資 料

可塑剤の効果に及ぼす末端基の影響

UDC
66.063.72
:541.68Influence of the terminal groups in plasticizer
on the effect of the latter

前 嶋 俊 寿*

MAESIMA Tosihisa

可塑剤はある物質（普通にはプラスチックまたは弾性体）のたわみ性、加工性、あるいは膨脹性を増す為に加えられる物質あるいは材料と定義¹⁾され、可塑剤の作用は熔融粘度を低下し、第二次転移点を低下し、製品の弾性率を低下させるにある。

したがって可塑剤はまずプラスチックまたは弾性体と容易に混合されある程度相溶性を持つ外、高分子物質と共にプラスチックまたは弾性体を構成する永久的組成の一部となるのであるから持久性・耐水性・耐油性・耐溶剤性・不燃性・非移行性があり、なおかつ化学的に不活性であり、熱および光に対して安定であるなど極めて多種の性能が要求されている。

Lawrence²⁾はプラスチックコンパウンドが直接可塑剤によって左右される性質として相溶性・可塑化効率・低温たわみ性・耐水性・揮発性・移行性の6つをあげている。

しかしてこれ等の諸性質は用いた可塑剤の化学構造に基因する事が多く Würstrin³⁾⁴⁾, Doolittle⁵⁾, Lawrence²⁾などによって指摘されている通りである。

しかしながら可塑剤に関する研究報告および特許の数は現在迄に相当多数に上っているにもかかわらず、大抵のものは単一化合物またはいくつかの関連化合物について可塑剤としての効果を検討したものであって系統的に一連の化合物について各種因子の及ぼす影響を調べた研究は極めて少ない。

筆者は可塑剤の分子量、分子の形状、官能基の種類およびその数など可塑剤として第一義的にその効果を左右する重要因子の影響を見るため重合同族列もしくは同一系統に属する化合物 67 種を新に合成し、この一連の化合物について検討を加えた。なお本研究において合成したエステル類は可塑剤として PVC との混合性を良好ならしめるためエステル基は常に2個以上有するようにした。したがってエステルを形成するアルコールおよび酸の何れかまたは双方が常に多価アルコールまたは多塩基

であった。

まず多価アルコールとして2価のエチレングリコール重合同族列すなわちエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール 300, 同 400, 同 600, 同 1000, 同 4000, 同 6000 同の9種類におよび3価のアルコールとしてグリセロールを用い、これ等のアルコールとエステルを構成する酸としては工業利用の見地から「味の素」製造時に副産されるレビュリン酸、安価にしてしかも比較の分子量の大きいロジン、ロジンの主成物をなすアビエチン酸、およびヒマシ油の分解によって得られるセバシン酸を用いて合計 33 種の化合物を合成し夫々の性状およびこれを可塑剤に用いたフィルムの性状を検討した⁶⁾。

レビュリン酸—エチレングリコール同族体エステルにおいてはグリコールの分子量が増すと共にエステルは次第に粘度を増しやや粘い液体から固形ワックス状をとるに至る。同時に PVC との相溶性も悪くなる。レビュリン酸—エチレングリコール同族体エステルを可塑剤に用いた PVC シートはエステルの分子量 600 付近迄は耐水性に難があるけれども耐油性、耐溶剤性、耐熱性、引張り強さおよび伸びにおいて DOP より優れ、ことに分子量 600~1000 付近の中等度分子量エステルは DOP と 1:1 の比で混合して使用すれば PVC シートの性質は著しく改良され抽出度、加熱減量および伸強度の全般にわたって著しい向上が認められる。

グリセロールのレビュリン酸エステルは耐油性に勝れている以外は好ましい結果は得られない。

ロジンとエチレングリコール同族体のエステルはグリコールの分子量が増すと共に粘度および軟化点は低下し樹脂状から粘い液状に変わる。ロジンエステルはエチレングリコール同族体の全般にわたってそれ自身 PVC と相溶性を示さないが DOP と 1:1 の比で混合する時は耐油・耐水・耐溶剤性・耐熱性・引張り強さおよび伸びのすべてに優れ、DOP 単独のものに比して著しい性質の向

