に共重合体と仕込原料の組成が同一である。

よって共重合実験に於て重合率の低い最初において生成した共重合体の組成仕込原料の単量体比を求めれば γ_1 および γ_2 が求められる。

これを用いてある共重合体に生じた遊離基と各単量体との相対反応速度を定量的に測定できる。スチレン [M_1] と他の単量体 [M_2] との共重合⁴⁾ における γ_1 および γ_2 値を次表に示す。

M_2	γ_1	γ_2	相対反応速度 ($1/\gamma_1$) (60~70°C)
スチレン	—	—	1.0
メタクリル酸メチル	0.5	0.5	2.0
2,5-ジクロルスチレン	0.2	0.8	5.0
アクリル酸メチル	0.75	0.2	1.3
クロロマレイン酸ジエチル	2.5	0.0	0.4
無水マレイン酸	0.04	0.0	25
マレイン酸ジエチル	5.0	0.0	0.2
アクリロニトリル	0.37	0.05	2.7
塩化ビニリデン	2.00	0.14	0.50

すなわちスチレンラジカルと他の単量体との反応による γ_1 の値はすべてスチレンラジカルとスチレンとの速度定数で割った商にて表す。

表によりてあきらかなように、スチレンラジカルとメ

タアクリル酸メチルの反応速度はスチレンラジカルとスチレンとの反応速度の約2倍である。スチレンラジカルと無水マレイン酸の反応はきわめてはやく、無水マレイン酸同志はほとんど反応しない。すなわちスチレンラジカルに対してはメタアクリル酸メチル、2,5-ジクロルスチレン、無水マレイン酸アクリロニトリルは反応性高く、クロロマレイン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、塩化ビニリデンは反応性がひくい。

同様な表は他の単量体ラジカルに対しても得られている⁵⁾。

これ等の結論は特殊な選択性を示す場合を除き二種の単量体より得られる共重合体の組成を知るのにきわめて有効である。

参考文献

- 1) A.G.Evans & E. Tyrrel; *J. Polymer Sci.*, 2, 387 (1947).
L.K.J. Tong & W.O. Kenyon; *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1278 (1945); 68, 1355 (1946).
- 2) 本山卓彦氏の実験結果による。
- 3) Mayo & Lewis; *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1594 (1944).
- 4) Bawn; *The Chemistry of high polymers* (1948).
- 5) K. Nozaki; *J. Polym. Science*, 1, 455 (1946).
Lewis, Mayo & Hulse; *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1701 (1946).

不飽和ポリエステル

Unsaturated polyester

牧 広*

MAKI Hiroshi

1. ま え が き

不飽和ポリエステルは、通常二価の不飽和酸（マレイン酸、フマル酸）とグリコールを縮合し、できたポリエステルをスチレン単量体のような共重合成分に溶かしたものである。これは触媒や加熱によって、ポリエステル中の不飽和基と共重合成分が重合し、交差結合によって三次元構造をとるので、不溶、不融性の固体になる。

この際共重合成分は溶剤としての役割をも果すので、尿素、フェノールなどの樹脂のように、含浸や塗装するために溶剤を加える必要がないし、また溶剤の乾燥工程

も必要としない。なお樹脂の硬化は重合反応によるので、縮合型の樹脂と異り、水その他の副生物をとまわらないから、成形の除に加圧する必要がないし、厚塗りをすることもできる。

2. 不飽和ポリエステルの種類

現在アルキド型のものと、アリル型のものがあるが、一般にはアルキド型が用いられ、アリル型はほとんど用いられていない。

2.1 不飽和アルキド型

前述のように不飽和二塩基酸とグリコールを縮合し、これを共重合成分に溶かしたものであって、つぎのよう

* 工業技術院東京工業試験所，昭 33.12.5. 受理

に反応させる。

ただし M, G はそれぞれマレイン酸およびグリコール残基, S はスチレンを示す。

普通、酸もグリコールも単独で用いることはなく、各種の飽和二塩基酸やグリコールで変性してある。したがってそれだけでも多種類の樹脂ができる。また共重合成分も各種のビニル化合物を用いることができるが、沸点、価格、反応性などの条件によって、現在実用されているのは、(a) スチレン、(b) フタル酸ジアリル、(c) トリアリルシアヌレート、(d) メタクリル酸メチルと酢酸ビニルなどである。この中がもっと (a) も多く用いられており、普通スチレン系と呼ばれ、常温硬化させることができる。(b) はアリル系と呼ばれ、加熱硬化用である。(c) は耐熱性が非常によく、500°F までの強度保持率が優れているといわれている。(d) は非常に少なく、米国製樹脂のカatalogに 1, 2 の例があるにすぎない。

