

<概要>

切断型の高分子の放射線分解を利用した工業化例は少ないが、[ポリテトラフルオロエチレン](#)の微粉末化及び天然高分子を対象に進められている研究開発について述べる。また、[架橋型高分子](#)も放射線酸化反応が起こる条件では架橋が起こらず、主鎖切断のみ起こる。この条件における[放射線劣化](#)について述べる。

<更新年月>

2005年07月 (本データは原則として更新対象外とします。)

<本文>

1. 放射線分解を用いた改質

放射線分解を用いた高分子の改質の工業化例は少ない。自由に成形ができる上、しなやかさと十分な強度や耐衝撃性を持ち合わせているなどの高分子らしさは分子量がきわめて大きいことによりを発現している。したがって、放射線分解で低分子量化することは高分子らしさを損なってしまう面があるからである。

1.1 テフロンの放射線分解

通常の高分子は温度を上げると融解し流動するので加熱成形ができるが、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE、テフロン）は融解温度以上でも流動しないので加熱成形ができない。そのため、特殊な方法でブロックやロッド状に成形し、これを焼き固めて（焼成）製品とする。シートや機械部品は金属加工と同じように焼成されたブロックやロッドから切削加工して作る。切削屑や使用後の製品は全て産業廃棄物として処分されていた。テフロンは典型的な放射線切断型の高分子で比較的低線量の照射で主鎖が切断し、機械的に細かく砕くことができるようになる。微粉末化されても、自己潤滑性や耐薬品性は保存されているので、固体潤滑剤、各種樹脂の摩耗を大幅に低下させる添加剤、インク・塗料などの原料に使用されている。

そのメカニズムを模式的に図1に示す。テフロンはポリエチレンの水素を全てフッ素に置き換えた分子構造を持っている。大きなフッ素原子による立体障害のために、テフロンの分子鎖は自由に屈曲できず、伸び切った状態で固体になっている。分子鎖を揃えてきちんと並んだ部分は結晶状態であるが、そうでない部分は非晶状態である。分子鎖の屈曲性が乏しいので結晶状態化しがたく非晶の多い高分子である。放射線照射で分子鎖が切断されると、切断点近傍の分子鎖は周りからの束縛が軽減されるので分子鎖方向に並びやすくなり小さな結晶が多数生成する。その結果、硬くなり粉砕しやすくなる。この性質を利用して、微粉末化が行われている。

1.2 その他の応用

セルロースの放射線分解による低分子量化・粘度低減を利用したビスコースレーヨン製造がヨーロッパで行われている。工業化には至っていないが、海藻類に含まれるアルギン酸、甲殻類に含まれるキトサンなどの多糖類は容易に放射線分解することができる。放射線分解で低分子量化されたアルギン酸ナトリウムやキトサンは、水溶性の生体親和性の高い物質で植物の生育促進効果、抗菌性が注目されている。図2にγ線を50kGy、100kGy照射したアルギン酸を添加して水耕栽培した稲の生育状態を示す。照射アルギン酸を添加すると根の発育が良くなっていることが分かる。100kGy照射したアルギン酸を20ppm添加して栽培すると20%の促進効果があった。また、絹の放射線分解による微粉末化や水可溶化の検討も行われ、化粧品、医療品への応用、フィルムや繊維の風合いを改善する添加剤としての応用も試みられている。

これら天然の多糖類やタンパク質は酸や酵素でも分解できるが、放射線分解は温度やpHの制御が必要ないという特徴を持っている。

2. 放射線酸化反応

架橋型の高分子も空气中で照射すると放射線酸化反応が起こり、表面部分では主鎖切断のみが起こる。放射線酸化反応は放射線照射により生成したラジカルが酸素と反応して起こるもので、線量率（時間当たりの線量）が高いと表面で酸素が消費尽くされて、内部は無酸素状態で照射される。ところが、原子炉環境のように線量率が低いと、表面で酸素は消費し尽くされないまま内部まで拡散し、材料内部まで放射線酸化切断が起きてしまう。原子炉環境と同程度の低い線量率で試験することは非常に長期間を要し現実的でないので、酸素を加圧して材料内部まで酸素を行き渡らせて照射する方法もある。低密度ポリエチレン（LDPE）についての例を図3に示す。試料全体が放射線酸化されると、きわめて低い線量で機械的特性が低下することが分かる。

2.1 放射線酸化層の厚さ

厚さ2mmのエチレン-プロピレンゴム（EPR）に対し空气中で高低2水準の線量率で照射した後、酸化部分にカリウムを付加させ、その断面をX線マイクロアナライザー（XMA）で測定した結果を図4に示す。縦軸のXMAカウントは酸化生成物の量に対応する。この図から以下の事柄が分かる。（1）線量率300Gy/hで照射すると片側約0.7mmが放射線酸化を受けているが、線量率を高めて1kGy/hで照射すると、酸化層の厚さは約0.4mmに減っている。すなわち、線量率が低いほど内部まで酸化される。（2）同じ線量率下で全線量を高めても酸化領域は増えず、酸化生成物の量が増えるのみである。

これを定量化した酸化層の厚さ（L）に関する式、 $L = (2DS/\phi)^{1/2} (P/I)^{1/2}$ 、が提案されている。ここでDは酸素の拡散速度（ cm^2/s ）、Sは酸素の溶解度（ mol/g/atm ）、 ϕ は消費される酸素係数（ mol/g/Gy ）、Iは線量率（ Gy/h ）、Pは酸素分圧（ atm ）である。D、S、 ϕ は各高分子独自の値であるので、酸化層の厚さ（L）はP/Iだけで決まる。すなわち空气中照射であれば、線量率が低くなればなるほど酸化層厚が厚くなることを意味する。逆に、この式は放射線加工処理において、表面酸化を少なくするためには高線量率の電子線照射が有利であることを物語っている。

2.2 放射線酸化劣化

図3に示すように、材料内部まで放射線酸化が起こる条件（酸化系照射）では破断強度も破断伸びも放射線酸化が起らない条件（非酸化系照射）での約1/10の線量で低下してしまう。すなわち耐放射線性は1/10に低下してしまうことになる。図5、図6および図7に種々の高分子について放射線酸化が材料内部まで起こる場合の耐放射線性を酸化が起らない条件でのそれと比較して示す。なお、図6に示すエラストマーの場合は、酸化系照射の場合の方が伸びが大きくなり、耐放射線性が高いという印象を受ける。これらは化学架橋して三次元構造を導入しゴム弾性を持たせた材料であり、照射により架橋が壊れるために、生ゴムのようにダラダラ伸びてしまう結果であり、破断強度の変化も考慮しないと、誤った判断を下すことになる。

