

ビニル混和物中の可塑剤の拡散速度 (続報)

Diffusion Rates of Plasticizers in Polyvinyl Compounds

吉 川 充 雄*

Michio Kikkawa

内 容 梗 概

塩化ビニル樹脂は室温では硬くて可撓性がないため、軟質ビニルとして使用する場合は、一般に樹脂の約半量の液体可塑剤を加え混和物として使用する。この際の可塑剤の作用を究明する一つの手がかりとして混和物中の可塑剤の拡散速度を測定した。前報において、代表的な数種類の可塑剤について、可塑剤濃度と温度を変えて拡散係数を測定し、混和物の二次転移点、および体積固有抵抗との関係を考察した。本報では混和物の内部粘性を振動リード法で測定した結果を報告し、拡散係数と内部粘性との関係から樹脂と可塑剤との相互作用を表わす μ 定数が求められることを報告する。

1. 緒 言

塩化ビニル樹脂は室温では硬くて可撓性がないため、用途に応じて液体可塑剤を加え、ゲル状にして使用する。したがって可塑剤の使用法によつて混和物の特性が決定されるため、可塑剤の重要性は広く認識され、工業的な応用面はかなり進歩しているにもかかわらず、可塑剤の作用機構に関する基礎的な考察はまだきわめて不十分な現状である。そこでこれを考察する一つの手がかりとして、混和物中の可塑剤の拡散速度を測定することを考えた。

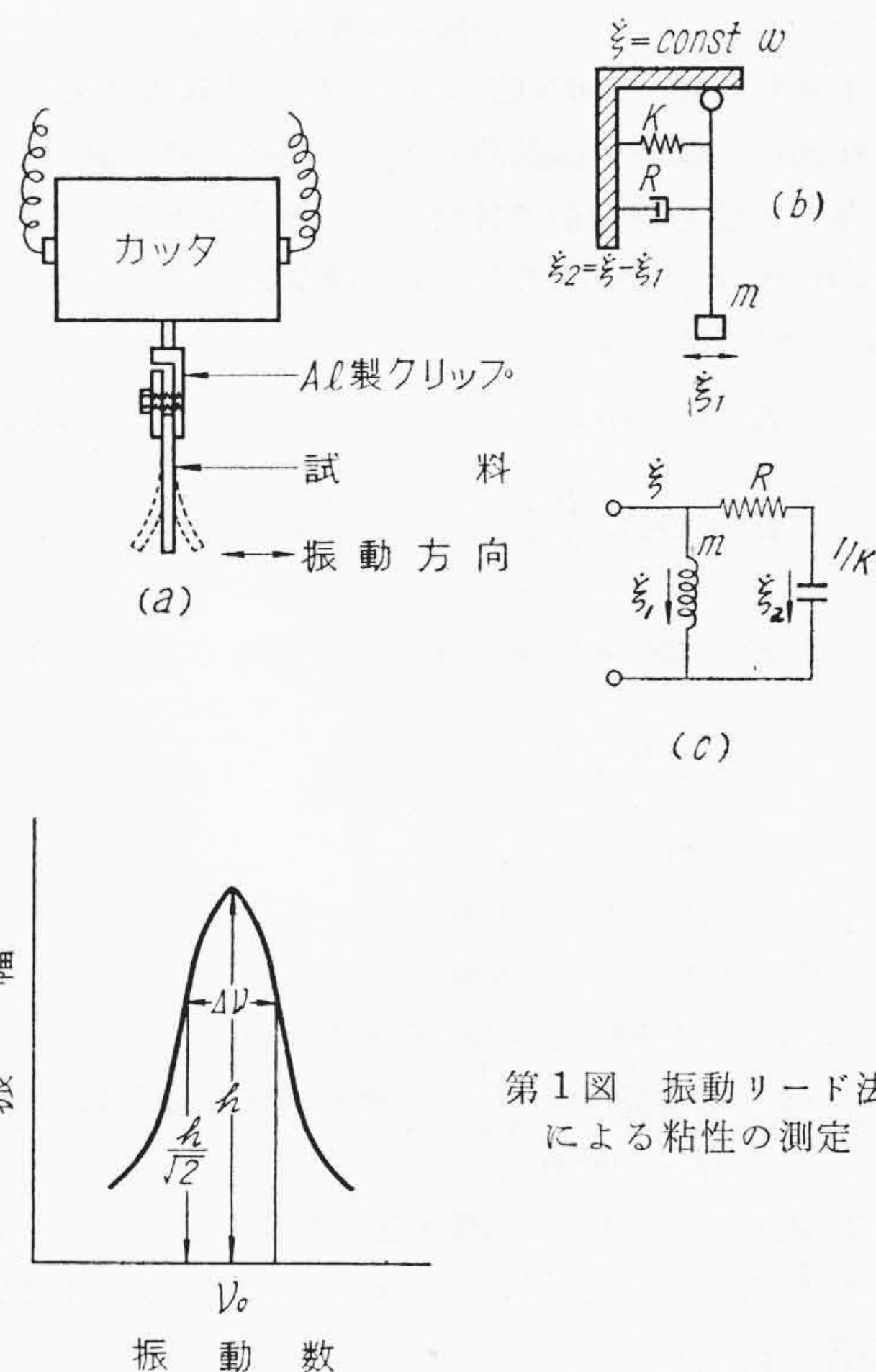
R. F. Boyer⁽¹⁾氏は従来の文献に報告された資料をまとめて、可塑剤の挙動を相溶性、効率および耐久性の3点から考察を行つている。相溶性とは、相の分離を起さないで、樹脂に加えることができる可塑剤の最大量で表わされるが、これはFlory⁽²⁾氏、Huggins⁽³⁾氏らの高分子溶液に関する熱力学的理論で扱うことができ、樹脂と可塑剤の相互作用を表わす μ 定数と関係づけられる。可塑剤の効率は、一定量の可塑剤を加えたときに、混和物の諸性質（脆化温度、熔融粘度、剛性率など）がいかに変化するかで表わされる。また耐久性とは、混和物を高温で使用する場合、ゴム、ポリエチレンなどと接触した場合⁽⁴⁾、あるいは油、溶剤などに浸漬した場合に、可塑剤が混和物中にどの程度残留するかによつて表わされる。これは周囲の状況により、可塑剤が混和物の内部を拡散する速度、表面から蒸発する速度、および蒸発後の拡散速度のいずれかで決定される。さらに μ 定数と効率の関係、混和物中の拡散速度と効率の関係、可塑剤の蒸発速度と μ 定数の関係なども考察されているが、まだ資料が少ないために、一般的な傾向を明らかにするにはさらに研究を重ねる必要がある。

筆者は前報⁽⁵⁾において、可塑剤濃度の異なつた2枚の塩化ビニル樹脂混和物（以下ビニル混和物と略す）のシートを重ね合せて可塑剤の移行量を測定することにより

拡散係数が簡単に求められることを確かめ、代表的な数種類の可塑剤について、濃度と温度を変えて拡散係数を測定し混和物の二次転移点、体積固有抵抗との関係を検討した。引き続き本報において、混和物の内部粘性を振動リード法で測定し、拡散係数との関係を考察した結果を報告する。

