オゾン酸化したポリプロピレンフィルムへのメタクリル酸メチルのグラフト共重合性におよぼす内部構造の影響

(1991 年 2 月 25 日 受理)

松 井 哲 治*・山 岡 昭 美**

ポリプロピレンフィルムをオゾン酸化することにより活性点を生成し、これにメタクリル酸メチルをグラフト共重合し、グラフト共重合に関する基礎的な知見を得た。また、グラフト共重合性におよぼす内部構造の影響を検討するため、ポリプロピレンフィルムを一軸または同時二軸延伸し、これにメタクリル酸メチルをグラフト共重合させた。これらの結果を結晶化度、微結晶粒子径、配向係数、ヒドロペルオキシド量および比表面積の観点から検討した。以上の実験によりつぎのことが判明した。

オゾン酸化およびグラフト共重合の開始機構は先に粉末ポリプロピレンに対して提出したのと同様である。しかし、全重合率およびグラフト率は粉末にくらべて低い値を示すが、グラフト効率はほぼ等しい値であった。分岐数は 10^{-2} オーダーであった。グラフト共重合の活性化エネルギーは $11.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。また、延伸したポリプロピレンフィルムのグラフト率は未延伸のものより大となった。これは延伸により結晶化度、配向係数、微結晶粒子径が大きくなるなど内部構造が緻密化され、メタクリル酸メチルの拡散が抑えられグラフトしにくくなるが、表面積の増大による活性点としてのヒドロペルオキシド量の増加の効果の方が大きく寄与するためと考えられる。

1 緒 言

著者らはポリエチレン、ポリプロピレン (PP) などのポリオレフィン粉末試料をオゾン酸化することにより分子鎖上にヒドロペルオキシドが生成し、これが活性点となってメタクリル酸メチル (MMA) をグラフト共重合し得ることから、オゾン酸化による酸化機構および重合開始機構を IR スペクトル、ESR スペクトルなどの測定により検討する¹⁾²⁾一方、オゾン酸化したポリオレフィン粉末試料への MMA のグラフト共重合性についての基礎的な知見を報告した³⁾⁴⁾。

グラフト共重合に際し、幹ポリマーの内部構造はグラフト共重合に影響をおよぼす重要な因子の一つである。幹ポリマーとしての PP の内部構造とグラフト共重合性の関係についての研究は少なく、Odor ら⁵⁾の γ 線照射した PP 繊維へ MMA をグラフトした報告がある程度である。すなわち、ペルオキシド量、結晶化度とグラフト率との相互の関係について詳細に検討しているが、同

一径の試料での比較でないことから、すべての試料にわたっての統一的な知見と考えにくい点もある。

本報告はオゾン酸化した PP フィルムに MMA をグラフト共重合し、グラフト共重合性に関する知見を得る一方、延伸による幹ポリマーの内部構造の変化がグラフト共重合性におよぼす影響を結晶化度、微結晶粒子径、赤外吸収スペクトルの偏光二色性、融解挙動、表面積などの測定により検討し、若干の知見を得たので報告する。

2 試料および実験方法

2.1 供 試 試 料

2.1.1 ポリプロピレン (PP) フィルム：市販品 (アイソタックチックタイプ、分子量 1.92×10^5 、密度 0.894、融点 $144 \sim 153^\circ\text{C}$) の厚さ $20 \mu\text{m}$ および $100 \mu\text{m}$ のもので、供試前に添加剤を除去するため、ソックスレー抽出器でアセトンを用いて 48 時間抽出後乾燥した。延伸フィルムは乾熱法二軸延伸装置を用いてつぎのように作成した。すなわち、一軸延伸の場合、 135°C で 5 分間予熱後、 130°C で延伸速度 $1600\% \text{ min}^{-1}$ で 2.5 倍または 3.5 倍の倍率で延伸 (一定幅) し、その後 135°C で 10 分間熱処理した。同時二軸延伸の場合、 130°C で 5 分間予熱後、 125°C で延伸速度 $1600\% \text{ min}^{-1}$ で 2.0 倍に延伸し、その後 130°C で 10 分間熱処理した。

