

# ペースト塩ビシートの表面光沢

木 村 正 歳  
高 木 憲 夫

## Surface Gloss of Paste PVC Sheets

Masatoshi KIMURA  
Norio TAKAGI

The effects of several properties of paste resins and processing conditions employed on the surface gloss of PVC sheets formed from plastisols have been investigated using a Mathis laboratory coating and curing apparatus.

This paper reports the results obtained in the studies concerning topcoat resins for the foam flooring constructions. From the results, it has been found that the surface gloss of the sheets is mainly dependent on the degree of morphological irregularities during the gelation and fusion processes.

The practical solutions for decreasing the surface gloss of paste resin sheets may be summarized as follows:

- a) adding blending resin
- b) increasing polymerization degree of paste resin
- c) blending two paste resins having largely different polymerization degrees
- d) decreasing fusion temperature

The quantitative relations between these factors and surface gloss have also been investigated.

### 1. はじめに

ペースト用塩ビレジジン（以下ペーストレジンと略す。）の主用途の中に、家屋内装用クッションフロアーや壁材がある。これらの分野では、製品にファッション性や機能性を付与することによって、需要の開拓が図られている。たとえば、クッションフロアーであれば、斬新なデザインや色彩、又は表面に凹凸（ケミカル又はメカニカルエンボス）をつけたパターン等外観の工夫が、製品の性能向上と共になされている。このような最終製品では、外観が商品価値を決める大切な要因の1つとなっている。その外観評価の中に表面光沢度がある。製品に要求される表面光沢度は、使用する側の好みや使い途によって高光沢から低光沢までまちまちであるが、クッションフロアーやペースト壁紙分野では、一般に低光沢のものが望まれることが多い。

Sarvetnick<sup>1)</sup> は、ペースト製品の表面光沢は、溶融の

程度、レジジンおよび固形ファイラーの粒径、金型表面の平滑さに関係すると述べている。彼によれば、高光沢表面を得るには、

- a. より完全な溶融
- b. 最小粒径のレジジンおよびファイラーの使用
- c. 粗大ブレンディングレジジンの除去
- d. 金型表面の研磨

等が必要であり、逆に光沢を下げるには、a～dの逆の作業をするか、エンボスロールを使用する必要がある。

表面光沢は、レジジンのゲル化溶融挙動に深く関係するものである。ペーストレジンのゲル化溶融性については、府川ら<sup>2)</sup>、中島ら<sup>3)</sup>によって報告されている。特に、K.L.Hoy<sup>4)</sup> は表面光沢の変化から溶融挙動を検討しており非常に興味を持たれる。しかし、ペースト塩ビシートの表面光沢に関するより実際的な研究報告はあまり見当たらない。

本報では、ペースト塩ビシートの表面光沢、特にクッ

シオンフロア-用表面層の表面光沢に対する成形条件、ペーストレジンの重合度、ブレンドイングレジン、ペーストレジン中の粗大粒子量等の影響を検討した。

## 2. 試料および試験方法

### 〔1〕 試料および装置

本報で使用したペーストレジンの性質を **Table 1** に示す。これらのレジンの中には、いくつかの上市レジンのも含まれているが、ほとんどが重合度や粉末粒径を変化させたサンプルレジンを、マイクロサスペンション法で特別に試作したものである。

ブレンドイングレジンについては **Table 5** にまとめた。

**Table 2** に表面層用および発泡層用のプラスチック配合例を示す。

さらに、用いた試験装置は次のとおりである。

ゾル調製：特殊機化工業製ホモディスパー (Type SL)

粒径測定：Coulter Counter (Type TAIL), 20  $\mu$ , 200  $\mu$ , 560  $\mu$  アパチャーチューブ使用

シート成形：Werner Mathis 社製 Laboratory Coating and Curing Apparatus (**Fig. 1** 参照)

表面光沢度測定：日本電色製グロスメーター  
JIS Z8741

平均重合度測定：柴山科学製 (Type SS-250- LP-1 Ch)  
JIS K6721

シート作成基材：離型紙 (創研化工 EV130TB)

アスベスト紙 (オリエンタルアスベスト  
OA-TB, No. 1)

### 〔2〕 試験法および試験条件

#### (1) ゾル調製

配合A~Eに従って、300 ml のビーカーにそれぞれの成分を秤り採り、ミキサーで混練 (50 mm  $\phi$  タービン羽根, 3000 rpm  $\times$  2 min) したのち、真空脱泡して、シート成形に供した。真空脱泡は破泡後 30~45 min 行った。

**Table 1** Properties of paste resin used for topcoat evaluations

Sample resin code	Polymerization degree	Averaged particle size ( $\mu$ )	Content of coarse particles* (%)	Supplier	Remarks
703-1	1350	5.5	0.1	TSK	Test resin :
-2	1627	—	—	//	//
-3	1650	3.4	1.6	//	//
-4	1705	4.5	1.3	//	//
-5	1715	5.1	1.4	//	Commercial resin
-6	1730	6.2	0.8	//	Test resin
-7	1730	12.4	1.8	//	// (Ungrounded)
-8	1830	6.0	1.6	//	//
-9	2195	6.6	0.8	//	//
-10	2195	8.8	1.5	//	//
-11	2195	15.5	8.6	//	// (Ungrounded)
761-1	1750	2.6	1.3	//	Test resin
-2	2080	2.7	1.1	//	Commercial resin
725-1	1050	2.6	0.5	//	Test resin
-2	1050	6.2	1.2	//	//
-3	1050	9.7	2.8	//	//
-4	1050	18.2	7.2	//	//
720 B-1	1200	20.3	18.1	//	Test resin
-2	1200	28.0	38.2	//	// (Ungrounded)
710	870	8.4	0.7	//	Commercial resin
PR-A	1665	2.9	0.5	M	Commercial resin
PR-B	3085	2.3	0.3	M	//
PR-C	1840	13.0	6.1	C	//
PR-D	2060	7.8	14.6	C	//

Polymerization degree: JISK6721

\* larger than 32 $\mu$

Particle size measurement: Coulter Counter (Type TA II)

Table 2 Plastisol formulations

a. Topcoat			
	A	B	C
Paste resin	100	70	100-X
Blending resin	0	30	X
DOP	60	60	60
AC-118	3	3	3
O-130P	2	2	2

b. Foam layer		
	D	E
Paste resin	70	70
Blending resin	30	30
DOP	60	60
Whiton H	20	20
AC-3M	2.5	2.5
TiO <sub>2</sub>	4	4
ZnO	1.25	0.3
BAP-2	0	0.5

(2) シート成形

1) 表面層単独シートの成形

ゾル化したペーストレジン、実際の成形加工では可燃紙、発泡シート、布、金属板、ガラス織物等に塗布された後加熱熔融により製品化される。もちろん基材を用いないで金型による成形もある。このような場合、それらの製品表面の光沢は、基材や金型表面の影響を受け易い。そこで、なるべく基材の影響をなくし、レジンそのものの特性としての光沢を求めめるために、離型紙上でシートを作成した。得られたシートは離型紙から剥して表面光沢を測定した。配合A~Cで得られるシートは透明であるので、離型紙に貼ったままで表面光沢度を測定すると、シート成形時の加熱によって生じた離型紙の変色度も同時に測りとりてしまい、正しい光沢度が得られない。

2) 表面層/発泡層複合シートの成形

本報の主目的は、クッションフロアの表面層用レジンについての表面光沢性を検討することであるので、離型紙上での成形時の表面光沢挙動に加えて、実際に発泡層上に塗布して成形したときの挙動も検討した。

3) 成形方法

シート成形は、Fig. 1に示される Mathis 社のオープン試験機で行った。簡単に操作を述べると、まずオープン前面で水平に張られた離型紙（または発泡層用セミゲルシート）上に、評価用レジンのプラスチゾルを所定厚みにコートし、そのコーティングゾルを水平状態のまま

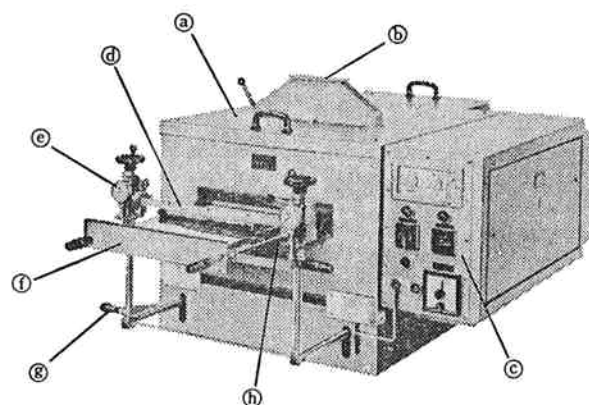


Fig. 1 Mathis laboratory coating and curing apparatus  
 (a) Oven (b) Exhaust channel (c) Control panel (d) Doctor knife (e) Gauge (f) Paper frame (g) Lever for lifting/lowering the coating head (h) Counter roll for doctor knife

Table 3 Conditions for sheet preparation

	F	G	H
Temperature	200°C	206°C	196°C
Hot air, Volume	15 mmH <sub>2</sub> O	5 mmH <sub>2</sub> O	5 mmH <sub>2</sub> O
Blowing side	Both side	Upside	Upside
Heating time	2 min	80 sec	120 sec
Coating thickness (as plastisol)	0.45 mm	0.30 mm	0.30 mm

オープン中に挿入してゲル化熔融し、所定時間後に取り出す。オープン内の熱風の風量および風向きはコントロールでき、シートの上下両面への、または上下どちらかの片面への熱風吹き出しが可能である。

シート成形条件を Table 3 に示す。発泡シートとの複合系による検討のときは、あらかじめ配合DまたはEの発泡層用プラスチゾルでセミゲルシートを作成した。その上に表面光沢検討のための表面層用プラスチゾルを塗布し、セミゲルシートの本発泡と表面層の熔融化を同時に行った。セミゲルシートの作成条件は次のとおりである。

- 配 合：DまたはE
- 基 材：アスベスト紙
- 塗 布 厚：0.5 mm (プラスチゾル)
- セミゲル化：180°C×20 sec.

