

シリカ膜による高分子の耐放射線性の向上

材料特性改善のための環境と人にやさしい技術

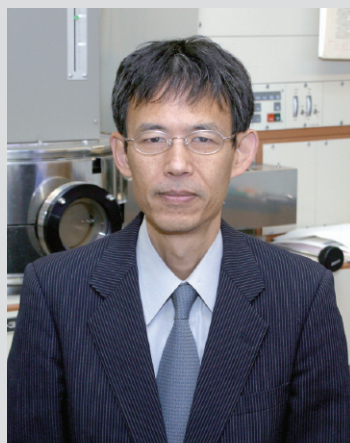
高分子材料の内部への酸素透過を抑制することで、耐放射線性を改善することを考えた。ポリプロピレン上にガスバリア性のシリカの薄膜をコーティングし、実際に酸化が抑制されるとともに耐放射線性が改善されることを確かめた。この成果は放射線で滅菌された高分子医療器具の酸化による劣化防止への応用が期待される。

We demonstrate that deposition of gas barrier film is effective to suppress radiation oxidation of a polymer and can improve its radiation resistance. The gas barrier silica films were successfully formed on polypropylene by magnetron sputtering. Long-term irradiation of cobalt-60 gamma rays in air resulted in oxidation of samples without silica coating, whereas samples with silica coating were hardly oxidized. Furthermore, the gamma ray dose for the reduction of elongation at break was significantly higher for the coated samples. Because of non-toxicity of silica, the technique may be applicable to polymeric medical items subjected to radiation sterilization.

小林 慶規 こばやし よしのり
y-kobayashi@aist.go.jp

計測標準研究部門
先端材料科 材料分析研究室
(つくばセンター)

15年ほど前から、陽電子を使った放射線化学や材料分析に関する研究を行っている。分析プローブとしての陽電子は、高分子の自由体積や多孔質物質の微細空隙など非常に小さな空間を検出できるという特長があり、企業や大学と共同で、機能性多孔質薄膜、高分子系ガスバリア材などの自由体積や空隙状態を調べている。20世紀には学問的な興味の対象でしかなかった陽電子であるが、今世紀になって核医学イメージングのプローブとして大きく発展するなど、本格的な応用の時代に入った。現在は、陽電子の他にX線や光を用いた多孔質薄膜材料の空隙計測法の開発や標準化にも取り組んでいる。ここで紹介した研究は、陽電子を使ってシリカ膜のナノ空隙を調べていた時に思いついたものである。



高分子表面の無機ガスバリア

医療、原子力分野などにおいて用いられる高分子材料では、放射線酸化による特性の劣化が問題となっている。放射線酸化は、酸素分子が外部から拡散によって材料の内部に侵入し、放射線や紫外線による損傷を受けた高分子鎖と反応することによって生じる。そこで、高分子材料の表面に気体透過バリアを形成して酸素の侵入を防げば、耐放射線・耐環境性を改善できるのではないかと考えた(図1)。高分子表面での無機系酸素バリアの形成は、包装材料や有機エレクトロルミネセンス(EL)デバイスなどにおいて重要であり、環

境負荷が少ないシリカ系の薄膜を利用した材料が一部実用化されている。

ガンマ線照射ポリプロピレンの酸化と機械特性変化

厚さ1mmのポリプロピレン板の両面にマグネトロンスパッタ法でシリカ膜をコーティングし、酸素透過量を測定した。気体の透過経路となるナノ空隙が生成しにくい条件でシリカ膜を作製すると、酸素透過量が約50分の1まで減少し、ポリプロピレンに酸素バリア性を付与できることがわかった。そこで、空気中で試料にガンマ線を照射し、酸化によって生成するカルボニル

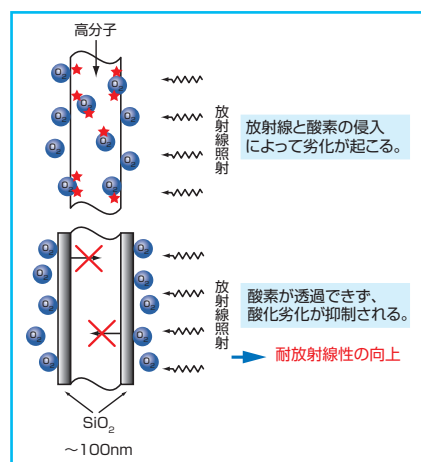


図1 高分子材料表面の酸素バリアシリカ膜による酸化抑制と耐放射線性の向上

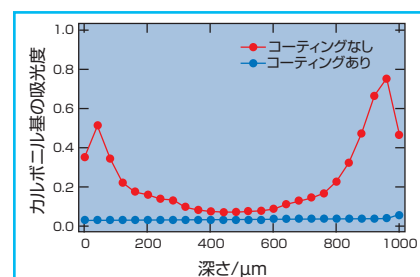


図2 厚さ1mmのポリプロピレンの両面(深さ0μmと1000μm)にシリカ膜をコーティングした試料(青)と未コーティング試料(赤)のガンマ線照射により生成したカルボニル基の深さ分布

