本報は昭和 36 年 11 月の油脂討論会で発表した。

(昭和 37 年 5 月 9 日受理)

文 献

- 1) 戸井, 太田, 岩田, 本誌 **10**, 536 (1961)
- 2) 戸井, 太田, 岩田, **11**, 504 (1962)
- 3) J.G. Keppler *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **36**, 308 (1959)
- 4) C.L. Teitelbaum, *J. Org. Chem.*, **23**, 646 (1958)
- 5) E.H. Farmer *et al.*, *Trans. Faraday. Soc.*, **38**, 348 (1942)
- 6) C.D. Evans *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 161 (1961)
- 7) J.C. Cowan, *ibid.*, **38** (No. 5), 12 (1961)

塩素化脂肪酸エステル系可塑剤の研究 (第 2 報)

五塩化ステアリン酸メチルエステルのポリ塩化ビニル可塑剤としての応用

村 田 久 人*

Studies on Chlorinated Fatty Acid Esters as Plasticizers for PVC. II.

Applications of Methyl Pentachloro Stearate as a Plasticizer for PVC

Hisato MURATA

Abstract

Methyl pentachloro stearate was stabilized by epoxidized soybean oil and butyl ester of epoxidized soybean fatty acid, and properties of PVC compounds containing them were examined. Stability of methyl pentachloro stearate was improved by the addition of epoxidized soybean oil and butyl ester of epoxidized soybean fatty acid, but mechanical strength and electrical resistivity of the PVC compounds became inferior. Permanency of plasticized sheets in hot air and oil was improved by the addition of epoxidized soybean oil, but it became inferior by the addition of butyl ester of epoxidized soybean fatty acid. Low temperature flexibility and efficiency of the plasticizer was improved markedly by the addition of butyl ester of epoxidized soybean fatty acid. The stabilized methyl pentachloro stearate appears to be of broad utility applicable to a wide range of vinyl processing techniques.

1 緒 言

著者はポリ塩化ビニル用可塑剤として種々の塩素化高級脂肪酸エステルの性能を研究し五塩化ステアリン酸メチルエステル (以下 MPCS と略称) が PVC 可塑剤として最も適していることを報告した¹⁾。しかしながら MPCS はその塩素が塩化水素として離脱しやすいため熱安定性および光安定性が悪く、したがってこれを PVC 可塑剤として応用するにはその安定性を改善する必要がある。著者は MPCS をエポキシ化大豆油およびエポキシ化大豆油脂肪酸ブチルエステルで安定化しそれらの PVC 可塑剤としての性能について研究したのでその結果を報告する。

2 実 験

2.1 実験に用いた試料

MPCS は既報¹⁾の方法で合成したもので塩素含有量 37.0%, 酸価 2.5 である。エポキシ化大豆油およびエポキシ化大豆油脂肪酸ブチルエステル (以下 BES と略称) は精製大豆油および大豆油脂肪酸ブチルエステルを常法²⁾によりエポキシ化したもので、エポキシ化大豆油はエポキシ基含有量 3.55 meq/g, ヨウ素価 13.8, 酸価 0.30, BES はエポキシ基含有量 2.83 meq/g, ヨウ素価 10.3, 酸価 0.54 である。またこれらとの配合用として用いた PVC は日本ゼオン製 101 EP, DOP は積水化学製シ-2-エチルヘキシルフタレート, その他の可塑剤は大八化学製品, 金属セッケン系安定剤は東亜理化学製品, 滑剤は National Lead Co. 製二塩基性ステアリン酸鉛 (以下 DS と略称), 充テン剤は Binney & Smith Co. のクレイ No. 33 を使用した。

2.2 実験方法

PVC-可塑剤混練条件および混和物の性能試験は既報

* 旭電化工業株式会社 (東京都荒川区尾久町 9 丁目 2850)
Asahi Electro Chemical Co. Ltd.

りの方法に従って行なった。また特に記さない性能試験方法は ASTM に準拠して行なった。

3 結果と考察

3.1 エポキシ化大豆油および BES で安定化した MPCS の熱安定性

MPCS 95 部とエポキシ化大豆油 5 部の混合物 (MPCS-I), MPCS 85 部とエポキシ化大豆油 15 部の混合物 (MPCS-II) および MPCS 70 部と BES 30 部の混合物 (MPCS-III) をそれぞれ $100 \pm 1^\circ\text{C}$ に加熱してそのエポキシ基含量および酸価の変化を追跡した結果を図-1 ならびに図-2 に示した。これより

3.1.1 加熱によりエポキシ基含量は次第に減少しエポキシ化大豆油 5% 添加の MPCS-I では 168 hr でエポキシ基は消失する。

3.1.2 酸価も加熱時間とともに低下するが、MPCS-I では 168 hr 後に酸価が上昇し始める。これは加熱によりエステル中の遊離脂肪酸がエポキシ基と反応するため酸価が低下し、エポキシ基は MPCS の熱分解で生成する塩化水素ならびに遊離脂肪酸との反応により次第に減少し、これが消失した後は生成する塩化水素により酸価上昇に転ずるものと考察される。

