

超高 RC 造煙突の FRP 内筒の耐久性の検討 (その 3)

—ガラス転移点による FRP の化学的変質の予測—

喜 田 大 三 住 野 正 博

Durability of FRP Flue in Super-tall Chimney Made of Reinforced Concrete (Part 3)

—A Forecast about Chemical Change in Quality of FRP Based on Change of
Glass Transition Temperature subjected to Flue Gas about 140°C—

Daizo Kita Masahiro Sumino

Abstract

As a result of tests described in the preceding report, it was judged there is a possibility that FRP (Fiber Reinforced Plastic) flues could be applied as linings for super-tall reinforced concrete chimneys for removal of exhaust flue gas of about 140°C from thermal power plants. However, FRP exposed to high-temperature exhaust flue gas would naturally be subjected to chemical change, and prediction of durability under these conditions was necessitated. In the study of the preceding report, it was recognized that the strength of FRP had declined greatly when carbonization of resins had progressed to a fair extent and it was judged that chemical change was closely related to strength deterioration and, hence, service life of FRP. Thereupon, it was thought to investigate the quality changes of resins through their glass transition temperatures (Tg). As a consequence, it became clear that the chemical changes in qualities of resins could be predicted through changes in Tg, and it would be possible to estimate on the conservative side the durability of FRP from the relation between Tg and strength.

概 要

前報の樹脂選定試験から、FRP (Fiber Reinforced Plastics) は火力発電所の140°C前後の排ガスを通す煙突へも内筒材として適用できる可能性が高いと判明した。ただし、高温排ガスにさらされた FRP は当然のことながら化学的変質を受けるので、実用化するためにはその耐用年数の予測が求められた。

ところで、前報において、樹脂の炭化がかなり進んだ段階で、FRP の強度が大きく低下したことから、樹脂の化学的変質が FRP の強度劣化ひいては耐用年数に密接に関係していると判断した。そこで、その変質を各樹脂に個々のガラス転移点 (Tg) で把握することを考え、前報の供試体及び引続き促進熱劣化試験 (5 年)、煙突内暴露試験 (4 年) を行なった 5 種類の板状 FRP について Tg を測定し、強度との対応を調べた。その結果、排ガス下で樹脂が高分子化した後、分解に至る過程が Tg で明確に把握できた。また、樹脂分解の始まりは、強度が低下する前兆であり、Tg によって強度による場合よりも安全側で FRP の耐用年数を評価できることがわかった。

1. はじめに

軽量、高強度、高耐食性などの優れた特性を持つ FRP (Fiber Reinforced Plastics) について、当社は他社に先がけて二重筒方式・超高 RC 造煙突内筒材への適用に取組み、約10年前に弱酸性結露水を伴う60°C前後の低温排ガスで FRP 製内筒を実用化した。この内筒は現在まで無事故、無補修で供用されており、その優れた耐久性が実証されている。その間、優れた耐久性とともに維持管理の容易さが高く評価され、低温排ガスでの FRP 製内筒は煙突の新設及び改修工事で着実に実績を上げてきている。

また、前報¹⁾の高温排ガス用樹脂選定試験により、適正な樹脂を使用すれば、火力発電所の140°C程度の高温排ガスで FRP 製内筒を適用できる可能性の大きいことが判明している。火力発電所の煙突の耐用は最低30年を要求され、実用化するためには、その耐用年数の予測が求められた。前

報の結果を検討する際に強度試験結果から、その耐用年数の予測を試みたが、試験期間が比較的短く、また強度のバラツキが大きかったこともあって、明確な強度変化の傾向が把握できず、耐用年数の予測までには至らなかった。

その一方では、前報¹⁾において、外観上、樹脂の炭化がかなり進行した段階で強度が大きく低下したことを確認したことから、樹脂の化学的変質と強度劣化が密接に関係していることが予想された。

これらのことから、FRP 樹脂そのものの化学的変質段階を的確に把握できれば、強度変化の把握による場合よりも耐用年数が予測し易くなると考えた。そこで、その変質を判断するため、樹脂のガラス転移点、酸化開始温度、熱膨張係数及び赤外線吸収スペクトルの変化を予備的に検討し、ガラス転移点が指標として最も有力であることが分った。

ここでは、前報¹⁾で強度試験を行なった同じ供試体及びその後も暴露試験を継続していた供試体についてガラス転

移点を測定して試験期間とガラス転移点の変化との対応関係を調べ、また引張り強さとの対応も調べた。そして、ガラス転移点によって、樹脂の変質過程が把握できることが明らかとなり、FRPの耐用年数を予測する上で有用な知見が得られたので報告する。

