

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2006～2009
 課題番号：18560802
 研究課題名（和文） 高エネルギーイオンビームを用いた多層膜・多機能性ポリマーの開発
 研究課題名（英文） Fabrication of multi layered and multi functional polymer with high energy ion beams
 研究代表者
 谷池 晃(TANI I KE AKIRA)
 神戸大学大学院・海事科学研究科・准教授
 研究者番号：50283916

研究成果の概要：

エネルギーが 200 keV から 2000 keV の水素イオンビームを用いてポリエチレンシートを照射し、そのときポリエチレン中に生成したラジカルを起点としてグラフト重合を行うイオンビームグラフト重合法に関する研究を行った。まず、基礎過程であるイオンビーム誘起ラジカルに関する測定・考察を定量的に行った。さらに、照射及びグラフト重合をそれぞれ2回行い、深さ方向の異なる位置に異なるモノマーがグラフト重合されたことを示した。多層膜試料が作製できた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,800,000	0	1,800,000
2007年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	480,000	3,880,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：イオンビーム，グラフト重合，ポリエチレン，加速器分析，電子スピン共鳴

1. 研究開始当初の背景

海水には様々な有用な資源が溶け込んでいる。たとえば、バナジウム、コバルトさらにはウランなどである。これらの資源を回収するためにアミドキシム型の官能基を持ったポリマーを用いることができる。また、アミドキシム型に限らず、重金属を吸着する官能基を用いると、人工的な廃棄物による海水や河川の汚染物を取り除くことができるかもしれない。基板であ

るポリマーに官能基を持った別のポリマー鎖を導入する放射線グラフト重合法を用いてこの捕集剤は作製できる。

その応用として、多機能性ポリマー、すなわち、何種類かの官能基を持った捕集剤を使用することが考えられる。これを作製するには、グラフト共重合を用いて、2種類以上の官能基を導入すればよい。それとは別に、放射線グラフト重合を行った後、さらに放射線を照射し、異なった官能基を

持ったグラフト重合を行うと、2種類の官能基を持った機能性ポリマーを作成することができる。ところで、イオンビームは物質との相互作用が大きいので、物質の損傷が大きい。同程度のエネルギーの電子線と比較すると、イオンビームの線エネルギー付与は著しく大きい。したがって、物質中の一部分(層)のみに集中して、損傷を与えることができる。その損傷は、ポリマーの主鎖切断やC-H結合破断であり、架橋反応やラジカル生成の原因となる。グラフト重合反応はそのラジカルを基点として起こるので、グラフト鎖の長さを調整すれば、官能基を局所的に持ったポリマーが生成できる。さらに、照射に用いるイオンビームのエネルギーを変更することで、ラジカル生成の位置をナノメートルオーダーでコントロールすることもできるであろう。このようにして、イオンビームグラフト重合を他数回用いることで、多層膜・多機能性ポリマーの開発が可能である。

2. 研究の目的

本研究の目的は多層膜・多機能性ポリマー開発のための予備研究及びその試作を行うことであり、まとめると以下のようになる。

(1) 様々なエネルギーのイオンビームを用いて、多層膜・多機能性ポリマーの作成を行う。

(2) イオンビームを(複数回)照射したときのポリマー内部のラジカルの生成や挙動を調べる。

(3) 作製したポリマーを評価するために、特定の元素(金属)が局所的に吸着できることを示す。

3. 研究の方法

(1) 試料作製

①イオンビーム照射

イオンビームの生成は本学タンデム加速器(米国 nec 社製 5SDH-2)を用いて行った。大きさ 30 [mm] × 50 [mm] で厚さが 50 [μm] の高密度ポリエチレン (HDPE) 6 枚を回転ホルダーにセットし、H⁺イオンビームで照射した。体系図を図 3-1 に示す。イオンビーム照射は真空中で行い、フルエンス 2.0×10^{12} [cm⁻²]、フルエンス率 1.2×10^9 [cm⁻²s⁻¹]とした。後述するグラフト率にはフルエンス及びフルエンス率依存性があり、先に示した値はそれぞれグラフト率が最大値になる値である。また、イオンビームのエネルギーは、200, 400, 600, 1000, 1500, 2000 [keV]である。PE 中の飛程はそれぞれ、2.33, 5.84, 10.6, 23.8, 45.4 (2000 [keV]は HDPE を貫通する)である。

