

放射線による塗装およびWPCの製造

川上 英夫

現在、放射線の工業的利用はおおまかに次の三つに大別できると考えられる。(1)トレーサーとしての利用、(2)化学反応への利用、(3)計測への利用。このうち化学反応への利用は放射線化学という研究分野を基盤として、近年急速な発展をみている。既に工業化されている例としては、米国ゼネラル・エレクトリック社の「イラセン」、W.R.グレイス社の「クライオバックL」、レイケム社の「サーモフィッド」等の架橋ポリエチレン²⁾、ダウ・ケミカル社での臭化エチルの合成³⁾等があげられる。わが国においては、日本原子力研究所、高崎研究所を中心にして放射線化学の工業化を目ざし広範囲の研究が行なわれているが、工業用の照射施設が極めて少なく、工業化例は住友電工、積水化学の架橋ポリエチレン等数例にとどまっている⁴⁾。

木材工業への放射線利用では、目下各方面で注目を集めているWPCの製造および合板、ボード類の塗装への利用が研究され、工業化への活発な動きを示しており、既に米国のノーヴァウッド社およびロッキード・ジョージア社がWPCのプラント規模生産に入り、市場開発を進めていると言われている。わが国では最近、原研がWPCの開発研究に着手した。一方、塗装においては、欧米各国で低エネルギー電子線による硬化が研究され⁵⁾、この方法に適した塗料の開発が進められている。国産初の電子線硬化用塗料がこのほど日本油脂で開発された⁶⁾。最近、電子線硬化に関する文献も数多く見られる⁷⁾。

以下英国原子力委員会ウォンアーチ研究所から出された資料¹⁾を紹介するが、これは放射線による塗装およびWPCの製造に関して二、三の重要な問題を提起しており、この面で参考になる

1 塗装

過去数年間にフィルム類および表面塗装の硬化処理に、150~500KVの範囲で操作する電子線加速器を使用する可能性が増大し、工業的な関心が非常に高まってきた。このような装置の設計ならびに構造については、他の論文集で詳細に検討されているが、これらは2MeVあるいはそれ以上の高エネルギー電子線加速器よりも非常に安く製造できると言われている。これは単純昇圧整流回路で300KVまでの必要電圧を供給でき、かつ絶縁コア変圧器を使用すると350KV以上に電圧を高くすることができるためである。表面塗装にはその厚さが0.5mm以上になることは殆んどないために、電圧供給にはこの単純昇圧回路で十分である。高熱フィラメントから電子を発生させ、真空中で加速し、薄窓を通してその装置から強力な電子流が流出するものである。加速後電子ビームはテレビ管と同様な方法でスキャンニングされ、平坦なシートあるいは連続した材料を照射する際の実用に即した巾のものが得

られる。現在、工業的に利用可能な装置で122cm巾までのビームが得られている。

低エネルギー加速器の利用範囲

この方法における最大の利点は塗膜や他の表面塗装剤の硬化をオープンでなされるよりも速く、かつ安価にできる点にある。電子線硬化に適した塗料は照射系において生起する反応の化学的性質によって限定される。電子はフリーラジカルによる連鎖反応を誘引し、ビニル化合物がその重合中に塗料樹脂成分と反応して三次元網目構造を形成することにより塗料の固化が起るものである。このことは溶剤を含まない完全樹脂化塗料が使用されるべきことを意味しており、かかる塗料の最も代表的なものは木材の表面仕上げ用として使用されている不飽和ポリエステルモノマータイプである。この塗料の利用が限られているのは、硬化の困難である点に多く、この意味で電子線硬化技術はこの種の塗料の種類および使用目的の範囲を著しく拡大させた。他の多くの工業用塗料の固化は縮合反応あるいは

溶剤蒸発に基づいているが、そのどちらもが電子の衝撃によってもたらされるものではなく、このことはアクリル、ビニル、エポキシおよびウレタン等の塗料に放射線硬化を応用する場合、前もってこれらの塗料を若干改質する必要があることを意味している。この点に関しては後述するように現在いくつかの重要な研究が行なわれているが、しかし、放射線硬化のかかる面については未だ充分な関心が払われてきていない。

