

合成ゴム系ジオメンブレンの力学的物性値の経年変化特性

*Passing Year Change Characteristics of Dynamic Property Values
of Synthetic Rubber Geomembranes*長 束 勇[†]
(Isamu NATSUKA)

I. はじめに

屋外で使用されるジオメンブレン (Geomembrane, 以降, GM と略す。)の劣化の主因は気象条件である。一般に GM の耐久性を評価する時に, 耐候性 (Weatherability) という言葉が用いられるのは, この理由による。GM の耐久性は改善されてきたといわれている。しかし, その耐久性評価は, 通常, 促進劣化試験の結果に基づくものである^{1), 2)}。すなわち, 長年供用されてきたダムや溜池から試験片を採取して, GM の耐久性が調べられているわけではない。建築分野の合成高分子系防水材料に関して, その耐久性評価と劣化予測について研究を行った田中の報告³⁾においても, 「屋外曝露と等価となる促進劣化試験条件の設定は困難であり, 材料毎, 製品毎, さらに劣化の尺度によっても異なる。」「ほとんどの劣化試験は熱との複合劣化試験になっており, 材料の温度をどのように設定するかによって変質劣化の様相は大幅に変化する。」と指摘している。したがって, 促進劣化試験は, ある条件下での劣化予測はできるが, GM を用いた貯水池遮水工法を設計する際に現場から求められる GM の耐久性評価については, 屋外曝露試験の結果が不可欠である。

こうした中で, 米国において施工実績のある非加硫ゴム系のクロロスルホン化ポリエチレン (CSPE) 系 GM やポリ塩化ビニル樹脂 (PVC) 系 GM については, 長期実材令の物性変化に関する興味ある報告^{4), 5)}がなされているが, いずれも 20~30 年とされている想定耐用年数以下の約 15 年経過時点までである。また, 1948 年に Dakin, T. W. が提案した化学反応速度論を発展させて GM の劣化現象を説明しようとする試み^{6), 7)}がみられるが, 曝露による劣化現象は熱, 紫外線, オゾンなどの複合作用の結果であり, かつ, これらの作用は日変化, 季

節変化が大きいことから, 必ずしも実用的な理論には至っていない。

そこで, 本報では, 国内の農業用貯水池の表面遮水材として PVC 系 GM とともに多く使用されている合成ゴム系 GM を例に取上げ, 実験池に使用された実材令の GM から採取した試験片を用いて行った試験結果などをもとに, 貯水池表面遮水工法に用いられている GM の力学的物性値の経年変化特性を考察する。なお, 本報で扱う力学的物性値は, 加硫ゴムの物理試験方法通則 (JIS K 6250) において規定されている老化試験における評価測定項目である引張強さ, 切断時伸び, 引張応力とした。

II. EPDM 系 GM の物性の経時変化特性

1. 製造後の経時物性変化

北海道開発局管内で築造された A 調整池の表面遮水材に使用されたエチレンプロピレンゴム (EPDM) 系 GM については, 施工管理の一環として概ね 5,000 m² 施工毎に計 4 回, GM の現場サンプリングが行われ, この GM から採取した試験片の引張試験が実施されている。また, メーカーサイドも現場に持ち込む GM の性能を確認するため, 出荷時において引張試験を実施している。そこで, 現場でサンプリングされた GM の製造番号から出荷時の引張試験結果を検索し両者を比較したところ, GM の性能を示す応力-伸び曲線はほぼ同様に安定しているが, 引張強さ (T_B) が各回ともに現場でサンプリングした GM から採取した試験片の試験値の方が工場出荷時の試験値よりも大きな値を示した。こうした結果は, ①引張試験を行うまでの製造後の経過日数の相違, すなわち, ポリマーの結晶化や遊離硫黄加硫の促進など製造後の GM 自体の経時的な物性変化, ②現場に敷設された以降サンプリングまでの間の曝露による物

