

塩化パラフィンの利用研究 (第5報)

可塑剤性能におよぼす塩素化度の影響について

井 松 加 国
 沢 岡 藤 光
 正 崇 茂 嘉
 一 雄 昭 彦

Studies on the Utilization of Chlorinated Paraffin [5]

The Effects of the Chlorination Degree on the Plasticizer-performances

Shoichi Izawa
 Takao Matsuoka
 Shigeaki Kato
 Yoshihiko Kunimitsu

The relations between the performance of PVC plasticizer and the chlorine content of chlorinated paraffin were examined.

As a result, it was found that with higher chlorine content, heat stability, volume resistivity and flame resistance of PVC compound and compatibility with PVC resin were increased, but low temperature flexibility, aging resistance of PVC compound were lowered, and, moreover, hardness of PVC compound was minimum at about 40% chlorine content.

It was concluded, therefore, that optimum chlorine content of chlorinated paraffin was practically about 40% as PVC plasticizer.

1 ま え が き

塩化ビニル樹脂 (PVC) の加工技術の進歩にともなう、軟質塩化ビニルの実用配合においては、一種類の可塑剤を単独で用いることは少なくなり、一次可塑剤の欠点を補い、製品のコスト低下をはかるために塩化パラフィンが二次可塑剤として併用されている。

塩化パラフィンの比重、粘度などの物理的性質と、その塩素化度との関係は、F. T. Gardner¹⁾、田中ら²⁾により報告されているが、PVC樹脂の可塑剤性能との関係については、まとまった研究がなく、わずかに塩素含量40~70%の範囲の塩化パラフィンについてPVC混和物の抗張特性、柔軟温度等を測定した J. G. Hendricksら³⁾の簡単な報告があるのみである。

本研究では、塩化パラフィンの塩素化度と可塑剤性能との関係について検討することを目的とし、塩化パラフィンで可塑化したPVC混和物の熱安定性、柔軟温度、硬度、抗張特性、耐老化性、体積固有抵抗、耐燃性およびPVC樹脂との相溶性をしらべ、これらの諸性質におよぼす塩化パラフィンの塩素化度の影響に

ついて検討し、PVCの可塑剤としての実用的な塩素化度について考察を行なった。この概要を報告する。

2 実 験 の 部

(1) 塩化パラフィン (C P)

工業用120°Fパラフィンワックスを常法により所期の塩素含量となるまで塩素化し、反応終了後は横山ら⁴⁾の方法で未反応塩素および生成塩化水素を除去、精製した。供試塩化パラフィンの性状と分析結果は表1および図1に示したごとくである。

表 1

| 略号 | 塩素含量 (%) | 酸価 | 比重 d_4^{25} | 粘度 25°C (poise) | 色度 APHA |
|--------|----------|-------|---------------|-----------------|---------|
| C P 28 | 29.00 | 0.020 | 1.028 | 1.43 | 30以下 |
| C P 32 | 32.59 | 0.023 | 1.062 | 2.37 | 〃 |
| C P 36 | 36.42 | 0.023 | 1.104 | 5.13 | 〃 |
| C P 40 | 41.25 | 0.020 | 1.160 | 16.2 | 〃 |
| C P 45 | 45.72 | 0.038 | 1.223 | 74.5 | 30 |
| C P 50 | 49.21 | 0.023 | 1.300 | 833 | 40 |

