

NBL ハイブリッド加工樹脂

ご愛用下さり有難うございます。NBL 研究所は、分子量の異なる共有可能な反応基を持つ異なった特性の樹脂を共有可能な触媒（硬化剤）とナノシリコン分子間潤滑剤などを複合することにより、新たな複合効果を得る樹脂のハイブリッド加工技術^{1) 2)}を確立した。この技術を用いた製品の国内製造直販を NBL INTERNATIONAL 株式会社が業務用通販サイト“nblshop.jp”で受注生産を開始します。この資料は、販売製品の品種、性能、物性、提供価格を紹介します。なお、提供価格の表示には会員登録が必要です。会員取引サイトに登録暗証情報を入力すると、輸送費・提供価格が登録者の個別取引に応じて表示されます。

《ハイブリッド加工の開発目的》

目的性能樹脂を原料から順次化学反応加工して作り出す従来加工法を採用せず、桁違いに大量生産される低コスト樹脂の異なる特徴を持つ樹脂を用いて、必要な性質・性能を得るためにハイブリッド変性加工を行い、目的を達成するための加工法である^{1) 2)}。特に、高分子材の樹脂は耐熱性がアルミなどに比べて低く、ガラス繊維との界面で生じるクラックの伝播（耐久性劣化）に影響する許容伸びが求められる。これらの特長を持つ樹脂製品は、分子構造が高度となることから製造コストが高価となる。ハイブリッド加工樹脂はこの問題を解決する一つの技術であり、耐熱性と高伸度の安価な樹脂製造に成功した。特に、ガラス繊維との複合に必要な樹脂は、E-glass 繊維が許容伸びが約 3.5%Max から、必要なマトリックス樹脂は複合界面に作用するノッチ劣化（許容伸びは約 1/10）となるため、複合材として最大強度を得るためにはマトリックス樹脂は 12～18%伸度が要求される。同様にカーボン繊維の場合は許容伸びが 1.5%から 4～6%となる。

《ハイブリッド加工樹脂》 品名は NBL Hi**-* (耐熱温度—許容伸び)

現在の生産樹脂は、2種類である。基本形は不法和基を持つポリエステル樹脂系、例えばオルソ、イソ系やウレタン変性・エポキシ変性系ポリエステル樹脂と、エポキシ基を持つアクリル変性、ウレタン変性エポキシ樹脂を分子複合したハイブリッド加工樹脂。特に製品特徴と品番、販売価格は以下。

品名	耐熱性	許容伸び	品種	密度	粘度	硬化剤	梱包単位
	(HGT °C)	%			(CPS)		
Hi 55-50	50	55	ビニルエステル	1.2	～500	常温:MEKPO 高温:BPO、他	20kg・200kg/缶
Hi 7-65	65	7	ビニルエステル	1.2	～300	常温:MEKPO 高温:BPO、他	20kg・200kg/缶
Hi 16-60	60	16	ビニルエステル	1.2	～350	常温:MEKPO 高温:BPO、他	20kg・200kg/缶
Hi 18-85	85	12	ビニルエステル	1.1	～250	常温:MEKPO 高温:BPO、他	20kg・200kg/缶
Hi 12-100	100	12	ビニルエステル	1.1	～350	常温:MEKPO 高温:BPO、他	20kg・200kg/缶
Hi 13-120	120	13	ビニルエステル	1.1	～2200	常温:MEKPO 高温:BPO、他	20kg・200kg/缶
Hi 18-135	135	18	ビニルエステル	1.1	～800	常温:MEKPO 高温:BPO、他	20kg・200kg/缶
Hi 10-150	150	10	エポキシ樹脂	1.2	～2000	イソホロンジアミン(標準22部)、他	20kg・200kg/缶
Hi 7.6-150	150	7.6	ビニルエステル	1.2	～1000	常温:MEKPO 高温:BPO、他	20kg・200kg/缶
Hi 6-200	200	6	変性アクリルEPO	1.2	～10000	常温:MEKPO 高温:BPO、他	20kg・200kg/缶

NBL INTERNATIONAL 株式会社

本社
〒590-0522 大阪府泉南市信達牧野 631
Tel/Fax: 072(493)8601
<http://www.nbl-technovator.com>
Mail: support@nbl-technovator.com

《nblshop.jp》

Site: <http://nblshop.jp>
Mail: support@nbl-technovator.com
Tel/Fax: 072-493-8601



他社製品の（耐熱性と許容伸度）性能比較

《他社製品との比較》

強化繊維との複合化して機能するマトリックス樹脂は、繊維に含浸して硬化の必要から、成形条件に適応する粘度や製品性能に必要な耐熱性（HGT）や許容伸度（%）が要求される。（2021年4月1日）

耐熱温度 (HGT°C)		55	65	75	85	100	110	120	135	150	175	200	250	品種	価格(¥)
参考: 他社製 破断伸 度:(%)	D社	—	—	—	18	—	12	—	—	4	—	—	—	VE	—
	W社	—	—	—	—	2.3	—	—	—	3.5	3	2	—	VE	—
	S社	—	—	18	—	—	—	—	—	4	—	—	—	VE	—
	T社	—	—	—	11.4	—	12.8	—	—	3	—	—	—	VE	—
	A社	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	6	VE	—
NBL 製品名 破断伸 度:(%)	Hi55-50	55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	G	352
	Hi7-65	—	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	G	275
	Hi16-60	—	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	VE	330
	Hi12-85	—	—	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	VE	385
	Hi12-100	—	—	—	—	12	—	—	—	—	—	—	—	VE	440
	Hi13-120	—	—	—	—	—	—	13	—	—	—	—	—	VE	495
	Hi18-135	—	—	—	—	—	—	—	18	—	—	—	—	VE	550
	Hi10-150	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	EPO	550
	Hi7.6-150	—	—	—	—	—	—	—	—	7.6	—	—	—	VE	660
	Hi6-200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	—	変性EPO	1540

