ライニング用プラスチックとその特徴*

塚 本 増 能**

Plastics for Lining and their Properties

by

Masuyoshi TSUKAMOTO

(Honjyo Corrosion-Proof Engineering Co., Ltd., Osaka)

1 ま え が き

金属材料やコンクリートなどに関する各性質の研究や開発応用は古くから多数の報告が発表されており、利用面において調査を行なうにも割合に便利である。しかしながら、プラスチック材料の大部分は最近になって開発されたものが多く、まだ充分にその性質が解明されていないのに実用化が急がれてしまった感が深い。その一つに、プラスチックのライニングへの応用という問題がある。すなわち、理論よりも実用化がさきに進んでしまったので、常に試行錯誤を繰り返しながら経験を積み上げてきたのである。したがって、この稿で述べることも理論的な立場では取り上げられないので、ご不満の方もあらうかと思われるがお許しいただきたい。

プラスチックライニングを施工する目的は耐薬品以外にも多数あるが、おもなものを簡単に記すと、防錆、薬品の汚染防止、コンクリートの耐水、強度の増加、耐熱、耐寒、耐摩耗、粘着防止、電気的絶縁、破損部の再生修理、防塵、美観、ライフの延長、消耗用などである。

また、ライニング (Lining) と類似したことばにコーティング (Coating) があり、同意義に使用したり、区別して使用したりすることがあるが、厳密に区別するほどのこともないので、ここではそれらをひっくるめてライニングと称することにした。

2 プラスチックライニング施工法

プラスチックライニングに関する予備知識の意味で最初にその施工法の種類を記してみる。

2・1 継目のないライニング

- 溶液塗装法
- 無溶剤塗装法
- プラスチック溶剤塗装法
- ディスページョン法
- 樹脂モルタル塗装法

- 流し塗り法
 - 浸漬塗装法
 - 粉末スプレー法
 - 流動浸漬法
- { フロックコート法
粉末静電塗装法

2・2 継目のあるライニング

- フィルム、シート、板張り (接着、固定)
- タイル、れんが、ブロック張り
- パイプそう入

3 ライニングに必要な性質

3・1 接着力

ライニングされたプラスチックは成型品と違って、必ず性質の異なる他の物体に接している訳であるから、できる限り容易にはがれたりしないものでなければならない。

一般に、熱可塑性のプラスチックよりも、エポキシ樹脂やウレタン樹脂のような熱硬化性プラスチックのほうが、金属やコンクリートなどの素地に接着しやすい。

プラスチックライニングの接着力の大小を知るのには、接着剤と同様な測定法では必ずしも適当ではない。すなわち引張せん断力や抗張力、はく離強度などを測定しようとしても、それがライニング皮膜として再現性のある接着力の値にはならない。実際にライニングの接着力が良好であるかどうかは次に述べる可撓性や耐衝撃性、耐熱衝撃性などにかかっていることが多い。

3・2 可撓性

プラスチックライニングにとってたいせつなことは、可能ならば軟質ゴムのように曲げや延びによく耐えるような材料を使用することである。成型品の場合はかたくて強度のあるものが選ばれてきたのであるが、ライニング用のプラスチックの場合、強度の問題はあまり気にしなくてもよく、ライニングされる母材がしっかりしていれば、むしろプラスチックのほうは曲げやすく弾性のあるもののほうがよい。実際の缶体では内容液の液面の上下、圧力の変化、温度変化、運搬すえ付けおよび配管などの応力がかかることが多いので、

* 原稿受理 昭和43年4月10日

** 本荘耐酸化学機械(株) 大阪市福島区吉野町3丁目

自由な環境でライニングされた被膜にとっては、局部的に相当なひずみがかかっていることになる。

したがって、熱可塑性のプラスチック（大部分は結晶性を有している）は融点以上に焼付けをしてから、ただちに quenching（急冷操作）を行なって結晶化度を下げ、ライニング被膜に柔軟性とじん性を与えることが行なわれている。

熱硬化性プラスチックをライニングする場合は、このようなことができないので、なるべく膜厚さを薄くするか、または可撓性のあるような配合を行なって被膜のクラックを防ぐように考慮されている。たとえば、エポキシ樹脂のライニングの場合に可撓性を与えるために有機多硫化物（Thiokol LP-3 など）や DBP（ジブチルフタレート）などを添加することが多い。

表Ⅰに JWWA 法³⁾により測定したエポキシ樹脂の曲げ試験の例を示す。これは長さ 300 mm、幅 100 mm、厚さ 1.6 mm の鉄板の片側にライニングしたものを、支点間 240 mm の 3 mmφ の丸棒の上に置き、中央部より径 13 mm の丸棒を 25 mm/min の速度で押したときに初めてクラックを生じたときのたわみの値である。クラックの発生は 8 kV の電圧をかけておき、スパークが飛んだときに知ることができる。