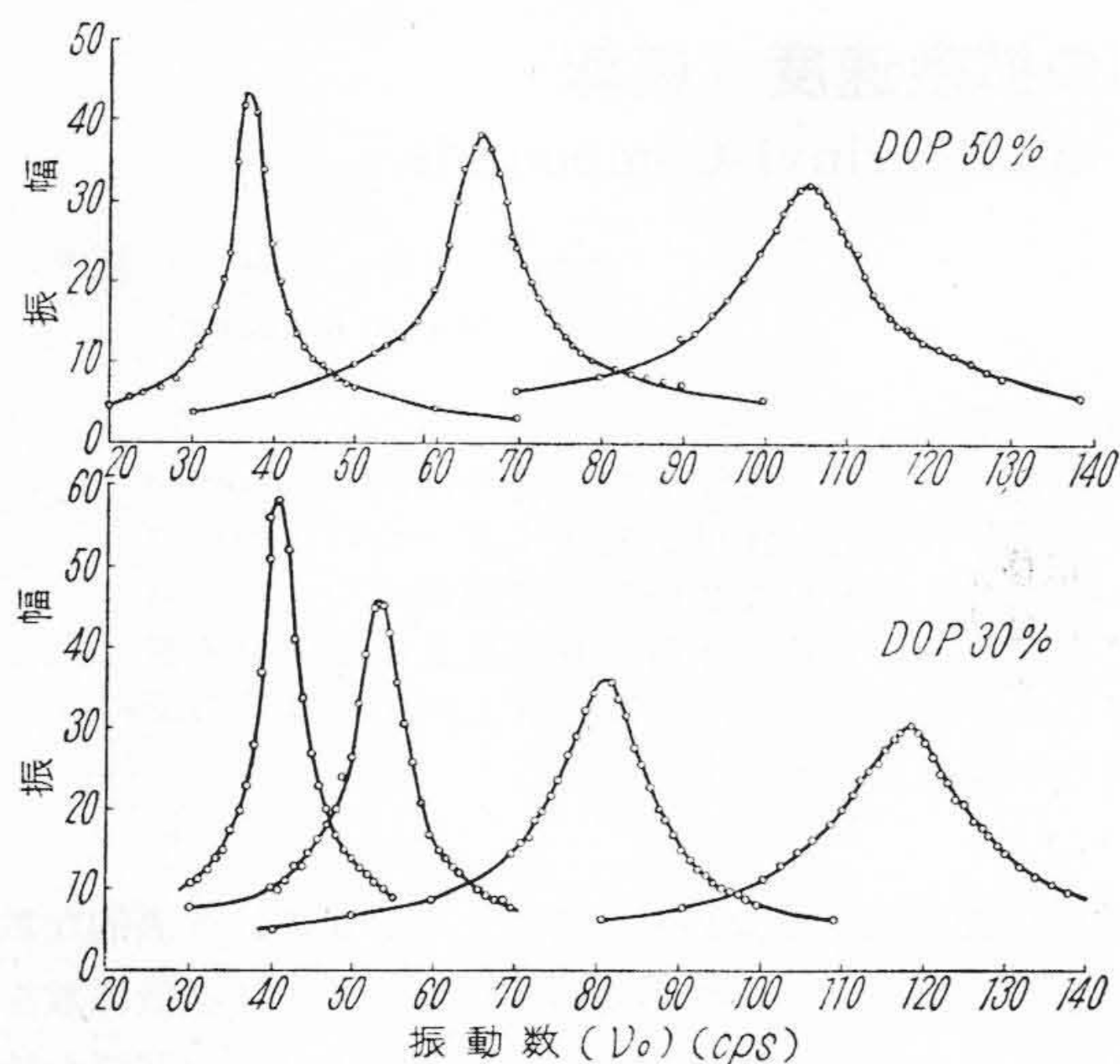
2. 振動リード法による混和物の粘性の測定

混和物中の可塑剤の拡散速度は、混和物の内部粘性と密接な関係があるはずである。ただビニル混和物が粘弾性的性質をもつため、測定の時間単位によつて異なつた粘性の値を示し、一義的な粘性という概念は成り立たな



第1図 振動リード法による粘性の測定

* 日立電線株式会社電線工場 理博



第2図 振動曲線の一例

い。今回は測定のも最も簡単である低周波域(20~300cps)における振動リード法⁽⁶⁾⁽⁷⁾をビニルフィルムに応用し、Voigt 模型を仮定して粘性を求め、拡散係数との比較考察を行つた。

2.1 測定方法

蓄音機の録音機のカッターの頭部に、アルミニウム製の試片保持用クランプをつけ、ビニル混和物を厚さ 0.1~2.0 mm, 長さ 5~15 mm, 幅 6 mm のフィルムとしてクランプにつけた。その概要を第1図(a)に示す。

これを恒温槽(±0.3°C)の中に入れ、CR 発振器で 20~300 cps の範囲で振動数を変えて振動させ、試片の先端の振幅を顕微望遠鏡で目測した。振動曲線の一例として DOP 配合の測定結果の一部を第2図に示した。

複素弾性率 E を次式から求めた。

$$E = E_1 + iE_2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$E_1 = 38.4\rho \frac{l^4}{d^2} \left(\nu_0^2 + \frac{(\Delta\nu)^2}{2} \right) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$E_2 = 38.4\rho \frac{l^4}{d^2} \cdot \nu_0 \Delta\nu \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\eta = E_2 / 2\pi\nu_0 \quad \dots\dots\dots (4)$$

ρ : 試料の密度

l : 試料の長さ (cm)

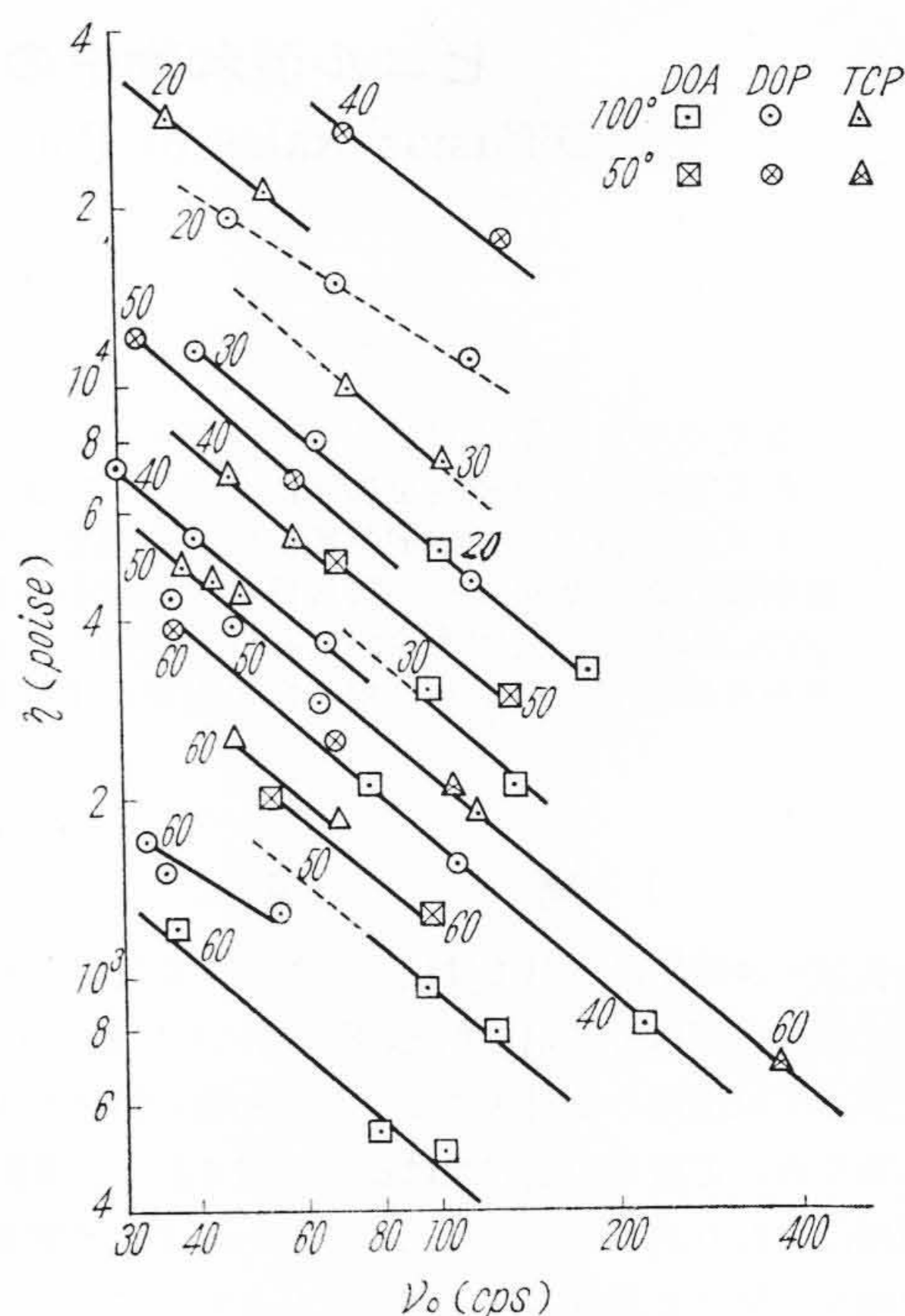
d : 試料の厚さ (cm)

