

グラスチール製機器補修用レジン

「タフジン」(特許出願中)

Glasteel Repair Resin "Tafujin"



(化)技術部 製品開発課
山添勝巳
Katsumi Yamazoe

Glass-lined equipment is widely used in various industrial fields because of cleanness and corrosion resistance. In case they are damaged while used in mild condition such as brewage area, we usually repair damaged parts of glass with some resin. Although resin is easy to handle due to its feature of low temperature curing, its adhesion to glass is rather weak. Our newly developed "Tafujin" has greatly improved adhesion to glass in various solutions with modification technology and catalysts. "Tafujin" contains high corrosion resistance special filler and the some cobalt-blued colour as of our glass. This paper describes the outline of "Tafujin" and the comparison with other resins on the market.

まえがき

当社のグラスチール製機器は、高級耐食材料として石油化学、医薬、農薬、染料などのファインケミカル、食品工業などあらゆる分野で使用され、各プロセスに重要な役割を果たしてきた。グラスチール製機器はその用途に応じて、ガラスの種類、厚み、検査方法を選定して製作されているが、使用中の不測の事故などによる原因でガラスが損傷した場合、直ちに補修を行なう必要がある。補修方法には、マイルドな条件下でのレジンによる補修から、シビアな条件下でのタンタル補修まで種々ある。

今回新たに開発したグラスチール製機器補修用レジン「タフジン」は、当社ガラス部と同色のコパルトブルーの、高密着性エポキシ系レジンである。主に比較的低温度のマイルドな条件で使用されることを目的としたものである。

本稿では、この「タフジン」の特性について報告する。

1. グラスチール製機器のレジン補修のための必要条件

1.1 レジンと被補修部との高い密着性

グラスチール製機器に使用される各種薬液に対して長期間密着性が保持できなければ意味がない。

レジンを温めて被補修部に刷り込んでもガラスとレジンの間にはマイクロなすきまができる。そのすきまを通過して毛管現象により薬液が浸透し、レジンとガラスの界面を破壊する。

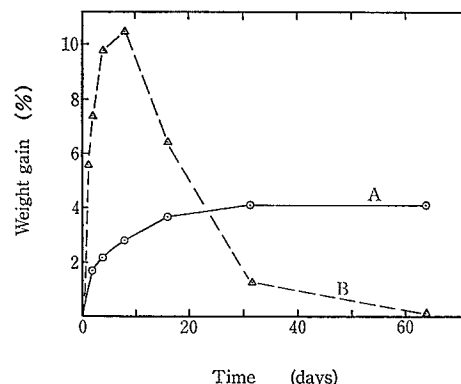
界面の破壊はガラス表面のシラノール基(Si-OH)が可溶化することによって起こる。アルカリ成分の含まれている通常のガラスでは、表面がアルカリ性となり早く可溶化する。一方金属面は、ガラスよりも可溶化しにくい構造になっていて、金属面の密着性はガラス面よりも大きい。また界面への薬液の浸透は、レジンを通しての浸透の数百倍の速度で起こるとも言われている。そのため補修した場合、剥離は必ずレジンとガラスの界面より起こる。従ってガラスとレジンの密着性を高めることが重要な問題である。

1.2 レジンの耐食性

レジン通常有機系高分子であり、構造中にマイクロのスキマがあり、薬液を吸収する基を持っている。従って薬液中では膨潤し、重量増加をする。レジンの構造中に、薬液に対し溶解する構造のもの、未硬化成分などがあると、次第に膨潤度は大きくなって行き、薬液に対して強い構造の部分のみを残して平衡に達する。もちろん、充てん材などが含まれていて、それが薬液に対して溶解して行くのであればそれらも溶解する。第1図に膨潤率(重量増加率)の典型的な例を示す。供試レジンにはエポキシ系市販品で、酸に対して可溶性の充てん材が混入されている。縦軸に膨潤率、横軸に浸漬日数を示す。Aは100°C純水のデータで、ある期間膨潤した後、平衡に達している。Bは20%塩酸70°Cのデータで充てん材が溶解していく過程がよく判る。

