

塩素化ポリエチレンブレンドによるPVCの改質

渡 辺 修 三*
江 村 徳 昭*
植 村 勝*
小 坂 勇 次 郎*

Modification of Rigid PVC by the Blending of Chlorinated Low Density Polyethylene

Shuzo Watanabe
Noriaki Emura
Masaru Uemura
Yujiro Kosaka

Impact strength, tensile properties and optical properties of rigid polyvinylchlorides (PVC) blended with various chlorinated low density polyethylene (CPE) were measured to evaluate CPE as an impact modifier for rigid PVC.

It was found that the impact strength of the blends depends on the chlorine content and on the chlorine distribution, that is, the method of chlorination, the amount of CPE blended and the mixing time.

Increased impact strength of the PVC compound mixed with CPE induced ordinarily deterioration of the optical properties. The rigid PVC blended with ten parts of CPE which is chlorinated homogeneously to 46%, produced a compound with an excellent impact strength without any remarkable deterioration of transparency.

1. ま え が き

ポリ塩化ビニール (PVC) のすぐれた耐薬品性, 機械的性質に加えて, 最近では, 加工技術の進歩により応用範囲は非常に広がっている。一方用途拡大にともない要求される物性は, より改良されたものが望まれて来る。PVCの改良のうちでも, 特に重視されている耐衝撃性の改善については, 非常に多くの検討がなされており, 報告も多い。

耐衝撃性の改良方法としては, 大きくわけて二つの方法がある。一つは, ゴム状物質とのブレンドであり, 他の一つは, ゴム状物質への塩ビのグラフト重合である。これらの方法には, すでに実用化されているものも多く例えば, PVCとABS, MBSのブレンド, あるいはEVAへの塩ビグラフト共重合体等がある。しかし, こ

れらについてもなお改良の余地は残されており, 完成されたものではない。

本報では, 塩素化ポリエチレン (CPE) のブレンドによるPVCの改質をとりあげた。CPEとのブレンド系についても, すでに多くの報告はあるが¹⁾²⁾, ブレンド体の透明性を考慮して検討したものはない。

ここでは, CPEの分散状態と物性変化, CPEの塩素化方法, 塩素化度, そしてブレンド比等について, 主として, ヘーズ10%以下の透明硬質ものを中心に検討した結果を報告する。

2. 実 験

[1] 試 料

実験に用いたCPEは, いずれも酢酸ビニル5%を共

* 日本ポリケミカル株式会社

重合した高圧法ポリエチレン (MI 0.5 g/10 min, 密度 0.927 g/cm³) を塩素化したものであり, その塩素化度は Table 1 に示す。なお, ストレートPVCは, 市販品 Geon 103 EP-8 (重合度800) を用いた。

Table 1 Chlorinated polyethylene resin description

Homogeneous CPE		Heterogeneous CPE	
No.	Chlorine Content (%)	No.	Chlorine Content (%)
CPE 1	6.8	CPE 6	15.1
2	19.1	7	24.6
3	37.0	8	32.8
4	43.0	9	37.7
5	63.9	10	41.1

配合

PVC+CPE	100部
安定剤*	3部
ステアリン酸	1部
*東亜理化(株)製 Advastave T-17MJ	

混練

6"φ×12", ミキシングロールを使用した。1回の混練量は300g, 温度175°C, 背板間隔15cmとした。まずPVC配合物をロールに巻きつけた後(ロール間隙0.2mm), CPEを添加し(ロール間隙0.6mm), 所定の時間混練した(ロール間隙1.0mm)。ブレンド比および塩素化度の影響に関する実験では, ロール時間は10分で行なった。

圧縮成形

- 1) 位相差顕微鏡用サンプルは, 0.2gの樹脂を, 190°Cにて圧縮成形し, 厚さ20~50μのフィルムを作成した。
- 2) ヘーズその他の物性用としては, 温度180°C圧力100kg/cm²(レジン)の条件にて1mm, 2mm, および3mm板を圧縮成形した。

[2] 検討I CPEの分散状態と物性

CPE No. 8 (塩素化度, 32.8%, 不均一法CPE) を用いて分散状態と物性変化の関係を調べた。

ブレンド条件

- 1) ブレンド比; PVC/CPE=90/10
- 2) ロール混練時間; 2, 3, 6, 10, 20, 40min

[3] 検討II CPEのブレンド比と物性

CPE No. 3 (塩素化度37%, 均一法CPE), および, CPE No. 9 (塩素化度37.7%, 不均一法CPE) を用いてブレンド比の影響を調べた。

ブレンド条件

- 1) CPEブレンド比; 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 30%
- 2) ロール混練時間; 10min

[4] 検討III CPEの塩素化度と物性

CPE 10種および塩素化していないベースポリエチレンを用いて, CPEの塩素化度と物性の関係について調べた。

ブレンド条件

- 1) 塩素化度; 均一法 CPE—6.8, 10.1, 37.0, 47.0, 63.9%
不均一法CPE—15.1, 24.6, 32.8, 37.7, 41.1%
- 2) ブレンド比; PVC/CPE=90/10
- 3) ロール時間; 10min

