

# フッ素樹脂シートライニング

## SPAFLON® Fluoro Carbon Sheet Lining



(化)第2製造部 焼成課  
片山晴夫  
Haruo Katayama  
松原喜一  
Kiichi Matubara

SPAFLON® Fluoro carbon sheet lining products has been used widely in chemicals, medical supplies, semiconductors and plastic manufacturing field.

This paper describes the property evaluation and application of fluoro carbon polymer sheet lining.

### まえがき

わが国におけるプラスチック耐食ライニングは、金属面にフェノール樹脂を焼付け塗装をして作られたフェノール樹脂ライニングが最初である。ただ、当時としては加工技術が未熟で、完全耐食ではなく防食程度であったといわれている。その後数々の合成樹脂ライニングが施工され、エポキシ系、ポリエステル系樹脂などを利用したライニングが施工されるようになった。更に、近年においてはプラスチックの中でも最も耐熱、耐薬品性、非粘着性などが優れているフッ素樹脂を、ライニング材として、その特長をフルに生かせる技術が確立された。ここに、フッ素樹脂ライニング、とりわけフッ素樹脂シート材を利用したシートライニングについてその方法、特長、適用、評価法などについて紹介する。

#### 1. ライニング用シートに加工されるフッ素系ポリマーの種類

フッ素系ポリマーの中で一番初めに開発された樹脂はPTFEで、一般に広くテフロン(デュポン社の登録商標)という名でユーザ各位に知られている。最近になってフッ素系ポリマーの種類が増え、またほとんどのポリマーが耐食ライニングに使用されるようになってきた。その中でも代表的なものを第1表に示し、現在耐食用フッ素樹脂として主流となっているPTFEとPFA樹脂材について述べる。

##### 1.1 四フッ化エチレン樹脂 PTFE

PTFEはきわめて高粘性ポリマー(10<sup>11</sup>ポイズ程度 at 380 °C)で、熔融流動性が得られない。そのため、PTFEの成型法として圧縮成型が最も一般的な方法であり、シート、ブロックなどはこの方法で成型される。特にライニング用のPTFEシート

は主に大型肉厚ブロックからの切削で製造される。成型品の物性は原料の分子量と、成型品の結晶化度と残存するポイド(気孔)の3つの要素に支配される。

#### 1) 成型条件と影響を受ける物性

成型条件、使用原料パウダー、焼成条件などはシートの物性に影響を与える。すなわち、曲げ寿命、ガス透過性、剛性、弾性、衝撃強さが最も影響を受ける。最終製品のこのような物性に影響を及ぼす基本的要因と、これら要因に主に影響を及ぼす成型上の工程について第2表に示す。また基本的要因のうち、結晶化度、ポイドが最大に変化した場合、成型品の物性がどのように変化するかを第3表に示す。ライニング用PTFEシートの製造法を第1図に示す。圧縮成型し焼成されたPTFEピレットを旋盤加工により大根の桂剥きのような1枚の長尺シートに仕上げる。

#### 2) シートライニング用処理

切削しシート化されたものを接着ライニング用に加工する。その方法としては、エッチング法とガラスクロスやカーボクロス、ゴムシートなどを利用したラミネート法がある。

エッチング法……金属ナトリウムがPTFEを侵すことを利用した方法であるが、処理層の深さが

第2表 物性に影響する基本的要因と工程<sup>1)</sup>

Table 2 The process and basic factor affected on the material property

Basic factor	Process
1) Molecular weight	Sintering condition
2) Crystallinity	Cooling speed
3) Void	Preforming pressure, Sintering condition
4) Molecular orientation	Preforming, Sintering condition

第1表 フッ素系ポリマーの種類

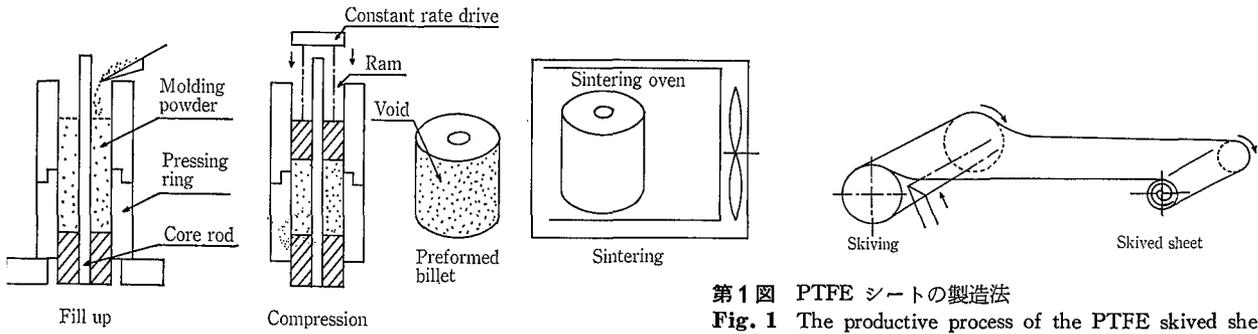
Table 1 Fluoro polymers

Floro polymer	Abbreviation
Polytetrafluoroethylene	PTFE
Tetrafluoro ethylene-perfluoro-alkylvinyl ether-copolymer	PFA
Tetrafluoro ethylene-hexafluoro-propylene-copolymer	FEP
Polyvinylidene fluoride	PVDF

