環境と高分子

2. ポリ塩化ビニルと環境[†]

牧 野 哲 哉*

The Environment and Polymeric Materials II : Poly (Vinyl Chloride) and Environmental Issues

by

Tetsuya MAKINO*

Key words : Poly (vinyl chloride), Flame-retardancy, Durability, Compatibility, Moulding-processability, Total production energy, Recyclability, Composites separation process

1 はじめに

汎用プラスチックと言えば、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS) とポリ塩化ビニル (PVC) の4種類である。PEを高密度 (HDPE) と低密度 (LDPE) に分け、5種類とすることもある。

PVCは太平洋戦争直前に日本でも試作されていた程、古いプラスチックである。戦後から高度成長期までの化学工業を支えた化学製品の一つであり、現在のプラスチックの用途開発の先駆的な役割を果たしたものである。

しかし、PVCをはじめ、汎用プラスチックの研究開発が一巡し、石油化学コンビナートでの生産が安定した1980年代以降は、大学や学会で研究対象になる機会も無くなり、企業の技術者を除いて、公的研究機関では汎用プラスチックの研究者は極めて少なくなってしまった。

このためかどうかは判らないが、最近のプラスチックに係わる環境問題の議論には、多分に誤解や不適切な内容のものが散見される。本稿ではPVCの特徴と魅力を説明し、環境と高分子材料の関わりについての議論を深めてもらう一助としたい。

ここで使用するデータの多くは、企業の内部資料または業界の公開資料を引用しており、学術誌からのものは少ないが、前述の事情からご寛容頂きたい。

2 ポリ塩化ビニルの特徴^{1)~3)}

高分子材料に限らず、金属、セラミックス等の工業材料の物性の本質は、構成元素 (化学組成) と分子形態 (結晶構造、分子の集合ミクロ構造) によって決まる。

図1に示す様に、PVCとPSの分子は非結晶性で、紐状の分子が絡まって固まり、動かない状態 (ガラス状態) になっている。PEとPPは結晶性である。分子が微小な無数の結晶を作り集まった状態で、やはり動かないが、非結晶の部分は液体の状態で動く。PVCの化学組成は、塩素を持つが、PS、PE、PPは炭素と水素のみである。

日常感覚的にはプラスチックはどれも良く似ているため、一方に不都合があった場合、他のものに替えるのは

図1 汎用プラスチックの構造

簡単だろうと考えがちである。しかし、塩素原子を持ち、非結晶性のPVCを、炭素と水素のみで構成された結晶性のポリオレフィン系のプラスチックで置き換えるのは、性能的にも、機能的にも、相当な困難が伴う。

2・1 難燃性

表Iに幾つかの高分子材料の酸素指数を示した。酸素指数と言うのは火を点けて燃え続けるための雰囲気中の酸素濃度である。26%以上を難燃性とする。PVCは極めて燃えにくい事が良く判る。塩素が酸素との反応性を削ぐ他、熱分解で発生する塩化水素が酸素の接近を防ぐためである。

表I 高分子材料の酸素指数

高分子材料	酸素指数 %
ポリ塩化ビニル	45
絹・羊毛	28
ナイロン	26
木材・綿	21
PET	21
ポリエチレン	18
ポリプロピレン	
ポリスチレン	

建築基準法、電気用品取締法等では、使用する場所によって、材料に不燃性、難燃性、防炎性を義務付けている。また、多くの産業用途でも難燃性は極めて重要である。難燃剤を混合すれば良いかもしれない

[†] 原稿受理 平成16年6月10日 Received June 10, 2004

* 正会員 三菱化学 MKV (株) 〒710-0831 倉敷市田ノ上, Mitsubishi Chemical MKV Company, Tanoue, Kurashiki, 710-0831

