

湿気の吸収, 通過及び発散 (第 5 報)

塩化ビニール膜の透湿性に及ぼす可塑剤の影響

武 田 文 七

Absorption, Passage and Evaporation of Moisture (5)

Plasticizer Effect on the Moisture Permeability of Polyvinyl Chloride Films

Bunshichi TAKEDA

ABSTRACT: The effects of the concentration, the structure and the property of plasticizers on the moisture permeability of plasticized polyvinylchloride films were investigated by measurements of the moisture permeability constants. Twenty two plasticizers were used in this study. These includes, besides esters of phosphoric-, phthalic-, glycolic- and adipic acid, chlorinated bipheyl, Santicizer HB 40 and Dutrex 25.

(Received January 31, 1953)

序言

第 2 報にて数種の合成樹脂膜の透湿性について調べたが, 塩化ビニール膜の透湿性は他のものに比較してかなり少なかった。それで本報にては塩化ビニール膜の透湿性をもつと詳細に調べることとした。特に塩化ビニールに添加される種々の可塑剤の影響を調べて, 透湿現象を理解するための実験を試みた。

§ 1. 透湿量試験法

透湿量測定には日本工業規格 JIS Z 1503 に使用されている透湿カップを使用した。カップの中には乾燥塩化カルシウムを吸湿剤として入れ, その上面に試料をはつた。そのカップを KNO_3 飽和溶液で一定湿度に保つた硝子容器の中に入れて静置した。それを空気恒温槽内に入れた。今回は硝子容器内の空気は攪拌しなかつた。

カップ内の吸湿剤と膜面との距離の影響については前報¹⁾と同様に考慮を拂はねばならない。然し, 透湿量の非常に少い膜では $(Q \cdot h)_0$ の値が大きいのに比べて, Q の値は小さく, 距離 h を変

えて Q を求めても, 殆んど距離 h の影響はきいてこない。従つて膜下面の水蒸気圧を吸湿剤の水蒸気圧とひとしいと考えてよい。又, 膜上面の水蒸気圧は膜の透湿性が少い時は, 硝子容器内の KNO_3 飽和溶液の示す水蒸気圧と考えても差支えないであろう。結局, 本実験では 30°C で膜の上面, 下面の水蒸気圧差は 2.88 cmHg と見做してよい。以下この値を用いて透湿係数を算出した。

又, 塩化ビニールは鐘淵化学製の平均重合度 2000 のものを使用した。製膜法はシクロヘキサノン²⁾を溶媒とする溶媒蒸発法 (casting method) を採用した。則ち, 塩化ビニールをシクロヘキサノンに加熱溶解し, 一晝夜放置後, 可塑剤を加えて良く混合し, 暫らく静置後硝子板上に流した。それを一晝夜放置後, 加熱乾燥して膜を作つた。

一般にかかる溶剤蒸発法で作つた膜は残存溶媒量が問題となる。文献によれば²⁾ 105°C で 6 時間乾燥すると大体シクロヘキサノンが蒸発してしまふことが知られている。

製膜時の加熱温度が高く、加熱時間が長いと、加えた可塑剤の種類により可塑剤の蒸発損失が大きく、得られた膜の組成が最初の混合の時の組成と異なる心配がある。又加熱温度が高過ぎると分解する。それ故、製膜の際の加熱温度、加熱時間、可塑剤の減量などを注意する必要がある。