[5] 測定

(1) 顕微鏡観察

位相差装置を取付けた顕微鏡を使用し, 対物レンズ40倍, 接眼レンズ10倍で観察すると共に, 写真を撮影した。

(2) 透明性

ASTM, D1003-61により, 2mm板を用いてヘーズメーターで測定した。

(3) 引張衝撃試験

ASTM, D1822-68により測定した。試験片は厚さ2mm, S型を使用した。測定は, 転移温度(BT)を中心に, 4点の温度で行なった。なお, 転移温度とは, 延性破壊を起こす温度域と, 脆性破壊を起こす温度域との, 転移領域の温度を言う³⁾。

(4) アイゾット衝撃試験

JISK9911により測定した。3mm厚さの板を切削加工し, 試験片を作成した。測定温度は, -20°C, 0°C, 20°Cの3点で行なった。

(5) 引張試験

JISK6745に準じ, 2mm厚さの試験片を用い10mm/minの引張速度で試験した。

(6) 柔軟温度の測定

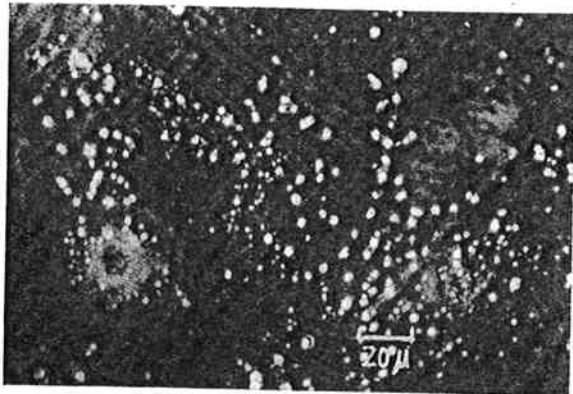
JISK6745により測定した。ねじり剛性率が $3.17 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ となる温度を柔軟温度とした。

3. 結果および考察

[1] 混練時間の影響

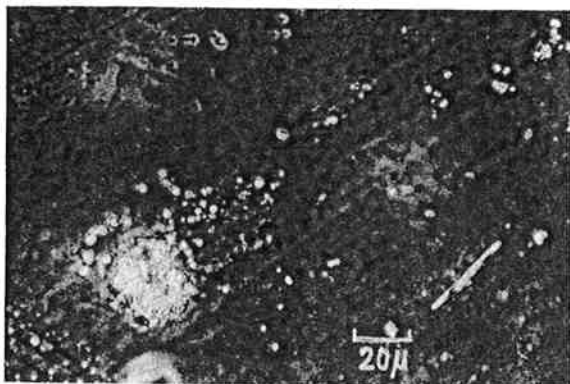
PVCにCPEをブレンドした場合, ロール混練時間を長くすると分散状態は次第によくなる。ロール混練2~3分(写真1~4)ではCPEの分散は非常に悪く40μ程度の塊も見られる。ロール混練6分ではかなりよく

分散してくる(写真5)。ロール混練10分ではCPEの粒子は非常に小さくなり、ブレンドむらによる大きな粒子は、ほんの一部に認められる程度であり分散状態はよい(写真6)。ロール混練時間が20分以上では小さな粒子も見ることとはできず、ここで用いた顕微鏡観察では、これ以下の小粒子の判断はできなかつた(写真7)。



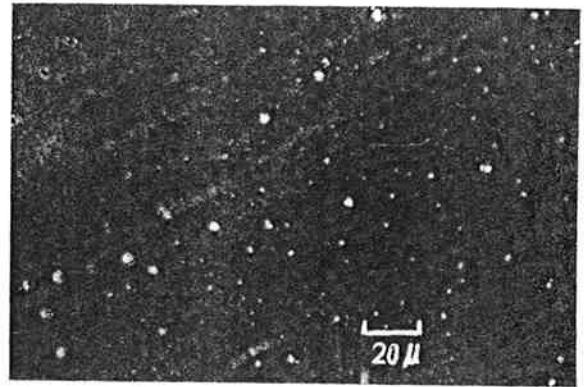
PVC/CPE=90/10
Heterogeneous CPE
Chlorine content : 32.8%
Mixing time : 2 min

Photo. 1 Phase-contrast photomicrograph



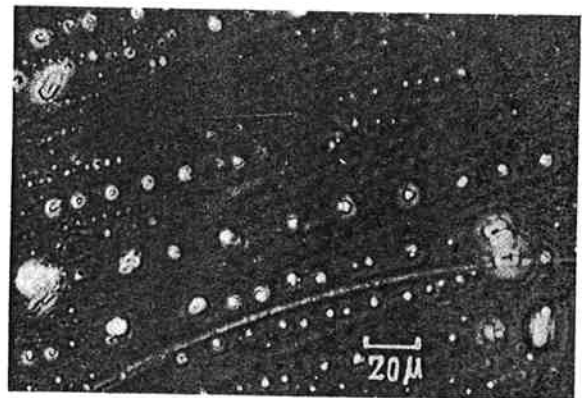
PVC/CPE=90/10
Heterogeneous CPE
Chlorine content : 32.8%
Mixing time : 2 min

