

塩化パラフィンの利用研究(第7報)

低分子量塩化パラフィンの可塑剤性能

藤 井 咲 美
 国 光 嘉 彦
 井 原 輝 男

Studies on the Utilization of Chlorinated Paraffin [VII]
 Characteristics of Low-Molecular-Weight Chlorinated Paraffins and Their
 Performances as PVC Plasticizer

Sakumi Fujii
 Yoshihiko Kunimitsu
 Teruo Ihara

In recent years a large scale production of normal paraffins in the C_{10} - C_{16} range has been started for use as feedstocks for soft detergents. As a result, commercial production of chlorinated paraffins (CPN) from these normal paraffins has become feasible.

In this paper, the characteristics of CPN are compared with those of conventional chlorinated paraffin waxes (CPW). The performances as secondary plasticizer for PVC resins are also compared. The results are summarized as follows:

1. Viscosity and specific gravity increase for both CP's as their chlorine content is increased. At the same chlorine content, CPN are less viscous than CPW, the viscosity of CPW (40%Cl) being nearly equal to that of CPN (50%Cl).
2. Compatibility with PVC resins increases with increasing chlorine content, and when the chlorine content is equal, the same compatibility is exhibited. The main advantages of CPN over CPW are their higher compatibility at the same viscosity and their lower viscosity at the same compatibility.
3. Other advantages of CPN are their high plasticizing efficiency, good electric insulation, and improved flame retardancy, as well as the lower cost of the PVC compounds into which they are incorporated.

However, with regard to the volatility, which is closely related to the ageing properties of PVC compounds, CPW is superior to CPN, the latter showing nearly the same volatility as DOP.

1. ま え が き

当社の塩化パラフィンも製造開始以来、すでに15年の歳月を経た。この間PVCの二次可塑剤、その他として需要は飛躍的に伸長し、国内の年間消費量はすでに1万トンにも達したと推定される。

しかし、品種は原料源に支配され、パラフィンワック

スの40%塩素化物が主体で、このため用途、使用可能量に限界があった。最近ソフト洗剤用原料として C_{10} - C_{16} のノルマルパラフィンの製造が開始され、入手が可能な状態となった。

本報では、これを原料とした塩化パラフィンの、可塑剤としての性能を、従来品種と対比して求めた。

2. 配合剤および試験方法

[1] 塩化パラフィン

Table 1 に示した市販品種を用いた。表中 CPW はパラフィンワックス (平均 C₂₄) を原料とした従来品種, CPNは C₁₂-C₁₆ のノルマルパラフィンを原料とした新品种である。塩素化度による影響を求める試験には, 表以外の塩素化度の数点を加えた。

Table 1 Chlorinated paraffin samples.

| Name | Chlorine content [%] | Viscosity at 25°C [poise] | Specific gravity at 25°C | Trade name |
|--------|----------------------|---------------------------|--------------------------|---------------|
| CPN 50 | 49.44 | 12.00 | 1.244 | Toyoparax 150 |
| CPN 45 | 43.09 | 2.10 | 1.161 | Toyoparax 145 |
| CPW40 | 40.61 | 17.20 | 1.153 | Toyoparax A40 |

[2] 軟質PVC配合剤

- PVC樹脂 Geon 101EP ($\bar{P}=1,450$)
- 一次可塑剤 DOP (フタル酸ジ-2-エチルヘキシル)
- DBP (フタル酸ジブチル)
- 安定剤 三塩基性硫酸鉛

[3] PVC混和物の調製および試験方法

- PVC 100wt. parts
- 一次可塑剤 $a(1 - \frac{1}{100}X)$
- 塩化パラフィン $a(\frac{1}{100}X)$
- 三塩基性硫酸鉛 $\frac{4}{4}$

上記配合に従って各配合剤をよく混合したのち, 140~160°C に保温したロール (4"φ×8") で5分間混練, さらに 155°C のプレスで10分間加圧して, 厚さ1mmのシートに成型した。各性能試験は既報の方法¹⁾によった。

3. 実験結果および考察

[1] 原料パラフィン, 塩素化度の変化と性能

(1) 性状

性状のなかで特に大きく変化するCPの塩素化度と比重, 粘度の関係を, Fig. 1, 2に示した。従来品種CPWの場合, 塩素含量40%を越すと粘度が上昇するため, 取り扱いが困難な状態となるが, 分子量の少いCPNでは同一粘度が塩素含量50%程度となる。

