

硬質塩化ビニールについて

積水化学工業 K K * 専務取締役 中 森 清

まえがき

硬質塩化ビニールは所謂プラスチックの一種として戦後急激に発達した材料である。次にその梗概を記述する。

硬質塩化ビニールとは塩化ビニール樹脂を主材とし、之に安定剤を加え更に必要に応じて着色剤たる染料、充填剤、少量の可塑剤を配合し均一に捏和したものの総称である。

先ず上記各成分の概略を以下順を追って記してみよう。

1 塩化ビニール樹脂

塩化ビニール樹脂は御承知のように石炭と石灰石より造られるカーバイドに水を注いで発生せしめるアセチレンと、一方食塩水の電気分解によつて得られる塩素から製造した塩酸とより合成せられる塩化ビニールを重合することによつて製造せられる合成樹脂である。

我が国は人絹、ステープルファイバー等の繊維工業が盛んであつて、この方面でソーダが必要とせられるので食塩の電解工業が盛んとなり、これに伴つて多量の塩素が製造せられており、一方我が国土は良質の石灰石を産すると共に、水力発電の開発により電力事情がよく、カーバイドの生産にも恵まれる状況にあるので、塩化ビニール樹脂工業は我が国では夙に発達すべき基礎条件は充分に備つていたといえよう。このためにここ10年足らずの間に塩化ビニール樹脂工業は著しく発達した。

我が国において塩化ビニール樹脂が最初に製造せられたのは戦時中であるが、戦時中の爆撃による生産工場の戦災で終戦時における国内の生産額は皆無の状態であつた。終戦後は各社がビニール樹脂の生産を企図し、昭和24年度には188トンが生産されるに至り、昭和25年には昭和24年の約8倍の1500トン、昭和26年には前年の約3倍の5,000トン、昭和27年にはその前年の約2倍の9,500トン、昭和28年にはその約2倍の16,000トン、昭和29年には約1.5倍の23,000トン、昭和30年には更にその1.5倍の37,000トン、昭和31年には更に1.5倍の65,400トンと飛躍的發展を遂げ、昭和32年2月の生産実績は約7千トンで、これを年に換算すれば約8万トンと推定せられ、そ

の生産量は米国に次いで世界第2位に位する(米国1956年の生産は28万トン)

一方国内で生産される塩化ビニール樹脂の品質も生産量の増大と共に次第に向上し、現在においてはその熱安定性、その他加工上の性質において夫々の用途に適した品種のものが生産され、その品質は既に世界的水準に達している。

僅々10年足らずの間にかくまでも発達したわが国の塩化ビニール事業を省みると、我が国の科学技術水準は決して欧米のそれに比して遜色なきことを今更の如く痛感し、筆者は化学工業による文化国家の建設が着々結実しつつあるを慶ぶ次第である。

2 安定剤

塩化ビニール樹脂は之を高温に保持したり、強力な日光に曝すと分解を起し、その際塩化水素を遊離する性質がある。この際発生した塩化水素は更に塩化ビニール樹脂の分解を促進する作用があるといわれている。一方塩化ビニール樹脂を加工する場合には、相当時間高温に保つて樹脂を軟化せしめて加工するのであり、又加工した製品は屋外等で強力な紫外線の下に長時間放置したり、その他種々苛酷な条件下で使用する場合もあるから、加工時又は使用中に分解することを防止するために何等かの手段を講じなければならない。上記塩化ビニール樹脂の分解を防止するために加えられる成分を安定剤と称しその中加熱高温時の分解を防止する作用を熱安定作用と称し、紫外線に対する安定作用を光安定作用と称しているが、通常この二種の安定作用は或る程度関連しているものようである。併し安定剤の種類によつて前者の作用の著しいものと後者の作用の著しいものがあり、又二種の安定剤を併用すると単独で使用したよりも一層効果の著しい場合がある。これを安定剤の相乗効果と称している。

現在塩化ビニール樹脂の安定剤として広く用いられているものは例えばステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸カドミウム等のステアリン酸塩、炭酸鉛、二塩基性亜磷酸鉛、三塩基性硫酸鉛等の鉛塩、有機錫塩、エポキシ樹脂等がある。これらは樹脂に加えた場合の安定作用及び機械的性質、透明性等が夫々異つているので、その樹脂の用途、加工条件に合致した

