

イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂の腐食に及ぼす 硬化剤の影響 — 希釈剤フタル酸ジメチルの効果 —

酒井 哲也*・仙北谷 英貴*・久保内 昌敏*
新井 和吉**・津田 健*

概 要

フタル酸ジメチルは不飽和ポリエステル樹脂の硬化剤の希釈剤として多く使用されている。本研究ではイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂の腐食に及ぼすフタル酸ジメチルの影響について検討した。試験片としてはフタル酸ジメチルの添加量を変化させた4種類のものを使用し、これらを温度80℃の濃度30wt%硝酸水溶液に浸せきした。試験片の曲げ強さおよび弾性率はフタル酸ジメチルの添加量が多くなるにつれて低下した。

これら試験片の腐食挙動および機構は膨潤による物理的劣化、ピットの形成さらには加水分解による腐食の三つの劣化域を伴い変化した。これらの試験片の腐食深さは時間の平方根に対して初期は直線的に増加し、試験片表面に膨れが形成されると腐食深さは急増した。ピットおよび膨れの発生は、フタル酸ジメチルと硝酸の反応に起因する。フタル酸ジメチルの添加量が多くなるにつれてイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂の腐食は早く進行した。硬化剤の希釈剤であるフタル酸ジメチルは樹脂の腐食挙動に強く影響することを明らかにした。

1. 緒論

現在化学プラントにおいて、有機材料はコーティング、ライニング等の構造材料の被覆材として、また配管、容器、部材等では樹脂単体としても使用されている。特に耐食用途として使用されるものにはビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂などがあり、これらの材料の選定は研究室レベルでの実験や使用者の経験を基に行われている。しかし、使用環境・条件

によっては未だに材料選定ミス、設計不良、施工不良などによる損傷が起き、実際の環境下における使用において、割れ、剥離、膨れ、変色などの損傷が問題になっている¹⁾。

FRPマトリックスやライニング・コーティングに使用される熱硬化性樹脂の水溶液に対する耐食性は、樹脂構造中のエステル結合の位置や濃度などに影響される²⁾。著者らはこれら樹脂の腐食形態が「表面反応型」、「腐食層形成型」および「全面浸入型」の3つに分類できることを報告し、樹脂の耐食性は化学構造と腐食速度により評価できることを示している^{3, 4)}。

不飽和ポリエステル樹脂は常温・大気圧で硬化させることができ、樹脂の粘度が低く、硬化時間

* 東京工業大学大学院 理工学研究科 化学工学専攻
〒152-8552 目黒区大岡山2-12-1

** 法政大学 工学部 機械工学科
〒184-8584 小金井市梶野町3-7-2

の調整が行いやすく、さらに、ハンドレイアップやスプレーアップのような常温硬化の成形が可能であるため、他の熱硬化性樹脂に比べ複合化が容易であり、耐食性を必要とする大型のFRP構造物に用いられている⁹⁾。

この不飽和ポリエステル樹脂の硬化機構は典型的なラジカル重合(硬化)であり、用いられる反応開始剤(硬化剤)はラジカル発生型の化合物が用いられる。硬化剤の添加量は通常、ポットライフ、ゲル化時間、硬化時間といった硬化度と密接な関係にある特性を考慮して決められる。これまでは不飽和ポリエステル樹脂の成形時における硬化剤混入時の攪拌条件を変えることにより混合状態のバラツキ、すなわちわずかな硬化剤添加量の違いが硬化度や物性に影響を与えることを確認している⁶⁾。さらに、耐食性に関しても硬化剤添加量が不飽和ポリエステル樹脂の腐食に大きな影響を与えることを明らかにしている⁷⁾。

熱硬化性樹脂の腐食に関する研究において、アルコールあるいはアルカリ環境における不飽和ポリエステル樹脂は、樹脂中のエステル構造の加水分解による低分子量化とピット・クラックの発生を原因として、強度低下を起こすことが認められている^{8,9)}。また実際に化学プラントなどで使用されている酸性環境下においても、酸化性の強い酸、特に硝酸においては腐食が顕著であり、これにも硬化剤添加量が関与していることを報告している⁷⁾。

不飽和ポリエステル樹脂の硬化剤としての最も一般的な例として、硬化剤メチルエチルケトンパーオキシドと促進剤ナフテン酸コバルトの組み合わせがある。硬化剤は反応性の高い有機過酸化物であるために保存のため、さらに先に述べたポットライフ、ゲル化時間、硬化時間、最高発熱温度等の調整のため、可塑剤などを用いて希釈した状態で市販されている。耐食性に及ぼす硬化剤の影響については、メチルエチルケトンパーオキシドと希釈剤の両者を考える必要があるが、このうちメチルエチルケトンパーオキシドは樹脂が架橋する際に消費されてしまうため影響は少ない。これに対し希釈剤は硬化後も樹脂中に残留し

