

# ポリエチレンの放射線加工

## Irradiation Processing of Polyethylene

川 松 俊 治\* 前 田 庸\*\*  
Shunji Kawamatsu Yō Maeda  
中 田 修\* 三 浦 正 敏\*  
Osamu Nakada Masatoshi Miura

### 内 容 梗 概

ポリエチレンに強エネルギー放射線を照射して架橋させて耐熱性を向上させることは現在関心の的となっている。ここではまず線源としての放射性同位元素と粒子加速器について簡単にその経済性を比較し、市販の照射ポリエチレンの性質を述べる。次にポリエチレンに放射線を照射した場合生ずる変化を説明し、放射線架橋の実験結果は分子量分布を考慮したわれわれの方法によってかなりよく説明されることを述べる。最後にポリエチレンにアクリロニトリルおよびスチレンのグラフト重合ならびに架橋に及ぼすジビニルベンゼンの効果について実測値によって説明する。

### 1. 緒 言

ポリエチレンに放射線を照射して架橋させて耐熱性を向上させる研究は Charlesby 氏<sup>(1)</sup> が原子炉内でポリエチレンに照射して、これが不融不溶となることを発表して以来急激に関心が高まり、ほうぼうで研究されるようになった。G. E. 社ではそれ以前からすでに共振変圧器 (Resonant transformer) を用いて高エネルギー電子線を炭化水素に照射する研究を行っており、ポリエチレンについても品質改善の研究が行われて、1953~4年には Irrathene という商品名で耐熱性ポリエチレンが発表された<sup>(2)</sup>。その後、さらに3, 4の会社からも市販されている。また最近、放射線により高分子に異なる性質を持ったほかの高分子の分枝を付けるグラフト重合の研究が盛んとなり、これに要する照射線量が少なくすむこと、高分子の性質をいろいろ望みの性質に変性できることなどの特長があるため非常に有望視されているが、ポリエチレンについても染色性の改善、耐熱性の向上などを目的としていろいろ研究されている。以上のような放射線によるポリエチレンなど高分子の品質改善については、まだ着手されてから比較的日も浅いので、正確な将来の見通しは困難であるが、今後原子力の開発とともに急速に進展するものと考えられる。ここでは市販照射ポリエチレンの性質、照射線源および照射の経済性について簡単に述べ、放射線照射によるポリエチレンの架橋およびグラフト重合について、われわれの実験室で行ったことを中心としてほかの文献も参照して紹介したいと思う。

### 2. 照射市販ポリエチレンの性質

現在までに市販されている照射ポリエチレンは手許の

\* 日立製作所中央研究所

\*\* 日立製作所絶縁物工場下館分工場

資料によれば次のようである。G. E. 社では Irrathene 101, 同じく 201 (酸化防止剤入り), 202 (カーボンブラック入り), さらに 110 (101 相当, 強力品), 210 (201 相当, 強力品), 212 (202 相当, 強力品) があり、厚みも種々のものが作られている由である<sup>(3)</sup>。なお G. E. 社では Irrathene を作るのに 1 MeV の共振変圧器を3台装備して年に 725,700 kg (160 万ポンド) 製造しているという<sup>(4)</sup>。また American Agile Corp. では Agilene-HT なる名称で売出している。Sequoia 社<sup>(5)</sup> は Stanford Research Institute と共同して特殊な添加剤をポリエチレンに混和して放射線を照射する Sequoia Process と称する方法を開発し、この方法で作られたものは Hyrad と称せられおもに電線などが作られているようであるが、Grace 社はこの技術により Phillips 法の高密度ポリエチレンに照射して新しい用途を開発しているという。Hyrad の特長は熱安定性のよいことで、常用 150°C に耐え、200°C でかなりの時間、350°C の溶融浴に短時間つけても大丈夫という。イギリスでも Tube Investment で照射ポリエチレンをポリエチレンの3倍程度の値段で売り出しており、この技術で Mersey Cable Works では高温で使用できる照射ポリエチレン被覆電線として Merad を売り出しており、瞬間的過電流に耐え、450°C でも多少の強度を持つという<sup>(6)</sup>。さらに、G. E. 社では押出し可能な Irrathene E-234 を発表し、これは薬品による応力ヒビ割れに非常に強いという。

次に照射ポリエチレンの性質を第1, 2表に示す (主として Irrathene 101, 201 および Agilene-HT の数値であるが他もほぼ同じと思われる)<sup>(7)</sup>。

### 3. 放射線源<sup>(8)</sup>

放射線加工をする場合、線源が問題となる。有効な線源としては高圧電子線,  $\gamma$  線, X 線, 中性子線, 重陽子線,  $\alpha$  線など、場合によっては紫外線も考えられる。高

第1表 照射ポリエチレンの性質

引張荷重 (kg/cm <sup>2</sup> )	117.00~155.00(1,800~2,200p.s.i.)
ヤング率	18,000~20,000
伸び (%)	500~600
比重	0.92
ショア硬さ	48
熱伝導率【cal/s/cm <sup>2</sup> /°C/cm)】	8.0×10 <sup>-4</sup>
線膨脹率 (cm/cm/°C)	7.88×10 <sup>-5</sup> (2×10 <sup>-4</sup> in/in/°C)
誘電率 (60c~10,000 Mc)	2.3
力率 (60c~10,000 Mc)	<0.0005

第2表 照射ポリエチレンの耐薬品性

接触応力ヒビ割れ	常温水酢酸または Igepal 溶液中で1年後も安全, 75°Cで2,000時間安全
耐薬品性	アルカリ, 酸(硝酸を除く)に良好, ほかの大部分の水溶性薬品に良好
耐溶剤性	大部分の有機溶剤に60°C以下で良好, 60°C以上では炭化水素, 塩化炭化水素, 芳香族系溶剤に膨潤

圧電子線源としてはファンデグラフ起電機, 共振変圧器, ベータートロン, 直線形加速器(Linear Accelerator)など, γ線源としては<sup>60</sup>Co, 核燃料廃棄物(またはこれから分離された<sup>137</sup>Cs), 中性子源としては原子炉などである。わが国のこの方面の先駆的研究は理研のサイクロトロンによる重陽子線で行われたが<sup>(9)</sup>, 最近二, 三の研究室でファンデグラフ起電機が稼動しているようである。

第3表に<sup>60</sup>Co, <sup>137</sup>Cs, ファンデグラフ装置, 共振変圧器の経済性を比較する<sup>(10)</sup>。

第3表はいけだ氏<sup>(10)</sup>の報告から再録したものであり, 表中( )内は Libby の想定した窮極価額であるが少し安すぎるようである。10年後の値段として120円/キュリーくらいとも推定されている<sup>(10)</sup>。なお<sup>60</sup>Co 算定の基礎は次のようである。<sup>60</sup>Co が毎秒γ線の形で出すエネルギーは  $(1.17+1.33) \times (3.7 \times 10^{10}) = 9.25 \times 10^{10} \text{MeV}$  である。1 MeV =  $1.602 \times 10^{-6}$  エルグであるからこの値は  $(9.25 \times 10^{10}) \times 1.602 \times 10^{-6} = 14.8 \times 10^4$  エルグ/秒になる。これは  $(14.8 \times 10^4) \times 10^{-7} = 0.0148$  ワットにあたる<sup>(8)</sup>。<sup>137</sup>Cs が出すγ線のエネルギーは 0.66 MeV であるから同じ計算で表のようになる。RIの場合は照射に要する価額は簡単

に算定し得ないが, この表からみると核燃料廃棄物が安く利用できるようになるか, 特殊用途以外は加速器のほうが有利であり, 現在のところ共振変圧器が最も有利と考えられる。なお  $10^6 \text{rad} = 10^8 \text{erg/g} = 2.8 \times 10^{-3} \text{kWh/kg}$  であり, ポリエチレンの架橋には大体  $10 \times 10^6 \text{rad}$  程度必要と考えられるから稼動条件を決めれば照射に要する大体の価額を算定することができる。

#### 4. ポリエチレンの放射線照射

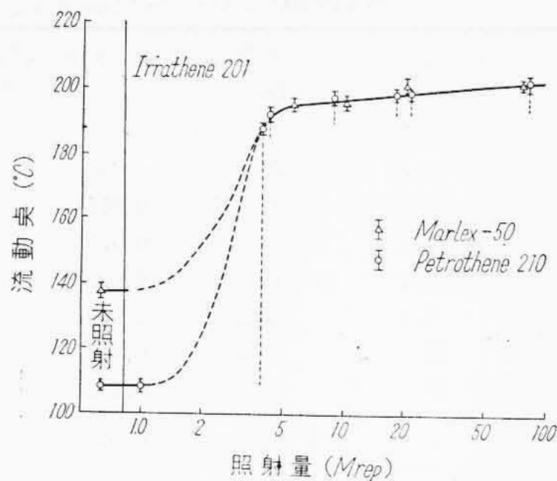
ポリエチレンに放射線を照射した場合主として次の諸変化を生ずる。(1)水素およびガスの発生, (2)流動点が上昇しついに不融となる, (3)ゲル量が増大し溶媒に不溶となる, (4)構造変化が生じ, ことに二重結合部に変化が生ずる。これらの現象からポリエチレンに放射線を照射した場合生ずる反応, ことに架橋反応についていろいろ考察されているが, まだこれらの反応については十分明らかになっていない。なお空気中で照射する場合は酸素のために酸化が起り, 酸素の存在しない場合とはかなり異なる結果を生ずるが, これについてはあとで述べる。次にポリエチレンにγ線を照射した場合のわれわれの得た結果<sup>(11)</sup> について述べる。

##### 4.1 水素生成量および生成ガスの組成

ポリエチレン(ペトロテン 210)の真空中γ線照射では生成ガスのうち水素が95~96%で, 残りは大部分ガス状炭化水素であった。ポリエチレンの原子炉内照射では水素96~98%<sup>(1)(12)</sup>, 真空中高圧電子線照射ではポリエチレン(DYNH), ポリメチレン, オクタコサン(C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>)からはそれぞれ水素85, 99.9, 91%<sup>(13)</sup>と報告されている。これらの結果から, 側鎖は放射線により切れやすいものと考えられる。なお吸収エネルギー100 eVあたりの水素生成量 G<sub>H<sub>2</sub></sub> はわれわれの実験では2.5~2.8と求められたが, Miller氏ら<sup>(13)</sup>は高圧電子線によりDYNH, ポリメチレン, オクタコサンでそれぞれ5.7, 5.4, 4.3を得, Charlesby氏ら<sup>(14)</sup>は3.1, Dole氏ら<sup>(15)</sup>は4.0を得ている。一般に炭化水素(芳香族を除く)のG<sub>H<sub>2</sub></sub>は5~6で Dewhurst氏<sup>(16)</sup>によればn-hexaneではこのうち2程度がラジカル過程(H•+RH→R•+H<sub>2</sub>), 残りの半分ずつが分子過程(2RH→R<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>), および二重結合生成(RH→C=C+H<sub>2</sub>)から生ずるとされている。

第3表 線源としてのRI(放射性同位元素)と加速器の経済比較

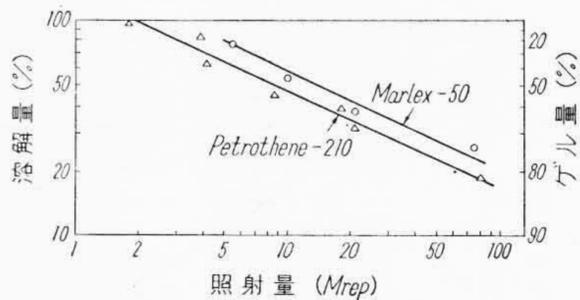
	RI		電子加速器	
	<sup>60</sup> Co	<sup>137</sup> Cs	ファンデグラフ	共振変圧器
照射エネルギー出力 (kW/キュリー)	1.5×10 <sup>-5</sup>	0.4×10 <sup>-5</sup>	製作会社 High Voltage社	G.E.社
キュリーあたりの価額	(22)~1,100円	(36)~1,800円	容量 3MeV, 1mA, 出力3kW	2MeV, 0.6mA, 出力10kW
1kWあたりの線源買入れ価額	(0.14)~7.2千万円	(0.9)~45千万円	機械代 4.5千万円	4.3千万円
			1kWあたりの線源買入れ価額	1.5千万円
				0.4千万円



第1図 Petrothene 210 および Marlex-50の流動点と照射量との関係

#### 4.2 流動点

円形寒暖計の水銀部のへこみに試料の小片をのせて温度を上昇させ10倍の顕微鏡下で流動の始まる温度を観察した。この温度を流動点として第1図に示す。照射量の少ないものは融ける範囲が長くあまりはっきりしなかった(図の点線で示す)。試料のフィルムは方向性があり、ペトロテンはすべて105~106°Cで変形収縮し、照射量の大きいものほど変形は小さい。81 Mrad照射のものおよび Irrathene 201はほとんど変形しなかった。しかし実験に使用した Marlex-50はロールで加熱圧延後急冷した透明なもので方向性が著しく、すべて134~136°Cで変形収縮し、75 Mrad照射のものも収縮が著しかった。したがって適当に方向性を持った照射フィルムを電気機器の絶縁または包装用に用いて変形温度まで加熱すれば空隙のないびったりしたものができるわけである。これは照射ポリエチレンフィルムの著しい特長の一つである<sup>(17)</sup>。照射ポリエチレンはゾルとゲルの混合物と考えられるので流動点は測定法によりかなり差異が生ずる場合のあることが考えられる。それで、これらの試料について少量の荷重をかけて試料が切断する温度を測定したところ、照射量の少ない部分はいくぶん高く観測され、照射量の多い部分はほとんど差異がなかった。Chapiro氏<sup>(18)</sup>はこの方法と類似の方法で流動点を測定しているが、1.41 Mrad以上γ線を照射したものは300°Cまで加熱しても切断しないことを報告している。われわれの場合は空気浴中で加熱したが、Chapiro氏は水銀浴を使用しているので、この違いの原因として酸素の影響が考えられるが、高温における照射ポリエチレンの引張強さは非常に小さいので荷重など実験条件の差がかなり大きく影響するであろうから、さらに検討の必要があると考えられる。また第1図で流動点が急激に立ち上っている部分は2~4 Mradで、あとに述べるように溶解度から求めたゲル点かほぼこの範囲にあることは興味深い。なおこの図から未照射物の流動点は主として結晶性により支配されるが、照射物ではおもに架橋度によるものと思われる。



