

論文

下水環境で用いるエポキシ樹脂ライニング材の

硫酸／有機酸複合酸環境下における環境液の浸入挙動と劣化解析

杉浦 宏介^{*1}, 久保内 昌敏^{*2}, 谷本 那月^{*3}Penetration behavior and degradation analysis for the epoxy lining material applying sewerage system in where H₂SO₄ / organic acid complex environmentKosuke SUGIURA^{*1}, Masatoshi KUBOUCHI^{*2} and Natsuki TANIMOTO^{*3}

要旨：下水環境のように、微生物由来の硫酸が存在する環境下で用いるコンクリート構造物は防食の必要があり、ライニング材としてアミン硬化エポキシ樹脂が多用される。この場合、硫酸に加えてプロピオン酸などの有機酸も存在するため厳しい複合酸環境となり、激しい劣化を伴う恐れがある。我々の先行研究では低濃度の酢酸の浸入がプロピオン酸によって促進される現象を指摘した。本報告では硫酸の浸入が有機酸によって促進され、その結果ライニング材自体の劣化、または浸透により基材の劣化を引き起こす可能性について、その検証を行った。複合酸環境下で、硫酸はライニングの靱性の低下に寄与する一方で、透過に至るまでの時間はむしろ遅くなった。

キーワード：エポキシ樹脂ライニング，硫酸，有機酸，複合酸環境，浸入挙動，劣化解析

1. はじめに

近年、再生可能エネルギープラントの一つであるバイオガスプラントの、農村地域におけるコジェネレーションシステムとしての適用が期待されている。バイオガスプラントは家畜排泄物、農業廃棄物、食品残渣等の有機系廃棄物を原料として、発酵によってメタンを生成する設備である。これらの廃棄物は、バイオマスを起源としているカーボンニュートラルであるとともに、発生量も多量であることから、地域で発生する有機資源を熱や電気等のエネルギーに変換して再生利用していくことは、循環型社会の形成に大きく寄与する¹⁾。

バイオガスプラント附属設備である有機系廃棄物を一時的に貯蓄しておく貯槽では、コンクリート製のものが用いられる。発酵槽に移動する前の段階でも、微生物の活動によって、下水道施設同様硫酸が発生するとともに、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸などの有機酸が発生する²⁾。これらの酸はコンクリートの中性化の原因となり、特に硫酸は二水石膏やエトリンガイトを生成し、コンクリートの強度を大幅に低下させることが明らかとなっている³⁾。

環境液によるコンクリートの劣化を防ぐ方法の一つとして、樹脂ライニングが挙げられる。ライニ

ングとして用いられる樹脂は、大きく分けて熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の二つがあり、エポキシ樹脂は前者の例である。アミン硬化エポキシ樹脂は高い耐薬品性を有し、高強度である上に接着性に優れ、さらに常温で硬化するため、施工の観点で優位性が高く、コスト的なメリットも含めて下水道構造物を始めとする防食を要する土木構造物に多用されている。

しかし、厳しい環境で長時間使用すれば、環境液が防食樹脂内部へと浸入し、膨潤といった物理的劣化や加水分解等の化学的劣化が生じることがある。また、樹脂そのものが激しい劣化を生じないとしても単純に環境液が防食樹脂を透過して基材に達し、基材の腐食劣化を引き起こすケースも懸念される⁴⁾。

アミン硬化エポキシ樹脂への液体の浸入については、航空・航空宇宙分野においての使用を想定した水や有機溶媒に関する研究^{5), 6), 7)}が多く、酸の影響を調査した報告は少ない。我々は硫酸を中心として様々な酸環境下の劣化挙動を系統的に検討してきており、さらに最近では複合酸環境における劣化挙動についても報告してきた^{8), 9), 10)}が、寿命予測や適切なメンテナンス手法を提案できる段階には未だ達していない。我々が行ってきた先行研究では、低濃

*1 東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻 修士課程

*2 東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻 教授

*3 全国上下水道エポキシ工事業協会 技術委員

度のプロピオン酸の浸入が高濃度のクロロプロピオン酸によって促進される現象を確認している¹¹⁾。そこで、腐食性の高い硫酸の浸入が、たとえ存在量が少なくても、高濃度の有機酸によって促進され、その結果ライニング自体あるいは基材に到達して大きな劣化を引き起こす可能性について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試験片作製法

