幕内 恵三・吉井 文男・武井 太郎
木下 忍・Feroza Akhtar

VULCANIZATION OF NATURAL RUBBER LATEX WITH LOW ENERGY ELECTRON ACCELERATOR

Keizo MAKUUCHI, Fumio YOSHII(Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, 1233 Watanuki, Takasaki, Gunma 370-12, Japan), **Taroh TAKEI, Shinobu KINOSHITA** (EB Business Department, Iwasaki Electric Co. Ltd., 1-1 Ichiriyama, Gyoda, Saitama, 361 Japan) and **Feroza AKHTAR** (Institute of Nuclear Science and Technology, Atomic Energy Research Establishment, Bangladesh Atomic Energy Commission, P.O. Box 3787, Savar, Dhaka, Bangladesh)

Radiation vulcanization of natural rubber latex (RVNRL) with low energy electron accelerator seems to be more economic than those with Co-60 and high energy electron accelerator because low energy electron accelerator does not need special bio-shielding. The drawback of the low energy electron accelerator is low penetration capacity of the electron beams into the latex. Two irradiation systems, vessel type irradiator with a stirrer installed from the bottom of the vessel and a drum type irradiator were tested for RVNRL with low energy electron accelerator to overcome the disadvantage. Both irradiating system are workable for the vulcanization of latex. Significant effects of stirrer speed and weak dose rate effects were found in the case of vessel type irradiator. The optimum stirring condition was achieved at the 150 rpm of stirrer speed with Reynolds number of around 1,200. Drum type irradiator favorable to irradiate latex continuously in the form of thin layer.

(Received on November 6, 1995)

Key Words: NR latex, vulcanization, low energy electron beams, γ -rays, vessel type irradiator, drum type irradiator, heterogeneous crosslinking, ozone attack

1. 緒 言

天然ゴムラテックス(以下、ラテックスと略記)

の放射線加硫は、ラテックスに放射線を照射して前加硫ラテックスを作製するプロセスである。放射線加硫では、ジチオカルバミン酸塩を使用しな

いため、発がん性のニトロソアミンが副成せず¹⁾、製品には接触皮膚炎の恐れがなく²⁾、自然環境下で容易に分解する³⁾などの特徴がある。また、放射線照射によりゴムたんぱく質の水溶性が増す⁴⁾ため、たんぱく質アレルギーの恐れが少ないラテックス製品をつくることのできる可能性がある。

放射線加硫には主として⁶⁰Coからの γ 線が使用されてきた。もう一つの放射線源である電子加速器では、物質中への電子線の最大飛程が電子の加速電圧に依存し、ラテックス中の飛程は3 MeVの中エネルギー電子線で1.5cm程度あるが、300keVの低エネルギー電子線では0.8mm程度である。このため、放射線加硫には飛程の大きな中・高エネルギー電子線が使われてきた⁵⁻⁸⁾。低エネルギー電子線で大量のラテックスを照射するには、電子線の飛程よりも薄い層状のラテックスを連続的に照射する方法やかくはん装置の付いた照射容器による方法が考えられる。前報ではかくはん羽根を照射容器上部からラテックス中に斜めに挿入したかくはん方式を用い、300keVの低エネルギー電子線でも大量のラテックスの照射が可能であることを報告した⁹⁾。しかし、かくはんが不十分のためか電子線エネルギーの利用効率は15%であった。本報では、照射容器方式におけるかくはんの効果をゴム物性から検討するとともに、薄層状でラテックスを連続的に照射する回転ドラムを試作し、照射容器方式との比較を行ったので結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

使用したラテックスは、マレーシア産のHAラテックス(IOTEX HA)である。全固形分は61.8%であった。

2.2 照射容器方法

照射容器の模式図をFig.1に示した。全体がステンレス製であり、水冷のためのジャケットおよび4枚羽根のかくはん装置が付いている。照射容器に全固形分を50%に希釈したゴムラテックスを1.45kg 充てんし、内部の空気を窒素ガスで置換した。容器は厚さ15 μ mのアルミニウムはくでカバーし、その上に10 $\times$ 10cmの窓のあいた冷却板を固定した。使用した低エネルギー電子加速器は、前報⁹⁾

