塩素化脂肪酸エステル系可塑剤の研究 (第1報)

種々の塩素化ステアリン酸エステルのポリ塩化 ビニル可塑剤としての性能について

村田 久人*・西村佐知夫*・秋葉 一郎*

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

On the Plasticizing Properties of Chlorinated Stearic Acid Esters

Hisato MURATA, Sachio NISHIMURA and Ichirō AKIBA

Abstract

Various kinds of chlorinated stearic acid esters were prepared to test properties with PVC compounds. As a result the PVC compounds showed marked increase in tensile strength, electrical resistivity and improved properties in oil extraction and volatility tests, as the chlorine content increased. On the other hand, increase in chlorine content tended the compounds less flexible and higher in brittle point temperatures. Increase in carbon number of the alcohols bound to the esters improved the properties of PVC compounds such as in flexibility, in lower brittle point temperature and in less volatility on heating, but other properties of the compounds became inferior such as in their strength, oil extraction and electrical resistivity as well.

From the above results, methyl pentachloro stearate was found to be most suitable as the plasticizer for PVC.

1 緒 言

高級脂肪酸のエステルたとえばステアリン酸ブチルなどがニトロセルロースの可塑剤として適していることは既に知られている¹⁾。しかしこれらの脂肪酸エステルはポリ塩化ビニルに対しては相溶性がとぼしく PVC 用可塑剤としては不適当である²⁾。一方パラフィン系炭化水素を塩素化し塩素含量 40% 付近にした塩化パラフィンが PVC の可塑剤として用いられることが知られていたが、塩化パラフィンは PVC に対する相溶性が不十分で多量混和すると可塑剤の浸出が起こる欠点があった。著者らは塩素化高級脂肪酸エステルを PVC の可塑剤として利用する目的で、いろいろの塩素含量とアルコール成分を有する塩素化ステアリン酸エステルを合成しこれらと PVC との混和物の物性を研究し、塩素化脂肪酸エステルの種類と PVC 可塑剤としての性能の関係を明らかにしたのでその結果を報告する。

2 実 験

2.1 塩素化ステアリン酸エステルの合成

中和価 199.4, ヨウ素価 0.1 の蒸留ステアリン酸 500 g を四つ口フラスコ内でかきまぜながら、乾燥塩素ガスを

1 l/min の速度で通じ塩素化した。反応温度 60°C 以下では反応速度がおそく未反応塩素の損失が多く、一方 120°C 以上では塩化物の着色が著しいので温度 80 ないし 90°C で反応を行なった。また反応は室内の散光だけでも進行するが水銀灯を照射すると著しく促進された。

塩素化ステアリン酸のメチルエステル化およびエチルエステル化は塩素化ステアリン酸に過剰量の無水メタノールまたは、無水エタノールを加え濃硫酸を触媒として 75±5°C で 7 hr かきまぜて行なった。またブチルエステルは塩素化ステアリン酸に過剰のブタノールと触媒量の硫酸を添加しさらに塩素化ステアリン酸の 1/4 量のベンゼンを加え温度 105°C でかきまぜ、生成する水をベンゼンと共沸で反応系外に取り出しながら 8 hr 反応させた。生成したエステルはいずれも水洗後脱水し水分含量 0.1% にして用いた。これらの塩素化ステアリン酸エステルの塩素含量ならびに分子量は、表-1 のとおりである。

2.2 PVC-塩素化ステアリン酸エステル混和物試験片の作成

つぎの配合で混和物試験片を作成した。

PVC (ゼオン 101 EP, 日本ゼオン製)	100 部
塩素化ステアリン酸エステル	50
鉛白 (新興化学製)	5
二塩基性ステアリン酸鉛 (ナショナルレッド製)	0.5

* 旭電化工業株式会社研究所 (東京都荒川区尾久町 9 丁目)
Research Department, Asahi Electro Chemical Co., Ltd.

