

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04704

研究課題名（和文）建築部材の無機-有機界面への革新的評価技術を用いた高耐久施工法提案システムの実現

研究課題名（英文）Deterioration and enhancement mechanism of interface between inorganic and organic materials for adhering construction structure

研究代表者

北垣 亮馬 (Kitagaki, Ryoma)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：20456148

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：建築部材の無機-有機界面の接着工法は、建築物の「高耐久化」や「施工の省力化」に大きく寄与している。しかし、接着機構や劣化機構の議論が十分とはいえず、耐久性低下に結びつく報告もなされている。本研究では、基材となる無機材料を粉末化した無機粉末と、有機系接着剤を混合したフィルムを作製し、界面部分を多く含んだサンプルを用いて界面部分の変状を評価する手法を考案した。本手法を用いることで、建設系接着剤と基材による無機-有機界面の長期性能を評価することが可能となり、その成分、基材との相互作用、相互作用によって生じる力学性能の変化に資するマクロな構造変化の説明まで、一貫した観点から考察できるようになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

建築部材の無機-有機界面の接着工法は、建築物の「高耐久化」や「施工の省力化」に大きく寄与している。しかし、接着機構や劣化機構の議論が十分とはいえず、耐久性低下に結びつく報告もなされている。本研究では、基材となる無機材料を粉末化した無機粉末と、有機系接着剤を混合したフィルムを作製し、界面部分を多く含んだサンプルを用いて界面部分の変状を評価する手法を考案した。これによって、長期耐久性が求められる建設分野の有機-無機接着界面の劣化をその使用材料によらず作成することができるようになったため、今後、この試験方法を通じて、事故解明、材料開発などを有効に進めることができるようになったと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In construction, combination of organic adhesives and inorganic substrates are used in a variety of situations, from new construction to renovation. They are expected to have high adhesive strength and can be easily and quickly installed. But the mechanisms of adhesion and deterioration have not been sufficiently discussed. In this study, to evaluate the interfaces of adhesives and inorganic substrates, we applied the methods used in the field of polymer physics to measure the type and density of chemical bonds and the pore structure to the interfaces of building materials.

Samples assuming the interface between inorganic substrates and organic adhesives: composite consisting of powdery inorganic materials and organic adhesives were made and sized to the free films. After accelerated weathering test, we observed reactions between inorganic substrates and organic adhesives through results by chemical analysis discuss the mechanism of deterioration in detail.

研究分野：建築材料

キーワード：無機-有機界面 建設系高分子 促進劣化試験

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

新築・改修を問わず利用される建築部材の無機 - 有機界面の接着工法は、簡便で迅速な施工で高い密着性が期待できることから、建築物の「高耐久化」や「施工の省力化」に大きく寄与している。しかし、その多種多様な組合せから、接着機構や劣化機構の議論が十分とはいえず、予期せぬ界面剥離や界面破壊が水面下で発生し、特定困難な漏水や隠れた劣化進行といった耐久性低下に結びつく報告もなされている¹。無機 - 有機界面における劣化が建築物の劣化や漏水に大きな影響を与えるものの、そもそもどうして界面が剥離して高分子層がふくれるのか、といったメカニズムは十分明らかにされていない。

2. 研究の目的

そこで、本研究では、無機 - 有機界面の変状が、界面付近の化学結合の種類と密度変化、界面付近の空隙構造の変化の2点に大きく依存するという点に着目し、様々な施工条件・劣化条件で作製した代表的な建築部材の無機 - 有機界面をもつ試験体を評価するために、高分子物理の分野で化学結合の種類と密度の測定に用いられる分析手法をもちい、建築部材の界面部に初めて適用し、測定結果を得る。そして、それらと古典的な力学性能やバリア性能の測定結果を結びつけることによって、多種多様な接着機構や劣化機構を統一的に理解できる評価手法を構築する。

