

## 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ゐるのは、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ゐる。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ゐるのである。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ゐる。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來てゐるが、今日硬質塩化ビニールの優秀性は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へただけであつて、ほんとうにプラスチックが生かされてゐない面も多くある。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發明によつて、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。<sup>1)</sup> 本邦では未だこの種の統計は得られてゐないが、それでも相当の額に上つてゐるものと思われる。

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、電気的不良導体であつて、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ゐる。

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經濟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

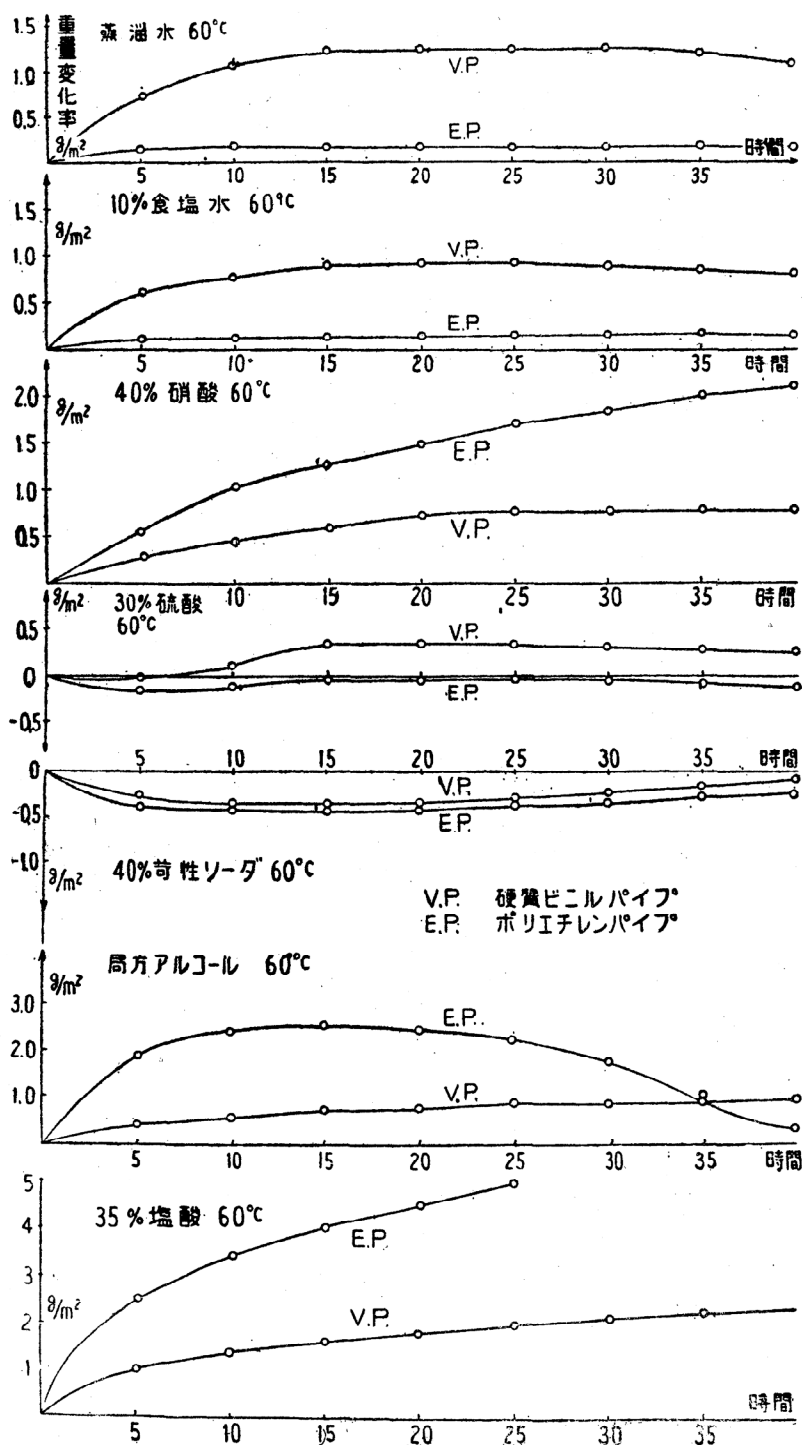
米国ではプラスチックの耐薬品性試験法としてASTM D543—52Tが、吸水性試験法としてASTM D570—42が規定されている。前者は試料から直径2"、厚さ1/8"の円板、または3"×1"×1/8"大の試験片を作製しこれを23°Cで40時間または7日間試験液に浸漬後、重

