

## 塩化パラフィンの利用研究 (第2報)

## 塩化ビニールの二次可塑剤としての利用 (その2)

井	沢	正	一
松	岡	崇	雄
加	藤	茂	昭
国	光	嘉	彦

## Studies on the Utilization of Chlorinated Paraffin [2]

## As Secondary Plasticizer for PVC (2)

Shoichi Izawa  
Takao Matsuoka  
Shigeaki Kato  
Yoshihiko Kunimitsu

In the previous paper<sup>1)</sup>, the relation between the performance of CP 40 and PVC resin, primary plasticizer, stabilizer or filler was reported.

In this study, attempts were made to expand the formulating limit of CP 40 and to obtain optimum PVC compounds, by studying the effect of complexed primary plasticizer, cold proofing plasticizer, co-stabilizer and pigment.

The results were as follows :

- 1) Complexing DBP with DOP, BLP or T-5000 is effective in the improvement of sweating out, heat stability, flexibility at low temperature, and hardness of the PVC compounds.
- 2) Combining CP 40 with cold proofing plasticizers improves low temperature flexibility and hardness of the PVC compounds.
- 3) Addition of co-stabilizer and pigment is effective in the improvement of the heat and light stability.
- 4) For electrical insulating PVC compounds, the followings are the most profitable combination of the plasticizers.

(1) 600V grade PVC insulated wires and cable sheathes DOP 6, DBP 19, CP 40 25PHR

(2) PVC insulated cords for electrical appliances DOP 5, DBP 15, CP 40 30PHR.

## 1. まえがき

塩化パラフィン (CP40) の可塑剤としての諸性能については、前報<sup>1)</sup>で明らかにしたが、一次可塑剤に対するCP40の配合割合を引上げ、その特徴を十分發揮させるためには、他の配合剤との配合方法を確立することが重要である。

前報<sup>1)</sup>では、PVC樹脂、一次可塑剤、安定剤、充テン剤とCP40の性能との関係を調べ、その配合方法の概要を報告した。

本報においては、CP40の配合限度を拡大し、実用的に有利なPVC混和物を得るために、更に詳細な検

討を行った。すなわち、PVC混和物の発汗性、熱安定性、耐寒性、硬度等を改善するために、一次可塑剤複合、耐寒性可塑剤の効果を調べ、また安定剤、着色剤の添加による熱および光安定効果についても明らかにした。

また、PVC混和物の耐燃性におよぼすCP40および他の配合剤の影響についても検討した。

この結果の概要を報告する。

## 2. 実験の部

## 〔1〕PVC樹脂および配合剤

## (1) PVC樹脂

## 塩化パラフィンの利用研究(第2報)

Geon 101EP( $\bar{P}=1,450$ ), 日本ゼオンKK製  
 (2) 可 塑 剤

前報で使用したもののほかに、次の可塑剤を使用した。

表1 可 塑 剤

名 称	略 号	分 子 量	比 重 $d_{20}^{20}$	製 造 会 社 名
Di(2-ethyl hexyl) adipate	DOA	370	0.927	大八化学
Methyl acetyl ricinoleate	MAR	354	0.935	〃
ADK D-100 (エポキシ脂肪酸モノエステル)	D-100	~320	0.938	旭電化

塩化パラフィン(CP40)は前報と同一のものを  
 使用した。 当社製

三塩基性硫酸鉛(TS), 東亜理化興業所製  
 安定助剤として次のものを使用した。

(3) 安 定 剤

表2 安 定 助 剤

名 称	成 分	製 造 会 社 名
CH 49 J	ケレーティング剤	東亜理化
CH 20 J	〃	〃
KH 100	〃 (クレゾール誘導体)	共同薬品
KH 200	〃 (アロマティック, ホスファイト)	〃
TVS EP#108	エポキシ化合物, 抗酸化剤 ケレーティング剤	日東化成
TVS #208		〃
O-130	エポキシ可塑剤(エポキシトリグリセライド)	旭電化
E-2000	〃 ( 〃 )	酸水素油脂
P-206	〃 ( 〃 )	日本ライビホールド

(4) 充テン剤

Burgess Pigment No 30 (Clay # 30)

(5) 着 色 剤

表3に示す。

表3 着 色 剤

名 称	略 号	比 重 $d_4^{25}$	製 造 会 社 名
酸化チタン(ルチル型)	TRNC	4.2	朽木化学
〃 (アナターゼ型)	TP	3.9	〃
カーボンブラック(HAF級)	Seast #305	1.79	東海電極
アセチレンブラック	Acetylene B.	1.79	電気化学

(6) 耐 燃 剤

酸化アンチモン( $Sb_2O_3$ ) 200 mesh 以上,

比重  $d_4^{25} = 5.2$ ,

日本鉱業KK製

〔2〕 試 料 調 製

前報と同様に行った。

〔3〕 試 験 方 法

耐 燃 試 験

0.5×25×200mmの試験片の一端を約5mm,

コロジオンで薄く塗布し, 他端をクランプで保持

し, 垂直に下げる。次にマッチで点火し, 燃焼持続時間を測定する。但し試験片の長さの90%以上燃焼したものは“全焼”と表示する。

その他の試験法は前報と同様である。

(注) 試験結果の表示法

耐光性試験によるハン点の発生の程度, および発汗試験による発汗の多少を, 次の符号で表示する。

(少) —————→ (多)

+<+<+<+<+<+<+<+<+

3. 実験結果および考察

[1] 一次可塑剤複合の効果

前報においては、DOPなど7種類の一次可塑剤の各々とCP40を配合したPVC混和物について検討した。しかしより優れた性質の安価なPVC混和物を得るには、数種の一次可塑剤を複合することが有利であると考えられる。

実験は二種の一次可塑剤を次のごとく混合して、その効果を調べた。

- DOP—DBP (3 : 1, 1 : 1, 1 : 3)
- DOP—TCP (3 : 1)
- DBP—TCP (3 : 1)
- BLP—DBP (3 : 1, 1 : 1)
- T-5000—DBP (3 : 1, 1 : 1) 計9種

