

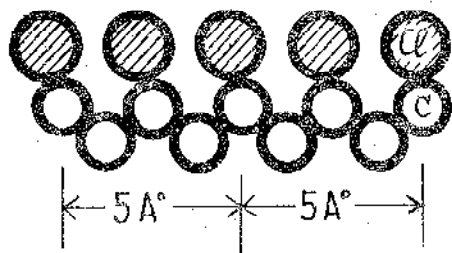
ポリ塩化ビニールの性質と應用

大阪市立大学理工学部高分子化学教室

大 津 隆 行

(井 本 教 授 紹 介)

1835年塩化ビニールが合成され、次で3年後にこのものが樹脂化する事が見出されたが、これが恐らくポリ塩化ビニール（以下PVCと略記する）が最初に発見された事と思われる。その後今世紀に入つて重合過程が詳細に研究されるに及び塩化ビニールの合成及び重合が具体的に研究される様になつて来た。それに伴つてPVCの構造は關してもX線や電子線を用いて解明せられPVCの構造は第1図に示す如き分子構造を有する事が明かとせられた。即ち、塩素原子は炭素主鎖の1.3位に相互に反発し合つて最も安定な位置を占めている。なにかんづく塩素原子は電気陰性度が大きいため線状重合体連鎖に沿つて



第1図 ポリ塩化ビニールの分子構造模型

正負の電荷が分布しているため、相互分子間に強い凝集力を生じ、ファン・デア・ワールス力によって互に作用し合ひ従つて部分的に結晶性を示し且難溶性と云う特性を示して来る。このものを加熱して行くと通常の場合の如くミクロブラウン運動が盛んとなり分子間距離が増大してPVCは軟化し始め一般の物理的性質は低下するが弾性は増大して来る。更に温度をあげて行くと分子運動は益々盛んとなり分子間力は作用し得なくなり熱可塑性を發現する様になる。こゝに又PVCの特性即ち欠点が生ずるわけで、熱可塑性が生ずるのであるが流動性に乏しく且塩酸の脱離が起り発色だとか不溶化と云う現象が表れて来る。

周知の如く、現在PVCは多くの特徴を有するために最も多く用いられている合成樹脂の一つであるが、斯様な性質は応用面にも直接響いて来ると思われるので、本論では溶解性、可塑性、安定性等から応用面を論を進める事とする。

溶液の性質（溶解性、可塑性）

今、高分子溶液系を考えると重合体—重合体、溶媒—溶媒及び重合体—溶媒間の三つの相互作用が問題となる。上述せる如くPVCの場合には重合体間の相互作用が大であるために難溶性と云う特性が生ずるのであるが、溶解性（或は膨潤性）は重合体—重合体及び重合体—溶媒間力の相対的な大きさによつて決まると思われる。PVCに關して前者は一定であるから、或る溶媒についての溶解性をみるためには後者の相互作用を比較検討してみるといふ事となる。この様な観点からMeyer, Miller, Flory及びHuggins等によつて統計熱力学的に研究せられ、一定の重合体を無限量の溶媒中へ溶解した際の遊離エネルギー変化は次式（1）で表わし得る事を明かにした。

$$-\Delta G_1 = RT \bar{V}_1 / \bar{V}_2 v_2 + RT \left(\frac{1}{2} - \mu \right) v_2^2 + RT v_2^3 / \alpha + \dots \quad (1)$$

$$\text{但し } \bar{V}_1 / \bar{V}_2 = 1/n \quad (2)$$

こゝで $\bar{V}_1 / \bar{V}_2$ は溶媒分子に対する重合体の部分モル容積の比であり（2）式の如く重合度の逆数に等しいと考えうる。 v_2 は重合体の容積フラクションであり一般に非常に小さい値である故第3項以上を省略して考えると系の遊離エネルギー変化は第1項の重合度に關係する項と第2項の変数 μ によつて決まる。なにかんづく第1項は十分に高重合度範囲では非常に小さくなり實際に第2項の μ のみに關係すると考えられる。従つてこの μ が重合体—溶媒間の相互作用恒数と考えられ溶解性の尺度として今日多数の実験より明かなところである。

さて、この様な μ 値を決定するには滲透圧からは熱力学的關係式と組合せて次式（3）の如き關係式が得られるので、

$$\pi/C = RT/M_2 + RT/\bar{V}_1 a_2^2 \left(\frac{1}{2} - \mu \right) C \quad (3)$$