[3] 表面光沢度の測定

JIS Z8741 に従い、60°反射での表面光沢度（以下表面グロスという。）を測定した。グロス値は下記の式で求められるので、値が大きくなると共に光沢度が増すことを意味している。

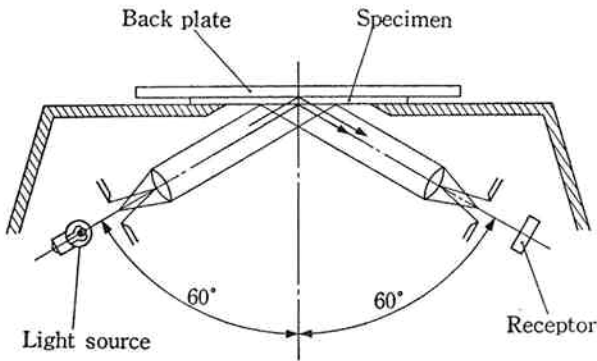


Fig. 2 Gloss meter

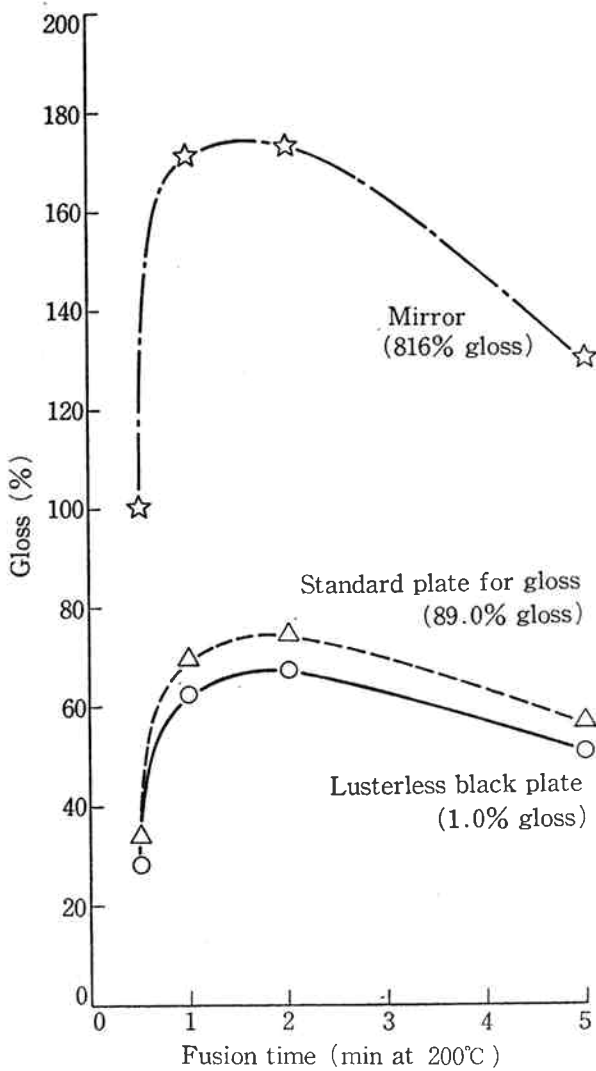


Fig. 3 Effect of back plate in gloss measurement  
Resin: 703-5, Formulation: B,  
Fusion: Condition F on release paper

$$G(60^\circ) = (\varphi_s / \varphi_{0s}) \times 100(\%)$$

$\varphi_{0s}$ : 屈折率1,567の黑色ガラス面の正反射光 (≡100)

$\varphi_s$ : 試料面の正反射光

ただし、入射光一定

またグロス値は正反射の度合いを測定するものなので、測定シート面はフラットでなければならず、シートがカールしたり、シワになっていたりしては正しい値は得られない。そのために、Fig. 2のようにシートを押えるためのバックプレートを使用した。

透明シートの場合、表面反射だけでなく、シートを通り抜けた光が裏面でも反射を起す。したがって、シートの裏面の状態およびバックプレート表面の光沢度等により測定値が変動することがある。そのようなことから、本格的な測定を始める前に、グロス測定についての2、3の予備試験を行った。

バックプレートの影響:

まずバックプレートとして、鏡(グロス値816%)、グロス用黑色ガラス標準板(グロス値89%)および自製の無光沢プレート(銅の平板に無光沢黑色ペンを塗ったもの、グロス値1%)の3種類を使用して、同一シートのグロスを測定し、それらの影響を比較した。Fig. 3がその結果であり、鏡を置いたときは当然ながら非常に高いグロス値を示した。しかし、グロス値のレベルは3者間でそれぞれ異なるものの、熔融時間と共にシートの表面グロスの変化する傾向はどれもほぼ同じであった。したがって、本報で得られた種々のグロス変化挙動は、表

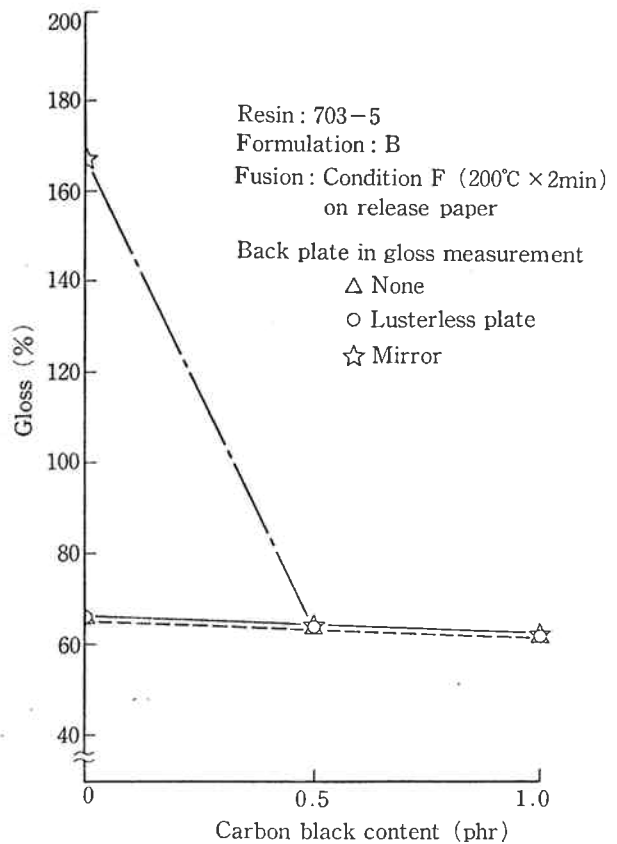


Fig. 4 Effect of transparency of sheet on surface gloss

面光沢の測定の条件によって大幅に変わるものではなく、ある程度不偏的なものといえる。

シートの透明性の影響：

次にシートそのものの透明性がグロス値にどう影響するかを調べるため、プラスチック配合に少量のカーボンブラックを添加し、一定条件で成形したシートの表面グロスを比較した。Fig. 4 に示されるように、シートの透明性をなくすほど、バックプレートの影響はなくなる。そして、自製の無光沢プレートを使用した場合は、バックプレートとして何も置かないときとほとんど同じグロス値が得られていることから、この無光沢プレートがシートの透過光を完全にカットしていることがわかる。

以上のことにより、本報でのグロス測定には、バックプレートとして常にこの無光沢プレートを使用した。これを使うかぎり、測定グロス値へのシートの透明性の影響を考慮しなくてよいので、カーボンブラック等の着色剤は配合しなかった。

### 3. 試験結果および考察

#### [1] 表面層単独シートでの検討

##### (1) 成形条件の影響

加熱条件の影響：

ペーストレジ単品系（配合A）およびブレンドイングレジン添加系（配合B）での表面グロスの変化を Fig. 5 に示す。単品系では、180~200°C の加熱温度範囲において、高温になるほど高い光沢度を与えた。しかも、約 1.5 min の加熱時間で表面グロス値は平衡に達し、それ以後はほとんど変化しなかった。ただし、加熱時間が長すぎるとシートの熱劣化に伴う変色が起り始め、グロス値の低下が始まる。単品系では morphological にも均質に近いので、比較的短時間でレジが平衡熔融状態に達するものと考えられる。ところが、ブレンドイングレジン添加系の表面グロスは、単品系のと違って複雑な挙動を示す。Fig. 5 で明らかなように、ブレンドイングレジンを加えると、非常につや消し効果があるが、加熱熔融温度だけでなく、時間によっても大きく表面グロスが変化する。したがってブレンドイング添加系で一定の表面グロスを有する製品を得ようとする場合、加熱温度と時間のコントロールに十分注意する必要がある。

加熱温度の影響：

Fig. 6 は加熱時間を 2 min に固定したときの、加熱温度とシートの表面グロスの関係を示したものである。単品系ではどの温度域でも一定傾向でグロスが変化しているのに対して、ブレンドイングレジン添加系では、塩ビポリマーの熔融温度域において変曲点があられた。複数の種類のレジ混在により、膨潤速度や熔融速度に

