鹽化ヴィニル・プラスチックと可塑劑

Vinyl Plastics and its Plasticizer

古 谷 正 之

Masayuki Furuya

1. 鹽化ヴィニル工業に於ける可塑劑の重要性

昨年末開催の「プラスチック展覧會」は非常な盛況で、日本プラスチック工業界の復興と躍進を如實に見せられて甚だ意を強くしたが、就中目立つたものは鹽化ヴィニル系プラスチック（以下 PVC と略稱）の發展振りであつた。

さてこの PVC 工業の急激なる發展に伴ない、本邦でも昨年初めから PVC 用可塑劑の重要性が宣傳せられ、目下大學、研究所、各會社に於て可塑劑の研究が旺んに行われつゝある。PVC プラスチック工業の2大支柱は PVC 系樹脂と可塑劑の2者であつて、急速に可塑劑國産化對策が確立されなければ、將來の日本 PVC 工業の順調なる發展は期しえないと迄謂われている。

元來プラスチック界に於ける可塑劑の元祖は、硝化綿に對する樟腦の應用であつて、この發展によつてセルロイド工業は今日の大をなしたのである。第1次大戰後の纖維素エステル・ラッカー工業の勃興に伴ない、その

要請によつてフタレート、フォスフェート等の液體可塑劑工業が誕生し、本邦では主として最初はドイツから I G 製可塑劑が輸入され、其後その大半は漸次國産化された。塗料用可塑劑は當時「軟化劑」と稱されたが、この語の語義があいまいであるから PVC 加工工業に於て混合及加工操作を容易ならしめ、充填材の均一な分散を助長する目的で、少量混用する高級脂肪酸やその金屬鹽等を滑劑 (Lubricant) と呼び、PVC 樹脂に多量に溶媒和せしめて、ゴム狀彈性體のゲルをうる液體高沸點化合物を可塑劑 (Plasticizer) と呼んで區別した方がはつきりしてよい。

かくの如く可塑劑の歴史はかなり古いにも拘らず、最近 PVC 用可塑劑の國産化が、特にこと新しく重要問題として採り上げられたのは何故であらうか。この理由として次の様な事が考えられる。

先ず第1に PVC 用可塑劑の需要量が非常に大きいことで、大體 PVC 樹脂の重量の半分に相當する。第1表に1948年度の米國の PVC 樹脂及び混和物の消費統計を

第1表 米國の1948年度の鹽化ヴィニル・プラスチックの消費統計(單位、百萬lb)

用途の種別	純樹脂分	混和物	樹脂含有率 (%)
フィルム(10ミル以下)	30	45	66
シート(10ミル以上)	28	44	64
織布コーティング	20	36	55
紙コーティング	2.5	3.8	65
成型及押出	40	64	*
その他(含塗料)	20	24	82
計	140.5	216.8	—

* 電線被覆用 50%乃至硬質ヴィニル 100%

示すが、少量のレコード、印刷版等無可塑劑の所謂リジッド・プラスチックを除けば、可撓フィルム、シート、コーティング、塗料、押出製品、電線等大半の用途は、何れも30~40%の可塑劑を含む軟質の可撓プラスチックであつて PVC 混和物消費總量 216mil. lb から、樹脂總量 140mil. lb を差引いた 76 mil. lb の大部分が可塑劑

で、混和物中の約 $\frac{1}{3}$ を占めている。第2表は1946~48年度の米國のヴィニル樹脂用可塑劑の消費統計であるが、1948年度の全可塑劑消費量は 70 mil. lb で上の推定を裏書している。

一方本邦に於ては通産省化學局が立案された PVC 5ヶ年計畫の數量は第3表の如くで、修正案が達成された

第2表 米國ヴィニル樹脂用可塑劑消費量(單位, 千lb)

種 類	1946年		1947年		1948年	
	消費量	%	消費量	%	消費量	%
TCP	9,000	21.5	10,000	17.0	12,000	17.0
フタル酸エステル類 (ヴィニル用)	25,000	59.5	36,000	62.0	42,000	60.0
そ の 他	8,000	19.0	12,000	21.0	16,000	23.0
計	42,000	100.0	58,000	100.0	70,000	100.0

とすれば、昭和28年度(1953年)には、PVC 樹脂10,000t
に對して約5,000tの可塑劑が入要となる。

第2表の理由は TCP 等の少數の可塑劑を除けば、従
來の纖維素ラッカー用可塑劑の大半が PVC 用としては

第3表 ヴィニル樹脂工業5ヶ年計畫(單位t)

