

IV-4 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

研究予算：運営費交付金（一般勘定）

研究期間：平13～平16

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】

暴露試験による耐久性評価は信頼性が高いが、数年から数十年の長期間を要するなど、問題点も多い。通常実施される促進劣化試験（ウェザリング試験）は、暴露試験との相関性が乏しい場合がある。そこで、本課題では高分子系土木用構造材料（繊維強化プラスチック等）を対象とし、屋外暴露試験および促進劣化試験を実施し、屋外暴露試験と相関性の高い促進劣化試験方法の検討を目標に研究を実施した。

暴露場の環境劣化因子は観測データをデータベースとしてとりまとめた。また、高分子系土木用構造材料の劣化による強度の変化に注目し、屋外暴露試験・促進劣化試験により、水・湿度、光の劣化因子としての材料劣化への影響を、劣化の速度・メカニズムを考慮しながら調べた。さらにこの結果を基に、屋外暴露試験との相関性の高い促進劣化試験方法および試験条件の研究を行い、実際の環境劣化条件に基づき設定した促進劣化試験が、屋外暴露試験と比較的よく一致するとの結果を得た。

キーワード：高分子系土木用構造材料、促進劣化試験、暴露試験、相関性、劣化、耐久性、寿命

1. はじめに

暴露試験による耐久性評価は信頼性が高いが、数年から数十年の長期間を要するなど、問題点も多い。通常実施される促進劣化試験（ウェザリング試験）は、暴露試験との相関性が乏しい場合がある。このため新たな促進劣化試験方法の開発が必要である。本課題では高分子系土木用構造材料（繊維強化プラスチック等）を対象とし、暴露試験および促進劣化試験を実施し、材料劣化と熱、水、光などの劣化因子の計測を合わせて行うことにより、これらの関連性について研究した。さらにこの結果を基にして、暴露試験との相関性の高い促進劣化試験方法および試験条件の研究を行った。

2. 研究の概略

以下の3つの項目について研究を行った。

- (1) 暴露試験場の環境劣化因子に関するデータベースの構築
- (2) 高分子系土木用複合材料の劣化メカニズムと劣化因子・速度に関する検討
- (3) 暴露試験との相関性に関する検討と、相関性に優れた促進劣化試験方法の検討

3. 暴露試験場の環境劣化因子に関するデータベースの構築

3.1 概要

材料の劣化と環境因子の関連を調べる基礎データ

を得るために、暴露試験を実施する暴露場において、環境劣化因子を継続的に計測し、データベース化した。実施した暴露場は、以下の4カ所である。

- ①つくば（温暖な環境、茨城県つくば市西原）
- ②陸別（寒冷地、北海道陸別町小利別）
- ③朝霧（高地、静岡県富士宮市根原）
- ④大宜味（海洋亜熱帯、沖縄県大宜味村津波）

3.2 方法

主要測定項目は以下の各項目である。なお、一部の暴露場では代替法を使用した場合がある。測定はデータロガーを用い、毎分1回実施し、1時間の平均値または積算値を記録した。

- ①気温（白金抵抗温度計 / 百葉箱）
- ②湿度（INTERCAP / 百葉箱）
- ③日射量（400-1100nm）
- ④紫外線量（広帯域UVセンサー, 290-400nm）
- ⑤降水量（転倒柵式）
- ⑥材料温度（高分子系土木用構造材料表面に熱電対を接着剤で貼り付け）

3.3 結果

2001年から2004年までのデータを1年毎にデータベース化しとりまとめた。2004年のデータの一部を図-1、表-1および2に示す。図-1は4つの暴露場の気温と相対湿度の1年分の分布を示した図である。1つの点が1時間分のデータに相当する。材料温度は日射がある時には気温よ

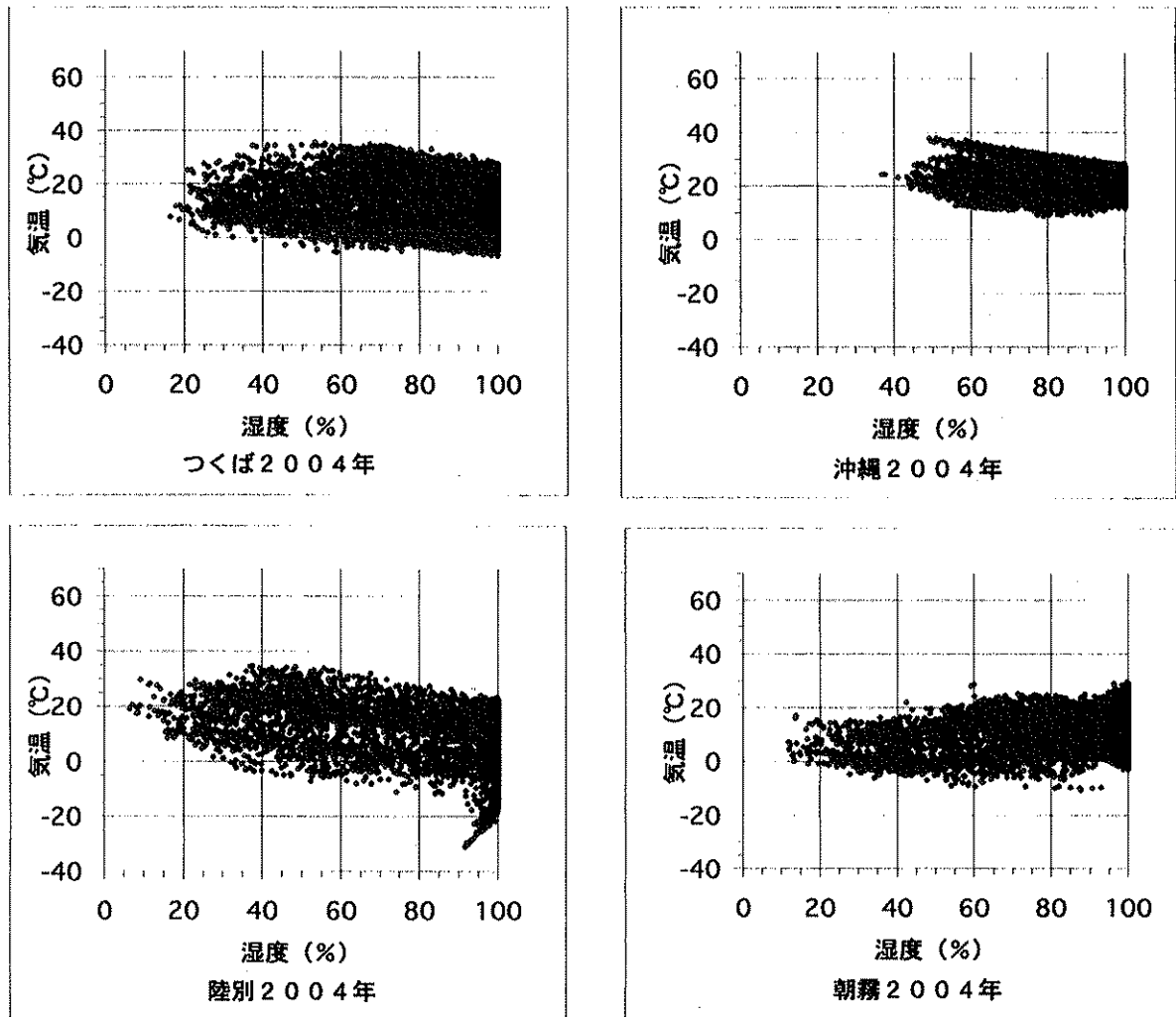


図-1 各暴露場の気温と相対湿度の関係
(2004年の分布図。つくばは7月15日～8月6日まで欠測。陸別は12月9日までのデータ)

表-1 各暴露場の1日当たりの月別平均積算日射量

	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
つくば	11.7	15.0	15.1	19.8	14.8	15.9	9.6	13.6	13.5	9.0	9.5	9.7
陸別	1.2	0.0	0.0	13.0	17.1	18.3	15.6	12.9	10.8	7.8	5.8	—
沖縄	6.5	9.4	10.0	13.1	13.8	14.4	17.7	14.6	12.9	18.4	8.0	6.5
朝霧	10.1	12.9	12.5	18.6	13.6	14.3	17.9	13.7	10.4	8.5	8.8	8.4

*欠測期間 陸別：12/9 13:00以降、つくば：7/15 11:00～8/6 9:00

表-2 各暴露場の1日当たりの月別平均積算紫外線量

	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
つくば	303.9	409.5	455.7	618.7	575.1	669.4	386.4	533.2	491.2	288.7	274.2	240.1
陸別	13.7	0.3	6.6	510.9	659.1	721.0	648.0	552.5	438.5	294.7	198.3	—
沖縄	263.1	358.7	373.9	517.5	579.5	596.3	385.9	406.4	529.9	746.5	331.3	268.4
朝霧	365.4	452.6	475.0	690.5	520.1	546.6	703.2	564.8	455.1	367.0	362.7	317.0

*欠測期間 陸別：12/9 13:00以降、つくば：7/15 11:00～8/6 9:00

りも高く、最高値は大宜味で約55℃であった。その場合の大気の相対湿度は最大で80%程度であった。また夜間は気温が下がるとともに湿度が上昇し、相対湿度が100%に近いときの材料温度は大宜味で最大35℃であった。表-1は1日当たりの積算日射量の月別平均値、表-2は1日当たりの積算紫外線量の月別平均値を示す。陸別で2, 3月に殆ど値が0なのは、センサー(および供試体)上に積もった雪のためである。紫外線強さは最も強い場合で、ほぼ40W/m²であった。