2. 供試体と実験方法

2.1 供試体

(1) 樹脂の種類 FRP用樹脂として、ビニルエステル樹脂のノボラック系2種類(NV₁, NV₂)、ビスフェノール系2種類(EV₁, EV₂)及び不飽和ポリエステル樹脂1種類(P)の5種類を供した。このうちNV₂は変性ノボラック系、EV₂は難燃型である。

(2) 促進熱劣化処理条件 ①200°C一定加熱3箇月, ②140°C一定加熱5年, ③煙突内暴露4年。この煙突内暴露は某火力発電所の180m超高煙突で行なった。その排ガス条件は、pHがほぼ中性、温度は120°C、結露水は生じていない。なお、一部の供試体は前報¹⁾のものをそのまま流用した。

2.2 実験方法

(1) 引張り強さの測定 JIS K6911の方法で測定した。結果はブランク(加熱なしの供試体)を基準とした強度保持率(%)の平均値(n=3)で示した。なお、一部は前報¹⁾のデータを流用した。

(2) ガラス転移点の測定 熱機械分析装置(メトラー社製TA-3000, TMA-40)を用い、窒素雰囲気中で常法によってFRP樹脂の熱膨張曲線を求め、その変曲点からTgを求めた。その際の精度は0.2°Cであり、また測定条件は次のようである。

昇温速度: 10°C/min, 窒素ガス流量: 40 ml/min
荷重: 2.04 gf, 測定温度範囲: 50~220°C

3. 結果

3.1 FRPの化学的変質とガラス転移点の変化

3.1.1 高分子物質とガラス転移点 ガラスは非晶質の固体物質で、熔融によって得られたものを言う。多くの液体は冷却すると一定温度で凝固して原子が規則正しく配列した結晶構造をとるが、ある種の液体では冷却すると結晶化せずに、原子配列が不規則なまま凝固する状態がみられる。この状態をガラス状態と言う。ガラス状態を作る物質は多種類に及ぶ。有機高分子材料も常温で多くはガラス状態にあり、ポリスチレン、ポリエチレンなどのほか、今回対象とするビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂も常温でガラス状態になる²⁾。

高分子物質を加熱した場合に、ガラス状の硬くてもろい状態からゴム状の曲げても折れない状態に変わる現象をガラス転移と言い、この転移の起こる温度をガラス転移点(glass transition temperature, 以下Tg)と言う。この温度より低温では硬さが増すがもろくなるので、ぜい化点とも言う。この転移点は、十分に分子量の大きい高分子物質では特有の温度であり、またガラス転移に伴って体積、比熱、熱伝導率、弾性率、屈折率、誘電率などの種々の性質が急激に変化する²⁾。

質が急激に変化する²⁾。

図-1は鎖状高分子(点線)、橋かけ高分子(実線)の弾性率の温度変化を模型的に示している。温度が低いと分子鎖間が狭く、分子間力が大きくなるため、メチル基の回転とか側鎖にある基のわずかな回転運動しか許されないので、弾性率は高く、温度上昇につれてわずかに下がるにすぎない。温度が高くなると、主鎖の回転運動、分子鎖の巻き込みなどが起こり、比較的狭い範囲で弾性率が数桁に及ぶ急激な減少を示し、ガラス状態からゴム状態への転移を起こす。更に温度が上がると分子鎖間に滑りが起こり、鎖状高分子では流動状態になる³⁾。

また、一般にTgは、高分子の分子運動を妨害するような大きな側鎖を主鎖に付けたり、高分子鎖間を化学的に架橋する割合を増やし、網状化することによって高くなる⁴⁾。このことは、高分子物質がある環境下に暴露された場合に架橋反応が起こって高分子化したり、あるいは分子の切断が起こって低分子化すると、Tgが変化することを示唆している。実際、エポキシ樹脂では硬化後も反応の進行によってTgが高くなる例を確認している⁵⁾。

