

ビニル混和物中の可塑剤の拡散速度

吉川 充雄*

Diffusion Rates of Plasticizers in Polivinyll Compounds

By Michio Kikkawa

Hitachi Electric Wire and Cable Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

To investigate the efficiencies of plasticizers, diffusion coefficients of plasticizers in polyvinyl chloride compounds were calculated from the migration rates of the plasticizers between layers of piled sheets, each having a different percentage of plasticizer content. For the following plasticizers: TCP, DOP, BBP, and DOA; the diffusion coefficients (D) were measured at 50°C to 140°C for compounds having a plasticizer content ranging from 10 to 60 percent. When the compounds were sufficiently soft (nearly $D > 10^{-9}$ cm²/s), $\log D$ was proportional to \sqrt{w} , where “ w ” was the weight fraction of resin. But as the compounds became stiff, D decreased rapidly and the activation energy increased, and the difference in the plasticizer efficiencies appeared. The reciprocal of flex temperature (T_f , °K) is proportional to \sqrt{w} over a wide range. Linearity could not be found between $\log(\rho w)$ and \sqrt{w} , where ρ is resistivity, but a linear relationship was found between $\log(\rho w)$ and $\log D$.

To prevent deterioration caused by the migration of plasticizers, it is necessary to use nonmigrating compounds or proper separators.

〔I〕 緒 言

塩化ビニル樹脂は通常液体可塑剤を樹脂の約半量加えて可塑化した混和物として使用する。したがって樹脂と可塑剤との親和性あるいは可塑剤の可塑化効率の問題が根本となる。この点を検討するためビニル混和物中の可塑剤の拡散速度を測定することを考えた。

すでに筆者と同じ目的から H.A. Liebafsky ら⁽¹⁾と P.A. Small⁽²⁾ によつてビニル混和物中の可塑剤の拡散係数が測定されているが、測定方法がかなり面倒であるためか、供試可塑剤の種類、可塑剤濃度と温度の範囲がせまく、一般的傾向を知るには不十分である。筆者は以下報告するようきわめて簡単な測定方法で拡散係数が求められることを確かめた。本報には拡散係数の測定方法と可塑剤濃度および温度の影響、さらに混和物の可撓温度、固有抵抗との関係などについて二、三検討した結果を報告する。

〔II〕 拡散係数の測定方法

(1) 従来文献に報告された方法

H.A. Liebafsky ら⁽¹⁾と P.A. Small⁽²⁾ はビニルシートを 10^{-4} mmHg 以下の高真空中で 100~150°C に加熱して可塑剤の揮散速度から混和物中の拡散係数を求めている。これは特別の装置を必要とし、時間と手数がかかる。また温度が低い場合は測定が困難である。

またビニルシートをガソリン、油などに浸漬して抽出量を測定することも行われるが、可塑剤と抽出剤との溶解度が影響することゝ、抽出剤が混和物中に吸収されるため、一般に正確な値はえがたい。さらに微粉末中に埋めて粉末に吸着される量を測定する方法も報告されているが、文献⁽³⁾によれば特別の粉末を必要とし、また温度その他の条件を一定に保つことが困難であろう。最近 H.M. Quackenbos, Jr.⁽⁴⁾と M.C. Read⁽⁵⁾ によつて油、石鹼水および微粉末による可塑剤の抽出実験が行われ、適当な条件を用いれば拡散係数が十分正確にえられ

* 日立製作所日立電線工場

ることが確かめられた。実用的な試験方法としてはすぐれているが、拡散係数の測定方法としては上記の理由から十分な検討を必要とする。

(2) 筆者の測定方法

第1表の配合について可塑剤濃度を変えたビニル混和物を厚さ約 2 mm, 30φ の円板とし、1枚ずつとつてあらかじめ秤量した後恒温槽に入れ、恒温に達したならば上下に重ね合せ、錫箔で包み、軽い荷重をかけて放置する。一定時間後恒温槽から取り出し、重ねた2枚の円板をべつべつに離して秤量し可塑剤の移行量を求める。可塑剤の揮散は事実上起らないので移行量は正確に求められる。

移行量から拡散係数を求めるには拡散の理論的簡略式である(1)式⁽⁶⁾を用いた。

$$Qt/S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot q \cdot \sqrt{D \cdot t} \dots \dots \dots (1)$$

Qt は時間 t における移行量、S は拡散の起る接触面積、q は単位体積についての平衡に達するまでの移行量、D は拡散係数である。(1)式は試料の厚さを d とすると $Qt/q \cdot S \cdot d < 0.555$ の範囲で成立する。

q は混和物の配合から計算したが、可塑剤の移行に伴って体積が変化するのでこれを考慮して(2)式を用いた。

$$q = \frac{d_1 d_2 (w_1 - w_2)}{d_1 w_1 + d_2 w_2} \dots \dots \dots (2)$$

d₁, d₂, および w₁, w₂ はそれぞれ混和物の比重と樹脂の重量分率である。

(3) 測定結果と文献値との比較

Qt ~ √t の関係は、一例を第1図に示したが、いずれも原点を通る直線となる。

Liebhafsky ら⁽¹⁾は TCP(トリクレジル・ホスヘート) DBP(ジブチル・フタレート) および DBS(ジブチル・セバケート)について D の測定値を報告しているので、比較のため TCP について測定した結果を第2表に示した。可塑剤濃度 x(%) と log D の関係を第2図に示した。Liebhafsky は 145°C で x=20~60% の範囲で D を測定しているので第2図中に●印で記入した。同時に x=30% および 60% について温度を変えて測定しており、これから活性化熱を求めるとそれぞれ 16.5 および 10.1 kcal/mol となる。この値を用いて 100°C の D を計算し、同じく第2図中に●印で示した。筆者の 100°C における実測値とよく一致する。つぎに x が 30~40% の組合せについて log D ~ 1/T (T = 絶対温度) の関係を第3図に示した。活性化熱は 16 kcal/mol となり、上記の Liebhafsky の測定値と一致する。