3. 研究の方法

本研究では、基材となる無機材料を粉末化した無機粉末と、有機系接着剤を混合したフィルムを作製し、界面部分を多く含んだサンプル用いて界面部分の変状を評価する手法を考案した。この手法によって得られたサンプルとして、建設分野で用いられるウレタン系接着剤、エステル系ケミカルアンカー用接着とセメント硬化体粉末を混合したものを作製し、これらを乾湿繰り返し促進劣化試験に供した。そして、試験前後のサンプル、溶剤もしくは水分を浸漬した際に得られる溶脱成分を抽出した溶液を、FT-IR、pyGCMS、溶剤膨潤度法、重量減少率、によって評価した。具体的には以下のとおりである。

3.1 サンプル調整

無機フィラーとしてセメント硬化体粉末を用意した。セメント硬化体はW/C=50%、14日間40℃の水で養生したうえで、アセトンに浸漬して水和を止めた後、真空デシケータで1週間乾燥させ、粉碎したものを用いた。

3.2 無機有機界面を再現した無機フィラー入りフィルムの作製方法

(1)コンクリート - ウレタン塗膜の界面想定試験体では、セメント硬化体粉末とポリウレタンのクリア塗料を重量比1:1に混合し、ディップコートでシリコンウエハ上に一定膜厚だけ塗布した。

(2)コンクリート - ケミカルアンカー接着剤の界面想定試験体では、セメント硬化体フィラーとビニルエステル系ケミカルアンカー接着剤を5:21で混合して、スライドガラスの間に一定膜厚塗布し、すり切りでフリーフィルムを作製した。また、それぞれの接着剤単体の試験体とセメント硬化体量を1/10に減らした試験体も作製した。

3.3 試験体の劣化方法

20℃、RH95%の恒温器に18時間、50℃、RH95%の恒温器に6時間を1サイクルとし、0, 1, 3, 7, 14日後に測定を行う。また、劣化試験後のサンプルの保存は低真空容器にて行った。

3.4 分析手法

(1)FTIR-ATR法の測定

ケミカルアンカー接着剤は表面および裏面を、ポリウレタン系接着剤は表面をFTIR-ATR法にて測定した。

(2)膨潤度変化測定

試験体をN-メチル-2-ピロリジノンの中に沈め、24時間後に試験体を取りだし、それぞれ塗膜の重量を測る。その後20℃で24時間乾燥させて重量を測定し、さらに40℃で24時間乾燥させたものの重量も測定した。

$$Q(\%) = 100(W_b - W_a) / \rho_2 W_a$$

Q: 膨潤度 W_a : 試料膨潤前の塗膜重量

W_b : 試料膨潤後の塗膜重量

ρ_2 : 塗膜の密度(膨潤前) ρ_3 : 溶剤の密度

(3)水浸漬膨潤試験

試験体には 14 日間劣化させた樹脂サンプルを用い、膨純度変化測定と同様の操作を行う。

(4)PYGC/MS

分析対象として、未劣化フィルムと 14 日劣化フィルム、各樹脂の主剤及び硬化剤、膨純度試験で溶剤として用いた N-メチル-2-ピロリジノンと浸漬水、セメント入りケミカルアンカーの促進劣化試験後の水への可溶成分を使用した。

4 . 研究成果

4.1 IR スペクトル (Fig.1, Fig.2)

(1)ウレタンの無機 - 有機界面試験体において、ウレタン単味の IR スペクトルで見られた C=O 結合、NH 結合、CH 結合のような分子結合のピークがセメント硬化体の添加量に比例して小さくなった。

(2)ケミカルアンカーの無機 - 有機界面試験体では、ケミカルアンカー単味で見られたエステル結合の C=O のピークが小さくなり、OH のピークが増えている。すなわち加水分解による架橋の切断が起きていると推測される。

4.2 膨純度結果(Fig.3)