Photo. 2 Phase-contrast photomicrograph



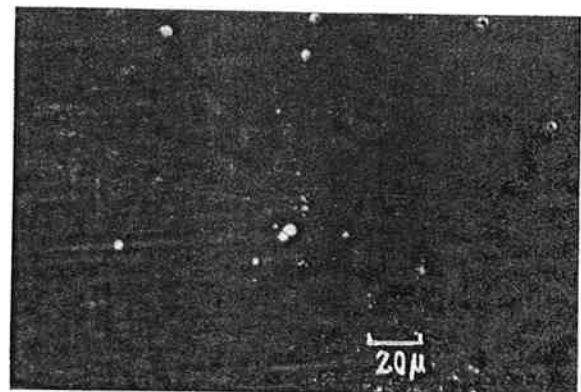
PVC/CPE=90/10
Heterogeneous CPE
Chlorine content : 32.8%
Mixing time : 3 min

Photo. 3 Phase-contrast photomicrograph



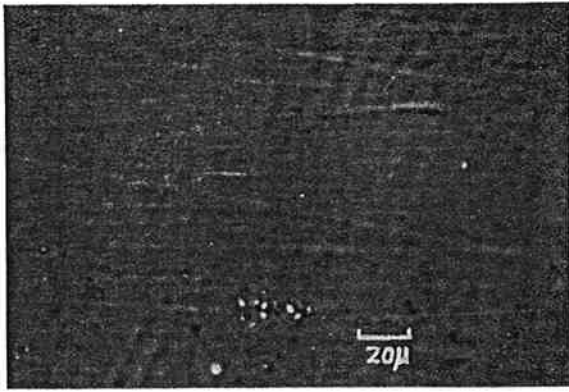
PVC/CPE=90/10
Heterogeneous CPE
Chlorine content : 32.8%
Mixing time : 3 min

Photo. 4 Phase-contrast photomicrograph



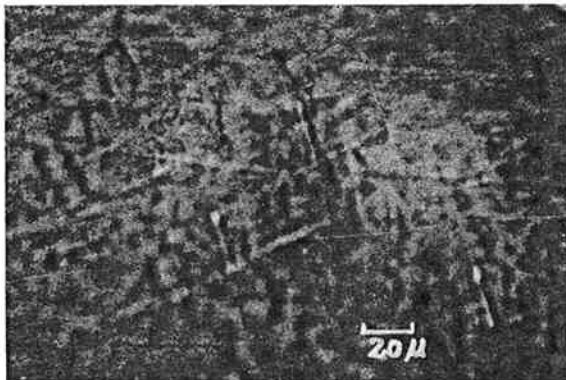
PVC/CPE=90/10
Heterogeneous CPE
Chlorine content : 32.8%
Mixing time : 6 min

Photo. 5 Phase-contrast photomicrograph



PVC/CPE=90/10
Heterogeneous CPE
Chlorine content : 32.8%
Mixing time : 10 min

Photo. 6 Phase-contrast photomicrograph



PVC/CPE=90/10
Heterogeneous CPE
Chlorine content : 32.8%
Mixing time ; 20 min

Photo. 7 Phase-contrast photomicrograph

透明性はロール混練10分までに急激によくなり、10分以上ではあまり変化しなくなる。これは分散状態が10分程度ではほぼ平衡に達したためと考えられる(図1)。

BTはロール混練3~10分で最低の5°Cを示す(図2)。より低いBTを得るためには適度の分散が必要であり分散状態がよい程低いBTが得られるとはいえない。

アイゾット衝撃値と引張衝撃値とは全く違った結果を与えており、引張衝撃値は分散が非常に悪い場合、値は小さくなるが、アイゾットの場合ロール時間が短い程大きな値を示した(図3, 4)。

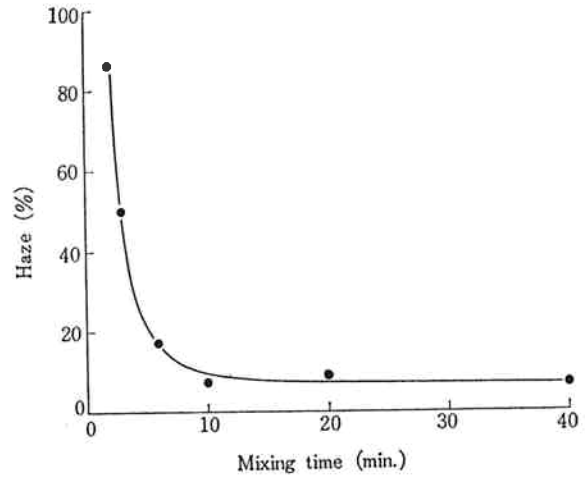


Fig. 1 Effect of mixing time on transparency of PVC/CPE blends. PVC/CPE ; 90/10, CPE ; No. 8 (heterogeneous CPE, chlorine content-32.8%)

