

プラスチックゾルの降伏値の温度依存性

粟 沢 茂
猪 野 栄
西 崎 善 一
武 本 勝 雄

Temperature Dependence on the Yield Value of Plasticsols Containing Gelling Agent

Shigeru AWAZAWA
Sakae INO
Zenichi NISHIZAKI
Katsuo TAKEMOTO

Effects of the type and volatile loss of paste resins on the yield value of plasticsols containing gelling agent have been studied by measuring the Brookfield viscosity at various temperatures. The yield value varies according to the type of paste resins, amount of volatile loss, and aging of plasticsols while stirring. From these results as well as the observation of scanning electronic microscopy, it may be said that both the particle size distribution of paste resin and the emulsifier adsorbed on the particle are the main factors which determine the yield value of the plasticsols.

On the basis of the findings mentioned above, the useful information for the manufacturing of gloves follows:

- i) When using two different types of paste resin, intermediate yield value could be obtained by blending those in an appropriate ratio.
- ii) When Aerosil and Ircogel are used as gelling agent, the yield value and its temperature dependence may be controlled by changing the relative ratio of these two additives.

1. はじめに

塩化ビニルペーストレジンは、主にクッションフロア床材、壁装材などのコーティング加工分野および家庭用手袋、ブーツ、玩具などのモールド加工分野で使用されている。

コールドディップ加工は、金型をプラスチックゾルに浸漬して金型上に一定膜厚のゾル被膜を形成し、これを焼付けた成形する加工法である。製品の代表例としては家庭用の手袋があり、垂直ディップ法（バッチ式）とコンベアディップ法（連続式）で作られているが昨今ではコンベアディップ法（Fig. 1）が主流となっている。

コンベアディップ法による手袋加工用ゾルは、ローテーションやスラッシュなどの他のモールド加工ゾルと異

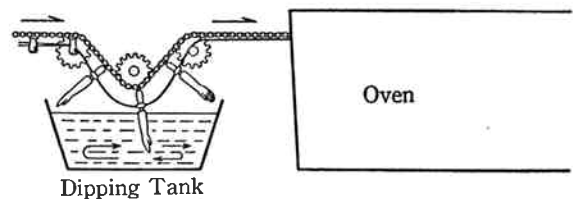


Fig. 1 Conveyor dipping process for glove

なって、金型上に一定膜厚のゾル被膜を形成させる必要性から、常温でのゾルの降伏値が重要であるにとどまらず、被膜の流動がとまるまでの降伏値の温度依存性が重要な因子となる。従来配合剤との関連において、これらの因子は主に論じられてきたが、ペーストレジンとの関連で論じられた例は少ない。

本報告は、コールドディップ配合における降伏値におよぼすゲル化剤、ペーストレジンの種類、吸湿などの影響についてゾル温度を変えて検討し、得られた結果からペーストレジンとの相関について考察したので報告する。

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を Table 1 に示す。主に使用されている乳化剤についても示す。

試験に用いたプラスチゾル配合を Table 2 に示す。

使用した試験装置は次のとおりである。

ゾル調整：品川式万能混合機 (5DMV-r 型)

攪拌翼はスクリュウピーター型を用いた。

粘度：BM 型粘度計 (東京計器製) を用いた。

重合度：JIS K6721 に準拠した。

(柴山科学製 SS250-LP1Ch)

揮発分：JIS K6721 に準拠した。

(東洋精機製 熱老化試験機)

Table 1 Properties of samples

Sample number	Average degree of polymerization	Emulsifier
A-1	1650	ROSO ₃ Na
-2	1620	ROSO ₃ Na
-3	1715	R'-φ-SO ₃ Na
G-1	1560	ROSO ₃ Na
-3	1830	RCOOCH(R'COOCH ₂)SO ₃ Na
H-1	1740	R-φ-SO ₃ Na
P-5	1380	ROSO ₃ NH ₄

[2] 試験法

(1) ゾル調整

DOP 50 部と少量の添加剤全量およびレジン100部をミキサー (23°C のジャケット使用) に入れて固練りを行なう。回転数公転 90 r.p.m で20分間混練りする。20分後に残量 DOP を追加して同一回転数で10分間混練をつづけた後、回転数公転 60 r.p.m で15分間の攪拌脱泡を行ないプラスチゾルを調整した。

出来上がったゾルは、23°C の恒温室内に1日放置して熟成させた後、試験に供した。

(2) 粘度測定

BM 型粘度計を用いて、ローター回転数を60, 30, 12, 6 r.p.m と順次下げて測定した。各回転数での見掛けの粘度は、1分後から20秒間隔で3回測定し、3測定値の平均値より求めた。

