

特 集 論 文

電子線照射技術の工業利用

EB processing for industrial applications

中 井 康 二* 貴 家 恒 男*
K. Nakai T. Sasuga
坂 本 修*
O. Sakamoto

概 要

電子線照射技術は、高分子の架橋、塗料の硬化、グラフト重合など様々な分野で、身近な材料改質技術として新製品の創出に寄与している。

今回、電子線照射技術を用いて材料改質をする際に必要な基礎技術と工業利用の現状などについて報告する。

Synopsis

Electron Beam (EB) processing is a very convenient tool for the modification of polymer materials through crosslinking, curing and grafting reaction process, and it is expected to improve product quality or to contribute new products.

This report includes a recent progress of EB processing technology to improve material properties in the industrial applications and also describes required basic technical points.

1. まえがき

電子線照射装置(EB装置)は、高分子の架橋、塗料の硬化、グラフト重合、崩壊、殺菌・滅菌、環境分野など様々な分野で利用されている。このように電子線照射技術は、今日では特殊技術ではなく身近な改質技術として新製品の創出に寄与している。

ここでは、これからEB装置を利用する方々の一助となるべく、電子線照射技術の基礎と工業利用例の概要について述べる。

2. 放射線の種類と特徴

放射線は 線やX線などの電磁波放射線と高速の電子・陽電子、高速の水素イオン・ヘリウムイオン、さらに重い原子のイオンなどの粒子放射線に大別される。また、電荷を持たない高速の中性子も分子を励起したりイオン化したりするので粒子放射線の仲間である。

工業利用には電子線とCo-60 線が主に使用されている。両者は表1に示すような特徴を持っており、用途に合わせて使い分けている。

表1 放射線利用における 線と電子線の特長

	Co-60 線	電子線
透過力	大：200mmの水を通過すると半減	小：1MeV電子の飛程は水中で約4mm
線量率	最大10kGy/h	10kGy/sも工業的に可能
用途	主に殺菌・滅菌、グラフト重合 材料改質	主に材料改質、グラフト重合 硬化、殺菌・滅菌
その他	線量率の管理が必要、廃棄が困難	電源OFFで放射線ストップ

*(株)NHVコーポレーション

3. 電子線と線の電離・励起作用⁽¹⁾

高エネルギーの電子が物質中を通過するときのエネルギー損失は原子核との相互作用と媒体分子の核外電子とのクーロン力を介した非弾性散乱によるが、電子のエネルギーが 1MeV 程度の際は、炭素や水素などの軽元素で構成されている有機化合物では原子核との相互作用は無視でき、エネルギー損失は核外電子とのクーロン相互作用がほとんどであると言って良い。この相互作用によりエネルギーの高い二次電子を発生させ、これが媒体分子をイオン化したり電子励起させたりする。

線が物質を通過するときには、Compton 散乱、電子対生成、光電効果と呼ばれる過程で多数のエネルギーの高い二次電子を発生させる。この二次電子は高エネルギー電子と同様に、周りの分子をイオン化したり、励起したりして反応活性種を生成させる。ごく初期の過程は異なるが、線の作用も高エネルギーの電子の作用にほかならない。電子線および線の物質との相互作用を図 1 に概念的にまとめた。

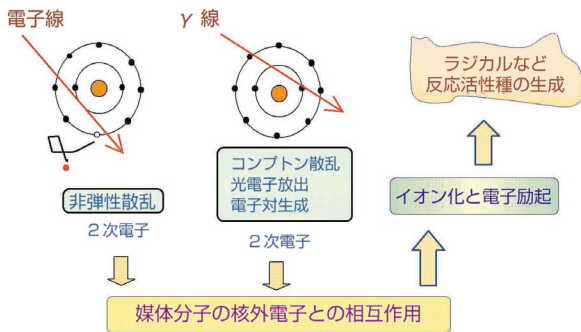


図 1 線および電子線と物質との相互作用の概念

4. 放射線照射で誘起される初期のイベント

金属や無機物質では、それを構成する原子がどんな結晶を作っているかにより物性が決定される。放射線照射を受けると結晶格子にある原子が電子的に弾き出され、結晶欠陥が生じる。欠陥が少ない時には、機械特性などの巨視的な性質は変化しない。欠陥がある閾値を超えると、機械的特性などマクロな性質に影響を与えるようになる。弾き出しの効率は高くないので、放射線には安定な材料である。

有機材料は炭素、酸素、水素などの軽元素が共有結合で結びついており、そのつながり方により物性が支配されている。この結合は放射線に敏感に反応してイオンやラジカルなどの反応活性種が生成し、図 2 に示すような色々な反応が起こる。

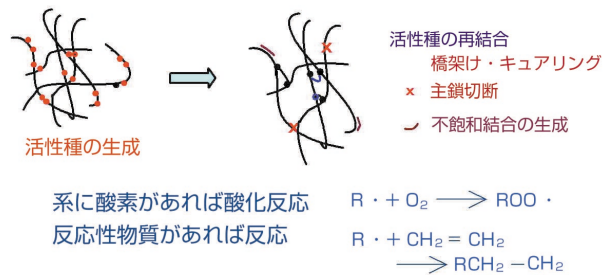


図 2 初期過程に続く主な反応

5. 架橋型と崩壊型

放射線照射により誘起される反応のうち分子鎖切断と架橋が種々の物性に影響を及ぼす。古くから、架橋が優先的に起こる架橋型高分子と主鎖切断が優先的に起こる崩壊型（切断型）高分子の分類がなされている。代表例を表 2 に示す。

架橋型か崩壊型かは分子構造に依存する。一例として、図 3 に示すような架橋 / 崩壊と分子構造との経験的な関係が得られている⁽²⁾。

表 2 代表的な架橋型 / 崩壊型高分子

架橋型高分子	崩壊（切断）型高分子
ポリエチレン	ポリテトラフルオロエチレン
ポリスチレン	ポリメチルスチレン
ポリプロピレン	ポリイソブチレン
ポリフッ化ビニリデン	ポリアクリロアミド
ポリメチルアクリレート	ポリメチルメタクリレート
ポリ塩化ビニル	ポリカーボネート
ポリブタジエン	ポリオキシメチレン
天然ゴム	ポリアラニン
ビニルアルコール	セルロース
ポリアミド	DNA

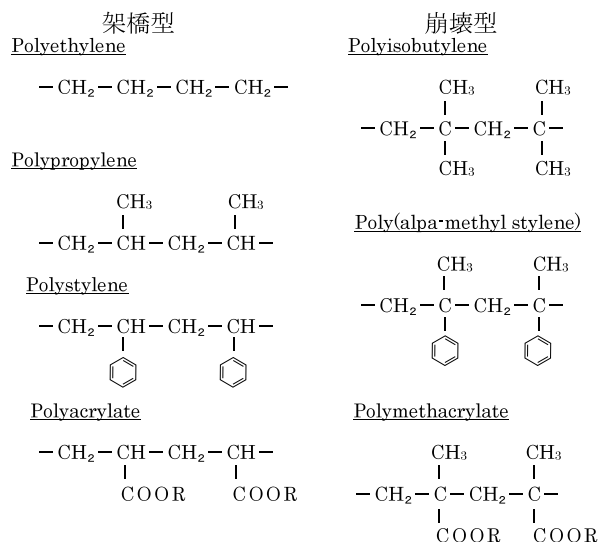


図 3 架橋型と崩壊型の高分子の典型的な分子構造例

位の炭素に一個のメチル基を持つポリプロピレンは架橋型に分類されるが、2個のメチル基を持っているポリイソブチレンは主鎖切断が優先して起こる。ポリアクリレートは架橋型であるが、位にメチル基を持つポリメタクリレートは崩壊型である。このように置換基がついた炭素原子の電子状態に支配され架橋/崩壊の確率が変化する。