ν_0 : 最大振幅を与える振動数

$\Delta\nu$: 最大振幅の $\frac{1}{\sqrt{2}}$ の振幅をもつ振動数の幅

η : 粘性 (poise)

(2)式および(3)式は第1図の模型(b)および(c)について得られる式であり、 $\Delta\nu/\nu_0 < 0.2$ では 2% 以下の誤差で成立する⁽⁶⁾。

第3図 $\log \eta \sim \log \nu_0$ の関係

2.2 測定結果

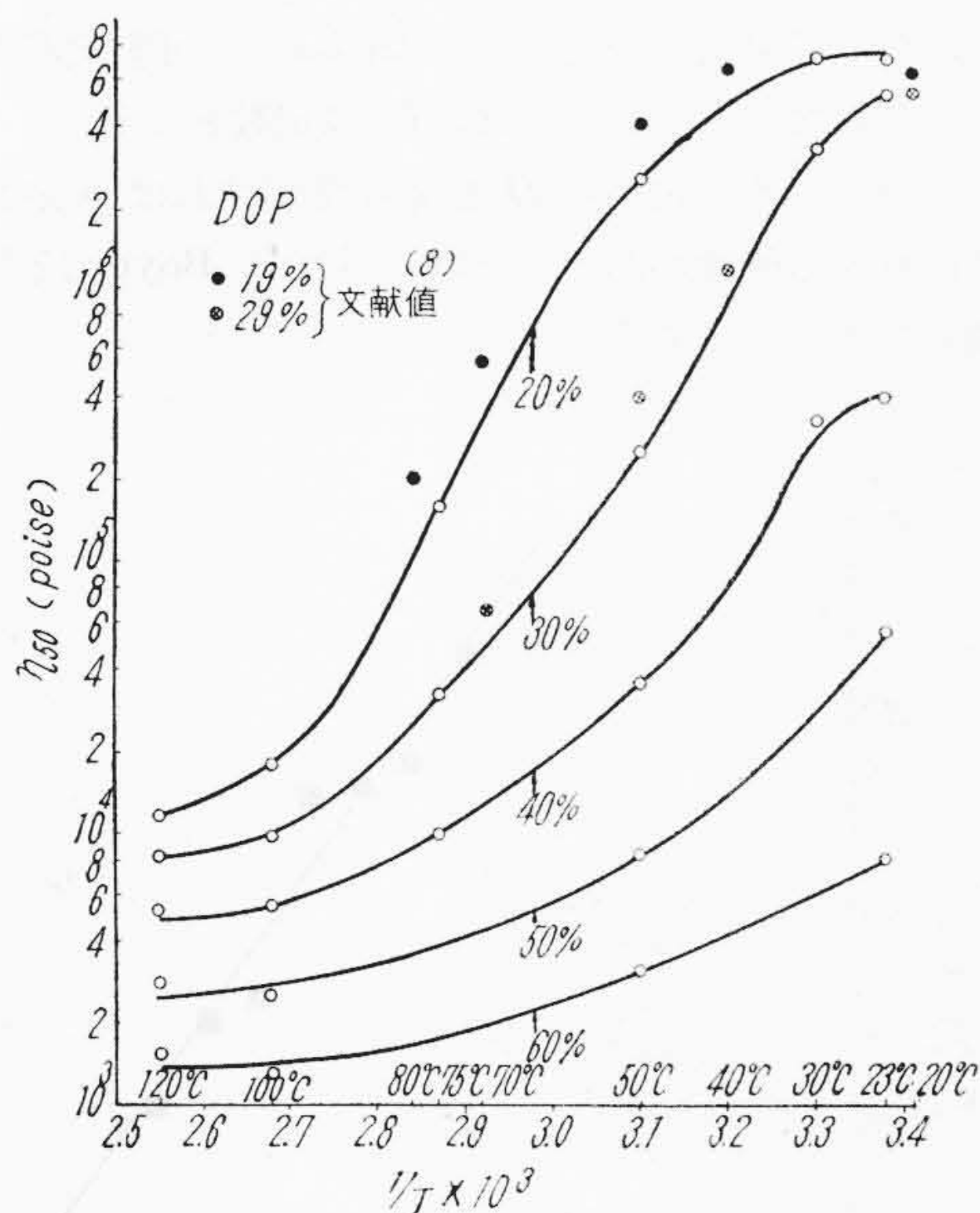
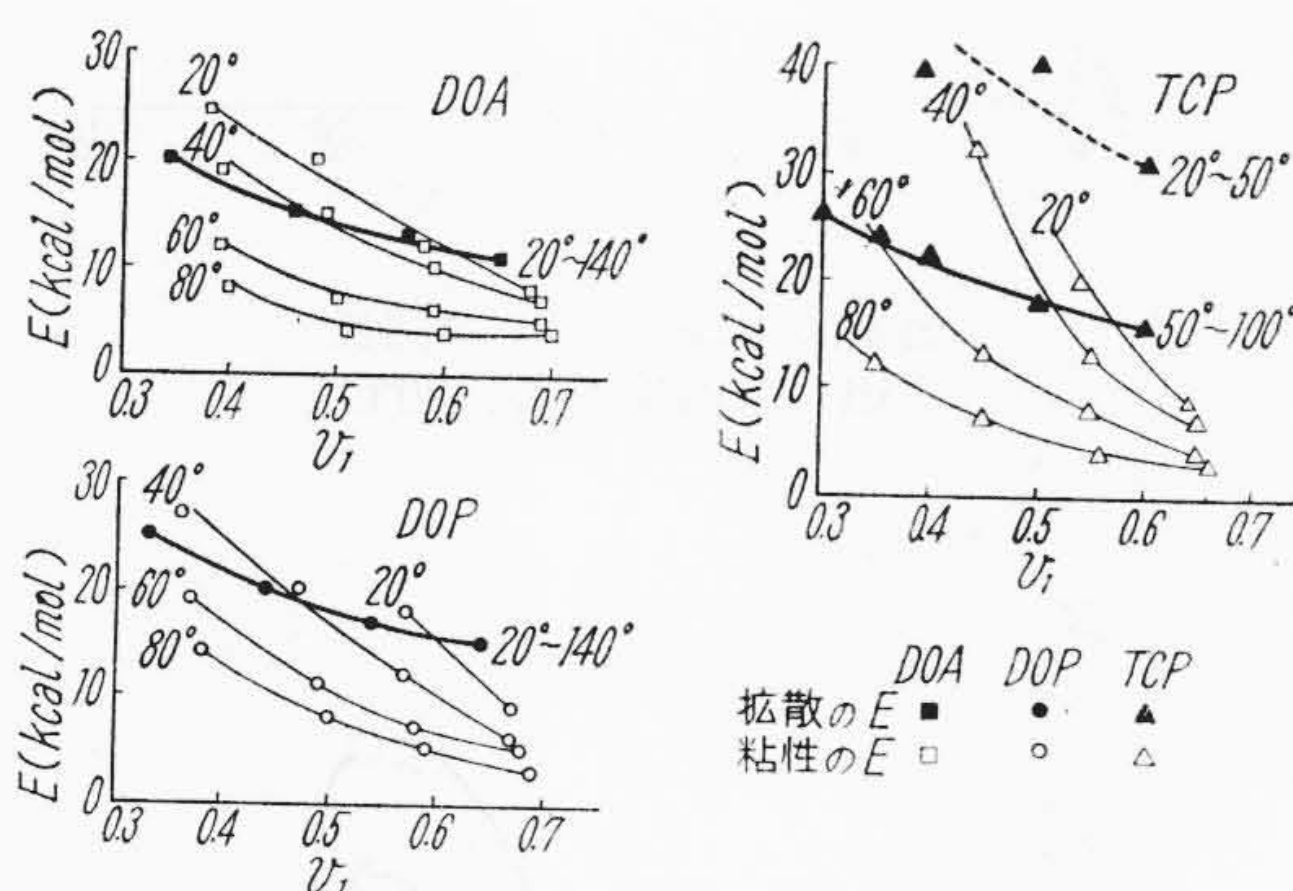
2.2.1 振動数の影響

