化学工業における繊維強化プラスチック材の挙動*

R. F. Regester**

近年化学プラント用建材として強化プラスチックが非常な勢いで利用されつつある。これらの新建材は従来の耐食材料に比べて安価で、維持費が安く、しかもすぐれた耐薬品性を有している。高強度繊維で強化した耐薬品性プラスチックはアルミニウムと同程度の強度を有し、そのうえ耐食性合金よりもさらにすぐれた耐食性を有している。貯蔵タンク、反応容器、排煙装置、およびパイプラインのような大きな構造のものもプラスチック複合材料で作ることができる。

腐食性薬品を取り扱うための繊維強化プラスチック製の装置の利用について記述する前に、強化プラスチックは従来の金属と使用時にいろいろの差違があることを技術者は十分に理解すべきである。強化プラスチックは高温水溶液中で品質が劣化するであろうが、その劣化は重量減や外観の変化では測定しえない。しかし、一般的に1年以上の暴露後、ある水準まで劣化し、安定化するまで、機械的性質は徐々に低下する。ある種のポリエステルとエポキシは化学薬品に対してもっともすぐれた耐食性を示す¹⁾。種々のタイプの強化ポリエステル材の典型的な劣化曲線を図1に示す。

- 1: 多目的ポリエステル積層板
- 2: 低濃度イソフタル酸ポリエステル積層板
- 3: ビスフェノール A-epoxy 耐薬品ポリエステル積層板

図1 100°C 水中における 30% ガラス強化ポリエステルの典型的な劣化

* 訳者: 田辺弘往 (慶応義塾大学工学部)

** Senior Research Metallurgist, Engineering Materials Laboratory, Engineering Research Div., Engineering Dept. E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. 19898

(原文) Behavior of Fiber Reinforced Plastic Materials in Chemical Service. *Corrosion*, Vol. 25, No. 4, 157 ~167 (1969) Apr.

複合材料の強度は繊維と基材間の結合力に強く依存する²⁾。化学工業施設における機械的性質の維持は化学環境による腐食から繊維とプラスチック基材との間の結合を保護したり、密着性を増加させるある種のカップリング剤を用いることで改良できる^{3,4)}。しかし、複合材料中へ浸透する腐食性化学薬品の拡散速度およびその接合力に及ぼすそれらの劣化作用についてはほとんど知られていない。耐薬品性を改良するための多くの製造計画では表面付近の樹脂の含量および繊維の型の変化などが試みられてきた。これらの試みは腐食の性質についての知識をほとんど与えていない。このような情報なしで、すぐれた耐薬品性、および終局的にははじめの機械的性質を持続する繊維強化プラスチックの開発のための材料や製造技術の変更を決めることは困難である。

本報では稼働中の強化プラスチックの劣化に影響する因子について述べる。特に温度、圧力、溶液濃度、繊維含量、および暴露時間の関数として腐食種の浸透速度に主眼をおく。拡散速度を追跡する実験法についても述べる。

構造および試験法

ある種のパイプおよびタンク類は機械工作たとえば捲線で作るが、化学薬品を取り扱う強化プラスチック装置は一般には人手にたよる張合せ技術によっている。大部分の繊維強化プラスチック壁の横断面は図2に示したように耐薬品層と構造部を完全に接合した二層からできている⁵⁾。通常耐薬品層は軽量強化建材あるいは注入後は樹脂比率の高いものになった建材の複合体である。

図2 化学工業に用いられる典型的な強化プラスチック構造の壁断面

般に表面マットと呼んでいる最外層強化建材は約 90% の樹脂を含んでいる。耐薬品層は無作為に配向した短繊維を含む 70% 樹脂からなる。この耐薬品層の正確な構造は製造法および繊維と樹脂の性質によって変わる。

構造部は繊維の高荷重 (約 50%) を有する。この部分の構成は製造技術に基づいてかなり変化しうる。一般に麻袋のように固く織った繊維を巻きつけるか、あるいは繊維条巻きにあるように耐薬品層を連続的に巻きあげる。

