

報 文

不飽和ポリエステル樹脂の特性と信頼性評価に及ぼす硬化剤分布の影響
— 腐食劣化挙動 —^{1,2}

¹ この報文を不飽和ポリエステル樹脂の特性と信頼性評価に及ぼす硬化剤分布の影響—腐食劣化挙動—(第2報)とする。

² 前報(第1報), 酒井哲也, 新井和吉, 久保内昌敏, 大野茂, 津田健: 不飽和ポリエステル樹脂の特性と信頼性評価に及ぼす硬化剤分布の影響—機械的特性—, ネットワークポリマー, 27, 10(2006).

酒井 哲也*・久保内 昌敏*・新井 和吉**・大野 茂***・津田 健*

概 要

攪拌状態を制御できる攪拌装置を用い, 硬化剤の不均一な不飽和ポリエステル樹脂試験片を作製した。80℃, 30wt%の硝酸水溶液において50および250時間これらの試験片を浸せきさせた後, 曲げ強さおよび腐食深さを測定した。さらに平均値, 標準偏差および分布の形状によって腐食挙動および機構を信頼性工学的見地から検討した。ハンドミキシングで作製した試験片の曲げ強さ分布は正規分布に従い, 腐食試験後の曲げ強さ分布は形状を維持したまま劣化した。攪拌装置により作製した硬化剤が少ない注型板, 硬化剤が偏在する注型板, 硬化剤多く存在する注型板について腐食試験を行った。硬化剤が多い注型板は著しく腐食したのに対し, 硬化剤の少ない注型板の腐食は遅かった。さらに, 偏在する注型板の腐食は大きなばらつきをもって腐食した。硝酸水溶液中における不飽和ポリエステル樹脂の劣化機構は硬化剤中に残留する希釈剤が溶出することによってピットを生じるためであり, そのため曲げ強さの低下は硬化剤の濃度に依存する。不飽和ポリエステル樹脂中の硬化剤濃度が増加するにつれて, 一次硬化材の強度は増加し, 腐食深さもまた増加した。それゆえに, 機械的特性分布は腐食が進行するとともに複雑に変化した。耐食性を要求される化学装置等に不飽和ポリエステル樹脂を使用する場合, 適量の硬化剤を使用する必要がある。

1. 緒言

不飽和ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂は, 耐食性, 耐久性に優れているため, 樹脂単体, 複合材料のマトリックス樹脂, さらに金属材料等のライニング材として, 化学プラントを始め様々な工業製品・装置に使用されている。特に繊維強化プラスチック(FRP)は軽量・高強度であり, 耐食性に優れ, さらに施工性も良いため, 化学薬品貯蔵用

タンクをはじめとする化学装置・機器に用いられている¹⁾。しかし, このFRPは他の均質材料に比べて, ガラス繊維と樹脂を組み合わせるために, 機械的性質等の特性にばらつきが存在する²⁾。この原因としては繊維の不均一性, 成形過程における気泡や不純物などの含有, 傷などの初期欠陥, マトリックス樹脂の不均一性などが考えられる³⁾。これらの存在は耐化学薬品性にも影響し, 耐食性に優れているFRPであっても, 強酸などの過酷な使用環境下では, 設計寿命よりも早く劣化してしまうケースや, 部分的に著しく劣化してしまうケースがあり^{4,5,6)}, 死傷事故に至るケースも報告されている。さらにFRPに限らず, 樹脂ライニング, FRPライニングでは施工時の気泡の巻き込みおよび異物の混入によって膨れやピンホールを発生し劣

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

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

*** 日本大学 生産工学部 マネジメント工学科
〒275-8575 千葉県習志野市泉町 1-2-1

化する場合や、樹脂の硬化不十分により膨潤・軟化、変色、白化などの損傷が確認されている。このような損傷・劣化は施工方法・過程に問題があるものと考えられているが、これらの発生要因について未だ明確な原因の特定までは至っていない。

さて、FRPは成形過程で樹脂が繊維に含浸して硬化する過程を経るため、強度特性のばらつきは大きく、機械的特性において鉄鋼材料の変動係数が2～5%であるのに対しFRPは5～12%となり、ばらつきの大きい材料であることが確認されている⁷⁾。さらにマトリックスが不飽和ポリエステル樹脂等の常温硬化の熱硬化性樹脂の場合、繊維に含浸させる直前に硬化剤や促進剤と呼ばれる触媒を混合して用いる場合が多く⁸⁾、この際、均一な成形品を得るためには、これら薬剤を十分に攪拌する必要がある、著者らはこの混合プロセスが成形品の品質、特に強度およびT_gの値に大きく影響することを報告した^{9,10)}。また前報において、硬化剤分布の異なる樹脂成形品について二次硬化を行ったところ、強度の平均値は上昇し、硬化剤濃度に関係なくほぼ同じ標準偏差を示すようになるが、二次硬化によって初期欠陥に対する残留応力が増加するため、曲げ強さの標準偏差が一次硬化の成形品と比べて約10倍大きくなることを信頼性工学的手法により確認した¹¹⁾。このように樹脂およびFRPのばらつきについては機械的特性に着目した研究は多く様々な報告がなされている^{3,12)}。

前述したとおり化学装置に用いられる樹脂やFRPの膨れやピンホールなどの劣化・損傷は局所に生じていることから、これら材料の耐食性、特に劣化程度のばらつきについても把握すべきである。これらばらつきの要因として考えられているものは、成形時のプロセスが挙げられ、FRP作製時においては繊維への樹脂の含浸程度の不均一や、硬化不十分による樹脂の架橋密度の不均一、さらに樹脂中に残留する硬化剤の影響などが考えられる。これまで、ガラス転移点温度(T_g)の異なる不飽和ポリエステル樹脂への水の浸入について検討した結果、T_gの低いすなわち架橋密度が低い成形品は水の浸入および可塑性が顕著であることが報告されており¹³⁾、架橋密度は溶液の浸入に大きな影響を与える。さらに著者らはアルカリ環境中における架橋密度の異なる不飽和ポリエステル樹脂の腐食を検討した結果、架橋密度が高いほど溶液の拡

