

ポリエステル樹脂の研究

— 各種不飽和酸を用いた不飽和ポリエステル樹脂の熱軟化度 —

A Study on Polyester Resin

— The Thermal Softening Degree of Unsaturated Polyester Resin Containing Various Types of Unsaturated Acid —

古賀 弥* 飯島 貞 善*

内 容 梗 概

不飽和ポリエステル樹脂は構造材料、電気絶縁材料など各方面に使用され最近非常に注目されている新しい合成樹脂であるが、この原料の一つである不飽和二塩基酸は主として脂肪属の α -不飽和- α , β -ジカルボン酸が使用されている。そこでわれわれは他の構造の不飽和酸を使用した場合樹脂の性質がどのように変化するかを知るため、フロン酸、 β -ベンゾイルアクリル酸および日立製作所日立研究所で新たに合成したジフェニルメタン- γ -ケトクロトン酸-4, 4', ジフェニルエタン- γ -ケトクロトン酸-4, 4' を使用した種々のポリエステルを合成し、これらのポリエステル樹脂について研究を進めている。本報ではこの研究の一端としてグッドリッチプラストメータを使用してこれらの樹脂の軟化度と構造がどのような関係になるかを従来のポリエステル樹脂と比較検討した結果について述べてある。

〔I〕 緒 言

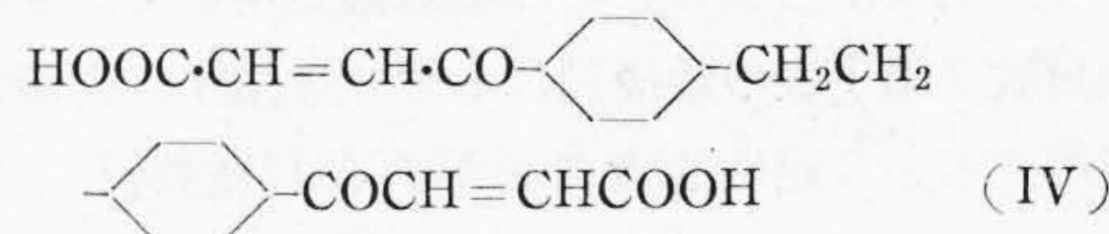
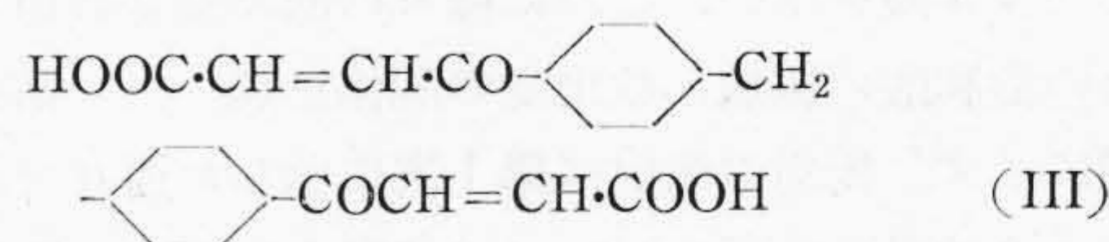
不飽和ポリエステル樹脂は構造材料、電気絶縁材料など各方面に使用され最近非常に注目をあびている新しい合成樹脂であるが⁽¹⁾、これは不飽和の二塩基酸と二価のアルコールとを反応させてまず不飽和のポリエステルをつくり、これにスチレンのようなビニル化合物を加え両者を共重合させて固態の樹脂をつくるという原理のものである。このうち現在不飽和の二塩基酸として使用されているものはマレイン酸やフマル酸のようないわゆる脂肪属の α -不飽和 α , β -ジカルボン酸が大部分であつて他の構造のものはほとんど使われていない。現在機械的性質のちがつた不飽和ポリエステル樹脂が色々市販されているが、これは不飽和の二塩基酸の一部をアジピン酸、フタル酸のような飽和の二塩基酸でおきかえるとかあるいは二価のアルコールの種類をかえることなどによつて行われているようであつて、不飽和酸に他の構造のものを使用した例はほとんどないようである。そこでわれわれは色々な構造の不飽和酸を合成し、その構造とそれらを使つて得られた樹脂の性質との関係を調べる研究を始めた。本報ではその研究の一端としてグッドリッチプラストメータを使用し酸の構造と樹脂の軟化度について検討した結果について略述したい。その他詳細は機会をえて逐次発表する考えである。

