

製品紹介

当社のPVC「リュuron」*

後藤 健
永野 峰雄

On the Synthetic PVC, Ryuron

Takeshi GOTOH
Mineo NAGANO

1. はじめに

PVC は、1835年フランスのルニョーにより発見され、1931年ドイツのI. G. が工業化した歴史の古い合成樹脂である。日本では、1940年、現在のチッソが水俣で工業化したのが最初で、戦後1949年鉄興社とチッソが生産を始めた。当時鉄興社は、月産10トンで第1位であった。

その後、日本ゼオン・三菱モンサントなどが、米国技術を導入して参入し、重合技術・加工技術の発展による用途開発も進み、年産100万トンを超える世界第2位の大工業になっている。

リュuronは、1975年東曹・鉄興社の合併により、オキシクロリネーションのトップ技術による高品質 VCM を原料に、鉄興社が長年積み上げたポリマー技術により作られ、多くのユーザーから好評を得て広範な用途に使用されている。日本のPVC工業の現状スケッチと、「リュuron」のポジションについて紹介することにしたい。

2. 工業的製法の概要¹⁾

PVC の工業的製法は、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、バルク重合、マイクロ懸濁重合の5法がある。日本ではバルク重合以外の4法が行われている。

〔1〕 乳化重合

歴史的に最も古いもので、アニオン系、非イオン系界面活性剤の水溶液中で、過硫酸塩など水溶性反応開始剤を使用するラジカル重合が主流である。界面活性剤の作るミセル中にポリマーが生成し、平均粒径は、0.01ミクロンである。界面活性剤・反応開始剤・塩析剤などが残

存するため、品質的に問題があり、日本では年間1～2万トンの生産で、限定用途向けである。

〔2〕 懸濁重合

PVA 部分酸化物、セルローズ誘導体など保護コロイド水溶液中で有機過酸化物、アゾビスニトリル類を開始剤に重合する。平均粒径150ミクロン前後のポーラスな粒子が得られる。不純物が少なく、熱安定性、加工特性が優れ、コストも安いため現在の主流で、日本では95%を占める。リュuronも一般品はこのタイプである。

〔3〕 溶液重合

芳香族炭化水素、酢酸エステルなどの溶剤中で、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのモノマーと共重合するもので、ワニス状で得られ、塗料、艶出しコーティング剤として使用される。当社のリュuron QL・QCがこのタイプである。

〔4〕 バルク重合

水や溶剤を使用せず、VCM だけで重合するもので、フランスのサンゴバン（現在のロースプーラン）の開発した技術である。平均粒径120ミクロン程度のポーラスな粒子が得られる。品質面、コスト面で有利であるとして最近欧米での採用が増えているが、日本では現在採用されていない。

〔5〕 ミクロ懸濁重合

乳化重合と懸濁重合の中間的なもので、乳化に近いものと懸濁に近いもの、2種あり、保護コロイドと界面活性剤を併用する。平均粒径は0.5ミクロン前後と10ミクロン前後の2種になる。常温で可塑剤を混和したとき、チクソトロピー流動をする特徴があり、ペーストレジン

* 「リュuron」は鉄興社が昭和24年PVCの市販に当り商標登録したもので、当時の社長 佐野隆一氏の名前の1字を取って商品名とした。

と称されている。レザーの基布糊、敷物のバックリング、クッションフロアリング、人形などスラッシュモールドに使用される。日本では年間約7万トン生産されている。欧米ではトータルPVCの15%を占める。日本では急に伸びており、今後期待される分野である。

リューロンには現在該当品がない。

3. 用途の概要

Fig. 1, Table 1 に日本の製品別、用途部門別需要量を紹介する。²⁾

PVC は、可塑剤の配合量により、ヤング率が 10^2 kg/

$\text{cm}^2 \sim 10^4$ kg/cm² (ゴム状の軟かいものから、フェノール樹脂級の硬いものまで) 硬軟自由に加工可能で、透明性、着色性、ガス透過性、電気絶縁性、加工特性、機械的諸性質とコストのバランスの良さから Table 及び Fig. に見られるような広範な用途を持っている。

