

=====

複合材料講座

=====

FRP 構成素材入門

第2章 構成素材と種類

ービニルエステル樹脂ー

今 井 恒 雄*

1. 概 要

ビニルエステル樹脂は、エポキシアクリレート樹脂とも呼ばれ、一般にグリシジル基（エポキシ基）を有する化合物（エポキシ樹脂）と、（メタ）アクリル酸などの不飽和モノカルボン酸との開環反応（エステル化）により生成する重合性の不飽和結合（二重結合）を持った化合物（ビニルエステル）と、スチレンなどの重合性モノマーとを溶解混合した樹脂である。

2. ビニルエステル樹脂の原材料と製品の特徴

表1に代表的な VE 樹脂の原材料を示す。

ビニルエステルに使用されるモノカルボン酸は、モノマーとの共重合性、エポキシ基との反応性、硬化物の物性から、主としてアクリル酸とメタクリル酸の2種類が使用される。光硬化、接着性を重視する用途には、アクリル酸を、機械的特性、耐薬品性を重視する用途へはメタクリル酸を使用する。

エポキシ樹脂は、ビスフェノール A 型のエポキシ樹脂が、耐薬品性・接着性・機械的特性等の物性のバランス良く、最も一般的に使用される。ブロム化ビスフェノール型は、難燃性と優れた耐薬品性を要求される用途に使用される。ノボラック型は、耐熱性・耐溶剤性を兼ね備えた耐薬品性を要求する用途に利用される。しかし、価格的に高い傾向であり、また、反応もし難い傾向である（図1参照）。

更に、ジカルボン酸やフェノール類（ビスフェノール A）を利用して、分子量アップによる靱性向上、柔軟性の付与、酸基の導入によるアルカリ溶解性の向上等の付加価値性能を付与させる。

3. ビニルエステル樹脂の合成

ビニルエステルは、モノカルボン酸とエポキシ樹脂を同当量比で配合して、エステル化触媒を添加し 120～130°Cの温度で混合加熱して、エステル化反応（縮合）させることで合成できる（図2）。

4. 樹脂の硬化

ビニルエステル樹脂の硬化は、有機過酸化物を添加し、有機過酸化物の分解によりラジカルを発生させ、モノマーとビニルエステル中の二重結合をラジカル重合させることで行われる。また、UV（紫外線）や可視光線による方法では、UV や可視光線の光のエネルギーで開始剤を分解等させてラジカルを発生させて、樹脂の硬化反応をさせる（表2）。

ビニルエステル樹脂の硬化物は、架橋点がビニルエステル分子鎖の末端のみにあり、その様な構造により優れた機械特性を示す。更に骨格中にエステル結合が少ないために加水分解を大変受け難い性質を有している（図3）。ビスフェノール A 系（ビス系）は、機械的特性と優れた耐食性（耐薬品性）を備え持つ。臭素化ビスフェノール A 系（臭素化ビス系）は、更に難燃性（燃え難さ）を有する。ノボラック系は、硬化物の架橋構造が密になり、耐熱性と耐溶剤性に優れる（表3、4）。

5. 特 徴

不飽和ポリエステル樹脂等と比較した場合のビニルエステル樹脂及びその硬化物の特徴を以下に示す。

- ①耐薬品性に優れる。特に耐酸化性酸、耐溶剤性に優れている。
- ② FRP として機械的強度が高く、特に疲労特性に優れる。
- ③硬質から半軟質のグレードまで設計でき、いずれも強

