グラフト重合

松 田 竜 夫*

Graft Copolymerization

Tatsuo MATSUDA

I. ま え が き

グラフト重合の研究は 1952 年頃から活発になり主として化学的方法で合成されていたが、1956 年頃放射線照射による方法が出現した。概して放射線化学の企業化に対しては批判的であるが、グラフト重合に関する限りでは、必要線量も比較的少なく簡単な操作で多種多様のものが合成できることから、企業化の公算の高いものと見なされて¹⁾研究も飛躍的に進んだ。かくして近年のグラフト重合の研究は放射線照射法を中心に発展した観さえあるが、線源コストの高いこと、施設に多額の経費を要すること、放射線工学の研究のおくれなどから、早急の企業化は特殊のものを除いては実現されていない。しかしながら、放射線照射法で得られた諸知識が類似の反応機構の紫外線照射法、熱酸化法などの研究に拍車をかけた功績は大きい。グラフト重合についてはすでに多くの総説²⁾があり、これらとの重複をできる限りさけて、放射線照射法を中心にして最近の研究を述べることにする。

グラフトポリマーの目的が多種多様で、特定のポリマーには特定のグラフト方法があるので、その合成法も多岐にわたっている。しかし合成の根本原理は幹ポリマーに活性中心をつくって第 2 のモノマーを重合することにある。活性中心を作る方法でグラフト重合法を大別すると、(1) 化学的な方法、(2) 光照射による方法、(3) 放射線照射による方法、(4) 機械的な方法がある。機械的な方法は主としてビニルモノマー存在下でのゴムの素練りによるもので、生成物はブロックポリマーである。本稿からは割愛した。

II. 化学的な方法

1. 連鎖移動による方法 ポリマーの存在下でビニルモノマーの重合を行うとき、生成したラジカルがポリ

マーに移動してポリマーラジカルができ、モノマーの重合を開始してグラフトポリマーを生成するが、当然ホモポリマーも競争的に副生する。Schonfeld³⁾ はポリエステルへのグラフト重合について典型的実験を行っている。第一段階で反応性を有する原子を含み重合度既知のポリエステルを、ペンタエルスリトールジプロマイドとアジピン酸から合成し、第二段階でアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤としスチレン (St) を重合した。反応生成物を分別抽出してポリスチレン (PSt)、未反応ポリエステル、グラフトポリマーの三成分に分け、グラフトポリマーはエステル交換反応で分枝の PSt を離して、その重合度がホモポリマーと類似することを確認した。一方、モデル物質としてペンタエルスリトール・ジプロマイド・ジアセテートエの St の連鎖移動定数 C_s を測定した。グラフトポリマー生成の反応機構が連鎖移動であれば次式が成立つ。

$$\frac{1}{D.P.} = C_s \frac{[S]}{[M]} + \frac{1}{D.P.}_0$$

$[S]/[M]$ が同じときの、 $\frac{1}{D.P.}$ モデル物質とポリエステル存在で得た PSt の重合度はグラフトポリマーの分枝の PSt ときわめて類似するので、モデル物質の C_s をグラフト重合に適用することもでき、ポリエステルは反応性原子によって連鎖移動していることも証明できる。また PSt の重合度と分子量、 C_s およびポリエステルの使用量とから、グラフトの頻度はポリエステルの 23,200 単位当り 1 回であることが計算できる。この報文のグラフトポリマーから分枝を離す反応は、他のポリエステル、ポリアミド、ポリウレタンとビニルモノマーとのグラフトポリマーにも利用できるであろう。グラフト効率を良くするには連鎖移動する場の反応性が高く、その数の多いポリマーを用いることが必要である。Bamford ら⁴⁾ は、末端にアミン基をもつポリマー（ブロックポリマーが生成する）や二重結合をもつポリマー（グラフトポリマー）の存在下でのアクリロニトリル (AN) の不均一

* 名古屋工業技術試験所（名古屋市北区平手町 1）

系重合を行って動力学的解析をし、大津⁹⁾は有機ジスルフィド、とくにテトラエチルチウラムジスルフィド (1) を重合開始剤または移動剤として St を重合させて末端にイオウ化合物を含むポリマー (2) を合成し、この含イオウポリマーを重合開始剤としてメタクリル酸メチル (MMA) や AN を光重合してブロックポリマーを合成

した。MMA の重合速度は (2) の濃度の 1/2 乗に比例し、重合度の 1/2 乗に逆比例する。(2) のモデル物質であるジチオカルバミン酸メチルは、St, MMA, AN の光重合のすぐれた光増感剤になる。また、(2) の存在下で酢酸ビニル (VAc) を光重合すると 70% 以上の好効率でブロックポリマーができ、これをケン化すると、PSt-ビニルアルコール (VA) ブロックポリマーができ、さらにアセチル化、ホルマル化、ブチラール化した。Gluckman, Fox¹⁰⁾ は動力学的解析によってグラフト効率と分子量に関する計算式を、モノマーの重合反応の諸定数、重合開始速度、モノマーのポリマーへの重合率、連鎖移動する場の濃度減少から導き、次に、連鎖移動の活発なポリマーとしてメルカプタン基のぶら下った PMMA を合成し、この存在で St を重合し、実験値は理論式と一致した。

ホモポリマーの副生を少なくする方法に乳化系グラフト重合がある。重合反応は膨潤したラテックスの粒子中でのみ進み、モノマーの小滴中ではおこらない。Shashoua¹¹⁾ は、第一段階でジビニルベンゼンで架橋した PSt や PMMA、メチレンビスアクリルアミドで架橋した PAN のミクロゲルを作り、これに St と AN を乳化重合した。一般に、グラフトポリマーとホモポリマーの重合にあずかったモノマーを定量することはやっかいな問題であるが、この場合は超遠心法とミクロゲルの $[\eta]$ の測定から容易に判別することができる。すなわち、分散媒に生じたホモポリマー (線状ポリマー) は超遠心の沈降図形から分り、ミクロゲルの $[\eta]$ は小さく、この中でグラフトポリマーが生成しても $[\eta]$ は大して変化しないが、ホモポリマーを生ずるといちじるしく増大する。その結果、100% のグラフト効率が、第一段階で使った開始剤を第二段階の重合に残さないこと (第一段階の重合後エイジングか透析によって開始剤を除く) や第二段階の熱重合を防ぐことで達することができ、興味あることにはグラフト重合は第一段階で生成した捕捉ラジカルで開始され、しかもこのラジカルは 100 日以上

の寿命を有する。Berlin⁹⁾ はメタクリル酸ブチル・メタクリル酸 (MAA) 共重合体への塩化ビニル (VCl) のグラフトポリマーを過硫酸アンモニウムを開始剤とした乳化重合で得、重合温度の高いときや連鎖移動剤を加えたときには収率は悪くなって、分枝の長さも小さくなり、一方モノマー/ポリマーの比が大きいときは収率も増し分枝の長さも大きくなる。幹ポリマーと分枝の逆のグラフトポリマーも合成し、両グラフトポリマーの熱的性質や溶解性を比較した。同じような方法で、PVC への St, 合成ゴムへの St, 三次元構造へのグラフトポリマーを合成して諸性質を測定した。

PVA 存在下で VAc を重合するときのグラフトポリマーの生成については、わが国においても研究されているが⁹⁾、Hartley は¹⁰⁾、グラフトポリマーの生成を濁度測定とペーパークロマトグラフィー (吸着とパーチション) で測定し、次にカラム法で分別した。PVA の量をかえて重合したポリマーから、PVA 含有量の高い水溶性のもの、低い含有量の水不溶性のグラフトポリマーを得、前者は反応の初期において触媒ラジカルと PVA との移動で、後者は反応の後期において生長中の PVAc ラジカルと PVA との移動で生じたラジカルから開始されたものと考えた。またグラフトポリマーの赤外線吸収から、分枝は PVA の OH 基の炭素に結合していることを証明した。

