

硬化剤混合度の異なる熱硬化性樹脂の腐食劣化

東工大 酒井 哲也 日大生産工 大野 茂 法政大工 新井 和吉
東工大 久保内昌敏 東工大 津田 健

1. 結論

FRP の代表的な成形法であるハンドレイアップやスプレーアップと言った成形プロセスでは、樹脂を繊維に含浸させる直前に硬化剤や触媒が混合される場合が多い。この際、均一な成形品を得るためには、十分な攪拌をする必要があり、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が報告されている^{1,2)}。

ところで FRP は耐食性に優れ、化学プラントにおける耐食容器としても使用されている。著者らは不飽和ポリエステル樹脂の腐食においては、硬化剤が腐食挙動に大きく影響していることを指摘したが³⁾、このことは、成形時の混合プロセスが成形品の耐食性にも大きな影響を与えることを示唆している。しかしながら、混合プロセスの影響について扱った研究は強度に関するものが多く、耐食性についての研究はほとんど行われていない。

そこで本研究では攪拌条件の制御が可能な試験片作製装置を使用し、意図的に硬化が不均一な試験片を作製して強度と耐食性について検討した。

2. 実験方法

2.1 攪拌装置

試験片作製装置（攪拌装置）は、攪拌モーター、攪拌槽、攪拌翼で構成されている。この装置の概略図を Fig. 1 に示した。攪拌槽は 200mm × 140mm のボールバルブ状ドレン弁付き円筒平底攪拌槽を用いた。ドレン弁の内径は 16mm、長さ 70mm である。攪拌翼は最も汎用的であり、液流動に関して単純である 6 枚平羽根パドル翼を用いた。攪拌翼は翼幅 14mm、翼径 70mm であり、攪拌槽内に樹脂を注入した際の樹脂の液高さ 1/2 の位置に設置し、攪拌翼回転軸は攪拌槽の中心に鉛直に設置した。

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（三井化学㈱製エステル-P290）に硬化剤（㈱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/スチレンモノマー）を添加した。添加量は硬化剤 0.60 phr、促進剤 0.55 phr とした。

2.3 試験片作製方法

試験片作製方法は Fig.1 に示した攪拌槽内にあらかじめ促進剤 0.55 phr を添加した樹脂を注入し、回転数 100rpm で攪拌翼を十分回転させ定常攪拌状態にする。樹脂温度は 26 一定とした。その後 0.60 phr の硬化剤を攪拌軸近傍に瞬間的に注入し、120s 攪拌した後攪拌翼を停止させ、それと同時に攪拌槽下部のドレン弁を開き樹脂を注型板に流出させた。これにより、約 390

× 390 × 2mm の板を順次 4 枚注型し室温で一次硬化させた。樹脂を採取した順に 120s-1,2,3,4 とした。比較のために Hand mixing によるほぼ完全な攪拌状態の注型板も成形した。

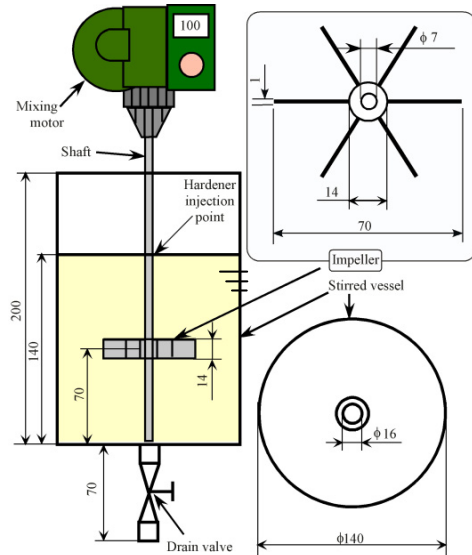


Fig. 1 Schematic illustration of resin stirring system.

2.4 試験片

試験片は JIS K 7055 に準じて 52 × 15mm に切断したもの（厚さ 2mm）を用いた。一枚の注型板の中にも硬化剤等の分布があると考えられるため、注型板全体を同一物性と考えられるのではなく、近接する試験片 6 枚（52 × 90mm）を 1 セットとして同一物性と考えた。一枚の注型板から 28 セットのサンプルを得ることができる。各セットについて、3 枚の試験片は二次硬化を行わずに曲げ試験および浸せき試験に供し、残り 3 枚は 100 × 2 時間の二次硬化を行った後、曲げ試験および浸せき試験に供した。

2.5 浸せき試験

浸せき試験は、濃度 30wt% の硝酸水溶液を用い、温度は 80 一定として 50 および 250 時間浸せきした。浸せき後、曲げ強さを測定した。

3. 実験結果

3.1 初期強度

一次硬化後の試験片の曲げ強度について、注型板ごとに正規確率紙上にプロットしたものが Fig.2 である。比較のために Hand mixing 材についても同図に示した。流出直後の 1 枚目および 2 枚目の注型板の結果はバラツキが大きいのにに対し、3、4 枚目の注型板から作製し

Corrosion of thermosetting resin under the different degree of uniformity of hardener.

