

## 塩化ビニール樹脂の物理的性質

久本 方\*\* 吉川充雄\*\* 川和田七郎\*\*

Physical Properties of Polyvinyl  
Chloride CompoundsBy Tadashi Hisamoto, Michio Kikkawa and Shichiro Kawawada  
Hitachi Wire and Cable Works, Hitachi, Ltd.

## Abstract

As the insulation materials of electric wires we have found the polyvinyl chloride resins still short of completeness in several points. This is particularly so in the case of indigenous production.

To bring about the fundamental improvement in these points the research on their chemical properties such as heat stability and physical properties in relation with temperature and plasticizer concentration is of prime importance.

We have conducted first the experiment on the polyvinyl chloride-plasticizer system measuring the change of its specific gravity with the change of plasticizer concentration (from 0 to 60% in weight percentage).

As the result of the experiment, it has been revealed that the specific gravities of the compounds and of the plasticizers are connected with each other in a simple relation and that the approximate value of the former can be got on calculation.

In the second experiment, softness and plasticity of the compounds were measured on the Goodrich plastometer at 160°C, which resulted in the assuring of a linear relation existed between those properties and plasticizer concentration.

The results thus obtained have been proved valuable enabling the comparison of various plasticizer effects of polyvinyl chloride-plasticizer system, making a step to the fundamental improvement of home-made polyvinyl chloride resins.

## [I] 緒 言

塩化ビニール樹脂を電線の絶縁被覆物として応用する研究も着手してから既に数年を経過し、器具用コード、600V電線、配電盤用電線、制御ケーブル、通信ケーブル、高周波ケーブル等に広く用いられるようになって来たが、国産の塩化ビニール樹脂並びに混和物は米国品と比べて——混和物の絶縁抵抗はかなりよくなつて来ているが、——格段の差がある現状であり<sup>(1)</sup>この懸隔を打開するには混和物の熱安定性その他に関する性質の究明と共に樹脂—可塑剤系について温度並びに可塑剤濃度に伴う混和

物の物理的性質の変化を明かにすることが必要である。

米国に於いては Dienes, Dexter<sup>(2)</sup> 及び Gearhart, Kennedy<sup>(3)</sup>等は新型の平行板圧縮式可塑度計を用いて詳細な研究を行い、粘度  $\eta$  (Poise で表わす) と可塑剤濃度  $C$  (重量百分率) との間に (1) 式の関係を見出して可塑剤効果を論じている。

$$\eta = Be^{-bc} \dots\dots\dots (1)$$

但し  $B, b$ : 恒数\*

なお彼等は醋酸セルローズ系統については広範な温度範囲に亘つて研究を行つているが、塩化ビニールについては実験も少数であり今後の研究にまつ所が多い。そこ

\*\* 日立製作所日立電線工場

\* 例えば Dienes によると PVC-DOP 系では 160 ~ 170°C に於いて、 $b = 0.23 \sim 0.20$

でわれわれは先ず塩化ビニール樹脂—可塑剤系について可塑剤濃度（重量百分率、0~60%）に伴う比重の変化を測定し、次いで実際のグッドリッチ可塑度計を用いて 160°C に於ける可塑性を測定した。

本報告では標準実験として輸入塩化ビニール樹脂（カナデアンケミカル製バイカナック VYNW）を用いた実験の一端を述べるが次第に国産樹脂を扱うことによつて塩化ビニール樹脂の特性を明かにすると共に最適の加工条件を求める必要な資料を得たいと思つている。

〔II〕 実験方法とその結果

(1) 試料の調製

試料の調製に用いた配合剤と比重の測定値を第 1 表に配合割合を第 2 表に示す。なお本実験には充填剤、滑剤着色剤等は併用しなかつた。

第 1 表 配合剤とその比重

Table 1. Ingredients of Compounds and their Specific Gravities

種類	名 称	略 号	比重 $d_{20}^{20}$
樹 脂	バイカナック VYNW	PVC	1.081
可塑剤	トリクレジルホスヘイト	TCP	1.1754
	デオクチル フタレイト	DOP	0.9888
	デブチル フタレイト	DBP	1.0493
安定剤	ステアリン酸鉛	—	1.450

第 2 表 試料の配合割合（重量百分率、%）

Table 2. Formulations (Weight Percentage)

種類	単一可塑剤	二成分系可塑剤
樹 脂	(98-x)	68
可塑剤	x	TCP DOP (又は DBP) 30-x } 30
安定剤	2	2

上記の場合による混和物を匙でよく混ぜた後最適ロール温度（配合により 100~145°C）で 8 分間混練し、160°C で 20 分間加圧成型して厚さ 1 mm のシートとした。

比重測定の場合はこのシートより径 11.3 mm（断面積 1 cm<sup>2</sup>）の円板を打抜いて使用し、可塑性測定の場合は内径 11.3 mm の円筒形の金型にこの円板を積み重ねた後 160°C で 20 分間加圧成型して円筒とし長さ 10 mm に切断して用いた。

(2) 比重の測定

可塑剤の比重はオストワルド比重計で測定した。混和物の比重は試片を毛髪で吊して秤量し、次に水中に入れ 20°C 恒温槽中に 30 分間浸漬して秤量して算出した。

測定結果を第 3 表及び第 4 表に示す。

第 3 表 混和物の比重 ( $d_{20}$ ) (単一可塑剤の場合)

Table 3. Specific Gravities of the Compounds ( $d_{20}$ ) (One Plasticizer System)

可塑剤濃度 (%)	可 塑 剤 の 種 類		
	TCP	DOP	DBP
0	1.404	1.404	1.404
10	1.382	1.357	1.369
20	1.364	1.311	1.332
30	1.339	1.264	1.293
40	1.315	1.217	1.251
50	1.289	1.173	1.213
60	1.266	1.135	1.178

