

# 塩化パラフィンの利用研究 (第6報)

塩化ビニールの二次可塑剤としての利用 (その4)

小 山 芳 雄  
 小 坂 勇 次 郎  
 国 光 嘉 彦  
 江 村 徳 昭  
 渡 辺 幸 治

Studies on the Utilization of Chlorinated Paraffine [6]

Application to the Secondary Plasticizer for PVC (4)

Yoshio Koyama  
 Yujiro Kosaka  
 Yoshihiko Kunimitsu  
 Noriaki Emura  
 Koji Watanabe

In the previous papers,<sup>1)</sup> the authors reported on the properties of PVC compounds which contain CP 40 regarding their strength, electrical characteristics and heat stability. The present deals with the results of a series of determinations conducted with a flow-tester and a kneader on the melts flow property which produces effects on the compounding and molding of PVC containing CP40, and also studies on a few correlated subjects:

The results summarized as follow:

- 1) With PVC compounds containing the same amount of plasticizer, the flow temperature and the kneading strength were found to rise, or showed a tendency of deterioration when DOP or DBP was substituted by CP40.
- 2) It was also found that this deterioration tendency can be prevented by the simplest manner by increasing the amount of plasticizer.
- 3) With regards a low shearing stress ( $\tau_w \dots < 2.0 \text{ kg/cm}^2$ ), an addition of stearic acid was found to produce an improvement.
- 4) CP40 was found to be not inferior compared with a number of plasticizers of the chlorine compounds.

## 1. ま え が き

塩化パラフィン (CP40) はPVCの二次可塑剤として使用され、軟質PVCに多くの特性を与え、かつ安価なことと相まって、その需要は年々増加の一途をたど

ている。このCP40を配合した軟質PVCの性状および熱安定性、硬度、耐寒性などの改善検討はすでに前報<sup>1)</sup>で行ったが、ここでは加工性を取上げた。

通常軟質PVCの成型加工はいつでも高温ゲル状で操作され、PVC配合物の軟化温度、熔融粘度、熱伝導度

表 1 配 合 剤

	名 称	略 号	特 性	製 造
PVC樹脂	Geon 103 EP	PVC	$\bar{p}=1050$ , ストレート	日本ゼオン
一次可塑剤	Di-(2-ethyl hexyl) phthalate	DOP	m.w.=391, $D^{25}_4=0.986$	大八化学
〃	Dibutyl phthalate	DBP	〃 278, 〃 1.048	〃
二次可塑剤	塩化パラフィン	CP40	Cl=40.5%, 〃 1.16	当 社
〃	Methyl penta chloro stearate	MPS1	〃 34%, 〃 1.19	A 社
〃	〃	MPS2	〃 32%, 〃 1.17	〃
〃	塩素化油脂	MTS	〃 25%, 〃 1.07	〃
〃	Methyl metoxy chloro stearate	MMC	〃 13%, 〃 0.99	B 社
安定剤	三塩基性硫酸塩	TS	D=7.0	東亜理化
滑 剤	Stearic acid	SA	化学用	和光純薬
〃	Paraffin wax	PW	140°F	日本精蠟

および熱安定性などがその加工能率に大きく影響してくる。

流動特性の実験的測定機としてはフローテスター、ニーダーがあり、その測定値の実際加工条件への適用は種々論議されているところであるが<sup>2)</sup>、測定絶対値はともかく、傾向的に、また標準配合物との比較には十分役立つと考えられる。

本報では高化式フローテスター、入江ニーダーを使用し、軟質PVCの溶融粘性におよぼすCP40配合の影響、可塑化効率の測定、滑剤併用の効果および塩素系二次可塑剤の比較などの基礎的な検討を行った。

## 2. 配合剤および実験方法

### (1) 配合剤

PVC樹脂など一括して表1に示した。

### (2) 試料調製

#### (1) 高化式フローテスター用

供試配合	PVC	100 wt. parts
	一次可塑剤	$a \left(1 - \frac{1}{100} X\right)$
	二次可塑剤	$a \left(\frac{1}{100} X\right)$
	TS	3

$a = 30 \sim 70$  [PHR],  $X = 0 \sim 100$  [%]