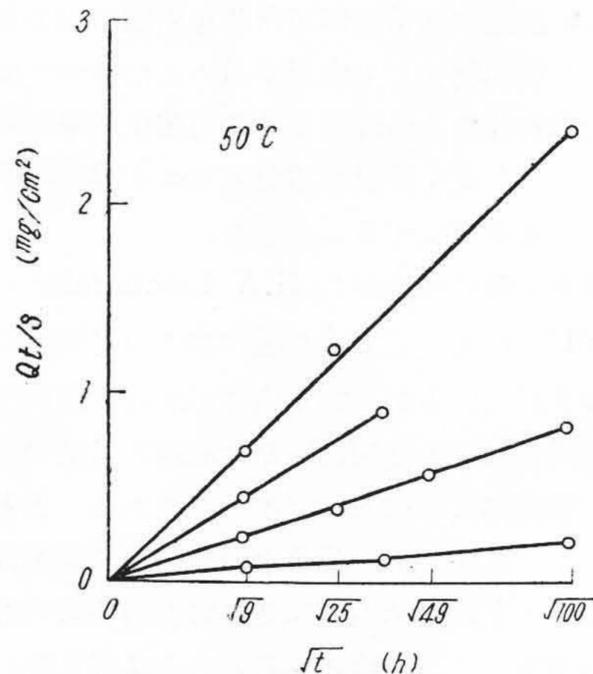
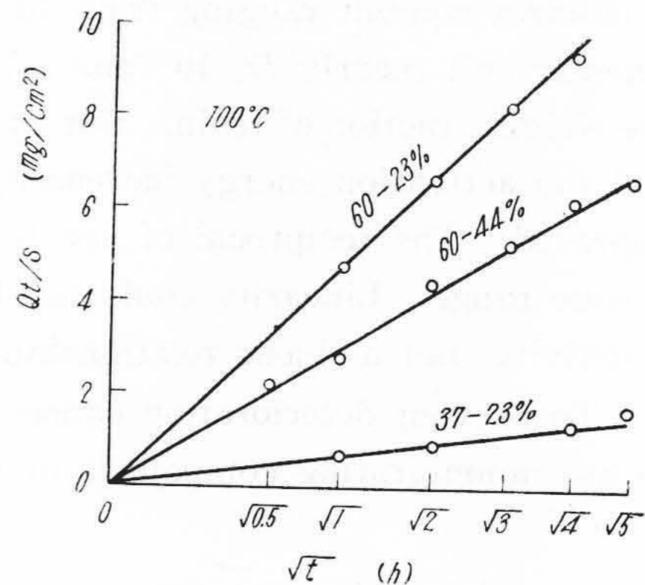
上記の結果は測定方法が全く異なることを考えると、たまたまよく一致した場合かも知れないが、きわめてよい一致である。筆者の測定方法は特別の装置を要せず、

第1表 配合
Table 1. Formulation

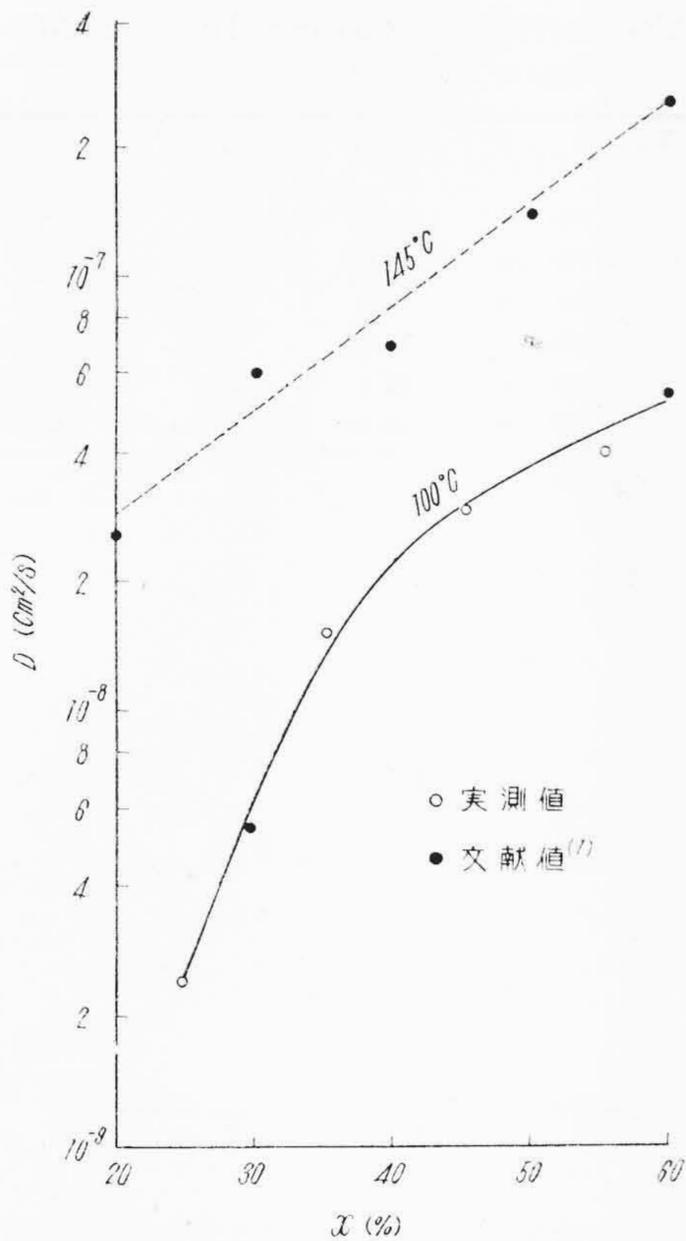
配 合 剤	配 合 量 (g)
塩化ビニル樹脂	98-x
可 塑 剤	x
ステアリン酸鉛	2

第2表 TCP の拡散係数 D (その1)
Table 2. Diffusion Coefficient D (TCP)

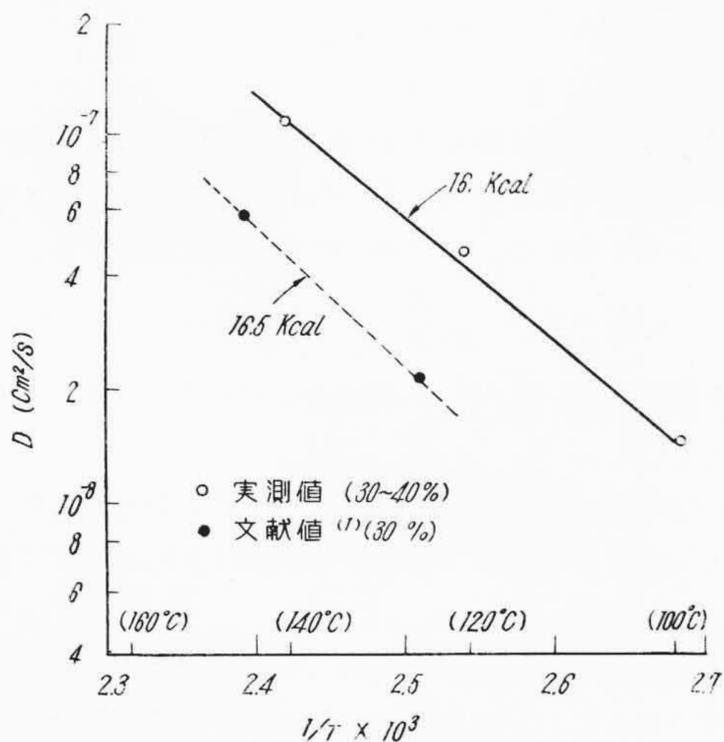
可塑剤濃度 (%)	温 度 (°C)	Qt/S (t=1h) (mg/cm ²)	q (mg/cm ³)	10 ⁸ ·D (cm ² /s)
60-50	100	1.95	142	3.8
50-40	100	1.39	117	3.0
40-30	100	0.84	102	1.5
30-20	100	0.30	90	0.24
40-30	120	1.53	102	4.9
40-30	140	2.33	102	11.0



