ユリア樹脂生成反応における粘度変化と分子量^{*1,*2}

(昭和42年2月23日受理)

石田 真一郎^{*3}

ユリア樹脂の生成反応を反応液の粘度変化や粘度拡散平均分子量の測定など高分子化学的手段を用いて検討した。尿素とホルムアルデヒドのモル比のわずかな変化で反応液の粘度変化の状態は著しく異なる。すなわち尿素 1.0 mol に対してホルムアルデヒドが 1.6 mol 以下では白色沈殿を生じ、1.7~2.0 mol では透明のまま粘度は上昇して遂にゲル化する。2.2 mol 以上の場合は粘度上昇はわずかで、のちほぼ一定となり、2.1 mol の場合はこの中間の性質を示す。また反応途中における系の pH を調節して粘度変化を追跡し、さらにメチロール化率、メチレン化率を合わせて吟味し、粘度上昇は主としてメチレン化によることを確認した。生成物は固体試料として取り出すと、ごく反応初期を除いて水に不溶となるので反応液を直接測定溶液として使用し、粘度拡散法によって分子量を求めた。濃度は拡散曲線の面積から得た。

1 緒 言

ユリア樹脂生成反応に関する研究は、樹脂に対する適当な溶媒がなく、分子量などの測定方法が限定されるため、たとえば、Goldschmidt¹⁾、門脇²⁾、浜田³⁾らによる初期縮合物の合成やペーパークロマトグラフィーによる研究、さらに Jong⁴⁾らによる反応速度論的取扱など、そのほとんどは反応初期についての有機化学的手段によるものであり、高分子化学的な研究としては、反応液の粘度とメチロール化率やメチレン化率を対比させた高橋の報告⁵⁾が見られる程度である。しかしこれは封管中の反応であり、連続的な粘度変化の検討に不便なので、著者はオストワルド型反応用粘度管を用い、粘度の連続変化におよぼすモル比、濃度、温度、媒触量さらには pH の影響を吟味した。ユリア樹脂の生成反応に pH が大きく影響を与えることは周知のことであり、事実メチレン化は酸性で起こりやすく、pH 7.5 以上では起こらないことが Jong⁶⁾によって報ぜられている。一方、反応液にアンモニアを添加することにより pH 9 付近から出発しても、反応途中に pH は低下し、最終的には pH は4程度にまでなる。この原因については高橋によって検討されている⁷⁾。そこで著者は反応液に直接ギ酸を加えて pH を急激に低下させたり、また緩衝液を使用して pH の低下を防ぐなどの方法で、反応液の粘度変化におよぼす pH の影響を吟味した。

反応生成物はごく反応初期を除いて、水、有機溶剤など普通の溶媒に溶けない。しかし反応液自体は、モル比 1/2 の場合でも、ある程度まで水溶性を維持できるので、反応液を水で希釈し、これについて直接粘度拡散実験を行なって分子量を決定した。

このさい溶液濃度は未知であるが、濃度が拡散曲線^{*4}の面積に比例することを利用して計算により求めた。

2 実験方法

2.1 試 薬

尿素：市販品を水で再結晶して用いた。

ホルマリン：市販品を弱塩基性イオン交換樹脂（アンパーライト XE 168）層を通して酸を除去し、30% または 35% に希釈して用いた。ホルムアルデヒドの定量は、亜硫酸ナトリウム法によった。

アンモニア：市販品を約 4N に希釈して使用に供した。

ギ酸：市販品を水酸化ナトリウム水溶液で定量して用いた。

緩衝液：A 液として 0.2 mol/l ホウ酸+0.2 mol/l 塩化カリウム、B 液として 0.2 N 水酸化ナトリウム水溶液を混合した Clark-Lubs の緩衝液を用いた。

2.2 反応液の調製

所定モル比の反応液を調製するさい、次の2通りの方法によった。A 法：ホルムアルデヒド量を一定として尿素量を変えることによって所定のモル比を得る方法。B 法：尿素とホルムアルデヒドの濃度積が一定となるようにして所定のモル比を得る方法。したがって反応液の容量は常に 25 ml となるよう水を加えた。

A, B いずれかの方法によって決定した量の尿素をメスフラスコに精秤し、これにマイクロビュレットにてアンモニアを、また自動ビュレットにてホルマリンを添加して反応液を調製した。

