

特 集 論 文

電子線照射技術の工業利用と今後の展望

Electron Beam Irradiation Technology for Industrial Applications and Its Prospects for the Future

奥村 康之* 越智 裕美子*
Y. Okumura Y. Ochi
高橋 邦彦*
K. Takahashi

概要

電子線照射技術は、有機材料の架橋、グラフト重合、硬化や殺菌・滅菌に加えて、無機材料の改質など様々な用途で、新製品、新プロセスの創出に貢献している。

ここでは、電子線照射技術を用いて材料改質を行う際に必要な基礎技術とその工業利用の現状について報告する。

Synopsis

Electron Beam (EB) irradiation technology has been significantly contributing to the innovation of new products and processes in a variety of applications such as cross-linking, graft polymerization, and curing of organic materials, as well as disinfection/sterilization treatment, modification of inorganic materials, and so on.

This report will introduce recent progress of EB technology in the industrial applications and also describe the basic technologies required to improve material properties.

1. はじめに

電子線照射装置は、電子を高真空中で高電圧により加速した後、大気中に取り出す設備であり、高電圧、ビーム工学、高真空などの複合技術で構成されている。この加速電子を照射することでエネルギーを物質に与え、様々な反応を引き起こすことができる。通常の化学反応で用いる熱エネルギーと比べて利用効率が高く、重合開始剤などが不要で、かつ低温で効果が得られる。また、電子線は放射線の一種であるが、電源のON/OFFで即時に発生を制御できるなど、ガンマ線と比べて取り扱いが容易で安全性が高く、単位時間あたりの材料に与えるエネルギーもガンマ線の一千倍以上大きい。そのため連続生産性が高く、工業用途に好適な装置といえる⁽¹⁾。

電子線照射技術は、放射線劣化の研究からはじまり、1952年にチャールスビー教授がポリエチレンの放射線架橋反応を発見した後、様々な産業分野で利用されること

となった。電子線照射は、主に有機材料、特に高分子材料に大きな影響を与える。その効果は、分子鎖間で結合して3次元構造を形成する「架橋」、反応性基を持つ化合物(モノマー)が結合して重合する「グラフト重合」、低分子化合物(モノマー)が重合により高分子化する「硬化」、逆に高分子が主鎖切断により低分子化する「崩壊」の4つに大別される。近年では、先の論文⁽¹⁾で述べられているような電子線照射装置の改良・改善が進むと同時に、電子線照射に適した素材が開発されるなど、工業利用や技術開発が活発に行われている。本稿では、架橋、グラフト重合、硬化、崩壊の効果と無機材料への照射効果の5つの分野について、技術の概要、その工業利用、並びに、研究開発状況について紹介する。

2. 架橋技術

電子線照射によりエネルギーを与えられた高分子は

*株式会社 NHVコーポレーション

励起し、結合が切れてラジカルを生成する。そして分子鎖間でラジカルが反応して結合を形成するのが架橋である。こうして網目状の高分子が形成され、分子鎖の動きが抑制されることで、熱変形の抑制や流動性の制御といった効果が発現する。

2. 1 架橋型と崩壊型

電子線照射は、高分子の結合を切断するが、主鎖切断と側鎖切断が同時に起こる。更に架橋反応も並列して起こるため、架橋と崩壊は競争反応となる。どちらが優位となるかは高分子の構造や照射時の温度などの雰囲気によって決まる。表1に代表的な架橋型、崩壊型の高分子を示す。

表1 代表的な架橋型／崩壊型高分子

架橋型高分子	崩壊型高分子
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
天然ゴム	DNA
ポリビニルアルコール	セルロース

また、反応の優位性を評価する指標として、架橋と崩壊のG値がある⁽²⁾。G値とは吸収エネルギー100eV当たりにおこる反応、または生成分子の数を表しており、G値が高いほど優位な反応である。一般的に側鎖に置換基が多い高分子ほど崩壊型になる傾向が高い。ポリテトラフルオロエチレンは、常温では崩壊型だが、融点近傍の高温下では架橋型になるなど照射雰囲気によって性質を変える高分子も存在する。

電子線架橋の効率を上げ、主鎖切断やガス発生等の副反応を抑える目的で、1分子中に2つ以上のビニル基等の反応性基を有するモノマーを、架橋助剤として使用することがある⁽³⁾。代表的な架橋助剤として、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)やトリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPTMA)等がある。高分子鎖に生成したラジカルと架橋助剤の反応性基が結合し、続いて、同分子中の別の反応性基が別の高分子鎖と結合することで架橋を促進する。架橋助剤は、電子線架橋を工業的に利用する際に副反応を抑え、生産性を向上させるために重要な役割を果たしている。