第1図 移行量 Qt/S と時間 t との関係 (DOP)
Fig. 1. Relation between Migration Quantities Qt/S and Time t (DOP)



第2図 可塑剤濃度 x と拡散係数 D との関係
 Fig. 2. Relation between Plasticizer Concentration x and Diffusion Coefficient D



第3図 拡散係数の温度による変化
 Fig. 3. Variation of Diffusion Coefficient by Temperature

同時に多数の測定ができて手数がかゝらない。また拡散係数が可塑剤濃度によつて著しく変るため濃度差を小にすることが望ましいが、われわれの方法ではこれが可能である。さらに温度が低い場合でも測定できるからきわめて便利な測定法といえよう。

〔III〕 可塑剤濃度の影響

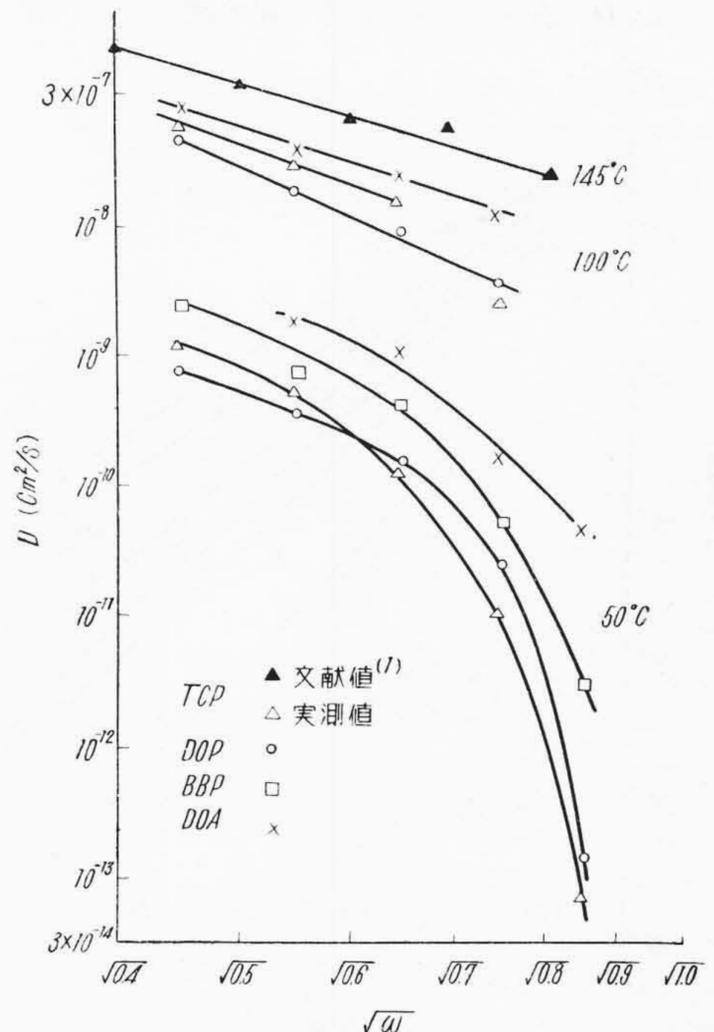
温度が一定の場合、拡散係数 D と媒体の粘度 η との間に (3) 式が成立し⁽⁷⁾、つぎに粘度 η が Flory の提出した (4) 式にしたがうとすると、(5) 式が成立する。

$$\begin{cases} D \cdot \eta = K \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln c} \dots\dots\dots (3) \\ \log \eta = A + B\sqrt{w} \dots\dots\dots (4) \\ \log D = a - b\sqrt{w} \dots\dots\dots (5) \end{cases}$$

a_1 は濃度 c における活性、 w は樹脂の重量分率である。なお $\partial \ln a_1 / \partial \ln c = \text{const.}$ と仮定する。

第4図に可塑剤濃度 $x = 10 \sim 60\%$ の範囲で、温度 50°C および 100°C について $\log D \sim \sqrt{w}$ の関係を示した。供試可塑剤は TCP, DOP (ジ・2-エチルヘキシル・フタレート) BBP (ブチル・ベンジル・フタレート) および DOA (ジ・2-エチルヘキシル・アデペート) の4種である。

R.F. Boyer⁽⁸⁾ は Liebhafsky の TCP 145°C の測定結果について (5) 式が成立することを述べており、第4図中に \blacktriangle 印で記入した。



第4図 樹脂の重量分率 w と拡散係数 D との関係
 Fig. 4. Relation between Weight Fraction of Resin w and Diffusion Coefficient D

可塑剤濃度と温度が高く、混和物が十分軟かい範囲 ($D > 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$) においては、ほぼ直線関係が成立する。これ以下では D は急激に小になり、活性化熱が大になり、可塑剤の移行が困難になることがわかる。

なお可塑剤の型による差は混和物が十分軟かい場合は意外に小であるが、可塑剤濃度が小になり、あるいは温度が低くなると、型による差が次第に著しくなり、耐寒性可塑剤は D が大きく、可塑化効率の差が現われてくる。

なお H.M. Quackenbos⁽⁴⁾ は揮発性可塑剤と非揮発性可塑剤を混用して、混和物の剛性度を同一にして高真空中の実験を行つた結果、可塑剤濃度による拡散係数の変化は本質的には認められないと報告している。したがって (5) 式の代わりに拡散係数と混和物の剛性度の関係を求める必要がある。

