

JAERI-Tech
99-022



JP9950156



高耐放射線性アラミド繊維強化樹脂によるコンクリート補強材の開発

1. 室温で含浸できるエポキシ樹脂組成物

(共同研究)

1999年3月

宇田川昂・森谷俊夫*・松原澄行*
本郷善彦*・瀬口忠男

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問い合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1999

編集兼発行 日本原子力研究所

高耐放射線性アラミド繊維強化樹脂によるコンクリート補強材の開発

1. 室温で含浸できるエポキシ樹脂組成物

(共同研究)

日本原子力研究所高崎研究所材料開発部

宇田川 昂・森谷 俊夫*・松原 澄行*・本郷 善彦*・瀬口 忠男

(1999年2月1日受理)

コンクリート構造物に用いられる鉄筋の磁化あるいは誘導電流を避けるため、アラミド繊維強化プラスチック (ArFRP) の棒材を開発した。高分子母材としてはスチレンオキサイド (10%)、ジグリシジルエーテルオブビスフェノールA (60%)、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (30%) と芳香族ジアミンを硬化剤とする新たなエポキシ樹脂組成物が最良であることを見いだした。この樹脂組成物は室温でアラミド繊維の組み紐に容易に含浸する。ArFRPの棒材は高い耐放射線性を備え、引張り強度は100MGy (吸収エネルギー100MJ/kg) 照射した後で98% (1.45GPa) 保持しており、超電導磁石を利用する核融合炉を格納するコンクリート構造物の補強材として有効である。

本報告は、原研と三井建設株式会社との共同研究の成果をまとめたものである。

高崎研究所：〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町1233

* 三井建設株式会社

Development Study of Concrete Reinforcement Made of Aramid Fiber-reinforced Plastic
Rods with High Radiation Resistance

1. Epoxy Resin Compounds with a Handling at Room Temperature Impregnation

Akira UDAGAWA, Toshio MORIYA*, Sumiyuki MATSUBARA*,
Yoshihiko HONGOU* and Tadao SEGUCHI

Department of Material Development
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Watanuki-cho, Takasaki-shi, Gunma-ken

(Received February 1, 1999)

Aramid fiber-reinforced plastic (ArFRP) rods were developed in order to avoid from conduction current and/or magnetization of the metallic reinforcement using concrete constructions. For the polymer matrix, new epoxy resin compounds consist of tetraglycidyl diaminodiphenylmethane (30%), diglycidyl ether of bisphenol-A (60%), styrene oxide (10%) and aromatic diamine as a hardner were found to be the best formulation, and which were easily impregnated to the aramid fiber braiding yarn at room temperature. The ArFRP rods has a high radiation resistance, and the tensile strength was maintained to 98% (1.45GPa) after irradiation dose of 100MGy (absorbed energy 100MJ/kg), which is available for the reinforcement of concrete construction for the house of fusion reactor with super conducting magnets.

Keywords : Aramid Fiber-reinforced Plastic Rods, Epoxy Resin Compound,
Radiation Resistance, Reinforcement of Concrete Construction,
Super Conducting Magnets, Fusion Reactor

This is the research report of joint study between JAERI and Mitsui Construction Co.

* Mitsui Construction Co.

目 次

1. はじめに	1
2. 実験方法	2
2.1 強化用基材繊維	2
2.2 マトリックス用エポキシ樹脂	2
2.3 希 釈 剤	2
2.4 繊維強化プラスチックの成形	2
2.5 電子線照射	2
2.6 機械特性試験	2
2.7 エポキシ樹脂硬化物の熱分析	3
3. 結果と考察	8
3.1 マトリックス用樹脂の性質	8
3.2 繊維強化プラスチック	9
4. 結 論	13
謝 辞	13
引用文献	13

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Fiber Reinforcement	2
2.2 Epoxy Resin for the Matrix	2
2.3 Diluents	2
2.4 Fabrication of Fiber-reinforced Plastics	2
2.5 Electron Beam Irradiation	2
2.6 Mechanical Testing	2
2.7 Thermal Analysis for Cured Resin	3
3. Results and Discussion	8
3.1 Properties of Epoxy Resin for the Matrix	8
3.2 Fiber-reinforced Plastics	9
4. Conclusion	13
Acknowledgement	13
References	13

1. はじめに

鉄筋コンクリート建築物は落雷や磁力による誘導電流、あるいはこれに伴う電食による損傷など、鉄筋が原因となるさまざまな障害に直面している。そのため、鉄筋に替えて非磁性・電気絶縁性を備えたアラミド繊維強化樹脂(ArFRP: Aramid Fiber Reinforced Plastics)の棒材を使用する試みが始まっている^{1), 2)}。原子力分野においてもこの問題は重要である。例えば、核融合炉や超電導電力貯蔵施設などの強い磁力を使用する施設においては、磁力による誘導電流が鉄筋に流れて微弱な磁場を発生すると、これが核融合のプラズマ制御磁場を乱したり、貯蔵電力を徐々に減衰させる原因となるからである。しかし、核融合炉周辺は大線量の放射線に曝される環境にあるため、ArFRPを使用するためには耐放射線性の高い材料でなければならないという新たな問題を抱える。こうした背景の下で、施工組み立ての容易なコンクリート補強用ArFRPに容易な成形加工法で高耐放射線性を付与することが強く望まれていた³⁾。

放射線照射した繊維強化プラスチックの機械特性は、主にマトリックスの耐放射線性に支配されて劣化する⁴⁾。マトリックスとしてエポキシ樹脂を使用する場合、優れた耐放射線性を有する樹脂や硬化剤は、室温において高粘度または固体であるため高温で取り扱う必要がある。したがって、硬化剤を混合したエポキシ樹脂を室温で繊維に含浸して耐放射線性複合材料を成形加工することは難しく、今日まで具体的に検討されていなかった。そこで、本研究では繊維に室温でエポキシ樹脂を含浸させて、耐放射線性の高いArFRPを連続的に製造する技術開発を行った。本報告はその第1報であり、硬化剤として芳香族アミンの共融混合物を用い、エポキシ樹脂用反応性希釈剤を加えて室温含浸可能な液状のマトリックス用樹脂組成物をつくる技術を開発し、その成形加工性と硬化後の放射線に対する強度特性を調べて耐放射線性を評価した。

なお、本報告は三井建設(株)との共同研究として行った成果をまとめたものである。この概要は、日刊工業新聞社発行の月刊誌「原子力工業」1997年6月号(Vol.43, No.6)で紹介した。

2. 実験方法

2.1 強化用基材繊維

アラミド繊維は東レ・デュポン（株）のケブラー49[®]を用いた。ケブラー49[®]は、複合材料や光ファイバーなど高弾性率で伸びを必要としない用途で使用され、その化学構造はFig.1に示すように主鎖にベンゼン環を持つ芳香族ポリアミドである。この繊維はTable 1に示す特性を有し、そのプラスチック複合材は一般にガラス繊維や炭素繊維で補強した複合材に比べて軽く高強度であるほか、耐衝撃性、振動減衰特性などに優れている。本研究では、このマルチフィラメント（モノフィラメント径約12 μ m）をFig.1に示すような組み紐に編んだ連続繊維を用いた。

2.2 マトリックス用エポキシ樹脂

エポキシ樹脂はジグリシジルエーテルオブビスフェノールA(DGEBA)とテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(TGDDM)を単独、もしくは所定の割合で混合して使用した。また、一部の試験ではDGEBAの代わりにテトラグリシジルメタキシレンジアミン(TGMXA, 商品名：TETRAD-X[®])を用いた。硬化剤は、液状化した芳香族アミンの共融混合物（商品名：エピキュアZ[®]）を使用した。樹脂と硬化剤の配合は、希釈剤を用いて室温で行った。これらの樹脂と硬化剤の化学構造、ならびに用いた商品名をTable 2に示す。また、すでにコンクリート補強用ArFRPロッドとして商品化されているFiBRA[®]のマトリックス用樹脂、および化学構造式も併せてTable 2に示した。

2.3 希釈剤

基材繊維に室温で樹脂を含浸する必要があるため、Table 3に示す3種類の反応性希釈剤を用いた。スチレンオキサイドはモノエポキシサイドであるため反応性に乏しいと思われるが、分子内のフェニル基に着目し、放射線保護効果が期待できる希釈剤として選択した。

2.4 繊維強化プラスチックの成形

すでに商品化されているFiBRA[®]の生産ライン(Fig.2)を使用し、室温で樹脂含浸したアラミド繊維の組み紐を緊張下に連続的に硬化炉へ導き、所定の硬化条件の下で成形した。そのフローシートをFig.3に示す。成形したArFRPは直径約3mmの棒材であり、これを所定の長さに切断して引張り試験に供した。また、マルチフィラメントを一方向に揃えた厚さ約2mmの積層板を調製し、層間せん断強度(ILSS)試験に供した。

2.5 電子線照射

エポキシ樹脂硬化板およびArFRPの照射は、最大定格3MeV、25mAの電子加速器「ダイナミトロン」⁵⁾を用いて加速電圧2MV、加速電流2.86mAの下で線量率5kGy/s(1.2×10^{13} e/cm²・s)の電子線により行った。照射中の試料は個々にアルミホイルに包み、これを導電性樹脂材料「ドータイト[®]」を用いて水冷照射台に接着固定して熱除去を促し、温度の上昇を防いだ。

アラミド繊維表面の前処理として行った照射は、同型の加速器により加速電圧2MV、加速電流0.5mAの下で、コンベア上に載せた試料を8.65m/minの速さで通過させ、1回の通過で1kGyの電子線を20kGy照射した。

2.6 機械特性試験

補強筋として調製したロッド材料の引張り試験は、森試験機製作所のアムスラー型万能引張り

試験機（最大定格±50tonf）を用い、毎秒5kg/mm²の定荷重で引張り破断時の荷重を求めた。三点曲げ強度および層間せん断強度(ILSS)試験は、インストロン4302型引張り試験機を用い、積層板から切り出した5検体を試験してその平均値を算出した。三点曲げ強度は、試験片の厚さに対して16倍の支点間距離で、試験速度1mm/minの曲げ破壊強さを(1)式から求めた。ILSSの試験片の長さは厚さの6倍、試験速度1mm/minで層間せん断強さを(2)式から求めた。

三点曲げ試験：

$$\sigma_b = 3PbL / 2bh^2 \text{ (1)}$$

σ_b : 曲げ破壊強さ, 曲げ強さ(MPa)

P_b : 破壊時の荷重, 最大荷重(N)

L : 支点間距離(mm)

b : 試験片の幅(mm)

h : 試験片の厚さ(mm)

層間せん断試験：

$$\tau_B = (3/4) \times (P_{max} / bh) \text{ (2)}$$

τ_B : 層間せん断強さ(MPa)

P_{max} : 破壊時の最大曲げ荷重(N)

b : 試験片の幅(mm)

h : 試験片の厚さ(mm)

2.7 エポキシ樹脂硬化物の熱分析

パーキンエルマー社製示差走査熱量計(DSC-7)により、硬化した樹脂のガラス転移温度(Tg)の測定を行った。測定は100℃～250℃の範囲を昇温速度20℃/minで2回走査し、それぞれを1st Runおよび2nd Runとした。2nd Runは、1st Runにより熱処理を受けた試料を再度分析することによるTgの変動を観測した。

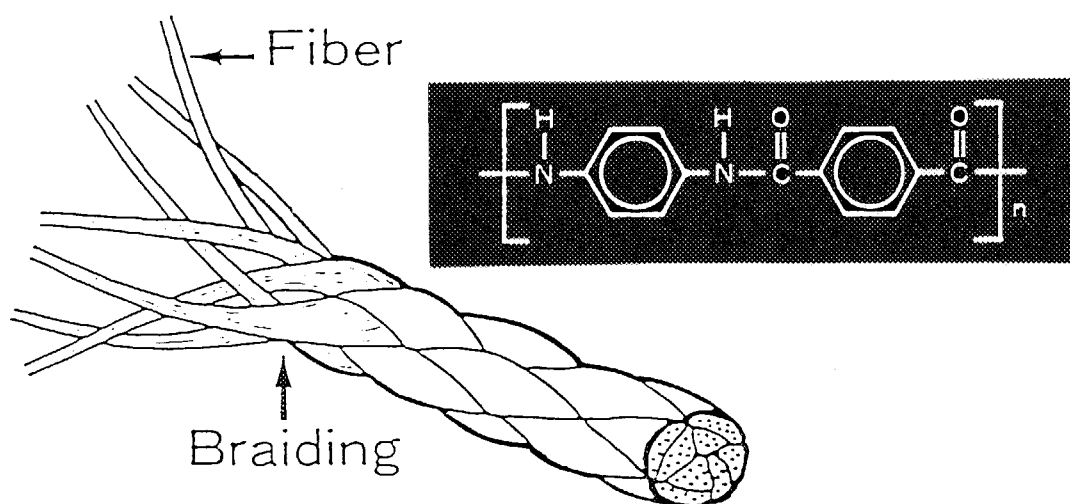


Fig.1 Fiber braid and chemical structure of Aramid.