散浸入速度は小さいが、腐食層の形成速度は大きくなることを明らかにした¹⁴⁾。また、酸性水溶液中における不飽和ポリエステル樹脂の腐食挙動は、硬化剤、特に硬化剤中の希釈剤が腐食挙動に大きく影響し、ピットおよびプリスターの発生を伴い腐食の進行を促進することを確認した^{15,16)}。したがって、装置等を成形した際に生じたばらつき、例えば、樹脂中において架橋構造が不完全な部分が存在する場合や、樹脂中の硬化剤濃度が部分によって異なる場合、装置全体の劣化挙動に大きな違いが現れると思われる。

そこで本研究では、攪拌条件の制御が可能な装置を使用して、意図的に硬化剤の濃度分布が存在する不飽和ポリエステル樹脂試験片を作製した。さらに、これらを濃硝酸水溶液中において浸せき試験を行った際の腐食挙動について検討し、不飽和ポリエステル樹脂の耐食性に及ぼす硬化剤濃度の影響を信頼性工学的的手法によって検討した。

2. 実験方法

2.1 試験材料、試験片作製方法および試験片¹¹⁾

試験材料は前報で使用したイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂(スチレンモノマー含有率45wt%:ジャパンコンポジット(株)製、ポリホープP290)に反応開始剤(硬化剤)(65wt%メチルエチルケトンパーオキシド、45wt%フタル酸ジメチル:(株)日本油脂製、パーメックN)を0.60phr、促進剤(触媒)(6wt%ナフテン酸コバルト、94wt%スチレンモノマー:和光純薬(株))を0.55phr添加したものをを用い、試験片作製方法に関しても前報と同様の攪拌装置によって、回転数100rpmで攪拌時間120s攪拌した後、約390×390×2mmの型に流出し4枚の板を注型し、それぞれ順に120s-1,2,3,4とナンバリングをした。比較するために、同量の硬化剤および促進剤を添加し、ハンドミキシングによって同形の板を1枚注型した(ハンドミキシング材)。試験片は注型後、室温で48時間一次硬化した後、JIS K 7055の曲げ試験片規格に準じて52×15mmに切断し、さらに50℃の乾燥機中で乾燥させたものをを用い、試験片6枚(52×90mm)を1セットとして同一物性と考えた。各セットについて、3枚の試験片は二次硬化を行わずに試験を行い、残り3枚は100℃×2時間の二次硬化を行った後、試験を行った。以後、二次硬化を行わなかった試験片を一次

硬化材、二次硬化を行った試験片を二次硬化材とした。

2.2 試験材料

試験材料はイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂（ジャパンコンポジット(株)製：ポリホープ P290）に硬化剤（(株)日本油脂製：パーメック N）、促進剤（触媒）（6wt%ナフテン酸コバルト，94wt%スチレンモノマー）を添加した。添加量は攪拌中の硬化を防止するため、標準の添加量に比べ 1/2 の濃度，すなわち硬化剤 0.60phr，促進剤 0.55phr とした。

2.3 浸せき試験および評価方法

浸せき試験は、濃度 30wt% の硝酸水溶液を用い、温度は 80℃ 一定で行った。この環境における不飽和ポリエステル樹脂は、浸せき試験の開始と同時に、試験片表面に発生するピットによって急激に強度が低下し、さらに腐食が進行すると腐食層の形成が認められ、時間とともにこの層の厚さが増加する挙動を示す¹⁵⁾。そこで浸せき時間は、強度が急激に低下する時間帯の 50 時間と、腐食層を形成し、その腐食層の厚さが時間の平方根に比例して増加する時間帯の 250 時間とした。浸せき後、50 時間経過した試験片は曲げ強さを測定し、250 時間経過した試験片は腐食層の厚さ（腐食深さ）を測定した。曲げ強さおよび腐食深さについて、平均値および標準偏差を算出し、さらに累積確率を平均ランク法によって求め、正規確率紙にプロットし評価した。

3. 硬化剤分布が異なる樹脂成形品の腐食挙動

3.1 一次硬化材の腐食挙動

前報においてハンドミキシングによって作製した試

験片の曲げ強さは正規分布を示し、標準偏差も小さいことを確認している¹¹⁾。さらに攪拌装置によって作製した攪拌時間 120s の成形品は、注型順ごとにハンドミキシング材に比べて樹脂中の硬化剤が不十分な No.1，硬化剤が多く存在する箇所と少ない箇所が偏在する No.2，さらに硬化剤がハンドミキシング材以上に高濃度で存在する No.3,4 に分類できる注型板を得た。ここではこれらの一次硬化材について 50 時間の浸せき試験を行い、曲げ強さを測定した。

Table 1 に未浸せきおよび 50 時間浸せき後の曲げ強さの平均値と標準偏差を注型板ごとに示した。まずハンドミキシング材について着目すると、浸せきにより曲げ強さの平均値が下がり、腐食による劣化が生じていることがわかる。標準偏差に関しては未浸せきの値に比べ大きくなった。さらに未浸せきと浸せき後の曲げ強さ分布を Fig.1 に示すが、浸せきおよび未浸せきともに分布は正規確率紙上直線で表されることから、劣化後も正規分布を維持している。

Fig.2 に注型板ごとの曲げ強さ分布を正規確率紙上に示した。浸せき前の強度が高く硬化剤が多く含まれていると思われる No.3,4 注型板の曲げ強さ分布は Table 1 にも示したとおり浸せきにより大きく低下している。一方で硬化剤が少ない No.1，偏在する No.2

Table 1 Average and standard deviation of flexural strength of curing specimens.