滲透圧の濃度依存性の図解より容易に求めうる。又膨潤度測定からは先づPVCを加熱架橋化せしめ不溶性物とし求める溶媒に懸垂膨潤せしめる。この際膨潤平衡に於ては（4）式の成立する事が Flory 及び Rehner により知られている故

$$\mu v_2^2 = -\ln(1-v_2) - v_2 - d_1 v_1 v_2 / M_0 \quad (4)$$

$$v_2 = 1/[1 + d_2/d_1(W_0/W_0)] - d_2/d_1 = (l_b, l_a) \quad (5)$$

架橋化PVC試料について横結合間の分子量 M_0 を μ -既知の溶媒について膨潤前後の重量(W_b, W_a)及び長さ(l_b 及び l_a)を測定し(5)式より v_2 を求めて(4)式より検定して置くと未知の溶媒について v_2 の測定から容易に μ 値を求める事が出来るわけである。後者の方法は非溶媒系にも適用しうる利点がある。この様にしてPVCについて各種溶媒及び可塑剤について Doty 等によつて求められた μ 値を第1表に記す。

第 1 表 PVCに対する各種溶媒及び可塑剤の μ 値
(滲透圧及び膨潤度測定より)

溶 媒	μ	可 塑 剤	μ
Tetrahydrofuran	0.13	Tributyl phosphate	-0.65
Methylamylketone	0.18	Diethyl phthalate	-0.13
Cyclohexanon	0.14	Dibutyl phthalate	-0.04
Nitrobenzene	0.29	Diethyl phthalate	0.01
γ -Valerolactone	0.32	Triethyl phosphate	0.13
Pyridine	0.359	Diethyl sebacate	0.17
Butyl acetate	0.40	Diamyl sebacate	0.24
$CS_2-(CH_3)_2CO(1:1)$	0.404	Dimethyl sebacate	0.34
Mesityl oxide	0.43	Diethyl sebacate	0.35
Nitropropane	0.44	Tricresyl phosphate	0.38
Ethylenedichloride	0.46	Diethyl phthalate	0.42
Anisole	0.515	Dimethyl phthalate	0.56
Dioxane	0.500	Dibenzyl sebacate	0.56
Chlorobenzene	0.53	Di-2-ethyl hexyl sebacate	0.59
Acetone	0.60	Butyl acetate ricinolate	0.65
Carbon disulfide	1.06	Butyl ricinolate	1.22
Benzene	0.77	Dilauryl phthalate	1.75
Butanol	1.74	Ethyl stearate	1.73

更に μ 値の臨界条件は(6)式で表わされ

$$\mu_{crit} = 1/2[1 + 1/\sqrt{n}]^2 \quad (6)$$

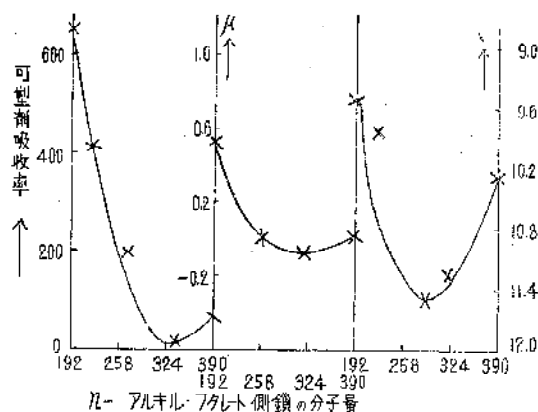
十分に重合度の高い範囲では0.5と云ふ値となる。即ちこれ以上の値では相分離を起すわけである。然して(1)式より μ 値が0.5より小となる程系の $-\Delta G$ は大となり良溶媒良混和性可塑剤とみなしうる。

第1表から解る如く通常PVCの良溶媒と考えられるものには何れも極性の大きい溶媒でありカルボ、ニル、エーテル酸素、ニトロ、磷酸及びフタル酸基等を含んで居り同時にそれらがアルキル基についているのであるがその様な溶媒の構造と溶解性の問題は興味のある事と思われる。n-アルキル・フタレート系の可塑剤について側鎖の分子量と μ 値の関係を図示すると第2図の如くなりアルキル側鎖の分子量に相当なところのある事は明かである。この様な問題に関しては我々の研究室でも行い

つゝあり数種のヘテロ環状化合物についてその α -位の CH_3 基が溶解性を低下せしめる事を認めている。

可塑性を考える場合には混和性、効率、移行性、低温柔軟性、蒸発性及び抽出性等が問題となつて来るのであるが極性基とそれに結合せるアルキル側鎖より成る可塑剤の両部分は次の如き役割を果たすものと考えられる。即ち極性基は十分な μ 値を与えるものであるがその側鎖は μ 値を稀釈して適当な値を与え同時に可塑剤の分子量を高めて揮発性や移行を抑制する作用を有する。

