

放射線プロセスによる高分子材料の改質ならびに新材料開発

大阪大学 大学院工学研究科 大島 明博*

In this review, I will explain that the irradiation effect, which is the basis of the radiation processing, is divided into the conditions on the radiation source and the conditions on the target material sides, and the induced chemical reactions are different. In the development of materials by modification of polymers using radiation processing, the phenomena induced by radiation vary depending on irradiation conditions such as irradiation temperature, irradiation atmosphere, and the types of radiation, as well as the stereo-regularity, morphology of polymers to be irradiated. In addition, there are a wide variety of polymeric materials that are industrially used, and in fact, they contain trace amounts of various additives such as antioxidants, fillers, and stabilizers. Appropriate conditions must be set for application to actual industrial processes, but no catalysts or reaction initiators are required, and chemical reactions can be directly induced by radiation. The radiation processing has strong potential for industrial development as “blue process” that clears environmental issues such as restrictions and regulations on the use of chemical substances worldwide.

Keywords: radiation processing, modification, irradiation condition, blue process

1 はじめに

量子ビーム（放射光、電子線（EB）、イオンビーム等の放射線）は、最先端計測ツールやがん治療/診断等の医療分野での利用はもちろんのこと、さまざまな産業

分野においても幅広く利用されている。高分子材料の改質に関しては、1928年にUSAのGoodrich Companyにより特許出願がなされたゴムの架橋¹⁾が始まりであり、その後、1952年にCharlesbyによる原子炉からの炉内放射線を用いたポリエチレン（PE）の放射線架橋が報告²⁾され、本格的な放射線の産業利用研究が進められ、1970年代に、ポリエチレンの放射線架橋による耐熱性の向上やその発泡体の製造、あるいは塗膜の硬化処理等において放射線の工業利用が進展した³⁻⁵⁾。近年では、航空機用ジェットエンジンのシュラウドに用いられているセラミックマトリックスコンポジット（CMC）の強化繊維である炭化ケイ素（SiC）製造に、ポリカルボシランの放射線架橋による不融化技術⁶⁻⁸⁾が利用されているほか、放射線グラフトによる機能性繊維の製造販売⁹⁾などが行われている。

直接イオン化が可能な放射線による改質プロセスは、従来、触媒や反応開始剤等を必要とした各種有機化学合成や有機材料への機能性付与、高分子間の架橋等による改質等をクリーンに高効率で行うことが可能である。また、マテリアルインフォマティクスから想起される新素材開発においても、触媒が不要で化学反応を誘起できることから、比較的短時間で合成できる等の利点がある。さらには、近年、EUのREACH規制やストックホルム条約等により、各種化学物質の使用制限や規制が進められており、従来のグリーンプロセスを超えた次世代の省エネルギー・低環境負荷のブループロセスとして放射線プロセスに注目が集まっている。本稿では、量子ビームによる高分子材料の改質ならびに新材料開発に関して理解しておく必要があるポイントならびに最近のトピックを交えて概説する。

2 架橋/分解による改質

2.1 放射線誘起化学反応～架橋と分解～

放射線照射による高分子材料の特性の変化は、主にその化学作用によって誘起され、イオン化、励起および、化学結合の解離によるラジカルなどの中間活性種

Modification of polymeric materials and development of new materials using radiation processing
Akihiro OSHIMA* (Graduate School of Engineering, Osaka University),
〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1 フロンティア研究棟1号館204
E-mail: ooshima.akihiro.eng@osaka-u.ac.jp

の生成がある。続いて、イオン分子反応、ラジカル反応によって共有結合の解離、結合の生成等が起き、分子鎖の切断（分解）、側鎖の解離、分子鎖間の橋掛け（架橋）が起きる。架橋および、切断（分解）の G 値（それぞれ G_x , G_s ）は、照射温度、照射雰囲気、線種の違いによる影響を受けるほか、対象の分子の立体構造、分子形態の違いによる影響を受けることが示されている¹⁰⁾。照射により、架橋と切断反応は、それぞれ同時に起きており、真空中・室温における照射により求められるそれぞれの G 値の G_x/G_s 比が 1 以上であれば、架橋型、1 未満であれば、分解型とされている。

2.2 照射温度の影響

架橋型に分類される PE は、結晶融点 (T_m) を超える温度での γ 線照射により、 G_x は室温照射に比べ 20 % 程度増加するが¹¹⁾、ポリプロピレン (PP) は、 T_m 以上の温度（たとえば 180 °C）で G_s がわずかに増加する^{12,13)}。また、ポリスチレン (PSt) は、室温では、放射線照射により架橋と切断が同時に起き、室温での G_x , G_s は、それぞれ、0.041, 0.016 であり、 G_x/G_s 比は、1 以上で架橋型に分類されるが、PSt のガラス転移点 (95 °C) 以上の温度では、 G_x (0.018@100 °C) は、減少するとともに、切断の G_s (0.060@100 °C) が増大し、 G_x/G_s 比は 1 未満となり、切断が支配的に起きる^{10,14-16)}。さらには、ポリサルフォンは、室温照射では架橋と切断が同時に起きるが、そのガラス転移点以上の温度（たとえば 200 °C）での照射では、架橋反応が優先する¹⁷⁻¹⁹⁾。一方、エポキシ樹脂、アクリル樹脂の PMMA やフッ素樹脂のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等の切断型に分類される高分子は、77 K の液体窒素温度や 4 K の液体ヘリウム温度での γ 線照射では、室温照射に比べ、その力学特性の低下や分解ガスの発生量が 1/5-1/25 となり反応が抑制される²⁰⁻²³⁾。また、PTFE は溶融までは分解反応が優先し、分子運動の促進によって、 G_s (3.5@R.T. \rightarrow 18@300 °C) が増加していく²⁴⁾が、融点直上の温度域で架橋が優先的に起きる。以上のように、照射温度の違いにより、架橋/切断反応の優位性が変化するほか、反応効率が変化する。つまり、照射時の温度によって、対象の高分子材料の分子運動性が異なり、その結果、誘起された活性種の反応のダイナミクスが影響を受けることでそれぞれの化学反応の優位性や反応効率が変化する。