	Number of specimens	Non immersion		50h immersion		
		Average [MPa]	Standard deviation [MPa]	Average [MPa]	Standard deviation [MPa]	
Hand mixing	28	83.4	2.72	63.1	16.0	
100rpm 120s	All	112	83.2	15.3	61.0	23.1
	1	28	64.2	11.1	78.1	21.2
	2	28	79.2	10.1	76.3	23.1
	3	28	95.2	5.21	45.2	16.0
	4	28	91.3	4.58	44.9	12.6

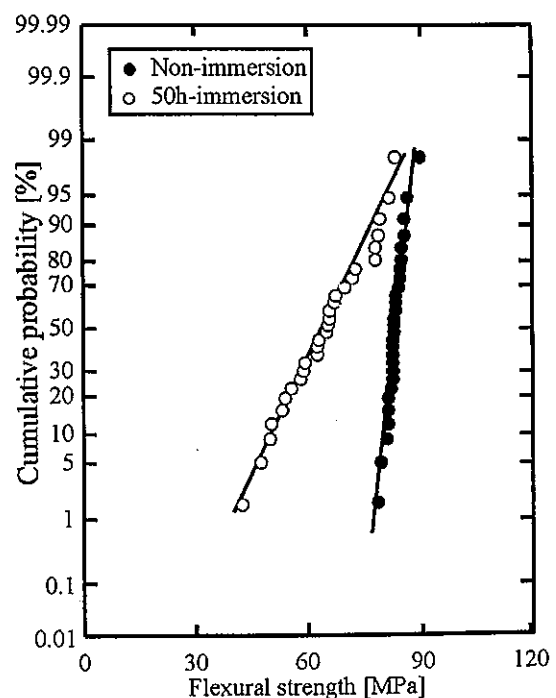


Fig.1 Normal probability plot of flexural strength of curing specimen made by hand mixing for before and 50h immersion.

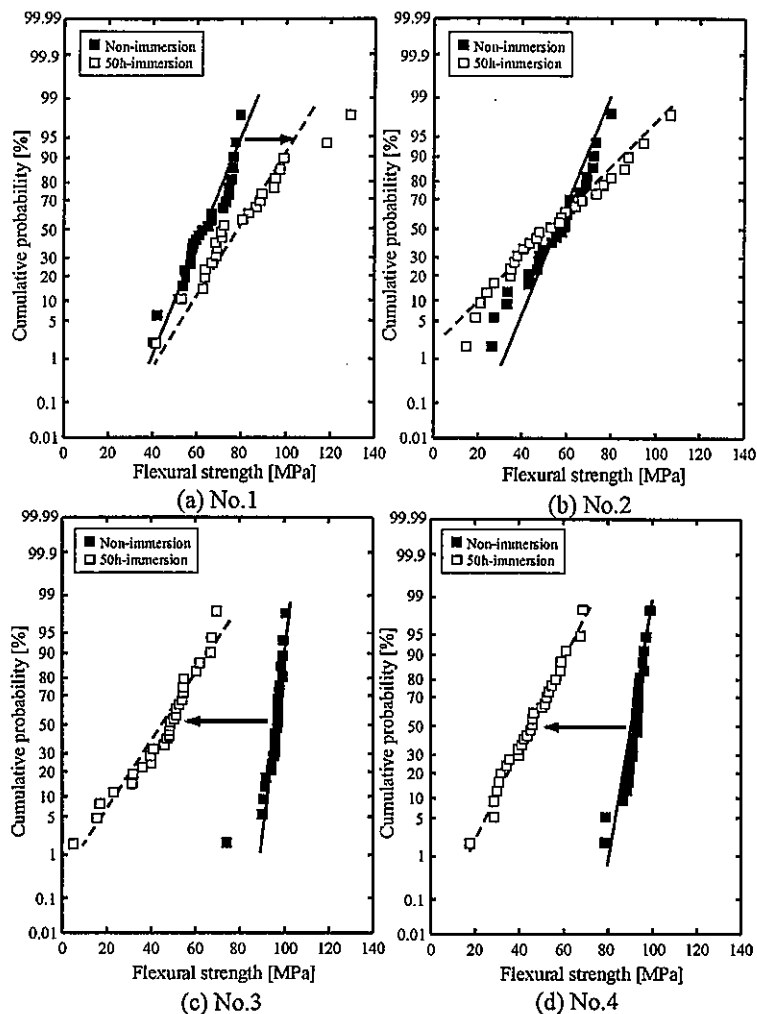


Fig.2 Normal probability plot of flexural strength of curing specimens made by stirred vessel for before and 50h immersion.

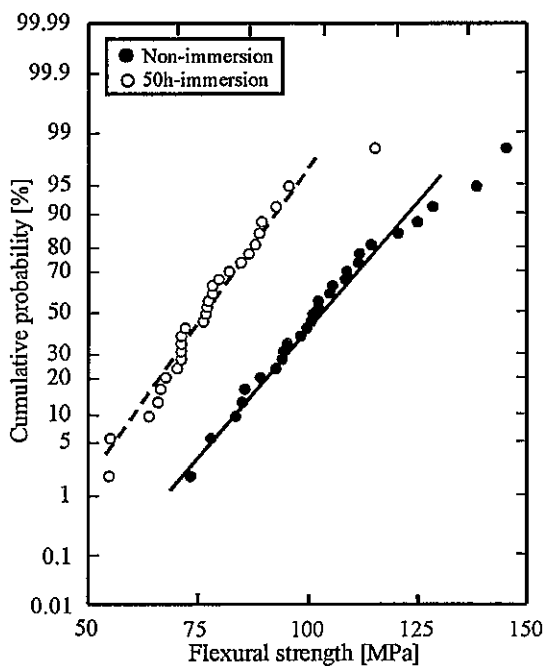


Fig.3 Normal probability plot of flexural strength of post curing specimens made by hand mixing for before and 50h immersion.

