

高分子材料の放射線による劣化と改質

早稲田大学 理工学術院総合研究所 大島 明博

はじめに

放射線による高分子材料の架橋反応とその利用研究の歴史は比較的早く、また一般にあまり知られていないが、放射線によって架橋された高分子材料は、我々の生活の多くの側面で利用されている。「加硫」という言葉が高分子架橋の一般呼称となり、また「放射線加硫」という言葉すら用いられることがあるが、放射線による架橋反応に、いわゆる硫黄原子が用いられる事は無く、これが高分子の「放射線架橋」の大きな利点の一つでもある。放射線照射によりポリエチレンが溶媒に溶けなくなり、耐熱性の向上が見られるという事実は、1952年 Charlesby によって報告されている[1]。これがその後の放射線による架橋反応と工業利用の先駆けとなったと考えられているが、放射線架橋反応についての最も古い報告は、1948年 Dole によって行われている[2]。以来、半世紀を越える間現在に至るまで、放射線架橋は高分子架橋の重要な要素技術であり続けている。

放射線による高分子の構造/特性変化は、主にその化学作用によって誘起される。放射線が照射された際に起きる主要過程は、速い現象として、イオン化、励起及び化学結合の解離によるラジカルの生成である。次に、イオン分子反応、ラジカル反応によって共有結合の解離や結合等が起き、分子鎖切断、側鎖の解離、分子鎖間の橋かけ(架橋)が起こる。

高分子の放射線による架橋反応は、反応量、効率の制御が容易であることや、架橋剤をほとんど必要としないこと、熱影響がほとんど無視できること、等の利点が数多く挙げられている。しかし何よりも長鎖を骨格とする高分子の特性上、少ない架橋点の密度によりその特性が大きく変化する点が、決して大量の反応点を導入するには適していない放射線化学反応の特色と良く一致したことが重要であり、このため、1950～60年代の Flory らによって完成を見せる高分子物理学研究の進展[3]と相まって、放射線による高分子架橋のモデル構築、基礎・理論的取扱いが極めて精力的に進められていった。架橋剤や熱活性化を必要としない放射線反応は、固体内の反応制御において、特にその均一性或定量性に特に優れているため、この様な基礎的研究に極めて適していたと見ることもできる。

G 値という放射線化学的収量

放射線化学反応では、その誘起する化学反応の収量を定義するパラメータとして、反応の G 値が広く用いられている。高分子内の架橋や分解反応においては、この値はそれぞれ G(x)値や G(s)値などと表現され、それぞれ放射線によって付与された 100eV の吸収エネルギーあたりの反応の数(例えば、架橋点・分解点の個数など)と明確に定義されている。この解析に利用される代表的な式は[4,5]、Charlesby-Pinner の関係式と呼ばれ、現在でも最も良く利用される数式表現である。

$$s + s^{1/2} = p_0 / q_0 + \frac{1}{q_0 \cdot u_i \cdot D} \quad (1)$$

$$G(x) = 4.8 \times 10^3 q_0 \quad (2)$$

$$G(s) = 9.6 \times 10^3 p_0 \quad (3)$$

ここで、 s はゾル分率で、ゲル分率 $g = 1 - s$ となる。また u_i 及び D はそれぞれ重量平均重合度及び吸収線量であり、 p_0 , q_0 は、それぞれ、単位線量当たりの分解するモノマー単位の割合と架橋するモノマー単位の割合である。この式は、一方で架橋を起こす高分子のモデルとしてその分子量がランダム分布(重量平均分子量と数平均分子量の比 2)であることを前提に導出されたものであり、一般に多様である分子量分布に対して普遍的に用いる事が出来ないという欠点を有している。そこで初期分子量分布のモデルとしてポアソン分布を導入した数値解析法が Saito によって[6,7]、また Shultz-Zimm 分布を仮定したモデルが Inokuti によって[8,9]、それぞれ精密な数値解析手法が提供されてきた。一方で、ターゲットとなる高分子の分子構造、特にその剛直性と固体構造の影響を考慮し、(1)式を拡張した解析式が、Sun らによって提案されている[10]。