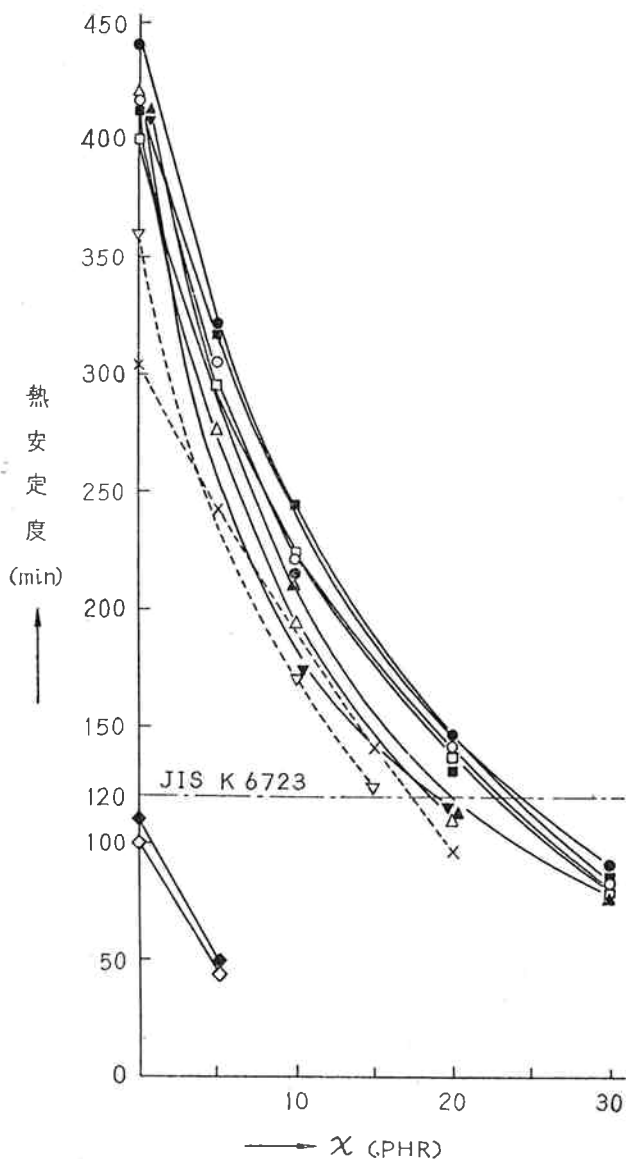


図1 CP40配合量と混和物の熱安定性との関係

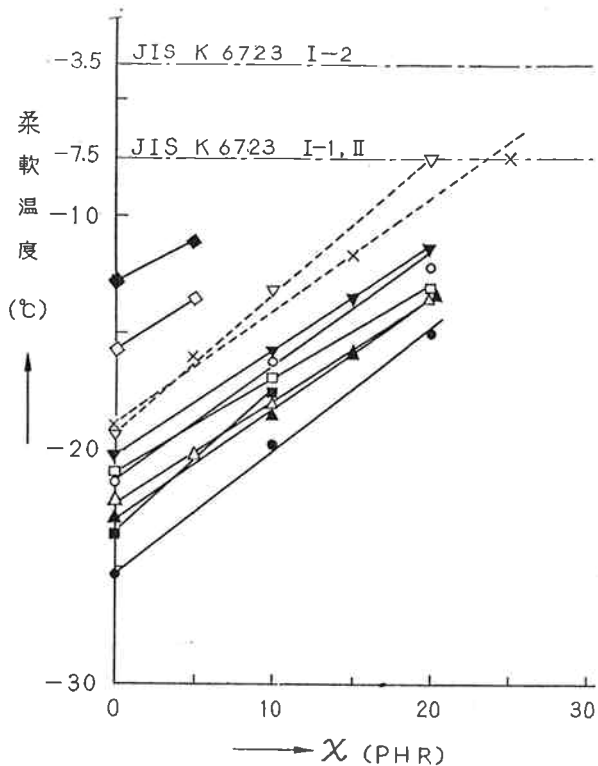


図2 CP40配合量と混和物の耐寒性との関係

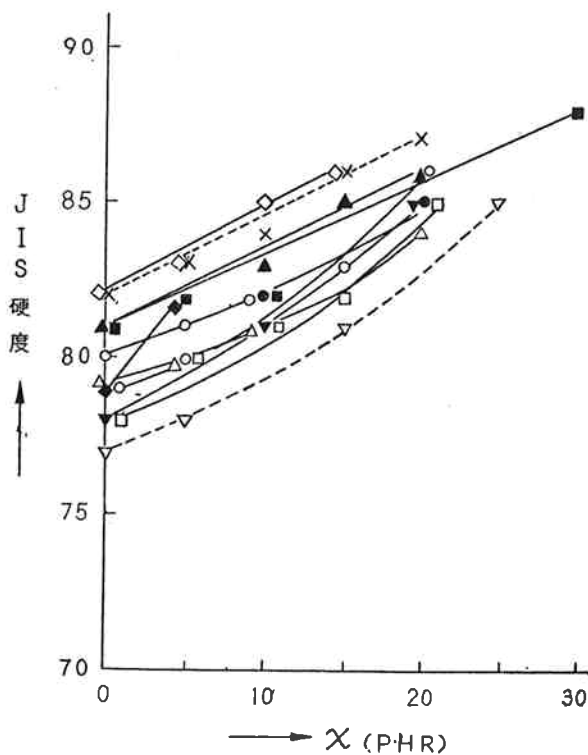


図3 CP40配合量と混合物の硬度との関係 (25°C)

供試配合

PVC樹脂	100
複合一次可塑剤	50-x
CP40	x
T.S	5
Clay #30	10

この結果を図1~6図、表4に示す。

PVC混和物の熱安定性、耐寒性は、一次可塑剤の複合により相乗効果が得られ、BLP-DBP(3:1)、T-5000-DBP(3:1)が最も優れた性能を示す。しかしTCPを含む場合は、熱安定性、耐寒性が極めて劣り、相乗効果が認め