〔II〕 不飽和酸について

使用する不飽和酸としてはビニル化合物特にスチレンと容易に共重合する性質のある基を分子の中にもつていることが必要なことはいうまでもない。そこでフマル酸に似た $-\text{CO}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ という基に着目しこの基

* 日立製作所日立研究所

を持つた化合物の代表としてフロン酸 (I)⁽²⁾ および β -アロイルアクリル酸 (II)⁽³⁾ を合成した。フロン酸は1877年に Baeyer によつて合成されて以来ほとんどかえりみられなかつたものであり、 β -アロイルアクリル酸も不飽和ポリエステル樹脂の原料に使用された例はない。まずこれらの化合物のメチルエステルを作り、これがスチレンと容易に共重合することを確かめ⁽⁴⁾、この2つをポリエステルの原料とした。ついで β -アロイルアクリル酸は一塩基酸なのでポリエステル製造にあつて制約があるため、この形の二塩基酸の合成について検討を進め、遂にジフェニルメタン、ジフェニルエタンと無水マレイン酸からそれぞれジフェニルメタン- γ -ケトクロトン酸-4, 4' (III) (以下 DMC と略す)、ジフェニルエタン- γ -ケトクロトン酸-4, 4' (IV) (以下 DEC と略す) を合成することに成功し⁽⁵⁾、これらをまた原料に使用した。この2つの酸は全く新しい化合物である。



〔III〕 試料の調整

所要の酸と多価アルコールとを四ッロフラスコにとりかきまぜながら不活性ガス気流中で 180~200°C に加熱反応させてそれぞれのポリエステルをつくる。このポリエステルに所要量のスチレンを混合し、触媒として過酸化ベンゾイル 0.5% を加え試験管中で 80°C で1時間、

さらに100°Cで10時間加熱して棒状の樹脂をつくる。これから直径10mm、厚さ5mmの円柱を切り取り軟化度測定用の試料とする。

〔IV〕 軟化度の測定**

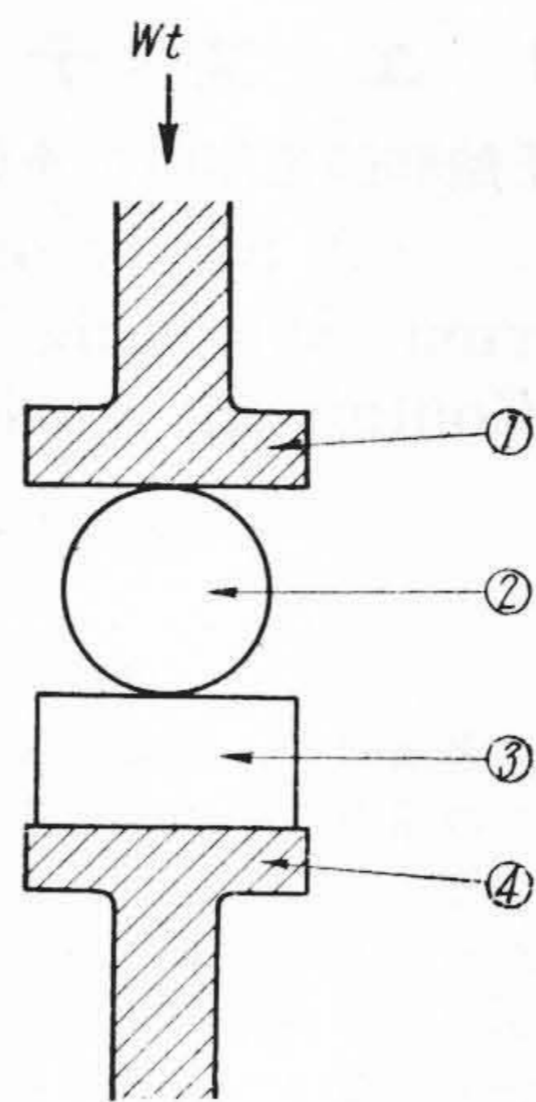
われわれはグッドリッチプラストメータの使用法にわずかな改良を施して各種樹脂の軟化性を極めて簡単に知ることを考案した。この原理を第1図に示す。すなわち下方のプレートの上に上記の試料を置きこの上に直径8mmの鋼球をおく。この上に上方のプレートをのせこれに一定温度で2lbの荷重をかけ、負荷1分後の鋼球による試料の凹みを1/10mm単位で表わした値を軟化度となす。これを広い温度範囲にわたって測定することによりそれぞれの樹脂の特徴を記載することができる。たとえば天然ゴム(ショア硬度45)、ポリスチレン、不飽和ポリエステル樹脂(無水マレイン酸、ジェチレングリコール当モル、スチレン30%)をこの方法によつて測定した結果を示すと第2図のようになる。すなわち弾性体であるゴムでは温度による変化がなく、熱可塑性のポリスチレンでは80°C附近からいちぢるしく軟化度が大きくなる。しかし熱硬化性のフェノール樹脂では幾分軟化度が増加する程度である。不飽和ポリエステル樹脂は前にも述べたように酸やアルコールの種類、量を変えることなどによつて軟いものからガラス状の固いものまで色々えられる。この性質はフェノール樹脂などでは容易にできないことである。いま2,3の市販の不飽和ポリエステル樹脂の軟化度を示すと第3図のようになる。第2図と第3図からポリエステル樹脂はかなりゴム状に近いものがあることがわかる。

