

塩化パラフィンの利用研究 (第1報)

塩化ビニールの二次可塑剤としての利用 (その1)

井 沢 正 一
松 岡 崇 雄
加 藤 茂 昭
国 光 嘉 彦

Studies on the Utilization of Chlorinated Paraffin [1]

As Secondary Plasticizer for PVC (1)

Shoichi Izawa
Takao Matsuoka
Shigeaki Kato
Yoshihiko Kunimitsu

Chlorinated paraffin (CP40) has its promising use as secondary plasticizer for polyvinyl chloride (PVC).

In this study, several characteristics of plasticized PVC compounds which contain CP 40 have been studied.

The results are as follows:

- [1] The partial substitution of primary plasticizer with CP40 increasingly improves volume resistivity, aging resistance, tensile strength and elongation of the PVC compounds.
- [2] In general, the incorporation of CP40 with PVC compounds results in the deterioration of the following properties: heat and light stability, low temperature flexibility, hardness and compatibility. But we can improve these properties by choosing some special formulations and get maximum incorporation of the CP 40.
- [3] For electric insulating PVC compounds, for example, the following standard formulation may be recommended.

PVC resin	100,	DOP	35,	CP 40	15,
TS	3,	DP	2,	Clay #30	10.

1. ま え が き

一般に軟質塩化ビニルには、その加工性を増し、製品に柔軟性を与えるために、塩化ビニル樹脂(PVC)に対して40~60%の加塑剤を配合する。このため製品の品質と原価は、使用する可塑剤の質と量に大きく左右される。

従来より塩化パラフィン(CP 40)は可塑化 PVC 混和物、特に電線用混和物の二次可塑剤として注目されているが、その詳細な研究はほとんど知られていない。

CP40 は、(1)臭気、毒性がない。(2)ほとんど無色である。(3)揮発性が低い。(4)可塑剤として移行性が低い。(5)高分子量系可塑剤に比べて粘度が低い。(6)安価であるなどの特長を有し、またこれを PVC 混和物に配合すると、電気絶縁性、耐燃性などの性質を向上させる利点があるが、熱および光安定性、耐寒性が低下し、また発汗し易いことが欠点としてあげられる。

これまでに発表された CP 40 の可塑剤としての性能に関する知見は、白松氏らの報告¹⁾、古谷氏ら²⁾、

塩化パラフィンの利用研究 (第1報)

萩原氏ら⁴⁾の報告の一部および J. G. Hendricks
ら⁴⁾の CP40 を含む PVC 混和物の熱および光安定
化法に関する報告があるに過ぎない。

本研究においては、CP40 を含む PVC 混和物の
諸性質を測定して、一次可塑剤およびその他の配合剤
と関連した CP40 の性能を評価すると共に、その
欠点を改善するために、これに適合した配合剤を求め
た。更に試験の結果を軟質 PVC コンパウンド (電線
用) の JIS 規格⁵⁾と対比させて、この規格を満足す
るような CP40 の配合限界量を求めた。これらの結果

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

某社製品 (表4, N-1) を主として用いた。

(2) 一次可塑剤

用いた一次可塑剤を表1にまとめて示した。

表 1 一 次 可 塑 剤

可 塑 剤 名	略 号	分 子 量	比 重	製 造 会 社 名
Di-(2-ethylhexyl) phthalate	DOP	391	20/20°C 0.986	大 八 化 学
Dibutyl phthalate	DBP	278	〃 1.048	〃
Tricresyl phosphate	TCP	368	〃 1.170	〃
Benzyl butyl phthalate	BBP	312	〃 1.117	〃
Butyl phthalyl butyl glycollate	BPBG	336	〃 1.103	〃
Butyl lauryl phthalate	BLP	391	〃 0.978	花 王 石 鹼
(高級アルコールのフタル酸エステル)	T-5000	Ca. 400	25/4°C 0.967	酸 水 素 油 脂

(3) CP40

当社品、特性値は次のごとくである。

塩素含有量 41.20%

比重 (25°C) 1.168, 酸価 0.023

粘度 (25°C) 23.3 poise, 色相 APHA 30

絶縁破壊電圧 (23°C) 平均 21.6kv, 最低 19.0kv

(4) 安定剤

表2に示した。

表 2 安 定 剤

安 定 剤 名	略 号	比 重	製 造 会 社 名
三塩基性硫酸鉛	TS	20/20°C 7.0	東 亜 理 化
二塩基性亜リン酸鉛	DP	〃 6.9	〃
鉛 白	LW	〃 6.14	新 興 化 学
三塩基性マレイン酸鉛	TM	〃 6.0	東 亜 理 化
二塩基性フタル酸鉛	DLP	〃 4.6	〃
オルソケイ酸鉛シリカゲル共沈	POS	〃 3.2	〃
ステアリン酸鉛	PS	〃 1.32	〃
二塩基性ステアリン酸鉛	DPS	〃 2.0	〃
(有機アルキル鉛化合物)	KV-82	液 状 (茶褐色不透明)	共 同 薬 品

(5) 充テン剤

表3に示すごとくである。

表 3

充 テ ン 剤

充 テ ン 剤 名	略 号	比 重 (30/4°C)	粒度又は平均粒径	製造会社名
Burges Pigment No. 30	Clay #30	2.63	325mesh 99.5%pass	輸 入 品
白 艶 華	CC	H-CC	0.04 μ	白 石 工 業
軽微性炭カル	PC	L-PC	1.0 "	"
重質炭カル	SB	D-SB	2.0 "	"

〔2〕 試料調製

(1) ロールによるドライブレンドの混練

所定の配合(注)に従って、各配合剤をあらかじめよく混合した後、ロール(4 ϕ ×8 ϕ 、回転比 13:11 rpm)にて、150°Cで10分混練を行った。

(注)すべて重量比で示す。本文中 PHR とあるは樹脂 100 部に対する配合剤の部数を示す。

(2) プレスによるシート作製

シート状の混練物を、プレスにより155°C、予熱5分、加圧10分にて厚さ約1mmのシートに成形した。

〔3〕 試験方法

(1) 熱安定性試験⁵⁾

ロールにて混練したシートを、一辺が1mm以下に細断し、その約2gを試験管にとり、180±2°Cに加熱し、発生した塩酸により、コンゴレツド試験紙の下端が、青色に変色するまでの時間を測定した。

