報 文

UDC
667.633.263.3'12.34-404.9
:678.743.22
667.621.72.004:532.739.2.081.7

塩化ビニルプラスチゾルの貯蔵中の粘度上昇比および ゲル化温度と可塑剤の溶解性助変数との関係

Relations between the ratio of increase in viscosity on storage of PVC plastisols and the SP of plasticizers, and between the fusion temperature of PVC plastisols and the SP of plasticizers

近 藤 泰 蔵*・稲 村 恵 三*・岡 田 章*
KONDÔ Taizô INAMURA Keizô OKADA Akira

要 旨

塩化ビニルプラスチゾル（以下プラスチゾルと省略）の 20℃ における貯蔵中の粘度上昇比とゲル化温度とを測定し、それらと用いた可塑剤の溶解性助変数との関係を検討した。その結果、可塑剤の種類を変えた場合に、20℃ におけるプラスチゾルの貯蔵中の粘度上昇比と用いた可塑剤の溶解性助変数との間には有意水準 1% で正の 1 次の相関関係が認められた。またプラスチゾルのゲル化温度と可塑剤の溶解性助変数との間には有意水準 1% で負の 1 次の相関関係が認められた。すなわち可塑剤の溶解性助変数と塩化ビニル樹脂のそれとが近いほど、プラスチゾルの粘度上昇比は大きく、ゲル化温度は低くなる。この関係は可塑剤の化学組成のいかんにかかわらず成立する。

1. 緒 言

プラスチゾルを貯蔵すると塩化ビニル樹脂粒子は可塑剤を吸収して膨らむために、その粘度は一般に貯蔵時間とともに徐々に上昇する。比較的低温においては平衡値に到達する。その粘度上昇の速度は温度とともに大きくなり、ゲル化温度以上においてプラスチゾルは速やかに不可逆性ゲルになる。プラスチゾルを 40℃ 以下の比較的低温で貯蔵した場合に、その粘度上昇比は用いた可塑剤の化学構造と密接な関係がある¹⁾²⁾。またプラスチゾルのゲル化温度と可塑剤の化学構造との関係については L. A. McKenna³⁾ が詳細に検討している。可塑剤の溶解性助変数は可塑剤分子の極性の程度を示すものであり、可塑剤の化学構造と密接な関係がある。その測定法には蒸発エネルギー法および物理恒数による Hildebrand 法⁴⁾ などがある。可塑剤の溶解性助変数を測定し、プラスチゾルの粘度上昇比およびゲル化温度との関係を検討した。

2. 実 験

2.1 プラスチゾルの組成

実験に用いたプラスチゾルの組成を表-1 に示す。

表-1 プラスチゾルの組成

配合剤の種類	配合 1	配合 2
ペースト用塩化ビニル樹脂 ($p=1700$, 粒径 0.1~1.0 μ)	100 g	100 g
可塑剤（種類は実験結果の中に記述する）	60 cc	100 cc
有機バリウム-カドミウム系安定剤	4 g	4 g

配合 1：プラスチゾルの粘度上昇比を測定する場合に用いた組成

配合 2：プラスチゾルのゲル化温度を測定する場合に用いた組成

上記組成のプラスチゾルを丸缶に配合後、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。

2.2 プラスチゾルの貯蔵中の粘度上昇比の測定

脱気したプラスチゾルを $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温室に貯蔵し、24 時間後および 30 日後に BL 形粘度計を用いて粘度を

昭 38. 11. 1 受理

* 関西ペイント株式会社研究所

測定した。測定方法を次に示す。

スピンドルの番号: No. 4

スピンドルの回転数: 標準を 30 rpm. とし, 粘度が非常に低いものは 60 rpm. で, また粘度が非常に高いものは 12 rpm. で測定した。

目盛の読み方: スピンドルが回転を開始して 1 分後の値を読んだ。

貯蔵中の粘度上昇比 = 30 日後の粘度 / 24 時間後の粘度

図-1 ゲル化温度測定装置

2.3 プラスチゾルのゲル化温度の測定

図-1 に示すゲル化温度測定装置³⁾を用いてプラスチゾル（製造後 1 時間）のゲル化温度を測定した。長さの方向に温度コウ配を持った鉄製角棒（クロムメッキ）の表面に厚さ約 1 mm, 幅約 20 mm にプラスチゾルを塗り, カバーを付けて約 10 分間放置し, 高温側からゲル化塗膜を手ではく離して, 塗膜が切断した部分の角棒の表面温度を電気抵抗形表面温度計で測定し, プラスチゾルのゲル化温度とした。測定は同一試料につき 2 回行なった。

2.4 可塑剤の表面張力の測定および溶解性助変数の算出

可塑剤の表面張力を懸滴法によって $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で測定し, 次に示す式⁴⁾によって可塑剤の溶解性助変数を算出した。

$$\delta = 4.1 \left(\frac{\gamma}{V^{1/3}} \right)^{0.43} \quad \delta: \text{溶解性助変数}$$

γ : 表面張力 (dyne/cm)

V : 分子容 (ml)

