- (6) Monsanto "Chemical and Plastics", 28 th Edit., 91
 (7) "Plasticizers and Chemicals" Ohio Apex Inc., 32 (1949)
 (8) *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 664, 676(1949)
 (9) "Modern Plastics Encyclopedia", 319(1949)
 (10) *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 664(1949)

- (11) *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1414(1948)
 (12) *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **21**, 298~321(1946)
 (13) *Rubber Age*, Aug. 596(1948)
 (14) *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 663(1949)
 (15) *Rubber Age*, Aug. 597(1948)
 (16) *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 683(1949)

鹽化ヴィニル樹脂の可塑劑

Plasticizers for Vinyl Chloride Resins

長澤 不二男

Fujio Nagasawa

1. 緒 言

我國に於ける鹽化ヴィニル工業は、歐米各國に比し非常な遅れをとつて居たが、その有用性と戦後の資源的關係から、最近俄かに各方面の注目を浴びるに至り、24年度には漸く約120tのポリマーが、生産される運びとなつた。更に目下各社共可成の擴張計畫を持つて居り、その生産量は25年度2,500t、28年度10,000tと飛躍的に増加する豫定である。

之に對しその加工に不可欠の可塑劑はどうであらう。果してポリマーの増産に對應する様な生産計畫が確立されて居るであらうか。遺憾乍らその實情は現在の如き少量のポリマーに對しても、既に之を加工するに足る優秀品の不足が目立ち、莫大な需要の豫想される將來の狀況には、誠に寒心に耐えないものがある。鹽化ヴィニル工業に於ける可塑劑の地位に就いては、今更論ずる迄もない。我々は直ちにポリマーの生産に拂つたと同等或はそれ以上の熱意を以て、可塑劑獲得への對策を講じない限り、ヴィニル工業將來の發展は到底望むべくもないであらう。ではその對策の具體的内容は如何なるものであるべきか。以下述べる所の、可塑劑に要求される性能、並びに現在實用されて居る主要可塑劑に關する説明が、幾分なりともこの問題解決に資する所あれば幸いである。

2. 可塑劑の具備すべき性能

ヴィニル樹脂の用途は極めて多岐にわたり、從つて可塑劑に要求される性能は、使用目的如何によつて色々異なるが、一般に次の諸項が問題となる。即ちそれは、混和性、耐久性(揮發性、耐水性、耐油性、移行性、化學的

安定性等を含む)、可塑効率、耐寒性、生理的性質(臭、味、毒性、等)其他特殊の性能(耐焰性、電氣的性質、色等)、經濟的要素等である。

a 混和性 可塑劑は普通樹脂の約半量を加えられ、加工温度も可成高いから、種々の濃度に於て、長時間廣い温度範圍にわたり、ポリマーと均一な混合物を作る性質の要求されるのは當然である。一般に混和性の小さい可塑劑を使用した場合には、時日の経過につれ、可塑劑が成品の表面に浸出する現象——いわゆる發汗現象がおきる。

混和性を左右する最大の要因は、その化學構造である。即ち一般に可塑劑が、ヴィニル樹脂と混和する爲には、1個以上の溶解中心例えば、カルボニル、カルボン酸エステル、磷酸エステル、ニトリル、アミド等の官能基を必要とし、特に可塑劑の分子量が大きい時は、この要求は絶對的となる。之等の官能基の溶解力は、エステルが最大であつて、可塑劑の大部分がエステル型である理由もこゝにある。又分子内に於ける溶解中心と、殘基との間には、適當な振合ひがあり、一方が過當に大きいものはよくない。例えばエステルに於けるアルキル基の長さにはある限度が存在し、それ以上長くなると混和性が悪くなる等である。

この他可塑劑の他の成分、例えば潤滑劑や、光、熱等も混和性に影響を與える。

b 耐久性 揮發性は表面積の大きい成品、例えばシート製品、レインコート等に於て特に問題となる。揮發性の大きい可塑劑を使うと、成品の性質が時日と共に變化する。可塑劑の揮發性の大小は主としてその沸點から判斷される。この點から言うと、當然分子量のある程度大