第3表 成型品の物性に与える基本要因の効果<sup>2)</sup>

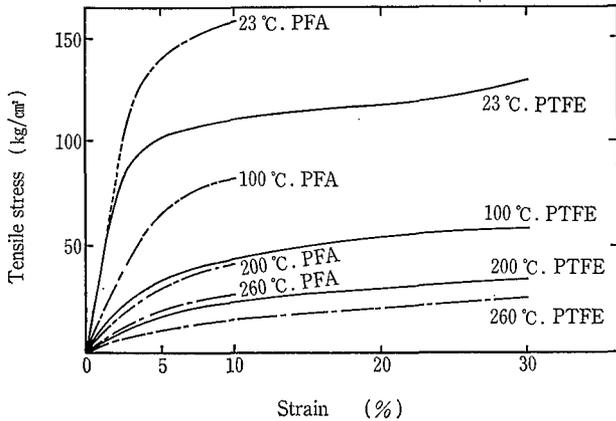
Table 3 The basic factor affected on the molding materials

Basic factor	Crystallinity	Void content
	Ultimate change (45%→90%)	Ultimate change (0%→6%)
Property of molding materials	Flex life	-1 000 times
	Compressive stress	0
	Restorative function	—
	Permeability of CO <sub>2</sub>	+1 000 times
	Flexual modulus	- 30 times



第1図 PTFE シートの製造法  
Fig. 1 The productive process of the PTFE skived sheet

The polymer in the cylinder is first pressed slowly to allow air to escape. A maximum plunger speed of 10 mm/min. is recommended.



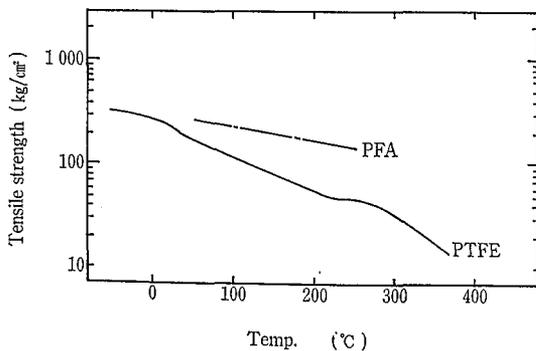
第2図 引張り強度  
Fig. 2 Tensile stress

約 1 μm 以下で、処理面は紫外線や発生期の酸素によって処理効果が低下する欠点がある。

ラミネート法……溶融フッ素樹脂をバインダーとしてガラスクロスなどの耐熱材とを積層したもので、裏打ちされたガラスクロスなどを介して接着可能にした方法である。特長としては切削シートそのものを利用したルースライニングより寸法精度が出やすい。

### 1. 2 パーフルオロアルコキシエチレン樹脂PFA

PFAはテトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエステル共重合体で、PTFEとほとんど変わらない優れた性質を持つばかりではなく、溶融



第3図 引張り強度  
Fig. 3 Tensile strength

成型が可能であり、加工上ポイドを含まず、安定した比重と結晶化度が得られる。PFA樹脂は、融点(約305~310°C)以上に温度を上げると溶融流動性を示す。成型時の樹脂温度は通常320~400°Cであり、溶融流動するといってもその粘度は大きい(10<sup>4</sup>~10<sup>5</sup>ポイズ)。

#### 1) PFA樹脂の特性

PFA樹脂はその成型加工上、PTFE樹脂のように物性のバラツキは顕著でない。比重、結晶化度においても極端な変化はなく、成型溶融温度の管理により安定した製品の生産がしやすい。PTFE樹脂とPFA樹脂を比較すると高温では応力に対する歪は、PFA樹脂の方が小さい。第2図に歪を温度と応力に対応させて示す<sup>3)</sup>。

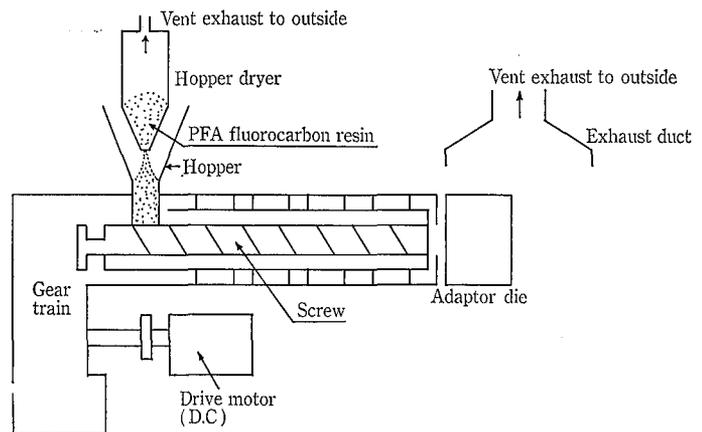
#### 2) PFA樹脂の押し出し成型

PFA樹脂はすぐれたフレックスライフを持った強じんな樹脂である。PTFE樹脂のそれは結晶化度や比重に左右されている。フレックスライフは値そのものが曲げを伴う用途に重要であると共に、耐ストレスクラック性を示す目安となるので重要である。

PFA樹脂とPTFE樹脂の高温特性を第3図に示す<sup>4)</sup>。

#### 2) PFA樹脂の押し出し成型

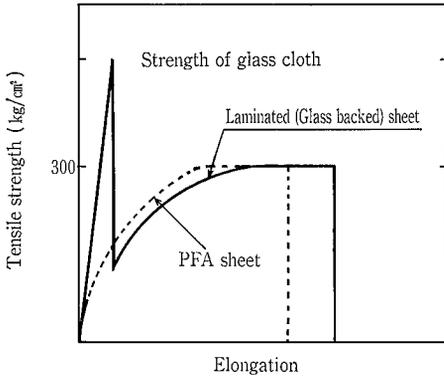
PFAの押し出し成型は基本的にはPVCおよびPEなどと同様で、加熱した押し出し機のシリンダーパレルの内にスクリーの回転により原料ペレットを供給する。ペレットはスクリーによって送られるとともに溶融し、この溶融物は押し出し機先端のダイスより押し出される。このように押し出されたPFA溶融体も接着ライニング用にガラスクロスなどを裏打ち処理され上市されている。そのクロスとフッ素樹脂間の剥離強度は加工上PTFEのそれよりも優れている。溶融押し出し機の一例を第4図に示す。これらの装置に