シリカ膜の厚さは120nm。ガンマ線照射を空気中で2000時間行った時のデータ。測定は顕微赤外分光法で行った。

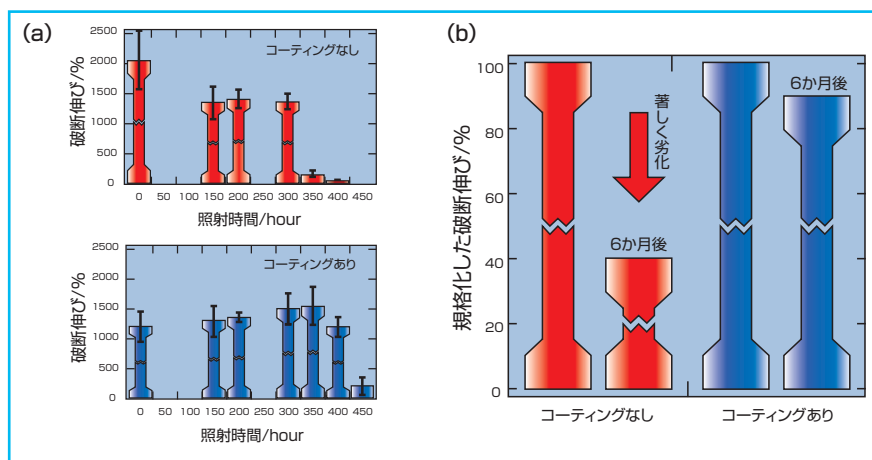


図3 (a) 厚さ1 mmのポリプロピレンの両面にシリカ膜をコーティングした試料(青)と未コーティング試料(赤)の、破断伸びのガンマ線照射時間への依存性
(b) 350時間ガンマ線を照射した時の照射直後の破断伸びと6ヶ月間空気中で保存した時の破断伸びの比較。破断伸びは、ガンマ線照射直後の破断伸びに対する相対値

基(C=O)を分析した。また、ポリプロピレンの劣化が破断伸びの顕著な減少として現れることから、引張り試験を行った。なお、ガンマ線照射はつくば中央第五事業所RI照射実験棟のコバルト60線源(110 TBq)を用いて、線量率約125 Gy/hで行った。

シリカ膜のコーティングをしていない試料では、表面付近にカルボニル基が生成し、照射時間とともにその濃度が増加したが、シリカ膜をコーティングした試料では、カルボニル基はほとんど検出されなかった(図2)。一方、破断伸びは、コーティングしていない試料では350時間のガンマ線照射で急激に低下したが、コーティングした試料では、350時間の照射ではほとんど変化が見られず、450時間の照射で初めて大きく減少した(図3a)。さらに、ガンマ線照射後に6ヶ月間大気中で保存した試料の破断伸びは、未コーティング試料では大幅に低下したが、コーティング試料ではほとんど変化しなかった(図3b)。以上のように、シリカ膜のコーティングによって放射線による酸化がほぼ完全に抑制でき、耐放射線性の向上と保存した時の劣化を改善できることが明らかになった。

バリア層による高分子鎖切断の抑制

放射線による高分子の劣化は、分子鎖の橋かけと分解によることが知られている。今回検討したいずれの試料でも、ガンマ線照射によって破断伸びが低下しており、分子鎖が分解したことを示している。放射線による破断伸びの低下は、非晶領域で結晶領域間をつないでいるタイ分子が切断されるためであり(図4)、シリカ膜をコーティングしていない試料の伸びが350時間のガンマ線照射で急激に減少したのは、ほとんどのタイ分子が切断されて結晶領域がバラバラになってしまったことが原因である。コーティング試料では、シリカ膜のバリア性により酸素の拡散が減少し、タイ分子を切断していた酸

化反応が抑制されて、伸びが減少するまでの照射時間が増加したと考えられる。また、コーティング試料の保存中の劣化が低減したのも、酸素による分子鎖の切断反応が抑制されたためと解釈できる。

まとめと展望

以上のように、ガスバリア性のシリカ膜をコーティングすることにより、高分子の放射線による劣化を低減することができる。この技術は、毒性がなく環境と人にやさしいシリカを利用して、放射線による滅菌後の医療用高分子の特性改善などに応用できると考えている。ガスバリア材の特性向上には気体の透過経路となるナノ空孔を減らす必要があり、そのためには薄膜のナノ空孔の分析技術が重要である。現在、われわれはNEDOナノテクノロジープログラムにおいて薄膜中のナノ空孔の計測技術と標準の開発を行っている。

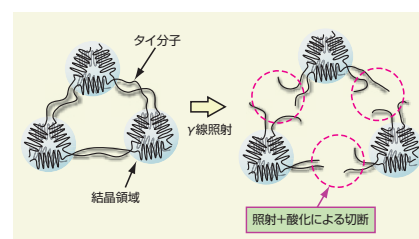


図4 ガンマ線照射による破断伸びの低下の機構

関連情報:

- 本研究は原子力委員会の評価に基づき文部科学省原子力試験研究費により実施した。
- 共同研究者: 鄭万輝、岡壽崇、伊藤賢志、平田浩一、富樫寿、佐藤公法、濱義昌
- Y. Kobayashi, W. Zheng, T. B. Chang, K. Hirata, R. Suzuki, T. Ohdaira, K. Ito : J. Appl. Phys., Vol. 91, 1704-1706 (2002)
- W. Zheng, Y. Kobayashi, K. Hirata, T. Miura, T. Kobayashi, M. Iwaki, T. Oka, Y. Hama : J. Appl. Polym. Sci., Vol. 83, 186-190 (2002)
- 小林慶規、鄭万輝、伊藤賢志、于潤升、平田浩一、富樫寿、佐藤公法、岡壽崇、濱義昌 : Radioisotopes, Vol. 52, 449-455 (2003)
- 小林慶規、鄭万輝、伊藤賢志、于潤升、平田浩一、富樫寿、佐藤公法、道田泰子、岡壽崇、濱義昌 : Radioisotopes, Vol. 53, 617-620 (2004)
- T. Oka, Y. Hama, K. Ito, Y. Kobayashi : Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B Vol. 236, 420-424 (2005)