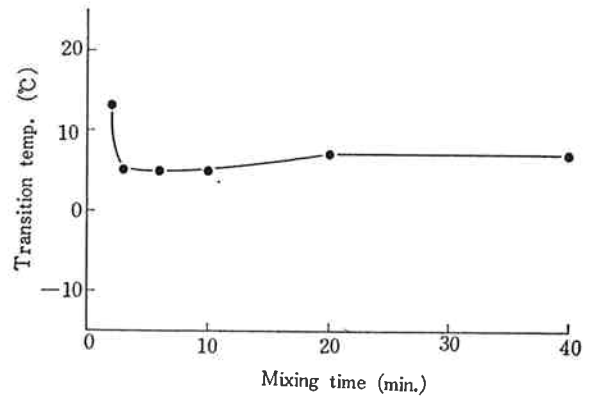


Fig. 2 Effect of mixing time on tough-brittle transition temperature of PVC/CPE blends. PVC/CPE ; 90/10 CPE ; No. 8 (heterogeneous CPE, chlorine content-32.8%)

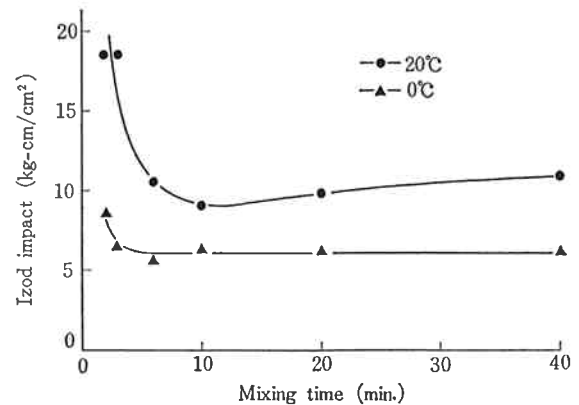


Fig. 3 Effect of mixing time on Izod impact strength of PVC/CPE blends. PVC/CPE ; 90/10, CPE ; No. 8 (heterogeneous CPE, Chlorine content 32.8%)

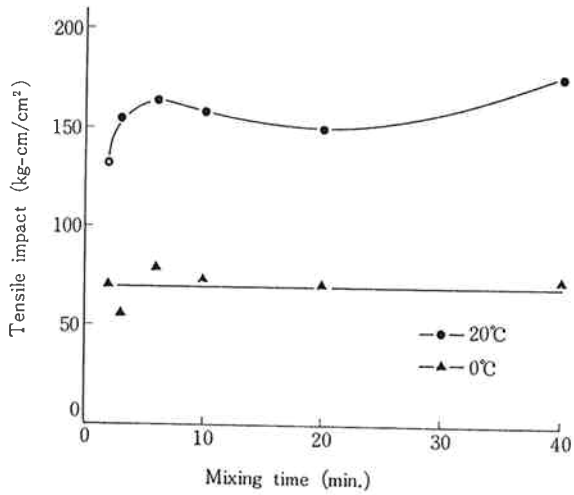
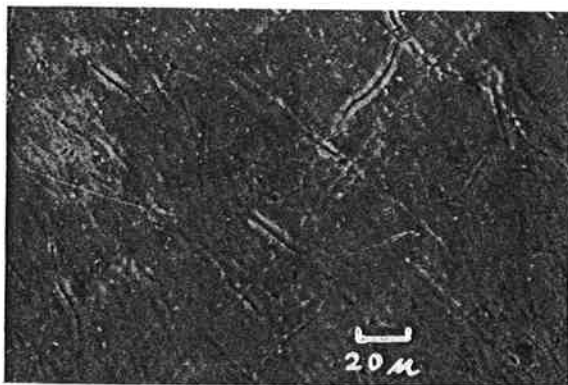


Fig. 4 Effect of mixing time on tensile impact strength of PVC/CPE blends. PVC/CPE ; 90/10, CPE ; No. 8 (heterogeneous CPE, chlorine content 32.8%)

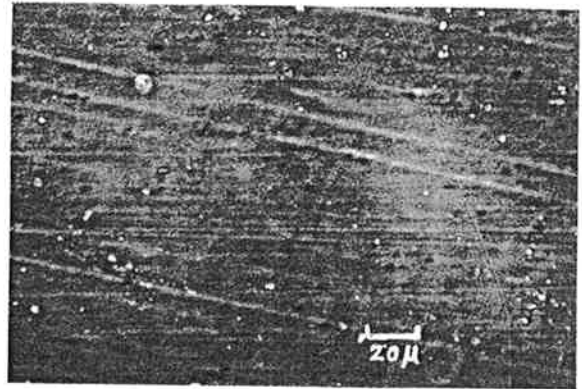
[2] CPEのブレンド比と物性

均一法CPE系の顕微鏡写真の一部を写真8~11に示す。分散粒子径はブレンド比によりかなり違っておりブレンド4%以下ではCPEの粒子はほとんど見られなくなる。



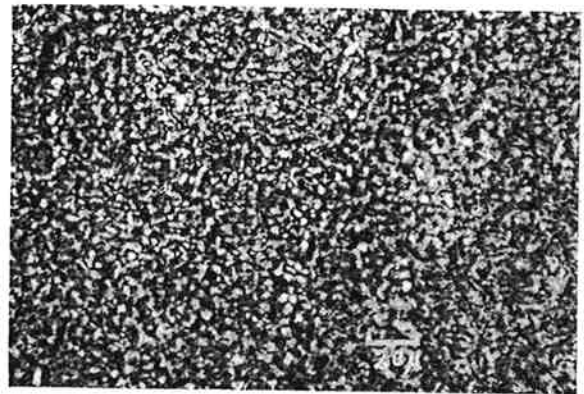
PVC/CPE=95/5
Homogeneous CPE
Chlorine content : 37.0%
Mixing time : 10 min