天然ゴムとビニルモノマーとのグラフト反応については詳しく研究されている。St や MMA のグラフト重合について、過酸化ベンゾイル (BPO) を開始剤としたときはグラフトポリマーを生成するが、AIBN のときは生成しない¹¹⁾。これは開始剤ラジカルの直接ゴム分子への攻撃に難易があるためと解されており¹²⁾、岡村ら¹³⁾ は PMMA-St 系について、開始剤の相違によるグラフト効率は天然ゴムのときはどいちじるしくないが、温度の高いときには、過酸化ウロイル > BPO > AIBN の順に低下することを認めた。箕浦らは、天然ゴムと St¹⁴⁾、MMA¹⁵⁾ 系の溶液重合で、モノマーの重合速度の実験式・ゴムに対する移動定数、グラフト効率を求め、動力学的解析によって、重合速度とグラフト効率に関する計算式を導き実験との一致を見た。この式でグラフトポリマーの分枝の分子量とホモポリマーの分子量が等しいと仮定しているが、これを実験的に確認した¹⁶⁾。Kobryner¹⁷⁾ は、天然ゴム-MMA 系について、ホモポリマーの分子量はグラフトポリマーの分枝より大きいこと、したがって、グラフトポリマー生成の停止反応はゴムラジカルと生長中の PMMA ラジカルとの反応でおこるとして反応機構を導いた。山路¹⁸⁾ は天然ゴムラテックス中で

のビニルピリジンの重合をパーオキサミン系開始剤を用いて行い、75%以上の効率でグラフトポリマーを得、このグラフトラテックスは接着剤として良好であるという。

2.* ポリマーラジカルによる方法 St と *l*-イソプロピルスチレンとの共重合、または PSt の塩化イソプロピルによるアルキル化によってイソプロピル基をもつ PSt をつくり、これを酸素で酸化するとヒドロペルオキシド (HPO) ができる。この HPO をもつポリマーの存在で MMA を熱重合すると PSt への MMA のグラフトポリマーが生成し¹⁹⁾、河合ら²⁰⁾はホモポリマーの副生を防ぐため AN をレドックス乳化重合した。Smets ら²¹⁾は、MMA と酢酸イソプロペニルの共重合体 (1) を作り、アセチル基を加水分解して OH 基 (2) にし、過酸化水素で酸化 (3) する方法や、10°C 以下の温度で PMMA

水溶液を電気分解する方法で、HPO をつくり、アクリルアミド (AM) を重合してグラフトポリマーを合成した。

ペルオキシドはポリマーの種類によっては熱酸化によって容易に生成できる。Natta ら²²⁾は、ポリ- α -オレフィンの接触酸化や自動酸化によって HPO 化した。ポリプロピレン (PP) の第3級炭素原子に結合した水素は反応性に富み、70~80°C 以下で酸素または空気で酸化すると分解を伴わないで HPO 化できる。反応は結晶性のアイソタクチックポリマーでは結晶の表面か、表面下の無定形領域で起り、ステレオブロックやアタクチックポリマーではより深い位置でおこる。溶解性と酸素の拡散速度による。たとえば、厚さ 0.016 mm の結晶性 PP を空気圧 3 atm, 70°C で 5 hr 加熱すると自動酸化して、ポリマーの酸素量はペルオキシドとして 0.035% になり、この程度以下の酸化では PP の機械的強さの低下はもとの 1/10 以下である。反応は表面でおこるので、繊維のような表面積/容積比の大きいものでは前記のフィルム約 10 倍の酸素量であっても、機械的強さの低下は少なく、また反応圧の影響はそれ程問題にならない。固体状態で酸化するときは HPO の分布が不均一であるので、均一性を得るには溶液状態で酸化すればよ

い。PP をクメンにとかし、クメンヒドロペルオキシドを触媒とし空気を吹き込む方法が取られ、反応速度も大きい。熱酸化による方法はアタクチック PSt の HPO 化にも適し、St 100 単位当り 6~12 の HPO 基を導入しても機械的強さは変わらない。また、一部分結晶化したポリブテンでは開始剤を含んだ溶液に容易に膨潤するので空気で均一な反応が起る。

このようにして作った HPO 化したポリマーは、グラフト反応によって表面の性質を改善することができ、表面積 1 m² 当り、0.01~0.02 g の酸素を含むポリマーでは重合条件によって、0.01~0.1 mm のグラフトポリマー層ができる。70°C での純 MMA, 75°C での MMA-トルエン溶液を用いたときのグラフト反応が報告されており、PP, C₂~C₃ ポリマー、ポリイソブチレンへの St, VCl のグラフトポリマーの性質が記載されている。

HPO 基と同様パーエステル基を幹ポリマーに作れば、ビニルモノマーとの加熱で容易にグラフト反応がおこる。パーエステル基導入の有名な方法に、PMMA を五塩化リンで一部塩素化した後、*t*-ブチルヒドロペルオキシド²³⁾や過安息香酸²⁴⁾とエステル化する方法がある。最近 Smets ら²⁵⁾は、AIBN の存在下で紫外線照射によって、メチルアクリレートと塩化アクロイルの共重合体をつくり、*t*-ブチルペルオキシドとエステル化して、メチルアクリレートと *t*-ブチルパーアクリレートの共重合体 $\sim\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{OC}_4\text{H}_9)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}_3)-\text{CH}_2\sim$ (4) を合成した。この共重合体の分解の活性化エネルギーは約 30 kcal/mol で O-O 結合の切断に相当する値である。この存在下での St の重合を 75°C における希薄溶液で行い、St の重合速度はポリマー濃度の 0.485 乗とモノマー濃度の 1 次比例する結果を得た。なお、パーエステルの分解で、ポリマーラジカルと共に *t*-ブチルオキシラジカルが生成してホモポリマーを副生する。St の全重合速度 R_p とグラフト重合速度 R_g を比較すると、パーエステル濃度の低いときは R_g は R_p の約 1/2 であるが、パーエステル濃度の高いときは R_g は R_p よりいちじるしく低く、ポリマーラジカル間の結合や、モノマーとの連鎖移動によって、グラフト重合すべきラジカルが消失するものと解せられている。

ポリマーを直接ラジカル化する方法として、Mino ら²⁶⁾はセリウム塩にアルコール、チオール、アルデヒド、アミン類のような還元剤を作用させると、次のアルコールの例のように、

ラジカルを生じ、還元剤が PVA, セルロース, デンプンなどのようなポリマーであり、同時に AN, AM, アクリル酸メチルのようなビニルモノマーが存在するとグラフトポリマーを生成することを見出した。この方法を応用し藤掛, 井本ら²⁶⁾は VCl と VAc 共重合物のケン化物に、クロロブレンやブタジエンの存在下で油性セリウムを作用してグラフトポリマーを合成した。

3. 幹ポリマー上の官能基でモノマーを重合する方法

疎水性の幹ポリマーに親水性を与えるため、エチレン

酸素と結合して開環重合する性質が利用

され、古くにはナイロンを加圧下で

エチレンオキシドと反応さす方法²⁷⁾, St と VAc の共重合体を加水分解してアセチル基を OH 基にしてエチレンオキシドと反応さす方法²⁸⁾などが見られるが、最近では Weiss ら²⁹⁾の報告がある。この方法では、BPO を開始剤として St とジメチルマレートの共重合体を作り、金属ナトリウムを触媒としてエタノールアミンを反応させてエステル基をエタノールアミドにかえ、このポリマーでエチレンオキシドを開環重合さすと水分散性を与えるグラフトポリマーができる。

同様に, St と酢酸アリルの共重合体をつくり, 加水分解した後エチレンオキシドを反応させても, 水分散性のグラフトポリマーができる。

三枝ら³⁰⁾はポリエチレングリコールをナトリウムと反応させてアルコラートを作り, これと AN を低温重合させてブロックポリマーを合成した。

また COOCH₃, COOH, NH₂ のような官能基を有するビニルポリマーはカプロラクタムを重合させてナイロン-6の側鎖を枝つぎすることができる。Chapman³¹⁾は

St-アクリル酸メチル, St-無水マレイン酸, St-アクリル酸の共重合体に水を触媒として 220~250°C でカプロラクタムを重合させた。幹ポリマーの重合度の低いときや, アクリル酸メチル含有量の高いときには可溶性のグラフトポリマーができ, 重合度の高いときは架橋として不溶性のコポリマーができる。また, St 含有比の大きいときは反応はほとんど起らないし, St-無水マレイン酸, St-アクリル酸のときは常に不溶性の生成物であった。グラフトポリマーの構造の次のようであろう。