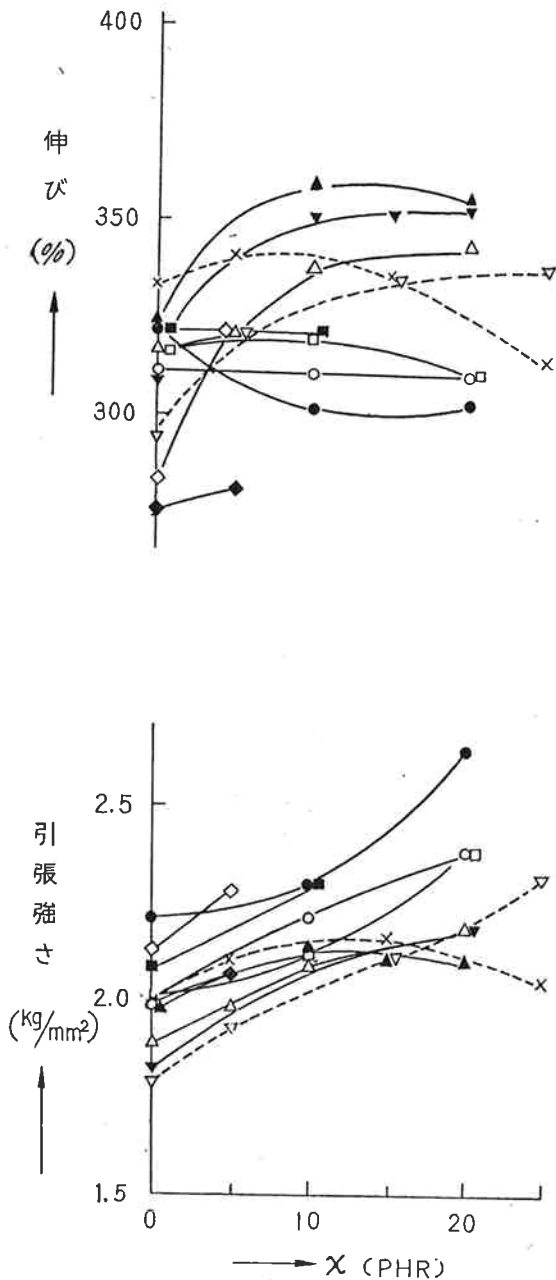


図4 CP40配合量と混和物の抗張特性との関係 (25°C)

られない。

常温における可塑化効率、DBPを多く含むものほど大きく、軟かい混和物を与えるが、CP40、TCPを配合するにつれて硬くなる。

BLP-DBP、T-5000-DBP 複合可塑剤

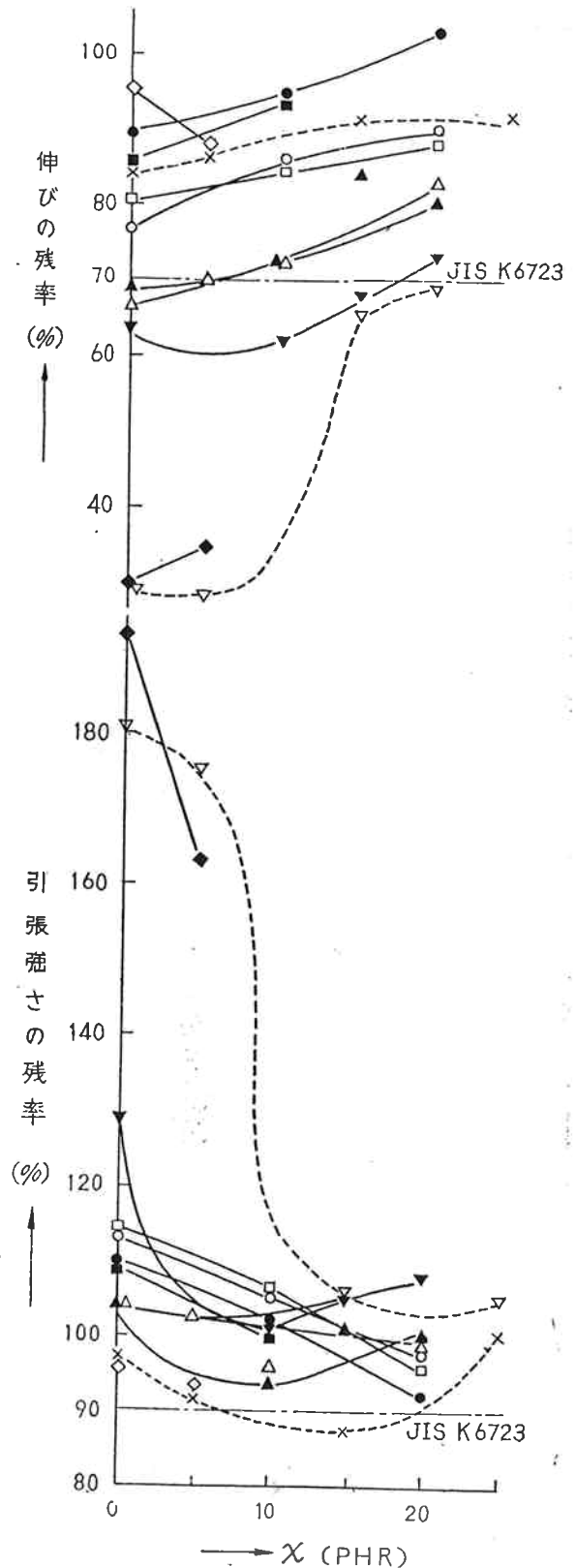


図5 CP40配合量と混和物の耐老化性との関係

は、DOP-DBP系のものに比し、引張強さの大きいPVC混和物を与える。伸びはDOP-DBP系はCP40の配合量が増加するにつれて、著しく太となるが、BLPまたはT-5000-DBP系はほとんど影響を受けない。

