重イオン照射高分子膜

高橋周一

Department of Chemical Engineering, The University of Texas at Austin
Austin, TX78712, USA

Heavy-Ion Irradiated Polymer Membranes

Shuichi Takahashi

Department of Chemical Engineering, The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712, USA

Recently, there has been growing interest in the heavy ion irradiation of polymer membranes. Heavy-ion irradiation is an interesting modification technique for various polymeric membranes and often causes different chemical effects as a result of the γ -ray or electron-beam irradiation. The poly (ethylene terephthalate) (PET) membrane was mainly used in these studies. The structure change of the heavy-ion irradiated membrane was followed using some dynamic and thermal measurements with the aim to understand the chemical change in the material after the heavy-ion irradiation. It is considered that the secondary electron is induced by the collision between the irradiated ion and the constituent atoms of the membrane material to form the cross-linking. A portion of heavy-ion irradiated PET membranes exhibited Knudsen flow in the gas permeation measurements. As a next step, the author applied an etching technique utilizing NaOH solution to control the nanosized pores into the heavy-ion irradiated PET membrane. The etching time was controlled in order to observe the change in the gas permeation behavior depending on the etching. The effect of heavy-ion irradiation on the hydrophilic copolymer with bulky hydrophobic pendant was also attempted for application as contact lenses. The dissolved oxygen permeability of the heavy-ion irradiated copolymer membranes became higher compared to that of the untreated membranes.

Key words: heavy-ion irradiation / poly (ethylene terephthalate) / cross-linking / Knudsen flow / permeability

1. はじめに

高分子膜は、幅広い分野で使用されており、その用途別に材料が選択され、モルホロジーも目的・要求に適した材料へと改質される。特に膜による分離機能は、工業的にも広く応用されており、各々の膜分離プロセスによって最適な化学構造を有する分離膜が開発されている。一般的に、膜は多孔膜と非多孔膜に分類され、用途によってその分離プロセスと分離機構も分類される。孔径が10 Å以下での孔は物理的に固定されたレベルではなく、膜を構成する高分子鎖運動において生じる孔として判断される。このような高分子膜を非多孔膜といい、非多孔膜における分離機能は、この孔形成のしやすさが重要な因子となっている。このような膜を目的に応じた“最

適”な材料として応用するには、少なからず改質が必要であり、その改質方法も多種多様である。

本説で論述する改質方法は高エネルギー人工放射線である重イオンを用いたものであり、高分子膜の重イオン照射改質とその膜構造変化に関する現象を、低分子透過性を中心に紹介する。

2. 重イオン照射

重イオン照射は、日本原子力研究所高崎研究所 AVF サイクロトロン (TIARA) に接続された Fig. 1 に示すような多孔膜作製装置 (約1.5m³) を使用した¹⁻³⁾。サイクロトロンから輸送されたイオンビームは散乱板を介して膜に照射される。ガラス板でサポートされた5cm²の膜は Fig. 1, Chamber 内の回転式セル

Fig. 1 Schematic representation of the chamber connected with the AVF cyclotron in the Takasaki ion accelerators for advanced radiation applications (TIARA). TMP is short for Temperature controller.

Fig. 2 Bragg curve of various ions for a diethyleneglycol-bis-allylcarbonate film calculated according to the TRIM-code program.

(Turntable-type film-carrying system) に合計6枚までセットされ、セルを回転させて順次重イオンを照射させることが出来る。照射雰囲気は真空状態に保たれる。またイオンビームの照射面積はコントロール可能であり、照射ビームの分布形状は図中のアルミナモニターと CCD カメラを用いることによりブラウン管上で確認できる。さらに照射ビームの分布は多孔膜作製装置に設置した3線式プロファイルモニターを用いてビーム操作側でも確認できる。単位面積あたりの照射イオンビーム数(フルエンス)は(1)式に示したようにイオンの価数(N)と電流値(A (ナ