また鶴田ら³²⁾は, ポリエチレングリコールを酸化して末端に COOH 基を有するポリマーにし, この存在でカプロラクタムを重合してブロックポリマーを得た。

4. 官能基でポリマー同志を結合さす方法 ラジカル重合で MMA, St, AN と少量のメタクリル酸-β-イソシアナートエチルとの共重合体 (1) をつくり, 一方ナトリウムアミドを開始剤とし -33°C, 液安中で St を重合させて片方の末端にのみ アミノ基を有する PSt (2) をつくり, (1) と (2) を不活性溶剤中で室温で反応さすと高収率でグラフトポリマーができる³³⁾。

III. 紫外線照射による方法

従来, 紫外線照射法では主として, まずモノマーを紫外線照射してポリマーラジカルを作り, 第2のモノマーに注加して重合させる方法が用いられ, 生成物はブロックポリマーである。懸濁法³⁴⁾と流動法³⁵⁾とがあって, 流動法は光増感剤を含むモノマーを紫外線の焦点を集めた毛細管中を通してポリマーラジカルを作り, 毛細管の先にある受器中の他のモノマーに注下する。この方法で, PSt-アクリル酸ブチルまたは AN, ポリアクリル酸ブチル-2-ビニルピリジンのブロックポリマーが合成された。

ところが, 放射線照射法の出現するに及んで, この操作を応用したグラフトポリマーの合成が重要視されるようになった。反応機構は放射線照射法に類似し, 光増感剤から生じたラジカルがポリマーから水素を引抜いてポリマーラジカルが生成し, モノマーの重合を開始する。

1957 年 Oster ら³⁶⁾はベンゾフェノンを含むゴムのフィルムを薄い層の AM 水溶液に接触させた状態で紫外線を照射してゴムに PAM をグラフトさせ, Cooper ら³⁷⁾はゴムラテックス中で 1% の 1-クロルアントラキ

ノンを光増感剤として MMA や St を重合させてグラフトポリマーを得た。MMA の初期重合速度の実験式は、MMA の初濃度が 1.0~7.5 mol/kg の範囲では、

$$-dM/dt = 2.7 \times 10^{-8} (Q)^{0.25} ([M_0] - 0.9)$$

Q : 光強度 (q/kg/sec)

で、 $[M_0]$ に対しては 1 次、(Q) に対しては 0.25 乗に比例した。グラフトポリマーの枝の PMMA の $[\eta]$ は $[M_0]$ の低いときを除いて、副生したホモポリマーの $[\eta]$ と等しく、 $[\eta]$ は $[M_0]$ の低いほど小さいが、反応温度や光強度の影響は少ない。重合速度や $[\eta]$ は光増感剤の種類によっていちじるしく相違し、1-クロロアントラキノンが最も良好で、ベンジル、ベンゾインがこれにつぐ。放射線照射法と同様に (IV, 1. iii. 参照), 初期に生成するポリマーは大部分がグラフトポリマーであるが、重合が進むにつれてグラフトポリマーの生成比は少なくなる。この低下は $[M_0]$ の大きいほど低重合率のときに起り、この現象は重合が進むにつれて粒子が大きくなってグラフトの可能性を減少させるため、生成したグラフトポリマーの分解によるものではない。またグラフトポリマーの生成比は温度の高いほど大きく、 γ 線照射と異なる点である。これは光増感剤ラジカルのゴムと MMA に攻撃する速度の相対値が温度によって変わるものと解せられている。

Oster ら³⁹⁾は、200~300 m μ の紫外線を用い放射線照射法と同じ操作で、ポリエチレン (PE) の架橋や PE へのグラフト反応を行った。この方法の利点として、(1) 人体への有害性の少ないこと、(2) コストの安価なこと、(3) ポリイソブチレン (PIB), PMMA, PP のように放射線では分解性のポリマーでも架橋が主反応になること、などがあげられている。各種芳香族カルボニル化合物のうち、光増感能力はベンゾフェノンが最も良好で、架橋反応に良好なものはグラフト反応にもよい。実験の一例を示すと、0.25% のベンゾフェノンを含む PE フィルムを水銀灯で 1 cm の距離で 1 min 照射してペルオキシドを作り、1 週間放置後酸素不在の雰囲気中で St と 70°C に加温し、重量増加によるグラフト率 20% を得た。また PE フィルムに St を滴下し石英ガラスで被い照射する方法でもよいが、酸素の存在は重合に誘導期を生ずる。

Geacintov ら³⁹⁾は、セルロース誘導体をモノマー、溶媒、アントラキノン系色素 (増感剤)、水を含む溶液に懸吊し、紫外線照射してグラフトさせた。グラフト量は溶液のモノマー濃度と照射時間によって変るが、通常 24 hr で飽和して最大値になる。セロファンについて得られた結果の一例は表 1 のようで、反応の混合液の組

成はモノマー 55%, ジメチルホルムアミド 45%, 水 10% である。

表 1 紫外線照射によるセロファンへのグラフト重合³⁹⁾, 真空中 24 hr 照射

モノマー グラフト量 (mg/cm ²)	AN	MMA	St	VAc
	2.6	0.8	0.3	0.1

この方法で、ポリマーにはセロファン以外に、PVA, 口紙, 酢酸セルロース, エチルセルロースを、モノマー系には AN-ジメチルホルムアミド, AM-水, St-AN-ジメチルホルムアミドが用いられた。反応機構が酸素不在のときと、存在するときとに分けて提示されている。

IV. 放射線照射による方法

ポリマーに放射線を照射すると架橋や主鎖の分解が起こり、この機構は電子スピン共鳴吸収や DPPH 法などからラジカル機構とされており、このラジカルはグラフトポリマーの合成に利用される。放射線照射による方法を操作法によって分類すると、(1) 共存照射法と (2) 前照射法とがある。共存照射法はポリマーとモノマー共存下で放射線を照射する方法で、浸漬法 (ポリマーをモノマーに懸吊した状態で照射), 均一法 (ポリマーをモノマーまたは共通の溶媒で溶解した状態で照射), 膨潤法 (あらかじめモノマーで膨潤したポリマーを照射), 気相法 (モノマーを気体の状態で照射) がある。前照射法はポリマーの照射とモノマーの重合を二段階で行う方法で、空気中前照射法と真空中前照射法とがある。前者はポリマーを空気中で照射してペルオキシドをつくり、次にモノマー中で加熱すると、PO $\cdot$ 形のラジカルができて重合を開始する。後者は真空中または不活性ガス中で照射してポリマーラジカルをつくり、酸素の混入をさけてモノマーを加えると重合を開始する。

いずれの方法を用うにしても、放射線照射法の利点の一つは、ポリマーが固相のままグラフト反応をおこすことができることで、不均一系の反応を取ることが多い。このとき、反応物中のグラフトポリマーの生成部位がもとのポリマーの表面にとどまるか、深奥くまで分布するかによって、表面グラフトとマトリックス (matrix) グラフトに区別され、これは主として、モノマーのポリマーまたはグラフトポリマーに対する膨潤能力によって定まる。また、膨潤能力の高いときは操作法や反応時の雰囲気によってグラフトポリマーの分布を制御することができる。Henglein ら⁴⁰⁾はポリビニルピロリドン (PVP)-AN, PMMA-AN 系などについて行い、その結果の一例を図 1 に示す。

図1 貫通グラフト，表面グラフト，埋蔵グラフト PVP-AN⁽⁴⁰⁾，

(a) は PVP をあらかじめ AN に浸し，モノマーをポリマーの内部深くまで浸透させて γ 線照射を行ったもので，“Druchgehende Pfropfung，貫通グラフト”，(b) はポリマーの表面下わずかの部分に浸透させて照射したもので表面グラフト，(c) (d) は (a) (b) のアルゴン雰囲気に対して空気中で照射したもので，酸素濃度の高い表面層はグラフト重合反応が抑制されて内部だけでグラフト反応がおこり“Eingelagerte-Pfropfung，埋蔵グラフト”が得られる。なおこのさいは溶液中のホモポリマーの生成も阻害される。

