

促進劣化試験による高分子系建設材料の寿命評価

富山禎仁* 西崎 到**

1. はじめに

プラスチックに代表される高分子系材料は、軽量、高耐食性、良好な成形加工性などの優れた特徴を持つことから、土木分野においても用途の拡大が期待される。しかしこれらの材料は、コンクリートや鉄鋼などと比べてイニシャルコストが高いのが現状であり、これが普及を阻害する一因となっている。

一般に、高分子系材料は優れた耐久性を有することから、維持管理費を含めたトータルのライフサイクルコストの比較では、従来材よりも優位に立つ可能性がある。ライフサイクルコスト算定のためには、材料の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寿命を推定する手法は、未だ確立されていない。

そこで本研究では、実験室内における促進劣化試験のデータをもとに、実環境における材料の寿命を評価するための手法について検討した。

2. 高分子系材料の屋外環境における劣化

高分子系材料を劣化させる要因には光、熱、機械的作用、化学物質、水分などが挙げられる²⁾。これらの要因に暴露されるうちに、化学構造の変化、分子間力の低下、成分の溶出等を生じ、初期の特性が損なわれていく。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。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る。

屋外環境に暴露される土木構造物においては、光（紫外線）と水の作用が特に重要となる。そこで本

研究では紫外線あるいは水による劣化を検討対象として取り上げることにした。紫外線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、種々の促進劣化試験のうち促進耐侯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。実験対象となる材料として、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³⁾を取り上げた。

3. 実験方法

3.1 実験材料および試験片

ポリ乳酸樹脂（表-1）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）とした。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の寸法に加工した。

表-1 試験に供したポリ乳酸樹脂の一般的な物性

グレード	A	B	C	D
	標準	耐熱	耐水分解	高流動性
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
融点 (°C)	170	170	170	170
引張降伏応力 (MPa)	63	—	—	69
引張破壊応力 (MPa)	57	54	50	50
曲げ強さ (MPa)	106	85	90	71
弾性率 (GPa)	4.3	7.5	6.8	2.4

（メーカーのカタログから抜粋）

一方、熱可塑性エポキシ樹脂については、ガラス繊維強化プラスチック（GFRP）の形態で試験した。試験片は、ハンドレイアップ法（手作業で強化繊維／樹脂を所定の肉厚になるまで積層していく方法）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（図-1）に切断し作製した。比較のため、従来の熱硬化性エポキシ樹脂を用いたGFRPについても同様に試験を行った。

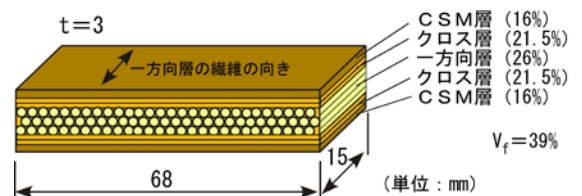


図-1 FRP試験片の形状、寸法および積層構成

Durability Evaluation of Polymeric Construction Materials by Accelerating Deterioration Tests

*土木用語解説：促進劣化試験

3.2 実験方法

3.2.1 促進耐候性試験

通常の大気暴露環境では、材料は紫外線および水蒸気的作用を受ける。この様な環境における高分子系材料の劣化挙動を調べるために、促進耐候性試験を行った。本試験では、建設材料劣化シミュレーション実験装置(図-2)を使用し、試験片を所定の時間まで表-2に示す環境に暴露した。



図-2 建設材料劣化シミュレーション実験装置

表-2 促進耐候性試験における環境条件

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

※ブラックパネル(BP)温度:試験片の表面温度を代表する温度

この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できる⁴⁾。

3.2.2 浸せき試験

結露環境や没水環境などにおける、水による高分子系材料の劣化について調べるため、60°Cに保ったイオン交換水中に、試験片を単純浸せきした。所定の時間経過後、試験片を取り出して秤量し、試験・分析に供した。

3.3 評価方法

劣化による試験片の諸特性の変化を調べるために、JIS K 7171「プラスチックー曲げ特性の試験方法」およびJIS K 7017「繊維強化プラスチックー曲げ特性の求め方」に準拠した3点曲げ試験、JIS K 7121「プラスチックの転移温度測定方法」に準拠した示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry, DSC)、赤外分光分析などを行った。

