エポキシ樹脂に関する NACE T-6A 技術委員会報告*

Report on Epoxy Resins

R. McFarland**

Corrosion, Vol. 12, No. 4, 187t~190t (1956) April

定 義

エポキシ樹脂はエピクロロヒドリンとビスフェノールとの反応によって作られた縮合重合物の一種である。この反応は、反応性の水酸基とエポキシサイド基とを有する線状重合物を形成する。この重合物中の炭素-炭素結合以外の鎖員結合はエーテル結合のみである。この樹脂の高度の耐化学薬品性はこのエーテル結合によるものである。フェノール性水酸基はエーテル結合をしているから、エポキシ樹脂は一般に淡色で、また色の保持性も良好である。エポキシ樹脂は良好な連続塗膜を形成するから防食塗料としての用途に好適である。

各種性質の要約

エポキシ樹脂はその分子中の水酸基やエポキシサイド基によって、アミノ樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、植物油脂肪酸、多官能アミンのごとき材料と広範な反応が可能である。上に述べたような反応性の材料を硬化剤として用いることにより、種々の程度の耐化学薬品性と防食性とを与えるような塗料が得られる。これらの塗料は架橋され、すなわち熱硬化性であるので、熱可塑性の塗料が使用できないような温度での各種の応用がゆるされる。エポキシ樹脂はその分子中に炭素-炭素結合、またはエーテル結合をもっているので、この種樹脂はアルカリの作用に対してきわめて安定であり、多くの酸に対して適度の抵抗性をもっている。その抵抗性の度合は使用した硬化剤の種類と量によって決定される。焼付型と自然乾燥型のエポキシ樹脂塗料の塗装を区別するために、これらの概念を記すと次のごとくである。

(1) 焼付型塗装：エポキシ樹脂はフェノール樹脂またはアミノ樹脂で硬化、すなわち架橋し、アルカリ類、溶剤類、多くの酸、一般の化学薬品蒸気等に対する最高の抵抗性をもった塗膜を生ずる。

(2) 2種の自然乾燥型：(a) エポキシ樹脂が脂肪酸と反応し、エステルとなっている系 (b) エポキシ樹脂の溶液に多官能なアミンを加えて硬化される系

エステル (a) はそのエステル結合のために、溶剤や化学薬品に対する抵抗性に限度がある。腐食に対する抵抗

性は良好であることが知られている。長油性のエステルの場合は、厳密に清浄ではないような表面に用いることができる。短油性エステルは焼付塗装に際してはアミノ樹脂を用いて硬化することによって、耐化学薬品性、接着性、可撓性、耐衝撃性等が改善される。

自然乾燥塗装の第二の型の場合には、基礎となるエポキシ樹脂を適当なる溶剤に溶かし、使用に際してジエチレントリアミンのごときアミンを混ぜる。従ってこの塗料の初期の乾燥段階は溶剤の蒸発で時間の経過とともに硬くかつ耐化学薬品性の塗膜となる。しかし数日間の乾燥では耐化学薬品性を十分に発揮させることはできない。この塗膜は化学薬品の蒸気や、アルカリ、酸、塩類溶液等に対する抵抗性が良好である。この塗料は重合によって完全に硬化するからアミン触媒は別の容器につめ使用に際して塗料に混ぜねばならないしまた一旦混ぜてしまうと、その混合物の使用時間は限定されてしまう。

使用形式

広範囲の物理的性質をもったエポキシ樹脂が用いられ、その融点は8°C以下から155°C程度までの間を変化する。耐食塗料に用いられる最も一般的な樹脂は40°C~155°Cの融点範囲をもったものである。

エポキシ樹脂塗料は通常のいかなる塗装法によっても塗装することができ、この塗装法としては浸漬塗り、噴霧塗装、刷毛塗り、ローラー塗り、ヘラ塗り等がある。このような塗装法の多様多様性により適当な範囲の皮膜厚を得ることが可能となる。

酸、アルカリの雰囲気のごとき高度の腐食性媒質中に連続的に暴露される材料に対し最良の耐化学薬品性を与えるには、塗料を数回塗り重ねてその厚さが最低7 milになるようにすることが最良の実施法である。

配合の影響

エポキシ樹脂は cold-cut 溶剤***の溶液の形で、またエポキシ樹脂のエステルは溶剤にとかした状態で通常の方法によってほとんどすべてのありふれた顔料と配合することができる。エポキシ樹脂塗料はその塗膜の可撓性、接着性、および安定性を向上させるためには注意して配合することが要求される。