	1949年(昭24)	1950年(昭25)	1951年(昭26)	1952年(昭27)	1953年(昭28)
カーバイド	50,000	60,000	75,000	95,000	120,000
醋酸ヴィニル	900	2,000	3,700	5,500	10,000
鹽化ヴィニル	200	1,000	1,500	1,800	2,000
同上(修正)	300	1,050	3,500	6,500	10,000
修正案に對する所要 可塑劑	150	525	1,750	3,250	5,000

不適當で、DOPを筆頭とする數多の新可塑劑が今次大戰
中に、特に PVC 用として米、獨等で創造されたこと
である。然もその原料が例えば炭素數 $C_6 \sim C_{10}$ の1價乃至
2價高級アルコール、及び1鹽基或は2鹽基の脂肪酸と
言つた様な特殊化合物で、天然物又は從來の化學工業の
副産物や中間體として多量に得られ難いものである。従
つて特に我國の限られた國內資源からは、これらの中間
原料の合成より新規に企畫しなければならない。

第3表の理由は PVC プラスチック製品の質的死ぬを
可塑劑が制していることである。PVC 樹脂が如何に優
秀であつても、粗惡な或は不適當な可塑劑を用いると、
使用に堪えない劣惡な製品となつて直ちにクレームをく
う。且つその用途に應じて可塑劑の種類と配合量を適選
切にはねばならず、最適條件が單獨可塑劑でえられず、
數種の可塑劑を組合せて初めて成功する場合も稀ではな
い。

2. PVCの可塑化機構

PVC 樹脂に可塑劑を溶け込ませて溶媒和した可塑化
PVC は、外見上加硫ゴムにその性質が類似しているの
で、當面の競争相手は主としてゴムが對象となるが、そ
のゴム狀弾性の分子構造論的機構が全く異つている。
PVC の可塑化機構は學問的にも極めて興味がある問
題であるがその詳細は現在旺んに検討を加えられつゝあ

り、未だ未知の分野が多く残されている。PVC 用可塑
劑の根本概念をうるために、こゝでは若干の筆者のドグ
マを交えて定性的な解説を試みたい。

生ゴムの分子は分子鎖中に基本分子1ヶに付き1ヶの2
重結合を含む平均重合度 500~1000 程度の炭化水素高分
子で、加硫工程でこのゴム分子中の2重結合の一部に硫
黄を結合せしめて、ゴムのくねくねと捲き込み絡み合つ
た柔軟な長分子鎖の處々に架橋して結目を作り、網狀巨
大分子構造に變化せしめて、變形し難い彈性固體をえて
實用に供する。このゴム分子間に作用する凝集力は比較
的小さく、常溫に於て長分子鎖中の部分的熱運動(ミク
ロブラウン運動)が可能である。

處が PVC 樹脂は矢張り細長い鎖狀高分子の集合體で
あるけれども、その炭化水素鎖狀高分子上のC原子1ヶ
おきに極性の大きなCl原子が結合している故、PVC 分
子間に作用する凝集力はゴム分子相互間の凝集力よりも
遙に大きく、PVC 分子相互は勿論、分子内のミクロブ
ラウン運動も殆ど阻止されて、常溫では堅硬な剛體を形
成している(常溫に於けるヤング率は、無可塑劑 PVC
300~400kg/mm² ゴム 0.01~0.1kg/mm²)。

PVC プラスチックの加工工程では、PVC 樹脂100部
にし對て可塑劑40~60部と若干の安定劑、充填材、顔料
等を加えて、混合ロール、バンパリーミキサー、コンパ
ウンダー等によつて 120~160°C で加熱混練して熱可塑

性 PVC 混和物をえて、次いで 150~200°C で壓延、押出、成型等によつて高温賦形し、可塑性を完成せしめた後に冷却固化して弾性固体をうるのである。

上述の加工工程に於ける可塑性機構は次の如く考えられる。常温では緊密に密着していた PVC 分子間の凝集力が加熱によつてやゝ弱められて、弛んだ分子間隙に可塑剤分子がもぐり込んで、1本1本の PVC 分子鎖の表

面に溶媒和して、一層分子間隙を擴げ分子間の凝集力を弱め、高温に於ては熱可塑性を増して加工を容易ならしめ、常温に於てもゴムに近い程度のミクロブラウン運動が可能となつて、ゴム狀弾性が保持されるのである。

かくしてえられた可塑化 PVC プラスチックの柔軟性乃至は弾性は、可塑剤の配合量によつて異なり、この關係を模型的に第1圖に示す。

第1圖 可塑化 PVC の可塑剤%と物理的性質との關係

可塑剤 配合量	0%	10~20%	30~40%	50%~以上
分子構造模型	PVC 分子鎖が緊密に密着してクローズパックしている。	凝集力が僅に弱まり、分子間が僅に弛むが未だ硬くて可撓性に乏しい。	分子鎖間が適度に弛んで好適の可撓性を與える。	分子鎖間が非常にルーズに弛んで流動性が現われる。
常温時の材質の柔軟度	堅硬なる剛體。 ヤング率 300~400 kg/mm ²	やゝ弾性を有する剛體。 10~50 kg/mm ²	可撓性のゴム狀エラストマー。 0.1~1.0 kg/mm ²	柔軟で變形しやすいゼリー狀ゲル乃至粘稠な半流動體。

