

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18880

研究課題名(和文) コンクリート用有機系表面被覆材の劣化指標の提案

研究課題名(英文) Deterioration Index of Organic Surface Coating Materials for Concrete Structure

研究代表者

高谷 哲 (TAKAYA, Satoshi)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：40554209

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、3つの有機系材料に対して促進耐候性試験を行い、劣化による構造および光退色曲線の変化について検討した。その結果、エステル結合を有する樹脂の場合には、劣化するにつれて、エステル結合が切れ、-COOHになることで蛍光が大きくなり、光退色しにくくなることが確認された。一方で、塩化ビニル樹脂の場合には、劣化するにつれて、ポリエン(-C=C-)が生成することで蛍光が大きくなることが確認されたが、光退色はしやすくなる傾向が見られた。いずれの樹脂も劣化に伴い光退色曲線に一定の傾向が見られたことから、光退色曲線が劣化度の指標として用いることができると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、促進耐候性試験の結果と実環境における劣化の相関性については不明な点が多く、塗膜の塗り替え時期などを現場で評価する手法がなかった。しかし、本研究課題の成果として、現場で評価可能な塗膜の劣化指標として光退色曲線を提案することができたことで、社会的な意義は大きいと考えている。また、これまで光退色のしにくさは蛍光物質の濃度に依存すると考えられていたが、必ずしも蛍光物質の濃度に依存しないことが確認されたことは学術的な意義があると考えている。

研究成果の概要(英文)：In this study, change of chemical structure and photobleaching curve due to deterioration by acceleration weatherability test were investigated for 3 types of organic coating materials. As a result, it was confirmed that in case of resin with ester bond, formation of -COOH due to break of ester bond (deterioration) increased photo luminescence. And it was also confirmed that photobleaching rate declined as deterioration propagate. On the other hand, in case of vinyl chloride resin, it was confirmed that though formation of polyen (-C=C-) due to deterioration increased photoluminescence, photobleaching rate got faster as deterioration propagate. Though it was opposite result from resin with ester bond, it was observed that change of photobleaching curves due to deterioration were constant for every resin. Therefore, it can be thought that photobleaching curve is useful index of deterioration.

研究分野：土木材料・施工・建設マネジメント

キーワード：表面被覆材 コンクリート ラマン分光 蛍光 光退色

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、高度経済成長期に大量に建設された社会基盤構造物の老朽化が社会問題となっている。コンクリート構造物は内部鋼材の腐食やアルカリシリカ反応、化学的侵食、凍害など様々な劣化を生じている。これらの劣化の多くは水を介在するものであり、劣化を防ぐために表面被覆材としてコンクリート表面に有機系塗膜を施工することも少なくない。表面被覆工法は一般に、塗膜の塗布対象となる表面の目粗しを行う下地処理を行った後、塗膜の中塗り剤と塗布対象の面の接着性を良くするためにプライマーを塗布し、表面保護材としての機能を有する中塗り剤を塗布する。さらに最後に中塗り剤を保護するために耐久性の高いトップコートを塗布することが多い。有機系塗膜は基本的に紫外線により劣化するが、中塗り剤は耐久性に乏しいエポキシ樹脂などが用いられるため、トップコートが劣化した後はその性能が大きく低下すると考えられる。したがって、有機系塗膜の塗り替えはトップコートが劣化した時点がひとつの指標となる。しかし、塗膜の耐候性は屋内においてキセノンランプなどを照射してどれだけ性能を維持できたかで判断することがほとんどであり、促進耐候性試験で例えば 3000 時間性能を維持できたものが実環境においてどれだけ性能を維持できるかはいまだ良く分かっていないのが現状である。また実構造物において、現場で有機系塗膜の劣化を評価する手法として光沢保持率などが用いられるが、ある程度の厚みを有する塗膜全体の健全度の評価にはなっていない。