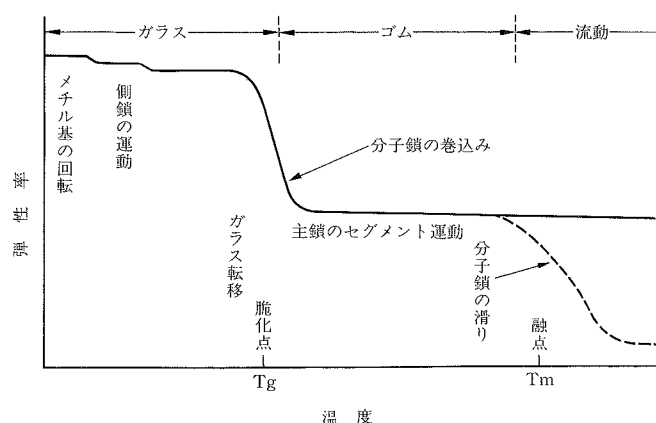


図-1 鎖状(点線)、橋かけ(実線)高分子の弾性率と温度との関係³⁾

3.1.2 FRP樹脂のTgの変化 図-2にFRPを200°Cで加熱した際のTgの経時変化を示す。この温度は火力発電所において、排煙脱硫装置の故障時に一時的に出る排ガスの上限温度を想定している。

同図において、Tgはいずれも時間経過とともに高くなり、ある時点で最高値(以下、Tg・maxと言う)に達したのち下降に転じる傾向を示している。その際のTg・max、初期TgとTg・maxとの差、Tg・maxに達するまでの時間およびTg・maxに達した後の下がり方には、FRPの種類によってかなりの違いが生じている。これは樹脂特性の違いが現われているためと思われる。

3.1.3 TgからみたFRP樹脂の変質現象 一般に高分子の熱分解は通常4種類のパターンに大別できる⁶⁾。

パターン1 ポリマー鎖が任意の位置で切断され、分解初期には分子量が急激に低下する。こうした切断が十分に進行すると、切断鎖は気化する形で失われてゆく。

パターン2 主鎖がどこか1箇所で切断されて活性点ができることによって、ジッパー的にモノマーが次々には

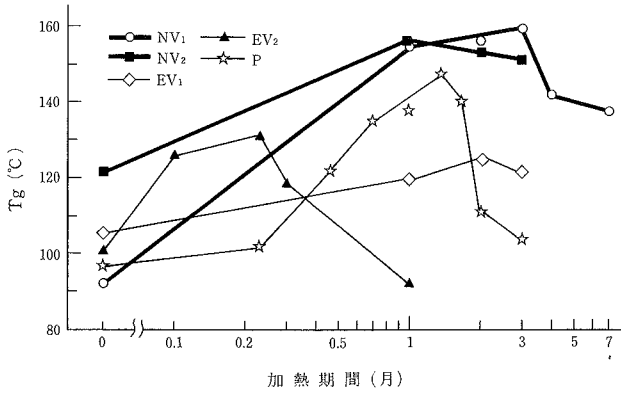


図-2 200°C一定加熱試験時の Tg の経時変化

ずれてゆくものである。

パターン3 架橋, ポリエチレンの生成, 環化, 芳香化などの種々の反応が進行し, ポリマーが更に高分子化し, 不溶不融化する。

パターン4 側鎖がまず反応するもので, その反応は側鎖の種類によってさまざまである。

高分子の熱分解は, これらパターンの1つのみで例外的に進行することもあるが, 多くの場合にはこれらが複合して進行する。

これらパターンを念頭において, 図-2をみると, 供試FRPの場合, Tgが最高値(Tg・max)に達するまでは架橋反応によるFRP樹脂の高分子化が優勢であり, Tg・maxに達した後は分子鎖の切断による低分子化が起きていると考えられる。

この高分子化と低分子化の現象は図-3に例示するように, 熱天秤(メトラー社製 TA-3000, TGA-50)を用いて測定した促進熱劣化試験前後の供試体 NV₁ 及び P の重量減少量と温度との関係に認められる。

同図の重量減少率は加熱無し及び促進熱劣化試験を行な

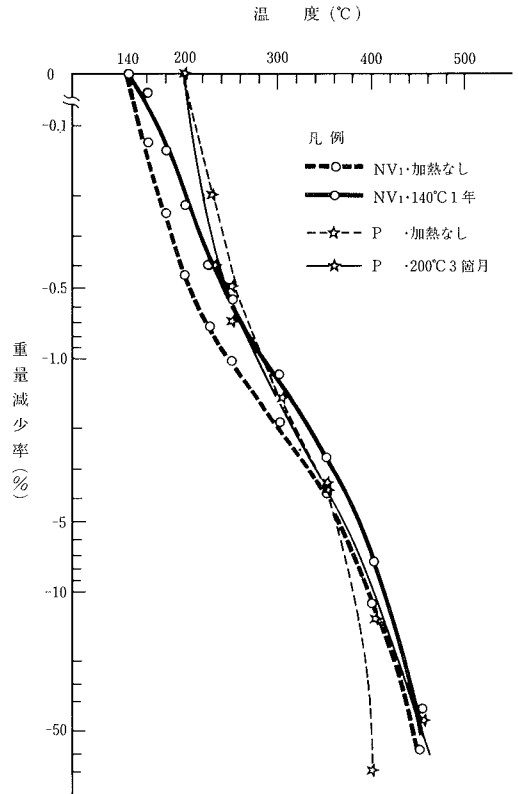


図-3 重量減少量と温度との関係

った供試体において, 140°C及び200°C時点を基準として示している。

Pをみると, 重量減少率は340°C前後の時を境として, それ以前の温度では200°C加熱後の供試体のほうが加熱無しのものよりも大きく, それ以後の温度では逆に後者のほうが前者よりも大きい。また, 同じ重量減少を示す時の温度は約340°Cよりも低い温度領域では, 200°C加熱後のほうが加熱無しのものよりも低い温度であり, 340°Cよりも高い温度