$\log \eta \sim \log \nu_0$ について一例を第3図に示した。 η は振動数にほぼ反比例することになる。振動法で得られる粘性の値が可塑剤の拡散に関する内部粘性と本質的にいかなる関係にあるかは、今後の研究にまたなければならないが、ここではさしあたり一定振動数の粘性をとつて拡散係数との関係を考察することとした。今回の測定では $\nu_0 = 50$ cps 前後が測定に便利であつたため、試片の長さを数点変えて η を求め、 $\log \eta \sim \log \nu_0$ の関係から内挿して 50 cps の値をとつた。これを以下 η_{50} と記す。

2.2.2 η_{50} の活性化エネルギー

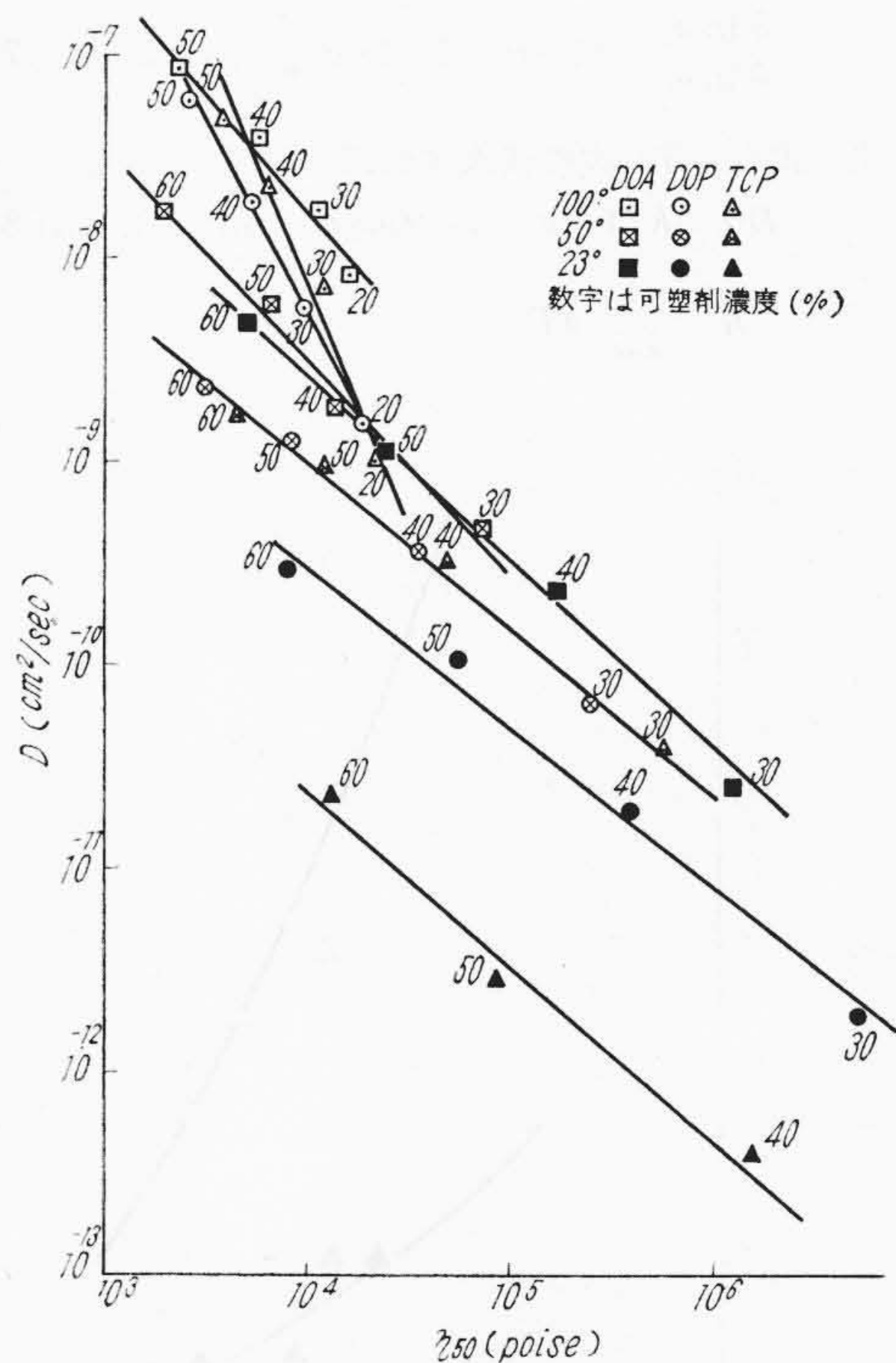
$\log \eta_{50} \sim 1/T$ (T : 絶対温度) の関係を DOP 配合に例をとつて第4図に示した。野原, 大内氏⁽⁸⁾らが DOP, 19% および 29% 配合について $-10^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ で測定した結果を第4図に転写したが、筆者の結果とよい一致を示している。

前報⁽⁵⁾で報告したように、拡散係数の活性化エネルギーが $20 \sim 140^\circ\text{C}$ の範囲で一定であつたのに対して、 $\log \eta_{50} \sim 1/T$ の関係はいずれも直線関係が成立しない。第4図の曲線の傾斜から、見かけの活性化エネルギー E を求め、可塑剤の容積分率 v_1 との関係を示した。Bueche 氏⁽⁹⁾ はポクメチルメタクリレート-ジエチルフタレート系について、粘性流動の活性化エ