DBPの混合比の大きい複合可塑剤は、PVC

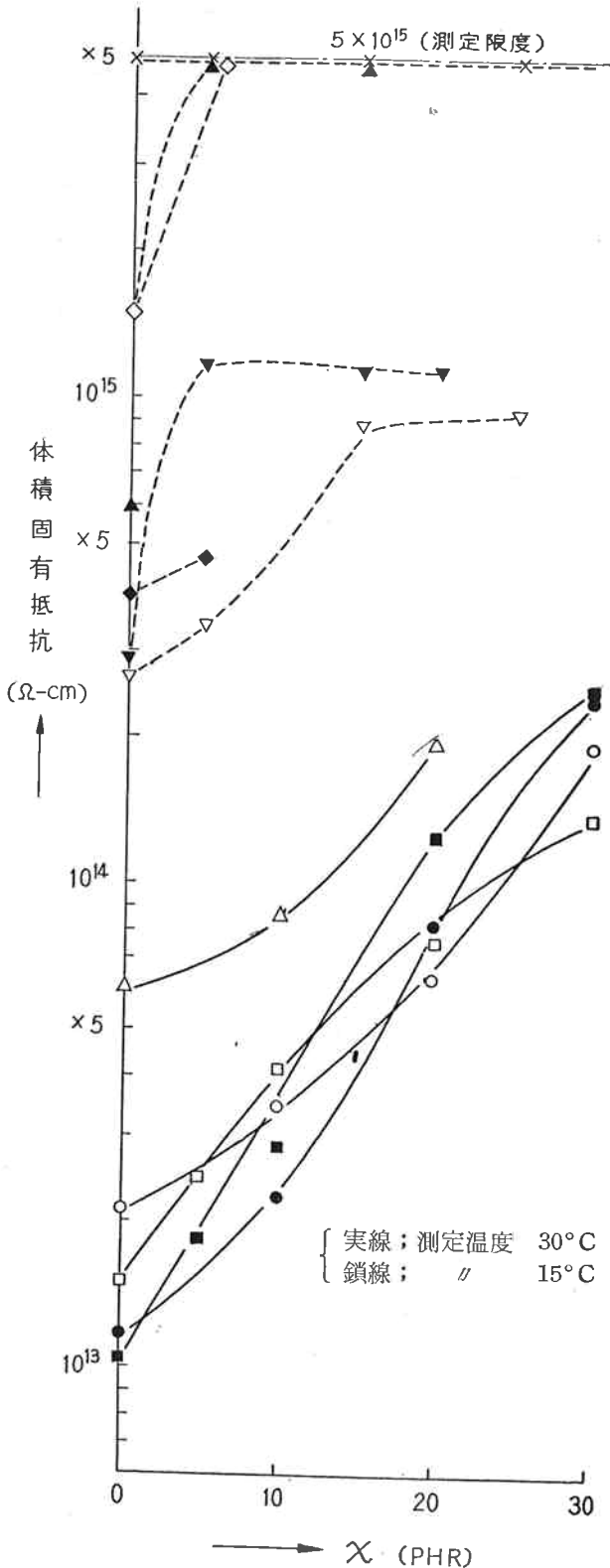


図6 CP40配合量と混和物の体積固有抵抗との関係

表4 CP40配合量と混和物の発汗性との関係

一次可塑剤	x(PHR)					
	5	10	15	20	25	30
DOP-DBP(3:1)	-	-	-	+		
〃 (1:1)	-	-	-	-	+	
〃 (1:3)	-	-	-	-	-	+
DOP-TCP(3:1)	-	-	+			
DBP-TCP(3:1)	-	-	-	-		
BLP-DBP(3:1)	-	-	+			
〃 (1:1)	-	-	+			
T-5000-DBP(3:1)	-	+				
〃 (1:1)	-	-	+			

混和物の耐老化性を大きく低下させる。これをCP40で置換して行くと改善される。

体積固有抵抗は、測定温度が異なるので厳密な比較はできないが、BLPまたはT-5000-DBP系のものに比べて、DOP-DBP(3:1)は著しく優れている。

PVC樹脂に対する相溶性の比較的乏しいT-5000、BLP、DOPはDBPと複合させることによって、CP40による発汗性を改善することができる。

これらの結果から、一次可塑剤の複合によりCP40の配合限度が拡大でき、より有利な可塑剤の組合せが求められる。すなわち、

(1) 柔軟温度、7.5°C以下の混和物には

(例) 600V電線用

DOP	6 PHR
DBP	19
CP40	25

(2) 柔軟温度3.5°C以下の混和物には

(例) 器具コード用

DOP	5 PHR
DBP	15
CP40	30

図1~図6において

- .....x..... DOP
- .....▽..... DBP
- ▲— DOP-DBP(3:1)
- △— 〃 (1:1)
- ▼— 〃 (1:3)
- ◇— DOP-TCP(3:1)
- ◆— DBP-TCP(3:1)
- BLP-DBP(3:1)
- 〃 (1:1)
- T-500-DBP(3:1)
- 〃 (1:1)

