で48時間運転を行ったEPF-46について示す。図11はオリジナルのGPC曲線を規格化したものであり、図11は規格化後のデータにそれぞれのラテックス濃度を乗じて得た曲線である。また図12は図11のGPC曲線間の面積差を求めそれを更に規格した値をプロットしたものである。この様にして求めた結果を表4に示した。この結果から共重合体の分子量は時間に伴い増大するが、ある時間間隔に生成する共重合体の分子量はほぼ一定である。

4. 総 括

放射線法で得られた共重合体の $[\eta]$ と \bar{M}_n との関係は未分別物と分別物とで異なり、分別物の $[\eta]$ と \bar{M}_n との関係式は化学法で得られた共重合体のそれと一致する。しかしGPC溶出挙動は、放射線法、化学法のいずれの場合も、標準として用いたポリスチレンより推算した値より若干変位するがほぼ一致していると見てよい。したがって本共重合体はいずれの方法によっても、長鎖分枝は存在しないか、存在したとしてもごくわずかであり、本質的な差異は認められなかった。

本共重合体とテトラヒドロフランの屈折率の差が小さいため、GPC法の場合、実験条件の設定が重要である。

連続重合反応装置による共重合体の製造は工業化の可能性からみて極めて有利と思われるが、各時点の反応条件が時々刻々変化するため、分子量、分子量分布の変化をまねく。ここではGPC法により分子量分布を測定し、任意時間に生成した共重合体の分子量、分子量分布を計算で求め評価する方法を確立した。

謝 辞

この研究を進めるにあたり便宜をはかっていただいた第二開発室町室長および、モノマーと化学法による共重合体を提供していただいた旭硝子株式会社の方々に感謝致します。

規格化し、その値をデータとして用いる。計算は規格化後のピーク高さにラテックス濃度 ($\text{g-polymer} / \ell \cdot \text{H}_2\text{O}$) を乗じて、ラテックス濃度に比例したピーク面積とした後、反応時間に伴い変化するGPC曲線のピーク差を求め \bar{M}_w , \bar{M}_n を計算した。

なお計算はYHPの電算機で行い、そのプログラムを表3に示した。

計算結果の一例を線量率 $I = 9.90 \times 10^4 \text{ R/h}$, 平均滞留時間 $\theta = 0.41 \text{ min}$, $\text{C}_2\text{F}_4 / \text{C}_3\text{H}_6 = 79.4 / 20.6$, 温度 40°C , 圧力 $= 30 \text{ kg/cm}^2$ の条件で48時間運転を行ったEPF-46について示す。図11はオリジナルのGPC曲線を規格化したものであり、図11は規格化後のデータにそれぞれのラテックス濃度を乗じて得た曲線である。また図12は図11のGPC曲線間の面積差を求めそれを更に規格した値をプロットしたものである。この様にして求めた結果を表4に示した。この結果から共重合体の分子量は時間に伴い増大するが、ある時間間隔に生成する共重合体の分子量はほぼ一定である。

4. 総 括

放射線法で得られた共重合体の $[\eta]$ と \bar{M}_n との関係は未分別物と分別物とで異なり、分別物の $[\eta]$ と \bar{M}_n との関係式は化学法で得られた共重合体のそれと一致する。しかしGPC溶出挙動は、放射線法、化学法のいずれの場合も、標準として用いたポリスチレンより推算した値より若干変位するがほぼ一致していると見てよい。したがって本共重合体はいずれの方法によっても、長鎖分枝は存在しないか、存在したとしてもごくわずかであり、本質的な差異は認められなかった。

本共重合体とテトラヒドロフランの屈折率の差が小さいため、GPC法の場合、実験条件の設定が重要である。

連続重合反応装置による共重合体の製造は工業化の可能性からみて極めて有利と思われるが、各時点の反応条件が時々刻々変化するため、分子量、分子量分布の変化をまねく。ここではGPC法により分子量分布を測定し、任意時間に生成した共重合体の分子量、分子量分布を計算で求め評価する方法を確立した。

謝 辞

この研究を進めるにあたり便宜をはかっていただいた第二開発室町室長および、モノマーと化学法による共重合体を提供していただいた旭硝子株式会社の方々に感謝致します。

格化し、その値をデータとして用いる。計算は規格化後のピーク高さにラテックス濃度 ($\text{g polymer} / \ell \cdot \text{H}_2\text{O}$) を乗じて、ラテックス濃度に比例したピーク面積とした後、反応時間に伴い変化するGPC曲線のピーク差を求め \bar{M}_w , \bar{M}_n を計算した。

なお計算はYHPの電算機で行い、そのプログラムを表3に示した。

計算結果の一例を線量率 $I = 9.90 \times 10^4 \text{ R/h}$, 平均滞留時間 $\theta = 0.41 \text{ min}$, $\text{C}_2\text{F}_4 / \text{C}_3\text{H}_6 = 79.4 / 20.6$, 温度 40°C , 圧力 $= 30 \text{ kg/cm}^2$ の条件で48時間運転を行ったEPF-46について示す。図11はオリジナルのGPC曲線を規格化したものであり、図11は規格化後のデータにそれぞれのラテックス濃度を乗じて得た曲線である。また図12は図11のGPC曲線間の面積差を求めそれを更に規格した値をプロットしたものである。この様にして求めた結果を表4に示した。この結果から共重合体の分子量は時間に伴い増大するが、ある時間間隔に生成する共重合体の分子量はほぼ一定である。

4. 総 括

放射線法で得られた共重合体の $[\eta]$ と \bar{M}_n との関係は未分別物と分別物とで異なり、分別物の $[\eta]$ と \bar{M}_n との関係式は化学法で得られた共重合体のそれと一致する。しかしGPC溶出挙動は、放射線法、化学法のいずれの場合も、標準として用いたポリスチレンより推算した値より若干変位するがほぼ一致していると見てよい。したがって本共重合体はいずれの方法によっても、長鎖分枝は存在しないか、存在したとしてもごくわずかであり、本質的な差異は認められなかった。

本共重合体とテトラヒドロフランの屈折率の差が小さいため、GPC法の場合、実験条件の設定が重要である。

連続重合反応装置による共重合体の製造は工業化の可能性からみて極めて有利と思われるが、各時点の反応条件が時々刻々変化するため、分子量、分子量分布の変化をまねく。ここではGPC法により分子量分布を測定し、任意時間に生成した共重合体の分子量、分子量分布を計算で求め評価する方法を確立した。