2. 2 電子線架橋による物性改善のメカニズム

電子線架橋は、化学架橋のように高分子の融点付近まで加熱して反応を促進させる必要はなく、室温、あるいは、それよりやや高い温度で行うのが一般的

である。そのため、高分子の結晶性や結晶化度は、架橋前後でほとんど変化しない。図1に化学架橋と電子線架橋の反応前後の力学的、熱的特性の変化を概念的に示す。

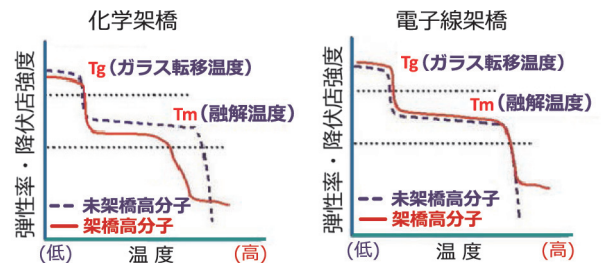


図1 結晶性高分子の特性に及ぼす化学架橋と電子線架橋の効果の概念図

融点を超えても、架橋点が高分子鎖の流動を抑えることで、ある程度の力学的特性を維持し、実使用温度を高める点は、電子線架橋も化学架橋と同様である。電子線架橋のメリットは、架橋前後で結晶のガラス転移温度や融点がほとんど変化せず、また、強度変化も少ない点にある。これは電子線架橋が、室温付近で行われるため、高分子材料の非晶領域のみが架橋反応に関与し、結晶領域をほとんど変化させないためである。ただし、一旦融点を超える熱履歴をうけると、架橋点が再結晶化を阻害するため、結晶の融点は下がってしまう。この点については、電子線架橋反応の利用において十分注意しなければならない⁽⁴⁾。

2. 3 架橋技術の工業利用

電子線架橋の工業利用例としては、古くから電線被覆材料の耐熱性向上⁽⁵⁾と自動車用タイヤの生産性・品質向上⁽⁶⁾が良く知られている。また、近年では発泡ポリオレフィンの製造にも利用されている。ポリエチレン(PE)と発泡剤を均一に混合し、シート状にしたものに電子線照射を行い架橋した後、加熱することで発泡PEシートが製造される。この方法は、従来の加熱により架橋と発泡が同時に起こる製造法と比較して、気泡がきめ細かく平滑性が良い、薄いシートの製造が可能という特長がある⁽⁷⁾。この発泡シートは緩衝材や断熱材として広く利用されている。

一方、電子線架橋したPEフィルムなどは、熱収縮性に優れているという特長をもっている。熱収縮性とは、融点付近の温度で外力を加え、変形させた状態で冷却して変形を保持した後、再び加熱すると、外力を加える前の状態に収縮する性質のことである。電子線架橋した材料は、この熱収縮によりほぼ変形前

の状態に戻る。この特性を活かして、食品包装用フィルムや配線接続部の被覆用チューブの製造に利用されている。

ハイドロゲルの製造にも電子線照射が利用されている。ポリビニルアルコール (PVA) やポリビニルピロリドン (PVP) のような水溶性高分子を水と混合してペースト状にした後、電子線を照射すると架橋してゲルとなる。この製造法の特長は、水と高分子のみでゲル化が可能なことであり、添加剤漏出の心配は無い。そのため、電子線架橋PVA、PVPゲルは治癒効果促進のための創傷被覆材として利用されている⁽⁸⁾。当社では、セルロース誘導体であるカルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC) を電子線架橋したCMCゲル (図2) を製造、販売している。CMCゲルは植物由来のハイドロゲルで、環境負荷が小さく吸水容量も比較的高い。この性質により吹き付け和紙の原料やセメントの初期養生に利用されている⁽⁹⁾。

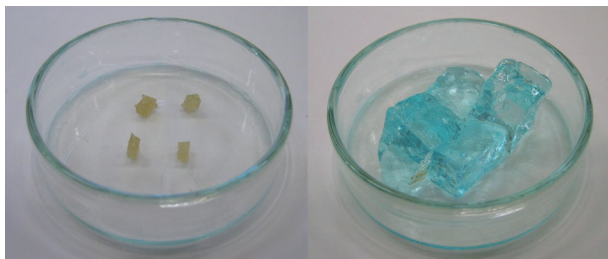


図2 CMCゲル 左) 乾燥状態 右) 吸水状態

最近、炭化ケイ素繊維の製造における電子線架橋の利用が注目を集めている。通常、炭化ケイ素繊維は、ポリカルボシラン繊維を熱酸化、焼成することで製造されるが、組成中に酸素が含まれているため、耐熱温度は約1300℃と言われている。一方、ポリカルボシラン繊維を電子線架橋した後、焼成すると酸素を全く含まない炭化ケイ素繊維を得ることができる。この繊維の耐熱温度は約1700℃と大幅に向上し、航空機用最新型エンジンLEAPの部材として使用されている⁽¹⁰⁾。

