電子線硬化の応用

佐々木 隆*

1. はじめに

電子線硬化法は、1960年代後半に実用化の可能性が大きいプロセスとして注目されはじめた。しかし、特にわが国では実用化があまり進展しないまま、石油ショックによる経済状態の悪化、投資意欲の減退から、その研究開発は一時的に停滞した。経済状態が落ち着くにしたがい、再び注目されるようになり、溶剤を使用し、加熱乾燥（反応）を行っている分野における電子線硬化法の応用の進展はめざましいものがある。この理由としては、薄膜、表面加工に適し、放射線（電子線の制動放射によるX線）を自己遮へいできる低エネルギー電子加速器が工業用照射装置として発達してきたことがまず挙げられる。第2に電子線による硬化反応（重合反応）のエネルギー利用効率が、熱によるそれに比較して格段に大きいことが明確になったことである¹⁾。これは、放射線による反応が常温あるいは低温でおこなえること、反応がトリガー的に起ることと関連している。この他に、高速硬化であること、装置占有面積が小さく、始動・停止が容易であるなど装置利用効率が大きいことも利点である。

このような状況にあるので、電子線硬化法に関する解説、総説はきわめて多い²⁾。本誌では「電子線硬化性樹脂」、「電子線硬化樹脂の塗料への応用」は別稿で詳述されるので、ここでは、低エネルギー電子加速器およびそれに関連した照射技術について述べ、次いで塗装以外の応用分野についてまとめた。

2. 低エネルギー電子加速器とその照射技術

2.1 電子加速器³⁾

冒頭に述べたように、電子線硬化法は実際の工業プロ

セスに応用する立場から関心が持たれた。したがって、まず第1に必要な硬化装置に対する性能向上の要求が強かったことを反映して、低エネルギー電子加速器は著しく進歩した。なお、最近では低エネルギーの範囲としては加速電圧が300 kV程度（最大飛程で約0.07 g/cm²）以下のものを総称している。

従来から一般的に用いられていた装置は、スポット的に発生させた電子線束を所望の広さに走査するスキャナー型である（図-1a）。これに対し、線状のフィラメントから発生させた帯状の電子線をそのまま窓外に取り出す装置が普及してきた（図-1b）。さらに、最近、ヘリウムイオンをブロック状の金属に衝突させることによって電子を取り出す方式の装置が市販されている（図-1c）。

これらの装置はいずれも連続的に照射するものであるが、冷陰極からパルス的に電子を発生させるパッチ式照射装置も開発されている。

スキャナー型の電子加速器では、エネルギー利用効率の面から加速電圧の下限は300 kV程度とされていたが、近年は300 kV以下であることをむしろ特徴とする装置が西独から市販されるようになり、実用に供されている。スキャナー型ではホーンの高さが大きくなる難点はあるものの、走査幅1.8 mは容易に実現されている。走査周波数は200 Hzが一般的であるが、西独のものでは1,000 Hzが採用されている。

リアフィラメント型では、フィラメントと窓の距離が近いために、絶縁技術的に加速電圧は300 kVが上限

〔氏名〕 ささき たかし

〔現職〕 日本原子力研究所副主任研究員、高崎研究所開発部照射利用開発室勤務
〔経歴〕 昭和39年大阪大学理学部高分子学科卒、昭和41年同大学院（基礎工）修士課程終了、昭和42年日本原子力研究所入所、昭和49～50 ワシントン大学（シアトル）留学。

昭和60.1.11 受理
Applications of Electron Beam Curing
Takashi SASAKI

* 日本原子力研究所高崎研究所
群馬県高崎市綿貫町1233 (〒370-12)

図-1 低エネルギー加速器の型式

とされている。先発したカーテン型加速器はフィラメントの短かい小型装置を低価格で市販したので、企業単位での研究開発に大いに利用され、電子線硬化法の応用拡大に寄与した。フィラメントの長さ方向の限界にも技術的改善が進められ、最高 180 cm のものも製作されている。また、電流も 140 mA/m までに増大させることが実現され、さらに 2~3 本のフィラメントを並列させることにより電流値の増大が図られている。