きい事が望ましい。揮発性の許容限界は、用途により異なるが、大體 4mm.Hg で沸點 200°C 以下のものは好ましくない。

耐水性、耐油性は共に可塑劑の化學構造と關係を有しその大小は、水又は油に對する溶解度から大體の見當がつけられる場合が多い。一般に水酸基又はエーテル基を有するものは耐水性が悪く、炭化水素の長い直鎖結合をもつたものは耐油性が悪い。

移行性 (Migration) は、成品が表面塗裝材の様な物と接觸する時間問題となるもので、化學構造に關係あること勿論である。

化學的に不安定なものは、空氣酸化、或は加水分解等の化學變化を受け、混和性の減少、揮発性の増大等を招き、耐久性を減ずる。この見地からすれば、安定劑、染料等の選擇にも注意を要する。鹽化ビニル樹脂の加工温度の高いことも、化學的安定性を強く要求する1つの原因である。

第1圖 可塑劑の濃度と抗張力 (PVC 95% PVAc 5%共重合物) (Ind. Eng. Chem., 41, Apr.)

抵抗力等を劣悪化する傾向があるからである (第1圖参照)。効率を左右するものは主として、その化學構造である。

d 耐寒性 低温に於ける可塑物の可撓性能であつて1種の可塑効率である。一般に低温で流動性のあるものはよく、粘度大なるものや、温度による粘度變化大なる

ものは悪い。耐寒性は化學構造と密接な關係を有し、極めて概括的に言うと脂肪族の直鎖結合を有するものが最もよく、芳香族化合物が最も悪い。一般に可塑劑の耐寒性が、實用濃度範囲内に於て、大體その濃度に比例することは第2圖により明かである。この關係は2元或は3元可塑劑に就いても言える事が多い。

e 生理的要素 臭、味、毒性の有無大小は、食品包装、身廻品、家庭用品等に於て問題となる。

第2圖 可塑劑の濃度と耐寒性 (Ind. Eng. Chem., 34, Oct.)

f 其他 鹽化ビニル・ポリマー自身は比較的難燃性であるが、燃え易い可塑劑を加えれば、それを含有する製品も燃え易くなる。耐燃性の大小は電線被覆等に於て特に問題となる。之を左右するものは化學構造である。電氣絶縁材では可塑劑の絶縁性が大きな意義をもつ。電氣的性質を左右するものは、主としてその化學構造であるが、濃度も亦關係があり、又電離性不純物が影響を與えることもある。

以上の諸項の他、經濟的な面も亦無視することは出来ない。即ち價格の低廉が要求されるのは勿論、資源的にも、經濟的にも充分可塑劑として利用し得るものでなければならぬのは當然であろう。

3. 主要可塑劑に就いて

前節に述べた様な條件を、單獨で全部みたす萬能可塑劑は現在の處未だ存在せず、夫々特徴をもつたものゝ組合せによつて目的を達して居る狀況である。實用に供せられて居るものは數百を越えるが、之を大きく分類すると(A)モノマー型、(B)ポリマー型の2種となる。

A. モノマー型

大部分はエステル型であるが、極く一部にアミド、ニトリル、炭化水素、鹽素化炭化水素或はアルキルアリルスルフォネートの様な例外的なものもある。

a フタレート フタル酸の相手となるアルコールとしては、普通ブチルからラウリル位迄のアルキルアルコールが使われる。低級アルコールの場合は揮発性に難点があり、使用価値の低いことは下圖によつて明かであり單にフタレートのみならず、次に述べるフォスフェートセバケート等に就いても言える事である。

第3圖 アルコール分子の炭素数とエステルの揮発損失率 (105°C, 24 hrs)
(Ind. Eng. Chem, 41, Apr.)