謝 辞

この研究を進めるにあたり便宜をはかっていただいた第二開発室町室長および、モノマーと化学法による共重合体を提供していただいた旭硝子株式会社の方々に感謝致します。

引用文献

- 1) G. Kojima and Y. Tabata, J. Macromol. Sci. Chem., A-6 417 (1972)
- 2) G. Kojima and Y. Tabata *ibid.*, A-7, 783 (1973)
- 3) O. Matsuda, J. Okamoto, N. Suzuki, M. Ito and Y. Tabata *ibid.*, A-8 775 (1974)
- 4) N. Suzuki, O. Matsuda and J. Okamoto, *ibid.*, A-8, 793 (1974)
- 5) N. Suzuki, O. Matsuda and J. Okamoto, J. Polym. Sci., 12 2045 (1974)
- 6) O. Matsuda, J. Okamoto, N. Suzuki, M. Ito and A. Danno, *ibid.*, 12 1871 (1974)
- 7) N. Suzuki, O. Matsuda and J. Okamoto, J. Appl. Polym. Sci., 18 2457 (1974)
- 8) G. Kojima, H. Kojima and M. Hisasue, 8th international Symposium on Fluorine Chemistry 1976 in Kyoto
- 9) 岡本, 伊藤, 松田, 鈴木, 団野, JAERI-M 5476 (1974年1月)
- 10) 岡本, 松田, 伊藤, 鈴木, JAERI-M 5422 (1973年1月)
- 11) J. Okamoto, O. Matsuda, M. Ito, Y. Tabata and S. Machi 8th international Symposium on Fluorine Chemistry 1976, in Kyoto
- 12) G. Kojima, M. Hisasue, T. Uchino and H. Ukihashi, 8th, International Symposium on Fluorine Chemistry 1976 in Kyoto
- 13) 松田, 鈴木, 伊藤, 岡本, JAERI-M 5501 (1974年1月)
- 14) 渡辺, 岡本, 松田, 中島, 町, JAERI-M 7495 (1977年12月)
- 15) 岡本, 渡辺, 松田, 町, JAERI-M 7496 (1977年12月)
- 16) 渡辺, 岡本, JAERI-M 7497 (1978年1月)
- 17) 渡辺, 岡本, 松田, 町, JAERI-M 7498 (1977年12月)
- 18) 松田, 岡本, 鈴木, 伊藤, 未発表
- 19) 渡辺, 岡本, その他, JAERI-M (投稿準備中)
- 20) 渡辺, 岡本, その他, JAERI-M (投稿準備中)
- 21) 渡辺, 岡本, その他, JAERI-M (投稿準備中)
- 22) 山口, 早川, 岡本, J. Appl. Polym. Sci. in press
- 23) 山口, 町, 武久, JAERI-M 5570 (1974年2月)

Table 1 Description of The Samples Used for Experiments

Process of Production	Radiation Process	Chemical Process
Producer	JAERI	Asahi Glass Co.
Intrinsic Viscosity [η] in THF at 30°C	1.03	0.84
Number Average Mol. Wt. (\overline{Mn})	14.3×10^4	19.0×10^4

Table 2 Elution Behavior of Standard Polystyrene

Sample No.	Polymer Conc. (wt%)	Injection Vol. (ml)	Elution Vol. (ml)	\overline{Mw} (10^4)	\overline{Mn} (10^4)	$\overline{Mw/Mn}$
1	0.25	0.2	35.5	1.031	0.936	1.10
2	0.25	0.5	35.6	0.983	0.882	1.11
3	0.25	1.0	36.0	0.840	0.738	1.13
4	0.05	1.0	36.0	0.841	0.729	1.15

Table 3 Program for Determination of Molecular Weight Distribution

```

0001 FTN4,L
0002 PROGRAM (CHW2)
0003 C MAIN PROGRAM
0004 C NN KENRYOSEN NO DATA NO KAZU
0005 C XX(I) POLYSTYLENE NO RETENTION VOLUME
0006 C YY(I) POLYSTYLENE NO MOLECULAR WEIGHT
0007 C N DATA NO K ZU
0008 C M SAMPLF NO KAZU
0009 C VO SAISHO NO RETENTION VOLUME
0010 C T YOMIKOMI NO KANKAKU
0011 C CL(I) LATEX NO NODO
0012 C AM(I) MOLECULAR WEIGHT AT (I)
0013 C PK(I,J) SAISHO NO PEAK NO TAKASA
0014 DIMENSION XX(10),YY(10),CI(10),PK(300,6),PD(300,6),AM(300),
0015 1 AA(10), MW(10),AMN(10),AQ(10),DMW(10),DMN(10),DQ(10),
0016 2 AB(10), C(10),DA(10),DB(10),DC(10),BL(300),IPK(300),
0017 3 IX(30),IY(30),X(230),Y(230),KK(10)
0018 COMMON N,M,NN,XX,YY,VO,T,CL,PK,PD,AM,BL,AA,AB,AC,AMW,AMN,AQ,
0019 1 DA,DB,DC,DMW,DMN,DQ,IPK,X,Y,KK
0020 DATA IX/2HRE,2HTE,2HNT,2HIO,2HN ,2HVO,2HLU,2HME,2H
0021 1 2H(C,2HC) /,IY/5HPE,2HAK,2H ,2HHE,2HIG,2HHT/
0022 CALL YOMKM
0023 CALL KENRO
0024 CALL KEISN
0025 CALL PRINT
0026 CALL PLOTA
0027 STOP
0028 END

0001 SUBROUTINE YOMKM
0002 DIMENSION XX(10),YY(10),CI(10),PK(300,6),PD(300,6),AM(300),
0003 1 AA(10),AMW(10),AMN(10),AQ(10),DMW(10),DMN(10),DQ(10),
0004 2 AB(10), C(10),DA(10),DB(10),DC(10),BL(300),IPK(300),
0005 3 IX(30),IY(30),X(230),Y(230),KK(10)
0006 COMMON N,M,NN,XX,YY,VO,T,CL,PK,PD,AM,BL,AA,AB,AC,AMW,AMN,AQ,
0007 1 DA,DB,DC,DMW,DMN,DQ,IPK,X,Y,KK
0008 READ(5,*) NN
0009 READ(5,*) (XX(I),I=1,NN)
0010 READ(5,*) (YY(I), I=1,NN)
0011 READ(5,*) N,M,VO,T
0012 READ(5,*) (CL(J),J=1,M)
0013 READ(5,*) (KK(J),J=1,M)
0014 DO 4 J=1,M
0015 READ(7,1) (IPK(I), I=1,N+5)
0016 1 FORMAT(13(I4," ").I4)
0017 DO 2 I=1,N
0018 K=KK(J)
0019 2 PK(I,J)=1.0*FLOAT(IPK(I+K))
0020 READ(1,3)
0021 3 FORMAT(" ")
0022 4 CONTINUE
0023 RETURN
0024 END

```

```

0001      SUBROUTINE KFNRO
0002      DIMENSION XX(10),YY(10),C(10),PK(300,6),PD(300,6),AM(300),
0003      1      AA(10), MW(10),AMN(10),AQ(10),DMW(10),DMN(10),DQ(10),
0004      2      AB(10), C(10),DA(10),DB(10),DC(10),BL(300),IPK(300),
0005      3      IX(30),YY(30),X(230),Y(230),KK(10)
0006      COMMON N,M,NN,XX,YY,VO,T,CL,PK,PD,AM,BL,AA,AB,AC,AMW,AMN,AQ,
0007      1      DA,DB,DC,DMW,DMN,DQ,IPK,X,Y
0008      J=2
0009      DO 4 I=1,N
0010      VI=VO+T*FLOAT(I-1)
0011      1 IF(VI-XX(J)) 3,3,2
0012      2 J=J+1
0013      GO TO 1
0014      3 Y1=ALOG(YY(J-1))
0015      Y2=ALOG(YY(J))
0016      X1=XX(J-1)
0017      X2=XX(J)
0018      DX=X1-X2
0019      AM(I)=VI*(Y1-Y2)/DX-(Y1*X2-Y2*X1)/DX
0020      4 AM(I)=EXP(AM(I))
0021      RETURN
0022      END

