

ビニルエステル樹脂 / 不飽和ポリエステル樹脂

FRP 用マトリックス(母材)に使用される熱硬化性樹脂には、不飽和ポリエステル(UP)、ビニルエステル(VE)、エポキシ(EP)、フェノール(PH)、ポリイミド(PI)、ポリウレタン(PU)、シリコン樹脂等が挙げられますが、今回は FRP 用マトリックスとして多く使用されるビニルエステル樹脂と不飽和ポリエステル樹脂について、ご紹介します。

1. ビニルエステル樹脂

1. ビニルエステル樹脂とは？

ビニルエステル(VE)樹脂はエポキシアクリレート樹脂とも呼ばれ、その名前の様にエポキシとメタアクリル酸等の不飽和一塩基酸を反応して得られたオリゴマー(重合体)をステレンモノマー等の反応性希釈剤に溶解したもので、現在ではビニルエステル樹脂と呼ぶのが一般的です。



2. ビニルエステル樹脂の特徴

エポキシを原料としているため、エポキシの持つ優れた機械強度、耐衝撃性、接着性を持ち、かつ UP 樹脂と同様な作業性を兼ね備えています。この樹脂の最も大きな特徴は優れた耐蝕性にあり、特に化学装置分野で大きく成長しました。

VE 樹脂の耐食性能については、以下の(表1)をご参考下さい。

(表1) 耐食用樹脂の種類別耐薬品性比較

分類	種類	耐蝕性能				
		酸	塩	アルカリ	溶剤	酸化性
不飽和 ポリエステル樹脂	イソ系	○～◎	◎	×	×	×
	ビス系	○～◎	◎	○	×	×
	ヘット酸系	○～◎	○	×	×	◎
ビニルエステル 樹脂	ビス系	◎	◎	◎	×	×
	ノボラック系	◎	◎	○	◎	○
	プロム系	◎	◎	◎	×	×
エポキシ樹脂	常温硬化	△	—	◎	×	×
	加熱硬化	◎	—	◎	○	×
フェノール樹脂		◎	—	×	◎	×

※ ◎優、○良、△可、×不可。

3. ビニルエステル樹脂のグレード、特性

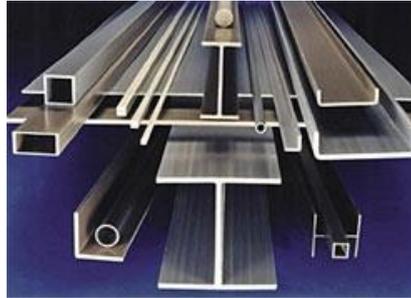
VE 樹脂は原料として使用するエポキシの種類によって性能が異なりますが、一般的にはビスフェノール系のほか、ノボラック系、難燃系などがあり、ノボラック系 VE 樹脂はビス系 VE 樹脂よりも耐熱性が高く耐溶剤性も優れるため、より高い耐熱性を必要とする構造部材や耐溶剤性を必要とする耐食製品に使用されます。

4. ビニルエステル樹脂の硬化

VE 樹脂の硬化方法は UP 樹脂と同様で、コバルト等の金属石鹼と有機過酸化物、又はアミン系促進剤を併用する方法があります。また、成形方法も UP 樹脂と同様に、ハンドレイアップ、スプレーアップ、引抜き、フィラメントワインディング、プレス成形等に適しています。

5. ビニルエステル樹脂の用途

耐蝕容器(パイプ、タンク、ダクト、スクラパー)、工業部品(ビーム、チャンネル、アングル、保安帽等)、スポーツ用品、自動車部品(板バネ、ドライブシャフト等)、航空機関連部品等があります。また、VE樹脂は紫外線や可視光でも硬化できるので、プリプレグ状にしてFRPパイプや水道管等のコンクリート建造物の補修、補強の用途にも使用されています。



※写真はイメージです。

< GRP ジャパンのビニルエステル樹脂 >

製品番号	タイプ	粘度 (Mpa・s)	硬化特性		特性	用途
			ゲルタイム (分)	硬化条件/25℃ (部)		
TR9000	ビスフェノール系	1.5~4.5	10~30	6%Co-O x 0.5 MEKPO x 1.5	一般耐蝕用、高靱性、乾燥性、耐疲労性	耐食タンク、耐食ライニング
TR9900	ノボラック系	1.5~4.5	10~30	6%Co-O x 0.5 MEKPO x 1.5	高耐蝕性(特に耐酸、耐酸化性)、耐熱性、耐溶剤性	耐食/耐熱ライニング、ダクト