[†] 農業工学研究所

ジオメンブレン, 貯水池, 表面遮水, 劣化, 耐久性, 促進劣化試験, 野外曝露試験

性変化, の二つに起因すると考えられた。

そこで, まず, ①の要因に関して検討するため, 製造直後から一定経過時間毎に供試体から採取した試験片の引張試験を行い, GMの物性の経時変化を調べた。試験に用いた供試体は, H社製のEPDM系市販品GM (EPDM 70%・ブチルゴム (IIR) 30%, 幅1m×長さ10m) から中央部分を幅方向50cm×長手方向150cmの大きさでサンプリングしたものであり, 光や温度変化の影響をできるだけ受けないよう製造直後から恒温恒湿状態 (温度20℃, 湿度65%) に保たれた暗室に保存した。ただし, 工場から農業工学研究所まで1時間を要する移送中は, 保温箱に入れ, 20℃を保持した。物性の経時変化を調べるための引張試験は, 製造後30分, 2, 4, 8, 14時間, 1, 2, 3, 7, 9, 21日, 3ヵ月, 2年に実施し, 製造後30分の引張試験のみH社試験室に依頼した。なお, 試験片数は各経過時間毎に5本とし, 試験結果は5本の平均値を採用した。サンプリングした供試体からの試験片の採取は, 幅方向に5本詰めて並べて打ち抜いて行った。すなわち, 各経過時間毎の試験片の採取は, GMそのものの不均一性が試験結果に与える影響を最小限とするため, 製造中に品質の差が生じる可能性が小さいと言われているGMの長手方向に順次行った。

経過時間毎の引張試験から得られた各物性値を製造24時間後における引張試験から得られた値で除した物性変化度 (T_B/T_{B24h} , E_B/E_{B24h} , $M300_t/M300_{24h}$, $M100_t/M100_{24h}$) で示すと, 図-1のとおりである。試験結果から, 次の傾向が読み取れる。 T_B は, 試験を行った期間

を通じて, 最大2%程度の変動はあるものの概ね一定値を示す。これに対し, 切断時伸び (E_B) は, 製造直後30分から製造後24時間までの間に5%程度通減した後, 変動はあるもののほぼ一定値に落ち着く。また, 引張応力 ($M300$, $M100$: 300%, 100%引張時の応力) は, 製造直後30分から製造後24時間までの間に, $M300$ は10%程度, $M100$ は20%程度通増した後, 変動はあるもののほぼ一定値に落ち着く。この試験結果から, EPDM系GMの物性変化を評価する際に必要となる初期物性値は, 製造後GM自体に経時物性変化があることを考慮し, 製造後24時間以上を経て物性が安定した以降の試験値を採用すべきである。

2. 野外曝露によるGMの物性変化

前節で想定した②の要因に関する検討を行う目的で, 上述した製造後の経時的な物性変化を調べる試験と合わせて, 野外曝露したGMの物性変化を調べる試験を行った。曝露は, 製造後2日間恒温恒湿状態で養生したGMを木枠に仮止めし, 農業工学研究所実験棟屋上の側壁に南面して立てかけ放置する方法をとった。

曝露7日 (製造後9日) 以降の経過時間毎の引張試験から得られた各物性値 (T_B , E_B , $M300$, $M100$) の製造24時間後における引張試験から得られた値に対する百分率 (物性保持率, それぞれ RT_B , RE_B , $RM300$, $RM100$ と表示する。) を示すと, 図-2のとおりである。この図から, T_B を除く物性値に曝露の影響が明確に生じていることがわかる。 E_B は, 曝露3ヵ月 (2,184時間) までに, 10%程度低下している。しかし, その後の低下の進行