```

```

0001      SUBROUTINE KEISN
0002      DIMENSION XX(10),YY(10),C(10),PK(300,6),PD(300,6),AM(300),
0003      1      AA(10),AMW(10),AMN(10),AQ(10),DMW(10),DMN(10),DQ(10),
0004      2      AB(10),C(10),DA(10),DB(10),DC(10),BL(300),IPK(300),
0005      3      IX(30),IY(30),X(230),Y(230),KK(10)
0006      COMMON  N,M,NN,XX,YY,VO,T,CL,PK,PD,AM,BL,AA,AB,AC,AMW,AMN,AQ,
0007      1      DA,DB,DC,DMW,DMN,DQ,IPK,X,Y,KK
0008      DO 3 J=1,M
0009      AA(J)=0.0
0010      AB(J)=0.0
0011      AC(J)=0.0
0012      Y1=PK(1,J)
0013      Y2=PK(N,J)
0014      X1=VO
0015      X2=VO+T*FLOAT(N)
0016      DX=T*FLOAT(N)
0017      DO 1 I=1,N
0018      VI=VO+T*FLOAT(I-1)
0019      BL(I)=VI*(Y2-Y1)/DX+(Y1*X2-Y2*X1)/DX
0020      PK(I,J)=PK(I,J)-BL(I)
0021      IF(PK(I,J)) 6,7,7
0022      6 PK(I,J)=0.0
0023      7 AA(J)=AA(J)+PK(I,J)
0024      AB(J)=AB(J)+PK(I,J)*AM(I)
0025      1 AC(J)=AC(J)+PK(I,J)/AM(I)
0026      AMW(J)=AB(J)/AA(J)
0027      AMN(J)=AA(J)/AC(J)
0028      AQ(J)=AMW(J)/AMN(J)
0029      DO 2 I=1,N
0030      PK(I,J)=PK(I,J)*1.0E2/AA(J)
0031      2 PD(I,J)=PK(I,J)*CL(J)
0032      3 CONTINUE
0033      CALL PLOTB
0034      DO 5 J=1,M+1
0035      DA(J)=0.0
0036      DB(J)=0.0
0037      DC(J)=0.0
0038      DO 4 I=1,N
0039      PD(I,J)=(PD(I,J+1)-PD(I,J))/(CL(J+1)-CL(J))
0040      DA(J)=DA(J)+PD(I,J)
0041      DB(J)=DB(J)+PD(I,J)*AM(I)
0042      4 DC(J)=DC(J)+PD(I,J)/AM(I)
0043      DMW(J)=DB(J)/DA(J)
0044      DMN(J)=DA(J)/DC(J)
0045      DQ(J)=DMW(J)/DMN(J)
0046      5 CONTINUE
0047      RETURN
0048      END

```

```

0001      SUBROUTINE PLOTB
0002      DIMENSION XX(10),YY(10),C(10),PK(300,6),PD(300,6),AM(300),
0003      1      AA(10), MW(10),AMN(10),AQ(10),DMW(10),DMN(10),DQ(10),
0004      2      AB(10), C(10),DA(10),DB(10),DC(10),BL(300),IPK(300),
0005      3      IX(30),IY(30),XI(230),YI(230),KK(10)
0006      COMMON N,M,NX,XX,YY,VO,T,CL,PK,PD,AM,BL,AA,AB,AC,AMW,AMN,AQ,
0007      1      DA,DB,DC,DMW,DMN,DQ,IPK,X,Y
0008      DATA IX/2HRE,2HTE,2HNT,2HID,2HN ,2HVQ,2HLU,2HME,2H
0009      1      2H(C,2HC) /,IY/2HPE,2HAK,2H ,2HHE,2HIG,2HHT/
0010      DO 1 I=1,N
0011      X(I)=VO+T*FLOAT(I-1)
0012      1 Y(I)=PD(I,M)
0013      CALL PLOTU(11)
0014      CALL PLOTS(1)
0015      CALL PLOT(40.,50.,-3)
0016      CALL SCALE(X,220.,N,1)
0017      CALL SCALE(Y,140.,N,1)
0018      CALL AXIS(0.,0.,IX,-22.250.,0.,X(N+1),X(N+2))
0019      CALL AXIS(0.,0.,IY,12.140.,90.,Y(N+1),Y(N+2))
0020      DO 3 J=1,M
0021      IS=J
0022      DO 2 I=1,N
0023      2 Y(I)=PD(I,J)+2.0
0024      3 CALL LINE(X,Y,N,1,10,IS)
0025      READ(1,4)
0026      4 FORMAT(" ")
0027      RETURN
0028      END

```

```

0001      SUBROUTINE PRINT
0002      DIMENSION XX(10),YY(10),CI(10),PK(300,6),PD(300,6),AM(300),
0003      1      AA(10),MW(10),AMN(10),AQ(10),DMW(10),DMN(10),DQ(10),
0004      2      AB(10),C(10),DA(10),DB(10),DC(10),BL(300),IPK(300),
0005      3      IX(30),IY(30),X(230),Y(230),KK(10)
0006      COMMON N,M,NN,XX,YY,VO,T,CL,PK,PD,AM,BL,AA,AB,AC,AMW,AMN,AQ,
0007      1      DA,DB,DC,DMW,DMN,DQ,IPK,X,Y,KK
0008      WRITE(6,99)
0009      99 FORMAT(1H1)
0010      WRITE(6,100)
0011      100 FORMAT(12X,"DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION ( EPF-
0012      1SERIES )"////)
0013      WRITE(6,101)
0014      101 FORMAT(9X,"CONDITIONS"// )
0015      WRITE(6,102)
0016      102 FORMAT(10X,"KENRYD NO DAT",7X,"RETENTION VOLUME",7X,"MOLECULAR WE
0017      1IGHT"/)
0018      WRITE(6,103)
0019      103 FORMAT(11X,"(POLYSTYLENE)",10X,"( VCC )"//)
0020      DO 1 I=1,NN
0021      WRITE(6,104) I,XX(I),YY(I)
0022      104 FORMAT(20X,12,13X,F5.2,16V,E9.3)
0023      1 CONTINUE
0024      WRITE(6,105) M,N,VO
0025      105 FORMAT(//,12X,"SAMPLE NO KAZU =",12,3X,"DATA NO KAZU =",15,3X,
0026      1"SAISHO NO RV.=",F5.2//// )
0027      WRITE(6,106)
0028      106 FORMAT(9X,"RESULTS(1)"//)
0029      WRITE(6,107)
0030      107 FORMAT(21X,"EPF-      EPF-      EPF-      EPF-      EPF-      EPF-
0031      1      ")
0032      WRITE(6,108)
0033      108 FORMAT(19X," (      ) (      ) (      ) (      ) (      ) (      ) (
0034      1      ) ")
0035      WRITE(6,109) (AA(J), J=1,M)
0036      109 FORMAT(/,10X,"S(PEAK)",1X,6E10.3)
0037      WRITE(6,120) (KK(J), J=1,M)
0038      120 FORMAT(/,12X,"KK"6110)
0039      WRITE(6,110) (CL(J), J=1,M)
0040      110 FORMAT(/,10X,"CL(G/L)",6F10.2)
0041      WRITE(6,111) (AMW(J), J=1,M)
0042      111 FORMAT(/,12X,"MW".4X,6E10.3)
0043      WRITE(6,112) (AMN(J), J=1,M)
0044      112 FORMAT(/,12X,"MN".4X,6E10.3)
0045      WRITE(6,113) (AQ(J), J=1,M)
0046      113 FORMAT(/,11X,"MW/MN",6F10.2)
0047      WRITE(6,114)
0048      114 FORMAT(//,9X,"RESULTS(2)"//)
0049      WRITE(6,115)
0050      115 FORMAT(21X,"EPF-      EPF-      EPF-      EPF-      EPF-")
0051      WRITE(6,116)
0052      116 FORMAT(19X," (      ) (      ) (      ) (      ) (      ) (      ) (
0053      1      ) ")
0054      WRITE(6,117) (DMW(J), J=1,M=1)
0055      117 FORMAT(/,12X,"MW".4X,5E10.3)
0056      WRITE(6,118) (DMN(J), J=1,M=1)
0057      118 FORMAT(/,12X,"MN".4X,5E10.3)
0058      WRITE(6,119) (DQ(J), J=1,M=1)
0059      119 FORMAT(/,11X,"MW/MN",5F10.2)
0060      WRITE(6,99)
0061      RETURN
      END