Tetsuya SAKAI, Shigeru ONO, Kazuyoshi ARAI, Masatoshi KUBOUCHI and Ken TSUDA

た試験片のデータはバラツキが小さく Hand mixing 材よりむしろ平均値が高い。これらの結果から、1、2 枚目は全体的に硬化剤不足であり、かつ混合も不完全であると言える。また、3、4 枚目は硬化剤過多と考えられる。

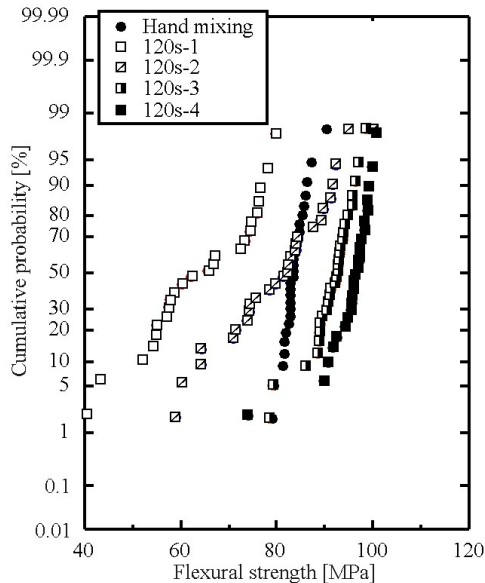


Fig. 2 Normal probability plot of flexural strength.

3.2 浸せき試験による検討

ここでは、二次硬化後の試験片の結果について述べる（一次硬化のみの試験片については、浸せき時の高温（80℃）により樹脂中の未硬化部分の架橋反応が進行し、極めて複雑な挙動を示したため）。

まず、浸せき前の強度では、二次硬化を行った結果、Fig.2 のような攪拌による強度のバラツキは解消され二次硬化を行った Hand mixing 材とほぼ同等の強度分布になった。二次硬化を行うことにより樹脂中の架橋構造は均一になると考えられる。

そこでこの二次硬化材を用い浸せき試験を行った。Table 1 に初期強度と 50 時間経過後の曲げ強度値を示すが、樹脂の腐食に対し架橋構造が影響するのであれば、腐食後の強度は一律に低下するはずである。しかし実際は、硬化剤が少ないロット（120s-1,2）は強度の低下は小さく、逆に硬化剤が多いロット（120s-3,4）は低下する度合いが大きい。さらに試験片を観察した結果、硬化剤が多いロットの表面に著しいピットの発生が確認され、これにより強度が低下したことがわかった。著者らはこれまでの研究³⁾で、硬化剤に含まれている希釈剤がピットの発生に関与していることを報告しており、硬化剤過多の試験片が腐食の進行が早いことの一因となっていると考えられる。

次に 250 時間浸せきした表面を観察した結果、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 時間経過すると加水分解反応によって生じた

Table 1 Flexural strength of specimens after 50h immersion in 30wt% HNO₃ at 80℃.

	Hm	1	2	3	4
0h	100.0	97.6	97.6	106.7	106.3
50h	74.9	76.3	88.0	71.3	72.0

Unit = MPa Hm : Hand mixing

腐食残渣層（腐食層）の生成が確認された。そこで、攪拌時間 120s の二次硬化材について、腐食深さを求め注型板ごとに正規確率紙に示した（Fig.3）。比較のために Hand mixing 材についても同一図上にプロットした。まず、No.1 について腐食深さの平均値は Hand mixing 材に比べ小さく、正規確率紙上では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も不十分でピットの発生も少ないため、腐食の進行は遅くなる。次に、No.2 については Hand mixing 材と同様の平均値であったが、ばらつきの大きい分布になった。この腐食層は溶液の侵入によって生じ、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ことがわかっている³⁾。したがって No.2 の注型板はピットが偏在しているロット、つまり硬化剤の濃度が著しく偏っている注型板であるために腐食の進行にもばらつきが大きく、結果として腐食深さの標準偏差値も大きくなり、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 Hand mixing 材の分布と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。以上の結果から、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わかった。

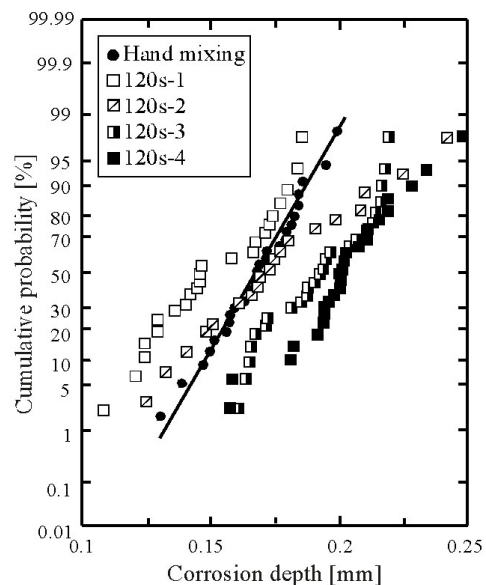


Fig. 3 Normal probability plot of corrosion depth

4. 結論

不飽和ポリエステル樹脂の腐食に及ぼす硬化剤混合度の影響について検討した。硬化剤不足の試験片では初期強度が低く、ばらつきも大きかったが、腐食の進行は遅かった。硬化剤過多の試験片では初期強度が高かったが、硝酸水溶液に浸せきしたところピットが発生し強度が大きく低下し、さらに腐食の進行も早いことがわかった。

「参考文献」

- 1) 新井和吉ら：強化プラスチック，44，12（1998）
- 2) 北條英光ら：ネットワークポリマー，20，4（1998）
- 3) 酒井哲也ら：ネットワークポリマー，22，1（2001）