放射線照射技術を利用し得るその他の分野としては薄いプラスチックフィルムの架橋および織物類の改質がある。これらの領域での発展についても後述する。一般に、薄層中で迅速かつ室温で行なわれる必要のあるフリーラジカル反応はすべて低エネルギー電子線処理の潜在的な標的となるものであり、これは多数の会社間にまたがる広範なプロジェクトへの特別な関心を引き起こすものである。より厚い材料、例えばポリエステルを予め注入したグラスファイバーマットのようなものにも極めて強い需要が起っているが、これにはフィルムに利用される装置よりも高価で、かつ特殊化された設備が必要であり、本稿の範囲外になる。

放射線硬化の利点

(1) 硬化速度

既に1/10秒あるいはそれ以下の時間で瞬間的に硬化させることができるようになっており、塗料の硬化に要する平均線量のもとで、毎分6~60mの連続走行速度が得られる。迅速硬化という明確な利点と同時に塗装表面が塵埃損傷にさらされる時間を短縮することによって塗料が著しく節約されることとなるが、これは工場稼働条件下での長時間乾燥の時には、多くは再塗装が必要となっているからである。

(2) 敷地

長さ30~60mもあるようなオープン設備を運転することに対して3~9m程度の設備ラインを必要とするにとどまる。

(3) 感熱性基材への利用

この硬化工程は室温で行なわれるので、ハードボード、合板および石こうボードの塗膜硬化は基材の損傷なく連続的に行なうことができ、また紙への高光沢性

ポリエステルラッカー塗装が容易となる。オープン温度による塗料の変色の問題もなくなる。

(4) 触媒不用

硬化反応は電子の衝撃によって誘引されるので、塗料中に触媒や硬化促進剤を必要としない。不飽和ポリエステルの場合には、このため可使時間を無限に延長でき、二液方式およびレギュラーマシンによるクリーニングの必要がない。

(5) 溶剤不用

放射線硬化用として非溶剤型塗料の使用が必要となり、多くの開発研究の必要に迫られたが、このような塗料を使用すると、溶剤回収装置の必要性がはぶかれ大気汚染問題も軽減される。

(6) 装置の点滅

オープンの場合、加熱 - 冷却に数時間~数日を要するのに対して、放射線ビームの点滅は瞬間的に行なわれる。このことは予期されない事態への対策が経験的に必要であることから特に重要な利点となる。

放射線硬化装置のコスト

放射線硬化工程における正確なコスト指数を与えることは、若干の理由により困難である。現在まで米国の装置は限定販売が行なわれているのみであり、一方英国では、未だ開発段階である。資本投資の大部分は300KV昇圧整流回路の装置に向けられ、これらの価格はある狭い範囲だけで出力電流に比例しているに過ぎないので、全コストは単純な関係では求められない。英国でのコストの一般的な考え方を示すと、仮りに平均硬化線二量8Mr、効率50%として、時間当たり約10000ft²(930m²)の原料処理力のある30KVA加速器は英国に設置すると、約30,000£(2,580万円)であろうと言われている。

現在使用されている装置

工業的にはじめて採用された加速器はハイ・ポルテージ社のICT300および500である。これらの装置はそれぞれ300および500KVで操作され、122cm巾までの走査ヘッドを持っている。高い電圧を発生させるために絶縁コア変圧器を使用しており、300KVの装置の

方がむしろ割高である。500KV装置の最大出力は20mAで、15mAより低い場合は一基の走査ヘッドで使用できる。ハイ・ボルテージ社は商業ベースの試料の照射を希望する会社より委託を受け実施している。

塗膜およびそれと類似した塗装剤の硬化のために、特に設計された最初の300KV装置がラディエーション・ダイナミック社により、“ダイナコート”として紹介された。これは61~122cm巾にスキャンニングされ、1~25mAのビームを具備している。2基の走査ヘッドを必要とする場合は2倍の出力供給が可能である。この会社も工業規模での照射専門工場である。

テキサス・ニュークリア社は300KV装置を発表したが、詳細は明らかでない。フォード・モーター社は独自の装置を設置し、詳細な報告は出されていないが、開発研究を盛んに行なっている。会社関係による特許は装置の設計および塗料型式の開発に関するものが大部分を占めており、放射線重合用アクリル樹脂の開発に力が注がれている。フォード・モーター社で開発された方法のうち木製品への応用についてはボイス・カスケード社に使用権が与えられている。同社は1967年4月にパイロット規模の生産を開始している。低エネルギー電子線加速器はW.R. グレイス社のクライオバック部門で、収縮性ポリエチレンの包装用フィルムの製造に使用されている。ディーリングミリカン社は最近これと類似した装置をポリエステル加工綿繊維の防難および防汚染処理の新しい方法として使用していることを報じた。