4. 実験結果と考察

4.1 ポリ乳酸樹脂の劣化挙動

4.1.1 紫外線および水蒸気的作用による劣化挙動

試験開始直後からいずれのグレードも変色、膨れ、浅いひび割れ等の外観の異状が生じたものの、試験

片の厚さ、質量ともに変化は微小であった。

曲げ強度保持率(ある時間における曲げ強度の初期強度に対する割合)の変化を調べたところ、グレードB、Dの強度は、試験開始直後から緩やかに低下が始まり、およそ2000~3000時間後に、初期強度の40%程度まで急激に低下した(図-3)。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候性を示した。

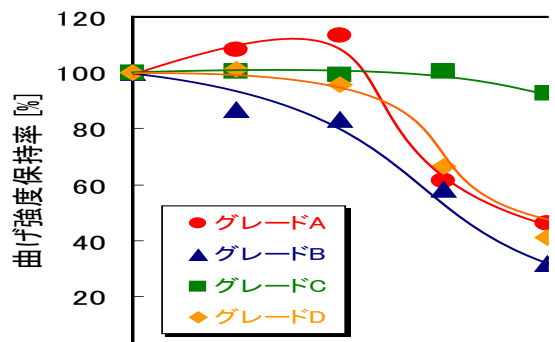


図-3 促進耐候性試験におけるポリ乳酸樹脂の曲げ強度保持率の経時変化

促進耐候性試験前後に樹脂表面の化学構造を赤外分光法により分析したところ、促進試験後のポリ乳酸樹脂は、試験前のものに比べ1760cm⁻¹付近の赤外線の吸収が大きくなることがわかった(図-4)。

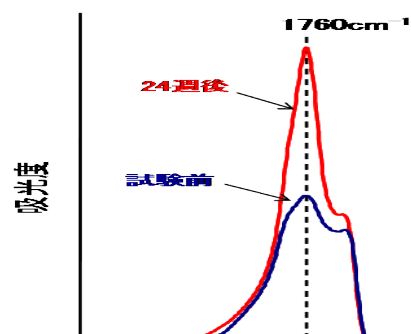


図-4 ポリ乳酸樹脂の赤外吸収スペクトルの変化(促進耐候性試験、グレードD)

これは、ポリ乳酸樹脂に多く含まれるエステル結合(RCOOR')が加水分解し、カルボン酸(RCOOH)が生じたため⁵⁾と考えられる。すなわち、図-3に見られる強度低下は、水蒸気的作用による樹脂の加水分解に起因するものであると推察される。一方、既往の研究⁶⁾などで知られている、ポリエステル樹脂の紫外線劣化を示す赤外吸収スペクトルの

変化は、今回の実験では確認できなかった。

4.1.2 水の作用による劣化挙動

浸せき開始直後からグレードAの試験片は白濁し、Bでは浅いひび割れが発生した。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。グレードC、Dでは、外観変化はほとんど認められなかった。試験片の質量および厚さの変化を調べたところ、浸せきによりポリ乳酸樹脂は大きく吸水するとともに、これに伴い膨潤し厚みを増すことが明らかとなった。

曲げ強度保持率の変化(図-5)を調べたところ、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。

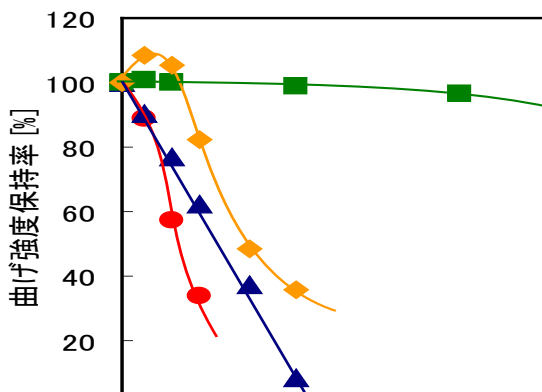


図-5 浸せき試験におけるポリ乳酸樹脂の曲げ強度保持率の経時変化

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、促進耐侯性試験において得られたもの(図-4)と同様の変化が認められた。このことから、浸せきによりポリ乳酸樹脂内部へ水分が浸入し、これにより樹脂に含まれるエステル結合が加水分解したことで、強度低下(図-5)につながったものと考えられる。

図-6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。ガラス転移温度とは高分子材料の分子運動性が不連続的に変化する温度であり、材料の分子量や結晶化度などと密接な関係がある。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⁷⁾。これによると、図-6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読み取れる。このことから、図-5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であると考えることができる。

