

ポリエステル成型物

美津濃 K K 新保正樹

(1) まえがき

ポリエステルと言えば、広義には自動車塗料として周知のアルキッド（グリプタール）や、繊維界で注目されるテリレン（デークロン）も含まれるが、今日問題とされているポリエステル樹脂は、不飽和ポリエステルを指し、多くの場合、硝子繊維を補強材料として用いる不飽和ポリエステル系の強化樹脂の意味で用いられている。

強度メンバーとして用いられる硝子繊維は、構造材料としては最高の強度を持つ物質故成型物全体として見れば、プラスチックとしての特性と、硝子繊維の示す非常に大きな強度を兼ね備えて金属に勝る比強度を持つ上に比重も小さいので、構造材料として非常にその将来に囁目されているものである。

戦時中米国では急速に発達且つ生産も増加したが、戦後民需切替の為に一時生産が減少したので、一般には戦争の申し児と考えられているけれども、最近の統計⁽¹⁾

（第1表）では既に戦時中の最高生産量の数倍に達している点から考えると、民需としてもその将来は大きい期待を持つことが出来る。

第1表 ポリエステル生産量⁽¹⁾

1945年	3,000噸	
1948 "	900 "	
1950 "	3,000 "	
1951 "	6,000 "	
1952 "	9,000 "	
1953 "	12,000 "	(推定)
1954 "	17,000 "	(")
1955 "	23,000 "	(")

この樹脂についての紹介は既に邦文でも数種刊行されているので⁽²⁾、それ等となるべく重複しない問題や視方によつて、生産技術の面から行つてみたいと思う。

(2) ポリエステル樹脂の特徴

ポリエステル樹脂の特徴は、まづ軽く強いことで、比重は硝子繊維を充填しても 1.5~1.7 程度、比強度から言えばジュラルミンやステンレススチールよりも強くアルカリには弱い酸には可なり耐え、溶剤はアセトン以外には強く、電気的には低周波絶縁性はよく、耐候、

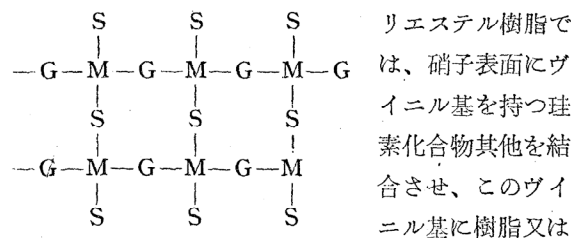
耐水、耐海水の性質もよいから、建築物や舟艇にも充分用いられる。耐熱性は余りよいとは言えないが、改良されつつあり（後述）、不燃性のものも現われ始めている。堅さは余り堅くないが改良の方法もあり、磨耗には余り強くなく、透明度は普通、耐ガソリン、耐油性はよい。

成型に際して何等の揮発物を生じないので、他の樹脂の様な高圧は必要としないが、常温、接触圧による成型は必ずしもよい製品を与えないから、必要な圧力、温度を与えた方がよく、この際相当大きな収縮を生ずる点は特に注意を要する。

着色も諸種の顔料ペーストを用いれば自由に出来るから塗装の必要なく、成型圧が低い金型は必ずしも鉄を必要とせず、融点の低い合金型を用い得ることは非常な特徴と言つてよい。之等の特徴と成型物の用途は其儘関係するが、まず之等の特徴を与える原因や、成型の基礎的な問題を先に考えて見たい。

(3) ポリエステル樹脂の構造と種類

ポリエステル樹脂中最も重要なのは、マレイン酸のグリコール系のエステルで、之をプレポリマーとし、之にスチロールを加えて重合を行わせ、エステルの直線状重合体をスチロールによつて架橋して三次元の樹脂構造を完成するもので、マレイン酸をM、グリコール類をG、スチロールをSで表わすと下の如くなる。処が今日のポ



