

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：32665

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760562

研究課題名(和文)イオン交換体充填有機系複合材料の劣化制御に関する基礎的研究

研究課題名(英文)A Basic Research on Degradation Control of Ion Exchange Filler Filled Organic Type Composite Materials

研究代表者

酒井 哲也(SAKAI, Tetsuya)

日本大学・生産工学部・准教授

研究者番号：70376961

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：熱硬化性樹脂(不飽和ポリエステル樹脂およびエポキシ樹脂)にイオン交換体であるゼオライトを充填し、酸性、アルカリ性水溶液環境における劣化挙動と抑制効果について検討した。劣化挙動は質量測定、曲げ試験、FT-IR、EDSによって分析を行い、元素侵入および劣化速度によって評価した。ゼオライト充填熱硬化性樹脂のゼオライトのイオン交換能力によって劣化挙動は異なった。特にゼオライトHS-320を充填した材料は樹脂単体よりも優れた耐食性を示した。以上の結果からゼオライトのようなイオン交換体を熱硬化性樹脂に充填することで、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。

研究成果の概要(英文)：The influence of ion exchange zeolites in thermosetting resins such as unsaturated polyester resin and amine type epoxy resin on degradation behavior and control effects in acidic and alkali environment were investigated. Degradation behaviors were conducted by weight change, flexural strength, infrared spectrum analysis, energy dispersive X-ray spectroscopy, and its rate was evaluated element penetration depth and corrosion depth. The degradation behavior of zeolite filled thermosetting resins were different, and its rate was affected by ion exchange ability in the chemical structure of zeolite. Particularly, the degradation rate of zeolite HS-320 filled thermosetting resins was superior to the neat resins degradation rate. Consequently, the influence of ion exchange filler like zeolite on corrosion mechanism of thermosetting resin was considered to be an interesting result for discusses the degradation resistance of the materials and also for the life prediction.

研究分野：材料信頼性評価

キーワード：熱硬化性樹脂 耐食性 ゼオライト イオン交換 不飽和ポリエステル アミン硬化エポキシ樹脂 酸性水溶液 アルカリ性水溶液

1. 研究開始当初の背景

有機材料、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材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することが報告されている。現実に化学薬品貯蔵用FRPでは死亡事故に至るケースまで報告されたことから、これまで我々は耐食繊維強化プラスチック (FRP) 用熱硬化性樹脂の腐食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、フィラーなどの充填・添加物の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^{1,2,3)}。したがって、充填物が材料に対して負の効果を示すことが懸念されている。しかし、浸入した液との反応によって材料の劣化を制御する充填・添加物があれば、材料の耐食性の向上につながることも期待される。

2. 研究の目的

本研究ではイオン交換体としてイオン交換基を有するゼオライトに着目し、これを熱硬化性樹脂である不飽和ポリエステル樹脂とアミン硬化エポキシ樹脂に充填・添加した。不飽和ポリエステル樹脂系材料はアルカリ性水溶液において、アミン硬化エポキシ樹脂系材料は酸性水溶液においてそれぞれ浸せき実験を行い、これら環境における劣化制御、特に劣化抑制を目的とした複合材料開発の可能性を検討した。

3. 研究の方法

(1) 試験材料および試験片

本試験では添加物として陽イオン交換機能を有する合成ゼオライト 3 種 (F-9, 粉末: 東ソー株式会社製, A-3, 粉末: 東ソー株式会社製, HS-320, 粉末: 東ソー株式会社製) と、比較のために一般的な充填材である炭酸カルシウム (和光純薬工業株式会社製), アルミナ (ニッケイランダム A34-609: 日本軽金属株式会社製) およびシリカ (和光純薬工業株式会社製) を使用した。

試験材料は、2 種類の熱硬化性樹脂を使用した。不飽和ポリエステル樹脂 (リゴラック 158BQTN: 昭和電工株式会社製、以下 EP) に硬化剤 (MEKPO) を添加し、室温・大気中で板状に注型し、室温で一次硬化させた後、50 一定で 48 時間二次硬化させたものを使用した。さらに、アミン硬化エポキシ樹脂 (E206s: コニシ株式会社製、以下 EP) も使用した。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、主剤は室温で低粘度のビスフェノール 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。