イブチルフタレートによつて一時を糊塗して居る向きもある。

ダイオクチルフタレート (DOP) は、耐久性、耐寒性電氣的性質、生理的性質等すべての點で、最良とは言えない迄も、或る程度の優秀性を兼備し、あらゆる可塑劑中で、常に王者の地位を占めて居る。DOP なくして鹽化ヴィニル工業なしと言うも過言でない程である。加工に際しては、單獨に、或は他のものと混ぜて使用される。衆知の如く、C₈アルコールには次の4種がある。

1. n-オクチルアルコール 椰子油の高壓水添分解に

よる。

2. カプリルアルコール ヒマシ油の破壊蒸溜による。
3. n-エチルベキシルアルコール 合成による。
4. イソオクチルアルコール オクソ法による。

之等を夫々フタル酸エステルとした場合、その性能は大同小異で、どれも皆有無であるが、米國では量的にn-エチルヘキサノールが一番多く使われて居る。現在我國に於ては、次表に示す様に C₈ アルコールの大部分を椰子油に、一部をブタノール等からの合成に頼つて居るが、資源的見地からすれば、當然何等かの方法による合成に主力を注ぐべきであるまいか。他の方法は當然望み薄の様に思われる。

我國に於ける DOP の生産量

	DOP 生産量 (t)		
	椰子油より	ブタノールより	計
24年度	20	10	30
25年度	300	100	400

一方フタル酸の方は、現在の處それ程不足して居ないとは言え、之とても將來やはり可成問題となるに違いない。米國では戦後から一昨年夏頃迄 DOPの不足が甚しかつたが、種々の情勢變化も幸いて、現在では既に充分な量を入手し得るに至つて居る。又その不足を補う爲 DOP 代用品の研究も盛んに行われ、最近ではむしろ之を凌駕する優秀品が市場に現れて居ると言われるが、その構造に就いては未だ明かでないものが多い。

ダイノニルフタレート は最近注目され始めたものであるが、米國でも未だ工業生産には移されていないらしい。本品は諸性能に於て DOP に勝るとも劣らぬ優秀性を持ち、將來の發展が注目されて居る。ノニルアルコールは、石油工業の副産オレフィンを原料とし、オクソ法により製造される。

ダイブトキシエチルフタレート は、ブチルセロソルブとフタル酸のダイエステルである。分子内にエーテル基を有する爲、耐水性耐油性に劣るが、他の點では可成優秀である。オクチルアルコールの入手困難な我國としては、'血路を何とかこの邊りに見出したい所であるが、エチレンが安價に得られない現状では、やはり之も高嶺の花であろうか。

フタレートとしては、以上の他、ダイシクロヘキシルフタレート、ブチルシクロヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート等がよく用いられ、夫々の特徴を持つて居る。

b フォスフェート トリクレジルフォスフェート

(TCP) は、同族の内最も重要なもので、DOP に次ぎ広く一般的に用いられる。電気絶縁性、耐燃性が大きいので、特にケーブル被覆用及び不燃性を必要とする所に用いると有効である。然しフォスフェートの一般的性質として、移行性が大きく、特有の臭を有し、耐寒性が悪くて成品に龜裂を生じ易い等の缺點がある。一般に移行性の點ではフタレートが最も優秀で、DOP になると、そのワニス或はラッカー等に対する軟化作用は殆んど皆無となる。TCP の原料とされるクレゾールは普通 o,m,p 3 異性體の他、少量のキシレノール等を含む混合物が使われるが、その組成と性能との關係に就いては明かにされて居ない。尤も組成に於ける少々の變化は、餘り影響しない様である。我國に於ける TCP の生産量は 24 年度 30t, 25 年度 300t (豫定) であつて、差當り不足はして居ないが、將來の増産には、クレゾールの相當量を輸入に仰がねばならぬとすれば、問題は決して小さくない。尙最近 TCP の代用として、或種の鹽化フタル

第 4 圖 アルコール分子の炭素数と Flex. Temp.
(Ind. Eng. Chem., 41, Apr.)

