

繊維補強無機ポリマーの基礎的検討

大市 貴志, 細川 真明, 瀬野修一郎, 吉田 昌充

Fundamental Study on Fiber-Reinforced Inorganic Polymers

Takashi OICHI, Masaaki HOSOKAWA, Shuichiro SENO, Masamitsu YOSHIDA

キーワード：無機ポリマー, 繊維補強, 曲げ特性, ひずみ

1. はじめに

熱硬化性樹脂は、材料配合や成型加工の多様性、優れた機械的特性などから樹脂系建築材料として様々な製品に利用されている。しかし、建築材料分野では火災安全上に問題があれば、他の性質が優れていても使用される用途が限定されるため、樹脂系建築材料の用途を拡大するには不燃化が求められている。

近年、メタカオリン等の非晶質アルミノシリケート材料と、水ガラス等のアルカリシリカ溶液の縮重合反応による無機ポリマー（ジオポリマーとも称される）が注目されている¹⁻⁴⁾。この材料は、硬化前は高粘性の液体状であるとともに、加熱すると縮重合反応により硬化することから、フェノール樹脂やエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂の代替材料としての可能性が考えられる。また、無機ポリマーの原料には可燃性材料が使われていないため不燃であることから、熱硬化性樹脂を無機ポリマーで代替した新しい不燃建築材料の可能性が期待される。

一方で、無機ポリマーの反応は水存在下で進行し、水の一部は無機ポリマー中に残存して空隙を形成するため、無機ポリマーが多孔質となり脆性的な破壊を生じてしまい、建築材料として利用するためにはその改良が求められる。同じように脆性破壊するセメント系材料は繊維材料で補強することにより、強度、ひずみ、靱性等が大きく改善されるが、補強材として用いる繊維の種類、繊維長など取り得る範囲は非常に広く、適切な材料選定が必要である⁵⁾。

本報告では、建築材料への無機ポリマーの適用を図るため、各種繊維材料を添加した無機ポリマーの機械的特性を測定し、繊維材料による無機ポリマーへの脆性改善効果を検証した。

2. 実験方法

2.1 使用材料と配合

試験に供した無機ポリマーの原料および配合条件を表1に示す。配合はメタカオリンを100とする重量比で示した。補強用の繊維材料は、材質や繊維長など多様な種類の繊維を用い、表2に示す。硬化前の無機ポリマーは強アルカリ性のため、無機繊維には耐アルカリガラス繊維およびバサルト繊維を用いた。合成繊維としては、繊維材料が親水的であるか疎水的であるかにより補強効果が異なると考えられるため、親水的なビニロン繊維およびナイロン繊維と疎水的なポリプロピレン繊維を用いた。また、天然繊維としてセルロース繊維を用いた。各種繊維材料は、重量比で無機ポリマーに対し0～10%の範囲で添加した。

表1 無機ポリマーの配合条件

材料名	種類	重量比
メタカオリン	PoleStar MK450	100.0
けい酸ナトリウム	JIS 3号 水ガラス	139.6
アルカリ水溶液	48% NaOH水溶液	23.6
シリカヒューム		16.6
水酸化カルシウム		6.5

2.2 無機ポリマー供試体の成型

アルカリシリカ溶液は、けい酸ナトリウムとアルカリ水溶液（48%NaOHaq）を混合後、安定化のため室温にて1週間以上放置して用いた。アルミノシリケート材料であるメタカオリン、シリカヒュームおよび水酸化カルシウムは、プラスチック製容器に入れ、ミックスローターで十分に攪拌混合し

事業名：経常研究

課題名：繊維複合化無機ポリマーに関する研究（R3～4年度）

表2 実験に使用した補強繊維

種類	品名	メーカー	繊維長 (mm)	繊維径 (μm)	
無機繊維	耐アルカリガラス繊維	ACS13H-103	13		
	バサルト繊維	チョップドストランド	9		
合成繊維	ポリプロピレン繊維	TSファイバープラスタ	6,9,12		
	ナイロン繊維	タフバインダー	5,10,15		
	ビニロン繊維	クラテックRF400	(株)クラレ	30	660
		パワロンREC15		12	40
パワロンRF400.		6		27	
天然繊維	セルロース繊維	KCフロックW-50GK	日本製紙(株)		
		針葉樹晒クラフトパルプ	日本紙パルプ商事(株)		
		バージンパルプ	(株)ティーディーアイ	1	

