

塩素化エチレン-酢酸ビニル共重合体について

柴 田 泰 二*
小 坂 勇 次 郎*

Chlorination and Chlorinates of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers

Taiji Shibata
Yujiro Kosaka

Some information was obtained on the chlorination and chlorinates of ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers.

The chlorination occurs on the polymer main chains at initial stage and on the acetyl groups at final stage. The chlorinated EVA copolymers change rubbery to glassy according to the degree of chlorination. Acetyl groups of EVA copolymer affect somewhat adversely the stability of the chlorinates at elevated temperature.

1. はじめに

ポリエチレンの塩素化物については古くから検討されており、わが国においても数社がこれを商品化している。現在市販されている塩素化ポリエチレンの用途の対象は、そのゴム状の性質を利用するものが中心になっている。塩素化ポリエチレンの考えられている用途は、①耐候性が良い②充填材の多量添加が可能である③ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリエチレン、その他のプラスチックと混合性が良い④難燃性である等の特性を利用してゴム状物を未架橋のままファイラブレンドして建材へ応用、PVCへブレンドして耐衝撃性の改良、ポリエチレンにブレンドして難燃化、耐衝撃性、耐応力亀裂の改良、また架橋して耐オゾン性、耐候性、耐油性、耐屈曲疲労性のすぐれたゴムとして単独あるいは他のゴムの改良剤としての用途が考えられている。中でも現在開拓さ

れている主用途は、ABS、NBR、クロルスルホン化ポリエチレンと並んでPVCの耐衝撃改良剤としてである。

エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)もPVCの耐衝撃改良剤として使用し得るといわれている¹⁾しかし酢酸ビニル含量が10~30wt%のものではPVCと殆んど相溶性がなく弾性賦与効果も小さいといわれている²⁾。30%以上の酢酸ビニル含量のEVA共重合体に対しては、さらに塩化ビニルをグラフトすることによってその効果を上げることもところみられている³⁾、したがって10~30wt%の酢酸ビニルを含むEVA共重合体の塩素化は、PVCとの相溶性を附与し、高酢酸EVA共重合体、塩素化ポリエチレンと同様あるいはそれ以上の耐衝撃改良剤として有効であると考えられる⁴⁾。

ここでは、これらの用途を予想して塩素化EVAの基礎的性質について検討した。

* 日本ポリケミカル(株)研究所

2. 実 験

〔1〕 試 料

酢酸ビニルを 16wt% および 26wt% 含む EVA 共重合体を使用した。

〔2〕 塩素化

四塩化炭素 840cc, クロロホルム 420cc の混合溶媒に EVA 共重合体を加熱溶解したのち攪拌下に塩素ガスを一定速度で吹込み, 内温が 64°C に一定になったところで四塩化炭素 100cc にあらかじめ溶解したアゾビスイソブチロニトリルを加え所定時間反応させて塩素化した。反応終了後, 直ちにメタノール中に反応溶液を加えポリマーを沈澱させ分離, 減圧乾燥した。

〔3〕 塩素化度の測定

元素分析並びに重量増加より求めた。

〔4〕 物性試験

(1) 試料の調整

各塩素化物の略流動開始温度で 10 分間ロール混練したのち, 150°C で 3 分間プレスして調整した。

(2) 試験方法

1) 引張特性

ASTM 試験法 D 638-64 T にしたがって測定した。

(引取速度 500mm/min)

2) クラッシュ・バグ柔軟温度

ASTM 試験法 D 1043-61 T にしたがって測定した。

3) 引張衝撃

ASTM 試験法 D 1822-61 T にしたがって測定した。

4) 流動開始温度および軟化温度

フローテスターにより求めた⁵⁾。(条件; 荷重 50kg 昇温速度 3°C/min, ダイ 1mm φ × 10mm)

5) 熱安定性試験

ASTM 試験法 D 793-49 に準じ温度をかえて測定した。

3. 結果と考察

〔1〕 構造と物性

EVA 共重合体を塩素化した場合, 塩素化が進むにつれてゴム状からもろいガラス状樹脂になるが, このことはポリエチレンの塩素化の場合にみられる通りである。

塩素化が進むにつれて物性が変化する様子を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。塩素化は Fig. 3 に示すように約 70% まで可能である。