照射による異臭発生

放射線照射により低分子量のガス状生成物が発生することが多い。放射線酸化反応が起こらない条件でポリエチレンを照射するときの発生ガスは水素がほとんどである。種々の高分子でも水素が発生し、その他にその高分子を構成している元素に由来したガスが発生する。例えばポリ塩化ビニルであれば塩素水素、フッ素系高分子であればフッ素やフッ化水素といった具合である。腐食性ガスが発生する場合には注意する必要がある。

放射線滅菌は包装をしてから滅菌ができる。エチレンオキサイドガスによる滅菌での滅菌後のガスの処分をしなくても良いなど衛生の面・環境の面できわめて良い方法である。通常は、空气中で照射されるので表面は放射線酸化を受け、ガス状の酸化生成物が発生し悪臭の原因になる。表1は種々のポリエチレンを空气中で電子線を用いて滅菌線量と同等の20kGy照射したときの発生ガス量を示したものである。

ほとんどの試料で酢酸（acetic acid）の生成量が50%以上と最も多く、分子量の高いカルボン酸の生成量は少なくなっている。全発生量を見ると、密度0.924のポリエチレンを260℃で成形したEの発生ガスが多く、同じ260℃で成形しても密度0.918のポリエチレンCの発生ガスは少ない。ポリエチレンの密度を選ぶことによって、異臭の強さを変えることができることを示唆している。また、EとBを比較すると成形温度が低いと発生ガスが少ない傾向が認められるが、F-1とF-2では逆な結果が得られていることもある。F-3は食品工業でよく使われる酸化防止剤BHT（butylated hydroxyl toluene）を添加したものであり、酸化防止剤は種類によっては異臭防止に効果があることを示している。

<関連タイトル>

耐放射線材料（有機材料）（08-04-02-04）

＜参考文献＞

- (1) N.Q Hien et. al., Growth-Promotion of Plants with Depolymerized Alginates by Irradiation, Radiat. Phys. Chem., 59, 97 (2000)
 - (2) 貴家、工藤、瀬口、“ポリエチレンの放射線照射効果に及ぼす結晶性の影響”
第34回放射線化学討論会要旨集 (1992)
 - (3) 貴家恒男：放射線と産業 107号 (2005)、p.65
 - (4) 森田、川上、電気学会絶縁材料研究会試料、EIM-87-146 (1987) .
 - (5) 瀬口、橋本、川上、栗山、JAERI-memo 7315 (1977) .
 - (6) T. Seguchi, S. Hashimoto, K. Arakawa, N. Hyakawa, W. Kawakami and I. Kuriyama, Radiat. Phys. Chem., 17, 195 (1981) .
 - (7) 貴家恒男：“放射線場で使用する材料・部品の信頼性の保証と寿命予測”、早川 淨編「高分子製品の長期品質保証とリスク対策」、アイピーシー (2004) p.167-202.
 - (8) T. Seguchi and Y. Morita, Polymer Handbook, 4th Ed., VI/583-589 (1999) .
 - (9) T. Sasuga and M. Hagiwara, Polymer, 28, 1915 (1987) .
 - (10) T. Sasuga, Polymer, 29, 1562 (1988)
 - (11) K. Azuma, T. Hirata, H. Tsunoda, T. Ishitani and Y. Tanaka, Agric. Biol. Chem., 47, 855 (1983) .
 - (12) K. Azuma, Y. Tanaka, H. Tsunoda, T. Hirata, and T. Ishitani, Agric. Biol. Chem., 48, 2003 (1984) .
 - (13) K. Azuma, H. Tsunoda, T. Hirata, and T. Ishitani and Y. Tanaka, Agric. Biol. Chem., 48, 2009 (1984) .
 - (14) 貴家恒男：放射線と産業 106号、(2005)、p.39 .
-

表1 各種ポリエチレンフィルム(厚さ40 μm)を空气中で電子線を20kGy照射したときに発生する異臭の源としての揮発性カルボン酸量

Film	密度	成形法	成形温度	Acetic		Propionic		n-Butyric		n-Valeric		Total	
				$\mu\text{mol/g}$	(%)	$\mu\text{mol/g}$	(%)	$\mu\text{mol/g}$	(%)	$\mu\text{mol/g}$	(%)	$\mu\text{mol/g}$	G値*
A	0.923	ブロー	160°C	0.127	58.5	0.055	33.0	0.0083	5.9	0.0032	2.7	0.194	0.094
B	0.924	ブロー	160°C	0.113	57.5	0.053	34.9	0.0070	5.2	0.0028	2.5	0.176	0.085
C ^a	0.918	押出し	260°C	0.076	61.3	0.032	31.3	0.0042	4.9	0.0019	2.5	0.114	0.055
D ^a	0.918	押出し	260°C	0.052	59.7	0.022	31.6	0.0033	5.6	0.0016	3.1	0.078	0.038
E	0.924	押出し	260°C	0.104	42.5	0.090	45.7	0.0143	8.6	0.0460	3.2	0.255	0.123
F-1	0.923	押出し	260°C	0.133	50.8	0.083	39.3	0.0126	7.1	0.0441	2.9	0.273	0.133
F-2	"	"	300°C	0.120	62.5	0.045	29.0	0.0079	6.0	0.0028	2.5	0.176	0.085
F-3	"	"	260°C	0.023	74.9	0.003	10.4	0.0026	12.6	0.0004	2.2	0.028	0.014
F-4	"	"	260°C	0.105	68.1	0.032	25.7	0.0050	4.8	0.0013	1.4	0.143	0.069

a: C, Dは製造法が異なり、メルトインデックス; D > C

F-3: 酸防BHT添加、F-4: アミン系酸防添加

*: 100eVの放射線エネルギーを吸収したときの化学反応数

[出所](1) K. Azuma, T. Hirata, H. Tsunoda, T. Ishitani and Y. Tanaka, Agric. Biol. Chem., 47, 855(1983).

(2) K. Azuma, Y. Tanaka, H. Tsunoda, T. Hirata, and T. Ishitani, Agric. Biol. Chem., 48, 2003(1984).

