

高分子系建設資材の寿命評価手法に関する研究

研究予算：運営費交付金（一般勘定）

研究期間：平 17～平 19

担当チーム：新材料チーム

研究担当者：西崎 到、富山 禎仁

【要旨】本研究では、高分子系建設資材の促進劣化試験によりその物理的・化学的特性の変化の挙動を系統的に調べるとともに、この結果に基づき、屋外環境における高分子系建設資材の寿命を推定するための手法について検討した。生分解性プラスチック（ポリ乳酸樹脂）の促進劣化試験では、吸湿・吸水により樹脂が加水分解反応を起こし、これにより強度が著しく低下することが明らかとなった。熱可塑性エポキシ樹脂をマトリックスとした FRP は、熱硬化性エポキシ樹脂を用いたものと同等の挙動を示し、吸水量の増加に伴い繊維/樹脂界面の劣化と見られる強度低下が生じるものの、紫外線に対しては一定時間以上の耐久性を有することが明らかとなった。促進劣化試験で得られた結果を材料/環境ごとに整理し、それぞれのパターンに対する寿命評価手法を提案した。
キーワード：高分子系建設資材、促進劣化、耐候性、寿命評価

1. はじめに

高分子系材料は、軽量、高耐食性、良好な成形加工性などの優れた特徴を活かし、土木分野においても用途を拡げている¹⁻³⁾。しかし、これらの材料は従来材と比べてイニシャルコストが高いのが現状であり、効率的・効果的な適用のためにはライフサイクルコスト全体を見据えることが必要である。ライフサイクルコスト算定のためには、材料の耐用期間、すなわち寿命を把握しなければならない。その手法として最も信頼性が高いものに、暴露試験による耐久性の評価が挙げられるが、有用な結果が得られるまでに数年から数十年の長期間を要するなど、問題点も多い。一方、暴露試験よりも短期間で結果を得る方法として様々な促進劣化試験方法が提案されているが、得られたデータから実環境における材料の耐久性を推定する手法は、未だ確立されていないのが現状である。

そこで本研究では、促進劣化試験データに基づき、材料の寿命を推定する適切な評価手法について検討した。まず、高分子系建設資材の劣化挙動について把握するために、樹脂単体や繊維強化プラスチックの促進耐候性試験および浸せき試験を行い、その物理的・化学的特性の変化を詳細に調べた。次いで、これらの結果を材料/環境の組み合わせごとに整理し、それぞれの寿命評価手法について検討した。

2. 高分子系建設資材の現状における課題点

材料は一般に、暴露されている環境から物理的・化学的な作用を受け、徐々に劣化していく。高分子

系材料を劣化させる要因は様々あるが、建設資材と関係が深いものには光、熱、機械的作用、薬品（下水構造物など）、大気汚染物、水分などが挙げられる⁴⁾。これらの要因に暴露されているうちに、化学構造の変化、分子間力の低下、成分の溶出等を生じ、初期の特性は損なわれていく。劣化の症状には変色、光沢低下、白化などの外観（美観）の低下と、力学的特性や電気的特性といった性能・機能の低下がある。前者については光沢計・色差計などの計器類を使った評価や、外観的な目視観察により劣化の程度を把握しやすい。一方、実用上特に問題となるのは後者であるが、これらの劣化は進行の程度を表面的な評価によって判断することは極めて困難であり、実構造物への適用に先行し、あらかじめ暴露試験や促進劣化試験のデータから耐久寿命を予測しておくしかない。ところが現状では、①高分子系材料は構成素材によって特性や劣化傾向が異なることがある、②促進試験機類は高価であるうえ、これらを用いても結果が出るまでに長時間を要する、③材料の適用先により劣化因子を考慮し、試験・評価方法を設定しなければならない、などが背景にあることにより、信頼性の高い寿命予測が困難なものとなっている。したがって、異なる材料や異なる劣化因子に対しても共通して適用できるよう一般化した、高分子系材料の「寿命予測に対する考え方」を確立させることが重要な課題となっている。

3. 高分子系建設資材の劣化挙動に関する検討

高分子系建設資材を劣化させる要因については前

述の通りであるが、このうち光と水の作用は多くの土木構造物が共通して受け得る。そこで本研究では光による劣化、水による劣化の二つを検討対象として取り上げることとした。光あるいは水による高分子系材料の劣化挙動を把握するため、促進耐候性試験および浸せき試験を行い、材料の物理的・化学的特性の変化を調べた。実験の対象となる材料としては、土木分野において将来の展開が期待される生分解性プラスチックの一種であるポリ乳酸樹脂や、熱可塑性エポキシ樹脂 FRP を取り上げた。

3. 1 実験方法

3.1.1 実験材料

(1) ポリ乳酸樹脂

ポリ乳酸は、植物由来の素材から合成できるバイオプラスチックの一つであり、ポリエステル類に分類される。環境中の水分により加水分解を受け低分子化され、微生物などにより最終的には二酸化炭素と水にまで分解される性質を持つ「生分解性プラスチック」の一つとして知られている。農業用のシートやハウスのフィルム、繊維製品、光ディスクのほか、家電の外装の素材などとしても利用実績がある。

本研究では、トウモロコシを原料としたポリ乳酸樹脂のうち、表-1 に示す4種類のグレードを用いて実験を行った。

(2) 熱可塑性エポキシ樹脂 FRP

繊維強化プラスチック (FRP) を構成するマトリックス樹脂には、ほとんどの場合不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が用いられている。一方、熱可塑性樹脂をマトリックスとした繊維強化複合材料 (FRTP) は、一般に強度や弾性率等の物性値が低いこと、成形時に非常に高いエネルギーが必要となることから、家電、自動車等の限られた用途に用いられるのみであり、大型の構造部材としては普及していな

いのが現状である⁵⁾。しかし FRTP は、二次加工が容易である上に、リサイクル、リユース性に優れ、靱性や耐衝撃性が高いなどの利点を持つことから、今後さらなる発展が期待される材料の一つである。

本研究では、従来の熱可塑性樹脂で問題だった成形性を改善するために開発された「熱可塑性エポキシ樹脂」をマトリックスとして用いた FRP を取り上げ、その劣化挙動を調べた。熱可塑性エポキシ樹脂は、モノマーの状態で樹脂を強化繊維に含浸させた後に、硬化反応により成形する点では従来の熱硬化性エポキシ樹脂と同等である。しかし硬化反応後は架橋構造を有さない直鎖状ポリマーとなるため、二次加工やリユースが可能であるといった、熱可塑性樹脂としての特長を持つ⁶⁾。劣化挙動を比較検討するために、熱硬化性エポキシ樹脂をマトリックスとして用いた FRP についても同様に実験を行った。

3.1.2 試験片

(1) ポリ乳酸樹脂

ポリ乳酸樹脂の試験片は、JIS K 7113「プラスチックの引張試験方法」における1号試験片(厚さ4mm)を用いた。専用の金型を用い、射出成形により作製した。促進劣化試験後、曲げ試験に供する試験片については、精密切断機により長さ80mm×幅10mmの寸法に加工し、試験に用いた。

(2) 熱可塑性エポキシ樹脂 FRP

熱可塑性エポキシ樹脂 FRP および熱硬化性エポキシ樹脂 FRP の試験片は、促進劣化試験前後における材料の力学的特性の変化を曲げ強度によって評価することから、JIS K 7055「ガラス繊維強化プラスチックの曲げ試験方法」に準拠した形状・寸法の試験片を用いた(図-1)。試験片は、ハンドレイアップ法で成形した幅400mm×長さ600mm×厚さ3mmのガラス繊維強化プラスチック (GRFP) 積層板から、精密切断機により所定の寸法に切断し作製した。

表-1 試験に供したポリ乳酸樹脂の一般的な物性 (メーカーのカタログから抜粋)

樹脂	試験に供したポリ乳酸樹脂				(参考)一般的な熱可塑性樹脂		
	A 標準	B 耐熱	C 耐加水分解	D 高流動性	PP	ABS	PA6
外観	透明	不透明乳白	不透明乳白	不透明乳白	—	—	—
密度(g/cm ³)	1.25	1.42	1.42	1.27	0.91	1.05	1.14
融点(°C)	170	170	170	170	—	—	—
引張降伏応力(MPa)	63	—	—	69	31	48	82
引張破壊応力(MPa)	57	54	50	50	—	54	—
曲げ強さ(MPa)	106	85	90	71	32	77	105
弾性率(GPa)	4.3	7.5	6.8	2.4	1.7	2.6	2.8