3. グラフト重合技術

電子線グラフト重合は、電子線照射により高分子鎖に発生したラジカルを基点として、モノマーが重合するものである。この技術を用いることで、基材となる高分子に全く異なる機能を付与することができる。特長は重合開始剤を用いることなく基材にラジカルを生成し、温和な条件で重合反応を進めることが可能な点にある。そのため多くの研究が行われているが、実用化例はまだ少ない。生成したラジカルの保存や製造コストの低減等が技術的な課題となっている。

3. 1 前照射法と同時照射法

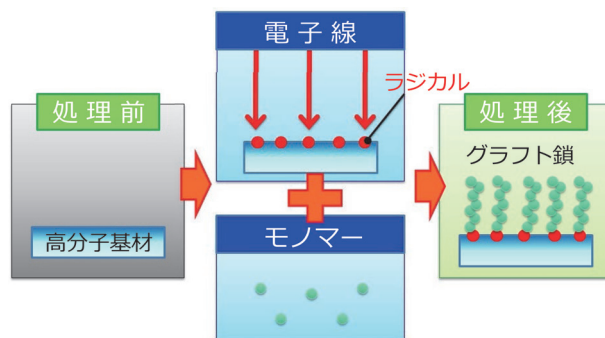


図3 電子線グラフト重合の概略

電子線グラフト重合の工程を図3に示す。高分子基材に電子線を照射してラジカルを生成し、ビニル基のような反応性基をもつモノマーと反応させることで、グラフト鎖を成長させるので、電子線グラフト重合においては、基材が架橋型か崩壊型かは問わない場合が多い。また、基材とモノマーを接触させるタイミングによって、前照射法と同時照射法に大別される。前照射法は電子線を照射した後、モノマー溶液と接触させてグラフト重合を行う方法であり、モノマーのみで高分子化してしまい、いわゆるホモポリマーが生成することはほとんどない。しかし、電子線照射とグラフト重合が別工程となるため、生成したラジカルを低温等で保存する必要がある。一方、同時照射法では、あらかじめモノマー溶液と基材を接触させた状態で電子線を照射するため、ラジカルの生成と同時にグラフト重合が進行するので、ラジカルの保存は必要ないが、モノマーにも電子線が照射されるので、ホモポリマーの生成が多くなる。これらの製法は、基材やモノマーの種類やグラフト重合量などによって使い分けられている。

3. 2 電子線グラフト重合の特長

電子線グラフト重合には、先述した特長の他に、基材と化学結合しているため、コーティング等とは異なり脱落による劣化がほとんどない、反応の起点となるラジカルは電子線が透過したところに生成されるため、フィルムや繊維の内部にグラフト重合することも可能である、といった特長がある。図4は多孔質PEシートを電子線グラフト重合により親水化処理したものである。PEは疎水性であるため、直径数十μmの空孔に水は入り込まずシート表面で水滴を形成する。しかし、電子線グラフト重合により孔の内部まで親水化されたPEシートは水滴を素早く吸収する。なお、このPEシートを高温の水で何度洗浄しても親水性が低下することはない。

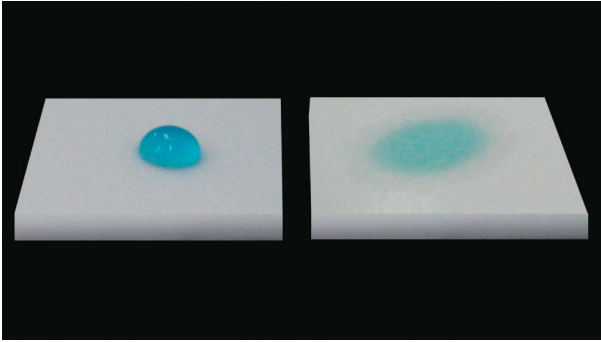


図4 親水性モノマーをグラフト重合した多孔質PEシート
左) グラフト重合前 右) グラフト重合後

3. 3 グラフト重合技術の工業利用

グラフト重合技術の工業的な利用例として、ボタン電池の隔膜製造が挙げられる。PEフィルムにアクリル酸をグラフト重合することで親水性とイオン交換機能を付与している。このグラフトPEフィルムは耐久性が高く、化学的に安定でボタン電池の長寿命化に寄与している。