本研究で用いたアミン硬化エポキシ樹脂は、主剤のビスフェノール F 型樹脂（三菱化学製 jER807）と、硬化剤の芳香族系ポリアミン（MXDA, フェノール, ホルマリンのマンニッヒ変性）を等量比で混合し、減圧ポンプで脱泡後型に流し、オーブンをを用いて 1 次硬化を 40°C で 24 時間、2 次硬化を 80°C で 24 時間行って硬化した樹脂である（図-1）。このように成形した樹脂板を切断機で 2 mm×25 mm×60 mm の短冊状に切り出し、50°C の乾燥器で質量が一定になるまで乾燥させたのち、試験片として用いた。

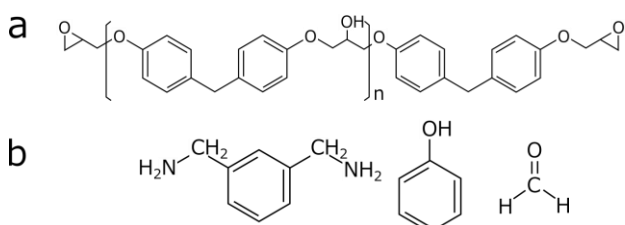


図-1 ビスフェノール F 型樹脂 (a) と硬化剤 (b)

2.2 浸せき実験

表-1 に示す 6 種類の 40°C の水溶液に試験片を一定期間浸せきし、質量、体積変化を測定した。また、曲げ試験機（島津製作所製 精密万能試験機 AGS-1KNL）を用いて曲げ弾性率、曲げ強度を測定した。さらに、電子顕微鏡に装備されたエネルギー分散型 X 線分析装置（日本電子製 JSM-6510LA/JED-2300, 以下 EDS）で試験片断面を観察し、各成分の浸入深さや濃度分布を測定した。なお、プロピオン酸は構成元素が C, H, O のみであり、これらの元素は樹脂中にも大量に含まれるため浸入を EDS で観察することは不可能である。そのため、本研究ではプロピオン酸の代わりにクロロプロピオン酸を用いた浸せき実験も行った。S 元素の浸入は硫酸の浸入と等しく、Cl 元素の浸入はクロロプロピオン酸と等しいと仮定した。さらに、顕微 IR（島津製作所製 FTIR-8300/AIM-8800）を用いて樹脂表面の IR スペクトルを測定し、環境液浸入による樹脂の化学構造の変化等を調査した。

表-1 浸せき実験に用いた環境液

試験	濃度 [mol/L]	内容
A	0.2	硫酸
B	1	プロピオン酸
C	1	クロロプロピオン酸
Mix A-B	1.2	A+B
Mix A-C	1.2	A+C
Mix A-D	3.2	3M クロロエタノール +0.2M 硫酸

2.3 有機酸存在下での硫酸浸入挙動調査

あらかじめ、クロロプロピオン酸水溶液で浸せきした試験片を、試験 A の環境液に浸せきし、クロロプロピオン酸と硫酸の浸入挙動を EDS で観察した。

2.4 破壊靱性試験

試験 A, B, Mix A-B の環境液と水、それぞれに切り欠き試験片を短い時間（24 時間）浸せきさせ、曲げ試験機（島津製作所製 精密万能試験機 AGS-1KNL）を用いて破壊靱性値 K_{IC} を求めた。切り欠き試験片の寸法を図-2 に示す。また、クロスヘッド速度は 2.0 mm/min, スパン距離は 80 mm とした。