第2図 Petrothene 210 および Marlex-50 のゲル量と照射量との関係

#### 4.3 溶解度

0.01~0.03 gの膜状試片を70メッシュの銅網に包み、20φの試験管中で、低密度ポリエチレン(Petrothene 210)の場合は80°Cで15時間、高密度(Marlex-50)の場合は110°Cで21時間加熱してゾル部分を十分溶出して残ったゲル量を測定した。結果を第2図に示す。同じ照射量に対するゲル量は Petrothene のほうがいくぶん多く、見かけの架橋効率が良くなっている。

架橋構造を持つ高分子の溶解度は架橋密度のほか、平均分子量と分子量分布に依存する。Flory氏<sup>(19)</sup>は分布のない場合ゾルの重量分率Sと架橋指数γ(数平均分子量あたりの架橋している単位の数)との間に

$$S = e^{-\gamma(1-S)} \dots\dots\dots(1)$$

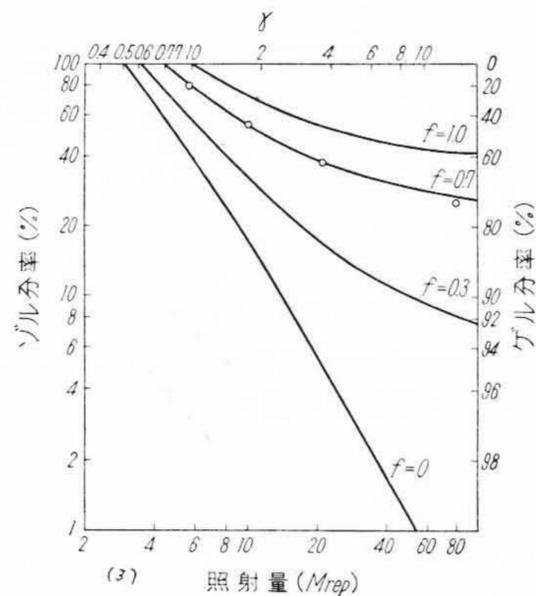
なる関係を導いた。のち Charlesby氏<sup>(20)</sup>はポアソン分布(重合度をPとすると $P = A_0 | P_0 \cdot \exp(-P/P_0)$ なる場合の分布、 $A_0$ は全分子数、 $P_0$ は平均重合度)をしている場合、

$$S(1 + \gamma - \gamma S)^2 = 1 \dots\dots\dots(2)$$

なる関係を導いた。かれはさらに架橋とともに主鎖の切断も照射量に比例して起る場合を考え、真の架橋指数γ'は切断が起らないと考えた場合の架橋指数γに対して

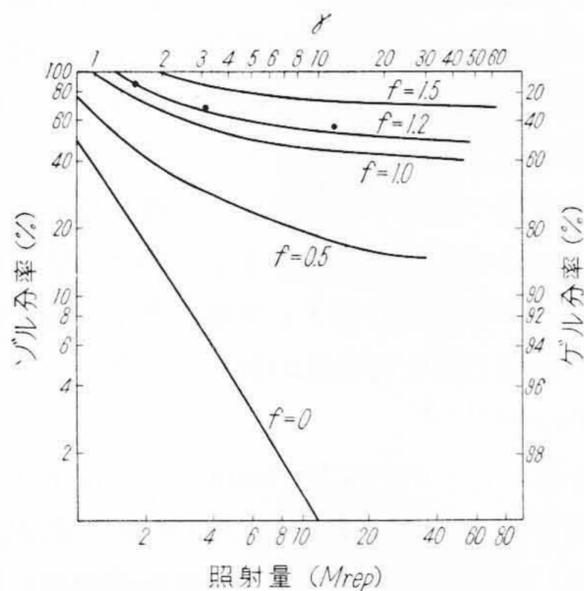
$$\gamma' = \gamma / (1 + f\gamma) \dots\dots\dots(3)$$

なる関係にあることを導いた。fは一定の照射によって作られる架橋単位(-CH-)に対する切断の割合である。Charlesby氏は原子炉内で照射されたポリエチレンについてf=0.3~0.4なる値を得ている。第3図はMarlex-50の真空中照射試料について実測されたゲル量と照射量との関係を示したものである。実測値はf=0.7の曲線に大体のっている。Petrothene 210についての実測値も多少ばらついてはいるが同様にf=0.7の曲線付近にある。第4図はPetrothene 210で200 mmHgの酸素を封入して照射した場合でf=1.2となっている。Alexander氏ら<sup>(21)</sup>は高圧電子線を酸素中でポリエチレンに照射しf>1.0なる結果を得ている。架橋単位2個で1個の架橋を作るからf=0.7ということは架橋1個できるごとに1.4個の切断が生ずることを意味する。しかしこのようにして得られた切断の数は分子量分布が実際にはポアソン分布をしていないため疑問である。Pearson氏<sup>(22)</sup>も注



(曲線は Charlesby の理論曲線, ○印は実測値)

第3図 Marlex-50 のゲル量と照射量の関係



(●印は実測値, 曲線は Charlesby の理論曲線)

第4図 酸素中照射 Petrothene 210 のゲル量と照射量との関係

意しているように分子量分布が溶解度曲線に対して切断と同様の影響を持つことがわかっており、われわれも分子量分布を考慮することにより、切断を考えないで実験結果を一応説明することができたがこれについては5章で述べる。

さらに Charlesby 氏の理論によれば架橋指数  $\gamma$  (切断のある場合は  $\gamma'$ ) はゲルのできはじめるゲル点では  $M_n/M_w$  であり、ポアソン分布の場合にはこの値は  $1/2$  となる。切断が増すにつれてゲル点の  $\gamma$  は (3) 式により大きくなる。  $f=0.7$  のときゲル点では  $\gamma=0.77$  になるからゲル点に対応する照射量から吸収エネルギー 100 eV あたりの架橋の数  $G_{cl}$  は次のようにして求められる。

$$G_{cl} = \frac{(\gamma/2) \times 6.03 \times 10^{23} \times 100}{r \times 5.8 \times 10^{13} \times M_n} \dots \dots \dots (4)$$

ここで  $r$  は照射量 (rep) である。 Marlex-50 ではゲル点に対応する照射量 4.3 Mrep,  $M_n$  として Tung 氏<sup>(23)</sup> の値 12,300 を用いると  $G_{cl}$  として 7.5 が得られ、 Petrothene 210 では同様に照射量として 2.7 Mrep,  $M_n$  として 30,000

第4表  $\gamma$  線照射 Petrothene 210 の容積膨潤比 (80°C)

試料番号	照射量 (Mrep)	容積膨潤比 ( $Q_v$ )	容積分率 ( $v_2$ )	架橋間分子量 ( $\bar{M}_c \times 10^4$ )
V-1	1.0	—	—	—
V-2	1.8	170	0.006	286
V-3	3.9	64	0.016	53
V-4	18	14	0.071	4.86
V-5	4.2	43	0.023	34.8
V-6	8.7	19.3	0.052	8.26
V-7	21	10.4	0.096	3.2
V-8	81	5.8	0.173	1.02
Irrathene 201	—	11	0.091	—

第5表  $\gamma$  線照射 Marlex-50 の容積膨潤比 (110°C)

試料番号	照射量 (Mrep)	容積膨潤比 ( $Q_v$ )	容積分率 ( $v_2$ )	$\bar{M}_c \times 10^4$	架橋数 $c \times 10^5$ モル	$G_{cl}$
MV-1	5.5	84	0.012	102	8.18	15.4
MV-2	10	26	0.038	14.4	8.48	8.8
MV-3	21	13	0.077	4.3	9.30	4.6
MV-4	75	8.7	0.11	2.3	10.31	1.4

を用いると  $G_{cl}$  は 4.9 となる。これらの値は水素生成の  $G$  値と比べてもかなり大きい値である。これはポアソン分布を仮定することの不適当であることを示すものと考えられる。 Tung 氏によれば Marlex-50 では  $M_n/M_w = 0.164$  となるが、ポアソン分布の場合にはこの比が 0.5 になるはずである。主鎖の切断が無視できるとすれば、任意の分子量分布の場合についてゲル点では  $\gamma = M_n/M_w$  であるから、これから  $G_{cl}$  を求めると 1.61 となる。なお Busse 氏ら<sup>(24)</sup> の指摘するように  $G_{cl}$  は  $M_w$  の値により左右されるからその正確な測定が問題となる。

4.4 容積膨潤比

ゲル量の測定と同時に容積膨潤比  $Q_v$  を次式より求めた。

$$Q_v = 1 + \rho_1 W_s / \rho_0 W_1 - \rho_1 / \rho_0 = 1 / v_2 \dots \dots \dots (5)$$

ここで  $W_s$ ,  $W_1$  はゲルの膨潤時および乾燥時の目方,  $\rho_0$ ,  $\rho_1$  は測定温度における溶媒およびゲルの比重,  $v_2$  は膨潤試料中の高分子の容積分率である。測定結果を第4表および第5表に示す。

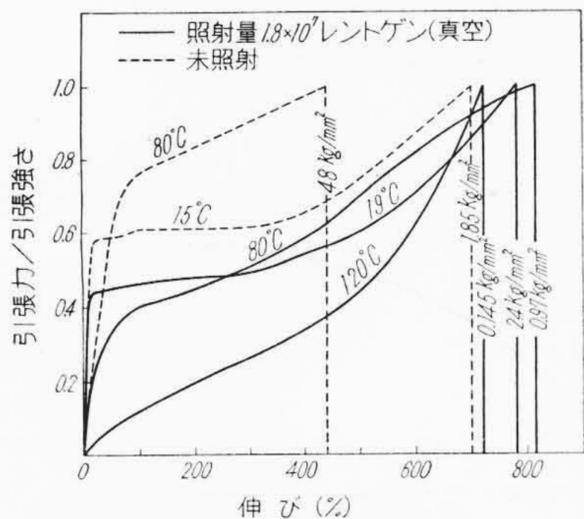
Flory 氏<sup>(25)</sup> によれば膨潤の実験から架橋間分子量  $\bar{M}_c$  が次式から求められる。結果を第4, 5表に示す。

$$\bar{M}_c = \rho_1 V_0 (v_2^{1/3} - v_2/2) / (1/2 - \mu) v_2^2 \dots \dots \dots (6)$$

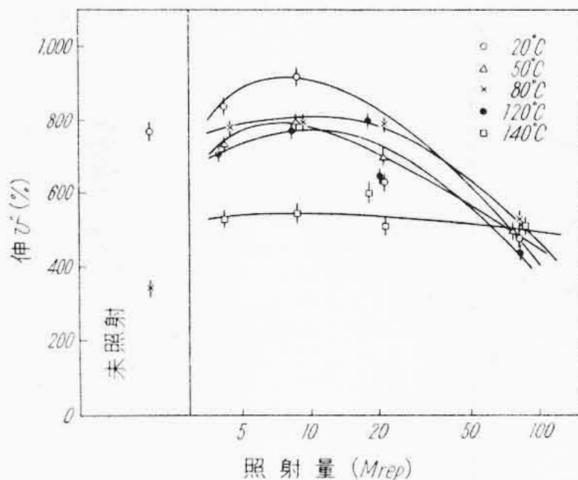
ここで  $V_0$  は測定温度におけるキシレンの分子容,  $\mu$  は溶媒と溶質の相互作用に関する量でこの場合 0.33 とした。架橋の効率  $G_{cl}$  はゲル点から求められたが,  $\bar{M}_c$  から求めることができる。すなわち試料 1 グラムあたりの架橋の数を  $c$ ,  $M_{ng}$  をゲルの最初の数平均分子量とし,  $g$  を分子のからみあい, あるいは分子内架橋を補正する因子とすれば次の関係が得られる。

$$1/2 \bar{M}_c = g(c - 1/M_{ng}) \dots \dots \dots (7)$$

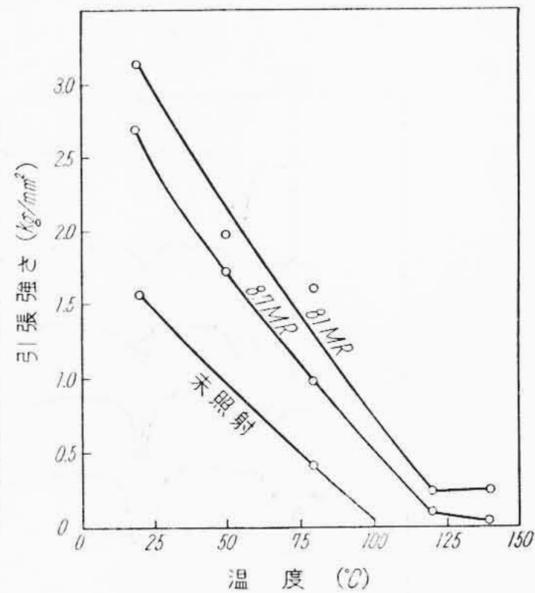
$g=1$  と仮定し, Marlex-50 について  $M_{ng}$  として全体



第5図 照射 Petrothene 210の引張力と伸びの関係



第6図 Petrothene 210の伸びと照射量の関係



第7図 照射 Petrothene 210の抗張力と温度の関係

の数平均分子量  $M_n=12,300$  を使うと  $c$  および  $G_{el}$  は第5表のようになる。照射量の少ないところの  $G_{el}$  の値は非常に大きくゲル点の  $G_{el}$  の値からみて不合理である。これは  $M_{ng}$  の代りに試料全体の数平均分子量をとったため、ゲル量の少ないところでは比較的大きい分子量のものからゲルになりやすいため、 $M_{ng}$  は  $M_n$  よりかなり大きいことが予想される。 $M_n$  が大きくなれば当然  $G_{el}$  の値は小さくなる。ゲル量が多くなるにつれて  $M_{ng}$  はしだいに  $M_n$  に近づく。したがって、第5表の  $G_{el}$  の値ではゲル量の多いところ、すなわち照射量の多いところの値が比較的信頼できるように思われる。このように  $M_{ng}$  はゲル分率に関係するほか分子量分布にもよる。これについては5章で述べる。