表-1 供試塩素化ステアリン酸エステル

平均組成	平均分子量	塩素含量 (%)	酸価
メチルモノクロステアレート	330(332.5)	10.5(10.4)	2.0
メチルジクロステアレート	366(367.0)	19.3(18.8)	2.7
メチルトリクロステアレート	398(401.5)	25.9(25.8)	3.4
メチルトetraクロステアレート	433(436.0)	31.8(31.7)	2.2
メチルペンタクロステアレート	469(470.5)	37.0(36.7)	2.5
メチルヘキサクロステアレート	501(505.0)	41.0(41.0)	3.2
メチルヘプタクロステアレート	535(539.5)	44.8(44.8)	3.0
エチルモノクロステアレート	345(346.5)	10.3(10.0)	1.9
エチルジクロステアレート	376(381.0)	18.1(18.1)	2.1
エチルトリクロステアレート	414(415.5)	25.3(24.9)	3.8
エチルトetraクロステアレート	449(450.0)	31.1(30.7)	2.4
エチルペンタクロステアレート	483(484.5)	35.9(35.6)	2.9
エチルヘキサクロステアレート	514(519.0)	39.8(39.9)	3.3
エチルヘプタクロステアレート	549(553.5)	43.6(43.6)	3.0
ブチルモノクロステアレート	373(374.5)	9.5(9.2)	3.0
ブチルジクロステアレート	408(409.0)	17.3(16.9)	0.8
ブチルトリクロステアレート	443(443.5)	23.8(23.3)	0.4
ブチルトetraクロステアレート	478(478.0)	29.4(28.9)	1.0
ブチルペンタクロステアレート	511(512.5)	34.0(33.7)	0.4
ブチルヘキサクロステアレート	543(547.0)	37.8(37.8)	0.9
ブチルヘプタクロステアレート	575(581.5)	41.3(41.5)	0.6

注) () 内は理論値, 塩素含量はカリウス法による

これらをよく混合し 15.5±5°C のロールで混練してゲル化させた後, 同温度のプレスで圧力 200 kg/cm² で 10 min プレスし厚さ 1±0.1 mm のシートを作成した。これを各試験法の所定の寸法に打ち抜き試験片とした。

2.3 性能試験法

PVC 混和物の性能試験は ASTM に準拠して行なった。引張り強さ, 伸びおよび 100% モジュラスはストログラフ試験機を用い引張り速度 200 mm/min, 温度 25°C で測定した。脆化温度はクラッシュアンドベルグ試験機によった。また熱老化試験は 100°C, 120 hr 熱老化後の可塑性損失量および伸びと引張り強さの残率で行なった。耐油性は JIS-C 2320 の 2 号絶縁油中に試験片を 70°C で 4 hr 浸せし重量減少と伸びなどの残率を測定して求めた。耐炎性は 100×6×1 mm の試料を直垂に立て先端にバーナーの炎を触れさせ 5 sec 燃やし, バーナーを取り去って後炎が自己消失するまでの時間を測定した。体積抵抗は 45% 相対湿度において温度 30°C, 電圧 250 V で測定した。また熱安定性は試験片をギヤーオープン中で温度 170°C で加熱し, 加熱時間による試験片の色相の変化を日立光電反射計 SPR-2 型を用いて測定した。

3 結果と考察

3.1 PVC-塩素化ステアリン酸エステル混和物の機械的性質

実験結果を図-1~4 に示した。

図-1 100% モジュラス

図-2 引張り強さ

図-3 伸び

図-4 脆化温度

100% モジュラスはメチル、エチル、ブチルエステルのいずれも一塩化物から三塩化物まではほとんど変化せず、四塩化物から次第に上昇し六塩化物以上では急激に大となる。また塩素数が同じの各種エステルの間では、100% モジュラスは、

メチルエステル > エチルエステル > ブチルエステルの順序である。また引張り強さは塩素数が多くなるのに従って大となり、同じ塩素数のエステルの間では、

メチルエステル > エチルエステル > ブチルエステルの順に大きい。一方伸びは各エステルとも三塩化物が最大で塩素数がこれより少なくてもまた多くなっても減少する。また同じ塩素数のエステルの間では一塩化物から五塩化物までは、

