8 高分子材料による腐食防止*

奥 田 聡**

Managing Corrosion Problems with Plastics

by

Satoshi OKUDA

(Department of Chemical Engineering, Doshisha University, Kyoto)

8・1 ま え が き

高分子材料は金属材料に比べて種々の優れた特徴をもっている。たとえば軽量で、比強度が大きいこと、外観が美しく塗装の必要がないことのほかに、種々の物理的、機械的性質の上での特徴を有する。とくに耐食性についてはいわゆる耐食プラスチックといわれる次項に説明する各樹脂は金属にない優れた耐食性を有し、これらの材料を金属材料と併行して使い分けていくことは防食設計の要点であるといえる。以下に耐食プラスチックの種類と適用範囲、使用上の問題点について述べる。

8・2 耐食熱可塑性樹脂

8・2・1 ポリ塩化ビニル (PVC)

PVC は最もポピュラーな樹脂であるが、酸、アルカリによく耐え、熱可塑性樹脂のなかでは比較的大きい強度と形状剛性を有することから、また最も経済的で、わが国の国状にもよく適用した樹脂であることから耐食樹脂として最も重要な材料である。

PVC には一般用のほかに耐衝撃用もあるが、一般用 PVC は -20°C 以下の低温ではもろくなって、ぜい性破壊の危険性があること、 65°C 以上の高温では軟化して使用に耐えない、という欠点がある。

耐熱 PVC は腐食性環境に使用した場合、一般用 PVC に比べてその耐用温度は約 20°C 上昇する^D。またその耐用温度は 100°C である。

PVC および耐熱 PVC がとくに優れている点は塩素、塩酸、塩化物に対して強いことで、これらの環境に耐える金属材料としてはハステロイやチタンのような高級耐食合金に限られるのに対して、PVC は前記のような温度制度があるにしても、これらの困難な腐食性環境に大変適した材料であるといえる。

8・2・2 ポリプロピレン(PP), ポリエチレン(PE)

硬質 PVC とほぼ同程度の耐薬品性を有し、使用可能な温度範囲がさらに広い樹脂にポリプロピレンがある。同じポリオレフィン系の樹脂としてポリエチレンがあるが、PE は腐食性環境で使用した場合、環境応力割れを起しやすい欠点をもっている。一般に PP は PE よりも環境応力割れを起しにくい。

また PE あるいは PP が軽量であり、さらに耐食性を有するという二つの特徴により、表面積の大きい種々の形状の充てん塔の充てん物として使用されている。

8・2・3 フッ素系樹脂

フッ素樹脂は酸、アルカリのみならず有機溶剤にも耐え、耐薬品性に関しては万能な材料である。しかし加工には難点があり、また設計、使用にあたっては他の熱可塑性樹脂に比べて多くの注意が必要である。たとえば一般にこの樹脂は多孔性であり、環境剤の透過性も比較的大きい。

環境応力割れについてはフッ化ビニリデンを除いて他のフッ素樹脂には起らないといわれている。つぎにフッ化炭素系樹脂のポピュラーな7種類について述べる。

(1) 四フッ化エチレン樹脂 (TFE または PTFE) フッ素樹脂の原形で、エチレンの四個の水素が全部フッ素に換っている。加工が難しいが、高温下の種々の侵食的ふん囲気に耐えうる。耐用温度は 290°C である。

(2) フッ化エチレンプロピレン樹脂 (FEP) 四フッ化エチレンと六フッ化プロピレンの共重合物で、この樹脂は他のフッ素系樹脂と異り、結晶化を起しにくい性質を有するので比較的柔軟性があり、普通の射出、押出成形、ヒートシールが可能であるなど加工性がよい。非粘着性、低摩擦性なども PTFE とほとんど同様である。耐用温度は 200°C で、耐薬品性も PTFE とほぼ同等である。

* 原稿受理 昭和53年2月1日

** 正会員 同志社大学工学部 京都市上京区烏丸今出川

(3) 三フッ化塩化エチレン樹脂(CTFE) 耐用温度は180℃で、耐薬品性は四フッ化エチレン樹脂より幾分劣るが、加工性は比較的良好、ライニング材、Oリング材、ガスケットなどとして用いられる。