この様なアルキル側鎖の μ 値を稀釈する作用程度は極性基の種類や強さによつて変るもので一概に期待する事は出来ないが側鎖が大に過ぎると極性基の作用が十分に発現し得なくなり μ 値が増大し、混和性、効率、耐寒性等が減少する。しかし最近問題になつてゐる高分子可塑剤と同様に揮発性、移行性、強度、柔軟性等は良好となるのは当然である。今、n-アルキル・フタレート系の可塑剤について側鎖の分子量と系の混和性、 μ 値及び比粘度を図示すると第2図の如くなり同じ側鎖の分子量のところで極小値が得られ、上述の如き諸性質が満足に発現されている事を示している

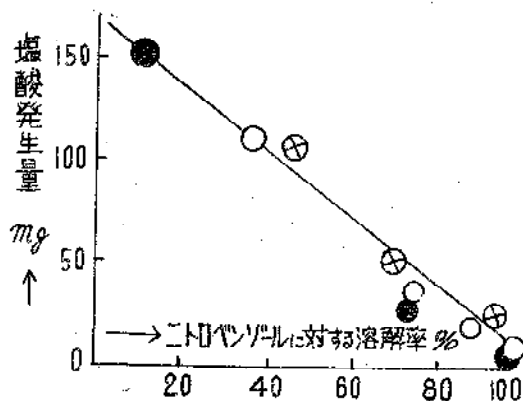


第2図 n-アルキル・フタレートの側鎖の分子量の大きさと混和性、 μ 、比粘度の関係

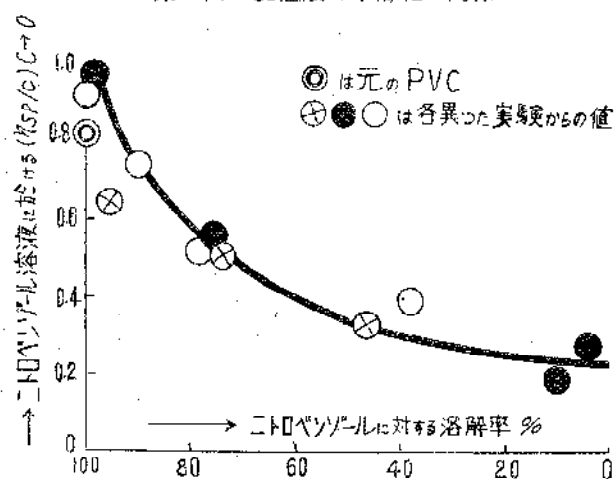
安定性

前述せる如くPVCは加熱して行くと脱塩酸を起し同時

に複雑となるであろうし、又酸素による酸化崩壊も同時起る故この様な簡単な結果で終らないだろう。



第4図 脱塩酸と不溶化の関係



第5図 溶解率と【η】との関係

應 用

PVC プラスチックが如何なる方面に応用されているかと云うと1948年度の統計でフィルム及びシートに夫々2割が用いられ、成型及押出(主に電線の被覆)等に3割弱が用いられ、次で布のコーティングに1.5割位が利用されている。今後これら方面の利用は益々需要を増すものと思われる。この外に特にPVCの特性を生かした利用面で興味をよんでいる問題があるが、その中から二三のものについて簡単に述べる事とする。

先づPVCからレコードを作ろうとする試みである。従来のシェラックレコードよりも薄く作る事が出来、重量軽く且落しても曲げても壊れないと云う特徴を有する。その他原板の溝を細かく作る事も出来また摩耗し難いから雑音や針音が非常に小となる。従つてレコードの寿命は著しく増大すると思われる。そしてまたこの様な特徴は今日我々が麗々耳にする長時間レコードへの発展と連つている。このものは塩化ビニールと醋酸ビニールとの共重合体が多いようであるが、その原理は回転数を落して溝数を増すだけで12インチ盤で45分間も演奏出来る様になる。

また、PVCの印版も同様な原理で従来の鉛版の代りに用いられる。その特徴とするところは、(1)重量が非常に軽い事(鉛版の1/4)(2)印版の精度や鮮明度が勝れている。(3)耐摩耗性が大で普通の合金製で摩耗寿命は3,000~10,000部位であるのにPVC版では200,000部以上である。(4)平面でも或る曲率に彎曲していても用いうる。(5)再製が可能であるなどの特徴を有し将来の発展を約束している。その他耐薬品性のタイルや床のタイル等にも有望とされている。

最後に最近問題となつている純PVC繊維について述べて置く。元来PVCを繊維として用い様とする研究は既に1930年頃に独逸や本邦で企てられたのであるが前述の如き理由から熔融紡糸は出来ず、湿式、乾式紡糸を行う際にも通常の溶媒とけないため、シクロヘキサノンの如き高価な溶媒を用いて行われた。これはあく迄試験研究の程度で独逸ではPe Ce—繊維としてPVCを後塩素化してアセトン可溶とし、又米国では醋酸ビニール等の単量体と共重合せしめて、所謂Vinyon 繊維として利用する方向に主眼がむけられていた。

