表5 FWパイプの化学工業向使用例

プラント名	使用条件	パイプサイズ	従来のパイプ
食塩電解	塩素 500 ppm + 飽和食塩水 90°C	25φ ~ 700φ	ゴムライニング
硫酸製造	硫酸 15% + 亜硫酸ガス 80°C	100φ ~ 2,500φ	鉛塩化ビニール
脱硫酸装置	硫酸 25% + 亜硫酸ガス 95°C	25φ ~ 500φ	鉛
火力発電	ボイラー汚水 ボイラー洗滌 90°C	100φ ~ 300φ	ゴムライニング
海水淡水化 (造水装置)	海水 最高 100°C	50φ ~ 800φ	ステンレス ゴムライニング
鉄 (酸洗装置)	塩酸 20% 90°C	25φ ~ 200φ	ゴムライニング
紙 (パルプ製造)	白水 80°C	25φ ~ 250φ	ステンレス ゴムライニング
塩化ビニール製造	エチレンダイオキソライド + 塩酸 95°C	50φ ~ 200φ	ガラス ライニング鋼管
食品製造	塩酸 + 苛性ソーダ + 温水 80°C	25φ ~ 100φ	ステンレス

管、アスベスト積層管、大口径熱可塑性プラスチックパイプ（ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル）、ステンレス管などである。表5に工業向の使用分野を示す。

おわりに

耐食材料の分野では実績の有無がユーザーの採用を決定する一番大きな要素である。ここ2~3年のFRP製品全般の普及状況、および、6年余のFWパイプの実績の積み上げなどによりユーザーの認識はゴム耐食材

料、金属材料と比肩しうる線にまで近づきつつある。前述の競合する耐食材料の現在の使用量からみても需要量は計り知れないものがあり¹¹⁾、ちなみに米国での需要増の傾向からみて、わが国では1965~70年は伸び率10%の第1次導入期、71年~75年は伸び率33%の第2次導入期、76年以降は伸び率50%の成長期とみなされている。

今後はFW成形法の優れた特長を生かして、塔類、内圧容器などの化学プラントのメイン機器に至るまで分野が広がるものと予想される¹²⁾。

引用文献

- 1) Richard E. Young: "History and Potential of Filament Winding", 13th Ann. Tech. Conf. SPI RP Div. Sec. 15-C (Feb. 1968)
- 2) 矢野経済研究所: FRPパイプの成長要因とその問題点, p. 56 (1971)
- 3) 三上喜勝: プラスチックエージ, p. 57, 3月 (1969)
- 4) John H. Mallinson: Chemical Plant Design with Reinforced Plastics, p. 19
- 5) 横山亮次: 新しい工業材料の科学, 複合材料 III, p. 75
- 6) D. V. Rosato and C. S. Grove, Jr.: Filament Winding, p. 195
- 7) Benard Shaffer: Stress-Strain Relation of Reinforced Plastics Parallel and Normal their Internal Filament, *AFAA Journal*, 2 [2], 348
- 8) 角南捷二郎: プラスチック・マテリアル, 13, No. 9 (1972)
- 9) 山内衛, 角南捷二郎: 配管, 5, No. 8, 36 (1970)
- 10) 山内衛, 角南捷二郎: 配管, 5, No. 8, 37 (1970)
- 11) 南郷和夫: プラスチック・マテリアル, 12, 9 (1971)
- 12) 牧広, 島村昭治, 田部井清, 大石新: フィラメント・ワインディング, p. 149, 日刊工業新聞社 (1970)

■ 耐熱・耐食装置用高分子材料の現状

(i) ポリイミドなど*

1. はじめに

有機化合物よりなる高分子材料は、柔軟性、加工性、耐水性、耐衝撃性、絶縁性など多くのすぐれている性質

をもっている反面、無機化合物よりなる材料に比べると熱に弱い、燃えるといった性質をもっている。これら欠点をなくす研究が古くからなされてきた。ことにアポロ計画をはじめとする宇宙航空開発の進展のため耐熱性の特別高い材料が必要となり、研究がここ15年間にいちじるしく進展し、いくつかの耐熱性高分子が工業的にも生

