プラスチック構成材料評価の基準（抄訳）

その 2

訳 者 稻 井

猛 *

Basic Criteria for Evaluating Some Plastic Materials of Construction

Raymond B. Seymour

Corrosion, 10, No. 1, 37~47 (1954) Jan.

可 塑 性 化 硫 黄

硫黄は通常プラスチック材料とは考えられないが、加熱すると延性を生じ成型可能となるので、プラスチックとしての要求がある程度満たされる。この種商品には硫黄の化学的抵抗性を備え、少くとも25年の耐久性を有するものもあり、且つ強度と延性の改善もあって有望である。製品の多くは 50~60 % の硫黄を含み、残部は主として等級分けしたシリカまたは炭素の凝結物、分散剤および可塑剤より成っている。カーボンブラックは通常セメントが融解状態にある時、配合物が沈積するのを少なくするために添加せられ、ポリオレフィン硫化物などの可塑剤は延性を与えるために用いられる。この延性は主として可塑剤の配合率によるもので、それを増減すると広い範囲で変化し、例えば第1図に示すように、1/8 in 直径の針を一定の深さだけ押し込めるに要する力は可塑剤の含有率に逆比例的関係となる。

硫黄は 96°C で斜方系結晶から単斜系に変態し、比重が変化するので、この臨界温度以上では硫黄セメントは使用出来ない。その外、硫黄は多くの有機溶剤に可溶性であり、またアルカリ性溶液に侵されるので、多くの溶剤の存在乃至 pH が 10 以上の場合には利用できない。硫黄は酸化されて二酸化硫黄になるので強い酸化性媒体で使用することもできないが、非酸化性の酸や塩類に対しては完全に抵抗性がある。

第1図 硫黄セメントにおける可塑剤の含有率と延性との関係

試験は直径 1/8 in の針を 1/8, 1/4 in および 3/8 in の深さまで押込むに要する力を lb で測定したものである

ポ リ エ チ レ ン

ポリエチレンは化学構造の観点からは最も簡単なプラスチックの1つであるが、標準の重合技術では製造できない。ポリエチレンは Faucett およびその共同者によりエチレンを少量の酸素の存在で圧力を加えて重合させることにより始めて作られた。化学的抵抗性は経験的の法則より考え、ポリエチレンは常温で化学薬品に対し最も耐える材料の1つであることが指摘される。この化学的抵抗性と製法の面より考え、将来は最も重要なプラスチックであることが予言される。

ポリエチレンは分子量の高いパラフィンと考えることができる。水に溶解することが極めて少く、比重は小で電気絶縁性が良く、多くの酸、アルカリおよび塩類に耐え、種々の有機溶剤に対し膨潤することはあっても完全に溶解することはない。

酸化エチレンの重合体類はポリエチレンに比し、エーテル結合であることと、末端に水酸基を持つことが相異している。ポリエチレン・グリコール等のこの種製品は極性が增大しているので、水に可溶性であり、化学的抵抗性構成材料には使用されない。

ポ リ イ ソ プ チ レ ン

ポリイソブチレンは1873年から知られていたが、1937年 Otto および Mueller-Cunradi が特許権を得て始めて高分子量の商品が製造されるに至った。ポリイソブチレンは塩化アルミニウム又は三弗化硼素の存在でイソブチレンを -100°C (-148°F) の低温で重合させ製造される。他の添加重合反応による高分子製品も低温で例えば分子量約 10,000 のものは -10°C (14°F)、200,000 は -100°C で作られる。

第1表の式から証されるように、ポリイソブチレンはポリエチレンの構造に全く類似している。しかし重合体の鎖にメチル基があるので弾性が増加し、化学的抵抗性が幾分少い。ポリイソブチレンは熱に抵抗性少く、粘着性であるから、アメリカでは先ず接着剤とチューインガムに利用されたが、ドイツでは炭素を配合してタンクの内張りに応用された。

ア ス フ ァ ル ト

アスファルトは天然品で、近代的構成材料が実用化さ

* 日本電信電話公社 電気通信研究所

れる数世紀前から使用されていた。天然に産出するギルソナイト、グラハマイトおよび光沢性ピッチのようなアスファルトと石油系のものとを区別しようとして定義等に若干の論争がある。簡単にいえばアスファルトは一種のコロイドで、二硫化炭素に可溶性の多環式化合物と少量の炭素とよりなる。多くのアスファルトは若干の酸性成分を含み、従って苛性ソーダには侵されるが、非酸化性の酸や腐蝕性塩類には抵抗性がある。第1表の式から推論される通り濃硫酸および稀硝酸には侵される。この構造は極めて複雑であり、式で正確に指示することは困難である。