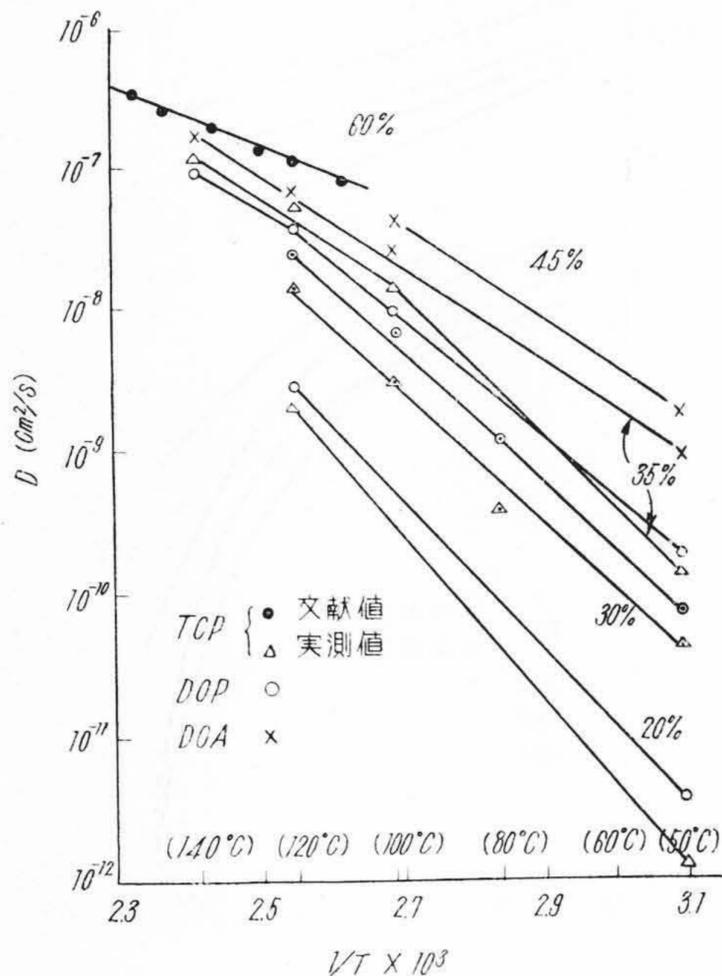
[IV] 温度の影響

TCP, DOP, DOA について $\log D \sim 1/T$ の関係を第5図に示した。いずれもほぼ直線関係が成立する。

$$\log \frac{D_1}{D_2} = \frac{0.4343E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \dots \dots \dots (6)$$

活性化熱 E を求めると第3表となる。

第3表は可塑剤濃度と温度が低くなると移行が困難になることを示す。また可塑化効率の高い可塑剤は移行しやすいことを示している。第5図の直線部分の中心点について $\log D \sim E$ の関係をとると第6図がえられる。



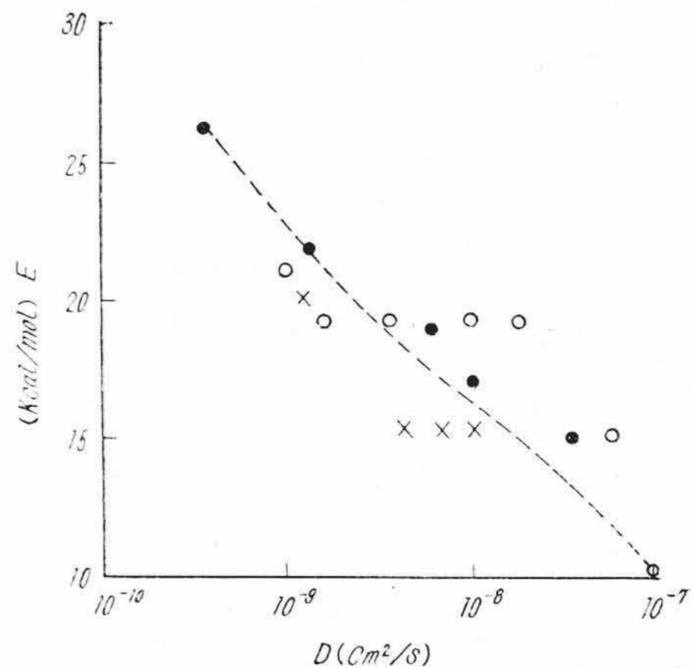
第5図 拡散係数の温度による変化
Fig. 5. Variation of Diffusion Coefficient by Temperature

第3表 拡散係数の活性化熱 E (kcal/mol)

Table 3. Activation Energy of Diffusion Coefficient E (kcal/mol)

可塑剤濃度 (%)	温 (°C) 度	TCP	DOP	DOA
60*	155—110*	10.0	—	—
35	140—100	15.0	15~19	15.0
55	100— 50	16.5	19.0	—
45	100— 50	18.6	19.2	14.8
35	100— 50	22.5	19.2	14.9
25	100— 50	25.9	23.1	20.3

(注) * 文献値(1)



第6図 拡散係数と拡散係数の活性化熱との関係
Fig. 6. Relation between Diffusion Coefficient and Its Activation Energy

[V] 可塑剤濃度と可撓温度

(4)式は温度が一定でない場合(7)式となる。

$$\log \eta = A + B\sqrt{w} + \frac{E_v}{RT} \dots \dots \dots (7)$$

E_v : 粘度の活性化熱

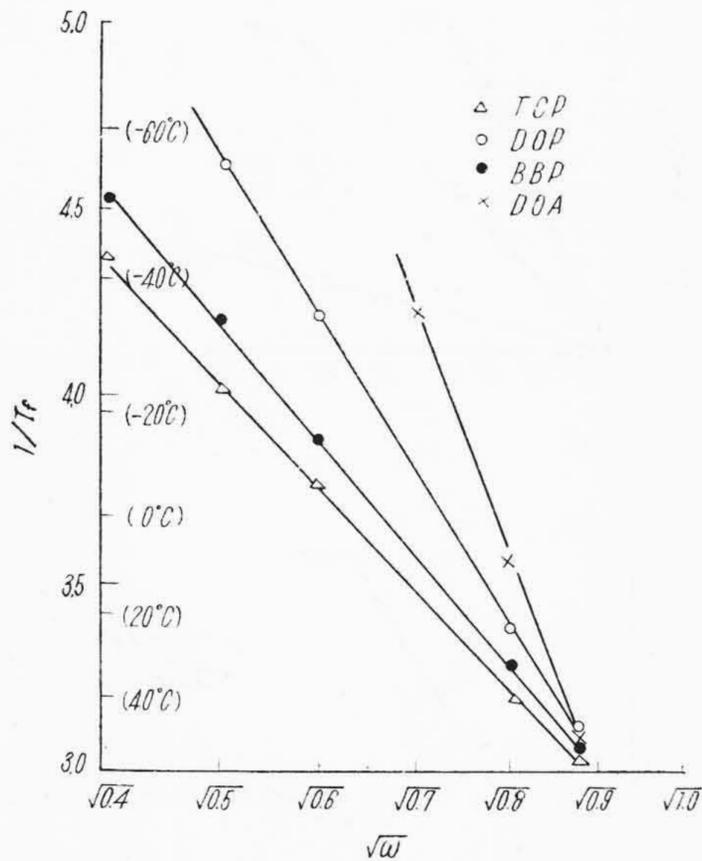
可撓温度⁽⁹⁾は振れ剛性率 G が 3.1×10^9 (dyne/cm²) に達する温度であるから、 $T = T_f$ (°K) においては η は一定であると考えられる。この場合は (8) 式が成立する。

$$\sqrt{w} = A' - \frac{E_v}{B \cdot R \cdot T_f} \dots \dots \dots (8)$$

第7図に $\sqrt{w} \sim 1/T_f$ の関係をとつたが、いずれも直線となる⁽¹⁰⁾。

(4)式が広い範囲では成立せず、また E_v が一定であると考えられないにもかかわらず (8) 式はきわめてよく成立する。

Boyer⁽⁸⁾ は(5)式と (8) 式からつぎの (9) 式が成立するはずであることを述べ、Liebhafsky の TCP, $x=20 \sim 60\%$ 145°C の D の値をとつて実証したが、(9)式が成立するのは第4図に示したように、温度を高めて D が十分大きく (5) 式が成立する場合に限られることとなる。



