研究論文

1029. アセチレンガス中でガンマ線照射された
ポリプロピレンフィルムから
成形された板材の機械的性質

沼田 茂生*, 藤井 靖彦**

*Mechanical Properties of Molded Specimen from Polypropylene Film
Irradiated with Gamma Rays in Acetylene Gas Atmosphere*

By Shigeo NUMATA and Yasuhiko FUJII

Bulky materials reclaimed from waste plastics are not adequate to use as structural materials since mechanical properties of them are relatively low. In the present work polypropylene (PP) films, which are a potential main component of waste plastics in near future, were irradiated with gamma rays in acetylene gas atmosphere and then were injection molded to PP test specimens to measure its mechanical properties. The flexural strength and modulus of elasticity in bending have been found to increase with irradiation dose. Those values reach the maximum at the irradiation dose of 40~80 kGy. In the case of the gas pressure of 199 kPa and the irradiation of 57 kGy, the observed strength and modulus of elasticity of the PP specimen are 59 MPa and 2,050 MPa, respectively, which are 1.5 times and 1.7 times as large as those of unirradiated PP. The tensile properties of the PP Specimen also are improved by 1.4 times of unirradiated PP. The acetylene gas pressure has little influence to improve the properties in a range above 100 kPa. The injection molding after the irradiation is considered to be effective to improve the mechanical properties of the PP specimen since the heating and mixing of irradiated films enhance the crosslinks of acetylene to PP structures and the network formation.

KEYWORDS : polypropylene film, material recycle, gamma irradiation, radiation effects, acetylene, crosslinking, injection molding, bending flexural strength, tensile properties, HLW

I. 序 論

ゴミとして排出される廃プラスチック量は年々増加し、日本では620万tに上る。そのうち、産業廃棄物として排出されるものが280万t、家庭等から排出される一般廃棄物系が340万tである。廃棄物全体に占める廃プラスチックの割合は10wt%であるが、体積では30~40%に及ぶとみられており、廃プラスチックはゴミ埋立場の貴重な処分空間を浪費するなど、その処理・処分が環境問題の一つとして懸念されている。この問題を解決する方法の一つは廃プラスチックの再利用である。廃プラスチックの再利用には、①プラスチックとして再利用するマテリアルリサイクル、②燃焼して熱回収を行うサーマルリサイクル、③熱分解して油や原料に戻して再利用するケミカルリサイクル、がある。

1993年9月に通産省から発表された廃プラスチックの処

理に関する21世紀ビジョンは、今後20年以内にサーマルリサイクル割合を70%に、マテリアルリサイクル割合を20%に高め、再利用率を90%にする計画である。短期的にはサーマルリサイクルを促進することは重要である。しかしながらマテリアルリサイクルは、石油を原料とするプラスチックの有効利用法として、次第にその割合を増加させるべきである。ヨーロッパでは2002年までに包装廃棄物の90%を回収し、そのうち60%をマテリアルリサイクルする方針が示されている。1991年の我が国の廃プラスチック処理・処分の状況⁽¹⁾は、焼却42%、埋立30%であり、残り28%が再利用されている。そのうちサーマルリサイクルの割合が16%、マテリアルリサイクルの割合が12%である。マテリアルリサイクルされた廃プラスチック77万tのうち、58万tが産業廃棄物系廃プラスチックであり、一般廃棄物系廃プラスチックはわずか19万tである。一般廃棄物系廃プラスチック再利用率が低い主要な理由は、分別・洗浄にコストがかかり再生品の価格競争力がないためである。

船橋市が廃プラスチックの再資源化を目指して、都市ゴ

* 清水建設機技術研究所 (Inst. of Technol., Simizu Corp.)