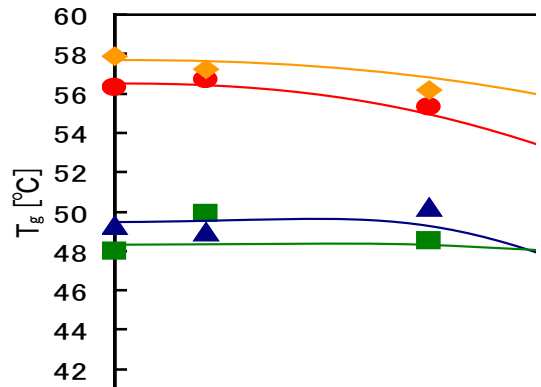


図-6 浸せき試験におけるポリ乳酸樹脂表面近傍のガラス転移温度(T_g)の経時変化

4.2 熱可塑性エポキシ樹脂FRPの劣化挙動

4.2.1 紫外線および水蒸気的作用による劣化挙動

熱可塑性エポキシ樹脂FRPは、試験時間の増加に伴い黄変すると共に、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。曲げ強度保持率の経時変化(図-7)を見ると、いずれのFRPも開始からおよそ4000時間後までは初期の強度を保つものの、その後、徐々に強度は低下することがわかる。しかしその程度は小さく、およそ10%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(図-8)。

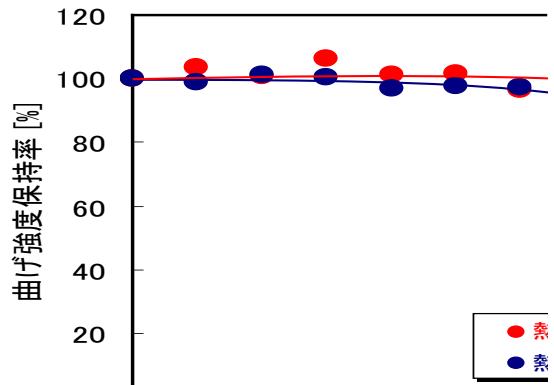


図-7 促進耐侯性試験におけるFRPの曲げ強度保持率の経時変化

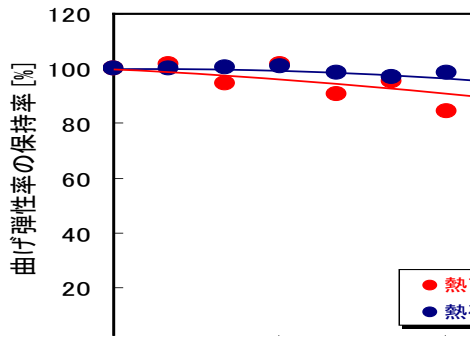


図-8 促進耐候性試験におけるFRPの曲げ弾性率の保持率の経時変化

FRP表面近傍の樹脂の熱的性質を分析すると、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(図-9)。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。

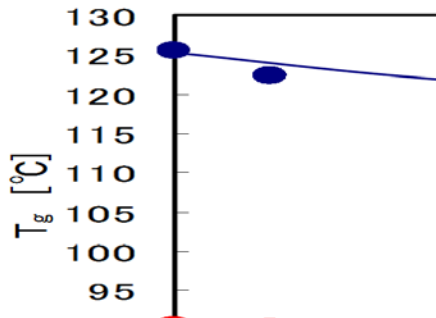


図-9 促進耐候性試験におけるFRP表面近傍のガラス転移温度(T_g)の経時変化

4.2.2 水の作用による劣化挙動

浸せき試験における熱可塑性エポキシ樹脂FRPの外観写真を見ると、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ることがわかる(図-10)。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。

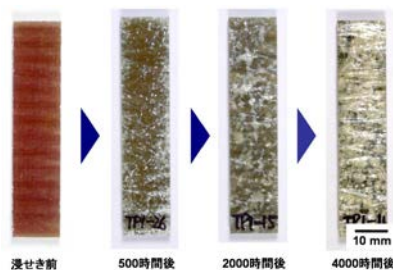


図-10 浸せき試験における熱可塑性エポキシ樹脂FRPの外観変化

浸せき試験におけるFRP試験片質量の経時変化を図-11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。

曲げ強度保持率の変化を見ると、いずれのFRPも浸せき開始から約1000時間後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(図-12)。この変化の傾向は、図-11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。

