

アルカリ水溶液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

日大生産工(院) ○菊地 祐也 日大生産工 酒井 哲也
日大生産工 大野 茂 日大生産工 齋藤 敏雄

1. 緒言

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、また繊維・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、この添加物の存在が耐食性に大きな影響を与えることを確認している^{1,2)}。これに対し、浸入した液との反応によって材料の劣化を制御する添加物があれば、材料の耐食性の向上につながると期待される。そこで本研究ではイオン交換体としてゼオライト、陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂を利用し、これを熱硬化性樹脂である不飽和ポリエステル樹脂に添加し、アルカリ性水溶液において浸せき実験を行い、アルカリ環境における劣化制御を目的とした複合材料開発の可能性を検討した。

2. 実験方法

2. 1 イオン交換樹脂

イオン交換樹脂は陽イオン交換樹脂（アンバーライト IR120B：ローム・アンド・ハース社製）、陰イオン交換樹脂（アンバーライト IRA400：ローム・アンド・ハース社製）を使用した。このイオン交換樹脂は塩形（陽イオン交換樹脂： $R-SO_3^- Na^+$ 、陰イオン交換樹脂： $R-N^+ Cl^-$ ）のため、陽イオン交換樹脂は 1M の塩酸水溶液で、陰イオン交換樹脂は 1M の水酸化ナトリウム水溶液で逆再生を行った。逆再生は使用するイオン交換樹脂の体積で 5 倍量の溶液を加え攪拌し、1 時間後にイオン交換水で洗浄した。逆再生によって陽イオン交換樹脂は $R-SO_3^- H^+$ となり、陰イオン交換樹脂は $R-N^+ OH^-$ となる。各イオン交換樹脂は洗浄後、50℃、250 時間の乾燥、さらに粉砕機（ニューパワーミル PM-2005：大阪ケミカル株式会社製）によって 5 分間の粉砕処理を行った。

2. 2 試験材料および試験片

試験材料は、熱硬化性樹脂である不飽和ポリエステル（リゴラック 158BQTN：昭和電工株式会社製）に硬化剤（MEKPO）を添加し、合成ゼオライト（F-9、粉末：東ソー株式会社製）、シリカ（和光純薬工業株式会社製）および合成ゼオライトとシリカを充填した後、室温・大気中で厚さ 2mm の板状に注型した。室温で硬化させたのち、50℃一定で 48 時間二次硬化させたものを使用した。イオン交換樹脂はプロピレングリコールを含浸させた状態で上記と同様に注型し硬化させたものを使用した。また、Table 1 に示した通り、樹脂と充填物がかさ密度で 50vol% : 50 vol% となるように試験材料を作製した。試験片は JIS K 7055 に準じて 60×25mm に切断した。以降、合成ゼオライトを充填したものを「ゼオライト充填材」、シリカ粒子を充填したものを「シリカ充填材」、合成ゼオライトとシリカ粒子の両方充填したものを「ゼオライト&シリカ充填材」、陽イオン交換樹脂を充填したものを「陽イオン交換樹脂充填材」、陰イオン交換樹脂を充填したものを「陰イオン交換樹脂充填材」と表記する。

2. 3 浸せき試験および評価方法

試験環境はアルカリ性水溶液として 10mass% の水酸化ナトリウム水溶液を用い、温度は 50℃一定とし単純浸せき試験を行った。所定時間浸せき終了直後（Wet）と、試験片を 50℃の乾燥器中で乾燥させた後（Dry）それぞれ質量を測定し、質量変化率を求めた。さらに、顕微鏡および SEM により断面の観察を行い、変色層の厚さを測定し、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 元素の侵入深さを測定した。

Table 1 Composition of specimens.

[vol%]	SiO ₂	Zeolite	IR120B +Propyleneglycol	IRA400 +Propyleneglycol	Resin
Zeolite Resin filled UP		50			50
Silica Resin filled UP	50				
Zeolite&Silica Resin filled UP	40	10			
Cation Exchange Resin filled UP	40		10		
Anion Exchange Resin filled UP	40			10	

Effect of ion exchangers on the degradation of unsaturated polyester resin in alkali solution.

Yuya KIKUCHI, Tetsuya SAKAI, Shigeru OONO and Toshio SAITO

3. 実験結果

3. 1 試験片断面観察

浸せき後のゼオライト充填材試験片断面を観察した結果 (Fig.1), ゼオライト充填材表面から内部に向かって変色層の存在が確認された. 24 時間浸せき後のゼオライト充填材では約 0.1mm, 100 時間浸せき後のゼオライト充填材では約 0.9mm の変色層が確認された. この変色層は不飽和ポリエステル樹脂のエステルの加水分解反応により劣化した腐食残渣層 (腐食層) と推察される³⁾. したがって, 水酸化ナトリウムによって劣化が生じているものと考えられる.