Fig. 1 Outline of vessel type irradiator

Fig. 2 Outline of drum type irradiator

と同様に日新ハイボルテージ株式会社製の Curatron EBC-300-100-60 で、加速電圧は300kV である。照射窓は厚さ50 μ m のアルミニウムはくで、寸法は10cm $\times$ 60cm である。照射窓からラテックス表面までの空気層の厚さは15cm であった。かくはん羽根は容器の底部からオイルシールを通して挿入した。かくはん中の泡の発生を抑制するため BYK Chemie GmbH の各種消泡剤を試験し、消泡効果と乾燥ゴムフィルムの透明性などから BYK-022 を選び、ゴム100重量部に対して0.25部添加した。

2.3 回転ドラム方式

回転ドラム方式の概念図を Fig.2 に示した。ドラムは外径165.2mm、幅200mm で、ドラムの下部は未希釈のラテックスに浸してある。ドラムの回転(7rpm)に伴い表面に、厚さ90 μ m のラテックスの薄膜層を形成して上部で照射される。照射後のラテックスは、ドラムに接触する刃でかき取られ回収される。1時間当たりの処理量は4.0kg であった。照射窓からラテックス表面までの距離は55mm である。低エネルギー電子加速器は、岩崎電気㈱製の Electrocurtain CB250/15/180L であり、加速電圧は175kV および250kV で使用した。照射窓は63mm $\times$ 198mm の13 μ m のチタンはくである。照射窓とラテックス層の間の空間は、照射中ブローで排気した。

2.4 γ 線照射

橋かけ密度の異なる天然ゴム粒子の混合物から

なるラテックスを調整するため、容積200cc のガラス瓶に詰めた未希釈のゴムラテックスを γ 線を用いて250, 500および1,000kGy 照射した。線量率は10kGy/h であった。

2.5 測定方法

照射後のラテックスについては、既報⁹⁾と同様の方法で引張強さ(T_B)と伸び(E_B)を測定した。重量膨潤率(Sw)は、トルエン中で24時間室温で浸せきし、浸せき前後の重量から求めた。

γ 線を用いて250, 500および1,000kGy 照射したラテックスおよび未照射ラテックスを各種重量比で混合し、橋かけ密度の異なるゴム粒子混合物からなるラテックスを調製した。混合ラテックスについても T_B , E_B , Sw を測定した。

3. 結果と考察

3.1 照射容器方式による放射線加硫

照射容器方式による低エネルギー電子線照射においては、電子線を吸収するラテックス表面層が絶えず更新され、照射されたラテックス粒子は直ちに容器内部へ移動し、新たに未照射のラテックス粒子が表面に現われる上下循環流動が重要である。これは、かくはん速度に依存する。Table 1 にビーム電流(I)を一定の40mA とし、かくはん速度を100~200rpm まで変えた時の照射時間と T_B , E_B および Sw の関係を示した。サンプリング間隔が5分であったため、最大の T_B を与える照射時間(加硫時間, t_v)の正確な値は求められなか

Table 1 Effect of stirring speed on physical properties of NR film prepared from NR latex irradiated with 300 keV electron beams at a beam current of 40 mA

Irradiation time (min.)	Stirring speed								
	100rpm			150rpm			200rpm		
	T_B (MPa)	E_B (%)	Sw (%)	T_B (MPa)	E_B (%)	Sw (%)	T_B (MPa)	E_B (%)	Sw (%)
0	8.7	1,100							
10	13.5	1,200	1,420	21.5	1,000	680	18.2	1,050	720
15				28.9	1,020	590	25.2	1,010	630
20	21.5	1,000	690	23.7	950	530	20.3	950	580
25	24.2	975	610	21.0	800	490	18.0	850	530
30	21.3	920	560	14.3	725	460	13.4	750	500
35	18.4	800	510						
40	15.5	720	490						

T_B : tensile strength, E_B : elongation at break, Sw : weight swelling ratio

Table 2 Effect of beam current on physical properties of NR film prepared from NR latex irradiated with 300 keV electron beams at a stirring speed of 150rpm