4. 高分子系土木用複合材料の劣化メカニズムと劣化因子・速度に関する検討

4.1 はじめに

高分子系土木用複合材料の主な劣化因子は、水・湿度、温度、光の3つである。これらの因子は独立していないので、材料の環境を、①水中あるいは光があまり顕著でない大気中(水・湿度と温度を考慮)、②屋外大気中(水・湿度、温度、光を考慮)の2つの場合に分けて検討することとし、水中浸せき試験、高湿度暴露試験、屋外暴露試験などの劣化試験後の材料強度や劣化性状を調査し、各因子の劣化への影響を調べた。

4.2 実験概要

4.2.1 実験要因

劣化試験の種類を表-3に示す。

(1) 水中浸せき試験

一定温度の蒸留水への浸せき試験である。表-3

表-3 劣化試験の種類

No.	試験の種類	試験の条件	供試体の種類と数量 (明示無いものは無塗装) (表-3, 2を参照)	試験項目
1	水中浸せき試験	1-1: 60℃, 最大434日	Type 2: 25個	うち5個は重量変化測定, 5個は劣化後の乾燥条件での測定, 15個は曲げ試験
		1-2: 50℃, 最大188日	Type 2: 25個	
		1-3: 40℃, 最大57日	Type 1/2: 25個	
		1-4: 60/50/40℃	マトリックス樹脂板 (Type 2と同樹脂): 各5個	重量変化測定
		1-5: 60℃	Type 2: 1個	浸せき水の化学分析
		1-6: 60℃	Type 2 1-1, 2-2, 2-3で劣化・回収した供試体: 各1個	重量変化測定
2	高湿度暴露試験 (恒温恒湿槽による試験)	2-1: 気温40℃, 相対湿度85%	Type 2: 25個	うち5個は重量変化測定, 5個は劣化後の乾燥条件での測定, 15個は曲げ試験
		2-2: 気温60℃, 相対湿度85%	Type 2: 25個	
		2-3: 気温60℃, 相対湿度65%	Type 2: 25個	
		2-4: 気温50℃, 相対湿度95%	Type 4: 無塗装・塗装各5個	重量変化測定
		2-5: 気温25℃, 相対湿度95%	Type 4: 無塗装・塗装各5個	重量変化測定
		2-6: 気温50/60℃, 相対湿度85%	7177樹脂板: 各5個	重量変化測定
3	長期屋外暴露試験	暴露場: 陸別, つくば, 大宜味 5° 傾斜南向き暴露架台	Type 3: 各暴露場毎に 塗装供試体1個, つくばのみ 無塗装供試体1個	力学性能試験 (表-3, 2を参照)
4	短期屋外暴露試験	暴露場: つくば 90° 垂直暴露架台	Type 4: 無塗装・塗装各5個	重量変化測定
5	光暴露試験 (キセノンランプによる照射)	放射照度: 36.5W/m ² (290-400nm) 温度および湿度はなりゆき	Type 4: 無塗装・塗装各5個	重量変化測定

の1-1から1-3は、それぞれ60, 50, 40℃の蒸留水への浸せき試験である。最高温度を60℃に設定したのは、環境劣化因子データベースの材料温度計測の結果、材料温度が最も高くなる温度が約60℃であったことによる。1-1から1-3にはそれぞれ25個の供試体を使用した。25個のうち5個は重量変化を調べるために用い、5個は劣化試験後の乾燥条件での測定に用いた。残りの15個は曲げ試験に用いた。1-4には5個のマトリックス樹脂の供試体を用い、暴露試験条件1-5および1-6にはそれぞれ1個を用いた。

(2) 高湿度暴露試験

湿度の高い大気中条件での、供試体内部への水の浸透について調べるために実施した室内暴露試験である。恒温恒湿槽を用い、気温及び相対湿度が40℃85%, 60℃85%, 60℃65%, 50℃95%, 25℃95%の5条件で実施した。2-1から2-3にはそれぞれ25個の供試体を使用した。25個のうち5個は重量変化を調べるために用い、5個は劣化試験後の乾燥条件での測定に用いた。残りの15個は曲げ試験に用いた。2-4および2-5には無塗装と塗装の2種類を使用し、5個を1組とした。測定は重量変化(方法は短期屋外暴露試験と同様)と3点曲げ試験(90°)を行った。2-6は5個のマトリックス樹脂の供試体を用いた。

(3) 長期屋外暴露試験

長期屋外暴露試験は、陸別(北海道陸別町)、つくば(茨城県つくば市)、大宜味(沖縄県大宜味村)の3箇所で実施した。塗装供試体は3カ所の暴露試験場で試験し、無塗装供試体はつくばでのみ行った。暴露試験には南向き傾斜5度の架台を用いた。供試体は2年間暴露した後に回収した。

(4) 短期屋外暴露試験

短期屋外暴露試験は、暴露試験中の供試体への水分の吸収・排出状態を調べるために実施した。ラックに納めた供試体を屋外暴露し、数時間おきに供試体を回収し、表面の水分をふき取った後に、直ちに重量を電子はかり(最小秤量: 0.1mg)により測定した。重量を量った供試体は直ちに暴露に戻した。供試体は無塗装と塗装の2種類を使用し、それぞれ5個を1組とした。試験は3日間実施した。

(5) 光暴露試験

キセノンランプによる光照射を伴う室内暴露試験であり、光の照射による供試体の強度変化への影響を調べるために実施した。キセノンランプ照射装置(島津製作所製XF-180)を用いた。平均照射照度は

36.5W/m² (290-400nm, 屋外暴露試験において、最も紫外線が強い時の紫外線量とほぼ同じ)であった。試験実施中の平均材料表面温度は67℃、表面の平均相対湿度は7%であった。回収した供試体は気温23℃相対湿度50%の恒温恒湿槽に静置した後、3点曲げ試験(90°)を行った。

4. 2. 2 供試体

本研究で使用した4種類の供試体の概要を表-4

表-4 供試体の種類

供試体	概要及び積層構成	形状	主な試験の種類	主な測定項目
Type 1	Vf: 70% 無機系フィラー (炭酸カルシウム) 構成: CSM層:8% 一方向層:84% CSM層:8%	角パイプ(正方形) 50×50mm(GIS 7015 SP60)から切り出した板 幅: 16mm 長さ: 84mm (90°) 厚さ: 4mm	水中浸せき試験	重量変化
Type 2	Vf: 70%, フィラー無し ガラス転移温度: 110.8℃ 構成: CSM層:8% 一方向層:84% CSM層:8%	角パイプ(長方形) 40×25mm(GIS 7015 KP40)から切り出した板 幅: 15mm 長さ: 68mm (90°) 厚さ: 3mm	水中浸せき試験 高湿度暴露試験	重量変化 IRスペクトル 熱分析 繊維含有率 表面積 曲げ試験(0°)
Type 3	Vf: 39% フィラー無し 構成: CSM層:16% クロス層:21.5% 一方向層:26% クロス層:21.5% CSM層:16%	板状 幅: 420mm 長さ: 620mm (90°) 厚さ: 3mm	長期屋外暴露試験	力学性能試験 曲げ試験(0°) 曲げ試験(90°) 引張試験(0°) 引張試験(90°) 面内せん断試験
Type 4	構成: CSM層:16% クロス層:21.5% 一方向層:26% クロス層:21.5% CSM層:16%	板状(Type3と同じ引抜成形材から加工) 幅: 16mm 長さ: 84mm (90°) 厚さ: 3mm	短期屋外暴露試験 高湿度暴露試験 光暴露試験	重量変化 曲げ試験(90°)

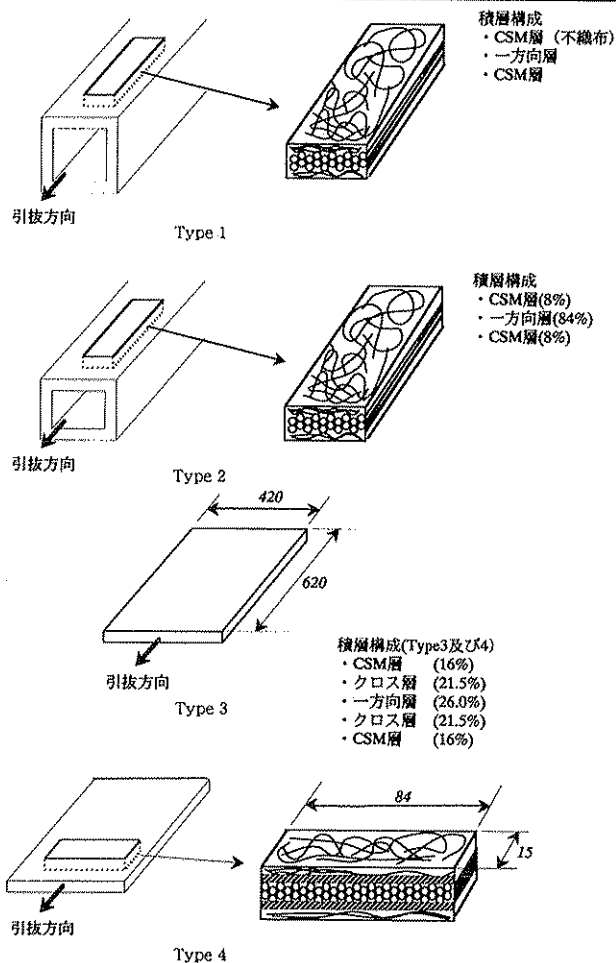


図-2 供試体の製作

に示す。等断面長尺部材を比較的安価で大量に得るのに適しているガラス繊維強化プラスチック(GFRP)引抜成形材を使用した。マトリックス樹脂は耐食性に優れたビニルエステル樹脂とした。供試体の製作図を図-2に示す。Type1およびType2の元の形状は角パイプであり、結果の比較のために2種類の異なる断面を選んだ。Type2は主に水中浸せき試験で使用し、Type1は限られた条件でのみ使用した。Type3は主に長期屋外暴露試験に使用した。暴露試験後に、これから試験片を切り出して各種の力学性能試験を行った。Type4は暴露試験による重量変化を調べるためのもので、このまま3点曲げ試験を行うことができる形状とした。Type3及びType4は、同じ種類のGFRP引抜成形材(幅420mm、厚さ3mm)から機械加工により製作した。