ノアンペア)), 照射面積(S)から計算可能で、照射時間(t)を変化させるか、もしくはスリット(アテネータ)を入れることで桁数コントロールが容易になされる。

$$\text{Fluence (ions / cm}^2\text{)} = \frac{A \times 10^{-9}}{N \times 1.6 \times 10^{-19}} \cdot \frac{t}{S} \quad (1)$$

本検討では、照射面積(S)を常に $3 \times 3 \text{ cm}^2$ とした。また、イオンが高分子膜に与える影響の度合いはイオンの種類と高分子膜の種類により変化する。Fig. 2は、ジエチレングリコール・ビス・アリルカーボネート膜を使って算出されたブラッグカーブを示す。横軸は重イオンが侵入した深さを表し、縦軸は1イオン当りの膜へのエネルギー付与を示している。縦軸の値が高いほど膜に与えるエネルギーは大きい。例えば $^{129}\text{Xe}^{23+}$ (450MeV)の場合、照射されたXeイオンは膜に衝突直後に高いエネルギーを与えるが、 $40 \mu\text{m}$ 侵入したところで急速に弱まり消滅してしまう特性を持つ。この図から明らかなように、照射するイオンやエネルギーの違いにより膜内部に付与されるエネルギーやイオンの到達する距離が異なることが分かる。また、同じ照射イオンでも、その運動エネルギー(電子ボルト: MeV)が異なれば膜へのイオンの侵入深度が異なることも示している。各々の重イオンビームが高分子膜に照射された場合のエネルギー付与領域は、Fig. 3に示したように重イオンが直接通過したコア領域と、重イオンが物質(ポリマー)に衝突して弾き飛ばされた2次電子が及ぼすペナンプラと呼ばれる領域に分けることが出来る。これらの領域サイズを特定するために各国で研究が行われているが、重イオン照射によって誘起された構造変化領域は不明瞭な部分が多く、化学反応メカニズムさえもまだ十分に明らかにされていない。

3. 膜構造変化

重イオン照射による高分子膜内の構造変化検討には、結晶化度40%、膜厚 $38 \mu\text{m}$ のPET(ポリエチレンテレフタレート)膜を用いた。照射重イオン種を固定し、照射フルエンスを $3 \times 10^3 \sim 3 \times 10^9 \text{ ions/cm}^2$ と変化させて重イオン照射の誘発する現象を静的および動的キャラクタリゼーションから考察した。Table 1のサンプル名(Membrane)における右の数字は乗数である(たとえば、Xe-7 = $3 \times 10^7 \text{ ions}$

Fig. 3 Schematic representation of the structure change induced by heavy ion irradiation.

Table 1 The dynamic characterizations by DMA-7e.
Unit of $T_{\tan \delta}$: $^{\circ}\text{C}$

Membrane	fluence (ions/cm ²)	$\tan \delta$	$T_{\tan \delta}$
PET	-	0.098	104.41
Xe-3	3.0×10^3	0.141	109.56
Xe-6	3.0×10^6	0.145	105.69
Xe-7	3.0×10^7	0.150	105.83
Xe-8	3.0×10^8	0.155	105.27
Xe-9	3.0×10^9	0.146	105.25

/cm²). 重イオン照射によるわずかな分子構造変化を詳細に観察するため顕微FT-IRを用いた。その結果、原子核の衝突による膜内でのアモルファス層の増加とPETのエステル結合部の切断によるエステル伸縮振動の増加が確認された。このFT-IR測定結果においては、他の研究者も同様な考察を示している⁴⁻⁵⁾。FT-IR測定で示唆されたアモルファス層の増加は示差走査熱量計(DSC)測定による融解熱の減少結果からも支持されている⁶⁾。さらに、動的測定として引張り試験における応力-歪み曲線の変化や、動的粘弾性測定を利用することにより、膜強度の変化を考察した。動的測定から求められる $\tan \delta$ は損失正接(loss tangent)とも言われる減衰値で、そのピーク温度は静的測定から得られた T_g に近い。一般に減衰は主として無定形相に起因する。Table 1に示したようにXeイオンを照射した膜における $\tan \delta$ 値の向上から、照射レベルに依存したエネルギー損失が確認できる。また、 $\tan \delta$ ピーク温度も高温側にシフトしており、重イオン照射による架橋構造の形成が示唆された。また、Fig. 4の引張り試験における応力-歪み曲線の

Fig. 4 Typical stress-strain curves for (a) PET, (b) Xe ion irradiated PET (3.0×10^9 ions/cm²) and (c) Ion-irradiated PET (3.0×10^9 ions/cm²) followed by an etching with 6M-NaOH for 180s.