アスファルト類のうち最も広く利用されているのは石油の残留分に基づくもので、個々の組成は原油の起源に依存する。また最も古い天然産の1つはトリニダード湖のもので、粘土含有が40%にも達している。その外、ギルソナイト、光沢性ピッチ、ラファエライトおよびグラハマイト等が天然品である。エラテライト並びにウルチライトは外のアスファルトと化学的性質は類似しているが有機溶剤に溶け難い。一般に信ぜられている処に反し、合成アスファルトは天然のものと利用度は余り相異がない。物理的乃至化学的定数が、その根源に関するデータよりはるかに有意義である。

アスファルト類は有機溶液、水性分散液および、配合物を用い、または用いずに融成物として使用される。最も使用量の多いのは道路工事と防水処理であるが、化学的構成材料にも相当量用いられる。

コールタール・ピッチ

コールタール・ピッチは石油アスファルトと同類に分類されるであろう。勿論、その成分は不定で、化学的並びに物理的性質は製造中の蒸留程度により広く変る。コールタール・ピッチは芳香族炭化水素より成り、環状パラフィン類より成るアスファルトとは化学的組成が本質的に異っている。しかし、両者の物理的性質は或程度類似している。コールタール・ピッチは芳香族溶剤に僅かに可溶性で、アスファルトより熱には安定性が少ない。

アスファルトと同様コールタール・ピッチは有機溶剤の溶液、水性乳濁液および熱融解物として使用される。この主な用途は配合填隙剤で、高価でないものは塗料に利用され、管路の防護に相当量使用される。

クマロンーインデン樹脂類

クマロンおよびインデンはコール・タールのナフサより分離され、硫酸の存在で重合して樹脂化されるもので、これは1890年 Kraemer および Spilker が指示した処である。しかしこれらのものが商品化したのは1920年以後で、現在では年産 20,000,000 lb以上に達している。ポリクマロンおよびポリインデンの構造式が第1表で別

々に与えてないのは、多くの商品が両者の共重合体になっているからである。

クマロンーインデン樹脂は融解し易く、多くの溶剤に溶ける。ゴムへの配合、ワニス、床タイルおよび印刷インキ等に広く用いられる。これらの樹脂は多くの非酸化性酸、塩類およびアルカリ類には抵抗性を有するが、化学的抵抗性構成材料に広くは使用されない。

ポリスチレン

スチレンは1839年に Simon が始めて重合させたが、1世紀以上も実験室的知識の域を出ず、アメリカでは、1937年に商業的となった。今日ではベンゼンとエチレンからスチレンを合成し、これを重合する方法で多量製造されている。ポリスチレンはその構造から推論されるように、極性の大きなアルコール・グリコールのような溶剤を除き多くの有機溶剤に可溶性である。非酸化性酸、塩類およびアルカリ類には完全に抵抗性があるが、塩素、クロム酸、硝酸および濃硫酸には侵される。これは比重が小さく、吸湿性少く、誘電的性質が優秀である。この主な欠点はもろいことで、その為に化学的抵抗性構成材料への利用が制約される。しかしこの欠点は次の論述で明らかになるが、重合を改善することにより克服せられた。

スチレン共重合体類

最も広く使用されるスチレン共重合体は20~40%のブタジエンと15~30%のアクリロニトリルとを含むものである。構造式から推論されるように、ブタジエンの化学的抵抗性はポリスチレンと殆んど同じであるが、可撓性を備え、その共重合体はもろさが著しく改善される。これは水性ペイントのように水の乳状液乃至有機溶液として保護塗料に広く使用される。

スチレンとアクリロニトリルとの共重合体はポリスチレンより衝撃に強いが、酸やアルカリ類に幾分か抵抗性が劣る。これらの共重合体は通常アクリロニトリル・ゴムと混ぜ合せ、衝撃抵抗性を改善して使用される。この混ぜ合せものの化学的抵抗性は共重合体と本質的に同じである。この混ぜ合せものは広くプラスチックのパイプに使用せられ、溶剤溶接や機械的接合のプラスチック構成材料にある程度使用される。

アクリル樹脂類

アクリル樹脂の商業化はドイツならびにアメリカにおいては Rohm の努力に依るところが大きい。この樹脂は幾分ゴム状で、化学的抵抗性構成材料には稀に使用される。塩類にはよく抵抗し、酸類には可なり耐えるが、アルカリ類には鹼化され易い。ポリアクリル酸およびポリメタクリル酸は水に可溶性で化学的抵抗性構成材料には使用されない。

