

# 高分子系複合材料の耐久性とその評価

東京医科歯科大学医用器材研究所

宮入裕夫

## 1. まえがき

プラスチック系複合材料（FRP）は構造用材料として耐食容器、輸送機器関係をはじめ広い範囲に使用されている。しかしFRPはまだ構造用材料としての歴史が浅いために、長期間の使用や過酷な負荷状況など材料に対する信頼性は低く、寿命の推定などについて多くの議論がなされている。そのためFRPの耐久性についてはさまざまな評価方法が検討されており、基礎的な特性値をベースに信頼できる素材として検討も盛んに行われている。

ここではこのような状況を踏まえて、FRPの耐久性に係わる基礎的な特性値とその評価方法について最近の状況も含めて紹介する。そしてその主な内容は材料特性に関する耐久性評価の考え方と、FRPの用途拡大の中で問題となっている使用環境での耐久性として注目されている環境条件と負荷応力による複合劣化などについて検討する予定である。

## 2. 高分子系材料の耐久性

高分子系材料の用途も繊維強化型複合材料の実用化に伴い、構造用材料として広い範囲に使用されるようになってきた。そのためにその使用状況も過酷な環境で、しかも大きな負荷条件のもとで軽量で且つ耐食性の優れた材料として実用に供されている。したがってこのような状況の中で使用される高分子系材料の耐久性については実用上の実績も少ないとから実用的な評価方法が要求されている。

構造用材料として使用される材料にはこれを大別すると2つの機能がある。図1はその状況を示したものであるが、これを建築物の例について述べると、負荷に耐えるための耐荷機能とその環境に耐えてその性能を維持するための環境維持機能である。

耐荷機能とは、使用条件によって決まる各種の負荷（風・積雪・地震・載荷重量・自重・振動など）に対して十分に耐え、構造の形態を保持することである。

環境維持機能とは、主としてその構造物によってつつまれた内部の環境を外部の環境変化に対して一定の範囲内に維持することである。たとえば日光や雨・風などの遮蔽、温湿度の調整、遮音などである。人が居住する建物では居住者の心理的環境維持の見地から、内装の質感や色・模様なども重要な因子となる。したがって構造物に使用されるいわゆる構造用材料はこのような実用的な機能が要求されるため、このような機能が実用に十分耐え得るかどうかを調べることが必要である。しかし構造用材料は材料の使用部位によって応力の負荷形態も異なり、

使用される環境もさまざまである。

一般に材料に加えられる応力は垂直応力とせん断応力とに分けられる。前者は引張や圧縮の荷重の他、曲げ荷重などによって生じる応力であり、後者は捩りや短い梁の曲げなどによって生じる応力である。

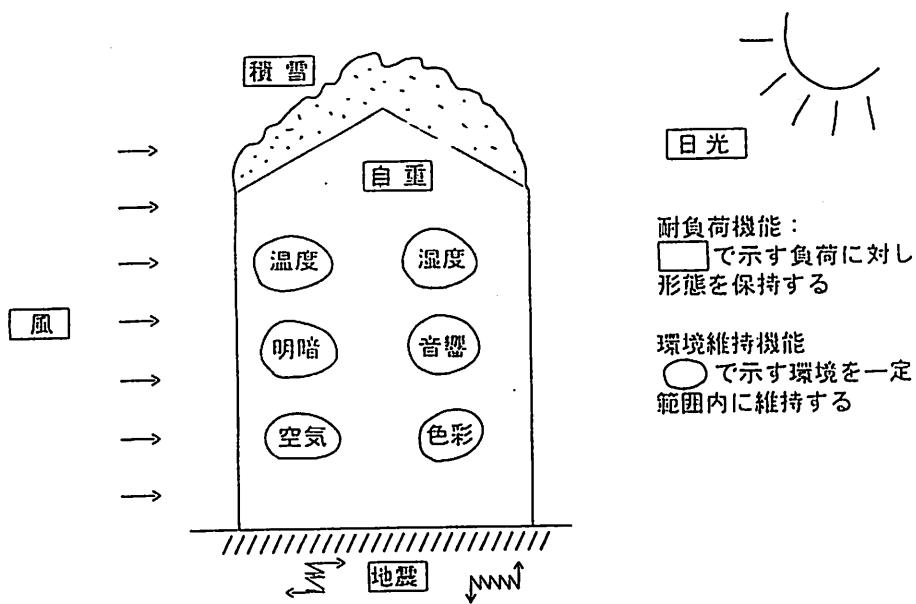


図 1 構造の2大機能 (建築の例)