2.2 アリル型

二価の酸とアリルアルコールを縮合したジアリルエステルが用いられ、多種類のエステルが考えられるが、実際にはフタル酸ジアリルだけが市販された。

このエステルはまず部分重合させ (n は約 10)、部分重合物 (アルキドに相当する) にフタル酸ジアリル単体を加え、さらに重合硬化させる方式をとっている。

アルキド型と異り、エステル基と不飽和残基は側鎖にある。わが国では初期の頃この型のものが輸入されたが、まだほとんど用いられていないようである。

3. 不飽和ポリエステルの性質

3.1 長所

不飽和ポリエステルのもっとも大きな魅力は、常温、無圧でも硬化すること、厚塗りできること、さらにガラス繊維を補強材とした強化プラスチックの最適原料であることとともに、強化プラスチックそのものの魅力も与っている。強化プラスチックについては、あまり述べない予定であるが、構造材料、強度メンバーになったのはじめてのプラスチックであり、しかも加圧をこななくても済むので、大型のもの (例えばボートや自動車車体など) が手軽に作れるという大きな利点がある。なおこの樹脂は前述のように多種類のものが作りえるということも 1 つの長所であろう。

3.2 欠点

どんなによいものでも、またどのように魅力のあるものでも、かならず欠点はあるものであり、また長所が欠点になる場合もよくあることである。したがって、その欠点をよく知り、それを解決してゆかなければよいものではない。

ここでは強化プラスチックとしての欠点、難点には触れないが、まず塗装の場合に気を付けなければならないのは、触媒を用いる (焼付けの場合でも) ため、どうしても二液あるいは三液式になることである。しかも後述するように触媒の使用量が、せいぜい 1% 内外であるので、精確に計量するには相当の注意なり器具を要する。このひとつの解決法として、わが国ではあるメーカーが

現場施工用の樹脂を市販しているが、これは計量（特に精度）の面倒な点を解決した例であって、非常に親切である。このような方法を塗装用樹脂にも応用してほしいものである。

不飽和ポリエステルは、硬化すると収縮する。したがって特に厚塗りをする場合、そのの起る点に注意を要する。またこの樹脂は空気中の酸素が硬化を妨げるので、空気との接触面は、硬化後べたつきが残る。したがってセロハンで塗面を覆い、空気との接触を断って硬化させているが、各メーカーでは、この解決法として空気硬化性の樹脂を市販しているから、これを用いれば、セロハンなどを使う必要がない。しかしこれは樹脂の中に流動パラフィンのようなものが混入していて、樹脂の表面を常に覆うようになっているから、もし重ね塗りをする場合には研磨する必要がある。

つぎにこの樹脂は、過酸化触媒で硬化させるので、特に屋外用の場合顔料が制限されるのが大きな欠点で、早く安定な、よい顔料ができてほしいものである。

一般的に不飽和ポリエステルは、他の樹脂に比べて若干もろい性質がある。そこで軟質の不飽和ポリエステルを混ぜて、もろさを改善する方法がとられることがある。

4. 不飽和ポリエステル使用上の注意

4.1 硬化反応の調節

不飽和ポリエステルの硬化は、重合抑制剤、安定剤などで硬化を抑制し、触媒、促進剤で硬化させる。

(a) 重合抑制剤

原則として市販の樹脂には、かならず抑制剤が入っている。普通用いられているのはヒドロキノンであるが、この他にもキノンや p-tert-ブチルカテコールなども抑制効果がある。

(b) 安定剤

色材関係ではほとんど用いられないが、成形材料などでは、触媒をあらかじめ混入しておく必要があり、しかも可使時間の長いことが要求される。そのような場合に用いられるもので、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルビフェニルなどのようなビフェニル類が用いられる。

(c) 重合触媒

不飽和ポリエステルには、通常過酸化触媒が用いられるが、もっとも代表的でよく使われているのは、過酸化ベンゾイルとメチルエチルケトンパーオキシドである。前者はそのままでも用いられるが、おおくの場合 TCP で練った 50% ペースト (Luperco ATC という商品名がある) が用いられ、後者は DMT の 60% 溶液