メタクリル樹脂は固く、恐らく立体障害により鹼化さ

第 1 表 プラスチックスの分子構造と化学的抵抗性

製品		式		抵抗性		製品		式		抵抗性	
				* 水 塩 酸 鹼 有機溶剤 炭化水素 酸素 臭素 過酸化水素 漂白剤 殺菌剤 殺虫剤 殺菌剤 殺虫剤 殺菌剤 殺虫剤						* 水 塩 酸 鹼 有機溶剤 炭化水素 酸素 臭素 過酸化水素 漂白剤 殺菌剤 殺虫剤 殺菌剤 殺虫剤 殺菌剤 殺虫剤	
熱可塑性物											
可塑性化硫黄				+ - + - + -		ポリビニルアルコール		$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{H}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array} \right]$		- + - - - -	
ポリエチレン		$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array} \right]$		+ - + - + -		ポリビニルブチラル		$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{H}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right]$		+ - + - + -	
ポリエチレン グリコール		$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{O}-\text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{O}-\text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{O} \end{array} \right]$		- + - - - -		ポリ塩化ビニリデン		$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{Cl}-\text{H}-\text{Cl} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl}-\text{H}-\text{Cl} \end{array} \right]$		+ ± + + + +	
ポリイソブチレン		$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}_2-\text{H}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{CH}_2-\text{H}-\text{CH}_2 \end{array} \right]$		+ - + - + -		塩化ビニリデン アクリロニトリル 共重合体		$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{Cl}-\text{H}-\text{CN} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl}-\text{H}-\text{CN} \end{array} \right]$		+ ± + - + +	
アスファルト コaltar-ルピッチ		ポリシクロ炭化水素 芳香族炭化水素		+ - + ± + - + - + + + -		ポリクロロ トリフルオロ エチレン		$\left[\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{C}-\text{F}-\text{Cl}-\text{F} \\ \quad \quad \quad \\ \text{F}-\text{C}-\text{F}-\text{F}-\text{F} \end{array} \right]$		+ + + + + +	
クマロン- インデン樹脂				+ - + + + -		ポリテトラ フルオロエチレン		$\left[\begin{array}{c} \text{F}-\text{C}-\text{F}-\text{F}-\text{F} \\ \quad \quad \quad \\ \text{F}-\text{C}-\text{F}-\text{F}-\text{F} \end{array} \right]$		+ + + + + +	
ポリスチレン		$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array} \right]$		+ - + + + -		シリコーン		$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$		+ - + - - -	
スチレンブタジエン 共重合体		$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]$		+ - + + + -		ナイロン		$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]$		+ + + ± - -	
スチレンアクリロ ニトリル 共重合体		$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array} \right]$		+ - + - + -		飽和 ポリエステル		$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ (\text{CH}_2)_7-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{C}-\text{O} \end{array} \right]$		+ - + - + -	
ポリアクリル酸		$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H}-\text{C}-\text{O} \end{array} \right]$		- + ± - - -		天然および合成ゴム並びにその誘導体					
ポリメチル アクリレート		$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array} \right]$		+ ± + - ± -		天然ゴム		$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}_2-\text{H}-\text{H}-\text{H}-\text{CH}_2-\text{H}-\text{H}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array} \right]$		+ - + + + -	
ポリメチル メタクリレート		$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}_2-\text{H}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array} \right]$		+ ± + + + -		異性化ゴム (サモアレン)		$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array} \right]$		+ - + + + -	
ポリ塩化 ビニル		$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{Cl}-\text{H}-\text{Cl} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl}-\text{H}-\text{Cl} \end{array} \right]$		+ ± + + + +		ブチルゴム		$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}_2-\text{H}-\text{CH}_2-\text{H}-\text{H}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array} \right]$		+ - + + + +	
塩化ビニル 酢酸ビニル 共重合体		$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{Cl}-\text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \\ \text{H}_3\text{CC}=\text{O} \end{array} \right]$		+ ± + + + ±		クロロスホ ン化 ポリエチレン		$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{SO}_2 \quad \text{Cl} \end{array} \right]$		+ - + + + +	
ポリビニル アセテート		$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{H}_3\text{C} \end{array} \right]$		± - + - - -		塩酸 ゴム		$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}_2-\text{H}-\text{H}-\text{H}-\text{CH}_2-\text{H}-\text{H}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \end{array} \right]$		+ - + + + -	
						塩素化ゴム		$\left[\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Cl}-\text{Cl}-\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Cl}-\text{Cl}-\text{Cl} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \end{array} \right]$		+ - + + + -	
						スチレンゴム		$\left[\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{H}-\text{H}-\text{H}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]$		+ - + + + -	