第 4 表 混 和 物 の 比 重 ( $d_{20}$ )

(二成分系可塑剤の場合)

Table 4. Specific Gravities of the Compounds ( $d_{20}$ ) (Two Plasticizers System)

可塑剤の組成 (%) TCP/DOP (又は DBP)	可塑剤の組合せ	
	TCP-DOP	TCP-DBP
24/6	1.326	1.331
18/12	1.312	1.322
12/18	1.293	1.314
6/24	1.280	1.304

(3) 軟度・可塑度及び回復度の測定

厚さ 10 mm の円筒試料をグッドリッチ可塑度計に入れ 160°C で 20 分間予熱した後 907 gr (2 lbs) の荷重をかける。30 秒後の試料の高さ  $h_1$ (mm) を測定した後直に除重し 30 秒後の高さ  $h_2$ (mm) を測定する。試片の元の高さを 10 mm とすれば軟度 ( $S$ )、可塑度 ( $P$ ) 及び回復度 ( $R$ ) はそれぞれ (2)~(4) 式で表わされる。

$$S = \frac{10 - h_1}{10 + h_1} \dots \dots \dots (2)$$

$$P = \frac{10 - h_2}{10 + h_1} \dots \dots \dots (3)$$

$$R = h_2 - h_1 \dots \dots \dots (4)$$

これらの測定値を第 5 表に示す。

〔III〕 結果の考察

(1) 比重  $d$

単一可塑剤の場合の混和物の比重  $d$  と可塑剤濃度  $c$  との関係を図 1 に示す。何れも直線関係となり次の (5) 式が成立する。

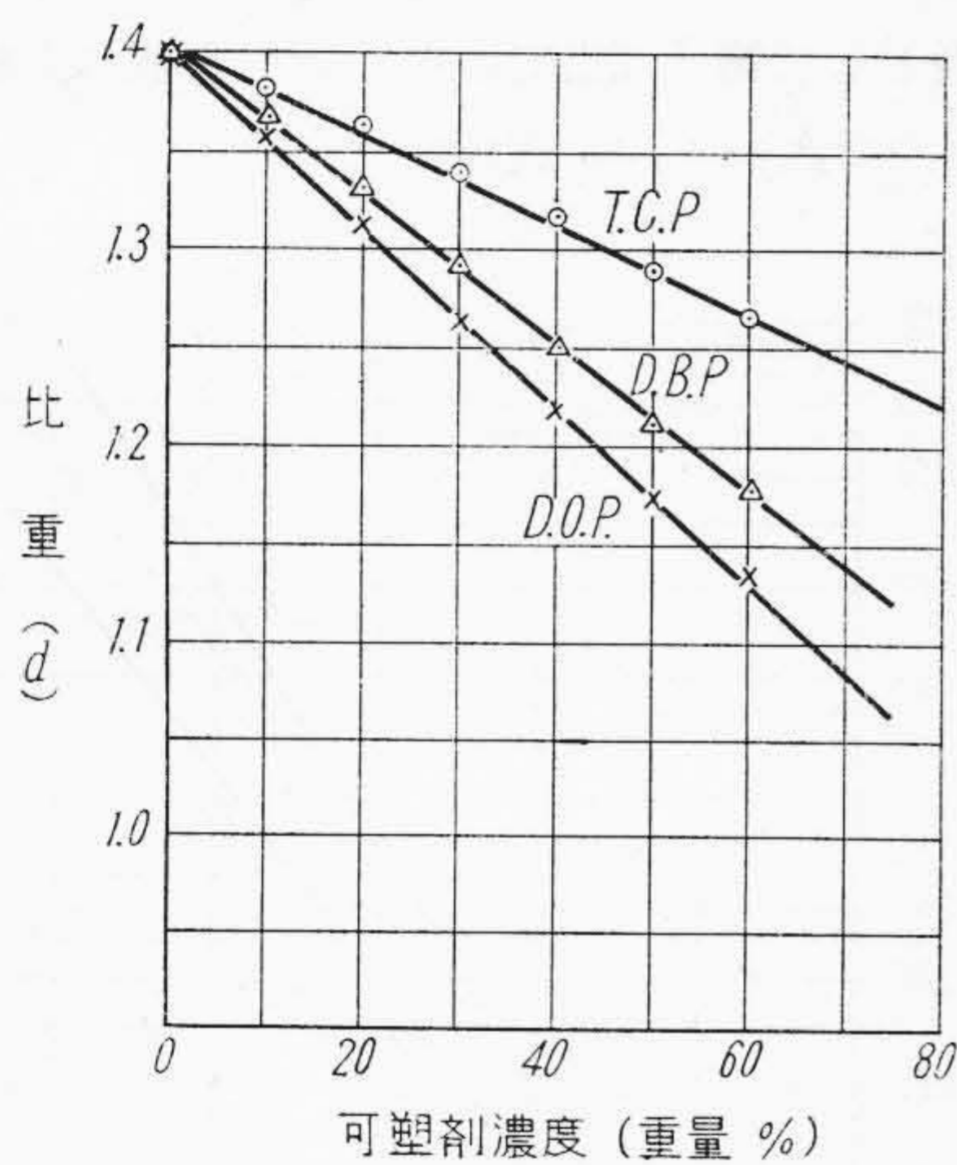
$$d = d_0 - mc \dots \dots \dots (5)$$

但し  $d$ : 混和物の比重

第5表 混和物の可塑剤濃度と可塑性

Table 5. Plasticity and Plasticizer Concentration of the Compounds

可塑剤濃度 (%)	軟度 S			可塑性 P			回復度 R (mm)		
	TCP	DBP	DOP	TCP	DBP	DOP	TCP	DBP	DOP
10	0.045	0.047	0.042	0.0094	0.009	0.020	0.68	0.72	0.43
20	0.075	0.106	0.104	0.0193	0.030	0.039	1.04	1.30	1.18
30	0.138	0.274	0.212	0.0518	0.088	0.093	1.52	2.92	1.97
40	0.293	0.673	0.391	0.148	0.538	0.224	2.24	1.62	2.39
50	0.544	0.849	0.695	0.336	0.778	0.572	2.69	0.78	1.45
60	0.800	0.893	0.862	0.671	0.858	0.775	1.43	0.38	0.94
0	0.026			0.0031			0.44		