抵抗性

水および湿気：エポキシ樹脂の物理的並びに化学的性質はそれぞれ第1表と第2表に示した。エポキシ樹脂塗膜

* 訳者 秋山光雄 日本電信電話公社 電気通信研究所

** Hills-McCanna Co., Chicago, Illinois, Chairman

*** 訳者注 低沸点のものを cut した (推定)

の水および湿気に対する抵抗性はそれほど顕著なものではない。アミンを用いて硬化した塗膜においては、その吸水量は室温で24 hr 水中に浸漬した後で約0.66重量%

第1表 エポキシ樹脂の物理的性質

熱可塑性、熱硬化性の区別	熱硬化性
吸水量	0.66 重量 % (24 hr)
耐候性	良好 ただし白変は速やかなるも、塗膜はくずれない。
臭い	無臭
絶縁耐力 V/mil, 60cycle	400
湿気の透過性	2g/100in ² /24hr/10mil 厚/95°F/42mmHg 圧力差

第2表 エポキシ樹脂の化学的性質

腐食剤	エポキシ樹脂 —石炭酸樹脂 塗付塗膜	エポキシ樹脂 —アミン 硬化塗膜	エポキシ樹脂エ ステル塗膜 (浸 漬用には好まし くない)
酸類:			
硫酸 10%	R	R	LR
" 50%	LR	LR	NR
" 78%	NR	NR	NR
塩酸 10%	R	R	LR
" 20%	LR	LR	LR
" 35%	NR	NR	NR
硝酸 10%	LR	NR	NR
" 20%	NR	NR	NR
磷酸 10%	R	R	R
" 35%	LR	LR	NR
氷酢酸	NR	NR	NR
脂肪酸類	R	R	R
水:			
水道水	R	R	R
蒸留水	R	R	R
海水	R	R	R
アルカリ類:			
苛性ソーダ 20%	R	R	NR
" 70%	R	R	NR
アンモニア水 10%	R	LR	LR
酸化剤	NR	NR	NR
油脂類:			
動物性	R	R	R
動物性	R	R	R
植物性	R	R	R
ガス類:			
塩素ガス(湿)	LR	LR	LR
アンモニア	LR	LR	R
炭酸ガス	R	R	R
アルデヒド類	LR	LR	NR
アミン類	LR	LR	NR

溶剤類:			
エチルアルコール、 それ以上の高級ア ルコール	R	R	LR
脂肪族炭化水素類	R	R	R
芳香族炭化水素類	R	R	LR
ケトン類	LR	LR	NR
エーテル類	LR	LR	NR
エステル類	LR	LR	NR
塩素化炭化水素類	LR	LR	NR
四塩化炭素	R	R	LR
ジエチルエーテル	R	R	NR
塩類:			
食塩	R	R	R
磷酸ソーダ	R	R	R
硫酸銅	R	R	R
塩化第二鉄	R	R	R
界面活性剤 (ionic および non-ionic)	R	R	R
雑:			
過酸化水素 30%	NR	NR	NR
次亜塩素酸ソーダ	NR	NR	NR
クロム酸	NR	NR	NR
亜塩素酸	NR	NR	NR

R—推奨できる, NR—推奨できない, LR—制限付で推奨できる

である。さらに長時間浸漬したときは 0.66 重量%以上に顕著に増加することはない。この塗膜の厚さ 10mil における湿気の透過量は 100 in² の面積で 42 mmHg の圧力差の下で、95°F、24 hr について約 2g である。この値はペイント塗膜としては低い値であるけれども、大部分の耐化学薬品性塗料のそれに比較しては高い値である。エポキシ樹脂をアミンで硬化させた塗膜は実用的な点で評価されてきた。エポキシ樹脂エステル塗料およびエポキシ樹脂をアミンで硬化させた塗料のいずれについても、適切に配合を行うときには、すぐれた耐食性を有することがわかった。

無機酸: エポキシ樹脂塗膜は多くの非酸化性の酸に対し良好な抵抗性を有することがわかっているが、酸の濃度と温度とは一定の条件があるので、ある事情の下では、提示された使用条件の下での試行がなされねばならない。一般に塗膜が連続的に暴露されるときはその塗膜の厚さは 7mil かまたはそれ以上が好ましい。装置や建造物の外部がこぼれまたは酸性の雰囲気さらされる場合には、エポキシ樹脂塗膜は良好なる耐久性を示す。ほとんどすべての焼付型およびアミンで硬化されたエポキシ樹脂塗膜は室温において非酸化性の硝酸や多くの有機酸に対してよく耐える。これらの塗膜は 60% 以上の硫酸や 10% 硝酸にはいずれも耐えられない。

酸化条件: エポキシ樹脂は一般に、濃硫酸、硝酸、ク

ロム酸、過酸化水素や次亜塩素酸ソーダ溶液のごとき激しい酸化条件に対しては用いることをすすめられない。

有機酸：蟻酸や酢酸のごとき有機酸は例外的に浸透性があるのでエポキシ樹脂を適用されるに先立って、これらの酸を含有した溶液中で試験がなされねばならない。脂肪酸のごとき高分子量の有機酸については、このような問題は少ない。一般に三つの型のエポキシ樹脂塗膜はすべて高温の場合を除いては脂肪酸との接触に耐える。