\*堺市石津町146

量変化の百分率で比較するよう規定されている。この方法では試験材料から一定の形の試験片を作製せねばならず、ものによつては所定寸法の試験片が取れない不便がある。また試験片の形が変わると試験片の表面積と重量との比が変わり、同一材料でも異つた値を与える欠点がある。

本邦の硬質ビニル管規格 J I S K6741 および硬質塩化ビニル板規格 J I S K6745 では、試験片の単位表面積当りの重量変化 ( $g/m^2$ ) で比較するよう規定されてい

第1図 硬質ビニルパイプとポリエチレンパイプの薬品浸漬試験  
(いずれも試験液は5時間毎に新しく取りかえた)



るが、この値は材料と成型方法とが一定であれば同一の結果を与え、一層合理的な比較試験方法である。

第1図は硬質ビニルパイプとポリエチレンパイプとを各種薬品溶液に60°Cで浸漬した場合の重量変化率  $g/m^2$  の時間的变化を示す実験結果であるが<sup>2)</sup>、このような曲線が時間の軸と  $\pm 10.0g/m^2$  以内で離れなければ、そのプラスチックは試薬品によつて腐蝕を受けないものと結論できる。

### 3. プラスチックスの分子構造と耐蝕性との関係

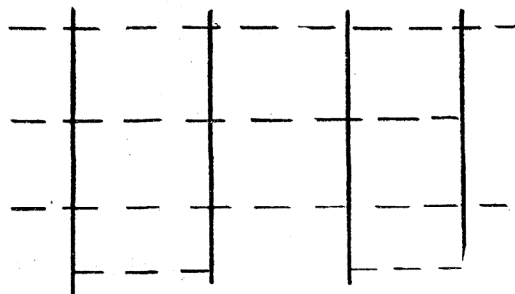
プラスチックスの耐老化性、耐蝕性は、当然のことではあるが、その物理性状と共に、分子構造と密接な関係がある。

**分子の持つ原子団の影響** 例えばプラスチックスを構成する分子の側方に出ている原子団がメチル基 (ポリプロピレン、シリコンなど)、フェニル基 (ポリエチレンなど)、エステル基 (メタアクリル、アクリルなど)、ハロゲン (サラン、PVC など) などであると、そのプラスチックスは耐水性はよいが耐油性に乏しく、逆にヒドロキシル基 (ポリビニルアルコール)、エーテル結合 (ポリビニルメチルエーテル) などが分子側方に出ていると耐油性はよくなるが、耐水性に乏しくなるという傾向がある。一般的にいつて、他の要素 (分子間引力、結晶性など) が影響を及ぼさない限り、この問題に関しては Like dissolves like という溶解に関する基本原理があてはまる。すなわちベンゼン環を分子側方に多数有するポリスチレンはベンゼン、トルエンなどに溶け易く、エステル基を多数持つセルロースエステル類はエステル類に溶け易くアルキル基を多数持つポリプロピレンポリイソブチレンなどは脂肪属炭化水素に可溶性であり、水酸基を多数持つポリビニルアルコールは水に可溶性である。もちろんこれはごく一般的な記述に過ぎず、分子間引力、結晶性など、その物理化学的性状が、原子団の化学親和力以外の要素の影響を非常に受け易い高分子物質であるから、Like dissolves like が常にはあてはまらず、むしろ背違する場合が多い。