(2) 耐寒性試験¹²⁾

厚さ約1mmのプレスシートより、長さ2.5in.、幅0.25in. (クランプ間隔38.1mm)、に打抜いた試験片を用いて、Clash-Berg 柔軟度試験機により、柔軟温度 T_r (剛性率 $G=3.1 \times 10^6$ dyne/cm² の温度) を求めた。

(3) 硬度試験⁶⁾

厚さ約1mmのプレスシートを積み重ねて、6mm以上の厚さとし、ゴムカタサ試験機を用いて、10秒後の読みを測定した。(温度25±1.5°C)

(4) 引張試験⁵⁾

厚さ約1mmのプレスシートから、3号ダンベルに打ち抜き、ショッパ式抗張力試験機(引張速度200mm/min.)を用いて、25±1.5°Cにおける引張強さおよび伸びを求めた。

(5) 老化および浸油試験⁵⁾

引張試験と同じ試験片を用いて、

老化試験; 100±2°Cの空気循環浴中で120時間連続加熱。
浸油試験; 70±3°Cの2号絶縁油⁸⁾中で4時間浸漬。

この後、各試験片の引張強さおよび伸びを求め、原

試料の抗張特性を100とする残率を算出した。

(6) 体積固有抵抗試験⁵⁾

厚さ1mmのプレスシートについて直偏法(電圧500V)により測定した。

(7) 耐光性試験⁷⁾

厚さ約1mmのプレスシートをダンベル2号型に打ち抜き、Fade O meter (アーク電圧130V、アーク電流16A)を用い、温度40°C、相対湿度50%以下、光源と試験片との距離25.4cm、照射時間120hrs.にて試験片の外観の変化を観察した。

(8) 発汗試験⁹⁾

厚さ約1mmのプレスシートをダンベル2号型に打ち抜き、図1のごとく試験片をループ状に折り曲げ、この状態で室温にて24時間放置し、この後クランプをはずし、ループの内側表面の発汗状況を観察した。

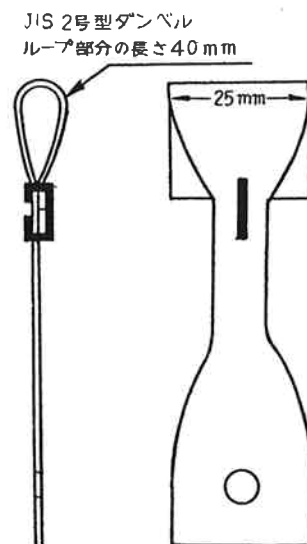


図1 発汗試験方法

3. 実験結果および考察

〔1〕 PVC樹脂の選択

PVC混和物の性質は、使用するPVC樹脂の種類によって影響を受ける。次の配合で電線用PVC樹

塩化パラフィンの利用研究 (第1報)

脂6銘柄について比較試験を行った。この結果を表4に示す。

供試配合	PVC樹脂	100
	DOP	35
	CP40	15
	TS	5
	Clay #30	10

表 4 PVC 樹脂 の 選 択

PVC 樹脂の種類 PVC 混和物の性質	K-1 PVC ($\bar{P}=1,100$)	K-2 PVC-PVAc (共重合物) ($\bar{P}=1,500$)	N-1 PVC ($\bar{P}=1,450$)	N-2 PVC-PVAc (共重合物) ($\bar{P}=1,050$)	S-1 PVC (乳化重合品) ($\bar{P}=1,300$)	S-2 PVC ($\bar{P}=1,100$)
熱安定度 (min.)	119	109	135	99	106	78
柔軟温度 (°C)	-13.2	-10.0	-11.0	-14.4	-14.0	-9.7
T I S 硬度	85	83	84	83	83	84
原試料の引張強さ (kg/mm ²)	1.95	2.22	2.20	2.00	2.11	2.05
〃 伸び (%)	311	334	336	328	346	365
老化試料の 引張強さの残率 (%)	101	98.2	92.3	102	96.4	97.6
〃 伸びの残率 (%)	90.4	90.9	89.3	83.4	85.4	82.2
体積固有抵抗 16°C ($\Omega\text{-cm}$)	5×10^{15} 以上	5×10^{15} 以上	5×10^{15} 以上	2.76×10^{15}	5×10^{15} 以上	5×10^{15} 以上
発汗性	発汗しない	〃	〃	〃	〃	〃

この結果からわかるごとく、混和物の性質に及ぼす樹脂の影響は熱安定性において著しく、他の諸性質には比較的少ない。したがって、これらの樹脂のうちでは N-1 がすぐれていることがわかる。以下の実験では N-1 を用いた。

〔2〕可塑剤配合量の影響

可塑性 PVC 混和物の諸性質と可塑剤配合量 (a), および全可塑剤中の CP40 含量 (X) の関係を求めるため、a を 40, 50, 60 と変化させ、X もそれぞれ変化させて次の配合の混和物を調製し、試験を行った。結果を図2～図7、表5に示す。

供試配合	PVC樹脂	100
	DOP	$a(1 - \frac{1}{100}X)$
	CP40	$a(\frac{1}{100}X)$
	TS	5(or 7)
	Clay #30	10