しかしポリマー中の塩素含量が約 60wt% を越えると融点が急激に上昇して加工し得る温度がその分解温度以

上となり加工し得なくなる。(Fig. 2) ところで分解温度とは各温度での分解速度を外挿して求めた 30 分以内に見掛上脱塩酸反応が起らない温度を指している。

PVC の加工の際にみられるように外部可塑化を行うと, 見掛上加工温度は低下する。そこで上記の 60wt% 以上に塩素化したものを di-n-octyl phthalate で外部可塑化してみようとしたが多量のゲル状物が残り失敗した。いっぽう塩素含量, 52, 55, 64wt% の塩素化 EVA 共重合体の赤外吸収スペクトルのカルボニル基の吸収を比較してみると, Fig. 4 のごとく低塩素化度の塩素化 EVA 共重合体の吸収には何ら変化はみられずまた塩素含量が約 50wt% のものについてもほとんど変化はみとめられない。64wt% のものについては, カルボニル基の吸収はほぼ完全に高波長側にシフトしていた。これらのことから EVA 共重合体の塩素化反応は主鎖から始まりアセチル基で終りアセチル基が塩素化される際, 同時に一部架橋反応も起るといえる。

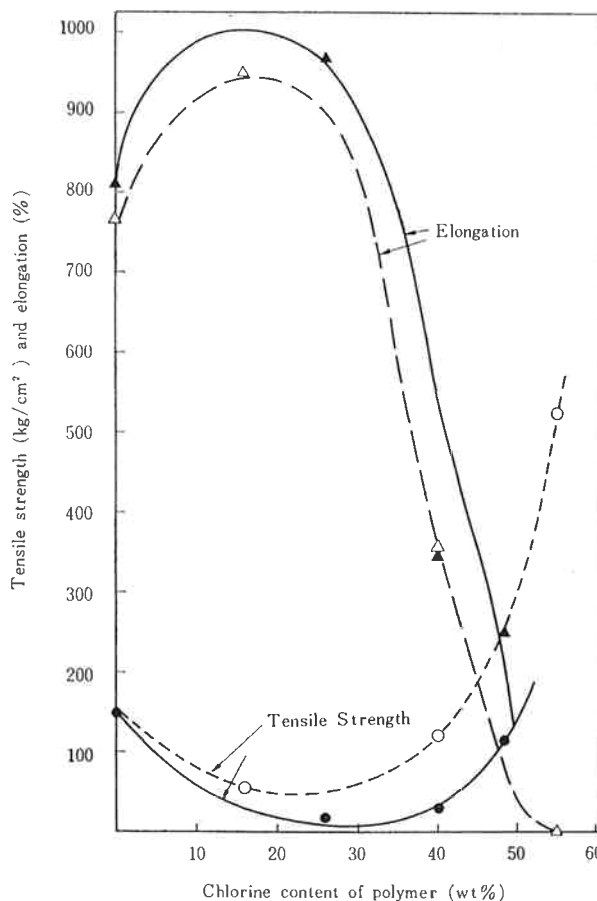


Fig. 1 Variation of tensile strength and elongation of chlorinated EVA copolymers with chlorine content: (○, △) 15 wt% VAC EVA copolymer; (●, ▲) 26 wt% VAC EVA copolymer

