

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 9 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05980

研究課題名(和文)無機イオン交換体充填による熱硬化性樹脂複合材料の劣化抑制効果に関する研究

研究課題名(英文)Study on Inhibitory Effect of Degradation of Thermosetting Resin Composite by Filling Inorganic Ion Exchanger.

研究代表者

酒井 哲也 (SAKAI, Tetsuya)

日本大学・生産工学部・教授

研究者番号：70376961

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：イオン交換機能を有する合成ゼオライトを熱硬化性樹脂に充填することで耐食性のコントロール、劣化抑制が可能が検討した。ゼオライト充填したアミン硬化エポキシ樹脂は硫酸環境下において樹脂単体と比べて耐食性が向上した。そこで、ゼオライト充填樹脂の実用環境下での寿命予測を行った。寿命予測は硫酸元素の侵入速度からアレニウス(温度依存則)および濃度依存則より検討した結果、樹脂単体と比べて耐食性が機能的、経済的にも優れた結果となった。以上の結果から、熱硬化性樹脂にイオン交換機能を有する無機粒子を充填することで耐食性の向上を目指した材料と寿命予測可能な材料開発につながる興味深い結果となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

社会インフラの老朽化が問題となっている現在、コンクリートの長寿命化は社会的ニーズが高い。本研究の成果の一つとして、過酷な使用環境である下水道施設のコンクリートへの使用を前提に、実際に使用されているアミン硬化エポキシ樹脂に合成ゼオライトを充填することで耐食性を向上させる効果を確認した。この結果は経済的にも優位であったが、より安価である天然に存在するゼオライトを、合成ゼオライトに代えて適用することが出来れば、この技術はさらに飛躍することが期待される。さらに、ゼオライトのイオン交換機能により使用後のこの材料の処理についても提言することが出来たことから、学術的にも優れた結果と考えている。

研究成果の概要(英文)：Inorganic exchanger filler such as Synthetic Zeolite have ion exchange property. It is considered that these additives are possible to control the corrosion of resin. The improvement of corrosion resistance of thermosetting resin by ion exchanger additives under sulfuric acid environment, and its service life in practical environment was investigated. The corrosion resistance of zeolite filled thermosetting resins was improved, and its rate was affected by ion exchange ability in the chemical structure of zeolite. Temperature and concentration dependency on corrosion resistance in accelerated environment was clarified, and the service life of specimen in practical environment was investigated. Economy and material consumption were evaluated by corrosion behavior in practical environment. Therefore, it was apparent that possibility of composite materials development designed to inhibition of corrosion.

研究分野：材料の信頼性

キーワード：劣化抑制 プラスチック ゼオライト 熱硬化性樹脂 酸性環境 イオン交換 エポキシ

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

イオン交換樹脂や合成ゼオライトなどのイオン交換体は、主として純水および化学物質の精製、脱塩、脱金属イオン、放射線物質等の反応吸着材として利用されている。イオン交換体は前述した用途以外には、吸水特性を有する無機系イオン交換体を半導体封止有機材料に充填し耐湿性を向上させることや、イオン交換反応による殺菌特性に着目し、これらの粒子をプラスチックに充填し抗菌材料へ応用する方法<sup>1)</sup>などがあるが、このイオン交換特性による材料の耐食性に関する例はほとんどない。

プラスチック、特に熱硬化性樹脂は金属材料と比較して耐食性に優れており、様々な分野でコーティング材あるいはライニング材などの金属防食用被覆材として、あるいは繊維・フィラー等で強化した複合材料のマトリックスとして利用されている。しかし、過酷な使用環境ではこれらの材料が劣化し、実際に化学薬品貯蔵用 FRP では死亡事故に至るケースまで発生している。