の曲げ強さの分布は浸せき前と異なる挙動を示し、浸せきしたにも関わらず同等の強度 (No.2) もしくは曲げ強さ平均値の上昇 (No.1) が認められる。これは注型板全体としての硬化は不完全であるが、80℃の環境液で50時間浸せきしたため、腐食と同時に未硬化の部分に熱による架橋反応が生じたためと考えられる。これに対しNo.3,4については硬化剤濃度が高いため、一次硬化のみでも未架橋部分の存在は少なく、浸せきを行っても腐食のみの影響が結果に現れたと考えられる。このように一次硬化のみの試験片については、浸せき温度の影響により極めて複雑な挙動を示したため、硬化剤分布と腐食の関係について機械的特性では明確に評価できなかった。

3.2 二次硬化材の腐食挙動

前報において、攪拌装置によって作製した試験片に対して、架橋反応を均一化する目的で100℃、2時間の二次硬化を行った試験片(二次硬化材)の曲げ強さは、ハンドミキシング材の二次硬化材とほぼ同じ、

平均値、標準偏差および分布の形状となることを示した¹¹⁾。つまり、二次硬化によって未架橋部分に架橋反応を生じ、硬化剤の濃度分布に関わらず架橋の均一化が起こり、機械的特性は成形条件の影響を受けなくなることが確認された。ここでは、この二次硬化材について一次硬化材の腐食試験と同様に80℃、30wt%硝酸水溶液において浸せき試験を行った。

Table 2 に未浸せきと浸せき後の曲げ強さの平均値と標準偏差を各成形条件別に示した。ハンドミキシング材における曲げ強さの平均値は浸せきにより低下し

Table 2 Average and standard deviation of flexural strength of post curing specimens.

	Number of specimens	Non immersion		50h immersion		
		Average [MPa]	Standard deviation [MPa]	Average [MPa]	Standard deviation [MPa]	
Hand mixing	28	100	24.6	77.1	12.7	
100rpm 120s	All	112	102	21.6	77.0	20.0
	1	28	97.6	22.5	76.3	26.0
	2	28	97.6	16.6	88.8	14.9
	3	28	107	24.6	71.3	19.6
	4	28	106	22.2	72.0	17.0

た。さらに Fig.3 に未浸せきと浸せき後の曲げ強さ分布を示すが、50 時間浸せきしたものの分布は、未浸

せきの分布の形状をほぼ維持したまま左にシフトしている。つまり、未浸せきの物性に依存して腐食反応が起こり、曲げ強さが低下していることを示している。

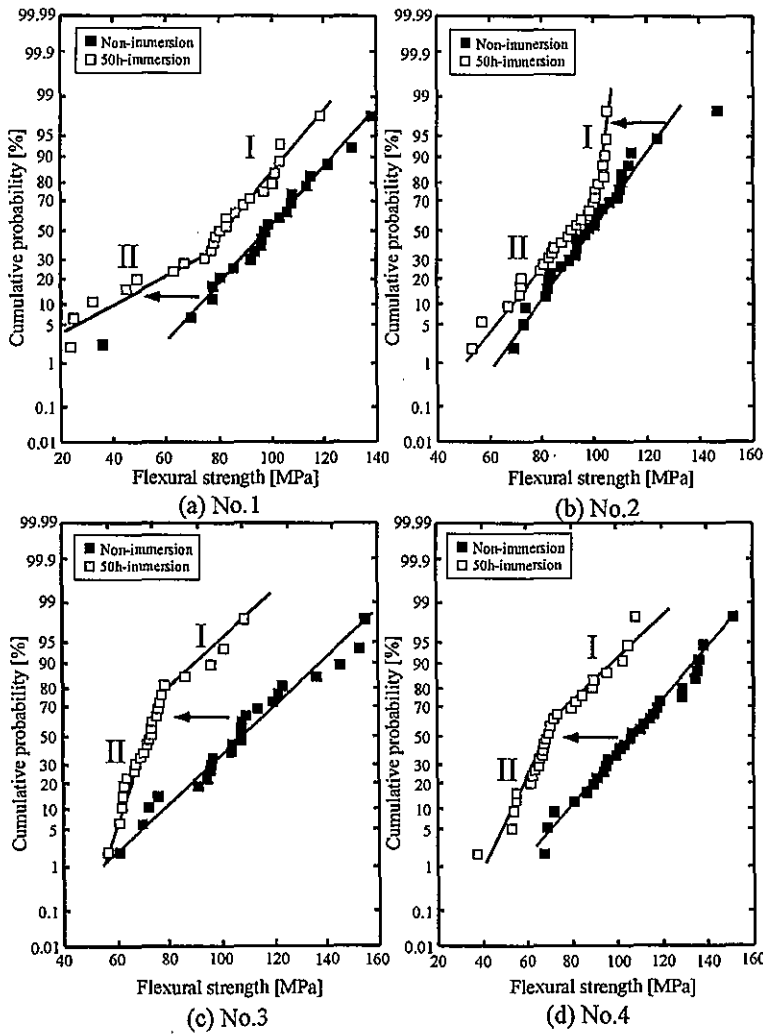


Fig.4 Normal probability plot of flexural strength of post curing specimens made by stirred vessel for before and 50h immersion.

