

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 5 日現在

機関番号：82110

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656593

 研究課題名（和文）量子ビームを用いた無機・有機コンポジット材料の作製と結合状態評価  
 研究課題名（英文）Synthesis, Structure and Bonding Environments of Inorganic-Organic Composites by Quantum Beam Technology

## 研究代表者

吉村 公男（YOSHIMURA KIMIO）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・博士研究員

研究者番号：40549672

## 研究成果の概要（和文）：

放射線や放射光を利用した量子ビーム技術を用いて、新たな無機・有機コンポジット材料の合成手法の開発および、無機-有機結合部分の結合状態の評価を行った。シリカやアルミナ、ジルコニアなどの無機基材に、電子線やガンマ線を照射した際に発生する反応活性種に対するスチレンのグラフト重合反応を検討した結果、無機基材の劈開によってグラフト重合が促進することが明らかになり、XPS 測定から無機基材に対するグラフト重合は、主として酸素原子を起点として進行していることがわかった。

## 研究成果の概要（英文）：

A new method to synthesize inorganic-organic composite materials were developed using quantum beam technology such as radiation technique and synchrotron radiation. The radiation-induced graft polymerization of styrene to silica gel, alumina and zirconia were carried out and it was found that the graft polymerization was accelerated by cleavage of inorganic base materials. The XPS spectra show that the graft polymerization seems to begin with oxygen atom.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	1,400,000	420,000	1,820,000

## 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：無機・有機コンポジット材料、電子線、ガンマ線、放射線グラフト重合、量子ビーム、結合状態、ジルコニア、シリカ

## 1. 研究開始当初の背景

セラミックス-有機ポリマーコンポジット（無機・有機コンポジット）材料は、それぞれの材料を単体で用いた場合とは異なる特異な性質を発現することから、合成法の研究が盛んに行われており、シリカやアルミナなどのセラミックスと有機物を、シランカップリング剤や、表面水酸基に対する脱水縮合反応により共有結合で強固に接合させる技術に注目が集まっている。

本研究では、電子線、ガンマ線、イオンビ

ーム照射により、シリカやアルミナなどのセラミックスを活性化し、有機物との反応性を明らかにする。さらに、反応によって生成した無機・有機間の結合状態を明らかにする。

## 2. 研究の目的

無機・有機コンポジット材料の作製で課題となるのは、有機物とセラミックスを共有結合させる技術の開発である。そこで、放射線照射によってセラミックス表面に反応活性点を誘発（活性化）させ、有機物との反応や、

放射線グラフト重合反応を促進させ、新たなコンポジット材料を合成する手法の開発を行う。さらに、共有結合で接合された無機-有機結合部分を、量子ビーム技術を用いて詳細に調べ、放射線を用いたことで引き起こされた効果を明らかにする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 無機材料の活性化の確認

量子ビームを照射した後のセラミックスの状態を確認するため、十分に脱気、脱水したセラミック粉末をガラス容器に真空封入し、照射を行った後、ESR スペクトル測定を行う。得られた結果と文献値との比較を行い、生成した活性種を把握する。封入容器のガラスや石英は照射により活性化されてしまうため、照射部分と測定部分を別々に設け測定部分は量子ビームを遮蔽する。

#### (2) 有機物との反応性の確認

不活性雰囲気または真空中で粉末状または板状のセラミックスに対して量子ビームを照射する。線量は1~12 MGyを予定する。次いで、不活性雰囲気を保ったまま、脱気したビニルモノマーのスチレンと接触させて、グラフト重合反応を進行させる。グラフト重合後のセラミック粉末を、赤外分光、電子顕微鏡などを用いて分析し、熱重量分析からグラフト率を算出する。

#### (3) 無機-有機間の結合状態の確認

まず実験室レベルのX線光電子分光(XPS)やX線吸収微細構造(XAFS)分析を行い、炭素や酸素周辺の電子状態を調べる。次いで放射線を用いたXPSやXAFS分析により、さらに詳細に結合周りの電子状態を明らかにする。粉末状セラミックスと板状のセラミック材料について検討を行う。