上記配合に従って各配合剤をよく混合した後、140~160°Cに保温したロール(4φ×8")で5分間混練、シート状で取出し、細断して試料とした。Xが大きいものは発汗現象が認められるため直ちに試験を行った。

#### (2) ニーダー用

供試配合	PVC	100 wt. parts
	一次可塑剤	$a \left(1 - \frac{1}{100} X\right)$
	二次可塑剤	$a \left(\frac{1}{100} X\right)$

$a = 30 \sim 70$  [PHR],  $X = 0 \sim 100$  [%]

上記配合により室温で混合し試料とした。

### (3) 試験装置

#### (1) 高化式フローテスター

図1に示した試料室に試料を入れ、プランジャーに所定圧の荷重を加えて一定温度または一定速度で昇温する。そして試料がノズルより流出する速度を測定し、流動特性が求められる。(島津製, 301型)

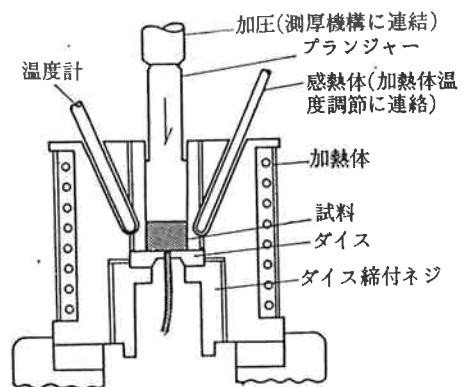


図1 高化式フローテスター要部

#### (2) ニーダー

主要機構を図2に示した。試料室は一定温度に保った循環油によって恒温に保持され、試料混練によるトルクを求めるものである。ニーダー回転速度は40~70r.p.m.に変速可能である。(入江鉄工所製, DA-50ML型)

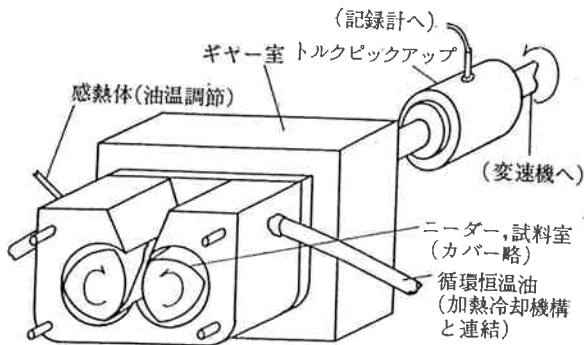


図2 ニーダー要部

〔4〕試験法

(1) 流れ温度

フローテスターに  $1\phi \times 10\text{mm}$  ダイスを付し、試料  $2\text{g}$  を入れ5分間予熱後、荷重  $50\text{kg/cm}^2$  で  $3^\circ\text{C/min}$  の等速昇温による流出量を測定、一定流出量を与える温度を求めた。ここでは  $1 \times 10^{-3}\text{cm}^3/\text{sec.}$  の流出速度を与える温度を流れ温度とした。

(2) 流動特性

(1) と同様なダイス、試料を用い、 $140, 160, 180^\circ\text{C}$  の一定温度において種々の圧力 ( $\text{Pkg/cm}^2$ ) における流出量 ( $\text{Qcm}^3/\text{min}$ ) を測定した。一部の結果についてはこの値から次式により見掛け粘度 ( $\eta_a$ ) を求めた。

$$\eta_a = \frac{P \pi R^4}{8 Q L} \times 60 \times 0.98 \times 10^6 \text{ [dyne sec/cm}^2\text{]}$$

ここに  $R, L$  はノズル半径・長さ [cm] を示す。

なお、この測定にはオリフィス末端効果およびプランジャーとシリンダー間に漏出した試料のセン断に基く圧力損失は考慮しなかった。

(3) 混練抵抗

ニーダー試料室に試料  $33\text{g}$  を入れ、一定温度に保った状態で  $70\text{r.p.m.}$  における定常トルクを測定した。また混練開始後、定常トルクに到達する時間をもって、ゲル化時間とした。