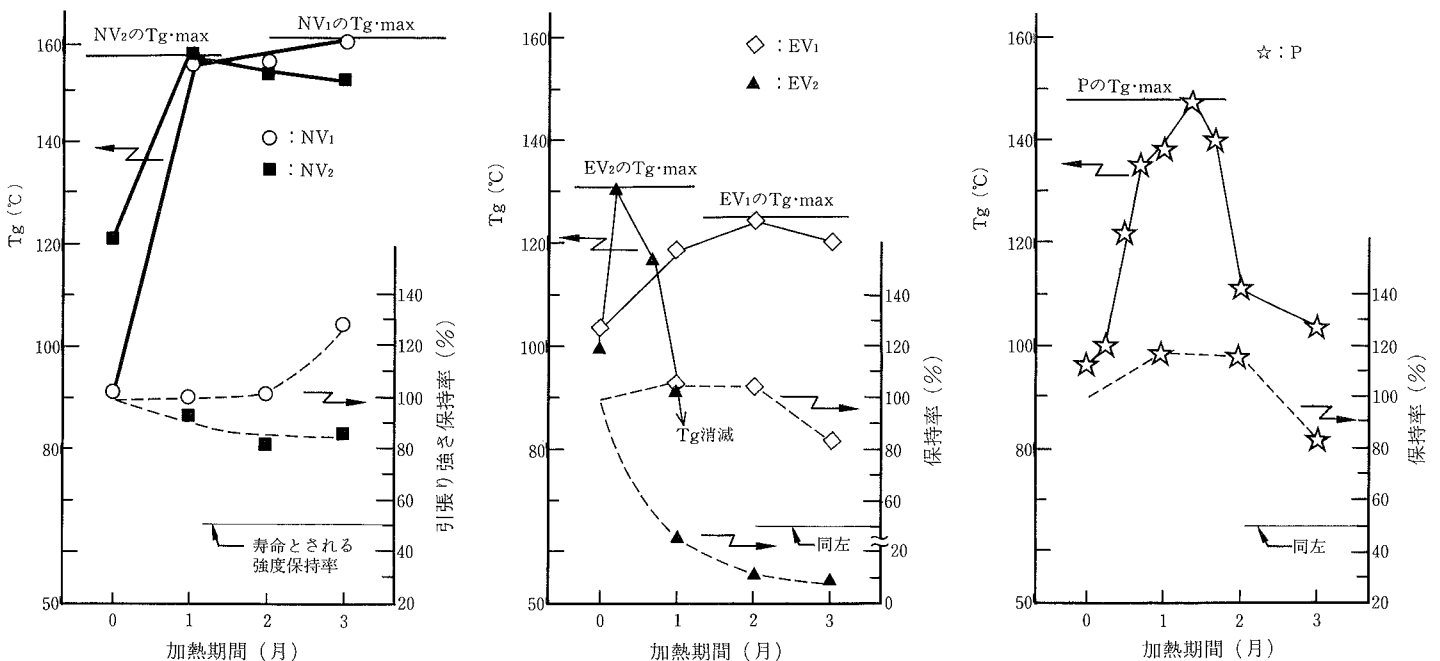
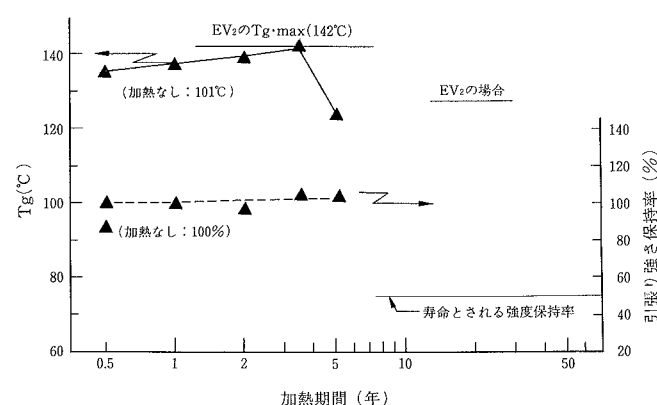
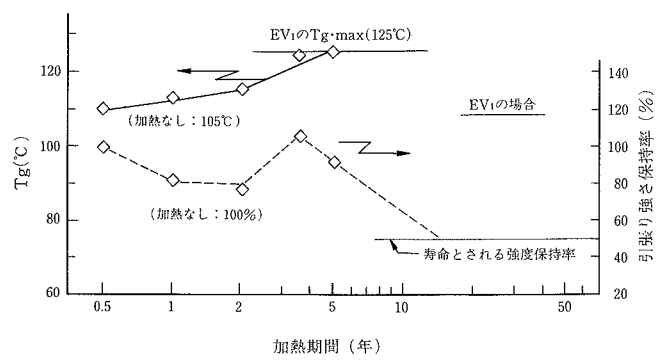
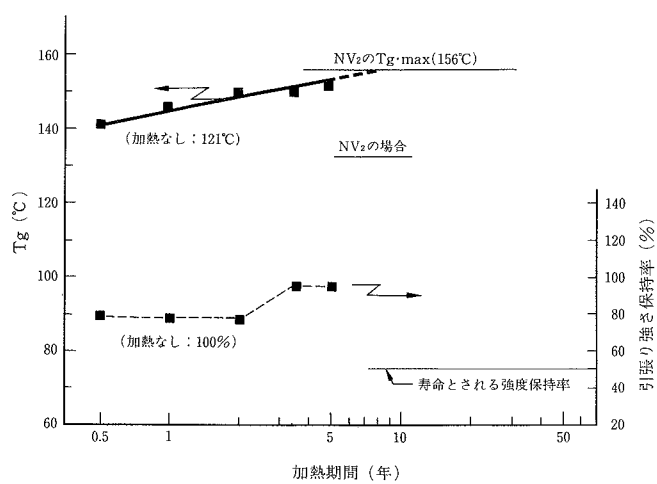
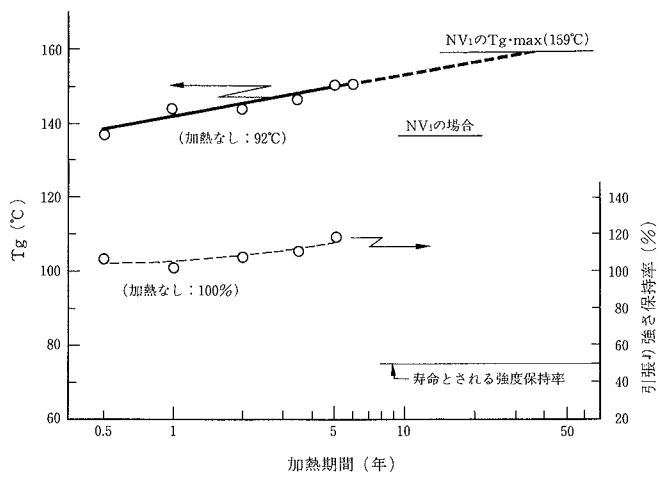


