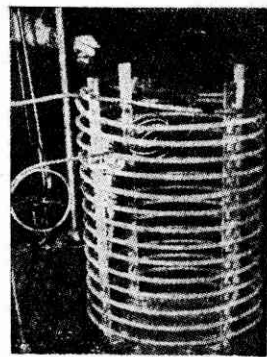


化學工業材料としての合成樹脂

—特に耐蝕性材料について—

山 本 寛



—プラスチック製耐蝕コイル—

合成樹脂工業の發達は近年ますます目覺ましいものがあり、私どもの身邊にいろいろの新しい製品が現われてきたことは周知の通りである。わが國では私どもの衣住の一部として、まだわずかにその利用がはじまつたにすぎないが、米國ではすでに衣料はいうにおよばず、建築材料、家具、雜貨などの構成材料として従來その主體をしめていた金屬、木材、ガラス等の分野に廣く進出している。しかしこのような大きな用途が開けたのもごく最近のことで、これからの 20 世紀の後半は、まさに合成樹脂の時代になろうとしているといつても誤りではない。化學的にみても現在市場に出ている合成樹脂の種類は、すでに數十種におよんでいるし、今後さらに優秀な製品がどんどん現われてくるものと思う。

このように合成樹脂の利用が廣まるにつれて、それを製造する化學と技術が目覺ましい進歩をしていくことは當然であるが、この點について述べるのは本文の目的ではないので、ここではあまり目立たない合成樹脂の利用法としての化學裝置材料、とくに耐蝕性材料としての利用について紹介しようと思う。

化學工業では周知のように、いろいろの化學藥品を使うが、中には非常に腐蝕性をもつているものもあり、それを取扱う裝置材料に困難を感ずることが多い。せつかく實驗室で立派な研究が完成をして、それがガラスの裝置で容易に行うことができるとしても、大きな工業裝置をガラスでつくるわけにはいかない。そこに化學工業上の大きなやみがあるし、また新しい化學工業の成否の鍵がある場合もしばしばある。

ここに化學工業材料の一つとして、將來を嚮望されて出てきたものに合成樹脂があるわけで、化學工業用材料として本格的に利用されるのは、これからのことであろう。ただ現在までのところ合成樹脂實用上の大きな缺點とされていることは、いくらかの機械的、物理化學的性質上の缺點はあるが、それを別として値段が高いことである。

この點が解決されれば、化學裝置材料としての利用は將來大いに發達するものと思われる。

合成樹脂についての研究および工業の現状からみるとこの問題は必ず將來解決されることと思われるし、實際に米國では、ある種の合成樹脂の價格は非常に低下し、金屬材料を用いた場合よりも、やすく製品が作られているのである。

合成樹脂を化學工業用材料として使用する場合に、次の 4 つの方法がある。そのおのおのについて簡単に説明しよう。

1 構造用材料として單獨で使用する場合

大きな化學工業裝置——反應容器、槽類その他——あるいは大きな機械部品を合成樹脂だけでつくることは、その力學的強度が金屬材料にくらべて劣ることから、無理があるので、その方面への利用は現在のところでは、普通には考えられないが、小さな機械部品、小口径の管、小型容器（低壓の耐壓容器もふくめて）等は、そのままで用いられている例はたくさんある。

とくに食糧品や藥品を扱う機械には、化學的耐蝕性が大きいことと、銹を生じない等の利點があることからその利用が増加している。例えば過酸化水素の包裝機械の一部にメタアクリル樹脂、およびサランを用いているものがあるし、ビン詰機械の一部に、ペークライトを用いて金屬よりもよい性能を示しているとの報告もある。また馬鈴薯あられの製造や包裝機械に、全部アクリル樹脂でつくられたものがあるということも雑誌に見えている。その他蓄電池のケース、ベアリング等にも、全部合成樹脂でつくられたものが製品化されている。

2 合成樹脂を液状として、これを目的物に塗付し保護被膜を形成させて使用する方

目的物の表面に耐蝕材料の保護被膜を形成させることも、裝置材料の腐蝕をふせぐ一つの重要な方法である。この方法は防蝕上の信頼性が低い點にやや缺點があるが、廣く一般に用いられている。金屬材料の表面に合成樹脂の保護被膜を形成させるには、まず合成樹脂を液状にする必要がある。それにはラッカー、コロイド(ゾル)またはエマルジョン状にして表面に塗付する方法と、液状低重合物、あるいは加熱熔融した樹脂を塗付する方法