*大阪市北区宗是町1、大ビル内

ように選択して使用しなければならない。

3 可 塑 劑

塩化ビニール樹脂の高温加工時の流動性をよくし且つ低温において可撓性柔軟性を賦与させるために加える成分で、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等のフタル酸エステル、トリクレヂルフオスフェート、トリフェニルホスフェート等の磷酸エステルが広く用いられている。

この可塑剤を樹脂量の半分程用いると加工は極めて容易となり、出来た製品は常温において柔軟性を有する様になる。従つて軟質塩化ビニールの製品を製造する場合には可塑剤を配合することは必須欠くべからざるものとなるのであるが、硬質塩化ビニールの製品を製造する場合には全く可塑剤を使用しないか又は使用するとしても普通樹脂量に対して5%程度使用するに過ぎないものである。

4 そ の 他

製品を着色するために着色剤として染顔料を加えたり或は製品の増量、電気絶縁性、耐老化性、弾力性などの物理的性質を改良するために充填剤として炭酸カルシウム、チタン白、クレー等を加えることがあるが、いずれもその配合には製品の使用目的を考慮して充分目的に適つたものを選択して使用する必要がある。

5 硬質塩化ビニールと 軟質塩化ビニール

上記の如く飛躍的發展を遂げた塩化ビニール樹脂はいかなる方面に使用されて来たであろうか。

わが国においては昭和24年頃まではいわゆる「ナイロン皮膜」と称していた。現在風呂敷に見られるような軟質のシートとして、或はゴムに代え電線の絶縁被覆用として使用するのがその主な用途であつた。これらはいずれも塩化ビニール樹脂に可塑剤を配合してゴムのような柔軟弾力性を与えたものである。このようなものを軟質塩化ビニール樹脂と称しており、塩化ビニール樹脂を主原料とし、これに柔軟弾性を与えるために相当量（大体樹脂量の半量程度）の可塑剤を添加したものである。

これに対して昭和24年以降に水道用パイプとして鉄管鉛管等の金属管に代えて使用されるようになった硬質塩化ビニール管のように塩化ビニール樹脂を用いてこれに少量の可塑剤（通常樹脂量の5%以下）を加えるか又は全然可塑剤を添加してないもので常温で堅硬な状態のものを硬質塩化ビニールと称している。

勿論、上述の硬質塩化ビニール、軟質塩化ビニールとの区別は比較的なものであつて外観、手触りによる硬軟

がこれを区別する主な基準となつているから、実在の製品がいずれに属するかの判断する基準ははつきりしているわけのものではない。今上記の基準によつて硬質塩化ビニール製品と軟質塩化ビニール製品とに大別し、更に用途によつて細分して塩化ビニール樹脂の消費量を年度別に示すと第1表の如くなる。

第1表 用途別塩化ビニール樹脂製品の生産量
(コンパウンドとして)

		1954年4月 1955年3月	1955年4月 1956年3月	1956年4月 1957年3月 (推定)
軟 質 製 品	フィルム	8,223.0	8,530.8	11,700
	シート	3,710.9	4,371.3	6,260
	レザー	3,846.1	7,107.4	10,000
	紙加工品	67.8	101.5	180
	押出物	402.7	734.2	1,900
	型物その他	104.4	73.7	120
小計	336.3	522.0	4,400	
小計		16,721.3	21,440.0	35,000
硬 質 製 品	板	990.9	2,577.4	5,600
	押出物	2,342.5	6,662.5	17,000
	型物	162.2	337.1	540
	その他	1.9	—	1,300
小計		3,497.6	9,627.2	25,000
合計		20,218.9	31,059.2	60,000
電線被覆用 レジン		2,786.1	4,738.1	7,700

第1表によつて示されているように、軟質塩化ビニール製品もここ2、3年来著しく増加はしているが、硬質塩化ビニール製品の方がその増加割合は更に著しく前年の2~3倍に当り、硬質塩化ビニール樹脂製品が如何に急速に伸びているかがうかがわれるのである。

6 硬質塩化ビニールの性質

硬質塩化ビニール製品は可塑剤の有無によつて無可塑剤の硬質塩化ビニール製品と含可塑剤の硬質塩化ビニール製品とに細分されるが、一般には可塑剤を含んでいるものは可塑剤を含まないものに比し、抗張力は可塑剤含有量が約5%迄は次第に低下するが、それ以上可塑剤を含有するものは再び増大する。衝撃強度も可塑剤が増大するに従い、低下するが5%以上含有するものは再び上昇する性質を有する。軟化点は可塑剤含有量が増大するに従い低下する。高温(40~50°C)における破壊圧、抗張力等は含可塑剤のものが低い。耐薬品性即ち酸、アルカリ、有機溶剤に対する性質は可塑剤を含有するものが小である。