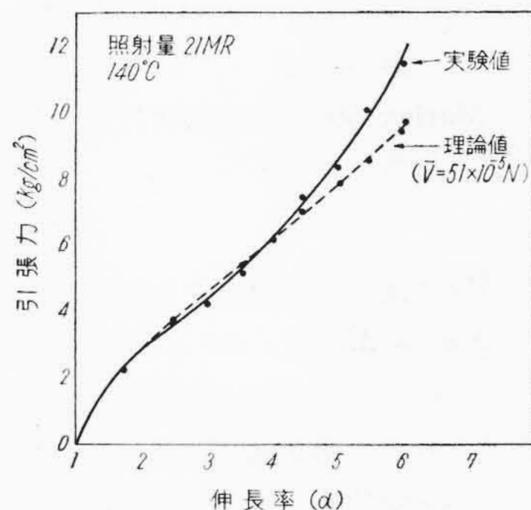
#### 4.5 引張り試験およびゴム弾性

照射 Petrothene 210の幅 13 mm のテープを長さ直角方向に幅 4 mm に切り取ったものを試片とし、4 mm/min の一定速度で上方に引張り、試料にかかる力を抵抗線ひずみ計で電圧にかえ、自動平衡形記録電圧計で記録させた。第5図は張力～伸び曲線を示し、縦軸には引張強さを単位として引張力を表わした。120°C では結晶部分が存在しないため、ゴム状物質特有の逆S字形を示し、未処理の試料は110°C以上では少しの張力もささない。真空中照射試料の伸びと照射量の間を第6図に、引張強さと温度の間を第7図に示す。未照射のものでは融点 110°C以上で引張強さを示さないが、81 Mrep 照射のものは 140°C でもかなりの引張強さを持っている。

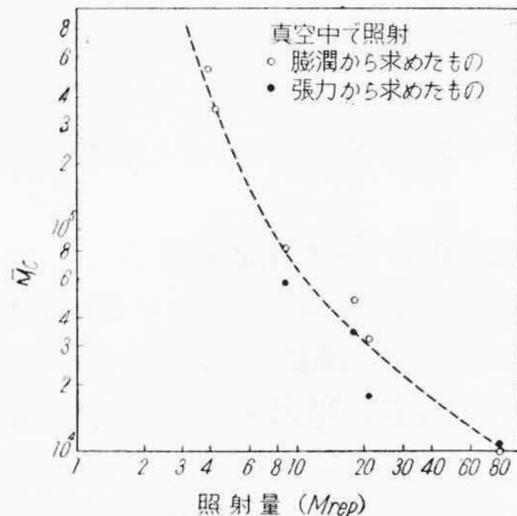
架橋の数は膨潤比の測定から求められることは上に述べたが、ゴム状物質の張力  $\tau$  と伸長率  $\alpha$  から網目を作っていて張力に有効な鎖、すなわち架橋の数  $\bar{\nu}$  が求まる。試料中に張力に有効でないゾルを含む場合は、これを膨潤したゲルと考えると

$$\tau = R_g \bar{\nu} v_2^{1/3} (\alpha - 1/a^2) \dots\dots\dots (8)$$

なる関係が得られる。照射ポリエチレンが高温では結晶

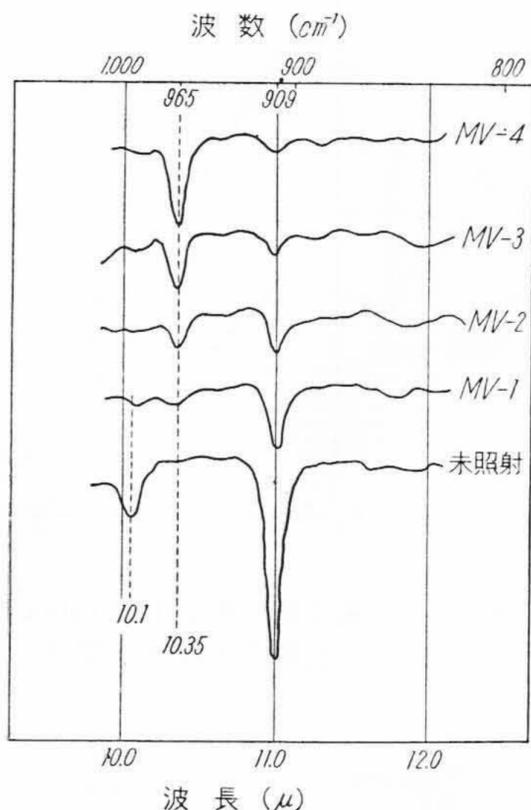


第8図 照射 Petrothene 210の引張力と伸長率の関係(ゴム弾性理論との比較)



第9図 照射 Petrothene 210の膨潤および張力から求めた有効な架橋間分子量  $M_c$  の比較

性を失ってゴム弾性を示すことは上に述べたが、第8図は真空中 21 Mrep 照射した Petrothene 210 の 140°C における張力と伸長率の関係を示したものである。点線は  $\bar{\nu}=5.1 \times 10^{-5} N$  ( $N$  はアボガドロ数) としたときの理論値である。伸長率があまり大きくないところでは実験値と理論値はかなりよく一致している。ここに求めた  $\bar{\nu}$  は分子が十分大きければ架橋の数の2倍になるが、有効な架



第 10 図 Marlex-50 の赤外線吸収スペクトル 10~12 μ の照射による変化

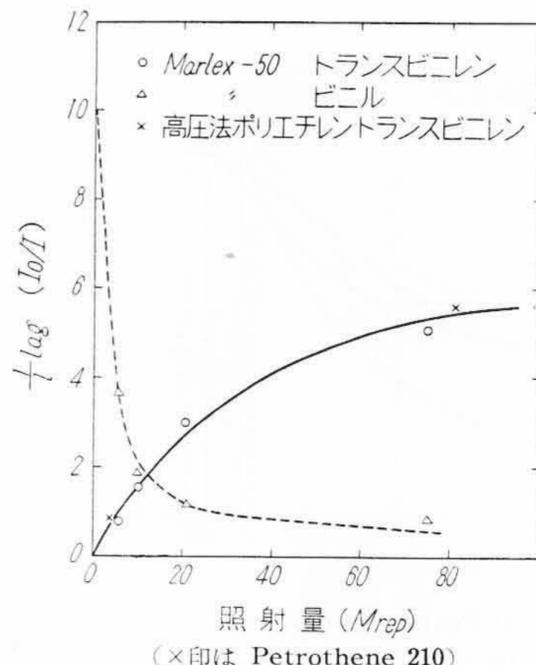
橋間の分子量  $\bar{M}_c$  に比べて十分大きくなければ

$$\bar{v}/2 = g(c - \rho/M_{ng}) \dots\dots\dots (9)$$

となる<sup>(26)</sup>。したがってこの場合の架橋間分子量は  $\bar{M}_c = \rho/\bar{v}$  として求められる。第 9 図は膨潤から求めた  $\bar{M}_c$  と張力から得たものとを比較したものであるが、両者はかなりよく一致している。架橋の数  $c$  から  $G_{cl}$  を求めることができるが、 $M_{ng}$ ,  $g$  の仮定が含まれたものとなる。Lawton 氏ら<sup>(27)</sup>はこのような方法でいろいろの分子量のポリエチレンに電子線を照射した場合生ずる架橋の数を計算している。しかし、このようにして求めた架橋の数はゲルについてのもので膨潤の場合と同様の補正を要する。

#### 4.6 赤外線分析よりみた構造変化

Miller 氏ら<sup>(13)</sup>は低密度ポリエチレン DYNH に高圧電子線を照射した場合の二重結合の変化を赤外線分析より追跡し、ビニリデン基は 15 M<sub>rep</sub>, ビニル基は 50 M<sub>rep</sub> の照射で消失し、逆にトランス・ビニレン形は照射とともに増大することを報告した。原子炉内、γ線照射などでも同様のことが報告されている<sup>(12)(28)</sup>。当研究室においても Marlex-50 の γ線照射試料の赤外線スペクトルを検討したが、10~12 μ 部分を第 10 図に示す。未照射試料は 11.0 μ にビニル基の深い吸収があり、10.1 μ にもビニル基の吸収がみられる。11.25 μ のビニリデン形の吸収はほとんどみられない（低密度ポリエチレンでは二重結合のうちビニリデン形が最も多く 60~68% に達する）。γ線照射とともにビニル基の吸収は急激に減少し、10.35 μ のトランス・ビニレン形の吸収が増大している。第 11 図にこの模様を示す。同図には参考のため低密度ポリエチ



第 11 図 Marlex-50 の 11.0 μ のビニル基および 10.35 μ のトランスビニレン結合の吸収の γ線照射量による変化

レン Petrothene 210 の測定値も示されているが、トランス・ビニレン基の生成は両者ほとんど同じであった。なお、Dole 氏ら<sup>(15)</sup>は照射により環化も生ずることを赤外線分析から報告している。

低密度ポリエチレンではビニリデン基、Marlex-50 ではビニル基の減少が架橋反応と関係があると Dole 氏ら<sup>(29)</sup>は考えており、Pearson 氏<sup>(22)</sup>はトランス・ビニレン基が架橋反応の中間段階に関与しているとの構想を提出している。Charlesby 氏<sup>(30)</sup>は二重結合を持った多くの長鎖不飽和炭化水素について実験を行い、中央に二重結合のある化合物はパラフィンとほとんど架橋効率に差がないが、端に二重結合のあるものはパラフィンに比べてかなり架橋を作るに要するエネルギーが小さくなっていることを明らかにした。したがって、二重結合が架橋反応にあずかり、架橋を容易にしていることが予想されるが、架橋反応の機構についてはまだ明らかでない部分が多く確認されるに至っていない。

#### 5. 分子量分布の影響<sup>(31)</sup>

前に述べたように Charlesby 氏はポリエチレンの照射に伴う溶解度の減少を、ポリエチレンの分子量分布がポアソン分布であると仮定して理論的に解析した。しかし、実際にはポリエチレンの分子量分布はポアソン分布とはかなり異なっていることが Tung 氏の分子量分別の実験によって明らかにされているので、架橋効率などの値については正しい分子量分布を考慮に入れた再検討が必要になる。以下この点について考察しよう。

重合度が  $u$  と  $u+du$  の間にある分子の数を  $n(u) du$  とすれば、関数  $n(u)$  は重合度分布関数を表わすが、 $n(u)$  が単調減少関数である場合、一般に次式のように表

わすことができる。

$$n(u) = A_0 \sum_i \frac{f_i}{\tau_i} e^{-u/\tau_i}, \quad \sum f_i = 1 \dots\dots (10)$$

ここに  $A_0$  は単位体積中の分子数,  $f_i, \tau_i$  は常数である。(10) 式の最も簡単な場合として二つのポアソン分布の重ね合せ

$$n(u) = A_0 \left[ \frac{f_1}{\tau_1} e^{-u/\tau_1} + \frac{(1-f_1)}{\tau_2} e^{-u/\tau_2} \right] \dots\dots (11)$$

を考えれば, これは常数  $f_1, \tau_1, \tau_2$  を適当に選ぶことによって単純なポアソン分布に比べてかなりすそを広くひいた分布を表わすことができる。(11) 式を用いて数平均分子量  $M_n$ , 重量平均分子量  $M_w$  および Z 平均分子量  $M_z$  を計算すれば,

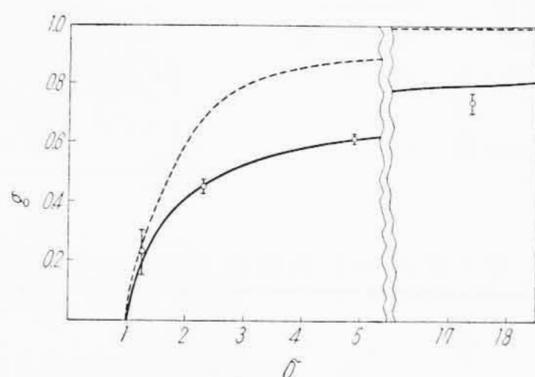
$$M_n = M_0 [f_1 \tau_1 + (1-f_1) \tau_2] \dots\dots (12)$$

$$M_w = 2M_0 [f_1 \tau_1^2 + (1-f_1) \tau_2^2] / [f_1 \tau_1 + (1-f_1) \tau_2] \dots\dots (13)$$

$$M_z = 3M_0 [f_1 \tau_1^3 + (1-f_1) \tau_2^3] / [f_1 \tau_1^2 + (1-f_1) \tau_2^2] \dots\dots (14)$$

となる。ここに  $M_0$  はモノマーの分子量でポリエチレンでは14である。Tung 氏の実験データによれば, 高密度ポリエチレン Marlex-50 の場合  $M_n = 6,450, M_w = 89,400, M_z = 220,000$  および  $M_n = 12,300, M_w = 74,900, M_z = 220,000$  の2組の値が得られるが, いま試みに前者の値を用い (12), (13), (14) 式により  $\tau_1, \tau_2, f_1$  を求めれば  $\tau_1 = 189, \tau_2 = 5,230, f_1 = 0.946$  となる。

上に得た常数值を持つ重合度分布関数  $n(u)$  を用い, Charlesby 氏のゲル化の理論に従って, 架橋数と生成ゲルの重量分率  $g$  との関係を求めることができる。第12図に Marlex-50 に対する架橋係数 (= 重量平均分子あたりの架橋数)  $\bar{\delta}$  とゲルの重量分率  $g$  との関係の実測値および理論曲線を示す。○印は実測値であり, 点線は単一のポアソン分布を用いた理論曲線, 実線は二つのポアソン分布の重ね合せ (11) 式を用いた理論曲線である。Charlesby 氏はポアソン分布を用いた理論曲線と実測値