図-4 200°C一定加熱試験時の Tg と強度の経時変化



領域では前者で後者よりも高い温度を示している。このことは、加熱後の供試体中には加熱無しのものに比べて、低分子及び高分子の成分が多く存在していることを示している。

NV₁では140°C加熱後の供試体のほうが常に加熱無しの供試体よりも小さな重量減少率を示しており、加熱によって高分子化した成分が多くなったことを示している。

200°C 3箇月後のPは、図-2に示したようにTg・maxに達してから2箇月後の状態であり、140°Cで1年加熱後のNV₁は後述するように、Tg・maxに達するかなり前の段階にある。

これらのことから、Tgが最高値に達した時はそれまで優勢であった樹脂の高分子化から分解に移行し始める変曲点と考えられる。この変曲点となるTg・maxは図-2から、NV₁で159°C、NV₂で156°C、EV₁で125°C、Pで148°C及びEV₂で131°Cと判断される。

3.2 促進熱劣化試験による樹脂変質予測

図-4、図-5にそれぞれ200°C一定加熱試験時と140°C一定加熱試験時のTgの経時変化を示す。両図には前報¹⁾から強度の低下が比較のみられる引張り強さを引用し、保持率の平均値(n=3)で併記している。

(1) 200°C一定加熱試験による変質予測 図-4において、Tg・maxに達するまでの時間はFRPの種類でかなり異なり、中でも特にEV₂が他のものに比べ7日という特別短い時間であることに注目される。これは前報で述べたように、EV₂の難燃化のために化学結合している塩素が200°Cという高温下で離脱し、試験開始後の早い時期から激しく発泡し始めた現象とよく対応している。

また、Tg・maxに達した時は前述のように樹脂の高分子化から分解に移行し始める時と考えられるので、200°Cの温度下では樹脂分解がNV₁で3箇月、NV₂で1箇月、EV₁で2箇月、EV₂で7日、Pで約1箇半月で始まると判断される。

次に強度変化との対応をみると、NV₁ではTg・maxに達する3箇月後までは強度劣化はまだ始まっていない。EV₂ではTg・maxを過ぎた時点では強度は大きく低下し、試験開始1箇月後にはFRPの寿命に達したとされる強度保持率の50%を下回るようになる。NV₂、EV₂及びPではTg・maxに達した頃から概ね強度が低下し始め、EV₁及びPでそれ以後も引き続き低下する傾向にあるが、3箇月後