2.3 照射雰囲気の影響

架橋型の高分子をアセチレンガス中で放射線照射を行うと架橋反応が加速されることはよく知られている

が、酸素や酸化窒素ガス中では、架橋が阻害されるばかりか、主鎖切断が促進される。典型的な架橋型高分子の PE も酸素雰囲気の下では主鎖の切断が支配的になる。これは、放射線により生成したラジカルに酸素が優先的に結合し、これが主鎖の切断反応を誘起するためである。線量率が一定であれば、高分子内での酸素の拡散係数の大きなほど、酸素が高分子内に入っていくやすく、切断が促進される。化学架橋/放射線架橋でゲル化した PE を酸素が内部まで十分に拡散するような低線量率で照射を行うとゲルが破壊される。一方、高線量率であれば、酸素が PE 内部へ拡散しないため、表面層は、放射線酸化されるが、内部は架橋する。また、PP や PTFE 等も酸素雰囲気下では主鎖の切断が促進され、同時に多量の酸化分解生成物が生成する。水素ガス中での放射線照射では、PE や天然ゴムなどの架橋型の高分子も架橋反応の抑制が起き²⁵⁻²⁷⁾、これは、誘起されたラジカルと水素が結合し反応を抑制することを意味している。以上のように、照射雰囲気の違いにより反応が異なり、特に酸素雰囲気では、放射線酸化が優先され切断反応が優先する。

2.4 立体構造/分子形態の影響

非晶/結晶の分子形態の異なるシンジオタクティック PSt とアタクティック PSt 対して、 γ 線照射した場合、40 °C での非晶化シンジオタクティックの G_x は、アイソタクティックの G_x の約半分である。また、分解ガスは、水素が主成分であり、室温未満の温度では立体構造/分子形態の異なる試料全てで水素ガス発生のための活性化エネルギーが温度に存在せず、高速かつ non-scavengeable なプロセスである。一方、室温を超えると、水素ガスの発生は温度に依存する熱プロセスとなり、2.1 項に記述したように分子運動が重要な役割を果たす¹⁶⁾。また、シリコンウェハに分子量 100k のシンジオタクティック、アタクティック、アイソタクティックの各種 PMMA をスピンコートした薄膜試料に対して、SPRiNG-8 BL27SU からの極端紫外線 (EUV) 照射および、EB 描画装置による 30 keV, 75 keV の EB 照射を行い、 E_0 感度（照射後の現像によりレジスト膜厚が 0 になる照射線量; dose-to-clear）の評価を行った結果、シンジオタクティックの感度が最も悪いことが明らかになった²⁸⁾。Figure 1 は、EB リソグラフィの結果である。LER (Line edge roughness) には、立体構造の影響はほとんど観察されず、14 nm 程度であったが、 E_{50nm} 感度（50 nm 幅のパターン露光後、現像により 50 nm 幅のレジスト膜厚が 0 になる照射線量; dose-to-size）は、 E_0 感度と同じように、シンジオタ

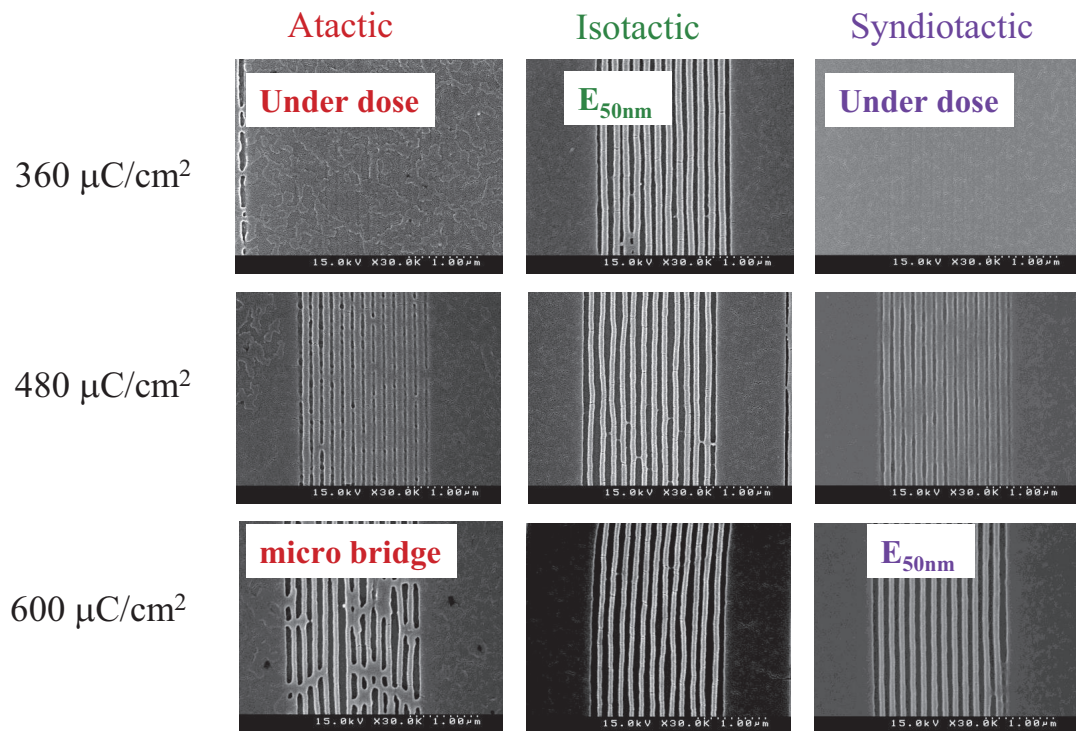


Figure 1. SEM image of PMMA after patterning by 30 keV EB lithography; pattern design: Line/Space = 50 nm/100 nm.

クティックのものが最も悪くなったが、パターン精度は、最もよいことがわかる。これは、PMMA分子の立体構造の影響がリソグラフィ特性に影響を及ぼすことを意味している。以上のように、立体構造/分子形態の違いにより、架橋/分解やガス発生等の反応効率が異なり、同一材料であっても反応効率が異なることが観察される。

2.5 線種の影響

γ 線やEBでは線質効果は基本的にないが、高LET線では、線質効果が生じる。ポリシランにEB・ γ 線を照射した場合、切断反応が優先的に起きるが、高LETのイオンビームを照射すると架橋が起きる²⁹⁻³¹⁾。また、ポジ型(切断型)のEBレジスト材料のZEP(α クロロメタクリレート- α メチルスチレン共重合体)に、イオンビームを照射すると高密度励起によりポジネガ反転が起きる³²⁾。その他、大気中で高LETの C^{6+} ビームをPTFEに照射した場合、酸素存在下にもかかわらず、Braggピーク近傍で架橋反応が起きていることが ^{19}F -NMR解析から明らかになっている³³⁾。また、100 keV未満のEBでは、物質内の電子との相互作用