表Ⅰ エポキシ樹脂ライニングのたわみ値一例

試験片種類	クラック発生時のたわみ値 (mm)			
	1	2	3	4
液状樹脂 (常温硬化)	17	22	25	19
液状樹脂 (加温硬化, 80°C, 30 min)	15	18	17	18
固型粉末樹脂 (焼付け硬化, 180°C 1 hr)	11	15	13	16
同上	13	16	14	16

(室温 9 ~ 10°C, 試験片品温 6 ~ 6.5°C, ライニング厚さは 0.5 mm)

3.3 耐衝撃性

ライニングされた缶体は、外から見ただけでは一般の缶体となんら変わることがないので、うっかりすると、どのような取り扱いを受けるかもしれない。したがって、ライニング用のプラスチックとしては、できるだけ耐衝撃性のすぐれたものを採用することが好ましい。

普通この耐衝撃性の優劣を判断するには、落下球テストやハンマ打撃テストによるはく離やクラック発生の程度、状態などを調べるが多い。

一般に落下球テストでは、試験片に 36mm ~ 44mmφ の鋼球を 2m の高さから落しても、はく離やクラックを生じないことが望まれる。

また、熱可塑性プラスチックの中では比較的耐衝撃性の悪いのが塩素化ポリエーテル樹脂である（その値は後記）が、耐衝撃性の良好なポリエチレンや熱硬

化性プラスチックの中でもある種のエポキシ樹脂は測定機では破壊せず数値が読みとれないほどである。

3.4 熱的性質

プラスチックライニングの接着のよさを知る上で、もう一つたいせつなものに熱的性質があり、耐熱衝撃性がよくなければならない。そのプラスチックの耐熱性に応じて加熱および冷却を繰り返したときにもはく離やクラックが生じないものほどすぐれていることはいうまでもない。熱衝撃に強いフッ素樹脂のライニングは何回これを繰り返してもさしつかえはなく、比較的熱衝撃の弱いと考えられる熱硬化性プラスチックでも、たとえば無機質充てん剤を配合したフェノール樹脂ライニングテストピースでは 200°C → 常温の繰返しに 10 回以上でも破損しない。

耐熱性は良好なほど、ライニングとしての利用範囲が大きくなると、たとえ常温付近で使用される場合でも、耐薬品性に余裕があるので安心して使用できることになる。また、目的によっては耐寒温度が必要となることがあり、ぜい化温度の低いプラスチックたとえばフッ素樹脂などが利用される。

熱交換器や反応缶にライニングするためには、耐熱性と同時に良好な熱伝導度が要求される。一般的にプラスチック材料そのものは、熱伝導度がそれほど良好ではないため、無機質の充てん剤を加えて大幅に改善することができる⁴⁾。充てん剤の種類と添加量によって原料プラスチックの数倍から 10 倍くらいになるが、実用的なライニングとしては表Ⅱに記載した程度のものが多い。

3.5 耐摩耗性

化学装置には単なる貯槽類だけではなく、かくはん機やポンプなどの運動を伴うもの、パイプラインのように流体速度のあるもの、粉体用ホッパーなど摩耗の大きいものなどがあり、ライニングされるプラスチックも耐摩耗性が要求される。

一般に熱硬化性のプラスチックのように、表面硬度の大きいライニングのほうが耐摩耗性が良好であるかのように考えられがちであるが、必ずしもそうではなく、熱可塑性プラスチックのほうがすぐれていることが多い。

各種プラスチックの摩耗度の比較を表Ⅲに示す。また同一のプラスチックであっても、適当な充てん剤を添加すると耐摩耗性ははるかに増大する（図 1^{*1)}）。

さらに高度の耐摩耗性がライニングに要求される場合は、たとえばエポキシ樹脂やポリエステル樹脂などにケイ砂、アルミナなどを樹脂量の数倍も添加して樹脂モルタルとなし、5 mm 程度の厚さに施工すれば効

