

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公開番号
特開2025-155052
(P2025-155052A)

(43)公開日 令和7年10月14日(2025. 10. 14)

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G 0 1 N 22/02 (2006.01)	G 0 1 N 22/02 Z	
G 0 1 N 22/00 (2006.01)	G 0 1 N 22/00 J	
	G 0 1 N 22/00 V	
	G 0 1 N 22/00 S	
	G 0 1 N 22/00 U	
審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 33 頁)		

(21)出願番号 特願2024-58376(P2024-58376)	(71)出願人 390013815
(22)出願日 令和6年3月31日(2024. 3. 31)	学校法人金井学園 福井県福井市学園3丁目6番1号
	(74)代理人 100124718 弁理士 増田 建
	(74)代理人 100136216 弁理士 増田 恵美
	(72)発明者 砂川 武義 福井県福井市学園3丁目6番1号 学校法人金井学園 福井工業大学内

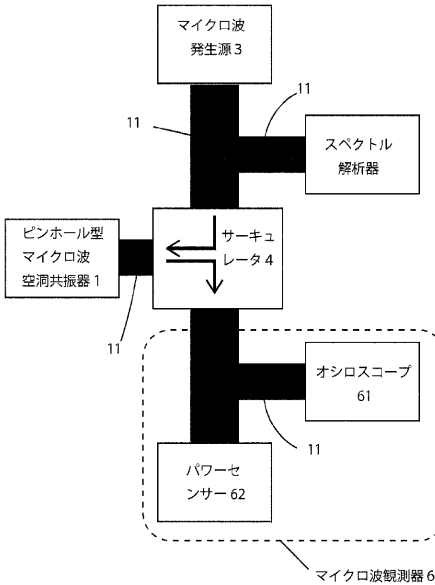
(54)【発明の名称】 グラフト重合における非破壊診断法およびこれに用いるピンホール型マイクロ波空洞共振器

(57)【要約】 (修正有)

【課題】本発明は、高分子材料への電子線照射によるグラフト重合反応を用いた非破壊的診断手法を開発し、高品質の機能性グラフト基材を提供する。

【解決手段】本発明に係るグラフト重合における非破壊診断法は、電気極性のある機能性モノマーを結晶性高分子基材にグラフト重合させたグラフト基材について、機能性モノマーのグラフト重合度を診断する。N個のグラフト基材の試料について、夫々グラフト率 Gとマイクロ波誘電吸収法による共振周波数の変化量率 Bを検出し、検出したN組の(B、 G)から得られる G / Bの回帰直線を利用して、機能性グラフト重合度を非破壊的に診断する。検出した検出グラフト率 Gと、検出した B及び該機能グラフト係数 k tとから計算した標準グラフト率(k t x B)とを比較する。

【選択図】図5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気極性のある機能性モノマーを結晶性高分子基材（重量 W_0 （g）、以下単に「基材」ともいう。）にグラフト重合させたグラフト基材（重量 W （g））について、該機能性モノマーのグラフト重合度を診断する方法において（「機能性モノマーのグラフト重合度」を以下、単に「機能性グラフト重合度」ともいう。）、

グラフト重合させた N 個のグラフト基材の試料について、それぞれグラフト率 $G = (W - W_0) / W_0$ 、および、マイクロ波誘電吸収法による共振周波数の変化量率 $B = (f - f') / f$ （ f 及び f' は夫々基材及びグラフト基材の共振周波数）を検出し、
 検出された N 組のデータ（共振周波数の変化量率 B 、グラフト率 G ）（以下、単に「 B 、 G 」）とも記す。）から得られる G / B の回帰直線を利用して、前記グラフト基材と同種類の被診断グラフト基材における機能性グラフト重合度を非破壊的に診断する方法であって、

N 個のグラフト基材の試料について、側壁面にピンホールが開設されたピンホール型のマイクロ波空洞共振器を用いて、 $X - band$ （9 ~ 12 GHz）のマイクロ波誘電吸収法により検出した N 組のデータ（ B 、 G ）を作成し、

該 N 組のデータから前記回帰直線の傾きである機能グラフト係数 k_t を求め、

一方において、被診断グラフト基材について、

前記マイクロ波誘電吸収法により（ B 、 G ）を検出し、

検出した検出グラフト率 G と、検出した B 及び該機能グラフト係数 k_t とから計算した標準グラフト率（ $k_t \times B$ ）とを求め、

これらを比較することにより、該被診断グラフト基材における機能性モノマーのグラフト重合度を診断する、機能性グラフト重合度の非破壊的診断法。

【請求項 2】

電気極性のある機能性モノマーを結晶性高分子基材にグラフト重合させたグラフト基材において、該機能性モノマーのグラフト重合度（機能性グラフト重合度）を非破壊的に診断する方法であって、

（S1） N 個のグラフト基材の試料（以下、「 N 個の試料」ともいう。）を準備するステップと、

（S2）前記 N 個の試料について、各試料のグラフト率 G をそれぞれ検出するステップと、

（S3）前記 N 個の試料について、前記ピンホール型のマイクロ波空洞共振器を用いて、 $X - band$ のマイクロ波誘電吸収法により、各試料の共振周波数の変化量率 B を検出するステップと、

（S4）前記 N 個の試料について検出した（ B 、 G ）の回帰直線を求め、その傾きである機能グラフト係数 k_t を求めるステップと、

（S5）ある被診断グラフト基材についてグラフト率 G と共振周波数の変化量率 B （ B 、 G ）を検出し、検出した検出グラフト率 G と、検出した B に前記機能グラフト係数 k_t を用いて計算される標準グラフト率（ $k_t \times B$ ）とを比較することにより、該被診断グラフト基材における機能性グラフト重合度を診断するステップと、

を含む、請求項 1 に記載の機能性グラフト重合度の非破壊的診断法。

【請求項 3】

N 個のグラフト基材の試料を準備するステップ（S1）は、

（S1・1） W_0 （g）の結晶性高分子基材の試料を準備するステップと、

（S1・2）前記結晶性高分子基材の試料に電子線を照射するステップと、

（S1・3）前記機能性モノマーを水に混合したモノマー水溶液を作製するステップと、

（S1・4）電子線を照射した前記結晶性高分子基材の試料を、前記モノマー水溶液に浸漬させるステップと、

（S1・5）モノマー水溶液に浸漬させた前記結晶性高分子基材の試料を恒温槽に漬け、グラフト重合させて W （g）のグラフト基材の試料を得るステップと、

(S 1 ・ 6) N 個の結晶性高分子基材の試料に対して前記 (S 1 ・ 1) ~ (S 1 ・ 5) のステップを行い、N 個のグラフト基材の試料 (N 個の試料) を作製するステップと、を含む、請求項 2 に記載の機能性グラフト重合度の非破壊的診断法。

【請求項 4】

前記機能性モノマーを水に混合したモノマー水溶液を作製するステップ (S 1 ・ 3) は、該機能性モノマーが疎水性である場合には、

(S 1 ・ 3 ・ 1) 親水性の無極性モノマーを準備するステップと、

(S 1 ・ 3 ・ 2) 疎水性の前記機能性モノマーと共に前記親水性の無極性モノマーを水に混合したモノマー水溶液を作製するステップと、

を含む、請求項 3 に記載の機能性グラフト重合度の非破壊的診断法。

10

【請求項 5】

前記 N 個の試料について、前記ピンホール型のマイクロ波空洞共振器を用いて、X - b a n d のマイクロ波誘電吸収法により、各試料の共振周波数の変化量率 B を検出するステップ (S 3) は、

(S 3 ・ 1) X - b a n d のマイクロ波を発振するマイクロ波発生源を準備するステップと、

(S 3 ・ 2) ピンホールが側壁面に開設されたピンホール型の X - b a n d マイクロ波空洞共振器を準備するステップと、

(S 3 ・ 3) 前記マイクロ波発生源から発振された発振マイクロ波が導かれる、前記マイクロ波空洞共振器のピンホールの近傍に、前記グラフト基材の試料を配置するステップと、

20

を含む、請求項 2 に記載の機能性グラフト重合度の非破壊的診断法。

【請求項 6】

前記 N 個の試料について検出した (B 、 G) の回帰直線を求め、その傾きである機能グラフト係数 k_t を求めるステップ (S 4) は、

(S 4 ・ 1) 各グラフト基材の試料 i について前記グラフト率 G_i と前記共振周波数の変化量率 B_i の比 G_i / B_i を求めるステップと、

(S 4 ・ 2) 前記 G_i / B_i を用いて $(G_i / B_i - k)^2$ の和を最小化する k を計算して機能グラフト係数 k_t を求めるステップと、

を含む、請求項 2 に記載の機能性グラフト重合度の非破壊的診断法。

30

【請求項 7】

被診断グラフト基材について機能性グラフト重合度を診断するステップ (S 5) は、

(S 5 ・ 1) 前記被診断グラフト基材の (B 、 G) を検出するステップと、

(S 5 ・ 2) 検出した B と前記機能グラフト係数 k_t を用いて、標準グラフト率 ($k_t \times B$) を計算するステップと、

(S 5 ・ 3) 検出した検出グラフト率 G と計算した該標準グラフト率 ($k_t \times B$) とから、グラフト差異率 $g = 100 \times | G - k_t \times B | / (k_t \times B)$ を計算するステップと、

を含む、請求項 2 に記載の機能性グラフト重合度の非破壊的診断法。

40

【請求項 8】

前記電気極性のある機能性モノマー、前記基材、前記グラフト基材について、これらの各分子の双極子モーメントを、半経験的分子軌道法により算出する、請求項 1 に記載の機能性グラフト重合度の非破壊的診断法。

【請求項 9】

機能性モノマーが疎水性である場合には、

疎水性の該機能性モノマー、前記親水性の無極性モノマー、前記基材、及び、該機能性モノマーが該基材にグラフト重合したグラフト基材について、これらの各分子の双極子モーメントを、半経験的分子軌道法により算出する、請求項 4 に記載の機能性グラフト重合度の非破壊的診断法。

【請求項 10】

50

共振周波数 f が既知の結晶性高分子基材に、機能性モノマーをグラフト重合させた、機能グラフト係数 k_t が既知のグラフト基材において、

これと同種類の被検査グラフト基材（重量 W (g)）について、

側壁面にピンホールが開設されたピンホール型のマイクロ波空洞共振器を用いて、X - band のマイクロ波誘電吸収法により、該被検査グラフト基材の機能性グラフト率 G を推定する検査方法であって、

（S7）前記被検査グラフト基材の任意の点を、前記マイクロ波空洞共振器のピンホールに有効距離 d 以内に近接させて、該任意の点のマイクロ波共振周波数 f' を検出するステップと、

（S8）共振周波数の変化量率 $B = (f - f') / f$ を求め、既知のグラフト係数 k_t を用いて標準グラフト率 $k_t \times B$ を計算するステップと、

を含み、計算した標準グラフト率 $k_t \times B$ を該被検査グラフト基材の機能性グラフト率と推定する、機能性グラフト重合度の検査方法。

【請求項 11】

共振周波数 f が既知の結晶性高分子基材に、機能性モノマーをグラフト重合させた、機能グラフト係数 k_t が既知のグラフト基材において、

これと同種類の被検査グラフト基材（重量 W (g)）について、

側壁面にピンホールが開設されたピンホール型のマイクロ波空洞共振器を用いて、X - band のマイクロ波誘電吸収法により、該被検査グラフト基材の機能性モノマーのグラフト重合度（機能性グラフト重合度）の均質性を検査する方法であって、

（S9）前記被検査グラフト基材の任意の M 点を、前記マイクロ波空洞共振器のピンホールに有効距離 d 以内に近接させて、各点のマイクロ波共振周波数 f' を検出するステップと、

（S10）各 M 点における共振周波数の変化量率 $B = (f - f') / f$ を求めるステップと、

を含み、求めた変化量率 B のバラつき具合から、該被検査グラフト基材の均質性を確認する、機能性グラフト重合度の検査方法。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の被検査グラフト基材の均質性を確認する機能性グラフト重合度の検査方法において、

（S11）ステップ（S10）により求めた各 M 点における共振周波数の変化量率 B_i の平均値

【数 1】

$$\Delta B_{ave} = \sum_i (f - f_i') / (M \times f)$$

を計算するステップと、

（S12）前記平均値 ΔB_{ave} を用いて、各 M 点における共振周波数の変化量率 B_i と平均変化量率 ΔB_{ave} との差の平均値である、共振周波数差異率

【数 2】

$$\delta_f = 100 \times \sum_i | \Delta B_i - \Delta B_{ave} | / M$$

を計算するステップと、

を含み、該共振周波数差異率 δ_f により被検査グラフト基材の検定を行う、機能性グラフト重合度の検査方法。

【請求項 13】

請求項 12 に記載のステップ（S12）により

共振周波数差異率

【数 3】

$$\delta_f = 100 \times \sum_i | \Delta B_i - \Delta B_{ave} | / M$$

10

20

30

を計算した被検査グラフト基材であって、

f 2を満足する機能性グラフト基材。

【請求項14】

結晶性高分子基材について、マイクロ波誘電吸収法により、そのマイクロ波共振特性（共振周波数）を測定するための装置であって、

上下の底面が4つの側壁面により接続された直方体状の側壁面に、ピンホールが開設されたピンホール型のマイクロ波空洞共振器と、

X - b a n d（9～12GHz）の発振マイクロ波を発振可能なマイクロ波発生源と、

この発振マイクロ波を前記マイクロ波空洞共振器内に導入可能なサーキュレータと、

前記マイクロ波空洞共振器内において反射した反射マイクロ波のパワー及び周波数を検知可能なマイクロ波観測器と、を含み、

前記マイクロ波発生源から発振された発振マイクロ波がサーキュレータにより導波管を介して前記マイクロ波空洞共振器内に導入され、この導入された発振マイクロ波の一部が前記ピンホールから漏出し、

このピンホールから漏出した漏出マイクロ波が、前記ピンホールからの有効距離d以内に近接させて被覆させた前記高分子基材に照射されて該マイクロ波空洞共振器内に反射され、前記導入された発振マイクロ波と共に、該マイクロ波空洞共振器内において反射されて反射マイクロ波を形成し、