2.1.2 メタクリル酸メチル (MMA)：市販一級品を常法により精製したものを用いた。

2.2 実験方法

2.2.1 オゾン酸化およびヒドロペルオキシドの定量：オゾン

神戸市立工業高等専門学校, 651-22 神戸市西区学園東町
** 姫路工業大学, 671-22 姫路市書写

- 1) J. Yamauchi, K. Ikemoto, A. Yamaoka, *Makromol. Chem.*, **178**, 2483 (1977).
- 2) J. Yamauchi, T. Matsui, K. Ikemoto, A. Yamaoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, submitted for publication.
- 3) 山岡昭美, 池本勲治, 松井哲治, 山内 淳, 日化, 1989, 1919.
- 4) J. Yamauchi, T. Matsui, K. Ikemoto, A. Yamaoka, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.
- 5) F. Geleji, L. Odor, *J. Polym. Sci., Part C*, **4**, 1223 (1963).

酸化およびヒドロペルオキシドの定量法は既報⁹⁾と同様に行った。すなわち、酸素気流中での無声放電によりオゾンが発生させ、試料をオゾン気流中（オゾン濃度 $30 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ ） 30°C で所定時間酸化した。ヒドロペルオキシドの定量はオゾン酸化した試料 0.5 g を 5 ml のベンゼン中に1時間浸漬して膨潤させ、これに2-プロパノール溶液（2-プロパノール 25 ml に氷酢酸 2 ml およびヨウ化ナトリウム 0.5 g を溶かしたもの） 10 ml を加え、 100°C で5分間還流後、 $1/50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ チオ硫酸ナトリウム水溶液で遊離ヨウ素を滴定し、ヒドロペルオキシド量を算出した。

2.2.2 グラフト共重合：オゾン酸化した試料 0.1 g を精秤（重量： W_1 ）し、MMA 5 ml （重量： W_2 ）とともに試験管に入れ、ドライアイス-メタノール浴中で凍結後、窒素置換を3回行い、管内を減圧下で封管した。その後所定温度で所定時間グラフト共重合を行った。重合生成物は多量のメタノール中で沈殿させ、濾過乾燥（重量： W_3 ）した。つぎに、重合生成物を7日間アセトン煮沸し、ホモポリマーを除去した。この際アセトンは一日一回入れ替えた。非抽出物は濾過乾燥し、これをグラフト物（重量： W_4 ）と見なした。全重合率（TC）、グラフト重合率（GP）、グラフト率（DG）およびグラフト効率（GE）を次式により算出した。

$$TC = \frac{W_3 - W_1}{W_2} \times 100 (\%) \quad (1)$$

$$GP = \frac{W_4 - W_1}{W_2} \times 100 (\%) \quad (2)$$

$$DG = \frac{W_4 - W_1}{W_1} \times 100 (\%) \quad (3)$$

$$GE = \frac{W_4 - W_1}{W_3 - W_1} \times 100 (\%) \quad (4)$$

2.2.3 分子量の測定と分岐数の算出：ポリプロピレンの粘度は Ubbelohde 型粘度計を用い、テトラリンを溶媒として 135°C で測定し、極限粘度は Huggins の式から求めた。ただし、Huggins の定数は $k' = 0.36$ を用いた。ついで分子量は Parrini の式⁶⁾から求めた。

$$[\eta] = 0.80 \times 10^{-4} M^{0.80} \quad (5)$$

ホモポリ（メタクリル酸メチル）の粘度は Ubbelohde 型粘度計を用い、メチルエチルケトンに溶媒として、 25°C で測定した。極限粘度は Huggins 式から求めた。ただし、Huggins の定数は $k' = 0.39$ を用いた。ついで分子量は次式⁷⁾により求めた。

$$[\eta] = 0.71 \times 10^{-4} M^{0.72} \quad (6)$$

分岐数は枝ポリマーの分子量がホモポリマーのそれと等しい⁸⁾として次式から求めた。

$$NB = DG \times \frac{MW_t}{MW_h} \times 10^{-2} \quad (7)$$

NB：分岐数

MW_t ：幹ポリマーの分子量

MW_h ：ホモポリマーの分子量

2.2.4 微細構造の決定：結晶化度は密度勾配管法を用い、次式により求めた。

$$\frac{1}{d} = \frac{x}{d_c} + \frac{1-x}{d_a} \quad (8)$$

x ：結晶化度

d ：比重

d_c ：結晶域の密度 (0.938)⁹⁾

d_a ：非結晶域の密度 (0.860)