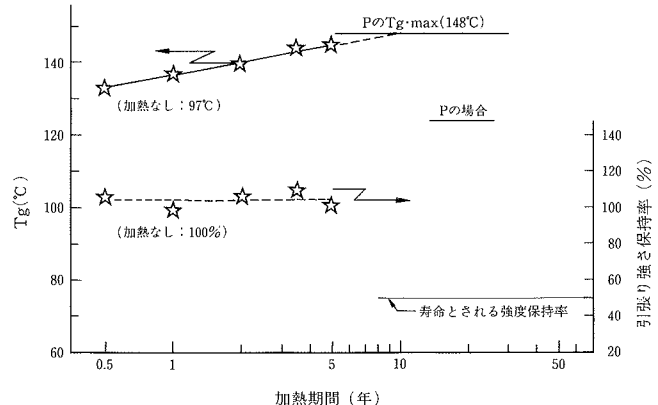


図-5 140°C一定加熱試験時のTgと強度の経時変化

においても寿命に達したとされる強度保持率をまだかなり上回っている。

これらのことは、EV₂に典型的にみられるように、強度が大きく低下するようになるのはTgによって樹脂が分解し始めたと判断される時期よりもかなり遅れ、樹脂分解がかなり進んだ段階であることを示唆している。したがって、樹脂分解の始まりは強度低下の前兆現象と理解すれば良いと判断される。

(2) 140°C一定加熱試験による変質予測 図-5において、Tgと加熱期間との関係は、加熱期間を対数として、いずれも右上がりの直線関係にある。そして、EV₁、EV₂を除き、Tgはいずれも試験期間内でTg・maxに達することなく、時間経過とともに継続的に高くなっている。

EV₂のTgは前述の200°C加熱時のTg・max(131°C)に達した後も引き続き上昇し、4年経過後に下降に転じている。この現象は、化学結合している塩素の離脱状況が温度によって大きく異なるために生じたと考えられる。200°Cにおいては発泡現象を認めたように、塩素は爆発的に急激に離脱し、樹脂は低分子化したと考えられる。140°Cにおいては発泡を認めなかったことから、塩素の離脱が緩やかに起こり、その結果として塩素離脱箇所が不安定となり、安定化するために何らかの架橋反応が進行した後、分解による低分子化へ進んだと推察される。したがって、140°C程度までの温度環境下においては、EV₂の樹脂分解が始まると考えられるTg・maxは142°Cとするほうが妥当と考えられ、今後はこの値を採用する。

次に同図から、Tg・maxに達するまでの時間すなわち樹脂が分解し始める時期を推定すると、NV₁は試験開始後約35年、NV₂は約8年、EV₁は約5年、EV₂は約4年、Pは10年を要すると推定され、前述の200°C加熱時に比べ非常に長期間であり、環境温度によって樹脂変質の速さが著しく異なることを示している。また、樹脂の耐熱性の違いが非常に明確に認められる。

引張り強さとの対応をみると、EV₁ではTg・maxに達した時から強度が低下し始めることを予測させる傾向にあり、前述の200°C加熱試験時と同様である。その強度保持率から推定されるEV₁の耐用年数は約15年であり、Tgから推定される樹脂分解の始まるまでの期間の約3倍を示している。そのほかの供試体では、試験期間中に一時的な増減はあるけれども強度が低下することを予測させる傾向はまだ認められない。その際、EV₂は試験期間中、ほぼ初期の強度を保持しているけれども、3年半でTg・maxに達していること及び前述の200°C加熱試験の結果から、今後、強度は大きく低下するものと推察される。

このように、各樹脂のTg・maxを事前に把握しておけば、140°Cの温度下における数年間の試験から、FRPの樹脂が変質し分解し始める時期をTgの変化から容易に推定できるのに対し、強度変化からFRPの寿命に達したとされる強度保持率50%に至るまでの時間の予測は数年間の試験ではかなり困難である。

