

氏 名	やまもと ふみお 山 本 二 三 男
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 56 年 12 月 9 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 43 年 3 月 東北大学工学部応用物理学学科卒業
学 位 論 文 題 目	ポリエチレン樹脂の接着特性に及ぼす放射線グラフト重合の影響に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 梅屋 薫 東北大学教授 高橋 実 東北大学教授 松田 実 東北大学教授 外島 忍

論 文 内 容 要 旨

ポリエチレン（PE）はエチレンを重合して得られるポリマーであり、現在世界で最も普及した合成高分子として、あらゆる分野で広く利用されている。しかしながら、接着性がまったくなく、その融点以下ではいかなる接着剤を用いても強固に接着することができない。最近、我々は放射線グラフト重合法により、PEにアクリル酸メチル（MA）をグラフトすると、高い接着性が得られることを見出した。この表面グラフトPEはエポキシ接着剤に対し、きわめて高い接着強度を持つ。

本研究の目的は、放射線グラフト重合法をPEに接着性を付与するための表面処理方法として確立することである。そのため、放射線グラフト重合の基礎検討から放射線処理過程のスケールアップまで、一貫した研究を行った。すなわち、基礎検討として、

- (i) 表面グラフト重合機構の解明
- (ii) 表面変性度、すなわち、表面グラフト濃度の評価方法の確立
- (iii) 表面グラフト層および接着物の耐久性の解明

また、放射線処理過程の検討として、

- (iv) 照射処理時間の短縮
- (v) グラフト反応槽のスケールアップ

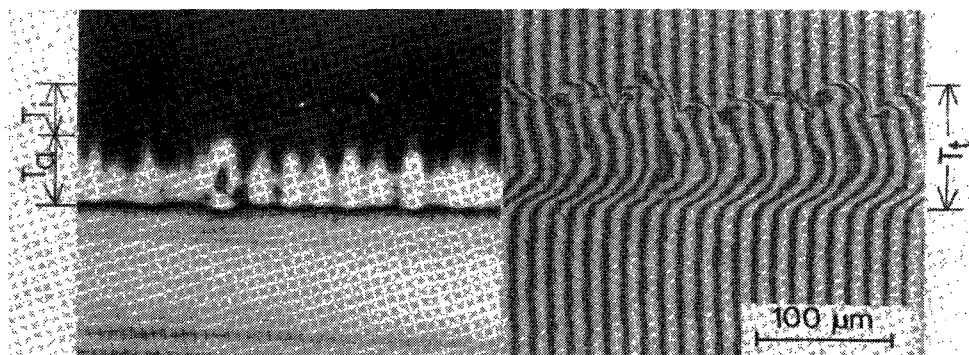
を行った。

その結果、照射処理時間が10分以内において、優れた接着性を有する表面グラフトPEを作製することに成功した。また、モノマー蒸気と窒素ガスの気流中で表面グラフト重合を行うことにより、グラフト重合のスケールアップが可能であることを明らかにした。この結果にもとづき、400-ℓパイロットプラントを試作した。

以下、本研究で得られた主たる結果を列記する。

(i) γ 線照射および高エネルギー電子線照射による表面グラフト重合の基礎検討

- (1) 気相-同時照射グラフト重合法により、MAがグラフトされた表面グラフトPEは、通常のエポキシ接着剤などに対し、きわめて高い接着強度を示すようになる。
- (2) 上記放射線グラフト重合はモノマーの拡散律速系の重合反応式に従い、グラフト重合領域は γ 線照射の場合にはPE表面の数10 μm に、そして電子線照射の場合には表面10 μm 前後に限られる。
- (3) 表面グラフト重合領域において、まず、PEとMA成分からなるグラフトコポリマー層が形成される。このグラフトコポリマー層はPEより高いラジカル濃度とグラフト速度を持つため、グラフト濃度は加速度的に増大し、最終的にはMA成分のみからなるホモポリマー層がグラフトコポリマー層の上に形成される。その後、PE表面から内部に拡散するモノマーのほとんどがMAホモポリマー層でトラップされ消費されるため、MAホモポリマー層の厚さは徐々に増加する。一方、グラフトコポリマー層の厚さは一定に保たれる。
- (4) グラフトコポリマー層はPEの結晶部分を含むため、偏光顕微鏡下で光学的異方性層として、一方MAホモポリマー層は無定形ポリマー(PMA)からなるため、光学的等方性層



γ -RAY-INDUCED SURFACE GRAFT

T_t : Total Graft Layer

T_i : Isotropic Layer

T_a : Anisotropic Layer

図1 表面グラフトPE断面の偏光(左)および干渉(右)顕微鏡写真

として観察できる。(図1)

- (5) PEへの接着性付与のための必要かつ十分な条件は、グラフト表面におけるMAホモポリマー層の形成である。

(ii) ATR法およびX線光電子分光法による表面グラフト濃度の評価方法の確立

- (1) 全反射赤外スペクトル法(ATR法)によって表面から6~9 μm までの情報を得ることができる。PEの720 cm^{-1} の吸収ピークとPMAの750 cm^{-1} の吸収ピークの相対強度より、表面グラフト濃度を決定できる。ATR法は簡便な表面グラフト濃度測定法として、 γ 線照射グラフトPEの表面変性度の評価に用いることができる。
- (2) X線光電子分光法(ESCA)によって表面から約100 Åの情報を得ることができる。ESCAで表面グラフトPEのC1sスペクトルを測定すると、結合エネルギーが284.8 eVの大きなピークと、288.6 eVの小さなピークが観察できる。この小さなピークは表面グラフト濃度の増加とともに徐々に大きくなる。このピークの変化に着目し、両ピークの面積比から表面グラフト濃度が決定できることを明らかにし、検量線を作成した。
- (3) ESCAによる表面グラフト濃度が100%に達することにより、すなわち、表面に約100 ÅのMAホモポリマー層が形成されることにより、表面グラフトPEは最大の接着強度を持つようになる。
- (4) ESCAによる表面グラフト濃度はMAホモポリマー層の存在を知る指針として、あるいは接着強度を予測するための評価基準としてきわめて有用である。