耐薬品強化プラスチックの標準試験法は実験室的に再現した化学環境に目的とする材質のパネルを長時間浸漬して行なう⁶⁾。機械的性質は 1, 3, 6 および 12 ヶ月後にそのパネルから切り取った試験片で測定する。機械的試験データは暴露時間に対しプロットする。そして装置の希望耐用年数にその曲線を外そうする。この試験は出費に応じた有効な情報を提供している。測定した総合劣化は熱による劣化および水溶液中の水と化学薬品双方による腐食の個々の影響の総和と考えられる。印加応力の影響に関する定量的な情報がほとんど得られないので、単に有害な影響があることを示すにとどめる。標準的な劣化曲線は図 3 に示したような一群の曲線に分類できる。それぞれの影響の大きさ、すなわち、強度-時間曲線の形は材料および環境条件によって変わる。

図 3 高温水溶液中のガラス強化プラスチック積層板の劣化に及ぼす因子

実験方法

材 料

筆者らの研究に用いた材料は市販の $1\frac{1}{2}$ oz (単位 ft² 当りのガラス) ガラス繊維マット類の種々の組合せによって強化したビスフェノール-A フマレートポリエステル樹脂である。36×24×3/8 in の平滑な積層板を便宜的に人手による接合法で作った。耐薬品層の挙動が初期的に興味があれば、この層を ASTM Specification C-582-65 T に従って、図 2 のように工作する⁷⁾。

浸透試験

(1) 水浸透試験

図 4 に示したように再現した化学環境にプラスチック

図 4 ガラス強化プラスチック試料の暴露装置

積層板の片面が暴露するような装置を組み立てた。暴露面積は 170 cm² である。積層板を通過する水の量はその板の乾燥面側で追跡する。常圧ではガラス容器、1 気圧以上の加圧下ではステンレス容器を用いた。80°C (176°F) 以上の水は簡単に積層板中に浸透し、数日以内に、測定可能の水の量が一定速度で積層板を通過する。積層プラスチック板は水で飽和し、そして暴露面に浸透していく水の量は乾燥面から出てくる水の量と等しかった。

浸透試験を行なう実験方法は特定の研究を始める前に浸透機構がはっきりしていれば簡素化しうる。この点は諸種の厚さの人工的な積層プラスチック材で得られる実験結果を基準化するに重要なことである。強化マットの種類により厚さが違うのでプラスチック材の厚さを一定に保つことは困難である。

この研究で用いたアプローチは水分子がプラスチック材中へ浸透していく二つのおもな様式を説明することで良く理解できる。その様式の一つは重合体の母体および/あるいは繊維-樹脂界面を通る活性化した拡散プロセスである⁸⁾。第 2 の可能な様式はポアズイユの流体機構による繊維-樹脂界面の空間に沿うものである (灯心、ロ紙タイプの挙動)⁹⁾。

活性拡散機構とポアズイユの流体機構とを差別することは温度と圧力の関数としての透過速度を測定することで行なう。活性拡散速度は温度とともに指数関数的に増加し、その速度は水圧に無関係である。一方ポアズイユ流体は直接水圧に依存する。80°C (176°F) と 125°C (257°F) の間、20 気圧以下で水の透過試験を行なった結果、プラスチック材を通過する水の量はわずかな温度変化で大きく変化し、水圧にほとんど無関係であることがわかった。それゆえ、活性拡散機構によって積層プラスチック板を水分子が透過する。そして重合体材料を通過する液体と気体の拡散に関する浸透の法則が繊維強化プラスチック構造を通過する水の流れを報告するのに利

用できる。

透過速度はある暴露時間中に積層プラスチック材を浸透した量を測定することで、次の式で計算できる：

$$\text{透過速度} = \frac{\text{H}_2\text{O の重量 (mg)}}{\text{面積 (cm}^2\text{)} \times \text{時間 (hr)}} \quad (1)$$

同じタイプのプラスチック材の透過速度は同条件下では厚さと直線的な関係があることがわかった。これは(1)式の利用を実証したものである。透過速度が厚さの一次関数であるので、結果を次式に従って厚さ 1 cm 当りに標準化しうる。

$$\text{標準浸透速度} = \frac{\text{H}_2\text{O の重量 (mg)}}{\text{面積 (cm}^2\text{)} \times \text{時間 (hr)}} \times \frac{\text{厚さ (cm)}}{1 \text{ cm}} \quad (2)$$

