

仮置場資材の経年変化に係る化学分析試験

1. 背景・目的

前章までの報告では、仮置場資材の長期耐久性を評価してきた。その結果、従来は長期耐久性の指標とされてきた紫外線促進曝露試験から推測される劣化速度に比べ、実際の仮置場現地で日光曝露された一部資材の劣化が速いことが明らかになった。紫外線促進曝露試験では再現できない要因により劣化が促進されたと推測される。

劣化が進行した保管容器の一部はクレーン等による吊上げが不可能なほど強度が低下するケースも報告されており、仮置場管理や除去土壌等輸送における問題となっている。中間貯蔵施設への輸送作業において、保管容器が吊上げ時に破損することは、作業員の安全管理上の問題となる可能性や除去土壌等の輸送スケジュールの遅延等の影響が考えられる。

現場で発生しているこれらの技術的課題に対応するためには、保管容器等資材の劣化が促進された要因を特定し、必要に応じて対策を講じるための知見を収集する必要がある。劣化要因を特定するためには、引張試験や袋体性能試験のような、資材の力学特性に着目した試験を実施するだけでは必ずしも十分ではない。保管容器や遮水シート類は一種の高分子（樹脂）材料であり、高分子の持つ化学的・物理的特性に着目した、より精緻な分析評価が必要となる。

そこで本章では、仮置場で使用されている保管容器等資材の劣化要因を特定するため、各種化学分析試験により保管容器の劣化状況や高分子材料としての特性変化について調査する。また、これら化学分析の知見を基に、仮置場で使用されている保管容器の劣化状況を判定する手法の開発を目指す（図1）。除去土壌等の輸送の前に「この保管容器は吊上げても問題ないか」を簡便に判断できれば、除去土壌等の輸送や管理において有用と考えられる。

化学分析に着目した本研究テーマはまだ発展途上の段階であり、フェーズ2でも引き続き研究を進める予定である。今回のフェーズ1報告では、上記の研究目的達成に向けた調査の進捗状況について報告する。

2. 実施内容及び方法

除去土壌等保管容器のような高分子材料の劣化を評価するための手法を表1にまとめる。高分子材料の劣化時の特性変化には、力学特性の低下（引張強さ等）、酸性官能基の増加、分子量の低下、変色（黄変等）、ひび（クラック）の発生、等が考えられる。表1で挙げた手法は、これらの特性変化を検知し高分子材料の劣化状況を評価することが出来る。

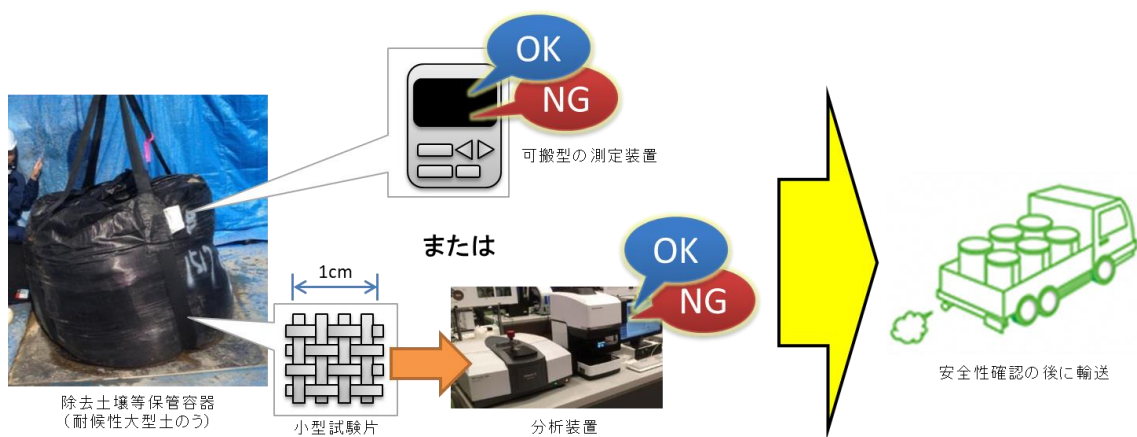


図1 保管容器の劣化状況判定手法のイメージ図

表1 高分子（樹脂）材料の劣化評価手法

名称	手法	特徴
引張試験	樹脂を破断するまで引っ張ることで強度を評価する。吊ベルトの引張強さを評価するのに最適。	大型の試験片（ベルト全幅 150cm 以上）を要する破壊試験である為、除去土壌保管容器に適用するのは困難。
比色計	酸化時の変色や光沢の変化を評価する。	試験片の採取が不要（非破壊試験） 仮置場でのオンサイト測定が可能。
TG-DTA	酸化開始温度の変化から酸化状態を評価する。	微小な試験片によって測定可能 (1cm×1cm 以下)
FT-IR	酸化状態の指標である carbonyl index の変化から酸化状態を評価する。	
ケミルミネッセンス	試料中の微量の過酸化物の発光を検知することで酸化劣化状態を評価する。	
ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)	樹脂の分子量分布から劣化状態を評価する。	
表面粗さ測定	樹脂表面の微細なクラックの量・深さを測定することで劣化状態を評価する。	