2. 研究の目的

本研究課題では、現場で評価可能な手法としてラマン分光法に着目し、コンクリートの表面被覆材として用いられる有機系塗膜の劣化指標を作成することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究課題では、塗膜が劣化する際にラマンスペクトルにおいて蛍光によるバックグラウンドが上昇することに着目し、アクリルウレタン系やアクリルシリコン系、塩化ビニル樹脂など様々な種類の有機系塗膜に対してキセノン照射による促進耐候性試験を行い、蛍光スペクトルのピーク強度と劣化度の関係について検討することとする。そのため、促進耐候性試験を行った試験体は、ラマン分光分析だけでなく、ひび割れ追従性試験や付着強度試験も行う。また、塗膜の種類が違えば劣化過程も異なる可能性があるため、赤外分光分析により劣化過程の評価を行うこととする。

ラマン分光分析では、同じ条件下で測定されたピークの相対比較はできるが、絶対的な指標としては使えないという特徴がある。したがって、異なる試料で得られたピーク強度を単純に比較しても物理的な意味はない。そのため例えば、蛍光発光を生じても繰返し測定することで蛍光のピークが減少する光退色現象などを利用して、蛍光が消えるまでの時間など、ひとつの試料の測定データの中での指標を作成する。

また、実環境における劣化との比較に関しては、アクリルウレタン系被覆材を施工して、千葉県沿岸部に暴露して 1 年、3 年、5 年、10 年経過した試験体があり、それらの試験体の評価を行い、促進耐候性試験を行った場合との劣化過程の違いや促進倍率などについて評価を行う。

4. 研究成果

4. 1 アクリルウレタン系被覆材

アクリルウレタン樹脂を施工した試験体にキセノンランプを照射 (120 分間の照射ごとに 18 分間水を噴霧) して劣化させ、ラマン分光分析により分析した結果を図 1 に示す。試験要因は照射時間とし、0h~3000h までの 7 水準とした。図を見ると、いずれのケースも明確なピークは確認できず、劣化に伴い 1750cm^{-1} 付近を中心とする山状のピークが大きくなっていることが分かる。この山状のピークは蛍光であることが分かっており、劣化に伴いピークの中心が若干左に移

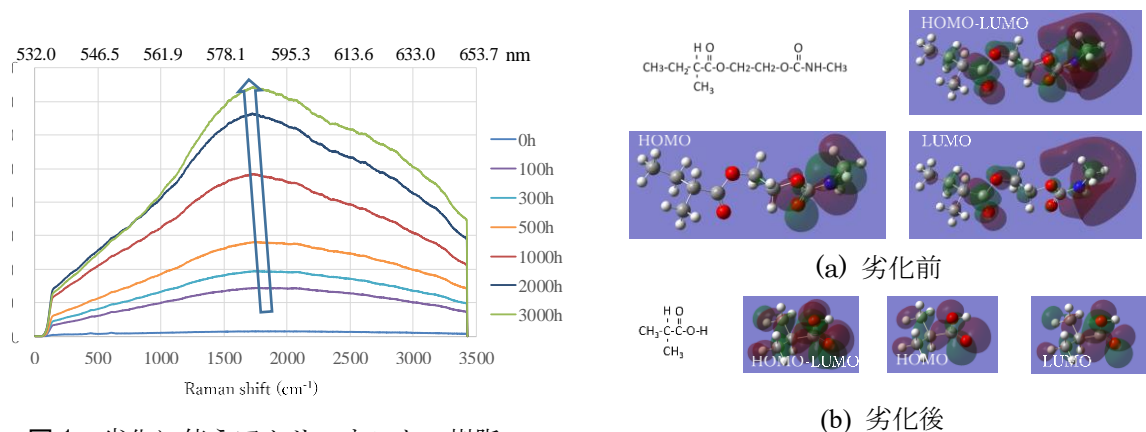


図 1 劣化に伴うアクリルウレタン樹脂のラマンスペクトルの変化

図 2 アクリルウレタン樹脂の電子軌道の変化

動していることから、劣化することにより蛍光の原因物質が変化していると考えられる。赤外分光分析により化学構造の変化を確認したところ、エステル結合が切れて-COOHが増加していることが確認された。蛍光の強度は、電子遷移のしやすさ(HOMO-LUMOギャップ)に大きく影響されることが知られているため、蛍光が大きくなったことが劣化に伴う構造の変化によるものかどうかを確認するために、DFT計算(分子軌道法)を行い、電子軌道の変化について検討を行った。その結果を図2に示す。図中の赤色の電子軌道が+極性、緑色の電子軌道が-の極性となっている。図を見ると、劣化前に比べて劣化後の方がHOMO-LUMOの軌道の重なりが大きくなっており、劣化後の方が電子遷移する確率が高いことが分かる。蛍光強度が大きくなる原因が、劣化に伴う構造の変化であることが明らかになったため、蛍光を用いて劣化度を評価することができると考えられる。