本試験で用いる試験片の充填量はかさ密

度を基準にし、UP および EP 50vol.%、充填物 50 vol.% とし作製した。これらをそれぞれ厚さ 2mm の板状に注型し 60×25mm に切断した。以降、合成ゼオライト F-9 を充填したものを「ZF 充填材」、合成ゼオライト A-3 を充填したものを「ZA 充填材」、合成ゼオライト HS-320 を充填したものを「ZHS 充填材」、シリカ粒子を充填したものを「Silica 充填材」、炭酸カルシウムを充填したものを「CC 充填材」、アルミナを充填したものを「Al 充填材」と表記する。不飽和ポリエステル樹脂単体 (UP 材)、エポキシ樹脂単体 (EP 材) についても行った。

(2) 浸せき試験

浸せき試験は温度 50 一定とし UP 系の材料は濃度 10mass% の水酸化ナトリウム (10mass%NaOHaq) を、EP 系の材料は濃度 10mass% の硫酸水溶液 (10mass%H₂SO₄aq) を、それぞれ試験環境とした。所定時間浸せき後、試験片を取り出しイオン交換水で洗浄し、室温で 1 時間放置した後に湿潤状態として、また、浸せき後同様に洗浄したものを 50 の乾燥機中で乾燥させ、質量が一定となったものを乾燥状態として各測定を行った。

(3) 評価方法

湿潤および乾燥状態における質量をそれぞれ測定し、いずれの状態も質量変化率をもとめた。湿潤および乾燥状態において、3 点曲げ試験によって機械的性質を評価した。3 点曲げ試験はスパン間隔 40mm、クロスヘッドスピード 2mm/min によって行い曲げ強さおよび弾性率をそれぞれ求め、保持率によって評価した。保持率は浸せき後の曲げ強さおよび弾性率を浸せき前の値で除したものである。試験片を乾燥させた後、各試験片の表面および断面を目視、光学顕微鏡および SEM により観察し、断面についてはエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) により侵入元素の測定を行い、Na および S 元素の侵入深さを測定した。さらに、UP については FT-IR によって化学的变化についても分析を行った。

4. 研究成果

(1) 水酸化ナトリウム水溶液中における不飽和ポリエステル樹脂の劣化に及ぼすゼオライト充填の効果

質量変化および曲げ強度

10mass%NaOHaq における UP および UP 各種充填材の劣化挙動について検討した。質量変化率については全ての試験片において時間とともに低下しており、後述する UP の加水分解反応による溶出が影響している。また、曲げ強度についても同様に低下する。この質量の減少、強度の低下はゼオライト等の充填物を入れることによって抑制され、種類によっても多少であるが異なる挙動を示した。