1. 共存照射法 放射線によってポリマーからラジカルができてグラフトポリマーが生成されるが，同時にモノマーからもラジカルができてホモポリマーを副生する。したがって，グラフト効率を良くするには原則的にはラジカルを生成し易いポリマーとラジカルを生成しにくいモノマーを組合せることが必要で，放射線に対する感受性の大小については Ballantine によって表示されている²⁾。

i. 浸漬法 テフロン-VAc，-MMA⁽⁴¹⁾，-AN，-St⁽⁴²⁾，PE-MAA，PP-St，繊維素-ビニルモノマーなどの系においてはモノマーがポリマーを膨潤する能力がないので，通常の条件ではグラフト反応は主としてポリマーの表面付近だけでおこり，グラフト重合速度（以下グラフト速度という）はポリマーの厚さに無関係で直接表面積による。また初期グラフト速度は放射線強度の $1/2$ 乗とモノマー濃度のほぼ 1.5 乗に比例する関係が，テフロン-VAc⁽⁴³⁾，PP-St⁽⁴⁴⁾，PE-MAA⁽⁴⁵⁾ について得られていて，不均一系反応であるが均一系の放射線重合に類似する。Restaino らは⁽⁴³⁾，テフロン-VAc 系について，重合の活性化エネルギーは $4.78 \pm 0.32 \text{ kcal/mol}$ で，光重合のときと一致すること，連鎖移動剤 (CCl_4) を加えるとグラフト速度が減少すると共に副生するホモポリマーの分子量も小さくなることを認め，表面グラフト反応における初期の重合反応について次のような動力学的解析を行った。

P を幹ポリマー，M をモノマー， R_g をグラフト重合速度とすると

$$R_g = k_p [\text{R}\cdot] [\text{M}] \dots \dots \dots [1]$$

液相におけるモノマーラジカルの定常状態と，ポリマー中のポリマーラジカルについての非定常状態を仮定すると， R_g は次式になる。

$$R_g = \frac{k_p \phi^{1/2} [\text{M}]}{(2 k_t)^{1/2}} \{ G_m [\text{M}] + G_p [\text{P}] \}^{1/2} \left[\frac{e^{bt} - 1}{e^{bt} + 1} \right] \dots \dots \dots [2]$$

(2) 式で G_m ， G_p はモノマーとポリマーとのラジカル生成の G 値， R_i' ， R_i をモノマーとポリマーからのラジカル開始速度とすれば， $b = 2 [2 k_t (R_i + R_i')]^{1/2}$ ， $R_i' = 2 k_i R_p^2 / k_p^2 [\text{M}]^2$ で与えられている。b の最小値は $b > 2 (2 k_i R_i')^{1/2}$ となってモノマーに特有な値で， t がある時間以上では，[2] 式は [3] 式のように簡単になる。

$$R_g = \frac{k_p \phi^{1/2} G_m^{1/2} [\text{M}]^{3/2}}{(2 k_t)^{1/2}} \left[1 + \frac{G_p [\text{P}]}{G_m [\text{M}]} \right]^{1/2} \dots \dots \dots [3]$$

[3] 式はポリマーラジカルについての定常状態を仮定して得られる式と同じで，放射線強度の $1/2$ 乗とモノマー濃度の $1 \sim 3/2$ 乗に比例することを示し，不均一系反応でも，ある条件を入れると均一性の動力学と同じように扱うことができる。

初期グラフト後，グラフト速度の加速現象が起り，テフロン-VAc 系⁽⁴³⁾ について，反応系に高分子量の PVAc を添加しても初速度に影響のないことから，加速現象は粘度効果に起因するものではなくて，グラフトポリマーの PVAc がさらにグラフトする場になるためと解した。著者らは⁽⁴⁶⁾，PE-MAA-メタノール系について液相中に副生するホモポリマーの $[\eta]$ は全反応を通じて大きな変化はないが，PE フィルム内部に副生するホモポリマーの $[\eta]$ は，反応の初期では液相中のホモポリマーの $[\eta]$ と類似するが，グラフト重合速度の加速に伴って異常に増大することから，グラフト速度の加速はグラフトフィルム内部の膨潤したゲル内での停止反応速度の減少に起因することを証明した。

テフロンへのグラフト重合は一般には表面グラフトであるが，テフロン-St 系について低い線量率で反応させると，テフロンの幾何学的形状を保ちながら三方向に膨潤

して貫通グラフトになる。グラフト速度に影響する因子は通常線量率、モノマー濃度、温度などであるが、不均一系反応においてはモノマーのポリマーへの透過速度の影響がいちじるしく、ある場合にはこの二次的因子がグラフト速度を律する。たとえば、テフロン-St 系⁴⁷⁾において 2160 r/hr 以上ではグラフト量はある極限值に近づくが、2160 r/hr 以下では時間と共に無限に増大する。これは線量率が高くて重合速度よりモノマーの拡散速度の大きいときは、モノマーが反応すべきテフロンに位置に達する前に重合してモノマーの拡散を阻害するためである。グラフト重合速度と線量率の関係は 図 2 のように 4,000~5,000 r/hr の間に極限值があって、拡散速

図 2 テフロンフィルムへの St の瞬間グラフト速度と線量率曲線⁴⁷⁾

1 はグラフト比 $P/P_0=2$ における速度, 2 は $P/P_0=1.15$ における速度, 3 は St の放射線による均一重合速度, 4 は St の 50%ベンゼン溶液中で $P/P_0=2$ における速度。

度と重合速度の等しい点である。またグラフト比が増すと重合速度も大きくなること、グラフト比が 1.15~2.0 のときのグラフト重合速度はポリマー不在のときの St の重合速度の 250~800 倍大きいことが分る。また繊維素-St の系についても高線量率のときは、グラフト比 g が照射時間の $1/2$ 乗と直線関係の成立つことから、グラフト速度はモノマーの拡散が律速するものとして、 $g = \alpha t^{1/2} + 1$ の実験式を得、 α は再生繊維素 > モメン糸 > 麻糸の順であることが報告されている⁴⁸⁾。

このように、拡散速度より重合速度の大きい系においてグラフト重合を行い易くするためには、照射を何回も中断して重合を抑える方法や、モノマーの初濃度を小さくする方法や、モノマーの拡散速度を大きくする方法などが取られる。著者ら⁴⁹⁾は、PE-MAA 系について無溶媒のときはグラフト量はすぐに極限值に達するが、メタノール溶剤のときは容易にグラフトできること、さらにベンゼン・メタノール溶剤のときはモノマーの拡散速度が増大してさらにグラフト量が増大することを認めた。

このような溶媒の存在によるグラフト重合の増進効果については、PVA-St、PVA-MMA、繊維素-MMA の系における水またはアセトン-水⁴⁹⁾、繊維素-St 系にお

けるメタノール⁴⁸⁾、ナイロン 6-St 系におけるアルコール類⁵⁰⁾、PE-AN 系における水⁵¹⁾など多数の系で認められている。水の増進作用は、モノマーの拡散を容易にすること、平衡状態におけるポリマー相と溶液相とのモノマーの分配をポリマー相に有利にすること、水の放射線分解で生じたラジカルの挙動、などが考えられている⁴⁹⁾。

モノマーがポリマーまたはグラフトポリマーを膨潤する能力が大きいときは、グラフトポリマーはもとのポリマーの奥深くまで分布して“Matrix Grafting”になり、この代表例は PE-St 系である。Chen ら⁴¹⁾は、グラフト速度が $2 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$ r/hr の範囲で線量率に無関係で、モノマー濃度の 2.5 乗に比例することなどから、グラフト重合速度にはモノマーの拡散が支配的因子であるものと推定したが、10 mm のフィルムの方が 4 mm のものより大きいことは拡散速度では説明できない。著者ら⁵²⁾も PE フィルムの厚いほど、低圧法 PE は高圧法 PE よりそれぞれグラフト速度の大きいこと、グラフト反応は PE の非結晶領域において優先的に起こることを認めた。Hoffman ら⁵³⁾によっても高圧法 PE と低圧法 PE (Marlex-50) について、線量、温度、厚さの影響が検討されているが、10~20°C、 2.28×10^5 rad/hr の条件ではグラフト量は極限值に達し、この値はフィルムの薄いほど、低圧法 PE は高圧法 PE より大きい、40°C と 70°C とではフィルムの厚さについては判然とした影響はないようである。結局、グラフト重合の重要因子として、結晶度、厚さ、線量率、ラジカルの開始速度を指摘しているが、この相互関係は著しく複雑で定量的にははっきりした結論は出ていない。