Photo. 8 Phase-contrast Photomicrograph



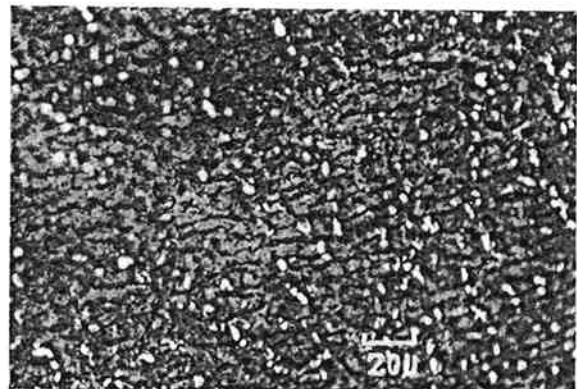
PVC/CPE=90/10
Homogeneous CPE
Chlorine content : 37.0%
Mixing time : 10 min

Photo. 9 Phase-contrast photomicrograph



PVC/CPE=85/15
Homogeneous CPE
Chlorine content : 37.0%
Mixing time : 10 min

Photo. 10 Phase-contrast photomicrograph



PVC/CPE=80/20
Homogeneous CPE
Chlorine content : 37.0%
Mixing time : 10 min

Photo. 11 Phase-contrast photomicrograph

透明性はブレンド比を上げるにより当然低下するが、同一塩素化度の場合、均一法CPEは不均一法CPEに比べ透明性の低下が非常に大きい。これは相容性の相違によるものと考えられる(図5)。

BTは均一法CPE系の方が低く15%ブレンド体で-8°Cを示した。不均一法CPE系の場合30%ブレンドまではブレンド比が大きい程低い、均一法CPE系の場合ブレンド比が15%以上になるとBTは再び高くなる。(図6)。

アイゾット衝撃値はブレンド比が大きい程よい結果を示す(図7)。

引張強さはブレンド比を大きくするにつれ低下する。この場合、均一法CPE系は不均一法CPE系に比べ低下が大きく、ヘーズの値と考えあわせると均一法CPEの方がブレンドによる改質効果が大きいものと考えられる(図9)。

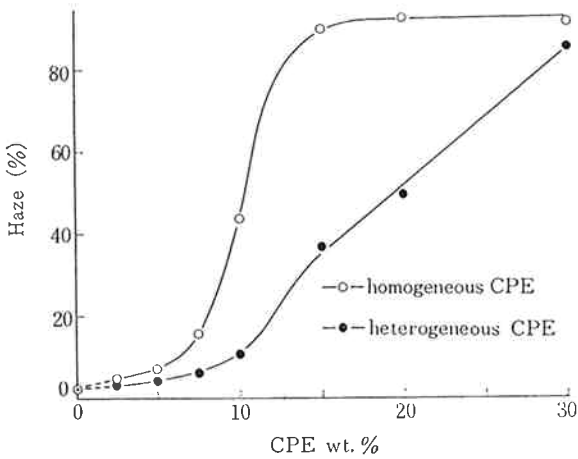


Fig. 5 Effect of blend ratio of CPE on % haze of PVC/CPE blends. Chlorine content ; homogeneous CPE-37.0%, heterogeneous CPE-37.7%, Mixing time ; 10 min

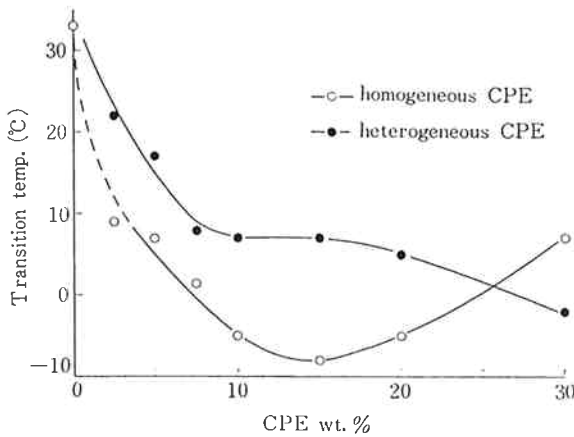


Fig. 6 Effect of blend ratio of CPE on tough-brittle transition temperature of PVC/CPE blends Chlorine content : homogeneous CPE-37.0%, heterogeneous CPE-37.7%, Mixing time : 10 min