メチルエステル > エチルエステル > ブチルエステルの順で大であるが塩素数が増すに従ってこれらのエステルの間の伸びの差は小となる。そして六塩化物以上ではブチルエステルの伸びが大となり七塩化物では最も大となる。脆化温度は塩素数の増加とともに高くなり、同じ塩素数のエステルの間では、

メチルエステル > エチルエステル > ブチルエステルの順序で脆化温度が高い。以上の実験結果を考察すると

1) 塩素化ステアリン酸エステルの塩素数の増加とともにその PVC 混和物はかたく強くなりガラス転移点が上昇する。これは塩素置換数の増加に従ってエステルの粘度が上昇し七塩化物では、半固体状になるための効果と、他方塩素数の増加によるエステルの極性の増大、したがって PVC の双極子との親和性の増加の効果の二つが重なって現われる結果であると考えられる。この二つの効果が最も明白に現われるのは伸びで、一塩化物および二塩化物では PVC との親和性の不足のため混和物は弱く、したがってわずかの伸びで切断する。一方四塩化物以上では PVC との親和性が大きく強靱であるが混和物の内部粘性が大きいため伸びが少ない。そのため三塩化物のところで伸びの極大が現われるものと考察される。

2) 同一塩素数のエステルではアルコールの炭素数が增大すると PVC 混和物は軟かくかつ弱くなる。これはアルコールの炭素数の増加によりエステルの塩素含有量は相対的に減少し、したがって極性が小さくなるためによるものと考察される。また塩素数の多いステアリン酸エステルではブチルエステルの方がメチルエステルより粘度が小さく、したがって混和物の内部粘性も小となり、そのため七塩化物ではブチルエステルの伸びが他のエステルの伸びより大きくなるものと考察される。

3.2 熱 老 化 性

実験結果を表-2 ならびに図-5 に示した。

可塑剤損失量はエステルの塩素数が多くなるのに従って急激に減少する。これは塩素数の増大とともにエステルの蒸気圧が減じエステルの揮発が少なくなることによ

表-2 熱老化性試験結果

	可塑剤損失量 (%)	引張り強さ残率 (%)	伸び残率 (%)
メチルエステル			
モノクロル	22.09	120	34
ジクロル	13.68	104	58
トリクロル	9.82	82	73
テトラクロル	7.14	84	80
ペンタクロル	5.70	87	92
ヘキサクロル	5.38	82	106
ヘプタクロル	5.30	80	113
エチルエステル			
モノクロル	19.50	105	73
ジクロル	12.64	93	82
トリクロル	9.03	78	93
テトラクロル	6.77	84	102
ペンタクロル	5.47	92	120
ヘキサクロル	5.16	86	109
ヘプタクロル	5.10	85	111
ブチルエステル			
モノクロル	14.21	121	83
ジクロル	9.62	96	88
トリクロル	6.61	84	94
テトラクロル	5.30	82	106
ペンタクロル	4.87	85	108
ヘキサクロル	4.70	88	110
ヘプタクロル	4.68	86	119
(DOP)	22.39	78	83)

図-5 可塑剤損失量 (100°C, 120 hr 後)

るものと考えられる。しかし五塩化物以上では可塑剤損失量はほぼ一定である。また伸びの残率すなわち熱老化後の PVC 混和物の伸びと熱老化前の伸びとの比はエステルの塩素数の増加とともに上昇するが、引張り強さの残率はこれと逆の関係になっている。これは塩素数の少ないエステルではエステルの揮発がきわめて多く、したがって熱老化後の PVC 混和物は硬質 PVC に類似して伸びが減り、強さが向上するものと考えられる。また同一塩素数で異種のエステルの間ではブチルエステルの可塑剤損失量が最も小さい。しかしアルコールの炭素数の相異の影響は塩素数の相異に比してはるかに少ない。

