(昭和 36 年 11 月 8 日, 11 月 24 日, 12 月 13 日受理)

木綿へのグラフト重合に関する研究

第 1 報 電子線前照射による木綿へのスチレンのグラフト重合

第 2 報 前照射した木綿へのスチレンのグラフト重合における溶剤の影響

日本放射線高分子研究協会大阪研究所 桜田 一郎・岡田 紀夫
京都大学化学研究所 木村 藤子

第 3 報 前照射法による染色綿布へのグラフト重合

日本放射線高分子研究協会大阪研究所 桜田 一郎
京都大学化学研究所 木村 藤子

STUDIES ON GRAFT POLYMERIZATION ONTO COTTON (I) (II) (III)

(I) GRAFTING OF STYRENE ONTO COTTON BY PRE-IRRADIATION WITH ELECTRON BEAMS

By Ichirō Sakurada, Toshio Okada and Fujiko Kimura

(Ōsaka Laboratories, Japanese Association for Radiation Research on Polymers,
Mii, Neyagawa City, Ōsaka, Japan)

The grafting of styrene onto cotton fabric by pre-irradiation method has been studied. Cotton was irradiated in the presence of air by the use of electron beams from a Van de Graaff accelerator, and then brought into contact with methanol solution of styrene which contained about 5% water at various temperatures in vacuo for the grafting. Styrene was found to be grafted readily onto cotton at a dose of the order of 1 Mrad. At a constant radiation intensity (2.0×10^4 rad/sec) the amount of styrene grafted increased with total dose and the grafting time. The optimum temperature of grafting was 50°C . So far as the total dose was constant the rate of grafting was independent of the intensity of irradiation between a dose rate of 2.0×10^3 and 1.0×10^6 rad/sec. Almost no grafting reaction was observed when it was carried out in air.

Effect of the presence of ferrous ion in monomer solution on the grafting of styrene onto cotton was also studied. In the case of the grafting in vacuo, ferrous ion accelerated the process at lower temperatures, but it did not accelerate it at 50°C and 80°C . Grafting occurred to a considerable extent in air when monomer solution contained ferrous ion.

(Received November 8, 1961)

(II) EFFECT OF SOLVENT ON THE GRAFTING OF STYRENE ONTO COTTON

By Ichirō Sakurada, Toshio Okada and Fujiko Kimura

(Ōsaka Laboratories, Japanese Association for Radiation Research on Polymers,
Mii, Neyagawa City, Ōsaka, Japan)

Effects of solvent and atmosphere of irradiation on the grafting and stability of active center for grafting were studied. Cotton irradiated by electron beams in air was smoothly grafted by styrene in vacuo at 50°C in methanol solution without addition of water, and its grafting rate was rather high as

compared to that in a monomer solution which contained water. Besides methanol, ethanol and propanol were effective for the grafting whereas butanol and amyl alcohol were not effective. Cotton irradiated in various solvents showed practically the same rate of grafting. The active center for grafting decayed more or less rapidly by heating in air or water.

When irradiation was carried out with Cobalt-60 γ -rays, the rate of the grafting onto cotton irradiated in vacuo was twice as that irradiated in air, and it was deterred in the case of irradiation in benzene.

Acrylic acid grafted readily onto cotton although a considerable amount of homopolymer was produced.

(Received November 24, 1961)

(III) GRAFT POLYMERIZATION ONTO DYED COTTON FABRIC WITH PRE-IRRADIATION TECHNIQUE

By Ichirō Sakurada and Fujiko Kimura

(Osaka Laboratories Japanese Association for Radiation Research on Polymers,
Mii, Neyagawa City, Osaka, Japan)

Dyed cotton fabric was preirradiated with electron beams and then subjected to graft polymerization in vacuo at 50°C with a grafting mixture of styrene-methanol or styrene-methanol-water. Although the degree of grafting of dyed cotton fabric was lower than that of undyed one, fabric dyed with Sirius Supra Yellow FRAL, Alcian Blue 8 GN and Sirius Supra Orange F 3 G were grafted with styrene smoothly without much fading. Almost no grafting was observed when fabrics were dyed with Indanthrene Brown G, Indanthrene Grey K or Sulphur Brown MC.