注： 価格（¥/kg）は、税引き、物流費用は含まれません。基準価額です。会員個別価額は送料含めて個別表示されます。



標準20kg缶



ポリ20・10kg

ご注文には、お取引に必要な納期・金額に関わる在庫確認と物流費（ご注文単位）を必ず情報提供・お引き合いお問い合わせください。

なお、物流保管は EPO を除く危険物扱いが必要です。販売樹脂は、ポリ容器の標準 10 kg・20kg、または UN 缶の 20 kg・200kg(ドラム)で納入します。物流は危険物扱い石油第 4 類第 2 石油、規定数量は 1000 トンが適用されます、エポキシ樹脂は規定外です。製品個別技術情報は、別紙個別製品の資料を参照ください。入会手続き、会員規約は別紙資料参照ください。品質保証は別紙仕様記載の性能で、責任範囲は納入製品の取り換え、代金返済など直接損害補償に限りません。

ご注文、お問い合わせは、nbl.shop.jp までお願いします。納期は、製造在庫があれば即出荷、非在庫の時は受注後約 4 5 日間程度かかります。

《参考文献》

- 1) Masaki UHARA, Takuya KAMIMURA, Taiga TATSUMI, Shinichi TAMURA, Yoshinori NISHINO: Evaluation of Compatibility with Steel Pipe and FRP Pipe for OCTG, *GPI Journal* Vol.1(2), 305-310, 2018.
- 2) The Plastics Times of Japan 2015.11. No.66, p.6.



NBL INTERNATIONAL 株式会社

本社
〒590-0522 大阪府泉南市信達牧野 631
Tel/Fax: 072(493)8601
<http://www.nbl-technovator.com>
Mail: support@nbl-technovator.com

《nblshop.jp》

Site: <http://nblshop.jp>
Mail: support@nbl-technovator.com
Tel/Fax: 072-493-8601



Dr. Y の解説：樹脂の必要性能について

FRP の性能は樹脂に発生するノッチクラックの伝播、強化繊維有効率 80%には樹脂許容伸度 18%必要

3/12

(強化繊維の破断伸度の 8 倍以上の樹脂許容伸度で有効強化繊維 80%が得られる)

1. 樹脂の役目は、ガラス繊維の欠点、耐アルカリ・酸の腐食防止

市販されているガラス繊維は、代表的には E-ガラス、C-ガラス、ECR-ガラス、NCR-ガラス、AR-ガラス、Advantex-ガラスの 6 種と特殊な S-ガラスなどがあります。表 1 に示すそれぞれの素材構成は異なります。これらのガラス繊維は耐酸・アルカリ特性が異なります。

(表 1：E ガラス繊維製品の各社組成と他の強化繊維との特性比較例)

成分	E:Advant	E:NCR	E:Vetoro	E:AR	E一般
SiO ₂	57.2	58.4	60.4	—	55
Al ₂ O ₃	12.9	11.9	13.1	—	15
B ₂ O ₃	—	—	—	—	7
CaO	22.1	21.7	21.6	—	19
MgO	3	2.5	2.3	—	3.3
Na ₂ O+K ₂ O	0.5	0.5	1.1	—	0.5
TiO ₂	0.1	2	0.2	—	—
Fe ₂ O ₃	0.3	0.1	0.1	—	0.3
ZnO	0.3	3	—	—	—
F ₂	—	—	1.3	—	—
合計	96	100	100	—	100
Roving	DR	MR	DR	MR	DR
SIZING (%)	0.5	0.7	1.3	1.8	0.7
繊維径 (μ)	23	13	23	13	23



表 2 は代表的な各種ガラス繊維、E-ガラス:日本板硝子 RER115-FW34, C ガラス:同 CR115-CH13, ECR ガラス: OC360RR-2400, NCR ガラス:日東紡 RSE220RL-510AS, AR ガラス:日本電気硝子 R2500H-103, Advantex ガラス: OC R25HX14-2400 の 6 種について耐酸性、耐アルカリ特性を調べた時系列と減量%表示と腐食状態写真を示したものです。なお、試験条件は共通で試験前に 620°C で付着 SIZING 剤をヒートクリーニング、洗浄の後、80°C 加熱の各溶液に浸漬、170 時間後に腐食状態を電子顕微鏡写真撮影した結果の一覧表である。

- 試験結果から、
 - ① 耐水性においてはすべてのガラス繊維は重量変化しない。
- 耐酸性に関しては、
 - ② E ガラスの耐酸性は pH 0 で著しく pH3 以上では変化が少ない。
 - ③ 他のガラス繊維は大きな変化とならないが減少する。
- 耐アルカリ性では、
 - ④ AR ガラスを除いて、いずれも減少する。
 - ⑤ 特に C ガラスの減少が著しい。

以上の結果は公知のガラス繊維の耐酸・耐アルカリ特性と認識される。すなわち、耐食機能を要する構築物にガラス繊維補強の FRP 材料を用いる場合は、薬液に対して直接ガラス繊維を接触させないことが、耐食 FRP の基本条件となる。耐食性に強いのは樹脂で、薬液と接する表面層には耐酸・アルカリに強い特徴の樹脂を主体にする耐食層を設けるアメリカ技術標準 (PS-15-69) が生まれ、薬液接触面から樹脂 100% 含有 (樹脂層形成に必要なサーフェイシング繊維は許容) の樹脂層約 0.5 mm と、樹脂含有率約 80%wt 以上の短繊維積層約 2 mm 層を用いることが耐食 FRP 技術標準となる。

NBL INTERNATIONAL 株式会社

本社
〒590-0522 大阪府泉南市信達牧野 631
Tel/Fax: 072(493)8601
<http://www.nbl-technovator.com>
Mail: support@nbl-technovator.com

≪ nblshop.jp ≫

Site: <http://nblshop.jp>
Mail: support@nbl-technovator.com
Tel/Fax: 072-493-8601



Dr. Y の解説 : ガラス繊維の弱耐食性能を補う必要

ノッチクラックの伝播、強化繊維有効率 80%には樹脂許容伸度 18%必要
(強化繊維の破断伸度の 8 倍以上の樹脂許容伸度で有効強化繊維 80%が得られる)

(表 2 : 各種ガラス繊維の耐酸・アルカリ腐食特性試験結果)、ガラス繊維の必要耐食性能に見合った樹脂の選択が重要。

ガラス繊維種類	耐酸性・耐アルカリ性と浸漬時間の重量変化率 1000時間の推移の減量を示す。写真は浸漬後、アルカリ浸漬試験は酸洗い洗浄写真付加。									
	Blank(浸漬前)	PH 7, 80°C170hr H ₂ O	PH 0, 80°C, 170hr 浸漬			PH 3, 80°C, 170hr 浸漬		PH 12, 80°C170hr NaOH 0.05%	PH 12.5, 80°C170hr 飽和Ca(OH) ₂ :0.005%	PH 13, 80°C170hr NaOH:0.5%
E-Glass										
C-Glass										
ECR-Glass										
NCR-Glass										
AR-Glass										
Advantex-Glass										



