ゴムの放射線架橋

幕内 恵三*

1. はじめに

高分子材料の放射線加工には、①高分子をつなぎ合わせる(架橋)、②高分子の分子量を小さくする(分解)、③高分子に別の高分子をつなぎ合わせる(グラフト重合)、④高分子をつくる(放射線硬化)の四つの分野がある。それらの模式を図1に示す。放射線加工のなかで最も実用化が進んでいるのは、①の放射線架橋である。なかでも、電線・ケーブル、発泡体、熱収縮チューブは放射線加工利用製品の御三家といえる。例えば、乗用車のなかには、ラジアルタイヤ、耐熱電線、断熱材、緩衝材など数多くの放射線架橋製品が利用されている。

ここでいう放射線とは、原子や分子から直接あるいは間接的に電子を弾き飛ばし、電離させるに足るエネルギーを持っている電磁波あるいは粒子である。原子や分子の軌道電子は、電離よりも低いエネルギーで励起されるので、物質に放射線が当たれば、電離と励起が同時に起きる。放射線となる電磁波には、X線やγ線があり、高エネルギー粒子には電子線やα線がある。工業用の放射線の主流は、エネルギーが250keV～10MeVの電子線である。電子線は透過力が小さいが、線量率が高いという特徴がある。Co-60からのγ線は厚いものの大量照射に適しており、主に医療用具の放射線滅菌に利用されている。

図1 高分子材料の放射線加工の模式図

初期過程

2次過程 (ラジカル反応)

図2 放射線による高分子反応の概要

図2に放射線による高分子反応の概要を示した。高分子への放射線の相互作用の初期過程では、イオン化と励起、電子の熱的安定化、イオン中和、ラジカル開裂等を経て、高分子ラジカル $R \cdot$ が生成する。 $R \cdot$ の反応が2次過程で、2つの $R \cdot$ の結合で架橋する。酸素存在下では、(11)の酸化反応で $R \cdot$ が消費されるため、その分だけ架橋の効率が低下する。高分子ラジカルを開始点とするモノマーの重合(13)が、グラフト重合である。ラテックスなど水分分散系高分子の照射では、水が架橋を促進する。これは、水の放射線分解生成物であるOHラジカルが高分子から水素を引き抜き、 $R \cdot$ をつくるためである。

高分子は、室温・不活性雰囲気での放射線照射効果によって架橋型と分解型とに分けられる。架橋型高分子の代表例はポリエチレン(PE)であり、代表的な分解型高分子は

*日本原子力研究所高崎研究所(〒370-1292 高崎市綿貫町1233)特別研究員、(株)イービーシステム(〒370-1207 高崎市綿貫町1233)代表取締役社長、工学博士。昭和41年、東北大学大学院工学研究科応用化学専攻修士課程修了。同年日本原子力研究所入所、平成12年退職、同年日本原子力研究所特別研究員を委嘱、現在に至る。同年(株)イービーシステム設立。専門は、高分子の放射線加工。

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) である。照射条件が変われば架橋型高分子でも分解するし、分解型でも架橋する。例えば、PEの薄いフィルムを酸素の多い雰囲気中低線量率で照射すると、分解のみが観察される。PTFEは融点以上の高温 (340℃)・不活性雰囲気中で架橋する。

放射線架橋は、このように照射条件と高分子の特性の影響を受ける。照射条件では、温度や雰囲気のほか線量率、試量の厚さも影響を及ぼす。酸素存在下で架橋するには、高線量率で厚い試量を照射することが望ましい。高分子自身の特性では、高分子の化学構造、分子量、分子量分布、分岐、結晶化度などが架橋に影響を及ぼす。化学構造では、芳香族環による架橋抑制とハロゲンによる促進がある。分子量分布は狭いほど架橋の効率が上がる。架橋は、分子鎖が動き得る非晶部でのみ起きるため、結晶性高分子では、結晶化度の高い高分子ほど架橋しにくい。3次元網目構造高分子の設計・制御にあたっては、これらの因子を考慮する必要がある。

