

シラスの工業的利用に関する研究 (第3報)

磁選シラスをフィラーとする床用塩ビタイルの製造

竹下寿雄*・鋤本峻司**・井手俊輔***・三宅征夫***

(受理 昭和44年5月31日)

STUDIES ON THE UTILIZATION OF SHIRASU (SOILS) (Report 3)

Production of Polyvinylchloride floor materials using
Magnetic separated SHIRASU as Fillers

Toshio TAKESHITA, Shunshi SUKIMOTO, Shunsuke IDE and
Yukio MIYAKE

Polyvinylchloride floor materials were made using magnetic separated shirasu (one kind of soil from an eruption, which exists abundantly in Kagoshima-ken) as fillers.

These materials which using the shirasu as fillers were better on tensile strength, resistance for abrasion and degree of water absorption than the materials which using calcium carbonate as fillers. The following were the physical characteristics of No. 28 sample (polyvinylchloride powder 100: shirasu filler 350: plasticizer 50: titanium oxide 10: inhibitor 3): tensile strength, 0.67 Kg/mm²; elongation, 8.1%; Young's modulus, 51.2 Kg/mm²; specific gravity, 1.89 g/cm³; hardness; 30g; degree of water absorption, 0.001 g/100cm²; resistance for abrasion, 0.002 g/cm².

1. 緒 言

筆者らは先にシラスを原料とする床用塩ビタイルを試作してその性能を調査した¹⁾。その結果耐摩耗性その他機械的強度などは申し分なかったが、薄鼠色の着色品しか得られず、顔料を混じた場合一般に暗色な製品しか得ることができなかった。今回九州工業技術試験所で行なった古江産シラスの磁力選鉱除鉄シラスを入手することができたので、これを原料に使用した床用塩ビタイルを製造してその性能を研究した。

2. 研究 方 法

2.1 研究試料

A. シラス：九州工業技術試験所で製造した古江産シラスの磁力選鉱除鉄物を用いボールミルで粉砕して使用した。

B. 炭酸カルシウムフィラー：シラスフィラー使用の試作品と比較するために市販の炭酸カルシウムフィラーを用いた塩ビタイルも試作した。このフィラーは

日東粉化工業 KK 製品 NS # 100(比表面積 10,700 cm²/g-会社資料による)を用いた。

C. 塩化ビニルパウダー：電気化学 KK 製品, SS-110, 重合度 1040

D. 可塑剤：ジオクチルフタレート DOP

E. 安定剤：二塩基性ステアリン酸鉛

F. 酸化チタン：市販品 R-650

G. 市販塩ビタイル：比較のために用いた。

ソフトン 814-田島応用化工製品

P6-田島応用化工製品

タフロン TF84-タフロン販売会社品 (高級品)

2.2 シラス粉砕法と粉砕シラスの性状測定法

原料シラスを陶器性のボールミルを用いて24時間および72時間粉砕した。これらをそれぞれ 24hr シラス、72hr シラスと表現する。

A. 比重：ピクノメータを用いて測定した。

B. 粒度分布：試料 100 g を用い篩い分け法により分布を調べ、さらに粒径 44 μ 以下の部分についてはアンドリアゼンピペットを用いて測定した。

* 鹿児島大学工学部応用化学教室・教授

** 元鹿児島大学工学部応用化学教室・助手

*** 鹿児島大学大学院工学研究科生 (応用化学教室)

- C. 比表面積：Blaine 法で測定した。
 D. 水分：JIS「ゴム用炭酸カルシウム」(K-6223) によって測定した。
 E. 強熱減量：JIS「ゴム用炭酸カルシウム」(K-6223) によって測定した。
 F. 吸油量：JIS「ゴム用炭酸カルシウム」(K-6223) によって測定した。

2.3 塩ビタイル製造方法

前報¹⁾と同様にしてつくった。すなわち 100 部の塩化ビニルパウダー、3 部の安定剤、10 部の酸化チタンに規定量のフィラー（シラス）と可塑剤を加えよく混合してから、150~160°C のロールで 10 分間混練し、1.5~2.0 mm 厚さのシート状で取り出した。性能試験用にはこのシートからテストピースを切り抜いて用いた。