該反射マイクロ波のパワー及び周波数を、前記マイクロ波観測器により検知可能であることを特徴とする、ピンホール型X - b a n dマイクロ波共振特性測定装置。

【請求項15】

上下の底面が4つの側壁面により接続された直方体状の前記ピンホール型のマイクロ波空洞共振器は、その内部が直方体状に繰り抜かれており、一の側壁面にモードTE102に対応するピンホールが開設されていることを特徴とする、請求項14に記載のピンホール型X - b a n dマイクロ波共振特性測定装置。

【請求項16】

側壁面に成形された前記ピンホールは、長辺と短辺とがそれぞれ4mm±1mmと8mm±1mmの矩形であることを特徴とする、請求項14に記載のピンホール型X - b a n dマイクロ波共振特性測定装置。

【請求項17】

前記マイクロ波空洞共振器が厚さ2mm±0.5mmの金属で形成されており、繰り抜かれた直方体の内径が10mm×23mm×45mmであることを特徴とする、請求項14に記載のピンホール型X - b a n dマイクロ波共振特性測定装置。

【請求項18】

前記ピンホールからの有効距離dは、d=2mmである、請求項14に記載のピンホール型X - b a n dマイクロ波共振特性測定装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グラフト重合における非破壊診断法、機能性グラフト重合度の検査方法およびこれに用いるピンホール型マイクロ波空洞共振器に関する。

【背景技術】

【0002】

グラフト重合は、基材となる高分子材料に特別な機能を持つ単量体（モノマー）を重合することにより、既存の高分子材料に新たな機能を持たせることが可能な重合法である。高分子材料の特性や応用性を向上させることができるため、多岐にわたる分野で活用されており、非常に有用である。例えば、ポリエチレンなどの高分子へ放射線を照射し、多数の高分子とモノマーの組み合わせを行うことにより、基材とする高分子の主鎖から、枝のように別のモノマーの高分子が重合され（グラフト重合）、基材とする高分子の機能の改良を図ることができる。

【 0 0 0 3 】

基材とする高分子にモノマーをグラフト重合させて所望の機能性の基材を作成する際、基材が首尾よくグラフト重合したかを知る必要がある。しかし、従来は、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。ここで、グラフト率の測定は、予め基材の質量を測定する必要があり、基材の質量が分からない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出来ない。

【 0 0 0 4 】

一方、本発明者は、嘗て、その形状をクロスパイプ型に作製したマイクロ波空洞共振器を用いて、分子の双極子モーメント変化による誘電率の変化を、Q値もしくは共振周波数の変化量として測定する「マイクロ波誘電吸収法」により、分子挙動を観測可能な装置を開発した（特許文献１）。そして、発明者等は、これを応用したマイクロ波空洞共振器を用いて、生体由来分子その他の含水性有機高分子を含む試料の変化評価方法」を確立した（特許文献２）。

【 0 0 0 5 】

しかし、このような特許文献２に係るマイクロ波空洞共振器は、図１４に示すように、空洞部内部にポリスチレンなどで形成した容器支持体を充填する必要がある。また、特許文献１及び特許文献２に係るマイクロ波空洞共振器は、その空洞部を球形や円筒形とすることにより高いQ値を得ることができるが、試料を、筒状のクロスパイプ部におけるマイクロ波電場の強い位置に挿入する必要がある挿入型マイクロ波空洞共振器である。

【 0 0 0 6 】

その後、本発明者は、施設の各設備に接続された配線ケーブルについて、その導電体の被覆絶縁体の劣化状態を、マイクロ波誘電吸収法により調べようとしたが、上記のような挿入型の挿入型空洞共振器をそのまま使用することはできなかった。すなわち、上述のように、挿入型マイクロ波空洞共振器は、構造上、そのクロスパイプ部に試料全体を挿入する必要があったため、設備から取り外したり切断することができない配線ケーブルについては、そのままの状態でもケーブルの劣化状態を検査できないという問題があった。また、ケーブルの中心には導電体が配置されているところ、この導電体はマイクロ波を吸収するという特性があり、上記のような挿入型の測定装置では、ケーブルが丸ごと空洞共振器内に配置されてしまうため、導電体がマイクロ波を吸収してしまい、正確なマイクロ波の反射波が得られないという問題もあった。

【 0 0 0 7 】

そこで、本発明者は、特許文献３に係るピンホール型マイクロ波空洞共振器を開発し、導電ケーブルにおける被覆絶縁体の劣化測定を可能とした。図１５（a）～（d）に、特許文献３に係るピンホール型マイクロ波空洞共振器の斜視図、その側面図、その側面に設けたピンホールを配線ケーブルで被覆する状態の側面図、ピンホール型マイクロ波空洞共振器を含む測定装置の概略図、を夫々図示した。

【 0 0 0 8 】

特許文献３に係る導電ケーブルにおける被覆絶縁体の劣化測定装置は、導波管（１１）を有し、かつ、壁面にピンホール（１２）が開設されたマイクロ波空洞共振器（１）を含み、図１５（d）に示すように、少なくとも、ケーブル（C）を保持可能なホールド部材（２）と；ガン発振器（３）と；サーキュレータ（４）と；反射マイクロ波を増幅させるアンプ（５）と；この増幅反射マイクロ波を検知可能なマイクロ波観測器（６）と；が配置される。そして、ホールド部材（２）に保持されたケーブル（C）が、マイクロ波空洞共振器（１）のピンホール（１２）の外側開口部を密着状態に被覆可能である一方、ガン発振器（３）から発振されたマイクロ波がサーキュレータ（４）により導波管（１１）を介してマイクロ波空洞共振器（１）に導入され、このマイクロ波の一部がピンホール（１２）における外側開口部から漏出可能であって、この漏出したマイクロ波が、ホールド部材（２）に保持されたケーブル（C）の絶縁体（A）に照射され、かつ、導入されたマイクロ波が当該マイクロ波空洞共振器（１）内において反射して、こうして反射されたマイクロ波が前記アンプ（５）によって増幅されてマイクロ波観測器（６）により検知して

観測可能である。

【 0 0 0 9 】

特許文献 3 に係るピンホール型マイクロ波空洞共振器 (1) は、その外形が立方体であって、内部が円筒形に繰り抜かれており、平板上の側面にピンホール (1 2) が成形されている。また、図 1 5 (d) に示すガン発振器 (3) から発振されるマイクロ波の電波帯域が、Q バンド帯 (3 3 ~ 5 0 G H z) であることを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

上述したように、マイクロ波誘電吸収法は、例えば特許文献 1 に係るクロスパイプ型 (挿入型) マイクロ波空洞共振器のように、分子の双極子モーメント変化による誘電率の変化を、Q 値もしくは共振周波数の変化量として測定する。ところで、特許文献 3 の被覆絶縁体の劣化測定においては、マイクロ波の被照射試料の誘電率は劣化前後で不変であるため、共振周波数の変化量は略一定である。そのため、特許文献 3 のピンホール型マイクロ波空洞共振器は、従来のマイクロ波空洞共振器と同様、より高い Q 値を得るために、その空洞部を球形や円筒形とするのが好適であった。ここで、Q 値は、 $Q = f / \Delta f$ で定義され、 f はマイクロ波の被照射試料の最大共振周波数、 Δf はその共振周波数曲線の半値幅である。

10

【 0 0 1 1 】

ところが、上記のように、基材とする高分子にモノマーをグラフト重合させて機能性基材を作成する際、グラフト重合の前後ではマイクロ波の被照射試料の誘電率が有意に変化するため、Q 値よりも共振周波数の変化量 $f - f'$ が重要となる (図 1 1 (a) 、 (b) 参照) 。したがって、このような機能性基材のグラフト重合度をマイクロ波誘電吸収法により評価するためには、従来のような高い Q 値を重視したマイクロ波空洞共振器の構造やマイクロ波誘電吸収法及びグラフト率等による解析方法では有意義な情報を得ることができない。

20

【 0 0 1 2 】

例えば、図 1 2 (a) 、 (b) のように、高分子基材におけるグラフト重合の反応前後の質量差、グラフト率を測定しても、その差異が機能性のモノマーのグラフト重合によるものか他のモノマーのグラフト重合あるいはその他の付着物によるものかが判別できない。また、グラフト重合させた複数のグラフト基材について、フーリエ変換赤外分光測定を行っても、図 1 3 (a) ~ (h) のようなスペクトル図の形状からは、機能性のモノマー等のグラフト重合の内容までは窺い知ることにはできない。

30

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 3 】

【 特許文献 1 】 特許第 4 4 0 1 7 0 0 号公報

【 特許文献 2 】 特許第 5 7 3 7 7 4 3 号公報

【 特許文献 3 】 特許第 5 4 9 5 0 6 2 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 4 】

そこで、本発明では、本発明において開発したピンホール型 X - b a n d マイクロ波空洞共振器を使用したマイクロ波誘電吸収法を用いて、分子の双極子モーメント変化による誘電率及び誘電損失の変化の測定結果と、半経験的分子軌道法による、双極子モーメントの計算値を基に、従来のグラフト率等に代わる、高分子材料のグラフト重合の非破壊的診断する新たな手法を提供する。そして、高分子材料への電子線照射によるグラフト重合反応を用いて、高機能で広い用途に適用できる機能性の新材料を開発し、本非破壊的診断する新たな手法により検定することにより、高品質の機能性グラフト基材を提供する。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 5 】

(1) 機能性グラフト重合度の非破壊的診断法

50

本発明に係るグラフト重合における非破壊診断法は、電気極性のある機能性モノマーを結晶性高分子基材（重量 W_0 （g）、以下単に「基材」ともいう。）にグラフト重合させたグラフト基材（重量 W （g））について、該機能性モノマーのグラフト重合度を診断する方法において（「機能性モノマーのグラフト重合度」を以下、単に「機能性グラフト重合度」ともいう。）

グラフト重合させた N 個のグラフト基材の試料について、それぞれグラフト率 $G = (W - W_0) / W_0$ 、および、マイクロ波誘電吸収法による共振周波数の変化量率 $B = (f - f') / f$ （ f 及び f' は夫々基材及びグラフト基材の共振周波数）を検出し、検出された N 組のデータ（共振周波数の変化量率 B 、グラフト率 G ）（以下、単に「 B 、 G 」）とも記す。）から得られる G / B の回帰直線を利用して、前記グラフト基材と同種類の被診断グラフト基材における機能性グラフト重合度を非破壊的に診断する方法であって、

N 個のグラフト基材の試料について、側壁面にピンホールが開設されたピンホール型のマイクロ波空洞共振器を用いて、 X -band（9～12GHz）のマイクロ波誘電吸収法により検出した N 組のデータ（ B 、 G ）を作成し、該 N 組のデータから前記回帰直線の傾きである機能グラフト係数 k_t を求め、一方において、被診断グラフト基材について

前記マイクロ波誘電吸収法により（ B 、 G ）を検出し、検出した検出グラフト率 G と、検出した B 及び該機能グラフト係数 k_t とから計算した標準グラフト率（ $k_t \times B$ ）とを求め、これらを比較することにより、該被診断グラフト基材における機能性モノマーのグラフト重合度を診断する。

【0016】

本発明に係るグラフト重合における非破壊診断法は、電気極性のある機能性モノマーを結晶性高分子基材にグラフト重合させたグラフト基材において、該機能性モノマーのグラフト重合度（機能性グラフト重合度）を非破壊的に診断する方法であって、

（S1） N 個のグラフト基材の試料（以下、「 N 個の試料」ともいう。）を準備するステップと、

（S2）前記 N 個の試料について、各試料のグラフト率 G をそれぞれ検出するステップと、

（S3）前記 N 個の試料について、前記ピンホール型のマイクロ波空洞共振器を用いて、 X -bandのマイクロ波誘電吸収法により、各試料の共振周波数の変化量率 B を検出するステップと、

（S4）前記 N 個の試料について検出した（ B 、 G ）の回帰直線を求め、その傾きである機能グラフト係数 k_t を求めるステップと、

（S5）ある被診断グラフト基材についてグラフト率 G と共振周波数の変化量率 B （ B 、 G ）を検出し、検出した検出グラフト率 G と、検出した B に前記機能グラフト係数 k_t を用いて計算される標準グラフト率（ $k_t \times B$ ）とを比較することにより、該被診断グラフト基材における機能性グラフト重合度を診断するステップと、を含む。

【0017】

本発明に係るグラフト重合における非破壊診断法において、 N 個のグラフト基材の試料を準備するステップ（S1）は、

（S1・1） W_0 （g）の結晶性高分子基材の試料を準備するステップと、

（S1・2）前記結晶性高分子基材の試料に電子線を照射するステップと、

（S1・3）前記機能性モノマーを水に混合したモノマー水溶液を作製するステップと、

（S1・4）電子線を照射した前記結晶性高分子基材の試料を、前記モノマー水溶液に浸漬させるステップと、

（S1・5）モノマー水溶液に浸漬させた前記結晶性高分子基材の試料を恒温槽に漬け、グラフト重合させて W （g）のグラフト基材の試料を得るステップと、

(S 1 ・ 6) N 個の結晶性高分子基材の試料に対して前記 (S 1 ・ 1) ~ (S 1 ・ 5) のステップを行い、N 個のグラフト基材の試料 (N 個の試料) を作製するステップと、を含む。

【 0 0 1 8 】

本発明に係るグラフト重合における非破壊診断法において、前記機能性モノマーを水に混合したモノマー水溶液を作製するステップ (S 1 ・ 3) は、該機能性モノマーが疎水性である場合には、

(S 1 ・ 3 ・ 1) 親水性の無極性モノマーを準備するステップと、

(S 1 ・ 3 ・ 2) 疎水性の前記機能性モノマーと共に前記親水性の無極性モノマーを水に混合したモノマー水溶液を作製するステップと、を含む。

10

【 0 0 1 9 】

本発明に係るグラフト重合における非破壊診断法において、前記 N 個の試料について、前記ピンホール型のマイクロ波空洞共振器を用いて、X - b a n d のマイクロ波誘電吸収法により、各試料の共振周波数の変化量率 B を検出するステップ (S 3) は、