Type1およびType2は3層構成となっており、中間層はガラス繊維の一方向のロービング層(以下、ROV層と記す)(84%)で、これをコンティニュアス・ストランド・マット層(以下、CSM層と記す)(各8%)ではさんだ構成になっている。Type3及びType4は5層構成であり、CSM層(16%) / ロービングクロス層(21.5%) / ROV層(26%) / ロービングクロス層(21.5%) / CSM層(16%)であった。

塗装による暴露試験中のFRP保護効果を検討するために、Type3、4に塗装供試体を設定した。塗装供試体は、アセトンにより脱脂した引抜成形材に、アクリルウレタン系上塗り塗料を、目標膜厚30μmでローラー又はハケにより塗装して製作した。

FRPとの比較のため試験に供したマトリックス樹脂板は、Type2と同じ種類の樹脂によって樹脂製造者により製造されたものとした。供試体はJIS K 7051に定められた標準条件(気温23℃、相対湿度50%)に48時間以上静置した後に、試験前の重量を測定した。

4. 2. 3 供試体の測定

(1) 重量測定

供試体は所定の日時に回収し、供試体表面の水を拭き取った後、電子はかり(最小秤量0.1mg)を用いて速やかに重量を計った。

(2) 外観観察

劣化状態の評価のために、FRP表面を肉眼および走査型電子顕微鏡(以下、SEMと記す)により観察した。

(3) 赤外線分光スペクトル(IRスペクトル)

樹脂の化学的変化を調査するために、供試体表面から削りだして粉碎した試料を用い、KBr(臭化

カリウム) 錠剤成型法により赤外線分光スペクトルを得た。

(4) 熱分析 (DSC, Differential scanning calorimetry : 示差走査熱量測定)

樹脂の化学的变化を調べるために熱分析 (DSC) を測定した。アルミニウム密閉容器を使用し、窒素ガス条件で測定した。昇温速度は 20°C/min とした。

(5) 繊維含有率

劣化試験によって GFRP の重量減少の状況を調べるために、繊維含有率をいくつかの供試体について測定した。測定は JIS K 7052 に準拠した。

(6) 核磁気共鳴分光スペクトル (NMR スペクトル)

樹脂の化学的变化を調査するために核磁気共鳴装置 (観測周波数 100.4MHz) により ¹³C-NMR スペクトルを測定した。試料は供試体表面から削りだし、乳鉢を用いて粉碎して作成した。測定は CP/MAS 法及び CP/MAS_toss 法 (スピニングサイドバンド消去法) によった。

(7) 比表面積分析

劣化試験による FRP の樹脂-繊維間の接着の剥離を調べるために、ガス吸着法による比表面積の測定をいくつかの供試体について行った。吸着ガスにはクリプトンガスを用いた。吸着温度は -196°C とした。

(8) 劣化試験で使した水の化学分析

Type2 の供試体をフラスコ中の蒸留水に浸せきし、60°C に 60 日間浸せきした (表-3 の暴露試験条件 1-5)。この水を溶媒抽出し、乾燥、除媒することにより、無色の油状物質を得た。FRP の構成要素であるガラス繊維ロービングクロスについても同様の操作によりジクロロメタンによる抽出、乾燥、除媒操作を行い、表面処理剤を無色の油状物質として得た。両方の油状物質は ¹H-核磁気共鳴装置 (200MHz) により、¹H-NMR スペクトルを測定した。

(9) 力学性能試験

屋外暴露試験後の供試体については、表-4 の Type3 の項目に示した 5 項目の力学性能試験を行い、暴露試験前との性能変化を調べた。長期屋外暴露試験に使用した Type3 の供試体から試験片を、図-3 のように機械加工により切り出した。試験片はそれぞれ 5 個製作した。切り出し加工後洗浄し、気温 23°C、相対湿度 50% の恒温恒湿槽に 2 日以上静置した後に、力学性能試験を実施した。なお、Type2

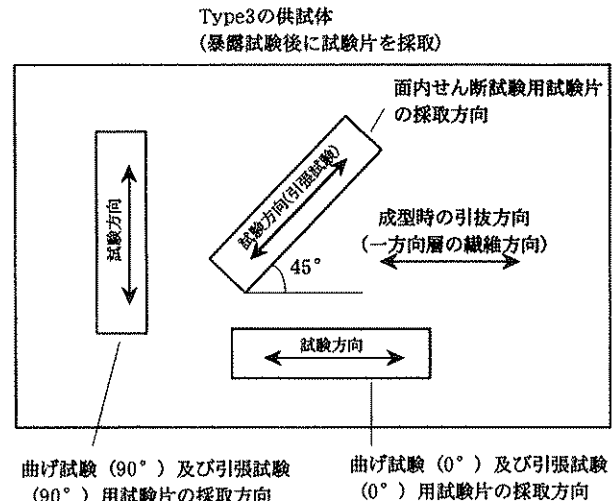


図-3 長期屋外暴露試験後の供試体の加工 (Type3)

については 0° 方向の曲げ試験、Type4 については 90° 方向の曲げ試験のみを実施した。

① 曲げ試験

JIS K 7055 に準拠して実施した。塗装供試体については、試験片の高さ (h) には、実測値から塗膜分の 60 μm を差し引いた値を使用した。破断たわみは支点間の 1/10 には達しなかったが、近かったので、曲げ強さの計算にあたっては全ての試験片についてたわみによる補正を考慮した式 (1) を使用した。

$$\sigma_b = 3P_b L / 2bh^2 \times (1 + 4(d/L)^2) \quad (1)$$

② 引張試験

JIS K 7054 に準拠して実施した。

③ 面内せん断試験

JIS K 7059 に準拠して実施した。

④ 検定

屋外暴露試験では、暴露後の力学性能試験結果と、未暴露供試体の試験結果との有意差の有無を、t 検定 (両側検定, 有意水準 1%) により調べた。また、塗装供試体と無塗装供試体の有意差の有無を調べるためにも、同様に検定を実施した。

4. 3 結果

4. 3. 1 水・湿度による劣化

(1) 外観観察

供試体の劣化試験前の外観の一例 (Type2) を図-4 に示す。図-5 は Type2 の 60°C 浸せき試験後の供試体の外観である。図-5 の供試体は CSM 層のガラス繊維に沿って白色の線が浮き出ているのが分かる。(これはガラス繊維とマトリックス樹脂の

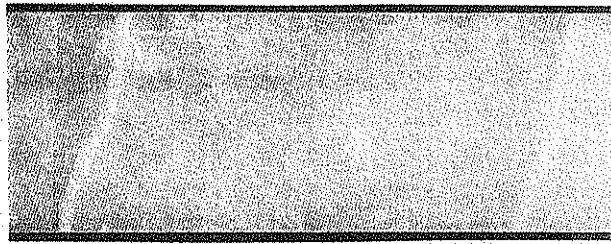


図-4 未劣化供試体の外観
(Type2, 供試体の中央部表面(図-3.4,3.5 も))



図-5 水中浸せき試験後の外観
(Type2,60°C210 日間)



図-6 高湿度劣化試験後の外観
(Type2,60°C85%210 日間)



図-7 高湿度劣化試験後の外観(SEM)
(Type2,60°C85%210 日間)

付着が剥離していることによると推定できる。)図-6は温度60°C、相対湿度85%の大気中で210日間劣化試験を行った後の供試体の外観状況であり、顕著な茶色い点が見られる。この茶色い点はFRP内面のガラス繊維に沿って発生しているが、CSM層のみに見られ、ローピング層には発生していない。同様の茶色の点は温度60°C、相対湿度65%の大気中

で148日間劣化試験を行った供試体にも見られたが、この場合には図-6よりも数が少なく、色も淡かった。小さな薄茶色の点は、60°C浸せき試験後の供試体(図-5)にも見られるが、図-6に比べ、色は非常に淡く大きさも非常に小さかった。