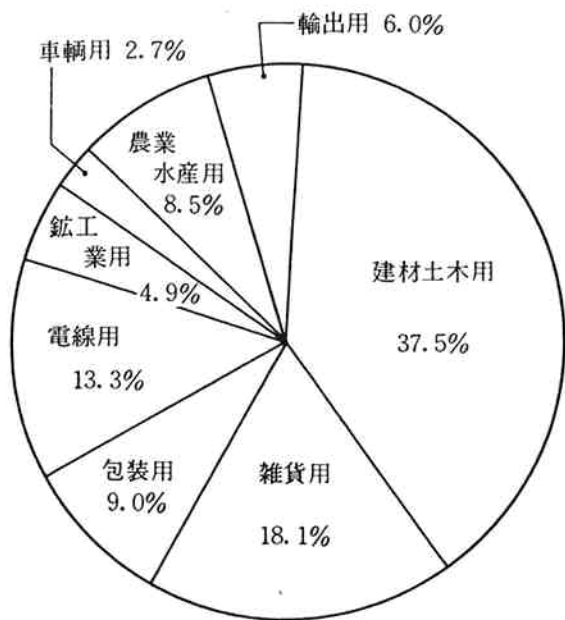
4. 加工によるゲル化のメカニズム

PVC の大部分を占める懸濁重合の場合、Fig. 2 に見られるように、1ヶの粒子の内部構造は、0.2~0.5ミクロンの1次粒子が数ヶ~数十ヶ集まって10ミクロン前後の2次粒子をつくり、ポーラスな状態でつまっている。

Table 1 PVC製品別需要推定値

(単位：レジントン)

			昭和50年度			リューロン		
			数量	比率%	伸長率	比率%		
軟質	フ・イシ ル ムト	農 業 用	41,290	3.5	▲17.8	0		
		一 般 用	144,170	12.3	2.8	8.9		
		小 計	185,460	15.8	▲2.6	8.9		
		レ	ザ	ー	65,730	5.6	27.4	0
		化学防水布・ターポリン		14,350	1.2	7.3	0	
		ホ		ス	25,240	2.2	10.2	7.2
		ガ		ス	15,810	1.3	27.0	
		そ		の	50,600	4.3	▲7.3	0.8
		合		計	357,190	30.4	3.3	16.9
硬質	パ		イ	プ	320,520	27.3	▲1.3	27.3
	継		手		31,540	2.7	▲0.8	1.1
	波		板		57,280	4.9	43.7	5.7
	平		板		35,040	3.0	▲4.9	2.5
	フ		ィ		82,640	7.0		18.9
	成		形		36,250	3.0	▲3.6	6.8
	異		形		84,920	7.2	11.2	
	合		計		648,190	55.1	2.2	62.3
電線・その他	電		線		101,190	8.6	1.8	19.5
	織		維		8,860	0.8	▲42.3	0
	床		材		34,850	3.0	63.5	1.3
	輸		出		25,320	2.1	▲21.2	
	そ		の					
	合		計		170,220	11.5	▲3.6	
総 合 計			1,175,600	100.0	1.7	100.0		



昭和50年度

1,175,600レジントン

Fig. 1 PVC製品用途部門別推定値

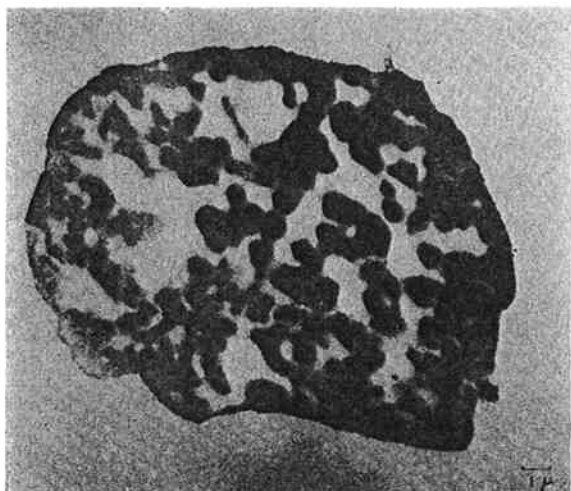


Fig. 2 700D粒子切断面の電子顕微鏡写真

又外縁に保護コロイドによると思われる膜が見える。*

PVCの加工成形の場合、安定剤、可塑剤、顔料その他の添加剤を加え、よくブレンドして加熱混練成形するが、PVC粒子は、150ミクロンの平均粒子が崩壊して、2次粒子、1次粒子とほぐれていく、成形品になっても1次粒子の周縁分子鎖がからみ合っただけで一体化する程度で分子鎖段階まで一様にほぐされてはいない³⁾。