第4図 $\log \eta_{50} \sim 1/T$ の関係 DOP 配合第5図 η_{50} と D の活性化エネルギー
(v_1 : 可塑剤の容積分率)

エネルギー E_v を測定し、樹脂百分率が 20% 以下の場合には、混和物の E_v は可塑剤の E_v にほぼ等しい値を示し、20% 以上になると E_v が急激に増大し、同時に温度によつて E_v が異なつてゆくことを示しているが、第5図にも類似の傾向が認められる。

なお今回 η_{50} を測定した目的は、可塑剤の拡散係数を混和物の内部粘性と関係づけて考察するためであるので、第5図に前報に報告した拡散の活性化エネルギーを併記した。筆者の測定した中濃度領域において、 η_{50} と拡散について活性化エネルギーがほぼ等しい値を示すのは 20~50°C 前後であり、さらに高温になるにつれて η_{50} の活性化エネルギーは著しく低い値を示すことになる。

第6図 $\log D \sim \log \eta_{50}$ の関係

3. 拡散係数と粘性の関係

3.1 Eyring 氏の理論と μ 定数

Eyring 氏の理論⁽¹⁰⁾によると、拡散係数 D と粘性 η の間に次の (5) 式が成立する。

$$D \cdot \eta = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 \lambda_3} kT \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln c_1} \dots \dots \dots (5)$$

λ_1 : 流動している分子層間の距離

λ_2 : 流動方向の隣接 2 分子間の距離

λ_3 : 流動方向と直角の隣接 2 分子間の距離

k : ボルツマン定数

T : 絶対温度

a_1 : 濃度 C_1 における活性

Flory 氏⁽²⁾, Huggins 氏⁽³⁾らは高分子溶液について統計熱力学により活性を計算し、次式を導いた。

$$\ln a_1 = \ln(1 - v_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right)v_2 + \mu v_2^2 \dots (6)$$

v_2 : 重合体の容積分率

x : 重合体分子と溶媒分子の分子容の比

μ : 樹脂と溶媒の相互作用を表わす定数

今回実験に供した塩化ビニル樹脂の平均分子量は約 80,000 であり、可塑剤の分子量は 400 前後であるので、 $1/x$ を 1 に対して省略すると、次の (7) 式が得られる。

$$\frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln c_1} = (1-v_1)(1-2\mu v_1) \dots\dots\dots (7)$$