ポリエチレンは架橋が優先的に起こるが、水素を全てのフッ素に置き換えたポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は崩壊だけが起こる。プロピレンと四フッ化エチレンの交互共重合体は架橋型であることを考えると、C-HとC-Fの電子状態の違いだけではなく、大きなフッ素原子を持つPTFE分子鎖の撓み難さも架橋/崩壊の確率に大きな効果を及ぼしていることが分かる。分子構造を知れば、これらの知見の蓄積に基づき、架橋が優先して起こるか崩壊が優先的に起こるかを類推することができる。

6. 電子線架橋技術

6.1 各種ポリエチレンの放射線架橋

典型的な架橋型高分子であるポリエチレンは最も単純な繰り返し単位を持っているが、重合条件を変えることで分子量や分岐構造を変化させることができ、多様な分子構造の重合体を合成できる。構造の違いは熔融成型過程に影響を及ぼし、固体構造とそれに支配されるマクロな物性を変化させる。

分子構造が異なるポリエチレンを同じ条件で照射し、同じ条件で照射効果を評価した結果が報告されている⁽³⁾。得られた結果は、結晶性高分子の放射線架橋の基本的な特質を示しており、PEEKや熱可塑性ポリイミドでも同様な結果が得られている。

表3に示す特性のポリエチレンのインフレーションフィルム試料(厚さ約100μm)に対して、放射線酸化が起こらない線照射(窒素気流中、線量率8kGy/h)を行い、ゲル分率の測定、引張り試験、DSCを用いた熱分析を行った。なお、酸化防止剤等の添加物は含まれていない。

表3 実験に使用したポリエチレンフィルムの特性

名称	種別・重合法	粘度平均分子量	密度 g/cc	融解熱 J/g	結晶化度* %
A	超高分子量	2 × 10 ⁶	0.935	151.9	53.0
B	高密度(チグラー法)	1 × 10 ⁵	0.954	166.8	58.2
C	同上	2 × 10 ⁵	0.956	177.6	61.9
D	高压法低密度	4 × 10 ⁴	0.923	98.9	36.0
E	ブテン1との共重合	1 × 10 ⁵	0.923	87.6	30.6
F	4メチルペンテンとの共重合	8 × 10 ⁴	0.922	82.6	28.8

*: 融解熱量から計算(結晶化度100% = 286.8J/g)

6.1.1 分子構造と架橋効率

図4に試料A、B、D、E、Fについてのゲル分率の線量依存性を示す。試料BとEについては膨潤率の線量依存性も併記した。

超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)Aと密度がほぼ同程度で分子量が小さいD及びFを比べると、分子量が大きいほど低い線量で高いゲル分率に到達する。これは初期の分子量が大きければ、架橋点がわずかに生成するだけで巨大分子になり、溶解しにくくなるためである。

高密度ポリエチレン(HDPE)Bと低密度ポリエチレン(LDPE)Eの比較から、分子量が同じであれば密度が小さいほど(結晶化度が低いほど)ゲル化しやすいことが分かる。結晶に組み込まれた分子鎖にラジカルができて、結晶領域では分子鎖の運動が束縛されているため、架橋に関与しにくいと考えられている。

架橋密度の指標である膨潤率の線量依存性は、試料BとEとでほぼ同等と見なせる。このことは、橋架けて溶媒に溶けなくなった部分での架橋密度は両者で同じであることを意味する。非晶の少ないHDPEではLDPEに比べて、架橋部分と未架橋部分の分布が多少まばらになっていることが示唆され、後述するように機械的特性の変化にも影響を与える。

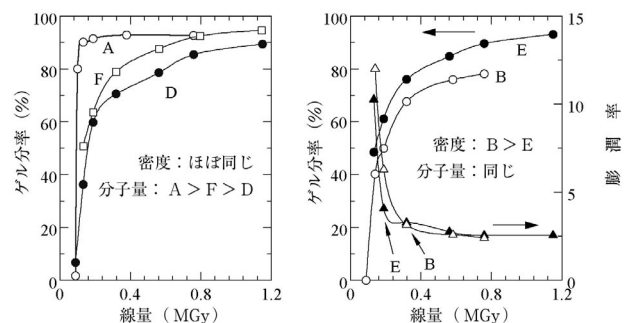


図4 試料A、B、D、E、Fについてのゲル分率と膨潤率の線量依存性

6.1.2 機械的特性変化

図5に、窒素気流中で照射したLDPE試料Dを200mm/minと言う比較的早い引張り速度で試験したときの伸度-ロード曲線(S-S曲線)の変化を示す。未照射試料は降伏点を過ぎるとネッキングしながら伸び続け、伸度700%程度で破断する。これに対して、照射試料では線量が高くなるにつれて降伏後のロードが大きくなり、引き延ばすのには大きな力が必要になることが分かる。他方、破断までの伸びは線量と共に小さくなる。

図5は代表的な例であって、ネッキングして伸びる結晶性高分子でも、そうでない非晶性高分子でも、放射線架橋が起こると、降伏点を越えた領域で強度が大きくなり、破断伸びが小さくなるのが一般的である。

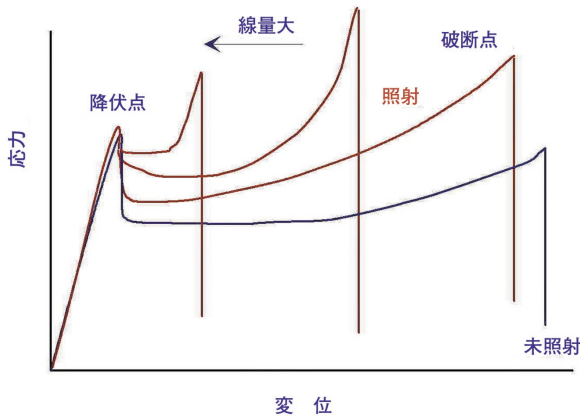


図5 非酸化系照射におけるLDPE試料Dの照射によるS-S曲線の変化

図6にUHMWPEを除いた試料のヤング率と降伏点強度の線量依存性を示す。HDPE試料Bと試料Cではヤング率及び降伏点強度は線量と共にやや大きくなるが、その増分はヤング率で4%、降伏点強度で10%程度である。LDPEでは高圧法(D)であっても共重合型(E、F)であっても弾性限界内での引張り特性は照射によりほとんど変わっていない。