```

```

0001      SUBROUTINE PLOTA
0002      DIMENSION XX(10),YY(10),C(10),PK(300,6),PD(300,6),AM(300),
0003      1      AA(10), MW(10), AMN(10),AQ(10),DMW(10),DMN(10),DQ(10),
0004      2      AB(10), C(10),DA(10),DB(10),DC(10),BL(300),IPK(300),
0005      3      IX(30),iY(30),X(230),Y(230),KK(10)
0006      COMMON N,M,NN,XX,YY,VO,T,CL,PK,PD,AM,BL,AA,AB,AC,AMW,AMN,AQ,
0007      1      DA,DB,DC,DMW,DMN,DQ,IPK,X,Y
0008      DATA IX/2HRE,2HTE,2HNT,2HIO,2HNI,2HVO,2HLU,2HME,2H
0009      1      2H(C,2HC) /,iY/2HPE,2HAK,2H ,2HHE,2HIG,2HHT/
0010      N1=N+1
0011      N2=N+2
0012      X(N1)=18.0
0013      X(N2)=0.1
0014      Y(N1)=0.0
0015      Y(N2)=0.015
0016      CALL PLOTU(11)
0017      CALL PLOTS(1)
0018      CALL PLOT(40.,50.,-3)
0019      CALL AXIS(0.,0.,iX,-22,250.,0.,X(N1),X(N2))
0020      CALL AXIS(0.,0.,iY,12,140.,90.,Y(N1),Y(N2))
0021      DO 2 J=1,M
0022      IS=J
0023      DO 1 I=1,N
0024      X(I)=VO+T*FLOAT(I-1)
0025      1 Y(I)=PK(I,J)+0.01
0026      2 CALL LINE(X,Y,N,1,10,IS)
0027      READ(1,3)
0028      3 FORMAT(" ")
0029      CALL PLOTU(11)
0030      CALL PLOTS(1)
0031      CALL PLOT(40.,50.,-3)
0032      CALL AXIS(0.,0.,iX,-22,250.,0.,X(N1),X(N2))
0033      CALL AXIS(0.,0.,iY,12,140.,90.,Y(N1),Y(N2))
0034      DO 5 J=1,M+1
0035      IS=J
0036      X(I)=18.0
0037      Y(I)=0.1
0038      DO 4 I=2,N
0039      X(I)=VO+T*(FLOAT(i-1))-0.5;
0040      4 Y(I)=(PD(I-1,J)+PK(I,J))/5.0+0.1
0041      5 CALL LINE(X,Y,N,1,10,IS)
0042      RETURN
0043      END

```

Table 4 Results of The Molecular Weight Distribution
obtained in Flow Apparatus (EPF-46)

KENRYO NO DATA (POLYSTYLENE)	RETENTION VOLUME (VCC)	MOLECULAR WEIGHT
1	22.60	.200E+07
2	25.50	.498E+06
3	29.25	.110E+06
4	32.00	.370E+05
5	33.65	.204E+05
6	35.50	1.000E+04
7	37.50	.400E+04
8	38.52	.210E+04
9	40.40	.509E+03

SAMPLE NO KAZU = 6 DATA No KAZU = 195 SAISHO NO RV.=20.00

RESULTS(1)

	EPF-46 (0 Hr)	EPF-46 (8 Hr)	EPF-46 (16 Hr)	EPF-46 (24 Hr)	EPF-46 (32 Hr)	EPF-46 (40 Hr)
S (PEAK)	.239E+05	.277E+05	.298E+05	.301E+05	.320E+05	.323E+05
KK	0	1	0	0	2	1
CL (G/L)	33.60	46.00	69.60	101.20	139.30	180.30
MW	.111E+06	.146E+06	.180E+06	.192E+06	.211E+06	.219E+06
MN	.474E+05	.530E+05	.602E+05	.644E+05	.681E+05	.704E+05
MW/MN	2.35	2.75	2.99	2.99	3.09	3.11

RESULTS(2)

	EPF-46 (0~8 Hr)	EPF-46 (8~16 Hr)	EPF-46 (16~24 Hr)	EPF-46 (24~32 Hr)	EPF-46 (32~40 Hr)
MW	.241E+06	.246E+06	.220E+06	.260E+06	.246E+06
MN	.785E+05	.815E+05	.763E+05	.805E+05	.795E+05
MW/MN	3.07	3.02	2.88	3.22	3.10