2. ゴムの放射線架橋

ゴムの放射線架橋は、放射線利用の研究開発が始まった初期の段階から期待されていた。我が国では、昭和32年 (1957年)に古川、山下らが天然ゴムの放射線架橋促進剤に関する研究成果を発表している¹⁾。熱架橋工程でトラブルのもととなる早期架橋を防ぐ方法として放射線架橋に着目した。当時は、放射線照射施設が整っておらず、照射できる試料のサイズに制限があって機械的物性の測定はできなかったが、“放射線は現在なお高価であるが特殊加工法に利用すればまた別の面において利益がある”と指摘している。同じ1957年には、米国のタイヤメーカーが電子線加速器を導入し、タイヤへの応用に関する研究を開始した。最初に実用化したのはFirestone社で、日本のタイヤ業界では、1977年に最初の電子加速器がタイヤ製造企業に設置された。現在、ゴム業界では、タイヤの一部部材の前処理に放射線架橋が利用されているが、タイヤ以外のゴム製品ではあまり利用されていない。ここでは、その原因を考察し、現状と新たな応用の可能性を紹介して放射線架橋再考の一助としたい。

3. 放射線架橋ゴムの物性

放射線架橋が普及するためには、経済性と性能のうち少なくとも一つ、好ましくは両者が従来法 (硫黄架橋あるいはその他の化学架橋) よりもすぐれていることが必要である。現在、放射線発生装置 (電子加速器) は安価となっており、経済性が原因で普及が遅れているとは考えにくい。もう一つの因子である性能については、放射線架橋は硫黄架橋や有機過酸化物架橋に比べて、架橋物性が劣ると今もって信じられているふしがある。図3は、各種架橋法による

図3 架橋法の異なる天然ゴムの架橋密度と引張強さとの関係

天然ゴムの架橋密度と引張強さとの関係を示した古典的なもので²⁾、最大引張強さは、硫黄架橋>過酸化物架橋>放射線架橋の順となっている。放射線架橋がポリサルファイド結合架橋よりも物性が劣る理由としては、架橋の構造とその結合エネルギーから説明されている。硫黄架橋では、モノスルフィド結合 (C-S-C, 120kJ/mol)、ジスルフィド結合 (C-S-S-C, 220kJ/mol)、ポリスルフィド結合 (C-S-S-S-S-C, 270kJ/mol) があり、それぞれの結合エネルギーは、放射線架橋および過酸化物架橋の炭素-炭素結合の結合エネルギー 360kJ/mol よりも低い。引張強さは単位断面積あたり引張り方向に配列するゴム分子鎖の数に依存するとすれば、架橋の結合エネルギーが低いポリスルフィド結合では、容易に結合が切れ、引張り方向に配列するゴム分子鎖の数が増加する。このため大きな引張強さとなる。一方、放射線架橋および過酸化物架橋の炭素-炭素結合は、解裂しにくく配列ゴム分子鎖数が少ないため、引張強さは小さい。この説明を鵜呑みにすれば、放射線架橋の低い引張強さは宿命的であり、絶望的である。

これに対し、ポリスルフィド結合をトリフェニルフォスフィンで切断し、モノおよびジスルフィド結合に変換しても、その引張強さは変わらないという報告もある³⁾。また、ポリスルフィド結合が室温で機械的に不安定である証拠はない⁴⁾。放射線架橋ゴムの低物性の主な原因は、ゴム分子の放射線による主鎖切断と放射線で発生したオゾンによる劣化のためであり、適切な対策を講ずれば放射線架橋と硫黄架橋との物性の差は少なくなるという報告もある⁵⁾。ではどのくらいまで、放射線架橋は硫黄架橋に物性面で近づいているか、以下にこのような観点からゴムの放射線架橋をまとめてみる。

4. ゴムの放射線架橋促進法

空気が10kWの放射線を吸収すると、毎分約1gのオゾンが生成し、照射中のゴムはオゾンにさらされる。オゾン劣化とゴム分子の放射線による主鎖切断を防ぐ決め手は、架橋を促進させると同時に放射線照射の時間を短くすることである。高線量率の電子線照射は照射時間短縮に有効である。架橋を促進するには、架橋促進剤を使用する。これ

は、1分子内に2ヶ以上の重合性C=C結合をもつ多官能性モノマー(Poly-Functional Monomer, PFM)である。PFMによる放射線架橋の促進機構は、図4のように考えられている。第1段階は高分子ラジカルへのPFMのグラフト重合であり、第2段階はグラフト重合したPFM高分子どうしの重合である。主鎖切断につながる高分子ラジカルを安定化すると同時に、架橋の数を増やす効果がある。

