研究論文

アルコール中における不飽和ポリエステル樹脂の劣化挙動

北條 英光*, 小笠原 強**, 張 偉良***, 津田 健****

(1991年8月9日受付)

Degradation Behavior of Unsaturated Polyester Resin in Alcohols

H. HOJO,* K. OGASAWARA,** W.L. CHANG*** and K. TSUDA****

(Received August 9, 1991)

Immersion tests of unsaturated polyester resin and FRP were conducted in various alcohols. The corrosion of the resin belonged to the "penetration type," in which the resin corrosion was initiated after the penetration of alcohol through into resin was finished. Initial degradation of the resin was controlled by a physical action, followed by a slow chemical degradation, i.e. corrosion. Higher temperature and higher concentration of the solutions promoted the degradation. Lower molecular alcohols produced more severe corrosion by the transesterification under the neutral condition without a catalyzer of acid or base. Reduction in flexural strength of the resin could be predicted by the volume swollen ratio of the resin. In the case of FRP, the physical degradation was decreased by the filler, and high effectiveness of the FRP for the actual use was shown. However, importance of the effect of corrosion for a long term use was also pointed out.

1. 緒 言

近年, 自動車用燃料としてアルコールの使用が目立ってきた。危険物を貯蔵する場合, 火災時における周囲の建造物の延焼や, 地震時における貯蔵物の流出等の災

害の可能性を考慮すると地下埋設タンクによる貯蔵のほうが地上設置のタンクよりも安全性が高いとされている¹⁾。地下埋設タンクの材料として, FRP は軽量で高強度であるという優れた機械的性質を有するのみならず, とくに鉄鋼材料において大きな欠点となっている電食および土壌による外面の腐食ならびに水分の存在による内面の腐食に対しても優れた耐食性を有している。しかし, FRP といえどもある種の環境では腐食を生じ, 強度が低下していくことが知られている²⁾。

そこで, 本研究ではアルコール貯蔵タンクへの FRP の使用の可能性を耐食面から検討することを目的とし, アルコール中に長時間浸せきした FRP 用樹脂および FRP の物理的ならびに化学的劣化挙動について検討した結果について報告する。

2. 試験材料および試験方法

2.1 試験材料

試験材料は主として一般構造用 FRP のマトリックスであるオルソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂および一部, 耐食用 FRP のマトリックスであるイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂とその FRP (E ガラスマット

* 日本大学生産工学部管理工学科教授 (275 習志野市泉町 1-2-1)

Professor, College of Industrial Technology, Nihon University, 1-2-1 Izumi-cho, Narashino-shi 275, Japan

** ㈱コスモ総合研究所研究員 (340-01 幸手市権現堂 1134-2)

Researcher, R & D Dept., Cosmo Research Institute, 1134-2 Gongendo, Saitama-shi 340-01, Japan

*** 錦旻企業股份有限公司高級専員 (台湾台北市長安東路 2 段 31 号)

Researcher, Gin Wen Enterprise Co., Ltd., 31 Chang An East Rd. 2nd Section, Taipei, Taiwan, R.O.C.

**** 東京工業大学工学部化学工学科助教授 (152 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

強化, ガラス含有率, 30 wt.%) を使用した. 架橋剤としてはスチレン (50%), 重合開始剤としてはメチルエチルケトンペルオキシド (1%), 触媒としてオクテン酸コバルト (0.1%) および促進剤としてはジメチルアニリン (0.01%) を用い, 常温で硬化させて注形樹脂板を作製し, これから厚さ 2 mm, 幅 25 mm, 長さ 60 mm の試験片を切り出し浸せき試験に供した.