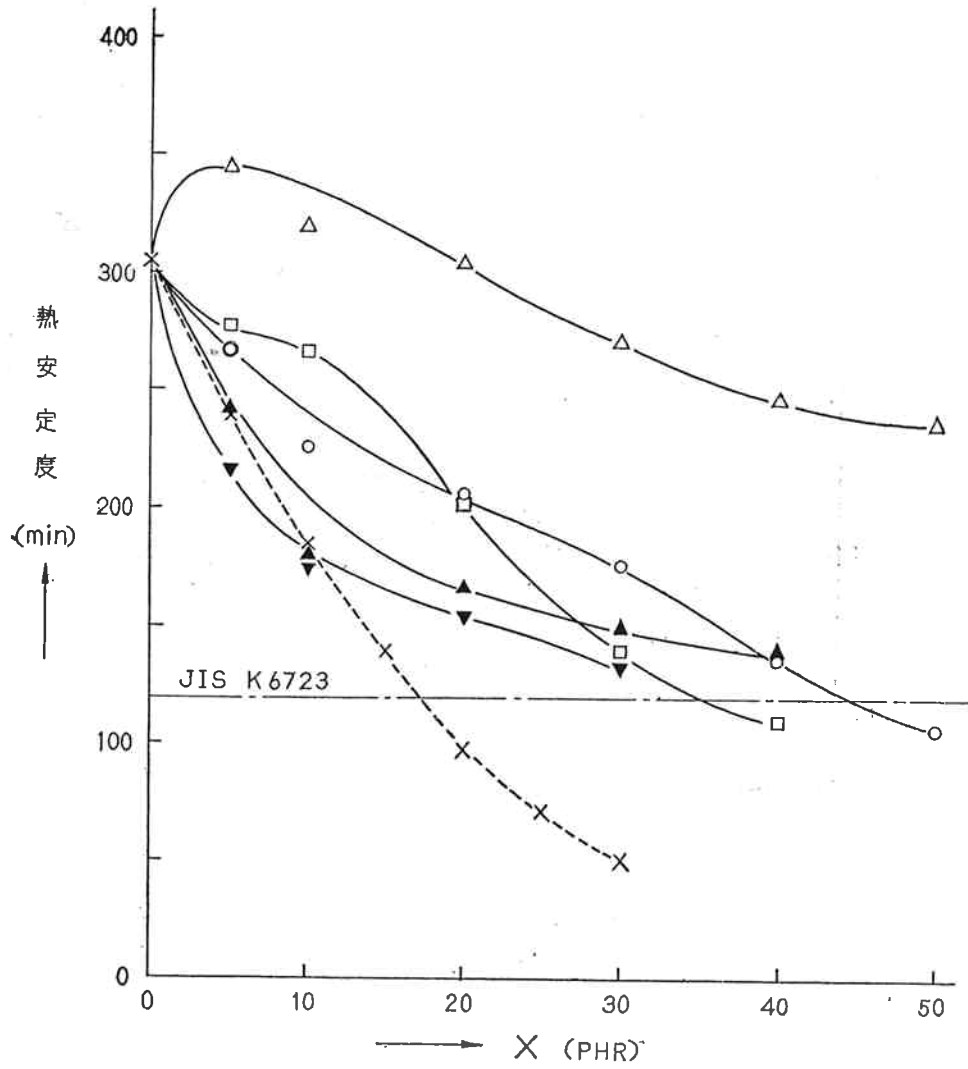


図7 耐寒性可塑剤—CP40配合量と混和物の熱安定性との関係

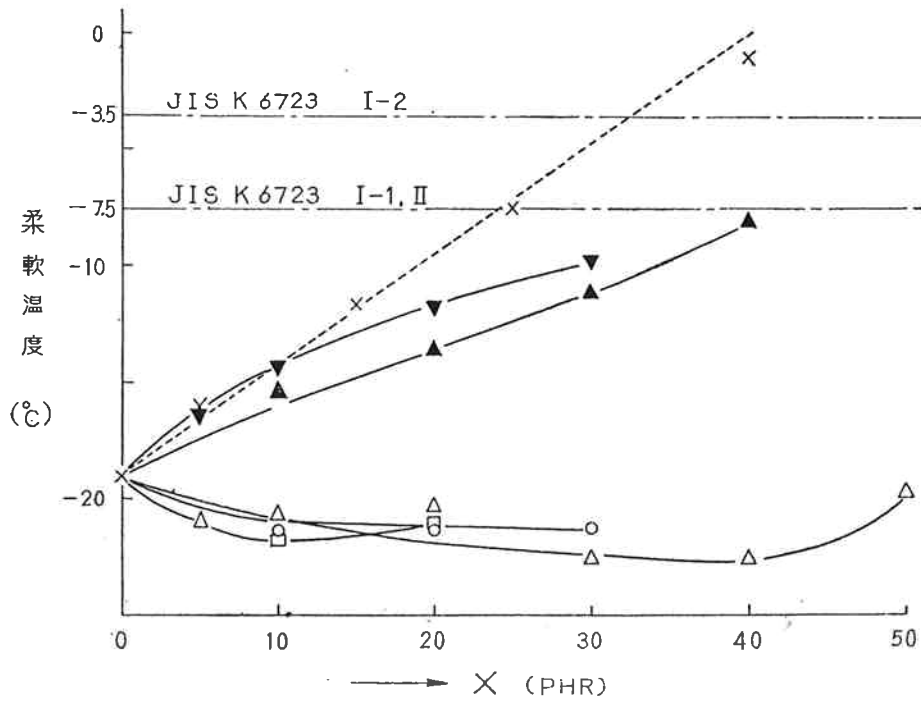


図8 耐寒性可塑剤—CP40配合量と混和物の耐寒性との関係

〔2〕耐寒性可塑剤とCP40複合の効果

すでに明らかにしたごとく、CP40は本来、光、熱安定性および可塑化効率が劣るので、これらの欠点を補うような可塑剤と併用することが望ましい。

ここでは可塑化効率の優れた三種の“耐寒性可塑剤”DOA, MAR, D-100をそれぞれCP40と1:1に複合し、これをDOPと種々な割合で混合し、その性能を比較した。

熱および光安定効果の大きいD-100については、さらにCP40と1:4, 1:9に複合し、その効果についても検討した。

供試配合

PVC樹脂	100
DOP	50-X
耐寒性可塑剤-CP40	X
T.S	5
Clay #30	10

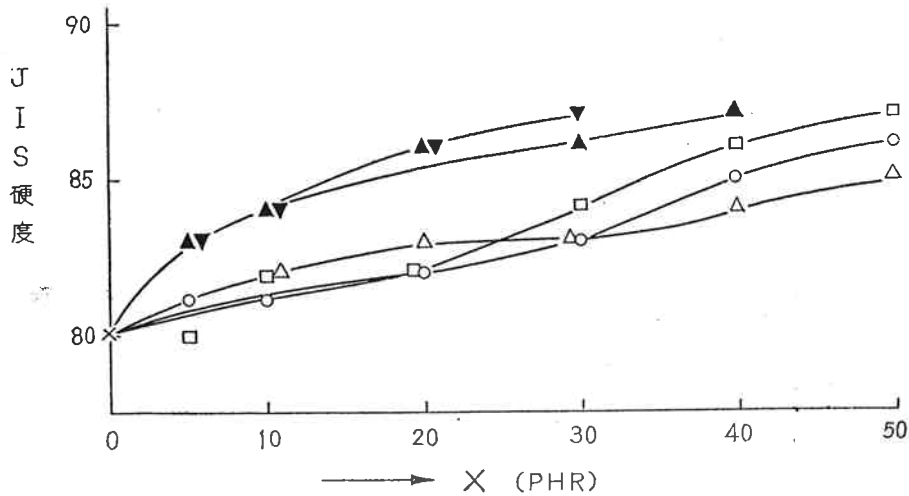


図9 耐寒性可塑剤-CP40配合量と混和物の硬度との関係(25°C)

