塩化ビニルプラスチックのゲル化塗膜の透湿率に及ぼす可塑剤および充テン剤配合量の効果

UDC

667.653.263.3'13:678.643.22
:539.217:667.622.51.004

Effects of the content of plasticizer and filler on
water vapor permeability of PVC plastisol film.

近 藤 泰 藏*・稲 村 恵 三*

KONDÔ Taizô

INAMURA Keizô

要 旨

塩化ビニルプラスチック（以下プラスチックと略す）のゲル化塗膜（以下塗膜と略す）の透湿率は可塑剤および充テン剤の配合量によって変化することが予想される。可塑剤（*n*-DOP）の配合量および充テン剤の種類と配合量を変えたプラスチックの塗膜の透湿率を測定した。その結果、可塑剤の配合量が多くなれば透湿率は大きくなる。充テン剤の配合量の増加（実験した範囲）と共に塗膜の透湿率は低下するが、ある充テン剤の配合量において透湿率の極大値が存在する。リン片状粗粒タルクの透湿率低下効果が最も大きく、不定形粗粒炭酸カルシウム、立方体状極微粒炭酸カルシウムの順に効果が少なくなるが、3種の充テン剤の間に大差はない。

1. 緒 言

一般に高分子皮膜中に充テン剤を配合すると、皮膜中の充テン剤の濃度の増加にしたがって、各種気体および水蒸気の透過係数は極小を経て急激な増加を示すことが文献に示されている¹⁾。しかし、溶液から作成した高分子皮膜中における充テン剤の分布状態と異なり、プラスチックの塗膜中における充テン剤の分布は均一でない。したがってプラスチックの塗膜の透湿率におよぼす充テン剤の配合の効果は上記の文献に記載の事実と異なることが予想される。

2. 実 験 方 法

2.1 供試充テン剤

表-1 供 試 充 テ ン 剤

充テン剤名	化学組成	形 状*	粒 径*
炭酸カルシウム 1	CaCO ₃	有角不定形	0.6~6 μ
炭酸カルシウム 2	CaCO ₃	立方体	0.04~0.1 μ
タルク	MgO・SiO ₂	リン片	3~15 μ

* 電子顕微鏡による測定

昭 38.6.16 受理

* 関西ペイント株式会社研究所

供試充テン剤は 表-1 のとおりである。

2.2 プラスチックの組成

実験に用いたプラスチックの組成は表-2、表-3 のとおりである。

表-2 プラスチックの組成

配 合 剤 の 種 類	配 合 量
ペースト用塩化ビニル樹脂 ($\bar{P}$ =1700, 粒径0.1~1.0 μ)	70g (50cc)
ペースト増量用塩化ビニル樹脂 ($\bar{P}$ =1000, 粒径10~30 μ)	30g (21.5cc)
可 塑 剤 (<i>n</i> -DOP)	3 水 準
充 テ ン 剤	10 水 準
有機バリウム-カドミウム系安定剤	4g (3.5cc)
希釈剤 (沸点範囲170~220°Cの 直鎖状炭化水素)	適 量

表-3 可塑剤および充テン剤の配合水準

可塑剤	60g (62.5cc)	50g (52.0cc)	40g (41.5cc)
充テン剤	0, 2.5, 5, 20, 25, 30,	10, 35,	15, 40cc

充テン剤はあらかじめロールミルによって可塑剤の一部に分散し、上記組成のプラスチックを丸缶に配合後、

タービン形ミキサーで十分に分散して、真空中に滴下して脱気した。

2.3 塗膜の作成

ドクターブレードを用いてガラス板上に供試プラスチックを約 300~450 ミクロンの厚さに塗り、熱風式乾燥機中において 200°C—8 分加熱し、熔融ゲル化して塗膜を作り、ガラス板からはく離して試験に用いた。