〔V〕 フマル酸を用いたポリエステルの組成と樹脂の軟化度

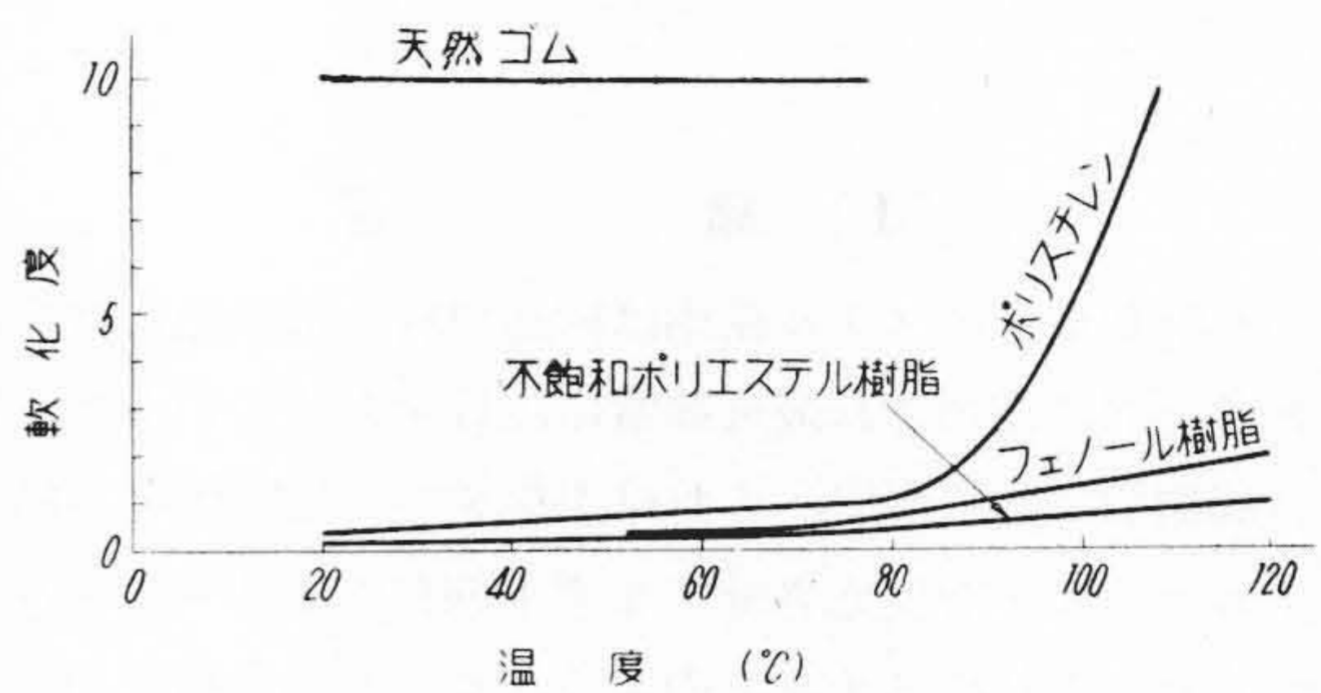
新しい酸を用いた樹脂に入るまえにまず不飽和酸としてフマル酸を用い、これに種々の飽和酸を共用した場合その飽和酸の種類と軟化度の関係を調べた。結果を第4図に示す。樹脂の組成は第1表に示した通りである。

この結果から鎖の長い二塩基酸を用いて二重結合間の鎖員数(第1表の最後列に示す)を増すと樹脂の軟化性が増すという定性的なことがある程度数値で比較できる。またフタル酸を用いてベンゼン核をポリエステル中に導入すると特に低温(約60°C以下)の軟化度を小さくすることがわかる。なおNo.3はフマル酸の代わりにマレイン酸を用いたものであるが、No.4と比較すると同一組成ではフマル酸を用いたものの方が幾分軟化度は小