図 1 ある国産樹脂に対する触媒促進剤の添加量とゲル化時間の関係

(Lupersol DDM という商品名がある) で用いられる。

(d) 重合促進剤

単独では触媒効果がないが、触媒と組合わせて用いると硬化を促進し、常温で硬化する普通ナフテン酸コバルトが第3アミン（たとえばジメチルアニリン）が用いられるが、触媒との組合せには厳格な選択性がある、前者は DDM, 後者は ATC と組合わせる。

なお後者は着色する点もあり、前者の方がもっとも多く用いられている。

図 1 に参考のため、ある国産樹脂に対する触媒、促進剤の添加量とゲル化時間の関係を示す。この曲線はもち論樹脂、触媒の種類および温度が変れば変化する。

4.2 その他の注意事項

(a) 室温と可使時間

前述のように温度が変ると、硬化速度は変化するので、可使時間に注意する必要がある。また温度が変ると同時に粘度も変化し、しみ込みの速度も変化する。

(b) 重ね塗りについて

空気硬化性樹脂を用いる場合、重ね塗りはできるだけ避けた方がよいが、必要な時は、重ね塗りをする前に研磨する必要がある。

(c) 触媒の取扱い

触媒量は硬化速度に大きく影響し、しかも使用量がわずかであるから、精度に注意しなければいけない。また空気調節した工場ならともかく、各温度と触媒量との関係をよく知っておく必要がある。なお過酸化触媒は爆発、火災などの危険もあるから、火気などに注意する必要がある。

(d) 顔料, 充テン剤について

顔料が触媒の影響を受けて, 変色する場合もあるが, 逆に顔料や充テン剤によって硬化速度が影響を受ける場合もあるから注意する必要がある。

(e) 光沢面の作り方

化粧板を作る時や厚塗りをする場合, ガラス面を使うと光沢面がえられるが, その場合離型剤のよいものを使う必要がある。

(f) 相溶性

市販樹脂にスチレンなどを加えて, 粘度を下げたり, 価格低下をはかる場合があるが, スチレン量は各メーカーが最適配合で市販しているものであるから, できるだけ加えないことが望ましい。また常識的な範囲ではほとんど問題にならないが, スチレンを非常に多量に加えると, 不飽和アルキドが分離することもありえる。

なお他の樹脂との相溶性はあまりよくないようである。

5. 不飽和ポリエステルの硬化

通常過酸化物触媒を用いて加熱硬化するが, スチレン系の場合促進剤を用いると, 常温でも硬化する。

その場合 DDM とナフテン酸コバルトの組合せ, または ATC と第3アミンの組合せが用いられるが, 前者の方がよく用いられる。

不飽和ポリエステルの硬化は発熱反応である。SPI (The Society of the Plastics Industry, Inc.) では, この発熱反応による樹脂温度を測定し, 硬化を定義している。

すなわち触媒を加えた樹脂 100 g を調整し, これを 19 mm×150 mm の試験管の中へ, 深さ 76 mm (3 in) になるよう注ぎこみ, 鉄コンスタンタン (No. 24) の熱電対を厚さ 3.2 mm の黄銅製のサヤに入れて, 上部の樹脂の中に挿入する。この際サヤの先端は, 樹脂の丁度中心になるようにする。

熱電対をポテンシオメーターに接続し, 試験管を恒温ソウ (82.2±0.3 °C) の中へ入れ, 試験管の樹脂の上面が, 恒温ソウの水面より下になるようにする。

樹脂はソウによって加熱されて共重合反応を開始し, 発熱反応なので, 図2のように

図2 不飽和ポリエステル硬化の際の発熱曲線

ソウの温度よりも高温になり, しばらくすると放熱して, またソウの温度にまで戻る。樹脂の温度が 65.6°C (ソウの温度より 30°F 低い) から 87.8°C (ソウの温度より 10°F 高い) に達するまでの時間をゲル化時間 (Gel time), 樹脂の最到達温度を最高発熱温度 (Peak exotherm), 65.6°C から最高発熱温度までの時間を最小キュア時間 (Minimum Cure time) と定義する。なお試験は3回行って, その平均値をとる。

これらの値は, もち論各樹脂特有の値であり, また加える触媒の種類および量によっても異なるが, 触媒についての規定はない。しかし各樹脂メーカーのカatalogを通覧すると, 過酸化ベンゾイルを樹脂に対して1%加えるのが普通のものである。