これまで我々は FRP などの熱硬化性樹脂複合材料の劣化について検討してきた結果、樹脂に添加されている硬化剤、ガラス繊維、フィラーなど存在が使用環境によって、特に溶液の場合、材料の溶出や、材料内部への溶液の浸入を促進することを明らかにした<sup>2,3,4)</sup>。さらに、FRP の耐食性について藤井ら<sup>5)</sup>および片山ら<sup>6)</sup>は材料の機械的強度の向上を目的として使用されているガラス繊維が環境液の浸入によって劣化し、急激な強度低下をもたらすことを確認している。つまり、複合材料においてマトリックスである樹脂に添加される強化材等が、耐食性に負の影響を与えることを示している。さらに酸・アルカリ環境における複合材料のマトリックス(樹脂)の劣化機構は酸性環境では H<sup>+</sup>が、アルカリ性環境では OH<sup>-</sup>が関与するものと考えられていることから<sup>7,8)</sup>、これらのイオンを抑制できれば劣化を抑制できる可能性がある。したがって、マトリックス中の添加物と浸入液が反応することによって、材料の劣化を抑制させるような効果を示す添加物があれば、耐食性の向上につながると考え、前述した有機材料のイオン交換樹脂や無機材料のゼオライトなどのイオン交換体に着目した複合材料開発の発想を得た。このように複合材料においてイオン交換体の化学反応を利用することで、“耐食性を添加物の化学反応によって制御する”と言うような複合材料開発はイオン交換機能を有する耐食性有機材料の合成等も考えられ、様々な工業分野に用いられるようになるものと考えている。例えば、下水道配管や、配管を保護するライニング材として用いることで、汚水が処理場へ到達する前にある程度の浄化を行える等の利用が期待できる。

### 2. 研究の目的

ゼオライトなどのイオン交換機能を有した無機粒子を耐食用途に使用されている熱硬化性樹脂に充填し、酸およびアルカリ環境におけるさらなる“耐食性向上効果とその機構”と“劣化促進効果の有無”を検討する。粘土鉱物および天然ゼオライトのような無機イオン交換体は、主として水の軟質化および化学物質の精製、脱塩、脱金属イオンおよび放射性物質の分離等の反応吸着材として利用されている。しかし、材料の機能向上のための使用はほとんど行われていない。そこで本研究では熱硬化性樹脂に無機イオン交換体フィラー(合成ゼオライト)を充填した複合材料を作製し、酸性およびアルカリ性さらに中性塩水溶液で浸せき試験を行い、無機イオン交換体(合成ゼオライト)の吸着・イオン交換体の化学反応によって耐食性をコントロールできる複合材料の開発を行った。

さらに、下水道環境での適用を目指し、硫酸環境における合成ゼオライト充填アミン硬化エポキシ樹脂の耐食性の向上に関する研究を行った。その結果、最適充填量の選定および実用環境における寿命予測についての成果を得られた<sup>9)</sup>。しかし、この抑制機構については未解明な部分があったため、本研究期間においてこの劣化抑制機構の解明を行った。

これまで熱硬化性樹脂では中性塩水溶液において劣化は確認されなかったが、中性塩とイオン交換体の反応によって酸・アルカリが発生し劣化反応が起きる可能性もある。もし、劣化を生じた場合、リサイクルや廃棄物処理に利用でき、この中性塩での処理は危険を伴わず、安全面でも有益であるため、本研究期間中に特に中性塩に環境の劣化の有無も同時に検討した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試験材料

マトリックス樹脂はアミン硬化エポキシ樹脂(E206s: コニシ株式会社製)を使用した。これは 2 液混合エポキシ樹脂で、主剤と硬化剤から構成され、主剤は室温で液状のビスフェノール A 型を主とするエポキシ樹脂で、硬化剤は室温で液状のアミン系硬化剤である。

充填物として、陽イオン交換体である合成ゼオライトを 2 種類用いた。このゼオライトは結晶構造、細孔径および交換可能なカチオンの種類によって特性が大きく異なるため、本研究では結晶構造および細孔径が同一で、Na<sup>+</sup>のカチオンを有する合成ゼオライト(HS-320 ナトリウム Y 粉末: 東ソー株式会社製)、H<sup>+</sup>のカチオンを有する合成ゼオライト(HS-320 ヒドロゲン Y 粉末: 東ソー株式会社製)を用いた。また、比較のために一般的な充填物であり、硫酸とほぼ反応しないアルミナ(ニッケイランダム A34-609: 日本軽金属株式会社製)の計 3 種類を実験に使用した。各試験材料は、樹脂および硬化剤と充填物がかさ密度で 50vol% : 50 vol% となるように調整し、樹脂に対して消泡剤(KS7708: 信越シリコン株式会社製)を 0.5 phr 添加した。それを室温・大気中で厚さ 2mm の板状に注型し、50°C一定で 24 時間の硬化させた後、80°C一定で 3 時間の二次硬化を行った。さらに、長さ 60mm、幅 25mm に切断したものを試験片として使用した。以降、

