

ポリエチレンの電子線架橋に関する考察

Consideration on Electron Beam Cross-linked Polyethylene

奥村 康之*
Yasuyuki Okumura

高田 陽介
Yosuke Takata

ポリエチレン (PE) は幅広く工業利用されている高分子の一つであり、電子線照射にて架橋しやすく、耐熱性の向上などが見込めるため、電子線照射による加工素材として頻繁に用いられている。本稿では PE への電子線架橋に影響を与える要因とその影響度合いについて紹介する。また、電子線架橋した PE の特性変化についても紹介する。

Polyethylene (PE) is one of the polymers widely used in industry. PE is frequently used as a processing material because it is easily cross-linked by electron beam irradiation and its heat resistance is expected to be improved. This paper describes the mechanism of electron beam crosslinking of PE and its effect on PE. The property changes observed in cross-linked PE are also presented.

キーワード：電子線照射、ポリエチレン、架橋、ゲル分率

1. 緒言

ポリエチレン (PE) は汎用プラスチックの一種であり、安価でバランスのとれた性能をもつことから幅広く利用されている。しかし、PE は融点がおよそ 120℃ と低いため、高温下での利用に問題があった。その問題を解決するために種々の試みがなされた結果、高分子同士を化学的に結合して三次元網目構造を形成し、素材の特性を強化する架橋という方法が有効であることが分かった。この架橋の方法としては、熱架橋、シラン架橋、加硫による架橋などの種類があるが、放射線の一つである電子線 (EB) ^{*1} 照射を用いた架橋方法 (EB 架橋) は、架橋のための添加剤が必要無く、処理速度も速いため広く利用されている。

1950 年代に放射線照射による PE の架橋が報告され⁽¹⁾、PE の EB 架橋は、半世紀以上の歴史ある技術であるが、近年になっても、架橋の条件や特性に関する報告が度々なされている⁽²⁾。また PE 自体の高機能化など、材料技術の革新も併せて進んでいる⁽³⁾。

このように PE と PE の EB 架橋は技術開発が進んでおり、本稿では、(株)NHV コーポレーションで実施した PE への EB 照射試験のデータをもとに、EB 架橋が PE に与える影響の要因とその度合いや、EB 架橋した PE の熱的な性質について紹介する。

2. EB 照射試験について

本章では、EB 架橋のメカニズム、および今回実施した EB 照射試験の前提条件、評価方法について説明する。

2-1 EB 架橋のメカニズム

高分子に EB 照射をすると、高分子に電子のエネルギーが与えられる。このエネルギーによって高分子は励起され、結合が切断されることで高分子鎖にラジカル^{*2}を生成する。高分子鎖に生成したラジカル同士が反応すると、高分子鎖

の間に橋かけが起こる。これが EB 架橋反応である。図 1 に EB 架橋反応のメカニズムを示す。

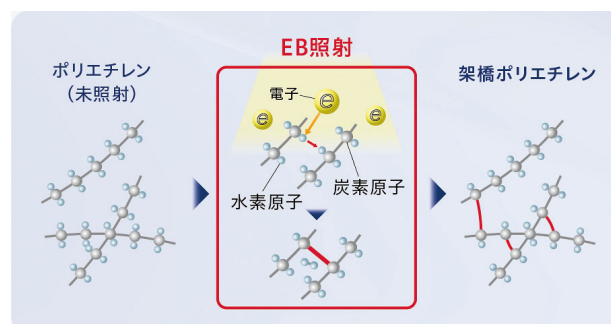


図 1 EB 架橋反応のメカニズム

架橋した高分子は三次元網目構造をもち、熔融や溶解といった高分子鎖が流動する状況となっても、その構造を維持しようとするため、動きが大きく制限される。これが耐熱性や耐薬品性の向上といった効果として表れる。

PE は EB 照射による架橋反応が活発な高分子であり、EB 架橋した PE は電線被覆や食品包装用のフィルムなどに広く利用されている。

2-2 EB 照射試験の方法および評価方法

今回の試験では、PE の結晶化度が電子線架橋に与える影響を調べるため、高密度 PE (HDPE) と低密度 PE (LDPE) を熱プレスにより、所定の厚さのシート状に成形し、試験を行った。シートの結晶化度は HDPE が約 70%、LDPE が約 40% であった。

