

マイクロ波誘電吸収法による グラフト重合の非破壊診断の研究開発

■研究者のプロフィール

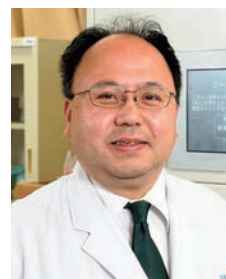
福井工業大学 工学部
原子力技術応用工学科 教授 博士(工学)

すながわ たけよし
砂川 武義

TEL : 0776-29-2576

E-mail : sunagawa@fukui-ut.ac.jp

URL : https://futredb.fukui-ut.ac.jp/html/10000148_ja.html



研究シーズの概要

福井工業大学 砂川研究室では、電子線照射による機能性材料の研究開発を行っている。この研究の中で、マイクロ波誘電吸収法^{*1}を用いて「高分子への電子線照射によるグラフト重合^{*2}反応の非破壊診断法」を開発した。以下に詳細を記す。

「高分子への放射線照射による機能の改良」という概念は、1952年Charlesbyがポリエチレン(PE)を原子炉内で放射線照射し、ポリエチレンが不融不溶になることを報告したところから急速に広まった。1957年頃には日本において、ポリエチレン等の高分子材料を基材として、機能性物質(モノマー)を結合させる「グラフト重合」の研究が盛んに行われた。その際に、基材がグラフト重合したかを知る必要があるが、従来本情報は、基材の質量と重合前後における質量の増加分の比によって求められる「グラフト率」の測定値から類推するしかなかった。グラフト率の測定には、予め基材の初期質量を測定する必要があり、基材の質量が不明な場合は、グラフト重合後の試料に対してグラフト率を求めることはできない。本研究室では、マイクロ波誘電吸収法を用いて、グラフト重合前と重合後の分子の双極子モーメント^{*3}の変化による誘電率及び誘電損失の変化を測定した結果を基に、従来のグラフト率測定に代わる、高分子材料のグラフト重合を非破壊で診断する新たな手法を確立した。

非破壊診断法の開発

物質の電磁波に対する誘電特性は、式(1)のように複素数で表される。

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (1)$$

ここで、 ε' は誘電率の実数部、 ε'' は誘電率の虚数部、 i は虚数単位($i^2=-1$)である。対象とする高分子

材料の分子構造に変化が起これると ε' や ε'' が変化するため、本測定では式(2)に示すように、 ε' の変化量に比例するマイクロ波空洞共振器の共振周波数の変化量 ΔB を測定することで、高分子材料内の分子構造変化に関する情報を得ることを可能としている。

$$\Delta B = \frac{f-f'}{f} \propto \varepsilon' \quad (2)$$

ここで、 f は基準物質を挿入した時のマイクロ波共振周波数、 f' は高分子材料を挿入した時のマイクロ波共振周波数であり、 ΔB はこれらの変化量を示す。

図1に本測定で使用したX-band^{*4}マイクロ波誘電吸収測定装置を示す。アナログ信号発振器から出力したX-band(9GHz)マイクロ波を、サーキュレーターを介してマイクロ波空洞共振器(Cavity)に導入し、その反射波をパワーセンサにより測定した。マイクロ波空洞共振器は、ピンホール型で、TE₁₀₂モード、 Q 値=3000、共振周波数 $f_0=9.461$ GHz、測定穴は 8×4 mmのものを使用した。試料の測定は、マイクロ波空洞共振器の測定穴に測定試料を接触させ、その時の共振周波数を測定した。

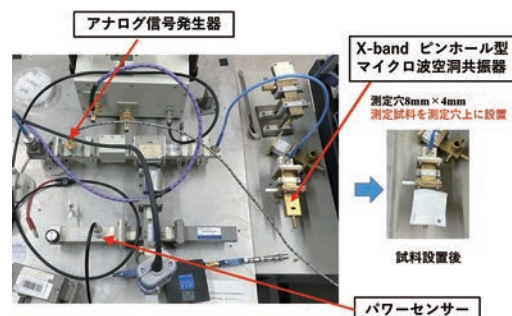


図1 マイクロ波誘電吸収測定装置

- *1 物質が数GHz帯の電磁波(マイクロ波)に対してどのようにエネルギーを吸収するかを測定し、誘電特性を評価する技術。
- *2 基材となる高分子(幹)に別の低分子もしくは高分子(枝)を化学結合させ、枝分かれ構造を持つ「グラフト共重合体」を合成する技術。
- *3 分子中での電荷の偏りを表す物理量。
- *4 8~12GHz(波長25~37mm)の周波数帯域を持つマイクロ波(SHF)の呼称。

グラフト試料作製

グラフト重合試料は、岩崎電気株式会社は、岩崎電気株式会社の技術資料を参考に作製した(図2にグラフト重合反応の概略図を示す)。

本研究では、基材として高密度PEシート(DuPont社製Tyvek[®]、厚さ0.15mm、サイズ110×15mm)を選定した。まず、基材の初期質量 W_0 (g)を量った後、関西電子ビーム株式会社にて、電子線加速器ロードトロン(ベルギーIBA社製10MeV)を用い、吸収線量60~210kGyの電子線を照射した。