したがって構造用材料及び強度部材として使用される材料は、これらの応力に対する材料の強さとその劣化状況によって評価される。材料の基本的な強さは材料の初期強さで評価されるが、大きく負荷応力とその環境状況によって材料の劣化状況も異なるために、このような特性を調べることによって評価されるその方法は材料の強さを基礎に材料の耐久性評価のフローチャートとして図2のように示される。

まず材料の基本特性として各材料に生じる垂直応力及びせん断応力に対する強さを  $\sigma_u$ ,  $\tau_u$  とすると、これらの値が負荷条件と環境条件によってどのように低下するかを調べることが必要となる。すなわち材料の耐久性の評価には使用する外力と使用する環境条件が大きな要因となるため、これらの具体的な条件についての検討を行わねばならない。したがってそのためには構造部材に加わる外力はあくまで材料の強さが評価の基礎となるが、さらには使用環境を考慮した両者の複合的な影響も考えた強度劣化係数のようなものを考えなくてはならない。

そこで構造体に使用されるとき材料に加えられる応力が定まった時点で、そのような応力に対して材料の基本的特性が十分検討されていなければならない。そしてそれらの結果を用い外力による劣化を基本に、さらには使用環境による材料の強さの劣化も配慮のうえ、なるべく実用に供しうる特性値の評価が行われなければならない。

したがって材料の強さはそれが使用される負荷応力の条件と使用環境条件により、また長期に使用される製品に対する要求が大きいほど材料の耐久性は詳細に検討されなければならない。また長期使用に十分耐え得るような性能が得られても材料の劣化に対する特性の評価は使用状況などの安全性も含め、あくまで実用的で且つ長期に使用できる優れた耐久性の評価が要求されることとなる。