(S 3 ・ 1) X - b a n d のマイクロ波を発振するマイクロ波発生源を準備するステップと、

(S 3 ・ 2) ピンホールが側壁面に開設されたピンホール型の X - b a n d マイクロ波空洞共振器を準備するステップと、

(S 3 ・ 3) 前記マイクロ波発生源から発振された発振マイクロ波が導かれる、前記マイクロ波空洞共振器のピンホールの近傍に、前記グラフト基材の試料を配置するステップと、を含む。

20

【 0 0 2 0 】

本発明に係るグラフト重合における非破壊診断法において、前記 N 個の試料について検出した (B 、 G) の回帰直線を求め、その傾きである機能グラフト係数 k_t を求めるステップ (S 4) は、

(S 4 ・ 1) 各グラフト基材の試料 i について前記グラフト率 G_i と前記共振周波数の変化量率 B_i の比 G_i / B_i を求めるステップと、

(S 4 ・ 2) 前記 G_i / B_i を用いて $(G_i / B_i - k)^2$ の和を最小化する k を計算して機能グラフト係数 k_t を求めるステップと、を含む。

30

【 0 0 2 1 】

本発明に係るグラフト重合における非破壊診断法において、被診断グラフト基材について機能性グラフト重合度を診断するステップ (S 5) は、

(S 5 ・ 1) 前記被診断グラフト基材の (B 、 G) を検出するステップと、

(S 5 ・ 2) 検出した B と前記機能グラフト係数 k_t を用いて、標準グラフト率 ($k_t \times B$) を計算するステップと、

(S 5 ・ 3) 検出した検出グラフト率 G と計算した該標準グラフト率 ($k_t \times B$) とから、グラフト差異率 $g = 100 \times | G - k_t \times B | / (k_t \times B)$ を計算するステップと、を含む。

40

【 0 0 2 2 】

本発明に係るグラフト重合における非破壊診断法は、前記電気極性のある機能性モノマー、前記基材、前記グラフト基材について、これらの各分子の双極子モーメントを、半経験的分子軌道法により算出するのが好ましい。機能性モノマーが疎水性である場合には、疎水性の該機能性モノマー、前記親水性の無極性モノマー、前記基材、及び、該機能性モノマーが該基材にグラフト重合したグラフト基材について、これらの各分子の双極子モーメントを、半経験的分子軌道法により算出してもよい。

(2) 機能性グラフト重合度の検査方法及び機能性グラフト基材

【 0 0 2 3 】

50

本発明に係る機能性グラフト重合度の検査方法は、共振周波数 f が既知の結晶性高分子基材に、機能性モノマーをグラフト重合させた、機能グラフト係数 k_t が既知のグラフト基材において、

これと同種類の被検査グラフト基材（重量 W (g)）について、側壁面にピンホールが開設されたピンホール型のマイクロ波空洞共振器を用いて、X - b a n d のマイクロ波誘電吸収法により、該被検査グラフト基材の機能性グラフト率 G を推定する検査方法であって、

（S 7）前記被検査グラフト基材の任意の点を、前記マイクロ波空洞共振器のピンホールに有効距離 d 以内に近接させて、該任意の点のマイクロ波共振周波数 f' を検出するステップと、

（S 8）共振周波数の変化量率 $B = (f - f') / f$ を求め、既知のグラフト係数 k_t を用いて $k_t \times B$ を計算するステップと、

を含み、計算した標準グラフト率 $k_t \times B$ を該被検査グラフト基材の機能性グラフト率と推定し得る。

【0024】

本発明に係る機能性グラフト重合度の検査方法は、共振周波数 f が既知の結晶性高分子基材に、機能性モノマーをグラフト重合させた、機能グラフト係数 k_t が既知のグラフト基材において、

これと同種類の被検査グラフト基材（重量 W (g)）について、側壁面にピンホールが開設されたピンホール型のマイクロ波空洞共振器を用いて、X - b a n d のマイクロ波誘電吸収法により、該被検査グラフト基材の機能性モノマーのグラフト重合度（機能性グラフト重合度）の均質性を検査する方法であって、

（S 9）前記被検査グラフト基材の任意の M 点を、前記マイクロ波空洞共振器のピンホールに有効距離 d 以内に近接させて、各点のマイクロ波共振周波数 f' を検出するステップと、

（S 10）各 M 点における共振周波数の変化量率 $B = (f - f') / f$ を求めるステップと、

を含み、求めた変化量率 B のバラつき具合から、該被検査グラフト基材の均質性を確認し得る。

【0025】

本発明に係る機能性グラフト重合度の検査方法は、上記被検査グラフト基材の均質性を確認する機能性グラフト重合度の検査方法において、

（S 11）ステップ（S 10）により求めた各 M 点における共振周波数の変化量率 B_i の平均値

【数 1】

$$\Delta B_{ave} = \sum_i (f - f_i') / (M \times f)$$

を計算するステップと、

（S 12）前記平均値 B_{ave} を用いて、各 M 点における共振周波数の変化量率 B_i と平均変化量率 B_{ave} との差の平均値である、共振周波数差異率

【数 2】

$$\delta_f = 100 \times \sum_i | \Delta B_i - \Delta B_{ave} | / M$$

を計算するステップと、

を含み、該共振周波数差異率 δ_f により被検査グラフト基材の検定を行う。

【0026】

本発明に係る機能性グラフト基材は、上記ステップ（S 12）により共振周波数差異率

10

20

30

40

【数 3】

$$\delta_f = 100 \times \sum_i |\Delta B_i - \Delta B_{ave}| / M$$

を計算した被検査グラフト基材であって、 $\delta_f \leq 2$ を満足する。

(3) ピンホール型 X - band マイクロ波共振特性測定装置

【0027】

本発明に係るピンホール型 X - band マイクロ波共振特性測定装置は、結晶性高分子基材について、マイクロ波誘電吸収法により、そのマイクロ波共振特性（共振周波数）を測定するための装置であって、

上下の底面が4つの側壁面により接続された直方体状の側壁面に、ピンホールが開設されたピンホール型のマイクロ波空洞共振器と、X - band（9 ~ 12 GHz）の発振マイクロ波を発振可能なマイクロ波発生源と、この発振マイクロ波を前記マイクロ波空洞共振器内に導入可能なサーキュレータと、前記マイクロ波空洞共振器内において反射した反射マイクロ波のパワー及び周波数を検知可能なマイクロ波観測器と、を含み、

前記マイクロ波発生源から発振された発振マイクロ波がサーキュレータにより導波管を介して前記マイクロ波空洞共振器内に導入され、この導入された発振マイクロ波の一部が前記ピンホールから漏出し、このピンホールから漏出した漏出マイクロ波が、前記ピンホールからの有効距離 d 以内に近接させて被覆させた前記高分子基材に照射されて該マイクロ波空洞共振器内に反射され、前記導入された発振マイクロ波と共に、該マイクロ波空洞共振器内において反射されて反射マイクロ波を形成し、該反射マイクロ波のパワー及び周波数を、前記マイクロ波観測器により検知可能であることを特徴とする。

【0028】

本発明に係るピンホール型 X - band マイクロ波共振特性測定装置において、上下の底面が4つの側壁面により接続された直方体状の前記ピンホール型のマイクロ波空洞共振器は、その内部が直方体状に繰り抜かれており、一の側壁面にモード TE 102 に対応するピンホールが開設されていることを特徴とする。

【0029】

本発明に係るピンホール型 X - band マイクロ波共振特性測定装置において、側壁面に成形された前記ピンホールは、長辺と短辺とがそれぞれ $4\text{ mm} \pm 1\text{ mm}$ と $8\text{ mm} \pm 1\text{ mm}$ の矩形であることを特徴とする。

【0030】

本発明に係るピンホール型 X - band マイクロ波共振特性測定装置は、前記マイクロ波空洞共振器が厚さ $2\text{ mm} \pm 0.5\text{ mm}$ の金属で形成されており、繰り抜かれた直方体の内径が $10\text{ mm} \times 23\text{ mm} \times 45\text{ mm}$ であることを特徴とする。

【0031】

本発明に係るピンホール型 X - band マイクロ波共振特性測定装置において、前記ピンホールからの有効距離 d は、 $d = 2\text{ mm}$ であってよい。

【発明の効果】

【0032】

本発明に係るグラフト重合における非破壊診断法は、電気極性のある機能性モノマーを基材（結晶性高分子基材；重量 W_0 ）にグラフト重合させたグラフト基材（重量 W ）について、当該機能性モノマーのグラフト重合度（機能性グラフト重合度）を診断することができる。

【0033】

予め、N 個のグラフト基材の試料について夫々検出したグラフト率 $G = (W - W_0) / W_0$ 、及び、マイクロ波誘電吸収法による共振周波数の変化量率 $B = (f - f') / f$ の N 組のデータ（ B 、 G ）から、 G / B の回帰直線を求め、その傾きである機能グラフト係数 k_t を用いて、同種類の被診断グラフト基材における機能性グラフト重合度を非破壊的に診断する。すなわち、診断を行いたい被診断グラフト基材についてマイク

口波誘電吸収法により (B 、 G) を検出し、検出した検出グラフト率 G と、検出した B 及び該機能グラフト係数 k_t とから計算した標準グラフト率 ($k_t \times B$) とを求め、これらを比較することにより、この被診断グラフト基材における機能性モノマーのグラフト重合度を診断することができる。

【 0 0 3 4 】

この標準グラフト率 ($k_t \times B$) は、電気極性のある機能性モノマーのグラフト重合によるグラフト率 G の寄与分と考えられる。そして、被診断グラフト基材についてマイクロ波誘電吸収法により検出した検出グラフト率 G と標準グラフト率 ($k_t \times B$) に差が生じれば、無極性の他のモノマーやその他の付着物が被診断グラフト基材に付着したものと示唆される。

10

【 0 0 3 5 】

このように、本発明に係る機能性グラフト重合度の非破壊的診断法は、従来のグラフト率 G によるグラフト重合度の評価に、マイクロ波誘電吸収法を組み合わせることにより、基材に電気極性のあるモノマーをグラフト重合したグラフト基材を、定量的かつ非破壊的に評価する手法を確立した。マイクロ波誘電吸収法と半経験的分子軌道法を組み合わせることにより、さらにグラフト重合の内容を明確にすることができる。

【 0 0 3 6 】

すなわち、本発明のように、基材に電気極性のある機能性モノマーをグラフト重合させて分子構造が変化する場合は、マイクロ波誘電吸収法を用いて共振波長の変化 $B = (f - f') / f$ を求め、予め半経験的分子軌道法により、重合させたい所望の機能性モノマーの双極子モーメントを予想することにより、当該機能性モノマーの上記グラフト率増加への寄与度を評価することができる。

20

【 0 0 3 7 】

また、本発明に係る機能性グラフト重合度の検査方法は、共振周波数 f が既知の結晶性高分子基材に、機能性モノマーをグラフト重合させた、機能グラフト係数 k_t が既知のグラフト基材を利用して、被検査グラフト基材の機能性グラフト率や機能性グラフト重合の均質性などを検査することができる。例えば、被検査グラフト基材の異なる M 点における共振周波数の変化量率 B のバラつき具合から、機能性グラフト重合の均質性を確認することができる。

【 0 0 3 8 】

あるいは、被検査グラフト基材の上記各 M 点における共振周波数の変化量率 B_i の平均値

30

【 数 4 】

$$\Delta B_{ave} = \sum_i (f - f'_i) / (M \times f)$$

を計算し、この平均値 B_{ave} を用いて被検査グラフト基材の検定を行うこともできる。

すなわち、各 M 点における共振周波数の変化量率 B_i と平均変化量率 B_{ave} との差の平均値である、共振周波数差異率

【 数 5 】

$$\delta_f = 100 \times \sum_i | \Delta B_i - \Delta B_{ave} | / M$$

を計算し、この共振周波数差異率 δ_f により被検査グラフト基材の検定を行う。例えば、共振周波数差異率 $\delta_f \leq 2$ を満足する被検査グラフト基材を、検定に合格した「機能性グラフト基材」と認定することができる。

【 0 0 3 9 】

(ピンホール型 X - b a n d マイクロ波共振特性測定装置)

本発明に係るピンホール型 X - b a n d マイクロ波共振特性測定装置は、発振マイクロ波を発振するマイクロ波発生源と、この発振マイクロ波が導入されるピンホール型のマイクロ波空洞共振器と、マイクロ波空洞共振器内において反射して形成された反射マイクロ波のパワー及び周波数を検知可能なマイクロ波観測器とを含む。本発明のピンホール型 X

- b a n dマイクロ波共振特性測定装置は、従来のマイクロ波共振特性測定装置において用いられたマイクロ波の波長より長いX - b a n d (9 ~ 1 2 G H z) の波長を用いるため、マイクロ波を照射する高分子材料の表面だけでなく、その裏面に形成された凹凸の影響まで含めて、その厚み方向に平均化された応答を得ることができる。

【 0 0 4 0 】

(ピンホール)

このピンホール型のマイクロ波空洞共振器は、上下の底面が4つの側壁面により接続された直方体状であるのが好適であり、マイクロ波空洞共振器の内部が直方体状に繰り抜かれている。本発明においては、X - b a n dマイクロ波により共振波長の変化 (B) を調べるため、マイクロ波空洞共振器の感度 (Q 値) を必要以上に上げる必要がない。そのため本発明のマイクロ波空洞共振器の内部を、高感度を得るために球状や円筒形に繰り抜く必要がないので、成形が容易で、安価に製造することができる。