2.2 試験方法

浸せき試験は試験片を一定温度, 一定濃度の環境液に最高 1,600 時間まで浸せきして行った. 試験片は浸せき後, 取り出してろ紙で拭き取り, 室温で 1 時間放置した後に重量を測定し, これを湿潤重量とした. また, 浸せき後, 試験片を 60°C で完全に乾燥させた場合の重量も測定し, これを乾燥重量とした. 重量変化は試験片の元の全重量当りの重量変化分 (湿潤重量もしくは乾燥重量と浸せき前の重量の差) の比として計算した. 環境液としては純水, メタノール, エタノール, 1-プロパノール, 1-ブタノールとメタノール水溶液を用い, 濃度は 0, 20, 50, 70 および 100 wt. % の 5 種に変え, 試験温度は 30, 40, 50, 60 および 75°C の 5 種に設定した. 機械的試験のうち曲げ試験は試験片を環境液から取り出した後 1 時間経過後のものと, 完全に乾燥した後のものについて行い, 曲げ強度と曲げ弾性率 (試験速度 2 mm/min, スパン 40 mm) を測定した. また, 硬さ (ロックウェル硬さ, L スケール) の変化の測定も行った. さらに, 化学構造の変化を検討するために赤外分光光度計 (IR) による樹脂および溶出物の分析, 核磁気共鳴分光法 (NMR) による溶出物の分析も行った.

3. 機械的性質の変化

Figs. 1, 2 および 3 は各種アルコール中におけるオルソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂の機械的性質の経時変化を調べたものであり, それぞれ曲げ強さ保持率, 曲げ弾性率の保持率および硬さの変化を示すが, いずれも湿潤状態と乾燥状態では挙動が大きく異なることがわかる. 湿潤状態では強度, 弾性率, 硬さともに浸せき直後から急激に低下し, 強度保持率は約 20%, 弾性率の保持率は約 30%, ロックウェル硬さでは試験前に 120 のものが 10~30 まで低下し, いずれも極めて低いレベルではほぼ一定となる傾向を示す. しかしながら乾燥状態における挙動ではこれらの機械的性質は直線的に徐々に低下する傾向がみられるが, 湿潤時と比べると低下の度合は極めて少ない. アルコールの効果に関してはメタノールは温度が 50°C と他種のアルコール (75°C) に

Fig. 1 Retention of the flexural strength of orthoUP versus immersion time in the various alcohols.

Fig. 2 Retention of the flexural modulus of orthoUP versus immersion time in the various alcohols.

Fig. 3 Rockwell hardness of orthoUP versus immersion time in the various alcohols.

比べて試験温度が低いにもかかわらず劣化は大きくなることから, 低分子のアルコールほど効果は顕著であり, 機械的性質の低下はメタノール>エタノール>1-プロパノール>1-ブタノールの順となる. 以上より浸せき直後の強度等の急激な低下は樹脂中への液体分子の侵入による物理的劣化に起因するものと考えられるが, 一方乾燥状態の変化からは徐々に化学的劣化すなわち腐食を生じていることが予想される.

4. 重量の経時変化

Figs. 4, 5 および 6 に浸せきによるオルソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂の重量の経時変化を示す。Fig. 4 はメタノール水溶液中での温度依存性, Fig. 5 はメタノール水溶液中での濃度の影響, Fig. 6 はアルコールの種類との関係を示したものである。水および低濃度のメタノール水溶液を除いて湿潤重量変化は時間の平方根に対し直線的とはならず樹脂の吸収量は加速される (Fig. 5)^{3,4)}。そして湿潤重量変化は温度に関係なく最大値 (約 12%) をとった後 (Fig. 4) 減少し, 腐食は進行していくことを示している。乾燥重量変化は時間の $1/2$ 乗に比例して減少していくことから, 腐食は腐食生

Fig. 4 Effect of the temperature on the weight change of orthoUP in methanol.

Fig. 5 Effect of the concentration of methanol solution on the weight change of orthoUP at 50°C.

Fig. 6 Effect of the kinds of alcohol on the weight change of orthoUP at 75°C.