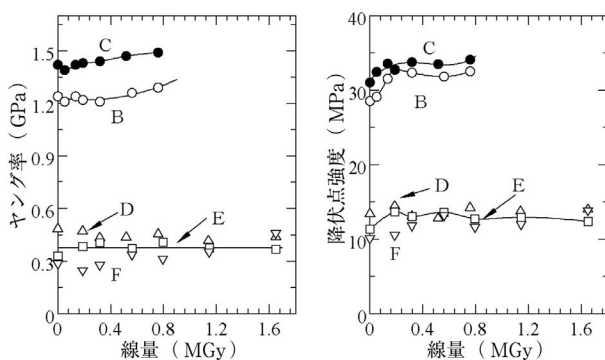


図6 非酸化系照射におけるヤング率と降伏点強度の線量依存性

HDPEとLDPEにおける放射線照射による力学特性変化の違いは非晶の量によると考えられる。LDPEでは“領域”と呼んでも良い非晶域が存在する。そのため非晶域に架橋点が生成しても、応力に応じて変形できる。これに対して、HDPEでは結晶界面に存在するタイチェーンやヘアチェーンが非晶

を形成しているため、ここに架橋が生成すると結晶と結晶が動きにくくなり、変形するのに余分な力が必要になるのでヤング率と降伏点強度が増大すると考えられる。

高分子材料をフィルムや成型品として利用するときには、ゴム系の材料を除き弾性限界内の機械的特性を使っている。図6の結果だけを見ると、ポリエチレンを放射線架橋しても、室温での実用特性が格段に改善されるわけではないと言えそうである。そうであれば、室温での機械特性に対して放射線架橋はそれほどメリットがないことになってしまう。S-S曲線の囲む面積は破断までに消費されるエネルギーに対応する。図5の結果は、架橋が生成すると引き延ばすのに大きな力があるようになることを示しており、弾性限界を超える大きな力がかかってもダラダラと伸びないで持ちこたえられることを意味する。これは、“LDPEを放射線架橋してもHDPEにはならないが、弾性限界を超える応力がかかってもそれを受け止めるタフな材料に変身する”と言い換えることができる。

大きな力が加わったときにどこまで耐えられるかも高分子を利用する上で重要な要素である。破断強度と破断伸びの線量依存性を図7に示す。

LDPE試料D、E、Fの破断強度は800~1000kGyの照射でHDPEのそれに匹敵するまで大きくなり、その後低下する。高線量域での強度の低下は、ピークを与える線量を境に主鎖切断が主に起こるようになるなど機構が変化することを意味するのではない。架橋密度が大きくなると応力に対する応答速度が遅くなり、応力集中による破断が起こりやすくなる。そのため、見かけ上破断強度が低下したと解釈できる。

HDPE試料B、Cの破断強度は一旦低下した後増大する傾向を示す。これも非晶の量と質がLDPEと違うことによるものである。破断伸びはLDPEでもHDPEでも線量に対して単調に低下するが、HDPEの方が線量に対する低下の度合いが大きい。

主鎖切断が起きて、架橋が起きて、破断伸びは線量と共に単調に低下するのが一般的である。そのため、放射線環境で使用される高分子材料の耐放射線性の尺度として、破断伸びがある閾値に到達する線量、例えば伸びが半分になる線量、が採用されることが多い。ちなみに、伸び半減線量は、HDPEで約250~310 kGy、共重合のLDPEでは約600~800kGyである。この尺度に基づけば、放射線酸化が起こらない条件での耐放射線性はLDPEの方が高いということになる。

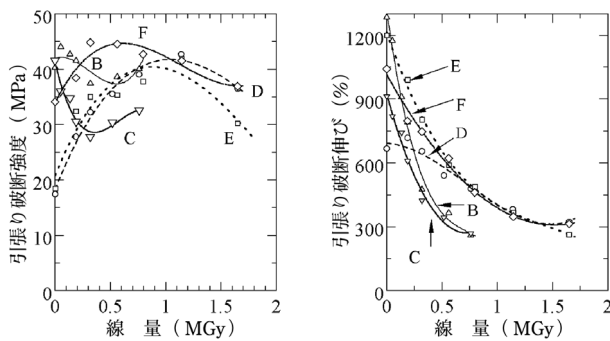


図7 試料B、C、D、E、Fの破断強度と破断伸びの線量依存性

6.1.3 照射温度の影響

照射温度が高くなると架橋効率が高くなるのが色々な高分子で知られている。LDPE (Ube-C520N) を150~360 の温度範囲で真空中 線照射したときのゲル化線量Dg、架橋のG値G(x)、切断のG値G(s)とG(x)の比を表4に示す⁽⁴⁾。

照射温度が高くなるにしたがいゲル化線量は低下し、架橋のG値は大きくなる。また、は照射温度220 までは漸増している。このことは、照射温度が高いほど架橋も促進されるが、切断はそれ以上に促進されることを意味している。HDPEについての120 までの実験結果でも同じ傾向が得られている。

表4 種々の温度で真空中 線照射したLDPE(Ube-C520N)の解析結果

温度 ()	30	100	150	220	300
Dg(kGy)	42	27	16	8.5	5.6
G(X)	1.4	2.3	3.7	7.2	15.9
	0.44±0.21	0.48±0.10	0.50±0.08	0.56±0.11	1.61±0.06

Dg: ゲル化線量 : G(S)/G(X)

220 まで はほぼ 0.5程度であるが、300 では1.6と大きくなり、切断の確率が急激に高くなる。この温度では、架橋のG値もきわめて大きくなっているため、室温照射の場合とは違った架橋構造となっている可能性がある。また、320 では切断だけが起きることが報告されている。

図8 に密度 0.955のHDPEと密度0.921の低密度ポリエチレン (LDPE) に真空中で30、50、80、120、150 で 線照射を行い、照射後直ちに30 で7日間、80 で2日間、150 で2時間の熱履歴を真空中で与えた結果を示す⁽⁵⁾。

30 照射ではLDPEのゲル分率はHDPEのそれに比べて高い。前述したように結晶化度が低いほどゲ

ル化し易いことに対応する。30 で照射したHDPEを照射後150 の熱履歴を与えると、ほぼLDPEのゲル分率に近づく。HDPEでは結晶中にトラップされていたラジカルが結晶の融解と共に再結合して架橋が生じたためである。また、同じ熱履歴でLDPEのゲル分率も漸増する。傾向自体は弱くなるが照射温度が80 まではこの傾向が続き、120、150 照射ではHDPEとLDPEの間で差がなくなる。80 以上では前述のように結晶界面での分子鎖の運動の開始、さらに高温では融解により架橋の確率が増えたためと考えられる。