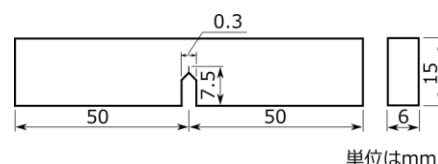


図-2 切り欠き試験片（ASTM E-399 準拠）

3 浸入挙動

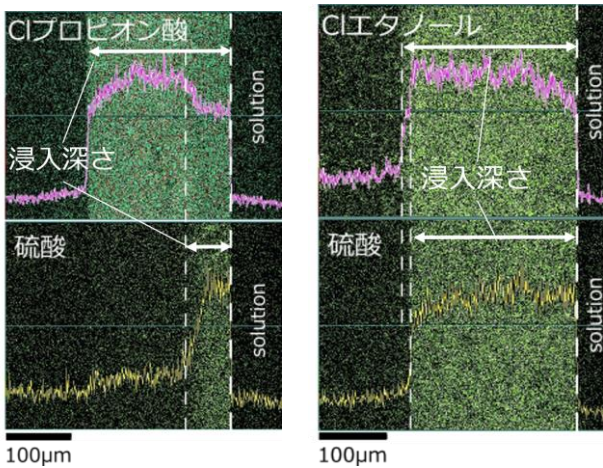
3.1 元素マッピングによる浸入挙動の考察

図-3 に試験 Mix A-C（15 日）と試験 Mix A-D（25 日）の、試験片断面の元素マッピングを示す。浸入部分と未浸入部分の区別がはっきりしているため、図中に示した浸入深さを測定した。図-3 (a) では、クロロプロピオン酸のほうが硫酸よりも速く浸入している様子が観察された。硫酸の濃度分布は、クロロプロピオン酸のステップ状の濃度分布に比べて、少し勾配を持った形になっている。硫酸の浸入した部分におけるクロロプロピオン酸の濃度が薄くなっていることから、クロロプロピオン酸が浸入してから、硫酸がクロロプロピオン酸と入れ替わりながら浸入していると考えられる（置換）。また、硫酸のみで浸せきした場合は、図-3 (a) の S の濃度分布よりも同図 Cl の様なステップ状に近い形になり、試験 A と試験 Mix A-C とで硫酸の浸入挙動は異なると言えるが、その違いは置換によって表れたものであると考えることができる。

図-3 (b) では、クロロエタノールのほうが硫酸

より、わずかだけ速く浸入している様子が観察された。試験 Mix A-C と違って、硫酸が浸入した部分のクロロエタノールの濃度が、極端に薄くなっているということはないため、硫酸とクロロエタノールの置換は生じていないと考えられる。また、硫酸のみで浸せきした場合と同様の、ステップ状の分布を示している。

クロロエタノールが硫酸に置換されない理由は、クロロエタノールがクロロプロピオン酸に比べずっと弱い酸であるためだと考えられる。アミン硬化エポキシ樹脂に対して酸は、架橋部である第三級アミンに塩を形成して浸入していると推測されるため⁸⁾、弱い酸であるクロロエタノールは塩形成をほとんどしていないと考えられる。そのため、クロロエタノールの浸入の駆動力はおもに樹脂との親和性であると考えられる。つまり、そもそも第三級アミンとクロロエタノールが結合していないため、硫酸とクロロプロピオン酸の組み合わせのような置換は生じないと考えられる。



(a) 試験 Mix A-C (15 日) (b) 試験 Mix A-D (25 日)
 図-3 試験片断面の元素マッピング

3.2 環境液の浸入速度と試験片体積変化

図-4 に浸入深さと浸せき時間の平方根の関係を示す。どの条件でも浸入深さは浸せき時間の平方根に対して良好な比例関係を示している。そこで、図-4 のプロットの傾きを浸入速度と定義する。各試験における硫酸の浸入速度の大小関係は、 $A < \text{Mix A-C} < \text{Mix A-D}$ となった。また、試験 Mix A-C におけるクロロプロピオン酸の浸入速度のほうが、試験 C における浸入速度より若干遅いという結果が得られた。つまり、硫酸の存在によってクロロプロピオン酸の浸入が遅くなったと言える。