2.4 タイル性能試験法

概ね前報と同じ方法によった¹⁾。

- A. 抗張力・伸び・ヤング率：図 1 のテストピースについて Tom 式万能引張試験機（掴み、ロードセル 100 kg）で試験した。

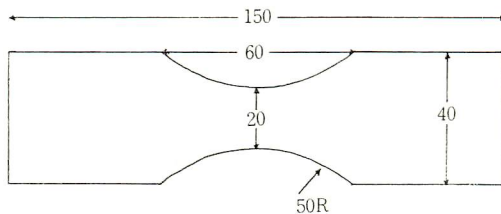


図 1 引張試験用テストピース（数字は mm）

$$\text{抗張力} = \frac{\text{破壊荷重}}{\text{断面積}} \text{ (Kg/mm}^2\text{)}$$

$$\text{伸 び} = \frac{\text{伸びた長さ}}{60} \times 100(\%)$$

ヤング率：荷重・伸張曲線より求めた。

- B. 比重：20×25 mm のテストピースを用い、水の浮力を用いる常法で測定した。
 C. 硬度：マルテンスの引掻硬度計で測定した。蓄音機針に荷重をかけてテストピースを動かし、はじめて傷がついた時の荷重で表現する。
 D. 吸水率：20×25 mm のテストピースを 24 時間常温蒸留水中に浸し、重量増加分を g/100 cm² 単位で表現した。
 E. 耐摩耗性：自製の摩耗試験器によって測定した。すなわちプリー上にて直径 30 mm 厚さ 7 mm の牛皮

を固定し、この牛皮に G-100 番のサンドペーパーをサンド面を上にして接着する。この面上から 40×40 mm のテストピースを 500 g の荷重で押しつけ、110~120 r.p.m. の速度でペーパー面を 10 分間回転し、テストピースの重量減で摩耗性を調べ

$$\text{摩耗度} = \frac{\text{摩耗減量}}{\text{面積} (\pi r^2 = 7.065)} \text{ (g/cm}^2\text{)}$$

で表した。この数字の小さいもの程耐摩耗性が卓れている。前報¹⁾とは多少装置が異ったので、前報で調べた炭カルフィラーのものについて 2.3 今回も製作して調べた。

- F. 耐熱性：20×25 mm のテストピースを 150°C に 1 時間処理して、原板と比較し変化のないものを A とし、以下 B, C, D まで採点した。
 G. 着色性：塩化ビニルパウダー 100, 可塑剤 40, 安定剤 3, 酸化チタン 10, シラスまたは炭酸カルシウムフィラー 200 の混合物に 3 種の顔料（シアニングリーン, シアニンブルー, ベンジジシイエロー）を 0.36 加えロールで 160°C で 10 分間練って着色試験を行なった。

3. 実験結果と考察

3.1 粉砕シラスの性状

24 hr シラス, 72 hr シラス, 炭酸カルシウム # 100 について諸種の性状を調べた。

- A. 比重：表 1 に比重を示す。

表 1 比 重

	24 hr シラス	72 hr シラス	炭カル # 100
比 重	2.508	2.570	2.635

表 1 によれば粉砕の進むほど比重は大きくなるが、なお炭カルよりは小さい比重を示す。

- B. 粒度分布：篩い分析結果を表 2 に示す。

このうち粒径 44 μ 以下の部分のアンドリアゼンペット法による粒度分布を表 3 に示す。

表 2, 表 3 によると 24 hr シラス, 72 hr シラスともに炭カル # 100 より粒度が大きく特に 24 hr シラスは粗い粒子を多く含んでいる。

- C. 比表面積：測定値を表 4 に示す。

結果は粒度分析と一致した傾向を示した。

- D. 水分：測定値を表 5 に示す。

- E. 強熱減量：結果を表 6 に示す。

シラスは炭カルと異なって強熱減量が小さい。

- F. 吸油量：測定値を表 7 に示す。

表2 篩い分析

試料	篩い	<60	60~100	100~145	145~200	200~325	325<	Total	Loss
	mesh μ	>250	250~149	149~110	110~75	75~44	44>	%	%
24 hr シラス (%)		0.0	0.1	5.4	8.6	25.2	58.1	97.4	2.6
72 hr シラス (%)		0.0	0.0	0.0	0.0	8.5	89.6	98.1	1.9
炭カル #100 (%)		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.1	99.1	0.9

表3 44 μ 以下分の粒度分布

試料	粒度 μ	44~20	20~10	10~5	5~3	3~2	2~1	1>
	24 hr シラス		20.0	24.0	27.0	9.0	5.0	5.0
72 hr シラス		13.0	25.0	18.0	12.0	8.0	10.0	14.0
炭カル #100		1.0	12.0	23.0	17.0	9.0	13.0	25.0