表-2 実験結果

可 塑 剤 名	プラスチゾルの粘度上昇比			プラスチゾルのゲル化温度 ($^\circ\text{C}$)			可塑剤の溶解性助変数
	24時間後の粘度 ポイズ	30日後の粘度 ポイズ	粘度上昇比	1	2	平均	
Diethyl phthalate	51.4	153.8	2.99	60.0	61.5	61.0	8.66
Dibutyl phthalate	35.0	69.4	1.98	60.0	60.5	60.0	7.78
Diisobutyl phthalate	47.0	129.0	2.74	66.0	64.0	65.0	7.84
Di (2-ethyl hexyl) phthalate	30.6	58.8	1.92	102.5	102.0	102.0	7.32
Di-n-octyl phthalate	46.8	83.2	1.77	106.0	107.0	106.5	7.52
Dicapryl phthalate	54.4	61.8	1.13	109.0	110.0	109.5	7.10
Diisodecyl phthalate	61.0	72.2	1.18	116.0	117.0	116.5	6.94
Butyl benzyl phthalate	15.8	23.0	1.45	82.0	84.0	83.0	7.94
Dimethoxy ethyl phthalate	30.0	88.6	2.95	88.0	90.5	89.0	8.22
T-5000*	37.2	40.4	1.08	113.0	115.0	114.0	7.17
Jri (2-ethylhexyl) phosphate	6.1	9.3	1.52	112.0	113.0	112.5	6.93
Tri cresyl phosphate	26.0	46.0	1.76	83.0	85.0	84.0	7.80
Diphenyl cresyl phosphate	15.0	21.8	1.45	88.0	88.0	88.0	8.07
Di (2-ethylhexyl) adipate	12.0	18.1	1.50	120.0	119.0	119.5	7.34
Diisodecyl adipate	13.5	13.5	1.00	142.0	143.0	142.5	7.04
Di (2-ethyl hexyl) azelate	18.2	18.0	1.00	130.0	126.0	128.0	7.03
Di (2-ethyl hexyl) sebacate	28.8	29.2	1.01	131.0	130.0	130.5	6.95
Di (2-ethyl hexyl) maleate	10.2	15.4	1.50	117.0	116.0	116.5	7.19
Methyl phthalyl methyl glycolate	117.0	176.0	1.49	84.0	83.0	83.5	8.12
Ethyl phthalyl ethyl glycolate	33.8	59.0	1.74	86.5	86.5	86.5	7.95
Butyl phthalyl butyl glycolate	61.1	108.8	1.78	81.5	80.0	81.0	7.53
Triethylene glycol di (2-ethyl hexoate)	10.2	16.8	1.64	130.0	128.0	129.0	7.29
Polyethylene glycol di (2-ethyl hexoate)	7.7	9.3	1.20	134.0	134.5	134.0	7.31
Diethylene glycol dibenzoate	27.0	50.0	1.85	83.0	86.0	84.5	8.11
Dipropylene glycol dibenzoate	50.0	72.0	1.40	87.0	87.0	87.0	7.94
Diethylene glycol dipelargonate	11.2	12.5	1.11	125.0	126.0	125.5	7.16

* 高級アルコールのフタル酸エステル

分子量 約 400

3. 実験結果

実験結果を表-2 に示す。

4. 考察

4-1 プラスチゾルの貯蔵中の粘度上昇比と可塑剤の溶解性助変数との関係

プラスチゾルの貯蔵中の粘度上昇比と用いた可塑剤の溶解性助変数との間には有意水準1%で正の1次の相関関係が認められ、その散布図および回帰線を図-2 に示

図-2 プラスチゾルの粘度上昇比と可塑剤の溶解性助変数との関係

す。可塑剤の溶解性助変数と塩化ビニル樹脂のそれ⁵⁾(9.7) とが近いほど、プラスチゾルの貯蔵中の粘度上昇比は大きくなる。またこの関係は可塑剤の化学組成のいかににかかわらず成立する。

4.2 プラスチゾルのゲル化温度と可塑剤の溶解性助変数との関係

プラスチゾルのゲル化温度と用いた可塑剤の溶解性助変数との間には、有意水準1%で負の1次の相関関係が

図-3 プラスチゾルのゲル化温度と可塑剤の溶解性助変数との関係

認められ、その散布図および回帰線を図-3 に示す。可塑剤の溶解性助変数と塩化ビニル樹脂のそれ(9.7) とが近いほど、塩化ビニル樹脂粒子が低温で可塑剤により溶媒和されるために、プラスチゾルのゲル化温度は低くなる。またこの関係は可塑剤の化学組成の如何にかかわらず成立する。

文 献

- 1) E. T. Severs and J. M. Austin ; I. E. C., 46, 2369 (1954)
- 2) J. R. Darby and P. R. Graham ; Modern Plastics, 32, No. 10, 148 (1955)
- 3) L. A. McKenna ; Modern Plastics 35, No. 10, 142 (1958)
- 4) J. Hildebrand and R. Scott ; "The Solubility of Nonelectrolytes" (1949)
- 5) H. Burrell ; Official Digest 27, No. 10, 726~758 (1955)

(昭和38年11月、化学関係学協会連合協議会秋季研究発表大会において講演)