可塑剤の構造と PVC コンパウンドのゲル化および流動性†

(昭和 39 年 8 月 14 日 受理)

調子 康雄・赤染 義一・村井 孝一*

各種系列の可塑剤と PVC とより軟質のコンパウンドを調製し、高化式フローテスターを使用して見かけのゲル化温度 (T_m) を測定した。

その結果、フタル酸エステルではアルキル基の炭素数が大きくなると T_m は高くなり、エポキシ基、フェニル基が導入されると低くなることがわかった。また、 T_m と可塑化効率との関係を検討したところ、可塑化効率のよい可塑剤は概して T_m も低くなる傾向が認められた。そして一般にいわれる可塑剤の相溶性と T_m との間に相関のあることが推察された。

つぎに、 T_m 付近の各温度で押出速度を測定したところ、DOS, DOA では著しく速度が大きく、ほとんど滑りにもとづく流動であると考えられた。また、フタル酸エステル系可塑剤では流れの温度勾配は大きい、滑りはわずかであった。

1 緒 言

ポリ塩化ビニルの発展に伴って、工業的にも多種類の可塑剤が使用されているが、加工の際問題となるゲル化点付近の流動特性と可塑剤の構造を詳しく検討した報告は見当たらない。

本報は各種系列の可塑剤について、まずコンパウンドの見かけのゲル化温度 (T_m) を測定し、可塑剤の構造や可塑化効率とどのような関係があるかを検討した。ついで、 T_m 付近の各温度で押出速度を測定し、コンパウンドの滑りと可塑剤構造との関係についても検討を加えた。

2 実験方法

2.1 試料

ポリ塩化ビニル (PVC) はゼオン 101 EP を用い、可塑剤は第 1 報のものをそのまま使用し、そのほかに表 1 に示すものを用いた。また安定剤は市販品をそのまま使用した。

表 1 使用可塑剤の分析値

可 塑 剤	記 号	酸 価	ケン化価	オキシラン 酸素 (%)	分 子 量
オレイン酸 n-ブチル	BO	0.37	164.1	—	342
オレイン酸ベンジル	BzO	0.45	153.4	—	365
エポキシヘキサヒドロフタル酸 2-エチルヘキシル	EDOHP	0.04	272.0	3.4	412
リン酸トリクレジル	TCP	—	—	—	368
アジピン酸ポリエステル	H-1500	14.8	573.8	—	約 1500

2.2 コンパウンドの配合

PVC 100 部に可塑剤 50 部を使用し、ほかに安定剤としてステアリン酸カドミウム、ステアリン酸バリウム、ジブチルスズジラウリン酸エステルを各 1 部使用した。

2.3 見かけのゲル化温度 T_m の測定

PVC と各可塑剤とより調製したコンパウンドについて、高化式フローテスターを用い、つぎのように測定した。すなわち、口径 0.2 mm、管長 1 mm の平板ノズルを使用し、まず試料 1.5 g を 130°C で 5 分間予熱後、荷重 130 kg/cm²、3°C/min の昇温法によって徐々に温度を上昇させながら 3~5°C ごとに流出試料を

採取し、ついで KS-セニメータによって 25°C におけるこの試料の伸度を測定した。 T_m の測定例を図 1、図 2 に示す。ゲル化点付近で伸度が急に増加することから、図 1、図 2 のように伸度と押し温度との関係をグラフに求め、伸度が 200% になったときコンパウンドは十分ゲル化したものとしてこの時の温度を“見かけのゲル化温度 T_m ”と定めて比較の対象とした。

図 1 T_m の測定例 (1)

○: BBP, ×: DnBP, ●: DOP, △: DOA

図 2 T_m の測定例 (2)

○: EBO, ×: BO, ●: TCP, △: H-1500

† 本報を「PVC コンパウンドの加工性に関する研究 (第 2 報)」とする。

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

2.4 押出速度 Q の測定

コンパウンドの使用量 1.5 g, 荷重 130 kg/cm² とし, 10 分間予熱ののち, 所定温度で押出し速度 Q を測定した。この際, プランジャーの壁からのものが無視できないので, ストップウォッチを使用し, 一定時間の流出試料を秤量して Q を求めた。

3 実験結果および考察

3.1 可塑剤の構造と T_m

3.1.1 アルキル炭素数の影響 まずフタル酸エステルおよびマレイン酸エステルのアルコールのアルキル炭素数を種々にかえて T_m を測定した。

その結果, 図3に示すように, フタル酸エステルではアルキル炭素数 n が 2~4 で T_m は最小となり, n が大となると T_m は高くなる。直鎖のものより分岐のあるものが, 若干低い傾向を示す。また, マレイン酸エステルはやや高い値を示した。

つぎに, 脂肪酸二塩基酸のメチレン基の数と, T_m との関係を求めるために, DOSu, DOA, DOZ, DOS について, T_m を測定した。メチレン基の数 n' と T_m とをプロットすると図4のようになる。すなわち, n' の増加とともに T_m は上昇すると考えられる。