が大きくなり、急激にエネルギーを損失するため、この時のLETは、高エネルギーの電子に比べ数倍になり、同一フルエンスであれば、単位時間あたりの吸収線量が高くなる。

2.6 放射線プロセスによるマイクロパウダーの製造

PTFEは、耐熱性、耐薬品性、耐候性に優れ、低摩擦係数、非粘着性、高電気絶縁性等の優れた特性を持ち、電子・電気部品をはじめ、各種摺動部材、防寒着やフライパン等の表面コーティング、人工臓器の部品等として広範囲の産業分野で使用されている。従来は、室温大気中でPTFEを γ 線照射することで酸化分解し、マイクロパウダー化することで、添加剤や潤滑剤として使用しており、その市場規模は、2018年時点で4億USドルになる³⁴⁾。しかし、副次生成物として、パーフルオロオクタン酸(PFOA)を含むPFAS(パーフルオロアルキル化合物、ポリフルオロアルキル化合物および、これらの塩類・パーフルオロ酸化物の総称)が生成する。特に、2020年7月に施行された欧州REACH規制³⁵⁾により、製品中に含有されるPFOAが25 ppb

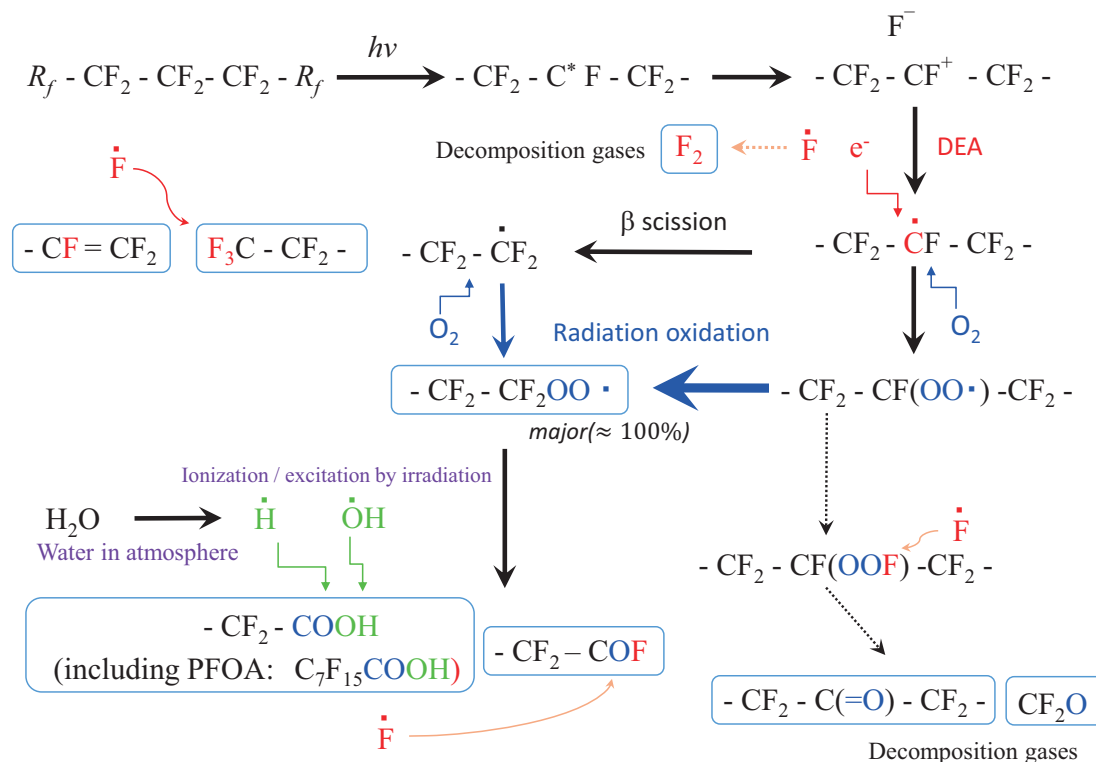


Figure 2. PFOA/PFAS induced mechanism from PTFE irradiated under atmospheric fields.

以上の場合、製造、移動、販売のすべてが禁止されたこと、さらには2020年4月から、POPs条約（残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約）^{36,37)}により、PFOA自体が規制された。従来製法では、法令で定める規制値（25 ppb）以上のPFOAが生成する。残留PFOAを別途熱処理により揮発除去することは可能であるが、この方法は、REACH規則においては、完全に法令違反であり、根本的にPFOA/PFASが生成しないプロセス構築が必須である。著者らの研究チームでは、PFOA/PFASの生成機構を明らかにするとともに、規制をクリアする放射線プロセスの構築を行ったので、本項で紹介する³⁸⁾。

PFOA/PFASの生成機構は、大気下ならびに酸素フリー下での放射線照射後のPTFE残存ラジカルの熱処理による挙動と残留PFOA/PFASの分析結果から、Fig. 2に示すようなモデルが提案でき、照射によりPTFE分子に生成捕捉されたラジカルのうち、分子鎖末端ラジカルがPFOA/PFAS誘起に主要な働きを占めていることが明らかになった。以上の反応機構からPFOA/PFASフリーのPTFEマイクロパウダーを製造するためには、酸素フリーにて照射処理を実施すれば

よいことになる。しかしながら、得られたマイクロパウダー中には、アルキルラジカルと分子鎖末端ラジカルも同時に存在しており、照射直後、大気下に暴露すると、それぞれのラジカルは、大気中の酸素と優先的に反応し、アルキル型ならびに末端型の過酸化ラジカルとなる。末端型の過酸化ラジカルは、室温保管においても時間経過とともに主鎖切断を誘起し、PFOA/PFASを形成する。特に、照射直後の分析では検出感度以下PFOA濃度であったとしても大気中で加熱された場合、25 ppb以上の濃度のPFOAが発生してしまう。

したがって、PFOA/PFASフリーのマイクロパウダーが得るためには、分子鎖末端ラジカルの失活処理を行う必要があり、Table 1は、酸素フリーで照射後、PTFEの α 分散温度（130℃）以上の150℃で熱処理を実施し、ラジカル処理を行った場合のPFOA濃度と溶融粘度の関係を示している。ここで、 α 分散とは、非晶部位ならびに結晶界面付近の運動が活性化する運動モードを示している。本試料を大気中で加熱しても、18ヶ月以上室温で保管しても、PFOAは検出感度以下の濃度であり、酸素フリーにて照射するだけでなくラジカル失活処理をプロセスに組み込むことで各種環境法令

Table 1. Amount of emitted PFOA and melt viscosity. γ -Rays irradiated at room temperature with a dose of 400 kGy under vacuum. Heat treatment was conducted at 24 °C and 150 °C under vacuum over 24 hours.