(2) PVCへの相溶性

PVCへの相溶性は, 配合する可塑剤の分子構造中の

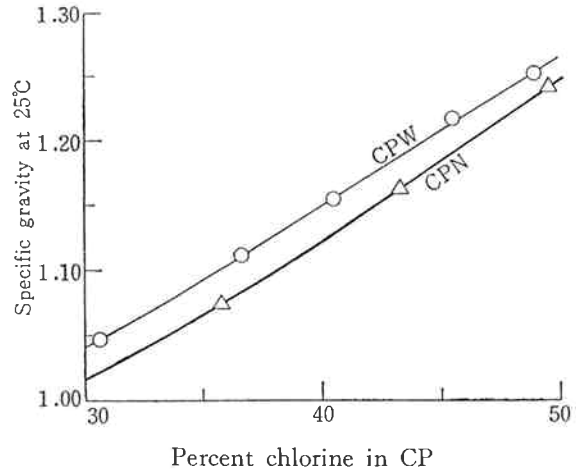


Fig. 1 Variation of specific gravity with chlorination degree of CP.

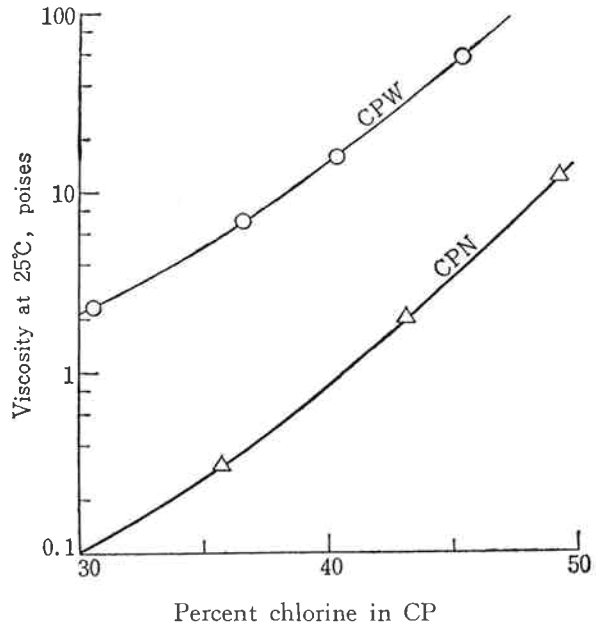


Fig. 2 Variation of viscosity with chlorination degree of CP.

相溶性に関する極性基の種類, 数および配位に支配されるとされており, CPの場合, 塩素結合の数がこれに相当する。CPWでこの関係はすでに求めているが²⁾, さらにCPNを加え相溶限界を求めた。すなわち, DOPと併用, a=50phr でXを10%づつ変化し, 発汗しない限度を調べ, Fig. 3を得た。(相溶限界は全可塑剤中のCPの%で表わす)

塩素含量に比例して相溶性が向上し, CPNとCPWの相違は認められない。(1)の結果と合すれば, 実用可能な粘性状態での相溶性改善に, 低分子量パラフィンの高塩素化が有効で, また同一相溶性で低粘度品が得られることを示している。

[2] CPNの性能

(1) 熱安定度

a=50phr でDOP, DBPにCPを置換した配合物の熱安定度(180°C, コンゴレッド法)をFig. 4, に示した。CPの配合量増加にともない低下するが, CPW40と同程度の熱安定度を持っている。

(2) 抗張特性

熱安定度と同様な試料で測定した, 引張り強さ, 破断時の伸びの結果を Fig. 5 に表わした。

DOP, DBPに比較して補強効果があり, 特にCPN50はCPW40に匹敵する効果がある。

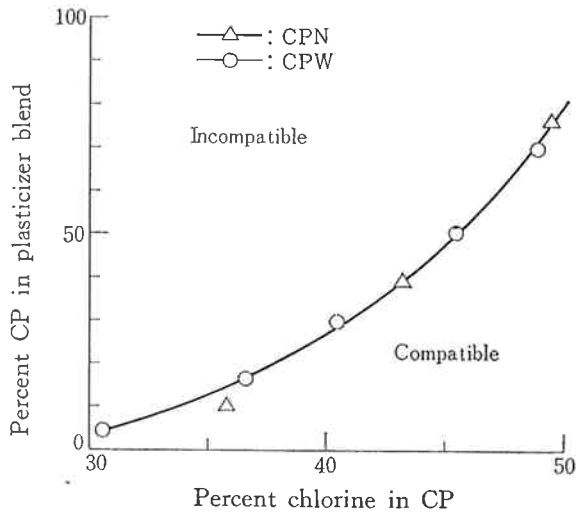


Fig. 3 Variation of compatibility limit with chlorination degree of CP.