ているものと考えられるため樹脂の耐食性に影響を与えることが予想される。

そこで本報では、耐食FRP用マトリックスとして使用されているイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂の硝酸水溶液中における腐食において、硬化剤の希釈剤として多く使用されているフタル酸ジメチルに着目して検討した結果を報告する。なかでもフタル酸ジメチルが関与して樹脂に発生する「ピット」および「膨れ」についての発生機構に重点を置いて、腐食挙動および機構について検討した。

2. 実験方法

2.1 材料および試験片

試験材料としてイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂(三井化学社製:エスターP290KY)に促進剤(6wt%ナフテン酸コバルト, 94wt%スチレンモノマー)を重量で樹脂100に対して0.55(一定)添加し、さらにメチルエチルケトンパーオキシドを主体にした反応開始剤(硬化剤)をTable 1に示したとおりフタル酸ジメチルの添加量を変化させて添加

Table 1 Composition of specimens.

Specimen	MEKP [phr]	Dimethyl phthalate [phr]	Xylene [phr]
A	0.65	0.23	0.25
B		0.45	—
C		2.70	
D		5.40	

し、樹脂中に含有しているスチレンモノマーをラジカル重合することにより架橋(硬化)させたものを使用した。試験片は室温、大気中で注型し24時間硬化(一次硬化)した230×230×2mmの注型板から、曲げ試験規格JIS K 7055に準じて60×25×2mmに高速切断機により切断し、乾燥器中で50℃100時間の乾燥を行い、さらに100℃2時間の二次硬化をさせた後、浸せき試験に供した。

2.2 浸せき試験

試験は、イオン交換水で希釈した濃度30wt%の

硝酸水溶液を使用した。温度は80℃一定として最高2000時間まで浸せきした。所定時間浸せき後、試験片を取り出し、室温で2時間放置した湿潤時の重量測定ならびに曲げ強さ、および50℃の乾燥器中で100時間乾燥した乾燥時の重量測定ならびに表面粗さの測定、さらに光学顕微鏡、FT-IRによる試験片の表面および断面の観察、腐食深さの測定、樹脂の化学構造変化の検討等を行った。

3. 樹脂の機械的特性に及ぼすフタル酸ジメチル添加量の影響

本研究で使用した硬化剤において、一般的に使用されている組成のものはBであり、CおよびDは市販されているBの硬化剤にフタル酸ジメチルを加えたものである。さらに、Aはフタル酸ジメチルの含有率を一般的な組成のBより少なくしたものであるが、硬化剤保存のためにキシレンを添加した組成となっている。ここで使用した試験片は乾燥器中で50℃100時間の乾燥、さらに100℃2時間の二次硬化を行っているために、この場合のキシレンは全て気化したものと考えた。したがって今回作製した樹脂において架橋密度(硬化度)にはほとんど差異はなく、樹脂に残留するフタル酸ジメチルの濃度が異なっていると考えた。

曲げ強さおよび曲げ弾性率をTable 2に示した。

Table 2 Mechanical properties of Iso UP resins.

	A	B	C	D
Flexural strength [MPa]	104.2	96.8	82.6	80.3
Flexural modulus [GPa]	3.72	3.59	3.18	2.99

フタル酸ジメチルの添加量が多くなるにつれて、曲げ強さおよび弾性率は低下する。これはメチルエチルケトンパーオキシドの希釈剤として使用されているフタル酸ジメチルは可塑剤としての特性も有し、硬化した樹脂の架橋点間に残留することで樹脂を可塑化し、弾性率を低下させ、さらに樹脂自体の強度も低下させるものと考えられる。さらに、AとBを比較した結果、フタル酸ジメチルの添加量がわずかに約0.2[phr]違うことにより弾性率