(3) K. Azuma, H. Tsunoda, T. Hirata, and T. Ishitani and Y. Tanaka, Agric. Biol. Chem., 48, 2009(1984)

[出典] 貴家 恒男: 劣化と捉えるか改質と捉えるか、放射線と産業、106号、p.39、(2005)

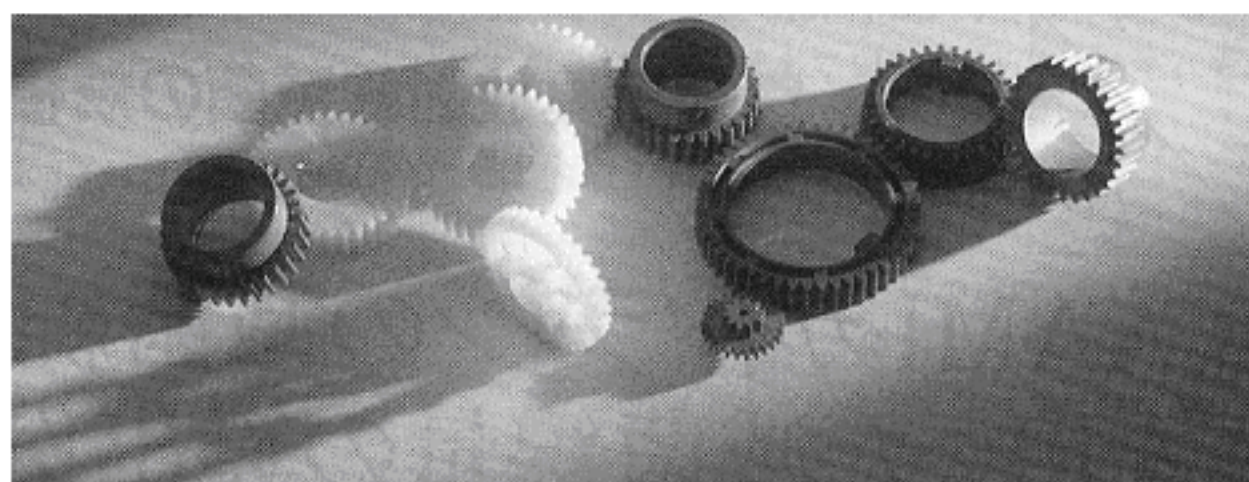
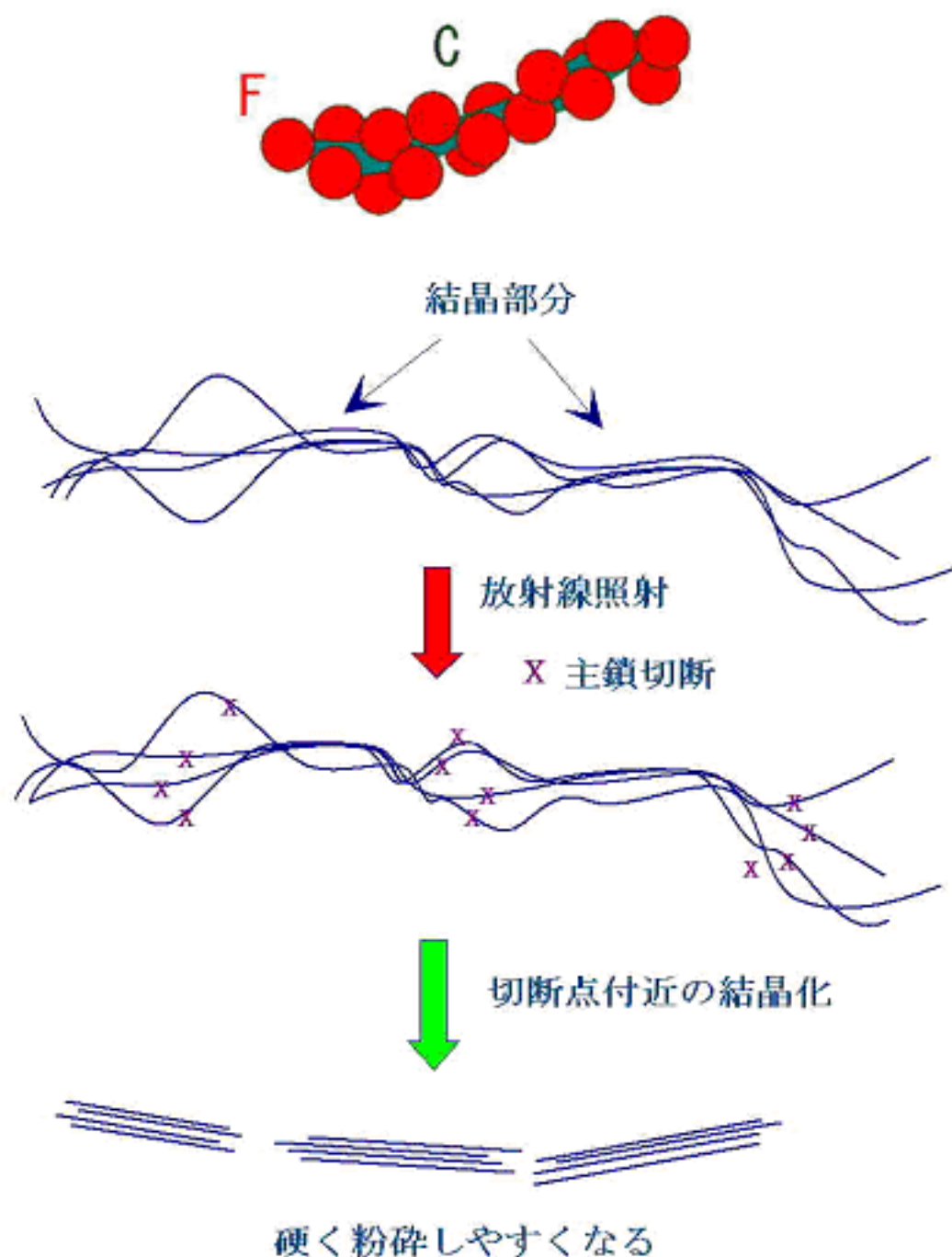
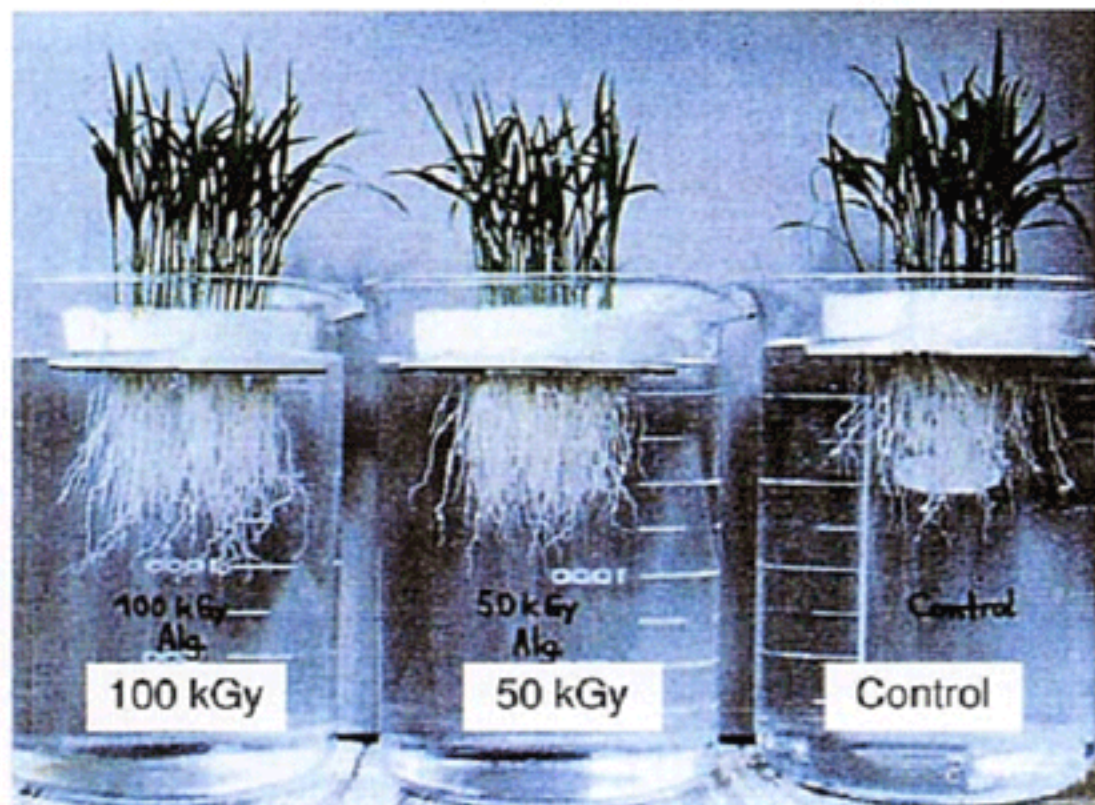


