

グラフト重合を利用した傾斜機能材料の開発

榎本 一郎^{*1)} 添田 心^{*1)} 関口 正之^{*2)} 櫻井 昇^{*3)}

Development of functionally graded materials using graft polymerization

Ichiro Enomoto^{*1)}, Shin Soeda^{*1)}, Masayuki Sekiguchi^{*2)}, Noboru Sakurai^{*3)}

キーワード：グラフト重合，傾斜機能材料

Keywords：graft polymerization, functionally graded materials

1. まえがき

高分子材料単独では使用目的に合った耐熱性や接着性が得られない場合があり，他の素材との複合化による改良が行われている。しかし複合材料では，長期使用による界面はく離や界面破壊が問題となっており，材料の組成を傾斜配合することにより，これらを改善する方法が提案されている。

本研究では，比較的薄い材料（数十 μm ~ 数 mm ）を対象とし，グラフト重合により異なる機能を傾斜配合する材料作成方法を検討した。

2. 実験

2.1 材料及び照射 実験には，厚さ 1 mm，平均分子量 5.5×10^6 ，比重 0.95 の超高分子量ポリエチレン（SKS エンジニアリング製）をアセトンで洗浄して使用した。

照射には加速電圧が 80 ~ 250 keV の低エネルギー電子線加速器（岩崎電気製 EC250/30/20mA）を用いた。電子線照射は，加速電圧 200 keV で線量を 25 kGy として行った。照射雰囲気は，窒素ガスをパージしながら行い，照射中の酸素濃度が 300 ppm 以下となるように調整し，室温で行った。

2.2 酸化処理 電子線照射済み試料への過酸化物の付与を目的として，電子線照射後の試料を常温，大気中に放置することで酸化処理を行った。

2.3 グラフト重合 グラフト重合に使用するモノマーには，メタクリル酸メチル（MMA）を用いた。MMA モノマーはメチルアルコールで希釈し，モール塩，濃硫酸を加え，各濃度を $5.6 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ ， $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ ， $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ とした。この溶液を試料の入ったガラス製アンプルに入れ，窒素置換をした後，70 °C の湯浴で 8 時間重合を行った。反応後，MMA の未反応モノマーとホモポリマーを取

り除くため，アセトンで 24 時間ソックスレー抽出し減圧乾燥した。

2.4 評価試験 顕微鏡 FT-IR（島津製作所製 AIM-8000M）を使用して，グラフト重合後の試料の深さ方向へのグラフト鎖の分布を調べた。測定領域は， $25 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ である。接着性は，引張強度試験機（エー・アンド・ディー製 RTF-1250）を用いて評価した。

3. 結果及び考察

電子線を利用したグラフト重合では，主として電子線照射により試料に生成したラジカルを利用する。しかし，生成したラジカルは大気中の酸素と反応して酸化物を形成し，活性を失う。このため連続処理による方法が好ましいが，このような設備は限られている。ラジカルの消滅を抑えるため，不活性ガス中での保存や液体窒素による低温保存が行われるが，これらの作業は実用化を困難にしている。

一方，過酸化物を利用したMMAのグラフト重合が報告されている⁽¹⁾。過酸化物をグラフト重合の開始剤に利用する利点は，照射及び照射後の試料の保管を大気中で行えることにある。本研究も過酸化物を利用してグラフト重合を行った。

図 1 に過酸化物を含む酸化物の試料内への深度分布を示した。図 1 の試料は，電子線照射後大気中に 10 日間保管し，顕微鏡 FT-IR で $25 \mu\text{m}$ 毎に測定した結果である。ここで酸化指数は， 1717 cm^{-1} をピークとするカルボニルと 2019 cm^{-1} のメチレンとのピーク比である⁽²⁾⁽³⁾。酸化物が，試料表面から $300 \mu\text{m}$ 程度まで傾斜的に分布していることが分かる。酸化物がグラフト重合の直接の開始剤ではないが，照射後の試料の酸化物の中には過酸化物が含まれ，その量は酸化物の量に依存するので，酸化物の分布を調べるのが重要となる。

電子線照射の場合，電子線のエネルギーによってラジカルの深度分布が異なる。特に 200 keV 以下の電子線では，エネルギーが著しく影響する。200 keV で超高分子量ポリエチレンを照射したとき，ラジカルは表面から $150 \mu\text{m}$ 内部へ入