エポキシ樹脂単体の試験片を「EP」、ナトリウム Y を充填した試験片を「ZNa」、ヒドロゲン Y を充填した試験片を「ZHS」、アルミナを充填した試験片を「Al」と表記する。Table 1 に各充填物の特性を、Table 2 に各試験材料の特性を示す。粒子を充填した材料の機械的性質は ZHS で曲げ強度が多少低下するものの、概ね大きな強度低下はみられず、むしろ曲げ弾性率はすべての充填材で EP よりも高い値を示した。

#### (2) 耐食性試験および評価方法

浸せき試験は温度を 40~70°C、濃度を 5~20mass% の硫酸水溶液と 10mass% の硫酸ナトリウム水溶液、比較のためにイオン交換水で行った。所定の時間浸せき後、室温大気中で 1 時間放置したものに対して、樹脂内部への溶液の浸入量を評価するため、浸漬前後の質量変化率  $M_c[-]$  によって評価した。溶液浸入による試験片の機械的性質の変化を調べるため、JIS7055 に準拠し三点曲げ試験を行い曲げ強度と曲げ弾性率を測定した。さらに試験片断面について、走査型電子顕微鏡(以下 SEM)およびエネルギー分散型 X 線分析(以下 EDS) によって侵入元素を測定した。特に硫酸由来の S 元素に着目し分析を行ったところ、試験片表面から内部にかけて、濃度勾配を持たず層状の S 元素の侵入が確認された(Fig.1 参照)。そこで、侵入深さ  $x$  [mm] を求め評価した。

Table 1 Types and properties of fillers.

	Zeolite Na	Zeolite H	Alumina
Mean diameter [ $\mu\text{m}$ ]	6	6	4
Bulk density [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	0.37	0.32	0.99
Pore size [ $\text{\AA}$ ]	9	9	-
Cation [-]	$\text{Na}^+$	$\text{H}^+$	-

Table 2 Types and properties of specimens.

	EP	ZNa	ZHS	Al
Flexural Strength [MPa]	79.2	80.5	77.8	79.2
Flexural Modulus [GPa]	2.38	31.6	3.31	3.83
Density [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1.14	1.31	1.28	1.50

#### 4. 研究成果

##### (1) 質量変化

Fig.2 に 50°C10mass% の硫酸水溶液に浸せきした各試験片の質量変化率の経時変化を示す。すべての試験片において質量は浸せき時間の平方根に対して直線的に増加する拡散状の浸入を示した。しかし、アミン硬化エポキシ樹脂への硫酸浸入は樹脂中のアミンと塩を形成しながら浸入し、拡散浸入のような濃度勾配を示さないため、拡散浸入ではないと考えられている<sup>10)</sup>。さらに各試験片を比較したところ、硫酸とほとんど反応しない Al は EP よりも質量変化率が大きくなった。EP が 144 時間程度で質量が一定となり、飽和していると考えられるのに対し、Al は EP よりはやく飽和をむかえた。

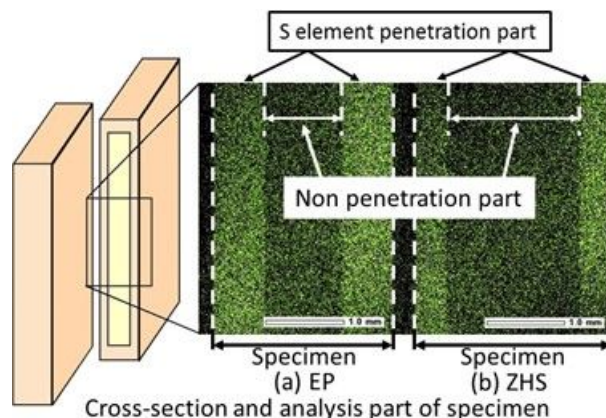


Fig. 1 S element EDS mapping of cross section of specimens immersed in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions.