架橋体を結合させているので、硝子、樹脂全体を一つの巨大分子と考えてよく、之等の結合が完全に行われたポリエステル成型品は、金属以上の比強度を示し、比重も軽く金属特有の欠点もなく、プラスチックとしての性質を具えた金属を凌ぐ新構造材料として非常な期待が寄せられるのは無理からぬことであるが、一方その成型については、硝子繊維という厄介至極の材料を使いこなしてゆかなければならぬ為に、米国に於てすら多くの製品

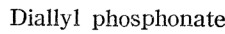
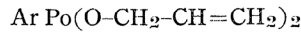
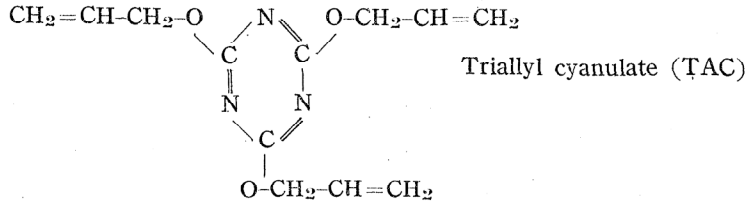
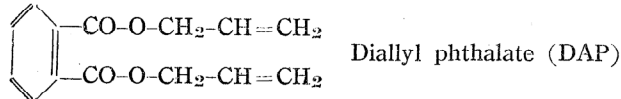
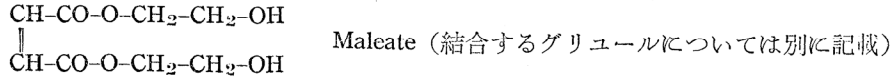
生産と技術

は尚試作乃至中間試験の段階にあり、軽々しく飛びついてよいほど簡単なプラステイクとは言えない。

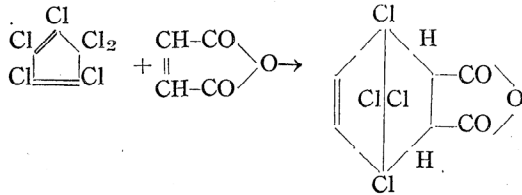
マレイン酸系に次いで重要なのは、フタル酸系のアリアルフタレートで多くの樹脂に前者と併用されているこ

とは、輸入樹脂の赤外分析の結果からも推定される。

其他フタル酸をシアマル酸で置換したトリアリルシアマレートは耐熱性と硬度が著しく高いので興味ある将来が期待されている⁽³⁾。



ポリエステルに不燃性又は自己消焰性を与える為には、種々の工夫が行われて居り、最も普通にはクロロフタル酸が用いられるが、燐酸アリルもこの目的に適する上大きい屈折率を持つ特徴があり⁽⁴⁾、マレイン酸にヘキサクロシクロペンタダイエンを縮合させた 1.4.5.6.7.7-Hexachloro-bicyclo- [2.2.1] -5-heptene-2.3-dicarboxylic acid (Hexachloroendomethylenetetrahydrophthalic acid, chlondic acid) も既に工業化されている⁽⁵⁾。



Hexachloro-cyclopentadiene + Maleic anhydride → Chlondic anhydride

マレイン酸自体と結合するグリコールは、勿論エチレ

ングリコールに限らず、一般にはポリエチレングリコール系と、高級同族体の 2 種あり、前者の炭素数の多いものを用いれば重合物の可撓性も大きく、二重結合の間隔も伸びるから重合物の収縮も少く、亀裂が入りにくいから重合物の硬度は必ずしも高くならぬ傾向が見られる。

(4) ポリエステルの強度

ポリエステルは今日人類が利用し得る最強最善の構造材料と言われ(第2表)ているが、前記の分子構造からは、この様な強度が現われる筈はなく、専ら中に充填された硝子繊維によるもので、試みにポリエステル樹脂とフェノール樹脂とを夫々硝子繊維を充填した場合と充填しない場合とを比較すると、(第3表)、硝子繊維がなければ両者殆んど同等の強度で、木材よりもずっと弱い

が、硝子繊維を加えると、非常に大きな強度が現われ、フェノール樹脂に硝子繊維を加えた場合よりも遙かに大きい値を示し、強度は専ら硝子繊維にあり、而も硝子繊維との結合方法でフェノール樹脂よりも一段工夫の進んでいるポリエステルの方が遙かに強度がよいという結果となる。では硝子繊維自体の強度はと云うと、7μの直径のもので抗張力は 20,000kg/cm となり、ステンレススチールの約3倍、比強度で言えば9倍弱という値が得られ、最強の材料の名に恥ぢない。

