

## 9711 塩水環境用FRPの耐熱性向上に関する研究

助成研究者：津田 健 (東京工業大学 工学部)  
共同研究者：久保内 昌敏 (東京工業大学 工学部)  
新井 和吉 (法政大学 工学部)

一般的な製塩装置では主にステンレスなどが使用されているが、より安価な代替材料が望まれており、その候補として耐食性に優れる繊維強化複合材料 (FRP) の利用が期待されている。そこで製塩装置における温度環境で使用するためのFRPの耐熱性の向上を目的とし、無機質粒子の充てんがFRPの耐熱性へ及ぼす影響について検討を行った。

試験材料には、マトリックス樹脂は4種類の不飽和ポリエステル樹脂を用い、強化材はガラスマット、充てん材はアルミナを用いた。耐熱性の評価にはTMAを用い、正弦波荷重による三点曲げモードによる熱分析を行い、ガラス転移点 $T_g$ は $\tan \delta$ より、荷重たわみ温度HDTは複素弾性率 $E^*$ の測定値から評価した。その結果、アルミナ粒子充てん量の増加とともに $E^*$ は増大し、弾性率が上昇しただけHDTも向上するが、 $T_g$ はほぼ一定であった。これは、ガラス強化材の有無に関わらずほぼ同様の傾向として得られた。次に、マトリックス樹脂の違いを比較すると、オルソ系やビスフェノール系の樹脂では、 $E^*$ が温度に対して急激に減少し、このため粒子を充てんしてガラス状態における弾性率を増してもHDTに大きな差は認められない。一方、イソ系では、 $E^*$ の温度変化が緩やかであるため、100 phr程充てんするとかなりのHDTの改善が現れ、一般に耐熱性の高いビニルエステル樹脂と比べても充分高い耐熱性が得られた。

以上のTMAによるHDTの評価法をJIS法と比べた場合、未硬化樹脂の影響のため少し差はあるもののほぼ同様の傾向があり、オイルへの浸せきがないことを考えると本評価法がむしろ望ましいと考えられる。また、今回評価した耐熱グレードのイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂は充分な耐熱性を示しており、汎用樹脂を使ったFRPでも粒子充てんなどと組み合わせて製塩装置などへの適用が十分に期待される。今後の課題としては、より長期の使用への検討、耐候性、耐熱水性やその他の環境下におけるフィラーの影響の検討が挙げられる。



## 9711 塩水環境用FRPの耐熱性向上に関する研究

助成研究者：津田 健 (東京工業大学 工学部)  
共同研究者：久保内 昌敏 (東京工業大学 工学部)  
新井 和吉 (法政大学 工学部)

### 1. 研究目的

現在、一般的な製塩装置における装置材料には、耐食性を考慮して主にステンレス鋼や銅合金などが使用されているが、これら比較的高価な金属材料も完全な耐食材とは言えず、単に腐食の進行が少し遅いだけに過ぎない。特に製塩環境のように塩素が存在する場合には汎用のオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS 304等) ではSCCや局部腐食を起こすため問題となることが多い。そこで、製塩装置材料としてより安価な代替材料が望まれている。その候補として、耐食性に優れる繊維強化プラスチック (FRP) の利用が期待されている。しかしながら、蒸発缶などの製塩装置を例にとると使用温度環境は120~140℃程度が一般的であり、通常のFRPではこのような温度環境下での長期連続使用は困難と考えられる。中にはこういった温度でも十分な耐熱性を持つ樹脂もあるが、高価であったりFRPとしての成形性や耐食性との両立が問題である。また、熱伝導率が低いため、熱応力による影響も無視できなくなる。

高分子系複合材料において、無機質粒子を充てんすると粒子表面に高分子が束縛されるためTgが高くなるという実験報告がある<sup>1)</sup>。さらに、無機質粒子の充てんによって、熱伝導率が高くなるとともに強度や熱膨張率も熱応力を抑制する方向に働くと考えられる。以上の観点から、塩水環境、中でも製塩装置などに用いるための耐食材料として取りあげるFRPについて、その耐熱性の向上を目的として、無機質粒子の充てんが耐熱性へ及ぼす影響について検討を行った。本年度は、昨年度のエポキシ樹脂を使った実験結果を受け、実用的な不飽和ポリエステル樹脂系をマトリックスとし、ガラス繊維で強化したFRPに対して無機質粒子の充てんの影響を取りあげた。