補正粘度 V_9 は、ローター回転数6, 12回転の見掛け粘度を V_6' , V_{12}' の実測値より次式を用いて算出した。

$$V_9 = 2V_{12}' - V_6' \quad \dots\dots(1)$$

見掛け粘度の温度依存性はゾルの入ったビーカーを所定温度のオイルバスにセットし、一定時間放置後上記方法で測定した。

プラスチゾルの連続攪拌試験は、23°C の恒温室内にゾルを置き、ゾル中のスクリュウ羽根を 60 r.p.m で一定期間回転させて行った。粘度は所定時間攪拌ごとに上記方法によって測定をつづけた。

(3) 降伏値

プラスチゾルの流動特性は見掛け粘度のみでは示されず、一般には補正粘度と降伏値によって示される。

W. D. Todd 等¹⁾は見掛け粘度より、補正粘度と降伏値を求める式を導いている。

見掛け粘度をセンチポイズで表わすと、降伏値は次式で求められる。

$$Y_6 = 12(V_6' - V_{12}')/100 \quad \dots\dots(2)$$

本報では、降伏値は(2)式で算出した。

3. 試験結果および考察

[1] 降伏値の温度依存性

(1) ゲル化剤の影響

コールドディップ配合では、Table 2 に記したアエロジル、アーコゲルのようなゲル化剤 (チキソトロップ剤) が一般に使用されている。ゲル化剤はこれらの他にも、カルシウムステアレート、有機ベントナイトなどがあり、単独あるいは併用して使用されている。

手袋加工では、アエロジルおよびアーコゲルを使用する機会が多いことより、これらのゲル化剤の降伏値におよぼす影響について検討した結果を以下に記す。

レジンを A-1 に固定し、配合 I についてアーコゲル

Table 2 Formulations of plastisols

	I	II	III
Paste resin	100 phr	100 phr	100 phr
DOP	105	85	120
BBP	15	15	—
O-130P (a)	2	2	—
AC-116 (b)	3	3	3
Aerosil (c)	0.4	0.4	1.5
Ircogel (d)	1.5	5	—
Pigment	—	—	1.5

- (a) Epoxidized soybean oil
- (b) Ca-Zn stabilizer (liq. type)
- (c) Colloidal silica
- (d) Organic Ca-complex

とアエロジルを变量させたときの降伏値の温度依存性を Fig. 2 に示す。アーコゲル無添加のアエロジル単独系では 30~50°C で降伏値は消失し、50°C 以上で降伏値が現われた。一方、アエロジル無添加のアーコゲル単独系では、30~50°C の降伏値は消失しないが、両ゲル化剤の併用の場合より降伏値は小さくなった。さらに、アエロジル添加量を固定して、アーコゲルを变量すると降伏値は 40°C 以下ではほとんど変化しないが、40°C 以上では降伏値はアーコゲルの添加量とともに増大した。

これらの結果より、アーコゲルは 40°C 以上の高温側にゲル化作用があり、アエロジルは 40°C 以下の低温側でゲル化作用があると言える。

レジン A-2 と G-1 について、アーコゲルとアエロジルを併用した配合 I とアエロジルを単独使用した配合 III の降伏値の温度依存性を Fig. 3 に示す。Fig. 3 より降伏値の温度依存性に対するアーコゲルとアエロジルのゲル化発現温度が前記したように両者間で大きく異なることがわかる。

これらの事実は、アーコゲルとアエロジルを適当な比率で併用することによって、降伏値の温度依存性を任意にコントロールすることが可能であることを示唆している。また、Fig. 3 より A-2 と G-1 を用いた場合に、

おいて、降伏値の大きさが A-2 と G-1 で異なり、降伏値が単にゲル化剤のみによって決まっているのではなく、ゲル化剤とペーストレジンとの間に、なんらかの相互作用が存在しているために、レジンによって降伏値が異なるものと推察する。

(2) ペーストレジンの種類の影響

種類の異なるペーストレジンを用いたときの、配合 I および配合 III に対する降伏値の温度依存性を、それぞれ Fig. 4, 5 に示す。これらの図より配合が同一であっても、降伏値の大きさおよび降伏値の温度依存性は、用いるペーストレジンの種類によって大きく変わっていることがわかる。