先づ、可塑剤の影響を調べるために、その比較基準となるべき、塩化ビニールのみの膜について透濕性を調べて見よう。

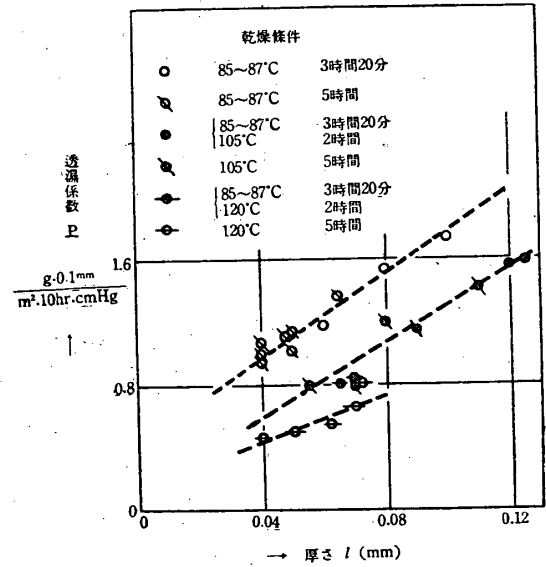
§ 2. 塩化ビニール膜の透濕性

平均重合度 2000 のものを用い、乾燥条件を種

第 1 表 塩化ビニール膜の製膜条件と透濕性

$\Delta p = 2.88 \text{ cmHg}$, 30°C

乾燥条件	厚さ mm	透濕量	透濕係数
		g $\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$	$\text{g} \cdot 0.1\text{mm}$ $\text{m}^2 \cdot 10\text{hr} \cdot \text{cmHg}$
85°C~87°C 3時間20分	0.060	13.6	1.18
	0.080	13.2	1.53
	0.100	12.0	1.74
5時間	0.040	18.5	1.07
	0.040	16.0	0.93
	0.040	17.0	0.98
	0.048	16.0	1.11
	0.050	15.9	1.14
	0.050	16.0	1.15
	0.050	14.0	1.01
	0.065	14.5	1.36
85°C~87°C 3時間20分 105°C 2時間	0.120	9.0	1.56
	0.125	8.8	1.59
	0.125	8.8	1.59
85°C~87°C 3時間20分 120°C 2時間	0.065	8.3	0.80
	0.070	8.1	0.83
105°C 5時間 (少し変色す)	0.055	9.9	0.79
	0.070	7.6	0.78
	0.080	10.4	1.20
	0.090	8.9	1.15
	0.110	8.9	1.41
120°C 5時間 (少し変色す)	0.040	8.0	0.46
	0.050	6.8	0.49
	0.062	5.9	0.54
	0.070	6.4	0.65
	0.072	7.6	0.80



第 1 図 塩化ビニール膜の透濕係数と厚さ及び製膜条件との関係

々変えて測定した結果を第 1 表、第 1 図に示した。透濕量は JIS の単位である $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ を採用し、透濕係数は既報の如く計算し、単位としては $\text{g} \cdot 0.1\text{mm}/\text{m}^2 \cdot 10 \text{ hr} \cdot \text{cmHg}$ を用いた。

第 1 図には厚さ l と透濕係数 P を掲げたが、 P は一定の値を示さず、厚さの増大と共に増してゆくことが見られる。又、乾燥温度に影響されることが分る。則ち乾燥温度が $85 \sim 87^\circ\text{C}$, 105°C , 120°C と増大するにつれ、透濕係数が大きく減少してゆくことが見られる。図では直線を引いて分かり易い様に区別した。果して直線になるかどうかはこの実験例からは引きだせないけれども、乾燥温度が高くなるにつれて、透濕係数の減少することは興味あることである。これが塩化ビニールの二次転移点 (75°C)、高弾性温度域 ($100 \sim 110^\circ\text{C}$) 等と関係のあるものであるか否か、又は他の理由によるのか、今の所不明である。

又、透濕量の少ない場合には、第 4 報に述べた結果の如く、透濕係数 P が厚さに関係なく一定になるだろうと予想したのに塩化ビニール単独の膜は斯く透濕係数が一定とならないのは理由が不明である。可塑剤を加えた場合は、§ 3, § 4 に後述する如く、透濕係数が厚さに関係なく一定となるのに、塩化ビニール単独の時はそうならないことは興味のある結果であり、今後の研究課題である。

§ 3. 磷酸トリフェニル (TCP) 及びフタル酸
ジオクチル (DOP) の影響

§ 2 記載の如く、塩化ビニール単独のフィルムは乾燥温度により透湿係数が異なってくる。従つて可塑剤の入つた膜を入らない膜と比較するには乾燥条件を同一にしたものについて行はなければならぬ。

第 2 表に可塑剤を加へた場合の測定結果を一括して掲げた。表中、A, B, C, D, E, F, G, はそ

第 2 表 塩化ビニール膜の透湿性に及ぼす
TCP 及び DOP の影響
 $\Delta p = 2.88 \text{ cmHg } 30^\circ\text{C}$

乾燥 条件	膜の組成 重量比	厚さ mm	透湿量	透湿係数
			g m ² ·24 hr	g · 0.1mm m ² ·10hr · cmHg
A	PVC=100	0.055	9.9	0.79
		0.070	7.6	0.78
		0.080	10.4	1.20
		0.090	8.9	1.15
		0.110	8.9	1.42
105°C	PVC=100 TCP=10	0.060	6.7	0.58
		0.065	7.6	0.71
		0.080	6.5	0.75
		0.085	5.1	0.62
5 時間	PVC=100 TCP=20	0.068	7.9	0.78
		0.080	6.5	0.75
		0.100	5.4	0.78
				平均 0.77
B	PVC=100	0.040	8.0	0.46
		0.050	6.8	0.49
		0.062	5.9	0.52
		0.070	6.4	0.65
		0.072	7.6	0.79
120°C	PVC=100 TCP=10	0.080	5.7	0.66
		0.075	6.2	0.66
		0.095	5.0	0.68
		0.100	4.8	0.71
5 時間	PVC=100 TCP=20	0.085	6.0	0.74
		0.090	5.9	0.77
		0.095	5.2	0.71
		0.105	5.2	0.78
		0.130	4.0	0.75
				平均 0.75

れぞれ記載の同一製膜条件で製膜されたことを示す。

第 2 表を見て分ることは (イ) 可塑剤の入ることにより、厚さによる透湿係数の変化はなくなり、大体一定の値を示す。(ロ) 可塑剤量が 10~20% 附近で最低値をとることである。