硬質塩化ビニール樹脂製品には塩化ビニールだけの単独重合体よりなるストレートポリマーを使用したものの

生産と技術

他に、塩化ビニール酢酸ビニール等の共重合樹脂即ちコポリマーを使用した硬質塩化ビニール製品がある。従つて化学的組成によつて、ストレートポリマーのみを使用したものと、コポリマーを使用したものとに細分類することができる。一般的にいつてコポリマーを使用したものは可塑剤を含有したものと性質が酷似している。例えば塩化ビニール酢酸ビニールのコポリマーにおいて、塩化ビニールと共重合する酢酸ビニールの量が5%のコポリマーは可塑剤を2~3%含有するストレートポリマーにその物理的性質が似ている。コポリマーはストレートポリマーに比し軟化点は低下し、抗張力が低下し、伸度が増大し、衝撃値はやや増大する。

硬質塩化ビニール樹脂は鉄、銅、鉛、アルミニウム等の金属に比較して比重が小であること、熱伝導度が小であること、酸、アルカリ等の化学薬品に対する抵抗性が非常に大であること、しかも機械的強度もかなり大であることにその特性がある。又軟化温度が非常に低いのでわずかに加熱するだけで容易に変形加工を施すことができるが、しかし70°C以上の温度では硬質塩化ビニール製品の機械的強度が非常に低下し、これが硬質塩化ビニールの本質的な欠点となつている。その他電気絶縁性が非常に大であるため、電気絶縁材料として利用されるが、パイプとして固体の輸送等に利用したとき、摩擦によつて静電気が蓄積するものであり、これに対する対策は目下種々研究されている。

次に硬質塩化ビニール樹脂の物理的特性を表にすると第2表のようになる。

第2表

比 重	1.4
抗 張 力	550~600kg/cm ²
破壊伸度	10~100%
耐 圧 力	700kg/cm ²
抗 折 力	840~1050kg/cm ²
引張弾性係数	2.3~2.7×10 ⁴ kg/cm ²
衝撃強度	0.3~0.76ft/lb/in/notch
熱接着温度	1.80°C
軟化温度	60~70°C
燃 焼 性	なし、自己消火性
比 熱	0.24cal/°C/gr
熱 膨 脹	6~8×10 ⁻⁵ /°C
熱伝導度	3×10 ⁻⁴ cal/sec/cm ² /°C/cm
体積固有抵抗	10 ¹⁵ ohm
耐 電 圧	>40KV/mm
誘電体力率 (60サイクル)	0.1~0.15
" (10 ³ サイクル)	0.05~0.16
誘 電 率 (60サイクル)	5.0~6.0

硬質塩化ビニールの各種化学薬品に対する抵抗性について述べると硬質塩化ビニールは特別強い酸化性を有する濃厚な酸以外の鉍酸に対しては先ず充分耐えうるものと経験的に判断しているが、各種薬品に対する抵抗性は第3表に示す如くである。

第3表 硬質塩化ビニールの耐薬品性

薬 品 名	温 度		薬 品 名	温 度	
	20°C	60°C		20°C	60°C
塩 酸 (35%)	○	○	アンモニア水 (28%)	○	○
" (10%)	○	○	" (10%)	○	○
硫 酸 (95%)	△	×	アンモニアガス	○	○
" (80%)	○	○	飽和塩素水	×	-
" (60%)	○	○	塩素水 (20P.P.M.)	○	○
" (10%)	○	○	飽和晒白粉水	○	-
硝 酸 (98%)	×	×	塩化ナトリウム (10%)	○	○
" (60%)	○	×	蒸 溜 水	○	○
" (10%)	○	○	四 塩 化 炭 素	×	×
磷 酸 (90%)	○	×	エチルアルコール	△	△
" (30%)	○	○	ア セ ト ン	×	×
酢 酸 (74%)	○	-	ア ニ リ ン	△	×
苛性カリ (10%)	○	○	ガ ソ リ ン	×	×
苛性ソーダ (40%)	○	○	ト ル エ ン	×	×
" (10%)	○	○	シクロヘキサノン	×	×

