

ポリ塩化ビニル粒子の微細構造と可塑剤の吸収速度

高 木 利 治
橋 本 勉
松 木 忠 司
小 河 原 謙 介

The Fine Structure of Polyvinyl Chloride Resins and the Absorption Rate of Plasticizers

Toshiharu Takagi
Tsutomu Hashimoto
Tadashi Matsuki
Kensuke Ogawara

Plasticizers are indispensable to polyvinyl chloride (PVC) resin, and the absorption rate of plasticizers affects the properties of the resin. It has been thought that the absorption rate is affected by factors such as the size, shape, apparent specific gravity and specific surface area of the resin particles. Recently, it has been found that PVC resin particles consist of many minute globules. Therefore, we measured the internal pore volume distribution by the porosimetric method, and observed the packed state of globules ($1-3\mu\phi$) by the electron microscopic method. It was concluded that the packed state of globules should influence the absorption rate of plasticizer.

1. ま え が き

ポリ塩化ビニル（以下PVC）汎用グレードでは、軟質配合で 50 phr, 硬質配合でも用途により 0—20 phr の可塑剤が含まれる。したがって、PVC樹脂の物性を評価するための指標の一つである可塑剤の吸収速度はPVC樹脂の加工性の重要な因子であるとともに、添加剤の分散とか商品特性にも大きな影響を与えると考えられる。これに対して従来は、かさ比重、比表面積等がその目安とされてきたが、今日ではPVC樹脂粒子は高次構造を持っていることが電子顕微鏡により観察れさるようになったので、筆者等はこれに注目し、Porosimeterを用いてPVC樹脂粒子の表面、内部の空隙量を測定し、可塑剤吸収速度との関連を調べた。

2. 実 験

〔1〕試 料

本実験に用いた試料は、Table 1 に示した。Table 1

Table 1

Sample	\bar{P}	Pores Volume (ml/100g)		Absorption Time (Minutes)
		Part A	Part B	
A—1	1100	4.0	21.0	2.0
A—2	1050	2.7	21.6	2.0
A—3	1050	2.6	17.3	2.0—2.5
A—4	1050	2.2	12.6	—
A—5	1050	3.6	5.5	—
A—6	1050	2.4	26.3	1.0
A—7	800	2.2	16.3	2.0
A—8	800	4.2	15.9	2.5
B—1	800	9.6	4.4	6.0
B—2	800	11.5	4.4	1.0
B—3	800	2.2	3.8	>25
B—4	800	3.6	14.4	3.0
B—5	1000	13.1	21.6	2.0

の中でAシリーズは市販品で、Bシリーズは当研究所で重合されたものである。A—1は塊重合物であり可塑剤

の吸収速度は優れていると言われている。他は全て懸濁重合物であり、A-4, A-5はA-3にDOPをそれぞれ 20 phr, 50 phr ブレンドしたものである。

〔2〕可塑剤吸収時間の測定

ブラベンダープラストグラフを用いて行なった。温度は $85 \pm 0.5^\circ\text{C}$ にし5分間PVC樹脂粉末を攪拌しながら予熱し、DOPとその0.2重量パーセントのメチルイエロー混合物を投入し、60 r.p.m. で攪拌しながら30秒毎に混合物を取り出し濾紙にメチルイエローの色が付着しなくなるまでの時間を可塑剤吸収時間とした。結果はTable 1に示す。

〔3〕空隙量分布の測定

Mercury Pressure Porosimeter により測定した。結果をTable 1に示す。また、PVC樹脂粒子の内部の空隙は円筒であると仮定し、次式

$$Pr = -2\sigma\cos\theta$$

P : 圧力

r : 円筒の半径

σ : 水銀の表面張力

θ : 水銀の接触角

により空隙量分布を積分分布曲線で示したのがFig. 1である。ここで空隙量は1-1000気圧までの間にPVC樹脂の内部に浸透した水銀容積を100%として示してある。