NBL INTERNATIONAL 株式会社

本社
〒590-0522 大阪府泉南市信達牧野 631
Tel/Fax: 072(493)8601
<http://www.nbl-technovator.com>
Mail: support@nbl-technovator.com

◀ nblshop.jp ▶

Site: <http://nblshop.jp>
Mail: support@nbl-technovator.com
Tel/Fax: 072-493-8601



Dr. Y の解説：ガラス繊維の弱耐食性能を補う必要

ノッチクラックの伝播、強化繊維有効率 80%には樹脂許容伸度 18%必要
(強化繊維の破断伸度の 8 倍以上の樹脂許容伸度で有効強化繊維 80%が得られる)

5/12

2. 樹脂に求められる性能

樹脂材は繊維空間を充填して、繊維間の接合（マトリックス機能）と、耐食機能を併せ持つ必要があり、液状から積層後に硬化して構造体を形成する必要がある。さらに、マトリックスの亀裂からの薬液浸透防止には、切れるに関係するエロージョン（耐電気腐食）、コロージョン（耐化学劣化）、キャピテーション（機械的な繰り替えしの加圧・負圧効果）、ヒートデタレーション（加熱劣化）がある。さらにマトリックスには荷重による内部での亀裂（クラック）発生、伝播のアルゴリズムがある。

樹脂が破損（クラック発生）すると、封入薬液・ガスがクラックを伝わり浸透する。長期間薬液が浸漬状態になれば応力腐食割れクラックの成長（耐久性劣化）となり、構築物の破壊は進行する。この発生クラックは異質物質の異剛性物の界面からせん断破壊として発生する。ノッチ現象は均一材に比べて約 8~10 倍の集中応力発生原因となり、界面ノッチが発生する。クラック成長速度は耐久性と相似関係にあるため、亀裂伝播防止も樹脂材に要求される性能となる。

- ① クラックは樹脂ノッチ部から樹脂単体の許容伸度の約 10%で発生する。(図 1)
- ② クラック発生は繊維との界面（ノッチ劣化）で同様許容伸度の約 10%で発生する。(図 2)



図 1： ノッチから亀裂発生



図 2： 異質物から亀裂発生

すなわち、樹脂はガラス繊維の許容伸び（約 2%）の約 10 倍許容伸度が必要でノッチクラック未発生となる高伸度マトリックスが理想。結果的に樹脂単体に換算して、有効ガラス繊維許容伸度を 2%と仮定すれば、図 2 に示す直行となるノッチ構造が応力集中構造では応力集中約 6 倍 約 10 倍（マトリックス 20%）、繊維配向と平行となるせん断界面ノッチ（マトリックス 12%）となることから、ノッチクラックをなくす軸対象の管体構造では、周方向に最内面ガラス繊維配向積層時 12%伸度樹脂が必要で、軸方向配向では 20%伸度が必要です。

すなわち、樹脂の付加価値は、有効ガラス繊維の適用許容伸度に直接比例する樹脂伸度が、使用可能な強度を支配することになる。これは、例えば管の場合破壊とは内面防水層（耐食層）にクラック入れば内容物が漏水と定義される。すなわち、強化繊維が 2%許容伸度まで漏水しなければ、強化材の破断と管の破壊が一致することになる。しかし、強化繊維が 1%変形したときに樹脂に亀裂が生じて漏水すれば、強化層の持つ強度は 1%変位までしか適用していないことになり、有効強化繊維率 50%と評価されることになる。この意味は、強化繊維の有効率を向上させるには、樹脂の許容伸びがノッチクラックが生じない伸度まで引き上げることが望まれる。

例えば 5%伸びの樹脂を使用して管を造った場合、E-ガラス強化繊維を使用すれば、ノッチ劣化から 0.5%伸度でクラック発生して漏水する。これは同じガラス繊維を用いた 20%許容伸度の樹脂に対して 1/4 強度の性能を意味し、同じ強度にするには、管厚みを 4 倍にする必要を意味する。これは樹脂コストが後者の 4 倍以上安価でなければ、採算が取れないことを意味する。



NBL INTERNATIONAL 株式会社

本社
〒590-0522 大阪府泉南市信達牧野 631
Tel/Fax: 072(493)8601
<http://www.nbl-technovator.com>
Mail: support@nbl-technovator.com

≪nblshop.jp≫

Site: <http://nblshop.jp>
Mail: support@nbl-technovator.com
Tel/Fax: 072-493-8601



伸度と適用範囲が増す耐熱性 (ハイブリッド加工樹脂)

その1：同じ性能の樹脂の価値は、許容伸度に比例した品質価値を生む

次に、樹脂の耐食性・耐熱性に関する必要性能、品質評価について説明する。FRP 材料に使用される樹脂は、一般的には

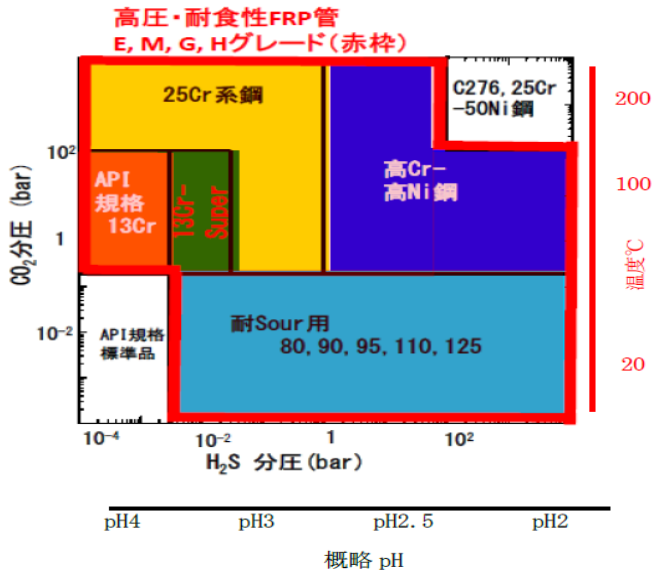


図3：耐食金属材料と耐食 FRP 材料

の適用基準を示している。横軸には天然資源が埋蔵されている地下空間に多くある硫化水素 (H₂S) 濃度と相似する pH 濃度、縦軸には炭酸ガス (CO₂) 濃度と適用温度、適用範囲毎に希少金属のニッケル・クロム配合する適用耐食金属材料を示す。GPI 標準 FRP 管は赤色枠範囲に適用することから、高価な 13Cr~25Cr/50Ni ハステロイ耐食金属管から安価な高圧耐食 FRP 管に