ラマンスペクトルのピークは焦点距離や表面の凹凸、レーザー強度などの様々な要因により変化するためピーク強度そのものを指標として用いることができない。そのため、蛍光のピーク強度を無次元化する必要がある。本研究課題では、光退色現象を利用し光退色曲線で評価を行った。光退色とは、同じスポットに励起光を当て続けると蛍光強度が小さくなっていく現象である。得られた光退色曲線を図3に示す。図を見ると、アクリルウレタン樹脂は劣化するにつれて光退色しにくくなることが分かった。これは、光退色曲線を利用することにより、表面被覆材の劣化度を定量的に評価できる可能性があることを表している。

しかし、キセノンランプと太陽光では波長やエネルギーの違いなどもあるため、劣化メカニズムが促進耐候性試験と実構造物では異なる可能性がある。そのため、暴露試験体においても光退色曲線を用いた評価が可能であるか検討した。使用したのは、アクリルウレタン系被覆材を施工して、千葉県沿岸部に暴露して1年、3年、5年、10年経過した試験体であるが、暴露年数が異なる試験体を10年前に一斉に暴露しており、例えば暴露3年は暴露開始3年後に暴露試験を終了し、その後7年間アルミホイルに包まれた状態で保存されていたことに注意が必要である。暴露試験体の光退色曲線を図4に示す。図を見ると、促進試験で用いた表面被覆材のキセノンランプ照射0hにおける光退色20分後の相対蛍光強度が10%以下であったのに対し、暴露試験体では暴露0yでも10%を超えており、光退色が遅くなっている。この原因として、暴露0yの供試体でも、10年前に作製されたものであるため、10年間の間に若干劣化が進行したためと考えられる。促進試験体と暴露試験体を比較すると、細かい配合の違い等がある可能性はあるものの、概ね同様の傾向を示したことから、促進試験と暴露試験で劣化のメカニズムには大きな違いはないと考えられる。

4. 2 アクリルシリコン樹脂

アクリルシリコン樹脂を施工した試験体にキセノンランプを照射(120分間の照射ごとに18分間水を噴霧)して劣化させ、ラマン分光分析により分析した結果を図5に示す。試験要因は照射時間とし、0h~5000hまでの9水準とした。アクリルウレタン樹脂よりも照射時間を長くしたのは、アクリルシリコン樹脂の方が高い耐候性を有するためである。図を見ると、0~1000hにかけては 1600cm^{-1} 付近をピークとする蛍光が減少しているのに対し、1000h~5000hにかけては蛍光が増加していることが分かる。これは0~1000hにかけての蛍光種と1000~5000hにかけての蛍光種が異なる可能性があることを表している。赤外分光分析により構造の変化を確認したところ、劣化に伴いアクリルシリコンが減少し、-COO-Si-の結合が切れて-COOHになっていることが確認された。このことから、0~1000hにかけてはアクリルシリコンが、1000~5000hにか

