

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月15日現在

機関番号：82114

研究種目：若手研究B

研究期間：平成22年度～平成23年度

課題番号：22760334

研究課題名（和文） 光学化学センサーを用いた構造物表層の劣化モニタリング

研究課題名（英文） Luminescent Chemical Sensor Coating for Structural Surface Monitoring

研究代表者

百武 壮 (HYAKUTAKE TSUYOSHI)

独立行政法人土木研究所・材料資源研究グループ(新材料)・研究員

研究者番号：30468871

研究成果の概要（和文）：

酸素濃度によって発光強度が変化するりん光・蛍光センサー色素を構造物塗膜に設置し、酸素の二次元分布をから、表面のき裂を検出するセンサーコーティングとして開発した。非破壊でリアルタイムに応答する新しい構造物劣化モニタリング手法として提案している。土木構造物環境に対する色素候補として、耐久性高いフッ素置換ポルフィリン金属錯体を選択し、センサー層とガスバリア層を積層し、センサー色素を封入することで、コーティングの破壊劣化を可視化した。センサー層とガスバリア層の材料と積層方法を検討した結果、計測用 CCD カメラだけではなく、目視あるいは一般的なコンパクトデジタルカメラでも表層のき裂を検出し、破壊劣化を動的に観測できた。

研究成果の概要（英文）：

Luminescent oxygen sensor dye molecules were dispersed to a construction coating to visualize deteriorated structure and crack on the surface, which corresponded to oxygen quenching. We propose as an advanced structural surface monitoring methodology with non-destructive, real-time, and two-dimensional visualization. Crack sensor coatings were prepared via stepwise lamination of gas-barrier layer and oxygen sensor layer. We designed the oxygen sensor layer composed of the oxygen-sensitive 5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)platinumporphyrin dye molecule and high gas-permeative poly(1-trimethylsilyl-1-propyne). Physical damage on the coating was monitored by eye observation or commercially available compact digital camera.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成22年度	1,800,000	540,000	2,340,000
平成23年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：工学

科研費の分科、細目：土木工学、土木材料・施工・建設マネジメント

キーワード：土木材料、構造・機能材料、可視化、高分子合成

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

鉄鋼、コンクリート構造物の劣化モニタリングでは X 線、近赤外線、超音波測定を用いて間接的に破断箇所を計測するなど、最近では非破壊検査に注目が集まってきているが、安価で精度高く広範囲の劣化の進行速度に関する情報を得るのは難しい。

2. 研究の目的

酸素濃度によって発光特性が変化する色素を構造物塗膜や構造物表面に分散させ、LED 励起光源と CCD カメラといった簡便な装置を用いて、誰にでも簡単に扱え、信頼性高く構造物のメンテナンスが可能となる新しい劣化モニタリング手法の開発を目的とする。

3. 研究の方法

様々な励起波長、発光波長を有する酸素センサー色素を気体透過性の異なる透明な塗装材料に添加しき裂検出コーティングとする(図 1)。励起光照射下、一連の酸素分圧における発光スペクトルや発光像から、色素分子の酸素感度、応答速度について整理し、センサーの配置方法、耐候性の基礎知見を得、コーティングのき裂と発光消光挙動を関連付ける。

Smart optical coating①

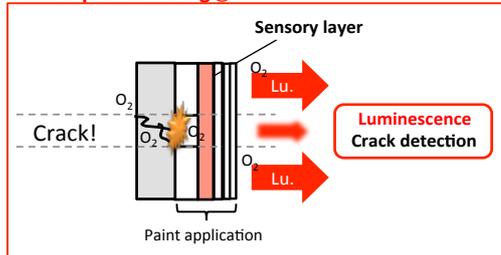


図 1 き裂検出コーティング模式図

4. 研究成果

野外設置による、紫外線、温度変化に対する耐久性を考慮して、色素候補数種類の中から、フッ素置換ポルフィリン金属錯体(白金、パラジウム)を選択した。それぞれの色素はフッ素系、ウレタン系のクリアエラストマーに安定に分散され、硬化反応の影響を受けず、架橋後、薄赤色の強靱な塗膜として得られた。励起光 (405 nm) 照射下、一連の酸素濃度 0-21%(大気)において発光強度が変化し、酸素濃度と発光強度から算出した Stern-Volmer 式によって、発光強度と酸素濃度は一次の直線関係を示し、高い酸素感度を示した(光学センサー材料の指標発光強度比  $I_0/I_{100}=3.0$  に対し、例えばフッ素クリアに白金ポルフィリンを分散したコーティングで  $I_0/I_{100}=8.6$ )。刷毛を用いてアルミニウム基板に塗布して得