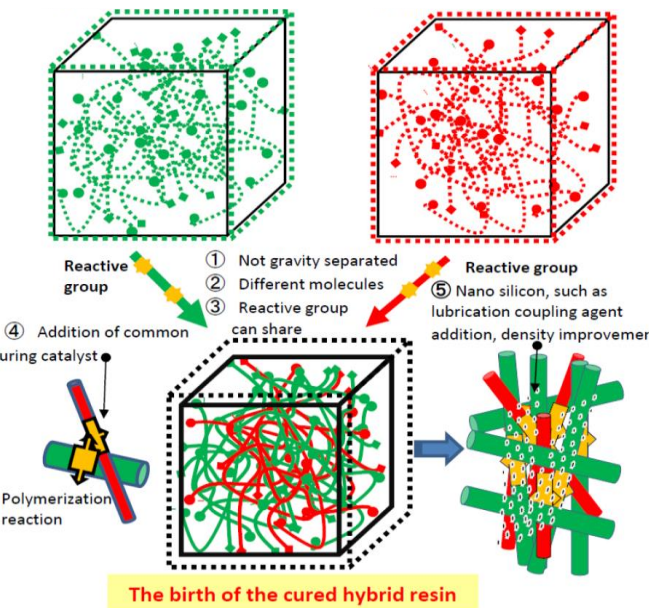


図4：ハイブリッド加工の説明モデル

るハイブリッド加工法を開発した。個別必要特性の加工を日本で行う事業実施となった。(詳細は、添付公開論文参照)

EPOXY 樹脂または不飽和ポリエステル樹脂である。EPO は耐アルカリ性能、ポリエステル樹脂は耐酸性能が強い特徴がある。何れも~6%程度の破断伸度である。軟化点 (HDT) は EPO が 150°Cでポリエステル樹脂が 80°C。これらの一般的な特性樹脂では、目的の許容伸びや耐熱性が得られない。このため、伸びを得るにはウレタン樹脂変性の EPO、ポリエステルなどから耐熱性を求める場合はシリコン樹脂変性など行うことで、目的の耐熱温度と許容伸度を得ている。

すなわち、熱硬化型のこれらの樹脂の特長は、80°C以上の使用範囲の熱可塑性樹脂とは、異なる性質を持つ。それが耐熱性である。プラスチックは耐熱性に弱いとのことで、地底掘削用の配管材料には適さないとされ、腐食環境に許容するハステロイなど高価希少金属の耐食金属管などに対抗できなかった。

図3は、耐食油井管の仕様(耐食性・温度)に関して

その2：同じ性能の樹脂の価値は、耐熱性に比例して品質価値を生む

以上から、樹脂の価値は許容伸度と耐熱性は非常に重要な品質価値につながる。すなわち、樹脂価格も比例する価値となる。NBL の技術は、図4に示す、①比重分離せず、②異なる特性を持ち、③共通反応系、④共有反応基、⑤分子間潤滑剤の添加によってノッチ破壊と応力腐食割れ防止を図ることで、複合効果を維持する異分子間の界面劣化が生じない、それぞれの特性が加算される



NBL INTERNATIONAL 株式会社

本社
〒590-0522 大阪府泉南市信達牧野 631
Tel/Fax: 072(493)8601
<http://www.nbl-technovator.com>
Mail: support@nbl-technovator.com

≪nblshop.jp≫

Site: <http://nblshop.jp>
Mail: support@nbl-technovator.com
Tel/Fax: 072-493-8601



New technology of pipe materials

Development of “Polymer-blend” Resin for FRP OCTG

Taiga TATSUMI, Takuya KAMIMURA, Masaki UHARA, Shinichi TAMURA, Yoshinori NISHINO
NBL Technovator Co., Ltd.

Abstract: We have succeeded to develop “polymer-blend” resin for FRP OCTG with acid resistance of pH2 level by mixing the resin excellent in both elongation and heat resistance applicable for deep well and EOR. We have also succeeded to construct hybrid theory of resin for FRP OCTG to get high performance and to avoid destruction. The production of cost-effective FRP oil well pipes for deep wells and for EOR with highly acidic condition can be expected.

Keyword: EOR, FRP OCTG, polymer-blend, hybrid effect,

1 Introduction

1.1 Development of polymer-blend resin for FRP OCTG :

In the development of the OCTG for resins at high temperature and high pressure areas, for example, 2 kinds of necessary performance characteristics with enough acid tolerance are used by simply mixed 2 resins. For example, a method of obtaining a polymer blend (polymer alloy) is or using chemical bonding is known, normally below the respective functions (degradation) and performance does not adapt to the complex law, and it is said to be difficult that the amount proportional effect properties such as heat resistance, elongation and corrosion resistance, each of the resin has to elicit a (complex law).

Cost down effect due to mass production, supplies a different resin characteristics in the market, not in a system that requires an intermediate nature from the individual user. On the other hand, even a blend of simplicity in different resin, objective results (polymer blend) cannot be obtained.

Like a mixing of one resin, inferior in elongation properties and is excellent in heat resistance, and the other, excellent in elongation performance with poor heat resistance, the invention that controllable physical characteristics of the final cured product with polymer-blend technique is needed. In other words, the performance of the heat resistance and elongation, depending on the mixing ratio to prevent at least the deterioration due to the blending, the ideal is an invention that synergistic blends (here is called the “hybrid effect”) resin is obtained.

Previously, a number of studies have been conducted for the polymer blends and polymer alloys termed mixed resin⁵⁾⁶⁾. However, no examples of the polymer blend or polymer alloy oriented in the general use of oil drilling and for EOR (Enhanced Oil Recovery: Fig. 1 & 2) such as heat resistance and corrosion resistance of high FRP OCTG material, and no published literature with synergistic effect of the resin mixture. Thermosetting resin to be used, for example, FRP oil well pipes, in order to aim the deep well drilling, oil field playing for EOR,

pH2 level of acid resistance and 150 °C of the heat-resistant is essential. In order to prevent breakage, 6% or more of elongation performance of the resin is necessary. Furthermore, 200 °C level of heat resistance is also required in EOR geothermal use.