Treated temperature (°C)	Amount of PFOA (ppb)	Melt viscosity (Pa s)
24	25.6	2.9×10^4
150	Not detected	1.8×10^4

* The detection limit under these experimental condition is less than 5 ppb.

規制をクリアする放射線プロセスが構築できる。

3 グラフトによる改質・機能性付与

3.1 同時グラフト法と前照射グラフト法

放射線グラフトによる機能性付与には、同時グラフト法および、前照射グラフト法の2つの方法に大別される。どちらの方法も基本的に基材となる幹分子に耐放射線性が必要である。同時グラフト法は、(1) 幹分子の活性種寿命に依存せず、最表面層のみ反応する、(2) 反応が瞬時（高い生産性）であるなどの利点がある一方、(1) 高いグラフト率が得難い、(2) EBなどの照射装置が必要である、(3) ホモポリマーの生成が無視できないなどデメリットがある。

前照射グラフト法は、(1) 照射は委託が可能（低コスト化、つまり照射装置導入が不要）である、(2) グラフト率の制御が反応時間と温度で可能であるなどのメリットがある一方、(1) 活性種寿命に依存（寿命管理のため低温保管が必要）するなどのデメリットがある。後グラフト反応においては、さらに、捕捉ラジカル法と過酸化ラジカル法があり、両者の違いは、照射後、酸素を試料に導入し、物質中に生成した活性種（捕捉ラジカル）を酸化させることで過酸化ラジカルに変換し、それを反応開始点としてグラフト重合した場合かどうかである。ただし、いずれの方法とも被機能付与物に形状の制限があるため、グラフトされる基材は、フィルム/シート、繊維/不織布等の成形体が多く、複雑な成形構造体では、機能化処理が難しいという問題点をもつ。

同時グラフト法による材料開発例としては、セルシード社の細胞培養シート基材³⁹⁾があげられる。前照射グラフト法による材料開発例としては、ボタン電池のセパレータが有名であるが、これは、PEを放射線架橋し、それを基材として放射線照射後、ラジカルを

冷凍保存し、アクリル酸をグラフトすることで得られる⁴⁰⁾。その他、スーパークリーンルーム用の空気清浄ケミカルフィルタ⁴¹⁾、セシウム/ストロンチウム吸着繊維⁴²⁾等が工業化されている。

3.2 フィルム・シートへのグラフトによる材料開発

3.2.1 高分子電解質膜 (PEM)

化学合成で得られる DuPont 社（現：Chemours）の Nafion[®]が、高分子電解質膜（Polymer Electrolyte Membrane / Proton Exchange Membrane: PEM）として有名であり、燃料電池や、食塩製造、アクチュエータ等に用いられているが、Nafion[®]は、高価であり、ガスバリア性が低く、イオン交換基の数を大きく変化できないなどの問題点があり、より安価かつ高性能な PEM が求められている。放射線グラフト法は、イオン交換基濃度の制御がグラフト率で制御でき、基材の特性と組み合わせることで、安価で高性能な PEM の製造が可能なプロセスであり、パーフルオロ系の高分子に炭化水素系スルホン酸基を放射線グラフトすることで部分フッ素化 PEM が得られる。もちろんパーフルオロ系スルホン酸基をグラフトすることも可能であるが、原材料費が高額になるため工業化のためには原材料費を安価なものにする必要がある。

Figure 3 は、PTFE の放射線架橋技術を応用してポリマーアロイ化した材料（PTFE とパーフルオロアルコキシアルカン（PFA）からなるポリマーアロイ: FA2）を基材として放射線グラフトにより得られた部分フッ素化 PEM を用いた固体高分子形燃料電池（Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC）の発電試験結果であり、市販の Nafion[®]に比べ、10 % の出力が向上している⁴³⁾。また、PEFC の発電には、三相界面（電極/PEM/燃料）の形成が重要である。放射線グラフト膜を PEM とした場合、バインダー物質との相溶性の問題があり、相溶性を改善するため、バインダーに用いるアイオノ