PVC 混和物の熱安定性は、a が小さくなるほどすぐれているが、X の増加にともない低下する。この傾向は安定剤配合量を変化させても同様である。

柔軟温度 (T_r) と X の関係を、測定値から最小自乗法により求めると、

$$a=40 \text{ において } T_{r(40)} = 0.238 \cdot X - 10.6$$

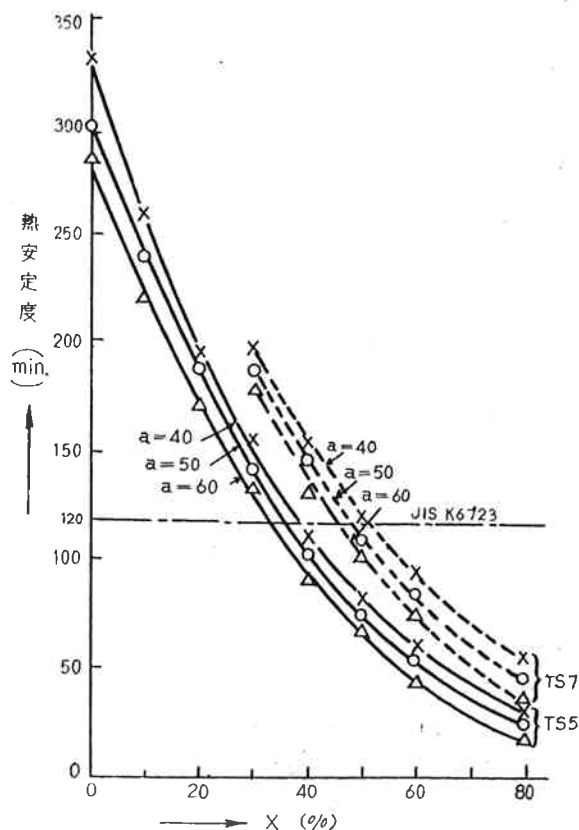


図2 可塑剤配合量と混和物の熱安定性との関係

$a = 50$ において $T_f(50) = 0.214 \cdot X - 18.1$

$a = 60$ // $T_f(60) = 0.170 \cdot X - 23.2$

Xの増加にともない耐寒性が低下し硬度が大になることから、CP40の可塑化効率がDOPに比して劣っていることがわかる。

原料の引張強さは、aの小さいほど大きく、Xの増加にともない大きくなる。伸びはaの小さいほど小さくX=10以上で若干低下する。

耐老化性は、aの大きいほど、またXの大きいほど良い結果を示した。耐油性とaおよびXの変化との関係はほとんど認められなかった。

体積固有抵抗とaおよびXの変化との関係は、測定温度が低いために求めることが出来なかった。

耐光性、および発汗性は、Xの増加にともなって低下し、aの大きいほど劣る傾向を示す。

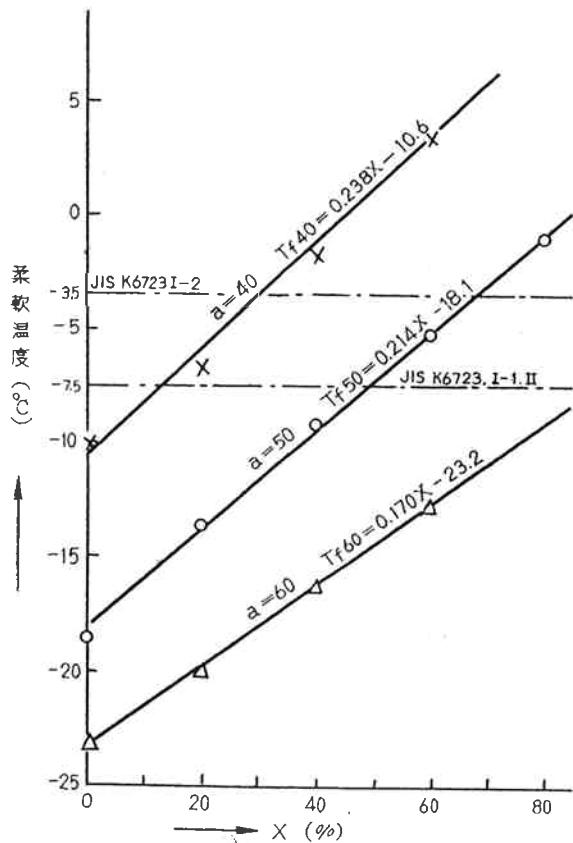


図3 可塑剤配合量と混和物の耐寒性との関係

(注) JIS規格⁵⁾は脆化温度(T_b)で示してある。萩原氏等⁶⁾により求められた T_f と T_b の関係、

$T_f = 0.8 \cdot T_b + 4.5$ (°C)

より規格を T_f に換算すると

第1種1号, 第2種; $T_f = -7.5$ (°C) 以下

第1種2号 ; $T_f = -3.5$ (°C) 以下

となる。

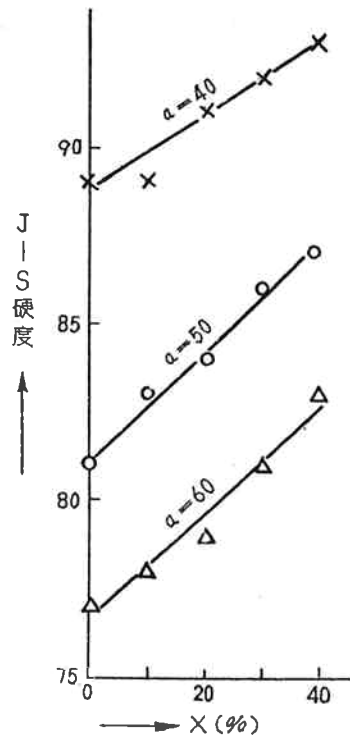


図4 可塑剤配合量と混和物の硬度との関係

表5 可塑剤配合量と混和物の諸性質との関係

a (PHR)	X (%)	体積固有抵抗 15°C (Ω-cm)	耐光性 (外観の変化)	発汗性
40	0	2.25×10^{15}	微細な黄色ハン点	+
	10	5×10^{15} 以上	//	++
	20	//	//	+++
	30	//	//	++++
	40	//	//	++++
50	0	5×10^{15} 以上	黄色ハン点	+
	10	//	//	++
	20	//	//	+++
	30	//	//	++++
	40	//	//	++++
	50	//	//	++++
60	0	5×10^{15} 以上	黄褐色ハン点	+
	10	//	//	++
	20	//	//	+++
	30	//	//	++++
	40	//	//	++++