* 近畿大学理工学部

上が認められる。向上の度合は分子量の増加と共に増すが大体ポリエチレングリコール 300 ないし 400 のエステル付近に極大点が存在しそれ以上は再び諸性質が低下する。

グリセロールのエステルは耐水性、耐ベンゼン性に劣る外はすべて DOP より優れている。

アビエチン酸—エチレングリコール同族体のエステルはグリコールの分子量が増加するにつれて軟化点は低下し結晶状からワックス状をとるに至るが軟化点の低下の度合はロジンエステル程著しくなく同一分子量のグリコールについてアビエチン酸エステルとロジンエステルを比較すればいずれもアビエチン酸エステルの方が高い軟化点を示す。PVC との相溶性はロジンエステルよりも良くポリエチレングリコール 600 のエステルのみが相溶性を示さなかった。

抽出減量・加熱減量・引張り強さおよび伸びは大体ロジンエステルと同一傾向を示すが全体として性質の最も優秀な極大点はロジンエステルより低分子量の側にズレている様である。トリエチレングリコールのアビエチン酸エステルは抽出減量、加熱減量の全般にわたって DOP より優れているが強伸度に特異な挙動を示した。すなわち引張り強さは 346 kg/cm^2 を示し DOP の 2.6 倍に相当するが伸びは 0% であった。特種な用途に興味深い性質である。

グリセロールのアビエチン酸エステルは PVC と相溶性を示さない。DOP と 1:1 の比で混合して使用すれば DOP 単独のものより性質はすべて向上する。

次にエステルを構成するアルコールとしてエチレングリコールを用いこれに有機 2 塩基酸および無機 3 塩基酸を反応させて代表的な 3 つの型のエステルを合成した。すなわち脂肪族 2 塩基酸としてセバシン酸、芳香族 2 塩基酸としてフタル酸を、無機酸にはリン酸を選んだ。

これら 3 つのエステルは形状の上からもまた代表的なものである。すなわちセバシン酸エステルは線状をなし、リン酸エステルは丸形に近く、フタル酸エステルは両者の中間に位置し四角形を呈している。次にこれ等エステルの末端に存在する水酸基を夫々塩素、シアン、ニトロ、アミン、チオシアン、スルフヒドリルと置換して合計 21 種の化合物（この中 18 種は新化合物）を合成し大体同一分子量の化合物について分子の形状および官能基の種類が PVC シートに及ぼす影響を検討し、さらに塩素、シアン基についてはこれ等末端基と結合するエチル基にジオキシエチレン基を導入して、同じく末端に塩素またはシアンを有するが分子量のさらに大きい同系統エステル 6 種をも合成しオキシエチレン基の増加によ

る影響を検討した。

簡単のため以下次の略号を使用する。

Seb はセバシン酸エステル、Phth はフタル酸エステル、Phos はリン酸エステルを意味し末端基はこれら酸の残基とハイフンで結んだ。例えばセバシン酸ジ- β -ヒドロキシエチルは Seb-OH として示した。なお末端に塩素およびシアンを有するエステルは Seb-Cl, Phth-Cl, Phos-Cl および Seb-CN, Phth-CN, Phos-CN の外にセバシン酸ジ-(ジエチレングリコールモノ- β -クロルエチル), フタル酸ジ-(ジエチレングリコールモノ- β -クロルエチル), リン酸トリ-(ジエチレングリコールモノ- β -クロルヒドリン), セバシン酸ジ-(ジエチレングリコールモノ- β -シアネチル), フタル酸ジ-(ジエチレングリコールモノ- β -シアネチル) およびリン酸トリ-(ジエチレングリコールモノ- β -シアネチル) を合成し夫々上記の順に Seb-[T]-Cl, Phth-[T]-Cl, Phos-[T]-Cl, Seb-[T]-CN, Phth-[T]-CN, Phos-[T]-CN で示した。