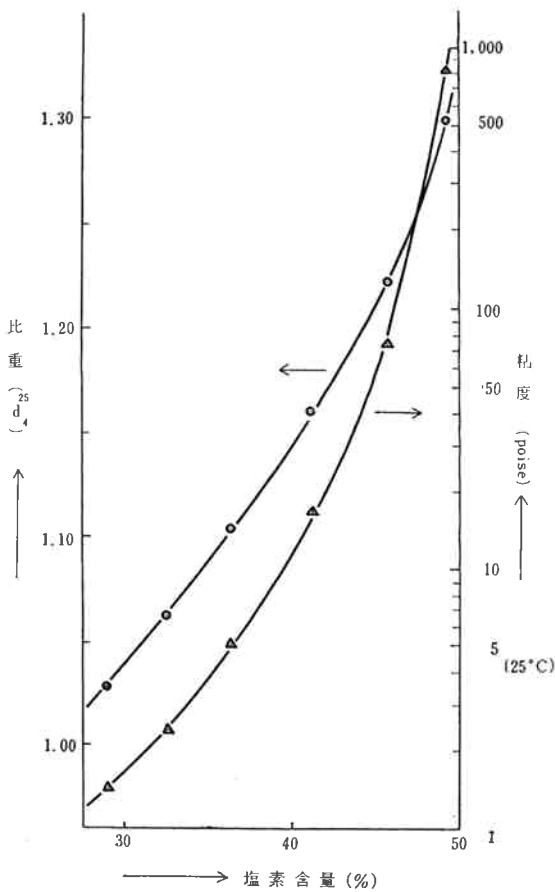


図1 塩化パラフィンの塩素化度と比重および粘度との関係

(2) PVC樹脂および配合剤

PVC樹脂……Geon 101 EP ($\bar{P}=1,450$)
 可塑剤………DOP (Di-(2-ethylhexyl)phthalate)
 安定剤………TS (三塩基性硫酸鉛)
 充テン剤………Clay #30 (Burgess Pigment No. 30)

(3) PVC混和物の調製および試験方法

次に示すような不透明配合のドライブレンドを既報⁵⁾⁶⁾の方法で、試料調製および各性能試験を行なった。

| | |
|-------------|------|
| Geon 101 EP | 100部 |
| DOP | 50-X |
| 塩化パラフィン | X |
| TS | 5 |
| Clay #30 | 10 |

3 実験結果および考察

(1) 熱安定性

横山ら⁴⁾の報告によれば、塩化パラフィン自体は、180°C以上で、塩素化度の大きいものほど熱安定性が劣るとされている。

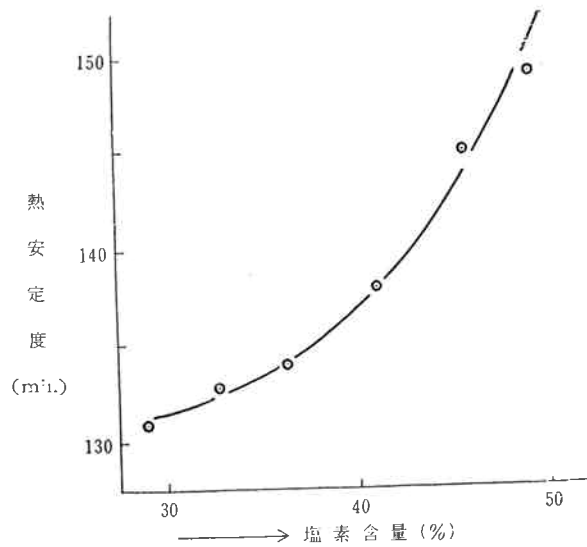


図2 塩化パラフィンの塩素化度とPVC混和物の熱安定度の関係 (X=15)

しかし、PVC混和物の熱安定性は図2に示すごとく、塩素化度の高い塩化パラフィンを含むものほど優れた結果を示した。これは塩化パラフィンの塩素化度が大きくなるに従ってPVC樹脂との溶媒和力が増し、安定剤を含むより安定なゲルを形成するためと考えられる。

(2) 柔軟温度

PVCの分子間可塑化機構は要するに固体のPVCに液体の可塑剤が溶け込んでゲルを形成し、PVC分子を溶媒和して、PVCの分子間力を緩和し、そのセグメントのミクロブラウン運動の自由度を増すものと考えられる。したがって可塑化PVCの低温柔軟性は、当然液体可塑剤の低温における粘度が影響する。事実図3に示した結果は粘度の低い低塩素化度塩化パラフィンは粘度の高い高塩素化度のものより優れた性能を示し、CP28はCP50より約15°Cも低い柔軟温度を与えた。

(3) 硬 度

可塑化PVC混和物に実用上要求される熱可塑性や柔軟性等の物理特性を与える可塑剤の最適配合量は、可塑剤の種類によって異なり、この効果の目安を可塑剤の可塑化効率と呼ばれている。著者らは塩化パラフィンの常温における可塑化効率を評価するために、PVC混和物のJIS硬度を測定した。

