

## 合成ゼオライト充填による熱硬化性樹脂の劣化コントロールと 寿命予測の検討

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  
東工大・物質理工 Winarto Kurniawan 東工大・物質理工 久保内 昌敏

### 1. 緒言

近年、プラスチックが海洋へ流出し、魚介類や人間に被害を与えるマイクロプラスチック問題が存在する。不飽和ポリエステル樹脂は耐食性に優れているが、環境によっては劣化が生じ、樹脂の充填材によって、耐食性に影響を受けることが確認されている<sup>1,2)</sup>。この性質から、材料の劣化をコントロールすることを検討している。本研究では、イオン交換機能を持つ合成ゼオライトを充填し、アルカリ溶液での不飽和ポリエステル樹脂の劣化コントロールが可能かどうか検討した。また、材料の劣化に関する温度依存性と寿命予測についても検討した。

### 2. 実験方法

試験材料は、不飽和ポリエステル樹脂(リゴラック 158BQTN-1: 昭和電工株式会社製)に硬化剤(パーメック N: 日本油脂株式会社製)を添加、充填材として Na<sup>+</sup>と H<sup>+</sup>をそれぞれ有する合成ゼオライト(株式会社ワコーケミカル製)を用いた。樹脂と充填材の比率は、かさ密度で 50:50 になるように厚さ 2mm の板状に作製した。さらに、試験片は JIS K 7171 に準じ 60×20mm に切断した。樹脂単体を「UP 材」、UP に Na<sup>+</sup>を有する合成ゼオライトを充填したものを「UPZNa 材」、H<sup>+</sup>を有するものを充填したものを「UPZH 材」と表記する。

これらの試験片を濃度 10, 20mass% の NaOH 水溶液、恒温水槽の温度を 40, 50, 60°C

と設定した環境で浸せき試験を行った。

浸せき後、エネルギー分散型 X 線分析(EDS)を用い、試験片断面の溶液由来の Na 元素を分析し、元素の浸入深さを算出した。

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

$X$ [mm]:Na 浸入深さ、 $t_0$ [mm]:浸せき前の試験片厚さ、 $t$ [mm]:浸せき後 Na 未浸入深さとした。

また、Na 元素の浸入深さの経時変化から、浸入速度を  $\lambda$ [ $\mu\text{m}/\text{h}$ ]を算出した。さらに、濃度を 10mass%一定として、温度を変化させた条件において、アレニウスの式(2)、および式(2)を変形させた式(3)を用い、温度依存性、浸入速度の算出と寿命の予測を行った。

$$\lambda = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot \cdot \cdot (2)$$

$$\ln \lambda = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \cdot \cdot \cdot (3)$$

$A$ :頻度因子、 $E_a$ [J/mol]:活性化エネルギー、 $R$ :気体定数、 $T$ [K]:絶対温度とした。

### 3. 実験結果

Fig.1 に 50°C10mass%の Na 浸入深さの時間経過による推移を示す。Na は時間とともに内部に浸入しているが、試験片の種類によって、浸入挙動が異なっていることが確認できる。また、樹脂単体と合成ゼオライト充填の試験片を比べると、今回の実験条件では合成ゼオライト充填の試験片の方が浸入は深く、合成ゼオライト充填による効果が現れていると考えられる。また、試験片によって浸入の傾向が異なっているが浸

A study on Degradation control and life prediction of thermosetting resins filled with synthetic zeolite

Kohei SAITO, Tetsuya SAKAI, Nobuo MITOMO,  
Kurniawan WINARTO and Masatoshi KUBOUCHI

入のメカニズムが異なっていることが考えられる。

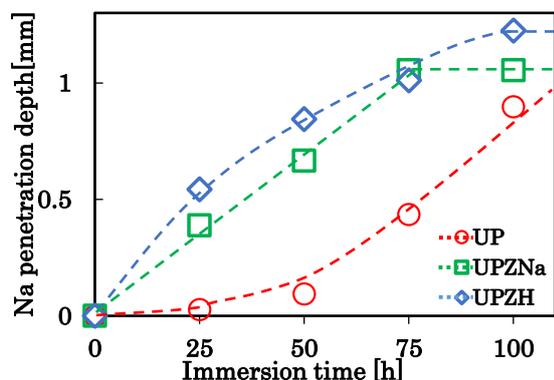


Fig.1 Comparison of Na penetration depth of specimens under 10mass% NaOH at 50°C.

Fig.2にて、10mass%での、温度別のNa浸入速度を(3)式で求め、プロットした。樹脂単体よりも、合成ゼオライト充填の試験片の方が傾きは大きい。特にUPZNa材に関しては、この中で傾きが最も大きく、温度依存性が大きいことが確認できる。この傾向から、ゼオライトの有する陽イオンの違いによって、Naの浸入速度に違いが生じ、寿命に影響を与える可能性が考えられる。

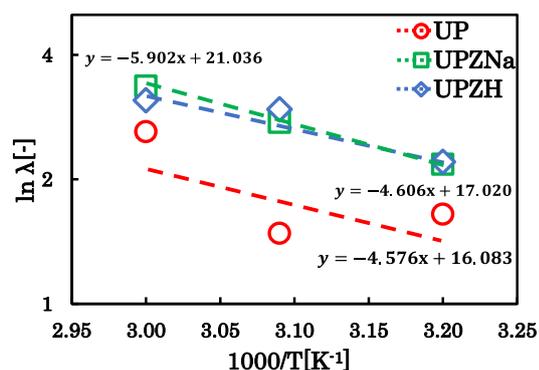


Fig.2 Arrhenius plot - Na penetration rate at each temperature.

(2)式に各パラメータを代入することで、10mass%環境下での任意の温度環境における浸入速度が得られる下記の式が算出できる。

$$UP: \lambda = 9.66 \times 10^6 \exp(-4576T^{-1}) \dots (4)$$

$$UPZNa: \lambda = 1.37 \times 10^9 \exp(-5902T^{-1}) \dots (5)$$

$$UPZH: \lambda = 2.46 \times 10^7 \exp(-4606T^{-1}) \dots (6)$$

ここで、この材料の寿命を(4)(5)(6)式を用いて、予測を行った。この材料を温度30°C、濃度10mass%のNaOH水溶液に浸せきさせた場合とし、試験片の寿命の条件は、Na元素が試験片中心に到達した時、つまり試験片内に1mm進んだ時とする。この条件下で試験片が寿命に達する日数をTable 1に示す。

Table 1 Estimated penetration rate and lifetime in environment.

	Penetration rate [μm/h]	Lifetime[day]
UP	2.672	15.6
UPZNa	4.766	8.7
UPZH	6.162	6.8

今回求めたアレニウスの式を用いることで、ある温度での浸入速度が算出できた。結果として、ある時間経過での試験片への浸入深さが予測でき、寿命予測に繋がる可能性が考えられる。

#### 4. 結言

合成ゼオライトを充填した不飽和ポリエステル樹脂の、アルカリ環境での劣化について検討した結果、ゼオライトを充填することで、元素の浸入速度、傾向が、樹脂単体とは異なることが確認された。また、充填したゼオライトの違いにより、浸入速度、傾向が異なっていることが確認された。よって、プラスチックにイオン交換機能を有する粒子を充填することで、劣化コントロールが可能な材料開発に繋がると考えられる。また、アレニウスの式を用いることで、試験片の寿命予測に繋がる可能性が考えられる。

#### <参考文献>

- 1)酒井哲也他、酸性水溶液中に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、5、2000、246-252
- 2)酒井哲也他、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、1、2001、2-9