資材の劣化によって起こり得る問題の一つとして、保管容器を吊上げて輸送する時に吊ベルトが容器重量を支えきれずに破断することが考えられる。吊ベルトの引張試験を実施すれば吊ベルトの強度を直接確認できるが、保管容器を破袋してベルト試験片を採取する必要があり引張試験を実施した保管容器は使用不可能となることから、除去土壌等保管容器に対して本格的に適用することは困難である。研究目的の達成に

は、除去土壌等保管容器の耐久性に影響が出ないように、試験片採取が不要な分析方法、もしくは微小な試験片（1cm×1cm 以下）で劣化状況を評価できる分析方法の開発が必要となる（図 1）。今回の報告では、表 1 に記載された熱重量示差熱分析（TG-DTA）、赤外分光分析（FT-IR）、比色計及びケミルミネッセンス法について取り扱う。

なお、前章の調査において日光曝露された保管容器（耐候性大型土のう）に顕著な強度低下が見られたことから、今回の報告では耐候性大型土のう（ポリプロピレン製）を主な試験対象とする。

2. 1. 試験準備（保管容器の回収）

福島県内の仮置場等（図 2）で使用されている耐候性大型土のうについて、仮置場現地にて約 2～6 年経過した容器を調達し、その生地及び吊ベルトから試験片を作製した。また、上記の容器と同規格・同メーカーの未使用品に対して、耐候性試験機¹⁾を使用した紫外線促進曝露を行った（曝露条件は JIS Z 1651²⁾ に準拠。この時、促進曝露 300 時間は屋外使用 1 年に相当するとされる³⁾。本報告では、3,000 時間（屋外使用 10 年相当）処理した試験片を使用した。

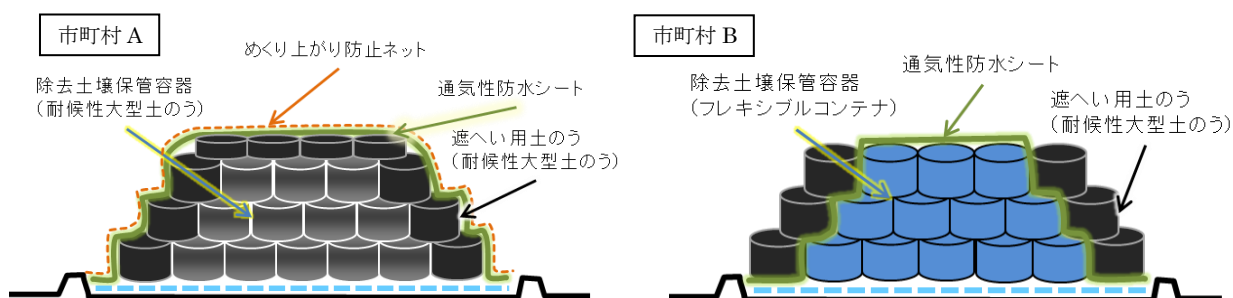


図 2 調査対象の仮置場のイメージ図
（※この他、地下型保管仮置場の市町村 C も調査対象を含む）

2. 2. 耐候性大型土のうの化学分析

2. 1 で準備した試験片に対して、高分子構造の劣化状態を評価するため、耐候性大型土のう（メーカー A）のベルト表面の赤外分光分析（Thermo Scientific、Nicolet iS50、ATR 法（顕微））を実施した。試験対象は、未使用品・紫外線促進曝露 3,000 時間・仮置場日光曝露 3 年の 3 種類を比較した。

また、耐候性大型土のう（メーカー A）生地の劣化評価には熱重量示差熱分析（TA Instruments、STD Q600）を実施した。昇温速度は 10°C/min、空気雰囲気（流量 100 ml/min）、最大温度 500°C で熱分解時の挙動を評価した。試験対象は、未使用品・紫外線促進曝露 3,000 時間・仮置場日光曝露 2.2 年の 3 種類を比較した。