ちなみに、ガラスは膨潤率は0であり、表面より溶解していくため、寿命予想は容易であるが、レジンの場合は不安定な要素が多いため、マイルドな条件の使用に限られている。

上記の結果より、膨潤度の小さいこと、充てん材なども高耐食のものを使用することが、レジン耐食性を高めるために必要である。また膨潤率が小さければ、薬液がたとえ



第1図 レジンの膨潤率曲線
Fig. 1 Absorption curves of resin

鉄生地に達しても、液が更新されず、飽和状態となり、鉄生地防食効果も大きく、レジン自体の変形も小さい。

1.3 レジンの弾力性

レジンの熱膨張係数はガラスの数倍もあるため、その弾力性（可とう性とも言う）で熱応力を吸収しなければならない。

1.4 作業性

レジンによる補修は現地かつ缶体内の作業となるため、常温硬化に近い作業性を有するものでなければならない。また垂直面に塗布する場合、流れないようにしなければならない。このように作業性の良いことは、品質を安定させるのに非常に重要な点である。

その他、外観など考慮すべき点は数多くある。

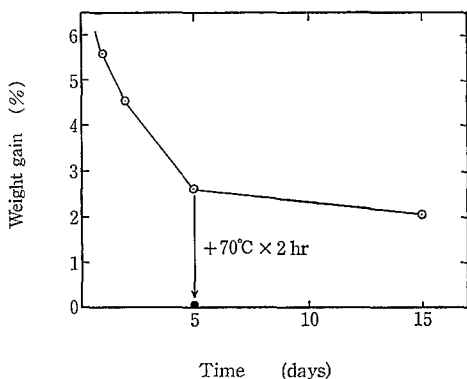
このように、レジンで補修するには、種々の条件を検討しなければならない。

今回、種々検討した結果、当社でも現在使用され、取り扱い易いエポキシ系レジンを取り上げた。

2. エポキシ系レジンの特長

エポキシ系レジンとは、1分子中に2個以上のエポキシ基を有し、適当な硬化剤によって3次元化した硬化物を与える化合物の総称であるが、一般的には、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの反応で得られるビスフェノールAジグリシジルエーテルを指すことが多い。第2図にその構造と特性を示す。

エポキシ系レジンが汎用的に補修用レジンとして使用されるのは、分子両端にあるエポキシ基および中間にある水酸基の大きな反応性によることが多く、硬化剤の選択により、室温硬化も可能で、硬化収縮も小さく、作業がやり易いこと、親水基と疎水基が分子内に存在するため、各種被着体との接着性が極めて大きいためである。また各種充てん材や、希釈材を混合しても反応阻害を起こすことが少なく配合上の長所となっている。硬化剤も多数あり、その変性品も含めると膨大な数に上る。また充てん材の種類、量によってもその特性を変化させることも可能であり、これらを配合することにより、用途にあったエポキシ系レジンができる。上記の配合技術をレジンの変性と称するが、この変性技術を駆使して、グラスチール製機器補修用として開発されたものが「タフジン」である。次章では、このレジンの特長について述べる。



