

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月17日現在

機関番号：50104

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22760584

研究課題名（和文） 紫外線を併用する新規な放射線グラフト技術の開発

研究課題名（英文） Development of a novel radiation-induced grafting technique using ultraviolet light irradiation

研究代表者

高田 知哉（TAKADA TOMOYA）

旭川工業高等専門学校・物質化学工学科・准教授

研究者番号：00342444

研究成果の概要（和文）：ポリマー表面への放射線グラフト重合で生じるグラフト鎖の高密度化をはかる目的で、紫外線照射を併用する新規な方法の可能性について検討した。ポリプロピレンを試料とし、X線照射によりラジカル生成させた後、紫外光を照射した上でモノマーを導入して所定時間グラフト重合を行った。同様に紫外線照射を行わない試料についてもグラフト重合を行い、紫外線照射の有無によるグラフト生成量の違いを調べた。その結果、紫外線照射を行った場合のほうがグラフト生成量が大きい傾向がみられた。このことは、放射線で生じるポリマーラジカルが紫外線により構造変化（異性化）し、グラフト重合に有利な構造に変わったためであると考えた。

研究成果の概要（英文）：The effect of ultraviolet (UV) light illumination on the yield of radiation-induced graft polymerization onto polypropylene was examined. The yield observed for the polymer irradiated successively with X-ray and UV was found to be higher than that observed for the polymer irradiated only with X-ray. The author proposed a mechanism of the yield improvement caused by UV illumination on the basis of the present and previous studies; the improvement is caused by the photo-induced isomerization of hydrocarbon polymer radicals.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：高分子成形加工操作

1. 研究開始当初の背景

ポリマー材料へのグラフト重合は、幹となるポリマーに対して枝（グラフト）となる側鎖ポリマーを付加する重方法であり、材料に新たな機能性を付与するための方法として

広く研究されている。たとえば、海水からの有用成分の選択的回収、工業廃水からの有害成分の除去、抗菌、脱臭など様々な用途についてグラフト重合の応用の可能性が検討されている。

ポリマーにグラフトを生成させるための方法の一つとして、放射線グラフト重合がある。放射線グラフト重合は、幹となるポリマーに放射線照射を施して重合開始点（ラジカル）を生成させ、グラフトの原料となるモノマーと反応させることでグラフトを成長させる方法である。例えば、ポリエチレンにあらかじめ電子線などを照射したのち、アクリロニトリルやメタクリル酸エステルなどのモノマー溶液を導入すると、ポリエチレン鎖上に生成したラジカルを開始点としてグラフト重合が進行し、様々な官能基を持ったグラフト鎖を付加することができることが報告されている。このようなグラフトポリマーは、上述のような様々な用途に応用が可能であることが知られている。この場合、グラフト生成量はある程度大きいほうが望ましい。多くの場合、照射線量とともにグラフト生成量も増加する傾向があるが、あまりに大きな線量を照射することには様々な制約がある。従って、被照射ポリマーに対して何らかの処理をすることでグラフトをより高密度化できるような手法があれば、新規な放射線グラフト重合技術の確立につながると期待される。

2. 研究の目的

これまでの研究で、アルカン固体への放射線照射で生成した炭化水素ラジカルへ紫外線を照射することにより、異性化反応（分子内水素移動反応）が起こることが知られている。具体的には、放射線照射で生じるラジカルは2級・3級ラジカルが主であるが、これらに紫外線照射することで分子末端のメチル基からラジカル部位への水素移動が起こり、結果として1級ラジカルが生成する。1級ラジカルは、2級・3級ラジカルよりもモノマー分子との反応に対する立体障害の影響が小さいと考えられるため、グラフト重合の良い開始点となると期待できる。本研究では、紫外線により誘起される炭化水素ラジカルの異性化反応を利用して、被照射ポリマー中のラジカルの構造をグラフト重合に適するように変化させ、グラフトを高密度化することを試みた。

3. 研究の方法

本研究ではポリマーとしてポリプロピレン、モノマーとしてメタクリル酸グリシジル（図1）を用いた。所定量のポリプロピレンを試料容器に入れ、窒素ガス置換により酸素を除去した上で封入した。試料に対して、クロム陰極からの白色X線（線量：0.6 kGy）を室温にて照射した。X線照射した試料に、メタクリル酸グリシジルのメタノール溶液を導入し、室温にて1日間グラフト重合させた。

