橋梁用樹脂製カバーの長期健全性の評価[†]

玉村 秀樹* 中村 和夫** 川口 隆文** 隅田 修一郎***
鳥井 康司**** 岩田 多加志**** 吉田 治生****

Evaluation on the Service Life of a Plastic Covering Material of Steel Wire Cable for the Long Bridge

by

Hideki TAMAMURA*, Kazuo NAKAMURA**, Takafumi KAWAGUCHI**
Shyuichirou SUDA***, Yasushi TORII****, Takashi IWATA**** and Haruo YOSHIDA****

Firstly, the service life of the 28-year-old plastic covering material of cables for the long bridge was evaluated. Mechanical degradation such as crack generation and remarkable bending strength reduction on the plastic covering material was not found because of the past adequate maintenance for coating film layer covered on the plastic covering material. However, by means of chemical evaluation method such as FT-IR, the slight chemical degradation was confirmed and shown as follows. (1) Main molecular chains of the coating film (polyester) and side chains of base resin (PMMA) were detached by hydrolysis. (2) The glass transition temperature of the base resin was raised by polymerization. Secondly, to examine effective degradation detection methods, the degradation experiment was conducted on PMMA test samples without containing anti-oxidants and pigments in the autoclave at 70°C with saturated water and pure O₂. Effective degradation detection methods were as follows: inspection with optical microscope, measurement for bending strength, dynamic hardness, dynamic viscoelasticity, FT-IR, DSC, and solid ¹³C-NMR.

Key words: PMMA, Acceleration test, Effective degradation detection methods, Optical microscope, Bending strength, Dynamic hardness, Dynamic viscoelasticity, FT-IR, DSC, And solid ¹³C-NMR

1 緒 言

長い橋梁の荷重を支える鋼製ケーブルには、腐食防止や切断防止のために Fig. 1 に示した橋梁用樹脂製カバーを取り付けている。橋梁用樹脂製カバーは、太陽光による紫外線や熱、自動車排ガス中の NO_x 等の環境による劣化および鋼線やカバー自体の荷重、風による振動、気温変動による伸縮など様々な外部応力を受ける。

Fig. 1. Structure of a plastic covering material of steel wire cable for the long bridge.

その結果、カバー表面より劣化が進行し、いったん母材まで割れが生じるとその割れを経路に水分が内部に浸入し、鋼線ケーブル腐食による橋梁の設計寿命の短縮化を引き起こす懸念がある。そこで、本論文では、次の(1)、(2)について検討し報告する。

まず、(1) 28年間使用した橋梁用樹脂製カバーの健全性評価結果について述べる。概要は次の通りである。寿命に大きな影響を及ぼす母材(ポリメタクリル酸メチル、PMMA)でのき裂等の著しい物性の変化は認められなかったが、FT-IR等の化学的な手法で劣化の兆候は検出できた。

さらに、(2) 母材部の残存寿命の推定を最終目的とするが、今回は第1段階として、酸化防止剤等を含まないPMMA試料を別途調製し、それを加速劣化したものを対象に、母材の劣化検出に有効な評価手法に関する基礎検討を行ったので併せて報告する。

2 橋梁用樹脂製カバー健全性評価の考え方

橋梁用樹脂製カバーは Fig. 2 に示した構造で、PMMAの外表面をポリエステル塗膜で覆い、鋼製ケーブルと接

[†] 原稿受理 平成 10 年 11 月 10 日 Received Nov. 10, 1998

* 大阪ガス(株)研究開発部(現在 ㈱関西新技術研究所) 〒554-0051 大阪市此花区西島, Research & Development Department, Osaka Gas Co., Ltd., (Kansai Research Institute), Konohana-ku, Osaka, 554-0051