回転ホルダーの直前には、二次電子抑制用のバイアスが印加された、内径 5 [mm] のアパーチャー設置されている。照射はカメラでビームスポットを目視しながら行った。回転ホルダー自身もバイアスされており、2.4 [rpm]で回転する。回転させることで、実際のフルエンス率が小さくなることおよび試料設置空間が大きくなることから、短時間で多数枚の HDPE の照射が一度にできる。

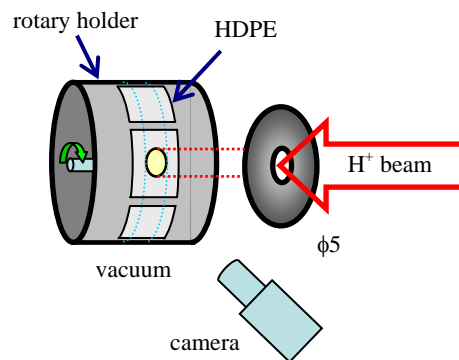


図 3-1 イオンビーム照射体系

②グラフト重合

イオンビーム照射後チャンバーをアルゴンで満たして試料を取り出す。その試料を速やかに重合反応を行うフラスコに封入し、その内部を真空にする。あらかじめ 40 [°C] で脱気したモノマーをこの真空によってフラスコ内に導入することで重合反応を開始した。典型的な重合反応時間はアクリル酸のとき 15 [min]、アクリロニトリルの時は 4 [h] である。所定の時間経過後取り出してジメチルスルホキシドとメタノールを用いて洗浄した。試料はよく乾燥させた後重量測定を行い、次式を用いてグラフト率を算出した。

グラフト率[%] = (グラフト重合後重量 - 照射前重量) / 照射前重量 × 100。

上記のグラフト率はグラフト重合の度合いを示すのには便利である。しかし、モノマー種が異なる場合(分子量が異なる)あるいは多数回照射・重合反応の場合には評価しづらいので、グラフト重合したモノマーユニット数で評価した。

モノマーとしては、アクリル酸、アクリロニトリル、メタクリル酸等を用いた。

(2) ラジカル測定

イオンビームで照射されたポリエチレン内部に生成したラジカルを電子スピン共鳴装置 (ESR) で測定する。ラジカル数はしだいに減少するため、速やかに測定しなければならない。しかし ESR 装置は別キャンパスに設置されているため、移動時は ESR 測定管に試料を入れ、その測定管ごと液体窒素デュアーに入れた。こうすることで、ラジカル

の減少はほぼ無視できる。また、エネルギーが異なるイオンビームを用いてポリエチレンを照射する場合、真空状態にある試料チャンバーをアルゴンリークすることで大気圧にして試料交換する必要がある。取り出した試料はグローブバッグを用いてアルゴン雰囲気中で試料管に入れ、液体窒素に浸潤してラジカル減少数を小さくした。ESR 測定は試料管をデュアーから一本ずつ取り出して行った。

ESR 測定を行うための典型的な照射は、回転ホルダーに先に述べた大きさのHDPEを4枚セットし、残りの部分に 30 [mm] × 25 [mm] の大きさで、試料管に入れる時、丸めやすくするために切込みを入れた2枚の試料をセットした。前者はグラフト重合を行い、後者は ESR 測定を行うことで、相互に比較できるようにした。

(3) 重金属吸着・密度分布測定

作製した試料を pH 調整した硝酸銅水溶液に浸潤し、銅を吸着させた。アクリル酸やメタクリル酸のカルボキシル基(-COOH)はそのままで吸着する能力があるが、アクリロニトリルのシアノ基(-CN)は吸着能がないので、アミドキシム基(-CNH₂NOH)に変換する必要がある。また、硝酸銀水溶液を用いた実験も行った。典型的な浸潤時間は一週間以上であり、重金属が吸着するには十分な時間であるが、疎水性であるアクリロニトリル(アミドキシム型試料)に対しては不十分かもしれない。製品を作製する場合にはアクリロニトリルと親水性のメタクリル酸等をグラフト共重合するが、本研究では基礎情報を知る必要があるため共重合反応結果は取り扱わない。

重金属を吸着した試料はラザフォード後方散乱分光分析法(RBS 分析)を用いて密度分布を測定した。RBS 分析は本学タンデム加速器を用いて行った。照射に用いたビームラインとは異なるビームラインに設置された汎用チャンバーで行った。

