

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	pH依存性の膨潤及び化学劣化挙動を有するアミン硬化エポキシ系材料の寿命予測に関する研究
Title(English)	Toward the Service Life Estimation of Amine-cured Epoxy Materials: A Study on the pH Dependence of Swelling and Degradation Behavior
著者(和文)	TANKSJonathon David
Author(English)	Jonathon David Tanks
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11160号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:久保内 昌敏,中嶋 健,吉川 史郎,青木 才子,松本 秀行
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11160号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	TANKS Jonathon David	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	久保内 昌敏	教授	松本 秀行	准教授
	審査員	中嶋 健	教授		
		吉川 史郎	准教授		
青木 才子		准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Toward the Service Life Estimation of Amine-cured Epoxy Materials: A study on the pH Dependence of Swelling and Degradation Behavior (pH 依存性の膨潤及び化学劣挙動を有するアミン硬エポキシ系材料の寿命予測に関する研究)」と題し、英文で書かれ、以下の7章より構成されている。

「Chapter 1; Introduction」では、アミン系硬化剤を用いたエポキシ樹脂が多く産業で防食用途に使用されており、中性およびアルカリ性環境では安定であるが、酸性では大きな吸液が観察されることを指摘している。しかし、エポキシの酸による劣化および膨潤メカニズムは詳細には研究されておらず、その結果、未だ有効な寿命予測モデルが提案されていないといった背景を概観し、アミン硬化エポキシ樹脂とその複合材料について、温度と pH に依存する膨潤および分解挙動を明らかにし、個々の過程のメカニズムを詳細に検討して、寿命予測に焦点を合わせたモデル化の研究の意義を述べている。

「Chapter 2; Reaction-controlled non-Fickian mass transport of acids in epoxy resin」では、アミン硬化エポキシ樹脂中への無機酸の非 Fick 型物質移動挙動を調べている。十分に高い酸濃度では、架橋部三級アミンのプロトン化が起こり、これがこの溶液浸透プロセスを支配していて、5 mmol/L 程度の低い濃度でさえ、大量の吸液を引き起こす可能性があるが、一方、塩基性溶液および中性塩は、無機酸と同じ反応律速の物質輸送挙動を示さないことを明らかにした。酸濃度は浸透速度に影響を及ぼすが、 H_2SO_4 10 mass% 以上では、浸透圧と低い親水性のために見かけの拡散係数 D が減少する一方で、飽和吸液量 M に有意な変化はないことを示している。

「Chapter 3; Temperature- and pH-sensitive swelling behavior of amine-cured epoxy」では、アミン硬化エポキシ樹脂を酸と有機溶媒を含む溶液に浸し、拡散および膨潤挙動におよぼす温度と pH の影響を検討している。酸性では高度の膨潤が見られ、この挙動は溶媒膨潤ではなく、アミンとの反応によって引き起こされることを示している。全体積変化は温度と無関係だが、温度が低いほど異方性、温度が高いほど等方性の膨潤が起こることを明らかにし、この現象をポリマーの粘弾性緩和によって説明している。提案した膨潤メカニズムによって、小さな自由体積を超える大量の吸液現象を示す物質移動のモデルを提案している。

「Chapter 4; Influence of network structure on the degradation of poly(ether)amine-cured epoxy resins by inorganic acid」では、まず無機酸に曝露したポリエーテルアミンで架橋したビスフェノール型エポキシ樹脂の分解機構を考察している。アミン基の数と鎖長を変えた種々の硬化剤、および DGEBA または DGEFB のいずれかを有する 8 つのエポキシ樹脂硬化剤を用いて、平衡酸吸液量 M に対するポリエーテル鎖長の影響を示している。アミンのプロトン化は酸吸収の主な推進力であり、それは酸溶液の濃度が十分に高いとき (H_2SO_4 5 mass%) に全ての利用可能な部位が反応するとし、またアリアルエーテルとアルコールも酸によって開裂される反応を考慮しながら架橋密度 ν を M に関連付けるためのモデルを提案し、さらにこれが実験と良好に一致することを示している。この ν が測定可能であれば、このモデルを用いて、フィッティングパラメータを用いることなく、ポリマー構造に基づいて M を予測することができる。

「Chapter 5; A network-level analysis for life prediction of epoxy degradation by acid」では、二次元ネットワークモデル解析に基づいて、環境条件およびポリマー構造を長期の機械的性質に関連付けるためのモデルを提案し、寿命推定に関する考察を述べている。このモデルにおける唯一の適合パラメータは反応速度定数 k である。解析結果は実験で得られた曲げ弾性率保持率とよく一致した。官能基数および架橋密度などの網目構造の特徴が平衡損傷状態を決定し、劣化速度は主に浸透速度および反応速度によって影響されるとしている。

「Chapter 6; Degradation and service life of corrosion-resistant C-glass/epoxy woven composites in corrosive environments」では、樹脂の劣化挙動に基づいて、耐酸性の C ガラス繊維で強化した複合材料の劣化挙動と稼働寿命について考察している。酸により高度の膨潤が生じるため、マトリックスが軟化し、微小き裂が繊維-マトリックス界面に沿って始まることでガラス繊維層が分離され、その結果機械的性質が低下することを示している。耐用年数を推定するために、現象論的モデルを一連の実験強度データに適合させている。観察された劣化現象は暴露時間の平方根に比例しており、機械的特性の損失は拡散の時間スケールと一致すると結論付けている。

「Chapter 7; Summary and conclusions」では、各章で得られた結論を総括している。

これを要するに、本論文は、防食目的のエポキシ樹脂およびその複合材料について、酸性環境下における劣化機構を、膨潤過程を中心に詳細に解明し、温度、pH のみならず化学構造からの劣化モデルを構築し、寿命推定に結び付けたものであり、工学上、工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分価値あるものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。