

企画セッション | 部会・連絡会セッション：加速器・ビーム科学部会

■ 2022年3月17日(木) 13:00 ~ 14:30 | Ⅲ C会場

[2C_PL] 量子ビーム科学における高分子材料の展開

座長：増田 開 (QST)

[2C_PL01] イオンビームの放射線グラフト重合法への応用

*谷池 晃¹ (1. 神戸大)

[2C_PL02] 量子ビームを活用した材料創製と評価

*瀬古 典明¹ (1. QST)

[2C_PL03] レーザー駆動イオン加速研究における固体飛跡検出器の利用

*金崎 真聡¹ (1. 神戸大)

加速器・ビーム科学部会セッション

量子ビーム科学における高分子材料の展開

Polymer Material Development and Application in Quantum Beam Science

イオンビームの放射線グラフト重合法への応用

Application of Ion Beam to Radiation-induced Graft Polymerization

*谷池 晃

神戸大学

放射線グラフト重合は基板高分子材料（ポリマー）を放射線で照射し、内部に生成したラジカルを起点にして別のポリマーを接ぎ木（グラフト）する方法である。本手法で、放射線照射後単量体（モノマー）をグラフト重合することによって行う。この時、機能を持ったモノマーをグラフト重合することによって、機能性高分子材料を作製することができる。

放射線グラフト重合法に用いる放射線は電子ビームが一般的であるが、我々のグループではイオンビームを用いた研究を行ってきた。イオンビームはポリマー中の飛程が短く、LET が大きいので、試料中の局所的な部分にエネルギーを与えることができ、ポリマー中に生成するラジカルの密度が大きくなる。また、イオンビームは同程度のエネルギーの電子ビームに比べて発散が小さいので、低線量で高密度のグラフト鎖が局所的に導入することができる。

ポリマーを放射線で照射すると、水素が放出されラジカルが生成される[1]。そのラジカルは電子スピン共鳴（ESR）装置を用いて、ラジカルの種類と個数を測定することができる。グラフト重合反応が起こるラジカル種はアルキルラジカルであり、アリルラジカル、ペルオキシラジカルではグラフト反応は起こらない。十分に大きなイオンフルエンスの場合、ペルオキシラジカルが増加し、グラフト重合できない領域ができることがわかった[2]。

実験は神戸大タンデム加速器施設で行っている。基板としてポリエチレン、モノマーはアクリル酸を用いて研究を進めている。カットしたポリエチレンシートを照射ホルダーに設置し、容器を真空にして、ポリエチレン試料をイオンビームで照射する。グラフト重合は、

- ①真空中から取り出してモノマー溶液に浸潤し、グラフト重合反応を行う。
- ②イオンビーム照射後容器内にモノマーを導入し、低圧力の気相で反応させる。
- ③イオンビーム照射時に容器内にモノマーを導入し、真空中で反応させる。

の方法で行っている。グラフト鎖の導入具合は、反応前後の試料重量を測定し、増加重量を基板ポリマー重量で割ったグラフト率で評価している（重量法）。①の方法は十分なグラフト率が得られ、複数回の照射・重合反応も可能である[3][4]。ただ、グラフト鎖導入の微小な位置制御は困難である。現在主に行っている②③の手法の場合はグラフト鎖の導入量が小さいので、重量法で評価することが困難である。そこで、加速器を用いて RBS 分析を行い、酸素の密度を測定することで、グラフト率に対応した量で評価できないか検討中である。

また、イオンビームグラフト重合法の応用として、レントゲンの撮影の様に診断へ応用することができないか検討した。イオンビームが貫通する程度の分析試料をポリエチレンに重ねて照射する。ポリエチレンをグラフト重合し、着色することでポリエチレンを観測する。イオンビームが貫通する程度の試料にしか対応できないが、試料内部の空孔の観測が可能であった[5]。

本講演では、イオンビームグラフト重合法に関するこれまでの成果の概要と、最近の研究結果について報告するとともに、今後の展望についても述べる。

[1] A. Taniike, et al., J. Appl. Phys., Vol. 92, 11, pp. 6489-6494 (2002).

[2] A. Taniike, et al., Nucl. Inst. Meth. B, 331, pp. 191-195, (2014).

[3] A. Kitamura, et al., Radiat. Phys & Chem., Vol. 69, pp. 171-178 (2004).

[4] A. Taniike, et al., Nucl. Inst. Meth. B, 269, pp. 3237-3241 (2011).

[5] A. Taniike, et al., Physics Procedia 80, pp. 151-154 (2015).

*Akira Taniike

Kobe Univ.