3. 結果と考察

まず、耐候性大型土のう（メーカーA）の生地の TG-DTA 分析の結果を図 3 に示す。日光などによって劣化した高分子材料は、酸化開始温度が低温側にシフトする、即ち熱分解しやすくなることが知られている⁴⁾が、未使用品に対して促進曝露 3,000 時間の示差熱曲線は 200°C 近傍で低温側にシフトしており、劣化が進行していることが示唆された。一方で仮置場日光曝露品の示差熱曲線は 200°C~300°C の領域で未使用品とほぼ同じプロットを辿っていることから、仮置場日光曝露品の劣化は促進曝露 3,000 時間に比べてわずかであることを示している。しかし、前章の結果から、仮置場日光曝露品は促進曝露 3,000 時間よりも引張強さの低下が顕著であり、未使用品のおよそ半分程度まで強度が低下している。よって、TG-DTA による劣化評価と引張試験による劣化評価に食い違いが生じている。

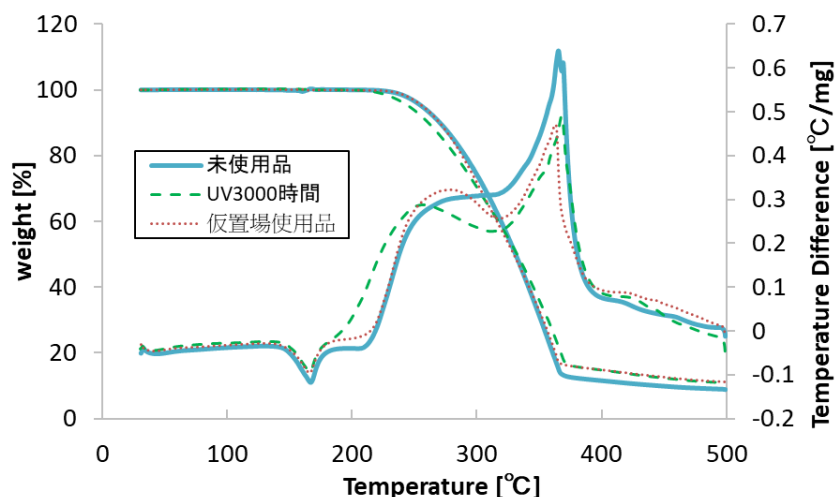


図 3 耐候性大型土のう (A) 生地の TG-DTA 分析

次に、耐候性大型土のう（メーカーA）のベルト表面の FT-IR 分析の結果を図 4 に示す。日光などによって劣化した高分子材料は酸化反応が進むため、カルボニル基由来のピーク（1,600~1,800 cm^{-1} 近傍）が増大することが知られている⁴⁾。実際に未使用品と促進曝露 3,000 時間を比較すると、促進曝露 3,000 時間の試料ではカルボニル基由来のピークが確認できる。一方で仮置場日光曝露品では、明確なカルボニル基由来のピークが確認できなかったことから、仮置場日光曝露品の酸性官能基量、すなわち劣化は促進曝露 3,000 時間に比べてわずかであると推測される。しかし、図 4 のベルト引張強度の値が示すとおり、仮置場日光曝露品の引張強さは促進曝露 3,000 時間に比べて明確に低下している。よって、TG-DTA と同様に、FT-IR による劣化評価でも引張試験との食い違いが生じていることが明らかになった。