第 2 表の 2

$\Delta p = 2.88 \text{ cmHg } 30^\circ\text{C}$

乾燥 条件	膜の組成 重量比	厚さ mm	透湿量	透湿係数
			g m ² ·24hr	g · 0.1mm m ² ·10hr · cm Hg
C	PVC=100 TCP=10	0.05	6.4	0.46
		0.05	6.6	0.48
		0.05	6.6	0.48
		0.07	5.2	0.52
				平均 0.49
130°C 1 時間	PVC=100 TCP=20	0.04	10.0	0.58
		0.055	10.6	0.84
		0.08	6.9	0.79
		0.09	6.2	0.81
70°C 3 時間	PVC=100 TCP=30	0.037	16.5	0.88
		0.045	11.7	0.77
		0.070	7.7	0.78
				平均 0.82
D	PVC=100	0.040	16.0	0.92
		0.040	17.0	0.98
		0.050	16.0	1.16
		0.065	14.5	1.36
記録せ ず	PVC=100 TCP=10	0.040	9.5	0.55
		0.040	9.5	0.55
E	PVC=100	0.087	6.4	0.79
		0.089	5.4	0.69
85°C 3 時間	PVC=100 TCP=10	0.04	14.7	0.85
		0.05	15.5	1.12
		0.05	13.4	0.97
130°C 1 時間	PVC=100 TCP=20	0.04	9.6	0.55
		0.04	9.6	0.55
		0.03	14.6	0.64
		0.05	9.5	0.70
				平均 0.70

第 2 表の 3

$\Delta p = 2.88 \text{ cmHg}$ 30°C

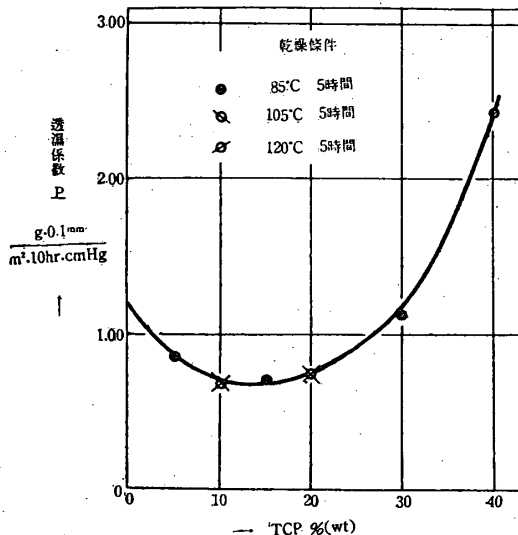
乾燥 条件	膜の組成 重量比	厚さ mm	透濕量	透濕係数	
			$\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}}$	$\frac{\text{g} \cdot 0.1 \text{ mm}}{\text{m}^2 \cdot 10\text{hr} \cdot \text{cmHg}}$	
F 85°C 5 時間	PVC=100	0.05	12.5	0.91	
		0.065	14.5	1.36	
	PVC=100	0.100	5.9	0.85	
	TCP= 5	0.100	5.9	0.85	
	PVC=100	0.087	5.8	0.74	
		TCP= 15	0.087	5.8	0.74
		0.087	5.2	0.65	
					平均 0.71
	PVC=100	0.115	7.5	1.24	
		TCP= 30	0.115	7.0	1.16
		0.110	6.2	1.03	
					平均 1.14
PVC=100	0.100	17.6	2.55		
	TCP= 40	0.100	16.8	2.43	
	0.100	16.3	2.36		
				平均 2.44	
PVC=100	DOP= 0	0.055	7.3	0.58	
	0.060	0.060	7.1	0.61	
		0.080	5.1	0.59	
				平均 0.59	
PVC=100	DOP= 25	0.060	20.4	1.76	
	0.080	0.080	17.0	1.96	
		0.090	12.9	1.67	
				平均 1.79	
PVC=100	DOP= 30	0.065	23.9	2.24	
	0.070	0.070	23.6	2.39	
		0.070	24.6	2.51	
				平均 2.37	

第 2 図に TCP の影響. 第 3 図に DOP の影響を示した.

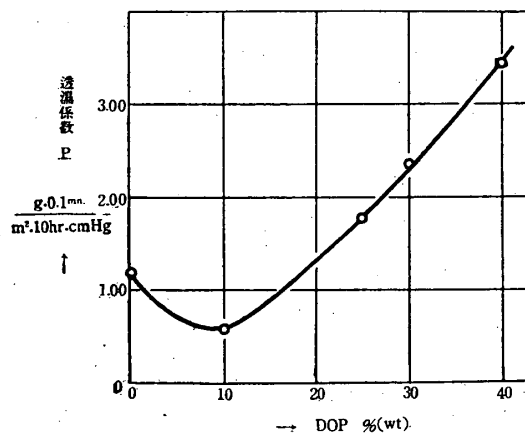
§ 4. 塩化ビニール・醋酸ビニール 15% 共重合体膜の透濕性に対する TCP, DOP の影響
鐘淵化学製の平均重合度 1400 の 15% 共重合体を用いて, TCP, DOP の影響を調べたのが第 3 表, 第 4 図である.

§ 3, § 4 を総括して次の事柄が分つた.