*1 ダイキン工業、ポリフロンニュース No. 64 より。

表Ⅱ 各プラスチックライニングの性能

	標準厚さ (mm)	耐寒温度 (℃)	耐熱温度 (℃)	熱伝導率 (kcal/ m hr ℃)	線膨張係数 (10 ⁻⁵ /℃)	硬 度	引張強度 (kg/cm ²)	圧縮強度 (kg/cm ²)
塩化ビニル樹脂	2~3	0	60	0.13	8	S D 90	300~600	900~1 000
低密度ポリエチレン	1~1.5	-60	70	0.22	18~28	S D 45~48 C 71~81	100~120	100~350
塩素化ポリエーテル樹脂	0.5	-40	130	0.113	8	R R 100	400	350~600
ポリアミド樹脂 (11ナイロン)	0.5	-40	120	0.25~0.3	10~12	R α 60	500~600	900~1 000
二フッ化樹脂	0.5~1	-50	130	0.2~0.17	15.3	S D 80	490	700
三フッ化樹脂	0.35~0.4	-50	150	0.14	4.5~7	S A 34 R R 110	315~350	580
四フッ化樹脂	0.02~0.05	-80	250	0.21	10	S D 50~65	110~220	120
四・六フッ化樹脂	0.02~0.15	-60	200	0.21	6~10	S D 55 R R 25	210	100
フェノール樹脂	0.3~0.35	-30	180	0.3~0.7	5	S A 50	300	900
ポリエステル樹脂	0.5	-40	120	0.2~0.5	5~8	R M 100	150~220	1 000~1 500
エポキシ樹脂	0.5	-40	60~180	0.15~0.5	5~8	S A 48	100~350	900
フラン樹脂	0.5	-30	100~200	0.15~0.5	5	S A 64 R R 110	150	1 000

注 S：ショアー硬度，R：ロックスウェル硬度

表Ⅲ 各種プラスチック摩耗度比較表

種 類	摩 耗 量
チグラー法ポリエチレン	2
塩素化ポリエーテル (ペントン)	9
ナイロン-A (スイス カプロラクタム)	13
ナイロン-B (カプロラクタム)	15
ナイロン-C (6-6 ナイロン)	25
エポキシ樹脂 (60%クレイ, 3%ナイロン充てん)	45
フェノール樹脂 (木粉充てん)	57
ジアリルフタレート (オーロン充てん)	149
三フッ化樹脂	159
耐熱耐衝撃性ポリスチレン (1 hr)	642

摩耗量：7hr 後の体積減少量 CC×10⁻³

——SPE Journal No.2. 1958 より——

備考：上表は塩素化ポリエーテル樹脂 PENTON の資料よりの抄出。

二フッ化樹脂はナイロンと同程度と推定される。

図 1 荷重 0.57 kg/cm², 速度 2.3 m/sec, SUS 23 B 回転円板で試験

果は抜群である。

3・6 耐 薬 品 性

プラスチックライニングの性質の中で、最も判定の

困難なものが耐薬品性である。一般にプラスチックは耐薬品性が良好であり、化学装置の保護の目的でライニングされることが多いが、従来発表されているプラスチック材料自身の耐薬品性、実験室だけの浸漬テストの結果などは一応ある程度の参考にするにはさしつかえはないが、それをそのまま信じてライニングを行なうとたちまちクレームの対象となってしまう。

実際の化学装置においては、加熱された薬液のほうからライニング面に対して熱伝達がある場合と、プラスチックのライニングのほうから薬液に対し熱を伝える場合とでは耐薬品性に大きな差が生じ、温度差の大小によってもその程度が変化する。また、ライニングの膜厚さの大小、施工の方法による被膜内残留ひずみ、缶体製作加工時および使用時に与えられる応力などによって、ライニングの耐薬品性が同一ではない。

したがって、実際には装置としてある期間使用してみないとほんとうのことはわからないし、たとえわかったとしても、そのデーターが類似の環境の他の装置にそのまま適用できるとは限らない。長年の研究と実用経験の多い金属材料やゴムなどでさえも、いまだに問題を起こすことがあるのに、ましてや開発してから歴史の浅い、実績の少ないプラスチックのライニングに至っては、耐薬品性の良否を判断することは難中の難とも言えよう。

プラスチックライニングの耐薬品性能をなるべく短期間に実験室的に促進して試験をしようという考えは誰もが持っているが、それが実際の現場の装置としての環境を再現するものでないと意味がなくなる。

筆者は、できるだけ現場の装置環境に類似したテストピースの形状を発表したが、これは溶接部分、内外

*2 日本材料学会第31回腐食防食部門委員会（昭和43年1月25日）。

の湾曲面、曲面の大小、加熱または冷却部、加圧または減圧部などを包含するので、従来の丸棒や平板状のテストピースでは、とうてい再現できなかった現場の要因によるプラスチックライニングの損傷状態も再現しやすくなった。それは図2のようなものであり、蒸気加熱、水冷または加圧減圧などの繰返しにより、あたかもブルドン管のような運動を行なうので、このテストピースの表面にプラスチックのライニングを施工して、実験室内でまたは実際の現場の反応装置などの予備孔や配管内にそう入してテストするならば、ライニング面の変色（これは液相部と気相部および環境外の比較を行なうことができる）、実験室でも薬液の変色、発しん状の細かい腫ほう、ピンホール、劣化、崩壊、クラック、はく離（表層のみまたは全体の）、溶解消失、膨潤、大きなふくれ、局所的な損傷などを発生させることができる。

