

アルカリ前処理を利用したエポキシ ライニング材への有機酸浸透深さ評価手法

東京工業大学 物質理工学院応用化学系 ○久保内 昌敏, ABUDUHAILILI ZULIHUMAER
全国上下水道エポキシ工事業協会 谷本 那月
東京工業大学 物質理工学院応用化学系 荒尾 与史彦

1. はじめに

食品残渣, し尿, 工場排水等を含む下水には, 微生物の活動により硫酸や有機カルボン酸が存在している。下水道施設の多くはコンクリート製であり, 下水中に含まれる酸によって劣化するため防食を行う必要がある。コンクリートの防食方法として, 酸の発生自体を防ぐ方法, 耐酸性コンクリートを用いる方法等もあるが, コンクリートに樹脂ライニングを施す方法が広く用いられている¹⁾。下水道施設では常温硬化可能で, 接着性に優れ, 価格の面でも優位なアミン硬化エポキシ樹脂がライニング材料として多用されている。しかし, この樹脂は耐塩基性には優れるが耐酸性はやや劣るため, 厳しい環境で長期間使用すれば劣化するし, さらに様々な酸を含む複合的環境において耐酸性を予測することは困難である。それゆえに, ライニング材料の正確な寿命評価が必要となる。さらに, 下水環境は閉鎖的空間であり, 例えば薬液貯蔵 FRP タンクなど外から目視や非破壊検査が可能な設備と異なり運用途中における検査が困難である。

さらに, 最近では硫酸に加えて有機酸に対する耐食性が求められるようになってきている^{2,3)}。硫酸の場合には EPMA 等の元素分析装置を用いることで, コンクリートと同様にライニング皮膜断面の S 元素分析を行うことでその浸入深さを評価することができる⁴⁾が, 有機酸の浸入を簡便に評価する方法が無かった⁵⁾。

本研究の目的は, 下水環境で防食樹脂として用いられるアミン硬化エポキシ樹脂の耐有機酸性能を簡便に評価し, 寿命予測を可能とするために, 酢酸, プロピオン酸, 酪酸等の有機カルボン酸による樹脂の劣化挙動を検討するとともに, 一旦有機酸に暴露した試料片の断面を露出させ, これをアルカリ水溶液に再浸漬することで, 有機酸が浸入した部位にのみアルカリが浸透するため, Na や K 元素の分析により間接的に有機酸の浸入深さが評価できることを見出したので, その手法と有効性について報告する。

2. 実験方法

本研究では, 樹脂サンプルとしてアミン硬化エポキシ樹脂を用いた。主剤には液状ビスフェノール F 型エポキシ樹脂を, 硬化剤には(a) MPF (MXDAⁱを主成分とする変性芳香族アミン), (b) DBS (MDAⁱⁱを主成分とする芳香族アミン) の 2 種類を用意した。ビスフェノール F 型エポキシ樹脂は, ビスフェノール A 型エポキシ樹脂より粘度が低く作業性が良いため, 粘度調整用の有機溶媒を加えなくて済む点で優位である。試験片の作製方法は以下の通りである:

- 1) 250 mm × 300 mm × 2 mm の板サンプルを得る鋼製の型に離型剤を塗り, 40°C のオーブンで予熱する。
- 2) エポキシ主剤に対して硬化剤 MPF は 34.5 phr, DBS は 45 phr を加え, 攪拌機を用いて 600 rpm で約 2 分間攪拌する。
- 3) 減圧容器を用いて約 5 分間真空脱泡を行う。
- 4) 予熱した型に樹脂を流し込み, 40°C 24 時間で一次硬化, 離型後に 80°C 24 時間の二次硬化を行う。

ⁱ MXDA ; メタキシレンジアミン

ⁱⁱ MDA ; 4, 4'-メチレンジアニリン

5) 硬化後、80番のサンドペーパーで研磨し、その後600番までサンドペーパーの番手を上げて表面を仕上げる。(このとき表面に付着している離型剤は完全に取り除かれる)