また、衣類などの生地にも消臭や吸湿発熱等の機能を付与させるためにもグラフト重合技術が用いられている。この生地もグラフト重合の特長を活かして洗濯耐久性が高く、消臭機能等がすばやく発現するという特長を有している。この生地の製造工程において、ラジカルの保存と反応液の効率的な利用を図るため、反応液を含浸した生地をポリエチレンテレフタレートフィルムで挟みこんで封じる「フィルムシール法」が開発されている⁽¹¹⁾。

近年、電子線グラフト重合の高耐久性や添加剤を使わないという特長を活かして医療用器具への応用が進められている。具体的には、細胞培養を行う基材の表面にポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PIPAAm)をナノスケールでグラフト重合させている。PIPAAmは、32℃を超える温度では疎水性、32℃以下では親水性になる温度応答性高分子であり、約37℃での細胞培養時には基材表面に細胞が密着しているが、培養後32℃以下にすることで培養した細胞を基材表面からシート状に剥離させて回収することができる。この技術は細胞シート工学として再生医療分野で注目されている⁽¹²⁾。

4. 硬化、崩壊技術

4. 1 電子線硬化と紫外線硬化の比較

アクリレート等のモノマーは電子線照射により、ラジカル重合を経て高分子化する。この技術は、紫外線を用いる場合と同様に樹脂硬化に利用される。紫外線硬化との比較を表2に示す。

表2 電子線硬化と紫外線硬化の比較

	電子線硬化	紫外線硬化
重合開始剤の添加	不要	必要
硬化温度	室温 + 数℃	40 ~ 80℃
硬化時間	1秒以内	数秒 ~ 数十秒
架橋密度	相対的に高い	相対的に低い
硬化厚さ	数μm ~ 数mm	数μm ~ 100μm
硬化雰囲気	不活性ガス中	通常大気中
基材への影響	条件により有り	無し

電子線硬化は、重合開始剤や溶剤の必要がないため低環境負荷であることや、架橋密度が高く硬度や耐候性が増すことなどが大きな特長である。一方、不活性ガス雰囲気下でしか硬化が進まないことや、基材も電子線の影響を受けることに注意する必要がある。

4. 2 硬化技術の工業利用

図5に各硬化法によるハードコートの光沢保持率の比較を示す。このような耐候性の高さから、電子線硬化法が屋外用のパネルや看板などのトップコートに利用されている。また最近ではオレフィン系シートに樹脂を塗布して電子線硬化させることで耐傷性や耐汚染性を高めた化粧シートが、室内建具や収納家具に使われている⁽¹³⁾。

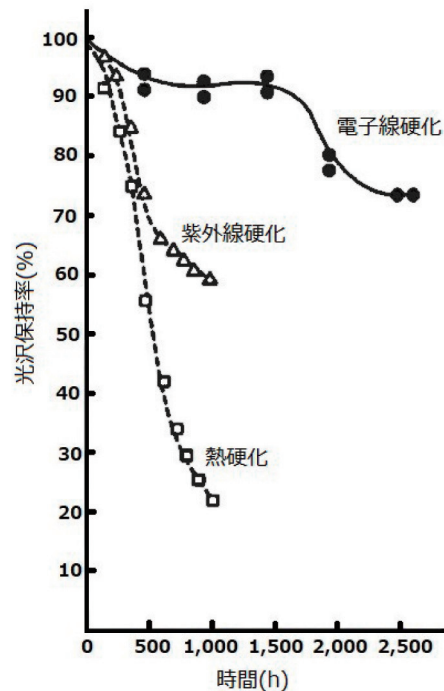


図5 サンシャインウェザーメータによる光沢変化

表3 各種滅菌法の比較

	電子線滅菌	ガンマ線滅菌	EOG滅菌	湿熱滅菌
透過性	有り	有り	ガスが浸透する必要	蒸気が浸透する必要
処理温度	常温	常温	38~60℃	120℃
滅菌状況確認	線量確認	線量確認	パラメータ確認 又は BI 試験	パラメータ確認 又は BI 試験
処理時間	数秒~数分	数時間	10数時間	数時間
後処理	不要	不要	ガス抜き	乾燥
残留物	無し	無し	ガス残留の可能性	無し