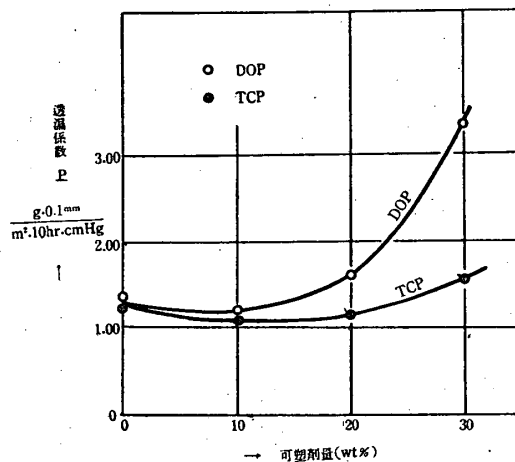
(イ) TCP, DOP 何れの場合も, 可塑剤の量が増大するにつれて, 透濕係数は最初減少し, それ



第 2 図 塩化ビニール膜の透濕係数に及ぼす TCP の影響



第 3 図 塩化ビニール膜の透濕係数に及ぼす DOP の影響



第 4 図 塩化ビニール・醋酸ビニール 15% 共重合体膜の透濕係数に及ぼす TCP, DOP の影響

第 3 表 塩化ビニール・醋酸ビニール 15% 共
重合体膜の透湿性に対する TCP, DOP の影響
 $\Delta p = 2.88 \text{ cmHg}$ 30°C

乾燥 条件	膜の組成	厚さ mm	透湿量	透湿係数
			g m ² · 24hr	g · 0.1mm m ² · 10hr · cmHg
105°C 5 時間	TCP=0	0.060	13.5	1.17
		0.070	12.5	1.26
		0.080	11.0	1.27
				平均 1.23
	TCP=10	0.070	10.9	1.10
		0.100	7.5	1.08
				平均 1.09
	TCP=20	0.080	9.7	1.12
		0.085	9.7	1.18
		0.100	8.0	1.15
				平均 1.15
	TCP=30	0.055	18.8	1.49
0.070		16.4	1.65	
0.080		13.4	1.55	
			平均 1.56	
105°C 5 時間	DOP=0	0.045	21.5	1.40
		0.080	11.7	1.36
		0.100	10.1	1.44
				平均 1.40
	DOP=10	0.060	13.0	1.16
		0.060	14.8	1.29
		0.080	10.8	1.26
				平均 1.21
	DOP=20	0.060	19.9	1.72
		0.065	16.8	1.58
		0.065	16.8	1.58
				平均 1.62
DOP=30	0.070	31.0	3.14	
	0.085	29.2	3.58	
			平均 3.36	

から最低点を通つて次第に増大してゆく。減少の程度は共重合体よりも、塩化ビニール単独の方が激しい。

(ロ) 共重合体は塩化ビニール単独の場合に比べて可塑剤を加えた場合透湿係数は大である。

(ハ) 同じ量を加えた場合、TCPの方がDOPよりも透湿係数を小ならしめる。

上記の現象は次の様を考えることによつて理解出来る。可塑剤を少量加えることは、塩化ビニ-

ル膜の孔に対する充填効果をもたらす。従つてある可塑剤の量までは透湿量を減ぜしめる。然し可塑剤の量が増すにつれて、塩化ビニール相互の結合が緩められ、却つて湿気を通し易くなり、その程度は可塑剤の性質及び可塑剤と塩化ビニールとの相互作用の大小による。TCPがDOPよりも

第 4 表 混合可塑剤の透湿係数に及ぼす影響
 $\Delta p = 2.88 \text{ cmHg}$ 30°C

可塑剤の混合割合 塩化ビニール 100 に対して 重量比		厚さ mm	透湿量	透湿係数
DOP	DCP		g m ² · 24hr	g · 0.1mm m ² · 10hr · cmHg
40	0			3.54
30	10	0.120	17.7	3.08
		0.125	16.9	3.06
		0.125	15.7	2.88
				平均 2.99
20	20	0.090	14.9	2.00
		0.100	14.3	2.07
		0.105	13.1	2.00
				平均 2.02
10	30	0.115	7.5	1.24
		0.115	7.9	1.32
		0.120	6.9	1.21
				平均 1.26
0	40			0.65
DOP	DBTCP			
40	0			3.54
30	10	0.090	23.5	3.40
		0.090	21.6	2.81
		0.090	21.7	2.82
		0.110	18.0	2.97
				3.57
				平均 3.11
20	20	0.095	19.4	2.66
		0.095	20.1	2.78
		0.100	16.8	2.43
				平均 2.62
10	30	0.090	17.1	2.23
		0.100	14.5	2.10
		0.120	12.6	2.19
				平均 2.17
0	40			1.72

透濕性を小ならしめるのは可塑剤自体の性質による。又、共重合体になると醋酸基が導入されるために、鎖間相互の結合が緩められ、又、湿気に対する親和力を増大するから当然透濕量が増大する。