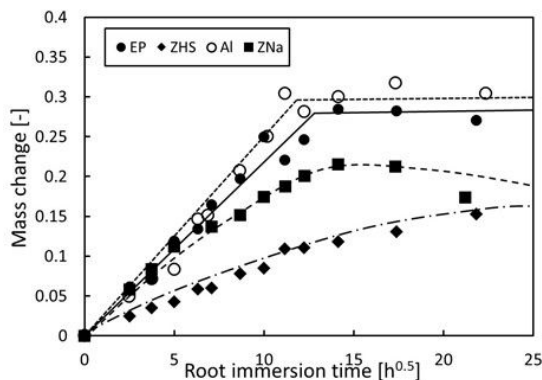


Fig. 2 Mass change with root immersion time of all specimens immersed in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions.

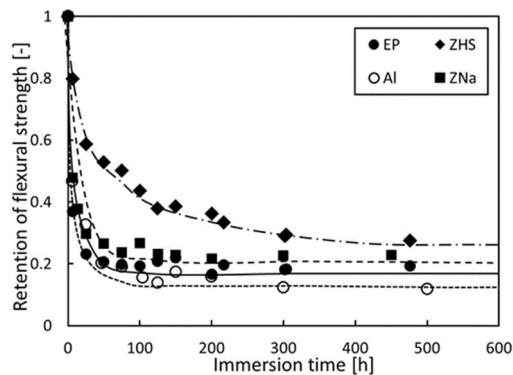


Fig. 3 Retention of flexural strength with immersion time of all specimens immersed in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions.

また、ゼオライトを充填した試験片においては飽和とみられる、質量変化が最大となる時間を超えて浸せきを行うと、質量が低下した。これはゼオライトが硫酸とイオン交換反応を起こし、反応生成物が溶出すること、さらには、ゼオライト骨格中の Al-が酸環境下で脱離する脱アルミ現象を起こすためと考えられる。

### (2) 曲げ強度の変化

曲げ強度保持率の経時変化を Fig.3 に示す。EP, ZNa, Al の強度は、浸せき開始から 50 時間までに急激に低下し、2 割程度となる。これら 3 つは同様の挙動を示し、すなわち差はわずかではあるが、ZNa > EP > Al の順で強度を保持している。

前述した 3 つに対して ZHS の強度は、50 時間経過時でも 5 割程度の強度を保っている。最終的にみてもわずかではあるが、EP, ZNa, Al の 3 つより強度を保持している。したがって、ゼオライトの充填によって初期強度は大きな変化をしない (Table 2 参照) 上に、硫酸水溶液環境下においても、充填していないものより強度を保持することが明らかになった。

### (3) S 元素侵入深さの変化

Fig.1 に 50°C10mass% 硫酸水溶液に 50 時間浸せき後の EP および ZHS の EDS による S 元素マッピング結果を示す。浸せきとともにすべての試験片において表面から内部にかけて S 元素の侵入層が確認されたことから、硫酸と樹脂中のアミンが反応し、塩を形成しているものと推察される。そこで侵入深さを算出し、充填材ごとに時間の平方根に対してプロットした結果を Fig. 4 に示す。全ての試験片において S 元素侵入深さは浸せき時間の平方根に対して直線的に増加し、この傾きを最小二乗法によって求めたものを侵入速度とした。

侵入速度は、Al > EP > ZNa > ZHS の順に大きい結果となった。つまり、Al では浸入が促進されゼオライト充填材では抑制された。硫酸は樹脂 - 粒子界面に沿って浸入し、ゼオライトの様な反応性を有する粒子の場合、界面上で硫酸と化学反応することでさらなる浸入を抑制する。さらに、ZNa は硫酸とゼオライトが有するイオン交換体とのイオン交換反応によって抑制するメカニズムと考えられる。これに対して、ZHS はイオン交換体を有しているが、硫酸とのイオン交換反応よりも、ゼオライトが有する吸着特性によって劣化を抑制したものと考えられる。Table 3 に各材料の侵入速度を示し、耐食性を評価した。この表より、特に ZHS の侵入速度は EP に比べ小さく、耐食性が約 1.8 倍向上することが確認された。