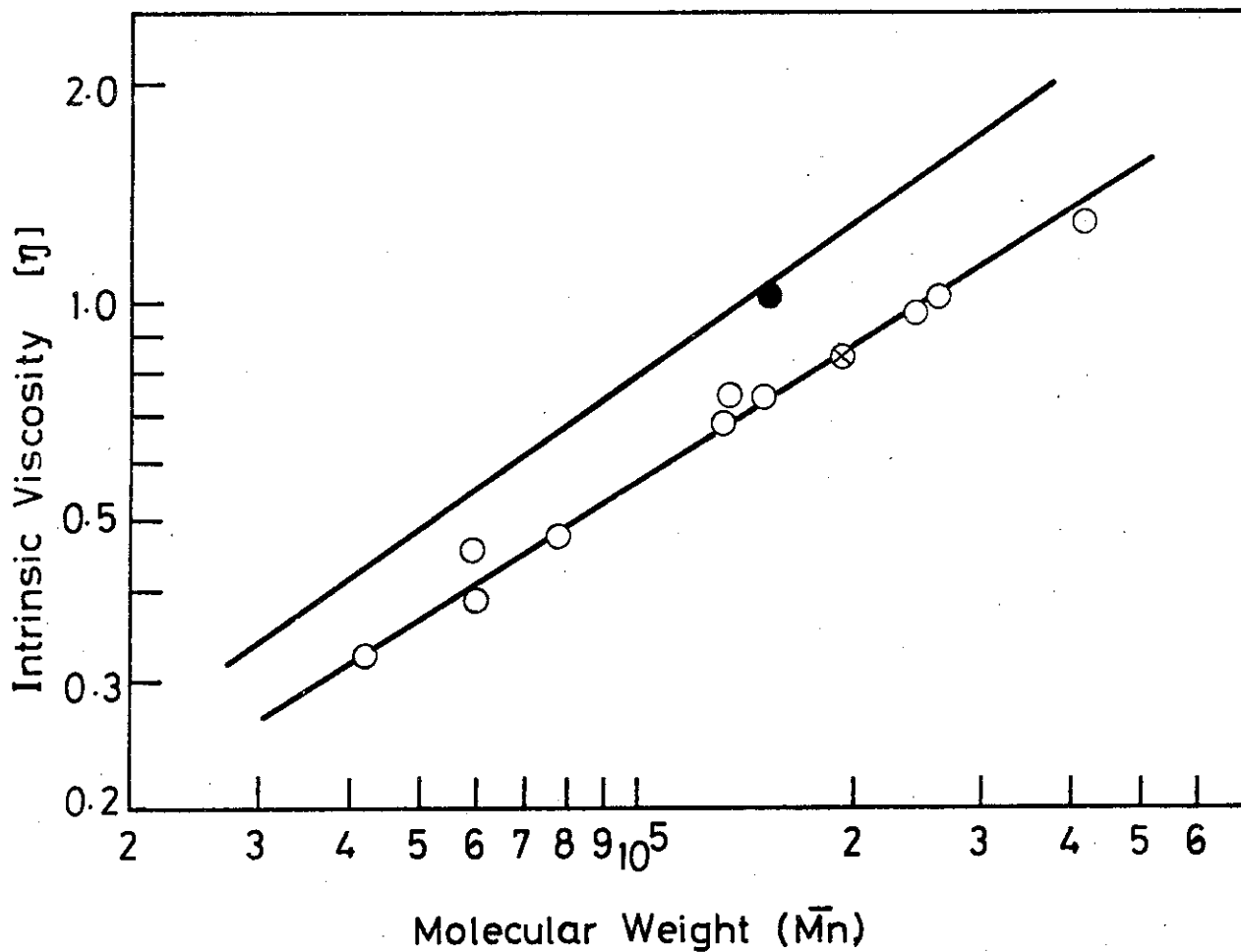


Fig. 1 Correlation between number average molecular weight \bar{M}_n and intrinsic viscosity [η]

(○) fractionated samples in both radiation and chemical methods; (●) unfractionated radiation copolymer; (⊗) unfractionated chemically copolymer

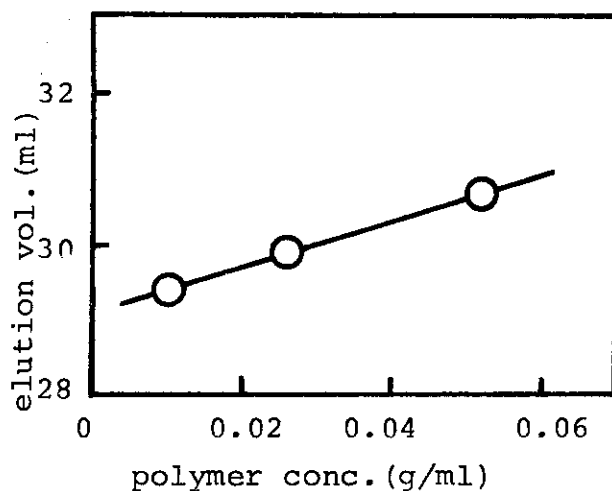


Fig. 2 Relation between polymer concentration and elution volume

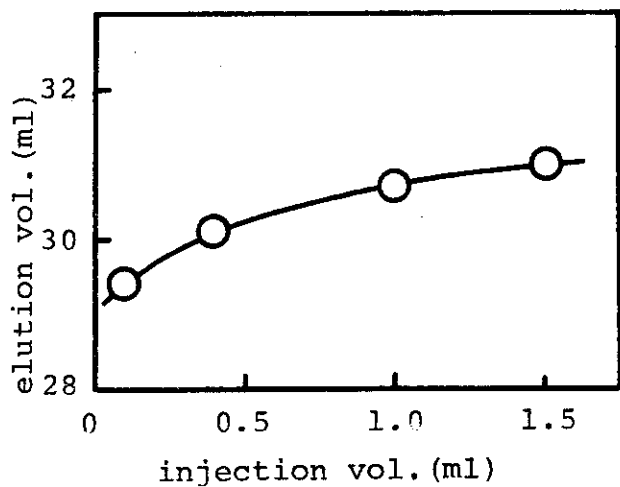


Fig. 3 Relation between injection volume and elution volume

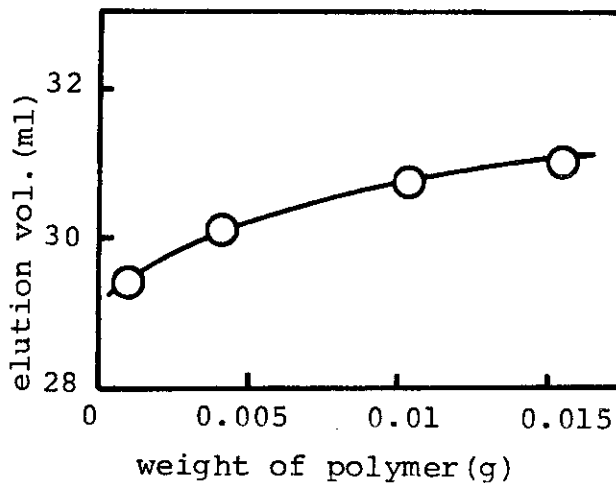


Fig. 4 Relation between weight of copolymer and elution volume

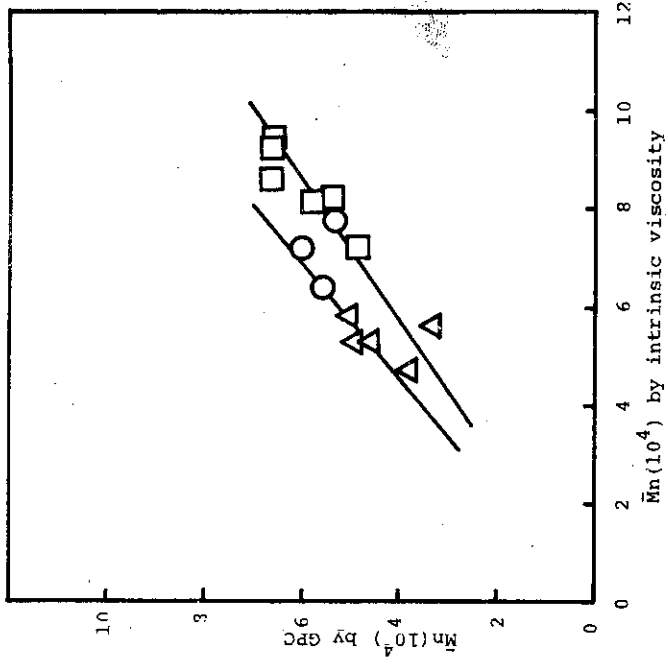


Fig. 6 Correlation between number average molecular weight \bar{M}_n obtained by intrinsic viscometry and that of GPC method
 (○) EPF-17, (△) EPF-18, (□) EPF-19 22