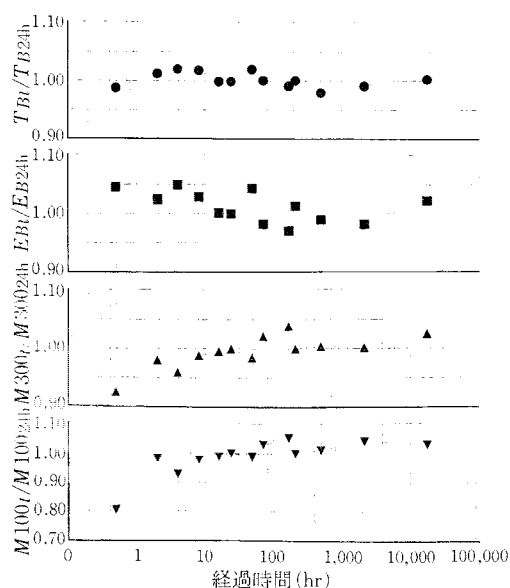


図-1 EPDM系市販品GMの製造後の力学的物性値の経時変化

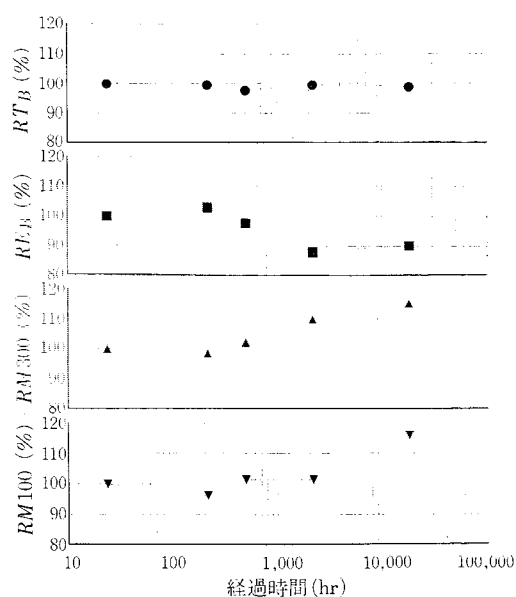


図-2 EPDM系市販品GMの野外曝露後の物性保持率

は見られない。 $M300$, $M100$ は、曝露時間とともに次第に大きくなっており、2年(17,976時間)経過時点で15%程度の増となっている。したがって、EPDM系GMの場合、曝露されることによって物性値に顕著な変化が現れるのは、伸びに関する物性値、すなわち、 E_B や、 $M300$, $M100$ であり、EPDM系GMは曝露されることによって硬化する。また、その程度は、2年経過時点で10~15%程度である。

3. 物性変化の評価指標

一般に材料劣化の尺度として、“強さ”が指標に採用される場合が多い。EPDM系GMの場合も“強さ”の指標である T_B を指標として、その初期物性値に対する保持率を用いて劣化の程度を論じた現場技術者からの報告も見られる。しかし、GMの劣化が進行した場合、“強さ”に変化が現れるのみならず、硬化して引張応力が高まり、伸び能力が低下する。したがって、前節の例のように、GMが硬化して剛性($M300$, $M100$)が大きくなれば、たとえ伸び能力を示す E_B が低下しても、 T_B はほとんど変化がないとして試験値は示されることもある。

そこで、 T_B の評価指標としての妥当性を検討するため、A調整池で現場サンプリングされたGMから採取した試験片の引張試験結果を用い、3つの基本物性値の保持率 RT_B , $RM300$, RE_B の関係を調べてみた。その結果を図-3に示す。ただし、この図には、現場搬入直前に別途研究所に持ち込んだGMから採取した試験片を用いた引張試験結果(5個)も含わせてプロットしている。また、横軸の単位は、 $RM300$, RE_B の%表示前の比を乗じ、それを%表示したものである。図-3に RT_B と($RM300 \times RE_B$)の回帰分析結果を合わせて示したように、決定係数(R^2 、相関係数の2乗)は0.806であり、高い相関関係があることがわかる。なお、 RT_B と $RM300$, RT_B と RE_B の間の R^2 は、それぞれ0.104、

0.133であり、相関関係が全く認められなかった。すなわち、 RT_B は、 $RM300$ や RE_B のそれぞれ単独とは無相関であるが、それらの積(エネルギーのアナロジー)で説明される可能性を示唆している。したがって、EPDM系GMの場合、 T_B を劣化の指標として用いることには注意を要し、 T_B が保持されていても、GMに劣化は起きていないと判断すべきではない。また、劣化の指標としては、 T_B よりも引張応力(たとえば、 $M300$)や E_B を用いる方が適切である。なお、最近、米国のASTMにおいて、上述した($RM300 \times RE_B$)の $RM300$ を RT_B に置き換えた($RT_B \times RE_B$)の値(percent retained fractional strain energy)を劣化の判定指標とする動きがみられる⁹⁾。

