

# リユーロングラフトの特性

菅野真一郎  
不破日出生

## Properties of the Ryuron Graft

Shinichiro SUGANO  
Hideo FUWA

Hard type EVA-VC graft polymer is one of the high impact PVC resins with good weatherability. Since the property of molded product is considerably affected by its morphology, the processing conditions of this graft polymer are more delicate compared with those of other high impact compositions such as PVC-MBS blend.

The Ryuron Graft is an improved hard type EVA-VC graft polymer available in three grades, *i. e.*, for general purposes, high flow processing, and higher impact uses. The present paper is intended to introduce the properties and processability of the Ryuron Graft.

### 1. はじめに

硬質タイプの EVA-VC グラフトポリマーは、優れた耐衝撃性を有し、比較的耐候劣化の少ない一種の耐衝撃性 PVC である。その成型品の物性は Fig. 1 に示すように混練溶融過程での形態変化<sup>1,2)</sup>、即ち EVA 部分が連続相から網目状<sup>3)</sup>、更に微細分散へと移りかわる

状態に左右されるため、加工方法条件の最終製品物性への影響が大きく、一般に加工がむずかしい樹脂といわれている。その適用範囲は従来の耐衝撃塩ビ樹脂分野をはじめ ABS 等他の耐衝撃性樹脂分野まで期待できるが、このためにはそれぞれの用途でグラフトポリマーの特長が生かせるように樹脂自体の品質設計が必要である。リユーロン・グラフトは旧リユーロン HI の品質を用途

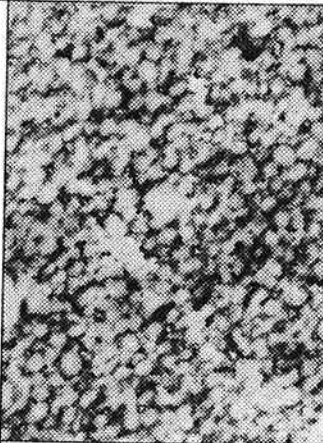
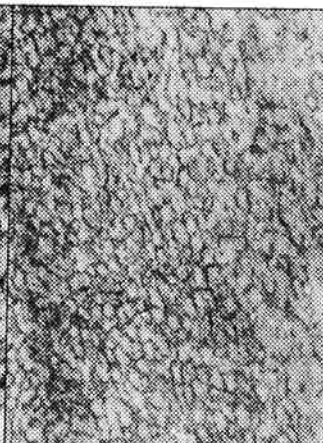
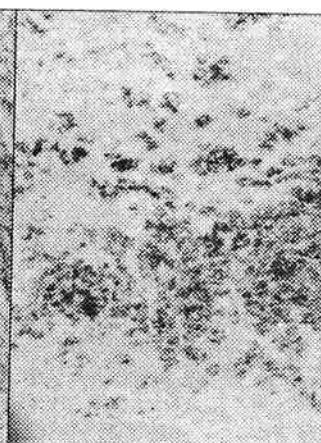
Black : EVA White : PVC			
	Low	Middle	High
	Low ~ Middle	High	Low
	Low	Middle	High

Fig. 1 Morphology of EVE-VC graftpolymer

に応じて見直し、改良を加えた当社の硬質タイプの EVA-VC グラフトポリマーで、パイプ、異型押出等に 適した汎用グレイド H-110, 射出成型やシート成型に 適した高流動グレイド H-120, 及び特に衝撃強度に重 点を置いた高衝撃グレイド H-130 の3種類がある。こ こではリュウロングラフトの加工性、物性全般について の測定結果を報告する。

## 2. 測 定

### [1] サンプル

リュウロングラフト3グレイドのほか、比較サンプル として各種重合度の PVC ホモポリマー、代表的な競 合品である PVC+MBS, PVC+塩素化ポリエチレン (CPE) を加えた。安定剤類は混練トルクの測定を除いて 下記の配合とした。

Resin	100
(Impact modifier	10 MBS, CPE)

N-2000 E\* 2

E-101\*\* 2

\* di-butyltin-maleate ester

\*\* di-butyltin-laurate ester

### [2] 機械強度, 電気的性質, 熱的性質の測定

上記配合によりロールプレス加工を行って 1~3 mm 厚のシートを作成し、供試サンプルとした。測定方法は 主として JIS 法を採用し、一部 ASTM 法も行った。

### [3] 加工性の測定

ロール混練でのゲル化性, トルクレオメーターによる 混練トルク, 高化式フローテスターによる流動性を測定 した。混練トルクの測定は実際の押出成型, 射出成型を 想定してそれぞれの实用配合 (鉛系) を使用した。