硝子繊維は上の様な良好な機械的性質のほか、透明度、

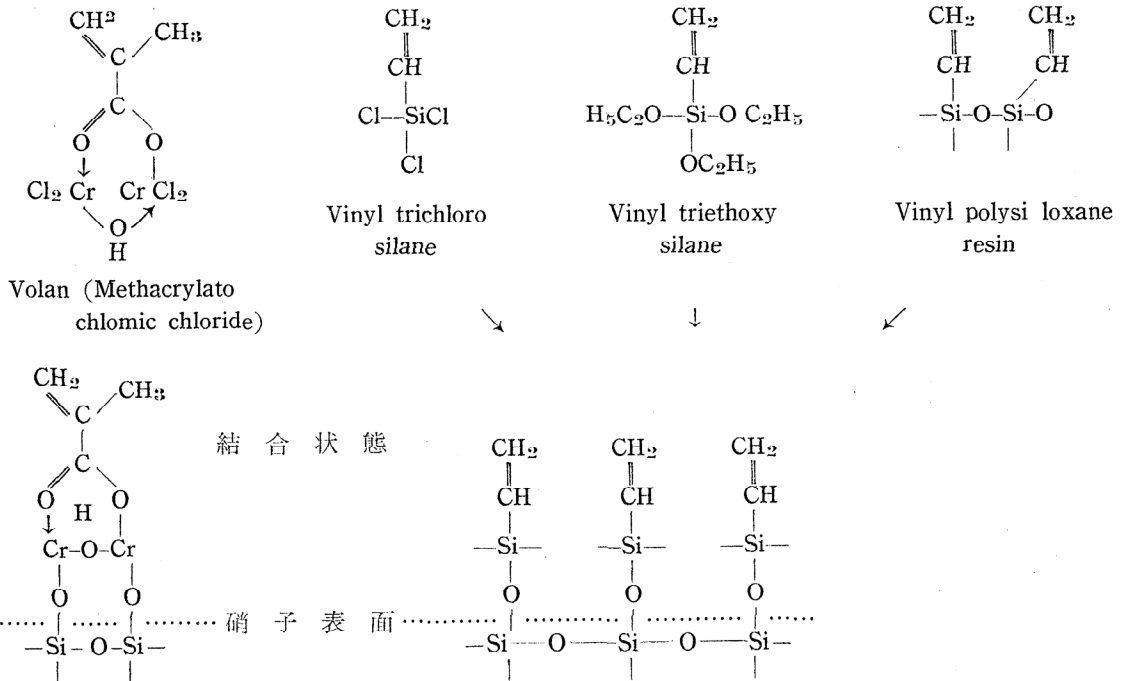
第2表 各種構造材料の強度

	比 重	機 械 強 度			比 強 度		
		抗折力 kg/cm ²	抗張力 kg/cm ²	衝撃値 cmkg/cm ²	抗折力 比重	抗張力 比重	衝撃値 比重
硬 木 (ナラ)	0.65	800	1120	40	1300	1700	69
鋼 材	7.85	2315	4220	148	300	540	18
アルミニウム	2.70	842	1543	16	310	570	7
ポリエステル	1.75	2810	2470	75	1600	1420	43
硬 質 ゴ ム	1.30	842	360	1.5	650	280	1
ペークライト	1.38	703	427	2.4	510	300	2
セルロイド	1.40	1050	525	11.4	750	380	8
硬質塩化ビニル	1.19	1400	435	2.1	1180	370	2

第3表 ポリエステル樹脂とフェノール樹脂の強度比較

種類	補強材	衝撃値	抗折力
ポリエステル樹脂	なし	1.9kg/cm ²	—kg/cm ²
“	ガラス織布	73.0 “	2,351 “
フェノール樹脂	なし	1.5 “	270 “
“	ガラス織布	54.7 “	637 “
木材(トネリン)	—	37.5 “	1,017 “