第4図 押し出し機概略図  
Fig. 4 Schematic diagram of typical extruder

第4表 PTFE モールドイングパウダー  
Table 4 PTFE molding powder

Manufacturer	Trade name/No.
Daikin Industries Ltd.	Polyflon M-14 M-15
Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Co. Ltd. (Du Pont)	Teflon 7AJ 70J
Asahi Fluoro Polymer (ICI)	Fluon G-163
Hoechst (Hoechst Japan)	Hostaflon TF-1 760



第5図 PFAシートの引張り強度  
Fig. 5 Tensile strength of PFA sheet t2.0mm

よりPFA製のシートや溶接用リボン、溶接用棒が成型される。ホッパーより投入された原料ペレットが、熱く熱せられたシリンダーパレル内をスクリューにより前方へ送りだされ、その間に樹脂は溶融し前方のダイスにより成型される。

## 2. PTFE モールドイングパウダーと PFA ペレットの種類

ライニング用シートに用いられるモールドイングパウダーPTFEは、かさ密度が大きく、小さな平均粒径を有し、最高の機械的または電気的性質を持つ高品質グレードのものが要求され、PFAペレットは耐クラック性に富み熱安定性の高い高品質グレードのものが要求される。成型加工の容易性、原料コストの安価さだけで採用することは非常に危険である。ライニング材用に現在市販されている原料の品番とメーカー名を第4、5表に示す。

## 3. ガラスバックドシートPFAとPTFEの特長

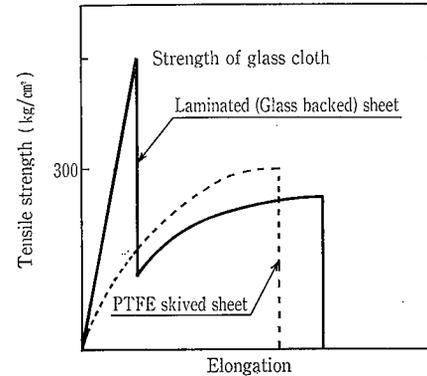
ガラスバックドシートPFAとPTFEともに、もとのフッ素樹脂そのものの性質、特性を有するが、ラミネート後の引張り強度は裏打ちされたガラスクロス強度に左右される。各々の引張り破断状態を第5、6図に示す。

## 4. シートライニング加工

ライニング加工するに当たっては、被ライニング面の調

第5表 PFAペレット  
Table 5 PFA Pellet

Manufacturer	Trade name/No.
Daikin Industries Ltd.	Neoflon AP-230
Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Co. Ltd. (Du Pont)	Teflon 350J



第6図 PTFEシートの引張り強度  
Fig. 6 Tensile strength of PTFE sheet t2.0mm

整が必要である。まず缶体設計に関して『压力容器構造規格』『JIS B 8243—压力容器の構造』などに準じ、また樹脂ライニング用機器設計基準書に準じる。法規、政令などが適用されるものについては、それらにしたがって設計する必要がある。また被ライニング面の単純化が必要である。すなわち、被ライニング面が複雑であればそれだけ施工も困難であり、使用時もトラブルの原因となる。従って複雑な部分は分割または取り外しができるように工夫することが大切であり、角や隅部はライニングに必要な丸みをつけなくてはならない。

### 4.1 ノズル設計

ノズルなどは、第7図に示すように缶体内の被ライニング面に突出してはならない。また第6表に示すように被ライニング面のノズルは支障のないかぎり短い物とし、缶板に対し極端な鋭角につけない。缶体凸部ではR3~10mm以上、凹部ではR10mm以上が望ましい。

### 4.2 アクセサリーの設計

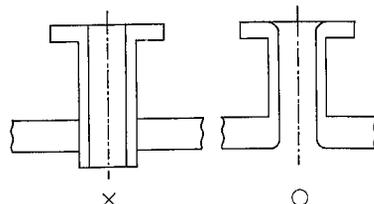
腐食性流体の流入口は、第8図に示すような滴下管を挿入する形が望ましい。流入用ノズルは直接配管するよりも、滴下管式にすると、液が缶体の壁面を直接伝わることがないのでライニング面への影響がすくない。