(Received December 13, 1961)

第1報 電子線前照射による木綿へのスチレンのグラフト重合

1. 緒 言

ポリエチレン, ポリプロピレン, ポリビニルアルコールなどの合成高分子に種々のビニルモノマーを放射線前照射法によつてグラフト重合する研究はすでに二, 三ある^{1,2,3}). 特にポリビニルアルコールについては桜田, 岡田, 久語^{4,5,6})の詳細な報告がある。同じ親水性の高分子であるセルロースのような天然高分子にビニルモノマーをグラフトすることは, セルロースの性質をかえ品質を向上させる目的の上からも興味ある問題と思われる。スチレンをセルロースにグラフトすると, ポリスチレンは安定な疎水性の化合物でありまたガラス転移点が 80°C 付近であるから, グラフト共重合体に熱可塑性をあたえるのに適当ではないかと考えられる。またアクリロニトリル, アクリルアミド, その他の水溶性のビニルモノマーは放射線を用いる以外の方法によつてもセルロース繊維に容易にグラフト重合できるが^{7,8}), スチレンのグラフト重合は他の方法で成功した結果が報告されていない点からも興味をもち, 放射線を用いて木綿にスチレンをグラフト重合する研究をおこなつた。スチレンのセルロースへの γ 線前照射法によるグラフト重合については桜田, 岡田, 林部⁹) および小林¹⁰)の報告がある。本研究は電子線前照射法により試料としては主として綿布を用いて実験したが, その主な理由は実験上の便宜であり, ま

た工業的には綿布の樹脂加工の延長とも考えられると思つたからである。しかし綿繊維にグラフト重合を行ない, 新しい繊維を創造するという点にも大きい意味が考えられる。綿について行なわれた研究は同じセルロース繊維であるスフのグラフト重合に対しても直接参考になると思われる。

2. 実 験

2.1 試 料

東洋紡精練漂白金巾をソックスレー抽出器で2日間メタノール洗浄したのち, 50°C で減圧乾燥し試料とした。

スチレンは市販モノマーを 10% カ性ソーダで3回, 水で3回洗浄し一夜塩化カルシウムで充分脱水したのち減圧蒸留して冷蔵庫中に保存し, 使用のたびに再び減圧で蒸留して用いた。

メタノールは市販特級試薬をさらにもう一度蒸留して実験に用いた。

水は1回イオン交換した純水をさらに過マンガン酸カリアルカリ性で1回, 過マンガン酸カリ酸性で1回, 重クロム酸カリを加えて1回, さらにもう1回, 計4回蒸留を繰返したものを用いた。

第一鉄塩は市販特級の硫酸第一鉄 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ をそのまま用いた。

2.2 照 射

照射は Van de Graaff 静電加速機よりの電子線を用い空気中で行なつた。照射条件は 1.5 MeV, 100 μ A で、約 30 秒で 1 回転するベルトの上に試料をのせて断続で照射を行なつた。平均の線量率は大体 2.0×10^4 rad/sec である。

2.3 重合方法

重合は真空中および空気中でおこない、またそれぞれについて鉄塩の存在する場合としない場合について実験を行なつた。

鉄塩の存在しない場合の重合液はスチレン：メタノール：水=30：70：5（容積比）の溶液を用いた。これはセルロースのグラフト重合に際して水が大きな役割を演じること、および重合液の組成はスチレン：メタノールが 20：80 から 30：70 位の時に最もグラフト重合しやすいことを予備実験で認めたからである。

また第一鉄イオンの存在する場合の重合液は鉄塩を水溶液としこれを水分が 5%，鉄塩濃度が 10^{-4} mol/l になるように計算してスチレンの 30% メタノール溶液に加えてつくつた。

重合を真空中で行なう場合には空気中で前照射した約 15 mg の綿布を精秤した後、水蒸気洗浄乾燥してある重合管に入れ、5 cc の重合液を加え液体窒素で凍結融解し 3 回脱気を行なつたのち、4 回目に 10^{-4} mmHg 以下の真空中で溶封してから種々の温度で重合を行なつた。重合を空気中で行なう場合には精秤した綿布を照射後水蒸気洗浄乾燥した重合管に入れ前記重合液を加え、そのまま溶封して重合をおこなつた。