4. 研究成果

(1) イオンビームグラフト重合

①グラフト率のエネルギー付与依存性

様々なエネルギーのイオンビームでHDPEを照射したときのグラフト率を図4-1に示す。エラーバーは複数データを統計処理したときの標準偏差を用いた。モノマーとしてアクリル酸、アクリロニトリルの場合を示した。アクリロニトリルの場合はエネルギー付与の増加に対してグラフト率が增加するが、アクリル酸の場合はほぼ一定の値になった。これはアクリル酸のグラフト鎖の伸び率すなわち生長速度定数が大きすぎるために、グラフト重合反応を行っている時間内に最

大値に達している(飽和状態)ためと思われる。実施上限界となる2分程度まで短縮してみたが、全体のグラフト率が誤差の範囲より小さくなり、比例性は確認できなかった。

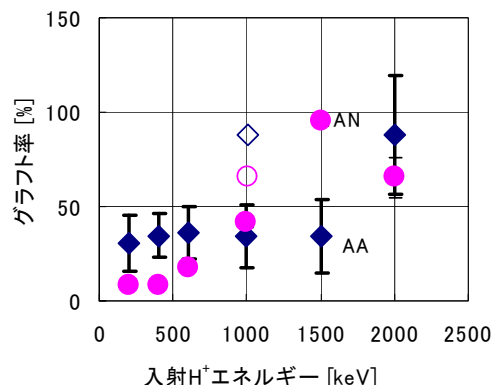


図 4-1 入射 H⁺ エネルギーに対するグラフト率。モノマーはアクリル酸(AA)とアクリロニトリル(AN)を用いた。

②ブラッグピークの影響

ポリエチレン中に飛程が存在する場合、飛程付近のブラッグピークを含んだ照射になる。2000 [keV]照射はポリエチレンを貫通しているため、ブラッグピークを含まない。エネルギー付与は 1003 [keV]であり、1000 [keV]照射のときとほぼ同じである。このデータを白抜きで図4-1にプロットした。これらの値を比較すると、1000 [keV]照射の場合のグラフト率が小さくなるのがわかる。ブラッグピークが存在することで、グラフト鎖の生長が阻害された結果である。ところで、数百 keV 程度の入射エネルギーの場合、ブラッグピークの阻止能は他の部分(特に表面近傍)の阻止能と比べると3倍程度しか違わないし、後述するように、ラジカル数も同じである。それにもかかわらずグラフト率は小さくなる。イオンビームを用いて多重照射を行い、試料を作成する場合、数百 keV のイオンビームでポリマーを照射する。このとき、表面付近のブラッグピークの存在によるグラフト率減少を考慮する必要がある。

(2) ラジカルの測定

①ESR スペクトル

ポリエチレンにH⁺イオンビームを照射したときのラジカル数をESR装置で測定した。ポリエチレン鎖から水素原子が一個抜けた状態であるアルキルラジカルは5個の水素原子(核スピンは 1/2)と相互作用するので、 $2 \times 1/2 \times 5 + 1 = 6$ 個のマイクロ波吸収スペクトルが現れる。同様に水素原子が一個抜けた状態でも二重結合が存在するアルキルラジカルは7個のマイクロ波吸収スペクトルが現れる。このことは、分子軌道計算プログラムを用いてこれらのラジカルの計算を行い、ラジ

カル（不対電子）と水素のスピンの相互作用を見ることで確認できた。

ESR スペクトル例を図 4-2 に示す。図中の 332 および 340 [mT] の急激な変化は、参照のために同時に測定した Mn マーカーの 6 個ある吸収スペクトルの 3 番目と 4 番目の吸収スペクトルが重なっているためである。スペクトルの形状を見ると、6 つの吸収スペクトルが現れているので、主にアルキルラジカルによるものであることがわかった。エネルギーが違っても同様の形状になった。この傾向はガンマ線照射や電子線照射の場合と同様である。

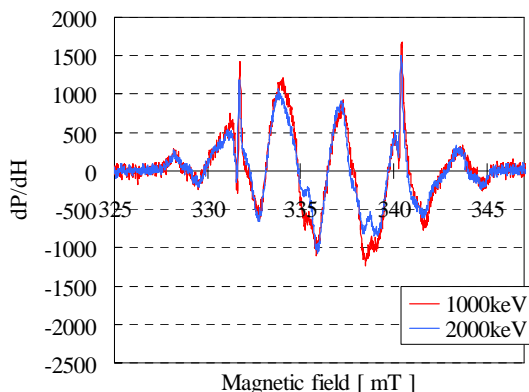


図 4-2 入射 H⁺エネルギーが 1000 [keV] と 2000 [keV] の場合の電子スピン共鳴装置で測定されたスペクトル例。

イオンビームグラフト重合で作製した試料へ 2 回目の照射を行った場合においても同様のスペクトルが得られた。このことから、多重重合において、ラジカルの種類に関しては特に考慮する必要が無いことがわかった。