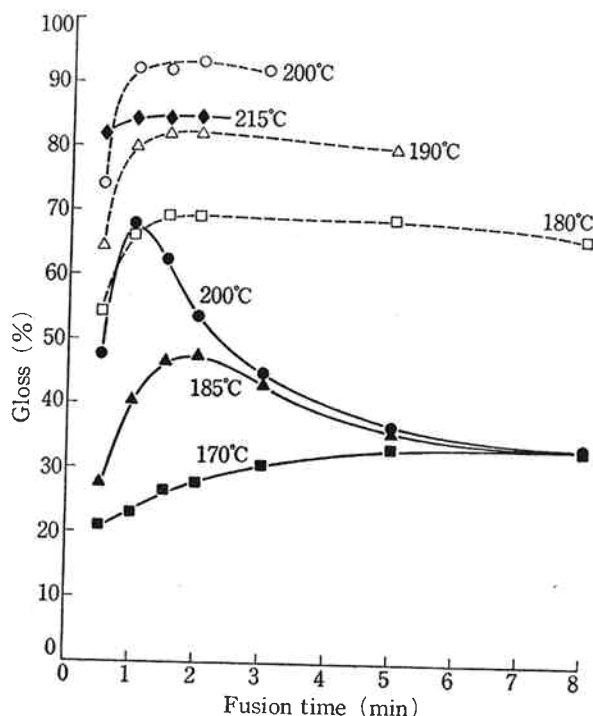


Fig. 5 Change of surface gloss in fusion process  
Resin: 703-5  
Formulation: A (Open marks) and B (solid marks)

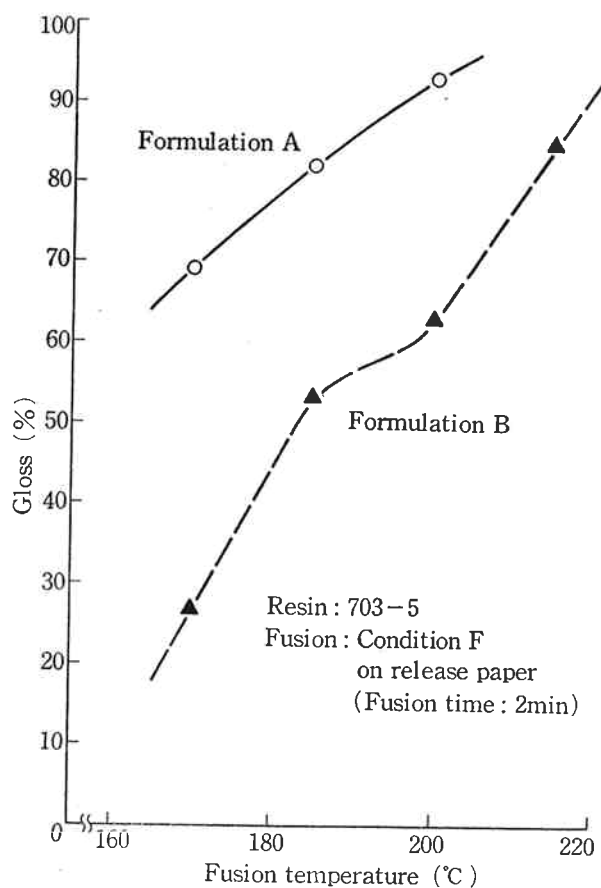
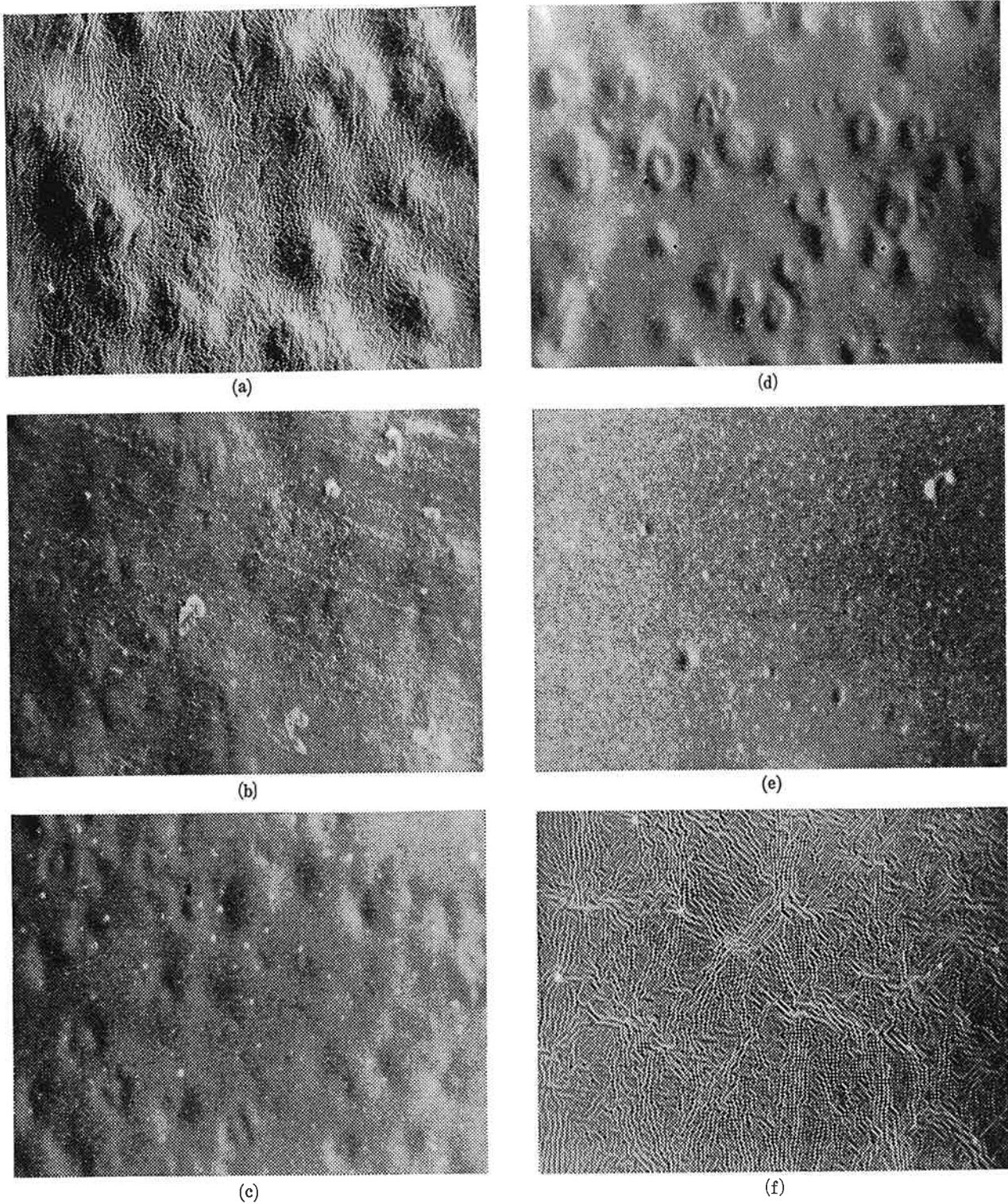
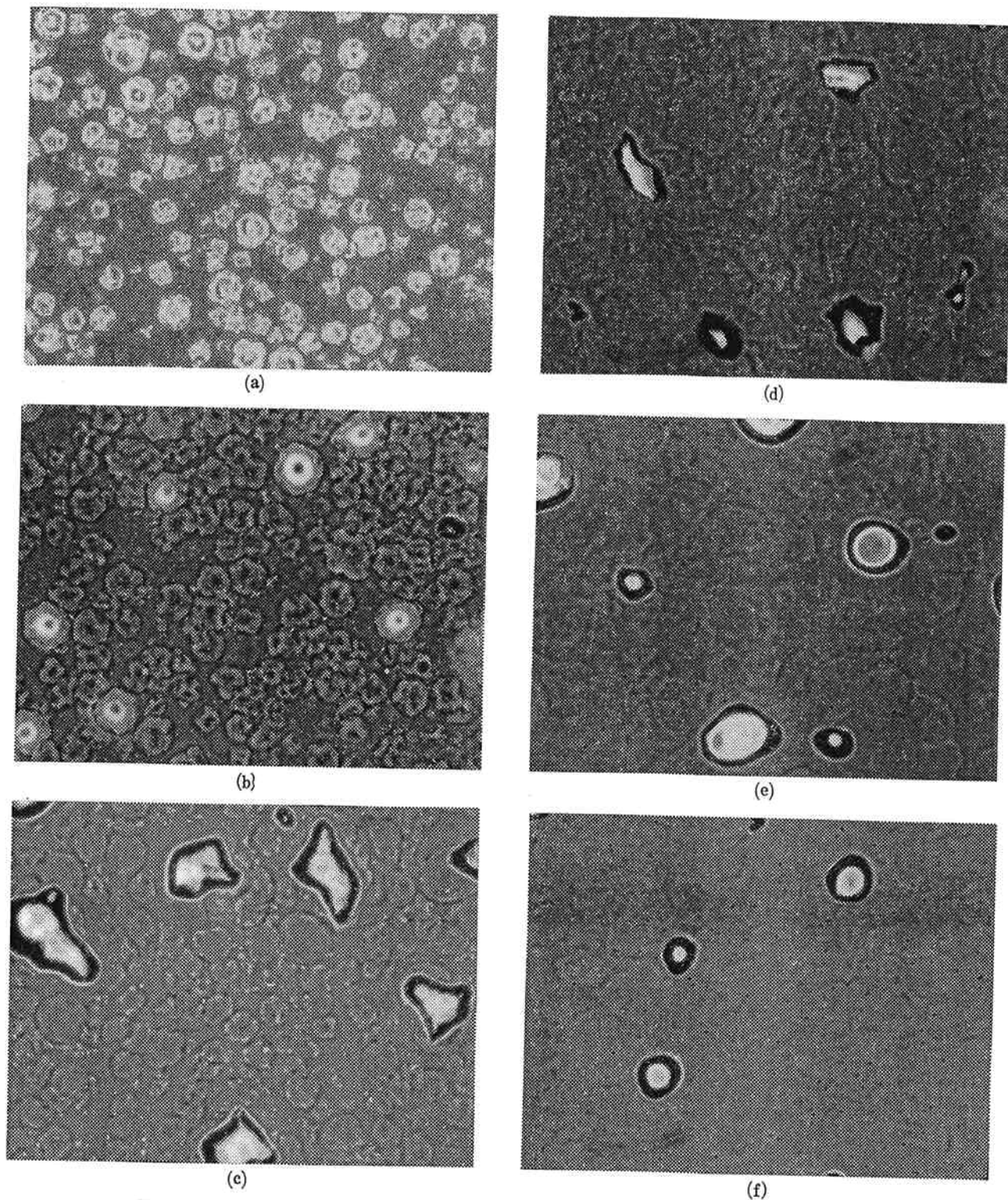