図2 塩ビパイプの耐久性と機械的強度の安定性

(左) PVCパイプの耐用年数50年保証の根拠 (右) PVCパイプの使用経過年数が増えても強度は初期のものと同レベルでばらつきの範囲

が、材料自体が難燃性である事は、製品品質設計、製造技術、品質保証等の面で有利である。

日本で、火災による死亡者は年間約2000人ある。その半数は一酸化炭素中毒死で、残りは熱傷である。PVCが燃えると、塩素を含むガスが出て死ぬと思っている方が多いが、その様な事例はなく、その場合も一酸化炭素中毒死である。霞ヶ関ビルを建設する時、PVC床材(Pタイル)を使うか否か問題になった。高層階で出火したとき、床材から塩素を含むガスが出て危ないと考えたからである。実験の結果、その燃焼ガスの毒性は木質建材と同レベルで問題なく、難燃性も申し分ない事がわかり、使用する事に決まった。

PEやPP製の包装材料が大量にあった立体倉庫やタイヤ製造工場の火災事故に見る様に、化学組成が炭素と水素のみの材料は、発熱量が大きいので、一旦火がつくと消火できず、燃え尽きるのを待つしかないことすらある。材料の難燃性は、我々の生活環境にとって重要な要素である。

2・2 自然環境下で化学的に安定

ハロゲン元素を含む化合物に共通した特性であるが、PVCは、化学的に安定で自然環境下の耐久性に優れている。PVCは、酸、アルカリや殆どの無機薬品に耐える。芳香族炭化水素類、ケトン類、環状エーテル類には膨潤しないし溶解するが、これら以外の有機溶剤に溶解しない。風雨、光、水、細菌にも強い。

自然環境下での安定性は、酸素と紫外線に対する抵抗力で決まる。鉄は酸化状態が安定形であり、防錆処理が悪い時は直ぐに錆びる。木材は条件が良ければ千年以上劣化しない。木材(セルロース)は、その炭素原子全てに酸素が結合し、酸化に強い構造を持つからである。最も長く使われているPVC製品はパイプで、戦後間もなく実用化され、約50年経っている。残念ながら使用中の水道パイプを掘り起こし、物性測定した公表データが、35年経過のものしかないが、全く劣化していない(図2右参照)。⁶⁾恐らく百年は劣化しないだろう。

図3は、下水道で使用されているPVC製バタフライバルブとゲートバルブである。昔、使用された鉄製バルブに比べ、腐食せず半永久的に使えるので、大型も含めて殆どがPVCバルブに変わっている。また、情報機器製造で使用される超純水装置の配管もPVCが使われている。

配電ケーブル、床材、壁紙、窓枠、雨樋、外壁材等、建屋周りで使用されるPVC製品は、何か特別な理由で破損して交換する場合以外は、その建物を取り壊されるまで、恐らく30～50年は継続して使用される。

また、自動車のPVC外装部品を、廃車(13年後)になってから回収して物性を測定しても、劣化がなくそのまま同じ部品に再使用可能である。^{2), 3)}

2・3 機械的物性が長期に安定

PVCの塩素原子はマイナスに分極する。このため、汎用プラスチックの中では最も分子間凝集力が強く、機械的強度が大きい。

高分子材料は粘弾性体であり、降伏点以下であっても、外力を加え続ければ変形を起こす。これをクリープ変形と言う。PVCはガラス転移点が80℃で、室温では分子運動が固定しているためクリープ強度も長期に安定している(図2左参照)。⁶⁾一方、非結晶部分の熱運動が開放されているPE、PPではクリープ変形しやすい。

図3 PVC製バルブ(旭有機材工業(株)提供)

2・4 他の物質との相溶性が良い

塩素系有機溶剤は非常に良く物を溶かす。それと同じ本質によるが、PVC は他の材料との相溶性が良い。

PVC が、広範囲の用途に使える理由は、各々の用途毎に必要な物性を得るために、様々な配合剤を加える事で製品品質設計が可能だからである。他のプラスチックでも配合剤で多少の品質調整はできるが、相溶性が悪く、PVC ほど自由ではない。