要之 PVC プラスチックは、加硫ゴムの如くそれ自體ゴム狀弾性を有する均一相の固体ではなくて、固相の PVC 樹脂に液相の可塑剤が溶媒和して、分子間凝集力を弱めてゴム狀弾性をえさせている固一液相のゲルであることを銘記す可きであつて、この點より可塑剤に對して要求される特性は自から明かとなる。

3. 主要な PVC 用可塑剤の種類とその特性

現在米國で PVC 用可塑剤として市販されているものは非常に數多く、且新製品が續出しているが、その主なるものゝ生産量を第4表に示す。第2表とは多少數字がくいちがつている點もあるが、PVC 用可塑剤の約1/2が DOP で、約1/4が TCP である。これらの PVC 用可塑剤の主要なるものゝ名稱、物理恒數を第5表に示す。又 PVC 樹脂に混用せる混和物の試験結果の1例を第6表に掲げる。これらの可塑剤の製法、生産状況其他については、夫々専門の權威者が別稿で觸れられるであろう

第4表 米國ヴィニル樹脂用可塑剤生産量 (1947年)

種 類	生 産 量	
	10 ³ lb.	%
フタル酸エステル類 (内 DOP)	34,000 (30,000)	57.5 (51.0)
磷酸エステル類	15,000	25.5
ポリグリコール・エステル類	7,000	12.0
セバシン酸エステル類	3,000	5.0
計	59,000	100.0

から、筆者はこれを省略する。

4. PVC 用可塑剤の具備すべき性質

既に第2章で觸れた如く、PVC プラスチックが固一液相のゲルであること、及びそれが實用される用途からの要求が加わつて、PVC 用可塑剤に要求される諸性質として、次の様なものがあげられる。