§ 5. 2 種の可塑剤を併用した場合

塩化ビニール(p=2000) 100 に対して可塑剤の全量が 40 になる様に混合し(重量比), 可塑剤の比を種々変えた場合の透濕係数を測定した。

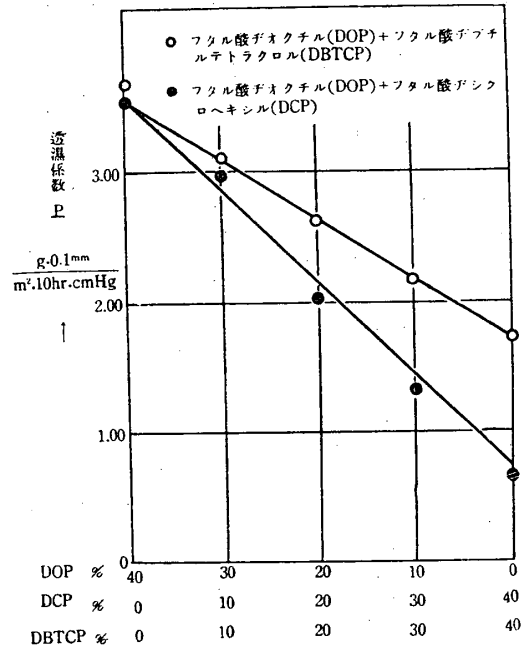
可塑剤としてはフタル酸ジオクチル(DOP)とフタル酸デシクロヘキシル(DCP)の場合, DOP とフタル酸デブチルテトラクロル(DBTCT)の場合の 2 種について測定した。

その測定結果は第 4 表及び第 5 図に掲げた。尙製膜条件は 85°C, 5 時間である。

第 5 図を見ると, 何れの場合も単純に混合比に従って透濕係数を変化している。則ち加成性が成り立っている。このことは適当な透濕係数の膜を得たい時の指針となるであろう。

§ 6. 可塑剤の影響

次に現在使用されている代表的な可塑剤 22 に



第 5 図 混合可塑剤の透濕係数に及ぼす影

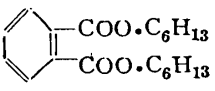
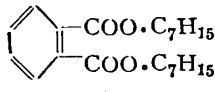
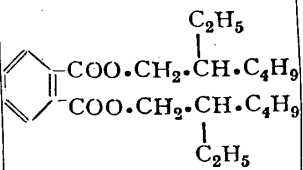
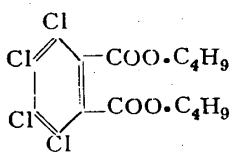
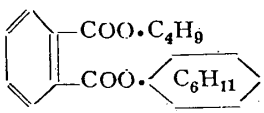
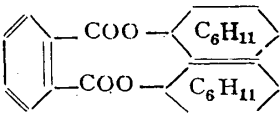
ついて透濕係数を測定した結果を記す。比較を目的としたので, すべて塩化ビニール(p=2000)100 に対して重量比 40 になる如く可塑剤を混入して製膜した。乾燥温度は 85°C, 5 時間; 105°C, 5 時間の 2 つを採用した。

測定結果は一括して第 5, 6, 7, 8 表に掲げた。

第 5 表. フタル酸誘導体

可塑剤の名称	構造式	乾燥条件	厚さ mm	透濕量	透濕係数	可塑剤 ³⁾ 抽出量 (25°C 水中 24hr)	可塑 ³⁾ 剤減量 %(24hr 105°C)
				g m ² · 24hr	g · 0.1mm m ² · 10hr · cmHg		
フタル酸デブトキシエチル Dibutoxyethylphthalate		85°C 5 時間	0.100	54.8	7.90	0.15	9.7
			0.110	47.4	7.55		
		0.118	48.0	7.45			
		平均 7.63					
保土ヶ谷化学		105°C 5 時間	0.045	88.5	5.80		
			0.045	99.0	6.40		
平均 6.10							
フタル酸デブチル Dibutylphthalate		85°C 5 時間	0.045	49.5	3.22	0.45	36
			0.070	45	4.65		
		0.085	46.3	5.70			
		平均 4.67					
関東化学		105°C 5 時間	0.050	22.9	1.68		
			0.090	22.6	2.89		
平均 2.285							
フタル酸ブチルベンジル Butylbenzylphthalate		85°C 5 時間	0.120	26.7	4.63		
			0.130	27.2	5.12		
		0.130	24.9	4.67			
		平均 4.81					