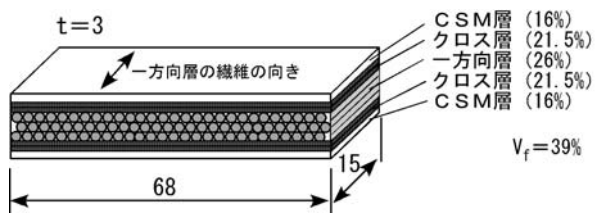


図 - 1 FRP 試験片の形状、寸法および積層構成

この GFRP 積層板は 9 層構成となっており、中間層は 3 層の一方方向ロービング層 (26%) で、その両側から各 2 層のロービングクロス層 (21.5%)、各 1 層のコンティニューアス・ストランド・マット (CSM) 層 (16%) ではさんだ構造になっている。ガラス繊維の体積含有率は 39% とした。

いずれの試験片も、40°C の恒温槽中で恒量となるまでプレコンディショニングを行った後、寸法および質量を計測し、これを促進試験前のデータとした。この後、各試験に供した。

3.1.3 実験方法

(1) 促進耐侯性試験

促進耐侯性試験には、建設材料劣化シミュレーション実験装置 (図 - 2) を使用した。試験片を装置のチャンバー内に設置し、所定の時間まで表 - 2 に示す環境条件に暴露した。



図 - 2 建設材料劣化シミュレーション実験装置

表 - 2 促進耐侯性試験における環境条件 (建設材料劣化シミュレーション実験装置)

ステップ	気温 (°C)	相対湿度 (%)	照度 (W/m ²)	BP 温度 (°C)	時間 (分)
1	35	80	40	55	60
2	35	98	なし	なりゆき	60

表 - 2 の環境条件はキセノンランプによる光照射 (ステップ 1) と暗黒湿潤 (ステップ 2) を 60 分ごと交互に繰り返すものであり、2 時間で沖縄県大宜味村の一日の環境条件をシミュレートすることができる。1 時間ステップで光照射と暗黒湿潤を繰り返す試験方法はデューサイクル耐侯性試験として知られるが、ここでは通常のデューサイクル耐侯性試験とは異なり、条件をより実際の環境に近く設定した。既往の研究では、屋外暴露試験との相関が比較的良好であることが明らかになっている⁷⁾。試験後の試験片は 40°C の恒温槽内に放置し、恒量となったときの質量および寸法を計測し、試験後のデータとした。

(2) 浸せき試験

浸せき試験はイオン交換水をビーカーに入れ、この中に試験片を単純浸せきすることにより行った。このビーカーを恒温水槽内に置くことにより、環境液を所定の温度 (60°C あるいは 50°C) に保つようにした。試験片は浸せき後適時取り出し、イオン交換水で洗浄後、濾紙により水分を十分に拭き取った。そして空气中に 30 分間放置した後、質量および寸法を計測し、これを湿潤状態のデータとした。また、浸せき後同様に洗浄したものを 40°C の恒温槽内に放置し、恒量となったときの質量および寸法を乾燥状態のデータとした。

3.1.4 評価方法

(1) 試験片の外観

促進劣化試験による試験片の劣化状態を確認するために、肉眼、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM) により試験片の表面、断面の観察を行った。

(2) 力学的特性

促進劣化試験における材料の力学的特性の変化は、JIS K 7171 「プラスチック曲げ特性の試験方法」又は JIS K 7055 「ガラス繊維強化プラスチックの曲げ試験方法」に準拠して、3 点曲げ試験により試験片の曲げ強度および曲げ弾性率を求めることで評価した。曲げ強度は(1)式により求めたが、FRP 試験片のうち破断たわみの大きいものについては、たわみによる補正を考慮した(2)式を用いた。

$$\sigma_b = \frac{3P_b L}{2bh^2} \quad (1)$$

$$\sigma_b = \frac{3P_b L}{2bh^2} \left(1 + 4 \left(\frac{\delta}{L} \right)^2 \right) \quad (2)$$

(ここに、 σ_b : 曲げ強度 (MPa)、 P_b : 最大荷重時、

破壊時の荷重 (N)、 L : 支点間距離 (mm)、 b : 試験片の幅 (mm)、 h : 試験片の高さ (mm))

一方、FRP 試験片については、表面硬さの変化を調べるために、JIS K 7060「ガラス繊維強化プラスチックのバーコル硬さ試験方法」に準拠した形式 A の試験機を用い、1 枚の試験片につき 20 点の計測値の平均からバーコル硬さを求めた。

(3) 熱的特性

促進劣化試験における材料の熱的特性の変化を調べるために、JIS K 7121「プラスチックの転移温度測定方法」に準拠し、示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) を行った。DSC 測定では、試験片表面近傍からおよそ 10mg を削りだし、これを試料として用いた。試料容器はアルミ製オープン型とし、20cm³/min. の窒素雰囲気下で測定を行った。昇温速度は 10°C/min. とした。

(4) 化学的特性

促進劣化試験による材料の化学的变化を調べるために、フーリエ変換型赤外分光計 (FT-IR) を用い、赤外スペクトルの測定を行った。各試験片表面からおよそ 10 μ m を削りとり微粉末とし、適量の臭化カリウム (KBr) 粉末に分散させ、加圧して透明な固溶体にしたものに赤外線を透過させる「KBr 錠剤成形法」によって測定した。

3. 2 実験結果

3.2.1 ポリ乳酸樹脂の劣化挙動

(1) 促進耐侯性試験における劣化挙動

試験開始直後から、グレード A (標準)、グレード B (耐熱)、グレード D (高流動性) の試験片では外観に変化が生じた。A は無色透明な外観から白濁し、B にはブリストア (膨れ) やクレーズ (表面層の浅いひび割れ) が発生した。また、D は黄色く変色し、試験前とは明らかに異なる状態であることが確認された。一方、グレード C では全試験期間を通じ、外観の変化はほとんど認められなかった。

試験片の厚さ、質量ともに、試験前後における変化は微小であり、明確な傾向は把握できなかった。

促進耐侯性試験におけるポリ乳酸樹脂の曲げ強度の経時変化を図-3に示す。グラフの縦軸は、各時間における曲げ強度の初期強度に対する割合、すなわち曲げ強度保持率で表した。

グレード B および D の強度は、試験開始直後から緩やかに低下が始まり、試験開始からおよそ 2000~3000 時間後に、初期強度のおよそ 40% 程度まで急激

に低下した。またグレード A では初期の段階でわずかに強度が上がるものの、その後は B、D と同様の挙動を示した。一方、グレード C については、試験開始から 2000~4000 時間後に緩やかな強度低下を示したものの、初期強度のおよそ 85% を保持しており、他に比べて良好な耐侯性を示した。

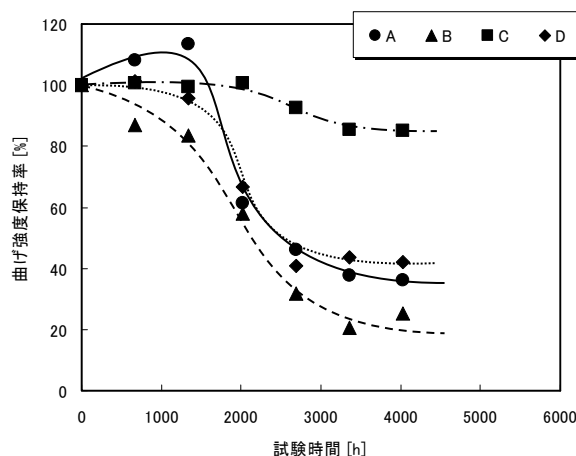


図-3 ポリ乳酸樹脂の曲げ強度保持率の経時変化 (促進耐侯性試験)

曲げ試験により求めたポリ乳酸樹脂の曲げ弾性率の経時変化を、図-4に示す。元来、押出成形用に低い弾性率を付与してあるグレード D を除き、いずれのグレードも促進耐侯性試験により、1.2~2.5 倍程度まで曲げ弾性率が増加した。曲げ試験後の破断面を観察したところ、促進耐侯性試験後の試験片は促進試験前のものとは異なり、脆性的な破壊を示す滑らかな破断面であった。

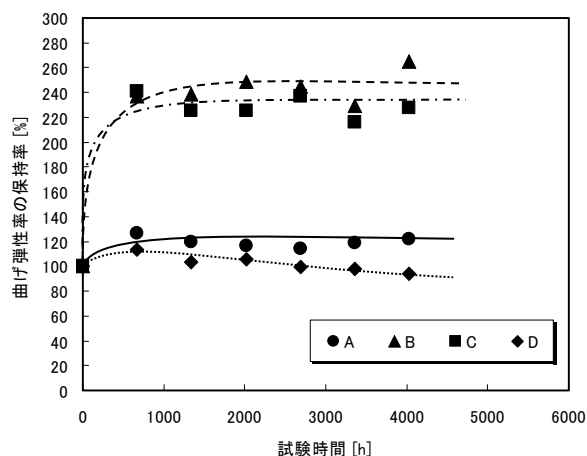


図-4 ポリ乳酸樹脂の曲げ弾性率保持率の経時変化 (促進耐侯性試験)