現在ヨーロッパにおいては多くの実験例はあるが工業規模の装置は使用されていない。ウォンテージ研究所には38mmおよび152mm巾まで試料を処理できる2基の実験用150KV装置がある。これらから得られた結果をもとに、委員会に望まれていた122cm巾のヘッドをもつ300KV、100mAの設備が1967年に開発された。この装置は同研究所計画の範囲内で使用されるが、民間会社の希望によっても使用されよう。

放射線硬化に適する塗料タイプ

既に指摘されているように、現在まで最も広く研究されている塗料は不飽和ポリエステル・モノマー混合

物（多くの場合スチレンモノマー溶液）に基づくものである。ポリエステル放射線硬化はCallinanによって報告され、より詳細にわたる研究はCharlesbyおよびその協同研究者によってなされた。彼らは物理的性質について研究したが、さらに硬化は比較的低い照射線量で可能であることを示し、硬化比率は放射線強度の平方根に比例することを指摘した。ごく最近、Burlant およびHinschlは高い放射線強度領域で研究し、硬化比率は直接放射線強度に比例すると報じた。ポリエステルとモノマーの混合比の影響についてはHoffmanおよびSmithによって報じられている。公平にみて、接着性を改良する要求があげられているが放射線硬化ポリエステル・モノマーは従来の硬化法におけると同様な仕上げを与え、また、これらは毎分1250Mrの施度下で2~12Mrの線量で得られることが明らかである。報告されている研究の殆んどは単純化された系で行なわれているが、ウォンテージ研究所との協同研究をしている多数の会社は複合レジン型式によるデータを得ている。ポリエステル塗料は現在工業的に広く使用されていないが、新しい硬化法がこの塗料の新分野を開拓することは間違いない。この塗料の使用上の主な障害は紙のきかない表面性の問題と共に、難硬化性であり、可使時間を延ばすための二液法および装置の迅速清浄が必要なことである。しかし放射線硬化では触媒や硬化促進剤の必要がなく、硬化が非常に速いので粘着した表面に出くわすことがなく、これらの障害は起らない。このようにポリエステルは塗料メーカーにとっても注目すべきものになった。このことはポリエステルのこれまで実用的でなかった面への使用に向けて新しい型式の開発を導いている。

第2グループの塗料アクリル類は米国のフォード・モーター社によって詳細に研究されている。英国ではウォンテージ研究所における研究が非溶剤型アクリル塗料の開発に集中しており、大きな成果が得られている。他の塗料についての研究も多数の研究所で行なわれているが、詳細は明らかでない。未改質のエポキシ類は放射線硬化に適さないが、エポキシアクリル系が米国のラディエーション・ダイナミック社およびウォンテージ研究所で研究されており、同社はまた、塩

化ビニルプラスチックおよびスチレン変性ポリエステルによるプラスチックに関する研究も報じている。

開発研究が必要な分野

(1) 電子線加速器

平坦な表面を処理する加速器の設計改良は可能である。それは色々な商業的要求を満たすために出力範囲を幅広く変化し得る方式を開発することである。形状ある表面および自動車車体その他大型構造物の処理用の機械装置は照射による硬化法を大規模に至らしめる可能性をもっているが、これに関する研究は未だ行なわれていない。

(2) 塗料

商業的に使用される製品の段階までに、種々のタイプの放射線硬化用塗料を開発することが緊急に必要である。ポリエステル塗料を除いて、この面では殆んど努力が払われていない。

低エネルギー電子線照射技術は多くの表面塗装の領域に利点を提起している。平坦なシートを処理するに適した装置が使用されているが、さらに改良された装置が望まれる。形状ある表面を処理できる装置の製作および電子線硬化に適った塗料をより多く開発することがこの技術を企業化する前に必要である。ヨーロッパにおいては、パイロット規模の設備建設が必要に迫られており、ウォンテージ研究所における新しい設備はこの方面での大きな役割を演じている。