EB 照射試験では (株)NHV コーポレーションの走査型電

子線照射装置を用い、加速電圧は750kVで、所定の吸収線量^{※3}（以下、「線量」と表す）を照射した。図2に、一般に加速電圧750kVで照射した場合のEBの透過能力^{※4}を示す。試験に用いたシートの厚さは最大で1mmであり、図2からEBが十分に透過することがわかる。そのため、透過したEBは樹脂板で受け止めることで反射を防ぎ、必要以上の線量を照射しないようにした。また、EB照射は特に記載がない限りは室温かつ大気中で行い、線量が50kGyを超える照射は、50kGy毎に分割して照射を行い、EB照射による加熱を抑えた。

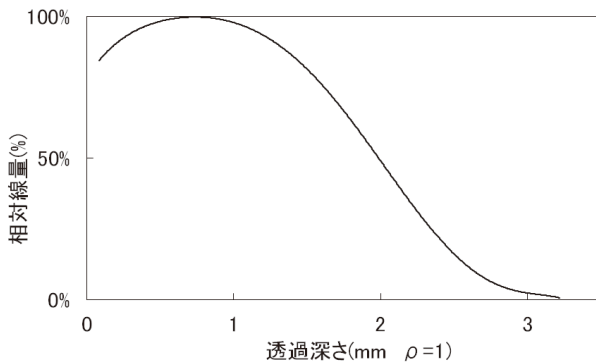


図2 加速電圧750kVの透過能力
(相対線量は、最大線量の点で100%としている。)

PEは架橋が進行するにしたがって、キシレンなどの溶剤に対して不溶となる成分（ゲル）が増えていく。このゲル成分が占める割合を測定することで架橋の程度を評価することができるため、架橋の評価はゲル分率測定を用いた。なお、測定方法はJIS K 6796に記載された方法にしたがった。

3. 電子線架橋に影響を与える要因の分析

本章では、先述のEB照射の試験方法および評価方法で、各種試験を実施し、電子線架橋に影響を与える要因の分析結果について述べる。

3-1 結晶性による影響

EB架橋においては、同じ高分子でも結晶性の低い方が架橋しやすいことが知られている。これはEB照射によって生成される架橋点は高分子鎖やラジカルが動きにくい結晶領域よりも、これらが動きやすい非晶領域に多く生成されるためである⁽⁴⁾。そこでHDPEとLDPEの架橋特性の差を確認するため、厚さ1mmのHDPEおよびLDPEのシートに対して、EBを線量20～300kGyの範囲で照射して、ゲル分率を測定した。結果を図3に示す。結晶化度の低いLDPEは、高いHDPEより低い線量で架橋が始まっており、またLDPEの方が、全体的にゲル分率が高い。これらのことからPEにおいても結晶性の低いものが架橋しやすいことがわかる。

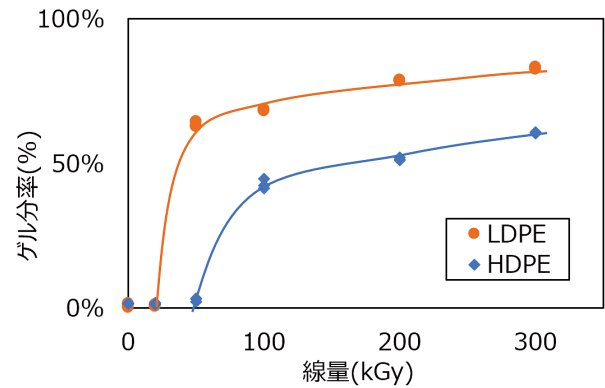


図3 HDPEとLDPEにおける線量とゲル分率の関係性

3-2 加熱による影響

化学反応の多くは反応中に加熱することで反応が促進される。EB架橋においても、高温で照射を行うことで、架橋反応が促進されることがある。そこで厚さ1mmのHDPE、およびLDPEシートを、室温と80℃の条件下で、前節の試験と同様の線量でEB照射を実施し、ゲル分率を比較した。HDPEの結果を図4、LDPEを図5に示す。

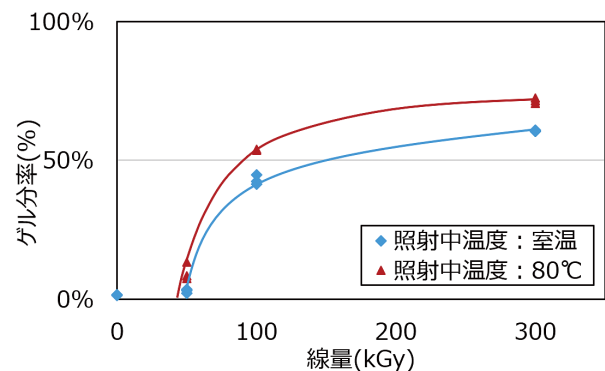


図4 照射中温度による影響の比較 (HDPE)