ポリマーが固体のときのグラフト量の測定には、反応後のポリマーを溶剤で洗浄し、もとのポリマーとの重量増加で行っている。しかし、特に共存照射法で合成したグラフトフィルム中にはモノマーの重合に基因するホモポリマーを包含することが定性的に観察されていて^{54,76)}このホモポリマーが簡単な溶剤洗浄だけで十分除去されるかどうかは疑問であろう。著者ら⁵⁵⁾は PE フィルムへのスチレンのグラフト重合物を分別沈殿法でホモポリマーとグラフトポリマーに分別し、多量のホモポリマーを包含することを知った。すなわち、反応後のフィルムを室温ベンゼンで十分洗浄したときの重量増加を見かけのグラフト量とすると、真のグラフト量は、低圧法 PE ではその約 36%、高圧法 PE では 24% しか存在しない。またこの割合は照射時間にかかわらず一定であること、包含ホモポリマーの分子量は液状部に副生したホモポリマーより約 4 倍大きく、照射時間と共に減少することなどを認めた。O'dian ら⁵⁶⁾は、PE-St-メタノール系

における初期グラフト速度はメタノール濃度 50% の点に最大があって、これをゲル効果による停止速度の減少で説明している。

PE-MMA 系⁵⁷⁾での初期グラフト速度は放射線強度の 1/2 乗に比例するが、グラフト重合が進むと強度に対する次数は 1/2 から零に近づく。このときの加速現象に対して、反応のはじめは PE の表面で起るが、反応が進むにつれて生成したグラフトポリマーは MMA に膨潤し易いので MMA の拡散を容易にすること、およびグラフトポリマーの分枝の PMMA のラジカル生成の G 値は PE の G 値より大きくて、グラフトポリマーの分枝がさらにグラフト重合の場になることに起因すると解されている。一方、Worrall ら⁵⁸⁾は MMA の電子線重合について、PE の粉末が存在すると MMA の重合率は増大し、その最大値は PE 粉末の MMA 吸収量の最大値とほぼ等しい (図 3)。この増大は MMA で膨潤した

図 3 MMA の重合におよぼす PE 添加の影響⁵⁸⁾

線量率 $\text{ca. } 10^6 \text{ rad/min.}$ 線量 4 Mrad 室温

ゲル内での停止反応速度の減少によるもので、反応生成物として PE へのグラフトポリマーの外に、PMMA への MMA のグラフトポリマーを推定した。ところが、Graham ら⁵⁹⁾は、架橋した PMMA の存在下で MMA を γ 線照射しても MMA はグラフト重合を起さないと反論し、さらに各種のポリアルキルメタクリレートへの MMA のグラフト重合の難易を比較し、一般には n -アルキル基で炭素数の多いほど、また分岐のあるほどグラフト重合も容易であるが、*tert*-ブチルのときはグラフト重合はほとんど起らない。いまポリマーへの MMA のグラフト重合の難易と、ポリマーの主鎖の切断に要するエネルギー、およびポリマーの架橋の難易を比較すると表 2 のようになる。従来グラフト重合の難易はポリマー、モノマーのラジカル生成の相対的な値によると解されているが、表 2 から、このような単純なものではないことを結論した。

縮合ポリマーへのグラフト重合については⁶⁰⁾、 γ 線と X 線によるポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、不飽和ポリエステルと AN, MMA, St 系について、グ

表 2 放射線照射によるポリアルキルメタクリレートの反応の比較⁵⁹⁾

ポ リ マ ー	グラフト重合の難易	C-C 切断に要するエネルギー (e.v.)*	架橋の傾向
Poly (<i>tert</i> -BMA)	±	43	小
Poly (MMA)	—	60	
Poly (<i>n</i> -BMA)	++	146	大

* 主鎖の切断で 2 つのラジカルができるとすれば、Poly (*n*-BMA) のラジカル生成の G 値は Poly (MMA) の約 1/4。

ラフト重合はこんせきの酸素の存在でいちじるしく抑制され、モノマーの溶剤には水より n -ヘプタンの方が有効であるが無溶剤のときに劣り、三者のポリマーの中では不飽和ポリエステルが最もグラフト重合し易い。

ii. 気相法 モノマーの気相中でグラフト化する方法は、古くには前照射法で行われているが (後出)、共存照射法でも古くにはナイロンと PE 繊維へのアクリル酸やアクリル酸エステルや AN のグラフト重合について⁶¹⁾、最近では PVC-St の系について行われている⁶²⁾。気相法は浸漬法に比較して、モノマー同志の相互作用が少なくグラフト効率のよいこと、モノマーの損失の少ないこと、ポリマーの原形をくずさないことの特長があげられており、線量が同じときには線量率の低い方がグラフト率の高いことは前記の浸漬法のときと同じである。

iii. 均一法 (乳化重合を含む) ゴム、ビニルモノマー系は互に溶解するので、均一法で反応させることができる。均一系反応では不均一系にともなう二次的因子 (たとえば拡散とかポリマーの形状) が入らないので動力学的解析も容易である。また天然ゴムはラテックスとしても取り扱われているので、単なる説明の便宜上であるが乳化系のグラフト重合もこの項に入れた。

ポリイソブチレン (PIB)-St⁶³⁾: St の重合は St と PIB との両ラジカルで開始されてホモポリマーとグラフトポリマーを生成し、ホモポリマーの生成速度は線量率の 1/2 乗に、グラフトポリマーの生成速度は線量率の 0.75 乗に比例するので、グラフト効率は線量率の高いほどよい。またラジカル生成の G 値は St の 0.46 に対して PIB は 6~7 であるので、PIB の初濃度と共に重合速度もグラフト効率も共に大きくなる。線量率と初濃度について適当な条件を選べば、85% 以上のグラフト効率を得ることができる。

天然ゴム-ビニルモノマー系については Cooper と Turner 一派とによる詳細な研究が行われている。天然ゴム-MMA 系についての反応の特長は^{64, 37)}：

(1) MMA の初濃度の高いときでも初期に生成され

るポリマーは専一的にグラフトポリマーで、グラフト効率はきわめて高い。

(2) 重合速度 R_p は非常に大きく、モノマー初濃度の低いときを除いて、 $R_p = 2.2 \times 10^{-13} \cdot I^{0.5} \cdot ([M_0] - 0.7)$ の実験式で、 I (e.v./kg/sec) の $1/2$ 乗と $[M_0]$ (mol/kg) の一乗に比例する³⁷⁾。

(3) モノマー初濃度の低いときを除いて、グラフトポリマーの分枝の PMMA の分子量は、副生するホモポリマーの分子量に類似する。

Cooper ら⁶⁵⁾ は動力学解析を行い、前記の諸結果を (1) γ 線照射で生成した MMA の開始ラジカルはゴム分子を攻撃してゴムラジカルを生成しやすい。(2) ゴムラジカルからの MMA の生長反応はおそい。(3) 生長中の MMA ポリマーラジカルやグラフトポリマーを生成するラジカルと MMA との移動反応はいちじるしく低い。(4) ゴムラジカルと生長中の MMA ポリマーラジカルとの結合の停止反応は早く、MMA ポリマーラジカル同志は不均等反応で停止する、ことで説明した。

また連鎖移動剤添加のときや、照射時間が長くなるとホモポリマーを生成してグラフト効率は悪くなり、この現象をゴム-MMA 系では放射線分解によると解しているが⁶⁴⁾、ゴムラテックス-MMA 系では粒子が大きくなってグラフト化の可能性を減退させるためと考えている³⁷⁾ (紫外線照射の項参照)。

Turner⁶⁶⁾ はゴム-St 系について、St だけのときの重合反応における G (ラジカル) 値、 $G(p, s) = 0.77$ 、ゴム存在下の St の G (ラジカル) 値、 $G(p, m) = 0.45$ で、ゴムと St への吸収エネルギーの分布が同じと仮定すると St 存在下におけるゴムのラジカル生成の G 値、 $G(i, r)$ との関係は、 $4G(p, m) = 2G(p, s) + G(i, r)$ となって $G(i, r) = 0.26$ が算出される。この値はオレフィンの方が芳香族化合物よりラジカルが生成しやすいという一般法則に反し、さらにはゴム単独の架橋反応から求めたラジカル生成の G 値の約 6 ともいじるしく相違する。この相違に対して St 存在下では St へのエネルギー移動によるゴムの保護によってゴムのラジカル生成の G 値が低くなるためと解している。さらに、ゴム-St 系に六塩化エタンを添加すると St の重合速度を増進しますが、ホモポリマーの生成量はそれ程増加しないこと認め、ゴム-MMA 系の結果とも総合して、低分子の開始剤ラジカル生成と次におこる反応の重要性を指摘し、Cooper らの説⁶⁵⁾ と相通するものがある。