Fig. 6 Relation between fusion temperature and surface gloss  
Resin: 703-5  
Fusion: Condition F on release paper (Fusion time: 2min)



**Fig. 7** Microscopic observations of surface roughness in fusion process of topcoat resin  
(Scanning electron micrographs: 300 $\times$ )

Formulation	Fusion time			Fusion temp 200°C
	(a)~(d)	(e)	(f)	
703-5	70	100	0	(a) 0.5 min (d) 5 min
BR-S	30	0	100	(b) 1 min (e) 2 min
DOP	60	60	60	(c) 2 min (f) 2 min
AC-118	3	3	3	
O-130P	2	2	2	



**Fig. 8** Microscopic observations of plastisol fusion (Optical micrographs: 150×)

Formulation

703-8	70
BR-S	30
DOP	60
AC-118	3
O-130P	2

Fusion temp 200°C

Fusion time (a) 10 sec	(d) 2 min
(b) 30 sec	(e) 5 min
(c) 60 sec	(f) 10 min

ズレが生じるために起る現象と考えられる。

顕微鏡による観察：

ペーstreジン単品系とブレンド添加系との表面グロス挙動の相違の理由を更に検討するため、Fig. 5の200°C加熱曲線で得たいくつかのシートの表面状態を電顕写真で観察した。Fig. 7にその写真を示す。単品系では非常に均一な表面溶融状態になっているし、またブレンドレジンを添加系の写真は、表面グロス曲線に対応した表面の不規則性をよく表わしている。

さらにもう一つの検討として、ブレンド添加系ゾルの溶融および均質化の過程を位相差顕微鏡で観察した。スライドガラス(76×26×1mm)上に1滴のゾルを落とし、その上にカバーガラス(18×18×0.15mm)を乗せたものを、所定時間Mathisオーブン中で加熱溶融した。それらの写真がFig. 8である。これらの写真で、ブレンドレジンとペーstreジンとの融合過程がよく観察されるが、驚くことに200°Cで5min以上経っても、まだブレンドレジンの輪郭が残っている。完全に均一に融合するにはかなりの時間が必要か、または、このような静的なゲル化溶融では、完全な均一融合体にはなり得ないのかも知れない。

オーブン内の熱風の影響：

次にMathisオーブン内での熱風量や吹出方向の影響を検討した。その結果をTable 4にまとめた。結論としては、シートの加熱方法(両面/片面加熱)の影響はほとんどなく、風量の影響が大きかった。循環風量を多く

Table 4 Effect of hot air in oven on surface gloss

Sample resin	Hot air		Surface gloss (%)		
	Outlet	Volume	1 min	2 min	5 min
703-5	Both side	15 mmH <sub>2</sub> O	76.8	67.9	52.8
	"	5 "	77.2	76.4	—
	Upside	15 "	76.9	69.2	54.6
	"	5 "	77.6	75.6	62.2
PR-A	Both side	15 mmH <sub>2</sub> O	76.4	74.1	54.9
	"	5 "	74.6	82.0	—
	Upside	15 "	76.1	76.7	55.3
	"	5 "	75.1	80.6	60.6

Formulation: B, Curing temperature: 200°C  
Coating thickness: 0.45 mm on release paper

すると低グロスを与える。

シート厚みの影響：

シート厚みと表面グロスの関係をFig. 9に示す。この図の横軸はゾル塗布厚みでなく、成形後のシート厚みで示されている。厚みが増すにつれて表面グロスは大き

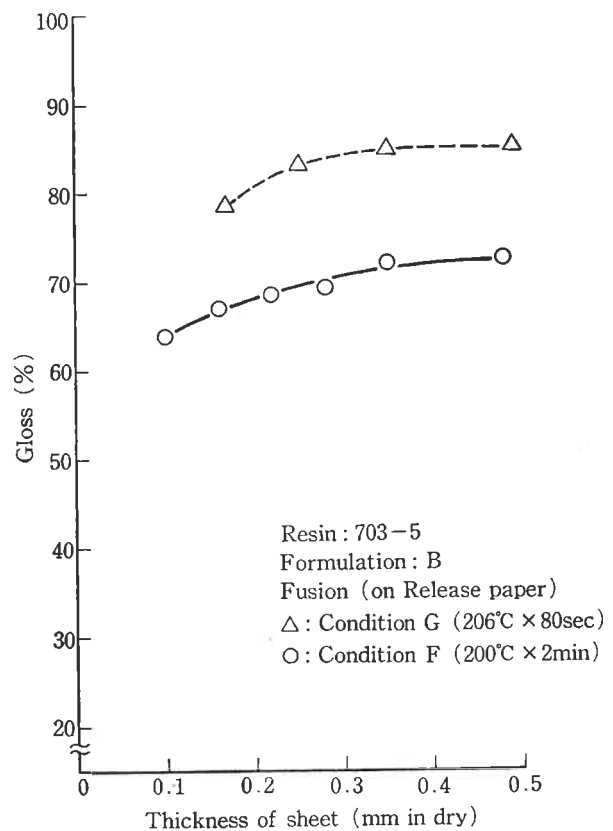


Fig. 9 Relation between thickness of sheet and surface gloss

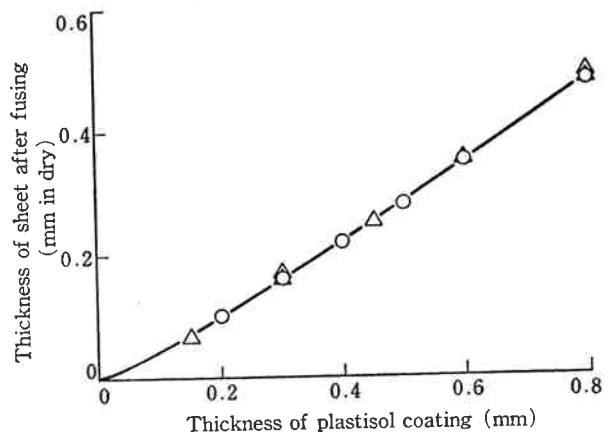


Fig. 10 Change of thickness by fusing  
Resin: 703-5, Formulation: B  
Fusion (on release paper)  
○ Condition F (200°C × 2 min)  
△ Condition G (206°C × 80 sec)

くなる。なおMathisオーブンによるシート成形時のゾル塗布厚みと成形後シート厚みとはFig. 10の関係にある。成形シートの厚みはゾル厚みの4~5割減となっている。

(2) ブレンドレジンの影響

ブレンドレジンを混ぜると、かなりのつや消し



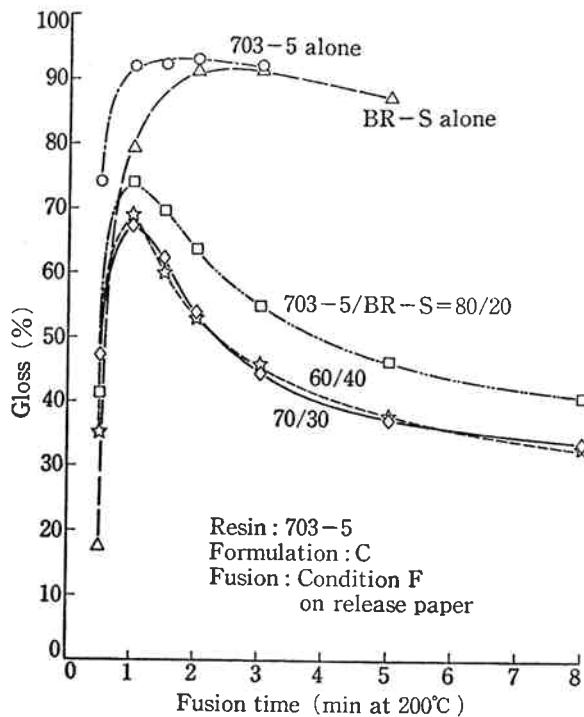


Fig. 11 Effect of blending resin on surface gloss.