②ラジカル数

得られたスペクトルから、ラジカル数が求められる。標準試料の TEMPOL を用いてラジカル数の絶対値を求めた。図 4-3 にラジカル数のエネルギー付与依存性を示す。この図において、データのばらつき度合いを示すために統計処理は行っていない。ラジカル数はエネルギー付与に比例することがわかった。

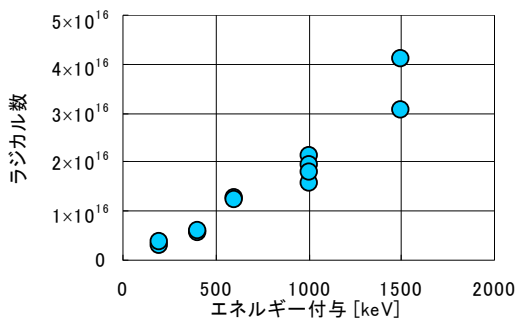


図 4-3 ラジカルのエネルギー付与依存性

大気中に置かれた照射済みポリエチレン中のラジカルは時間の経過と共に減少する。ESR 測定より、半分になる時間は 4 [h] であった。

③ラジカル密度

イオンビームを照射することによって生成されるラジカルが表面から飛程までに存在するとして、ラジカル密度を計算した。ラジカル密度を入射エネルギーの関数としてプロットした図を図 4-4 に示す。イオンビームが 2000 [keV] の場合は、ポリエチレンを貫通しているため、図 4-3 の値をポリエチレンの厚さである 50 [μm] で割った。イオンビーム照射によって生成したラジカルは水素引き抜き反応で移動するので、ESR 装置で測定する時には少し広がった分布になる。しかし、全体にわたる個数の変化はほとんど無いと思われるので、この値は生成時のラジカル密度を表している。

飛程が 50 [μm] 以下のエネルギーのイオンビームでポリエチレンを照射した場合は、ポリエチレン内部にブラッグピークが存在する。低エネルギーであるほどブラッグピーク周辺の阻止能が大きい領域の寄与が大きいため密度が大きくなっている。2000 [keV] 照射の場合、イオンはポリエチレンに 1003 [keV] を付与した後通過するのでブラッグピークは存在しない。この場合、ポリエチレンを通過した後のイオンのエネルギーは約 997 [keV] であり、図 4-3 の結果の 1000 [keV] のデータを利用して、厚い試料の場合のラジカル密度を推定すると、 5×10^{18} [cm⁻³] となる。厚いポリエチレンを用いてさらに高いエネルギーのイオンビーム入射実験を行えば、ある値に漸近する物と思われる。このことは、ラジカル生成量が阻止能に比例することを意味している。

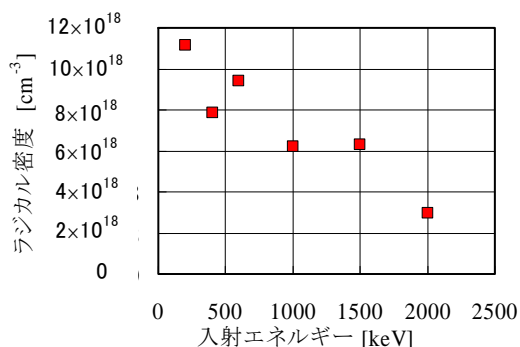


図 4-4 ラジカル密度の入射エネルギー依存性

(3) 多重照射・重合試料の加速器分析

イオンビームグラフト重合を行った試料をもう一度イオンビームで照射し、グラフト重合を行った。深さ方向の密度分布を観測するために、1 回目と 2 回目の照射のエネルギー

一を変えた。全般的に2回目に導入されるモノマー数は1回目と比べて少し小さくなる傾向があった。多重グラフト重合を行う場合には注意が必要である。

2回イオンビームグラフト重合を行った試料の銅吸着RBS分析法の結果を図4-5、図4-6に示す。図4-5は1回目の照射エネルギーが200 [keV]でアクリル酸重合、2回目の照射エネルギーが2000 [keV]でメタクリル酸重合の場合である。図4-6は1回目が2000 [keV]でアクリル酸重合、2回目が200 [keV]でメタクリル酸重合の場合である。それぞれの試料は、官能基に銅を吸着した後にRBS分析を行った。領域Aの部分は1回目と2回目照射時にイオンビームが通過し、ラジカルが生成する場所、領域Bの部分は2回目照射時にラジカルが生成する場所を示している。それぞれの領域に異なった密度の銅が観測された。ラジカルを起点としてグラフト鎖は伸びるので、飛程よりも少し奥に伸びていることがわかる。実線で示した四角は重量測定法で求めたグラフト率から算出される官能基密度を示している。200 [keV]照射のときはほぼ半分であるが、矛盾の無い値である。