### 4. 研究成果

#### (1) 無機材料の活性化の確認

無機セラミックスとしてシリカおよびアルミナを選択し、十分に脱気・脱水した後、真空下1~10 MGyの電子線を照射した。その結果、吸収線量の増加に伴って不対電子(ラジカル)の存在を示すESRシグナルの強度が増加し、放射線照射によってセラミックス中に反応活性点を誘発できることが明らかになった。それぞれのESRシグナルの強度は吸収線量約5 MGyで飽和した。図1にシリカおよびアルミナ粉末に、10 MGyの電子線を照射して発生させたラジカルのESRスペクトルを示す。観測されたESRシグナルは、無酸素条件下で測定が行われている文献報告例と一致が見られ、脱気・脱水の処理条件に問題が無いことを確認した。

電子線以外の量子ビームとして、より簡便で照射コストの低いガンマ線を用いて検討を行った結果、電子線と同様のESRシグナル

が観測されたことから、発生する活性種は同

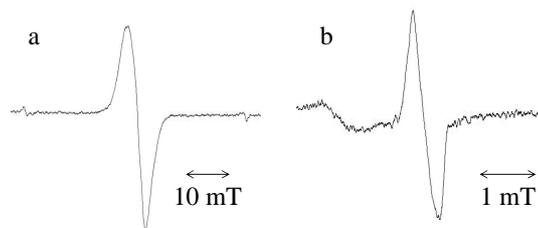


図1 電子線照射後のアルミナ (a) およびシリカ (b) 粉末の ESR スペクトル (室温、10 MGy)

一であると考えられる。ガンマ線を用いた場合、それぞれの ESR シグナルの強度は約 160 kGy で飽和した。シグナルが飽和するまでの線量に大きな差異が見られたのは、ガンマ線の高い透過力に由来するものと考えられ、内部まで迅速に活性化が進行したためと説明される。

照射後の活性種の寿命を調べるため、ガンマ線を室温で 30 kGy 照射したシリカ粉末について、ESR シグナルの面積から算出されるスピン数の追跡を行った。照射したサンプルを、封管中、4℃、30℃、60℃の各条件で保存し、一定時間経過後のスピン数を測定した結果を図2に示す。60℃では初期に急激な減少が起こっているが、4℃、30℃の保存条件ではほとんど減少せず、温度の違いによる差異は見られなかった。以上の結果から、無機セラミックス中の活性種は室温で長期間安定に存在することがわかった。

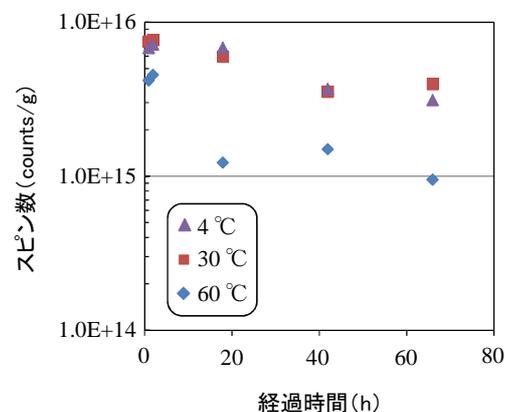


図2 ガンマ線を照射したシリカ粉末のスピン数の推移

#### (2) 有機物との反応性の確認

照射後のセラミック粉末に対してスチレンをビニルモノマーとするグラフト重合反応を試みた。10 MGyの電子線を照射したアルミナおよびシリカ粉末について、グラフト重合反応後の ESR スペクトルを測定した結果、大幅なシグナル強度の減少が見られた (図3)。これは、電子線照射によってセラミックス中に誘発された反応活性点の大部分が

グラフト重合反応により消費されたためと説明される。

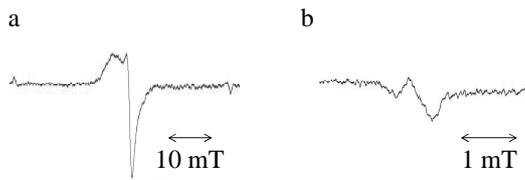


図3 グラフト重合反応後のアルミナ (a) およびシリカ (b) 粉末の ESR スペクトル

熱重量分析における 400 °C 付近の重量減少を、ポリスチレングラフト鎖の分解と仮定して算出したグラフト率はそれぞれ 3.4% (アルミナ)、2.3% (シリカ) であった。表面の高分子層は光学顕微鏡ならびに電子顕微鏡において、表面の平滑化として観測され、一部高分子が凝集している場所においては、EDX 測定によって炭素の存在が確認された。