Polymer Journal, Vol.36, No.1 (2004) より記載

変化から、重イオン照射によりPET膜は、より硬く脆い材料へと変化したことが判明した。高いエネルギーを持った重イオンが膜内を通過し、ポリマー鎖との衝突によって弾き飛ばされた2次電子がペナンプラ領域として架橋層を形成したものと推察できる。DSC測定においても僅かなガラス転移温度変化やエンタルピー変化によって重イオン照射による架橋構造形成を数値的に捉えており、ペナンプラ領域は架橋層からなっている事を明示するとともにFig. 3に描いたような架橋層で囲まれたナノサイズポアを持つポリマーチューブの形成を報告した⁶⁾。

4. 重イオン照射膜の気体透過性

重イオン照射膜の気体透過性検討には、透過測定の便宜性を考慮し、膜厚 $12 \mu\text{m}$ のPET膜(結晶化度40%)を用いた。重イオンの種類またはフルエンスを変える等、重イオン照射の気体透過性への影響を検討した³⁾。重イオンは $^{129}\text{Xe}^{23+}$ (450MeV), $^{15}\text{N}^{3+}$ (56MeV), $^{20}\text{Ne}^{4+}$ (75MeV), $^{40}\text{Ar}^{8+}$ (150MeV), $^{84}\text{Kr}^{17+}$ (150MeV)を使用した。高分子膜への影響力は前述したように重イオン種とそのエネルギーの強さに依存して異なっている。重イオン照射による密度やX線回折測定によって求められた面間隔 d -spacingの変化は無く、表面の接触角も変化はほとんどみられなかった。Fig. 2に示した重イオンの特性から、照射重イオンは膜厚 $12 \mu\text{m}$ のPET膜を貫通しているはずであるが、Arイオン照射膜においてはPET膜と同様、気体分子はその濃度勾配の駆動力の下で

Fig. 5 Relationship between the permeability rate and the reciprocal of the square root of the molecular weight of gases at 303K.

Ar-1 : $^{40}\text{Ar}^{8+}$ (150 MeV) was irradiated, Fluence is 8.6×10^{10} ions/cm ^{2}

Ar-2 : $^{40}\text{Ar}^{8+}$ (150 MeV) was irradiated, Fluence is 1.3×10^{11} ions/cm ^{2}

PET : Pure Poly (ethylene terephthalate) membrane

Fig. 7 Relationship between the permeability rate and the reciprocal of the square root of the molecular weight of gases at 303K.

N-2 : $^{15}\text{N}^{3+}$ (56 MeV) was irradiated, Fluence is 1.2×10^{11} ions/cm ^{2}

Ne-2 : $^{20}\text{Ne}^{4+}$ (75 MeV) was irradiated, Fluence is 1.7×10^{11} ions/cm ^{2}

Xe-2 : $^{129}\text{Xe}^{23+}$ (450 MeV) was irradiated, Fluence is 3.0×10^{10} ions/cm ^{2}

高分子膜中へ収着・溶解し、高分子膜中を拡散する溶解拡散機構で透過している (Fig. 5). 重イオン照射により一度高分子鎖は切断されるが、ダメージの

Fig. 6 Relationship between the permeability rate and the reciprocal of the square root of the molecular weight of gases at 303K.