フィラメントが照射物の進行方向に並べてあるブロードビームあるいはエリアビーム方式では進行方向の照射域が広いこと、電流値を大きくできることが特色である。なお、フィラメントに対する回路は、ブロードビーム方向では並列、エリアビームでは直列となっている。

イオン衝撃型の加速器は、電子発生源の耐久度が大きいこと、電子発生装置内の真空度を比較的小さくできることなどが特徴とされている。

2.2 照射技術

これらの加速器は構造的に異なっているだけでなく、実際の照射状態が異なることに注意する必要がある。

スキャナー型のものでは、電子線は対象物にパルスの電子線束の走査周波数が 200 Hz であるとする、同じ部分に秒当たり 400 回電子線束が照射されることになる。したがって、この型式の加速器では、平均線量率と瞬間的なそれとは大差がある。

一方、非走査型の加速器では照射野全体に電子線が連続して照射されるので、コンベア方向にやや凸状の分布はあるものの線量率は平均的に取扱って差し支えない。

ところで、ラジカル重合では、ラジカル濃度が定常状態であるとの前提と、二分子停止反応によってラジカルが消滅することから、

$$R_p \propto [M \cdot] [M] \propto [I]^{1/2} [M]$$

(R_p : 全重合速度, $[M \cdot]$: ラジカル濃度, $[M]$: モノマー濃度, $[I]$: 触媒濃度または線量率)

が導かれる⁴⁾。上式から、重合速度は開始剤濃度または線量率の 1/2 乗に比例することになる。実際、電子線硬化を行うと線量率が增大するにつれ、所要線量は増大することが多い。ただし、重合速度と硬化速度（ゲル化速度）は必ずしも一次関係ではないこともあり、所要線量は線量率の 1/2 乗になるとは限らない。

コンベア進行方向を微視的にみて上式の関係をパルス照射と連続照射の比較に用いることは妥当であろうか？パルス照射の場合には定常状態の前提が常に成立するとは限らないので、このような比較は簡単にはできないと考えられる。筆者が、不飽和ポリエステル樹脂について、固定照射法で平均線量率の等しいスポットビームとスキャンニングビームとで硬化速度を比較した結果、同一線量での差は認められなかった⁵⁾。

いずれにしても、パルス照射と連続照射での硬化挙動を明らかにすることは今後の基礎的研究課題であろう。

低エネルギー電子では散乱の効果も大きい。表-1 に電子のエネルギーと多重散乱角の平均値の関係を示す。エネルギーが低くなるにしたがって散乱性が大きくなっていくことが分る。事実、窓とコンベアの距離を変えて照射すると、図-2 に示すように距離が 27 cm 程度の所で硬化度は極大に達した⁶⁾。通常（高エネルギー電子

表-1 電子の多重散乱角 ($\sqrt{\theta^2}$, 度)

エネルギー (keV)	厚 さ (cm)						
	(空 気)			(水)		(アルミニウム)	
	1	10	100	0.01	0.1	0.01	0.1
0.1	18	—	—	—	—	—	—
0.3	6.0	25	—	21	—	50	—
1	2.0	8.8	33	7.3	28	18	67
3	0.8	3.4	13	2.8	11	6.8	26

図-2 窓下距離とゲル分率の関係
300 kV (スキャナー型), 25 mA
樹脂: 不飽和ポリエステル樹脂

線照射の結果から), 距離の増大にともない硬化度は単調に減少するはずである。このような結果は, 照射ライン設計の際にも距離の設定に配慮が必要なることを示唆している。

電子の散乱性が大きいために, 照射物の裏面にまで散乱電子が回り込む現象も認められる^{6,7)}。このような事実は, 低エネルギー電子線ではかなり複雑な形状の照射物の表面処理が可能であることを意味している。最近, 実用化された西独 VW でのタイヤホイールリブの電子線塗装はこのことを利用したものである。

低エネルギー電子加速器での大きな問題点は, 線量評価方法が確立されていないことである。これは, 電子の散乱が大きいため, 物理的な測定が困難であることにも起因している。加速器の違いによって, 線量表示の規準が異なる⁸⁾ことは実用上の支障ともなるので, 線量評価法の確立あるいは規格化が急務と思われる。