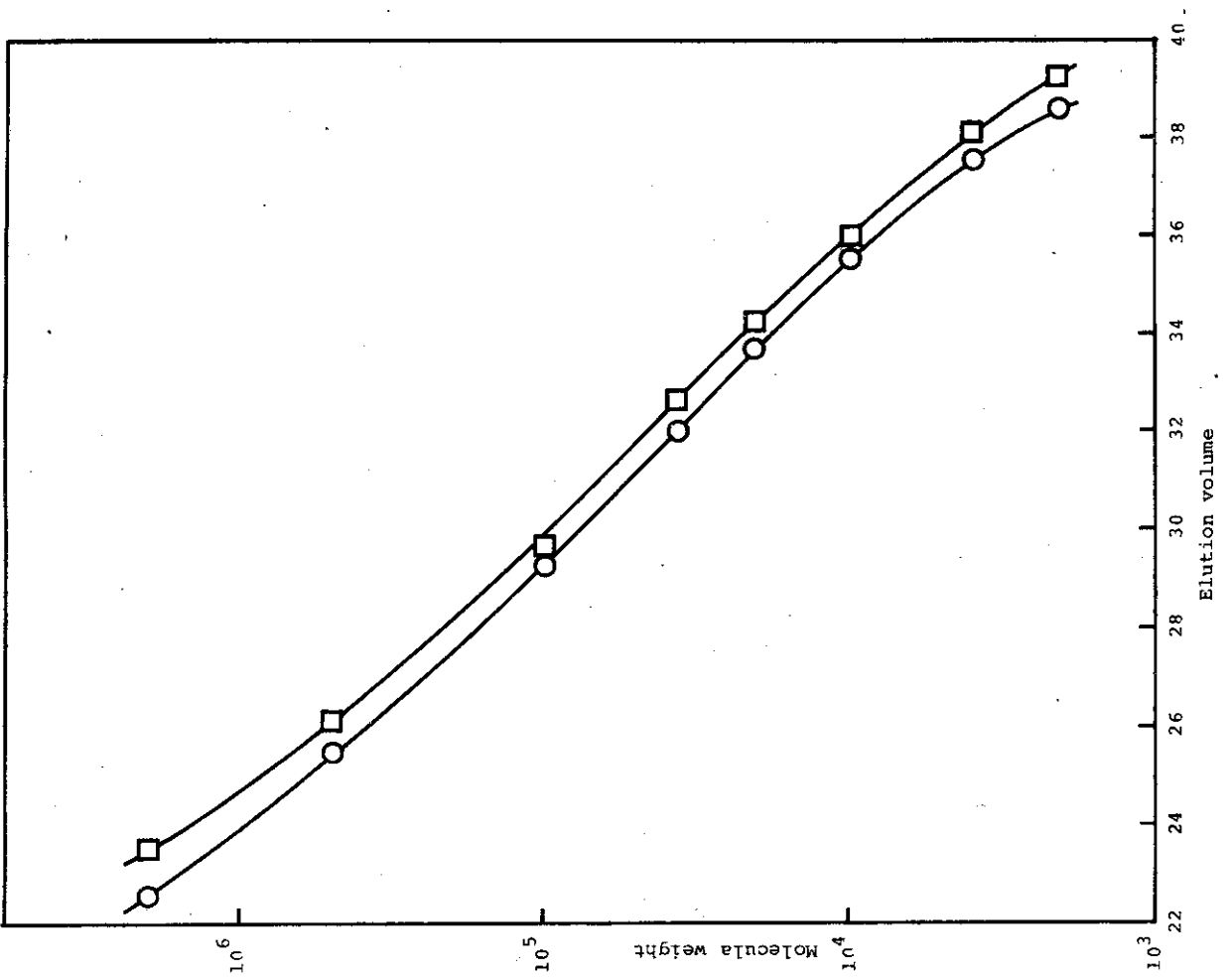


Fig. 5 Plots of molecular weight vs. peak elution volume of GPC
 column; microstyragel($10^3, 10^4, 10^5, 10^6$), solvent; THF, flow rate; 1.0ml/min., pressure; 340 350 psi.

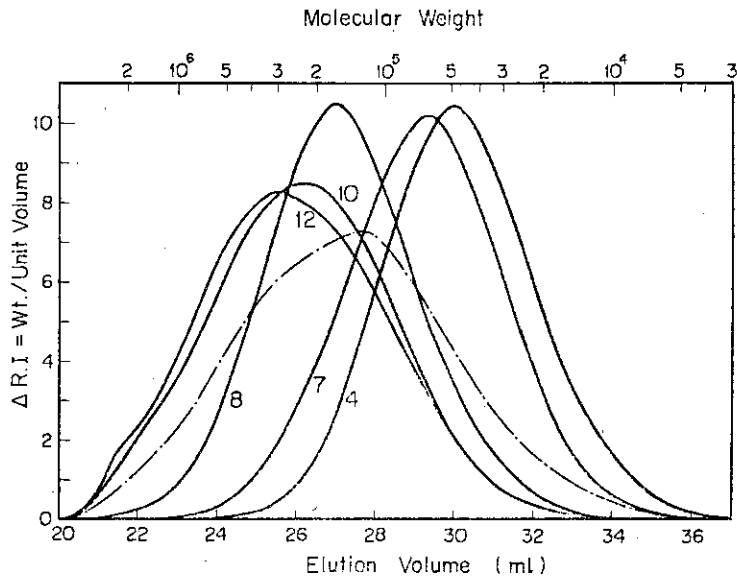


Fig. 7 GPC curves of fractionated and unfractionated copolymer produced by radiation

- (---), unfractionated sample
- (4), fractionated sample, $[\eta] = 0.48$
- (7), fractionated sample, $[\eta] = 0.53$
- (8), fractionated sample, $[\eta] = 0.68$
- (12), fractionated sample, $[\eta] = 1.17$

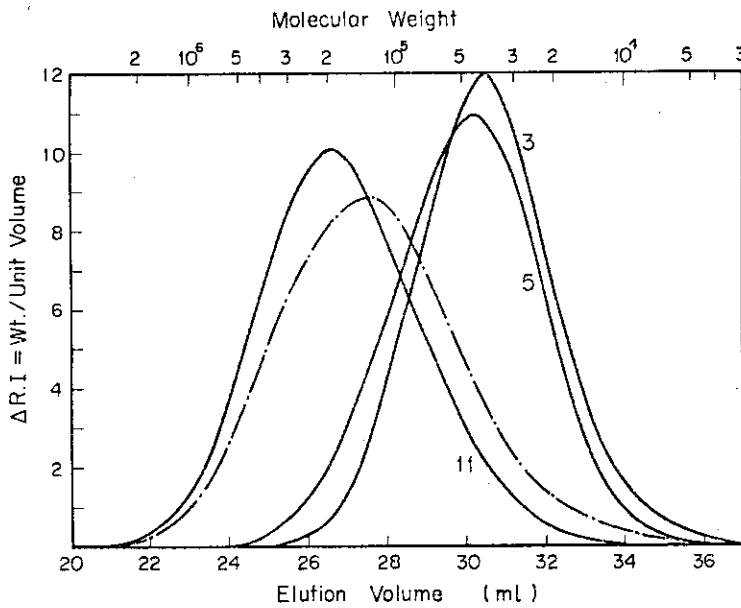


Fig. 8 GPC curves of fractionated and unfractionated copolymer obtained by chemically