第 5 表 PVC 用 可 塑 劑 一 覽 表

可 塑 劑 名	構 造 式	分 子 量	比 重	屈 折 率	蒸 氣 壓	沸 點 範 圍	融 點	引 火 點 Cleveland open cup	水 え の 溶 解 性
(1) フタール酸エステル類									
Dihexyl phthalate	$C_6H_4(COOC_6H_{13})_2$	334	0.990(23°)	—	—	210(5mm)	—	—	不 溶
Di-n-octyl "	$C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$	390	0.970(20°)	1.482(25°)	0.01(150°)	220-248(4mm)	-40	219	"
Dicapryl "	"	"	0.965-0.970 (25°)	1.480(20°)	—	227-234(4.5mm)	<-60	201	<0.03
Di-2-ethylhexyl "	"	"	0.986(30°)	1.484(25°)	0.05(150°)	215-235(4mm)	<-55	218	不 溶
Butyl cyclohexyl "	$C_6H_4(COOC_6H_{13})(COOC_6H_{11})$	304	1.076(25°)	1.5701(20°)	—	189-222(5mm)	—	194	<0.005
Dicyclohexyl "	$C_6H_4(COOC_6H_{11})_2$	330	1.148(20°)	—	<0.1(150°)	210-235(4mm)	45-60	207	不 溶
Dimethoxyethyl "	$C_6H_4(COOC_2H_5OCH_3)_2$	282	1.170(20°)	1.500(25°)	<0.01(20°)	190-210(4mm)	<-40	180	0.838
Diethoxyethyl "	$C_6H_4(COOC_2H_5OC_2H_5)_2$	310	1.120(25°)	1.492(25°)	<0.01(20°)	200-215(4mm)	31	186	0.3(30°)
Dibutoxyethyl "	$C_6H_4(COOC_4H_9OC_4H_9)_2$	366	1.063(20°)	1.482(25°)	<0.01(20°)	210-235(4mm)	<-50	208	<0.1(25°)
(2) 磷酸エステル類									
Tri-2-ethylhexyl phosphate	$(C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2O_3)_3PO$	435	0.926(20°)	1.4432(20°)	<0.01(20°)	220(5mm)	-80	215	不 溶
Tributoxyethyl "	$(C_4H_9OC_2H_5O)_3PO$	398	1.020	1.436(25°)	<0.01(20°)	200-230(4mm)	<-70	224	0.1
Triphenyl "	$(C_6H_5O)_3PO$	326	1.185(25°)	1.563(25°)	—	220(5mm)	49.9	225	<0.002(54°)
Tricresyl "	$(CH_3C_6H_4O)_3PO$	368	1.165(20°)	1.556(25°)	<0.01(20°)	235-255(4mm)	<-35	230	0.002(85°)
(3) セバシン酸エステル類									
Diethyl sebacate	$C_8H_{17}OCO(CH_2)_8COOC_2H_5$	426	0.910(25°)	1.447(28°)	—	248(4mm)	-55	213	不 溶
Dibutoxyl "	$(CH_2)_8(COOC_2H_5OC_4H_9)_2$	402	0.964-0.970 (25°)	—	—	255(10mm)	—	—	"
Butyl benzyl "	$(CH_2)_8(COOC_4H_9)(COOCH_2C_6H_5)$	348	1.023(25°)	—	—	245-285(10mm)	—	—	"
Dibenzyl "	$(CH_2)_8(COOC_2H_5C_6H_5)_2$	382	1.05(25°)	1.521(20°)	—	265(4mm)	28	236	0.001
(4) グリコール酸エステル類									
Methyl phthalyl ethyl glycolate	$CH_3OOC_6H_4COOCH_2COOC_2H_5$	266	1.220(25°)	1.504(25°)	—	189(5mm)	—	190	0.053
Ethyl "	$C_2H_5OOC_6H_4COOCH_2COOC_2H_5$	280	1.180(25°)	1.498(25°)	—	190(5mm)	—	193	0.018
Butyl phthalyl butyl "	$C_4H_9OOC_6H_4COOCH_2COOC_4H_9$	336	1.097(25°)	1.490(25°)	—	219(5mm)	—	193	0.001
(5) グリコール酸エステル類									
Triethylene glycol diacetate	$(CH_2OCH_2CH_2OOCOCH_3)_2$	234	1.112(25°)	1.437(25°)	—	300	<-60	—	>50
" " dipropionate	$(CH_2OCH_2CH_2OOCOCH_2CH_3)_2$	262	1.006(25°)	0.01(20°)	0.01(20°)	138-142(2mm)	<-60	—	6.70
" " di-2-ethylbutyrate	$C_6H_{11}CO(CO_2C_2H_5)_2OOCOCH_3$	346	0.9945(20°)	1.440(20°)	<0.01	255(50mm)	—	196	0.02
" " di-2-ethylhexoate	$C_7H_{13}CO(CO_2C_2H_5)_2OOCOCH_3$	403	0.963(20°)	—	0.22(150°)	215(5mm)	—	207	不 溶
Polyethylene glycol di-2-ethylhexoate	$C_7H_{13}CO(CO_2C_2H_5)_nOOCOCH_3$	447	0.989(20°)	1.447(20°)	—	215-290(5mm)	-80	202	"

第 6 表 PVC 用可塑剤の比較試験結果

可 塑 剤 の 種 類	抗 張 力 (kg/mm ²)	伸 長 率 (%)	100% モ ジュラス (kg/mm ²)	ショア 硬 度	脆化温度 (°C)	揮發減量 (%) 121°C, 24hr	熱安定性
Diocetyl Phthalate (DOP)	2.01	325	0.77	74	-40	2.6	良
Tricresyl Phosphate (TCP)	2.20	260	1.21	91	-29	0.6	不可
Diocetyl Sebacate (DOS)	1.15	325	0.62	81	<-55	0.7	良
Dibutyl Oxydibutyrate	1.63	387	0.38	63	<-55	24.4	可
Diethyl Oxydibutyrate	1.63	350	0.65	66	<-55	5.9	〃
Diocetyl Oxydibutyrate	1.39	270	0.55	70	<-55	2.6	〃
Dibutyl Thiodibutyrate	1.57	355	0.44	62	<-55	8.5	〃
Diethyl Thiodibutyrate	1.62	355	0.44	64	<-55	2.1	良
Diocetyl Thiodibutyrate	1.28	350	0.37	63	<-55	2.0	〃
Dibutoxyethyl Dithioglycolate	1.72	275	0.56	75	<-55	1.7	優
Diocetyl Dithioglycolate	2.18	325	0.77	89	<-55	2.0	〃
Tributyl Carboxymethyl Mercapto-succinate	1.79	355	0.37	68	-55	6.8	良
Dipropyl Tetrachlorophthalate	2.24	270	1.53	97	-24	6.4	〃
Dibutyl Tetrachlorophthalate	2.23	275	1.28	96	-35	3.7	〃

(I) 保留性 (Permanence)

- (1) 實用配合範囲内に於て樹脂との完全なる相溶性を保持すること。
- (2) 揮發性の僅少なること。
- (3) 接觸する他の物質に浸出移行しないこと。
- (4) 水や油に溶け出さぬこと。