促進耐候性試験前後の試験片表面の赤外スペクトルを図-5に示す。促進耐候性試験後のポリ乳酸樹脂は、試験前のものに比べて 1760cm^{-1} 付近の吸収が大きくなった。この吸収ピークはカルボニル化合物の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動によるものと考えられる⁸⁾。促進耐候性試験前後におけるピーク強度の変化は、次の理由によるものと推察される。すなわち、ポリ乳酸樹脂にはエステル結合(RCOOR')が多く含まれており、促進試験前の樹脂で見られたピークは、この結合に由来するものと考えられる。一方、促進試験後の樹脂ではエステル結合が加水分解し、カルボン酸(RCOOH)が生じたため、より鋭く強大なピークとなった。

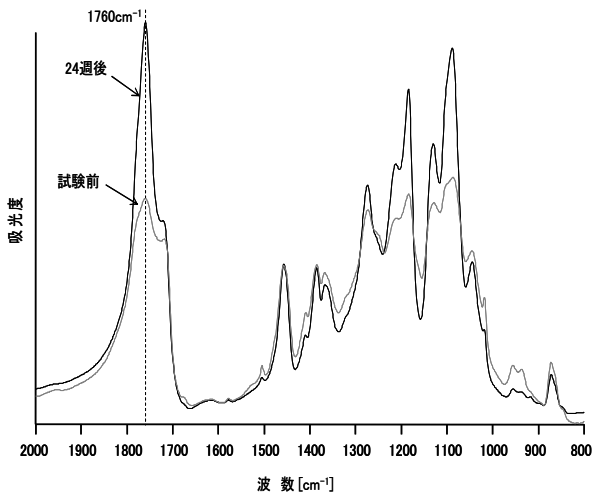


図-5 ポリ乳酸樹脂の赤外吸収スペクトルの変化 (促進耐候性試験、グレードD)

既往の研究などから、ポリエステル樹脂の太陽光による劣化では、 $-\text{OH}$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 、末端 COOH 、 $>\text{C}=\text{C}<$ などの官能基と同時に、 CO や CO_2 を主成分とする揮発性分解物が生成することが知られている⁹⁾。しかしながら、これらの変化を裏付ける赤外吸収スペクトルの変化は確認できなかった。

(2) 浸せき試験における劣化挙動

試験開始直後からグレードA(標準)の試験片は白濁し、グレードB(耐熱)ではクレーズが発生した。浸せき時間の増加に伴ってこの傾向は顕著になり、開始からおよそ350時間経過後には、試験片を手で容易に破壊できるほど強度が低下した(図-6)。グレードC(耐加水分解)、グレードD(高流動性)では、外観変化はほとんど認められなかった。

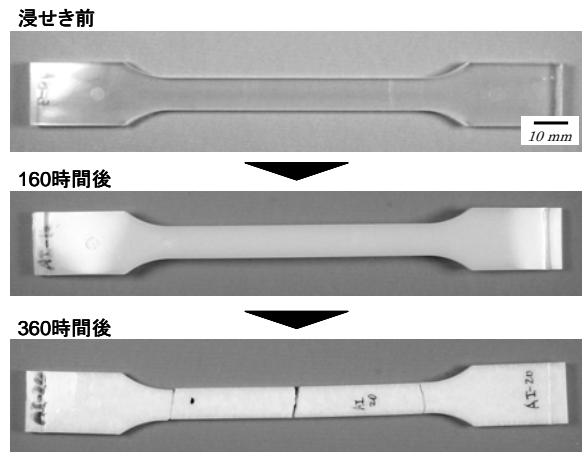


図-6 浸せき試験におけるポリ乳酸樹脂の外観変化 (グレードA、 60°C イオン交換水浸せき)

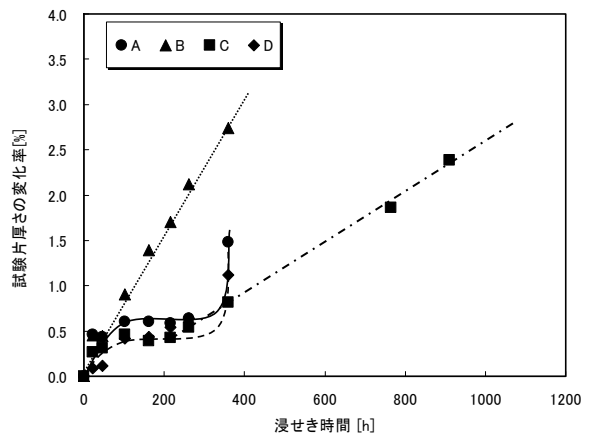


図-7 ポリ乳酸樹脂試験片の厚さ変化 (60°C イオン交換水浸せき)

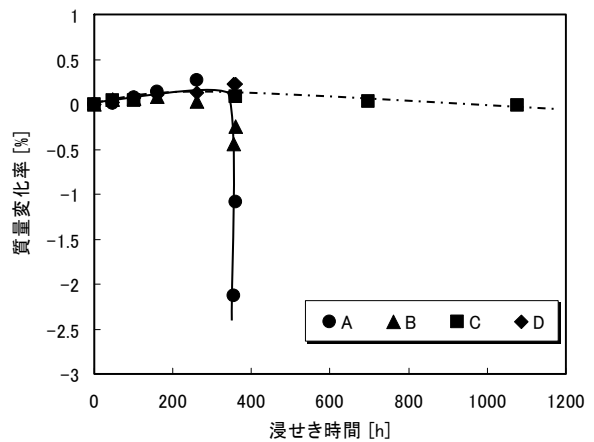


図-8 ポリ乳酸樹脂試験片の質量変化 (60°C イオン交換水浸せき、乾燥状態)

浸せき試験における試験片の厚さ、質量の経時変化を図-7、8にそれぞれ示す。グラフの縦軸はそれぞれ厚さ変化率と質量変化率、すなわち浸せき前後における厚さ（質量）の差を浸せき前の厚さ（質量）で除して求めた百分率で表している。浸せき試験後の試験片の湿潤質量を測定したところ、試験開始直後より大きく増加することがわかった。その経時変化は図-7とほぼ同様であることから、図-7に見られる試験片厚さの増加は、ポリ乳酸樹脂の吸水による膨潤が原因であるものと考えられる。図-7でグレードAとDは350時間以降で急激な変化を見せているが、これは試験片表面が著しく崩壊したためである。一方、乾燥質量の変化（図-8）を見ると、浸せき開始からおよそ350時間後までは大きな変化は認められず、これ以降A、B、Dの試験片では急激に質量が減少した。

浸せき試験におけるポリ乳酸樹脂の曲げ強度の経時変化を図-9に示す。グラフの縦軸は、曲げ強度保持率で表した。グレードにより挙動に若干の違いはあるものの、A、B、Dのポリ乳酸樹脂は浸せき開始直後から急激に強度が低下し、350~450時間程度で保持率はほぼゼロとなった。グレードCの強度低下は他よりも緩やかであり、試験開始からおよそ1500時間後に保持率がほぼゼロとなった。

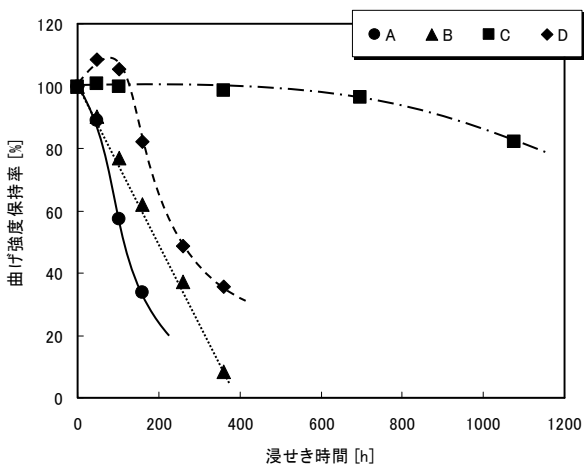


図-9 ポリ乳酸樹脂の曲げ強度保持率の経時変化 (60°Cイオン交換水浸せき)

浸せき前後の樹脂について赤外吸収スペクトルを測定したところ、図-5で見られたものと同様の変化が認められた。このことから、ポリ乳酸樹脂内部へ浸入した水分により、樹脂に含まれるエステル結合が加水分解したと思われる。