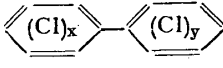
第 5 表の 2

可塑剤の名称	構造式	乾燥条件	厚さ mm	透湿量		透乾係数		可塑剤 抽出量 (25°C 水 中 24hr)	可塑剤 減量 % (24hr 105°C)
				g m ² ・24hr	m ² ・10hr・cmHg	g・0.1mm m ² ・10hr・cmHg	g・0.1mm m ² ・10hr・cmHg		
Santicizer 160		105°C 5 時間	0.040 0.070 0.090	37.6 23.5 18.6	2.20 2.40 2.40	平均 2.33	0.00	14.4	
フタル酸ジヘキシル Diethylphthalate		85°C 5 時間	0.045 0.050	59.5 55.7	3.87 4.03	平均 3.95	0.15	11.9	
保土ヶ谷化学		105°C 5 時間	0.070 0.070 0.070	37.5 34.1 36.6	3.80 3.45 3.70	平均 3.65			
フタル酸ジヘプチル Diheptylphthalate		85°C 5 時間	0.080 0.080 0.100	35.2 34.1 27.2	4.07 3.95 4.39	平均 4.13			
保土ヶ谷化学		105°C 5 時間	0.080 0.090	22.7 22.4	2.63 2.90	平均 2.76			
フタル酸ジオクチル Di-2-ethylhexyl- phthalate (DOP)		85°C 5 時間	0.065 0.090 0.090 0.100 0.100	34.1 26.1 28.6 25.6 25.4	3.21 3.31 3.73 3.71 3.68	平均 3.45	0.02	4.1	
保土ヶ谷化学		105°C 5 時間	0.060 0.100 0.100	35.0 24.0 24.0	3.05 3.48 3.48	平均 3.3			
フタル酸ジブチルテ トラクロル Dibutyltetrachloro- phthalate		85°C 5 時間	0.060 0.065 0.080	20.3 18.2 14.7	1.77 1.73 1.73	平均 1.75			
保土ヶ谷化学		105°C 5 時間	0.060 0.075 0.080	18.6 13.6 12.0	1.62 1.48 1.39	平均 1.50			
フタル酸ブチルシク ロヘキシル Butylcyclohexyl- phthalate		85°C 5 時間	0.035 0.038	28.8 24.1	1.46 1.33	平均 1.40			
保土ヶ谷化学		105°C 5 時間	0.070 0.080 0.090	12.5 13.8 11.7	1.28 1.58 1.53	平均 1.46			
フタル酸ジシクロヘ キシル Dicyclohexylphthalate		85°C 5 時間	0.060 0.090 0.100	7.9 5.3 4.6	0.68 0.68 0.68	平均 0.68	0.04	4.6	
		105°C 5 時間	0.060 0.060 0.090	7.3 7.6 5.1	0.63 0.66 0.66	平均 0.65			

第6表 磷酸誘導体

可塑剤の名称	構造式	乾燥条件	厚さ mm	透濕量		透濕係数		可塑剤 抽出量 (25°C, 水中 24hr)	可塑剤 減量 % (24hr, 105°C)
				g m ² · 24hr	g · 0.1mm m ² · 10hr · cmHg	g · 0.1mm m ² · 10hr · cmHg	g · 0.1mm m ² · 10hr · cmHg		
磷酸トリブチル Tributylphosphate		85°C 5 時間	0.05	47.0	3.41	2.25	61.5		
			0.065	26.5					
			0.090	40.2					
		105°C 5 時間	0.030	13.0	0.56				
			0.040	11.7	0.68				
協和醱酵			0.060	9.2	0.86				
磷酸トリオクチル Trioctylphosphate		85°C 5 時間	0.075	57.7	6.25	0.02	5.1		
			0.085	56.5	6.90				
			0.085	54.5	6.70				
		105°C 5 時間	0.080	57.5	平均 6.61	6.63			
			0.090	53.4	6.95	6.84			
協和醱酵			0.110	43.0	平均 6.80				
磷酸ジフェニルオクチル Diphenyloctylphosphate		85°C 5 時間	0.090	43.8	5.67	平均 5.76			
			0.090	42.3	5.50				
			0.100	41.4	6.12				
		105°C 5 時間	0.055	41.4	3.30				
			0.080	31.2	3.60				
Santicizer 141			0.100	28.0	4.03	平均 3.64			
磷酸ブチル 2 キシレニル Butyl-2-xyleneyl- phosphate		85°C 5 時間	0.060	54.3	4.70	平均 5.17			
			0.075	51.7	5.62				
			0.110	32.5	5.18				
		105°C 5 時間	0.090	32.5	4.25				
			0.100	27.1	3.79				
B 2 X 協和醱酵			0.120	20.8	3.58	平均 3.87			
磷酸トリフェニル Triphenylphosphate		85°C 5 時間	0.080	31.2	3.60	平均 3.97	0.10	5.8	
			0.105	28.2	4.30				
			0.115	24.2	4.03				
		105°C 5 時間	0.090	31.8	4.08				
			0.100	27.5	3.98				
保土ヶ谷化学					平均 4.03				
磷酸トリクレジル Tricresylphosphate		85°C 5 時間	0.100	17.6	2.55	平均 2.44	0.04	1.5	
			0.100	16.8	2.45				
			0.100	16.3	2.39				
		105°C 5 時間	0.090	17.6	2.30				
			0.090	18.0	2.35				
					平均 2.32				