酸エステルが、米國市場に出て居る。之は効率の悪い反面、耐燃性、電氣的性質に優れ、安價であると言う。

トリオクチルフォスフェート は、あらゆる可塑劑中耐寒性の最も優秀なもの 1 つで、その Brittle Temp. は -60°C 以下である。前者同様移行性の非常に大きい缺點があつて、單獨には使えない。

フォスフェートとして著名なものには、以上の他トリフェニルフォスフェート、モノクレジルダイフェニルフォスフェート等があるが、特に目立つた特徴はない。

c セバケイド セバチン酸は、言う迄もなく、ヒマシ油の破壊蒸溜によつて得られるもので、資源的見地から、我國として之を大量に生産することは困難である。然しこのエステルは可塑劑として可成重要である。

ダイオクチルセバケート(DOS)は、同族の内代表的なものである。揮發性少く、耐寒性が優秀である反面、耐油性、移行性に難があり、單獨には使えない。一般にセバケートが耐寒性に優れて居ることは、第 4 圖によつて明かである。

セバケートとしては、この他ダイブチルセバケート、ダイベンチルセバケート等がある。

戦時中ドイツではヒマシ油缺乏の爲、レベ反應によつて合成したオキシダイブチル酸、チオダイブチル酸等のエステルを、セバケートの代用として使用し、優秀な結果を収めたと言われる。この他最近米國で合成され、やはりセバケートに似た性質をもつたものに、ダイチオダイグリコール酸エステル等がある。

d 其他 1 鹽基性酸エステルとして、グリコール酸、2-エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸、カプリル酸、オレイン酸、リシノレイン酸等のエステルがある。之等の内著名なものを次に挙げる。

ブチルフタリルブチルグリコレート は、耐油性大きく、無味無毒であるから、ビール、ミルク等の輸送管管となる。

トリエチレングリコール・ダイ-2-エチルヘキソエートは、DOP 或は TCP 等と共に、最も普遍的可塑劑の 1 つで、一般的性能は兩者に劣り、混和性にやゝ難があるが耐寒性の點では良好である。

この他 アセチル化されたリシノレイン酸 エステルも、DOP 或は TCP と混ぜて、相當廣範に使用されて居る。

2 鹽基性酸エステルには、既述のもの以外、目ぼしいものはない。

3 鹽基性酸エステルとしては、クエン酸、アコニット酸等のエステルがある。この中、アセチルトリヘキ

シルサイトレートは、諸性能優秀の上、毒性のない利點を有するので、食物包装用となる。クエン酸、アコニット酸は、米國でも現在高價の爲比較の用途を制限されて居るが、將來性は可成大きいと云はれて居る。

以上のものと全く趣を異にするものに、戦時中ドイツで合成されたメザモール (Mesamoll) がある。之は中級以上の可塑劑にして、ヴィニル・ポリマーより安價であつた、殆んど唯一の例外である (ポリマー 130RM/kg に對し、メザモールは 125RM/kg、米國の市價は、ポリマー 34~37c/lb に對し、DOP 約 49c, TCP 38c, DBS 55c 等である)。メザモールは、フィッシャー・トロブシュ合成炭化水素 ($C_{12} \sim C_{18}$) のサルフォフェノレートで、 $Alkyl-OSO_2-Aryl$ の構造をもつて居る。その性能は TCP に比し、耐熱性、耐寒性等に稍々勝り、揮發性に多少劣る中級品であるが、TCP よりもフェノール性分が著しく少く、又戦時中ドイツで入手困難であつた磷酸を必要としない點に、大きな強味を持つて居た。