は約0.1[GPa]、強さは約7[MPa]低下することから、残留するフタル酸ジメチルは樹脂の機械的特性に大きな影響を与えることが確認された。

4. 樹脂の腐食に及ぼすフタル酸ジメチルの影響

Fig.1に湿潤時の曲げ強さ保持率の経時変化を片

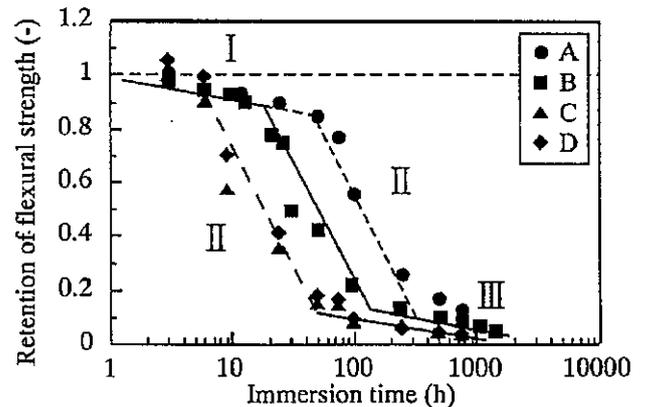


Fig.1 Effect of dimethyl phthalate content on retention of flexural strength of Iso UP resins in 30wt% HNO₃ at 80°C.

対数プロットしたものを示す。全ての種類で強さは時間とともに低下し、複数の直線で表すことのできる挙動を示した。この各直線で表せる領域を短時間側から各々第I、第IIおよび第III劣化域と定義する。全ての試験片において第II劣化域で急激な強度低下が認められ、第II劣化域に移行する時期はD、C、B、Aの順で早くなった。つまりフタル酸ジメチルの添加量が多くなるにつれて、早

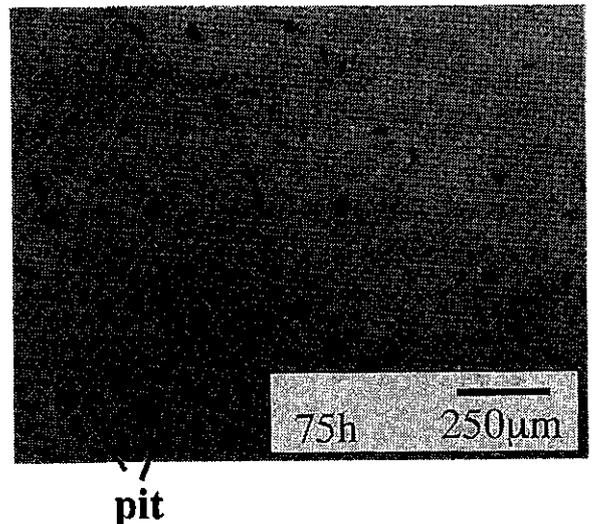


Fig.2 Micrograph of surface of specimen B after 75h immersion in 30wt% HNO₃ at 80°C.

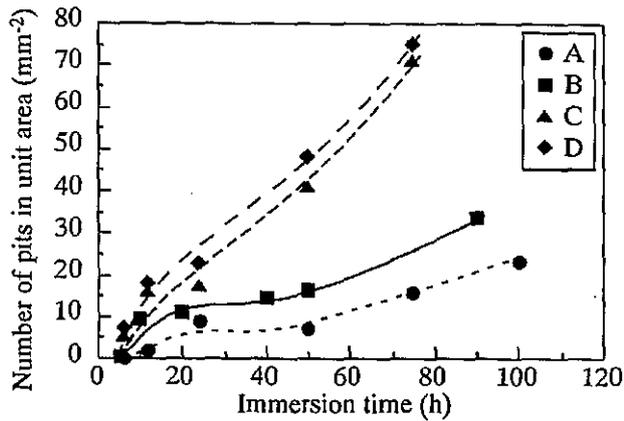


Fig.3 Effect of dimethyl phthalate content on number of pits of Iso UP resins in 30wt% HNO₃ at 80°C.

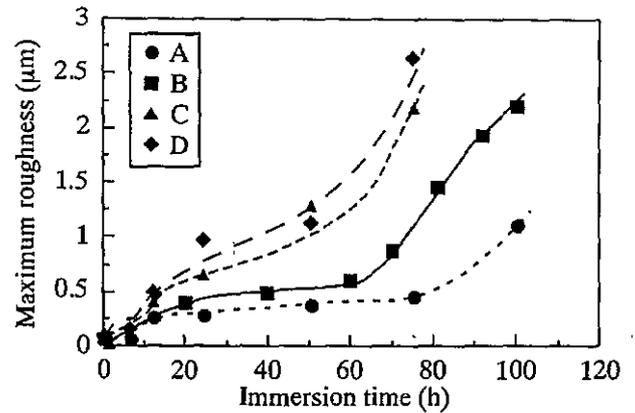


Fig.5 Effect of dimethyl phthalate content on maximum roughness of Iso UP resins in 30wt% HNO₃ at 80°C.