微結晶粒子径の測定はX線回折の透過法を用い、赤道線上の回折強度を測定し、微結晶粒子径はその半価幅から次式¹⁰⁾を用いて算出した。

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (9)$$

D ：微結晶粒子径 (10^{-8} cm)

K ：Scherrer 定数 (0.9)

λ ：X線波長 ($1.542 \times 10^{-8} \text{ cm}$)

β ：半価幅 (rad)

θ ：Bragg 角

なお、X線回折計は理学電機(株)製 Geiger flex を用い、測定条件はつぎのとおりである。

X-ray tube	Cu (Nifilter)
Tube voltage	30 kV
Tube current	15 mA
Scanning angle	$2\theta = 5^\circ \sim 40^\circ$
Scanning speed	$0.5^\circ \text{ min}^{-1}$

2.2.5 熱測定：Perkin-Elmer 社製 DSC-1 B 型示差走査熱量計を用いて測定した。測定条件をつぎに示す。

Sample weight	10 mg
Range	$8 \text{ mcal} \cdot \text{s}^{-1}$
Scanning speed	$10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

2.2.6 偏光赤外吸収スペクトル測定法：(株)島津製作所製赤外吸収スペクトル装置 IR-27 G 型を用い、偏光プリズムを光源と試料間に設置して延伸方向に対して平行および垂直方向の吸収強度を測定し、ベースライン法により赤外二色比を求めた。配向係数は次式により算出した。

$$f_D = \frac{D-1}{D+2} \frac{2}{3 \cos^2 \theta - 1} \quad (10)$$

ただし、 $D = D_{||} / D_{\perp}$

f_D ：配向係数

D ：赤外二色比

$D_{||}$ ：延伸方向に対し平行な偏光赤外を入射した場合の吸光度

$D_{\perp}$ ：延伸方向に対し垂直な偏光赤外を入射した場合の吸光度

θ ：遷移モーメントと分子鎖軸のなす角

6) P. Parini, F. Sebastiano, G. Messina, *Markromol. Chem.*, **38**, 27(1960).

7) S. N. Chinai, J. D. Matlack, A. L. Resnick, R. J. Samuels, *J. Polym. Sci.*, **17**, 391(1955).

8) W. Cooper, G. Vaughan, R. W. Madden, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 329(1959).

9) 田畑米穂, 高分子, **9**, 889(1960).

10) P. Scherrer, *Görringen Nachrichten*, **2**, 98(1918).

3 実験結果および考察

3.1 グラフト共重合におよぼすオゾン酸化時間の影響

まず, MMA のグラフト共重合におよぼすオゾン酸化時間の影響を調べた。実験に使用したフィルムは厚さ 20 μm の未延伸フィルムである。所定時間オゾン酸化したフィルムに MMA を 60 $^{\circ}\text{C}$ で 60 分グラフト共重合したときの全重合率 (TC), グラフト重合率 (GP), グラフト率 (DG), グラフト効率 (GE), ホモポリマーの分子量 (MW_h) および分岐数 (NB) とオゾン酸化時間の関係を表 1 に示す。

オゾン酸化していない PP フィルムではグラフト共重合は起こっておらず, オゾン酸化することによってグラフト共重合が開始することがわかる。また, オゾン酸化時間が増加するとともに TC , GP , DG は増加しているが, GE は減少している。この結果は粉末試料を用いた場合と同様の傾向を示している。

これらのことよりフィルムの場合も粉末と同様の機構⁴⁾でグラフト共重合が進行していることが推測される。すなわち, まずオゾンにより PP 中の水素引き抜きが起こり, ただちに酸素分子と反応してペルオキシラジカルが生成する。

このペルオキシラジカルはポリマー中の他の水素を引抜くことによってヒドロペルオキシドとなり, 同時に生成したアルキルラジカルはただちに酸素と反応してペルオキシラジカルとなる。