3.3 煙突排ガス環境下でのTgの変化と樹脂変質予測

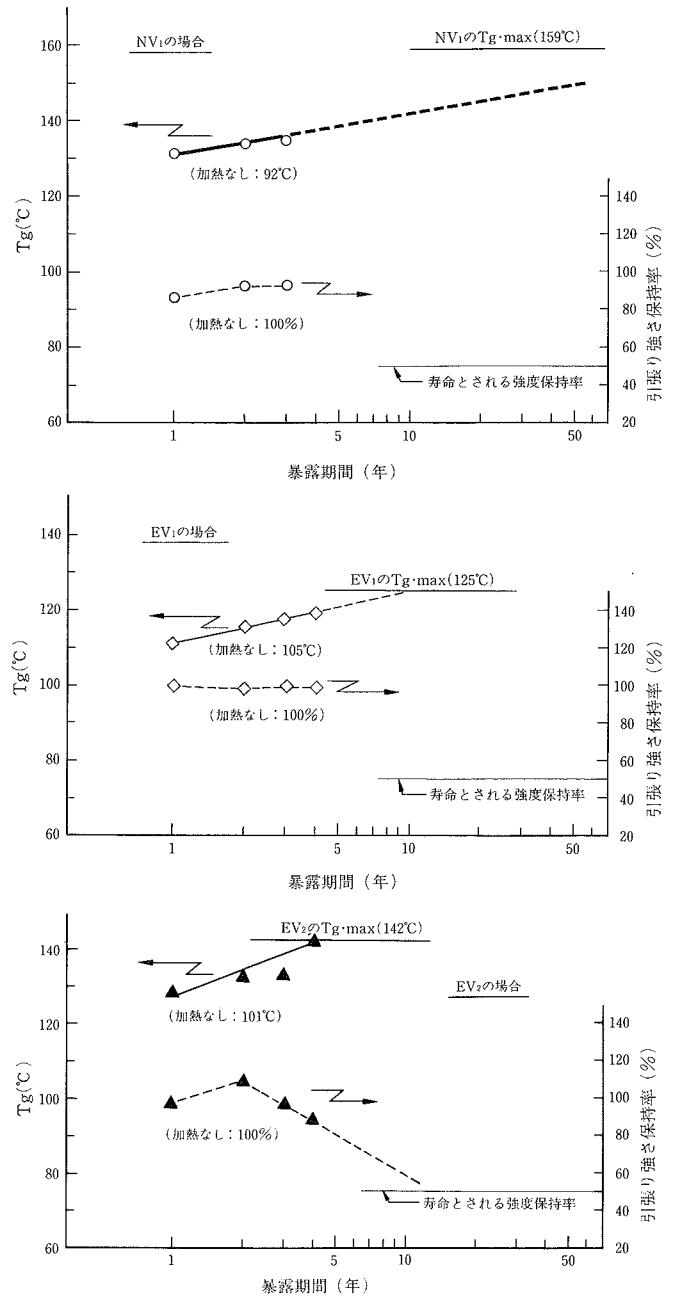


図-6 煙突内暴露試験時のTgと強度の経時変化

図-6に某火力発電所の超高煙突内(排ガス温度約120°C)に4年間暴露した供試体のTgと引張り強さの経時変化を示す。

同図において、NV₁及びEV₁のTgは試験期間内でTg・maxに達することなく継続的に上昇し、一方EV₂では試験開始4年後にTg・maxに達しており、やはりTg・maxに達するまでの速さが樹脂によってかなり異なっている。

図上からTg・maxに達する年数すなわち排ガス環境下でFRP樹脂の分解が始まる年数はNV₁で50年以上、EV₁で10年、EV₂で4年と推定される。この年数は、前述の140°C一定加熱試験時よりも長くなっており、排ガス温度が加熱試験時よりも20°C低かったことがTgの違いとして明瞭にみえる。

次に強度変化をみると、 NV_1 及び EV_1 の引張り強さは試験開始4年後までほとんど低下しておらず、しかもほぼ横ばい傾向にあり、寿命とされる強度保持率まで低下するにはかなりの長年月を要すると推察される。 EV_2 のそれは試験開始3年後から明瞭に低下傾向を示し、寿命とされる強度保持率には13年前後で達すると推察される。 EV_2 が早期に強度低下し始める現象は、 NV_1 及び EV_1 に比べ大幅に短い期間で $Tg \cdot \max$ に達する現象と一致している。

また、 EV_2 で強度が、加熱前の場合よりも低くなり始める時期は $Tg \cdot \max$ に達する時期とほぼ同じであり、前述の 140°C 加熱試験時の場合よりも早くなる傾向にある。

このように、実際の煙突の排ガス環境下においても、 Tg が早期に最高値に達する FRP は、その強度も早期に低下し始めることが明らかである。また、 NV_1 及び EV_1 で典型的にみられるように、実際の排ガス下での数年間の暴露による強度変化からは寿命とされる年数を推定できない場合でも、 Tg の変化からは樹脂の分解が始まる時期が容易に予測できる。

4. 考察

4.1 FRP の変質予測への Tg の適用性

前述の促進熱劣化試験及び煙突内暴露試験で明らかになったことは次のようである。

① FRP の樹脂が高分子化した後に低分子へ移行する様子は Tg が上昇し、 $Tg \cdot \max$ に達した後に低下していく現象として把握できる。その $Tg \cdot \max$ に至るまでの変化は、ほぼ一定の加熱温度条件下において、加熱期間を対数とする右上がりの直線関係を示す。