た。これに調整したアルカリシリカ溶液および所定量の繊維材料を加え、高速攪拌脱泡機(マゼルスター KK-250S・倉敷紡績(株))を用いて3分間攪拌混合した。

攪拌混合した材料を厚さ3mm、長さ200mm、幅30mmのゴム製型枠内にゴム製ローラで均しながら充填し、型枠の上下面をプラスチックフィルムで覆い密閉状態とした。80℃の強制循環式恒温器内で48h加熱して硬化させたのち、室温にて1週間養生した。脱型した成形体側面のバリを耐水ペーパー#240で研磨したのち、恒温恒湿室内(23±2℃, 50±10%RH)で1週間以上放置して状態調節を行い、曲げ試験の供試体とした。

2.3 曲げ試験

機械的特性の評価として、JIS K 7171に準拠して万能材料試験機(オートグラフAG-100kNXplus・(株)島津製作所製)を使用して3点曲げ試験を行い、曲げ応力と曲げ弾性率を測定した。また、試験機のクロスヘッド移動量から算出した曲げひずみと曲げ応力の関係を曲げ応力-ひずみ線図として記録した。曲げ試験は標準雰囲気(23±2℃, 50±10%RH)で行い、試験速度は2mm/minとした。

3. 結果と考察

3.1 無機ポリマーの特性

図1に繊維を添加していない無機ポリマーの代表的な曲げ応力-ひずみ線図を示す。応力-ひずみ曲線は、荷重開始から破壊に至るまではほぼ線形性を保ち、最大応力に達した後は急激に応力が低下し、供試体は完全に二つに分断された。分断された供試体の破断面は滑らかであり、他にひび割れ等は見られず、最初に発生した亀裂が急激に進展し、供試体の破壊に至ったと思われる。曲げ破壊時の応力は10MPa、曲げ破壊時ひずみは0.13%であり、ほぼ変形せず脆性的な破壊を示す材料であった。

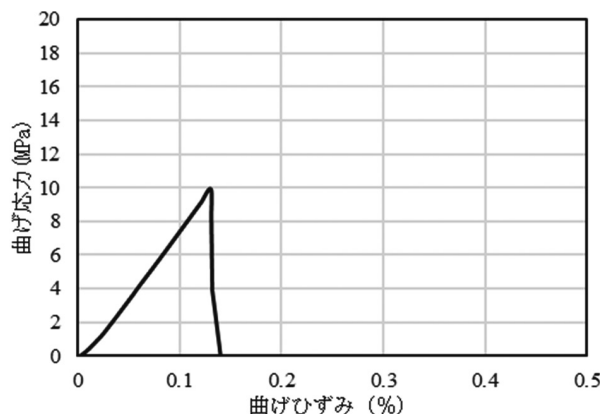


図1 無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図

3.2 無機繊維の添加効果

図2に耐アルカリ性ガラス繊維を添加した無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図を示す。図中では、ガラス繊維の添加量を変えた供試体の結果をそれぞれ異なる線で示している。応力-ひずみ曲線は、荷重開始から破壊近傍まで線形性を保っていた。ガラス繊維の添加量が増加するとグラフの最大点から得られる曲げ破壊時応力が向上するとともに、グラフの傾きから得られる曲げ弾性率も向上した。破壊時の応力は、基材の無機ポリマーと比較して繊維添加量5%で約1.3倍、10%で約1.5倍まで増加した。また、破壊時の曲げひずみも増

