透明ポリカーボネート樹脂の曇りに及ぼす電子線照射の影響について*1

小栗 和也¹ 高橋 辰也^{2,*2} 門脇 睦^{3,*3} 利根川 昭¹ 西 義武²

¹東海大学理学部物理学科

²東海大学工学部材料科学科

³東海大学大学院工学研究科金属材料工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 8 (2004), pp. 537-539

© 2004 The Japan Institute of Metals

Influences of Electron Beam Irradiation on Misting for Transparent Polycarbonate Resin

Kazuya Oguri¹, Tatsuya Takahashi^{2,*2}, Atsushi Kadowaki^{3,*3}, Akira Tonegawa¹ and Yoshitake Nishi²

¹Department of Physics, Tokai University, Kanagawa 259-1292

²Department of Materials Science, Tokai University, Kanagawa 259-1292

³Graduate Student of Materials Science, Tokai University, Kanagawa 259-1292

An effect of electron beam irradiation on mist resistance was studied for transparent polycarbonate resin. The electron beam irradiation decreased the time to clear vision on the misted samples. The treatment showed the mist resistance of the resin. To discuss the effect of electron beam on mist resistance, the water wettability, indicated by the surface energy, was evaluated by using contact angle of sessile drop. The electron beam enhanced the surface energy. Based on the heterogeneous nucleation theory, the effects of electron beam on the mist resistance were discussed.

(Received April 28, 2004; Accepted July 5, 2004)

Keywords: electron beam, resin, misting, time to clear vision, surface condition

1. 緒 言

近年、曇りという現象はさまざまな分野で注目されている。例えば、窓・メガネレンズ・保護面での曇りは日常生活で頻繁に起こっている。曇りの発生は視界を妨げる原因となることから、視界不良にともなうさまざまな危険を誘発する可能性がある。一方、低エネルギーの電子線照射処理は一般にポリマーの重合・架橋に用いられるが、表面の滅菌処理にも利用できることから、近年では医療分野での滅菌処理にも応用が広がっている技術である¹⁾。さらに、炭素繊維・C/C複合材料・CFRP(炭素繊維強化プラスチック)における脆性改善などの機械的特性の向上も報告されている²⁻⁴⁾。最近では、透明無機材料における防曇効果の報告もある^{5,6)}。ところで、窓・メガネレンズ・保護面の材料は軽量かつ耐衝撃性が必要とされることから透明樹脂が用いられる。特にポリカーボネートはこれらの特性に優れているため、多岐にわたって使用されている。そこで本研究では透明樹脂のなかで、幅広い分野で使用されるポリカーボネート樹脂に、電子線照射処理を行い、防曇効果の指標となるクリアタイムに及ぼす影響について検討を行った。

2. 実 験 方 法

2.1 電子線照射

電子線照射処理装置は Fig. 1 に示すエレクトロカーテンプロセッサ(岩崎電気㈱ Type CB175/15/180L, 東京)を用いた。この装置の特徴は、大気圧下の窒素ガス気流中で、電子線照射を行える点である。また、照射処理はコンベア上でパルス的に電子線を照射することから表面温度の上昇を極

Fig. 1 Schematic diagram of electron curtain processor.

*1 2004 年 4 月 1 日日本金属学会春期大会において発表

*2 東海大学学生(Undergraduate Student, Tokai University)

*3 東海大学大学院生(Graduate Student, Tokai University)

力抑えることができる。本研究での電子線照射処理条件は加速電圧 170 kV, 照射電流 2.0 mA, コンベアスピード 9.56 m/min, 電子線照射処理雰囲気は酸素濃度 400 ppm 以下の窒素雰囲気である。また電子線照射線量は照射回数を変化させることで制御した。なお, 照射線量の校正は RCD ナイロン線量計(FWT-60-00: 線量フィルム, FWT-92D: 吸光度測定用専用リーダー, FAR WEST TECHNOLOGY, カリフォルニア)を用いた。また, 電子線照射処理による電子線の侵入深さ D_{epth} (μm) の算出は式(1)により行った⁷⁾。

$$D_{\text{epth}} \cdot \rho = 66.7 V^{5/3} \quad (1)$$

式中の V は加速電圧(kV), ρ は密度(kg/m^3)である。本研究において, 試料に対する電子線の侵入深さを求める場合, 電子の電子線源から試料に到達するまでの, 電子のエネルギーロスを考慮する必要がある。電子線通過に伴うエネルギーロスの原因として Ti 薄板と窒素ガス層通過時の非弾性散乱によるエネルギーロスがある。本装置の電子線照射窓は Ti 製($4540 \text{ kg}/\text{m}^3$)であり, 厚さが $10 \mu\text{m}$ の薄板を使用している。また照射窓から試料までの距離は約 30 mm であり, 照射窓から試料間は大気圧の窒素ガス($1.13 \text{ kg}/\text{m}^3$)で満たされている。このことから, 式(1)を基に試料表面での電子の平均運動エネルギーを求めると 128 keV となる。今回用いたポリカーボネート樹脂の密度 ρ は $1200 \text{ kg}/\text{m}^3$ である。試料形状は $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ ($15 \times 15 \times 2 \times 10^{-9} \text{ m}^3$)である。これらの値から式(1)を用いて侵入深さを算出すると, 電子線のポリカーボネート樹脂への侵入深さは 0.185 mm ($1.85 \times 10^{-4} \text{ m}$)となる。

2.2 曇りの評価方法

曇りの発生は, Fig. 2 に示す曇り評価装置の模式図を示している。試料を $36.0 \pm 0.8^\circ\text{C}$ の飽和水蒸気雰囲気中に 3 秒間曝露し, 行った。表面に水滴を発生させた後, 室温で曇りの晴れるまでの時間を計測し, クリアタイムとした。すなわち, 恒温室より試料を取り出した時刻を測定開始時刻とし, 曇りの面積が試料表面の 10% 以下になるまでの時間をクリ

Fig. 2 Schematic diagram of misting evaluation apparatus.