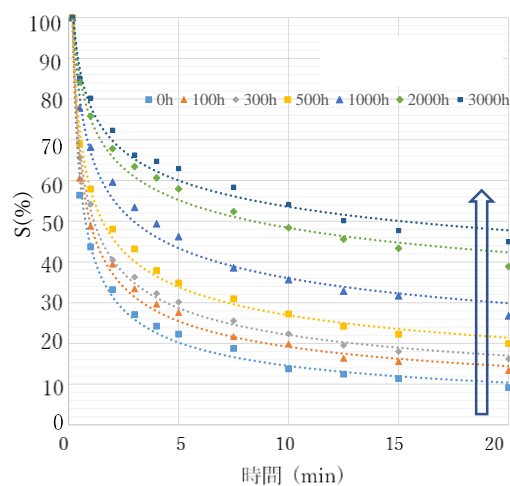


図3 促進耐候性試験による光退色曲線の変化

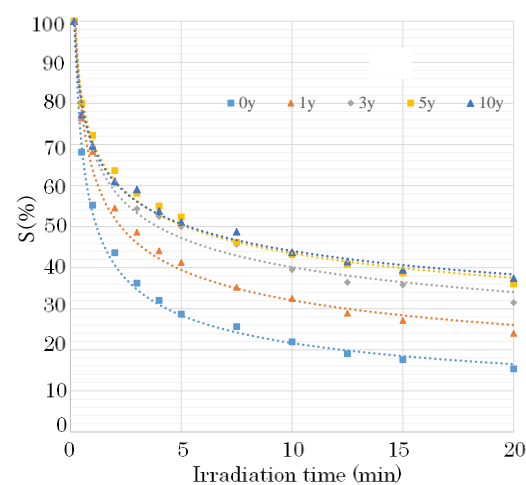
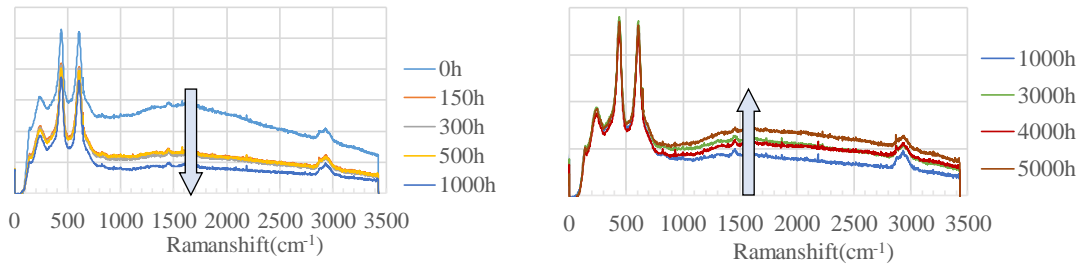


図4 暴露試験による光退色曲線の変化

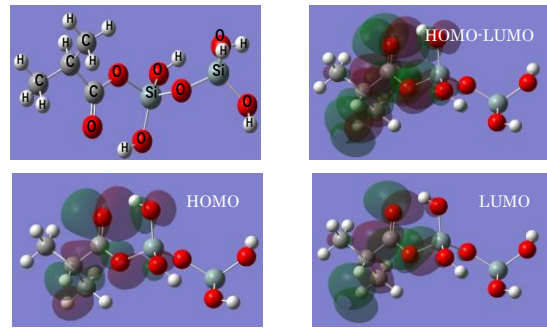


(a) 0~1000h

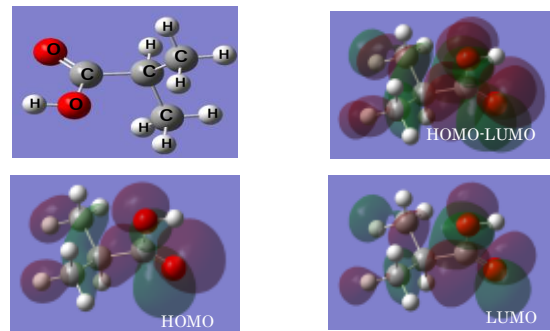
(b) 1000~5000h

図5 劣化に伴うラマンスペクトルの変化

けては-COOH が蛍光種である可能性があると考えられる。そのため、アクリルウレタン樹脂と同様に、DFT 計算（分子軌道法）を行い、電子軌道の変化について検討を行った。その結果を図6に示す。図中の赤色の電子軌道が+極性、緑色の電子軌道が-の極性となっている。図を見ると劣化前のアクリルシリコンにおいてもアクリル鎖にHOMO-LUMOの電子軌道の重なりが見られ、また π - π^* 遷移していると考えられることから、かなり電子遷移しやすい状態になっていることが分かる。一方で、劣化後には分子全体で電子軌道の重なりが見られるが π - π^* 遷移は-COOH 周りで限定的であると考えられる。以上より、劣化前のアクリルシリコンの方が蛍光を生じやすいため、劣化に伴い一度蛍光が減少し、-COOHが増加することで再び蛍光が増加するものと考えられる。