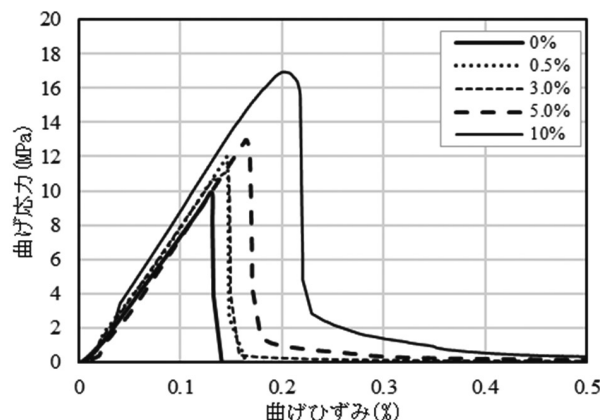


図2 耐アルカリ性ガラス繊維を添加した無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図

加していることから、基材である無機ポリマーの初期ひび割れを繊維が架橋して応力負担することにより、破壊に至らず応力が向上したと思われ、繊維の補強効果が認められた。一方で、最大応力後は、急激に応力が低下するとともに、試験片が分断されるなど少ないひずみで急激な破壊が起きていた。分断された供試体の破面には、引き抜かれたガラス繊維が見られるとともに、破断したガラス繊維も確認され、繊維の破断により急激な破壊に至ったと思われる。

図3にバサルト繊維を添加した無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図を示す。ガラス繊維添加と同様に、応力-ひずみ曲線は、荷重開始から破壊近傍まで線形性を保ち、繊維添加量が増加するとグラフの最大点から得られる曲げ破壊時応力が向上するとともに、グラフの傾きから得られる曲げ弾性率も向上した。その効果はガラス繊維よりも高く、曲げ破壊時応力は繊維添加量5%で約1.4倍、10%で約1.8倍となった。また、ガラス繊維と同様に最大応力後は急激に応力が低下し、試験片が分断された。分断された供試体の破断面には、破断した繊維が見られることから、繊維破断による急激な破壊が起きたと思われる。これらのことから、無機繊維の添加は曲げ応力に対する補強効果は認められるが、少ないひずみで発生する急激な破壊を防ぐことは難しいことが示された。

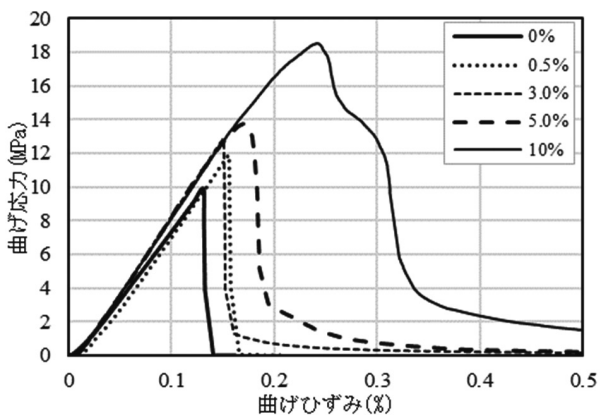


図3 バサルト繊維を添加した無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図

3.3 合成繊維の添加効果

図4にポリプロピレン繊維を添加した無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図を示す。この時のポリプロピレン繊維の繊維長は9mmとした。なお、(a)と(b)は横軸の値のみを変更した同一の測定データである。

(a)より、荷重開始からの線形弾性挙動後、基材の初期ひび割れによる最初の応力低下が見られた。その時の応力は、繊維添加量が多くなるほど小さくなり、繊維添加量3%で8MPa、5%で6.5MPaであった。なお、繊維添加量10%では、供試体を作製することができなかった。

ポリプロピレン繊維は基材との接着が弱く、初期ひび割れに対する補強効果は見られず、繊維を多く添加すると繊維が

基材の欠陥となり、初期ひび割れ時の応力が低下したと思われる。一方で、初期ひび割れ後も一定応力で曲げひずみが増加し、供試体の破断を防ぐ効果は得られた。

次に(b)より、繊維添加量3%以上では、初期ひび割れ後の急激な応力低下が抑えられ、ひずみ増加とともに応力の上昇、下降を繰り返しながら大きく変形した。供試体には多数のひび割れと破断面に露出した繊維が見られることから、基材のひび割れを繊維が架橋して応力を負担するとともに埋め込まれた多数の繊維が基材より引き抜かれる際の摩擦力が応力を負担しながら大きく曲げ変形したと思われる。