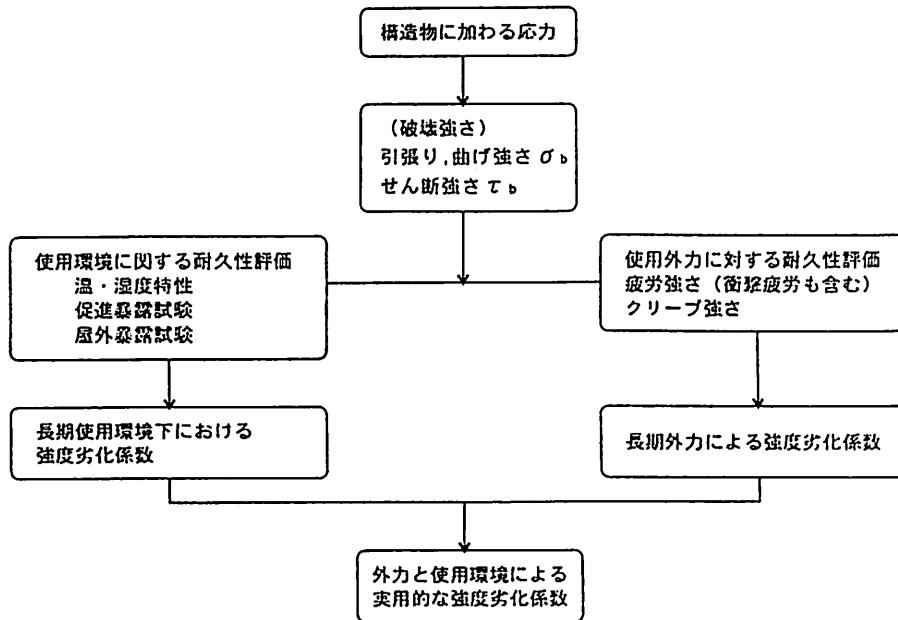


図2 材料の強さと耐久性評価に関するフローチャート

### 3. 材料に与える劣化因子

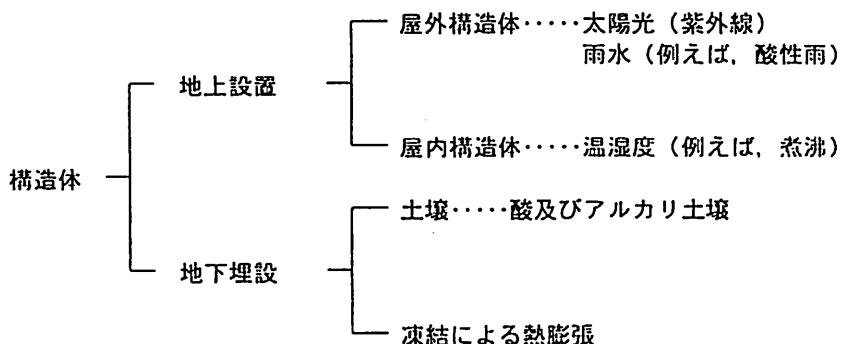
材料の耐久性評価に関する一般的な取扱いは、負荷条件と環境条件が基本となるが、環境条件はその使用目的によってさまざまな検討が必要である。構造物の主な用途は地上設置と地下埋設があるが、地上設置の構造物では層内及び層外での使用によってその環境状況は異なる。（図3）

また地上設置の構造物では層内と層外使用について述べるとその環境は層外では太陽光及び雨水が材料の耐久性に大きな影響を与える因子である。太陽光では

紫外線量が大きな劣化の要因となっており、雨水などでは酸性雨のように雨に含まれる化学成分による影響が主なものとなる。またこのようなものに加えて雨による湿気と太陽光による乾燥とによる湿乾の繰り返しが材料の劣化の大きな因子と考えられる。しかしこのような現象は各々個別に材料に与えられるものではなく、複合した形で作用するために環境に関する劣化因子を調べることは難しい。

層内での環境条件は温度と湿度がその主なものである。プラスチック系材料は金属材料などに比べて耐食性の優れた材料であるために、浴槽関係をはじめ各種耐食容器などに使用されているが、温湿度の因子としては煮沸状況での耐久性が主なものとなっている。各種耐食容器については使用する内容物により酸性かアルカリ性のいづれかについての検討が必要となる。しかし汎用のFRPに使用される不飽和ポリエステルは、酸性溶液に比べてアルカリ性溶液に対してその性能が劣るために耐アルカリ性についての特性が評価の対象となっている。

地下埋設の構造体では、汎用FRPの用途の30%程度を占めるFRP浄化槽がある。この構造物は直径2.5m、長さ11mと言った大型円筒構造であり、地下埋設の構造物としては最も大きなものであるだけに、構造物の寿命も含め大きな検討課題となっている。このような地下埋設の構造物の劣化因子には土壤に含まれる酸やアルカリの含有量が主な検討項目である。この場合もFRPについては耐アルカリ性が主な劣化因子となっており、pH12程度がアルカリ性濃度の一つの目安として検討されている。そのほか地下埋設では、土中での凍結が問題となるがこのことはFRPが複合構造物であることから材料中に浸入した溶液（水）が内部で凍結することによって生じる体積膨張が材料の劣化に大きな影響を与えることである。



注) 水中及び海中構造物については除く

図3 構造用材料の耐久性に及ぼす要因

このようにプラスチック系材料は急速な用途の拡大によって広い範囲に実用されているだけにそれぞれの使用環境に応じた材料の劣化要因とその評価方法を行わねばならない。したがってこのような劣化因子を基礎に、それぞれの使用目的に適した環境条件を設定し必要に応じては負荷条件も同時に加えることにより、さらに実用的な耐久性の評価が必要である。

#### 4. FRPの耐久性能とその評価

FRPに関する耐久性能はこのような劣化要因の分析を基礎に、さまざまな検討が行われなければならないが、ここではこのような状況について調べた結果を次に検討する。

##### 4. 1 FRPの耐薬品性に関する研究

まずキーワードとして“耐薬品性”を入力して文献検索を行うと、この耐薬品性については63件の文献が検索された。したがってここでは特にガラス繊維強化ポリエステル樹脂を対象とした10件の文献について次に示す。