放射線による架橋と分解

放射線による架橋/分解による分子構造変化は、主にその化学作用によって誘起されるわけであるが、架橋反応では、図 1 に示すように、H 型、Y 型、X 型などの架橋構造が形成される。これらの構造は、高分子の構造や種々の照射条件と密接に関連しており、一概に決定できないが、従来分解型とされてきた高分子が架橋する場合 Y 型の構造を形成することが多い[11]。また、分解反応では、主鎖や側鎖が切れて低分子量化し、分子鎖末端は、メチル基(-CH₃)や二重結合(-CH=CH₂)などを有する構造に変わるほか、酸素化合物(>C=O)として存在する。

高分子に対する放射線の照射効果は、固相か液相で異なり、固相の場合でも、立体規則性や結晶形態の違いで大きな差が生じる。液相においても立体規則性の他、粘度や高次構造により違いが生じる。また、照射時の温度によっても大きく異なり、各分子運動のモードが変化する転移温度においても影響を受ける。さらには、線質の異なる場合においても誘起される効果は異なる。以下、放射線による高分子化学反応を支配する具体的な因子について、例を挙げて議論してゆく。

化学構造

多くの高分子では、室温、酸素不在下での放射線照射により、分解と架橋がともに起きるが、主鎖切断が優先的に起きる高分子や反対に架橋が優先して起きる高分子などがあり、

便宜的に、本条件を基準として、切断型と架橋型高分子に分類されてきた。

放射線照射が室温で真空/不活性ガス中で行われた場合、高分子が切断するか架橋するかは、一般的にその分子の化学構造により分類する[12-15]。化学構造を $(-\text{CH}_2-\text{CR}_1\text{R}_2-)_n$ で表わした場合、図2に示すように置換基 R_1 と R_2 のいずれもが水素(H)原子である(a)のポリエチレン型構造(PE型)は、典型的な架橋型である。置換基 R_1 が水素(H)原子で R_2 がそうでない(b)のビニル型高分子は、架橋型の場合と架橋と切断がともに起こる場合がある。ポリ塩化ビニル(PVC)や天然ゴムは、PEと同様の架橋型であるが、ポリプロピレン(PP)やポリスチレン(PS)等は架橋と切断が半々であるが、架橋型に分類している。置換基 R_1 と R_2 が水素(H)原子でない(c)のビニリデン型のポリイソブチレン、ポリメチルメタアクリレート(PMMA)等は切断型である。但し、水素原子がすべてフッ素原子に置き換わったポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は典型的切断型高分子に分類される。しかしエチレンとプロピレンの共重合体であるエチレン-プロピレンゴム(EPR)やプロピレン-テトラフルオロエチレン(TFE)共重合体のフッ素ゴム、エチレン-TFE共重合体(ETFE)等は架橋型であることから、実際には化学結合による原子間の立体構造が放射線による架橋/切断を決定付けている。

照射雰囲気の影響

分子構造による架橋や切断という分類は、放射線照射が室温で真空中/不活性ガス雰囲気で行われた場合である。しかし、反応性物質の存在下では、その架橋や切断の様子は大きく異なる。架橋型の高分子をアセチレンガス雰囲気で行うと架橋反応が加速される。ところが、酸素や酸化窒素ガス存在下では、架橋が阻害されるばかりか、切断が促進される[16,17]。例えば、架橋型のPEも酸素雰囲気下では主鎖切断が支配的になる。これは、放射線により生成したラジカルに酸素が優先的に結合し、これがβ位の主鎖切断を誘起するためである。線量率が一定であれば、高分子の酸素の拡散係数が大きな方が、切断は促進される。化学/放射線架橋でゲル化したPEを酸素が内部まで十分に供給されるような条件で照射を行うとゲルが破壊され、分子鎖末端にカルボン酸が生じるとともに水素、炭酸ガス、水等が分解物として発生する。また、PPやPS等も酸素中では主鎖切断が促進され、同時に多量の酸化物が生成する。

水素雰囲気下での放射線照射では、PEや天然ゴムなどの架橋型の高分子も架橋反応の抑制が起きるが[17-19]、PSでは、メタン(CH_4)やエタン(C_2H_6)等のガス発生のG値が増大する[20]。