なお, 連鎖の停止はペルオキシラジカルの再結合によりケトンやアルコールのような不活性物を生成する。

つぎに, 生成したヒドロペルオキシドは加熱によってアルコキシルラジカルとヒドロキシルラジカルに分解する。

このアルコキシルラジカルおよびヒドロキシルラジカルが活性点となって MMA の重合を開始し, それぞれグラフトポリマー, ホモポリマーが生成する。

MW_h はオゾン酸化時間とともに小さくなっている。これはオゾン酸化時間が長くなると, 重合時の活性点として働くアルコキ

シルラジカルが増加し, 分子鎖が長く成長しきらないうちに不均化により反応が停止するためと思われる。また, NB の値はオゾン酸化時間とともに大きくなるが, 60 分以上ではほぼ一定となっている (2×10^{-2})。

3.2 グラフト共重合におよぼす重合時間, 重合温度の影響

厚さ 20 μm の未延伸 PP フィルムを 60 分オゾン酸化し, 所定の重合温度で所定時間グラフト共重合したときの TC , GP , DG , GE および MW_h と重合温度, 重合時間の関係を表 2 に示す。

重合時間が長くなるほど, 重合温度が高くなるほど TC , GP , DG は大きくなっている。これは式 (15) が進行し, グラフトポリマー, ホモポリマーがともに増加するためであるが, とくに重合温度が高いほど式 (15) の進行が大となる。一方, GE は小さくなっている。この理由は幹ポリマーに一端を固定された枝ポリマーと両端が自由なホモポリマーの動きやすさの差が, 温度が高く時間が長くなるほど顕著に現れてくるためであると思われる。

また, 重合時間が長くなり, 重合温度が高くなるとともに MW_h が増加しており, 枝ポリマーの分子量も増加していることが推測される。 NB の値は 10^{-2} オーダーで, 重合時間が長くなるほど, 重合温度が高くなるほど大きくなっている。これらの値を粉末試料の場合⁴⁾とくらべると, ほぼ半分となっている。

つぎに, 各温度における初期のグラフト共重合速度の自然対数と絶対温度の対数の逆数をプロットし, その勾配から見かけの活性化エネルギーを求めた。その結果, この系のグラフト共重合において 11.9 kcal $\cdot\text{mol}^{-1}$ という値が得られた。この値は Kucharski ら¹¹⁾が空気酸化した PP フィルムへ MMA をグラフト共重合したときの値 (12 kcal $\cdot\text{mol}^{-1}$) とよく一致している。

3.3 グラフト共重合におよぼす PP フィルムの厚さの影響

ここで, PP フィルムへの MMA のグラフト共重合性を厚さの異なる試料について調べた。用いた試料は厚さが 20, 100 μm の未延伸フィルムで, 60 分オゾン酸化し, 60 $^{\circ}\text{C}$ で 60 分グラフト共重合したときの TC , GP , DG および GE を表 3 に示す。

厚さが 100 μm のフィルムは 20 μm のものに比べて, GE はほぼ同じであるが, TC , GP , DG の値は低くグラフト共重合性が悪いことがわかる。これらを PP 粉末試料の場合 (オゾン酸化 60 分の場合, TC 40%, DG 232%, GE 63%⁴⁾) とくらべると, TC , DG の値はともにかなり小さいが, GE の値はほぼ等しい。

Odor, Geleji ら¹²⁾は γ 線照射法におけるグラフト共重合の進み

Table 1 Influence of the ozone-oxidation time on the ability of the graft copolymerization of methyl methacrylate onto unstretched polypropylene films

Ozone-oxidation time (min)	TC (%)	GP (%)	DG (%)	GE (%)	MW_h ($\times 10^6$)	NB ($\times 10^{-2}$)
0	0.0	0.0	0	—	—	—
30	2.6	1.8	85	69	4.63	1.57
60	3.5	2.4	114	69	3.71	1.96
90	4.9	2.6	120	52	3.52	1.94
120	5.9	2.8	130	47	3.20	2.00

Thickness of PP film : 20 μm , Polymerization : 60 $^{\circ}\text{C}$, 60 min.