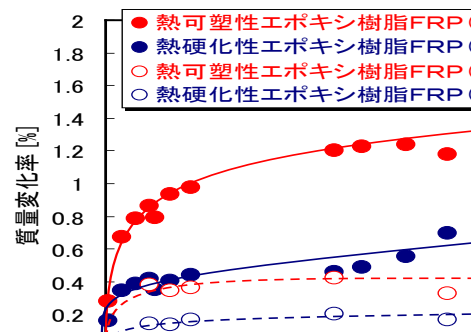


図-11 浸せき試験におけるFRP試験片質量の経時変化

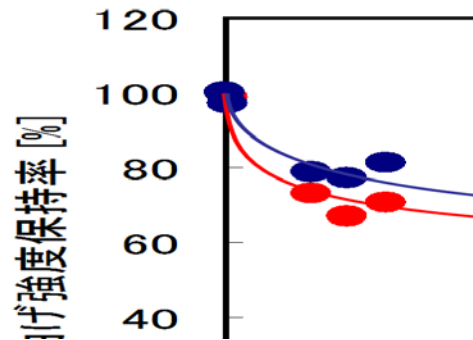


図-12 浸せき試験におけるFRPの曲げ強度保持率の経時変化

5. 屋外環境における高分子系材料の寿命評価

促進劣化試験の結果を整理すると、高分子系材料の屋外環境における劣化挙動は、4つのタイプに分類できるものと考えられる。ここでは、タイプ別に劣化挙動の特徴を述べるとともに、それぞれに対する寿命評価手法について考察したい。

① 初期より徐々に強度低下していくタイプ

没水あるいは結露環境下でポリ乳酸樹脂は、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ものと考えられる。ポリ乳酸樹脂の浸せき試験では、グレードA、B、

DとグレードCとで異なる強度低下の挙動が示された(図-5)。グレードCは耐加水分解グレードであり、加水分解反応に対する何らかの保護機能が作用しているものと考えられるが、このような劣化挙動についてはタイプ④で詳しく述べる。

グレードA、B、Dの強度低下のパターンを図-13に示す。同様に劣化因子の材料内部への拡散浸透と、劣化因子と材料との化学反応により劣化が進む材料/環境の組み合わせとしては、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。

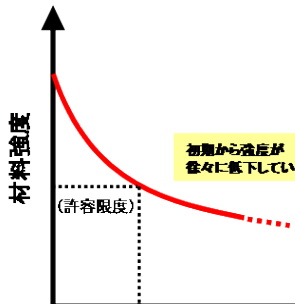


図-13 タイプ①における強度低下のパターン

材料の強度低下が、主に材料と劣化因子との化学反応によって生じる場合、化学反応速度の観点から寿命が予測できる可能性がある⁸⁾。これには、ある温度での化学反応速度を予測するArrheniusの式(1)を用いる。

$$k = Ae^{-E/RT} \quad \text{式(1)}$$

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

材料と劣化因子との化学反応速度の大きさは、材料の寿命の長さに対応すると考えられる。つまり、寿命は化学反応速度定数の逆数に比例するとみなし(1)式を整理すると、(2)式ようになる。

$$\ln L = A' + B'/T \quad \text{式(2)}$$

(ここに L : 寿命、 A' 、 B' : 定数、 T : 絶対温度)

つまり式(2)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。従って、環境温度を変えて促進劣化試験を行い、このとき得られた寿命時間をプロットしデータを外挿すれば、実使用温度での寿命を推定することができる(図-14)。ただし、材料の劣化速度は、材料と劣化因子との化学反応速度のみならず、材料内部への劣化因子の拡散速度によっても左右される場合があるので、注意が必要である。

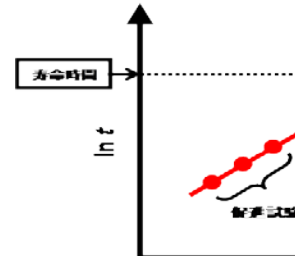


図-14 アレニウスプロットによる寿命の推定

② ある時間以降の特性変化がきわめて緩やかになるタイプ
浸せき試験でFRPは、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(図-12)。FRPは没水あるいは結露環境下で、マトリックス樹脂内部あるいは繊維/樹脂界面に侵入した水により、樹脂の膨潤や繊維/樹脂界面の接着強度の低下を生じ、これがFRP全体の強度低下につながるものと考えられる。ただし、化学反応等により樹脂の主鎖や架橋部が切断されることがないため、FRPの吸水が飽和に達した時点で強度低下が収束するものと考えられる。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(図-15)。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。