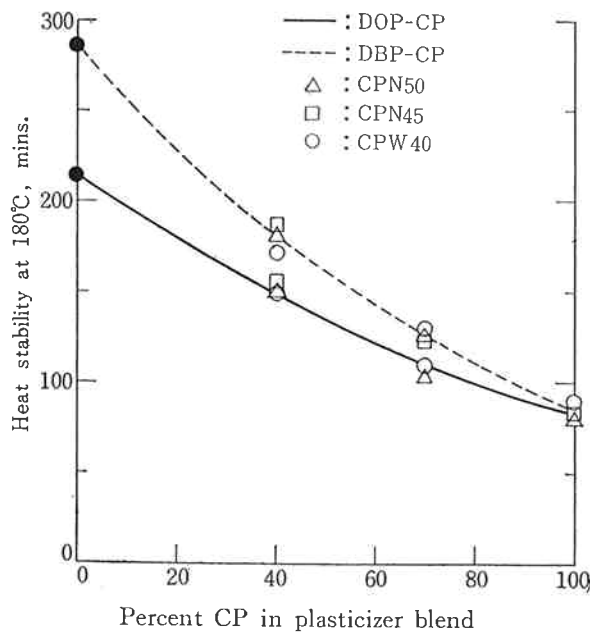


Fig. 4 Variation of heat stability with CP content.

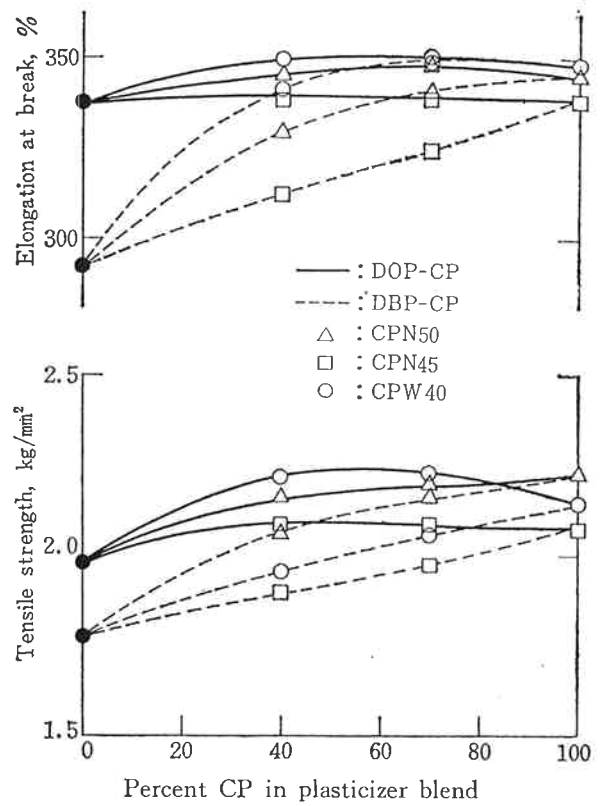


Fig. 5 Variation of tension properties with CP content.

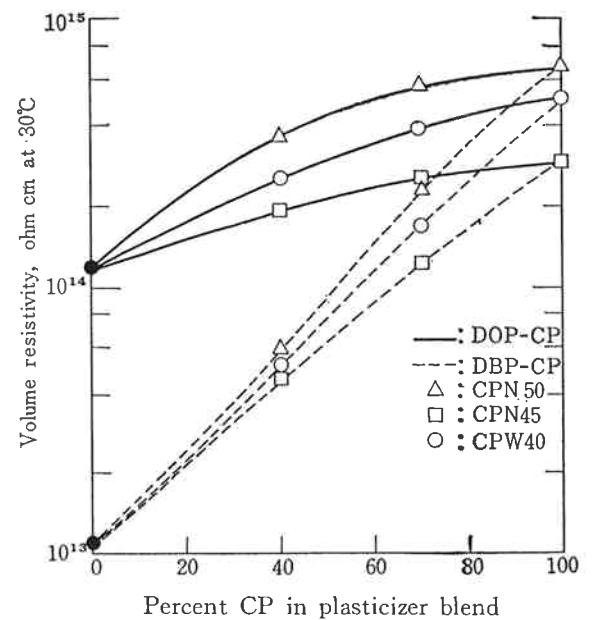


Fig. 6 Variation of electric insulaty with CP content.