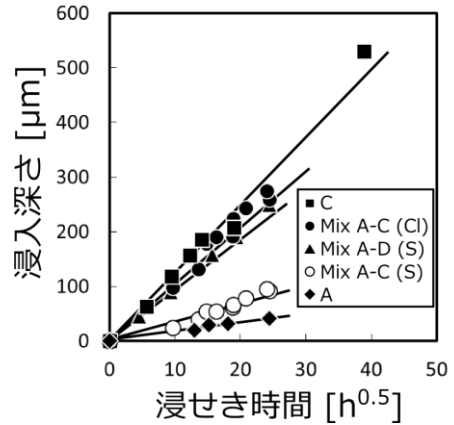


図-4 浸入深さと浸せき時間の平方根

図-5 に体積変化率と浸せき時間の関係を示す。体積変化率とは、浸せき後の試験片の体積を、浸せき前の試験片の体積で除した値である。クロロプロピオン酸あるいはクロロエタノールを含む水溶液に浸せきした試験片は、大きく膨潤した。図-4 で示したように各試験における硫酸の浸入速度の大小関係が、 $A < \text{Mix A-C} < \text{Mix A-D}$ となった理由は次のように考えられる。まず、 $A < \text{Mix A-C}$ 、 $A < \text{Mix A-D}$ となった理由は、図-5 よりクロロプロピオン酸あるいはクロロエタノールによって樹脂中のネットワーク構造が広がるためだと考えられる。次に、 $\text{Mix A-C} < \text{Mix A-D}$ となった理由は、図-3 (a) に示したように試験 Mix A-C の条件では硫酸がクロロプロピオン酸と置換しながら浸入していく一方で、図-3 (b) に示したように試験 Mix A-D の条件では、置換が生じず硫酸は少ない抵抗で浸入するからである。さらに図-5 で体積変化の大小関係が $\text{Mix A-D} < \text{Mix A-C}$ となっているにも関わらず、硫酸の浸入速度の大小関係が $\text{Mix A-C} < \text{Mix A-D}$ となったことは、硫酸にとってクロロプロピオン酸との置換が大きな抵抗になっていることを表している。

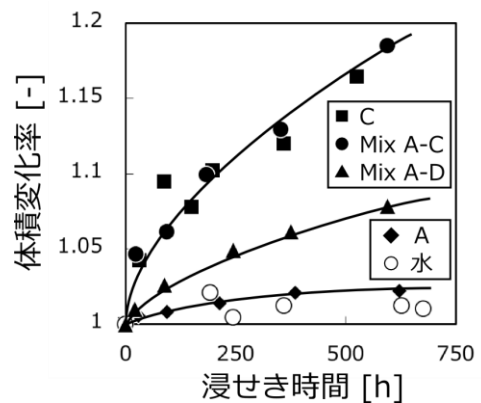


図-5 体積変化率と浸せき時間

3.3 浸入環境液の置換現象の詳細調査

図-6に、あらかじめクロロプロピオン酸水溶液に浸せきした試験片を、試験Aの環境液に浸せきした場合の、クロロプロピオン酸および硫酸の浸入深さと浸せき時間の平方根の関係を示す。また、比較対象として試験Aの結果も再度プロットした。硫酸の浸入深さの時間変化に注目すると、浸せき初期に速い浸入が見られ、そのあとは通常通り試験Aを行ったときより小さい傾き（浸入速度）をもって浸入していることが読み取れる。この挙動は、クロロプロピオン酸が浸入した部分の表面からおよそ $20\mu\text{m}$ の深さまでは、抵抗が小さい状態となっており、そのあとは置換による抵抗が働くことを意味している。また、硫酸の浸入に合わせて、もともと試験片内に浸入していたクロロプロピオン酸の浸入が再開されることから、硫酸と置換したクロロプロピオン酸は樹脂の外へのみ流れるのではなく、内部へも拡散浸入すると考えられる。

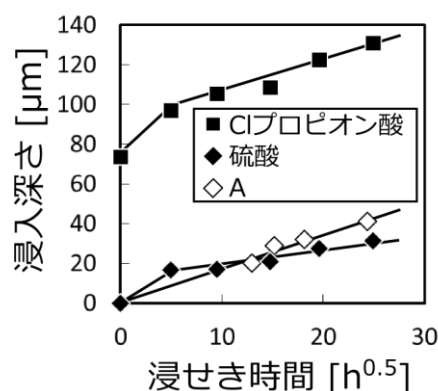


図-6 浸入深さと浸せき時間の関係
(クロロプロピオン酸予浸せき後)