3. 各種プロセスへの応用

電子線硬化法は, 当初, 塗装への応用が中心であったが, 次第に多様な分野に応用されるようになった。ここではその主な例について紹介する。

3.1 磁気テープ, ディスクフロッピーの製造⁹⁾

情報記録材料としての磁気テープ・シートの需要が急速に増大していることを反映して, これらを電子線硬化で製造しようという動きはきわめて活発である。しかしながら, 企業間の開発競争も激しく, 具体的な内容は公表されていない。

これらの材料は, 通常ポリエステルフィルムを基材と

し, ポリウレタンを磁性体のバインダーとして製造されている。したがって, 電子線硬化法を適用する場合には, アクリルウレタンとモノマーの混合物をバインダーとして用いるようである。しかし, ポリエステルとの接着性, あるいは耐摩耗性などの基本的要求性能をもたすためには, アクリルウレタンオリゴマーの分子量を大きくする必要があり, 一方でモノマー量にも限界があることから, 塗工のために少量の溶剤を使用せざるを得ないようである。それでも, 溶剤乾燥に要する熱量は減少すること, 公害源となるような溶剤を使用しないことに加えて, 高品質の製品が得られるという利点があるとされている。

国内でも, 既に実用機が納入されているが, 製造ラインとして稼動しているかどうか明らかでない。恐らく, 実用化はブーム的に進行するであろう。

3.2 粘着剤の製造

粘着剤製品は包装用, ラベルだけでなく, 防災・遮光用フィルム, あるいは液晶表示板製造などその用途は急速に増大し, 接着剤を上回るようになっている。この分野での放射線利用の試みは架橋効果(凝集力, 耐熱性の向上)を得る目的で比較的古くからされていたが¹⁰⁾, 無溶剤化プロセスとしての電子線(あるいは紫外線)法が活発に検討されている。しかし, 樹脂設計が難しく, 従来用いられているポリマーにモノマーを組合せた系が多い。

Dowbenko¹¹⁾らが発表した EB シラップ (PPG 社) は長鎖アルキル ($C_4 \sim C_{12}$) アクリレートポリマーとアクリル酸 2-エチルヘキシル/酢酸ビニルに, 架橋性モノマーと粘着付与剤を配合したものである。

また Parkins¹²⁾ はアクリル酸 2-エチルヘキシル/アクリル酸 (95/5) 共重合体 ($\bar{M}_w 2.2 \times 10^5$, $\bar{M}_n 2.5 \times 10^4$, $T_g -45^\circ C$) をベースポリマーとして用いた。紫外線法で配合検討をして優れた粘着力 (2.75 lb/in) を得ているが, 電子線照射ではわずかに 0.3 lb/in しかなかった。同様に Stuben¹³⁾ はポリビニルエーテル, ポリエーテルとアクリル酸 2-(N-メチルカルバモイルオキシ)エチルなどの混合系について紫外線法で検討し, これがグラフト重合系であることを明記している¹³⁾。

筆者らは¹⁴⁾, アクリル変性 1,2-ポリブタジエンあるいは脂肪族不飽和ポリエステルを用いて強粘着性を示す組成物を見いだした。後者では, ポリエステル成分に分歧, 脂環式構造を導入し, モノマーとしてアルキルアミノ基をもつアクリルモノマーを使用することによって, 粘着付与樹脂を用いずに強粘着性を得ることができた。結果の 1 例を表-2 に示す。

表-2 脂肪族不飽和ポリエステル接着特性

ポリエステル：無水マレイン酸/セバシン酸 (6/4 モル比) を 2-エチルヘキシル-1,3-ジオールでエステル化

モノマー：ジエチルアミノエチルメタクリレート

モノマー/マレイン酸 (モル比)	0.3	0.5	1.0
線量 (2 MeV, 2mA) (Mrad)	10	8	8
180° はく離力 ^{a)} , (g/inch)	750	1,450	1,600
ボールタック値 (30°)	6	5	4
40°C 保持時間 ^{b)} (s)	>5×10 ⁴	同 左	同 左

a) 対ステンレス板, 圧着時加重 7 kg, 24 hr 後 300 mm/min, 20°C で測定

b) 荷重 1 kg

太田らは, メタクリル酸グリンジルを 1 成分 (6~20 wt%) とするアクリル共重合体にアクリル酸を反応させた不飽和オリゴマーを用い, 弱粘性の硬化物を得たことを報告している¹⁵⁾。