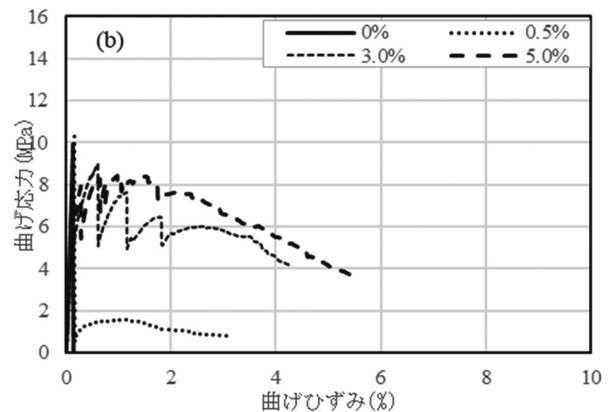
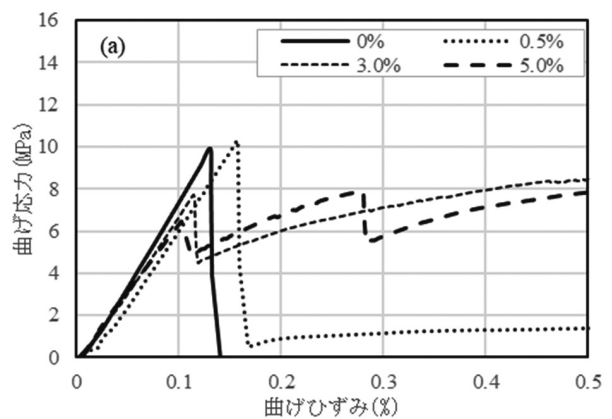


図4 ポリプロピレン繊維(繊維長9mm)を添加した無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図
(a) ひずみ0.5%まで (b) ひずみ10%まで

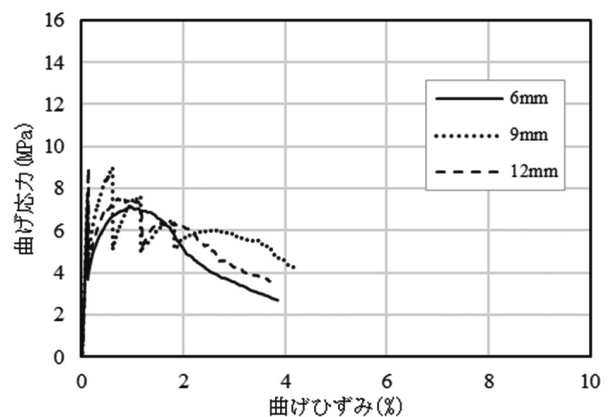


図5 繊維長の異なるポリプロピレン繊維(3%)を添加した無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図

図5に繊維長が6, 9, 12mmと異なるポリプロピレン繊維を3%添加した無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図を示す。応力-ひずみ曲線は、応力の上下の振れ幅は異なるものの、ひずみ増加時の応力低下傾向がほぼ同様に推移し、繊維長による影響は見られなかった。繊維長が長いほど、基材からの繊維引き抜き抵抗が大きく曲げ応力が高くなると考えられるが、基材との付着が弱いポリプロピレン繊維では長さの影響は少ないことが示された。

図6にナイロン繊維を添加した無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図を示す。この時のナイロン繊維の繊維長は10mmとした。(a)より、線形弾性挙動後の初期ひび割れ時の応力は、繊維添加量5%で8.5MPaとポリプロピレン繊維の6.5MPaより高く、いずれの繊維添加量においてもポリプロピレン繊維添加時より高くなっていた。(b)より、繊維添加量5%以上では、ひずみ増加とともに応力も増加し、初期ひび割れ時の応力より高い値を示した。また、曲げ試験後の供試体には、複数のひび割れが観察された。複数ひび割れが生じて大きく変形するとともに、応力が漸増する挙動を示すことなどナイロン繊維と無機ポリマーとの付着が良好であることが確認された。

