

本資料は 年 月 日付けで登録区
変更する。 2001. 6. 20
[技術情報]

回収TBPのプラスチック固化技術開発

—不飽和ポリエステル樹脂による回収
TBPのプラスチック固化基礎試験—

1983年5月

東京芝浦電気株式会社

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

ごけに配

さい。

ます。

should

Nuclear

1983 年 5 月



回収 TBP のプラスチック固化技術開発※
—不飽和ポリエステル樹脂による回収
TBP のプラスチック固化基礎試験—

安藤 博※※ 多賀純一※※ 松浦宏之※※※
安村恵二朗※※※ 南 祐二※※※ 富田俊英※※※

要 旨

廃溶媒処理技術開発施設では回収 TBP は PVC で固化されるが、最近 PVC 固化体よりも固化体物性の優れた不飽和ポリエステル樹脂による固化法の開発が期待できるようになってきた。

また、PVC 固化処理時には約 7 時間の外部加熱が必要であるが、不飽和ポリエステルの場合には、反応熱により、内部発熱がおこるため常温固化も可能と見られ、回収 TBP の固化処理能力の増大およびプロセスの簡略化も期待し得るものである。

そこで、本研究では回収 TBP の固化処理に最適な固化体製造条件を解明するとともに、不飽和ポリエステル樹脂の固化体の基本物性を把握し、その実用化の目途を得ることを目的とし、基礎試験を主体とした以下の検討を行った。

不飽和ポリエステル樹脂は、架橋剤、触媒の添加にて、重合・硬化が行なわれるが、樹脂、触媒系ともに種類が多い。そこで回収 TBP の固化処理に適した固化処理系を選定するために、200ml サイズ基礎試験により、触媒添加量、TBP/樹脂系の容量比について検討し、最適固化処理条件を評価、設定した。また、回収 TBP 溶液組成の固化体物性への影響についても検討を行った。

さらに、上記基礎試験結果に基づき、100ℓドラムでのスケールアップ試験を行い、実ドラムの固化体製作時に必要なデータを採取するとともに得られた固化体の基本物性を把握し、不飽和ポリエステル樹脂による最適固化処理条件を確立した。

以上の結果より、固化体の物性、固化処理プロセス、運転の操作性について総合的に検討し、不飽和ポリエステル樹脂による TBP の固化処理技術の実用化につき目途を得た。

※ 本報告書は、東京芝浦電気株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

※※ 東京芝浦電気株式会社 原子力事業本部

※※※ 日本原子力事業株式会社 総合研究所

The Development of the Plastic Solidification of Spent TBP
--- The Laboratory test of the plastic solidification
of spent TBP with unsaturated polyester resin ---

(1) (1)
Hiroshi Andoh, Junichi Taga

(2) (2)
Hiroyuki Matsuura, Keijiro Yasumura

(2) (2)
Yuji Minami, Toshihide Tomita

Spent TBP is planned to be immobilized with PVC (polyvinyl chloride) in Spent TBP Treatment Technology Development Facility. Recently, the immobilization with unsaturated polyester resin is attracting interest because of the excellent property of its products in comparison with PVC products, and so its practical application is expected.

The PVC immobilization requires about 7 hours of heating from the out-side of the waste container, but the immobilization with unsaturated polyester resin requires no heating because of its polymerization reaction at room temperature. It leads to the increase of the processing capacity and the simplification of the spent TBP treatment system.

Laboratory tests were pursued in order to obtain the following data for the practical application;

- * The optimum condition for the production of the immobilized products of spent TBP.
- * The properties of immobilized products of spent TBP.

Unsaturated polyester resin polymerize and solidify under catalytic reaction of catalyzer and promotor. However, many kinds of polyester resins, catalyzers, and promotors are commercially available and the most suitable ones must be selected for the spent TBP immobilization. The solidification experiments were, therefore, pursued with 200ml, and 1001 size specimens for this purpose.

Laboratory size experiments were pursued with specimens of 200 ml, investigating effects on solidification behavior of catalyser and promotor addition ratio, and unsaturated polyester resin and spent TBP mixing ratio. The properties of solidified products were investigated in addition.

The further solidification experiments of actual size were pursued in order to confirm the data from the laboratory experiments and to obtain another data for actual application. The properties of actual size products were measured with sampling specimens from solidified products, and confirmed to be as good as they were expected.

The possibility of actual application of the plastic solidification of spent TBP with unsaturated polyester resin was confirmed through this work.

* This work was performed under contract between Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation and Toshiba Corporation.

- (1) Nuclear Energy Group, Toshiba Corporation.
- (2) NAIG Nuclear Research Laboratory, Nippon Atomic Industry Group Co.,Ltd.

目 次

要 旨	(i)
表 目 次	(v)
図 目 次	(vi)
写 真 目 次	(vii)
1. ま え が き	1
2. 固 化 処 理 系 の 選 定	2
3. 選 定 し た 固 化 処 理 系 で の 固 化 処 理 条 件 の 検 討	20
3.1 触 媒 添 加 量 の 検 討	20
3.2 TBP/樹 脂 系 の 容 量 比 の 検 討	38
3.3 回 収 TBP 溶 液 組 成 の 固 化 体 物 性 へ の 影 響	47
3.4 固 化 体 物 性 の 測 定	51
3.5 評 価	61
4. 100ℓ ド ラ ム サ イ ズ 固 化 処 理 基 礎 試 験	64
5. 総 合 評 価	105
6. 今 後 の 課 題	109
7. あ と が き	111
8. 謝 辞	113
付 録 不 飽 和 ポ リ エ ス テ ル 樹 脂 に よ る プ ラ ス チ ッ ク 固 化 の 原 理	114

表 目 次

表 2 - 1	固化処理系の選定試験結果	12
- 2	# (スケールアップ試験)	13
表 3.1 - 1	固化処理条件の選定試験結果	28
表 3.2 - 1	TBP/樹脂系の容量比の検討試験結果	42
表 3.3 - 1	回収 TBP 溶液組成の固化体物性への影響	49
表 3.4 - 1	アイゾット衝撃試験結果	54
- 2	吸水率測定結果	54
- 3	浸出率測定に供した固化体のスペック	55
- 4	浸出率測定値	55
- 5	浸出比測定値	55
表 4 - 1	固化体の硬度分布測定値 (TBP/樹脂 = 40/60)	73
- 2	# (# = 50/50)	74
- 3	# (# = 60/40)	75
- 4	固化体表面硬度の経時変化の測定結果	76
- 5	攪拌羽根に付着している混合物量の経時変化	77
- 6	攪拌羽根から落下する混合物零の量の経時変化	77
- 7	100 ℓ 固化体各部の比重測定値	78
- 8	100 ℓ 固化体各部のアイゾット衝撃値	78
- 9	浸漬試験用に 100 ℓ 固化体から切出した固化体の スペック	79
- 10	吸水率測定結果	79
- 11	浸出率測定結果	79
- 12	浸出比測定結果	79

写 真 目 次

写真 2 - 1	西独 Zwick 社製 Shore 式 D 型デュローメータ硬さ試験機	15
- 2	圧縮強度試験機	16
- 3	試験片圧縮部	16
- 4	圧縮強度試験機コントロールパネル	16
- 5	TBP 溶液と樹脂 R-280 の混合状態 (触媒: MEKPO-ナフテン酸 Co 各々 1% 添加)	17
- 6	TBP 溶液と樹脂 R-280 の混合状態 (触媒: BPO-ジメチルアニリン 各々 1% 添加)	17
- 7	常温放置後の固化体の外観 (樹脂: R-280, 触媒: MEKPO-ナフテン酸 Co 各々 1% 添加)	18
- 8	常温放置後の固化体の外観 (樹脂: R-280, 触媒: BPO-ジメチルアニリン 各々 1% 添加)	18
- 9	エステル XE-12090 に触媒 1/1/2% (開始剤/促進剤/助剤) 添加, 50 ℓ 固化体	19
写真 3.1 - 1	デュワー瓶	37
写真 3.2 - 1	TBP/樹脂系の容量比 = 40/60 固化体の外観	45
- 2	" = 50/50 固化体の外観	45
- 3	" = 60/40 固化体の外観	46
- 4	" = 70/30 固化体の外観	46
写真 3.3 - 1	Na 1 (TBP/n-ドデカン/水 = 95/5/5) の固化体の外観	50
- 2	Na 2 (TBP/n-ドデカン/水 = 86/9/6) の "	50
- 3	Na 3 (TBP/n-ドデカン/水 = 85/15/5) の "	50
写真 3.4 - 1	アイゾット衝撃試験機	60
- 2	アイゾット衝撃試験用試験片	60

写真 4 - 1	100 ℓ サイズインドラム混合機	99
- 2	攪拌羽根	99
- 3	固化体内部温度測定用の熱電対	100
- 4	測温点①, ②用熱電対	100
- 5	測温点③~⑦用熱電対	100
- 6	TBP/樹脂系容量比 40/60 100 ℓ 固化体	101
- 7	"	101
- 8	TBP/樹脂系容量比 50/50 100 ℓ 固化体の外観	102
- 9	"	切断面 102
- 10	TBP/樹脂系容量比 60/40 100 ℓ 固化体の外観	103
- 11	"	切断面 103
- 12	引上げ直後の攪拌羽根の汚れ状況 (TBP/樹脂 = 40/60 の場合)	104
- 13	引上げ 5 分後の攪拌羽根 (TBP/樹脂 = 40/60 の場合)	104

1. ま え が き

再処理工場から発生する廃溶媒は，廃溶媒処理技術開発施設において処理され，回収された TBP 溶液は PVC による固化処理が予定されている。一方，原子力発電所においては，濃縮廃液，使用済イオン交換樹脂の安定化処理として，不飽和ポリエステル樹脂による固化処理が現在，既に実用化し採用されている。不飽和ポリエステル樹脂は，架橋剤および触媒の添加にて，常温において重合，硬化させることが可能である。又，三次元網目構造を有するため，機械的，化学的性質が優れた樹脂である。このような観点から，固化体物性の優れた不飽和ポリエステル樹脂による回収 TBP の固化処理法の開発が期待できるようになってきた。

また，約 7 時間の外部加熱が必要となる PVC 固化法に対し，不飽和ポリエステルの場合には，反応熱により内部発熱がおこるため常温硬化も可能で，固化処理能力の増大およびプロセスの簡略化も期待し得るものである。

本研究は，回収 TBP の固化処理に最適な固化体製造条件を解明するとともに，不飽和ポリエステル樹脂の固化体の基本物性を把握し，その実用化の目途を得ることを目的とするものである。

すなわち，本研究では，200 ml サイズならびに 100 l ドラムサイズでのサーベイ試験により，不飽和ポリエステル樹脂および触媒系の選定を行ったのち 200 ml サイズ基礎試験を実施し，触媒添加量，TBP/樹脂系の容量比について検討し，最適固化処理条件について解明した。次に 100 l ドラムでのスケールアップ試験を実施し，実ドラムの固化体製作時に必要なデータを採取するとともに得られた固化体の基本物性を把握し，不飽和ポリエステル樹脂による最適固化処理条件を確立した。

さらに，これらの結果に基づき，固化体の物性，固化処理プロセス，運転の操作性について総合的に検討し，不飽和ポリエステル樹脂による TBP の固化処理技術の実用化につき目途を得た。

また，最後に今後の開発課題の抽出を行った。

2. 固化処理系の選定

不飽和ポリエステル樹脂は、樹脂、触媒系ともに種類が多くその組合せ方により固化条件および得られる固化体の物性が異なって来る。

そこで、回収 TBP の固化処理に適した固化処理系を選定するために樹脂、触媒系のスクリーニングを行なった。

(1) 試験対象固化系

不飽和ポリエステル樹脂、触媒系は次の種類のものについて試験を行なった。

a) 不飽和ポリエステル樹脂

不飽和ポリエステル樹脂は市販又は試験的に合成した樹脂3種類について検討した。

エステル GA-20¹⁾ 一般用

エステル R-280²⁾ 中硬質系

エステル XE-12090²⁾ 硬質系

1) 三井東圧(株) 市販品

2) 三井東圧(株) 試験的合成品

b) 触媒系

開始剤	促進剤	促進助剤
○メチルエチルケトンパーオキシド (MEKPO)	ナフテン酸コバルト	EP440
○ベンゾイルパーオキシド (BPO)	ジメチルアニリン	アクセレーター NLF

(2) 固化処理条件

a. 固化体サイズ : 200 ml

b. 硬化温度 : 常温

c. 後硬化 : ~70℃, ~5時間

d. 回収 TBP/樹脂系の容量比 : 50/50

e. 回収 TBP の組成

{	TBP	86 wt %
	n-ドデカン	9 wt %
	水	5 wt %

(3) 試験項目および方法

a. 回収 TBP 溶液と樹脂の混合状態の観察

下記手順により，1 ℓ ビーカー中にて TBP 溶液と樹脂系を混合した。

- i) 樹脂の計量
- ii) 開始剤添加，攪拌（攪拌回転数 100 rpm 2分間程度）
- iii) TBP溶液投入，攪拌（ " ）
- iv) 促進剤添加，攪拌（ " ）
- (v) 促進助剤添加，攪拌（ " ）

b. 常温放置後の固化体の外観観察，硬度および圧縮強度測定

① 外観観察

a 項で調製した混合物を IAEA サイズ容器（ガラス製あるいは金属缶，内径 45 mm φ）へ移し，25 °C 恒温槽中で硬化させた。実規模 100 ℓ サイズで固化した場合，重合反応による発熱で固化体は平均して 70 °C の温度で約 5 時間保たれることが予備試験で判明した。この条件を模擬して 70 °C，5 時間の後硬化を実施した。硬化終了後，固化体が常温まで冷えるのを待ち，容器から取り出して外観を観察した。

② 硬度

①の固化体の底面部にて，表面硬度を測定した。

プラスチックの硬度測定は JIS K 7215（デュロメーター硬さ試験方法）に準じた。デュロメーター硬さ試験機は Shore A 型と Shore D 型があり，前者はおもに PVC のような柔らかいプラスチックの硬度測定に使用される。他方後者の Shore D 型はエポキシ樹脂，不飽和ポリエステル等の硬いプラスチックの硬度測定に用いられる。Shore A 型と Shore D 型では測定範囲が異なる。本試験では

不飽和ポリエステル樹脂を固化剤と使用して固化試験を実施したので Shore D型を用いて硬度を測定した。

③ 圧縮強度

内径 20 mm のガラス管を用い、①と同様の硬化法により製作した $20^{\phi} \times 50^H$ 試験片の - 軸圧縮強度を JIS K 7208 (プラスチックの圧縮試験方法) に準じ測定した。測定は新興通信工業(株)製 10 ton 圧縮強度試験機により行なった。測定装置を写真 2-2~4 に示す。

c. ゲル化時間

a 項で調整したサンプルにつき、JIS K 6901 (液状不飽和ポリエステル樹脂試験方法) に準じ、常温 (25℃) ゲル化時間を測定した。測定方法については次ページに JIS からの抜粋を掲載する。

d. 残留スチレン濃度

b 項①の固化体からチップ状 (長さ 1~2 mm 程度) に試料を 1 g 採取し、試料中のスチレンを 100 g のアセトンで抽出した。抽出はソックスレー抽出器を用い、24 時間行なった。抽出液中のスチレン濃度を島津製ガスクロマトグラフにより分析し、固化体中の残留スチレン濃度を求めた。

(参考)

JIS K 6901 液状不飽和ポリエステル樹脂試験方法

4.8 常温ゲル化時間

(1) 器具及び試薬

(略)

- (2) 操 作 ビーカ 50 ml に試料 50 ± 1 g を上ざらばかりで量り取り，これに規定量の促進剤を加え，ガラス棒で均一にかき混ぜた後，25 ± 0.5 °C の恒温そう中に試料の表面が浴液面下約 1 cm に位置するように固定する。試料の温度が 25 ± 0.5 °C になったとき規定量の硬化剤を加え，直ちにストップウォッチを始動すると同時に，浴に浸したまま 30 秒間ガラス棒でよくかき混ぜ，均一に混ぜ合わせて溶かす。

試料をほぼ 1 分間ごとにガラス棒で 2 回かきまわして，ガラス棒を引き上げてみる。流動性が少なくなるにしたがい，この操作を連続的に繰り返し流動状態をみる。

ガラス棒に付着した試料が糸状に持ち上がらず切断したときストップウォッチを止めて時間を読み取り，常温ゲル化時間とする。 (後略)

(4) 200 ml サイズ試験結果および検討・評価

実験結果を一覧として表 2 - 1 に示す。

本節の目的は，固化体物性の優れた固化処理系の選定（不飽和ポリエステル樹脂および触媒系の選択）であるが，同一の固化処理系にあっては触媒添加量により固化体物性は変わってくる。したがって単一条件での比較により固化処理系を選定するのでは，適正な選定は不可能である。ここでは，下表に示すように，触媒添加量を 4 通りに変化させて固化体物性の比較，検討を行なった。

区 分		触 媒 添 加 量 (%)		
開始剤, 促進剤	助 剤	開始剤	促進剤	助 剤
高 濃 度	有	2	2	2
	無	2	2	0
低 濃 度	有	1	1	1
	無	1	1	0

各試験項目に対する検討を以下に述べる。

a. TBP 溶液と樹脂の混合状態の観察

TBP 溶液と樹脂の混合状態は全サンプルについて極めて良好であり，各樹脂および触媒系において差異はみられなかった。この良好な混合性は，不飽和ポリエステル樹脂と回収 TBP 溶液との優れた相溶性によるものと思われる。

代表例として，下記サンプルについて混合状態の写真を写真 2 - 5，6 に示す。

写真 2 - 5 … 樹脂 R280 に MEKPO - ナフテン酸 Co を低濃度 (1%)
添加 (助剤は無添加)

写真 2 - 6 … 樹脂 R280 に BPO - ジメチルアニリン を上と同量
添加

以上の様に，TBP 溶液と樹脂との混合状態は，いずれの固化処理系においても良好であり，固化処理系の選定材料になり得ないといえる。

b. 常温放置後の固化体の外観観察，硬度および圧縮強度

① 固化体の外観観察

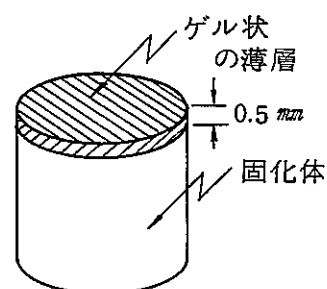
MEKPO系では各サンプルとも良好な外観の固化体を得られた。添加した触媒の各濃度域において，3種類の樹脂の間の差異は認められず，代表例として，樹脂 R280 に MEKPO-ナフテン酸 Co を低濃度（各々 1%）添加した場合の固化体の外観を写真 2-7 に示す。

BPO系ではいずれのサンプルとも固化体上面部分においてプリン状のゲル状の薄層（厚さ $\approx 0.5\text{ mm}$ ）が形成された（右図）。この現象は MEKPO

-ナフテン酸 Co系では見られなかった。すなわち，この部分において重合が不完全であったと考えられる。一例として，樹脂 R280 に BPO-ジメチルアニリン

を各 1% 添加した場合の固化体を写真 2-8 に示す。写真では十分に確認できないが，この現象は促進助剤を添加した場合にも観察された。

一般にベンゾイルパーオキサイドは不飽和ポリエステル樹脂の加熱用触媒として用いられる触媒であり，常温硬化に対しては強いて言えば不向きであり，後硬化の効果が得られなかったといえる。このような BPO系触媒の特徴が，空気中の酸素の影響（重合反応の妨害）を最も受け易い上面部分において現われたものと考えられる。



② 固化体の硬度

表 2-1 に示した数値より，MEKPO-ナフテン酸 Co系の方が，BPO-ジメチルアニリン系の 1.3~2.4 倍程度硬度が大きい（同一条件で比較）。したがって，固化体硬度の面からも MEKPO-ナフテン酸 Co系触媒が優れているといえる。

MEKPO-ナフテン酸 Co 触媒系について、樹脂別の比較を行なうと GA-20, R-280, XE-12090 の順に硬度は増加するが、GA-20 ~ R-280 間の差に比べ、R-280 ~ XE-12090 間の硬度の差はそれ程大きくないことがわかる。

③ 圧縮強度

表 2-1 の測定値より、同一固化処理条件において、MEKPO-ナフテン酸 Co 系と BPO-ジメチルアニリン系とを比較すると、前者の触媒系の方が 2 ~ 3.5 倍程度高い圧縮強度となる。

また、MEKPO-ナフテン酸 Co 系の触媒を使用した場合 GA-20, R-280, XE-12090 の順で圧縮強度は増大するが、②項で述べた硬度の値と同様に、GA-20 ~ R-280 間の差に比べ、R-280 ~ XE-12090 間の差は小さい。

以上の様に、圧縮強度が最も優れた固化処理系は、樹脂として、エステル XE-12090 を用い、これに MEKPO-ナフテン酸 Co 系触媒を添加した系であるといえる。

c. ゲル化時間

表 2-1 に見る様に、ゲル化時間は触媒添加量によって変化するが、促進助剤を加えない場合、BPO-ジメチルアニリン系の方が MEKPO-ナフテン酸 Co 系よりゲル化時間は短い。しかし、促進助剤を加えた場合、MEKPO-ナフテン酸 Co 系ではゲル化時間が著しく短少化するのに対し、BPO-ジメチルアニリン系ではゲル化時間はそれ程短少せず、促進助剤の作用がほとんど起こらないと考えられる。

また、MEKPO-ナフテン酸 Co 系では、促進助剤を添加しない場合開始剤、促進剤をそれぞれ高濃度 2% 添加しても、ゲル化時間は 3 種の樹脂でそれぞれ 60, 84, 96 分 (GA-20, R-280, XE-12090 の順) と長く、MEKPO-ナフテン酸 Co 系では促進助剤の添加が必要であるといえる。

d. 残留スチレン濃度

固化体中の残留スチレン濃度は、不飽和ポリエステル樹脂の硬化反応すなわち重合反応の進行状態を知る尺度となる。すなわち残留スチレン濃度が低い程、樹脂の重合率は高いといえる。重合率とは固化剤の不飽和ポリエステル樹脂の重合の度合を示すもので、重合率が100%で重合反応は終了する。具体的には不飽和ポリエステル樹脂の成分であるスチレンの残留量を測定して重合度を判断する。

残留スチレン濃度の測定値を見るに(表2-1)、BPO-ジメチルアニリン系では非常に高い値(4~12%)となっている。この結果はBPO-ジメチルアニリン系の触媒を用いた場合、重合が不完全に終ることを示し、b項③で述べたように圧縮強度も低くなる(図2-1参照)。

また、図2-1に示すように、残留スチレン濃度と圧縮強度には負の相関があり、残留スチレン濃度が低い程、圧縮強度は高くなる。すなわち残留スチレン濃度の他、圧縮強度によっても重合度を知ることができる。

一方、MEKPO-ナフテン酸Co系では、R-280及びXE-12090の両樹脂については極めて低い残留スチレン濃度が得られた(表2-1④の条件を除いて0.04~0.06%)。

e. 中間評価

以上の結果より、最適固化処理条件の選定を行なった。

① 触媒系の選択

固化体の硬度、圧縮強度、残留スチレン濃度の点で、MEKPO-ナフテン酸Co系触媒が適する。

② 促進助剤添加の有無

MEKPO-ナフテン酸Co系では、促進助剤を添加しない場合、ゲル化時間が極めて長くなり、実際のプロセス上不都合である。また、促進助剤の添加によって、他の固化体物性(硬度、圧縮強度、残留スチレン濃度)には悪影響は現われず、以上の点から、促進助剤の添加が必要であるといえる。

③ 樹脂の選択

硬度，圧縮強度，残留スチレン濃度の点で，最も優れた固化体物性が得られる XE-12090 が最適の樹脂として選定される。本項で検討した 3 種類の樹脂のうち XE-12090 は最もゲル化時間の遅い樹脂であるが，ゲル化時間は触媒添加量によって調節可能である。

④ 結論

①～③の結果より，次のように固化処理系を選定した。

樹脂： エスター XE-12090

触媒系： メチルエチルケトンパーオキシサイド
- ナフテン酸コバルト
- 促進助剤 (EP440)

(5) スケールアップ試験結果および検討・評価

前項(4)で選定した固化処理系(樹脂 XE-12090，触媒 MEKPO-ナフテン酸 Co-促進助剤 EP-440)が実サイズの固化処理にも適するか否かを予備試験により確認した。

表 2-2 に示す 4 通りの触媒添加量につき，50 ℓ サイズ固化体を作製したところ，いずれの固化体にもクラック(亀裂)が発生した(写真 2-9 参照)。

各触媒添加量に対して，同時にビーカサイズ試験によりゲル化時間，圧縮強度を測定した。一般に，50 ℓ・100 ℓ といったサイズの固化体ではクラックの発生は重合反応の反応速度，発熱，蓄熱速度と密接な関係があり，同一の固化処理系では，ゲル化時間によりクラックの発生をある程度予測することが可能である。すなわち原則としてゲル化時間が遅い固化処理条件程，緩慢な重合反応であり，クラックは発生しにくい。前項(4)で選定した樹脂 XE-12090 を固化剤として使用した場合，実際のプロセスで望まれる，15～30 分程度のゲル化時間となる固化処理条件では，クラックが発生してしまう。したがって，エスター XE-12090 を固化剤として用いる場合，実験的検証は行なっていないが，触媒添加

を極低濃度に抑えてゲル化時間を大幅に遅延させる固化処理方法が可能性として考えられるが、実際のプロセスを考えた場合固化処理運転に長時間要することになるので不適當である。エステル XE-12090 なる樹脂は圧縮強度 170 kg/cm^2 と高い強度を示すが、固化処理に要求される以下の性質を有してはいないといえる。

- (i) 硬化時の発熱がゆるやかで最高発熱温度がなるべく低い
- (ii) 硬化時の収縮ができる限り小さい
- (iii) ある程度の伸び率のある半硬質型の樹脂である

以上の検討から、固化剤としてエステル XE-12090 は不適當であると結論される。

その結果、再び表 2-1 を参照して、前項(4)と同様の検討を行なう必要があるが、XE-12090 の次に固化体物性の優れた樹脂はエステル R-280 である。(4) b. ② および ③ で述べたように R-280 と XE-12090 での固化体物性の差はそれ程大きくはなく、具体的には硬度で最大 8%、圧縮強度で最大 14% 程度 R-280 が劣っている。固化体物性は触媒添加量によって変化するので、これらの点は触媒添加量の調節により、ある程度カバーすることは可能である。したがって、代替案として樹脂にはエステル R-280 を採用することとし、50ℓ・100ℓサイズでの固化試験を行なった(表 2-2)。同表に示したように、ゲル化時間 15 分が得られる触媒添加量にて、50ℓサイズ、100ℓサイズともクラックが発生することなく固化処理できる。このとき、圧縮強度は 165 kg/cm^2 と十分な強度である。

以上の結果、固化処理系を次のように最終選定した。

樹脂 : エステル R-280

触媒系 : メチルエチルケトンパーオキサイド

- ナフテン酸コバルト

- 促進助剤 EP440

表 2-1 固化処理系の選定試験結果

触媒添加量 (%)			
No.	開始剤	促進剤	助剤
①, ⑤	2	2	2
②, ⑥	2	2	0
③, ⑦	1	1	1
④, ⑧	1	1	0

触媒系	No.	触媒添加量		TBP溶液と樹脂の混合状態			常温放置後の固化体の外観			硬度 (HDD)			圧縮強度 (Kg/cm ²)			ゲル化時間 (分)			残留スチレン濃度 (%)		
		開始剤 促進剤	助剤	GA-20	R-280	XE-12090	GA-20	R-280	XE-12090	GA-20	R-280	XE-12090	GA-20	R-280	XE-12090	GA-20	R-280	XE-12090	GA-20	R-280	XE-12090
メチルエチル ケント パーオキ サイド ナフテン酸 コバルト	①	高濃度	有	良好 (全サンプル)	良好 [各サンプルに おいて顕著な 差は認められ ず]	46	56	60	100	126	146	2	3	4	0.41	0.04	0.04				
	②		無			45	55	58	98	141	161	60	84	96	0.18	0.04	0.05				
	③	低濃度	有			45	55	60	106	161	164	9	30	170	0.86	0.05	0.06				
			④			無	45	56	58	100	124	127	300	560	840	0.29	0.29	0.16			
ベンゾイル パーオキ サイド ジメチル アニリン	⑤	高濃度	有	良好 (全サンプル)	上面部分に おいて 重合不完全 (全サンプル)	25	32	32	36	37	40	23	25	26	6.9	8.2	8.1				
	⑥		無			25	39	41	42	67	72	20	20	28	11.3	4.6	5.2				
	⑦	低濃度	有			30	34	39	39	53	57	54	64	72	7.8	6.4	8.0				
			⑧			無	19	43	40	39	83	78	90	94	126	11.5	4.7	6.2			

表2-2 固化処理系の選定試験結果 (スケールアップ試験)

樹脂	触媒添加量 (%)			*1 ゲル化時間 (分)	*1 圧縮強度 (kg/cm ²)	スケールアップ固化体 でのクラックの有無 *2	
	開始剤	促進剤	助剤			50ℓ	100ℓ
XE -12090	2	2	0.5	9	173	×	— (実施せず)
	2	0.5	2	43	161	×	—
	1	1	2	30	175	×	—
	0.5	2	2	24	177	×	—
	0.5	0.5	2	122	171	—	—
R-280	2	1	1	15	165	○	○

*1) スモールサイズテストによる

*2) ○ ……クラック無, × ……クラック有

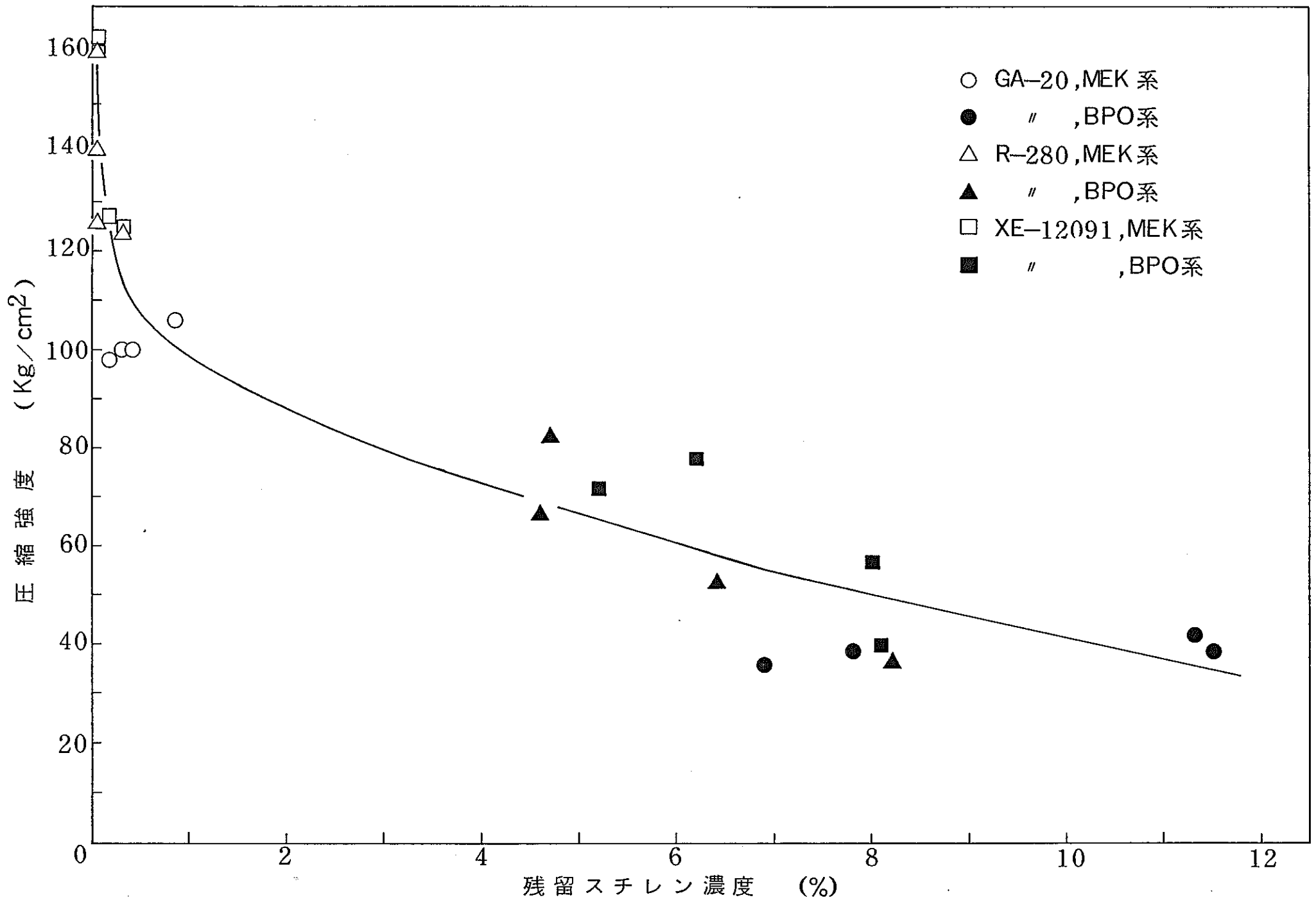


図2-1 残留スチレン濃度と圧縮強度の関係

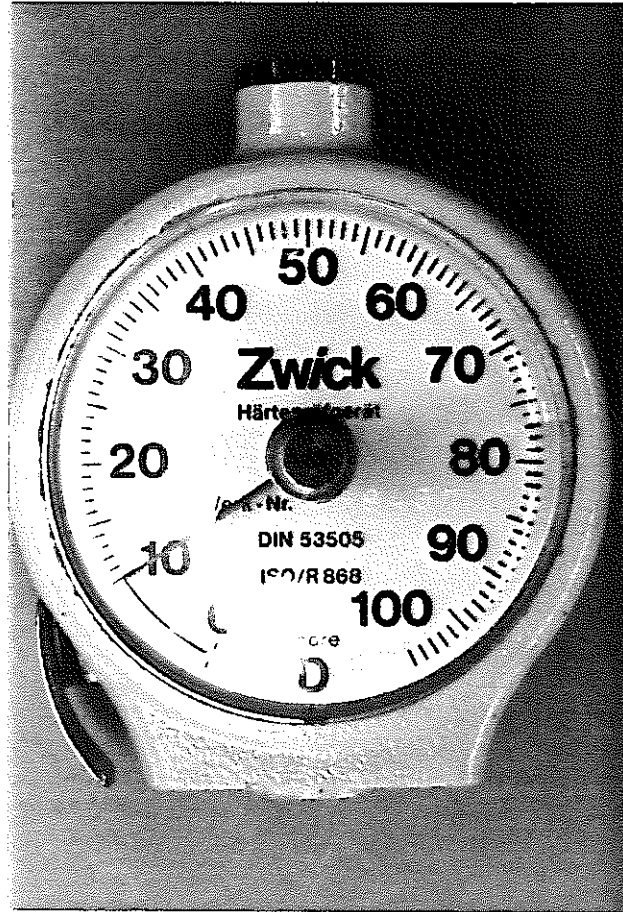


写真 2-1 西独 Zwick 社製 Shore 式 D 型デュロメータ
硬さ試験機

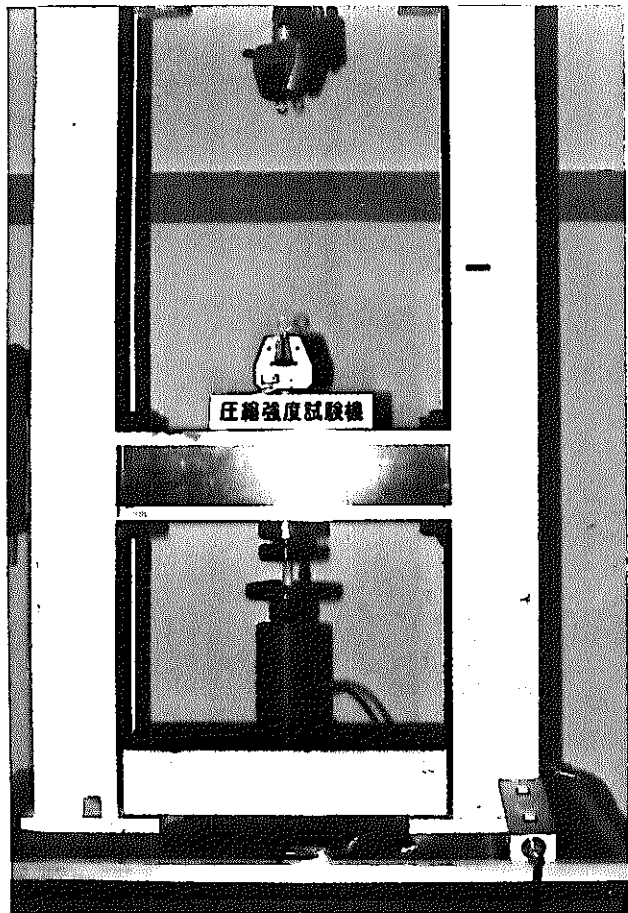


写真2-2 圧縮強度試験機

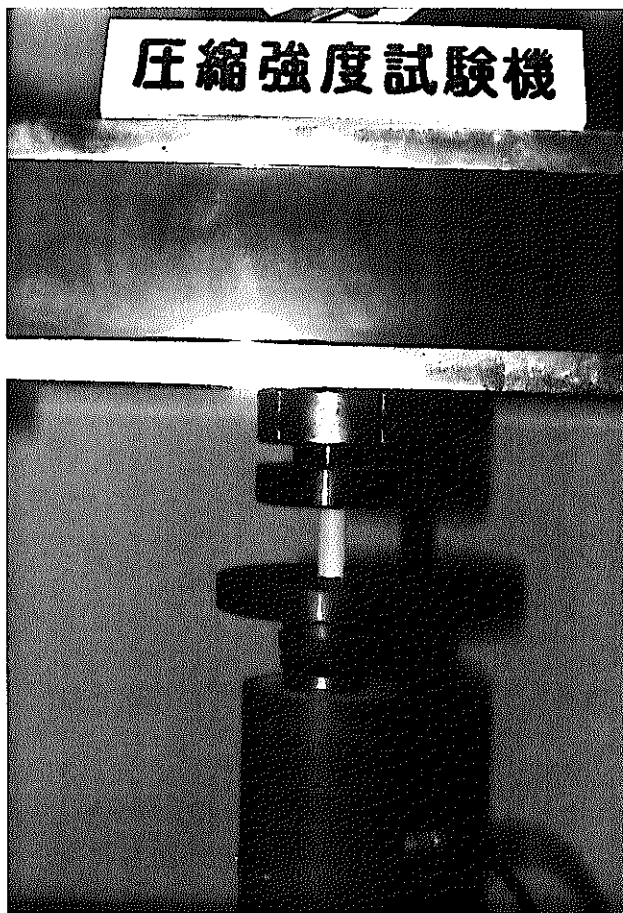


写真2-3 試験片圧縮部

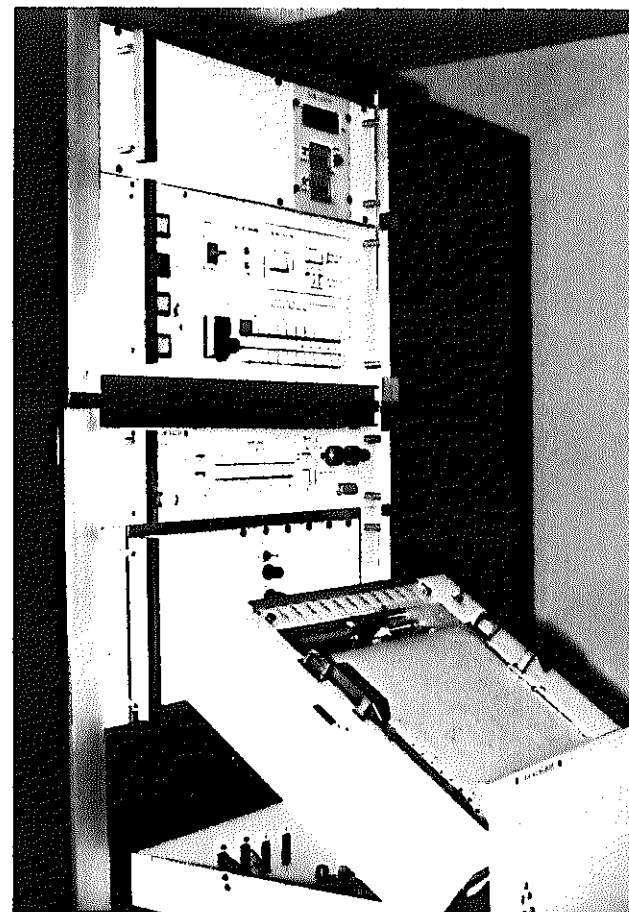


写真2-4 圧縮強度試験機コントロール
パネル



写真2-5 TBP溶液と樹脂R-280の混合状態
(触媒：MEKPO-ナフテン酸C₀各々1%添加)