試薬の添加順序の影響を検討するため、尿素とホルムアルデヒドのモル比（以下モル比と略す）1/2 および 1/3 についてそれぞれ尿素→アンモニア→ホルマリンおよび尿素→ホルマリン→アンモニアの2順序で反応液を調製し、100°C 恒温槽中で反応させて粘度変化を追跡したところ図1の結果を得た。なおモル比 1/2 の場合は尿素 0.08 mol, アンモニア 0.01 mol, モル比 1/3 の場合は尿素 0.05 mol, アンモニア 0.005 mol を用い、反応液の調製はともに B 法によった。

これより、第二試薬添加後ただちに第三試薬を添加すれば、粘度変化は添加順序によらず一定であることがわかったので、以後の実験では尿素→アンモニア→ホルマリンの順序で添加することに統一した。

*4 横軸に拡散距離、縦軸に濃度勾配をとったものを拡散曲線と呼ぶ。

*1 この報文を「熱硬化性樹脂の生成反応に関する研究（第5報）」とする。

*2 前報（第4報）；Shinichiro ISHIDA, Katsumasa KANEKO, *J. Polymer Sci.*, 投稿中。

*3 Shinichiro ISHIDA 金沢大学工学部工業化学科：金沢市小立野。

1) C. Goldschmidt, *Ber.*, 29, 2751 (1896).

2) 門脇, 大工試報, 13, No. 6, 46 (1933).

3) 浜田, 工化, 58, 286 (1955).

4) J. I. de Jong, J. de Jonge, *Rec. Trav. Chim.*, 71, 643, 661 (1952).

5) 高橋, 高分子化学, 9, 56 (1952).

6) J. I. de Jong, J. de Jonge, *Rec. Trav. Chim.*, 72, 139 (1953).

7) たとえば高橋, 高分子化学, 7, 115(1950); 9, 165(1952).

図 1 粘度変化におよぼす試薬添加順序の影響

○：尿素→アンモニア→ホルマリン ●：尿素→ホルマリン→アンモニア
図中の数字はモル比 [U]/[F]

2.3 反応および粘度の測定

下部に約 30 ml の液溜めを持った、水の落下時間が常温で 10 秒程度のオストワルド型反応用粘度管中にメスフラスコに調製した反応液を移し、所定温度の恒温槽中で反応させ順次落下時間を測定した。恒温槽にはジエチレングリコールと水の混合物を媒体として用いた。

2.4 消費ホルムアルデヒドの定量

反応中のメチロール化率およびメチレン化率の変化を知るため亜硫酸ナトリウム法で遊離ホルムアルデヒドを、またヨウ素法で遊離ホルムアルデヒドとメチロール化量を定量した。実験に用いた尿素とホルムアルデヒドの量はモル比 1/2 の場合は 0.35 mol および 0.70 mol, モル比 1/3 の場合は 0.23 mol, および 0.69 mol である。反応開始時の反応液の pH を 9 に調節するに必要なアンモニアまたは緩衝液を添加した。反応容器は容量 100 ml 程度のウペローデ型反応用粘度管で、水の落下時間は常温で 10 秒のものをを用いた。反応中の粘度変化を測定しながら、任意の時間に反応液 5 ml をピペットで採り、これを 500 ml に希釈してホルムアルデヒドを定量した。このように粘度管中の液量に変化するため、この影響を受けないウペローデ型粘度管を用いた。

2.5 モノメチロール尿素の合成

モノメチロール尿素は文献⁹⁾により合成した。すなわち、尿素 240 g をイオン交換樹脂処理した市販ホルマリン 300 ml に溶解し、0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液で pH 5.6 位に調節した後 24 時間氷冷し、さらに -12°C に一夜放冷する。得られた結晶は 90% エタノールで再結晶して精製した。mp 108°C。

2.6 分子量測定方法

2.6.1 拡散実験 モル比 1/2 の反応初期およびモル比 1/3 の反応においては反応液のままでは水溶性なので、反応液 5 ml を粘度管から取りだして水で急冷後、純水で 10 倍に希釈した液と純水の系で拡散実験を行なった。拡散実験は濃度勾配を屈折率勾配に変えて測定する Lamm のスケール法^{9,10)}により、U 字型ガラスセルを用いて行なった。