図-1 加熱時間とエポキシ基含量

図-2 加熱時間と酸価

3.2 MPCS-エポキシ化大豆油混合物の可塑剤としての性質

PVC 100 部, MPCS-エポキシ化大豆油混合物 50 部, カドミウムステアレート 1 部, バリウムステアレー

図-3 PVC 混和物の機械的性質および耐寒性

加熱減量: 100°C , 120 hr 加熱
油可溶分: #2 絶縁油中 70°C , 4 hr 浸セキ

図-4 PVC 混和物の耐油性および加熱減量

JIS K 6723 250 V 30°C

図-5 PVC 混和物の電気的性質

ト 1 部配合の混和物の性能を 図-3 ないし 図-5 に示した。これらの実験結果より、

3.2.1 MPSCS に対するエポキシ化大豆油の添加量が増すに従って引張り強さ、100% モジュラスおよび伸びが減少し混和物が柔軟になりかつ弱くなる。

3.2.2 耐寒性はエポキシ化大豆油の添加量の増加とともに向上する。

3.2.3 加熱減量および耐油性はエポキシ化大豆油の添加量の増加により改善される。

3.2.4 電気絶縁性はエポキシ化大豆油の添加により低下する。

3.3 MPSCS-BES 混合物の可塑剤としての性質

PVC 100 部, MPSCS-BES 混合物 50 部, カドミウムステアレート 1 部, バリウムステアレート 1 部配合の混和物の性能を 図-6 ないし 図-8 に示した。これらの実験結果より、

3.3.1 BES の添加により引張り強さと 100% モジュラスは小となり伸びは増加し混和物が柔軟になりかつ弱くなることを示す。耐寒性は BES の添加量とともに向上する。

図-6 PVC 混和物の機械的性質および耐寒性

このような効果は BES の方がエポキシ化大豆油より大きい。

3.3.2 BES の添加により加熱減量が増大し耐油性が低下する。

3.3.3 BES の添加により電気絶縁性が低下する。その程度は BES の方がエポキシ化大豆油の場合より著しい。

以上の実験結果より加熱減量および耐油性が重要な用途には MPSCS-エポキシ化大豆油の混合物が、また柔軟性と耐寒性が要求される用途には MPSCS-BES の混合物

加熱減量: 100°C, 120 hr 加熱, 可塑剤量基準
油可溶分: #2 絶縁油中 70°C, 4 hr 浸せき, コンパウンド量基準

図-7 PVC 混和物の耐油性および加熱減量

が適していると考察される。またエポキシ化大豆油および BES をあまり多量添加すると PVC 混和物の強度と電気絶縁性が低下するので安定性を保つために必要な添加量に止めるのが適当であると考えられる。

JIS K 6723 250 V 30°C

図-8 PVC 混和物の電気的性質

図-9 MPCS-I 配合量と機械的性質

図-10 MPCS-II 配合量と機械的性質

図-11 MPCS-III 配合量と機械的性質

図-12 DOP 配合量と機械的性質

3.4 可塑剤配合量の影響

MPCS 95部とエポキシ化大豆油 5部の混合物(MPCS-I), MPCS 85部とエポキシ化大豆油 15部の混合物(MPCS-II) および MPCS 70部と BES 30部の混合物(MPCS-III)を PVC 100部に対し 30ないし 70部配合し可塑剤配合量と混和物の物性との関係を求めた。その結果を図-9ないし図-11に示した。また比較のため PVC-DOP 系混和物の物性を図-12に示した。これらの結果より、

3.4.1 100% モジュラスの値から PVC の可塑化効率

DOP>MPCS-III>MPCS-II>MPCS-I

の順序であると考えられる。

3.4.2 機械的強さは一般に MPCS の方が DOP より大きい。

3.4.3 可塑剤配合量の増加に従って引張り強さ、引き裂き強さ、100% モジュラスおよび永久ヒズミが減少し、伸びが増大する。

3.5 MPCS と DOP および DBP との併用

PVC 100部、MPCS-I-DOP 混合物 50ないし 60部に二塩基性亜リン酸鉛 5部、DS 0.5部配合の混和物の性能を表-1に、また三塩基性硫酸鉛 4部、DS 0.5部、クレイ 10部配合の混和物の電気的性質を図-13に示した。なお DOP と MPCS-I とでは可塑化効率が異なるため PVC に対する全可塑剤添加量は 100% モジュラスがほぼ同一の値をとる量すなわち DOP では 50 PHR、MPCS-I では 60 PHR とし、この両者の混合物ではその配合割合から計算して定めた。