住友ら⁶⁷⁾ はポリアクリル酸エチル-ジメチルホルムアミド-AN 系について、反応生成物よりグラフトポリマーを分離して化学的性質を調べ、また生成物はすぐれた

結晶性を有することを見た。また岡村、林ら⁶⁸⁾ は PVAc-MMA 系について MMA 重合の動力学的研究を行っている。

乳化系の重合反応では反応を起す場所が問題になる。 γ 線照射では重合はラテックス粒子内で均一におこるので、これを乾燥したフィルムも均一であるが、親水性・疎水性系の触媒を用いたレドックス重合では反応は主として粒子の表面で起るため乾燥フィルムはクラックを生ずる。しかし γ 線重合のときでも疎水性の重合抑制剤を加えたものは均一性が悪く、親水性のときは均一である⁶⁹⁾。このような水を分散媒としたラテックスの系では、粘度が低くて操作しやすいとか、重合熱を除去し易いとかの利点があるが、大容量を照射するためポリマー当りの吸収エネルギーが過大になる欠点と考えられる。しかし St, MMA, n -アクリル酸ブチルをモノマーに使用したとき、その重合速度はそれぞれの塊状重合のときの速度より大きく、またラテックス濃度にも無関係であることが認められ、これは各粒子を取りまく水相で生じたラジカルが粒子内に進入するためと解されている⁷⁰⁾。

ゴム-ビニルモノマー系以外の乳化重合については、古く Allen ら⁷¹⁾ は、VAc の乳化液を γ 線照射し、70% 重合した所で MMA の乳化液を加えて再び γ 線照射する方法でブロックポリマーを合成し、Hayden ら⁷²⁾ は同様な操作で各種の系について行っている。このときは第 1 の重合は完結させている。反応生成物より分別沈殿法で第 1 の未反応ホモポリマー、第 2 のホモポリマーおよびグラフトポリマーの三成分に分別し、表 3 の結果を得た。表 3 でポリマー、モノマーの混合比は PVAc-St の 3.3:2 の外は 1:1 である。

表 3 γ 線乳化グラフト (ブロック) 重合⁷²⁾

成 分		生 成 物 の 組 成		
A	B	Poly A	共重合物	Poly B
BMA	VAc	8.1	71.8	20.1
VAc	BMA	48.7	17.1	34.2
BMA	St	25.2	42.3	32.5
MMA	St	32.2	46.8	21.0
VAc	St	12.1	52.4	35.5
MMA	VAc	5.2	85.4	9.6
VAc	MMA	18.3	38.3	43.4

iv. 膨潤法 前記の Henglein⁶⁹⁾ の PVP-AN, PMMA-AN, PIB-St, PIB-MMA などの系について重合は膨潤法と浸漬法を組合せたものであり、また同氏⁷³⁾ はあらかじめアクロレインのメタノール溶液に PMMA フィルムを浸漬してモノマーを拡散させ、次に γ 線照射

してグラフト化した (図 4)。このときのアクロレインの重合速度は塊状重合のときより大きい。

図 4 PMMA フィルムへのアクロレインのグラフト重合⁷³⁾

— アクロレインの濃度 40 vol%, — 20 vol%.
5 hr 浸漬して照射した。線量率は 4×10^4 r/hr.

2. 前照射法

i. 真空中前照射法 真空または不活性ガス中でポリマーを照射するとポリマーラジカルを生じ、空気の入混をさせてモノマーを加えると、モノマーの重合を開始してグラフトポリマーを生成する。この方法は (1) 低温で反応が進行すること、(2) ホモポリマーの副生の少ないこと、(3) 生成物の顕微鏡的構造の均一性のよいこと^{54,76)}、などの特長があるが、全操作を空気の排除で行わねばならないので操作が複雑である。はじめ、ナイロン、PAN-AN (^{14}C で標識) 系で試みられたが、グラフト率は僅かであった⁷⁴⁾。一方、住友⁷⁵⁾は PAN-EA (アクリル酸エチル) の系では高収率でグラフトポリマーを得たが、ナイロン-EA 系では得られていない。この方法ではポリマーラジカルの捕捉されることが必要条件下で、このラジカルの捕捉はポリマーの種類や温度などによっていちじるしく相違するはずである。PE-St 系⁷⁶⁾について、照射線量の大きいほど、照射温度や重合温度の低いほどグラフト速度は大きい。ただし重合温度が低過ぎると St のポリマーへの拡散が悪くなったり重合速

図 5 真空中で照射した低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレン中のラジカル濃度におよぼす照射温度の影響⁷⁶⁾

照射線量 25 Mrad.

図 6 結晶性と重合温度の影響⁷⁶⁾

照射線量 15 Mrad, 線量率 3×10^5 r/hr,
照射温度 -22°C , 真空照射

度がおそくなってグラフト速度も低下する。照射温度の低い方が捕捉ラジカルの多いことは電子スピン共鳴吸収からも裏書きされ、同じ照射温度では高密度 PE の方が低密度 PE より捕捉ラジカルの多いにかかわらず、実際に St を 22°C でグラフトすると、この反対に低密度 PE の方のグラフト量が多い。これは St の拡散の難易に起因し、重合温度を 50°C で行うと高密度 PE についてのグラフト量はいちじるしく増大するためである (図 5, 6)。PVA-St 系についても重合温度 ($40\sim 80^\circ\text{C}$) は低い方がグラフト速度の大きいこと、また真空中前照射法と大差のないことが認められている。

ii. 真空中前照射法 ポリマーを真空中で放射線照射すると、ペルオキシド (ROOR), またはヒドロペルオキシド (ROOH) を生成し、次にモノマーの共存下で加熱すると $\text{RO}\cdot$ と $\text{OH}\cdot$ ラジカルを生成し、前者からはグラフトポリマーを、後者からはホモポリマーを生成する。この際塩類を添加すると次式によってホモポリマーの生成を抑制することができる⁷⁷⁾が、熱重合や移動反応でも生成する。

さて、一般に有機物の酸化は次の連鎖反応機構で進み⁷⁸⁾,

最も活性化エネルギーを要するのは [3] の反応で、温度の高いときは主として ROOH が、温度の低いときは ROOR を生成することが期待される。しかし固体のポリマーへの放射線照射のときは、当量の ROOH と ROOR を生成し、ときには PP のように第 3 級の水素の存在するときには [3] の反応が起って ROOH の生

成が優勢になる。当量の ROOH と ROOR の生成については Burlant ら⁷⁹⁾の推定がある。同氏らは空气中で電子線照射した PE のフィルムを ROOH の分解条件と考えた 77°C, 15 hr 処理し、生成するラジカルを DPPH 法で測定した結果は、モノマー単位当りのペルオキシド生成量は試料フィルムの薄いほど少ないが、赤外線分析による酸化物は薄いほど多い。このことから、さらに高温でないと分解されないペルオキシド (ROOR か) が同量存在することを推定した。

空气中前照射法によるグラフトポリマーの合成過程は照射と重合からなり、しかも各過程においては各種の因子がからみ合ってくるため、反応機構についての判然とした結論を出すことは不可能に近い。照射の過程では ROOR, ROOH のペルオキシドの外にポリマーの種類によっては捕捉ラジカルを生じ、これらの生成には線量率、線量、照射温度、酸素の拡散などの因子が関与するし、重合の過程では共存照射法で問題にしたような不均一系にもとづく因子の外に、ROOR, ROOH, 捕捉ラジカルによる重合温度の相違も介在する。

線量の影響については、反応が均一系で理論的に進行するとすれば、グラフト速度は線量の 0.5 乗に比例すべきで、岡村、林ら⁸⁰⁾は空气中前照射した St を触媒として St の重合を行うとき、0.4 乗に比例することを認め、0.5 乗からの背異を生成酸化物の放射線分解で説明している。Chapiro⁸¹⁾ は PE-AN 系で 1 乗に比例する関係を得 (図 7)、高粘度のため 2 分子停止反応を行

図 7 PE フィルムへの AN のグラフト速度と各種線量率での前照射線量率との関係⁸¹⁾

線量率 (r/min) は、1) 2.6, 2) 7.0, 3) 14.8, 4) 40, 5) 60.5, 6) 134, 7) 267, 8) 416, 9) 833, 10) 1580, 11) 6×10^4 , 12) 2.14×10^5 , 13) 3.3×10^5 , 14) 2×10^6 .