図2 現場環境を再現するためのプラスチックライニング用テストピース

各プラスチックライニングの標準的な耐薬品性の比較傾向を表IVに示した。

また、同一のプラスチックでも薬品の種類により浸透性に大きな差異があり、浸透性の大きな薬品にライニングを使用することは、はなはだ危険である。表Vに低密度ポリエチレンに対する薬品の浸透量の程度の一例を示す。

3.7 作業性

作業性とは学問上の性質ではなく、実際的な施工上の問題なのでここに取り上げるのは適当ではないかもしれないが、プラスチックライニングの施工にとっては、どうしても欠くことのできない要素であるため記すことにした。

プラスチック材料としては、その性質や性能がいかに

表V 低密度ポリエチレンの薬品浸透性*3

薬品名	損失量(g/day/100 sq. in)	
	21℃	55℃
酢酸 (99%)	3.08	66
アセトン	6.75	184
酢酸アミル	8.7	269
ベンゼン	440	4480
n-ブチルアルコール	0.46	20.38
シクロヘキサン	251	3730
エチレングリコール	0	0
ギ酸	0.67	12.03
n-ヘプタン	269.5	2650
塩酸 (36%)	0.85	6.92
メチルアルコール	1.22	27.8
メチルエチルケトン	12.6	326.5
硝酸 (67%)	0.17	9.08
フェノール	0.48	23.98
リン酸	0	0.2
水酸化ナトリウム (40%)	0	0
硫酸 (93%)	0	0.35
ターペンチン	47	1362
水	0.28	3.94
パーキレン	486	4775

備考：4オンスびんからの重量損失量（1年以上）ただし厚さ 0.025 mm のとき

にすぐれていても、加工性や作業性が悪いためにライニングとしては非常に不利となることが多い。たとえば四フッ化樹脂は耐熱性、耐薬品性などがプラスチック中では最高のものであるから、成型品材料としては多数使用されているにもかかわらず、焼付けライニングとしては非常に薄い塗膜（0.05 mm 以下の程度）にしかならないので、ピンホールの発生を止めることはできない。したがって、耐薬品性が最高でありながら耐薬品性を目的とするライニングができず、もっぱら非粘着性を利用するにすぎない。これは四フッ化樹脂が加熱によっては融けて流動しないからである。図3は粉体用ホッパに四フッ化樹脂を焼付け施工したも

図3 四フッ化樹脂を焼付けしたホッパ

*3 DU PONT社 ALATHON polyethylene resin 資料より。

の一例である。

熱硬化性のプラスチックでも、たとえばエポキシ樹脂やポリエステル樹脂の原液の粘度が高すぎる場合は、顔料、充てん剤、硬化剤などを添加する際に困難を感じるので、できるだけ低粘度のものが好ましく、ポットライフ (Potlife, 施工可能な粘度を保持している時間) が極端に短かったり、硬化に時間がかかりすぎたのではライニング施工が困難となる。理想から言えばアルミナセメントのように、「凝固に要する時間は普通のポルトランドセメントと同程度、またはそれ以上に長いので作業がしやすく、硬化すなわち強度発現までの時間は著しく短い (アルミナセメントの硬化1日後の強度はポルトランドセメントの28日後の強度に相当する⁵⁾)」ことが好ましい。

4 各プラスチックの長所と短所

4・1 塩化ビニル樹脂 ($-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$)_n

塩化ビニル樹脂は最も早くから実用化された熱可塑性プラスチックであり、可塑剤の多量にはいった軟質のもの、一般用硬質のもの、耐熱性のよいもの、酢酸ビニルや塩化ビニリデンなどを共重合させたものなどが市販されている。

施工法によってライニング製品の外観も性能も異なるが、プラスチックの中では比較的に実用化や研究が古くからなされているので、一応安定した性能のライニングが得られる。

ヒートシールができるなど、加工性がよいため現地施工が可能であるのも特長の一つである。ただし、ヒートシールをじょうずに行なわないと、かえってその継目付近からクラックがはいったり、ピンホールが発生したり、劣化したりする欠点もある。また、耐熱塩化ビニル樹脂以外は耐熱性が悪く、常温以上の温度での使用はあまり推奨できない。常温では溶剤以外の大抵の薬品に耐えるのが大きな利点である。