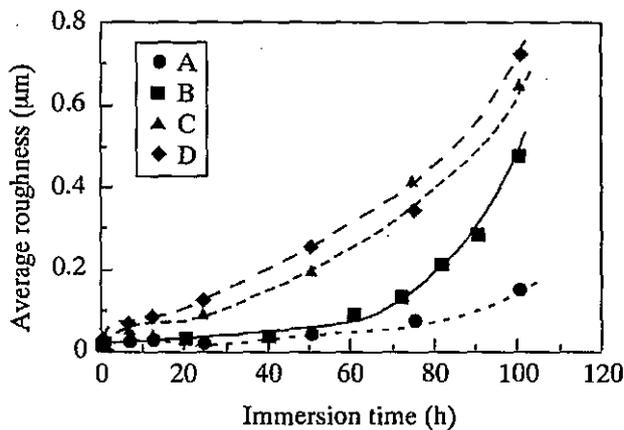


Fig.4 Effect of dimethyl phthalate content on average roughness of Iso UP resins in 30wt% HNO₃ at 80°C.

す。浸せきにより試験片表面の粗さについても増大しており、ピットの発生が顕著になると試験片表面の粗さ、特に最大粗さは急激に大きくなることが認められた。以上の結果は、浸せき時間とともに応力集中源となるピットの数が増すとともに深さが増すため、樹脂の急激な強度低下をもたらすことを示している¹⁰⁾。いずれの樹脂においても第Ⅱ劣化域はピットの発生による強度低下域である

期に強度低下する事が確認された。

これら各劣化域における劣化の機構を明らかにするために、まず試験片表面の観察を行ったところ、全ての試験片について Fig.2 に示すような直径0.01~0.04mmのピットが、浸せき20~100時間において確認された。

そこで単位面積当たりのピットの発生数を測定した結果を Fig.3 に示す。各試験片表面に観察されるピットの発生数は時間とともに増え、増加の傾向はD, C, B, Aの順で顕著であることから、フタル酸ジメチルの添加量はピットの発生数に関与しており、さらに Fig.1 と比較するとA, B, C, D各々についてピットの発生数が急増する時間は第Ⅱ劣化域の開始時間とほぼ対応している。次に試験片の表面粗さを測定し、平均粗さおよび最大粗さの変化を Fig.4, 5 に示

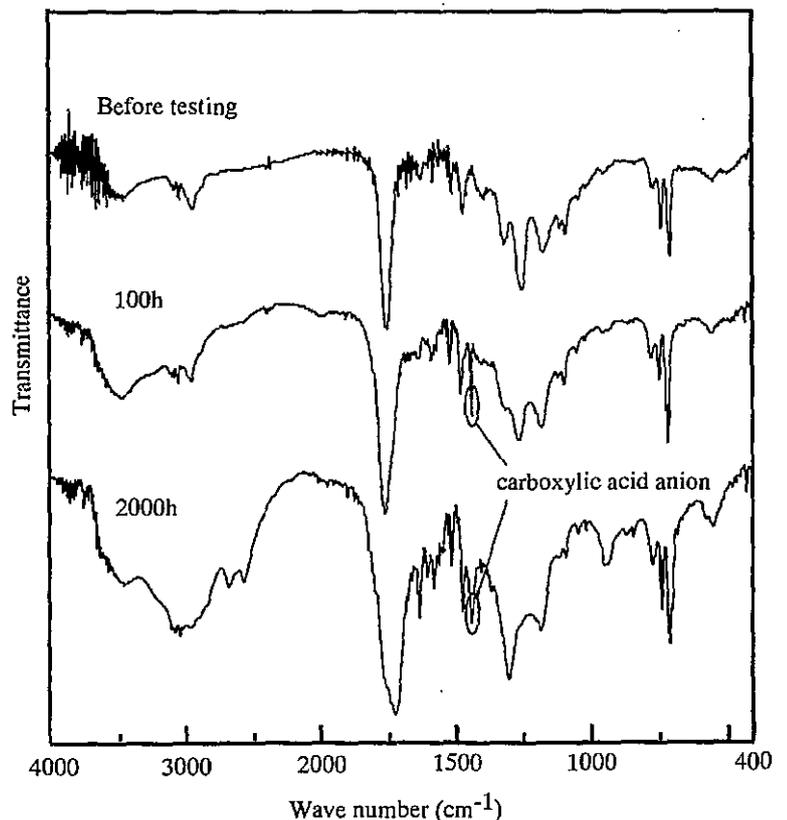


Fig.6 Variation of IR spectra of surface of specimen B at several immersion time in 30wt% HNO₃ at 80°C.