製品	式	抵抗性*				製品	式	抵抗性*			
		水	塩	酸	鹼			水	塩	酸	鹼
アクリロニリ ウム	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]$	+	+	+	+	カーボキシ メチル セルロース	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-\text{O}- \right]$	-	+	+	+
ネオプレン	$\left[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]$	+	-	+	+	熱硬化性樹脂	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)- \right]$	+	-	+	+
多硫化物ゴム	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}- \right]$	+	+	+	+	不飽和 ポリエステル	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}- \right]$	+	-	+	+
セルロースおよびその誘導体											
セルロース	$\left[-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_3-\text{O}- \right]$	+	+	+	+	尿素樹脂	$\left[-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}- \right]$	+	+	+	+
澱粉	$\left[-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_3-\text{O}- \right]$	-	+	-	-	メラミン樹脂	$\left[-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{N}- \right]$	+	+	+	+
ニトロ セルロース	$\left[-\text{C}_6\text{H}_3(\text{ONO}_2)_3-\text{O}- \right]$	+	-	+	+	フェノール樹脂	$\left[-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2- \right]$	+	+	+	+
アセチル セルロース	$\left[-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCOCH}_3)_3-\text{O}- \right]$	+	-	+	+	エポキシ樹脂	$\left[-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2- \right]$	+	+	+	+
アセチル ブチル セルロース	$\left[-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCOCH}_2\text{C}_4\text{H}_9)_3-\text{O}- \right]$	+	-	+	+	フラン樹脂	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}- \right]$	+	+	+	+
メチル セルロース	$\left[-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_3-\text{O}- \right]$	-	+	-	-						
エチル セルロース	$\left[-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_3-\text{O}- \right]$	+	-	+	+						

* + = 普通条件下で外観上影響なし

± = 普通条件下でこの種製品の全部ではなく若干に侵される

- = 普通条件下で著しく侵される

れがたい。これは例えばポリメチル・メタクリル樹脂のように透明なシートとして有用で、透明なプラスチック製品の必要な場合の化学的抵抗性構成材料に使用される。メタクリル樹脂の溶液は保護塗装にある程度用いられる。ポリメチル・メタクリル樹脂の透明板は溶剤乃至加熱による接合で成型装置としてメッキ工業に使用される。

ポリ塩化ビニルおよび共重合体類

ポリ塩化ビニルは 20 世紀の初めにおける Ostromyslenskii の研究に基づき発展したものが多い。1930 年頃までは適当な可塑剤がないので、商業的製造はなかった。意外なことには可塑性化しないものゝ優秀な利点が認められる前に、可塑性化せらるべきポリ塩化ビニルが約 10 億 lb も製造された。

固い可塑性化しないポリ塩化ビニルと可塑性化する前の通常のポリ塩化ビニルとの相異は第一には分子量の差で、分子量の分布も異なる。両者は本質的には同じ構造式であり化学的抵抗性も同じである。しかし、化学的抵抗性装置に利用する時、押出しができるようにするため、可塑性化しなければならぬので多少酸化性薬剤に対しては抵抗性が低下し、耐熱性も変る。その外、非酸化性酸、アルカリ、塩類等に対しては同様に抵抗性がある。

可塑性化の外に、共重合により特性が相当改善された。このタイプで最も広く使用されるのは塩化ビニルと少量の酢酸ビニルとの共重合体である。酢酸基は製品の化学的抵抗性を低下させるが、13% までは多くの用途で差支えない程度に十分な抵抗性がある。

可塑性化しない固いポリ塩化ビニルは第一に押出しパイプに、その外加熱融着の熱可塑性構成材料に用いられる。可塑性化したものは機械的物品およびシート張りに使用される。不溶解性のため塗料としての用途が限定され、オルガノゾル或はプラスチックのような特殊の処方による。塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体は溶液としてよく使用され、通常ビニル塗装と称せられている。

ポリビニル・アセタール類

ポリビニル・アセテートは 1920 年より商業的に製造され、その 2~3 年前に Klatte と Rollette が実用化した技術が採用されている。これは酸やアルカリで極めて加水分解し易く、吸湿率が大いので、耐蝕性構成材料に広くは使用されない。この水性分散液と水性接合剤との混合物は一枚石床の塗料に提唱されている。

ポリビニル・アセテートを鹼化すると水に可溶性のポリビニル・アルコールが出来る。この製品は耐溶剤性の管やガasket にしばしば使用される。これら製品の耐水性はホルムアルデヒドと表面反応させることにより改善される。