○印: Marlex-50 の  $\gamma$  線照射による実測値  
 .....: ポアソン形重合度分布の場合の理論曲線  
 —: ポアソン分布の重ね合せの場合の理論曲線

第12図 ゲルの重量分率  $g$  と架橋係数  $\bar{\delta}$  との関係

第6表 Marlex-50 の架橋効率の補正值

照 射 量 ( $M_{rep}$ )	$G_{cl}$
5.5	0.93
10	0.81
21	0.88
75	0.87

とのずれを分子の切断の影響に帰したわけであるが, 分子量分布の広がりをもっと考慮に入れれば, 図のように実測値とよく一致し, 切断効果を考える必要がなくなる。 $M_n = 12,300, M_w = 74,900, M_z = 220,000$  を用いた場合には理論曲線は実測値といくらかずれるが, それでも単一のポアソン分布の場合よりもはるかに実測値に近い曲線が得られる。現在のところ測定点の数も少なく, 重合度別の精度も十分とはいえないので, 以上の結果からただちに照射による切断がまったくないとは断言できないが, 少なくともポアソン分布を用いた理論曲線からのずれを全部切断の効果と考えた Charlesby 氏の結論は改められなければならない。

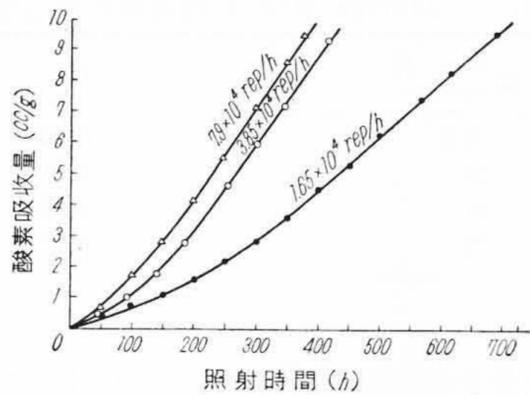
次に容積膨潤比から架橋間分子量  $\bar{M}_c$  を求め, それから架橋の数  $c$  を求める (7) 式において, 4.4 節ではゲルの数平均分子量  $M_{ng}$  の代りに最初の全体の数平均分子量  $M_n$  を用いたが, 前にも述べたようにゲル点の近くでは  $M_{ng}$  は  $M_n$  よりかなり大きいはずである。 $M_{ng}$  は分子量分布が与えられれば Charlesby の理論により次式から計算することができる。

$$M_{ng} = M_n \frac{g}{1 - \frac{1}{A_0} \int n(u) e^{-\delta g u / u_2} du} \dots\dots (15)$$

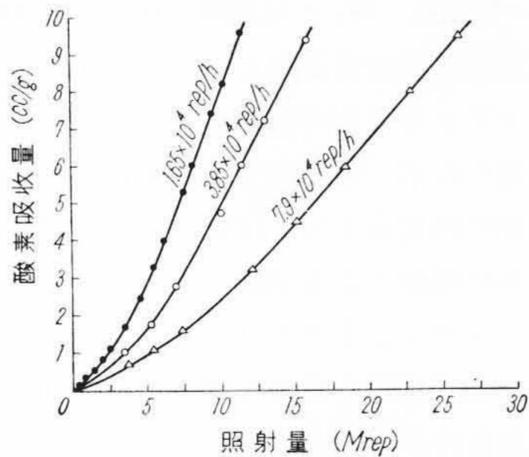
ここで  $u_2 = M_w / M_0$  である。したがってこの  $M_{ng}$  の値から架橋の数  $c$  を (7) 式により算出し, さらにこれから架橋効率  $G_{cl}$  を計算すれば第6表のようになる。

### 6. 酸素の影響

酸素の存在は架橋の効率を著しく悪くすることはすでに述べたが, これは放射線により生じたラジカルが架橋を作る前に酸素と反応してしまうためと考えられる。第13図は厚さ 0.08 mm の Petrothene フィルムを常温, 1 気圧の酸素圧下で線量強度  $1.65 \times 10^4 \sim 7.9 \times 10^4$  rep/h で  $\gamma$  線を照射した場合の酸素吸収量と照射時間の関係を示したものである<sup>(32)</sup>。酸素吸収量が増すにつれていくぶん自触媒的に吸収量が増大し, 第14図に示すように同じ照射量に対しては, 線量強度の弱いほど酸素吸収の効率が良くなっている。いかえれば線量強度の弱いほど酸素の影響は著しいわけである。このような条件で照射された試料の照射量と流動点を第7表に示す。20Mrep



第13図 厚さ0.08 mmの Petrothene 210 のγ線照射による酸素吸収量と照射時間との関係



第14図 0.08 mm厚の Petrothene 210 の酸素吸収量と照射量の関係に及ぼす線量強度の影響

第7表 酸素中照射 Petrothene 210 の流動点

番号	線量強度 (rep/h)	照射量 (Mrep)	流動点 (°C)	変形点 (°C)
No. 1	$7.9 \times 10^4$	5.4	109~110	105
No. 2	$7.9 \times 10^4$	13.3	107~109	105
No. 3	$7.9 \times 10^4$	26.6	108~110	105
No. 4	$7.9 \times 10^4$	29.8	112~116	105
No. 5	$3.85 \times 10^4$	15.9	108~110	105
No. 6	$1.65 \times 10^4$	11.4	110~114	105
未照射	—	—	107~110	105

程度の照射でも流動点はほとんど上昇せず、No. 4を熱キシレンに溶解した場合ゲル量はわずか1.6%であった。したがってこの程度の線量強度では酸素が十分存在すれば放射線により生ずるラジカルはほとんどすべて酸素と結合するものと考えられる。酸素はラジカルと非常に結合しやすく、 $N_2$ 中にわずか1%の酸素が存在してもかなり影響があるといわれる<sup>(21)</sup>。試料が薄いほど、線量の弱いほど影響は著しい。Pierre氏ら<sup>(33)</sup>も試料が薄く線量の弱い場合はゲルがまったく生じない場合のあることを報告している。Bach氏<sup>(34)</sup>によればヘプタン、イソオクタンなど炭化水素は酸素の存在下で放射線によってかなり収率良くパーオキシドを生成する。またChapiro氏<sup>(35)</sup>が報告しているように空気中でγ線を照射されたポリエチレンはアクリロニトリルなど重合性モノマーをグラフト重合することから、ポリエチレンにはγ線照射によりかなりのパーオキシド結合が生成してい

るものと思われる。これらについて Magat氏の講演<sup>(36)</sup>は参考になる。

ポリエチレンの架橋による品質改善には少なくとも10 Mrep以上の照射が必要と考えられるので、さらに少量の照射で架橋を行う架橋促進剤の研究が要望されるが、われわれは塩化メチル、アセトンでは一応負の結果を得た。Sequoia社はStanford Research Instituteと共同で添加剤の10,000の組合せを試験し、有効なものを発見したが、結局効果のあったのは最初のグループであった由である<sup>(5)</sup>。この添加剤が架橋促進剤か否かは不明であるが、ゴム類の放射線加硫に対して有効な架橋促進剤は数種報告されている<sup>(37)</sup>。

### 7. 架橋に及ぼす結晶度の影響

低密度ポリエチレンとMarlex-50ではγ線を照射した場合前者のほうがいくぶん見かけの架橋の効率が良いことを前に述べたが、従来架橋は主として無晶質の部分で行われ、結晶度の低いほど効率が良いといわれているが、架橋の効率は結晶度によらないという報告も提出されている<sup>(3)(38)</sup>。

われわれはファンデグラフ装置により1 MeV, 30 μAで約10 Mrep 空気中で照射した各種ポリエチレン膜(厚さ0.1~0.2 mm)のゲル量を測定し第8表の結果を得た。

また、原子力研究所の原子炉内で真空中照射した結果は第9表のとおりである。

第9表中、Wは1週間、4Wは4週間照射で、照射量repは同封したポリメチルメタクリレートの溶液粘度から推定したものである。適確に推定することはなかなか困難であり、かなり誤差が含まれていると思うが、<sup>60</sup>Co

第8表 高圧電子線照射による各種ポリエチレンのゲル量

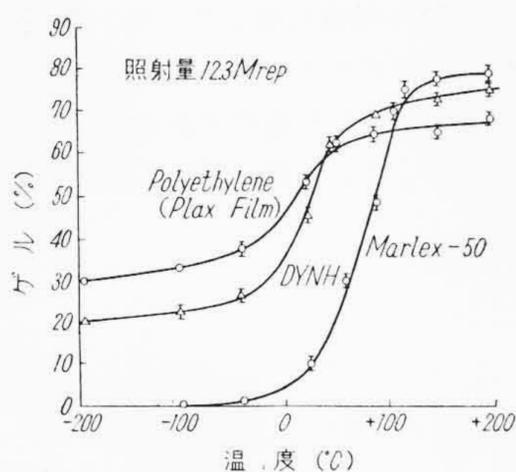
ポリエチレン名	ゲル (%)
Hizex 6,600 (Ziegler法)	7.3
Hizex 6,200 (Ziegler法)	0
Hizex 5,500 (Ziegler法)	2.5
Fortiflex (Phillips法)	18.2
Marlex-50 (Phillips法)	0
Hi D 156 (中密度)	4.6
Hi D 154 (中密度)	33.3
DYNH	43.7
Polythene 511 D	48.1

第9表 原子炉内照射各種ポリエチレンのゲル量

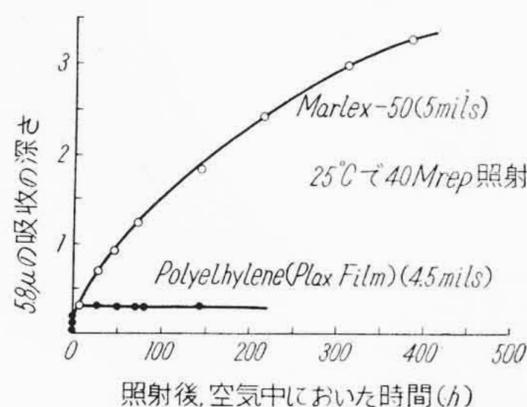
ポリエチレン名	ゲル (%)	
	W ( $3.2 \times 10^7$ rep)	4W ( $1.9 \times 10^8$ rep)
Hifax 14005 (Ziegler法)	18.5	43.5
Marlex-50 (Phillip法)	34.4	51.7
Hi D 154 (中密度)	35.5	57.0
Polythene 511 D	59.0	81.8

に比べて多少架橋能率が悪い。

電子線照射では低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンでは多少実験に精度を欠くが、架橋効果に著しい差が生じており、原子炉内照射でもかなり架橋効果に差が観測された。照射後これら試料の赤外線吸収スペクトルをとったところ、低密度ポリエチレンでは  $5.8\mu$  のケトンによる吸収はごくわずかであったが、高密度ポリエチレンではかなり著しい吸収を示し、酸素の吸収されたことを示した。なお以前に Marlex-50 を  $\gamma$  線で  $75 M_{rep}$  照射した試料の赤外線吸収スペクトルをとったところ同様  $5.8\mu$  に若干吸収を示していることが観測されたが、低密度ポリエチレンでは観測されなかった。最近 Lawton 氏ら<sup>(39)</sup>は高圧電子線を  $-200 \sim +200^\circ C$  にわたって低密度および高密度ポリエチレンに照射して架橋効果を調べているが、その結果を第15図に示す。常温付近では低密度ポリエチレンのほうが架橋の効率が著しく良いことがわかる。真空常温で照射した Marlex-50 をそのまま加熱するとゲル量は著しく増加し、また照射後室中に取り出し一定時間ごとに赤外線吸収スペクトルをとると第16図に示すように Marlex-50 では400時間後もなお  $5.8\mu$  のケトンの吸収が増加している。これらの現象は結晶内に生じたラジカルは動きにくく、凍結されているためと説明されているが、上に示したわれわれの実験



第15図 低密度ポリエチレンおよび Marlex-50 のゲル量に及ぼす照射温度の影響



第16図  $25^\circ C$  で  $40 M_{rep}$  照射した低密度ポリエチレンおよび Marlex-50 の照射後空中においた時間と  $5.8\mu$  の吸収の深さの関係

結果も同様にして大体説明できる。常温における低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンの架橋効率の差は49キュリーの  $^{60}Co$  の  $\gamma$  線より原子炉内のほうが著しく、Van de Graaff 装置ではさらに著しくなっている。すなわち線量強度の大きいほど効率の差は著しい。これは線量強度の弱い場合は真空中に長くおかれるために徐々に架橋するが、線量強度の強い場合は短い照射時間後ただちに空中に取り出されるため、空気中の酸素と徐々に結合して架橋の能力を失う部分も多いためと考えられる。

Waddington 氏<sup>(40)</sup>は  $4 MeV$  の Orthotron<sup>(41)</sup> を用いて高圧電子線を照射し、 $30^\circ C$  で  $100 M_{rad}$  照射した試料の膨潤、ゴム弾性の測定を行い、架橋の効率は低密度ポリエチレンも高密度ポリエチレンもほとんど差がないことを報告しているが、かれの測定値からゲルのできはじめのゲル点に対応する照射量は Alkathene G 2 ではほぼ  $1 M_{rad}$ 、Alkathene HD (比重 0.94) では  $3.5 M_{rad}$ 、Marlex-50 では  $5.7$ 、Hostalen HD では  $10 M_{rad}$  となっている。さらに  $10 M_{rad}$  におけるゲル量を求めると Alkathene G 2 は73%、Alkathene HDは50%、Marlex-50は30%、Hostalen HDは3%となり、われわれの結果と大体傾向を同じくしている。Waddington はこれらの原因が分子量の差によるであろうとしているが、同時に結晶度の差による影響も非常に大きいことを考慮する必要があると思われる。しかし、原研の  $^{60}Co$  1万キュリーの照射において DYNJ と Hizex 7,000 では Hizex のほうがゲル量がいくぶん大きい結果も報告されている<sup>(42)</sup> (この場合照射により試料の温度がかなり上昇するといわれているので温度効果も大きいと考えられる) ので、結晶度の差とともに分子量およびその分布も十分考慮し詳細に再検討することが望ましいと考えられる。