とがあるが、いずれにしても被膜が表面によく密着することがもつとも大切なことである。したがってよい被膜、すなわち、きれいだビン・ホールができたりしないような被膜をつくるには、金属表面をあらかじめ特別に処理しておく必要がある。

普通金属表面を処理するには、最初に「sand-shot、または grit-blast による表面研磨が行われているが、形状によつてはうまく行かぬことがしばしばある。この外に金ブラシを用いる簡単な方法とか、酸漬等も行われている。

このようにしてきれいにした表面には、次にこれを不動態にしてその上に樹脂の塗膜をつくるのである。金属表面を不動態にするには、磷酸またはその鹽を用いる Bonderizing, Parkerizing, Granodizing 等の方法が用いられている。またクロム酸を用いる Gromodine 法はアルミニウム、亜鉛、鋼の表面処理に有効であり、銅、真鍮、鉛には硝酸処理が効果があるといわれている。これらの薬品は單獨に、または他の薬品を添加して用いられる。しかしこのような表面処理作業は、なかなかめんどろなものでいろいろな方法が考案されている。

その中の一つに Wash primer system というのがある。これはポリビニールブチラルをブタノールに溶してそれに磷酸とクロム酸亜鉛とを添加したもので、金ブラシで処理した表面に塗付すると、金属（鋼、アルミニウム、銅、不銹鋼）の表面に密着性のよい下地ができ、この上に適当な表面被膜を形成させたものは、あまり腐蝕性のはげしくない薬液に對しては、非常に有効である。

よい被膜をつくるには、塗付する液がよく金属表面をぬらさなければならぬ。そして樹脂中にある活性基が強固な膜を形成させるものと考えられている。一般に鹽素化ゴム、環化ゴム、スチレン・ブタジエン共重合体、あるいはカルボキシル基をふくむ重合体は鋼に對して附着性がよく、特別な primer を用いないでもよい被膜がつけられるが、天然ゴム、ネオプレン、鹽化ビニールは附着性がわるく、プライマーを用いる必要がある。この場合プライマーとしてよく用いられるものは、ブタジエン・アクリルニトリル共重合体、レゾルシンとホルマリンとの縮合物、イソシアネート、環化ゴム等である。

塗膜の耐蝕性はもちろん、被膜を形成する樹脂の種類によつて決定されるが、そのほかに被膜の形成の仕方も大いに影響する。また吸水性の大きな樹脂は、一般に耐蝕性が不十分であるといわれる。表面に樹脂液を塗付する方法は、普通のペンキの塗り方と同じでよいが、ハケぬりの方が spray 法よりビン・ホールが少なくてよいといわれる。特にコンクリートの表面に塗る場合には、必ずハケぬりを行う必要があるとのことである。また大きな装置の塗装を行う前には、必ず小さな試験片によつて

試験を行つた方が確實である。なおビン・ホールの試験法は塗付面上に紙をはり、これを黄血鹽溶液でぬらして行うことができる。

薬液蒸気とか液滴による腐蝕をふせぐには、ごく薄い被膜でも充分で、この方法でよく目的を達することができるが、腐蝕性の液と常に直接接するところでは、少なくとも 0.1 吋の厚みが必要といわれるし、この場合には後に述べる内張法の方がはるかに優れている。また温度が高くなると、樹脂が洗れたり、金属素材との熱膨脹係数のちがいがから、膜がふくれたり、切れたりしてはげることがあるから、使用できる温度にも限度がある。さらに磨耗のおそれがある場所では、被膜の上をタイルや煉瓦で覆つて保護してやる必要がある。

3 合成樹脂を内張りして使用する場合

合成樹脂は一般に機械的強度が劣るので、防蝕性材料としてのもつとも適切な使用法は、装置内に内張りする方法であると考えられる。したがってこの方面への利用は將來もつとも囑望されるものであらうと思われる。