### 4.3 ライニング施工工程

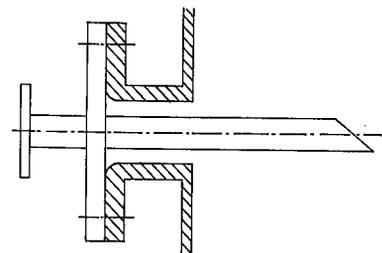
標準的なシートライニングの施工工程を第9図に示す。

第6表 ノズル長さ  
Table 6 Nozzle length

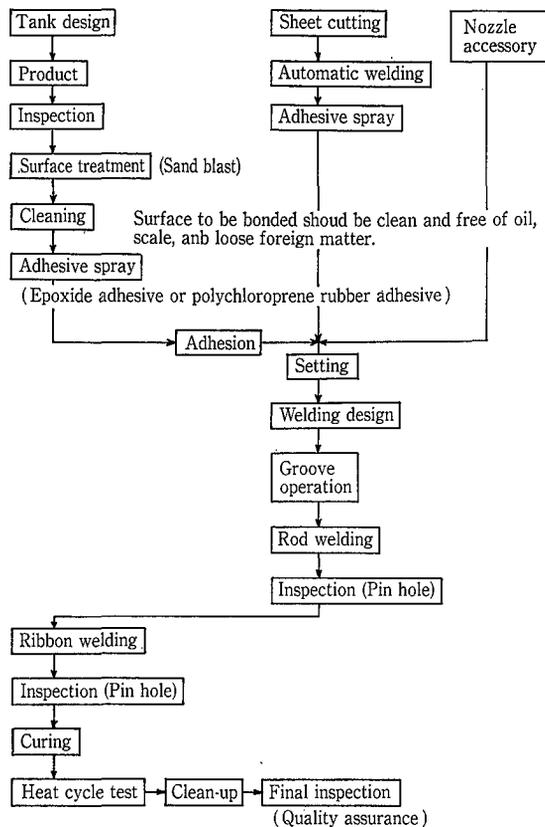
Size	Length
Under 2B	Under 150 mm
Under 21/2B	Under 200 mm



第7図 ノズル  
Fig. 7 Nozzle



第8図 アクセサリー  
Fig. 8 Accessory



第9図 シートライニング工程  
Fig. 9 Sheet lining process

### 5. ライニング用接着剤の種類と特長

同種または異種の固体の面と面を一体化することを接着 (Adhesion), 接着するのに用いた物質を接着剤 (Adhesive), 接着される固体を被着体 (Adherend) という。

#### 1) 熱可塑性樹脂系接着剤

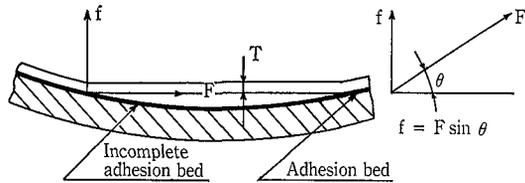
低温では固体であるが、加熱により軟化して液体になり、冷却すると元の固体に戻る特長を持つ。溶剤または水の蒸発により固化し接着する。一般に接着強さ、耐熱性、耐クリープ性が小さいためライニング用には適さない。

#### 2) 熱硬化性樹脂系接着剤

一般に常温では液体で、加熱または触媒、硬化剤、促進剤などの混合により硬化。熱可塑性樹脂系接着剤に比べて機械的強度が大きく、耐水性、耐溶剤性、耐薬品性が優れている。しかし堅くてもろく、耐剥離性、曲げ、衝撃に弱い。メラミン樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂などがこれに属す。また近年エポキシ系接着剤においては、エポキシの主鎖の中にゴム性質をもったポリマーを架橋させた、ハイインパクト技術の採用されたものも上市されており、この種のエポキシは優れた耐熱、耐衝撃を持つライニング用接着剤として用いる。

#### 3) ゴム系接着剤

接着剤の主成分が天然または合成ゴムからなる弾性高分子である。塗布後は溶剤を蒸発させるだけで接着できる。耐剥離性、曲げ、衝撃、接着強さに優れるが、凝集力、引張り強さ、耐熱性が劣る。しかしライニング用接着剤としては取扱いが容易で古くから利用され、主にクロロプレン



第10図 境界層の剥離  
Fig. 10 Separation of boundary layer

ゴム系 (CR系) 接着剤がライニング用に用いられる。その他に耐熱性向上の目的や、耐薬品性向上の目的でシリコンゴム系、ヒドリンゴム系、ハイパロンゴム系、ブチルゴム系のものもある。

#### 5.1 接着力

塔槽類機器の形状は円筒型、角型、など多種多様であり、更にライニング用基材面としての完全な面とはならない。接着部をミクロ的にみれば接着不完全部、欠陥部などの箇所が存在すると考えられる。したがって接着力は使用する接着剤と施工法の良否によって大きく変化する。またライニングを施した機器類の運転限界温度は、貼付け時に採用する接着剤の耐熱性に左右されるといっても過言ではない。

#### 5.2 接着面に生じる剥離力

接着面に生じる剥離力を示すと次のようになる。第10図より、剥離力  $f$  の値はフッ素樹脂 PFA, PTEE などのシートが基材への接触角を  $\theta$  とし熱圧縮応力  $f = F \sin \theta$ , シートが固定され自由に動けないときに温度差により発生する内部応力 (熱応力)  $\sigma^t$  は

$$\sigma^t = E (\alpha_1 - \alpha_2) (t_2 - t_1) \text{ kg/cm}^2 \quad (1)$$

ここに、

$E$  : ライニング材 (フッ素樹脂) の弾性係数 ( $E = \sigma^t / \epsilon$ )

$\alpha_1$  : フッ素樹脂の線膨脹係数

$t_1$  : フッ素樹脂に加わる温度

$\alpha_2$  : 缶体材の線膨脹係数

$t_2$  : フッ素樹脂に加わる温度

$\epsilon$  : フッ素樹脂の歪み

$t_1 < t_2$

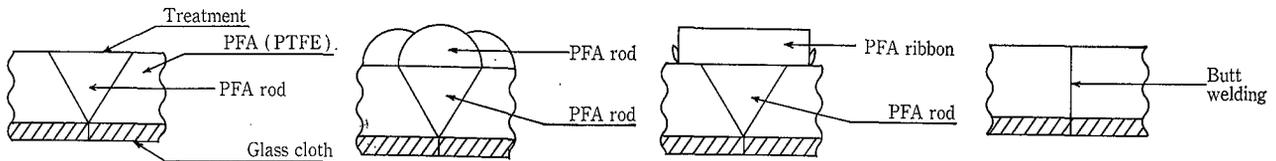
$\alpha_1 \gg \alpha_2$

$T$  : シートの厚み

$$\sigma^t = E \alpha (t_2 - t_1) = E \alpha \Delta t \quad (2)$$

$$F = E \epsilon T = \sigma^t \times T = E \alpha \Delta t T \quad (3)$$

ライニング材の  $F$  の分力が  $f$  として働いており、 $f = E \alpha \Delta t T \sin \theta$  となり剥離力はシートの厚みに比例する。ここでライニングに使用される接着剤の温度依存性を見ることにより、ライニング材として採用されるフッ素樹脂個々の使用限界温度を知ることができる。すなわち、温度における引張剪断接着強さが、剥離力より優れていることが接着破壊を起こさない条件である。