【 0 0 4 1 】

また、本発明のピンホール型X - b a n dマイクロ波共振特性測定装置の側壁面に成形されたピンホールは、長辺と短辺とがそれぞれ $4\text{ mm} \pm 1\text{ mm}$ と $8\text{ mm} \pm 1\text{ mm}$ の矩形であることを特徴とする。このピンホールの形状およびサイズは、本発明のピンホール型のマイクロ波空洞共振器において、モードT E 1 0 2 のマイクロ波に対応するように、試行錯誤を重ねて決められたものであり、ピンホールから漏出したマイクロ波により測定を行うことができる。すなわち、高分子基材などの被照射体をマイクロ波空洞共振器に挿入する必要はなく、その外側から、ピンホールからの有効距離 $d = 2\text{ mm}$ 以内に被照射体を近接させ、あるいは被覆させて、効果的にマイクロ波誘電吸収法による B 等の測定を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 2 】

【図1】実施例に係る機能性グラフト重合度の非破壊的診断法のフロー図。

【図2 (a)】実施例に係る機能性グラフト重合度の非破壊的診断法の、基材の準備。

【図2 (b)】実施例に係る機能性グラフト重合度の非破壊的診断法の、電子線等の照射

【図2 (c)】実施例に係る機能性グラフト重合度の非破壊的診断法の、モノマー水溶液の作製。

【図2 (d)】実施例に係る機能性グラフト重合度の非破壊的診断法の、モノマー水溶液への浸漬。

【図2 (e)】実施例に係る機能性グラフト重合度の非破壊的診断法の、グラフト重合、の各段階を表示するフロー図。

【図3】基材とグラフト基材における共振周波数の変化量率 B とグラフト率との回帰直線を表すグラフ図。

【図4】本発明に係る装置の写真図であって、(a) マイクロ波誘電吸収測定装置の斜視平面写真図、(b) 試料を設置したピンホール型X - b a n dマイクロ波空洞共振器の斜視平面写真図、(c) 同マイクロ波空洞共振器のピンホールを開設した側壁面の拡大写真図。

【図5】本発明に係るピンホール型X - b a n dマイクロ波共振特性測定装置の概念真図

【図6】ステンレス製トレイの上に段ボールシートを敷いた上に設置した試料サンプルの写真図であって、(a) N o . 1 ~ N o . 1 1 の試料サンプルの斜視写真図、(b) N o . 1 1 の試料サンプルの平面写真図、(c) 試料サンプルの表面温度測定の様子を表す写真図。

【図7】(a) ラジカル濃度と空気中での放置時間のグラフ図、(b) ジッパー付きフリーザーバックへ入れた照射サンプルの写真図、(c) ドライアイスボックス (ドライアイス 8 K g 使用) の写真図。

【図8】本発明に係るグラフト重合における非破壊診断法の、(a) 基材 (ポリエチレン

10

20

30

40

50

化合物)の分子モデル図、(b) A、Bモノマーの分子モデル図、(c) Bポリマーの(ポリアクリル酸)の分子モデル図、(d) グラフト基材の分子モデル図。

【図9】(a) 三角フラスコに移したモノマー水溶液に、ポリエチレン基材を浸して10分間アルゴン置換し溶液中の溶存酸素を減少させた工程の写真図、(b) 恒温槽の写真図、(c) 恒温槽内の上記三角フラスコの写真図。

【図10】実施例に係る基材No. 1 ~ No. 11の試料を更に1/4ずつに切断した試料の質量 W_0 (g)を記録した測定表図。

【図11】マイクロ共振曲線(マイクロ波周波数に対する反射マイクロ波電力)を表すグラフ図であって、(a) 反射マイクロ波電力の強度のみが変化する場合のグラフ図、(b) マイクロ波周波数のみが変化する場合のグラフ図。

【図12】(a) $W - W_0$ (グラフト基材の質量 - ポリエチレン基材の質量)と吸収線量のグラフ図、(b) グラフト率と吸収線量のグラフ図。

【図13(a)】各試料のマイクロ波共振周波数のスペクトル図であって、基材(ポリエチレン化合物)、に対するフーリエ変換赤外分光測定のスぺクトル図。

【図13(b)】各試料のマイクロ波共振周波数のスペクトル図であって、試料11b上、に対するフーリエ変換赤外分光測定のスぺクトル図。

【図13(c)】各試料のマイクロ波共振周波数のスペクトル図であって、試料3a中、に対するフーリエ変換赤外分光測定のスぺクトル図。

【図13(d)】各試料のマイクロ波共振周波数のスペクトル図であって、試料6b下、に対するフーリエ変換赤外分光測定のスぺクトル図。

【図13(e)】各試料のマイクロ波共振周波数のスペクトル図であって、試料1b中、に対するフーリエ変換赤外分光測定のスぺクトル図。

【図13(f)】各試料のマイクロ波共振周波数のスペクトル図であって、試料5c上、に対するフーリエ変換赤外分光測定のスぺクトル図。

【図13(g)】各試料のマイクロ波共振周波数のスペクトル図であって、試料7c中、に対するフーリエ変換赤外分光測定のスぺクトル図。

【図13(h)】各試料のマイクロ波共振周波数のスペクトル図であって、試料6c中、に対するフーリエ変換赤外分光測定のスぺクトル図。

【図14】挿入型マイクロ波空洞共振器の写真図とその内部の電場分布を表す模式図。

【図15】特許文献3に記載された(a) ピンホール型マイクロ波誘電吸収測定装置の斜視図、(b) 同側面図、(c) 同側面に設けたピンホールを配線ケーブルで被覆する状態の断面図、(d) 測定装置の概略図。

【発明を実施するための形態】

【0043】

以下、図面を参照しながら、(1) 本発明に係るグラフト重合における非破壊診断法、(2) 機能性グラフト重合度の検査方法及び機能性グラフト基材、(3) ピンホール型X-bandマイクロ波共振特性測定装置、の実施形態及び実施例について説明する。なお、以下各図面を通して同一の構成要素には同一の符号を使用するものとする。

(1) 機能性グラフト重合度の非破壊的診断法

【0044】

本発明に係る機能性グラフト重合度の非破壊的診断法は、電気極性のある機能性モノマーを結晶性高分子基材にグラフト重合させたグラフト基材について、該機能性モノマーのグラフト重合度(機能性グラフト重合度)を診断する方法である。

【0045】

この高分子性の基材の重量を W_0 (g)とし、グラフト重合させた基材の重量を W (g)とする。なお、以下、簡単のため、「高分子性の基材」を単に「基材」と、「グラフト重合させた基材」(又は「グラフト重合させたグラフト基材」)を単に「グラフト基材」ともいう。

【0046】

10

20

30

40

50

なお、本発明においては、電気極性のある機能性モノマーを基材（結晶性高分子基材）にグラフト重合させて、機能性モノマーの持つ機能が付与されたグラフト基材を得たい。しかし、後述のように、基材には、所望の機能性モノマーと共に他のモノマーがグラフト重合したり、その他の付着物が付着したりして、必ずしも所望の機能が付与されるわけではない。そこで、以下、所望の機能性モノマーがグラフト重合して、所望の機能を得られたグラフト基材を「機能性グラフト基材」といい、単にグラフト重合の結果得られる「グラフト基材」と区別する。したがって、本発明において機能性モノマーのグラフト重合度として定義した上記「機能性グラフト重合度」は、当該「機能性グラフト基材」のグラフト重合度と略同義となる。

【0047】

本発明の機能性グラフト重合度の非破壊的診断法は、まず、グラフト重合させたN個のグラフト基材について、それぞれグラフト率 $G = (W - W_0) / W_0$ 、および、マイクロ波誘電吸収法による共振周波数の変化量率 $B = (f - f') / f$ を検出する。f 及び f' は、夫々基材及びグラフト基材の共振周波数である。

【0048】

そして、検出されたN組の（共振周波数の変化量率 B、グラフト率 G）から得られる（G / B）の回帰直線を利用して、あるグラフト基材と同種類の被診断グラフト基材における機能性グラフト重合度を非破壊的に診断する。

【0049】

すなわち、N個のグラフト基材の試料について、側壁面にピンホールが開設されたピンホール型のマイクロ波空洞共振器を用いて、X - band（9 ~ 12 GHz）のマイクロ波誘電吸収法により検出したN組のデータ（B、G）を作成する。そして、このN組のデータから回帰直線の傾きである機能グラフト係数 k_t を求める。

【0050】

一方において、被診断グラフト基材について、上記マイクロ波誘電吸収法により、被診断グラフト基材の（B、G）を検出する。そして、検出した B 及び上記機能グラフト係数 k_t とから、標準グラフト率（ $k_t \times B$ ）を計算する。

【0051】

本発明に係る機能性グラフト重合度の非破壊的診断法は、被診断グラフト基材について検出した G と、計算した標準グラフト率（ $k_t \times B$ ）とを比較することにより、被診断グラフト基材における機能性モノマーのグラフト重合度（機能性グラフト重合度）を診断することができる。

【0052】

上述のように、本発明に係る機能性グラフト重合度の非破壊的診断法では、電気極性のある機能性モノマーを結晶性高分子基材にグラフト重合させる。しかし、従来のようにグラフト率 $G = (W - W_0) / W_0$ を求めても、グラフト基材の重量 W（g）が、機能性のモノマーのグラフト重合によるものか、当該機能性のモノマーと共にグラフト重合した他のモノマーあるいはその他の付着物によるものかが判別できない。

【0053】

そこで、本発明においては、予め、電気極性のある機能性モノマーと結晶性高分子基材、及び、これらをグラフト重合させて得たい所望の機能性を持つグラフト基材（機能性グラフト基材）などについて、半経験的分子軌道法により、それぞれの双極子モーメントを算出しておくのが好ましい。予め、基材、機能性モノマー、その他のモノマー等の双極子モーメントを算出しておけば、マイクロ波誘電吸収法によりグラフト重合前後の基材及びグラフト基材の共振周波数の変化（ $B = (f - f') / f$ ）を求めることにより、グラフト重合したモノマーの種類を推定することができる。その理由は次の通りである。

【0054】

（マイクロ波空洞共振器測定法の原理）

マイクロ波空洞共振器を用いたマイクロ波誘電吸収法により、被試験体の誘電率の変化を高感度に測定できることが知られている。一般に、を被試験体の誘電率とすると、

10

20

30

40

50

$$= \epsilon_1 - i \epsilon_2$$

ϵ_1 : 誘電率の実数部

ϵ_2 : 誘電率の虚数部 (S 誘電損失)

が成立する。

【0055】

また、マイクロ波空洞共振器を用いたマイクロ波誘電吸収法により、図 11 (a)、(b) のように、被試験体について共振周波数曲線の Q 値 ($Q = f / \Delta f$) や、共振周波数の変化 ($f - f'$) を測定することができる。以下に示すこれらの量の関係式において、 f は被試験体の共振周波数、 Δf は共振周波数曲線の半値幅、 f' は例えば被試験体が化学変化などにより分子構造が変化した場合の変化後の被試験体の共振周波数、 $\Delta f'$ は当該変化後の被試験体の共振周波数曲線の半値幅である。

10

【0056】

(Q 値)

Q 値について、次の関係式が成立する。

$$Q = f / \Delta f$$

$$Q^{-1} = (\Delta f - \Delta f') / f$$

したがって、Q 値の変化は誘電率の虚部 (誘電損失) に比例する。

【0057】

(共振周波数の変化 B)

共振周波数の変化 ($f - f'$) について、次の関係式が成立する。

$$B = (f - f') / f$$

したがって、共振周波数の変化率は B は、誘電率の実部に比例する。

20

【0058】

例えば、上記特許文献 3 の導電ケーブルにおける被覆絶縁体の劣化測定を行う場合のように、被試験体の分子構造が略一定の場合は、図 11 (a) のように、反射マイクロ波電力の大きさは変化し得るが、マイクロ波の共振周波数はあまり変化しない。他方、本発明のように、グラフト重合前後の被試験体が、高分子基材から電気極性のある機能性モノマーを重合したグラフト基材へと、その分子構造が変化する場合は、図 11 (b) のように、マイクロ波の共振周波数が f から f' へ有意に変化し得る。

【0059】

したがって、本発明のように電気極性のある機能性モノマーを基材にグラフト重合させる場合は、予め、当該基材、機能性モノマー、共にグラフト重合させる他のモノマー、所望の機能性のグラフト基材 (機能性グラフト基材) 等の双極子モーメントを、半経験的分子軌道法により算出しておけば、マイクロ波誘電吸収法によりグラフト重合前後の基材及びグラフト基材の共振周波数の変化 ($B = (f - f') / f$) を測定することにより、グラフト重合したモノマーの種類を推定することができる。例えば、グラフト基材の重量が増加しても、共振周波数の変化がなければ、所望の機能性モノマーではなく、他の無極性のモノマーなどが基材に付着したものと推定することができる。ただし、結晶性高分子基材や、機能性モノマーと共にグラフト重合させる他のモノマー等は、電氣的に無極性で双極子モーメントを無視し得る場合が多いため、そのような場合には、半経験的分子軌道法による予想は必ずしも必要ではない。

30

【0060】

(マイクロ波誘電吸収法のグラフト重合への適用)

このように、従来はグラフト重合により基材の質量が増加することに注目してグラフト率 $G = (W - W_0) / W_0$ をもっぱら用いてグラフト重合を評価したが、本発明に係る機能性グラフト重合度の非破壊的診断法は、グラフト重合に伴う誘電率の変化に着目して、マイクロ波誘電吸収法を用いてグラフト重合のグラフト率の内容を診断した。すなわち、高分子基材に電気極性のある機能性モノマーをグラフト重合させて分子構造が変化する場合は、マイクロ波誘電吸収法を用いて共振周波数の変化 ($B = (f - f') / f$) を求め、予め半経験的分子軌道法により、重合させたい所望の機能性モノマーの双極子モー

40

50

メントを予想することにより、所望の機能性モノマーの上記グラフト率増加への寄与度を評価することができる。

【0061】

以上のように、本発明に係る機能性グラフト重合度の非破壊的診断法は、マイクロ波誘電吸収法と半経験的分子軌道法を組み合わせることで、電気極性のあるモノマーをグラフト重合したグラフト基材を、定量的かつ非破壊的に評価する手法を確立した。

【0062】

[実施形態]