### [4] 耐候性の測定

ロール・プレスシート及び押出成型されたパイプにつ いてサンシャインウエザオメーターによる促進暴露試験 を行った後、衝撃強度および引張強度を測定した。

### [5] その他

Table 1 Mechanical properties of Ryuron-Graft

Resin	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Charpy impact (kg/cm/cm <sup>2</sup> )		Tensile strength	Elongation	Flexural strength	Flexural modulus	Rockwell hardness
	JIS-K-7112	at 20°C	at -20°C	(kg/mm <sup>2</sup> )	(%)	(kg/mm <sup>2</sup> )	(10 <sup>2</sup> kg/mm <sup>2</sup> )	(R scale)
		JIS-K-7111		JIS-K-6745		JIS-K-7203		JIS-K-7202
H-110	1.34	Not broken	12.2	5.66	137	8.28	2.11	116
H-120	1.32	"	10.8	5.05	134	7.60	2.01	112
H-130	1.31	"	20.8	4.33	65	6.35	1.69	106
PVC $\bar{P}$ ; 1000	1.39	5.6	5.5	7.19	124	10.06	2.64	123
PVC+CPE (10 PHR)	1.35	27.9	11.6	4.36	95	6.92	2.03	110
PVC+MBS (10 PHR)	1.34	18.2	7.2	5.80	142	9.38	2.21	118

Formulation; Resin 100, dibutyltin-maleate 2.0, dibutyltin-laurate 2.0.

Sheeting; Roll 120~180°C×5 min Press 180°C×10 min (3 mmt)

Table 2 Thermal and electrical properties of Ryuron-Graft

Resin	Vicat softening point (°C)	Softening temperature (°C)	Flammability	Dielectric constant	Dielectric brea- kdown strength (kv/mm)	Volume resistance (Ω·cm)
	JIS-K-7206	JIS-K-6745	ASTM-D-635	ASTM-D-150	ASTM-D-149	JIS-K-6723
H-110	84	68	Self-extinguish	3.21	>30	3.0×10 <sup>15</sup>
H-120	81	64	"	2.99	>30	1.9×10 <sup>15</sup>
H-130	81	58	"	3.21	>30	1.8×10 <sup>14</sup>
PVC $\bar{P}$ ; 1000	91	68	"	3.18	>30	1.0×10 <sup>16</sup>
PVC+CPE (10 PHR)	83	65	"	3.49	>30	2.1×10 <sup>14</sup>
PVC+MBS (10 PHR)	86	69	"	3.19	>30	6.1×10 <sup>15</sup>

Formulation; Resin 100, dibutyltin-maleate 2.0, dibutyltin-laurate 2.0.

Sheeting; Roll 120~180°C×5 min Press 180°C×10 min (3 mmt)

機械強度の温度依存性および、PVC ホモポリマーとブレンドした場合の強度変化を測定した。

### 3. 結果及び考察

#### 〔1〕 各グレードの一般物性

Table 1 に各グレードの機械的性質を、Table 2 に熱的及び電気的性質を示す。Table 1, 2 に示すように衝撃強度は、 $H-130 > H-120 = H-110$ 、剛性、硬度は  $H-110 > H-120 > H-130$ 、耐熱性、電気絶縁性も  $H-110 > H-120 > H-130$  の順になっている。強化剤ブレンド系に比べても衝撃強度は優れているが MBS の場合は剛性の低下が少ない。

#### 〔2〕 加工温度と物性の関係

Fig. 2 および Fig. 3 にロールプレス加工におけるロール混練温度と物性との関係を示す。これらの図からグラフトポリマーの衝撃強度は一定加工範囲できわめて高い値となるが引張強度は混練温度の上昇に伴い直線的に向上する。従って水道用 HI パイプのような衝撃強度と引張強度の両立が必要な用途には H-110 のみが適しており、特に衝撃強度を重視する場合には広い範囲の加工条件で高衝撃値の得られる H-130 が適している。一方、MBS ブレンドの衝撃強度絶対値は低いものの広い温度域で安定しており、引張強度も高いので、中衝撃で剛性も必要な用途に適している。CPE ブレンドは CPE 自体が EVA と同じ非架橋ポリマーであることから、比較的グラフトポリマーに近い挙動を示すが、衝撃強度はあまり高くない。なお Fig. 2 および Fig. 3 に示す物性の絶対値はロール・プレス加工の固有の値であり、押出成型等の実加工ではかなり違ったものになると思われるが、リユーロングラフトの基本的な挙動としてこれらのカーブは重要な意味をもっている。