図5には、具体的例としてスチレンブタジエンゴム(SBR)への3種のPFMの添加効果を示した⁶⁾。PFM無添加のSBRは、110kGyの照射で最大引張強さ3MPaである。これに対し、一般的なPFMであるA-TMMT(テトラメチロールメタンテトラアクリレート)やTMPT(トリメチロールプロパントリアクリレート)を添加したSBRでは、50kGyで4MPaとなる。A-TMMTでは、照射とともに更に引張強さは増大し、110kGyで5.5MPaとなる。一方、PVCの放射線架橋に有効なTAC(トリアリルシアヌレート)にはSBRの架橋を促進する効果が認められない。PFMの添加量が多いほど放射線架橋は促進される。図6には、SBRへのジェチレングリコールジメタクリレート(2G)の

添加量の効果を示した。2Gを20phr添加すると、60kGyで引張強さは5MPaに達する。

PFMによる放射線架橋の効率を左右する因子としては、PFMの反応性と高分子への溶解性の二つが考えられる。どちらの因子がより重要であるかは高分子に依存するようで、理論的解析に欠けている。図7には、各種PFMを用いて放射線架橋したクロロプレンゴム(CR)の線量と架橋密度($1/\text{Mc}^{-1}$)との関係を示した⁷⁾。両者に直線関係があり、

$$1/\text{Mc}^{-1} = kC_0D$$

が成り立つ。ここで、 k は放射線架橋促進係数といえる定数で、 C_0 はPFM濃度、 D は線量である。大きな k ほど放射線架橋促進効果が大いことを意味する。 k には、PFMの反応性と高分子への溶解性が関与すると思われるが、CRの場合はPFMの反応性がより重要であることが図8からわかる。ここではPFMの反応性を、100gのPFMに含まれるC=Cのモル濃度(Specific Unsaturation, SU)であらわし、SUと定数 k との関係を示した。 k はSUの増加とともに増加しており、PFMの反応性が放射線架橋促進

図4 多官能性モノマーによる放射線架橋促進機構の模式図

図5 スチレンブタジエンゴムの放射線架橋に対する多官能性モノマーの添加効果

A-TMMT: テトラメチロールメタンテトラアクリレート,
TMPT: トリメチロールプロパントリアクリレート,
TAC: トリアリルシアヌレート
添加量: 0.025 mol/100 SBR

図6 スチレンブタジエンゴムの放射線架橋に対する多官能性モノマーの添加量の効果

2G: ジェチレングリコールジメタクリレート

図7 各種多官能性モノマーによる放射線架橋したクロロプレンゴムの線量と架橋密度($1/\text{Mc}^{-1}$)との関係

A-TMMT: テトラメチロールメタンテトラアクリレート,
2G: ジェチレングリコールジメタクリレート,
4G: テトラエチレングリコールジメタクリレート

図8 C=C濃度の異なる各種多官能性モノマーにより放射線架橋したクロロプレンゴムの定数kとC=C濃度との関係

A-TMMT：テトラメチロールメタンテトラアクリレート，
TMPT：トリメチロールプロパントリアクリレート，DPE6A：ジ
ペンタエリスリトールヘキサアクリレート，UA306H：6官能性ウ
レタンアクリレート，2G：ジエチレングリコールジメタクリレ
ート，UA306T：6官能性ウレタンアクリレート，UA101H：4官
能性ウレタンアクリレート，4G：テトラエチレングリコールジメ
タクリレート

の重要な因子であることを示している。ただし、これは
CRのようにPFMとの相溶性に富むゴムの場合に限って
いえることで、エチレンプロピレンとジエンとの共重合体
(EPM)のような非極性高分子では、ゴムとPFMとの相溶
性も重要になる。なお、相溶性は、PFMに一定時間浸せ
き後のゴムの重量増加やゴムとPFMの混練りに要するト
ルクなどから評価できる。

放射線架橋においても、硫黄架橋と同様、カーボンブラ
ック等の補強材の効果は顕著である。図9にはSBRへの
カーボンブラック(HAF, 50phr)およびZnO(3phr)の添
加効果を示した⁸⁾。SBR単独の最大引張強さは、120kGy
照射で3MPaである。これに8.8phrのA-TMMTを添加
すると、80kGy照射で5MPaとなる。更にHAFを添加す
ると、50kGy照射で14MPaに増加する。ZnO添加は引張
強さ増大により効果的で、50kGy照射で17MPaとなる。