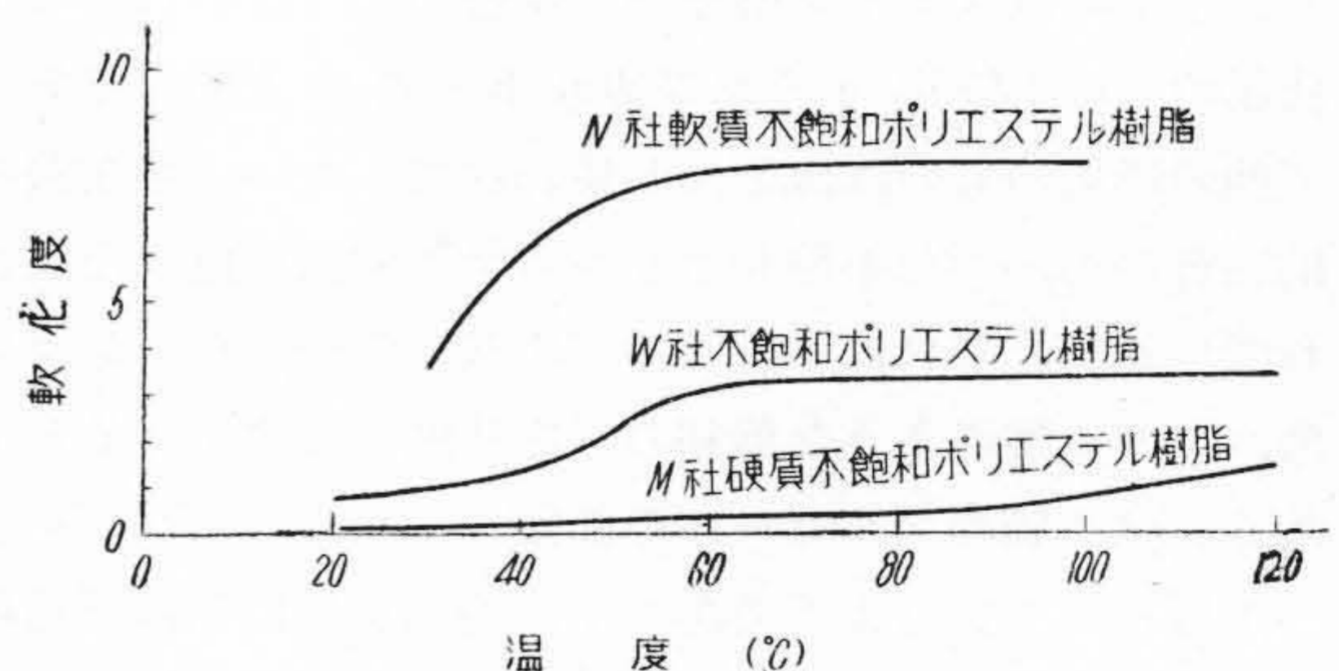
** 本測定法は古賀が日化, 76, 1056(1955)に飯島, 未発表として報告した方法である。



第1図 軟化度測定装置
①, ④ プレート,
② 鋼球, ③ 試料片
Fig. 1. Apparatus for Measuring Softness
①, ④ Plate
② Steel Ball
③ Sample



第2図 各種樹脂の軟化度
Fig. 2. Softness of Various Resins



第3図 市販ポリエステル樹脂の軟化度
Fig. 3. Softness of Soled Unsaturated Polyester Resins

第1表 フマル酸ポリエステル樹脂の組成
Table 1. Compositions of Fumaric Acid Polyesters

No.	ポリエステル組成			樹脂中のスチレン配合量	鎖員数
	不飽和酸	飽和酸	グリコール		
1	フマル酸, 1モル	セバチン酸, 1モル	ジェチレングリコール, 2モル	30%	26
2	フマル酸, 1モル	アジピン酸, 1モル	ジェチレングリコール, 2モル	30%	22
3	マレイン酸, 1モル	フタル酸, 1モル	ジェチレングリコール, 2モル	30%	20
4	フマル酸, 1モル	フタル酸, 1モル	ジェチレングリコール, 2モル	30%	20
5	フマル酸, 1モル	コハク酸, 1モル	ジェチレングリコール, 2モル	30%	20

