



Title	低エネルギー型電子線を用いた高分子材料の改質に関する研究
Author(s)	森, 浩治
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37672
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	もり 森	こう 浩	じ 治
博士の専攻分野の名称	博士（工学）		
学位記番号	第 10103 号		
学位授与年月日	平成4年3月18日		
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当		
学位論文名	低エネルギー型電子線を用いた高分子材料の改質に関する研究		
論文審査委員	(主査) 教授 畑田 耕一		
	(副査) 教授 今中 利信 教授 中戸 義禮 教授 蒲池 幹治		
	助教授 北山 辰樹		

論文内容の要旨

本論文は近年、工業的な信頼性をもって得られるようになった低エネルギー型電子線を用いて、高分子材料の表面および内部にグラフト重合を行い、電子線グラフト重合機構ならびにグラフト重合物の表面および内部特性の改質についての研究成果をまとめたものであり、研究の背景、目的と意義ならびに概要を述べた序論と本文4章から構成されている。

第1章では基材ポリマーにアクリル酸-アクリル酸エステル混合物の電子線硬化物を用いてメタクリル酸メチルを電子線グラフト重合し、得られたグラフト重合物の表面構造を表面張力、X線光電子分光法などを用いて調べている。グラフト重合物の表面構造は、基材ポリマー表面から生長したグラフト鎖の各セグメントが基材ポリマーとの界面において熱力学的に安定なコンフォメーションをとることによって決定されることを明らかにしている。また、このグラフト重合物をさまざまな溶媒に浸漬させると、溶媒中でのグラフト鎖の拡がりに応じて溶媒乾燥後の基材ポリマーへのグラフト鎖の形態を制御できることを見出した。

第2章は、可塑化ポリ塩化ビニルの欠点である可塑剤の移行を電子線グラフト重合によって制御する手法ならびにその実用化について述べたものである。基材ポリマーである可塑化ポリ塩化ビニルに電子線を照射すると、分子鎖中にポリエンが生成して着色し、紫外線照射によってポリエン部で分子鎖の切断が起こるため、力学的特性が大きく低下することを見出している。このような特性を有する可塑性を有する可塑化ポリ塩化ビニル表面への電子線グラフト重合を可能にするため、電子線量の低減、ポリ(塩化ビニル-ran-エチレン)の使用、および耐電子線性安定剤の配合により、ポリエンの生成、生長を抑制する方法を確立している。可塑化ポリ塩化ビニルに可塑剤との相溶性の低いモノマーをグラフト

重合すると、表面近傍で効率的にグラフト反応が進行し、可塑剤の表面への移行を抑制できることを解明している。可塑化ポリ塩化ビニルが汚染されやすい原因が表面に移行した可塑剤によって汚染因子が溶解され、可塑化ポリ塩化ビニル内部に拡散するためであることから、可塑剤との相溶性の低いモノマーをグラフト重合することによって可塑化ポリ塩化ビニルの耐汚染性を大きく向上させることができることを明らかにした。この研究成果を耐汚染性に優れた可塑化ポリ塩化ビニル被覆鋼板の実用化につなげた。

第3章ではポリエチレンを基材ポリマーとする機能表面フィルムを開発することを目的として、任意の構造についてグラフト量ならびにグラフト重合の場を制御する手法の開発について調べている。まず、グラフト量ならびにグラフト重合の場は用いるモノマーとポリエチレンとの相溶性に依存することを明らかにした。この結果は、モノマーの構造によってグラフト量、グラフト重合の場が制約をうける場合のあることを意味している。そこで、モノマーに適切な重合溶媒を配合してポリエチレンとの相溶性を制御することによって、モノマーの構造に依存せず、グラフト量、グラフト重合の場を制御する手法を開発した。また、ポリエチレンへのグラフト重合速度は線量率のほぼ1乗に比例し、工業利用に関しては極めて効率の良い表面処理方法となり得ることを明らかにした。

第4章では、ポリエチレンの内部改質による耐熱性の向上を目指して、予め電子線を照射したポリエチレンをアクリロニトリルに浸漬する前照射法によるグラフト重合について調べた。低エネルギー型電子線を用いる利点を活かして、グラフト重合操作を全て窒素雰囲気中で行い、電子線照射後直ちにグラフト重合を行うことによってグラフト重合時間の短縮化を実現した。得られたアクリロニトリルグラフトポリエチレンは、電子線橋かけしたポリエチレンに比べて空气中でより優れた耐熱性を示した。これはポリエチレンの非晶部に生成するアクリロニトリルのグラフト鎖が酸素ガスバリアー性に優れ、ポリエチレン中への酸素の溶解・拡散を抑制したためと結論できる。

論文審査の結果の要旨

本論文は、低エネルギー電子線照射装置による高分子材料表面へのグラフト重合と、そのグラフト重合機構の解明のならびにグラフト重合による高分子材料の表面改質とその工業的利用について述べたものである。

低エネルギー電子線は、従来広く用いられてきた中・高エネルギー電子線に比べて透過力は小さいものの大面積を高い電流密度で照射できるので、材料表面への他のモノマーのグラフト重合を迅速に行わせるのに極めて適している。本研究ではこのような特徴を有する低エネルギー電子線を用いて、まず、アクリル酸とアクリル酸エステルとの共重合体表面へのメタクリル酸メチルの電子線グラフト重合を行い、共重合体の表面極性がグラフトポリマー鎖の形態に及ぼす影響を明らかにした。さらに、グラフト重合後のポリマーを特定の溶媒に浸漬することによって材料表面のグラフト鎖の形態ひいては表面特性を精密に制御する方法を確立した。

ついで、上記の結果をもとにしてポリ塩化ビニルの電子線グラフト重合による表面改質を行った。ポリ塩化ビニルは多量の可塑剤を混合して用いることが多いが、この可塑剤が表面の汚染物質を溶解し、材料の内部に拡散して汚れの原因となる。この研究では、まず、ポリ塩化ビニルの電子線照射による劣化を抑制する方法を確立したうえで、可塑剤との相溶性の低いモノマーを選んでグラフト重合させると、表面近傍で効率的に重合が進行して表面がグラフト鎖で被われるため、表面からの汚染物質の可塑剤への溶解・拡散が抑制されて耐汚染性が大きく向上することを見出した。この成果は、耐汚染性に優れた可塑化ポリ塩化ビニルならびにその被覆鋼板として工業化されている。

さらに、ポリマーとグラフト重合に用いるモノマーとの相溶性のグラフト重合への影響に着目し、種々のモノマーのポリエチレンへの電子線グラフト重合を行った。メタクリル酸などの相溶性の低いモノマーではポリエチレンの表面近傍で効率的にグラフト重合が起こった。また、ポリエチレンとの相溶性の高いモノマーでも相溶性の低い溶剤と混合して溶液のポリマーとの相溶性を抑制することによって、表面近傍のみでのグラフト反応を可能にした。

最後に、低エネルギー型電子線の利用範囲を拡大すべく、ポリエチレンフィルム内部へのアクリロニトリルの電子線グラフト重合を行った。この場合は、グラフト重合はフィルム内部まで均一に進行し、耐熱性に優れたグラフト重合物を得た。これは、ポリエチレンの非晶部に浸透したアクリロニトリルが重合して出来たグラフト鎖が、酸素遮断性に優れ、ポリエチレン内部への酸素の拡散を抑制したためと結論された。

これらの研究は、低エネルギー型電子線の特徴を生かした高分子材料の表面機能の改質に対する基礎的知見を得るとともにその成果を工業的規模での実用化へと展開したもので、高分子科学ならびに工学の発展に寄与するところ大である。よって博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。