11) M. Kucharski, A. Szanecka, *Chem. Stosow.*, Ser A, [A] 13(1), 61(1969); *Chem. Abstr.*, 72(2), 4014 s.

12) L. Odor, F. Geleji, *Khim. Volokna*, 2, 18(1961).

Table 2 Influence of the polymerization time and polymerization temperature on the ability of the graft copolymerization of methyl methacrylate onto unstretched polypropylene films

Graft copolymerization		<i>TC</i>	<i>GP</i>	<i>DG</i>	<i>GE</i>	<i>MW_h</i>	<i>NB</i>
Temp (°C)	Time (min)	(%)	(%)	(%)	(%)	($\times 10^6$)	($\times 10^{-2}$)
50	30	1.4	1.0	46	71	2.93	1.03
	60	1.5	1.0	47	70		
	90	2.8	1.9	91	68		
	120	4.0	2.6	120	65		
60	30	1.4	1.4	64	71	2.93	1.40
	60	3.5	2.4	114	69	3.71	1.96
	90	5.3	3.2	152	62	4.05	2.14
	120	7.1	4.3	201	61	4.33	2.97
70	20	2.2	2.2	70	65	3.82	3.45
	40	4.0	2.7	121	67		
	60	7.0	4.3	207	62		
	80	9.0	5.5	264	62		

Thickness of PP film : 20 μ m, Ozone-oxidation time : 60 min.

Table 3 Influence of the thickness of the polypropylene film on the ability of the graft copolymerization of methyl methacrylate onto unstretched polypropylene films

Thickness of the film (μ m)	<i>TC</i> (%)	<i>GP</i> (%)	<i>DG</i> (%)	<i>GE</i> (%)
20	3.5	2.4	114	69
100	2.8	2.1	96	71

Ozone-oxidation time : 60 min, Polymerization : 60 °C, 60 min.

具合を染色した PP フィルム, 単繊維の断面を顕微鏡により直接観察し, グラフト共重合が表面で起こり始め, その後内部へ進んでいくこと, および薄いフィルム (厚さ 0.1 mm) は直径 2 mm の単繊維のようなより厚いものよりも速くグラフトすることを報告している。本実験の結果も同様な傾向を示しており, フィルムの厚さもグラフト共重合に大きな影響をおよぼしているものと思われる。すなわち, グラフト化が試料表面から始まり, その後内部へ進行していくが, 厚い試料ほど MMA モノマーの試料内部への拡散が困難であり, その結果グラフト共重合値は低くなる。また, 重合の開始点となるヒドロペルオキシドの生成量は比表面積の大きさの影響を受けるものと考えられるが, これについては後述する。

3.4 グラフト共重合におよぼす幹ポリマーの内部構造の影響

グラフト共重合におよぼす幹ポリマーの内部構造の影響を調べるために, まず, 厚さ 100 μ m の未延伸 PP フィルムを延伸し, 内部構造の異なるフィルムを作成した。作成した延伸フィルムの物性を表 4 に示す。ただし, 供試フィルムは延伸の都合上厚さ 20 μ m のものでなく 100 μ m のものを使用した。また, DSC を用いて測定した融解挙動を図 1 に示す。

一軸延伸においては延伸倍率とともに結晶化度, 粒子径とも大きくなっており, 延伸により結晶化が進行したことがわかる。これは DSC 曲線にも現れており, 融解ピーク温度が高く, ピーク幅も鋭くなっている。また, 延伸倍率 3.5 倍のものは低温側に小さな肩を生じており, 高延伸により分子鎖の再配列が進んだことをうかがわせる。一方, 二軸 2 倍延伸においては結晶化度は一軸延伸における 2.5 倍と 3.5 倍の中間の結晶化度となっている。また, DSC のピーク温度, ピーク幅は無延伸フィルムと一軸 2.5 倍延伸したフィルムの中間となっている。この理由は, 一般に高倍率の一軸延伸試料において見られるように, 延伸により成長した結晶がさらに延伸したためについに破壊される現象が起こっているものと考えられる。