(注)

耐光試験におけるハン点発生、および発汗試験における発汗の程度を次の記号で示す。

- ; 認められない。 + ; わずかに認められる。

++ ; 少し認められる。 +++ ; 多く認められる。

++++ ; 著しく多く認められる。

塩化パラフィンの利用研究 (第1報)

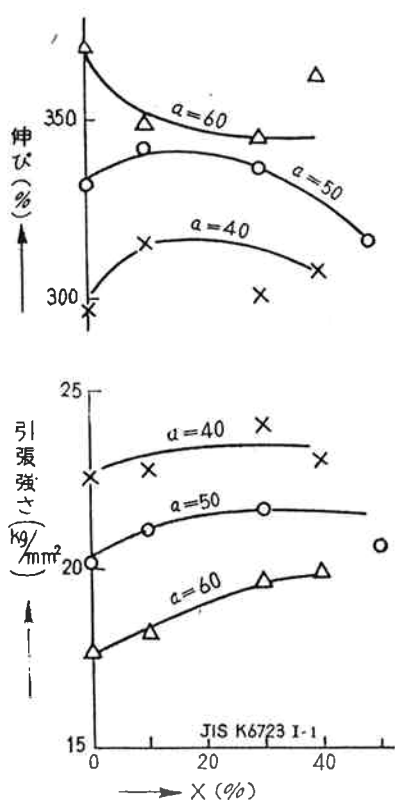


図5 可塑剤配合量と混和物の抗張特性との関係

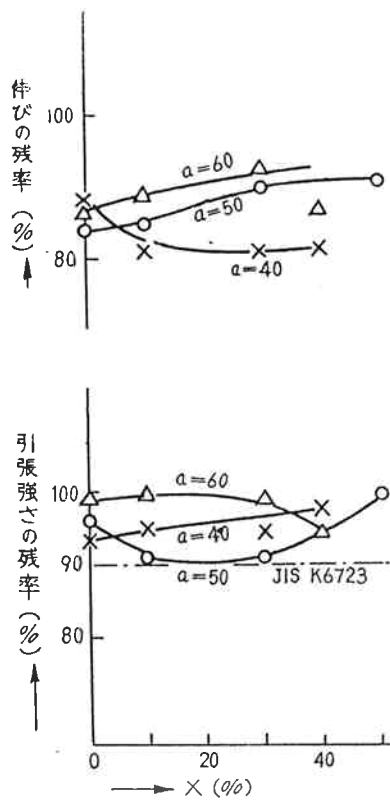


図6 可塑剤配合量と混和物の耐老化性との関係

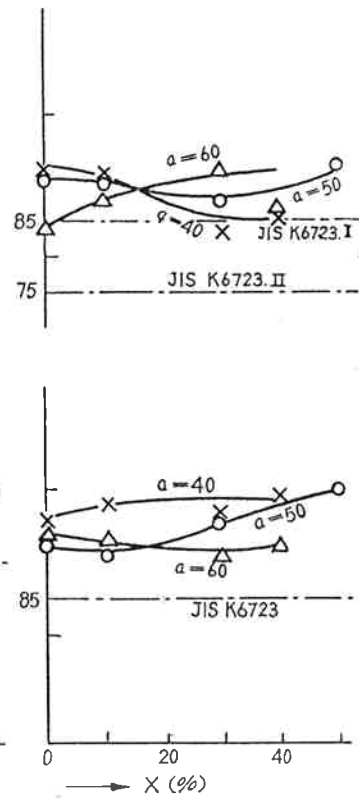


図7 可塑剤配合量と混和物の耐油性との関係

結局, α を増加させると耐寒性, 硬度は著しく向上するが, 引張強さ, 熱安定性, 耐光性, 発汗性が低下し, 更に混和物は若干原価高となるのをまぬがれない。以下の実験においては $\alpha = 50$ とした。

〔3〕一次可塑剤の影響

CP40 と併用するに最適の一次可塑剤を求めるために, 代表的な一次可塑剤として, DOP, DBP, TCP, BBP, BPBG, BLP, T-5000 の7種を選び, これとCP40の混合比を変えて混和物の性質に及ぼす影響を調べた。

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

試験結果を図8~図14, 表6に示す。

CP40の配合量(x)が増加すれば, 混和物の熱安定性, 耐寒性, 硬度, 発汗性は低下するが, これらの性質は, また一次可塑剤の種類によっていちじるしく異なるので, この選択は非常に重要である。x=15で熱安定性, 耐寒性がJIS規格⁵⁾を満足し, 発汗のない混和物を得るには, 一次可塑剤としてDOPまたはDBPを使用するのが適当であることがわかる。