(II) 安定性 (Stability)

- (1) 熱安定性 (200°C 附近迄の高温に堪え、PVC の熱分解を接觸的に促進せず、生成する微量の鹽酸の作用に堪えること。)
- (2) 耐光性 (特に紫外線に對して安定で、變色や變質を起さぬこと。)

(III) 其他の性質

- (1) 耐寒性 (凝固點が低く、可塑化 PVC の脆化温度が低いこと。)
- (2) 不燃性
- (3) 電氣絶縁性良好なること。
- (4) 色相 (無色透明乃至淡色なること。)
- (5) 不快臭を有しないこと。
- (6) 衛生上無毒無害なること。

可塑剤の可塑化効果と分子構造との関連性に就いては、未だ一般原則は發見されていないが、定性的にこれらの特性について簡単な説明を加えよう。

(1) 相 溶 性 先ず可塑剤分子が、PVC 分子間の凝集力に打勝つて PVC 分子の表面に近接し、これを溶媒和せねばならぬ。この相溶性を支配するものは、PVC と可塑剤分子との親和力であつて、主として可塑剤分子

中の極性基と分子の形狀に影響される様である。

可塑剤の相溶性の限界は、次の如くして定性的に判定される。PVC の 5% シクロヘキサノン溶液中に可塑剤を量を変えて加え、ガラス板上に流して乾燥し、生成した皮膜を常温に放置して、その上に可塑剤が滲出し始める限度を見るのである。この試験の結果によると、

(I) カルボキシル基

(1) クタレート ジメチルよりジオクチルに至るジアルキルフタレートは、樹脂 100 部に對して 300 部の相溶性を有する。ジアリルフタレートは劣り、ジフェニルフタレート 50~70 部、ジベンジルフタレート 50 部であるが、ジシクロヘキシル又はブチルベンジルは 300 部の相溶性を有する。

(2) セバケート セバケートではジベンジルセバケートでも 300 部で、フタレートに勝る。

(3) オレイン酸、ステアリン酸等の高級脂肪酸のモノアルキルエステルは、樹脂 100 部に對して 25~40 部で相溶性が小さい。

(II) 磷酸基

トリブチルが、100~200 部、トリフェニルが 50~60 部であるが、トリオクチル、トリクレジル、トリブトキシエチル等は 300 部であつた。

要するにモノエステルは駄目で、ジエステル以上でなければならぬ。且つ酸及びアルコールが鎖式が環式に勝る。磷酸エステルも亦優秀である。勿論フタレートやセバケートは 2 鹽基酸と 1 價アルコールのエステルであるが、ポリグリコールエステル類の如く、2 價アルコール

と1鹽基酸のエステルでも差支えない。

其他エーテルやケトン基もかなりの溶媒和効果を有するが、ケトン基は耐光性に乏しく、エーテル基は吸水性を増す。アミド及びニトリル基は共に溶媒和効果は大で、ニトリル基は安定であるが、アミド基は不安定で、PVC に対しては殆んど用いられない。

(2) 揮 発 性 揮発性はその蒸気壓に比例する故に、一般には分子量が或る程度以上大でなくてはならず、大體實用されている可塑劑の分子量は 350~450 である。第2圖に可塑劑の揮發減量とアルキル基のC數の關

第2圖 可塑劑の揮發減量とアルキル基のC數
(105°C×24 hr)

係を示す。又アルキル基をアリル基に置換すれば揮発性は小となり、アルキル基のノルマルとイソではイソの方が揮発性がやゝ大きい様である。

勿論揮発性は分子量のみでなく、相溶性と同じくPVCと可塑劑分子との親和力の因子も利く筈である。Reed は 64 種の可塑劑の試験結果から、減壓 4 mm Hg で 200°C 以上の沸點を有すれば實用上充分であると言つてゐる。

(3) 不移行性 (Non-migration) 及び耐抽出性 (Resistance to extraction) PVC プラスチックが塗膜、ゴム等の他の物質に接觸して用いられる際、これに可塑劑が滲出移行して、べたついたり色が移つたりす

る。又水、油、溶劑、化學藥品等に接していると、可塑劑が徐々に抽出されて脆化する。この移行並に抽出性は、揮発性と同じく主として可塑劑の擴散速度に支配されるもので、液狀可塑劑を使用する以上不可避であるが、可及的小ならしめたい。第3圖は可塑劑のアルキル基の數と水への溶出量との關係を示す。

第3圖 可塑劑の水に対する溶出量とアルキル基のC數 (25°C 水中 24 hr)