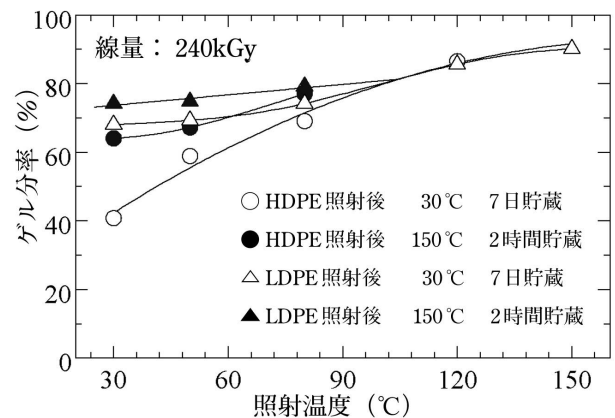


図8 種々の温度で240kGyしたときのゲル分率と、照射後の熱履歴の効果

6.1.4 照射後の熱履歴による物性変化⁽⁶⁾

図9 にHDPE の未照射試料及び758kGyと大線量照射した試料のDSCサーモグラムを示す。両者のピーク温度及び熱量に全く変化がないと見なせる。

照射のみでは結晶部分に存在する分子鎖の架橋や切断はほとんど起こらないので、照射だけでは結晶性や結晶化度の変化はほとんど起きていないためである。

しかし、一旦融解した後、冷却し再結晶化をさせると図10に示すように融点と融解熱量の低下などの熱的な変化が起こる。これは、再結晶化過程で非晶部分にできた架橋点再結晶化を妨げた結果である。

この現象はほとんどの結晶性高分子に見られるものであり、放射線架橋した製品が融点に近いあるいはそれを越えた熱履歴を受けると、結晶構造が変わり、その結果初期とは違った物性の材料になることを意味している。照射後融解までの熱履歴を受けた材料の機械特性の変化についての報告を見つることができなかったが、使用環境によってはあらかじめ熱処理しておく必要があるのかも知れない。

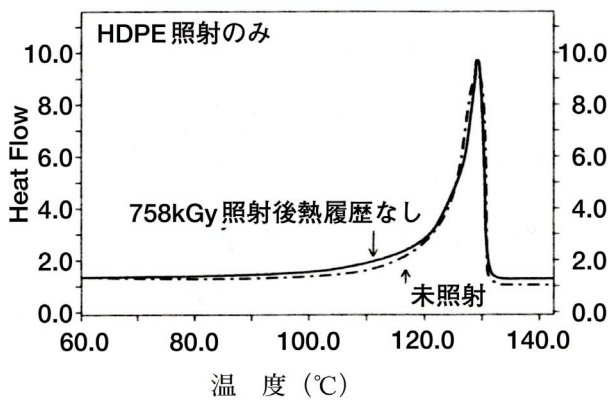


図9 HDPEの未照射と758kGy照射試料のDSCサーモグラム

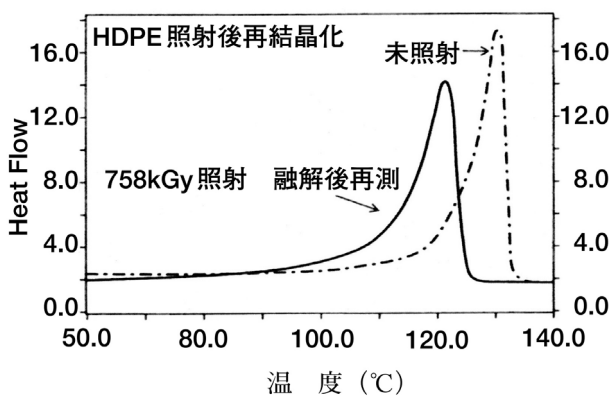


図10 一旦融解し、16 /minで冷却した後再測定した結果

6.2 架橋による物性改善の概念

化学架橋と放射線架橋における最大の相違点は、架橋温度にある。過酸化物架橋でもシラン架橋でも融点直下あるいはそれ以上で架橋反応を起させるので、ポリエチレンなどの結晶性ポリマーでは融点以上で架橋が進行する。したがって、架橋終了後室温に戻る時の再結晶化過程は架橋点の影響を免れることができない。そのため、架橋前の結晶性・結晶化度とは違った製品となる。これに対して、放射線架橋は室温あるいはそれよりも少し高い温度で行われるのが普通であり、照射前の結晶性・結晶化度と大きく変わらない製品となる。

これまでのポリエチレンの結果を踏まえて、化学架橋と放射線架橋により結晶性高分子の機械的・熱的性質がどう変わるかを概念的に図11に示す。

縦軸の特性値とは弾性率、降伏点強度、破断強度などである。融点直下あるいはそれ以上の温度で架橋反応を行う化学架橋では、反応が終了し、室温に戻す過程で生成した架橋点により結晶化過程が影響を受け、融点も低下し、 T_g 以上での強度が低下する。架橋物では融解温度以上でも架橋点が分子鎖の流動を阻害す

るので、変形流動が抑えられ、ある程度の力学的特性を維持して、実使用温度を高めることができる。

これに対して室温付近で架橋反応が起こせる放射線架橋の場合は、非晶領域にある分子鎖だけが架橋反応にあずかるので、ガラス転移温度は僅かに上昇するが、結晶の融解温度はほとんど変わらず(図9参照)したがって強度変化も少ない。

融解温度を超えても、架橋点が邪魔をして分子鎖の流動を抑える。そのため変形流動を受けず、ある程度の力学的特性を維持し、実使用温度を高めていることは化学架橋と同じである。架橋終了時には右の図の実線で書いた状態になっているが、一旦融解までの熱履歴をうけると、架橋点が再結晶化を妨げるので、再結晶化過程が阻害され結晶の融解温度は下がってしまう(図10参照)。そのため、特性値の温度依存性は化学架橋した場合に近くなる(左の図の実線)。前述したように、放射線架橋物の実使用に当たって注意すべき点である。

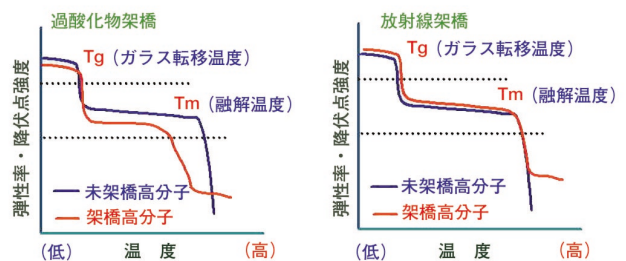


図11 結晶性高分子の性質に及ぼす化学架橋と放射線架橋の効果の概念図

6.3 放射線架橋助剤

放射線照射により架橋のみ、あるいは切断のみが起こる高分子は少ない。架橋型高分子に分類されていても架橋と同時に切断も起こるのが一般的である。放射線架橋の効率をあげ、分子鎖切断やガス発生など他の副反応を抑える目的で、1分子中に2コ以上のビニル基など反応性基を持つ多官能性モノマー (Polyfunctional monomer, PFM) が架橋促進剤 (助剤) として使用される⁽⁷⁾。代表的なPFMとその機構を図12に示す。

PFMによる促進機構については、高分子鎖に生成したラジカルにPFMの二重結合が反応し、まだ残っている二重結合を通しての橋かけが起こると考えられている⁽⁸⁾。単純な放射線架橋であれば、C-C結合で橋架けするが、架橋助剤を用いた場合には架橋点間に異種分子が入ることになる。そのため、架橋後の耐熱性が架橋助剤の耐熱性に支配されてしまうこともある。実使用に当たっては注意すべき点であろう。