図-7は60°Cの水中に120日間浸せきした供試体表面のSEM写真である。表面には主にCSM層の繊維に沿って多くのひび割れが発生していた。このようなひび割れは、未劣化供試体には認められない。ひび割れは繊維や気泡などのために表面のマトリックス樹脂が薄くなっている部分に発生しやすいと考えられる。60°C85%大気中で劣化した供試体についても、SEM写真では水中への浸せき試験を行った供試体と同様のひび割れが発生していた。SEMのひび割れの位置は茶色の点が発生位置と対応していた。茶色の変色部分はSEMによって20倍から5000倍の倍率まで観察したが、細菌の影響によるものとの証拠は認められなかった。このことから、茶色の変色が化学反応によるものであることを示唆している。

(2) 重量変化

図-8に水中浸せき試験を実施した際の重量変化の結果を示す。供試体の重量は実験開始から急速に増加した。初期の重量増加速度は最高温度の60°Cの場合にもっとも早かった。初期の増加の後に、40°Cでの浸せき試験では、重量はほぼ一定となった。しかし、50および60°Cの場合には、重量はゆっくりと減少し始めた。40°C浸せきに使用した2種類の供試体(Type1及びType2)は同様の重量変化パターンを示した。気温40°C相対湿度85%大気中に置か

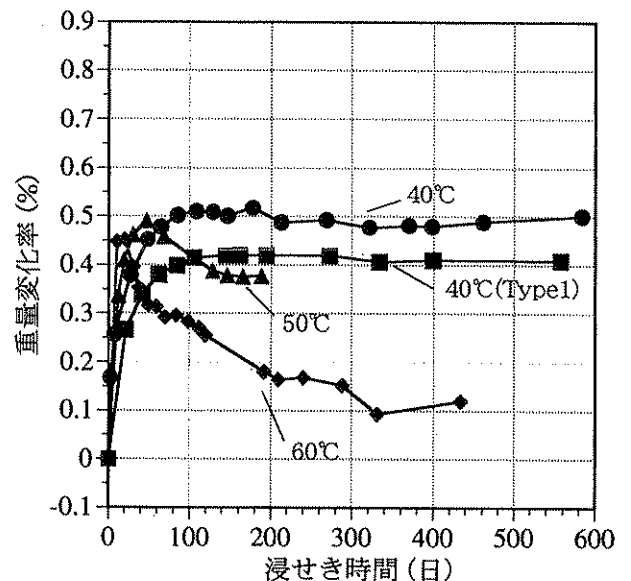


図-8 水中浸せき試験におけるFRPの重量変化率

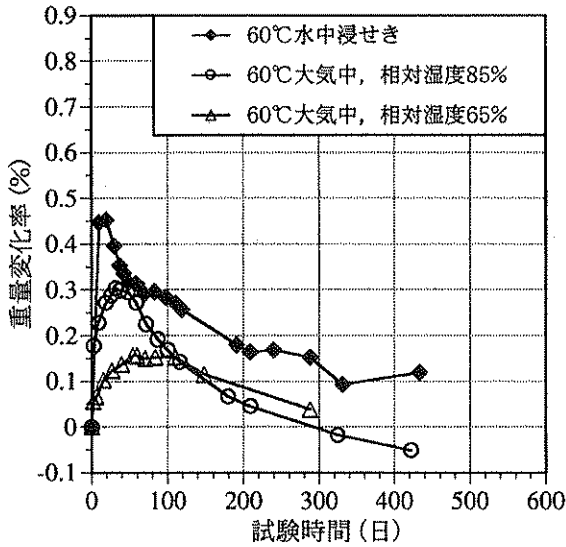


図-9 60°C大気中及び水中浸せき試験におけるFRPの重量変化率

れた供試体も、初期の重量増加の後に一定の値を維持した。

図-9は60°C大気中に置かれた供試体の重量変化を示す。60°C大気中に置かれた供試体は、水中浸せきの供試体と同様に、初期の重量増加のあとに緩やかに減少するという重量変化パターンを示した。初期の重量増加は湿度が高い場合の方(相対湿度85%)が早い、浸せき試験の場合ほどには大きくはない。60°Cでの重量減少については、Harperら(1984)がエポキシ系FRPの70°Cにおける水浸せき試験で同様の減少を報告し、FRPのマトリクス樹脂の損失によると説明している。DSCの結果は少量の溶媒のスチレンの残留を示している((4)に記述)ため、特に大気中における重量減少はスチレンの損失により説明できる。供試体は乾燥条件(気温23°C,相対湿度50%)に置かれたので、重量減少が湿気の損失によって説明できる可能性は低い。

図-10はいくつかの条件における樹脂の重量変化を示す。FRPは図-8に見られるように20日後には顕著な減少を示しているのに対し、樹脂は同じ条件で70日経過した時点でも重量増加後の減少を示していない。

図-11は、塗装の有無による重量変化の差を、気温25°C,相対湿度95%及び気温50°C,相対湿度95%で調べた結果である。塗装有りの供試体では端面にも塗装を施してある。気温50°C,相対湿度95%の場合には塗装が有る場合の方が、塗装がない場合に比べて重量増加量が大きく、塗膜が有ることによる水の浸入に一定の抑制効果を示している。無塗装供

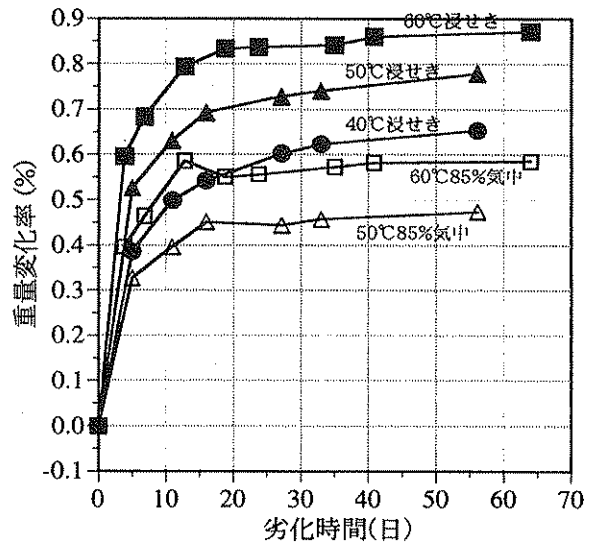


図-10 様々な環境条件におけるマトリクス樹脂板の重量変化率

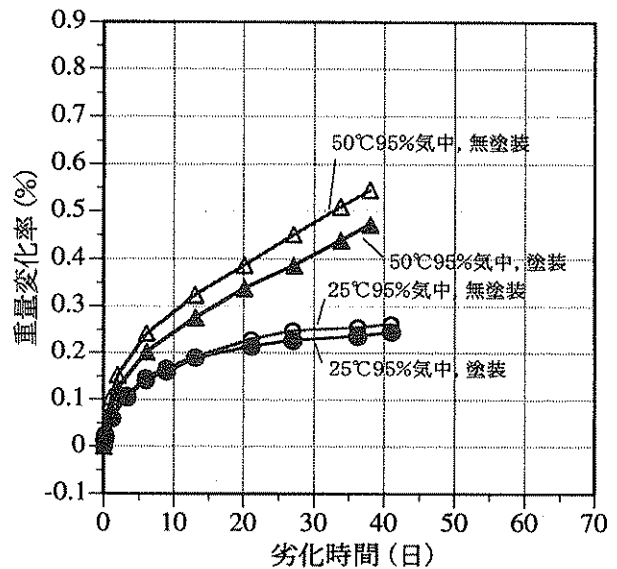


図-11 塗膜の有無による重量変化の差(高湿度暴露試験)

試体の重量増加率が、塗装供試体と同程度になるまでの時間は、塗膜供試体の場合の0.7程度であった。

気温25°C,相対湿度95%の場合には、気温50°C,相対湿度95%の場合と異なり、塗膜の有無による重量増加の差はわずかであった。重量増加は気温50°C,相対湿度95%の場合に比べて緩やかであった。

(3) IRスペクトル

すべてのIRスペクトル用の試料はCSM層から採取した。茶色の点状の変色は、樹脂の化学変化により可視光域の波長の短い領域(400nm程度)に、吸収が発生したことによると考えられる。このような

吸収は、元の構造よりも長い共役二重結合（単結合で連結された二重結合の組）が形成されたことによりおきる可能性があるが、IRスペクトルからはこれを裏付ける変化は認められなかった。

(4) DSC

ガラス転移温度（T_g）の結果は劣化試験の前後でわずかな変化を示した。試験前のT_gは110.8℃であったが、60℃浸せきを434日間行った供試体では104.8℃、気温60℃、相対湿度85%で423日間劣化試験を行った供試体では108.9℃であった。なお、未劣化の供試体についてオープン型容器で測定を行ったところ、溶媒の揮発と考えられる吸熱ピークが認められたため、溶媒のスチレンが多少残留していたものと考えられる。

(5) NMRスペクトル

未劣化のFRPと気温60℃、相対湿度85%で423日間劣化試験を行った供試体の、¹³C-NMRスペクトル（CP/MAS_{toss}法）には明確な差異は認められなかった。

(6) 比表面積

未劣化では0.0043m²/gとわずかであった比表面積は、劣化によって60℃水中で約3倍、気温60℃、相対湿度85%では約6倍と、大幅に増加しており、クラックの発生により空隙が増加していることを示した。