3.3 耐油性

実験結果を表-3 および図-6 に示した。

表-3 耐油性試験結果

	重量減少率 (%)	引張り強さ 残率 (%)	伸び残率 (%)
メチルエステル			
モノクロル	5.80	90	75
ジクロル	3.87	98	77
トリクロル	2.75	117	72
テトラクロル	1.90	109	79
ペンタクロル	1.25	106	87
ヘキサクロル	0.97	93	91
ヘプタクロル	0.85	82	89
エチルエステル			
モノクロル	5.37	89	89
ジクロル	3.44	111	88
トリクロル	2.36	126	93
テトラクロル	1.65	119	87
ペンタクロル	1.13	106	85
ヘキサクロル	0.90	92	83
ヘプタクロル	0.81	84	80
ブチルエステル			
モノクロル	6.69	78	68
ジクロル	4.29	83	84
トリクロル	3.05	147	96
テトラクロル	2.09	122	90
ペンタクロル	1.33	117	108
ヘキサクロル	1.04	91	105
ヘプタクロル	0.90	88	93
(DOP)	1.96	94	98)

図-6 重量減少率 (絶縁油中 70°C, 4hr 後)

絶縁油に浸セキ後のエステルの損失量は塩素数の増加とともに減少する。また同一塩素数のエステルの間ではメチルエステルとエチルエステルでは、あまり差がないが、ブチルエステルは損失量が多い。この場合も五塩化物以上ではエステル損失量はほぼ一定であり、また塩素量が多くなるほどメチルエステルとブチルエステルの差が小となる。

3.4 耐炎性

実験結果を表-4 に示した。

表-4 耐炎性

	メチルエ ステル (sec)	エチルエ ステル (sec)	ブチルエ ステル (sec)
モノクロル	22	23.5	24.5
ジクロル	10	11.5	12
トリクロル	2	3	3
テトラクロル	0	0	0
ペンタクロル	0	0	0
ヘキサクロル	0	0	0
ヘプタクロル	0	0	0

PVC 混和物に着火した炎が消えるまでの時間は塩素数の増加とともに短くなる。四塩化物以上では炎は直ちに消え完全な自己消炎性を示す。

3.5 電気的性質

いろいろの塩素化ステアリン酸エステルと PVC の混和物の体積抵抗の測定結果を図-7 に示した。

図-7 電気的性質 (体積抵抗 30°C, 250V)

これより体積抵抗はエステルの塩素数の増加とともに大となり五塩化物では $10^{13} \Omega \text{ cm}$ 以上に達する。この場合も五塩化物以上ではさらに塩素数を増しても電気絶縁性はそれほど上昇しない。同じ塩素数のエステルのアルコールの炭素数の影響はあまり著しくないが、高塩素数のところではメチルエステルの電気絶縁性が最もすぐれている。

3.6 熱安定性

実験結果を表-5 に示した。

混和物の熱安定性すなわち 170°C で加熱したときの色の変化は一塩化物が最も着色が激しく、三塩化物以上は比較的着色が少ない。これは一塩化物が PVC との相溶性が悪くロール混練加工が困難なため長時間を要しそのため原試料が既に一部熱分解を起こしていることが影響しているものと考察される。

4 総 括

以上の実験結果を総括し結論すると、

表-5 熱安定性 (170°C 加熱による反射率の変化)