III. 30年を経過したIIR系GMの物性変化特性

1. 実験池からのサンプリングの方法

農業工学研究所のIIR系GM(IIR 75%, EPDM 25%)を用いた実験池(容量約40m³, GM施工面積約48m²)は、1967年12月、当時の農業土木試験場(1988年、農業工学研究所に改組)が所在した平塚市内に設置されたものを、試験場の移転に伴い、1977年10月に筑波学園都市の当研究所内に移設したものである。このIIR系GM実験池は、現存する合成ゴム系GMを用いた貯水池としては、日本最古のものであるといわれている⁹⁾。主要な設置目的は、合成ゴム系GMの長期耐久性を調べることであり、過去に6.5, 10, 15, 20年経過時点で実験池からGMのサンプリングが行われ、引張試験、引裂試験などが実施されている。この20年経過時点までの試験結果は、当研究所の研究成果として広く一般に公表されており¹⁰⁾、農業用貯水池のみならず、厚生省所管の廃棄物最終処分場などの遮水用GMの設計における貴重なデータとして活用されている。

さて、1997年、本実験池のGMは、敷設後30年を経過した。前回の20年目までは、貯水池斜面の面する東西南北の方向を敢えて区分してGMをサンプリングするほど、外観に著しい物性変化の相違が観察されなかったため、主として南北斜面のGMから水面下、喫水線付近、水面上の任意の箇所から部分的にサンプリングされていた。しかし、今回の30年目においては、GM表面の荒れ方やGM中に含まれるカーボンのGM表面への遊離量に場所的な差が見られたことから、東西南北斜面上で、それぞれできるだけ連続して試験片が採取できるようGMのサンプリング位置を図-4のように選定した。ただし、図に示したように、過去の数回のサンプリ

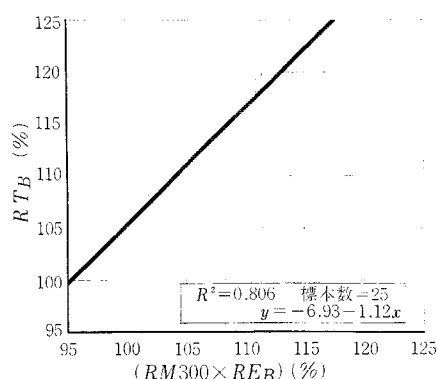


図-3 EPDM系市販品GMの RT_B と($RM300 \times RE_B$)の関係 (A調整池からのサンプリングによる)