以上の実験結果より

3.5.1 DOP に MPCS-I を添加することにより PVC 混和物の機械的強さ、熱老化性、耐油性、耐水性ならびに自己消炎性が向上するが、一方耐寒性が低下する。

3.5.2 電気絶縁性は DOP と MPCS-I との併用の場合それぞれの単独のときより低下する。

つぎに PVC 100部、MPCS-III-DOP 混合物 50部、カドミウムステアレート 1部、バリウムステアレート 1部配合の混和物の性能を表-2に示した。

表-1 MPCS-I と DOP との併用

可塑剤配合量 PHR	MPCS-I { DOP					
	0 50	12 40	24 30	36 20	48 10	60 0
ショアーA 硬さ	86	88	89	89	87	86
100% モジュラス (kg/cm ²)	86	85	84	89	90	91
引張り強さ (kg/cm ²)	188	190	191	200	206	203
伸び (%)	290	315	345	340	345	355
脆化温度 (°C)	-34	-27	-25	-24	-22	-21
体積抵抗 (Ω-cm)	10.3 ×10 ¹²	4.7 ×10 ¹²	4.8 ×10 ¹²	5.3 ×10 ¹²	7.2 ×10 ¹²	9.3 ×10 ¹²
熱老化試験 (100°C, 168 hr)						
可塑剤損失量 (%)	34.0	27.4	20.5	14.7	10.9	9.0
100% モジュラス (kg/cm ²)	174	160	142	130	129	125
引張り強さ (kg/cm ²)	212	206	203	204	204	213
引張り強さ残率 (%)	113	108	106	102	99	105
伸び (%)	240	290	300	300	320	340
伸び残率 (%)	83	92	87	88	93	96
ガソリン抽出室温 (7日)						
可塑剤損失量 (%)	51.9	45.7	30.3	18.6	13.9	9.9
耐水試験 (100°C, 24 hr)						
重量減少 (%)	1.30	1.06	0.91	0.78	0.68	0.59
吸水量 (%)	2.8	2.8	2.8	2.9	3.0	3.0
自己消炎性 (sec)	燃焼	18.1	8.4	2.8	1.3	0

図-13 MPCS-I と DOP の配合割合と電気的性質

表-2 MPCS-III と DOP との併用

可塑剤配合量 { MPCS-III PHR	0	10	20	30	40	50
	50	40	30	20	10	0
100% モジュラス (kg/cm ²)	86	87	87	88	89	96
引張り強さ (kg/cm ²)	181	194	206	215	223	227
伸び (%)	312	326	338	348	354	359
低温柔軟可撓度 (°C)	-24.0	-23.0	-22.0	-20.7	-19.4	-17.8
熱老化試験 (100°C, 120 hr)						
可塑剤損失量 (%)	21.8	18.6	15.3	12.4	9.8	7.8
100% モジュラス (kg/cm ²)	95	93	92	92	93	97
引張強さ残率 (%)	86	87	104	106	106	107
伸び残率 (%)	88	89	92	94	96	97

以上の実験結果より DOP に MPCS-III を添加することにより PVC 混和物の機械的強さと耐熱老化性が向上し耐寒性が低下することが示されている。

また PVC 100 部, MPCS-III-DBP 混合物 50 部, カドミウムステアレート 1 部, バリウムステアレート 1 部配合の混和物の性能を表-3 に示した。

表-3 MPCS-III と DBP との併用

可塑剤配合量 { MPCS-III DBP	0	10	20	30	40	50
	50	40	30	20	10	0
100% モジュラス (kg/cm ²)	65	75	83	90	95	97
引張り強さ (kg/cm ²)	147	171	191	208	222	227
伸び (%)	315	274	282	291	300	359
低温柔軟可撓度 (°C)	-20.0	-19.4	-19.0	-18.6	-18.2	-17.8
熱老化試験 (100°C, 120 hr)						
可塑剤損失量 (%)	68.1	65.4	54.2	38.7	22.6	7.8
100% モジュラス (kg/cm ²)	—	—	223	180	132	97
引張強さ残率 (%)	352	229	146	120	110	94
伸び残率 (%)	5	58	81	96	113	97

以上の実験結果より DBP に MPCS-III を添加すると PVC 混和物の柔軟性が次第に減少するが機械的強さと耐熱老化性が改善されることが示されている。

4 総 括

エポキシ化大豆油およびエポキシ化大豆油脂脂肪酸ブチルエステルの添加により五塩化ステアリン酸メチルエステルは安定化されるがこれらを多量添加すると PVC 混和物の機械的強さおよび電気絶縁性が低下する。安定化した五塩化ステアリン酸メチルエステルは DOP に比して可塑化効率は劣るが機械的強さおよび耐熱老化性などにおいてまさっており PVC 可塑剤として価値のあるものと結論される。

終わりに本研究の発表を許可された 旭電化工業株式会社に対し厚く感謝する。 (昭和 37 年 7 月 27 日受理)

文 献

- 1) 村田, 本誌, 11, 340 (1962)
- 2) 村田, 日特, 222, 193 (1956)

イオン交換樹脂による油脂の精製 (第 10 報)

ヌカ油中のイオン交換樹脂吸着成分について

井 上 博*・野 口 達 夫*

Purification of Oils and Fats by Ion Exchange Resins. X.

On the Some Components of Rice Bran Oil by Adsorbed Ion Exchange Resins

Hiroshi INOUE and Tatsuo NOGUCHI

Abstract

The ultraviolet absorption spectra were investigated for the substances absorbed from the rice bran oil by several types of ion exchange resins such as -OH, -Cl and -HCO₃ type of Amberlite IRA-

* 北海道立工業試験場 (札幌市琴似町) Industrial Research Institute, Hokkaido