2.6.2 拡散曲線より濃度の決定 反応液を直接測定溶液として使用した場合、それに含まれる生成物の量すなわち濃度とはなはだ不明確である。この解決策として、屈折率が濃度に比例する場合、拡散曲線の面積が濃度に比例することを利用した。しかし反応途中に屈折率の変化がある場合は使用できないので、モル比 1/3 の反応について調べたところ表 1 のようになり、拡散曲線の面積より濃度を決定できることが明らかとなった。

表 1 ユリア樹脂生成反応における屈折率変化 (モル比 1/3)

反応時間 (min)	n_D^{20}	反応時間 (min)	n_D^{20}
0	1.3571	150	1.3615
20	1.3600	180	1.3590
120	1.3593		

次にモル比 1/3, 反応時間 20 分の反応液をエタノール中に滴下して固体試料を調製したところ水溶性であったので、この水溶液-水系の拡散曲線の面積と、尿素水溶液-水系のそれとを比較して表 2 の結果を得た。

表 2 尿素およびユリア樹脂水溶液-水系拡散曲線の面積

	尿素-水系		ユリア樹脂-水系	
	拡散時間 (sec)	面積 A (mm ²)	拡散時間 (sec)	面積 A (mm ²)
各拡散時間における拡散曲線の面積	1,200	2.484	540	0.641
	1,860	2.500	1,800	0.656
	2,400	2.478	3,600	0.658
			5,400	0.658
			9,600	0.649
	平均	2.487	平均	0.652
c (g/100 ml)	4.0227		1.0258	
d (g/ml)	1.0076		0.9998	
A/c	0.636		0.618	

A/c の値は両系において多少の差があるが、この程度の誤差は許される。この結果、生成物の代りに尿素-水系の拡散曲線の面積と濃度の比から反応液の未知濃度を決定することが可能であることがわかった。

2.6.3 粘度拡散平均分子量 粘度測定の結果得られる溶質の比容積 φ と拡散係数 D とを組み合わせる粘度拡散平均分子量を求めた。詳細についてはすでに報告した¹¹⁾ので省略する。

3 実験結果ならびに考察

3.1 反応液の粘度変化

3.1.1 モル比の影響* 尿素とホルムアルデヒドのモル比の粘度変化におよぼす影響を検討するため、A 法によって種々のモル比の反応液を調製し 100°C で反応を行なったところ、尿素 1.0 mol に対してホルムアルデヒド 1.6 mol 以下では表 3 に示すように粘度はほとんど上昇せずかなり短時間に白色沈殿を生じた。

表 3 反応液の粘度変化におよぼすモル比の影響

[U]/[F]	白沈生成時間 (min)	白沈生成時の粘度 (η_r)	[U]/[F]	白沈生成時間 (min)	白沈生成時の粘度 (η_r)
1.0/0.9	16	1.040	1.0/1.2	18	1.056
1.0/1.0	16	1.046	1.0/1.5	27	1.068
1.0/1.1	17	1.048	1.0/1.6	35	1.115

尿素 1.0 mol に対してホルムアルデヒドが 1.7~2.0 mol では、反応液は透明のまま粘度を増し、ついにはゲル化して粘度測定不能となる。ホルムアルデヒドが 2.2 mol 以上になると、粘度上昇は非常に緩慢でほとんど一定となるが、2.1 mol の場合は途中一度緩慢となるが、その後急上昇して結局ゲル化する。なお

8) 蛭川, 富山大教育学部紀要, No. 9, 1 (1961).

9) O. Lamm, Z. Physik. Chem., 138, 313 (1928); *ibid.*, 143, 177 (1929).

10) A. Polson, Kolloid-Z., 87, 149 (1939).

11) 石田, 工化, 67, 1206 (1967).

