Diffusion Rates of Plasticizers in Polyvinyl Chloride Compounds

IV. Relations between Diffusion Coefficients of Plasticizers and Viscosities measured by Vibrating Reed Method

By Michio Kikkawa

The diffusion coefficients (D) of plasticizers in polyvinyl Chloride compounds and viscosities of the compounds measured by vibrating reed method were reported in the previous papers, for the plasticizers, TCP, DOP and DOA, over the range of 20-120°C, and 20-60 percent plasticizer, and in this paper, the relation between them were examined. Linearity could be found between $\log D$ and $\log \eta_{50}$ at 20-50°C. From Eyring's equation on diffusion and viscosity, and Flory-Huggins' equation of activity, the μ -constants could be obtained from the dependence of $D \cdot \eta_{50}$ on v_1 , where v_1 is volume fraction of plasticizer.

第 5 報 混和物の二次転移点, 体積固有抵抗との関係

(1957 年 5 月 11 日受理)

吉 川 充 雄

要 旨 第 1 報で報告した塩化ビニル樹脂混和物中の可塑剤の拡散速度と、混和物の 2 次転移点および体積固有抵抗との関係を検討した。混和物の可撓温度を T_f (°K), 樹脂の重量分率を w_2 とすると, $1/T_f \sim w_2$ の間には直線関係が成立する。 $\log D \sim 1/T_f$ の関係は, 100°C 以上においては, Boyer の指摘したように, 直線関係が成立するが, 50°C になると曲線になり, 20°C になると可塑剤の種類に無関係にはば一定の関係が成立する。混和物の体積固有抵抗を ρ とすると, $\log (\rho w_2) \sim \log D$ の間には, 可塑剤の種類に無関係に直線関係が成立する。

1. 結 言

可塑化塩化ビニル樹脂を電気絶縁材料として使用する場合, 特に混和物の 2 次転移点と体積固有抵抗に対する可塑剤の影響が重要な問題となる。多くの場合両者は相反する傾向を示し, 耐寒性可塑剤は固有抵抗を低下せしめる。この関係を明らかにするため, 混和物中の可塑剤の拡散速度との関係を考察することとした。なお Boyer¹⁾ はこの問題について, 従来の文献に報告された研究結果をとりまとめて考察を行っているので, 筆者の測定結果について同様の考察を行い, 1, 2 の点で補足することとする。

2. 混和物の可撓温度との関係

第 1 報²⁾ で可塑剤の拡散係数を測定した混和物について 2 次転移点を測定した。2 次転移点としては Clash-Berg 式振り剛性度試験器による可撓温度 (Flex Temperature) をとった。可撓温度とは $0.25'' \times 0.04'' \times 1.5''$ の短冊型試料に, 5.68×10^5 dyne-cm の偶力を作用させたときの 5 秒後の振れ角を測定し, 振れ角が 200° になるときの温度であり, 3.1×10^9 dyne/cm² の剛性率に相当する³⁾。

測定結果を第 1 表に示した。

第1表 混和物の可撓温度, T_f (°C)

可塑剤濃度 (%)	T_f (°C)			
	TCP	BBP	DOP	DOA
10	49	49	49	49
20	30	32	19	5
30	10	5	-9	-37
40	-8	-15	-35	—
50	-26	-35	-57	—
60	-44	-53	—	—

Flory⁴⁾ は高分子の濃厚溶液の粘性に関して次の(1)式を提出した。

$$\log \eta = A + B\sqrt{w_2} \quad (1)$$

A, B : 定数

w_2 : 高分子の重量分率

Flory は単一の温度で(1)式を検討しているが、温度が変化した場合の(2)式が成立するものと考えられる。

$$\log \eta = A + B\sqrt{w_2} + \frac{E_v}{RT} \quad (2)$$

E_v : 粘性の活性化エネルギー

R : 気体定数

いま2次転移点とは η がある一定の値に達する温度であると仮定し、さらに E_v が w_2 に無関係に一定であると仮定すれば(3)式が導かれる。

$$\sqrt{w_2} = A' - \frac{E_v}{BRT_f} \quad (3)$$

$$A' = \frac{(\log \eta)T_f + T_f - A}{B} = \text{定数}$$

T_f : 可撓温度 (°K)