Irradiation time (min.)	Beam current														
	20mA			30mA			40mA			50mA			60mA		
	T _B (MPa)	E _B (%)	Sw (%)	T _B (MPa)	E _B (%)	Sw (%)	T _B (MPa)	E _B (%)	Sw (%)	T _B (MPa)	E _B (%)	Sw (%)	T _B (MPa)	E _B (%)	Sw (%)
0	8.7	1,100													
10							18.2	1,050	720	22.7	1,000	660	17.5	1,050	820
15				19.8	1,010	690	25.2	1,010	630	24.4	950	560	24.3	1,000	620
20	22.1	1,020	640	24.8	1,000	620	20.3	950	580	21.7	830	510	20.4	850	530
25	23.3	1,020	610	25.5	940	580	18.0	850	530	15.5	725	470	16.8	775	480
30	20.0	990	570	13.1	970	540	13.4	750	500	12.3	610	435			
35	20.0	980	570	13.0	960	510									

T_B: tensile strength, E_B: elongation at break, Sw: weight swelling ratio

った。しかし、150rpmでの照射が100rpmや200rpmよりも大きな橋かけ速度を与えることはSwの比較から明らかである。この理由についてかくはん速度と容器内の流動状態¹⁰⁾から以下のように考察した。ラテックスの比重を0.98kg/m³、粘度を0.025Pa・sとしてかくはん速度が100, 150, 200rpmにおけるかくはんレイノルズ数(Re)を求めると、それぞれ、790, 1,186および1,581であった。Reが数百の範囲ではかくはん羽根周辺に乱流を形成するが、上下循環は不充分であるため、100rpmではラテックスを均一に照射できなかったと思われる。本容器では邪魔板を設置しているため、Reが1,000以上での流動は上下循環であり、150rpmではラテックスは均一に照射されると考えられる。しかし、200rpmでは、上下循環が過剰となり、ラテックス粒子飛沫が容器カバーに付着し、電子線の透過を低下させたと考えられる。

加速電圧が一定の場合、電子線の単位時間当たりの線量、すなわち線量率はIに比例する。Table 2に加速電圧を300kV、かくはん速度を150rpmとし、Iを20から60mAまで変化させた時の照射時間によるT_B、E_BおよびSwの変化を示した。T_BとSwの値から推定したtvは、20mAで25分、30mAで23分、40mAで14分、50mAで13分、60mAで11分であった。Iの増加とともにtvは減少したが、Iが2倍になってもtvは半分にはならず、高線量率ほど橋かけ速度が小さくなるという線量率効果が認められた。Swが600%までは橋かけ速度が一定であると仮定し、照射時間とSwとの関係から内挿してSwが600%となる照射時間(t₆₀₀)を求

Fig. 3 Relationship between beam current and reciprocal of irradiation time to achieve 600 % of swelling ratio

Accelerating voltage: 300kV

Stirring speed: 150 rpm

め、その逆数を橋かけ速度の目安としてIとの関係を両対数プロットするとFig. 3が得られた。橋かけ速度(V_R)とIの間には、

$$V_R = k_1 I^{0.83} \quad (k_1 \text{は定数})$$

の関係が成立した。

ラテックス系での主な放射線橋かけ反応は、以下に示すような過程でゴム分子主鎖に生成したラジカルR・の再結合と考えられる¹¹⁾。

ここで、RHは天然ゴム、H・、OHおよび e_{aq} は水

Table 3 Physical properties of blended NR latex irradiated with γ -rays

	Blending Ratio (wt.%) Dose (kGy)			Average dose (kGy)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Swelling ratio (wt.%)
	0	250	500	1,000			
100				0.0	10.0	1,090	-
50				500.0	13.3	810	742
75				250.0	13.0	960	-
50			50	250.0	10.0	950	951
50		50		125.0	13.1	985	1,150
		100		250.0	22.9	1,020	546
		50	50	375.0	24.4	875	530
		25	75	437.5	22.2	815	501
		75		437.5	24.3	950	525
			100	500.0	24.5	750	477
	50			625.0	13.9	715	458
			75	625.0	15.7	700	440
			50	750.0	11.4	570	410
	25			812.5	7.3	500	404
				100	2.4	300	369