*1) 墨田支所

*2) ライフサイエンスグループ

*3) 駒沢支所

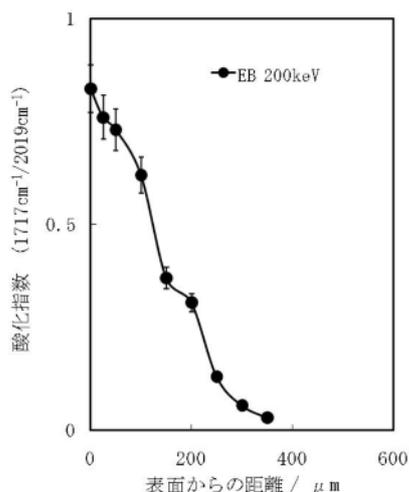


図1. 試料内への酸化物の分布

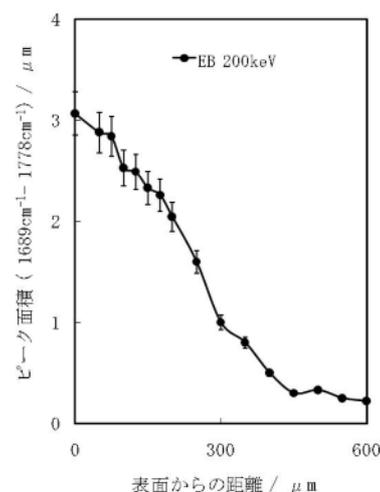


図2. 試料内への MMA グラフト鎖の分布

った辺りから 300 μm 付近まで急激に減少する⁽⁴⁾。図 1 の酸化物の分布は、表面付近を除いてこの報告のラジカルの深度分布に類似している。ラジカルの分布は表面から 100 μm 程度内部で最大となるが、図 1 の酸化物は最表面が最大となっている。これは試料内部への酸素の拡散が影響していると考えられる。

図 2 は、この試料に MMA をグラフト重合させた結果である。縦軸は、 $1689\text{ cm}^{-1} \sim 1778\text{ cm}^{-1}$ のカルボニル類のピーク面積を厚さで補正した値である。グラフト重合によるこの範囲のピークは、図 1 で標準ピークとした 2019 cm^{-1} のメチレンに対して大きすぎるため、厚さで補正した。図 1 の酸化物の傾斜分布に類似した分布が見られた。しかし、MMA のグラフト鎖は、酸化物の分布より試料の内部深くまで分布している。これは、グラフト重合により試料が膨張したことが影響していると考えられる。さらに、酸化物の検出外である 400 ~ 600 μm にグラフト鎖の分布が見られるが、グラフト鎖が成長して内部へ進入したためと考えられる。また酸化物量に対して MMA 量は多いので、FT-IR 測定での検出感度の違いによる影響も考えられる。

図 3 に接着強度試験の結果を示した。市販のアクリル系接着剤を使用して試験を行った。グラフト処理した試料は、未処理試料の約 3 倍の接着強度を示した。接着強度の向上には表面改質だけでなく、接着剤と改質層との密着性が必要である。今回使用した接着剤と MMA との密着性は良好であり、接着強度の向上につながった。

4. まとめ

試料への電子線照射により生成した過酸化物をグラフト重合の開始剤として利用すると、照射後の冷却保管等が不要になり、作業効率が向上する。

高分子材料の傾斜配合は、今回使用した超高分子量ポリエチレン（軟素材）と MMA（硬素材）との組み合わせで効果があり、接着強度を向上させることができた。

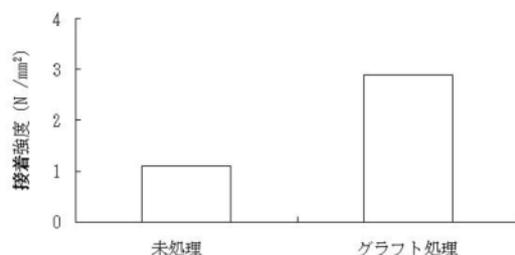


図3. 接着強度試験結果

高分子材料における傾斜配合は、顕微鏡 FT-IR を試料断面に沿って移動しながら測定することにより確認できた。同様に、検出感度の低い電子線照射後の試料内への酸化物（過酸化物）の傾斜分布もこの測定方法で確認できた。

本研究において、傾斜機能材料の新規作成方法だけでなく、新たな評価方法においても成果が得られた。

（平成 21 年 7 月 8 日受付，平成 21 年 9 月 8 日再受付）

文 献

- (1) Kwon, O.H., Nho, Y.C., Jin, J.H., Lee, M.J., Lee, Y.M., "Graft polymerization of methyl methacrylate onto radiation-peroxidized ultrahigh molecular weight polyethylene in the presence of metallic salt and acid" J. Appl. Polym. Sci. Vol.72, No.5, pp.659-666(1999)
- (2) Yeom, B., Yu, Y.J., McKellop, H.A., Salovey, R., "Profile of oxidation in irradiated polyethylene" J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. Vol.36, No.2, pp.329-339(1998).
- (3) Shen, F.W., Yu, Y.J., McKellop, H., "Potential errors in FTIR measurement of oxidation in ultrahigh molecular weight polyethylene implants" J. Biomed. Mater. Res. Vol.48, No.3, pp.203-210(1999).
- (4) Enomoto, I., Katsumura, Y., Kudo, H., "Depth profiles of low energy electron beams in PE multilayer films – comparison of simulations and ESR measurements" J. Photopolymer Sci. Tech. Vol.22, No.3, pp.301-304(2009).