3. 実験結果および考察

〔1〕CP40配合物の加工性

(1) 流れ温度

CP40配合量と可塑剤の影響を求めため、DOP DBP単味の配合物を基準として、これをCP40で置換した各配合物、およびこれの可塑剤量による変化を検討した。結果を図3, 4に示す。

等速昇温法では熱伝導率の影響も入るため正確な比較は困難であるが、定性的に見てCP40配合量が多くなる

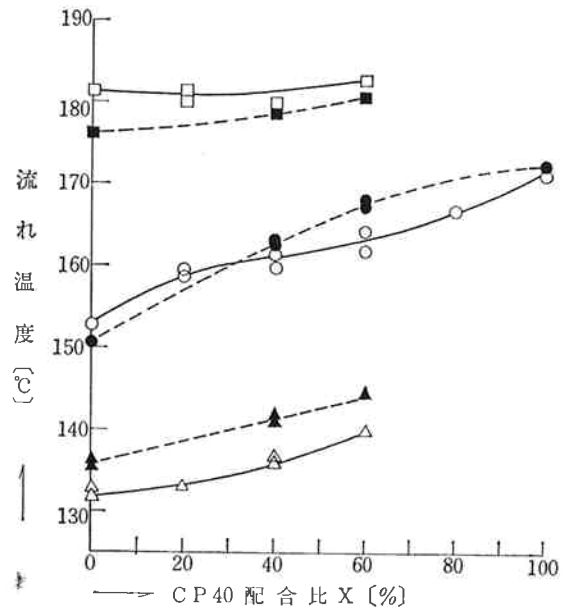


図3 CP40配合比と流れ温度

— DOP-CP40      □ ■ a=30  
 - - - DBP-CP40      ○ ● a=50  
                                  △ ▲ a=70

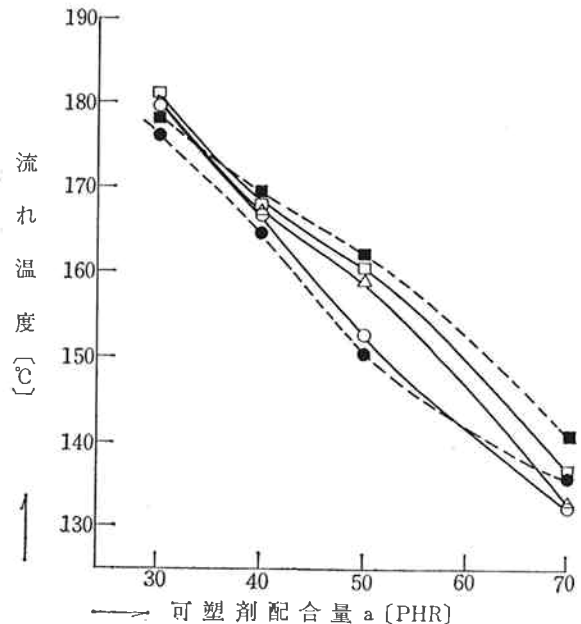


図4 可塑剤量と流れ温度

— DOP-CP40      ○ ● -X=0  
 - - - DBP-CP40      △ - - -X=20  
                                  □ ■ - - -X=40

と流れ温度が上昇する。この傾向は可塑剤50PHRの場合が最も著しく、これより変化させればCP40配合による影響は少なくなり、40PHR以下では同一流れ温度を示した。

図2からDOP単位配合物を基準として、可塑化効率を求め表2に示した。同一流れ温度を得る配合の設定が可能である。

表2 CP40複合可塑剤の可塑化効率

可塑剤 \ 基準	DOP, a=30	DOP, a=50	DOP, a=70
DBP	0.93	0.96	1.08
DOP-CP40, X=20	1.03	1.10	1.01
" X=40	1.06	1.14	1.05
DBP-CP40, X=20	0.95	1.20	1.09

注：可塑剤量 a の基準配合物と同一流れ温度を得る

CP40 複合可塑剤の配合量 (b) の比, (b/a) を可塑化効率とした。

(2) 流動特性

DOP-CP40, DBP-CP40の50PHRを配合した混練物について、一定温度における圧力と流出量の関係を図5, 6に、また可塑剤量を50~70PHRの一定量で160°Cにおける同様な関係を図7に示した。いずれも  $Q = \alpha P^n$  の形で示され、非ニュートン流体における deWaele-Ostward の粘度式  $\eta D = \tau^n$  と相似し、同一温度内ではこの n 値は可塑剤品種、配合量に関係なくほぼ一定で、温度上昇により小さくなり、平均値は次のようになった。