*5 モル比の影響については一部前報に述べた。

図2 粘度変化におよぼすモル比の影響

図中の数字はモル比 $[U]/[F]$

ここで実際に用いたホルムアルデヒドの量は 0.15 mol で、これに対して尿素量を変化させた。アンモニアは 0.01 mol であった。結果を図2に示す。

つぎにB法で反応液を調製した場合の粘度変化におよぼすモル比の影響を検討したところ、この方法ではどのモル比に対しても水で一定容量に希釈しているため反応液の濃度が低く、したがって反応速度は遅いが粘度変化の状態はA法で調製した場合とまったく同様であった。なお尿素とホルムアルデヒド量はモル比 1/1 のときにそれぞれ 0.118 mol を使用し、以下これを基準にした。アンモニアは 0.01 mol、反応温度 100°C であった。

以上の結果、反応液の粘度変化の状態が生成機構と直接関連があるものとするれば、ユリア樹脂の生成機構は尿素とホルムアルデヒドのモル比に大きく左右され、尿素 1.0 mol に対するホルムアルデヒドの量が 1.6 mol 以下、1.7~2.0 mol および 2.2 mol 以上に分類できるようである。モル比 1/2.1 では 1/2 と 1/3 の両者の反応の影響を受け、最初は 1/3 と同種の反応が起こるが、ある程度反応が進むと、1/2 と同種の反応が支配的となるのである。

ここで注意を要することは、ユリア樹脂の生成反応に pH がかなりの影響を与えることであり、この点を吟味するためA法によってモル比 1/1, 1/2, 1/3 および 1/4 の反応液を調製し、これに添加するアンモニア量と反応原液の pH を図3に示した。

図3 アンモニア添加量と pH の関係

粘度変化の実験に使用したアンモニア量は 0.01 mol であり、各モル比の反応原液の pH は 9 付近であることが明らかである。さらに反応途中の pH 変化をモル比 1/2 および 1/3 について吟味し図4の結果を得た。

図4 反応途中の pH 変化

○：モル比 $[U]/[F]=1/2$ ●：モル比 $[U]/[F]=1/3$

反応液の pH は、いずれも 8.5 付近から出発し、同様な経過をたどって4ないしは5付近まで低下する。

以上に示したように、本実験の範囲においては、モル比による反応液の粘度変化の著しい相違は、反応原液の pH と直接関連するものではないようである。ただ後に述べるように、同一モル比の反応において、反応液の pH を人為的に調節した場合、その粘度変化の様子に大きな相違が見られることから、ユリア樹脂の生成反応にモル比と pH が互いに微妙に作用しあうものと考えられる。

つぎに特徴的な粘度変化の様子を示すモル比 1/2 および 1/3 について検討を進める。

3.1.2 濃度の影響 前項では A, B 2 法によって反応液を調製したが、これは結局同一モル比で反応液の濃度が異なる場合の取扱いに相当する。さらに詳細に検討するため、モル比 1/2 (尿素 0.083 mol) の場合について添加する水の量を変えて 100°C で反応を行なった。アンモニアは 0.01 mol で、水の量は 0, 2 ml および約 7 ml を加えて反応液全体を 25 ml とした場合の3種類について行ない、図5の結果を得た。

図5 粘度変化におよぼす濃度の影響 (モル比 $[U]/[F]=1/2$)

○：希釈せず ●：水 2 ml 添加 ◎：水約 7 ml 添加 (全量 25 ml)

3.1.3 触媒量の影響 モル比 1/2 (尿素 0.07 mol) および 1/3 (尿素 0.06 mol) の反応において触媒量を変えてB法で調製し、100°C で反応させた。結果を図6および7に示す。

図 6 粘度変化におよぼす触媒量の影響 (モル比 1/2)

アンモニア量 ○: 0.028 mol ◎: 0.007 mol ○: 0.006 mol
◎: 0.005 mol ●: 0.001 mol

図 7 粘度変化におよぼす触媒量の影響 (モル比 1/3)

アンモニア量 ○: 0.010 mol ●: 0.007 mol ◎: 0.003 mol

この結果、反応液の粘度変化の様子は、触媒量に大きく影響されないことがわかった。ただモル比 1/2 において触媒量を極端に多くすると粘度上昇が緩慢になるが、この原因は本実験においては明らかでない。

3.1.4 温度の影響 モル比 1/2 (尿素 0.075 mol), アンモニア 0.01 mol を A 法で調製し, 80, 85, 90 および 100°C で反応を行ない図 8 の結果を得た。

図 8 粘度変化におよぼす反応温度の影響 (モル比 [U]/[F]=1/2)

3.1.5 pH の影響 ユリア樹脂の生成反応において pH が重要な役割を果たしていることは周知の事実であり、反応中になんらかの原因で pH が低下していくことも知られている。pH 低下の原因として高橋らは空気中の酸素によってギ酸を生ずるためであろうとしている⁷⁾。そこで著者は反応途中に反応液にギ酸を添加