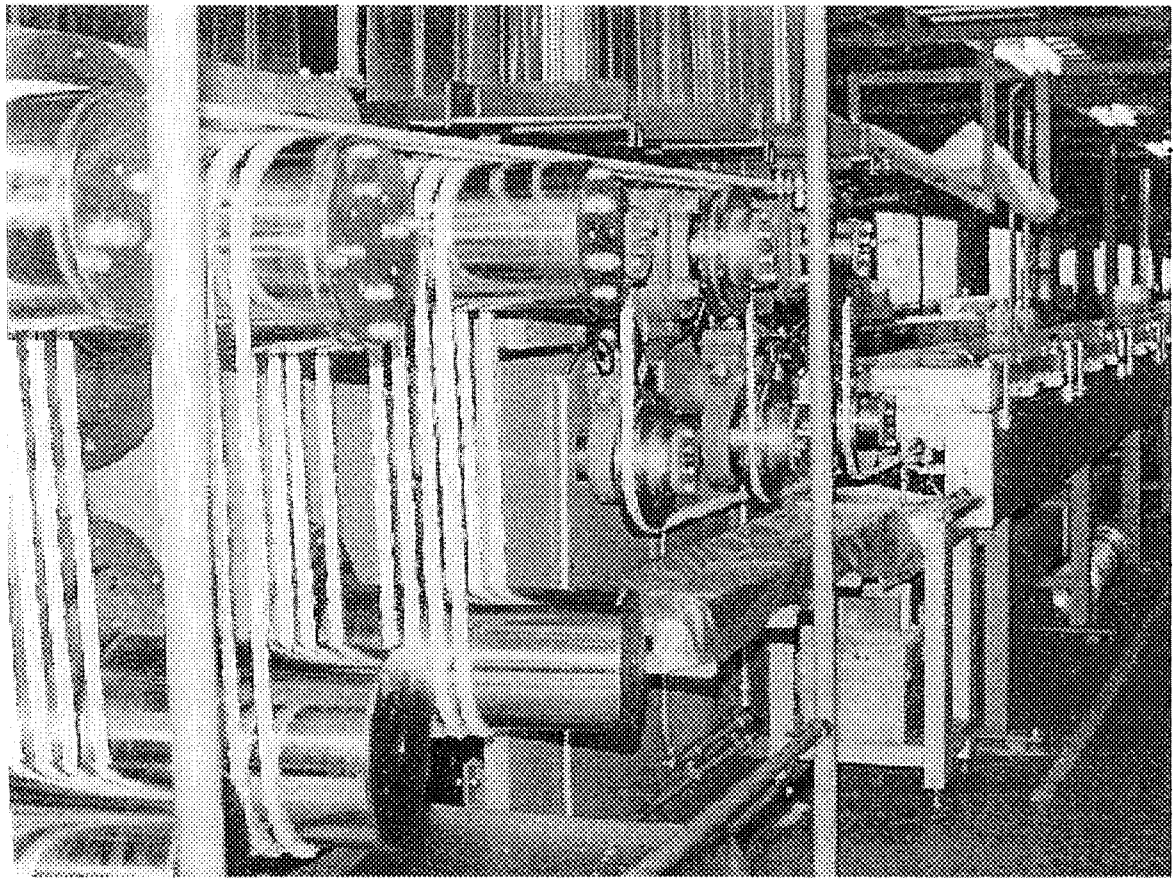


Fig.2 Manufacturing machine for ArFRP rods.

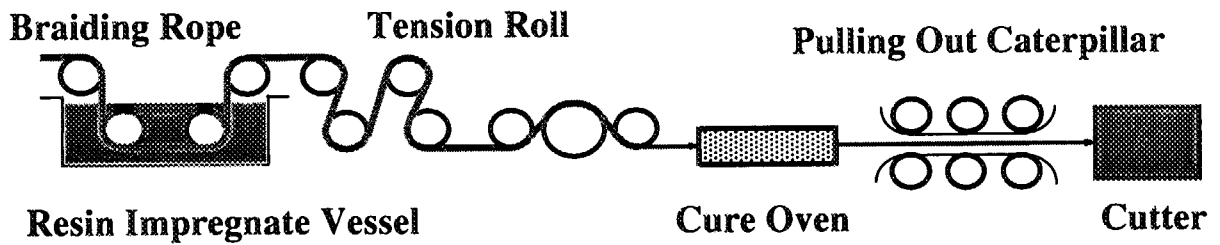


Fig.3 Process for ArFRP manufacturing.

Table 1 Density and tensile properties of the fiber for composite material.

Fiber	Density(g/cm ³)	Strength(GPa)	Modulus(GPa)	Elongation(%)
Aramid(Kevlar® 49)	1.45	3.04	126~131	2.0~2.4
Nylon	1.15	0.68~0.98	5.9~9.8	16~22
Polyethylene	0.96	1.5~3.4	59~98	4~6
E-glass	2.54~2.59	3.43	72.5	4.8
Carbon(HT)	1.75~1.82	3.53~7.06	230~300	1.5~2.4
Carbon steel	7.74	4.12	200	2~5

Table 2 Component of epoxy resin

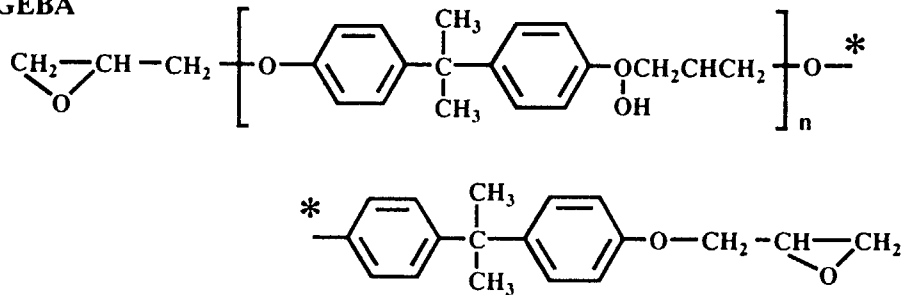
Materials	Abbreviation	Trade name
Epoxy resin		
Diglycidyl ether of bisphenol A ¹⁾	DGEBA	Epicote 827*
Tetraglycidyl diamino diphenyl methane ²⁾	TGDDM	Epicote 604*
Tetraglycidyl m-xylene diamine ³⁾	TGMXA	TETRAD-X**
Hardner		
Diamino diphenyl methane ⁴⁾	DDM(40~50%) } MPDA(60~75%) } PACM	Epicure Z* (Melting mixture) Amicure 101***
m-Phenylene diamine ⁵⁾		
p-Amino dicyclohexyl methane ⁶⁾		

* Yuka-Shell Epoxy Co. Limited.

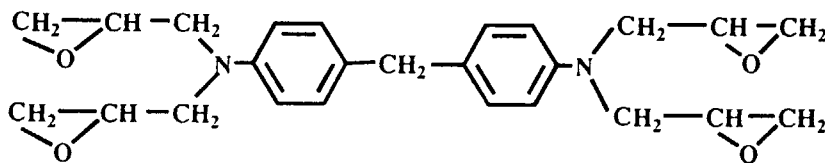
** Mitsubishi Gas Chem. Co. Inc.

*** Anchor Chemical (UK) Limited.

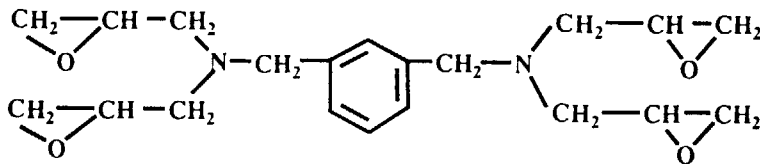
1)DGEBA



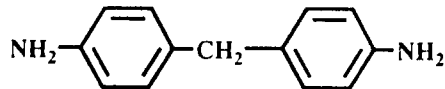
2)TGDDM



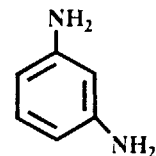
3)TGMXA



4)DDM



5)MPDA



6)PACM(Hardner for ready made goods, FiBRA)

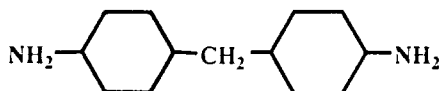
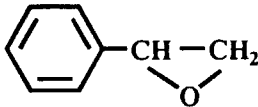


Table 3. Diluents in epoxy resin

Diluents	Viscosity(cps/°C)
 Styrene Oxide (St.O)	1.5/25
$\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_{1\sim 9}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$ Polyethylene Glycol Diglycidyl Ether (PEGDGE)	2/20
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$ Glycidyl Methacrylate (GMA)	15~70/25

3. 結果と考察

3.1 マトリックス用樹脂の性質

3.1.1 希釈剤の添加量と樹脂の粘度

繊維強化プラスチックの成形において、繊維に対する樹脂の含浸は非常に重要なプロセスであることは言うまでもなく、すでに製造販売されているFiBRA®では、DGEBAに対し硬化剤としてPACMを用いることによって樹脂浴の粘度を常温で1000センチポアズ(cp)以下の低い粘度に保ち、樹脂の室温含浸を可能にしている。

一般に樹脂成分の硬化に寄与しうる希釈剤（反応性希釈剤）としては、エポキシド化合物が使用されている。その中でも、モノエポキシド化合物の希釈効果は高いものの、架橋密度の向上に寄与することは少ない。したがって、多量に加えれば架橋密度の低下を招き、樹脂の硬化特性を損なう傾向があるため、最大でも20phr(phr : parts per hundred of resin)程度とされている。一方、エポキシ樹脂の作業粘度は、通常1000cp前後に調整するのが普通とされている。本研究では添加量が10phr前後で1000cpに調整できる希釈剤であることをプロセス上の基準として検討した。

Fig.4およびFig.5は、それぞれ所定量の硬化剤を配合したときのTGMXAとDGEBAに対する希釈剤の添加量と、30℃における粘度の関係を示す。これらは、いずれも常温で高粘度のエポキシ樹脂であるが、希釈剤を加えないときの樹脂の粘度は、TGMXAよりDGEBAの方が高い。しかし、希釈効果はTGMXAよりDGEBAの方が高く、少ない添加量でDGEBAの粘度は大幅に低下する。希釈剤としてはスチレンオキシド(SiO)とグリシジルメタアクリレート(GMA)の効果が高く、いずれのエポキシ樹脂についても10%の添加量で約750cpまで希釈できる。また、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル(PEGDGE)の希釈効果は最も低く、もともと樹脂の粘度が高いDGEBAの粘度を750cpまで下げるためには、20～25%添加する必要がある。これらの結果はモノエポキシドの方がジエポキシド化合物より希釈効果が高いことを示している。さらに、モノエポキシドとしては硬化後の樹脂の耐放射線性を考慮するとGMAより芳香環を有するSiOを用いる方が有利であると考えられる。

Fig.6は樹脂成分としてDGEBAに対してTGDDMを混合し、SiOを樹脂に対して10%添加したときの30℃および35℃における粘度の変化を示す。この結果も所定量の硬化剤を配合した樹脂の粘度である。1000cpを作業基準とすると、DGEBAに対するTGDDMの配合量は30℃で10%、および35℃で40%まで可能であることがわかる。TGDDMの配合は、マトリックス分子内に多くの芳香環を導入し得ることと同時に、架橋密度も高くなると考えられるため、硬化反応がうまく進めば耐放射線性を高めるために役立つ重要な樹脂系と思われる。以上の結果から、本研究ではPEGDGEと芳香族系のSiOを希釈剤として用いたエポキシ樹脂組成物で硬化した材料特性を検討した。

3.1.2 硬化した樹脂の耐放射線性

Fig.7は、希釈剤としてPEGDGEを用いて硬化した樹脂板の吸収線量と三点曲げ強度の関係を示す。3.1.1で述べたようにPEGDGEの希釈効果は低いため、DGEBAの場合約20%、TGMXAは20%と40%と本プロセスの基準量を超す添加量で硬化した材料を比較した。TGMXAに希釈剤を20%添加したときの曲げ強度の線量依存性は、すでに著者らが報告した希釈剤を使用しないとき

と同等であり、未照射時の曲げ強度を保持する線量（しきい線量）は30MGyである⁶⁾。しかし、添加量40%ではしきい線量が20MGyまで下がることが分かった。また、この樹脂は一定量の希釈剤を用いて常に所定の粘度に調整するのが難しく、作業性において難点があった。これは、樹脂の自己硬化性が高いためと思われる。Fig. 7において、照射初期の段階で強度が増大する傾向を示すのも、放射線架橋が進むためと推測される。一方、DGEBA硬化物のしきい線量も30MGyであり、希釈剤を添加したことによる耐放射線性の低下はみられない。しかし、PEGDGEで希釈した樹脂系は基本的に作業粘度が高く、100MGyの大線量に耐える繊維強化プラスチックのマトリックスとしてこれ以上の樹脂組成物を創ることは難しいと考えられる。

Fig. 8はStOを希釈剤としてDGEBAとTGDDMの配合比を変え、それぞれを硬化した樹脂板の線量と曲げ強度の関係を示す。この場合の希釈剤添加量はいずれも樹脂成分として10%とした。TGDDMの配合量を増やすと、DGEBA単独に比べて明らかに耐放射線性が向上することがわかる。耐放射線性の向上は、芳香族系4官能エポキシ樹脂による放射線保護効果によるものと解釈される。この結果は、適切な作業粘度でTGDDMの配合を可能にしていることから、高耐放射線性のコンクリート補強用ArFRPロッドを連続的に製造するために極めて有利な樹脂系であることを示している。すなわち、すでにFig. 6に示したように樹脂浴の温度を35°Cに設定すれば、TGDDMを30%配合しても1000cp以下の粘度に抑えることができる。

3.2 繊維強化プラスチック

3.2.1 ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルで希釈した材料の特性

3.2.1.1 引張り強度の線量依存性

Fig. 9は、それぞれDGEBAとTGMXAをマトリックスとするロッド材料の引張り強度と吸収線量の関係を示す。Fig. 9には、比較のために調べた既製材料（商品名：FiBRA[®]）と、基材のアラミド繊維の組み紐を大気中で照射した引張り強度の線量依存性を併せて示した。

すでに3.1.2で述べたように、マトリックスの耐放射線性が低いため、ロッド材料でも線量の増大に対する強度低下が認められる。しかし、その低下率は樹脂単独の硬化板に比べて小さく、60MGyで初期強度の約90%を保持している。また、樹脂の種類および希釈剤の量の違いによる有意差もほとんどなくなっている。既製材料のFiBRA[®]はマトリックスの放射線劣化が激しく、20MGyで初期強度の約80%まで低下した。既製の材料は30MGy以上になると放射線劣化による試験片の形状変化が著しく、強度測定に供することができなかった⁷⁾。照射したFiBRA[®]のマトリックスは、目視観察でも明らかに膨れやボイドの発生が著しく、そのためより低い線量で引張り強度の低下が起きたものと考えられる。したがって、硬化剤の変更で耐放射線性は既製材料に比べて遥かに向上していることが認められる。