$Q = \alpha P^n$  において  
 140°Cでは  $n \approx 4.4$   
 160°Cでは  $n \approx 3.8$   
 180°Cでは  $n \approx 2.6$

なお森氏の実験<sup>3)</sup>によるとP-Qの関係は温度、可塑剤量に関係なく一定で  $n \approx 2.5$  を得ていて本報の結果と異なるが、松本氏ら<sup>4)</sup>のスクリー押出機、フローテスターによる結果では高温程 n 値は小さくなる傾向を得ている。

図8に可塑剤量 50PHR, 160°C, 100kg/cm<sup>2</sup> におけるDOP-CP40配合混練物の流出量および見掛け粘度を示した。CP40の配合により流出量の低下、すなわち粘度の上昇が認められる。

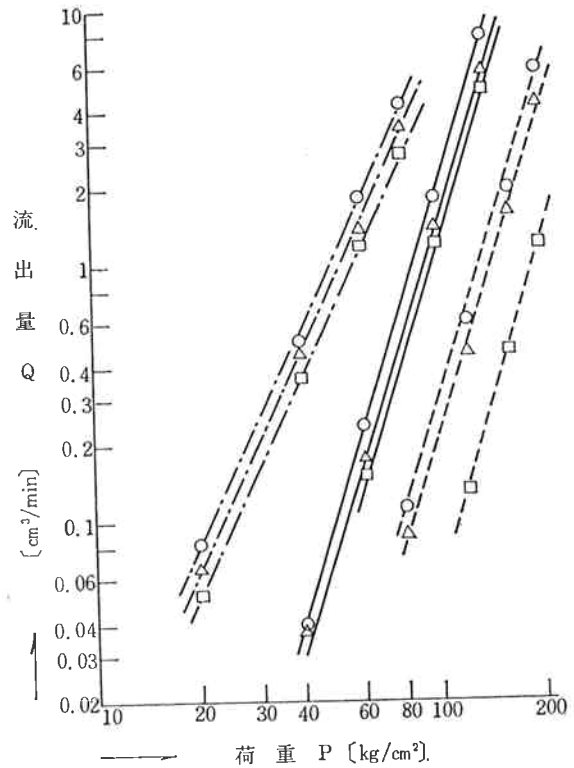


図5 DOP-CP40 配合物の流動特性 (a=50)

--- 140°C      ○---X=0  
 ——— 160°C      △---X=20  
 - · - · - 180°C      □---X=40

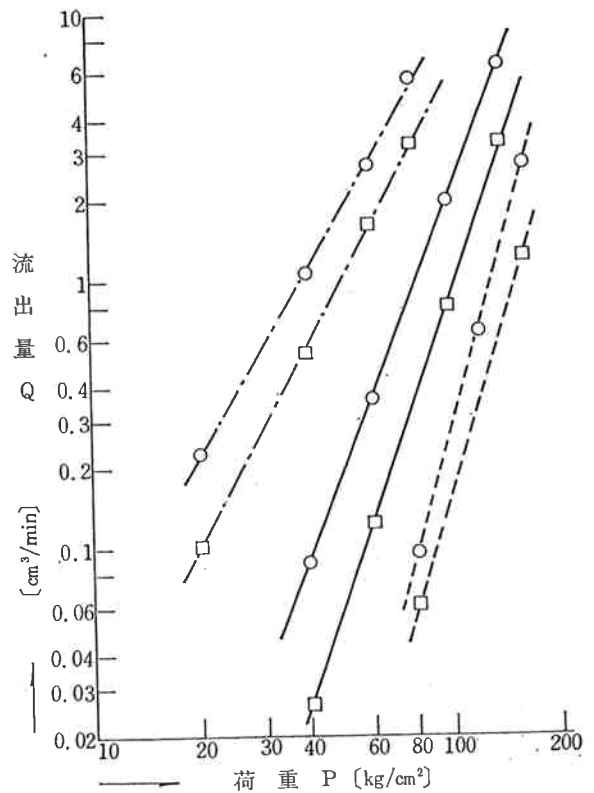


図6 DBP-CP40 配合物の流動特性 (a=50)