1. 末端に水酸基を有するエステル⁷⁾

エチレングリコールとセバシン酸、無水フタル酸および酸塩化リンとの反応により Seb-OH, Phth-OH および Phos-OH を合成した。この際当然副成するポリエステルは本研究の目的からはずれるため除外し夫々セバシン酸ジ- β -ヒドロキシエチル, フタル酸ジ- β -ヒドロキシエチル, リン酸トリ- β -ヒドロキシエチルに相当するもののみを分別精製して用いた。反応速度は三者共比較的大きく Seb-OH は結晶, Phth-OH および Phos-OH は油状物として得られた。加熱減量は之等エステルの OH 含有率の増加と共に増し Seb-OH が最も少く Phos-OH が最も大きい。すなわち OH 基の増加は加熱減量を増加させる。酸価の増加は Phth-OH が最も少く, Phos-OH が最大である。すなわちアリル基は熱安定性に有効でありリン酸基は熱安定性を害する。PVC との相溶性は Seb-OH のみが示し Phth-OH および Phos-OH は共に相溶性が悪くかつ発汗を伴う。発汗は Phos-OH が最も著しい。すなわち線状分子のみが相溶性を示した。引張り強さは Phos-OH, Phth-OH, Seb-OH の順に良くなり, 伸びは Seb-OH のみが示した。すなわちポリマー中での易動度はアルキル鎖が貢献しているものと考えられる。00 ワニス, 洗油, ベンゼン, 水による抽出減量は Phth-OH が最も少く, 洗油, ベンゼン等無極性溶剤に対しては Seb-OH, Phth-OH および Phos-OH は三者共よく耐えるが, 00 ワニス, 水に対しては抵抗性が少ない。これは OH の強い極性に基づくものであって似た性質の化合物は溶け易いと言ふ古くから知られている溶解の原則

にあてはまるものと考えられる。

移行性は Phos-OH が最も著しく Seb-OH, Phth-OH の順に少くなる。ことに Phth-OH は全々移行性を示さなかった。すなわちアリル基は移行性を改善する。耐燃性は Phos-OH が最も大きく Seb-OH および Phth-OH は耐燃性測定時灰化するが Phos-OH のみは黒色塊状となり難燃性であった。リン酸基は耐燃性を改善する。

2. 末端に塩素基を有するエステル⁸⁾

エチレンクロルヒドリンとセバシン酸、無水フタル酸及び酸塩化リンとの反応により Seb-Cl, Phth-Cl 及び Phos-Cl を合成した。反応速度は三者共大きくかつ収率も良い。

加熱減量及び熱安定性は Phth-Cl が最もよく Phos-Cl が最も悪い。塩素基は PVC との相溶性を増し Seb-Cl, Phth-Cl 共に PVC とよく混和し、発汗も起らなかった。引張り強さは DOP と大体同程度のものであるが伸びは DOP に劣る。塩素は PVC シートのコワサを増す様である。00 ワニス、洗油、ベンゼンおよび水の四種の抽出剤に対しては水酸基同様に塩素基の極性が強く作用し無極性溶剤には抵抗性大であるが極性溶剤には抵抗性が小さい。抽出剤の全般を通じ Phth-Cl の耐剤性が優れている。

塩素基は移行性、耐燃性を改善し、その度合は塩素含有率の大きいもの程大である。

次に Seb-[T]-Cl, Phth-[T]-Cl 及び Phos-[T]-Cl と Seb-Cl, Phth-Cl 及び Phos-Cl とを比較してジオキシエチレン基の導入の効果を見るにジエチレングリコールモノ-β クロルエチルエステルは Seb, Phth, Phos, のいづれにおいても加熱量、引張り強さ、伸び、耐溶剤性のすべてが向上し相当する Seb-Cl, Phth-Cl, Phos-Cl に優っている。例えば引張り強さは Seb-Cl が DOP と同程度であるが Seb-[T]-Cl は DOP より優れかつ伸びにおいては Seb-Cl は DOP に劣っているが Seb-[T]-Cl は DOP よりすぐれている。また 00 ワニス、洗油、ベンゼン、水に対する抽出性もジオキシエチレン基の導入によりすべて相当する Seb-Cl, Phth-Cl, Phos-Cl より性質が向上している。ただし分子の形状による諸性質の順位を変更する事はなかった。