6. 市販樹脂の種類

不飽和ポリエステルは, 各国, 各メーカーで作られ, 非常に種類が多いが, これらを性能上で分類するつぎのようになる。

一般用樹脂 もっとも普通に用いられている。

軟質樹脂 単独で用いることはなく, 他の樹脂に混ぜて用い, もろさを改善するために使う。

空気硬化性樹脂 空気と接触しても, べたつきが残らない。

加熱硬化性樹脂 アリル系樹脂であって, 加熱硬化させる場合に用いる。

耐炎性樹脂 炎に接している時は燃えるが, 炎を遠ざけると火が消える, いわゆる自己消火性樹脂で, 主として塩素化合物を原料としており, 最も代表的なのが HET 酸で変性したものである。

耐熱性樹脂 前述のトリアリルシスアズレートと共重合成分にすると, 高温でも十分な強度を持つプラスチックが作れる。なお国産ではスチレン系で耐熱性のある樹脂を市販している会社がある。

耐薬品樹脂 ライニングなどによく使われる。

耐光性樹脂 普通紫外線吸収色素が入っていて, 屋外などで使っても着色しないようになっている。

注形用樹脂 最高発熱温度の低く、
収縮によるクレツやヒビなどの
入らないようになったもの。

チキソロビー樹脂

固形樹脂 米国 Atlas Powder

Co. 製の樹脂で、グリコールの
代りに、次式のグリコールエー
テルを用いているようである。
これはスチレンに溶かして用い
るようになっている。

接着用樹脂 ガラス繊維（マットやプリホームなど）
の接着用である。

なおこれらの中、粘度や反応性、かたさなどによって
さらに分類されているものもある。

表 1 各種構造材の強度比較

	比 重	引張り強 サ kg/mm ²	比引張り 強サ kg/mm ²	弾 性 率 kg/mm ²	衝撃強サ kg/mm
ジュラルミン	2.8	38~44	13.6~15.7	7,000~7,500	2~4
アルミニウム	2.7	7~11	2.6~4.1	7,000	6~9
硬 鋼	7.85	58~70	7.4~8.9	20,900	4
強化 水	1.3~1.4	19~20	14.3~14.6	2,400~2,900	0.8~0.9
フェノール樹脂綿布 積層板	1.3~1.4	7	5.0~5.3	720~860	0.1~0.2
強化プラスチック（ガ ラス布を用いたもの）	1.8~1.9	20~40	16.7~25.2	1,600~2,400	1~1.6

7. 不飽和ポリエステルの応用面

7.1 塗装, ライニング, 化粧板

色材工業に最も縁の深い応用面である。塗装は通常空
気硬化性樹脂を用いて、主として上塗りに用いられてい
るが、1, 2 の塗料メーカーでパテを製造している。ライ
ニングは耐薬品性樹脂とガラス布を用い、ホウロウびき

表 2 強化プラスチック板の試験結果一覧表

（強化プラスチック協会基本部材委員会による国産品の試験結果）

試 験 項 目	MIL の要求値	試 験 板 種 類					
		I	II	III	IV	V	VI
標 準 条 件							
曲げ, 層に対して垂直方向, kg/mm ²							
曲 ゲ 強 サ	35.2 以上	48.0	46.3	49.7	59.8	53.4	59.0
切線比例限度力	21.1 以上	32.4	32.5	33.1	35.5	34.8	37.1
初 期 弾 性 率	1758 以上*1	2170	2070	1830	2120	2340	2140
引張り強サ, kg/mm ² i	31.6 以上	37.3	38.8	39.5	43.2	39.9	39.9
耐炎性, in/min	1.0 以下	0.316	0.341	0.310	0.306	0.338	0.318
吸水率, 24 hr 浸漬, %	+0.5 以下	0.070	0.078	0.063	0.047	0.087	0.050
比 重 *2	1.80 以上	1.865 1.864	1.811 1.818	1.781 1.794	1.879 1.877	1.840 1.847	1.786 1.785
樹脂含量 *2, %	*3	35.18 35.69	37.53 37.35	38.79 36.89	35.37 36.92	38.52 36.02	39.14 37.19
耐薬品性, 24 hr 浸漬後							
MIL-F-5566, Fluid; Anti- icing (Isopropyl Alcohol)							
重サ変化率, %	±0.1 以下	0	-0.025	-0.041	0.001	-0.022	-0.027
曲ゲ強サ, kg/mm ²	*3	45.7	52.6	52.5	61.4	61.7	62.3
MIL-E-5559, Ethylene gly- col, Non-Corrosive (Anti- Freeze & Cooling Liquid for Aircraft Engines)							
重サ変化率, %	±0.2 以下	0.220	-0.003	-0.041	0.01	-0.02	-0.003
曲ゲ強サ, kg/mm ²	*2	47.0	51.4	57.3	57.1	56.1	57.3