内張りの方法には金属表面に接着させる方法と単に機械的にとりつける方法との二つがあり、そのいずれによつても差支えない。前者は前項にのべた保護被膜と本質的には差異はないが、この場合の樹脂の厚さは、少なくとも 1/8 吋以上を必要とする。接着技術は大體ゴムの場合を基礎にして發達したもので、保護被膜をつくる時と同様に sand または grit blast—プライマー—樹脂板のはりつけの順で作業を行う。ゴムは酸化劑、溶劑、熱によわい缺點があるが、合成樹脂製品には、これをしのぐものが出てきている。接着法の操作は機械的に内張りする方法にくらべて、技術的にむずかしいので今後さらに研究されなければならない。

4 その他の使用方法

耐蝕材料としての合成樹脂の重要な利用法の一つに、耐蝕セメントがある。これに用いられているものは、從來はほとんどフェノール樹脂であつた。そのつくり方はシリカまたは炭素（酸性物質を添加する）のような反応性をもたない物質と液状フェノール樹脂とを混合するもので、10~15 分間で塗りつけを終る。塗装面は 36~48 時間で固化するが、完全に使用するには數週間を要する。炭素の入つたものは弗化水素およびアルカリにもよく耐えるといわれるが、一般のフェノール樹脂セメントは酸にはよく耐え、180°C で 15 年以上も用いられるといわれるがアルカリにはよわい缺點がある。

最近になつてフェノール樹脂の代りに、次第にフルフリールアルコールの重合体が用いられてきている。このものにはフルフリールアルコール單獨、またはフルフリールアルコールとホルマリンとを縮合したものの 2 種類があり、アルカリにはあらゆる濃度で 160°C までは耐えるといわれ、耐蝕セメントの分野に大きく進出してきて

いる。しかし酸化性の酸によわい點は注意を要する。

その他の耐蝕セメントとしてはビスフェノールとエビクロルヒドリンでつくつたものも用いられ、このものは收縮性が少なく接着性もよい。

耐蝕セメントのほかに、わが國では多孔質な素材に液状の合成樹脂を浸透させてから溶劑をぬきさり、または加熱によつて重縮合をすすめて固化させたものがある。この場合の素材としては素焼、グラファイト等が用いられているが、この方法による製品は樹脂の軟化點の低い缺點を、多少とも補うことができる利點がある。

製品の機械的性質は素材のそれによつて決定されるので、一般には素材の性質から考えて衝撃、引張り、曲げにはよわいと思われるが、機械加工性はよいといわれる。ただ工程中に素材を真空にし、これを合成樹脂入りの容器中に浸す作業があり、さらにある場合には爐を用いて後処理する必要があるので、その設備の關係上、一般に大型の製品をつくり得ない缺點がある。

次に現在耐蝕性材料として用いられている、いろいろの合成樹脂について簡単に紹介する。

a. フェノール樹脂 フェノール樹脂は一般に耐酸性は大きいが、アルカリには膨潤して耐蝕性が不充分である、積層板にして用いる場合には、ガラス繊維または石棉を用いたものは弱酸、弱酸化劑によく耐え、レーヨン工業等には充分用いることができるが、強酸には使用できない。またアルカリ性で用いる場合には木綿の方がよい。

b. アクリル樹脂 耐熱メタアクリル樹脂板はそのまま小型容器、貯槽、バスケット等の製作に用いられ、貯槽の内張りにも用いられている。このものは、 110°C 以下では 50% 以内の濃度の酸およびアルカリによく耐える。また Fischer-Stern 超遠心分離器の部品に使われて 20,000 r.p.m. 或は液の重力加速度 26,000 g に耐えているといわれている。これは樹脂の回轉子が金屬製のその重さにくらべて 1/7 ですむためである。

c. ポリエチレン ポリエチレンでつくつた管、配管材料は高温の鹽素化溶劑、脂肪族、芳香族炭化水素には耐えないが、 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 以内では普通の溶劑には完全に浸されぬ。管のほかにもいろいろの容器、飛行機の蓄電池ケース等がつくられている。英國では遠心鑄造法によつて、いろいろの化學裝置部品がつくられており、また 2 立方メートルまでの貯槽の内張りも行われている。