図1 PTFE 微粉末化のメカニズムと製品例

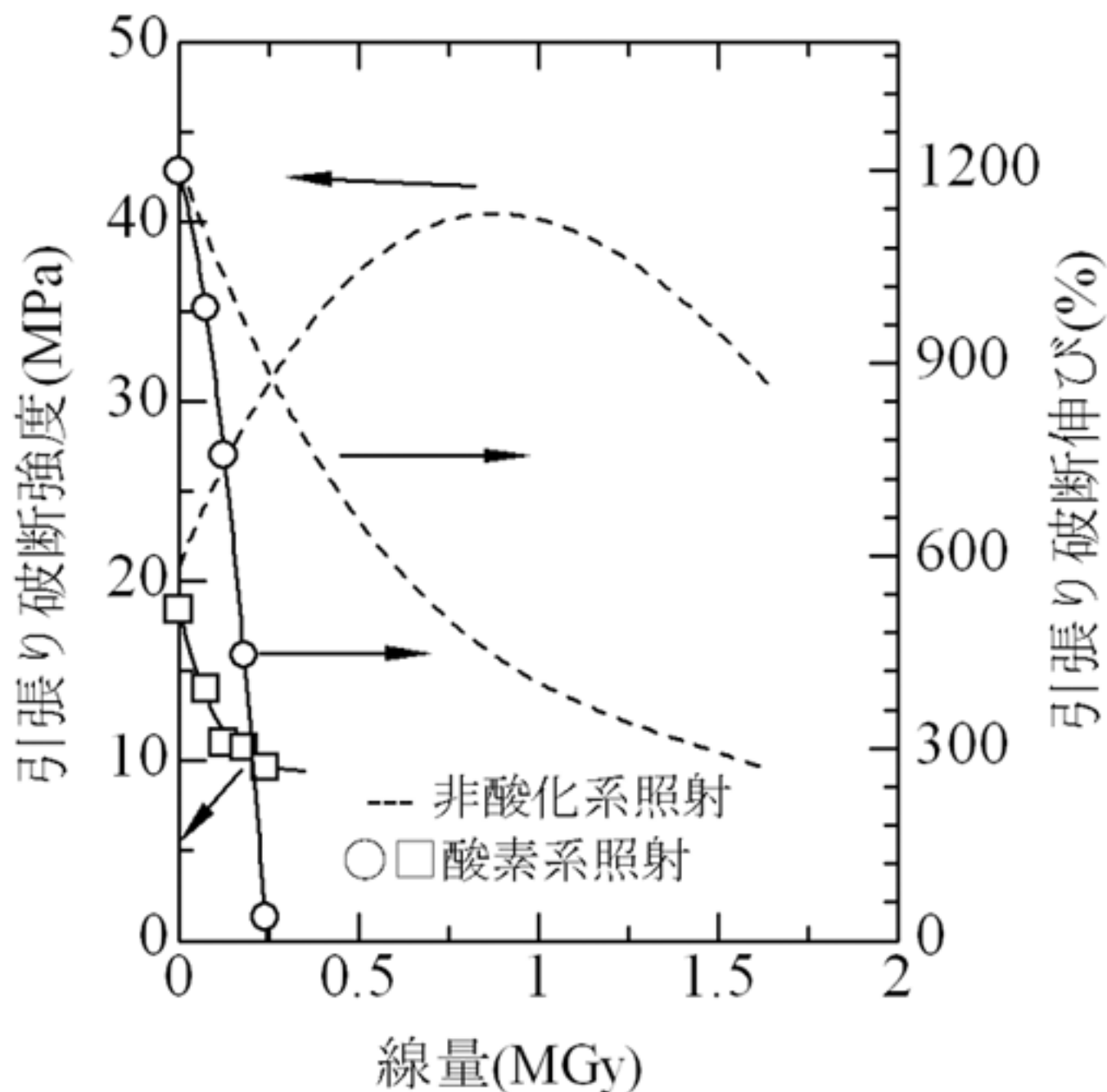
[資料提供](株)喜多村カタログ



[出所] N.Q Hien et. al., Growth-Promotion of Plants with Depolymerized Alginates by Irradiation, Radiat. Phys. Chem., 59, 97(2000)