B. ポリマー型

一般にポリマー型の性能は、モノマー型のそれに比し對蹠的である。即ち揮發性、耐水性、耐油性、移行性、生理的性質は、一般にモノマー型よりも優れて居る反面、可塑率、或は加工性等の點では劣つて居る。然し最近では之等の缺點も改善され、價格も引下げられて、漸次各方面にその用途を擴大しつつある様である。ポリマー型として最も普通なもののはポリエステルである。

a ポリエステル 多鹽基性酸と多價アルコールのポリエステルで、1種のアルキッド樹脂である。酸としてはセバチン酸が、一番廣く使われるが、アコニット酸、イタコン酸等も最近進出して來た。アルコールは主としてエチレングリコールである。

ポリエステルとして代表的なセバチン酸ポリエステルは、既述の様なポリマー型共通の特性を有し、特に耐油性の強いこと、及び移行性の殆んどない事は注目に値するものがある。

一般にポリエステルは、豫め要求された性能に、ぴつたり適合するものを製造し得る利點を持つて居る。即ち一定のポリエステルに於ける分子量變化が成品の性能に及ぼす影響、並びに原料多鹽基性酸と多價アルコールの選擇如何が、ポリエステルに與える効果に就いては、既に可成の程度判明して居るから、之等を巧みに利用すると、注文通りの性能を有するものが得られるのである。

b 其他 ニトリルラバー、ポリスチレン等色々あるが、ニトリルラバーが最も重要である。ニトリルラバーは、アクリルニトリルとブタジエンの約1對2の共重合

物で固體型の1つである。揮發性、耐油性、移行性、強度等の點で優れて居る他、無味無毒でもあるから、主として食物包装用に適する。ヴィニル・ポリマーに對しては、約その半量を使用するが、同時に少量の液狀可塑劑を混用すると加工が容易になる。

4. 結 言

以上に挙げたものは、數百種にも上る可塑劑の内、一部の比較的重要なものゝみに過ぎない。之等以外にも注目すべき幾多のものがある事は勿論である。然し之により、鹽化ヴィニル樹脂に使われる可塑劑の大體の傾向は判明するであろう。一方本稿では殆んど觸れなかつたが、可塑作用の理論、或は可塑劑の化學構造とその性能との關係に就いては、眞に不充分乍ら或る程度の知見が得られて居り、性能未知のものでも、その構造式から多少の豫測を下すことが可能となつて居る。従つて之等の知識を參考としつゝ、我邦の資源的地位を考慮するならば、我々が先づ如何なるものを選んで生産に移し、或は如何なる研究を行ふべきかも、おおよそ明かとなるのではあるまいか。ドイツ或は米國の歩んだ道は、我々にとつて大いに參考となる。然し夫等を、國情の異なる我邦に於てそのまま鵜呑みにする事は出来ない。我々にはやはり我々独自の途がある筈である。(昭和25年2月27日受理)(三菱化成工業第一研究所)

文 献

- (1) R.F. Clash, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, Jan.
- (2) F.J. Van Antwerpen, *ibid.*, **34**, Oct.
- (3) M.C. Reed, *ibid.*, **35**, Aug.
- (4) K.F. Fligor, *ibid.*, **37**, May
- (5) D.W. Young, *ibid.*, **39**, Nov.
- (6) M. C. Reed, *ibid.*, **40**, Aug.
- (7) M.C. Reed, *ibid.*, **41**, Apr.
- (8) J. W. Sparks, *ibid.*, **41**, Apr
- (9) W. A. Woodcock, *ibid.*, **41**, Apr
- (10) O. M. Kline, *Mod. Plast.*, Feb.(1946)
- (11) *ibid.*, Jan. (1947)
- (12) *ibid.*, Mar. (1949)
- (13) *ibid.*, Apr. (1949)
- (14) W. E. Scheer, *Rubber Age*, Aug. (1948)
- (15) M. C. Reed *J. Pol. Sci.*, **2**, Apr.
- (16) M. C. Reed, "Mod. Plast. Encyclopedia" (1948)