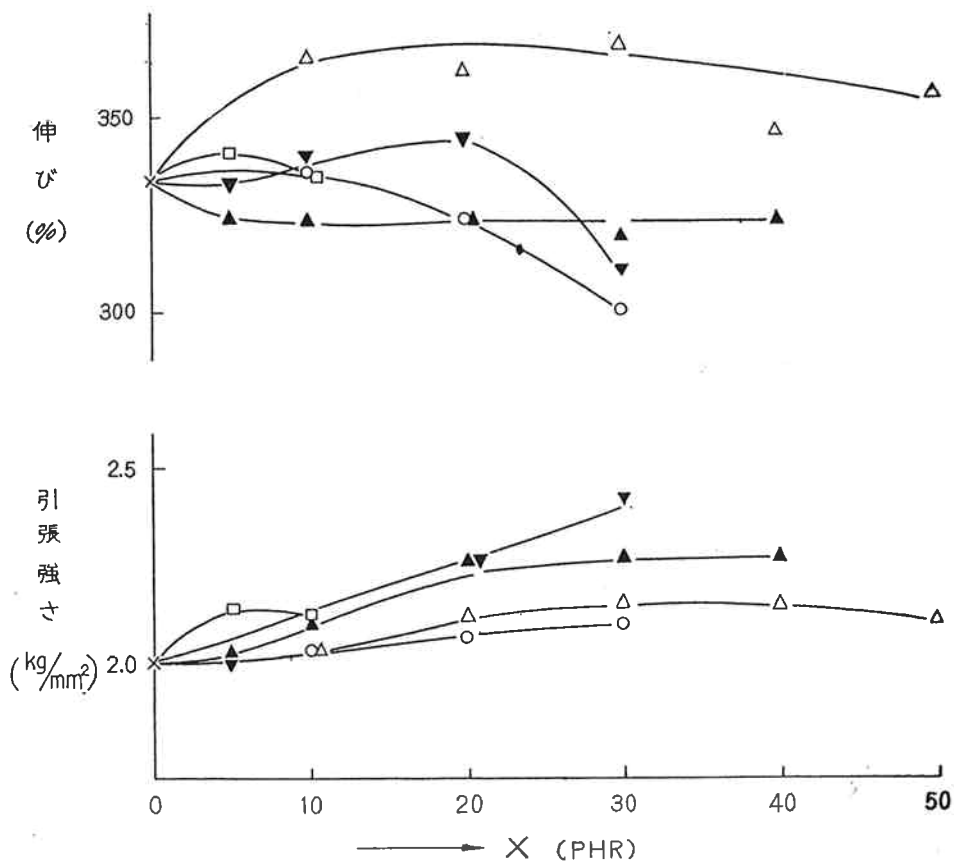


図10 耐寒性可塑剤-CP40配合量と混和物の抗張特性との関係(25°C)

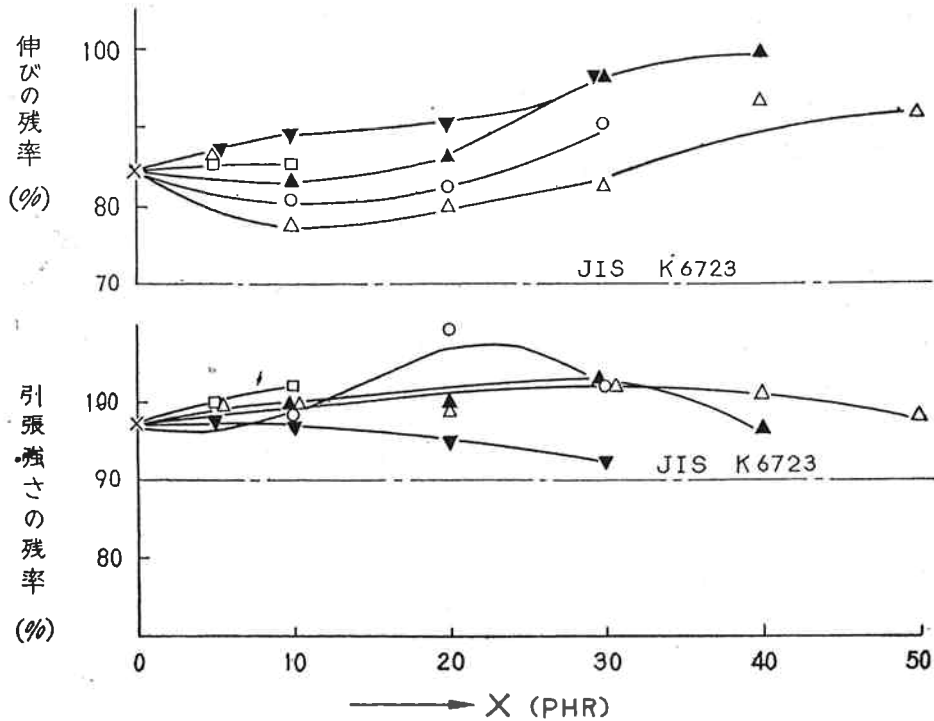


図11 耐寒性可塑剤—CP40 配合量と混和物の耐老化性との関係

表5 耐寒性可塑剤—C P40配合量と混和物の発汗性との関係

耐寒性可塑剤—C P40	X(PHR)					
	5	10	15	20	25	30
DOA—C P40(1 : 1)	—	—	—	—	+	++
MAR—C P40(1 : 1)	—	—	—	—	+	++
D-100—C P40(1 : 1)	—	—	—	—	+	++
〃 (1 : 4)	—	—	—	—	+	+++
〃 (1 : 9)	—	—	—	+		

