

平成 31 年 4 月 30 日

公益信託 NEXCO 関係会社高速道路防災対策等に関する支援基金
受託者 三菱UFJ 信託銀行株式会社 宛

研究概要書

研究課題：高速道路のひび割れを検出する方法の開発

研究代表者：東京工業大学物質理工学院 准教授 道信 剛志

共同研究者：土木研究所先端材料資源研究センター 主任研究員 百武 壮

はじめに

インフラ構造物の高齢化が進む中、建設時に想定されていなかった巨大地震や天災などの潜在的な重大事故リスクを低減させるための長寿命化研究のニーズが高まっている。一般的な打音検査や最先端装置を用いた大掛かりな点検技術は高コストになるため、新しい安価な日常的モニタリング技術の開発が求められている。また、それによって効率的かつ安心安全な社会インフラが実現できる。

1. 研究の目的

本研究では、特に高速道路や箱桁橋の安全に焦点を絞り、コンクリートのひび割れを高感度で検出するためのセンサー塗料を開発することを目的とした。安価に大量生産するために、有機高分子材料からなる塗料を選択した。高分子は溶剤に溶かすとインクになるため実用的価値が高い。また、センサー素材として酸素濃度に応答して発光強度が変化する有機色素を塗膜中に少量混合しておく。これにより、塗膜のひび割れ部位に侵入した酸素に応答して消光が起こるため、ひび割れを高感度で検出することができる。この方法は高分子光学酸素センサーの原理を上手に活用しており、酸化セラミックス等の無機材料を用いたセンサーより安価で簡便に作製でき、大量生産にも対応できる^[1]。最終的には、高速道路内壁および箱桁橋内壁に塗布してそれらを定常的に計測する技術として確立する。今回は長期間安定にセンサー機能を発揮できるように、耐水性・耐候性を付与する構成について調査した。また、安価でディスプレイなセンサー塗料の開発も試験した。

2. 耐水性・耐候性の付与

前年度は酸素応答性色素である白金ポルフィリン誘導体(PtTFPP)の最適濃度とマトリックス高分子(PTMSP)中での濃度、および基本的な多層構造の構成を提示した(図1)。その結果、下塗り層にエポキシ樹脂、ガスバリア層にポリビニルアルコールとフッ素樹脂という構成を提案したが、水中での長期安定性に問題が残った。下塗り層とガスバリア層の界面を詳細に調査したところ、微細な隙間から水の侵入があり、水溶性のポリビニルアルコールを溶解していることが確認された。そこで、下塗り層とガスバリア層を両方ともフッ素樹脂に変えたところ、浸水を抑制でき、水中での長期安定性を達成できた(図2)。

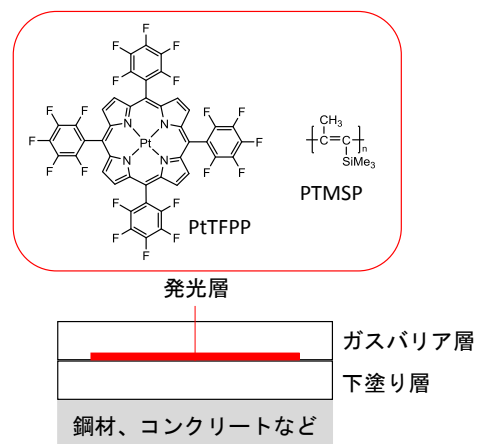


図1 ひび割れ検出塗膜の構成と発光層の成分構造

3. 新しい架橋膜の開発

上記2. において多層化を実現できたポイントは、親水性のポリビニルアルコールを間に挟むことで、ガスバリア層の塗布の際にセンサー層 (PtTFPP および PTMSP) が溶出ししないよう設計した点にある。一方、この設計ではセンサー層以外に3層の高分子の積層が必要になる。コストを抑えるためには積層する高分子の数を減らすことが重要になるため、架橋高分子膜を使用する代替法として挙げられる。PTMSPの主鎖二重結合をジチオール化合物と反応させて架橋する方法を試験したが、全く反応しなかった。そこで、アルキンとアジドの付加環化反応を使用することとした。一部アジド化したポリ塩化ビニルにデヒドロベンゾ[12]アヌレン誘導体を少量添加すると効率よく架橋膜が得られた。デヒドロベンゾ[12]アヌレン中の歪んだ2つのアルキンがアジド基と反応したことを示唆している。架橋高分子の自立膜を機械強度測定したところ、0.5mol%の架橋剤濃度で十分強靱な膜が生成することが分かった。さらに、デヒドロベンゾ[12]アヌレンとアジドの二付加体は蛍光を示した。蛍光寿命測定から架橋の効果を調査したところ、発光サイトが架橋部位にあると単独で熱運動できる場合に比べて蛍光寿命が延びることが明らかになった。すなわち、酸素応答性色素を架橋部位に用いた高分子架橋膜は、優れた酸素センサーになることが期待できる^[2]。

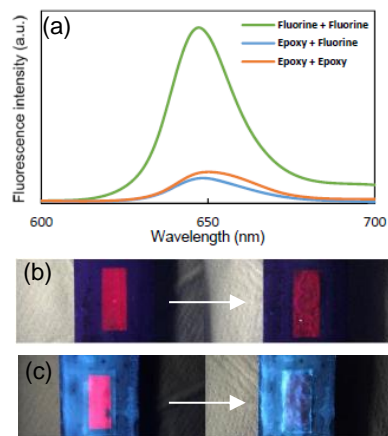


図2 下塗り層とガスバリア層の組合せを変えた際の(a)発光スペクトルおよび水中に1晩浸漬した場合の発光挙動変化 ((b)フッ素樹脂-フッ素樹脂の組合せ(c)エポキシ樹脂-エポキシ樹脂の組合せ)

4. ディスポーザルセンサー塗料

施工現場での作業量を減らすため、簡便なセンサー塗膜の作製法も試した。あらかじめ PtTFPP と PTMSP を塗布した食品ラップを用意し、PVA 水溶液で発光層を密封した後、試験片に貼り付けるという非常に簡単な方法でもひび割れの検出ができることが分かった。

5. まとめ、今研究で得られた成果、今後の課題等

酸素応答性の高分子光学センサーをひび割れ検出塗料に応用するための基礎研究を実施した。センサー色素として白金ポルフィリン誘導体が最も適していることを見出した。また、耐水性・耐候性を付与するためには多層化する必要がある、フッ素樹脂で挟む構造が長期使用に供することができるという予備結果が得られた。また、現状の多層構造から成るセンサー膜を化学の観点から最適化するため、アルキンとアジドの付加環化反応を用いて架橋高分子膜を導入する方法について検討した。その結果、発光色素が架橋部位にある場合、蛍光寿命が延びるため、酸素応答性が向上することが示された。この分子設計は次世代のひび割れ検出塗料に応用できる可能性がある。最後に、ディスポーザルセンサー塗料の可能性を提示した。

参考文献

[1] 百武 壮, 西崎 到, 道信 剛志, *検査技術*, **2015**, *20*, 18.

[2] S. Fukushima, S. Suzuki, N. Takeda, S. Akasaka, S. Hirata, T. Hyakutake, H. Nitta, T. Michinobu, in preparation.