して系の pH を一挙に低下させた場合やまた、緩衝液を用いて pH の低下を防いだ場合の粘度や分子量の変化を追跡した。

まず反応液の pH を 4 にまで低下させるに必要な量のギ酸をスポイドで添加した。反応温度 80°C, ギ酸 0.18 ml を添加した場合の各モル比の粘度変化を図 9 に示す。

図 9 ギ酸添加後の粘度変化 (反応温度 80°C)

ギ酸添加時間はモル比 1.0/2.0 および 1.0/2.2 の場合
反応時間 60 分, 他は 30 分である。

図中数字はモル比 [U]/[F]

図 9 から明らかなように、いずれのモル比においてもギ酸の添加によって粘度が急上昇することがわかった。そこでモル比 1/2 (尿素 0.083 mol), アンモニア 0.01 mol, 反応温度 80°C なる反応において種々の反応時間にギ酸約 0.1 ml を加えて、その後の粘度変化を測定し図 10 を得た。

図 10 ギ酸添加時間を変えた場合の反応液の粘度変化

●印の点でギ酸添加 反応温度: 80°C

各反応時間でのギ酸添加前の反応液の pH を参考までに表 4 に示す。

表 4 反応液の pH

反応時間 (min)	pH	反応時間 (min)	pH
10	8.50	60	7.05
30	7.69	80	6.82
40	7.39	100	6.60
50	7.22		

以上ギ酸を添加して pH を低下させた場合の粘度挙動を検討したのであるが、次に緩衝液を用いて pH の自然低下を妨げた場合の粘度変化を、メチロール化率、メチレン化率と対比して吟味した。反応条件はモル比 1/2 (尿素 0.35 mol) の場合 pH 10 の緩衝液 5.0 ml または、アンモニア 0.017 mol, モル比 1/3 (尿素

0.23 mol) の場合緩衝液 4.0 ml またはアンモニア 0.014 mol, 反応温度 100°C で行なった。反応容器は 100 ml のウペローデ型反应用粘度管を使用した。反応原液の pH はいずれの場合も 8.9 であった。結果は図 11 および図 12 に示す。複雑さを避けるため図にはメチロール化率のプロットを省略したが、ホルムアルデヒドの全消費量はモル比 1/3 で緩衝液を用いた場合約 40%, アンモニアを用いた場合約 50%, モル比 1/2 でアンモニアを用いた場合約 70% ではば一定となる。しかもこれは反応 15 分程度で達するので, 反応初期にメチロール化は終り, 以後はこれのメチレン化が起こるのみと考えられる。ただモル比 1/2 で緩衝液を用いた場合は, 全ホルムアルデヒド消費量は反応時間とともに増加し, 反応 240 分で 37% に達した。

図 11 モル比 1/2 の反応におけるメチレン化率, pH, および粘度の変化

実線：緩衝液使用 点線：アンモニア使用
●：メチレン化率 ○：pH ●： η_r

図 12 モル比 1/3 の反応におけるメチレン化率, pH および粘度の変化

実線：緩衝液使用 点線：アンモニア使用
●：メチレン化率 ○：pH ●： η_r

図からわかるように, アンモニアを用いた場合と比較すれば, 緩衝液は pH の自然低下を抑制するのに有用である。緩衝液を用いて pH の低下を妨げると, メチレン化は抑制され, 粘度もほとんど上昇しない。図 9 および図 10 に示したように, ギ酸を添加すると粘度が急上昇したとこととあわせて考えれば, 反応液の粘度上昇は酸性で起こりやすく, これはメチレン化が主な原因であることが明らかとなった。

3・2 ユリア樹脂の分子量

3・2・1 尿素およびメチロール尿素 尿素樹脂の分子量を粘度拡散法で決定するに先立って, 分子量既知の尿素, モノメチロール尿素およびジメチロール尿素といった低分子量物質について水を溶媒として粘度および拡散実験を行ない, 表 5 に示すように比較的妥当な結果を得た。ただ尿素的比容積 ϕ が異常に小さく, またメチロール基が増すとともに ϕ も大きくなっている。この点に関する詳細な吟味は本報では省略した。

表 5 尿素およびメチロール尿素-水系の粘度および拡散実験結果 (測定温度 20°C)