(註) ○: 侵されない ×: 侵される △: 少し侵される

7 硬質塩化ビニール製品の 種類、性質及び利用方法

硬質塩化ビニールは上記のような性質を有するものであるが、このような硬質塩化ビニール樹脂を使用してどんな種類の製品が製作されどんな方面に利用されているかについて次に述べてみよう。

(1) パイプ類

硬質塩化ビニール樹脂パイプは合成樹脂の持つ固有の特性を最もよく利用した用途であると考えられる。

このパイプ類は鉄管、鉛管に代つて水道用とか化学工場に於ける薬液輸送用、その他建築用等に広く利用されているもので金属管に比し種々の点ですぐれた特徴を有するものである。今その主な利点を挙げると、

- (a) 硬質塩化ビニールパイプは耐薬品性がすぐれており、硫酸、塩酸や苛性ソーダ等の強アルカリによつて何等作用されず、且つ空气中、水中において錆びたり、腐蝕されたり、スケールが付着することがない。
- (b) 硬質塩化ビニールパイプは内面が滑らかであつて摩擦係数が他の金属管に比して小であるから、流体の輸送等の場合、圧力損失が小である。例えば鋼管に比して硬質塩化ビニールパイプはその圧力損失が約30%小である。
- (c) 硬質塩化ビニールパイプの比重は鉄の $\frac{1}{2}$ 、アルミニウムの $\frac{1}{2}$ 、鉛の $\frac{1}{2}$ に相当するから軽量で、しかも機械的強度が大きく、引張強度は鉛管の3倍、硬度はアルミニウムと同等であるから運搬は容易で又普通の取扱いで破損することは全くない。
- (d) 硬質塩化ビニールパイプは施工容易である点においてすぐれた特徴を示す。この特徴は極めて顕著なものと思われるので詳細に説明する。

即ち硬質塩化ビニールパイプは熱可塑性を有しているから、之を 130°C までに加熱すれば、軟化し、曲げたり引き伸ばしたりすることは容易になる。この性質を利用して相互に接ぎ合わす場合には一方の管端を加熱し軟化しておいてから、他方の管をこれに挿入すれば容易に目的を達することができるのである。又その接触する面に接着剤を塗布すれば、接合は一層強固となるものである。更に硬質塩化ビニールには復元性と称する好都合な性質があるので、この性質を利用して接合することもできる。

この方法を以つてすれば、ネジを切つたり、或は接合のために特殊の接手類を用いる必要がなくパイプのみで相互に容易に接合することができ

る。

又硬質塩化ビニールパイプの配管施工の際、分岐管を設ける必要のある場合、パイプを曲げる必要がある場合又は径の異なるパイプを相互に接合する必要がある場合等には、同じ硬質塩化ビニール樹脂で製作されたチーズ、異径ソケット、エルボー等があつてこれ等を用いて容易に配管布設することができるようになつている。

このような特性があるので硬質塩化ビニールパイプは極めて広く使用されるのである。

(2) 板類

硬質塩化ビニールの板は硬質塩化ビニールの特性又は硬質塩化ビニールパイプについて述べたような性質を有するものであるので総じてパイプと同じような用途に向けられる。

即ちパイプによつて輸送された薬液の貯溜槽の内張りその他薬液に接触する機具類、更には荒塗りの壁の表面に沿設したり、ドア、机、その他の家具の材料として使用したり真空成型用の原板等各方面への利用がある。

(3) アングル類

これは断面がL型の長尺物であつて従来鉄で作られていたものを塩化ビニール樹脂で製作したに過ぎないものであるが、鉄製アングルと同様な方向に各種の用途が期待される。前述の塩化ビニールパイプ等と同様、錆を生じたり腐蝕されることがないという特徴がある。その他板と組み合わせてドア、サイロ等に使用される。

(4) リブ類

硬質塩化ビニール樹脂は又室内の壁材料等として利用される。塩化ビニール樹脂は着色及び成型が自由であるため、従来の木材に代つて使用されている。

(5) 其の他

その他に金属製の樋に代つて耐久性ある腐蝕されない樋として硬質塩化ビニール製樋が生産されている。又陶磁製のタイルに代つて硬質塩化ビニール製のタイルがあるが、これは接着剤で張ることができるという特徴がある。