一方、せん断応力の掛からない引張り強度は、一般に基材繊維の強度に支配されるためマトリックスの劣化に対しては鈍感である。しかし、組み紐の場合はマトリックスの劣化をやや反映しているように思われる。それは、大気中で照射した組み紐より、樹脂で複合化したFiBRA[®]の方が線量に対する強度低下が大きいことから明白である。繊維強化プラスチックであると強度低下が大きくなる理由は次のように考えられる。Table 1に示したように、ケブラー49[®]の引張り強度は約3GPaであるが、組み紐の場合未照射時で約1.7GPaであり、応力がかかる方向に直線的に配列した繊維に比べて引張り強度は小さい。これは繊維が3次元的に編みであるため、繊維が

相互に絡み合っただけで結節強度に似た破断を起こすためと思われる。したがって、繊維間に介在する樹脂が放射線劣化して堅くてもろくなると、荷重を受けた樹脂が破壊され、これがきっかけとなって一層繊維切断し易くなるためと考えられる。また、大気中で照射した組み紐は酸化劣化による強度低下が見られるが、無酸素雰囲気あるいは繊維強化プラスチックで樹脂の劣化が激しくない場合、酸素の拡散がなくなるために強度の低下は起こらないと推測される。すなわち、マトリックスの耐放射線性が向上すれば、それに応じて引張り強度の線量依存性も小さくなる。

3.2.1.2 層間せん断強度の線量依存性

組み紐は繊維方向が3次元となるため、ここでは便宜上組み紐を編む前のマルチフィラメントをプルトルージョン法で一方向に揃えた外径3 mmの円柱状ロッドを成形し、これを長さ30mmに切断した試験片を層間せん断強度の測定に供した。したがって、実験方法の項で述べた試験法とは例外的に異なり、支店間距離は試料直径の3倍にとり、試験速度は1.3 mm/minで試験を行った。強度は下記の(3)式から求めた。

$$S = 0.849 P / d^2 \quad \text{..... (3)}$$

S: 層間せん断強さ(kgf/mm²)

P: 破壊時の最大曲げ荷重(kgf)

d: 試料の直径(mm)

Fig.10は、DGEBAおよびTGMXAをマトリックスとしたそれぞれの材料について層間せん断強度の線量依存性を調べた結果である。成形時の希釈剤添加量は、エポキシ樹脂成分としていずれも20%とした。10MGyの低い線量でやや急激な強度低下が起き、引張り強度の低下に比べると劣化挙動が異なる。これは、マトリックスの耐放射線性がいずれも低いことを示すと共に、樹脂の劣化がせん断応力に敏感であることを示唆している。TGMXAの未照射時の強度がDGEBAよりやや高いが、これは樹脂の粘度がDGEBAより低いこと(3.1.1, Fig.4およびFig.5参照)含浸性に優れていることや、DGEBAの硬化条件が満たされていないことなどが考えられる。

3.2.2 スチレンオキサイドで希釈した材料の特性

3.2.2.1 層間せん断強度の線量依存性

種々の組成でDGEBAとTGDDMを配合して硬化した積層板の層間せん断強度と吸収線量の関係をFig.11に示す。最も耐放射線性に優れた特性を与えるTGDDMの配合量は30%であり、そのしきい線量は90MGyまで向上する。しかし、配合量を50%まで増やすと逆に低い線量から強度が低下した。この傾向はFig.12に示すように、炭素繊維を用いた積層板でも認められ、耐放射線性はTGDDMを50%配合しても、全く配合しない場合に比べて特に向上することはなかった。これらの結果は硬化条件を同一にしたため、TGDDMの配合量が増えた場合の硬化反応が不十分になっていることが考えられる。すなわち、硬化が十分であればTGDDMの量が増えると、耐放射線性も高くなるものと思われる。本研究では、含浸時の樹脂の粘度が室温で1000cp以下にある範囲でTGDDMを配合する必要がある、この範囲を超えるTGDDMの配合と硬化条件については今後の検討課題とされる。

希釈剤を含むこれらの樹脂系によるガラス繊維あるいはカーボン繊維に対する適応性を調べた。Fig.13はTGDDMを配合せずに、スチレンオキサイド10%を含むDGEBAを用いたガラス、アラミ

ド、カーボンの各積層板の層間せん断強度と線量の関係を示す。ただし、これらの繊維に界面の接着を考慮した前処理は施していない。耐放射線性はカーボン繊維が最も高く、次いでアラミド、ガラス繊維の順に低くなった。繊維に前処理がない場合、ガラス繊維が最もその影響を受けやすくなるものと思われ、劣化が早く、しきい値がなくなっている。放射線劣化のしきい線量は、DDMを硬化剤とするDGEBAをマトリックスとするFRPの場合、通常20~30MGyであることから、ガラス繊維を除けばこれらの結果はすでに報告されている耐放射線性と同等であり、スチレンオキサイドによる希釈剤の影響はないと言える。以上述べたように、TGDDMを30%配合した材料は硬化特性を損なうことなく、耐放射線性も著しく向上することがわかり、室温で繊維に含浸できる有用な樹脂組成物として注目できる。

3.2.2.2 引張り強度の線量依存性

Fig.13はガラス、アラミド、カーボンの各組み紐を基材に、スチレンオキサイド10%を含むDGEBAをマトリックスとして調製したFRPロッドの放射線劣化挙動を示す。各繊維は、Fig.12と同様に表面処理を施していない。ガラス繊維の場合、照射初期に僅かな強度低下が認められ、カーボン繊維は初期強度を上回った。また、アラミド繊維は僅かながらほぼ直線的に低下した。これらの挙動は、マトリックスと繊維が物理的なアンカー効果で相互の接合を保つカーボン繊維とアラミド繊維に対し、ガラス繊維の場合その表面が平滑であるため、繊維とマトリックス界面の接合性が弱いことを反映しているものと思われる。しかし、これらの結果に見られるように引張り強度は繊維強度に支配されがちで、マトリックスの劣化に伴う変化量が少ないため、一概に耐放射線性を比較し難い。例えば、すでにFig.7に示した樹脂板の強度低下、あるいはFig.12に示したように層間せん断強度の大きな低下は、マトリックスの劣化がかなり進んでいることを示している。

Fig.14は、これまでの結果から加工性、耐放射線性に最も優れていると思われるスチレンオキサイド10%、DGEBA60%、TGDDM30%の樹脂組成物によりFiBRA®の製造ラインを用いて毎分5mの速さで製造したArFRPロッドを示す。写真の左が強化基材であるアラミド繊維の組み紐で、右が樹脂を含浸して硬化成形された外径約3mmのArFRPロッドである。外径は基材となる組み紐の太さを変えることにより任意に調整できる。組み紐は黄色であるが、成形後のロッド材は茶色である。このロッド材料の引張り強度と吸収線量の関係をFig.15に示す。Fig.15は、いずれも35°Cで樹脂含浸して硬化成形できる既製品のFiBRA®、およびスチレンオキサイド10%とDGEBA90%の樹脂組成物から調製したロッド材の結果を併せて、それぞれの強度保持率を比較した。この結果から、TGDDMを30%配合した樹脂組成物により成形したArFRPは、100MGyで98%の強度保持率を示すことがわかる。これは、すでに述べたILSSや樹脂硬化板の耐放射線性から見ても妥当な材料特性であり、本研究開発における当面の目標に到達し得るものである。Table 4は、かくして開発したArFRPロッドの諸特性を概念的に鉄筋と比較した。ArFRPの特長を発揮した軽くて強い高耐放射線性のコンクリート補強材であることがわかる。

3.2.2.3 マトリックス樹脂のガラス転移温度

エポキシ樹脂は放射線により分子主鎖の切断が起きて劣化するとともに、次第にガラス転移温度(Tg: Glass Transition Temperature)が低下する。また、汎用樹脂であるDGEBAより、先進複合材料に使われるTGDDM硬化物の方がTgは高い⁷⁾。ここでは、スチレンオキサイドを希釈剤にした

DGEBAとTGDDM樹脂組成物を注型硬化した樹脂板の T_g を示差走査熱量計(DSC: Differential Scanning Calorimeter)により求めた。最終硬化条件は全てDGEBAを基準にして 140°C で1時間としたため、DSCの測定において1st Runより2nd Runの方が一部の樹脂板で高い値を示した。これは、硬化反応が完了していないことを示唆する。Fig.16は、2nd Runの結果から求めた T_g とTGDDMの配合量の関係を示す。 T_g は、樹脂組成物中のTGDDMの量が増えるとともに高くなる。これは樹脂板の架橋密度がTGDDMの量とともに高くなることを示している。換言すれば、架橋密度の増大につれて耐放射線性が高くなることを示唆している。Fig.17は代表的な結果として、スチレンオキサイド10%、DGEBA60%、TGDDM30%の樹脂組成物を最終硬化条件として 180°C で3時間硬化した注型板のDSC曲線を示す。 T_g は1st Runと2nd Runのいずれも 173.5°C に観測される。すなわち、この注型板の硬化反応は、ほぼ100%終了していると思われる。また、この値をFig.16に照合するとやや高くなっていることがわかる。一般に、エポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂は、硬化条件が硬化後の物性に影響するため、本研究によって見出した耐放射線性の高い室温含浸型樹脂系においても、硬化条件によってはしばしば耐放射線性に優劣を生じることがある。樹脂組成に応じた最適な硬化条件を詳しく検討しておくことが今後の工程管理、品質管理の立場から極めて重要な課題となる。

3.2.2.4 基材繊維の表面処理効果

アラミド繊維は長さ方向に繊維が裂ける性質を持ち、これが繊維の表面で小さな枝状になって存在するためにマトリックスに対する投錨効果がある。したがって、一般にArFRPの場合は基材繊維の表面処理をしないで使うことが多い。しかし表面処理が不要なわけではなく、一般的な方法としてはプラズマ処理が行われている。

ここでは、アラミド繊維の組み紐にあらかじめグリシジルメタクリレート(GMA)を電子線同時照射法により約1%グラフト重合した場合の効果を検討した。また、ケブラー49の 20°C 、65%RHの平衡水分率は4.3%であり、ガラス繊維やカーボン繊維とは異なるため、この水分を除いた場合の効果を併せて調べた。Fig.18は、組み紐にそれぞれの前処理をして製造したロッド材の線量に対する引張り強度の保持率を示す。ロッド材の製造は、未処理、乾燥処理、グラフト処理の組み紐によるそれぞれの機械特性を同じ硬化条件で比較するため、同時に併行して成形処理した。この実験では硬化反応がやや不十分となり、強度の線量依存性が全ての試料で通常より大きく現れたが、この結果から耐放射線性は乾燥処理により僅かに向上し、グラフト処理により低下することがわかった。Fig.19は、未処理未乾燥とグラフト処理した繊維を用いてそれぞれの一方向材を成形し、その層間剪断強度の線量依存性を比較した。両者とも、 100MGy までの間で線量の増大に対する強度の低下はほとんどないが、グラフトした場合ごく僅かな低下傾向を示し、逆に未処理の場合は 90MGy まで、線量に伴いやや増大する傾向を示す。すなわち、GMAグラフト処理による耐放射線性の向上はないと言える。しかし、照射が関与しない場合、Table 4に示すように乾燥処理よりグラフト処理による材料特性の方が優れていることが伺える。すなわち、グラフト処理により機械特性のバラツキは少なくなり、Fig.20に示すように一方向積層板の表面から見た仕上がり状態も均一であった。これは、樹脂に対する濡れ性が向上していることを示すものと思われる。以上の結果から、複合材料の耐放射線性を上げるためのグラフト重合による繊維の表面処理は、界面強度となるグラフト鎖の耐放射線性も高い必要があると考えられる。

4. 結 論

本開発研究は、繊維に対して室温で容易に含浸するエポキシ樹脂材料であることを製造工程上の必須条件とした。これは生産コストを低く抑えるためであるが、従来、耐放射線性の高いエポキシ樹脂材料は室温含浸できない粘度の高い種類から選ばれ、いくつかの成形工程を経る必要があった。この相反する二つの条件をひとつにするため、スチレンオキサイドを希釈剤とする高耐放射線性のエポキシ樹脂組成物を開発した。その結果、鉄筋に替わるコンクリート補強材として高耐放射線性のArFRPロッドを連続的に生産するプロセスが完成した。また、この樹脂組成物は核融合炉用超電導磁石の絶縁材料(GFRP)に優れた適応性を持つと判断され、応用が期待できる。なお、本開発研究ではコンクリート補強材として重要な引張り強度を中心に、曲げ強度、層間剪断強度などの静的機械特性から耐放射線性を評価したが、今後は電気絶縁特性や耐アルカリ特性など実用環境を含めた材料特性を明らかにしておく必要がある。

謝 辞

本開発研究を進めるにあたり、ファイベックス株式会社の高橋春夫氏をはじめ、社員の皆様に多大なご協力をいただいた。また、放射線照射試験では当研究所、照射施設管理課の皆様に協力をいただいた。ここに記して感謝の意を表します。

引用文献

- (1) 岡本 直：工業材料, **41**(14), 44(1993).
- (2) 立澤幸夫：工業材料, **44**(12), 44(1995).
- (3) 森谷俊夫, 本郷善彦, 蓮尾孝一：三井建設技術研究報告書, **No.18**, 317(1993).
- (4) 森田洋右, 宇田川 昂：原子力 e y e, **44**(5), 40(1998).
- (5) 須永博美, 水橋 清, 四本圭一, 田中隆一, 田村直幸：JAERI-M, 82-142. 「高崎研2号加速器 (3MeV, 25mA電子加速器) の概要と電子線出力特性」
- (6) 宇田川 昂, 貴家恒男, 瀬口忠男：電気学会 誘電・絶縁材料研究会資料, DEI-91-134.
- (7) Tsuneo Sasuga, Akira Udagawa : Polymer, **32**(3), 402(1991).