また分子主鎖の結合の種類もプラスチックスの耐蝕性に影響を及ぼす。例えば機械

## 生産と技術

的強度が大きいため航空機部品、車輛ボディーなどに用いられはじめた硝子繊維補強不飽和ポリエステル樹脂の分子構造は模型的に書けば次の如く線状ポリスチレン鎖と線状ポリエステル鎖とから成る網目構造と考えられ



——ポリエステル鎖  
……ポリスチレン鎖

るが、ポリスチレン鎖はその側方にベンゼン環を多数持つているので、芳香属化合物によつて膨潤する傾向を持ち（ポリスチレンは芳香属炭化水素に溶解する）、ポリエステル鎖は酸、アルカリによつて加水分解される傾向を有する。しかもこれら膨潤作用、加水分解作用の受け方は網目の粗密度によつて異り、密なる程薬品分子の近接ないし侵入が阻害される。従つて不飽和ポリエステルの耐薬品性は補強剤たる硝子繊維の強度、表面所理の良否などの条件以外に硬化前のポリエステル鎖状分子の性状や硬化条件などによつて影響を受ける。

**分枝の影響** 鎖状分子に枝分れがあると当然そこには3級炭素が存在する。3級炭素は1級炭素、2級炭素よりも酸化反応を受け易い。ポリエチレン（I.C.I法）が熱時または紫外線照射下で空気中から酸素を吸収し、ヒビ割れなどの現象を起し、また酸化性薬品に対し比較的堅牢でないのも、その分子に枝分れがあるためである。<sup>3)</sup>

また鎖状分子に枝分れがあると、枝分れのない分子に比べて、分子間の接近が阻害され、従つて結晶化も妨げられ、溶媒または腐蝕剤薬品分子の近接ないし侵入が比較的容易になる。チーグラール法ポリエチレンがI.C.I法ポリエチレンに比べ、イソタクチックポリマーが無定形ポリマーに比べてそれぞれ耐薬品性がよいのはこのためでもある。

セルローズには結晶性部分と無定形部分とがあるが、結晶性部分は枝分れが少く、隣接分子の水酸基相互間の水素結合のため隣接分子相互が接近した部分であり、無定形部分は枝分れの存在のため分子相互の接近が妨げられた部分である。

セルローズが有機溶媒に不溶であるに拘らず、アセチルセルローズは溶媒不溶になり、酪酸セルローズが一層可溶であるのも、水素結合が阻害され、側方に出る原子団が大きくなり、分子相互の接近が妨げられ、且つ側方原子団の親油性が増大するなどの理由が重なるからである。

プラスチックを構成する分子に枝分れがあるか否かは、ただにその耐薬品性に影響を及ぼすばかりでなく、物理性状にも大きな変化を与える。第1表はこれらの相

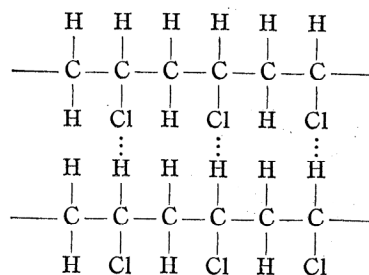
異を示したものであるが、同一モノマーから出来たポリマーであつても、相当の差異のあることに驚かされる。

第1表 分枝の存否によるプラスチック性状の相違<sup>4)</sup>

ポリマー	密度	融点°C	抗張力 kg/m <sup>2</sup>	溶解性	
				n.ヘプタン	
ポリスチレン	無定形	1.05	---	2~4	可溶
	結晶性	1.08	約220°	5~7	不溶
ポリエチレン	I C I	0.92	約100°		---
	チーグラール	0.97	約120°	2~3	---