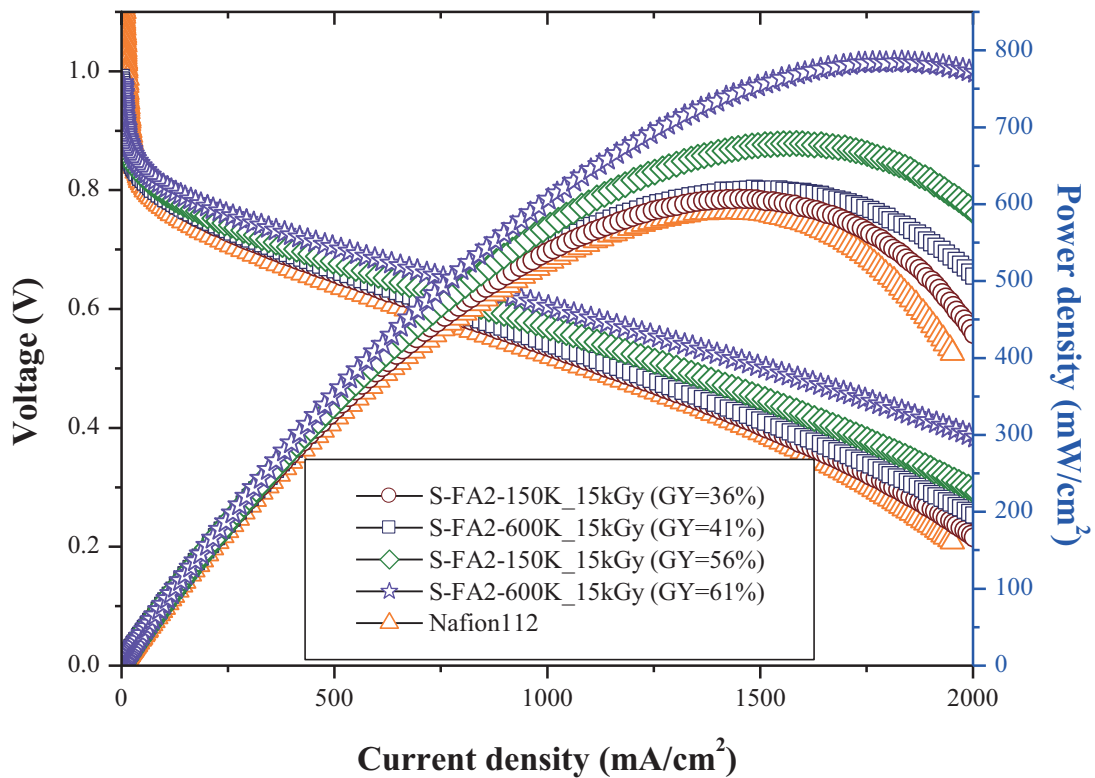


Figure 3. The polarization curves at 60 °C for sulfonated FA2 (S-FA2). FA2: polymer-alloy consist of PTFE and PFA; gas flow: H₂ (wet) 50 mL/min, O₂ (dry) 50 mL/min; gas pressure: 0.2 MPa; bubbler temperature: 60 °C.

マーと放射線グラフトによる部分フッ素化 PEM のハイブリッド材料について紹介する^{44,45)}。ハイブリッド型 PEM “FN” は、バインダーに用いる Nafion®系のアイオノマーに対して、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP) にスルホン化スチレンを放射線グラフトしたフィルム (sulfonated PS-g-FEP) を微粒子化 (平均粒径 22 μm 程度) して添加し、キャスト法により成膜して得た。Table 2 はセル温度 60 °C, 相対湿度 16 % で発電した時の結果をまとめたものである。FN の系に関してはいずれも、500 mA/cm² における出力密度, 最大出力密度共にベースとなる部分フッ素化 PEM よりも高い出力が得られ、高い順に FN10, FN20, FN50 であった。特に FN10 では、最大出力は 1 W/cm² を示し、市販品の 2 倍近い性能を示した。また開回路電圧 (Open Circuit Voltage: OCV) は、キャスト法により Nafion®アイオノマーから成膜した Nafion®-cast を除き、900 mV 以上であり、三相界面の形成が十分なされていると判断できる。

人工筋肉や能動カテーテル等の医用分野への応用が

期待されている ionic polymer-metal composites (IPMC) は、電極を PEM の両面に配置したものであり、PEFC 同様 Nafion®が広く用いられている。アクチュエータの動作にはカソード・アノード間の、イオン伝導と水和水の移動が重要であり、イオン伝導モデルが、Grotthuss 機構メインのスチレンスルホン酸型 PEM よりも Vehicle 機構メインのアクリル酸型 PEMの方がアクチュエータの PEM にふさわしいことが報告されている⁴⁶⁾。パーフルオロ系共重合体に放射線グラフト法により合成したアクリル酸 (カルボン酸) を PEM とするアクチュエータの性能を評価した結果を Fig. 4 に示す。市販の Nafion®を PEM とした場合、3.9 mm の変位であったが、アクリル酸のイオン交換容量 (Ionic Exchange Capacity: IEC) が約 3 meq/g 以上のものは、基材の種類 (エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE)・FEP) にかかわらず、高い変位を示し、IPMC アクチュエータの PEM として有用であるといえる。

Table 2. Cell performance of the hybrid membrane at 60 °C operations.

Membrane	Amount of ionomer (wt%)	OCV (mV)	Power density (mW/cm ²)	
			at 500 mA/cm ²	peak power
FN50	50	948	308	523
FN20	80	972	343	806
FN10	90	956	349	1003
sulfonated PS-g-FEP	—	952	325	674
Nafion [®] -cast	100	822	336	899
Nafion [®] 112	—	970	320	467

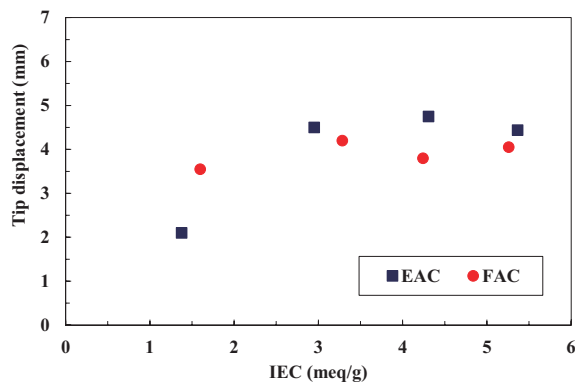


Figure 4. Relationship between IEC and tip displacement. EAC: ETFE based PEM; FAC: FEP based PEM. Operation at 10 V under atmosphere.

3.2.2 表面改質

高分子材料の表面改質は、主に光開始剤と組み合わせた紫外線処理、コロナ放電やプラズマ処理等によるプロセスのほか、最表面層のみで反応する同時グラフト法によるプロセスが主流である。紫外線処理法では、材料中に光開始剤が残るため、使用中の着色や光開始剤由来の劣化が起き、耐久性の改善が必要である。一方、プラズマ処理や同時グラフト処理は、最表面層のみへの効果であり、通常の繰り返し使用によって機能・性能が持続せず、耐久性が低い。

ここでは、100 keV 未満の EB によるエネルギー付与の深度プロファイルを利用した前照射グラフト法によ

る表面改質について紹介する。100 keV 未満の EB は、物質内の電子との相互作用が大きくなり、急激にエネルギーを損失するため、照射試料表面の局所的な領域に不均一なエネルギー付与を行うことが可能になる。この結果、従来、放射線グラフトに適用できなかった低耐放射線性の高分子にも適用できることになる。たとえば、撥水・撥油性に優れる PTFE の場合、50 keV の EB では、真空中、材料表面から飛程長の 10 μm 程度（実質的には 5 μm 程度）の範囲のみに化学反応を誘起することができ、基材の機械的特性を損なわずに改質できる⁴⁷⁾。Figure 5 は、厚さ 500 μm の PTFE シートに対して、真空中で 50 keV の EB を照射後、過酸化ラジカルグラフト法でスチレンを表面にグラフトした時のシクロヘキサンとの相溶性の評価を行った結果である。写真からわかるように、シクロヘキサンに浸漬後、引き上げて 30 秒経過した表面は、(b) の改質していない未処理面 (PTFE) では、シクロヘキサンは相溶性がなく撥液して PTFE 由来の性質が表れている。一方、スチレンをグラフトした改質面 (a) では相溶し、濡れていることがわかる。