### 2. 研究方法

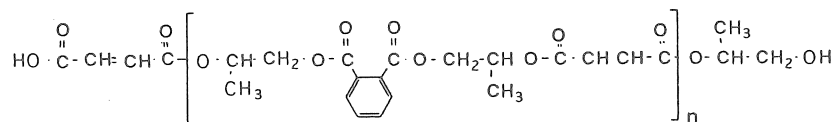
#### 2.1 試験材料

マトリックス樹脂は不飽和ポリエステル樹脂を用い、充てん材 (フィラー) にはアルミナ粒子を用いた。

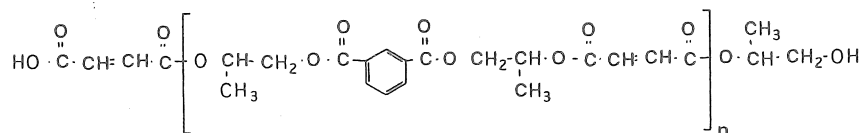
ここで用いた不飽和ポリエステル樹脂は、耐熱性および耐熱水性の評価を目的として以下の4種を用いた。

- 1) オルトフタル酸系
- 2) イソフタル酸系
- 3) ビスフェノールA系
- 4) ビニルエステル系

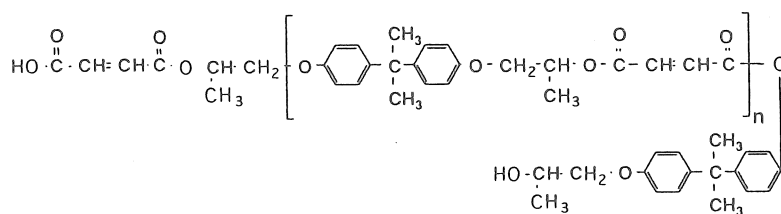
オルト系樹脂は比較的安価であるが、耐食性、耐熱性とも次のイソ系に劣る。イソ系樹脂は安価である割に耐食性が高いので化学装置用途に使われる。今回はその中でも特に耐熱・耐薬品性に富むイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂を使用した。ビスフェノールA系のポリエステル樹脂は耐食性に優れており、特に耐熱水性を考慮してイソ系樹脂と比較するために用いることとした。また、ビニルエステルは比較的高価ながら、耐食用途として使用されている常温硬化型の樹脂としては抜群の性能を有し、機械的強度や接着性などにおいてもバランスのとれた樹脂として取りあげることとした。これらの一般的な構造式を以下に示す。



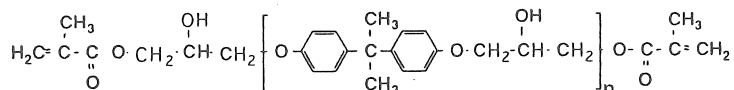
1) ortho-phthalic polyester resin (ortho-UP)



2) iso-phthalic polyester resin (iso-UP)



3) bisphenol A type polyester resin (bis-A-UP)



4) vinyl ester resin (VE)

Fig.1 Chemical structures of used polyester resins<sup>2)</sup>.

これらに対して、硬化剤（重合開始剤）のメチルエチルケトンパーオキシド 1phr と、促進剤のナフテン酸コバルト 0.5 phr を加えた。

強化繊維はE-ガラス製のマットとし、450 g/m<sup>2</sup> のものを2枚使用して約 2 mm 厚さのFRP板に成形した。充てん材の無機粒子はアルミナ粒子（ $\alpha$ -アルミナ）を使用し、充てん量を0～100phrに変化させた。この粒子は微粒低ソーダアルミナで、50% 重量粒子径が約 1.8  $\mu$ m の比較的粒度分布の狭いものである。

材料は、樹脂及び充てん材を秤量後、これらを室温で十分に攪拌混合し、その後秤量した硬化剤と促進剤をこれに加えて手混ぜした後真空脱泡して、ローラーにより気泡を押し出しながらこれをマットの上に流して、2 mm 厚さのスペーサーを置いてプレスした。ゲル化したものを 80  $^{\circ}$ C, 1 hr の条件にて後硬化を行い、切断機により試験片寸法に切り出したものをさらに 50  $^{\circ}$ C, 10 days 以上乾燥させて使用した。粒子を充てんしたFRP板の他、樹脂板、粒子を充てんしないFRPおよび強化繊維のない粒子充てんみの板を成形した。使用した樹脂の組成を Table 1 に示す。

Table 1 Composition of the tested materials.

resin*	initiator	catalyst	reinforcement	filler
ortho-phthalic polyester (ortho-UP)				
iso-phthalic polyester (iso-UP)	MEKPO	cobalt naphthenate	glass fiber mat	alumina filler
bisphenol A type polyester (bis-A-UP)	1 phr (methyl ethyl ketone peroxide)	0.5 phr	450 g/m <sup>2</sup> × 2	0, 25, 50, 75, 100 phr
vynil ester (VE)				