降伏値の大きさおよび温度依存性の傾向が異なることは、ペーストレジンの種類がゲル化剤との作用機構において差のあることを示唆している。

ペーストレジンの種類によってゲル化剤のゲル化効果が異なることより、用いるペーストレジンの種類によって、ゲル化剤の使用量を変えることが必要であると考えられる。

(3) ペーストレジンブレンドの影響

ペーストレジン A-1 と G-3 をブレンドした配合 I についての降伏値の温度依存性を Fig. 6 に示す。ま

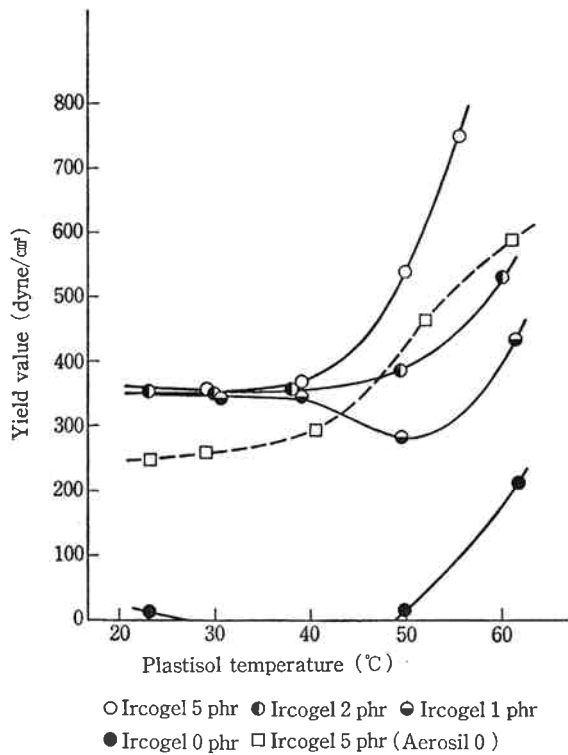


Fig. 2 Dependence of temperature on yield value of plastisols with various amounts of Ircogel.
(Paste resin: A-1; Formulation: I)

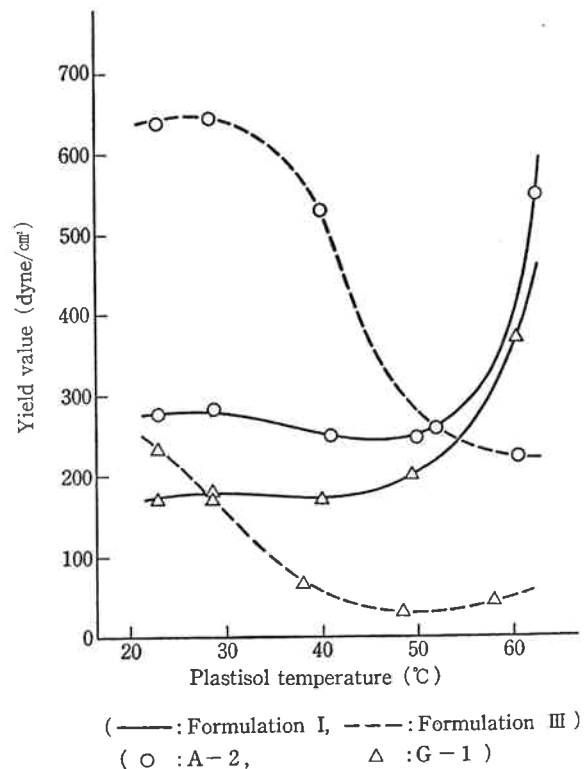
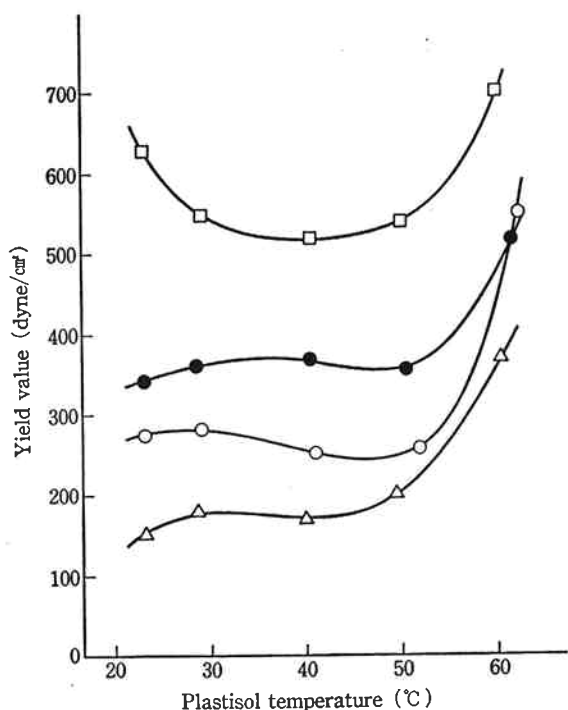
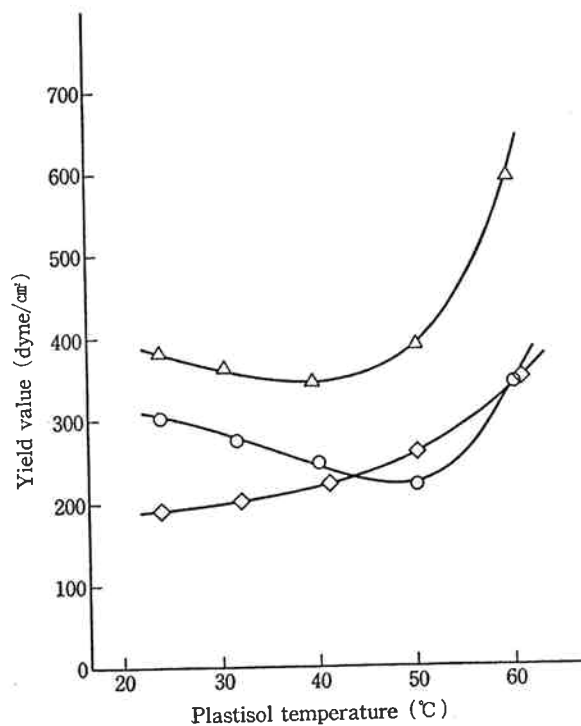