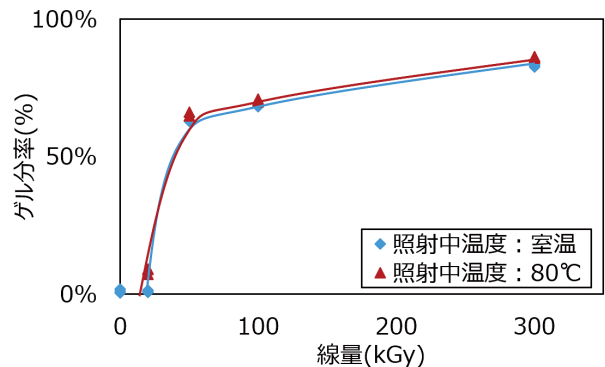


図5 照射中温度による影響の比較 (LDPE)

LDPEでは極低線量の領域において、高温による架橋促進効果がわずかに見られたが、それ以外では高温での照射による促進効果は見られなかった(図5)。一方HDPEは、80℃ではどの線量においても室温と比較して10%程度の促進効果が見られた(図4)。これは、HDPEは結晶性が高いため、室温における高分子鎖やラジカルの運動の制限は大きい分、加熱によるそれらの運動の活発化がLDPEと比較して大きいことに起因すると考えられる。

3-3 酸化によるEB架橋の阻害

EB照射は大気中で行うことが多いが、この場合、EB照射で生成したラジカルが大気中の酸素と反応して酸化ラジカルが生成される。そのため、高分子の表面に酸化層ができ、架橋反応が阻害される。

この酸化層によるEB架橋の阻害の影響度合いを確認するため、厚さ0.02, 0.1, 1mmのLDPEのシートに対して3-1節と同様の線量でEB照射を実施して、ゲル分率を比較した。その結果を図6に示す。なお、図2で透過能力を紹介したように、EBは被照射物の厚さに対して透過後の相対線量に変化する。ここでは、厚さが異なるLDPEシートで比較を行うため、線量はそれぞれのシートに照射された平均線量を透過能力から算出して用いた。

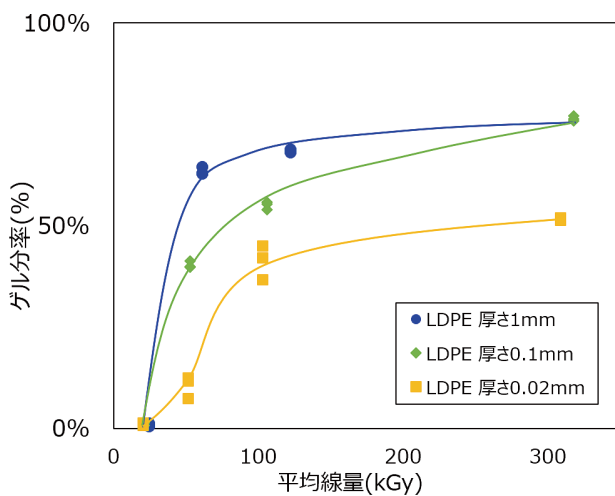


図6 LDPEのシート厚さ毎の比較 (大気中照射)

LDPEシートが薄くなるほど、同線量の照射でもゲル分率が低くなっており、酸化の影響が強くなると考えられる。特に厚さ0.02mmの場合は、ゲル分率が大きく下回り、酸化の影響がかなり強い。この結果から、酸化層の厚さはシートの厚さによらず一定であることを推測し、酸化層がどの程度の厚さまで形成されるかを調査した。

図7のように、厚さ0.02mmのLDPEシートを5枚重ねてシート間に大気が入らないよう封止した状態にして、大気中でEBを300kGy照射した後、各シートのゲル分率を測