\* ; included styrene monomer

## 2.2 耐熱性の評価

耐熱性の評価は、動的熱機械試験機（真空理工製 TM-9200）を用い、約 2 mm 厚さに注型した板状の試料板（樹脂板、粒子充てん樹脂板、FRP板、粒子充てんFPR板）から 4×12×2 mm に切り出した試験片を用いて、振幅 160 kgf、最小荷重 40 kgf、周波数 0.1 MHz の正弦波荷重による曲げ試験を、昇温速度 5  $^{\circ}$ C / min で室温から 250  $^{\circ}$ C 程度まで行った。データは 0.2 s 毎にサンプリングした。熱機械試験機の概略を Fig.2 に示す。試験部は、スパン距離 10 mm の試料支持部に置かれた試験片に、制御コイルと差動コイルに結合した荷重・検出棒により正弦波の三点曲げを与える。装置の中で、試料支持部（ナイフエッジとそれを支えるための構造）と荷重・検出棒は熱膨張、熱伝導の少ない石英ガラス製とした。

この試験結果より、ガラス転移点  $T_g$  は  $\tan \delta$  および損失弾性率  $E''$  のピーク温度により求め、また、荷重たわみ温度（熱変形温度）HDT は、簡易的に動的熱機械試験を利用して、その中の複素弾性率  $E^*$  の測定結果を用いることとして、JIS K 7207 に規定されている最大たわみ量（0.32 mm）と加える荷重（1.2 N）に相当する弾性率（235 MPa）を与える温度として評価した。

これとは別に TOYOSEIKI 製 HDT&VSPD TESTER による HDT 測定も行った。これは  $12.7 \times 12.7 \times 127$  mm の棒状試験片に対して、 $18.5 \text{ kgf/cm}^2$  の三点曲げ荷重を支点間距離を 100 mm で加えながら、シリコンオイル中で  $10^\circ\text{C/min}$  で昇温させ、差動トランスで検出するたわみ量が 0.254 mm になるときの温度により求めた。

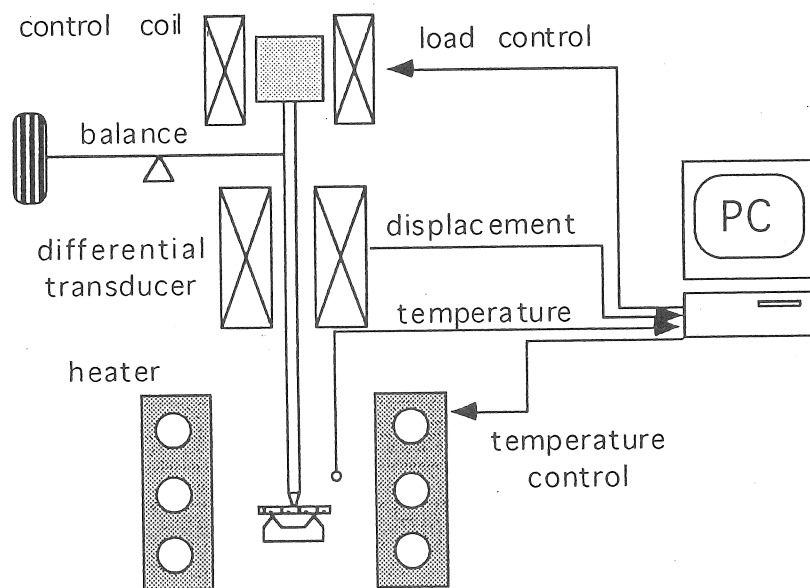


Fig.2 Schematic diagram of the TMA (thermal mechanical analysis) .

### 3. 実験結果

#### 3.1 粒子充てん効果

Fig.3 (a) にイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂 (iso-UP) 板における複素弾性率（貯蔵弾性率） $E^*$  の測定結果を、50 および 100phr 粒子を充てんした場合の結果を含めて示す。これらの図に示すように、樹脂板であれ、それらに粒子を充てんしたものであれ、 $E^*$  は  $100^\circ\text{C}$  程度まではほぼ室温時と同程度の値を示しているが、それ以上の温度となると約  $180^\circ\text{C}$  付近までに大きく（1桁近く）低下し、それ以上の温度では再び値が変化しないようになる。これは、低下の開始温度やその勾配およ