2 WPCの製造

木材プラスチック複合体(WPC)は木材構造空隙に熱可塑性樹脂を満たした材で、液状のビニルモノマーを材に注入し、材中でそれを重合させて製造される。木材の排気とこれに続く圧力調整されたモノマーでの処理は通常必要であるが、使用されるビニルモノマーは低粘度であるので、材への注入は比較的簡単である。モノマーの重合は材を透過する高エネルギー放射線によってもたらされ、含浸モノマーは均一な重合を起こす。モノマーの重合を生起させる別の方法は、注入前にモノマーに重合開始剤を溶解し、加熱して重合させる化学的方法である。この方法には大きな材片の均一な加熱およびモノマーの蒸発による損失防止等

の問題があり、最近までこれらの問題のために、この方法は暗黙のうちに除外視されていたが、現在は経済的に注目されていることは明らかである。

WPCの特性

WPCの性質はその組成から期待されるように、材および使用されるプラスチックの種類ならびにそれら2成分の比によって異ってくる。WPCはプラスチックを充填した木材、あるいは木材を充填物としたプラスチックのどちらとも見なされるが、その性質を試験検討した結果、研究者は前者の外観をとりあげ、専ら処理による原料素材(木材)の改質を研究してきた。硬さ、圧縮強度、曲げおよび剪断強度、耐摩耗性、耐吸水・吸湿性も防黴性、耐薬品性等がこのプロセスによって改良されると報告されている。さらにモノマーの注入時に防火薬剤ならびに染料をモノマーに溶解すれば、防火性も付与され、染色も可能である。WPCの性質として好ましくない性質は使用できる接着剤の範囲が制限されること、釘打ちする際に割れの入る傾向が強いことである。後者の問題は木材繊維が釘の周囲で変形できなくさせる強固なプラスチックによって起り、予めドリルで穴あけしなければ釘打ちを容易に行ない得ない。釘打ち性を除いては普通の木材加工技術で適当であると見られているが、炭素鋼による超硬工具類を使用し、切削速度を変える等の工夫が必要である。

使用される材およびモノマー

使用できる材種は主に注入の難易により限定されてくる。チーク、レッドウッド、ローズウッドおよびマホガニーのような材では完全な注入は低粘度の液体でさえも困難であるが、殆んど材は程よく処理され得る。使用すべきモノマーは常温で液体であり、速やかに重合するものが望ましい。量産の場合にはモノマーの最終製品コストに占める比率が大きいので、出来るだけ安価でなければならない。多くの場合、モノマーとしてメチルメタアクリレート(MMA)が使用されるが、スチレンとアクリルのモノマー(70:30又は60:40)も使用される。安価なモノマーでも重合に高い放射線量を要する場合コストは相殺される。メチル

およびブチルアクリレートを使用するWPCは空気を厳密に除去しなければ、放射状の割裂が生じ易い。酢酸ビニルおよびアクリロニトリルの使用もまた物理的性質の低下をもたらす。エチレン、プロピレンおよび塩化ビニルモノマーは気体であり、これらの使用は技術的に容易であるとは考えられていないが、米国では多くの研究所で実験が行われている。スチレンはその高い放射線抵抗性のために、放射線重合法への使用は少ない。これは最も安価なモノマーであり、化学的方法によるWPC製造の最大の利点の一つはスチレンの使用が可能なことである。

WPC製造の技術的問題

WPCが量産される前に多くの技術的問題を克服しなければならない。特に同一材種の試料間におけるポリマー比の変動であるが、これは性質の変動が許容範囲内にあれば、材の選択を厳密にすることで充分である。また、材への注入を一部制限しても目的が充分果される場合があるが、モノマーの注入限界量以下で均一な注入を行なう技術は未だ発展していない。他の技術的問題では、材の表層近辺でモノマーの蒸発が起ることであり、このために注入前に最終形状として重合することができないことである。WPCのコストから考えて、処理材から形状部品を製造することはめっ

たに行なわれない。またモノマーの表面蒸発のためにプラスチック注入単板を満足に得ることができないが、これはWPCプロセスにおける工業的関心の大部分がWPC単板の製造にあることから考えて非常に残念なことである。

これらの技術的問題とは別に、研究者が頭を悩ます問題はWPCの製造コストとその適合用途の安定化の問題であろう。英国のこの問題に関する研究活動は、林産試験場ならびにウォンテージ研究所の密接な協同研究によって行なわれてきた。両研究所は民間会社と共に、MMAに基づくWPCの可能性について検討してきた。WPCのコストは小さな費目をできるだけ除外しても、見積価格は非常に高いというのが一般的な見方である。二、三の代表的樹種を用いたコスト計算および照射コストを第1、2表に示す。