ポリビニル・アルコールとブチルアルデヒドの如き高分子量のアルデヒドとの反応でアセタール類を生じ、こ

れは水に不溶性でかなりの化学的抵抗性がある。ポリビニル・ブチアールは標準ワッシュ・プライマーに用いられる。

塩化ビニリデン重合体類

塩化ビニリデンおよび塩化ビニル並びにアクリロニリルとの共重合体類はサランという総称で使用されている。構造式で示されているように、塩化ビニリデンは塩化ビニルと相似的であるが、塩素群が 2 倍ある。塩化ビニリデンの重合体類および他の化学的抵抗性のあるものとの共重合体類は多くの非酸化性酸、アルカリおよび塩類に抵抗性がある。

サラン共重合体類は可塑性化して炭素を配合し、可機性シートが作られる。この製品は硬質性重合体より化学的抵抗性が少なく、加熱アルカリ溶液用には推奨されない。塩化ビニリデンは又パイプ、筒、弁等に使用せられ、水性分散液、並びに溶液として保護塗装に用いられる。

ポリフルオロエチレン

ポリクロロトリフルオロエチレンおよびポリテトラフルオロエチレンは相当するポリ塩化ビニルより高価ではあるが、酸化剤、溶剤、高温度に耐える利点がある。ポリテトラフルオロエチレンはポリクロロトリフルオロエチレン重合体より幾分抵抗性は大ではあるが、両者共ガasket、隔膜、弁、シートおよび機械部品等の特に化学的抵抗性の要求されるものに広く使用される。両製品とも、200°C (400°F) 程度の温度でしかも硝酸の存在においてさえ使用され成功している。ポリテトラフルオロエチレンは熔融アルカリ金属および高温弗素の外、殆んどあらゆる薬剤に耐える。これらはモルド、押出し部品並びに水性分散液として有効である。水性分散液は各種金属表面を熱処理して、非接着性表面とするのに応用されている。

シリコン類

シリコン・プラスチックは他のあらゆるプラスチックと異り、基本分子の炭素原子の代りに珪素を含んでいる。予想されるように、このプラスチックは熱に対し特に耐える。ある製品は 200°C (400°F) を超す温度で連続使用されていると報告されている。この製品はアルカリと溶剤類には抵抗性が少ないが、非酸化性酸にはかなり耐える。化学的抵抗性構成材料の主な利用はガasket 材料や、高温度抵抗性の塗装等である。

ポリアマイド類

ポリアマイド・プラスチックは 1899 年に Gabriel と Manes により、初めて認められ、アミノカプロン酸を加熱して、この形式のものを得た。この種反応は Carothers により更に研究せられ、アジピン酸とヘキサメチレン・ジアミンを縮合させてナイロンを実用化した。ナイロンは加熱した蟻酸、酢酸および石炭酸を除き多く

の溶剤に不溶性である。またこれは腐蝕性の塩類には耐えるが、高温の酸およびアルカリには加水分解される。ポリアミド類は化学工業で耐蝕性材料としては広く利用されてはいない。

天 然 ゴ ム

構造式を見て予想されるように、天然ゴムはアルカリ、腐蝕性塩類或は非酸化性酸類には侵されないが、例外として塩酸は二重結合の所に附加反応が起る。天然ゴムは植物性及び礦物性のガソリン、ベンゼン並びに四塩化炭素のような非極性溶剤の存在では満足には使用されない。又硝酸、濃硫酸、クロム酸、次亜塩素酸ソーダ並びに二酸化塩素のような酸化性物質の存在では使用されない。

無加硫のゴムは常温で流れを起すが、加硫した軟質ゴムは 66°C (150°F) までの温度では十分使用に耐える。硬質ゴム即ちエボナイトは酸化される二重結合が殆んどないので、熱及び薬剤に抵抗性がある。

加硫天然ゴムが固有の化学的抵抗性を持つことは多年にわたり知られており、1925年迄にホース、管及びガasketのような機械的物品に利用されているが、ゴムと鋼との接着方法が十分でないので、広く化学的抵抗性構成材料に利用するには欠けていた。この目的のため最初に満足な接着剤を作ったのは Fisher で、天然ゴムを有機スルホン酸の存在で加熱しサーモプレンと称する多環式のゴムを製作した。

構造式で代表的に示されているようにサーモプレンは天然ゴムと同様の化学的性質を有する。しかし、加硫ができないので流れを起す傾向がある。この点では天然ゴムよりもむしろシェラックに似ている。サーモプレン並びに最近の改善接着剤はゴムシートと鋼との接着によく使用されている。

