

照射による超高分子量ポリエチレンの構造変化

榎本 一郎^{*1)} 添田 心^{*1)} 勝村 庸介^{*2, 3)} 工藤 久明^{*2)}

Change of the Micro Structure of Ultra High Molecular Weight Polyethylene by Irradiation

Ichiro Enomoto^{*1)}, Shin Soeda^{*1)}, Yosuke Katsumura^{*2, 3)}, Hisaaki Kudo^{*2)}

キーワード: 超高分子量ポリエチレン, 照射

Keywords: Ultra high molecular weight polyethylene, Irradiation

1. はじめに

超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)は耐摩耗性や自己潤滑性に優れることから、整形外科医療で大腿骨や膝の人工関節材等に使われている。医療材料として利用する場合、滅菌処理が行われる。ある程度の厚さを持った材料には、ガンマ線による滅菌処理が一般的である。このため、UHMWPEへの放射線照射の影響⁽¹⁾について研究が行われてきた。照射の影響は主にUHMWPEの非結晶領域で生じ、結晶領域での影響は少ないと考えられていたが、示差走査熱量計(DSC)やX線回折(XRD)等を利用した研究で、結晶構造にも照射影響⁽²⁾⁽³⁾のあることが報告されている。結晶構造の変化は物性への影響の他、表面改質として行われるグラフト重合にも影響を与える。グラフト重合は、モノマーが非結晶領域に取り込まれて、そこからグラフト鎖が成長する機構であるため、照射によって試料の結晶領域が増加すると、グラフト率が低くなると考えられる。本研究では、グラフト重合に影響を及ぼす表面領域(100 μm 程度)を対象として、照射によるUHMWPEの構造変化について検討した。

2. 実験方法

2.1 実験材料 厚さ130 μm 、平均分子量 5.5×10^6 のUHMWPEをアセトンで超音波洗浄してから使用した。

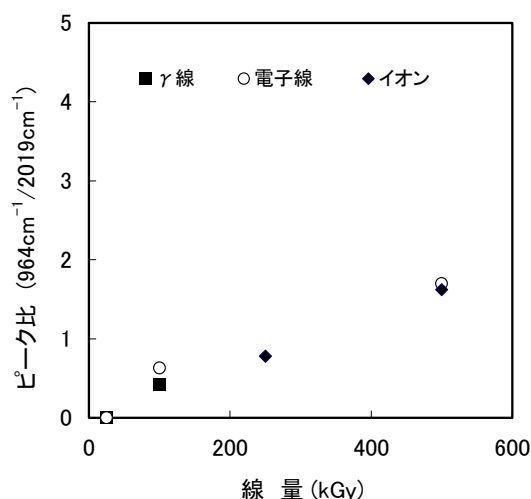
2.2 照射 Co-60 γ 線照射は大気中室温で行い、線量率を1.6 kGy/hとした。電子線照射は低エネルギー電子線加速器を用い、加速電圧200kV、電流3-5mA、窒素ガス雰囲気(酸素濃度300ppm以下)で行った。イオンビーム照射はバンデグラーフ型加速器を用いて、加速電圧2MV、電流100nA、真空下の条件で行った。イオン種としてプロトン(H⁺)を用いた。イオン照射の線量は、フルエンスから算出した試料表面の値である。照射した試料は、光を遮断した暗所に大気中室温で20日間保管し、ラジカルの影響を排除してから測定に使用した。

2.3 測定 フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)による測定は964 cm^{-1} に吸収ピークを持つ *trans*-vinylene と2019 cm^{-1} に吸収ピークを持つ *methylene* を対象とした。*methylene*のピーク強度を内部標準として、両者の強度比から照射の影響を評価した。1717 cm^{-1} にピークを持つ *carbonyl* も同様に評価を行った。

DSC測定は窒素気流中、10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で行った。融解ピーク温度及び融解熱から算出した結晶化度の変化量から照射の影響を評価した。

3. 結果と考察

試料に γ 線、電子線及びイオン(プロトン)を所定量照射し、FT-IRで*trans*-vinyleneの変化量を調べた結果を図1に示す。

図1. 照射試料の*trans*-vinylene変化量の測定

trans-vinyleneは二重結合を持った化学構造であり、この測定により構造の変化を知ることができる。結果から、*trans*-vinyleneのピーク強度は照射量の増大に伴って増加することわかった。この吸収ピークは、25kGyの γ 線及び電子線照射では見られず、100kGyの照射で観察できた。イオン照射については、250kGy以上の照射でこの吸収ピークを確

*1) 墨田支所

*2) 東京大学大学院工学系研究科

*3) 原子力開発機構・先端基礎研究センター

認した。使用したイオン加速器の線量率が高いため、250kGy以下の照射は行えなかった。

図2に *carbonyl* の変化量を測定した結果を示す。試料は、図1の測定試料と同一のものである。本来照射前の試料に *carbonyl* は含まれていないが、照射によって生成したラジカルが大気中の酸素と反応することによって *carbonyl* が生成する。*carbonyl* の変化量を調べることによって酸化の程度を知ることができる。 γ 線及び電子線照射では *carbonyl* のピーク強度は照射量の増大に伴って増加するが、イオン照射では変化が見られなかった。電子線照射において線量が高くなると、*carbonyl* の吸収ピークの増加割合は、低い線量領域に比べて低くなった。この吸収ピークも γ 線と電子線とで線源の種類に関係なく同程度の値を示した。これらの結果から、比較的低い線量では酸化が進行し、高い線量になると二重結合が進行することがわかる。