ポリテトラ・フルオロエチレンは Teflon の商品名でひも状パッキングとして市販されている。これは 360°C 以下ではどんな溶劑、酸、アルカリにも耐え、また附着性がないのでパッキングのふれる可動部分の損耗が少ない。

最近市販されるようになった Kel-F は、ポリモノクロロトリフルオロエチレンの商品名で、これは弗素によ

く耐え、ガスケット等に用いられ、また管の内張りにも使われて發煙硝酸にも完全に耐えるといわれる。同一のものには Fluorothelene という商品名でも市販されて、原子力工業方面に用いる板、管、棒、實驗器具がつくられている。このものは高温の弗素と熔融アルカリ金屬以外には、濃アルカリ、酸、ハロゲン、ハロゲン化合物をふくむあらゆるものに耐え、また有機溶劑はこれを膨潤させることはあつても、反應することはないといわれる。したがつてまだこれの溶劑は發見されていない。これは傳熱性はわるく、絶縁性はよく、機械的には引張り強さが大きく、また衝撃にも強いといわれる。

クロロフルオロエチレンの板をつくるには、 $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ で水壓機でプレスしてつくるが、管は特別の裝置でつくられる。機械加工は普通の工作機械で行うことができる。この樹脂はとにかく化學工業材料としては、非常に優秀な性質をもち、大いに注目されるものである。ただ金屬表面につかないのが現在その缺點とされ、これに關する研究が行われている。この樹脂の液状低重合物は耐蝕性潤滑油として弗素、弗化水素を扱う真空ポンプ、壓縮機に用いられ、これよりいっくら重合度の進んだものは、耐蝕性グリースとして使われている。

d. フラン樹脂 この樹脂は常温では、すべての濃度のアルカリ、水醋酸、エステル類、アセトン等に耐え、保護被膜用に Durez 樹脂の商品名で市販されているものは、フルフリールアルコールの低重合物で、この被膜は酸およびアルカリによく耐える。觸媒として、少量の硫酸を加えて重合したものを鋼に用いる場合には防銹下地を要する。液の稀釋にはアセトンを用い、アルコールは耐蝕性を低下させる。

塗裝法は噴霧法はだめで、刷毛または浸漬法によつてピン・ホールをなくするために 2 回塗りを要する。被膜は丈夫で機械加工、砂みがき、研磨に耐えるが、曲げにはよわく、また 65°C 以上ではひびを生じる。耐蝕性は蠟を添加すると増加するといわれ、また最近では加熱仕上げを要さない液も販賣されている。この樹脂はまた耐蝕セメントとしても重要であることは、前述の通りで、電池設備、製酪、染料、食品、精油、兵器、酸處理槽、人絹、石鹼、製紙工業方面に廣く用いられ、またモルタルとしての需要も大きく、これは 170°C 以下ではクロム酸および硝酸をのぞくすべての酸、アルカリ、鹽、溶劑に耐えるといわれている。

e. ナイロン この樹脂は無機酸、フェノール類、蟻酸にはおかされるが、アルカリおよび炭化水素、鹽素化炭化水素をふくむ普通の溶劑にはよく耐え、また衝撃、摩擦につよい性質をもつているので、成型してカム、ベアリングその他の機械部品に用いられ、FM-10001 という商品は 200°C までも使用でき、 -60°C でももろくならないといわれる。この樹脂でつくつた機械部品は値段

もやすく、鋼または真鍮の1/6といわれ、摩擦に耐えること、摩擦係数の小さいこと、潤滑油のいらぬこと、耐用命数の永いこと等の利點から繊維工業に広く用いられている。

f. 珪素樹脂 このものは耐熱性がよいので、耐熱被膜をつくるのに適している。この被膜はまた風化、酸化、油、化学薬品、湿度にもよく耐えるので電気工業に多くの用途がある。また耐熱グリースにもつくられて、非常につよい性質を示し、 $-80^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ あるいはこれ以上 350°C に耐えるものもある。