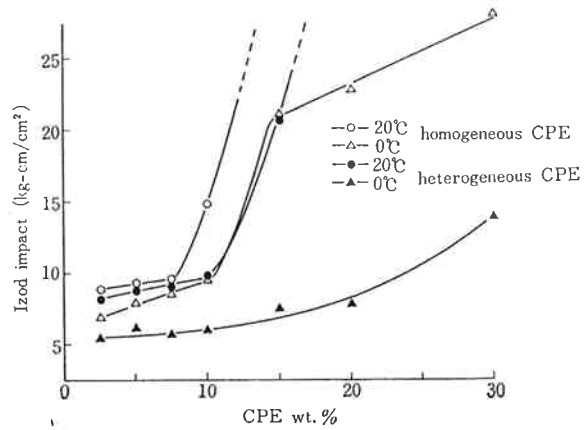


Fig. 7 Effect of blend ratio of CPE on izod impact strength of PVC/CPE blends. Chlorine content : homogeneous CPE - 37.0%, heterogeneous CPE-37.7% Mixingtime : 10 min

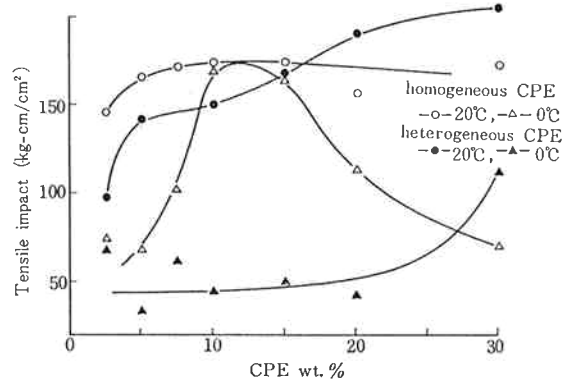


Fig. 8 Effect of blend ratio of CPE on tensile impact strength of PVC/CPE blends. Chlorine content : homogeneous CPE-37.0%, heterogeneous CPE-37.7% Mixing time : 10 min

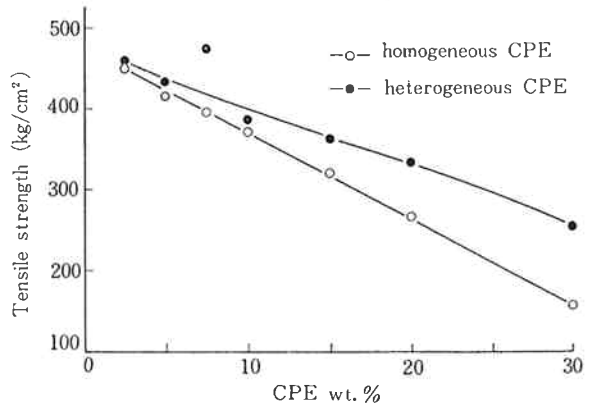


Fig. 9 Effect of blend ratio of CPE on tensile strength of PVC/CPE blends. Chlorine content : homogeneous CPE-37.0%, heterogeneous CPE-37.7%, Mixing time : 10 min

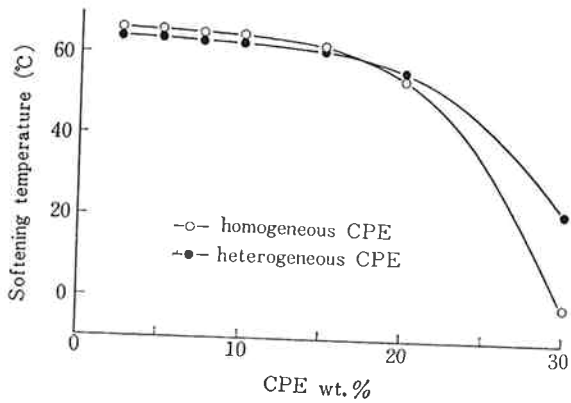


Fig. 10 Effect of blend ratio of CPE softening temperature of PVC/CPE blends. Chlorine content : homogeneous CPE - 37.0%, heterogeneous CPE - 37.7% Mixing time : 10 min

[3] CPEの塩素化度と物性

CPEの塩素化度を高くすると透明性は向上する。同一塩素化度の均一法CPE系と不均一法CPE系を比較すると不均一法CPE系の方が透明性は非常によい(図11)。この図からわかるように2つの曲線は塩素化度について10~15%シフトさせた形となっている。

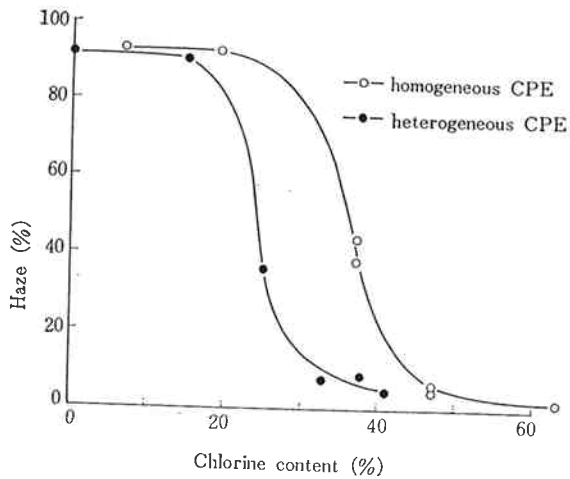


Fig. 11 Effect of chlorine content on % haze of PVC/CPE blends. PVC/CPE : 90/10, Mixing time : 10 min