第1図 可塑剤濃度の混和物の比重に及ぼす影響(I) (単一可塑剤の場合)

Fig. 1. Relation between Specific Gravity and Plasticizer Concentration of the Compound (One plasticizer system)

$d_0$ : 可塑剤濃度 0 の場合の比重  
 $c$ : 可塑剤濃度 (重量百分率)  
 $m$ : 恒数

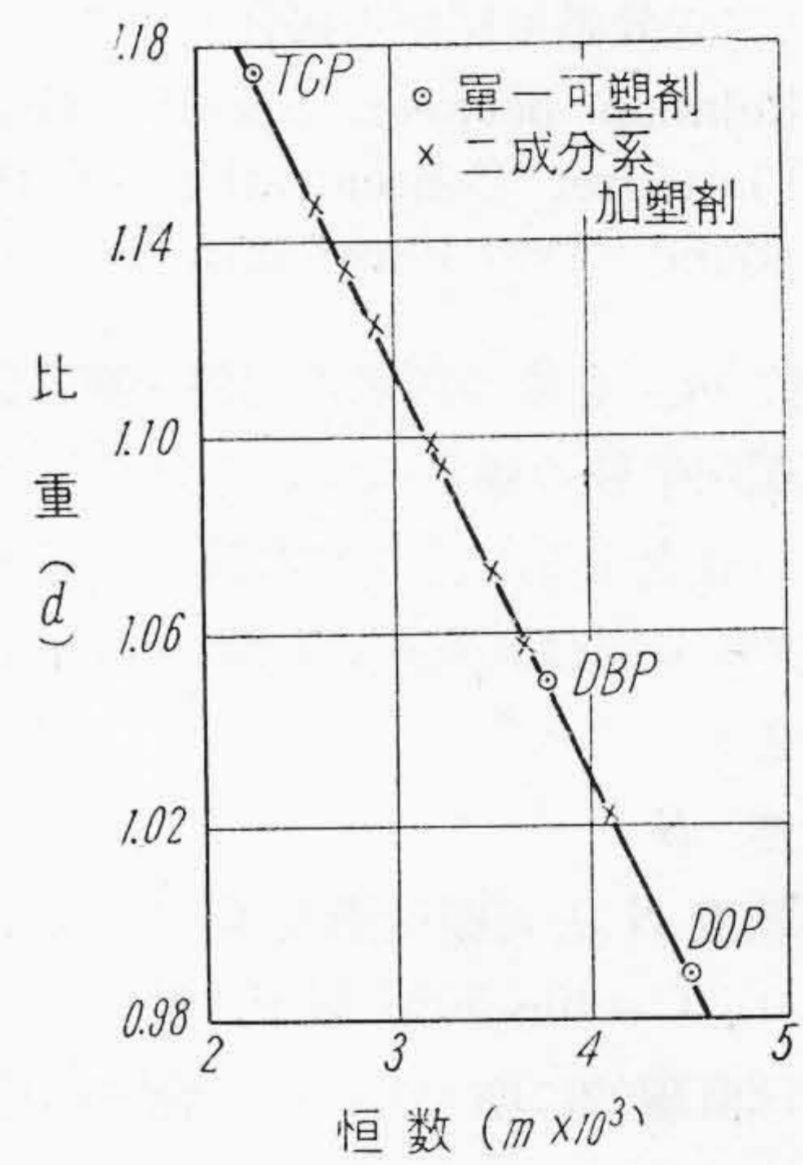
第1図より  $m$  を求めると

TCP の場合  $m = 2.30 \times 10^{-3}$   
 DOP の場合  $m = 4.49 \times 10^{-3}$   
 DBP の場合  $m = 3.76 \times 10^{-3}$

$m$  と各可塑剤の比重 (第1表に示す) との間には第2図 (○印) に示すように直線関係が成立する。

次に二成分系可塑剤の場合につき比重と可塑剤組成との関係を第3図に示す。(次頁参照)この場合も直線関係が成立するので次の(6)式が成立する。

$$d = \frac{c_1}{c_1+c_2} d_1 + \frac{c_2}{c_1+c_2} d_2 \dots\dots\dots(6)$$



第2図 可塑剤の比重と比重換算恒数との関係  
 Fig. 2. Relation between Specific Gravity of Plasticizer and Specific Gravity Constant

ここに  $c_1$  及び  $c_2$  はそれぞれ第一及び第二可塑剤の濃度で本実験に於いては  $c_1+c_2=30$  である。 $d_1$  及び  $d_2$  はそれぞれ第一及び第二可塑剤のみを含む場合、即ち本実験に於いては  $c_1=30, c_2=0$  及び  $c_1=0, c_2=30$  の場合の比重である。従つて  $d_1, d_2$  については(5)式が成立し