2.4 塗膜の透湿率の測定方法

塗膜の透湿率の測定は JIS-Z-0208 に準じて行なった。しかし、2, 3 異なった点を次に述べる。

図-1 透湿カップ

図-1 に示すような JIS の透湿カップに、塗膜を固定し、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の飽和水溶液を底部に入れた 密閉デシケーター中（ $40 \pm 1^\circ\text{C}$, R. H. $\approx 93\%$ ）に放置して、24 時間ごとに取り出し、重量増加を測定した。重量増加と時間との関係をグラフに描いて直線上に並んだ 3 点の測定値を用いて下記の式によって透湿率を算出した。

$$\text{透湿率}(\text{g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24\text{hrs.}) = \text{JIS の透湿度}(\text{g} / \text{m}^2 \cdot 24\text{hrs.}) \times \text{塗膜の厚さ}(\text{mm})$$

同一組成のプラスチックをそれぞれ 2 つ調製し、それぞれについて 2 回透湿率を測定した。

3. 実験結果

表-4~表-6 および 図-2~4 はプラスチックの塗膜の透湿率に及ぼす可塑剤および充テン剤配合量の効果を示す。図中の矢印は信頼度 99% の信頼限界である。

4. 考 察

4.1 充テン剤の種類

タルクを用いた塗膜の透湿率低下効果が最も大きく、次いで炭酸カルシウム 1、炭酸カルシウム 2 の順にその透湿率低下効果は小さくなる。しかし 3 種の充テン剤の間に大差はない。充テン剤の形状がプラスチックの塗膜

表-4 炭酸カルシウム 1 の配合量と塗膜の透湿率との関係

可塑剤量	炭酸カルシウム 1 配合量	透湿率 (実験 1)			透湿率 (実験 2)			透湿率 総平均
		1	2	平均	1	2	平均	
60g	0cc	12.0	12.7	12.3	13.7	11.0	12.3	12.3
60	2.5	10.9	11.4	11.2	11.4	10.7	11.1	11.1
60	5	10.0	11.4	10.7	11.2	11.2	11.2	10.9
60	10	11.8	11.2	11.5	11.7	11.7	11.7	11.6
60	15	12.7	13.3	13.0	10.2	11.4	10.8	11.9
60	20	10.2	10.1	10.1	8.3	7.9	8.1	9.1
60	25	10.4	11.2	10.8	8.6	9.9	9.2	10.0
60	30	10.6	10.1	10.3	7.9	7.0	7.4	8.9
60	35	8.1	7.8	7.9	7.2	7.2	7.2	7.6
60	40	7.5	7.4	7.4	7.3	6.8	7.0	7.2
50	0	10.3	8.5	9.4	10.4	10.1	10.2	9.8
50	2.5	8.1	9.0	8.5	10.2	10.1	10.1	9.3
50	5	10.0	8.9	9.4	9.4	9.0	9.2	9.3
50	10	9.7	10.6	10.1	9.9	9.9	9.9	10.0
50	15	10.1	11.6	10.8	9.0	8.8	8.9	9.8
50	20	8.7	8.0	8.3	8.9	8.6	8.7	8.5
50	25	9.4	7.8	8.6	8.2	8.5	8.3	8.4
50	30	6.9	7.1	7.0	8.5	8.1	8.3	7.6
50	35	7.0	7.0	7.0	5.9	5.9	5.9	6.5
50	40	6.8	7.0	6.9	6.5	6.0	6.2	6.6
40	0	8.3	8.4	8.3	9.3	9.3	9.3	8.8
40	2.5	8.5	9.1	8.8	8.5	9.1	8.8	8.8
40	5	8.0	9.0	8.5	8.2	8.6	8.4	8.4
40	10	7.8	7.6	7.7	6.7	7.4	7.0	7.3
40	15	8.1	7.9	8.0	5.8	5.9	5.9	7.0
40	20	8.9	7.9	8.4	5.8	5.5	5.7	7.1
40	25	6.8	6.4	6.6	4.1	4.8	4.5	5.5
40	30	7.2	6.9	7.0	4.6	4.4	4.5	5.7
40	35	6.8	6.5	6.6	4.2	4.2	4.2	5.4