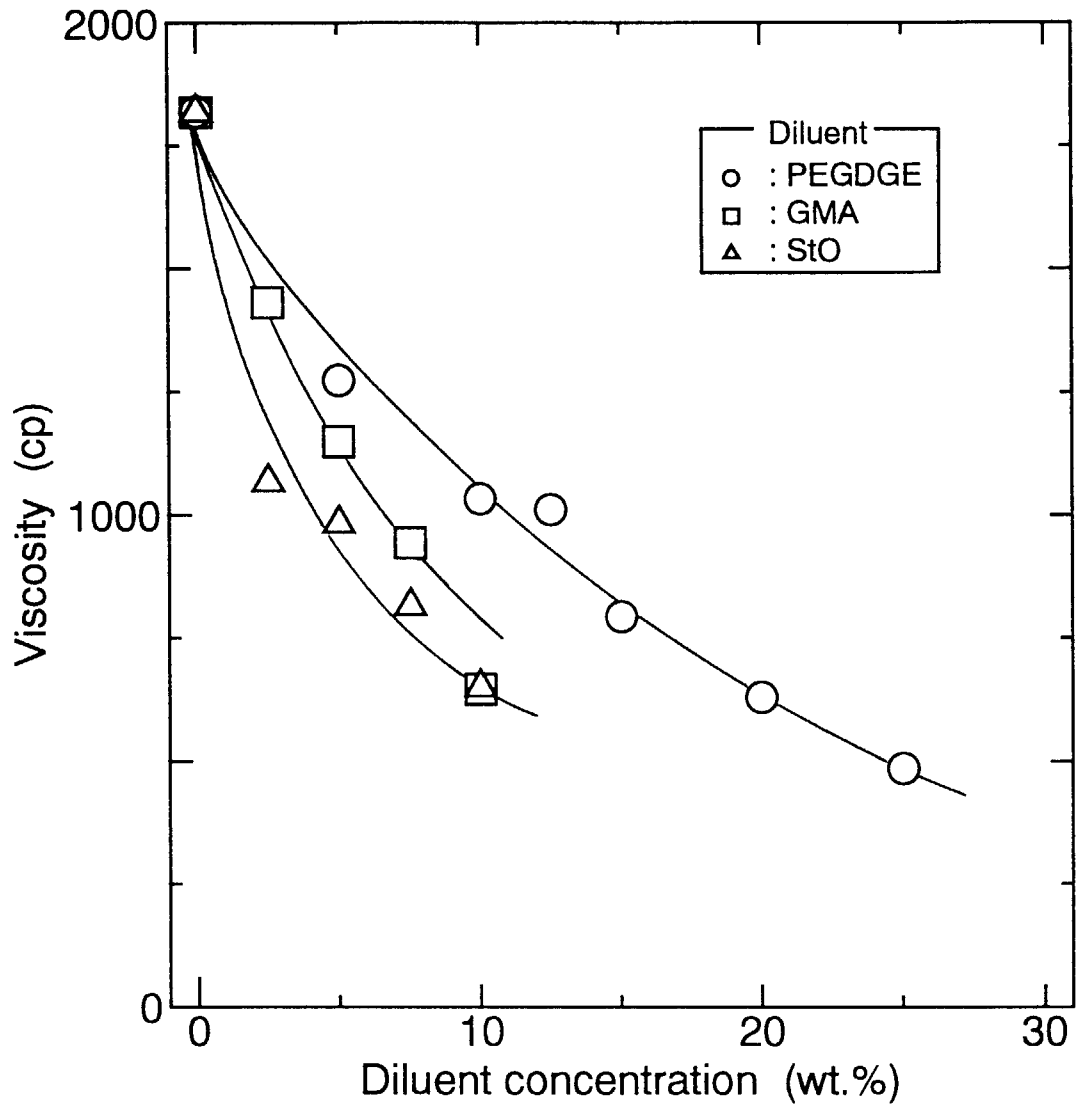


Fig.4 Changes in viscosity at 30°C for TGMXA resin compound with different diluents.

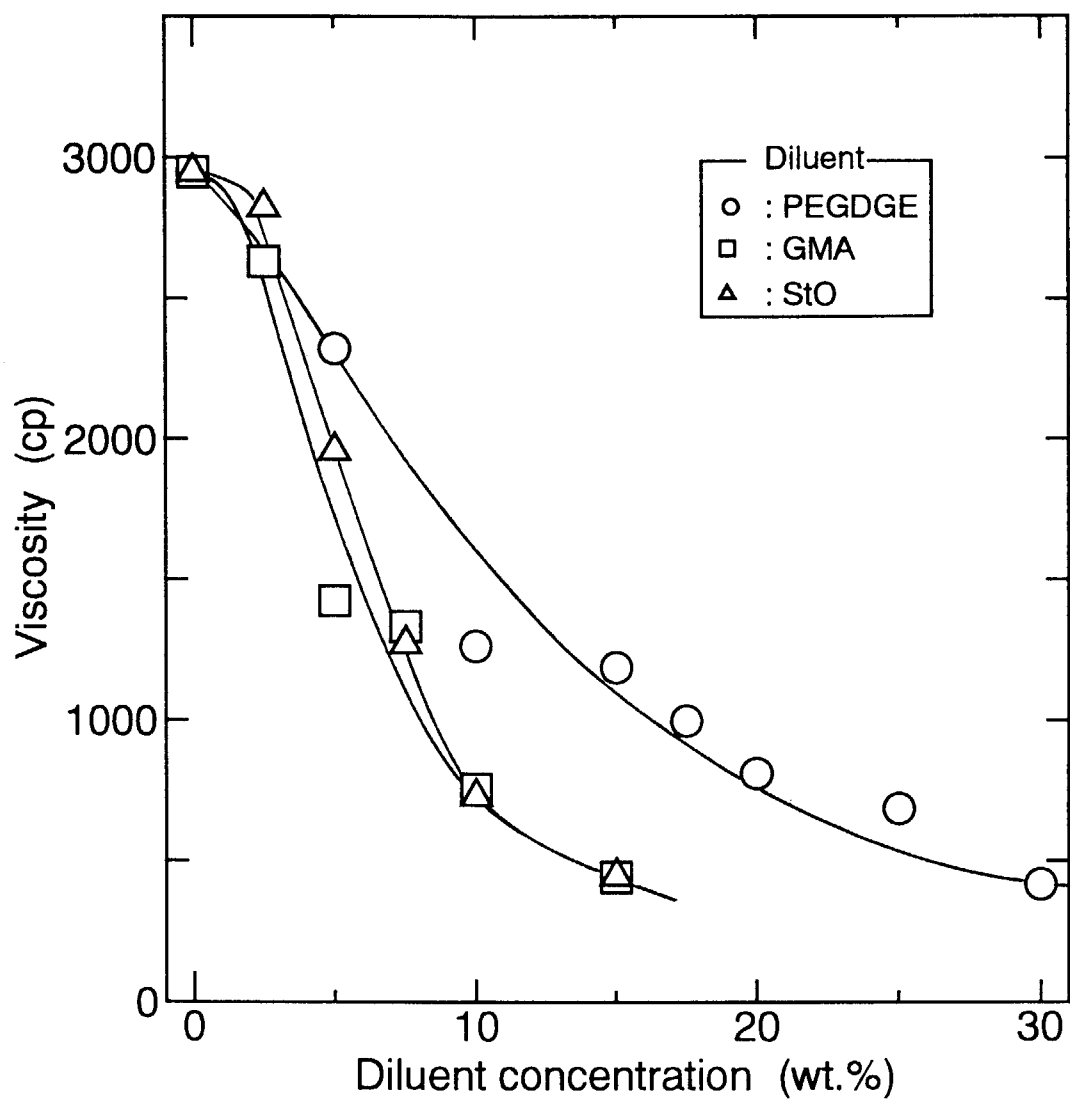


Fig.5 Changes in viscosity at 30°C for DGEBA resin compound with different diluents.

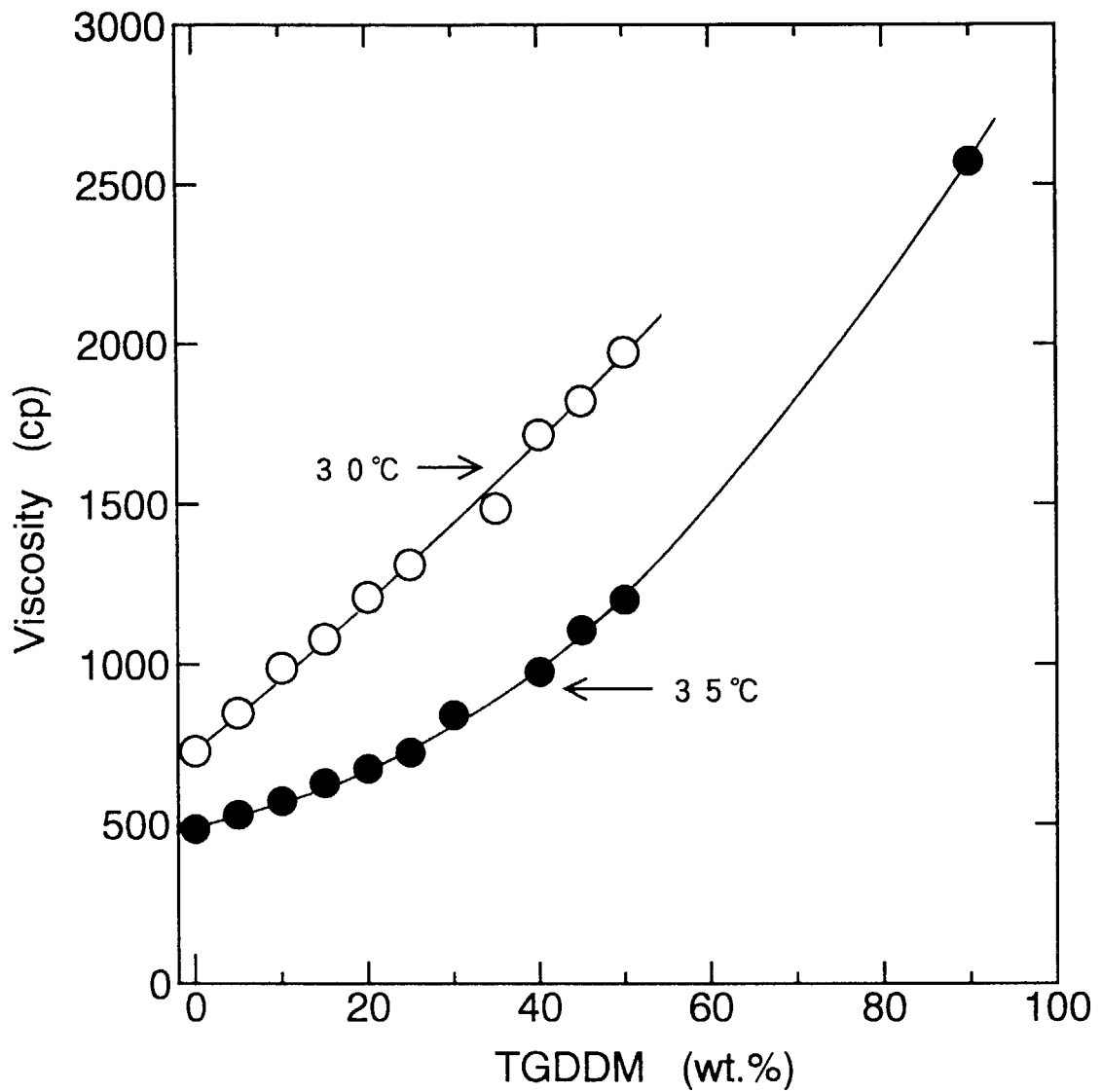


Fig.6 Changes in viscosity vs. TGDDM content in DGEBA resin compound containing 10% styrene oxide.