$$d_1 = d_0 - m_1(c_1+c_2) \dots\dots\dots(7)$$

$$d_2 = d_0 - m_2(c_1+c_2) \dots\dots\dots(8)$$

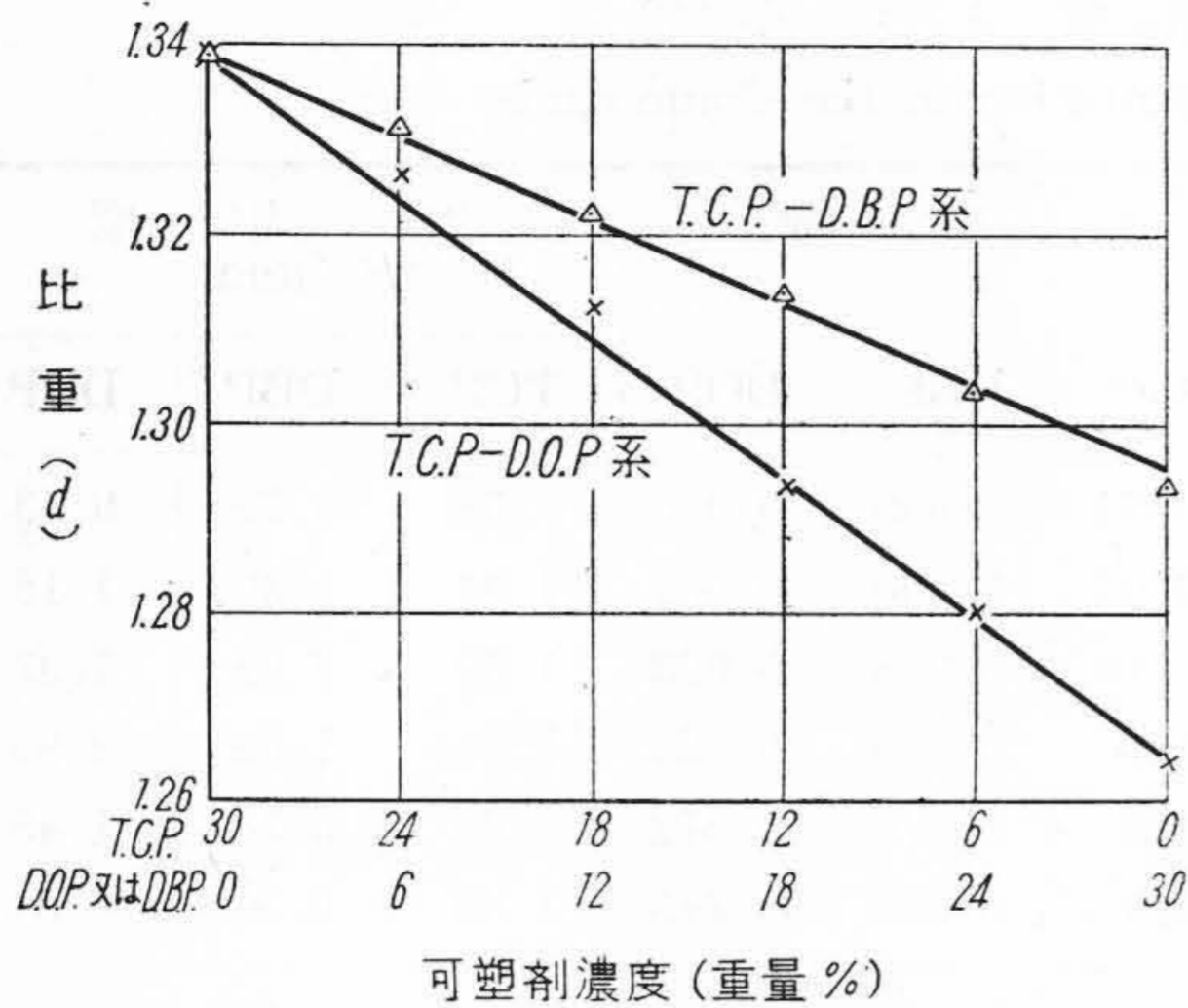
(6)(7)(8)式より

$$d = d_0 - m_1 c_1 - m_2 c_2 \dots\dots\dots(9)$$

今二成分系可塑剤について(5)式をあてはめると恒数  $m$  に相当するものは次の(10)式である。

$$m_{12} = \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{c_1 + c_2} \dots\dots\dots(10)$$