電氣的性質、耐水、耐溶剤、耐薬品、耐候、耐熱性などの性質はあらゆる構造材料中最高のもので云つてよく、むしろ之を接着し成型する現在のポリエステル樹脂に欠陥が多い為め、硝子繊維本来の性質に遙かに劣るポリエステル成型品を与えているのが現状で、硝子繊維接着剤としてのポリエステル樹脂の改良が進めば、之等の強化プラスチックは更に高度の性質を出すことが出来、最後に硝子繊維自体のもつ性能に近づくことが出来ると言つてよい。



樹脂にまで変化しようとしている⁽⁷⁾。

この中、ヴィニルトリクロロシランが廃れようとしているのは硝子繊維表面との結合に際しての塩酸発生が反応機器其他から嫌われる為であろう。

こうして補強材料として出発した硝子繊維が巨大なポリエステル分子の構成成分として完全に結合された今日のポリエステル製品の強度や耐水性は未処理のものやボラン処理のものに比べて非常な性能の向上が見られる。

(第5表)

第4表 各種構造材料の抗張力

材 料	比 重	抗 張 力	比抗張力
硝子纖維	2.54	20,000 kg/cm ²	7,873 kg/cm ²
ナイロン	1.14	3,510 “	3,078 “
不銹鋼	7.85	7,000 “	892 “
鋼	7.85	5,970 “	761 “
アルミニウム	2.70	1,543 “	572 “
ポリスチロール	1.06	592 “	558 “

(5) 硝子繊維の表面処理

今日のポリエステル用硝子繊維は、何れも硝子自体と結合し、同時にポリエステル樹脂とも結合し得るヴィニル基をもつた表面処理剤を施されて居り、古くはヴィニル基を持つクロム錯塩であるボランが用いられて来たが⁽⁶⁾、其後全面的に珪素化合物に置きかえられようとして居り、ヴィニルトリクロロシランから、ヴィニルトリエトキシシランへ改良され、ヴィニルポリシロキサン

第5表 硝子表面処理剤の効果

硝子処理法	抗折力(乾)	抗折力(湿)	低下率
未 処 理	2,600 kg/cm ²	1,550 kg/cm ²	40.5%
熱 処 理	3,660 “	1,410 “	61.5%
ボラン処理	5,130 “	1,740 “	21.9%
ヴィニルトリクロロシラン処理	5,620 “	5,410 “	3.6%
シロキサノール塩処理	5,620 “	4,850 “	13.6%

(6) ポリエステルの重合

重合触媒、促進剤及び重合条件について、ポリエステル樹脂は前述の様なプレポリマーにスチロールを含む形で商品化されて居るのが普通で、その重合に当つては、樹脂自体の重合と架橋反応の他に、硝子繊維の表面処理

剤との結合が円滑にゆかぬ限り、完全な性能や強度が得られないのは当然である。

之等の重合反応については、酸、アルデヒド、ケトンなどの過酸化物のほか、諸種の過酸化触媒が用いられている⁽⁸⁾。(第6表)

第6表 ポリエステルの重合触媒

型 式	触 媒	活性酸素
Diacyl peroxide	Benzoyl peroxide (Lucidol)	6.30%
	Benzoyl peroxide, (T. C. P. ベースト) (Luperco ATC)	3.30
	Lauroyl peroxide (Alperox)	3.76
	2-4-Di-chloro benzoyl peroxide (D. B. P. ベースト) (Luperco CDB)	2.10
	p-chloro benyoyl peroxide	4.90
	p-chloro benzoyl peroxide (T. C. P. ベースト) (Luperco BTC)	2.50
Aldehyde peroxide	Hydroxy heptyl peroxide	5.80
	Dibenzal diperoxide (T. C. P. ベースト) (Luperco ETC)	6.60
Ketone peroxide	Methyl ethyl ketone peroxide (D. M. P. 溶液) (Lupersol DDM)	11.00
	1-Hydroxy cyclohexyl hydroperoxide-1	11.00
	Methyl isobutyl ketone peroxide (D.M.P.溶液) (Lupersol FDM)	11.00
	Methyl amyl ketone peroxide	15.50
Alkyl hydroperoxide	t-Butyl hydroperoxide	10.60
Alkyl perester	Di-t-butyl diperphthalate	9.80
	t-Butyl perbenzoato	7.80
Alkyl acid perester	t-Butyl pemaleic acid	8.10
	t-Butyl perphthalic acid	6.40