この結果は図4に示したごとく塩素含量約40%のものが硬度の最も低いPVC混和物を与え、常温における可塑化効率が最も大きいことがわかった。

(4) 抗張特性

吉川ら⁷⁾は尿素およびチオ尿素により分別した塩化パラフィンよりPVC混和物を作成し、抗張特性を求めた結果、塩化パラフィンの塩素化度による顕著な差

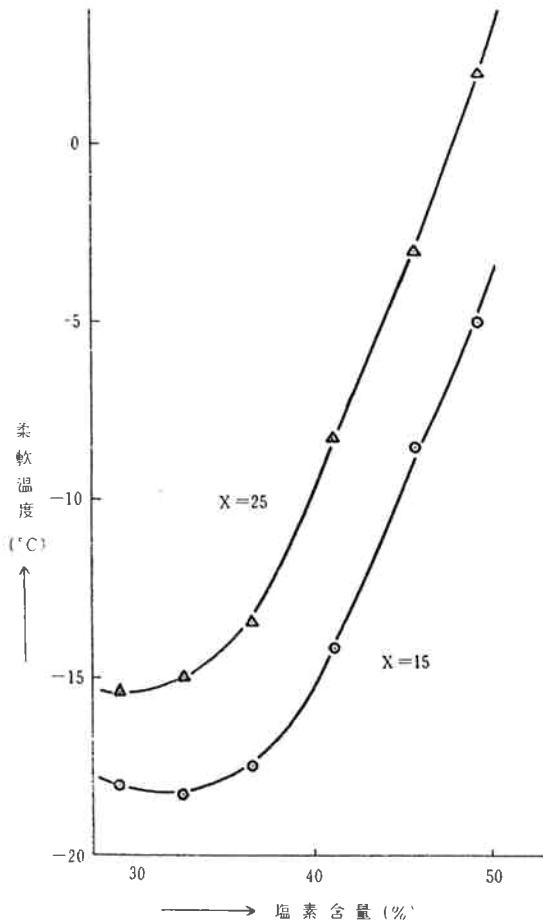


図3 塩化パラフィンの塩素化度とPVC混和物の柔軟温度との関係

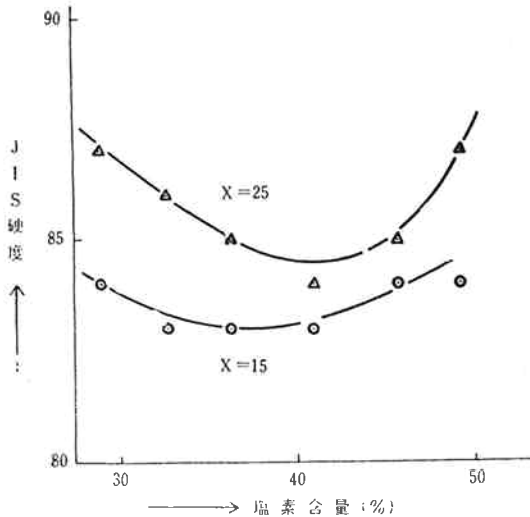


図4 塩化パラフィンの塩素化度とPVC混和物の硬度との関係 (25°C)

異を認めなかったと報告している。著者らの得た表2の結果もこれと同様で、PVC混和物の引張強さおよび伸びに及ぼす塩化パラフィンの塩素化度の影響はほとんど認められない。

表2 塩化パラフィンの塩素化度とPVC混和物の抗張特性、耐老化性との関係 (X=15)

| | 抗張特性 (25°C) | | 耐老化性 | |
|--------|----------------------------|--------|-------------|-----------|
| | 引張強さ (kg/mm ²) | 伸び (%) | 引張強さの残率 (%) | 伸びの残率 (%) |
| C P 28 | 2.23 | 329 | 96.7 | 93.9 |
| C P 32 | 2.19 | 312 | 97.2 | 95.8 |
| C P 36 | 2.21 | 317 | 97.3 | 93.2 |
| C P 40 | 2.25 | 328 | 96.4 | 93.1 |
| C P 45 | 2.25 | 328 | 95.8 | 88.5 |
| C P 50 | 2.36 | 310 | 96.2 | 87.7 |

