

## 論文の内容の要旨

論文題目 超高分子量ポリエチレンの放射線グラフト重合に関する研究

氏 名 榎本 一郎

### 第1章 序論

放射線グラフト重合は高分子材料の新機能付与法の一つであり、研究の始まりから約50年が経過し、生活の中にこの技術を使った製品を眼にする機会が増えてきた。対象となる素材は多種に及んでいるが、ポリエチレンは最もよく利用される素材の一つである。

超高分子量ポリエチレン(Ultra High Molecular Weight Polyethylene ; 以下UHMWPE)は汎用のポリエチレンと同じエチレン( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) の重合体であるが、分子量が大きく異なり、特性も異なる。これまでこの素材が放射線グラフト重合の対象とならなかった背景には、素材の扱いにくさが原因している。分子量が極端に大きいことに加え、形態は、粉末状、ブロック状、シート状、繊維状であり、研究でよく利用されるフィルムに成形されたのは3年程前からと歴史が浅い。本研究においても、厚さ1 mmのシート状及び極細の繊維状UHMWPEを対象とした。

放射線グラフト重合は機能性付与に有効であるが、現状では放射線利用施設が限られることや照射後酸化等による影響のため、実用化には課題も多い。このため、放射線施設の利用に伴う移動や照射条件の影響を受けにくい放射線グラフト重合の研究を行った。

### 第2章 超高分子量ポリエチレンへのMMAの放射線グラフト重合における ハイドロパーオキシサイドの役割

放射線グラフト重合は、不活性ガス雰囲気及び減圧下、或いは低温環境で行われることが多い。照射によるラジカルの挙動を調べるためにはこれらの条件下での研究が重要であるが、一方で利用する側からすると、現実的な条件ではない。このため、大気中室温という環境下で照射を行い、グラフト重合にどのような影響が生じるかを詳しく調べる必要がある。

本研究では、大気中室温でCo-60 $\gamma$ 線を照射した超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)内でのグラフト重合のメカニズムを明らかにするため、ESRや顕微FT-IRを用いて系統だった測定を行った。試料は、それぞれ大気中で10、25、40 kGy照射した後、大気中に室温で所定日数保管したものを使用した。モノマーにメタクリル酸メチル(MMA)を用い、70°Cでグラフト重合を行った。グラフト率は線量及び反応時間の増加に伴って増

加し、特定の保管日数でグラフト率の最大値を示した。線量25 kGyの試料では、グラフト率の最大値を示した保管日数は反応時間によって異なり、反応時間2 時間では照射後2 日から5日辺りまでグラフト率が増大し、その後減少に転じた。例えば70°Cでの反応時間が4 時間、6 時間、8 時間では、それぞれ保管期間5、7、10日で最大グラフト率87、120、143%となった。

大気中室温でUHMWPE にCo-60 $\gamma$ 線を照射すると、照射直後にはアルキルラジカルと見られるスペクトルが現れるが、このスペクトルにはアルキルラジカルの他にアリルラジカルや酸化物由来のラジカルが含まれていると考えられる。試料に捕獲されたラジカルは保管日数の増加に伴って著しく減少し、照射後10日では明確なスペクトルが確認できなくなった。さらに日数が経過して30日頃になると、過酸化ラジカルと思われるスペクトルが現れ、60日頃になると明確なシングルピークになった。

照射直後のUHMWPE を70°Cで2 時間熱処理すると、保管日数10日のラジカル量と同等になった。この結果から、照射によって生成するアルキルラジカルはグラフト重合の主要な開始ラジカルではないことがわかる。何故ならこのラジカルは保管日数の経過と共に著しく減少し、8 時間のグラフト重合のとき10日でグラフト率が最大となる結果に対応しないからである。このことをさらに詳しく調べるため、試料に導入されたカルボニルとヒドロパーオキシドの深度分布を顕微FT-IRで測定した。グラフト生成物とヒドロパーオキシドの深度分布の類似性から、保管期間におけるヒドロパーオキシドの深度分布の変化がUHMWPE へのMMA の放射線グラフト重合に影響を与えていると結論付けた。

本研究において、大気中への保管期間とグラフト率との関係が明らかになり、照射からグラフト重合を開始するまでの猶予期間を把握できたことは、放射線利用を促進する上で非常に意義のあることである。

### 第3章 放射線グラフト重合による超高分子量ポリエチレン繊維の表面改質と染色性

ヒドロパーオキシドを利用した放射線グラフト重合を繊維の染色性改善に適用した。モノマーにはメタクリル酸メチル(MMA)、アクリル酸(AA)及びスチレン(St)を用いた。保管期間に対するグラフト率を求めたところ、それぞれ異なった反応挙動を示した。MMA は10日保管するとグラフト率が低くなったが、反応時間が長くなると350%と十分なグラフト率が得られた。AAは保管期間に伴い高いグラフト率が得られたが、230%とMMAほどのグラフト率ではなかった。Stのグラフト率はMMAやAAのグラフト率と比較して、10日保管した試料で10時間反応のとき、22%と極めて低かった。