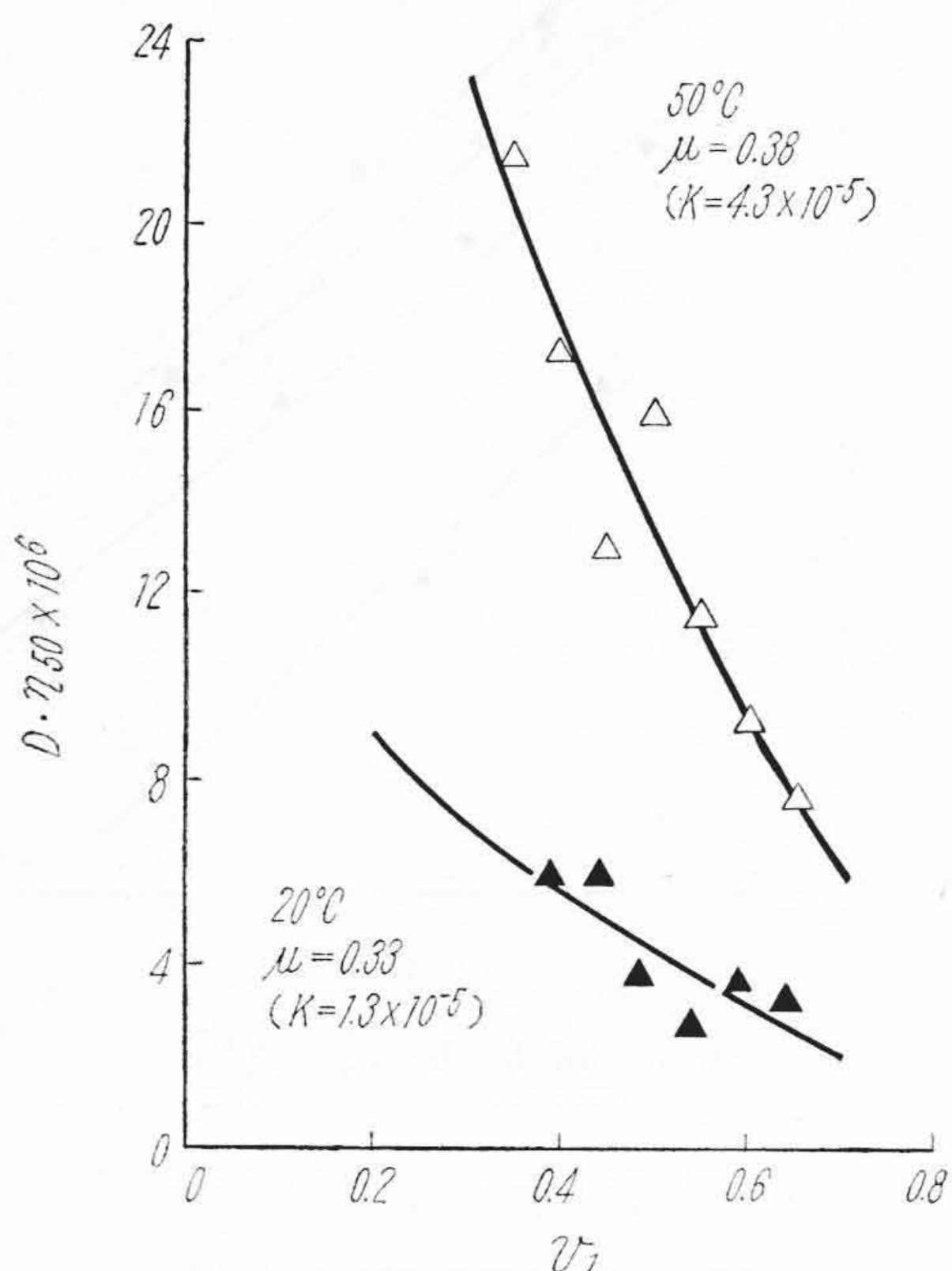
(7) 式を (5) 式に代入すれば

$$D \cdot \eta = K(1-v_1)(1-2\mu v_1) \dots\dots\dots (8)$$

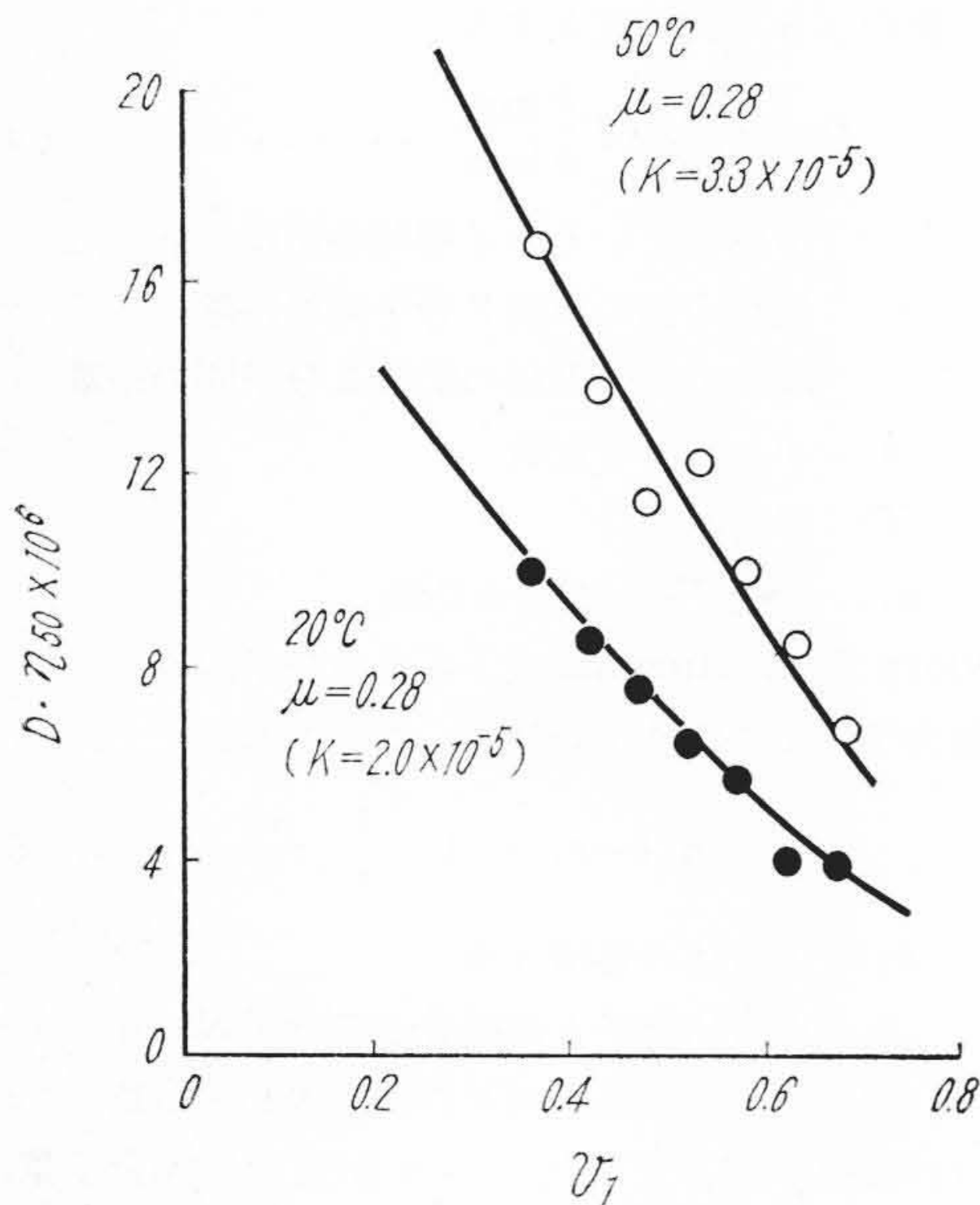
$$K = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 \lambda_3} kT$$

したがって温度が一定の場合 $\lambda_1/\lambda_2\lambda_3$ が可塑剤濃度によつて変らないものとすれば, K は定数となる。

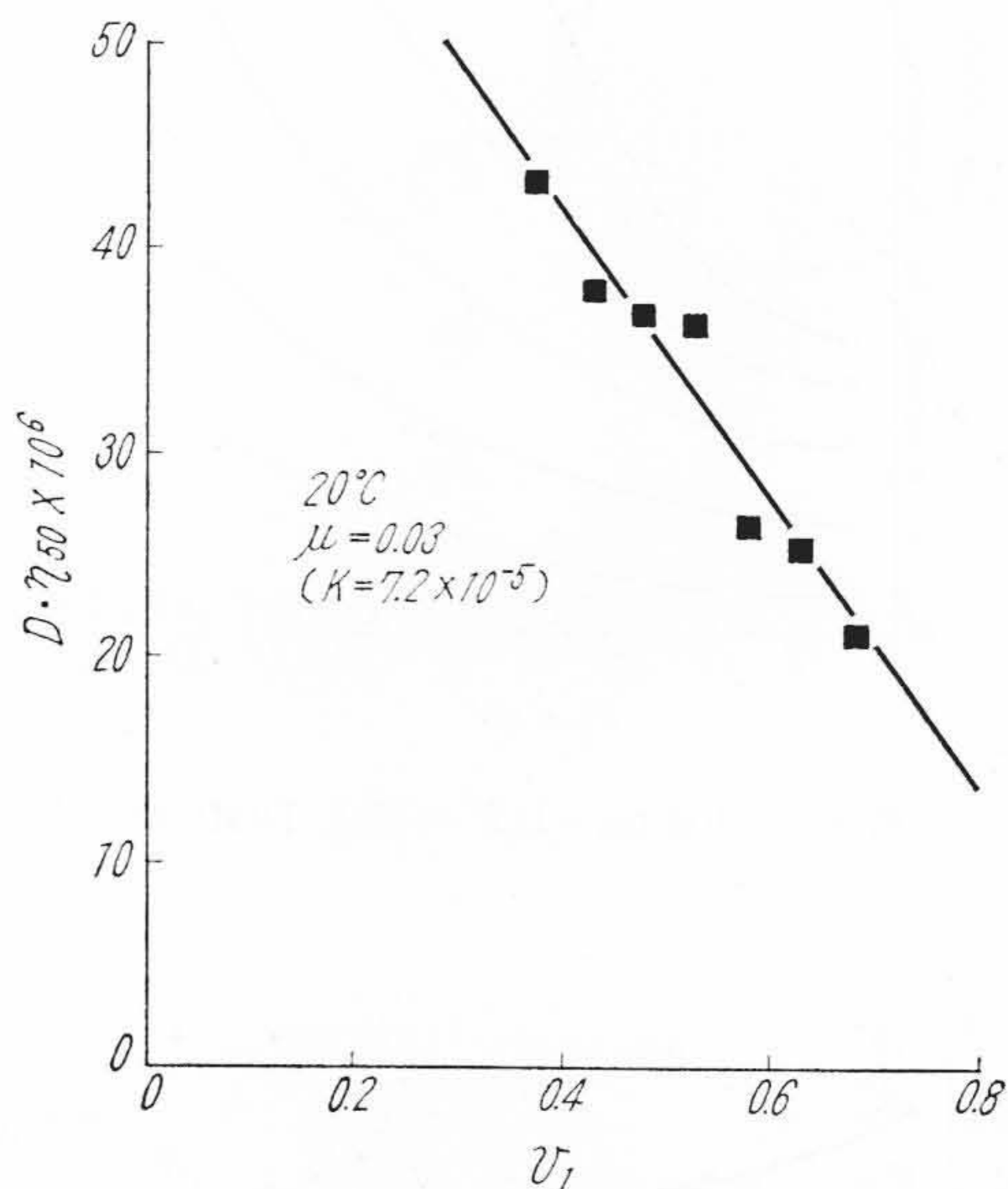
それゆえ (8) 式から D と η を測定すれば μ 定数が求められる可能性があることは, すでに Boyer 氏⁽¹⁾ が指摘したところである。