Fig. 3 Dependence of temperature on yield value of plastisols with various kinds of gelling agents.
(—: Formulation I, - - -: Formulation III, ○: A-2, △: G-1)



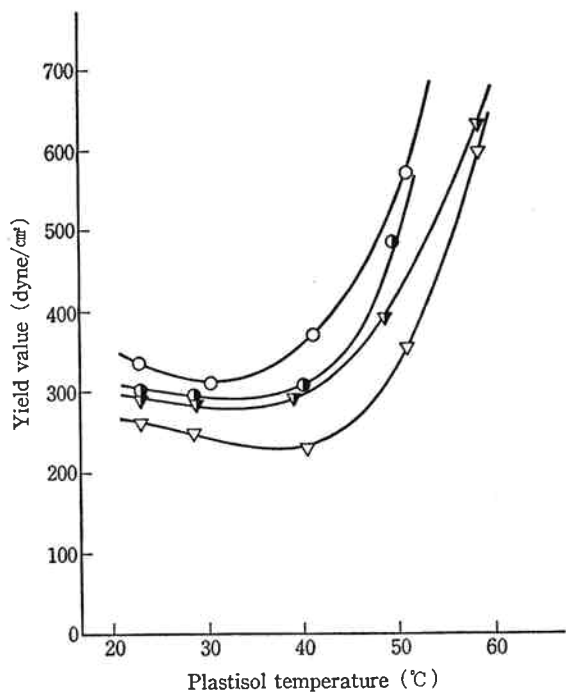
(○: A-2, ●: A-1, △: G-1, □: P-5)

Fig. 4 Dependence of temperature on yield value of Formulation I plastisol with various kinds of paste resins (○: A-2, ●: A-1, △: G-1, □: P-5)



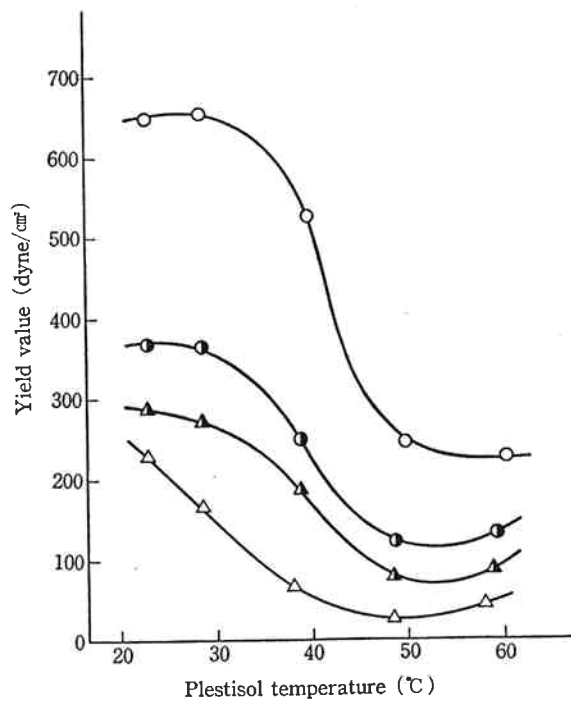
(○: A-3, △: G-1, ◇: H-1)