このように延伸によって結晶化度, 微結晶粒子径, 配向係数とも大きくなっていることが確認された。

つぎに, 厚さ 100 μ m の未延伸 PP フィルムおよびそれらを延

Table 4 The properties of the polypropylene films

Stretching ($\times$ ratio)	Thickness (μ m)	Crystallinity ^{a)} (%)	Crystalline size ^{b)} ($\times 10^{-8}$ cm)	Coefficient of orientation at 998 cm ⁻¹ ^{c)}
Unstretched	103.6	45.9	33	0.02
Uniax. ($\times 2.5$)	69.0	53.6	164	0.20
Uniax. ($\times 3.5$)	52.0	61.2	171	0.37
Simul. biax. ($\times 2.0$)	16.3	59.9	191	0.01

a) Density gradient method.

b) X-Ray diffraction method.

c) Infrared dichroism.

Fig. 1 DSC curves for stretched polypropylene

a : Unstretched, b : Uniaxially stretched ($\times 2.5$),
c : Uniaxially stretched ($\times 3.5$), d : Simultaneously biaxially stretched ($\times 2.0$)

伸したフィルムに MMA をグラフト共重合した結果を表 5 に示す。

延伸したフィルムの方が未延伸のものより *TC*, *GP*, *DG*, *GE* とも高く、延伸によりグラフト共重合が促進されているようにみえる。また、オゾン酸化時間とともに *TC*, *GP*, *DG* は高くなっており、一方 *GE* は小さくなっている。これらの結果を説明するために、延伸による内部構造の変化とグラフト共重合性の関係について検討した。

まず、延伸により向上する結晶化度がグラフト共重合性にどのように影響するであろうか。図 2 に結晶化度とヨウ素酸化滴定法によって求めた単位面積当りのヒドロペルオキシド量の関係を示す。

単位面積当りのヒドロペルオキシド量は延伸による結晶化度の

Fig. 2 Content of hydroperoxide plotted against crystallinity

○ : Unstretched, △ : Uniaxially stretched ($\times 2.5$),
□ : Uniaxially stretched ($\times 3.5$), ● : Simultaneously biaxially stretched ($\times 2.0$)

増加とは無関係に一定であることがわかる。このことはオゾン酸化が非晶領域で行われることを示している。

PP フィルムを延伸することにより結晶化度、結晶粒子径、配向係数が向上するが、これらの PP フィルムをオゾン酸化しても結晶領域はほとんど影響を受けず、非晶領域のみが強化される。したがって、延伸による結晶化の促進はオゾン酸化によるヒドロペルオキシド生成には影響をおよぼさない。

ここで、グラフト化が試料表面から進むとして、比表面積とグラフト共重合性の関係を詳細に検討した。図 3 に厚さ $100\ \mu\text{m}$ の PP フィルムを一軸または同時二軸延伸したフィルムの見かけの比表面積 ($\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$) とヒドロペルオキシド量の関係を示す。

フィルムの延伸の有無、その方法、倍率に関係なくヒドロペルオキシドが比表面積、オゾン酸化時間に比例して生成していることがわかる。つまりグラフト共重合の活性点となるヒドロペルオキシドは結晶化度とは無関係にフィルムの表面積に比例して生成していることがわかる。したがって、ヒドロペルオキシド量は比表面積の小さな未延伸フィルムが最も小さく、グラフト化しにくいことがわかる。

つぎに、単位表面積あたりのグラフト量を結晶化度に対してブ

Table 5 Influence of the stretching methods and the stretching ratio on the ability of the graft copolymerization of methyl methacrylate onto the stretched polypropylene films

Ozone-oxidation time (min)	Stretching ($\times$ ratio)	<i>TC</i> (%)	<i>GP</i> (%)	<i>DG</i> (%)	<i>GE</i> (%)
60	unstretched $100\ \mu\text{m}$	2.8	2.1	96	71
	uniax. ($\times 2.5$)	3.4	2.4	108	70
	uniax. ($\times 3.5$)	3.7	2.7	127	74
	simul. biax. ($\times 2.0$)	10.8	9.9	429	84
120	unstretched $100\ \mu\text{m}$	3.8	2.2	104	59
	uniax. ($\times 2.5$)	4.0	2.5	121	63
	uniax. ($\times 3.5$)	4.5	2.9	138	64
	simul. biax. ($\times 2.0$)	13.8	11.3	537	82

Polymerization temperature : $60\ ^\circ\text{C}$, Polymerization time : 60 min.