従って、世界中どのメーカーも同じであるが、PVC の原料レジンの基本品種は、わずか5種類程度しかなく、それだけで、繊維からプラスチック、ゴム、接着剤、塗料の領域までカバーできる。

可塑剤は代表的な配合剤である。分子の滑りを良くし、柔軟性を増す。重要な事は、可塑剤の配合量を調整する事で、硬度を任意に連続的に変え得る事である。また、使用時の要求物性で硬度以外に、例えば、弾性、耐衝撃性、防汚染、抗菌性、防曇性、防炎性等を様々な添加剤、改質材を配合する事によって付与できる。

他のプラスチック材料の場合は、重合まで遡り、用途毎に分子設計して共重合や分子量分布を変えるしか手段がない。これは用途毎に別の品種を数多く持つ事になり、製造時に品種変更を重ねる結果、生産性を悪化させる。

また、相溶性はリサイクル面でも重要な意味を持つ。単に品種が増えると言う不都合のみではない。相溶性に乏しいポリオレフィンでは悲劇的で、同種のポリマーでありながら、分子設計に差があると混合し難くなり物性を再現せず、リサイクルに適さない。

PVC は既に述べた様に、長年使っても物性劣化がない。使用済み製品から PVC を再生する場合、多少の異物が有っても、相溶性が良いから、異物のために物性低下の度合いも少ない。また、異品種、他メーカーのものが混ざっても再使用にさしたる支障はない。更に、再生原料でも新原料と同じ様に、配合剤を用いて好みの物性に再調整できるので、パイプ→パイプ、窓枠→窓枠と同じ物へのリサイクルは勿論、雨樋→(パイプ、スイッチボックス)、農業用フィルム→(電線、床材)、電線→(カーマット、サンダル) と言う風に違う物へのリサイクルもできる。即ち、PVC の再生原料は新原料と同じ感覚で、様々な用途に再設計して使えると言うことである。

2・5 高精度、高速成形が可能⁴⁾

PVC 窓枠は非常に複雑な断面をしており、しかも、寸法精度が良くないと使えない(図4参照)。この様な高精度の成形は結晶性のプラスチックでは難しい。結晶化する時に体積変化が起こるからである。PVC には、窓枠以外に、デッキ材、外壁材、テーブルコーナー等、様々な異形押し出し成形品がある。

図5は、最近使用され始めた異形押し出し用の非 PVC 材料の性能を比較したものであるが、価格も含めて PVC に優るものはない。ABS は耐候性と耐薬品性、PP は剛性が小さくたわみ易く、軟化温度は高いが残留歪が緩和し難く僅かの昇温で変形することがあり、嵌合部のある用途には使えない。更にそもそも ABS、PP は吐出がや

図4 窓枠(塩ビ工業・環境協会資料より)

図5 異形押し出し材料の性能比較

や低く加工生産性が悪い。

塩素原子の分極する性質は、成形加工する時の熔融粘度を適度な大きさに、広い温度域で安定させる。従って、PVC は加工温度幅が広く、高速のフィルム成形法であるカレンダー加工ができる。この加工法は、PVC と共に発展したものである。

図6はフィルムに軽い荷重を掛け、ゆっくり昇温した時の伸びを示したものである。PVC は緩やかなカーブであるが、PP、PE は急激に立ち上がる。PVC が、一次加工、二次加工(エンボス、真空、圧空加工等)共にやり易い事を視覚的に示したデータである。

PVC の完全球形の微粒子を可塑剤に分散すると液状のゾルが出来るが、これを単に加熱するだけで均質化(ゲル化)して軟質製品が得られる。この性質を応用して、スラッシュモールドニング、スクリーン印刷、コーティング、キャストニングが出来る。これらの加工法をペースト加工という。多彩な意匠をこらした壁紙やクッションフロアは、この加工法で作る。また、自動車車体のアンダーコーティングやシーラントもペースト加工である。

図6 熱変形の温度依存性

2・6 優れた意匠性

PVC は印刷と表面加工や接着加工のしやすいプラスチックである。印刷性や接着性の良さもまた、塩素の極性に因るもの。また、一度付けた細かい表面加工が長期に安定しているのも、2・3 項で説明した機械的性質の長期安定性と加工時の残留歪が緩和しやすい性質に因る。

PVC の印刷性の良さは、ホテルやデパートの壁面、オフィスビルの地下階通路の床を見れば分かる。大理石調、木目調、メタリック調、花柄模様などあるが、PVC フィルムに印刷したものである。また、バスや電車や地下鉄駅構内の広告、屋外看板なども PVC フィルム・シートに印刷したものである。PVC は本物より本物らしく加工できる。食堂のメニューサンプルも PVC である。

図 7 は、軟質 PVC の表面物性の自由度を、代替非 PVC 材料として検討されているものと、定性的に比較したものである。図で、TPU はウレタン系、TPS はスチレン系、TPO はポリオレフィン系の材料である。PVC の特徴は、広範囲の硬度領域で、表面の艶をエナメルタッチの超艶出しからスエード調の完全艶消しまで連続的に変える事ができることにある。ブランド物の高級バッグが塩ビレザーで作られているのは、丈夫で長持ちし意匠性が良いからである。

2・7 実用物性の総合バランス^{2)~5)}

実際の商品を設計する場合、その用途に必要な全ての物性、品質を満足しなければ良いものは作れない。何か欠陥があれば、それを補う技術がなければその材料は使えない。PVC は、単独でも実用物性の総合バランスが良く、欠陥を補う必要がないか、補うにしてもそれが容易な材料である。実例で説明しよう。

図 8 に自動車の内外装部品用材料の例を示した。図では、PVC 系の物性を満点とし、PO 系（図 7 の TPO と

図 7 軟質プラスチック材料の表面物性の自由度

図 8 自動車内外装部品材料の性能比較

同じ系統の材料)と比較してある。PO 系で不足する物性は、他の素材を複合化する事で補う。このため、複合化した PO 系の成形材料は、省資源、省エネルギー、リサイクル性の諸点で PVC 系に劣る。しかも、高価な上、性能的に PVC 系を越えることはない。

自動車車体のアンダーコーティングを PVC から一部アクリル系に替えているメーカーがあるがゲル化が遅く、これを促進する添加剤を含めコストは三倍と聞く。

図 9 は電線被覆材の例である。ノンハロ材料は PE 系のものである。これはどの物性をとっても PVC 系を越えることはない。しかも、難燃性を持たせるために水酸化マグネシウムを 50 ~ 60% も混合する。現場での配線作業性も悪く、耐久性にも問題がある。PE はそもそも酸化劣化し易い上、ガスバリアー性も悪いから、長年の間に水酸化マグネシウムは炭酸塩に変わるだろう。そうなれば難燃性は消滅するばかりか、体積膨張するからひび割れるかもしれない。図 9 では記入してないが、ノンハロ材料は耐油性も悪い。また、PVC 被覆材と比重が同じで分別できない。PVC 被覆材のリサイクル量は年間約 25 000t に達しているが、ノンハロ材料が混入するのは困る。サーマルリサイクルでも、灰分が多くて迷惑なはずである。

床材、壁紙、化粧フィルム、レザー等でも非 PVC 代替材料の開発が試みられているが、機械的に基礎物性を合わせてみても、意匠性、施工性、耐久性、手脂に対する耐性、耐磨耗性、防汚染性、静電防止性、衛生性、防塵性、抗菌性、保温性、保湿性、防曇性、経済性等の実用物性面でほとんどのものが劣る。農業用フィルムで保温性、防曇性、防霧性、省農薬効果等も PVC の方が付与し易い。しかも非 PVC 代替材料が環境側面で優れている保証はない。

2・8 PVC の欠点

PVC の欠点は、熱安定性、耐熱性、耐衝撃性が劣ることである。熱安定性とは、熱分解に対する抵抗性である。耐熱性とは、必要な機械的性質を維持できる温度域である。PVC は、特別な対策をしなければ、約 150℃ 以上で塩化水素を脱離しながら分解する。正規の構造である 2 級炭素に結合した塩素は比較的安定で、200℃ を超えても分解しないが、炭素鎖千個に一個程度の不規則な構造（二重結合、分岐など）を持ち、そこから分解が始まる。一旦、脱塩化水素が起ると、二重結合が生成するため、隣接する塩素は、活性化され脱離し易くなる。これを防

図 9 電線被覆材の PVC とノンハロ材料との性能比較

ぐため金属を含む安定剤が使用される。

耐熱性は、ガラス転移点が約 80℃で、これ以上では軟化して実用的な強度は保てない。塩化ビニル樹脂の耐熱性は、後塩素化で更に塩素含有量を増す事で改良できる。温泉等の給湯配管には、このタイプの耐熱 PVC が使われる。

ガラス転移点が、常温より高いと言うことは、耐衝撃性に劣る事でもある。耐衝撃性はゴム成分をブレンドする事で改善できる。

3 PVC の環境適合性

3・1 製造エネルギー⁷⁾

図 10 に主要なプラスチックを製造する時の総エネルギーと炭酸ガスの排出量を示した。製造総エネルギーというのは、製造プロセスでの消費エネルギーと石油原料エネルギー（フィードストックエネルギー）の合計である。

PVC が最も製造総エネルギーが少ないのは、原料の半分が無尽蔵にある食塩だからである。材料の製造総エネルギーが小さい事や炭酸ガスの排出が少ない事は、環境に配慮した製品を作るためには大切な要素である。

塩素は食塩電解で生産される苛性ソーダの副産物ではない。苛性ソーダよりも塩素の方が有用で、先進国の食塩電解は殆ど塩素の需要見合いで運転されるのが通常である。日本の年間塩素需要は約 4 百万トンで、内 30 ～ 40 万トンが不足し、ジクロロエタン (EDC) の形で輸入されている。

3・2 マテリアルリサイクルの要件^{2)～5)}

使用済みのプラスチックをマテリアルリサイクルする場合に必要な要件は次の諸点であろう。

- (1) 使用済み後でも、物性が保証されている事（耐久性）
- (2) 繰返し加工しても物性が劣化しない事（繰返し加工性）
- (3) 再生原料の用途が広く、用途に応じた品質再設計ができる事（汎用性、品質設計対応性）
- (4) グレード数が少なく、異品種、複数メーカーのものが混ざっても使える事
- (5) 原料として品質と供給が保証されている事

図 10 汎用プラスチックの製造総エネルギーと CO₂ 排出量

PVC はこれらの要件を最も良く満たすプラスチックである。

2・4 項の相溶性のところで説明したが、PVC は、再生原料の場合でも、バージンと同じ感覚で配合調整する事で広い応用が可能である。図 11 の写真は施設園芸ビニルハウスで使用済みのフィルムを再生して電線にした例である。両者の品質設計がまるで違うにもかかわらず、調整可能で共に JIS 規格に合格している。

3・3 繰返し加工性^{2)～5)}

PVC は加工に対しても、耐久性があり、何回成形加工を繰返ししても物性が変化する事はない。リサイクル現場では何回リサイクルしたかを気にしない。窓枠のデータを図 12 に示した。

筆者の推測であるが、PVC を繰返し加工して物性が変化しないのは、分子の長さに関係した性質であろう。PVC は、汎用プラスチックの中では比較的分子鎖が短く、混練による分子切断が起き難い。PE、PP は微結晶を繋ぐタイモレキュールの密度がある程度以上なければ必要な機械的強度が得られず、分子鎖が長い。また、PVC より加工温度が高い。このため混練時に機械切断が起き易く、加工を繰返す度に物性が変化してしまう。

また、PS は共役系のポリマーであり、モノマーとポリマーが熱平衡にあり、実際、熱分解すると約半分がモノマーに戻る。PS も繰返し加工では物性変化がある。

図 11 使用済み農ビの再生 PVC から製造した電線

図 12 PVC 窓枠の繰返し加工性

(単位 抗張力: kg/cm², 熱安定性: 分, 伸び: %, 耐衝撃性: kg/cm²)

の子宮増殖法試験で陰性であることが確認されている。

ラット、マウスに大量投与した時に起こる精巣小型化（繁殖能力が損なわれる訳ではない）については、霊長類では観察されないことが確認されている。

DEHP は室内空気汚染に関わるガイドラインで指針値が $120\mu\text{g}/\text{m}^3$ と決められたが、非常に揮発し難い物質であり、実測濃度ははるかに低く、先ず問題になるレベルではない。また、DEHP は易分解性で蓄積性もない。ラット、マウスの精巣小型化の問題から、尚、慎重な研究が継続しているが、PVC の可塑剤として使用されるフタル酸エステルについて、安全上問題とすべき点は、現状では見当たらない。

4 PVC の需要構造と今後の動向^{1), 10)}

図 16 は PVC の国内産業分野別消費比率である。この比率は、過去十年位は変わっていない。需要構造が変化しないのは成熟した工業材料に見られる一般的な傾向である。図 17 は世界の地域別 PVC の過去 11 年間の生産量推移を示したものである。各地域の年平均伸び率も示した。欧州と日本では PVC の伸びは停滞しているが、これは環境問題による忌避のためではない。

図 16 でも判る様に PVC は社会インフラをはじめ生産設備の建設になくてはならない産業資材であるが、欧州や日本は、社会インフラや産業関係への投資が一巡、安定した事が需要停滞の原因と推測する。

図 16 ポリ塩化ビニルの分野別使用比率

図 17 世界の地域別 PVC 生産量の推移

図 18 汎用プラスチック消費量（世界）の予測

一方、アジア（主要なのは中国）や米国、その他地域（南米が大きい）は、正しく発展途上で、まだまだ社会インフラや生産設備の建設は続くため旺盛な需要の伸びが見込まれている。

図 18 は、2002 年の東アジア石油化学会議資料から作成したものである。四大汎用プラスチックについて世界の消費量の伸びを予測したものである。四大汎用プラスチックいずれについても世界全体の経済成長率よりも大きい伸びが見込まれている。

高分子材料は、金属やセラミックス等、他の工業材料に比べ、軽くて、強く、何よりも成形加工が容易で、コストパフォーマンスが良い。このため、我々の社会の広範な分野で使用され、数量的にも、性能的にも、まだまだ発展が期待され、成長期にある工業材料である。PVC も勿論、今後も大きく需要が伸び、産業資材としての役割を果たすものと信じている。

参 考 文 献

- 1) 塩ビ工業・環境協会編，“塩ビファクトブック”（2003）。
- 2) 反応工学研究会レポート“ポリマーリサイクルの技術とシステム Part II”，p.23（2000）高分子学会。
- 3) 大沢善次郎ら監修，“高分子の寿命予測と長寿命化技術”，p.942（2002）エヌ・ティー・エス。
- 4) 牧野哲哉，日本ゴム協会誌，**72**，477（1999）。
- 5) 牧野哲哉，成形加工，**10**，44（1998）。
- 6) 塩化ビニル管・継手協会資料・硬質塩ビ管の耐用年数（2002）。
- 7) プラスチック処理促進協会編，石油化学製品の LCI データ調査報告書（1999）。
- 8) 福田弘之，化学工学会第 64 年会（1993）。
- 9) 広瀬哲久，内野 章，高野和夫，成瀬克利，松岡 慶，第 5 回流動床シンポジウム（1999）。
- 10) 牧野哲哉，プラスチックス，**54**，31（2003）。