ゴムはラテックスやラテックスと水性接合剤との混合物、また軟質ゴム並びに硬質の加硫ゴム等として使用される。この後の2つが化学工業の装置に利用される天然ゴムの主な応用面で、タンクの内張、ガasket、ホース、管および継手等として用いられている。

ブ チ ル・ゴ ム

ポリイソプチレンの主な欠陥の1つは、熱に耐えないことである。この欠点を幾分改善したのは Thomas, Lightbown, Sparks, Frölich 及び Murphee で、イソプチレンとイソプレンとを共重合させ、いわゆるブチル・ゴムを作った。これは加硫が可能である。ブチル・ゴムの構造式を考察する時、イソプレン群は全体の構造式の中1~2%で、残部はポリイソプチレン群であることは注意を要する。流れに対する抵抗性を除き、加硫したブチル・ゴムはポリイソプチレンと化学的抵抗性が本質的に同等である。

クロロスルホン化・ポリエチレン

式で示されているように、クロロスルホン化ポリエチレンはポリエチレンと塩素および二酸化硫黄とを反応させて得られる製品である。この誘導体はポリエチレンの多くの性質を有しているが、相当極性がある。即ち金属表面に容易に接着し、耐熱性も相当大きい。活性団が存在するのでこの製品は一酸化鉛のような塩基性化合物により加硫が可能であり、多くの溶剤、塩類、酸、アルカリおよび酸化剤等に対し 100°C (212°F) の温度で抵抗性のあるゴム状物質が作られる。この製品は新しいので未だ経験に基づくデータが少いけれども、クロロスルホン化ポリエチレンは以前から要望されていた点を充す見込がある。

塩 酸 ゴ ム

塩酸ゴムは構造式で十分代表されている。塩酸に曝露される部分のゴム張り等に偶然用いられるのを除き、化学的抵抗性構成材料として使用されることは殆んどない。塩酸ゴムは式から予想されるように、有機溶剤に溶解性大きく、天然ゴムよりはるかに弾性が劣る。

塩 素 化 ゴ ム

塩素化ゴムは 1801 年に Roxburgh により始めて作られたが、Englehard, Day 並びに Havemann が独立にこのゴム誘導体を作る特許権を得て、1859年に商業的に製造されるに至った。その後 1915 年には保護塗装に使用せられ、他の多くの合成品より早く商用化した。塩素化ゴムは非弾性的製品で多くの有機溶剤に可溶性である。構造式で分るように、天然ゴムと同様、非酸化性塩類、アルカリおよび酸に耐える。二重結合が天然ゴムより少いので酸化剤に対しては抵抗性が大きい。

塩素化ゴムの主な用途は保護塗装と接着剤である。これを押出しパイプやモルドのプラスチックとして使用する企は熱安定性が元来乏しいので見込がない。

異性化ゴム即ち環式化のゴムは接着剤や保護塗装に使用されたが、その大部分はスチレン・ブタジエン共重合体で置き換えられた。

ス チ レ ン・ゴ ム

スチレン・ゴムはブナ S 或は GR-S とも称せられ合成ゴムの中で最も広く使用されている。しかし、化学的抵抗性構成材料に应用されるのは天然ゴムよりは相当少く、工業上は後者の方が聞きなれている。

構造式を見て予想されるように、スチレン・ゴムはアルカリ、酸、塩類および溶剤に対する抵抗性は天然ゴムに全く類似する。物理的性質は天然ゴムより幾分劣っているが、この短所は製造方法の改善と配合の技術で克服される。

アクリロニトリル・ゴム

アクリロニトリル・ゴムはブナ N 或は GR-A とも称せられ、耐油性が本質的に要求される場合に化学的抵抗

性構成材料に使用される。またポリ塩化ビニルとスチレン-アクリロニトリル共重合体などは、低衝撃性重合体の配合剤として広く使用される。これはシアノ基を含んでいるので、天然および合成ゴムよりアルカリに対する抵抗性が少く酸と塩類に対してはよく耐える。

ネ オ プ レ ン

ネオプレンは1931年に Carothers によりビニル・アセチレンより始めて作られた。ビニル・アセチレンおよびその関聯化合物類はこれより前 Nieuwland によりアセチレンから合成されていた。構造式で示されているように、ネオプレン即ちポリクロロプレンは天然ゴムと化学的に関聯がある。メチル基の代りに塩素を置換すると植物性及び礦物性油に対し抵抗が増大し、耐久性と耐熱性が改善される。天然ゴムと反応する塩酸並びにこれに類似の化合物は事実ネオプレンに滲み込むので、ネオプレン張りは塩酸乃至弗酸等の存在では推奨されない。二酸化鉛およびこれに類似の加硫剤と共に加熱すると、ネオプレンは他のすべての非酸化性酸、塩類およびアルカリ類に対し抵抗性となる。