3.2.3 温度応答材料

東京女子医科大学の岡野教授が構築した技術をもとに設立された(株)セルシードにおいて、細胞培養用器材が製造・販売されている。これらは、主にポリスチレン皿に温度応答性を示す *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAAm) を同時グラフトすることで得ているが、グラフトのための吸収線量が数百 kGy⁴⁸⁾ 要すること、ホモポリマーの生成やグラフト層の制御ができないことなどから、著者らの研究チームでは前照射法による検討を行った。

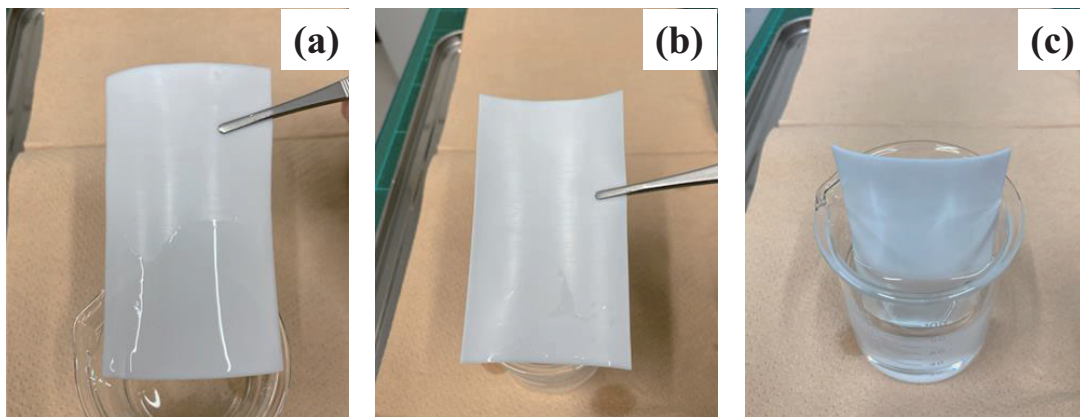


Figure 5. Compatibility of surface modified PTFE and non-modified PTFE. Target solvent: cyclohexane. (a) Grafted PSt-g-PTFE surface, (b) non grafted PTFE surface (c) immersed state of PTFE in cyclohexane for compatibility test.

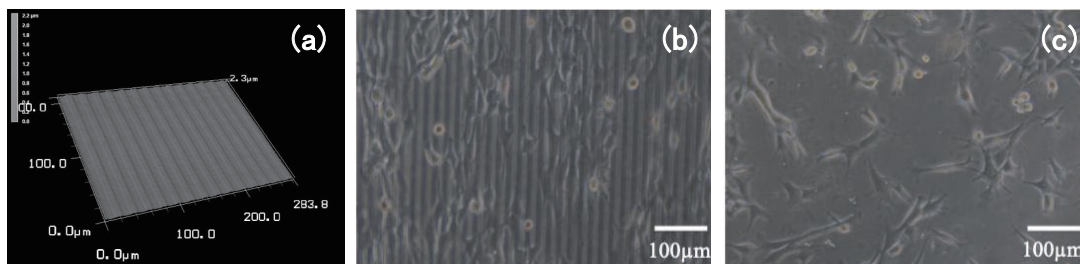


Figure 6. Laser microscopic images of p-TRCCM (a) and phase-contrast microscopic image of C2C12 cells cultured on p-TRCCM (b) and TRCCM (c)⁵⁰⁾.

基材には、ラジカルの G 値が 2.0 の ETFE を用い、過酸化ラジカル法にて、NIPAAm をグラフト重合させ、温度応答性細胞培養用膜 (Temperature-Responsive Cell Culture Membrane: TRCCM) を作製した⁴⁹⁾。水の接触角は、約 30 °C で温度応答性を示し、37 °C、CO₂ 下濃度 5 % の環境で 2 日間培養した C2C12 細胞 (マウス骨格筋芽細胞) は、20 °C で、TRCCM から剥離することが確認でき、前照射による放射線グラフトでも細胞培養用器材として利用できる。

さらに、本方法で得られた TRCCM は、グラフトした NIPAAm 層を反応時間で制御できることから、ナノインプリントリソグラフィ (NIL) を利用して、微細構造を付与することができる⁵⁰⁾。Figure 6 に、ピッチ 20 μm のライン&スペースパターンのもールドを用い、熱 NIL した TRCCM (p-TRCCM) のレーザー顕微鏡写真と、p-TRCCM 上に C2C12 細胞を培養したもの

時の位相差顕微鏡写真を示す。比較のために、従来の平面形状の TRCCM 上で培養した写真も示す。従来の TRCCM 上で培養した場合、細胞成長はランダムなのに対し、p-TRCCM 上に培養した場合は、パターンに沿って細胞成長が進んだことから、特異な細胞シートの培養等の応用に期待できる。

3.3 ペレット/粉末等原料へのグラフトによる材料開発

前項 3.2 では、成形体への放射線グラフトによる材料開発について述べたが、本項では、原料その物への放射線グラフトによる新素材開発について紹介する。UV-NIL 用の高分子モールドとしては、ポリエチレンテレフタレート (PET) やポリカーボネート (PC) などの透明な高分子が使用されているが、これらを使用する場合、フッ素系やシリコン系の離型剤を定期的

に使用する必要がある。離型性の高いパーフルオロ系高分子そのものでは、UV 領域に吸収を持つため、そのままではモールドとして使用できないため、シート基材に、パーフルオロポリエーテル (PFPE) 等を放射線グラフトすることで離型剤フリーのモールド基材を作製することができるが⁵¹⁾、2 層構造になるとともに、数十 wt% のグラフト率が必要となる。そこで、原料自体に放射線グラフトすることで、低グラフト率であっても新たな材料特性を発現する機能性素材の開発を検討した。

光透過性の高いシクロオレフィンポリマー (COP) の原料ペレットに対して、フッ素系モノマーをグラフトさせた後、ヒートプレスによる熱成形を行い、厚さ 500 μm のシート形状に加工した。C6 オレフィン-g-COP ペレットを成形したシート表面の *n*-ヘキサデカンの接触角は、50° であった。COP シートの *n*-ヘキサデカンの接触角は、16° であり、成形した後も撥油性が付与されていることがわかる。また、この時の光透過性率は、i 線で 70 % 以上を保持し、g 線では、80 % 以上であり、良好な光学特性を保持している。熱 NIL 法にて、モスアイ構造を本シートに転写した結果を Fig. 7 に示す。得られたモールドを用いて i 線の UV-NIL を実施した結果、離型剤フリーでの転写が可能であり、離型剤フリーの高分子モールドを作ることができた⁵²⁾。以上のように、ペレットに対して放射線グラフト法による機能性付与を行った後に成形することで、機能化が困難であった複雑な成形体についても適用可能となり、放射線プロセスの技術適用範囲が広がる。