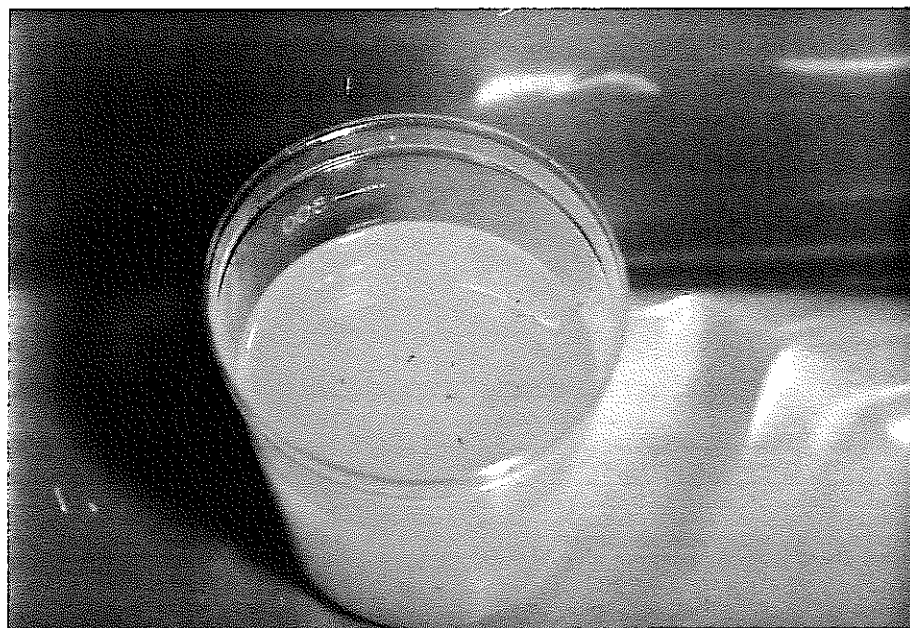


写真2-6 TBP溶液と樹脂R-280の混合状態
(触媒：BPO-ジメチルアニリン各々1%添加)

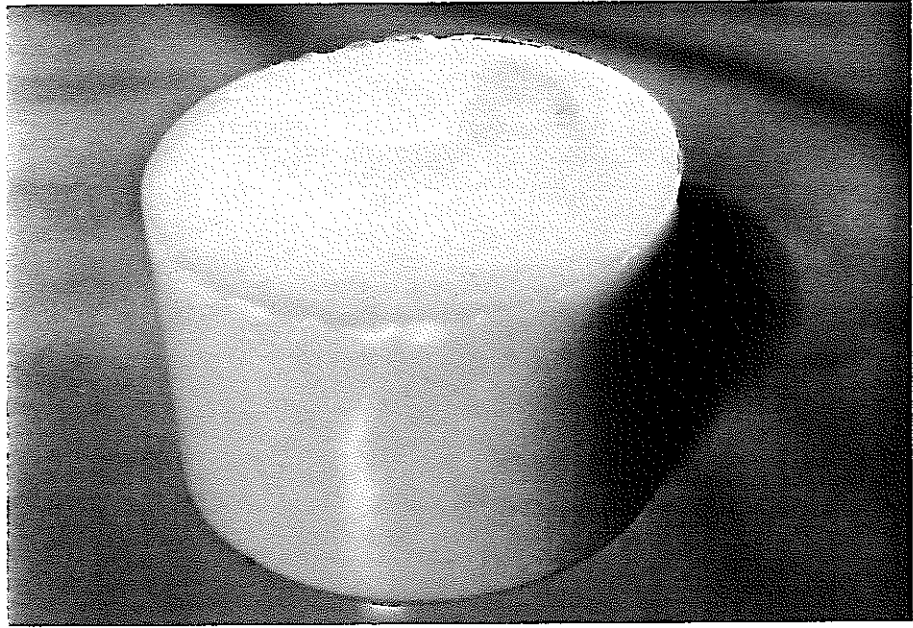


写真2-7 常温放置後の固化体の外観

(樹脂：R280，触媒：MEKPO-ナフテン酸Co
各々1%添加)

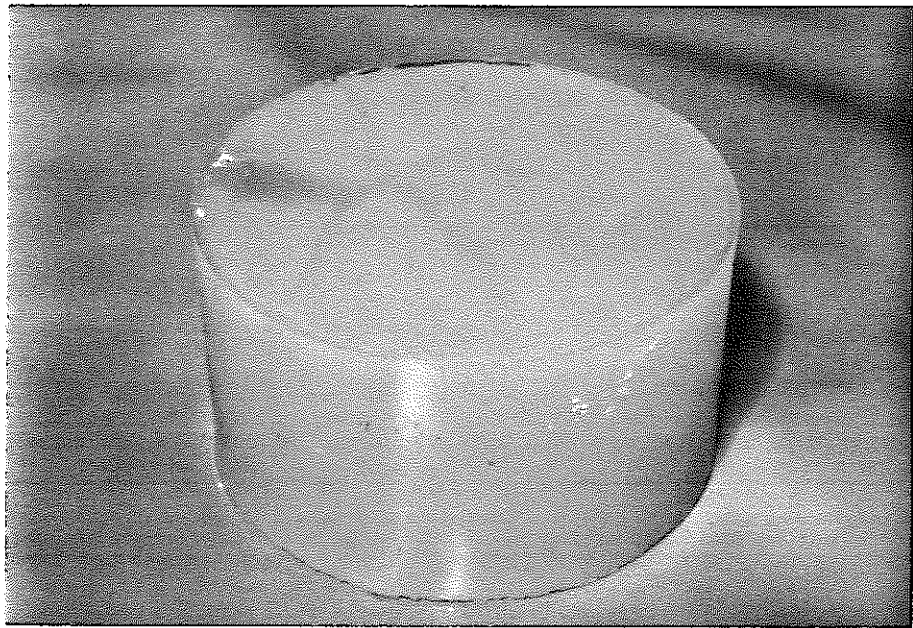


写真2-8 常温放置後の固化体の外観

(樹脂：R280，触媒：BPO-ジメチルアニリン
各々1%添加)

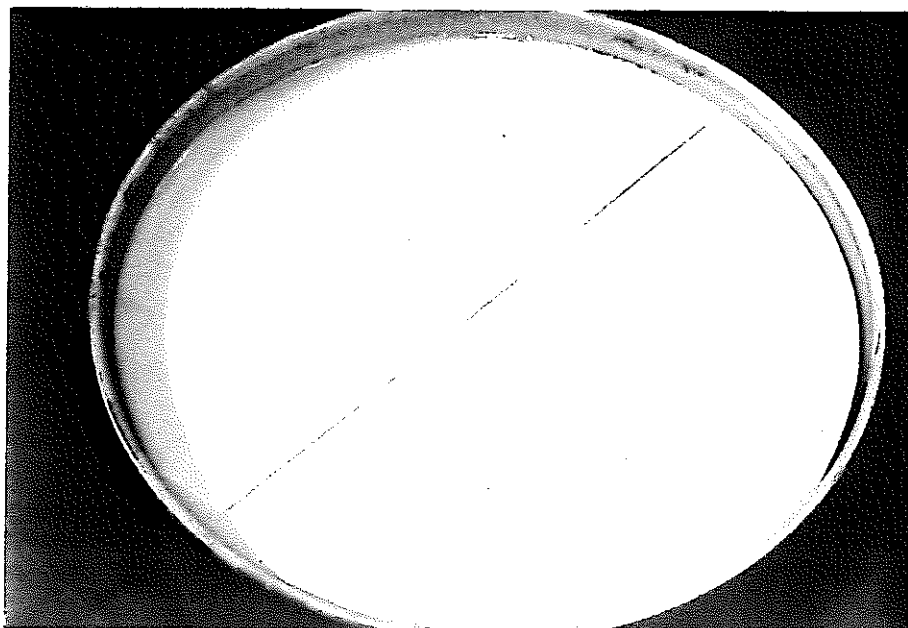


写真2-9 エスター XE-12090 に触媒 1% / 1% / 2%
(開始剤 / 促進剤 / 助剤) 添加, 50ℓ 固化体

3. 選定した固化処理系での固化処理条件の検討

選定した固化処理系について、固化処理条件を変化させ、固化体物性との関係を把握するとともに、優れた固化体物性を得るための固化処理条件について検討を行なった。

3.1 触媒添加量の検討

デュワー瓶中（写真 3.1-1）で熱の放散の小さい状態で硬化させ、連続して温度測定を行ない硬化反応の進行状況を固化体の温度変化により把握し、最適触媒添加量を選定した。

(1) 触媒添加量

- | | |
|---------|--------------------|
| a. 開始剤 | 2.0, 1.0, 0.5 wt % |
| b. 促進剤 | 2.0, 1.0, 0.5 wt % |
| c. 促進助剤 | 2.0, 1.0, 0.5 wt % |

(2) 固化処理条件

- | | |
|-----------------|--|
| a. 樹脂 | エステル R-280 |
| b. 触媒系 | メチルエチルケトンパーオキサイド (開始剤)
ナフテン酸コバルト (促進剤)
EP-440 (促進助剤) |
| c. 試験容器 | 500 cc デュワー瓶 |
| d. 固化体サイズ | 200 ml |
| e. 硬化温度 | 常温 |
| f. TBP/樹脂系の容量比 | 50 / 50 |
| g. 回収 TBP 溶液の組成 | { TBP 86 wt %
n-ドデカン 9 wt %
水 5 wt % |

(3) 試験項目および方法

a. 硬化時間と固化体温度との関係についての検討

2.(3) a 項の方法により調整した混合物を 250 cc ポリビンに移す。これを 500 cc デュワー瓶中に入れ，熱電対により温度変化を追跡した(写真 3.1 - 1 参照)。

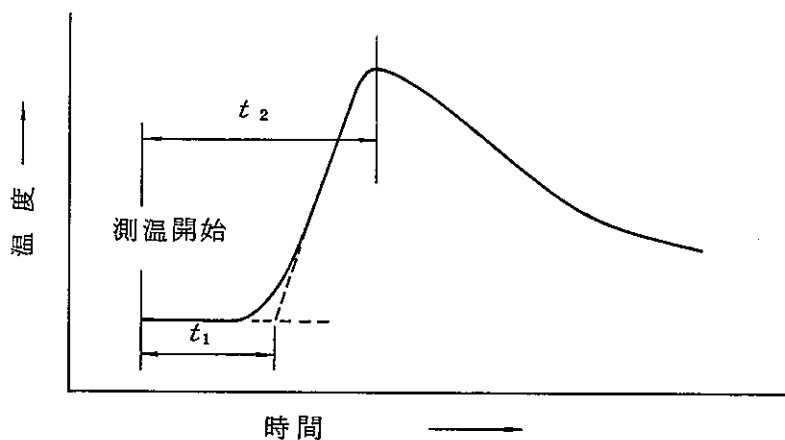
デュワー瓶内は断熱状態にあると考えられ，断熱系モデルで反応熱より計算した固化体最高温度との比較を行なった。

b. 常温放置後の固化体の硬度，圧縮強度

(1) に示した触媒添加量の全組合せについて，2.(3) b 項の方法により，各固化体の硬度，圧縮強度を測定した。

c. ゲル化時間

デュワー瓶により測定した固化体温度の経時変化から下図の方法でゲル化時間を求めた。この値と 2.(3) c 項に述べた方法により測定したゲル化時間とはよく一致した。



混合終了後，デュワー瓶中へセットするまでの時間 …… t_0

ゲル化時間 = $t_0 + t_1$

硬化時間 = $t_0 + t_2$

(4) 実験結果および検討

各測定値の一覧を表 3.1 - 1 に示す。

a. 硬化時の発熱について

① 硬化時間と固化体温度の関係

図 3.1 - 1 にデュワー瓶による固化体発熱量の測定チャートの一例を示す。発熱曲線の形状と硬化時間の間には、あまり強い相関はない。ただし非常に較微な傾向としてはゲル化時間の長いもの程、発熱時の昇温速度は小さく、ゆるやかな発熱であることがわかる。

次に、硬化時間と固化体最高温度の関係をプロットしたのが図 3.1 - 2 である。同図においてデータに多少のパラツキはあるが、硬化時間が長い固化体程、最高温度が低くなることがわかる。また、触媒量が少なくなるにつれ硬化時間は長く、固化体最高温度は低くなるが、硬化時間が同程度の固化体においては、開始剤添加量が低い程固化体最高温度も低くなる。従って 2.(2)項で述べた(i)の“硬化時の発熱がゆるやかで最高発熱温度がなるべく低い”という条件からは開始剤添加量は低い方が好ましいといえる。

② 断熱系モデルで反応熱より計算した固化体最高温度との比較

以下の手順にて、固化体最高温度を算出する。

i) 樹脂 R-280 の重合熱 q

$$q = 124 \text{ cal/g}$$

ii) 総発熱量 Q

測定に供した樹脂量 $w_R = 141.5 \text{ g}$ より

$$Q = q \times w_R = 1.755 \times 10^4 \text{ cal/g}$$

iii) 固化体の熱容量 C_S

各成分の比熱 c および含有重量 w は

$$\text{樹脂系} : c = 0.40 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}, w = 147.2 \text{ g}$$

$$\text{TBP} : c = 0.41 \quad w = 102.2$$

n-ドデカン : $c = 0.50 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$, $w = 10.7 \text{ g}$

水 : $c = 1.0$ $w = 5.9$

これらの値より，固化体の熱容量 C_S は

$$\begin{aligned} C_S &= \sum_i c_i \cdot w_i \\ &= 112.0 \text{ cal}/^\circ\text{C} \end{aligned}$$

IV) デュワー瓶の熱容量 C_V

実測により

$$C_V = 51.4 \text{ cal}/^\circ\text{C}$$

V) 固化体の温度上昇 ΔT

$$Q = (C_S + C_V) \Delta T$$

より

$$\Delta T = Q / (C_S + C_V) = 107.4 \text{ }^\circ\text{C}$$

VI) 固化体の最高温度 T

重合開始前の温度は $25 \text{ }^\circ\text{C}$ であり，最高温度 T は

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C} + \Delta T$$

$$= 132.4 \text{ }^\circ\text{C}$$

以上のように固化体最高温度の計算値は $132.4 \text{ }^\circ\text{C}$ と得られた。一方実測値（表 3.1 - 1 参照）は 2 / 1 / 1（%，開始剤／促進剤／促進助剤）の触媒添加の場合に最高値となりその値は $130 \text{ }^\circ\text{C}$ であった。計算値とほぼ一致している。すなわち，この触媒添加量（2 / 1 / 1）時には，ほぼ完全な重合が行なわれていると考えられる。硬化時間の長いものについてはデュワー瓶からの熱損出が生ずるが，この熱損失が無視できる系に関しては，固化体最高温度が低いものは，発熱反応である重合反応の進着度も低いといえる。2 (4) d 項において，圧縮強度によっても重合度を知り得ると述べた。そこで，ゲル化時間が 25 分以内（熱損失が比較的無視できる）の固化処理系について固化体の最高温度と圧縮強度の関係をプロットしたのが図 3.1 - 3 である。d 項で後述す

るようにゲル化時間が余りに短いものは急激な重合反応であり、発熱量の割に圧縮強度（すなわち重合進着度）が低いことがわかる。一方適度なゲル化時間となる系では、固化体最高温度に比例して圧縮強度は増大している。すなわち、限定されたゲル化時間（あるいは硬化時間）の範囲においてはああるが、固化体の最高温度によっても、重合の進着状況を知ることができる。

b. 常温放置後の固化体の硬度，圧縮強度

① 固化体の硬度

表 3.1 - 1 に示したように、硬度の値 ($H_D D$) は触媒添加量にはほとんど依存せず $H_D D = 53 \sim 57$ であった。

② 圧縮強度

各固化体の圧縮強度を開始剤及び助剤添加量をパラメータとして、促進剤添加量を横軸にとりプロットしたものが図 3.1 - 4 である。最も高濃度及び低濃度の触媒添加量という両端の条件を除いて、いずれの場合も促進剤添加量 1% において圧縮強度は最大となっている。この現象に対しては次のような説明が考えられる。すなわち促進剤は開始剤をレドックス反応によって分解し、活性ラジカルの発生を容易にし、不飽和ポリエステル樹脂中の二重結合に作用して、重合反応が進行して行く。促進剤濃度が高い場合には開始剤が急激に反応して活性ラジカルが一度に大量に発生する。この活性ラジカルのすべてが二重結合に作用するわけではなく、活性ラジカル同志で結合し、活性ラジカルが減少して、重合反応が完全に行なわれず強度低下を起こすものと考えられる。したがって最適促進剤添加量の値は開始剤添加量によって変化するが、今回検討した 0.5, 1, 2% の中では 1% の促進剤添加量が最適であるという結果が得られた。

また、他の触媒濃度が高い場合、促進剤添加量の増加に伴ない重合反応の急激化の現象のみが現われ、固化体強度の低下となる。したがって最適促進剤添加量は 0.5% 以下となる。逆に、他の触媒濃度が低

い場合には最適促進剤添加量は2%以上となる。

以上の点から，次に促進剤を1%添加した場合の固化体について圧縮強度を開始剤添加量に対してプロットしたのが図3.1-5である。促進剤添加量が低い場合(0.5, 1%)には，開始剤添加量増加による効果が現われるが，高濃度(2%)の促進剤添加では開始剤添加量による影響はほとんどなく，圧縮強度の値も低い。したがって，促進剤を0.5~1%とし，開始剤添加量を2%とするのが良い。また，促進剤添加量に対して圧縮強度をプロットしたものが図3.1-6である。開始剤添加量が低い(0.5%)場合には促進剤添加量の増加により，固化体強度が増大するがその絶対値は低い。一方，高濃度の開始剤存在下では，促進剤の効果が見られるのは1%までであり，それ以上では強度が低下する。

このように，触媒添加量を次第に増加させていくと，ある最適触媒添加量までは重合反応の進行が起こり，固化体強度も増加するが最適値を越え，過剰量の触媒を添加した場合には急激な重合反応を引き起こすことになり，固化体物性が悪化する。

以上の結果より，最大の圧縮強度を与える触媒添加量は

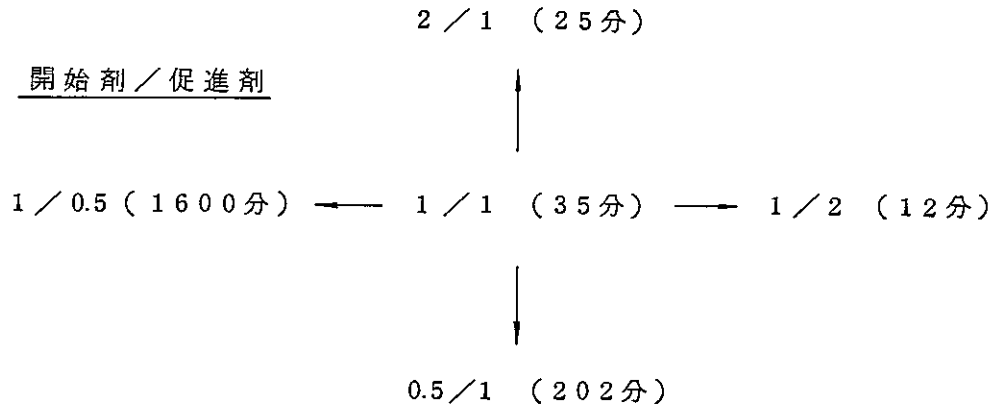
$$\begin{aligned} & \text{開始剤} / \text{促進剤} / \text{促進助剤} \\ & = 2 / 1 / 1 \quad \% \end{aligned}$$

と得られた。

c. ゲル化時間

図3.1-7に，ゲル化時間と促進助剤添加量の関係を示す。ゲル化時間に及ぼす促進助剤添加量の影響は促進助剤添加量が1%以下および他の触媒量が低濃度のときに大きい。

また，開始剤添加量に比べて促進剤の方が，ゲル化時間に及ぼす影響の度合いは大きい。例えば促進助剤添加量0.5%のとき，開始剤/促進剤 = 1/1(%)を基準にした場合，各々の添加量を2倍のオーダーで変化させるとゲル化時間は次のように変化する。



前項 c での検討により得られた最適触媒添加量 2 / 1 / 1 % (開始剤 / 促進剤 / 促進助剤) の系はゲル化時間 15 分 (表 3.1 - 1 参照) であり、実際のプロセスにおいて十分処理可能な値である。

d. 評価

図 3.1 - 8 に各固化体のゲル化時間と圧縮強度の関係を示した。データに多少のバラツキはあるが、15 分 ≤ ゲル化時間 ≤ 50 分 の範囲において圧縮強度が高くなっている。このことは b 項 ② に述べたように、ゲル化時間 < 15 分の領域では重合反応が急激すぎるため、50 分 < ゲル化時間の領域では触媒量が不足し重合反応の進行度が低いことに帰因するといえる。実際のプロセスを考えた場合、ゲル化時間としては 15 分 ~ 30 分が望まれるが、この値は上述の圧縮強度が最大になるゲル化時間領域と一致している。

a 項 ~ c 項および以上の検討より、最適触媒添加量としては、次のように決定される。

$$\text{開始剤 / 促進剤 / 促進助剤} = 2 / 1 / 1 \quad (\%)$$

選定理由を要約すると、

- (i) ゲル化時間が 15 分と適当 (室温下)
- (ii) 調査した全組合せのうち最も圧縮強度が強く (165 kg/cm^2)、物性が優れている。
- (iii) 4 - 1 (5) 項でのスケールアップ試験において健全な (クラックの発生しない) 100 ℓ サイズ固化体を得られることが実証済である。

上で決定した触媒添加量では開始剤添加量が2%であり、開始剤添加量は低い方が好ましいというa項①での検討結果とは相反すぬが、上記(Ⅲ)で述べたように、健全な100ℓ固化体が得られているので、問題ないといえる。このことは逆にいえば、樹脂にとって最も厳しい条件(開始剤2%)においてもクラックの発生なしに100ℓサイズ固化体を作成し得るということであり、1%及び0.5%の開始剤添加の場合でも健全な100ℓサイズ固化体が得られることを示唆するものである。

また、2/1/1(%)の触媒添加量は常温(25℃)においてゲル化時間は15分であるが、硬化温度が高い場合にはゲル化時間はさらに短縮する。対策としては、図3.1-8に示されるように助剤添加量を0.5%に下げる(ゲル化時間G.T.=25分)、開始剤添加量を1%に下げる(G.T.=35分)、あるいは促進剤添加量を0.5%に下げる(G.T.=48分)方法が考えられる。この場合には圧縮強度はそれぞれ163, 161, 163 kg/cm²と低下するが、低下率はそれぞれ1.2, 2.4, 1.2%と微少である。このような硬化温度に対する検討は今後の課題となろうが、本研究では25℃での硬化を標準と考え、開始剤/促進剤/促進助剤=2/1/1%を最適触媒添加量として決定する。

表3-1-1 固化処理条件の選定試験結果

触媒添加量 (wt%)			硬化時間 (分)	固化体 最高温度 (°C)	硬 度 (HDD)	圧縮強度 (Kg/cm ²)	ゲル化時間 (分)
開始剤	促進剤	助剤					
2	2	2	11	128	56	126	3
		1	16	122	57	147	5
		0.5	19	122	57	146	9
	1	2	21	127	57	152	10
		1	23	130	57	165	15
		0.5	36	126	56	163	25
	0.5	2	64	116	56	163	48
		1	128	121	55	156	112
		0.5	320	119	53	155	275
1	2	2	14	122	57	138	3
		1	26	122	57	141	8
		0.5	36	121	56	150	12
	1	2	44	120	56	154	22
		1	50	112	55	161	30
		0.5	66	118	57	159	35
	0.5	2	165	112	56	141	140
		1	180	109	55	143	152
		0.5	1720	96	56	145	1600
0.5	2	2	14	117	57	138	5
		1	20	112	56	145	10
		0.5	32	111	56	143	24
	1	2	36	108	55	153	26
		1	54	105	55	147	32
		0.5	226	105	53	137	202
	0.5	2	170	101	56	129	116
		1	*	—	—	—	*
		0.5	*	—	—	—	*

*触媒添加後30時間経過後も固化せず。

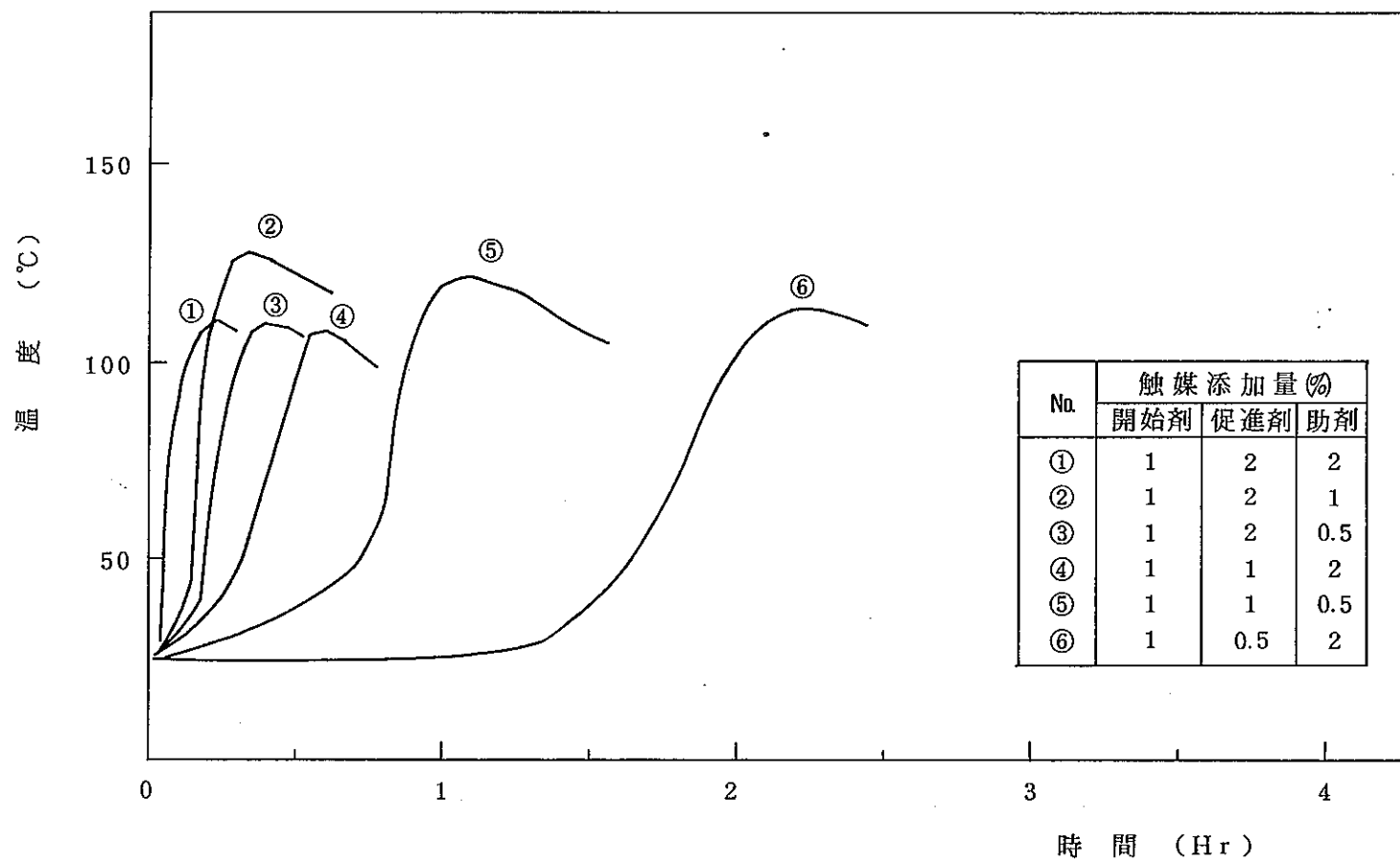


図 3.1-1 デュワー瓶による固化体発熱量の測定

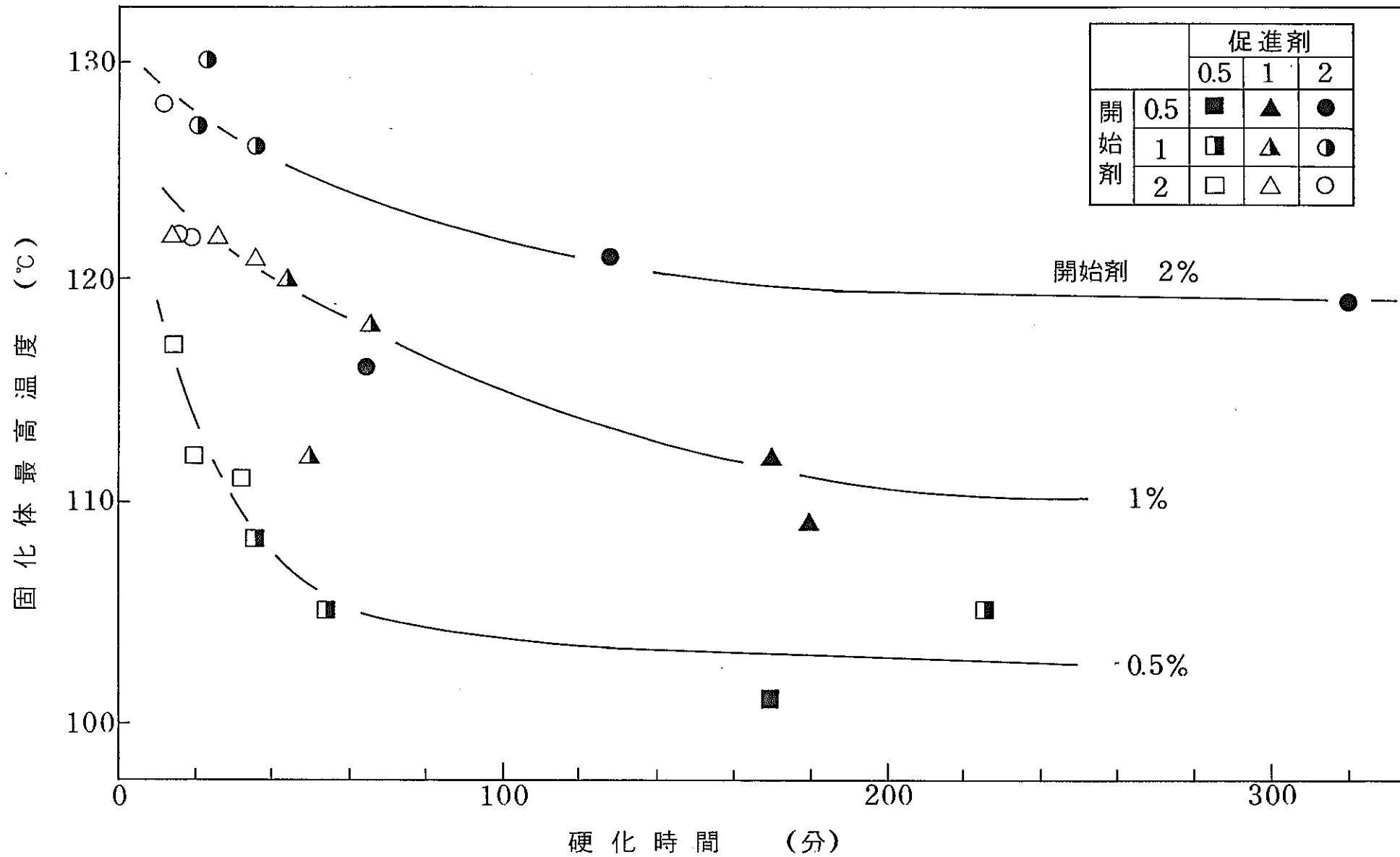


図3・1-2 硬化時間と固化体最高温度の関係

(G.T. : ゲル化時間)