(7) 浸せき水中の化学組成

重量の減少は、FRPから何らかの構成要素が水中へ溶出していることを示している。溶出物を分析するためにガラス製フラスコ中で水浸せき試験を実施した。試験後にFRPを取り除き乾燥したフラスコは、フラスコ内の残留物により重量が増加し、その量はほぼFRP供試体の重量減少量にほぼ一致した。残留分から得た無色の油状物質を分析した結果、ガラス繊維の表面を覆っているサイジング剤が水中に溶出したことによるものであることが分かった。

表-5にいくつかのFRP供試体の繊維と樹脂の重量含有率の結果を示す。FRP供試体の繊維と樹脂の重量含有率の結果を示す。未劣化のFRP（Type2）の樹脂含有率は35.0%であったが、60℃水中浸せき試験後には30.9%に低下していた。サイジング剤は樹脂の一部として測定されるので、この変化は重量減少の結果に適合している。大気中で気温60℃、相対湿度85%の場合にも31.7%となり、未劣化に比べ低下を示した。

(8) 高湿度暴露試験後の供試体の乾燥

表-5 繊維・樹脂含有率の変化(Type2)

供試体	未劣化GFRP	水中浸せき(60℃) 210日後のGFRP	大気中(気温60℃,相対湿度85%) 210日後のGFRP
樹脂含有率(%重量)	35.0	30.9	31.7
繊維含有率(%重量)	65.0	69.1	68.3

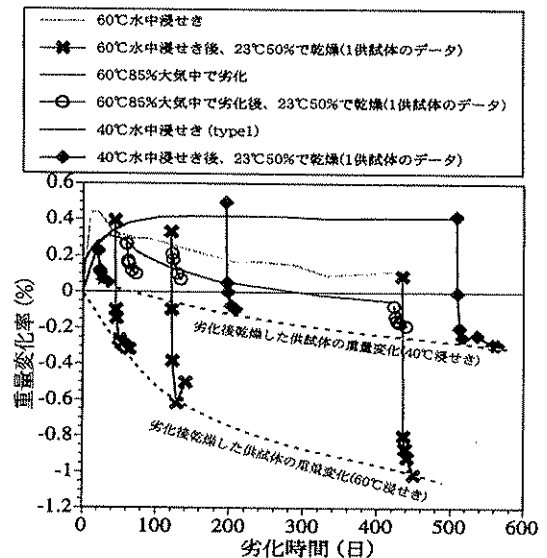


図-1 2 暴露試験後に乾燥したGFRPの重量変化

図-1 2はいろいろな条件で暴露した後に、気温23℃、相対湿度50%の恒温恒湿槽で乾燥したときの供試体の重量変化を示している。図-1 2の記号は、1個の供試体から得られたデータであり、記号無しの線は5つの供試体の平均値を示している。60℃の水中に浸せきした供試体は顕著な重量減少を示した。50日間暴露したものの重量変化率は-0.3%、440日間暴露したものでは-1.0%となっている。気温60℃、相対湿度85%の大気中及び40℃水中浸せきした後に乾燥した供試体では、重量変化率は-0.3~-0.2%となった。これらの値は60℃水中への浸せきに比べ小さいが、これらの条件でも長期間の重量減少に寄与していると考えられる。60℃水浸せきにおける重量減少速度は気温60℃、相対湿度85%大気中よりも早かった。

図-1 3は劣化した供試体の、60℃水浸せきした際の重量変化を示す。この試験に使用した供試体は、表-3の暴露試験条件1-1、2-2、2-3の条件で劣化させたあと、気温23℃、相対湿度50%の条件で30日以上乾燥させ、再度初期重量を測定したものである。60℃に71日間浸せきした供試体は劣化していないものに比べより早い重量増加を示した。重量増加速度だけでなく、吸収量もより大きな値を示した。繊維と樹脂間の隙間が生じることで、水の浸入が早く、浸入量も大きくなったものと

考えられる。気温60℃、相対湿度85%及び気温60℃、相対湿度65%の大気中で劣化させたものでは、初期の重量増加速度は、未劣化のものと変わらなかった。しかし、これらの供試体は、未劣化供試体を60℃水中に浸せきした際に見られる、初期の重量増加とその後の緩やかな重量減少のパターンは見られず、平衡に達した後はほぼ一定を保つようになった。これらの差はサイジング剤と残存溶媒がはじめの劣化試験で既に溶出しているためと説明できる。

(9) 曲げ試験

図-14は曲げ試験の結果を示す。全ての供試体はローピング層と下側CSM層間のせん断破壊を示した。下側CSM層の中央部は引張破壊を示した。劣化試験前後では、破壊モードに差は認められなかった。気温60℃、相対湿度65%の大気中で148日間劣化した供試体は、曲げ強度が初期値の95%となるわずかな低下を示した。気温60℃、相対湿度85%の大気中に423日間暴露した供試体の曲げ強度は、初期値の80%に低下した。40℃水中に380日間浸せきした供試体も初期値の80%程度の曲げ強度を示した。508日間でも82%であった。60℃の水中浸せき試験での曲げ強度の低下は浸せき時間によって低下し、62%にまで達した。曲げ強度の減少の理由は繊維と樹脂のはく離によると考えられる。これはFRP表面に見られる白色の線状模様の出現と、水の浸透速度の顕著な増加もはく離の発生により説明できる。Schutteら(1994)²⁾はFRPを水中に置いた場合のガラス繊維と樹脂のはく離を、単繊維を用いた試験により報告している。

一方、40℃水中浸せきや気温60℃、相対湿度85%大気中暴露ではガラス繊維と樹脂のはく離は観察されなかった。このため、これらの供試体で認められた曲げ強度の低下は、主に樹脂の強度低下によるものと考えられる。水の吸収あるいは樹脂の劣化が繊維と樹脂の接着強度を低下させている可能性も高い。環境条件のFRPの力学的性能への影響を調べるために、上記の曲げ試験では暴露条件から回収後直ちに実施した。

これらの強度変化の様子は、図-12中に点線で示した、劣化後の供試体の乾燥重量の減少の様子と、60℃浸せきの低下に比べて、40℃浸せきと気温60℃、相対湿度85%大気中の値が近く、減少も緩やかである点などで、比較的良く一致していた。

水への暴露による曲げ強度低下が一時的なものか、永久的なものかを調べるために、劣化試験後に

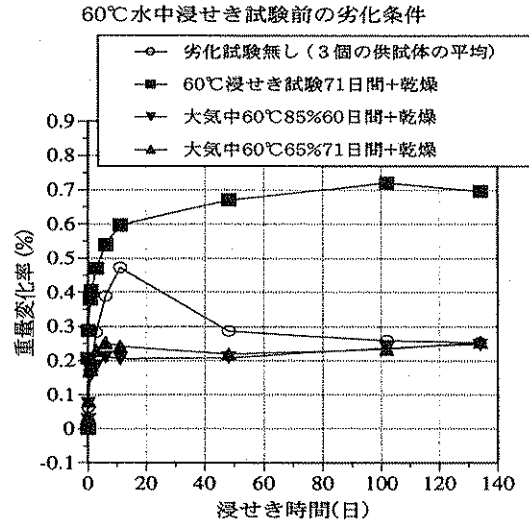


図-13 劣化試験後の供試体の60℃水中浸せき試験

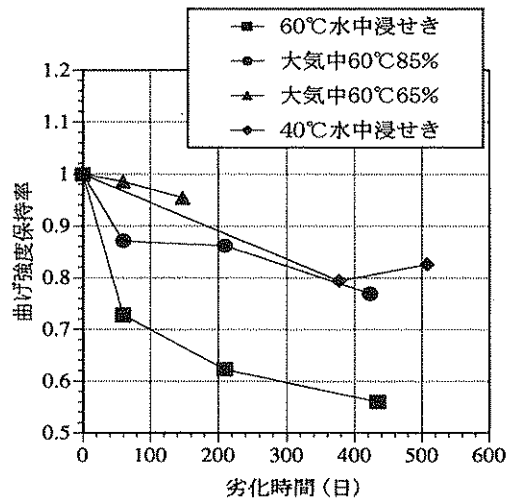


図-14 様々な条件による暴露試験後の曲げ強度変化 (曲げ強度保持率 = 劣化後の曲げ強度 / 未劣化の曲げ強度)

気温23℃、相対湿度50%で乾燥させた供試体についても曲げ試験を実施した。この試験の結果を図-15に示す。図-15から、曲げ強度は少し回復するものの、初期値までには回復しないことが分かった。乾燥によっては繊維と樹脂間のはく離が回復するとは考えられないことから、乾燥によって回復しなかった強度低下は、繊維と樹脂のはく離による強度低下と考えられる。また、乾燥による若干の曲げ強度の回復は、FRPから水が追い出されることによる、樹脂強度の回復によるものと考えられる。

表-6は塗装の有無による強度低下への保護効果を、気温50℃、相対湿度95%で38日間暴露した供試体で調べた結果である。無塗装供試体の曲げ強度は未暴露供試体の値の0.76、塗装供試体では0.79