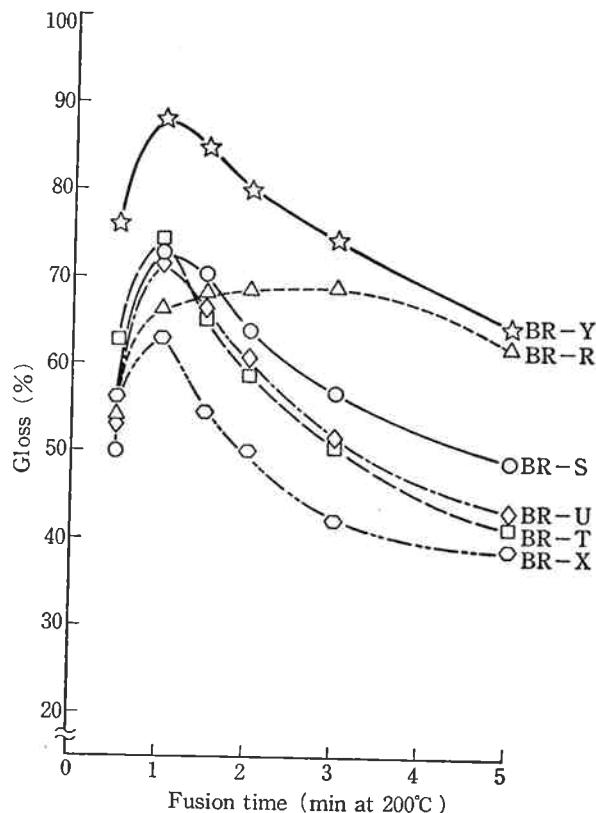


Fig. 13 Gloss-lowering behaviors of several commercial blending resins  
Resin: 703-5, Formulation: B  
Fusion: Condition F on release paper

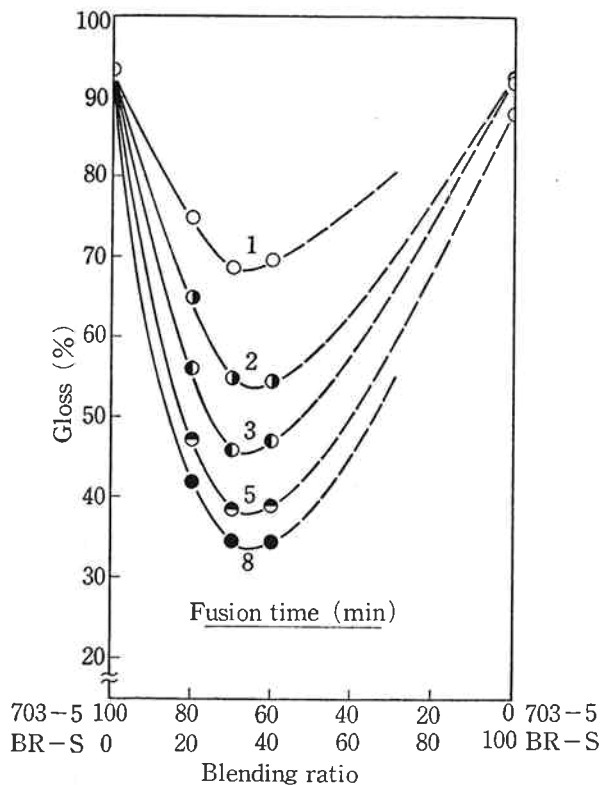


Fig. 12 Relation between proportion of blending resin and surface gloss  
Resin: 703-5 and BR-S, Formulation: C  
Fusion: Condition F (except fusion time) on release paper

効果があることは一般的傾向として Fig. 5 に示されている。ここでは、ブレンドングレジン種類や添加量の影響を検討した。

Fig. 11 はペーストレジン単品系、ブレンドングレジン単品系および両者のブレンド系における表面グロス挙動の 1 例を示したものである。どちらの単品系も短時間でグロス値が平衡に達するのに、両者のブレンド系は全く異なった挙動を示している。

Fig. 12 はブレンドングレジンブレンド比率と表面グロスとの関係を示したものである。この図から明らかなように、今回の配合例では、30~40%のブレンドングレジン添加したときに最大の表面グロス低下効果を示した。

数種類の市販ブレンドングレジンについて、表面グロス低下効果を比較検討した結果を Fig. 13 に示す。この中で、サンプル BR-Y は特にブレンドングレジングレードとして市販されているものではないが、通常のペーストレジンよりもかなり粒径が大きいので、一応このカテゴリーに含めて比較してみた。どれもほとんど同じ傾向の表面グロス変化を示したが、BR-R のみ特異な挙動を示した。同じM社のもう一つのグレードである

Table 5 Characteristics of blending resin

Sample resin	Supplier	Mfg method	$\bar{P}$	Bulk density (g/ml)	Averaged particle size ( $\mu$ )	Content of coarse particles (%)*	Surface gloss (%)	
							at 2 min	Maximum gloss
BR-R	M	Susp.	990	0.54	44	80	69	69
BR-S	M	"	930	0.63	38	71	64	73
BR-T	G	"	975	0.54	35	59	59	74
BR-U	B	"	970	0.52	36	64	61	72
BR-X	C	Bulk	665	0.65	60	98	50	63
BR-Y	H	Emul.	1210	0.52	14	5	80	88

$\bar{P}$  and Bulk density: JIS K6721

Particle size determination: Coulter Counter (Model TA II)

Surface gloss: data from Fig. 13

\* Coarse particles larger than 32  $\mu$  diameter.

BR-S との違いが、何に起因しているのか興味を持たれるところである。

各ブレンドレジンの特性値と Fig. 13 から求められた表面グロスと比較値を Table 5 にまとめた。

### (3) ペーストレジンの重合度の影響

クッションフロア用シートには通常表面保護を目的として、表面層がコートされている。この表面層用レジンは、耐摩耗性や耐ひっかき性などの機械的強度が要求されることから、平均重合度の高いもの (1600~1800) が使用されている。しかし最近では、これまで以上の機械的強度の向上、耐失透白化性の向上、低グロス化などをユーザーから望まれることがある。それらの解決の一手段として、表面層用レジンをさらに高重合度化する試みも見られる。当社の761やM社の PR-B (本報内での仮称コード) などはその例であろう。そのような背景から、ここでは平均重合度を広い範囲で変えたレジンを試作し、表面グロスに与える平均重合度の影響を検討した。

平均重合度と表面グロスの関係を Fig. 14 に示す。この図の如く、重合度が大きくなると共に、一定条件下で成形したシートの表面グロスは低下する。しかし単品系とブレンドレジジン添加系とは、平均重合度アップによる表面グロス低下の度合いが非常に異なる。前者の系では、重合度の影響はあまり大きくないのに対して、後者の系では、ペーストレジンの平均重合度の増加によって著しく表面グロスが低下する。Fig. 14 の中で他社品 (PR-B) は当社品の傾向から大きくはずれている。このことは、単に重合度だけが表面グロスに影響するだけでなく、製法や添加剤の違いなども考慮する必要があることを示している。

ブレンドレジジンを加えるだけで、ペーストレジンの重合度の影響が顕著に表われる理由を考えてみた。

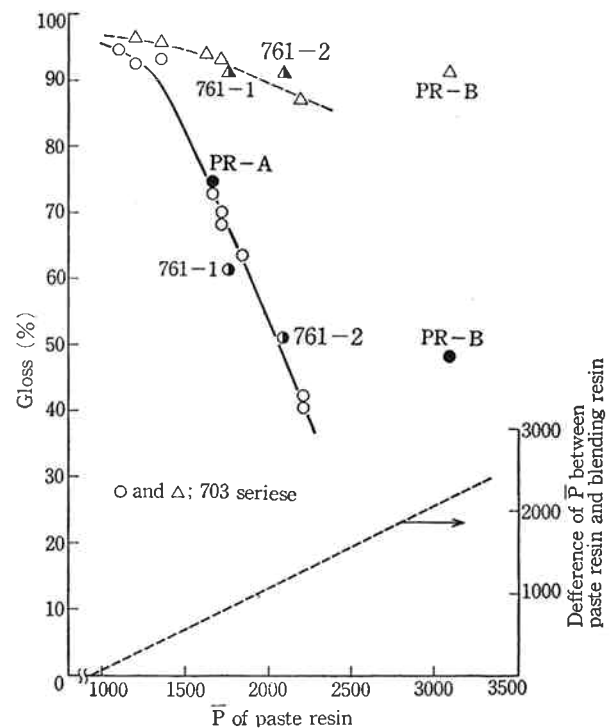


Fig. 14 Effect of polymerization degree ( $\bar{P}$ ) of paste resin on surface gloss

Formulation: A ( $\Delta$ ) and B ( $\circ$ )

Fusion: Condition F (200°C  $\times$  2 min) on release paper

Polymerization degree of blending resin (BR-S): 930

ブレンドレジジンの添加には、次の2つの意味がある。すなわち、

- 粒径の大きなレジンの存在 (粒径の不均質化)
- 平均重合度の大きく異なるレジンの存在 (分子量の不均質化)