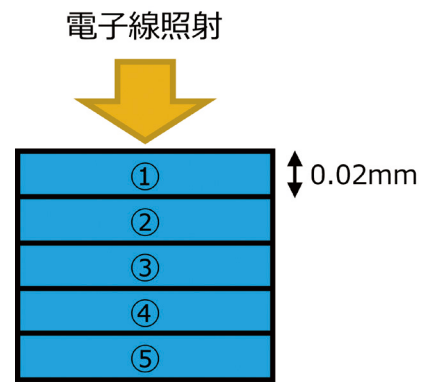


図7 5枚重ねのLDPEシートへのEB照射

定した。

測定結果を図8に示す。大気に直接触れている表面のシートである①および⑤はゲル分率が低くなっているのに対して、それ以外のシート②③④は、ほぼ同じゲル分率で高止まりした。このことから、表面のシート以外は酸化の影響が極めて小さいと考えられる。以上より、酸化層の厚さは 1×10^{-3} mm規模で形成されていると推測される。

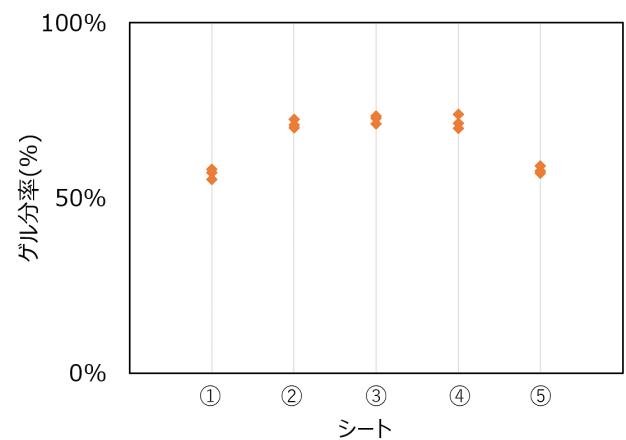


図8 シートごとのゲル分率比較

3-4 不活性ガス中のEB照射

前節のとおり、大気中のEB照射では、 1×10^{-3} mm規模の薄いシートは酸化層による架橋の阻害を受けてしまう。この対策として、不活性ガスである窒素中でEB照射をすれば、酸化層は形成されず、架橋の阻害は起こらないと考えられる。そこで、図6で示されるLDPEシートの厚さを変えた試験と同じ条件でEB照射を窒素中で実施した。その結果を図9に示す。

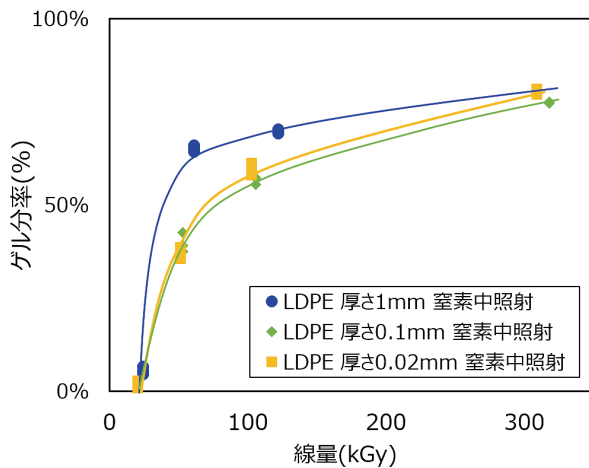


図9 LDPEのシート厚さ毎の比較（窒素中照射）

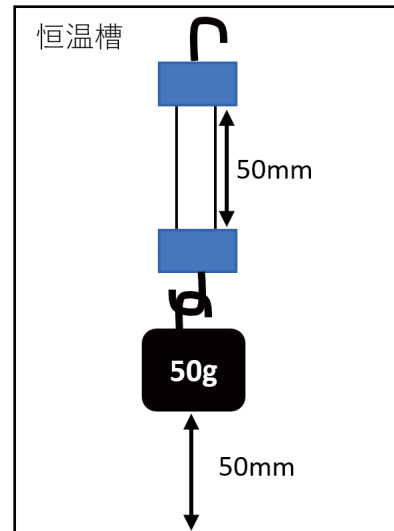


図10 吊り下げ試験の概略図

厚さ0.02mmのLDPEシートは大気中照射での結果（図6参照）と比較すると、ゲル分率が大きく増加し、300kGy付近では厚さ1mmのシートと遜色がないことがわかる。この結果から、狙いどおり酸化層の影響を抑えることができていると考えられる。

一方で、厚さ1mmおよび0.1mmのシートに関しては、大気中照射での結果とほとんど変化がない。また、300kGy付近ではシートの厚さによらず同程度架橋していると考えられるが、特に100kGy以下の低線量において、厚さ1mmと比べて、0.1、0.02mmのシートはゲル分率が低い。このことから被照射物の厚さには、酸化層以外にも架橋を妨げる要因があると考えられる。これは厚さが薄くなるにしたがって、生成されるラジカルの総量が減少するため、架橋の総数も減ってしまうことが影響しているのではないかと推測している。