(1)ウレタンのセメント入りサンプルは膨純度が最も小さく、重量変化率が他サンプルより 0 付近に集まっている。1/10 セメント入りサンプルでは劣化日数がたつごとに重量減少が小さくなっているが、膨純度は劣化日数に関わらず変動を繰り返している。ただし、全体で見れば右肩下がりであった。ウレタン単味では膨純度が劣化日数に関わらず変動を繰り返しており、重量変化率は基本的にマイナスの傾向だが、上記のセメント入りサンプルのように次第に 0 に近づくわけではなかった。

(2)ケミカルアンカーではどのサンプルも重量を減少させながら経時で膨純度が上昇し、セメント硬化体の添加量に比例して膨純度が大きくなる傾向があった。一方でセメント硬化体の添加量が増えるほど重量減少は小さくなっており、加水分解による低分子の溶脱量に対し溶剤の吸着量が相対的に増加したことが原因と考えられる。

4.3 水浸漬膨潤重量変化(Fig.4)

全サンプルにおいて浸漬後は重量増加、乾燥後は重量減少の傾向が見られた。しかし、(1)セメント硬化体入りのウレタンは単味より膨潤しにくく、(2)セメント硬化体入りケミカルアンカーは単味より膨潤しやすい。しかし、乾燥重量変化率に大きな差はなく、溶剤膨純度試験と同様に乾燥後も溶剤を吸着し続けていたためと考えられる。

4.4 PYGC/MS(Fig.5)

(1)ウレタンでは硬化剤と単味樹脂で見られたイソシアネートのピークが完全に消えていた。FTIR のようにピークが弱まってマスクしているというよりは、完全に見えなくなっているため反応している可能性が高い。

(2)ケミカルアンカーで、未劣化の単味樹脂からはエステル結合が多く検出。セメント硬化体入りの未劣化樹脂ではエステル結合に加えて未反応のカルボン酸や分解生成物のカルボン酸が検出された。14 日劣化サンプルでは、単味の終盤に見られたエステルのピークの多くがセメントありだとなくなっており、分解生成物とみられるカルボン酸やアルコールが検出された。ピロリドンからはセメント硬化体の有無に関わらず分解生成物のカルボン酸が検出されにくかった。水浸漬試験後の水で単味とセメント入りのものを比較したところ、単味で見られたエステルがセメント入りで消えていた。

4.5 実験結果から得られる考察

(1)ウレタン-セメント硬化体界面について

セメント硬化体によってウレタン結合のネットワーク形成が促進され、低分子も溶脱しにくくなる。また、セメント硬化体中のシリケートとポリオールとの反応によりウレタンそのものがセメント硬化体に覆われ相互作用している可能性があると思われる。セメント硬化体との比率によって、高温多湿環境での劣化耐性、防湿性のような高分子の耐久性と引き換えに、高分子の特性(柔軟性や弾性)が失われやすいと考えられる。そのため、耐久性をとるか高分子の物性を優先したいか、接触する無機とのバランスを考える必要がある。

(2)エステル系ケミカルアンカー-セメント硬化体界面について

エステル系ケミカルアンカーに含まれるカルボン酸系の硬化剤が、セメント硬化体と相互作用し、硬化剤の多寡によって、セメント硬化体の溶脱や、セメント硬化体によるカルボン酸系硬化剤の消費が進むことが明らかになった。

以上、当初の計画通り、本手法を用いること、建設系接着剤と基材による無機-有機界面の長期性能を評価することが可能となり、これまであまり知られていなかった建設系高分子の接着性について、その成分、基材との相互作用、相互作用によって生じる力学性能の変化に資するマクロな構造変化の説明まで、一貫した観点から考察できるようになった。