**分子間引力の影響** bulkyな原子団が分子側方に存在すると、プラスチックを構成する鎖状高分子間のvan der waale力による相互接近が妨げられる結果、その物理性状ならびに耐薬品性、耐膨潤性に变化を生ずることは、すでに述べた如くセルローズとセルロースエステル類、チーグラールポリエチレンとI.C.Iポリエチレン、イソタクチックポリマーと無定形ポリマーとの、それぞれの相異に見られる通りである。

無可塑剤（硬質）ポリ塩化ビニル（PVC）がI.C.Iポリエチレンより5~6倍も抗張力大きいのは、第2図に示す如く、分子側方のClとHとの極性に基づく分



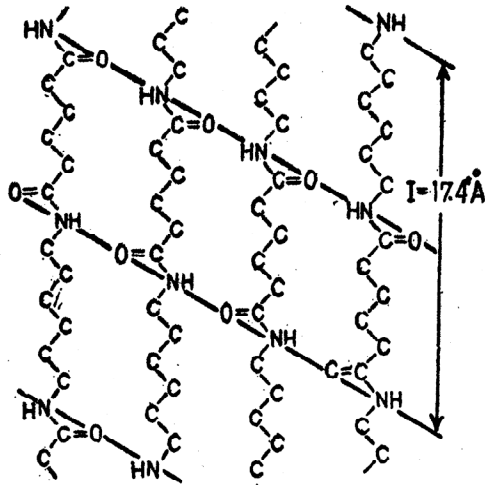
第2図 PVCの分子間引力

子間引力のために隣接分子相互が強固に引張り合っているからである。ポリエチレンが脂肪属炭化水素によつて膨潤するに拘らず、硬質ビニルが膨潤しないのは、ポリエチレンが脂肪属炭化水素構造を持つているからだけでなく、これらのことも影響しているのであろう。

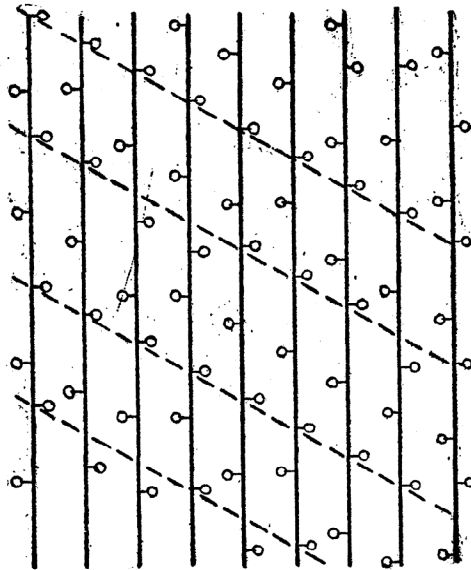
セルローズとそのエステル類との性状の差は、単に分子間 van der waals 力の大小のみに起因するのではなく、既述の如くその他に、水素結合と結晶性との存否も影響している。

水素結合がプラスチックの物理的、化学的性状に与える影響は大きい。

66ナイロンが他の共重合ポリアミドに比べて、融点、弾性係数、抗張力が高く、吸水率、溶解性、耐薬品性の点でも勝っているのは第3図、第4図に示す如く、66ナイロンではアミド基が水素結合のために規則正しく隣接分子相互を強く引きつけているためである。<sup>5)</sup>



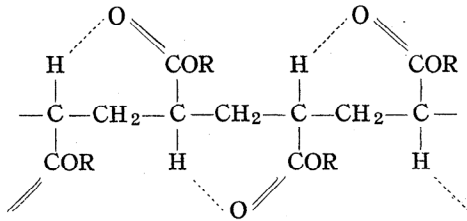
第3図 ナイロンの構造



第4図 共重合ポリアミドの構造

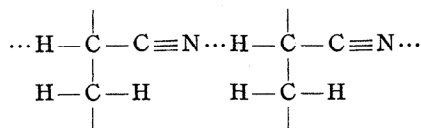
来述べてきた諸要素と関連して考察すべき事柄である。例えば66ナイロンの諸特性は規則正しい水素結合の分子間配列による結晶性に基づいて生じ、チーグラーパーポリエチレン、テフロン等の諸特性は、分子側方に在る水素原子、弗素原子が小さく、隣接分子相互が接近しvan der waals力が大きく作用するための高い結晶性に基づいている。