図2 未照射及び50kGy、100kGy γ 線照射により低分子量化したアルギン酸を20ppm添加して水耕栽培した稲の生長の様子

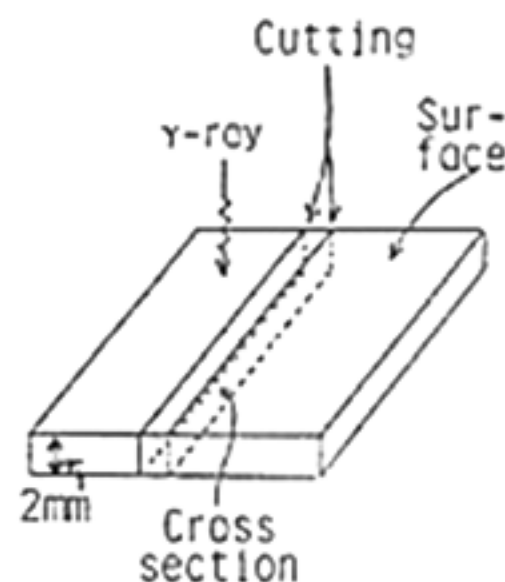
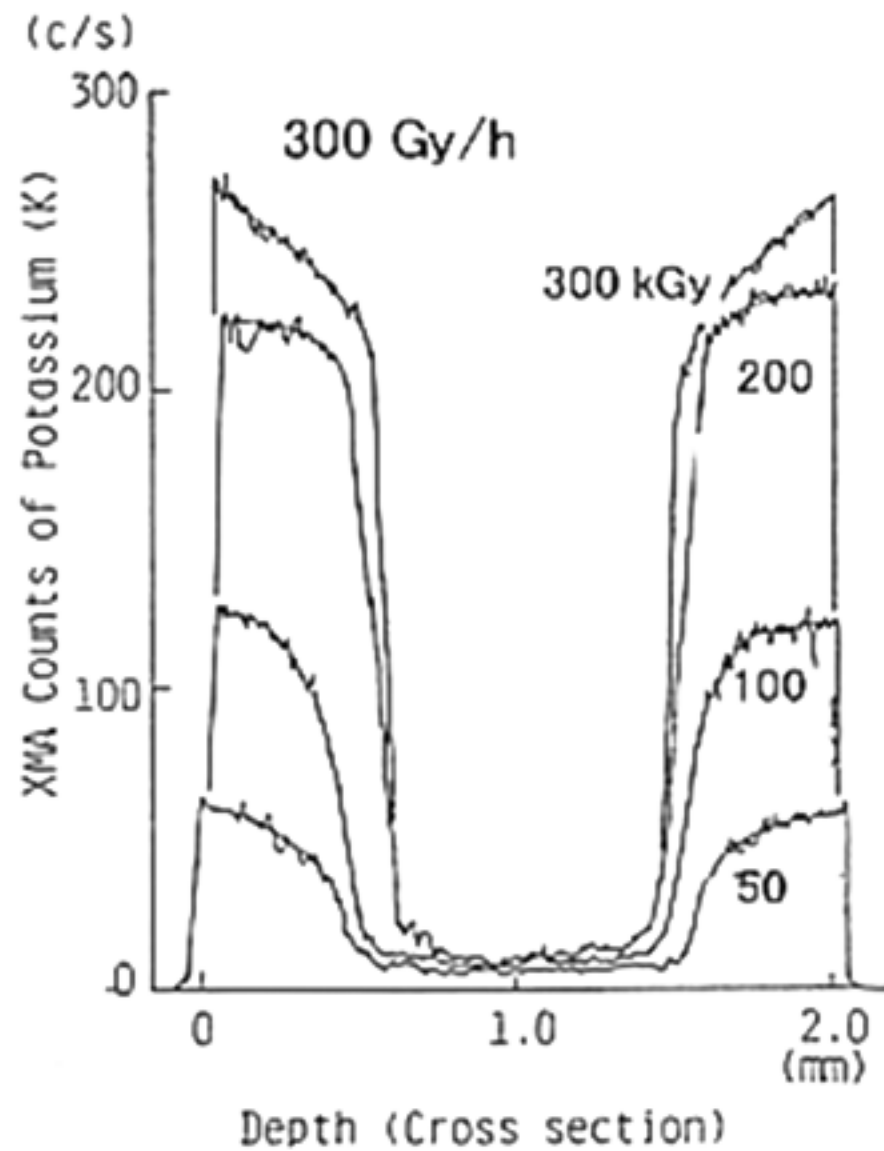
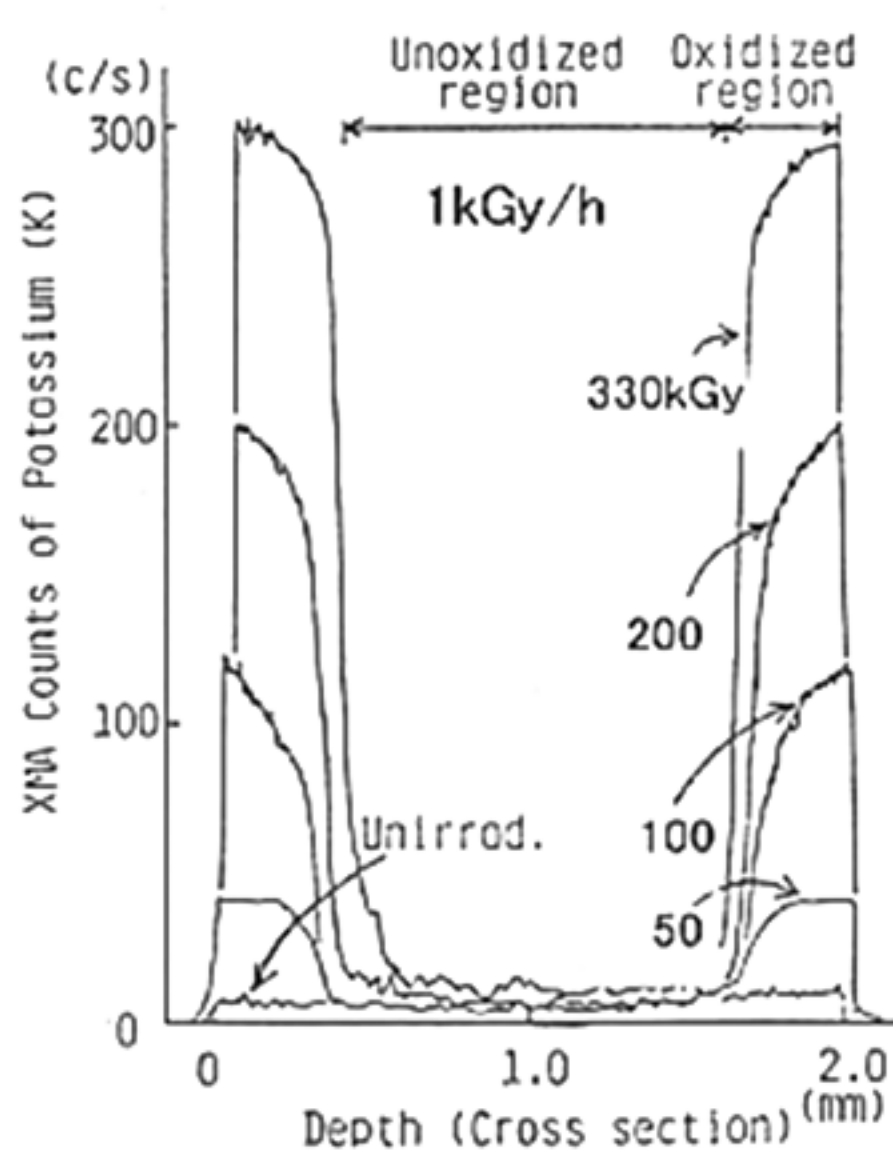
[出典] 日本原子力研究所: たゆまざる研究の軌跡、研究活動と成果2000、p.38、<http://inisjp.tokaijaeri.go.jp/ACT00J/05/0503.htm>