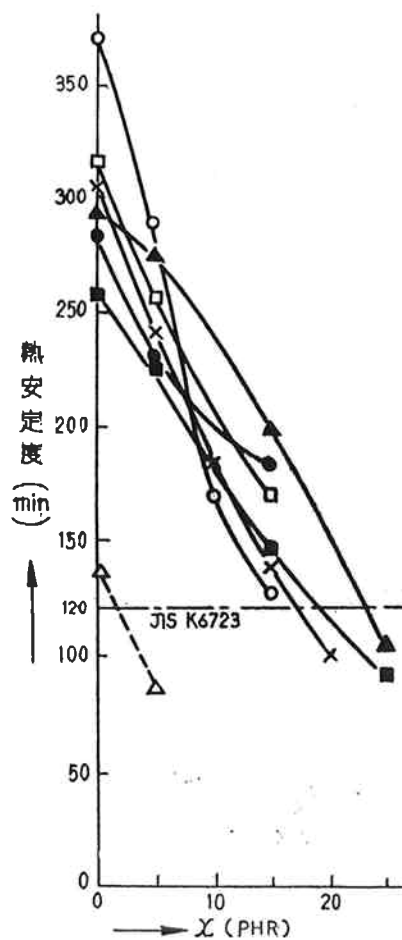


図8 一次可塑剤と混和物の熱安定性との関係

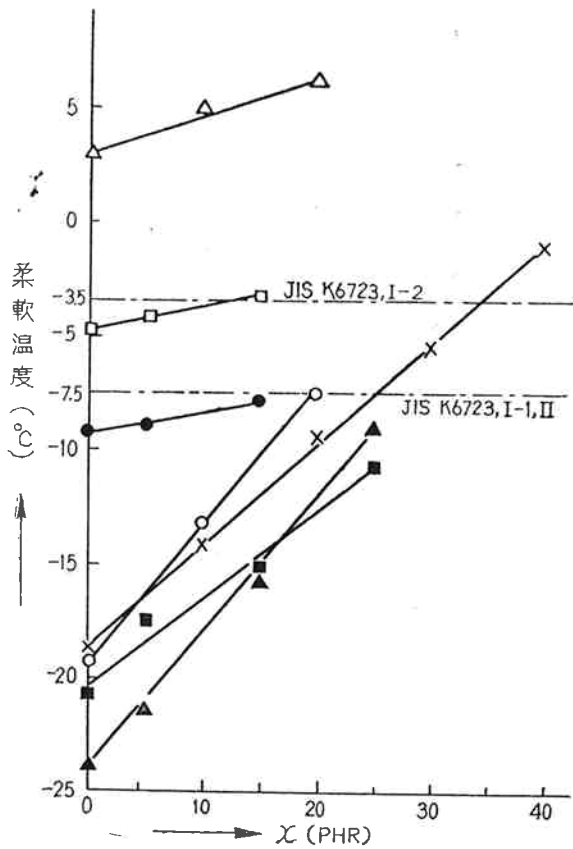


図9 一次可塑剤と混和物の耐寒性との関係

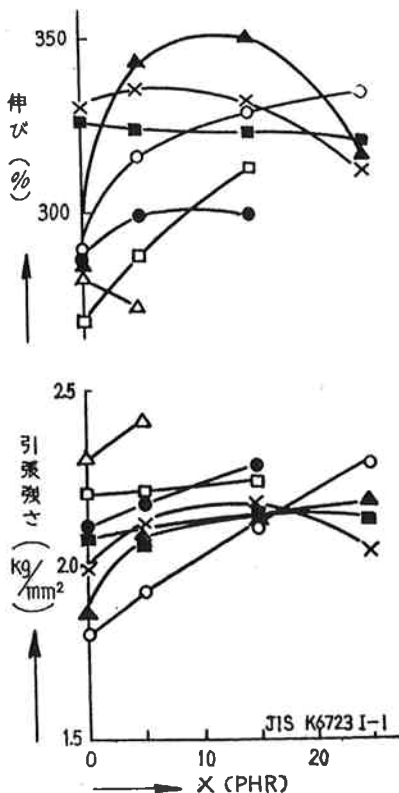


図11 一次可塑剤と混和物の抗張特性との関係

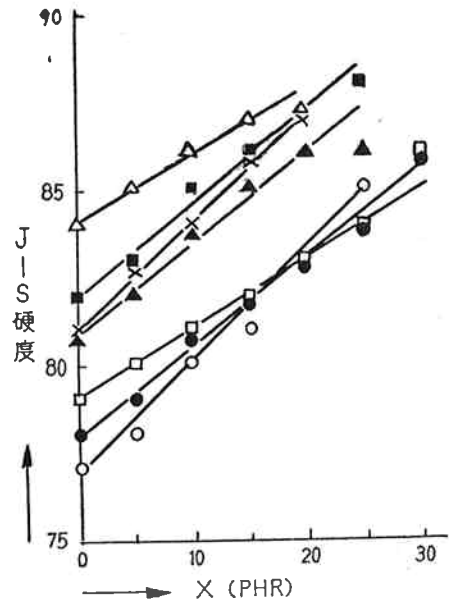


図10 一次可塑剤と混和物の硬度との関係

表6 一次可塑剤と混和物の発汗性との関係

	x (PHR)						
一次可塑剤	0	5	10	15	20	25	30
DOP	-	-	-	-	+		
DBP	-	-	-	-	-	-	+
TCP	-	-	-	-	-		
BBP	-	-	-	-	-	-	+
BPBG	-	-	-	-	-	-	+
BLP	-	-	+	++	+++		
T-5000	-	+	++	+++			

原試料の抗張特性、耐老化性は x が増加すれば向上する。これは特にDBPの場合に著るしい結果が得られた。

耐油性は一次可塑剤の種類、および x による差異がほとんど認められなかったが、いずれもJIS規格⁵⁾を満足している。

体積固有抵抗は x が増加すると著しく向上する。BPBGを除き他の6種の一次可塑剤は $x=10$ 以上になると、JIS K6723, 第1種1号の規格を満足することが期待できる。

結局 $x=15$ 以下ではDOPがCP40と併用する最適の一次可塑剤であるが、DBP—CP40の組み合わせは $x=15\sim 20$ の範囲で、それぞれの短所を相補って良好な結果を示す点で注目したい。