3.1.2 エポキシ基およびフェニル基の影響 可塑剤構造の中にエポキシ基やフェニル基が導入されると, T_m がどのように変

図3 T_m に及ぼす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

図4 脂肪酸二塩基酸ジオクチルのメチレン基の数と T_m 表2 フェニル基, エポキシ基による T_m の変化

可塑剤	構造	T_m (°C)
BBP		142.5
DBP		145
DOTP		157
EDOTP		154
BO	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOC}_6\text{H}_5$	177
EBO	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOC}_6\text{H}_5$	166
BzO	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	170
EBzO	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	159

わるかを考察するために, 表2に可塑剤の構造とそれぞれの T_m を示す。

すなわち, エポキシ基が入ると T_m はかなり低くなり, また, アルキル基がフェニル基に代るとやはり低くなる。このように, T_m はいわゆる可塑剤の相溶性と密接な関係のあることが知られる。

3.3.1 種々の可塑剤の構造と T_m 構造の異なった種々の可塑剤の T_m を測定し, 表3に一覧する。

可塑剤	構造	分子量	T_m (°C)
DOP		391	157
DOTP		395	157
DOSu	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$	343	162
DOM	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OOCCH}=\text{CHCOOC}_8\text{H}_{17}$	341	160
TCP	$\text{OP}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_3$	369	148
BPBG		336	140
Cl-P	塩素含量 40.15%	—	165
EBSF	エポキシ大豆油	923.4	166
H-1500	アジピン酸ポリエステル	約1500	181.5

まず, 二塩基酸エステルを比べてみると, 酸が脂肪酸系のもでは一般に芳香族系のものに比べて高く, DOP と DOTP とではほとんど差はみられなかった。また二重結合を持った DOM は DOSu より若干低くなる傾向がみられた。

エステル結合も多く相溶性の極めて良好な BPBG では, もっとも低い T_m を示した。これに対して, 相溶性の十分でない塩素化パラフィンや, 分子量の非常に大きい H-1500 では, T_m はかなり高い値を示した。

3.2 可塑化効率と T_m

つぎに, 種々の可塑剤の可塑化効率と T_m との関係を調べた。可塑化効率は, Lawrence¹⁾の方法により, 250°C において 1800 Psi の強度が得られるような PVC 100 部に対する可塑剤量で表わした。結果を図5に示す。

図5から考察されるように, 若干の例外を除いて可塑化効率

1) R. L. Lawrence, E. B. McIntyre, *Ind. Eng. Chem.* 41, 689 (1949).

図5 可塑化効率と T_m

よいものは、 T_m も低い傾向が認められる。しかし DOP と DnOP とを比べてみると、DnOP は T_m が高くても効率がよく、また TCP は T_m が低くても可塑化効率が劣るということが知れた。使用した可塑剤の中では、DBP が最もすぐれた結果を示した。

3-3 コンパウンドの T_m における押し出し速度

高化式フローテスターによる定温法で、各コンパウンドの T_m における押し出し速度 Q を測定した。表4は Q を T_m の低いものから順に並べたものである。

すなわち、 T_m の高い所ではやはり Q も大きくなり、可塑剤の構造よりもむしろ温度の依存性が

大きいように思われる。このうちでも脂肪族系の酸を有する可塑剤 DnOM, DOA, EBO は特に流動性がよいと考えられ、これら

表4 T_m における押し出し速度

可塑剤	T_m (°C)	T_m における 押し出し速度 $Q \times 10^2$ (g/min)
BFBG	140	2.8
DMP	142	3.4
DnBP	145	5.1
DiBP	146	5.2
DnBM	148	8.5
EDOTP	155	9.3
DOP	157	12.0
DnOP	160	13.9
DnOM	162	28.8
DOA	165	37.4
Cl-P	165	10.2
EBO	166	38.4

図6 T_m 付近の押し出し速度

●: DOP, ○: DnOP, ⊗: DnBP, △: DOA, ×: DOS

には滑りが影響しているものと考えられる。

3-4 可塑剤の構造と滑り

脂肪族二塩基酸エステルと芳香族二塩基酸エステルの代表的な5種類について、 T_m 付近の各温度で押し出し速度を測定し、押し出し温度との関係を求めた。

図6に示されるように、脂肪族系の DOS, DOA の流動性がよく、 T_m 以下の温度での流れが異状に速い。またフタル酸エステルでも DnOP のように直鎖のアルキル基を持つものは、低い温度で流動性がよい。フローテスターによる本実験では、 T_m より 10~20°C 以下では、コンパウンドの流れはほとんど滑りによるものであると考えられ、可塑剤構造中に直鎖のメチレン基を多く持つものは、器壁の滑りが大きな要素を占めるようにになると考えられる。

一方、 T_m 以上では DBP の温度勾配が大きく、フタル酸エステル系可塑剤の流動性の温度依存性は大きいものと考察された。

終りに本研究の発表を許可された会社当局に深謝する。

(昭和 38 年 4 月、日本化学会第 16 年会講演)