第 7 表 アジピン酸誘導体その他

可塑剤の名称	構造式	乾燥条件	厚さ	透湿量	透湿係数	
			mm	$\frac{g}{m^2 \cdot 24hr}$	$\frac{g \cdot 0.1 mm}{m^2 \cdot 10hr \cdot cmHg}$	
アジピン酸ジオクチル Di-2 ethylhexyl adipate	$ \begin{array}{c} C_2H_5 \qquad \qquad \qquad C_2H_5 \\ \qquad \qquad \qquad \\ C_4H_9-C-CH_2OOC(CH_2)_4COOCH_2C-C_4H_9 \\ \qquad \qquad \qquad \\ H \qquad \qquad \qquad H \end{array} $	85°C 5 時間	0.055	110	8.3	
			0.070	90	9.1	
			0.100	64	9.3	
		平均 8.9				
		105°C 5 時間	0.080	72.0	8.3	
			0.090	49.6	6.4	
0.100	62.5		9.0			
平均 7.9						
アジピン酸ジブチル Di-butyladipate	$C_4H_9 \cdot OOC(CH_2)_4COO \cdot C_4H_9$	85°C 5 時間	0.07	81.6	8.3	
			0.08	74.6	8.6	
			0.08	63.7	7.4	
		平均 8.1				
		105°C 5 時間	0.065	12.7	1.2	
			0.065	11.0	1.0	
0.080	22.9		2.6			
塩素化ビフェニル Chlorinated biphenyl	 Cl% 42.8	85°C 5 時間	0.090	4.3	0.56	
			0.100	4.4	0.64	
			0.100	4.4	0.64	
		平均 0.62				
		105°C 5 時間	Cl% 64.2	0.080	2.1	0.25
				0.085	2.9	0.35
平均 0.30						
Santicizer HB 40	(Partially hydrogenated terphenyl)	85°C 5 時間	0.070	7.2	0.73	
			0.080	6.4	0.74	
			0.090	5.7	0.74	
		平均 0.73				
		105°C 5 時間	0.060	5.5	0.48	
			0.080	4.6	0.56	
0.100	3.7		0.54			
平均 0.52						
Dutrex 25		85°C 5 時間	0.100	4.4	0.64	
			0.100	4.1	0.60	
			0.110	4.0	0.64	
		平均 0.62				
		105°C 5 時間	0.090	3.0	0.39	
			0.095	2.8	0.29	
0.100	3.3		0.48			
平均 0.38						

第8表 グリコール酸誘導体

グリコール酸誘導体

可塑剤の名称	構造式	乾燥条件	厚さ mm	透湿量	透湿係数	可塑剤 抽出量 (25°C 水中 24hr)	可塑剤 揮発量 (105°C 24hr)		
				g m ² · 24hr	g · 0.1mm m ² · 10hr · cmHg				
エチルフタルエチル グリコレート Ethylphthalyl- ethylglycolate 保土ヶ谷化学		85°C 5 時間	0.06	52.0	4.52				
			0.07	56.0	5.67				
			0.09	40.3	5.25				
					平均 5.14				
		105°C 5 時間	0.045	42.3	2.74				
			0.065	27.1	2.55				
0.080	22.3		2.57						
			平均 2.62						
ブチルフタルブチル グリコレート Butylphthalyl- butylglycolate 三井化学		85°C 5 時間	0.040	72.8	4.21	0.09	10.1		
			0.040	65.7	3.80				
			0.040	60.0	3.47				
			0.050	57.8	4.17				
			0.075	34.6	3.75				
					平均 3.88				
		105°C 5 時間	0.067	47.0	4.55				
			0.080	38.4	4.45				
			0.080	28.1	3.26				
			0.090	29.0	3.78				
			平均 3.86						

可塑剤名の下に記したのは可塑剤の入手先である。特に調べたいと思つた特別の可塑剤については、保土ヶ谷化学研究所 伊藤芳明氏に合成していただいた。

塩化ビニール単独膜の透湿係数は1.2として比較することにする。第6～第9表から得られた結果をまとめると次の様になる。

(a) 可塑剤の揮発性の影響……85°Cにて乾燥した場合と105°Cで乾燥した場合、透湿係数がかなり異なるものがある。然も厚さが増すことによつて透湿係数が増大して一定とならない。現象として塩化ビニール単独膜の時とよく似ているが、今の場合は可塑剤が入っているから、この原因は可塑剤の揮発によるものと考えられる。つまり可塑剤の揮発のために含有可塑剤量が、最初の混入可塑剤量より減少しているためと解せられる。同一乾燥条件では厚い膜程可塑剤の揮発性が少なく(製膜時の膜の表面積、膜中での可塑剤の拡散速度が影響す)薄いものと比較して可塑剤含有量が多くなる。従つて透湿係数は多く出るのである。

その例はフタル酸デブチル、磷酸トリブチル、アジピン酸ブチルについて顕著に見られる。又、上述の可塑剤及びエチルフタル・エチルグリコレート、フタル酸デブトキシエチル、フタル酸ブチルベンジルなどについては85°Cと105°Cの乾燥条件では可なり透湿係数は異なり、105°Cの方が値が小さい。これらは105°Cの方が可塑剤の揮発性が多いために、測定膜の可塑剤含有量が85°Cに比べて少くなり、従つて透湿係数は小さくするのである。各表に各種可塑剤の揮発性(可塑剤の減量)を文献³⁾より掲げたがその多くは可なり大きいものである。

従つて40%含有せしめた筈の膜が実際にはそれよりも少なくなつていることが多いわけである。然しその程度は製膜時の温度、時間、膜の厚さ、膜の表面積、空気の流れ、溶媒の種類などによるわけであるから、第5～第8表の値にて85°C、105°Cの条件で然も厚さを変化した場合、透湿係数か同じであれば可塑剤の減量は殆んどないと考えて考察をすすめることが出来よう。反対