ガンマ線を 30 kGy 照射したサンプルにおいて同様の検討を行った結果、ほぼ同一のグラフト率となったが、グラフト重合反応後においても ESR スペクトルが残存する傾向が見られ、セラミック基材内部に活性種が残存している可能性が示唆された。そこで、グラフト重合反応時に反応溶液を激しく攪拌し、無機基材の破碎を誘発させた結果、グラフト率は 4.8% (シリカ) まで向上した。

以上の結果から、量子ビーム照射による活性種の発生と、活性種を反応の起点とするグラフト重合反応は無機・有機コンポジット材料の新たな合成手法となりうるということがわかった。また、本研究を通じて企業との共同研究に参画するきっかけを得ることができ、現在技術開発を進めている。

### (3) 無機-有機間の結合状態の確認

作製した無機・有機コンポジット材料における高分子層と、無機セラミックスとの間に形成される結合様式について、図4に示すような、金属原子との直接結合、酸素を介しての結合、無機基材を被覆しているのみという可能性が考えられる。

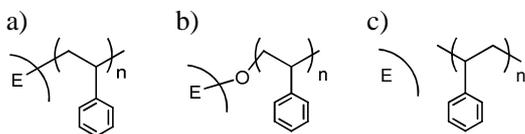


図4 考えられる結合様式 (E: Si, Al)

a) 金属原子との直接結合、b) 酸素を介して結合、c) ポリマーの被覆

これらの状態を区別するには、原子の置かれている環境 (化学状態) によって変化する電子状態の分析が可能な XPS や XAFS が有用であると考えた。しかしながら、関連分野の研究者との議論を通じて、ケイ素 (Si) やアル

ミニウム (Al) などの軽元素を含む無機セラミック上の炭素や酸素の電子状態を分析することが困難であることがわかったため、重元素のジルコニウム (Zr) を含むジルコニア ( $ZrO_2$ ) を基材とする無機・有機コンポジット材料を作製し、分析を行った。ジルコニアについても前述の手法を用いることでコンポジット材料が作製でき、板状のサンプルを XPS 測定に用いた。その結果、Zr-O-C 結合に関する  $O1s$  スペクトルにおいて顕著な変化が観測された (図5)。529 eV のピークは  $ZrO_2$  由来と説明され、531 eV のピークは C=O 構造の酸素原子と帰属される。グラフト後のサンプルのスペクトルでは 531 eV のピークが増加していることがわかり、一方で  $C1s$  スペクトルの C=O 構造に対応するピークがグラフト重合反応前後で変化していないことから、グラフト重合過程で Zr-O-C 結合が形成されているものと同等した。

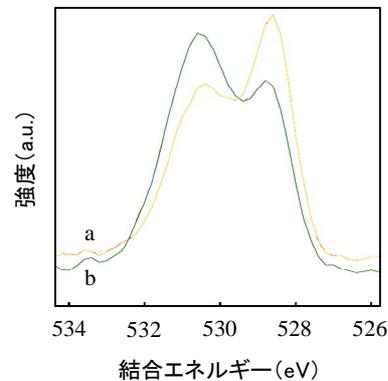


図5 グラフト重合前(a)と後(b)の  $O1s$  スペクトル

Zr-C 結合に関する Zr3d スペクトルには変化が見られなかったことから (図6)、グラフト重合は主として酸素原子を起点として進行しているものと考えられる。

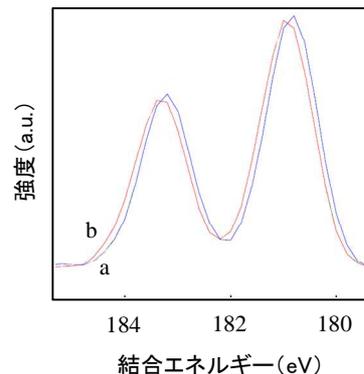


図6 グラフト重合前(a)と後(b)の Zr3d スペクトル

現在、各原子周りの電子状態の情報がより詳細に得られる、放射光を用いた XAFS 測定の目途をつけることができている。また、グ

ラフトモノマー共存下で照射を行う同時照射法を用いるなどして、Si-C、Al-Cなどの金属-炭素結合を選択的に形成させる手法について今後研究を進める予定である。

5. 主な発表論文等  
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉村 公男 (YOSHIMURA KIMIO)  
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・博士研究員  
研究者番号：40549672