上述した本発明に係る機能性グラフト重合度の非破壊的診断法について、以下、実施形態及び実施例を用いて説明する。

【0063】

本実施形態の機能性グラフト重合度の非破壊的診断法は、電気極性のある機能性モノマーを結晶性高分子基材にグラフト重合させたグラフト基材において、該機能性モノマーのグラフト重合度（機能性グラフト重合度）を非破壊的に診断する方法であって、

(S1) N個のグラフト基材の試料（以下、「N個の試料」ともいう。）を準備するステップ

(S2) 上記N個の試料について、各試料のグラフト率 G をそれぞれ検出するステップ

(S3) 上記N個の試料について、上記ピンホール型のマイクロ波空洞共振器を用いて、X - b a n d のマイクロ波誘電吸収法により、各試料の共振周波数の変化量率 B を検出するステップ

(S4) 上記N個の試料について検出した (B 、 G) の回帰直線を求め、その傾きである機能グラフト係数 k_t を求めるステップ

(S5) ある被診断グラフト基材についてグラフト率 G と共振周波数の変化量率 B (B 、 G) を検出し、検出した検出グラフト率 G と、検出した B に上記機能グラフト係数 k_t を用いて計算される標準グラフト率 ($k_t \times B$) とを比較することにより、該被診断グラフト基材における機能性グラフト重合度を診断するステップ

【0064】

本実施形態では、実施例として、図1に示すフロー図のように、高密度ポリエチレンシート（基材）にスチレンスルホン酸ナトリウム（疎水性の機能性モノマーA）とアクリル酸（親水性の無極性モノマーB）とをグラフト重合させて、消臭機能を付加したポリエチレンシート（グラフト基材）を作製した。そして、これをグラフト基材の試料として、疎水性の機能性モノマー（スチレンスルホン酸ナトリウム）のグラフト重合度を診断した。以下、上記(S1)～(S5)のステップについて、実施例をあげて詳細に説明する。

(1-1) グラフト基材の作製

【0065】

上記(S1) N個のグラフト基材の試料を準備するステップは、以下の(S1・1)～(S1・5)のステップを含む。

(S1・1) W_0 (g) の基材（結晶性高分子基材）の試料を準備するステップ

(S1・2) 上記基材の試料に電子線を照射するステップ

(S1・3) 上記機能性モノマーを水に混合したモノマー水溶液を作製するステップ

(S1・4) 電子線を照射した上記基材の試料を、上記モノマー水溶液に浸漬させるステップ

(S1・5) モノマー水溶液に浸漬させた上記基材の試料を恒温槽に漬け、グラフト重合させて W (g) のグラフト基材の試料を得るステップと、

(S1・6) N個の基材の試料に対して上記(S1・1)～(S1・5)のステップを行い、N個のグラフト基材の試料（N個の試料）を作製するステップ

【0066】

(消臭機能を付加したポリエチレンシート)

以下のとおり、基材（結晶性高分子基材）を高密度ポリエチレンシートと、疎水性の機

10

20

30

40

50

能性モノマーAをp-スチレンスルホン酸ナトリウム水和物と、親水性の無極性モノマーBをアクリル酸とし、N個のグラフト基材の試料を作製した（ステップ（S1））。下記実施例において、基材（ポリエチレンシート）にグラフト重合させたい所望のモノマーは、疎水性の機能性モノマーA（p-スチレンスルホン酸ナトリウム水和物）であり、グラフト重合により、機能性グラフト基材として消臭機能を付加したポリエチレンシートを得ることが目的である。

【実施例1】

【0067】

基材を準備するステップ（S1・1）

ステップ（S1・1）は、 W_0 （g）の基材（結晶性高分子基材）を準備するステップである（図2（a）参照）。

【0068】

（使用基材、使用薬品、使用機器）

・使用基材

基材試料は、高密度ポリエチレンシート0.15mm厚（DuPont Tyvek（登録商標）ハードタイプ1070D）を用いた。電子線照射前の基材試料の質量を夫々 W_0 （g）とする。そして、この基材試料を3枚重ねにしてガスバリア性の袋に入れ、真空状態にした後密封した（図6（a）～（c）参照）。これは、電子線照射後、ガスバリア性の袋内にある高密度ポリエチレンシートが空気等と反応しても真ん中の一枚は無傷で使えるようにするためである。

・使用薬品

p-スチレンスルホン酸ナトリウム水和物（東京化成社製）、p-スチレンスルホン酸ナトリウム（富士フィルム和光純薬社製）、アクリル酸（ナカライテスク社製）

・使用機器

ガスバリア性の袋（福助工業社製）、脱気シーラー、ドライアイス、ドライアイスボックス、シリコン製Wキャップ、スクリーバイアル瓶（110mL）、ピーカー、ガラス製マニホールド、シリコンチューブ、ロング注射針、注射針

【0069】

上記3枚重ねにした高密度ポリエチレンシート（0.15mm厚、 W_0 （g））の基材試料を、計11枚作製した（図6（a）参照）。

【実施例2】

【0070】

基材に電子線を照射するステップ（S1・2）

ステップ（S1・2）は、基材に電子線を照射するステップである（図2（b）参照）。電子線照射は、（表1）の装置を用いて、関西電子ビーム株式会社（福井県美浜町）で行った。

10

20

30

【表 1】

製造者	IBA(Ion Beam Application)社
型式	ロードトロンTT200
加速エネルギー	10MeV
ビーム電流	10mA
ビーム向き	鉛直下向き
線量	1~30kGy/パス
照射コンベヤ速度	1~30m/分
ビームスキャン幅	1100mm
トレイ有効寸法	W1,060×L1,060mm

【0071】

(電子線照射基材の作製)

電子線照射前に上記基材試料(高密度ポリエチレンシート)を冷凍庫で約-20℃に冷却した。この冷却した基材試料をトレイの上に乗せ、一度の電子線照射で30kGy照射した。そして、積算で60kGy、120kGy、210kGyを照射した。基材試料(高密度ポリエチレンシート)の表面温度は、2kGyの電子線照射により、1℃温度上昇した。以下、電子線照射した上記基材試料(高密度ポリエチレンシート)を、「照射試料」ともいう。

20

【0072】

(電子線の照射)

図6(a)~(c)に示すように、基材試料はテープで固定し、ステンレス製トレイの上に段ボールシートを敷いた上に設置した。線量測定は、60kGy照射ごとに線量計(CTA線量計)を用いて測定した。また、30Gy照射ごとに試料サンプルの表面温度を測定した(図6(c)参照)。

【0073】

30

【表 2】

No.	照射線量	基材試料
1~3	60Gy	密封2 開封1
4~7	120Gy	密封2 開封2
8~11	210Gy	密封2 開封2

【0074】

(表2)において、「密封」とは、3枚重ねにした試料を入れたガスバリア性の袋を密封したものであり、「開封」とは、密封しないガスバリア性の袋をいう。「密封」により、ガスバリア性の袋内への空気の侵入を抑止し、照射試料(電子線照射後の基材試料)に生成されたラジカルとの反応を回避することができる。図7(a)は、空気中での放置時間に対するアルキルラジカル濃度を温度ごとに表すグラフ図である(斎藤、須郷「猫とグラフト重合」丸善株式会社)。これより、ラジカルをドライアイス温度-78℃の低温で保存すれば、ラジカルの消失が発生しないことが分かる。

40

【0075】

(電子線照射基材の保存)

そこで、照射試料と空気との接触によるラジカルの消失を防ぐため、電子線を照射した照射試料は、速やかにフリーザーバックに入れてドライアイスで冷却した(図7(b)、(c)参照)。すなわち、照射サンプルをジッパー付きフリーザーバックへ入れ(図7(c)参照)。

50

b))ドライアイスで冷却した。図7(c)のドライアイスボックスでは、ドライアイス8kgを使用した。

【実施例3】

【0076】

モノマー水溶液を作製するステップ(S1・3)

ステップ(S1・3)は、機能性モノマーを水に混合したモノマー水溶液を作製するステップである(図2(c)参照)。

【0077】

機能性モノマーが親水性であれば、機能性モノマーを水に混合したモノマー水溶液を作製する。しかし、機能性モノマーが疎水性である場合には、ステップ(S1・3)は、次のステップ(S1・3・1)と(S1・3・2)を含む。

10

(S1・3・1)親水性の無極性モノマーBを準備するステップ

(S1・3・2)疎水性の上記機能性モノマーAと共に親水性の無極性モノマーBを水に混合したモノマー水溶液を作製するステップ

【0078】

(モノマー水溶液の作製)

本実施例においては、疎水性の機能性モノマーAとしてp-スチレンスルホン酸ナトリウムを、無極性モノマーBとしてアクリル酸を用いた。図8(b)に夫々の分子モデルを示す。そして、AとBとを水に、質量比1:1:2で混合してモノマー水溶液を作製した。

20

【実施例4】

【0079】

(半経験的分子軌道法による双極子モーメントの算出)

図8は、本発明に係るグラフト重合における非破壊診断法の、(a)基材(ポリエチレン化合物)の分子モデル図、(b)モノマーA、B(p-スチレンスルホン酸ナトリウム、アクリル酸)の分子モデル図、(c)Bポリマーの(ポリアクリル酸)の分子モデル図、(d)グラフト基材の分子モデル図である。

【0080】

Winmostaを用いた半経験的分子軌道法により、本実施形態におけるグラフト重合に用いる上記各材料の分子モデルの双極子モーメントを算出した。上記図8(a)~(d)に示した各分子モデル図の上方に、算出した双極子モーメント(Debye)を表示した。

30

【0081】

これによれば、ポリエチレンモデル化合物(n-Octane)において双極子モーメントは0.000(Debye)である。また、p-スチレンスルホン酸ナトリウム(機能性モノマーA)とアクリル酸(モノマーB)の双極子モーメントは夫々14.389(Debye)と1.912(Debye)である。そして、これらの機能性モノマーAとモノマーBが付加された図8(d)のグラフト基材の分子モデルにおいては、双極子モーメントは13.014(Debye)であり、基材のポリエチレンモデル化合物(図8(a))と比べると増大している事を確認した。

40

【0082】

したがって、グラフト重合により基材の重量が増加した場合、グラフト基材の双極子モーメントが有意に増加していれば所望の機能性モノマーAがグラフト重合していると推定することができる。逆に、基材の重量が増加しているにも拘らず、グラフト基材の双極子モーメントが増加せずに0程度であれば、所望の機能性モノマーAではなくモノマーBが基材に付着したものと推定できる。

【実施例5】

【0083】

電子線を照射した基材を、モノマー水溶液に浸漬させるステップ(S1・4)

ステップ(S1・4)は、ステップ(S1・2)で電子線を照射した基材(照射試料)

50

の試料を、ステップ (S 1 ・ 3) で作製したモノマー水溶液に浸漬させるステップである (図 2 (d) 参照) 。なお、ステップ (S 1 ・ 2) において、電子線照射後にドライアイス中に保管した 1 1 個のポリエチレン基材 (照射試料) は、それぞれ 1 / 4 に切断した。

【 0 0 8 4 】

(モノマー水溶液の作製)

アルゴン置換とグラフト重合

図 9 (a) のように、ステップ (S 1 ・ 3) で作製したモノマー水溶液を三角フラスコに移した。次いで、 1 / 4 に切断したポリエチレン基材 (照射試料) を、モノマー水溶液に浸して 1 0 分間アルゴン置換し、溶液中の溶存酸素を減少させた。

【 実施例 6 】

【 0 0 8 5 】

恒温槽に漬け、グラフト重合させるステップ (S 1 ・ 5)

ステップ (S 1 ・ 5) は、ステップ (S 1 ・ 4) でモノマー水溶液に浸漬させた照射試料を、恒温槽に漬け、グラフト重合させるステップである (図 2 (e) 参照) 。図 9 (b) は恒温槽の写真図であり、図 9 (c) は、恒温槽内の上記三角フラスコの写真図である。

【 0 0 8 6 】

ステップ (S 1 ・ 4) でモノマー水溶液に浸漬させた照射試料を脱気後、 5 0 に設定した恒温槽内の水へ漬け (図 9 (b) 、 (c)) 、グラフト重合反応を開始させた。浸漬を 2 時間、 5 時間、 1 0 時間、 2 0 時間行い、それぞれ取り出しを行い、洗浄して乾燥させた。

【 実施例 7 】

【 0 0 8 7 】

N 個のグラフト基材の試料を作製するステップ (S 1 ・ 6)

ステップ (S 1 ・ 6) は、N 個の基材 (結晶性高分子基材) に対して上記 (S 1 ・ 1) ~ (S 1 ・ 5) のステップを行い、N 個のグラフト基材の試料を作製するステップである (図 2 (a) ~ (e) 参照) 。上記のように、本実施形態の実施例において、N = 1 1 個であるが (図 6 (a) 参照) 、上記実施例 5 において各基材を夫々 1 / 4 に切断したので、図 1 0 のように、N = 1 1 × 4 = 4 4 個のグラフト基材の試料 (以下、単に「試料」又は「グラフト基材試料」ともいう。) を得た。

(1 - 2) グラフト率 G を求めるステップ (S 2)

【 0 0 8 8 】

ステップ (S 2) は、上記 N 個の試料 (グラフト基材試料) について、各試料のグラフト率 G をそれぞれ求めるステップである。

【 0 0 8 9 】

(グラフト率の計算)

ステップ (S 1 ・ 6) で乾燥させたグラフト基材試料の質量 W (g) を測定し、グラフト率 G を計算した。上述のように、グラフト重合前の基材である高密度ポリエチレンシートは、W₀ (g) であり (図 1 0 参照) 、上記のようにグラフト率 G は次式 1 により計算される。

【 0 0 9 0 】

[式 1]

$$\text{グラフト率 } G (\%) = 1 0 0 (W - W_0) / W_0$$

W₀ : 基材の質量

W : グラフト基材の質量

【 0 0 9 1 】

式 1 により計算したグラフト率等を吸収線量別にグラフにしたのが図 1 2 (a) 、 (b) である。図 1 2 (a) は、W - W₀ (グラフト基材の質量 - ポリエチレン基材の質量) 対吸収線量のグラフ図、図 1 2 (b) は、グラフト率 G と吸収線量のグラフ図である。