* 昭和47年7月18日受理

** Shoichiro Ozaki 三井東圧化学(株)総合研究所中央研究所

産されるようになってきた。そして宇宙航空以外の分野にも電気絶縁材料をはじめとしてしだいに用途を広げてきつつある。耐熱性高分子についての本¹⁻⁴⁾や総説⁵⁻⁹⁾が数多く出されている。

2. 耐熱性とは

耐熱性には2通りの意味がある。第1はガラス転移点(T_g)、融解点(T_m)、軟化点が高いということであり、第2は分解温度が高い、あるいは分解の速度がおそいということである。

第1のガラス転移点(T_g)と融点(T_m)の間にはほぼつぎのような関係が実験的に出されている¹⁰⁾。

$$T_g/T_m(^{\circ}\text{K})=0.5\sim 0.8$$

ポリマー鎖中の可とう性な基たとえば酸素はガラス転移点を下げる。芳香族基とくに2つ以上の芳香族基が融合した基は剛直であり、ガラス転移点を上げる。

融点(T_m)は、一次転移点ともいわれつぎの式であらわされる。

$$T_m=\Delta H/\Delta S$$

ΔH は融解のエンタルピー、 ΔS は融解のエントロピーである。 ΔH が大きいもの、また ΔS の小さいものが T_m が高くなる。 ΔH は分子間引力、すなわち水素結合、van der Waals 引力などに関係する値である。ポリエチレンよりも水素結合をつくりうるポリアミド、ポリウレタン、ポリ尿素の方が T_m は高い。 ΔS は分子の剛直性、対称性などに関係し、分子が硬いもの、対称性のよいものが ΔS が小さく、 T_m は高くなる。たとえば、 C_{10} の飽和炭化水素について分子の型と融点の関係をみると表1のようになる。

アダマンタンはn-デカン、デカリンに比べて300°Cも高い融点をもち、さらにポリアダマンタンはアダマンタンに比べて150°Cも高い融点をもっている。分子がかたくてflexibilityを失ったため ΔS が小さくなるからである。

分子量も融点に関係がある。分子量の高いものほど融点が高い。しかしある分子量以上では融点はほぼ一定値に収れんする。

側鎖とか分枝があると高分子の結晶化がさまたげられ融点下がるが、ガラス転移点は上昇する。

つぎに耐熱性の第2として熱による分解について考えてみよう。融解は可逆的变化であるが、分解は非可逆的变化でありC-C結合とか、C-H結合が切れてしまう化学反応である。分解は原子間の結合エネルギー、共鳴エネルギーなどに直接関係がある。結合エネルギーの高いポリテトラフロロエチレン(C-F結合エネルギー105.4 kcal/mol)は、ポリエチレン(C-H結合エネルギー98.8

表 1 C_{10} 飽和炭化水素の融点

化 合 物	組成式	構 造 式	融 点 [$^{\circ}\text{C}$]	差 [$^{\circ}\text{C}$]
n-デ カ ン	$C_{10}H_{22}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$	-29.7	303
デ カ リ ン	$C_{10}H_{18}$		-32	
ア ダ マ ン タ ン	$C_{10}H_{16}$		+273	157
ポリアダマンタン	$(C_{10}H_{14})_n$		>420	

kcal/mol)よりも熱分解し難い。また共鳴エネルギーの高い芳香族化合物は、共鳴エネルギーをほとんどたない脂肪族化合物より熱分解し難い。また芳香族化合物のうちでも環状構造が一つよりも二つ、三つが融合したビシクロ化合物、トリシクロ化合物が熱安定性がよい。実際には工業化された耐熱性高分子について考えてみても、芳香族環が二つ融合したポリベンゾイミダゾール、三つの環が融合したポリイミドがある。

主鎖切断の確率が減少すること¹¹⁾と、 ΔS の減少の減少の二つの効果からはしご型構造も耐熱性を向上させる方法として重要である。

3. ポリイミドなどの合成法

耐熱性高分子のうちで最も大切なポリイミドは、イミド結合 $\begin{matrix} -\text{CO}- \\ | \\ -\text{CO}-\text{N}- \end{matrix}$ をもっており、テトラカルボン酸とジアミンから得られる。