## 8. グラフト重合

有機高分子の放射線加工のうちで、ポリエチレンの架橋とともに最も将来性があると考えられている分野で、これに関する研究も目を追って盛んになっている。グラフトというのはつぎ木の意味で、放射線により幹となる高分子、たとえばポリエチレンにラジカルが生ずるので重合性モノマーが共存すれば、ここから重合が始まり分枝ができる。このように放射線を用いてグラフト重合を行うには大別して次の3方法がある。(1)ポリエチレンとモノマーを共存させて放射線を照射する。(2)ポリエチレンを真空中で、しかもなるべく低温で照射し、照射後モノマーにつけるか、モノマーの蒸気にさらす。(3)空気中または酸素中でポリエチレンに照射し、ポリエチレンにパーオキサイド結合を作り、これをモノマー中で分解させる。これらの方法をもう少し詳しく説明す

第10表 ポリエチレンのグラフト重合の例

ポリマー	グラフトしたモノマー	線量強度 (10 <sup>5</sup> rep/h)	照射量 (10 <sup>5</sup> rep)	試料の厚さ (mils)	グラフト量 (%)
ポリエチレン	アクリル酸	3	0.75	3	37.0
ポリエチレン	アクリロニトリル 28%ジメチルフォルムアミド溶液	3	9.0	4	16.6
ポリエチレン	メチルメタクリレート	1.6	0.4	4	29.5
ポリエチレン	スチレン	2.75	27.0	10	44.5
ポリエチレン	ビニルカルバゾール 1.5Mキシレン溶液	2.5	47.5	10	20.0
ポリエチレン	4-ビニルピリジン (未蒸溜)	1.72	1.72	4	33.3
ポリエチレン	ビニルステアレート 60%ベンゼン溶液	—	28.0	—	7.2

ると、(1)の方法ではポリエチレンおよびモノマーからラジカルと結合しやすい酸素を除いておくことが望ましく、モノマー蒸気中またはモノマーにつけてグラフト重合させることができる。しかしこの場合、グラフトポリマーと同時にモノマーだけのポリマーであるホモポリマーも生成する。したがってポリマーがラジカル化しやすく、モノマーがラジカル化しにくい、重合しやすいときは問題はなくスチレンはこの例である。しかし、逆の場合は(2)の方法が考えられる。モノマーがポリエチレンをほとんど膨潤しないときはおもに表面グラフト重合が起り、モノマーが十分膨潤するときは均一グラフトポリマーを生ずる。また適当な溶媒の使用も有効な場合がある。(2)の方法はポリエチレンを真空中で照射し、しかもなるべく低温に保ってラジカルの消耗を防ぎ、照射後モノマーにふれさせるのであるが、ラジカルの寿命から

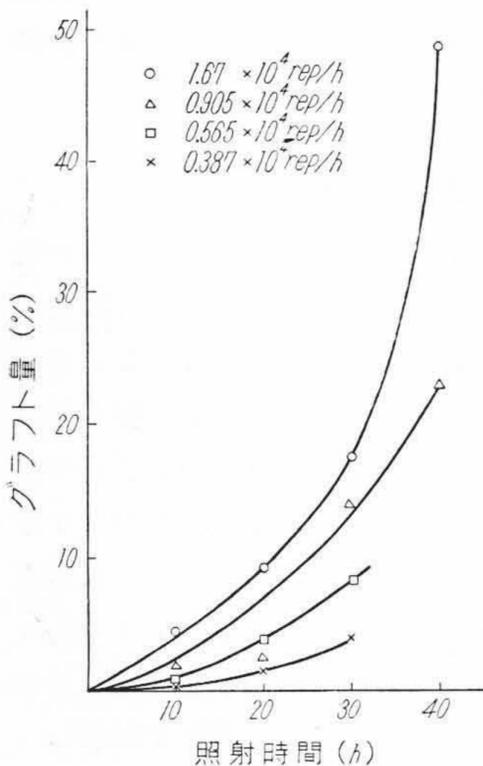
考えて、これを凍結しやすい高密度ポリエチレンのほうが低密度ポリエチレンより、この点では有利である。(3)の空气中照射の方法はChapiro氏らにより見いだされたもので、最近わが国でも特許が公告された<sup>(43)</sup>。その後、Chapiro氏は空气中で照射したポリエチレンのグラフト重合について詳細に研究している<sup>(44)</sup>。

次に参考のためにポリエチレンにグラフト重合した例を第10表にあげる<sup>(45)</sup>。

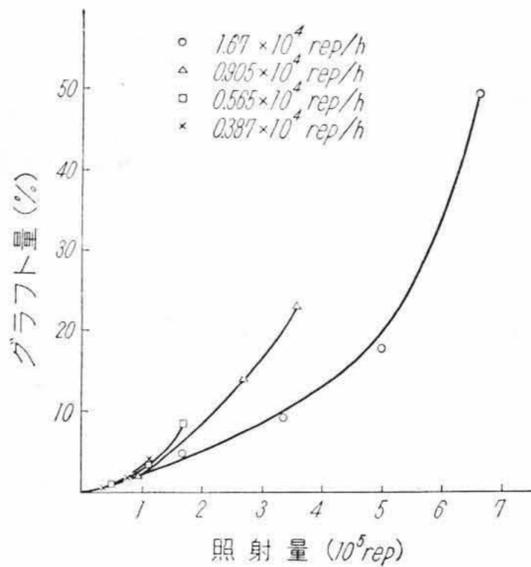
われわれの研究室においても(1)の方法によりポリエチレンにアクリロニトリルおよびスチレンをグラフト重合する実験を行ったので次にその結果について述べる。

8.1 グラフト重合速度

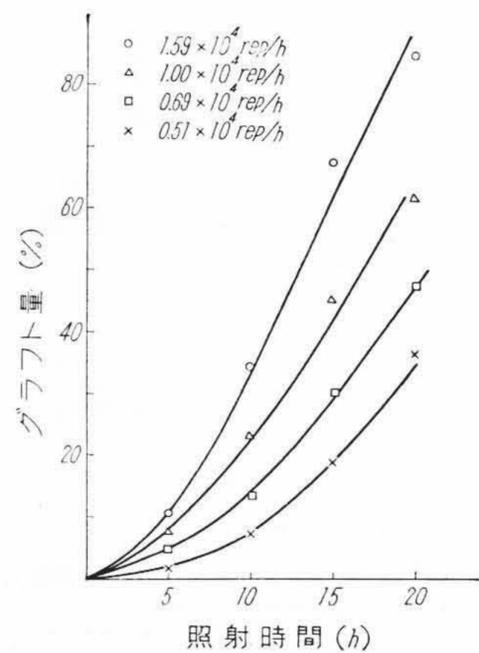
第17図は厚さ0.085mmのPetrothene 210のフィルムにアクリロニトリルを気相(常温飽和蒸気圧)でγ線照射によりグラフト重合した場合のグラフト量と照射時間の関係を示したものであるが、照射時間に対して著しく加速的になっている。液相重合の場合も、ほとんど同じ結果が得られた。これはポリエチレンよりポリアクリロニトリルのほうがラジカル生成のG値が大きいためグラフトしたポリアクリロニトリルの量が増すとこの分枝にさらにグラフト重合が容易に起るためと考えられる。第18図にグラフト量と照射量の関係を示したが、線量強度の弱いほどグラフト重合の効率が良くなっている。そして1×10<sup>4</sup>rep/hの線量強度で0.6M<sub>rep</sub>程度の照射でグラフト量50%程度に達している。第19図は同じくスチレンを気相でグラフト重合した場合のグラフト量と照射時間の関係を示したものである。最初、グラフト量は加速的に増大しているが、のちには速度が鈍って



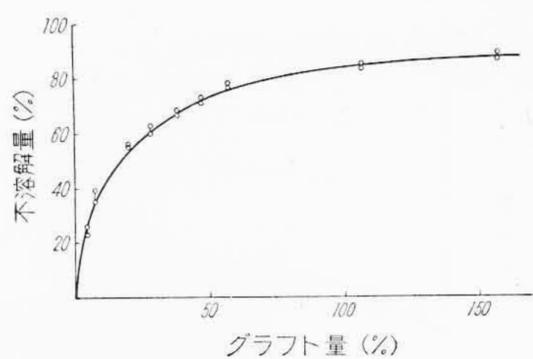
第17図 厚さ0.085mmのPetrothene 210に対するアクリロニトリルのグラフト量と照射時間の関係



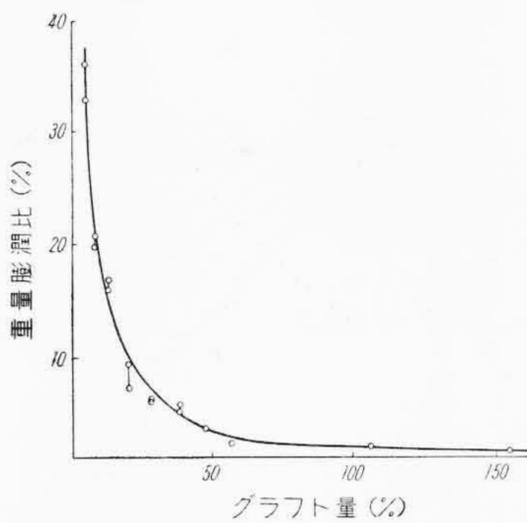
第18図 ポリエチレン-アクリロニトリル気相グラフト重合におけるグラフト量と照射量の関係 (0.085mm厚のPetrothene 210)



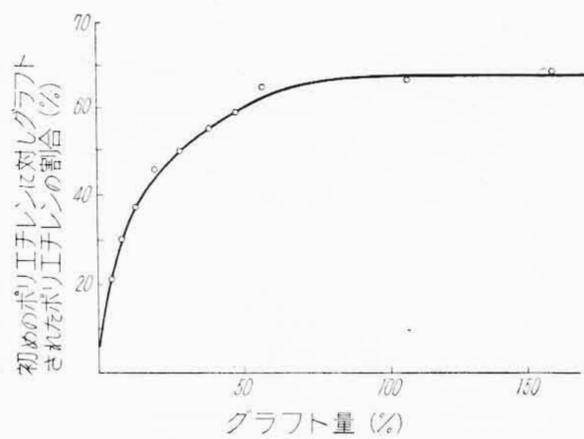
第19図 ポリエチレン-スチレン気相グラフト重合のグラフト量と照射時間の関係 (ポリエチレンは0.085mm厚のPetrothene 210)



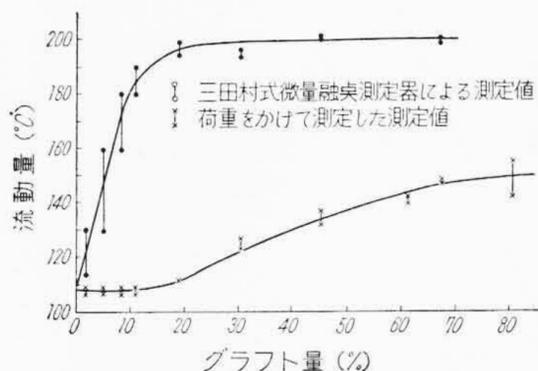
第20図 ポリエチレン-アクリロニトリル液相グラフトポリマーのキシレン中で10時間加熱(100°C)抽出後の不溶部分とグラフト量の関係(ポリエチレンは0.085mm厚のPetrothene 210)



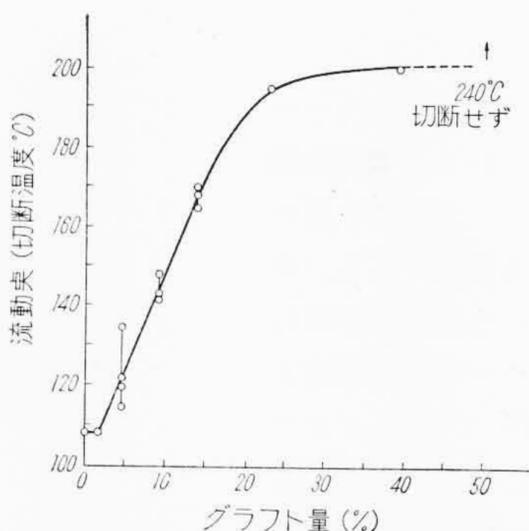
第21図 ポリエチレン-アクリロニトリルグラフトポリマーのキシレン中(100°C)での重量膨潤比とグラフト量の関係



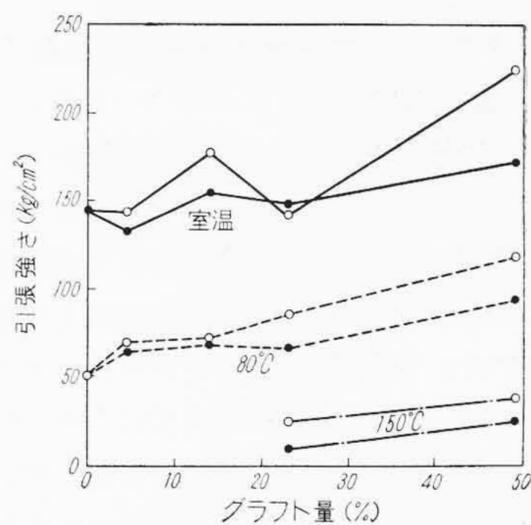
第22図 ポリエチレン-アクリロニトリル液相グラフト重合で最初のポリエチレンに対するグラフトされたポリエチレンの割合とグラフト量の関係



第23図 ポリエチレン-スチレングラフトポリマーの流動点とグラフト量の関係(ポリエチレンは0.085mm厚のPetrothene 210)



第24図 ポリエチレン-アクリロニトリルグラフトポリマーの流動点(荷重式による)とグラフト量の関係(ポリエチレンは0.085mm厚のPetrothene 210)