4. 劣化解析

4.1 曲げ弾性率と曲げ強度の低下

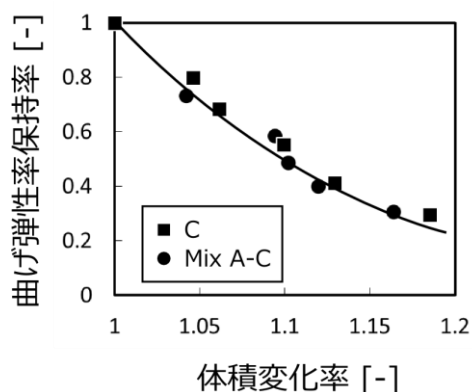


図-7 曲げ弾性率保持率と体積変化率

図-7 に曲げ弾性率保持率と体積変化率の関係を

示す。3.2 で示したように、クロロプロピオン酸が浸入することで、ネットワークが膨潤し、体積変化となって表れた結果、図-7に示すように曲げ弾性率のような機械的性質の低下につながる。試験CとMix A-Cとで、変化の仕方に違いがないため、硫酸は樹脂の曲げ弾性率の低下にほとんど影響を与えないと考えられる。

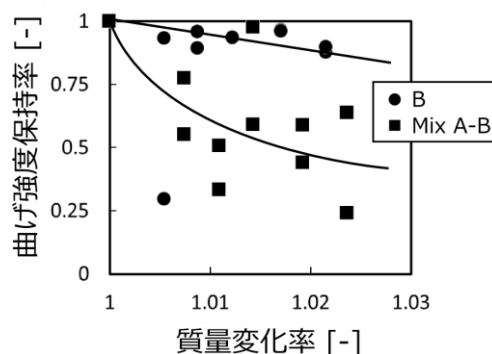


図-8 曲げ強度保持率と質量変化率

図-8に試験BとMix A-Bの、曲げ強度保持率と質量変化率の関係を示す。質量変化率とは、浸せき後の試験片の質量を、浸せき前の試験片の質量で除した値である。質量変化率は、樹脂にどのくらい環境液が浸入したかを示すひとつの指標である。同じ量の環境液が浸入した試験片を比べたときに、試験Mix A-Bのほうが、強度低下が激しいことが、図-8より読み取れる。このような結果が得られた理由は、プロピオン酸が膨潤という形で、樹脂に対して物理的劣化を引き起こす一方で、硫酸が樹脂を化学的に劣化させたためだと考え、IR測定を行った。

4.2 試験片表面のIRスペクトル

図-9に、ベンゼン環は酸によって分解しないと仮定して、ベンゼンピークにより規格化したIRスペクトルを示す。硫酸に常温で3年間浸せきした試験片のIRスペクトルも示した。変化が確認できたスペクトルは、カルボン酸の二量体のピーク (1710 cm^{-1}) と、スルホン酸塩のピーク (1165 cm^{-1}) のみであった。共有結合が切断されるような、大きな化学的劣化は生じていないと考えられる。また、カルボン酸は樹脂中で二量体を形成していることが、IRスペクトルから示唆されており、我々が行ってきた先行研究¹¹⁾で、低濃度のプロモ酢酸が高濃度のクロロプロピオン酸によって浸入が促進された理由は、プロモ酢酸とクロロプロピオン酸が二量体を形成して同じ浸入面を持つためだと考えられる。そして、図-3で観察された、硫酸とカルボン酸あるいはアルコールの浸入面が一致していないという結果も、浸入したカルボン酸が樹脂内で二量体を形成しているとい