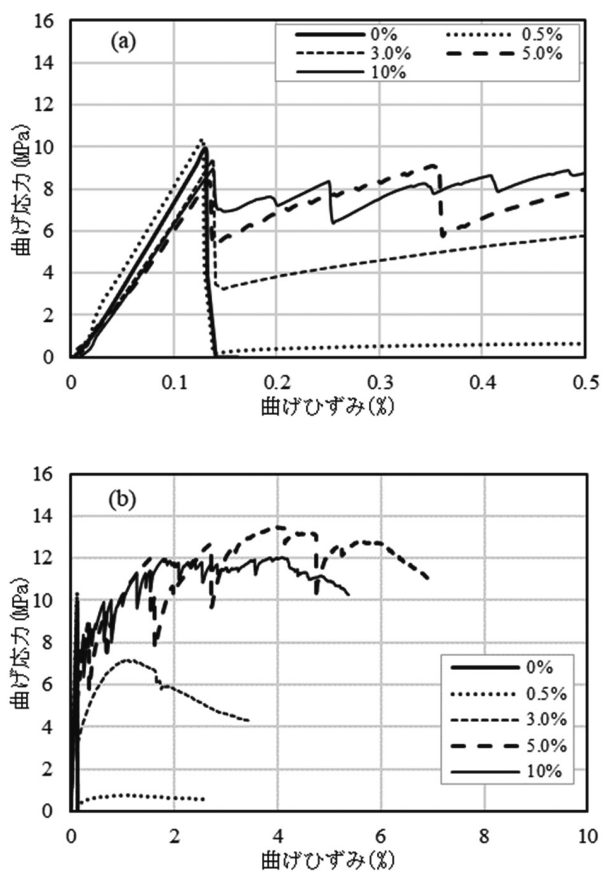


図6 ナイロン繊維（繊維長10mm）を添加した無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図
(a) ひずみ0.5%まで (b) ひずみ10%まで

図7に繊維長が5, 10, 15mmと異なるナイロン繊維を5%添加した無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図を示す。繊維長5mmは、ひずみが1%を超えると応力が低下し始めた。繊維長10mmでは、ひずみが4%まで応力の上下を繰り返しながら上昇し、最大13MPaであった。繊維長15mmでは最大15MPaとなった。基材との付着力が良好なナイロン繊維では、繊維長が長いほど曲げ変形時の補強効果が良好であることが示された。

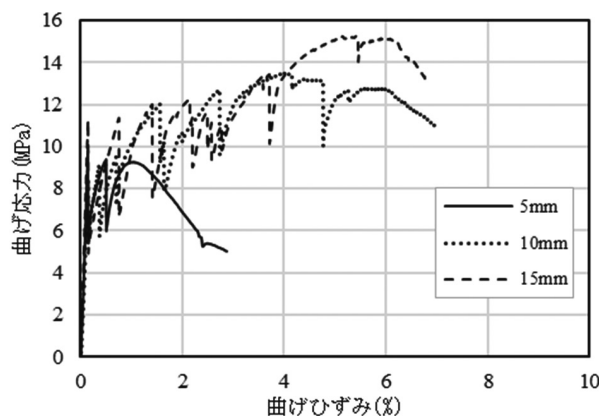


図7 繊維長の異なるナイロン繊維（5%）を添加した無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図

図8にビニロン繊維を添加した無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図を示す。この時のビニロン繊維は、繊維長が12mmで図6のナイロン繊維とほぼ同じである。

(a)より、繊維添加量5%では、荷重開始直後の応力ひずみ曲線の傾斜が小さく、初期ひび割れによる明確な応力低下が見られなかった。その他の繊維添加量では、初期ひび割れに起因する応力低下が見られるものの、ナイロン繊維添加に比較し小さく抑えられていた。

(b)より、曲げひずみ増加時の応力は、繊維添加量0.5%では曲げひずみ2%に達すると供試体が破断した。添加量3%になると初期ひび割れ時の応力より上昇して15MPa近傍で推移し、曲げひずみが2%を超えると減少し始めた。繊維添加量5%では、応力が上下する振れ幅も小さくなり最大23MPaまで上昇し、曲げひずみが5%を超えると急激な減少となった。一方、10%添加では、最大応力は13MPaまでしか上がらず、曲げひずみが1%に届かないうちに応力が減少し始めた。ビニロン繊維は、基材との付着がナイロン繊維よりさらに良好と思われるが、曲げひずみ時の応力はナイロン繊維添加より高く推移するものの、応力レベルを維持しているひずみ量が少なく、終局ひずみにおける応力減少がより急激であることが示された。また、応力-ひずみ曲線は繊維添加量により異なる挙動を示すが、その影響もナイロン繊維添加より大きいことが確認された。