(4) フッ化ビニリデン樹脂(ニフッ化樹脂, PVdF) 加工性がこの樹脂の出現により一新された。すなわちPEなみの加工性を有し、ディスページョンライニングのみならず粉体のままでライニングや成形が可能で、ヒートシールが容易にできる。

耐薬品性はPVCよりかなり優れており、大抵の酸、アルカリ、炭化水素、カルボン酸、アルコール、塩素含有化合物に対して強い抵抗性を示す。また酸化剤、ハロゲンガスのような腐食性ガスに対して侵されない。また耐候性、耐摩耗性に優れている。

(5) フッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンの共重合物 この樹脂も顕著な化学抵抗性を示し、とくに塩素、臭素、ベンゼン、トルエン、四塩化炭素、トリクロルエチレン、70%までの硝酸、発煙硫酸、熔融塩、石油に対して強い抵抗性を有する。耐用温度は150℃である。

(6) 過フッ化アルコキシ樹脂(PFA)およびエチレン-三フッ化塩化エチレン共重合物(ECTFE) この二つの樹脂はそれぞれ200℃および175℃の耐用温度をもつ新しいフッ素系の樹脂である。耐薬品性と加工性に優れている。

8・2・4 塩化ポリエーテル

この樹脂は化学装置にコーティング、ライニングあるいは樹脂単体として連続120℃までの温度に使用できる。酸、アルカリによく耐え、とくに耐硫酸に優れるが、溶剤系統にはよくない。

8・2・5 ポリアミド

ポリアミドは機械的性質の優れた樹脂で、耐用温度は100℃と考えなければならない。吸水性が大きく、とくに酸によって加水分解し、耐薬品性はよくない。しかしナイロン11, 12, 13はナイロン6あるいはナイロン6-6に比べて吸水率が1/10以下であり、耐食樹脂としても期待できる。

以上の主な耐食熱可塑性樹脂について述べたが、図8・1にその他の樹脂も含めて熱可塑性樹脂の概要を示す。

8・3 耐食熱硬化性樹脂および耐食複合材料用樹脂

8・3・1 不飽和ポリエステル

一般用のFRP(強度プラスチック, Fiber Reinforced Plastics)に対して、とくに耐食性樹脂をマトリックスに使用し、耐食目的に用いられるFRPを耐食FRPという。耐食FRPのマトリックスとして用いられる樹脂には表8・Iに示すように、イソフタル酸系、ビスフェノール系、ヘット酸系があり、一般用

☐ 良 ☒ 使用前に試験のこと ☐ 不可	水	無機塩	ガソリン、石油	原油	天然ガス	アルカリ	稀無機酸	濃無機酸	有機酸	ヒドロキシ化合物	塩化物	アミン化合物	エーテル、エステル	芳香族化合物	石鹼、洗剤
ポリアセタール															
セルロース															
ABS樹脂															
アクリル樹脂															
塩化ポリエーテル															
TFE															
FEP															
CTFE															
PVF															
PFA															
アイオノマー															
ポリアミド															
ポリカーボネート															
ポリイミド															
低密度ポリエチレン															
高密度ポリエチレン															
ポリクロロビレン															
ポリフェニレンオキサイド															
ポリフェニレンサルファイト															
ポリスチレン															
ポリスルホン															
塩化ビニル樹脂															

図 8・1 熱可塑性樹脂の耐薬品性

FRPとして用いられる樹脂のオルソフタル酸系に対比される。一般に樹脂中のエステル基の含有率が高ければ加水分解を起しやすくなり、耐食性は悪くなるが、オルソ系からイソ系、ビスフェノール系と進むに従ってエステル基が少くなり、耐食性が増加することがわかる。また前二者が主鎖中にベンゼン骨格を含んでいるのに対して、ビスフェノール系ではビスフェノール骨格を主鎖の中にもっている。ビスフェノール骨格は分子量も大きいためにそれだけエステル基濃度も小さくなり、耐アルカリ性、耐酸性がよくなる。