これらの図から分かるように、グラフト率等からグラフト重合の詳細を理解することは困難である。つまり、グラフト重合したのがモノマー A なのかモノマー B なのかまでは判断できない。

(1 - 3) 共振周波数の変化量率 B を検出するステップ (S 3)

【 0 0 9 2 】

ステップ (S 3) は、上記 N 個の試料について、上記ピンホール型のマイクロ波空洞共振器を用いて、X - b a n d のマイクロ波誘電吸収法により、各試料の共振周波数の変化量率 B を検出するステップである。共振周波数の変化量率 B は次の式 2 により計算される。

【 0 0 9 3 】

[式 2]

変化量率 B (%) = 1 0 0 × (f - f ') / f

f : 基材の共振周波数

f ' : グラフト基材の共振周波数

【 0 0 9 4 】

本 (1 - 3) 節では、本発明に係る本発明に係る機能性グラフト重合度の非破壊的診断法の、(S 3) を構成する以下のステップ (S 3 ・ 1) ~ ステップ (S 3 ・ 3) について説明する。

(S 3 ・ 1) X - b a n d のマイクロ波を発振するマイクロ波発生源を準備するステップ

(S 3 ・ 2) ピンホールが側壁面に開設されたピンホール型の X - b a n d マイクロ波空洞共振器を準備するステップ

(S 3 ・ 3) 上記マイクロ波発生源から発振された発振マイクロ波が導かれる、上記マイクロ波空洞共振器のピンホールの近傍に、上記グラフト基材の試料を配置するステップ

【 0 0 9 5 】

(マイクロ波誘電吸収測定装置)

ステップ (S 3 ・ 1) はマイクロ波発生源を準備するステップである (図 4 (a) 参照) 。本実施形態においては、X - b a n d (8 G H z ~ 1 2 G H z) の周波数帯を使用するため、本マイクロ波発生源が発振する発振マイクロ波の周波数は X - b a n d の周波数帯を含む。

【 0 0 9 6 】

(マイクロ波空洞共振器)

ステップ (S 3 ・ 2) は、ピンホールが側壁面に開設されたピンホール型の X - b a n d マイクロ波空洞共振器を準備するステップである。その詳細については後述するが、図 4 (c) 、(b) は、共振周波数 9 . 4 5 8 G H z 、モード T E ₁₀₂ 、Q = 3 0 0 0 のピンホール型 X - b a n d マイクロ波空洞共振器の拡大写真図である。この空洞共振器の側壁面に開設されたピンホールのサイズは 8 m m × 4 m m であり、マイクロ波の電場が強くなるモード T E ₁₀₂ の位置にピンホールが開設されている (図 4 (c) の測定穴) 。

【 0 0 9 7 】

(マイクロ波誘電吸収測定装置)

図 4 (a) に、本実施形態で用いたマイクロ波誘電吸収測定装置の写真図を示す。マイクロ波誘電吸収測定装置は、上記のように、マイクロ波発生源、ピンホール型 X - b a n d マイクロ波空洞共振器の他、パワーセンサー、オシロスコープなどのマイクロ波観測器やサーキュレーターなどが導波管で接続されて構成される。図 4 (b) は、マイクロ波空洞共振器のピンホール (測定穴) 上に試料を設置後の拡大写真図である。マイクロ波誘電吸収測定装置についても、ピンホール型 X - b a n d マイクロ波空洞共振器と同様、その詳細については後述する。

【 0 0 9 8 】

上記マイクロ波誘電吸収測定装置を用いて、上記 1 1 × 4 個のグラフト基材試料について、マイクロ波誘電吸収法により、各試料の共振周波数の変化量率 B をそれぞれ検出し

10

20

30

40

50

た。そして、これらのグラフト基材試料から、できるだけ電子線吸収線量や「開封」「密封」の照射雰囲気、グラフト重合時間などの条件を散らして、適当なグラフト基材試料（及び基材試料）の型番を7つ選び、（表3）にこれらの条件とグラフト率 G とをまとめた。

【0099】

【表3】

型番	吸収線量 (kGy)	グラフト時間 (h)	照射雰囲気	グラフト率 (%)
11b上	210	5	開封	26.9
3a中	60	2	開封	84.1
6b下	120	5	開封	93.2
1b中	60	5	密封	235.9
5c上	120	10	密封	501.1
7c中	120	10	開封	658.3
6c中	120	10	開封	727.5

【0100】

表3に記載した上記7つの型番の試料について、マイクロ波誘電吸収法により、各試料について得た共振周波数の変化量率 B を、（表4）に示す。

【0101】

【表4】

型番	グラフト率 (%)	共振周波数 (GHz)		ΔB
共振器		f	9.461602	0.000000
基材	0.0	f'	9.461602	0.000000
11b上	26.9		9.461402	0.000021
3a中	84.1		9.460852	0.000079
6b下	93.2		9.460551	0.000111
1b中	235.9		9.460102	0.000159
5c上	501.1		9.458801	0.000296
7c中	658.3		9.460002	0.000169
6c中	727.5		9.457452	0.000439

（1-4）（ B 、 G ）の回帰直線を求め、その傾きである機能グラフト係数 k_t を求めるステップ（S4）

【0102】

ステップ（S4）は、上記N個の試料について検出した（ B 、 G ）の回帰直線を求め、その傾きである機能グラフト係数 k_t を求めるステップである。このステップ（S4）は、ステップ（S4・1）とステップ（S4・2）とからなる。すなわち、
 （S4・1）各グラフト基材の試料 i について上記グラフト率 G_i と上記共振周波数の変化量率 B_i の比 G_i / B_i を求めるステップ
 （S4・2）上記 G_i / B_i を用いて（ $G_i / B_i - k$ ）² の和を最小化する k を計算して機能グラフト係数 k_t を求めるステップ

【0103】

上記（表4）のマイクロ波空洞共振器測定の結果を用いて（ B 、 G ）をプロットし、ステップ（S4・1）とステップ（S4・2）とにより得た回帰直線を、図3に示す。回帰直線は、下記の実施例8のように求めた。

【実施例 8】

【0104】

機能グラフト係数 k_t

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るため、これを除く 6 個の試料について、回帰直線を求めた。相関係数は 0.99 であった。

【0105】

(マイクロ波誘電吸収法による測定結果)

マイクロ波誘電吸収法による測定結果より求めた有意なグラフト率(%) G と B の関係、即ち回帰直線は下式 3 のように求まり、その傾きである機能グラフト係数 k_t は、 $k_t = 1611307$ であった。

【0106】

[式 3]

(グラフト率) $G(\%) = 1611307 \times B$ (共振周波数の変化量率)

【実施例 9】

【0107】

フーリエ変換赤外分光測定

(フーリエ変換赤外分光測定結果)

上記実施例 8 のマイクロ波誘電吸収法による測定結果と対比するため、従来の手法であるフーリエ変換赤外分光測定を行った。上記 7 つの型番の試料について、下記のフーリエ変換赤外分光高度計を用いて、各試料の共振周波数を検出し、図 13 を得た。

測定装置

アジレント・テクノロジー(株)

フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR)

Cary 630 FTIR 分光光度計

測定試料 (表 3 左端列に表示)

【0108】

図 13 は、各試料 (a) 基材 (ポリエチレン化合物)、(b) 試料 11b 上、(c) 試料 3a 中、(d) 試料 6b 下、(e) 試料 1b 中、(f) 試料 5c 上、(g) 試料 7c 中、(h) 試料 6c 中、に対するフーリエ変換赤外分光測定のスペクトル図である。

【0109】

上述したように、フーリエ変換赤外分光測定を行っても、図 13 (a) ~ (h) のようなスペクトル図の形状からは、その形状変化が機能性のモノマーのグラフト重合によるものか、当該機能性のモノマーと共にグラフト重合した他のモノマーあるいはその他の付着物によるものかが判別できない。

【0110】

例えば、マイクロ波誘電吸収法による図 3 において、上記型番「7c 中」と B が最も近い型番の試料は「1b 中」であるが、これらの G は夫々 660 と 220 程度であり、「1b 中」のプロットは回帰直線近傍に位置するのに対し、「7c 中」のプロットは回帰直線から大きく外れる。これは、「7c 中」の試料はグラフト率 G は高いものの、電気極性のある機能性モノマーが効率的にグラフト重合した寄与ではなく、無極性のモノマーのグラフト重合やその他の付着物により、グラフト基材の重量が増したからだと考えられる。ところが、「7c 中」と「1b 中」に対応する図 13 (g) と (e) の共振周波数における吸収曲線を比較しても、両者の差異が判別できず、上記マイクロ波誘電吸収法によるようなグラフト重合の内容について知ることができない。

【0111】

以上ように、本発明のマイクロ波誘電吸収法による測定結果は、従来のフーリエ変換赤外分光測定による測定結果よりも、グラフト重合についてより有用な情報を持つことが期待できる。

(1 - 5) 標準グラフト率 ($k_t \times B$) によるグラフト重合の非破壊的診断ステップ (

10

20

30

40

50

S 5)

【 0 1 1 2 】

ステップ (S 5) は、ある被診断グラフト基材についてグラフト率 G と共振周波数の変化量率 B (B 、 G) を検出し、検出した検出グラフト率 G と、検出した B に上記機能グラフト係数 k_t を用いて計算される標準グラフト率 ($k_t \times B$) とを比較することにより、該被診断グラフト基材における機能性グラフト重合度を診断するステップである。

【 0 1 1 3 】

以下、上記 (表 4) 及び図 3 において、型番「 7 c 中」の試料を便宜的に被診断グラフト基材とみなして説明する。また、上記のように、共振周波数の変化量率 B とグラフト率 G 間の関係式 (式 3) を得ており、機能グラフト係数 $k_t = 1.611307$ を得ているものとする。

10

(式 3) : $G (\%) = 1.611307 \times B$

【 0 1 1 4 】

上述のように、マイクロ波誘電吸収法による図 3 において、「 7 c 中」のグラフト率 G は、測定値が 658.3% であった。すなわち、被診断グラフト基材「 7 c 中」のグラフト率 G は 658.3% であるが、マイクロ波誘電吸収法による測定結果 $B = 0.000169$ を (式 3) に代入して、グラフト率 G は、 272.3% に相当すると考える。この機能グラフト係数を用いて計算されるグラフト率 ($k_t \times B$) を、上記のように「標準グラフト率」と呼ぶこととする。

20

【 0 1 1 5 】

したがって、被診断グラフト基材「 7 c 中」のグラフト率 G を計測すると 658.3% であるが、マイクロ波誘電吸収法による測定結果から推定される、電気極性のある機能性モノマーのグラフト重合によるグラフト率 G の寄与である標準グラフト率は、 272.3% 程度と考えられる。その差の寄与は、無極性の他のモノマーやその他の付着物によるものと示唆される。

【 0 1 1 6 】

上述したように、双極子モーメントが増大すると誘電率が増加し、双極子モーメントと誘電率 B は比例関係にある。したがって、電気極性のある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。したがって、被診断グラフト基材「 7 c 中」のグラフト率 G の過大な増加は、無極性モノマーの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こしていることが示唆される。

30

(2) 機能性グラフト重合度の検査方法及び機能性グラフト基材

【 0 1 1 7 】

本実施形態においては、被検査グラフト基材について、機能性グラフト率の推定、その均質性の確認、その検定による被検査グラフト基材の選別に係る、機能性グラフト重合度の検査方法について説明する。そして、当該検定により選別された被検査グラフト基材を、機能性モノマーが良好にグラフト重合された基材として、「機能性グラフト基材」と定義する。

40

【 0 1 1 8 】

(機能性グラフト重合度の検査方法)

本発明に係る機能性グラフト重合度の検査方法は、共振周波数 f が既知の結晶性高分子基材に、機能性モノマーをグラフト重合させた、機能グラフト係数 k_t が既知のグラフト基材を利用する。そして、この既知のグラフト基材と同種類 (結晶性高分子基材と機能性モノマーが同一) の被検査グラフト基材 (重量 $W (g)$) について、その機能性モノマーのグラフト重合度 (機能性グラフト重合度) の均質性などを検査することができる。

(2 - 1) 被検査グラフト基材の機能性グラフト率 G の推定方法

50

【 0 1 1 9 】

(機能性グラフト率 G の推定方法)

本実施形態に係る検査方法は、側壁面にピンホールが開設されたピンホール型のマイクロ波空洞共振器を用いて (図 4 参照)、 $X - b a n d$ のマイクロ波誘電吸収法により、被検査グラフト基材の機能性グラフト率 G を推定する検査方法であって、以下の (S 7) と (S 8) のステップを含む。

(S 7) 上記被検査グラフト基材の任意の点を、上記マイクロ波空洞共振器のピンホールに有効距離 d 以内に近接させて、該任意の点のマイクロ波共振周波数 f' を検出するステップ

(S 8) 共振周波数の変化量率 $B = (f - f') / f$ を求め、既知のグラフト係数 k_t を用いて標準グラフト率 $k_t \times B$ を計算するステップ

10

【 0 1 2 0 】

そして、本方法によれば、ステップ (S 8) において計算した標準グラフト率 $k_t \times B$ を、当該被検査グラフト基材の機能性グラフト率と推定して、効果的な機能性を表す機能性グラフト率 G を求めることができる。

(2 - 2) 被検査グラフト基材の均質性の確認方法

【 0 1 2 1 】

(均質性の確認方法)

本実施形態に係る検査方法は、被検査グラフト基材における機能性グラフト重合度の均質性の検査方法であり、次のステップ (S 9)、(S 1 0) を含む。

20

(S 9) 上記被検査グラフト基材の任意の M 点を、上記マイクロ波空洞共振器のピンホールに有効距離 d 以内に近接させて、各点のマイクロ波共振周波数 f' を検出するステップ
(S 1 0) 各 M 点における共振周波数の変化量率 $B = (f - f') / f$ を求めるステップ