に透湿係数が厚さによつて大いに異なる場合は揮発性を考えて考察をすすめる必要がある。

以上のことを考えて透湿量の大きいものから順序にそれぞれの可塑剤について並べたのが第 5~8 表である。

(b) 鎖長の影響……フタル酸誘導体にてデブチル, デヘキシル, デヘプチル, デオクチルと鎖長の増大につれ透湿係数は減少している。

(c) 分子中の官能基の影響……一般にエーテル結合は透湿性を増す。例えばフタル酸デブトキシエチルがフタル酸デヘキシルより透湿係数を増大せしめる。

シクロヘキシル基は透湿性を減少せしめる働きをする。その例はフタル酸デブチル, フタル酸ブチルシクロヘキシル, フタル酸デシクロヘキシルとシクロヘキシル基の多いもの程透湿性を減少せしめる。

又, キシレニル基, フェニル基, クレジル基も一般にシクロヘキシル基と同様な効果がある様である。磷酸誘導体で分る如く, 磷酸トリオクチルよりは磷酸デフェニルオクチルの方が, 磷酸デフェニルオクチルよりは磷酸トリフェニル, 磷酸トリクレジルの方が透湿性を減少せしめる傾向がある。

(d) 酸の種類の影響……フタル酸誘導体, 隣酸誘導体, アデピン酸誘導体を比較してみよう。オクチル基の入つたフタル酸デオクチルが透湿性を最も少くせしめ, 磷酸トリオクチル, アデピン酸デオクチルの順になつている。又官能基が同一でないため比較は無理ではあるが, フタル酸デシクロヘキシルが磷酸トリフェニル, 磷酸トリクレジルよりは透湿性を低下せしめている。

透湿性を増大せしめる傾向はアデピン酸誘導体が一番激しく, 磷酸誘導体がこれにつき, フタル酸誘導体は最も少い。

(e) 塩化ビニール単独膜よりも可塑剤を加えることにより, 透湿量の低下するものは第 5~8 表の実験例からはフタル酸デシクロヘキシル, 塩素化ビフェニル, Santicizer HB 40, Dutrex 25 の 4 つであつた。

以上可塑剤の影響について実験値を示し, 二三の規則性があることを示した。何故かかる規則性があらはれるかは可塑剤の理論と密接な関係があ

り, 逆に上述の実験例が可塑剤の作用理論解明のために役立つことが期待される。

例えば塩素化ビフェニルの防湿効果の顯著なのは, 含有塩素が塩化ビニールの塩素基と作用し合つて, 塩化ビニールの水分に対する結合を弱め, 而も分子の充填効果が水分の透過に対する抵抗を増大するためであろう。つまり塩素化ビフェニルの入ることにより, 水分に対する溶解作用も, 拡散作用も低下するために透湿性が減少するのである。

又, 官能基に塩素の入つたフタル酸デブチルテトラクロルは塩素基が塩化ビニールの塩素基と作用し合うために透湿性を低下せしめるのであろう。又脂肪族基よりも芳香族基の方が充填作用と疎水性の効果が大きいために, 芳香族基の入つた可塑剤の防湿効果は大きいと考えられる。

エーテル結合のある可塑剤は親水性となるから従つて吸湿効果あり, 結果に於て透湿性を増大するのである。

一般に吸湿性の大きい可塑剤は透湿性を増大せしめるであろう。比較のために各可塑剤の水による抽出量を上述の各表中に文献³⁾から転載した。必ずしも塩化ビニール膜の透湿係数がそれに用いた可塑剤の水抽出量の順序にはなつていないが, 大体的見当をつける場合の参考にはなる。

総 括

可塑剤を含有した塩化ビニール膜について透湿係数を算出した結果次の事実が分つた。

(1) TCP, DOP についての実験結果, これら可塑剤の含有量増大につれ, 透湿量は最初減少し最少値を通つて次第に増大し, 30%以上になると急激に増してゆく。恐らく他の大部分の可塑剤についてもかかる現象があるのではないかと思はれる。この現象は塩化ビニールのみの場合, 塩化ビニール・醋酸ビニール共重合体の場合, 共にみられた。

(2) 可塑剤含有塩化ビニール・醋酸ビニール共重合体は, 同量可塑剤含有の塩化ビニール膜よりも透湿性は大きい。

(3) 混合可塑剤を用いた時, その混合の影響は加成性である。

(4) フタル酸誘導体, 隣酸誘導体, アデピ

ン酸誘導体, グリコール酸誘導体の可塑剤についてその影響を調べた結果, 透濕性に及ぼす可塑剤の効果について, 可塑剤の構造・性質と密接なる関係のある二, 三の規則性を見出した.

最後に種々御指導賜はつた龜山先生, 山口先生, 可塑剤を合成して下さつた保土谷化学研究所伊藤芳明氏, 試料を提供して下さつた鐘淵化学, 協和醸酵, 藤森工業, 透濕量試験装置を貸与され

(1953年1月31日受理)

た通産省産業工芸試験所包装部 福岡和雄部長, 有吉金太課長などの諸氏に厚く感謝の意を表します.

文 献

- 1) 武田: 理工研報告, 4 (1950), 120.
- 2) 後藤憲三: 「可塑化ポリ塩化ビニルの導電的研究」, 高分子化学, 8 (1951), 262.
「プラスチックの成型, 加工」518, 高分子化学協会 (1949).