び $E^*$ の絶対値などに差はあるものの、昨年度に検討したエポキシ樹脂の場合と同様の傾向である<sup>3,4)</sup>。

樹脂のみ (neat resin) とアルミナ粒子を 50 phr および 100 phr 充てんした複合材料との  $E^*$  を比較すると、50 phr 程度では樹脂と大きな差がないのに対して、100 phr 充てんした場合は約 250 MPa の差が認められた。したがって、弾性率が上昇しただけHDT (235 MPa となる温度) は上昇する。すなわち、耐熱性に及ぼす充てん粒子の充てん効果があるといえる。

一方、Fig.3 (b) に iso-UP 樹脂板における  $\tan \delta$  の測定結果を、50 および 100phr 粒子を充てんした場合の結果を含めて示す。 $\tan \delta$  のピーク温度から求められる  $T_g$  は、昨年度のエポキシ樹脂で得られた結果と同様に、ほぼ一定で大きな差は認められなかった。このことは充てん量が少なかったため、充てんしたアルミナ粒子が樹脂の分子運動を束縛するに至らなかったことを示している。

以上より、イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂について、耐熱性の指標となる HDT および  $T_g$  に及ぼすアルミナ粒子充てんの効果を Fig.4 に示す。 $T_g$  に及ぼす影響が少ないことから、以下では主にHDTを中心に検討を加えるものとした。

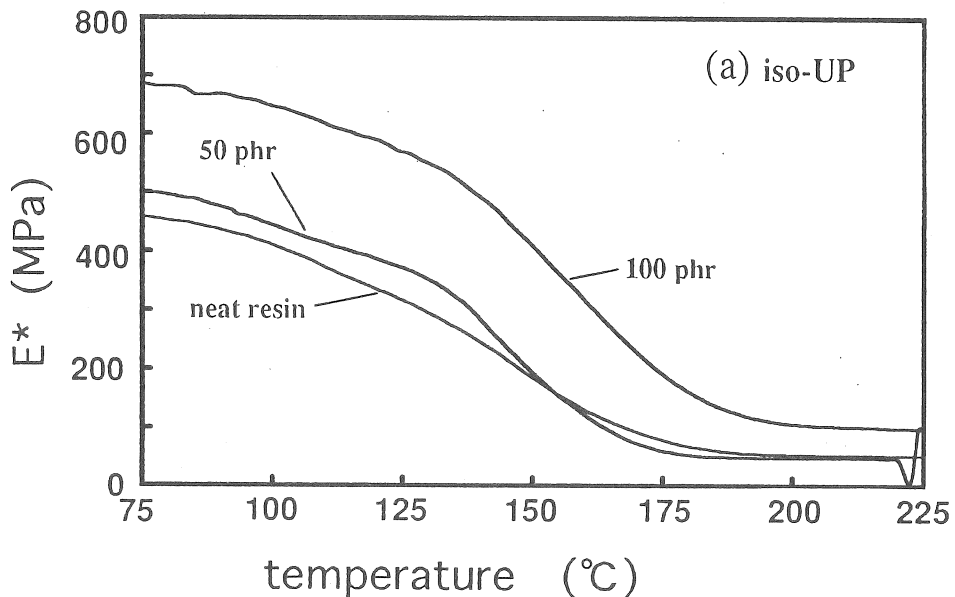


Fig.3 (a) Dynamic mechanical properties (storage modulus) of alumina particulate filled iso-UP resin.