代表的な架橋促進剤

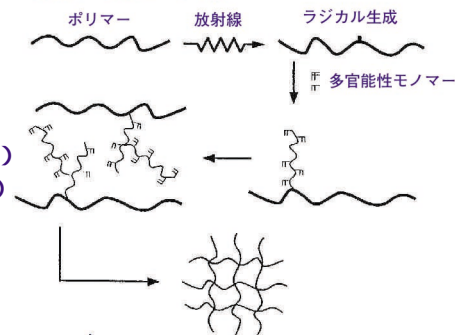
2官能

- 1,3-ブチレンジオールジメタクリレート (BG)
- 1,3-ブチレンジオールジアクリレート (BGA)

3官能

- トリメチロールプロパントリメタクリレート (TMPT)
- トリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA)
- 成形温度の高いエンブラ用
トリアリルイソシアヌレート (TAIC)

橋架け促進の機構



PFMのポリマーへのグラフト ⇨ PFMの残りC=Cを通しての架橋

図12 代表的なPFMとその機構

架橋促進効果の例を図13に示す。ポリプロピレン (PP) は50kGy程度の放射線照射で放射線劣化してしまう高分子であるが、架橋助剤を用いると架橋が優先的に起こり、耐熱性が高くなる。ポリ塩化ビニルなどの種々の高分子で実用的に用いられている。

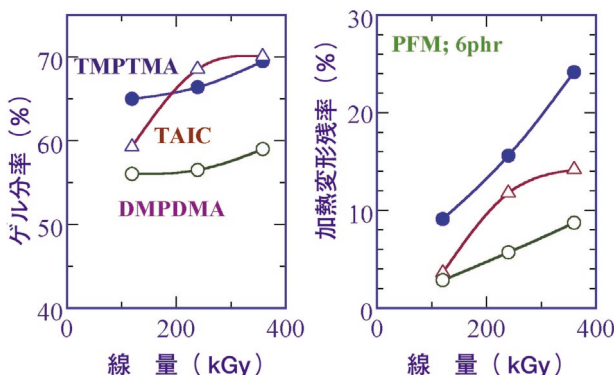


図13 TMPTMA、DMPDMA、TAICを 6phr 添加したランダムPPの架橋特性と耐熱性

6.4 線質の相違(電子線架橋とガンマ線架橋)

3項で述べたように、ごく初期段階における放射線と有機物との相互作用は電子線とγ線とで全く異なるが、物質中に多数の二次電子を発生させることには変りない。それに続く過程で二次電子は物質を構成する原子の核外電子との非弾性的な衝突を繰り返し、励起やイオン化を引き起こさせ、最終的には反応活性種(主にラジカル)が生成する。放射線架橋はラジカル同士の再結合であるので、吸収線量が同じであれば本質的には同じ効果を与えると考えて良い。空気を遮断してγ線照射で得られた結果ほとんどの場合電子線照

射に適用することができるが、以下のように細部では異なる場合もある。

線の線量率(時間あたりの線量)は高々10kGy/hであるのに対し、電子線照射では数kGy/sの高線量率照射も可能である。線量率1kGy/sの電子線照射では同じ線量を照射するに線の1/3600の時間ですむ。したがって、電子線照射では単位時間内に生じるラジカル数が極めて多いので、ラジカル同士の再結合の確率が高くなり架橋効率が高くなるように思われる。妥当な線量測定をした線と2MeV電子線を用いてLDPE、PP、EVA、フッ素ゴムなど7種類の試料の真空中照射によるゲル分率・膨潤率、引張り試験を行った結果が報告されている⁽⁹⁾。EVAは両者で僅かに差異を示したが、これを除いたポリマーでは両者で変りがないことが明らかにされた。均一系で二分子停止する放射線重合反応の場合では重合速度は線量率の1/2乗に比例するが、高分子の場合は分子鎖に生成したラジカルが再結合するのに分子運動が重要な役目を果たしているためと理解される。なお、桁違いの高密度のラジカルを発生させる陽子や重イオン照射では、電子線では架橋し難い高分子が架橋するなどの線質効果が認められている。

空气中照射では線量率の違いが酸化層の厚さに反映され、架橋反応に影響を及ぼす。線量率が高い場合には、酸素は放射線酸化反応により表面付近で使い尽くされ、ポリマーの内部まで到達できず内部では真空中や不活性ガス中と同じ照射効果を受ける。線量率10kGy/hのγ線照射でのLDPEの酸化層の厚さは約100μmであり、線量率10kGy/sの電子線照射でのそれは~1μmである。電子線照射でも薄い試料や繊維では問題となる。

7. 工業利用の現状

EB装置の工業利用は、多くの産業分野での材料改質の基幹技術となっている。技術分野別に分類すると架橋、グラフト重合、硬化、殺菌・滅菌、環境保全などに分けられる。これらの分野での最近の動向やトピックスを紹介する。

7.1 架橋技術

この分野が最も多く利用されており、電線被覆材料、タイヤ、発泡ポリオレフィン、熱収縮材料などへの利用が多いが、その他の用途展開についても幅広く検討されている。

(1) 電線材料の架橋⁽¹⁰⁾

電線の被覆材料には、ポリエチレン(PE)やポリ塩化ビニル(PVC)が主として用いられているが、最近では、PVCを焼却した場合に発生するダイオキシンの生成問題などから、その使用を制限されている場合がある。PVCは、それ自身が塩素を含んでいるため難燃性であるが、PEは可燃性であるため、難燃剤を添加する必要がある。難燃剤としては、ハロゲン系元素は燃焼時の毒性ガスの発生により金属水酸化物の使用に頼らざるを得ない。しかし、難燃効率の悪さによる添加量の増大により強度低下問題で苦慮されていたが、近年この問題を解決するために、電子線架橋技術が生かされている。反応性シランカップリング剤を用いて、金属水酸化物とポリエチレン系ポリマーを電子線照射により結合させることにより、機械的強度や熱変形性を向上させている。機器内配線や自動車用途に用いられている。

(2) ポリマーアロイの利用⁽¹¹⁾

ポリマーアロイは異種のポリマー同士を海島構造で互いにミクロ分散した材料である。このような方法により二律背反する物性を両立させることが出来る。

熱融着型ABSセンサーケーブル

自動車用車輪速センサーは着水、着氷などの厳しい環境条件のため、ケーブルとセンサーの接続部は高度な防水性が必要である。そこで従来はケーブルに防水性のシール材を取り付けてからPBT樹脂等で射出成型する2段階の工程であった。工程短縮のため、ケーブル素材をポリウレタンエラストマーとポリエステルエラストマーのポリマーアロイを用い、電子線架橋することにより、モールド樹脂を射出成型する際に、ケーブルが熱融着することによって接続部の防水性を確保することが出来る技術を実用化された。

鉛フリーはんだ対応射出整形部品

電子機器のRoHS指令への対応のため、はんだの

鉛フリー化が進められている。このため電子部品の実装温度が高くなり汎用のエンジニアリングプラスチックが使用できない場合があった。そこで、ポリアミド樹脂に変性ポリエチレンを微分散したポリマーアロイに電子線架橋することにより、架橋効率が向上し架橋剤のブリードや低分子成分の金型付着などの問題がない鉛フリーはんだ対応の電子部品材料を実用化された。

