



ガンマ線照射によるポリオレフィンの結晶ラメラ構造変化

竹下 宏樹
滋賀県立大学

キーワード : ポリエチレン, ガンマ線, 結晶ラメラ構造, SAXS

1. 背景と研究目的

ポリオレフィンにガンマ線照射を行うと、主として非晶部分で分子鎖が切断されラジカルが発生する。発生したラジカルは、そのまま失活し分子切断が残る場合と、他の高分子鎖を攻撃することにより分子架橋につながる場合がある。その結果、ガンマ線照射は、ポリオレフィンの結晶ラメラ構造中における非晶部分の分子運動性を大きく変化させ、それが力学的強度や気体分子透過性に強く影響する可能性がある。

本実験では、様々な線量のガンマ線を照射したポリエチレンの結晶ラメラ構造変化を小角 X 線散乱測定により観察することを目的とした。

2. 実験内容

試料には、市販の低密度および高密度ポリエチレンを用いた。射出成形により作製した円形試料に 0.75 MGy、1 MGy のガンマ線を照射したものをを用いた。SAXS 測定は、BL8S3 において 2 台の Pilatus100K を検出器として室温で実施した。

3. 結果および考察

研究室内で別途実施した陽電子消滅寿命測定および力学物性測定により、ポリエチレンへのガンマ線照射が非晶部分の自由体積と分子運動性を低下させることが確かめられている。これは、結晶ラメラ間の非晶部分における分子間架橋が生じているためであると考えられる。

Fig. 1 に、ガンマ線照射による高密度ポリエチレンの SAXS プロフィール変化の一例を示す。 $q = 0.27 \text{ nm}^{-1}$ 付近に結晶ラメラ由来のピークが観察される。その強度は、ガンマ線照射線量増大にともない減少していくことがわかる。今回測定したすべてのポリエチレンで同様の傾向が観察された。これは、非晶領域における架橋とそれによる密度増大によるコントラスト低下によるものと考えられる。

しかし、一方でピーク位置の変化はほとんど観察されない。散乱プロフィールを逆フーリエ変換し、結晶ラメラ厚および非晶相厚を計算したが、そこでも照射線量依存性は見られなかった。

ガンマ線照射による架橋の効果は SAXS でも検出することが出来たが、ピーク強度低下をもたらす非晶相密度増加とほとんど変化しない結晶ラメラ間距離という一見矛盾する結果となった。これについて、現時点で定量的な検討は出来ていない。今後、研究室における力学物性測定や自由体積評価等、さらに必要に応じて追加の SAXS 実験を行うことにより、今後詳細に検討していく予定である。

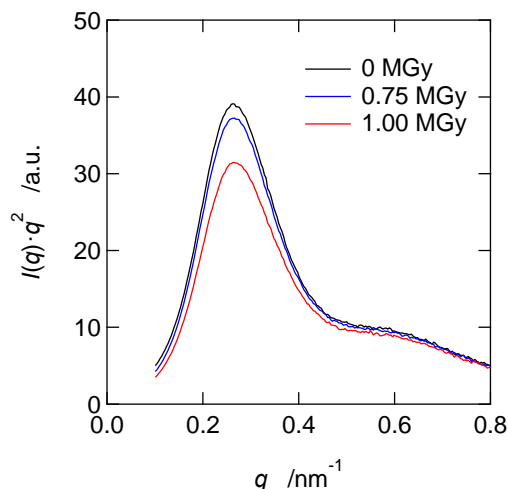


Fig. 1 γ -ray irradiation dose dependence of SAXS profiles for high density polyethylene.