第11図 溶接方法  
Fig. 11 Welding method

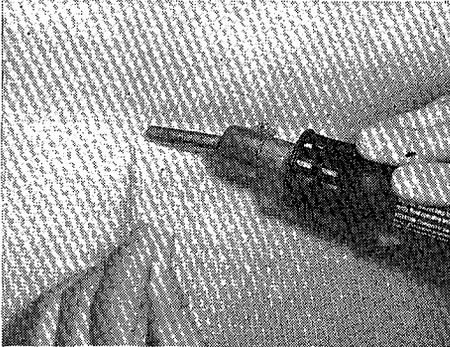


写真1 ロッドウェルディング  
Photo 1 Rod welding

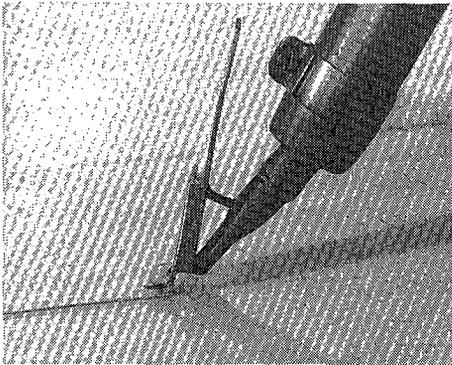
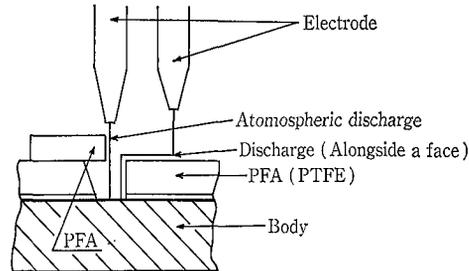


写真2 リボンウェルディング  
Photo 2 Ribbon welding



Continuity tests on linings should be made at a voltage potential of 20kv DC.  
第12図 放電電流  
Fig. 12 Discharge current

には樹脂劣化をさせない溶接条件の把握が大事である。

## 6. 2 溶接方法

ライニング材にフッ素樹脂PFA, PTFEシートのいずれを用いるにしても基本的な溶接法としては次の2方法が採用されている。

- (1) 丸棒溶接……手動溶接法/半自動溶接法
- (2) 丸棒溶接とリボン溶接の併用……手動溶接法/半自動溶接法。

その他、当社においては特殊突合わせ溶接(自動溶接)を採用している。溶接形状を第11図に示す。溶接手法は一般的には熱風ガンを用いて、所定の温度に調整された熱風を、溶接材と溶接しようとするシート材に加え均等な圧力と、一定した速度で走らせる。この温度、圧力、速度の3条件が満たされた場合、溶接部分の端にもりあがったようなバリができ、安定した品質の目安になる。溶接手法には次の2種類がある。手振り溶接法を写真1に、スピード溶接ノズルを用いた溶接法を写真2に示す。手振り溶接は溶接しようとする溶接材とシート面を、熱風ガンで加熱しながら溶接部開先へと溶接材を押し込んで行く方法である。スピード溶接は溶接用ノズルに工夫がなされており、シート面と溶接材と同時に熱風が加わる構造となっており、溶接のスピードアップ化をはかる。

## 7. シートライニング面ピンホールテスト

シートライニングにおけるシート面の不具合、溶接部の不具合を容易に発見する手段の1つとして、ピンホールテストが行われている。テストのために種々のピンホールテスターがあるが、一般には乾式の方式が採用されている。乾式というのは、電極とライニング面間に高電圧をかけた場合、欠陥部のほうが、健全部よりも放電がおり易いことを利用している。

### 7. 1 乾式テスターの種類と放電現象

乾式法は、その電圧の印加方法の違いから分類されている。その代表的な2種類について述べる。

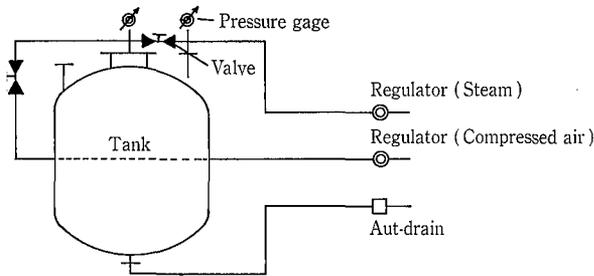
- (1) 直流放電式……テスト後、シート表面に静電気が蓄

## 6. フッ素樹脂溶接

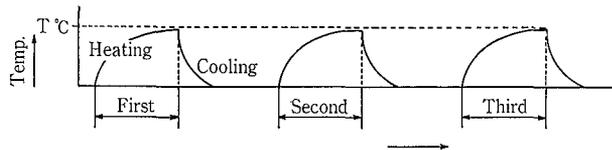
優れた溶接を得るには、溶接される樹脂の凝集力が充分であり、溶接時に溶接面に優秀な合着(Coalescence)がおこることが必要である。溶接面が熱媒体によって軟化溶融した場合、単に接触させるだけでは不十分で、耐久性の接合を得るために、接合しようとする部分や樹脂表面への圧力が必要である。加圧される時間はその材料、または表面状態、性質によって次のように左右される。