図9 スチレンブタジエンゴムの放射線架橋におけるカー
ボンブラック，ZnO，多官能性モノマーの効果

カーボンブラック：50phr，ZnO：3phr，テトラメチロー
ルメタンテトラアクリレート：9.2phr

5. 各種ゴムの放射線架橋

ここでは、イソプレンゴム(IR)，SBR，CR，ニトリル
ゴム(NBR)，水素化ニトリルゴム(HNBR)，ブチルゴム
(IIR)，塩素化ブチルゴム(CIIR)，EPMおよび熱可塑性ゴ
ム(TPE)を選び、実用配合になるべく近い配合での高線
量率の電子線とPFMを併用した放射線架橋について紹介
する。

5.1 IR，SBR

図10に示したように同一マスターバッチを2分し、放
射線架橋配合と硫黄架橋配合を行った^{9, 10)}。放射線架橋
配合ではマスターバッチにA-TMMTを9.2phr加えて混練
し、熱プレスでシートを作製した。これを電子線で
200kGy照射した。表1には硫黄架橋との物性比較を示し
た。表から明らかなように、放射線架橋と硫黄架橋との物
性にはほとんど差がないといえる。このことは、動的粘弾
性曲線にほとんど差がないことから明白であった。

図10 イソプレンゴムおよびスチレンブタジエンゴムの配合模式図

A-TMMT：テトラメチロールメタンテトラアクリレート，
TBBS：N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

5.2 CR

CRは放射線架橋が容易なゴムで、最大引張強さを与え
る線量は30kGy程度の低線量であるが、引張強さそのも
のは14MPa程度である⁷⁾。PFMのなかで4G(ポリエチレ
ングリコール#200ジメタクリレート)が最適である。CR
の化学架橋に有効なMgOは、放射線架橋にはあまり効果
が認められない。同一マスターバッチ(カーボンブラッ
ク：30phr，MgO：4phr)を2分し、放射線架橋配合
(4G：5phr)と硫黄架橋配合(EU；0.35phr，ZnO：5phr)

表1 スチレンブタジエンゴム，ポリイソプレンゴム，クロロプ
レンゴムの放射線架橋と硫黄架橋との物性比較

物 性	SBR		IR		CR	
	RV	SV	RV	SV	RV	SV
硬さ(JIS A)	75	67	55	50	75	66
引張強さ(MPa)	23	19.7	29.6	28	19.6	19.5
伸び(%)	398	360	690	620	375	390
300%モジュラス(MPa)	16.3	14.7	7.4	7.6	16.3	14.7
引裂強さ(kN/m)	40	47	36	49		

RV：放射線架橋，SV：硫黄架橋

を行った¹¹⁾。表1に示したようにCRにおいても放射線架橋は化学架橋と同程度の物性を示す。エチレンチオウレア(EU)が不要の放射線架橋はより安全であるといえる。

5.3 NBR, HNBR

カーボンブラック配合NBR(AN 34%)の放射線架橋に効果的なPFMはA-TMPT(トリメチロールプロパントリアクリレート)とA-TMMTで、2phr添加の架橋線量は20kGyである¹¹⁾。引張強さは18MPa、伸びは530%である。同じマスターバッチ(ZnO: 5phr, ステアリン酸: 1phr, SRF: 40phr)の硫黄架橋(S: 1.5phr, MBTS: 1phr)では、引張強さは17MPa、伸びは380%であり、放射線架橋と硫黄架橋の差は小さい。

HNBR純ゴム(AN 37%)の架橋線量は、ヨウ素価に依存する。50kGyの照射したヨウ素価11のHNBRの引張強さは18MPaである¹²⁾。これにTMPT 20phrとZnOを5phr添加すると、架橋線量は20kGyに低減し、引張強さは26MPaに増大する。ブラック配合HNBR(AN: 34%)の架橋線量は促進剤なしでも20kGyで、引張強さは23MPa、伸びは450%である。

5.4 IIR, CIIR

IIRは代表的な放射線で分解するゴムであり、現在までのところ、放射線架橋に成功した例はない。しかし、塩素化や臭素化したIIRは、放射線で容易に架橋する。CIIRは、30kGy程度で引張強さの最大値に達する¹³⁾。この線量でのゲルは80%弱である。CIIRと相溶性の高いPFMはTMPTで、その添加量の増加とともに引張強さが増加するが、架橋線量は変わらない。23phrのTMPTを添加しても最大引張強さは、6MPa程度である。