顕微鏡による観察

図 1 に試験片断面の顕微鏡写真を示す。浸せきにより試験片表面に白化した層が観察された。また、その層はゼオライトの種類に

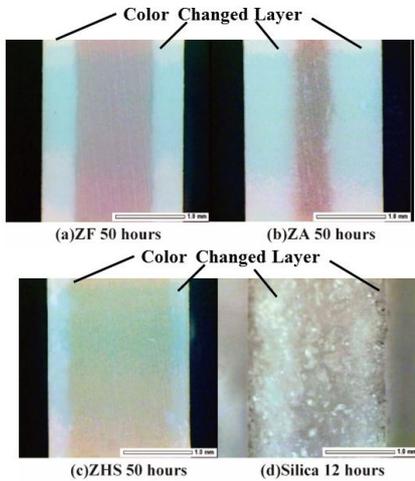


図1 10mass% NaOHaqにおけるUP系充填材の顕微鏡による断面観察

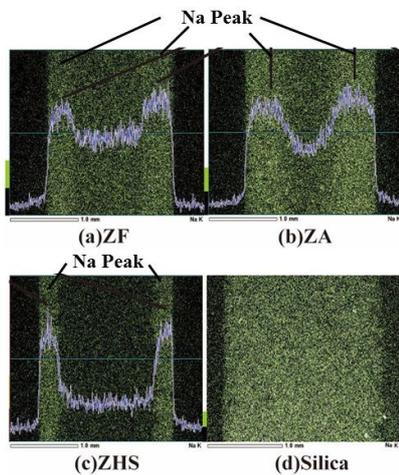


図2 10mass% NaOHaqにおけるUP系充填材のEDSマッピング分析(Silica充填材のみ浸せき12時間、他浸せき50時間)

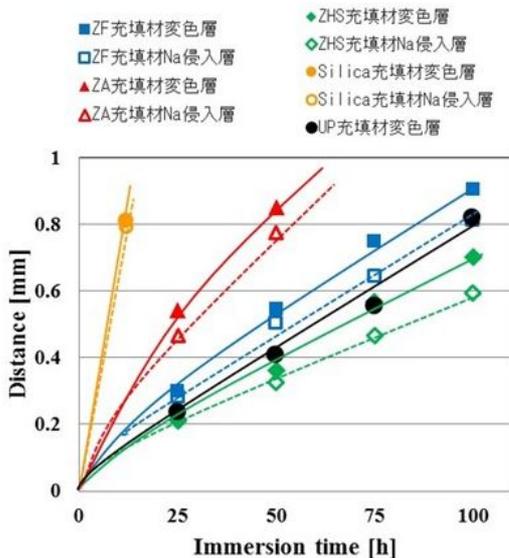


図3 10mass% NaOHaqにおけるUP系充填材の変色層厚さとNa侵入深さ

よって厚さが異なり、Silica 充填材では12時間ではほぼ全体が白化した。

EDSによる分析

図2は全ての試験片断面をEDS分析した結果であり、色の濃淡は存在するイオンの濃度を示しており、ラインプロファイルはNa元素のピークをラインで表したものである。各ゼオライト充填材試験片表面から内部にかけて層状のNa元素の侵入層が確認できる。一方シリカ充填材では試験片内部にNa元素の層はできておらず、全体に侵入していることが確認できる。そこで、未変色部およびNa元素未侵入部の厚さを測定し、次式によって変色層厚さ、Na侵入層深さを算出した。

$$X = \frac{t_0 - t}{2} \quad (1)$$

ここで、X: 変色層および侵入深さ、 t_0 : 浸せき前厚さ、t: 浸せき後厚さである。

全ての試験片において変色層厚さおよびNa侵入深さは時間とともに増加する。また、その増加する割合は Silica > ZA > ZF > UP > ZHF の順であり、Silica 充填材に比べてゼオライト充填材は変色層厚さおよびNa侵入層は小さく、特にZHS充填材はUP材よりも小さい結果となった。さらに、ゼオライト充填材は変色層厚さに比べてNaの侵入の速度に違いがあることが確認された。

劣化機構の検討

この劣化機構をさらに検討するために図4に示したとおりFT-IRによって試験片表面から中心に向かって平行に研削し分析を行った。そのIRチャート(ZHSを例として)を図5に示す。全ての試験片表面の変色層部分はカルボン酸ピークが消失していることから、UP化学構造中のエステル結合がアル