* 小カプセルにPVC粒子を入れメチルアクリレート・ブチルアクリレートで紫外線による包埋重合、ウルトラマイクロトームで500Åの超薄切片にし電顕撮影したもの、1964年塩ビポリマーについては最初で、超薄切片を作るのに半年を要した。(明石製作所の技術サービスによる)平均粒径は150ミクロンであるが、粒子全体を示すため約20ミクロンの微粒子を選んだ。

この説は、塩ビ協会の発表後、欧米でも追認レポートが出ており、筆者にとっては意外なことであった。

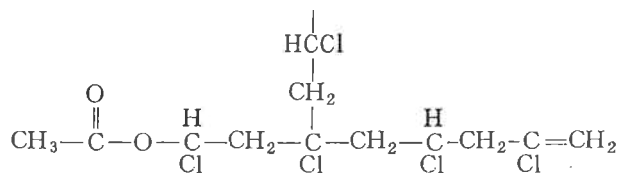
PVCに可塑剤を加えて加熱混練した場合、粘性低下、2次転位点の低下、ヤング率の低下、応力緩和時間の短縮が起る。

可塑剤は1次粒子まで崩壊していくスピードを促進し1次粒子そのものの分子鎖を膨潤せしめる。このために、硬質製品の場合、少量の可塑剤を添加して加工速度を上げ、PVC 100部に50部前後の可塑剤添加で、ヤング率の低い、2次転位点の低い軟質製品を得る。

5. 加工形成時の問題点

[1] 熱安定性、初期着色性

PVCは、一般式 $-(CH_2-CHCl)_n-$ で示されるが、ポリマー鎖には不整構造として、分枝、二重結合があり、末端基は、開始剤切片又は重合時混在酸素によるカルボニルとβ Clの二重結合になっているモデルが提案されている⁴⁾。



加熱混練すると、第2級、第3級位置及びβ位置の塩素が活性化されて次ぎ次ぎに脱塩化水素が起って共役二重結合が生成する。(ジッパー反応と称せられている)

共役二重結合の数が5~7ケでピンク~淡黄色に着色し数が増して褐色になっていく。更に酸素の攻撃を受け分子鎖の切断と進み黒色熱分解に到る⁵⁾。

この初期着色、熱分解を押えるため、各種安定剤が配合される。

塩化水素及び塩化第二鉄は、脱塩化水素を促進する³⁾。従って安定剤は、塩化水素を中和する鉛、亜鉛、カルシウム、バリウムなどの有機酸塩(カドミウム塩が最も有効であるが日本では殆ど使用されない)と、脱塩化水素による二重結合に配位して飽和するジアルキル錫化合物、エポキシ化合物、酸素の攻撃には抗酸化剤などが使用される。

最近、加工工場の労働衛生、食品包装容器の衛生問題から、PVC中の残留VCM規制が行われ、当社では脱VCM装置を設置稼働しているが、脱VCMプロセス

が、重合後のポリマースラリー及び、脱水後のウェットケーキを、加熱攪拌減圧処理するもので、初期着色性、熱安定性の維持向上には、特別の注意が必要になってきている。

〔2〕 フィッシュアイ

加工成形製品の表面に出て来るブツや、透明フィルム、シートに点状に見えるブツをフィッシュアイ(魚目)と称し加工特性の中で重要なものである。その種類、成因は数多くあるが、要約すれば、成形品に混入した気泡、異物と、混練成形時のゲル化速度の差により生じた不均一構造である。更に不均一構造の原因は、PVC そのものによる場合、添加剤による場合、混練方法による場合、と夫々の組合せによる場合があり複雑である。