成物が Fick 型の拡散により溶出する拡散支配の過程で, 腐食の度合いおよび進行は高温, 高濃度ほど著しくなることがわかる (Figs. 4, 5)。アルコールの種類に関してはメタノール>エタノール>1-プロパノール>1-ブタノールの順で腐食が激しくなるが, これは炭素数の多いアルコールほど分子サイズが増大し, 樹脂内部へアルコールが拡散する際の抵抗となるためである。

5. 樹脂の物理的劣化

熱硬化性樹脂を溶剤に浸せきすることにより物理的劣化を生じさせた場合, 樹脂は3次元網目構造を有するため溶解せず膨潤のみにとどまるが, 温度の変化によって樹脂中の空間率があまり変化しない場合は, 膨潤量は溶剤側の性質すなわち溶解度パラメーターや分子形状, 寸法等によって決まり, 溶剤による樹脂の膨潤は次式で表される溶解度パラメーター δ に依存する⁵⁾。

$$\delta = (CED)^{1/2} = (\Delta E/V)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H - RT}{V} \right)^{1/2} \quad (1)$$

ここで, CED ; 凝集エネルギー密度 [$\text{cal}\cdot\text{cm}^{-3}$], ΔE ; 凝集エネルギー [$\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$], ΔH ; 蒸発潜熱 [$\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$], V ; モル容積 [$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$]; ガス定数= 1.987 [$\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], T ; 温度 [K] である。

各温度, 各濃度および各アルコールの溶解度パラメーターについて (1) 式により計算した結果が Table 1 である。Fig. 7 は体積膨潤率と環境液の溶解度パラメーターの関係を示したものである。体積膨潤率は次式で計算される。

$$\frac{V}{V_0} = 1 + \frac{\rho_D}{\rho_S} \left(\frac{W}{W_0} - 1 \right) \quad (2)$$

Table 1 Solubility parameter δ (50°C).

Environments								
Water	Methanol				Ethanol	1-Propanol	1-Butanol	
	20%	50%	80%	100%				
22.9	20.5	18.1	16.0	14.0	12.4	11.3	10.8

Fig. 7 Relationship between the volume swelling ratio of orthoUP and the solubility parameter of the various solvents at 50°C.

ここで、 ρ_D ；樹脂の密度、 ρ_S ；環境液の密度、 W_0 ；浸せき前の試験片の重量、 W ；膨潤した試験片の重量、 V_0 ；浸せき前の試験片の体積、 V ；膨潤した試験片の体積である。図にはアルコール以外の溶媒の実験データも加えているが、体積膨潤率と溶解度パラメーターの間にはよい相関があり、すでによく知られているように、本実験においても溶解度パラメーターが樹脂の値（本実験の場合は9～11）に近づくとき体積膨潤率が最大となることが認められた。

6. 樹脂の腐食機構

6.1 溶出物の分析

環境液が揮発性のアルコールであるため、試験片を浸せきした後の環境液を蒸発させることにより溶出物を直接トラップできる。この処理により得られたオルソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂における溶出物を IR により分析した。Fig. 8(a) は純粋のフタル酸ジメチル、

Fig. 8 Infrared spectra: (a) dimethyl phthalate; (b) dissolute from orthoUP in methanol at 50°C.

Table 2 IR absorption of dimethyl phthalate.

Wave number [cm ⁻¹]	Vibrations
740	1, 2-disubstituted benzen
1, 290	aromatic ester, C-O
1, 440	methyl, C-H
1, 720	ester, C=O

Fig. 8(b) は 60°C のメタノール中における溶出物の IR 吸収スペクトルを示す。Table 2 はフタル酸ジメチルの吸収スペクトルの帰属を調べたものであるが、溶出物の吸収スペクトルはこれらとよく一致していることから (Fig. 8 参照)、溶出物はほとんどフタル酸ジメチルであることが確認される。75°C のエタノール、1-プロパノールおよび 1-ブタノールでの溶出物の IR 吸収スペクトルも Fig. 8(b) に示したメタノールの溶出物のものと極めてよく似ており、溶出物がフタル酸ジエステル ($o\text{-RO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{R}$: R はアルキル基) であることが判明した。そこでフタル酸エステルのアルキル基を決定するために NMR 分析を行った結果 Fig. 9 を得た。これからメタノール、エタノール、1-プロパノールおよび

Fig. 9 MNR spectra of the dissolutes from the various alcohols: (a) 60°C methanol; (b) 75°C ethanol; (c) 75°C 1-propanol; (d) 75°C 1-butanol.