[出所] 貴家、工藤、瀬口：ポリエチレンの放射線照射効果に及ぼす結晶性の影響、第34回放射線化学討論会要旨集 (1992)

図3 非酸化系／酸化系照射におけるLDPEの引張り特性の線量依存性

[出典] 貴家 恒男：劣化と捉えるか改質と捉えるか、放射線と産業、107号、65 (2005)



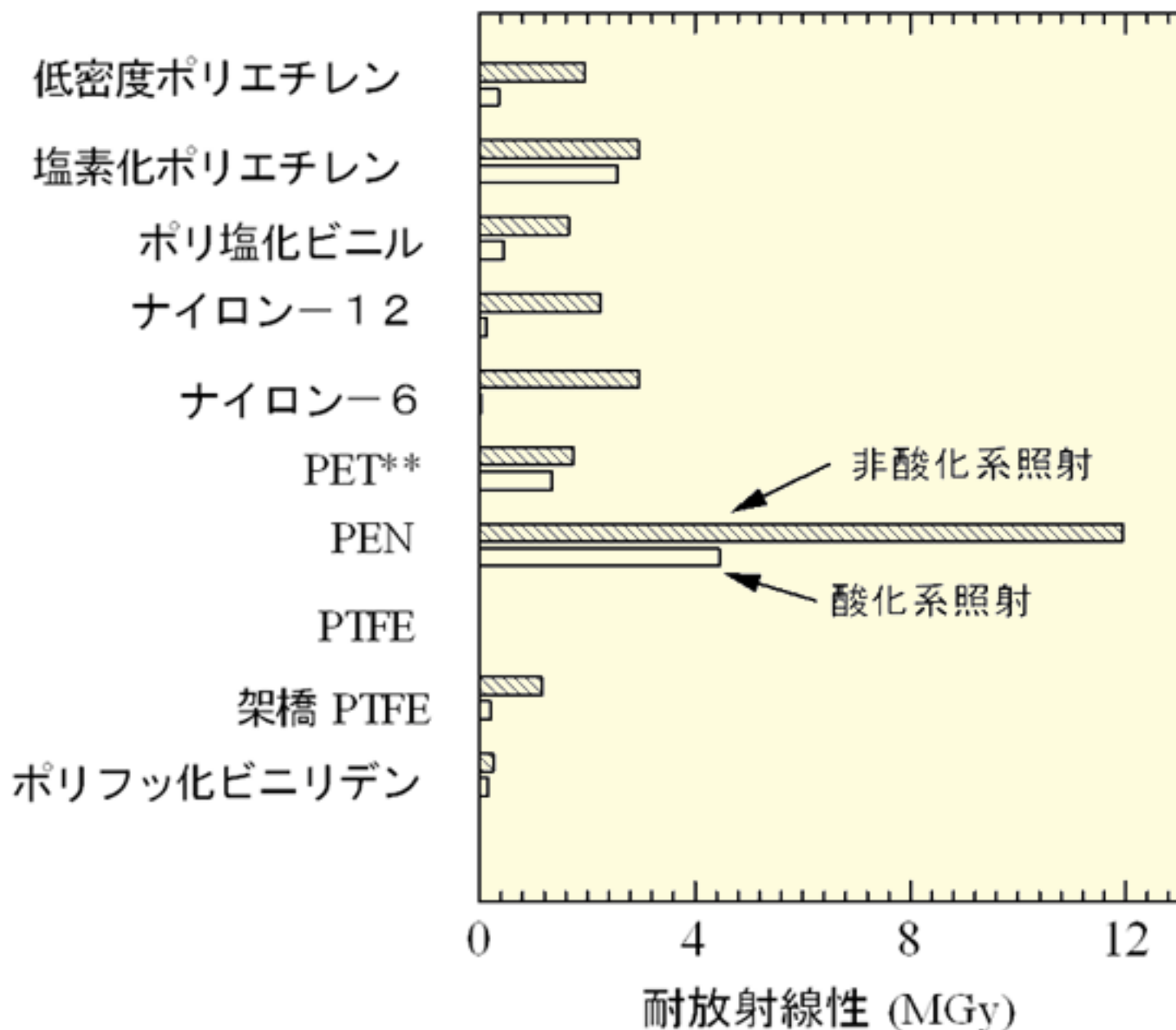
(C) Cross section of EP rubber sheet

[出所] 森田、川上、電気学会絶縁材料研究会試料、EIM-87-146(1987)

図4 厚さ2mmのエチレン・プロピレンゴムに線量率を変えて空气中 γ 線照射した時の酸化層の厚さ。照射後アルコール性水酸化カリウム溶液に浸し酸化部分にカリウムを付加させ、その断面をX線マイクロアナライザー(XMA)で測定。

[出典](1) 貴家恒男:“放射線場で使用する材料・部品の信頼性の保証と寿命予測”

(2) 早川 淨(編):「高分子製品の長期品質保証とリスク対策」、アイピーシー(2004)、p.167-202



(耐放射線性：伸びが 100 % に低下する線量、但し

；初期伸び半減線量、*；破断強度半減線量)

PEN：Poly(ethylene-2,6naphthalate)