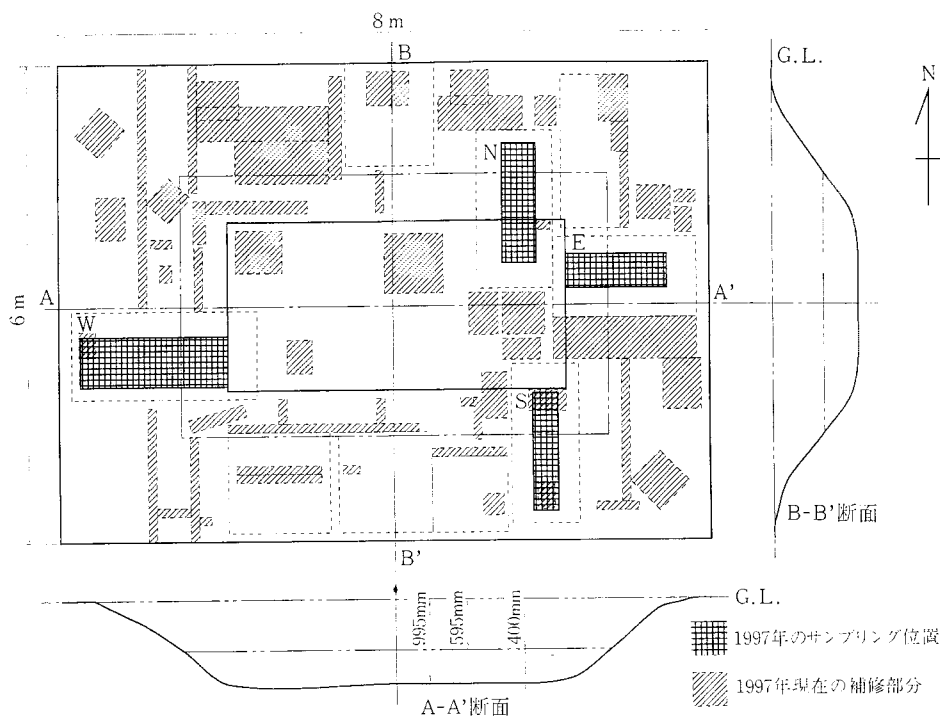


図-4 IIR系GM実験池からのサンプリング位置図

ングによりサンプリング箇所が限定され、水面下、喫水線付近、水面上といった試験片採取位置による物性比較が可能なサンプリング箇所は極めて限られたものとなった。

サンプリングしたGMからの、引張試験用および引裂試験用試験片の採取位置は、図-5に示すとおりである。図中に示すH.W.Lは本実験池の満水位であり、L.W.Lは低水位である。その日常の変動水位幅は約40cmであり、満水位時の水深は約80cmである。ただし、一時的に低水位以下に水位が下がることが、往々にしてある。

2. 30年経過時点の試験結果

図-6は、実験池の低水位を基準線として、東西南北の各斜面の斜距離上に位置する試験片の引張試験結果を示したものである。ここでは、東西南北といった斜面の面する方角の相違による物性変化の程度の差が、全て直接的に試験結果に現れているわけではない点に注意する必要がある。なぜならば、現在の貯水池表面遮水工法においては、GMの長手方向が常に池底に向かうように斜面毎に敷設されるのが通常であるが、当実験池においては、GMの長手方向がすべて南北方向になっているからである。したがって、南斜面および北斜面では、GMの長手方向が池底に向かうように敷設されているが、東斜面および西斜面では、長手方向が斜面の等高線方向となっ

ており、斜面途中にGM相互接着部が横断している。特に、図-5に示したように、東斜面および西斜面の喫水線付近は、2カ所の接着部に挟まれた状況となっている。このような敷設状況の場合には、接着部と一枚GM部に同じ張力が働いた際の伸びに差があることから、一枚GM部分が通常より伸ばされた状態に置かれることがしばしば発生し、GMの経年劣化に大きな影響を及ぼす可能性がある。

図-6によると、明らかに、東斜面と西斜面に敷設されたGMの物性値は、南斜面や北斜面の値に比較して、伸び初期の引張応力(M50)に大きな差が無いにも拘わらず、 T_B 、 E_B が低下する傾向が見られる。特に、2カ所の接合部に挟まれた低水位からの斜距離が-40～+40cmの区間の劣化は著しく、非常に大きな差異が認められる。IIR系GMやEPDM系GMは、引張状態で曝露されるとオゾンによる劣化が促進される¹¹⁾という指摘が当てはまる結果となっている。ただし、南斜面や北斜面においても、喫水線付近の物性値の変動は大きく、著しく劣化していることを示す試験片も見られることから、GMの吸水膨潤と乾燥の繰返しによる劣化の影響も受けているものと考えられる。