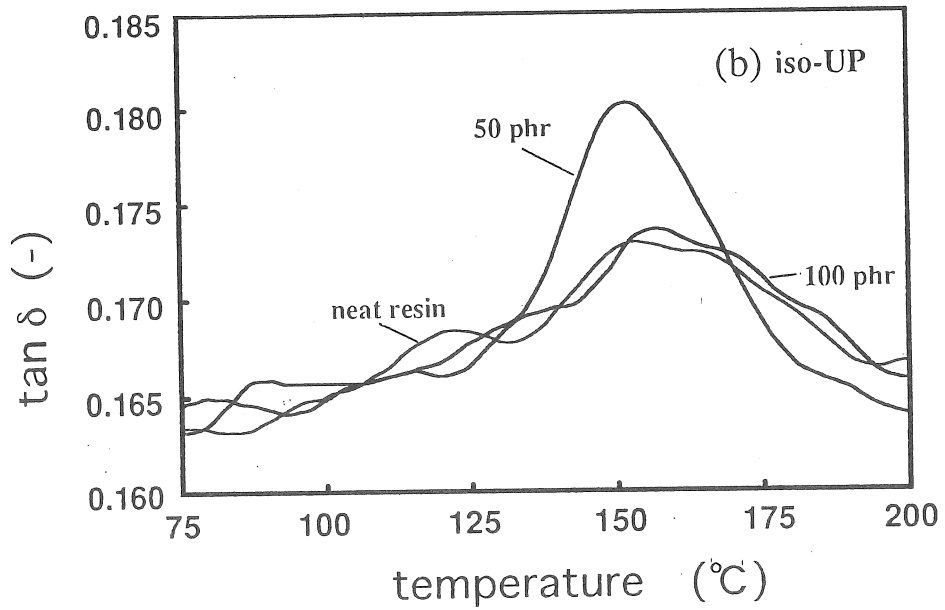


Fig.3 (b) Dynamic mechanical properties ( $\tan \delta$ ; loss tangent) of alumina particulate filled iso-UP resin.

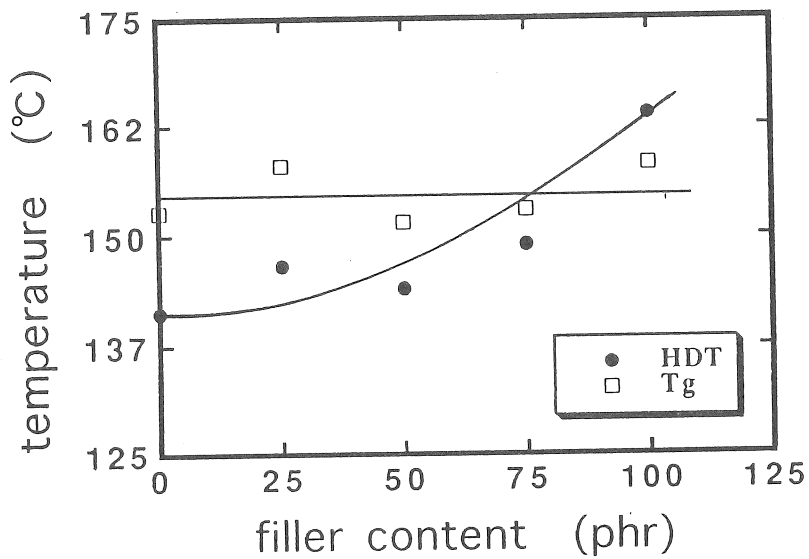


Fig.4 Filler effect on HDT & Tg of iso-UP resin.



### 3.2 ガラス繊維強化の効果

次に、ガラス繊維によって強化したFRPにおけるガラス繊維強化の耐熱性に及ぼす効果を検討した。iso-UPをマトリックスとするガラスマットFRPの $E^*$ 測定結果を樹脂板と比較したものをFig.5に示す。この図では、アルミナ粒子を100 phr充てんした樹脂およびFRPの結果もあわせて比較する。ガラス繊維により強化した場合には、意外なことに室温付近での測定結果では弾性率の差がほとんど認められず、このためにFig.3(a)に示したような粒子充てんほど明らかなHDTの差は認められなかった。このことは同図中に示した粒子を100 phr充てんした場合のものと比較すると良く解る。すなわち、マトリックス樹脂がゴム状となる高温側 ( $> T_g$ ) ではガラス繊維強化により50~100 MPa程度 $E^*$ の上昇があるものの、特に室温側、すなわちマトリックスがガラス状態 ( $< T_g$ ) において、ガラス強化の差よりも粒子を充てんした効果の方が明らかに大きく、このため $E^*=235$  MPaを与える温度にはガラス繊維強化の効果がほとんど認められないといって良い。逆に、ガラス繊維強化材であれ、樹脂板であれ粒子をある程度充てんすれば、HDTとしての耐熱性向上が期待できると考えられる。