記号：図5に同じ



表3 DOP-CP40の配合物のゲル化時間 [secs]

X	a	160°C			180°C	
		PHR 50	30	50	70	50
0	%	300	190	180	170	110
20		240	230	220	210	85
40		290	175	150	150	120
60		330	140	200	170	100
100		300		180		115

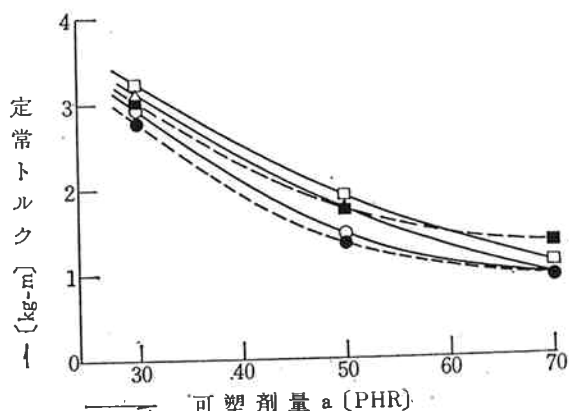


図11 可塑剤含量と定常トルク (160°C)

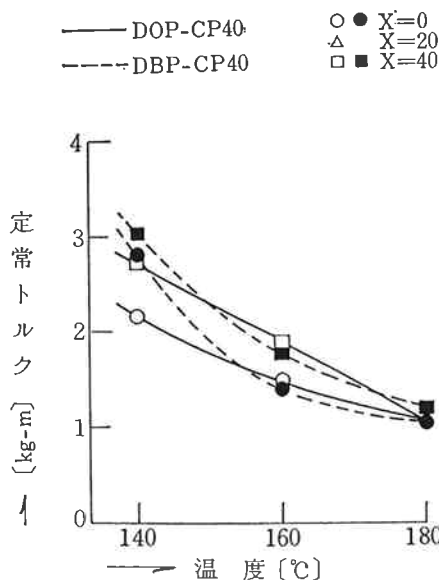


図12 温度と定常トルク (a=50)

記号：図11に同じ

これらの結果、ゲル化時間は可塑剤量、温度の上昇により短縮されるが、CP40配合による変化は認められない。また定常トルクはフローテスターで得た結果に類似し、CP40複合物の可塑化効率もほぼ同様であった。

また長時間混練すると熱分解が起り、脱塩酸と共に粘度変化があるはずであるが180°C-40分では有意な変化

はなく、200°C-40分においても約30%のゆるやかなトルク上昇が認められ、CP40配合により特に劣化促進性はなかった。

なお、このゲル化時間を白松氏ら<sup>6)</sup>は試料投入後最高トルクを示す迄の時間で表わしているが、これと本報の方法は相関があり、比較には役立つ。また P. Schmidt<sup>7)</sup>は同様な装置で粘度上昇による熱分解を検討しているが、可塑剤量43PHR以上、20分以内では本報と同様に急激な粘度変化を見出していない。

〔2〕滑剤配合による加工性の改善

CP40配合による加工性低下の対策としてステアリン酸(SA)、パラフィンワックス(PW)の少量併用による改善を試みた。フローテスター配合でDOP、DBPにCP40を複合(X=40, a=50)、さらに滑剤を1.0PHRまで配合した混練物の流れ温度をみると表4のようにSAに著しく効果が認められ、CP40配合による流れ温度上昇は0.1~0.2PHRの添加により改善可能と推定された。しかしPWの効果は認められなかった。

表4 滑剤併用混練物の流れ温度 [°C]

可塑剤	滑剤 無添加	SA		PW
		0.5PHR	1.0PHR	1.0PHR
DOP-CP40	160.7	124.0	114.0	159.0
DBP-CP40	162.7	144.5	138.5	