表-5 炭酸カルシウム 2 の配合量と塗膜の透湿率との関係

可塑剤量	炭酸カルシウム 2 配合量	透湿率 (実験 1)			透湿率 (実験 2)			透湿率 総平均
		1	2	平均	1	2	平均	
60g	2.5cc	13.2	13.6	13.4	10.4	10.6	10.5	12.0
60	5	12.0	12.6	12.3	10.6	10.2	10.4	11.3
60	10	12.4	11.7	12.0	13.8	13.4	13.6	12.8
60	15	11.3	9.7	10.5	10.0	9.9	9.9	10.2
60	20	9.3	10.2	9.8	9.8	10.3	10.0	9.9
60	25	10.4	10.3	10.3	8.8	9.4	9.1	9.7
60	30	10.4	13.1	11.7	9.8	9.6	9.7	10.7

50	2.5	10.5	10.9	10.7	10.5	8.8	9.6	10.1
50	5	10.8	10.3	10.5	8.7	8.9	8.8	9.6
50	10	8.5	9.5	9.0	9.0	9.2	9.1	9.0
50	15	9.0	9.3	9.1	8.3	7.9	8.1	8.6
50	20	9.3	8.8	9.0	8.0	7.6	7.8	8.4
50	25	8.6	8.5	8.5	7.8	7.2	7.5	8.0
40	2.5	7.5	7.9	7.7	7.3	7.5	7.4	7.5
40	5	7.5	7.9	7.7	7.1	7.3	7.2	7.4
40	10	7.2	7.4	7.3	7.5	7.0	7.3	7.3
40	15	6.9	7.8	7.3	7.2	6.8	7.0	7.1
40	20	6.9	7.9	7.4	6.3	6.0	6.2	6.8

表-6 タルクの配合量と塗膜の透湿率との関係

可塑 剤量	タルク 配合量	透湿率(実験1)			透湿率(実験2)			透湿率 総平均
		1	2	平均	1	2	平均	
60g	2.5cc	15.0	13.6	14.3	10.1	10.1	10.1	12.2
60	5	11.5	11.7	11.6	9.0	9.7	9.3	10.5
60	10	14.1	13.3	13.7	10.7	10.1	10.4	12.0
60	15	12.4	10.5	11.4	10.3	9.5	9.9	10.7
60	20	10.3	9.8	10.0	8.5	9.3	8.9	9.5
60	25	9.2	9.6	9.4	8.0	8.0	8.0	8.7
60	30	8.7	8.0	8.3	7.7	7.5	7.6	8.0
60	35	8.4	7.9	8.1	6.9	6.5	6.7	7.4
60	40	7.5	8.8	8.1	6.5	6.2	6.3	7.2
50	2.5	12.7	11.3	12.0	9.1	9.4	9.2	10.6
50	5	11.6	9.5	10.5	8.7	8.9	8.8	9.7
50	10	8.9	8.3	8.6	8.8	8.7	8.8	8.7
50	15	9.5	9.8	9.6	8.3	7.7	8.0	8.8
50	20	8.5	8.6	8.5	7.9	7.8	7.9	8.2
50	25	8.1	7.2	7.6	7.6	7.8	7.7	7.6
50	30	8.6	6.5	7.5	6.7	7.0	6.9	7.2
50	35	8.0	7.7	7.8	6.3	6.3	6.3	7.0
50	40	5.4	5.1	5.2	6.3	6.2	6.3	5.7
40	2.5	8.4	8.1	8.2	7.3	6.8	7.1	7.6
40	5	7.7	7.9	7.8	7.0	6.4	6.7	7.2
40	10	9.0	10.1	9.5	6.3	5.6	6.0	7.8
40	15	6.6	6.7	6.6	6.8	6.2	6.5	6.5
40	20	5.8	6.3	6.0	6.2	6.0	6.1	6.0
40	25	6.0	4.8	5.4	5.1	4.8	4.9	5.2
40	30	4.6	4.9	4.7	4.0	4.2	4.1	4.4
40	35	6.6	6.0	6.3	3.7	3.9	3.8	5.0
40	40	6.9	6.7	6.8	3.6	3.5	3.5	5.2