と考えられ、その開始時期、劣化の度合いにはフタル酸ジメチルの添加量が関与していることが明らかになった。

次に試験片表面をFT-IRにより分析した。Fig.6は試験片Bの表面をFT-IRにより分析した結果を示したものである。浸せき試験前の試験片において希釈剤の種類の違いによるスペクトルの違いは確認されなかった。Bの場合では100時間経過後は、カルボン酸陰イオンによる吸収が 1440cm^{-1} に現れている。同様の変化がAでは250時間後、CおよびDでは75時間後に観察された。これらの時間は各々の試験片において第Ⅲ劣化域の開始する時間とほぼ一致することから、第Ⅲ劣化域は加水分解により腐食劣化を生じる領域であることが認められた。したがってフタル酸ジメチルの添加量が多くなるにつれて、樹脂の加水分解を生じさせる時期を早めることがわかる。全ての試験片において第Ⅰ劣化域では化学的な変化は認められず、強度低下も小さいことから溶液の浸入による物理的劣化が支配的な領域である。

以上をまとめると、第Ⅰ劣化域は物理的劣化、第Ⅱ劣化域はピットの発生による強度低下、第Ⅲ劣化域は加水分解による腐食劣化がそれぞれ支配的となる領域と言える。

Fig.7に湿潤時および乾燥時の重量変化を示す。

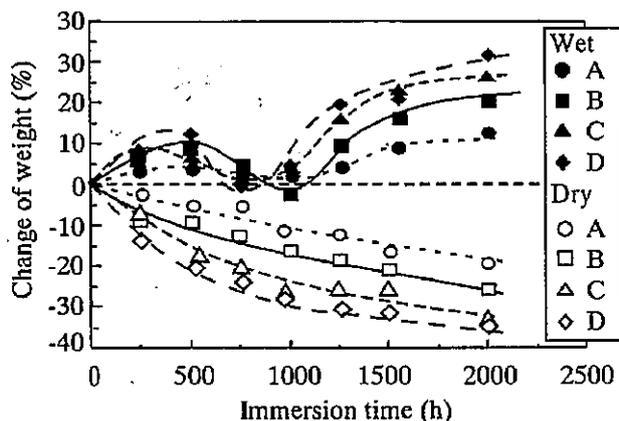


Fig.7 Effect of dimethyl phthalate content on weight change of Iso UP resins in 30wt% HNO_3 at 80°C .

全ての試験片で湿潤時において重量が初期に増加し、その後減少さらに増加というような複雑な挙動を示し、初期増加における最大値が現れる時期はD, C, B, Aの順で早く、最終的に重量増加す

る割合についてもD, C, B, Aで大きい。一方乾燥時の重量変化は全ての種類において時間とともに減少し、減少する割合は、D, C, B, Aの順で大きい。すなわちフタル酸ジメチルが存在すると樹脂にピットを発生させ、さらにそのピットに溶液が浸入し膨潤するとともに樹脂内部に溶液が到達することで腐食が進行すると思われる。したがって残留するフタル酸ジメチルが樹脂の膨潤、溶出に影響を与え、特に添加量の影響が大きいことがわかる。

さらに試験片の表面を観察した結果、ピットの確認が困難になるにつれて全ての試験片において白化部を生じた。断面の観察においても変色部が表面から層状に確認されたことから、樹脂が加水分解によって腐食し、その腐食残渣が層状の変色部として残る形態の腐食層形成型³⁾に分類される腐食形態であることが明らかになった。すなわち、樹脂はピットの発生によって生ずる応力集中によって強度低下するが(第Ⅱ劣化域)、腐食層がある程度形成されることにより応力集中を緩和させ¹⁰⁾、急激な強度低下を抑制することで第Ⅲ劣化域へ移行しているものと考えられる。

次に腐食層の厚さを測定するために、Fig.8に示

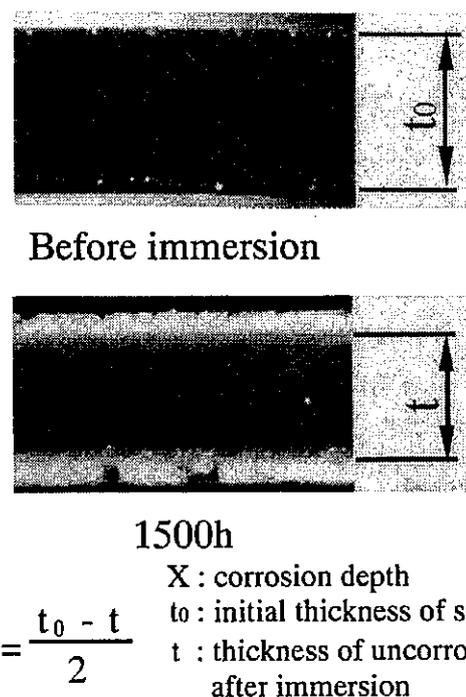


Fig.8 Observation of cross sections before and after immersion in 30wt% HNO_3 at 80°C .