### 6. 1 溶接材料

フッ素樹脂PFA, PTFEシートを溶接する際に用いられる溶接用丸棒や溶接用リボンには、フッ素樹脂PFAが採用されている。溶接箇所の品質管理上、フッ素樹脂PFAのメルトフロレートが重要な指標となりうる。それはメルトフロレート(MFR)またはメルトインデックス(MI)が、どの程度上がるかにより樹脂劣化が判断できるためである。すなわち、過度の温度により成型された、あるいは溶接されたフッ素樹脂PFAは熱劣化し、初期の分子量より小さくなるためにメルトフローが増加する。それが顕著な場合には化学的にも物理的にも性能低下をまねく原因になる。従って一般的にPFA製溶接材はメルトフロレートが2以下(2 gr/10 min)の物が採用される。また溶接時



第13図 標準のキュアリング方法  
Fig. 13 Standard Curing method



第14図 ヒートサイクルテスト  
Fig. 14 Heat cycle test

積し、検査者に影響を及ぼす場合があるが、検査電圧の調整が容易である。

- (2) 交流放電式……インダクションコイルで通常の電圧を昇圧させている。電圧の調整がしにくいが簡易的に利用できる。

ライニングのテストにおける放電はかなり複雑で、気中放電とともに、ライニング面を伝わる沿面放電をも起こしている。そのモデルを第12図に示す。放電を安定させピンホールの見逃し率をゼロにするために、印加電圧の下限をライニング材の種類により決定。一般に、当シートライニングにおいては AC20 kv, DC20 kv が採用されている。

## 8. 性能保証と品質保証

シートライニング施工はかなり人的要素があり、まだまだ職人的カンに頼らざるを得ぬ面がある。そこで必然的に、その製品の性能を保証し、安定した品質を得るために、次にあげるテストや検査が行われる。

### 8.1 キュアリング

ゴム系接着剤において、貼付け後の接着むらをなくし、更に架橋剤が添加される接着剤に対しては加硫を促進させ、また接着不良箇所においてはその不良部の早期発見を目的とする。標準のキュアリング方法を第13図に示す。

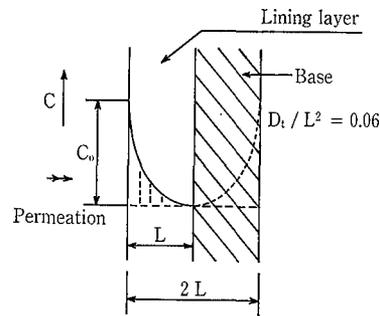
### 8.2 ヒートサイクルテスト

接着部の検査とともに溶接箇所の欠陥部、溶接強度不足などの見極めをすることを目的として実施する。第14図に示す。テスト温度Tはライニング製品の使用温度により決定する。

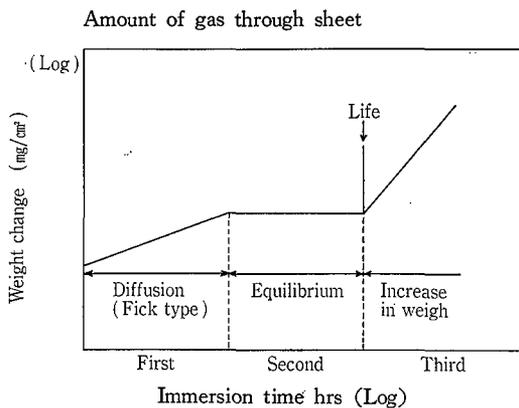
(注：加硫とは可塑性を有している未加硫ゴムを加熱し、ゴム弾性体に変化させることを指し、加硫の方法には、缶内加圧蒸気加硫法、内圧蒸気加硫法、常圧蒸気加硫法自然加圧蒸気加硫法が通常使用されている。これらは缶体の設計、形状などによる。)

### 8.3 洗浄

ライニング面の汚れ除去洗浄には、一般洗浄と特別洗浄の2種類がある。一般洗浄は製品の各種検査後、終了後ライニング面は市水にて洗浄し、顕著な汚れなどがある部分



第15図 濃度分布  
Fig. 15 Density distribution



第16図 理想拡散における収着曲線  
Fig. 16 Absorption curve in an ideal diffusion

は溶剤で拭き取りを行う。特別洗浄は電子工業、医薬品工業などにおいてライニング後の洗浄水は、ますますハイグレードなものが必要されるようになってきた。これらのハイテック産業に使用されるライニング製品の洗浄に純水、超純水が使用される。

## 8.4 ライニング製品検査

製品検査は、一般的にピンホール検査、外観検査、寸法検査、接着検査を行い製品の品質保証を行う。

## 9. フッ素樹脂ライニングの耐久性評価

フッ素樹脂ライニングの強酸、強アルカリに対する耐食性は半導体工業などにおいて、薬液による樹脂の溶出とともに極めて重要である。ライニングの化学的劣化の主要な要因は、環境剤(薬液、ガス)のライニング層への透過、浸透、拡散である。ライニング層への収着に関しては種々の様式があるが、Fickの理想拡散に近似して計算にかかるとり扱うものとする<sup>5)</sup>。