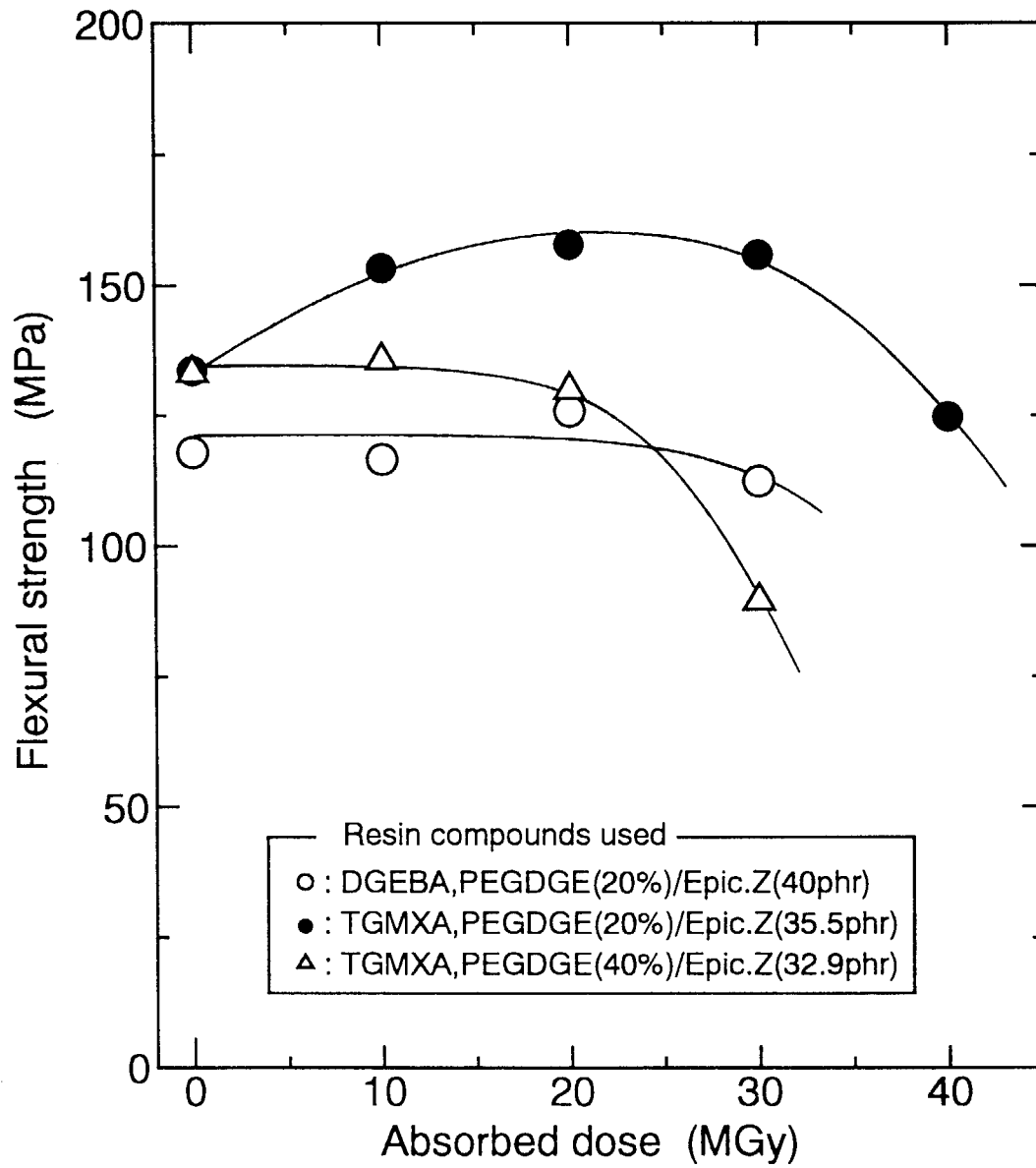


Fig.7 Flexural strength vs. dose for cured resin compounds.

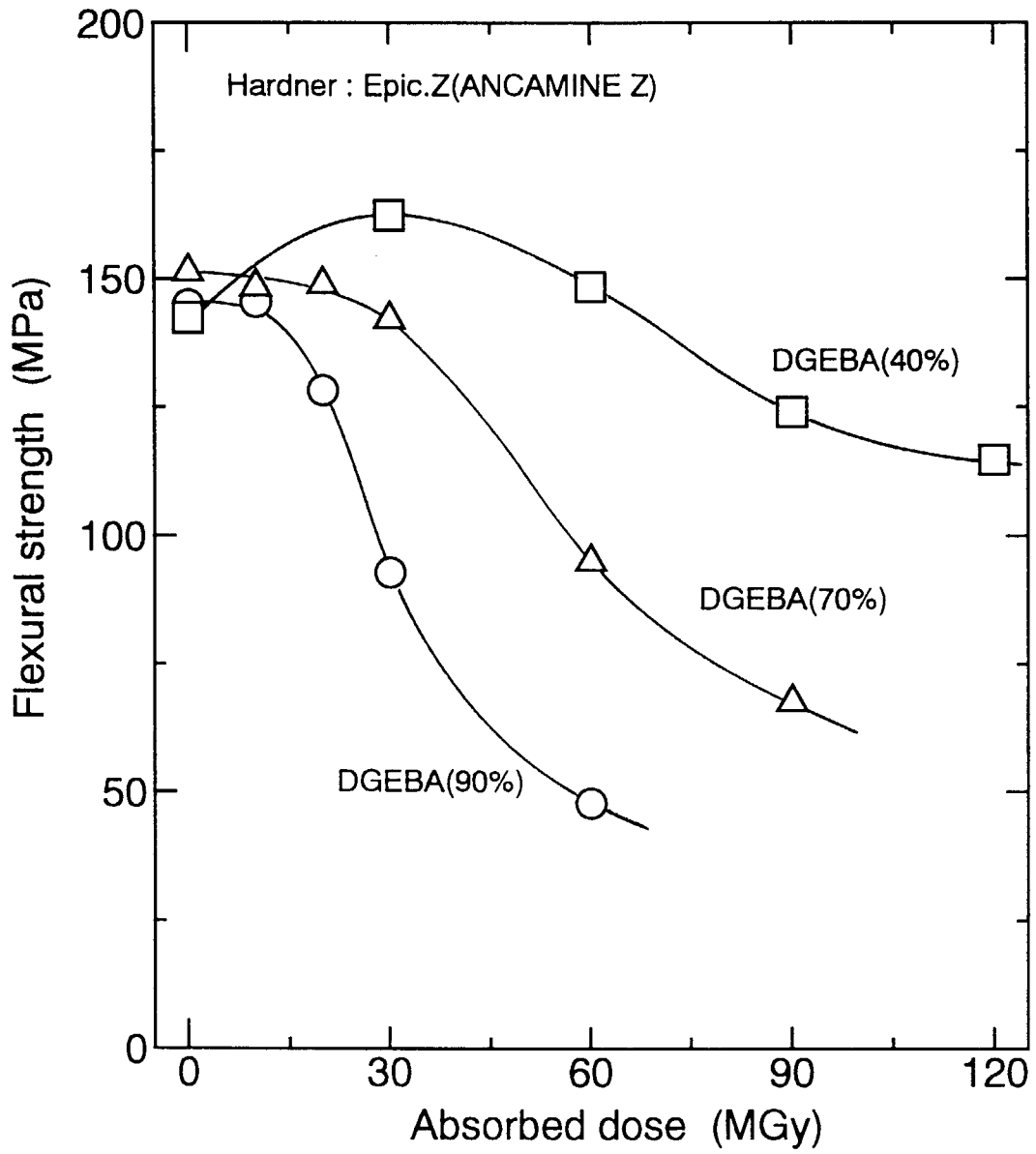


Fig.8 Flexural strength vs. dose for cured resin compounds. DGEBA/TGDDM containing 10% styrene oxide.

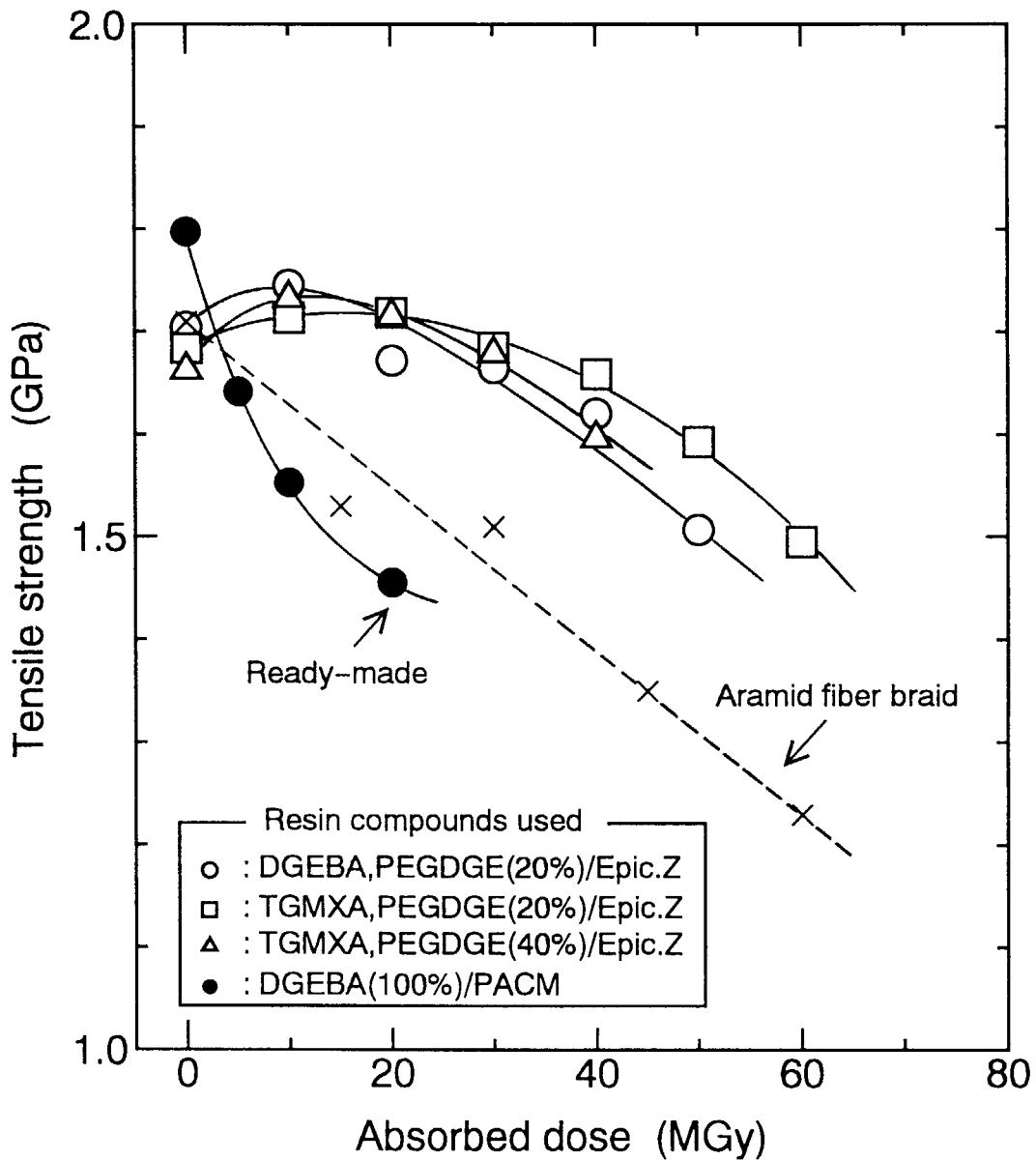


Fig.9 Tensile strength vs. dose for ArFRP rods fabricated with DGEBA and TGMXA resin compounds.

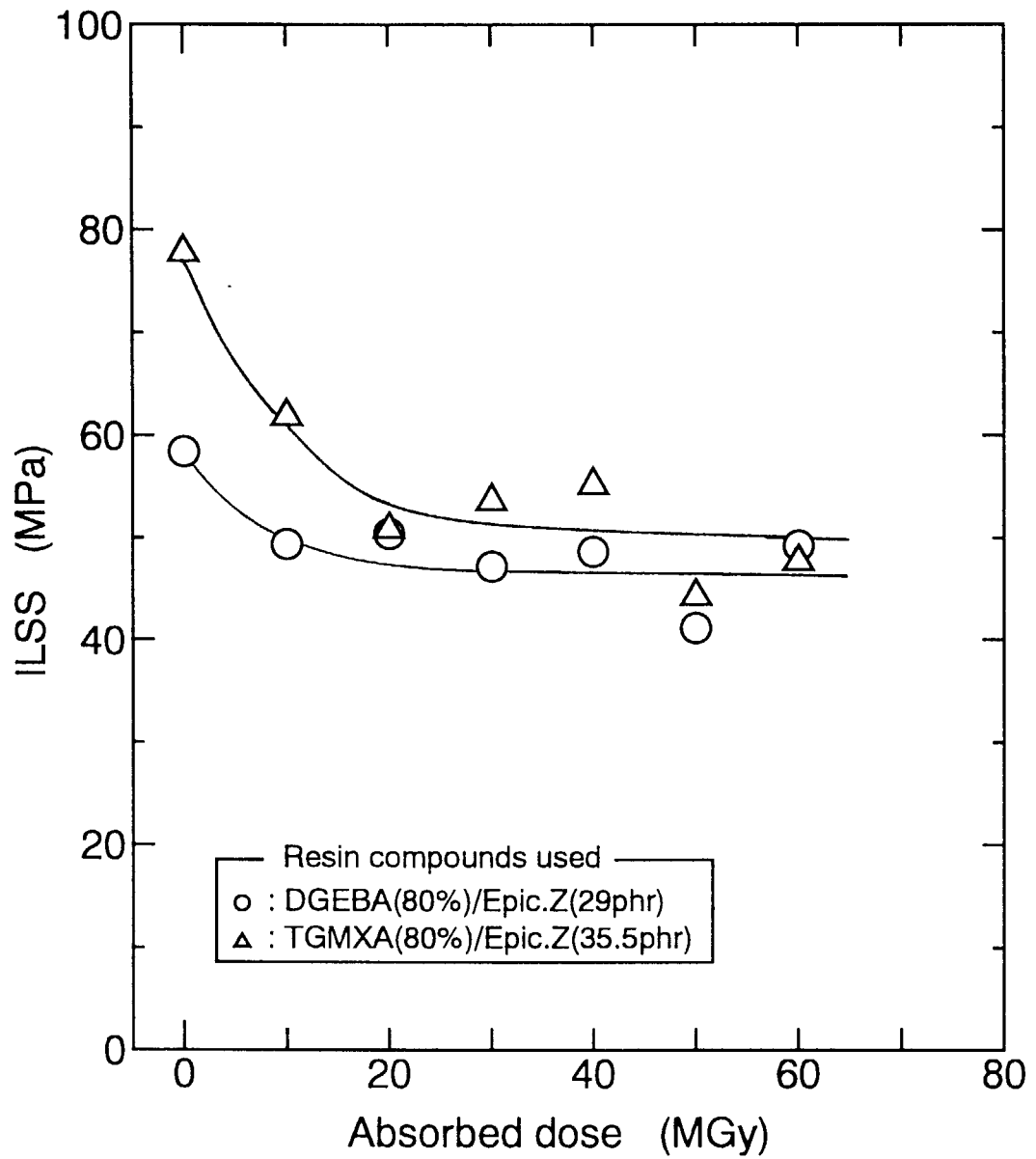


Fig.10 ILSS vs. dose for ArFRP rods fabricated with DGEBA and TGMXA resin compound containing 20% PEGDGE.