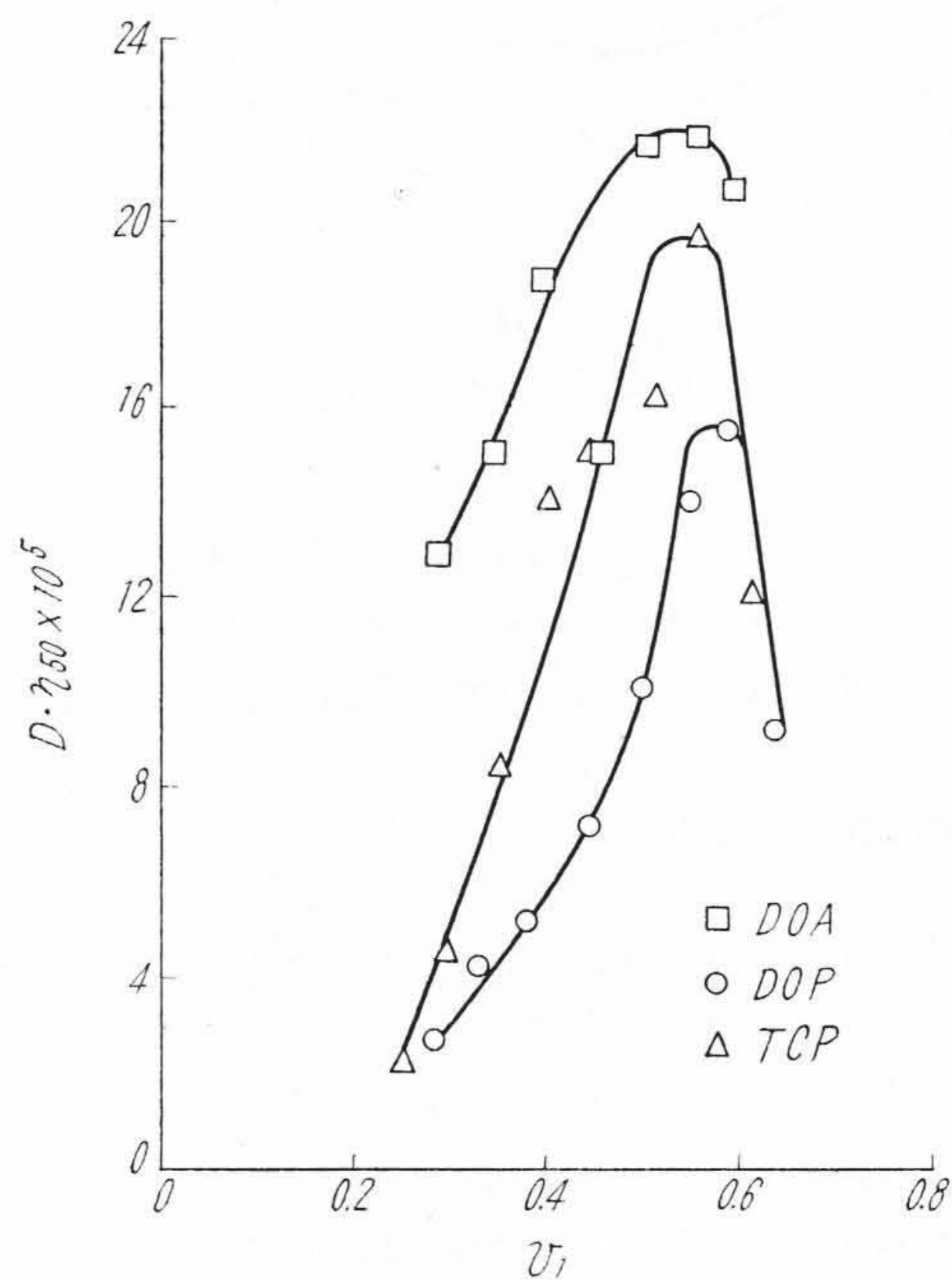
第7図 $D \cdot \eta_{50} \sim v_1$ の関係
(i) TCP 配合, 20°C および 50°C



第8図 $D \cdot \eta_{50} \sim v_1$ の関係
(ii) DOP 配合, 20°C および 50°C



第9図 $D \cdot \eta_{50} \sim v_1$ の関係
(iii) DOA 配合, 20°C



第10図 $D \cdot \eta_{50} \sim v_1$ の関係
(iv) 100°C

3.2 $\log D \sim \log \eta_{50}$ の関係

$\log D \sim \log \eta_{50}$ の関係を第6図に示した。

20°C および 50°C においては、可塑剤濃度 30~60% の範囲で、ほぼ傾斜 45 度の直線関係が成立し、(5) 式に示した $D \cdot \eta = \text{const.}$ に近い関係が成立する。なお 20°C では可塑剤により別の直線となるため、 η_{50} は同一でも D は異なつた値を示すこととなる。すなわち 20°C では同じ η_{50} を示す混和物について比較して、TCP, DOP, DOA の順に D は著しく大となり耐寒性のよい可塑剤は移行しやすいことを示している。50°C になると、TCP 配合と DOP 配合はほぼ一致し、DOA 配合のみはやや大きな D の値を示す。なお DOA 配合は 20°C と 50°C でほぼ同一直線上にのる。

100°C になると、DOA 以外は直線の傾斜が 45 度からはずれて、 $D \cdot \eta = \text{const.}$ の関係から著しくはずれてくる。

3.3 $D \cdot \eta_{50} \sim v_1$ の関係と μ の値

20, 50 および 100°C における $D \cdot \eta_{50} \sim v_1$ の関係を第7~10図に示した。

50°C の DOA 配合と、100°C の場合は (8) 式を満足する μ は存在しない (50°C の DOA 配合は $D \cdot \eta_{50} = 3.5 \pm 0.1 (\times 10^{-5})$ で、 v_1 に無関係に一定となる)。それ以外の場合について最小 2 乗法で求めた曲線を記入した。最小 2 乗法で求めた μ の値は、TCP について 0.38 (50°C), 0.33 (20°C), DOP について 0.28 (50°C および 20°C), DOA について 0.03 (20°C) である。

塩化ビニル樹脂と可塑剤の間の μ については Doty-Zable 氏⁽¹¹⁾らが、樹脂を熱分解して架橋化せしめ、可塑剤中の膨潤を測定して μ を求めた報告がある。それによると DOP, TCP についてそれぞれ 0.01, 0.38 (いずれも 53°C) と報告されており、TCP については筆者の結果とよく一致している。

なお Small 氏⁽¹²⁾はジエチルフタレート配合について、濃度を変えて揮発減量を測定しており、Boyer 氏⁽¹⁾はこの資料について組成と活性の関係を求め、(6) 式から μ 定数を計算した。その結果は -0.56 となり、Doty-Zable 氏⁽¹¹⁾らが報告している値 -0.04 より低い値となつた。さらに Boyer 氏は Reed 氏⁽¹³⁾の報告した揮発減量の測定結果から μ を測定しても一般に Doty-Zable 氏らの値より低い値が得られると報告している。

μ を求める方法として、筆者の方法も加えて、三つの方法が報告されたことになるが、測定結果が一致しない現状であり、 μ の値の重要性を考えると、今後多く測定結果を加えて補正する必要がある。Doty-Zable 氏らの測定方法についても、溶剤と可塑剤について同一の Mc (架橋単位あたりの分子量)を用いることが妥当であるかどうか確かめる必要があると筆者には考えられる。また揮発減量の測定も蒸発速度が律速段階になるように慎重

な注意が必要であらう。

Boyer 氏⁽¹⁾は可塑剤の効率を二次転移点に対する影響から考察した場合、 $\mu < 0.5$ の溶剤型と、 $\mu > 0.5$ の油型の可塑剤の2種に分類されることを述べ、前者については μ が 0.5 より小になるほど、後者については μ が 0.5 より大になるほど効率が大きいことを報告している。今回筆者の測定した TCP, DOP, DOA はいずれも溶剤型可塑剤に属し、耐寒性のすぐれている順に μ の値が小になつており (前報⁽⁵⁾参照)、定性的な傾向は Boyer 氏の所論に合致している。