アクリル酸エステル樹脂が軟いプラスチックであり、メタアクリル酸エステル樹脂が硬いプラスチックであるのも、第5図に示す如く、前者が分子内で水素結合を形成し、後者は分子間で水素結合を形成しているからである。<sup>6)</sup> もちろん前者は膨潤し易く、後者は膨潤し難い。



第5図 ポリアクリル酸エステルの分子内水素結合

ポリメタアクリルニトリルとポリアクリルニトリルとの性状の相異も、後者が分子間水素結合を形成するからであることが分っている(第6図)。<sup>6)</sup>



第6図 ポリアクリルニトリルの分子間水素結合

プラスチックが結晶性であるか否かは、その物理的性質、化学的性質に極めて大きな影響を与え、結晶性が大きい程、融点ないし軟化温度従つて許容実用温度が高く、機械的強度大で、耐薬品性もよい。しかし高分子物質の結晶性は、水素結合、van der waals力などによつて生じするものであつて、分子間引力の函数であり、上

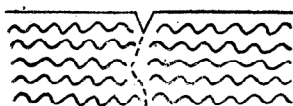
### Environmental Stress Cracking

分子間引力の小さいプラスチック、例えばポリエチレンは無荷重状態では耐薬品性極めて良好であるに拘らず、多方向荷重状態では界面活性溶液または極性液体にある程度長時間接触すると、ヒビ割れを起す。この現象を Environmental Stress Cracking と称しているが、I. L. Hopkins<sup>7)</sup> らはこの現象の機構を次のように考えている。

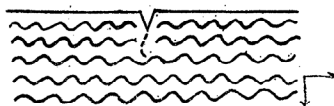
ポリエチレン成型品の表面には、電子顕微鏡で見える無数の小さなきずがあり、この小さなきずに溶液分子が第7図のように、無極性部分を頭にして侵入し単分子層を形成しようとする。きずの底部ではこの単分子層を広げようとする作用が加わり、ポリエチレン自身は外界応力のためにきずが広がるようする傾向があり、且つ侵入分子の無極性部分による膨潤のために分子凝集力が弱められ、これらの原因が重なつてきずが成長し、ヒビ割れを生ずる。この場合、多方向応力がかかると、一方向応力の場合と違つて、ポリエチレンの強度と伸びとが小さくなるため、クラックの生成が促進される訳である。

ポリエチレンの分子量が大きいと、この点は相当改善される。それは一つは第7図右に示すように、分子量の大なる方が溶液分子の入り込み方が短い所で止る可能性の大きいこと、また一つには多方向応力下における強度と伸びの低下が分子量大なる場合には相当小さくなるためである。

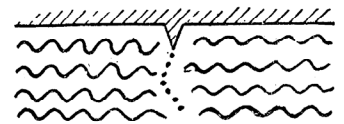
第7図 低分子ポリエチレンの場合



高分子ポリエチレンの場合



二方向の応力が作用せるポリエチレンのクラッキングのモデル図



#### 4. プラスチックスの耐蝕性に及ぼす外的条件

以上プラスチックの耐蝕性と、化学構造、立体構造との関係について概略述べてきたが、この性質はプラスチックの使用条件によつても影響を受ける。<sup>1)</sup>これを簡単にまとめると次の如くいえる。

- I 光、熱、応力の存在はプラスチックの膨潤、溶解、分解を促進する。熱硬化性プラスチックでは分解温度近く、熱可塑性プラスチックでは軟化温度以上でこれらは一層促進される。
- II 膨潤が起ると溶解、化学分解が促進される。
- III 強酸化性酸または膨潤性薬品でない限り、大抵の薬品は高濃度になる程、プラスチックに対する腐蝕性が小さくなる。

