

## ノート

## 低エネルギー電子線照射によるスチレン・マレイミド系共重合体の合成

中川 清子<sup>\*1)</sup> 関口 正之<sup>\*1)</sup> 柚木 俊二<sup>\*1)</sup>Copolymerization of styrene with maleimide induced by irradiation  
with a low-energy electron beamSeiko Nakagawa<sup>\*1)</sup>, Masayuki Sekiguchi<sup>\*1)</sup>, Shunji Yunoki<sup>\*1)</sup>

キーワード: 低エネルギー電子線, 共重合

Keywords: Low-energy electron beam, Copolymerization

## 1. はじめに

オレフィンにマレイミドを共重合すると耐熱性が向上する事が知られており<sup>(1)</sup>, 電子機器の基板や液晶ディスプレイのフィルム等への利用が進んでいる。現在, マレイミド共重合体は, テトラヒドロフラン (THF) やニトロベンゼン等の有機溶媒中で過酸化物やアゾ化合物等の重合開始剤を使用した熱反応で合成する。このため, 温度・圧力の制御に加え, 有害な溶媒や重合開始剤の環境への排出抑制の対策が必要となる。そこで, 毒性のないエタノールや2-プロパノールを溶媒として, 重合開始剤を使用しない放射線重合法でマレイミド重合体を合成できれば, 熱反応での合成では避けられない環境問題への解決に繋がる。特に, 低エネルギー電子線照射装置を使用して合成ができれば, 簡便で環境にやさしいシステムの構築が可能になる。

筆者は, 高エネルギーの電子線やイオンビームを照射して, マレイミド・スチレン共重合体を合成するための条件を検討し, 電子線の電流値が低いほど高分子量のポリマーが合成できる事を明らかにした<sup>(2)</sup>。本研究では, 低エネルギー電子線照射装置を利用してマレイミド・スチレン共重合体を合成するための条件(照射速度, 照射線量, アルコール溶媒の種類等)を検討したので報告する。

## 2. 実験方法

スチレン及びマレイミドを2-プロパノールまたはエタノールに各0.5 mol/L溶解し, 窒素置換した。調整した試料は, 窒素雰囲気中で, 直径5 cm, 高さ1.5 cmのステンレス製容器に分取し, 厚さ7.5 μmのマイラーフィルムで封をした。試料の入った容器を照射用トレイにテープで固定し, エネルギー: 250 keV, 電流値: 1.0 mAの電子線を照射した(岩崎電子社製: LB2005を使用)。照射用トレイはコンベアで輸送され, コンベアの速度を調整する事により, 線量率を制御できる。コンベア速度は10 m/min, 20 m/min及び40

m/minとし, 一回の照射あたりの線量は, 2 kGy, 1 kGy及び0.5 kGyであった<sup>(3)</sup>。

照射した試料は, 溶媒を蒸発乾固し, 残留物をTHFに溶解し, ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC: 東ソー製HLC-8220GPC, カラム: 東ソー製TSK-GEL Super HZM-H 15.0 cm × 6.0 mm × 2本)で分子量分布を測定した。

## 3. 結果及び考察

**3.1 照射速度及び照射線量** 2-プロパノール中で, コンベア速度を変えて10 kGy照射した時の分子量分布を図1に示す。コンベア速度が遅い(線量率が高い)照射ほど, 全ポリマーの生成量が多いが, コンベア速度が速い(線量率が低い)照射では, 高分子量ポリマーの生成割合が高い事がわかる。線量率と生成量及び分子量分布の結果は, 高エネルギー電子線やイオンビームの結果<sup>(2)</sup>と一致する。250 keVの電子線照射においても, 高エネルギー電子線照射と同様のメカニズムでスチレン・マレイミド共重合体の合成が可能である事がわかった。

コンベア速度を40 m/minとして, 2-プロパノール溶液を10 kGy及び20 kGy照射して得られた生成物の分子量分布を図2に示す。線量の増加により, 全体的に高分子量化し, 分子量30,000~40,000程度の高分子ポリマーの割合が増加した事がわかる。20 kGy照射で, 高分子量ポリマーを3割程度生成する事ができた。

**3.2 アルコール溶媒の種類** エタノール溶液を10, 20, 30 kGy照射して得られた生成物の分子量分布を図3に示す。

線量の増加により, 分子量3,000(保持時間: 10.5分付近)程度の生成物の強度が増加するが, 分子量数万のポリマー(保持時間: 8.5~9分付近)はほとんど生成していない。また, エタノール溶液での照射では, 2-プロパノール溶液と比較して, 全体的に生成物の分子量が小さい事がわかった(図4参照)。放射線照射によるラジカル重合反応では, 溶媒のラジカルがスチレンやマレイミドに付加して重合反応が開始される。エタノールのラジカルは, 2-プロパノールのラジカルより付加反応速度が遅く<sup>(4)</sup>, 低エネルギー電子

事業名 平成24年度 基盤研究

\*1) バイオ応用技術グループ

線の様にラジカルが高密度で生成する系では、重合ラジカルの濃度に比べて溶媒ラジカルの濃度が高くなり、重合ラジカルが十分成長する前に溶媒ラジカルと再結合してしまうため、高分子量の生成物ができないものと推測された<sup>(5)</sup>。