すなわちジ-オキシエチレン基の導入は性質向上に貢献する所大である。

3. 末端にシアン基を有するエステル⁹⁾

Seb-CN, Phth-CN 及び Phos-CN はエチレンシアニドリンとセバシン酸、無水フタル酸および酸塩化

リンとの反応により合成し、Seb-[T]-CN, Phth-[T]-CN および Phos-[T]-CN はトリエチレングリコールシアニドリンとセバシン酸、無水フタル酸および酸塩化リンの反応により合成した。

反応速度は Seb-CN 以外は比較的遅いが 6 種のエステルとも収率は良好であった。

加熱減量はシアン含有率の大きいもの程大きく PVC との相溶性は Seb-CN が Phth-CN より優れ Phth-CN は発汗を伴った。Seb-[T]-CN, Phth-[T]-CN においては相溶性が改善され Phth-[T]-CN も発汗しなくなる。すなわちジ-オキシエチレン基の導入は相溶性向上に有効である。

引張り強さは Seb-CN > DOP > Phth-CN の順であるが伸びは両者共 0% であった。一方 Seb-[T]-CN, Phth-[T]-CN, Phos-[T]-CN においては引張り強さ、伸びは共に DOP より優れている。00 ワニス、洗油、ベンゼンに対する耐溶剤性は Seb-CN, Phth-CN, Seb-[T]-CN, Phth-[T]-CN 及び Phos-[T]-CN のすべてが DOP に勝れているが耐水性は DOP にやや劣り中でも Phos-CN および Phos-[T]-CN は相当化合物中最低値を示した。

移行性は Seb-CN, DOP, Phth-CN の順に良くアリル基の影響の方が大きい耐燃性は CN の含有率% の大なる程大きい。

4. 末端にニトロ基を有するエステル¹⁰⁾

Seb-NO₂, Phth-NO₂ および Phos-NO₂ はエチレンヨードヒドリンと亜硝酸銀とからまづ β-ニトロエチルアルコールをつくり、これとセバシン酸、無水フタル酸および酸塩化リンとの反応により合成した。エステル化反応の反応速度は比較的小さく収率もあまり良くない。加熱減量はニトロ基含有率の増加と共に増し Seb-NO₂, Phth-NO₂, Phos-NO₂ は三者共加熱による着色が著しい。

Seb-NO₂, Phth-NO₂ および Phos-NO₂ は熱ロール上で PVC と混練する時は特有の臭気を放ち目を刺激する。PVC に対しては三者共相溶性を示すが Phth-NO₂ と Phos-NO₂ は発汗し殊に Phos-NO₂ は発汗が多い。

引張り強さは Phos-NO₂, Phth-NO₂, Seb-NO₂ の順に大であるが三者共伸びは 0% であった。

00 ワニス、洗油、ベンゼンおよび水に対しニトロ基は著しく抵抗性を増すがリン酸エステルのみは異状を呈する。恐らく Phos-NO₂ の水溶性に基づくものと考えられる。

ニトロ基は移行性を改善するが耐燃性を害する。

5. 末端にアミノ基を有するエステル¹¹⁾

Seb-NH₂, Phth-NH₂ および Phos-NH₂ の合成法としてβ-アミノエチルアルコールを用いて直接エステル化する法, Seb-Cl, Phth-Cl および Phos-Cl をアンモニア分解してNH₂に置換する方法およびSeb-NO₂, Phth-NO₂, および Phos-NO₂ の還元による方法の3方法を試みた。

加熱減量はアミノ基の含有率が高い程少い。すなわちアミノ基は加熱減量を減少せしめる。PVC との相溶性は Seb-NH₂, Phth-NH₂ および Phos-NH₂ とともに不良でありかつ Seb-NH₂ 以外は発汗を伴う。

引張り強さは Seb-NH₂ のみが DOP より優れているが Seb-NH₂ においてすら伸びは0%であってニトロ基は引張り強さ, 伸びをむしろ害する基である。00ワニス, 洗油, ベンゼンおよび水による抽出に対してはアミノ基の極性に基づき洗油, ベンゼンのような無極性溶剤には著しく抵抗を示すが, 00ワニス, 水に対しては抵抗性が弱い。移行性は Seb-NH₂, Phth-NH₂, Phos-NH₂ のすべてにおいてアミノ基による改善が認められるが耐燃性には貢献する所少く唯 Phos-NH₂ のみが DOP に勝っている程度であった。アミノ基は耐燃性に貢献する所は少ない。