素ラジカル，OH ラジカルおよび水和電子を表わす。ラジカルの生成量は線量で決まるため，放射線加硫には線量率効果がないと考えられる。事実，ラテックスの γ 線照射やラテックスをプラスチック袋に薄く詰めて3 MeVの電子線で照射した場合，線量率効果は認められなかった¹²⁾。低エネルギー電子加速器による放射線加硫で弱い線量率効果が認められるのは，先に述べたように放射線橋かけ効率がかく拌速度に依存するためであり，各線量率に適したかくはん速度があると思われる。

低エネルギー電子加速器によるラテックス層表面の線量率は，43kGy/min/mAと高いため，かくはん条件によっては極端に加硫の進んだ粒子と加硫の進んでいない粒子の混合物となり，物性への影響が懸念される。これを確認するため，透過力の強い γ 線を用いて均一に照射した橋かけ密度の異なるラテックスをブレンドして，橋かけ密度の異なるゴム粒子混合物からなるラテックスを調製し，フィルム物性を試験した。Table 3には，混合条件，混合比から求めた平均線量及び物性を示した。これらのデータのなかから平均線量と T_B との関係をプロットしたのがFig. 4である。実線は混合前のラテックスを示した。すべての混合ラテックスは，この実線の下に位置し，橋かけ密度の異なるラテックスの混合は，物性低下をもたらすことが明らかである。特に，未照射(0 kGy)ラ

Fig. 4 Tensile strength of NR film prepared by blending irradiated latex
○ : Original latex
● : Blended latex
latex : irradiated with γ -rays

テックスとの混合において物性低下が顕著であった。しかし，250kGyと500kGyの照射ラテックスの1 : 1や1 : 3混合物および250kGyと1,000 kGyの照射ラテックスの1 : 3混合物など，未照射を含まず，平均線量が t_v に近いものでは，物性低下の割合が比較的少ないことも明らかである。

Fig. 5 Tensile strength and swelling ratio of NR film prepared from irradiated latex with drum type irradiator

- : Tensile strength, irradiated with EB of 250 kV
- : Swelling ratio, irradiated with EB of 250 kV
- : Tensile strength, irradiated with EB of 175 kV
- : Swelling ratio, irradiated with EB of 175 kV

したがって、極端な不均一混合を除き、物性は平均線量にほぼ依存するといえる。

3.2 回転ドラム方式による放射線加硫

回転ドラム方式で加速電圧を175および250kVとし、ビーム電流Iを変えて照射したラテックスからのフィルムの T_B およびSwをFig. 5に示した。175kVの加速電圧では、Iの増加とともに T_B が増加したが、250kVではIが7 mA以上の高線量率において T_B の増加は少なかった。 T_B は照射容器方式に比較するとやや大きな値となっている。回転ドラム方式の場合、電子線の飛程(175および250keVでそれぞれ約280および450 μ m)が、ラテックス層(90 μ m)よりも十分に厚いため、ラテックス層表面と底部のラテックス粒子間の橋かけ密度の差は小さいと考えられる。これが、照射容器方式よりもやや高い T_B となった理由と思われる。

SwはIの増加とともに低下したが、最小値が600%以上であり、照射容器方式よりも橋かけ効率が低いことを示している。この原因としては、照射中に発生するオゾンによるゴム分子の切断が考えられる。オゾンは空気中の酸素の放射線反応で生成し、その量は線量に比例するが、オゾンの放射線による分解反応も同時に進行する¹³⁾。本実験で使用したラテックスには、耐オゾン劣化防止剤を添加していないこと、更に、照射容器方式では