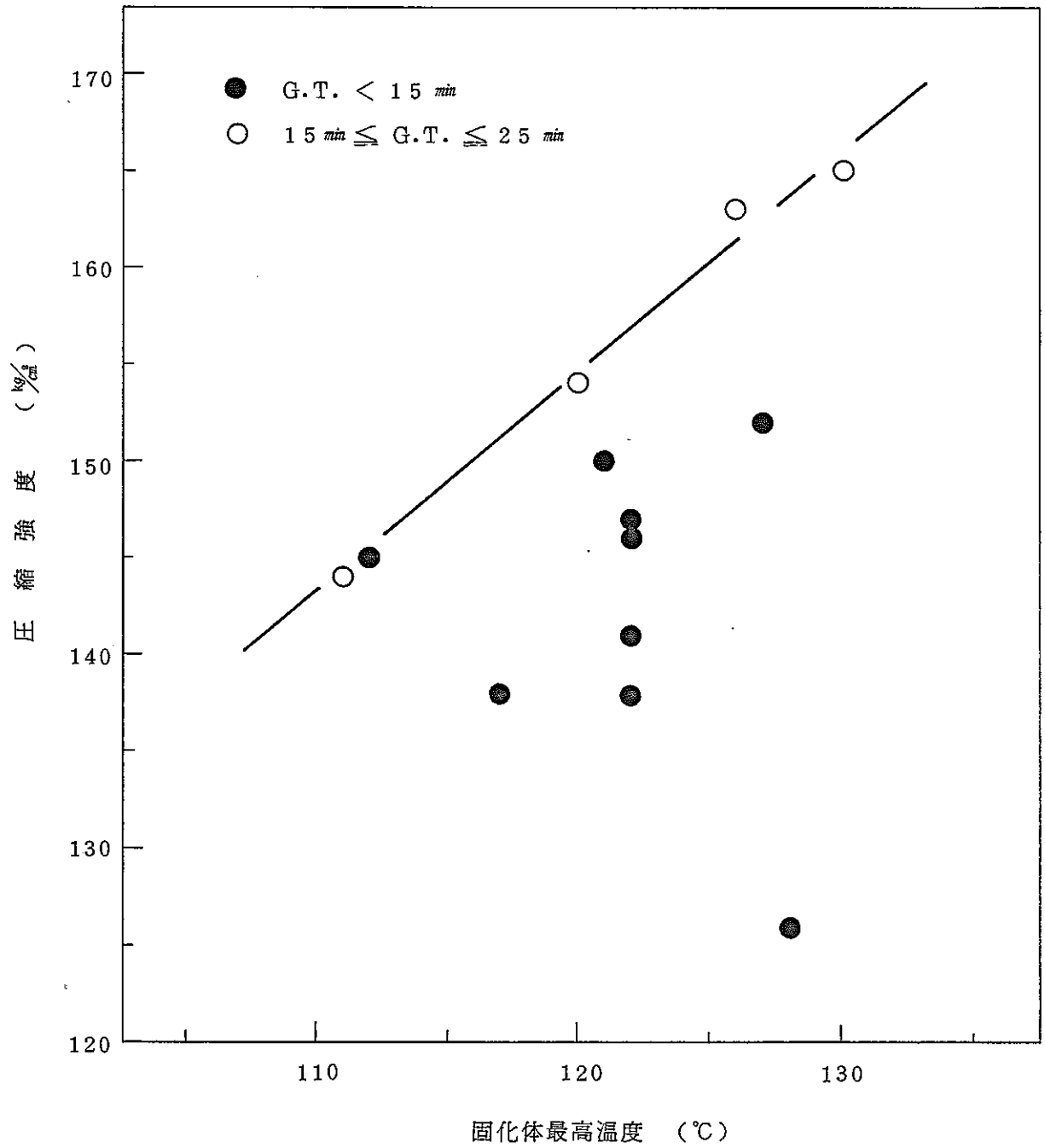


図 3.1 - 3 固固化体最高温度と圧縮強度の関係

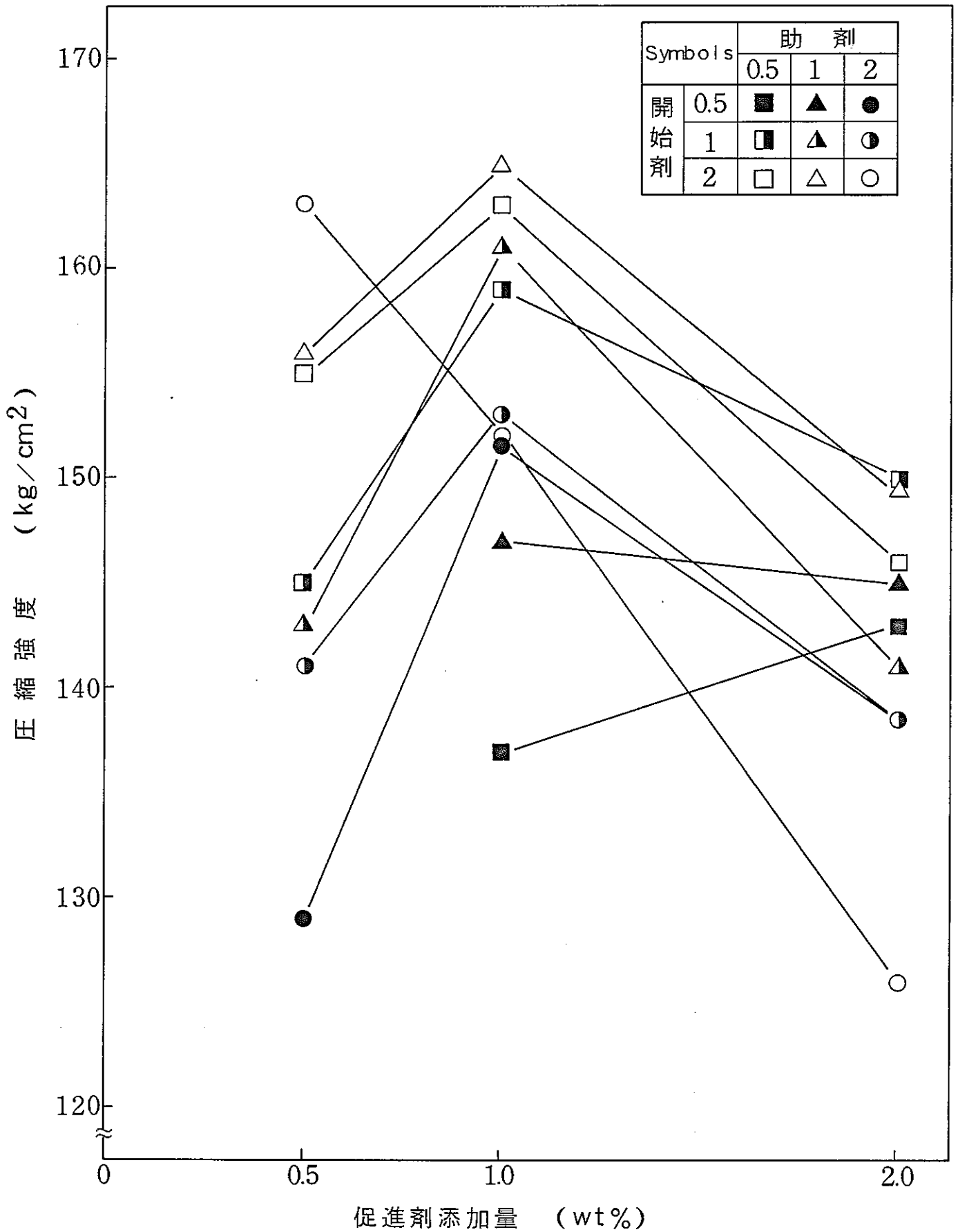


図 3・1-4. 圧縮強度に及ぼす触媒添加量の影響

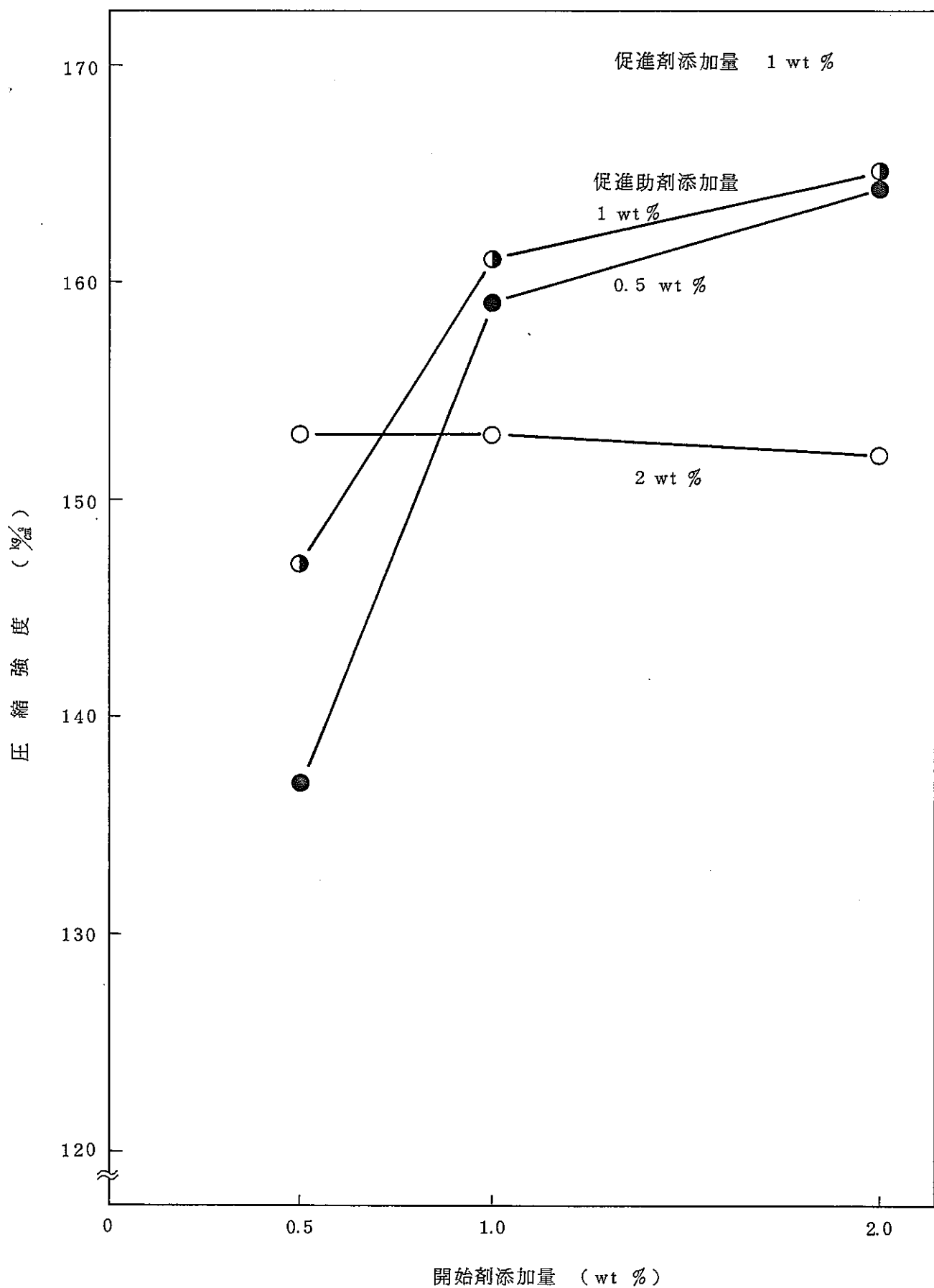


図 3.1 - 5 促進剤添加量 1 % の場合の開始剤添加量と圧縮強度の関係

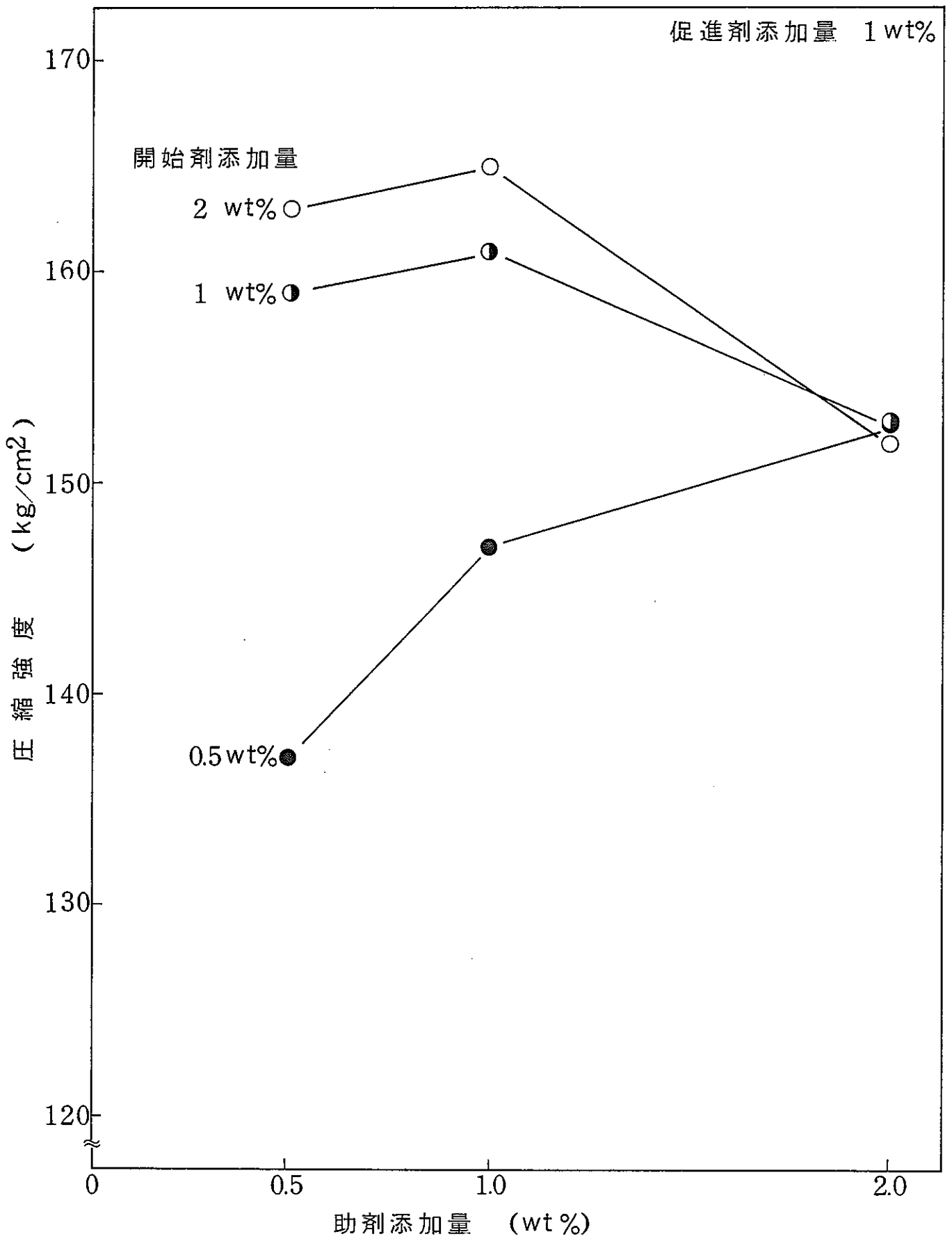


図3・1-6 促進剤添加量1%の場合の助剤添加量と圧縮強度の関係

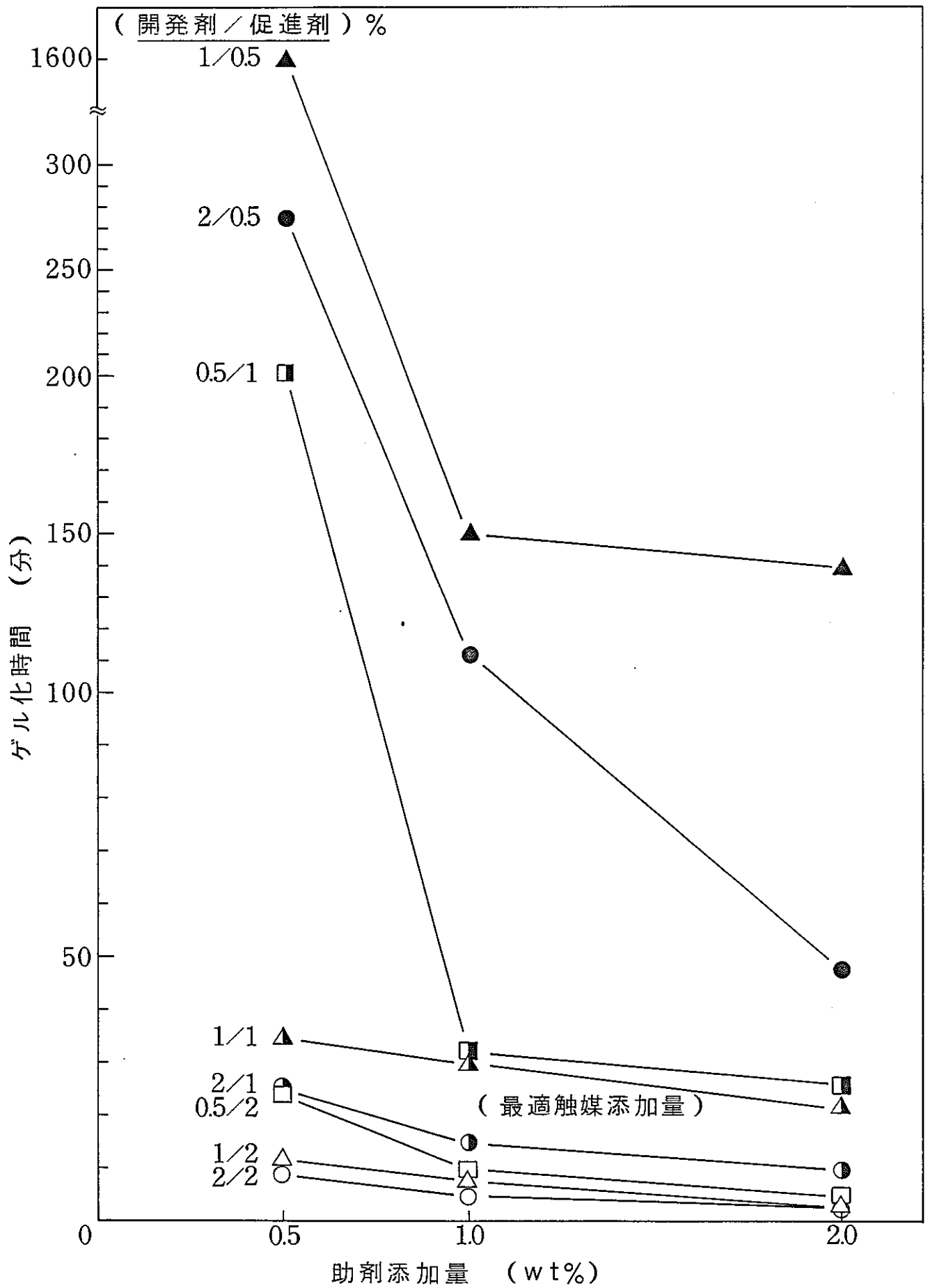


図 3・1-7 ゲル化時間と触媒添加量の関係

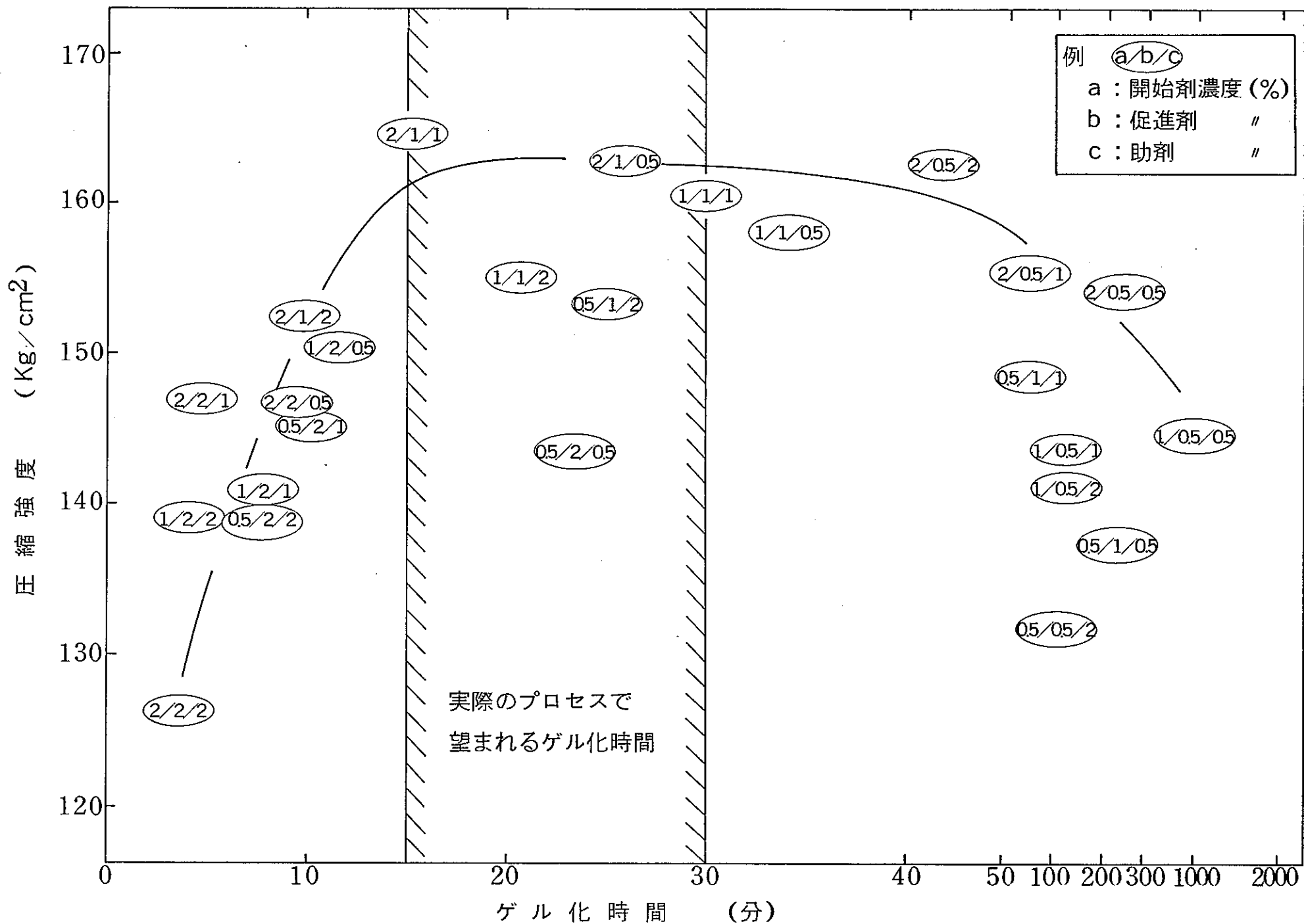


図3・1-8 ゲル化時間-圧縮強度の相関

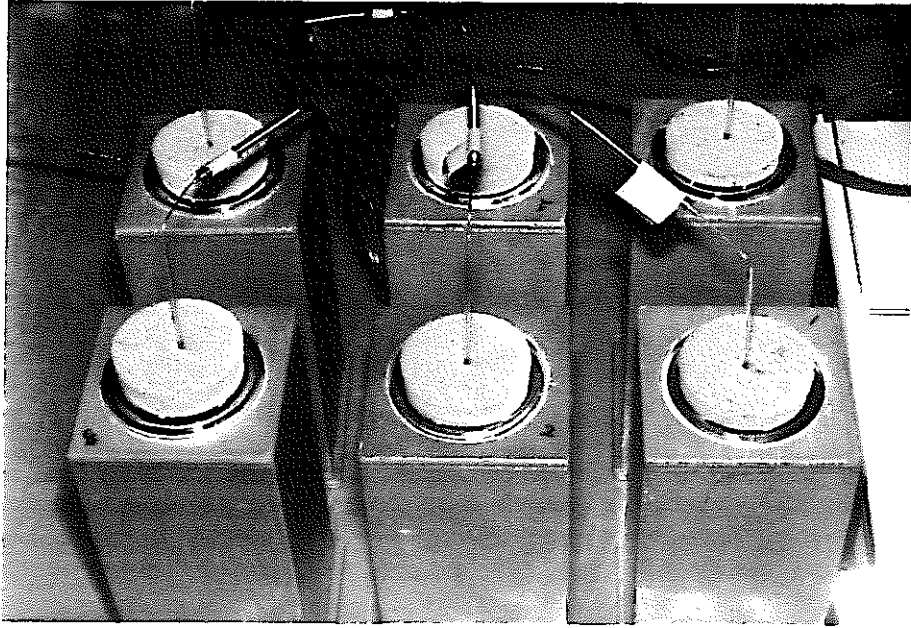


写真 3.1 - 1 デュワー瓶

3.2 TBP／樹脂系の容量比の検討

固化体の物性，減容性の両面より検討し，最適 TBP 混入量を検討した。

(1) TBP／樹脂系の容量比

40／60，50／50，60／40，70／30

(2) 固化処理条件

a. 触媒添加量 3.1 で決定した最適条件

開始剤／促進剤／促進助剤 = 2 / 1 / 1 wt%

b. 固化体サイズ 200 ml

c. 回収 TBP 溶液の組成	}	TBP	86 wt%
		n-ドデカン	9 wt%
		水	5 wt%

(3) 試験項目および方法

a. 常温放置後の固化体の外観観察，硬度，圧縮強度

(1)，(2)の固化処理条件にて 2.(3)項に示した方法により固化体を製作し外観観察，硬度ならびに圧縮強度を測定した。

b. 比重

IAEA サイズにて製作した固化体の比重を測定した。測定は JIS K 7112 (プラスチックの密度と比重の測定方法)に従い，水中置換法により行なった。

c. ゲル化時間

2.(3) c 項に示した方法により測定した。

(4) 実験結果および検討・評価

実験結果の一覧を表 3.2 - 1 に示す。

a. 常温放置後の固化体の外観観察，硬度，圧縮強度

① 常温放置後の固化体の外観観察

写真 3.2 - 1 ~ 4 に各容量比の固化体の外観を示す。

TBP/樹脂系の容量比 = 70/30 の固化体では 2.(4) b 項①で述べたと同様の傾向，すなわち固化体上面部分におけるゲル状の薄層がごくわずかな程度であるが観察されたが，固化体の外観としてはほぼ良好である。また写真 3.2 - 3 からわかるように，容量比 60/40 の固化体では上面部においてしわ状の凹凸が見られるが，重合の状態はほぼ完全であり，外観は良好である。他の 2 種の固化体（容量比 50/50 及び 40/60）についても，外観は良好であった。

② 固化体の硬度

TBP/樹脂系の容量比と固化体のデュロメータ硬度(H_D)の関係を図 3.2 - 1 に示す。容量比 60/40 まではほぼ直線的に硬度は減少するが，それ以上の TBP 混入量では硬度は急激に低下している（容量比 70/30 では硬度の値は 60/40 の硬度の $1/2$ となる）。したがって，固化体の硬度の点からは TBP/樹脂系の容量比は 60/40 が限界とすべきであろう。

③ 固化体の圧縮強度

図 3.2 - 2 に TBP/樹脂系の容量比と圧縮強度の関係を示す。対数プロット（図中では黒丸のプロット）を見るとわかるが，TBP 混入量の増大に伴う圧縮強度の低下率は容量比 60/40 以上で急激に大きくなる。

b 項で後述するように，不飽和ポリエステル樹脂による回収 TBP のプラスチック固化体の海洋投棄は，社会的動向からみて現段階では非常に難しいものと考えられる。したがって，海洋投棄を考えない陸上保管の場合，セメント固化体に要求される圧縮強度の規準値^{*1}は 30 kg/cm^2 であり（TBP プラスチック固化体に仮にこの条件が適用されると想定した場合でも最小限），この条件を満足する固化体は表 3.2 - 1 では TBP/樹脂系の容量比が 60/40 以上のものとなる。すなわち，圧縮強度の点からは TBP/樹脂系の容量比は 60/40 を限界とすべきであろう。

*1 陸上保管に対する暫定指針（案）

b. 比重

図 3.2 - 3 に TBP/樹脂系の容量比と固化体の比重の関係を示す。

固化体の比重は TBP/樹脂系の容量比の増大に伴いほぼ直線的に減少しているが、いずれの固体も海洋投棄を行なう場合の法規制値^{*1}（比重 1.2 以上）を満足していない。しかしこの固化体をさらにオーバーパックにするとか、容器側の工夫することにより比重 1.2 以上にすることは容易であろう。

なお、言うまでもないが固化体の比重を以って最適 TBP 混入量の判定をするべきでない。

c. ゲル化時間

図 3.2 - 4 に TBP/樹脂系の容量比とゲル化時間の関係を示す。

同図より、ゲル化時間は容量比 70/30 において急激に増加約 240 分と長期化しており、70/30 なる容量比の固化処理は不適當である。また逆に容量比 40/60 のものはゲル化時間が 4 分と極端に短く、実際のプロセスにおいて運転余裕時間が全くなくなるだけでなく、さらにドラムの冷却（重合の遅延化）等の措置が必要となるばかりでなく、4.(4) a 項で後述するように 100ℓ サイズの健全な固化体の作製は不可能である。

以上の点より、ゲル化時間からの制約により、TBP/樹脂系の容量比としては 50/50 或いは 60/40 が適當であるといえる。

d. 評価

以上 a 項～ c 項における検討より TBP/樹脂系の容量比として 50/50 および 60/40 の 2 種類が適當であるという結論が直ちに得られる。これらのうちで最適の容量を決定する場合、固化体物性と減容性のバランスにより選択する必要があるが、最も問題となるのは固化体に要求される圧縮強度の値である。結論としては、いずれの容量比の場合もプロセスとして可能（4.3 節参照）であり、固化体物性においても十分に優

*1 総理府令第 56 号，核物質等の工場又は事業所の外における廃棄に関する規則

れた物性を有するが，本研究においては，以下の理由により TBP／樹脂系の容量比 50／50 を標準と考え，最適 TBP 混入量とすることにした。

- 固化体の強度的物性において格段の差がある — 圧縮強度において 2.2 倍，硬度において 1.3 倍，容量比 60／40 の固化体に比べ優れている。
- 減容性の低下は物性の優位性に比べそれ程大きくない — ドラム缶 1 本あたりに混入される TBP 量の減少は容量比 60／40 の場合の 17% 減である。
- ゲル化時間が半分以下 — 容量比 60／40 の場合の 37 分に対して 15 分とゲル化時間が短く，実際のプロセスを考えた場合処理能力が倍増する。

以上の結果より，TBP／樹脂系の最適容量比として 50／50 という結論を得た。

図 3・2-1 TBP / 樹脂系の容量化の検討試験結果

TBP / 樹脂系の容量比	常温放置後の 固化体の外観	硬 度 (H _D D)	圧縮強度 (kg/cm ²)	比 重	ゲル化時間 (分)
40 / 60	良 好	70	334	1.14	4
50 / 50	良 好	57	165	1.12	15
60 / 40	良 好	45	76	1.09	37
70 / 30	ほぼ良好	23	22	1.06	240