6. 末端にチオシアン基を有するエステル¹²⁾

Seb-SCN, Phth-SCN および Phos-SCN は Seb-Cl, Phth-Cl および Phos-Cl とチオシアンカリとの反応によって合成した。

チオシアン酸β-ヒドロキシエチルとそれぞれの酸による直接エステル化法は前者が分子内転位を起してメルカプトオキザゾリンまたはエトキシ-1-メルカプトジヒドロイミダゾールを形成するため用いられない。

それぞれの酸β-クロルエチルエステルとチオシアンカリとの反応はブタノール溶媒で2~4時間反応させ60~70%の収率を得る。ただし Phos-SCN は皮膚に触れると発炎する。加熱減量はチオアシン基の含有率が増す程多く熱安定性は Phth-SCN が良い。

PVC に対し Seb-SCN, Phth-SCN は相溶性を示し, 発汗もしないが引張り強さおよび伸びは共に劣っている。シート作成時熱ロール上でニンニク臭を放つ。

耐溶剤性は洗油, ベンゼンに対してはチオシアン基による改善が見られるけれども 00ワニス, 水に対しては抵抗性が少い。移行性, 耐燃性はチオシアン基によって著しく改善される。

7. 末端にスルフヒドリル基を有するエステル¹³⁾

Seb-SH, Phth-SH および Phos-SH の合成法とし

て Seb-Cl, Phth-Cl および Phos-Cl とチオ尿素との反応により先ずイソチオ尿素化合物をつくり次いでこれをアルカリ分解する方法とモノチオエチレングリコールとセバシン酸, 無水フタル酸および酸塩化リンとの反応による直接エステル化法の2方法について検討したが後者の方が収率は高かった。

なお Phos-SH は皮膚に付着した場合には甚だしく皮膚をびらんする性質がある。

加熱減量はスルフヒドリル基含有率の増加と共に少くなり, 熱安定性は Phth-SH が良い。

シート作成時 PVC と熱ロール上で混練すると強いニンニク臭を放つ。PVC に対し相溶性は良く, シートは発汗しないが引張り強さ, 伸びは共に劣っている。

耐溶剤性は洗油, ベンゼンの如き無極性溶剤には強い抵抗を示すが 00ワニス, 水に対しては抵抗性が弱い。

移行性, 耐燃性はスルフヒドリル基の導入によって改善される。

以上を要約すると次の様になる

A. 分子の形状

線状のセバシン酸エステルはポリマー中での易動度が大きいため相溶性・引張り強さ伸びに貢献し, 四角形のフタル酸エステルは熱安定性, 耐溶剤性, 移行性に貢献し, 丸形のリン酸エステルは耐燃性に貢献する外は相溶性・引張り強さ・伸び・発汗性・耐溶剤性・移行性に劣るものが多い。

β-置換エチル基にジオキシエチレン基を導入して末端基を結合しているアルキル鎖を長くすると加熱減量・引張り強さ・伸び・耐溶剤性・移行性・耐燃性のすべてが改善される。ただし分子の形状による優劣の順位を変えるには至らない。

B. 極性の影響

極性化合物は分子凝集体をつくり互に静電的に結合する。すなわち1個またはそれ以上の電子を共有して2個またはそれ以上の基が結合し, この凝集体をつくる傾向は電氣的に陰性の基の存在によるものである。

この外分子凝集体の形成を支配する因子としてはその分子の分子量, 構造などが関係し同族列においては分子量の増加と共に分子凝集体生成の傾向は減少する様である。

(1) 加熱減量:

水酸, シアン, ニトロ, チオアシンの各基は加熱減量を増す有害な基であり塩素, アミン, スルフヒドリル基は加熱減量を減少せしめる。

加熱減量と上記有極性化合物の沸点との間には直接関係はなくむしろ極性基に基づく分子の凝集度およびその形状と密接な関係を有している様である。

(2) 熱安定性 :