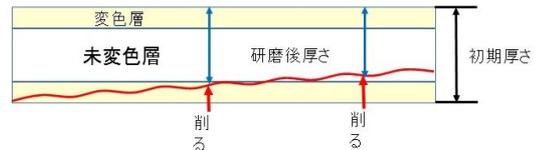


図4 10mass% NaOHaqにおけるUP系充填材のFT-IR分析方法

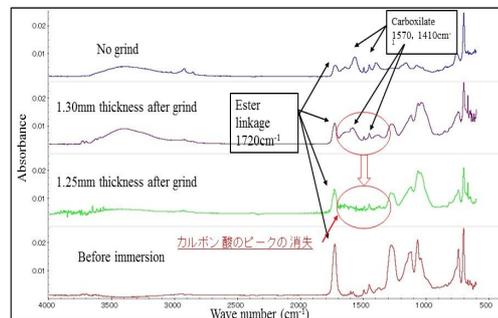


図5 10mass% NaOHaqにおけるZHS充填材のFT-IR分析チャート

カリによって加水分解反応を生じていることがわかり、この反応した層は腐食残渣層（腐食層）であることが明らかになった。さらに、この腐食層は未変色部分で浸せき前のUPのスペクトルとほぼ同等のピークが表れたことから加水分解は表面から内部に向かって進行するものと考えられる。そこで、中心に向かって深さ方向に0.01mmごとに研削し、カルボン酸のピークが発生する（未腐食）部分の厚さを計測し(1)式に代入し腐食層の厚さ(腐食深さ)を算出した。さらに、変色層、Na侵入層および腐食層の厚さを各試験片において最も劣化が進行した時間について、この3つを比較した結果を図6に示す。全ての試験片においてNaの侵入に比べて、腐食層は変色層と同等もしくはより進行が速いことが確認された、したがって加水分解後変色を起こしNaが侵入する機構が考えられ、その進行はイオン交換機能を有するゼオライト充填材は腐食深さとNa侵入深さの差が大きいことがわかる。

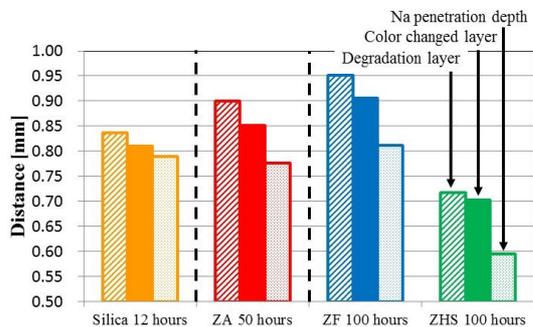


図6 腐食層厚さと変色層厚さおよびNa侵入深さの比較

これまでの結果から、合成ゼオライトをUPに充填することにより、Silica充填材より、ZHS材についてはUP材よりも劣化の進行が遅い、つまり、劣化を抑制する効果が確認された。またゼオライトの種類によっても劣化の抑制効果に違いが現れた。これは図7に示すように、ゼオライトの末端基と溶液の陽イオンであるNa⁺が交換され、A-3ではKOH、F-9ではNaOH、HS-320ではH₂Oを生成する反応が起きている。また、このイオン交換能力は

ZHS(HS320) > ZF(F-9) > ZA(A-3)であり、実験結果とも一致している。したがってこの反応によって劣化挙動が異なるものと推察



図7 NaOHとゼオライトの反応図

される。また、NaOHaqに各ゼオライトを直接反応させた結果、これら3種ともに中和方向に向うことが確認されており、この中和効果によってKOHを生成すると考えられるA-3であつてもシリカに比べ抑制効果が得られたと考えられる。

以上の結果から熱硬化性樹脂である不飽和ポリエステル樹脂にイオン交換体であるゼオライトを充填し、水酸化ナトリウム水溶液中における劣化について検討した結果、加水分解反応によって生じる劣化を抑制する効果が確認され、ゼオライトのイオン交換能力に依存することが明らかになった。

(2)硫酸水溶液中におけるアミン効果エポキシ樹脂の劣化に及ぼすゼオライト充填の効果

10mass%H₂SO₄aqにおけるEPおよびEP各種充填材の劣化挙動について検討した。

曲げ強度

各材料の湿潤状態の曲げ強度は浸せき直後から全ての試験片において強度が急激に低下し約100時間経過後一定となった。さらに、EP材、Al充填材およびCC充填材は100時間経過後20%以下にまで低下するが、2種のゼオライト(ZF充填材は約35%、ZHS充填材は40%)は強度を保持していることがわかる。したがって、ゼオライトを充填することにより強度の低下を抑制していることがわかる。