Fig. 5 Dependence of temperature on yield value of Formulation III with various kinds of paste resins (○: A-3, △: G-1, ◇: H-1)



(○: A-1 100%, ●: A-1/G-3 60/40%, ▼: A-1/G-3 40/60%, ▽: G-3 100%)

Fig. 6 Dependence of temperature on yield value of Formulation I plastisols with A-1 blending with G-3. (○: A-1, 100%, ●: A-1/G-3 60/40%, ▼: A-1/G-3 40/60%, ▽: G-3 100%)



(○: A-2 100%, ●: A-2/G-1 60/40%, ▲: A-2/G-1 40/60%, △: G-1 100%)

Fig. 7 Dependence of temperature on yield value of Formulation III plastisols with A-2 blending with G-1. (○: A-2 100%, ●: A-2/G-1 60/40%, ▲: A-2/G-1 40/60%, △: G-1 100%)

た、A-2 と G-1 をブレンドした配合Ⅲについてのそれを Fig. 7 に示す。

これらの図より、降伏値の大きさおよび温度依存性は、ブレンド系ではそれぞれのレジン単独系の温度依存性の間にあり、相乗的な効果は認められなかった。

この事実は、レジンブレンドが実用上の降伏値のコントロールに有効な手段であることを示唆している。

またこのレジンブレンドの結果は、ゲル化剤の作用が 3.(1)節で推察したように、ペーストレジンとゲル化剤との相互作用によっていることを支持している。

(4) 吸湿の影響

一般にペーストレジンは、保存される環境の湿度の影響を受け易い吸湿性の高いレジンであると言われている。

種々の方法によって吸湿させたペーストレジンを用いて、配合Ⅱで調整したプラスチックゾルの降伏値の温度依存性を調べた。

Fig. 8 には、40°C の降伏値と揮発分の相関を示す。いずれのペーストレジンも、揮発分とともに降伏値が変化した。レジン A-3 と G-1 は、揮発分の増加とともに降伏値が低下するのに対して、H-1 は逆に揮発分とともに増大した。A-3 と G-1 では降伏値の揮発分依存性

は同一であるが、両者の降伏値の低下率が大きく異なっていることがわかる。A-3 の揮発分の大部分が水分であるのに対し、G-1 では多量の添加剤が使用されているために、水分の割合は低い。すなわち、A-3 は吸湿性の大きいペーストレジンであるのに対し、G-1 は吸湿性の小さいレジンであると言える。

ペーストレジンの吸湿性の差は、一般には使用されている乳化剤によって主に影響を受けると言われている。

降伏値が揮発分の影響を受ける理由としては、水分そのものがゲル化剤自身に影響するか、乳化剤とゲル化剤の相互作用に影響するかのいずれかあるいは両方ではないかと推測する。H-1 の場合のように相反する効果が認められることを考慮すると、主に水分は乳化剤とゲル化剤との相互作用に影響を与えているものと考えられる。

[2] 降伏値の経時変化

通常、プラスチックゾルの経時安定性は、静置されたゾルについて示されている。一方コールドディップ加工、特に手袋加工においてはディップ槽のゾルは、常時シェアーを加えられていることより静置ゾルの経時安定性では論議できない。

一般にチキソ性を示すプラスチックゾルでは、ずりチキソトロピー²⁾が観察され、ゾルにシェアーを加えておくと降伏値は低下する。このために、本実験では、プラスチックゾルを攪拌状態で放置して降伏値の経時変化を追跡した。

結果の一部を Table 3 に示した。いずれのレジンでも、降伏値の経時変化は認められる。しかし、変化率はレジンの種類によって差が認められ、ずりチキソトロピーに対してペーストレジンの種類が影響を与えることを示している。