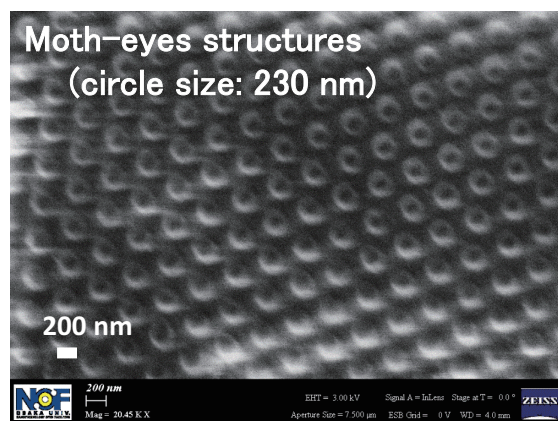


Figure 7. SEM image of moth-eyes patterned C6 olefin-g-COP mold. GY:0.03 wt%.

4 まとめと展望

本稿では、放射線プロセスの基礎となる放射線照射による照射効果について、線源側の条件と、対象材料側の条件に分けて、誘起される化学反応が異なることを第 2 節にて解説した。放射線プロセスによる高分子材料の改質による材料開発においては、照射温度、照射雰囲気、線種等の照射条件のほか、照射対象となる高分子材料の立体構造、分子形態の違いにより、放射線で誘起される現象が異なる。加えて、工業利用されている高分子材料は、多種多様であり、実際には、酸化防止剤、充填剤や安定剤などの各種添加物が微量に含まれており、実際の工業プロセスに適用する上で、適切な条件設定が必要であるが、触媒や反応開始剤が不要で、直接的に化学反応を誘起できる放射線プロセスは、世界的な化学物質の使用制限や規制等の環境問題をクリアするブループロセスとして工業展開が強く期待できる。

第 3 節では、放射線グラフト法による各種改質/機能化について、事例をあげて紹介した。従来の産業利用されている放射線グラフト法は、複雑な成形構造体では、機能化処理が難しいという問題点があったが、ペレットやパウダー等の原材料に対して放射線グラフトによる機能化を行うことで、機能化が困難であった複雑な成形体についても適用可能となる。また、原材料そのものを改質でき、得られた材料を原料として、従来の成形加工プロセスをそのまま適用できることから、新たな設備投資を抑えて産業利用が可能となる。また、最近では、高分子材料単体ではなく、ポリマーアロイやポリマーブレンド、ポリマーコンポジット/強化繊維複合材料といわれる複合高分子材料が多種の産業領域に利用されており、これらの材料の問題点となる層間/界面状態の相溶性の改善を図るための方法としても放射線プロセスは期待できるが、照射条件によっては、反応に伴うガス発生により、マトリクス内に空隙を誘起することもあり、成形体への放射線照射処理には注意が必要となっている。これらの問題を解決する上でも、ペレットやパウダー等への放射線グラフト技術は期待が持てる。

最後に、放射線プロセスは、放射線の工業利用の一つのツールであり、日本では官・学の手を離れて企業が中心となって実施している。しかし、本稿 2 節で解説したように、線源側と対象材料側のそれぞれの条件によって誘起される化学反応が異なることが明らかになり、残念ながら商品開発に追われる企業の研究者・

開発者には、放射線プロセスの系統的な理解を得るための時間に余裕がない状況である。新規高分子材料への照射効果はもちろんのこと、新素材の創製のためには、基本に立ち返って、官・学が中心となって人材育成はもちろんのこと、過去の知見を含めて系統的なライブラリを構築する必要があると考えられる。