図-10は浸せき試験における、ポリ乳酸樹脂表面近傍のガラス転移温度 (T_g) の経時変化を示している。K. Jamshidiらは、ポリ乳酸樹脂の分子量とガラス転移温度との関係について研究し、低分子量ほど T_g が低くなることを明らかにしている¹⁰⁾。これによると、図-10からは、浸せき時間の増加に伴って樹脂表面の分子量が減少していくことがわかる。

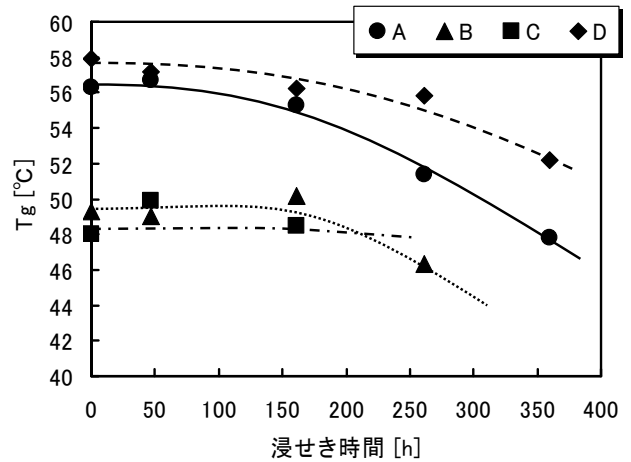


図-10 ポリ乳酸樹脂表面近傍のガラス転移温度 (T_g) の経時変化 (60°Cイオン交換水浸せき)

以上のことから図-9に示された強度低下は、内部へ浸入した水分により樹脂が加水分解を起こし、低分子量化したことに起因するものと推察される。

3.2.1 熱可塑性エポキシ樹脂 FRP の劣化挙動

(1) 促進耐侯性試験における劣化挙動

促進耐侯性試験における熱可塑性エポキシ樹脂 FRP の外観変化を図-11に示す。

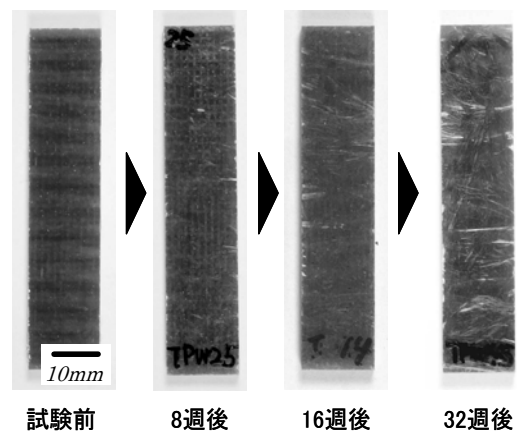


図-11 促進耐侯性試験における熱可塑性エポキシ樹脂 FRP の外観変化

試験時間の増加に伴い試験片が黄変すると共に、表面にガラス繊維が浮き出した。この傾向は熱硬化性エポキシ樹脂 FRP でも同様であった。試験片の厚さ変化に明確な傾向は認められなかったが、促進試験前後で平均 0.1~0.2%の厚みを増した。

図-12は促進耐候性試験における FRP 試験片質量の経時変化を示している。いずれの FRP も、試験開始直後から質量が増加し、その後、1500 時間あたりを境に減少に転ずることが明らかとなった。大気中における質量の減少は、FRP のマトリックス樹脂に含まれる低分子量成分等の揮発によるものと思われる。

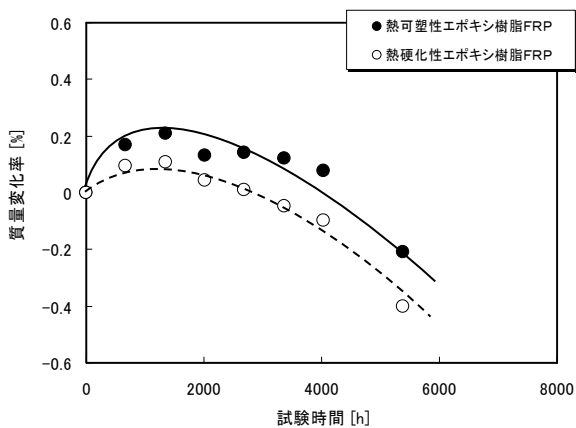


図-12 促進耐候性試験における FRP 試験片質量の経時変化

促進耐候性試験における FRP の曲げ強度保持率の経時変化を図-13に、曲げ弾性率の保持率の経時変化を図-14に示す。いずれの FRP も試験開始からおよそ 4000 時間後までは、ほぼ初期の強度を保っていた。その後、徐々に強度は低下したが、その程度はおよそ 10%であり、小さいものであった。一方、曲げ弾性率は初期の段階から低下が見られ、その程度は熱可塑性エポキシ樹脂 FRP の方がやや大きかった。

L. Monney らの研究によると、エポキシ樹脂は紫外線により劣化反応を生じ、キノンの生成から、ベンゼン環とエーテル結合の分解まで進むことが明らかとなっている¹¹⁾。促進耐候性試験前後における FRP 表面の赤外吸収スペクトルを測定したが、この変化を確認するには至らなかった。しかしながら、FRP 表面近傍の熱的性質を分析すると、図-15に示すようにガラス転移温度が徐々に低下していくことが明らかとなった。この理由については定かでは

ないが、マトリックス樹脂が紫外線あるいは湿度の影響により、何らかの変質を生じたものと思われる。

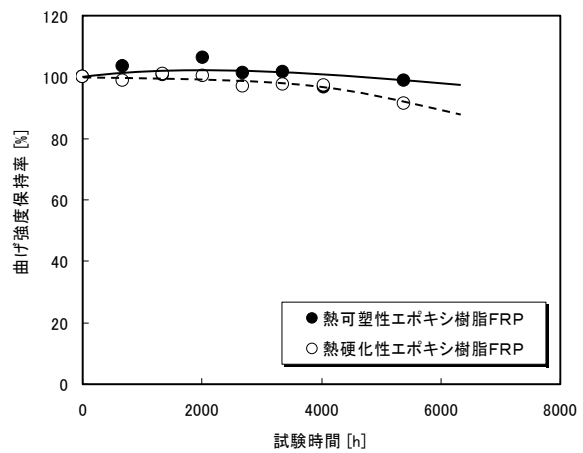


図-13 促進耐候性試験における FRP の曲げ強度保持率の経時変化

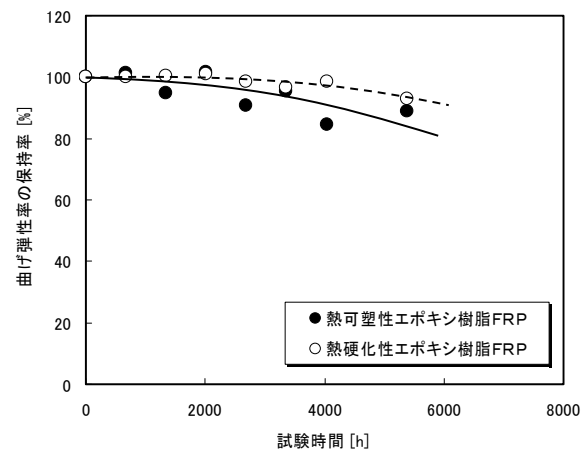


図-14 促進耐候性試験における FRP の曲げ弾性率保持率の経時変化

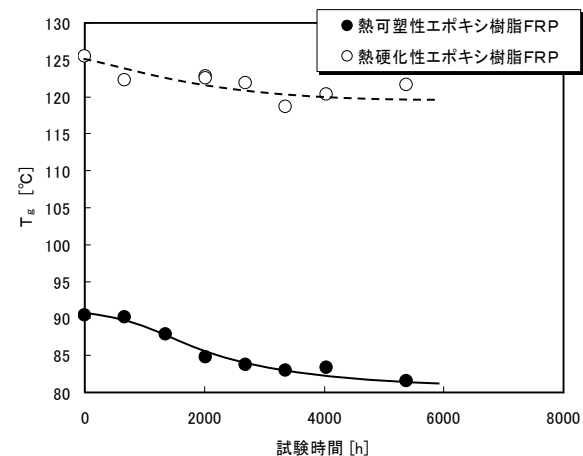


図-15 促進耐候性試験における FRP 表面近傍のガラス転移温度 (T_g) の経時変化

(2) 浸せき試験における劣化挙動

浸せき試験における熱可塑性エポキシ樹脂 FRP の外観変化を、図 - 16 に示す。いずれの FRP もおよそ 500 時間浸せき後より徐々に繊維の浮き上がりが目立つようになり、浸せき時間の増加に伴ってこの傾向は顕著になった。