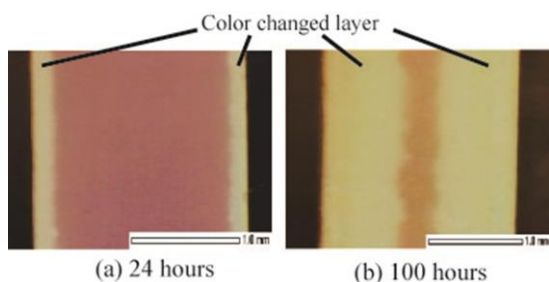


Fig.1 Cross section photograph of zeolite filled unsaturated polyester specimens after immersion in 10mass% NaOH solution.

3. 2 EDS 分析

Fig.2 に 100 時間浸せき後のゼオライト充填材およびシリカ充填材試験片断面について EDS により分析した結果を示す. 色の濃淡は存在する Na 元素の濃度を示していることから, ゼオライト充填材表面から内部にかけて約 0.8mm の Na 元素の侵入層が確認できる. 一方でシリカ充填材では試験片内部に Na 元素は確認できるものの全体に存在しており, Na 元素が全体に侵入していることが確認できる. この結果から, ゼオライト充填材とシリカ充填材では Na の侵入の速度に差があることが明らかになった.

3. 3 変色層厚さおよび Na 侵入深さ

Fig.3 にゼオライト充填材の変色層厚さと Na 侵入深さの比較のグラフを示す. 22 時間浸せき後は, 変色層厚さが約 0.2mm, Na 侵入深さが約 0.25mm と, Na 侵入深さのほうが大きな値となったが, 48 時間浸せき後, 75 時間浸せき後, 100 時間浸せき後では変色層厚さが Na 侵入深さより

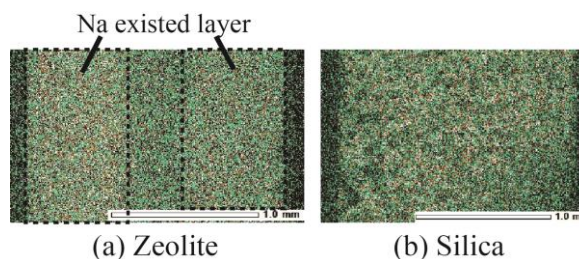


Fig.2 EDS analysis of zeolite and silica filled unsaturated polyester specimens in 10mass% NaOH solution after 100hour immersion.

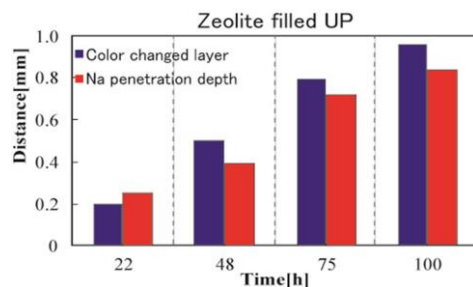


Fig.3 Color changed layer versus Na penetration depth of zeolite.

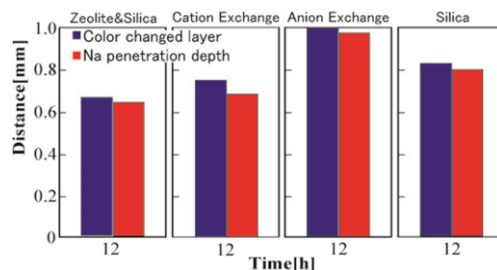


Fig.4 Color changed layer versus Na penetration depth.

大きくなり, 100 時間浸せき後の変色層厚さが約 0.95mm, 100 時間浸せき後の Na 侵入深さが約 0.83mm と約 0.12mm 差が現れた.

Fig.4 には 12 時間浸せき後のゼオライト&シリカ充填材, 陽イオン交換樹脂充填材, 陰イオン交換樹脂充填材およびシリカ充填材の色層厚さと Na 侵入深さの比較のグラフを示す. 12 時間浸せき後の 4 種類の充填材を比較すると, 陽イオン交換能を有するゼオライト充填材および陽イオン交換樹脂充填材では, 変色層厚さおよび Na 侵入深さが陰イオン交換樹脂, シリカ充填材より低い値となった. この結果から陽イオン交換能を有するゼオライトおよび陽イオン交換樹脂を充填することで, Na 元素の侵入を抑制できることが確認できた.

4. 結言

不飽和ポリエステル樹脂にイオン交換体を添加し, 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, Na の侵入を抑制していることが分かった. 以上の結果から, イオン交換機能を有した添加物を充填することにより, 劣化を制御する材料開発の可能性を見出した.

「参考文献」

- 1) 酒井哲也ら, 材料科学, 37, [5], (2000), p.246-252
- 2) 酒井哲也ら, ネットワークポリマー, 22, [1], (2001), p.2-9
- 3) 酒井哲也ら, 第 54 回ネットワークポリマー講演討論会, 講演要旨集, (2004), p.47-50

<謝辞>

本研究は JSPS 科研費若手研究(B)12825342 の助成を受けたものです.