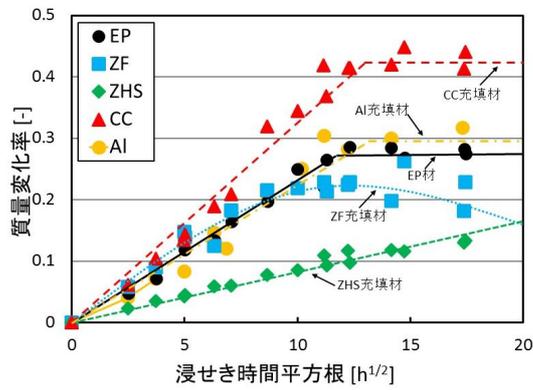
質量変化

図8(a)は湿潤状態の質量変化率を浸せき時間を平方根で現したものである。質量は浸せきとともに直線的に増加したことから、硫酸が試験片内部に浸入していることがわかる。また、その増加する割合はCC充填材、Al充填材、EP材、ZF充填材、ZHS充填材の順となった。特にZF充填材は約100時間までは増加するが、以降減少する傾向を示した。

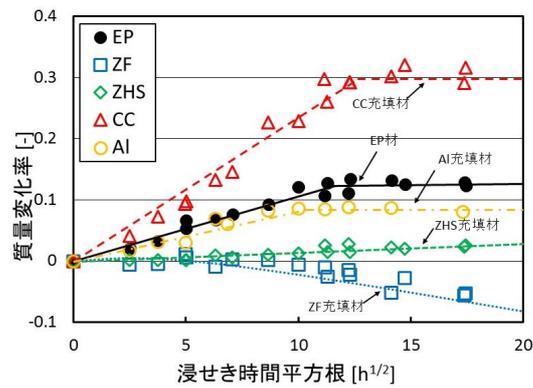
図8(b)に乾燥状態の質量変化率を示すが、ZF充填材を除き質量は増加している。したがって、浸入した硫酸は材料と反応し溶出はしないと考えられ、他の充填材に比べ、ZHS充填材では溶液の浸入を抑制することがわかる。また、ZF充填材においては、ゼオライトもしくは反応生成物が溶出するため質量減少を示すと考えられる。

EDSによる分析とS元素侵入深さ

全ての試験片断面をEDSにより侵入元素の解析を行った(図9参照、EP材およびZHSの分析例)。浸せきとともに試験片表面から内部にかけて層状にS元素の侵入が確認された。このことから溶液が時間とともに試験片内部に浸入し、S元素が残留していることが確認された。そこで、S元素未侵入部の厚さを測定し、(1)式によって侵入層深さを算出した。全ての材料のS元素侵入深さを図10に示す。全ての試験片において時間とともにS元素侵入深さは増加し、EP材に比べ、Al充填材では侵入が速く、ZFおよびZHS充填



(a) 湿潤状態



(b) 乾燥状態

図 8 10mass% H_2SO_4 aq における EP 材および各充填材の質量変化率の経時変化

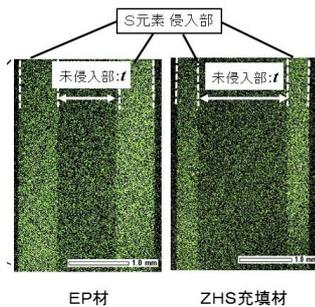


図 9 10mass% H_2SO_4 aq における EP 材および ZHS 充填材の EDS(S 元素マッピング) 分析結果(浸せき時間 50 時間)