Fig. 3 Content of hydroperoxide plotted against specific surface area

○ : Unstretched, △ : Uniaxially stretched ($\times 2.5$),
□ : Uniaxially stretched ($\times 3.5$), ● : Simultaneously biaxially stretched ($\times 2.0$)

ロットし、図4に示す。

一軸延伸フィルムでは延伸とともにグラフト量は低下している。二軸延伸は一軸延伸にくらべてその低下が少ない。これはフィルムがオゾンにより攻撃されるのは表面からであり、オゾン分子が小さいため結晶化度が高くなっても容易に非晶領域に入り込むことができ、ヒドロペルオキシド量が表面積に依存して増加する。しかし、グラフト共重合の場合、オゾン分子にくらべて大きな MMA モノマーの拡散浸透が結晶領域の増加によって妨げられるため、グラフト重合量は低下する。二軸延伸にその効果が小さいのは二軸延伸により非晶領域における分子鎖間隔が引き上げられるためであると考えられる。

また、表4に示されているように配向係数も結晶化度とともに比例して増加していることから、配向係数もグラフト共重合性に影響をおよぼしていないことがわかる。

3.3 で示した TC , DG の値が PP 粉末 (100 メッシュのふるいを通過したもの) よりフィルムの方が低い理由は、表面積の違いが大きく影響したためと思われる。

以上のことから、延伸によりグラフト共重合性が増加しているように見えるのは、表面積が増加するためにヒドロペルオキシド

Fig. 4 Weight of MMA monomer graft-copolymerized per surface area plotted against crystallinity

○ : Unstretched, △ : Uniaxially stretched ($\times 2.5$),
□ : Uniaxially stretched ($\times 3.5$), ● : Simultaneously biaxially stretched ($\times 2.0$)

量が増えることによる効果の方が、結晶化が促進されグラフト化が抑制される効果より大きいためであろう。

4 結 論

オゾン酸化 PP フィルムへの MMA のグラフト共重合においては、粉末における場合と同様な機構でグラフト共重合が進むことがわかった。グラフト率は粉末にくらべて低いが、グラフト効率はほぼ同じである。また、分岐数は 10^{-2} オーダーである。

延伸したフィルムの場合、延伸により結晶化度、微結晶粒子径、配向係数が向上するなど内部構造の緻密化が見られるが、これのオゾン酸化により生成するヒドロペルオキシド量はフィルムの比表面積のみに依存し、内部構造の緻密化の影響は見られなかった。

さらに、延伸したフィルムに MMA をグラフト共重合した場合グラフト重合率、グラフト率は向上する。これは延伸により内部構造が緻密化され、MMA の拡散が抑えられグラフトしにくくなるが、表面積の増加による活性点増加の効果の方が大きく寄与するためである。

Influence of the Inner Structures of Polypropylene Film on the Ability
of the Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate
onto Ozone-oxidized Polypropylene Film

Tetsuji MATSUI* and Akiyoshi YAMAOKA**

*Kobe City Colledge of Technology ; Gakuen Higashimachi, Nishi-ku,
Kobe-shi 651-21 Japan*

*** Himeji Institute of Technology ; Shosha, Himeji-shi 671-22 Japan*

After the activation of polypropylene film by ozone-oxidation, methyl methacrylate was graft copolymerized onto it.

The mechanism of ozone-oxidation and initiation of graft copolymerization was similar to that of the powdered polypropylene reported previously. The total conversion and the degree of grafting were smaller than those for the powdered polypropylene, on the other hand, the graft efficiency was nearly equal to it. The number of branch was 10^{-2} order. The activation energy of the graft copolymerization was $11.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Methyl methacrylate was graft-copolymerized onto uniaxially stretched or simultanuously biaxially stretched polypropylene films in order to examine the influence of the inner structures on the ability of the graft copolymerization. The degree of grafting for stretched polypropylene film was higher than that for unstretched one.

These results were discussed from the view points of crystallinity, crystallite size, coefficient of orientation, content of the hydroperoxide, and the specific surface area.