In the present paper, these required performance, to provide a low-cost ‘polymer-blend’ resin using a generally-used resins for performance improvement due to the ‘hybrid effect’. Then,

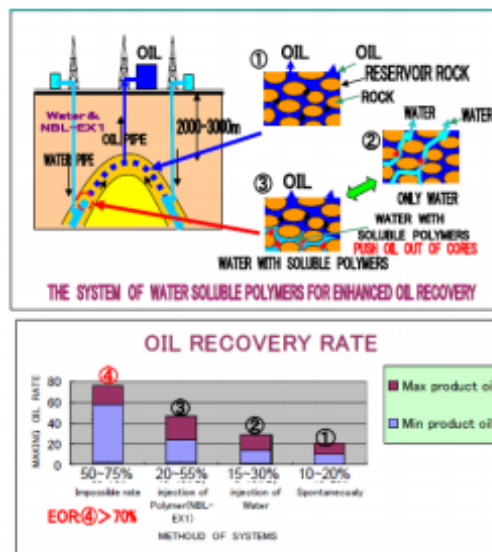


Fig. 1 Improvement of oil recovery technology (EOR) and recovery rate

by production of polymer blend with high elongation function, high durable temperature, and sufficient acid resistance, two or more kinds of resins having different properties are required.

Although FRP than before as OCTGs material indicating the acid resistance have been used, but in about 80°C there is a resin with 18% acceptable elongation is obtained, 8% at 110°C or more of the high-temperature region, 150°C at 2-3%. If accustomed to high temperature reduction, not excellent resin in high temperature performance and growth in the single resin.



NBL INTERNATIONAL 株式会社

本社
〒590-0522 大阪府泉南市信達牧野 631
Tel/Fax: 072(493)8601
<http://www.nbl-technovator.com>
Mail: support@nbl-technovator.com

◀ nblshop.jp ▶

Site: <http://nblshop.jp>
Mail: support@nbl-technovator.com
Tel/Fax: 072-493-8601



T. Tatsumi et al. / GPI Journal 1(2) (2015) 305-310

Furthermore, high temperature performance resin on the market having problems is expensive.

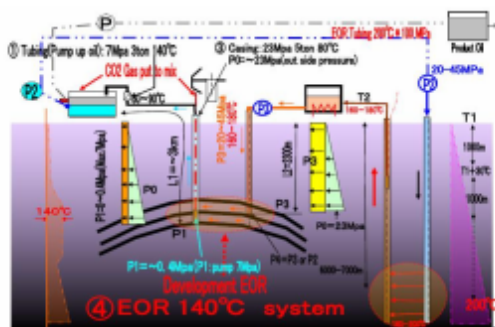


Fig. 2 Next generation of oil producing system

Large elongation of resin, crack propagation increases durability significantly slower when the stress is applied. Therefore, the resin has a strong in acid resistance and heat resistance seems to the deterioration which is remarkably slower than metal material. However, never seen such a performance of resin at a low price to seek a high-temperature performance of the resin. To solve this problem, the less elongation with inexpensive resin having excellent heat resistance in this study, since it is stretched to a composite inexpensive resin is less heat resistance, hybridization⁷⁾ capable of preventing performance deterioration of the characteristics of each other⁸⁾ hypothesized that it is possible to determine the effective conditions that permit the hybridization.

1.2 General conditions for obtaining “hybrid effect” of polymer blend : General conditions for obtaining this hybrid effect became also clear that it satisfies the following conditions is fundamental.

- ① Reactive group can share (curable by a common hardening agent)
- ② The difference in specific gravity difference in reactivity is within $\pm 50\%$
- ③ The difference between the melting point is within $10\% \pm$
- ④ The difference between the boiling point is within $30\% \pm$
- ⑤ Do not self-react at the time of blended

This paper is here to report on the outcome called the composite conditions “polymer-blend” of the resin due to the hybrid theory of resin for FRP OCTG based on the hypothesis.

2 Implementation of demonstration experiment

2.1 Preparation of the resin: Polymer blend M1 was prepared in accordance with reference⁷⁾, I was carried out using equal

amounts of the resin X and Y resin in a weight ratio. Preparation of polymer blends M2 in accordance with reference⁷⁾, it was carried out using equal amounts of the resin Y and Z resin in a weight ratio.

2.2 Measurements of physical properties: Acid resistance measurement of the resins in accordance with references 9 was done by GPI standard simplicity acid resistance test method conforming to JIS K7114). Heat-resistant measurements were carried out by a deflection temperature under load measurements 10) conforming to ISO75.

3 Results and Discussion

3.1 Basic information of resin X, Y, Z: Although detailed chemical structures at the request of the providing company is closed, X Curing experiments, Y, and none of the Z, by a common curing agent the same amount, is curable at within two times the heating time we have confirmed that. That is,

- ① Reactive group can share (curable by a common hardening agent)
- ② Difference in reactivity is within $\pm 50\%$: It meets the above conditions. Also regarding ③④ are as shown in Fig. 3. For specific gravity, as shown in Fig. 3. the difference in specific gravity is 1.9% between the XY, both between the YZ 4.5% and meet within 10% difference.
- ④ For any unknown melting point, boiling point, when compared with the difference between the absolute temperature of the heat-resistant temperature, the difference is 25% between the XY, and 2.1% between the YZ, both meet within 30% difference.

Resin	Elongation	Durable Temperature	Density
X	2%	210°C (483K)	1.08
Y	9%	112°C (385K)	(ave.)1.10
Z	12%	120°C (393K)	1.15

Fig. 3. Physical properties of resins

The resin Y, Z is a good elongation, a heat-resistant up to temperature of 120 °C, use at high temperatures is difficult. On the other hand, resin X although excellent in heat temperature, growth is at most 2%.

Therefore first, a mixed resin M1 having both elongation performance of the heat resistance and the resin of the resin X Y were prepared and evaluated for whether the compatibility of heat resistance and elongation by hybrid effect.

In addition, with regard to whether or not you can see the similar hybrid effect, growth performance was also examined mixed system of heat-resistant temperature is also relatively close resin Y and resin Z.