同一配合混練物の160°Cにおける流動特性を求め、図13, 14に示した。SAの併用により100kg/cm<sup>2</sup> (τw=2.0kg/cm<sup>2</sup>)以下でn値の減少が認められ、低圧になるほど流出量の増加割合、すなわち滑剤効果が大きくなった。この傾向はDOP-CP40系で著しかった。

またDOP-CP40(X=40, a=50)を用いたニーダー用配合に滑剤を併用し、160°Cでゲル化時間、定常トルクを求め表5に示した。PWは全く効果がなく、SAは多少有効であったがフローテスターで得たほど顕著ではなく、ゲル化時間が増加した。

表5 滑剤併用配合物のゲル化時間定常トルク

試験	滑剤 無添加	SA		PW
		1PHR	2PHR	2PHR
ゲル化時間	secs	260	280	180
定常トルク	kg-m	1.86	1.80	1.95

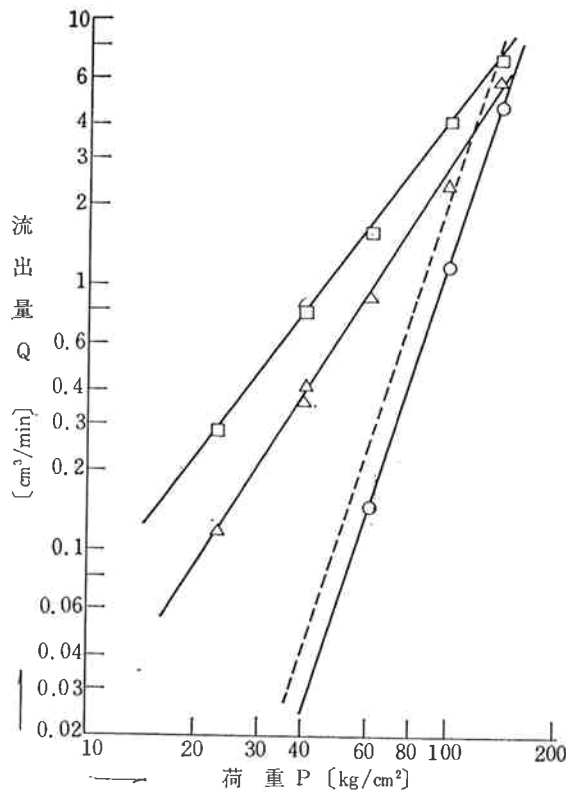


図13 滑剤添加による流動特性の変化  
(DOP-CP40, a = 50, 160°C)

----- X=0      ○ SA 0 PHR  
 ————— X=40      △ SA 0.5PHR  
                          □ SA 1.0PHR

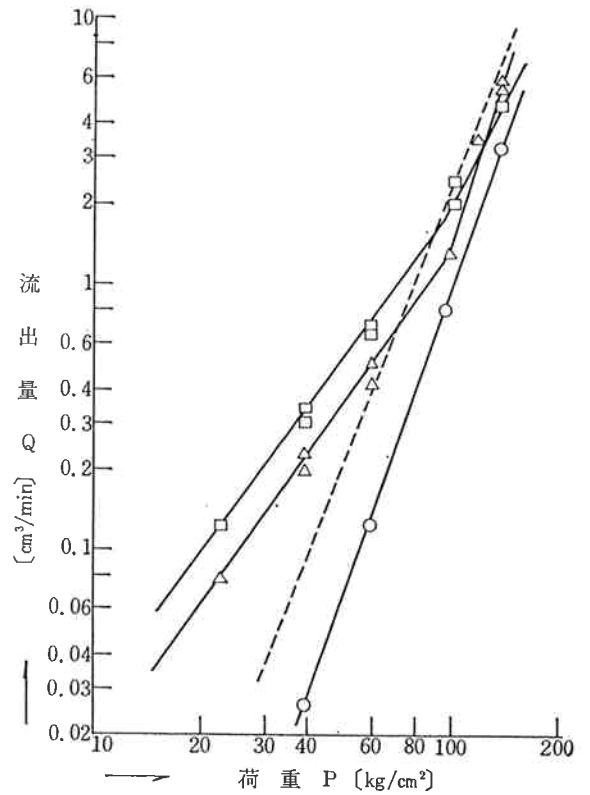


図14 滑剤添加による流動特性の変化  
(DBP-CP40, a = 50, 160°C)