第3図 30 °Cの硬化曲線
Fig. 3 Curing curve at 30 °C

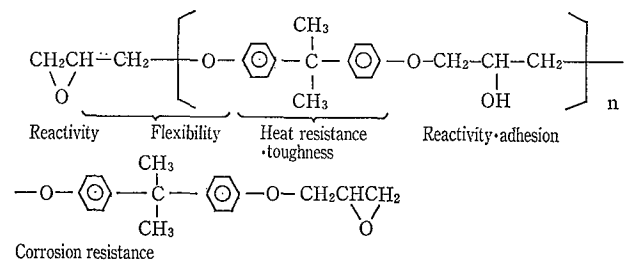
3. 「タフジン」の特長

3.1 構成

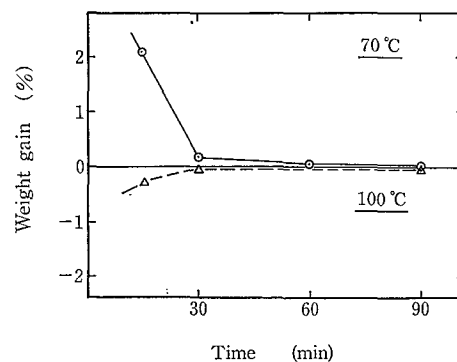
「タフジン」は、缶体と同一色調のコバルトブルー色をした主剤と、透明な硬化剤および下地処理剤より構成されている。下地処理剤は、被補修部に安定した密着力を与えるためのものである。主剤と硬化剤を混合し、下地処理した被補修部に塗布することにより、従来のレジン補修と同様な施工法で、補修跡が目立たない硬化物を得るようにしたものである。

3.2 硬化特性

エポキシレジンが硬化剤と混合されるとエポキシ基と硬化剤が重合し、橋かけを行い、三次元高分子を生成して硬化する。付加重合であるため、反応生成物ができず、安定な硬化物を得る。このようにレジンの硬化は化学反応によって起こるため、反応の完結を調査しておくことは重要な事である。反応は非常に複雑であるが、今回は簡単なテストで定量化を試みた。すなわち、各種温度、時間で硬化したものを一定時間アセトン液に浸漬し、その膨潤度を測定することにより硬化過程を定量化した。これは、アセトンのような有機溶剤に対する耐食性を意味するものである。第3図は、30 °Cで、第4図は70 °C、100 °Cでの硬化曲線を示す。縦軸はアセトン浸漬による膨潤率、横軸は硬化時間を表わす。30 °Cでは有機溶剤に対する安定度は悪い。第3図の矢印の点は、30 °Cで硬化後、さらに70 °Cで2時間、後硬化したものである。「タフジン」は常温硬化型のレジンではあるが、有機溶剤に対して安定になるためには必ず加熱硬化が必要である。100 °Cでは、硬化時の発熱が大きく、不均一硬化が行われていることを示してい



第2図 エポキシ樹脂の構造と特性
Fig. 2 Synthesis and characterization of epoxy resin



第4図 70 °C、100 °Cの硬化曲線
Fig. 4 Curing curves at 70 °C and 100 °C

る。よって、レジンの硬化には、硬化を急ぐあまり、急速に加熱することは慎まなければならない。これらの事は、同様な硬化剤を使用している市販のエポキシレジンにも言える基本的な問題である。第5図に硬化剤量と70°C 30分で硬化した時の膨潤度との関係を示す。硬化剤量が多いほど硬化が速いが、これは次節の耐食性、密着性との関係を考慮して検討しなければならない。

3.3 耐食性

レジンの耐食性は、薬液に浸漬した時の膨潤度で評価できる。第6図は、70°C 20%エタノール水溶液および100°C純水中での膨潤度の時間的推移を表わしたものである。純水時の曲線は薬液につけた時の典型的な膨潤曲線であり、一定値をとるのは充てん材が溶解しないからである。エタノールの曲線はまだ薬液が浸透中であることを意味している。上記のような薬液は比較的マイルドなもので、硬化剤の量による影響は比較的小さい。ところが、酸のようにシビアな条件下では硬化剤の量の影響が顕著である。第7図は70°C、30%硫酸中に1日浸漬した時の硬化剤量と膨潤度の関係を示す。このように酸に対しては、硬化剤量が多いほど、耐食性は悪くなる。