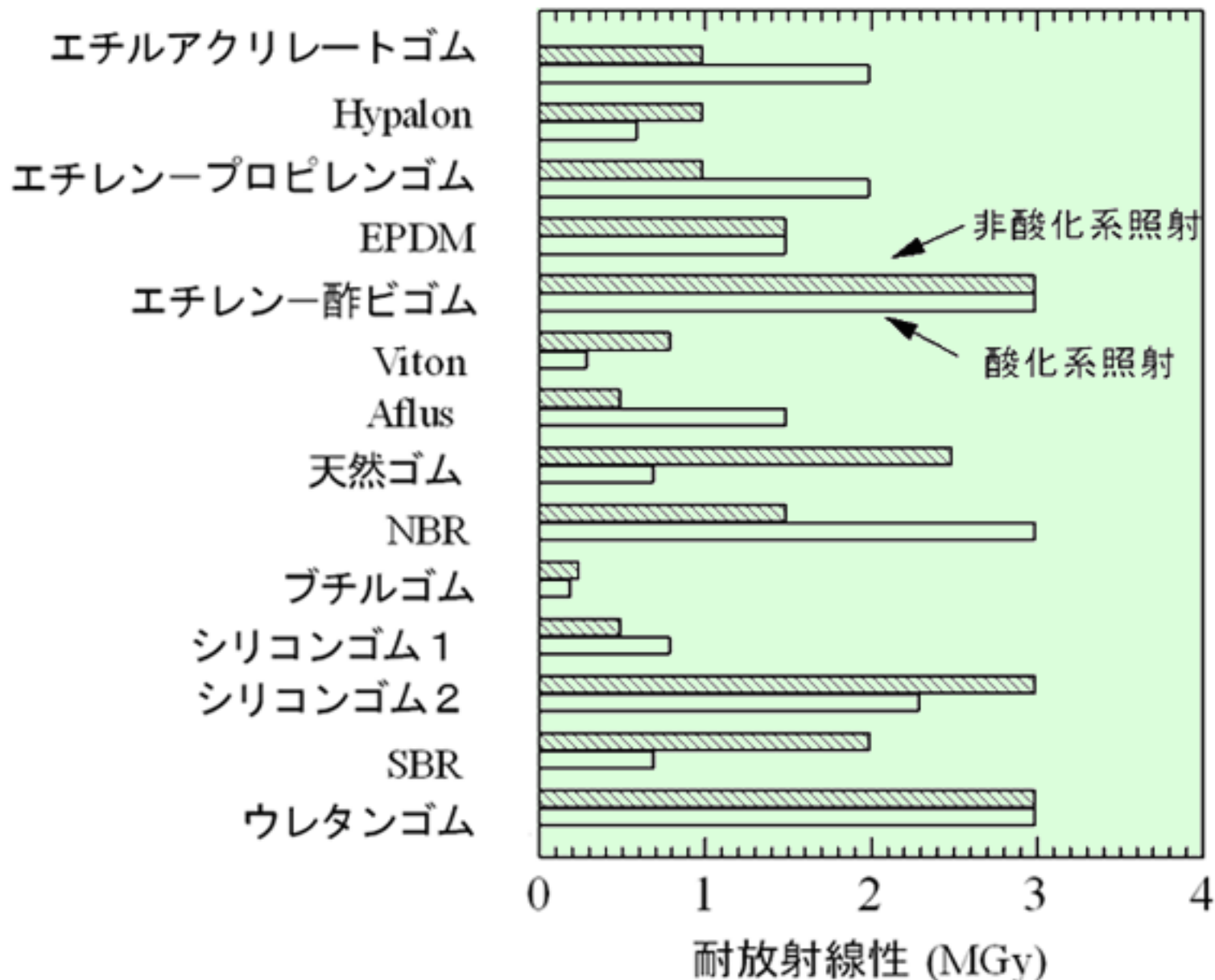
ETFE; Poly(ethylene-tetrafluoroethylene)

[出所] T. Seguchi and Y. Morita, Polymer Handbook, 4th Ed., VI/583-589(1999)

図5 非酸化系／酸化系照射における熱可塑性高分子の耐放射線性の比較

[出典](1) 貴家 恒男：“放射線場で使用する材料・部品の信頼性の保証と寿命予測”

(2) 早川 淨(編)：「高分子製品の長期品質保証とリスク対策」、アイピーシー(2004)、p.167-202



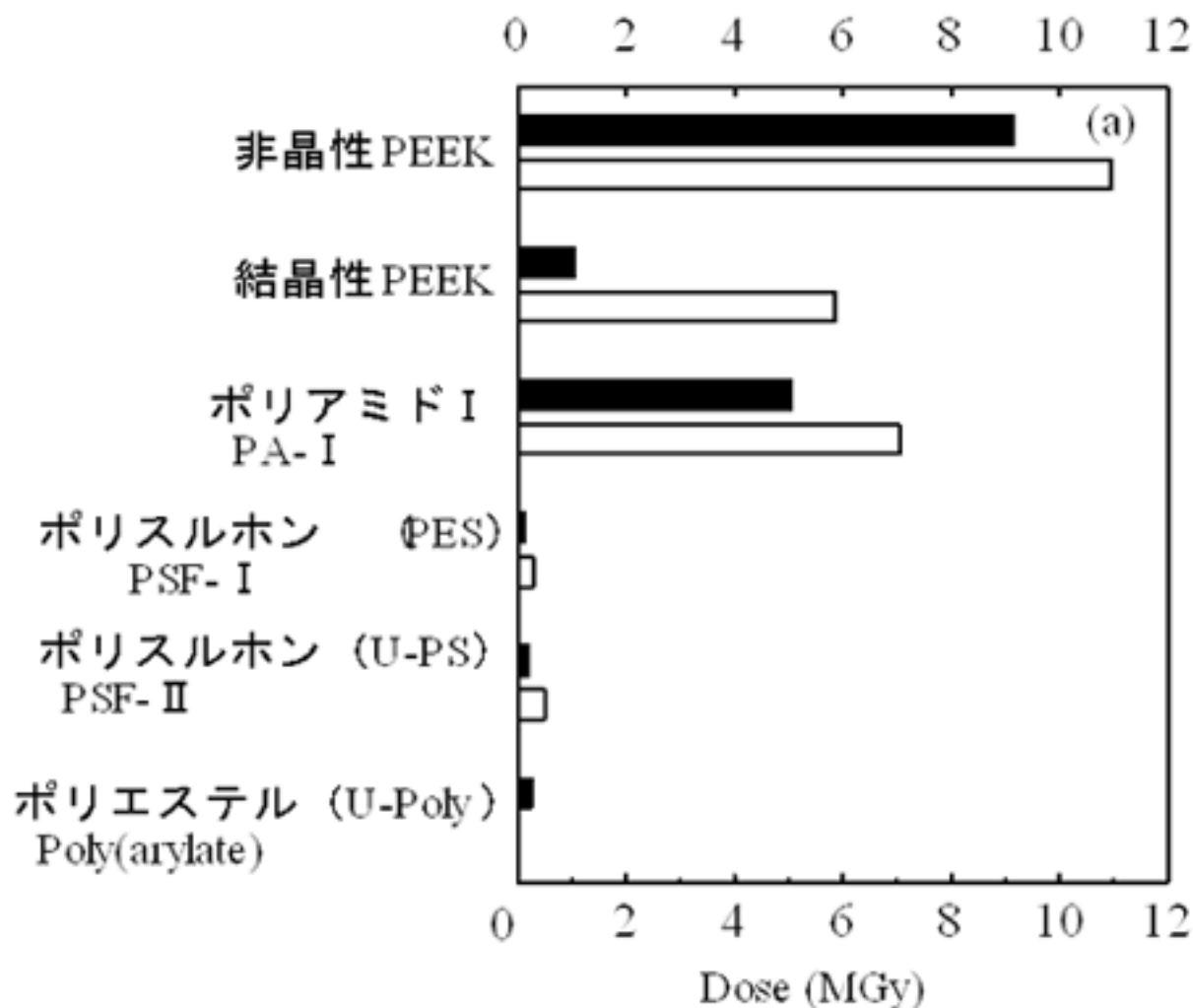
(耐放射線性：伸びが 100 % に低下する線量)