アルカリ：一般に焼付およびアミンで硬化した塗膜はアルカリに対してすぐれた抵抗性を有している。このことは 200°F までの温度範囲において濃厚な苛性ソーダ溶液中に連続長時間にわたり浸漬した場合においてさえもいえることである。またアルカリ塩に対してもすぐれた抵抗性がある。この塗料の組成は、その各成分がすべてアルカリに耐えねばならないから重要である。エポキシ樹脂エステルは苛性アルカリに暴露されることに対しては好ましくないものである。

塩類溶液：エポキシ樹脂塗膜は大部分の塩類の溶液に対し良好な抵抗性を示し、180°F までの温度で使用可能である。

溶剤：エポキシ樹脂の焼付塗膜はアルコール類、芳香族系溶剤、脂肪族系溶剤、およびいわゆる“活性”な溶剤等に対して無限の抵抗性を有している。メチルエチルケトンやアセトンのごとき低沸点のケトンには、この塗膜を浸漬すると軟化させる。しかしこの塗膜を室内に放置したときの塗膜の回復は15 min で完全である。

アミンで硬化させた自然乾燥型のエポキシ樹脂は脂肪族系溶剤、アルコール類および芳香族系の溶剤に対しきわめて良好な抵抗性を有している。ケトンに対するその塗膜の抵抗性は良好であるが、より“活性”な溶剤に対しては長時間の暴露は好ましくない。この塗膜は活性な溶剤の少量の付着には耐えるであろう。エポキシ樹脂エステル塗膜の抵抗性は、そのエステルを製造する際に用いた脂肪酸に依存する。

油：一般にエポキシ樹脂塗膜は鉱物、動物、植物の区別なく普通の油類のすべてに耐える。ガソリン、ディーゼル油、潤滑油、または他の脂肪族の炭化水素によってこの塗膜は影響をうけない。

使用温度の限界：現在までのところ、エポキシ樹脂塗膜の使用温度の限界に関するデータは不完全である。経験の示すところによると250°F の範囲内での温度における大気腐食に対する抵抗性に関しては安全である。

大部分の腐食性の化学薬品に連続的に暴露されるような場合に対しては、150°F が一つの安全な温度となる。温度は一つの要因であるから、使用条件の下での試験を行わねばならない。

毒性：この毒性は製造業者による配合組成に関係して

いるものであるが、適当に硬化されたエポキシ樹脂塗膜は無毒であり、食料品とともに用いても支障ない。

付着性と耐摩性：十分に硬化されたエポキシ樹脂塗膜は一般に、摩擦や摩滅 (scuffing) に対しすぐれた抵抗性を有している。この理由から床用塗料として多くの場所に用いられている。適当に調製された金属表面におけるエポキシ樹脂塗膜の付着性は良好であり、コンクリート面に対してはその付着性はすぐれている。

硬度：エポキシ樹脂塗膜の硬度は、用いた硬化剤の種類と量とにより決定される。焼付塗膜はその硬度が 9H であるに対して、アミンで硬化させた自然乾燥塗膜は 4 H のペンシル硬度でかつスオード硬度は 33 である。

耐候性と劣化性：エポキシ樹脂塗膜は一般に耐候性について、可撓性、耐衝撃性、色等の良好な保持性を有している。直接耐候試験においては、鋼と木材上の塗膜はいずれも亀裂 (cracking) やひび (checking) 等の発生に対する抵抗性のあることが見出されており、激しい耐候性試験の条件の下では激しく白堊化する傾向がある。この問題はエポキシ樹脂塗膜については一般的な傾向ではあるが、屋外耐久性については適度な気候条件の下では憂慮すべきほどの制約はうけない。

電気的性質：エポキシ樹脂はその絶縁性が高いために印刷回路やエナメル線用塗料として用いられてきた。その絶縁耐力は 60 サイクルにおいて 400~500V/mil で絶縁抵抗は $10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上を有している。

応用：エポキシ樹脂塗料は溶剤にとけられた形で提供され、溶剤の蒸発のうちに、酸化と重合によって硬化したり、熱硬化性樹脂との反応やあるいはまた重合のみによって硬化する。液状のエポキシ樹脂は、特別な塗料とか注型、積層や接層において溶剤を含まない配合で用いると効果的である。

被覆力：この塗料の被覆力はベヒクルの組成、顔料配合条件とか顔料の含有量とかのごとき要因に依存する。その値は1回塗りにつき 50~500 ft²/gallon の間を変化するであろう。

表面の調製：腐食に対して最高の抵抗性を得るためとか、浸漬の目的のためにエポキシ樹脂塗料が用いられるときはいかなる場合でも、鋼の表面は十分にサンドブラストされねばならない。エポキシ樹脂が保守用塗装として用いられているとか使用条件が激しくならないような条件のときはサンドブラストする必要がない。清浄で乾燥した表面で、汚物、グリース、さび、スケール等のないということは根本的なことである。

下塗り：自然乾燥型のエポキシ樹脂エステルを配合した下塗り塗料は通常の防食顔料を配合する場合には有効なものである。これらの下塗り塗料は、浸漬される条件の下での使用には一般に不向きである。