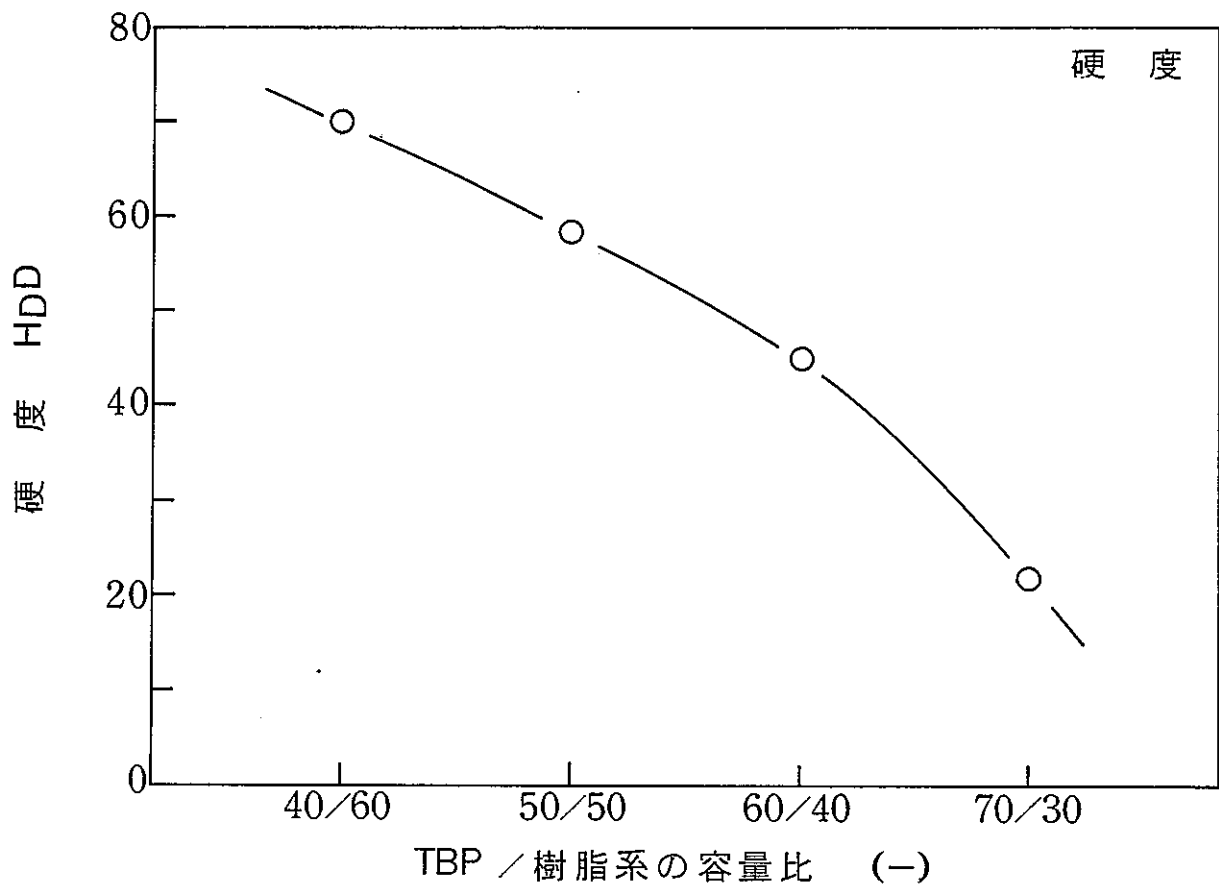


図 3・2-1 TBP / 樹脂系の容量比と固化体の硬度の関係

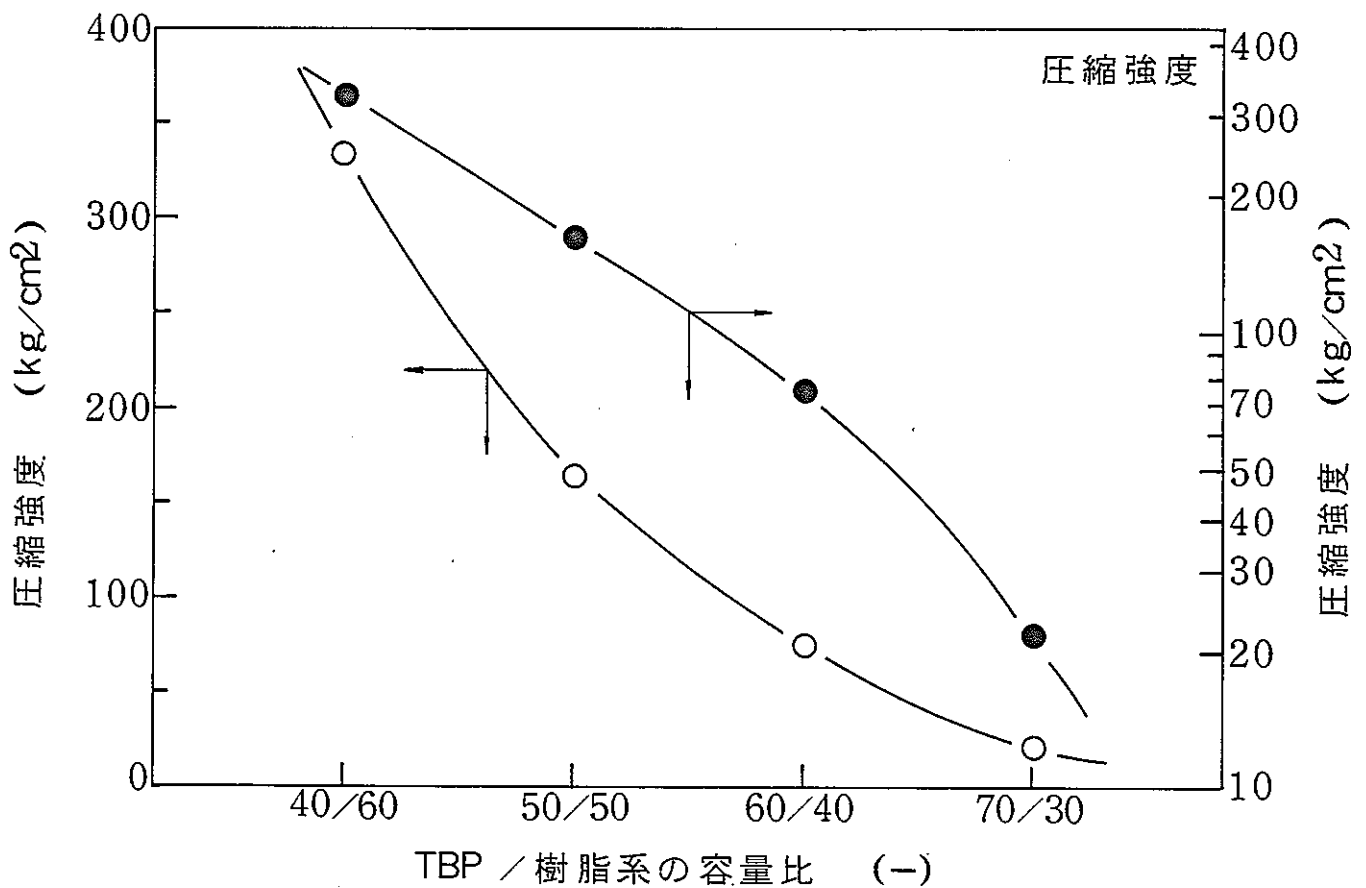


図 3・2-2 TBP / 樹脂系の容量比と固化体の圧縮強度の関係

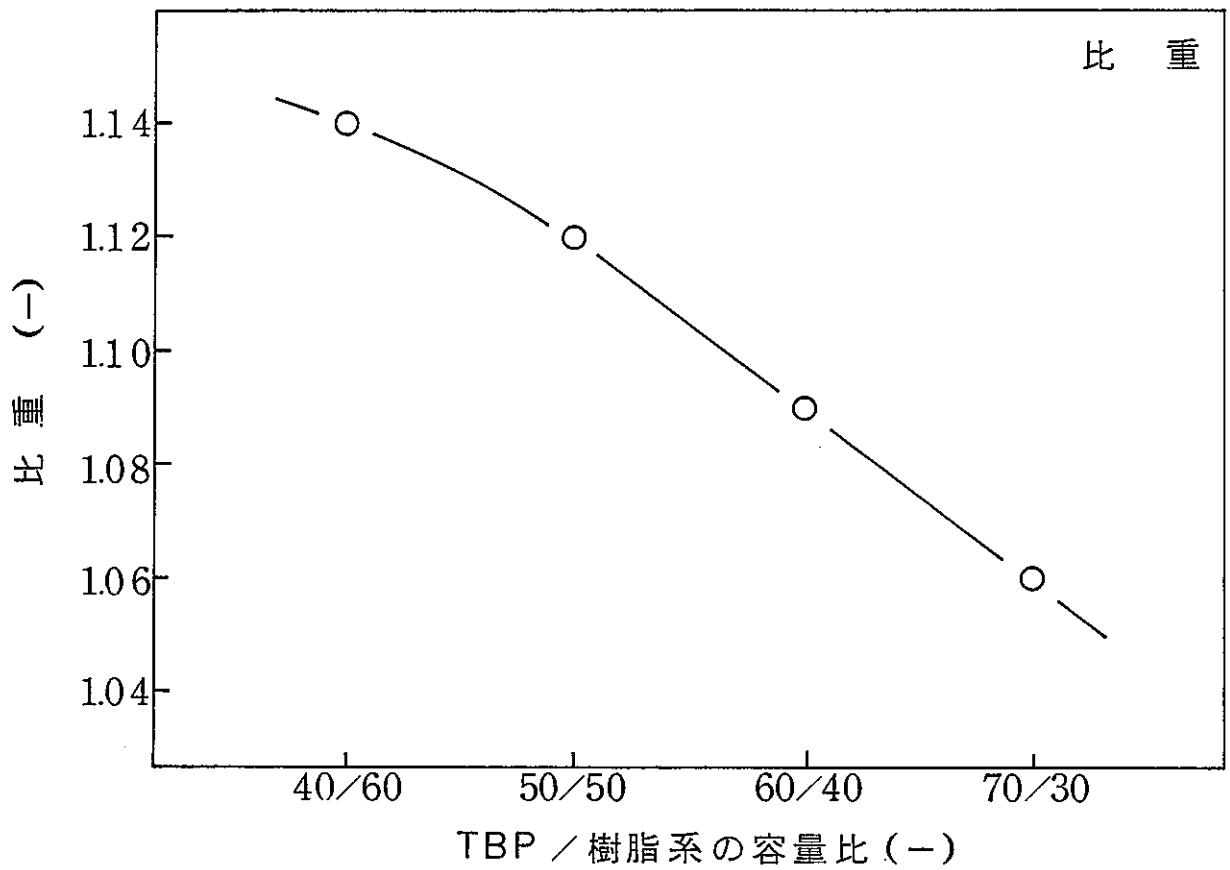


図3・2-3 TBP / 樹脂系の容量比と固化体の比重の関係

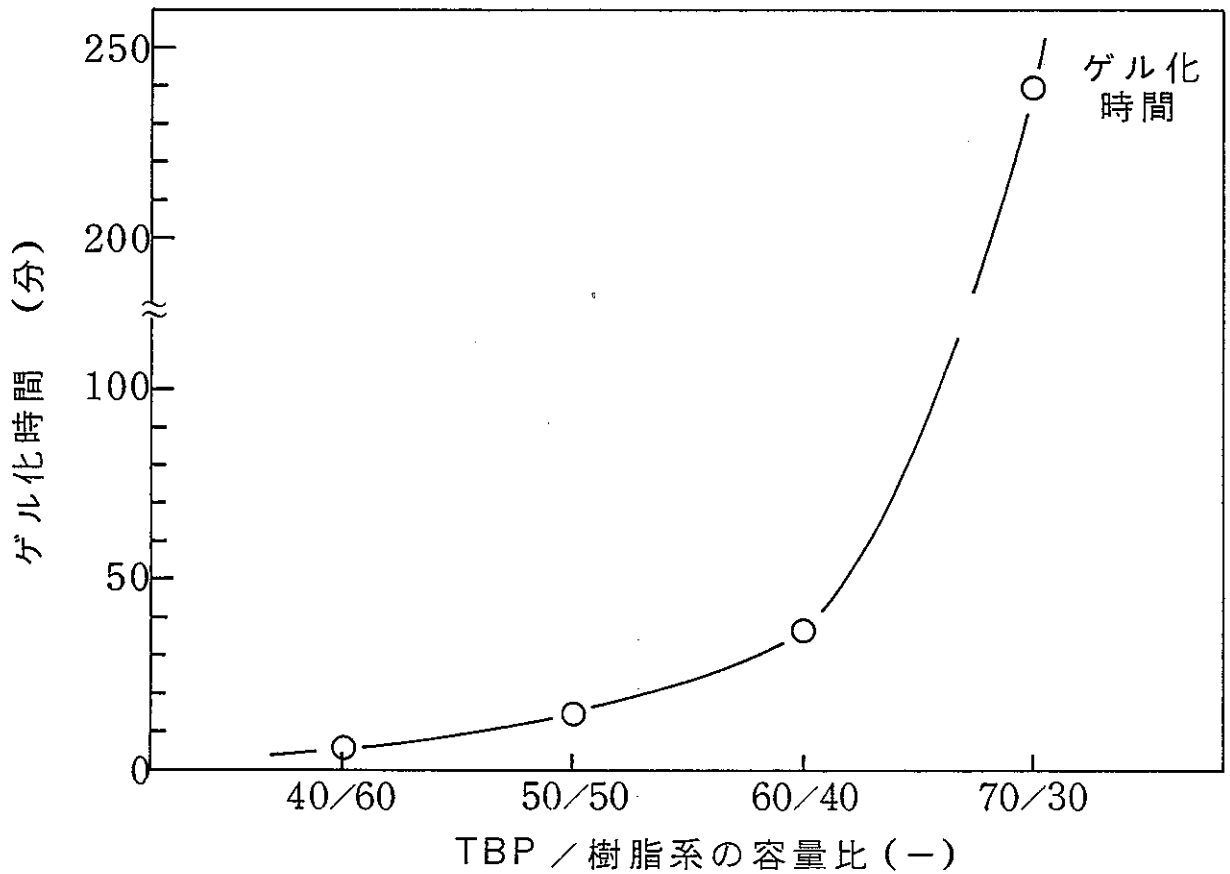


図3・2-4 TBP / 樹脂系の容量比とゲル化時間の関係

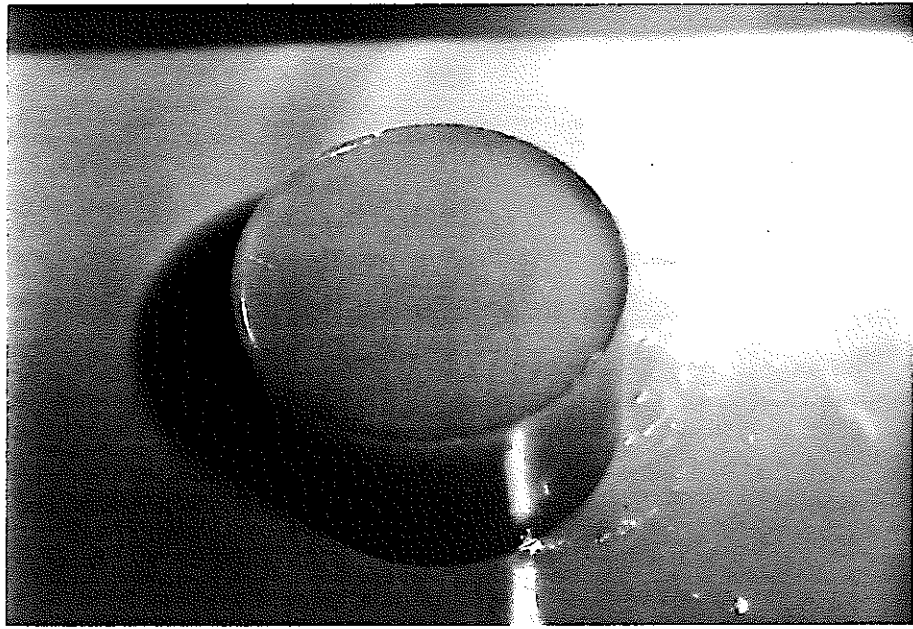


写真 3.2 - 1 TBP / 樹脂系の容量比 = 40 / 60 固化体の外観

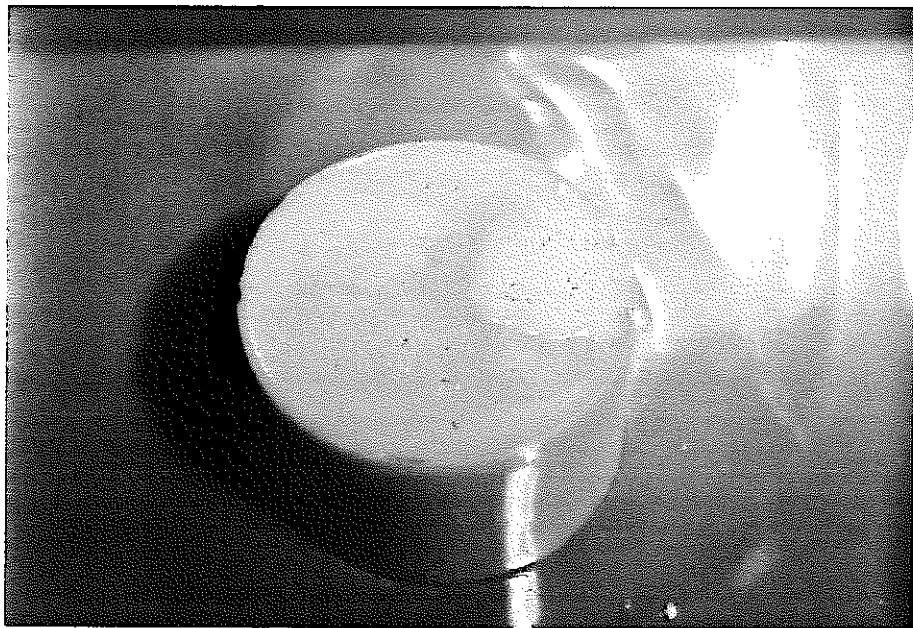


写真 3.2 - 2 TBP / 樹脂系の容量比 = 50 / 50 固化体の外観



写真 3.2-3 TBP / 樹脂系の容量比 = 60 / 40 固化体の外観



写真 3.2-4 TBP / 樹脂系の容量比 = 70 / 30 固化体の外観

3.3 回収 T B P 溶液組成の固化体物性への影響

回収 T B P 溶液組成の変動が固化体物性へ与える影響について検討を行った。

(1) 回収 T B P 溶液の組成

(WT.比)

	Na 1	Na 2	Na 3
T B P	95	86	85
n - ドデカン	5	9	15
水	5	5	5

(2) 固化処理条件

- a. 固化体サイズ 200 ml
- b. 触媒添加量 開始剤/促進剤/促進助剤 = 2 / 1 / 1 wt %
- c. TBP/樹脂系の容量比 50 / 50

(3) 試験項目および方法

- a. 常温放置後の固化体の外観観察，硬度，圧縮強度
2.(3)項に示した方法による。
- b. 比重
3.3(3)b項に示した方法による。
- c. ゲル化時間
2.(3)c項に示した方法による。

(4) 実験結果および検討・評価

表 3.3 - 1 に実験結果の一覧を示す。

- a. 常温放置後の固化体の外観観察，硬度，圧縮強度

① 常温放置後の固化体の外観観察

各組成における固化体の外観を写真 3.3 - 1 ~ 3 に示す。3枚の写真では上から順に n - ドデカンの含有率が増加しているが，増加に伴

ない固化体の色は乳白色に近づく。n-ドデカンの含有率が最も高いNa 3の組成(TBP/n-ドデカン/水=85/15/5)ではn-ドデカン-水のエマルジョンによると思われる白色の模様が現われたが、固化体の外観はNa 1~3のいずれの固化体においても良好であった。

② 固化体の硬度

表 3.3 - 1 に示したように、Na 1~3の固化体で硬度H_DDの値は順に56, 57, 57 とほとんど差はない。

③ 圧縮強度

表 3.3 - 1 に示したように、Na 2, 1, 3の順で圧縮強度は低下するが最も圧縮強度の低いNa 3の固化体で153 kg/cm²と十分高い値であり、またその低下率はNa 2の7%程度である。

b. 比重

試験を行なった組成範囲では比重の変化は1%程度であり、固化体の比重はTBPの溶液組成によってほとんど影響されないといえる。

c. ゲル化時間

Na 1の組成のみがゲル化時間10分と短くなったが、これは不飽和ポリエステル樹脂に不溶性の成分であるn-ドデカン含有率が低いためと考えられる。

d. 評価

以上のように、試験を行なった組成範囲内での組成変動に対しては固化体物性は非常に安定しており、その影響をほとんど受けないことがわかる。このことは、前項までに選定した条件での不飽和ポリエステル樹脂による回収TBPのプラスチック固化システムが、上流側プロセスの運転状態の変動によらず安定した処理性能を発揮できることを示すものであり、システムとしての一つの利点である。

表 3・3-1 回収 TBP 溶液組成の固化体物性への影響

No.	回収 TBP 溶液組成 (wt比)			固化体の外観	硬 度 (H _D D)	圧縮強度 (Kg/cm ²)	比 重	ゲル化時間 (分)
	TBP	n- ドデカン	水					
1	95	5	5	良 好	56	160	1.11	10
2	86	9	5	良 好	57	165	1.10	15
3	85	15	5	良 好	57	153	1.09	15



写真 3.3-1 No. 1
(TBP/*n*-ドデカン/水)
= (95 / 5 / 5)
の固化体の外観



写真 3.3-2 No. 2
(TBP/*n*-ドデカン/水)
= (86 / 9 / 5)
の固化体の外観

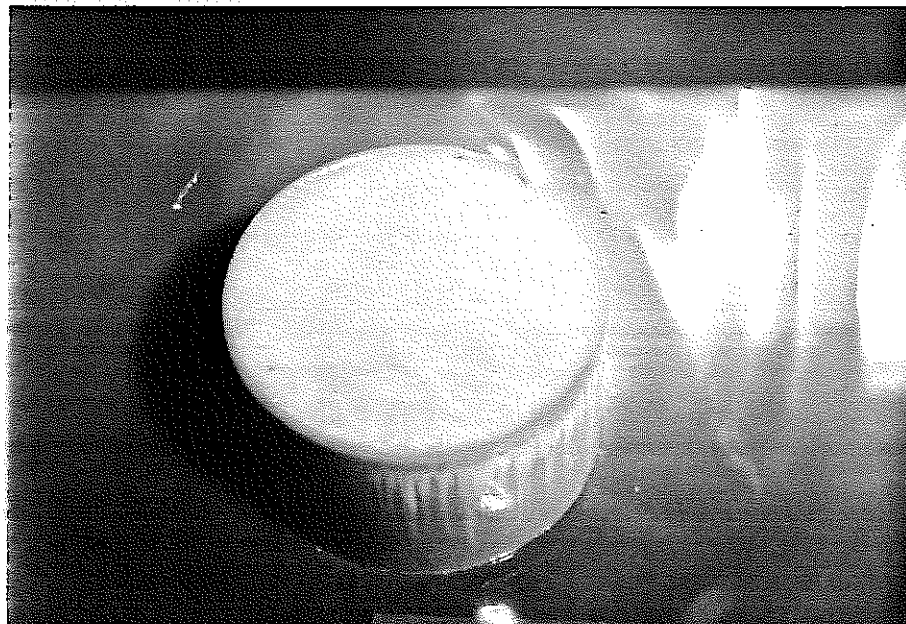


写真 3.3-3 No. 3
(TBP/*n*-ドデカン/水)
= (85 / 15 / 5)
の固化体の外観

3.4 固化体物性の測定

3.1 ~ 3.3 の検討によって得られた下記の最適な固化体について、衝撃強度、吸水率、浸出性を測定し検討・評価を行なった。

(1) 固化処理条件

- a. 触媒添加量 開始剤／促進剤／促進助剤 = 2 / 1 / 1 wt %
- b. TBP／樹脂系の容量比 50 / 50
- c. 回収 T B P 溶液の組成 TBP / n-ドデカン / 水 = 86 / 9 / 5 wt %

(2) 試験項目および方法

a. 衝撃強度

JIS K 7110 (硬質プラスチックのアイゾット衝撃試験方法)に従い、アイゾット衝撃値を測定した。試験機を写真 3.4 - 1 に、試験片を図 3.4 - 1 および写真 3.4 - 2 にそれぞれ示した。

測定に供した試験片は(1)で述べた固化処理条件にて 2.(3) a 項の方法で調製した混合物を所定の型枠(鋳型)中へ流し込み、製作した。

b. 吸水率

IAEA 指針に従い、IAEA サイズ ($45\text{ mm } \phi \times 44\text{ mm }^H$) にて作製した固化体を $25\text{ }^\circ\text{C}$ イオン交換水 750 ml 中に浸漬し、体積変化、重量変化を測定した。浸漬水の交換は行なわなかった。

c. 浸水性

b 項と同一の条件により浸漬を行ない、浸漬水を適宜サンプリングし、TBP 濃度をガスクロマトグラフで分析、測定した。毎回のサンプリング後浸漬水を新しいイオン交換水と取換えた。

(3) 実験結果および検討・評価

a. 衝撃強度

測定結果を表 3.4 - 1 に示す。同表よりデータの偏りはほぼ 0 であり均一な固化体が作製されていることがわかる。

アイゾット衝撃試験によって得られる衝撃値は、1 回の打撃で試験片

を破断するのに要したエネルギー ($kg \cdot cm$) を試験片の幅 (cm) で除した値であり、 $kg \cdot cm / cm$ の単位を持つ。アイゾット衝撃値が大きい程、衝撃強度は強い。

得られた衝撃値は $0.83 kg \cdot cm / cm$ であるが、一般の注型用硬質不飽和ポリエステル単体のアイゾット衝撃値が $1.1 \sim 2.2$ (代表値 1.7) である¹⁾ことから、TBP 50%混入の固化体として 0.83 なる値はほぼ妥当な値であるといえる。一般に軟質の固体の方が衝撃時のエネルギーを弾性変形により吸収するため、アイゾット衝撃値は大きくなる。

b. 吸水率

表 3.4 - 2 および図 3.4 - 2 に浸漬試験による重量変化率、体積変化率の測定値を示す。図 3.4 - 2 において、5日迄は体積・重量ともに増加しており、この期間においては固化体の吸水-膨潤が支配的である。

5日以降は固化体重量が減少していることから、TBPあるいは微量の樹脂の溶質速度が吸水-膨潤速度を上まわってくるのがわかる。

c. 浸出性

固化体の浸出率の表示として一般的に広く用いられている浸出率、浸出比、拡散係数により浸出性

(i) 浸出率

(1), (2) 式の2通りの計算式により浸出率を算出した。

$$R_n = \frac{a_n / A_0}{(S/V) \cdot t_n} \quad (cm^3 / cm^2 \cdot d) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$R_n' = \frac{a_n / A_0}{(S/M) \cdot t_n} \quad (g / cm^2 \cdot d) \quad \dots\dots\dots (2)$$

a_n : n回目のサンプリング時に溶出したTBP量 (g)

A_0 : 固化体の初期TBP含有量 (g)

S : 固化体の表面積 (cm^2)

V : 固化体の体積 (cm^3)

M : 固化体の重量 (g)

t_n : n - 1 回目のサンプリングから n 回目のサンプリングまでの時間 (d)

(ii) 浸出比

$$a/A_0 = \sum_{n=1}^n a_n/A_0 \text{ と } t \text{ との関係で表示}$$

a : 時間 t までに溶出した全 T B P 量 (g)

(iii) 拡散係数 D

固化体からの T B P の浸出が拡散現象によると仮定し, Fick 第 2 則の拡散方程式を解くと次式が得られる。

$$\frac{a}{A_0} = \frac{2S}{V} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \dots\dots\dots (3)$$

したがって浸出比 a/A_0 を浸出時間の平方根 \sqrt{t} に対してプロットし, 直線の傾きから拡散係数 D が求まる。

表 3.4 - 3 に測定に供した固化体サンプルのスペックを示す。測定結果は, 浸出率を表 3.4 - 4 および図 3.4 - 3 に, 浸出比を表 3.4 - 5 および図 3.4 - 4 にそれぞれ示した。また図 3.4 - 5 のプロットより, 式 (3)を用い拡散係数は $1.63 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{d}$ と求まった。

図 3.4 - 3 に示したように, T B P の浸出率は時間の経過と共に減少し, 飽和する傾向にある。浸出率の飽和点を図から外挿により求めると $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$ 以下となる。

表3・4-1 アイゾット衝撃試験結果

No.	1	2	3	4	5	平均
アイゾット 衝撃値 (Kg.cm/cm)	0.84	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83

表3・4-2 吸水率測定結果

浸漬日数	5日	11日	14日	21日
重量変化率 (%)	0.22	0	-0.44	-0.44
体積変化率 (%)	0.49	0.9	0.08	0

表 3.4 - 3 浸出率測定に供した固化体のスペック

重 量 (g)	体 積 (cm ³)	表 面 積 (cm ²)	初期TBP含有量(g)
69.5	61.8	88.2	26.7

表 3.4 - 4 浸出率測定値

浸漬日数	5 日	11 日	14 日	21 日	30 日
経過日数	2.5 日	8 日	12.5 日	17.5 日	25.5 日
各サンプリング時に溶出したTBP量 (g)	0.164	0.171	0.110	0.131	0.142
浸出率 A (cm ³ /cm ² ・d)	8.61×10^{-4}	7.48×10^{-4}	9.62×10^{-4}	4.91×10^{-4}	4.14×10^{-4}
浸出率 B (g/cm ² ・d)	9.68×10^{-4}	8.41×10^{-4}	10.82×10^{-4}	5.52×10^{-4}	4.65×10^{-4}

表 3.4 - 5 浸出比測定値

浸漬日数	5 日	11 日	14 日	21 日	30 日
$\sqrt{(\text{浸漬日数})}$	2.24	3.32	3.74	4.58	5.48
各サンプリング時まで溶出した全TBP量 (g)	0.164	0.335	0.445	0.576	0.718
浸出比 (%)	0.61	1.25	1.67	2.16	2.69

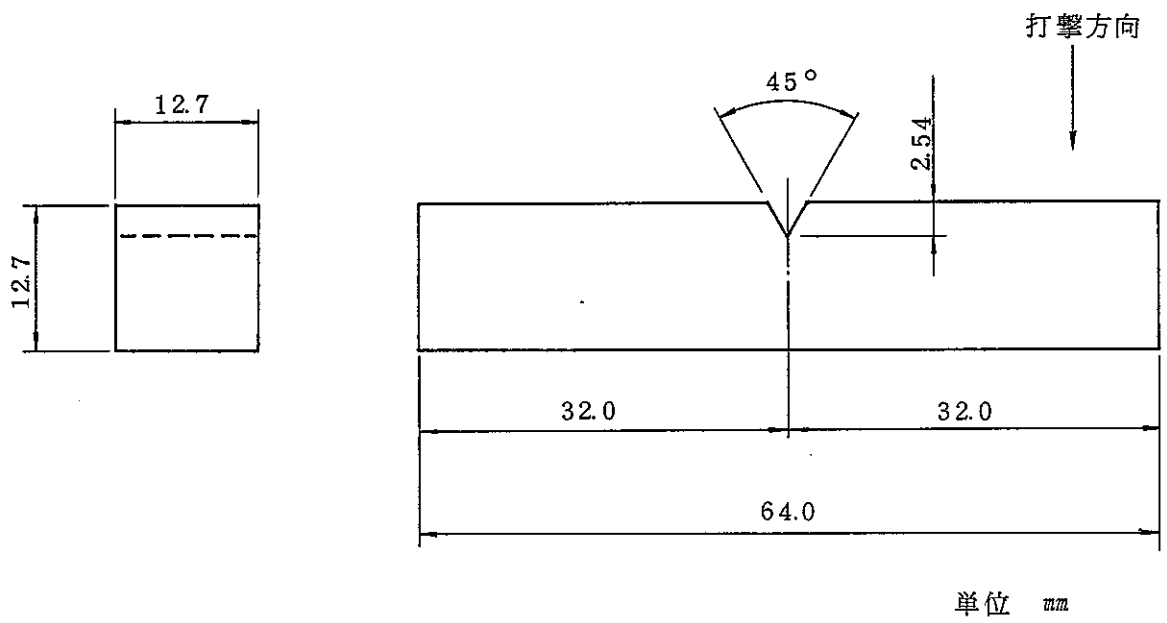


図 3.4 - 1 アイゾット衝撃試験用試験片

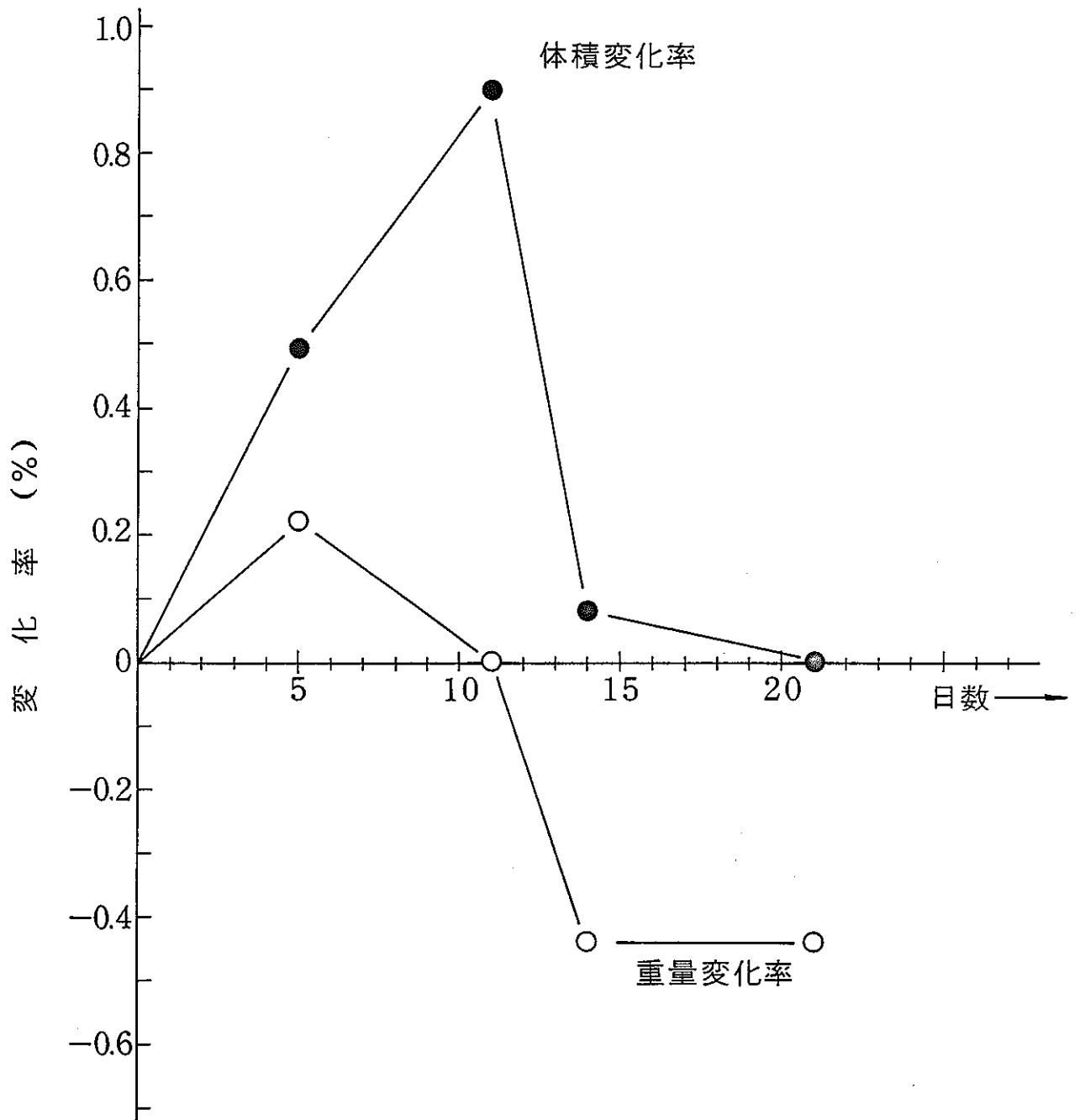


図 3・4-2 吸水率の測定 - 重量変化率及び体積変化率

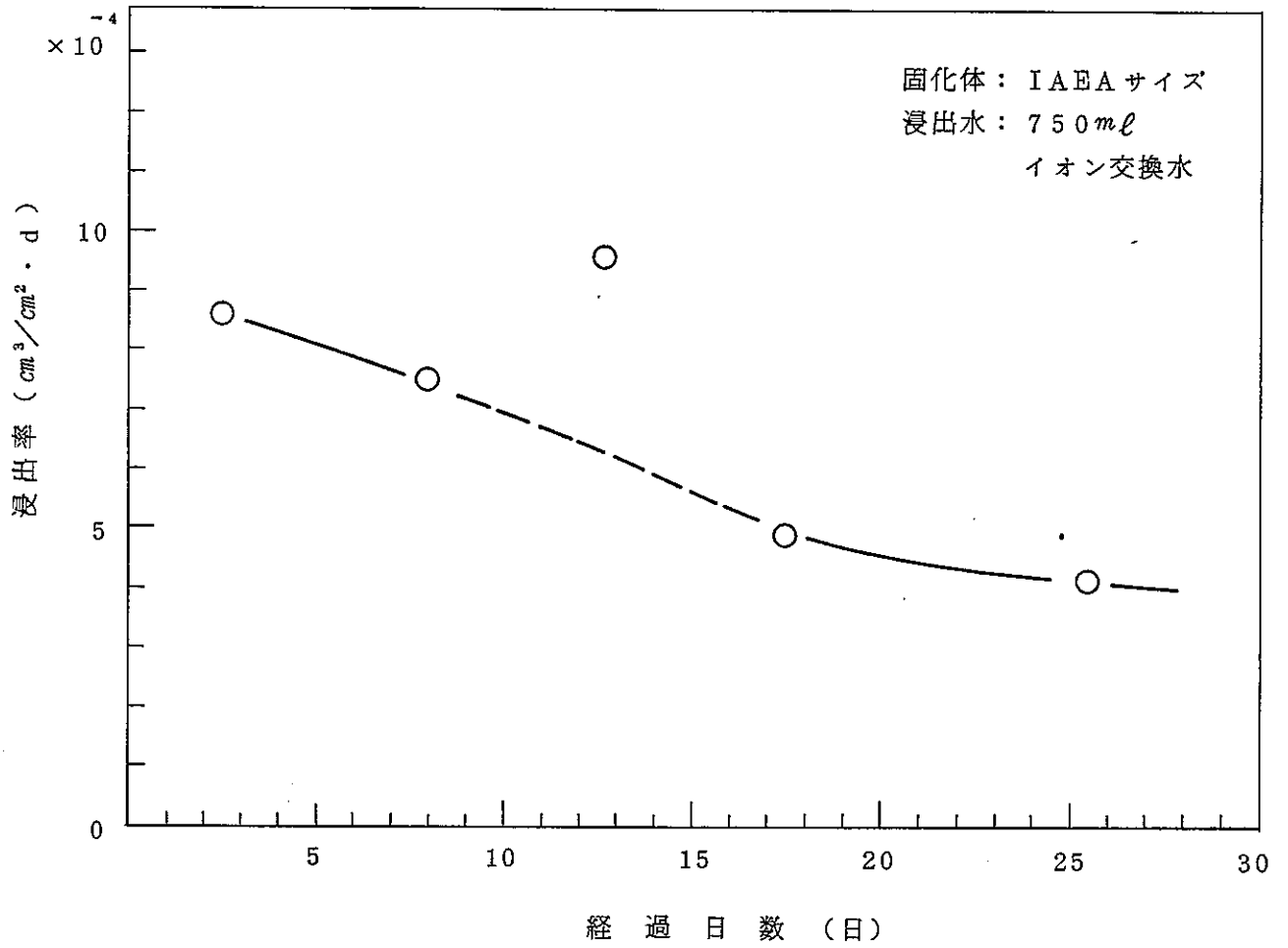


図 3.4 - 3 TBP の浸出率の経時変化

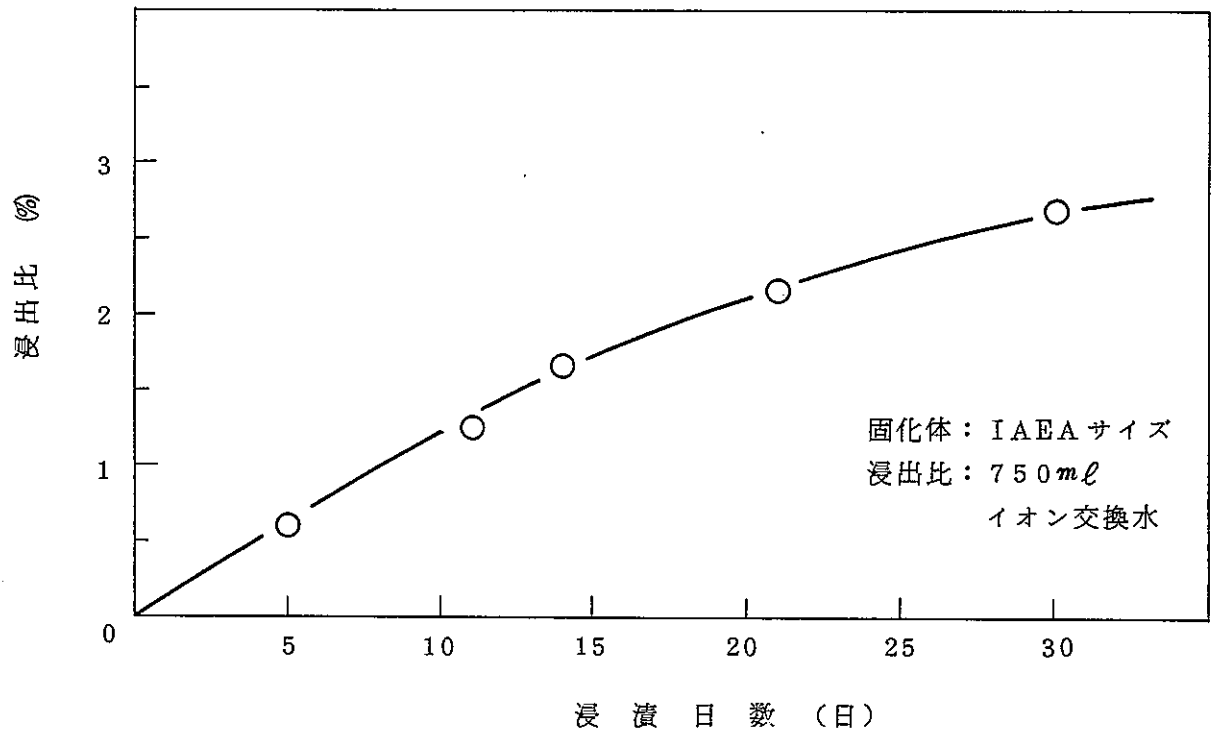


図 3.4 - 4 TBP の浸出比の経時変化

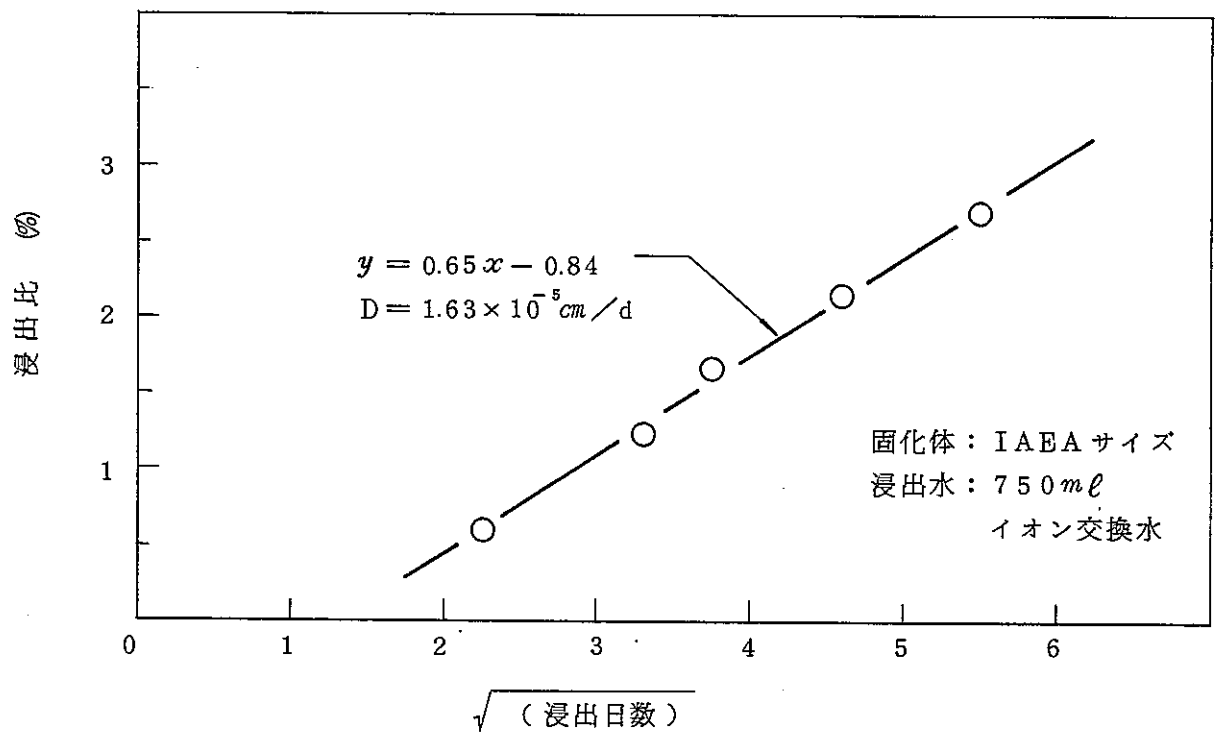


図 3.4 - 5 拡散係数算出のためのプロット

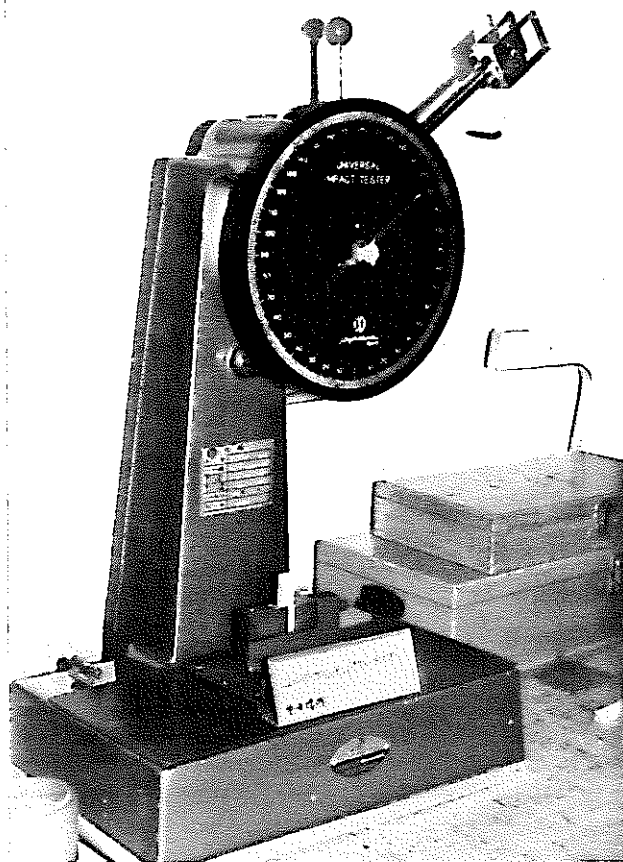


写真 3.4 - 1
アイゾット衝撃試験機

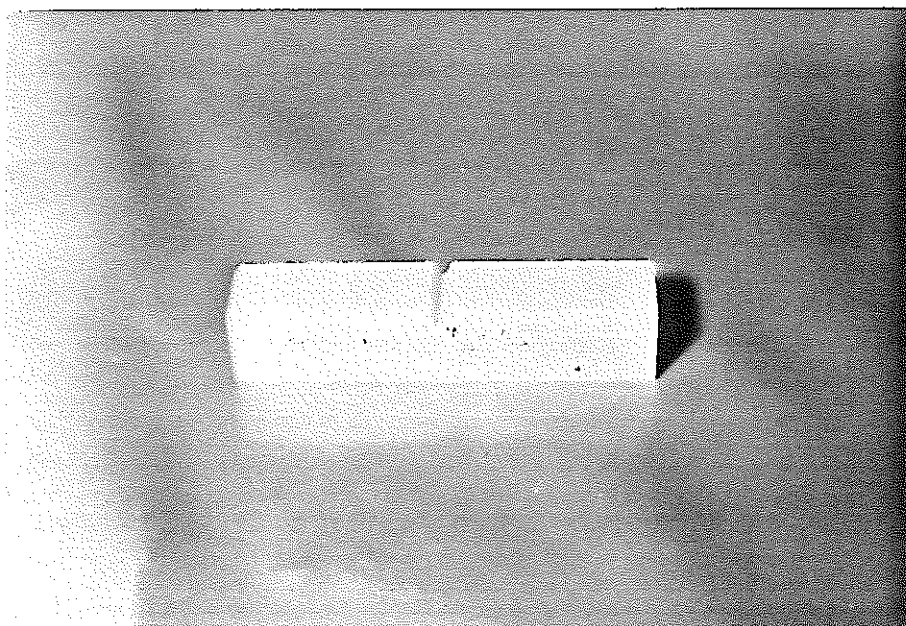


写真 3.4 - 2 アイゾット衝撃試験用試験片

3.5 評 価

3章では，2章において選定した固化処理系（樹脂：エステル XE-12090，触媒系：MEKPO-ナフテン酸 Co-促進助剤 EP-440）について 200 ml サイズの試験を実施し，固化処理条件を変化させ，固化体物性との関係を把握するとともに，優れた固化体物性を得るための固化処理条件を明らかにした。本節では，得られた結果をもとに，固化処理条件および固化体物性について評価を行なう。