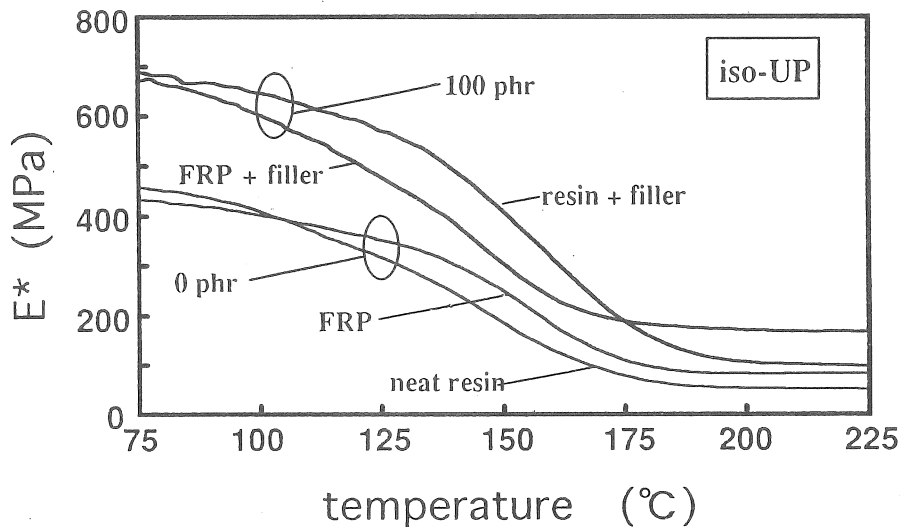


Fig.5 Glass fiber effect on Dynamic mechanical properties (storage modulus) of iso-UP matrix FRP.

### 3.3 繊維強化複合材料におけるマトリックス樹脂の耐熱性に及ぼす効果

一方、ガラス繊維によって強化したFRPにおいてマトリックス樹脂を変えたときの耐熱性に及ぼす効果を検討した結果を Fig.6 (a) に示す。アルミナ粒子を 100 phr 充てんしたFRPの結果については Fig.6 (b) に比較する。マトリックス樹脂を変えた場合には、基本的な傾向は前に述べた iso-UP の場合とほぼ同じであるものの、強化材の有無や粒子を充てんするか否かに関わらず、ガラス状態からゴム状態へと遷移するときの  $E^*$  の低下の傾きに差が見られた。すなわち、ortho-UP や bis-A では比較的この勾配が前述の iso-UP に比べて急であり、このために粒子充てんを行ってガラス状態における弾性率を高くしても、iso-UP ほど明らかな HDT の差は認められなかった。このことは図示していないが、ガラス繊維強化を行わない樹脂板においても同様の傾向が認められた。他方で、VE 樹脂では勾配は比較的大きいものの、室温側 (<  $T_g$ ) において粒子を充てんした効果が非常に大きく、このため HDT としての耐熱性向上が得られている。

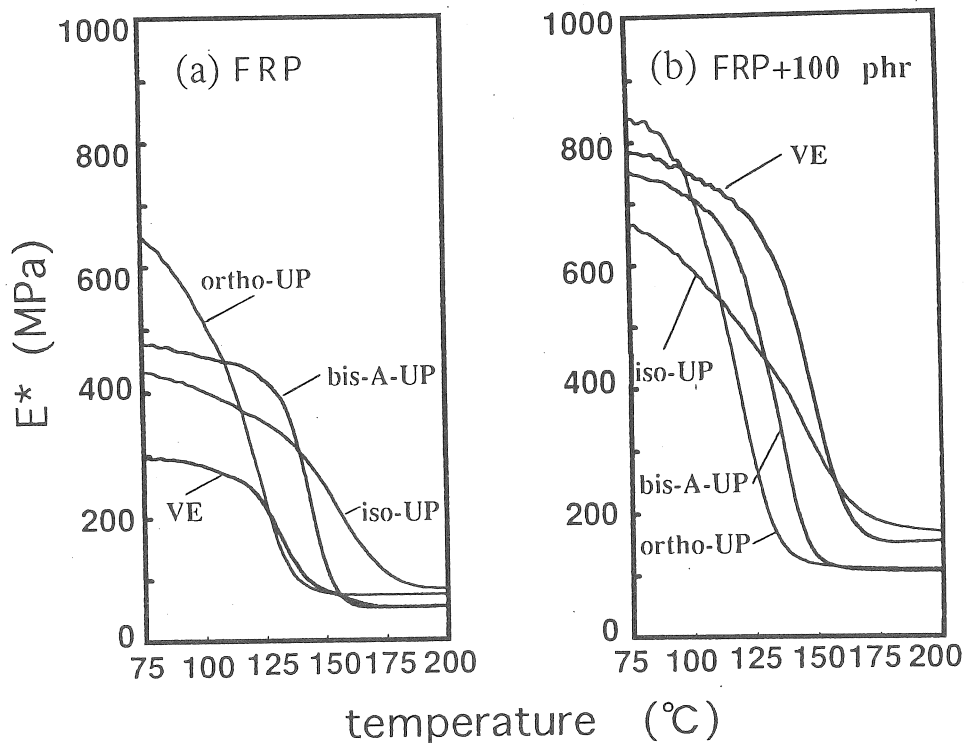


Fig.6 Dynamic mechanical properties (storage modulus) of FRP.  
 (a) without alumina filler, and (b) with 100phr alumina filler.