ポリイミドにはいろいろの種類があるが、代表的なものは du Pont の Kapton である。Kapton はビス(4-アミノフェニル)エーテルとピロメリット酸無水物からつくられる^{12,13)}。

ピロメリット酸の代りにベンゾフェノン-3,8',4,4'-テトラカルボン酸などが用いられ、またビス(4-アミノ

表2 ポリピロメリトイミドの性質¹²⁾ (Rはジアミン成分)

-R-	溶解度	結晶性	零強度温度 [°C]	空気中での熱安定性 (フィルムでの折りまげ性保持)	
				275°C	300°C
アモルファス、濃硫酸：結晶、不溶	結晶性	900	>1年	>1月
同上	容易に結晶化	900	>1年
発煙硝酸	高度に結晶性	>900	—	1月
濃硫酸	少し結晶性	800		7~10日
濃硫酸	結晶し難い	580		15~20日
発煙硝酸	結晶性	800	10~12月	6週
発煙硝酸	結晶性	850	>1年	>1月
濃硫酸	—	—	—	>1月
濃硫酸	—	—	—	>1月

表3 Kapton Hの耐化学薬品性^{15,16)}

化学薬品	温度[°C]時間		物性保持率[%]		
			引張り強さ	引張り伸び	弾性率
ベンゼン	23	1年	100	82	100
	80	56日	100	100	104
トルエン	23	1年	94	66	97
	110	28日	82	32	99
メタノール	23	1年	100	73	140
	64	56日	100	100	105
アセトン	23	1年	67	62	160
	80	56日	100	100	100
水 酢酸	110	36日	85	62	102
p-クレゾール	200	22日	100	77	102
	100	14日	65	30	100
水	pH=1	100	14日	65	30
	pH=4.2	100	14日	65	30
	pH=7	100	70日	65	30
	pH=8.9	100	14日	65	20
10%カ性ソーダ	100	4日	60	10	100
	23	5日		劣化	
トランスエイル	150	6ヵ月	100	100	100

図1 Kaptonの加熱重量減少

フェニル) エーテルの代りにジアミノベンゼンなどのジアミンを使用した多くのポリイミドが合成されている。その一部を表2にのせておく。

ポリイミドについてよく用いられるポリアミドイミドはトリメリット酸とジアミンの反応より得られる^{3,14)}。

4. ポリイミドの性質

ポリイミドは、耐熱性(耐熱軟化性、耐熱分解性、耐熱衝撃性)、耐摩耗性、耐薬品、耐溶剤性、非延焼性、絶縁性などすぐれた性質をもっている。その中で最も大切な性質である耐熱性を表2に示す。

RがジフェニルエーテルであるKaptonは、275°Cで1年以上300°Cで1ヵ月以上使用できる。Kaptonの加熱重量減少曲線を図1に示す。

Kaptonの耐化学薬品性を表3に示す。有機溶媒には強く、溶解させる有機溶媒はない。長時間有機溶媒につけておく場合引張り強さ、弾性率はほとんど変化しないが、引張り伸びがやや落ち易い。ポリイミド結合は水に対してやや弱く、特にアルカリ性が強くなると侵される。