う考察を裏付ける。

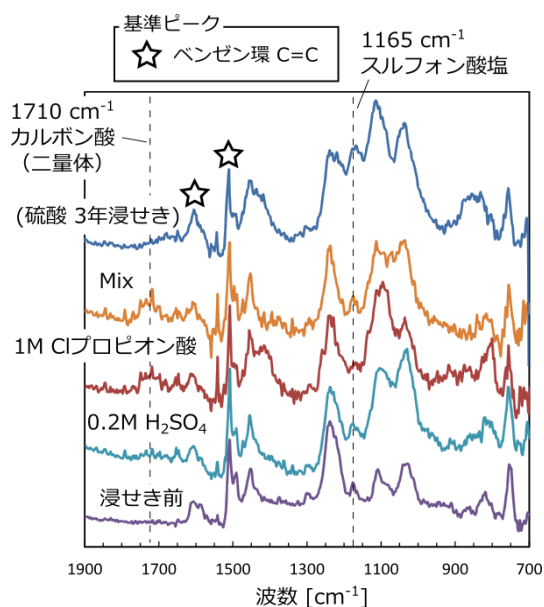


図-9 各試験における IR スペクトル

4.3 硫酸のライニング皮膜透過に関する考察

硫酸が樹脂に対して化学的劣化を引き起こさず、機械的な物性が低下する程度に限定されるとすると、硫酸が浸入することによる樹脂ライニングシステムへの被害は、ライニングを透過した硫酸によるコンクリートの劣化と考えられる。図-10 にクロロプロピオン酸および硫酸の、浸入面から基材までの距離を、浸せき時間の平方根に対してプロットしたグラフを示す。図-10 より、試験 Mix A-C において、硫酸の浸入面はむしろ基材から遠ざかるという現象が観察された。これは、図-5 で示したように、クロロプロピオン酸が浸入した部分が膨潤するため、クロロプロピオン酸より遅れて浸入する硫酸が、結果的に基材から遠ざかる浸入挙動を示したことを意味する。

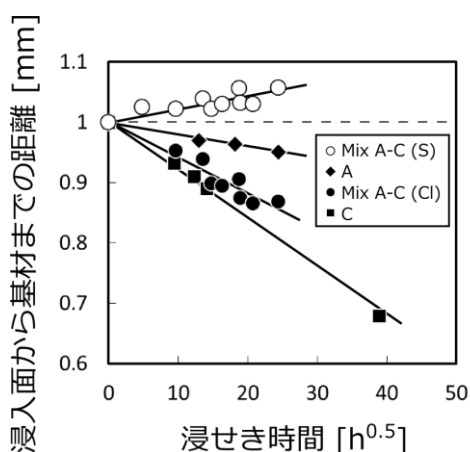


図-10 浸入面から基材までの距離の時間変化

図-10 において、全ての試験で良好な直線関係を示したので、この傾きを透過速度と定義する。3.2 で議論した浸入速度と同様に、透過速度も試験 A-C のほうが試験 C よりも遅くなった。従って、クロロプロピオン酸のライニング透過についても硫酸が妨げると言える。

4.4 硫酸がクラック成長に与える影響

図-8 より、試験 Mix A-B のほうが、試験 B に比べて試験片の強度低下が激しいと言えるが、試験 Mix A-B の試験片は、曲げ試験を行ったときに、試験 B の試験片に比べ、脆性的に割れやすいという特徴があり、結果的に曲げ強度保持率は低い値をとった。そこで、硫酸が試験片表面のクラック成長に寄与するという仮定のもと、試験 A, B, Mix A-B の環境液と水、それぞれに切り欠き試験片を浸せきし、破壊靱性値 K_{IC} を求めた。その結果を図-11 に示す。図-11 より、硫酸は樹脂の破壊靱性値を若干減少させる一方で、プロピオン酸は可塑化の効果により大きく上昇させる。混合酸の場合、有機酸の可塑化効果に関わらず硫酸と同様に、若干減少させる効果が支配的であった。このことから、硫酸は試験片表面のクラックの成長に寄与すると考えられる。従って、図-8 で、試験 Mix A-B のほうが、試験 B に比べて試験片の強度低下が激しいという結果が得られた理由は、硫酸が樹脂の靱性を低下させるためだと考えられる。