## 4. 考 察

## 4.1 TMA を用いた HDT による耐熱性の評価について

本研究では熱機械試験で求められる弾性率から簡易的に求めたが、いわゆる規格試験として求めたHDTとは必ずしも一致しないことが考えられる。昨年度は、熱機械試験機の作製および条件出し的な意味あいから、JIS等の規格に合わせたHDTの評価との相関については検討していない。そこで、JIS法による測定を行った。その結果を Fig.7 に示す。ただし、この場合には比較的大型 (12.7×12.7×127 mm) の試験片を必要としたので、特に厚さ方向に均一なFRPを作製することが困難であったため、FRP板ではなく樹脂板および粒子充てん樹脂板について評価した。

この図の結果を Fig.4 に示した iso-UP と比較すると、この実験データは傾向的には一致するものの絶対値としてはやや低い値を示し、さらに充てん効果としては比較的穏やかであると言える。低い値を示したのは、後硬化を80℃にて1時間ほど行ったが、厚く大型のHDT用試験片ではTMAで用いた薄く小型の試験片と比べて若干硬化が進んでいなかったことが原因と考えられる。事実、200℃・24時間の後硬化を与えたFRP樹脂板では、80℃・1時間の後硬化を与えたFRP樹脂板に比べて非常に高いHDTが得られている。さらに、JIS法ではシリコンオイル中での昇温を行うため、オイル浸せきによる樹脂の軟化の影響も僅かながらあるかもしれない。したがって、未硬化樹脂の影響によって本質的に同じデータであることを示したわけではないが、

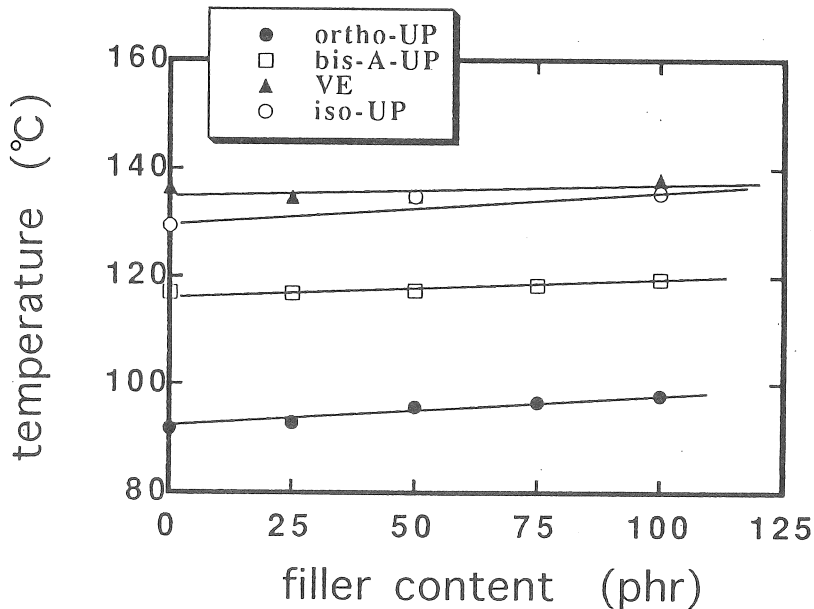


Fig.7 HDT of alumina filled polyester resins measured by JIS method.

基本的にはTMA法によってもHDTあるいは耐熱性の傾向を評価することができるものと判断した。また、オイルの影響を考えると、JIS法よりもむしろ気相中で評価できる本評価法の方が良いとも考えられる。

#### 4.2 耐熱性向上への指針

昨年度の結果を含めて以上のように、熱硬化性樹脂あるいは熱硬化性樹脂をマトリックスとするFRPについてフィラー充てんによる耐熱性の向上を検討した結果、 $T_g$ についてはほぼ樹脂の値がそのまま残る、つまり充てん効果は期待できないものの、高温使用時のたわみ量で規定されるHDTとしては、粒子充てんによって弾性率が増加した分若干の改善が見られることが明らかとなった。

このことは、本実験範囲においてはガラス繊維で強化した複合材料においても同様の傾向として得られており、繊維強化樹脂に対してもフィラーの充てんにより耐熱性をわずかながらも向上することが可能と考えられる。しかしながら、この向上は絶対値としての弾性率の増加が原因であるため、弾性率の温度依存性によってその改善効果が大きい場合とあまり期待できない場合とがあることも明らかとなった。すなわち、弾性率が温度とともに緩やかに低下する（ガラス状からゴム状への遷移温度域が広い）場合には改善効果がある程度あるものの、急激に低下する場合にはほとんど現れない。具体的には、今回使用したiso-UPは大きな改善が見られたが、ortho-UPやbis-A-UPではあまり改善されなかった。