実手袋加工の加工適性は、降伏値だけでは単純に決め

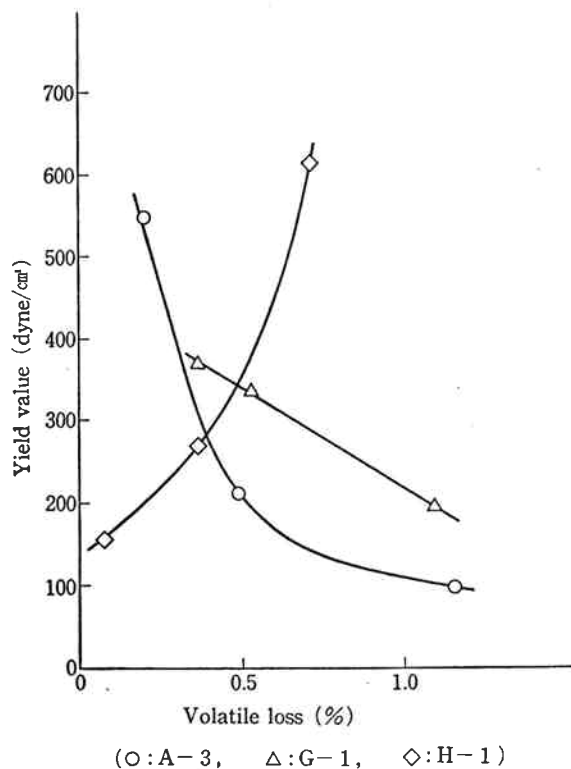


Fig. 8 Effect of volatile loss of paste resins on yield value of Formulation II plastisol at 40°C.
(○: A-3, △: G-1, ◇: H-1)

Table 3 Aging stability of yield value of plastisols with Formulation I at 23°C.

Paste resin	Aging (day)	V ₀ (cps)	Y ₀ (dyne/cm ²)	Y ₀ /V ₀
A-2	0	500	280	0.56
	1	1200	205	0.17
	3	900	165	0.18
A-3	0	1600	230	0.14
	1	1500	205	0.13
	3	1700	110	0.06
G-1	0	800	180	0.23
	1	1200	140	0.12
	3	700	130	0.19

られず、降伏値と補正粘度の比で表わされる無滴下指数 (Y_0/V_0) で決められる。無滴下指数は、経験的に求められたもので加工条件や製品によって異なる。この指数が、ある設定値より小さくなるとタレが発生しやすくなり、反対に極端に大きな値になるとゾルに流動性がなくなり偏肉を起こすとされている。

本実験で示されたずりチキソトロピー性の検討結果からも、ゲル化剤とペーストレジンの種類と間の相互作用に差のあることが推察される。

〔3〕 考 察

プラスチックゾルのチキソトロピーは、ゾル中のペーストレジンの3次元的な構造²⁾に基づくと考えられている。

添加されたゲル化剤は、可塑剤を吸収してそれ自体3次元的な構造を作る。

ゲル化剤を使用するコールドディップ用プラスチックゾルのチキソトロピーはペーストレジンおよびゲル化剤の形成する3次元構造に起因するほかに、ペーストレジンが形成する3次元構造とゲル化剤が形成する3次元構造との間で形成される複雑な3次元構造に起因しているものと考えられる。このために、ゲル化剤存在系のチキソトロピーを論ずるには、ペーストレジンの形成する3次元構造およびこの3次元構造とゲル化剤との相互作用を考慮することが不可欠である。

はじめにペーストレジンの3次元的な構造について考える。Photo 1～7に実験に用いたペーストレジンの1次粒子の走査型電子顕微鏡による写真を示す。1次粒子がブロードな粒子径分布をもつものは、A-1, A-2, G-1, H-1である。1次粒子が2つの粒径分布からなっているものはA-3, G-3, P-5である。特にA-3では極端に細かい粒子を多量に含んでいる。