4.3 電子線滅菌技術とその利用

電子線崩壊は、主に滅菌に利用されている。滅菌作用は、電子線照射によって菌のDNAが損傷する効果（直接作用）と、水の分解反応で生成するヒドロキシラジカル等が菌を攻撃する効果（間接作用）によって発現する。滅菌には電子線以外にも、ガンマ線、エチレンオキシドガス（EOG）、湿熱などが使用されている。表3にそれらの特長を示した。現在、医療用具の滅菌はEOGによるものが主流であるが、毒性が強いため規制が強化されてきており、ガンマ線や電子線の利用が注目されている⁽¹⁴⁾。特に電子線滅菌は短時間での処理が可能のため、生産ラインへも導入されている。

また、食品への照射は、殺菌、殺虫、発芽抑制などの効果があり、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いる。日本国内では馬鈴薯の発芽抑制用途での使用のみが許可されているが、世界的には、非加熱式という特徴を活かして、香辛料、肉、果物、海産物等様々なものに照射されている。

近年では、植物検疫を目的とした農産物への照射が増えており、アメリカでは照射による殺虫を行なったマンゴーやパイナップルなどの果実輸入量が年々増加している⁽¹⁵⁾。

食品への照射は高い透過能力が必要なことから、ガンマ線の利用が一般的であるが、電子線照射装置で発生させた変換X線を用いる方法もある。米国FDAがX線変換効率のよいエネルギー帯の電子線照射装置の利用を許可したことや、ガンマ線源であるコバルト60の価格上昇という背景もあり、今後電子線照射への転換が期待される⁽¹⁶⁾。

5. 無機材料への電子線照射

シリコンウエーハの電子線照射による改質は、プロトンや軽イオンの照射と並んで広く利用されている⁽¹⁷⁾。パワーデバイス向け半導体において、キャリアライフタイムの制御は重要な課題であり、電子線照射によって格子欠陥を形成することでこの特性をコントロールする方法は、均一性と制御性に優れており、今後の新たなデ

バイス開発においても重要な手段として拡大が期待される。

その他、宇宙空間において用いられる太陽電池等の部材の劣化診断にも利用されている⁽¹⁸⁾。宇宙空間にある人工衛星などは様々な放射線に曝されるため、部材の放射線耐性の評価方法として、電子線照射による加速劣化がしばしば行われている。

6. 今後の展望

以上、述べてきたように、電子線照射技術は意外に身近なものに利用されている。これらの工業利用は、自動車材料を中心に米国、アジアで拡大しており、今後も世界中に広がっていくことが予想される。一方、炭素繊維強化プラスチックや燃料電池のような先端材料への応用研究も進められている。

電子線照射は、今後ますます生活に欠かすことができない技術として社会に貢献していくことが期待される。

参考文献

- (1) 柏木、星：SEIテクニカルレビュー、第181号、pp.50-57(2012)
- (2) Y. Tabata, Y. Ito and S. Tagawa：CRC Handbook of Radiation Chemistry, pp.744-747(1991)
- (3) R. N. Waldron, H. F. McRae and J. D. Madison：Radiat. Phys. Chem., 25, p.843(1985)
- (4) 中井、貴家、坂本：日新電機技報、Vol.54, No.2, pp.9-21(2009.10)
- (5) 宿島：放射線と産業 No.100, p.14(2003)
- (6) 安藤：放射線化学の歴史と未来 p.369(1990)
- (7) 古河電工時報、第110号、pp.89-90(2002)
- (8) 磯部：放射線と産業 No.113, p.9(2007)
- (9) 加藤、竹中他：土木学会第67回年次学術講演会講演概要集、VI-365, pp.729-730(2012)
- (10) 日新電機TOPICS, No.1701, p.15(2016)
- (11) 宮崎：繊維と工業、Vol.61 No.11, pp.303-306(2005)
- (12) N. Yamada, T. Okano, et. al.：Makromol. Chem., Rapid Commun., 11, p.571(1990)
- (13) 横地：第14回放射線プロセスシンポジウム講演

- 要旨・ポスター発表要旨集、p.39(2012)
- (14) 佐藤：放射線と産業、No.135、p.44(2013)
- (15) 日本食品照射研究協議会：食品照射
INFORMATION、第1号、pp.5-6(2017)
- (16) 久米：食品照射、Vol.50 No.1、pp.80-82(2015)
- (17) 宮藺、松崎、大西：放射線と産業、No.114、p.22
(2007)
- (18) 奥野、奥田他：第11回日本加速器学会年会プロ
シーディングス、pp.893-895(2014)

執筆者紹介



奥村 康之 Yasuyuki Okumura
株式会社 NHVコーポレーション
開発部
主任



越智 裕美子 Yumiko Ochi
株式会社 NHVコーポレーション
EB加工事業部



高橋 邦彦 Kunihiko Takahashi
株式会社 NHVコーポレーション
EB加工事業部
事業部長