(3)揮発損失

軟質PVCの老化は熱光などによる分解、水、油等による抽出なども加わるが、主原因は配合可塑剤の揮発損失によるとされている。CPW40の揮発性は汎用可塑剤のなかで最も少ないがCPNは分子量が少ないため若干劣っている。しかし、DOPに比較してCPN50はややすぐれ、CPN45は2倍程度で、いずれもDBPより非常に少なく、実用上、支障ない範囲であった。前記同様のシートを、100°Cに保ったギヤーオープン中に24時間置き、求めた揮発損失率を Fig. 7 に掲げた。

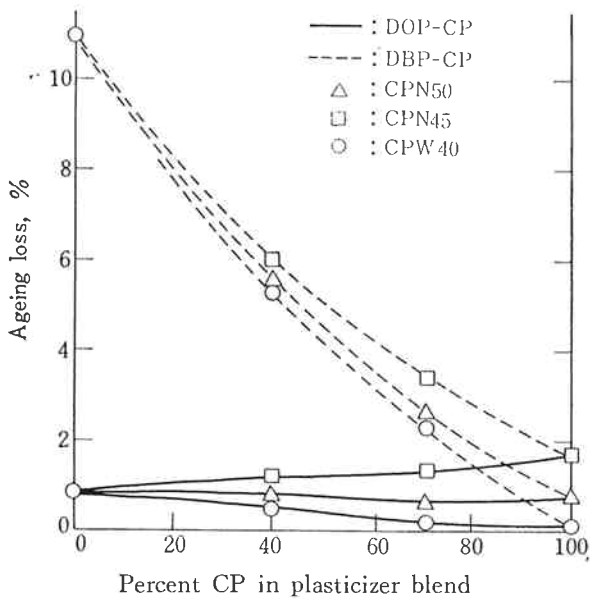


Fig. 7 Variation of ageing loss with CP content.

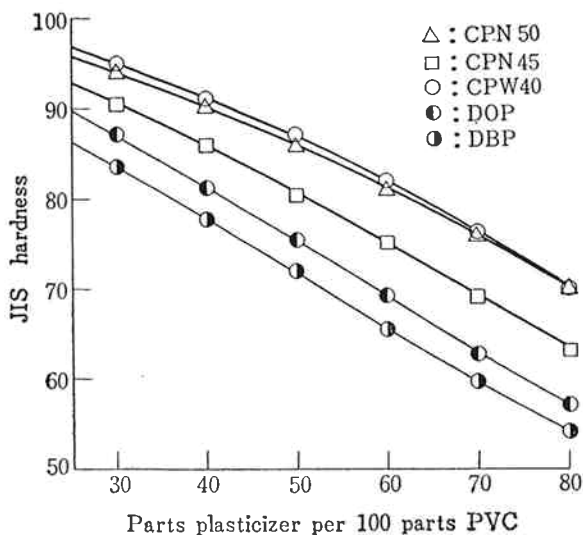


Fig. 8 Variation of hardness with plasticizer content.

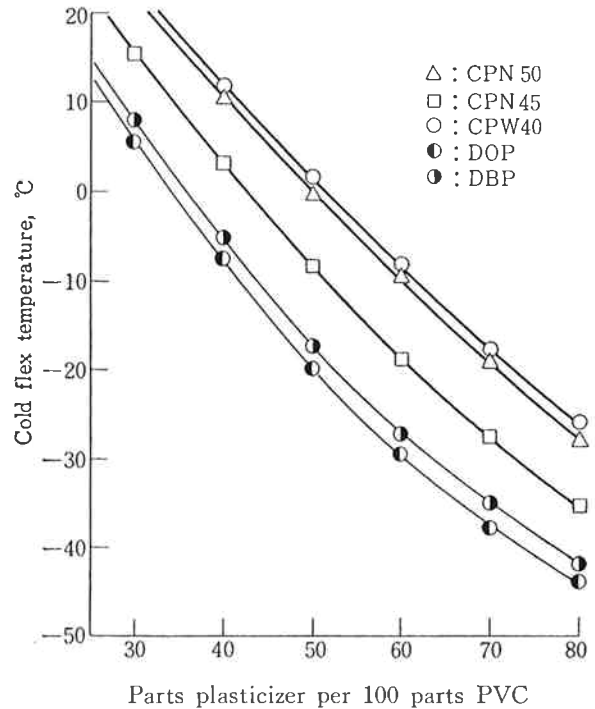


Fig. 9 Variation of cold flex temperature with plasticizer content.