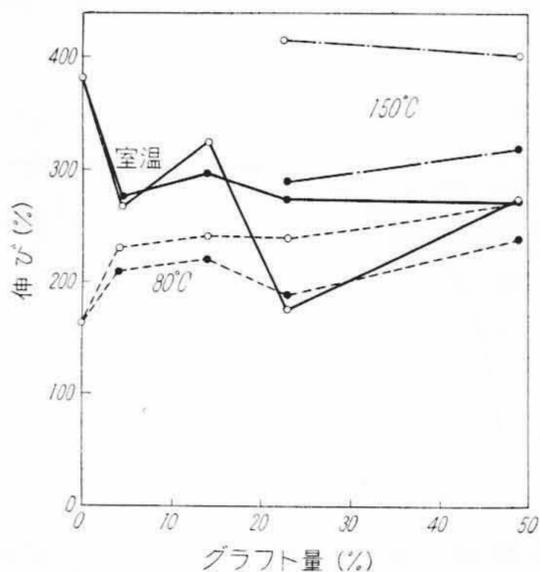
第25図 ポリエチレン-アクリロニトリルグラフトポリマーのグラフト量と抗張力の関係, ●○は試料膜の上下の部分の値, 下のほうが照射量少し多し(ポリエチレンは0.085mm厚のPetrothene 210)

る。これはポリスチレンのラジカル生成のG値が小さいことと関連があるものと思われる。この場合も線量強度の弱いほどグラフトの効率は良くなっている。スチレンの場合同じ線量強度で0.2 M<sub>rep</sub>の照射でグラフト量50%を越えており、アクリロニトリルよりはるかにグラフトしやすいことを示している。

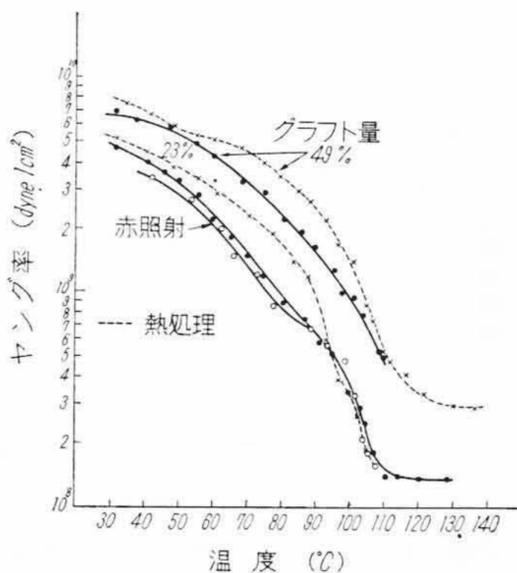
### 8.2 グラフトポリマーのゲル量および膨潤比

第20図はポリエチレン-アクリロニトリルグラフトポリマーについて、100°Cの熱キシレン中で10時間加熱抽出後残った不溶部分とグラフト量の関係を示している。あとで述べるようにこの不溶部分をゲルと考えると、50%のグラフト量でゲル量は70%を越えており、これに要する照射量は  $1.7 \times 10^4$  rep/h の強度で 0.7 M<sub>rep</sub> 程度である。ポリエチレンのみの架橋により、この程度のゲル量に達するには第2図から 20 M<sub>rep</sub> 程度必要となる。第21

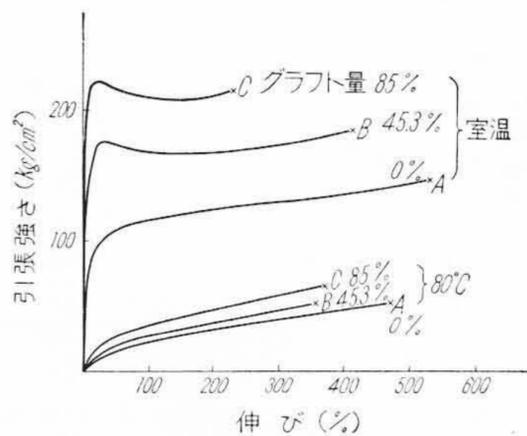
図は同じグラフトポリマーの100°Cの熱キシレン中の重量膨潤比とグラフト量の関係を示している。グラフト量の増加とともに急激に膨潤比は減少している。第22図は最初のポリエチレンに対してグラフトされたポリエチレンの割合を示したもので、この図からこの実験条件ではグラフト量がいくら増しても35%程度の内部に含まれたポリエチレンはグラフト重合にあずからないことが予想される。これに対し、スチレングラフトポリマーはすべて熱キシレンに溶解しまったく不溶解物を残さなかった。したがって、アクリロニトリルの場合はグラフトとして生長しているアクリロニトリルラジカル同志結合して架橋を作っているのではないかと考えられるが、しかしポリアクリロニトリルがキシレンに対して貧溶媒であるせいかも知れず、これだけでは結論しにくい。次に述べる弾性率の測定結果そのほかからやはり架橋を作って



第26図 ポリエチレン-アクリロニトリルグラフトポリマーのグラフト量と破断の伸びとの関係 (○●印は第25図と同じ)



第27図 ポリエチレン-アクリロニトリルグラフトポリマーの弾性率の温度による変化 (点線は熱処理したもの)



第28図 ポリエチレン-スチレングラフトポリマーの張力～伸び特性 (ポリエチレンは0.085mm厚の Petrothene 210)

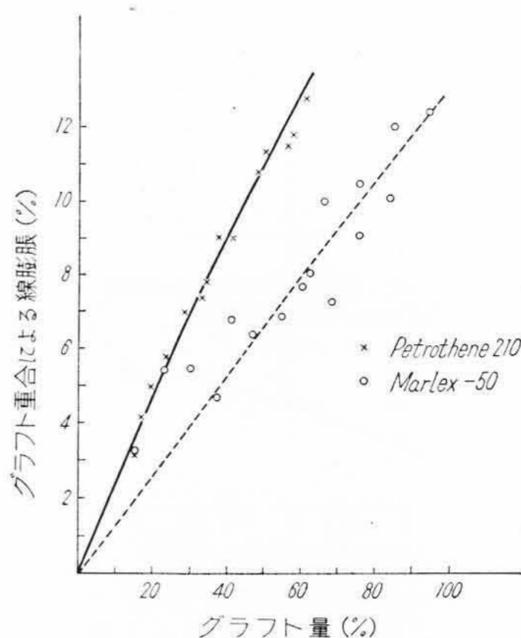
いると考えてよさそうである。

### 8.3 グラフトポリマーの流動点

第23図はポリエチレン-スチレングラフトポリマーの流動点とグラフト量の関係を示している。●印は顕微鏡下に形のくずれて流れる温度であり、×印は少量の荷重をかけた場合試片が伸びて切断する温度である。ポリスチレン膜について同様測定したところ前者の三田村式では175~187°Cで、グラフトポリマーの漸近温度よりいくぶん低く、荷重式では148~151°Cで80%グラフトポリマーとほとんど同じであった。この原因を考えると、少量のグラフトでは荷重がかからないときはかろうじて形を保っていても荷重がかかると、それをささえきれないためにこのような現象が観測されたものと思われる。アクリロニトリルグラフトポリマーではわずかグラフトしても三田村式測定器では形の変化が明らかでなく測定が困難であったが、荷重式では第24図に示すようにグラフト量の増加とともに急速に流動点は上昇し、50%近くなると240°Cでも切断しなくなった。なお、この場合130°Cあたりよりいくぶん着色しはじめ温度上昇とともに著しくなる。

### 8.4 グラフトポリマーの機械的性質

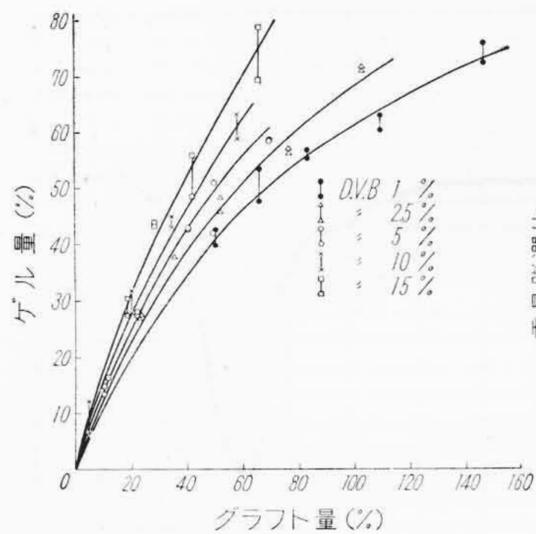
第25図はポリエチレン-アクリロニトリルグラフトポリマー(気相重合)のグラフト量と引張強さの関係を、第26図はグラフト量と伸びの関係を示している。第27図は弾性率の温度変化を示しているが、グラフト量23%以下の試料ではグラフトしないものとの差がほとんど認められなかった。グラフトポリマーの弾性率が110°C以上で、ほぼ一定の値を保つ傾向はこのものに架橋構造の存在することを示しているように思われる。篠原氏ら<sup>(46)</sup>はポリエチレン-アクリロニトリルグラフトポリマーの粘弾性およびゴム弾性的研究を行い、約30個のアクリロニトリル単位がポリエチレンの分子間を架橋していると



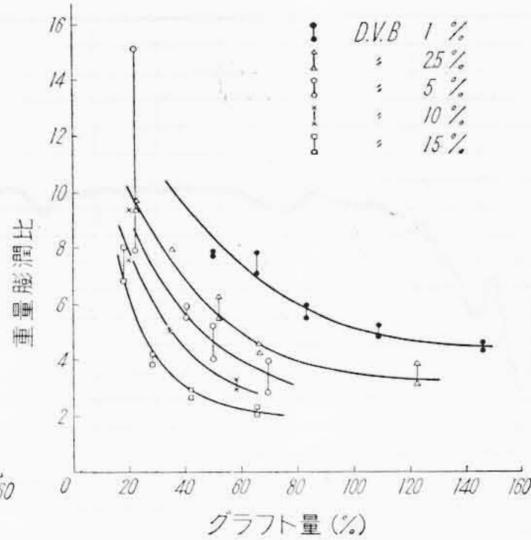
第29図 ポリエチレン-スチレングラフトポリマーのグラフト量と伸びの関係 (×印は Petrothene 210, および Marlex-50の厚みはともに0.085mm)

述べている。なお照射によって架橋したポリエチレンの弾性率は熱処理によって低下する<sup>(3)(47)</sup>が、このグラフトポリマーでは逆に増加する。ポリエチレンの場合には架橋によって結晶化が妨げられるためであるが、いまの場合グラフトが比較的表面上で起るため、内部の結晶化に影響が少ない、熱処理によってポリアクリロニトリルがより緻密な構造をとる、新しい架橋を生ずるなど考えられるが、これらの点はさらにグラフトポリマーの構造を明らかにして検討しなければならない。次にスチレングラフトポリマーの引張強さと伸びの関係を第28図に示す。この場合もグラフト量とともに引張強さは増大した。85%グラフトしたものではポリスチレンに特性が近くなり、引張強さが非常に増すが、ポリスチレンが約10%の伸びで破断するのに比べて非常に大きい伸びを保っていることがわかる。

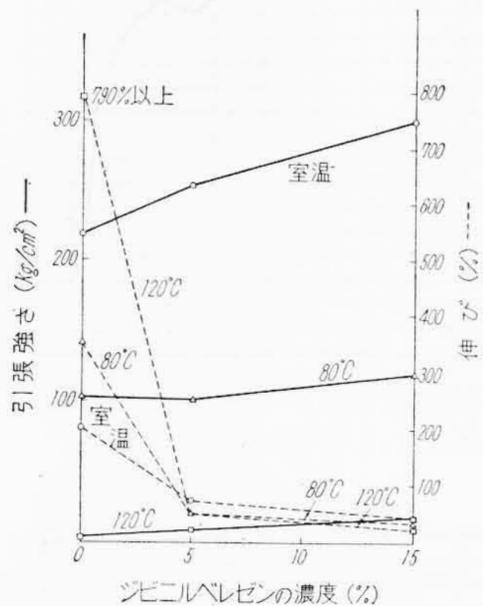
次に、スチレンのグラフト重合による試料膜の伸び



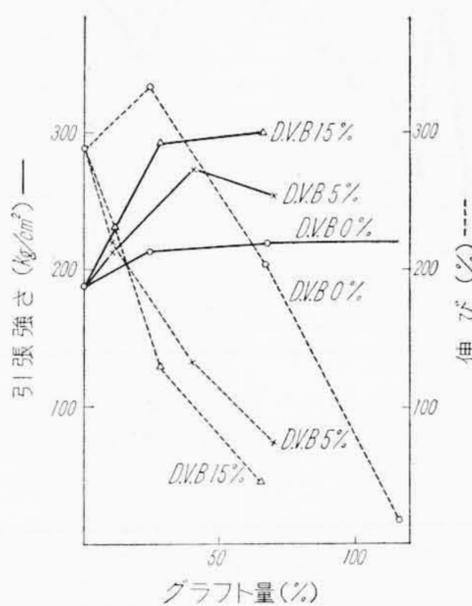
第30図 ポリエチレン-スチレン-ジビニルベンゼングラフトポリマーのゲル量とグラフト量の関係に及ぼす DVB の効果 (ポリエチレンは厚の 0.085 mm の Alathon 10)



第31図 ポリエチレン-スチレン-ジビニルベンゼングラフトポリマーの重量膨潤比とグラフト量の関係に及ぼす DVB の効果 (ポリエチレンは 0.085 mm 厚の Alathon 10)



第32図 ポリエチレン-スチレン-ジビニルベンゼングラフトポリマーの抗張力および伸びと DVB のスチレン中の濃度との関係 (DVB 0%, 5%, 15% のもののグラフト量はそれぞれ 66.7, 69.6, 69.1% でほぼ近し, 0.085 mm 厚の Alathon 10 使用)



第33図 ポリエチレン-スチレン-ジビニルベンゼングラフトポリマーの抗張力および伸びとグラフト量との関係に及ぼす DVB の添加量の影響 (ポリエチレンは 0.085 mm 厚の Alathon 10)