(4) 耐熱耐光性 耐熱耐光性は可塑劑のみでなく樹脂、安定劑、充填材、顔料等の他の成分の影響も考慮せねばならぬが、エステル系可塑劑は一般に安定である。

(5) 耐寒性 (Low temperature flexibility) 一般に凝固點低く低温に於ける粘度の低い可塑劑が耐寒性に富むが、勿論例外はある。又第4圖に可塑劑のアルキル基のC數と低温可撓性の關係を示すが、一般にC數が増す程耐寒性はよくなる。

概して耐寒性の勝れた可塑劑は、不移行性及耐抽出性に乏しいから、他の保留性に富む可塑劑の混用が望ましい。例えば耐寒性優秀なる TOF (トリオクチルフォスフェート) には、DOP を混用して移行並に抽出を抑制する。

第4圖 可塑劑の低温可撓性とアルキル基のC数

(6) 電気絶縁性 微量の不純物が電気絶縁性を害するから、電気用可塑劑は特に純粋な原料を用い、且精製に留意せねばならぬ。現用のものでは DOP が最も秀れ、磷酸エステル其他は劣る。

(7) 色相及び臭氣 可塑劑の色相は透明製品に於て、臭氣は身につけるものや食品包装等で特に問題となる。色相、臭氣も電気特性同様微量の不純物に原因するから、通常高真空蒸溜や吸着によつて脱色、脱臭精製を行う。

(8) 不燃性 一般に磷酸エステル及び含鹽素化合物が不燃性である。

要之フタレート ($C_6 \sim C_{10}$)、特に DOP は相溶性が大で、揮發性抽出性小で、耐寒性及び電気絶縁性が良好であつて、最も無難なオールラウンド可塑劑である。

フォスフェートでは TCP, TOF であるが、共に耐熱老化性、低揮發性、耐油性、不燃性等良好。但し TCP は耐寒性が劣る。

セバケート、特に DOS, DOH 等は耐寒性が勝れている優秀な可塑劑であるが、本邦ではセバシン酸の原料の蓖麻子油資源が乏しい憾がある。

ポリグリコールエステルは上の3種の可塑劑の耐寒、耐熱、耐光、電気絶縁性等の改善に混用される。

5. PVC 用可塑劑の試験法

PVC 用可塑劑の試験法及び規格は、可塑劑の種類と

用途とに應じて定められる可きであるが、一昨年以來ヴィニル樹脂工業懇話會可塑劑部會が、國產 DOP を對照として可塑劑試験法を立案審議中である。次にその試験の項目のみを列記しよう。

(I) 可塑劑試験

(1) 物理試験——比重、屈折率、沸點、凝固點、粘度、揮發減量、色相、電気試験

(2) 化學試験——酸價、鹼化價、水酸基價、臭

(II) 樹脂との混和物の試験

(1) 相溶性、抽出性、揮發性、發汗性

(2) 抗張力、伸長率、100% モジュラス、硬度、脆化溫度、加熱變形試験、加熱老化試験、耐油試験、電気試験等

尙試験法の詳細な内容は銀座4丁目の高分子化學協會に照會せられたい。

6. 可塑劑に關する今後の問題

可塑劑に關する今後の問題は、非常に廣範圍であるから、一應現用の液體可塑劑の國産化と改善乃至は新種の可塑劑の合成の問題と、液體可塑劑を使用する以上不可避な PVC プラスチックの本質的な缺點を、如何にして改善しうるかと言う問題の2つに限つて論ずることゝしたい。

(1) DOP の國産化と新可塑劑の探求

DOP 國産化の問題は、結局 $C_6 \sim C_{10}$ の高級アルコールを國內で利用しうる資源から、多量且低コストで如何にすれば生産し得られるかと言う點に歸着する。現在は椰子油の高壓還元法による高級アルコールの低沸點溜分の利用と、醗酵ブタノールからの 2-ethylhexanol の兩者であるが、前者は粗還元アルコールの約 1/2 を占めるラウリルアルコール迄を、可塑劑に利用しうらば相當有望である。この外にアセチレン→アセトアルデヒド→クロトンアルデヒド→2-ethylhexanol のプロセスが、醗酵ブタノールからの方法と比べて經濟的に何れが有利かを検討する必要がある。又水素と一酸化炭素からのメタノール合成の觸媒の研究によつて、所謂 Synol 法による $C_6 \sim C_{10}$ の高級アルコール合成も再検討を加える必要があらう。

昨年度から米國では工業生産段階に入つた石油發ガス又は天然ガスからのオレフィンを原料とする所謂 Oxo プロセスは、本邦の石油精溜工業が復活したばかりの今日では、未だ本邦で實施し得るや否やを論ずることが時期尙早であらうが、將來は或は DOP 用高級アルコールの1ソースとなりうるかも知れない。

エチレンを原料とするポリエチレングリコールやエトキシ、ブトキシエチレングリコール等のエーテルアルコールは、本邦で醸酵エタノールにエチレン源を依存する以上、コスト高で一寸問題になるまい。