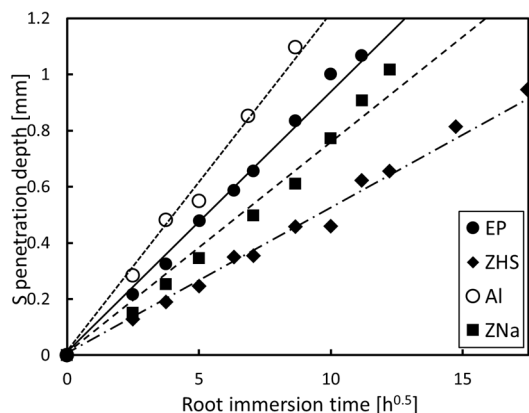


Fig. 4 Retention of flexural strength with immersion time

of all specimens immersed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions.

### (4) 侵入速度に対する温度と濃度の依存性

劣化におよぼす環境の影響について検討を行った。硫酸水溶液の濃度を 5% 一定とし、温度を変化させた場合の温度の依存性をアレニウスプロットより評価した結果を Fig.5(a)、温度を 50°C 一定とし、硫酸水溶液の濃度を变化させた場合の濃度の依存性を初速度法によって求めた結果を Fig.5(b)にそれぞれ示した。

Fig.5(a)は試験環境の絶対温度の逆数と侵入速度の関係を示したアレニウスプロットで、ZHS, ZNa, EP, Al の順となり、前述した 10% 硫酸水溶液の結果と同様となった。

Fig.5(b)は試験環境の濃度と侵入速度の関係を示したもので、濃度が 10mass% 近傍から濃くなる場合では侵入速度は概ね一定となり、薄くなる場合では両対数グラフにおいて直線的な傾向を示し、濃度の順についてもアレニウスの順と同様になった。特にアレニウスプロットにおいては各試験片でほぼ並行関係となったことから侵入に必要なエネルギーは各材料で同等であり、このエネルギーがアミンと塩を形成するものと考えられ樹脂に依存する物と推察された。

Fig.5(a)のアレニウスプロットにおける直線部の傾きより  $\lambda$  は温度依存性を表す

$$\lambda = A \exp(-Ea/RT) \dots (1)$$

となり、Fig.5 (b)の傾きより  $\lambda$  は濃度依存性を表す

$$\lambda = BC^n \dots (2)$$

となる。この(1)、(2)式から、任意の環境における腐食速度を算出したところ、実際に観察された環境である、温度 30、濃度 0.05% (=pH2)<sup>11)</sup>で計算した。EP を基準とし、比較したところ、

Table 3 Penetration rate of immersed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions.

Specimens	Penetration rate [ $\mu\text{m}/\text{h}^{0.5}$ ]
EP	95.7
ZNa	77.3
ZHS	53.4
Al	123.1