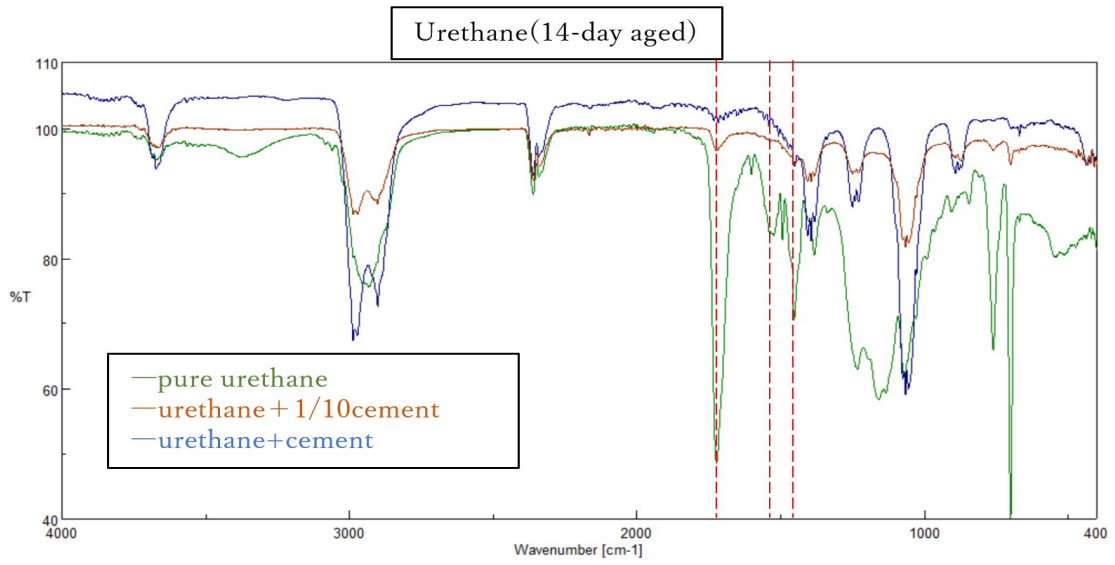


Fig. 1 IR spectrum of urethane deteriorated

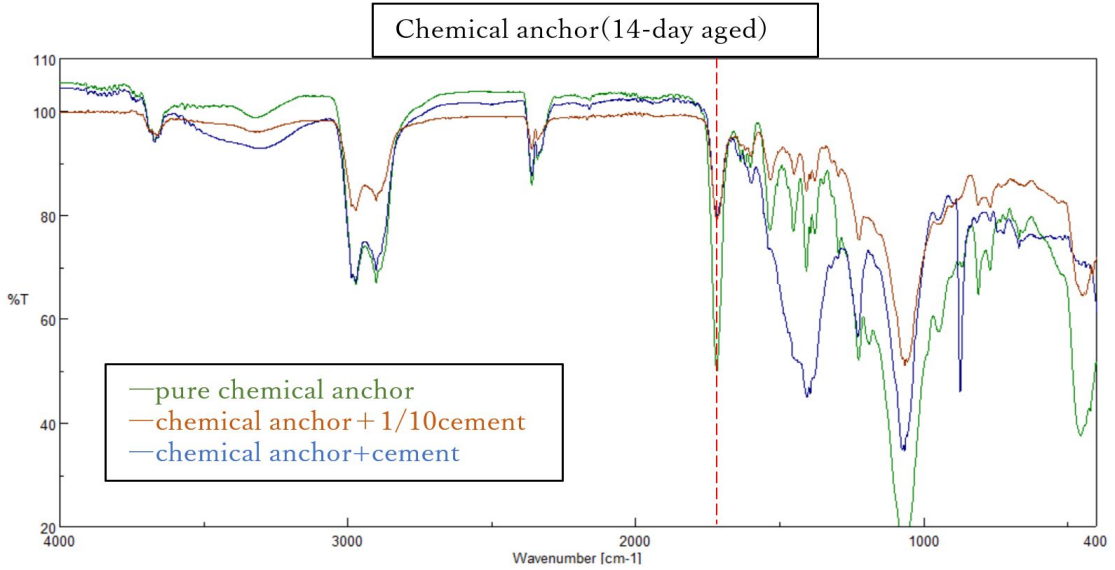


Fig. 2 IR spectrum of chemical anchor deteriorated

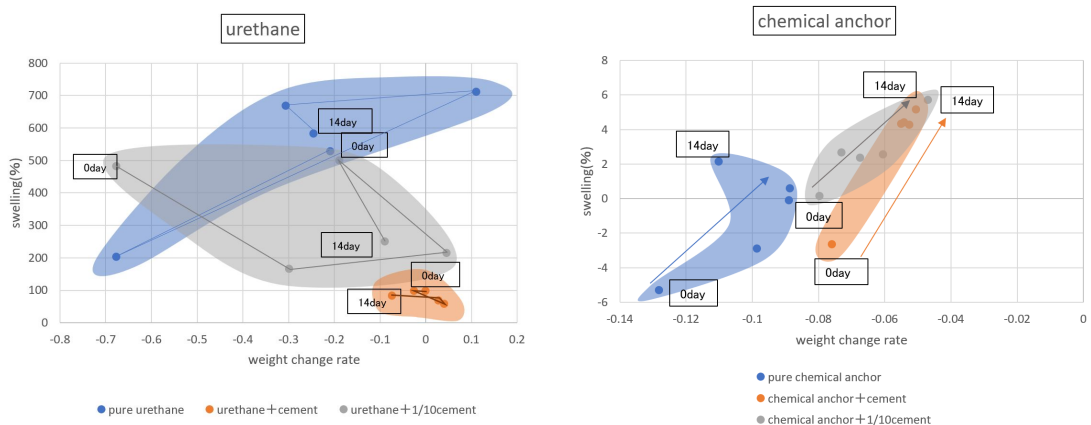


Fig. 3 change of relationship between weight change ratio and swelling

水浸漬膨潤試験	膨潤度	膨潤後重量変化率	乾燥重量変化率
ウレタン	0.245308	0.003295979	-0.00461437
ウレタン+セメント	0.022846	0.000622278	-0.003733665
ケミカルアンカー	7.538563	0.04937833	-0.035168739
ケミカルアンカー+セメント	10.6336	0.061927841	-0.034733441