照射温度の影響

先に述べたように、通常の化学反応では、高温でなければ生成しないようなラジカルが、放射線のエネルギーによって容易に生成し、低温媒質中でも化学反応が進行するため、高分子の照射効果に及ぼす温度の影響は小さいと考えられていた。しかし、PEやPP、PTFE等について、77K～融点以上の広範な温度域にわたる研究から、PEは融点を超える温度で

の放射線照射により $G(x)$ 値が室温照射に比べ 2 割程度増加する[21]。また、PP は融点以上の温度(例えば 350K)で $G(s)$ 値が大きく増加する[22,23]。PTFE の場合、77K 照射では $G(s)$ 値は、2.0 程度であるが、300K 照射では、3.5 程度、590K 照射では、18 にもなり、融解状態での照射では、分子運動の活性化により PTFE の架橋が起きる[23, 24]。エポキシ樹脂や PMMA 等の切断型高分子は、4K や 77K 等の低温照射では、室温照射の場合と比べその力学特性の低下や分解ガスの発生量が数分~数十分の 1 になる[25-28]。ポリサルホンは、室温照射では架橋と分解が同時に起きるが、ガラス転移点(T_g)以上の温度(例えば 470K)での照射では、架橋反応が優先する[29-31]。一方、PSt は、室温では、放射線照射により架橋と切断が同時に起きるが、その $T_g(368K)$ 以上の温度では、 $G(s)$ 値が増大し、切断が支配的に起きる[32,33]。

粘度 (粘性)

これまでに述べた高分子は、合成高分子を対象にしているが、天然高分子についても放射線反応は重要である。従来、多糖類などのセルロース系高分子は、切断型に分類されてきたが、そのカルボシメチル化体を水等に溶かしその粘度を制御し、ペースト状態で照射することで橋かけが起きる[34-38]。しかし、粘度の低い状態では、固相の場合同様に分解反応が支配的になる[39]。

線質 (放射線の種類)

線質 (阻止能) の違いによっても高分子の反応は異なる。例えば、放射線分解型のポリシランは、高 LET イオン照射では、高密度励起により局所領域にラジカルが生成し、架橋反応が起きる。しかしながら、低 LET の γ 線等では、分解反応が支配的となる[40]。また、PSt についてもイオン照射では、架橋反応が支配的になるなど、線質効果が明確に現れる。

工業利用

放射線による高分子化学反応の観点から、反応を考える上で重要な因子について例を挙げて詳解してきたが、最後に、実際の工業利用例について簡単に紹介したいと思う。

既に述べたように、放射線照射による高分子の分解/架橋を利用した工業利用は、50 年以上前から成されており、現在産業利用されている放射線源は、主に電子加速器(電子線)および Co-60(γ 線)である。利用例としては、架橋による電線被覆 PE の耐熱性化や熱収縮チューブ・シートの製造、高耐熱高強度炭化珪素(SiC)繊維、高撓動性フッ素樹脂、ハイドロゲル創傷被覆材等の製造、ポリ乳酸やポリカプロラクタム等の生分解性材料の分解制御など多岐にわたり利用されている。一方、分解反応を利用したケースでは、PTFE の低分子量化によるワックス製造、低分子量化による資源回収、Alginate 等の植物栄養素の吸収性向上などが挙げられる。

最後に、高分子放射線化学の観点から、代表的な高分子の $G(x)/G(s)$ についてまとめたも

のを表 1 に示す。なお、G 値の算出方法は、前出(1)から(3)式の Charlesby-Pinner の関係式ならびにその派生式より求めたものと、FT-IR 固体 NMR などの生成物分析から直接求めている。