硬質透明製品の場合、金型、冷却ロールなどで、ブツの核が押えられてその周辺が凹み、レンズ作用をするため、肉眼で見ると極めて大きなブツに見え、著しく商品価値を下げるし、レコードの場合などは、ノイズになり

ひどいときは針が飛び致命的な欠点になる。

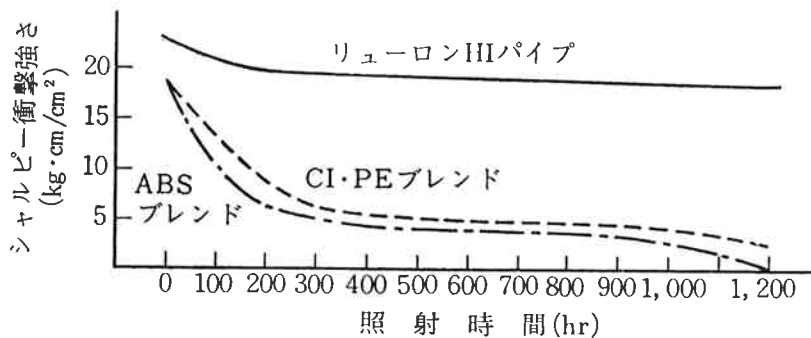
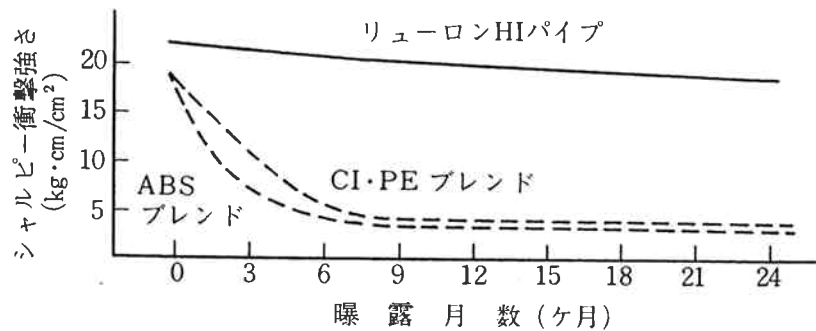
当社は、昭和30年代からこの問題に取り組み、各種フィッシュアイの原因分析に成功し、フィッシュアイ試験法を確立し改良を重ね、学界発表も行っている⁶⁾⁷⁾。

この結果 PVC そのものによるフィッシュアイ減少の努力を続け、更に、他原因との相乗作用によるフィッシュアイを減少させる対策を検討し、技術サービスに勉めた結果、リューロンは、業界随一のフィッシュアイ特性をもっているとの評価を受けている。

6. リューロンの特徴と用途

Table 1 に、業界全体と比較してリューロンの製品用途別比率を示してある。硬質パイプを始め硬質分野が多いが、硬質フィルムシート、軟質包装用フィルム、電線が、異常に高比率である。

加工業界も、合理化を進めて来たが、配合の単純化とコストダウン、加工速度の向上が主なものである。これ



試験条件

ATLAS サンシャインウェザロメーター XW-WR 使用
 温度……………ブラックパネル温度 Max 約63°C
 湿度……………約50%RH
 スプレーサイクル…明サイクル120分中18分
 時間……………100, 300, 450, 600, 800, 1200(hr)
 サンプル入れ替……………JIS-A-1415に準ずる