1-ブタノールにおける溶出物はそれぞれフタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピルおよびフタル酸ジブチルであることがわかる。オルソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂中には主鎖におけるフタル酸エステルと架橋部におけるエステルが存在しており、分子鎖切断反応はこの二つのエステル結合で起こる可能性がある。しかし、いかなる実験条件下においても、環境液からは架橋部のエステル結合が切断された場合析出するはずのプロピレングリコールは検出されないため、架橋部では分子鎖の切断は生じておらずフタル酸エステルにおいてのみ選択的に反応が起きていることを示している。

6.2 中性条件下におけるエステル交換反応

以上よりアルコール中においては次式で示されるエステル交換反応が生じていることがわかる。

ここで、 $\sim\text{R}$: 樹脂の主鎖, R_1 : CH_3 , C_2H_5 , $1\text{-C}_3\text{H}_7$,

$1\text{-C}_4\text{H}_9$ である。

一般に、アルコールによるエステル交換反応は次式で示されるように酸または塩基の存在下で生じるとされている。

また、中性水中におけるエステルの加水分解反応は次式で示されるように水2分子が関与して生じる⁶⁾。

(4), (5) 式中, R_1 , R_2 , R_3 はいずれもアルキル基である。オルソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂を50°Cの水中に浸せきした場合、腐食は認められず(5)式の加水分解反応は生じないが、これは水中での反応速度が非常に遅いためである。ただし、沸騰水中では短時間で腐食が生じる⁷⁾。したがって、本研究におけるエステル交換反応は中性条件におけるアルコールによって生じていることがわかる。この原因としては高分子エステルにおいては分子鎖間の歪みが低分子エステルに比べて大きく、エステル交換後のエントロピーが増大するためと考えることができる。エステル交換後に生じる溶出エステルの分子サイズはフタル酸ジメチル<フタル酸ジエチル<フタル酸ジプロピル<フタル酸ジブチルの順であり、エントロピーはこの順と逆に減少する。このため、腐食の激しさはメタノール>エタノール>1-プロパノール>1-ブタノールの順になる。また、メタノール水溶液中においてはメタノール濃度の低下とともにエステル交換反応式(3)が起これにくくなるため腐食も生じにくくなる。以上のように高分子材料の腐食においては、有機化学的には起これにくい反応でも条件により可能となることに注意する必要がある。

6.3 腐食形態

オルソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂を60°Cのメタノール中に1,600時間浸せきしたときのフタル酸エステルの溶出量は5%であり(Fig. 4参照)、樹脂中の全フタル酸エステル結合のうち14%が切断されていることを示している。エステル結合が試験片表面において最も激しく切断されるならば、IR吸収スペクトルは試験片内部のものと異なるはずであるが、表面および内部の吸収スペクトルを比較したところ各吸収の強度変化や吸収の消滅・出現等に差はまったく認められなかった。したがって試験片表面と内部は同一の化学構造をもつこと、すなわち、環境液が樹脂の内部へ十分に侵入し平衡に達した後で腐食反応を生じるタイプの全面侵入型

腐食⁸⁾が生じていることがわかる。

6.4 強度低下の予測

アルコール中における不飽和ポリエステル樹脂の腐食は全面侵入型であるため、環境液の侵入が平衡に達するまでは物理的劣化にとどまり腐食は起きず、浸せきした試験片を乾燥すると機械的性質は回復する。平衡に達した後では乾燥後の機械的性質の回復は次第に困難になっていく。不飽和ポリエステル樹脂の場合には、膨潤による機械的性質の低下が支配的であり、これを無視して腐食のみで寿命予測を行うことはできない。湿潤状態における曲げ強度保持率と体積膨潤率 V/V_0 と強度保持率の関係を調べたものが Fig. 10 であるが、温度・アルコールの種類に関係なく強度保持率は体積膨潤率に対して一義的に決定され、物理的劣化による強度低下の予測が可能であることがわかる。

Fig. 10 Relationship between the flexural strength and the volume swelling ratio of orthoUP.