### 8.5 ジビニルベンゼンの効果

ポリエチレンにスチレンをグラフト重合した場合は熱キシレンに完全に溶解し、まったく不溶解物を残さなかったことを前に述べたが、古くからポリスチレンの架橋剤として知られているジビニルベンゼン (DVB) を 1~15% の範囲でスチレンと共存させて、その架橋効果を検討した。DVB は市販品をそのまま用いた。これは DVB とエチルビニルベンゼンの 55:45 の混合物である。スチレンに DVB を一定量混ぜて、これにポリエチレンを浸し、いくぶん膨潤した状態でγ線を照射した。DVB の増加とともにかなりグラフト重合速度が低下したが、これは主として DVB 中に含まれていると推定される重合防止剤のためと思われる。生じたグラフトポリマーの熱キシレンに溶解しないで残ったゲル量とグラフト量の関係を DVB をパラメータとして第30図に示した。DVB の 1% 添加でも架橋効果の著しいことがわかる。第31図はこれらゲルの 80°C における熱キシレン中の重量膨潤比を示した。次に第32図に引張強さおよび伸びに及ぼす DVB の添加量の影響を示し、第33図は同じくグラフト量の影響を示している。DVB の添加とともに引張強さは増大するが、伸びは著しく減少する。

なお横河製 Q メータを用いて周波数  $10^5 \sim 10^7$  c/s にわたって常温の誘電正接および誘電率を測定した。測定値はかなりばらついたが、いずれも誘電正接は  $4 \times 10^{-4}$  以下であり、誘電率は 2.2~2.45 程度で、この点からはすぐれた絶縁材料と考えられる。

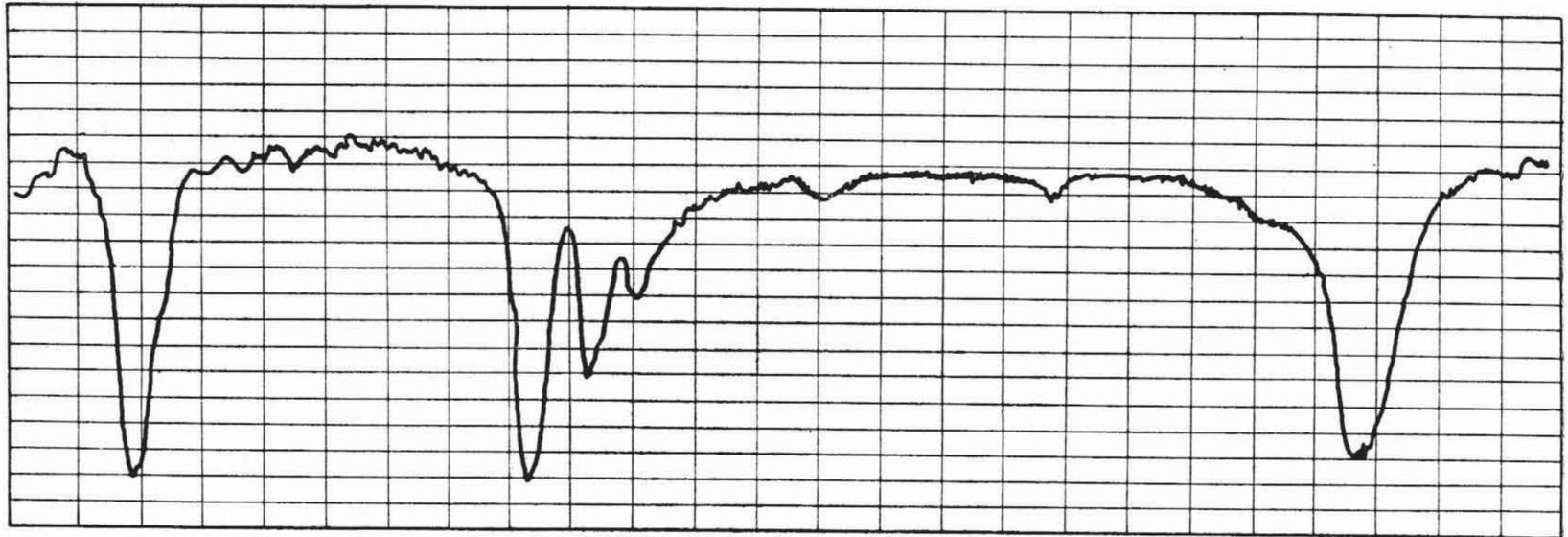
とグラフト量との関係を第29図に示す。伸びが等方的と仮定すると、

$$(1+\alpha)^3 = 1 + x \cdot d_1/d_2 \dots\dots\dots (16)$$

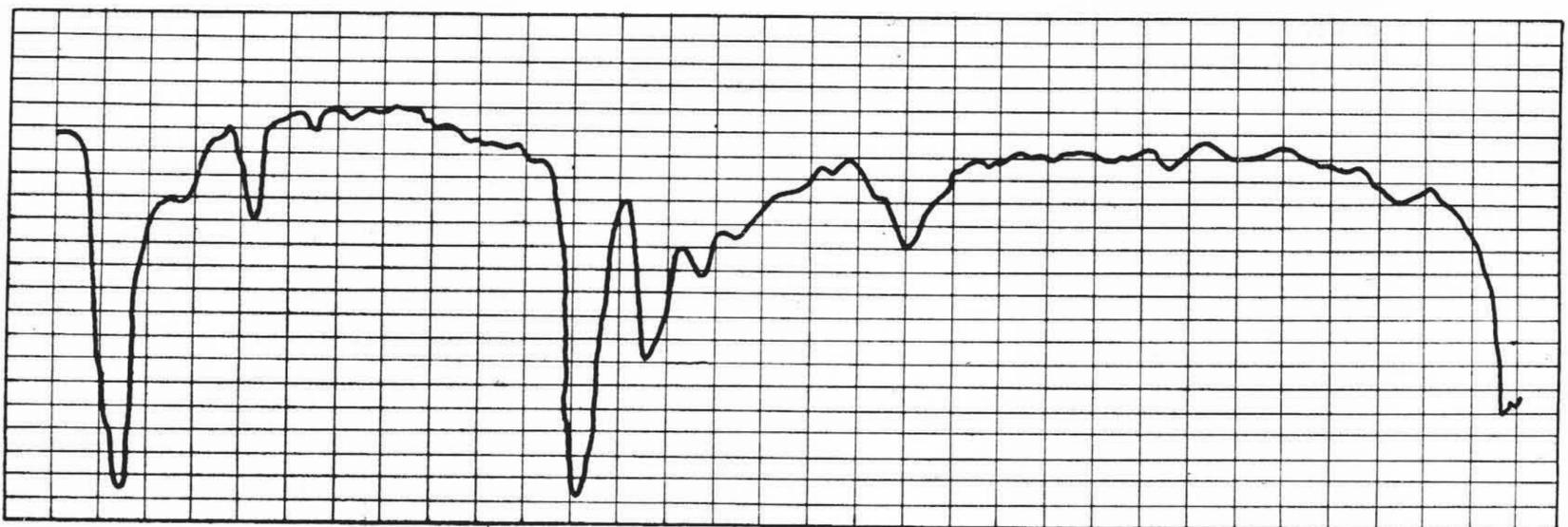
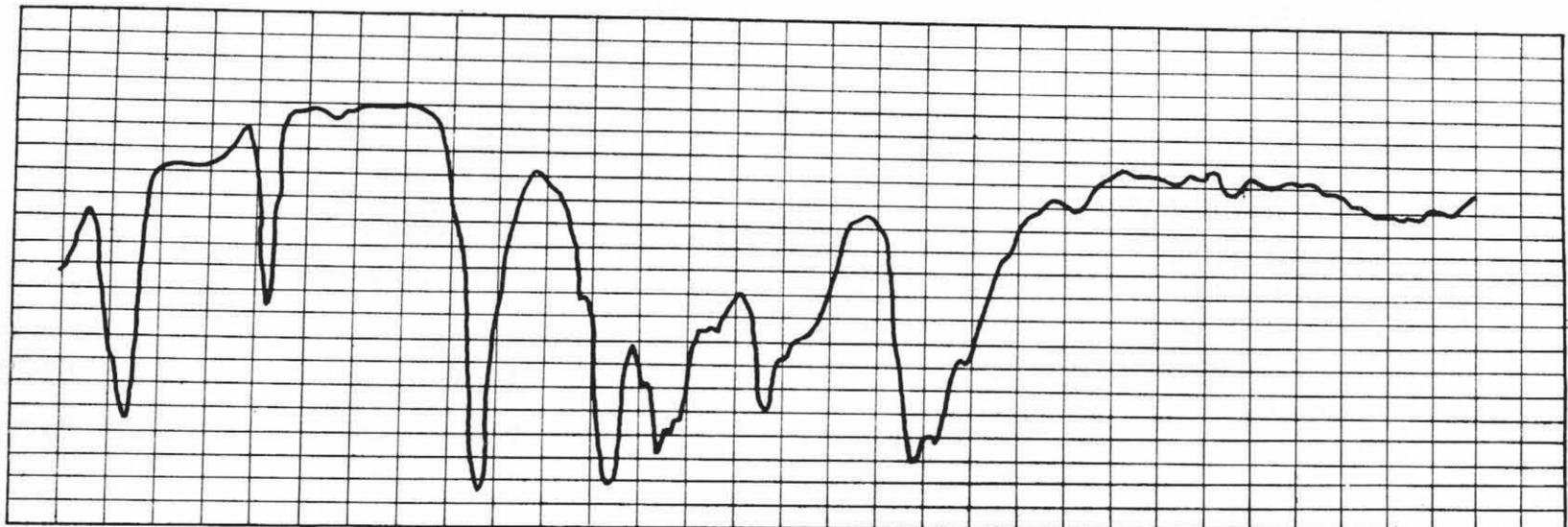
となる。ここで  $\alpha$  は伸び率、 $d_1$ 、 $d_2$  はポリエチレンおよびポリスチレンの比重、 $x$  はグラフト率である。この式から曲線の傾斜はほぼ  $1/3$  になるが、Petrothene 210 ではかなりこれに近くなっている。Marlex-50 ではそれよりいくらか伸び率が小さい。伸びにはモノマーの膨潤度がおもに関係しているように思われるが、詳細は明らかでない。以上の事実からこの場合は表面グラフトよりむしろかなり均一なグラフトであることがうかがわれる。

### 8.6 赤外線分析

ポリエチレンおよびこれにアクリロニトリルならびにスチレンをグラフト重合したもの、さらにポリアクリロニトリル、ポリスチレンの赤外線吸収スペクトルを第34~38図に示す。アクリロニトリルグラフトポリマーでは  $4.4 \mu$ 、 $8.0 \mu$  付近にポリアクリロニトリルに属する吸収が現われ、スチレングラフトポリマーでは  $6.24 \mu$ 、 $9.3 \mu$ 、 $9.7 \mu$ 、 $11.0 \mu$  付近にポリスチレンに属する吸収が現われている。次にポリエチレン-スチレン-ジビニルベンゼングラフトポリマーについて第39図に示す。 $12.6 \mu$  のところにスチレングラフトポリマーに存在しない新しい



第34図 低密度ポリエチレンの赤外吸収スペクトル (Polythene 511 D 厚さ 0.08 mm)

第35図 ポリエチレン-アクリロニトリルグラフトポリマーの赤外線吸収スペクトル  
(グラフト量17%, ポリエチレンは Petrothene 210 の厚さ 0.085 mm のもの使用)

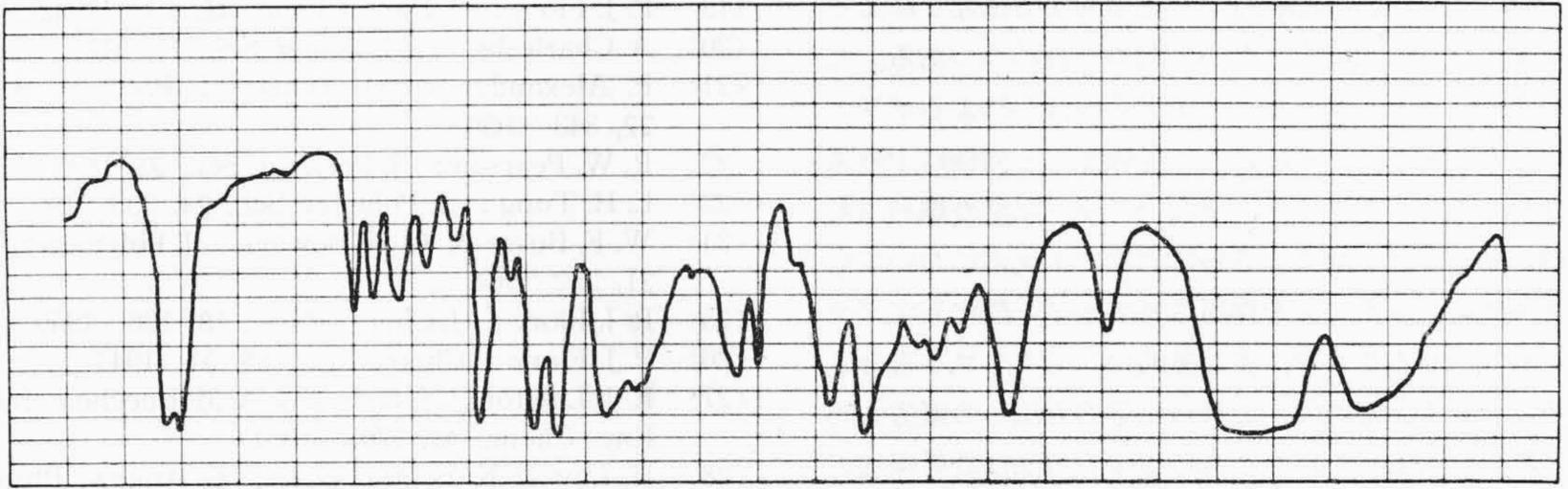
第36図 ポリアクリロニトリルの赤外線吸収スペクトル (厚さ 0.15~0.40 mm)

吸収が出ている。これは、DVBの割合の多いものほど吸収が深くなっており、これがパラフェニレン基の吸収と一致するので、パラフェニレン基による架橋構造を示すものと思われる。