(4)可塑化効率

PVCの場合、可塑剤使用の主目的は柔軟性を与える点で、CPの柔軟化効果は、一般一次可塑剤に比べて少ない。可塑剤量(a)を30—80phrに変化させた配合物のJIS硬度、低温柔軟温度を測定し Fig. 8, 9 に示した。CPN50はCPW40と同程度で、CPN45はDOPとこれの中間程度の柔軟化効果を持っている。本図よりDOPを50phr配合した混練物の柔軟度を基準としたCPの配合量(可塑化効率)は Table 2 のようになり、

Table 2 Plasticizer efficiency. Content (phr) of CP equivalent to 50 phr DOP.

| Based properties | CPN 45 | CPN 50 | CPW 40 |
|-----------------------|--------|--------|--------|
| JIS hardness | 60 | 71 | 71 |
| Cold flex temperature | 61 | 71 | 73 |

また、適正な可塑剤配合量の変化で自由な柔軟度の配合物が得られることを示している。

以上はいずれも、それぞれのCPを単味で使用した場合で、この状態では発汗するため実用できない。このためDOP、DBPなどの一次可塑剤と併用するが、複合により可塑化効率の相乗的变化は認められず、複合化と

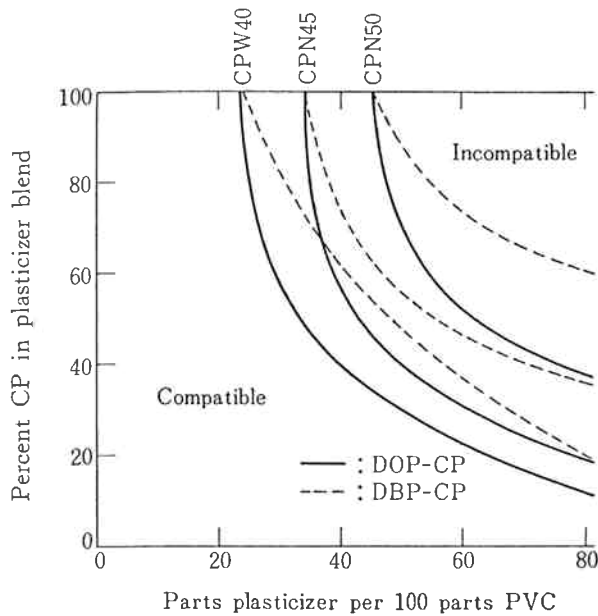


Fig. 10 Variation of compatibility limit with CP content in plasticizer blend.

比例的な値を得ている。

(6)相溶性

DOPまたはDBPとCPの複合可塑剤を用い、配合量による相溶限界の変化を前述〔1〕の方法によって求め Fig. 10 に示した。CPN45はCPW40を上廻り、CPN50は大きく改善され、これらの傾向はCPW40と変わらないことを示している。そして本図より、それぞれのCPの配合可能量が明らかである。なおこの限界は本図でDOPまたはDBP併用により異なっているように、併用一次可塑剤によって違った値を示し、また樹脂品種

充填剤によって大きく変化することを認めている¹⁾。

4. む す び

C₁₂-C₁₆ のノルマルパラフィン为原料とした塩化パラフィンは、従来品種に比較して同一塩素含量では低粘度となり、同一粘度とした場合は高塩素化物が得られる。これらの特徴を生かした品種がトヨパラックス 145 (CPN45)、トヨパラックス150 (CPN50) で、それぞれの特徴は次のようになった。

(CPN45) ……低粘度のため、取り扱いが容易で可塑化効率がすぐれる。老化性はDOPよりやや劣るが、その他の性能はCPW40と同程度か、又は少し上廻っていた。

(CPN50) ……CPW40とほぼ同粘度で可塑化効率も同程度であった。大きな特徴としてはPVCへの相溶性がすぐれ、配合条件によっては単味使用も可能な程である。しかし、CPW40が特徴とした耐老化性はDOP程度で、比重が高い難点がある。

なお、CPNに用いる原料パラフィンの価格は、洗剤用に製造されるため、安価になる見通しが大きく、相溶性改善による配合可能量の増加と相まって、軟質PVCへのコストダウン効果が、さらに期待できることを付記する。

文 献

- 1) 井沢, 松岡, 加藤, 国光; “東洋曹達研究報告”, 4, 33, (1960).
- 2) *ibid*, 6, 3. (1962).