この被照射物の厚さが架橋に与える影響については、これまでのEB架橋に関する文献等では報告されておらず、新しい知見となった。今後は被照射物の厚さが架橋に影響を与えることを考慮に入れる必要があるだろう。

4. 架橋したPEの熱的特性

本章では、PEを架橋する目的の1つである耐熱性の向上について、以下の試験を行ったのでその結果を報告する。耐熱性を評価するために、高温下での吊り下げ試験を実施した。吊り下げ試験の概略図を図10に示す。

まず、10mm×80mmの厚さ1mmのPE試験片を、つかみ具間距離が50mmとなるようにして恒温槽内に吊り下げる。そして、下部に50gの重りを取り付け、恒温槽内の温度を5分毎に5℃ずつ上げていき、つかみ具間の距離が100mm（伸び率100%）となる時の温度（以下、変形温度と記す）を測定した。この結果を表1に記す。

表1 吊り下げ試験による変形温度測定結果

PE種	線量 (kGy)	ゲル分率 (%)	変形温度 (°C)
LDPE	0	0	100
	100	約70	118
	300	約80	240より高い
HDPE	0	0	128
	300	約60	217
	500	約70	240より高い

LDPEは、ゲル分率が70%程度となる線量100kGyを照射した試験片では、未照射の試験片との変形温度の差はわずかであったが、ゲル分率が80%程度となる300kGyを照射したところで、変形温度が大きく上昇した。一方、HDPEはゲル分率が60%程度となる線量300kGyを照射した試験片と、未照射の試験片とを比較すると、変形温度が大きく上昇している。さらに、より多くの照射を行い、ゲル分率を上げることで、より高い耐熱性を持たせることが可能であった。

この結果は、架橋することで耐熱性が大きく向上することを示している一方、耐熱性とゲル分率の関係は素材によって大きく異なることを表している。

5. 結 言

今回紹介したように、一口にPEといっても、その分子構造や結晶性、さらには厚さの違いでEB架橋の効果が異なってくる。これに加えて、工業利用するPEには酸化防止剤などの添加剤が含まれることが一般的であり、酸化防止剤はラジカルを補足するため、その種類や添加量が架橋に大きく影響する。すなわち、PEといっても照射条件が同じであれば、同じ架橋効果が得られるというわけではない。PEご

とに最適条件を検討する必要がある、本稿が条件検討の一助になれば幸いである。

用語集

※1 電子線

エレクトロンビーム (Electron Beam)、EBと呼ばれることもある。放射線の一種であるが、 γ 線とは異なり、照射装置により発生を制御でき、工業利用されている。

※2 ラジカル

遊離基とも呼ばれる。分子の化学結合が均一に切断されることで発生する。ラジカルは反応性が高く、重合反応などに用いられる。

※3 吸収線量

放射線の照射によって被照射物が単位質量あたりに吸収するエネルギー量のこと。単位はグレイ (Gy) が用いられ、1Gyは1J/kgに相当する。

※4 透過能力

放射線が被照射物の厚さ方向にエネルギーを与える能力のこと。電子線の透過能力は加速電圧が高くなるほど大きくなり、被照射物の比重が高くなるほど小さくなる。

参考文献

- (1) A. Charlesby, "Cross-linking of polyethene by pile radiation," Proc. Royal Society, Ser.A, Vol.215 No.1121, pp.187-214 (1952)
- (2) 宮川栄一、神澤岳史、徳満勝久、田中皓、「ガンマ線および電子線照射 LDPE フィルム力学的性質と分子量分布変化」、高分子論文集、Vol.66 No.6、pp.202-210 (2009)
- (3) 近藤晴彦、「ポリエチレンの現状と将来展望」、高分子、Vol.46 No.7、pp.472-475 (1997)
- (4) G. S. Y. Yeh, C.J.Chen, et al. "Radiation-induced crosslinking: Effect on structure of polyethylene," Colloid Polym. Sci., 263, pp.109-115 (1985)

執筆者

奥村 康之* : (株)NHV コーポレーション 主任
博士 (工学)



高田 陽介 : (株)NHV コーポレーション 部長



*主執筆者

出典元: 奥村康之 他、「ポリエチレンへの電子線架橋に関する考察」
日新電機技報 Vol.67、No.2、pp.76-80 (2022年11月)