** 東京工業大学原子炉工学研究所 (Tokyo Inst. of Technol.)
(1995年6月16日 受理)

ミとして回収された廃プラスチックから再生ペレットを製造した例を取ると⁽²⁾, 船橋の廃プラスチック組成はポリエチレン(PE)45%, ポリプロピレン(PP)10%, ポリスチレン(PS)15%, 塩化ビニル(PVC)15%, および熱硬化性樹脂10%であり, 包装材, 飲料容器, トレー等のフィルム形状が多く含まれている。

一般廃棄物系廃プラスチックの主要成分であるPEやPPから再生した成形品は材料強度が低いいため, 通常の材料としてほとんど利用できないのもマテリアルリサイクルが進まない大きな原因である。通産省の21世紀ビジョンによれば, 21世紀初頭の廃プラスチックのマテリアルリサイクル割合は20%と見積もられている。2000年における年間の廃プラスチック量を1,000万tと仮定すると, 年間200万tのマテリアルリサイクルした廃プラスチック再生品のマーケットを確保する必要がある。廃プラスチック再生品の用途開発のためには, 廃プラスチック混合物を樹脂別に分別して単一樹脂の再生ペレットを製造する分離技術を開発するとともに, 分別されたポリオレフィン系単一樹脂から形成された再生品の機械的性質を簡便に改良する技術を開発する必要がある。

ところで高分子材料の熱的性質や機械的性質を改良する技術に放射線架橋が知られている。プラスチックの架橋が始まる吸収線量を低下させるとともに, 放射線架橋を促進してプラスチックの機械的性質を改良するために, PEやPPにアリルメタクリレートやトリアリルシアヌレート等の多官能性モノマーを混合した後に照射する研究^{(3)~(7)}が行われている。我々は⁽⁸⁾, 廃プラスチックを模擬したPE-PP-PS混合物に架橋剤としてトリアリルシアヌレート(TAC)を10%添加した後に, 350 kGyの照射を行うと, 処理しない場合に比べて曲げ特性が1.5倍に改良されることを確かめた。アセチレンガス中での放射線照射は工程も簡単であり, PE繊維, 棒, テープ, PPフィルムなどをアセチレンガスの存在下で放射線照射して, 製品の引張り特性やクリープ特性を改良する研究が行われている。

Woodsら⁽⁹⁾は, 1気圧のアセチレン雰囲気中で電子線照射された直径15 μ m超高弾性PEファイバの引張り強度が, 真空中での照射と比べてより改善されることを示した。同じ研究グループのKleinら⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾は, アセチレンガス中で高配向PEファイバを電子線照射すると, ファイバ中へ拡散したアセチレンラジカルがPE構造中のラジカルと架橋するため, 構造中の主鎖切断数を大きく減少させると述べている。SangsterとBarry⁽¹²⁾は, 直径10mm高密度PE棒を約1気圧のアセチレンガス中で180 kGyの γ 線照射を行い, 引張り弾性率が2倍になることを示した。

ApplebyとBusfield⁽¹³⁾は, PEテープを真空中で γ 線照射した後, 1気圧のアセチレンガスに曝す前照射法にてPEテープの100℃でのクリープ特性を改良できることを示した。彼らはPPに対してもアセチレンガス中での γ 線照

射を適用し, 150 μ m厚PP延伸テープの100℃でのクリープ特性を改良した⁽¹⁴⁾。アセチレンガス中でフィルム形状プラスチックを γ 線照射した後に, 成形したプラスチック再生品の機械的性質を改良する試みは行われていない。電子線と γ 線によるプラスチック中での放射線化学反応の効果は同等であるが, γ 線照射は, γ 線の大きな透過力によって固相の均一な反応が可能であるため, 廃プラスチックの機械的性質の改良には有効な手段になると考えられる。

本研究は, 耐熱性や強度に優れ, 安価なため, 近い将来, 主要なプラスチックになると予測されており, その廃棄量も増加すると考えられるPPフィルムを, アセチレンガス中で γ 線照射した後に, PP板材に成形する方法により, フィルムから再生されたPP板材の機械的性質の改良を目的とした。具体的には, 成形された板材の曲げ試験を行い, 曲げ強さと曲げ弾性率を測定し, 機械的性質を観測した。このようなプロセスが実用化されるならば, 将来, 高レベル放射性廃棄物を有力な γ 線源として利用することも考えられる。原子力の廃棄物と都市の廃棄物が組み合わせられて新しい資源を作り出すことが期待される。