(iii) 高エネルギー電子線照射による照射処理時間の短縮

- (1) モノマー拡散律速系の重合反応式および実験結果より、MAホモポリマー層の生長速度は線量率の増加、モノマー蒸気圧の増加、および照射温度の低下とともに早まることがわかる。
- (2) γ 線照射による低線量率でのグラフト重合では、MAホモポリマー層の形成まで1時間以上必要とする。一方、高エネルギー電子線照射による高線量率でのグラフト重合では、MAホモポリマー層の形成は数分から始まる。すなわち、きわめて短時間に接着性向上に不可欠なMAホモポリマー層を形成することができる。

(iv) 表面グラフトPEおよび接着物の耐久性の改善

- (1) 表面グラフトPEに紫外線照射を行うと、接着に有効なMAホモポリマー層が選択的に脱落し、接着強度の低下が生じる。しかし、MAホモポリマー層に紫外線吸収剤および酸化防止剤を配合することにより、劣化を防ぐことができる。
- (2) 表面グラフトPEからなる接着物の湿潤強度は、部分けん化処理を行ったMAホモポリマー層の著しい膨潤により低下する。MAホモポリマー層への接着剤の侵入を促進するか、あるいはMAホモポリマー層を薄層化し、層全体を接着剤で補強することにより、湿潤はく離強度の低下を防ぐことができる。

(Ⅴ) モノマー蒸気の気流中による反応槽のスケールアップ

- (1) グラフト反応槽の容積の増加とともに気相中のMAホモ重合が増加する。このホモ重合物がPE表面に沈澱し、被うため、表面でのグラフト重合反応が妨げられ、高いグラフト濃度をもつ表面グラフトPEが得られない。
- (2) 気相中でのMAホモ重合反応式に従うと、モノマー蒸気の気流中でグラフト重合を行うことにより、MAホモ重合物の沈澱生成を抑えることができる。そのため、モノマー蒸気と窒素ガス混合気流中でグラフト重合を行い、高いグラフト濃度を有する表面グラフトPEを400-ℓ反応槽で得ることができた。
- (3) パイロットプラント規模の表面グラフト重合の場合、 $I_g P_m^2 V_c / F$ 値が200～500の範囲で有効に表面グラフト重合が進む。ここで、 $I_g P_m^2 V_c / F$ はMAホモ重合反応式から導かれるパラメーターであり、 I_g はモノマー蒸気に対する線量率(Mrad/min)、 P_m はモノマー蒸気圧(mmHg)、 V_c は反応槽の容積(ℓ)、および F は混合ガスの流速(ℓ/min)である。

以上述べたように、MAホモポリマー層の形成というきわめて特殊なグラフト重合系の重合機構、グラフト表面の評価方法などに新しい情報が得られ、かつ放射線処理過程のスケールアップも可能となった。これらの結果はPEの表面改質に役立つばかりでなく、その他のさまざまなポリマーの表面処理を行う場合にも有用な基礎データを提供するものと考えられる。

審 査 結 果 の 要 旨

通信用ケーブルの外被には電食、腐食ならびに機械的振動による亀裂発生に対する耐性が強く要求される。さらに軽量性・経済性からの要求も重なって、現在ではケーブル外被接続部の構成システムとしてはPE（ポリエチレン）基材の化学接着が重視されている。しかし、その接着機構に就いては現在なお解明されていない部分が残っている。

本論文は、特に接着のレオロジーに焦点を絞ることにより、この未だ明らかにされていない部分の解明を試みた一連の研究成果をまとめたもので8章よりなっている。

第1章は緒論であり、接続部構成システムの歴史的展望に端を発し、現在の問題点を抽出し、その解決法としてグラフト重合によるPEの表面改質が要求される必然性について述べている。

次でPEに対する放射線グラフト重合による表面改質の機構に就いて、2章では低線量率（Co線源からの γ 線照射： 1×10^5 rad/hr），3章では高線量率（電子線加速器からの高エネルギー電子線照射： 0.1 Mrad/min）に分けて、その重合機構の解明に当たった結果、全グラフト層（Tt）は光学的等方性の無定形ポリマー（PMA）層（Ti）と、光学的異方性のPE-PMAグラフト層（Ta）との和として表現できることを結論している。

4章では全反射赤外法（ATR法）並びにX線電子分光法（ESCA）によるグラフト膜についての評価法を導入し、前者はPE表面より6～9 μ mのグラフト濃度、後者は表面より100Å迄のグラフト濃度測定法として位置付けられる事を検証している。

ついで最適改質度と接着構造体の耐久性との関連を表面レオロジー特性値として把握する方法を5章において提唱し、また得られた最適接着システムを実際の通信ケーブル外被に応用するに当り、6章で表面グラフト重合法のスケールアップを試み、またその結果を適用することによって7章において通信ケーブル外被接続工法として、現在最も信頼できるシステムを完成している。

第8章は結論である。

以上要するに、本論文はPE放射線グラフトによる接続性の改質が接着のレオロジーに及ぼす効果について解明し、信頼性の高い接着性付与システムの開発を成功に導いたもので、接着工学並びに化学材料工学に寄与することが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。