

審査の結果の要旨

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

放射線グラフト重合は高分子材料への新機能付与法の一つであり、研究の始まりから約半世紀が経過し、日常生活の中にもこの技術を使った製品を多く見る。対象となる材料は多種に及ぶが、ポリエチレンは最もよく利用される材料の一つである。

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より分子量はるかに高く、優れた諸特性を持つ。しかし、これまでUHMWPEは放射線グラフト重合の対象とならなかった。形態が、粉末状、ブロック状等に限られるためであり、グラフト重合でよく利用されるフィルムに成形されたのは約3年前である。本研究においては、厚さ1mm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、照射後酸化等による影響のため、実用化には課題が多い。このため、本研究では、放射線グラフト重合における、試料の保管期間の影響とメカニズムを検討している。また、放射線グラフト重合による改質として染色性を、また放射線利用のさらなる展開として低エネルギー電子線の適用の可能性を研究している。

本論文は全4章から構成される。

第1章は、序論であり、放射線グラフト重合の歴史と現状、ポリエチレンの開発・製造と利用の現状等、本研究の背景と目的が述べられている。

第2章では、UHMWPEへのメタクリル酸メチル(MMA)の放射線グラフト重合のメカニズムにおける過酸化物の役割について、電子スピン共鳴(ESR)法や顕微赤外分光分析(FT-IR)法を用いて、詳細に検討している。

ガンマ線照射した後、大気中に室温で保管した試料に、MMAをグラフト重合したところ、グラフト率は線量及び反応時間とともに増加するが、グラフト率が最大となるのは、ある程度の保管日数を経た試料であった。一方、照射直後にはアルキルラジカルのESR信号が認められたが、保管日数とともに著しく減衰した。さらに、照射直後に熱処理すると、保管日数を経た場合と同様にラジカルが減衰した。これらの結果から、照射により生成するアルキルラジカルはグラフト重合の開始種でないとした。

このことを詳しく調べるため、試料に生成したカルボニル基と過酸化物の深度分布を顕微FT-IR法で測定している。グラフト物と過酸化物の深度分布の類似性から、保管中における過酸化物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づけている。

第3章では、放射線グラフト重合によるUHMWPE繊維の染色性等について検討している。

過酸化物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ている。モノマーにはMMA、アクリル酸(AA)及びスチレン(St)を用いている。MMAグラフト化繊維は、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が、AAグラフト化繊維は、染色可能であった。Stグラフト化繊維はスルホン化後にカチオン染料で染色可能であった。

染色物の摩擦に対する染色堅牢度は良好であり、また、照射後の保管に伴いUHMWPE繊維の引張強度は1－2割程度低下するが、十分な強度が保たれており、実用化における支障は少ないことを示した。

第4章は、結論であり、本研究で得られた知見を総括するとともに、放射線グラフト重合、放射線プロセスの開発の将来展望等が述べられている。

また、付録として、低エネルギー電子線のUHMWPEへのエネルギー付与とその深度分布について検討している。低エネルギー（300keV以下）電子加速器は、繊維やフィルムにも十分に適用でき、省エネルギーの効果もあるため、広く普及しているが、厳密な線量評価は不十分であった。商業用電子加速器をモデルとして、汎用計算コードを用いて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ている。その結果、チタン箔、窒素ガス層、被照射物の3層で構成されるモデルにおいて、低エネルギー電子線を照射したとき、被照射物へのエネルギー付与は2割程度であることを明らかにした。また、PE中におけるエネルギー付与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。

以上を要するに、本研究では超高分子量ポリエチレンへの放射線重合について、メカニズムの解明、実応用に重要となる染色性とその耐久性、放射線プロセスの設計の基礎となる低エネルギー電子線のエネルギー付与等を検討したものであり、原子力・放射線学における、放射線・量子ビーム利用分野への寄与は大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。