すように試験片断面の観察から未腐食部の厚さを測定し、腐食深さを $X=(t_0-t)/2$ と定義し、この腐食深さと浸せき時間の関係を検討した。ここで、 X は腐食深さ、 t_0 は浸せき前の試験片の厚さ、 t は浸せき後の未腐食部の厚さである。これより求めた腐食深さの経時変化を浸せき時間の平方根に対しプロットすると、腐食深さはFig.9に示すように三

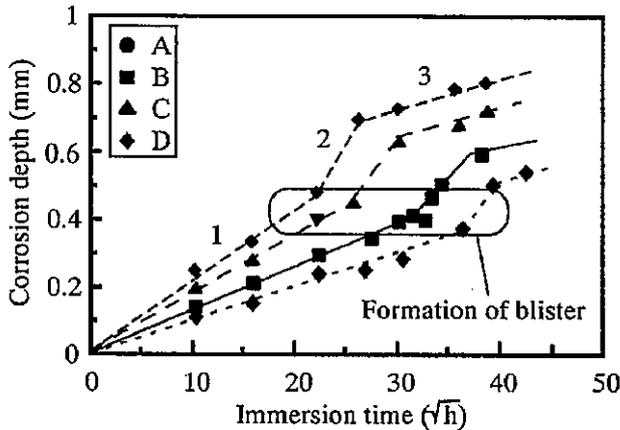


Fig.9 Effect of dimethyl phthalate content on change of corrosion depth of Iso UP resins in 30wt% HNO_3 at 80°C.

つの段階で示され、第1段階では直線関係が得られる。つまり第1段階は生成された腐食層が液浸入の抵抗層となっていることを示している。次いで腐食深さが急に増大する第2段階があり、第3段階は再び腐食層の形成が遅くなり、第1段階とほぼ同様の傾きとなる。さらに腐食の進行はD, C, B, Aの順で進行が早いことから、フタル酸ジメチルが腐食深さにも大きな影響を及ぼしていることがわかる。

そこで第1段階から第2段階への移行過程を試験片表面の外観観察から検討した。Fig.10に示すように、全ての試験片においてDおよびCは約750時間、Bは約1000時間Aは約1250時間それぞれ経過後、表面に膨れの発生が確認され、その膨れの断面を観察した結果、膨れの内部には空孔が形成されており、さらにこれは未腐食部と腐食層の界面近傍に発生している。すなわちD, C, B, Aの順で膨れの発生する時期は早く、フタル酸ジメチルの添加量が多くなると膨れの発生数も多く、膨れの大きさ(直径)も大である。

試験片断面の観察および腐食深さの測定結果から、腐食層の形成は次のような機構で進行すると考えられる。まず第1段階は拡散浸入した環境液によって腐食層が形成される段階であり、腐食深さが約0.4mm(試験片厚さは2mm)程度進行した段階で、未腐食部と腐食層の界面に膨れが発生することで第2段階に移行する。膨れが発生した部分は液浸入の抵抗層となる腐食層が減少することにより、膨れ内部の未腐食部においてさらに腐食反応が進行し腐食深さが増大する。第3段階ではこの膨れがほぼ全て崩壊し、また新たな抵抗層が形成されるため再び第1段階と同様に腐食が進行していく。

以上のようにイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂の腐食において残留するフタル酸ジメチルの存在は、ピットと膨れの発生および腐食の進行、つまり腐食の挙動に大きな影響を与える。

5. フタル酸ジメチルの反応挙動

これまでの結果から、ピットおよび膨れの発生原因として主にフタル酸ジメチルが考えられ、さらにこの他にも不飽和ポリエステル樹脂の腐食に多大な影響を与えることから、硝酸とフタル酸ジメチル(液体)との反応を検討し、ピットおよび膨れの発生機構について検討した。