第7図 樹脂の重量分率 w と可撓温度 T_f (°K) との関係

Fig. 7. Relation between Weight Fraction of Resin w and Flex Temperature, T_f (°K)

$$\log D = \alpha - \frac{\beta}{T_f} \dots \dots \dots (9)$$

なお第7図で各直線が $x=10\%$ に近い1点に集まることは、第4図の曲線の傾向と合せ考えると興味深い事実である。また第7図の直線の傾斜は可塑化効率を現わしている。

〔VI〕 混和物の固有抵抗

ビニル混和物の電気伝導度は不純物として存在するイオンの移動によるものと考えられるが、この不純物が主として樹脂から来るものとするれば、電気伝導度 κ は樹脂の重量分率 w に比例し、内部粘度 η に反比例することとなる。

$$\kappa \propto \frac{w}{\eta} \dots \dots \dots (10)$$

$$\therefore \eta \propto \rho \cdot w \dots \dots \dots (11)$$

ただし ρ : 固有抵抗

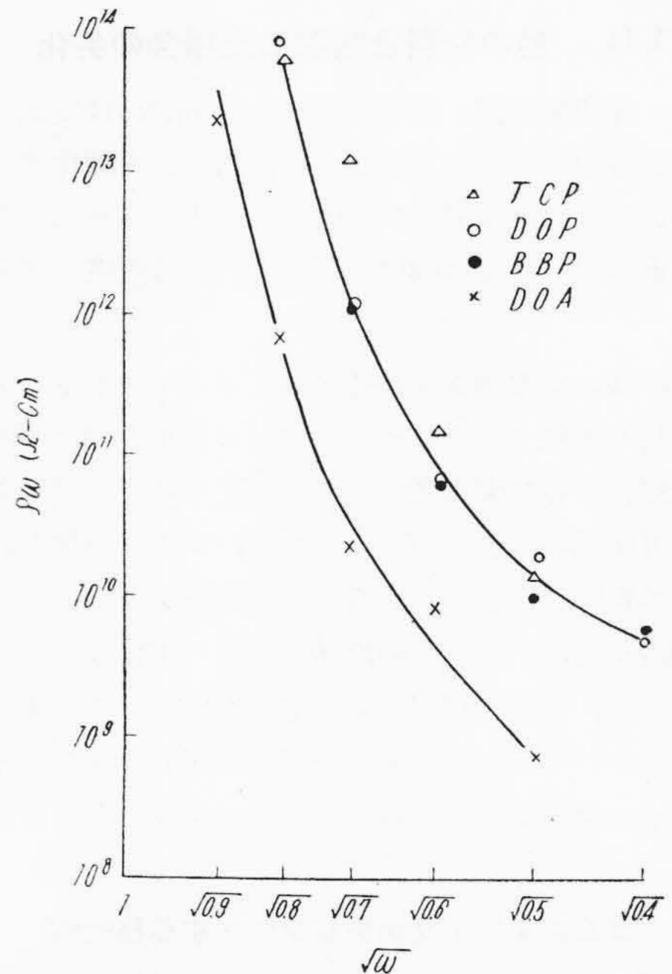
η について (4) 式が成立すれば

$$\log(\rho w) = \sigma + \tau \sqrt{w} \dots \dots \dots (12)$$

Boyer⁽⁸⁾ は TCP を配合した混和物について R. M. Fuoss⁽¹¹⁾ の ρ の測定値と Liebhafsky⁽¹⁾ の D の測定値とをまとめて (12) 式が成立することを述べている。

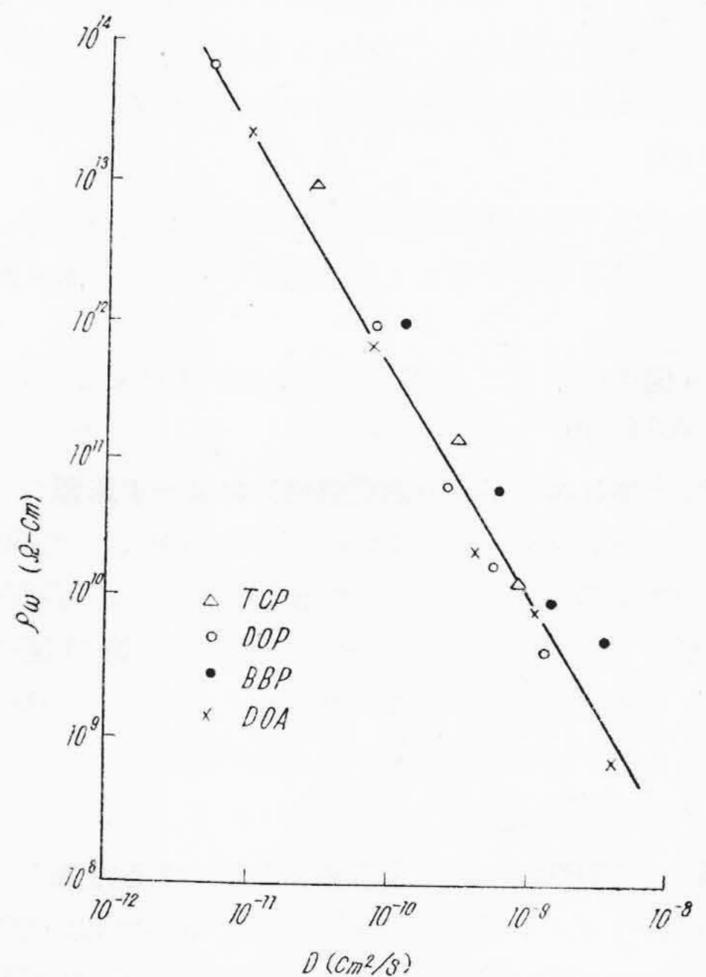
いま第4図に D の測定値を示した混和物について 50°C で固有抵抗を測定し、 50°C における $\log(\rho w) \sim \sqrt{w}$ の関係を第8図に示した。