2.4 グラフト率およびグラフト効率

グラフト後 50°C のベンゼンで 2 日間よく抽出したのち重量を測定し、次式によりグラフト率、グラフト効率を計算した。ホモポリマーの量は重合物を取り出したのち残りの重合液を蒸発乾固してその重量から求めた。いわゆるグラフト重合ポリマーと称しているものの中には、真にセルロースへはグラフトしておらず、グラフト反応が若干進行した後、膨潤した相の中で重合して分子のからみ合いなどによつて不溶性になっているものもかなり含有されていると思われるが、その問題にはしばらく触れないことにする。

$$\text{グラフト率} = \frac{\text{重合抽出後の重量} - \text{重合前の重量}}{\text{重合前の重量}} \times 100\%$$

$$\text{グラフト効率} = \frac{\text{グラフト量}}{\text{グラフト量} + \text{ホモポリマーの量}} \times 100\%$$

3. 実験結果および考察

3.1 鉄塩の存在しない場合

1) 真空中重合

まず、重合時間を一定にして、前照射線量および重合

Table I Effects of Pre-irradiation Dose and Grafting Temperature on the Grafting of Styrene onto Cotton in Vacuo.

Composition of monomer solution,

Styrene : Methanol : Water = 30 : 70 : 5
by volume.

Grafting time, 7 hrs

Dose, Mrad	Grafting temperature, °C			
	30	50	80	
	Styrene grafted, %	Styrene grafted, %	Grafting efficiency, %	Styrene grafted, %
0	2.1	0	—	2.3
0.6	—	7.9	38.7	—
1.0	2.8	20.9	25.6	16.4
1.4	0	75.0	70.8	29.5
4.1	1.4	163.3	69.8	75.7
8.3	4.2	192.8	82.3	92.0
14.0	33.5	224.8	87.0	108.5

温度がグラフト率その他にいかなる影響をあたえるかについて試験した。最初のシリーズにおいては水を加えたスチレン、メタノール混液を使用した。結果は Table I に示すとおりである。表より明らかなようにグラフト率は前照射線量の増加とともに大となるが、増加の割合は比例するよりも少い。30°C ではほとんど重合せず、50°C の場合もつともよく重合し 80°C になるとかえつて重合し難くなる。重合効率は 50°C の例しか調べていないがかなりよいようである。空気中前照射によるグラフト重

Fig. 1. Effect of grafting time on the grafting of styrene onto cotton in styrene-methanol-water mixture.

Dose, Mrad Grafting temperature, °C

⊙ 14.0 50

× 14.0 30

合には捕捉ラジカル、パーオキサイドまたはヒドロパーオキサイドのいずれが重要な役割を演じているかはむずかしい問題であるが、低温においてグラフト率が低いのは、木綿の空気中前照射の場合にもパーオキサイドが主役を演じ、それが低温では分解し難いためであるとするとう当然の結果のようであるが、まだそうであるとも断言できない。高温になるとグラフト率が低下するのはラジカル同志の反応が盛んになり停止反応の方が重合反応よりまさっているためと思われる。

前照射線量を一定にして重合時間とグラフト速度との関係をしらべたのが Fig. 1 である。重合温度は 50°C および 30°C である。図よりわかるように重合時間とともに重合率は大となるが一定の飽和値に近づくようである。

つぎに Van de Graaff だけを用いて行ない得る範囲内で線量率がグラフト重合におよぼす影響を予備的にしらべた結果を Table 2, 3 に示す。実験条件などは表中に示した。期待したような線量率によるグラフト率の系統的な変化はみとめられなかつた。これより確実な結論は出せないが線量率が非常に多くなるまでは、それ程大

Table II Effect of Dose Rate on the Grafting of Styrene onto Cotton at 50°C in Vacuo.
Condition of Pre-irradiation, continuous.
Dose, 10 Mrad.
Composition of monomer solution,
Styrene : Methanol : Water = 30 : 70 : 5
by volume.
Grafting time, 7 hrs

Dose rate, rad/sec	2.0×10^3	3.9×10^3	7.0×10^3	1.0×10^5
Styrene grafted, %	128.2	126.8	182.3	1.0

Table III Effect of Dose Rate on the Grafting of Styrene onto Cotton at 50°C in Vacuo.
Condition of Pre-irradiation, intermittent,
Dose, 1 Mrad
Composition of monomer solution,
Styrene : Methanol : Water = 30 : 70 : 5
by volume

Dose rate, rad/sec	Styrene grafted, %		
	Grafting time, hr		
	3	7	24
2.0×10^3	3.5	22.6	36.6
3.9×10^3	1.3	2.4	134.1
9.8×10^3	42.8	—	70.2
2.0×10^4	1.7	42.0	43.6