これらの欠点をおぎなうためと、ヒートシール性を付与するために、ポリイミドフィルムにテフロンをコーティングしたもの(Kapton F)が出されている。

ポリイミドのその他の性質については、文献^{3,15)}やカタログ¹⁶⁾に詳しく書かれている。

5. ポリイミド以外の耐熱性ポリマー

各種ポリマーの融点または軟化点の範囲を図2¹⁷⁾に示す。200°Cの上に頭の出ているものが耐熱性ポリマーと

表4 耐熱性高分子の性能一覧表^{9, 18, 19)}

ポ リ マ ー	ポ リ イ ミ ド		ポリアミド ポリメタ フェニレ ンイソフ タルアミ ド	ポ リ ス ル ホ ン		ポ リ エ ス テ ル	ポリカー ボネート	ポリフェ ニレン オキシド	ポリバテ キシレン	ポリベン ゾイミダ ゾール	ポリイ ミダゾ ン ピロロン
商 品 名	Kapton	Vespel	Nomex	Polysul fone	Polymer 360	Mylar ルミラー	ユーピロン パンライト	PPO	Parylene N	Imidite	サーモ タイト Pyrrone
会 社 名	du Pont	du Pont	du Pont	UCC	3M	du Pont 東レ	三菱江戸川 帝人	GE	UCC	Narmuco Celanese	昭和電線電 機, NASA
用 途	フィルム	成形品	織 維	成形品	成形品	フィルム エナメル	成形品	成形品	フィルム コーテ ィング	織 維 フィルム ラミネート	ニナメル フィルム
ガラス転移点 [°C]	500	500		190	290		150	210	65	760	
融 点 [°C]	980	980	375			260	230	440(分解)	280~400	>450	
分解温度 [°C]	550		420				340		350	>500	
ゼロ強度温度 [°C]	815					248					
長期使用可能温度 [°C]	275	1万時間	260 (1000時間)	150		150	130	120			220
比 重	1.42	1.43	1.3	1.24	1.36	1.39	1.2	1.06	—		1.32
吸水率 [% 24時間]	1.3		4.5	0.22	1.4	0.2	0.15	0.03	—	14.4	
引張強度 [kg/cm ²]	1750	740	1600	710	910	1610	640	810	630		1610
破断伸度 [%]	70	6	15	50~100	10	100	60~100	20~40	200	23	2~5
引張弾性率 [kg/cm ²]	30100	31600		25300	25800	35000	22000	27300	24500		84000
誘電率 [1kHz]	3.5	3.4		3.06	3.94	3.1	3.0	2.58	2.65		—
誘電正接 [1kHz]	0.003	—		0.001	0.003		0.0009	0.00035	0.0002		—
体積固有抵抗 [Ω-cm]	10 ¹⁸	>10 ¹⁸		5×10 ¹⁸	3.2×10 ¹⁰	10 ¹⁸	2×10 ¹⁸	10 ¹⁸	—		10 ¹⁸
耐酸性	○	○	○	○	○	○	強酸に弱	OHFに×	○	○	
耐アルカリ	×	×	×	○	○	×	弱	○	○	○	
耐有機溶媒	○	○	○	脂肪族、 芳香族の1部に溶ける	○	○	芳香族、塩 素化パラフ インに可溶	同 左	○	DMSO, DMF にとける	

しての資格をもっていると考えてよいであろう。すなわち炭水化素ポリマー，含フッ素ポリマー，ポリフェニレン，ポリエステル，ポリカーボネート，ポリアリレート，ポリアミド，ポリウレタン，ポリベンゾイミダゾール，珪素樹脂，キレートポリマー，ピロメリトイミドなどがある。これら，および最近の耐熱性ポリマーについて，くわしく説明することは頁数の関係でできないので性能をまとめて表4に示す。

国内、国外の21社から市販されている耐熱性ポリマー（ポリイミドその他）については西崎の表²⁰⁾がある。

6. 耐熱性高分子材料の用途

耐熱性高分子は、エナメル、ラミネート、フィルム、成型品、積層品、繊維、接着剤、エラストマーなどいろいろの形で使用されるが、この多くのものは電気部品²¹⁾である。すなわち、ポリイミド¹⁶⁾、ポリアミドイミドなどは耐熱性、絶縁性がよいので、電線、ケーブル、マグネットワイヤーの被覆、モーターのスロットライナー、トランスの層間絶縁に用いられる。耐ハンダ性と寸法安定性もよいためにプリント回路やフラットケーブルにも用いられる。また強じんさ、耐摩耗性にもすぐれているので磁気テープ、感圧テープのベースとして使用される。