記号：図13に同じ

以上の結果、滑剤添加による効果は混練物自体の粘度低下によるためではなく、試料と試験機の接触面における滑性増加に貢献したものと考えられる。

〔3〕塩素系二次可塑剤の比較

比較試料として四種を選びDOPに40%置き換えた可塑剤を50PHR配合、フローテスター、ニーダーによって比較した。流れ温度、定常トルクは表6に、流動特性

は図15に示したがMMCがいずれもすぐれ、DOPとほぼ同一性状を示しているほかは大差なく、この中ではCP40がすぐれていた。これらの結果は混練物の常温における硬度、柔軟性に対する可塑化効率の比較順位と一致し、混練物物性の温度依存性がそれぞれ同様であることを示している。

表 6 二次可塑剤の比較

	CP40	MPS 1	MPS 2	MTS	MMC
流れ温度 [°C]	160.7	164.0	163.5	161.5	154.5
定常トルク [kg-m]	1.90	2.00	1.95	1.80	1.60

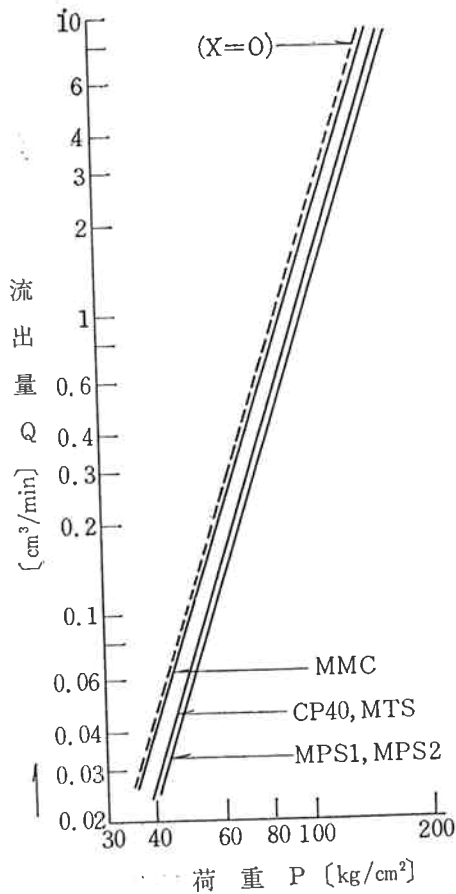


図15 二次可塑剤流動特性の比較  
(DOP-二次可塑剤,  $a=50$ ,  
 $X=40$ ,  $160^{\circ}\text{C}$ )

#### 4 ま と め

C P 40を配合した軟質PVC溶融物の流動性, 混練抵抗の測定値から, 次のことが明らかになった。

(1) 可塑剤同一量の混練物でDOP, DBPにCP40を置き換えると流れ温度が上昇し, 見掛け粘度, 混練抵抗が増加し, いわゆる加工性が低下した。しかし一方では熱変形などの物理的な耐熱性が向上すると推定される。

(2) 加工性低下の改善策として全可塑剤量の増加がある。これを可塑化効率で求めた値は, 常温の硬度, 柔軟性に対する可塑化効率と同程度か, むしろそれより良かった。

(3) また加工機種にもよるが通常の混練, 押しなど低せん断速度下での加工には少量の滑剤添加が有効と推定された。

(4) 塩素系二次可塑剤の中でCP40は優位にあった。

#### 文 献

- 1) 井沢, 松岡, 加藤, 国光: 東洋曹達研究報告 4 33, 103, 114(1960)
- 2) たとえば服部剛: 塩化ビニール2, No.10, 41(1962)
- 3) 森芳郎: 化学工学22, 162(1958)
- 4) 松本, 吉川, 真弓, 遠藤: 工化誌63, 450(1960)
- 5) G. J. Dienes, F. D. Dexter: Ind. Eng. Chem. 40, 1319(1948)
- 6) 白松, 上田: ゴム協 31, 257(1958)
- 7) P. Schmidt: Kunst. 41, 23(1951)