参考文献

- [1] A. Charlesby, *Proc. R. Soc., Ser. A*, 1952, **215**, 187.
- [2] *Chemical and Engineering News*, 1948, **26**, 2289.
- [3] 例えば、P.J. Flory, “Statistical Mechanics of Chain Molecules”, 1969, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [4] A. Charlesby, *Proc. R. Soc., A*, 1954, **222**, 60.
- [5] A. Charlesby, *Proc. R. Soc., A*, 1954, **224**, 120.
- [6] O. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1958, **13**, 1451.
- [7] O. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1959, **14**, 798.
- [8] M. Inokuti, *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 1607.
- [9] M. Inokuti, *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**, 2999.
- [10] Y.F. Zhang, X.W. Ge, J.Z. Sun, *Radiat. Phys. Chem.*, 1990, **35**, 163.
- [11] Y. Tabata S. Ikeda and A. Oshima, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **185**, 169-174, 2001.
- [12] A. Charlesby, “Atomic Radiations and Polymers”, Pergamon Press, Oxford, 1960.
- [13] 萩原幸, *原子力工業*, **24**, 63, 1978.
- [14] 山岡仁史, 田川精一, *原子力学会誌*, **26**, 739, 1984.
- [15] 田川精一(1996) *高分子*, **45**, 782.
- [16] T. Seguchi (1977) *Reports of Japan Atomic Energy Research Institute*, JAERI-M 7394.
- [17] A. Chapiro, “Radiation Chemistry of Polymeric System”, Wiley Interscience, New York, 1962.
- [18] K. Ema, Y. Kawakami, H. Nishioka, T. Yamamoto *J. Nucl. Sci. Technol.*, **27**, 1028, 1990
- [19] K. Ema, Y. Izumi, Y. Kawakami, T. Yamamoto, *Radiat. Phys. Chem.*, **38**, 1991.
- [20] K. Ema, Y. Izumi, Y. Kawakami, H. Isogai, Y. Hamada, J. Hirokawa, Y. Kusumi, T. Yamamoto(1996) “*Effects of Atmospheric Hydrogen on the Radiolysis of Polyethylene*” Proceedings of the International Symposium on Material Chemistry in Nuclear Environment, pp365-374, March 14-15, 1996, Tsukuba, Japan
- [21] 雨宮綾夫編, *放射線化学入門*, 上下巻, 丸善株式会社, 1962
- [22] W. K. Busfield, J. V. Hanna(1991) *Polym. J.*, **23**, 1253.
- [23] Y. Tabata, A. Oshima, *Macromolecular Symposia*, **143**, 337-358, 1999.
- [24] A. Oshima, S. Ikeda, H. Kudoh, T. Seguchi, Y. Tabata, *Radiat. Phys. Chem.*, **50**, 611-615, 1997.
- [25] H. Kudoh, N. Kasai, T. Sasuga, T. Seguchi, *Radiat., Phys. Chem.*, **43**, 32, 1994.
- [26] H. Kudoh, N. Kasai, T. Sasuga, T. Seguchi, *Radiat. Phys. Chem.*, **48**, 89, 1996.
- [27] H. Kudoh, N. Kasai, T. Sasuga, T. Seguchi, *Radiat. Phys. Chem.*, **48**, 95, 1996.

- [28] H. Kudoh, N. Kasai, T. Sasuga, T. Seguchi, *Radiat. Phys. Chem.*, **48**, 69, 1996
- [29] J. R. Brown and J. H. O'Donnell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2763, 1979.
- [30] R. W. Garrett, D. J. T. Hill, T. T. Le, K. A. Milne, J. H. O'Donnell, M. C. S. Perera, P. J. Pomery (1991) "Temperature Dependence of the Radiation Chemistry of Polymers" ACS SYMPOSIUM SERIES **475**, Chap.10, pp146-155, ACS, Washington, DC, 1991.
- [31] D. J. T. Hill, D. A. Lewis and J. H. O'Donnell, *J. Macromolecular Sci.*, **A29**, 11, 1992.
- [32] Y. Tabata, A. Oshima, K. Takashika, T. Seguchi, *Radiat. Phys. Chem.*, **48**, 563-568, 1996
- [33] K. Takashika, A. Oshima, M. Kuramoto, T. Seguchi, Y. Tabata, *Radiat. Phys. Chem.*, **55**, 399-408, 1999.
- [34] B. Fei, R. A. Wach, H. Mitomo, F. Yoshii, T. Kume, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 278-283, 2000
- [35] R. A. Wach, H. Mitomo, N. Nagasawa, F. Yoshii, *Radiat. Phys. Chem.*, **68**, 771-779, 2003.
- [36] R. A. Wach, H. Mitomo, N. Nagasawa, F. Yoshii, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **211**, 533-544, 2003.
- [37] L. Zhao, H. Mitomo, N. Nagasawa, F. Yoshii, T. Kume, *Carbohydrate Polym.* **51**, 169-175, 2003.
- [38] N. Nagasawa, T. Yagi, T. Kume, F. Yoshii, *Carbohydrate Polym.* **58**, 109-113, 2004.
- [39] N. Nagasawa, H. Mitomo, F. Yoshii, T. Kume, *Polymer Degradation and Stability*, **69**, 279-285. 2000.
- [40] S. Seki, K. Kanzaki, Y. Kunimi, S. Tagawa, Y. Yoshida, H. Kudoh, M. Sugimoto, T. Sasuga, T. Seguchi, H. Shibata, *Radiat. Phys. Chem.* **50**, 423, 1997.
- [41] Yates B. W., Shinozaki D. M. *J. Polym. Sci.* **131**, 179, 1993.
- [42] T. Seguchi, *Radiat. Phys. Chem.* **57**, 367-371, 2000.
- [43] F. Yoshii, D. Darwis, H. Mitomo, K. Makuuchi *Radiat. Phys. Chem.*, **57**, 417-420, 2000
- [44] N. Nagasawa, H. Mitomo, F. Yoshii, T. Kume, *Polymer Degradation and Stability*, **69**, 279-285 2000