アル コ ー ル	加 熱 時 間 (min)	エステル 塩素数			
		1	3	5	7
メチル	0	62.1(100)	76.5(100)	74.0(100)	73.5(100)
"	30	37.0 (60)	62.4 (82)	67.0 (91)	67.1 (91)
"	60	33.5 (54)	58.6 (77)	63.8 (86)	62.8 (85)
"	90	31.1 (50)	57.0 (75)	61.1 (83)	59.0 (80)
"	120	30.8 (50)	56.5 (74)	55.8 (75)	53.0 (72)
"	150	29.0 (47)	56.0 (73)	44.0 (60)	40.5 (55)
"	180	29.0 (47)	56.0 (73)	36.0 (49)	33.0 (45)
エチル	0	44.0(100)	75.8(100)	78.0(100)	74.0(100)
"	30	32.5 (74)	62.0 (82)	69.1 (89)	68.5 (93)
"	60	29.5 (67)	59.5 (79)	67.5 (87)	64.0 (87)
"	90	28.0 (64)	58.2 (77)	60.6 (78)	63.0 (85)
"	120	27.7 (63)	58.0 (76)	57.7 (74)	54.2 (73)
"	150	26.8 (61)	58.0 (76)	45.0 (58)	41.6 (56)
"	180	26.8 (61)	58.0 (76)	36.1 (46)	33.1 (45)
ブチル	0	75.0(100)	78.2(100)	79.0(100)	77.3(100)
"	30	47.5 (63)	66.0 (84)	69.0 (87)	66.0 (86)
"	60	46.5 (62)	63.0 (81)	62.2 (79)	61.5 (80)
"	90	45.5 (61)	62.1 (79)	56.0 (71)	54.2 (71)
"	120	43.5 (58)	58.0 (74)	55.0 (70)	52.0 (68)
"	150	43.0 (57)	54.0 (69)	51.5 (65)	50.8 (66)
"	180	43.0 (57)	48.2 (62)	43.0 (54)	41.0 (54)

1) 塩素化ステアリン酸エステルの塩素数が増加するに従ってこれと PVC との混合物は強靱になり、加熱ならびに油浸セキ時のエステル損失量が減少し、電気絶縁

性が向上する。しかし反面塩素数が増すに従って混合物は柔軟性を失い脆化温度が高くなる。耐熱老化性、耐油性および電気絶縁性などは五塩化物ではほぼ極限に達し、これ以上塩素を増してもこれらの性質はあまり向上せず、一方六塩化物以上では柔軟性と耐寒性が急激に悪化するので PVC 用可塑剤としては五塩化ステアリン酸エステルが最も適当であると結論される。

2) エステルのアルコールの炭素数が増加すると一般に強度が減少し、耐油性が低下し、電気絶縁性が悪くなる。一方柔軟性が増し、脆化温度が低下し、加熱減量が減少する長所がある。したがって強度と電気絶縁性と耐油性を必要とする用途には、メチルエステルが適しており、これらの点を犠牲にして柔軟性や耐寒性を要求される方面にはブチルエステルが適していると結論される。しかし柔軟性や耐寒性はメチルエステルにエポキシ脂肪酸エステルやエポキシ化油脂を添加することにより向上させることができるので、総括的には PVC 用可塑剤としては五塩化ステアリン酸メチルエステルが最も適してい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 ならびに本研究の実験の一部を担当された 後藤健一、大関利男両氏に厚く感謝する次第であります。

(昭和 36 年 12 月 21 日受理)

文 献

- 1) P.S. Symons, *Synthetic & Applied Finishes*, 1, 169 (1931)
- 2) P. Doty, *J. Polymer Sci.*, 1, 90 (1946)

大豆レシチンの品質改善に関する研究 (第 4 報)

粉末レシチンより高純度粒状レシチンの製造

吉 富 和 彦*・辻 修*・徳 永 敏 一*

Studies on the Improvement of Soybean Lecithin. IV.

Production of the High Purity Granular Lecithin from the Powdered Product

Kazuhiko YOSHITOMI, Osamu TSUJI and Toshikazu TOKUNAGA

Abstract

The method of preparing high purity granular soybean lecithin from powdered products was investigated. Every conditions that simultaneous extruding and cutting the powdered lecithin by using extruder followed by separating off the chains of granulated lecithins, then shifting them, extracting glyceride by acetone as solvent, removing miscella and desolventizing and drying under vacuum were studied.

From the results of both basic and bench scale experiments, we could have a prospect for the industrial development of manufacturing granular soybean lecithin.

* 日清製油株式会社研究所 (横浜市神奈川区千若町 1-3) The Nisshin Oil Mills, Ltd. Research Laboratory