注: *1 改訂規格 MIL-R-7575 A の要求値は 28.1 kg/mm²

*2 試験板を2枚用いたので、データを区別した。上段が No.1, 下段が No.2 の試験板のデータである。

*3 要求値は規定されていないが、試験することとその結果を報告することが要求されている。

をおき変えようとしているばかりでなく、たとえば木船にライニングをして水もりを防いだり、強度を与える応用面がある。化粧板は強化プラスチック板を用いる場合もあるが、デコラと同じように、紙や布を用いて美しい模様をだし、ベニア板やスレートにはる方法が注目されている。

7.2 注形品

現在メタクリル樹脂製のボタンをおき変えているが、これはアイロンの熱に対してポリエステルが優れているからである。また電機メーカーでは、電気部品を埋込み注形し、立体的な回路を組立てている。

7.4 強化プラスチック

強化プラスチックは“アルミよりも軽く、鉄よりも強い”というキャッチフレーズで紹介され、世の注目をあびたが、このキャッチフレーズのために非常な誤解が起った。表2に各種構造材料の強度の比較を示したが、たしかに強度は大きく、ことに比強度（強度を比重で除したもの）はすばらしくよい。しかしこれは高価なガラス布を用いた場合のことであって、一般に用いられているガラスマットでは、このようなすばらしい強度は示さない（通常引張りは $8\sim 5\text{ kg/mm}^2$ 、ヤング率は $900\sim 1000\text{ kg/mm}^2$ 程度）。また構造材料として用いる場合は、弾性率の方が、強度よりも重要なことが多く、しかも弾性率は木材と大体同程度である。

ここでは強化プラスチックについて述べる余裕がな

いので、後述する参考文献を参照されたいが、この材料は全く“新しい材料”であって、金属や木材とは違うものである。したがって金属その他の代用品として考えるべきでなく、“新しい材料”としての応用面、設計を考えるべきものである。

表2に強化プラスチック協会基本部材委員会で試験した国産強化プラスチック6種（昭和30年における原料）の試験結果を参考のために示したが、これは国産品の水準を試験するために行った試験結果で、基材としては最高級に属するガラス布（朱子織）を用いたものである。この試験は米軍規格 MIL-R-7575 および改訂規格 MIL-R-7575 A に準じて行ったものであるが、詳細は同協会誌強化プラスチック 4, No. 4, 199 (1958) を参照されたい。

参 考 文 献（和書のみ）

- 1) 強化プラスチック（強化プラスチック協会機関紙、年6冊）
- 2) 強化プラスチック協会編；強化プラスチック（産業図書、1957）
- 3) 秋田務；ポリエステル樹脂工業（誠文堂新光社、1950）
- 4) 井本稔；ポリエステル樹脂（高分子化学刊行会、1953）
- 5) 大島敬治他；ポリエステルの成形加工（高分子化学刊行会、1954）

業界ニュース

389.6

第1回標準化大会 1958.10.23~25. 東京産経会館会館で、日本規格協会。主催第1日：開会式、研究発表、懇親会。第2日：研究発表、討論会。第3日：見学。研究発表のうち第2日 13.00~13.30 「我国における塗料の標準化」塩田良一氏。（H-S）

535.65 (083.7): 535.66

JIS Z 8722-1958・物体色の測定方法 専門委員会案きまる 1958-12-12 の第15回専門委で決定全文清書のうえ念の為もう一度書面審議にかけてから来初春の部会に提出することになった。解説は委員中から関係部分を分担する。委員長代行は東大の日置助教授。（H-S）

顔 料 関 係 会 議

工業技術院 JIS 専門委員会 チタン白 JIS 改正案審議、無機顔料（リトボン・鉛白・鉛丹・ジンクロメート）JIS 改正案審議 34.1.22 日工業
東部顔料技術研究会 総会 34.1.24 於湯河原
東部顔料技術研究会 技術委員会；幹事長選出、無機顔料（黄鉛、紺青、群青）JIS 改正の件 34.2.2 日工業