られたコーティングを SEM 観察したところ、均質な表面を形成していることが明らかとなった(図 2)。

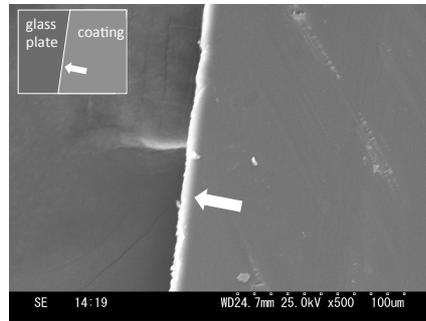


図 2 センサー色素を分散したフッ素クリアコーティングの SEM 像

大気中でのバリア層破壊による発光変化のコントラストを更に高めるため、コーティング内部に気体透過性の高低差を導入する方法を検討した。酸素透過性が極めて高いポリトリメチルシリルプロピンを酸素センサー色素のバインダに選択してセンサー層(膜厚 ca. 2 um)とし、ガスバリア層(ポリビニルアルコール、ポリビニリデンクロライド等、膜厚 ca. 200 um)を積層させた三層構造のコーティングを作製した。ガスバリアポリマーによってセンサー層を封入することで、コーティング表面のき裂による酸素の流入とそれに伴う酸素消光を最大化することを目的とした(図 3, 4)。

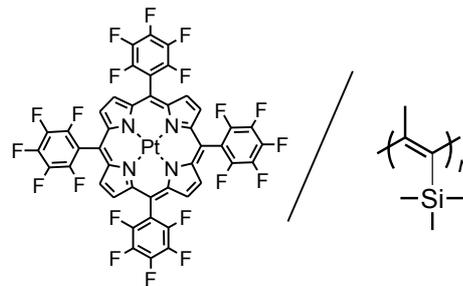


図 3 センサー色素とバインダ

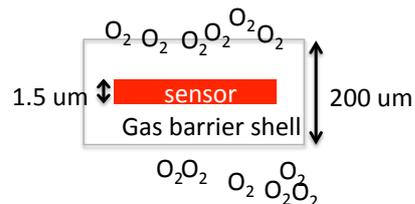


図 4 コーティング積層模式

ガスバリア層の効果を定量するため、励起光照射下、一連の酸素濃度において、発光スペクトルを測定した。図 5(a)に示す通り、気体透過性の高いバインダを用いた酸素センサー層は酸素濃度 21%(大気下)で発光強度が著しく消光され、高い酸素感度を示した。図 5(b)が示すのはセンサー層の高い酸素応答性とガスバリア層によってその酸素応答性が抑制された様子である。ガスバリア層による三層構造のき裂検出コーティングは酸素濃度によらず、その発光強度は保たれた。ガスバリア層の破壊によって大きな酸素消光が期待できる。

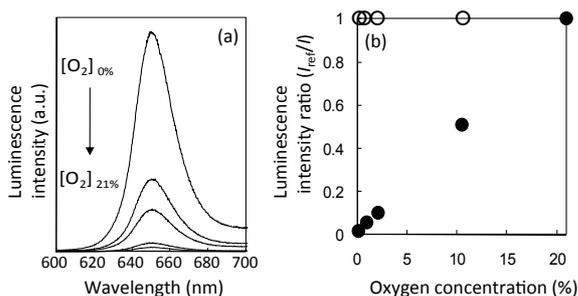


図 5 (a) 一連の酸素濃度下におけるセンサー層の発光スペクトル。(b) Stern-Volmer プロット(○): 三層き裂検出コーティング; (●): センサー層のみ

励起光 (405 nm) とりん光発光 (650 nm) をバンドパスフィルターで分離し、計測用 16-bit CCD カメラを用いて発光像を計測した。コーティングのバリア層を針先で物理的に傷つけたところ、き裂の入った部分を中心に発光強度が低下し、およそ 1 分後には発光強度変化は定常状態となった。健全部位との発光強度差は 4.0 以上であり、光学計測に耐えうる、十分な高コントラストで検出できた。これらの知見を元に、センサー層、ガスバリア層の材料、膜厚、色素濃度を最適化したところ、同様のき裂検出は、計測用 CCD カメラだけではなく、目視あるいは一般的なコンパクトデジタルカメラでも検出することが可能となった。