BTは図12に示すように均一法CPE系では塩素化度38%で最低温度 -5°C を示し、不均一法CPE系では塩素化度15~35%で最低温度 5°C を与える。このことから、より低いBTを得るためには均一法CPEを用いた法がよいことになる。

アイゾット衝撃値は塩素化度10%附近にて最高値を示し塩素化度が高くなるにつれ低下する。一方、塩素化度が非常に低いものは相容性が悪いため衝撃強さは小さい。同一塩素化度の均一法CPE系と不均一法CPE系を比較すると均一法CPE系の方が大きな値を示す(図13)。

引張衝撃値は破壊が延性か、脆性であるかにより大きな差が現われアイゾット衝撃強さの傾向と少し異っている(14)。

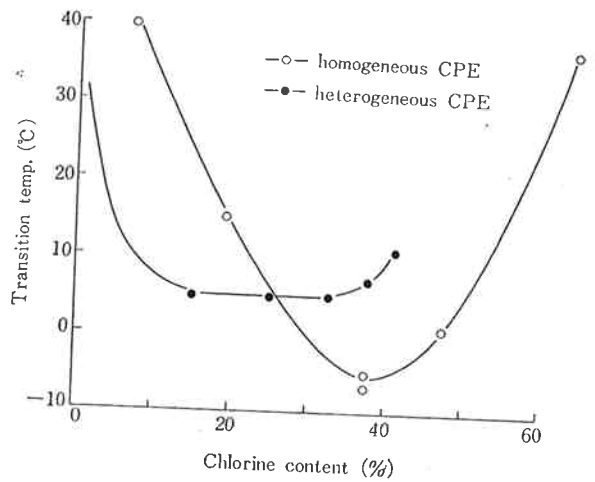


Fig. 12 Effect of chlorine content on transition temperature of PVC/CPE blends. PVC/CPE : 90/10, Mixing time : 10 min

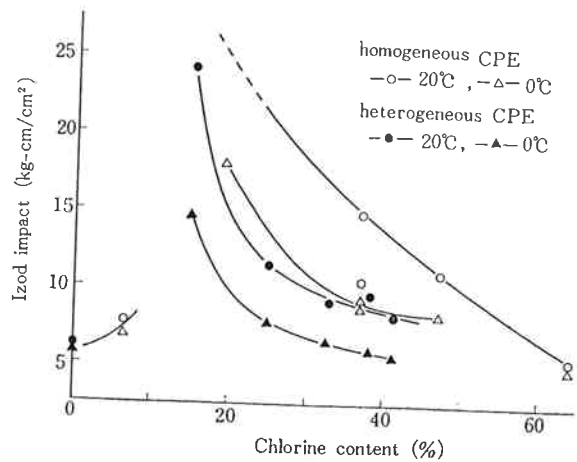


Fig. 13 Effect of chlorine content on izod impact strength of PVC/CPE blends. PVC/CPE : 90/10, Mixing time : 10 min

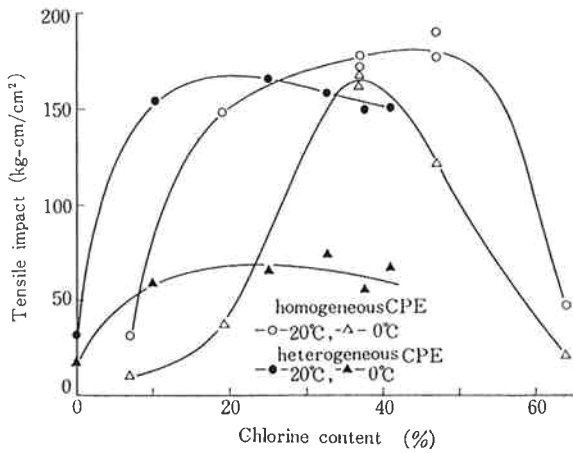


Fig. 14 Effect of chlorine content on tensile impact strength of PVC/CPE blends. PVC/CPE : 90/10, Mixing time : 10 min

[4] ブレンド体の透明性と物性

以上混練時間, ブレンド比, 塩素化度および塩素化方法の異なる各種ブレンド体についての物性を示したが, 要求する物性である耐衝撃性と透明性とは相反する性質のものであることがわかった。そこでその関係を探るため各ブレンド系についてヘーズと耐衝撃性の関係をプロットした。ヘーズとBTの関係を図15に示す。この図よりストレートPVCのヘーズが2%から10%に増すようなブレンド体によりBTは33°Cから7°Cまで急激に低下すること, またヘーズが10%以上になるとBTは殆んど変らないことがわかる。透明性をできるだけ失わず最大の耐衝撃性改良を果すためには, ヘーズ5~10%のブレンド体を選ぶべきである。またその方法としては