加速器・ビーム科学部会セッション

量子ビーム科学における高分子材料の展開

Polymer Material Development and Application in Quantum Beam Science

(2) 量子ビームを活用した材料創製と評価

(2) Development of Functional Material and Evaluation Method by Quantum Beams

*瀬古 典明, 植木 悠二, 保科宏行

量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所

1. はじめに

量子ビームを高分子に照射すると、分解、架橋が起こる。そして、機能のあるモノマーと接触させればその機能を持った高分子側鎖が形成される。高分子鎖同士が絡まれば架橋、伸長すればグラフト重合となる。これらは、同時に起こるので、細かなことを言わなければ、いずれの反応も分けて考えることはなく利用できる。私たちはこれまでに、分解、架橋、ちょっと工夫してグラフトが同時に起こる現象を利用して、様々な機能性材料を開発してきた。本発表では、量子ビーム技術を巧みに利用して材料を開発してきた成果とその評価法について紹介する。

2. 架橋・グラフト重合

2-1. ブリード抑制効果

これまでに放射線グラフト重合法を活用して、低摩擦性を示すシリコーンゴム（以下、シリコン）の表面改質に取り組んできた。シリコンは耐熱性、耐候性など優れた特性をもつことから汎用材料や特殊部材など、広範にわたり利用されているが、従来のシリコンは、ゴム内部の低分子成分が表面にしみ出やすく、その滲出成分が他部材を汚染することが問題の一つとなっていた。そこで、ゴムの表面層のみの架橋密度を高め、撥水成分のしみ出しを抑えることが可能なバリア層を形成させ、ゴムの柔軟性とブリード抑制効果を兼ね備えることができれば、新たなシリコンを開発できるという着眼で研究を進めた。まず、電子線架橋により形成したシリコン表面層の効果を調べるため、熱架橋と電子線照射による架橋を複合的に活用するというアプローチにより検討を進めた。初めに、未架橋のシリコン、熱架橋剤、及び電子線架橋助剤をよく混ぜ合わせ、次いで、混ぜ合わせた原料を加熱して、熱架橋剤によりゴム全体に大きな網目構造を形成させた。最後に、ゴム表面に電子線を照射して、ゴム表面層のみの架橋密度を向上させて表面バリア層を形成させるという、3つの工程で実施した。Fig.1 に線量が及ぼすシリコンの膨潤率、及びゴム表面硬度への影響を示す。線量の増加に伴い、膨潤率は低下し、その一方で、表面硬度は向上した。これは、ゴム表面層に形成された架橋層の硬化によるものであり、線量が増加するにつれて表面架橋層の架橋密度が増加したためと考えられる。また、電子線の加速電圧を変化させることにより、表面架橋層の厚みを自在に制御することがわかった。特に、電子線の浸透深さが 100 μm 程度となる加速電圧 90 keV の電子線を用いた場合は、ゴム内部が柔らかく、表面が硬い新しいシリコンを作ることができた。さらに、表面架橋層による滲出成分抑制効果について接触角を調べることで評価した結果、未照射のシリコンの接触角が 72° であったのに対し、表面架橋型シリコンは 55° となり、大幅に改善できたことがわかった。また、電子線照射後の表面バリア層の硬さは、電子線照射前の 1.3 倍に向上し、従来品の約 4 倍の引張力の耐性に向上させることができた。

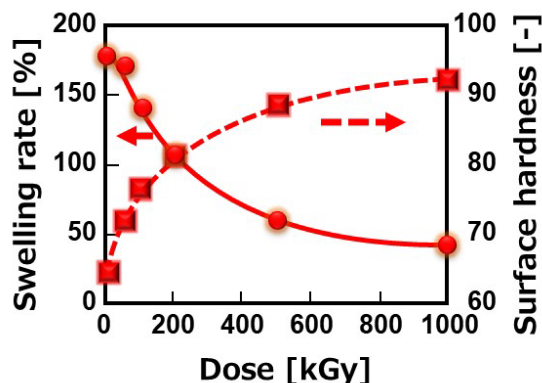


Fig. 1 Effect of irradiation dose on swelling rate and surface hardness of surface crosslinked silicone rubber.

2-2. 繊維状素材の吸着効果

量子ビームを用いたグラフト重合は、汎用の素材の特性を保持したまま、目的の機能を付与できる特長を有している。その利点を活用し、比表面積の大きい細い繊維状素材を基材として適用すれば、粒子状素材と比較して対象物を高速に取り除くことができる。吸着材として利用する場合、材料には高速通液のほか、対象物に対して選択性が高く、高容量であることが求められる。我々はこれまでにこの特長を活かし、対象となる金属に対して選択性のある低分子の吸着官能基を繊維に固定化した様々な吸着材を開発してきた。