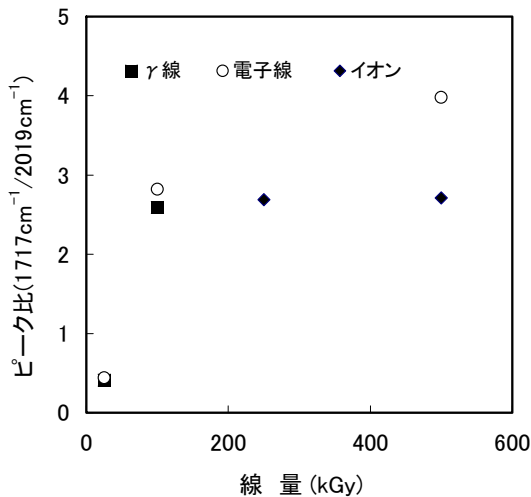


図2. 照射試料の *carbonyl* 変化量の測定

DSCにより求めた融解ピーク温度及び結晶化度の変化量の結果を図3に示す。試料への照射は、電子線で行った。結晶化度は(1)から算出した。

$$X_c = \Delta H / \Delta H^0 \quad (1)$$

ここで ΔH は試料の融解熱、 ΔH^0 は 288.84 J/g と与えられている100%結晶ポリエチレンの融解熱である。

線量の増加に伴い融解ピーク温度、結晶化度ともに250kGyまで増大し、それ以降減少する傾向を示した。融解ピーク温度の上昇と結晶化度の増加は、共に照射による試料の構造変化を示していると考えられる。熱分析において融解ピーク温度が上昇する要因として、架橋等により非結晶構造の流動性が抑制されることや結晶サイズが厚くなることが考えられる。

一般に高分子材料への放射線照射では、分子鎖の切断と架橋が生じることが知られている。両者の起こる割合は、材料の種類や線量、線量率、照射条件（真空中または大気中）等によって異なるが、分子鎖の切断と架橋の程度は線量の増大に伴って増加する。従って、架橋が材料の熱的影響を支配しているのであれば、線量の増大に伴って融解ピ

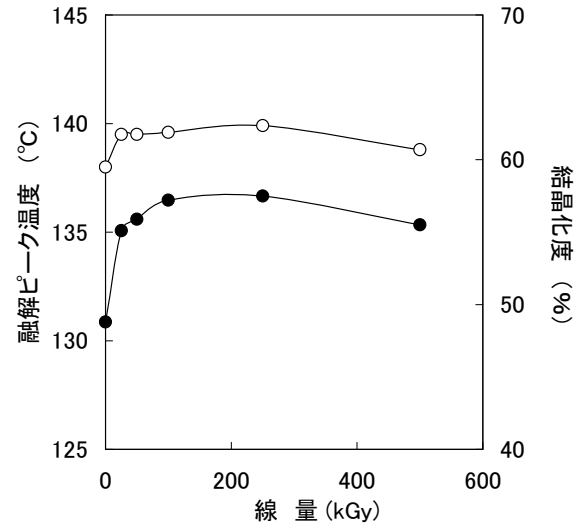


図3. DSC測定による融解ピーク温度・結晶化度の変化

ーク温度が上昇するはずである。しかし融解ピーク温度は25kGyまで上昇し、それ以降は変化量が少ないことから、架橋の影響は少ないと考えられる。ポリエチレンは架橋型の高分子に分類されているが、UHMWPEのように分子量が非常に大きな材料では架橋密度の測定が困難であり、詳しい評価は固体NMR等によって調べる必要がある。

放射線照射により結晶サイズや結晶化度が増加することは知られており、電子線照射で250kGyの線量するときUHMWPEの融解ピーク温度と結晶化度が最大となる傾向はこれまでの報告と一致している⁽⁴⁾。

4. まとめ

二重結合を持つ *trans-vinylene* の生成は、線源の種類より線量に影響し、100kGy以上の照射で生成が確認できた。*carbonyl* の増加、つまり酸化は比較的低い線量から生じることがわかった。結晶構造への影響も低い線量で生じており、100kGy以上照射してもそれ以降の変化は殆ど生じなかった。

今回の研究では、化学構造変化と結晶構造変化との関係が明確ではないので、今後100kGy以下の線量で詳細な検討を行う。

(平成20年7月2日受付, 平成20年8月21日再受付)

文 献

- (1) Kurtz SM, Muratoglu OK, Evans M, Edidin AA. *Biomaterials* 1999;20:1659-1688.
- (2) Stephens CP, Benson RS, Esther Martinez-Pardo M, Barker ED, Walker JB, Stephens TP. *Nucl Inst and Meth Phys Res B* 2005; 236:540-545.
- (3) Cook JTE, Klein PG, Ward IM, Brain AA, Farrar DF, Rose J. *Polymer* 2000; 41:8615-8623.
- (4) Lee SM, Choi SW, Nho YC, Song HH. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2005; 43: 3019-3029.