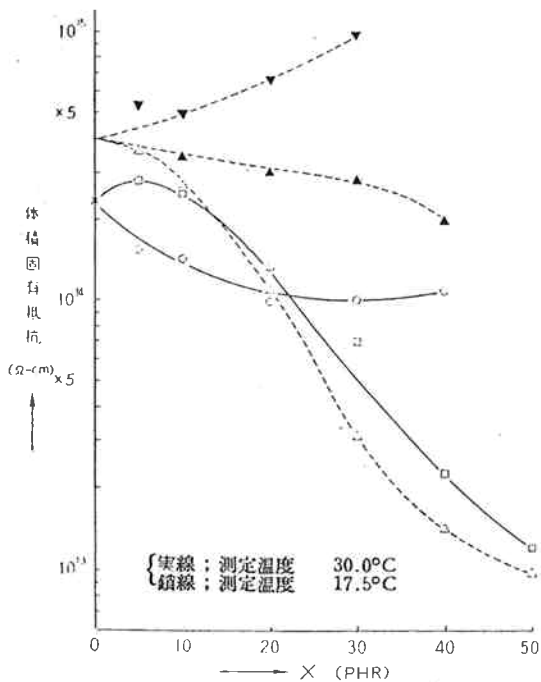


図12 耐寒性可塑剤—C P40配合量と混和物の体積固有抵抗との関係

この結果を図7～図12, 表5に示す。

D-100の熱安定効果は明らかに認められ, D-100 : CP40 (1 : 9)でもXの増加に伴いその効果が顕著になる。

供試耐寒性可塑剤をCP40と1 : 1に複合したものは, X ≥ 10で, DOPストレートの場合より若干低い柔軟温度を与える。また, これらの耐寒性可塑剤をCP40と任意の割合で複合させること

によって混和物の耐寒性は改善される。

引張強さは, Xが大となるにつれ, また耐寒性可塑剤に対するCP40の混合比が大となるにつれて大となる。

耐老化性は, いずれもXが大となるにつれて優れた結果を得た。

D-100またはMAR—CP40 (1 : 1)はXの増加につれて体積固有抵抗が著しく低下する。

混合可塑剤の常温における可塑化効率, Xの増加につれて低下し, 硬い混和物を与える。

CP40の含量の等しいものを比較すれば明らかごとく, これらの耐寒性可塑剤の樹脂に対する

図7～図12において

- DOA—CP40 (1 : 1)
- MAR—CP40 (1 : 1)
- △— D-100—CP40 (1 : 1)
- ▲— 〃 (1 : 4)
- ▼— 〃 (1 : 9)
- .....×..... 耐寒性可塑剤無配合



相溶性は、DOPより劣る。

〔3〕安定剤の効果

電線用PVC混和物に使用される鉛塩系安定剤のうち、単独で比較的良好な光および熱安定効果を与えるものとしては、三塩基性マレイン酸鉛があるが、これは鉛塩系安定剤中高価なものの一つであり必ずしも有利でない。

著者らは代表的な鉛塩系安定剤、TSの熱および光安定効果を一段と向上させるために、ケレーティング剤またはエポキシ可塑剤を安定剤として、0.5または1.0PHR添加し、その効果を調べた。

供試配合

PVC樹脂	100
DOP	50-x
CP40	x
TS	5
Clay #30	10
安定剤	y

表6 安定剤の熱、および光安定効果

安定剤 y(PHR)	x(PHR)	熱安定度 (min.)		耐光性 (外観の変化)	
		15	25	15	
—	—	141	72	黄褐色ハン点冊	
CH49 J	0.5	181	113	//	+
	1.0	222	138		
CH20 J	0.5	164	111	//	+
	1.0	193	127		
KH100	0.5	164	123	//	+
	1.0	188	155		
KH200	0.5	174	129	//	+
	1.0	229	150		
TVS EP#108	0.5	156	109	//	冊
	1.0	224	152		
TVS #208	0.5	174	141	//	冊
	1.0	227	173		
D-100	0.5	169	117	//	冊
	1.0	172	123		
O-130	0.5	173	120	//	冊
	1.0	196	122		
E-2000	0.5	188	117	//	冊
	1.0	195	116		
P-206	0.5	168	121	//	冊
	1.0	185	126		

試験結果を表6に示す。

安定剤を0.5 PHR配合すれば、PVC混和物の熱安定度は40分以上向上する。

ケレーティング剤は、y=0.5→1.0 PHRとすると、著しく熱安定効果が大となる。エポキシ可塑剤はこの効果が極めて小さい。

CP40の配合量、Xを大とした場合には、TVS #208, KH-100, TVS Ep # 108, KH-200 がより優れた熱安定効果を示す。

光安定効果の大きいものは、CH49 J, CH-20 J, KH-100, KH-200である。

〔4〕着色剤の効果

PVC混和物の耐光性は、着色剤によっても著しく影響を受けることが知られている。<sup>3) 4) 5)</sup>

ここでは、PVC混和物に対して光安定効果のあることが知られている酸化チタンおよびカーボンブラックの効果を、次の配合により調製した試料の、耐光試験後の抗張特性の変化、外観の変化より調べた。この結果を図13、表7に示す。

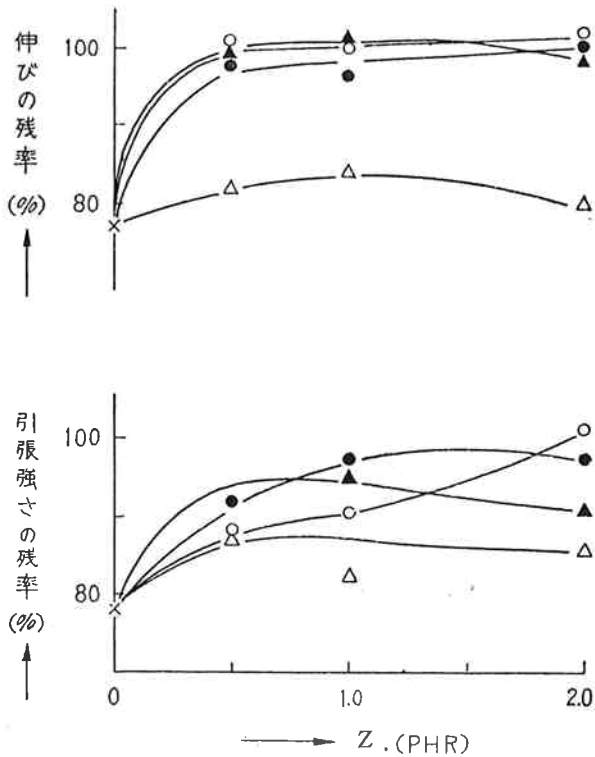


図13 着色剤の光安定効果(1)

図13において

- TRNC
- △ TP
- Seast #305
- ▲ Acetylene B.