実験は試験管内の30wt%硝酸水溶液中にフタル

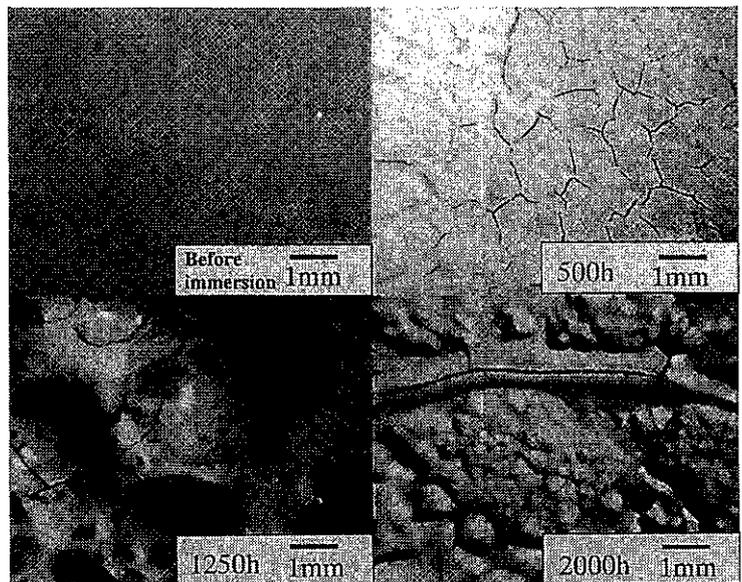


Fig.10 Micrograph of surfaces of specimen A at several immersion time in 30wt% HNO_3 at 80°C.

酸ジメチルを添加し、80℃の恒温水槽中に浸せきさせた。これらの液体は添加とともに上下二相に分離し、上層は硝酸水溶液、下相はフタル酸ジメチルとなった。

約3時間経過後にフタル酸ジメチル液相から気泡の発生が確認され、試験管内の気相部分には褐色の気体が充満した。そこでこの気体を分析するために亜硝酸(NO_2)用分析用試験紙((株)共立理化学研究所社製)を用い分析を行った結果、フタル酸ジメチルを添加した硝酸水溶液の気相部分における NO_x の発生が30wt%硝酸水溶液のみの場合に比べ顕著であることが確認された。

次に、反応終了後(フタル酸ジメチルと気体の発生が確認できなくなった状態)試料を室温において放置した結果、結晶の発生が確認された。そこでこの結晶をFT-IRにより分析を行った結果をFig.11

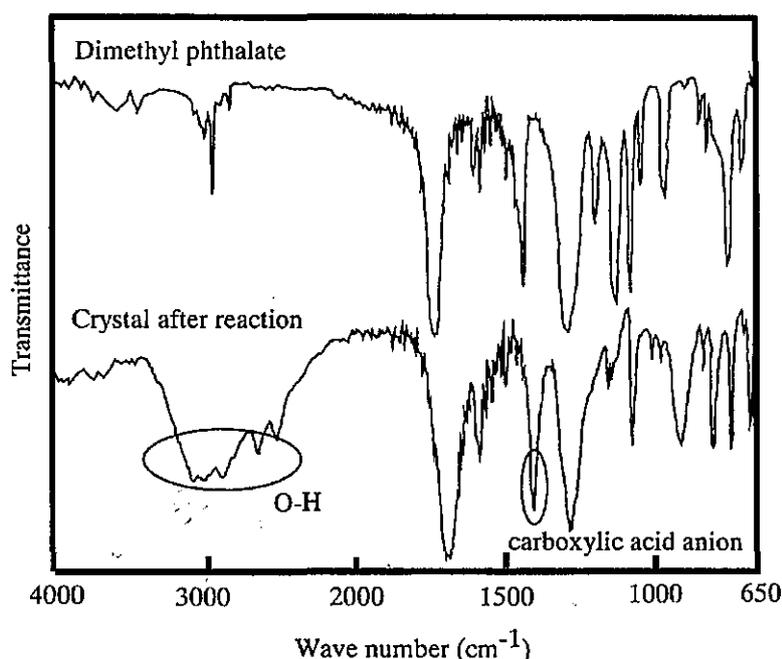


Fig.11 IR spectra of dimethyl phthalate and crystal after reaction with 30wt% HNO_3 at 80℃.

に示す。3000 cm^{-1} 付近にO-H伸縮による吸収と1400 cm^{-1} 付近にカルボン酸陰イオンによる吸収が見られることから、加水分解によりフタル酸が生成していると思われる。

この反応挙動から樹脂の腐食機構を考察すると、第II劣化域における浸せき中の樹脂表面に気泡の附着が多数確認されていることから、フタル酸ジメチルと硝酸の反応により気体が発生し、こ

の反応によるフタル酸ジメチルの溶出痕がピットになると考えられる。次に第III劣化域に入ると樹脂表面に腐食層が形成される。この腐食層形成と同時に腐食層内部の未腐食部においてもフタル酸ジメチルと硝酸の反応による気体が発生しているが、発生した気体の一部は腐食層を通過し試験片外部に放出される。しかし、腐食深さが0.4mm程度になると反応によって生じた気体の圧力によって腐食層が持ち上げられ、結果として膨れになるものと考えられる。