ネオプレンはホース、その外機械的物品、シート張り、パテ状の接合剤、防護塗装および水性分散液として有効である。シート状のネオプレンは化学的抵抗性構成材料として天然ゴムのように広くは使用されないが、耐油性の要求される特殊の用途には推奨される。ネオプレンは固体分の多い溶液が得られるので、化学工業における上質の保護塗装として相当利用が見出されている。この塗装は常温で加硫が可能で、高弾性の塗膜となり、沸騰水の温度でも流れの起らぬものが得られる。

多 硫 化 物 ゴ ム

多硫化物系のゴムは1932年 Patrick により多硫化ソードとエチレン・ジクロライドのようなジクロル化合物とを縮合せしめて実用化されたものである。この製品は幾分ゴム状で溶剤に対する抵抗性は著しい。多少の臭気はあるが、塩類および非酸化性酸によく耐え、アルカリにも可なり抵抗性がある。

多硫化物ゴムは室温で固化する液体として、また水性分散液および固形のを火焰吹付けしてシートを作る等の使用方法がある。液状重合体は耐溶剤性の船茹に用いられる。固体は硫黄セメントの可塑剤に使用され、耐溶剤性の機械類や火焰吹付け塗装で海水の装置に用いられる。水性分散液は耐溶剤性のタンク内張りに供せられる。

セルローズ・エステルおよびエーテル類

構造式からわかるように、繊維素はポリグルコシドで、ダイマーのセロビオーズが最も簡単な単位である。澱粉もまたグルコースの重合体であるが、その最も簡単なダイマー単位はマルトースで、セロビオーズの異性体であ

る。天然のままの繊維素は多年化学的抵抗性構成材料に使用されている。木材は多くの塩類や溶剤に耐えるが、酸やアルカリには徐々に侵される。その侵蝕率は原料木材の種類により異なる。

ニトロ・セルローズは1845年 Schönbein が初めて作り、1867年に Hyatt が樟腦を使って可塑性化したもので、塩類と或種の酸には耐えるが、アルカリに侵される。またニトロ・セルローズは多くの溶剤に可溶性で極めて燃え易い。速乾性の塗料に広く使用されるが、防蝕構成材料に多く用いられるのは見受けられない。

アセチル・セルローズは1865年に Schutzenberger および Harden により始めて作られ、そのエステル溶剤の溶液が第一次世界大戦の時、飛行機のドーブに使用されたが、20年の後、始めてプラスチックとして商業的に有望のものとなった。その本来的な強靱性とかなりの耐焰性のために、アセチル・セルローズは化学的抵抗性構成材料として広くではないが、モールドおよび押出し部品等に工業的に使用される。

アセチル・ブチル・セルローズおよびその他の混合エステル類は容易に可塑性化され、またアセチル・セルローズより耐水性も良いので、化学工業における簡易工事のパイプおよび管の取付用として応用されている。アセチル・ブチル・セルローズはアセチル・セルローズと同様に塩類および石油溶剤に抵抗性あるも、酸およびアルカリ用には推奨されない。アセチル・ブチル・セルローズの押出しパイプは石油工業に広範囲に使用され、また水並びにガスの輸送にも若干使用される。

メチル・セルローズは1905年に Suida が研究所で始めて作り、数年の後 Dreyfus が商業量製造した。耐水性に欠けるので化学的抵抗性構成材料には使用されない。メチル・セルローズの最も商業的な応用は水に可溶性である事を基とする場合である。

エチル・セルローズはメチル・セルローズよりは耐水性がある。腐蝕性塩類には侵されないので、金属類の保護に加熱浸漬塗装として使用される。カーボオキシメチル・セルローズは水によく溶けるので化学的抵抗性プラスチックとして効能を考えるまでもない。

ポ リ エ ス テ ル 類

飽和ポリエステル類は1929年 Carothers 及び Arvin により初めて研究され、グライコール類と二塩酸類とを反応せしめてプラスチックなものが作られた。例えばコハク酸エチレンはコハク酸とエチレン・グライコールから得られた。

商業的ポリエステル類で最も簡単なものはいわゆるアルキッドと称せられ、1900年頃公表された文献に記述されている Smith のグリセリンと無水フタル酸との縮合物の変型であって、Kienle はそれに続きオレイン酸の