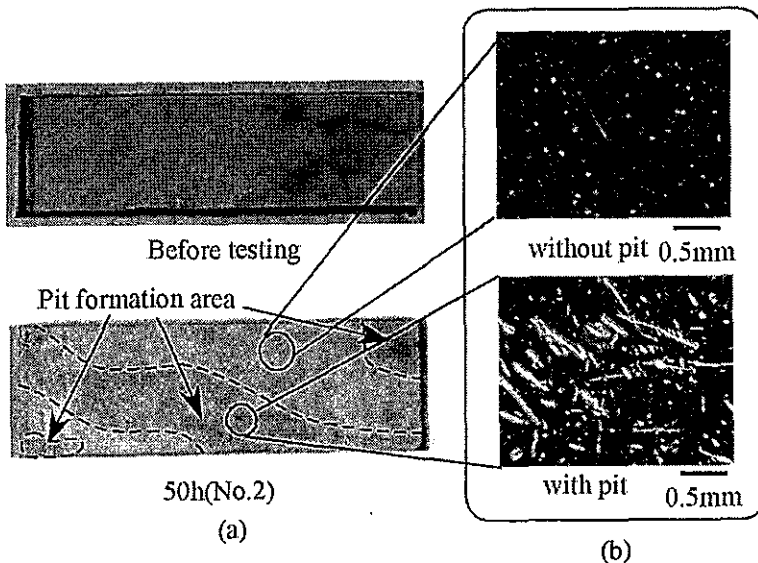


Fig.5 Photographs of 120s mixed specimens: (a) appearance (b) micrograph for before and 50h immersion.

これに対し硬化剤の攪拌が不完全な攪拌時間 120s の試験片を 50 時間浸せきした場合の曲げ強さ分布を注型板ごとに Fig.4 に示した。浸せきにより全ての注型板で曲げ強さが低下するが、硬化剤が多いと思われる注型板の No.3,4 の方が平均値の低下度合いは大きい。さらに、全ての注型板において未浸せきの分布が 1 本の直線で表されるのに対し、浸せき後はどの注型板においても 2 本 (Fig.4 上 I および II) の直線で表されるようになる。これは複合型の分布であることを示し、同じ注型板内でも強度低下の原因が複数存在していることが予測される。

4. 硬化剤分布が異なる樹脂成形品の腐食機構

4.1 試験片観察

硬化剤の濃度分布が異なる試験片について二次硬化を行い、架橋反応を均一化させても、腐食挙動は同一ではなかった。したがって、樹脂の腐食は架橋反応以外の影響が大きいと予測される。これまで、硝酸中における不飽和ポリエステル樹脂の腐食は硬化剤中に含まれるフタル酸ジメチル（希釈剤）が、材料表面に発生するピットやプリスターの原因であり、これによって発生するピットが応力集中の原因となり強度低下することを明らかにした¹⁵⁾。そこで、今回の実験においても試験片表面を観察しピットの発生について検討した。

Fig.5 は未浸せきの試験片および攪拌時間 120s, No.2 の試験片表面の写真 Fig.5(a) と顕微鏡写真 Fig.5(b) であるが、未浸せきの試験片表面に確認されなかったピットが、50 時間経過後には全ての試験片において発生していた。このピットはハンドミキシング材においては直径が 0.01

～0.04mmのほぼ円形であったが、120sにおいてはFig.5(b)のようなクラックの形状をしたピットの発生がみられ、大きさに関しても0.01～0.5mmとばらつきを生じた。そこで、攪拌時間120sについて50時間浸せきした試験片表面1枚につき5mm×5mm中のピットの数をも3点計測し、平均したものを単位面積あたりのピット数とし、注型板ごとに正規確率紙にプロットした(Fig.6)。比較のためにハンドミキシング材についても同一図に示した。

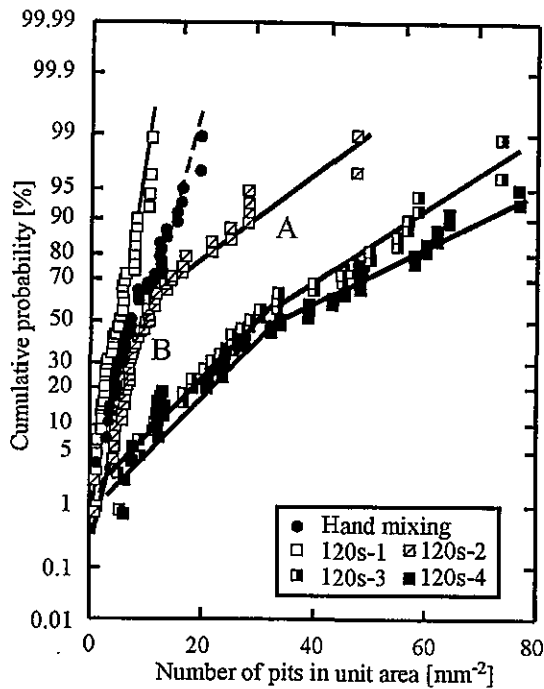


Fig.6 Normal probability plot of number of pits in unit area of post curing hand mixing and post curing 120s mixed specimens at each molding for 50h immersion.

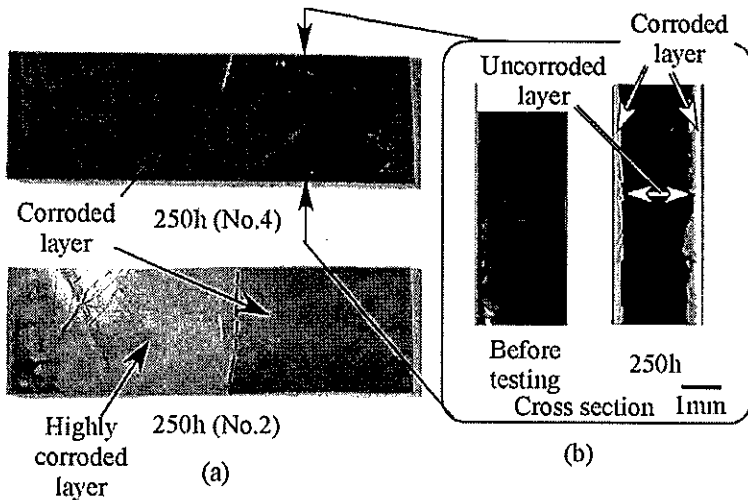


Fig.7 Photographs of 120s mixed specimens: (a) appearance (b) cross section for 250h immersion.