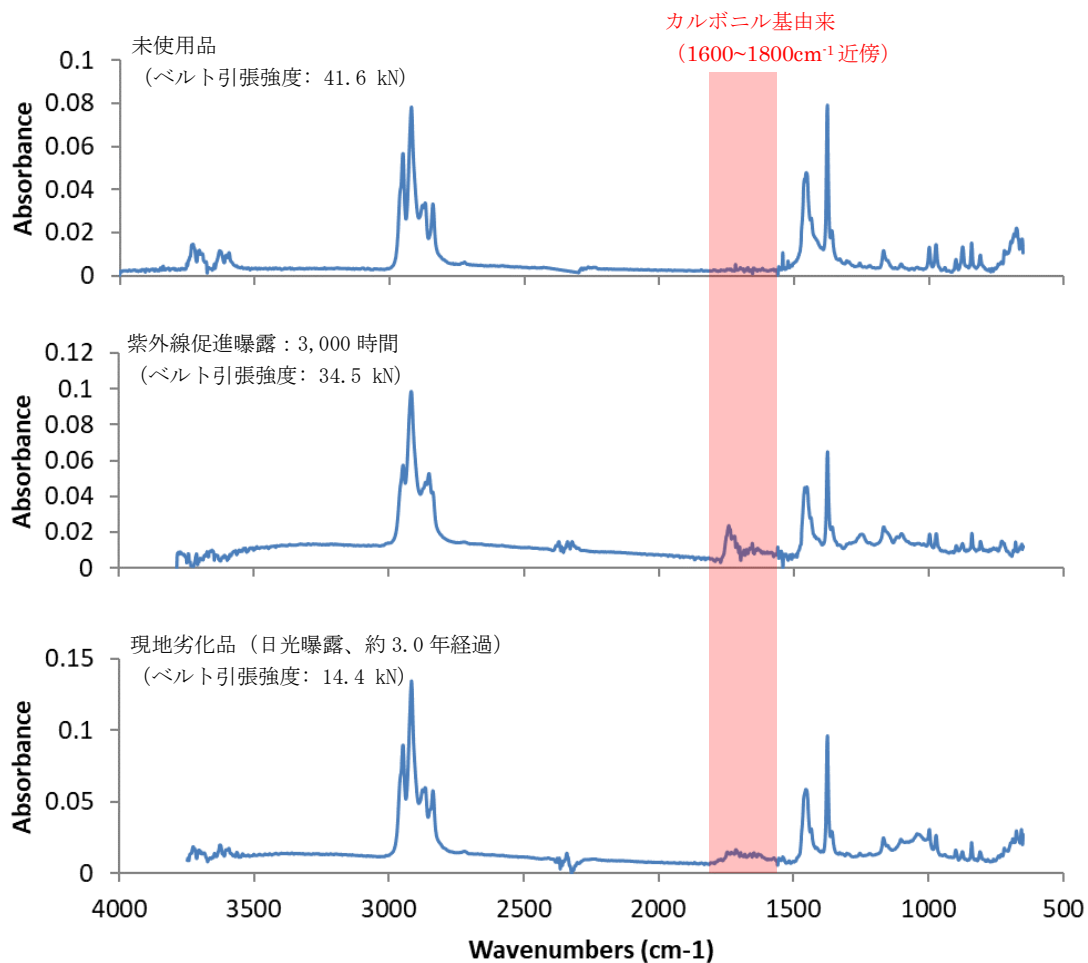


図4 耐候性大型土のう(A)ベルトのFT-IR分析

ポリプロピレン等の高分子材料が紫外線により劣化する際は、分子鎖切断による分子量の低下や酸性官能基の増大を伴う⁴⁾。上記のTG-DTAやFT-IRは、そのような分子レベルの化学的変化を検知する手法である。

また、比色計及びケミルミネッセンス法による分析の結果、未使用の保管容器と仮置場で劣化した保管容器を識別することができなかった。

本章の分析結果から、日光曝露された保管容器等資材の強度低下の主要因は、高分子の化学的劣化とは異なる可能性が示唆された。今後は、分子レベルの化学的変化に加えてより高次構造の変化（クラック発生による表面粗さの増大等）についても分析評価を実施する予定である。

4. まとめ

福島県内の除去土壌等仮置場で使用されている保管容器（耐候性大型土のう、ポリ

プロピレン製) について、化学分析による劣化状況調査を実施した。その結果、日光曝露された耐候性大型土の強度低下の主要因は、高分子の化学的劣化とは異なる可能性が示唆された。

今後は、「保管容器の劣化評価手法の開発」「保管容器の劣化要因の調査」という2つの研究目的を達成するため、引き続き調査を進める予定である。

劣化評価手法開発においては、分子量分析(ゲル透過クロマトグラフィー)及び表面粗さ測定の有用性を新たに検討する。また、今回報告した分析方法(TG-DTA、FT-IR)についてもより詳細な分析結果をとりまとめる。

劣化要因調査においては、日光曝露された保管容器の劣化状態の再現試験を実施する。劣化が促進された主要因は、紫外線とそれ以外の要因(クリープ負荷、温度変化等)による相乗効果であると推測されるため、クリープ試験等によって仮置場における劣化状況を疑似的に再現し、劣化が促進された要因を明らかにする。

謝辞

本研究の一部は、(地独)大阪産業技術研究所及び福島県ハイテクプラザとの共同研究により実施された。また、本研究の一部は、JSPS 科研費(JP18009391)の助成を受けて実施された。

本研究に使用した保管容器等の試料を入手するにあたり仮置場を管理する市町村の皆様大変お世話になりました。末筆ながら、ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 日本工業標準調査会: JIS B 7753 「サンシャインカーボンアーク灯式の耐光性試験機及び耐候性試験機」、2007.
- 2) 日本工業標準調査会: JIS Z 1651 「非危険物用フレキシブルコンテナ」、2008.
- 3) 財団法人土木研究センター「耐候性大型土のう積層工法」設計・施工マニュアル、2012.
- 4) 福島県ハイテクプラザ: プラスチックの環境レポート : 生産サイドからの技術的アプローチ : 高分子材料の加工および使用雰囲気の影響する環境技術、2001.