(3) 生分解性材料⁽¹²⁾

近年各種の生分解性ポリマーが地球環境に優しい材料として注目されている。デンプン等の多糖類やそれから合成される天然高分子への電子線照射技術が注目されている。

ポリ乳酸

ポリ乳酸はデンプンを発酵させ乳酸を縮重合により得られる樹脂であり、透明性をもち機械特性が優れており実用化に近い材料樹脂である。しかし、ガラス転移温度(約60)以上で軟化するため、60 以上での機械特性向上が必要であった。そこで、架橋促進剤として、TAICを2~3%添加して電子線架橋することにより、融点(約170)より高い200 でも溶融せず形状を保持することが可能となった。この耐熱性を生かして熱収縮材料への適用を検討されている。

ハイドロゲル

ポリビニルアルコール(PVA)ハイドロゲルを電子線架橋することにより、やけどを負った後の組織保護と治癒効果促進をはかるための創傷保護フィルムが製品化されている。

また、セルロース誘導体のカルボキシメチルセルロース(CMC)のハイドロゲルに電子線架橋を行うことにより、床ずれ防止マットの実用化や和紙製造などへの利用も検討されている。

7.2 グラフト重合技術

放射線を用いた重合は常温あるいは低温下で重合開始剤を用いずに行えるため、多くの研究が行われてきた。しかし工業的な利用は架橋技術に比べてまだまだ少ない。

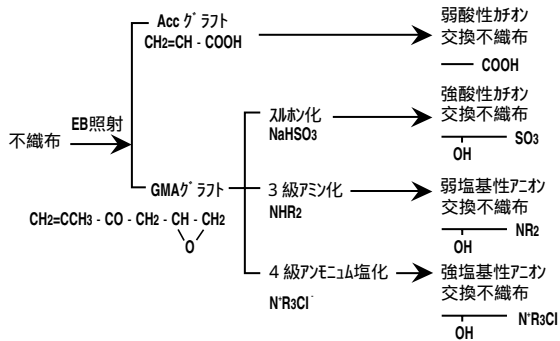
グラフト重合は枝接ぎ重合と呼ばれ、高分子A(幹高分子)を照射し、幹高分子にラジカルなどの活性点を生成させ、それにモノマー(単量体)Bを接触させると、ラジカルを起点に重合反応が起こり、高分子Aから高分子Bが生えた枝接ぎ高分子が生ずる。

最初の工業的な成功例は、PEにアクリル酸をグラフトし、ボタン電池の隔膜に応用した例である。

(1) 各種吸着材への応用

高分子繊維や不織布にスチレンやクロロメチルス

実用化にはグラフト後化学操作が必要



海水中のウラン捕集の原理

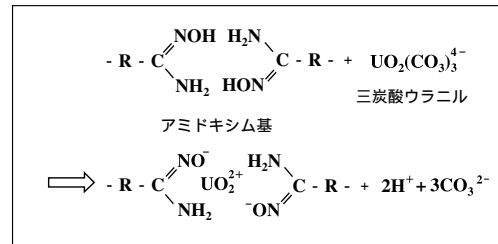
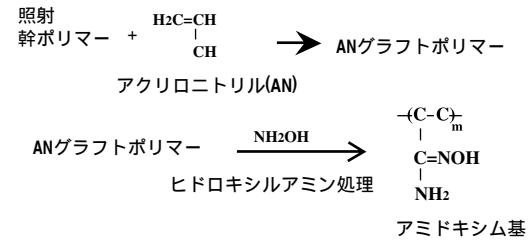


図14 同一基材でのイオン交換機能の発揮方法の相違とウラン選択捕集機構

チレンをグラフトし、これをスルホン化や4級アミノム化を行い吸着脱臭剤に用いられている。

ポリプロピレン繊維にアクリロニトリルをグラフトし、これをアミドキシム化し、海水中の重金属やウランを選択的に捕集する大規模な検討が行われている。

図14には、同一基材を用いて、グラフト素材とその後の変性方法により様々なイオン交換機能の発揮方法とウラン選択捕集機構を示す。

(2) 水処理用吸着材⁽¹³⁾

弊社は電子線グラフト重合技術を利用して、水処理用吸着材の開発を行った。この吸着材は、近年社会問題になっている水質改善に貢献し得る特性があり、その概要について述べる。

吸着材の特徴と製法

電子線グラフト法を用いると、図15に示すように高分子基材を核として、イオン交換基をもつ化合物を表面に大量に結合することが可能であるため、吸着材内部に処理水を浸透させる必要がなく、吸着速度が速くなるという特徴を有する。今回、陽イオン吸着材は強酸性交換基であるp-スチレンスルホン酸ナトリウムを用い、ホウ素等半金属吸着材はN-メチル-D-グルカミンと反応させ、残存するエポキシ基をジオール化することによって吸着性能を付与した。高分子基材としては直径0.1~1mm程度の粒子状樹脂を用いた。

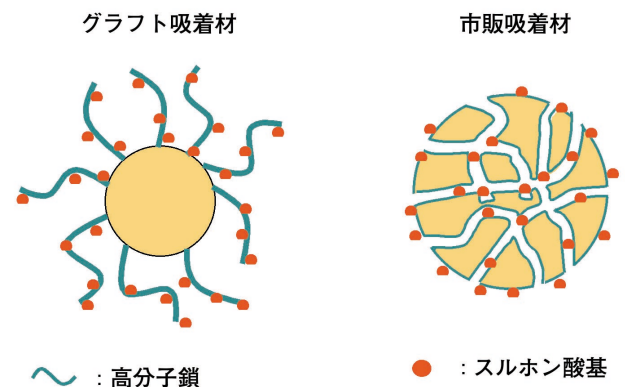


図15 吸着材の模式図

陽イオン吸着材の性能

当社開発品と比較用として市販のイオン交換樹脂を充填したカラムにてアンモニア調整水での通水試験を行った。その結果を図16に示す。市販のイオン交換樹脂では、流量が増えるに従って、出口のアンモニア濃度が増大したが、当社開発品の場合は、測定の見出し限界値以下であった。この結果から、当社開発品は、交換係数の低い陽イオンについても安定した吸着能力を示すことがわかった。また、流量が増大しても漏出がないことから、市販吸着材よりも大量の処理が可能であると考えられる。

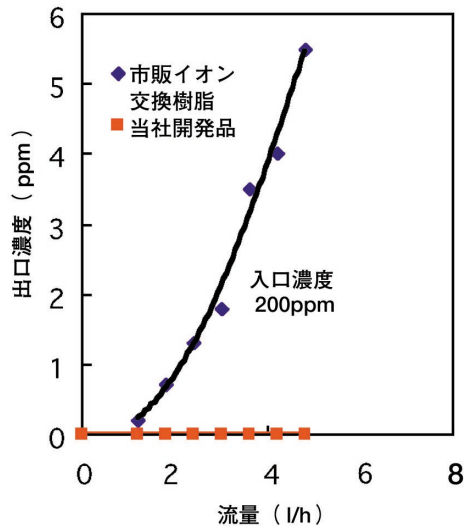


図16 アンモニア通水試験結果

ホウ素等半金属吸着材の性能

JIS規格の0.5Lモジュールに吸着材を充填し、ホウ素調製水での通水試験を行った。比較用として市販キレート系ホウ素吸着材に対しても同様の通水試験を行った。通水条件は、ホウ素調製水20ppm、空間速度(SV)=10/h(流量:5L/h)である。その時の通水時間とモジュール出口のホウ素濃度の関係を図17に示す。この結果から、市販品と比べて当社開発品の吸着性能が優れていることがわかった。