なお今回の測定で、20~50°C において (8) 式を満足する μ が存在し、100°C になると (8) 式が成立しない理由としては、第5図に示したように、20~50°C において D と η_{50} の活性化エネルギーがほぼ一致することがあげられる。すなわち (8) 式が成立するためには、拡散と粘性が同じ process として扱えることを必要とするからである。おそらく 20~50°C の低温では、セグメントの動きが少なく、高分子全体として弾性的であり、したがって振動法で測定される retarded elasticity に関連した内部粘性が可塑剤分子の拡散と同じ process として扱えるのに対し、100°C前後の高温ではセグメントの流動が大きく寄与するため、可塑剤の拡散と同じ process として扱えなくなるのではないかと考えられる。

4. 結 言

前報で可塑剤の拡散係数 D の測定を行つたビニル混和物について、振動リード法により、Voigt 模型 (遅延弾性に相当する) を仮定して、50 cps における粘性 η_{50} を測定した。 $\log D \sim \log \eta_{50}$ の間には直線関係が成立し、同じ η_{50} を与える混和物でも耐寒性のすぐれた可塑剤は D の値が大きい。さらに Eyring 氏の導いた非理想溶液についての拡散および粘性の式と、Flory, Huggins 氏らの高分子溶液の熱力学的理論から得られる活性に関する式とを組合せると、 $D \cdot \eta_{50}$ の積と可塑剤の容積分率 v_1 との関係から、樹脂と可塑剤との相互作用を表わす μ 定数が求められることを確かめた。ただ根本的には、粘性の値が測定の時間単位で異なるため、周波数の影響を明らかにする必要がある、これは粘弾性に関する広範な研究を必要とし、今後に残された問題である。

μ 定数は混和物中の可塑剤の挙動、すなわち相溶性、効率、耐久性などを考察する上に最も本質的な値であるにもかかわらず、 μ 定数についての従来の文献の測定結果は必ずしも一致しておらず、したがって可塑剤の挙動との関係もほとんど究明されておらない現状である。

筆者らは引き続き可塑剤の種類を広めて測定を進めており、塩化ビニル樹脂に及ぼす可塑剤の影響を漸次明らかにして、ビニル混和物の特性の向上に資したい念願で

ある。

終りに終始御指導，御鞭撻を賜った日立製作所日立絶縁物工場鶴田工場長，河合部長，日立電線株式会社電線工場久本副部長に深謝申し上げる。また実験に御協力いただいた川和田，梅井，山口の諸氏に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- (1) R.F. Boyer: J. Appl. Phys. 20 540 (1949)
- (2) P.J. Flory: J. Chem. Phys. 9, 660 (1941), 10, 51 (1942), 12, 144, 425 (1944)
- (3) M.L. Huggins: J. Chem. Phys. 9, 440 (1941) Annals New York Acad. Sci. 43, 1 (1942)
- (4) 吉川，鎌田，川和田：日立評論 34, 1325 (昭 27)

- (5) 吉川：日立評論，別冊9号，55 (昭 30)
- (6) A.W. Nolle: J. Appl. Phys. 19, 753 (1948), J. Polymer Sci, 5, 1 (1950)
- (7) M. Horio, S. Onogi: J. Appl. Phys, 22 971, 977 (1951)
- (8) 野原，大内：高分子化学 10, 286 (昭 28)
- (9) F. Bueche: J. Appl. Phys. 26, 738 (1955)
- (10) S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring: "The Theory of Rate Process" New York, Mc Graw-Hill Book Co. (1941)
- (11) P. Doty, H. Zable: J. Polymer Sci. 1, 90 (1946)
- (12) P.A. Small: J. Soc. Chem. Ind. 66, 17 (1947)
- (13) M.C. Reed: Ind. Eng. Chem. 35, 896 (1943), 40, 1414 (1948), 41, 675 (1949)

特許と新案

最近登録された日立製作所の特許および実用新案

(その3)

(第24頁より続く)

区 別	登録番号	名 称	工 場 別	氏 名	登録年月日
実用新案	467083	回 転 真 空 ポ ン プ	多 賀 工 場	川 崎 光 彦	32. 10. 25
"	467099	電 気 扇 用 羽 根	多 賀 工 場	四 倉 輝 夫	"
"	467113	電 子 銃 用 熱 陰 極	多 賀 工 場	榊 米 一 郎	"
"	467126	真 空 式 進 角 装 置 付 分 配 器	多 賀 工 場	大 和 田 義 正 一	"
"	467031	X 線 断 層 撮 影 装 置	亀 戸 工 場	吉 田 和 田 正 脩 平 蔵	"
"	467072	変 圧 器 の 吸 湿 器	亀 戸 工 場	小 安 鬼 頭 国 忠	"
"	467080	摺 動 抵 抗 器	亀 戸 工 場	山 崎 栄 次 郎	"
"	467085	口 出 線 接 続 装 置	亀 戸 工 場	中 島 敏 夫	"
"	467106	ラ ッ ク 伝 動 装 置	亀 戸 工 場	和 小 田 林 正 脩 平 蔵	"
"	467110	電 磁 開 閉 器 可 動 接 触 子 支 持 装 置	亀 戸 工 場	小 松 森 泉 袈 裟 弥 幸 次 郎	"
"	467111	電 磁 開 閉 器 可 動 接 触 子 支 持 装 置	亀 戸 工 場	森 泉 袈 裟 弥 幸 次 郎	"
"	477112	電 磁 開 閉 器 の 橋 絡 接 触 片 支 持 装 置	亀 戸 工 場	松 田 幸 次 郎	"
"	467121	電 動 機 速 度 制 御 装 置	亀 戸 工 場	山 崎 栄 次 郎	"
"	467122	電 動 機 の 自 動 起 動 装 置	亀 戸 工 場	山 崎 栄 次 郎	"
"	467040	有 極 電 磁 装 置	戸 塚 工 場	二 見 二 郎	"
"	467069	ス イ ッ チ な の の 侵 水 防 止 取 付 装 置	戸 塚 工 場	鈴 高 木 橋 一 博	"
"	467079	空 中 線 結 電 装 置	戸 塚 工 場	古 谷 勝 美 雄	"
"	467081	電 話 機 の ダ イ ヤ ル	戸 塚 工 場	軽 部 藤 政 吉 男	"
"	467084	多 数 共 同 加 入 電 話 機	戸 塚 工 場	田 島 喜 平 太 基	"
"	467089	電 話 機 の ダ イ ヤ ル ガ バ ナ ー	戸 塚 工 場	清 軽 部 弘 政 吉 男	"
"	467090	電 話 機 の ダ イ ヤ ル ガ バ ナ ー	戸 塚 工 場	軽 部 藤 政 吉 男	"
"	467093	搬 送 通 信 装 置 の 機 器 保 護 カ バ ー	戸 塚 工 場	落 合 俊 男	"
"	467103	傍 熱 型 サ ー ミ ス タ	中央研究所	二 木 久 夫	"
"	467038	油 絶 縁 破 壊 試 験 装 置	日立研究所	高 橋 治 男	"
"	467082	二 板 円 板 ポ ン プ	日立研究所	高 玉 績 久	"
"	467125	可 動 点 火 栓	日立研究所	政 井 忠 久	"