表 1 代表的な高分子の架橋と切断の G 値

		G(x) / G(s)			
		77K	RT	Tg	< Tm <
LDPE		1 / -	2 / -	-	2.5 / -
PP[23]		-	/ 1	-	- / 5.5
PMMA[27, 41]		- / 0.24	- / 1.5	-	-
PSt[33]	atactic	-	0.041 / 0.016	0.018 ↓ / 0.060 ↑	-
	syndiotactic	-	0.021 / 0.003	0.014 ↓ / 0.019 ↑	-
PTFE[24]		- / 2.0	- / 3.5	- / 7~8	- / 18 < Tm < 0.35 ↑ / -
Polymethylphenylsilane[47]		-	0.014 / -	-	-
polycarbosilane [42]		-	1.0 / -	-	-
poly(ϵ -caprolactone) [43]		-	0.27 / -	-	0.70 / - < Tm < 0.48 / -
Alginate [44]		-	- / 1.9(55 in solution)	-	-

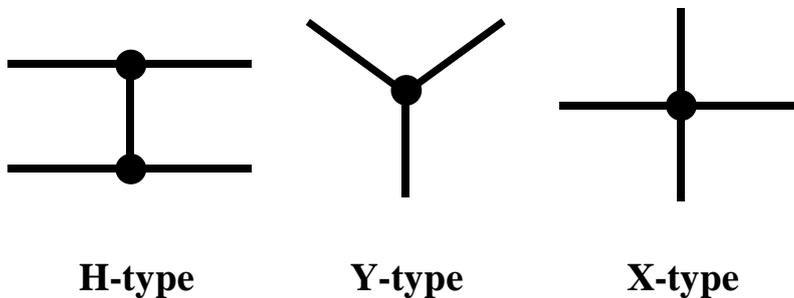


図 1 架橋構造

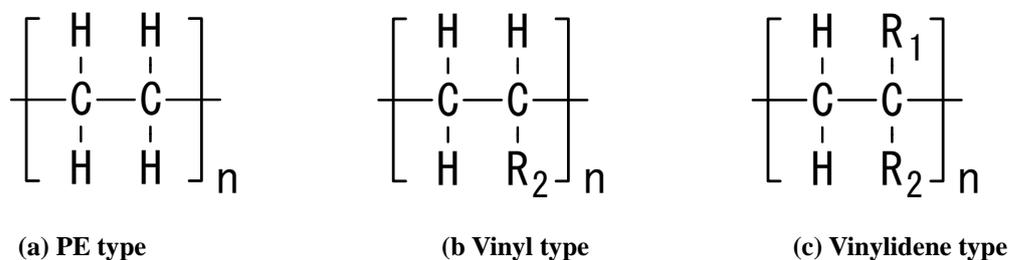


図 2 構造による高分子の架橋/切断型の分類