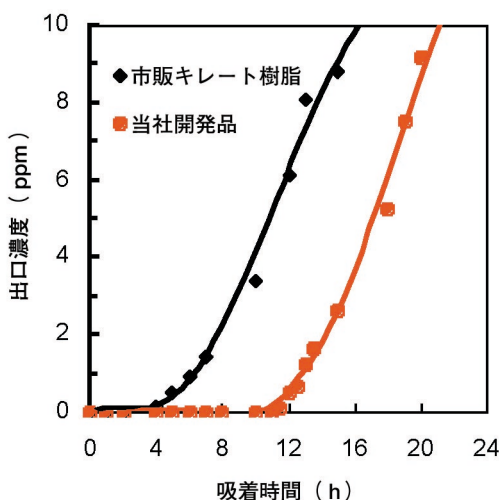


図17 ホウ素通水試験結果

(3) その他の現状

典型的な崩壊型の高分子であるPTFE(テフロン)は融点(327℃)直下で放射線照射すると架橋することが分かり、耐熱性で耐薬品性のある架橋

PTFEフィルムを基材に放射線グラフト法により自動車用燃料電池隔膜に利用する検討が行われているが、まだ十分な性能には至っていない⁽¹⁴⁾。

半導体製造環境では、微粒子の除去のみならず微量の化学物質の除去も要求されており、不織布にイオン交換機能をグラフト重合したフィルタを製品化されている⁽¹⁵⁾。

繊維製品への応用として、ポリエステル繊維への吸水性あるいは撥水性の付与や染色廃液中に含まれるアンチモンの選択吸着材の開発などが行われている⁽¹⁶⁾。

7.3 硬化技術

EB硬化技術は、速硬性による生産性の向上、省資源、省エネルギー、低環境負荷などの利点に加えて、外観性や耐薬品性、耐磨耗性、耐候性などの評価が高まり、製品の高機能化、高性能性のための技術として幅広い分野で利用されている。

(1) 高機能性フィルム⁽¹⁷⁾

EB硬化塗料を基材フィルムに塗布し、EB硬化により重合させた後、硬化物を基材フィルムから剥がして高機能性フィルムとして利用する技術である。高透明性・高光沢・物理特性・化学特性・耐久性に優れたフィルムとして注目されている。

(2) 航空機用構造部材⁽¹⁸⁾

最近の航空機は軽量化のために炭素繊維強化プラスチックが多く使用されている。従来の製法では、炭素繊維に熱硬化性樹脂を含浸させ加熱加圧炉で数時間かけて硬化させていた。この硬化時間の短縮のため、EB硬化(数十秒で完了)を適用する検討が開始されている。

(3) 塗装・印刷分野⁽¹⁹⁾

オレフィン系シートにEB塗料を塗装し鏡面仕上げのEB硬化を実施することにより、キッチン収納、家具、室内ドア向けの化粧シートを製品化されている。傷や汚れに強く手入れが簡単といった特長がある。また、磁気テープのバインダーをEB硬化させることにより強靱な塗膜を作り高耐久・高信頼性のデータカートリッジを製品化されている。

印刷分野では、高画質インクジェット印刷を行い表層部をアクリル系樹脂でEB硬化したオリジナルデザインの床材を製品化されている。また、欧米が主流であるが食品用途などにオフセット印刷や軟包装材料利用用途にフレキソ印刷での多色印刷後にEB一括硬化処理がなされている。

7.4 殺菌・滅菌分野

国内での医療用具の電子線滅菌は、1989年に茨城県

つくば市の受託滅菌施設にて開始されたのが最初であり、徐々に普及しているが線滅菌に比べて歴史が浅いため全体の滅菌比率では、10%に満たない量である。

一方、食品照射は1974年に北海道JA士幌が馬鈴薯の発芽防止にて開始したが、現在に至ってもこの1件のみである。

(1) 医療用具の滅菌⁽²⁰⁾

従来より低温滅菌の主流であったエチレンオキシド(EOG)滅菌は、バリデーションの不便さに加えて、EOGが発がん性物質と認定されたこともあり多方面の規制が強化されたことにより、電子線滅菌が注目されてきた。電子線滅菌は委託滅菌が主流であったが、近年では自社内に電子線滅菌設備を導入する企業も増加している。

最近の話題は、電子線による医薬品(無菌製剤)そのものの滅菌が認可されたことと、飲料容器であるペットボトルへの電子線殺菌を検討する企業が増加したことである。

一方、電子線(放射線)滅菌にも課題があり、基材の種類にもよるが照射により着色や劣化及び臭気の発生であり、これらの対策が進めばより一層普及するものと思われる。

(2) 食品照射⁽²¹⁾

食品の殺菌、殺虫、発芽抑制などを行う食品照射技術は、世界保健機構(WHO)や多くの国によって安全性が確認されており、現在57ヶ国で照射が認められ、全世界で50万トンに照射されているといわれている。

一方、日本では先にも述べたように、馬鈴薯が8000トン照射されているのみであり、50ヶ国以上が許可されている香辛料については、2000年に当時の厚生省に照射許可申請を提出されたが、現在も未だ認可されていない。しかし、食品照射の検知技術の開発が進んでおり解禁への準備が進みつつあると思われる。

7.5 その他の分野

(1) 半導体への応用⁽²²⁾

半導体への電子線照射は30年以上前から実施されており、最近では、PNジャンクションダイオード(Di)、ショットキーバリアダイオード(SBD)、MOS(Metal Oxide Semiconductor)、バイポーラトランジスタ(Tr)など様々な半導体デバイスにて検討されている。電子線照射によるライフタイム制御技術は、プロセスの簡易さを特徴とし、半導体デバイスの特性の均一性、細かい制御性などを実現できる重要な技術であり、今後のデバイス開発においても重要な手段として活用が期待される。

(2) 環境保全への応用⁽²³⁾

電子線による廃水処理は、電子線の水中での透過能力が小さいため薄膜状(数十mm以下)にする必要があるが、染色排水や環境ホルモンの分解などの検討がなされている。

一方、廃ガス処理は、石炭あるいは重油燃焼排煙中のSO_x、NO_xにて中国など諸外国にて実証試験が実施されている。また、VOC処理についても実用化に向けた検討がなされている。

(3) 放射線分解を用いた工業化の例

放射線分解(切断)を利用した産業化の例は多くはないが、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE、テフロン)の粉末化が顕著な例である。通常の高分子は温度を上げると融解し流動するので加熱成形ができるが、テフロンは融解温度以上でも流動せず、製品は特殊な方法で成形し焼き固めた(焼成)ロッドや角材から削りだして作っている。削り屑や使用後の製品などの廃テフロンはごみとして処分されていた。廃テフロンは比較的低線量の放射線を照射すると分解し低分子量化し、結晶化する。その結果、硬くなり粉碎しやすくなるという性質を利用して、微粉末化が行われている。微粉末化されても、自己潤滑性や耐薬品性は保存されているので、固体潤滑剤やナイロンなどのエンジニアリングプラスチック等の摩耗を大幅に低下させる添加剤に使用されている。