第 2 表 β -ベンゾイルアクリル酸を用いた
ポリエステル樹脂組成

Table 2. Compositions of β -Benzoylacrylic
Acid Polyesters

No.	ポ リ エ ス テ ル の 組 成			樹脂中の スチレン 配合量
	不 飽 和 酸	飽 和 酸	多価アルコール	
6	β -ベンゾイルアクリル酸, 1 モル	アジピン酸, 1 モル	グリセリン, 1.1モル	35%
7	β -ベンゾイルアクリル酸, 1 モル	アジピン酸, 0.7モル フタル酸, 0.3モル	グリセリン, 1.1モル	35%
8	β -ベンゾイルアクリル酸, 1 モル	フタル酸, 1 モル	グリセリン, 1.1モル	35%

第 3 表 各種不飽和酸を用いたポリエステル
樹脂の組成

Table 3. Compositions of Polyesters Prepared
from Various Unsaturated Acids

No.	ポ リ エ ス テ ル の 組 成			樹脂中の スチレン 配合量	鎖員数
	不 飽 和 酸	飽 和 酸	グリコール		
9	フロン酸, 1 モル	アジピン酸, 1 モル	ジエチレングリコール 2.2 モル	30%	25
10	マレイン酸, 1 モル	アジピン酸, 1 モル	ジエチレングリコール 2.2 モル	30%	22
11	D E C, 1 モル	アジピン酸, 1 モル	ジエチレングリコール 2.2 モル	30%	17
12	D M C, 1 モル	アジピン酸, 1 モル	ジエチレングリコール 2.2 モル	30%	16.5

さいようである。

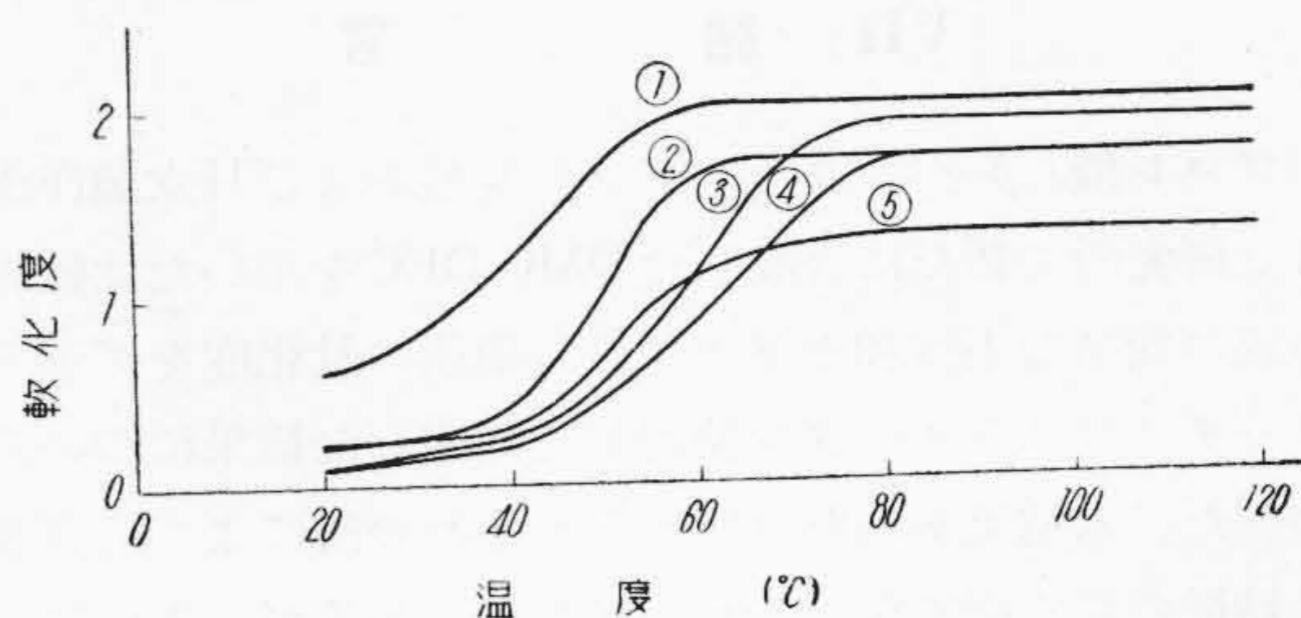
〔VI〕 各種不飽和酸を用いたポリエステル⁽⁶⁾
の組成と樹脂の軟化度

(a) β -ベンゾイルアクリル酸を用いた場合 …… β -ベンゾイルアクリル酸 (II, Ar=C₆H₅) を用いてポリエステルを合成するためにはこれが一塩基酸であるため特別の組成にする必要がある。そのためポリエステルの合成にある種の制約があるが、えられたポリエステルはスチレンの溶解性がよいという利点がある。また硬化させた樹脂は軟化度が大きく特に 60°C 以上ではゴム状に近い。第 5 図にこの種ポリエステル樹脂の軟化度測定結果を示す。樹脂の組成は第 2 表に示した。