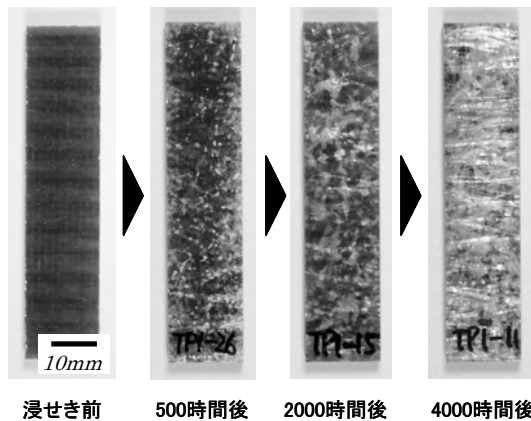
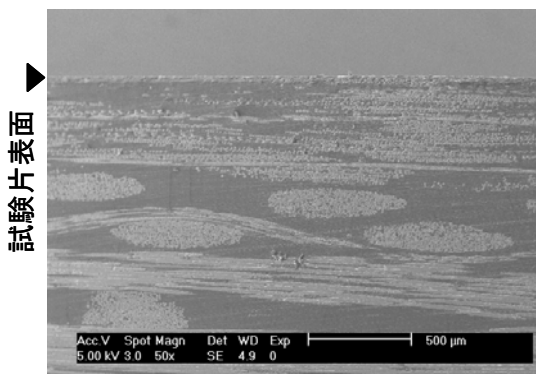
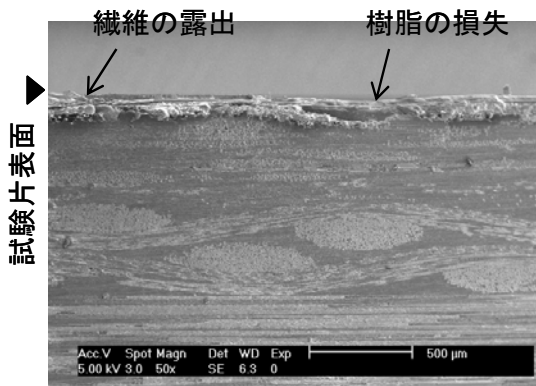


図 - 16 浸せき試験における熱可塑性エポキシ樹脂 FRP の外観変化 (60°Cイオン交換水浸せき)



(a) 浸せき試験前



(b) 6000 時間浸せき後

図 - 17 熱可塑性エポキシ樹脂 FRP 断面の SEM 像 (60°Cイオン交換水浸せき)

浸せき前後の試験片断面について電子顕微鏡で観察したところ、浸せき後の試験片表面には樹脂の損失や、繊維の露出箇所が多く確認された(図 - 17)。

浸せき試験における FRP 試験片質量の経時変化を図 - 18 に示す。この図から、FRP は浸せき開始直後から吸水する傾向にあることがわかる。一般に樹脂材料への水の浸入は、Fick の理想拡散によって整理される場合が多い¹²⁾が、FRP の質量は時間の平方根に対し 1 次で増加することは無く、Fick の拡散則には従わなかった。これは FRP 内部の強化繊維が水の浸入を妨げること、逆に繊維/樹脂界面が水の浸入を加速させること¹³⁾の、二つの理由によるものと考えられる。一方、乾燥質量の変化から、一度吸水した FRP は容易には乾燥せず、内部に若干の水分が残ることがわかった。

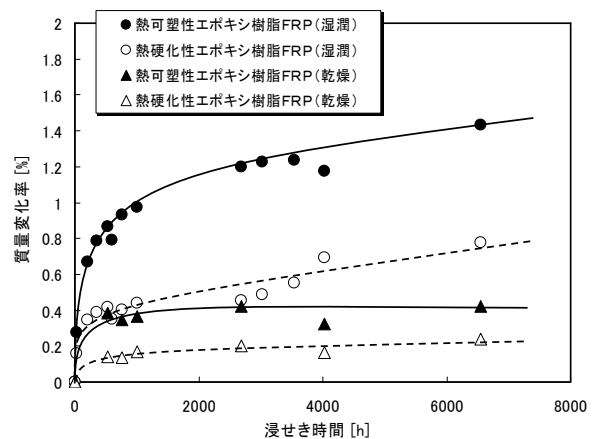


図 - 18 浸せき試験における FRP 試験片質量の経時変化 (60°Cイオン交換水浸せき)

浸せき試験における FRP 表面のバーコル硬さ、FRP の曲げ強度保持率、曲げ弾性率の保持率の変化を図 - 19 ~ 21 に示す。熱可塑性エポキシ樹脂 FRP 表面のバーコル硬さは浸せき開始直後より低下し、初期の 85% 程度となった。曲げ強度保持率および曲げ弾性率の変化を見ると、いずれの FRP も浸せき開始から 1000 時間後程度までは変化の度合いが大きいものの、その後は緩やかな減少となった。これらの変化の傾向は、図 - 18 で示した FRP の質量変化と類似しており、浸せき試験における強度低下は水の浸入が関与していることが示唆される。すなわち、樹脂内部に浸入した水が樹脂を膨潤させ、繊維/樹脂界面の強度が低下することにより、FRP 全体の強度が低下するものと類推される¹⁴⁾。

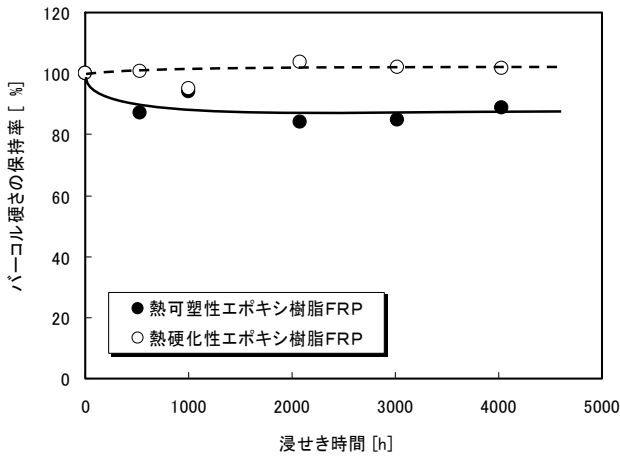


図 - 1 19 浸せき試験における FRP 表面のバーコル硬さ保持率の経時変化(60°Cイオン交換水浸せき)

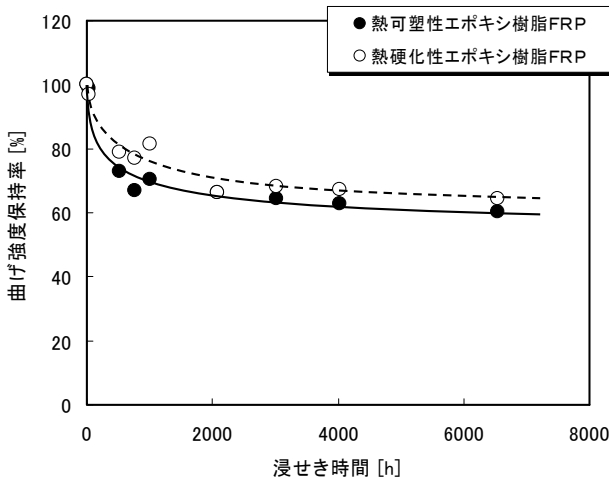


図 - 2 0 浸せき試験における FRP の曲げ強度保持率の経時変化 (60°Cイオン交換水浸せき)

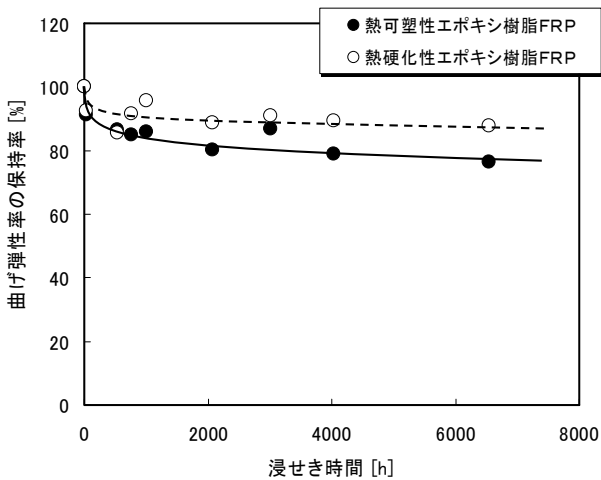
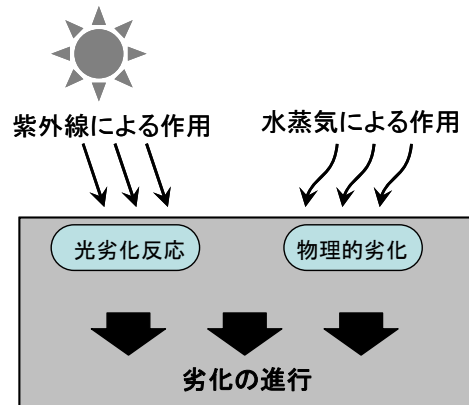