表面処理の効果を染色によって調べたところ、MMAグラフト化繊維は分散染料及びソルベント染料で染色可能であったが、汎用的なカチオン染料や酸性染料では染色できなかった。AAグラフト化繊維は、カチオン染料と平均染性の酸性染料で染色可能であ

った。AAグラフト化繊維のグラフト率はカチオン染料での染色濃度に影響しないが、酸性染料による染色では、グラフト率の高い試料で濃色になった。Stグラフト化繊維はクロロスルホン酸と四塩化炭素(1:100)の液に浸してスルホン化した後、カチオン染料で染色可能であった。Stグラフト化繊維のグラフト率はAAグラフト化繊維のそれより低い、スルホン化処理によってカチオン染料で濃色に染めることができた。これら染色物の摩擦に対する染色堅牢度は良好であった。

カチオン染料とAAグラフト化繊維及びスルホン化Stグラフト化繊維との染着機構は、染料のカチオン部とグラフト物のアニオン部とのイオン結合が主である。カチオン染料は構造に塩基性のアミノ基を持っている。これに対してAAグラフト化繊維とStグラフト化繊維のスルホン化物は、それぞれカルボキシル基(-COOH)及びスルホン酸基(-HSO<sub>3</sub>)が溶液中で、-COO<sup>-</sup>と-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>とになって、染料のカチオン部分と結合する。

一方酸性染料はアニオン性であり、本来羊毛や絹などアミノ基とイオン結合をして染色される。このため、アニオン性のカルボニル基を持つAAグラフト化繊維とはイオン結合しない。このことをX線回折により構造から解析した。グラフト化繊維では結晶の配向性が失われ結晶化度が低くなっていた。このことから、グラフト物の非結晶領域に染料が侵入して、分子間力によって安定化していると考えられる。

照射後の保管期間に伴いUHMWPE繊維は引張強度が低下した。γ線照射では未照射試料に対して10日保管で約2割低下し、電子線照射では約1割低下した。しかし、依然として高強度は保たれており、実用化における支障は少ないと考えられる。

これまでもUHMWPE繊維の染色は試みられてきた。しかし特殊な染色方法を用いるなど、一般的ではなかった。この研究において、各種モノマーと各種染料の組み合わせが明らかとなり、使用する染料及び染色方法に応じてUHMWPE繊維にグラフトするモノマーを選択することができる。グラフト化繊維の染色は、従来の染色方法及び設備が利用可能である。

#### 第4章 低エネルギー電子線の深度線量分布と超高分子量ポリエチレンへの影響評価

低エネルギー電子加速器は広く普及しているが、厳密な線量評価はいまだ不十分であった。繊維やフィルムのような素材に対しては、エネルギーの低い加速器でも十分に対応でき、省エネルギーの効果も大きい。

そこで、本研究において商業用電子線加速器をモデルとして、EGS5コードによる低エネルギー電子線の深度分布をシミュレーションし、実測値との比較を行った。その結果、チタン箔、窒素ガス層、被照射物の3層で構成される電子線加速器のモデルにおいて、80から250 keVのエネルギーの電子線を照射したとき、100 keVのエネルギーの電子線はチタン箔と窒素ガス層に約6割のエネルギーを付与し、被照射物へのエネルギー付与はわずか2割程度だった。

ポリエチレン多層膜中における200 keVのエネルギーの電子線の深度分布シミュレーションは、ESRによるラジカル濃度の深度分布とよく一致した。

EGS5コードを利用した電子線シミュレーションはこれまで、MeV、GeVレベルで行われていたが、本研究で低エネルギー電子線にも適用できることが確認できた。この領域のエネルギーは電子線リソグラフや薄膜の改質などに利用されていることから、今後一段と重要性が増す評価方法となる。

## 第5章 結論

放射線グラフト重合は、高分子素材へ機能性を付与する手法の一つとして発展してきたが、この手法を実際に利用するためには、放射線施設や照射条件、後処理の問題等を解決しなければならない。

本研究において、ハイドロパーオキサイドを重合開始剤に利用する方法について詳細に研究し、グラフト重合に最も適した照射後の保管時間が明らかになった。このことにより、放射線施設から離れた施設でもグラフト処理が可能であり、場所の制約が少なくなる。また、照射による生成ラジカルの減衰を抑制するため、液体窒素温度での保管がなされていたが、酸化を促進させるためにこの処理が不要となる。一方で、酸化による強度劣化が生じるので対策が課題となる

フィルムや繊維を対象とした場合、300 keV以下の電子線加速器での処理が可能であり、Co-60 $\gamma$ 線処理と比較して効率的である。しかし、エネルギーの低い電子線の深度線量分布の評価が十分ではない。本研究で試みたモンテカルロシミュレーションを利用することにより、最適な照射条件を得ることが期待できる。しかしあくまでもシミュレーションであるので、結果の正当性を評価しなければならない。エネルギーの低い電子線に対しては殆ど報告がなされていない。この部分を解明していくことが、次のステップであると考えられる。