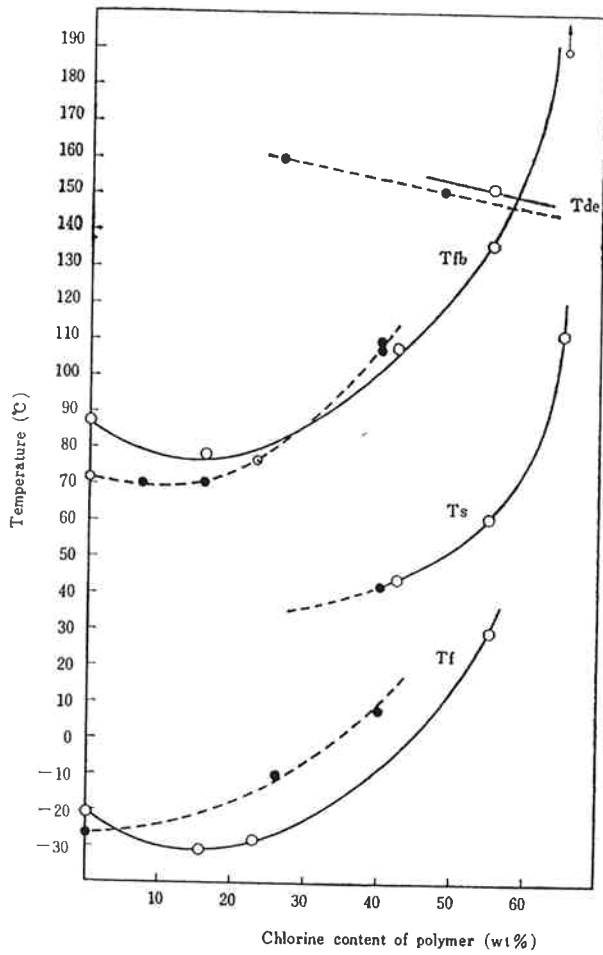


Fig. 2 Variation of the properties of chlorinated EVA copolymers with chlorine content : (○) 15wt% VAC EVA copolymer ; (●) 26wt% VAC EVA copolymer
 T_{de} : Temperature at which dehydrochlorination began after 30 min
 T_{fb} : Flow beginning temperature
 T_s : Softening temperature
 T_f : Clash & Berg's flexure temperature

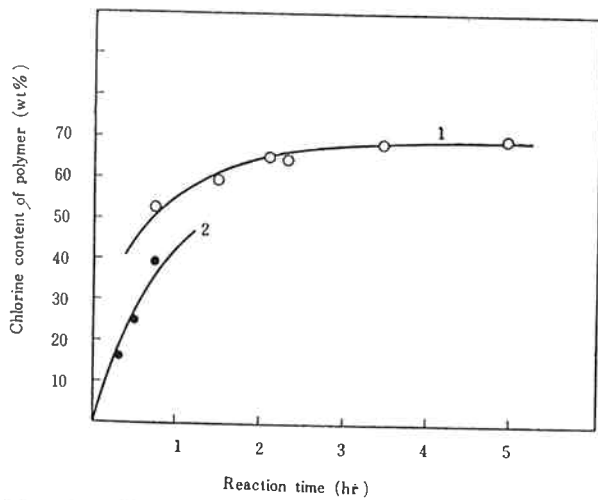


Fig. 3 Chlorination of EVA copolymer at 64-65°C:
 (1) EVA 50g/CCl₄ 840cc+CH₃Cl 420cc), AIBN 0.5g/100cc CCl₄
 (2) EVA 100g/(CCl₄ 840cc+CH₃Cl 420cc), AIBN 0.5g/100cc CCl₄

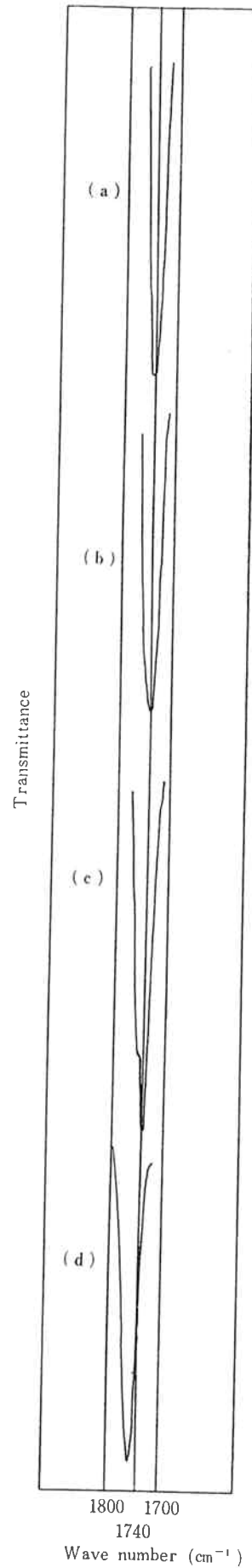


Fig. 4 Change in carbonyl absorption bands of chlorinated EVA copolymer with chlorine content : (a) 0 wt% ; (b) 52 wt% ; (c) 55wt% ; (d) 64 wt%