(5) 耐老化性

表2に示したごとく、高塩素化度の塩化パラフィンを含むPVC混和物ほど耐老化性が低い。試験温度100°Cでは塩化ビニル樹脂、塩化パラフィンの熱分解には低い温度であるが、120時間空気中での処理では、安定剤による安定化効果はもはや及ばなくなり、高塩素化物で可塑化したPVC混和物ほど分解が著しいものと考えられる。

(6) 体積固有抵抗

高橋ら⁶⁾はPVC混和物の体積固有抵抗が可塑剤によって著しく異なるのは、内部粘性係数の相違によるものであり、 $\rho \propto \eta/n$ として体積固有抵抗 ρ は内部粘性係数 η に比例する (n は可動イオンの数)としていいる。著者らの得た図5の結果は、これと一致した傾

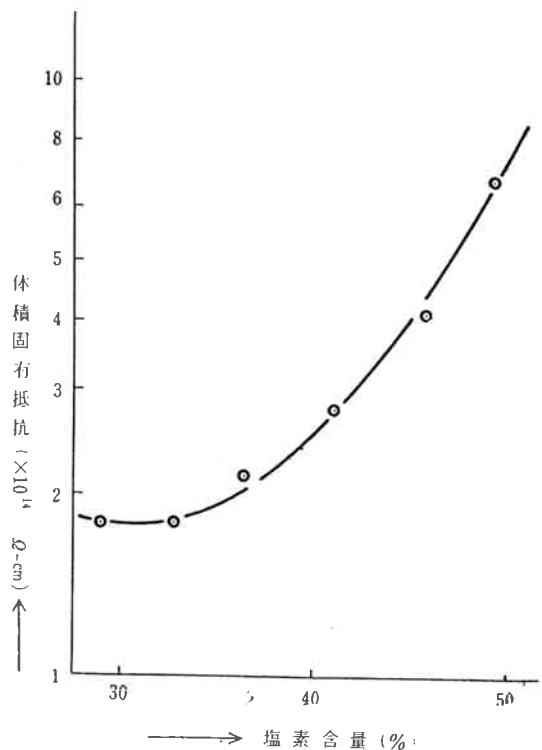


図5 塩化パラフィンの塩素化度とPVC混和物の体積固有抵抗の関係 (X=15)

向を示し、高塩素化物で可塑化したPVC混和物ほど体積固有抵抗値は高くなった。

(7) 相溶性

PVCと塩化パラフィンとの相溶性は、表3に示したごとく、高塩素化度の塩化パラフィンほど発汗し難く、優れた結果を示した。

O. Leuchus⁹⁾は可塑剤の極性構造に注目して、極性基、分極性基、非分極性基の相対的な量的関係が、可塑剤の相溶性を支配するとし、PVCの溶解性パラメーター(SP)に近いSP値を持っている可塑剤ほどPVCとの相溶性が良いとしている。

表3 塩化パラフィンの塩素化度とPVC樹脂との相溶性の関係

| X | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
|------|---|----|-----|------|------|
| CP28 | + | ++ | +++ | ++++ | ++++ |
| CP32 | - | - | + | ++ | +++ |
| CP36 | - | - | + | ++ | +++ |
| CP40 | - | - | - | - | ++ |
| CP45 | - | - | - | - | + |
| CP50 | - | - | - | - | - |

(注) - 発汗なし, + わずかに発汗
 ++ 少し発汗, +++ 多く発汗
 +++ 発汗著しく多い

PVCのSP値は9.7と報告されている¹⁰⁾が塩化パラフィンのそれはまだ知られていない。そこでP. S. Small¹¹⁾の求めた分子引力恒数Gを用いて次式により、塩化パラフィンのSP値 δ を計算すると図6が得られる。

$$\delta = \frac{d \cdot \sum G}{M} \quad \left(\begin{array}{l} M: \text{分子量} \\ d: \text{密度} \end{array} \right)$$