7. FRP の耐食性

7.1 機械的性質の変化

イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂を 50°C のメタノールに浸せきしたときの曲げ強さおよびロックウェル硬さの経時変化を Fig. 11 に示すが、同条件下におけるオルソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂の場合とはほぼ同様の傾向を示した。ただし、湿潤状態においては強度および弾性率の保持率の低下はいずれも 40% 弱とオルソフタル酸系ポリエステル樹脂 (約 30%) に比してやや少なく、硬さでは約 20 と 10 ほど大きく低下した。乾燥状態における挙動ではオルソフタル酸系ポリエステル樹脂に比して硬さの変化はほぼ一致したものの強度と弾性率はかなり回復し、耐食性が良いことをうかがわせた。樹脂の機械的性質は物理的作用により著しく低下するが、実用上の観点から、FRP についての挙動も検討する必要がある。Fig. 12 は 50°C のメタノール中における FRP の曲げ強さ、曲げ弾性率および硬さの経時変化を調べたものであるが、FRP の曲げ性質の保持率は 70~80% にとどまり、樹脂単体のような低下は示していない。

7.2 重量の経時変化

イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂を 50°C のエタノールに浸せきしたときの重量変化の結果はオルソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂に比して膨潤量、溶出量ともにオルソフタル酸系ポリエステル樹脂のほうが幾分多いものの、ほとんど変わらないことがわかった。これは二つの樹脂が非常に似た化学構造を有するため、溶解度パラメーター、空間率等の性質がほとんど変わらないためである。ここで、FRP のメタノール中における重量変化を Fig. 13 に示す。重量増は最大 5.5% で樹脂

Fig. 11 Variation of the mechanical properties of isoUP in methanol at 50°C.

Fig. 12 Variation of the mechanical properties of FRP in methanol at 50°C: ○, retention of flexural strength; △, retention of flexural modulus; □, Rockwell hardness.

Fig. 13 The weight change of FRP in methanol at 50°C.

の半分以下の値で、樹脂のように大きな膨潤は示さない。

以上の結果から、ガラス強化した FRP では、樹脂単体と異なり、アルコール中での使用に耐えるが、しかし、長時間の使用に対しては、腐食の影響も考慮する必要があると言える。

8. 結 言

オルソおよびイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂および FRP を各種のアルコール中において浸せき試験を行い次の結論を得た。

樹脂に関しては物理的劣化が支配的であり、腐食の占

める割合は相対的に低くなる。腐食の形態は全面侵入型腐食であり、生じる腐食劣化はエステル交換反応によることを示した。一方、FRP に関しては物理的劣化が少なくなるため、長期にわたり使用する場合には腐食による劣化を十分考慮する必要があることを指摘した。

参 考 文 献

- 1) HPI 技術セミナーテキスト：FRP による地下タンク・圧力容器の技術指針と安全性、日本高圧力技術協会 (1988), p. 1.
- 2) L.J. Craigie, M.N. White & M.J. Svatek: *Proc. 41st Ann. Conf., RP/C Inst., SPI* (1986), 20-A/1-20-A/5.
- 3) 中野詔彦, 長谷川澄子: 繊維学会誌, **42**, 7 (1981), T389-T396.
- 4) N. Thomas & A.H. Windle: *Polymer*, **23** (1982), 529.
- 5) M.E. Myers & I.A. Abu-Isa: *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 2 (1986), 3515-3539.
- 6) S.J. Bencovic, A.J. Kirby & R.J. Tallbot: *Comprehensive Chemical Kinetics Volume 10 Ester Formation and Hydrolysis, Related Reactions*, ed. by C.H. Bamford & C.H. Tipper, Elsevier Pub. Co., Amsterdam-London-New York (1972), p. 158.
- 7) 小笠原強, ビーナ・リジャー, 北條英光: 材料科学, **22**, 5 (1986), 280-290.
- 8) 北條英光, 津田 健, 小笠原強: 強化プラスチック, **34**, 2 (1988), 49-54.