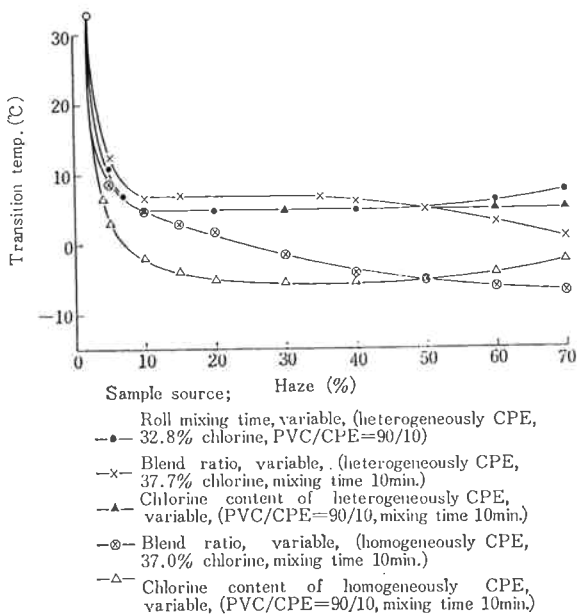


Fig. 15 Tough-brittle transition temperature vs. % haze for PVC/CPE blends.

均一法CPEの塩素化度37%程度のものを10%前後ブレンドするのがより効果的である。

ヘーズとアイゾットの関係を図16に示す。この場合, ヘーズが大きくなるにつれ衝撃値はほぼ直線的に上昇しており透明性とアイゾット衝撃値が明らかに相反する性質のものであることを現わしている。

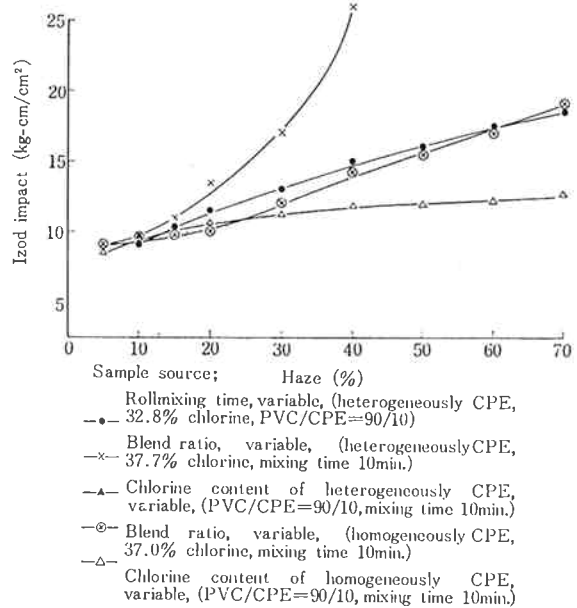


Fig. 16 Izod impact strength vs. % haze for PVC/CPE blends.

[5] CPEの塩素化方法とブレンド体の物性

均一法CPEと不均一法CPEの物性の違いについてはすでに詳しく調べられている^{4)~6)}。ここで用いたCPEも塩素化方法によりその物性はかなり違っており, 例えば均一法CPEでは塩素化度37%でポリマー中の結晶はなくなるのに対して不均法CPEでは60%塩素化しても結晶が残っている⁵⁾。したがってこれらを用いたブレンド体の物性もまた異ってくる。

4. ま と め

耐衝撃性が大きく透明性がよい硬質PVCを得ることを目標に, PVC-CPEのブレンド体の性質について検討した結果, 次のことがわかった。

- 1) PVCは, 適当な塩素化度を持つCPEを適当量ブレンドすることにより, 透明性の低下を最少限にいとめ, なおかつ耐衝撃性を大きく改良することが出来る。
- 2) 塩素化度46%の均一法CPEを10%ブレンドした場合, BTが0°C, ヘーズが7%の透明耐衝撃性PVCを得ることが出来る。
- 3) 耐衝撃性と透明性とは, 相反する性質のものである。

り透明性を重視すれば、耐衝撃性を、また、耐衝撃性を重視すれば、透明性をある程度犠牲にしなければならない。

4) 透明性を問題としない場合は、塩素化度37%の均一法CPEを15%ブレンドすることにより、BT; -8°C , アイソット衝撃値; 破壊せず (20°C), 引張衝撃値; $175\text{kg}/\text{m}^2$, 柔軟温度 62°C のすぐれた性質のブレンド体を得ることが出来る。

最後に、本試験に種々協力いただいた、試験課、松沢豊氏に感謝する。

文 献

- 1) 小川, 林; “塩化ビニールとポリマー 6”, No.11, 10 (1966).
- 2) R. R. Blanchard and C. N. Burnell; *SPE Journal*, 24, 74 (1968).
- 3) J. R. Hyndman; *Polymer Eng. Sci.* 6, 169 (1966).
- 4) 小川; “プラスチック”, 17, No.5, 20 (1966).
- 5) H. J. Oswald, E. T. Kubu; *SPE Transactions*, 3, 168(1963).
- 6) 木村, 未発表.