4・2 ポリエチレン ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)_n

ポリエチレンも塩化ビニル樹脂と同様に、常温付近ではほとんど大部分の薬品に耐えること (溶剤にさえも) や、ヒートシールなどの加工性も良好であるため広く使用されている。

ポリエチレンはその製造時の圧力によって密度の高いものから低いものまで、種々のグレードのものが得られているが、ライニング用としては焼付け施工用には高圧法のものもつばら使用され、シートライニングの場合は中低圧法のものも採用されている。参考までにそれらの関係を次に示す。

低密度ポリエチレン (軟質) = 高圧法 { ICI 法
BASF 法 }
中～高密度ポリエチレン (硬質) = { 中圧法 { フィリップス法
スタンダード法 }
低圧法—チグラー法 }

この低密度ポリエチレン (普通は比重0.92付近のものが多い) の粉末を各種の方法で焼付けライニングすれば、継目のまったくない製品が得られる利点がある。低密度ポリエチレンが採用されている理由は、可撓性が良好で、適正な施工をすれば金属との密着もすぐれ、施工上ライニング被膜を厚くすることも薄くすることも可能であるからである。

ポリエチレンの欠点の一つは前述したように、ある種の薬品によって浸透されやすいことであり、成型品としてはさしつかえない薬品でもライニングとして使用することのできない薬品があることに注意しなければならない。また、常温では侵されない溶剤でも、温度が約70℃以上になるとたちまち溶解する性質があることも知っておく必要がある。

ポリエチレンは化学構造上、無極性の物質であるため、フッ素樹脂ほどではないが表面のすべりがよく、若干の非粘着性があるので、ライニングの表面に汚れやスケールなどが固着しがたく掃除にも便利である。この性質は化学装置などにライニングする場合に非常に利点となる。

ポリエチレンとほとんど同様な性質を有するものにポリプロピレンがあり、シートライニングが行なわれている。

4・3 塩素化ポリエーテル樹脂 ($-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-$)_n

これは PENTON® の名前で知られている、分子量約30万の安定した化学構造を有する樹脂で、機械的性質特に寸法安定性、耐摩耗性、低クリープ性などがすぐれている。その上耐薬品性はフッ素樹脂に次ぐ良好さであり、ライニング施工上も融点以上の温度では非常に流動性があり、ピンホールのない被膜が得られ、

図4 塩素化ポリエーテル樹脂 PENTON の各温度におけるクリープ特性

当然ヒートシールも可能である。

高温におけるクリープの変化が少ないことは図4を参考にされたい。

ペントンの欠点は耐衝撃性がよくないことで、ノッチ付きの場合は、izod impact 値は 22.8°C で 0.022 kg m/cm、ノッチなしの場合は同じ温度で 18 kg m/cm 以上となっている。実際のライニングの場合は焼付け後水によるクエンチングを行なうのでこの値はもう少しよくなる。

4.4 ポリアミド樹脂 (ナイロン)

ポリアミドにはいわゆる 6 ナイロン、6-6 ナイロン、11 ナイロン、12 ナイロンなどがあるが、実際のライニングとして利用されているのは主として 11 ナイロン (RILSAN®) である。

このリルサンはヒマン油を原料としたもので、上のような $-\text{CH}_2$ 鎖の長い化学構造を有している。

このように CH_2 鎖が長いので、他のポリアミドに比べるとポリエチレンにやや近い傾向の性質がでて、吸水率も小さくなる (20°C の水中で 24 hr 後の吸水率は約 0.6%)。

耐薬品性は濃厚な強酸や強酸化性物質には耐えないが、普通一般の薬品には広く使用でき、無毒性でもある。

特長は耐衝撃性や耐摩耗性が良好なこと、120°C においても引張強度は 450 kg/cm² とすぐれていることである。

4.5 ニフッ化樹脂 (フッ化ビニリデン樹脂)

現在 KYNAR® (カイナー) と呼ばれる樹脂で、特に機械的性質が他のフッ素樹脂に比べて良好なことで有名になった。すなわち引張強度、圧縮強度、衝撃強度などが大きく、低クリープ性 (塩素化ポリエーテル樹脂よりもさらに少ない)、耐低温ぜい化性、耐摩耗性などがすぐれている。

ライニングとしての特長は、一般にフッ素樹脂系のものの施工性が悪くて厚い被膜が得られがたいにもかかわらず、このニフッ化樹脂は 0.5~1 mm 以上の厚さにすることもヒートシールすることも可能となったことである。