可塑剤濃度の低い部分ではほぼ直線関係が成立するようであるが、広い範囲では成立しない。



第8図 樹脂の重量分率 w と固有抵抗 ρ との関係

Fig. 8. Relation between Weight Fraction of Resin w and Resistivity ρ



第9図 拡散係数 D と固有抵抗 ρ との関係
Fig. 9. Relation between Diffusion Coefficient D and Resistivity ρ

第9図に $\log(\rho w) \sim \log D$ の関係を示したが、この場合は可塑剤の型に無関係にほぼ直線関係が成立する。

[VII] 他の材料と接触した場合の劣化

ビニル混和物は油、溶剤類に対し化学的には安定であるが、長時間浸漬すると可塑剤が抽出されて硬化する。この場合の抽出量は前記の文献⁽⁴⁾⁽⁵⁾に報告されているように、根本的には混和物中の可塑剤の拡散速度で決定される。

さらにビニル混和物を加硫ゴム、ポリエチレンなどの有機材料と接触させて放置すると、ビニル混和物中の可塑剤が移行する結果両者の特性が劣化する。加硫ゴムの場合には可塑剤の溶解度が大きいいため、ゴムは軟化し、ビニル混和物は硬化するに至る。ポリエチレンの場合には可塑剤の溶解度が小さいため機械的性質の劣化はほとんど問題ないが、少量の移行でも誘電特性を著しく害する。

ゴムについては試験結果の一部を既報したが⁽⁹⁾、ポリエチレンの場合も含めて従来の試験結果をとりまとめ報告する。

(1) ゴムおよびポリエチレンに対する移行性

天然ゴム系絶縁ゴム(ゴム分35%級)の最適加硫品とポリエチレン(ベークライト社製 DE 3401)について上記と同じ実験を行った。ビニル混和物の配合は第1表の通りで $x=30\%$ 、DOP と TCP について行った結果を第10図に示したが、いずれの場合もゴムとポリエチレンについて移行量に差がなく、少くとも拡散の初期においては、ビニル混和物中の拡散速度で決定されるものと思われる。

したがって仮りに混和物中の可塑剤の総量が移行して平衡に達するものと考えて拡散係数を求めると第4表の結果となる。

第4図中に示した DOP 30% 配合の 100°C における D は $0.64 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ でありよく一致している。

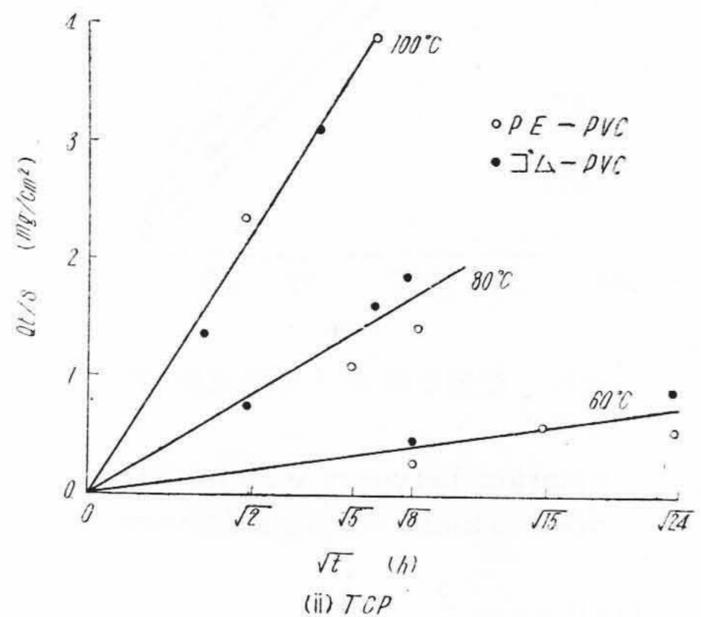
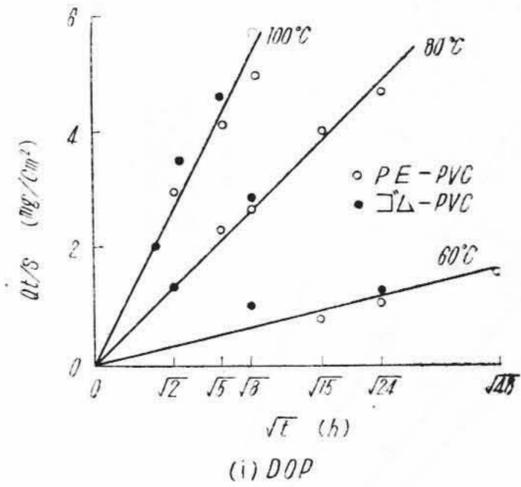
(2) ポリエチレンの誘電特性におよぼす影響

ポリエチレンを厚さ約 2mm, 40φ の円板として 50°C の可塑剤中に浸漬して一定時間後に取り出し、可塑剤の吸収量と $\tan \delta$ の変化を測定した。結果を第11図に示した。炭化水素の S/V-C (ソバロイドC) のみ移行量は著しく大きい誘電特性には比較的悪影響が少ない。エステル型可塑剤は少量でも決定的である。

(3) 可塑剤の移行による劣化を防止する方法

非移行性ビニル混和物として B.F. Goodrich 社製のポリブレンドについては既報した⁽⁹⁾。なお重合型可塑剤としてパラプレックス G25 (Rohm & Haas社製) はすぐれている。一例として第5表に日本電々公社の電線ケーブル用 PVC 混和物仕様書中の非移行性試験方法に準じて試験を行った結果を示した。