表7 着色剤の光安定効果(II)

着色剤 \ Z(PHR)	0.5	1.0	2.0
TRNC	黄褐色ハン点+	黄褐色ハン点+	黄褐色ハン点+
TP	// 卍	// 卍	// 卍
Seast #305	// -	// -	// -
Acetylene B.	// -	// -	// -

(注) Z=0では 黄褐色ハン点卍

## 供試配合

PVC樹脂	100
DOP	35
CP40	15
TS	5
Clay #30	10
着色剤	Z

抗張特性の劣化は、カーボンブラック、ルチル型酸化チタンを 0.5PHR 添加すれば、著しく抑制されるが、アナターゼ型酸化チタンの効果は僅かである。

## 〔5〕PVC混和物の耐燃性におよぼす塩化パラフィンおよびその他の配合剤の影響

PVC樹脂自体は難燃性であるが、PVC混和物は配合剤によって、その耐燃性に差異を生ずる。

著者らは、PVC混和物の耐燃性におよぼす

表8 CP40配合量の影響

x	0	10	20	30	40	50
燃焼持続時間(sec)	全焼	全焼	13	7	5	3

表9 一次可塑剤の影響

x \ 一次可塑剤	DOP	DBP	TCP	BBP	BPBG	BLP	T-5000
0	全焼	15	2	16	全焼	17	全焼
15	12	11	2	13	10	12	12

表10 充テン剤の影響

充テン剤 \ y	0	5	10	20	40
Clay #30	12	13	12	13	13
H-CC		12	全焼	全焼	全焼

乏しく、CP40を約15PHR以上配合し、PVC混和物の耐燃性改善を行わねばならぬ。

## (2) その他の配合剤の影響

## 基本配合

PVC樹脂	100
DOP	35

CP40の効果、その配合量および一次可塑剤の種類を変えて調べた。また充テン剤、安定剤、酸化アンチモン添加の影響についても検討した。

## (1) CP40の効果

## 基本配合

PVC樹脂	100
一次可塑剤	50-x
CP40	x
TS	5
Clay #30	10

一次可塑剤としてDOPを用い、 $x=0, 10, 20, 30, 40, 50$ として、CP40配合量とPVC混和物の耐燃性との関係を求めたのが、表8である。

この結果は予想されたごとく、 $x$ の増加に伴って、混和物の耐燃性が著しく向上する。

次に一次可塑剤として、DOPのほかにDBP、TCP、BBP、BPBG、BLP、T-5000を用い、それぞれストレートの場合と、 $x=15$ とした場合について、PVC混和物の耐燃性を調べたのが、表9である。すなわち、TCPは著しい耐燃効果を示すが、他の可塑剤はその効果極めて

CP40 15

安定剤 5

充テン剤 y

安定剤にTSを使用し、充テン剤の種類、および配合量の影響を調べた結果が表10である。すなわち、Clay #30ではその配合量を変えても混和物の耐燃性は変化しないが、白艶華CCの場合には、その配合量の増加に伴って、耐燃性が著しく低下する。この原因は、多分炭酸カルシウムの分解により、混和物が多孔性となるためであると思われる。

次に充テン剤に Clay #30 ( $\gamma=10$ ) を用い、安定剤の影響を示した結果が表11である。鉛白の場合に、混和物の耐燃性が低下するのは、白艶華と同様な理由によるものと思われる。

表11 安定剤の影響

安定剤	TS	DP	LW
燃焼持続時間 (sec)	12	10	全焼

安定剤に TS, 充テン剤に Clay #30 ( $\gamma=10$ ) を用い、耐燃助剤として知られている酸化アンチモンの効果を調べた結果は、表12のごとくである。これによれば 1 PHR の添加により著しい効果が得られ、これ以上の添加は必要でないと考えられる。

表12 酸化アンチモンの効果

Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 添加量 (PHR)	0	1	2	5	10	15
燃焼持続時間(sec.)	12	5	7	7	7	7

#### 4. むすび

前報に引続き、実用的に有利な PVC 混和物を得るために、CP40と併用する可塑剤、安定助剤、着色剤の効果を、詳しく調べた。また、PVC 混和物の耐燃性におよぼす CP40 およびその他の配合剤の影響についても明らかにした。すなわち、

- (1) DOP, BLP, T-5000 を DBP と複合させると、PVC 混和物の発汗性、熱安定性、耐寒性、硬度等の性質が改善されるので、CP40の配合限度を拡大することができる。
- (2) CP40を耐寒性可塑剤と複合することにより、混和物の耐寒性が改善できる。また、D-100のごときエポキシ可塑剤と複合させれば、耐寒性のみならず熱安定性も著しく改善される。
- (3) 少量の安定助剤を添加して、混和物の熱および光安定性を向上させることができる。このうち KH-100が比較的優れた効果を与えた。

(4) 着色剤の添加により、混和物の光安定性が改善され、カーボンブラックが最も優れた結果を与えた。酸化チタンについては、アナターゼ型はほとんど効果ないが、ルチル型は優れた効果を示した。

(5) PVC 混和物の耐燃性は、配合剤によって著しく影響を受ける。CP40を配合すると耐燃性は向上するが、これに少量の Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加すると、更に効果が大きくなる。

(6) 電線用 PVC 混和物における CP40の配合限度は、次の可塑剤の組合せにより示される。

J I S K6723

- 1) { 第一種一号 (600V 電線用)  
第二種 (ケーブルシース用)

DOP	6
DBP	19
CP40	25

- 2) 第一種二号 (器具コード用)

DOP	5
DBP	15
CP40	30

本研究を行うにあたり、御指導と御便宜を与えられた名古屋大学工学部石井義郎教授、および体積固有抵抗の測定をお願いした当社分析室片山寿次氏に謝意を表する。

#### 文 献

- 1) 井沢, 松岡, 加藤, 国光: 東洋曹達研究報告 4, No.1, 33 ('60)
- 2) ASTM, D68-43
- 3) 川和田, 吉川: 日立評論, 別冊No.9563 ('55) ibid. 別冊No.15, 74 ('56)
- 4) J. G. Hendricks and E. L. White: Ind. Eng. Chem., 43, 2335 ('51)
- 5) J. B. De Coste, V. T. Wallder: ibid., 47, 314 ('55)