(1) TBP/樹脂系の容量比が大きく，かつ物性の優れた固化体を得るための固化処理条件の評価・設定

TBP/樹脂系の容量比に対する検討を 3.2 節において実施した。3.2 節では，TBP/樹脂系の容量比を 40/60～70/30 と変化させ，常温放置後の固化体の外観観察，硬度，圧縮強度，比重，ゲル化時間の各項目について検討した。

固化体の物性と減容性の問題は互に相反する性質であり，回収 TBP 溶液を混入しうる限界値をプロセス面および固化体物性の面から設定することになる。実際のプロセス面においては，ゲル化時間からの要求がある。すなわち，極端に短いゲル化時間は TBP/樹脂系の混合中のゲル化となり，また逆にゲル化時間が長い場合には，処理能力の低減および養生設置の大規模化となる。いずれの場合も固化処理系の温度制御等によりシステム上の対策は可能であるが，装置の複雑化，大規模化となり不都合である。

したがって，次なる選定は，50/50，60/40 の容量比についてであるが，3.4 (4) d 項で述べた以下の理由により容量比 50/50 を最適容量比としたすなわち，容量比 60/40 に対して 50/50 では

- 圧縮強度が 2.2 倍，硬度は 1.3 倍大きく，物性が優れる。
- 減容性の低下は，ドラム缶 1 本あたりの TBP 混入量で 17% の減少であり，物性面のメリットに比べ，小さい。
- ゲル化時間が半分以下であり，実際のプロセスでの処理能力が倍増する。

ただし，現段階では固化体の最終処分方法について明確な方向づけがなされておらず，将来において，陸上保管による処分が決定された場合には TBP/樹脂系の容量比を 60/40 に取ることも可能となり，再評価，再検討が必要となろう。また，現状の固化処理技術では得られた固化体の比重は 1.2 未満と小さく，比重増大化技術は今後の課題の 1 つに掲げられるが，その場合にも TBP/樹脂系の最適容量比は他の固化体物性との関連において再検討すべき問題である。

したがって，本研究の検討項目および現状における処分動向，さらには現段階での処理技術を鑑みた結果，TBP/樹脂系の最適容量比として 50/50 を選定した。ただし，容量比を 60/40 とした場合にも十分固化処理は可能である。

他の固化処理条件すなわち触媒添加量の検討は，TBP/樹脂系の容量比の検討に先立ち 3.1 節で実施した。3.1 節では次項(2)で述べる固化体内部の蓄熱状況の他，硬度，圧縮強度およびゲル化時間についての検討を行ない，最適触媒添加量を決定した。

3.1 および 3.2 節での検討から，最適固化処理条件としては，TBP/樹脂系の容量比 50/50，触媒添加量 2/1/1%（開始剤/促進剤/促進助剤の順に，それぞれ樹脂に対しての比率）と決定された。このときの固化体物性としては，硬度 $H_D D = 57$ ，圧縮強度 165 kg/cm^2 ，比重 1.12，ゲル化時間 15 分と，比重の点以外において，十分に良好な固化体を得られた。

さらに 3.3 節においては，選定された最適固化処理条件のもとに，回収 TBP 溶液組成の変動が固化体物性へ与える影響について検討した。その結果，固化体の外観，硬度，圧縮強度，比重，ゲル化時間の 5 項について影響はほとんどなく，回収 TBP 溶液の組成変動に対して固化体物性は非常に安定であった。すなわち，本システムが上流側プロセスの運転状態の変動に対して常に安定した処理能力を有するものであることが実証された。

また，3.4 節では，最適固化体について，衝撃強度，吸水率，浸出性の各項目について測定，検討した。その結果は，アイゾット衝撃値 0.83 kg ・

cm/cm, 吸水率は 30 日間の浸漬試験の結果, -0.9% の体積ならびに重量変化であり, 浸出率は同様に 30 日間で $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$ であった。これらの物性は現状では最良の値と考えられるが, 今後さらに改良が望まれる点である。

(2) 硬化時間, 固化体内部の蓄熱状況ならびに固化体物性への影響

3.1 節において, デュワー瓶中で熱の放散の少ない状態で硬化させ連続して温度測定を行ない, 硬化反応の進行状況と固化体物性の関係について検討した。

その結果, 硬化時間が長い程, 発熱曲線のスロープはわずかに緩やかになる。硬化時間が長い場合には, 熱の放散が生ずることと触媒添加量の不足(触媒添加量が増大すると硬化時間は短くなる)による重合進着度の低下となり, 固化体の最高発熱温度も低くなる。すなわち, この場合には固化体物性も低劣である。

一方, 固化体物性の最も優れた処理条件では発熱温度も最も高い温度となり, 重合進着度が最大であることが判明した。また, 最適固化処理条件よりも速い硬化条件(過剰量の触媒添加時)では, 急激な重合反応となり固化体物性も低下する。このとき, 熱放散が少ないにもかかわらず, 固化体の最高発熱温度はいずれの場合にも最適固化体より低く, 重合進着度が低いことがわかる。

以上のように, 固化体物性の面からも最適となる硬化時間が存在し, ゲル化時間 15 分~50 分の範囲で, 優れた固化体物性が得られることが判明した。このゲル化時間の値は実際のプロセスにおいても最適なものと評価される。

4. 100ℓドラムサイズ固化処理基礎試験

小規模試験の結果に基づき，スケールアップ試験を行ない，実ドラムの固化体製作時に必要なデータを採取するとともに，得られた固化体の基本物性を把握し，不飽和ポリエステル樹脂による最適固化処理条件について検討した。

(1) TBP／樹脂系の容量比

40／60，50／50，60／40

(2) 固化処理条件

a. 樹脂：エスター R-280

b. 触媒系：開始剤 (MEKPO)／促進剤 (ナフテン酸 Co)／促進助剤 (EP440)
= 2／1／1 wt % 添加

c. 試験体サイズ：100ℓ

d. 回収 TBP 溶液の組成：

TBP	86 wt %
n-ドデカン	9 wt %
水	5 wt %

(3) 試験項目および方法

写真 4-1，2 に示す大型プロペラ攪拌機により，インドラム方式で固化体を下記手順で製作し，以下の項目を実施した。

- (i) 100ℓドラム缶に不飽和ポリエステル樹脂を充填
- (ii) 開始剤添加攪拌 (攪拌回転数 100 rpm 2分)
- (iii) 模擬回収 TBP 攪拌 (")
- (iv) 促進剤添加攪拌 (")
- (v) 促進助剤添加攪拌 (")

以下の項目を実施した。

- a. 常温放置後の固化体の観察 (外観，切断面)
- b. 固化体内の温度分布，内部温度の経時変化

大型プロペラ攪拌機により混合した TBP／樹脂系の混合物を，内部

および外部に熱電対を設置した100ℓドラム缶(写真4-3~5参照)に移し内部温度の経時変化を測定した。測定点を図4-1に示した。

c. 固化体の硬度分布の測定

a項で製作, 切断した固化体について, 図4-2に示す各部の硬度をShore式D型デュロメーター硬さ試験機にて測定した。

(2.(3)②b項参照)

d. 固化体表面硬度の経時変化の測定

a項で製作した固化体の上面部における硬度をc項の方法により適宜測定した。

e. 重合度測定: 残留スチレン量測定

a項で製作, 切断した固化体の各部(図4-2参照)から試料を採取し, 2.(3)d項に示した方法により, 残留スチレン濃度を測定した。

f. 攪拌羽根の汚れ状況の評価

写真4-1, 2に示す攪拌機により, TBP/樹脂系混合物を攪拌した後, 攪拌羽根を引き上げ, 混合物付着量の経時変化を測定した。

g. 最適固化体についての諸物性の測定

a~f項の検討により得られた最適固化体より, 所定の試料を切出し, 下記の物性を測定した。

① 比重

IAEAサイズ(45mm ϕ ×44mm^H)固化体を図4-3に示す各部より切出し, JIS K 7112に従い, 水中置換法により比重を測定した。

② 衝撃強度

図3.4-1に示す形状の試験片を①と同様に100ℓ固化体各部(図4-3)から切出し, アイゾット衝撃値を測定した。

③ 吸水率

100ℓ固化体中心部より切出したIAEAサイズの固化体を750mlイオン交換水(25℃)に浸漬し, 重量変化ならびに体積変化を測定した。浸漬水の交換は行なわなかった。

④ 浸出性

③と同様に切出した IAEA サイズ固化体を 750 ml イオン交換水 (25℃) に浸漬し、浸漬水を適宜サンプリングし、TBP 濃度を測定した。分析はガスクロマトグラフにより行ない、毎回のサンプリング後、浸漬水を新しいイオン交換水と取換えた。

⑤ 固化体の示差熱分析

空気雰囲気中、N₂ 雰囲気中の両方の場合について示差熱分析を行った。

(4) 実験結果および検討・評価

a. 常温放置後の固化体の観察 (外観, 切断面)

写真 4-6, 7 に示すように、TBP/樹脂系容量比 40/60 の固化体では固化体全体に及んでクラックが発生した。このクラックには方向性がなく、切断は不可能であった。したがって、容量比 40/60 の固化体に対しては、切断後の諸物性の測定を行なうことができなかった。クラックの原因としては、樹脂量が多いため発熱が急激になった (次頁 b 参照) ためと考えられる。

他の容量比 50/50, 60/40 の固化体については、写真 4-8 ~ 11 に見るように、良好な外観および切断面を呈している。

b. 固化体内の温度分布, 内部温度の経時変化

① 固化体内の温度分布

図 4-1 に示した測温点のうち③,④,⑤の点を結ぶ直線 (中心線) 上の温度分布を各 TBP 混入量ごとに図 4-4 ~ 6 に示した。いずれの固化体においても温度上昇時において均一な発熱が観察された。すなわち重合反応は固化体内の各部において均一に進着しているといえる。また、中心部における温度勾配が平坦であることから、固化体中心部ではほぼ完全な断熱状態で発熱が起きていることがわかる。

温度の降下は周辺部から始まり、後を追う形で中心部の温度は降下する。

② 固化体内部温度の経時変化

各 TBP/樹脂系容量比の固化体について内部温度の経時変化を図 4-7~9 に示す。TBP 混入量が少ない程、発熱温度曲線の立ち上がりは急勾配となり、TBP/樹脂系の容量比 = 40/60 では著しく急激な発熱を呈している(図 4-7)。図 4-7~9 に示されるように、中心部分に近いほど(測温点③,④)発熱のピークは長く持続する。このことから、中心部分における断熱状態を確認することができるが、最高発熱温度が低い部分ほど発熱のピークは短時間側に位置し、急速な温度降下を見せる。その結果、固化開始後 10~20 時間経過時においては、固化体内部での温度分布は最大 100℃ 程度の温度差が存在することになる。

固化体各部の温度降下速度は TBP 混入量によってあまり変化しないことが図 4-7~9 からわかるが、図 4-7 より、固化体の中心部の温度が室温程度まで下がるには 5 日程度の放置が必要であるといえる。

c. 固化体の硬度分布の測定

3 種類の TBP 混入量の固化体について硬度分布の測定結果を表 4-1~3 および図 4-10 に示す。TBP/樹脂 = 40/60 の固化体については a 項で述べたように、切断が不可能(クラック発生のため)であり、断面部における硬度を測定することはできなかった。

TBP 混入量の増大に伴い固化体各部の平均硬度は減少するが、各固化体においてはほぼ一様な硬度分布となっており、混合状態の均一性、重合反応の進着度の均一性が確認される。

d. 固化体表面硬度の経時変化

表 4-4 および図 4-11 に測定結果を示す。これらの結果より、固化体の表面硬度は非常に徐々にではあるが、時間の経過に伴い増加しているが、その傾向は硬度の低い固化体でやや強いようである。発熱終了後において、固化体中に極めて微量残存している重合不完全部分の重合が、非常に遅い反応速度をもって進行することが原因として考

えられる。

e. 重合度測定：残留スチレン濃度測定

測定結果を図4-12に示す。

TBP/樹脂系容量比に依らず，固化体各部において残留スチレン濃度は0.03%以下であった。この値は(3)項で述べた測定法の検出限界値にはほぼ等しい値であり，極めて低い濃度であると評価される。したがって各固化体はほぼ完全な重合度を持つものと思われる。

f. 攪拌羽根の汚れ状況の評価

攪拌羽根に付着している混合物量の経時変化を表4-5に，攪拌羽根から落下する混合物零量の経時変化を表4-6にそれぞれ示す。またこれらの付着量，落下量の経時変化を図4-13に，TBP/樹脂系容量比別の攪拌羽根の汚れ状況の比較を図4-14に示す。

以上の結果から，攪拌羽根へのTBP/樹脂混合物の付着量は粘度が最も高いTBP/樹脂容量比 = 40/60 で最も大きくなるが，引き上げ直後の付着量で111.4 gであり，これは全混合物の約1%にすぎない。また落下する零の量であるが，最初に付着した量の30~40%程度が1分以内に落下する。

攪拌羽根の汚れの点からは，羽根に付着するTBP/樹脂混合物の量が最も少ないTBP/樹脂容量比 = 60/40 の処理条件が実際のプロセスにとっては有利である。

ただし，TBP/樹脂系の容量比が50/50の場合にも，攪拌羽根引き上げ後3分~5分の間の2分間に落下する混合物零の量は7.1 gであり(表4-6参照)，これはドラム缶1本あたりの全混合物量の0.007%程度であり，また1分間当りの落下量はわずかに3.5 gである。また，図4-14に示したように，引き上げ後5分後において羽根に付着している混合物量は，TBP/樹脂系容量比が50/50の場合と60/40の場合とでほとんど差はなくなっている。

g. 最適固化体の比重，衝撃強度，吸水率，浸出性の測定および示差熱分析

a~f項での検討からTBP/樹脂系容量比50/50の固化体を最適

固化体と決定（次頁(5)で後述）し，以下に述べる測定，検討を行なった。

① 比重

比重の測定結果を表 4-7 に示す。100ℓ 固化体の上部，中央部，下部（図 4-3 参照）から切出した各サンプルについて差は全くなく，それぞれ比重は 1.11 と得られた。3.2 節で測定した 200 ml サイズ固化体の比重は 1.12（表 3.3-1 参照）であり，データの合致は良い。

② 衝撃強度

比重と同様に，100ℓ 固化体の上，中，下各部より切出した試料のアイゾット衝撃値を表 4-8 に示した。各部の平均値を見ると固化体下部が最も大きな衝撃値となっているが，各部それぞれ 4 個の試料についてバラツキがあり，上，中，下での平均値の差は，標本偏差の中に含まれている。すなわち，固化体中における衝撃強度の分布はほぼ均一であると考えられる。この各サンプル間の衝撃強度測定値のバラツキは，切出しの際に生じた試験片の疲労等もその原因として考えられる。

100ℓ 固化体各部におけるアイゾット衝撃値の全平均値は $0.865 \text{ kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ であり（表 4-8 参照），3.4 節で測定した値 $0.835 \text{ kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ （表 3.4-1 参照）にくらべ約 4% 程大きい。これはスモールサイズでの固化体製作が常温硬化（固化体サイズが小さいため，発熱量が少） -70°C ，5 時間の後硬化という手法を取ったのに対し，100ℓ サイズの固化体では重合硬化と加熱（自己発熱）が同時に進行したことによる差と考えられる。この点において 4% の誤差は十分小さい値であり，3 章で実施したスモールサイズでの物性測定が 100ℓ 実スケールの固化処理を十分に精度良く擬凝していたと評価される。

③ 吸水率

浸漬試験（吸水率の測定および浸出率の測定）用に 100ℓ 固化体から切出した固化体のスペックを表 4-9 に示す。

吸水率の測定結果を表 4-10 および図 4-15 に示す。本研究計画の日程的な制約もあり，現段階では 11 日間の浸漬にとどまっているが，

今後においても測定を続け、逐次結果を報告する予定である。得られた吸水率の結果であるが、重量、体積とも正の変化率となっており固化体の膨潤が起きていることがわかる。この変動傾向は3.4節で実施した小規模試験の結果と一致しているが、変化率の値は100ℓ固化体の場合の方が2倍程度大きい(図3.4-2参照)。この原因としては以下の説明が考えられる。すなわち、本試験において測定に供したサンプルは100ℓ固化体から切出した固化体塊を切削し成型・製作したものであり、表面において微小な凹凸が生じていたと考えられる。つまり、表面積がみかけの値に比べて大きかったため、吸水率が増加したと思われる。したがって、実表面積の測定が必要となるが、今後の課題としたい。

以上の点から、実際の吸水率の値としては、3.4節において測定した値が適切な値であると判断される。

④ 浸出性

結果の整理方法は3.4(3)c項と同様、TBPの浸出率、浸出比、拡散係数によりTBPの浸出性を評価した。

浸出率の測定値を表4-11および図4-16に、浸出比の測定値を表4-12および図4-17にそれぞれ示した。また図4-18のプロットより、固化体からのTBPの拡散係数は $2.28 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{d}$ と得られた。

前項③で述べた理由により、本項での浸出性の測定値はいずれも小規模試験の結果より大きく得られた。吸水率同様、浸出性の評価は、3.4節の結果をもとに行なうのが適切である。

また浸出率および浸出比の経時変化は、浸漬日数が短く、現在のデータでは長期的な傾向は不明であるが、今後測定を続行する予定である。

⑤ 示差熱分析

図4-19, 20にそれぞれ空気雰囲気中、N₂雰囲気中での示差熱分析結果を示した。また比較のため、回収TBP溶液を含まない、樹脂系のみから成る固化体の測定結果を図4-21に示した。各図において

横軸は本来時間を表わすが，昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 一定より，系の温度に換算して表わしてある。

図 4-19, 20 において， 200°C 付近および 260°C 付近での D T A 曲線の上昇はそれぞれ *n*-ドデカンおよび T B P の蒸発による測定試料の比熱減少によるものと思われる。これは，T B P 溶液を含まない固化体について測定した図 4-21 の D T A 曲線との比較により明らかである。

また，図 4-19~21 の全てにおいてみられる 350°C 付近のピークは固化体の燃焼によるものである。ここで着目すべき点は N_2 雰囲気中においても固化体の燃焼が起こるという点であり，これは，分子構造中の酸素の存在による燃焼と考えられる。ただしこの場合，固化体の完全燃焼に必要な酸素量は存在しないため，燃焼による発熱量も空気雰囲気中より少なく，したがって D T A 曲線においても小さなピークとなっている。

以上の結果より，固化体の熱燃点は 350°C と高温であり，*n*-ドデカンの蒸発が開始される 200°C 程度までは固化体の健全性は維持できる。

(5) 評 価

本章では，2 章および 3 章において小規模試験の結果より選定した最適固化処理条件に対して，T B P/樹脂系の容量比について 100ℓ ドラム缶サイズ固化体の物性面ならびにプロセス面，操作面より検討を行なった。

まず第 1 に，3 種類の T B P/樹脂系の容通比（ $40/60$ ， $50/50$ ， $60/40$ ）について，常温放置後の固化体の外観および切断面を観察した。容量比 $50/50$ ， $60/40$ の固化体については外観，切断面ともに良好であったが，T B P 混入量の最も少ない容量比 $40/60$ の固化体は全面的なクラックが発生し，固化処理不可能という結論が得られた。この原因は固化体内の温度分布の経時変化測定によって解明された。すなわち，樹脂含有量の過大により急激な発熱が起こり，相乗的に重合反応の急激化となったためである。また，それぞれの固化体の温度分布測定より重合反応の均一

な進着化が観察され、インドラム方式の混合により均一な固化体製作が行なわれることが判明した。

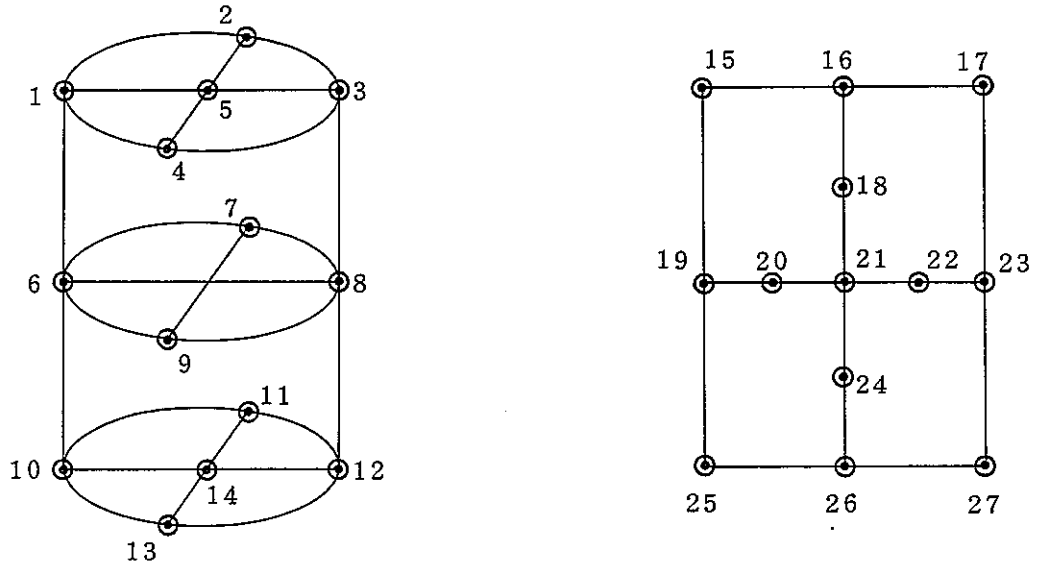
均一な性状を持つ固化体の製作は、固化処理プロセスに要求される重要な因子である。固化体の均一性については、硬度分布および残留スチレン濃度の分布を測定することにより実証された（TBP／樹脂系の容量比 50／50，60／40 の固化体）。

本章における主目的は、TBP／樹脂系の最適容量比を選定することにあるが、本章の測定では容量比 50／50，60／40 のいずれの場合にも良好な固化体を得られるという結果を得た。したがって、3章での小規模試験の検討結果を重視し、固化体物性が優れ、またゲル化時間が短いため、処理能力の大きなプロセスが可能となる 50／50 の容量比を最適容量比とした。

また、実際のプロセスの操作面からは攪拌羽根の汚れが問題となるが、この点においては TBP／樹脂系混合物の付着量が最も少ない 60／40 の容量比が有利であるといえる。ただし、容量比 50／50 の場合にも羽根への混合物付着量はドラム缶 1 本あたりの全混合物量の 1% 未満であり、3 分間の静置により残存付着量は半減し、この時点において羽根から落下する混合物零の量は 1 分間に 3.5 kg と微量である。また、3 分間静置後の羽根への残存付着量は容量比 50／50 と 60／40 ではほとんど差はない。このように、攪拌羽根の汚れが少ないのは、不飽和ポリエステル樹脂の粘性が低いことに帰因し、実プロセス操作面における利点である。すなわち TBP／樹脂系の容量比を 50／50 とした場合にも、プロセスの操作性は十分良好なものであるといえる。

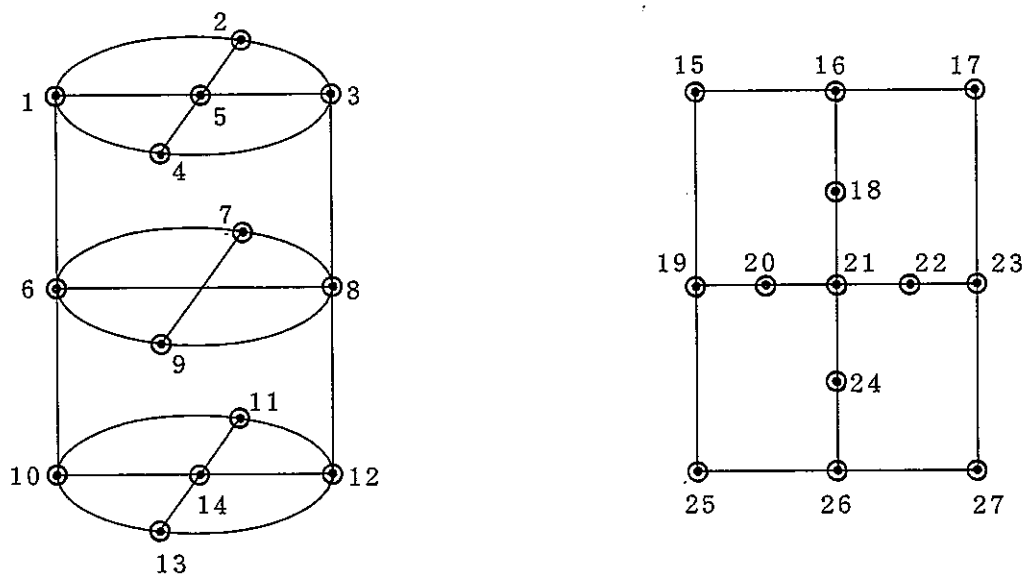
さらに、以上の検討により選定された TBP／樹脂系の最適容量比 50／50 の固化体について比重、衝撃強度、吸水率、浸出性の測定および示差熱分析を行なった。いずれの物性についても、現状における最良の結果が得られたと考えられるが、比重および衝撃強度の増大、吸水率、浸出性の改善等、今後の技術開発項目となろう。また、吸水率および浸出性の測定に関しては試料の表面形状（表面積）の取扱いといった新たな問題が提起された。示差熱分析の結果からは、不飽和ポリエステル樹脂固化体の高い（350℃）熱焼点を確認された。

表 4 - 1 固化体の硬度分布測定値 (T B P / 樹脂 = 40 / 60)



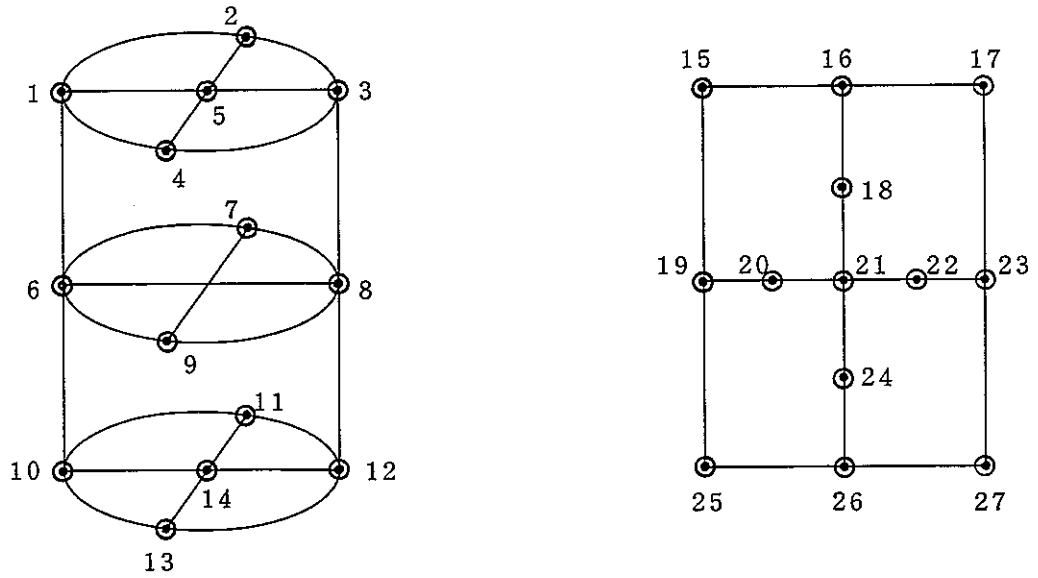
測定点	硬 度 (H _D D)					平均
	1	2	3	4	5	
1	54	54	56	57	54	55
2	53	57	57	56	58	56
3	61	62	59	62	53	59
4	55	51	51	48	50	51
5	61	63	59	60	62	61
6	69	69	69	67	68	68
7	68	67	67	68	68	68
8	69	69	68	69	67	68
9	69	68	67	68	68	68
10	64	60	64	67	64 ^o	64
11	66	64	63	59	63	63
12	66	65	66	67	62	65
13	67	69	68	67	68	68
14	67	67	69	67	71	69

表 4 - 2 固化体の硬度分布測定値 (TBP / 樹脂 = 50 / 50)



測定点	硬 度 (H _D D)						測定点	硬 度 (H _D D)					
	1	2	3	4	5	平均		1	2	3	4	5	平均
1	52	52	53	54	52	53	15	52	51	54	51	53	52
2	48	51	47	51	49	49	16	54	53	55	53	54	54
3	49	51	50	48	52	50	17	55	55	55	53	55	55
4	50	50	51	53	53	51	18	50	53	49	49	47	50
5	52	49	52	53	50	51	19	55	53	52	52	52	53
6	53	54	57	55	57	55	20	51	53	53	52	53	52
7	54	56	57	55	56	56	21	51	52	52	53	51	52
8	55	56	57	55	55	56	22	51	50	49	51	53	51
9	56	57	55	54	56	56	23	54	54	54	53	52	53
10	52	54	52	54	53	53	24	52	52	52	52	52	52
11	51	54	51	55	48	52	25	52	53	56	54	55	54
12	55	52	55	53	53	54	26	53	52	54	53	54	53
13	48	54	51	54	55	52	27	52	53	55	53	51	53
14	63	62	65	67	62	64	X						

表 4 - 3 固化体の硬度分布測定値 (T B P / 樹脂 = 60 / 40)



測定点	硬 度 (H _D D)						測定点	硬 度 (H _D D)					
	1	2	3	4	5	平均		1	2	3	4	5	平均
1	35	34	35	37	34	35	15	37	39	40	38	38	38
2	36	36	34	35	35	35	16	37	37	39	36	36	37
3	34	36	34	35	34	35	17	37	39	36	40	39	38
4	36	33	37	32	32	34	18	37	39	39	40	40	39
5	35	31	33	35	34	34	19	39	36	38	39	38	38
6	35	37	36	37	37	36	20	38	40	40	40	38	39
7	36	37	36	37	38	37	21	38	38	39	39	39	39
8	35	38	38	37	37	37	22	38	38	39	40	38	39
9	34	34	35	35	37	35	23	41	41	42	42	40	41
10	39	40	42	41	40	40	24	39	38	38	39	39	39
11	40	41	41	41	41	41	25	39	39	38	38	39	39
12	40	41	37	41	39	40	26	39	37	40	40	35	38
13	40	39	40	41	41	40	27	38	39	38	37	39	38
14	42	40	43	43	42	42	X						

表 4-4 固化体表面硬度の経時変化の測定結果

TBP/ 容量比 経過 日数 (日)	60 / 40	50 / 50	40 / 60
1	33	47	55
2	33	47	55
7	35	48	56

表 4-5 攪拌羽根に付着している混合物量の経時変化

攪拌羽根 引上げ後の 経過時間 (分)	混合物 (TBP / 樹脂) 付着量 (g)		
	TBP/樹脂 = 40/60	50/50	60/40
0	111.4 (100%)	82.5 (100%)	60.8 (100%)
1	69.2 (62.1%)	55.6 (67.4%)	44.0 (72.4%)
3	52.0 (46.7%)	41.0 (49.7%)	35.0 (57.6%)
5	45.8 (41.1%)	33.9 (41.1%)	31.3 (51.5%)

() 内は引上げ直後の付着量に対する残存付着量の割合 (%) を示す。

表 4-6 攪拌羽根から落下する混合物量の量の経時変化

攪拌羽根 引上げ後の 経過時間 (分)	混合物 (TBP / 樹脂) 量の累積落下量 (g)		
	TBP/樹脂 = 40/60	50/50	60/40
1	42.2 (37.9%)	26.9 (32.6%)	16.8 (27.6%)
3	59.4 (53.3%)	41.5 (50.3%)	25.8 (42.4%)
5	65.6 (58.9%)	48.6 (58.9%)	29.5 (48.5%)
引上げ直後 の付着量	111.4 (100%)	82.5 (100%)	60.8 (100%)

() 内は引上げ直後の付着量に対する累積落下量の割合 (%) を示す。

表 4 - 7 100ℓ 固化体各部の比重測定値

100ℓ 固化体からの切出し部位	No. 1	No. 2	No. 3	平均
上 部	1.1 1	1.1 1	1.1 1	1.1 1
中央部	1.1 1	1.1 1	1.1 1	1.1 1
下 部	1.1 1	1.1 1	1.1 1	1.1 1

表 4 - 8 100ℓ 固化体各部のアイゾット衝撃値

(単位 kg・cm/cm)

100ℓ 固化体からの切出し部位	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	平均
上 部	0.8 3 5	0.9 4 5	0.8 3 5	0.7 3 2	0.8 3 7
中央部	0.8 3 5	0.9 4 5	0.7 3 2	0.7 3 2	0.8 1 1
下 部	1.0 5 5	0.9 4 5	1.0 5 5	0.7 3 2	0.9 4 7
				全平均	0.8 6 5

表 4 - 9 浸漬試験用に 100ℓ 固化体から切出した固化体のスペック

重量 (g)	体積 (cm ³)	表面積 (cm ²)	初期 TBP 含有量 (g)
75.5	68.1	92.2	29.0

表 4 - 10 吸水率測定結果

浸漬日数	5 日	7 日	9 日	11 日
重量変化率 (%)	0.1	1.3	1.5	1.5
体積変化率 (%)	1.5	1.3	1.5	1.6

表 4 - 11 浸出率測定値

浸漬日数	1 日	3 日	5 日	7 日
経過日数	0.5 日	2 日	4 日	6 日
各サンプリング時に 溶出した TBP 量 (g)	0.079	0.102	0.120	0.124
浸出率 A (cm ³ /cm ² ・d)	2.01×10^{-3}	1.30×10^{-3}	1.53×10^{-3}	1.58×10^{-3}
浸出率 B (g/cm ² ・d)	2.23×10^{-3}	1.44×10^{-3}	1.69×10^{-3}	1.75×10^{-3}

表 4 - 12 浸出比測定値

浸漬日数	1 日	3 日	5 日	7 日
$\sqrt{\text{浸漬日数}}$	1	1.73	2.24	2.64
各サンプリング時まで に溶出した 全 TBP 量 (g)	0.079	0.181	0.301	0.425
浸出比 (%)	0.27	0.62	1.04	1.46