8・3・2 エポキシ樹脂およびビニルエステル樹脂

一般用のエポキシ樹脂はビスフェノールAとエピクロロヒドリンの反応生成物である。エポキシ樹脂は単独で使用されることなく、その強度特性を出させるためにはアミンやホルムアルデヒドのような硬化剤によって架橋させられる。硬化剤の選択は重要である。エポキシ樹脂はビスフェノール骨格のみで、エステル基をもたないので、耐薬品性に優れていることが期待できる。しかし、常温硬化型になると硬化剤はアミン系になるが、アミン自体アルカリ性であるので、樹脂化合物の耐アルカリ性は優れているが、耐酸性はよくない。

ビスフェノールA/エピクロロヒドリン-エポキシ樹脂にメタアクリル酸を反応させて、その末端にメタクリル酸を付加したのがビスフェノール形ビニルエステルである。また、フェノール・ノボラック・エポキシをベースにしたものがノボラック形ビニルエステルである。ビスフェノール系ポリエステルおよびビニルエステル樹脂をマトリックスとする耐食FRPは酸、アルカリの相当広い範囲にわたっての適応性があり、この点、金属でいえばハステロイ(高Ni合金)なみの耐食性を有するといわれている。したがって化学装置

表 8・I 不飽和ポリエステルの種類

タイプ		酸		グリコール	特 徴
		不 飽 和 酸	飽 和 酸		
オルソ系		無水マレイン酸(MA) またはフマル酸(FA)	オルソフタル酸(OPA)	プロピレングリコール (PG) エチレングリコール (EG) ジエチレングリコール (DEG) ジプロピレングリコール (DPG)	一般耐食性 (DEG, DPG) (軟質になる)
イソ系		MA または FA	イソフタル酸 (IPA)	プロピレングリコール (PG) ネオペンチルグリコール (NPG)	中級耐食性 高強度
テレフタル酸系		MA または FA	テレフタル酸 (TPA)	プロピレングリコール (PG) イソペンチルグリコール (IPG)	中級耐食性
ビス系	ビスフェノール A 系	FA または MA	—	ビスフェノール A・PO 付加物 (BPA-PO Adduct) n=10~20	高級耐食性 耐アルカリ性 n=10~20 高熱耐食フレキシブル (ブレンド用)
	水添ビスフェノール系	MA または FA	イソフタル酸 (IPA)	水素添加ビスフェノール A (HBPA) プロピレングリコール (PG) ネオペンチルグリコール (NPG)	高級耐食性 耐アルカリ性 耐熱性
ヘット酸系		MA または FA	ヘット酸	プロピレングリコール (PG) エチレングリコール (EG) ネオペンチルグリコール (NPG)	難燃性 耐酸化性

表 8・II 各樹脂の耐薬品性の比較

樹脂 タイプ 性 能		不 飽 和 ポ リ エ ス テ ル 樹 脂						ビニルエステル樹脂	
		オルソ系	イ ソ 系	TPA 系	ビ ス 系		ヘット酸系	ビスフェ ノール形	ノボラック形
					BPA 系	HBPA			
伸び率 % (たわみ性)		2.0 (1.0~80)	2.0 (1.0~80)	2.2	2.0	1.7	1.0	5.0	3.0
熱ひずみ °C (耐熱性)		95 (常温~150)	115 (常温~150)	135	125	130	135	110	160
耐 薬 品 性	耐 酸 性	△	○	○	◎	◎	△~○	◎	◎
	耐アルカリ性	××	×~△	×	◎	◎	×	◎	○
	耐 酸 化 性	×	△	△	○	○	◎	○	○
	耐 溶 剤 性	×	△	△	×	△	×	○	◎

や公害防止装置（使用条件の変動が一般に激しい）の構造材料として適しており、最高 150℃、常用最高 100℃の腐食性環境への使用が急速に伸びている。

8・3・3 フェノール樹脂

古くからある耐食樹脂で初めはフェノールとホルムアルデヒドの反応により造られたが、現在はユリアホルムアルデヒドおよびメラミンホルムアルデヒド樹脂に発展している。良好な耐熱性（150℃まで）と耐酸性を有するが、耐アルカリ性はよくない。