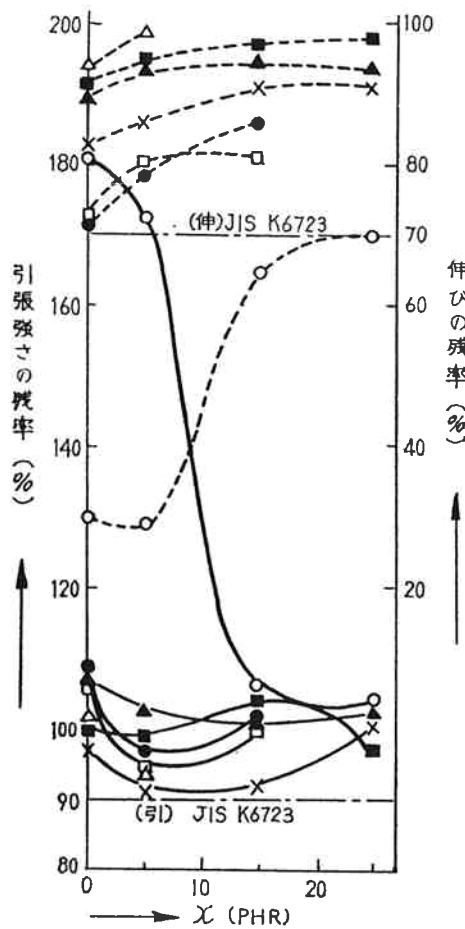


図12 一次可塑剤と混和物の耐老化性との関係

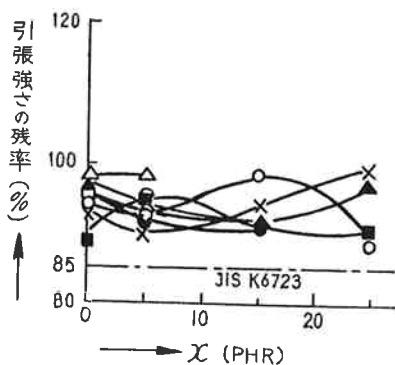
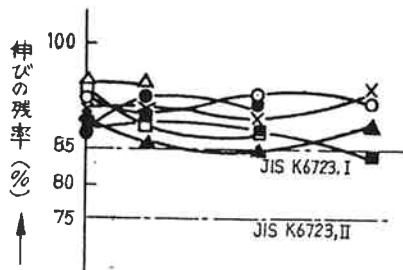


図13 一次可塑剤と混和物の耐油性との関係

図8～図14において

- x— DOP
- DBP
- △— TCP
- BBP
- BPPG
- ▲— BLP
- T-5000
- 実線—— TS, 5 PHR
- 点線…… TS, 7 PHR

を示す。

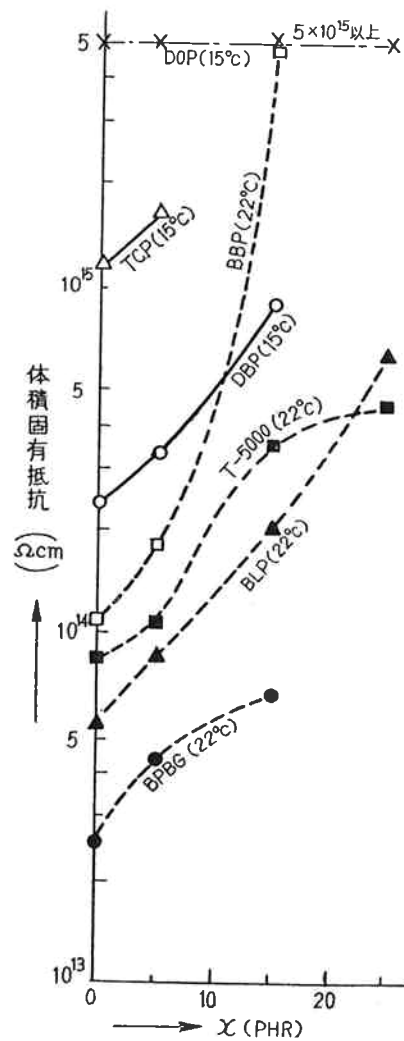


図14 一次可塑剤と混和物の体積固有抵抗との関係

〔4〕安定剤の影響

安定剤とCP40配合量がPVC混和物の熱安定性、耐光性および体積固有抵抗におよぼす影響を求めため、安定剤として、代表的な鉛系安定剤、TS, DP, LWおよびその複合系を選び、DOPに対するCP40の混合比を変えて試験を行なった。

供試配合	PVC樹脂	100
	DOP	50-x
	CP40	x
	安定剤	{ TS, DP, LW, 5 or 7 TS-DP, LW-DP, LW-TS 3:2 or 5:2 }
	Clay #30	10

(注) LWを使用した場合には、ステアリン酸0.25

PHRを滑剤として添加した。

この結果を図15～図17, 表7に示す。

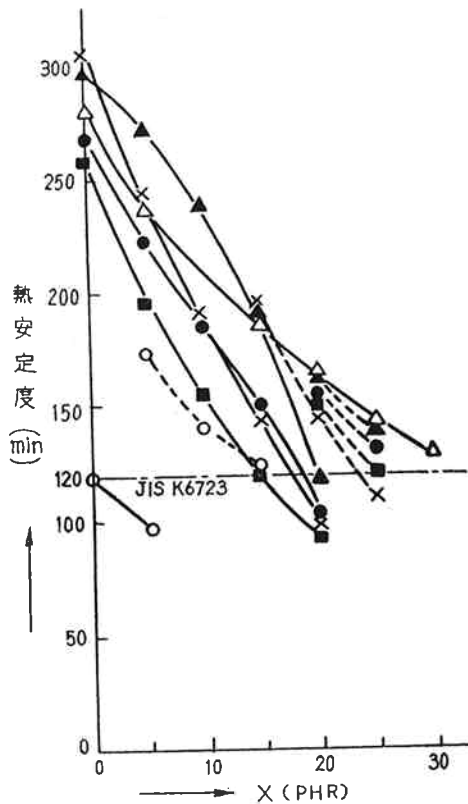


図15 安定剤と混和物の熱安定性との関係

図15において
 -x- TS 実線—— 5 PHR
 -○- DP 点線…… 7 PHR
 -△- LW
 -□- TS-DP (3 : 2) (5 : 2)
 -●- LW-DP (3 : 2) (5 : 2)
 -▲- LW-TS (3 : 2) (5 : 2)

混和物の熱安定性は、いずれの安定剤によつても x の増加にともない、著しく低下するが、 $x=10$ 以上では LW が比較的すぐれた結果を示した。安定剤量を 7 PHR とすると熱安定性は向上し、CP40 を 5 PHR 以上増すことが可能となる。