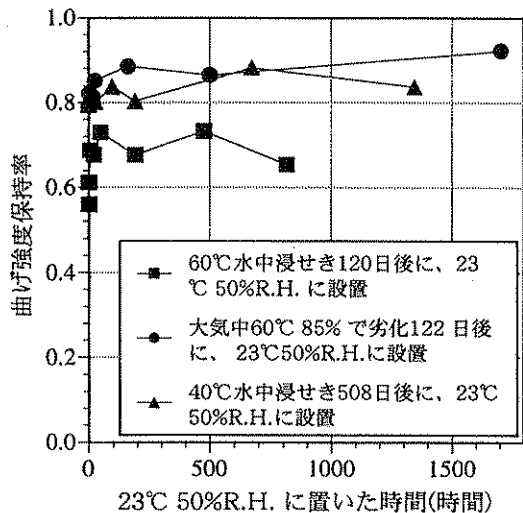


図-15 暴露試験後に気温23℃相対湿度50%で乾燥させた供試体の曲げ強度の回復

表-6 高湿度暴露試験の結果(90°曲げ試験)

	未暴露	無塗装 暴露 38日間暴露	塗装 暴露 38日間暴露
曲げ強さ,σ(MPa)	287.6	218.2	226.9
未暴露供試体の強さとの比	1.00	0.76	0.79
未暴露供試体とのt検定の結果 (有意水準1%)	-	S (0.001)	S (0.002)
曲げ弾性率, E(GPa)	11.2	9.7	10.5
未暴露供試体の弾性率との比	1.00	0.87	0.94
未暴露供試体とのt検定の結果 (有意水準1%)	-	S (0.0002)	S (0.009)

であった。無塗装供試体と塗装供試体の間に有意差は認められなかった。また、曲げ弾性率でも、無塗装供試体(0.87)、塗装供試体(0.94)ともに、未暴露供試体より低い値を示した。

4. 3. 2 複合環境条件での劣化

(1) 長期屋外暴露試験

①曲げ試験

0°方向の曲げ試験の結果を表-7に示す。いずれも試験片下面に亀裂が発生して破断した。無塗装の供試体を含めて、いずれの供試体も、曲げ強さ、曲げ弾性係数共に、未暴露の供試体と有意の差が認められなかった。90°方向の曲げ試験の結果を表-8に示す。塗装供試体では、曲げ強さ、曲げ弾性係数共に、未暴露の供試体と有意の差が認められなかったが、つくばで2年間暴露した無塗装供試体では、曲げ強さが未暴露供試体の0.8に低下し、有意差が認められた。

②引張試験

0°方向の引張試験の結果を表-9に示す。塗装供試体ではいずれの供試体も、引張強さ、引張弾性係数共に、未暴露の供試体と有意の差が認められなかった。無塗装供試体では、引張強度は、未暴露供

表-7 長期屋外暴露試験結果(0°曲げ試験)

	未暴露	無塗装 暴露 (つくば)	塗装 暴露 (陸別)	塗装 暴露 (つくば)	塗装 暴露 (大宜味)
曲げ強さ,σ(MPa)	306.6	303.0	328.6	330.9	323.8
未暴露供試体の強さとの比	1.00	0.99	1.07	1.08	1.06
未暴露供試体とのt検定の結果 (有意水準1%)	-	N (0.840)	N (0.070)	N (0.096)	N (0.196)
曲げ弾性率, E(GPa)	10.4	10.1	10.5	10.1	10.2
未暴露供試体の弾性率との比	1.00	0.97	1.01	0.97	0.98
未暴露供試体とのt検定の結果 (有意水準1%)	-	N (0.262)	N (0.583)	N (0.204)	N (0.377)

表-8 長期屋外暴露試験結果(90°曲げ試験)

	未暴露	無塗装 暴露 (つくば)	塗装 暴露 (陸別)	塗装 暴露 (つくば)	塗装 暴露 (大宜味)
曲げ強さ,σ(MPa)	287.6	229.8	293.4	274.3	279.3
未暴露供試体の強さとの比	1.00	0.80	1.02	0.95	0.97
未暴露供試体とのt検定の結果 (有意水準1%)	-	S (0.0027)	N (0.728)	N (0.338)	N (0.540)
曲げ弾性率, E(GPa)	11.2	10.6	11.8	10.9	11.1
未暴露供試体の弾性率との比	1.00	0.95	1.06	0.98	0.99
未暴露供試体とのt検定の結果 (有意水準1%)	-	N (0.021)	N (0.118)	N (0.253)	N (0.706)

表-9 長期屋外暴露試験結果(0°引張試験)

	未暴露	無塗装 暴露 (つくば)	塗装 暴露 (陸別)	塗装 暴露 (つくば)	塗装 暴露 (大宜味)
引張強さ,σ(MPa)	369.0	333.9	352.6	363.1	356.4
未暴露供試体の強さとの比	1.00	0.90	0.96	0.98	0.97
未暴露供試体とのt検定の結果 (有意水準1%)	-	N (0.0106)	N (0.112)	N (0.390)	N (0.165)
引張弾性率, E (GPa)	19.24	18.89	18.97	18.95	18.75
未暴露供試体の弾性率との比	1.00	0.98	0.99	0.99	0.97
未暴露供試体とのt検定の結果 (有意水準1%)	-	N (0.522)	N (0.510)	N (0.489)	N (0.297)

表-10 長期屋外暴露試験結果(90°引張試験)

	未暴露	無塗装 暴露 (つくば)	塗装 暴露 (陸別)	塗装 暴露 (つくば)	塗装 暴露 (大宜味)
引張強さ,σ(MPa)	165.8	145.0	158.9	161.8	156.9
未暴露供試体の強さとの比	1.00	0.87	0.96	0.98	0.95
未暴露供試体とのt検定の結果 (有意水準1%)	-	S (0.0009)	N (0.088)	N (0.297)	N (0.053)
引張弾性率, E (GPa)	12.9	12.5	13.0	12.8	13.4
未暴露供試体の弾性率との比	1.00	0.97	1.01	1.00	1.04
未暴露供試体とのt検定の結果 (有意水準1%)	-	N (0.363)	N (0.612)	N (0.859)	N (0.139)

表-11 長期屋外暴露試験結果
(面内せん断試験)

	未暴露	無塗装 暴露 (つくば)	塗装 暴露 (陸別)	塗装 暴露 (つくば)	塗装 暴露 (大宜味)
面内せん断強さ,τ(MPa)	56.9	53.5	58.5	56.2	60.0
未暴露供試体の強さとの比	1.00	0.94	1.03	0.99	1.05
未暴露供試体とのt検定の結果 (有意水準1%)	-	S (0.006)	N (0.074)	N (0.493)	S (0.001)
面内せん断弾性率, G (GPa)	3.79	3.90	3.82	3.81	3.80
未暴露供試体の弾性率との比	1.00	1.03	1.01	1.01	1.00
未暴露供試体とのt検定の結果 (有意水準1%)	-	N (0.127)	N (0.621)	N (0.529)	N (0.922)

試体の0.90となったが、検定の結果では有意差は認められなかった。90°方向の引張試験の結果を表-10に示す。0°方向の引張試験と同様に、塗装供試体では未暴露供試体と有意差が認められないが、無塗装供試体の引張強さで有意差が認められた。未暴露供試体からの低下率は0.87であった。

③面内せん断試験

面内せん断試験の結果を表-11に示す。無塗装供試体では面内せん断強さが未暴露供試体に比べて0.94に低下し、有意差が認められた。塗装供試体では大宜味に暴露した供試体で、面内せん断強さが、未暴露供試体の1.05と高い値を示したが、その他には、有意差は認められなかった。

④外観の変化

無塗装供試体では樹脂が黄変化し、CSM層のガラス繊維が露出した。塗装供試体では、塗膜に多少の白亜化(劣化した塗膜が粉末となって表面に残っている状態)が認められるものの、大きな変化は認められなかった。

(2) 短期屋外暴露試験

図-16に試験の結果を示す。試験を実施した3日間は、昼間は晴れて、相対湿度が60%以下まで低下したが、夜間は気温の低下と共に湿度が上昇し、

90%以上となった。夜間には一部降雨もあり、供試体表面は濡れている状態であった。夜間の気温はおよそ25℃、昼間は30℃程度であった。図-16から、供試体の重量は夜間に吸湿と共に増加し、昼間の乾燥と共に減少している様子が分かる。吸水による重量増加は多い場合でも0.06%であり、翌日の昼間の乾燥で当初の値に戻ることが分かった。また、塗膜がある方が、ない場合に比べ重量増加が多い傾向があったが、その差はわずかであった。

4. 3. 3 光暴露試験によるFRPの劣化

暴露試験後の無塗装供試体は、表面の黄変化が著しかったが、塗装供試体では顕著な変化は認められなかった。暴露試験後の曲げ試験の結果を表-12に示す。1063時間まで暴露試験を実施したが、無塗装供試体、塗装供試体共に曲げ強度に差は認められなかった。1063時間暴露中に供試体が受けた紫外線量は、139.9MJ/m²である。同型の紫外線センサーでつくばにおいて測定した1年当たりの紫外線積算量は46.9MJ/m²であったことから、紫外線量からは屋外暴露試験(つくば)の約3年に相当すると考えることができる。

4. 3. 4 塗膜による保護効果

前項で確認された塗膜による保護効果が、塗膜のどのような性能によって得られるか検討を行った。

(1) 光の遮断による保護効果

屋外暴露試験では無塗装供試体は2年間の暴露(つくば)で、曲げ強度(90°)の低下を示したのに対し、光暴露試験では屋外暴露試験約3年に相当する紫外線を照射した無塗装供試体でも、曲げ強度(90°)に初期と差が認められなかった。このことから、この強度低下が光とは直接関係ないと考えることができる。光暴露試験により塗膜はFRP表面の紫外線による樹脂劣化から保護できることが明らかであるが、光を防ぐ効果でFRPの強度低下を保護しているわけではないことが分かった。