接着剤に関連して剝離剤の硬化にビニル基含有シリコンなどを使用して電子線法が検討されている¹⁶⁾。なお, 粘着シートの場合, 剝離フィルム/粘着剤/基材 (支持体) の 3 層構造になるので, このまま電子線照射することにより, 酸素による硬化阻害を防ぐことができる。不活性ガス雰囲気下で照射する必要があることが問題とされているので, このような照射法が可能なことは大きな利点である。

3.3 接着加工への応用

接着加工も軽量化, 複合化あるいは機能向上の手法として重要であり, 無溶剤化, 短時間化および耐熱性向上などの観点から電子線法の応用がなされている。この分野には, 既に実用化された例が知られている。

米国の Bixby International Corp. は 1975 年から, フロック加工に電子線法を採用している¹⁷⁾。加速器は加速電圧 150 kV, 照射幅 120 cm のカーテン型である。基材は ABS, ポリ塩化ビニル含浸セルなどで, 接着剤としてアクリルポリエステル, アクリルポリウレタン等が用いられている。

紙/フィルム, フィルム/フィルムなどのラミネーションの場合にも粘着剤の項で述べたように空気中での照射が可能である。欧米では既に数社で実用化されている。最近, 牛乳, ジュースなどのカートン製造用に加速器が購入されているようである。この場合には殺菌, あるいは印刷を一挙に行うことも考えられる。

基材が金属/金属である場合, あるいは厚さが大きい場合にはより高エネルギーの電子加速器を用いる必要が

表-3 WPC 薄板の接着

WPC: 米国産ツガ材 (1 mm)

基材: 市販ラワン合板 (12 mm)

接着剤樹脂組成 ^{a)}	硬化条件	接着強度 (kg/cm ²)	木破率
DAP・L/MA/ HEA/PVAc (50/40/10/5)	80°C, 5 分 +120°C, 5 分	6.8	0
DAP・H/MA/ HEA/PVAc	80°C, 5 分 +120°C, 5 分	15.9	40
	80°C, 5 分 +120°C, 5 分	16.3	65
	0.35Mrad/sec, 6 Mrad	30.0	90

a) DAP: フタル酸ジアリル

(L: 低分子量, H: 高分子量)

MA: アクリル酸メチル

HEA: アクリル酸 2-ヒドロキシエチル

PVAc: ポリ酢酸ビニル ($\bar{P}=230$)

ある。Campbell らは, 不飽和ポリエステル, ビニルエステル (エポキシアクリレート), ポリイミド系などの樹脂を用いてアルミニウム板同志のような構造用接着剤についての検討を行っている¹⁸⁾。実験には加速電圧 3 MV のものが用いられた。ビニルエステル系樹脂を用いたとき, 架橋性モノマー (ジビニルベンゼン, トリアリルシアメレート) では熱硬化法よりすぐれた接着強度を示した。彼らの研究の一つの目的は飛行機類の短時間補修にあるということであるが, これを実現するには新たな照射システムを設計する必要がある。

木材に樹脂含浸木材 (WPC) をそのまま接着させる試みもなされている¹⁹⁾。含浸用の木材は 1 mm の厚さで, フタル酸ジアリルプレポリマー/モノマー混合物を含浸および接着剤用樹脂として用いている。表-3 に熱硬化と比較した結果を示す。電子線法では熱硬化法の 2 倍近くの接着強度を得ている。WPC については米国では γ 線照射によって製造がなされている。しかし, このように薄板の WPC を接着加工または製造する際には電子線法はきわめて有効な方法と思われる。

ステープルポリエステル短繊維などを接合して製造する不織布への応用も検討されている²⁰⁾。これは Walsh らによるウレタン系アクリルオリゴマーの電子線硬化および繊維加工への応用に関する研究の一環である。繊維加工としては表面コート, 顔料の捺染, 難燃化処理など種々のことが検討された。また, 繊維加工に適するようにエマルジョン型の電子線硬化性樹脂も開発されている²¹⁾。

3.4 その他の応用

1) 印刷

図-3 電子線による水分散性樹脂への改質

印刷には紫外線法がかなり普及してきているよう²²⁾であるが、電子線硬化法の適用も進められている。米国の AGI という印刷会社では、包装紙、レコードジャケットの印刷および表面コートに電子線法を採用している²²⁾。