珪素ゴムは -105°C でももろくならず、かつ 150°C で連続使用に耐えるものがあり、ガスケットとして優秀である。

g. スチレン樹脂 ポリスチレンは一般に光によわく耐熱性、強度も充分ではないが、最近では重合度を厳密に調整することによって、在來品より非常に優秀なものが出てきている。スチレン含有率の高いスチレン・ブタジエン共重合物は衝撃につよく、Plio-Tuffという商品はこの樹脂とゴムとの混合物であるが、これも衝撃につよく吸水性が少なくまた成型性、機械加工性もよいので、硬質ゴムの代りに繊維工業の糸巻、化学容器、管類、寫眞方面に用いられている。

またスチレン・イソプレン共重合體は、ゴムのような弾性をもつているといわれる。Plexene TAという重合體は蓄電池用硫酸、揮発油等に耐え、蓄電池のケースその他に使われている。またViscoliteという商品名のpipeは 80°C でも歪を生じないで加熱して容易に曲げることができ、衝撃につよく鋼管と同様な加工もできると報ぜられているが、低温で劣化する缺點がある。

h. ビニール樹脂 近年におけるビニール樹脂工業の發達は目覚ましく、その將來は注目されている。このものはゾル、ラテックス、板として市販され、あまり高温でなく、そして摩擦がなければ保護被膜として優秀である。ビニール樹脂を水に分散安定化したVinyl Geon Latex 31Xという商品は可塑性なしで常温に近い温度で乾燥するだけで、非常によい被膜をつくり重要視されている。鹽化ビニールと醋酸ビニールの共重合體は、保護被膜をつくるのに用いられ、プライマーの上に塗付し 150°C に加熱して仕上げる。この被膜は醋酸、ケトン、鹽素炭酸化水素および芳香族溶剤には耐えないが、酸化性酸には

どんな濃度でもおかされない。しかし醋酸ビニールを添加すると一般に鹽化ビニールだけの場合よりも性質は劣化する。

鹽化ビニールはこのほか鹽化ビニリデン、アクリロニトリルとの共重合體としても市販され、特に前者は注目されている。このほかブタジエン・アクリロニトリル共重合體との混合物もある。ビニール樹脂の板はまた内張りにも用いられ、Cox Plastic Co.では長さ10呎、徑2呎の内張りを電気溶接でつくつたと報ぜられている。

このほか化学工場用の手袋としても賞用され、ソーダ工場ではゴム手袋にくらべて7~8倍の耐用命数があるといわれ、また次亜鹽酸ソーダ、弗酸、アセチレン、アニリンにもよく耐え、ゴムにくらべて5~20倍もつといわれている。以上のほかポリビニールアルコールは、炭化水素その他の有機溶剤によく耐えるといわれる。

i. その他の樹脂 以上の樹脂のほかには、イソプレン重合體、尿素樹脂、メラミン樹脂等いろいろあるが、現在までのところでは耐蝕材料として注目されているものはない。しかし今後どんな新製品ができるかは豫測できない。最後に耐蝕材料としての合成樹脂について解説した文献には次のようなものがある。

文 献

- (1) Bartoc, W.F. and Frederick, D.S., *Plastics & Resin Ind.*, 2, 2, 26 (1943)
- (2) Carswell, T.S. and Haslanger, R.V., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 39, 755 (1943)
- (3) Fontana, M.G., *Chem. & Met. Eng.*, 53, 102, 109, (1946)
- (4) Gallay, W., *Eng. J. (Can.)*, 27, 72, 103, (1944)
- (5) Volodm, V.E., *Org. Chem. Ind. (U.S.S.R.)*, 5, 631 (1938)
- (5) Yarsley, V.E., *Soc. Engrs. (London) Trans.*, 95, 113 (1945)
- (7) Mattiello, J. J., *Proc. Am. Soc. Testing Materials*, 46, 493 (1946)
- (8) Yelton, E.P., *Chem. Eng. Progress.*, 44, 59 (1948)
- (9) Kline, G.M., *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2134 (1949)
- (10) Seymour, R.B., *Modern Plastics*, August 91 (1950)

工業大學教授
工學博士 中田 孝著

轉 位 齒 車

A 5版 240頁

定價 300圓 千 35圓

日立製作所冶金研究所長
工學博士 小柴定雄著

高 速 度 鋼

A 5版 250頁

定價 250圓 千 35圓

誠文堂新光社發行