N-1 : $^{15}\text{N}^{3+}$ (56 MeV) was irradiated, Fluence is 5.7×10^{10} ions/cm ^{2}

Ne-1 : $^{20}\text{Ne}^{4+}$ (75 MeV) was irradiated, Fluence is 8.7×10^{10} ions/cm ^{2}

Kr-1 : $^{84}\text{Kr}^{17+}$ (322 MeV) was irradiated, Fluence is 6.0×10^{10} ions/cm ^{2}

Kr-2 : $^{84}\text{Kr}^{17+}$ (150 MeV) was irradiated, Fluence is 1.0×10^{11} ions/cm ^{2}

弱さから再結合したものと考えられる。しかし、重イオン種の変化やフルエンスの増加により、溶解拡散による気体透過の依存度が減少しはじめ、フルエンスを 10^{11} ions/cm ^{2} とした Kr イオン照射膜 (Kr-2) では、分子径のより大きな窒素ガスの透過係数が酸素のそれを上回る結果となった (Fig. 6). さらに、高いエネルギーを持つ Xe イオン照射膜 (Xe-2) と高フルエンスの Ne イオン照射膜 (Ne-2) において、気体はその気体分子量の平方根に逆比例するクヌーセンフローを示して透過した。また、高フルエンスの N イオン照射膜 (N-2) は、非常に高い透過係数を示し、透過挙動はクヌーセンフロー同様に気体分子量の平方根の逆数に対して直線関係を示した (Fig. 7). これらの結果を踏まえ、イオンの種類やフルエンスを変化させることで、重イオン照射膜による気体の透過は以下の三つの透過機構に分類された。

- ① 重イオン照射により一度高分子鎖は切断 (ラジカルを形成) されるが、ダメージの弱さから再結合しているため、気体は溶解拡散機構で透過する (Fig. 5).
- ② 重イオン照射によりいくつかの微細な貫通孔を形成するものの、その絶対数が少なく、気体は溶解

Fig. 8 A cross-sectional view of PET film which was obtained by etching in aqueous 6M-NaOH solution at 60°C for one hour after Xe ion irradiation. These samples were cut by microtome.

拡散とクヌーセンフローの混合機構で透過する (Fig. 6).

- ③ 重イオン照射により貫通孔が形成され、気体はクヌーセンフロー的な挙動を示して透過する (Fig. 7).

上記③を満たすのに適した重イオンは $^{129}\text{Xe}^{23+}$ (450MeV), $^{15}\text{N}^{3+}$ (56MeV), $^{20}\text{Ne}^{4+}$ (75MeV) であった。なかでも $^{129}\text{Xe}^{23+}$ 照射はより小さいフルエンスでクヌーセンフローを示す膜の調製を可能にしたが、フルエンスは 10^{10} ions/cm² と比較的高密度にする必要があった。また 10^{13} ions/cm² 以上の高いフルエンスでの重イオン照射膜は照射領域が褐色に焼け、もろくなったことから、膜への負担も考慮しなければならないことが判明した³⁾。

5. エッチングによる孔径コントロール

エッチング処理による孔径制御と気体透過性制御の検討には、構造変化検討と同様、膜厚 38 μm の PET 膜 (結晶化度 40%) を利用した⁷⁾。この検討で、38 μm の PET 膜を使用したのは、膜断面写真の測定とエッチング操作による膜の劣化を考慮したためである。重イオン照射による多孔膜の特徴は、孔密度を自由にコントロールでき、Fig. 8 に示した SEM 写真のように貫通孔が全て Z 軸方向に垂直であるということである。重イオン照射を利用した孔径制御の検討は他の研究機関でも行われており、その孔径の

Table 2 Pore diameter distribution and maximum pore diameter as a function of etching time or etchant in the etched PET membranes. The PET membranes were irradiated with Xe ion (3.0×10^9 ions/cm²)

Etchant	Etch-temp. (°C)	Etch-time	Pore diameter distribution (nm)	Maximum pore diameter (nm)
6N - NaOH	60	120 sec	1.5-3.8 6.7-9.2	40.6
6N - NaOH	60	135 sec	3.8-5.0 22.6-38.2	38.2
1N - NaOH	60	28 min	23.9-39.8	39.8