6. 結論

イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂の硝酸水溶液中における腐食において、メチルエチルケトンパーオキサイドを主体とした硬化剤の希釈剤であるフタル酸ジメチルに着目し検討を行った。

浸せきによる曲げ強さの経時変化から、物理的劣化、樹脂表面における「ピット」の発生による急激な強度低下および加水分解による腐食劣化の三つの劣化域が認められ、強度低下の原因となるピットの発生にフタル酸ジメチルの添加量が大きく影響することを示した。

樹脂の腐食形態は加水分解反応による腐食残渣層を形成する腐食層形成型となる。さらに、表面近傍の樹脂中に残留するフタル酸ジメチルが硝酸と反応し「ピット」を形成し、これが強度低下の原因となるだけでなく、ピットを通じて溶液(硝酸)が内部に浸入することで樹脂の腐食を加速させる。したがってフタル酸ジメチル添加量が多くなるにつれて樹脂の腐食進行は早くなる。ついで腐食層形成後は

樹脂内部に残留するフタル酸ジメチルと硝酸の反応によって生ずる気体により「膨れ」が発生し、このため残渣層の拡散抵抗が無くなるため腐食速度は増大する。さらにこの膨れは崩壊により再び最初の段階に類似する過程をとることも明らかにした。

以上の結果から硬化剤の希釈剤として用いられるフタル酸ジメチルが不飽和ポリエステル樹脂の

機械的特性および腐食機構に大きな影響を与えることが明らかであり、耐食性を考慮した化学装置の材料の選定に際し、樹脂の耐食性だけではなく、硬化剤に含まれる希釈剤の化学成分についても十分に考慮することが必要と言える。

引用文献

- 1) 化学工学会 化学装置材料委員会 有機材料分科会：有機材料使用実績調査 (1999)
- 2) S. P. Sonawara and R. J. Spontal : *J. Mater. Sci.*, **31**, 4745 (1996)
- 3) 北條英光, 津田健, 小笠原強：強化プラスチック, **34**, 49 (1988).
- 4) H. Hojo, K. Tsuda and T. Takizawa : *Proc. ACS Symp. Ser. 322, Polymeric Materials for Corrosion Control*, 314 (1986).
- 5) 小笠原 芳弥：熱硬化性樹脂, **14**, 1 (1993)
- 6) 北條英光, 新井和吉, 大野茂, 村上友樹：ネットワークポリマー：**20**, 4 (1999)
- 7) 酒井 哲也, 北條 英光, 大野 茂, 津田 健, 久保内 昌敏：材料科学：**37**, 246 (2000)
- 8) 小笠原 強, 津田 健, 北條 英光：日本複合材料学会誌, **12**, 16, (1986).
- 9) 小笠原 強, ビーナリジャー, 北條 英光：材料科学, **22**, 280 (1986).
- 10) 西田 正孝：応力集中、森北出版(1967)

(受理：平成12年11月20日)

[Original]

The effect of hardener on corrosion behavior of isophthalic type unsaturated polyester resin
-The effect of dimethyl phthalate as diluent -

Tetsuya SAKAI*, Hideki SEMBOKUYA*, Masatoshi KUBOUCHI*, Kazuyoshi ARAI**
and Ken TSUDA*

*Department of Chemical Engineering, Graduate School of Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology
(2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, JAPAN)

**Department of Mechanical Engineering, College of Technology, Hosei University
(3-7-2 Kajino-cho, Koganei-shi, Tokyo 184-8584, JAPAN)

Synopsis

Dimethyl phthalate is widely used as a diluent of hardener for an unsaturated polyester resin. It was investigated that the effect of dimethyl phthalate on corrosion behavior and its mechanism of isophthalic type unsaturated polyester resins. Four kinds of specimens with the different contents of dimethyl phthalate were used for a corrosion test which were performed by immersing them in 30wt% nitric acid solutions at 80°C. The more the dimethyl phthalate content, the less was the flexural strength and modulus of specimens. The corrosion behavior and its mechanism of these specimens changed in the following three steps; physical degradation by swelling, formation of pits, and hydrolytic corrosion. The corrosion depth of these specimens initially increased linearly with the square root of immersion time, then the following a rapid increase with the formation of blisters near the surface of specimens. The reaction of dimethyl phthalate with nitric acid was one of the causes of pit and blister formation. The higher the content of dimethyl phthalate, the larger corrosion rate of the resin. In conclusion, it was clarified that the corrosion behavior of the isophthalic type unsaturated polyester resin was strongly affected with the content of dimethyl phthalate used as a diluent of hardener.

(Received November 20, 2000)