可塑剤の構造とPVCコンパウンドの流動性†

(昭和39年8月14日受理)

調子 康雄・赤染 義一・村井 孝一*

軟質PVCコンパウンド(可塑剤50PHR)の高温(180°C)での流動性と、各種系列の可塑剤の構造との関係を高化式フローテスターを用いて検討し、次の結果が得られた。

フタル酸エステルでは、分子量300ないし350以上の場合、芳香族性の小さく、またアルキル鎖の長いもの程流動性は小さい。しかし、アルキル炭素数10以上では急激に流動性が増加する。この両者は機構が異なり、長鎖アルキル基が滑性を示すのではないかと考えられる。

また脂肪族のエステルは芳香族エステルに比し流動性は大となる。一方、ポリエステル可塑剤のように分子量の大きいものは流動性が低下する。

DOA, DOP, ジエチレングリコールジ安息香酸エステルについては、100ないし200 kg/cm²の圧力下で、 $D = \tau_w n / \eta$ の関係が近似的に適用し得ることが認められた。ただし、 D は速度勾配、 τ_w はせん断応力、 η は粘性係数を示すものとする。

1 緒 言

ポリ塩化ビニル(PVC)の発展に伴って、軟質あるいは半硬質PVCの押出加工など、流動性に関連した加工はますます広く用いられて来ている。一方可塑剤は多量に用いられるにもかかわらず、流動性と可塑剤の構造の関係についての詳しい研究はあまり見られない。

本研究は各種系列の可塑剤について、可塑剤の構造、分子量がPVCコンパウンドの流動性にどのように影響するかを検討したものである。

押出し型毛管粘度計によるPVCコンパウンドの流動性については、山本¹⁾、深沢²⁾らによって研究され、非ニュートン流となり、流動方程式の適用について検討されているが、可塑剤としてはDOP, TCPなどが対象とされているにすぎない。

まず、代表的な可塑剤約30種を合成し、市販のものを含め約40種について高化式フローテスターを用い、同一条件下に押出し速度を比較し、ついでDOA, DOP, ジエチレングリコールジ安息香酸エステルについて二、三の検討を行なった。

2 実験方法

2.1 試料

PVCはゼオン101EP(重合度1350)を用いた。

可塑剤は表1~表4のものを使用し、安定剤は市販品をそのまま使用した。

2.2 配合

PVC100部に対し、ステアリン酸カドミウム1部、ステアリン酸バリウム1部、ジブチルスズジラウリン酸エステル1部の合計3部の安定剤を用い、可塑剤は50部使用した。配合後直ちによく均一に混合使用した。

2.3 試験方法

調製した試料について、高化式フローテスターを用い次のよう

† 本報を「PVCコンパウンドの加工性に関する研究(第1報)」とする。

* Yasuo CHOSHI, Giichi AKAZOME, Koichi MURAI 酸水素油脂工業株式会社:京都市伏見区葭島矢倉町。

1) 山本, 高分子化学 10, 405 (1953)。

2) 深沢, 工化 63, 459 (1960)。

表1 フタル酸エステル系可塑剤

フタル酸エステル アルキル基	記号	酸価	ケン化価	分子量	
				理論値	測定値*
ジメチル	DMP	0.04	583.6	194.2	192.3
ジエチル	DEP	0.05	509.6	222.2	220.2
ジ-n-ブチル	DnBP	0.05	404.9	278.3	277.2
ジ-i-ブチル	DiBP	0.06	409.5	278.3	274.0
ジ-i-アミル	DiAP	0.07	362.3	306.4	309.7
ジ-n-オクチル	DnOP	0.08	289.4	390.6	387.8
ジ-2-エチルヘキシル	DOP	0.05	289.0	390.6	388.3
ジ-n-デシル	DnDP	0.22	249.5	446.7	449.8
ジ-i-デシル	DiDP	0.30	249.8	446.7	449.2
ジ-n-ラウリル	DnLP	0.46	221.6	502.8	506.4
ジ-n-ミリスチル	DnMyP	0.05	198.9	558.8	564.2
ブチル, ベンジル	BBP	0.06	365.2	312.4	307.3
ブチル, ブチルグリコレート	BPBG	0.07	499.5	336.4	337.0