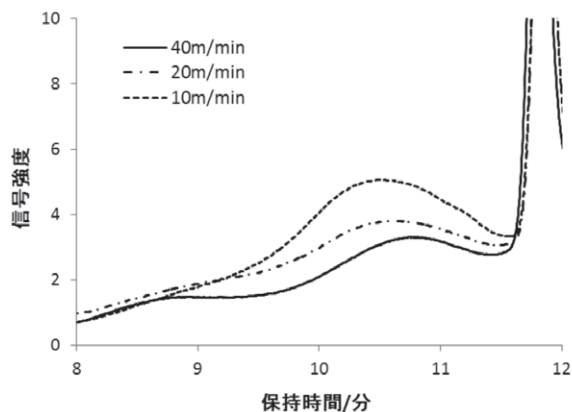


図1. コンベア速度による生成ポリマーの分子量分布の変化

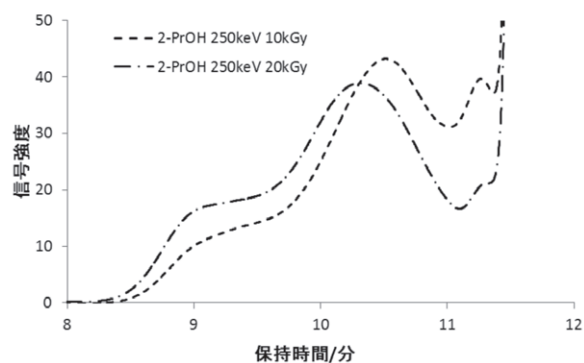


図2. 2-プロパノール中での照射線量による生成ポリマーの分子量分布の変化

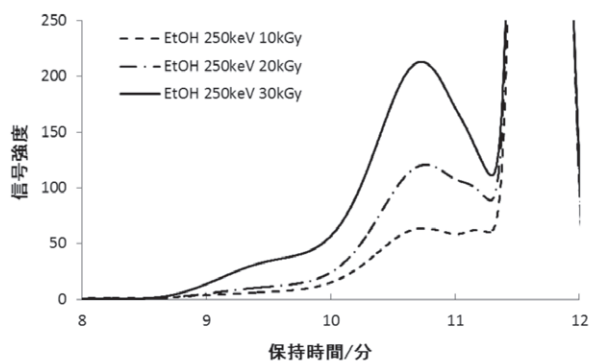


図3. エタノール中での照射線量による生成ポリマーの分子量分布の変化

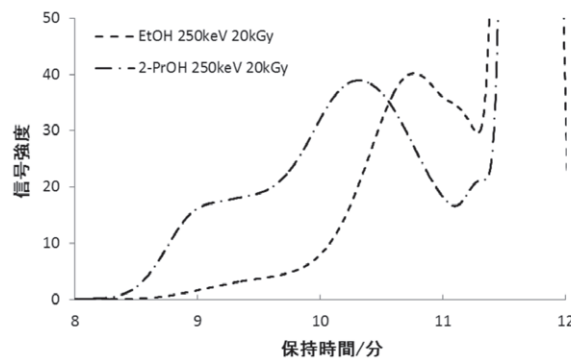


図4. 2-プロパノール及びエタノール中での電子線照射により生成するポリマーの分子量分布の違い

以上の結果から、低エネルギー電子線による共重合では、2-プロパノール中で、コンベア速度 40 m/min で高線量照射する事により、高分子量の共重合体が合成できる事がわかった。

今後、環境負荷の低減に向けて、低エネルギー電子線照射装置を利用した機能性高分子合成システムの開発に繋げていきたい。

(平成25年7月23日受付, 平成25年8月14日再受付)

## 文 献

- (1)高瀬巖, 河津和幸, 和田博, 高亀寿:「アクリロニトリル, N-フェニルマレイミド, 及びN-p-クロロフェニルマレイミドと $\alpha$ -メチルスチレンのラジカル共重合及び共重合体の熱的性質」, 高分子論文集, 47, pp.569-574 (1990)
- (2)S. Nakagawa, M. Taguchi and A. Kimura: "LET and Dose Rate Effect on Radiation Induced Copolymerization of Maleimide with Styrene in 2-propanol Solution", Radiat. Phys. Chem., 80, pp.1199-1202 (2011)
- (3)中川清子, 関口正之, 柚木俊二:「フィルム線量計による低エネルギー電子線照射装置の線量評価」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, 7, pp.120-121 (2012)
- (4)S. Nakagawa: "Reaction Mechanism of Hydroxymaleimide Induced by  $\gamma$ -irradiation in Alcohol Solvents", Radiat. Phys. Chem., 79, pp.705-709 (2010)
- (5)S. Nakagawa, M. Taguchi and A. Kimura: "Solvent Effect on Copolymerization of Maleimide with Styrene Induced by Irradiation of Ion and Electron Beams", Radiat. Phys. Chem., 91, pp.143-147 (2013)