TCP についてもオキシ鹽化磷は間に合うとしても、クレゾールが問題である。クレゾールは本邦の製鐵工業が未だ復活せず、且フェノール・レジンの競合となれば、輸入すれば兎も角、量的に餘り多くを期待しえまい。

かく考えれば数年後の 1 年 2,000~5,000 t の可塑劑の需要を、如何して賄う可きかは、今から慎重に考慮し置く可きであらう。米國又はドイツで合成された新可塑劑は極めて數が多いのでその數例を紹介しよう。

第 5 圖 新可塑劑の構造式

(1) Oxydibutyric acid esters 及び Thiodibutyric acid esters

戦時中ドイツで蓖麻子油缺乏のため、セバケート代用に生れたもので、米國でも最近パイロット規模の生産が始められた様である。その製法はアセチレンとフォルムアルデヒドから レッベ法で 1,4-butyne diol, 1,4-butanediol を経て butyrolactone をえて、これから oxydibutyric acid 或は thiodibutyric acid を合成する。

(2) Dithiodiglycolic acid esters

モノクロル醋酸エステルと硫化ソーダとの反應生成物でその Butoxyethyl- 及び Octyl エステルが有用であると謂われている。

(3) Carboxymethyl mercaptosuccinic acid esters

チオエーテル基 1 個とカルボキシル基 3 個を有し、その tributyl ester が有用である。

(4) Tetrachlorophthalic anhydride esters

Fries & Fries Inc. が Di-n-propyltetrachlorophthalate “Plastofries 62” として發賣している。可塑化効果は特に勝れてはいないが、不燃で熱安定性、電氣絶縁性が秀れ、TCP と同様な用途に向けられている。但し Cl の導入によつて耐寒性は悪くなる。

(5) Tetrahydrophthalic anhydride esters

最近 Union Carbide Carbon が DOP の耐寒性をよりよく改善するために、フタル酸核に水素添加した tetrahydrophthalate を作った。

(6) Glycolic acid esters.

これは或は新可塑劑とは言えないかも知れない。米國 Monsanto 社の “Santicizer M-17, E-15, B-16” 等が有名である。フタル酸モノエステルの K 又は Na 鹽とモノクロル醋酸エステルとの反應によつて合成される本邦でも數社がこの系統の可塑劑を合成している。

未だ未だ澤山新可塑劑があるが、この位で止めておく。

(2) 液體可塑劑の根本的缺點を如何に改善す可きか
先ず第 1 に問題となる液體可塑劑の缺點は、PVC プラスチックが分子量 350~450 程度の液體可塑劑が PVC に溶媒和したゲルであるから、長日月の間には蒸氣壓が小さいとは言え徐々に揮發し去ることは不可避で、特に薄いフィルムでは著しい。又屋外で雨露に曝されたり、水、油、溶劑等に浸つていると徐々に溶け去る。又塗膜やゴム等に觸れて滲移行して汚損、粘着する。或は PVC プラスチックの物理的性質、例えば硬度、可撓性、柔軟性等の温度による變化が加硫ゴムに比して大きく、冬と夏でもかなり相違する。これらの PVC プラスチックの根本的缺陷は、何れも液體可塑劑によつて溶媒和されたゲルであることに原因するものであつて、低分子量の液體可塑劑を使用する限り、多少の優劣はあつても五十歩百歩で、根本的解決は他に求めなくてはならない。

この對策として最近發展しつつあるものは

(A) 柔軟性を與える他の重合性化合物との共重合による分子内可塑化

(B) 高分子量の樹脂狀可塑劑乃至ゴム狀物質の混用

(A) はアクリル酸エステル、ヴィニルエーテル、マレイン酸エステル等の柔軟性に富む重合性化合物を、鹽化ヴィニルに共重合せしめて、いわば可塑劑を PVC 分子鎖に固定してしまう方式であつて、若しもこれによつて全く液體可塑劑を加えないで、しかも加工し易いゴム狀物質がえられるならば理想的である。ドイツでは “Mipolam” としてこの種の共重合體が多種類生産されたが、本邦に於てはこの方向の技術的發展は今後に俟た

ねばならぬ。

(B)は最低数千以上の分子量の高分子化合物を可塑劑として混用する方式で、一般に分子量が高くなるにつれて溶媒和し難くなり、その配合量も増さねばならぬが、一度均一に混和してしまえば、最早揮發、抽出、移行等によつて逃げ出す心配はない。唯液體可塑劑の如く完全に PVC 分子に溶媒和せず、高分子同志が物理的に混合し、兩分子鎖中の極性基が處々密接して、溶媒和に似た副原子價結合をしているのではないだろうか。米國ではこの種の固體可塑劑乃至は樹脂狀可塑劑が數種發賣されている。例えば Rohm & Haas 社 “Paraflex G-50”, Emery 社 “Plastoleins”, GE 社 “Glyptal 2557”, Carbide & Carbon 社 “Flexol R-1”。その化學組成は明かでないがポリエステル系重縮合物と推察される。