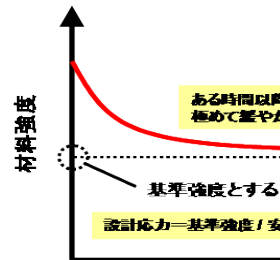


図-15 タイプ②における強度低下のパターン

③ 初期より緩やかに強度低下していく場合

促進耐候性試験においてFRPは、紫外線により樹脂の変質を生じ、初期より徐々に弾性率が低下した(図-8)。ポリ乳酸樹脂(グレードA、B、D)においても、同様の劣化挙動であると見なせる(図-3)。これらの強度低下のパターンを図-16に示す。

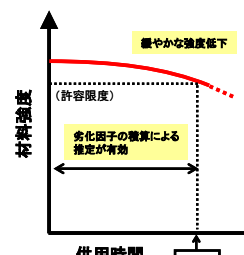


図-16 タイプ③における強度低下のパターン

この様なパターンの劣化は式(3)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であると考えられる。

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

(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 ある時間を境に大きな強度低下が始まるタイプ
樹脂に保護剤や酸化防止剤が添加されるなど、劣化因子に対する何らかの保護機能が付与されており、ある期間内はこれらの効果が持続するような場合、このタイプの劣化挙動を示す。促進耐候性試験と浸せき試験のいずれにおいても、ポリ乳酸樹脂のグレードCがこのタイプの挙動を示した(図-3, 5)。

この様なケースでは、材料表面からわずかな試料(数mg程度)をサンプリングし、赤外吸収スペクトルやガラス転移温度などの変化を調べれば、材料の強度低下の開始時期を見極めることができる(図-17(a))。促進劣化試験において、強度低下が開始するまでと、強度が低下し寿命に達するまでに材料に作用する劣化因子の積算量を把握しておけば、実環境において材料の余寿命を推定することは可能である。しかしながら、現実的には著しい強度低下が始まる時期を材料の「寿命」と位置づけ、材料設計を行うことが妥当であると思われる。材料設計時には、促進劣化試験等により主要な劣化因子を正確に把握した上で、これに対する保護策を材料に的確に付与することにより、材料の一層の長寿命化が図れるものと期待される(図-17(b))。

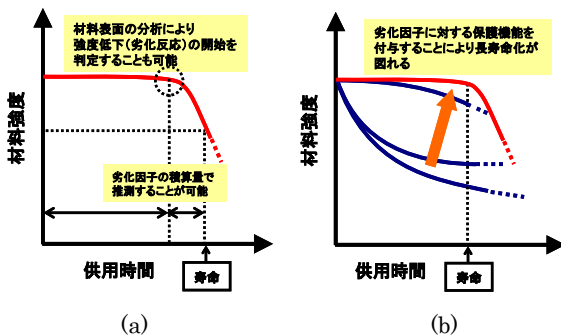


図-17 タイプ④における強度低下のパターン

6. まとめ

本報では、促進劣化試験によりポリ乳酸樹脂や熱可塑性エポキシ樹脂FRPの紫外線/水による劣化を系統的に調べた。その結果、これらの材料は環境(紫外線/水)との組み合わせによって異なる劣化挙動を示すことが明らかとなった。劣化の挙動を4つのタイプに分類し、それぞれのタイプに対し、寿命評価手法について考察した。

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) 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
- 3) 平山紀夫、友光直樹、西田裕文、菅 克司: 熱溶融エポキシ樹脂を使用したFRPの開発、強化プラスチック、第50巻、第3号、pp.103~106、2004年3月
- 4) 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
- 5) 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
- 6) 大澤善次郎: 高分子の劣化と安定化、p.243、1992年6月
- 7) K. Jamshidi, S. H. Hyon and Y. Ikada: Polymer, 29, pp. 2229-2234 (1988)
- 8) T. W. Dakin: Transactions of the American Institute of Electrical Engineers., 64, pp. 113-122 (1948)

富山禎仁*



独立行政法人土木研究所
つくば中央研究所材料資源研究グループ新材料チーム 主任研究員、博士(工学)
Dr. Tomonori TOMIYAMA

西崎 到**



独立行政法人土木研究所
つくば中央研究所材料資源研究グループ新材料チーム 上席研究員、博士(工学)
Dr. Itaru NISHIZAKI