* ケン化価より計算

表2 脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤

可 塑 剤	記号	酸価	ケン化価	分子量	
				理論値	測定値
コハク酸ジ-2-エチルヘキシル	DOSu	0.05	327.6	342.5	342.6
アジピン酸 "	DOA	0.02	304.2	370.6	368.9
セバシン酸 "	DOS	0.05	261.1	426.7	429.8
マレイン酸ジ-n-ブチル	DnBM	0.17	490.8	228.3	228.6
" ジ-n-オクチル	DnOM	0.06	328.9	340.5	341.2
" ジ-n-ラウリル	DnLM	0.46	241.6	452.7	454.5
" ジ-2-エチルヘキシル	DOM	0.07	333.1	340.5	336.9
フマル酸 "	DOF	0.07	327.8	340.5	342.3
テトラヒドロフタル酸 "	DOTP	0.34	282.7	394.6	397.0

表3 各種エステル系可塑剤

可 塑 剤	記号	酸価	ケン化価	分子量	
				理論値	測定値
ジエチレングリコール ジ安息香酸エステル	DEDB	0.31	355.1	314.3	316.0*
ハコフレックス707	H-707	0.12	398.4		845.0*
アジピン酸ブチルエステル	H-1000	7.7	515.7		約1000
"	H-1500	14.8	573.8		約1500
リシノール酸メチルアセチル	MAR	2.7	304.3	354.5	368.8
安息香酸ラウリル	LB	0.56	192.0	290.5	292.2

* ジベンタエリトリットエステルとしケン化価より計算

表4 エポキシ系可塑剤その他

可 塑 剤	記号	酸価	ケン化価	オキシラン 酸素 (%)	分子量* 測定値
エポキシオレイン酸ブチル	EBO	1.2	169.3	2.6	331.4
" 大豆油脂肪酸ブチル	EBSF	1.4	163.3	4.5	343.6
" 大豆油	ESFG	0.23	182.3	6.3	923.4
" オレイン酸ベンジル	EBzO	0.33	151.7	2.8	369.9
塩素化パラフィン	Cl-P			塩素含量 40.15%	

* ケン化価より計算

に実験を行なった。試料は 1.5 g を 1 回に使用し、径 0.2 mm、長さ 1 mm の平板ノズルを用いた。

試験条件は、10 分子熱後、150 kg/cm²、180°C で行ない、可塑剤について比較した。また、温度、圧力を変えても測定を行なった。

3 実験結果および考察

3.1 アルキル炭素数の影響

可塑剤の構造上、アルキル基の長さの影響が大きいため、まずこの点について検討を行なった。

表 1 のフタル酸ジエステル系可塑剤、表 2 のマレイン酸エステル系可塑剤について、原料アルコールのアルキル炭素数と前述の条件下における押し出し速度 Q の関係を求めると、図 1 の結果が得られた。

図 1 押し出し速度におよぼす可塑剤のアルキル炭素数の影響

●：フタル酸ジ- n -アルキル，×：フタル酸ジ- i -アルキル，○：マレイン酸ジ- n -アルキル，△：マレイン酸ジ-2-エチルヘキシル

フタル酸ジ- n -アルキルについてみると、アルキル炭素数 8 ないし 10 がもっとも Q が小さく、分子量の小さい DBP では Q は大となり、またアルキル炭素数が 10 を越えると Q は著しく増加する。このような傾向はフタル酸ジ- i -アルキル、マレイン酸ジ- n -アルキルについても認められた。

アルキル炭素数 14 以上では PVC との混和性は不十分であり、 Q が大であるにもかかわらず、透明に十分可塑化していない。鎖長の長い脂肪酸などが滑剤となることなどより、これは溶融粘性よりもむしろ毛細管の壁面における滑りが大きいと考えられる。

分枝のあるアルキル基は直鎖のアルキル基に比し、押し出し速度は小となる。一方、 Q の大きい DnOM および DOM では差は見られなかった。

3.2 二塩基酸の構造の影響

各種の二塩基酸について、構造の影響をみるため、2-エチルヘキシルエステルとして比較した。

まず、 $\text{ROO}(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$ 型の直鎖飽和二塩基酸について、メチレン基の数の影響をみると図 2 の結果が得られた。

すなわち、 n の大きいものが Q が大となる傾向が見られる。しかし n が 2 から 8 では、その影響は比較的小さいと思われる。

つぎに、DOP, DOTP, DOA, DOS などと比較すると表 5 のようになった。表からわかるように、DOP のフェニル核が一部水

図 2 押し出し速度に及ぼす二塩基酸のメチレン炭素数の影響

表 5 各種二塩基酸の構造とその影響

可塑剤	構造	$Q \times 10^2 (\text{g/sec})$
DOP		0.98
DOTP		1.15
DOA		1.39
DOS		1.48
DOSu		1.35
DOM		1.21
DOF		1.19