すでに述べたようにラミネーションと印刷とを一挙に行うプロセスも検討されている。また、欧米では紙幣の印刷に電子線法の採用が考えられている。

2) 複合材

WPC 製造に電子線を用いる可能性については既に述べた。この場合の技術的問題点は含浸速度と硬化速度の適合理化であろう。

不飽和ポリエステル樹脂/ガラス繊維からなる FRP は広く用いられているが、構造材に適する 3mm 程度以上の厚さになると連続生産ににくい。これに対し、筆者らは電子線による連続硬化技術を確立した²³⁾。原料の上下面にポリエステルのようなフィルムを被覆し、これを左右からテンターで伸張させながら照射することによって表面がきわめて平滑な FRP 板が得られる。強度はプレス成形板と同等以上である。透光性が良く、白化が起りにくいことが電子線法の特徴である。当然のことであるが、厚さに見合ったエネルギーの電子加速器を使用する必要がある。

3) 樹脂の改質

電子線硬化は樹脂自体については一般に照射が製品化に相当する。このような方法と違い、硬化した樹脂を再加工できる場合もある²⁴⁾。

図-3 に示すように、たとえばエポキシ樹脂とメタクリル酸、スチレン、アクリル酸エチルの高粘度混合物に照射すると、固化物を得る。この固化物は溶剤に可溶であり、少量の溶剤とともに再度、高粘度物とし、アミン水溶液で中和したのち、水を徐々に加えるとエマルジョン化する。照射して固化物を得るところまでは、通常の

表-4 電子線改質エポキシエマルジョンの硬化膜強度

エポキシ樹脂：エポコート 1009

モノマー：メタクリル酸/スチレン/アクリル酸エチル=38/42/20

樹脂/モノマー=70/30

乳化助剤：フチルセロソルブ/ブタノール/シクロヘキサン=3/2/2 (80 phr)

焼付け：180°C, 3分

照射条件		グラフト収率 (%)	引張り強さ (kg/mm ²)	ヤング率 (10 ³ kg/mm ²)	伸び (%)
mA	MV				
1	1	17.5	7.6	1.95	8.2
3	1	23.9	7.6	1.92	7.9
6	1	26.1	7.5	1.88	7.9

電子線硬化と全く同じであるが、このプロセスでは反応としては同時グラフト重合であることがわかる。反応が無溶剤、短時間で分離操作（ホモポリマーあるいは溶剤）も必要でないことはプロセス上有利である。また、エマルジョンからも表-4 に示すように優れた物性をもつ塗膜が得られる。この方法は、エポキシ樹脂に限らず、フェノール樹脂、アルキド樹脂などにも応用でき、乳化能をもたらすモノマーとしてもカチオン性、塩型モノマーを用いることができる。塩モノマーを用いるときには中和操作は必要ない。

4. おわりに

以上に述べたように、電子線硬化法は種々の分野に応用できる。しかし、反応がラジカル（重合）機構であるために不活性ガス雰囲気等を要するなどのプロセス的欠点があったり、樹脂系が限定されるという問題もある。オニウム塩²⁵⁾を用いるようなイオン重合系がさらに開発されれば、応用の可能性は拡大されるであろう。また、照射を単なる加工技術として理解するのではなく、反応面からの解析、硬化物の構造解析などの基礎研究の充実に重要と思われる。

省エネルギー、省資源という社会的要求に沿うこの方法の普及を期待する。

参考文献

- たとえば、星野喜信：色材, 53, 537 (1980); V. D. McGinniss, L. J. Nowacki, S. Nabro: ACS Symposium Series 101, 51 (1979)
- 比較的最近の例、岡田紀夫：放射線化学, 18, 22 (1983), 佐々木隆：放射線と産業, No. 26, 22 (1983), 谷畑直：ポリマーの友, 20, 545 (1983)
- 田村直幸：ポリマーの友, 20, 551 (1983) (ポリ