II. 実 験

1. 材 料

実験には東セロ(株)製40 μ m厚無延伸PPフィルム(密度0.91 g/cm³, メルトフローレート10 g/10 min)を, 化学処理を行わずにそのまま使用した。

2. 実験手順

フィルムを入れた容器を15分間真空引きした後, 容器中にアセチレンガスを所定の圧力で充填し, 室温にて⁶⁰Coからの γ 線を照射した(線量率2.4 kGy/h)。照射中のアセチレンガス圧力を一定に保つために, 照射容器にはアセチレンガスリザーバが接続されている。比較のために真空中照射も行った。本実験での最大吸収線量は約120 kGyである。 γ 線照射時のアセチレンガス圧力は51, 101, 199 kPa(約0.5, 1, 2気圧)の3通りで実験を行った。照射前と照射後のフィルム重量を測定して, フィルムの重量増加Gを次式によって求めた。

$$G=100 \times (W_f - W_i) / W_i,$$

ここで, W_i と W_f はそれぞれ照射前と照射後のフィルム重量である。

次に, 照射されたフィルムは空気中で手動式小型射出成形機にて加熱温度260℃, 金型温度60℃の条件で, 機械的強度測定用のPP試験体に成形された。曲げ試験体のサイズは長さ80mm×幅10mm×高さ4mmであり, 引張り試験体のサイズはJIS K7113に規定された1号型の1/2縮小サイズで厚さ2mmである。

3. 機械的性質試験

成形された試験体は、成形後2～3日、温度 $20\pm1^{\circ}\text{C}$ の恒温恒湿室に保存された後、(株)島津製作所製精密万能試験機AG-50 kNBを使用して試験された。曲げ試験はJIS K7203に従って温度 22°C 、支点間距離60 mm、試験速度2 mm/minの条件で行われ、得られた応力-ひずみ曲線からそれぞれ曲げ強さと曲げ弾性率を求めた。引張り試験はJIS K7113に従って温度 22°C 、試験速度2 mm/minの条件で行われ、引張り強さと引張り弾性率を求めた。1実験条件につき2個の試験体が試験され、2個の試験体の結果の平均値が実験値とされた。また室温の空气中で30日間放置された試験体についても同様に曲げ試験を行った。

4. ゲル率測定

高分子材料が放射線によって架橋されると有機溶媒に溶けにくくなる。その不溶成分がゲルであり、全体のうちゲルの占める割合をゲル率という。ゲル率は架橋度の指標である。照射された直後のフィルムと、成形された板材のゲル率を測定するために以下の操作を行った。約150 mgの試料を重量測定した後、ステンレス鋼製メッシュに包んだ。試料を、酸化防止剤を含んだ 150°C の還流させたキシレン中に24時間浸漬し、アセトンで洗浄した後、室温にて真空乾燥を行い、再び重量測定を行った。試料の最終重量を初期重量で割ってゲル率を決定した。

III. 結 果

1. フィルムの重量増加

アセチレンガス中で照射されたPPフィルムの重量増加をTable 1に示す。グラフト率はアセチレン圧力、および照射線量につれて増加するが、どの照射条件でも0.4%以下である。この重量増加はBusfieldとAppleby⁽¹⁵⁾が報告

Table 1 Weight increase (%) of polypropylene films irradiated with gamma rays in acetylene gas

Acetylene gas pressure (kPa)	Gamma-ray dose				
	19kGy	38kGy	57kGy	77kGy	115kGy
51	0.024	0.083	0.118	—	—
101	0.069	0.104	0.162	—	—
199	0.067	0.121	0.194	0.266	0.375