第15図において

C : 透過ガス濃度

t : 時間

D : 平均拡散係数

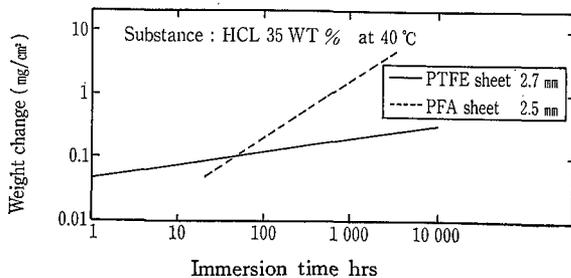
q(t) : 時間

tにおけるLの厚さのライニング層に収着した環境剤による重量変化

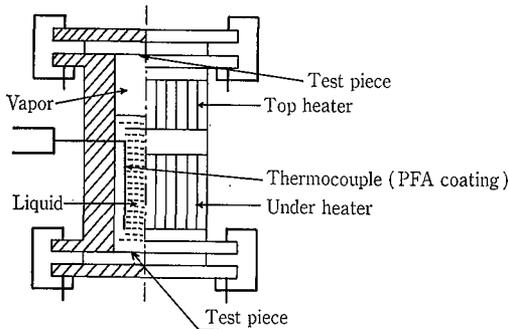
Q : 十分な時間経過後の飽和収着量とする。

$$q(t)/Q = 1 - 8/\pi^2 \sum_{n=0}^{\infty} [1/(2n+1)] \exp\{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt/4L^2\}$$

環境剤が下地界面に到達する時間は  $Dt/L^2 = 0.06$  の時



第17図 重量変化  
Fig. 17 Weight change



第18図 ライニングテスター  
Fig. 18 Lining tester (Corrosion test equipment)

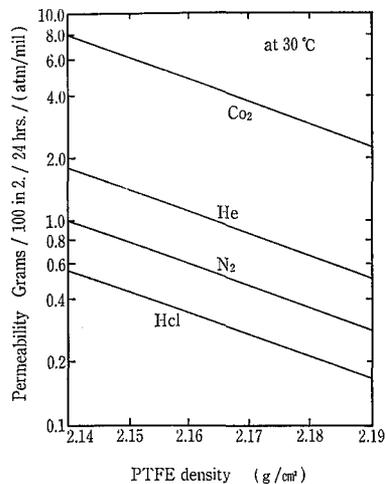
間であるが、ただちに界面の腐食劣化が始まるのではなく、膨れなどの劣化現象が見られるのは、さらに10倍くらいの時間経過の後である。ライニング寿命を延ばすには、第2期の末期の時間をいかに引延ばすかによる。第3期にはいれば下地金属の腐食、ライニング被膜の膨れが起こる。(第16図参照)ライニング材にPFAおよびPTFEシートを用い、環境剤に塩酸35%、温度40°Cの条件下において、ライニング層に収着した環境剤による重量変化を第17図に示す。またそのテストは第18図に示す方法が採用され、一般にはピンホールテスターとは違った意味でのライニングテスターと呼ばれている。当試験装置は気相部と液相部との透過、腐食などの影響をみることができる。

### 10. 耐薬品性、透過性、浸透性

通常の使用温度範囲ではフッ素樹脂PTFE、PFAが侵される環境剤(薬品)はほとんどない。しかし熔融状態における反応するアルカリ金属、高温でのフッ素ガス、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{OF}_2$ と反応する。高温下における高濃度アルカリ(例えば80% KOH at 200°C 近辺)や $\text{B}_2\text{H}_6$ のような金属水素化合物、アンモニアなども腐食作用がある<sup>6)</sup>。

前述のようにフッ素樹脂PTFE、PFAも他の高分子材と同様にガス透過現象がある。透過は温度、圧力、接触面積に比例して増加し、フィルム(シート)の厚みに反比例する。第19図はPTFEの密度が透過度におよぼす影響を示したものである<sup>7)</sup>。

第19図より密度が大きいほど透過量が少なくなることが分かる。第19図テスト試料は、ポイドを可能な限りおさえ、結晶化をコントロールしたものであり実際の市場に出ている成型品、シート類などはこれよりは条件が悪いと考えて良い。塩化ビニール、スチレン、ブタジエンなどのモノマーもフッ素樹脂PTFE、PFAに浸透する。浸透したモノマーが樹脂内部で重合し、重合熱の発生で更に促進し、浸透



第19図  
密度と透過度の関係  
Fig. 19  
The Relation of density and permeability

第7表 フッ素樹脂フィルムの透過性<sup>8)</sup>

Table 7 Chemical permeability of the fluoro carbon film at 25~30 °C Unit:  $\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$

Polymer	Chemical	35 % HCL	50 % HF	60 % HNO <sub>3</sub>
①	PTFE	$7.3 \times 10^{-12}$	$6.2 \times 10^{-12}$	$5.7 \times 10^{-13}$
②	PFA	$1.5 \times 10^{-12}$	$2.6 \times 10^{-12}$	$1.5 \times 10^{-13}$

Sample: Extruded film 80 mm dia.  $\times$  20  $\mu\text{m}$  thickness .....②  
Skived tape 100  $\mu\text{m}$  thickness.....①

Method: This value was measured by following system  
(Chemical A.Q. /Film /Water) measured the conductivity of water phase.

したモノマーがポリマーとなり、その体積が増加し、ポリマーが樹脂表面に出てくるようになる。このようなケースにおいてフッ素樹脂ライニングは使用できない。第7表はPTFE、PFAのフィルムでのガス透過性を示すもので、PFAがPTFEの1/3~1/4と小さく、成型条件、樹脂性質の違いが大きく出ている。

### 11. フッ素樹脂ライニングの適用例

フッ素樹脂の中で耐薬品性、耐熱性の点で、優れたPFA樹脂を使用して、当社ではつぎのような多くの分野で最高のライニング製品を使用している。

- (1) 化学プラント、化学薬品向け高耐食条件を要求される反応槽、薬液貯槽タンク、輸送用タンクローリー、タンクコンテナなど。
- (2) 半導体関連機器類、エッチング槽、超高純度薬品タンクなど。