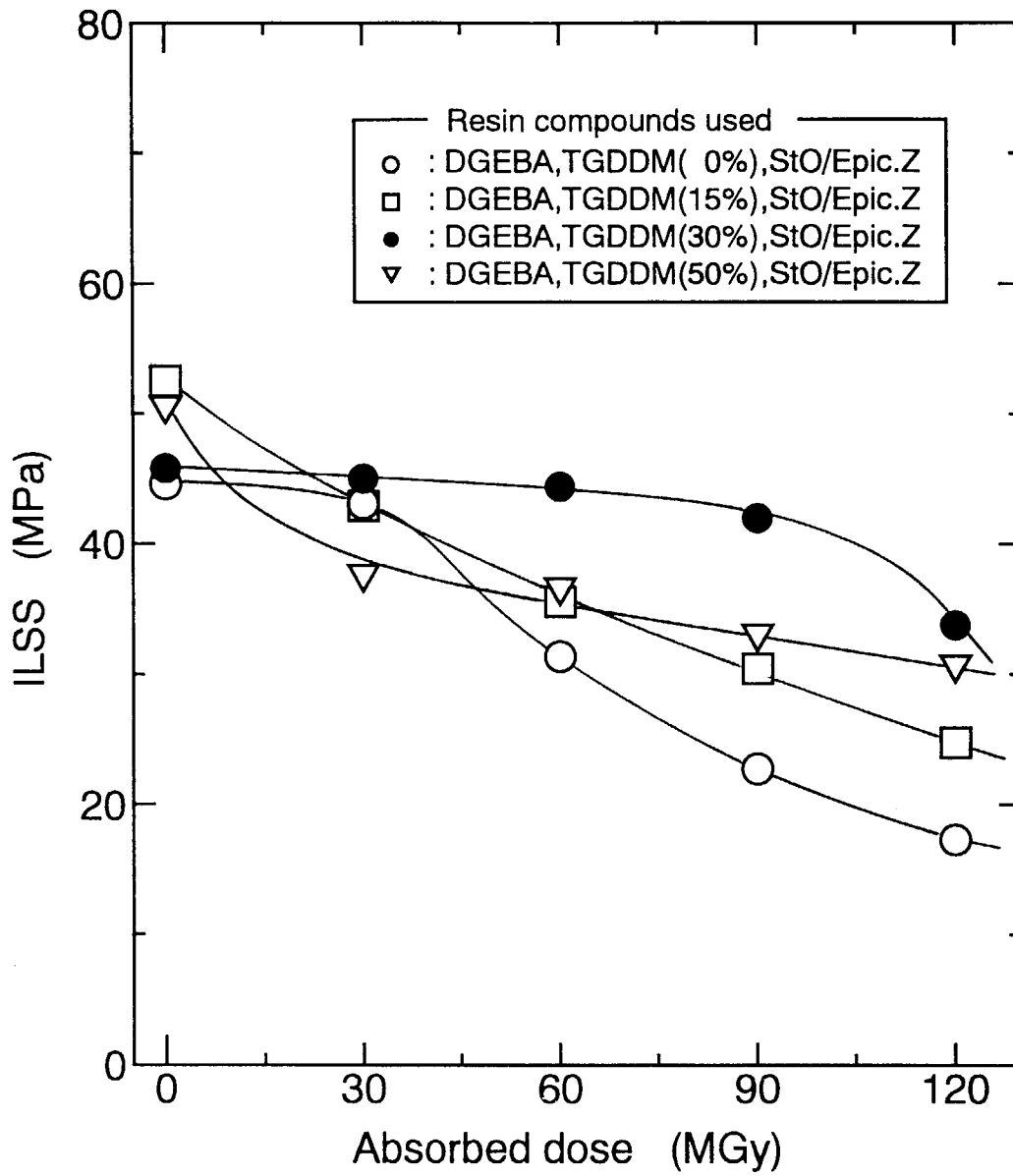


Fig.11 ILSS vs. dose for ArFRP laminates fabricated with DGEBA/TGDDM resin compounds containing 10% StO.

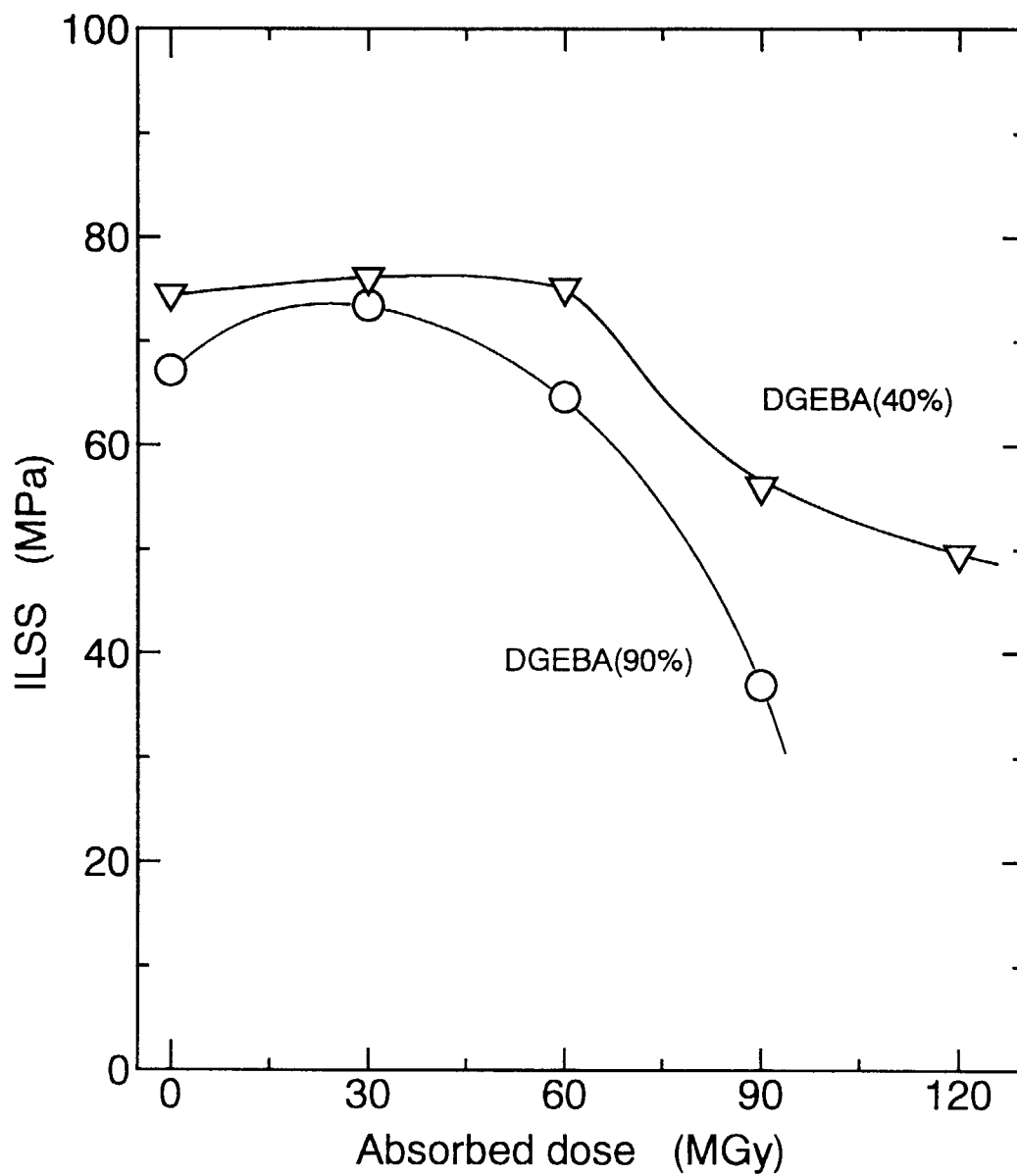


Fig.12 ILSS vs. dose for carbon/epoxy laminates fabricated with DGEBA/TGDDM resin compounds containing 10% StO.

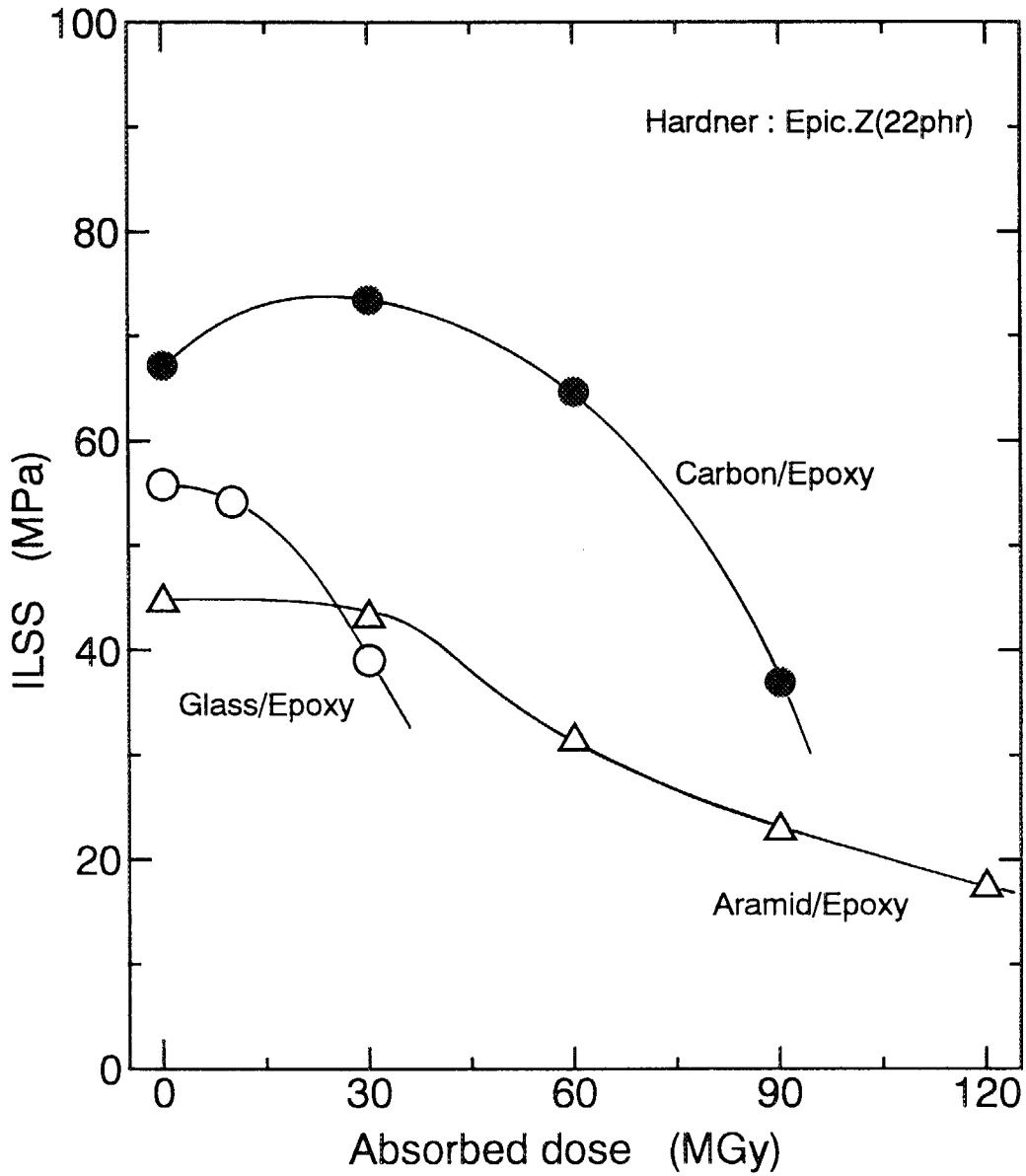


Fig.13 ILSS vs. dose for different kinds of FRP laminates fabricated with a resin compound, DGEBA containing 10% styrene oxide.

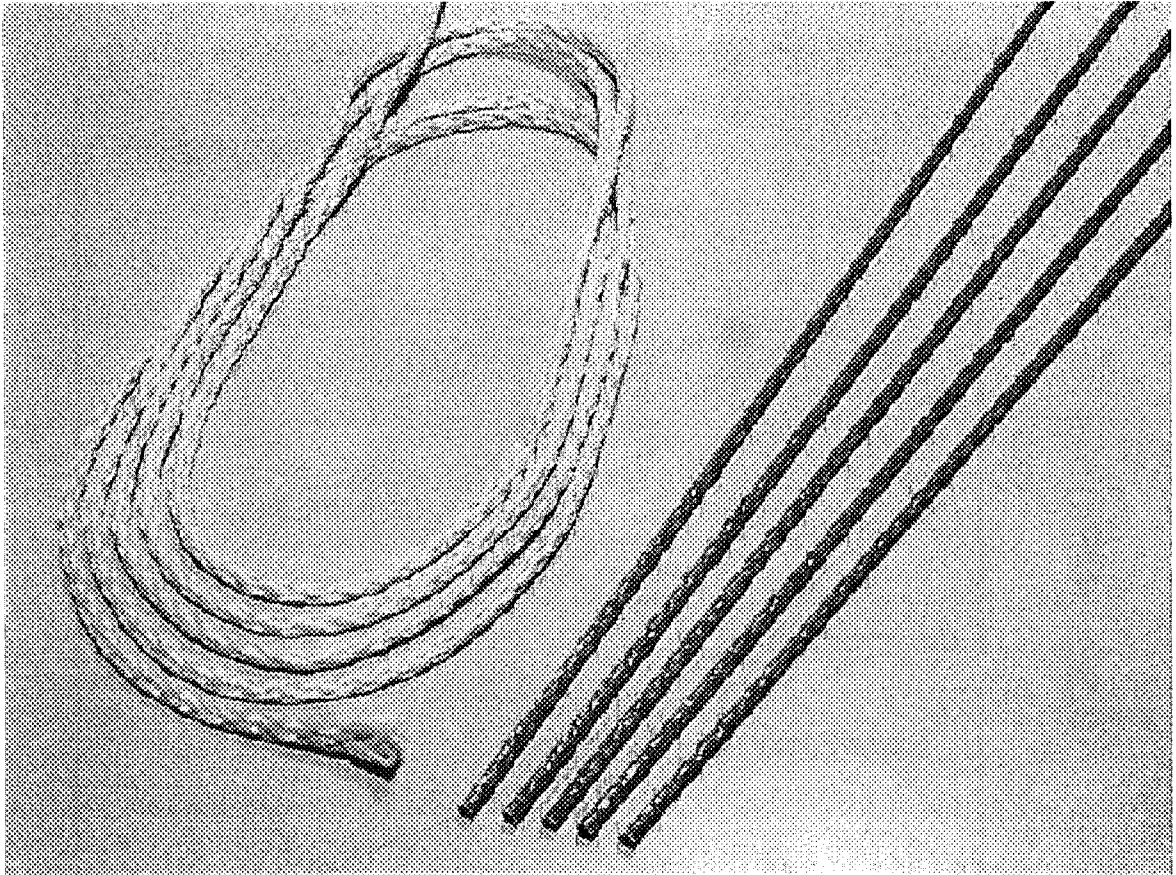


Fig.14 ArFRP rods developed in this study.