- (---), unfractionated sample
- (3), fractionated sample, $[\eta] = 0.33$
- (5), fractionated sample, $[\eta] = 0.48$
- (11), fractionated sample, $[\eta] = 1.13$

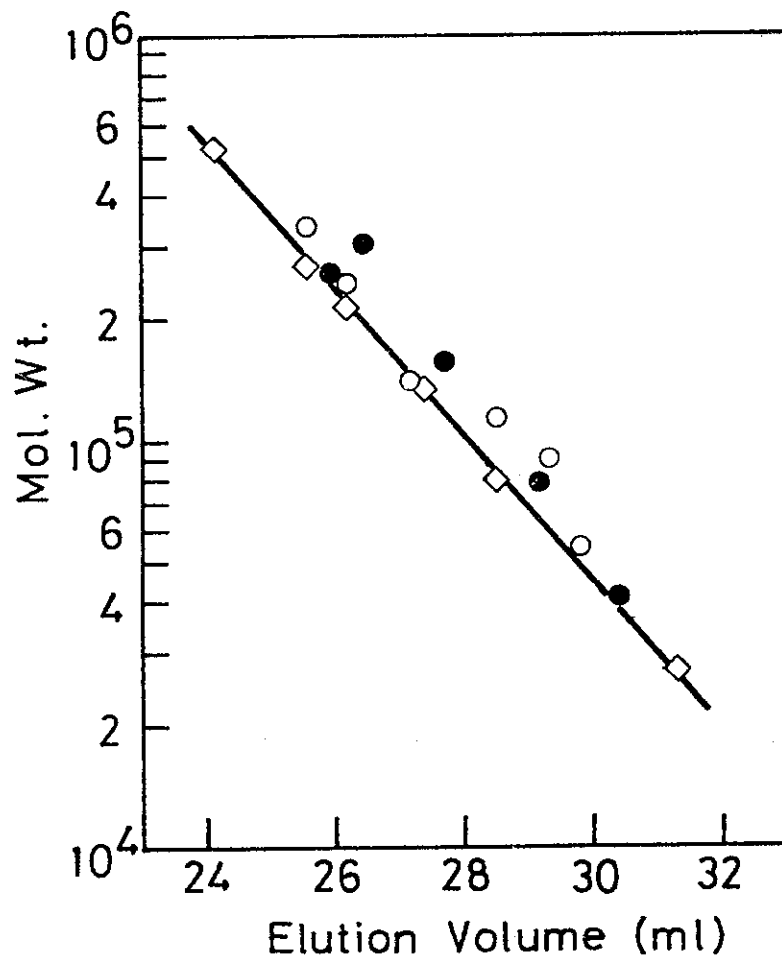


Fig. 9 Plots of molecular weight vs. peak elution volume of GPC.

- (○) radiation copolymer;
- (●) chemically copolymer;
- (□) calculated from standard polystyrene

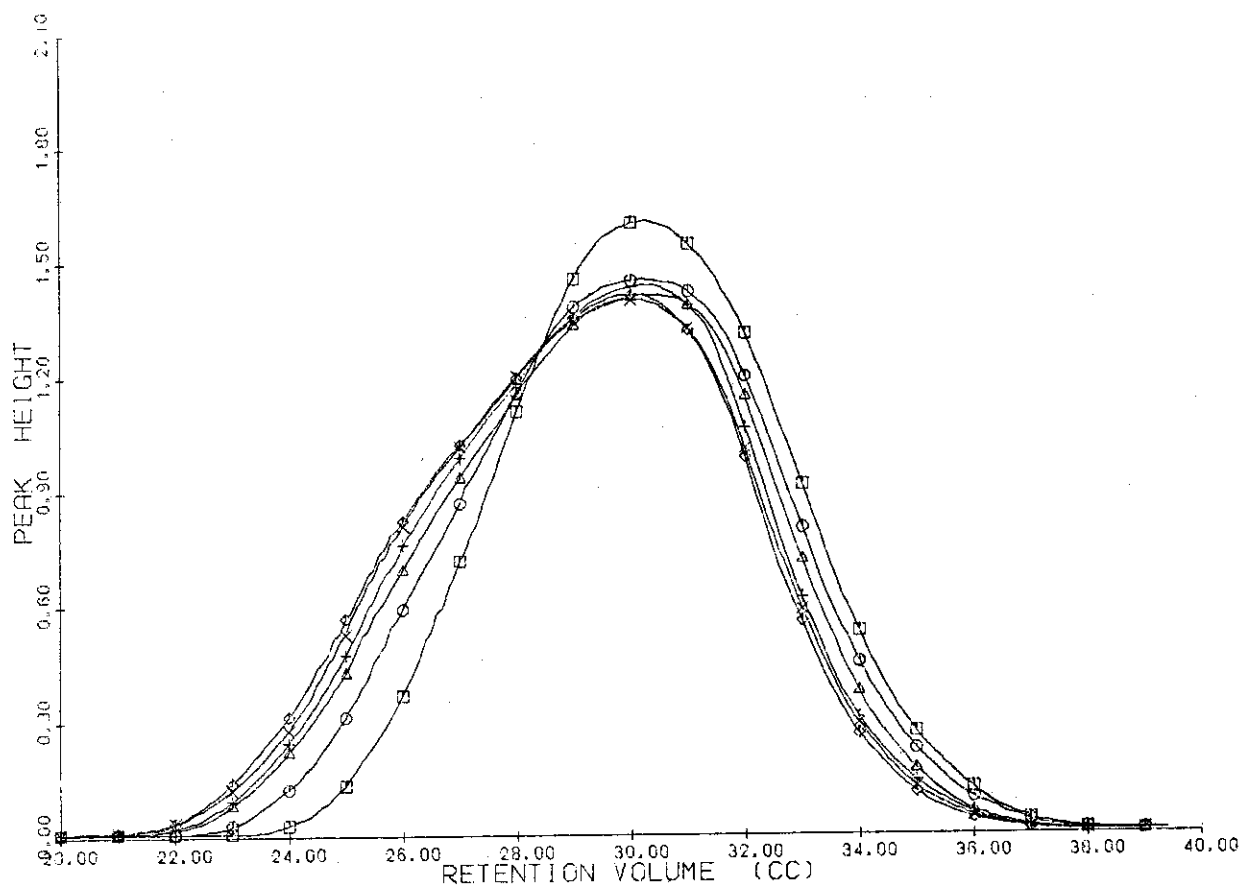


Fig. 10 Retention volume vs. normalized peak height in peak area

- (□) original polymer used as seed
- (○) copolymer obtained for 8 hrs operation
- (△) copolymer obtained for 16 hrs operation
- (+) copolymer obtained for 24 hrs operation
- (×) copolymer obtained for 32 hrs operation
- (◇) final copolymer