8 硬質塩化ビニールの将来

諸外国を外遊した人々の話では外国で使用されている硬質塩化ビニールの多くは、コポリマーを原料としているものや或は少量の可塑剤を加えたものであつて、我が国の如くストレートの塩化ビニール樹脂を以つて硬質塩化ビニールの管や板を作つている所は余り見当たらない。これはストレートの塩化ビニール樹脂は一般に加工温度

生産と技術

と分解温度とが接近しており、従つて加工する際加熱によつて塩化ビニール樹脂が分解し易く、加工が困難であるからである。この困難視されていることをわが国で行つているのは、わが国の塩化ビニール樹脂の品質がよいと同時に硬質塩化ビニール樹脂工業技術の優秀性に基くものである。

しかしながら塩化ビニール樹脂工業はやつとその播種期を脱したところであつて、未だ未だ塩化ビニール樹脂について改良研究の余地は数多く残つている。例えば更に熱安定性をよくすることなどは加工業者の広く要望するところであつて、樹脂自体の熱安定性が悪いため加工方法に種々の制約を受けているのである。これが改良されれば新たな加工方法が開け、更にその利用分野が広がると考えられる。特に安定な透明の硬質塩化ビニールが容易に製造できるようになれば、ガラス、セルロイド、ポリスチレン等に代つて、建築材料、家庭雑貨等の

分野にその優秀な性質を發揮することができるものと思われる。

硬質塩化ビニールは價格的に非常に安価でその特性は極めて優秀であるから、その材質に適した用途は数限りないものと信じている。最初に述べたように硬質塩化ビニール製品の生産は過去数年間飛躍的な發展を続けて来ているが、今日硬質塩化ビニールの優秀性はいよいよ認識されつつあるから、この趨勢はここ漸くは続くものと考えられる。

現代はプラスチック時代と言われているが、しかし従来他の材料で製造せられていたものを、単にプラスチックで置き換えただけであつて、ほんとうにプラスチックが生かされていない面も多くある。登場して間もない材料であるから、尤もだと頷かれる節がないでもないが、もつとプラスチックの優れた性質を充分發揮しよう適材を適所に選択して使用し度いものである。

プラスチックの耐薬品性

久保田鉄工KKビニールパイプ製造所* 山 崎 太 郎

1. 序

不銹鋼や優秀な耐蝕合金類の発明によつて、金属材料の腐蝕による損失が少くなつたとはいうものの、構造物加工時の切削による損失などを加算すると、アメリカでは金属材料の腐蝕による損失額が毎年2億円以上に達しているとのことである。¹⁾ 本邦では未だこの種の統計は得られていないが、それでも相当の額に上つているものと思われる。

金属材料腐蝕の根本原因は電気化学的作用による金属の酸化分解であつて、その原因はいろいろ考えられるが異種金属の接触にもとづく化学電池の生成、金属中の均一性の欠除にもとづく濃淡電池の生成などによつて腐蝕がはじまり、これらは漏洩電流の存在によつて更に促進される。また化学機器構造材料として金属を用いた場合には、用いられる化学薬品との化学反応によつて腐蝕が起る。

一方プラスチックは有機材料であり、電気の不良導体であつて、上記のような電気化学的界面作用を起すことはなく、従つてこれが原因で腐蝕することはない。

このためプラスチックは機械的強度の点で一般に金属に劣るけれども、硬度、可撓性、弾性、色彩、透明性

などは類あるプラスチックの中から選択の自由があり腐蝕防止という意味において最近構造材料方面に著しい進出を見せている。

ひと口にプラスチックといつても、石炭酸樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂ならびにこれらの積層品、変成品などの熱硬化性樹脂製品、また塩化ビニール樹脂、ポリエチレン、ポリアミド、メタアクリル、ポリスチレン、弗素樹脂などの熱可塑性樹脂製品があつて、それぞれの特質を異にしており、これらの中から特定の使用目的に適當する材料を選択するに當つては、これらプラスチック材料の物理的性質、化学的性質ならびに荷重状態における特性および経済的条件などを考慮して決定する必要がある。

ここではこれら問題について簡単に概説し、読者諸賢の御批判を仰ぎたい。

2. 試験方法

米国ではプラスチックの耐薬品性試験法としてASTM D543—52Tが、吸水性試験法としてASTM D570—42が規定されている。前者は試料から直径2"、厚さ1/8"の円板、または3"×1"×1/8"大の試験片を作製しこれを23°Cで40時間または7日間試験液に浸漬後、重

*堺市石津町146