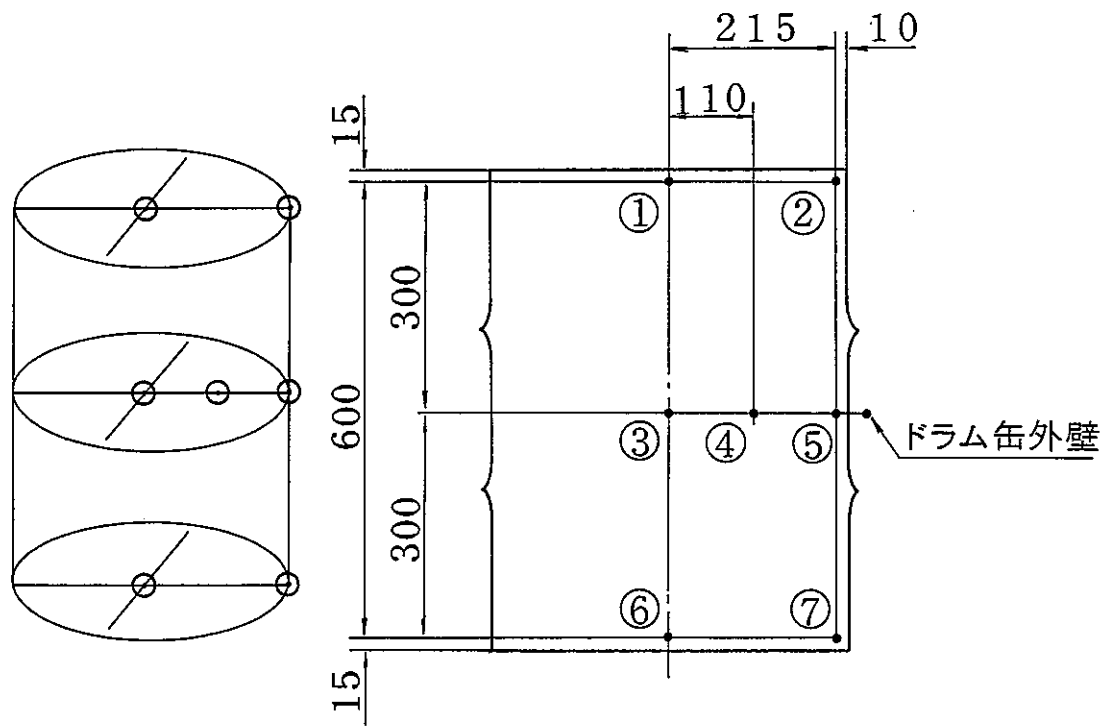


図 4-1 測 点

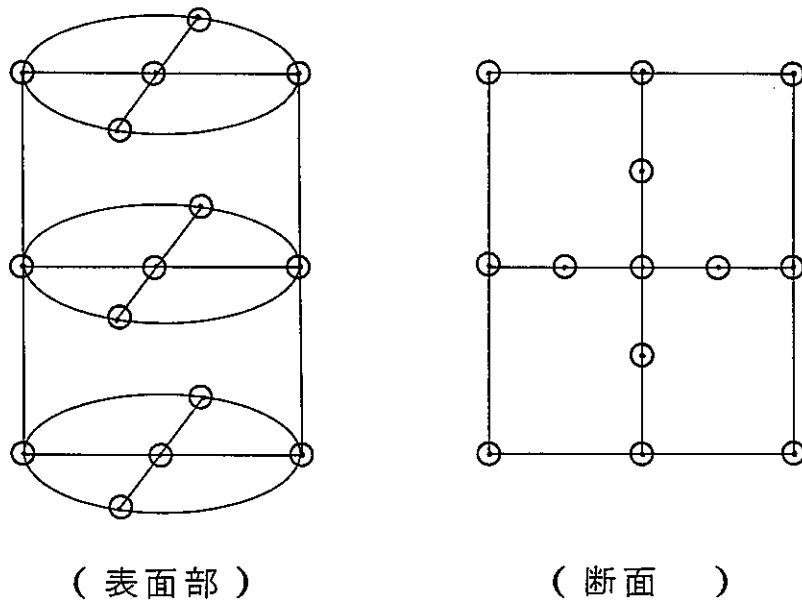


図 4-2 硬度分布，重合度測定点

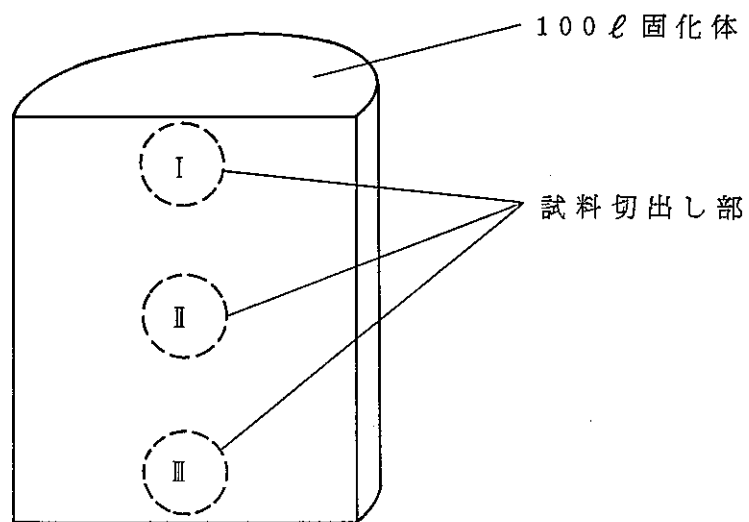


図 4 - 3 100ℓ 固化体からの比重，衝撃強度測定用試料切出し部位

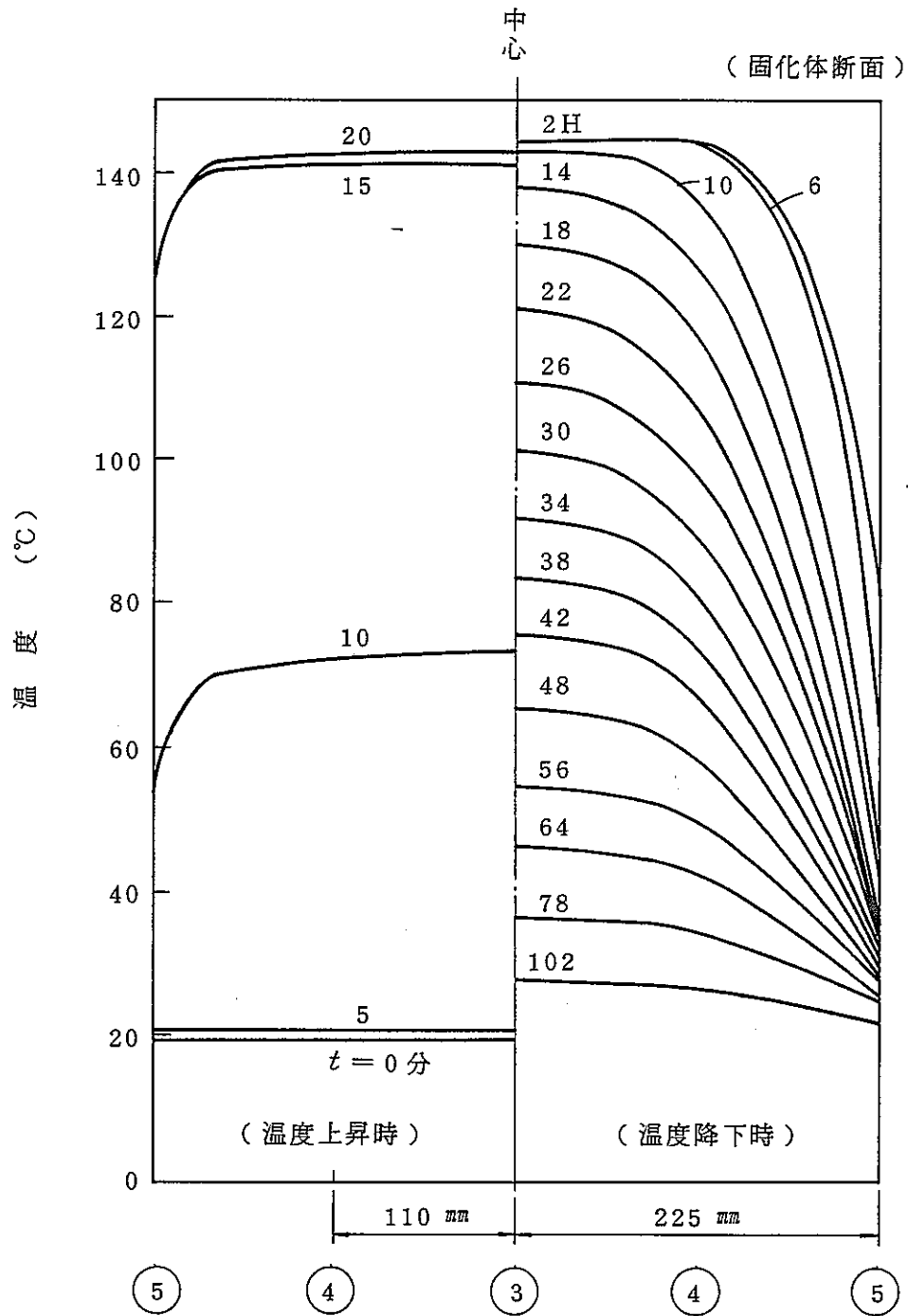


図 4 - 4 固化体内部の温度分布 (TBP/樹脂 = 40/60)

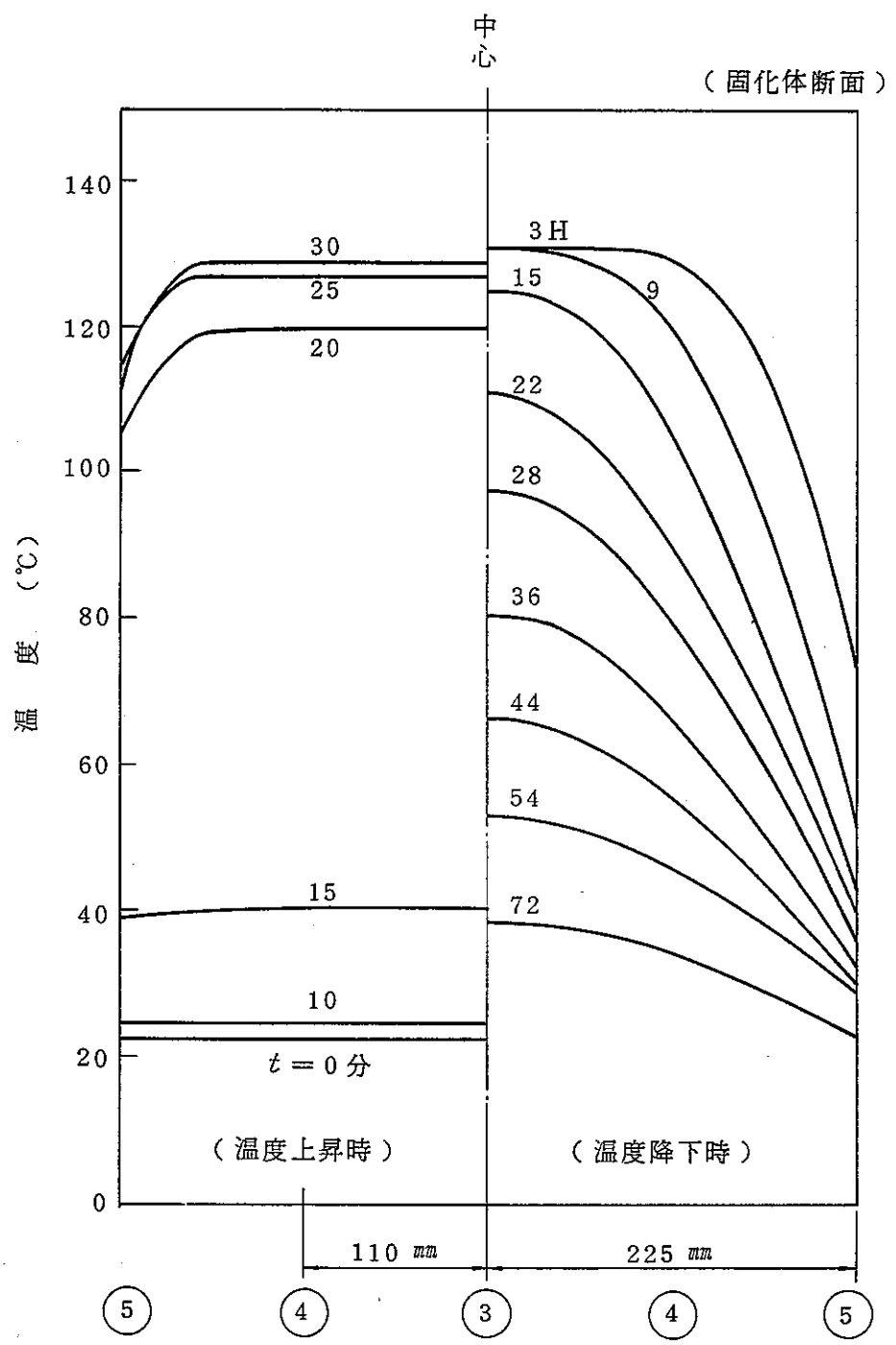


図 4 - 5 固化体内部の温度分布 (TBP/樹脂 = 50/50)

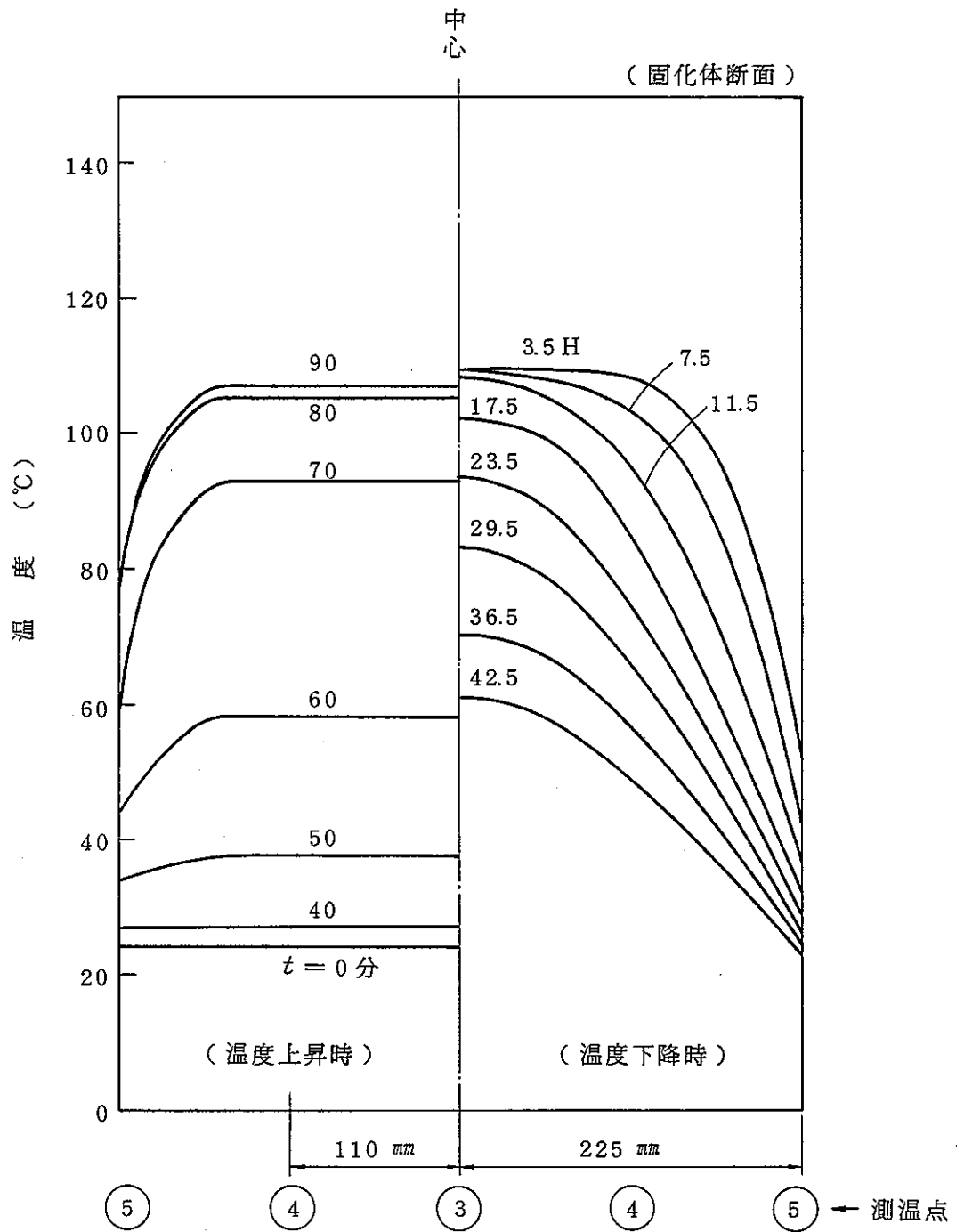


図 4 - 6 固化体内部の温度分布 (TBP/樹脂系 = 60/40)

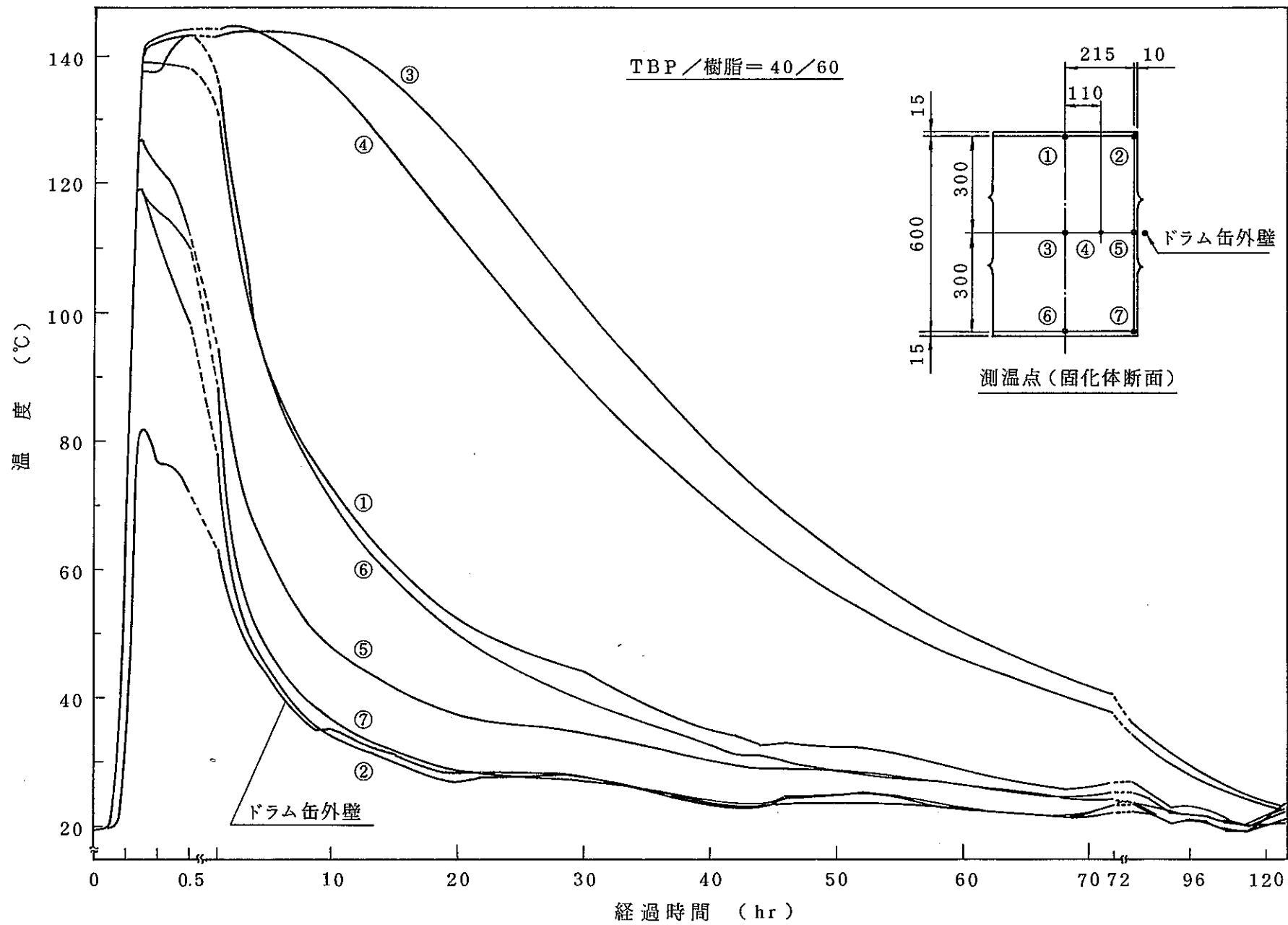


図 4 - 7 固化体各部温度の経時変化 (TBP / 樹脂系容量比 = 40 / 60)

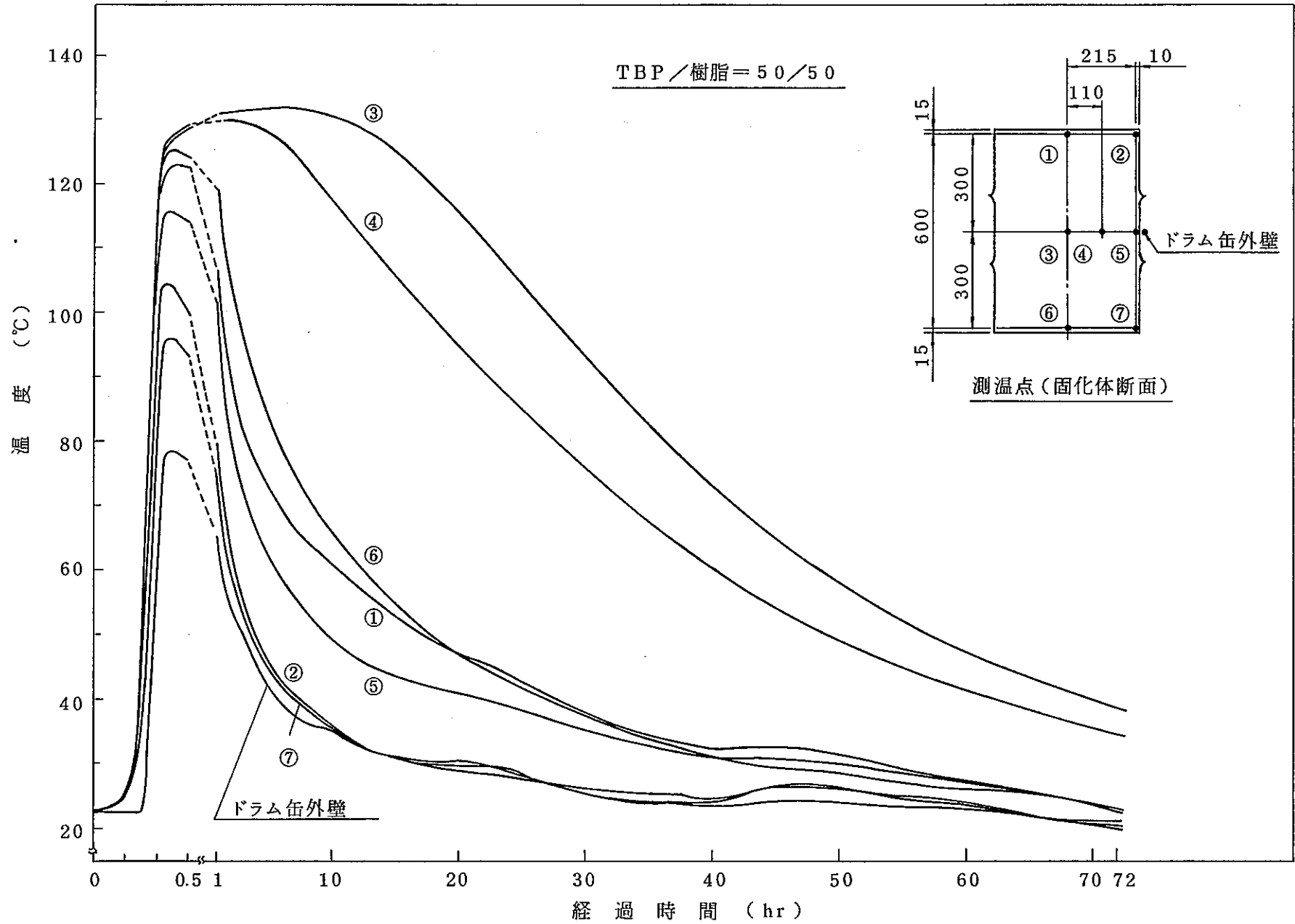


図 4 - 8 固化体各部温度の経時変化 (TBP / 樹脂系容量比 = 50 / 50)

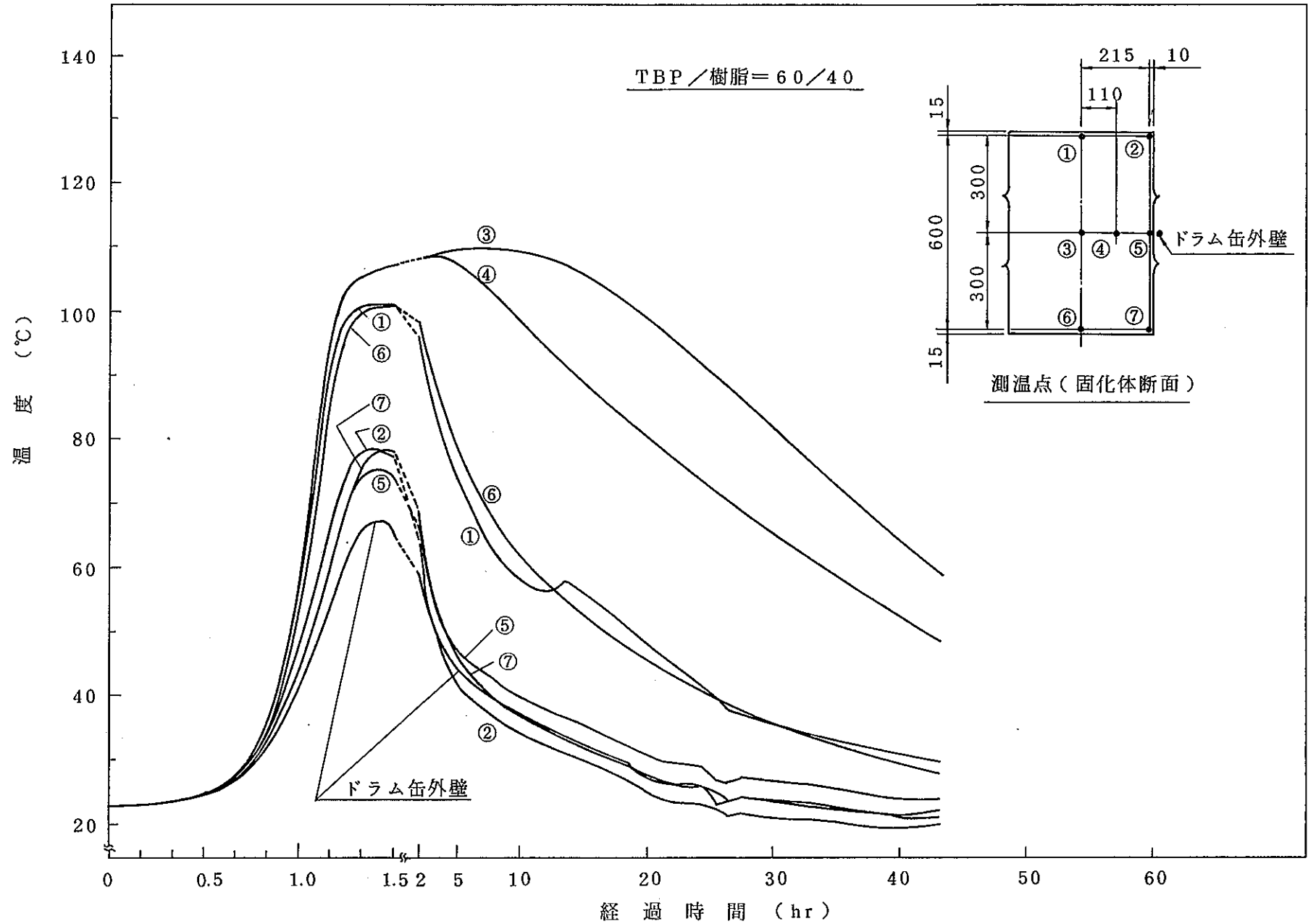
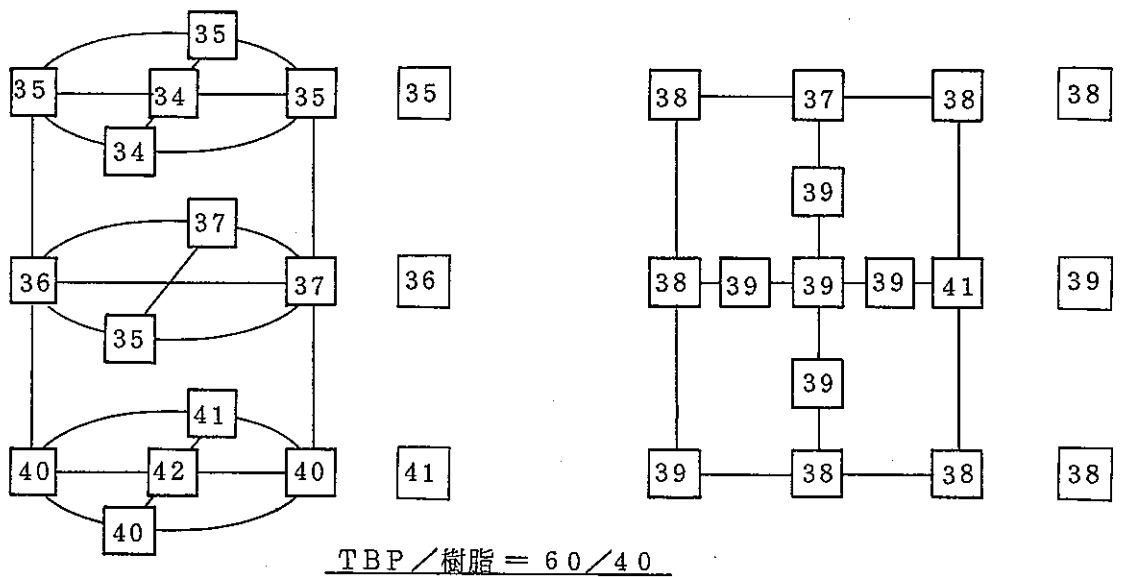
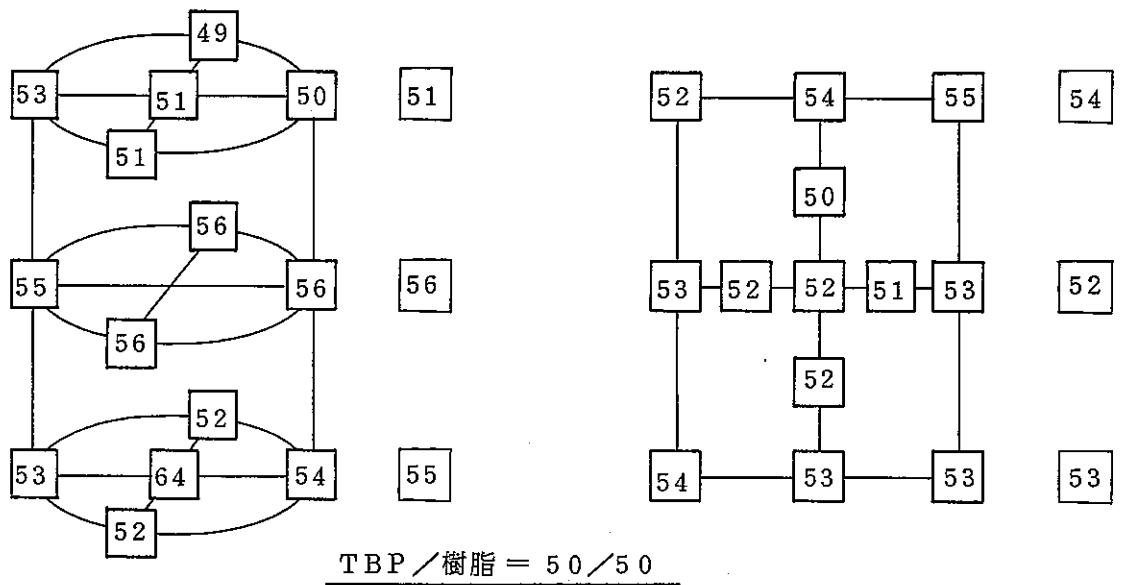
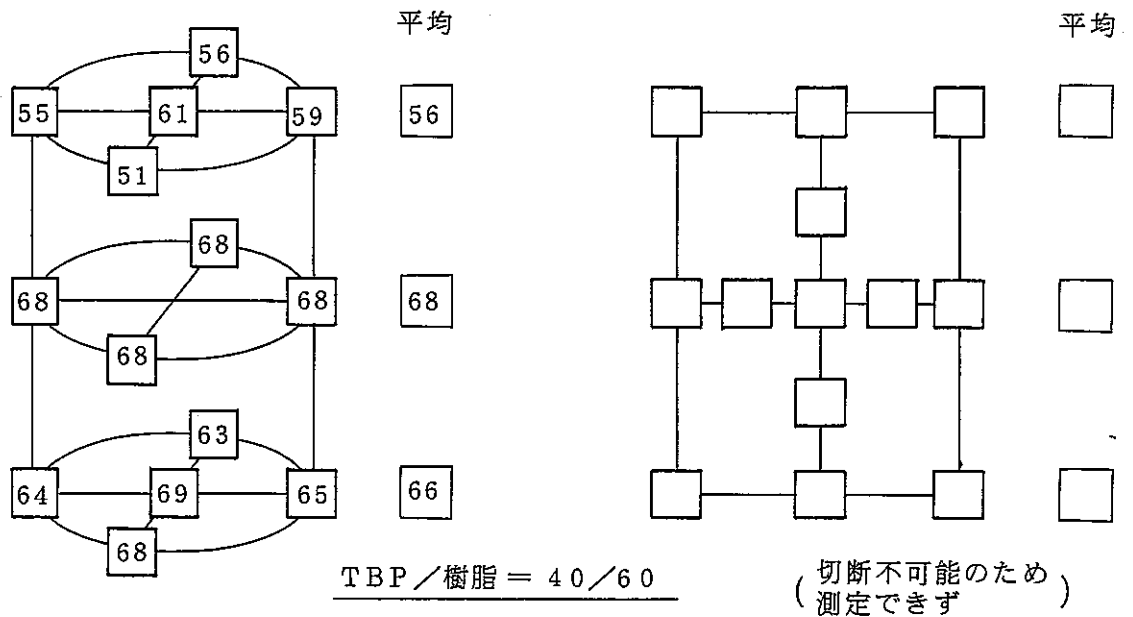


図 4 - 9 固化体各部温度の経時変化 (TBP / 樹脂系容量比 = 60 / 40)



(表面部)

(断面部)

図 4 - 10 各固化体の硬度分布 (100ℓサイズ)

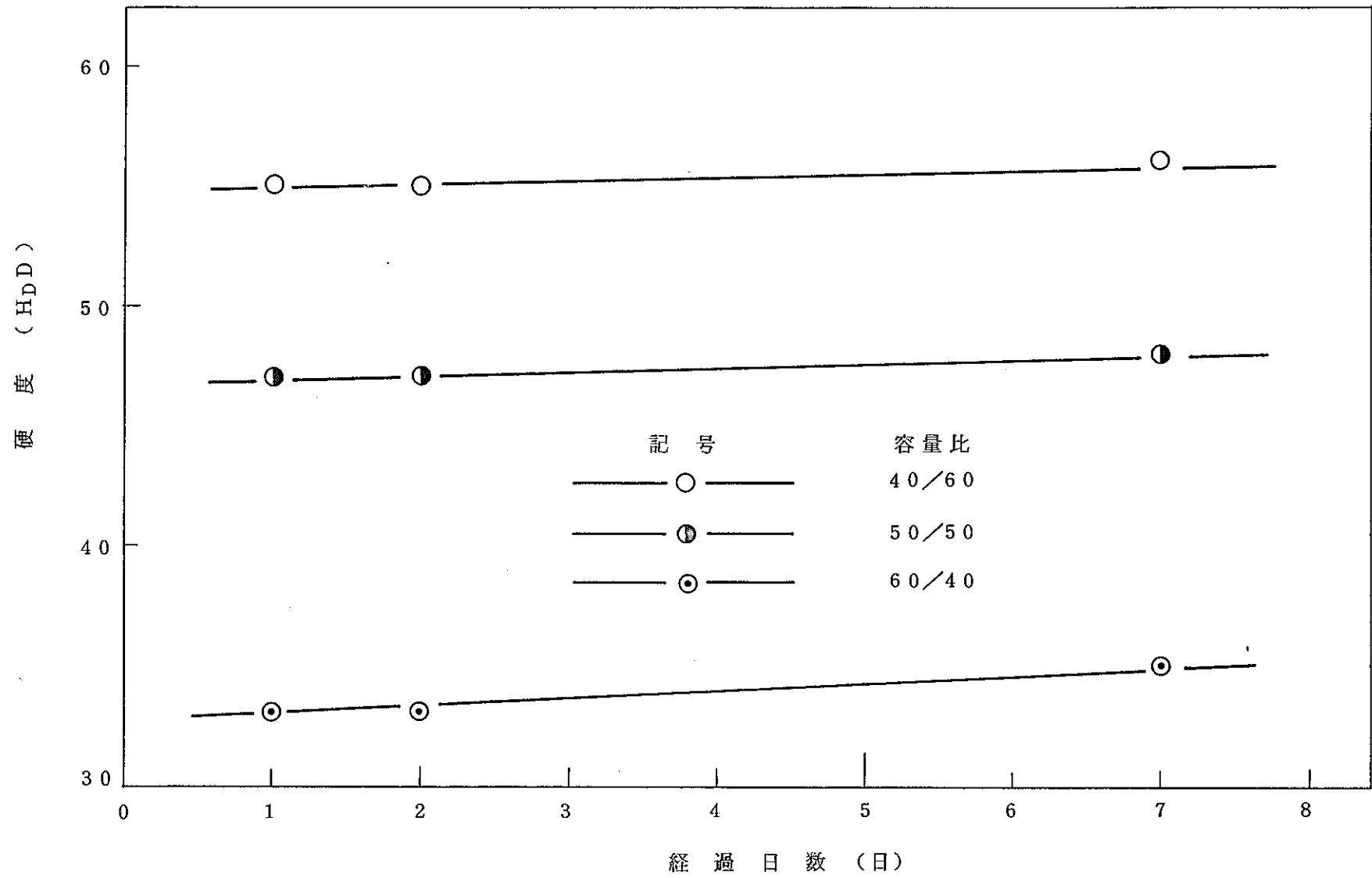
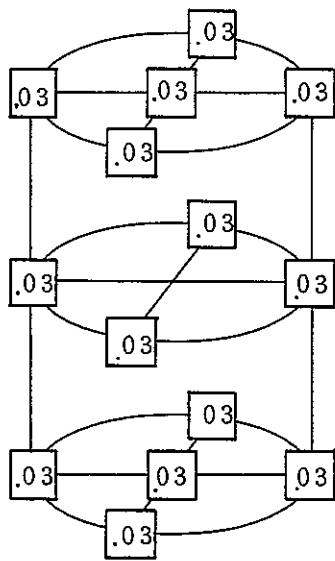
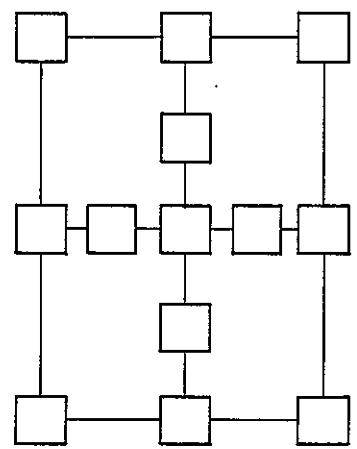


図 4 - 11 100ℓ 固化体表面硬度の経時変化

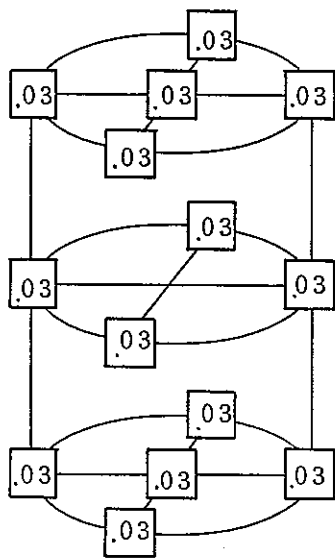
単位：%



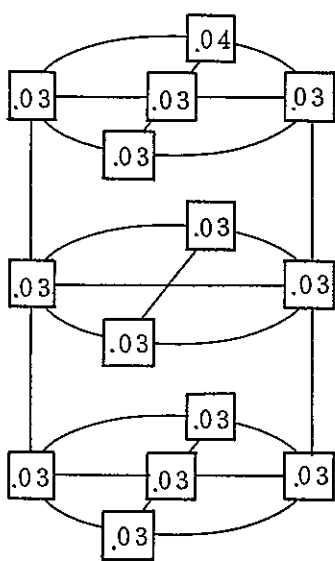
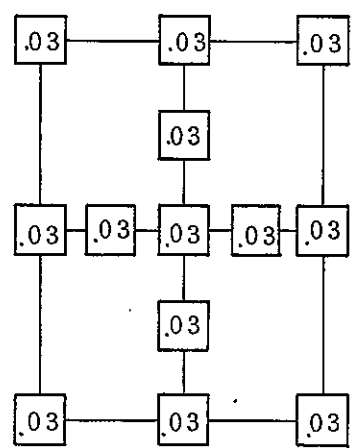
TBP / 樹脂 = 40 / 60