** 大阪ガス(株)研究開発部 〒554-0051 大阪市此花区西島, Res. & Development Department, Osaka Gas Co., Ltd., Konohana-ku, Osaka, 554-0051

*** 正 会 員 ㈱コベルコ科研技術本部 〒651-2271 神戸市西区高塚台, Kobelco Res. Inst., Nishi-ku, Kobe, 651-2271

**** ㈱コベルコ科研技術本部 〒651-2271 神戸市西区高塚台, Kobelco Res. Inst., Nishi-ku, Kobe, 651-2271

触する可能性のある内面をガラス繊維で強化していた。塗膜の役割は、塗膜に白色顔料 (TiO_2) を含み紫外線を遮へいし、防水効果で母材を保護することで、母材の役割は、橋梁用ケーブルを保護する (カバーとして十分な機械強度をもつ) ことである。屋外使用の塗膜・母材樹脂の劣化因子は、主に、光、熱、水分との接触による加水分解であり、これらの相互作用を受けたと考えられる。その結果、塗膜・母材樹脂を構成する高分子には、次の (a) ~ (f) などの劣化¹⁾の可能性が考えられる。(a) 主鎖切断：高分子鎖が切断して分子量が低下する。さらに、反応が進行すると (b) 重合反応を生じる。(c) 架橋反応：主鎖間で橋架け結合ができ、逆に架橋が劣化によって切断される場合もある。(d) 分岐：主鎖から枝分かれした結合が生じることで、逆にこの側鎖が劣化によって切断されることがある。(e) 酸化：自動酸化 (ラジカル連鎖) 反応従って進行する。²⁾ (f) 加水分解：水による高分子による分解で、エステル、アミド、エーテル、カルボキシル基などを持つポリマーでは親水性になり加水分解が生じやすい。³⁾

そこで、以下の順序で評価を進めた。(1) 全体の劣化状況を目視で把握するために光学顕微鏡で観察した。次に、上記 (a) ~ (f) などによる劣化反応の影響を把握するために (2) 物性の変化に関して、カバー材全体の曲げ強度で、特に、下部よりもダメージを受けたと予測される上部については、表面側より進行する劣化を厚さ方向のダイナミック硬さの変化で調べ、主鎖切断や重合反応などの影響を調べた。さらに、(3) 機械的な劣化が検出されない段階での劣化を把握するために、化学的な変化を FT-IR で劣化反応に伴う官能基の変化、また、DSC でガラス転移温度⁴⁾を測定し、分子運動性の変化から間接的に主鎖切断や重合反応などによる影響を評価した。

2・1 光学顕微鏡による観察結果

光学顕微鏡による観察のために断面方向を研磨し、Nicon 社製 SMZ-U 型実体顕微鏡と同社製 200D-UWTT-NR 型光学顕微鏡を用いた。Fig. 3 に上部の観察結果を示したが、製作時点で塗膜にはボイドが含まれて

おり、塗膜と母材部との境界にわずかな変色部があった。しかし、過去 28 年間に 2 回の補修が実施され、これらのメンテナンスが適切であったため、き裂は塗膜内にとどまり母材部までは到達していなかった。下部についても全く同様な結果であった。

2・2 物性の変化

2・2・1 曲げ強度

母材部の上部・下部について三点曲げ試験法で曲げ強度⁵⁾を測定し、その結果を Fig. 4 に示した。上部・下部はほぼ同程度の曲げ強度の値を示した。なお、曲げ強度はインストロン社製小型万能試験機 4467 型を用い、試料サイズの制約により $n=3$ の平均値で示した。

2・2・2 ダイナミック硬さ

ダイナミック硬さによって、厚さ方向での部分的な硬さを検討するために、母材の表面、中心部、内側 (ガラス繊維なし)、内側 (ガラス繊維あり) のそれぞれについて測定した。もし、相対比較で、硬さに大きな変化が認められれば、その部位で劣化によるダメージ (分子鎖の重合または切断) が生じている可能性が高いと予想された。しかし、Fisher 社製 H100V により測定した結果を Fig. 5 に示したが、厚さ方向での位置によらず、ほぼ同程度の値を示したので、下部よりもダメージを受けたと予想された上部でも、厚さ方向の劣化の程度は下部とほぼ同程度であった。

Fig. 3. Detailed vertical sectional view on the upper side plastic covering material of steel wire cable for the long bridge inspected by optical microscope (magnified 25times).

Fig. 2. Detailed vertical sectional view on a plastic covering material of steel wire cable for the long bridge.

Fig. 4. Result of bending strength.

2・3 化学的な変化

2・3・1 FT-IR 塗膜・母材の上部, 下部それぞれの中心部の化学的な変化を測定した. FT-IRの測定位置は, Fig. 2において, 塗膜については表面から0.5~0.7mm, 母材については塗膜を取り除いてさらに2mm程度の位置, かつ, それぞれの中心となる位置で測定した. 結果はFig. 6, Fig. 7に差スペクトル(上部のスペクトルから下部のスペクトルを差し引いた)で示した. 装置はスペクトラテック社製 IR μ S型により透過法で測定した結果, カルボン酸由来のピークが塗膜・母材の両方で検出されたことから, いずれも上部の方が下部より加水分解の影響をより強く受け, また, 母材での加水分解は長期間の使用で塗膜を経由した水分により生じたと推定される. なお, 加水分解の作用で, 塗膜はポリエステルなので主鎖で, 母材はPMMAなので側鎖でそれぞれ切断が起こったと考えられる.