きい影響のないことが推定される。線量率の非常に多い場合は発熱もはなはだしいから、温度の影響が同時に出現したものと思われる。

2) 空気中重合

前照射によるスチレンの木綿へのグラフト重合では重合中に酸素の影響が大きいため何回の脱気が必要であるかをしらべた。結果は Table 4 に示すとおりである。この結果から脱気は 3 回以上必要であり、少量の酸素の存在でもグラフト重合が非常に抑制されることがわかった。

ためにしに空気中重合の可能性についてしらべたのが、Table 5 である。30°C および 50°C では 1.4×10^7 rad 前照射してもほとんどグラフト重合を認めることはできなかった。80°C の重合では 1.4×10^7 rad 前照射、重合時間 24 時間で 10%、48 時間でも 36.2% でこれでは実用的には問題にならないと思われる。

Table IV Effect of the Times of Degassing on the Grafting Rate.

Pre-irradiation dose, 14 Mrad
Composition of monomer solution,
Styrene : Methanol = 30 : 70 by volume.
Grafting temperature, 50°C
Grafting time, 6 hrs

Times of degassing, time	1	2	3	4
Styrene grafted, %	0	182.2	258.9	270.0

Table V The Grafting of Styrene onto Cotton in the Presence of Air.

Pre-irradiation dose, 14 Mrad.
Composition of monomer solution,
Styrene : Methanol : Water = 30 : 70 : 5
by volume.

Dose, Mrad	Grafting temperature, °C	Grafting time, hr	Styrene grafted, %
0	50	24	0
1.4	"	"	0
4.1	"	"	0
8.3	"	"	5.5
14.0	"	"	0.1
0	80	24	0
1.4	"	"	0
4.1	"	"	7.9
8.3	"	"	5.6
14.0	"	"	10.0
14.0	"	48	36.2
14.0	"	"	5.2

3.2 鉄塩の存在する場合

1) 真空中重合

含水スチレン・メタノール溶液でグラフト重合を行なうと前照射した木綿にスチレンがよくグラフトすることがわかった。低温で重合を行なうと、熱重合によるホモ重合、ポリマーラジカルの連鎖移動によるホモ重合がおさえられ、また鉄塩が存在するとホモポリマーの生成が少くなると考えられる。そこでグラフト効率がよく、できるだけ均一に反応した共重合物を得る目的で鉄塩の存在する場合についても重合実験を行なった。

重合時間を一定にして、前照射線量、重合温度のグラフト率におよぼす影響をしらべたのが Table 6 である。これらの結果から、鉄塩の存在する場合にもグラフト速

Table V The Grafting of Styrene onto Cotton in the Presence of Ferrous Ion at Different Pre-irradiation Doses and Grafting Temperatures in Vacuo.

Composition of monomer solution,

Styrene : Methanol : Water = 30 : 70 : 5 by volume.

Concentration of ferrous ion, 1×10^{-4} mol/l

Grafting time, 7 hrs

1) Amount of styrene grafted

Dose, Mrad	Styrene grafted, %			
	Grafting temperature, °C			
	22	30	50	80
0	5.9	9.3	4.3	4.0
0.6	4.8	2.2	46.2	30.8
1.0	3.3	11.7	43.9	34.4
1.4	4.5	23.3	65.1	35.8
4.1	3.6	38.6	126.1	77.4
8.3	4.8	94.2	168.9	96.7
14.0	17.6	115.8	208.2	116.8

2) Grafting efficiency

Dose, Mrad	Grafting efficiency, %			
	Grafting temperature, °C			
	22	30	50	80
0	26.2	26.1	17.2	10.2
0.6	30.8	24.9	70.1	52.9
1.0	26.6	63.0	68.0	60.9
1.4	34.4	76.3	75.8	52.0
4.1	21.9	70.6	76.9	62.9
8.3	25.3	85.6	79.2	70.8
14.0	46.6	87.1	79.9	76.2