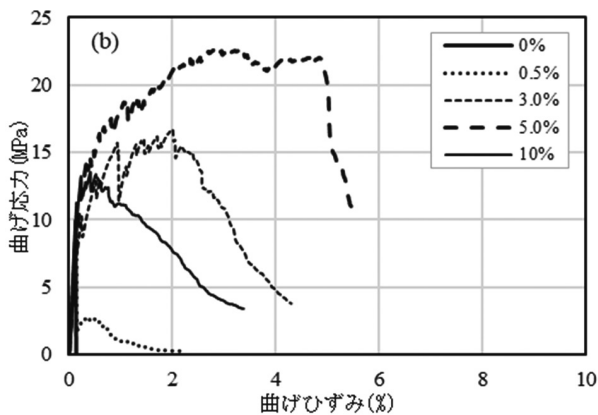
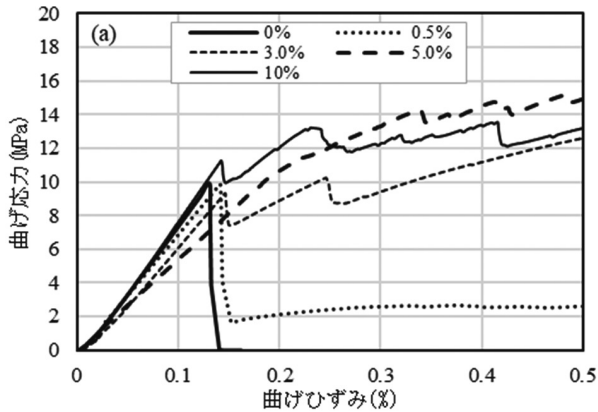


図8 ビニロン繊維（繊維長12mm）を添加した無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図
(a) ひずみ0.5%まで (b) ひずみ10%まで

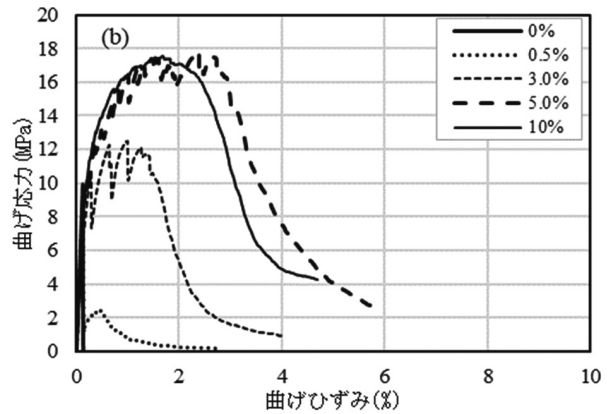
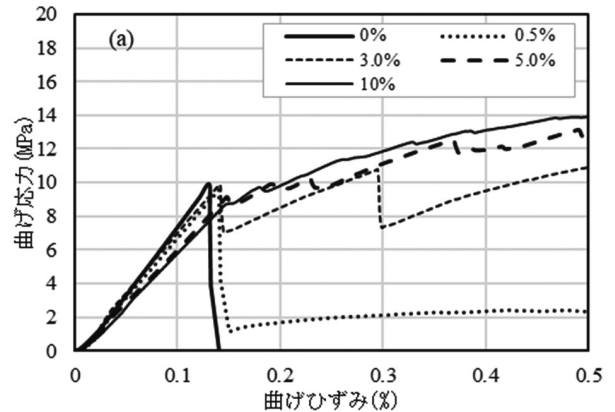


図9 ビニロン繊維（繊維長6mm）を添加した無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図
(a) ひずみ0.5%まで (b) ひずみ10%まで

図9に繊維長6mmのビニロン繊維を添加した無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図を示す。

(a)より、繊維添加量3%では、初期ひび割れに起因する応力低下は、基材に等しい約10MPaであり、繊維添加量5%以上では、初期ひび割れによる応力低下が明確には見られなくなるなど、初期ひび割れに対する補強効果が見られた。

一方、(b)より、繊維添加量5%における最大曲げ応力は約18MPaであり、曲げひずみが2%を超えると応力が急な減少を示し、ビニロン繊維においても、繊維長が短いと少ないひずみで応力が低下することが確認された。

図10に繊維長30mmのビニロン繊維を添加した無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図を示す。この時の繊維径は、他のビニロン繊維よりかなり太いものである。