【 0 1 2 2 】

そして、ステップ (S 1 0) において求めた変化量率 B のバラつき具合から、該被検査グラフト基材の均質性を、定性的に確認することができる。すなわち、変化量率 B のバラつきが大きければ、被検査グラフト基材における機能性モノマーのグラフト重合にはバラつきがあり、変化量率 B のバラつきが小さければ、被検査グラフト基材に一樣に機能性モノマーがグラフト重合していることが分かる。

30

(2 - 3) 被検査グラフト基材の検定方法

【 0 1 2 3 】

(検定方法)

本実施形態に係る検査方法は、被検査グラフト基材の検定を行う方法である。上述の被検査グラフト基材の均質性を確認する機能性グラフト重合度の検査方法に加えて、次のステップ (S 1 1)、(S 1 2) を更に含むことにより被検査グラフト基材の検定を行うことができる。

(S 1 1) ステップ (S 1 0) により求めた各 M 点における共振周波数の変化量率 B_i の平均値

40

【 数 6 】

$$\Delta B_{ave} = \sum_i (f - f_i') / (M \times f)$$

を計算するステップ

(S 1 2) 上記平均値 B_{ave} を用いて、各 M 点における共振周波数の変化量率 B_i と平均変化量率 B_{ave} との差の平均値である、共振周波数差異率

【 数 7 】

$$\delta_f = 100 \times \sum_i | \Delta B_i - \Delta B_{ave} | / M$$

を計算するステップ

【0124】

そして、ステップ(S12)において求めた共振周波数差異率 f により、被検査グラフト基材の検定を行うことができる。この検定により、例えば共振周波数差異率 f が2%以内となったとき、当該被検査グラフト基材は検定を合格したとすることができる。そして、このような被検査グラフト基材を、所定の機能を発揮する「機能性グラフト基材」として認定することができる。

(3) ピンホール型X - b a n dマイクロ波共振特性測定装置

【0125】

10

(ピンホール型X - b a n dマイクロ波共振特性測定装置)

本発明に係るピンホール型X - b a n dマイクロ波共振特性測定装置は、結晶性高分子基材について、マイクロ波誘電吸収法により、そのマイクロ波共振特性(共振周波数)を測定するための装置である。図5は、その概略図を示す。

【0126】

本発明に係るピンホール型X - b a n dマイクロ波共振特性測定装置は、上下の底面が4つの側壁面により接続された直方体状の側壁面に、ピンホール12が開設されたピンホール型のマイクロ波空洞共振器1と、発振マイクロ波を発振可能なマイクロ波発生源3と、この発振マイクロ波をマイクロ波空洞共振器1内に導入可能なサーキュレータ4と、マイクロ波空洞共振器1内において反射した反射マイクロ波のパワー及び周波数を検知可能なマイクロ波観測器6とを含む(図4(a)~(c)参照)。本発明のピンホール型X - b a n dマイクロ波共振特性測定装置は、マイクロ波発生源3から発振される発振マイクロ波の電波帯域が、X - b a n d(9~12GHz)であることを特徴とする。

20

【0127】

(マイクロ波観測器)

これらの装置は、図5のように、導波管11により接続される。また、図5において、マイクロ波観測器6は、それぞれサーキュレータ4と導波管11により接続されたオシロスコープ61とパワーセンサー62から構成される。

【0128】

(反射マイクロ波)

30

本発明のピンホール型X - b a n dマイクロ波共振特性測定装置において、マイクロ波発生源3から発振された発振マイクロ波は、サーキュレータ4により導波管11を介してマイクロ波空洞共振器1内に導入される。この導入された発振マイクロ波の一部がピンホール12から漏出し、このピンホール12から漏出した漏出マイクロ波が、ピンホール12からの有効距離d以内に近接させて被覆させた高分子基材に照射されてマイクロ波空洞共振器1内に反射される。そして、ピンホール12から漏出しない上記の導入された発振マイクロ波と共に、マイクロ波空洞共振器1内において反射されて反射マイクロ波を形成する。

【0129】

本発明に係るピンホール型X - b a n dマイクロ波共振特性測定装置は、この反射マイクロ波のパワー及び周波数を、マイクロ波観測器6のパワーセンサー62とオシロスコープ61により検知可能である。図5において、マイクロ波空洞共振器1から出た反射マイクロ波は、サーキュレータ4を介してマイクロ波観測器6(オシロスコープ61及びパワーセンサー62)により観測される。

40

【0130】

(ピンホール)

上述のように、本発明に係るピンホール型のマイクロ波空洞共振器1は、厚さ2mm±0.5mmの金属で形成されるのが望ましい(図5(a)~(c)参照)。その形状は、上下の底面が4つの側壁面により接続された直方体状であるのが好適であり、マイクロ波空洞共振器1の内部は直方体状に繰り抜かれており、その直方体の内径はX - b a n d(

50

9 ~ 12 GHz) に対応させて 10 mm × 23 mm × 45 mm とするのが好適である。そして、一の側壁面にモード TE 102 に対応するピンホール 12 が開設されている。

【0131】

本発明のピンホール型のマイクロ波空洞共振器 1 の側壁面に成形されたピンホール 12 は、長辺と短辺とがそれぞれ 4 mm ± 1 mm と 8 mm ± 1 mm の矩形であることを特徴とする。このピンホール 12 の形状およびサイズは、本発明のピンホール型のマイクロ波空洞共振器 1 において、モード TE 102 のマイクロ波に対応するように、試行錯誤を重ねて決められたものであり、上述の漏出マイクロ波を、ピンホール 12 からの有効距離 $d = 2$ mm 以内に近接させて被覆させた高分子基材などの試料に効果的に照射することができる。したがって、ピンホール 12 上に、マイクロ波を透過する厚さ 2 mm 以内の石英ガラスなどを載置して、その上に高分子基材などの試料を直接載置して、漏出マイクロ波を照射してもよい。

10

【0132】

以上、本発明に係る機能性グラフト重合度の非破壊的診断法、機能性グラフト基材及びピンホール型 X - band マイクロ波共振特性測定装置について説明したが、本発明は上記実施形態や実施例に限定されるものではない。本発明に係る機能性グラフト重合度の非破壊的診断法に用いる高分子基材、モノマー、装置等、及び、照射を行う装置、システムを構成する材料、材質、種類等は特に限定されず、その寸法等も適宜変更可能である。

【0133】

その他、本発明は、その主旨を逸脱しない範囲で当業者の知識に基づき種々の改良、修正、変更を加えた態様で実施できるものである。

20

【産業上の利用可能性】

【0134】

本発明は、電気極性のある機能性モノマーを結晶性高分子基材にグラフト重合させて、機能性を付加した材料（機能性グラフト基材）を得ることができ、本発明に係るグラフト重合における非破壊診断法及び検査方法を、当該機能性グラフト基材の機能性の検査・検定等に利用することができる。

【符号の説明】

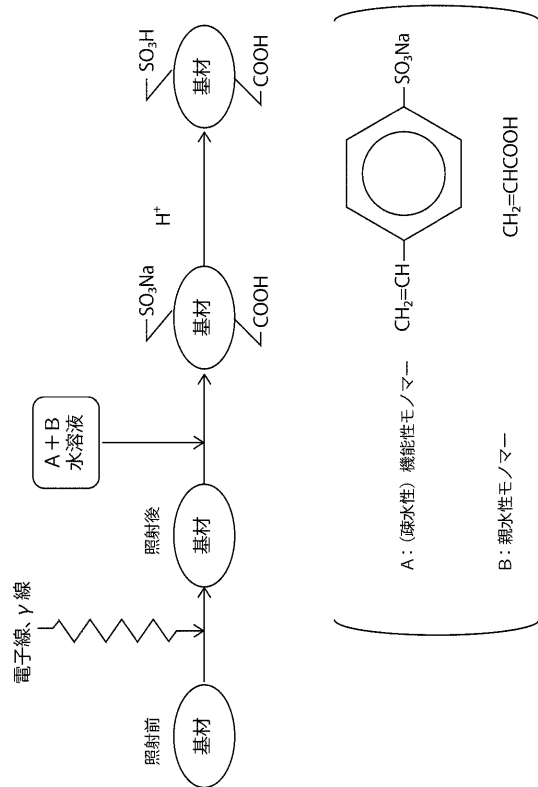
【0135】

- 1：ピンホール型マイクロ波空洞共振器
- 11：導波管
- 12：ピンホール
- 13：ガス導入管
- 2：ホールド部材
- 3：マイクロ波発生源（又はガン発振器）
- 31：ガン発振器用電源
- 4：サーキュレータ
- 5：アンプ
- 51：アンプ用電源
- 6：マイクロ波観測器
- 61：オシロスコープ
- 62：パワーセンサー
- 7：周波数カウンター
- 8：アイソレーター
- 9：可変抵抗減衰器
- C：ケーブル
- P：導体
- A：絶縁体