耐薬品性は F 原子の数が少ないだけに三フッ化、四フッ化の樹脂よりも若干低下するのはやむをえないが、それでも他のプラスチックと比べれば、はるかにすぐれていることは言うまでもない。ある意味では三フッ化樹脂などよりも厚くライニングができるため、かえって耐薬品性のライニングが得られるとも言えよう。したがって耐摩耗性、耐衝撃性などの機械的性質を応用し、薬液輸送用ポンプなどのライニングとしても利

用されている。

ニフッ化樹脂の欠点は、しいてあげるならば従来フッ素樹脂は溶剤にも溶けないのが常識であったにもかかわらず、極性の高い DMF (ジメチルホルマミド) や DMA (ジメチルアセトアミド) などの溶剤にはコロイド溶解されることである。また、高温では高濃度の硫酸に侵される。

4.6 三フッ化樹脂 $(-\text{CF}_2-\text{CFCl}-)_n$

正式には三フッ化塩化エチレン樹脂であるが、普通は上記のように略称され、ライニング用としてはフッ素樹脂中では従来は唯一のものでもあった。

特長としては、次項に述べる四フッ化樹脂が材質としては耐薬品性があるにもかかわらず、加工性が悪く、耐薬品用のライニング施工ができなかったのであるが、化学構造上 F 原子 1 個を Cl に置き換えただけでピンホールの心配のない耐薬品用ライニングが得られることである。

したがって、ほとんど大部分の薬品には侵されず、安心して使用できるのみならず非粘着性もあるので、反応装置にライニングをしておくと、結晶やスケールや粘着性物質が付着しがたく、伝熱面の性能が低下しない。

また、可撓性や耐熱衝撃性、耐衝撃性がよいため薬品輸送用タンク (図5) としてすぐれている。特に精製濃硫酸運搬用タンクローリーとしては唯一のライニングである。

図5 三フッ化樹脂ライニング精製濃硫酸用タンクローリー

欠点は他のプラスチックに比べて施工法が複雑でむずかしいこと (たとえば溶剤に溶けないので微粉砕してからディスパーションとしてスプレーし焼付けを行なうのであるが、一度に厚くスプレーするとクラックが発生し修正不能となる。刷毛塗りなどの簡単な方法が採用できない。スプレーと焼付けを何回も繰り返した後に冷水によるクエンチングを行なわなければならないなど) で、クエンチングが局部的にも不良となると樹脂が粗大な結晶化を起こしやすくなりやすい。

融点は 210°C 以上であるが、温度の上昇とともに軟化していくので、ライニングとしての使用最高温度は、120~150°C 以下に押えたほうがよい。その理由は、その温度のあたりからはっきりとした転移点なしに樹脂の結晶化が促進されやすくなるからである。

4・7 四フッ化樹脂 ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$)_n

四フッ化エチレン樹脂のことで、一般的にはテフロン (TEFLON®) が有名である。現在知られているプラスチック中では最高の耐薬品性、低摩擦係数、非粘着性、電気的性質などを有し、耐熱性も常用 260℃ ときわめて高い。その反面、前述したようにライニングとしては加工性が悪いので、もっぱら非粘着の目的で離型用に、ホッパ、シュートなどの閉塞防止用、すべりやすさ用に焼付け施工されている。

そのままでは耐摩耗性が悪いので、普通は非粘着性を失わない範囲でガラス粉などの充てん剤を配合し耐摩耗性を改善して使用される。

また、焼付け施工では塗膜が 0.05 mm 以下程度のきわめて薄いものしか得られないから、もっと厚い被覆をしたい場合にはフィルムやシートを接着することが行なわれている。もちろん四フッ化樹脂は非粘着性であるから、そのまま接着してもすぐにはがれてしまうので、接着すべき面は、あらかじめ金属ナトリウム系の表面処理剤で化学的にあらし、普通の接着剤で張り付けることができるようになる。耐熱性が要求される場合は、シリコン系の接着剤を使用すれば 200℃ 程度までの使用に耐える。このフィルムには強度を向上するためにガラスクロスを積層したものがあり、現在ではヒートシールも可能になった。

4・8 四・六フッ化樹脂 (FEP 樹脂)

これは前項の四フッ化エチレン樹脂と六フッ化プロピレンとの共重合体で、四フッ化樹脂の加工性の悪さを改善し、融点以上では流動性（と言っても非常に少なく、粘度は 340~390℃ の高温でも、 $6.7\sim 7.9 \times 10^6$ cp）があるので、ピンホールのない被膜が施工できるようになった。もちろんヒートシールも可能である。樹脂の耐薬品性能は四フッ化樹脂とほぼ同様で、ただ耐熱性は若干低くなり常用 200℃ である。