試料	ϕ (ml/g)	$D_{2,0} \times 10^6$ (cm ² /sec)	$D_{2,0}/D_A$	M_{VD}^{*7}
尿 素	0.30	11.33	1.000	60
モノメチロール尿素	0.47	8.76	1.000	80
ジメチロール尿素 ^{*6}	0.81	7.40	0.992	80

3・2・2 ユリア樹脂の水溶性領域の分子量 モル比 1/3 (尿素 0.058 mol), アンモニア 0.01 mol, 反応温度 100°C で反応を行ない, 任意の時間に取りだして水で急冷後, 反応液を水で 10 倍に希釈し, これについて粘度および拡散実験を行なった。結果を表 6 に示す。

表 6 モル比 1/3, 反応温度 100°C における分子量変化 (測定温度 30°C)

反応時間 (min)	反応液粘度 η_r	ϕ (ml/g)	$D_{2,0} \times 10^6$ (cm ² /sec)	$D_{2,0}/D_A$	M_{VD}
0	1.00	0.76	13.76	1.00	30
46	1.11	0.97	5.75	1.09	300
68	1.19	1.05	5.50	1.22	310
180	1.23	1.07	5.32	1.27	330
480	1.25	1.11	4.15	1.27	680

表から明らかとなおり, モル比 1/3 では反応系の粘度に大きな変化は見られないが, 分子量は徐々に増加し, 480 分の反応で 700 程度に達する。不均一度 $D_{2,0}/D_A$ は最初かなり大きくなるのがちほば一定となるようである。なお ϕ と $D_{2,0}$ より求めた分子量が数平均値に近い値であることは, すでに報告した¹¹⁾。

モル比 1/2 の場合は, 少し反応が進むと希釈のさい白色沈殿を生じ, 測定可能な範囲はごく初期に限られる。反応時間 10 分で M_{VD} は 90, 20 分で 160 程度であった。

なおモル比 1/3, 反応温度 80°C においてギ酸を添加した場合やアンモニアの代りに緩衝液を用いた場合などの分子量変化を検討し, 表 7 に示す結果を得た。

この結果, モル比 1/3 の反応において普通の条件では徐々に分

表 7 モル比 1/3, 反応温度 80°C における分子量変化 (測定温度 30°C)

反応条件	反応時間 (min)	比容積 ϕ (ml/g)	拡散係数 $D_{2,0} \times 10^6$ (cm ² /sec)	分子量 M_{VD}
アンモニア使用	30	1.09	8.32	90
	50	1.14	8.25	90
	110	1.18	7.85	90
	120	1.04	8.22	100
	130	1.09	7.75	110
ギ酸添加せず	240	0.93	6.78	180
	50	1.10	7.29	130
	90	1.50	5.43	220
	110	1.41	5.18	270
	120	1.10	7.80	100
緩衝液使用	240	1.22	7.05	130

*6 ジメチロール尿素は富山大学教育学部蜷川研究室から御寄贈戴いたものを再結晶して用いた。

*7 粘度および拡散実験の性質上, これから求めた低分子物質の分子量は, 他法によるより大まかな値であるのでむしろ拡散係数 D を基礎としての大小の比較にとどめたい。

分子量が増大していくが、反応途中にギ酸を添加すると急激に上昇することが明らかとなった。ギ酸を添加した場合、110 分以上の反応生成物は白色沈殿を生じて測定不能となった。なおアンモニアの代りに緩衝液を用いて pH の低下を防いだ場合は、分子量もほとんど増加していない。したがって、分子量の増加は、酸性において起こりやすいメチレン化によるものであることが確認され

た。

終りに本研究にさいして終始御指導戴いた金沢大学工学部・金子曾政教授に深く感謝します。なお本研究は旭硝子工業技術奨励会および一部金沢大学工学部後援会の助成によったものであり、ここに感謝の意を表します。

剛性可塑剤を応用した PVC コンパウンドの性質

(昭和 42 年 6 月 9 日 受理)

調子康雄・藤谷嘉文・島田博友・赤染義一・村井孝一^{*1}

剛直な分子構造を有するエステル類 10 数種を合成し、PVC に対し剛性可塑剤としての応用を検討した。すなわち、PVC 100 部に対してこれらの可塑剤 5~50 部の比率でコンパウンドを調製し、可塑剤の構造、融点と、コンパウンドの軟化温度、加工性その他の性質との関係を検討した。