Hypalon ; Chlorosuphonated polyethylene
 EPDM ; Ethylene propylene terpolymer
 Viton ; Poly(Vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)
 Aflus ; Poly(tetrafluoroethylene-propylene)
 NBR ; Poly(butadiene co-acrylonitrile)
 SBR ; Poly(styrene-butadiene)
 シリコンゴム 1; dimethyl silicone
 シリコンゴム 2; dimethyl silicone/phenyl silicone

[出所] T. Seguchi and Y. Morita, Polymer Handbook, 4th Ed., VI/583-589(1999)

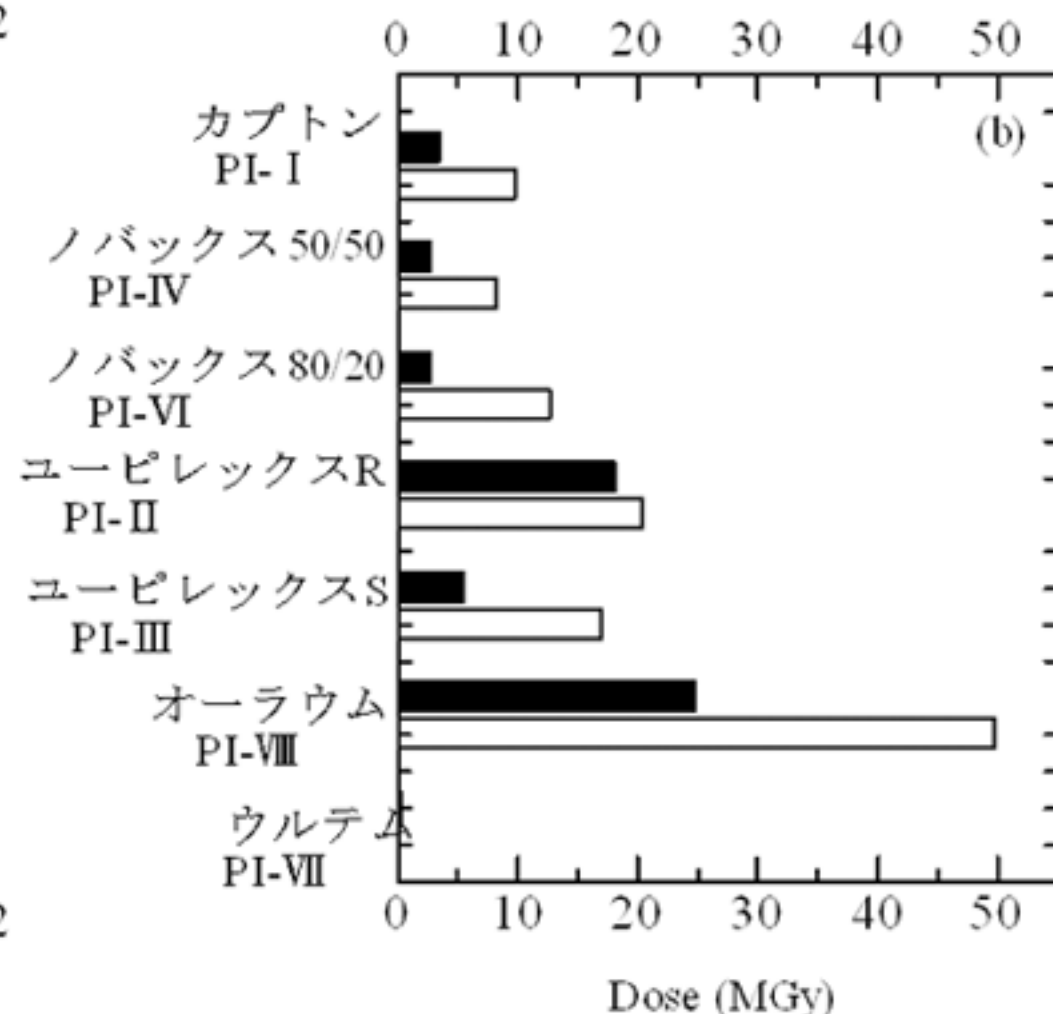
図6 非酸化系／酸化系照射におけるエラストマーの耐放射線性の比較

[出典](1) 貴家 恒男：“放射線場で使用する材料・部品の信頼性の保証と寿命予測”
 (2) 早川 淨(編)：「高分子製品の長期品質保証とリスク対策」、アイピーシー (2004)、p.167-202



■ 初期伸びが50 % に低下する線量

(a) 熱可塑性



□ 初期伸びが20 % に低下する線量

(b) ポリイミド

[出所](1) T. Sasuga and M. Hagiwara, Polymer, 28, 1915(1987).
 (2) T. Sasuga, Polymer, 29, 1562(1988)

図7 非酸化系／酸化系照射における全芳香族高分子の耐放射線性の比較

[出典](1) 貴家 恒男:“放射線場で使用する材料・部品の信頼性の保証と寿命予測”
 (2) 早川 淨(編):「高分子製品の長期品質保証とリスク対策」、アイピーシー (2004) 、p.167-202