〈参 考 文 献〉

- 1) A. Chapiro, "Radiation Chemistry of Polymeric System", Wiley Interscience, New York, 1962. (E. B. Newton U. S. Patent, 1,906,402(1929)).
- 2) A. Charlesby, Atomic Radiations and Polymers, Pergamon Press, Oxford, 1960.
- 3) 田畑 米穂, 放射線化学, 4 (1967) 14.
- 4) 町 末男, 沢柳 正一, 放射線化学, 5 (1968) 10.
- 5) 武久 正昭, 團野 皓文, 放射線化学, 10 (1970) 15.
- 6) K. Okamura, T. Seguchi, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater., 2 (1992) 171.
- 7) M. Sugimoto, T. Shimoo, K. Okamura, T. Seguchi, J. Am. Ceram. Soc., 78 (1995) 1013.
- 8) M. Sugimoto, T. Shimoo, K. Okamura, T. Seguchi, J. Am. Ceram. Soc., 78 (1995) 1849.
- 9) KURABO Industries Ltd., <https://kurabonatech.com/>, access at 28th July 2023.
- 10) Y. Tabata, A. Oshima, Macromol. Symp., 143 (1999) 337.
- 11) 雨宮 綾夫編, 放射線化学入門, 上下巻, 丸善, 東京, 1962.
- 12) 岡田 隆行, 東京大学卒業論文, 1957.
- 13) W. K. Busfield, J. V. Hanna, Polym. J., 23 (1991) 1253.
- 14) T. N. Bowmer, J. H. O'Donnell, D. J. Winzor, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 19 (1981) 1167.
- 15) Y. Tabata, A. Oshima, K. Takashika, T. Seguchi, Radiat. Phys. Chem., 48 (1996) 563.
- 16) K. Takashika, A. Oshima, M. Kuramoto, T. Seguchi, Y. Tabata, Radiat. Phys. Chem., 55 (1999) 399.
- 17) J. R. Brown, J. H. O'Donnell, J. Appl. Polym. Sci., 23 (1979) 2763.
- 18) R. W. Garrett, D. J. T. Hill, T. T. Le, K. A. Milne, J. H. O'Donnell, M. C. S. Perera, P. J. Pomery, Temperature Dependence of the Radiation Chemistry of Polymers, ACS SYMPOSIUM SERIES 475, Chap. 10, pp. 146–155, ACS, Washington, DC, 1991.
- 19) D. J. T. Hill, D. A. Lewis, J. H. O'Donnell, J. Macromolecular Sci., A29 (1992) 11.
- 20) H. Kudoh, N. Kasai, T. Sasuga, T. Seguchi, Radiat. Phys. Chem., 43 (1994) 329.
- 21) H. Kudoh, N. Kasai, T. Sasuga, T. Seguchi, Radiat. Phys. Chem., 48 (1996) 89.
- 22) H. Kudoh, N. Kasai, T. Sasuga, T. Seguchi, Radiat. Phys. Chem., 48 (1996) 95.
- 23) H. Kudoh, N. Kasai, T. Sasuga, T. Seguchi, Radiat. Phys. Chem., 48 (1996) 695.
- 24) A. Oshima, S. Ikeda, H. Kudoh, T. Seguchi, Y. Tabata, Radiat. Phys. Chem., 50 (1997) 611.
- 25) K. Ema, Y. Kawakami, H. Nishioka, T. Yamamoto, J. Nucl. Sci. Technol., 27 (1990) 1028.
- 26) K. Ema, Y. Izumi, Y. Kawakami, T. Yamamoto, Radiat. Phys. Chem., 38 (1991) 339.
- 27) K. Ema, Y. Izumi, Y. Kawakami, H. Isogai, Y. Hamada, J. Hirokawa, Y. Kusumi, T. Yamamoto, Proc. of the Int. Symp. on Material Chemistry in Nuclear Environment, pp. 365–374, 1996, Tsukuba, Japan.
- 28) 中村 紘貴, 早稲田大学修士論文, 2014.
- 29) S. Seki, K. Kanzaki, Y. Kunimi, S. Tagawa, Y. Yoshida, H. Kudoh, M. Sugimoto, T. Sasuga, T. Seguchi, H. Shibata, Radiat. Phys. Chem., 50 (1997) 423.
- 30) S. Seki, K. Maeda, Y. Kunimi, S. Tagawa, Y. Yoshida, H. Kudoh, M. Sugimoto, Y. Morita, T. Seguchi, T. Iwai, H. Shibata, K. Asai, K. Ishigure, J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 3043.
- 31) S. Seki, K. Kanzaki, Y. Yoshida, S. Tagawa, H. Shibata, K. Asai, K. Ishigure, Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) 5361.
- 32) T. G. Oyama, A. Oshima, M. Washio, S. Tagawa, Nanotechnology, 23 (2012) 495307.
- 33) A. Oshima, K. Murata, T. Oka, N. Miyoshi, A. Matsuura, H. Kudo, T. Murakami, E. Katoh, M. Washio, Y. Hama, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms, 265 (2007) 314.
- 34) Persistence Market Research, <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/micronized-pt-fe-market.asp>, access at 28th July 2023.
- 35) European Chemicals Agency (ECHA), <https://echa.europa.eu/>
- 36) UNEP/POPS/POPRC.14/2, Fourteenth meeting of the Persistent Organic Pollutants Review Committee (POPRC. 14) of the Stockholm Convention,

- <http://chm.pops.int/tabid/3309/Default.aspx>
- 37) Ninth Meeting of the Conference of the Parties to the Stockholm Convention, <http://www.pops.int/Implementation/Exemptions/SpecificExemptions/tabid/1133/Default.aspx>
- 38) A. Oshima, T. Tanaka, H. Nakaya, R. Senba, K. Satoh, *Sci Rep*, 10 (2020) 13940.
- 39) CellSeed Inc, <https://www.cellseed.com/business/product/>, access at 28th July 2023.
- 40) GS Yuasa Membrane Co. Ltd., https://yms.gs-yuasa.com/jp/products/grafted_membrane/, access at 28th July 2023.
- 41) ECE CO. LTD., <https://www.ece.ebara.com/product/e-pix.html>, access at 28th July 2023.
- 42) (株) 環境浄化研究所, <http://www.kjk-jp.com/ceciium/pg297.html>, access at 28th July 2023.
- 43) F. Muto, A. Oshima, T. Kakigi, N. Mitani, A. Matsuura, K. Fujii, Y. Sato, J. Y. Li, M. Washio, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 265 (2007) 162.
- 44) Y. Sato, K. Fujii, N. Mitani, A. Matsuura, T. Kakigi, F. Muto, J. Y. Li, A. Oshima, M. Washio, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 265 (2007) 213.
- 45) A. Oshima, Y. Sato, F. Shiraki, N. Mitani, K. Fujii, Y. Oshima, H. Fujita, M. Washio, *Radiat. Phys. Chem.*, 80 (2011) 164.
- 46) A. Terui, R. Takenaka, D. Kawaguchi, A. Mino, Y. Nakazawa, H. Endo, K. Iga, M. Washio, A. Oshima, *Radiat. Phys. Chem.* (accepted).
- 47) A. Oshima, F. Shiraki, H. Fujita, M. Washio, *Radiat. Phys. Chem.*, 80 (2011) 196.
- 48) T. Shimizu, M. Yamato, Y. Isoi, T. Akutsu, T. Setomaru, K. Abe, A. Kikuchi, M. Umezu, T. Okano, *Circ. Res.*, 90 (2002) e40.
- 49) Y. Yamahara, N. Nagasawa, M. Taguchi, A. Oshima, M. Washio, *Radiat. Phys. Chem.*, 142 (2018) 88.
- 50) 堀内 寛仁, 志村 亮弥, 武岡 真司, 大島 明博, 鷺尾 方一, *RADIOISOTOPES*, 69 (2020) 129.
- 51) 佐藤 数行, 大島 明博, 成形体およびその製造方法, 特許第 6536571 号 (特願 2016-511971), 3 月 31 日, 2015.
- 52) A. Oshima, Y. Ohmukai, Y. Shiotani, T. Kondoh, K. Satoh, Y. Yoshida, *Proceedings of IRaP2018*, Moscow, Russia.

〈著 者 略 歴〉

大島 明博：1998 年東海大学大学院工学研究科応用理学修了（博士（工学））。1998 年日本原子力研究所博士研究員。2002 年早稲田大学理工総研 客員講師。2008 年大阪大学産業科学研究所 特任研究員，2012 年同研究所 特任准教授。2016 年大阪大学大学院工学研究科 特任准教授，2019 年同研究科 特任教授（現職）。専門：量子ビームプロセス工学，フッ素化学，リソグラフィ，ナノテクノロジー。