

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 中尾愛子

本論文は、イオンビーム照射法を利用した高分子材料表面の高機能化、高性能化に関する。不活性な汎用高分子材料に従来適用が困難と考えられていたイオンビーム照射法で、条件を厳密に制御して新規機能表面を創製すること目的とし、表面の化学組成及び構造を解析、新しく付与された表面の物理学および生物学的表面特性の解析を行い、イオンビーム照射条件との相関関係を系統的に検討したもので、全7章よりなる。

第1章では、従来の高分子表面改質手法、イオンビーム照射法が材料に与える影響あるいはイオンビーム照射に関する既存の研究について概観し、本研究の目的、位置づけ、獨創性、工学的意義について述べている。

第2章では、汎用高分子であるポリスチレン (PS)、ポリプロピレン (PP) 及びポリエチレン (PE) を材料として選定し、これらにイオンビーム照射を行い、イオン種や照射エネルギーなどの照射条件の変化が表面構造に与える影響について検討している。イオン種は He、Ne および Na を用いた。イオンビーム照射により、高分子材料表面にカルボキシル基やカルボニル基、あるいはペルオキシド結合など酸素を含む官能基の導入やアモルファスカーボンの生成が再現よく行えることを明らかにしている。表面構造変化の加速電圧依存性は、Ne を用いた場合に比べて、Na をイオンビーム照射した場合の方が、顕著であった。イオンの注入効果が期待できる低加速電圧でイオンビーム照射した場合は、Na イオンの注入効果が明確に現れ、さらに、多量に Na イオンが注入されると、高分子材料中の Na イオンが、表面に濃縮された。また、表面の官能基の量も増加していった。以上のイオンビーム照射法を用いた一連の系統的な実験により、イオン種、照射エネルギー、照射量などのパラメーターにより高分子材料のバルク構造を変えることなく表面構造が容易に制御できることを明らかにし、新規機能表面の創製への応用性を示している。

第3章では、イオンビーム照射した高分子材料の構造変化を、X線光電子分光 (XPS) 分析法の価電子帯スペクトルの変化より追跡している。構造変化の過程を予想し、仮定した構造の価電子帯スペクトルを分子軌道計算法 (半経験的 MO 法) により理論的なシミュレーションを行っている。実験結果と理論値をフィッティングしながら、予想した高分子構造の変化を確認している。その結果、PS、PP、PE において、段階的な構造変化の予想が可能となり、また、XPS による官能基の生成の追跡結果と非常によい一致を示

[別紙 2]

した。すなわち、XPS 価電子帯スペクトルの変化と分子軌道計算法（半経験的 MO 法）による理論価電子帯スペクトルのフィッティングにより、高分子の表面構造変化を追跡できることを明らかにしている。

第 4 章ではイオンビーム照射による高分子材料表面・表層に構造変化をラザフォード後方散乱（RBS）法と飛行時間型二次イオン質量分析（TOF-SIMS）法により解析を行っている。Ne イオンと Na イオンを用い、その照射効果が顕著に現れると予想される条件を選び、材料設計手法としての可能性を検討している。その結果、照射効果に顕著な違いが見られた。Ne イオンビーム照射により、PS 表面のカーボン化が見られた。これは主鎖の切断や側鎖のベンゼン環構造の破壊、フェニル基の離脱が起り、PS 構造から水素原子が脱離し、結果としてカーボンリッチ（炭素化）になることが推察された。また、PS 表面・表層のアモルファスカーボン化及び酸素との結合による新たな構造の生成が確認された。Na イオンビーム照射により PS に注入された Na の分布は、照射量が増加するに従い、表面に濃縮する事が明らかとなった。この現象は、PP 及び PE においても見られた。表層の解析により、Na の表面濃縮の過程を考察し、低加速電圧、高照射量のイオンビーム照射が、予想通りに Na イオン添加に有効であることを明らかにし、イオンビーム照射手法の材料設計手法としての確実性を示している。

第 5 章では、イオンビーム照射によって新しく創製された高分子材料表面の表面特性の変化を追跡している。物理的表面特性としてぬれ性及び表面電位に注目している。イオン種、加速電圧のイオンビーム照射条件を変えることにより、ぬれ性及び表面電位を明確に制御できることを明らかにしている。また、ぬれ性と表面電位の関係についても、イオンビーム照射により 2 種類の異なる特性をもつ表面が創製された。これは、従来の表面改質法では達成できない画期的なことであり、本研究で見出した新事実である。

生物的表面特性として、細胞接着挙動を追跡している。一定の照射量以上のイオンビーム照射を行った結果、細胞接着性の向上が見られた。原料である高分子材料自身の細胞接着の有無に関わらず、その傾向は顕著であった。また、細胞挙動と表面構造の相関関係を検討した結果、細胞接着性の向上は、表面構造の乱れによるアモルファス化のはじまり、つまり、部分的にアモルファス構造になっているミクロ不均質性が一因であることを明らかにしている。

第 6 章では、本研究により得られたイオンビーム照射法による汎用高分子材料の表面機能化という成果をまとめ、この成果が工学的にどのような波及効果があるかについて解説している。特にバイオマテリアルとしての応用について人工硬膜、人工血管といった具体例を示し、本研究の工学的な意義を明らかにしている。

第 7 章は本論文の総括である。

以上を要するに、本研究は、イオンビーム照射による高分子表面改質法を確立したもので、容易に明確な機能表面を有する高分子材料を獲得できる技術としてマテリアル工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士（工学）学位請求論文として合格と認められる。