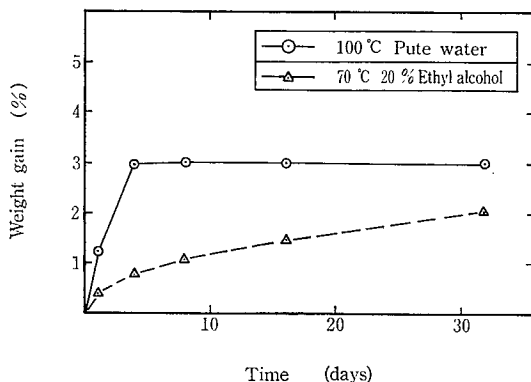
硬化剤量は、少ないほど耐食性が良いが、硬化するのに時間がかかりすぎるので作業性が悪くなる。このように、シビアな条件下では、耐食性がレジンの配合などに大きく依存するので、厳密な取り扱い方をしなければならない。第8図は、「タフジン」、当社従来使用の#54レジンおよび市販のレジンの耐酸性を比較したグラフである。縦軸に70°C、酸中に1日浸漬した時の膨潤率を示す。「タフジン」以外はかなり変色する。「タフジン」はこのように耐酸性を考慮したレジンである。

3.4 密着性

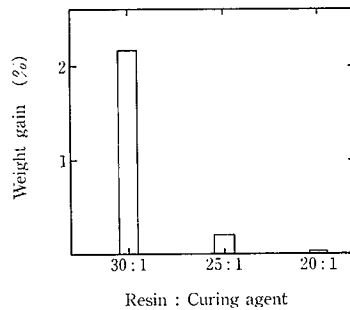
「タフジン」の最大の特長は、ガラスに対する密着性を大幅に向上させた点にある。レジン補修では、マイルドな条件下で、レジンそのものに十分耐食性があっても、ガラスとの界面より剥離してくる。これは1章で述べたとおり界面への薬液の浸透によるものである。「タフジン」はこの点を改良したものであり、硬化剤中の触媒と、下地処理剤の組合せにより、硬化反応中に液の浸透を防ぐ薄膜を被補修部の界面に形成させるようにした画期的なレジンである。

まずガラスとの密着性を調査するため引張りテストを行った結果、「タフジン」は3.5 kg/mm²程度あり、ガラス部で破壊していたが、市販のレジンでは、0.5~2 kg/mm²程度であり、バラツキも大きく、ガラスとレジンの界面で剥離していることもある。これは従来のレジンでは、ガラスとレジンの密着強度が十分でないことを示し、また、バラツキが大きいことは、施工条件にも左右されていることを示している。それに比し、「タフジン」は、バラツキも少く、施工条件にあまり左右されない安定な密着強度が得られていると考える。

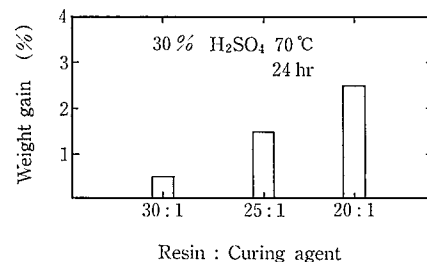
グラスチール製機器補修レジンとして使用されるためには各種薬液に対してどれだけ長期間密着性が保持できるかが重要な点である。それを調査するために、ガラス面にレジンを塗布し、各種薬液に浸漬した時に剥離するまでの日数を表わしたのが第1表である。この試験方法は、加速試験であり、ガラスとレジンの界面への薬液の浸透が最大になるようにしたものである。通常の施工法では鉄生地の部分に薬液の浸透を防ぐため、条件によっては数年以上の寿命がある。第1表の剥離の仕方も、「タフジン」は部分的に徐々に剥離していくのに比し、市販のレジンでは全面剥離する。結果から判かるように、市販のレジンに比べ、数倍~数百倍以上の寿命があることが判った。効果は、水および無機酸に対して非常に大きい。