8・3・4 フラン樹脂

フラン樹脂は酸、アルカリの両方のみならず、有機溶剤にもよく耐える。とくに酸、アルカリに加えて有機溶剤が存在する場合によく耐えることで、公害防止装置の耐食材料として有用であると考え。ただし、強い酸化性の環境に対しては弱く、注意が必要である。また、フラン樹脂積層品は火災に対して発煙が少く、

260℃の高い熱変形温度を有する。

8・4 耐食 FRP の耐食性

表 8・II は耐食 FRP の各樹脂の耐薬品性の比較を示す。

8・5 有機ライニングによる腐食防止

化学装置はじめ各種の機械装置の防食法のうち、ライニングあるいはコーティングなど有機材料の被覆による防食はもっとも手近に利用できる防食法である。表 8・III に主な有機ライニングの概要を、また表 8・IV に主な有機コーティングの概要を示す。

8・5・1 熱硬化性樹脂ライニング

最終重合を被施工物の表面で行わせるもので、常温硬化型（フラン、ポリエステル、エポキシ-アミン、エポキシ-ポリアミド）と高温反応の焼付コーティング型（フェノール、エポキシ-フェノール、エポキシ-尿素、シリコンなど）の 2 種がある。

表 8・Ⅲ 有機ライニングの概要

材 料 名	ポリ塩化ビニル	ポリエチレン	四フッ化樹脂	三フッ化樹脂	二フッ化樹脂	四・六フッ化樹脂 (FEP)	硬 質 ゴ ム
施 工 法	シートはりつけ 溶射 溶液塗装 流動浸せき法	デイスパージョ ン法 粉末スプレー法 流動浸せき法	デイスパージョ ン法	デイスパージョ ン法	デイスパージョ ン法 粉末スプレー法 シートライニング	デイスパージョ ン法	シート接着
施 工 温 度 (焼付)		180~200℃	350~380℃	250~270℃	250~270℃	320~350℃	1~3 kg/cm ² 飽和水蒸気下加硫
最高使用温度	70℃(硬質) 45℃(軟質)	70℃	250℃	150℃	130℃	230℃	100℃
耐 寒 温 度	-20℃	-60℃	-80℃	-50℃	-50℃	-60℃	-20℃
標準厚さ範囲 (mm)	2.5~5(硬質) 1.0~3(軟質)	1.5 mm以上	0.2~0.1 mm	0.3~0.4 mm	0.5~1.0 mm	0.05~0.2 mm	3~6 mm
一 般 的 特 性 用 途	耐酸, 耐アルカリ性に優れ, 適当な硬さと剛性を保持する。切欠き感度大で-20℃以下の低温ではぜい性破壊しやすい。低価格である。	ソフトタッチで衝撃, 低温に強く, 耐薬品性も強い。アルカリに強い。低価格である。	耐薬品性最優, 耐熱性大, 低摩擦係数, 非粘着性で表面に付着しない。各種化学装置, 機器のライニング。	耐熱性, 耐食性が四フッ化よりやや劣る。ライニング時過酷な急熱急冷の操作によりひずみが発生しやすい。各種化学装置, 機器のライニング。	汎用熱可塑性樹脂なみの加工が可能, 臭素などのハロゲン, 強酸, 強アルカリ, 有機溶剤に強い。耐熱性大, 衝撃大, 耐摩耗性がとくに優れている。厚いライニングが可能。	四フッ化樹脂に溶融性を与えたものの耐薬品性は四フッ化同様の耐薬品性あり, ヒートシールもできる。四フッ化ではピンホールのため障害の起りやすいもの。エポキシ, ウレタンホム, ポリエステル, 各種ゴムの金型, ロール類のコーティング。	耐酸性大で, 熱膨張収縮小, 電解槽, 排脱装置, その他広い範囲の耐酸容器など。