度は前照射線量の増加とともに増加し、重合温度 22, 30, 80, 50°C の順に大きくなっていることがわかる。この結果および前述の鉄塩のない場合の結果をまとめて示すと Fig. 2 のようになる。両者を比較してみると、重合温度 30°C では鉄塩の存在しない系ではほとんど反応しなかったが、鉄塩の存在する系では適当な線量前照射したものでは反応がすすむことがわかった。重合温度 50°C の場合には、 1×10^6 rad 以上照射すると鉄塩の存在しない方の重合速度がわずかに大きいようであり、80°C の重合では両者共大体同じ位の値を示している。また低線量の照射ではどの重合温度でも鉄塩の存在する系の方がグラフト率が少し大きい。50°C, 80°C の重合では 30°C の重合でみられたような第一鉄イオンの効果が認められないのは、50°C, 80°C では鉄塩による重合の停止、生長反応が競争しておこり、これらの活性化エネルギーの相違によつて、より高温では停止反応の速度が大きくなるため、重合速度がかえつて低下するものと考えられる。

またこれらのグラフト重合のグラフト効率も Table 6 に一括して示した。

照射量、重合温度を一定にして重合時間の影響をしらべたのが Table 7(1) である。鉄塩の存在する方が初期重合速度が少し大きいようである。また前照射時の試料中の水分がグラフト率に影響するかもわからないと思い、風乾の状態と水に浸せき 150% に圧さくした試料を空気

Table VI Effects of Grafting Time and Condition of Pre-irradiation on the Grafting of Styrene onto Cotton at 50°C in Vacuo.

Dose, 18 Mrad

Composition of monomer solution,

Styrene : Methanol : Water = 30 : 70 : 5 by volume

Concentration of ferrous ion, 1×10^{-4} mol/l

1) Pre-irradiated in air

Grafting time, hr	1	3	7	15
Styrene grafted, %	38.1	135.7	193.2	246.3
Grafting efficiency, %	80.8	—	90.7	87.5

2) Cotton was immersed in water and pressed to 150 wt. % and then preirradiated in air

Grafting time, hr	1	3	7	15
Styrene grafted, %	37.3	127.0	182.9	241.7
Grafting efficiency, %	72.7	91.0	90.8	88.7

Fig. 2. Effect of dose on grafting in vacuo at various temperature.

Grafting time, 7 hrs

Solid lines, $\text{Fe}^{++}=0$

Dotted lines, $\text{Fe}^{++}=1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

Table VIII The Grafting of Styrene onto Cotton in the Presence of Ferrous Ion in Air. Pre-irradiation dose, 14 Mrad Composition of monomer solution, Styrene : Methanol : Water = 30 : 70 : 5 by volume Concentration of ferrous ion, $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

Dose, Mrad	Grafting temperature, °C	Grafting time, hr	Styrene grafted, %
0	30	24	0
14.0	"	"	0
0	50	24	0
6.0	"	"	93.4
14.0	"	7	0
14.0	"	24	0
0	80	24	0
14.0	"	2	2.1
14.0	"	4	16.5
14.0	"	6	11.2
14.0	"	24	142.1

中で前照射しグラフト重合を行なってみた結果を Table 7 (2) に示したが、両者にはほとんど差が認められなかった。なお、この場合の未照射試料についてのグラフト率は前者が 4.9%，後者が 5.4% であった。

3.1 と同じように線量率の影響についてもしらべたが、グラフト率にはほとんど影響しないようであった。

2) 空气中重合

鉄塩の存在しない場合には空气中で重合をおこなってもほとんど重合しなかったが、鉄塩の存在する系についても同様の実験をおこなった。結果は Table 8 に示すとおりである。重合温度は 50°C, 80°C である。鉄塩の存在下に 80°C で長時間反応すれば空气中でもかなりグラフトすることがわかった。

4. 総括

木綿を空气中で $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7 \text{ rad}$ 電子線前照射し、含水スチレン・メタノール溶液または第一鉄塩を含む含水スチレン・メタノール溶液を用い、真空中および空气中で加熱重合した。

真空中で重合すると、いずれの重合液でも 1 Mrad 程度の照射で適当な条件下ではよく重合することがわかった。

鉄塩の存在しない系で真空中で重合を行なった場合には、重合温度 30°C ではほとんど重合せず、50°C で最も重合速度が大きくなりさらに高温の 80°C ではかえって低下している。グラフト率は重合時間の増大につれて大きくなる。前照射のときの線量率は Van de Graff でかえられる範囲ではほとんど影響が認められなかった。重合には酸素の存在が大きな役割をはたし、空气中の重合ではほとんどグラフト物を得ることでなかった。