グラフト重合に使用するモノマー水溶液は、*p*-スチレンスルホン酸ナトリウム(SSS、富士フイルム和光純薬社製)、アクリル酸(AAc、ナカライテスク社製)、水を重量比1:1:2の割合で調製した。この水溶液をアルゴンガスで置換し溶存酸素を除去した後、電子線を照射した試料を浸し、50℃に設定した恒温槽内で2~10時間反応させた。

反応後の試料を水で洗浄し乾燥させた。乾燥後の試料の質量 W (g)を量り、式(3)からグラフト率を計算した。

$$\text{グラフト率}(\%) = 100(W - W_0) / W_0 \quad (3)$$

表1に、グラフト重合した高密度PE試料の中からグラフト率の異なる7つの試料を選び、マイクロ波誘電吸収測定法で測定した共振周波数変化量 ΔB を示す。

図3に、グラフト率と ΔB をプロットした結果を示す。図3において型番「7c中」の試料は、他の試料の位置から大きく外れていることが確認できる。こ

表1 グラフト率と共振周波数変化量 ΔB

型番	グラフト率 (%)	共振周波数 (GHz)	ΔB
共振器		f	9.461602
基材	0.0	f	9.461602
11b上	26.9		9.461402
3a中	84.1		9.460852
6b下	93.2		9.460551
1b中	235.9		9.460102
5c上	501.1		9.458801
7c中	658.3		9.460002
6c中	727.5	9.457452	0.000439

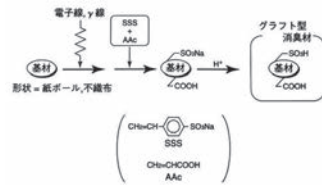


図2 グラフト重合反応の概略図

れを除く6個の試料について、回帰直線を求めると相関係数は0.99であった。この測定結果より求めた有意なグラフト率と ΔB の相関関係、即ち回帰直線は下式(4)のように求まり、その傾きは1611307である。

$$\text{グラフト率}(\%) = 1611307 \times \Delta B \quad (4)$$

次に、回帰直線から大きく外れた型番「7c中」を、便宜的に被診断グラフト基材とみなして検討した。図3に示す通り、「7c中」のグラフト率は658.3%である。一方、マイクロ波誘電吸収法による測定結果 $\Delta B=0.000169$ を、式(4)に代入すると、グラフト率は272.3%に相当する。測定値と式(4)から求めたグラフト率の大きな差は、重合過程で生じた極性を持つ副生成物が誘電特性に寄与した結果であると考えられる。

ここで、双極子モーメントと共振周波数変化量 ΔB は比例関係にある。そのため、極性を持つ機能性モノマーのグラフト重合による「反応生成物」の増加は、双極子モーメントの増大を意味する。しかし、被診断基材「7c中」に見られたグラフト率の過大な増加は、「反応副生成物」の増大によるものと考えられ、双極子モーメントの増大を伴わずに、質量すなわちグラフト率の増加を起していることが示唆される。

最後に

本稿では、当研究室で実施している電子線照射による機能性材料の研究開発において、作製したグラフト材料を評価する新たな手法を紹介した。グラフト重合に関する研究は1950年代よりスタートした歴史ある研究分野であるが、マイクロ波誘電吸収法という「新たな測定法(眼)」を持つことにより、新たなイノベーションを生み出す可能性があると考えている。

最後に、本研究の実施にあたり、福井工業大学学内特別研究費「金井学園武徳殿の剣道の防具倉庫の除臭研究」において多大な支援をいただいた、金井兼理事長に深く感謝申し上げる。

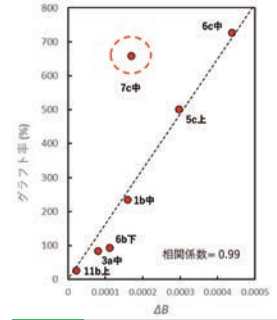


図3 グラフト率と共振周波数変化量 ΔB

研究キーワード

◎ 放射線化学 ◎ 機能性材料 ◎ 放射線応用 ◎ ナノ計測

利用が見込まれる分野

◎ 原子力 ◎ 宇宙 ◎ 医療

産業界へのメッセージ

本シーズは、放射線利用における機能性材料製造に関係する新たな測定技術である。上記のようにグラフト重合技術によりポリエチレン等の高分子材料に新たな機能を付加する技術に関する歴史は古いが、それを計測するための新たな非破壊的診断手法の開発は、機能性材料の製品化において非常に有益なものであると考える。グラフト重合は主に繊維産業において実用化されているが、現在本研究室ではメガネ産業や原子力分野において、本手法を用いた幅広い機能性材料開発研究を行っていく予定である。

産学連携をお考えの方は、冒頭の連絡先または次の担当部署までお問い合わせください。

◎北陸経済研究所 地域開発調査部

◎北陸銀行 法人ソリューション部 地域創生室

小沢 TEL: 076-433-1134

水上 TEL: 076-423-7180