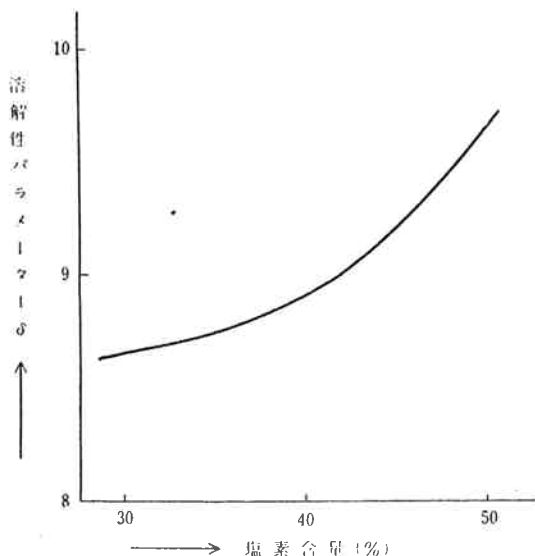


図6 塩化パラフィンの塩素化度と溶解性パラメーターとの関係

図6より明らかなごとく、塩化パラフィンの塩素化度が高くなるにつれてPVCのSP値に接近し、CP50ではほぼ等しくなる。これは表3の結果を裏付けるものと考えられる。

(8) 耐燃性

塩化パラフィンの低塩素化物は、図7に示したごとくPVC混和物の耐燃効果が低く、塩素含量30%以下では、その効果は全く認められない。40%以上の塩素化度のものは満足すべき結果を与えた。

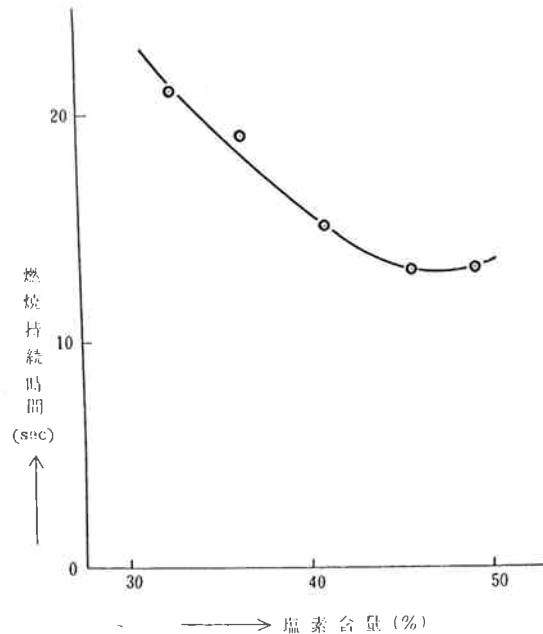


図7 塩化パラフィンの塩素化度とPVC混和物の耐燃性との関係 (X=15)

(注) CP28は全焼(>25sec)

4 むすび

塩素含量28~50%の範囲で、塩化パラフィンの塩素化度とPVC樹脂の可塑剤としての性能との関係を探るため、考察を行なった。

この結果、塩化パラフィンの塩素化度が高くなるとPVC樹脂との相溶性およびPVC混和物の熱安定性体積固有抵抗、耐燃性が向上するが、柔軟温度、耐老化性は低下し、硬度はCP40で最小となることが判った。

したがって、PVC樹脂の可塑剤として実用的な塩化パラフィンの塩素含量は約40%が適当であると結論される。

終りに本研究に御指導と御便宜を賜った名古屋大学工学部石井義郎教授に謝意を表す。

文 献

- 1) F. T. Gardner: Ind. Eng. Chem., 25, 1211 (1933)

- | | |
|--|---|
| 2) 田中, 小林, 古本: 工化, 36, 614 (1933) | 103 (1960) |
| 3) J. G. Hendricks et al.: Ind. Eng. Chem., 42, 899 (1950) | 7) 吉川, 松井, 井本, 樹脂加工: 2, 304 (1953) |
| 4) 横山, 山田, 工化: 63, 1228 (1960) | 8) 高橋, 松崎, 日比野, 大野: 電気学会雑誌, 74, 41 (1954) |
| 5) 井沢, 松岡, 加藤, 国光: 東洋曹達研究報告, 4, 33 (1960) | 9) O. Leuchus: Kunststoffe, 46, 547 (1956) |
| 6) 井沢, 松岡, 加藤, 国光: 東洋曹達研究報告, 4, | 10) M. Magat: J. Polymer Sci., 6, 344 (1949) |
| | 11) P. S. Small: J. Appl. Chem., 3, 71 (1948) |