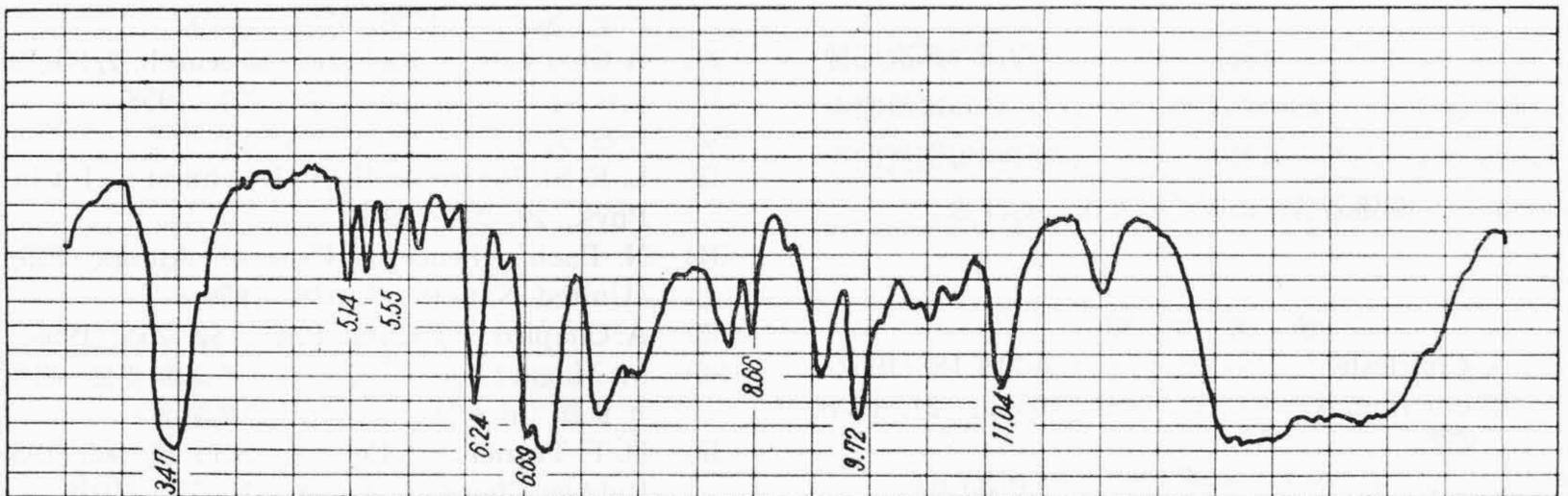
#### 9. ポリエチレンの紫外線による架橋

Oster氏ら<sup>(48)</sup>は200~300 m $\mu$ の紫外線によってもポリエチレンの架橋を行うことができることを報告した。

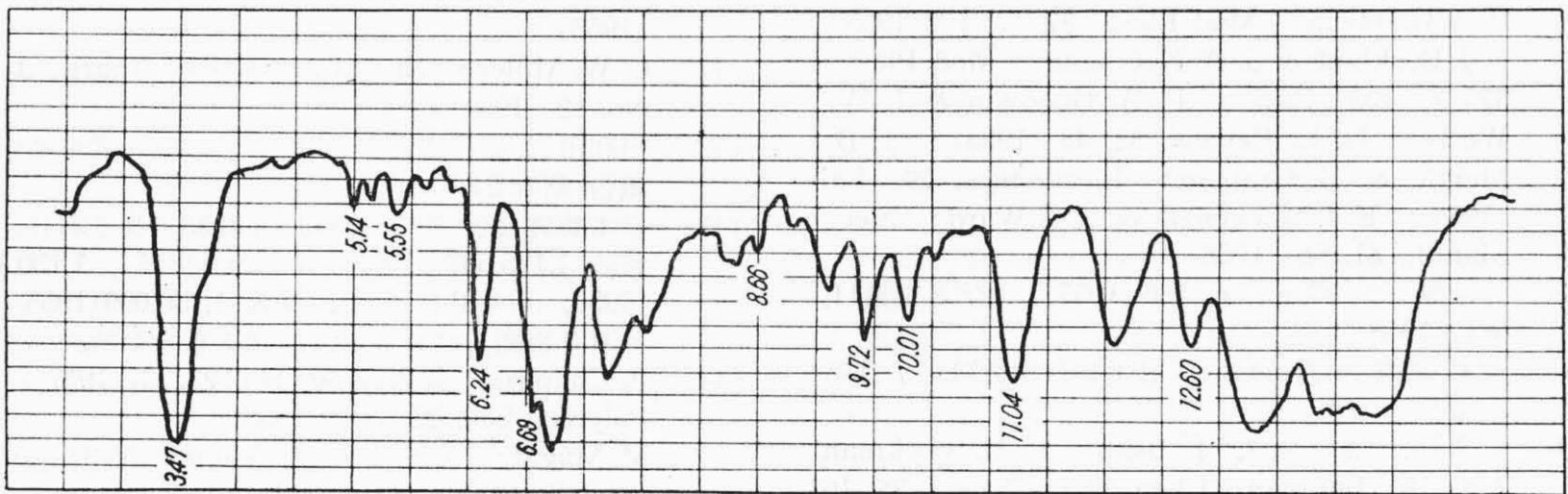
たとえば Marlex-50 は1%程度の Dibenzyl Disulfide, Benzophenone, Diphenylamine 氏らの増感剤の存在で、15ワットの水銀燈を1秒間照射すれば十分架橋が形成され、150°Cの温度で cm<sup>2</sup> あたり 7.0 kg (100 psi) の荷重に少なくとも15分間耐えるようになる。しかも照射の効果は12.7 mm (0.5") の深さに達するという。植松氏ら<sup>(49)</sup>もこのことを確認している。またグラフト重合反応にも紫外線が応用できる<sup>(50)</sup>。



第 37 図 ポリスチレンの赤外線吸収スペクトル (厚さ 0.13 mm)



第 38 図 ポリエチレン-スチレングラフトポリマーの吸収スペクトル (グラフト量 116%, 厚さ 0.16 mm, 用いたポリエチレンは 0.085 mm 厚の Alathon 10)



第 39 図 ポリエチレン-スチレン-ジビニルベンゼングラフトポリマーの赤外線吸収スペクトル (グラフト量 65.1%, DVB 15%, 厚さ 0.11 mm, 用いたポリエチレンは 0.085 mm 厚の Alathon 10)

### 10. ポリエチレンの塩素化

最近, 林氏ら<sup>(51)</sup> はポリエチレンの放射線による塩素化の実験を行ったことを報告したが, 詳細は発表されず, ポリスチレンについてかなり詳しい報告がされた。すなわち, ポリスチレンでは  $0.49 \sim 2.59 \times 10^5 \text{ rep}$  の  $\gamma$  線照射で塩素化の見かけの G 値は  $10 \times 10^5$  くらいで非常に大きい。このように G 値の高い点からも将来この方面の研究も盛んになるものと期待される。

### 11. 結 言

ポリエチレンの放射線加工について, 主としてポリエチレンの架橋, ポリエチレンのグラフト重合について, われわれの研究室における実験を中心として紹介したが, 現在のところまだ加工に要する費用はかなり高くついており, 将来性は主として照射に要する費用で決まると考えられる。これらの分野はまだいとぐちについたばかりといってよい状態であり, 今後の発展が期待される

が、これらの研究に刺激されて、化学的な方法などによるポリエチレンの加工もしいに関心を高めつつある。たとえば、ジクミルパーオキサイドそのほかによるポリエチレンのキュアリングにより放射線加工と同様に十分架橋させることもできるし、また上に述べた紫外線利用もその一例と考えられる。さらにグラフト反応においてもポリエチレンにオゾンを作用させてオゾン酸化してグラフト重合させることや、また熱酸化してグラフト重合させることもできるので、これら化学的方法との優劣も問題となってくる。しかしこれら化学的方法は放射線加工の実験結果に基づいて類推され生れてきたものが多く、この意味でも放射線利用の研究はますます発展するものと考えられる。

上に述べた研究は日立製作所中央研究所河合麟次郎博士の御指導のもとに始めたものであるが、さらに研究を行うにあたり所内外の多数のかたがたの御指導御援助をいただいた。関係者各位に厚く御礼申しあげる。

#### 参 考 文 献

- (1) A. Charlesby: Proc. Roy. Soc., A 215, 187 (1952)
- (2) Chem. Eng. News: 32, 1392 (1954); 31, 1948 (1953)
- (3) 深田: 日立中研における講演(昭和33-6)
- (4) E. E. McSweeney & E. L. Kropa: Ind. Eng. Chem., 50, 30 A (1958 Jan.)
- (5) Chem. Eng. News: 34, 5099 (1956 Oct. 22)
- (6) Rubber J.: 1957 Sept. p. 304
- (7) P. A. Goodwin: Mod. Plast., 32, [7] 102 (1955); F. J. Bockhoff & J. A. Neumann: Mod. Plast., 32 [7] 103 (1955); P. A. Goodwin & J. W. Wetzel: G. E. Review, 58, 48 (1955); J. B. Meikle & B. Graham: Electronics, 29, 146 (1956); K. I. Mackenzie & R. A. Ward: Elec. Manuf., 61, 56 (1958)
- (8) 篠原健一: 高分子 6, 166 (1957), 化学と工業11, 684 (1958)
- (9) 篠原, 雨宮, 団野, ほか: 日本物理学会31年7月年会ほか
- (10) いけだ: 高分子 7, 74 (1958); C. H. Stockman & G. R. Bauman: Chem. Eng. News, 35, 16 (1957 August 5)
- (11) 河合, そのほか: 工化誌 60, 844 (1957); 高分子化学 15, 523 (1958)
- (12) M. Dole, C. D. Keeling & D. G. Rose: J. Am. Chem. Soc., 76, 4304 (1954)
- (13) A. A. Miller, E. J. Lawton & J. S. Balwit: J. Phys. Chem., 60, 599 (1956)
- (14) A. Charlesby & W. H. T. Davison: Chem. & Ind., 1957, 232
- (15) M. Dole, D. C. Milner & T. F. Williams: J. Am. Chem. Soc., 80, 1580 (1958)
- (16) H. A. Dewhurst: J. Phys. Chem., 62, 15 (1958)
- (17) 日本特許公報: 昭 33-6783, 公報 昭和33年8月19日
- (18) A. Chapiro: J. Chim. Phys., 52, 246 (1955)
- (19) P. J. Flory: J. Phys. Chem., 46, 132 (1942)
- (20) A. Charlesby: J. Polymer Sci., 11, 513 (1953)
- (21) P. Alexander & D. Toms: J. Polymer Sci., 22, 343 (1956)
- (22) R. W. Pearson: J. Polymer Sci., 25, 189 (1957)
- (23) L. H. Tung: J. Polymer Sci., 24, 333 (1957)
- (24) W. F. Busse & G. H. Bowers: J. Polymer Sci., 31, 252 (1958)
- (25) P. J. Flory: J. Chem. Phys., 18, 108 (1950)
- (26) P. J. Flory: Chem. Rev., 35, 51 (1944)
- (27) E. J. Lawton, J. S. Balwit & A. M. Bueche: Ind. Eng. Chem., 46, 1703 (1954)
- (28) H. Luy & K. Schumacher: Z. Angew. Phys., 8, 222 (1956); D. S. Ballentine, etc.: J. Polymer Sci., 13, 410 (1954)
- (29) Chem. Eng. News: 32, 1342 (1954); Chem. Eng. News: 1958, May 5 p. 42
- (30) A. Charlesby: Radiation Research, 2, 96 (1955)
- (31) 前田, 中田: 応用物理 27, 304 (1958)
- (32) 川松, 新井: 高分子化学投稿中
- (33) L. E. St. Pierre & H. A. Dewhurst: J. Chem. Phys., 29, 241 (1958)
- (34) N. Bach: Peaceful Uses of Atomic Energy (United Nation), 7, 538 (1956)
- (35) A. Chapiro: J. Chim. Phys., 52, 255 (1955)
- (36) M. Magat: 東京大学における講演要旨 昭和33年9月(日本放射線高分子研究協会)
- (37) D. T. Turner: J. Polymer Sci., 27, 503 (1958); Rubber Chem. & Techn., 31, 737 (1958)
- (38) L. W. Epstein: J. Polymer Sci., 26, 399 (1957)
- (39) E. J. Lawton, J. S. Balwit & R. S. Powell: J. Polymer Sci., 32, 257 (1958)
- (40) F. B. Waddington: J. Polymer Sci., 31, 221 (1958)
- (41) C. W. Miller: Brit. Inst. Radio Engrs., J 14, No. 12 (1954)
- (42) 川和田: 原研1万キュリーコバルト試用者中間報告 昭和34年1月
- (43) 日本特許公告 昭33-8543 昭和33年9月24日, 仏特許 1,125,537 (1955, 4月29日出願), 1,130,100 (1955, 5月31日出願), なお 1,130,099 (1955年5月31日出願) は普通のグラフト重合の特許である
- (44) A. Chapiro: J. Polymer Sci., 23, 337 (1957); J. Polymer Sci., 26, 321 (1958)  
M. Magat: 大阪における講演要旨 昭33年10月(日本放射線高分子研究協会)
- (45) J. J. Harwood, H. H. Hausner, J. G. Morse & W. G. Rauch: The Effect of Radiation on Materials 1958 p. 300 BNL 414 (T-81) October 1956
- (46) 篠原, 柏木: 高分子学会第7回年次大会講演要旨集 p. 34 (昭和33年6月)
- (47) A. E. Woodward, C. W. Deeley, D. E. Kline & J. A. Sauer: J. Polymer Sci., 26, 383 (1957)
- (48) G. Oster: J. Polymer Sci., 22, 185 (1956)  
桜田一郎: 高分子 6, 107 (1957)
- (49) 植松, 高橋, 金丸: 高分子学会第7回年次大会講演要旨集 p. 40 (1958)
- (50) G. Oster & G. K. Oster: Chem. Eng. News, 1957 Sept. 30, p. 101
- (51) 林, 岡村: 放射線討論会(東工大, 昭和33年11月)