表4 比表面積

試料	比表面積 cm ² /g
24 hr シラス	3300
72 hr シラス	6700
炭カル #100	9300

表5 水分

試料	水分 %
24 hr シラス	0.10
72 hr シラス	0.21
炭カル #100	0.18

表6 強熱減量

試料	強熱減量 %
24 hr シラス	1.05
72 hr シラス	1.06
炭カル #100	36.12

表7 吸油量

試料	吸油量 ml/100g
24 hr シラス	36.25
72 hr シラス	38.50
炭カル #100	43.33

吸油量はかなり大きい。炭カル #100 より小さい。

3.2 塩ビタイルの性状

製造した塩ビタイルの配合割合と性状の関係を表8に示す。

表8中 No. 1~No. 16 は前報¹⁾の結果を比較の為に記したものである。前報では塩ビパウダーが重合度1450のものを使用したほか、シラスは郡元シラス不分级品を使用しているが、十分今回のものと比較できる。摩耗度測定装置は今回は全く同一のものではなかった。No. 2, 5, 14, 16, については今回の装置でもう一度測定し、測定値を(*)を付して表記した。一般的に好性状のものが得られたが、各性質ごとに考察してみる。

A. 抗張力：塩ビパウダー、可塑剤、フィラーの同じ配合割合のものについて比較してみる。たとえば、No. 3, 9, 18, 24 について比較すると明らかに 72 hr シラスが最大でついで 24 hr シラス、炭カル #100, 郡元シラスの順になっている。72 hr シラスでは No. 28 のように大量のフィラーを入れても十分市販品程度の抗張力を出せることが判った。可塑剤40の場合の各種フィラー添加量が抗張力に及ぼす影響を図2に示す。

B. 伸び：今回は全般に伸びが小さくなっており、特に 72 hr シラスの方が小さい。市販品は非常に小さく、この値に接近している。

C. ヤング率：可塑剤が少なく、フィラー量の多いものが大きい。72 hr シラスの方が一般に大きいヤング率を示すが、同可塑剤量(40)のものについて 24 hr シラスと 72 hr シラスの比較を図3に示す。

D. 比重：同配合比のものについては炭カルフィラーのものより5%前後小さくなっており、市販品よりは10%くらい小さいものもある。72 hr シラスの方が 24 hr シラスより全般に比重が大きい。

E. 硬度：可塑剤の少ないものが硬度が大きい傾向がある。No. 28 のようにフィラーの多いものでも市販

表8 配合割合の影響

番号	配合割合						製品の性質										
	塩ビ P1450	塩ビ P1040	炭カル NS #100	郡元 シラス	磁力選鉱 24hr. 粉 砕シラス	磁力選鉱 72hr. 粉 砕シラス	可塑 剤 DOP	色	抗張力 kg /mm ²	伸び %	ヤング 率 kg /mm ²	比重 g/cm ³	硬度 g	吸水率 g/100 cm ²	摩耗度 g/cm ²	耐熱性	
1	100		200				30	白	0.73	10.3		1.91	30		0.028	B	
2	100		250				30	〃	0.92	8.3		1.97	27		0.016	B	
3	100		200				40	〃	0.51	82.0		1.84	23		(0.021*)	B	
4	100		250				40	〃	0.52	35.1		1.92	17		0.012	B	
5	100		300				40	〃	0.51	21.3		1.98	13		0.016	C	
6	100		300				50	〃	0.36	59.2		1.95	13		(0.031*)	D	
7	100		350				50	〃	0.38	21.0		2.01	12		0.018	D	
8	100			200			30	薄	0.90	6.8		1.79	40	0.070	0.007	A	
9	100			200			40	蕨	0.35	49.3		1.74	25	0.006	0.004	A	
10	100			250			40	〃	0.31	37.5		1.83	23	0.019	0.008	A	
11	100			300			40	〃	0.22	24.1		1.88	20	0.002	0.028	A	
12	100			300			50	〃	0.20	40.5		1.85	18	0.010	0.042	B	
13	100			350			50	〃	0.17	28.8		1.90	15	0.022	0.060	A	
14	ソフトン 814 (市販品)							青	0.33	0.4		1.88	30	0.114	0.016	(0.010*)	A
15	P6 (市販品)							薄	0.43	0.5		2.01	25	0.006	0.017	(0.025*)	C
16	タフロン TF84 (市販品)							緑	0.57	2.5		1.94	20	0.129	0.037	(0.025*)	A
17		100			200		30	白	1.05	7.1	187.6	1.80	45	0.002	0.001	A	
18		100			200		40	〃	0.73	29.7	69.9	1.77	35	0.002	0.001	A	
19		100			250		40	〃	0.66	24.4	69.4	1.80	35	0.001	0.001	A	
20		100			300		40	〃	0.58	11.5	95.8	1.85	35	0.002	0.001	A	
21		100			300		50	〃	0.47	31.8	36.4	1.75	25	0.002	0.002	A	
22		100			350		50	〃	0.41	24.1	39.1	1.83	25	0.001	0.003	A	
23		100				200	30	〃	1.18	4.6	145.2	1.83	50	0.002	0.001	A	
24		100				200	40	〃	0.89	23.6	73.7	1.81	35	0.001	0.001	A	
25		100				250	40	〃	0.93	6.4	102.4	1.80	40	0.002	0.001	A	
26		100				300	40	〃	1.07	2.6	158.9	1.91	45	0.002	0.001	A	
27		100				300	50	〃	0.56	15.9	38.8	1.81	30	0.002	0.003	A	
28		100				350	50	〃	0.67	8.1	51.2	1.89	30	0.001	0.002	A	