※上記製品は弊社標準品です。ご要望に応じた調整も可能ですので、お気軽にご相談下さい。

2. 不飽和ポリエステル樹脂 (イソ・テレ系)

1. 不飽和ポリエステル樹脂とは？

不飽和ポリエステル(UP)樹脂とは、不飽和塩基酸及び飽和2塩基酸を単独又は併用し、グリコールと不活性ガス下でエステル化反応させた樹脂で、通常はスチレンモノマーを架橋剤及び溶剤として溶解させた形で得られます。原料に使用される2塩基酸とグリコールはその種類が多く、組み合わせや配合量により多種多様な性質を持った樹脂が得られます。

2. 不飽和ポリエステル樹脂の特徴

1) 一般的特徴

UP樹脂はFRP用樹脂として最も一般的で、使用分野や使用量ともに大きなシェアを占めていますが、その理由としては、硬化が早く生産性が高い、比較的low価格、物性や耐薬品性優秀、多様な成形方法が可能、着色が自由、などが挙げられます。

2) UP 樹脂のグレードと特性

UP 樹脂のグレードは、JISK6919(強化プラスチック用液状不飽和ポリエステル樹脂)に規定されていますが、オルソ系(汎用)、イソ系・テレ系(耐酸・耐熱・耐水性)、ビス系(耐酸化性)、ヘット酸系(耐薬品性)等があり、要求性能により使い分けられます。その他にも、難燃性樹脂、低収縮樹脂、可撓(かとう)性樹脂(防水ライニング)なども用途に合わせて使用されています。各グレードの特性比較は次の<表2>を参考にして下さい。

<表2> 不飽和ポリエステル樹脂のグレード別硬化物特性

試験項目	単位	オルソ系	イソ系・テレ系			ビス系	ヘット酸系
		汎用	標準	高強度	耐熱	耐蝕	難燃・耐熱
比重		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
引張り強さ	MPa	50	75	90	50	50	40
伸び率	%	1.5	2	4.5	1.5	1.5	0.7
曲げ強さ	MPa	110	130	140	95	100	80
曲げ弾性率	GPa	3.5	4	3	4	4	4
熱変形温度	°C	75	90	70	130	120	140
パーコル硬さ	934-1型	40	40	35	45	40	40

※ JISK6911、JISK6919 による。

3) イソ系・テレ系樹脂の特性

イソフタル酸やテレフタル酸を主原料として、物性、耐熱性、耐薬品性においてオルソ系を1ランク上回るグレードで、弊社では強度、耐熱性、耐水性にバランスの取れたイソ・テレ混合系を中心として、要求性能に合わせたタイプを販売中です。

イソ系・テレ系樹脂においてオルソ系樹脂と異なる点は、以下の点が挙げられます。

- ・オルソ系に比べて反応性が高いタイプが使用される場合が多い。(熱変形温度が高い)
- ・分子量もオルソ系より大きく、構造的に耐熱・耐食性に有利な分子設計となっている。

4) イソ系・テレ系樹脂の用途

使用分野としては、水回り製品(バスタブ・洗面カウンター)、パネルタンク、FRP プール、耐熱水パイプやタンク、風力発電用ブレード等が挙げられます。



3. UP 樹脂の硬化

UP 樹脂の硬化は、熱または促進剤により硬化剤から発生したラジカル(※)によって、ポリエステル主鎖とスチレンモノマーを架橋構造(硬化)に導きますが、大きく分類すると組み合わせる促進剤と硬化剤により、常温硬化系(25℃)と加熱硬化系(80℃以上)の2つに分かれます。 ※ラジカルとは? : ここではフリーラジカル=活性酸素を指します。

UP 樹脂の硬化特性は、JIS K6901(不飽和ポリエステル樹脂試験方法)に規定で、①ゲル化時間(GT)、②最小硬化時間(CT)、③最高発熱温度(PET)として表わされます。これらの数値から硬化の速さ(可使時間=作業時間)、ゲル化後の立ち上がりの大小等が判断でき、用途に応じた樹脂の選定基準の一つとなりますが、UP 樹脂を硬化させる場合の基本的知識として次の事を知っておく必要があります。