* Tsuneo IMAI：昭和高分子(株)伊勢崎研究所（372-0833 伊勢崎市富塚町 1019-1）

表 1 ビニルエステル樹脂の代表的原材料と特性

原料の種類		品 名	特 徴
不飽和酸		①メタクリル酸 ②アクリル酸	①標準（機械的特性，耐薬品性） ②光硬化性，接着性
エポキシ樹脂	ビス系	①ビスフェノール A 型エポキシ ②臭素化ビスフェノール A 型エポキシ	①標準（機械的特性，耐薬品性） ②難燃性・耐オゾン性
	ノボラック系	①フェノールノボラックエポキシ ②クレゾールノボラックエポキシ	①②耐熱性，耐溶剤性
その他	酸類	①無水フタル酸 ②テトラヒドロ無水フタル酸，他 ③ダイマー酸 その他	①②酸基の導入，アルカリ溶解性付与， 接着性付与，増粘性の付与 ③柔軟性付与
	多価フェノール類	①ビスフェノール A， フェノールノボラック，他	①分子量アップ，靱性の向上
その他合成原料		反応触媒（3 級アミン類， 4 級アンモニウム塩，リン化合物）	エステル化をスムーズに進める
モノマー	芳香族 アクリル酸系 メタクリル酸系	スチレン アクリル酸エステル類，他 メタクリル酸エステル類，他	標準（機械的特性，耐薬品性） 光硬化 ノンスチレン化
重合禁止剤		①ハイドロキノン ②ターシャリーブチルカテコール，他	①②硬化遅延調整や重合防止
その他添加剤		ナフテン酸コバルト ジメチルアニリン，他 親水性シリカなど ①シリコン，他 ②パラフィン・ワックスなど	硬化促進剤 硬化促進助剤 垂れ止め剤 ①消泡剤 ②表面乾燥性の向上

表 2 代表的な硬化剤

種 類	代表的な有機過酸化物	備 考
常温用	①メチルエチルケトンパーオキシド ②クメンハイドロパーオキシド/ <i>t</i> -ブチルパーオキシ ベンゾエート，の混合系，他	コバルト促進剤を併用
	①ベンゾイルパーオキシド	芳香族 3 級アミンを併用 (<i>N,N</i> -ジメチルアニリンなど)
中温用	① <i>t</i> -ブチルパーオキシ 2 エチルヘキサノエート， クメンハイドロパーオキシド ②パーオキシカーボネート系，他	①コバルト促進剤を併用 —
高温用	①ベンゾイルパーオキシド ② <i>t</i> -ブチルパーオキシベンゾエート ③ジクミルパーオキシド，他	—
UV 硬化	光開始剤	光増感剤
	①アセトフェノン誘導体 ②ベンジルケタール系	第 3 級アミン類