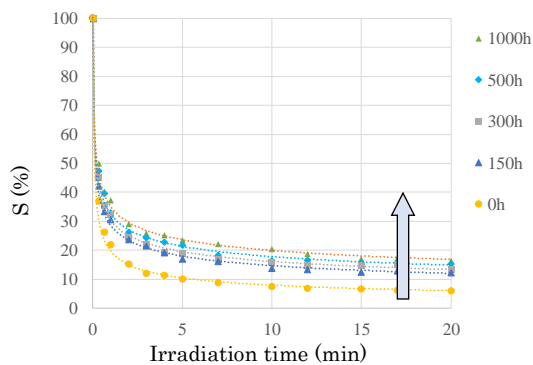
(a) 劣化前



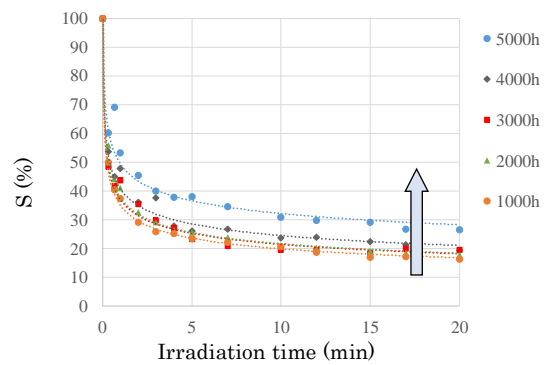
(b) 劣化後

図6 アクリルシリコン樹脂の電子軌道の変化

アクリルウレタン樹脂の場合と同様に、光退色曲線により無次元化した結果を図7に示す。図を見ると、アクリル鎖の蛍光が減少する0~1000h、-COOHが増加することにより蛍光が増加する1000~5000hともに劣化の進行に伴い、光退色しにくくなっていることが分かる。これは、アクリルウレタンと同様の傾向であるが、一般的に蛍光濃度が高いほど光退色は遅くなると考えられており、0~1000hにかけて蛍光が減少したにも関わらず光退色が遅くなった原因については今後さらに検討が必要であると考えられる。