一方、この池底から法肩までサンプリングしたGMから連続して採取した試験片の引張試験結果を総括的にみると、池底から法肩に向かってM50は大きく、

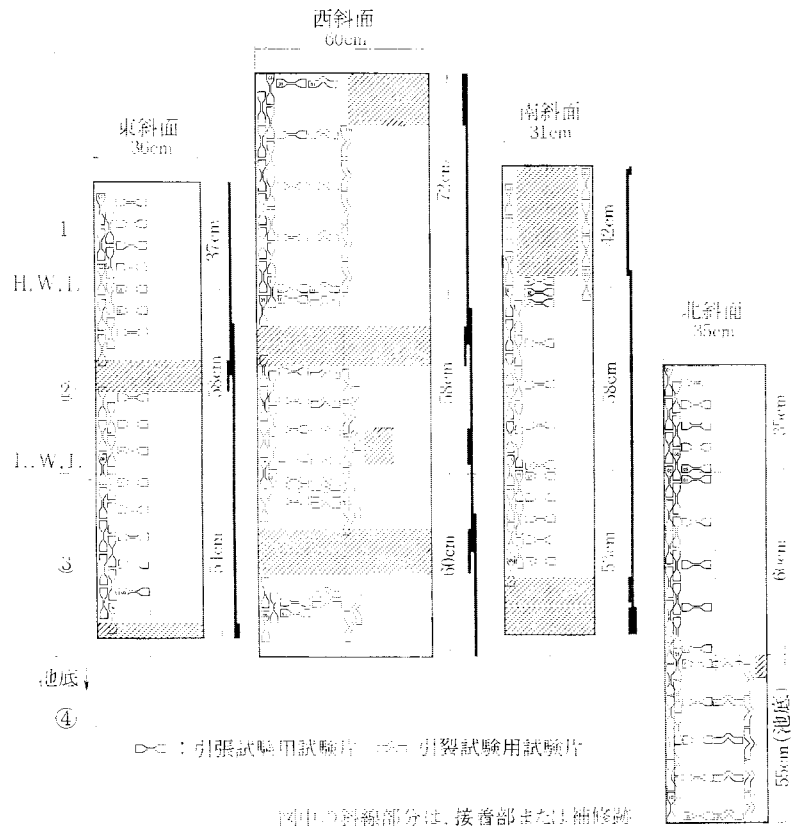


図-5 試験片採取位置

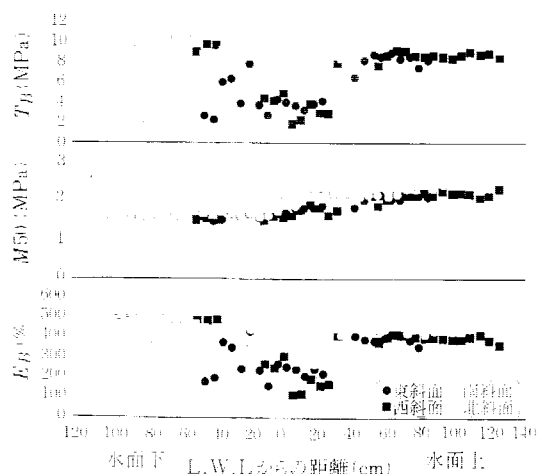


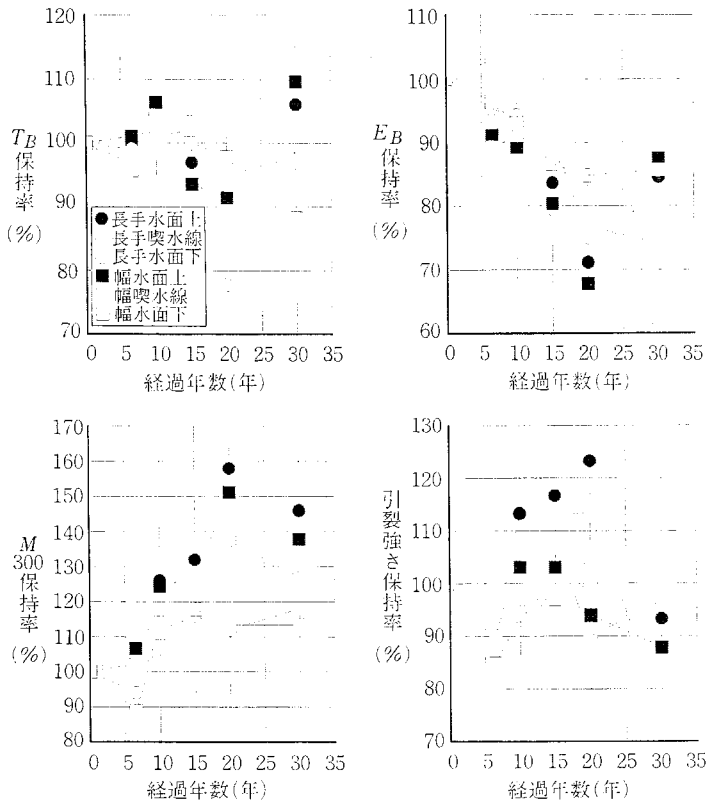
図-6 IIR系GMの30年経過時点での引張試験結果

E_B は小さく、 T_B はやや大きくなっており、劣化の程度が法肩に向かうほど大きくなる傾向が認められる。しかし、池底の T_B 、 E_B は、敷設時点の値(T_B : 9.9 MPa, E_B : 520%)をほぼ維持しており、常に水中に没する部分のGMの劣化は、ほとんど認められない。