処が之等の過酸化物を樹脂に加えただけでは相当の時間、高温を保たねば重合が行われないので、工業的には促進剤を用いるのが普通で、ジメチルアニリン系又はナフテン酸コバルト系の促進剤が用いられる。

この両者の適当量を樹脂に加えると、加温せずとも若干の誘導期を経て自家発熱によつて温度が上昇し、30~40°でゲル化が起り、次いで激しい温度上昇により100~170°に至り、最高温度付近で硬化し、その時間は触媒と促進剤量で自由に調節出来、一般にゲル化までの時間の2~3倍の時間で硬化が行われる。

この過程を見ていると、ポリエステル成型は誠に容易で、硝子繊維で予め形を作り、適当な割合の樹脂、触媒及び促進剤を浸み込ませて軽く押えておけば、どの様な大型のものでも一応所要の形のもので出来上る為、誰にでもすぐ工業化可能と思われ勝ちであるが、実際に試験片を切りとつて試験を行つて見ると、同一材料から出発したものであり乍ら、強度的には2~3倍の差は普通で、時としては5倍近い差が現われることがあるが、之は反応としても前記、重合、架橋及び硝子表面への結合という必ずしも同一条件で行われると云い難い3種の反

応が完結しなければならぬのであるから、上記の強度差は当然であり、一般に言えば、強い触媒と促進剤を用いて常温硬化を行うと強度的には可なり低いものしか得られず(第7表)成型には型も圧も温度も不要と書かれているポリエステル成型も、日用品其他の強度や性能を要求されぬものならとも角、一般には更に慎重な基礎試験を行うことが必要である。

第7表 硬化条件とポリエステルの強度

硬化条件	衝撃値	抗折力
常温硬化 (B.P.O, D.M.A)	37.6cmkg/cm ² (1.00)	1,589kg/cm ² (1.00)
最適条件の硬化 (")	70.9 " (1.62)	4,274 " (2.69)

(硝子繊維40% 充填剤20% 樹脂40%)

今一つのポリエステル成型の難かしさは、硝子繊維の取扱方で、1~2個の生産なら、硝子クロス或はマットを自由に切り、手で貼りつけて之に万遍なく樹脂を塗りこめばよいが、いざ工業生産ともなれば之等全部のハンドワークの容易さは其儘に人件費として最後まで製品の

コスト切下を阻むばかりでなく、クロスやマツトの損失は、異常な大きな損失として最後まで私達をおびやかさずにはおかない。

ポリエステルが異常な注目を浴びて迎えられ乍ら、米國に於てすらその量産化に成功した品種は少く、大部分のものは現在尚試作及び中間試験段階にあることは、試作と量産の間には大きな技術的困難が横たわつて居り、安易な考えでポリエステルの成型に乗り出してはならぬことを教えている。

尚触媒については現在本邦で用いられているのは殆んど過酸化ベンゾイルのみであるが、元來が高温活性型の触媒であるから出来得れば低温活性型の触媒、例えばケトン過酸化物などとの併用が望ましく、之が不可能ならば、触媒自体の特性に適した硬化条件を選ぶべきである。

ラウロイルパーオキサイドも穏かなよい触媒であり、前者と同型の高温活性型であるが、価格の高い難点がある。

メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン過酸化物何れも低温活性型の分解しやすい触媒であつて取扱は注意を要し、ジメチルフタレート溶液として保存又は使用する。