Fig. 5. Result of Dynamic hardness.

Fig. 6. Result of FT-IR differential spectrum concerning coating film.

Fig. 7. Result of FT-IR differential spectrum concerning base resin, PMMA.

2・3・2 DSC (ガラス転移温度) PMMAのような非晶性のポリマーの場合, ガラス転移温度⁴⁾の変化を調べることは重要で, 分子の運動性が評価できることから, 母材部の上部, 下部の中心部でのガラス転移温度をTAインスツルメント社製 2920型DSCで測定した. その結果, それぞれのガラス転移温度は75.4℃, 67.3℃を示したので, 上部の方が下部より分子の運動性が低下したことが確認でき, 劣化による重合反応が進行したと推定された.

2・4 橋梁用樹脂製カバーの健全性評価のまとめ

以上の結果より, 長期間の使用品であるにもかかわらず過去の塗膜のメンテナンス作業が良好であったために, 寿命に大きな影響を及ぼす母材部でのき裂や著しい物性の変化は認められなかった. しかし, 加水分解による塗膜の主鎖・母材の側鎖の切断, 重合反応による母材の硬化といった劣化の兆候は化学的な変化として確認できた.

3 母材 (PMMA) の加速劣化試験

今回の検討だけでは, 橋梁用樹脂製カバーの寿命を決定する母材部 (PMMA) の残存寿命が推定できなかった. そこで, その可能性を検討するために, 酸化防止剤等を含まないPMMAを調製し加速劣化試験を行い, 第1段階として母材の劣化検出に有効な評価手法に関する基礎検討を行った.

3・1 加速劣化試験の方法

28年使用品には, 紫外線を遮へいするTiO₂を含む塗膜があったことと, PMMAは耐候性がよい⁶⁾ので, 母材の加速劣化試験因子として, 今回は, 熱と加水分解を取り上げた.

3・1・1 試料の調製 試料樹脂はスミベック セメント7 (PMMA) を主剤(100wt%)として, 硬化剤 (1.5wt%), 未反応モノマー (30wt%)を混合し調製した.

3・1・2 加速劣化条件 温度70℃, 水分は飽和状態で純酸素100%の雰囲気中で558時間(約23日間)加速劣化させた.

3・2 加速劣化試験品の評価の考え方

加速劣化試験品の評価は橋梁用樹脂製カバーの健全性評価の場合よりもさらに詳細に次の通りに評価を進めた.

(1) 全体の劣化状況については光学顕微鏡で観察した. 次に, (2) 物性の変化に関しては, 曲げ強度, ダイナミック硬さに加えて動的粘弾性でも調べた. (3) 化学的な変化に関しては, FT-IR, DSC, さらに固体のNMR(化学構造と緩和時間)で分析した.

3・3 加速劣化試験後の光学顕微鏡による観察結果

既述した方法で観察した結果, 新品は透明であったが, 劣化品は表面付近のみ白濁化したが, 中心部は透明であった.

3・4 加速劣化試験後の物性の変化

3・4・1 曲げ強度 劣化品, 新品全体の硬さを比較するために曲げ強度⁵⁾で測定した. 結果は, Fig. 8に示した通り, 新品と比較して劣化品は33%程度高くなった.

3・4・2 ダイナミック硬さ さらに, 厚さ方向での局所的な硬さ変化を2・2・2項と同様にダイナミック硬

さによって検討した。表面から中心部へ0.1mm間隔で詳細な分布を調べた。Fig. 9に結果を示した通り、表面から内面へと硬化が進行していることから、分子鎖の重合が生じている可能性が高いと予想された。

3・4・3 動的粘弾性 ダイナミック硬さでは厚さ方向の硬さの検出をしたのに対して、動的粘弾性では試料全体の粘弾性変化について測定した。セイコー電子製動的粘弾性測定装置DMSにより曲げ振動法⁷⁾を用いた。試料には、一定周波数の曲げ方向の振動(荷重)を加え、2℃/minで昇温したときのたわみの変化に注目した。なお、測定温度範囲は30℃～200℃、周波数は0.1Hz、1Hz、10Hz、100Hzの4条件で測定し、周波数による変化も念のために測定した。新品、劣化品それぞれの測定結果をFig. 10、Fig. 11に示した。

劣化品は新品より緩和ピーク($\tan\delta$)⁸⁾が減少したことから粘性が低下した。しかし、 E' (動的貯蔵弾性率)と比例する E^* がほとんど変化していなかったため、母材全体としては硬化が認められなかった。