然し最近フランスのRhodiaceta社に於て"Rhovyl" "Fibrovyl" "Thermovyl" 及び"Isovyl" 等の商品名で月産200トンも生産され、既に米国の市場を賑わしているそうである。これはPVCを二硫化炭素—アセトンの混合溶媒にかして乾式紡糸によつて繊維を得ているそうであるが詳細は不明である。又独逸のBadische Anilin u. Soda FabrikでもPCU—繊維として矢張りPVCをテトラヒドロフランに溶解してチーレの緊張紡糸装置により水中に押出して作つていたそうである。その他シクロヘキサノンによる湿式紡糸法によつても行つていた所もある。

この様にして得られたPVC繊維を他の合成繊維と比較してみると第2表の如くなり非常に勝れた性質を示している。一般に軟化点が低く収縮を起し易い欠点があるが上記、Thermovylは100°Cの温湯中で全く収縮しないと報ぜられて居り、耐薬品性の要求される濾布、魚毛、電線被覆及び絶縁性充填物等に利用されつゝある。

以上で簡単にPVCの性質と一部特殊な用途について述べたが性質にしる更に重要な問題があるがそれは他書にゆづり著者の関係せる事柄を中心に述べたまでである。

第 2 表 各種合成繊維の比較

商 品 名	PCU	Vynlite	Velon	Nylon	Perlon	Polystyrene	Draw-inella	polythene
構 造	純ポリ塩化ビニール	酢酸ビニール共重合体	塩化ビニリデン共重合体	ポリアミド	ポリウレタン	ポリステロール	醋酸纖維素	ポリエチレン
製 造 会 社	Agfa	Polymers Inc.	Firestone	Du Pont	Agfa	polymers Inc.	Wackers	Reeves Bros.
比 重	1.38	1.27	1.68	1.15	1.15	1.06	1.27	0.92
抗 張 力 (p.s.i.)	13,800	34,500	40,000	50,000	49,000	11,900	30,100	18,000
破 壊 伸 度 (%)	55	24	25	25	42	1.5	12.5	100
引張弾性係数 (10^8 p.s.i.)	5.0	5.0	—	4.5	4.0	10.8	6.6	0.5
吸 水 率 (%)	0.05	0.05	0.05	1.5	3.0	0.3	6.5	0.005
軟 化 点 (°C)	88	65	118	242	—	116	—	90
溶 融 点 (°C)	—	—	—	26	—	—	—	110
耐 熱 性 (°C)	68	55	77	100	100	77	50	50
耐 寒 性 (°C)	-18	-25	-40	-70	-70	-62	-18	-40

珪 素 樹 脂

阪大工学部応用化学教室 大 河 原 六 郎

内 容 目 次

- 1、緒 言
- 2、珪素樹脂(シリコーン)の概要及製法
 - A、概 要
 - B、製 法
- 3、シリコーンの性質と其応用
 - A、液状シリコーン
 - B、グリース及びコンパウンド状シリコーン
 - C、ゴム状シリコーン
 - D、樹脂状シリコーン
- 4、エステル類について
- 5、各国における研究の概要
- 6、日本における研究の概要
- 7、歴史的発展とその将来
 - A、合成について
 - B、シリコーンと珪酸塩とのつながり
- 8、むすび
(附表……1)

1. 緒 言

第二次大戦の生んだ新しい樹脂として珪素樹脂(シリコーン)が紹介されて以来数年を経過し、各処でその製造及実用化試験に手がつけられ少しずつではあるが之を利用した製品が見られる様になつた。紹介文献も多数あり、単行本¹⁾としても立派なものが出ており今更此処で事新しくシリコーンを紹介する必要もないと思われるので、此處簡単に概要を述べ、細部は参考書をみていただく事とする。まだ歴史の新しい樹脂であるから各国における研究状況、及び最近の目新しい研究、最後に之が研究にたずさわっている筆者の平常感ずる点をも併せて述べ

稿を終りたいと思う。

2. 珪素樹脂(シリコーン)の概要
及び製法

A. 概 要

炭素化合物を骨格とした従来の樹脂の欠点は耐熱性が小さい事である。この欠点を補うためには耐熱性のある化合物と炭素化合物とを結合せしめると目的に合するであろう。炭素と同族の第4族元素 Si, Ti, 等と炭素化合物とを結合せしめられればこの目的は達せられる筈である。珪酸塩類は鉱物界の王者であり今迄耐熱材料としては殆ど全くこれが用いられて来た。珪酸塩類は珪素原子を中