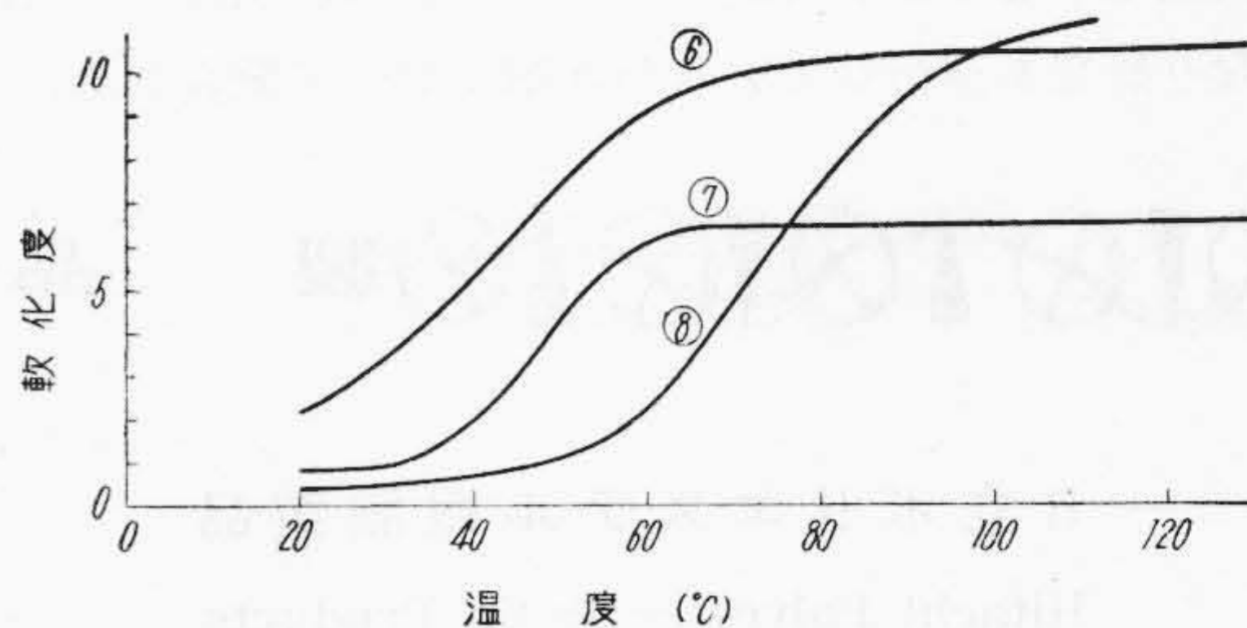
第 5 図からわかるようにこの場合もフタル酸を用いると前項に述べたように低温における軟化度を小さくすることができる。

(b) その他の不飽和酸を用いた場合 …… 飽和酸としてアジピン酸を用い、これと当モルのフロン酸 (I), DMC (III), DEC (IV) を配合してポリエステルを合成し、これらの樹脂について軟化度を測定した結果を第 6 図に示す。組成は第 3 表に示す通りである。なお比較のためマレイン酸を用いた樹脂の場合も併記した。