繊維添加量3%以上でも、最大曲げ応力は10MPa程度と繊維添加による曲げ応力の向上は見られず、応力-ひずみ曲線はひずみ増大に伴って応力が漸減していた。添加した繊維が太く長い為、同じ添加量では繊維の本数が少なく、基材のひび割れを架橋する繊維が不足し、曲げ応力が増加しないものの、繊維が長い為基材から引き抜かれ難く、ひずみが増加しても曲げ応力が保たれ、供試体は大きなひずみでも分断し難かった。

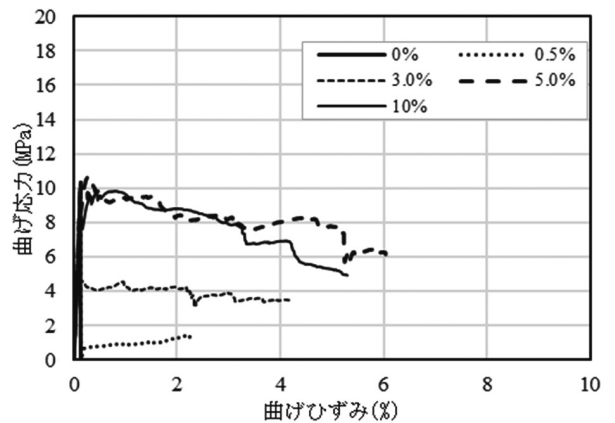


図10 ビニロン繊維（繊維長30mm）を添加した無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図

3.4 セルロース繊維の添加効果

図11にセルロース繊維を添加した無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図を示す。この時のセルロース繊維は、樹脂充填材などに利用される粉末状のセルロースである。

応力-ひずみ曲線は、荷重開始から破壊に至るまでほぼ線形性を保っているが、繊維の添加とともに初期傾きが小さくなり曲げ弾性率が低下した。初期ひび割れによる明確な応力低下が見られず、破壊時の応力は、基材の無機ポリマーに比

較し繊維添加量5%で約1.3倍、10%では約1.2倍であった。また、いずれの繊維添加量においても最大応力に達した後は急激に応力が低下し、供試体は分断された。粉末状のセルロース繊維では、基材の初期ひび割れに対する補強効果はあるものの、繊維長が短いためひずみ増加への効果はほぼ得られなかった。

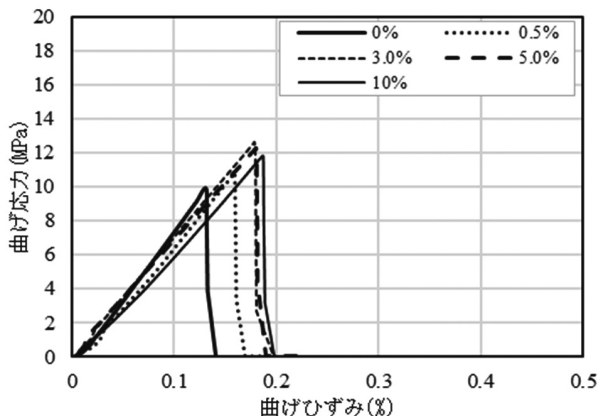


図11 セルロース繊維 (KC) を添加した無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図

図12に市販の建材原料用のセルロース繊維を添加した無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図を示す。この時のセルロース繊維の繊維長は、約1mmと無機繊維や合成繊維よりかなり短いものである。

(a) より、応力-ひずみ曲線は、粉末状のセルロース添加と同様に、繊維の添加とともに初期傾きが小さくなり曲げ弾性率が低下するとともに、初期ひび割れによる応力低下も明確には見られなくなった。(b) より、破壊時の応力は、基材の無機ポリマーに比較し繊維添加量5%で約1.3倍、10%では約1.7倍となり、曲げ応力に対する補強効果が見られた。一方、繊維添加量10%においても、ひずみが0.5%にも満たずに最大応力に達し、その後は急激に応力が低下し供試体は分断された。供試体の破断面には無数の引き抜かれたセルロース繊維が確認されたものの、繊維長が短いため急激な応力低下を防ぐことは難しいことが示された。

4. おわりに

本報告では、各種繊維を添加した無機ポリマーについて、曲げ試験によって力学的特性を測定し、各種繊維ごとの無機ポリマーへの複合効果を検証した。得られた知見を以下にまとめる。