ような不飽和の脂肪酸を併用し焼付塗料を得るに至った。この種ポリエステル類は装飾的塗装には広く使用されるが耐蝕性構成材料には利用を見ない。

不飽和ポリエステルのプラスチックは、防蝕技術者にはアルキッドより遙かに興味のあるもので Rust により、もっと後に改善されたものである。彼は無水フタル酸の代りに無水マレイン酸のような不飽和無水物で置換し、得られた不飽和ポリエステルをスチレンと共重合させた。この製品はガラス繊維で補強して広く使用されている。これらのポリエステル類は非酸化性酸や腐蝕性塩類に対してはよく耐えるが、アルカリや酸化剤等に対しては余り適当でない。補強したポリエステル類はパイプ、管路工事、自立タンク等に使われる。ポリエステルは前述のプラスチックの多くのものと異り熱硬化性であるから、一度加熱すると、熱や圧力では再び軟化させることができない。(他の熱硬化性プラスチックはフェノール、ユレア、メラミンおよびフラン等のプラスチックである。)

ユレアおよびメラミン樹脂類

ユレアとホルムアルデヒドを縮合させて生ずる樹脂質の材料は 1920 年に John により開発された技術を応用せるもので、1928年に商用化されるに至った。熱に比較的耐える製品は約 10 年の後 Talbot により実用化されたものでユレアの代りにメラミンが使用されている。両者共熱、若干の溶剤および多くの塩類に耐える。これらは化学的抵抗性構成材料には余り広くは使用されていない。

フェノール樹脂類

前述の如く、フェノール樹脂は 1908 年に Baekeland により商業化されたもので、本質的には石炭酸とホルムアルデヒドとのアルカリ乃至酸縮合物である。2 価フェノール、レゾルシノール乃至カシューの果実油のようなフェノール置換物はそれぞれ速硬性、接着性乃至可撓性の製品が得られる。フルフラールはまたホルムアルデヒドの代りに使用することが可能である。

遊離の水酸基を含むフェノール樹脂はアルカリに侵される。しかしこれらは塩類、多くの溶剤、および非酸化性酸に著しい抵抗性を有する。

フェノール樹脂は加熱塗装、成型粉、注型用樹脂および接合剤等に使われる。

エポキシ樹脂類

ビスフェノールとエピクロロヒドリンとの反応生成物をエポキシ樹脂と称し、遊離のフェノール基を含まないので耐アルカリ性である。これはまた接着性がすぐれ、

塩類、多くの溶剤、非酸化性酸等に耐える。エポキシ樹脂は触媒を用いた常温の塗装、接合剤および加熱硬化の塗装、注型並びに接合剤に使用される。

フ ラ ン 類

フルフラールおよびフルフリール・アルコールは酸類により重合して不熔融の製品を生じ、化学薬剤によく耐えるものが得られる。特殊の接合剤、管、および化学抵抗性構成材料にしばしば使用される。これらのものはアセトンとフルフラールより作られるものと共にフランと総称される。この分類には十分なデータがないので、製品の区別は経験のある化学者だけしかできない。防蝕技術者にとり幸なことには、フラン類は何れも全部、熱、塩類、溶剤、非酸化性酸類に耐える。しかし、いわゆるフラン接合剤は塩素、次亜塩素酸ソーダ、硝酸、クロム酸、濃硫酸、およびその他の酸化剤には侵される。

要 約

非金属の構成材料を選択するに当り、プラスチックに関する過去の経験や進行中の試験計画等に代る資料のない場合には、その分子構造を検討することが極めて有力な助けである。プラスチックに関する基礎的知識を適正に応用すれば試験結果を誤って解釈するのを防止できるはずである。若し、特定の材料に関する実際の試験結果が予想と完全に矛盾すれば、その使用方法と可能な配合物の非抵抗性等を十分検討すべきである。この文章にある情報は、検討せんとするプラスチック本来の性質が知れてない限り、有効に利用することができないのは明らかである。

参 考 文 献

- Protective and Decorative Coatings, Joseph J. Matielo, Vol. I, John Wiley & Sons, 1941.
- The Chemistry of Synthetic Resins, Carlton Ellis, Reinhold Publishing Co., 1935
- Chemistry of Commercial Plastics, K.I. WakeMan, Reinhold Publishing Co., 1947.
- Handbook of Plastics, H. R. Simonds, D. Van Nostrand Co. Inc., 1943.
- An Introduction to Engineering Plastics, D. W. Brown & W. T. Harris, Murrays Hill Book Co. Inc., 1947.
- Modern Plastics Encyclopedia and Engineerings Handbook. Issued annually by Plastics Catalog Corp.
- Synthetic Resins and Rubbers. P. O. Powers, John Wiley & Sons. Inc., 1943.