したアセチレン中で照射した $150\mu\text{m}$ 厚PPフィルムの重量増加と同程度の重量増加である。この結果は、彼らが指摘したように、アセチレン自身は照射によって重合せずに、単独の分子のままPP構造にグラフトされることを示唆している。

2. PP板材の機械的性質

Fig. 1は、未照射PP、アセチレンガス圧力199 kPaにて吸収線量19, 57および115 kGyの照射を受けたPPフィルムから成形したPP板材の曲げ試験体の応力-ひずみ曲線である。応力-ひずみ曲線の最大応力に相当する曲げ強さと立ち上がり部分の勾配に相当する曲げ弾性率は、未照射のものに比べて照射後成形されたPP板材の方が大きくなる。吸収線量115 kGyの板材は、吸収線量57 kGy以下の板材に比べてより小さいひずみで破断することがわかる。

Fig. 1 Stress-strain curves of flexural test specimens molded from polypropylene films irradiated with gamma rays in acetylene gas (199 kPa)

Fig. 2 Flexural properties of specimens molded from polypropylene films irradiated with gamma rays in acetylene gas

アセチレンガス圧力を51, 101および199 kPaにした場合のPP板材の曲げ強さと曲げ弾性率をフィルム吸収線量の関数としてFig. 2に示す。成形されたPP板材の曲げ強さと曲げ弾性率とも、吸収線量の増加に伴い改良され40~80 kGyの線量範囲で最大となり、それ以上吸収線量が増加すると低下する。アセチレンガス圧力199 kPaで線量57 kGyを照射されたフィルムから成形された板材の曲げ強さは未照射のPPのその1.5倍の59 MPaに、弾性率は1.7倍の2,050 MPaになった。

アセチレンガス圧力51および101 kPaで照射した場合の曲げ特性も、吸収線量57 kGyで最大値を示す。PP板材の曲げ特性はガス圧力101 kPaの場合が最も優れているが、101 kPa以上の圧力で照射すればガス圧力には大きくは依存しない。このことはBusfieldとAppleby⁽¹⁵⁾が報告して

いる、アセチレンガス中で照射したPPテープのゲル率はアセチレンガス圧力30 kPa以上では増加率が減少することと一致している。少量のアセチレンだけがグラフトされれば曲げ特性が改良されることを示している。

ガス圧力199 kPaのアセチレン中で照射したPPフィルムから成形したPP板材の引張り強さと引張り弾性率を、フィルム吸収線量の関数としてFig. 3に示す。引張り特性も改良されることがわかる。吸収線量56 kGyのフィルムから成形された試験体と112 kGyのフィルムから成形した試験体の特性には顕著な違いがみられない。線量56 kGyを照射されたフィルムから成形された板材の引張り強さは未照射のPP試験体の1.4倍の45 MPaに、引張り弾性率は1.4倍の2,130 MPaになった。

Fig. 3 Tensile properties of specimens molded from polypropylene films irradiated with gamma rays in acetylene gas (199 kPa)

IV. 考 察

Kleinら⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾は、 γ 線照射によってPEファイバを架橋させる際に、窒素ガス中で照射、窒素ガス中で照射した後アセチレンガスに曝す、アセチレンガス中で照射しアセチレンガスに曝す、の3通りの方法で行い、それぞれのPEファイバの機械的性質と融点を比較した。そして同じゲル率のファイバであっても、アセチレン中照射の方が窒素ガス中照射のファイバに比べて、クリープ速度が小さく、延性も保持されることおよび融点が高くなることを示した。

これらの結果から彼らは、照射によって生成されたアセチレンラジカルがPE中に拡散しアモルファス領域を移動しながら、主鎖切断を起こす可能性のあるPE構造中のラジカルと結合するため、アセチレンガス中で照射したPEファイバ中には主鎖切断が少ないと述べている。このメカニズム以外にも、本実験でPP板材の強さや弾性率が増加した原因に γ 線照射後の射出成形の効果が考えられる。