鉄塩の存在する系の真空中グラフト重合でも、重合速度は重合温度 22, 30, 80, 50°C の順に大きくなっている。また鉄塩の存在した方がグラフト重合の開始が早いようであり、鉄塩の存在しないときには 30°C では反応しにくかったが鉄塩の存在下では 30°C でもグラフト重合がすすむことがわかった。空气中の重合でも鉄塩の存在下ではかなり重合した。

付記：本研究は日本綿業研究所よりの委託研究として行なわれたもので、高分子学会第 9 回年次大会 (昭和 35 年 5 月 28 日) で報告し、日本放射線高分子研究協会年報, 1, 63 (1958~1959) に大要を掲載した。

文献

- 1) A. Chapiro; *J. Polymer Sci.*, 29, 321 (1958), 34, 439 (1959)
- 2) D. Ballantine, A. Glines, G. Adler, and D. J. Metz; *J. Polymer Sci.*, 34, 419 (1959)
- 3) Y. Shinohara, K. Tomioka; *J. Polymer Sci.*, 44, 195 (1960)

- 4) 桜田, 岡田, 久語; 同位体と放射線, 3, 316(1960)
- 5) 桜田, 岡田, 久語; 同位体と放射線, 3, 329(1960)
- 6) 桜田, 岡田, 久語; 同位体と放射線, 3, 379(1960)
- 7) E. H. Immergut, H. Mark; *Makromol. Chem.*, 18/19, 322 (1956)
- 8) E. Schwab, V. Stannet, J. J. Hermans; *Tappi*,

- 44, 251 (1961)
- 9) 桜田, 岡田, 林部; 昭和 35 年 5 月高分子学会第 10 回年次大会, 日本放射線高分子研究協会年報, 1, 61 (1958~1959)
- 10) Y. Kobayashi; *J. Polymer Sci.*, 51, 359(1961)

第2報 前照射した木綿へのスチレンのグラフト重合における溶剤の影響

1. 緒 言

前報¹⁾では電子線前照射した木綿を含水スチレンメタノール溶液または鉄塩を含む含水スチレンメタノール溶液中に浸せきし、真空中で重合を行なうとよくスチレンをグラフトすることを認め、重合温度、重合時間、前照射線量などのグラフト速度におよぼす影響について検討した。今回は種々の重合液を用いてグラフト重合を行ない溶剤の影響を調べた。またグラフト重合の活性点、開始機構について考察する1つの手がかりとして、いままでの照射はすべて空气中で電子線を用いて行なつたが種々の液体に浸せきして照射した場合、および γ 線を用いて空气中または真空中で、電子線の場合と同じように、種々雰囲気を変えて前照射したときについても研究した。さらに前照射した試料のグラフト重合の活性点の安定性についても知見を得るために、照射後加熱処理などをほどこした試料についてもグラフト重合を行なつてみた。

2. 実 験

2.1 試 料

試料の木綿およびスチレン、メタノール、水の精製法については第1報に報告したとおりである。

セロハンは東京セロハンのもので、メタノールで2日洗浄、50°Cで2日減圧乾燥したものを用いた。試料の大きさは $2 \times 2 \text{ cm}^2$ で約10 mgとした。

エタノール、プロパノールなど実験に用いた溶剤はすべて特級試薬をもう一度蒸留してから用いた。

アクリル酸は窒素気流中で二度蒸留して用いた。

2.2 照 射

電子線を断続で照射する場合は前報で報告したとおりであるが、液体中に試料を浸せきして照射する場合は連続照射を行なつた。条件は、1.5 MeV, 12.5 μA , 700 秒で 14 Mrad である。

γ 線照射は日本放射線高分子研究協会、大阪研究所のCobalt 60, 1000 curie を用いて行なつた。線量率は $7.1 \times 10^4 \text{ r/hr}$ である。真空中で照射する場合は、試料

を直径 0.9 cm のガラス管中に 10^{-4} mmHg 以下の減圧で溶封してから照射した。

2.3 重 合

試料を空气中で照射し真空中で重合する場合については前報に報告した。

真空中照射、真空重合の場合には breakable seal²⁾を用いてグラフト重合を行なつた。

3. 実験結果および考察

3.1 スチレン・メタノール系での重合

前報においては、前照射した木綿へのグラフト重合実験において、重合液としてはスチレン・メタノール・水

Fig. 1. Effect of grafting time on the grafting of styrene onto cotton in styrene-methanol mixture.

	Dose, Mrad	Grafting temperature, °C
○	14.0	50
×	14.0	30
●	1.4	50