また、低温でもぜい性が少なく、-54℃ における衝撃強度の値は 365 kg・cm/cm で、常温では破壊せず、したがって焼付け施工後もクエンチングの必要はなく、そのまま実用ができる特長がある。

非粘着性は四フッ化樹脂と同様であり、ピンホールのない被膜に施工できるので耐薬品用ライニングとしての用途も開けてきた。

欠点は四フッ化樹脂などと同様にディスパージョンの焼付け温度が高いこと、一度に厚く施工するとクラックがはいりやすいことなどのため現地施工ができないことである。

4・9 フェノール樹脂

フェノール樹脂は最も古くから開発され、そのすぐ

れた耐熱性、耐酸性、耐溶剤性によりライニングとしても重要なものである。原料フェノールの種類や製造時の触媒の種類の差により、おのおの特長がある樹脂が得られるが、耐薬品性の良好なもののみならず、接着性の良好なもの、耐アルカリ性のよいもの、常温でも硬化するもの（普通は焼付けをしなければ硬化しない）、水溶性のものなどがある。

長所は古くからライニングされているにもかかわらず、耐溶剤性のライニングとしては、最近開発された新しいプラスチックにまさるとも劣らないもので、耐熱性も 150~180℃ 以上もあり、焼付け温度が適当であれば非常に高度な使用条件下での長期負荷に耐えられることである。図 6 は濃塩酸混合物用フェノール樹脂ライニング配管である。

図 6 フェノール樹脂ライニングパイプ

欠点は一般に焼付けをしなければならないこと、可撓性が比較的少ないこと、酸化性の酸やアルカリに弱いことなどである。

耐アルカリ性を改善するためにキシレン樹脂が開発され、また、エポキシ樹脂で変性させるようになった。

4・10 不飽和ポリエステル樹脂

これは単にポリエステル樹脂と略称されることが多く、化学的には不飽和結合を有する線状ポリエステル（たとえばマレイン酸やフタル酸とグリコールなどとのエステル）にビニル基やアシル基を有するモノマー（たとえばスチレンなど）を加えた低粘度液状の樹脂である。これに過氧化物触媒と有機酸金属塩促進剤を約 1% 添加すると、架橋反応を起こして室温以上でゲル化した後に硬化するようになる。

特長はエポキシ樹脂よりも粘度が低く、作業性が良好なこと、硬化時間を触媒や促進剤によって自由に加減できること、塗っただけ全部の量が硬化する（いわゆる 100% レジン）ことである。

耐酸性などはエポキシ樹脂とほぼ同様であるが、クロム酸や亜塩素酸系の漂白液などにも耐える利点がある。機械的性質などの優秀なことは従来から周知のとおりであるので省略することにした。

欠点は一般に耐溶剤性、耐アルカリ性、接着性が悪

いことであるが、ビスフェノールを原料としたポリエステルは耐アルカリ性を有するようになり、イソフタル酸のある種のポリエステルなどを使用すれば接着力が非常に大きく、実用的にはエポキシ樹脂のライニングのそれとほとんど差がない程度に改善されている。

また、ポリエステル樹脂は液状から硬化する際に収縮率が大いのが欠点で、一般にその値は7~9%に達するが、このままでは施工法が不完全であるとライニング被膜に大きな残留応力が作用し、クラックやはく離の原因となることがある。したがって、これには充てん剤を多量に添加して見掛けの収縮量を減らしたり、ガラスクロスを積層して強化することで解決することが行なわれている。

さらに、ポリエステル樹脂の欠点の一つは塗膜面が空气中に放置されたままでは、いつまでも完全に硬化しないことで、実際には空気をしゃ断するためにセロハンのフィルムを塗膜面の上にぴったりと張ったり、パラフィンを原料液中に添加して塗膜面上を薄くおったりしなければならない。

4・11 エポキシ樹脂

エポキシ樹脂は、重合度によって低粘度液状のものから固形状に至るまで各段階のものが得られるが、ライニング用としては液状タイプの樹脂がいわゆる無溶剤塗装法により多量に施工されている。

エポキシ樹脂はそのままでは硬化することなく、硬化剤としてポリアミン類、ポリアミド、酸無水物などを添加することによりはじめて硬化するようになる。これらの硬化剤は単なる触媒的なものではなく、それ自身がエポキシ樹脂と立体的に架橋し硬化反応を起こすので、樹脂の成分の一部でもある。

硬化剤の種類により常温短時間でも硬化するものから、高温で長時間焼付けをしなければ硬化しないものまで、各種の組合せが可能であるのも利点の一つである。

また、この反応の際に他の液状プラスチック、たとえばフェノール樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂や有機多硫化物、コールタールなどを添加して反応性、硬度、耐熱性、弾性、作業性などを改善することも可能である。