である。両方とも高温下での膨潤およびゲル化溶解速度

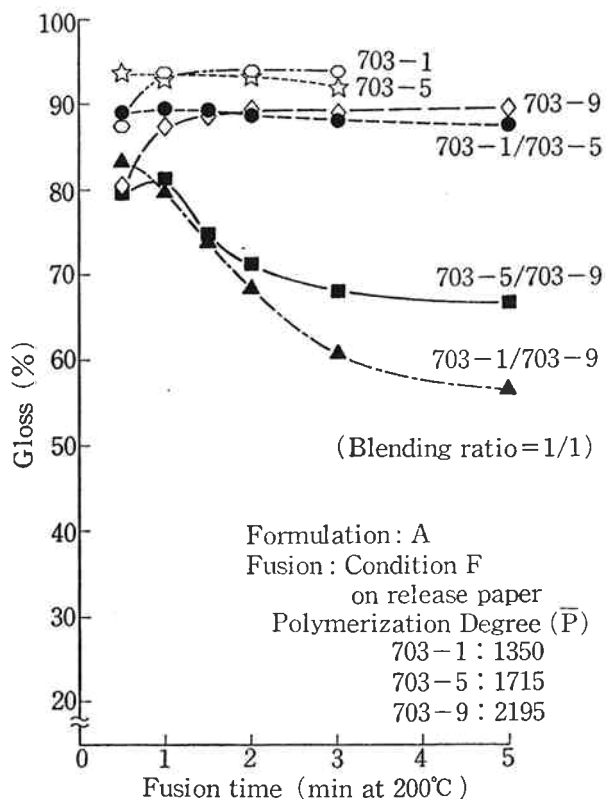


Fig. 15 Blending effect of paste resins on surface gloss

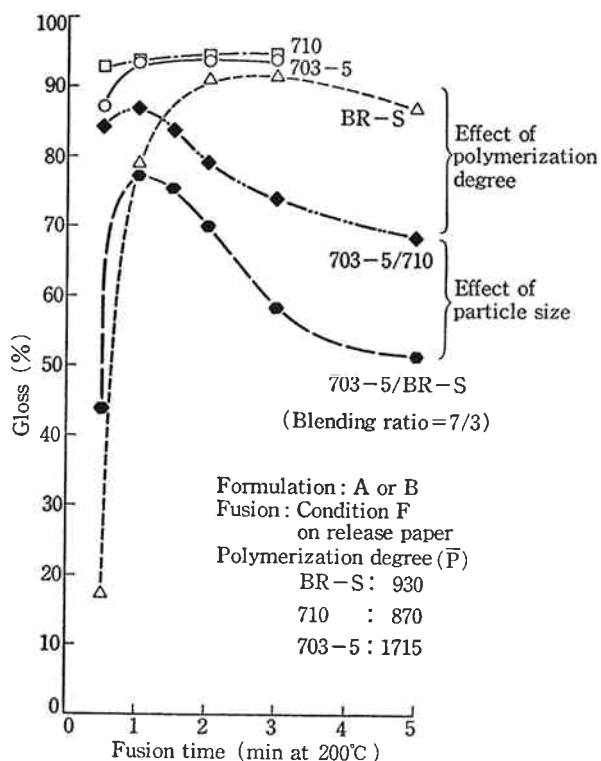


Fig. 16 Difference of blending effect between paste resin and blending resin

の不均一化を起させるものであり、これらの両方又はどちらかが主要原因となって、表面グロス低下をもたらす

と考えた。そのうち a の大粒子の添加効果の場合には、ペーストレジンサンプルは重合度が異なっても粒径はほぼ一定であるので、同一ブレンドングレジン添加する限りは、どの重合度域でも両者間の粒径差は一定である。したがって、全重合度域に亘って単品系とブレンドングレジン添加系とのグロス差は一定幅となるはずである。一方、b の重合度差の場合には、一定の平均重合度のブレンドングレジン(ここでは930)を、重合度を変化させたペーストレジンに添加すると、ペーストレジンの重合度が増すにつれてブレンドングレジンとの重合度差は大きくなる (Fig. 14 の点線参照)。そこで、この重合度差の変化が、Fig. 14 の単品系とブレンドングレジン添加系との表面グロスの差がペーストレジンの平均重合度の増加と共に広がっていく原因ではなからうかと推察した。

以上の推理を裏づけるため、次の実験を行った。すなわち、粒径の影響をなくして、重合度差の影響のみを見るために、平均重合度の異なるペーストレジン同士(粒径差なし)のブレンド系での表面グロス挙動を調べたも

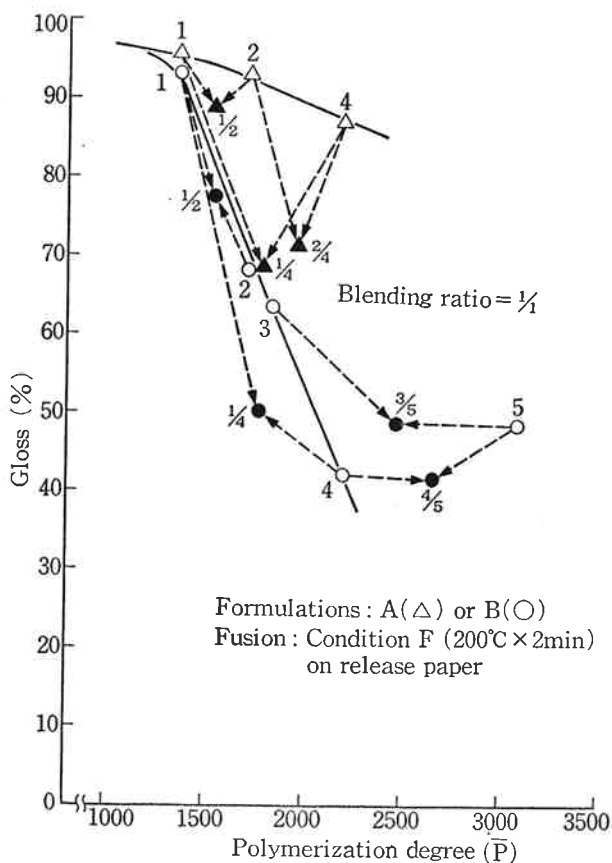


Fig. 17 Relation between averaged polymerization degree of blend system and surface gloss  
(1)703-1, (2)703-5, (3)703-8, (4)703-9, (5)PR-B

のである。その結果、Fig. 15 のように重合度差が大きくなるにつれて、そのブレンド物の表面グロスも低下した。また、Fig. 16 はブレンドレジンと同程度の平均重合度をもつペーストレジンをブレンドレジンの代りに添加したときの表面グロス低下効果を比較したものである。この場合は重合度の影響が除かれているので、Fig. 15 とは逆にブレンドレジンの粒径および粒子形状の影響が表われたことになる。これらの結果から、ペーストレジンへのブレンドレジンの添加による表面グロスの低下は、単にそれが大粒子であるということだけでなく、重合度差の大きいことも大きな因子となっているといえよう。

Fig. 17 は少々複雑であるが、配合AとBのうちのペーストレジン部分を、重合度の異なるペーストレジン同士の1:1ブレンドで代替させたときの表面グロス変化を検討したものである。配合Aのシリーズは Fig. 15 と同じのものであり、配合Bでは、ペーストレジン/ペーストレジン/ブレンドレジンの三元ポリマー系を意味している。いずれの配合系も、ブレンドにより、相当する平均重合度をもつ単品系よりも低グロスを示している。

(4) DOP 量の影響

平均重合度の異なる数種類のペーストレジンについて、DOP 量と表面グロスの関係を検討した。配合Bで、DOP 量のみを 40~100 phr の範囲で変化させたときの結果を Fig. 18 に示す。その中で1点ほど高重合度品と低重合度品の1:1ブレンドを加えた。

(5) ペーストレジン粒径の影響

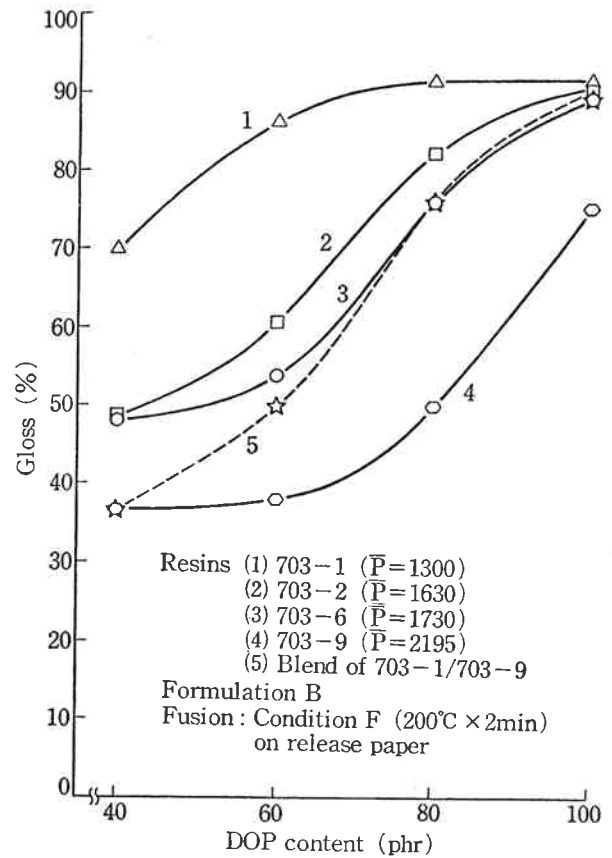


Fig. 18 Effect of DOP content on surface gloss

ペースト塩ビシートは、ペーストレジンの平均的粒径だけでなく、粒子の形状、粗大粒子の存在量(たとえば 50 μ 以上のもの<sup>5)</sup>)、ブレンドレジンの相性などにも影響されるだろう。