- (1) 家庭用地下埋設FRP製灯油タンクの実用化実験：後町光男（北海道工業試験場）、他5名、強化プラスチック32-3巻、pp. 97-102(1986)
- (2) 耐食性ライナーの品質－行程と短期間評価法：Candler D.G. (Vesca Plastics, USA), Anderson T.F., SPIシンポジウム、pp. 16C-24(1987-2)
- (3) ガラス強化複合材の応力腐食下でのクラック伝播に及ぼすマトリックスの韌性の影響：Price J.N., Hull D. (Univ. of Cambridge, England), Fiber Sic. & Tech., Vol. 28-3, pp. 193-220(1987)
- (4) 耐食FRP用樹脂の腐食形態と腐食速度：北条英光（東工大）他2名、FRP総合講演会、pp. 114-119(1987)
- (5) FRPの電子関連容器への対応：荒川行志（日立化成工業）、飯島貞善、強化プラスチック、34-1巻、pp. 2-9(1988)
- (6) 耐腐食分野においてオルソ系およびイソ系不飽和ポリエステル樹脂に代わる不飽和ポリエステル：Gillette R. (Sherex Polymers Inc.), Spoo K., SPIシンポジウム、pp. 19B-25(1989-2)
- (7) SMCの応力腐食：Arslanian Y. (Univ. of London, England), Hogg P.J., ICCM, pp. 45-51(1988-11)
- (8) 強腐食環境処理場防食塗工材の選定試験結果と現地試験塗工の必要性について：浦上良樹（兵庫県姫路土木事務所）、山岡昭美、強化プラスチック、36-4巻、pp. 130-137(1990)
- (9) FRPハニカムサンドイッチ構造の環境クリープ特性：宮入裕夫（東医歯大）、須田興世、材料、40-457巻、pp. 1270-1275(1990)
- (10) FRPの耐腐食性－ガラス繊維の役割：Santrach D. (Fiberglass Canada Inc..

USA), SPIシンポジウム, pp. 1A-11(1991)

これらの文献のうち、FRPの土中劣化の検討に関する論文は文献（1）、（9）の2件だけであり、他の文献は土壤の液性に関するような水溶液ではなく特殊な溶液中での耐薬品性を取り扱ったものばかりである。そこでFRPの大型構造として注目されている地下埋設を対象として土中劣化に関する文献（1）、（9）を取り上げ、それらの検討内容について概説する。

#### 4. 2 FRPの土中劣化に関する調査

最初に文献（1）では、横置円筒型タンクを対象に9年間地下埋設後における材料特性が示されておりその結果を表1に示す。その結果として著者らは試験片を湾曲した構造物の成形体から切り出したため強度は実際よりも小さい値を示していると考えられるにもかかわらず、十分な物性値を示していると結論している。

つぎに文献（9）では、FRPハニカムサンドイッチ構造材の土中環境下での劣化挙動について地下水中に浸漬された場合を想定し、pH9～9.4のアルカリ緩衝液を用いその液中で $10^3$ 時間までのクリープ試験により検討している。ここでアルカリ水溶液を選択した理由は、不飽和ポリエステル（FRPのマトリックス）は酸には安定であるがアルカリ性溶液中では加水分解し劣化することが知られていることによる。なお、表2はわが国における土壤の液性値の代表例を示す。

表1 500 lタンクの9年間埋設後における材料特性<sup>(5)</sup>

試験項目	単位	胴壁 <sup>1)</sup>	鏡壁 <sup>1)</sup>	基準値 <sup>2)</sup>
試験片厚さ	mm	3.67	3.80	3.2
引張強さ	kgf/mm <sup>2</sup>	10.3	8.76	—
引張弾性率	〃	853	834	—
曲げ強度	〃	15.8	12.5	12.5
曲げ弾性率	〃	771	639	600
ガラス含有率	%	30.6	28.0	—
ハ'コル硬さ	—	53	51	40

<sup>1)</sup>：5点の平均値、ただしハ'コル硬さは20点の平均値

<sup>2)</sup>：東京消防庁FRPタンクの運用基準（500 l未満）

表2 我が国における土壤の液性値の代表例<sup>(13)</sup>

City	Drainage qualities	Resistivity ( $\Omega\text{-cm}$ )	pH	Water-soluble anions (mg/kg)			
				$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$
Sinnanyou	Poor	7930	6.2	40	54	173	134
Amagasaki	Average	37680	6.4	37	49	131	5098
Edogawa	Poor	11252	9.4	18	450	152	25
Setagaya	Average	17961	6.8	104	644	30	2936
Kumagaya	Average	3000	7.1	121	381	82	740
Kashiwazaki	Good	-	6.0	11	10	158	5
Edogawa(B)	Poor	5966	7.8	463	1368	275	4
Setagaya(B)	Average	11304	6.5	35	35	74	4650

Note: 1) pH and water-soluble anions values are result of analysis at dig up the specimen.