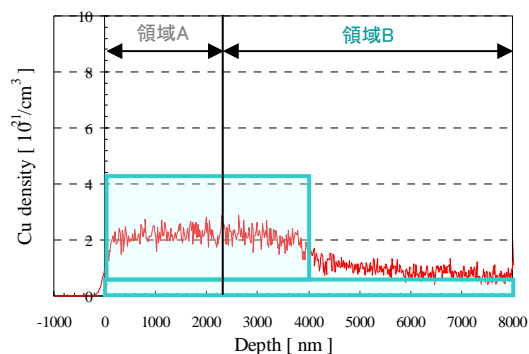


図 4-5 ラジカルエネルギー付与依存性. 1回目が2000 [keV]照射 AA 重合, 2回目が200 [keV]照射 MA 重合.

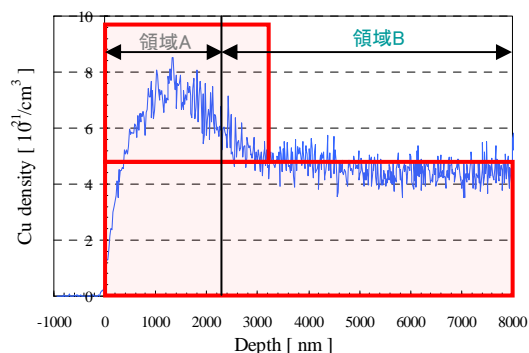


図 4-6 ラジカルエネルギー付与依存性. 1回目が200 [keV]照射 AA 重合, 2回目が2000 [keV]照射 MA 重合.

この実験においては銅吸着 RBS 分析法を使

用するために同じカルボキシル基を持った異なるモノマーを用いてグラフト重合を行った。イオンビーム飛程に対応した部分にグラフト重合できたので、多層膜が形成できたといえる。

(5) その他

ここでは、補足的・基礎的測定や試験を行ったことを記述する。

①FTIR 測定

フーリエ変換赤外分光法を用いると、グラフト重合によって導入されたグラフト鎖の量を評価することができる。本研究においては、基盤ポリマーもグラフトポリマーも C-H 結合が基本となっているために、C-H 伸縮を測定して評価に用いることは困難である。一方で、アクリロニトリルのシアノ基(-CN)に着目すると、有用な測定ができる。シアノ基は炭素と窒素間には三重結合であり、アミドキシム化すると、二重結合になる。このことを利用して、グラフト率、アミドキシム化率を測定することができる。反応後の重量変化が小さい時、すなわちそれらの値が小さいときに特に有効である。ただし、深さ方向に積分した値しか得られないので、深さ方向の密度分布は得られない。

②使用したモノマーについて

本研究では主としてアクリル酸(AA)、アクリロニトリル(AN)を用いて行った。銅を吸着して官能基分布を測定したい場合にはアクリル酸が有利であり、エネルギー付与依存性を測定したい場合にはアクリロニトリルが有利である。これは、生長速度定数がかなり異なるからである。アクリル酸の生長速度定数は水を溶媒として 30 [°C]において 31900 [dm³mol⁻¹s⁻¹]、アクリロニトリルの生長速度定数はジメチルスルホキシド(DMSO)を溶媒として 60 [°C]において 660 [dm³mol⁻¹s⁻¹]である。また、アクリル酸は親水性で、アクリロニトリルは疎水性(親油性)である。本研究はイオンビーム多重グラフト重合の基礎的な部分に関する情報を得る必要があったので、性質が極端に異なるこれら2種類のモノマーを主に用いて実験を行った。

その他使用したモノマーはメタクリル酸(MAA)、ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、硝酸セルロース(ニトロセルロース)であり、それぞれグラフト重合が可能であった。

③吸着試験と PIXE 分析

吸着試験はあらかじめ調製した硝酸銅水溶液や、硝酸銀水溶液を用いて前述のような定量化を行った。これとは別に海水に試料を浸潤して元素吸着実験を行った。分析は加速器分析(粒子線誘起 X 線放出分析法; PIXE)を