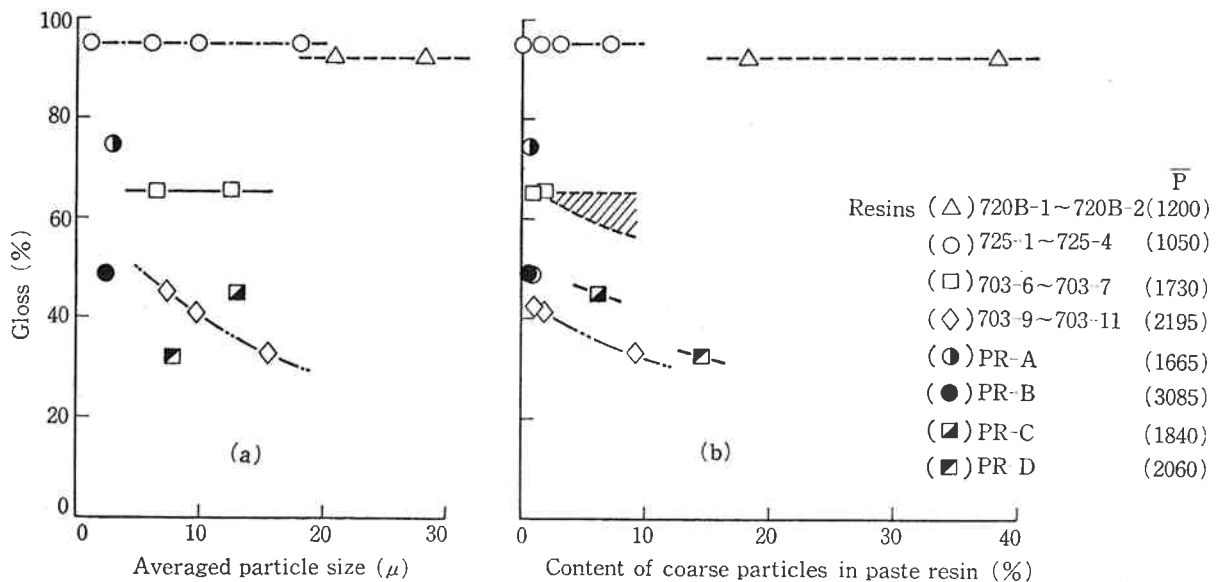


Fig. 19 Effect of particle size of paste resin on surface gloss

Formulation: B, Fusion: Condition F (200°C x 2 min) on release paper

Fig. 19-a は、粉碎条件を変えて試作した粒径の異なるペーストレジンの、平均粒径と表面グロスの関係を示したものであり、Fig. 19-b は平均粒径の代わりにペーストレジン中の粗大粒子量に対してプロットしたものである。一般的に考えて、粒径の増大および平均重合度の増加と共に表面グロスは低下する傾向である。しかし図の a では、他社品の値についての規則だった説明ができないうのに比べて、図の b の方は粗大粒子量—平均重合度—表面グロスの 3 者の関係をほぼ満足させている。このことから、表面グロスへの影響は平均粒径よりも粗大粒子

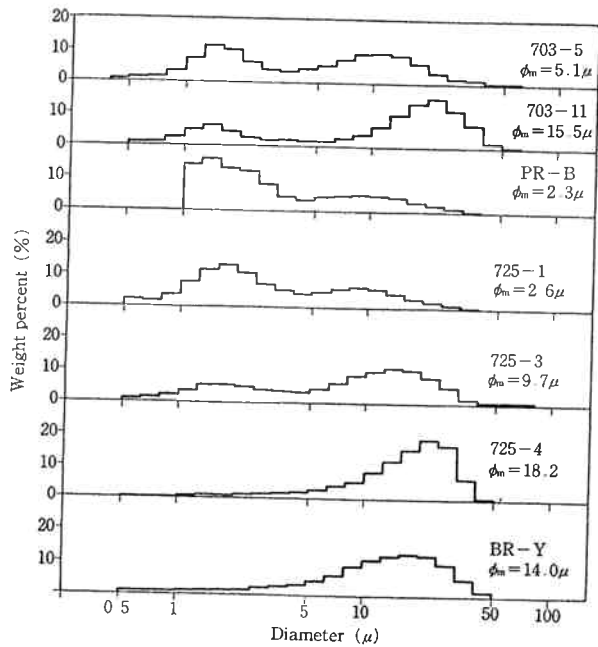


Fig. 20-a Particle size distributions of paste rerins  
 $\phi_m$ : Averaged particle size

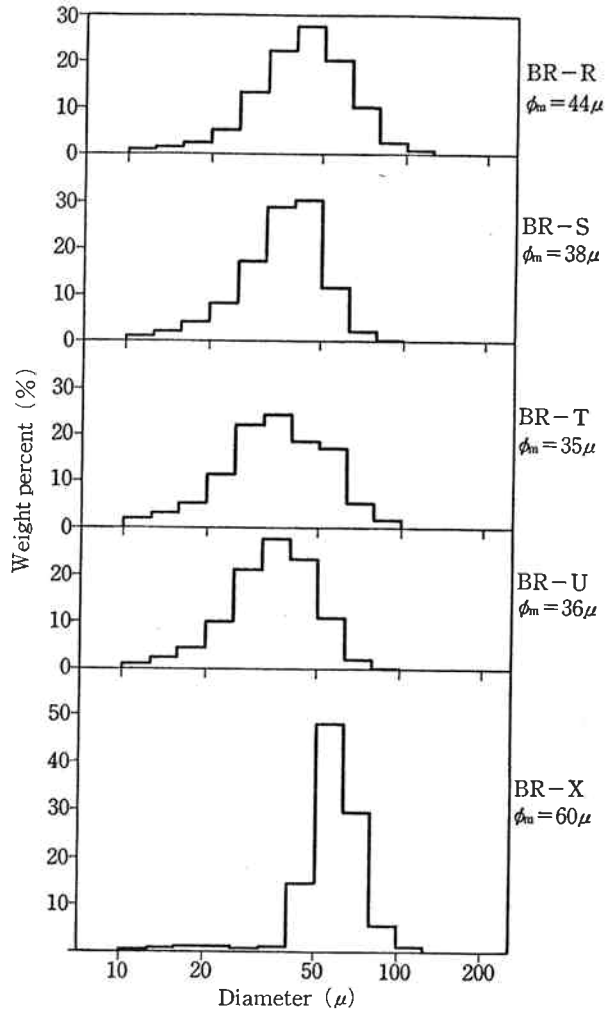


Fig. 20-b Particle size distributions of blending resins  
 $\phi_m$ : Averaged particle size

Table 6 Effect of fillers addition on surface gloss or plastisol viscosity

Inorganic fillers			Formulation (a)				Formulation (b)
Materials	Averaged particle size ( $\mu$ )	Content of coarse particles (>32 $\mu$ , %)	Surface glose (%) / Haze (%)				Brookfield Viscosity 2 hrs / 24 hrs after mixing
			0 phr	1 phr	3 phr	5 phr	
TiO <sub>2</sub> (Rutile type)	2.2	0	93/23	—	91/90	—	132/131 poise
CaCO <sub>3</sub> (Whiton B)	9.5	0	93/23	90/41	87/62	83/74	98/98
CaCO <sub>3</sub> (Whiton H)	16.5	13	93/23	89/32	86/46	82/56	99/108
Hydrated silica (Silton TF-06)	3.2	0	93/23	—	81/52	—	128/165

Plastisol formulation

Sheet preparation

Brookfield measuring

	(a)	(b)
Resin	100	100
DOP	60	50
Filler	0~5	5
AC-118	3	0
O-130P	2	0

Resin: 703-5  
Curing condition: F  
(200°C × 2 min)

B8H Viscometer  
#6 Spindle  
20 rpm, 25°C

量の方が大きいといえる。

Fig. 20 に本報で用いたレジンの代表的な粒径分布曲線を示す。

さらに、単に粒径のみの効果を見るためにもう一つの実験を行った。それは、粒径の異なる無機充填剤の添加による表面グロスの変化を調べたものである。無機充填剤は溶融しないので、シート成形中最後まで粒子形状は変わらない。Table 6 にその結果をまとめた。平均粒径  $17\mu$  の炭カルを 5 phr 添加しても、まだ十分なグロス低下が見られないのは、グロスメーターの光を散乱させるにはまだ粒径が小さすぎるのか、シート厚みが  $300\mu$  もあるのでシート表面に頭を出す粒子の数が少なすぎるのかであろう。シリカは粒径が小さいにもかかわらず、炭カルよりグロス低下効果が大きい。この理由として考えられることは、塩ビ粒子とのまたはシリカ同士の相互作用が炭カルより大きいのか、炭カルとシリカの粒子形状効果に差のあるためだろう。たとえば、これらの充填剤を等量添加したときのゾル粘度を比較すると、シリカを添加したゾルの粘度上昇が最も大きかった。これも上記の相互作用の大きさを示す1つの現象であろう。このような相互作用によって、ゾルまたは溶融時に二次構造的な繋がり（集合でもよい。）などによる何らかの不均質さを生成し、シートの表面ラフネスに至るプロセスが考えられる。しかし、これはまだ推測の域にあり、確証を得るにはさらに詳細な検討が必要である。

#### 〔2〕 表面層／発泡層複合シートでの表面グロス挙動

これまで、離型紙上で表面層単独シートを成形したときの表面グロスについて、種々の要因を検討した。この場合、シート裏面に相当する離型紙表面は温度や加熱時間によってほとんど変化しないので、非常に安定した状態での表面グロスの挙動を調べたことになる。次はクッションフロア成形を想定して、発泡層上に表面層をコートしたときの表面グロスについて検討した。クッションフロアは一般に Fig. 21 に示される組成から成

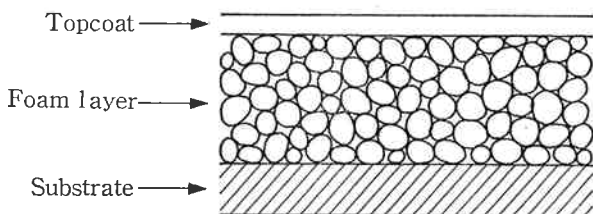


Fig. 21 Foam flooring construction

っている。基材としてはアスベスト紙やガラス織物が使われている。使用場所（目的）によって各層の厚みは異なるが、一般家庭用シートでは、表面層  $0.15\sim 0.20\text{ mm}$ 、発泡層  $1.0\sim 1.5\text{ mm}$ 、基材  $0.5\text{ mm}$  程度である。

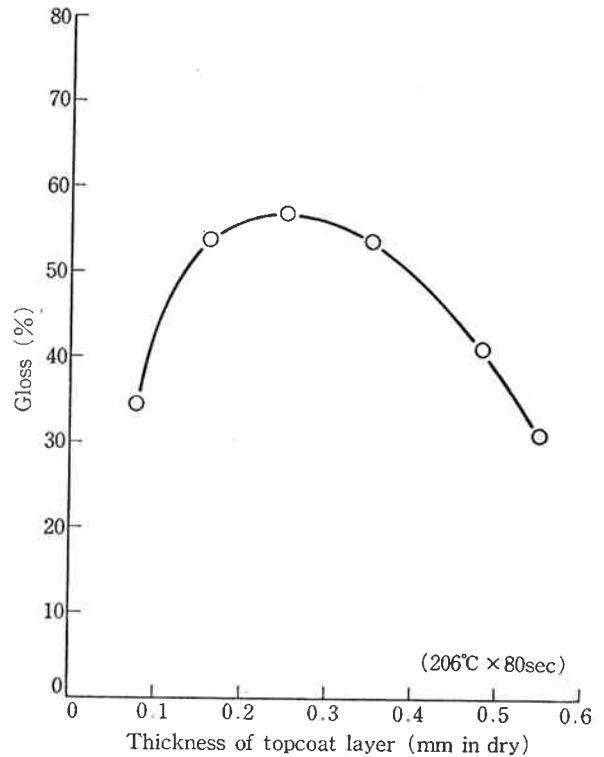


Fig. 22 Relation between surface gloss and thickness of topcoat layer covered onto foam layer.