一般に低分子化合物の吸着選択性は、グラフト重合により高分子基材に固定化しても、そのまま性質を保持できると言われている。しかしながら、クラウンエーテルのように、吸着基自体が大きい場合、固定化することで自由度に制限が出て、アフィニティーが著しく低下することがある。そこで、私たちはアフィニティーを維持した高分子吸着材を開発するため、溶媒抽出剤の選択性が高いという性能に着目した。溶媒抽出剤は、原子力産業で多く使われており、油及び水中で安定な構造をとる必要があり、構造上余計な側鎖が含まれていないケースが多い。一方、側鎖がないと結合部位が少ないため、グラフト重合には極めて不利である。それは、グラフト重合に利用できるモノマーには、基材と化学結合するビニル基などの結合部位を有していることが望ましいからである。ここで、私たちは、溶媒抽出剤として有望な 2-エチルヘキシル 2-エチルヘキシルホスホネート (EHEP) の長鎖アルキル基に着目し、この部位を利用した固定化法を検討した。まず、このアルキル鎖と高分子基材を固定化するため、基材側の足場となる側鎖に疎水性の高いメタクリル酸オクタデシルをグラフト重合により高分子化し、EHEP の長鎖アルキル基との疎水性相互作用による固定化を図った。その結果、EHEP の欠落がない状態で固定化できたことに加え、EHEP がもつ初期の吸着選択性を維持できることがわかった。得られた EHEP 型の吸着材を用いた評価では、希土類元素の一つである Dy の選択性を向上させることが可能となった。

次に、使用済燃料の再処理工程で発生する廃溶媒中の核燃料物質 (Th、U) を分離する目的で、予め対象金属を吸着材中に吸着させた状態で架橋重合させ、金属に適した鑄型構造を取り入れた吸着材の開発を進めた。例えば、酸性水溶液中に溶存する Th を対象にした高選択な吸着材の開発では、吸着材の骨格となるグラフト鎖と吸着基の両機能を備えた 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸リン酸をモノマーとして選定し、このモノマー溶液中にトリウムイオンと 5%ジビニルベンゼンを混合させた状態でγ線を照射した。重合後は、高分子鎖中に取り込まれた Th を酸で抽出した後、Th(IV)/U(VI)の共存溶液で評価した。その結果、対象とする酸性条件下で Th(IV)は U(VI)に対して 10 倍の選択性を有することがわかった。また、同様の手法により吸着基と架橋密度を制御することで、Cu と Pb を分離できる結果も得られている (Fig.2)。

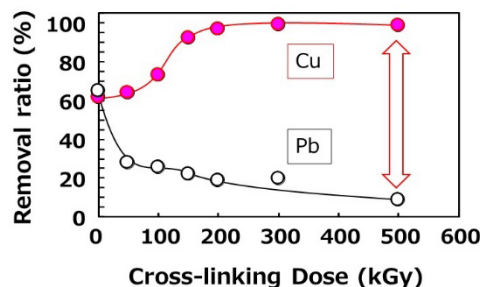


Fig. 2 Removal ratio of Cu^{2+} and Pb^{2+} from crosslinked amine-type adsorbents of various degrees.

3. グラフト鎖と吸着構造の評価

Cr(VI)を対象にした吸着材開発において、吸着基としてアミド型誘導体を選定することで、Cr(VI)六価クロムを吸着除去するだけでなく、吸着材内で無害な Cr(III)に還元させることができた結果がある。この吸着材の構造を把握するためには、汎用の分析機器では得られる情報が少ないことから、Cr(VI)を連続して通液しながら吸着している状態で、放射光 XAFS を用いて吸着時のその場観察を行った。その結果、Cr の価数が徐々に変化し、吸着 1 時間以内に還元されていることを突き止めることができた。

そのほか、福島復興に貢献するために開発した Cs 捕捉用の吸着材開発において、Cs の選択性を評価する手段として、Cs のポジトロン放出核種である Cs-127 を製造し、PET 撮像により評価した結果についても併せて紹介する。

*Noriaki Seko, Yuji Ueki and Hiroyuki Hoshina

QST Takasaki.

加速器・ビーム科学部会セッション

量子ビーム科学における高分子材料の展開

Polymer Material Development and Application in Quantum Beam Science

レーザー駆動イオン加速研究における固体飛跡検出器の利用

Application of Solid State Nuclear Track Detectors for Laser-driven Ion Acceleration Experiments

*金崎 真聡

神戸大学大学院海事科学研究科

1. はじめに

CR-39 に代表されるエッチング型固体飛跡検出器は、中性子個人被ばく線量計や宇宙線計測用素子として用いられている。特に、X 線や電子線に感度を示さず混成場においてもイオンのみを検出可能であるという特性を生かして、レーザー駆動イオン加速研究に幅広く適用されている。高強度レーザーと物質の相互作用によるレーザー駆動イオン加速研究では、近年、レーザーの高強度化やターゲットの改良に伴い、100 MeV に迫る陽子線や高エネルギー重イオンの加速に成功している。理論研究においては、様々なイオン加速メカニズムが提唱されており、例えば、固体薄膜を利用するシース場加速では、従来型加速器では到達不可能な $\text{MV}/\mu\text{m}$ ($=\text{TV}/\text{m}$) 程度の加速電場が生成するとされている[1]。その他、放射圧や衝撃波による加速メカニズムを利用すればサブ GeV 級のイオン加速が可能とされており、レーザー駆動イオン加速による加速器装置の大幅な小型化、省エネルギー化が期待される[2,3]。