6) 高速精密切断機を用いて25mm×25mm×2mmの正方形試験片に切り出してこれを乾燥させる。

浸せきを使用した主な環境液の温度は、主に実環境に近い40°Cに設定した。有機カルボン酸単体の浸入挙動を調査するために、酢酸、プロピオン酸、酪酸の3種類のカルボン酸を用いて浸せき実験をおこなった。硫酸浸入については、試験片切断面に対し電子顕微鏡に装備されたエネルギー分散型X線分析(EDS)による元素分析を行うことで、試験片内への酸の浸入を観察した^{1,4)}。しかしながら、有機酸(酢酸、プロピオン酸、酪酸)は構成元素がエポキシ樹脂と同じ炭素、水素、酸素であるため、樹脂内への浸入をEDSで観察することができない。酢酸、プロピオン酸、酪酸へ浸せき後、試験片の断面を切り出し40°Cの10mass% NaOH水溶液中に3日間ほど浸せきすると、有機酸の浸入部にのみアルカリが浸入するため、EDSによるNa元素の分布が酸の分布と等しくなるので、Na元素の検出により評価を行った。

3. 結果および考察

有機カルボン酸の浸入を、浸せき後試験片断面をNaOHで浸漬してNa元素のマッピングにより評価した。一例としてFig. 1に、(a)0.1Mクロロプロピオン酸に20日間と、(b)0.4M酪酸水溶液に16日間浸漬したMPF硬化エポキシ試験片断面を10mass% NaOH水溶液に約3日浸せきしたときのClとNa元素のEDSマッピング分析結果を示す。断面において表面より深さ方向にステップ状にNaの濃度分布が分析されており、(a)ではClとNaの分布が一致している。既往の研究ではS元素のEDSマッピング分析から硫酸は同様に表面からステップ状に分布することが示されているので、これはNaOHが断面に露出している酪酸浸入層内の酸と反応した結果と推定され、これにより有機酸の浸入深さが示唆される。

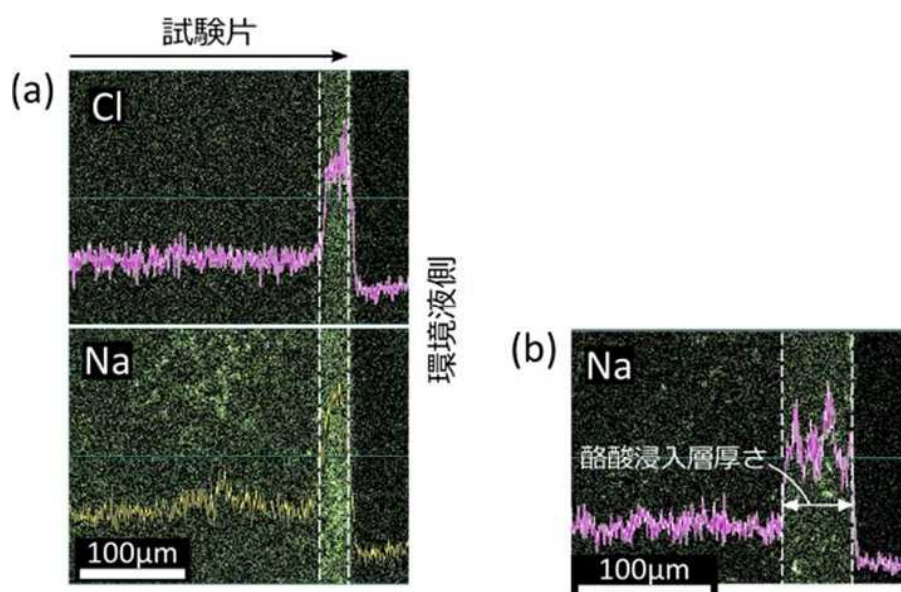


Fig. 1 0.4M酪酸水溶液に16日浸せきした試験片断面を10mass% NaOH水溶液に約3日浸せきしたときのNa元素についてのEDSマッピング分析結果

有機酸の場合硫酸に比べて樹脂の膨潤が大きく、酸が内部へ浸入した深さはこの膨潤分を考慮する必要がある。Fig. 2に、膨潤分を考慮してNaOHに再浸漬する手法で測定した2M酢酸水溶液、1.2Mプロピオン酸水溶液、1M酪酸水溶液に浸せきした試験片それぞれにおける、浸入層のフロントの初期表面からの深さと浸せき時間の平方根の関係を示す。初期表面からの浸入深さは浸せき時間の平方根に比例して増加する。ここで、Fig. 2の直線の傾きを浸入フロント速度 A と定義し、それぞれの水溶液における有機カルボン酸濃度