- マーの友, 20, No. 9 に各社の加速器の紹介がある)
- 4) たとえば, 田畑米穂: “放射線化学”, p.136, 東大出版会 (1978)
 - 5) 佐々木 隆: 未発表データ
 - 6) 石渡淳介, 丸山 孜, 荒木邦夫, 佐々木隆: 色材研究発表会, 1970.11, 東京; 佐々木, 第10回原子力総合シンポジウム予稿集, p.122 (1972)
 - 7) J. Laizier, C. Oproui: *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 721 (1977)
 - 8) 上野長治: 塗装技術, **21** [12], 81 (1982)
 - 9) A. F. Klein: Paper Presented at Radcure '83, May, Lausanne, Switzerland (1983); W. M. Klein, Jr.: *Radiat. Curing*, **10**[1], 26 (1983)
 - 10) K. C. Stuben: *Adhesive Age*, p. 19, June, 1977
 - 11) R. Dowbenko, R. M. Christensen, C. C. Anderson, R. Maska: *Chemtech*, Sept. 1974. 539
 - 12) W. C. Perkins: *Radiat. Curing*, **7** [3], 4 (1980)
 - 13) K. C. Stueben, M. Patrylow: *J. Radiat. Curing*, **9**[2], 16, 20, 24 (1982)
 - 14) 佐々木 隆: 日本接着協会誌, **18**, 27 (1982)
 - 15) T. Ohta, A. Dobashi, Y. Seki: *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 795 (1983)
 - 16) D. R. Thomas and J. D. Jones: *Papar presented at Radcure '83, May, Lausanne, Switzerland* (1983)
 - 17) S. V. Nablo, E. P. Tripp: *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 325 (1977)
 - 18) F. J. Campbell, B. A. Rugg, R. P. Kumar, J. Arnon, W. Brenner: *Adhesive Age*, Jan. 1977; *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 699 (1977)
 - 19) 後藤田正夫, 原田 伸, 八木敏明, 吉沢 巖: *JAERI-9030*, 92 (1975)
 - 20) W. K. Walsh, E. Bittercourt: *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 289 (1977)
 - 21) W. K. Walsh, W. Oraby, J. Licker, T. Guion, A. Hilderbrands, A. C. Makati: *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 253 (1981)
 - 22) たとえば, M. T. Nowak: *Radiat. Curing*, **10** [4], 4 (1983)
 - 23) 荒木邦夫, 佐々木隆, 後藤一夫: *工業材料*, **10** [9], 23 (1973)
 - 24) 幕内恵三, 高木 徹, 中山博之: *色材*, **56**, 2 (1983); 細井文雄, 佐々木隆, 萩原 幸: *高分子論集*, **40**, 673 (1983)
 - 25) S. I. Schlessinger: *Photographic Sci. Symposium*, **56**, 387 (1974); J. V. Crivello and J. H. W. Lam: *Macromolecules*, **10**, 1307 (1977), *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, **17**, 977 (1979)

共催関係

第23回粉体に関する討論会

共催 色材協会, 他

日時 昭和60年10月31日(木)~11月2日(土)
会場 愛知県産業貿易館(名古屋市中区丸の内3-1-6 (Tel 052-231-6351)

討論主題 1) 新素材と粉体 2) 粉体プロセスと単位操作 3) 粉体の生成と物性 4) 粉体一般, 他

特別講演 粉体工学の学協会活動(京都大)井伊谷 鋼一
新素材産業の今後の展望(名古屋大)斎藤 肇

講演 粉粒体のしゅう動摩擦について(名工試)内海 良治, 他 他55講

申込締切 昭和60年10月25日(金)必着

参加登録費 予約 5,000 円, 非予約 6,000 円, 学生 2,000 円(各要旨集共)

申込方法 ハガキに「第23回粉体に関する討論会参加申込書」と明記し, 氏名, 勤務先, 連絡先, 懇親会出欠, 送金方法を記入のうえ下記あて送付。

懇親会 11月1日(金)18:00~ 愛知県産業貿易館にて開催会員 6,000 円(学生 3,000 円)

支払方法 現金書留か銀行振込(三井銀行・本山支店; 普通預金口座 No. 5194507「第23回粉体に関する討論会・事務局」まで)

申込先 464 名古屋市中千種区不老町 名古屋大学工学部化学工学科内 第23回粉体に関する討論会 世話人 外山 茂樹宛 Tel 052-781-5111 (内) 3622