Fig. 3 耐衝撃耐候性

Table 2 Ryuron 製品一覽表

項目 銘柄	組	成	外 観	比 粘 度 (η SP)	平均重合度 (P)	揮 発 分 (%)	嵩 比 重 (g/cc)	粒 度	特 徴	用 途
700 E	塩化ビニルホモポリマー		白色粉末	0.410~0.434	1,300±60	0.2以下	0.45~0.55	350 μ 全通	熱安定性、加工性良好で、電気絶縁性は特に優秀である。	農業用フィルム、一般用軟質フィルムシート、レザー、各種電線
700 D	"		"	0.350~0.370	1,020±40	0.3 "	0.45・0.55	"	熱安定性、加工性良好で、フッ素・アイ特性、電気絶縁性も優れている。	パイプ、波板、軟質フィルム、シート、ホース、テープ、各種電線
800 B L	"		"	0.292~0.320	800±50	0.5 "	0.50~0.61	"	硬質成形用として熱安定性、透明性、加工性良好。特にフッ素・アイ特性は、同一グレード中最も優れている。	硬質板、各種押出しシート、延伸フィルム、プロローボルト、カレンダール成形
800 B K	"		"	0.267~0.295	710±50	0.5 "	0.50~0.60	"	"	"
805 B	酢ビ他約5%を含む塩ビ共重合体		"	0.263~0.293	700±50	2.5 "	0.55~0.65	"	熱安定性は、酢ビ共重合体一般品に比べて優れている。他の樹脂とのブレンド加工に特徴を発揮する。又透明性、加工性も良好である。	硬質雑貨用板、ビニルタイロ
HI-I	エチレン、ビニルエステル共重合体と塩ビとのグラフトポリマー		"	0.286~0.308		0.5 "	0.52~0.62	"	耐衝撃性大きく、流動性特に大。	HI 射出成形品
HI-E-1	"		"	0.310~0.332		0.5 "	0.53~0.63	"	耐衝撃性が特に優秀。	HI 板、HI 異形品、フィルム
HI-E-2	"		"	0.330~0.348		0.5 "	0.55~0.65	"	耐衝撃性、抗張力のバランスがとれている。	HI パイプ、HI異形品
NPF S-3	"		"			1.0 "	0.50~0.70		完全無可塑軟質なので、可塑剤移行性がなく熱安定性、加工性良好で、且つ透明性が良好である。	レザー、一般軟質フィルム、シート、ホース、ストレッチフィルム等、非移行性を望む成形品向に好適である。
NPF S-5	"		"			1.0 "	0.50~0.70		S-3は ストレートPVCにDOP30PHR添加相当PVCにS-5は ストレートPVCにDOP50PHR添加相当	
HI-B	"		"			1.0 "	0.50~0.71		硬質塩ビ成形品の衝撃性改良のブレンド剤として耐候性、加工性が優れている。	パイプ、異形品、シート等の耐衝撃性改良、ブレンド剤

注 測定法

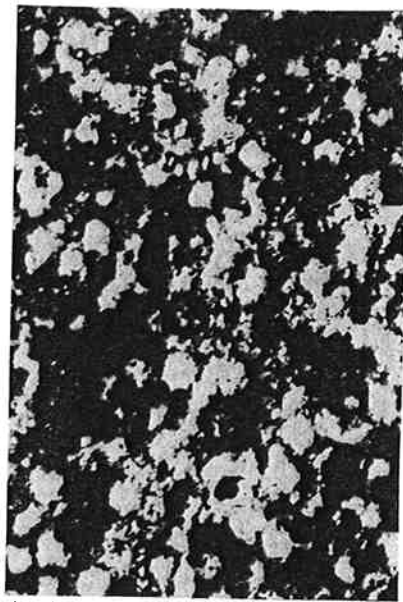
1. 比粘度、平均重合度、揮発分、嵩比重は JIS K6721 に準拠。

2. 粒度、外観は東洋曹達法による。

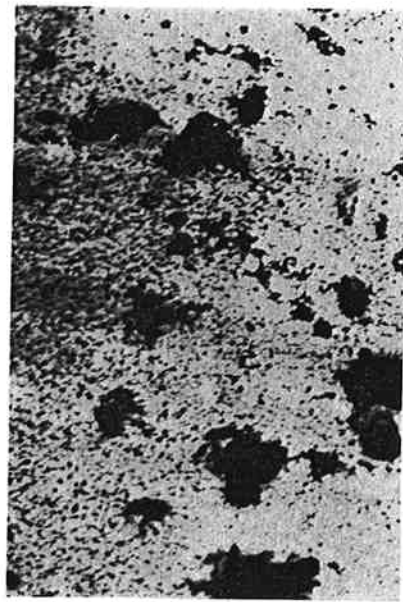
荷姿：25 Kg クラフト紙袋入タンクローリー



0.5μ 160°C × 5分
Fig. 4-1



0.5μ 170°C × 5分
Fig. 4-2



0.5μ 180°C × 5分
Fig. 4-3

に合せてリュウロンは、ポリマー技術の改良を進め、ゲル化特性、可塑剤吸収特性、熱安定性、特にフィッシュアイ特性の改良と、技術サービスの徹底が、品質要求のうるさい用途の比率を高めた結果になっている。ここで、「リュウロン」の銘柄一覧を紹介する。