- 無機ポリマーは、少ないひずみで初期ひび割れが発生するとともに急激に拡大し、供試体の分断を伴う破壊となった。
- 無機ポリマーに無機繊維を添加すると曲げ破壊応力は増加するものの、少ないひずみで供試体の分断を伴う破壊となった。
- 合成繊維添加では、繊維が供試体の分裂を防ぐ役割を果た

していた。

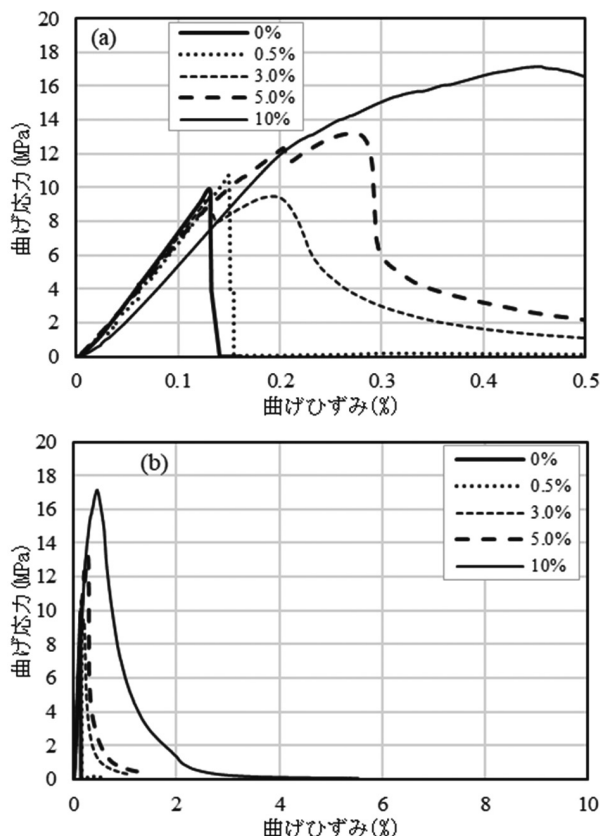


図12 セルロース繊維 (繊維長1mm) を添加した無機ポリマーの曲げ応力-ひずみ線図
(a) ひずみ0.5%まで (b) ひずみ10%まで

- 基材との付着が弱いポリプロピレン繊維では、初期ひび割れに対する補強効果は認められないものの、大きく曲げ変形した。
- 基材との付着力が良好なナイロン繊維では、初期ひび割れによる応力低下が抑制されたとともに、より靱性的な挙動を示した。また、繊維長が長いほど曲げ変形時の補強効果が良好であった。
- 基材との付着力がより良好なビニロン繊維では、曲げ応力はナイロン繊維添加より高く推移するものの、終局ひずみにおける応力減少がより急激であった。また、繊維添加量や繊維長等の影響が大きかった。
- セルロース繊維添加では、曲げ破壊応力は増加するものの、少ないひずみで供試体の分断を伴う破壊となった。

以上実験室レベルにおける各種繊維の特徴を示したが、現場レベルの評価には無機ポリマー中への繊維の分散性や作業性などの課題も合わせて検討しなければならない。また、それぞれの特徴を活かした繊維のハイブリッド化も検討の余地がある。

今後は、企業とともに繊維補強無機ポリマーを利用した建築材料の開発を進める予定である。

謝辞

本報告で使用したオートグラフAG-100kNXplus（㈱島津製作所製）は、競輪の補助を受けて整備されました。記して感謝いたします。

参考文献

- 1) Dabidovits, J, “Geopolymers : Inorganic Polymeric New Materials” : *J. Thermal Analysis*, 37, pp.1633-1656, (1991)
- 2) Duxson, et al. “The role of inorganic polymer technology in the development of ‘green concrete’” : *Cement and Concrete Research*, 37, pp.1590-1597, (2007)
- 3) 一宮一夫 他：建設分野へのジオポリマー技術の適用に関する研究委員会報告, コンクリート工学年次論文集, Vol39, No.1, (2017)
- 4) 一宮一夫 他：ジオポリマーの研究開発の現状, コンクリート工学, Vol55, No.2, pp131-137, (2017)
- 5) 菊田貴恒 他：繊維補強コンクリートの構成要素と材料の基本的性能, コンクリート工学, Vol.50, No.5, pp.414-417, (2012)