

耐食性向上を目指したゼオライト充填エポキシ樹脂に関する研究

日大生産工(院) ○松村 泰雅 日大生産工(院) 齊藤 光平
日大生産工 酒井 哲也 日大生産工 三友 信夫

1. 緒言

熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂は、機械的特性や耐食性に優れており、接着性も良いことから、建材のコーティング材や複合材料のマトリクスとして利用される。しかし、接着剤として多用されているアミン系の硬化剤を用いたエポキシ樹脂は、耐酸性が低いことが確認されている。また、この樹脂に様々な添加物を充填させることで、耐食性に影響を与える事も確認されている^{1,2)}。そこで、本研究では材料の耐食性向上をめざした添加物の検討を行った。なお、本研究では、アミン硬化剤を用いたエポキシ樹脂にイオン交換機能を持つ合成ゼオライトを充填材とし、硝酸水溶液中での劣化の進行速度の違いについて検討した。

2. 試験材料および試験片

試験材料は、主剤にエポキシ樹脂(ボンド E206S: コニシ株式会社製)、硬化剤にアミン硬化剤(ボンド E206S: コニシ株式会社製)および消泡剤(信越シリコーン株式会社製)を添加し、充填材として陽イオン交換体を持つ合成ゼオライト 2 種(株式会社ワコーケミカル製)を充填した。なお、今回用いた合成ゼオライトは、母体の構造が同じ、官能基に Na^+ の陽イオンを有する合成ゼオライト(HS-320: ナトリウム Y 粉末)、および H^+ を有する合成ゼオライト(HS-320: ヒドロゲン Y 粉末)を使用した。ゼオライト充填後は、室温かつ大気中にて厚さ 2mm の板状に注型した。その後、24 時間室温で一次硬化させ、50℃一定の乾燥機で 48 時間二次硬化させた。成型後に、長さ 60mm、幅 20mm、厚さ 2mm の形状に切断したものを試験片として用いた。また、樹脂と充填物の割合は、体積比 50vol% : 50vol% となるように試験材料を作製した。試験片は以降、エポキシ樹脂単体を「EP」、エポキシ樹脂にナトリウム Y 粉末の合成ゼオライトを充填したものを「EPZNa」、エポキシ樹脂にヒドロゲン Y 粉末の合成ゼオライトを充填したものを「EPZH」と表記する。

3. 実験方法および評価方法

3.1 実験方法

10mass%および 30mass%の硝酸水溶液を用い、それぞれ温度を 50℃一定とし、各試験片で 25 時間、50 時間、75 時間、100 時間の浸せき試験を行った。所定時間浸せき終了後、試験片を取り出しイオン交換水で洗浄し、表面をふき取った状態を湿潤状態(Wet)とした。

また、湿潤状態から 50℃の乾燥機で十分に乾燥させた試験片を乾燥状態(Dry)とした。

3.2 評価方法

3.2.1 質量変化

Wet および Dry における試験片の質量をそれぞれ測定し、質量変化率を次式により求めた。

$$W_c = \frac{W - W_0}{W_0} \cdot \cdot \cdot (1)$$

W_c [-]: 質量変化率

W_0 [g]: 浸せき前の質量

W [g]: 浸せき後の質量

3.2.1 断面解析

ゼオライト充填樹脂 2 種の Dry にて、エネルギー分散型 X 線分析(EDS)分析を行い、試験片断面の Si 及び Al 元素が存在する分布を観察した(Fig.3 参照)、その分布率から、時間ごとの Al 元素の溶出割合を次式により求めた。

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

X [-]: Al 元素溶出割合

t_0 [mm]: 浸せき前厚さ

t [mm]: 未変色層厚さ

4. 実験結果

4.1 質量変化

Fig.1 に 10mass%硝酸水溶液に浸せきさせた各試験片の質量変化率を示す。

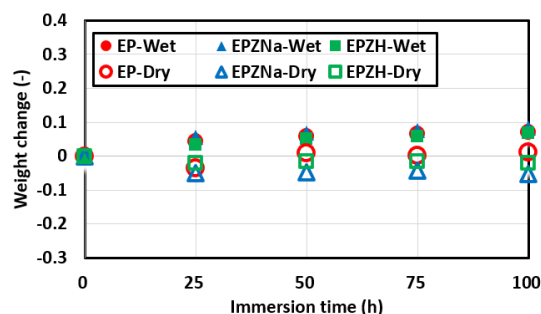


Fig.1 Weight change of Zeolite-filled Epoxy Resin specimens in 10mass% nitric acid solution

Preparations of Zeolite-filled Epoxy Resin Material
for Improved Corrosion Resistance

Taiga MATSUMURA, Kouhei SAITO, Tetsuya SAKAI and Nobuo MITOMO

10mass%の硝酸水溶液において、Wet は、すべての試験片が溶液の浸入により質量が増加した。Dry では、すべての試験片で、わずかに質量の減少が見られたことから、硝酸水溶液中にわずかに試験片が溶出したことがわかる。