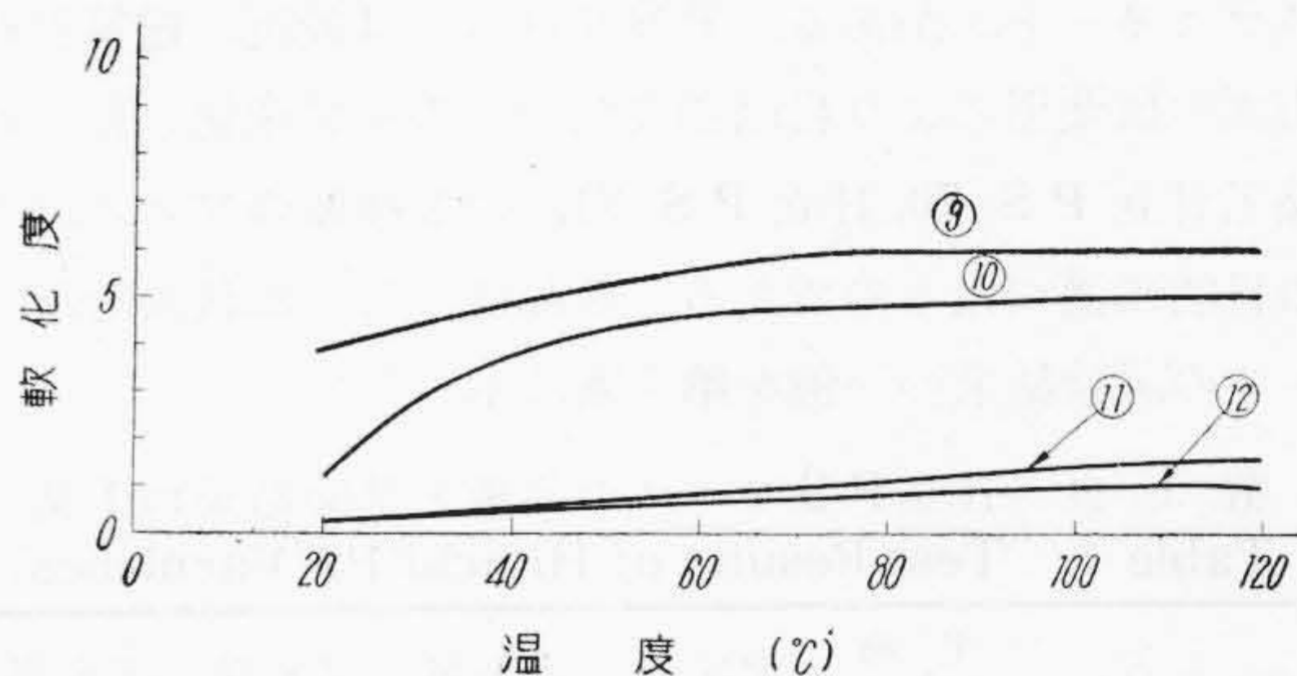
第 3 表と第 6 図からわかるようにフロン酸を用いたものは二重結合間の鎖員数がマレイン酸を用いたものより長くなるから第 4 項で述べたようにマレイン酸を用いた



第 4 図 フマル酸ポリエステルの軟化度
Fig. 4. Softness of Fumaric Acid Polyesters



第 5 図 β -ベンゾイルアクリル酸ポリエステルの軟化度
Fig. 5. Softness of β -Benzoylacrylic Acid Polyesters



第 6 図 各種不飽和酸を用いたポリエステルの軟化度
Fig. 6. Softness of Polyesters Prepared from Various Unsaturated Acids

ものより軟化度が大きくなる。また他の軟化度の大きな樹脂と比較するとフロン酸を用いたものは温度による軟化度の変化が小さいという特徴を持っていることがわかる。また DEC, DMC はかなり分子の長い二塩基酸であるが 1 分子中に二重結合を 2 つ持っているから二重結合 1 つ当りの鎖員数は小さくなり、かつベンゼン核をもっているから軟化度が小さい。その上ベンゼン核のパラの位置にカルボニル基を持っているから極めて強靱な樹脂となる。

なお第 4 図～第 6 図の結果はポリエステルの反応度、スチレンの配合量がそれぞれことなるから直接数値の比較はできない。ただし同一図中の試料はできるだけ実験条件を近似させてあるので比較は可能である。

[VII] 結 言

フロレ酸, β -ベンゾイルアクリル酸および日立製作所日立研究所で新たに合成したDMC,DECを用いた比較的組成の簡単な不飽和ポリエステル樹脂の軟化度をグッドリッチプラストメータを使用して測定した結果についてのべた。本結果からだけでもそれぞれの酸によつて非常に特徴のある樹脂がえられることがわかるが, さらに酸の配合をかえたり, スチレン以外のビニル単量体を使用することなどによつて種々の目的に適応したポリエステル樹脂をうる事が可能である。これらの点についてはかなり研究も進行しているが詳細は追つて発表したい。

終りに終始御指導御鞭撻を賜つた日立製作所日立研究所長三浦倫義博士, 主任研究員鶴田四郎博士に厚く感謝の意を表するとともに, 熱心に実験に協力された野口, 横野両君に感謝する。

参 考 文 献

- (1) 宮入, 飯島: 日立評論, 87, 863 (1955)
- (2) a) 古賀: 日化, 75, 147 (1954)
b) 杉山, 奥住, 古賀: 日本特許 216, 570 (1955)
- (3) 古賀: 日化, 76, 1053 (1955)
- (4) 古賀: 工化投稿中
- (5) 特許出願中
- (6) 特許出願中