第6図 純水、20%アルコールの膨潤曲線
Fig. 6 Absorption curves in pure water, 20% alcohol



第5図 アセトン中の膨潤率に及ぼす硬化剤量の影響
Fig. 5 Effect of amount of curing agent on absorption in acetone



第7図 30%硫酸中の膨潤率におよぼす硬化剤量の影響
Fig. 7 Effect of amount of curing agent on absorption in 30% sulphuric acid

第 1 表 各種薬液に対する密着性

Table 1 Adhesion for various solutions

Solutions	Temperature (°C)	Tafujin	Resins on the market
Pure water	100	above 100 days	1 day
20 % Ethyl alcohol	70	above 100 days	3 days
20 % HCl	70	above 60 days	1 day
30 % H ₂ SO ₄	70	above 60 days	1 day
5 % CH ₃ COOH	70	10 days	2 days
4 % NaOH	70	4 days	2 days

次に鉄生地への被覆性の問題であるが、「タフジン」を用いて補修したテストピースを 70 °C、20 % 塩酸に 1 ヶ月浸漬し、鉄イオンの溶出量を測定した結果、数十 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下であり、液の着色もなく良好な被覆が行われている。マイルドな条件では、検出不能のレベルまで小さくなると推定される。

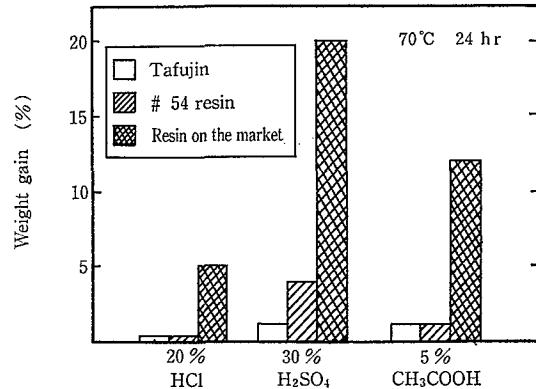
3. 5 充てん材

「タフジン」は、特殊な充てん材を使用している。高耐食性の着色した充てん材を使用しているので各種薬液に対して安定である。また表面処理をすることにより、混合時にレジンの粘性を増して、流れにくい構造になるようにしている。通常の充てん材、例えばシリカ、アルミナを混合する場合と異り、比較的弾力性の高いレジンが形成される。従って密着力が強いにもかかわらず、100 °C からの急冷却、-10 °C から 70 °C までのくり返し加熱冷却にも変化はない。

4. 使用上の注意事項

「タフジン」は、主に比較的低温のマイルドな条件の補修剤として開発されたものである。食品衛生法上の規格試験にもパスしているので食品関係にも使用できる。

レジンは、熱変形温度(75 °C 前後)以上では通常使用されない。「タフジン」も長期間寿命をもたせるには、70 °C



第 8 図 各種レジンの酸中における膨潤率の比較

Fig. 8 Comparison of absorption in acid solutions with various resins

以下で使用されることが望ましい。酸化力のあるもの(硝酸など)以外の無機系の酸にはかなり強いが、有機酸、アルカリに対しては使用温度条件、濃度などを調査の上採用の可否を決めるべきである。レジン補修の寿命予想は非常に難しく、各種薬液により大幅に異ってくるため一般的には言えないのが現状である。従ってその簡便性から安易に使用しないよう注意しなければならない。

むすび

今回、レジンの基本物性を調査しながら、高密着性の、作業性の良いものを開発した。しかし、レジンの物性は、化学反応の結果得られるものであり、配合、触媒、硬化条件により大きく依存するため、補修に際しては慎重に対応していかなければならない。レジンには、まだまだ奥の深い所があり、耐熱、高耐食性のものができる可能性もあり、これらについては今後の研究を待ちたい。

【参考文献】

- 1) 垣内弘：エポキシ樹脂
- 2) 村川亭男：金属機能表面
- 3) スリーポンド・テクニカルニュース Vol. 19 (1987)