(2) 水の遮断による保護効果

高湿度暴露試験(図-11)では、塗膜は、気温50℃、相対湿度95%の大気中で水のFRPへの浸透を抑制しているが、その程度はあまり大きくなく、曲げ試験ではどちらも強度低下が顕著であった。また、気温25℃、相対湿度95%の場合には塗膜は水の浸透抑制に殆ど寄与していなかった。塗膜による水の浸入抑制効果は、浸透速度が比較的遅い低温高湿な条件では十分に現れないものと考えられる。短期暴露試験の結果(図-16)から、屋外暴露試験中のFRPの水浸透の条件は、気温25℃、相対湿度95%

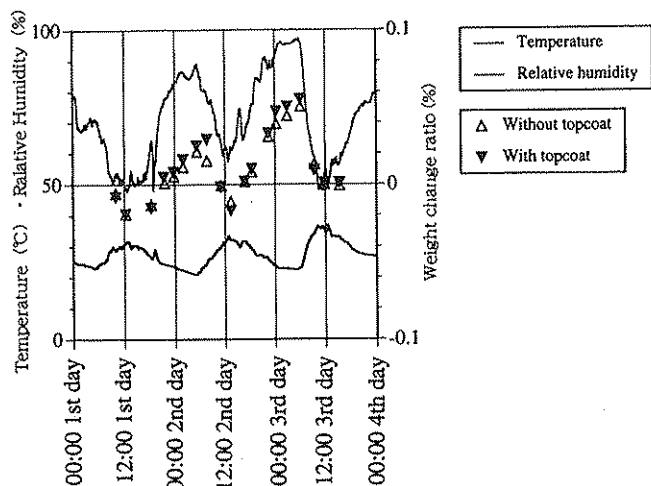


図-16 短期屋外暴露試験結果

表-12 光暴露試験の結果

	未暴露	無塗装 483時間暴露	塗装 483時間暴露	無塗装 1063時間暴露	塗装 1063時間暴露
曲げ強さ, σ (MPa)	287.6	278.8	279.3	264.7	275.9
未暴露供試体の強さとの比	1.00	0.97	0.97	0.92	0.96
未暴露供試体とのt検定の結果 (有意水準1%)	-	N (0.083)	N (0.151)	N (0.076)	N (0.104)
曲げ弾性率, E (GPa)	11.2	11.1	11.3	11.8	11.2
未暴露供試体の弾性率との比	1.00	1.00	1.01	1.05	1.00
未暴露供試体とのt検定の結果 (有意水準1%)	-	N (0.831)	N (0.404)	N (0.064)	N (0.844)

の場合に近いと考えられるため、長期屋外暴露試験においても、塗膜には水浸透抑制効果は期待できないと考えられる。

5. 暴露試験との相関性に関する検討と、相関性に優れた促進劣化試験方法に関する検討

5. 1 研究方法

5. 1. 1 供試体

実験には、マトリックス樹脂の種類異なる3種類のFRP引抜成形材を用いた。供試体の材料の一覧を表-13に示す。UNは最も普及している汎用樹脂、VNはより耐食性の高いとされる樹脂、PNは耐燃性に優れた樹脂を使用している。幅200mm厚さ3mmの板状成形品を縦に2分割し、長さ85mmに切断し、85mm(引抜方向)×100mmの板状に加工し無塗装供試体とした。またこれにエポキシ樹脂中塗り塗料とふっ素樹脂上塗り塗料をそれぞれ30μmづつ刷毛塗り塗装し、乾燥させたものも作成し、塗装供試体とした。

5. 1. 2 劣化試験

前項の供試体に対して表-14に示す劣化試験を実施した。Aは35℃98%に維持された恒温恒湿槽

表-13 供試体の材料

記号	概要
UN	イソ系不飽和ポリエステル樹脂をマトリックス樹脂とする引抜成形GFRP
VN	ビスフェノール系ビニルエステル樹脂をマトリックス樹脂とする引抜成形GFRP
PN	レゾール系フェノール樹脂をマトリックス樹脂とする引抜成形GFRP

表-14 劣化試験方法

記号	条件	期間
A	恒温恒湿槽 気温35℃、相対湿度98%(一定)	5w, 15w, 22w, 45w
B	恒温恒湿槽 (1)気温55℃、相対湿度80%(60分) (2)気温35℃、相対湿度98%(60分) (上記の繰り返し)	5w, 15w, 22w, 45w
C	建設材料劣化シミュレーション実験施設 (1)気温35℃、相対湿度80%、照度40W/m ² BP温度55℃(60分) (2)気温35℃、相対湿度98%、照射なし(60分) (上記の繰り返し)	5w, 15w, 22w
D	耐候性試験(キセノンウェザーメータ) (1)BP温度63℃、スプレーなし(108分) 照度約30W/m ² 、気温、湿度はなりゆき (2)BP温度63℃、スプレーあり(12分) 照度約30W/m ² 、気温、湿度はなりゆき (上記の繰り返し)	7w, 10w, 24w
E	屋外暴露試験 茨城県つくば市、南向き5°傾斜	4w, 8w, 12w, 16w, 25w, 34w

注) w:週、BP:ブラックパネル

を用いた。

Bは、55℃80%と35℃98%を1時間づつ繰り返し変化するようにプログラム設定された恒温恒湿槽を用いた。55℃80%は大宜味の夏の日中、35℃98%は夜間に、材料が置かれる典型的な条件から設定した。BとAを比較することにより、一定温湿度での劣化試験と実際の暴露環境により近い、昼夜の変化を伴う条件での劣化試験の結果を比較することができる。

Cの条件は大宜味の一日の環境条件を2時間でシミュレートしたものである。55℃のステップで光の照射がある他はBと同じであり、BとCを比較することで、光照射の影響を見ることができる。本試験には建設材料劣化シミュレーション実験装置を使用した。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、デューサイクル耐候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候性試験とは異なり、条件をより実際の環境に近く設定している。

Dは一般に広く使用されているキセノンウェザーメータ(JIS B 7753準拠)による耐候性試験である。試験方法はJIS K 5400 9.8に従って設定した。なお、気温、湿度、紫外線量の測定を行った。

Eは屋外暴露試験であり、茨城県つくば市にて実施した。暴露開始後、4週から34週間の期間に供試体を回収した。

5. 1. 3 供試体の試験

引抜方向と90°方向の物性は、比較的早期に変化を示すことが分かっているため、90°方向の曲げ強度と弾性係数を力学的特性の変化の指標とすることとした。供試体から引抜方向と90°方向に試験片(幅15mm×長さ80mm)を5個切り出して、それぞれについて、JIS K 7055にしたがって3点曲げ試験を行い、曲げ強さと曲げ弾性係数を得た。破断たわみは支点間の1/10には達しなかったが、近かったため、曲げ強さの計算にあたっては全ての試験片についてたわみによる補正を考慮した式(1)を使用した。塗装供試体では、膜厚分(0.12mm)を測定した試験片の厚さから差し引いた値を使用した。