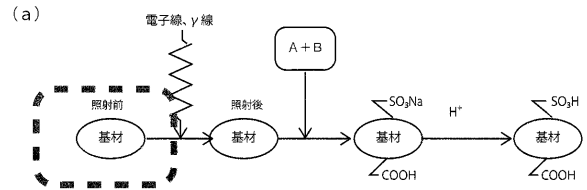
30

40

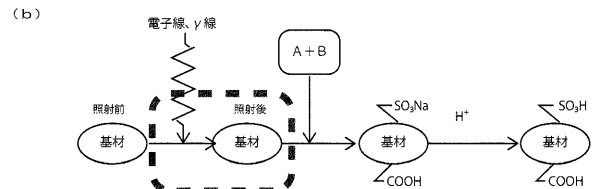
【図 1】



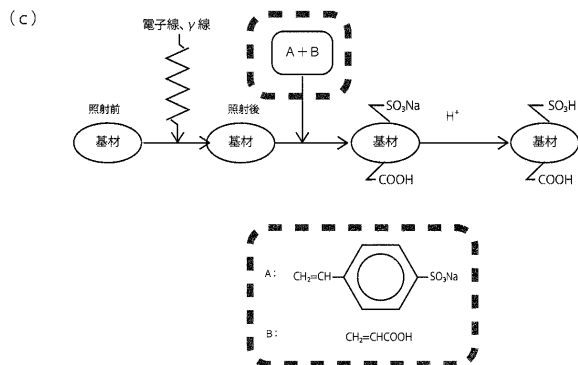
【図 2 (a)】



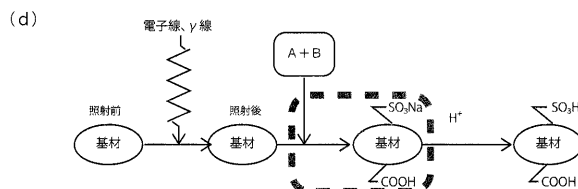
【図 2 (b)】



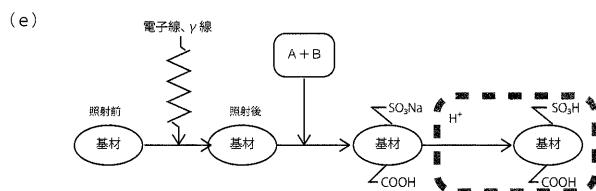
【図 2 (c)】



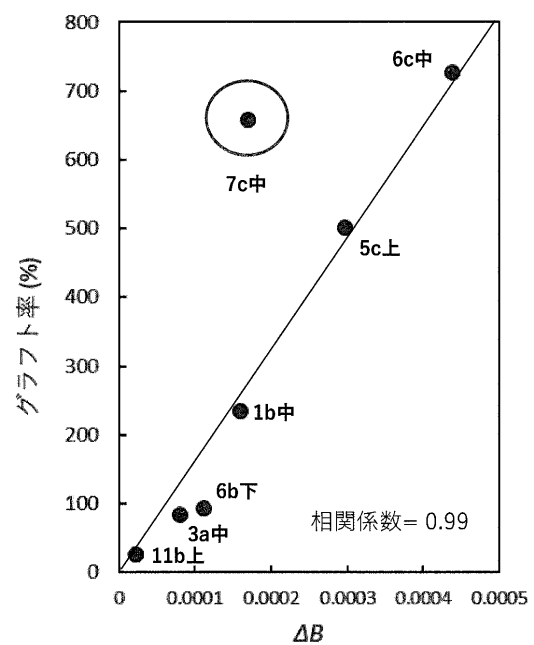
【図 2 (d)】



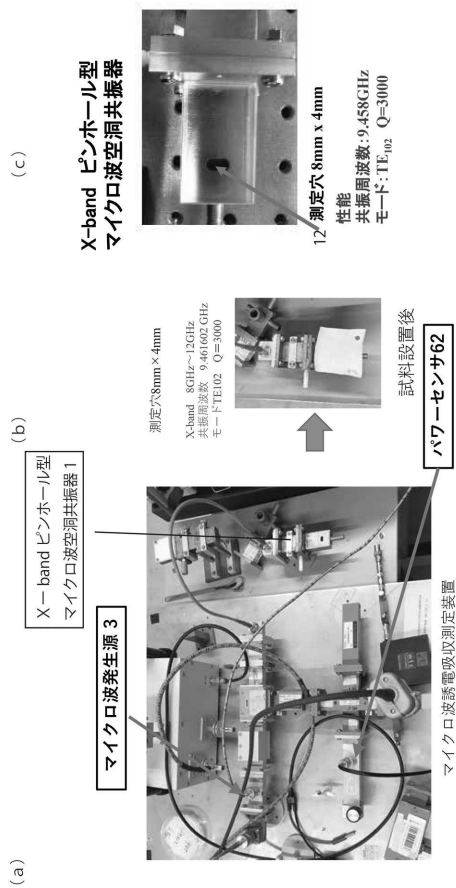
【図 2 (e)】



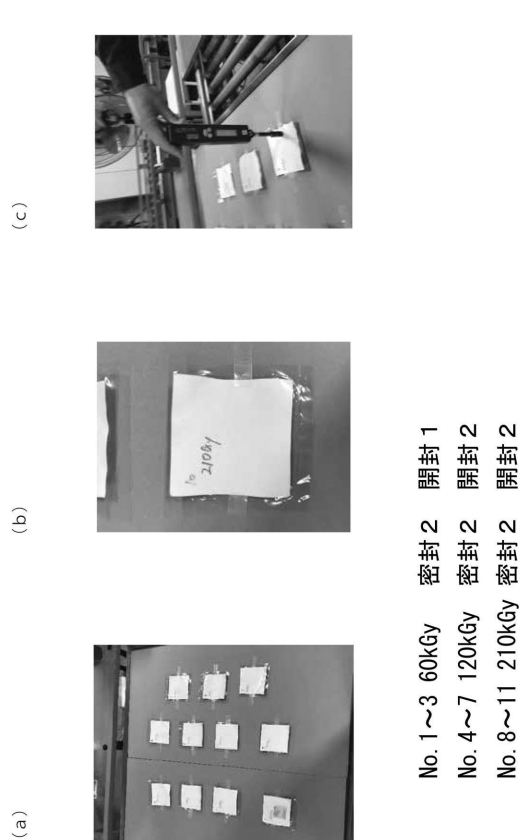
【図 3】



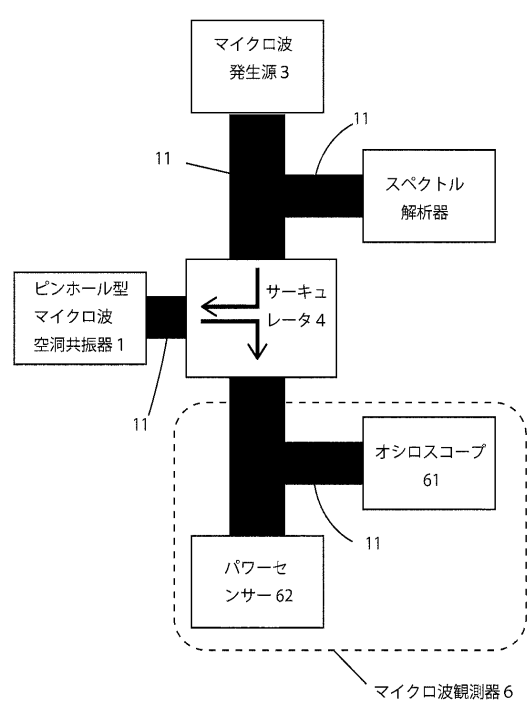
【 図 4 】



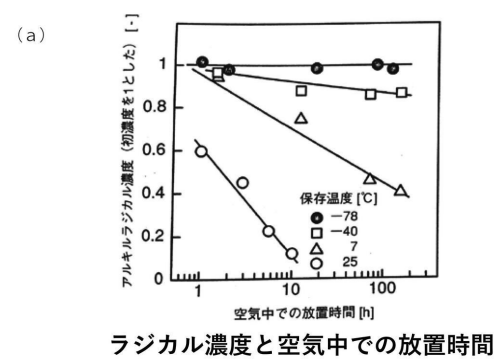
【 図 6 】



【 図 5 】



【 図 7 】



(b)



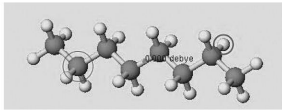
(c)



【図 8】

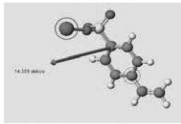
(a) ポリエチレンモデル化合物 (n-Octane)

0.000 Debye



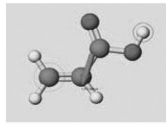
(b) A (p-スチレンスルホン酸ナトリウム)

14.389 Debye



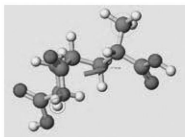
B (アクリル酸)

1.912 Debye



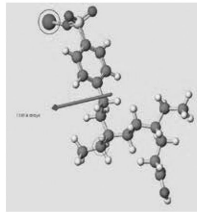
(c) ポリ B (ポリアクリル酸) モデル化合物

1.469 Debye

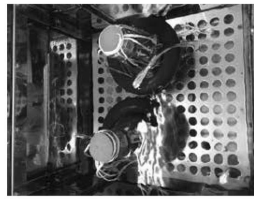


(d) グラフト重合モデル化合物

13.014 Debye



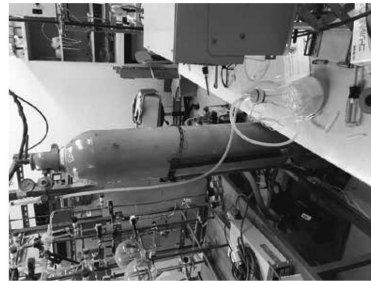
【図 9】



(c)



(b)



(a)

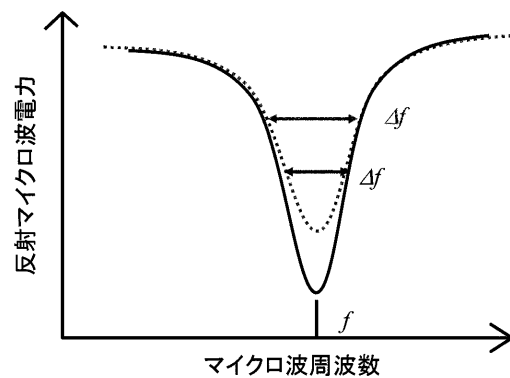
【図 10】

60 kGy

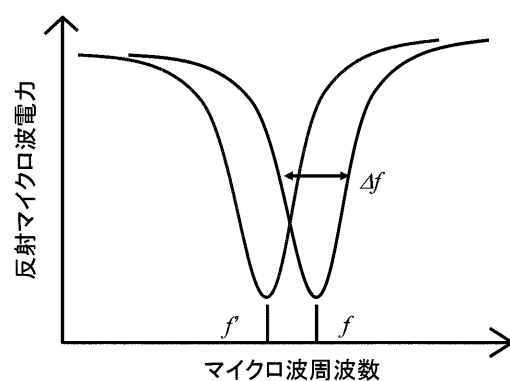
N. 1.	a.	上 0.1977	b. 上 0.2040	c. 上 0.2092	d. 上 0.2132
		中 0.1981	中 0.2148	中 0.1985	中 0.2227
		下 0.1775	下 0.2016	下 0.1846	下 0.1700
2.	a.	上 0.2044	b. 上 0.1841	c. 上 0.2188	d. 上 0.2314
		中 0.1703	中 0.1853	中 0.2027	中 0.2297
		下 0.1879	下 0.1977	下 0.2171	下 0.2125
3.	a.	上 0.2102	b. 上 0.2030	c. 上 0.2176	d. 上 0.2352
		中 0.2117	中 0.1888	中 0.2381	中 0.2284
		下 0.2272	下 0.1735	下 0.2071	下 0.2087
120 kGy 4.	a.	上 0.2143	b. 上 0.2171	c. 上 0.2135	d. 上 0.2172
		中 0.1824	中 0.2097	中 0.2093	中 0.1718
		下 0.1941	下 0.1934	下 0.2027	下 0.1901
5.	a.	上 0.2112	b. 上 0.1917	c. 上 0.1885	d. 上 0.2037
		中 0.1757	中 0.2071	中 0.2102	中 0.1720
		下 0.2021	下 0.1901	下 0.2009	下 0.2121
6.	a.	上 0.2373	b. 上 0.2272	c. 上 0.2003	d. 上 0.2210
		中 0.2474	中 0.2107	中 0.2108	中 0.1748
		下 0.1772	下 0.2044	下 0.1715	下 0.1865
7.	a.	上 0.1957	b. 上 0.2208	c. 上 0.2064	d. 上 0.1981
		中 0.2012	中 0.2254	中 0.2310	中 0.2204
		下 0.2094	下 0.2217	下 0.1774	下 0.1932
210 kGy 8.	a.	上 0.2222	b. 上 0.1709	c. 上 0.2218	d. 上 0.2256
		中 0.1985	中 0.1780	中 0.2043	中 0.2354
		下 0.1706	下 0.1844	下 0.2123	下 0.2042
9.	a.	上 0.2115	b. 上 0.2130	c. 上 0.2046	d. 上 0.1837
		中 0.1786	中 0.2053	中 0.1777	中 0.2018
		下 0.2024	下 0.2087	下 0.1985	下 0.1980
10.	a.	上 0.1808	b. 上 0.2012	c. 上 0.2179	d. 上 0.1767
		中 0.2026	中 0.1760	中 0.1867	中 0.2072
		下 0.1975	下 0.2170	下 0.2066	下 0.1900
11.	a.	上 0.1927	b. 上 0.1880	c. 上 0.2110	d. 上 0.1872
		中 0.2137	中 0.2087	中 0.2072	中 0.2195
		下 0.2183	下 0.2066	下 0.2228	下 0.1938

【図 11】

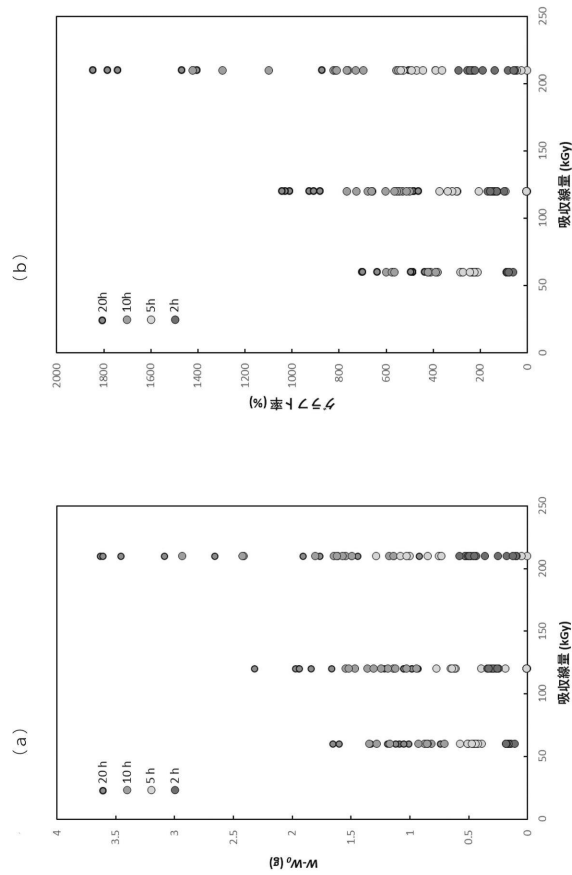
(a)



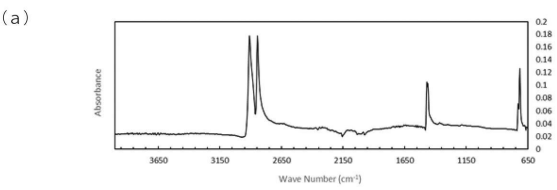
(b)



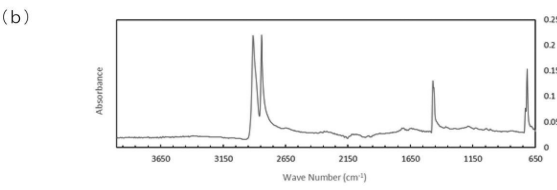
【図 1 2】



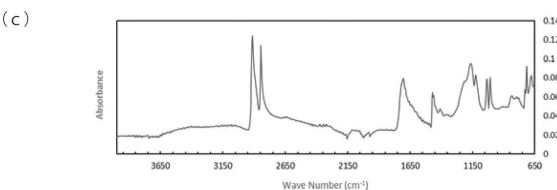
【図 1 3 (a)】



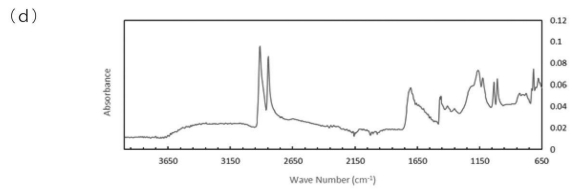
【図 1 3 (b)】



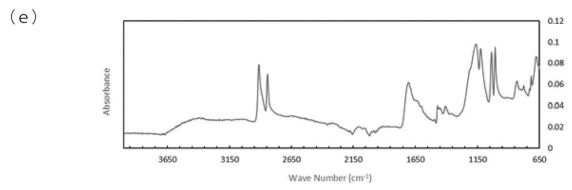
【図 1 3 (c)】



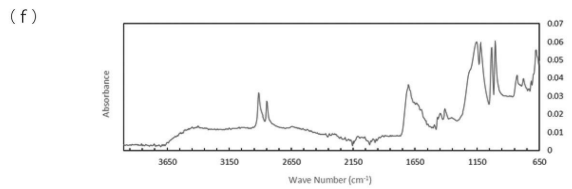
【図 1 3 (d)】



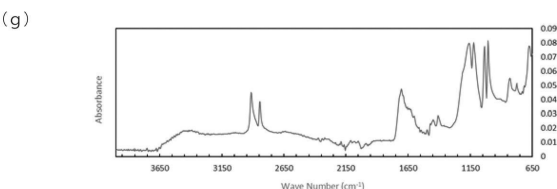
【図 1 3 (e)】



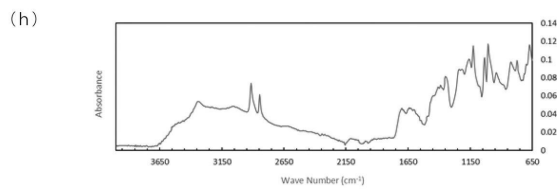
【図 1 3 (f)】



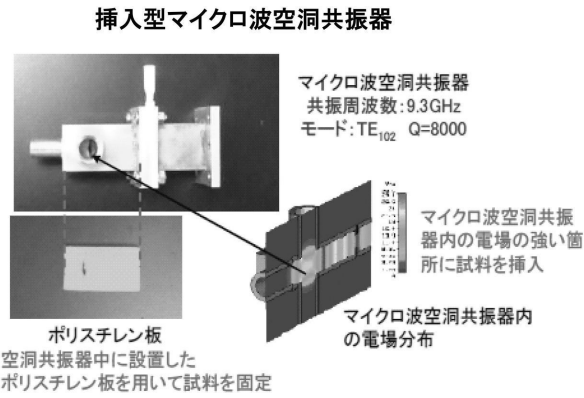
【図 1 3 (g)】



【図 1 3 (h)】



【図 1 4】



【図 1 5】