Topcoat: 703-5, Formulation B.

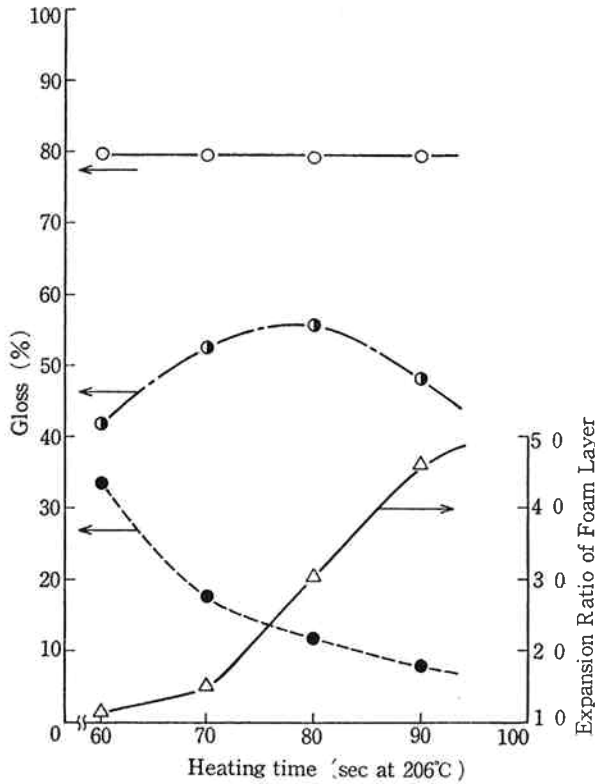
Foam dayer: Formulation E.

Expansion and Fusion: Condition G on foam layer

この様な系では、表面層の下層すなわち発泡層表面も時間や温度と共に、また発泡が進むにつれて変化するので、表面層のグロス変化も複雑である。特に表面層が薄くなるほど、発泡層の表面ラフネスの影響を受け易くなる。たとえば、発泡層および成形条件を一定にして、表面層の厚さのみを変えたときの表面グロスを Fig. 22 に示す。これは大体3倍発泡に相当するところでの比較である。Fig. 9 の離型紙上での結果と比べてみると、かなりの違いがある。特に複合系では  $0.2\sim 0.3\text{ mm}$  あたりにピークがあり、それ以上の厚みでは表面グロスの低下が起っている。離型紙上での単純条件下との違いは次のことに起因すると考えられる。

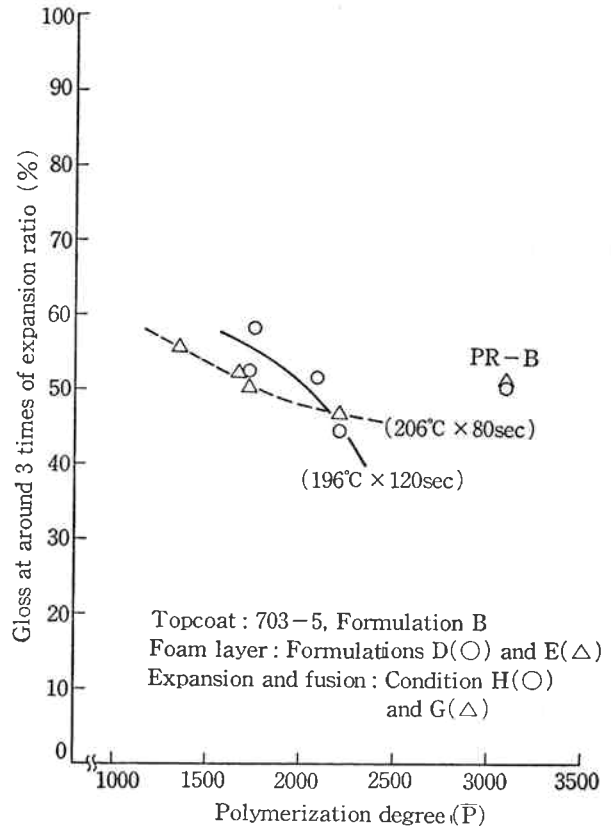
- 発泡層表面ラフネスの影響（発泡層表面は時間と共に変化するにもかかわらず、グロス測定時のバックプレートの役目もしている。）
- トップ層の厚みが増すにつれて発泡層への熱の伝達が遅くなるため、一定加熱時間でもゲル化溶融過程に時間的なズレが起っている。

Fig. 23 に表面層／発泡層複合シートとそれぞれの単層シートの発泡過程における表面グロスを示した。



**Fig. 23** Surface gloss behavior of each layer of a foam flooring construction during expansion process.  
 Topcoat: 703-5, Formulation B.  
 Foam layer: Formulation E, Expansion and fusion: condition G.

- Surface gloss of topcoat prepared on a release paper
- Surface gloss of topcoat fused on a foam layer
- Surface gloss of foam layer expanded without topcoat
- △— Expansion ratio of foam layer



**Fig. 24** Effect of polymerization degree of topcoat resin on surface gloss (in the case of fusing topcoat layer on foam layer)

Topcoat: 703-5, Formulation B  
 Foam layer: Formulations D(○) and E(△)  
 Expansion and fusion: Condition H(○) and G(△)

**Fig. 24** には発泡層上に重合度の異なるレジンを表面コートしたときの表面グロスを示した。離型紙上の単層シートのとく、重合度の増加と共に表面グロスは低下するが、その時ほど低重合度のときのグロス値が大きくはならない。やはり下層が平滑でないためであろう。

以上のごとく、発泡層上の表面層の光沢は、表面層レジンのゲル化溶解と下層の発泡層の発泡とが同時に進行するため、離型紙上での結果と若干異なった挙動を示すところもある。

#### 4. ま と め

クッションフロア用表面層への応用を主に念頭に置き、ペースト塩ビシートの表面光沢に及ぼす各種要因の影響を検討するとともに、それに基づき表面光沢の変動

機構を考察した。そのために、重合度や粒径の異なるペーストレジンを試作し、試験に供した。成形条件、レジンの重合度、ペーストレジブレンド、ブレンディングレジ添加、ペーストレジ粒径等と表面光沢との関係を検討し、それらの間の定量的関係を求めた。その結果を基にした考察によれば、表面光沢はプラスチックのゲル化溶解過程における不均質さに関係していると考えられる。この不均質さには、各粒子の溶解速度や膨潤速度のバラツキ、DOPの偏在などの他に、レジ粒子間またはレジとフィラー間の相互作用によって生ずる二次構造的な集合なども含まれるであろう。このような不均質さが、成形シートの自由表面にラフネスを起させるが、不均質さの程度によって、生じる表面ラフネスの程度も変化する。そして、ある大きさ以上のラフネスにならないと、グロスメーターなどの試験機で感じる光散乱は起さない。

つや消し調の製品を得るには、すなわち表面光沢を低下させるには、上記のような不均質さを生じさせればよい。たとえば、クッションフロア用表面層の低光沢化に対する具体的方法としては、次のことが考えられる。

- a. ブレンディングレジンの添加

- b. ペーストレジンの高重合度化
- c. 重合度の大きく異なるペーストレジンのブレンド
- d. ペーストレジン中の粗大粉末粒子量の増加
- e. 膨潤およびゲル化溶融しにくい表面状態にしたペーストレジンの適当量添加
- f. 塩ビ粒子との、またそれ自身での凝集能力の大きいフィラーの適当量添加 (ただしゾル粘度に問題があるかも知れない。)

これらはレジンスайдからの方法であり、そのほか成形条件によるある程度の低光沢化も可能である。

ブレンディングレジンが示す表面光沢低下効果は、粒径が大きいという理由だけでなく、ペーストレジンとの重合度差が大きいことも相当寄与している。また今回検討した中で、他社品がいくらか挙動を異にしていることから、表面光沢挙動のより深い解析を進める為には、次の要因についての検討も必要である。

- a. ラテックス特性 (ラテックス粒子径, 乳化剤, 改質剤など)

- b. 乾燥, 粉碎方法 (機種, 条件, 粉末粒子のほぐれ易さなど)

(謝辞) シート表面観察のための電顕写真撮影にあたり企画研究所分析研究室の島田文江氏の御協力に感謝致します。

## 文 献

- 1) H. A. Sarvetnick; *Plastisols and Organosols*, 115, (Van Nostrand Reinhold Company).
- 2) 府川ら; “工化誌”, **66** 874, 1732(1963).
- 3) N. Nakajima et al; *J. Macromol. Sci.—Phys.*, **B20**(3), 349(1981).
- 4) K. L. Hoy; *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 1871 (1966).
- 5) L. I. Nass; *Encyclopedia of PVC*, **3**, 1432 (Marcel Dekker Inc.).