5.5 EPM

EPMの放射線架橋効率は、二重結合量(ヨウ素価)とプロピレン含量に依存する。当然、二重結合が多いほど放射線架橋しやすくなる。ポリプロピレンは放射線架橋しにくい高分子であるため、プロピレン含量が多いほど放射線架橋しにくくなる。純EPM(プロピレン含量: 22-27%)の架橋線量は100kGy程度であり、最大引張強さは、7MPa程度である¹⁴⁾。PFMの添加で最大引張強さが増大する。プロピレンが22%のPFMは、3G(トリエチレングリコールジメタクリレート)の6phr添加で架橋線量は100kGyに低下し、最大引張強さは12MPaに向上する。

5.6 TPE

TPEは、通常の熱可塑性プラスチックと同様に加熱成形ができ、室温ではゴム弾性を示すゴムである。したがって、当然の帰結としてTPEは高温では使用できないことになる。プラスチックの耐熱性改善には放射線架橋が有効であり、TPEの耐熱性にも応用できる¹⁵⁾。TPEの特長は

マテリアルリサイクルできることであるが、放射線架橋により再利用は困難になる。

6. お わ り に

ゴムの放射線架橋は、実用化が遅れている分野である。放射線架橋でも硫黄架橋と同等の性能は得られる。配合によっては硫黄架橋よりもすぐれた耐熱性も認められる。硫黄架橋では数種類の架橋促進剤が使用され、複雑な配合となる場合が多いが、放射線架橋により配合の単純化が可能となる。また、放射線架橋の架橋速度は放射線の線量率で制御できるため、高線量率照射により押出し機とのon-line化がタイヤ工場では行われている。単純な配合と早い架橋は製造コスト削減に寄与するはずである。

放射線架橋の未検討の領域に、傾斜架橋と高温・熔融状態での架橋がある。傾斜架橋は、電子線は物質表面近くで高い線量を与え、物質内部で急激に線量が低下することを利用するもので、架橋度が傾斜分布した材料となる。このキャラクターゼーションと用途開発は工業的に意義がある。高温・熔融状態での架橋では、非相溶系あるいは部分相溶系ブレンドの橋かけが興味深い。加熱混合成形直後で相分離が起きる前に照射して両高分子を相互橋かけできれば、ゴムへの新たな機能の寄与と性能の改善が期待できる。

参 考 文 献

- 1) 古川淳二, 山下晋三, 岡村誠三, 大石良季: 日ゴム協誌, **33**, 340(1960)
- 2) Greensmith, H. W., Mullins, L., Thomas, A. G.: The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances, 第10章, London, Maclaren and Sons Ltd., (1963)
- 3) Lal, J.: *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 664(1970)
- 4) Tobolsky, V., Lyons, P. L.: *J. Polym. Sci.*, **A2**, **6**, 1561(1968)
- 5) Bohm, G. G. A., Detrano, M., Pearson, D. S., Carter, D. R.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3193(1977)
- 6) Youssef, H. A., Yoshii, F., Makuuchi, K., Miligy, A. A. El., Abdel-Aziz, M. M.: *Macromol. Rep.*, **A30**, (Suppls 3 & 4), 315(1993)
- 7) Xu, Y., Fu, Y. B., Yoshii, F., Makuuchi, K.: *Radiat. Phys. Chem.*, **53**, 669(1998)
- 8) Youssef, H. A., Abdel-Aziz, M. M., Yoshii, F., Makuuchi, K., Miligy, A. A. El.: *Angew. Makromol. Chem.*, **218**, 11(1994)
- 9) Xu, Y. S., Siswono, H., Yoshii, F., Makuuchi, K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 113(1997)
- 10) Xu, Y., Sun, Y., Siswono, H., Yoshii, F., Makuuchi, K., Ontsuka, H.: *J. Radiat. Res. Radiat. Process.* (輻射研究と輻射工芸学報), **13**, 155(1995)
- 11) Chen, H., Fujita, J., Yoshii, F., Makuuchi, K.: 未発表
- 12) 石村憲雅, 村上謙吉, 幕内恵三: 未発表
- 13) Xu, Y., Yoshii, F., Makuuchi, K.: *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A32**, 1801(1995)
- 14) Wan, J., Yoshii, F., Makuuchi, K.: *Radiat. Phys. Chem.*, **60**, 139(2000)
- 15) Zyball, A.: *Intern. Polym. Sci. Technol.*, **24**(11), T/1(1997)