3・4・4 加速劣化試験後の物性変化のまとめ

以上の結果から次の内容が推定された。

• 曲げ強度

劣化品が新品より硬化したことから、熱劣化による重合反応が進行した。

• ダイナミック硬さ

全体が均一な温度であるにも関わらず表面から硬化が起こったので、熱劣化による反応には酸素が関与した。

• 動的粘弾性

粘性の低下は未反応のモノマーの重合により生じたと考えられ、また、硬化については、局所的な変化を検出するダイナミック硬さでは認められたものの、試料全体を平均的に測定する動的粘弾性測定では認められなかった。従って、劣化は、内部まで十分に進行していなかったことが確認できた。これらの推定について化学的な変化を調べることで検証する。

3・5 加速劣化試験後の化学的な変化

3・5・1 FT-IR 新品、劣化品いずれについても、FT-IRの測定位置は、試料の厚みが5mm程度であることを考慮し、厚み方向で2.5mm程度、かつ、中心付近を測定した。得られたFT-IR差スペクトル(劣化品のスペクトルから新品のスペクトルを差し引いた)をFig. 12に示した。今回もカルボン酸由来のピークが検出され、劣化品は加水分解を受けてPMMAの側鎖で切断が起こったと考えられる。

3・5・2 DSC (ガラス転移温度) 2・3・2項と同様な目的で、ガラス転移温度を、新品と劣化品のそれぞれにつき、中心の位置で表面と内部の2個所で比較した結果をFig. 13に示した。新品に対して劣化品では、ガラス転移温度の上昇幅が表面付近では19.2℃であるのに

Fig. 8. Result of Bending strength.

Fig. 9. Result of dynamic hardness.

Fig. 10. Result of dynamic viscoelasticity (New).

Fig. 11. Result of dynamic viscoelasticity (Degraded).

Fig. 12. Result of FT-IR differential spectrum.

内部では14.0℃と大きいことから、表面ほど分子の運動性の低下が大きいことから、劣化による硬化は表面から進行したと考えられる。

3・5・3 加速劣化試験後の固体の ^{13}C -NMR 新品と劣化品について、化学構造の変化とその構造に対応する緩和時間測定で分子運動性の変化の両方の変化を検討するために、固体の ^{13}C -NMRを用いた。

(1) 固体の ^{13}C -NMR (化学構造)

固体の ^{13}C -NMRは、日本電子製JNM-GX270を用いてCP/MAS⁹⁾法で測定した。主な測定条件を次に列挙する。パルス幅：4.3 μsec 、繰り返し時間：7.0sec、コンタクトタイム：1500 μsec 、積算回数：256回とした。なお、化学シフトの校正には内部標準物質としてシリコンゴムを用い、校正値を1.56ppmとした。Fig. 14にはPMMAの ^{13}C -NMRでの帰属を示した。

Fig. 15～Fig. 17には新品、劣化品の ^{13}C -NMRスペクトルを高磁場側の炭素から順に示した。

Fig. 15に、炭素1 (α -メチル基)のスペクトルを示した。ここでは、立体規則性が mm のものが rr のものより減少した。その理由としては、配向が同一方向である mm の方が全て交互になっている rr より劣化による結合の切断を受けやすかったことが考えられる。

また、Fig. 16に、主鎖の炭素2 (4級炭素)、炭素4

Fig. 13. Result of glass transition temperature.

Fig. 14. ^{13}C -NMR assignment for PMMA.

Fig. 15. Result of solid ^{13}C -NMR spectrum (5 ~ 30ppm).

(メチレン基)および側鎖の炭素3 (メトキシ基)のスペクトルを、炭素2で規格化して示した。ここでは、主鎖のメチレン基でわずかな増加が検出できたので、主鎖での重合の進行が考えられる。

さらに、Fig. 17に、カルボニル基の炭素5のスペクトルを示した。わずかに低磁場シフトしていることから、加水分解によるカルボン酸の生成が考えられる。

(2) 固体の ^{13}C -NMR (緩和時間)

固体の緩和時間の測定については、化学構造の測定時とパルスプログラム (磁化ベクトルの変化) を変え、その他は同じ条件で測定した。緩和時間は、炭素の T_1 と $T_{1\rho}$ の2種類^{10), 11)}で検討した。Fig. 18にそれぞれの磁化ベクトルの変化を示した。このように磁化ベクトルを変化させることで、 T_1 で68MHz程度の速い炭素の分子

Fig. 16. Result of solid ^{13}C -NMR spectrum (35 ~ 65ppm).