Left: Aramid fiber braiding rope; Right: ArFRP rods.

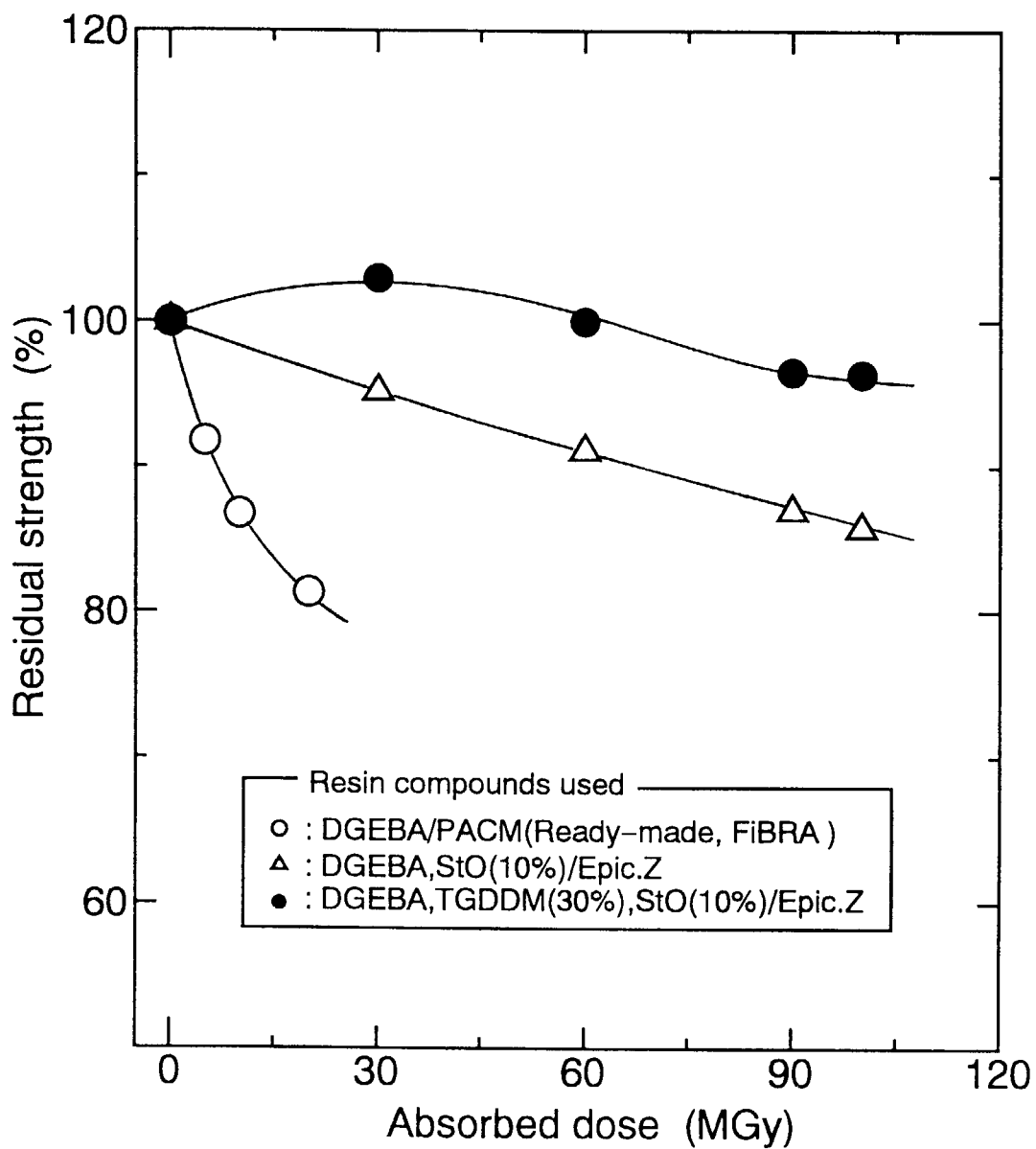


Fig.15 Tensile strength vs. dose for ArFRP rods compared.

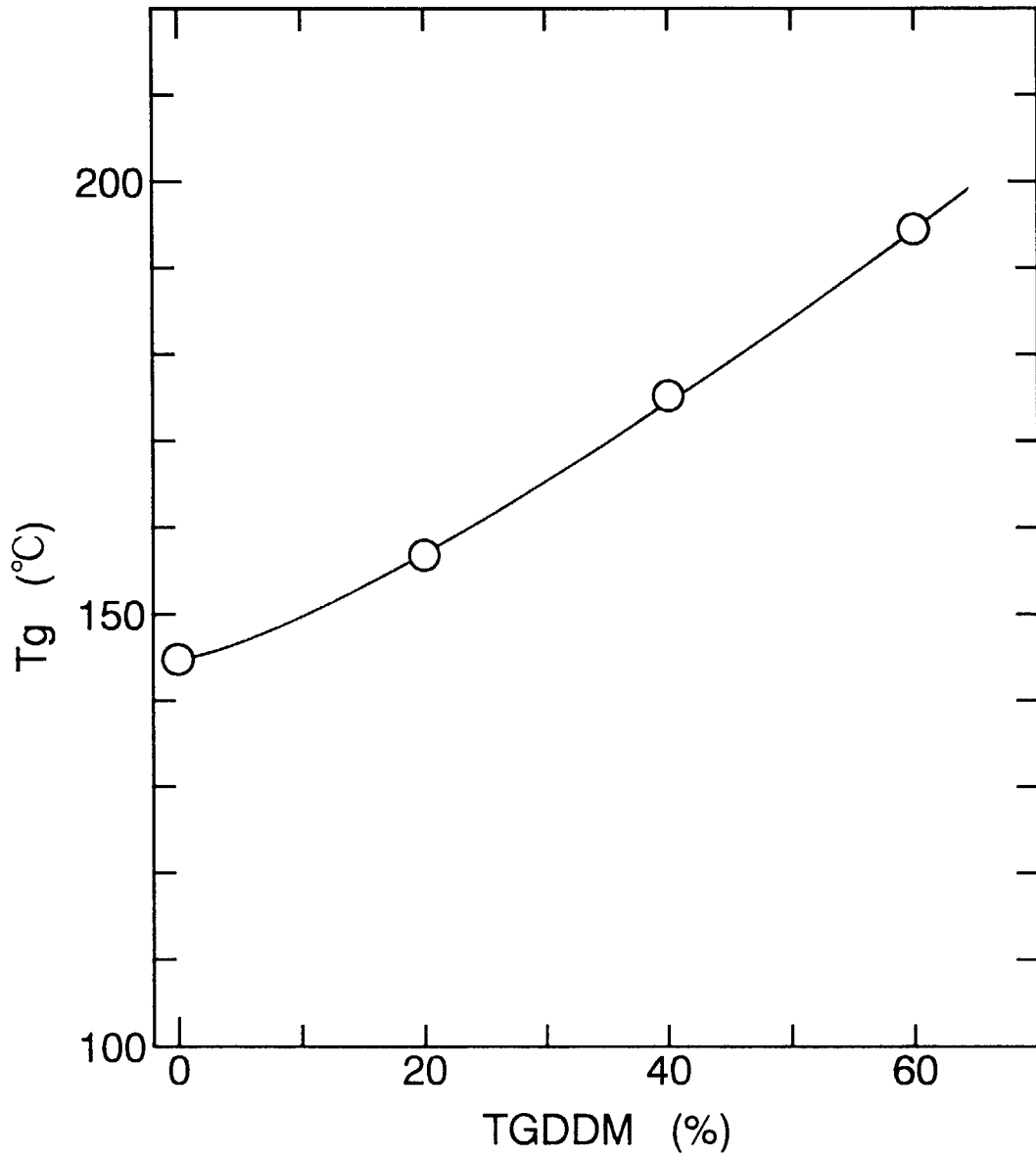


Fig.16 Tg of cured resin vs. TGDDM content in DGEBA resin compound containing 10% styrene oxide.

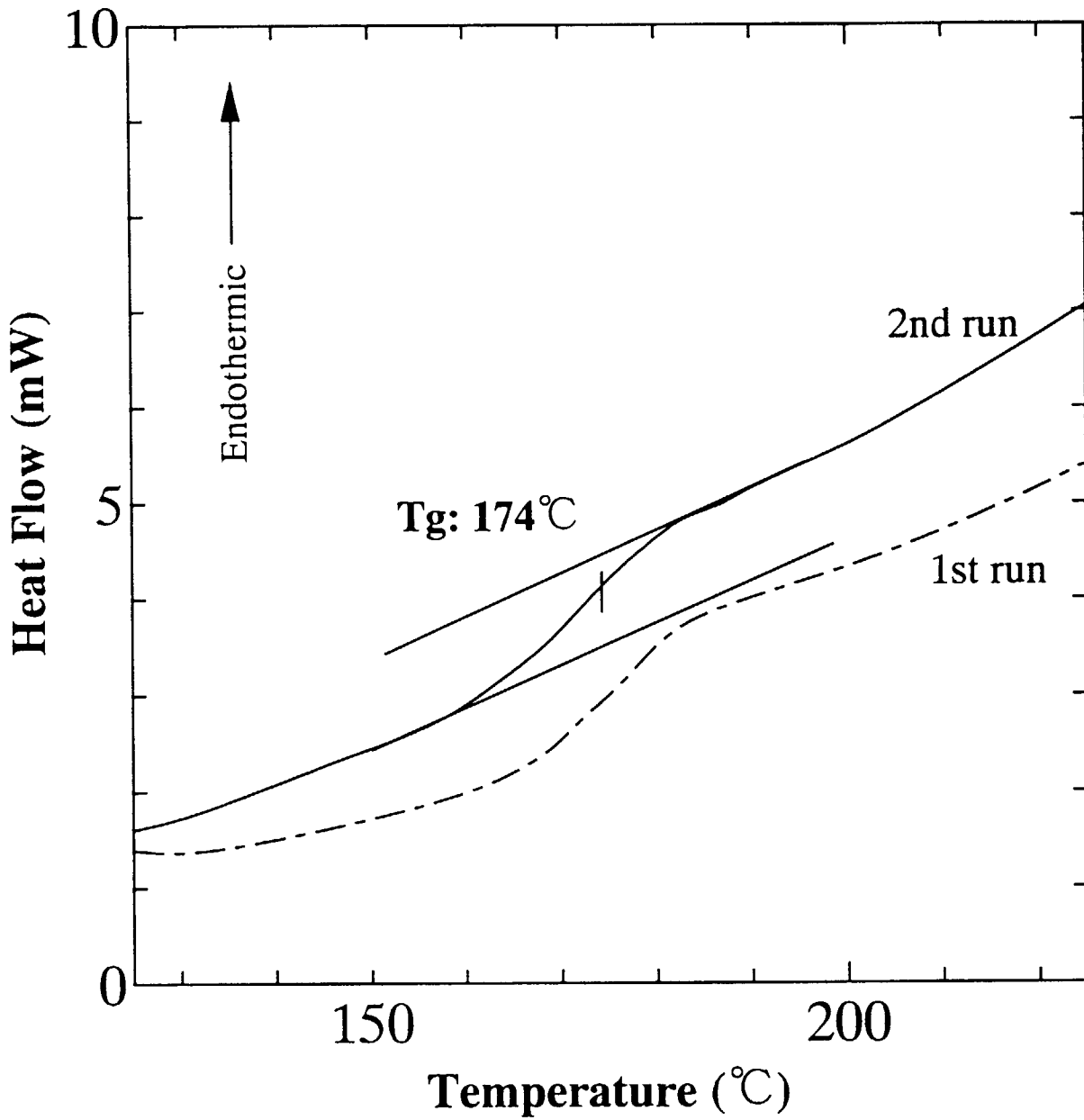


Fig.17 Typical DSC curves for cured resin compound: DGEBA, 60%; TGDDM, 30%; StO, 10%; Hardner, Epic.Z(27.7phr)