試験方法は厚さ 1mm, 60φ の供試ビニルシート 2枚



第10図 ポリエチレンおよびゴムに対する可塑剤の移行

Fig.10. Migration of Plasticizers to Polyethylene and Rubber Vulcanizate

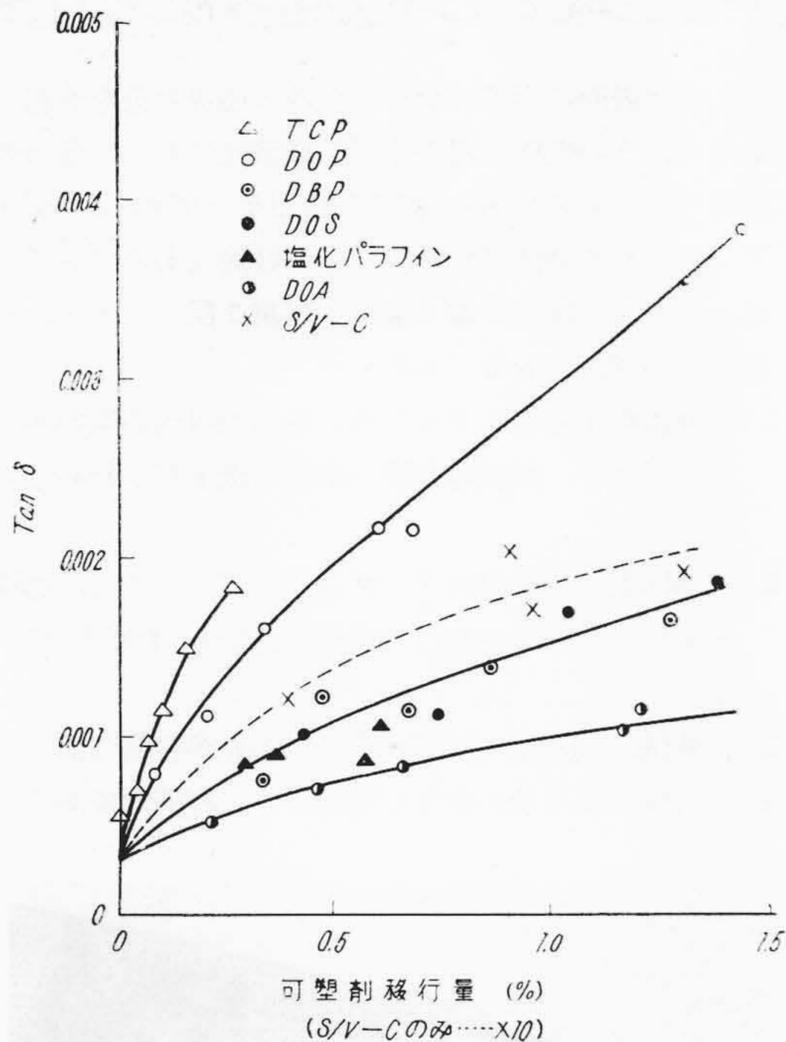
第4表 拡散係数 D (その2) (可塑剤濃度 30%)

Table 4. Diffusion Coefficient, D (Plasticizer Content 30%)

可塑剤	温度 (°C)	Qt/S (t=5h) (mg/cm ²)	q (mg/cm ³)	$10^8 \cdot D$ (cm ² /s)	活性化熱 (kcal/mol)
DOP	60	0.60	379	0.009	} 35.1
	80	2.20	379	0.150	
	100	4.70	379	0.660	} 18.8
TCP	60	0.35	402	0.0033	} 32.7
	80	1.30	402	0.045	
	100	3.60	402	0.330	} 23.4

の間に厚さ 3mm, 60φ のポリエチレンシートをはさみ、1kg の荷重を均等に加え 90°C に 96 時間加熱した後ポリエチレンシートを取り出して $\tan \delta$ を測定し、空試験と比較して $\tan \delta$ の増加が 0.0005 以下と規定されている。

つぎに介在物の遮断効果を比較するためにポリエチレンとビニルシートの間介在物をはさみ上記と同じ試験方法で 100°C, 3 日間の移行量を測定した結果を第6表に示した。可塑剤は DOP である。



第11図 可塑剤移行量と $\tan \delta$
 Fig. 11. Migration Quantity of Plasticizers vs. $\tan \delta$

第5表 非移行性ビニル混和物
 Table 5. Non Migrating Polyvinyl Compounds

番号	可塑剤	移行量 (%)	$\tan \delta$ の増加
1	D O P	6.24	0.0076
2	T C P	2.09	0.0034
3	D O A	10.00	0.0021
4	パラプレックス G60	1.17	0.0012
5	パラプレックス G25	0.09	0.0000
6	ポリブレンド	0.21	0.0000

(注) 移行量はポリエチレンに対する重量百分率

第6表 介在物の遮断効果
 Table 6. Effect of Intercepting Layers

介在物	移行量 (%)
金属化成紙	0.00
セロファン	0.00
ナイロン塗膜	0.00
ポリビニルアルコール塗膜	0.00
錫メッキ銅線編組	0.53
クラフト絶縁紙	0.64
絶縁薄紙	0.95
綿テープ	2.49
ゴム引綿テープ (4回引)	3.81
なし	6.13

(注) 移行量はポリエチレンに対する重量百分率

〔VIII〕 結 言

以上を総括すると、

- (1) 可塑剤濃度の異なるビニルシートを重ね合せ可塑剤の移行量を測定することにより拡散係数 D が簡単に求められる。
- (2) $\log D \sim \sqrt{w}$ (w は樹脂の重量分率) の間には混和物が十分軟かい範囲 ($D > 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$) では直線関係が成立する。これ以下では D は急激に小になり活性化熱が大になる。また可塑剤の可塑化効率の差が大きく現われてくる。
- (3) $\log D \sim 1/T$ (T は絶対温度) の間には直線関係が成立し、活性化熱は $D < 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ では 30 kcal 以上に達する。
- (4) $\sqrt{w} \sim 1/T_f$ (T_f は可撓温度) の間には広い範囲で直線関係が成立する。混和物を十分軟かい状態として D を測定すれば $\log D \sim 1/T_f$ の間にも直線関係が成立する。
- (5) 混和物の固有抵抗を ρ とすると $\log(\rho w) \sim \log D$ の間には可塑剤の型には無関係に直線関係が成立する。
- (6) ビニルシートをポリエチレンまたは加硫ゴムなどと接触させた場合の可塑剤の移行速度はビニル混和物中の拡散係数で決定される。非移行性混和物または適当な介在物を使用することにより、可塑剤の移行による劣化を防止することができる。