(a) 0~1000h



(b) 1000~5000h

図7 アクリルシリコン樹脂の劣化に伴う光退色曲線の変化

4. 3 塩化ビニル樹脂

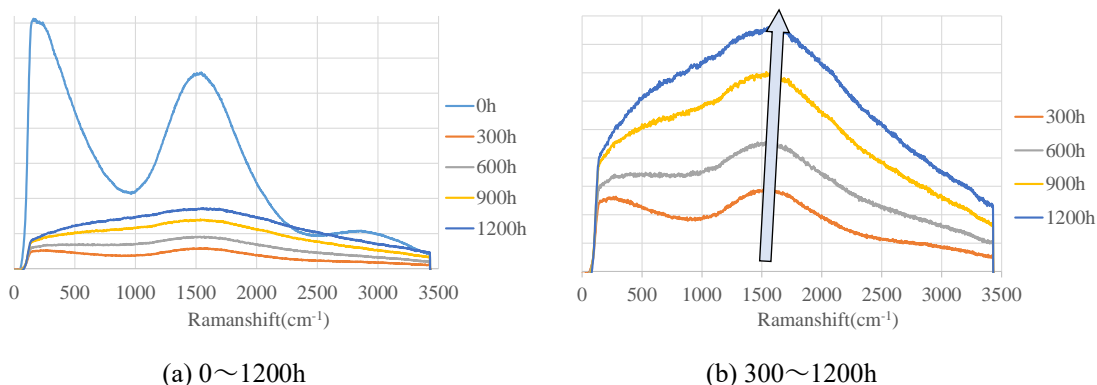


図 8 劣化に伴う塩化ビニル樹脂のラマンスペクトルの変化

塩化ビニル樹脂を施工した試験体にメタルハライドランプを照射（120 分間の照射ごとに 18 分間水を噴霧）して劣化させ、ラマン分光分析により分析した結果を図 8 に示す。試験要因は照射時間とし、0h～1200h までの 5 水準とした。キセノンランプではなくメタルハライドランプを使用したのは、塩化ビニル樹脂がかなり高い耐光性を持つためである。図を見ると、劣化する前の 0h において 200cm^{-1} と 1500cm^{-1} 付近を中心とする大きな蛍光が確認されるが、これは顔料に由来する蛍光であることが確認されているため、0h を抜いたものも図 8 に示している。300h～1200h にかけて劣化するに伴い 1500cm^{-1} 付近の蛍光が 1600cm^{-1} 付近にシフトし、蛍光強度が大きくなっていることが確認できる。赤外分光分析により構造の変化を確認したところ、劣化するに伴いポリエン(-C=C-)が増加していることが確認された。そのため、アクリルウレタン樹脂と同様に、DFT 計算（分子軌道法）を行い、電子軌道の変化について検討を行った。その結果を図 9 に示す。図中の赤色の電子軌道が+極性、緑色の電子軌道が-の極性となっている。図を見ると、Cl が抜けて -C=C- となることで、HOMO-LUMO の軌道の重なりが増加し、 π - π * 遷移しやすくなっていることが分かる。これは、-C=C- が増加することで π 結合の分裂が生じることに起因すると考えられる。

蛍光の増加が劣化に伴う構造の変化であることが確認されたため、光退色曲線の測定を行った。その結果を図 10 に示す。図を見ると、0h と 300h 光退色曲線はほとんど変わらず、促進耐候性試験 300h では顔料が抜けただけで劣化はしていないことが分かる。また、劣化が進行するにつれて光退色しやすくなっていく傾向が確認できる。この傾向はアクリルウレタン樹脂やアクリルシリコン樹脂とは異なる傾向であり、光退色のメカニズムについては今後さらなる検討が必要であると考えられる。しかし、いずれの樹脂においても劣化に伴う光退色曲線の変化に一定の傾向が見られたことから、光退色曲線が劣化度評価の指標として有用であると考えられる。

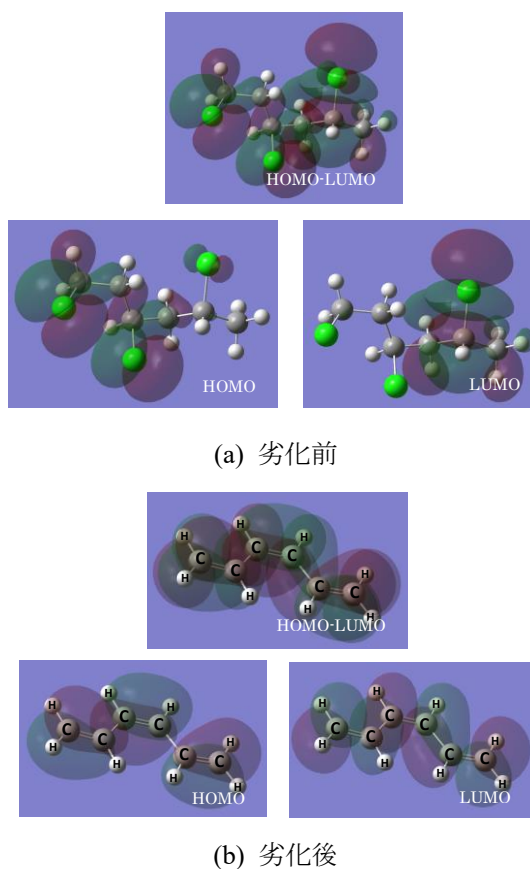


図 9 塩化ビニル樹脂の電子軌道の変化

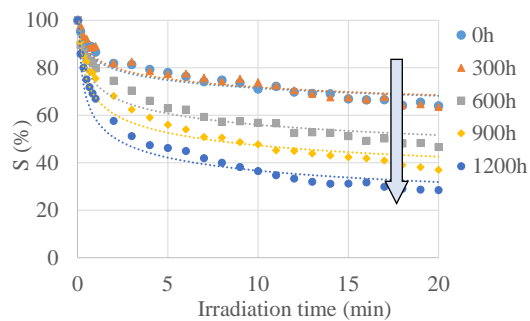


図 10 塩化ビニル樹脂の劣化に伴う光退色曲線の変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 高谷哲, 仁科勇輝, 羽村陽平, 山田卓司, 佃洋一, 山本貴士, 高橋良和	4. 巻 68
2. 論文標題 ラマン分光法を用いたアクリル系上塗り材の劣化指標	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 材料	6. 最初と最後の頁 779, 784
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----