2) From [Instances of corrosion and countermeasure] compiled by corrosion and corrosion protection association.

図4及び図5はそれぞれ曲げ試験とクリープ試験の結果であり、前者は曲げ強さとアルカリ緩衝液への浸漬時間との関係を示したもので、後者は曲げ強さのばらつきの少なくなる浸漬時間を図4の結果から15日間と定め、その浸漬条件でクリープ試験を実施し測定された曲げ応力とクリープ破壊に至るまでの時間との関係を示す。その結果図4の結果からは、FRPの曲げ強さに及ぼすアルカリ性水溶液中の浸漬の影響は認め難く、また著者らのクリープ試験では図5に示されるようにアルカリ水溶液中に浸漬していない試験片についての比較データが図示されていないので、FRPのクリープ特性に及ぼすアルカリ性水溶液の影響がどの程度かは推定できなかった。

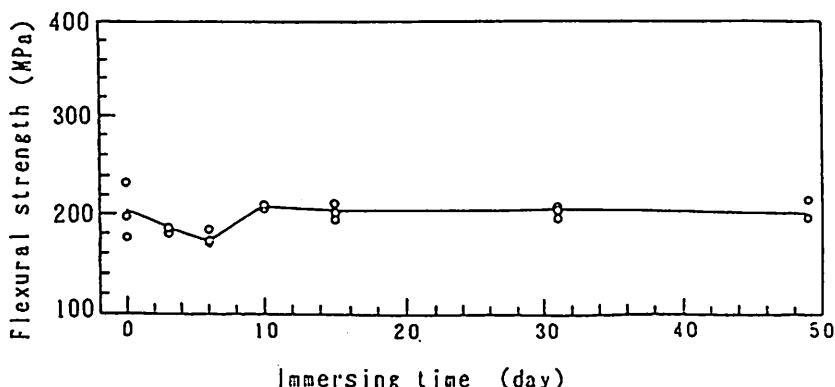


図4 FRPハニカムサンドイッチ構造材の  
曲げ強さ-アルカリ緩衝液浸漬時間線図<sup>(13)</sup>

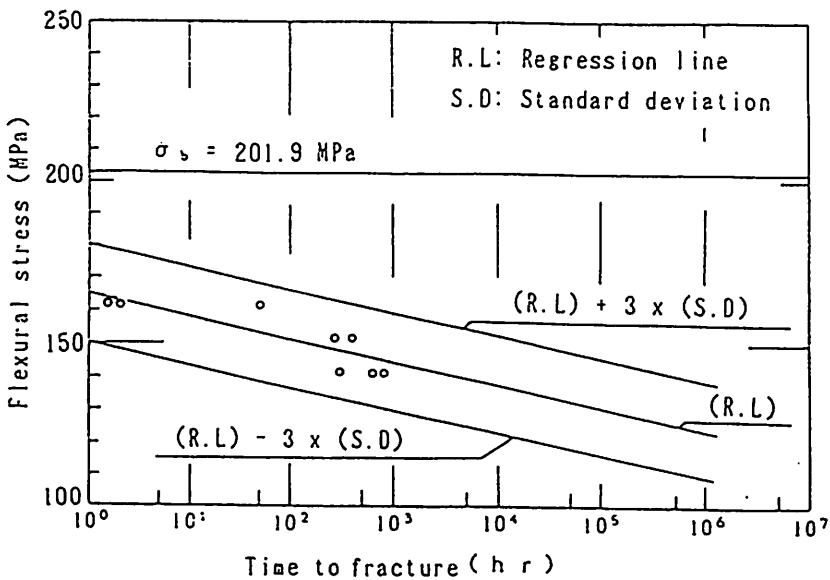


図5 クリープ曲げ強さ-破壊時間線図<sup>(13)</sup>

さらに上述の2件の文献の他に、FW管の土中暴露試験を行った次に示す技術資料がある。そこでこれらの検討結果について概説する。

(11) FW管の各種暴露試験結果について：後藤卒士民（日東紡績）他3名、強化プラスチック、24-2巻、pp.84-32(1978)