その結果、可塑剤の骨格にかさ高い官能基を有するもの、あるいは対称性のよいものは軟化温度の低下が少なかった。例えば、水素化ビスフェノールのジ安息香酸エステル、トリメリット酸トリシクロヘキシルのようなかさ高いエステル類の場合、PVC への配合量が 5~10 部では軟化温度は 3~7°C 低下するに過ぎず、配合量 50 部でも軟化温度 45°C 以上と室温ではきわめて硬いものであった。

一方、加工性は剛性可塑剤の添加量を増すことによって急速に良好となり、可塑剤の構造の差による影響は少なかった。また、一連のエステル類は PVC と強固な 2 次分子間力で保持され、さらにかさ高い官能基によってコンパウンド内での拡散が行なわれにくいために、いずれも優れた保留性を示すことが明らかとなった。

1 緒 言

ポリ塩化ビニル (PVC) の軟化温度の向上に関しては、塩素化、共重合、ポリブレンドなどさまざまな試みがなされている。著者らは、構造の剛直な比較的分子量の低い化合物を用いて、特異な物性を有する PVC 材料について検討を進めてきた。

剛性可塑剤に関する考え方は PVC 以外に一、二散見されている。例えば、ポリカーボネートにハロゲン化ターフェニルあるいはポリエステル類を少量配合すると軟化温度が上昇する。これは可塑剤によるポリマー間の 2 次分子間力の強化に基づくもので、一部結晶化の促進にも寄与していると考えられている¹⁾。PVC に対しても 1-ニトロメチル-2-クロル-1-シクロヘキサノールおよびその類似物質が、引張り強度、硬度の上昇に優れた効果のあることが知られている²⁾。一般にメチレン基、エーテル基はポリマーを軟化する方向に働き、ベンゼン環、シクロヘキサン環等はポリマー鎖を動きにくくするように働くと考えられる。また、ハロゲン、ニトロ基、リン酸基などの極性基はポリマー間の分子間力を強めるため強度を大きくし、場合によっては軟化温度を上昇させることも期待される。

著者らは、剛性可塑剤としてメチレン基を持たないことを基本におき、構造を異にする 10 数種のエステル類を合成した。PVC

樹脂とこれらの可塑剤 5~50 部の各比率でコンパウンドを調製し、可塑剤の構造、融点とコンパウンドの軟化温度、加工性その他の性質との関係を検討した。

2 実験方法

2.1 試 料

本実験に使用した可塑剤を表 1 に総括する。エステル類はすべてカルボン酸とアルコールとから酸触媒の存在下で常法により合成したものである。

2.2 PVC コンパウンドの調製

PVC コンパウンドの配合は表 2 に基づいて行なった。配合物をよく混合のち、ロール温度 170~180°C、5~7 分で混練し、ついで同じく 170~180°C、100 kg/cm² で 10 分間プレスした。

2.3 軟化温度および流動速度の測定

プレスシートを用い、Clash-Berg 柔軟度試験機により、まず、ねじり剛性率と温度との関係を求める。ついで、剛性率 $G=3.17 \times 10^8$ kg/cm² を示す温度を求め、これを軟化温度 T_f とした。ディラトメータ法^{3,4)}による PVC の 2 次転移点は 70~77°C、脆化温度法⁵⁾による次転移点は 81°C と報告されており、本法では PVC の T_f は 76°C という値が得られるので、本法による T_f は 2 次転移点に非常に近い値を示すものと考えられる。

次に、予備混練した粗練シートを、ベレットに細断して試料とし、高化式フローテスターにより 180°C における流れ速度を測定した。予熱 7 分、荷重は 90 kg/cm² である。

2.4 ポリエチレン、*n*-ヘキサンへの移行性および硬度の測定
まず PVC シートを 4.5×4.5 cm の試験片とし、これにポリ

^{*1} Yasuo CHOSHI, Yoshifumi FUJITANI, Hirotomo SHIMADA, Giichi AKAZOME, Koichi MURAI 新日本理化学株式会社：京都市伏見区藁島矢倉町。

1) Chem. Eng. News, p. 78, April 20 (1964).

2) V. A. Voskresenskiĭ, L. M. Kozlov, Chem. Abst., 54, 9347 (1960).