アタイムと定義した。なお, この評価は JIS の S4060-1995 を参考に行っている。

2.3 ぬれ性の測定・評価方法

ぬれ性の測定方法には協和界面科学株式の自動接触角計 CA-V を用いた。接触角の測定は大気圧雰囲気で行った。測定には蒸留水を用い, 液滴の水量は $1 \mu\text{L}$ ($1.0 \times 10^{-9} \text{ m}^3$)とした。なお, 電子線照射処理後の接触角の測定は照射後, 5 分経過した時に行った。

固体の表面エネルギー(固体と気体の界面エネルギー)は液滴の接触角より評価した。固体と気体の界面エネルギーは式(2)に示す Young の式⁸⁾で表される。

$$\gamma_{\text{SG}} = \gamma_{\text{SL}} + \gamma_{\text{LG}} \cos \theta \quad (2)$$

なお, γ_{SG} は固体と気体の界面エネルギー, γ_{SL} は固体と液体の界面エネルギー, γ_{LG} は気体と液体の界面エネルギー, θ は接触角である。一方, 界面形成に伴う表面自由エネルギー変化(W_A)は式(3)に示す Dupré の式で表される。

$$W_A = \gamma_{\text{SG}} + \gamma_{\text{LG}} - \gamma_{\text{SL}} \quad (3)$$

この Young の式, Dupré の式を合成することで Young-Dupré の式(4)が得られる。

$$W_A = \gamma_{\text{LG}} (1 + \cos \theta) \quad (4)$$

式(4)より, 液滴の接触角および気体と液体の界面エネルギー(液体の表面張力)より, 固体の大気中での表面自由エネルギー変化を算出し評価した。

3. 結 果

Fig. 3 に電子線照射線量とクリアタイムの関係を示す。この図より, 電子線照射前のクリアタイムは 10 秒であるが, 0.432 MGy 照射後に 4.5 秒の短時間で曇りが晴れる結果を得た。すなわち, 電子線照射処理により, 無機材料と同様にクリアタイムが減少し, 防曇効果を得られることが分かった。

材料の水に対するぬれ性は, 防曇効果に大きな影響を与える可能性が高い。そこで式(4)より算出した表面自由エネルギー変化を水の接触角から求めた。Fig. 4 に電子線照射に伴う表面自由エネルギー変化を示す。この図より電子線照射

Fig. 3 Change in time to clear vision of polycarbonate resin against electron beam irradiation dose.

Fig. 4 Change in surface energy against electron beam irradiation dose.

前の表面エネルギーは 90 N/m である。一方、0.432 MGy 電子線を照射すると 130 N/m まで増大することが分かった。この結果よりポリカーボネート樹脂の表面は電子線照射処理によって活性化されるため、ぬれ性が向上することが確認された。このことにより防曇効果が発現すると推定できる。

4. 考 察

曇りという現象には、微小水滴の発生・成長・蒸発の 3 つの段階がある。特に微小水滴の発生段階では、表面自由エネルギーが大きく影響する。表面自由エネルギーが大きいほど、核生成のための自由エネルギーが小さく、臨界曲率半径は小さくなる。一方で、クラスター数の時間変化を考慮すると、表面自由エネルギーが大きくなると、容易に不均一核発生を起こしやすくなることが推定できる⁹⁾。これらのことか

ら、電子線照射処理により表面自由エネルギーが増加することで、接触角の小さい微小水滴が、多量に短時間で発生する。

さらに、表面に生成した微小水滴の質量が小さく、接触角が小さければ、短時間で水滴の蒸発が起り、クリアタイムが減少する。これらのことから、ポリカーボネート樹脂に対して電子線照射を行うと防曇効果が得られたと結論づけることができる。

5. 結 論

本研究では透明ポリカーボネート樹脂に関して電子線照射処理を行い、その防曇効果への影響について検討を行った。その結果、電子線照射処理によって防曇効果の指標となるクリアタイムは減少した。さらに、これを説明するためにぬれ性の検討を行った。この結果、電子線照射に伴う表面自由エネルギーは増加することが明らかになった。以上の結果より、この透明ポリカーボネート樹脂も無機材料と同様に電子線照射が防曇処理の 1 つとなり得る可能性を見出したと結論付けられる。

文 献

- 1) A. Kasashima, N. Iwataka, J. Kawano, N. Honda and Y. Nishi: J. Adv. Sci. **67**(1997) 70–71.
- 2) Y. Nishi, A. Mizutani, A. Kimura, T. Toriyama, K. Oguri and A. Tonegawa: J. Mater. Sci. **38**(2003) 89–92.
- 3) Y. Nishi, N. Uchida, A. Kimura, A. Mizutani, K. Oguri and A. Tonegawa: J. Mater. Sci. **38**(2003) 2215–2218.
- 4) A. Mizutani, N. Motai, K. Oguri, A. Tonegawa and Y. Nishi: J. Japan Inst. Metals **38**(2003) 201–204.
- 5) K. Oguri, N. Iwataka, A. Tonegawa, Y. Hirose, K. Takayama and Y. Nishi: J. Mater. Res. **16**(2001) 553–557.
- 6) K. Oguri and Y. Nishi: Mater. Trans. **45**(2004) 1346–1349.
- 7) G. Wakalopoulos: Radtech Report, July/August (1998) 11–15.
- 8) T. Young: Trans. R. Soc., London **95**(1805) 65–87.
- 9) K. Oguri, K. Sato, T. Izumi, A. Tonegawa, K. Takayama and Y. Nishi: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **540**(1998) 261–265.