ハンドミキシング材およびNo.1のピット発生数分布は正規確率紙上でほぼ直線で表せることから正規分布に従い、No.1はハンドミキシング材よりもピットの発生数が少ないことがわかる。これに対しNo.2,3,4は2本の直線で表すことのできる分布形状になり、No.3,4はハンドミキシング材よりピットの発生数が多いばらつきも大きい。さらに、No.2における2つの直線部A, Bについて、Aはハンドミキシング材と全く異なるが、Bはハンドミキシング材とほぼ同じ傾斜を示している。No.2の試験片表面を観察したところ(Fig.5(a))、ピットの発生が明らかな領域とほとんど発生していない領域が1枚の試験片で偏在している。つまり硬化剤が存在しピットの発生が明らかな箇所と、硬化剤が少なくピットがほとんど発生しない箇所が混在していることを示し、結果として分布の形状が複合型の分布を示したものと考えられる。

さらに、ピットの発生が強度低下の原因であることから、50時間浸せきした試験片の曲げ強さ分布(Fig.4)と比較した場合、Fig.5のAの領域に対してFig.4のIIの領域が対応していると考えられ、同様にFig.5のBはFig.4のIに対応している。したがって、曲げ強さの低下はピットの発生に起因するために、ピットの発生数分布が曲げ強さ分布にも強く影響するものと考えられる。

4.2 腐食深さによる検討

250時間浸せきした攪拌時間120sのNo.2およびNo.4の試験片表面をFig.7(a)に示す。Fig.5(a)に示したとおり、未浸せきおよび50時間浸せきした試験片は透明であったが、250時間経過すると表面の白化が見られ、特にNo.2の試験片表面には白化の顕著な箇所が偏在していた。次に、試験片断面にも表面の白化に相当する変色が表面近く層状に観察された(Fig.7(b))。これまでの研究からこの変色層は加水分解反応によって生じた腐食残渣の層、すなわち腐食層と考えられる。ライニングなどに使用されている不飽和ポリエステル樹脂の腐食を検討する上で、強度以上に腐食層厚さの経時変化すなわち腐食深さの変化が重要である。さらに、この腐食層は膨潤およ

Table 3 Average and standard deviation of corrosion depth of hand mixing and 120s mixed specimens.

		Corrosion depth [mm]	
		Average	Standard deviation
Hand mixing		0.17	1.6×10^{-2}
100rpm 120s	1	0.15	2.2×10^{-2}
	2	0.17	2.5×10^{-2}
	3	0.19	1.9×10^{-2}
	4	0.20	2.1×10^{-2}

び減肉を起こしている可能性があるため、断面観察により未腐食部の厚さを計測し、腐食深さを(1)式によって求めた。

$$X = \frac{t_0 - t}{2} \quad (1)$$

ここで、 X :腐食深さ、 t_0 :浸せき前の試験片厚さ、 t :浸せき後の未腐食部厚さである。

Fig.8は攪拌時間120sの二次硬化材について、腐食深さを注型板ごとに正規確率紙に示したもので、比較のためにハンドミキシング材についても同一図上にプロットし、さらに、平均値および標準偏差をTable 3に示した。なお、一次硬化材についても腐食深さの測定を行ったが、同様の結果であった。

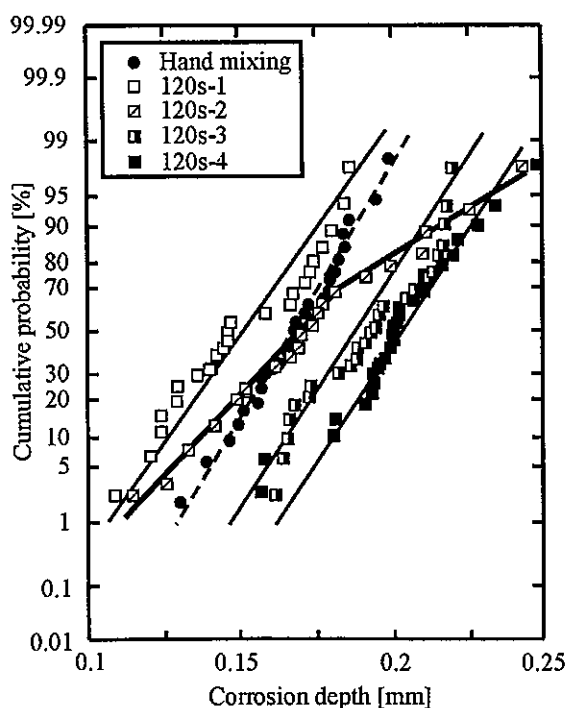


Fig.8 Normal probability plot of corrosion depth of post curing hand mixing and 120s mixed specimens at each molding for 250h immersion.