材 料 名	軟質ゴム (天然ゴム)	合成コムライニング				エポキシ樹脂	フ ラ ン 樹 脂	耐食ポリエステル
		ネオプレン	ブ チ ル	ハイパロン	ニトリル			
施 工 法	シート接着	シート接着 ハケ塗り	シート接着	シート接着 ハケ塗り	シート接着	液塗装法 溶射法 FRP 法	液塗装法 溶射法 FRP 法	液塗装法 FRP 法
施 工 温 度 (焼付)	常 温	常 温	常 温	常温および 60~80℃ (加硫)	常 温	常温または 150℃	種類による (常温または 100℃)	種類による (常温または 80℃)
最高使用温度	70℃	塩水溶液では 100℃, 純水 には65℃	120℃	100℃	110℃	70℃ (特殊 120℃)	180℃	100℃
耐 寒 温 度	-40℃	-40℃	-60℃	-40℃	-20℃	-40℃	-20℃	-20℃
標準厚さ範囲 (mm)	3~5 mm (耐食用) 5~25 mm (耐摩用)	1~6 mm(耐食用) 6~15 mm(耐摩用)				0.5~0.8 mm 1.0~5.0 mm (FRP)	0.5~1.0 mm 1.0~5.0 mm (FRP)	0.5~0.8 mm 1.0~5.0 mm (FRP)
一 般 的 特 性 用 途	耐衝撃, 耐摩耗性が大, 各種耐薬品・耐摩耗用タンク, パイプ, バルブ, ポンプ, かく拌翼, ファンなど。	耐熱, 耐候性, 耐薬品性大。	耐熱, 耐酸性大。(とくに H ₂ SO ₄ に強い) 水の吸収, ガス透過にきわだった抵抗性を有する。	耐熱, 耐酸性大。(とくに H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , クロム酸に強い) 大である。50~100℃の油, 溶剤に抵抗性大である。	耐油性とくに芳香族化合物とが存在するときに優れている。	優れた接着性を示し, 光沢のある可撓性表面を有する。濃塩酸, 70%以上硫酸, 濃酢酸以外の酸, アルカリに耐える。有機溶剤はアセトン以外によく耐える。	耐熱性にとくに優れている。酸, アルカリ両方穏和な腐食性環境に耐える。とくにアルカリに強い。また有機溶剤によく耐える特徴を有する。	耐食ポリエステルを用いることにより広範囲の酸, アルカリに耐える。よいライニングができる。

(1) FRP ライニング 図 8・2 に示すような耐食構造の FRP をライニングするものである。

(2) 樹脂セメントライニング 熱硬化性樹脂をバインダー (マトリックス) として適当に配合された骨材を加えてモルタル状にしたもので, 耐酸床, 廃液ピットなどのコンクリートの防食用および耐食レンガの目地材料として使用される。