Boyer, Spencer⁵⁾ は可塑剤を含む高分子の2次転移点に関する従来の文献をまとめて、(3)式の関係がみごとに成立することを実証した。ただ(3)式を(2)式から導くときに必要な仮定はいずれも疑問があると思われるので、Boyer¹⁾ も述べているように、(3)式は測定結果をまとめるための単なる実験式とみなすべきであろう。筆者の今回の測定結果においても、可撓温度 T_f (°K) の逆数と $\sqrt{w_2}$ の間には、第1図に示すようにみごとな直線関係が成立する。(3)式が成立する理由は今後の研究にまたなければならないが、第1図の直線の傾斜は可塑剤の効率を比較するのに便利であって、傾斜の大きい方が効率が大きいことを示している。

さらに Boyer¹⁾ は可塑剤の拡散係数 D と混和物の粘性 η の間に、 $D \cdot \eta = \text{const}$ の関係を仮定し、(1)式と(3)式から次の(4)式が成立することを述べ、Liebhafsky ら⁶⁾ の TCP, 20~60%, 145°C における D の値と、Boyer, Spencer⁵⁾ の報告した脆化温度, T_B (°K) の間に(4)式が成立することを実証した。

第1図 $1/T_f \sim \sqrt{w_2}$ の関係

$$\log D = a + \frac{\beta}{T_B} \quad (4)$$

a, β : 定数

第1表に示した可撓温度について $1/T_f$ を横軸にとり、 $\log D$ を縦軸にとると第2図が得られる。すなわち100°C以上(100°CのTCP配合のみは例外であるが)の温度で D を測定すれば(4)式は成立する。50°Cにおいては直線関係からずれる。20°Cになると各可塑剤の曲線が1本に近づき、可撓温度と拡散係数の間に共通な関係が成立するようである。この変化の内容を説明することは現在のところ困難であるが、20°Cの D の値から可撓温度の概約の値が求められるので実用上便利である。

3. 混和物の体積固有抵抗との関係

ビニル混和物の電気伝導度は不純物として存在するイオンの移動によるものと考えられるが、この不純物は主として樹脂からくるものと考えられる^{11, 17)}。したがって電気伝導度 κ は樹脂の重量分率 w_2 に比例し、内部粘性 η に反比例することとなる¹¹⁾。

$$\kappa \propto \frac{w_2}{\eta} \quad (5)$$

$$\therefore \eta \propto \rho \cdot w_2 \quad (6)$$

ρ : 体積固有抵抗

η について(1)式が成立すれば次の(7)式が成立することとなる。

$$\log(\rho w_2) = \sigma + \tau \sqrt{w_2} \quad (7)$$

σ, τ : 定数

Boyer¹¹⁾ は Fuoss⁹⁾ の測定した TCP 配合の ρ の値について(7)式が成立すると述べている。しかし(1)式が一般に広い範囲にわたって成立するとは考えられないので(7)式も疑わしい。

筆者が第1報²⁾で可塑剤の拡散係数の測定に用いた塩化ビニル樹脂混和物の体積固有抵抗を50°Cで測定した結果を第2表に示した。

第2表 混和物の体積固有抵抗 ρ

(50°C)

可塑剤濃度 (%)	ρ (Ω -cm)			
	TCP	BBP	DOP	DOA
10	—	—	—	2.6×10^{18}
20	7.5×10^{18}	—	8.3×10^{18}	8.1×10^{11}
30	1.7×10^{18}	1.4×10^{12}	1.4×10^{12}	3.2×10^{10}
40	2.5×10^{11}	9.6×10^{10}	1.1×10^{11}	1.3×10^{10}
50	2.8×10^{10}	1.9×10^{10}	3.8×10^{10}	1.3×10^9
60	—	1.3×10^{10}	1.1×10^{10}	—