本実験に用いた二成分系可塑剤の場合について比重



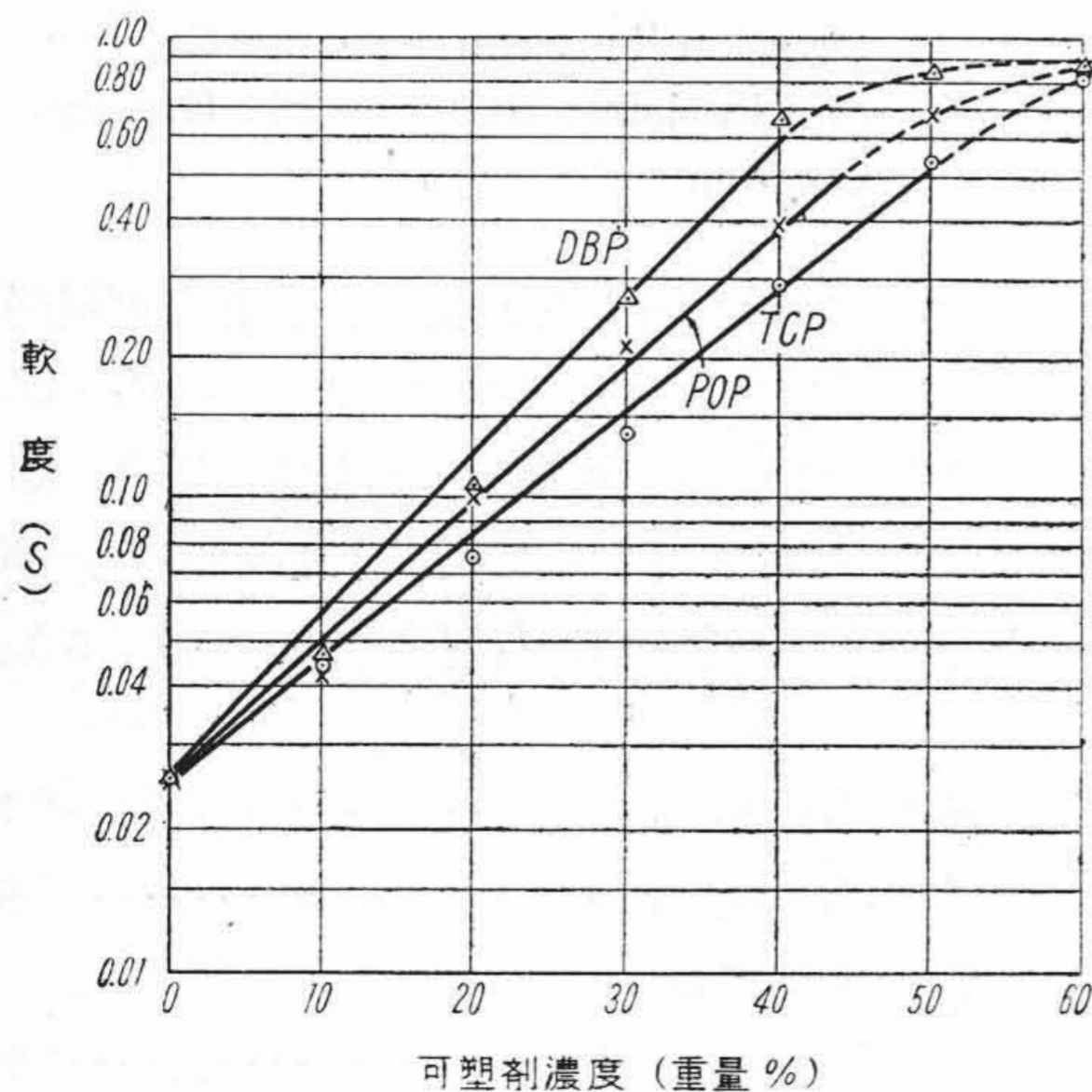
第 3 図 可塑剤濃度の混和物の比重に及ぼす影響(II)  
(二成分系可塑剤の場合)

Fig. 3. Relation between Specific Gravity and Plasticizer Concentration of the Compound (Two Plasticizers System)

$d_{12}$  及び恒数  $m_{12}$  を求め両者の関係を第 2 図 (×印) に示す。各可塑剤単独の場合について得られた結果をも含め直線関係が成立する。従つて本報告の範囲に於いては混和物の概約の比重は可塑剤の比重から簡単に求められることとなる。

(2) 軟度  $S$

混和物の軟度  $S$  と可塑剤濃度  $C$  との間には第 4 図の関係があり、 $C=40\sim50\%$  以下に於いては、 $\log S$  は  $C$  と共にほぼ直線的に増大し、この範囲に於いては次の (11) 式が成立する。



第 4 図 可塑剤濃度の混和物の軟度に及ぼす影響  
(単一可塑剤の場合)

Fig. 4. Relation between Softness and Plasticizer Concentration of the Compound (One Plasticizer System)

$$\log \frac{S}{S_0} = k_s \cdot C \dots\dots\dots(11)$$

但し  $S_0$  : 可塑剤を含まぬ PVC 混和物の軟度  
 $k_s$  : 恒数

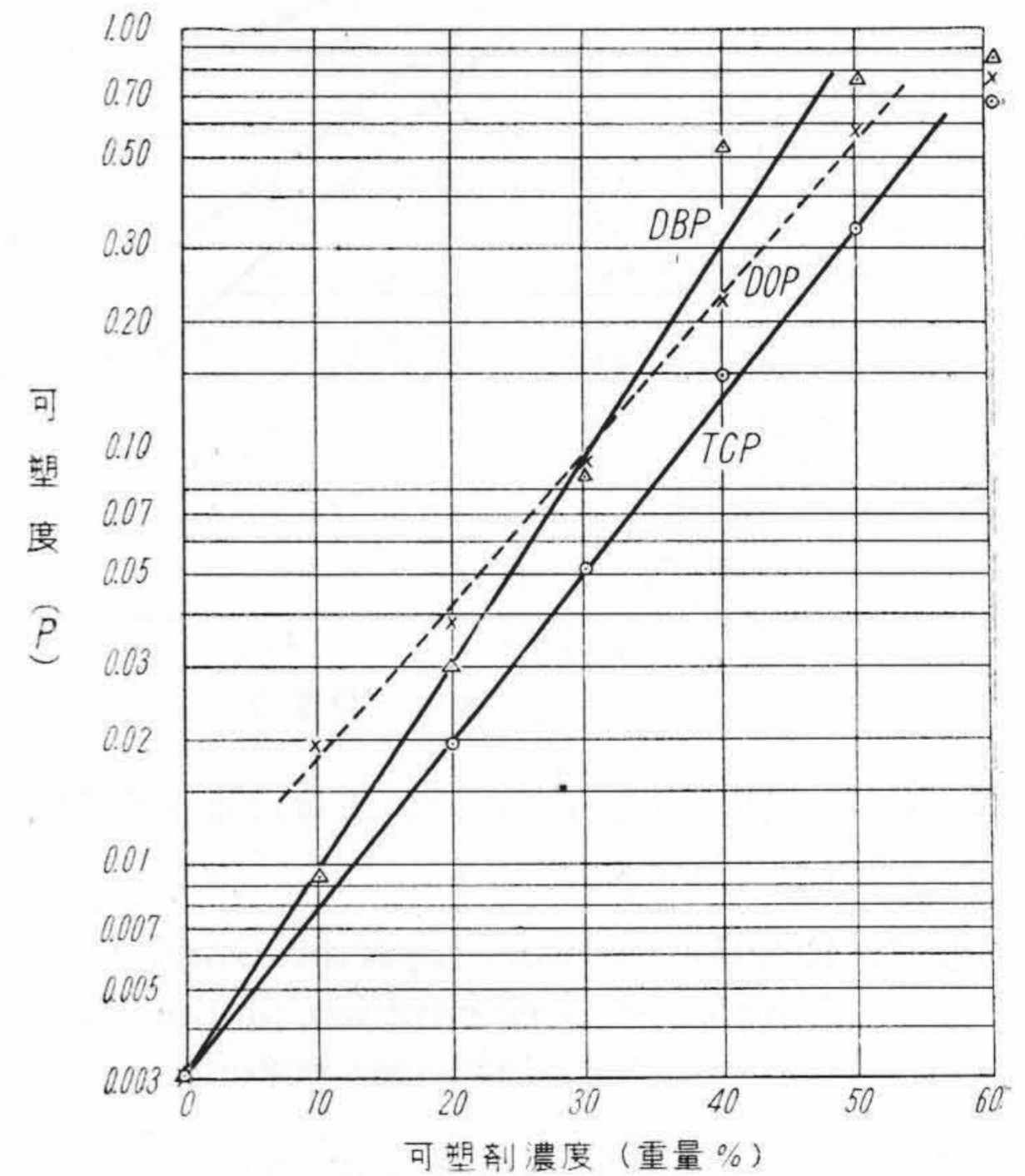
この  $k_s$  によつて可塑剤の軟化に対する効率を比較出来る。今  $k_s$  の値を各可塑剤について算出すると