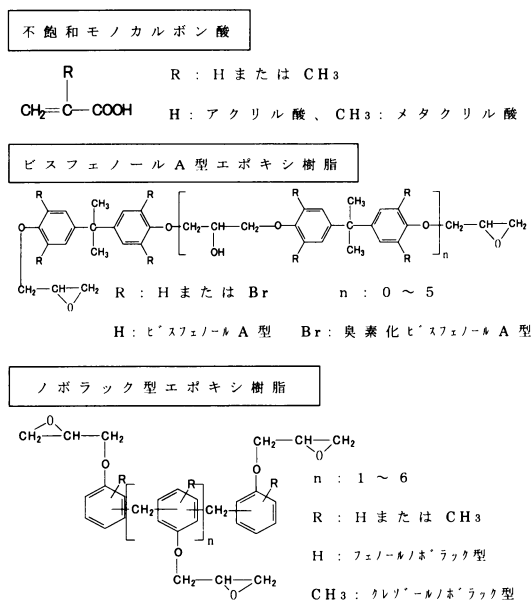


図 1 ビニルエステルの原材料

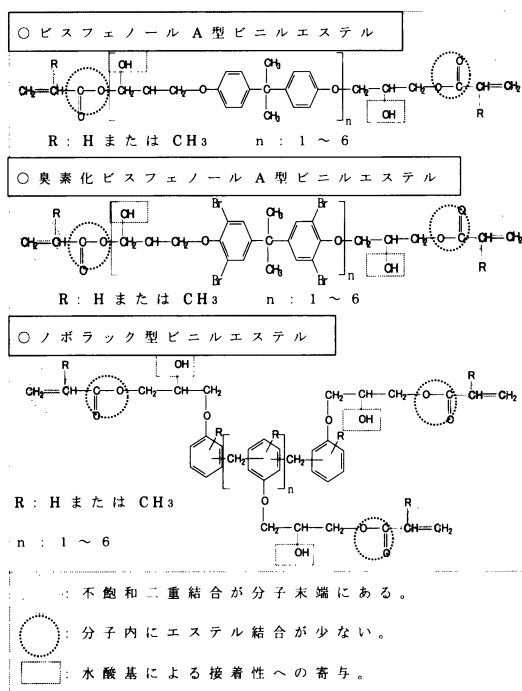


図 2 ビニルエステルの種類と構造

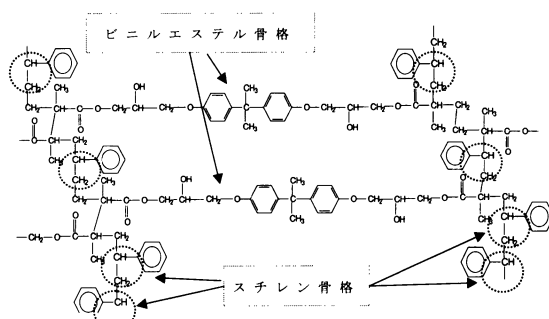


図 3 ビニルエステル樹脂の硬化模式図 (ビス系)

靱性を有する。

④接着性に優れる。

⑤紫外線、電子線の硬化性に優れる。

また、反面としての短所は、以下の点が挙げられる。

①空気に触れた部分の硬化が悪い。特にメタクリル酸を使用したグレードの嫌気性が強い。

②不飽和ポリエステル樹脂に比べて、液状樹脂の保存安定性が短い傾向である。

6. 用途と成形法

ビニルエステル樹脂は、優れた耐薬品性と機械的特性、UV 硬化、接着性等を生かした比較的特殊な用途に多く利用されている。その特徴を生かした用途例を表 5 に示す。

耐食用途では、ハンドレイアップ法やフィラメントワインディング法などのオープン成形法が主体である。しかし近年、成形時のスチレンの臭気の抑制のために、レジントランスファー成形 (RTM) 等のクローズド成形法が利用されてきている。住宅関連の人造大理石調の製品は、電鍍型等を使用して成形されている。

7. 応用展開

7.1 住宅設備、土木・建築用途

ビニルエステル樹脂は製造時に着色し易く、一般的には黄色の透明な液状樹脂であるが、淡色樹脂の合成技術が進み、淡色で且つ優れた耐薬品性を有するグレードが得られている。この樹脂を使用した人造大理石用途では、高性能で且つ高意匠性のバスタブ、キッチンカウンター、洗面ボール等の成形が行われている。

また、優れた耐薬品性と耐熱性の利点を応用して、化学工場、メッキ工場などで使用される塗り床材として使用されてきている。更に、土木分野では冬場の硬化良好

表 3 ビニルエステル樹脂の硬化物特性例

項 目	ビスフェノール系	ノボラック系	臭素化ビスフェノール系
比 重	1.1～1.3	1.1～1.3	1.2～1.5
収 縮 %	6～9	6～9	6～8
バーコル硬度 (934-1)	40～55	45～55	45～55
引張り強度 MPa	70～90	60～80	40～80
伸び率 %	3～8	2～4	1～4
曲げ強さ MPa	120～150	120～140	90～120
曲げ弾性率 GPa	2.5～3.5	3.0～4.0	3.0～4.0
圧縮強さ MPa	100～150	120～150	120～180
熱変形温度 °C	100～140	130～170	100～150
表面抵抗 Ω	10 ¹⁵ <	10 ¹⁵ <	10 ¹⁵ <
誘電率	2～4	2～4	2～4
耐電圧 kV/mm	14～18	15～17	14～17