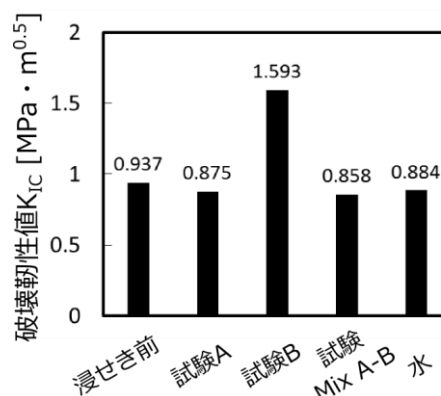


図-11 各試験における破壊靱性値

5. まとめ

低濃度硫酸／高濃度プロピオン酸複合酸環境下における、それぞれの酸の浸入挙動調査や劣化解析を行い、以下の結果を得た。

- (1) 低濃度硫酸／高濃度プロピオン酸複合酸環境下において硫酸は、先に浸入し架橋部の第三級アミンと結合していたプロピオン酸と置換し

ながら浸入する。硫酸にとって置換は浸入の抵抗となる。また、置換されたプロピオン酸は樹脂の内部へも拡散浸入する。

- (2) 本研究で用いた全ての環境液で、浸入深さは浸せき時間の平方根に対して良好な比例関係を示した。
- (3) プロピオン酸はネットワーク構造を広げるため、複合酸環境下で硫酸の浸入速度を速める効果を示した。
- (4) 低濃度硫酸／高濃度プロピオン酸複合酸環境下において硫酸は、樹脂の曲げ弾性率の低下にほとんど寄与しない。
- (5) IR 測定の結果は、硫酸の浸入によって大きな劣化は起きないこと、スルホン酸塩の生成、カルボン酸が二量体を作って樹脂中に存在することを示した。
- (6) 硫酸の樹脂に対する影響が小さいとすると、ライニング透過による基材への影響を考慮する必要があるが、低濃度硫酸／高濃度プロピオン酸複合酸環境下において硫酸は、プロピオン酸による樹脂の膨潤の影響で、むしろ透過が遅くなるという結果が得られた。また、プロピオン酸も硫酸の存在で透過が遅くなる。
- (7) プロピオン酸が樹脂の破壊靱性値を上昇させる一方で、硫酸は若干低下させる。複合酸環境下においても、硫酸の破壊靱性値を低下させる効果が発揮される。

低濃度硫酸／高濃度プロピオン酸複合酸環境下においては、硫酸もプロピオン酸も基材に達するまでの時間はむしろ遅くなることが確認されたが、樹脂中の硫酸とプロピオン酸の位置関係が浸入挙動に影響を与える実験結果が得られたため、今後、高濃度硫酸／低濃度プロピオン酸複合酸環境下における浸入挙動や劣化挙動も調査する必要がある。硫酸は樹脂の破壊靱性値を低下させる効果を有するため、注意する必要がある。

参考文献

- 1) 農林水産省 農村振興局整備部農村整備課：メタン発酵利活用施設技術指針（案），2004。

- 2) 糸平敏也，渡部康夫，足立伸幸：汚水中の有機脂肪酸による防食塗料への影響に関する研究，日本建築学会大会学術講演梗概集，A-1 分冊，pp. 1003, 2013。
- 3) 栗本雅裕，廣中哲也，東邦和，森本克秀：硫酸腐食環境下でのコンクリートの劣化予測モデル，コンクリート工学年次論文集，vol. 27, No. 1, 2005
- 4) 樹脂ライニング工業会編：樹脂ライニング被膜の劣化診断指針，樹脂ライニング工業会，1996。
- 5) N. Coniglio¹, K. Nguyen, R. Kurji, E. Gamboa: Characterizing water sorption in 100% solids epoxy coatings, *Progressing in Organic Coatings*, Vol. 76, pp. 1168-1177, 2013.
- 6) M. Jackson, M. Kaushik, S. Nazarenko, S. Ward, R. Maskell, J. Wiggins: Effect of free volume hole-size on fluid ingress of glassy epoxy networks, *Polymer*, Vol. 52, pp. 4528-4535, 2011.
- 7) K. Frank, C. Childers, D. Dutta, D. Gidley, M. Jackson, S. Ward, R. Maskell, J. Wiggins: Fluid uptake behavior of multifunctional epoxy blends, *Polymer*, Vol. 54, pp. 403-410, 2013.
- 8) 平元伸一郎，仙北谷英貴，久保内昌敏，津田健：無機酸水溶液環境下における熱硬化性樹脂の劣化挙動および環境液の浸入挙動，*材料の科学と工学*，Vol. 40, No. 2, pp. 79-84, 2003。
- 9) 久保内昌敏，平元伸一郎，鄭盛吉，仙北谷英貴，津田健：有機酸水溶液環境下におけるアミン硬化エポキシ樹脂の劣化挙動および環境液の浸入挙動，*材料の科学と工学*，Vol. 42, No. 4, pp. 35-41, 2005。
- 10) A. Sharmin, M. Kubouchi, S. Aoki, T. Sakai, S. Kashi: Degradation behavior of epoxy lining under bio-gas plant conditions, 3rd Intern. Sympo. on Network Polymers, (September 2011)
- 11) K. Sugiura, M. Kubouchi, S. Aoki, N. Tanimoto: Penetration of mixed organic acids into the anticorrosive polymer film for a bio-gas plant, 6th MISW, pp. 23, 2014.