図 6 は市販のコンパクトデジタルカメラでのき裂可視化像を示す。図 6(a)では、コーティングは健全であり、均質な赤色発光が観測されている。図 6(b)はバリア層の一部にカッターの刃をあててき裂を施したものである。この場合もき裂部位を中心として、コーティング内部への酸素流入に伴い、酸素消光が生じる様子が一般的な市販カメラで容易に観測できた。これらは肉眼でもはっきりとわかる大きな発光強度の変化である。

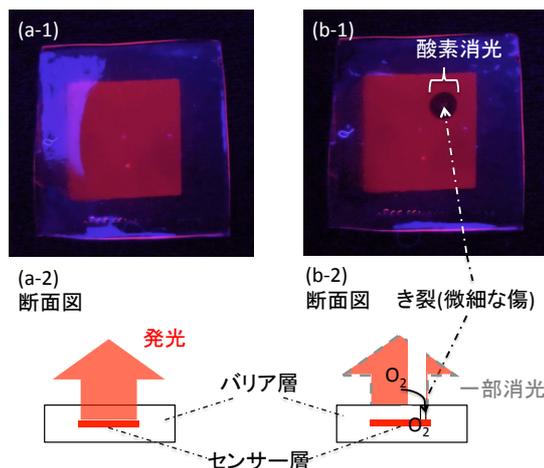


図 6 き裂の可視化図

酸素センサー色素のマトリクスとなる高分子材料として新しい置換ポリアセチレンを検討した。ガラス転移点が高く、嵩高い置換基を有するポリアセチレンの自由体積向上や、選択的な気体透過性が見込まれる置換の導入を検討した。気体透過測定からポスト機能化による酸素と窒素の透過性、選択性的変化を見出した。

色素と各種気体バリア性ポリマーの相溶性、成膜性、積層法を検討し、より現実的に実用に供する積層塗膜への適用を今後も検討する。また、気体バリア膜を検討する過程で気体透過性をコントロールする全く新しい方法を見出した。これまでにない化学的安定性と気体バリア性が両立する新しい高分子膜の設計の指針となることが期待できる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. 百武 壮, 西崎 到, 光学センサー塗膜による構造物表面の劣化検出技術の研究, 査読無, 月刊建設, 2010, 54, 30-31.
2. Yongrong Li, Tsuyoshi Hyakutake, Tsuyoshi Michinobu, Oxygen permeability change of polyphenylacetylene derivatives by post functional TCNE addition. Chemistry Letters, 査読有, 2011, 40, 570-572.

〔学会発表〕(計 8 件)

1. Tsuyoshi Hyakutake, Itaru Nishizaki, Luminescent oxygen sensory polymer for practical application to paint film, International Conference on

Nanoscope Colloid and Surface Science  
2010, September 2010, Chiba, Japan.

2. 百武 壮, 機能高分子と構造物メンテナンス, 第7回機能高分子セミナー, 2011年4月, 東京(招待講演).
3. Yongron Li, Tsuyoshi Hyakutake, Tsuyoshi Michinobu, Tunable oxygen permeability of polyphenylacetylene derivatives by atom-economic TCNE addition, 平成23年度繊維学会年次大会, 2011年6月, 東京.
4. 百武 壮, 西崎 到, 白金ポルフィリンを用いた光学き裂検出センサー, 第60回高分子討論会, 2011年9月, 岡山
5. Yongron Li, Tsuyoshi Hyakutake, Tsuyoshi Michinobu, Oxygen permeability control of polyphenylacetylene derivatives by postfunctionalization using alkyne-TCNE click chemistry, 242<sup>nd</sup> ACS National meeting and exposition, August 2011, Denver, USA.
6. Tsuyoshi Hyakutake, Itaru Nishizaki, Tsuyoshi Michinobu, Luminescent Sensory Polymer Coating for Crack Inspection, The 12<sup>th</sup> Pacific Polymer Conference, November 2011, Jeju, Korea.
7. 百武 壮, 機能材料を用いたひずみ・き裂を視覚化する構造物モニタリング, 産業技術総合研究所スマートマテリアルグループ講演会, 2012年2月, つくば(招待講演).
8. 百武 壮, 機能材料を用いた可視化, 第2回着氷研究会, 2012年5月, 東京(招待講演).

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 高分子膜及びガスバリア材  
発明者: 百武 壮、道信 剛志、李 永榮  
権利者: 土木研究所  
種類: 特願  
番号: 2010-242549  
出願年月日: 2010年10月28日  
国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

[http://www.pwri.go.jp/team/a\\_materials/](http://www.pwri.go.jp/team/a_materials/)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

百武 壮 (HYAKUTAKE TSUYOSHI)

研究者番号: 30468871