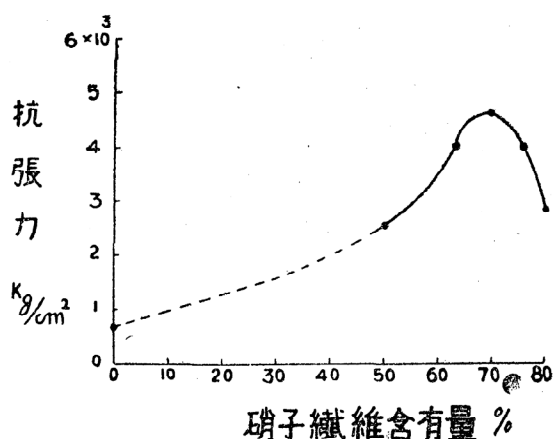
促進剤のナフテン酸コバルトは、マンガンなど他の金属塩の形でも尚相当の促進作用があるが、ジメチルアニリンの作用は、ポリエステルの場合、極めて選択的で、類似構造の他のアミン類では、促進作用に格段の開きがある。

尚之等過酸化物触媒と促進剤を直接混合することは、爆発的な分解を惹起するから危険であり、必ず夫々を樹脂と混じてから、両者を混合しなければならない。

(7) 着色劑と充填材

ポリエステル樹脂製品は、戦時では軽く強く耐候性があれば、それだけで立派な戦時資材であり、価格高であつても輸送面の利点でカバー出来るが、平時のポリエステル樹脂製品は、コマーシャルベースに立つて引き合い、他種製品と競争出来、而も永続的な用途を持たねばならず、その設計も根本的に、戦時と異つた厳しい検討が必要で、製作に當つては価格引下の面で真剣な研究が必要となり、一方ではプリフォーム法と、ロービン使用による機械化とロス減少が進歩し、他方では充填材の問題が重要となつて来る。

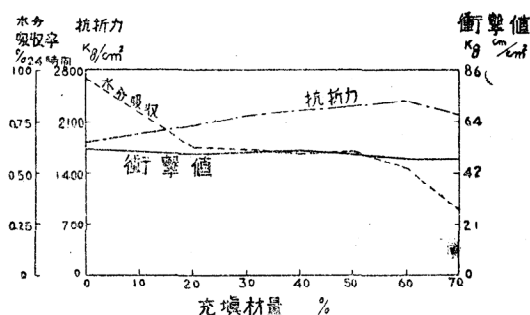
前者については既に邦文文献が現われているので省略する。ポリエステル製品の強度は、先述の様に専ら硝子繊維によるものであるから、強度増加の目的ならば硝子繊維量を増しさえすればよいが、強度と硝子繊維量の関



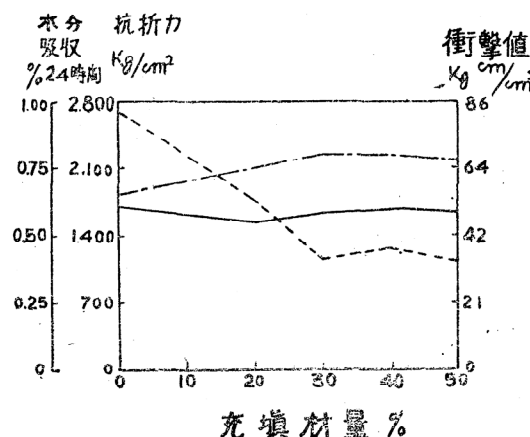
第1図 硝子纖維含有量と成型品の強度

係は、(第1図) 後者70%で最高を示し、それ以上の硝子繊維量の増加は却つて繊維の接着に必要な樹脂量を割るので強度を低下する。

一般には、成型品にこれほど嚴重な強度を必要となる場合は少い上に、硝子繊維の価格が原料中最高であるから、成型物の使用目的に適する最少硝子量を用いるのが賢明であり、大体20~50%の範囲でよく、之の接着に要するポリエステル樹脂も同量以下でよいから、他は性能を低下しない充填材を用いればよい。普通には炭酸カルシウム、石膏及び白土類が用いられ、その添加量も相当



第2図 充填材の影響 (硝子纖維22%、炭酸カルシウム充填)



第3図 充填材の影響 (硝子纖維22%白土充填)