日立ポリエステル樹脂製品
Hitachi Polyester Resin Products

日立ポリエステル樹脂表面には, 樹脂液(PSワニス)9品種, 充填剤あるいは補強材を配合した。混和物(PSコンパウンド)各種, ならびにガラス積層品(PSガラスラミネート)がある。PSワニスでは最近, 建築材料方面の御要望により自己消火性のものを量産化した。商品名日立PS-70, 日立PS-71, の2種類のワニスはこの目的に適つたものである。新品種ならびに代表的なワニスの試験結果の一例を第1表に示した。

第1表 日立PSワニスの品種と試験結果の1例
Table 1. Test Results of Hitachi PS Varnishes

項目		名称	PS-11	PS-51	PS-70	PS-71
未硬化樹脂の性質	外観	微黄色透明	微黄色透明	微黄色透明	淡褐色透明	
	臭気	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	
	比重	1.14	1.16	1.36	1.32	
	酸価	15	25	22	19	
	粘度 (25°C, ポアズ)	4	3.5	30	30	
	貯蔵寿命	暗所, 室温, 無触媒 6ヶ月, BPO 1% 添加 7~15日				
硬化樹脂の性質	機械的性質	比重	1.18	1.27	1.49	1.45
		抗張力 (kg/cm ²)	45	725	518	550
		抗折力 (kg/cm ²)	—	1,100	749	870
		耐圧力 (kg/cm ²)	—	1,480	1,500	1,270
		衝撃値 (kg/cm ²)	—	8	—	—
		硬度 (ロツクウェルM) (伸度70%)	—	120	109	112
	電気的性質	固有抵抗 (Ω -cm)	10 ¹² 以上	10 ¹⁵ 以上	10 ¹⁴ 以上	—
		誘電率 (60 CPS)	—	3.56	—	—
		力率 (60 CPS)	—	0.006	—	—
		絶縁耐力 (kV/mm)	19	22	—	—
特長および用途	可撓弾性	積層, 注型用	自己消火性	自己消火性	—	

ポリエステルガラス積層品には, 無アルカリガラス布を基材としたものと, 含アルカリガラス布を基材としたものと, 二系統のものが製造されている。第2表に積層品の特性を示した。

第2表 ポリエステルガラス積層品試験結果の1例
Table 2. Test Results of Hitachi Polyester Glass Laminates

記号	PSL-NP	PSL-NS	PSL-CP	PSL-CF		
基 材	無アルカリガラス布	無アルカリガラス布	含アルカリガラス布	含アルカリガラス布		
耐電圧, 貫層 (kV/mm (2J°C))	11以上	13以上	13以上	14以上		
絶縁抵抗 (M Ω (20°C))	6 \times 10 ⁴	3 \times 10 ⁴	2.35 \times 10 ⁸	3 \times 10 ⁴		
固有抵抗	体積, M Ω -cm (80°C)	1.6 \times 10 ⁸	3.9 \times 10 ⁸	4.25 \times 10 ⁷	6.1 \times 10 ⁷	
	表面, M Ω (20°C)	3.1 \times 10 ⁷	3.1 \times 10 ⁷	2.48 \times 10 ⁷	1.25 \times 10 ⁷	
誘電体力率, % (60c/s, 20°C)	3.1	1.93	4.95	1.75		
誘電率 (60c/s, 20°C)	5.11	4.87	4.89	5.04		
硬度 (ロツクウェル M)	102	104	110	100		
抗張力 (kg/mm ²)	常 態	縦	33.7	28.7	11.1	15.3
		横	17.3	22.2	10.4	9.3
	煮沸後	縦	28.7	28.5	10.9	12.5
		横	18.4	23.3	9.7	8.0
抗折力 (kg/mm ²)	常 態	縦	27.0	35.8	22.0	21.0
		横	23.3	32.6	21.4	13.0
	煮沸後	縦	23.1	29.8	17.3	15.5
		横	19.8	29.0	18.0	10.9
耐圧力 (kg/mm ²)	直 層	18以上	18以上	20以上	18以上	
	沿 層	7.2	7.3	11.2	7.9	
衝撃値 (kg-cm/cm ²), 直層	60以上	60以上	60以上	60以上		
劈開値 (kg)	300~350	280~330	330~380	360~470		
比 重	1.81	1.83	1.68	1.69		
色 相	淡灰色	淡灰色	緑灰色	白色		
製作厚み範囲 (mm)	1~5	1~5	1~5	1~5		
製作大いさ	960 \times 960	960 \times 960	960 \times 960	960 \times 960		