確認方法も様々である⁸⁾。また日本原子力研究所の吉田らは、環境応答性膜に重イオン照射しエッチング処理をすることで多孔膜を作製し、温度変化などで孔の開閉をコントロールできるインテリジェント多孔膜を報告している^{1-2,9)}。ここでは前章で述べた膜への負担などを考慮し、フルエンスを 10^9 ions/cm² に設定してエッチングによる孔径コントロールを目的とした実験を行った。エッチング処理は 1N と 6N の水酸化ナトリウム水溶液を用いた。エッチング処理によって貫通孔が容易に形成され、屈折率の変化によって膜が白化現象を起こす。この白色化を貫通孔形成の目安とし、水溶液温度を 60°C に保ち、処理時間をコントロールした。孔径分布はバブルポイント法に基づく細孔径評価装置ナノパームポロメータ (Nano-permporometer; 西華産業株) を使用して測定し、その結果を Table 2 に示した。高濃度の水酸化ナトリウム溶液では、短時間で貫通孔を形成し、その孔径は時間の経過とともに拡大した。6N-NaOH で 120sec エッチングした重イオン照射膜の最大孔径 (40.6nm) は、測定範囲外にあることから照射部分のオーバーラップによって形成された絶対数の少ない孔と推測する。短時間の高濃度処理のため、Table 2 に示したデータには孔径分布にばらつきが見られるが、適切な水溶液濃度と時間、水温のコントロールにより、より精度の高い制御が出来るものと考えている。さらに、Fig. 9 に示されるようにエッチング処理時間を延長させることで、その膜の気体透過挙動は PET 膜の挙動 (Fig. 9: ▼) からクヌーセンフローの挙動へと変化させ、気体透過係数を制御可能としている (1N-28sec, 6N-135min, 6N-120sec)。また、Fig. 3 に示したように、エッチングによる膜の強度は未処理 PET に比べ僅かに脆弱化し、伸び率に至っては半減する結果となっていることから、改良検討の必要性も残している。

Fig. 9 Relationship between the gas permeability and the reciprocal of the square root of gaseous molecular weight at 303K.

Polymer Journal, Vol.36, No.1 (2004) より記載

Fig. 11 Effect of Xe ion irradiation on the water content and the dissolved oxygen permeability coefficient of Poly (TMS-co-DMAA) membranes at 35 °C.

6. 含水膜への応用

重イオン照射の親水性高分子材料への応用を記述する。コンタクトレンズの改質にγ線や電子線などの放射線を利用した研究は数多くある¹⁰⁻¹⁵⁾。本章ではソフトコンタクトレンズ材料としても利用されている高分子材料の膜に、薄膜乾燥状態で重イオンを照射した影響の観察結果を述べる¹⁶⁾。照射重イオン

Fig. 10 Structural formulae of Trimethylsilylmethyl methacrylate (TMS), N,N-dimethyl acrylamide (DMAA) and their copolymer, Poly (TMS-co-DMAA).

は450MeVの¹²⁹Xe²³⁺、フルエンスは10¹⁰ ions/cm²とした。用いた高分子材料は、親水性モノマーのジメチルアクリルアミド (DMAA) と酸素拡散性が高くシリコンを含有した疎水性モノマーのトリメチルシリルメチルメタクリレート (TMS) の共重合体で、その構造式はFig. 10に示した。膜厚はすべて50 μmに調製した。さらに共重合比率を変えることにより含水率及び水溶存酸素透過性変化とその重イオン照射の影響を調べた。この結果をFig. 11に示す。重イオン照射後は照射前と比べ含水率が上昇しており、親水性モノマーの比率が高い共重合体ほど重イオン照射後の含水率上昇は顕著になった。赤外線吸収スペクトル測定から重イオン照射による水酸基付与が確認されており、含水率の増加は水酸基の増加に起因した。この水酸基の付与は親水性基を有する膜内環境（大気から水蒸気を取り込みやすい環境）が影響しているものと考えられ、高エネルギーの重イオン照射による分子鎖切断によって発生したラジカルが酸化されることで水酸基が生じたものと考えられている。また、親水性モノマー比率のより高い共重合体膜は、照射前の良溶媒に不溶となることから重イオン照射によって架橋反応が進行していることも確認された。重イオン照射前後でGPC測定が可能であった10 mol%DMAAの共重合体膜Poly (TMS-co-DMAA) は数平均分子量が6 × 10⁵から7 × 10⁴、分散度が19から58となり、重イオン照射による低分子