まず、No.1について腐食深さはハンドミキシング材に比べ、正規確率紙上で左にシフトしていることから腐食の進行は遅い。このロットは硬化剤が不十分、すなわち硬化剤中の希釈剤が少ないためにピットの発生が少なく、腐食の進行も遅くなったと考えられる。

次に、No.2についてはハンドミキシング材と同程度の平均値を示すが、標準偏差は大きく、正規確率紙上ではピットの発生数を示した分布と同様に2本の直線で表される。この腐食層は溶液の浸入によって生じ、ピットの発生した箇所は環境液との接液面が増えるため、腐食の進行が早くなると考えられる¹⁶⁾。したがってNo.2の注型板は硬化剤の濃度が著しく偏っている注型板であるため、ピットは偏在して発生し、腐食の進行も早い箇所と遅い箇所が現れる。その結果、腐食深さの標準偏差も大きくなり、腐食深さの分布にもピットの発生数の分布が反映されたと考えられる。さらに、硬化剤過多のNo.3,4は平均値も大きく、分布に関してもハンドミキシング材に比べて右に位置していることから腐食の進行が早いことがわかる。

以上より、硬化剤、すなわち硬化剤中の希釈剤濃度が腐食の進行に影響を与えることを確認し、硬化剤が特に偏った箇所(ピットの発生が顕著の箇所)が存在する場合は腐食の進行に差を生じることが確かめられた。

5. 樹脂の特性に及ぼす硬化剤分布の影響

不飽和ポリエステル樹脂の機械的特性¹¹⁾および腐食に及ぼす硬化剤分布の影響について検討してきた結果、ハンドミキシング材を含め作製した注型板には機械的特性にばらつき(分布)があり、腐食深さに関しても成形条件により分布の形状、平均値、標準偏差に大きな違いが見られた。さらに、一次硬化における機械的強度が高い注型板は、腐食が早く進行する傾向があった。ここでは、この樹脂を化学装置等に用いる際に考慮しなければならない硬化剤分布と信頼性について、機械的特性と腐食劣化の関係から評価を行った。

まず、これまで評価した全ての試験片について、樹脂中の硬化剤濃度と腐食劣化を表している腐食深さを縦軸に、同一箇所における硬化剤濃度と機械的特性を最も現している一次硬化材の曲げ強さを横軸にし、プロットした結果をFig.9に示した。近接する6

枚を同一物性として考えているためにばらつきは大きい、曲げ強さと腐食深さには概ね比例関係があることが確認された。次に、注型板ごとに評価したところ、Fig.9 に示したとおり、ハンドミキシング材のプロットはほぼ中央に位置し、これに比べて左下にNo.1、範囲は広いがハンドミキシング材とほぼ同等の位置にNo.2、右上にNo.3,4が存在している。つまりNo.1は曲げ強さは小さく、腐食の進行は遅いことを示し、No.3,4は曲げ強さは大きく、腐食の進行が早いことを示している。すなわち、硬化剤分布と腐食劣化にも明

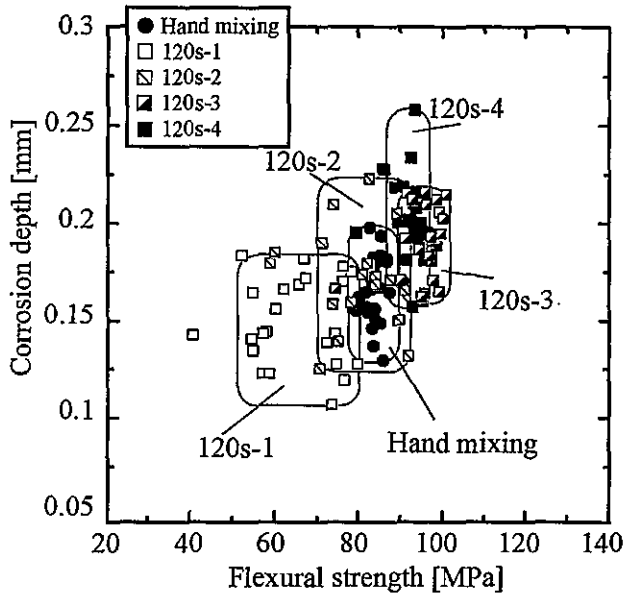


Fig.9 Relation between corrosion depth of 250h immersed specimens and flexural strength of curing specimens.

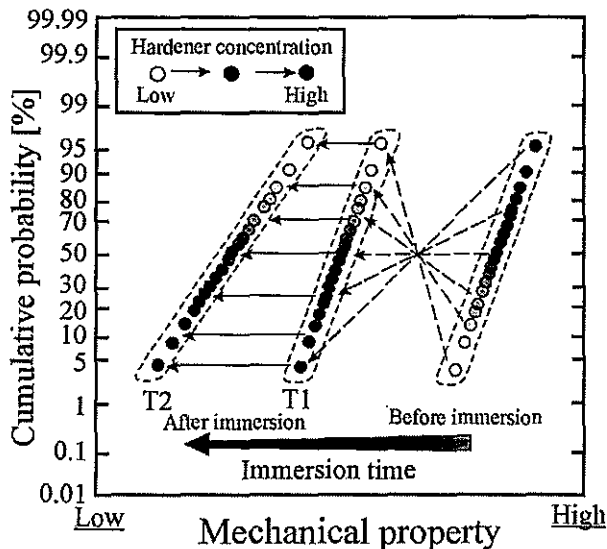


Fig.10 Degradation model for relation between distribution of hardener concentration and mechanical property for UP in HNO₃.

確な相関関係があることが確かめられた。

硬化剤濃度分布を有した不飽和ポリエステル樹脂は、硝酸によって腐食劣化が生じるとともに、曲げ強さおよび腐食深さの分布に変化が現れた。これまでの結果を踏まえてこの機構を Fig.10 に示した正規確率紙を用いたモデル図によって説明する。図上における丸印の濃淡は硬化剤の濃度を表し、破線内は同一ロットを意味し、全ての条件を正規分布とした。次に横軸は機械的特性を示し、右から浸せき前、浸せき後(T1)、さらに劣化が進んだ浸せき後(T2)とした。これまでの実験結果から樹脂は硬化剤が高濃度になるにつれて強度が高くなる。したがって浸せき前の分布は左下から右上にかけて樹脂中の硬化剤濃度は高くなっているものと考えられる。この注型板を硝酸において浸せきした場合、Fig.3 のように浸せき後も正規分布を維持していたとしても、硬化剤が多ければ腐食の進行(腐食速度)が早いことから、実際は浸せき後T1のように分布が反転しているものと考えられる。さらに腐食が進行すると、同一注型板内でも腐食速度が異なるため、浸せき後T2のようによりブロードな分布形状に変化していくものと思われる。特に、同一注型板内で硬化剤濃度が著しく異なる試験片が存在する場合には、Fig.4 のように複合型の分布を示すものと考えられる。