プラスチックゾルのチキソトロピック性がペーストレジン

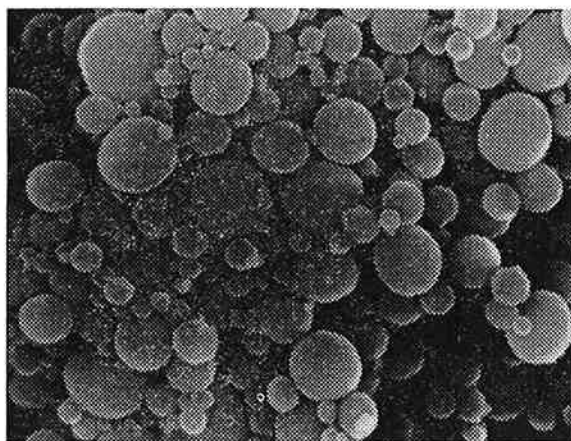


Photo 2 A-2

1 μm

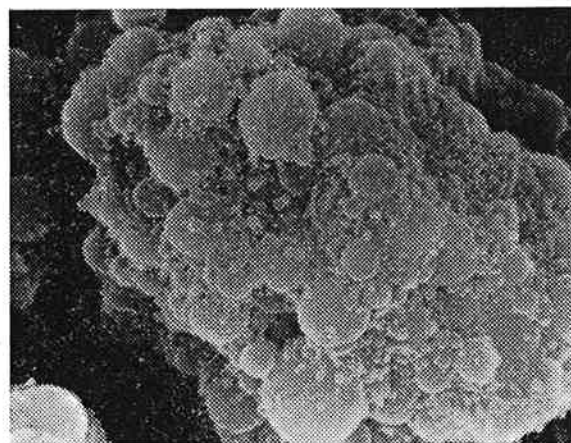
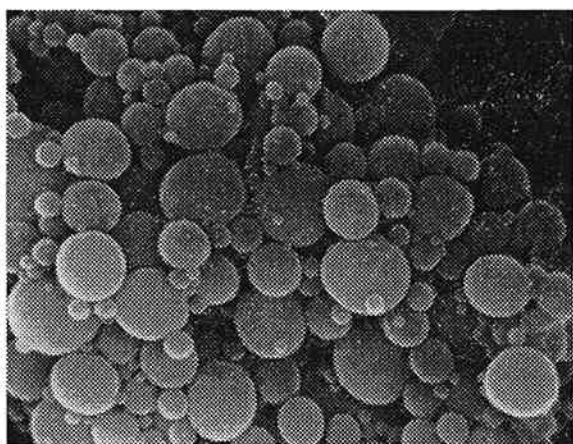