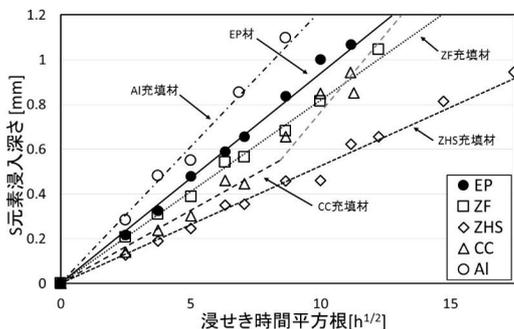


図 10 硫酸環境における EP 材および各充填材の S 元素浸入深さ

材は遅い。したがって、ゼオライトが硫酸の浸入を抑制しているものと考えられる。

充填材への硫酸浸入機構

硫酸水溶液中のアミン硬化エポキシ樹脂は化学構造に含まれているアミンと硫酸の反応によって劣化が進行する⁴⁾。この機構に加えて、AI 充填材は樹脂 - 粒子界面への溶液の浸入が支配的であり、CC 材は硫酸と炭酸カルシウムの反応により浸入を支配するものと考えられる。これらに対して ZF 充填材は、質量の減少より、保持陽イオンであるナトリウムイオンと硫酸水溶液中の水素イオンがイオン交換し、硫酸ナトリウムとなり、水溶液中に溶出する機構と考えられる。また、硫酸は二塩基酸であり、水溶液中に陰イオンは硫酸水素イオンおよび硫酸イオンが存在する。ZHS 材においてはゼオライトの保持する水素イオンと硫酸水素イオンが水素結合により吸着されるものと考えられる。以上の結果からゼオライトのイオン交換特性によって材料への環境液の浸入が阻害され、結果として劣化が抑制されたものと推察される。

熱硬化性樹脂の耐食性に与える合成ゼオライト充填の効果

熱硬化性樹脂に陽イオン交換体であるゼオライトを添加し、酸・アルカリ環境における劣化を検討した結果、ゼオライトのイオン交換特性によって材料の耐食性を向上させる効果が確認された。

以上の結果から、イオン交換能を有す添加物を充填することで材料の耐食性を制御できる可能性を見いだした。

<引用文献>

- 1) 酒井 哲也、久保内 昌敏、新井 和吉、大野 茂、津田 健、不飽和ポリエステル樹脂の特性と信頼性評価に及ぼす硬化剤分布の影響 - 腐食劣化挙動、ネットワークポリマー、27 巻、2 号 135-144 (2006)
- 2) 酒井 哲也、仙北谷 英貴、久保内 昌敏、新井 和吉、津田 健、イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂の腐食に及ぼす硬化剤の影響 - 希釈剤フタル酸ジメチルの効果 -、ネットワークポリマー、22 巻 1 号、2-9 (2001)
- 3) 酒井 哲也、大野 茂、久保内 昌敏、津田 健、北條 英光、酸性水溶液中におけるイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂の腐食挙動、材料科学、37 巻、5 号 246-252 (2000)
- 4) 柘田吉弘、矢代顕慎、久保内昌敏、酒井哲也、宇野祐一、コンクリートライニング用樹脂の硫酸環境下における腐食挙動、ネットワークポリマー、29 巻、3 号、149-157(2008)

5. 主な発表論文等

[学会発表](計 3 件)

松尾 俊宏、酒井 哲也、三友 信夫、久保内 昌敏、アルカリ水溶液中におけるイオ

ン交換体充填不飽和ポリエステル樹脂の劣化挙動、化学工学会 第 46 回秋季大会、2014 年 9 月 9 日-2014 年 9 月 10 日、九州大学伊都新キャンパス（福岡県・福岡市）
松尾 俊宏、酒井 哲也、三友 信夫、久保内 昌敏、ゼオライト充填によるアルカリ環境下での不飽和ポリエステル樹脂の劣化抑制効果、日本材料科学会 第 21 回若手研究者討論会、2014 年 9 月 4 日、日本大学生産工学部（千葉県・習志野市）
菊地 祐也、酒井 哲也、大野 茂、齋藤 敏雄、久保内 昌敏、水酸化ナトリウム水溶液中における不飽和ポリエステル樹脂の劣化に及ぼすイオン交換体の効果、日本材料科学会 学術講演大会、2013 年 6 月 8 日、工学院大学（東京都・新宿区）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

酒井 哲也 (SAKAI, Tetsuya)

日本大学・生産工学部・准教授

研究者番号：70376961

(2) 研究協力者

菊地 祐也 (KIKUCHI, Yuuya)

松尾 俊宏 (MATSUO, Toshihiro)