更に筆者の夢であるが低分子量の液體可塑劑が、PVC にゲル化してから可塑劑同志が重合して、いわば可塑劑の網で PVC を包んだ様な新可塑劑でも出来れば面白いだろう。ジアリルフタレートの様な可塑劑もあるが、その兩端の2重結合は恐らく可塑化 PVC 内ではポリメらないのではあるまいか。

ブナ N の様な極性基を有する合成ゴムも1種の固體可塑劑として使用することも甚だ興味がある。この種の代表的製品は米國 Goodrich Chemical Co. の “Geon Polyblend 500×503” であつて、PVC とブナ N とを均一に混合するために、PVC ラテックスとブナ N ラテックスとを、PVC 55 對ブナ N 45 の重量比で混合して一諸に凝固せしめたものである。

PVC とブナ N とをロールで練り合せて混合することも可能であつて、本邦でも戦後の低重合度の PVC の缺點を補うために、戦時中の國產ブナ N が混用された様である。たゞ今日では合成ゴム製造禁止令により、ブナ N を國內で自給しえない憾がある。

7. 結 言

日本の PVC 樹脂工業は昨年度は準備期であつたが、本年初頭より各メーカーの月産數 t 乃至數十 t のパイロット・プラントが悉々順調な操業を開始しつつあるから、恐らく今春には月産總量 50 t を突破し、年末には月産總量 200~300 t にも達するかも知れない。PVC 樹脂生産の方は、一度技術的に安定すれば、その後のマスプロ體制への道はさしたる技術的困難はないであろう。そうすると PVC 樹脂生産にマッチする國產可塑劑の質、量、コストの方え問題の焦點は移るであろう。

米國の PVC 工業發達の跡を辿つても、1946~48 年

の間は PVC 樹脂生産の畫く急激な上昇曲線に、可塑劑生産がフォロー出來ず、逆に可塑劑の生産量によつて樹脂の生産量が抑制され、又可塑劑逼迫により加工業者が止むをえず粗悪可塑劑を用いて不良製品を出し、一時ヴィニル製品が不評を蒙つた様である。このボトル・ネックは、昨年初頃から前述の Oxo アルコールの増産によつて一應緩和されたらしい。

資源に恵まれた米國ですら多種類の可塑劑が併用されている。まして本邦では可塑劑に利用しうる原料を全動員してもなお且不充分であらう。可塑劑對策を確立せずして日本 PVC 工業の健全なる發展は到底期しえられない。有機合成技術に無知なる筆者は、本協會々員の如き優秀なる合成化學技術者が、PVC 可塑劑に多大の關心を寄せられ、ドイツ IG の化學技術者の故知に學ばれ、自己の工場のフローシートを「可塑劑」の視角から再吟味されて、日本的な幾多の優秀なる PVC 用可塑劑を創造されんことを切に祈つて止まない。勿論我々加工業面の技術者も、實用試験 其他に於て共通の目標を目指して、全幅の協力は惜まぬ所存である。(昭和 25 年 1 月 26 日受理) (古河電氣工業横濱電線製造所)

文 献

- (1) “Modern Plastics Encyclopedia” (1947, 1948, 1949), Peasticizer の章
- (2) *Mod. Plast.*, **22**, Oct 152, 168; **23**, Nov 169; **24**, Mar 154; **24**, Apr 126; **26**, Oct 190, Mar 55, Apr 81 *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 504; **40**, 1414; **41**, 675, 687, 709
India Rubb. World, Apr 530 (1948)
Rubb. Age, Aug 596 (1948)
- (3) Union Carbide & Carbon Corp., “Flexol”
Monsanto Chemical Co., “Santicizer” etc.
Hardesty Chemical Co., Inc., “Harflex”
Emery Industries, Inc., “Plastolein”
The Resinous Products Div., Rohm & Haas Co.
The Barrett Div., Allied Chem. Corp., “Elastex”
Ohio-Apex, Inc.
Advance Solvent & Chem. Corp.
等、米國可塑劑メーカーのカatalog, 説明書類。
- (4) 高分子化學協會, 「プラスチックの成型加工」中の「可塑劑」(辻)及び「鹽化ヴィニル樹脂の加工と應用」(古谷)
高分子化學協會, 「ヴィニル系合成樹脂」中の「鹽化ヴィニル樹脂」(古谷)