図 - 2 1 浸せき試験における FRP の曲げ弾性率の経時変化 (60°Cイオン交換水浸せき)

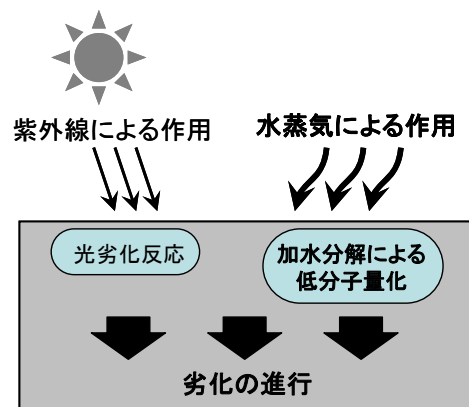
4. 高分子系建設資材の劣化挙動のモデル化と寿命予測手法に関する検討
 促進劣化試験結果に基づき、高分子系建設資材の屋外環境における劣化挙動を材料と環境との組み合わせによって4つのタイプに分類し、それぞれに対する寿命予測手法について検討した。

4. 1 樹脂単体/紫外線・水蒸気

樹脂材料が大気環境に暴露された場合、紫外線および水蒸気、双方の作用を受ける。一般に、水蒸気単独の作用で生じる樹脂の分解反応(加水分解)は極めて緩やかな速度で進むため、通常的环境下でこれが問題となることは無く⁴⁾、樹脂の強度低下は主に吸湿による物理的劣化か、紫外線や酸素の作用による化学的劣化のいずれかによるところが大きい。一方、ポリ乳酸樹脂は特異な挙動を示し、水蒸気の影響による樹脂の加水分解反応が卓越していることが、実験結果から示唆された(図-22)。



(a) 一般的な樹脂の場合



(b) ポリ乳酸樹脂の場合

図 - 2 2 ポリ乳酸樹脂の大気環境における劣化の模式図

ポリ乳酸樹脂の促進耐候性試験において、グレード A、C、D は図 - 2 3 (a) のパターン、グレード B は (b) のパターンによる強度低下挙動を示した (図 - 3)。この違いは、樹脂内部への劣化因子 (ポリ乳酸樹脂の場合には水蒸気) の拡散速度と、樹脂と劣化因子との化学反応速度によって説明することができる。すなわち、劣化因子の拡散速度に比べ、劣化因子と樹脂との化学反応速度が遅い場合には (a) のパターンとなり、劣化因子と樹脂との化学反応速度が速い場合には (b) のパターンになるものと考えられる。たとえば、樹脂に保護剤や酸化防止剤などが添加されており、ある期間内はこれらの効果が持続するような場合なども、(a) のパターンに当てはまるものと考えられる。使用する材料がどちらの劣化パターンを示すかは、促進劣化試験によって予測することが可能である。ただし、劣化因子の拡散速度や、劣化因子と樹脂との化学反応速度は環境に左右されるため、促進劣化試験の環境条件は実環境になるべく近いものを選択すべきである。

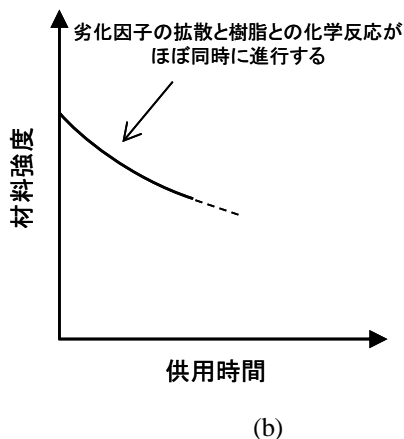
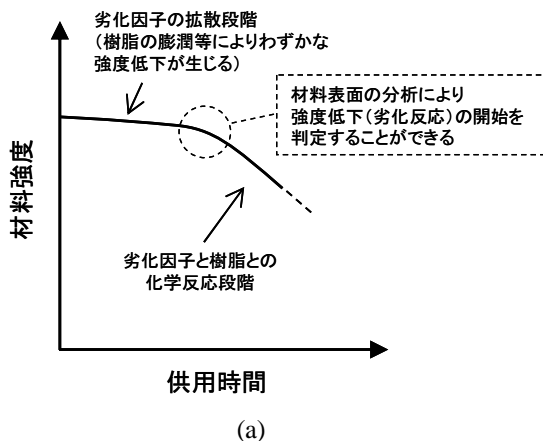


図 - 2 3 紫外線・水蒸気環境下における樹脂の強度低下のパターン

促進劣化試験では、材料の強度低下に伴って変化する、他の特性にも注目することが有効である。本研究の例で言えば、樹脂の赤外吸収スペクトル (図 - 5) やガラス転移温度 (T_g) などがこれに相当する。(a) の劣化パターンを示す材料では、材料表面からわずかな試料 (数 mg 程度) をサンプリングし、上記の特性の変化を調べることで、材料の劣化開始の有無を確認することができる。劣化の兆候が認められた場合には、劣化深度の推移を定期的に追跡し、その進行速度と促進劣化試験結果とを照らし合わせることで、材料の余寿命を推測することができる。一方、(b) のパターンで劣化するような材料の劣化は、(3) 式のように近似できると考えられ、材料に作用した劣化因子の積算量から劣化の程度を推測することが可能と思われる。

$$-\frac{dD}{dt} = C\Delta F \quad (3)$$

(ここに、 D : 劣化によって変化する特性値、 t : 時間、 C : 材料固有の定数、 ΔF : 微小時間に材料に作用する劣化因子の量)

4. 2 樹脂単体/水

水分がある環境 (すなわち没水状態や結露状態) においてポリ乳酸樹脂は、樹脂内部への水の拡散により樹脂自体が膨潤するとともに、樹脂が加水分解反応を起こすことにより徐々に低分子量化し強度が低下していく (図 - 2 4)。同様の材料/環境系としては、下水処理施設で用いられる樹脂ライニング材 (硫酸の作用によって劣化する) などが挙げられる。この場合においてもやはり強度低下のパターンは、劣化因子の拡散速度と、劣化因子と樹脂との化学反応速度との大小関係により、図 - 2 3 の (a)、(b) のいずれかになるものと考えられる。

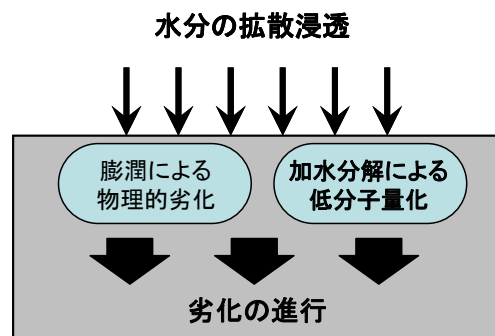


図 - 2 4 ポリ乳酸樹脂の没水環境における劣化の模式図

ポリ乳酸樹脂/水、あるいは樹脂ライニング材/硫酸のように、樹脂の強度低下が単独の劣化因子による化学反応で生じる場合、アレニウスプロットにより寿命を推定する手法が利用できる。アレニウスの式は次の通りである。

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (4)$$

(ここに、 k : 反応速度定数、 A : 頻度因子、 E : 活性化エネルギー、 R : 気体定数、 T : 絶対温度)

劣化反応の速度は、すなわち材料の寿命の短さと考えられる。つまり、寿命は劣化速度定数の逆数に比例するとみなし(4)式を整理すると、(5)式のようになる⁴⁾。

$$\ln L = A' + B'/T \quad (5)$$

(ここに L : 寿命、 A' 、 B' : 定数、 T : 絶対温度)

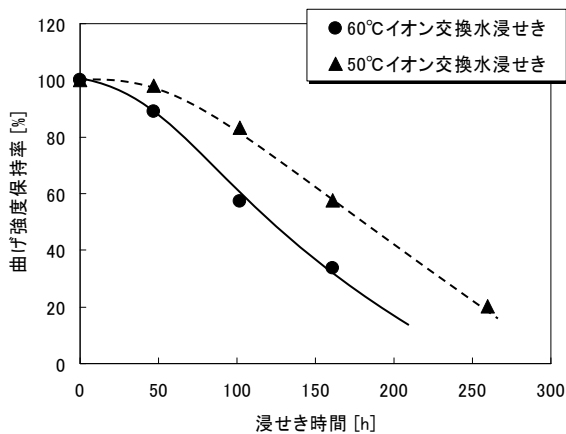


図-25 ポリ乳酸樹脂 (グレード A) の曲げ強度保持率の経時変化 (60°C、50°Cイオン交換水浸せき)