#### 〔3〕 加工性

Fig. 4 にロール混練における捲付(溶融)時間を示す。Fig. 4 に示すように H-120, H-130 は低重合度の PVC に比べてもロール上でのまとまりが早い。すなわち、ゲル化速度が速い。H-110 は比較的 PVC に近い加工性を示す。一方、混練溶融挙動の試験法として通称プラストグラフと呼ばれるトルクレオメーターが広く使用されている。特に PVC の場合には、粉末→ゲル化→定常流動→熱分解の全工程の混練トルクや樹脂温度が追跡できるので便利である。Fig. 5 にトルクレオメーターによる押出成型配合のトルクカーブを、Fig. 6 に同じく射出成型配合のトルクカーブを示す。これらに共通した点はリユーロングラフトは全般に初期のトルクの立上がり、即ちゲル化速度が速い点である。Fig. 4 と比べると H-110 のゲル化性に差が認められるが、Fig. 5 の方が

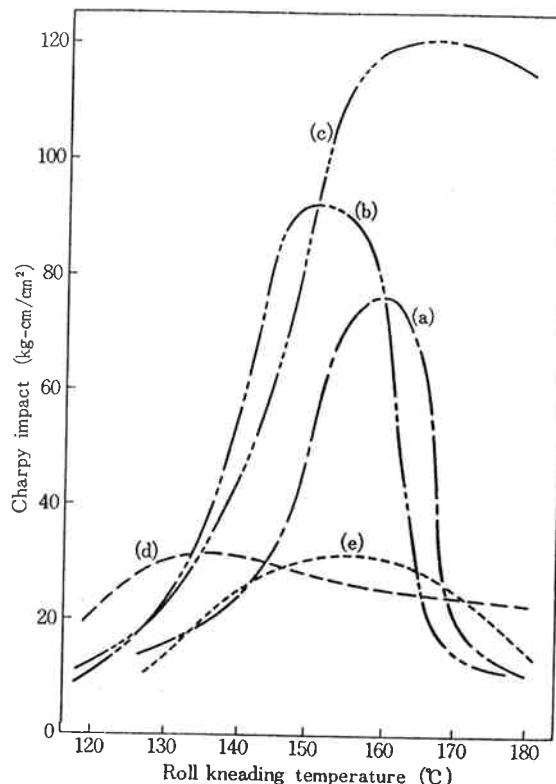


Fig. 2 Relationship between charpy impact and kneading temperature

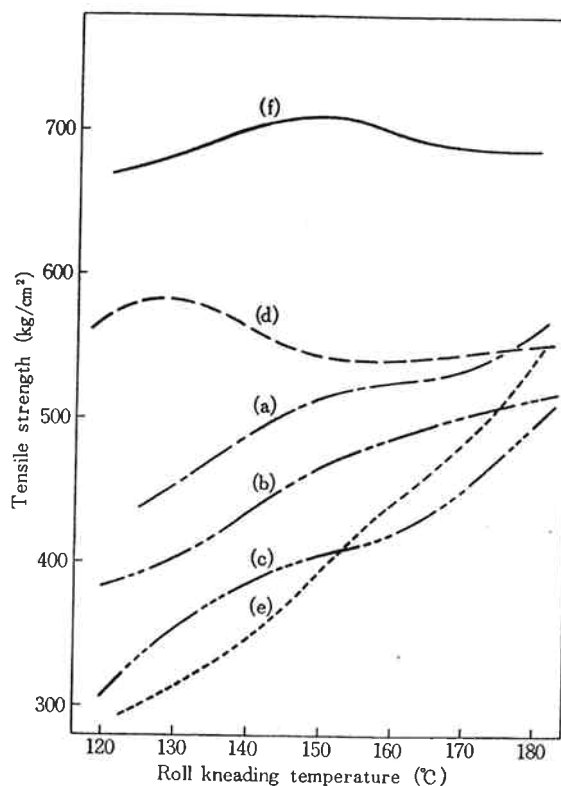


Fig. 3 Relationship between tensile strength and kneading temperature

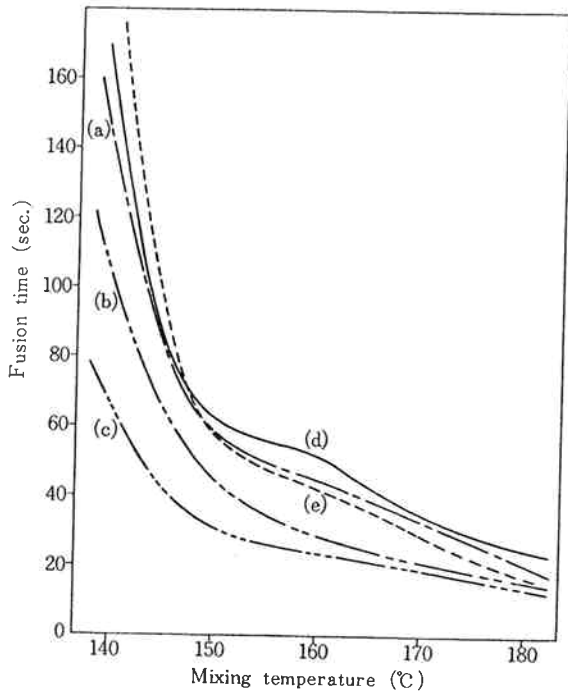


Fig. 4 Fusion time at various temperature in roll mixing

Resin; (a) H-110 (b) H-120 (c) H-130  
(d) PVC  $\bar{P}$ ; 1000 (e) PVC  $\bar{P}$ ; 800  
Formulation; Resin 100, di-butyltin-maleate 2.0, di-butyltin-laurate 2.0.  