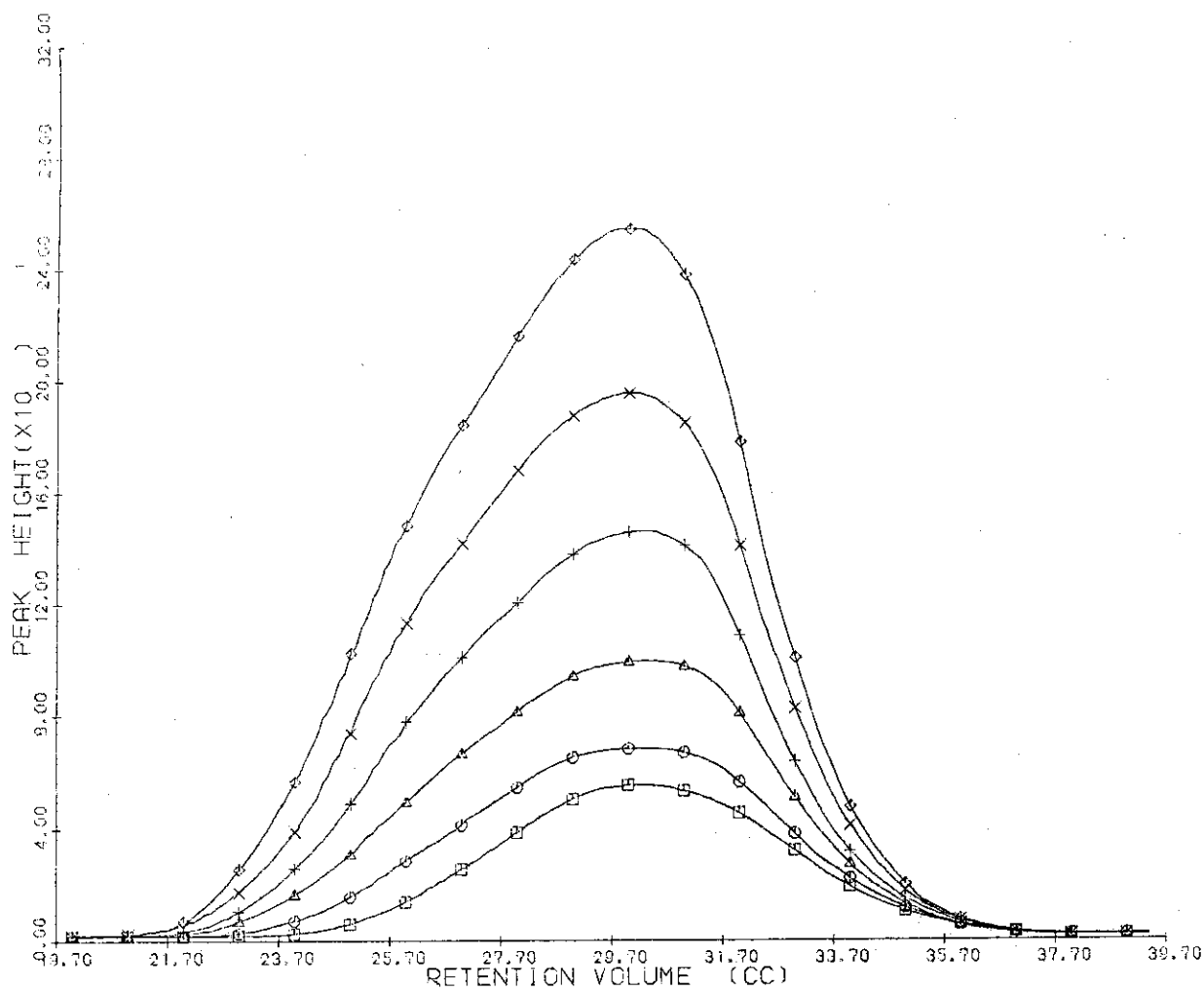


Fig. 11 Retention volume vs. proportional peak height
to polymer concentration of latex
Symbols as in Fig. 10

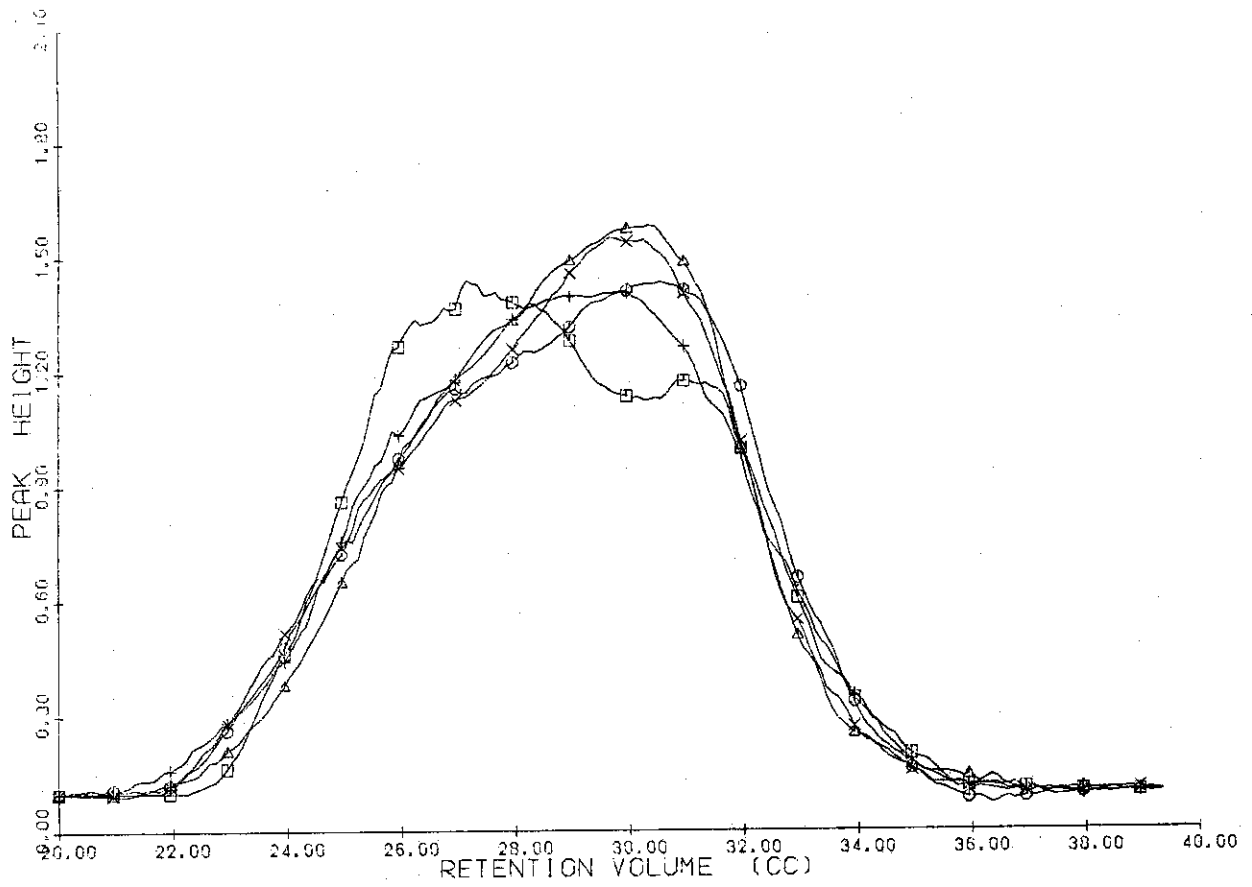


Fig. 12 Retention volume vs. calculated peak height
 (□) copolymer obtained during the first 8 hrs
 (○) copolymer obtained during 8-16 hrs operation
 (△) copolymer obtained during 16-24 hrs operation
 (+) copolymer obtained during 24-32 hrs operation
 (×) copolymer obtained during 32-40 hrs operation