Al は 0.20 倍、ZNa は 4.3 倍さらに、ZHS は 7.9 倍の寿命となりゼオライト充填することで長寿命化につながる結果となった。

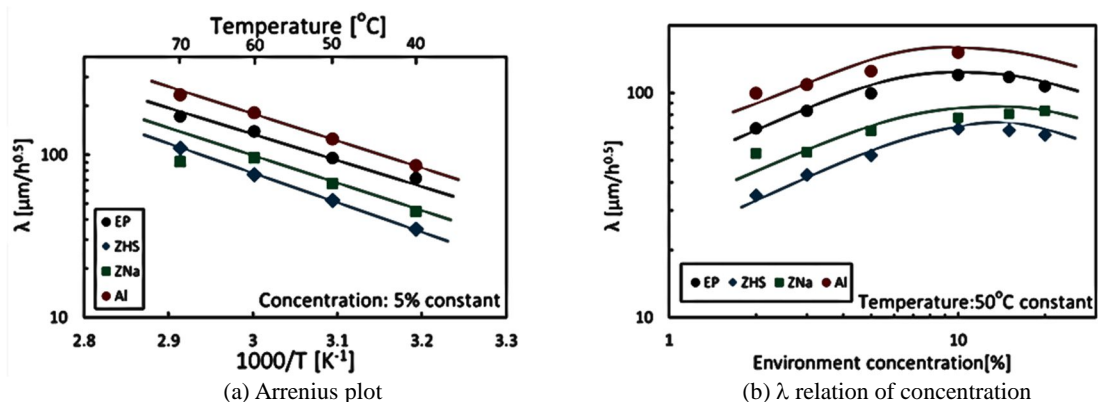


Fig. 5 λ relation by temperature and concentration

### ( 5 ) 中性塩水溶液における挙動

EP、ZNa および ZHS について 50 の 10mass% 硝酸ナトリウム水溶液、10mass% 硫酸ナトリウム水溶液およびイオン交換水において 1500 時間浸漬させた後、乾燥させ水分を完全に除去した状態の質量変化率を、Fig.6 に示す。

各溶液において、質量は減少していることから、溶液に溶出していることがわかる。したがって、ゼオライトをエポキシ樹脂に充填することで、環境によって試験片を分解することが示唆された。

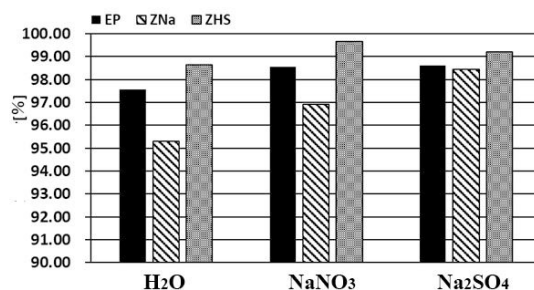


Fig. 6 Weight change of specimen 1500hours immersed in several solution after drying.

### ( 6 ) まとめ

下水道施設等でコンクリートの被覆防食用途に多く用いられるアミン硬化エポキシ樹脂に陽イオン交換体である合成ゼオライトを充填し、実用環境下で問題になっている硫酸環境における劣化について検討した。その結果、合成ゼオライトと硫酸との反応によって浸入が抑制され、耐食性を向上させる効果が確認された。また、実用環境下の寿命予測を温度・濃度依存足より検討し、評価可能であることを明らかにした。

さらに、中性塩水溶液でも検討を開始し、中性塩環境下において合成ゼオライトによる試験片の分解を可能にするような結果が得られた。

## 5 . 参考文献

- 1) Andrea et al, Surf. Co. Tech., 270, 284-289(2015)
- 2) 酒井ら, ネットワークポリマー, 27, [2], 135-144 (2006)
- 3) 酒井ら, ネットワークポリマー, 22, [1], 2-9 (2001)
- 4) 酒井ら, 材料科学, 37, [5], 246-252 ( 2000 )
- 5) 藤井ら, 材料システム, 23,77-83 ( 2002 )
- 6) T. Katayama et al, J. Mat. Proc. Tech., 143,677(2005)
- 7) Abastari et al, Polym. Degr. Stab., 91, 2595-2604 (2006)など
- 8) Weirong D. et al, Polym., 46, 1905-1912 (2005).
- 9) 松尾ら, 第 35 回防錆防食技術発表大会要旨集 31-34(2015)
- 10) 仙北谷ら, ネットワークポリマー Vol.22, No.2, 83-90(2001)
- 11) 日本下水道事業団「下水道構造物に対するコンクリート腐食抑制技術および防食技術の評価に関する報告書」( 2006 )

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 松本 大地、酒井 哲也、三友 信夫、久保内 昌敏、荒尾 与史彦
2. 発表標題 硫酸環境におけるゼオライト充填エポキシ樹脂の劣化抑制効果と寿命予測
3. 学会等名 化学工学会第83年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tetsuya Sakai, Teruo Hashimoto, Daichi Matsumoto, Nobuo Mitomo, Suzanne Morsch, Stuart Lyon and Masatoshi Kubouchi
2. 発表標題 IMPROVEMENT OF PENETRATION RESISTANCE OF AMINE CURED EPOXY RESIN FOR CONCRETE LINING BY ION EXCHANGE ZEOLITE UNDER SULFURIC
3. 学会等名 TWENTY-SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS (ICCM22) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	久保内 昌敏  (Kubouchi Masatoshi)  (00186446)	東京工業大学・物質理工学院・教授    (12608)	