終りに御指導御鞭撻を賜った日立製作所日立研究所鶴田博士、中央研究所河合博士、日立電線工場久本博士および実験に御協力下さった関係者の方々に深謝申し上げます。

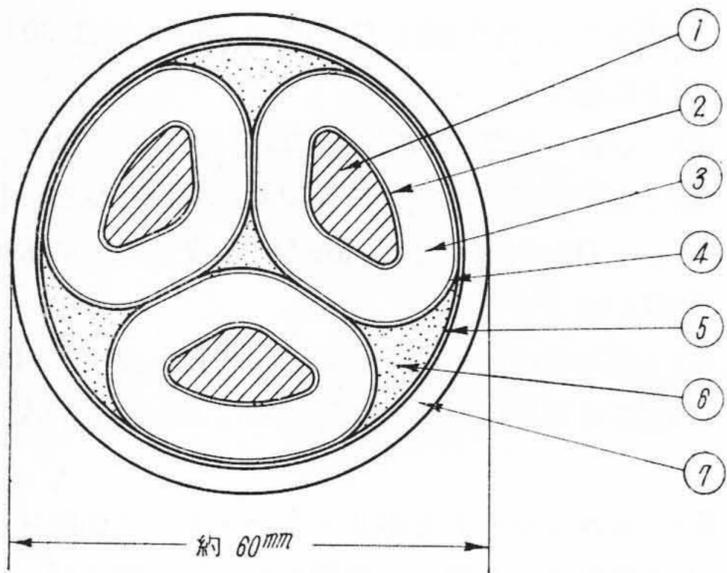
参 考 文 献

- (1) H.A. Liebafsky et al.: Ind. Eng. Chem. 34 704 (1942)
- (2) P.A. Small: J. Soc. Chem. Ind. 66 17 (1947)
- (3) J.R. Geenty: Ind. Rub. World 126 646 (1952)
- (4) H.M. Quackenbos, Jr.: Ind. Eng. Chem. 46 1335 (1954)
- (5) M.C. Read et al.: Ibid. 46 1344 (1954)
- (6) 河合: 日立製作所中央研究所創立十週年記念論文集 p. 5 (昭 27)
- (7) A.E. Stearn and H. Eyring: J. Chem. Phys. 5 113 (1937), Chem. Rev. 28 301 (1941)
- (8) R.F. Boyer: J. Appl. Phys. 20 540 (1949)
- (9) 吉川, 鎌田, 川和田: 日立評論 34 1325 (昭 27)
- (10) 川和田, 庄司: 日立評論別冊 7 号 151 (昭 29) 渡辺, 川和田, 武藤: 日立評論 36 1379 (昭 29)
- (11) R.M. Fuoss: J. Amer. Chem. Soc. 61 2334 (1939)

扇形圧縮導体 H ケーブル
 Compact Sector Conductor H Cable

最近圧縮導体ケーブルが各方面に採用されるようになり、日立製作所においてもすでに分割導体ケーブル、SLケーブルおよび堅坑ケーブルなどに採用してきているが以下その一端としてのHケーブルを紹介する。

本ケーブルは従来のHケーブルの導体を圧縮型とし、



- | | |
|----------|------------|
| ① 扇形圧縮導体 | ⑤ バインダーテープ |
| ② 半導体テープ | ⑥ 介在物 |
| ③ 絶縁紙 | ⑦ 鉛被 |
| ④ 遮蔽テープ | |

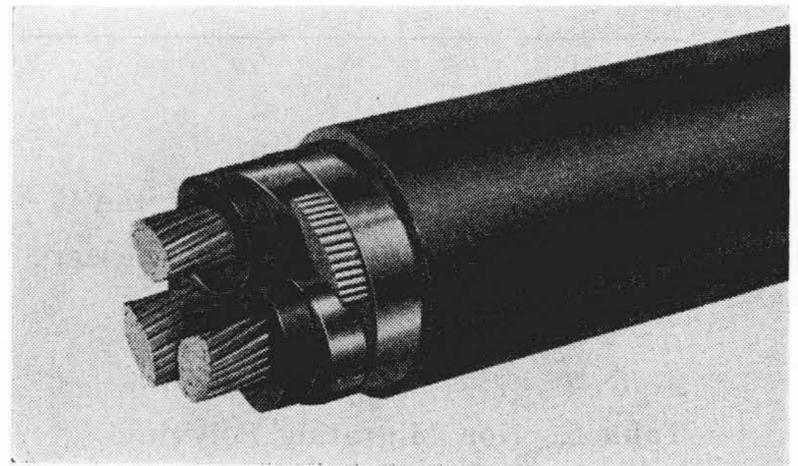
第1図 20 kV 3×150 mm² 扇形圧縮導体 H ケーブル断面図

Fig. 1. Sectional Diagram of 20 kV 3×150mm² Compact Sector Conductor H Cable

さらに導体表面に半導体テープを巻き撚線効果を改善したもので、その性能の優秀な点と経済性において各方面に推奨しうるものであり、特に堅坑用ケーブル、ビルディングの立上りや急傾斜地布設などに好適なものである。

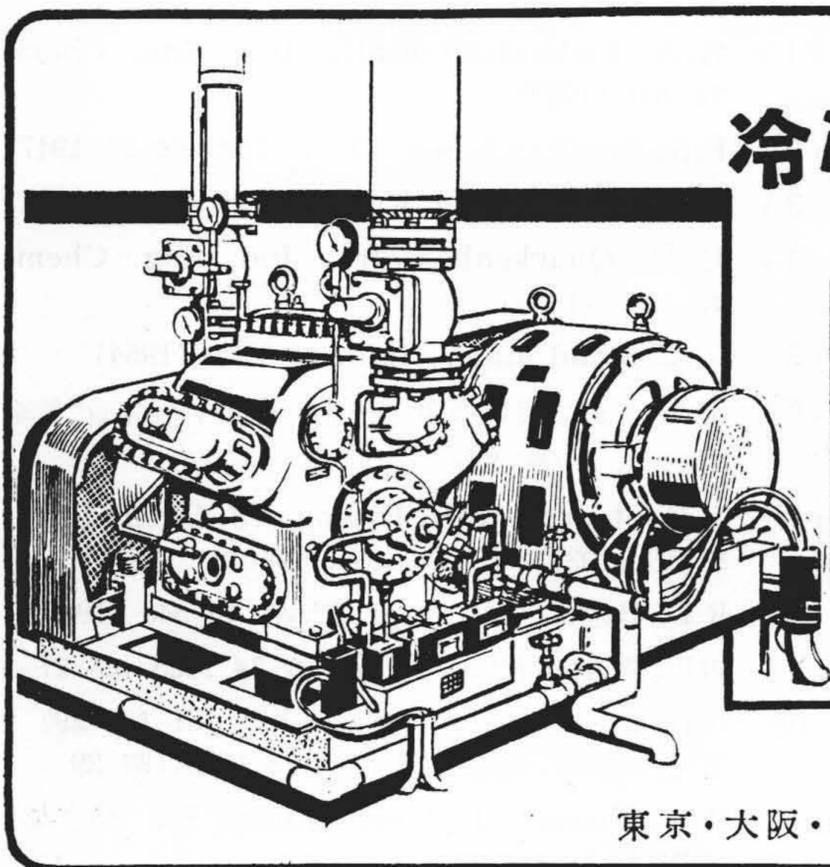
本ケーブルの構造は第1図および第2図に示すが、その特長はつぎのとおりである。

- (1) 導体を圧縮型にするため、導体撚線内の空隙がほとんどなく、傾斜地布設の際油の流下がきわめて少ない。
- (2) 導体表面に半導体テープを巻いているので、撚線効果がなく、したがって電氣的性能がすぐれている。
- (3) 外径、重量が小さくなるので、布設が容易である。
- (4) 材料の使用量が少なくなるので、経済的である。



第2図 20 kV 3×150 mm² 扇形圧縮導体 H ケーブル

Fig. 2. 20 kV 3×150 mm² Compact Sector Conductor H Cable



冷凍・冷房・製氷に



日立 高速多気筒型
 フレオン冷凍機

アンモニア冷凍機

工事一式施工致します

東京・大阪・名古屋・福岡・仙台・札幌 **日立製作所**