3.2 Acid resistance of the resin X: In Figure 4, I show the weight change rate in the case of dipping the resin X to 5% acetic acid was heated to 95 °C according to GPI standard acid resistance evaluation method (pH 2.3).

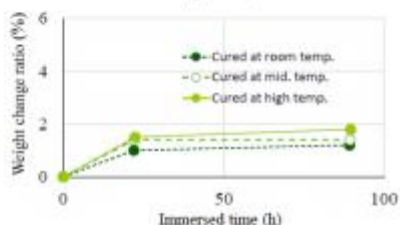


Fig. 4. Weight change rate when immersed in 5% acetic acid was heated resin X to 95 °C.

For resin X, the weight change rate is less than 2% even with any type of curing agent for room temperature curing, medium temperature curing (50-80 °C around) and high temperature cure (around 120 °C), it showed the acid resistance excellent in pH2 level.

3.3 Acid resistance of the resin Y: In Figure 5, the weight change rate in the case of dipping the resin Y to 95% acetic acid heated to 95 °C was measured according to GPI standard evaluation method (pH 0.6).

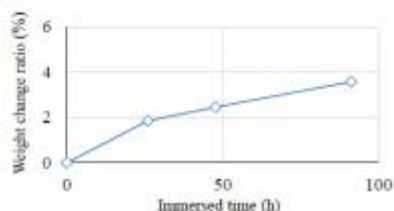


Fig. 5. Weight change rate when immersed in 95% acetic acid was heated resin Y to 95 °C.

And is less than 4% weight change rate after immersion 100 hours in acetic acid (pH0.6) 95% for resin Y, I showed a very good acid resistance of pH1 level.

3.4 Acid resistance of the resin Z:

In FIG 6, It was shown the weight change rate in the case of dipping the resin Z to 5% acetic acid heated to 95 °C according to GPI standard evaluation method (pH 2.3).

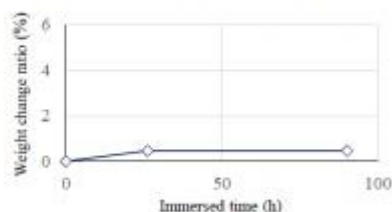


Fig. 6. Weight change rate when immersed in 95% acetic acid

was heated resin Z to 95 °C.

For resin Z, 5% acetic acid (pH2.3) to 100 hours weight change rate after dipping showed a less than 1%, the pH2 level of excellent acid resistance.

3.5 Acid resistance of mixed resin M1: FIG 7 shows the weight change rate when the mixed resin M1 immersed in 5% acetic acid was heated to 95 °C (pH 2.3) and acetic acid stock solution (pH0.2) in accordance with GPI standard evaluation method⁵⁾.

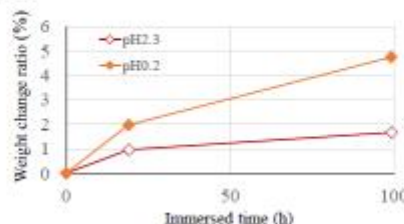


Fig. 7. Weight change rate when immersed in 95% acetic acid was heated resin M1 to 95 °C

For the time of 5% acetic acid immersion weight change rate after 100 hours showed a less than 2%, the excellent acid resistance. Further, the weight change ratio after even 24 hours at the time of acid concentrate immersion was less than 2%, since even after 100 hours was 5% or less, the mixed resin M1 is suggested that a high acid resistance.

The results of the visual evaluation of the acid resistance Fig. 8a, shown in b. And cured at 80 °C 20 minutes to manufacture the test piece (Fig. 8a: pH2.3, 8b: pH0.2) reaction for the previous-dip one day after, 4 days after, is photographed in the same shooting mode, exposure conditions, appearance It was to evaluate the change.



Fig. 8a Result of immersing the mixed resin X 5% acetic acid was heated (pH2.3) to 95 °C



Fig. 8b a result of immersing the mixed resin X 5% acetic acid was heated (pH0.2) to 95 °C



T. Tatsumi et al. / GPI Journal 1(2) (2015) 305-310

From Figure 9a and 9b, in any case of 5% acetic acid, acetic acid stock solution, changed in appearance it was hardly seen. From the above results, the mixed resin M1 is, pH2 levels, let alone revealed to exhibit a very strong acid of pH1 level. Strong acid resistance of pH0.6 level with the resin Y is considered to have been brought to the mixed resin M1.

3.6 Acid resistance of mixed resin M2: Figure 9 shows the weight change rate when the resin mixture M1 was immersed in 5% acetic acid which had been heated to 95 °C according GPI Standard Evaluation Method ⁵⁾ (pH 2.3).

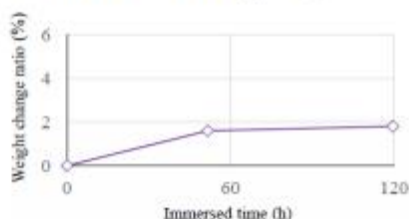


Fig. 9. Weight change rate when immersed in 95% acetic acid was heated resin M2 to 95 °C

For the time of 5% acetic acid immersion weight change rate after 100 hours it was less than 1%. Mixed resin M1 is suggested to have high acid resistance

Figure 10 shows the results of visual evaluation of the acid resistance. And cured at 80 °C 20 minutes for the fabricated reaction front and dipping of the test piece after two days, 5 days later, the is photographed in the same shooting mode, exposure conditions, to evaluate the change in appearance.



Fig. 10. Result of immersing the mixed resin M2 in 5% acetic acid was heated (pH2.33) to 95 °C

From Fig. 10, but the colored is seen after 2day, large changes in appearance, such as the extreme destruction was hardly seen.

From the above results, the mixed resin M2 is revealed to exhibit a strong acid resistance pH2 level. Strong acid resistance of pH0.6 level with the resin Y is I considered to have been brought to the mixed resin X.

3.7 Heat resistance of the resin mixture M1: Results of the measurement of the deflection temperature under load of the mixed resin M1, it was 169 °C. It showed a slightly higher heat deflection temperature average temperature than become 160 °C between the raw material resin X (210 °C) and Y

(112 °C). The fact that two kinds of average value near or on the value of the resin is obtained, as shown in Figure 11a, it is believed that the combined effect acts positively.