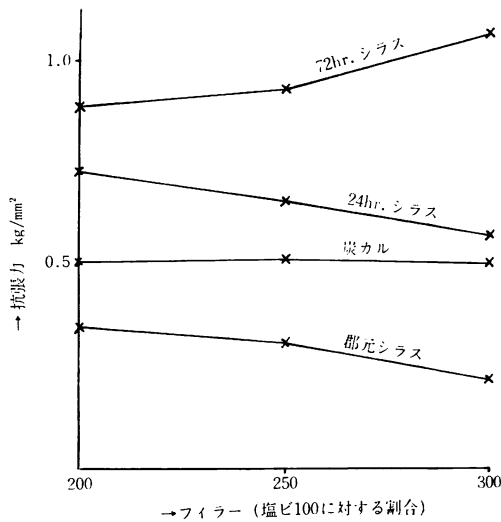


図2 抗張力に及ぼすフィラーの影響

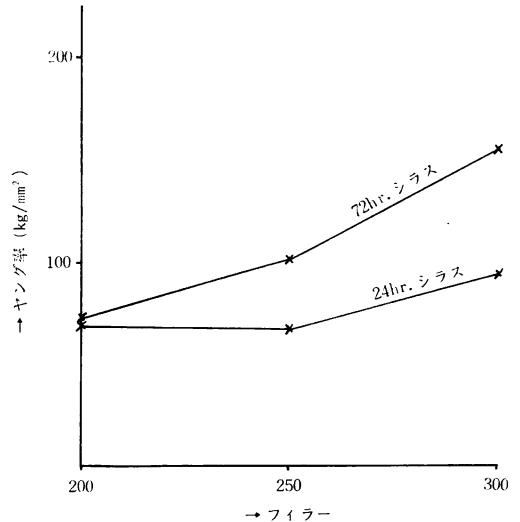


図3 ヤング率に及ぼすフィラーの影響

品より硬く傷がつき難い。硬度の点でも炭カルフィラーのものより卓れている。

F. 吸水率：吸水率が非常に小さいことも今回のタイルの特徴である。

G. 摩耗度：いずれも摩耗度が非常に小さい。すなわち非常に卓れた耐摩耗性を持っており、炭カルフィラーのもの、市販品とは比較にならない程卓れている。この点がこのタイルの第一の特徴と言える。

H. 耐熱性：この点も問題なく良い。

I. 着色性：顔料を添加しないものはほぼ白色だが、添加したものは炭カルフィラーの場合とほとんど変わらない色を着ける。光沢は 24 hr シラスよりも 72 hr シラスの方が卓れていた。

4. 総 括

以上の実験の結果を総合してみれば、前報に述べたように鹿児島県産シラスは床用塩ビタイルのフィラーとして使用することができるが、今回の磁選シラス使用実験によって、さらに抗張力、耐摩耗性、硬度の大きな高級タイルをつくることができること、さらに色も白色のものができ、従って淡色、濃色の顔料使用によっても十分本来の顔料の色を出せることが明らかになった。磁選、粉砕を能率よく行なえば十分企業化できるものとする。

文 献

- 1) 竹下：鹿児島大学工学部研究報告，6号61頁（1966）。