表7 安定剤配合量と混和物の耐光性 (外観の変化) との関係

安定剤 \ x	0	5	10	15	20	25
TS = 5	+	++	+++	+++		
7			+	+	++	+++

耐光性を試料の外観の変化より判定すると、 x の増加にともない黄色ハン点が多く発生するが、安定剤量の多いほど、すぐれた結果を与えた。次に光劣化試料の抗張特性よりしらべると、 x の変化にはほとんど無関係であり、安定剤量の多いほど劣化が少ないことがわかる。

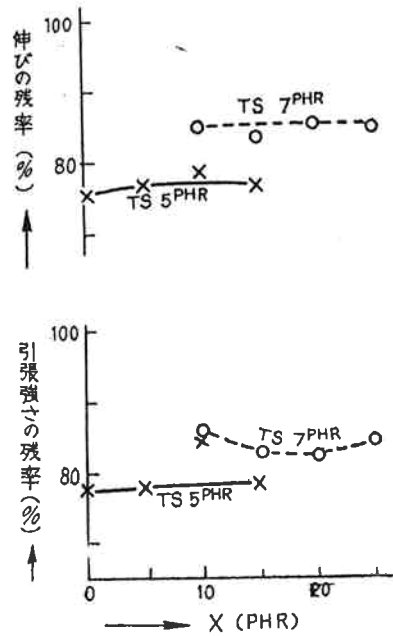


図16 安定剤配合量と混和物の耐光性との関係

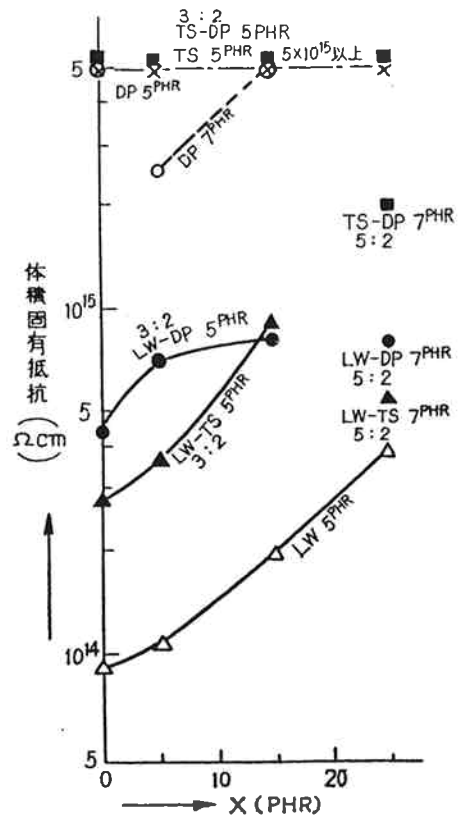


図17 安定剤と混和物の体積固有抵抗との関係

x が増加すると体積固有抵抗は向上するが、安定剤量が 7 PHR に増すと低い値を示す。

〔5〕鉛系安定剤の比較

CP40を含むPVC混和物に最適の安定剤を求める

塩化パラフィンの利用研究 (第1報)

ために、鉛系安定剤9種類およびその複合系についてその性能を比較した。

供試配合	PVC 樹脂	100
	DOP	35
	CP40	15
	安定剤	5
	Clay #30	10

表 8 鉛系安定剤の比較

安定剤	熱安定度 (min)	体積固有抵抗 ($\Omega\text{-cm}$)	耐光性 (外観の変化)	その他	
TS	141	(15°C) 5×10^{15} 以上	黄色ハン点 +++	滑剤の添加を必要とし、発泡することがある。	
DP	67	(//) 5×10^{15} 以上	// -		
LW	185	(//) 2.02×10^{14}	// -		
TM	126	(22°C) 1.34×10^{15}	// -		
DLP	99	(//) 1.91×10^{14}	黄褐色ハン点 ++		
POS	30	(//) 2.30×10^{14}	// + + +		滑剤の添加を必要とする。
KV-82	17	(//) 1.03×10^{14}	// +		
TS-DP (3:2)	120	(15°C) 5×10^{15} 以上	黄色ハン点 +		
LW-DP (3:2)	149	(//) 3.47×10^{14}	// +		
LW-TS (3:2)	183	(//) 8.80×10^{14}	黄褐色ハン点 ++		滑剤の添加を必要とする。
TS-PS (3:2)	80	(22°C) 1.10×10^{15}	// +		
TS-POS(3:2)	67	(//) 1.34×10^{15}	// + + +		
TS-DPS(3:2)	70	(//) 6.15×10^{14}	// +		

Hendricks ら⁴⁾は混和物を 170°C に加熱し、45° Reflectance の測定により安定剤の熱安定効果は大きいものから、DP, DLP, TS, LW, POSの順であることを報告している。JIS法による表8および図15の結果は、LW, LW-TS, が著しく熱安定効果にすぐれ、LW-DP, TS, TM, TS-DP がこれに次ぎ、DLP, DPはかなり劣ることを示している。この相違は結局、樹脂およびCP40の分解による HCl 発生と、混和物の外観の変化とは並行しないことにあると考えられる。

光安定効果はDP, TMが卓越していて、若干の退色はあるが、ハン点の発生は全くなかった。

混和物の体積固有抵抗による安定剤の比較は、測定温度が異なるので厳密に行えないが、TS, DP, TS-DP, TM, TS-PS, TS-POS が良好な結果を与えた。

CP40を含むPVC混和物の安定剤としては、熱および光安定効果の卓越したものが望ましいが、この条件を充分満足するものはない。TMおよびTS-DPは比較的良好的な結果を与えることができる。

〔6〕充テン剤の影響

CP40を含むPVC混和物に最適の充テン剤とその配合量を求めるため、代表的な充テン剤として、Clay #30, H-CC, L-PC, D-SBの4種をえらびその配合量を変化させて、混和物の諸性質におよぼす充テン剤の影響を調べた。この結果を図18~図22, 表9表10に示す。