アリル基を含むエステルは末端基の如何を問はず同一末端基の他エステルに比べて熱安定性は最も高くリン酸エステルは最も低い。

(3) 相溶性 :

水酸基およびアミノ基は相溶性を害し、水酸基、シアン基、ニトロ基およびアミノ基を有するフタル酸およびリン酸エステルは発汗する、セバシン酸エステルはいづれの末端基においても相溶性を示すが、塩素基、チオシアン基、およびスルフヒドリル基相溶性を向上せしめる。すなわち水酸基および窒素含有末端基は相溶性を害し塩素および硫黄含有末端基は相溶性を向上させる。

(4) 引張り強さおよび伸び

末端の種類にかかわらず引張り強さおよび伸びは Seb, Phth, Phos の順に悪く比較的良好な引張り強さおよび伸びを示すものは Seb-OH, Seb-Cl, Seb-SCN, Seb-SH であって, Phth-OH, Phos-Cl, Phos-SH, 及びシアン基, ニトロ基, およびシアン基を有する全エステルは伸びを全く示さなかった。

一般に極性基は引張り強さ, 伸びに有害の様である。ただしこれらエステルにアルキル基を導入し極性基含有率を低下させれば引張り強さおよび伸びは大いに改善される様である。

(5) 移行性

従来の移行性の測定法としては PVC シートから塗表面へ移行する可塑剤の量を測定する方法が用いられているがペイント, ワニス, ラッカーなどを用いて一定組成, 一定特性の塗表面を常に得ることは難かしいから標準測定法の一つの試みとして塗表面を用いる代りにシリカゲル粉末を用いこの中に試料を埋め試料からシリカゲルに移行する可塑剤の量を測定し, DOP と比較しながら検討を加えた。

末端基の種類については水酸基, 塩素, シアン基, ニトロ基, アミノ基, チオシアン基およびスルフヒド

リル基のすべてにわたって移行性は少く, またエステルを構成する酸の種類についてはフタル酸エステル<セバシン酸エステル<リン酸エステルの順に移行性は増し常にフタル酸エステルが最小であり, リン酸エステルが最大であった。

すなわち極性基, アリル基は移行性を減少させ, リン酸基は移行性を増加する。

(6) 耐燃性

塩素基, シアン基, チオシアン基, スルフヒドリル基は耐燃性を増しニトロ基は耐燃性を害する。リン酸は常に最大の耐燃性を示した。

文 献

- 1) "Report on Nomenclature in the Field of Macromolecules" J. Polymer Sci., 8, 257(1952)
- 2) R. R. Lawrence, E. B. McIntyre : Ind. Eng. Chem. 41, 689 (1949)
- 3) F. Würstrin, H. Klein : Kunststoffe, 42, 445 (1952)
- 4) F. Würstrin, H. Klein : Kolloid-Z., 128, 136 (1952)
- 5) A. K. Doolittle : Ind. Eng. Chem., 36, 239 (1944)
- 6) 前嶋俊寿 : 可塑剤に関する研究(第一報) エチレングリコール重合同族列のエステル, 日化近畿支部常会講演(昭 30. 5. 29~30)
- 7) 前嶋俊寿 : 可塑剤に関する研究(第二報) 末端に水酸基を有するエステル 未発表
- 8) 前嶋俊寿 : 可塑剤に関する研究(第三報) 末端に塩素を有するエステル 日化第 8 年会講演(昭 30. 4. 3)
- 9) 前嶋俊寿 : 可塑剤に関する研究(第四報) 末端にシアン基を有するエステル 日化第 8 年会講演(昭 30. 4. 3)
前嶋俊寿 : 特許 242658
- 10) 前嶋俊寿 : 可塑剤に関する研究(第五報) 末端にニトロ基を有するエステル 工化誌投稿中
- 11) 前嶋俊寿 : 可塑剤に関する研究(第六報) 末端にアミノ基を有するエステル 色材 32 261 (1959)
- 12) 前嶋俊寿 : 可塑剤に関する研究(第七報) 末端にチオシアン基を有するエステル 工化誌投稿中
- 13) 前嶋俊寿 : 可塑剤に関する研究(第八報) 末端にスルフヒドリル基を有するエステル 色材 32, 304(1959)