可塑剤	$k_s$ の値
TCP	0.026 (0~50%)
DOP	0.029 (0~40%)
DBP	0.034 (0~40%)

なお  $C=60\%$  以上に於いては各可塑剤共ほぼ同程度の  $S$  を示し  $S=1$  に漸近する。

(3) 可塑性  $P$

混和物の可塑性  $P$  と可塑剤濃度  $C$  との関係を  $\log P \sim C$  図表として第 5 図に示す。何れも概ね直線関係が成立するので次の (12) 式が成立する。



第 5 図 可塑剤濃度の混和物の可塑性に及ぼす影響  
(単一可塑剤の場合)

Fig. 5. Relation between Plasticity and Plasticizer Concentration of the Compound (One Plasticizer System)

$$\log \frac{P}{P_0} = k_p \cdot C \dots\dots\dots(12)$$

但し  $P_0$  : 可塑剤を含まぬ PVC 混和物の可塑性  
 $k_p$  : 恒数

直線の傾斜から  $k_p$  を算出すると

可塑剤	$k_p$ の値
TCP	0.041
DOP	(0.036)

DBP 0.050

このうち DOP のみは直線が  $P_0$  を通らないことに疑問があり今後実験を重ねて検討を加える積りである。

(4) 軟度と可塑性との関係

可塑性の軟度  $S$  と可塑性  $P$  との間には一般に次の(13)式が成立する。

$$P = aS^b \dots\dots\dots(13)$$

但し  $a$  及び  $b$  はその可塑性特有の恒数  
飛石<sup>4)</sup>によると天然ゴムは

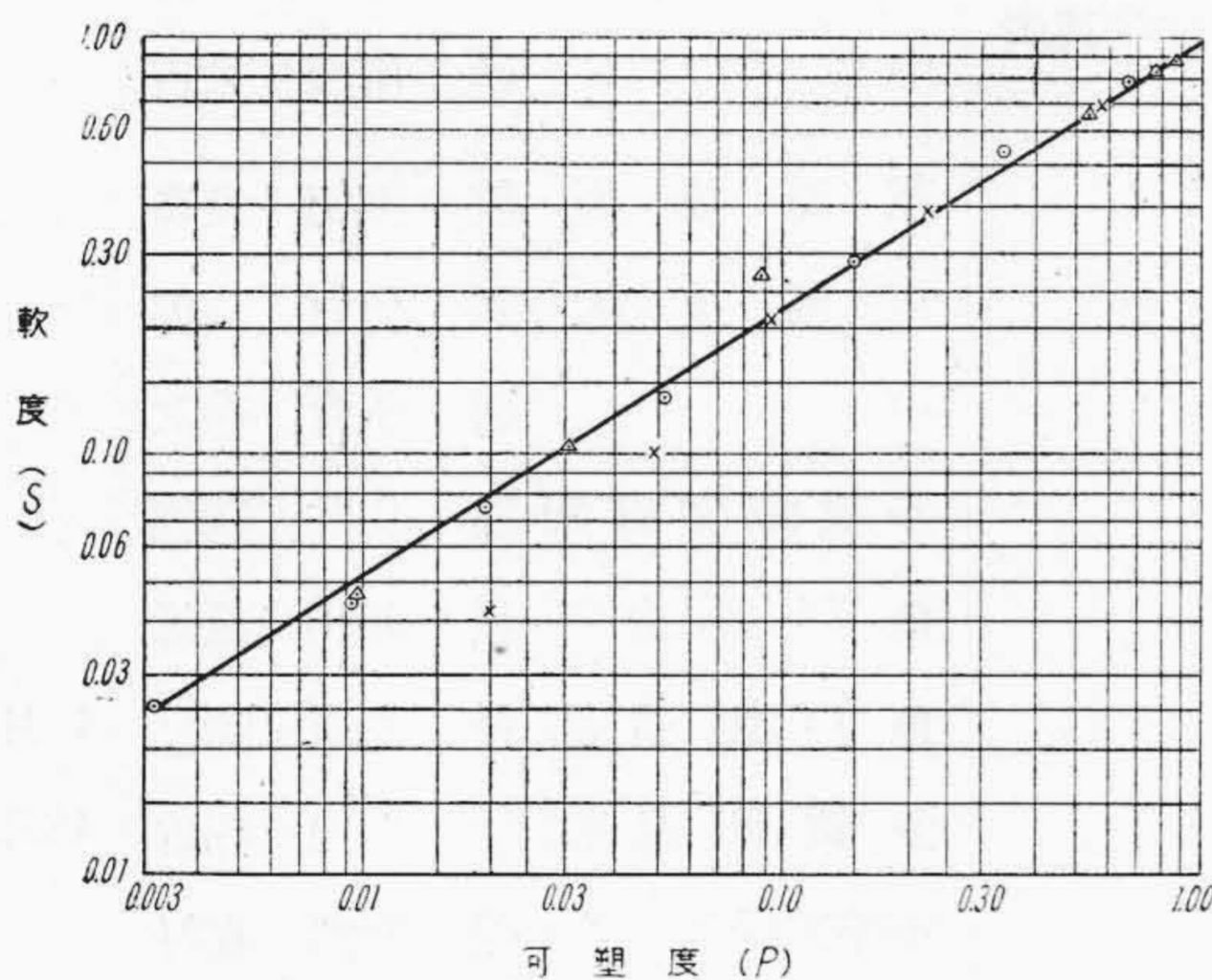
$$P = 1.05 \times S^{1.3} \dots\dots\dots(14)$$