と浸入フロント速度の関係を Fig. 3 に示す。このグラフより、3種類のカルボン酸水溶液すべてで浸入フロント速度 Λ が濃度 C の3乗に比例して増加することが明らかとなった。

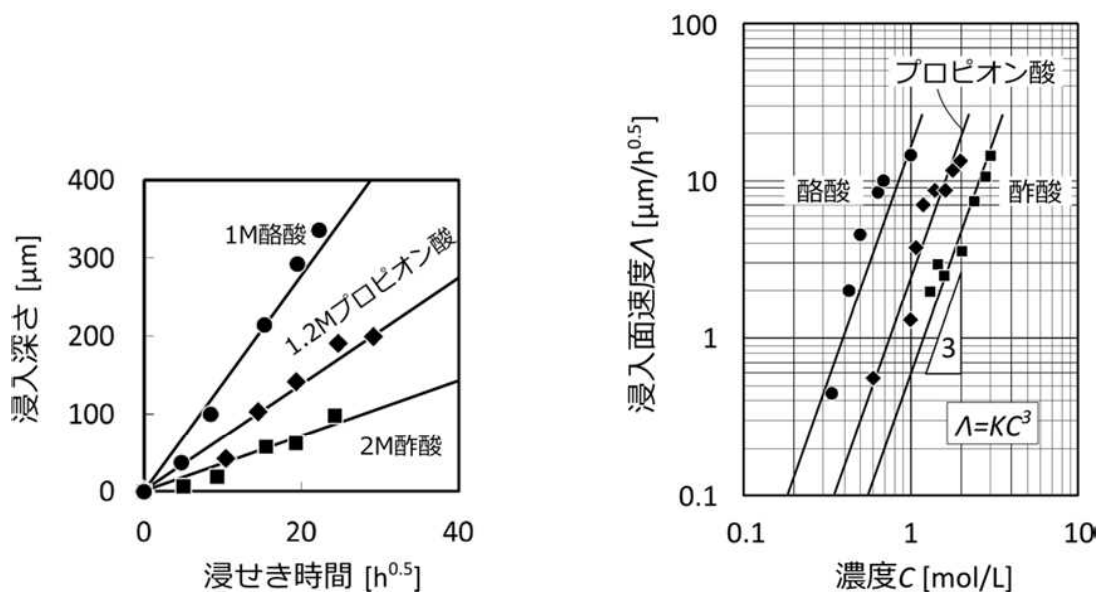


Fig. 2 浸入層厚さと浸せき時間の平方根の関係 Fig. 3 浸入フロント速度 Λ と濃度の関係

4. おわりに

有機カルボン酸単体は、アミン硬化エポキシ樹脂に対してステップ状の濃度分布を示しながら浸入し、断面をアルカリに再浸漬する処理によって浸入層厚さが明確に求められるとともに、そのデータから得られる平方根時間に対する浸入深さの傾きで浸入速度が定義できる。浸入速度は酢酸、プロピオン酸、酪酸の3種類全てにおいて、おおむね濃度の3乗に比例して増加する。この浸入速度の濃度依存性は、硫酸で得られた結果¹⁾の濃度の1/2乗に比べて大変大きく、低濃度ではほとんど問題にならないものの、高濃度では硫酸以上に早い浸入となる可能性が示唆された。

参考文献

- 1) 柘田吉弘, 矢代顕慎, 久保内昌敏, 酒井哲也, 宇野祐一, ネットワークポリマー, Vol.29, [3], pp.149-157(2008)
- 2) 杉浦宏介, 由井智哉, 由井智哉, 久保内昌敏, 青木才子, 鍋井崇志, 第63回ネットワークポリマー講演討論会 講演要旨集, (2013) p.122
- 3) 杉浦宏介, 久保内昌敏, 谷本那月, 日本材料学会 コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, Vol.15, #29, (2015) pp.161-164
- 4) 久保内昌敏, 柘田吉弘, 防錆管理, Vol.52, [11] (2008) pp.436-442
- 5) アブドハリ ズリホマ, TASAPON Pramuankosonyut, 久保内昌敏, 荒尾与史彦, 谷本那月, 第67回ネットワークポリマー講演討論会 講演要旨集, (2017) p.81

問い合わせ先：東京都目黒区大岡山 2-12-1, S4-5 東京工業大学 物質理工学院応用化学系 久保内 昌敏
TEL 03-5734-2119 E-mail mkubouch@chemeng.titech.ac.jp