(2)式を用いることで、積層プラスチック材を同じ厚さにすることなく、実験結果を比較することができる。

(2) アニオンの拡散

水の浸透試験を行なったと同じ装置で、硫酸、塩酸、および食塩水を用いて 80, 100, 125°C (176, 212, 257°F) で積層プラスチック材を試験した。これらのイオンは水分子に比較して非常にゆっくりした速度でプラスチック材中を透過することがわかった。プラスチック材が水の場合のように、定常状態には達しなかったが、その代り、100°C (212°F) で 6 ヶ月間暴露後でもイオンは 100 mil 耐食層を透過し得なかった。プラスチック材を透過し得なかったため、カチオンの浸透の大きさおよび深さを測定する方法を開発しなければならなかった。X線ケイ光分光光度計を用いて、ある一定の暴露後、プラスチック材の表面および表面下のイオン物質の濃度を測定した。この分析では、暴露面から 1×1 in の試料を切り取って用いた。表面下の測定は、その表面を目的のレベルまで研磨した。X線ケイ光分析は研磨面で行なった。非暴露面と同じイオン濃度を得るためには 5 mil 研磨する場合が多かった。イオン物質の濃度は既知濃度の試料のX線強度と比較して決定した。

(3) 水素イオン拡散

酸水溶液からプラスチック材中への H⁺ イオンの浸透を測定するために、水の浸透装置と同型の縦型装置を用いた。プラスチック材を暴露室と追跡室との間に水平でなく垂直に取り付けた。プラスチック材を通過する H⁺ イオンのために追跡室内の蒸留水の pH が変化するであろう。この装置で 100°C (212°F) の水と 5%; 25% H₂SO₄, および 15% HCl 水溶液を用いて実験を行なった。暴露 6 ヶ月後においても、蒸留水室中の pH に変化がなく、H⁺ イオンがプラスチック材の全体の厚さを透過しなかったことを示した。プラスチック材中の H⁺ イオン濃度が一般的な方法で測定不可能であるため、H⁺ イオンはそのアニオンと同じ速度で移動するであろう。

なぜなら、そのアニオンはプラスチック材中では電気的に中性であると仮定しうるからである。

結 果

製造および稼動による水の浸透

1) ポリエステル樹脂

多目的ポリエステル、イソフタル酸およびビスフェノール-A ポリエステルの水の透過性を 100°C (212°F) の蒸留水に 1 週間暴露して測定した。試験結果を図 5 に示す。耐薬品性積層プラスチック材として一般に利用されるビスフェノール-A ポリエステルがもっともすぐれた水の不透過性を示した。

2) ガラス強化材

単一マットをはり合わせた多重層プラスチック材中に一般に用いられる種々のタイプのガラス強化マットを織

暴露条件：100°C 蒸留水、積層板厚さ：1 cm
強化材：細片積層マット

図 5 樹脂のタイプによる水の透過速度

ガラス強化材のタイプ

暴露条件：100°C 蒸留水、積層板：厚さ 1 cm

樹脂：ビスフェノール-A フマレートポリエステル

図 6 ガラスマットのタイプによるビスフェノール-A フマレートポリエステル樹脂の透過速度

り込んだ。水の透過速度を 100°C (212°K) の蒸留水に最長3ヵ月間暴露して測定を行なった。図6に示したように、ガラス含量が増加するに従って透過速度が減少することがわかる。

3) 暴露時間

長時間行なった暴露試験中、水の透過速度を1, 5および13週の間隔で測定した。図7に示したように、暴露時間の最終段階で透過速度がわずかに増加した。水分子が積層プラスチック材中を透過するとき、ガラス繊維と反応するので、暴露初期のわずかに遅い透過速度は水分子がプラスチック材中に抑留された結果であろう。反応する水分子の量は暴露時間が長くなると、ガラス繊維の活性点の量が減るために減少するであろう。