射出成形によって架橋が促進されるモデルを支持する実験結果をFig. 4に示す。これはアセチレンガス中(圧力199 kPa)で吸収線量57および115 kGyを照射されたPPフィルムから成形されたPP板材を室温空气中に最長30日間放置した後の曲げ特性である。放射線照射されたPPを空气中に放置すると、その機械的性質は残存するラジカルの酸化に基づく主鎖切断により大きく低下することが知られているが^{(16)~(18)}、本研究で照射後に成形されたPPには機械的性質の低下が見られない。照射されたPPフィルムは射出成形の際の加熱と適度な混合によって、アセチレンが有効にPP構造中のラジカルと化学的に結合されることが、および残存するラジカルが消滅されるためラジカル酸化に起因する主鎖切断が少なくなるためと考えられる。

アセチレンガス中(圧力199 kPa)で照射したPPフィルムのゲル率と、そのフィルムから成形したPP板材のゲル率との比較をFig. 5に示す。フィルムのゲル率は吸収線量40 kGy以下では真空中照射の場合と同程度の3%であるが、板材のゲル率は吸収線量20 kGy以上で増加し始める。

Fig. 4 Flexural properties of specimens which were molded from polypropylene films irradiated with gamma rays in acetylene gas (199 kPa) and were left for various periods of time in air at room temperature

Fig. 5 Comparison in gel content between polypropylene films irradiated in acetylene gas and molded PP specimens

このことは、架橋度の低い吸収線量20~40 kGyのフィルムが射出成形によって架橋されたためと考えられる。吸収線量40 kGy以上ではフィルムと板材のゲル率はほぼ同じである。

吸収線量60 kGy程度のフィルムのゲル率は30%ほどであり、成形時にPP構造の再構築が比較的、自由にできると考えられる。PPフィルムでは射出成形によりグラフトされたアセチレンが有効にPP構造に化学的に結合されて、その板材の機械的性質が大きく改良されたと考えられる。それに対して吸収線量80 kGy以上の高線量照射を受けたPPフィルムは、照射時に3次元ネットワークが形成されゲル率が50%以上になる。このため局所的に架橋度の高い部分が分布するフィルムを板材に成形しても、全体としてのPP構造の再構築が制限され、PP板材の曲げ特性が低下したものと考えられる。高線量照射されたPPフィルムに対してより適した成形条件を適用すれば、板材の特性が向上する可能性がある。

V. 結 論

廃プラスチックの主要構成成分となりうるPPフィルムをアセチレンガス中で γ 線照射した後に、PP単体の板材に成形し、PP板材の機械的特性を測定した。PP板材の曲げ強さおよび弾性率は照射線量に伴い増加し、40~80 kGyの線量範囲で最大値を示した。アセチレンガス圧力199 kPaで線量57 kGyを照射されたフィルムから成形された板材の曲げ強さは未照射のPPの1.5倍の59 MPaに、弾性率は1.7倍の2,050 MPaになった。100 kPa以上のアセチレンガス圧力で γ 線照射すれば、曲げ特性はガス圧力に依存しない。少量のアセチレンだけがフィルムにグラフトされれば、PP板材の曲げ特性が改良されることが示された。曲げ特性と同様に、線量56 kGyを照射されたフィルムから成形された板材の引張り強さおよび弾性率も共に未照射のPPの1.4倍になった。フィルムから再生したPP板材を実用材料に使用する場合には、曲げ特性および引張り特性の観点では、吸収線量60 kGy程度の照射も行ったフィルムから成形されたPP板材が最も優れている。

γ 線照射後のPPフィルムの射出成形が板材の機械的性質を効果的に改良すると考えられる。吸収線量60 kGy程度に照射されたPPフィルムでは、射出成形される際の加熱と適度な混合により、グラフトされたアセチレンが有効にPP構造に化学的に結合されてPP板材の機械的性質が改良される。