供試配合	PVC	100
	DOP	50-x
	CP40	x
	TS	5
	充テン剤	y

図18によれば、 $x=15$ において Clay #30 は $y=5$ 以上で混和物の熱安定性を著しく低下させる。これに対してH-CC等の炭酸カルシウム系充テン剤は y の増加にともなう熱安定性の低下が少ない。この傾向は $x=0$ においても同様である。次に充テン剤による混和物の熱安定性改善効果は図19より明らかであり、 $x=15$ 以上ではH-CCがClay #30よりすぐれている。

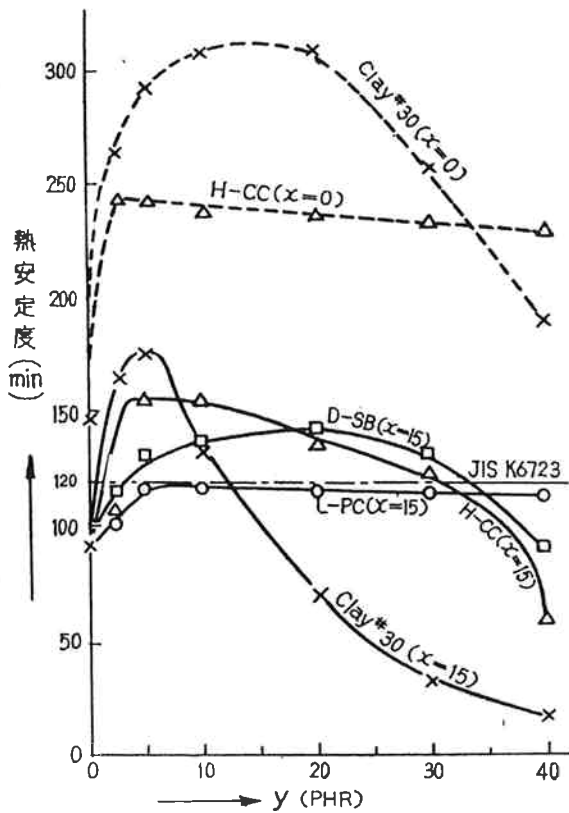


図18 充テン剤と混和物の熱安定性との関係 (その1)

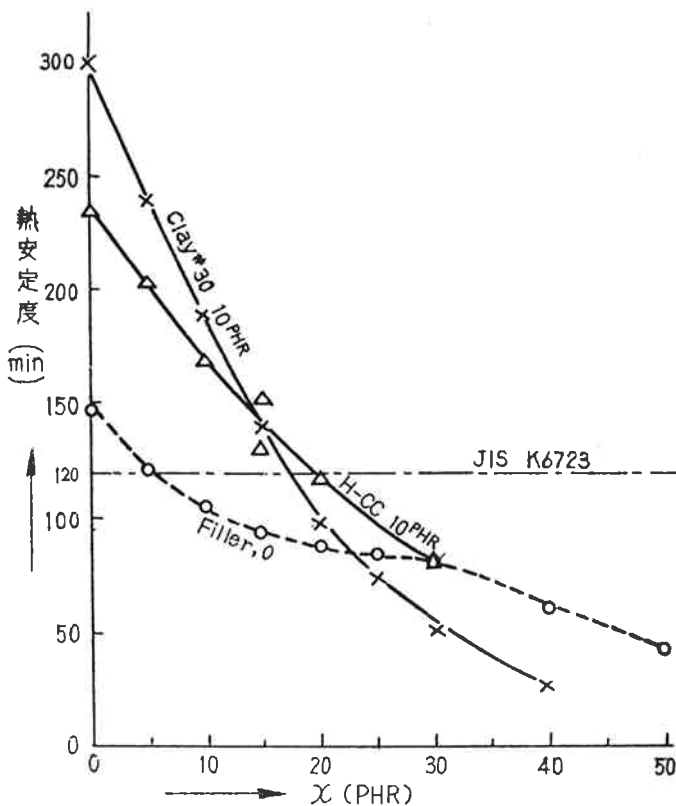


図19 充テン剤と混和物の熱安定性との関係 (その2)

表9 充テン剤と混和物の硬度, 体積固有抵抗の関係 (x=15)

充テン剤	硬度 (25°C)	体積固有抵抗 (16°C) ($\Omega\cdot\text{cm}$)
y = 0	82	1.27×10^{15}
Clay #30	2	5×10^{16} 以上
	5	2.25×10^{15}
	10	5×10^{15}
	20	1.77×10^{15}
	30	86
H-CC	2	5×10^{15} 以上
	5	"
	10	7.30×10^{14}
	20	2.94×10^{14}
	30	1.70×10^{14}
L-PC	10	5×10^{15} 以上
D-SB	10	1.67×10^{15}

混和物の硬度は y の増加にともない大となり, また充テン剤の種類によっても若干異なる。

体積固有抵抗は H-CC では y の増加にともない明らかに低下するが, Clay #30 では明らかでない。

原試料の抗張特性は, Clay #30, H-CC の場合 $y = 10$ 以上で明らかに低下し, 従来一般にいられていた傾向^{10) 11)}とは異なる結果が得られた。

耐老化性は充テン剤の種類および量によってほとんど影響を受けないが, 耐油性は著しく影響を受け, Clay #30 は H-CC より良好な結果を与えた。

混和物の発汗性は充テン剤の種類により異なり, H-CC は他に比べて発汗を抑制する効果が大い。また y の増加により発汗を抑制することができるが, $x = 30$ 以上となると不可能である。

結局, 耐油性および体積固有抵抗が重要な混和物の用途 (たとえば 600V電線) を除き, 一般に H-CC が CP40を含む PVC 混和物の充テン剤として適している。

4. むすび

一次可塑剤およびその他の配合剤と関連した CP40の性質に関する知見が得られ, 同時にこの欠点を改善し得るような配合剤が明らかとなった。また混和物の性質が JIS規格を満足するような CP40の配合限度を求めることが出来た。

(1) 一次可塑剤と CP40を併用すると, PVCの