4) 温度

蒸留水での水の透過速度を80, 100, および 125°C (176 , 211 , および 257°F) で測定した。結果を図8に示した。温度を 100°C から 125°C に上昇すると、透過

暴露条件: 100°C 蒸留水

積層板樹脂: ビスフェノール-A フマレートポリエステル
厚さ: 1 cm

図7 暴露時間による水の透過速度

暴露条件: 蒸留水, 積層板: 樹脂: ビスフェノール-A フマレートポリエステル
厚さ: 1 cm

図8 暴露温度による水の透過速度

暴露条件: 蒸留水, 積層板: 樹脂: ビスフェノール-A
フマレートポリエステル, 厚さ: 1 cm

図9 水の透過と劣化との関連性

速度は本質的に増大する。透過速度の加速はこれに匹敵する機械的性質の劣化速度の増大を伴う。事実、図9に示したように、機械的性質の劣化は透過水量に比例し、暴露時間に無関係である。温度の増加による機械的性質のわずかな減少はたぶん高温における、より大きい熱作用による劣化のためであろう。この知見は前報¹⁰⁾で論じた 125°C (257°F) の促進試験に基づいたものである。

5) 水圧

100°C (212°F) の蒸留水を用いて、20気圧まで加圧すると、わずかに透過速度の増加が観察できた。その影響が実験誤差と同程度の大きさのため結論を導き出し得ない。

6) 酸添加剤

溶液中の酸の濃度が増すにつれて、最初の1ヵ月以上水の透過速度は減少する(図10)。その速度は溶液中の水の濃度におおよそ比例していると思われる。暴露を続けると、すべての試験した硫酸濃度ではその速度が徐々

暴露条件: 100°C , 硫酸

積層板

厚さ: 1 cm

樹脂: ビスフェノール-A フマレート

図10 種々の濃度の硫酸中の水の透過速度

図 11 25% H_2SO_4 中からガラス強化ビスフェノール-A フマレートポリエステル積層板中への S の浸透

図 12 15% HCl 溶液からガラス強化ビスフェノール-A フマレートポリエステル積層板中への Cl の浸透

に低下した。これは酸の攻撃が拡散に対しバリアーを形成することを示唆している。たとえば、水の透過速度が 125°C (257°F) の 50% H_2SO_4 溶液で 2 ヶ月間の暴露で 1/2 に減少した。この試験において、プラスチック材中へ酸が実際に浸透している。このことは後で討論する。

15% HCl 水溶液での水の透過速度は蒸留水の場合と同じであり、また 3 ヶ月以上でも変化しなかった。

製造および稼動の変動によるアニオンの透過

1) 暴露時間

プラスチック材中へのアニオンの透過は水分子の透過に比べて非常に遅く、またその速度は経時的に減少した。 100°C (212°F) の 25% H_2SO_4 および 15% HCl 溶液での 6 ヶ月間の暴露試験に対する典型的な結果を図 11、および図 12 に示した。最大の透過は最初の 2 ヶ月間に起こり、その透過速度は急激に低下し、全耐薬品層を透過する時間は数年と推定することができる。

2) ガラス強化

表面マットの有無のプラスチック材を 100°C (212°F) の 5%、25%、および 50% の H_2SO_4 溶液中に暴露した。これらの試験の結果、樹脂の多い表面マットは

図 13 25% H_2SO_4 溶液から表面マットの有無のガラス強化ビスフェノール-A フマレートポリエステル積層板中への S の浸透

図 14 15% HCl 溶液中から表面マットの有無のガラス強化ビスフェノール-A フマレートポリエステル積層板中への Cl の浸透

SO_4^{2-} イオンの透過に対しすぐれたバリアーとなり、表面マットの無い場合より浸透の深さが浅く、浸透濃度が薄いことがわかった。 100°C の 25% H_2SO_4 溶液に暴露した表面マットの有無のプラスチック材についての典型的な比較を図 13 に示した。

図 14 に示したように樹脂成分の多い表面マットは 100°C (212°F) の 15% HCl 溶液からの Cl^- イオンの透過に対して同様なバリアーとならなかった。 Cl^- イオンの浸透濃度および深さはプラスチック表面の樹脂の量に無関係であった。