Fig. 17. Result of solid ^{13}C -NMR spectrum (170 ~ 187ppm).

Fig. 18. Motion of magnetic vector for T_1 and $T_{1\rho}$.

運動の情報が、一方、 $T_{1\rho}$ で60kHz (T_1 の1/1000程度)の遅い分子運動で、特に主鎖の炭素の分子運動に関する情報が得られる。

高分子量成分に関する T_1 , $T_{1\rho}$ の測定結果を Fig. 19, Fig. 20 に示した。特に、炭素3, 4については、Fig. 16 に示した通り炭素4のスペクトルがブロードなので炭素3とは T_1 , $T_{1\rho}$ いずれの場合でも区別して測定することができなかった。まず、 T_1 の測定結果で、新品に対して劣化品は炭素1, 2, 3, 4については分子運動性が高くなり、炭素5については低くなったことが確認できた。これより炭素1, 2, 3, 4では劣化もしくは加水分解によって結合が切断し、また、炭素5では加水分解によって生成したカルボキシル基間での水素結合が生じたと推定される。

次に $T_{1\rho}$ の測定結果で、主鎖のような分子運動の遅いところにおいては、新品に対して劣化品は炭素1, 2, 3, 4については分子運動性が低くなり、炭素5では高くなった。これより、炭素1, 2, 3, 4については炭素2, 4で重合が起こりその影響で炭素1の分子運動性も低下したと考えられる。また、炭素5では加水分解によって炭素3で結合の切断後、プロトンとの置換がなされ、分子運動性が高まったと推定される。

3・5・4 加速劣化試験後の化学的な変化のまとめ

以上の結果より、次の内容が確認できた。

• FT-IR

Fig. 19. Result of relaxation time (T_1).

Fig. 20. Result of relaxation time ($T_{1\rho}$).

カルボン酸由来のピークの存在から加水分解が進行した。

• ガラス転移温度

劣化品のガラス転移温度の上昇幅が表面付近の方が内部より大きくなったことから、劣化は表面から進行したと考えられる。

• 固体 ^{13}C -NMR

(a) 化学構造

劣化によって、 α -メチル基で切断が起こり、立体規則性の違いにより切断の起こりやすさに差があった。また、主鎖では重合の進行が考えられ、これは試料中の粘度調整用モノマーによる重合が優先的に起こっていると推定される。さらに、カルボキシル基での化学シフトが低磁場側へシフトしたことより、加水分解によるカルボン酸の生成が考えられる。

(b) 緩和時間

それぞれの炭素での分子運動性の変化から、結合の切断と重合が併発的に進行していることが考えられる。

3・6 母材 (PMMA) の加速劣化試験結果のまとめ

加速劣化試験品を対象に、PMMA の劣化検出のため今回検討した方法はいずれも有効であることが確認できた。

4 結 論

今回は、28年間使用した橋梁用樹脂製カバー材の母材 (PMMA) の残存寿命を推定するための基礎検討として、光学的、物理的、化学的に有効な評価方法を見出した。引き続き、実試料を対象に劣化時間を変化させ、今回見出した評価方法を活用して、残存寿命の適切な推定に取り組みたい。

参 考 文 献

- 1) 大石不二男, “高分子材料の耐久性”, p.18 (1993) 工業調査会.
- 2) 角岡正弘, “高分子化合物の劣化と安定性”, p.11 (1987) アイピーシー.
- 3) 大石不二男, “高分子材料の耐久性”, p.65 (1993) 工業調査会.
- 4) 角岡正弘, “高分子化合物の劣化と安定性”, p.3 (1987) アイピーシー.
- 5) 大石不二男, 成沢郁夫, “プラスチック材料の寿命, 耐久性と破壊”, p.38 (1992) 日刊工業新聞.
- 6) 桜内雄二郎, “プラスチック材料読本”, p.157 (1993) 工業調査会.
- 7) “プラスチックの非共振強制振動法による動的粘弾性の温度依存性に関する試験法” (JISK7198-1991) 日本工業規格.
- 8) 高分子学会編, “高分子科学の基礎”, p.213 (1979) 東京化学同人.
- 9) 日本化学会編, “第4版実験化学講座 NMR, 5”, p.79 (1996) 丸善.
- 10) 日本分析化学会 高分子分析研究会編, “高分子分析ハンドブック”, p.249 (1995) 紀伊国屋書店.
- 11) 高分子学会編, “高分子の構造 磁気共鳴法, 1”, p.169 (1995) 共立出版.