図 2 各種ポリマーとその融点または軟化点

化学工業、化学装置材料には、電気部品の中に組込まれて入ってくるもの以外は現在のところあまり多く使用

されてはいない。Kapton に金属を蒸着させたメタライズフィルムは、そのすぐれた熱特性のために低温貯蔵ダシクの断熱材に使用される。耐熱性塗料は赤白にきれいに塗られた鉄煙突にみられる。グラスライニングのもつ熱ショック、機械的ショックに弱いという欠点をカバーするために有機耐熱性材料が使われるようになりつつある。たとえば、耐熱性高分子と、シリカ、アルミナの粉をまぜて数百度で焼結してつくる材料があるがこれはこの目的に使えるであろう。またグラスライニングの破損箇所をつくらうポッティング材として従来はタンタルが使用されていたが、これに代って耐熱性硬化剤を使用したエポキシ樹脂と金属（銀、アルミ）粉が使われる例がある。チタン合金を Nomex (*m*-フェニレンジアミンとイソフタル酸からのポリアミド) の precursor (前駆物質) でかためたものをハニカム構造にして航空機の翼に使用されているが、このような金属または無機物と耐熱性高分子の複合材料が化学装置にも今後ますます使われるようになると思われる。

おわりに

耐熱性高分子は非常にすぐれた材料であるが、最大の欠点は価格が高いことでありこれが用途をいちじるしく制限している。そこで今後は原料メーカー、樹脂メーカー、ユーザー 3 者の研究、努力、協力によって、用途開発→需要拡大→大量生産→価格の低下→用途開発→…のサイクルが好ましい形で急速に回転し、耐熱性高分子の真価が十分に発揮されることを期待したい。

(ii) ふ っ 素 樹 脂*

岩 下 昭 比 古**

緒 言

ふっ素樹脂とは、広義には分子中にふっ素原子を含有する合成高分子をいうが、狭義には商業化されている下記 4 種を指すと考えてよい。

- i) 4ふっ化エチレン樹脂 (TFE)
- ii) 4ふっ化エチレン-6ふっ化プロピレン共重合樹脂

最後に、本執筆を許可された 三井東圧化学株式会社、ご指導をいただいている 大塚総合研究所長、高橋主席研究員に厚く感謝します。

引用文献

- 1) 神戸博太郎編：高分子の耐熱性，培風館（1970）
- 2) A. H. Frazer: High Temperature Resistant Polymers, Interscience, New York (1968)
- 3) H. Lee, D. Stoffey, K. Neville: New Linear Polymers, McGraw-Hill, New York (1967)
- 4) P. W. Morgan: Condensation Polymers, Interscience, New York (1965)
- 5) 岩倉義男：化学と工業，17, 374 (1964)；有機合成協誌，23, 954 (1965)
- 6) 依田直也：高分子の合成 (II)，化学増刊，33, 333，化学同人 (1968)，高分子，14, 151 (1965)，化学と工業，18, 656 (1965)
- 7) 渡辺正元，久保田隆：高分子，18, 795 (1967)
- 8) High Temperature Resistant Fibers: *J. Polymer Sci.*, C 18 (1967)
- 9) 今井源夫：高分子，20, 510 (1971)
- 10) R. G. Beaman: *J. Polymer Sci.*, 9, 470 (1952)
- 11) M. M. Tessier: *J. Polymer Sci.*, A 1, 2521 (1966)
- 12) C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Beer, W. M. Edwards and K. L. Olivier: *J. Polymer Sci.*, A 3, 1373 (1965)
- 13) C. E. Sroog: *J. Polymer Sci.*, C, No. 16, 1191 (1967)
- 14) 仲野義男，小山晴司：工業材料，14, No. 7, 22 (1966)
- 15) 林寿雄：工業材料，14, No. 7, 36 (1966)
- 16) 東レ技術資料：Kapton, 006, 007, 008 (1972)
- 17) 文献 3) の p. 12
- 18) 文献 3) の p. 110
- 19) 日本プラスチック工業連盟：プラスチック性能便覧，工業調査会 (1968)
- 20) 文献 1) の p. 317
- 21) 文献 1) の p. 315

(FEP)

- iii) 3ふっ化塩化エチレン樹脂 (CTFE)
- iv) ふっ化ビニリデン樹脂 (PVF₂)

この中で実使用量が最も多いのは、i) TFE で 80% 以上を占め、ついで、ii) FEP が約 10%、残りの 2 種で計 10% と推定される。また TFE と FEP は、熱的性質の相異を除いて性質が酷似するので、同一グループとして他のふっ素樹脂と比較されることが多い。用途面でも化学工業のみならず、機械工業、電気電子工業その他

* 昭和 47 年 9 月 8 日受理

** Akihiko Iwaahita 三井フロンテカル (株)