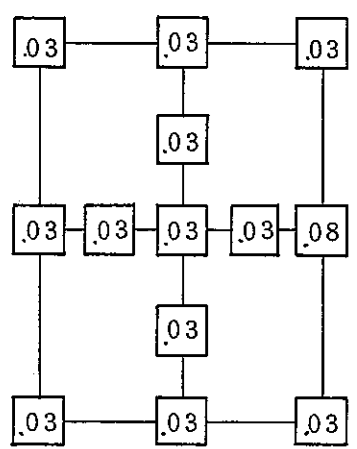
(切断不可能のため) 測定できず



TBP / 樹脂 = 50 / 50



TBP / 樹脂 = 60 / 40



(表面部)

(断面部)

図 4 - 12 各固化体の残留スチレン濃度 (100ℓサイズ)

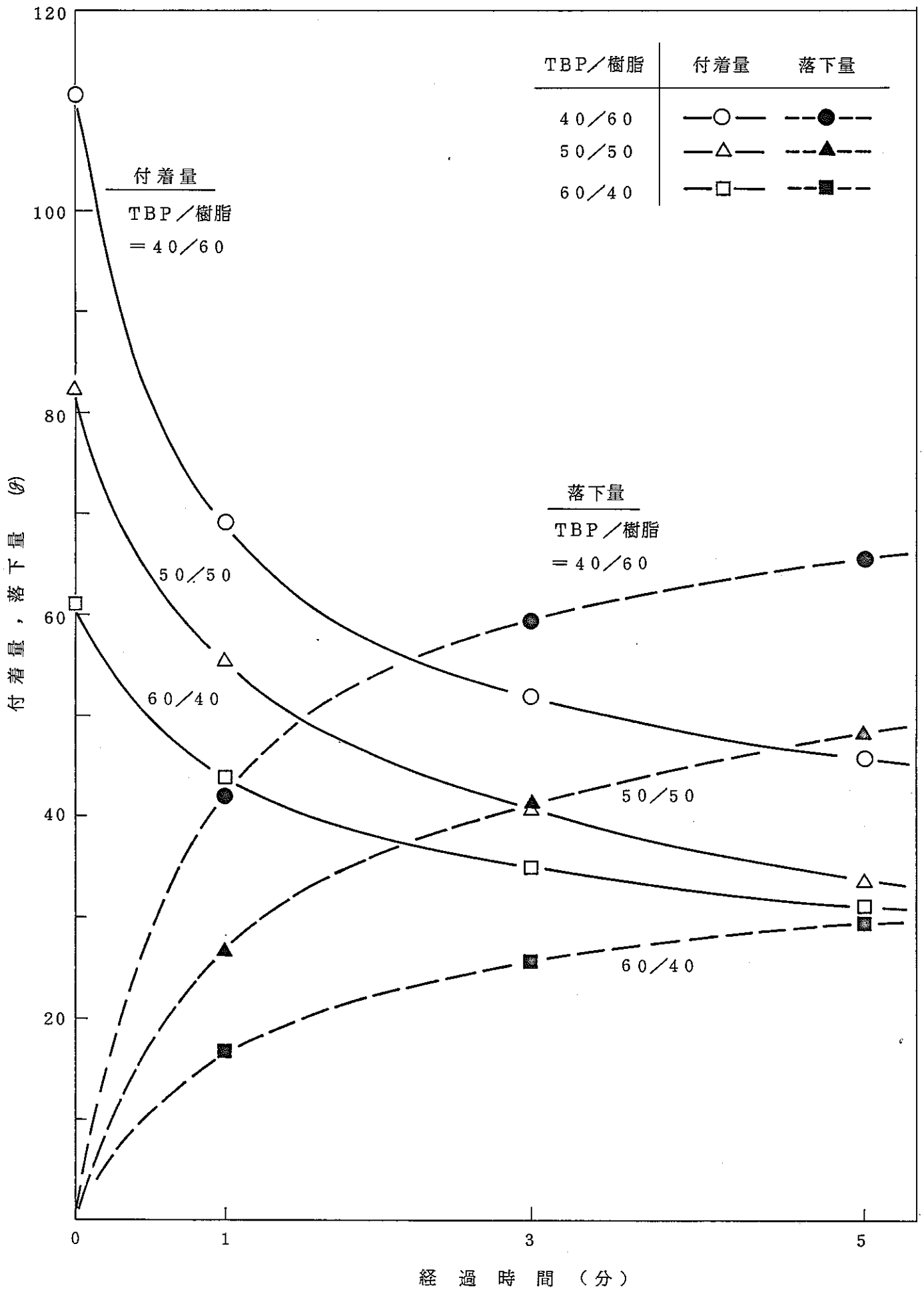


図 4 - 13 攪拌羽根の汚れ状況の経時変化

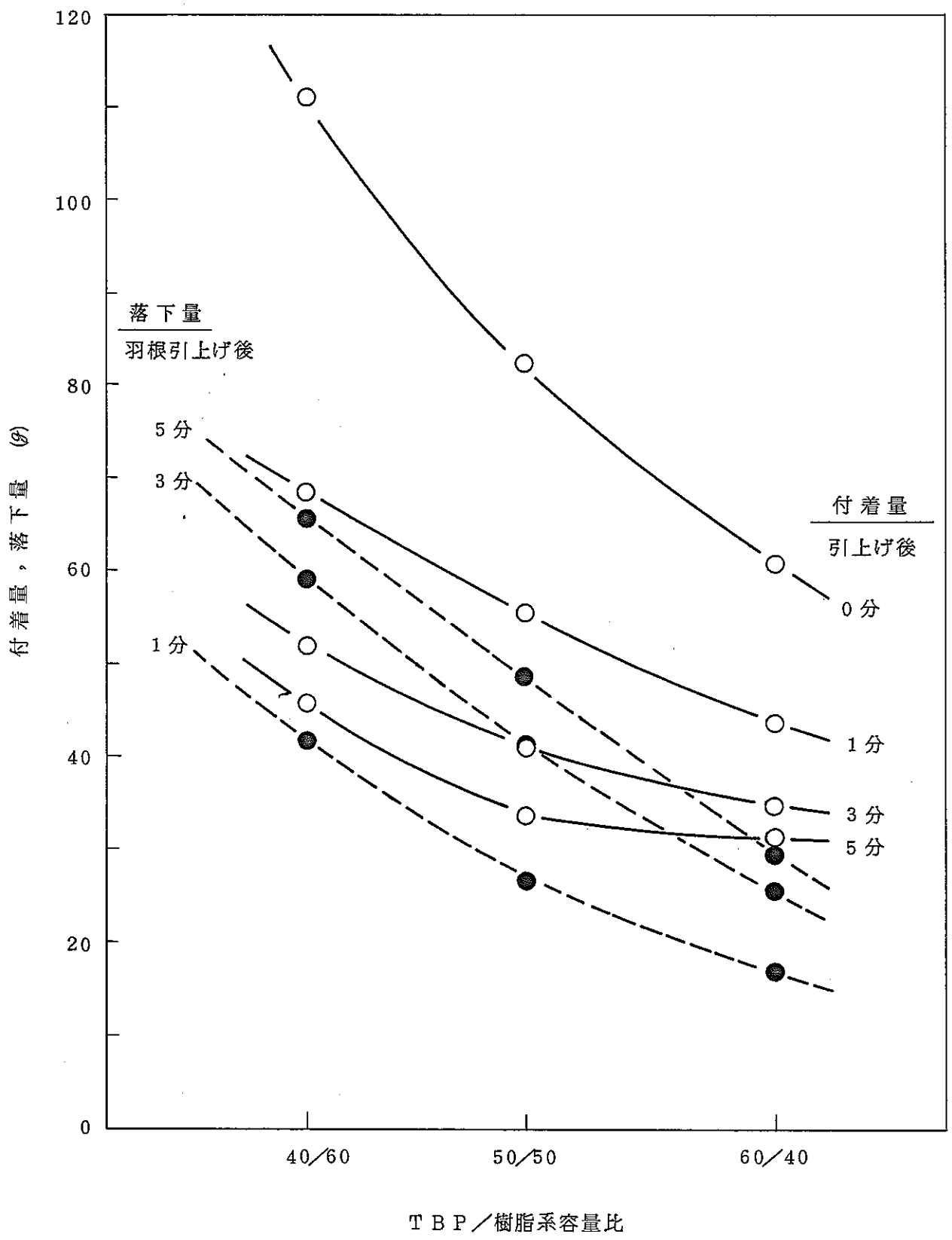


図 4 - 14 攪拌羽根の汚れに及ぼす TBP/樹脂系容量比の影響

TBP / 樹脂系容量比 = 50 / 50

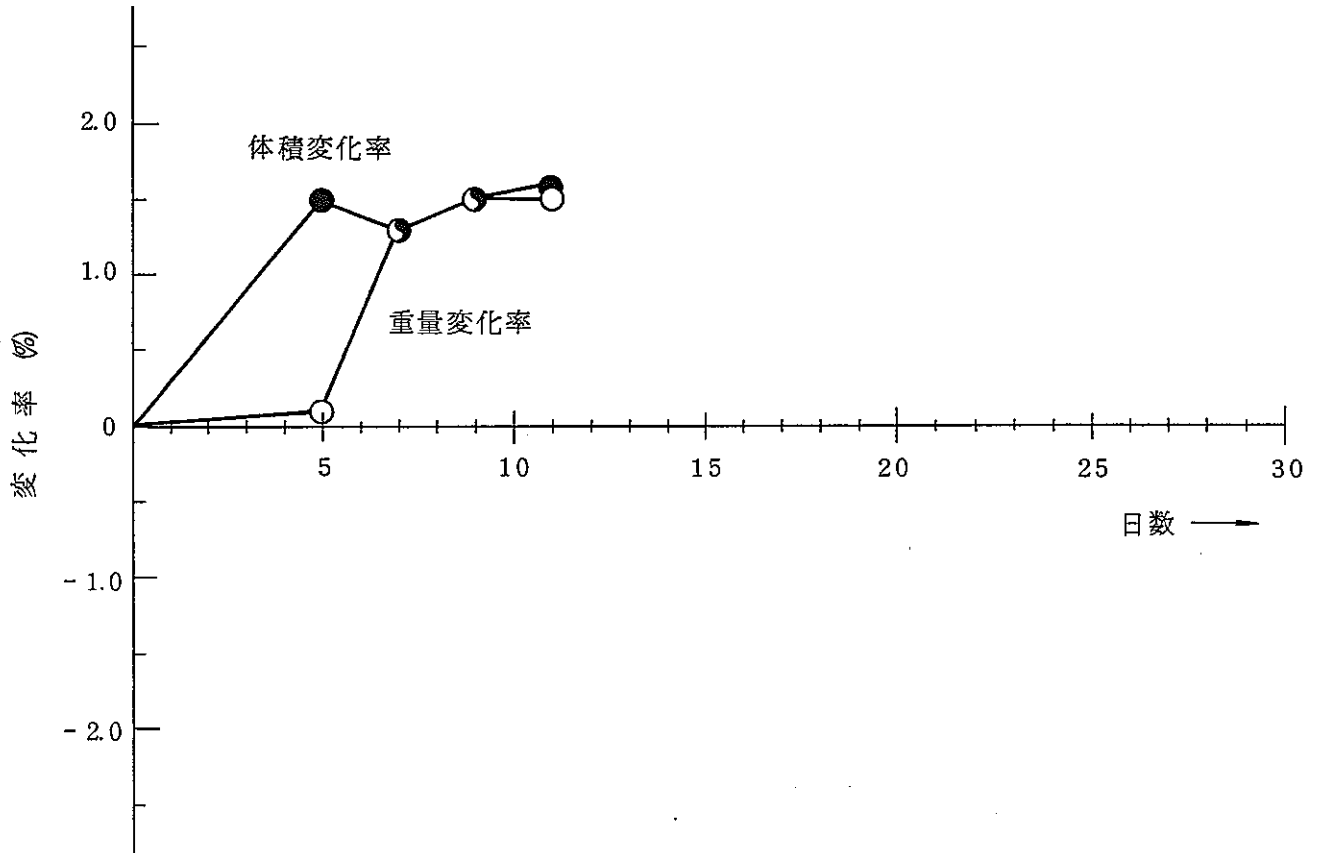


図 4 - 15 100 ℓ 固化体から切出した固化体の吸水率の測定
(重量変化率および体積変化率)

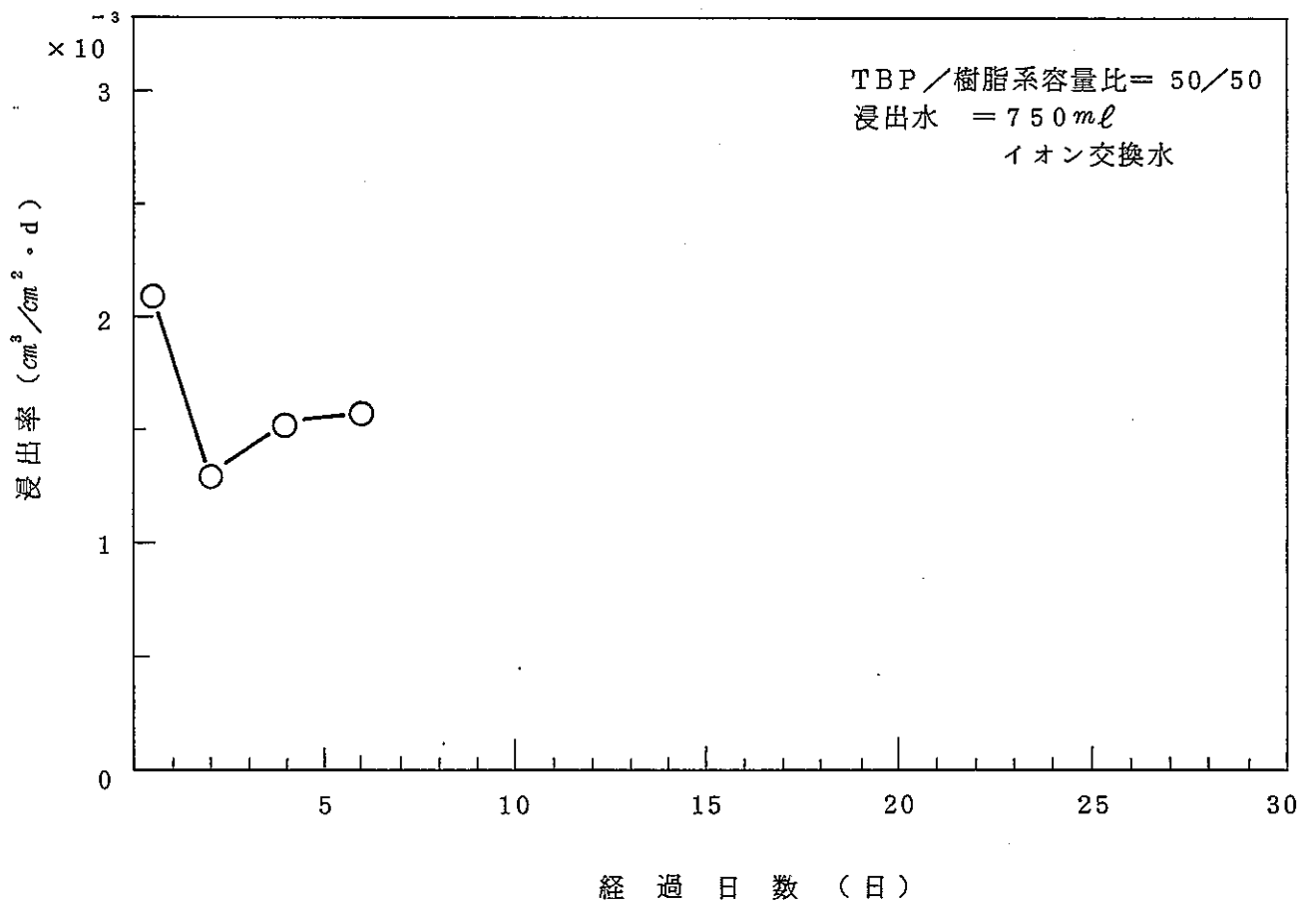


図 4 - 16 100ℓ 固化体から切出した固化体の TBP 浸出率

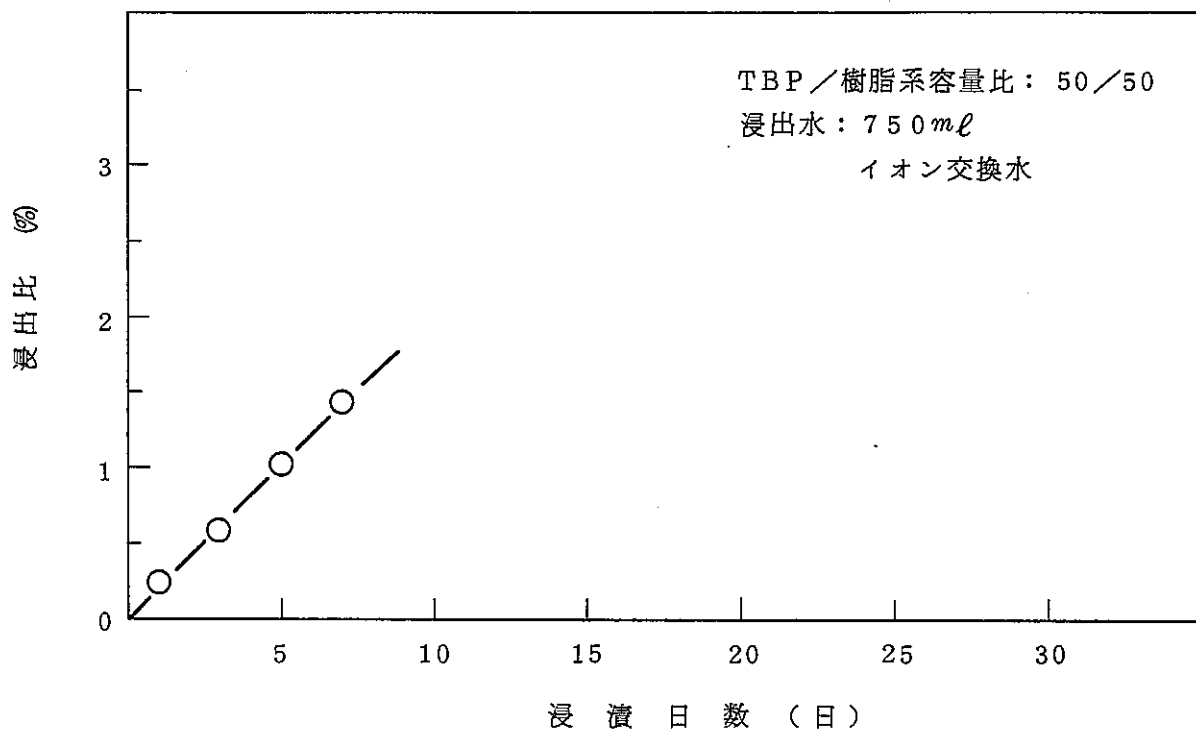


図 4-17 100ℓ 固化体から切出した固化体の TBP 浸出比

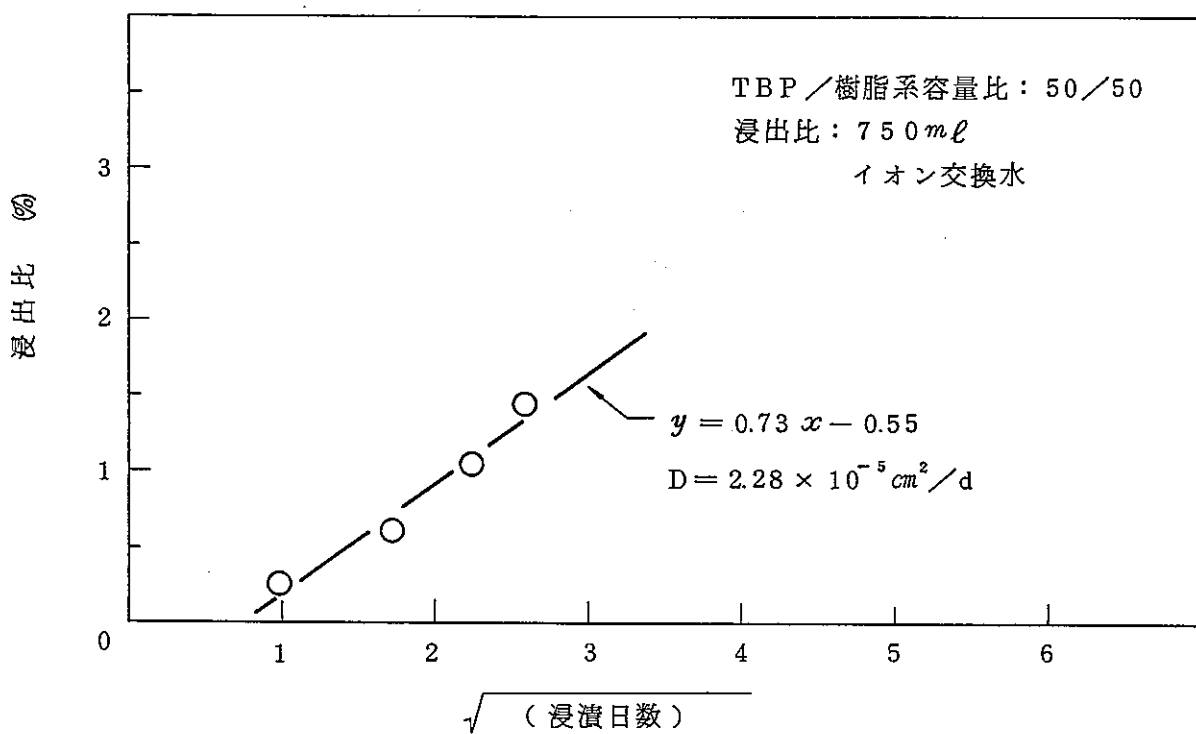


図 4-18 拡散係数算出のためのプロット (100ℓ 固化体から切出した固化体)

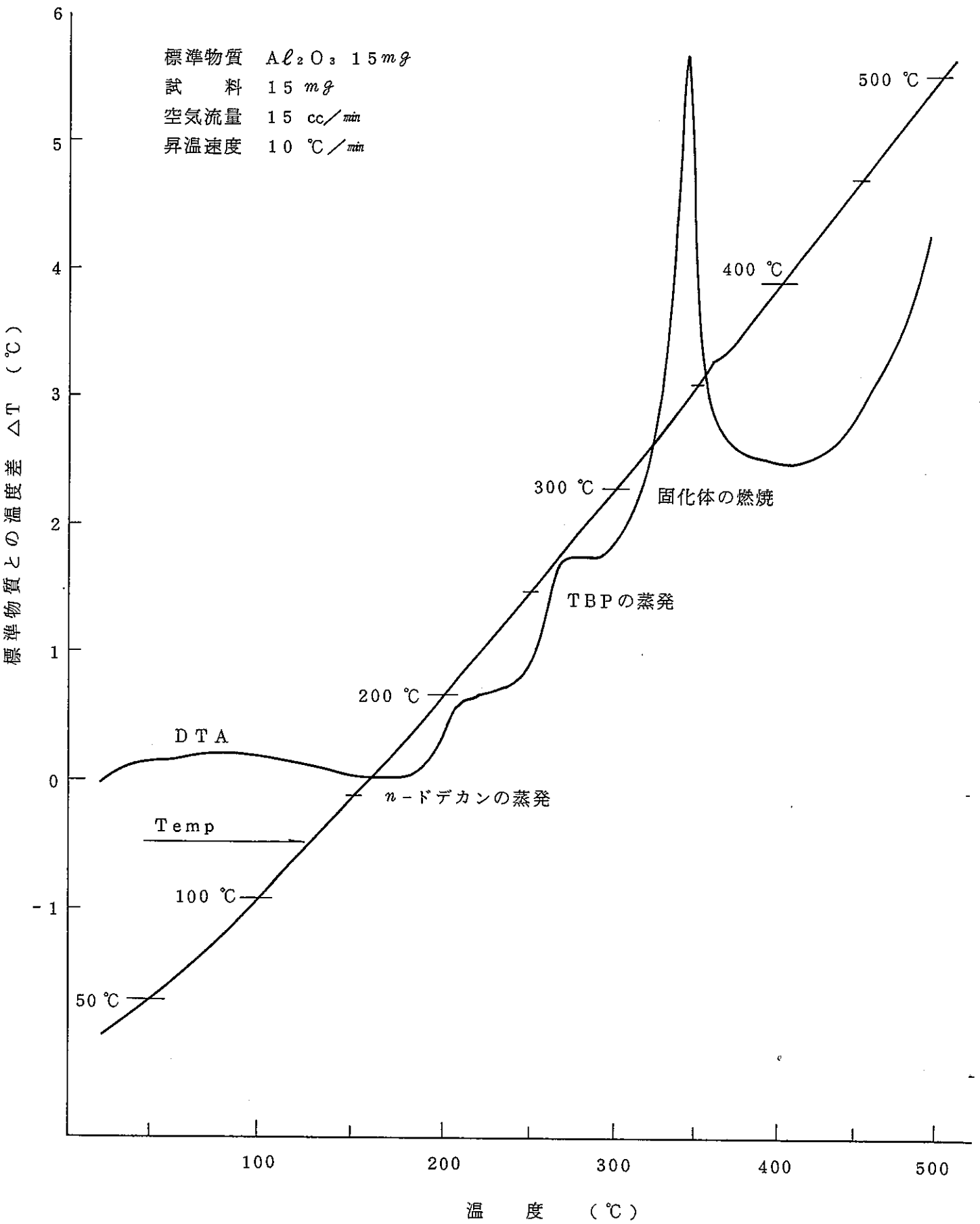


図 4-19 TBP/樹脂系容量比 50/50 固化体の示差熱分析結果 (空気雰囲気中)

標準物質 Al_2O_3 15 mg
 試料 15 mg
 N_2 流量 15 cc/min
 昇温速度 10 °C/min

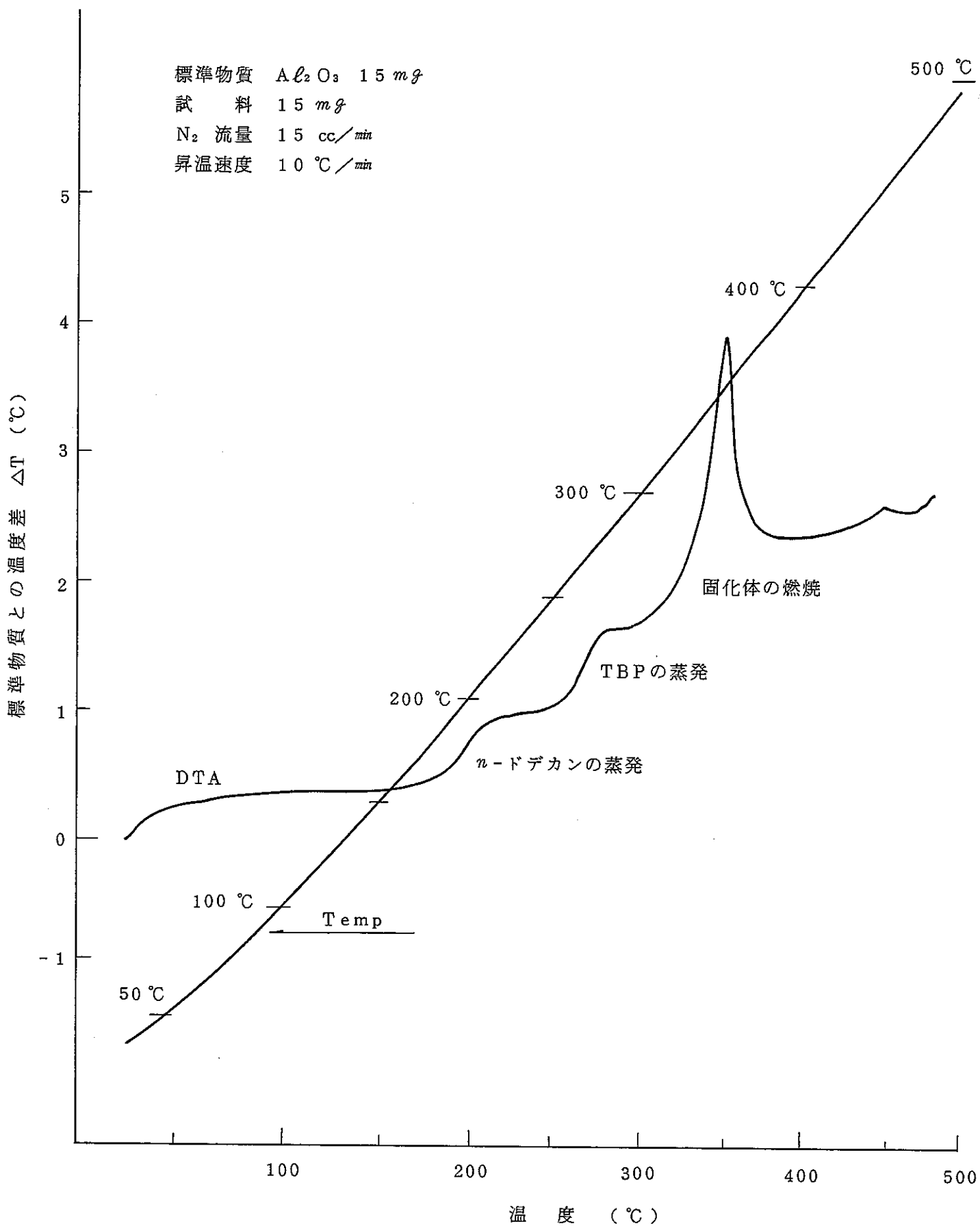


図4-20 TBP/樹脂系容量比 50/50 固化体の示差熱分析結果 (N_2 雰囲気中)

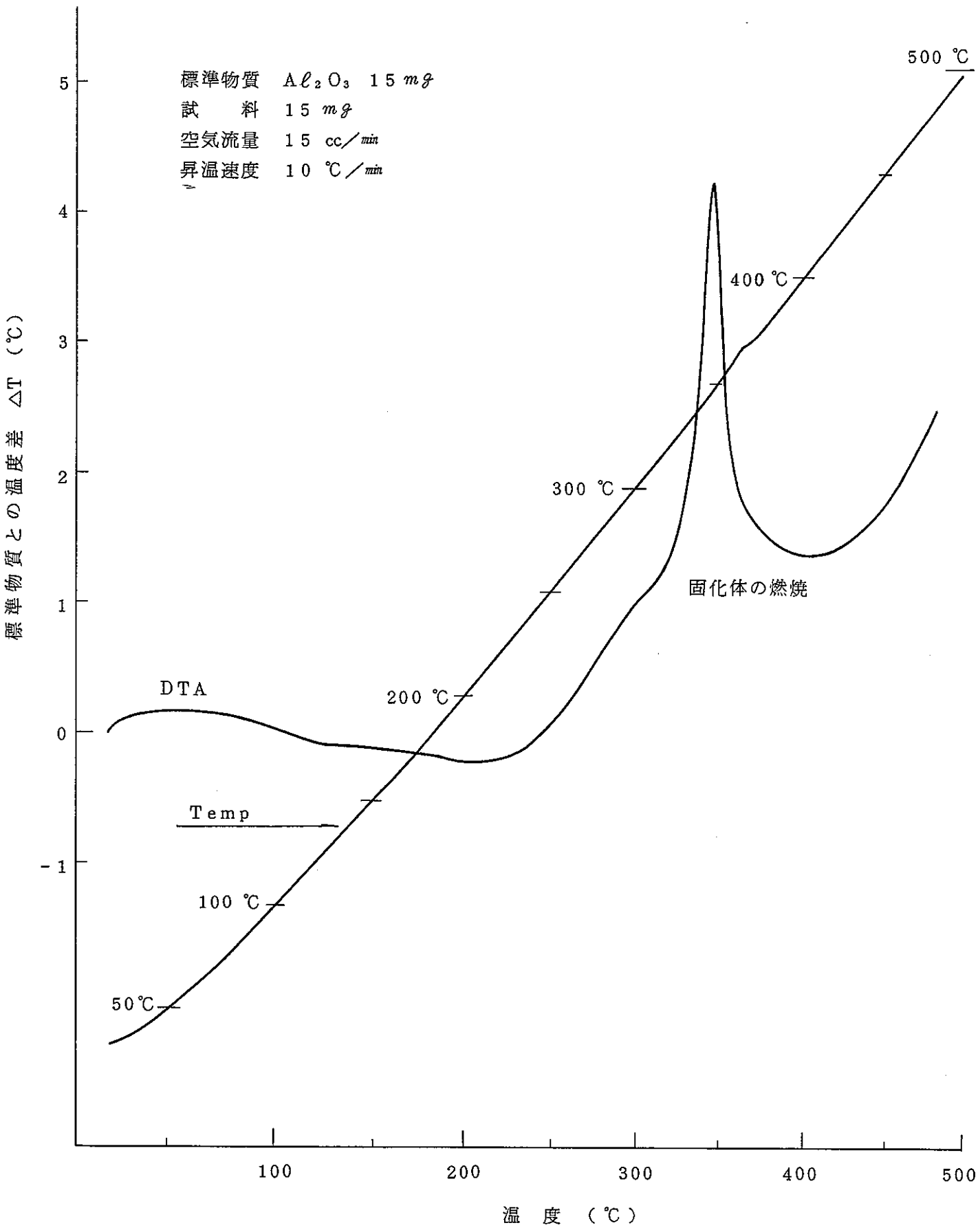


図 4 - 21 TBP 溶液を含まない固化体の示差熱分析結果 (空気雰囲気中)