用いた。我々が行っている PIXE 分析においては軽元素が分析できないので、主成分のナトリウム等の元素は観測できないが、カルシウム、クロム、鉄、銅、亜鉛、ストロンチウム及び微量の臭素は観測できた。イオンビームグラフト重合法を用いて作製した試料は他の方法で製造されたポリマーと同様な吸着が可能であるということが示された。

④入射ビームに対して垂直方向（ポリエチレンシート面方向）の分布測定

(4)で述べたようにグラフト重合された部分の深さ方向分布の測定は加速器分析（銅吸着 RBS 法）を用いて行った。これとは別にポリエチレンシートの横方向分布に関する測定も行った。イオンビーム照射部分よりもグラフト鎖が伸びるので、この部分にも吸着された銅が観測された。イオンビーム照射部分よりも外側の部分の深さ分布をみると、表面近傍部分の密度が小さくなっていた。この RBS 測定は試料を 1 [mm] 間隔でずらして行ったので、垂直方向の精度は高くない。素子を形成する場合には、ある程度の広がりを見なければならないことを示している。

⑤ポリエチレンを複数枚重ねた照射

我々の加速器の最大電圧である 1.7 [MV] を用いて生成できる 3.4 [MeV] の H⁺ イオンビームは 50 [μm] のポリエチレンを貫通する。そこで、ポリエチレンを複数枚重ねてイオンビームグラフト重合法を行った。これは、複数のポリエチレンシートに同時に異なるエネルギー付与を与えることができる手法である。この試料作製方法で得られたラジカル数やグラフト率の付与エネルギー依存性も前述の結果と同様になった。また、この一連の実験においてブラッグピーク部の存在によってグラフト率が減少するとうい減少が導き出された。

エネルギー付与依存性を求める際には、できるだけ薄いポリエチレンを重ねたほうが有利である。そこで、厚さが 10 [μm] 程度の薄いポリエチレンを重ねてイオンビームで照射し、グラフト重合を行った。反応終了後に取り出すとき、ポリエチレンが接着されてしまい、分離できなかった。

表面近傍にこだわらない製品を製造する時、重ねて照射したほうが有利である。ただし、薄いポリマーシートを使用する場合には、表面近傍にこだわった製品の場合も、分離できなくなる可能性があるため、重合反応時には注意が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

①三村嘉, 谷池晃, 古山雄一, 北村晃, 神大 5SDH-2 加速器の一応用 : 海洋環境関連物質及び農作物の微量元素分析 神戸大学大学院海事科学研究科紀要, 4 巻, 81-88 ページ, 2007 年, 査読なし,
<http://www.lib.kobe-u.ac.jp/kernel/>

〔学会発表〕(計 9 件)

①谷池晃, イオンビームグラフト重合法におけるグラフト率に対するブラッグピークの影響, 2009 年 3 月 25 日, 日本原子力学会, 東京工業大学

②谷池晃, イオンビーム飛程近傍における阻止能とグラフト率とラジカル密度の関係, 2008 年 9 月 5 日, 日本原子力学会, 高知工科大学

③喜田康友, ポリエチレン中のサブ MeV 陽子ビーム誘起ラジカルの ESR 分析, 2008 年 9 月 5 日, 日本原子力学会, 高知工科大学

④谷池晃, イオンビーム飛程近傍におけるグラフト率とラジカル密度の関係, 2008 年 3 月 28 日, 日本原子力学会, 大阪大学

⑤喜田康友, イオンビーム多重グラフト重合を用いて作製した多層膜ポリマーの評価, 2008 年 3 月 28 日, 日本原子力学会, 大阪大学

⑥谷池晃, イオンビームグラフト重合法を用いて作成した機能性多層膜ポリマーの加速器分析, 2007 年 9 月 29 日, 日本原子力学会, 北九州国際会議場

⑦谷池晃, イオンビームグラフト重合法を用いた機能性多層膜ポリマーの製作, 2007 年 3 月 28 日, 日本原子力学会, 名古屋大学

⑧谷池晃, イオンビームグラフト重合におけるポリエチレン表面近傍のグラフト鎖分布, 2006 年 9 月 28 日, 日本原子力学会, 北海道大学

⑨三村嘉, 電子スピン共鳴法によるイオンビーム誘起ラジカル密度の深さ方向分布測定, 2006 年 9 月 28 日, 日本原子力学会, 北海道大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷池 晃 (TANIIKE AKIRA)

神戸大学大学院・海事科学研究科・准教授
研究者番号 : 50283916

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし