可 塑 剤

PVC 用可塑剤の種類は数百種にもものぼり、その生産量も 30 万 t にも達している。PVC に可塑剤を添加して柔らかくするということは、古くから工業的に実施され、また多くの研究もなされているが、可塑剤の作用機構については不明な点が多い。しかしながら、多くの実験的データの積み重ねによって、しだいに明らかにされつつある。本稿は、これらのデータを基にして、まず可塑剤の基本的性質について考え次いで、可塑剤の性能と可塑剤の特性値との関係を整理してみた。可塑化効率、低温特性、移行性、揮発性といった可塑化 PVC にとって重要な性質が、可塑剤自身の粘度、流動活性化エネルギー、誘電率、拡散定数などに関連づけることができる。また、可塑剤の分類を通して、可塑剤とは何かといった問題を考え、新たな性能を有する可塑剤の出現が期待されている実情を明らかにしようとした。

垣 谷 晴 昭*

1. はじめに

わが国における可塑剤の生産量は約 30 万 t にも達している。プラスチックの副資材としてこれだけ大量に使用されている例は、他にみられないであろう。これは、可塑剤がプラスチックの性能を改良するための副資材というよりも、プラスチックを改質し全く新しい性能を付与するための資材であることを考えれば、当然のことかも知れない。本稿では、PVC 用可塑剤につき、その基本的性質、性能などを中心にして最近の話題について紹介する。なお、可塑剤全般については、数多くのすぐれた成書があるのでご参照いただきたい¹⁾。

2. 可塑剤の基本的性質

可塑剤の厳密な定義は別として、ごく一般的にいうならば“可塑剤とは、PVC と混和し、その加工を容易にし、製品に柔軟性を与えるもの”である。もちろん、このような性質を持っているものがすべて可塑剤であるというのではなく、いわば、可塑剤としての必要条件といえよう。

2-1. 混和性（相溶性）

PVC と可塑剤を混合した場合、両者に混和性がないならば相分離を起こし、可塑剤の滲出 (exude) が起こる。この滲出現象は、可塑剤の性能の中でも最も基本的な問題である。

PVC と可塑剤の混和性について 高分子溶液論を応用して熱力学的に論じることができる。Flory によると

$$\Delta \bar{F}_1 = -RT \left[\frac{1}{x} v_2 + \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) v_2^2 + \frac{v_2^3}{3} \right]$$

ここに、 $\Delta \bar{F}_1$: 部分モル自由エネルギー変化、 v_2 : PVC の容積分率、 x : PVC 1 分子中のセグメント数、 χ_1 : 可塑剤・PVC 相互作用定数である。 χ_1 が 1/2 より大きいときは混合により自由エネルギーが増加することになり相分離が起こるが、 χ_1 が 1/2 より小さいときは、混和性が良いものと考えられる。Doty, Zable²⁾は、熱分解してわずかに橋かけした PVC に対する可塑剤の膨潤平衡の値より各種可塑剤の χ_1 を求め、Anagnostopoulos³⁾は融点降下の値より求めている。第 1 表にその代表的な値を示すが、 χ_1 と混和性の関係は理論とよく一致している。可塑剤と混和性の関係については、 χ_1 の他にも、いろいろと論じられ、Brydson⁴⁾は、可塑剤の Solubility Parameter が PVC のそれ (9.5~9.7) に近いほど混和性は良いとしている。Darby⁵⁾は、可塑剤の誘電率と混和性の関係を検討し、同一の ϵ でも可塑剤の分子量によって混和性は異なり、分子量が大きくなるほど、混和性は悪くなるが、 $\epsilon = 4 \sim 8$ が混和性を示す範囲であるとしている。

混和性についての実用的な方法としては、数多く提案され^{6)~10)} そのいくつかは実際に応用されている。

2-2. 融点降下

PVC は、結晶化度 10~20 % 程度の semi-crystalline polymer である。PVC の結晶の融点は 200°C 以上であるといわれており¹⁾、これが PVC の加工性を阻害し

* Haruaki Kakitani 三菱モンサント化成株式会社
四日市研究所 (510 四日市市東邦町 1) 課長代理
Plasticizer

第1図 各種可塑剤-PVC系の $1/T_m$ と $(v_1 - \chi_1 v_1^2)/V_1$ とのプロット³⁾

ている一つの原因である。可塑剤の作用の一つは、この微結晶の融点を低下させることにより、加工温度を低下せしめ、加工を容易にすることにある。

Anagnostopoulos³⁾, Luther¹²⁾は、昇温しながら可塑剤に浸漬したPVCの膨潤、熔融過程を顕微鏡下に追跡し、可塑剤による融点降下度を求めた。これらの結果を第2表に示す。Floryの理論を応用すれば

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{m0}} = \left(\frac{R}{\Delta H_u} \right) \left(\frac{V_u}{V_1} \right) (v_1 - \chi_1 v_1^2)$$

ここに、 T_{m0} : PVCの融点、 T_m : PVC・可塑剤系の融点、 ΔH_u : PVC 1モルあたりの融解熱、 V_u : PVCの構成単位あたりの分子容、 V_1 : 可塑剤の分子容、 v_1 : 可塑剤

容積分率 DEP: 0.254, DBP: 0.158, DOP: 0.402

第2図 可塑化PVCの動的性質¹⁶⁾

の容積分率である。この式から明らかなように、分子容が小さく、 χ_1 の小さい可塑剤ほど、融点降下は大きい。

Anagnostopoulos は $v_1 T_m$ (第2表)を測定し、第1表のDotyらの χ_1 の値を用いて、各種の可塑剤につき、 $1/T_m$ と $(v_1 - \chi_1 v_1^2)/V_1$ をプロットした。第1図にこの結果を示すが、予想どおりほぼ直線関係が得られ、PVC-可塑剤系に融点降下の理論が適用できることを明らかにした。

第1表 各種可塑剤の相互作用定数 χ_1

可 塑 剤	$\chi_1^{2)}$	$\chi_1^{3)}$	相溶性 ³⁾
ジメチルフタレート (DMP)	0.56	0.52	C
ジエチルフタレート (DEP)	0.42	0.34	C
ジ-n-ブチルフタレート (DBP)	-0.04	-0.05	C
ジ-n-オクチルフタレート (DnOP)		-0.03	C
ジオクチルフタレート (DOP)	0.01	-0.03	C
ジラウリルフタレート (DLP)	1.75	0.49	I
ブチルベンジルフタレート (BBP)		0.10	C
ジオクチルアジベート (DOA)		0.28	C
ジデシルアジベート (DnDA)		0.65	P
ジオクチルセバケート (DOS)	0.59	0.53	C
トリオクチルフォスフェート (TOF)	-0.85	-0.30	C
トリクレジルフォスフェート (TCP)	0.38		
メチルアセチルリシノレート (MAR)	0.56	0.47	P
塩素化パラフィン (塩素40%)		0.79	I
Santicizer409 ポリエステル		0.23	C

相溶性は、40%の可塑剤を含む可塑化PVCシートからの滲出を観察してC: 完全相溶、P: 部分的相溶、I: 非相溶の3段階に分けた。

垣谷晴昭氏 昭和34年京都大学工学部工業化学科卒業、同年4月三菱化成(株)に入社、同年10月三菱モンサント化成に派遣され、現在に至る。これまでの研究はPVCの重合、加工を中心としたものである。趣味はテニス、山歩きなど。

2-3. 柔軟性

PVC に可塑剤を添加する最大の目的は PVC に柔軟性を与えることにある。PVC は常温では 10^{10} dyn/cm^2 のヤング率であるが、可塑剤を添加することにより $10^7 \sim 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ にまで低下させることができる。PVC が可塑剤により柔らかくなるということは、PVC のガラス転移温度が低下し、常温付近においては、PVC がゴム状態にあるということである。可塑剤によるガラス転移温度低下作用は、一般に可塑化と呼ばれ、この現象に対する作用機構の説明の主なものを要約すると次の三つになる。

- PVC の極性基に可塑剤が溶媒和することにより、PVC の分子間力を弱める
- PVC の分子間距離を広げ、分子間力を弱める
- 希釈効果

この中で特に重要なのは PVC に対する可塑剤の溶媒和 (Solvation) である。可塑化 PVC が PVC と可塑剤の単なる混合物ではなく、程度の差こそあれ、可塑剤が PVC の極性基に強く溶媒和していることは数多くの研究によって確かめられている^{13)~15)}。

Nielsen⁶⁾ は、可塑化 PVC の動的性質を測定し、可塑剤はガラス転移温度を下げる以外に、転移領域を広げることを示した。そして、減衰ピークの幅によって示される転移領域の広さは、第 2 図に示されるように可塑剤の種類によって異なる。減衰ピークの幅の広さは PVC と可塑剤の相互作用の性質を示しているの、これから相互作用が推測できる。DBP の場合には PVC との相互作用が強く、可塑剤が強く PVC に溶媒和していると考

第 2 表 各種可塑剤による融点の降下

可 塑 剤 名	$T_m^{3)}$	$T_m^{2)}$
DMP	111	128
DEP	101	117
DBP	92	105
DnOP	117	129
DOP	117	129
DLP	154	
DTDP		165
BBP	106	126
DOA	136	151
DnDA	159	
DOS	152	165
TOF	116	124
TCP		128
MAR	146	
塩素化パラフィン	166	
Santicizer 409	164	

3) 第 1 表と同じ

第 3 図 可塑化ポリスチロールの $E_r, t/K(T)$ マスターカーブ¹⁷⁾

第 4 図 可塑化ポリメチルメタクリレート
の $E_r, t/K(T)$ マスターカーブ¹⁷⁾

第 5 図 可塑化 PVC の $E_r, t/K(T)$ マスターカーブ

えられるが、DOP の場合には、PVC との相互作用が一樣ではなく、種々な形で相互作用が存在すると考えられる。要するに、可塑剤による柔軟性の付与は、低いガラス転移温度を持つ可塑剤が PVC と種々な形で相互作用をしていることによるものと考えられる。ここで興味があるのは、PVC が可塑剤によって単に柔らかくなるということだけではなく、ゴム状態において、弾性的性質を維持しているということである。ポリスチレンや、ポリメチルメタクリレートも可塑剤によって柔軟性が付与されるが、第 3～5 図に示すように、緩和弾性

第3表 可塑剤の流動活性化エネルギーと、
柔軟温度の関係²¹⁾

可 塑 剤 名	流動活性化エネルギー (cal/g)	$T_f(^{\circ}\text{C})$	粘度(30 $^{\circ}\text{C}$) (cp)
DOS	14.2	-47	14.80
DOA	14.2	-43	14.57
BAR	15.3	—	15.50
MAR	16.4	-34	11.78
オクチルジフェニルフォ スフェート	17.6	-13	14.34
ブチラウリルフタレ ート	18.3	-22	26.23
DnOP	18.5	-22	25.30
ブチルジキシルニルフォ スフェート	19.9	-5	21.41
DOP	21.2	-15.5	38.9
クレジルジフェニルフォ スフェート	22.6	—	29.84
DBP	22.9	-15.5	13.15
ブチルフタリルブチルグ トリコレ	25.5	-14	38.73
BBP	26.1	-4	33.17
TCP	26.6	+7.5	65.30

率がPVCのそれに比べて緩和時間の長い領域で顕著な差を示す¹⁷⁾。PVCの微結晶は、可塑剤との共存化においても安定に存在して、無定形部分に対して、この結晶部分が橋かけ点として作用することによるものと考えられている^{17),19)}。PVC中の微結晶がこのような橋かけ点として作用することがPVC・可塑剤系が広い温度範囲で弾性的挙動を示す原因であり、この性質こそが可塑化PVCが広範囲に使用されているゆえんであると考えられている。

可塑剤によるガラス転移温度の低下は、可塑剤自身のガラス温度に依存し、一般に粘度が低く、粘度の温度係数の小さい可塑剤ほど、転移温度は低くなる²⁰⁾。実用的には柔軟性の失われる温度(柔軟温度 T_f)と可塑剤の関係が検討されているが、第3表に示すように T_f もやはり、可塑剤自身の流動活性化エネルギーと関係づけられるようである。

柔軟性付与の程度は、可塑剤の種類によって異なるので、それらを比較するのに、一般に可塑化効率なる表現が使われる。可塑化効率の表示方法としては、一定の性質を示すのに必要とする可塑剤所要量によって表わすのが普通である。しかし、目的とする物理的性質として何を選ぶかによって、作用効率は自ずと異なってくる。一般には硬度、100%モジュラス、剛性率などが取り上げられ、DOPが基準の可塑剤として選ばれる。これまでに数多く発表された可塑化効率の値を近藤²²⁾が整理している。第4表に、古谷ら²³⁾の結果を示す。可塑化効率と可塑剤の種類との関係については、可塑剤自身の粘度が最も支配的であることがJones²⁴⁾によって明らかにさ

第4表 各種可塑剤の可塑化効率²³⁾

可 塑 剤 名	硬度による方法	剛性度による方法
DBP	95	92
DnOP	99	98
DOP	100	100
DOS	101	90
DOA	98	84
DOZ	100	88
TOF	101	96
TCP	105	121
塩素化パラフィン	116	148
エポキシ化大豆油	105	107
MAR	94	87

硬度による方法：可塑剤50PHR添加時の硬度を、DOPを100として換算、剛性度による方法：100%剛性度が90kg/cm²になる時の可塑剤量をDOPを100として換算

れ、その後の研究によっても確認されている。第6図に可塑剤の粘度と可塑化効率との関係を示す。

3. 可塑剤の性能

2.で示した性質は、可塑剤としての基本的性質であり、いわば可塑剤としての必要条件であり、実用的に価値のある可塑剤であるためには、それ以外に多くの性能が要求される。いわば可塑剤としての十分条件である。その主なものとしては、低揮発性、非移行性、耐セッケン水抽出性、耐油性、耐熱・耐光性、低温特性、無臭性、無毒性、抗菌性、難燃性、電気特性などがある。

3-1. 揮発性

可塑剤と溶剤の最も大きな違いは揮発性である。可塑化PVCから可塑剤が揮発逸散し柔軟性を失うことは実用的には大きな問題である。可塑化PVCからの可塑剤の揮発性は、可塑剤が内部から表面へ拡散して行く速度と、可塑化PVC表面における可塑剤の有効蒸気圧が関

第6図 可塑剤の粘度と可塑化効率の関係²⁴⁾

第7図 98°Cにおける可塑剤の蒸気圧と、98°C オージン中での0.004 in厚みの可塑化PVCシートからの重量損失との関係²⁷⁾

連している。しかし、通常の条件では後者の要因が支配的である。Morris²⁵⁾, Higgins²⁶⁾ は可塑剤の蒸気圧が、0.05 μ Hg を示す温度より低ければ実用的に問題はないとしており、Quackeubos²⁷⁾ は可塑剤の蒸気圧と可塑化PVCからの可塑剤の損失速度との関係を求め(第7図)この関係から種々の温度における可塑化PVCのLifeを推定している。

3-2. 移行性

可塑化PVCに接触している物質に可塑剤が移行していく問題は、応用面において重要である。移行性と揮発性の問題は、可塑剤が可塑化PVCの内部から表面へ拡散していく過程を含んでいるという点では共通であるが、揮発性が表面からの蒸発であるのに対し、移行性は接触層に対する拡散である。このように移行性は、可塑化PVC内における拡散と接触層内での拡散の二つの過程から成り、いずれの過程が律速になるかは条件によって異なる。可塑化PVC どうしでの可塑剤移行量 Δm は次式によって示される²⁸⁾。

$$\Delta m = F \cdot \Delta C \cdot \sqrt{D \cdot t / \pi}$$

ここに、 F : 表面積、 ΔC : 両相の可塑剤濃度差、 D : 拡散定数、 t : 時間である。Knappe²⁹⁾ の結果によると分子量が大きく、ベンゼン核をもっている可塑剤ほど D は小さい。

3-3. 耐油性

油による可塑剤の抽出は、可塑剤の溶媒和能と拡散に関連する。通常の可塑剤では拡散速度はさほど変わらないので、耐油性は主として溶媒和能によって決まる。 χ_1 が小さく溶媒和の強い溶剤型可塑剤は一般に耐油性がすぐれ、逆に溶媒和の弱いしゃへい型可塑剤では耐油性が劣る。第8図に柔軟温度と耐油性の関係を示すが³⁰⁾ T_f の低い χ_1 の大きい可塑剤ほど耐油性は劣っている。

第8図 耐油性と T_f の関係³⁰⁾

4. 可塑剤の構造

可塑剤を構造的に分類すると次の三つのタイプに分けられる³¹⁾。a. 極性基-分極性基, b. 極性基-分極性基-非極性基, c. 極性基-非極性基, 極性基として最も一般的なのはエステル基であるが、その他に、O, P, Cl, などの異種原子を含む結合がある。分極性基としてはベンゼン核が代表的であり、非極性基としてはアルキル基が一般的である。PVCは強い極性基を持っているので、可塑剤がPVCと混和するには、極性基が絶対必要である。しかし、極性基が分極して生ずるdipoleは元来方向性をもっているので、dipoleによる配位力は温度の影響を受けやすい。分極性基はそれ自体では分極しないが極性基と組み合わせることによって、分極を起こすが、このdipoleは方向性がないので温度の影響を受けることはない。非極性基は、極性基の作用をしゃへいする作用がありdipoleの伝達を阻止する働きがある。

可塑剤の基本的な構造は以上のとおりであるが、可塑剤としての適性を備えるには極性基、分極性基、非極性基のバランスが重要であり、極性基の位置なども考慮せねばならない。また、炭素数が同じアルキル基でも直鎖か、分岐しているかによって可塑化効率、低温特性などが変わってくるし、同一タイプの可塑剤でも分子量によって性能は大きく変化する。可塑剤の構造と性能の関係については多くの研究が行なわれ^{32)~35)}、現在では可塑剤の化学構造から可塑剤の性能を推定することができるようになっている。

5. 可塑剤の分類

可塑剤の分類については種々の観点から可能であり、分類の方法によっては際限のないものであるが、以下に一般に行なわれている分類の方法を示す。

5-1. 可塑剤の混和性に基く分類

一次可塑剤 (primary) と二次可塑剤 (secondary), あるいは、主可塑剤と補助可塑剤。二次可塑剤と呼ばれるものは非極性基に比べて極性基が弱く、PVC との混和性が劣るために、それ単独では使用できず、特殊な性能の付与あるいは、コストダウンの目的で一次可塑剤と併用して使用される。

5-2. 作用機構に基く分類

溶剤型 (ちょうつがい型) と非溶剤型 (しゃへい型)。強い極性基を持った可塑剤は強く分極して可塑剤分子の両端が、各々 C-Cl 結合に強く配位し、ちょうつがいのような形で PVC 分子間に入り込む。この型のものは、PVC どちらの凝集力を PVC・可塑剤の凝集力に置き換える作用がある。他方、弱い極性基と大きな非極性基を持った可塑剤は極性基が C-Cl 結合に配位して C-Cl の強い凝集力を非極性基で包み込んでしまい、PVC どちらの凝集力をしゃへいしてしまうことにより、PVC の凝集力を弱める作用を持ったものである。前者に属するのが、TCP, TPP, DBP などであり、DOA, DOS, TOF などは後者に属する。溶剤型可塑剤は、可塑化効率、耐寒性が劣るが、耐油性、相溶性、熔融温度の低下などがすぐれており、非溶剤型はこの逆である。

5-3. 化学構造に基く分類

5-3-1. フタル酸エステル

DBP, DOP, DIDP (ジイソデシルフタレート) BBP (ブチル・ベンジルフタレート) など。

5-3-2. 脂肪族二塩基性酸エステル

DOA (ジオクチルアジペート), DOS (ジオクチルセバケート), DOZ (ジオクチルアゼラート) など。

5-3-3. リン酸エステル

TCP (トリクレジルフォスフェート), TOF (トリオクチルフォスフェート) など。

5-3-4. エポキシ系

その他の化学構造がどうであれ、エポキシ基を含む構造をもったもの。代表的なものとして、エポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸エステルがある。

5-3-5. 多価アルコールエステル

エチレングリコールやプロピレングリコールなどのジオールのエステルが多いが、ジペンタエリスリトールエステルのような例もある。

5-3-6. 含塩素炭化水素

塩素化パラフィン、塩素化脂肪酸エステルなど。

5-4. 分子量に基く分類

低分子量 (モノメリック) と高分子量 (ポリメリック) 可塑剤。通常の可塑剤は、分子量が 300~500 程度であるので、揮発、移行、抽出などが起こりやすい。この欠点の改良のためには可塑剤の分子量を大きくする必要があるが、分子量が 1000 以上になるとこれらの性質は著しく減少する。このような目的で開発されたのが高分子量 (重合型ともいう) 可塑剤である。この可塑剤には種々の構造のものが考えられるが、現在では、二塩基酸 (アジピン酸, セバシン酸など) とジオール (エチレングリコール, プロピレングリコール) などを主体とするポリエステル型のものが市販されている。

5-5. 性能に基く分類

可塑剤の性能上の特徴に基いて分類したもので、その性能上の特徴をもって呼ぶことが一般に行なわれている。

5-5-1. 耐寒性可塑剤 (低温用可塑剤)

低温における柔軟性のすぐれた可塑化 PVC を与える可塑剤であり、2-3. で記したようにガラス転移温度の低下作用の大きい可塑剤がこれに属する。DOA, DOS, DOZ がその典型的なものであるが、一般に二次可塑剤にも耐寒性がすぐれているものが多いので、DOP などに一部併用して耐寒性を改良することも行なわれている。

5-5-2. 耐熱性可塑剤

可塑化 PVC の応用範囲が広がるにつれ、100°C 以上の高温でも使用しうることが要求されている。高温における使用では、まず、可塑剤の揮発損失による物性の低下が問題になる。もちろん、揮発性の点からはポリメリックが最適であるが、可塑化効率、加工性などの点で好ましくはない。特に揮発性の小さいモノメリック可塑剤が、耐熱性可塑剤と呼ばれるものであり、現在までに開発されているものは、トリメリット酸エステル、ジペンタエリスリトールエステル、シアヌール酸系エステルがある。

5-5-3. 耐熱・耐光性可塑剤

PVC は熱、光によって分解し着色劣化するが、可塑剤でこの劣化を抑制する作用を持っているものがある。この系統の代表的なものが、エポキシ系可塑剤であり、可塑剤中のエポキシ基が、熱、光により分解し生成した塩酸を吸収し、安定化する。しかも可塑剤であるためにその作用が均一に行なわれると考えられている。

5-5-4. 耐燃性可塑剤

PVC 自体は難燃性であるが、可塑化 PVC は易燃性である。可塑化 PVC を難燃化するための一つの方法として、耐燃性の可塑剤が使用されることがある。この系統のものとしては、リン酸エステル、含塩素系が主なものである。

5-5-5. 無毒性可塑剤

可塑化 PVC が食品包装あるいは容器に使用される場合、可塑剤の毒性が問題になることがある。可塑剤は、リン酸エステルの一部、塩素化炭化水素の一部を除いて毒性は非常に弱いが無毒であるとの証明もあまりなされていない。フタル酸エステルは毒性は少なく、二塩基性酸エステルははるかに少ない。食品包装用フィルムに用いる可塑剤の制限は各国によって異なるが、一例として FDA 認可の可塑剤をあげると、クエン酸エステル系統、脂肪族二塩基性酸エステル系、フタル酸エステルの一部が主なものである。DOP は使用上制限がある。

5-5-6. 耐菌性可塑剤

PVC 自体は微生物による劣化は起こりにくいが、可塑剤の中には微生物により犯されやすいものがあり、可塑化 PVC の劣化、変色、発臭の原因となることがある。微生物による劣化についての研究はまだ少ないが、可塑剤の種類による影響を大まかにみると、リン酸エステルが最も良く、塩素化パラフィン、フタル酸エステル、二塩基性酸エステルがこれに次ぎ、脂肪酸エステルは相当犯される^{36),37)}。動植物性油脂系統はきわめて犯されやすい。

5-5-7. 反応性可塑剤（重合性可塑剤）

プラスチックは可塑剤を分散媒としているので、ゾルが流動性を持つには、分散媒濃度はある量以上でなければならない。このことは製品の面から見ると、ある程度以上の硬度を持つものをつくることを困難にする。反応性可塑剤は常温においては通常の可塑剤として働き、加熱溶融時に触媒の共存下に重合し、かたい製品を与えるものである。この種のものとしては、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、メタクリル酸ジエステルなどがある。

6. 可塑剤の現状と動向

わが国における昨年度の可塑剤生産量を第5表に示す。可塑剤の種類は300種類を越すといわれているが、何とんでも DOP の量が多く全体の50%を占め、次に DBP が多く、フタル酸エステルで80%以上を占めている。フタル酸エステル、とりわけ DOP は混和性、可塑化効率、耐寒性、老化性、移行性およびコストを含めてのバランスがすぐれていることが最大の強味である。もちろん DOP とて万能ではなく、各種の特性を製品に与えるには他の可塑剤との組合せが必要である。現在の配合技術では DOP 以外の可塑剤が単独に用いられることは特殊な場合を除いてはなく、もっぱら DOP を中心として組み立てられ DOP だけでは足りない性質を他の可塑剤の併用により補なうという考え方が強い。したがって DOP の使用量が多いのも当然であり、今後もこの傾向は続くであろう。しかし、可塑化

第5表 昭和44年度可塑剤生産量

可 塑 剤	昭和44年度		対前年生 産 量 比 (%)
	生産量 (t)	構成比 (%)	
DOP	133,871	47.6	125
DBP	48,241	17.1	104
DHP	25,439	9.0	132
BPPG,BBP	4,772	1.7	125
DIDP	11,813	4.2	169
その他フタル 酸エステル	17,748	6.3	106
フタル酸系小計	241,884	85.9	121
脂肪酸エステル	19,479	6.9	118
TCP	2,548	0.9	98
DOA	5,611	2.0	153
エポキシ系	9,137	3.3	154
ポリエステル系	2,927	1.0	198
合 計	2,801,586	100	123

可塑剤工業会統計による

PVC の用途が今後ますます広がり、高級化、多様化が進むにつれ、特殊な性能を有する可塑剤、持久性（保塑性）のすぐれた可塑剤に対する要求は、より強くなっていくであろう。たとえばフタル酸エステルについても揮発性、移行性などの問題のために、DOP から DIDP, DTDP へとアルキル基の大きなエステルが使用されることが多くなってきている。自動車シートのレザー用では Fogging が重要な問題であり、DIDP, DTDP などが使われているのもこの一例である。

フタル酸エステル以外で今後の伸びが期待されるのは、エポキシ系とポリメリックであろう。エポキシ系共通の特徴は、耐熱、耐光性がすぐれていることにあるが、現在市販のエポキシ系は、主可塑剤として使用されることはほとんどない。一次可塑剤としての性能に加えて、耐熱・耐光性を備えた可塑剤であることが、エポキシ可塑剤本来の性能を生かしたものだといえよう。最近、開発された4,5-エポキシテトラヒドロフタレートは、この目的にかなうものであり期待されている。

可塑化 PVC の欠点は何とんでも、移行性、抽出性、加熱老化性である。これらは、いずれも持久性に関する性質であり、この改良方法としてポリメリックが期待されている。しかし、現在のポリメリック可塑剤は、可塑化効率、加工性、コストなどに問題があり、まだ十分とはいえない。可塑化効率、溶融温度と移行性、抽出性というような相反する性質をいかにバランスさせるかが、この系統の可塑剤に課せられた課題である。

最後に原料面から可塑剤の動向を考えてみる。石油化学工業の発達によりエチレン、プロピレンを原料として

種々のアルコールが合成されるようになった。Alfol アルコール、オキソ合成アルコールなどがその例である。これらのアルコールは通常混合アルコールのままでエステル化されるので、従来から存在する純粋なアルコールのエステル化物とは若干性質が異なっている。しかし、このように合成面の技術が進歩しあらゆる種類のアルコールが安価に大量に供給されるならば、可塑剤としての性能も、より向上するし、また DOP 一辺倒の現在の可塑剤の様相も変わってくるであろう。石油化学原料の出現による可塑剤の改良の例としては、石油から得られるノルマルパラフィンを塩素化した塩素化パラフィンが従来のものに比べて格段に品質がすぐれ一躍脚光を浴びたのはごく最近である。可塑剤がフタル酸エステルを中心に展開していくであろうことは確かであるが、二次可塑剤的なものについては今後とも新品種々が続々と生まれるであろう。可塑剤工業がこれだけ大規模になれば、化学工業の副産物の用途開発といった面から可塑剤は注目されるであろう。副産物の用途として可塑剤への応用が真剣に考えられ、広範囲の研究がなされれば、全く新規の可塑剤の出現もありうるであろう。要は、今後続々と出現する安価な原料を応用して可塑剤コストの低減に努める方向と、多様、高級化の方向と、今後直面するこの二つの波を乗り切ることが可塑剤工業の当面の課題だろう。

文 献

- 1) 近畿化学工業会編、ポリ塩化ビニル—その化学と工業、I、朝倉書店 (1961); その化学と工業、II、朝倉書店 (1966); 高分子工学講座第 6 巻 地人書館 (1966); I. Mellan: "The behavior of Plasticizer" Pergamon Press (1961); I. Mellan: "Industrial Plasticizer" Pergamon Press (1963)
- 2) P.M. Doty, H. S. Zable: *J. Polymer Sci.*, **1**, 90 (1946)
- 3) C. E. Anagnostopoulos: *J. Appl. Polymer Sci.*, **4**, 181 (1960); *J. Polymer Sci.*, **57**, 1 (1962)
- 4) J. A. Brydson: *Plastics*, **26**, 107 (1961)
- 5) J. R. Darby, N. W. Touchette: SPE Tech. Papers. ANTEC, **13**, 405 (1967)
- 6) M. C. Reed: *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 896 (1943)
- 7) L. H. Wartman, W. J. Frissel: *Plastic Technology*, **2**, [9] (1956)
- 8) A. C. Hecker, N.L. Perry: SPE Technical Paper, **V1**, 58 (1960)
- 9) E. Jenkel, G. Keller: *Z. Naturforsch.*, **50**, 317 (1950)
- 10) E. J. Tuttle, E. B. Kester: *Mod. Plast.*, **24**, 163 (1946)
- 11) A. T. Walter: *J. Polymer Sci.*, **13**, 207 (1954)
- 12) H. Luther, F. O. Glander, E. Schleese: *Kunststoffe*, **52** [1] 72 (1962)
- 13) A. Hartmann: *Kolloid Z.*, **153**, 157 (1957); **156**, 136 (1958)
- 14) H. Luther, W. Stein: *Z. Elektrochem.*, **60**, 1115 (1956)
- 15) F. Würstlin: *Kolloid Z.*, **113**, 18 (1949); **120**, 84 (1951)
- 16) L. E. Nielsen, R. Buchdahl: *J. Appl. Phys.*, **21**, 607 (1950)
- 17) A. V. Tobolsky, D. Carlson, N. Indictor: *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 393 (1963)
- 18) R. B. Taylor, A. V. Tobolsky: *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 1563 (1964)
- 19) N. Hata, N.V. Tobolsky: *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 2597 (1968)
- 20) L. E. Nielsen: "Mechanical Properties of Polymers" Reinhold Publishing (1962)
- 21) 宮川都治太, 笠松喜一: ラバーダイジェスト, **5**, 67 1 月 (1953)
- 22) 近藤勝彦: プラスチックス, **12** [11] 60 (1961)
- 23) 古谷正之: ゴム協誌, **30**, 745 (1957)
- 24) H. Jones, H. Hill: *J. Oil & Color Chem. Ass.*, **35**, 485 (1952)
- 25) J. Morris, W. J. Canavan: *Elect. Eng.*, **73**, 1018 (1954)
- 26) W. H. Higgins, E. E. Griesser: *Wire & Prod.*, **31**, 304 (1956)
- 27) H. M. Quackenbos: *Ind. Eng. Chem.*, **46** [6] 1339 (1954)
- 28) W. Knappe: *Kunststoffe*, **52**, 387 (1962)
- 29) K. H. Hellwege, W. Knappe: *Kolloid Z.*, **179**, 40 (1961)
- 30) 花王石鹼: Technical Guide「可塑化 PVC の耐寒性について」
- 31) O. Leuchs: *Kunststoffe*, **46** [12] 547 (1956)
- 32) R. R. Lawrence, E.B. McIntyre: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 689 (1949)
- 33) M. C. Reed, J. Harding: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 675 (1949)
- 34) 前嶋俊寿: 工化, **62**, 1842, 1845, 1849, 1853, 1856 (1959)
- 35) 村井孝一, 赤染義一: 工化, **62**, 1094, 1098 (1959)
- 36) R. Burgess, A. E. Darby: *Brit. Plastics*, **37** [1] 32 (1964)
- 37) 赤染義一: ポリ塩化ビニル討論会要旨集, 41 (1969)