同様のグラフト重合操作を、X線照射のち直ちに室温にて所定時間紫外線照射した試料についても行った。紫外線照射は低圧水銀ランプを用いて行い、照射波長は253.7nmであった。

重合操作後のポリマーはメタノールで洗浄したのち、60℃にて1日間乾燥させた。得られたグラフトの生成量は、精密天秤による重量測定により評価した。測定された重量より、下記の通りグラフト率Gd[%]を算出した。

$$Gd[\%] = \{(w-w_0)/w_0\} \times 100$$

ここで、 w はグラフト重合後のポリマーの重量であり、 w_0 は反応前のポリマーの重量である。

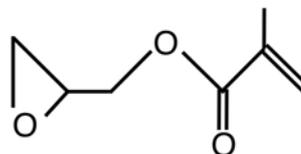


図1 メタクリル酸グリシジルの構造。

4. 研究成果

既に知られている通り、ポリプロピレンへの放射線照射で生じるラジカルでは、3級ラジカル（ $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ）が主成分となる。これに紫外線を照射すると、側鎖のメチル基から隣接のラジカル部位に水素が移動し、1級ラジカル（ $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}_2-$ ）に効率よく異性化する。このことは、ESRスペクトル測定により確認することができた。

被照射ポリプロピレンへの紫外線照射の有無によるグラフト率の違いを調べたところ、紫外線照射した場合のほうがグラフト率が高くなる傾向がみられた（紫外線照射無しの場合には約0.2%、紫外線照射有りの場合は約0.5%）。このことから、紫外線照射は放射線グラフト重合の収率を高めるために有効な方法となり得ることを示唆する。ただし、本研究で測定されたポリプロピレンに対するグラフト率は概ね低い値にとどまっており、その中での比較とならざるを得なかった。この理由としては、X線照射の条件および使用したポリプロピレンの結晶化度に起因するラジカル生成効率の低さが挙げられる。より高いグラフト率での比較を行うために、実験条件の更なる検討が必要である。

紫外線照射によるグラフト率の向上を説明するメカニズムとして、上述したラジカルの異性化反応の他に、紫外線の作用によるラジカル量の増加が考えられる。すなわち、紫外線によるポリマー分子の直接または増感励起によりC-HまたはC-C結合が切断され、放射線による反応とは別にラジカルが生成

するという過程が考えられる。しかし、研究代表者らによる低分子アルカンを対象としたこれまでの研究により、放射線照射した（光増感剤を含まない）アルカン固体に紫外線を照射しても、ラジカル濃度は変化しない（または徐々に減衰する）ことが既に知られている。このことから、グラフト率向上の機構として、紫外線の作用によるラジカル量の増加は除外できるものと考えられる。

以上のことから、被照射ポリプロピレンに対する紫外線照射によるグラフト率の向上は、3級ラジカルの励起による1級ラジカルへの異性化によるものであると結論される（図2）。

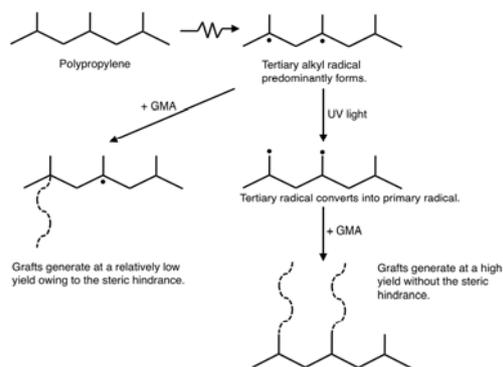


図2 ポリプロピレンへの放射線グラフト重合における紫外線照射効果の概念図。

- (2) 研究分担者
なし
- (3) 連携研究者
なし

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）

〔学会発表〕（計2件）

- ① 高田知哉、小泉均：ポリプロピレンへの放射線グラフト重合に対する紫外線照射効果、化学系学協会2013年冬季研究発表会、2013年1月30日、北海道大学
- ② 高田知哉、小泉均：ポリプロピレンへの放射線グラフト生成に対する紫外線照射効果、日本化学会第93春季年会、2013年3月24日、立命館大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高田 知哉 (TAKADA TOMOYA)
旭川工業高等専門学校・物質化学工学科・
准教授
研究者番号：00342444