Fig. 4 swelling and weight change rate

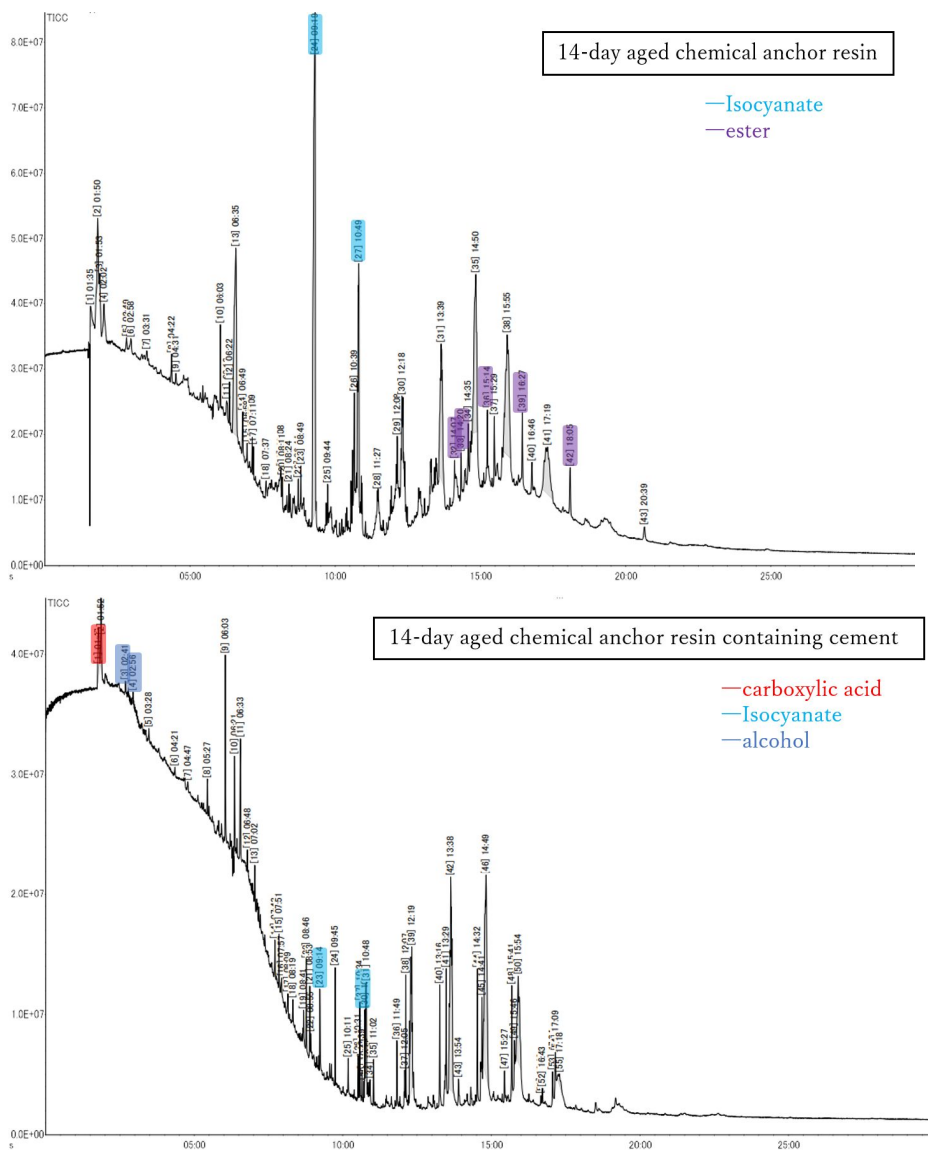


Fig. 5 Chromatogram of 14-day aged chemical anchor

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 LEEM Yoobin, KITAGAKI Ryoma	4. 巻 27
2. 論文標題 ANALYTICAL METHODS OF FOAMED PLASTIC INSULATION DETERIORATED BY WATER	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 AIJ Journal of Technology and Design	6. 最初と最後の頁 93～98
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3130/aijt.27.93	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishida Takato, Kitagaki Ryoma, Watanabe Ryota, Hagihara Hideaki, Elakneswaran Yogarajah, Shinzawa Hideyuki	4. 巻 179
2. 論文標題 A study of molecular architectural dynamics of crosslinked urethane during photo-aging by two-dimensional infrared correlation spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Degradation and Stability	6. 最初と最後の頁 109242～109242
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109242	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ishida Takato, Kitagaki Ryoma	4. 巻 13
2. 論文標題 Mathematical Modeling of Outdoor Natural Weathering of Polycarbonate: Regional Characteristics of Degradation Behaviors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 820～820
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/polym13050820	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 A. Tanifuji, T. Ishida, R. Kitagaki
2. 発表標題 Morphology Changes and Fillers migration in Urethane Composites during Thermal Degradation
3. 学会等名 XV International Conference on Durability of Building Materials and Components (DBMC 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小島 静、北垣 亮馬
2. 発表標題 無機-有機界面接着部分の劣化メカニズムの把握
3. 学会等名 日本建築仕上学会大会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 五嶋 楓、任コビン、北垣 亮馬
2. 発表標題 発泡プラスチック系断熱材の高湿度-液水浸漬サイクルにおける吸湿性と膨潤度による高分子ゲル構造評価
3. 学会等名 日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 北垣 亮馬、任コビン
2. 発表標題 発泡プラスチック系断熱材の恒温恒湿条件での長期存置による加湿性と熱伝導率の経時変化
3. 学会等名 日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

北海道大学建築材料科学研究室
<https://aml.eng.hokudai.ac.jp/>

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
研究分担者	萩原 英昭 (Hagihara Hideaki) (40357760)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員 (82626)	
研究分担者	佐藤 浩昭 (Sato Hiroaki) (70357143)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究グループ長 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関