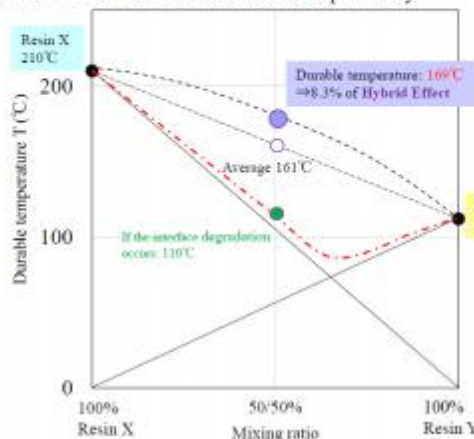


Fig. 11a. “Hybrid effect” appeared to heat durable temperature of resin M1;

3.8 Elongation of the resin mixture M1: Results of the measurement of elongation under load of the mixed resin M1, it was 8.3%. It showed 51% higher elongation than average elongation (5.5%) between the raw material resin X (2%) and Y (9%). The fact that elongation value of resin M1 was higher than two kinds of average value, as shown in Figure 11b, it is believed that the combined effect acts positively.

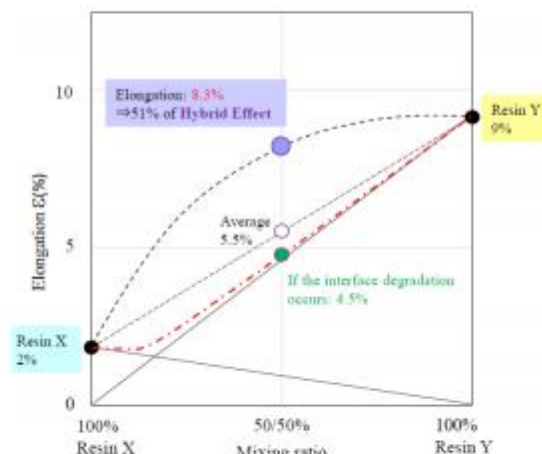


Fig. 11b. “Hybrid effect” appeared to elongation of resin M1.

3.9 Heat resistance of the resin mixture M2: Results of the measurement of the deflection temperature under load of the mixed resin M2, and was 130 °C. Raw resin Y (112 °C) and showed a higher heat deflection temperature than both the Z (120 °C). If you plot the results were as shown in Fig. 12.



NBL INTERNATIONAL 株式会社

本社
〒590-0522 大阪府泉南市信達牧野 631
Tel/Fax: 072(493)8601
<http://www.nbl-technovator.com>
Mail: support@nbl-technovator.com

《 nblshop.jp 》

Site: <http://nblshop.jp>
Mail: support@nbl-technovator.com
Tel/Fax: 072-493-8601



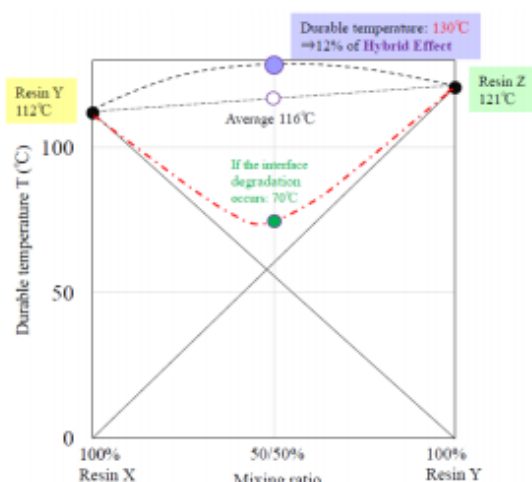


Fig. 12a. “Hybrid effect” appeared to heat durable temperature of resin M2;

3.10 Elongation of the resin mixture M2: Results of the measurement of elongation under load of the mixed resin M2, it was 11.8%. It showed 8.2% higher elongation than average elongation (10.9%) between the raw material resin Y (9%) and Z (12.8%). The fact that elongation value of resin M2 was slightly higher than two kinds of average value, as shown in Figure 12b, it is believed that the combined effect acts positively.

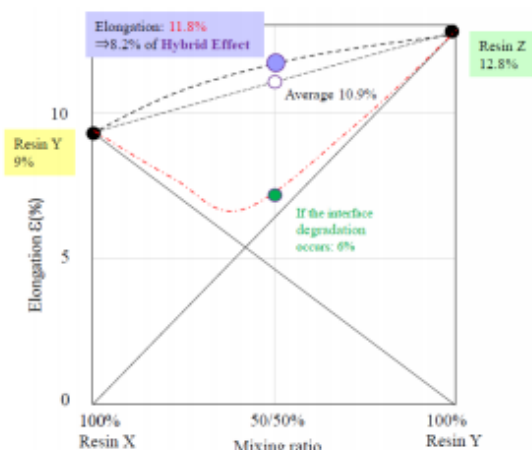


Fig. 12b. “Hybrid effect” appeared to elongation of resin M2.

The fact that the results as well as the value that exceeds the average value of the vicinity of the two types of resin in the preceding paragraph has been obtained, it is considered the combined effect is greater work exactly.

In addition, Section 3.7-3.10 of the results, ⑤ if self-reaction is also true that does not occur at the time of the blend (if self-reaction is strong, deflection temperature under load becomes

two, or temperature of the original resin can be obtained).

4 Conclusion

Using performance resin having heat resistance and the required elongation acidic degradation does not occur in the oil well pipe applications are intended, by performing a resin composite having a hybrid effect, we have found the composite of the resin to obtain the required performance at a cheaper price.

The basic condition for obtaining this effect is ⑤ from ①, to confirm the logic and is capable of hybridization by adding a chemical additive to satisfy the condition.

- ① Reactive group can share (curable by a common hardening agent)
- ② Difference in reactivity is within $\pm 50\%$
- ③ The difference in specific gravity is within $10\% \pm$
- ④ The difference between the melting point is within $30\% \pm$, and the difference between boiling point is within $30\% \pm$
- ⑤ Do not self-reactive at the time of the blend

Therefore, it is said that the complex law relates to a polymer blend is approved. Incidentally, a trade secret for Additives for obtaining the proper conditions, and if it is allowed to omit in this report.