② $Tg \cdot \max$ に達した時は、FRP 樹脂の分解が始まる時期と判断され、また $Tg \cdot \max$ を過ぎてからも加熱が継続されると、次第に強度が低下するようになる。

③ この $Tg \cdot \max$ を事前に把握しておけば、ある環境条件下での数年間の暴露によって、樹脂が劣化して分解始めるまでの時期、言い換えれば樹脂の寿命が予測できる。但し、 $Tg \cdot \max$ に達した時点では、ただちに強度が FRP の耐用年数とされる段階まで下がるわけではないので、 $Tg \cdot \max$ による樹脂の寿命予測はかなり安全側からみた FRP の耐用年数を予測することになると考えられる。

このように、加熱期間と Tg の変化から $Tg \cdot \max$ を事前に把握しておくことによって、FRP の変質ひいてはかなり安全側での FRP の耐用年数の評価は可能であると判断される。

4.2 樹脂の耐熱性判定への Tg の適用性

促進熱劣化試験と煙突内暴露試験の結果をみると、 200°C 一定加熱試験で $Tg \cdot \max$ が高いほど、初期 Tg と $Tg \cdot \max$ の差が大きいほど、また $Tg \cdot \max$ に至るまでの時間が長いほど、樹脂は耐熱性に優れ、高温環境下で劣化しにくいと判断される。これによれば、 NV_1 が供試試料の中で最も耐熱性に優れていると判断され、前報で総合判定した結果と一致している。したがって、 Tg の測定は樹脂の耐熱性の比較と耐熱性樹脂を選定するための有効な手法になると考えられる。

5. まとめ

前報¹⁾から、適正な樹脂を使用すれば、火力発電所の 140°C 前後の高温排ガス下で FRP 製内筒を適用できる可能性が大きいことが判明している。その一方では、火力発電所の煙突の耐用は最低30年を要求され、実用化にあたってはその耐用年数の予測が求められた。前報の結果の検討の際、強度変化からその予測を試みたが、強度のバラツキが大きく、試験期間も比較的短かったこともあって、耐用年数の予測まで至らなかった。また、外観上、樹脂が明らかに炭化し始めていると思われる供試体でも強度低下は小さく、更に樹脂の炭化が進行した段階で強度が大きく低下することを確認した。

このことから、FRP 樹脂そのものの化学的変質を的確に把握できれば、強度変化との対応で耐用年数が予測し易くなると考えた。

本報では、前報で強度試験を行なった同じ供試体及び引き続き促進熱劣化試験と煙突内暴露試験を行なった供試体について Tg (ガラス転移点) を経時測定し、強度変化との対応から、FRP 樹脂の化学的変質判定指標としての Tg の有効性と樹脂の変質予測ひいては FRP の耐用年数の予測の可能性を検討した。

その結果、樹脂の熱劣化過程と Tg の変化が対応していることが分かり、 Tg が最高値 ($Tg \cdot \max$) に至るまでの間は樹脂が高分子化し、 $Tg \cdot \max$ に達した後は樹脂は分解して低分子化し始めることが判明した。そして、この $Tg \cdot \max$ に至るまでの期間が一応、樹脂の寿命と考えられた。

また、 $Tg \cdot \max$ を過ぎてからも加熱を続けると、強度は次第に低下するようになるけれども、ただちに FRP の耐用年数とされる段階まで低下するわけではないので、 Tg による樹脂の寿命予測は、かなり安全側で FRP の耐用年数を予測することになると判断された。

このように $Tg \cdot \max$ を事前に把握し、また樹脂分解の始まりは強度低下の前兆と理解することによって、かなり安全側での FRP の耐用年数を評価することが可能であることが判明した。そのほか、 Tg によって、樹脂の耐熱性は強度測定による場合よりも明確に判定できることが分った。

参考文献

- 1) 喜田, 住野: 超高 RC 造煙突の FRP 内筒の耐久性の検討 (その2), 大林組技術研究所報, No. 38, p. 92~96, (1989)
- 2) 化学大辞典編集委員会: 化学大辞典2, 共立出版, p. 516~524, (1963)
- 3) 灰佐: 高分子(現代物理化学講座13), 東京化学同人, p. 276~277, (1967)
- 4) 灰佐: 高分子(現代物理化学講座13), 東京化学同人, p. 223, (1967)
- 5) 新保: エポキシ樹脂の物性とその基礎(I), 工業材料, Vol. 33, No. 1, p. 149, (1985)
- 6) 高分子物性研究会: 高分子劣化・崩壊と安定化技術資料集, 経営開発センター, p. 3, (1981)