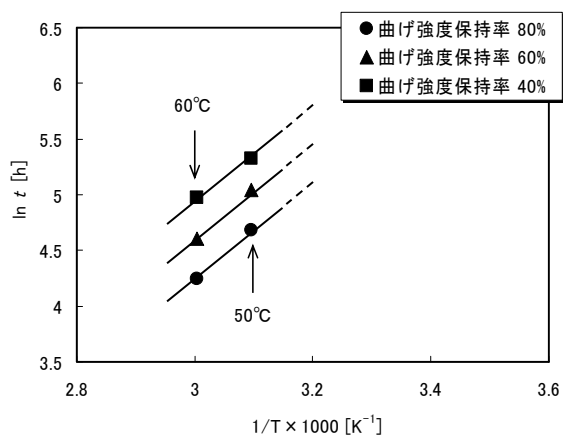


図-26 イオン交換樹脂に浸せきしたポリ乳酸樹脂の曲げ強度の変化に関するアレニウスプロット

つまり(5)式は、寿命の対数と絶対温度の逆数が直線関係にあることを意味している。

図-25はポリ乳酸樹脂について、環境液の温度を変えて浸せき試験を行ったときの、曲げ強度保持率の経時変化を示している。このグラフから曲げ強度保持率が80%、60%、40%となる時間をそれぞれ読み取り、これらを浸せき温度の逆数に対してプロットしたものが図-26である。この図で得られた直線を外挿することにより、ポリ乳酸樹脂の実使用温度での寿命を予測することができる。

ところで、土木構造物が暴露される一般的な環境下では、ポリ乳酸樹脂/水や樹脂ライニング/硫酸のように、樹脂が環境液によって化学反応を伴った劣化を示す系は少ない。多くは環境液の浸入によって樹脂の主鎖や架橋に化学反応が生じることは無く(化学反応が生じてもその速度は極めて緩やかである)、膨潤をはじめとした物理的劣化を生じるのみである。このような系に対しては、あらかじめ浸せき試験により材料の吸液量の変化と強度低下との相関を把握しておくことにより、供用後の結露時間あるいは没水時間の積算値から、前述の(3)式を用いておおよその強度を見積もることが可能である。

4.3 繊維強化複合材料/紫外線・水蒸気

促進耐候性試験の結果から、FRPは紫外線によりマトリックス樹脂の変質を生じるものの、これが直ちにFRP全体の強度低下には結びつかないことが明らかとなった(図-27)。これはマトリックス樹脂が変質した一方で、強化繊維、あるいは強化繊維/樹脂界面の健全性は長期にわたって維持されているためと考えられる。

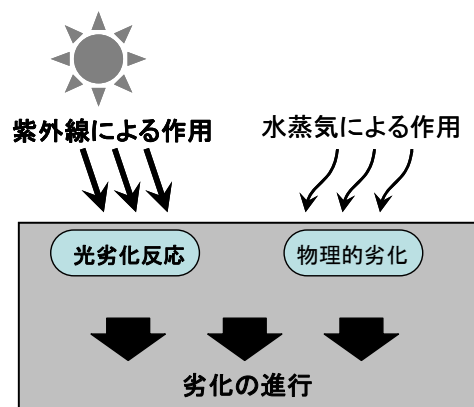


図-27 大気環境における熱可塑性エポキシ樹脂FRPの劣化の模式図

この場合の強度低下のパターンは、図 - 23の(a)と同様のものになり、材料の暴露開始からある時間経過した後、材料の寿命に関わる大きな強度低下が開始するものと考えられる(図 - 28)。ただし図 - 23(a)の場合とは異なり、材料表面の特性の変化では、強度低下の開始を判定することはできない。強度低下が開始する時期は、素材の種類や積層構成、繊維の含有率等によって大きく変わるため、その予測は極めて困難である。現状では、実際に使用するものと同じ材料で促進劣化試験を繰り返し、屋外暴露との相関が高い促進条件を見出すことが最も妥当な方法と考えられる。その際の試験条件は、熱や水分による過度の影響を排除し、劣化の程度を近似的に試験片表面の積算露光量で整理できるようにするために、温度・湿度は実環境に近い値とし、紫外線の放射照度により促進するよう選択すべきである。

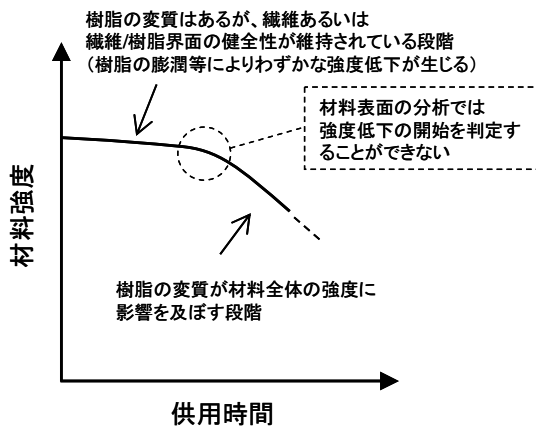


図 - 28 紫外線・水蒸気環境下における樹脂の強度低下のパターン

4. 4 繊維強化複合材料/水

水分がある環境(没水状態や結露状態など)においてFRPは、マトリックス樹脂内部に浸入した水により樹脂が膨潤し、繊維/樹脂界面の強度が低下することにより、FRP全体としての強度が低下するものと考えられる(図 - 29)。この場合、強度低下のパターンは図 - 30のようになり、材料の吸水挙動と強度低下挙動の間には密接な関係があるものと考えられる。

実験結果(図 - 18)から明らかのように、FRP内部への水の拡散は樹脂単体の場合とは異なり、Fickの拡散則に当てはまらない。したがって、実際に使われるものと同じ積層構成をもつ試験片で浸せ

き試験を繰り返し、吸水による質量や寸法の変化挙動と強度特性の変化挙動との相関性について、データを収集することが寿命予測の基本となる。FRPの水浸せき試験では、水温の上昇によって促進効果が得られることが知られている。浸せき温度の設定にあたっては、熱による樹脂や表面処理剤(繊維と樹脂との密着性、集束性、平滑性等を改善する目的で、繊維表面に適用されるもの)への影響を少なくするために、実環境で想定される材料表面温度の範囲内で考慮すべきである。

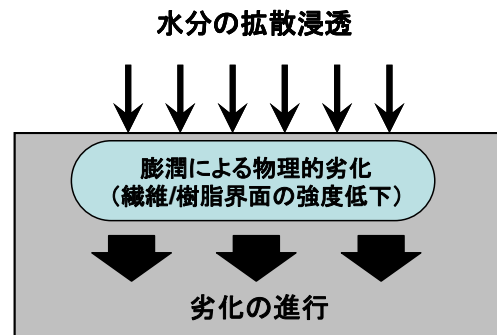


図 - 29 没水環境における熱可塑性エポキシ樹脂FRPの劣化の模式図

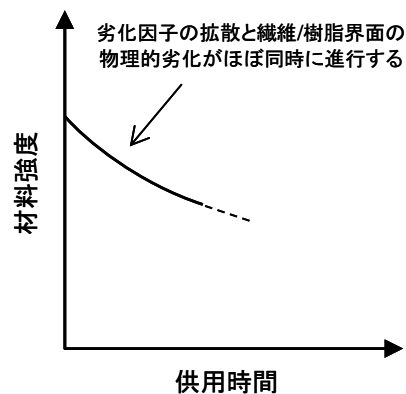


図 - 30 水環境下における繊維強化複合材料の強度低下のパターン

本研究で取り上げた熱可塑性エポキシ樹脂FRP、熱硬化性エポキシ樹脂FRPの場合、浸せき試験における質量変化率(図 - 18)、曲げ強度保持率(図 - 20)ともに、横軸の浸せき時間を対数にしてプロットし直すと、直線的に変化する傾向があることがわかった(図 - 31、32)。近似直線のx切片から熱可塑性エポキシ樹脂FRPでは7.4時間後、熱硬化

性エポキシ樹脂 FRP では 6.9 時間後に材料が吸水を始めることがわかる。一方、曲げ強度保持率は熱可塑性エポキシ樹脂 FRP が 14.8 時間後に、熱硬化性では 18.7 時間後に低下し始めることがわかる。これらのことから FRP は吸水開始後、やや時間をおいて強度低下を始め、強度低下の挙動は吸水挙動と密接な関係があることが明らかとなった。

以上と同様に、実使用温度における浸せき試験から図 - 3 2 で得られたような近似直線を求めることにより、任意の結露（没水）時間積算値から材料の曲げ強度保持率を推測することができるものと考えられる。