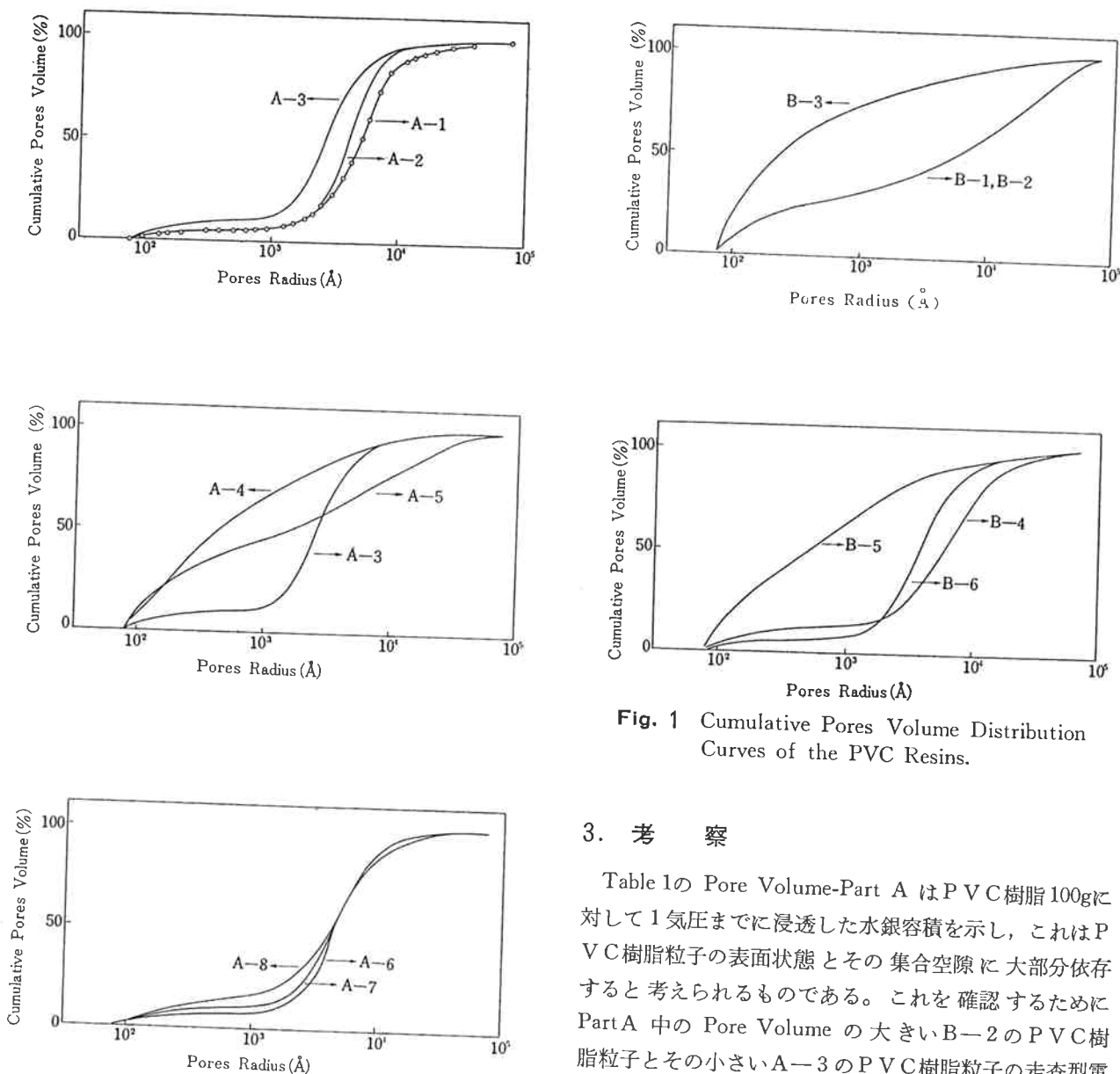


Fig. 1 Cumulative Pores Volume Distribution Curves of the PVC Resins.

3. 考 察

Table 1の Pore Volume-Part A はPVC樹脂100gに対して1気圧までに浸透した水銀容積を示し、これはPVC樹脂粒子の表面状態とその集合空隙に大部分依存すると考えられるものである。これを確認するためにPart A 中の Pore Volume の大きいB-2のPVC樹脂粒子とその小さいA-3のPVC樹脂粒子の走査型電子顕微鏡写真をFig. 2に示した。A-3とB-2を比べてみるとB-2の方が表面の凹凸が多いのがうかがえる。