In the present study, by mixing a resin which is excellent in resin and elongation having excellent heat resistance, originally in addition to the acid resistance of pH2 level with the FRP resin, the heat resistance and high levels of elongation of 200 °C level the combines, developed a polymer blend suitable for use in EOR⁽¹⁾. By applying the present study, FRP pipe, of course, also been found that it is possible to lead to the development of the packing material or the like seams necessary steel pipes flexibility in addition to corrosion resistance and acid resistance.

It should be noted that during the patent application with respect to hybrid theory of the research results.⁷⁾

References

- 1) Takashi Shimosakon, Shinichi Tamura, Yoshinori Nishino, The Piping Engineering, **56(9)**, pp.17-25 (2014).
- 2) Takashi Shimosakon, Shinichi Tamura, Yoshinori Nishino, The Piping Engineering, in press.
- 3) T. Shimosakon, T. Iwatani, P. Kumar, S. Tamura, Y. Nishino, Proceedings of International Conference and Exhibition on Reinforced Plastics (ICERP 2011), March 2-4, 2011, Mumbai, India.
- 4) T. Iwatani, T. Shimosakon, S. Tamura, Y. Nishino, P. Kumar, Proceedings of International Conference and Exhibition on Reinforced Plastics (ICERP 2011), March 2-4, 2011, Mumbai, India.
- 5) Taiga Tatsumi, Kanako Takenishi, Takashi Shimosakon, Masaki Uhara, Shinichi Tamura, Yoshinori Nishino, 4th



T. Tatsumi et al. / GPI Journal 1(2) (2015) 305-310

International Symposium on GPI, pp. 172-175 (2014).

6) Taiga Tatsumi, Kanako Takenishi, Takashi Shimosakon, Masaki Uhara, Shinichi Tamura, Yoshinori Nishino, 4th International Symposium on GPI, pp. 176-179 (2014).

7) Taiga Tatsumi, Yoshinori Nishino, Shinichi Tamura, Masaki Uhara, Kanako Takenishi, Takashi Shimosakon, "Polymer blend resin for corrosion-resistant FRP pipes", Application in procedures.

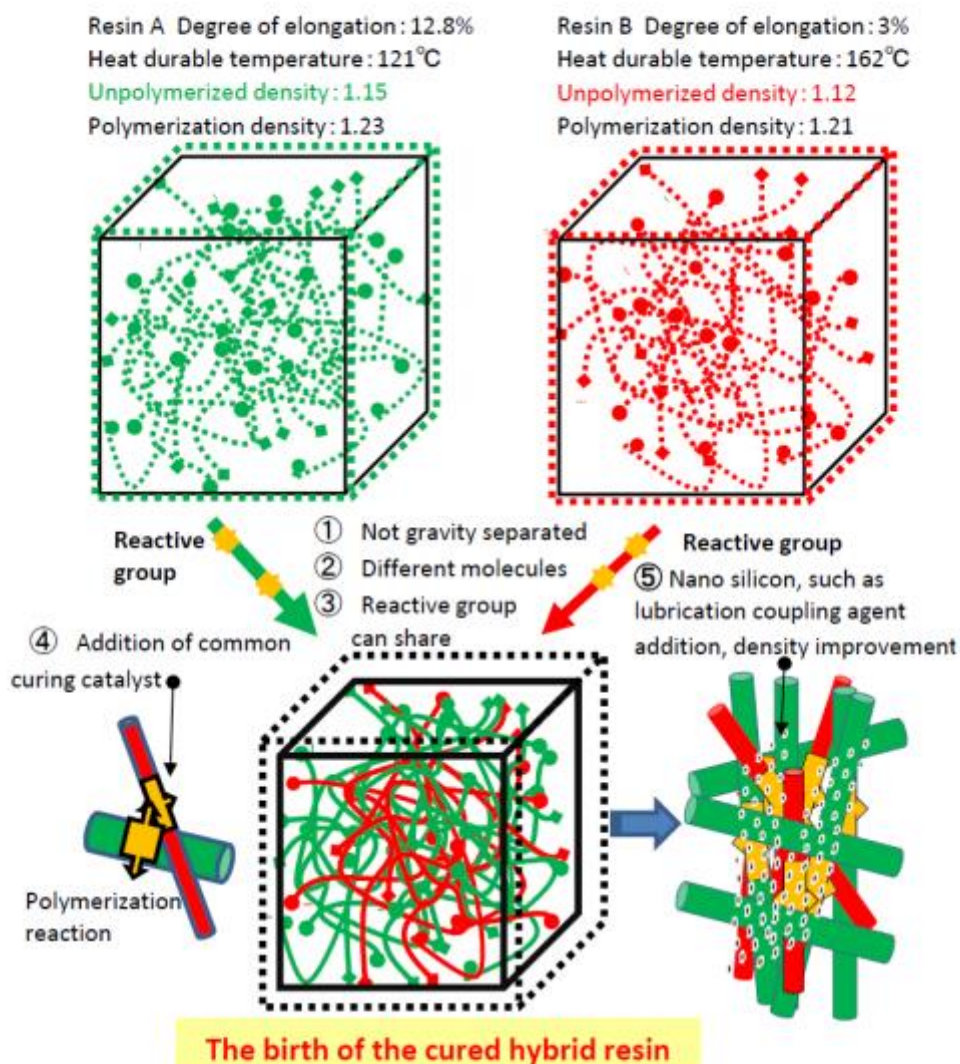
8) Yoshinori Nishino, Yasuaki Shiraishi, Hirohide Nakagawa, , Japan Society of Materials Science, 16th FRP

Symposium, 38, pp. 175-179 (1987).

9) JIS K7114

10) ISO75

11) Masaki Iijima, Toru Takashina, Shojiro Iwasaki, Susumu Okino, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Report 44(1), pp.20-23 (2007).



Resin A 60% + Resin B 40% : Degree of elongation 10.6% (Combined effect: 10%, Hybrid effect 6%)
Heat durable temperature: 153°C (Combined effect: 143°C, Hybrid effect 7%)
Unpolymerized density: 1.13, Polymerization density: 1.27
(about 12% of the increment of density)

Fig. 13 Example of the birth of cured hybrid resin.



NBL INTERNATIONAL 株式会社

本社
〒590-0522 大阪府泉南市信達牧野 631
Tel/Fax: 072(493)8601
<http://www.nbl-technovator.com>
Mail: support@nbl-technovator.com

◀ nblshop.jp ▶

Site: <http://nblshop.jp>
Mail: support@nbl-technovator.com
Tel/Fax: 072-493-8601