添された型になると Q は増加し、飽和直鎖になるとさらに増加する。また、DOS, DOF, DOM を比較すると、DOM, DOF の差はほとんどみられないが、飽和の DOSu ではやや Q が大きくなる傾向が認められる。

表 6 分子量の影響

可塑剤	分子量	$Q \times 10^2 (\text{g/sec})$
DOP	390.6	0.98
H-707	約 850	1.01
ESFG	約 920	0.62
H-1000	約 1000	0.37
H-1500	約 1500	0.27

表 7 各種可塑剤の構造の比較

	分子 量	$Q \times 10^2$ (g/sec)
DOP		390.6 0.98
DBP		278.3 1.17
BBP		312.4 0.96
BFBG		336.4 1.00
DEDB		314.3 0.77
LB		290.5 1.41
MAR	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2 \cdot$ <div style="text-align: center;"> $\downarrow$ OOCCH_3 </div> $(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$	354.5 1.38
Cl-P	$(\text{CH}_2)_x(\text{CHCl})_n\text{H}_2$	0.40

をみると、表6のようになり、分子量の大きいものは Q が小となる。

つぎに、フェニル基その他の影響をみると表7のようになる。すなわち、フェニル基2個のDEDB、BBPは Q が小さく、ことにアルキル基がなくエチレン2個のDEDBはもっとも小さい。一方、長いアルキル基を持つLBおよびフェニル基のないMARの Q はかなり大きい。

また、塩素化パラフィン Q が非常に小さくなることが知られた。

3.4 エポキシ系可塑剤の比較

モノエステルとグリセリドの差、およびエポキシド基の数による差を比較したところ、表8の結果が得られた。

表8のように、EBOに比しエポキシ基の多いEBSFは Q が小さく、またモノエステルに比しグリセリドは Q が著しく小さい。また、モノエステルの Q は混和性のよいものほど小さくなる傾向が認められた。

表8 エポキシ系可塑剤の比較

可塑剤	構造 (主成分)	分子量	$Q \times 10^3$ (g/sec)
EBO	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOC}_6\text{H}_5$	331.4	1.64
EBzO	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	369.9	1.20
EBSF	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_5$	343.6	1.35
ESFG	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CO}]_3-\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3$	923.4	0.62

3.5 流動方程式

可塑化PVCについて、山本ら¹⁾は、 $D=(\tau-f)^n/\eta^*$ 式が適用されるとしており、また深沢²⁾は末端補正を行なって、 $D=\tau^n/\eta^*$ 式が適用されるとしている。ただし、 D は流れの方向の速度勾配、 τ はせん断応力、 f は降伏値、 η^* は粘性係数を示すものである。

本研究に用いた圧力下では f は小さいので無視し得る。一方、両式とも毛細管の滑りがないと仮定してDOPとのコンパウンドに適用しており、本研究の範囲では滑りが無視できないと考えられるが、一応上記について検討を行なった。

すなわち、(3)~(5)式のような関係が成立するとして、押出速度 Q と荷重 P の関係を求めると(6)式となる。

$$D_w = 4Q/\pi a^3 \quad (3)$$

$$\tau_w = aP/2l \quad (4)$$

$$D_w = \tau_w^n/\eta^* \quad (5)$$

$$Q = \frac{\pi a^{n+3}}{\eta^*(n+3)2^n l^n} P^n \quad (6)$$

ただし、 D_w ：管壁のせん断速度

τ_w ：管壁のせん断応力

a ：毛細管の半径

l ：毛細管の管長

図3 各種可塑剤の P - Q 関係

●：DOA，○：DOP，×：DEDB

図4 各種可塑剤の温度- Q 関係

●：DOA，○：DOP，×：DEDB

今、DOA、DOP、DEDBについて180°Cで P を変えて、 $\log Q$ 、 $\log P$ の関係を求めると図3の結果が得られた。すなわち、100ないし200 kg/cm² (ただし末端補正は行なってない)ではほぼ直線関係が得られ、 n はDOAで3.5、DOPで2.4、DEDBで4.0となる。可塑剤によって n の値がかなり異なることは興味がある。

つぎに、同じ可塑剤について、150 kg/cm²の圧力下で、160、170、180°Cで Q を測定した。 $\log Q$ と $1/T$ をプロットすると図4のように直線に一致し、見かけの流れの活性化エネルギーは、DOA 15、DOP 18、DEDB 21 kcal/molとなり、可塑剤間かなりの差が認められる。

(昭和37年4月、日本化学会第15年会講演)

終りに本研究の発表を許可された会社当局に深謝する。