〔2〕 熱安定性

塩素化 EVA 共重合体の熱安定性についての結果を Fig. 5 に示す。この結果から、多少アセチル基が塩素

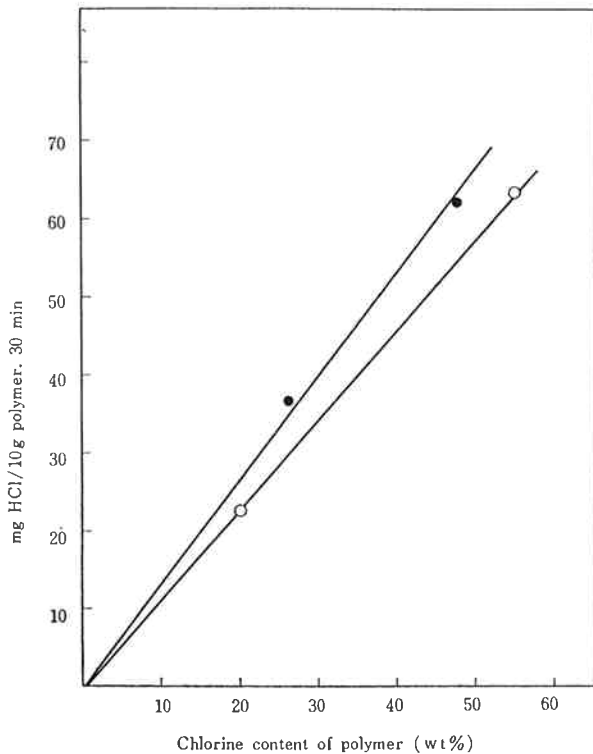
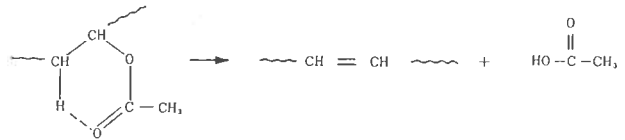


Fig. 5 Short-time stability at elevated temperature (190°C) of chlorinated EVA copolymers : (○) 15 wt% VAC EVA copolymer ; (●) 26 wt% VAC EVA copolymer

化EVA共重合体の熱安定性に影響を及ぼしているといえよう。アセチル基の存在が熱安定性を悪くする一つの解釈としては、EVA共重合体の熱分解の過程つまり、次式のごとき遷移状態に六員環構造をとり生ずる脱酢酸反応⁶⁾が主鎖に塩素が導入されることによって起りやすくなり、脱酢酸反応の結果ポリマー主鎖に生成する二重結合によって、この二重結合に隣接する炭素原子に結合している塩素原子が二次的に脱塩酸反応を起しやすくな

るためといえよう。



しかし、PVCのように塩素原子が主鎖に規則的に存在していないので、この反応が、さらにPVCの場合のごとき Zipper reaction を誘起するようなことはしないためその影響は小さいものと考えられる。

4. ま と め

エチレン-酢酸ビニル共重合体の塩素化反応ならびに塩素化物について次のごとき知見を得た。

塩素化反応は主鎖から始まり高塩素化度に至ってアセチル基が塩素化される。ポリエチレンの場合と同様塩素化が進むにしたがってゴム状物質からガラス状物質へと変化する。EVA共重合体中に存在するアセチル基は、塩素化物の熱安定性を若干悪くする。

最後に、物性試験ならびに元素分析をしていただいた日本ポリケミカル㈱試験課の諸氏に感謝する。

文 献

- 1) B P 927174 (Monsanto), B P 917083 (ICI), USP 2657188, USP 3062778, USP 3125545 (UCC), Belg. P. 629302 (du Pont)
- 2) “塩化ビニルとポリマー”, 7 (6), 30 (1967).
- 3) “塩化ビニルとポリマー”, 8 (2), 30 (1968).
- 4) 特公昭42-16420 (電気化学), 特公昭40-17151 (Monsanto).
- 5) T. Arai; “A guide to the testing of rheological properties with Koka Flow Tester”, (Maruzen), (1958).
- 6) E. M. Barrall, et al; *Anal. Chem.*, 35, 73 (1963).