容器内部の空気を窒素で置換して照射したのに対し、回転ドラム方式ではラテックス層が空気にさらされていることから、オゾンによる劣化の可能性が高い。

3.3 電子線エネルギー利用効率

照射容器方式においてかくはんの改善に伴う電子線エネルギー利用効率の向上について、前報⁹⁾と同様の方法で評価した。ラテックスの加硫に必要な線量が250kGyであると仮定すると、1.45kgのラテックスを加硫に要するエネルギーは、 $1.45 \text{ kg} \times 250 \text{ kJ/kg} = 362.5 \text{ kJ}$ である。照射容器に吸収された電子線のエネルギーは、300kV、40mA、150rpmでtvを14分とすると、 $1/6 \times 300 \text{ kV} \times 40 \text{ mA} \times 14 \text{ 分} \times 60 \text{ 秒/分} = 1,680 \text{ kJ}$ である。したがって、電子線エネルギー利用効率は $362.5 \text{ kJ} / 1,680 \text{ kJ}$ で、22%となった。かくはん方式の改善で15%から22%へ向上したことになる。

ドラム方式では、照射容器方式と製造元が異なる電子加速器を使用した。両加速器の照射窓の構造に差があり、照射窓による電子線の吸収割合が異なるため、照射容器方式とドラム方式との電子線エネルギー利用効率の比較はできないが、ドラム方式についても同様の方法で利用効率を計算した。ドラム方式で4 kgのラテックスを1時間照射で加硫する条件を175kV・8 mA、250kV・7mAとすると、利用効率は175kVで20%、250kVで16%となった。加速電圧が低いほど効率が高いのは、ラテックス中の飛程が小さくなり、ラテックスに吸収される電子線の割合が高くなるためであると考えられる。

4. 結 論

放射線加硫の実用化のためには、大量照射技術の開発と照射コストの低減が主要な研究課題となっている。低エネルギー電子加速器は、⁶⁰Co線源や中・高エネルギー電子加速器で求められる遮へいや大きな建屋が不要であり、照射コストの低減に有利と考えられている。低エネルギー電子線の問題点は、透過力が低いことである。本報では、反応槽方式と回転ドラム方式による実験を行い、低エネルギー電子加速器が放射線加硫に使用できることを明らかにした。両方式を比較すると、回転ドラム方式には連続照射ができるという実用上の利点があるが、照射中に発生するオゾンの除去対策が必要である。

引用文献

- 1) Gazeley, K.F., Pendle, T.D.: "Proceedings of the International Symposium on Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex", JAERI-M 89-228, Tokyo, Japan (1990), p.189
- 2) Tsuchiya, T., Ikarashi, Y., Uchima, T., Miyahara, T., Takahashi, M., Nakamura, A.: *Radiat. Phys. Chem.*, **39**, 541 (1992)
- 3) Adul, Thiangghanya, Makuuchi, K., Yoshii, F.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 525 (1994)
- 4) 幕内恵三, 吉井文男, 百武健一郎, 久米民和, 鈴木健二: 日ゴム協誌, **68**, 263 (1995)
- 5) Laizier, J., Noel, M.T., Veber, A., Pordes, M.: Large Radiation Sources for Industrial Processing, p.165 (1969), IAEA
- 6) Icre, P.: Large Radiation Sources for Industrial Processing, p.643 (1969), IAEA
- 7) 上海科学技術大学射線応用研究室編: 輻射化学文集, 原子能出版社 (1976), 北京, p.143
- 8) Bez, W.: "Proceedings of the International Symposium on Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex", JAERI-M 89-228, Tokyo, Japan (1990), p.378
- 9) Makuuchi, K., Yoshii, F., Gunewardena, J.A.G.S. G.: *Radiat. Phys. Chem.*, **46**, 979 (1995)
- 10) 化学工学協会編: 化学工学便覧一改定五版, (1988) p. 893
- 11) 幕内恵三, 朴 完杉, 高木 徹, 片貝秋雄, 荒木邦夫: 色材, **56**, 80 (1980)
- 12) Zhonghai, Chen, Makuuchi, K.: "Proceeding of the International Symposium on Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex", JAERI-M 89-228, Tokyo, Japan (1990), p.326
- 13) 木下 忍, 武井太郎: 第5回放射線プロセスシンポジウム講演要旨集, p.128 (1993)

* * *

* *