Fig.2に30mass%硝酸溶液に浸せきさせた各試験片の質量変化率を示す。

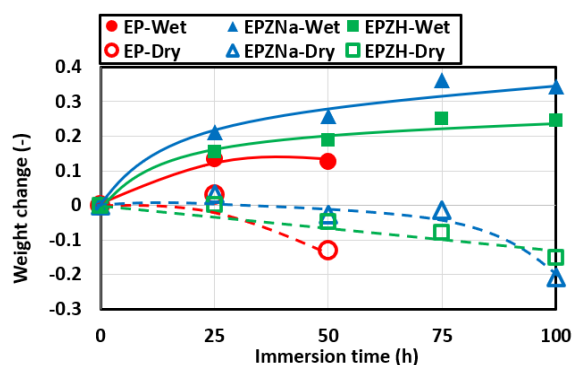


Fig.2 Weight change of Zeolite-filled Epoxy Resin specimens in 30mass% nitric acid solution

30mass%でも同様に、すべての試験片で、溶液の浸入によって質量は増加し(Wet)、Dryでは、質量がより顕著に減少した。なお、50時間浸せき以降において、EPは完全に硝酸水溶液中に試験片が溶解した。

4.2 試験片の断面解析

Fig.3に、DryにおけるEPZHの浸せき前と10mass%の硝酸水溶液に、75時間浸せき後の試験片断面をEDS分析にて、Al元素とSi元素の分布の測定を行った結果である。

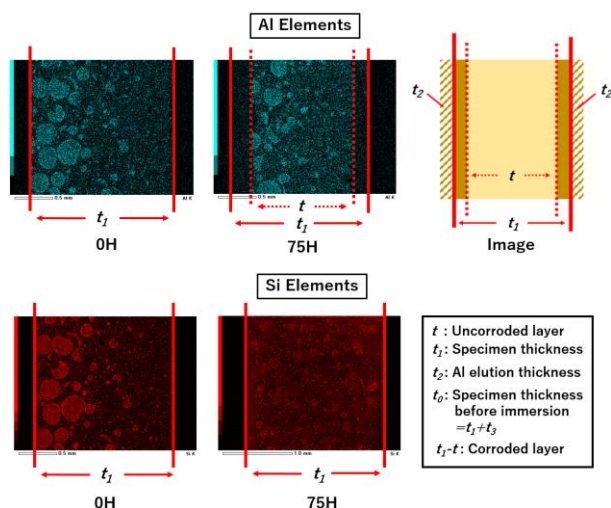


Fig.3 Results of Al content of EPZH cross section specimen in 10mass% nitric acid solution before and 75hours after immersion by EDS analysis

分析の結果、Si元素は、浸せき75時間経過後も断面全体に存在するが(Fig.3 Si Elements 75H t_1)、Al元素については、浸せき後に接液面から内部に向かって存在が確認されなくなった(Fig.3 Al Elements 75H t_1-t)。特に、顕微鏡観察によって確認された変色層(Fig.3 Image t_1-t)において、Al元素のみが確認されなかったことから、ゼオライト充填樹脂のAl成分が硝酸水溶液中に溶出していることが考えられ、Si成分と樹脂が残存しているものと思われる。また、EPZNaでも同様にAl元素の溶出とSi元素の残留が確認された。なお、EPには、ゼオライトの充填を行っていないため、Al元素とSi元素の分布は確認できなかった。

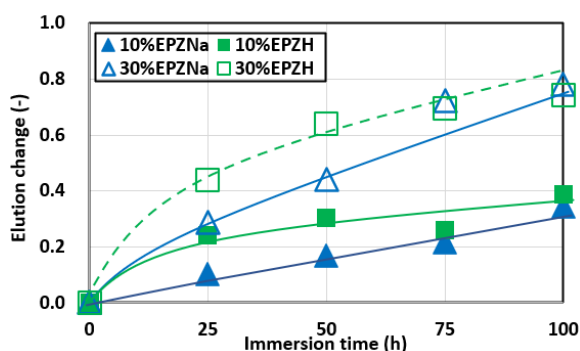


Fig.4 Al elements elution change of Zeolite-filled Epoxy Resin specimens in nitric acid solution

Fig.4は、(2)式より算出したEPZNaおよびEPZHの浸せき後における経時時間ごとのAl元素の溶出量変化を表したものである。硝酸水溶液の濃度10mass%および30mass%では、EPZNaよりもEPZHの方がAl元素の溶出率が高い傾向が確認できる。この傾向から、合成ゼオライト中のイオン性官能基の違いによる効果が現れていると考えられる。これは、EPZNaに充填したゼオライトに含まれる Na^+ が、硝酸水溶液中の H^+ とイオン交換が行われることで、ゼオライトに含まれるAl元素の溶出を遅らせているものと思われる。

5. 結言

アミン硬化剤を用いたエポキシ樹脂に、2種類の異なる合成ゼオライトを充填した結果、樹脂に代わってゼオライトに含まれるAl元素が硝酸水溶液中に溶出すること、ゼオライト中のイオン性官能基の違いによって、Al元素の溶出量が異なることが確認された。以上より、耐食性の向上が見込める材料の開発に繋がる可能性が示唆された。

参考文献

- 1) 酒井哲也ら、材料科学, 37, [5], 246-252(2000)
- 2) 酒井哲也ら、ネットワークポリマー, 22, [1], 2-9(2001)