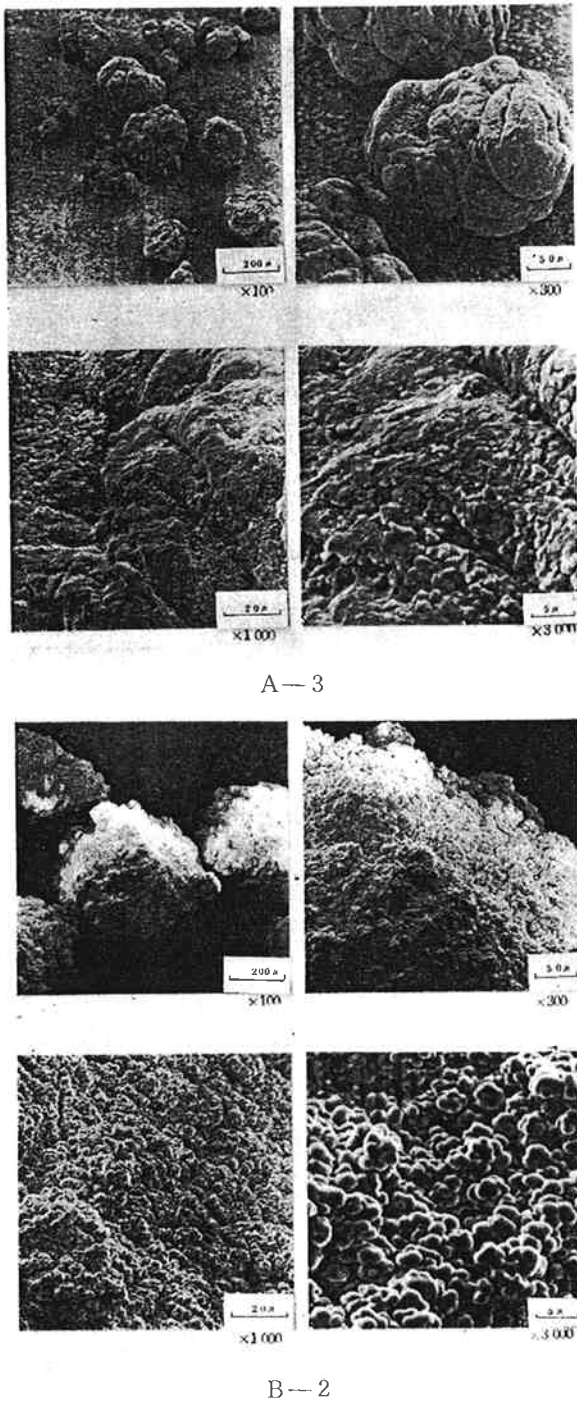


Fig. 2 Scanning Electron Micrographs of PVC Resins.

また今回は示さなかったが Part A 中の Pore Volume の大きい B シリーズの粒子は高速攪拌を行ない、その後細片を取り除いてやると Part A 中の Pore Volume が減少しているのを確かめた。Part B 中の Pore Volume の分布の詳細は Fig. 1 より知ることが出来る。ここで Part B 中の Pore Volume の大きい A シリーズの空隙量分布曲線には、その Differential Curve より半径 2000—4000 Å のところに極大が認められ、DOP を添加して

行くと極大が消失して行くところから、宇野²⁾のモデルに示されているように 1—3 μ 中の粒子の作る空隙に Part B の Pore Volume が依存するところが大きいと思える。また、これを確認する意味で A—3 と B—2 の樹脂粒子内部を透過型電子顕微鏡写真で Fig. 3 に示した。これより試料の包埋に使用したエポキシ樹脂が内部

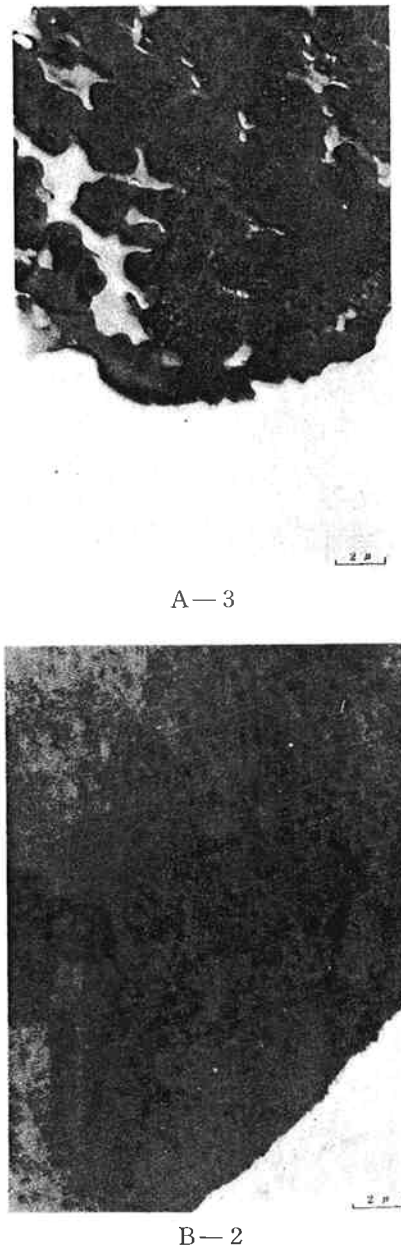


Fig. 3 Electron Micrographs of PVC Resins.

の空隙を埋めているのが認められる。これは樹脂粒子内部の空隙は外部と連続であることを示していると考えられる。以上のことと Table 1 の可塑剤吸収時間から可塑剤の吸収速度は PVC 樹脂粒子の表面の凹凸と内部の空隙量の 2 つに大きく依存しているものと考えられる。

4. ま と め

PVC樹脂粒子は粉体の取り扱い易さ、重量損失の減少から考えて樹脂粒子表面は滑らかな方が良く、さらに加工性、均一な物性を与えるためには樹脂粒子はその可塑剤吸収速度を内部の空隙に求めなければならない。適当な内部空隙量としては約20ml/100gであらう。

文 献

- 1) B. P. Shtarkman ; "Supplement of Scientific Papers of International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo, Kyoto", 44, (1966).
- 2) 宇野泰三 ; "大阪市立工業試験所報告" 25, (1966).
"プラスチック エージ". 7月号 (1967).