本研究を行うにあたり、 γ 線照射を引き受けていただいた東京工業大学コバルト60照射室岩崎あずさ技官、そして貴重な助言をいただいた東京工業大学 綱島 滋教授に感謝の意を表します。また実験の遂行に多大な協力をいただいた元清水建設(株) 芦田章夫氏に感謝します。

—参考文献—

- (1) プラスチック処理促進協会: *PLASPIA*, **84**, 46 (1993).
- (2) 山口章三郎, 他: 工学院大研報, **35**, 18 (1973).
- (3) Odian, G., Bernstein, B. S.: *J. Polym. Sci. Part A*, **2**, 2835 (1964).
- (4) Bernstein, B. S., et al.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 143 (1966).
- (5) Sasaki, T., et al.: *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 821 (1979).
- (6) Roediger, A. H. A., Du Plessis, T. A.: *Radiat. Phys. Chem.*, **27**, 461 (1986).
- (7) Benderly, A. A., Bernstein, B. S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 505 (1969).
- (8) 沼田茂生, 藤井靖彦: 原子力学会「1994春の年会」要旨集, B8.
- (9) Woods, D. W., et al.: *Plast. Rubber Proc. Appl.*, **9** (3), 155 (1988).
- (10) Klein, P. G., et al.: *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **25**, 1359 (1989).
- (11) Klein, P. G., et al.: *Polymer*, **32** [10], 1732 (1991).
- (12) Stangster, D. F., Barry, D. B.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1385 (1991).
- (13) Appleby, R. W., Busfield, W. K.: *J. Mater. Sci.*, **29**, 227 (1994).
- (14) Appleby, R. W., Busfield, W. K.: *Polym. Commun.*, **27**, 45 (1986).
- (15) Busfield, W. K., Appleby, R. W.: *Br. Polym. J.*, **18**, 5 (1986).
- (16) Geymer, D. O.: *Makromol. Chem.*, **99**, 152 (1966).
- (17) Yurkevich, V. G., et al.: *J. Polym. Sci.*, **C42**, 859 (1973).
- (18) Dunn, T. S., et al.: *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 625 (1979).

金属燃料サイクル技術—その現状と将来の見通し ③

「金属燃料サイクル技術」研究専門委員会成果報告書

1995年10月25日発行(限定出版) 好評発売中

A4判オフセット印刷, 200頁, 会員 3,000円(定価4,000円), 〒450円

◎ご希望の方は学会事務局へ。(03-3508-1261; FAX 03-3581-6128)

「金属燃料サイクル技術」研究専門委員会の4年間の調査研究の成果が、我が国を代表する専門家の協力を得て、「金属燃料サイクル技術—その現状と将来の見通し」としてまとめられた。

本書は、まずPuリサイクルをめぐる近年の世界的状況を説き起こし、金属燃料サイクルの今日的な位置づけを明瞭にした後、内外における研究開発の現状を、燃料・炉心技術、乾式再処理技術、サイクル特性の3要素に分け、基礎からわかりやすく解説したものである。さらに、本書は窒化物燃料や酸化物燃料などを対象に近年、提案されたサイクル技術についても解説を加えており、先進的燃料サイクル技術の現状を広く理解できるよう考慮されている。新型燃料サイクルの関係者ばかりでなく、広く原子力に携わる方々や学生諸君にも役立つ入門書となることを期待している。

目 次(概 要)

第1章 総論

プルトニウム利用計画と金属燃料サイクルの概要

第2章 金属燃料・炉心の特性

燃料合金の製造法、冶金的特性、照射挙動、炉心特性などの研究開発の現状

第3章 金属燃料の乾式再処理

乾式再処理の基礎原理の解説と廃棄物処理を

含めた研究開発の現状

第4章 金属燃料サイクルの特性

金属燃料サイクルの特性である核拡散抵抗性と自己完結性の整理

第5章 先進的核燃料サイクル技術の開発

窒化物や酸化物の乾式燃料サイクル、群分離・消滅処理など他の技術開発の現状