量化と分散度拡大が重イオン照射による分子鎖切断を証明した。重イオンの照射によって架橋構造を形成したにもかかわらず、重イオン照射前に比べ1オーダー程度高い溶存酸素透過係数を示しており、この検討から架橋による膜の補強効果と含水率の上昇による溶存酸素透過性向上を示す興味深い結果を得た。

7. おわりに

本総説は高分子膜への重イオン照射の影響をその気体透過性を中心にまとめたものである。実験に用いた膜が限定されているため、他の高分子膜では影響が異なることもあるであろう。しかしながら、重イオン照射は未来の改質技術としても注目されてきており、2000年以降は重イオン照射による高分子改質研究が普及し、その関連論文数もここ数年で増加傾向にある。また、本説でも示したように、ナノサイズの貫通孔を持つ円筒状架橋ポリマーを作製できる見込みもあり、電気伝導性ポリマーを使用することでカーボンナノチューブに次ぐ次期未来ナノ材料の創製も夢ではない。

謝 辞

重イオン照射検討の遂行に当たり、日本原子力研究所の吉田勝博士、浅野雅春博士に多大なるご助力、ご助言を頂きました。また、明治大学の仲川勤名誉教授より多くのご助言を頂きましたことに、この場を借りて謝意を表します。

文 献

- 1) 浅野雅春, 吉田 勝, 大道英樹, 長岡範安, 久保田仁, 片貝良一, Reber N, Spohr R: 放射線, **22** 61-70 (1996)
- 2) Yoshida M, Nagaoka N, Asano M, Omichi H, Kubota H, Ogura K, Vetter R, Spohr R, Katakai R: *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B*, **122** 39-44 (1997)
- 3) Takahashi S, Yoshida M, Asano M, Tanaka T, Nakagawa T: *J. Appl. Polym. Sci.*, **82** 206-216 (2001)
- 4) Biswas A, Lotha S, Fink D, Singh JP, Avasthi DK, Yadav BK, Bose SK, Khating DT, Avasthi AM: *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B*, **159** 40-51 (1999)
- 5) Ciesla K, Starosta W: *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B*, **105** 115-119 (1995)
- 6) Takahashi S, Yoshida M, Asano M, Notomi M, Nakagawa T: *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B*, **217** 435-441 (2004)
- 7) Takahashi S, Yoshida M, Asano M, Nakagawa T: *Polym. J.*, **36** (1), 50-53 (2004)
- 8) Apel P, Schilz A, Spohr R, Trautmann C, Vutsadakis V: *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B*, **146** 468-474 (1998)
- 9) Yoshida M, Asano M, Safranji A, Omichi H, Vetter R, Spohr R, Vetter R, Katakai R: *Macromolecules*, **29** 8987-8989 (1996)
- 10) Seed KK, Japan; Japan Atomic Energy Research Institute, Patent, JP 04140711
- 11) Japan Atomic Energy Research Institute, Patent, JP 04358532 (A2)
- 12) Nippon Contact Lens, Inc., Japan; Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Patent, JP 03217815 (A2)
- 13) Menicon Co., Ltd., Japan; Iwasaki Electric Co., Ltd., Patent, JP 07138392 (A2)
- 14) Menicon Co., Ltd., Japan, Patent, JP 2002116415 (A2); US 2002064597 (A1); US 6610350 (B2); EP 1201253 (A1)
- 15) Fuji Photo Film Co., Ltd., Japan, Patent, JP 2003177360 (A2)
- 16) Takahashi S, Nakagawa T, Yoshida M, Asano M: *J. Membr. Sci.*, **206** 165-177 (2002)

(Received 15 December 2003;

Accepted 26 July 2004)