3) 酸濃度

100°C (212°F) の 5%、25%、および 50% H_2SO_4 溶液で 4 ヶ月間試験を行なった。図 15 に示したように、酸溶液中の SO_4^{2-} イオン濃度が増加するにつれてプラスチック内の SO_4^{2-} イオン濃度が増加することがわかる。透過深度の増大は 25% と 50% との間より 5% と 25% との間のほうが大きいけれども、その透過深度は溶液中のイオン濃度が高くなると深くなる。表面マットの有無でも同様な効果が観察できた。ただし表面層が表面マットをかねる場合はその効果はあまりなかった。

図 15 種々の濃度の硫酸溶液からガラス強化ビスフェノール-A フマレートポリエステル積層板中への S の浸透

図 16 100°C と 125°C の 50% H_2SO_4 溶液からガラス強化ビスフェノール-A フマレート積層板中への S の浸透

4) 温度

プラスチック材を 100°C (212°F) と 125°C (257°F) の 25% および 50% H_2SO_4 溶液中で透過速度を測定することにより温度の影響を調べた。25% H_2SO_4 溶液は沸とうを抑えるためわずかに加圧した。試験の結果、125°C (257°F) へ温度の上昇は透過深度が本質的に増大することがわかる (図 16)。同様にプラスチック中の SO_4^{2-} イオンの濃度も温度が上昇すると増加した。これらの結果から、温度の上昇により水の透過の場合と同様、化学環境による腐食速度も増加しうること示している。この点は暴露温度の上昇による促進試験の改良に重要なことである。

5) カチオンの型

アニオンの挙動がカチオンの型に無関係であるかどうかを決定するために、15% HCl 溶液中の Cl^- イオン濃度と等しい Cl^- イオンを含む NaCl 溶液を用いて実験を行なった。100°C (212°F) で 2 ヶ月後に透過挙動の比較を行なった。図 17 で明らかなようにカチオンがアニオンの挙動に影響しうることがわかる。 Na^+ イオンは容

図 17 14.6% の Cl^- を含む水溶液からガラス強化ビスフェノール-A フマレート積層板中への Cl^- の浸透

易に分極し、有効イオン直径が増加する。それゆえ拡散速度が減少する。プラスチック材中では電氣的な中性を保持しなければならないので、もっとも動きの遅いイオンが双方のイオンの拡散速度を決定するであろう。

電気抵抗による浸透の追跡

プラスチック材中へのイオン物質の侵入はプラスチックの電気抵抗を減ずる。したがって、電気抵抗の測定によりこの侵入をそのままの状態を追跡しう。図 4 に示したごとく、平滑銀はく電極 (直径 1/2 in) をプラスチックの表面から種々の距離に埋め込み、100°C の塩酸および硫酸中に暴露して電極と溶液間の試片の電気抵抗を測定する。電極と溶液間に 40 V の電圧をかけた。そのときの電流をマイクロミリボルトメータで測定した。電気抵抗を時間に対しプロットした。図 18 に示したように、15% HCl 溶液を用いた結果を X 線ケイ光分析の結果と対比した。X 線ケイ光分析と電気抵抗測定結果からの透過曲線の形が良く一致している。100°C (212°F) の蒸留水での試験では、6 ヶ月暴露後においても電気抵抗に変化がなかった。したがって、酸性溶液によって生

図 18 15% HCl 水溶液からガラス強化ビスフェノール-A フマレート積層板中への Cl^- イオンの浸透による電気抵抗の変化

- th SPI Conference (1962)
- 5) O. H. Fenner : Proceedings of the 23rd SPI Conference, Section 8-B (1968)
 - 6) ASTM Standard No. C 581 Tentative Method of Testing for "Chemical Resistance of Thermosetting Resins Used in Glass Fiber Reinforced Structures", Am. Soc. for Testing and Materials, 1916 Race Street, Philadelphia, Pa. (1965)
 - 7) ASTM Specification C 582-65 T, "Reinforced Plastic Laminates for Self-Supporting Structures for Use in