その他、廃ブチルゴムの放射線分解を利用し、チューブ製造の添加剤に利用している例が中国で報告されている。ポリメチルメタクリレート(PMMA)やポリカーボネート(PC)をそのガラス転移温度近傍で数kGyの僅かな放射線を照射すると、表面硬度や耐摩耗性が向上することが分かり、義歯への応用が模索されている。

工業化には至っていないが、セルロース、キトサン、アルギン酸などの多糖類は容易に放射線分解される。セルロースでは、ビスコース人絹(低分子量化による粘度低減)製造への検討がされた。キトサン、アルギン酸では低分子量化による植物の生育促進効果、抗菌性の発現が明らかにされている。

変わったところでは、放射線照射で網系の分子切断・低分子量化して粉碎しやすくして、それを種々の添加時に用いる検討もされている。

8. 工業利用の経済評価

電子線をはじめとする放射線の工業利用が定着した技術になっている。それでは、どのくらいの経済規模であるかが気になるところである。2007年に内閣府からの委

託で「放射線利用の経済規模に関する調査」を独立行政法人日本原子力研究開発機構がまとめた報告書がある⁽²⁴⁾。

経済規模の調査対象年度は平成17年であり、その放射線工業利用経済規模は図18に示すように約2兆3,000億円である。半導体加工が全体の約60%に相当する1兆3,500億円、照射設備が4,600億円、放射線滅菌が1,700億円、非破壊検査が1,100億円、放射線計測機器等が1,000億円、そして高分子加工が1,000億円である。

高分子加工では、電線・ケーブル、ラジアルタイヤ・ゴム、発泡プラスチック、熱伸縮チューブ、その他の放射線架橋を用いた製品、ポリテトラフルオロエチレンの放射線分解を用いた微粉末化、グラフト重合、キュアリングなどの項目について調査された。高分子加工の場合、放射線照射を利用した製品に放射線がどの程度寄与しているかを推し量るのには色々な問題がある。特にラジアルタイヤ製造では予備架橋に電子線が使用され、材料の節約と品質の性能向上に大いに寄与しているが、寄与率は、放射線架橋が施されている部材の金額が全材料の金額占める割合とした。その値は4.1%となった。寄与率をどう算定するかにより高分子加工の経済規模は大きく変わってくるのは否めない。

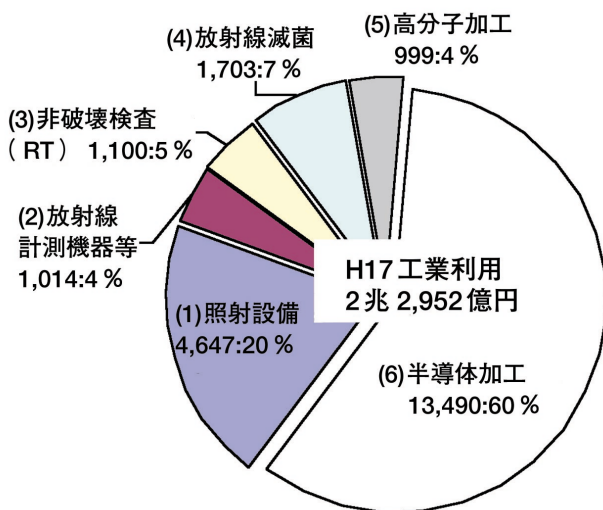


図18 放射線利用の経済規模に関する調査結果

9. あとがき

電子線照射技術の基礎と工業利用例について概説した。電子線利用技術は、高機能、高付加価値や環境に優しいなどこれからの時代にマッチしているが、この技術だけでは製品化が可能になる訳ではなく、コスト、量産技術、生産技術など種々の改良が必要であると思われる。

今後も電子線照射加工サービスなどを通じて、電子線応用技術の発展に寄与していきたいと思う。

参考文献

- (1) 例えば、志田正二、佐藤 伸，“光化学と放射線化学”，東京化学同人，1965。
J.W.T. Spinks and R.J. Woods, "An Introduction to Radiation Chemistry", Jhon Wiley & Sons Inc., New York(1964).
"Fundamental Process in Radiation Chemistry", Edited by P.Auselooos, Interscience Publication, New York (1968).
- (2) 田川、高分子、45, 782 (1996)。
- (3) 貴家、工藤、瀬口、第34回放射線化学討論会要旨集(1992)。
貴家、放射線と産業、No 107, 39(2005).
- (4) Guozhong WU, Y. Katsumura, H. Kudoh, Y. Morita & T. Seguchi, J. Polym. Sci., Part A. Polym. Chem., 37, 1451(1999)
- (5) M. Imai, Radiat. Phys. Chem., 18, 425(1981)
- (6) 貴家、放射線と産業、No 108, 61(2005).
- (7) 例えば、T.N. Bowmer et al., J. Appl. Polym. Sci., 26, 3669(1981).
R. N. Waldron, H. F. McRae, and J. D. Madison, Radiat. Phys. Chem., 25, 843 (1985).
幕内、ポリマーの放射線加工、p. 39, ラバーダイジェスト(2000).
上野山、宿島、早味、西本、SEI テクニカルレビュー、No 160, 63 (2002).
- (8) W. A. Saimon, L. D. Loan, J. Appl. Polym. Sci., 16, 671 (1972).
- (9) 春山、瀬口、森田、四本、田中、金沢：絶縁材料研究会資料EIM-85-159, 36 (1985).
- (10) 宿島：放射線と産業、No.100,14 (2003)
- (11) 早味：放射線と産業、No.113,4 (2007)
- (12) 吉井：放射線化学、第78号,26 (2001)
- (13) 趙、奥村、高橋、中井、坂本：日新電機技報,Vol.53,40 (2008)
- (14) 吉田、浅野、陳、前川：放射線と産業、No.114,15 (2007)
- (15) 藤原：放射線と産業、No.113,18 (2007)
- (16) 堀、奥村：放射線と産業、No.120,15 (2008)
- (17) 梶田、高柳：放射線と産業、No.109,15 (2006)
- (18) 赤土、横江、相島、椎崎、伊牟田：第12回放射線プロセスシンポジウム,41 (2007)
- (19) 武井：放射線と産業、No.120,40 (2008)
- (20) 山瀬：第12回放射線プロセスシンポジウム,33 (2007)

- (21) 等々力：第12回放射線プロセスシンポジウム,24
(2007)
- (22) 宮園、松崎、大西：放射線と産業、No.114,22
(2007)
- (23) 小嶋：第12回放射線プロセスシンポジウム,48
(2007)

- (24) 平成19年度 放射線利用の経済規模に関する調査
報告書（内閣府委託事業）
独立行政法人日本原子力研究開発機構、平成19年
12月(24)

執筆者紹介



中井康二 Koji Nakai
(株)NHVコーポレーション
EB加工事業部
京都EBセンター グループ長



貴家恒男 Tsuneo Sasuga
(株)NHVコーポレーション
EB加工事業部 技術顧問



坂本 修 Osamu Sakamoto
(株)NHVコーポレーション
取締役