当社がこれらの中で施工した一例を写真3、4に示す。

### 12. 回転成型ライニング方法

近年、従来のフッ素樹脂コーティング、フッ素樹脂ライニングとは違った独特の製法によるライニング法がでてきている。それはライニングしようとする基材の中に原料粉末をいれ、1軸または2軸で回転させながら電気炉内で加熱熔融させ、均一な厚みの樹脂層を形成させる方法である。古くは、原料粉末にポリエチレン樹脂を用いた方法ではあるが、成型用、ライニング用フッ素樹脂が開発され、複雑な形状の物でも短時間に継ぎ目のない厚肉のライニングが可能となった。俗に回転ライニングなどと呼ばれている。ライニング法にはエンゲルプロセス法、ハヤシプロセ

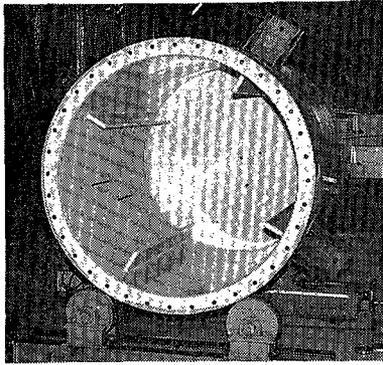


写真 3  
2 000 ℓ 反応槽  
Photo 3  
2 000 ℓ reactor

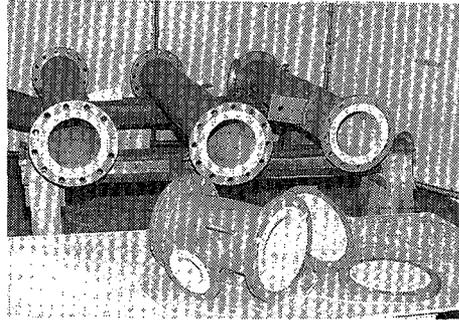


写真 5 ETFE 製回転ライニング  
Photo 5 ETFE rotational lining

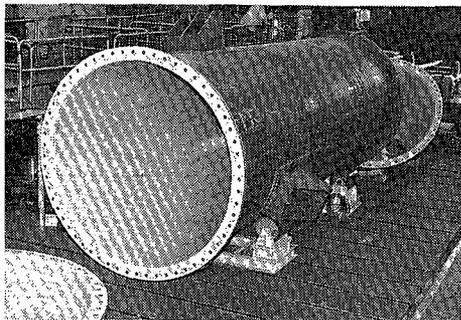
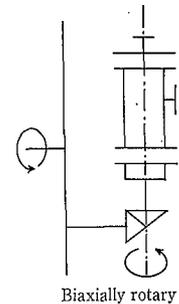
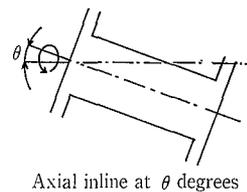
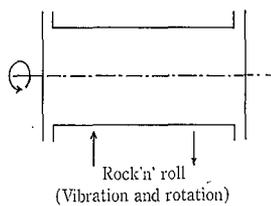


写真 4 30 m<sup>3</sup> 重合槽  
Photo 4 30 m<sup>3</sup> polymerizer



第 20 図 回転ライニング  
Fig. 20 Rotational lining

ス法、ロックンロール法、ハイスラー法、2軸回転法などがあり後者3方法が回転ライニング（成型）法である。（第20図）

### 13. 回転ライニング用フッ素樹脂原料

現在市場に出ているのは ECTFE（クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体）、ETFE（テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体）、PVDF（ポリビニリデンフルオライド）、PFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）であるが、PFAは収縮率が大きく主に回転成型のみに利用されている。今後のPFAを用いた回転ライニングの動向は、生地との密着を向上させるためのプライマーの開発、収縮率の改善と脱泡率の高いPFA樹脂の開発に依存される。ETFE樹脂をもちいた回転ライニング製品例を写真5に示す。詳細技術、製法は別の機会とし、今回は製品紹介にとどめておくこととしたい。

### むすび

従来、フッ素樹脂を耐食用材料として採用する最大の理由として、フッ素樹脂でなければもたないということであった。しかしながらフッ素樹脂の種類も増し、その加工法もしいに確立され、フッ素樹脂の性格をよく理解されは

じめてきたが、フッ素樹脂が万能という考えで、それを応用した製品もまた万能だと思われるユーザ各位もかなりおられるのも事実である。今回はシートライニングを主体に、フッ素樹脂の加工応用の一つということで簡単な紹介にとどめておいたが、それらを使用するにあたりトラブルを未然に防ぐうえでも原料、加工および施工メーカーに相談することをお勧めしたい。

### 〔参考文献〕

- 1) パーフルオロカーボン樹脂テフロン実用ハンドブック三井・デュポンフロケミカル(株) (1989. 3) p. 30~31
- 2) パーフルオロカーボン樹脂テフロン実用ハンドブック三井・デュポンフロケミカル(株) (1989. 3) p. 30~31
- 3) パーフルオロカーボン樹脂テフロン実用ハンドブック三井・デュポンフロケミカル(株) (1989. 3) p. 36
- 4) パーフルオロカーボン樹脂テフロン実用ハンドブック三井・デュポンフロケミカル(株) (1989. 3) p. 49, p. 51
- 5) 奥田聡 同志社大学工学部化学工学科 教授ケミカル・エンジニアリング誌 (1989. 5月号) p. 41~42
- 6) パーフルオロカーボン樹脂テフロン実用ハンドブック三井・デュポンフロケミカル(株) (1989. 3) p. 66~67
- 7) パーフルオロカーボン樹脂テフロン実用ハンドブック三井・デュポンフロケミカル(株) (1989. 3) p. 69
- 8) ダイキン工業(株)調査レポート No. NF-620416