6. 結言

不飽和ポリエステル樹脂の機械的特性および腐食劣化挙動に及ぼす硬化剤分布の影響について検討した結果、次の結論を得た。

- (1) 硬化剤が多く存在するロットは、初期強度は高いが、腐食環境ではピットを発生するため強度低下が著しく、腐食の進行も早くなった。さらに分布は複合型の分布になり、とくにピットが偏在して発生するロットは顕著な複合型の分布になった。これに対し、硬化剤が少ないロットは、初期強度が小さくても腐食の進行が遅く、強度の低下も少なかった。
- (2) 機械的特性と腐食劣化を比較した結果、機械的特性の増加に比例して、腐食速度が大きくなることが認められた。
- (3) 樹脂は硬化剤濃度の影響を受けて劣化するため、劣化とともに分布は、初期強度分布を反転した

形になり、その後、硬化剤濃度に依存する腐食速度で進行し、結果として幅の広い（標準偏差の大きい）分布となる。

以上の結果から、不飽和ポリエステル樹脂はラジカル硬化型であるため、耐食性が要求される化学装置等にこの樹脂を使用する場合、硬化剤分布が存在すると、前報において効果が確認された二次硬化によって機械的特性を向上させたとしても、腐食の進行に差を生じる。また、硬化剤の量によって変化する腐食速度と劣化後の強度は逆の関係があるので、例えば、機械的特性を重視して硬化剤を使用した場合、腐食の進行が早まる危険性があるため注意する必要がある。一方、このような攪拌装置を用い、あえて硬化剤の濃度が不均一な試験片を作製し各種試験を行い、さらに、信頼性工学的手法を用いて検討することにより、熱硬化性樹脂の機械的特性および耐食性に及ぼす硬化剤分布の影響を検討できることを明らかにした。

参考文献

- 1) B. Borger, Reinforced Plastics, **49**, 30(2000).
- 2) 藤井太一, 前川善一郎, 材料, **27**, 754(1978).
- 3) 座古勝, 三好俊郎, 材料, **28**, 33(1979).
- 4) 藤井善通, 溝口真知子, 濱田泰以, 材料システム, **20**, 137(2002).
- 5) 藤井善通, 溝口真知子, 濱田泰以, 材料システム, **23**, 77(2005).
- 6) T. Katayama, Y. Hosokawa and Y. Sakamoto, J. Mat. Proc. Tech., **143**, 677(2005).
- 7) 前川善一郎, 日本複合材料学会誌, **13**, 180(1987).
- 8) 滝山栄一郎, 工業材料, **28**, 34(1980).
- 9) 新井和吉, 北條英光, 安達浩気, 村上友樹, 強化プラスチック, **44**, 475(1998).
- 10) 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**, 185(1999).
- 11) 酒井哲也, 新井和吉, 久保内昌敏, 大野茂, 津田健, ネットワークポリマー, **27**, 10(2006).
- 12) 三木光範, 室津義定, 酒井利彦, 材料, **37**, 1022(1988).
- 13) S. Marais, M. Metayer, T. Q. Nguyen, M. Labbe and J. M. Saiter, Euro. Polym. J., **36**, 453(2000).
- 14) M. Kubouchi, H. Sembokuya, N. Takahashi and K. Tsuda, Corrosion Eng., **53**, 271(2004).
- 15) 酒井哲也, 大野茂, 久保内昌敏, 津田健, 北條英光, 材料科学, **37**, 246(2000).
- 16) 酒井哲也, 仙北谷英貴, 久保内昌敏, 新井和吉, 津田健, ネットワークポリマー, **22**, 2(2001).

[Original]

The Effect of Hardener Distribution on Properties and Reliability Evaluation for an Unsaturated Polyester Resin - Mechanical Properties

Tetsuya SAKAI*, Masatoshi KUBOUCHI*, Kazuyoshi ARAI**
Shigeru ONO***, 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 Engineering, Hosei University
(3-7-2, Kajino-cho, Koganei-shi, Tokyo, 184-8584 Japan)

*** Department of Management Engineering, College of Industrial Engineering, Nihon University
(3-7-2, Kajino-cho, Koganei-shi, Tokyo, 184-8584 Japan)

Synopsis

The specimens from an unsaturated polyester resin with a nonuniformly distributed hardener were made using a mechanically stirring vessel which could control mixing conditions. The effect of nonuniformity of hardener distribution and post-cure on mechanical properties was investigated. The flexural strength was evaluated from the viewpoint of reliability engineering based on the strength distribution. The flexural strength of specimens, made by hand mixing with a good stirring effect, showed the normal distribution and a small standard deviation. On the other hand, the specimens made using a mechanically stirring vessel didn't obey the normal distribution and had wide dispersion. Thus they showed the complicated distribution in the strength for each different molding condition. After post curing of all specimens which were made using the mechanically stirring vessel, the strengths and elastic moduli increased and no differences in these properties for any molding conditions were observed. However, the standard deviation in the flexural strength of the post cured specimens was extremely large in comparison with that of the unpostcured specimens. This is due to the increase of residual stress based on shrinkage developed during post curing. Attention should be paid to that the mechanical properties of unsaturated polyester resins could be improved by post curing; on the other hand, however, they also could disperse widely due to the increase of residual stress.

(Received June 20, 2006)