エポキシ樹脂の特長の一つは、他の物質に対する接着力がきわめて優秀なことで、また、耐アルカリ性の良好なことから、コンクリート面に対する接着剤として使用されている。これらに関しては日本材料学会においてもコンクリート工事用樹脂委員会があり、研究や成果もすでに発表されているから省略する。

また、エポキシ樹脂は硬化の際の収縮が他の樹脂に比べきわめて少ない上に、実際のライニング施工では充てん剤やガラスクロスなどを使用するので、収縮に

よる塗膜の残留ひずみの影響は無視してもさしつかえない。

従来ライニング施工すべき面は完全に乾燥してないと、施工後に塗膜がはく離したり、硬化しなかったりしたのであるが、硬化剤としてケティミン化合物のようなものを選ぶと、水分の存在により容易にアミンとケトンとに分解して硬化反応を開始するから、じゃまものの扱われていた水分、湿気がかえって必要となるくらいである。したがって飽和蒸気中のような環境でも、あるいは水の中においてさえもライニング施工ができる利点がある。

欠点は硬化剤の種類にもよるが、配合量を正確にひょう量しなければならないことがあり、いい加減な調合をすると硬化した樹脂の性質が標準の状態と異なることになりやすい。ただしポリアミドを硬化剤とした場合は添加量をそれほど厳密にしないでよく、添加量を増すと柔軟性が増大する利点がある。

これらの欠点を補うために、使用時に硬化剤を添加するのではなく、固形エポキシ樹脂にあらかじめ硬化剤を添加溶解してから粉碎した粉末材料が作られており、それを加熱するだけで融着してライニング被膜にすることができる。

4・12 フラン樹脂

フラン樹脂はフルフリルアルコールを原料とし、特異な性質を有するプラスチックで、普通はフェノール樹脂で変性して使用することが多い。

耐酸性、耐アルカリ性、耐溶剤性、耐熱性、耐摩耗性が良好で、原料樹脂は低粘度の液状であるが、酸性硬化剤を触媒として添加すると常温でも塗膜の表面から内部に向かって硬化する。ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂が内部から硬化するのに対し、その反対にこのフラン樹脂は大気中から酸素を吸収して表皮を形成

図7 フラン樹脂をライニングした遠心分離機のバスケット

する。したがって、ライニング施工中に塗膜をおおったりするとなかなか硬化しなくなる欠点もある。

また、金属との接着性が悪く、直接ライニングすることができないので専用のプライマーが必要となる。

もう一つの欠点はポリエステル樹脂同様に硬化の際の収縮率が大きく、硬化後はかたくてもろい性質となることであるが、充てん剤の添加やガラスクロス積層によりライニングとして実用されるようになっていく。

フラン樹脂は常温でも硬化するという作業性のよさの上に、耐薬品性がすぐれ、耐摩耗性がフェノール樹脂よりもさらに大きいので、遠心分離機のバスケット(図7)のような複雑な面にもライニングができるのが特長である。

5 あ と が き

ライニングに使用されているプラスチックは、目的に応じ前述したもののほかにもまだ多数あり広い意味ではクロロプレン、クロルスルホン化ポリエチレン(ハイパロン)、フッ素ゴムなどのいわゆるエラストマーのライニングもプラスチックライニングに含めて考えられている。今回はおもなプラスチックについての

み記すにとどめたが、プラスチックライニングが成功するかどうかは適正なプラスチック材料の選定、被施工物の形状構造の設計、製作の優秀さ、取り扱いおよび保全管理のよさなどにあるので、プラスチック材料の性質をよく知った上で応用しなければならない。

化学装置用としてはますます高性能のプラスチックライニングが要求されつつあり、現存するプラスチックも利点のほかに欠点もだんだんと判明しつつあるので、本学会においても多数の方がそれらについての研究の成果を発表されるよう望んでやまない。

参 考 文 献

- 1) 塚本増能, ポリマーの友, **4**, 235 (1967).
- 2) 塚本増能, ポリマーの友, **4**, 237 (1967).
- 3) 電食防止研究委員会埋設鉄管防食小委員会, 防蝕技術, **10**, 311 (1961).
- 4) 材料試験, **10**, 310 (1961).
- 5) 酒井 亨, 化学と工業, **20**, 1438 (1967).
- 6) コンクリート工事用樹脂委員会, 材料, **16**, 589 (1967).
- 7) 高野憲三, 岩波真一, HITACHI Chemical Material Note, No.1003, 1.