Instrument;  $6\phi \times 13$  L inch roll, Front roll 14.3 rpm, Back roll 16 rpm Clearance 1.0 mm

実用感触と近いようである。また、H-130は初期のピークがかなり高いため、押出成型等において過負荷状態になる恐れもあり、配合及び加工条件の配慮が必要である。一方、樹脂の実用的流動性<sup>4)</sup>の目安である定常トルクは Fig. 5 に示すように押出配合の場合、H-110およびH-130は  $\bar{P}$  1000 のPVC とほぼ同じになる。また、Fig. 6 からH-120が  $\bar{P}$  700 のPVC と同等以上の流動性をもつことがわかる。Fig. 7 に高化式フローテスターによる温度と流動性の関係を示す。ここではリュールングラフトは3グレードとも低温域から高流動性を示す。これはフローテスターでは混練は行われないので Fig. 1 の左端の状態、即ち EVA 層が連続相のままになっており、EVA 自体の流動性が大きく関与しているためと思われる。従って Fig. 5 および Fig. 6 のトルクカーブの方が実加工と対応していると考えられる。

#### [4] 耐候性

Fig. 8 にロール・プレスシートのウェザオメーター促進暴露試験結果を示す。Fig. 8 に示すように、リュールングラフトは強化剤ブレンド系に比べて高い衝撃強度を長く維持する。特に H-130は耐衝撃・耐候性という点では極めて優れた素材であるといえる。MBS ブレンドは短期間に強度が低下し、PVC ホモポリマー並になってしまう。耐候性が MBS ブレンド系の最大の欠点である。一方、MBS の耐候性を改善するため、ゴム成分B (ブタンジェン) をアクリル系エラストマーにおきかえたタイプも市販されるようになった。Fig. 9 にそれらを PVC にブレンドしたものおよびH-110を原料

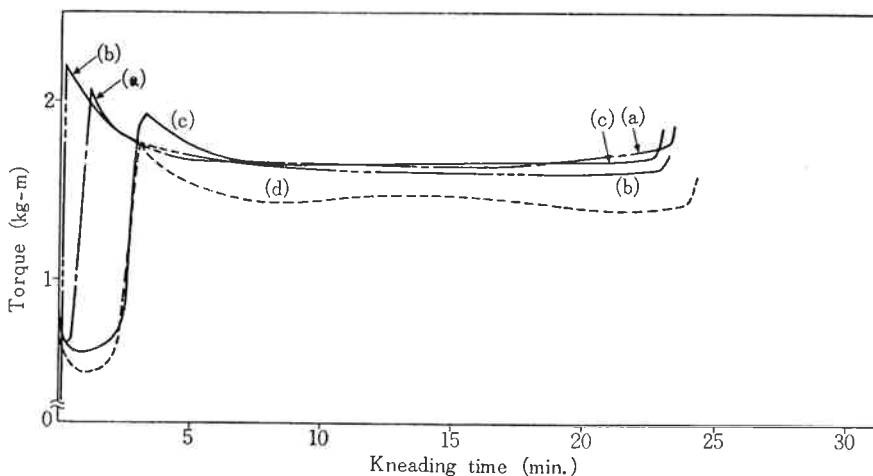
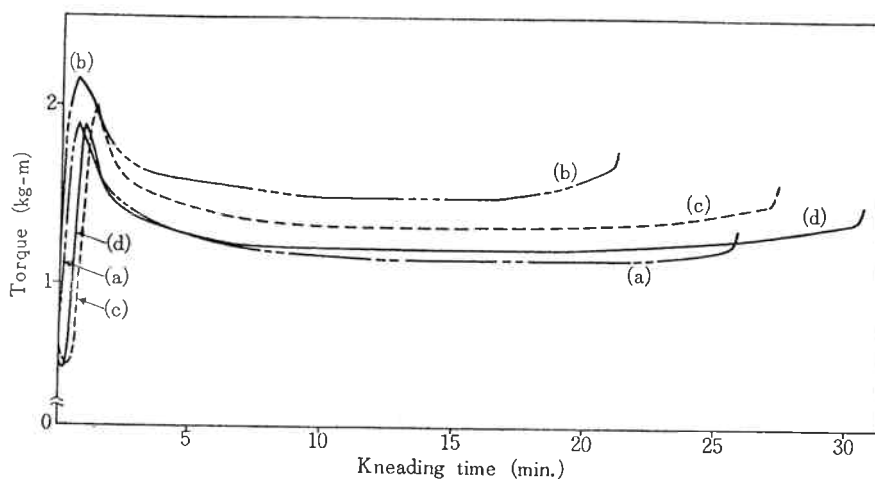