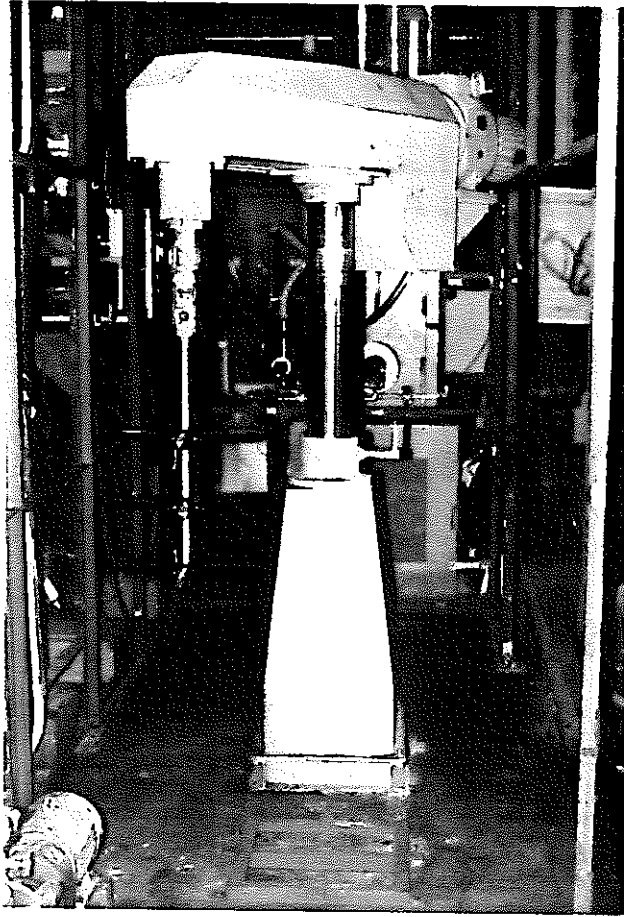


写真4-1
100ℓサイズインドラム
混合機

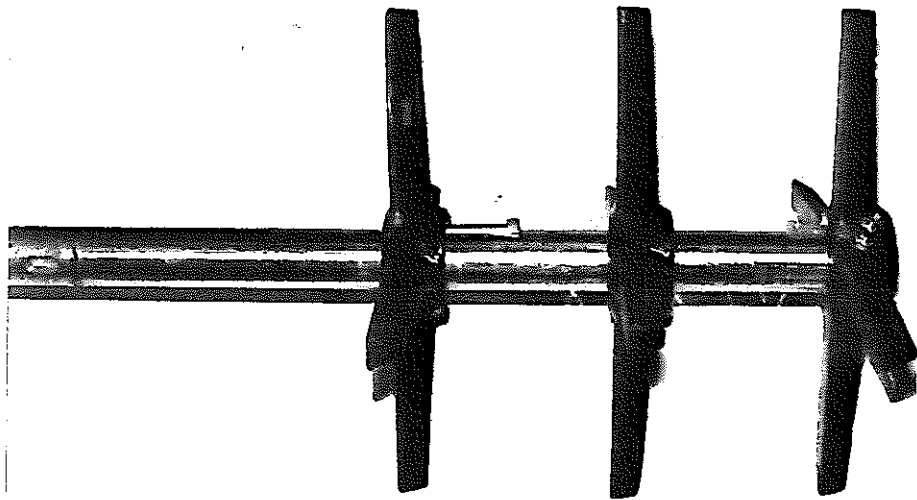


写真4-2 攪拌羽根

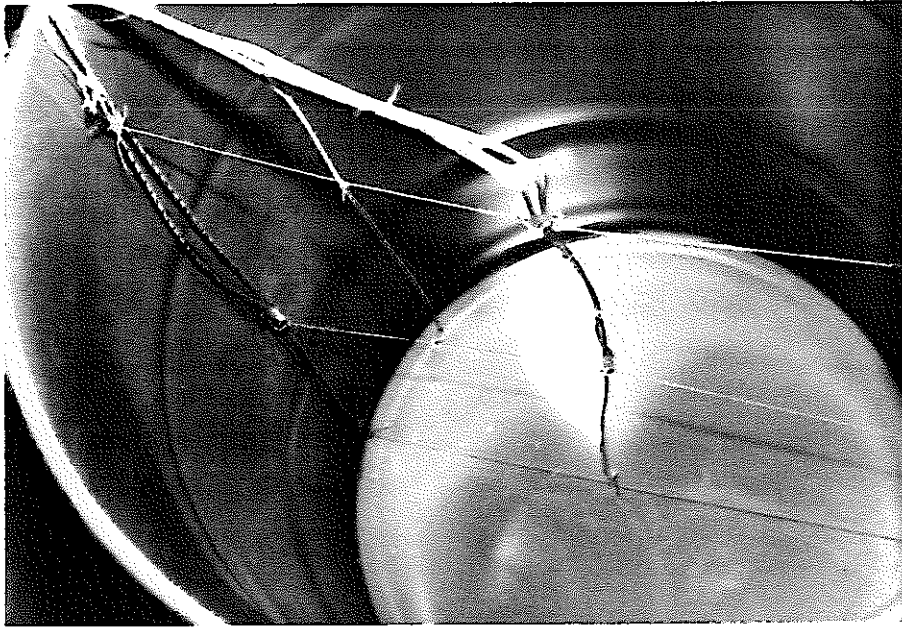


写真 4 - 3
固化体内部温度測定用
の熱電対

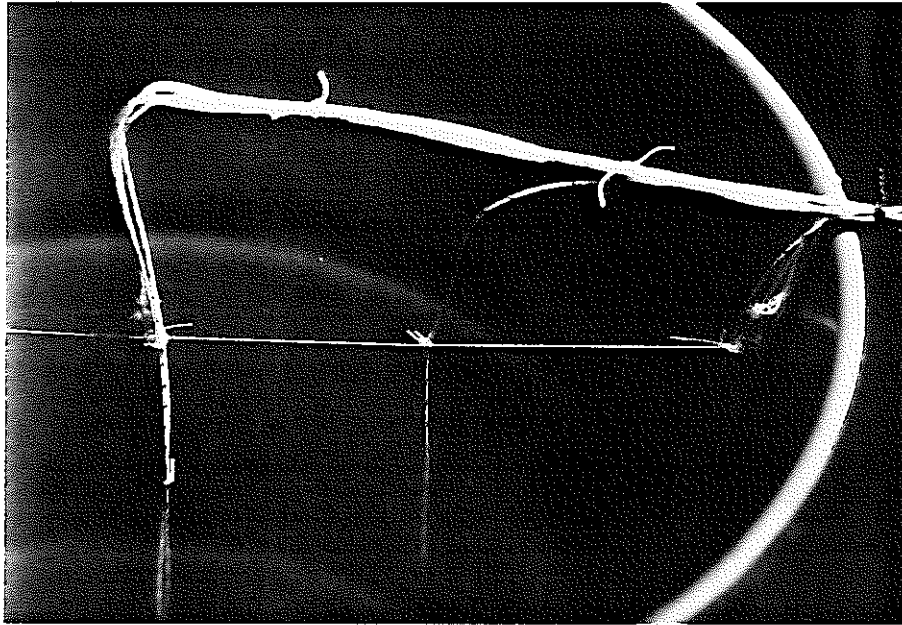


写真 4 - 4
測温点①，②用
熱電対

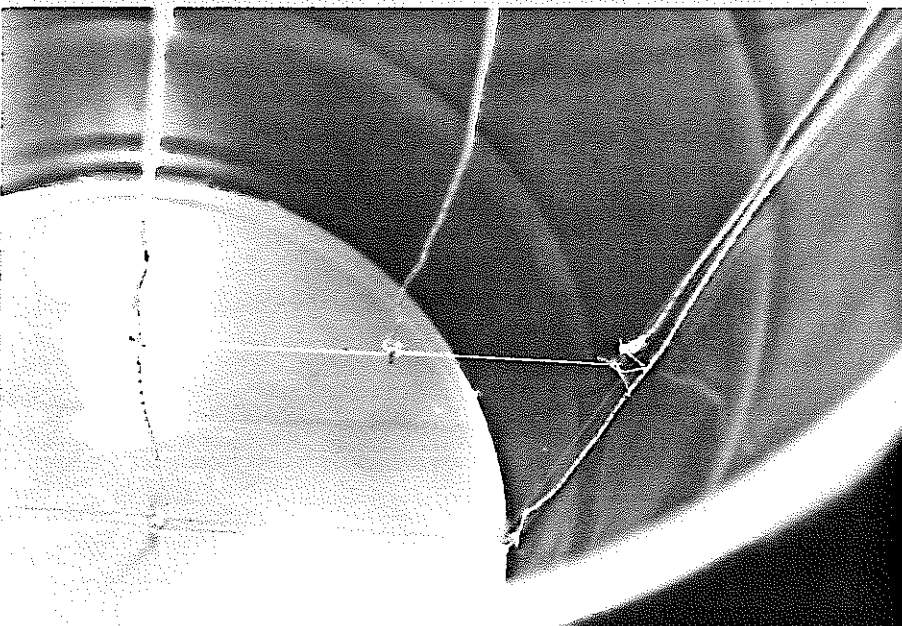


写真 4 - 5
測温点③～⑦用
熱電対

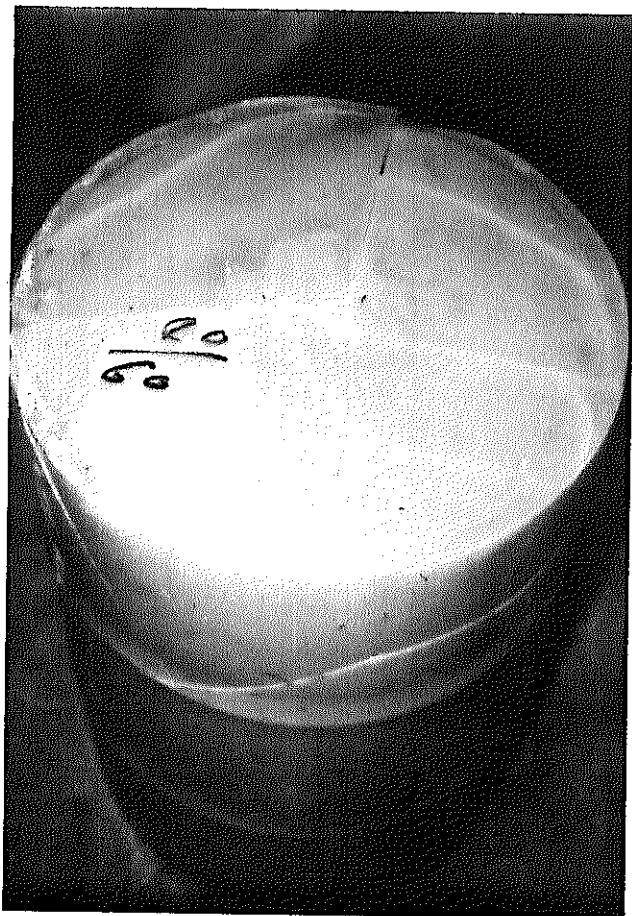


写真4-6 TBP/樹脂系容量比 40/60
100ℓ 固化体

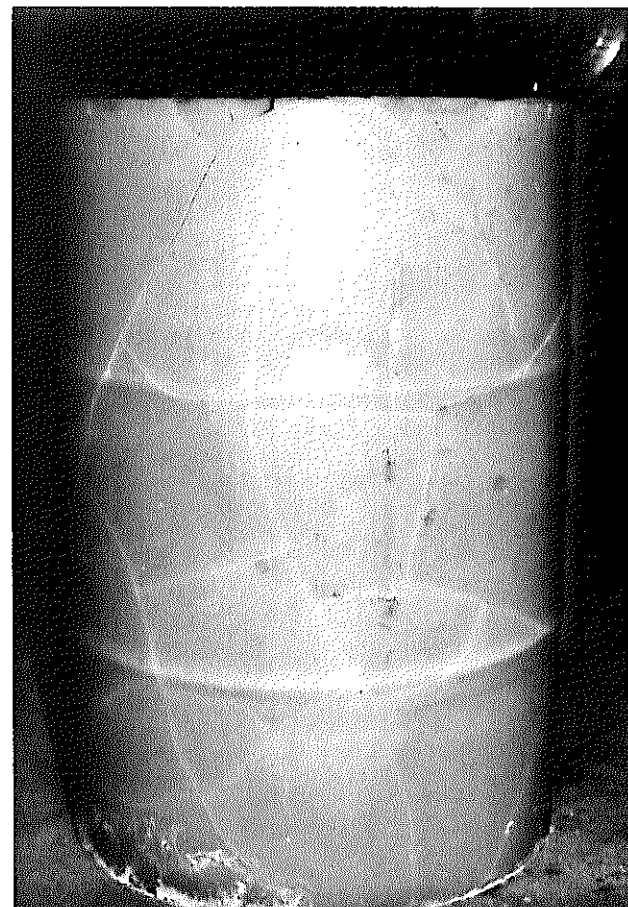


写真4-7 TBP/樹脂系容量比 40/60
100ℓ 固化体

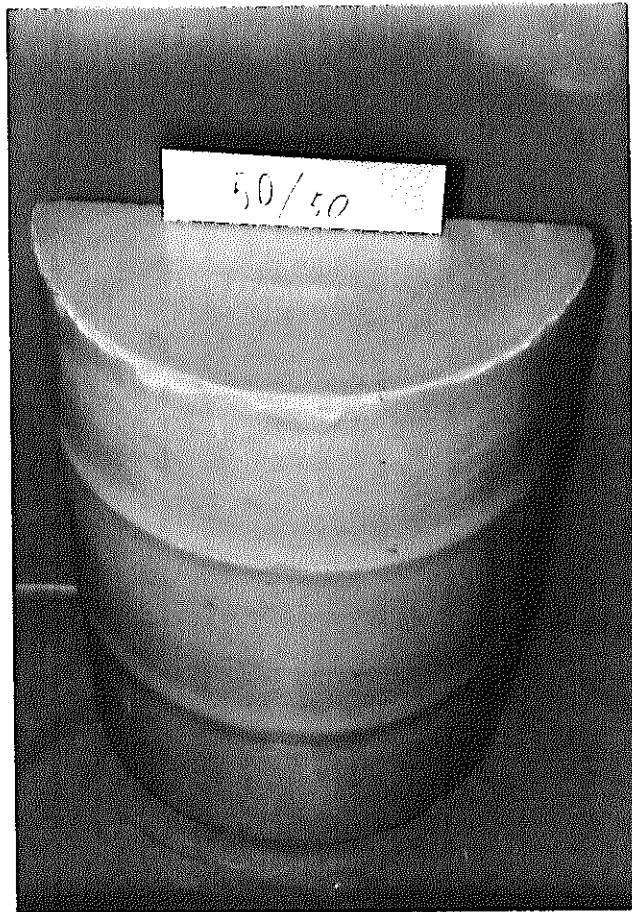


写真4-8 TBP/樹脂系容量比 50/50
100ℓ 固化体の外観

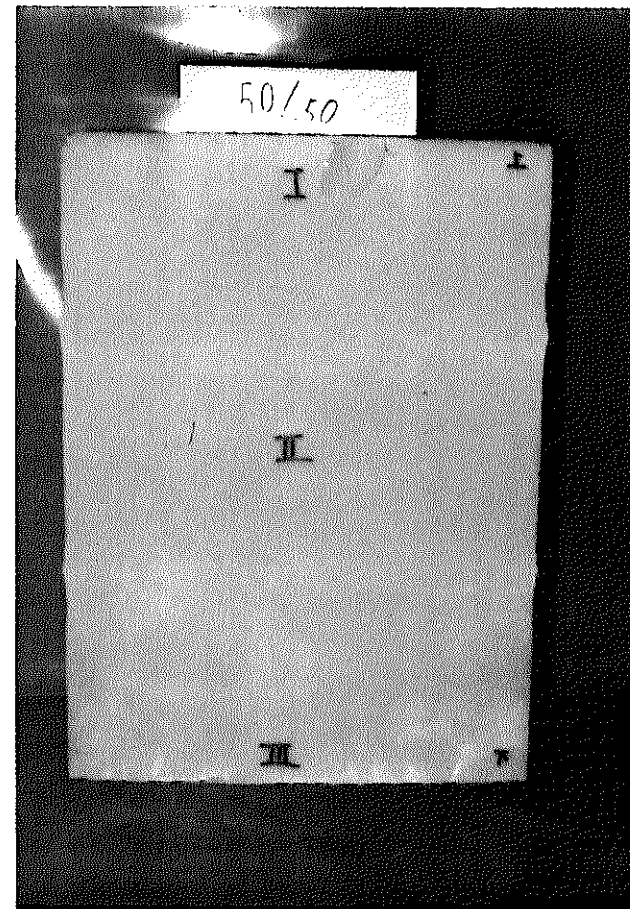


写真4-9 TBP/樹脂系容量比 50/50
100ℓ 固化体の切断面

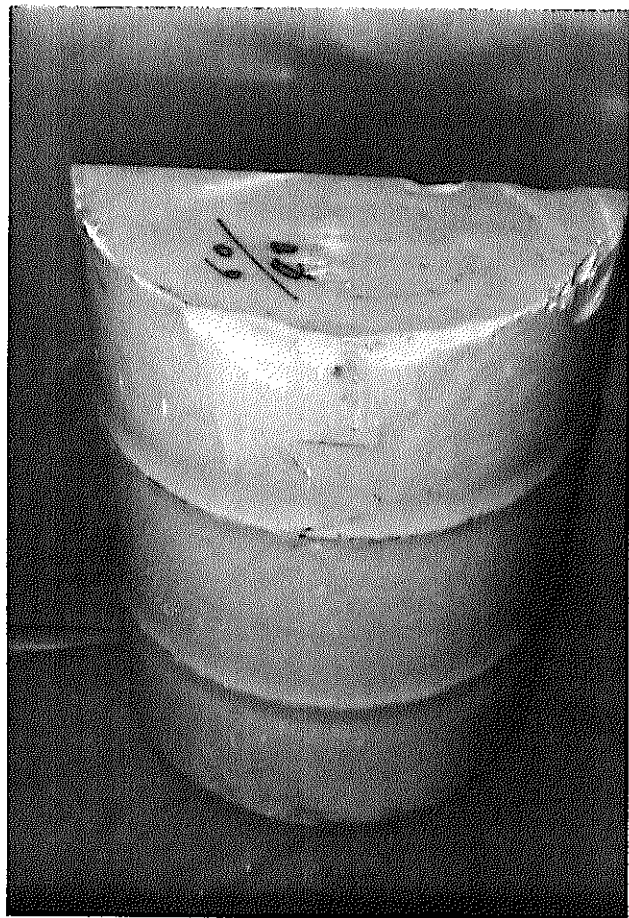


写真4-10 TBP/樹脂系容量比 60/40
100ℓ 固化体の外観

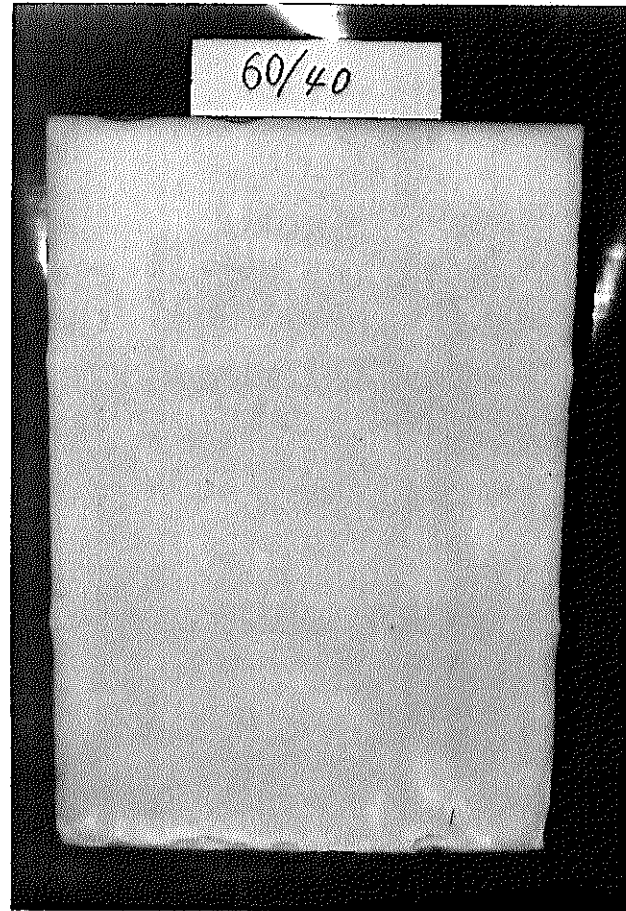


写真4-11 TBP/樹脂系容量比 60/40
100ℓ 固化体の切断面

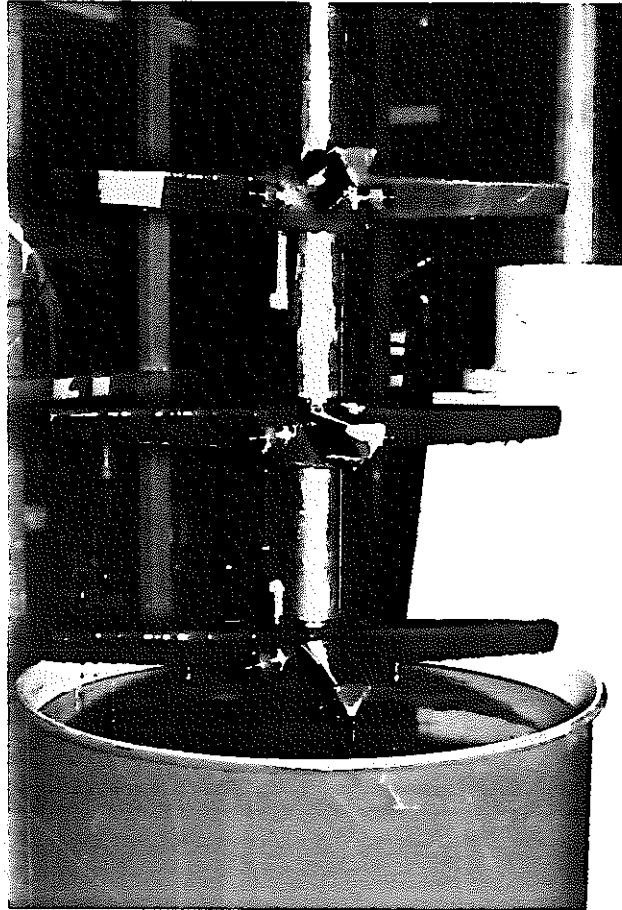


写真4-12 引上げ直後の
攪拌羽根の汚れ状況
(TBP / 樹脂 = 40 / 60
の場合)

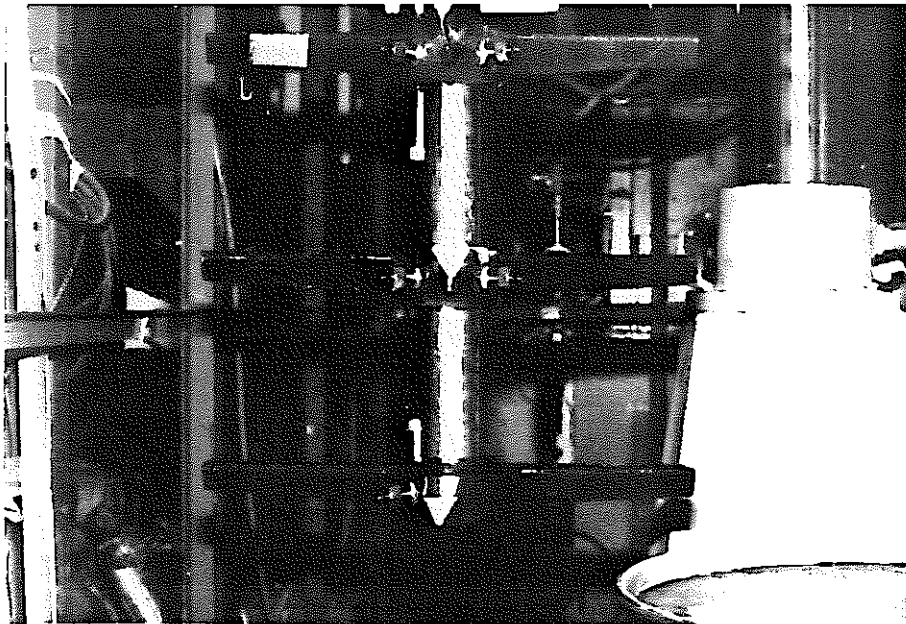


写真4-13 引き上げ5分後の攪拌羽根 (TBP / 樹脂 = 40 / 60 の場合)

5. 総 合 評 価

2章～3章の検討により得られた結果を以下に要約する。

2章においては，固化処理系の選定を実施した。すなわち，200ml サイズおよび100ℓドラムサイズでの予備試験の結果から，樹脂としてエステルR-280，触媒系としてメチルエチルケトンパーオキサイド（MEKPO）ーナフテン酸コバルトー促進助剤EP440が回収TBPの固化処理に適した固化処理系として選定された。2章においては，回収TBP溶液と樹脂との良好な混合状態が確認された（2(4)a項）。また，固化体の圧縮強度と残留スチレン濃度の関係から，圧縮強度によっても樹脂の重合度を知り得る事が判明された。

3章においては，2章で選定した固化処理系について，優れた固化体物性を得るための最適固化処理条件を決定した。3.1節では，硬化時の発熱，固化体の硬度および圧縮強度，ゲル化時間の各項目について検討を行ない，触媒添加量として開始剤／促進剤／促進助剤＝2／1／1%を最適と決定した。3.1節の検討により，ゲル化時間によっても樹脂の重合度がある程度判定可能である事が判明した。すなわち，ゲル化時間の短い場合には重合反応の急激化，長い場合には触媒量不足による不完全な重合を表わし，共に固化体物性の低下を招く。常温において，固化体物性（圧縮強度）の最も優れた固化体を得られるのはゲル化時間が15分～50分の場合であり，実際のプロセスにおいても最適な値といえる。また夏季等において，固化処理施設内の温度が上昇した場合，重合反応の急速化が予測されるが，この場合にも触媒添加量の調節により，固化体物性をほとんど劣化させることなく，ゲル化時間を遅らせる事が可能であり（3.1(4)d項），不飽和ポリエステル樹脂による固化処理法の大きな利点である。このとき，固化体の表面硬度は触媒添加量に依らずほとんど一定であり，問題はない。

また，3.1(4)a項の検討から，重合反応の進着度を固化体の発熱温度により推定し得る事も判明した。ゲル化の開始は，固化体の昇温開始により知ることができるが，温度測定により検知されたゲル化時間が正常な値である場合には，固化体の最高発熱温度が高い程，重合は完全であり物性の

優れた固化体が得られる。すなわち，実際のプロセスを考えた場合，個々の固化体に対する監視は次の様に行なえば良い。固化体内部の温度測定は不可能であるため，ドラム缶外壁の温度を測定する。温度上昇が起きた時点がゲル化の開始であり，ゲル化時間による固化処理条件の管理が行なわれ，次に最高発熱温度が規準値をこえたか否かを判定し，十分な発熱が生じた場合にはそれ以降の監視は不必要となる。

以上の検討から，不飽和ポリエステル樹脂による固化処理法では，触媒添加量による制御，温度測定による運転の監視が容易に可能であり，プロセスの面で優れた処理法と評価される。

3.2節では3.1節で得られた最適触媒添加量に対して最適TBP混入量についての検討を行なった。その結果，固化体物性および減容性に優れ，かつ実プロセスでの処理能力が大きいという全ての面を満足する条件としてTBP／樹脂系の容量比50／50の固化処理条件を最適とした。また，減容性に重点を置く場合には60／40の容量比までTBP溶液混入量を増加する事が可能であり，陸上保管規準値を十分に満たす良好な固化体の製作が可能であった。この点において，不飽和ポリエステル樹脂による固化システムの処理条件に対する柔軟な適応性が立証された。

3.3節では回収TBP溶液組成の固化体物性への影響について検討を行なった。その結果，固化体物性はほとんど影響を受けず，上流側プロセスの運転状態の変動によらず安定した固化処理が可能である事が判明した。

最適固化処理条件において得られる固化体の物性は3.2節および3.4節において測定し，以下の様な結果が得られた。まず，プロセス面において重要な因子であるゲル化時間であるが，これは15分と適度な値である。次に強度的物性では，硬度，圧縮強度ともそれぞれ $H_D D = 57, 165 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ と極めて良好な値であったのに対し，衝撃強度はアイゾット衝撃値 $0.83 \text{ kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ であり，改良が望まれる。また，比重は1.12と得られ，海洋投棄規準値1.20には達せず，今後の処分動向との関連において検討すべき項目である。最後に，吸水率，浸出率の測定結果であるが，いずれも30日間のイオン交換水中への浸漬により，吸水率では-0.9%の重量ならば

に体積変化率を示し，浸出率は $4.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \alpha$ であった。これらの値は現状における最良のものと考えられるが，今後さらに改良が必要となる可能性もある。

4章においては，100ℓドラムサイズ固化処理基礎試験を実施し，実ドラムの固化体製作時に必要なデータを採取するとともに，最適固化処理条件について再検討を加えた。その結果，TBP／樹脂系の容量比が50／50，60／40の場合，いずれも良好な物性の固化体を得られたが，3章，4章の結果をもとに，固化体物性，固化処理プロセス，運転の操作性につき，総合的に検討し，最適TBP混入量としてTBP／樹脂系の容量比50／50を選定した。選定された固化処理条件に対する評価は以下の様になる。第1に固化体物性であるが，比重，衝撃強度，吸水率および浸出率等，今後再検討あるいは改良すべき項目は残されているが，2章～4章の検討により，現在の処理技術で得られる最も優れた固化体物性を得られた。また，硬化時の温度分布測定，硬度分布および残留スチレン濃度の分布の測定結果より，固化体内における均一かつほぼ完全な重合反応の進着が確認され，最適固化処理条件が確認された。また，不飽和ポリエステル樹脂という熱硬化性の樹脂を使用するため，固化体の燃焼点は350℃と高く，*n*-ドデカンの蒸発が始まる200℃迄の温度においては，固化体の健全性が保たれる。次に，固化処理プロセスについての検討であるが，選定された固化処理条件のもとに15分というほぼ理想的なゲル化時間が達成された。不飽和ポリエステル樹脂の重合反応が自己発熱であり常温硬化が可能である他，この様な短時間での硬化が可能であることにより，プロセスの簡略化，処理能力の増大化が実現しうる。また，前述の様に，触媒添加量の調節により，固化体の強度を低下させることなく，ゲル化時間を調節することも可能であり，プロセスの制御性は非常に優れたものになる。さらに，運転の操作性を考えた場合，インドラム方式の混合方式では攪拌羽根の汚れが重要な問題となる。この点においても，不飽和ポリエステル樹脂の粘性が低いため，攪拌羽根引上げ時に付着するTBP／樹脂系混合物の量は微量（ドラム缶1本あたりの全混合物量の1%未満）であり問題はない。

羽根に付着した混合物の落下は引上げ3分後にはほとんど無視しうる程の量になる。また，不飽和ポリエステル樹脂と回収TBP溶液の相容性は極めて良好であり，攪拌羽根の洗浄は回収TBP溶液により行なえば良い。

以上の検討結果より，固化体の物性，固化処理プロセス，運転の操作性について総合的に評価した場合，不飽和ポリエステル樹脂による回収TBPの固化処理技術の実用化は十分可能なものであり，今後の開発課題として比重，衝撃強度の増大，吸水率および浸出率の改善を目的とした技術開発が必要と評価される。

6. 今後の課題

本基礎試験の実施により，回収TBPの固化処理に最適な固化体製造条件を解明するとともに，不飽和ポリエステル樹脂の固化体の基本物性が把握され，その実用化の目途が得られた。同時に，不飽和ポリエステル樹脂による回収TBPの固化処理技術の実用化に際し，今後要求される研究項目および開発すべき技術が明らかにされた。また，本研究においては研究工程の制約から検討が不十分と思われる項目も存在し，以下に今後の課題として示す。

(1) 追加研究が望まれる項目

a. 吸水率および浸出率

4章において実施した浸漬試験では研究工程上の制約から，評価，検討を与えるに十分な浸漬日数が得られず，今後，継続して測定を続ける予定である。また同様に3.4節で実施したスモールサイズ固化体の浸漬試験も継続の予定である。

b. 固化体の表面形状と吸水率，浸出率との関係

100ℓ固化体から切出したサンプルについて測定した吸水率，浸出率の値とスモールサイズ固化体の測定値との不一致について，表面形状との関係を定量的な検討が必要と思われる。

c. 固化体結晶構造と物性の関係

固化体の結晶構造を電子顕微鏡写真により究明し，特に浸漬試験の前後における構造の変化を解明する必要がある。

d. 硬化温度による固化体物性の影響

本研究では硬化温度を全て常温としたが，硬化温度が変化した場合に固化体物性および最適固化処理条件でどの様に変動するか，プロセスの運転を考えた場合，重要な項目となる。

e. コスト評価による最適固化処理条件の検討

TBP混入量が減少した場合の必要樹脂量の増大による固化処理費用増大について検討し、最適TBP混入量を評価する必要がある。

(2) 今後望まれる技術開発項目

下記に示す固化体物性の改良が望まれる。

- a. 比重の増加
- b. 衝撃強度の増大
- c. 吸水率および浸出性の改善

7. あとがき

不飽和ポリエステル樹脂は，架橋剤および触媒の添加にて硬化させることにより三次元網目構造が得られるため，機械的，化学的性質の優れた樹脂である。また，その硬化反応は発熱反応であり，自己発熱が起るため常温硬化が可能である。

本研究では，この様な固化体物性の面およびプロセスの面での優れた特性に着目し，不飽和ポリエステル樹脂による回収TBPの固化処理技術の実用化の目途を得ることを目的とし，基礎試験を実施した。実施範囲として，固化処理系の選定を行なった後，固化処理条件の検討および固化体物性の測定を行ない，100ℓドラムサイズ固化処理基礎試験までを実施した。

固化処理系の選定としては，200mlサイズおよび100ℓドラムサイズ試験を実施し，物性面からの評価を行ない，樹脂ならびに触媒系の選定を行なった。

固化処理条件の検討および固化体物性の測定では，固化体の外観観察および固化体発熱温度，硬度，圧縮強度，ゲル化時間，比重の各物性の測定を行ない，最適触媒添加量ならびに最適TBP混入量を決定した。また，回収TBP溶液組成の変動が固化体物性へ与える影響について検討した。そして，これらの検討によって得られた最適固化体について，衝撃強度，吸水率および浸水性を測定した。以上の結果をもとに，TBP／樹脂系の容量比が大きく，かつ物性の優れた固化体を得るための固化処理条件を評価，設定した。さらに硬化時間，固化体内部の蓄熱状況を把握するとともにそれらの固化体物性への影響を評価した。

100ℓドラムサイズ固化処理基礎試験では，大型プロペラ攪拌機によりインドラム方式で固化体を製作し，攪拌羽根の汚れ状況を評価すると共に，製作した固化体を切断し，各部における物性を測定した。また，硬化反応の進行状態を熱電対により追跡した。これらの測定結果に加え，プロセス面，操作面より総合的に検討し，100ℓドラムサイズにおける最適固化処理条件を確立した。

以上の結果より，固化体の物性，固化処理プロセス，運転の操作性につき，総合的に検討した結果，不飽和ポリエステル樹脂によるTBPの固化処理技術の実用化の目途が得られた。

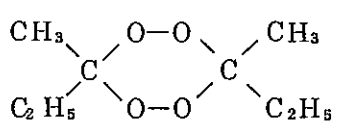
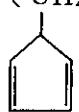
また同時に，本基礎試験の実施により，現状の固化処理技術における問題点も解明され，今後の課題として摘出された。

8. 謝 辞

本研究の遂行にあたり，多くの御指導と御協力をいただいた動力炉・核燃料開発事業団東海事業所，再処理部建設室長 井原滋 殿，今 哲郎 殿，円 昭治 殿，計画課 棚沢行雄 殿 に深い感謝の意を表します。

付録 1

取扱 い 物 質 一 覧 表

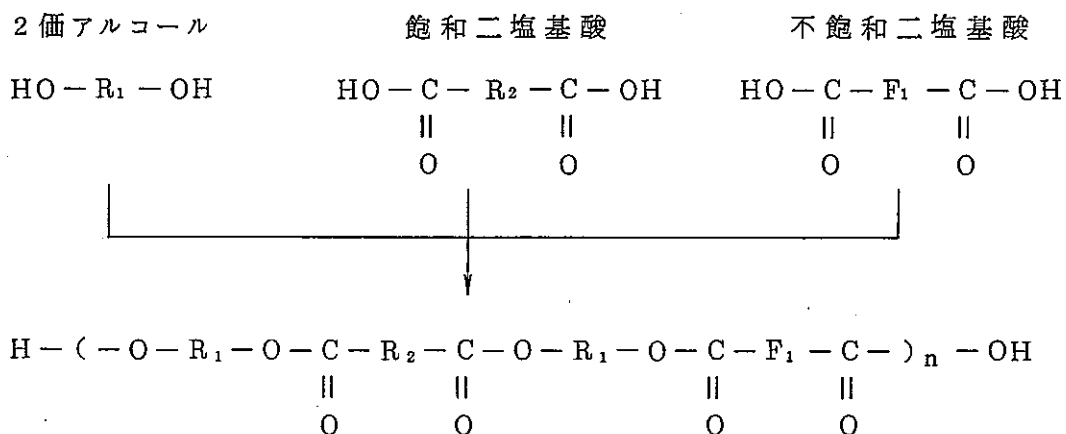
名 称	化 学 式	分子量	融点(°C)	沸点(°C)	比 重	粘 度 (P)	備 考
リン酸トリブチル	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$	266	<-80	289	0.98	—	
ノルマルドデカン	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	170	-9.6	216	0.75	—	
不飽和ポリエステル	付録 2 参照	—	—	—	≈1.16	0.5~100	
開 始 剤 (メチルエチルケトン) パーオキシド		—	—	—	1.16	0.5	常温で液状
促 進 剤 (ナフテン酸コバルト)	$(\text{CH}_2)_n\text{COOC}_o$ 	—	—	—	0.9	0.2~0.5	"

不飽和ポリエステル樹脂によるプラスチック固化の原理

1. 不飽和ポリエステル樹脂

不飽和ポリエステル樹脂は一般に不飽和二塩基酸，または一部飽和二塩基酸で置換したものと，2価アルコールより脱水縮合（エステル化）して得られた不飽和ポリエステルを，その不飽和基と共重合しうるビニルモノマーに溶解させたものである。

ポリエステル化反応は以下の様に進む。



不飽和ポリエステルに使われる原料は種類が多く，その組合せにより樹脂の性状，硬化特性，硬化物の物性が異なってくるが，不飽和酸としては無水マレイン酸，飽和酸には無水あるいはイソフタル酸，2価アルコールにはプロピレングリコールが良く用いられる。またビニルモノマーとしては通常の場合，スチレン単量体が用いられる。

不飽和ポリエステル樹脂によるプラスチック材料は機械的強度が大きく成型性，耐水性，耐酸性に優れ，広く利用されている。

2. 重合硬化反応

不飽和ポリエステル樹脂は開始剤，促進剤等の添加剤により常温で重合硬化することが可能である。図1に硬化反応を模式的に示す。硬化反応は

以下の 3 段階の反応で進行する。

① 開始剤の活性化

促進剤により開始剤（有機過酸化物）がレドックス反応によって分解し、活性ラジカルが発生する。その際、促進助剤は促進剤に働き、促進剤の作用が助長される。

② 開始剤ラジカルと固化剤の反応

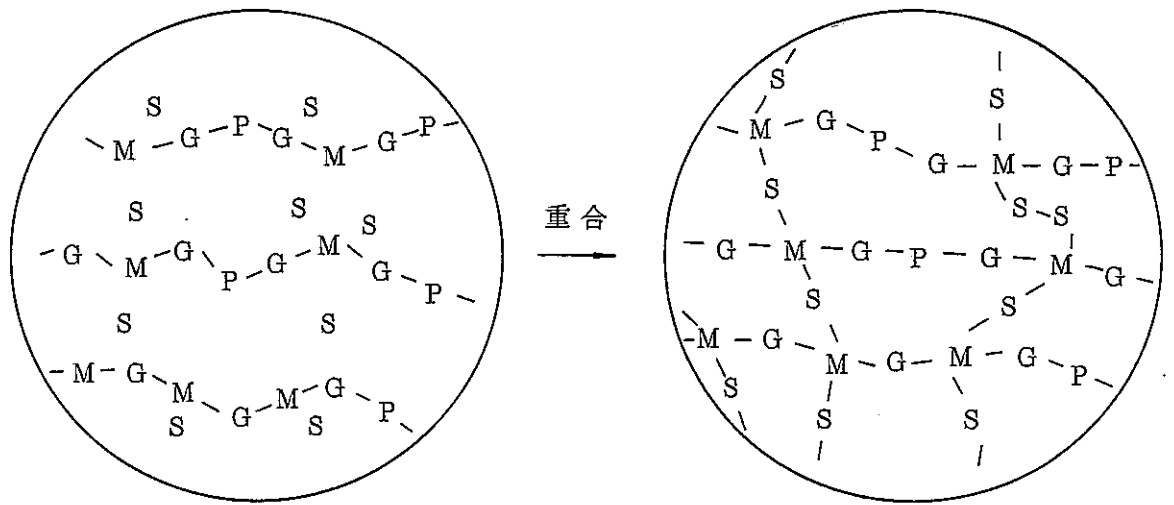
開始剤から生じた活性ラジカルが不飽和ポリエステル，スチレンの二重結合と反応し、それらのラジカルを発生する。

ラジカルとスチレンの反応（スチレンラジカル発生）：



③ 架橋反応の進行

以上により生じたラジカルはさらに不飽和ポリエステル，スチレンと連鎖的に反応を繰返し、巨大な分子（ポリマー）を形成する。スチレンラジカルは不飽和ポリエステルと反応し、不飽和ポリエステル間の架橋が進行する。最終的にはスチレンにより架橋された網目構造が生成し、強固な固化体となる。



硬化前の液状樹脂

硬化後の固化樹脂

M : マイレン酸 G : グリコール P : フタル酸 S : スチレン
 -G-P-G-M : プレポリマー

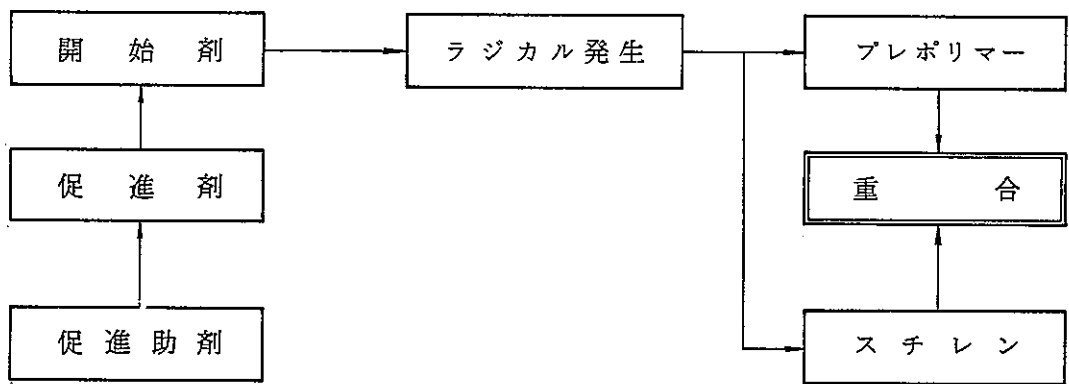


図1 重合硬化反応の模式図