7. リューロンHI

最近一般用の他に、耐衝撃性、耐候性樹脂「リュウロンHI」が伸び始めている。この樹脂は、EVA（当社のウルトラセン）に塩ビをグラフト重合したもので、合併前の東曹と鉄興社の共同研究により生まれたものである。

従来耐衝撃性 PVC 加工製品は、ABS 系樹脂、塩素化ポリエチレンなどのブレンドにより作られているが、耐候性が悪いという致命的欠陥がある。リュウロンHIによるパイプと、比較すると Fig. 3 の如く厝然とした差がある⁸⁾。

一方 EVA-塩ビグラフトポリマーは、当社より先に開発を始めたところが多いが、見るべきものがない。

これは、従来の ABS 系、塩素化ポリエチレン等のブレンドと、ゲル化の挙動が著しく異なり、ゲル化が進むと、引張り強度は上がるが、流動性が悪くなり、衝撃強度は適当な巾の中でのみ大きい。この不可解な現象を電子顕微鏡で追跡したところ興味のある事実が判明した⁸⁾。

Fig. 4 は、ゲル化の程度の異なるテストピース表面をアルカリ鹼化し、オスミウム染色後超薄切片にし電顕

撮影したものである。黒部分が EVA 成分、白部分が PVC 部分で、ゲル化が行き過ぎると分散媒が EVA 部から PVC 部に逆転している。従って、分散媒が PVC 部に変るにつれ引張り強さが PVC 並に上がって行き、流動性が、EVA よりから PVC よりになり、衝撃エネルギーを吸収する EVA 部が分散相になるにつれ、衝撃強度が下がることが理解出来る。この結果、引張り強さと衝撃強度のバランスするゲル化領域で加工することにより、機械的強度、衝撃強度、耐候性の勝れた硬質製品が得られるようになった。

又リュウロンHIは、ABS 樹脂、ポリオレフィン、等と異なり、金属との接着性が良いので、鋼線入りHIパイプなど構造材料としての用途が考えられ、系列会社のプラステクで「ポリビン・ハイボール」の商品名で耐衝撃・耐候性資材として開発販売を開始した。今後金属との複合材料分野の発展が期待される。

8. ま と め

PVC 工業は、一応成長を遂げた既成工業であるが、塩素、ナフサのコストプッシュにより、国際競争力を失いつつあり、台湾・韓国から PVC 及び加工製品の輸出攻勢を受けつつある。これに耐え抜くために、化学工業全体の体質強化の行政施策も必要であるが、PVC 業界、加工業界共に、コストダウンと、高附加值製品への転換が必要になって来ている。

当社でも、ソーダからの一貫メーカーの有利性に加えて、コストダウンプロセスの開発研究も進めており、又

ユーザーの製品高度化への努力については、営業、技術サービス、製造各部門のきめ細い連携プレーで対応している。

「リューロン」は、きびしい国際競争にも耐えて、更に発展を続けていくものと信じている。

文 献

- 1) 永野峰雄；“高分子材料の製造と実験法”，「塩化ビニル樹脂」，岩井信次編。
- 2) “塩化ビニル樹脂用途別需要一覧表”，塩化ビニル工業協会，10月，(1976)。
- 3) “塩化ビニル樹脂の加工性に関する研究” 塩化ビニル協会，10月，(1969)。
- 4) B. Baum; *SPE Journal*, 17, (1), 71 (1961).
- 5) Boyer; *J. Phys. & Colloid Chem.*, 51, 30 (1947).
- 6) 永野，伊東；“ロール法によるフィッシュアイ試験法の検討”，高分子学会，塩ビ討論会，(1964)。
- 7) 永野，高崎，石垣，鈴木；“インフレ法によるフィッシュアイ試験法の検討”，高分子学会，塩ビ討論会，(1972)。
- 8) 後藤，永野；“有機合成化学”，34, (12), (1976)。