#### 5. 硬質ビニル

無可塑剤硬質ポリ塩化ビニル (UPVC) は第2図の如き構造を持ち、分子間引力が大きいため、熱可塑性プラスチック中で最大の機械的強度を示し (抗張力、5~6kg/mm<sup>2</sup>)、無機薬品溶液、脂肪属炭化水素、脂肪属アルコールなどに対する耐蝕性が極めてよく、二次加工

が容易であると共に、原料資源の面でも本邦国情に極めて有利であり、各種構造材料として最適のプラスチックである。セルロイドを除けば、熱可塑性プラスチック中で、最も古く構造材料として使われはじめた材料であつて、それは遠く1936年 (昭和11年) にさかのぼる。すなわちドイツが再軍備のために、軍需資材たる金属節約の一環として、金属パイプの代用品として化学工場の薬液輸送に用いたのが最初である。<sup>8)</sup>その後1938年 (昭和13) から水道管として使用しており、当時敷設したビニルパイプが今なお全く変質せず軍用に耐えている。その後、持久強度、安全係数など構造材料として必要な値も得られ、1941年にはすでにビニルパイプおよびその接手の規格 (D I N8061~8067) を制定している。<sup>9)</sup>

わが国においては昭和26年頃から硬質ビニルパイプが市場に出はじめ、漸次その真価が認められ、逐年その需要が増大し、特に最近2~3年は第2表に示すように、昭和28年に発表された通産省合成樹脂5カ年計画を遙かに上回る生産を示し、そのためこの数字は昭和31年に改訂されたにも拘らず、なおそれよりも上回る実績を示しつつあることは、その構造材料としての優秀性をよく裏書きするものである。

第2表 通産省合成樹脂5カ年計画抜萃 (単位トン)

年度別		昭28	昭29	昭30	昭31	昭32	昭33	昭34	昭35
需要部門									
硬質ビニル管	昭28 (発表) 昭31 (改訂)	1,200	2,400	4,500 6,600	5,000 13,000	6,200 14,500	7,500 16,000	18,000	19,000

#### 6. 各種プラスチックの性能比較

化学機器装置など実際に設計製作する場合に必要なデータは便覧などを参考にして頂くとして、最後にここでは米誌<sup>10)</sup>に掲載された簡単な比較表を転載し、参考に供したい。これは数種類の材料の性質の10項目について、それぞれ10点満点として比較的採点したものである。価格は米国内事情によるものであり、本邦では硬質ビニル10点、ポリエチレン8点とでもすべきであろう。

第3表 各種材料の性能比較表

パイプ項目	ポリエチレン	醋酸酪酸纖維素	ポリエステル・ガラス	硬質ビニル	鑄鉄
価格	10	6	6	6	10
耐熱性	2	3	8	5	10
耐衝撃性	10	5	8	10	3
耐泥土性	10	10	10	10	7

耐天然ガス	10	10	10	10	10
耐化学ガス	4	5	10	10	10
耐塩類性	10	10	10	10	4
耐アルカリ性	10	3	4	10	10
耐粗原油性	8	6	10	10	5
耐塩酸性	10	1	7	10	2
合計点	84点	59点	83点	91点	71点

#### 文献

- 1) Chem Eng Progress, **[50]**, 275 (June, 1954)
- 2) 山崎, ラバーダイジェスト, 昭31年9月号, 34頁
- 3) Modern Plastics, 1953年, 9月号, 121頁
- 4) G.Natta, J. Polymer Sci., **[16]**, 143 (1955)
- 5) T. Alfrey, Jr., Copolymerization, p246, 1951
- 6) O. Leuchs Kunststoffe, **[45]**, 323 (1955)
- 7) I. L. Hopkins, et al., J. Appl. phys., **[21]**, 206 (1950)
- 8) Kunststoffe, **[44]**, 64 (1954)
- 9) Kunststoffe, **[44]**, 270 (1954)
- 10) Ind. Eng. Chem, **[47]**, 1338 (1955)