(測定法は JIS K 6723-1955 に準じ直偏法により水銀電極を用いて行った。)

第2図 $\log D \sim 1/T_f$ の関係

第3図 $\log(\rho w_2) \sim \sqrt{w_2}$ の関係 第4図 $\log(\rho w_2) \sim \log D$ の関係

第3図に $\log(\rho w_2) \sim \sqrt{w_2}$ の関係を示したが、可塑剤濃度が低い部分ではほぼ直線関係が成立するようであるが、広い範囲では成立しない。第4図に 50°C における D と ρ について、 $\log(\rho w_2) \sim \log D$ の関係を示したが、この場合は可塑剤の種類によらず直線関係が成立する。(第4図中の数字は可塑剤濃度(%)を示す。)

4. 結 言

混和物の可撓温度を T_f (°K)、樹脂の重量分率を w_2 とすると、 $1/T_f \sim \sqrt{w_2}$ の間には筆者の測定結果においても直線関係が成立する。 $\log D \sim 1/T_f$ の関係は、100°C 以上においては、Boyer の指摘したように、直線関係が成立するが、50°C になると曲線となり、20°C になると可塑剤の種類に無関係にほぼ一定の関係が成立する。混和物の体積固有抵抗を ρ とすると、 $\log(\rho w_2) \sim \log D$ の間には可塑剤の種類に無関係に直線関係が成立する。したがってイオンの移動に関連する内部粘性を可塑剤の拡散係数で間接的に測定できると考えられるので、混和物の内部粘性が関係する事項を考察する場合に、可塑剤の拡散係数を測定することは重要な意義があると考えられる。

付 記： 本研究にあたりご指導、ご鞭撻を賜った日立製作所 鶴田四郎博士、河合麟次郎博士、日立電線株式会社久本方博士および実験に協力された 川和田七郎氏に深謝申し上げる。本研究の要は日本化学会 第7年会(昭和29年4月)で報告した。

文 献

- 1) R.F. Boyer: *J. Appl. Phys.*, **20**, 540(1949)
- 2) 吉川: 本誌に投稿中
- 3) R.F. Clash and R.M. Berg: *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 1218(1942)
- 4) P.J. Flory: *J. Phys. Chem.*, **46**, 870(1942)

- 5) R.F. Boyer and R.S. Spencer: *J. Appl. Phys.*, **16**, 594 (1945) ; *J. Polym. Sci.*, **2**, 157 (1947)
- 6) H.A. Liebhafsky, A.L. Marshall and F.H. Verhoek: *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 704 (1942)
- 7) 後藤: 高化, **9** (91) 411 (1952)
- 8) R.M. Fuoss: *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2334 (1939)

Diffusion Rates of Plasticizers in Polyvinyl Chloride Compounds

V. Relations to Second-order Transition Temperatures and Volume Resistivities of Compounds

By Michio Kikkawa

In the previous paper, the diffusion coefficients (D) of plasticizers in the polyvinyl chloride compounds were reported, for the plasticizers, TCP, DOP and DOA, over the range of 20–120°C, and 20–60 percent plasticizer. In this paper, the relations were examined between D and flex temperatures and volume resistivities of the compounds. The reciprocal of flex temperatures ($T_f^\circ\text{K}$) is proportional to $\sqrt{w_2}$, where w_2 is weight fraction of resin. If D was measured at over 100°C, linearity was found between $1/T_f$ and $\log D$, but not linear at lower temperatures, and at 20°C, there seemed to exist a certain general relationship between them. A linear relationship, common to all plasticizers tested, was found between $\log(\rho w_2)$ and $\log D$, where ρ is the volume resistivity of the compound.