さらに、今回使用したiso-UPはイソフタル酸系ポリエステル樹脂の中でも比較的耐熱性の高いグレードのものを使用したため、ビニルエステル樹脂に比べてほぼ同程度のパフォーマンスがあり、条件によってはVEを凌駕するようなデータさえ得られている。したがって、初期の目的としての使用温度環境が120～140℃程度の製塩装置についても、高価なビニルエステル樹脂を使わずとも、比較的一般的なイソ系のFRPによって対処される可能性があるものと考えられる。

昨年には、耐熱衝撃性の立場からも検討を加えているが、一般的な無機フィラーを添加すると、弾性率の増加があるものの熱伝導率の増加や膨張係数の低下などが期待でき、耐熱衝撃性は増加することになるが、この場合にはフィラーとして用いる無機粒子には接着性の高いものを使用する必要性が示唆された。

#### 5. 今後の課題

今回の評価においては、耐熱性としては短期的な熱たわみ温度として評価したが、実際の製塩装置などにおける高温使用においては、さらにクリープなどの長期物性や、耐候性、また、耐熱水性やその他の環境液存在下での安定性などの検討も必要

となる。例えば、シリカ粒子を充てんしたイソフタル酸系ポリエステル樹脂のアルカリ水溶液中での劣化挙動を検討した例<sup>5)</sup>では粒子を充てんするほど劣化が早いので、接液側ではできるだけ樹脂リッチな複合材料を設計する必要がある。さらに、今回使用したイソフタル酸系ポリエステル樹脂は高耐熱タイプであるため、一般的な傾向としてイソ系樹脂をマトリクスとするFRPの適用性についてはよくわからない。今後一般グレードにおける検討も必要と考えられる。

## 文 献

- 1) L.E.Nielsen, 高分子と複合材料の力学的性質, (1983, 化学同人) 261
- 2) 滝山 榮一郎, ポリエステル樹脂ハンドブック, (1988, 日刊工業) 285
- 3) 久保内 昌敏, 臼井 康浩, 新井 和吉, 津田 健, 日本海水学会第48年会研究技術発表会講演要旨集, (1997) pp.27-28
- 4) 津田 健, 久保内 昌敏, 新井 和吉, (財)ソルトサイエンス研究財団平成8年度助成研究報告集, Vol.I, (1998) pp.119-127
- 5) 押田 良隆, 津田 健, 久保内 昌敏, 神野 美和, 小山 充彦, 第40回日本学術会議材料研究連合講演会前刷集, (1996) pp.17-18

# A Study on Improvement of Heat Resistance of FRP for Salt Water Environment.

Ken Tsuda and Masatoshi Kubouchi

Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology

Kazuyoshi Arai

Department of Mechanical Engineering, Hosei University

## Summary

Stainless steel is used for salt manufacturing apparatus, then cheaper substitute material is desired. Fiber reinforced plastic which has good corrosion resistance is considered as the substitute, but FRP has low heat resistance. Then, improvement of heat resistance of FRP was examined by filling of inorganic particulate. Effect of alumina filler on heat resistance of some polyester and FRP was evaluated and discussed. Four polyester resins, ortho-UP, iso-UP, bis-A-UP and VE were used.

The heat resistance was evaluated by TMA with sine curve loading of 3-point bending. The glass transition temperature  $T_g$ , one of heat resistance index was obtained by  $\tan \delta$  peak temperature and another index, the deflection temperature under load HDT was also determined by modulus  $E^*$ . HDT increased with particulate content by increasing modulus, on the other hand,  $T_g$  was the same as neat resin. This tendency, that was improvement of HDT, was also recognized in FRP with four types of polyester matrix resins.

The evaluation method of HDT of FRP was also discussed. HDT measured by TMA was compared with that obtained by JIS method. Almost the same tendency was recognized in both methods, and to avoid the influence of oil diffusion into the specimen TMA method was recommended as the evaluation method.

The temperature dependence in  $E^*$  of matrix resins was greatly affect on HDT. Ortho-UP and bis-A-UP showed little improvement, because these  $E^*$  changed in limited temperature range. On the other hand, HDT of iso-UP elevated by  $40^\circ\text{C}$  with 100 phr filling, whose  $E^*$  gradually decreased. The iso-UP used in this study showed very good performance for high temperature use, compared with VE resin which is generally considered to be a heat resistant resin.