生産と技術

大量に用いても性能に影響が少く、(第2、第3図)一例として硝子繊維22%の場合、強度面では50%までの添加は衝撃値、抗折力共に殆んど影響なく、水分吸収が減少する程度であり、価格面から抑えられ勝ちのポリエステル成型の面から一つの光明と言える。

ここに注意しなければならないのは、50%の充填材添加は、其儘50%の重量増加にはなるが、50%の体積増加にならぬ点であつて、一般に体積増加はこの添加率を大幅に下廻ることと、充填材によつて樹脂粘度を増加して成型の際取扱困難となる面をも考へべきで、用法を誤ればポリエステルの特徴である軽量、強靱という本来の特徴を殺す場合があり、注意しなければならない。

着色剤としては適当な顔料を必要あれば染料を混じて可塑剤又はポリエステルとペースト状に練つて与えればよいが、顔料種類によつては重合を促進又は阻止するものがあり、一例をとるとカーボンブラックには重合を阻止するものがあり、炭酸カルシウムは両作用共にないが鉛白酸化鉄、アルミニウム、鉛丹、クロム黄は阻止作用があり、この順に弱くなる例がある。

(8) 型及びキュアリングについて

以上記載した様に、ポリエステル成型については、圧は必ずしも高い必要はなく 10kg/cm^2 以内で充分であり、硝子繊維の成形其他について尚相当な解決の問題を含む為に、成型物製作の多くはその製作個数も纏らず、試作若しくは中間試験程度から出発する必要があるので型の問題は鉄を用いるよりか、カークサイト (Krrksite) 又はガス (Zas) 等の低融点の亜鉛合金を用いるのが賢明で、この合金型でも生産個数も数千個程度までは使用に耐え、使用後は再び熔融して反覆使用すればよい。母型は、金属は勿論、石膏型、砂型も用いることが出来、出来上つた金型の研磨、機械仕上、鍍金何れも容易で、耐磨耗性能もよく硬度もあり(第8、第9表)融点は 380°C で铸造温度は $420\sim 450^\circ$ が標準である。

成型、キュアリング及び成型物の諸問題については与えられた紙数が尽きたので、他の機会に譲り、貴重な誌面を説明不充分的文字で汚したことをお詫びし、思わざる誤謬についての御教示をお願い申し上げます。

第8表 合金型の機械的性質

種類	抗張力	衝撃値	ブリネル硬度	凝固収縮
亜鉛合金*	26.6 kg/mm^2	0.55 kgm^{**}	100	0.14in/ft
鑄鉄*	$12.7\sim 35.1$ "	0.14 " 以下	132~270	0.10~0.188
アルミニウム合金*	$13.4\sim 20.4$ "	0.055~0.55	40~70	0.156

* 何れも砂型鑄物 ** $\frac{1}{4}$ " 棒

第9表 プレス用亜鉛合金の物理的性質

耐圧力	$42.2\sim 52.1\text{ kg/mm}^2$	熱伝導	$0.24\text{ cal/cm}^3/^\circ\text{C}(18^\circ\text{C})$
剪断強度	240 kg/mm^2	熱膨脹	26×10^{-6}
融点	380°C	伸び(砂型鑄物)	3%
比重	6.7		

文献

- 1) Smith, Ind. Evg. chem., 46, 1614 (1954)
- 2) 井本稔、ポリエステル樹脂、秋田務、ポリエステル樹脂工業、平山晋一、樹脂加工、1953年11月、17、後藤憲三、柳原彦太郎、プラスチック1954年2月、10 其他
- 3) Trialhyl cyanurate, (American Cyanid co.)
- 4) Toy, Brown, Ind. Evg. chem., 40, 2276 (1948)
- 5) Robitschek, Bean, Ind. Eng. chem., 46, 1. 628 (1954)
Hooker chemicals Bulletin 384.
- 6) Torry, Mod. plastics, Nor. 1952, 194
- 7) Jellinek, Mod, plastics, Nor. 1952, 150
Aekenyl silane (Linde Air Products Co)
- 8) Rybolt, Swigert, Mod. Plastics, April. 1949, 101
- 9) Shawnon, Biefeld, Mod, Plastico, Dec. 1953, 125.