本論文では使用樹脂としてエポキシ、不飽和ポリエステルの2種類を対象にしたFW管（外径39mm、内径35mm）の10年間に至るまでの屋外、土中および水中での暴露試験を行い、それらの機械的特性の経時変化について報告している。ここで特に注目したい土中暴露試験（深さ0.7m～1.0m、関東ローム）の場合には、エポキシ樹脂によるFW管試験体だけを採用し、その外周面にはテトロン布テープを巻いたものであるが、参考のために得られた結果について紹介する。10年後の試験体の外観は、外周面にヘアクラックが全体に発生しているが総合的には成形したときの状態とほとんど等しく変化していないと判断できる。また10年後の機械的特性は表3に示されるように引張強さで約10%、曲げ強さで約17%そして圧縮強さで約18%低下し、弾性率は引張で1%、曲げで0%そして圧縮で23%低下することが分かった。したがってFRPは土中暴露によって圧縮特性値が他の特性値に比べていくらか大きく低下したが、総合的にはそれほど劣化しないことが明らかとなっている。このような土中劣化の程度はポリエステル樹脂であってもそれほど変わりはないものと考えられる。ただし屋外暴露では、テトロン布テープの有無についても比較検討しているが、例えば10年後の引張強さの低下は外周面テープの“有”の場合には8%程度であるが、“無”的場合には約40%と著しく低下することが分かり、テトロン布テープによるFRP管外周面の被覆効果を明らかにし

ている。このような結果から土中暴露においても外周面テープ“無”の場合には表3の結果よりもさらに低下することが予測される。

表3 土中暴露試験後の機械的特性〔テープ被覆有〕<sup>(15)</sup>

機械的特性	経過年数(年)				
	0	0.5	3	5	10
引張強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	52.4	59.4	57.2	55.8	48.8
引張弾性率 (kgf/mm <sup>2</sup> )	2690	2860	2860	3030	2540
曲げ強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	42.1	44.1	41.9	40.9	37.7
曲げ弾性率 (kgf/mm <sup>2</sup> )	2860	2460	2630	2780	2870
圧縮強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	45.7	45.7	49.1	46.9	36.7
圧縮弾性率 (kgf/mm <sup>2</sup> )	3330	2940	3110	2890	2560
バーコル硬さ	86	—	90	90	90
GF含量(wt%)	67	—	67	69	67
外径(mm)	39.5	—	39.4	39.4	39.4

## 5. あとがき

高分子系複合材料(FRP)は大型構造物に適した優れた成形性と軽量でかつ優れた耐食性を有するため、構造用材料として広い範囲に実用化が進められている。

ここではこのようなFRPの用途展開の中で、問題となるFRPの耐久性に係わる材料評価を中心に検討した。

従来構造用材料は長期間の使用実績の中でその実用性の評価が行われてきたが、FRPに関しては大型構造物への使用が急速に行われたことによって耐久性に関する評価もさまざまな手法が行われてきた。ここではこのようなFRP耐久性の評価について基礎的な検討を行うとともに、最近問題となっている土中埋設を対象としたFRP構造物の耐久性について検討した。

FRPは耐食性に優れた材料として注目されているだけに厳しい環境条件のもとで

耐薬品性試験なども行われており、特に使用環境と負荷条件などを組み合わせた実用的な使用条件などについても大きな関心がもたれている。

したがってFRPの実用化を目指してこのような評価方法の展開も盛んに行われているが、あくまでも評価方法の一例にすぎない。そこでここではこのような使用状況での耐久性についての評価の考え方を中心に検討したものである。

またこのような耐久性に係わる問題は今後もますます注目される評価方法であり、新しい素材の実用化については基礎的な評価技術であると考えている。したがってFRPの耐久性に関する評価技術はFRPの今後の用途展開にも大きな影響を与えるだけに、今後の新しい展開も含めてこのような耐久性に係わる評価技術の一層の発展を期待するものである。