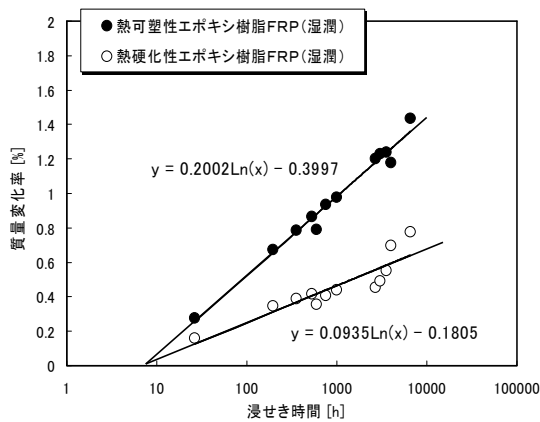


図 - 3 1 浸せき試験における FRP 試験片質量の経時変化 (60°Cイオン交換水浸せき)

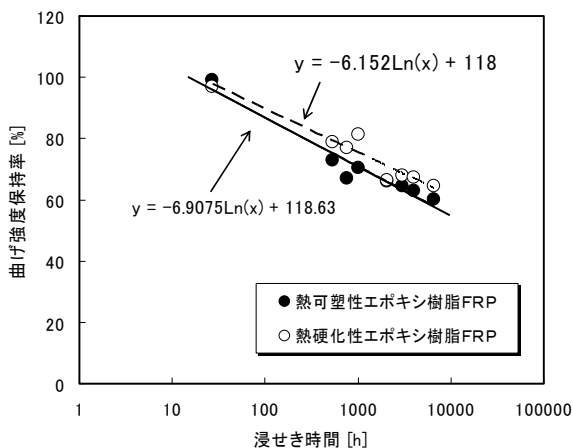


図 - 3 2 浸せき試験における FRP の曲げ強度保持率の経時変化 (60°Cイオン交換水浸せき)

水浸せき試験で FRP は、図 - 2 0 で示したように、ある時間以降の強度低下が極めて緩やかとなり、ほとんど変化しなくなった。促進劣化試験においてこ

のようなデータが得られた場合には、例えば変化が緩やかになった時点での材料強度を基準強度と位置づけ、部材の設計に活用する方法も考えられる。これにより安全率をより適切な値に設定することができ、経済設計が可能になるとともに、材料の信頼性が一層向上するものと期待される。

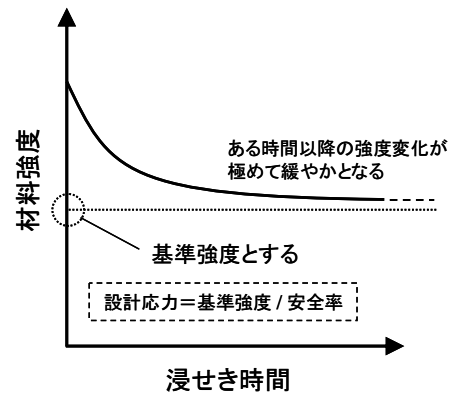


図 - 3 3 促進劣化試験データを活用した設計の例

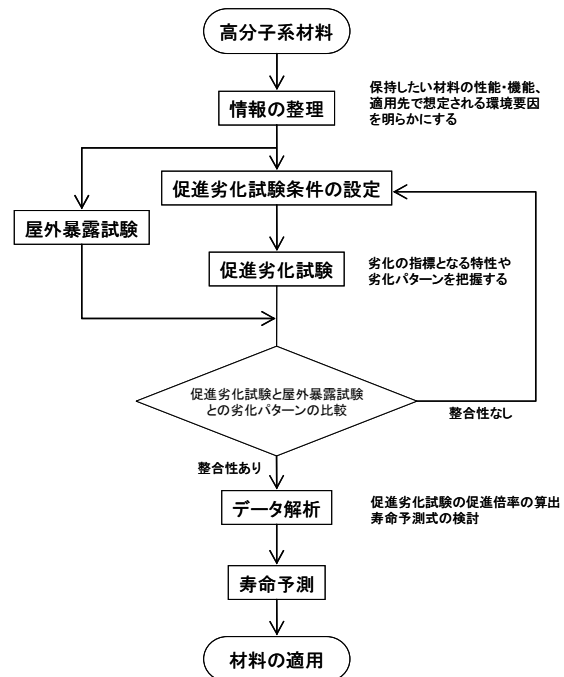


図 - 3 4 高分子系建設資材の寿命を予測するための標準的なフロー

実際に高分子系材料の寿命予測を行う場合には、①材料の適用先で想定される主たる環境要因を明確にし、②適切な条件で促進劣化試験を行い、③劣化の指標となる特性を明らかにする。さらに、④屋外

暴露試験との相関から促進劣化試験における促進倍率を求め、⑤寿命予測式を立てる、といった手順が考えられる。データ解析の際には劣化因子の拡散挙動や劣化因子と材料との化学反応性に、特に注目すべきである。最後に、高分子系材料の寿命を予測するための標準的な手順として、図 - 3 4 に示すフローを提案する。

5. まとめ

本研究では、高分子系建設資材の促進劣化試験によりその物理的・化学的特性の変化の挙動を詳細に調べるとともに、この結果に基づき、屋外環境における高分子系建設資材の寿命を推定するための手法について検討した。得られた結果をまとめると、以下の通りである。

(1) ポリ乳酸樹脂の促進劣化試験では、吸湿・吸水により樹脂が加水分解反応を起こし、これにより強度が著しく低下することが明らかとなった。

(2) 熱可塑性エポキシ樹脂をマトリックスとしたFRPは、熱硬化性エポキシ樹脂を用いたものと同等の挙動を示し、吸水量の増加に伴い繊維/樹脂界面の劣化と見られる強度低下が生じるものの、紫外線に対しては一定時間以上の耐久性を有することが明らかとなった。

(3) 促進劣化試験で得られた結果を材料/環境ごとに4つのパターンに整理し、それぞれのパターンに対する寿命評価手法を提案した。

高分子系材料の劣化挙動は、顔料や各種添加剤、充てん材等の種類や含有率によって異なり、大変複雑である。また、材料が暴露される環境は時間とともに変動する可能性もある。本研究では比較的単純な系を取り上げてパターン化し、寿命評価手法を論じた。今後、さらに多様な材種、環境を対象として検討を進め、寿命評価手法の高度化に取り組みたい。

参考文献

1) 富山禎仁、西崎到：「繊維強化プラスチックの水門設備への適用性に関する検討」、土木技術資料、第47巻、

第12号、pp.54-59、2005年12月

- 2) 木嶋 健、西崎 到：「建設材料研究の新たな展開 FRPの歩道橋への適用方策」、土木技術資料、第49巻、第11号、Page.22-27、2007年11月
- 3) 石井敏之、西崎 到、小宮 巖：「FRP パネルを用いた下水処理施設の防食工法」、下水道研究発表会講演集、第42巻、pp.106-108、2005年6月
- 4) 大澤善次郎ほか：高分子の寿命予測と長寿命化技術、2002年10月
- 5) 社団法人強化プラスチック協会：FRP入門、p.40、2000年4月
- 6) 平山紀夫、友光直樹、西田裕文、菅 克司：「熱溶解エポキシ樹脂を使用したFRPの開発」、
- 7) 西崎 到、富山禎仁：「高分子系土木用構造材料の促進劣化試験方法に関する研究」、土木研究所成果報告書、pp.183-196、2005年3月
- 8) R. M Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill：有機化合物のスペクトルによる同定法（第4版）、p.116、1983年4月
- 9) 大澤善次郎：高分子の劣化と安定化、p.243、1992年6月
- 10) K. Jamshidki, S. H. Hyon and Y. Ikada: *Polymer*, 29, pp. 2229-2234 (1988)
- 11) L. Monney, R. Belali, J. Vebrel, C. Dubois and A. Chambaudet: *Polym. Deg. Stab.*, 62, pp.353-359, 1998
- 12) 久保内昌敏：「熱硬化性樹脂の酸・アルカリ環境下における環境液の浸透と劣化の挙動」、材料の科学と工学、第39巻、第1号、pp.8-12、2002年2月
- 13) 仙北谷英貴、富山禎仁、久保内昌敏、津田 健、小山 充彦：「腐食環境下における切欠付き GFRP 丸棒の劣化に関する研究」、材料、第51巻、第5号、pp.512-517、2002年
- 14) C. L. Shutte, W. McDonough, M. Shioya, M. McAuliffe and M. Greenwood: "Use of single-fiber fragmentation test to study environmental durability of interfaces/interphases between DGEBA/mPDA epoxy and glass fiber: the effect of moisture", *Composites*, Vol.25, No.7, pp.617-624, 1994