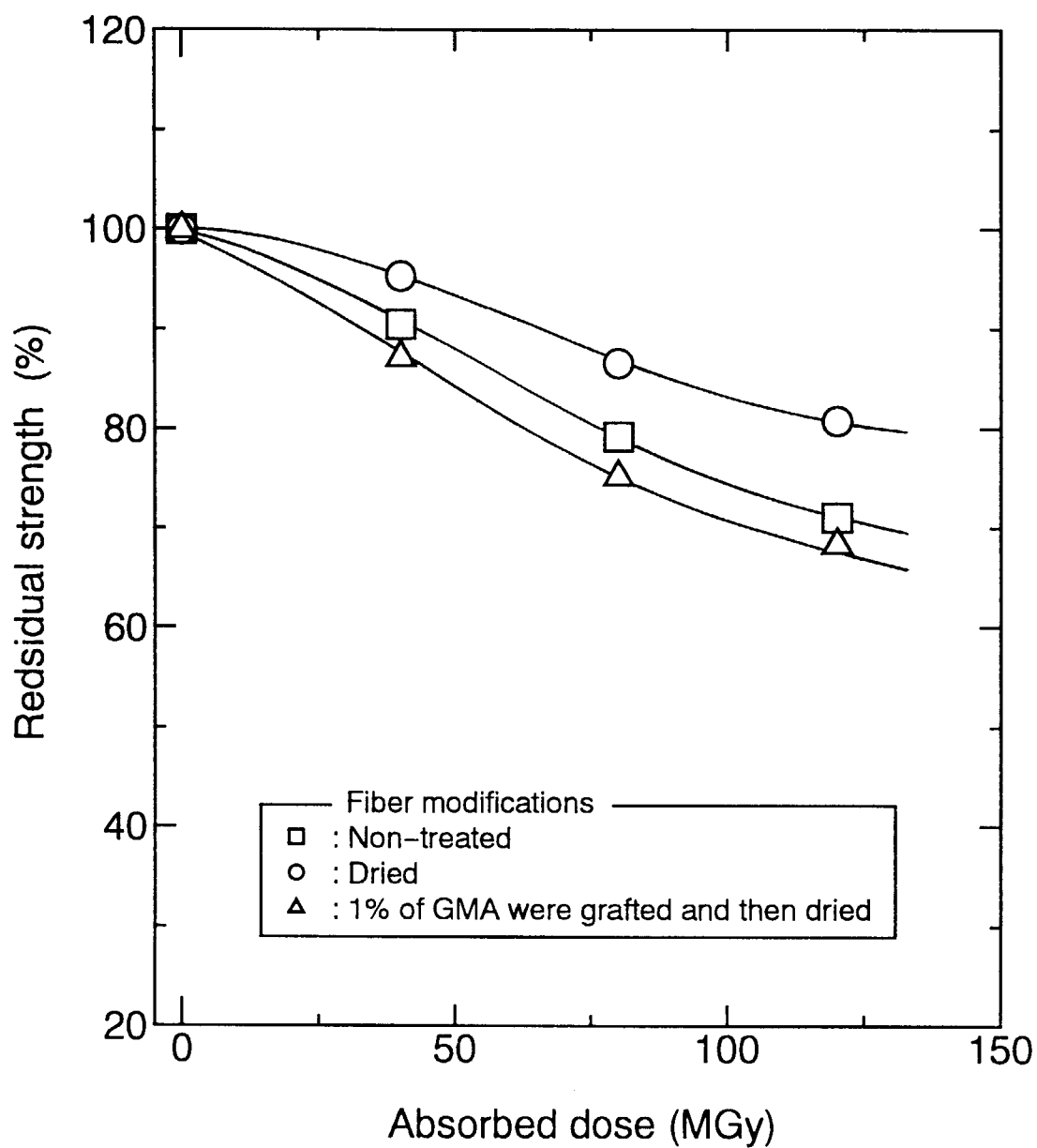


Fig.18 Effects of fiber modification on the tensile strength of ArFRP rods after irradiation.

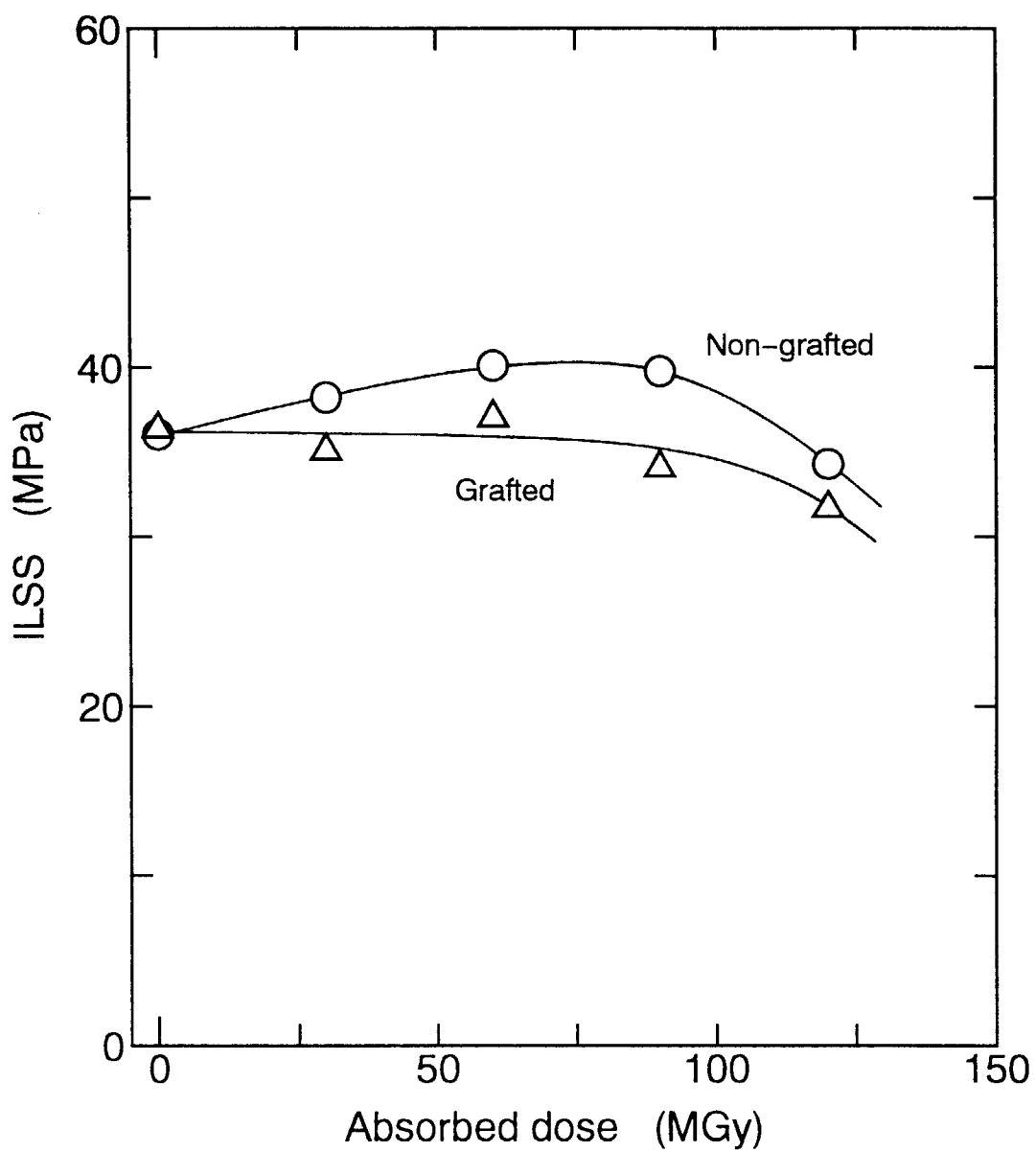


Fig.19 ILSS vs. dose for ArFRP laminated with grafted and non-grafted fiber.

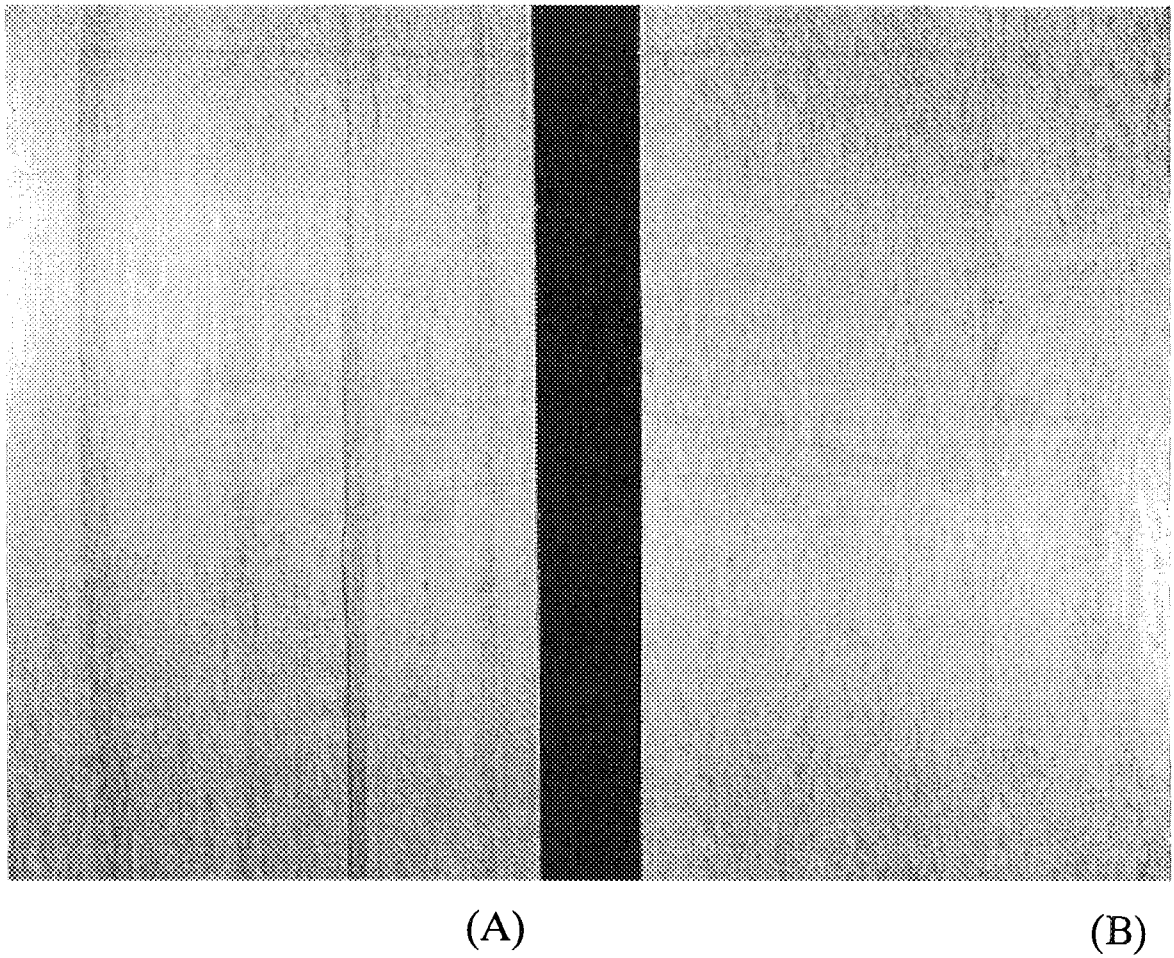


Fig.20 Surface view of unidirectional ArFRP laminates :
(A), non-treated fiber ;(B), grafted fiber.

Table 4 Tensile strength and ILSS of ArFRP by the grafting to fiber.

Fiber reinforcement	Tensile strength (MPa)		ILSS (MPa)	
	Average	Stand. Deviation	Average	Stand. Deviation
Non-treated	1638	83	36	4
Grafted	1716	35	36	1

Grafting : 1% by weight increase with glycidyl methacrylate.

This is a blank page.

国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N·m
工率, 放射	ワット	W	J/s
電気量, 電荷	クーロン	C	A·s
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光度	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分, 時, 日	min, h, d
度, 分, 秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV = 1.60218 × 10⁻¹⁹ J
1 u = 1.66054 × 10⁻²⁷ kg

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バーン	b
バル	bar
ガリ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

1 Å = 0.1 nm = 10⁻¹⁰ m
1 b = 100 fm² = 10⁻²⁸ m²
1 bar = 0.1 MPa = 10⁵ Pa
1 Gal = 1 cm/s² = 10⁻² m/s²
1 Ci = 3.7 × 10¹⁰ Bq
1 R = 2.58 × 10⁻⁴ C/kg
1 rad = 1 cGy = 10⁻² Gy
1 rem = 1 cSv = 10⁻² Sv

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1—5は「国際単位系」第5版, 国際度量衡局 1985年刊行による。ただし, 1 eV および 1 uの値は CODATA の1986年推奨値によった。
- 表4には海里, ノット, アール, ヘクトールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- bar は, JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令では bar, barn および「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

力	N (=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度 1 Pa·s (N·s/m²) = 10 P (ポアズ) (g/(cm·s))
動粘度 1 m²/s = 10⁴ St (ストークス) (cm²/s)

圧	MPa (=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg (Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 ³	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 ⁻⁴	1.35951 × 10 ⁻³	1.31579 × 10 ⁻³	1	1.93368 × 10 ⁻²
	6.89476 × 10 ⁻³	7.03070 × 10 ⁻²	6.80460 × 10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J (=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal (計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778 × 10 ⁻⁷	0.238889	9.47813 × 10 ⁻⁴	0.737562	6.24150 × 10 ¹⁸
	9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	6.12082 × 10 ¹⁹
	3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵	1	8.59999 × 10 ⁵	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	2.24694 × 10 ²⁵
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	2.61272 × 10 ¹⁹
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 ²¹
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	8.46233 × 10 ¹⁸
	1.60218 × 10 ⁻¹⁹	1.63377 × 10 ⁻²⁰	4.45050 × 10 ⁻²⁶	3.82743 × 10 ⁻²⁰	1.51857 × 10 ⁻²²	1.18171 × 10 ⁻¹⁹	1

1 cal = 4.18605 J (計量法)
= 4.184 J (熱化学)
= 4.1855 J (15 °C)
= 4.1868 J (国際蒸気表)
仕事率 1 PS (仏馬力)
= 75 kgf·m/s
= 735.499 W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 ⁻¹¹
	3.7 × 10 ¹⁰	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 ⁻⁴	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

高耐放射線性アラミド繊維強化樹脂によるコンクリート補強材の開発

1. 室温で含浸できるエポキシ樹脂組成物（共同研究）