米国においては原子力委員会がWPCを評価するのに85社の民間協同組合を招請している。MMAと広範囲の材を原料とするWPCの量産契約がロッキード・ジョージア社に下された。この契約は木製品をできるだけ広範囲に拡大するために、選ばれた会社との間なされることになっている。

フィンランドのNerste Oy社および米国における多数の会社による最近の情報は放射線法によるWPCの価値に関して重要な結論を導いている。化学的に製造

第1表 放射線によるWPCのコスト計算例（モノマー：MMA）

材 種	製材標準品 (英国における範囲)		密 度 g/cm ³	M M A の コ ス ト			
	円/m ³	円/kg		円/材kg		円/材m ³	
				33.3%	100%	33.3%	100%
Scotspine (Redwood)	12,900 ~25,800	24 ~ 48	0.512	48 ~ 64	143~190	24,300 ~31,900	72,900 ~97,200
Norwayspruce (Whitewood)	14,700 ~22,000	32 ~ 48	0.464	48 ~ 64	143~190	22,000 ~28,800	66,100 ~88,100
Finnish Birch	19,000	16 ~ 32	0.656	48 ~ 64	143~190	31,100 ~41,000	93,400 ~124,500
Beech	22,800 ~30,400	32 ~ 48	0.720	48 ~ 64	143~190	34,200 ~45,600	102,500 ~136,700

第2表 照 射 コ ス ト (円/m³)

サービス基準	300m ³ /年処理プラント		1200m ³ /年処理プラント		3000m ³ /年処理プラント	
	2.5Mr	4Mr	2.5Mr	4Mr	2.5Mr	4Mr
15,200 ~22,800	36,500	39,500	13,700	16,700	4,500	7,600

- 註 1) このほかに、これらのコストに照射プラントへの発着の輸送コスト、材へのモノマー注入コスト等が加わる。
2) 単位はメートル法に換算し、またポンドから円の換算は1£=860円とした。

するWPCの多くのデータが出されるまでは、放射線法の技術的問題を評価することは困難であろう。重合を起こすための加熱はモノマーを損失させ、木材の低い熱伝導率は大きな材片での不均一重合の原因となるが、このような問題は未だ解決されていない。たとえWPC処理をするための照射プラントの建設に向けられる資本投資が高く、大きな設備が必要であるとは言え、英国での照射サービス工場は ft^3 当り 430～645円で充分な線量 (2.5～4 Mr) を提供しており、このコストはそう高くはない。

WPCに関するこの討論の中で、製品の性質および放射線法と化学開始剤法の相対的メリットについての現在の動向を明らかにした。WPCの現況では未だ確固たる結果が不足であるが、問題は二つにしばられており、その一つは工業的利用のために均一な組成の材料を製造すること、第二にWPCの比性質がその価格に見合うような製品を製造することである。

最後に、塗膜の硬化と類似した方法で、低エネルギー電子線を使用し、注入単板を照射して単板プラスチックの製造をめざしている多数の研究所があり、それらの最近の研究は未だ比較的初期の段階であるが、大きな期待が寄せられていることを付言する。

文 献

- 1) Dalton, F.L. : Coating and Wood Plastics. The British Nuclear Energy Society 6, 305 (1967)
- 2) 岡村, 志田, 波多野 : 放射線化学 化学増刊24 (1966)
- 3) 団野 : 放射線化学工業の経済性 化学工業 17, 833 (1966)
- 4) 沢柳, 重松, 町 : 放射線技術工業化の現状と問題点, 原子力工業 14, No.951 (1968)
- 5) Hoffman, A.S., Smith, D.E. : Electron radiation curing of monomer/polyester mixture. Mod. Plastics 43, 111 (1966)
- 6) オーム社 : MOL No.97 (1968)
- 7) 例えば
 田畑 : 塩化ビニールとポリマー 8, No.11, 11 (1968)
 清水, 三原 : 塗装技術 7, No.10, 29 (1968)
 増田 : 塗装技術 7, No.10, 33 (1968)
 後藤田 : 塗装技術 7, No.10, 40 (1968)