図-2 炭酸カルシウム1の配合量と塗膜の透湿率との関係

図-3 炭酸カルシウム2の配合量と塗膜の透湿率との関係

の透湿率低下効果に影響し、充テン剤の形状が球形から離れるほど透湿率低下効果が大きい。扁平であるほど拡散する水分の迂回路が長くなるためであろう。タルクはその形状が

図-4 タルクの配合量と塗膜の透湿率との関係

最も扁平であるため、それを用いた塗膜の透湿率低下効果が最も大きく、次いで炭酸カルシウム 1、炭酸カルシウム 2 の順に形状が球形に近づくために、その透湿率低下効果は小さくなる。

充テン剤の粒径の透湿率低下効果について考察する。炭酸カルシウム 1、および炭酸カルシウム 2 の透湿率低下効果を比較すると、粒径の大きい炭酸カルシウム 1 の方が効果が大きい。粒径が小さく、したがって表面積が大きく、可塑剤の吸着量が最も大きい炭酸カルシウム 2 の透湿率低下効果が大きいと思われたが、実験結果はこれと逆であるので充テン剤の粒径は透湿率低下効果にほとんど影響しないものと推定される。

4.2 充テン剤配合量

本実験の範囲では充テン剤の配合量の増加とともにそれを用いたプラスチックの塗膜の透湿率は低下するがその間に透湿率が極大を示す点が存在する。充テン剤の配合量が多くなると塗膜欠陥は増大するものと推定され、これは塗膜の透湿率を大きくするものと思われる。また

充テン剤の配合量が多くなると迂回路が長くなり、これは前述のように透湿率を低下させるものと思われる。結局充テン剤の配合によって生じた塗膜中の欠陥部の透湿率増大作用と前記の透湿率低下作用とが重なって作用する結果、透湿率に極大値があらわれるものと推定される。極大値は充テン剤の配合量が 0~15 cc/PVC 100 g の間に存在する。炭酸カルシウム 1 (粗粒) と炭酸カルシウム 2 (微粒) とを比較すると、前者の方が後者よりも各可塑剤量において、充テン剤配合量の多いところに透湿率の極大値が存在する。これは前者が後者よりも粒径が大きく、したがって表面積が小さいために、その配合量の増加による塗膜欠陥の増大の程度が少ないためであると推定される。

また同一充テン剤については、可塑剤量が少ないほど、充テン剤配合量の少ないところに透湿率の極大値が存在する。これは可塑剤量が少ないほど、少量の充テン剤の配合により、塗膜欠陥を生じやすいためであると推定される。理論的には C. P. V. C. 以上に多量の充テン剤を配合すると、塗膜欠陥の激増のために透湿率は大きくなるはずである。プラスチックの塗膜の場合においても本実験の充テン剤の最高配合量 (40 cc/PVC 100 g) 以上多量に配合すると透湿率の増大が見られるはずであるが、プラスチックの場合充テン剤の配合量が多いと塗膜形成が困難であるため、40 cc/PVC 100 g 以上の実験は行なわなかった。

4.3 可塑剤量

充テン剤の種類およびその配合量とはほとんど関係がなく、本実験の範囲では可塑剤 (*n*-DOP) の量が 10 g/PVC 100 g 増減すると透湿率は 1.5~2 (g·mm/m²·24 hrs) の増減を示す。可塑剤が多くなると、塗膜中における塩化ビニル樹脂セグメントのミクロブラウン運動が活発になる結果、水分子の拡散速度が大きくなり、透湿率が増大するものと思われる。

付 記

昭和 38 年 4 月日本化学会第 16 年会において講演。

文 献

- 1) 伊藤行雄, 工化, 64, 349 (1961).