3. 30年間のIIR系GMの経年変化

図-7は、GM敷設後6.5、10、15、20、30年経過時点での試験片採取位置毎の各物性値の敷設時点の初期物性値に対する百分率を物性保持率として示したものである。ここで、6.5、10、15年経過時点の各物性値は南斜面および北斜面のGMから採取した試験片の試験結果であるのに対し、20年経過時点の試験結果は東斜面のGMから採取した試験片の試験結果である。さらに、30年経過時点の試験結果は、東西南北の各斜面からサンプリングしたGMのうち、南斜面および北斜面のGMから採取した試験片のみの試験結果である。したがって、前節で述べた理由により、20年経過時点の試験結果は、他の時点の試験結果と直接的には比較できず特異である可能性が高い。

そこで、20年経過時のデータが特異であると仮定すれば、図-7から、M300は経過年数とともに全般的傾向として単調に増大していることがわかる。サンプリング位置による物性変化の相違は顕著であり、いずれの経過年数においてもM300保持率は、水面下<喫水線付近<水面上の順に大きくなっている。また、水面下の値は、10年経過以降、110~120%の範囲内ではほぼ横這いであ



注)20年は東斜面,他の経過年は南北斜面の試験結果である。

図-7 IIR系GMの30年間の物性値の経年変化

るにも拘わらず、水面上の値は増大していることから、その差が開く傾向が経過年数とともに明確になってきている。このことは、水面上のGMの劣化が徐々に進み硬化するのに対し、水面下の劣化は小さいことを示している。

E_B についても、20年経過時のデータが特異であるとすれば、経過年数とともに、全般的傾向として単調に減少している。しかし、その経年変化速度は緩慢になってきており、幅方向喫水線付近の試験値以外は、30年経過時点でも85~90%の物性保持率を示している。

T_B については、30年経過後の物性保持率が、水面上は105~110%、喫水線付近以深は85~95%と、そのサンプリング位置による物性保持率の傾向に相違が見られる。そこで、II. 3.のA調整池のEPDM系GMの場合と同様、3つの基本物性値 T_B 、 M_{300} 、 E_B の物性保持率の関係を調べてみた。その結果を図-8に示すが、やはり RT_B と $(RM_{300} \times RE_B)$ の間にかかなり高い相関関係が見られる。したがって、IIR系GMの経年劣化の指標についても、 T_B よりも M_{300} や E_B を用いるのが適切であることが確認できる。

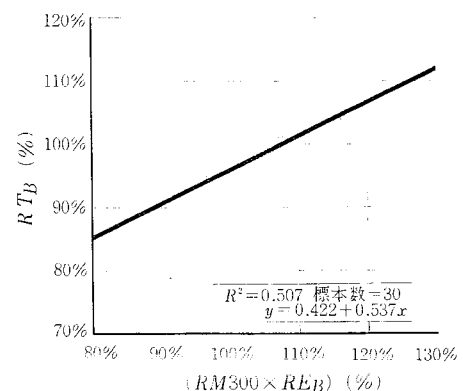


図-8 IIR系GMの RT_B と $(RM_{300} \times RE_B)$ の関係 (農業工学研究所実験池からのサンプリングによる)

引裂強さについては、試験片の形状が初期物性値のみJIS K 6301におけるA型、その後はすべてB型であるため、試験片の形状の相違が影響している可能性があり、6.5年後には初期値よりすべて低下している。しかし、それ以降15年目または20年目あたりまでいったん引裂強さは増加し、その後再び低下に転じ、30年経過時点では10~20%保持率が低下している。 M_{300} が経過年数とともに大きくなりGMは硬化するにも拘わらず、引裂強さはある時期から低下していることから、引裂強さの保持率はGMの劣化の指標として採用できる可能性がある。

IV. ま と め

GMの力学的物性の経時変化は、製造後のGM自体の物性変化と曝露などの外的要因による物性変化が複合された結果である。したがって、GMの劣化状況などの力学的物性値の変化特性を検討する際には、指標となる物性値の適切な選定とその初期値の設定が重要である。この点について、EPDM系GMを例に調べた結果は、次のとおりである。

(a) EPDM 系 GM には、製造後も GM 自体の経時的な物性変化がある。したがって、製造後 24 時間以上を経て物性が安定した後の物性値を初期値とすべきである。