表 4 常温硬化型樹脂の作業性・耐薬品性の比較

樹脂の種類		VE			UP		エポキシ (アミン硬化)
		ビス系	ノボラック系	臭素化ビス系	オルソ系	イソ系	
作業性	粘度	◎	◎	◎	◎	◎	△
	硬化性	◎	◎	○～◎	◎	◎	△
耐薬品性	無機酸	◎	◎	◎	△	○	△～○
	有機酸	◎	◎	◎	△	×	○
	酸化性物質	◎	◎	◎	×	○	×
	アルカリ	◎	○	◎	×	×～△	◎
	有機溶剤	○～◎	◎	○～◎	×	○	△

VE：ビニルエステル樹脂，UP：不飽和ポリエステル樹脂，オルソ系：オルソフタル酸系，イソ系：イソフタル酸系，ビス系：ビスフェノール A 系。

表 5 ビニルエステル樹脂の用途例

用途分野	用 途 例
耐食用途	<ul style="list-style-type: none"> FRP タンク パイプ FRP ライニング フレークライニング
高強度関連	<ul style="list-style-type: none"> プレジャーボート ヘルメット (スポーツ用) 風力ブレード FRP 筋
住宅関連	<ul style="list-style-type: none"> 人造大理石調バスタブ キッチンカウンター 洗面ボール
接着剤	<ul style="list-style-type: none"> 金属，FRP，コンクリート，プラスチック各種プライマー
電気・電子材料	<ul style="list-style-type: none"> ソルダーレジスト カラーフィルター着色レジスト
塗 料	<ul style="list-style-type: none"> 紙，木工，プラスチック各種コーティング材

であるという特長を利用して，橋脚等の耐震補強用途にも使用されてきている。

ライニング用途では，光硬化性ビニルエステル樹脂を使用したライニング工法（下水管更生，トンネルの剝落防止）が挙げられ，下水の既設の本管や取付管内部に更生材を空気圧で押し付けたまま光照射することにより，更生管を成形させる工法が行われている。また，トンネルのコンクリートの剝落防止の用途ではプリプレグシートを併用した光硬化性の工法の開発が進み，その材料が利用されてきている。

更に，建築基準法，住宅の品質確保の促進に関する法律の改正（VOC によるシックハウス症候群の社会問題への対策）や，PRTR 法の施行に伴って，液状樹脂や成形品・建築材料からの臭気や VOC 放散量の削減が求められてきた。この対策を目的としたビニルエステル樹脂とその硬化技術の開発がされている。その例として，スチレンの代替モノマー {（メタ）クリル系モノマー} を利用した低スチレン化，ノンスチレン化により，液状樹脂か

らのスチレンの放散量を抑制することと、更に硬化剤を含めた改良で、硬化物に残るスチレンを削減して、硬化物からの VOC（スチレン）の放散抑制を進めている。

7.2. 高強度用途

炭素繊維やアラミド繊維等を使用した高強度が必要とされる FRP 部材の用途についても検討が進み、CFRP の場合では、炭素繊維側からのビニルエステルにより適した表面処理に改善され、樹脂側からはエポキシ基とメタクロイル基を有する速硬化で炭素繊維との馴染のよいビニルエステル樹脂が開発されている。

7.3 紫外線硬化用途

電子材料用途では、プリント基板用のアルカリ現像型

のソルダーレジスト用ビニルエステル樹脂が利用されている。電子機器の小型化、軽量化、高性能化に伴い、また半導体パッケージの小型化、多ピン化の実用化に伴って、樹脂にも高性能化（優れた現像性と、且つ硬化塗膜の優れた可撓性、耐熱性、半田耐熱性、密着性、耐水性、耐屈曲性、耐薬品性等を有する）が求められてきており、それに対応したビニルエステル樹脂の開発が進められている。更に、フレキシブル基板、液晶カラーフィルター等の需要が増え、それらに使用するレジストインキのための樹脂骨格の検討も進められている。