となつてゐるが、古川博士<sup>5)</sup>はゴム及び合成樹脂——ポリスチロール及びポリ醋酸ビニール——についても近似な関係が成立して

$$P = S^{1.28} \dots\dots\dots(15)$$

になるといつている。しかし再生ゴム・合成ゴム\* のようになりに弾性的性質が残存するものは直線からずれることを明らかにしている。

本実験の結果から軟度と可塑性の関係を誘導すると、塩化ビニールの場合には第6図のように  $\log S - \log P$



第6図 混和物の可塑性と軟度との関係  
(単一可塑性剤の場合)

Fig. 6. Relation between Softness and Plasticity of the Compound  
(One Plasticizer System)

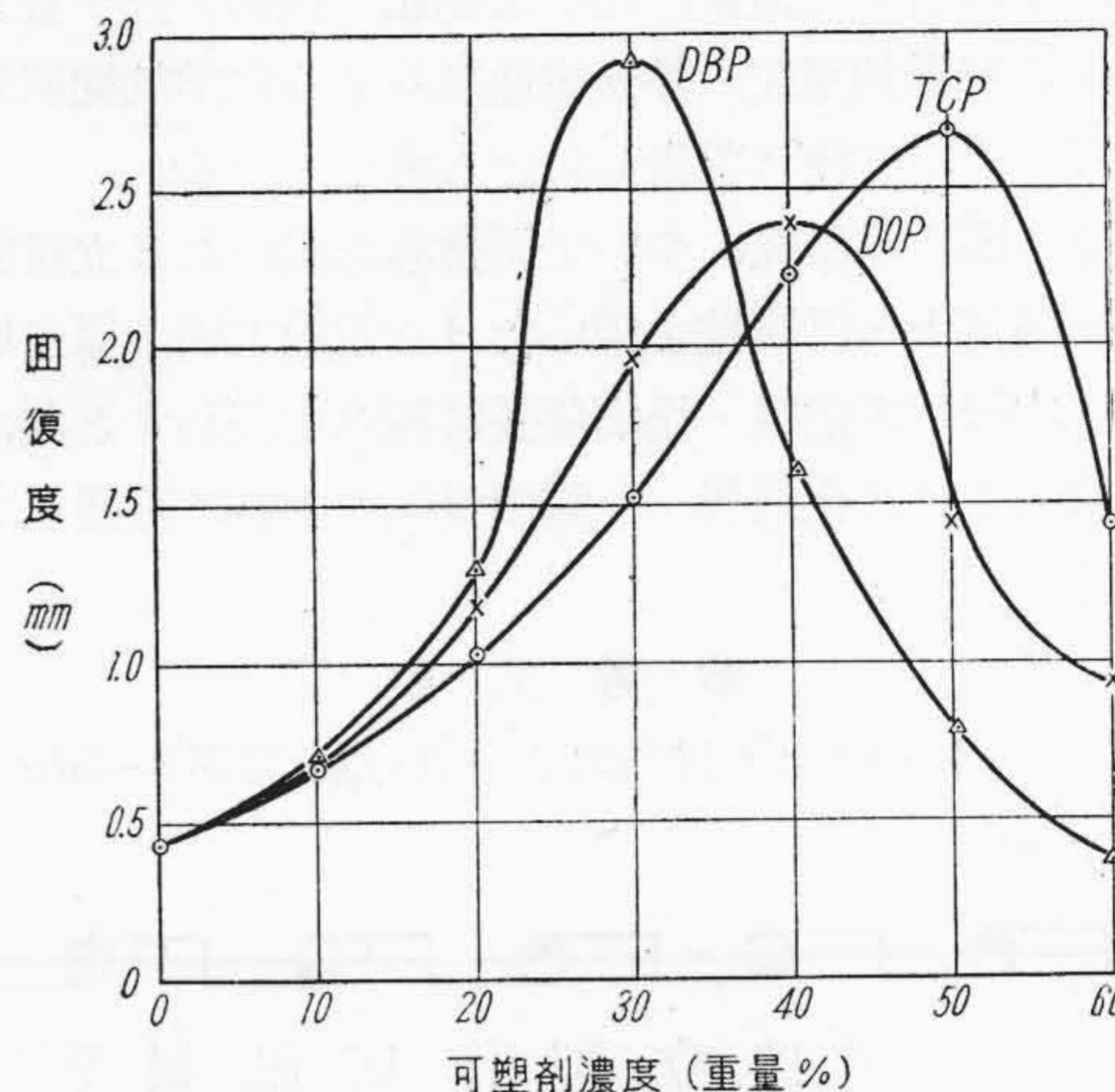
関係は直線となり(16)式が成立し(13)式の  $a=1, b=1.57$  となることがわかつた。

$$P = S^{1.57} \dots\dots\dots(16)$$

(5) 回復度  $R$

混和物の回復度  $R$  と可塑性濃度  $C$  との関係を第7図に示す。何れの場合にも塩化ビニール樹脂の可塑性反応によつてゴム状弾性を最もよく表わす最大回復度の点が