いにくいためと解し、また、線量率については 0.74 乗に比例する関係を得、ペルオキシドの生成は低い温度のため ROOH を生成しなくて ROOR を生じ、その生成過程は前記の [1] [2] [5] の反応の外に [4] の反応が

競争的に加わるものと解している。一方、桜田、岡田ら⁷⁷⁾は PVA-St の系では線量率の影響は少ないとしている。

PE-AN 系について 図 7 の示すように、高線量率 (1580 r/min 以上)、高線量 (8~10 Mr 以上) のときはグラフト速度の増加はいちじるしく減少する。この原因としては (1) ポリマーへのモノマーの拡散速度の頭打ち、(2) 照射中酸化物濃度の飽和、(3) 照射中酸素の拡散の頭打ち、のいずれかによるが、低線量率のときほど、PE フィルムの薄いときほどグラフト速度の大きいことと関係している。

重合温度については、Chapiro⁸²⁾ は PE-AN, PE-MMA の系について 表 4 の活性化エネルギーの値を得、(1) 約 80°C 以下ではグラフト反応は主として PE の非結晶領域でおこって結晶領域はそのまま残り、(2) 95°C 以上では PE 全体で起り、(3) 138°C 以下ではグラフトポリマーの分枝は長時間生長を続けるので非常に長い、(4) 138°C 以上では生長鎖は結合して網状構造になる、(5) モノマーのポリマーへの拡散が反応動力学的決定因子になるという。

表 4 PE-AN, PE-MMA グラフト反応の活性化エネルギー⁸²⁾

モノマー	Eg (kcal)	
AN	17.4 (46~109°C)	9.3 (109~192°C)
MMA	16.2 (46~ 97°C)	8.6 (57~135°C)

また、桜田らは PVA-St 系⁷⁷⁾、篠原ら⁸³⁾は PE-VP と PE-St 系(捕捉ラジカルによる反応)、著者ら⁸⁴⁾は酢酸セルロース-St 系(ペルオキシドによる反応)について、重合温度の高いほど初期グラフト速度は大きい、到達し得るグラフト率は低い温度が大きいことを認め、篠原ら⁸³⁾はグラフト率飽和値の重合温度による低下はグラフトポリマーの分枝の低下によることと推定して、動力学的鎖長から重合の活性化エネルギーを算出し、著者らはグラフト繊維を加水分解して分枝の重合度を求めてペルオキシド分解の活性化エネルギーを算出した。

ポリマーの種類によっては、ポリマーの空气中照射のときでもペルオキシドの外に捕捉ラジカルを生成し、ペルオキシドによるグラフト反応のおこらないような低い温度でもグラフト反応を起す。篠原ら⁸³⁾は r 線または電子線照射した高密度 PE (Marlex-50) について捕捉ラジカルの生成を確認し、これを空气中に放置すると一分子反応で崩壊、各種温度における崩壊時間をグラフト量の変化と電子スピン共鳴吸収から求めて活性化エネルギー 20 kcal/mol を得た。著者ら⁸⁵⁾も PE-MAA 系に

ついて、高圧法 PE では捕捉ラジカルを生成しないが、低圧法 PE では多量の捕捉ラジカルを生成し、照射温度が約 0 度以下のときは捕捉ラジカルによるグラフト量はペルオキシドによるものの 4~5 倍に達することを認めた。

重合過程の溶剤効果については共存照射法と類似して PVA, ビスコスレーヨン, モメンについて水, アルコール類⁷⁷⁾, PAN-AM 系の水⁸⁰⁾はグラフト反応を促進する。その外, ナイロン-EA⁸⁷⁾, ナイロン-MAA⁸⁸⁾, PP-AN^{89, 91)}, セルロー ス アセテート-St⁹⁰⁾, PP-AM と MMA⁹²⁾ などの系について報告されている。

また, 前照射法で生成した捕捉ラジカルや過酸化物を重合開始剤とする研究が発展しており, 低温真空中で照射した PMMA を開始剤とした MMA の重合⁹³⁾, 空气中前照射した N-tert-ブチルアクリルアミド⁹⁴⁾や St⁹⁰⁾を開始剤とした St の重合などの研究が注目される。

V. あ と が き

以上, 放射線照射法を中心にして最近のグラフト重合法の概要を述べたが, 合成したグラフトポリマーの構造決定には, その前駆段階としてグラフトポリマーを分離しなければならない。分離の方法には分別沈殿や分別抽出法の外, 最近ではカラム法も用いられるようになったが, 溶剤が余程適当でないと明確な分離は困難でなかなか厄介な問題である。グラフトポリマーの組成と溶解性の関係について, Danon ら⁹⁵⁾は理論的な展開によって一つの指針を与えた。構造決定には赤外, 紫外吸収スペクトルの外に, 分枝の数や分子量を知る必要がある。動力学的解析やポリマーの種類によっては専一的に分枝を切りはなす方法で測定される。放射線照射法は各種のグラフトポリマーを生み, PE-St グラフトフィルムよりのイオン交換膜の合成, テフロンへの接着性の付与や繊維の性質改善などは企業化の体制に入るかもしれないが, つぎつぎに誕生する新しいポリマーとの競争は容易なことではない。限られた紙面を超過してこのような問題にふれることができなかったことをおわびしたい。分離や性質について最近 Allen の著書⁹⁶⁾が出版され, 応用については Pinner²⁾, Ballantine²⁾ の総説がよくまとめている。参考にした。

文 献

- 1) *Radiation, A Tool for Industry* Arthur D Little Inc. (1959)
- 2) H. Mark, *Makromol. Chem.* **19** 322 (1956); S. H. Pinner, V. Wycherley, *Plastics* **22** 456, 503 (1957), **23** 27 (1958); 三枝, 小田, 高分子 **4** 522 (1957); 井本, 有合化 **14** 10 (1956); 山路, 化工資 **26** 53 (1958), 酸化によるグラフト重合, 川路; 高分子 **8** 643 (1959), セルロースグラフトポリマー; 中島, 高分子 **9** 217 (1960), 放射線グラフト重合; D. S. Ballantine, *Mod. Plastics* **35** 171 (1957); J. J. Harward et al (ed), *The Effect of Radiation on Materials* Chap. 11 (1958) Reinhold
- 3) E. Schonfeld, I. Waltcher, *J. Polymer Sci.* **35** 536 (1959)
- 4) G. H. Bamford, A. D. Jenkins, E. F. T. White, *ibid.* **34** 271 (1959)
- 5) 大津, 工化 **62** 1462 (1959), **63** 356, 360 (1960)
- 6) T. G. Fox, M. S. Gluckman et al, *J. Polymer Sci.* **37** 397, 411 (1959)
- 7) V. E. Shashoua, K. E. Van Holde, *ibid.* **28** 395 (1958)
- 8) A. A. Berlin, *ibid.* **34** 371 (1959)
- 9) 岡村, 山下, 高化 **15** 165, 359 (1958)
- 10) F. D. Hartley, *J. Polymer Sci.* **34** 397 (1959)
- 11) F. M. Merret, *Trans. Faraday Soc.* **50** 759 (1954)
- 12) L. C. Boteman, *Ind. Eng. Chem.* **49** 704 (1957)
- 13) 岡村, 稲垣, 尾形, 高化 **16** 653 (1959)
- 14) 箕浦, 森, 工化 **61** 109 (1958)
- 15) 森, 佐藤, 箕浦, 工化 **61** 462 (1958)
- 16) 森, 箕浦, 工化 **61** 263 (1958)
- 17) W. Kobryner, A. Banderet, *J. Polymer Sci.* **34** 381 (1959)
- 18) 山路, 東工試報告 **55** 42 (1960)
- 19) J. C. Bevington, *Nature* **170** 1026 (1952); W. Harn, *Makromol. Chem.* **16** 50 (1955); D. J. Metz, R. B. Mesrobian, *J. Polymer Sci.* **16** 345 (1955)
- 20) 河合, 堤, 工化 **62** 1466 (1959)
- 21) G. Smets, A. Poot, et al, *J. Polymer Sci.* **34** 287 (1959)
- 22) G. Natta, E. Beat, F. Severini, *ibid.* **34** 685 (1959)
- 23) 小枝, 小田, 野崎, 工化 **57** 243, 333 (1954)
- 24) W. Harn, A. Fischer, *Makromol. Chem.* **16** 36 (1955)
- 25) G. Mino, S. Kaizerman, *J. Polymer Sci.* **31** 242 (1958)
- 26) 藤掛, 井本, 高分子学会第9年次大会 (1960)
- 27) H. C. Hass, P. M. Kamath, N. W. Schuter, *J. Polymer Sci.* **15** 427 (1955)
- 28) H. F. Mark, *Text. Research J.* **23** 294 (1954); *Angew. Chem.* **67** 53 (1955)
- 29) P. Weiss, J. F. Gerecht, I. J. Krems, *J. Polymer Sci.* **35** 343 (1959)
- 30) 三枝, 三瀬, 古川, 日化第13年会 (1960)
- 31) C. B. Chapman, L. Valentine, *J. Polymer Sci.* **34** 319 (1959)
- 32) 鶴田, 小林, 松谷, 工化 **62** 1089 (1959)
- 33) R. K. Graham, *J. Polymer Sci.* **24** 367 (1957)
- 34) A. S. Dunn, B. D. Stead, H. W. Melville,