(b) 曝露することで変化が顕著に現れるのは、伸びに関する物性値（たとえば、 E_B , $M300$ ）である。強さに関する物性値である T_B は、その保持率が E_B の保持率と $M300$ の保持率との積と高い相関がある。一般に、曝露されると $M300$ は増加し、 E_B は低下することから、 T_B はそれらの相対的変化に左右されることになる。したがって、 T_B を物性変化の指標として用いることには注意を要する。

設置後 30 年を経過した IIR 系 GM を用いた実験池からサンプリングした GM の実材令の経年変化特性は、次のとおりである。

(c) GM の劣化の程度は、池底から法肩に向かって、徐々に大きくなる。しかし、池底の GM の各物性値は、30 年を経過しても敷設時点の値をほぼ維持しており、常に水中に没する部分の GM の劣化は、ほとんど認められない。各物性値の劣化特性については、 $M300$ は単調に増大、 E_B は単調に減少、 T_B は $M300$ と E_B の物性保持率の積によりほぼ決定される。

以上の結果から、GM の劣化の程度は、常に水没する池底部、日射熱や紫外線などの影響を直接受ける斜面部の特定部分といった敷設される位置によって大きな差異があることが明らかになった。常に水没する部分の耐用年数は、現在、一般に建設工事費や経済性の比較・検討に採用されている 20~30 年よりも十分長く、貯水池表面遮水材としての機能に何ら支障を生じていない。したがって、設計段階で GM の劣化の進行を織り込んだ配慮、たとえば、劣化が比較的早く進行する可能性のある噴水線付近の GM は当初から補強をしておく、あるいは遮水機能上問題となった段階でその部分のみ更新を行う、という方針を採用すれば、経済性はさらに高まるといえる。また、貯水池の運用管理において、可能な限り、貯水位を高めに維持することが、貯水池表面遮水工法に用いた GM の耐久性を高めることに有益である。

なお、本報は、京都大学審査学位論文の一部を書き改めたものである。

参 考 文 献

- 1) 三木博史・林 義之：国内におけるジオメンブレンの現

- 状、国際ジオテキスタイル学会日本支部ジオメンブレン技術委員会、第 1 回ジオメンブレン技術に関するセミナー、pp. 28~46 (1994)
- 2) Bernhard, C., Girard, H. & Gousse, F.: Laboratory and in situ Studies on the Durability of Geomembranes, Fifth International Conference on Geotextiles, Geomembranes and Related Products, pp. 1149~1152 (1995)
- 3) 田中享二：合成高分子防水材料の耐候性/評価と予測、建材試験情報、pp. 6~17 (1997)
- 4) Well, L. W.: Successful Performance of a CSPE Cover on Water Reservoir, Geosynthetics '95, pp. 585~594 (1995)
- 5) Young, E. B. J. & Kovach, C. A.: Study of the Durability of a PVC Geomembrane - Lined Pond Without Soil Cover, Geosynthetics '95, pp. 907~919 (1995)
- 6) 一色節也：耐熱老化性、日本ゴム協会会誌 38. 10, 102~115 (1965)
- 7) 田中享二：合成高分子防水材料および防水層の耐候性、第 2 回日本・韓国建築材料ジョイントシンポジウム論文集、pp. 1~14 (1996)
- 8) American Society for Testing and Materials: 1998 Annual Book of ASTM Standards, Volume 04.04, p. 198 (1998)
- 9) 近藤三樹郎：わが国の施工事例 農業用貯水池・調整池、ジオメンブレン技術概説—設計と施工、国際ジオシンセティックス学会日本支部・ジオメンブレン技術委員会、p. 102 (1995)
- 10) 長束 勇・中島賢二郎・鶴丸雄二郎：合成ゴムシートの遮水性能—農業用貯水池への適用を目的として—、防水ジャーナル、通巻 228 号、p. 67 (1990)
- 11) 木村都威：耐オゾン性ゴム配合について、合成ゴム基礎講座、大成社、pp. 71~75 (1996)

[1999. 6. 18. 受稿]

長束 勇



略 歴

- 1972 年 京都大学農学部卒業、農林省入省
- 1980 年 筑波大学大学院経営・政策科学研究科修了
- 1986 年 構改局設計課農業土木専門官、設計審査班長
- 1989 年 農工研土木材料研究室長、土木地質研究室長
- 1998 年 京都大学博士（農学）
現在に至る