\* 古川博士の報告された図表より筆者が概算した結果では合成ゴムの場合には  $b=1.8$  に近いようである。



第7図 可塑性濃度の混和物の回復度に及ぼす影響  
(単一可塑性剤の場合)

Fig. 7. Relation between Recovery and Plasticizer Concentration of the Compound  
(One Plasticizer System)

あり、本実験の結果によると DBP は他の可塑性剤に比べ最も可塑性の効率が低いことがわかる。

[IV] 結 論

以上を総括すると

(1) 塩化ビニールと可塑性剤(TCP, DOP, DBP)よりなる混和物について可塑性濃度を変えて比重を測定した結果、混和物の比重は可塑性剤の比重と簡単な関係にあり概約の値は計算で求められる。

(2) グッドリッチ可塑性計を用いて160°Cに於いて混和物の軟度、可塑性を測定した。これらの物理的性質と可塑性濃度との間には簡単な直線関係が成立し、これから可塑性効果の比較が出来る。又可塑性濃度を変えて回復度を出すと極大値が存在する。これらの結果を総合すると塩化ビニール用可塑性剤としてのトリクレデルホスヘイト・デオクチルフタレート・デブチルフタレートの中デブチルフタレートの可塑性効果が最も大きいことがわかる。

(3) なお本実験に於いてはグッドリッチ可塑性計が最も实际的であるので電熱器を挿入して温度を160°Cに高めてそのまま使用した。従つて実験の精度には限度があるが輸入のバイカナック VYNW を用いた標準資料としては十分所期の目的を果したし、この結果は更に国産樹脂との比較或は押出加工性の検討に活用したいと考えている。

以上塩化ビニール樹脂の物理的性質を検討する標準実験として輸入樹脂を検討した結果の一端を述べたが、著

者等は更に電子顕微鏡を用いた樹脂の検討・分子量分布に関する基礎的研究・熱安定性に対する化学的究明等を進めているので後日報告したいと考えている。

終りに臨み本研究について御指導を戴いた日立研究所鶴田四郎博士・御鞭撻を戴いた日立電線工場前原工場長内藤・山野井両部長・松山係長に謝意を表わすと共に実験に協力された金沢昇一・鎌田長生の両君に感謝して筆をおく。

### 参考文献

(1) 久本・松山・川和田：日立評論 33 573~579 (昭 26.7)

- (2) G. J. Dienes, H. F. Klemm : J. Appl. Phys. 17 458 (1946)  
G. J. Dienes : J. Coll. Sci. 2 131 (1947)  
G. J. Dienes, F. D. Dexter : Ind. Eng. Chem. 40 2319 (1948)
- (3) W. M. Gearhart, W. D. Kennedy : Ind. Eng. Chem. 41 695 (1949)
- (4) 飛石 : 日本ゴム協会誌 23 159~163 (昭 25. 6~7)
- (5) 古川・富久 : 日本ゴム協会誌 21 17~21 (昭 23. 1~2)

日立製作所社員社外寄稿一覽表 (昭和27年1月 同2月)

受付日	投稿誌	題名	執筆者所属	執筆者名	掲載号
1/10	火力発電所研究誌	汽罐自動燃焼制御装置	日立電機設制設	泉 千吉郎	
1/11	機械学会誌	日立研究所水力実験室	日 研	山崎 卓爾	
"	電力気象連絡会誌	送電線に於ける直撃雷実測記録の一例	"	笈川 俊雄	
1/14	鑄物	黒心可鍛鑄鉄の機械的性質に及ぼす焼鈍炭素の大きさ	中 研	南波 栄吉	
1/18	電気学会誌	多極真空管の特性計算式について	茂原技術設	沢田 良嘉	
"	機械学会誌	日立川崎工場の概況	川崎技術課	竹村 三郎	
1/30	化学社	電子顕微鏡による繊細表面の観察	中 研	土倉 秀次	
"	電力社	搬送保護継電装置の保守	多賀配電盤配設	川井 晴雄	
"	東京安全協会誌	工場に於ける彩色調整について	亀戸製造部長	芥川 重雄	
"	オーム	反撥起動单相誘導電動機	亀戸製造部長	友貞 睦尺	4月号
2/4	"	200W 反撥モータ	多賀商品設計	島田 四郎	4月号
2/5	日本化学会誌	エナメル線皮膜の導体への接着性	電線工場ケーブル線	開瀬 喜好	
2/11	電気化学協会誌	水の電解	中 研	北川 公	
"	化学社	フェノール樹脂研究の回顧	日 研	鶴田 四郎	
2/13	オーム	200kW 単極水冷化学用水銀整流機	本電機課	武藤 光一	4月号
"	化学会誌	珪酸エステルの研究 (1報)	中 研	高谷 且	
2/19	建設機械化協会	240m <sup>3</sup> /h バッチャープラント	本車技	永久 修三	
"	電気学会誌	静電塗装と静電除滴	日 研	橋本 清隆	
2/22	生産と技術	ヒートポンプによる冷暖房	大宮一技術課	高島 晴一	
2/26	オーム	水車の調整と運転について	日立機設水設	鮎沢 秀夫	
2/26	オーム	火力発電所に於ける蒸気タービンの速度制御	日立機設タービン設	糸野 幸三	
"	日本能率協会	コンベアシステムの維持	亀戸製造第一電機作	川村 信一	
2/28	建設機械化協会	ダムを作るケーブルクレン	亀有設計第一輸機	青木 進	