その一方で、レーザー加速イオンの計測手法については、未だ確立されたものが少ない。これは、レーザープラズマ中でイオンとほぼ同時発生する高エネルギー電子線や X 線が検出器に対して深刻なノイズとなり、通常の加速器ビーム診断等に用いられる検出器の多くが適用困難となるためである。加えて、発生するイオンのエネルギースペクトルは加速器のように単色ではなく幅広い白色スペクトルであること、使用するターゲット物質によっては複数のイオン種が同時加速されることも一因である。しかしながら、より高エネルギーかつ高品質なイオンビーム発生のためには、加速メカニズムを明らかにすることが重要であり、そのためには、加速されたイオンのエネルギースペクトルや空間分布を高精度に評価する必要がある。

2. 固体飛跡検出器を用いたレーザー加速イオン計測

レーザー加速イオン計測において重要なことは、エネルギースペクトルを明らかにすることとイオンの空間分布を明らかにすることである。即ち、イオンのエネルギースペクトルを二次元的に計測する必要がある。そこで、一つ一つのイオンの飛跡を化学エッチング処理により、エッチピットとして光学顕微鏡下において観察可能な程度に拡大するエッチング型固体飛跡検出器は、エッチピットの分布からイオンの空間分布を明らかにできるだけでなく、エッチピット開口部形状からそれぞれのイオンに対して入射エネルギー等の情報を得ることができるため、先述のように、レーザー加速イオン計測に幅広く適用されており、最も信頼性の高い検出器として利用されている[4]。

例えば、レーザー加速陽子線の計測には、エッチング型固体飛跡検出器の中で最も感度が高いポリアリルジグリコールカーボネート（商品名：CR-39）に階段状のエネルギーフィルターを組み合わせた計測が実施されており、高精度なエネルギースペクトル計測に成功している[5]。また、CR-39 と適切な散乱体を積層したスタック型検出器が開発されており、特に高エネルギー陽子線の発生が期待される水素クラスターターゲットを用いたイオン加速実験に用いられている。また、固体薄膜であるグラフェンを用いたイオン加速実験では、閾値の異なる検出器を組み合わせた計測が行われている。グラフェンは炭素のみから構成されているが、加速されるイオンは炭素イオンのみではなく、表面に不純物として付着している水に由来する陽子線や酸素イオンも同時に加速される。そこで、最大 20 MeV の陽子線飛跡をエッチピットとして可視化するタイプの CR-39 に加え、炭素イオンより重いイオンにのみ感度を示すポリカーボネートと酸素イオンより重いイオン

にのみ感度を示すポリエチレンテレフタレートを組み合わせた計測が行われ、複数のイオン種が同時に加速される場において、陽子や酸素イオンに比べて炭素イオンが優位に加速されていることが示された[6]。

一方で、写真フィルム的一种であり、放射線の飛跡を現像によって可視化する原子核乾板もレーザー加速イオン計測に適用されている。原子核乾板はエッチング型固体飛跡検出器と異なり、電子線の飛跡も可視化されることから、レーザー駆動イオン加速実験に適用するためには、その感度を調整する必要がある。これまでに、現像条件により感度を調整することで、水素クラスターターゲットから加速された陽子線のエネルギースペクトル取得に成功しており、CR-39 による計測結果と良い一致を示している[7]。また、CR-39 では計測不可能な数百 MeV 級の陽子線の飛跡も可視化されることから、原子核乾板と散乱体を積層したエマルジョンクラウドチャンバーを用いたレーザー加速陽子線計測手法も開発中である。

本発表では、固体飛跡検出器の基本特性を説明するとともに、レーザー駆動イオン加速実験における固体飛跡検出器の適用例をいくつか紹介する。

参考文献

- [1] A. Macchi et al., Rev. Mod. Phys. 85, 751 (2013).
- [2] A. Higginson et al., Nat. Commun. 9, 724 (2018).
- [3] R. Matsui et al., Phys. Rev. Lett. 122, 014804 (2019).
- [4] M. Kanasaki et al., (2020) Progress in Ultrafast Intense Laser Science XV. Topics in Applied Physics, 136. Springer, Cham.
- [5] M. Kanasaki et al., High Energy Density Phys. 37, 100852 (2020).
- [6] T. Hihara et al., Sci. Rep. 11, 16283 (2021).
- [7] T. Asai et al., High Energy Density Phys. 32, 44-50 (2019).

*Masato Kanasaki

Kobe Univ.