Photo 3 A-3

1 μm



1 μm

Photo 1 Scanning electron micrographs of A-1, magnification 10,000×

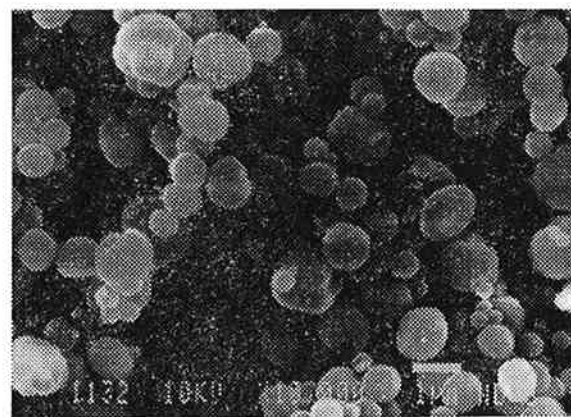


Photo 4 G-1

1 μm

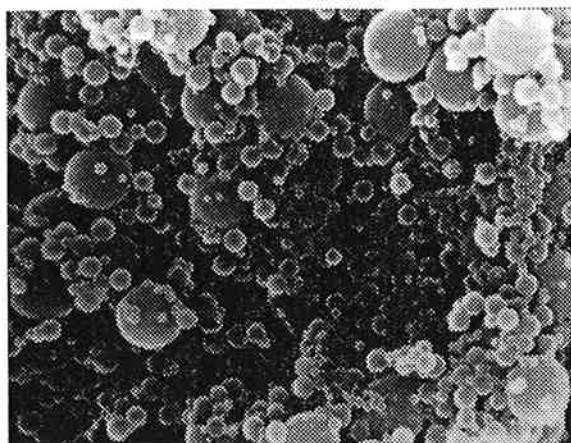


Photo 5 G-3

1 μm

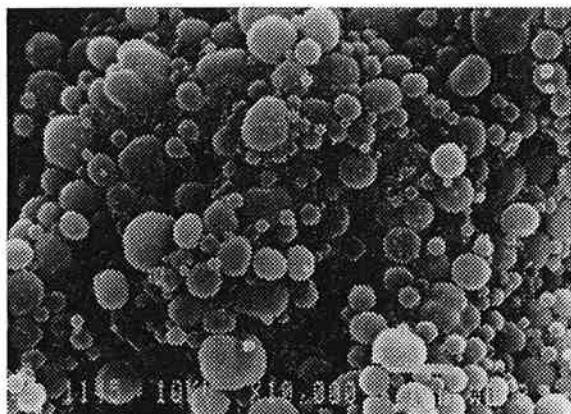


Photo 6 H-1

1 μm

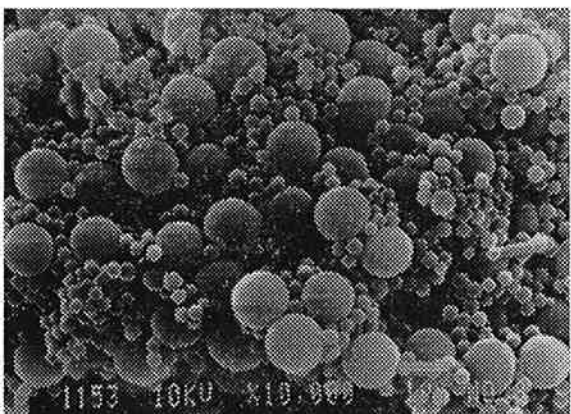


Photo 7 P-5

1 μm

の粒径のみに依存するなら、降伏値の温度依存性は4つのタイプ(A-1, A-2, G-1, H-1), A-3, G-3, P-5—になる。実験結果より、A-1, A-2, G-1, G-3は同じような温度依存性の傾向を示し、H-1, A-3, P-5はそれぞれ異なる傾向を示す。

G-3とH-1が異なる傾向を示す理由の1つとして、プラスチック中のペーストレジンの粒子径分布が、完全に1次粒子にまでほぐれていないことによるものと考えられる。ゾル中のペーストレジンの流動単位や粒子径分布に対する検討は進んでいるが、現状では未だ解明されているとは言えず、写真から判断した1次粒子の分布とゾル中の粒径分布は異なっていると考えられる。一般にプラスチックゾルを調整する場合、レジンの表面積が大きいほど凝集が強く、解さいするためのエネルギーは大きくなる。写真から推察して、凝集力は(A-1, A-2, G-1, H-1) < (P-5, G-3) < A-3の順であろう。

A-1, A-2, G-1, H-1の間で特に粒子径に大きな差は認められないが、H-1の降伏値は他のレジンと異なる傾向を示す。一方、凝集力の大きいG-3はH-1の小粒子が増加した状態と似ている。G-3の降伏値の温度依存性は、H-1よりはG-1に近い傾向を示す。このように、ペーストレジンの3次元構造によって、先に示した結果をある程度説明できるが、ペーストレジンの3次元構造のみでは全ての結果を理解するには至らない。

次に、第2の因子としてペーストレジンとゲル化剤との相互作用の支配因子であると考えられる乳化剤について考える。

Table 1に示したように、ここで使用したサンプルではA-1, A-2, G-1が、同系統の乳化剤であり他はそれぞれ異なった乳化剤である。A-1, A-2, G-1の降伏値の温度依存性の傾向は同じであるが、乳化剤が異なると温度依存性が異なった。

降伏値の温度依存性の傾向と乳化剤の分類とを比べると、乳化剤の種類とゲル化剤との相互作用に違いのあることがわかる。さらに、乳化剤の親水性は乳化剤の種類によって異なることにより、乳化剤の異なるレジンの降伏値におよぼす吸湿(水分)の影響の異なることが理解できる。さらに、揮発分の依存性は、粒子表面に吸着した水分量によって、ゲル化剤と乳化剤との相互作用が変化するためであると考えられる。

A-1, A-2, G-1は同系統の乳化剤を使用しているにもかかわらず、各レジン間で降伏値が異なる事実は、1次粒子の粒子径分布や乳化剤によって説明することができない。A-1, A-2とG-1のこの差が何に起因しているのか、アーコゲルの解析と合わせて今後検討していく予定である。

4. ま と め

ゲル化剤を用いた手袋加工において降伏値の温度依存性は、成形性の目やすになり、重要な特性である。

下記の3項目が降伏値に著く影響を与えることが実験的に確認された。

- 1) ペーストレジンの種類
- 2) ゲル化剤の種類と量
- 3) ペーストレジンの揮発分

これらの実験事実より、ゲル化剤存在下の降伏値に影響を与える主因子が、レジンの粒子径分布と乳化剤であると推定した。

さらに、手袋加工性の良いプラスチックを得るには、次の手法が有効であることがわかった。

i) 2種類のペーストレジンをブレンドすることにより、それぞれの中間的な特性をもったプラスチックを得ることが可能である。

ii) アエロジルとアーコゲルの添加比率を変えることにより、降伏値の大きさと温度依存性を変えることが可能である。

(謝辞) ペーストレジン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) 飯田, 古谷; ペースト加工(上), 89 (日本ゼオン).
- 2) 飯田, 古谷; ペースト加工(上), 40 (日本ゼオン).