- Trans. Faraday Soc.* **50** 279 (1954)
- 35) T. A. Hicks, H. W. Melville, *J. Polymer Sci.* **12** 461 (1954); B. L. Funt, E. Collins, *ibid.* **28** 359 (1958)
- 36) G. Oster, O. Shibata, *ibid.* **26** 233 (1957)
- 37) W. Cooper, M. Fielden, *ibid.* **28** 442 (1958); W. Cooper, G. Vangham, S. Miller, F. Fielden, *ibid.* **34** 651 (1959)
- 38) G. Oster, G. K. Oster, H. Moroson, *ibid.* **34** 671 (1959)
- 39) N. Geacintov, V. Stannett et al, *J. Applied Polymer Sci.* **3** 54 (1960)
- 40) A. Henglein, K. Heine et al, A/Conf. vol. **29** 206 (1958); A. Henglein, W. Schnabel, *Makromol. Chem.* **22** 119 (1958)
- 41) W. K. W. Chen, R. B. Mesorbian et al, *J. Polymer Sci.* **23** 903 (1957)
- 42) D. S. Ballantine, A. Glines et al, *ibid.* **19** 219 (1956)
- 43) A. J. Restaino, W. D. Reed, *ibid.* **36** 499 (1959)
- 44) 祖父江, 但馬, 工化 **63** 664 (1960)
- 45) 松田, 山北, 酒井, 早川, 高化投稿中
- 46) 松田, 酒井, 山北, 早川, 高化投稿中
- 47) A. Chapiro, *J. Polymer Sci.* **34** 481 (1959)
- 48) 岡村, 林, 小林, 第2回放射線化学討論会 (1959)
- 49) 桜田, 岡田, 久語, 同位体と放射線 **2** 296, 306 (1959); 桜田, 岡田, 秋山, 同上 **3** 35 (1960)
- 50) 鳥飼, 日本放射線高分子協会年報 **1** 67 (1958~9)
- 51) D. S. Ballantine, P. Combo, et al, BNL 414 (1956)
- 52) 松田, 早川, 布目, 川瀬, 名工試報告 **7** 778 (1958)
- 53) A. S. Hoffman, E. R. Gilland et al, *J. Polymer Sci.* **34** 461 (1959)
- 54) D. Ballantine, D. J. Metz, et al, *J. Applied Polymer Sci.* **1** 371 (1959)
- 55) 松田, 早川, 山北, 酒井, 川瀬, 第3回 RI 会議講演集 291 (1959)
- 56) G. G. Odian, A. Rossi, E. N. Trachtenberg, *J. Polymer Sci.* **42** 575 (1960)
- 57) J. J. Harward et al (ed), *The Effect of Radiation on Materials* Chap 11; A. J. Restaino, *Radiation Induced Graft Copolymerization* p 296 (1958) Reinhold
- 58) R. Worrall, S. H. Pinner, *J. Polymer Sci.* **34** 229 (1959)
- 59) R. K. Graham, M. S. Gluckman, M. J. Kampf, *ibid.* **38** 417 (1959)
- 60) J. Herscovici, B. Hlevca, R. Mihail, A/conf. vol 29, 201 (1958)
- 61) 篠原, 雨宮, 松本, 篠原, 大西, A/conf. vol 29, 186 (1958)
- 62) 高松, 篠原, 第3回放射線化学討論会 (1960)
- 63) J. Sebban-Danon, *J. Polymer Sci.* **29** 367 (1958)
- 64) D. J. Angier, D. T. Turner, *ibid.* **28** 265 (1958)
- 65) W. Cooper, G. Vaughan, *ibid.* **37** 241 (1959)
- 66) D. T. Turner, *ibid.* **35** 17 (1959)
- 67) 住友, 八浜, 工化 **60** 840 (1957)
- 68) 岡村, 林, 北西, 高分子学会第9回年次大会 (1960)
- 69) E. G. Cockbain, T. D. Pendle, D. T. Turner, *J. Polymer Sci.* **39** 419 (1959)
- 70) W. Cooper, P. R. Sewell, G. Vaughan, *ibid.* **41** 167 (1959)
- 71) P. E. M. Allen, J. M. Dower et al, *Nature* **177** 910 (1956)
- 72) A. Hayden, R. Roberts, *International J. Applied Radiation and Isotopes* **5** 269 (1959)
- 73) A. Henglein, W. Schnabel, R. C. Schulz, *Makromol. Chem.* **31** 181 (1959)
- 74) J. C. Bevington, D. E. Eaves, *Nature* **178** 1112 (1956)
- 75) 住友, 八浜, 工化 **61** 1033 (1958)
- 76) D. Ballantine, A. Glines et al, *J. Polymer Sci.* **34** 419 (1959)
- 77) 桜田, 岡田, 木村, 林部, 久語, 高分子討論会 (1960)
- 78) M. Magat, 講演要旨集 (1958年9月)
- 79) W. J. Burlant, D. H. Green, *J. Polymer Sci.* **28** 252 (1958)
- 80) 岡村, 林, 西井, 高分子学会第9回年次大会 (1960)
- 81) A. Chapiro, *J. Polymer Sci.* **34** 439 (1959)
- 82) A. Chapiro, *ibid.* **29** 321 (1958)
- 83) Y. Shinohara, K. Tomioka, *J. Polymer Sci.* **44** 195 (1960)
- 84) 松田, 早川, 川瀬, 高分子学会第9年次大会 (1960)
- 85) 松田, 山北, 酒井, 高分子学会第9年次大会 (1960)
- 86) 住友, 八浜, 工化 **62** 1626 (1959)
- 87) 住友, 八浜, 工化 **62** 132 (1959)
- 88) R. Roberts, J. K. Thomas, *J. Soc. Dyers Colourists* **76** 342 (1960)
- 89) 祖父江, 下川, 但馬, 高分子学会第9回年次大会 (1960)
- 90) 斎藤, 箕浦, 井本, 日化会第13年会 (1960)
- 91) 三浦, 川松, 日化会第13年会 (1960)
- 92) 秋山, 日本放射線高分子協会年報 **1** 69 (1958/1959)
- 93) S. M. Hirschfield, *J. Polymer Sci.* **37** 542 (1959)
- 94) G. Adler, P. Colombo, *ibid.* **37** 309 (1959)
- 95) J. Danon, M. Jobard et al, *ibid.* **34** 517 (1959)
- 96) P. W. Allen (ed), *Technique of Polymer Characterization* (1959) Butterworth Publish. Co.