- a Chemical Environment", Am. Soc. for Testing and Materials, 1916, Race Street, Philadelphia, Pa. (1965)
- 8) L. B. Ticknor : *J. Phys. Chem.*, **62**, 1483 (1958)
- 9) M. L. White : *J. Phys. Chem.*, **64**, 1563 (1960)
- 10) R. F. Regester : Proceedings of the 22nd SPI Conference, Section 16-D (1967)
- 11) D. Fox, M. Lakes & A. Weissberger : Physics & Chemistry of the Organic Solid State, Vol. II, Chapter 6 (Rogers, C. E.) New York, Intersciences (1965)

(33 頁より続く)

高温の酸用の腐食抑制剤 L. A. McDougall
 腐食調制用高性能酸素計の利用 F. E. Blount & E. S. Snively
 スイートおよびサワーライン中の脱酸素剤と溶解酸素との反応速度 E. S. Snively & F. E. Blount
 高電圧直流に関する迷走電流研究に要する技術と装置 A. W. Peabody
 機器技術による化学装置の腐食問題の解決 W. C. Baker & C. R. Bergen
 新装置の塗装における経済面の改良の必要性——経済上の関心 J. M. Fallon
 塗料会社の役割 A. K. Long
 塗装請負人の役割 C. E. Fox
 建設会社の役割 D. W. Christofferson
 使用者の役割 J. R. Allen
 機器による方法での腐食生成物の構造上の性格づけ D. A. Vaughan
 腐食生成物の元素分析 C. M. Davis
 腐食の原因を調べるための腐食した Al 表面の試験 H. P. Godard
 Co および Co 合金の腐食——生成物と機構 F. R. Morral
 水蒸気発生装置における鉄の腐食生成物と腐食の関係 M. C. Bloom & S. H. Smith, Jr.
 区切ったコンデンサチューブと分極測定を用いた海水冷却コンデンサにおける腐食速度の予測 J. J. Meany, Jr.
 鍛造および鍛造非鉄金属の海洋腐食——熱帯地方における 16 年間暴露の結果 C. R. Southwell & A. L. Alexander
 多相合金の耐食性 E. Taylor
 汚染された Delaware 河の水中における合金の性能 R. C. Mifflin & D. G. Bird
 304 型ステンレス鋼におけるすき間腐食の研究 M. H. Peterson, T. J. Lennox, Jr. & R. E. Groover

Cu 基合金：海洋構造物および装置用の理論的選択 D. H. Osborn & D. A. Subrabin
 海水を用いるキュブロニック熱交換器についての論議 D. A. Perry & J. M. Kelso
 脱塩環境における金属の挙動——第 2 報 C. F. Schrieber, O. Osborn L. Rice & F. H. Coley
 脱塩装置用の Al 合金の流動試験 E. D. Verink, Jr.
 脱塩プラント環境における Cu 合金についての最近の経験 A. Cohen & L. Rice
 擬似脱塩条件下の Cu, Ni および Ti の応力腐食および腐食挙動 R. N. Orava
 高温塩水環境における Ti および Ti-2 Ni の耐食性 N. G. Feige & T. J. Murphy
 脱塩プラント環境におけるステンレス鋼の性能評価 T. R. Harkins & H. H. Lawson
 伝熱条件下でのジルカロイの腐食と水素化 M. M. Rubright & D. W. Koch
 ホウ酸塩処理高圧水原子炉環境における NiCrFe 合金 600 の腐食挙動 D. V. Rooyen, H. R. Copson & W. E. Berry
 Dresden 原子力発電所における水の化学 A. B. Sisson
 Indian Point 原子力発電所における化学 W. Stein
 密封循環型 Yankee Rowe 原子炉プラントの作業経験 J. Connally
 Connecticut Yankee 原子力プラントにおける化学と廃棄物管理 R. H. Graves
 沸騰水型原子炉に関連した偶発的腐食問題 C. J. Hartman & C. E. Axtell
 San Onofre における水の化学 M. K. Sullivan
 原子炉の炭素鋼パイプの一過水汚染物除去 W. K. Kratzer
 原子炉のステンレス鋼蒸気発生機の汚染物除去 W. D. Bainard

(43 頁へ続く)