(3) フレークライニング 厚さ 1~30 μm, 長さ 5 mm 以下の鱗片状のガラス粉末を樹脂に混入してペ

ースト状にしたものをコテまたはスプレーガンによって 1~3 mm の厚さにライニングしたもので, 薬液の浸透を防ぐ効果が大い。

8・5・2 熱可塑性樹脂ライニング

樹脂を溶剤でとかした塗料タイプのほかに, 粉末塗装, ディスパージョン法, シートライニング法によってライニングする。

8・6 結 言

高分子材料を耐食部材として使いこなすことは防食

表 8・IV 有機コーティングの概要

材 料 名	フェノール樹脂	エポキシ樹脂 (アミン硬化)	エポキシ樹脂 樹脂	ポリウレタン	PVC ベーストレジ ン, オルガノゾル	ポリ塩化ビニル	ネオプレン	ハイバロン	塩化ポリエーテル (ペンタソ)
施 工 法	ハゲ塗り, スプレー 塗り	ハゲ塗り, スプレー 塗り	ハゲ塗り, スプレー 塗り	ハゲ塗り, スプレー 塗り	スプレー, 浸せき, へら塗り	ハゲ, スプレー, ロ ーラ塗り	ハゲあるいはローラ 塗り	ハゲあるいはローラ 塗り	浸せき法あるいはス プレー塗り
焼 付 け 温 度	150~170°C	55~60°C ある種のものは常温	195~205°C	常 温	170~190°C	170~190°C および常温のもの も多い	常 温	常 温	220~260°C
最 高 使 用 温 度	80°C (連続水浸せき)	常 温 (連続水浸せき)	80°C (連続水浸せき)	50°C (連続水浸せき)	60°C (連続水浸せき)	温 常 (連続水浸せき)	常 温 (連続水浸せきには 適しない)	90°C	120°C (条件による)
標 準 厚 さ 範 囲 (mm)	0.12~0.3	0.12~0.2	0.12~0.35	0.12~0.3	0.12~0.5	0.12~0.5	0.12~0.5	0.12~0.3	0.12~0.5
一 般 的 特 性	かたさ, じん性あり, 光沢あり金属によく 接着する	適当なかたさ, よ い光沢があり, 金属 によく接着する	かたさ, じん性あり, 光沢あり, 金属によ く接着する	適当なかたさ, じん 性あり, 金属または コンクリートによく 接着する	じん性かつ可塑性あ り, 金属によく接着 する	かたさ, 可塑性を自 由に変えうる, 金属 、コンクリートによ く接着する	じん性とよい耐腐性 があり, 金属および コンクリートによく 接着する	じん性, 光沢がある. 金属によく接着する	じん性, 光沢がある. 金属によく接着する
耐 酸 性	可	良好	良好	優良	良好	良好	良好	良好	可
耐 アルカリ性	pH 7~2 pH 7~10	pH 7~2 pH 7~13	pH 7~2 pH 7~13	pH 7~2 pH 7~13	pH 7~0 pH 7~13	pH 7~1 pH 7~13	pH 7~1 pH 7~13	pH 7~0 pH 7~14	pH 7~0 pH 7~14
耐 油, 耐 溶 剤 性	良好	一般によいが, 不可 溶のものもある	良好	良好	不可	不可	良好	良好	良好
耐 食 性 一 般	アルカリには一般に 弱い	ポリアミド硬化では 希酸に不可, クロム 酸化では可, クロム 酸、塩素化溶剤は不 可	良好	一般に耐食性はそん な良好ではない	不可	不可	良好	良好	良好
お も な 用 途	穏和な腐食性環境下 の金属容器の内部コー ティング	穏和な腐食性環境 下の金属やコンクリ ート容器の内部コー ティング	穏和な腐食性環境下 の金属容器の内部コ ーティング	穏和な腐食性環境下 の金属あるいはコン クリート容器のコー ティング	飛沫あるいはフェ ニウム状の一般腐食 条件に対する金属への コーティング	金属またはコンクリ ート容器の内外面コ ーティング, 一般に は外面コーティング	飛沫あるいはフェ ニウムに対する金属の コーティング	飛沫あるいはフェ ニウムに対する金属の コーティング	過酷な腐食条件下のバ ルブ, ポンプ, メータ ー, パイプのコーティ ング

図 8・2 耐食構造の一例 (FRP ライニング)

設計上有用な手段である。使用条件に応じて最適な材料を選定すること、それぞれの樹脂の特長と適用限界を熟知しておくこと、適当な耐食性評価のための試験法を採用し、使用条件に対する耐食性の評価を確実に

行うことが是非とも必要である。

参 考 文 献

- 1) 奥田 聡, “プラスチックスエージ・エンサイクロペディア 1971”, p.213 (1970), (株)プラスチックエージ
- 2) Toelcke, C.A., and A.B. Robertson, Modern Plastics, **50**, 12, 74 (1973).
- 3) 奥田 聡, プラスチックスエージ, **2**, 97 (1977).
- 4) 加藤晴久, プラスチックマテリアル, **17**, 9, 37 (1976).

その他の一般的参考文献

- 1) 奥田 聡, “内外における耐食 プラスチックおよび耐薬品性研究の動向”, プラスチックスエージ, **23**, 1~12 (1977); **24**, 1~4 (1978).
- 2) 奥田 聡, “耐食 FRP の現状と問題点”, 材料, **23**, 902 (1974).
- 3) 奥田 聡, “各種ライニングによる防食対策”, プラントエンジニア, p.87 (1977).