- ・樹脂のゲル化は、硬化剤、促進剤の量が増加するに従い速くなる。
- ・樹脂のゲル化は、温度上昇に従い速くなる。
- ・硬化発熱は、成形品が大きく(厚く)なるほど高くなり、厚物成形には発熱によるクラック、白化、焼け等に注意が必要。
- ・常温における硬化を完全に行うには、後硬化をする事が望ましい。(硬度低下、残存スチレンの防止)
- ・樹脂の硬化の際、空気に触れる成形面は酸素の影響で重合が阻害され、べたつきが残る場合がある。

<GRP ジャパンのイソ系・テレ系樹脂>

製品番号	タイプ	粘度 (Mpa・s)	ゲルタイム (分)	特性	用途
T4520PT	イソ・テレ混合系	2.9~5.0	5~65	耐熱性、耐熱水性	耐熱パイプ/タンク、海水タンク、耐熱ライニング
T4550PT	イソ系	2.9~5.0	5~65	耐酸性、耐熱水性	耐熱タンク、海水タンク、耐熱ライニング
T4700	テレ系	2.0~5.0	7~10	引抜き成形用、速硬化	FRP枕木

※上記製品は弊社標準品です。ご要望に応じた調整も可能ですので、お気軽にご相談下さい。

※ ビニルエステル樹脂と不飽和ポリエステル樹脂の取り扱いについて

最後に、ビニルエステル樹脂や UP 樹脂を取り扱う際において注意すべき点として樹脂の保存上の問題がありますが、UP 樹脂の貯蔵可能期間は一般的に3~6ヶ月程度とされています。

長期保存による粘度、硬化特性等の性状に異常をきたさない為にも樹脂メーカーの指示に従い、適切な状態で保管する必要があります。(通気性の良い冷暗所で直射日光は避ける)

また、液状 UP はスチレンモノマーを成分として含んでいるので、消防法上の危険物、労働安全衛生法上の有機溶剤としての対象物質となりますので、取り扱いには十分な注意が必要となります。

3. ゲルコート樹脂

1. ゲルコート樹脂とは？

まず、ゲルコートとはハンドレイアップ成形やスプレーアップ成形、RTM 成形などの無圧および低圧成形法で採用される表面処理方法で、ゲルコート樹脂には FRP 製品の美観や保護を目的として表面層を形成するという役割があります。

一般的には、製品の付加価値を高めるため着色タイプが多く使用されます。

2. ゲルコート樹脂の特徴

ゲルコート樹脂はその処理方法に一番の特徴があり、一般的に他材料を表面処理する場合、製品が形成された後の最終工程で塗装やメッキ処理されますが、FRP 製品へゲルコート処理をする場合、離型処理された成形型の表面へ直接スプレー又は刷毛塗りで塗布され、本体と一体成形する独特な方法となります。

ゲルコート樹脂には、FRP 本体を形成する樹脂と同様、不飽和ポリエステルやビニルエステルが使用されますが、外部環境に直接晒されるという前提のため、表面光沢や表面硬度、靱性等の機械的特性と、耐候性、耐熱性、耐熱水性、耐薬品性などの機能が求められる場合が多く、ビニルエステル樹脂や不飽和ポリエステル樹脂の場合はイソ系やネオペンチルグリコール系が代表的です。また、屋外で使用される用途の製品には紫外線吸収剤を添加したタイプもあります。

< GRP ジャパンのゲルコート樹脂 >

製品番号	タイプ	粘度 (Mpa・s)	ゲルタイム (分)	特性	用途
GH7000	オルソ系	15～32	10～45	作業性、耐候性、縮み防止	浄化槽、漁船、水槽
GH7500	オルソ系	20～35	8～25	遮熱性、耐候性、縮み防止	飼料タンク、水タンク
GH8000	イソ系			耐候性、耐熱性、耐水性	プレジャーボート、浴槽
GH9000	ビニルエステル			高伸率、耐クラック性、耐衝撃性	浴槽、ユニットバス

※上記製品は弊社標準品です。ご要望に応じた調整も可能ですので、お気軽にご相談下さい。

【お問い合わせ】

株式会社 GRP ジャパン 〒651-0087 神戸市中央区御幸通4-2-15三宮米本ビル 3F

Tel: 078-265-1671 / Fax: 078-265-1676

ホームページ: <http://www.grp.ne.jp/>