$$\sigma_b = 3P_b L / 2bh^2 \times (1 + 4(d/L)^2) \quad (1)$$

5. 2 結果

試験AからEまでの、劣化試験後の曲げ強さの初期強度に対する比の結果を、図-17から21に示す。なお、塗装供試体は全ての試験で有意の差を生

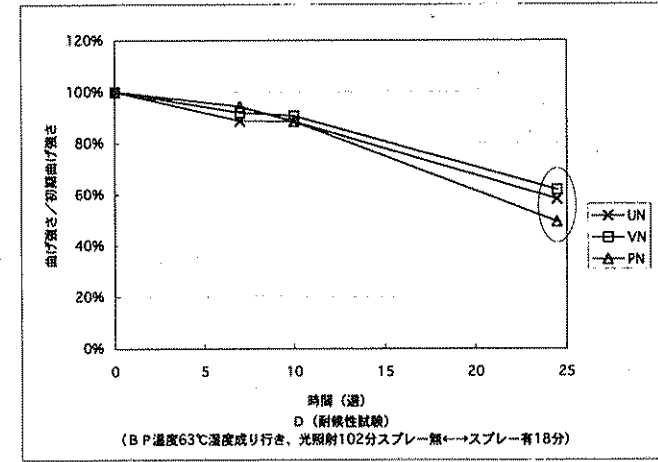
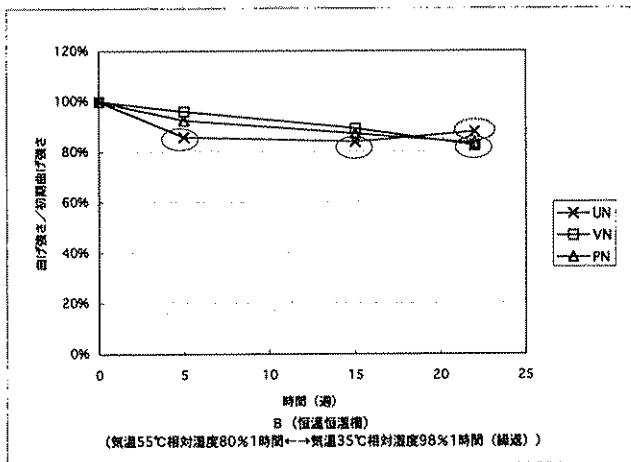
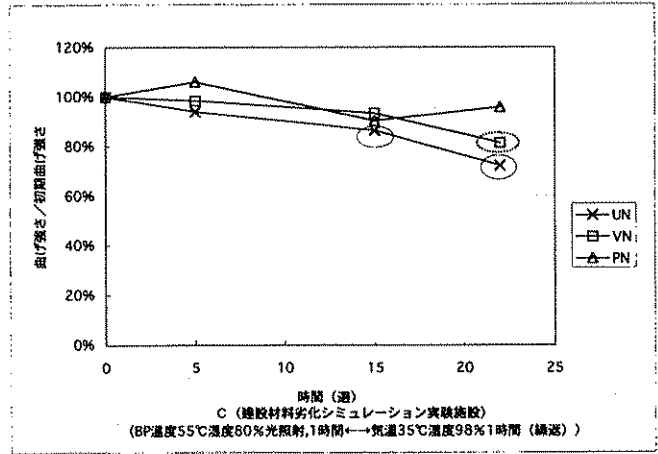
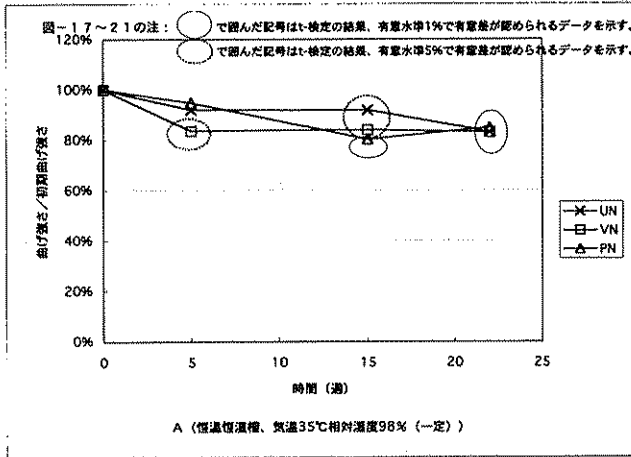


図-18 曲げ強さの変化 (試験B)

図-20 曲げ強さの変化 (試験D)

じなかったもので、図には示していない。図-21は屋外暴露試験の結果であるが、UNは25週で初期値の85%となり、初期値との検定(t-検定、両側、有意水準1%)の結果、有意差が認められた。33週においてはVNも有意差が認められる強度低下を示した。一方、PNは33週においても初期値の94.8%を保ち、検定結果からは有意差無しと判定された。

二つの光り照射を伴う劣化試験、CおよびDを暴露試験(試験E)と、試験Cでは、15週でUNが有意差(有意水準1%)のある強度低下を示し、22週ではVNも81.4%までの強度低下を示した。22週のVNは有意水準5%では有意差有りとする低下である。一方PNは22週においても有意差のある強度低下を示していない。このような劣化の傾向は屋外暴露試験と同様である。一方、通常の耐候性試験である試験Dでは、24週で全ての材料で初期値の50~60%程度に低下し、しかもPNが最も低下率が著しいなど、劣化速度は速いと考えられるものの、屋外暴露試験とやや異なる劣化性状を示した。

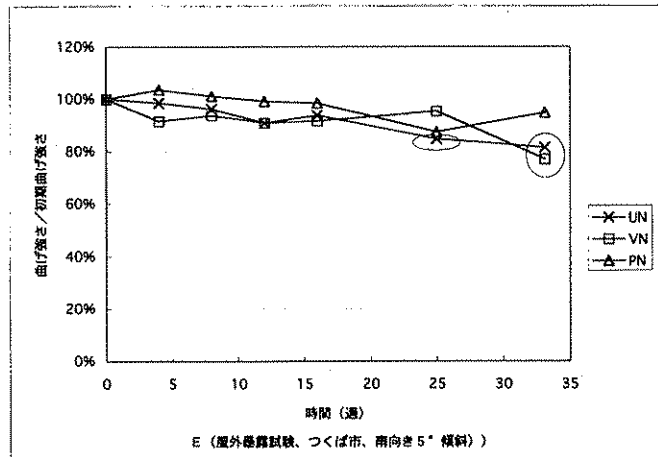


図-21 曲げ強さの変化 (試験E)

試験Bと試験Cの相違は、55℃のステップにおける光照射の有無だけであるが、曲げ強度の結果はやや異なるものとなっている。VNについては、両者の劣化傾向は殆ど同様であり、この材料が強度低下にあまり光の影響を受けていないものと考えられる。UNについては、試験Bの方が早期に劣化が認められる一方、22週では試験Cの方が強度低下率が大き

くなった。また、PNも試験Cでは有意差のある強度低下は認められなかったが、試験Bでは強度低下を示した。これらは劣化メカニズムが異なるものと考えられるが、理由の明確な説明にはさらに検討を必要とする。また、試験Aと試験Bの結果の相違も殆ど明確な差が認められなかった。

6. まとめ

6. 1 データベース

材料の劣化と環境因子の関連を調べる基礎データを得るための、環境劣化因子に関するデータベースを作成した。つば、陸別、朝霧、大宜味の4カ所について4年分のデータを整理した。

6. 2 水・湿度による劣化

土木構造用FRPとしての適用が期待される、GFRP引抜成形材について、水の浸透による物性劣化挙動を調べるため、いくつかの温度における浸せき試験と・恒温恒湿試験を行った。GFRPは劣化に伴い表面に亀裂が入ると共に、FRPから、サイジング剤と思われる表面処理剤が溶出し、重量減少が起きていることが分かった。GFRPの曲げ強度は低下することが分かった。重量減少と曲げ強度低下の速度は、60℃浸せきの方が、60℃温潤大気や40℃浸せきよりも早かった。60℃温潤大気中ではFRP表面に顕著な黄変化が認められたが、赤外線スペクトルや核磁気共鳴スペクトルでは化学的な変化を観察できなかった。

6. 3 屋外暴露試験による劣化

GFRP引抜成形材について2年間の暴露試験を行った。曲げ、引張、面内せん断の各項目について物性保持率を調べ、無塗装供試体では、引抜方向に対して90°方向の物性(曲げ強さ、引張強さ、面内せん断強さ)で、低下が認められた。これは一方向層の90°方向の性能が、屋外暴露試験によって低下したものと考えられる。これらの供試体でも弾性係数には変化が認められず、また、塗装供試体でも変化は認められなかった。物性保持率は0.80~0.94であった。

これらの値は2年程度の試験結果から得られており、強度低下は、速度が遅くなってきてはいるものの、完全に一定にはなっていない。このため、長期にわたる劣化によりさらに強度が低下する可能性もある。

屋外暴露で塗膜が引抜成形材を保護する効果は、光あるいは水の浸入を防ぐためではないことが分かった。これらの複合や、気体の浸入抑制などが関

連している可能性が考えられる。

6. 4 暴露試験との相関性

3種類の高分子系複合材料について、屋外暴露試験と4種類の促進劣化試験を実施し、曲げ強度の変化により相関性を検討した。実際の環境条件を基に設定した試験方法は、通常の耐候性試験方法に比べて、屋外暴露試験と良い一致を示した。

参考文献

- 1) Harper, J. F., Naeem, M.: "The Effect of Temperature and Humidity on Glass Fibre Reinforced Vinyl Ester Resin", 14th Reinforced Plastics Congress 1984, pp.173-176 (1984).
- 2) Schutte, C. L., McDonough, W., Shioya, M. McAuliffe, M., and Greenwood, M. "Use of single-fibre fragmentation test to study environmental durability of interfaces/interphases between DGEBA/mPDA epoxy and glass fibre: the effect of moisture", Composites, Vol.25, No.7, pp.617-624 (1994).
- 3) Nishizaki, I. and Meiarashi, S., "Long-Term Deterioration of GFRP in Water and Moist Environment", Journal of Composites for Construction, Vol. 6, No. 1, pp.21-27(2002).
- 4) 西崎, 佐々木, 守屋, 明嵐:「FRP土木構造部材のための高耐久性塗料に関する研究」, 材料と環境, 第51巻, 第11号, pp.516-522, 2002年11月.
- 5) 西崎, 佐々木, 明嵐, 木嶋:「土木構造用FRPの屋外暴露による強度低下に関する研究」, 強化プラスチック, 第49巻第11号, pp.477-487, 2003.11
- 6) 西崎 到「土木構造材料への適用における高分子系複合材料の長期耐久性に関する研究」土木研究所報告No.200, pp.1-51, 2004.1.
- 7) Nishizaki I., Sasaki, I., Kishima T. & Meiarashi S., "Fatigue Properties of pultruded FRP for Construction Application", Extended Abstract Booklet of Duracosys 2001, pp. 274-277, 2001.11.
- 8) P. Labossiere, K. W. Neale and I. Nishizaki : "Effect of Different Long-term Climatic Conditions on FRP Durability", Proceedings of the Sixth International Symposium on FRP Reinforcement for Concrete Structures (FRPRCS-6), Vol.2, pp.779-784, 2003.7
- 9) 西崎 到「FRPの土木構造用途における劣化と耐久性」非破壊検査 Vol.54, No.1, pp.20-25, 2005.1.