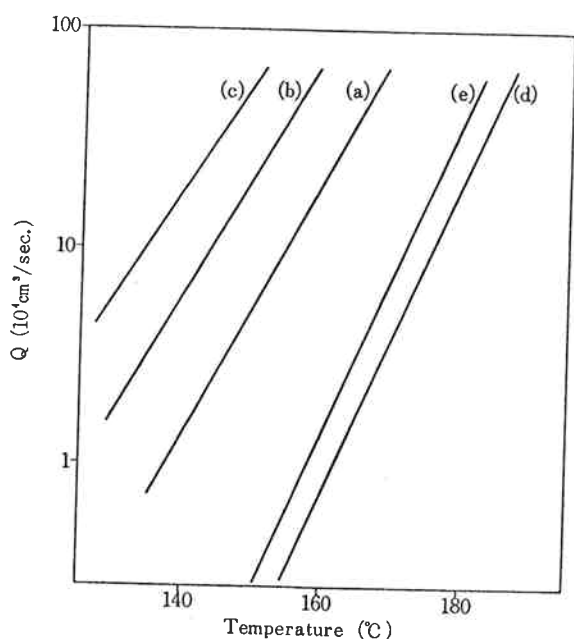
Fig. 5 Torque curves of Ryuron-Graft and PVC formulated for extrusion

Resin; (a) H-110 (b) H-130 (c) PVC  $\bar{P}$ ; 1000 (d) PVC  $\bar{P}$ ; 800  
Formulation; Resin 100, Tri-basic lead sulphate 1.0, Pb-st<sub>2</sub> 1.5, 2 PbO-Pb-st<sub>2</sub> 0.5, Ca-st<sub>2</sub> 0.5,  
Instrument; Rheocord torquerheometer with Rheomix 600 internal mixer.  
Test condition; Mixer temperature 190°C, Rotor 60 rpm, Charge 65 g



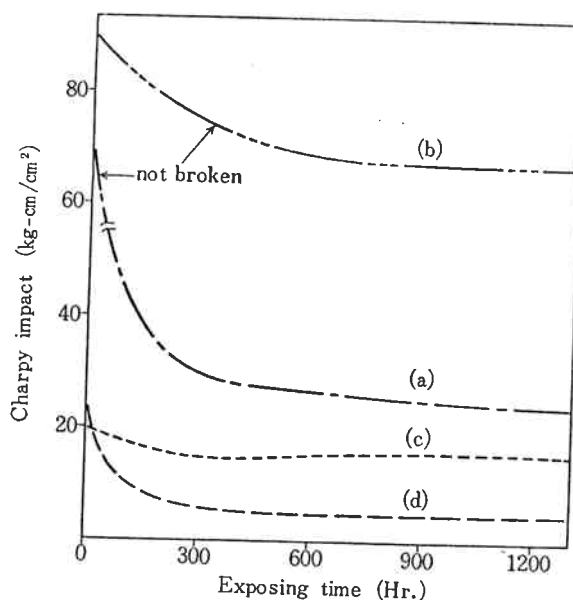
**Fig. 6** Torque curves of Ryuron-Graft and PVC formulated for injection molding.

Resin; (a) H-120 (b) H-130 (c) PVC  $\bar{P}$ ; 800 (d) PVC  $\bar{P}$ ; 700  
 Formulation; Resin 100, TR-800 (Pb-complex) 4.2, Processing aid 2.0  
 Instrument; Rheocord torquerheometer with Rheomix 600 internal mixer  
 Test condition; Mixertemperature 200°C Rotor 60 rpm. Charge 65 g



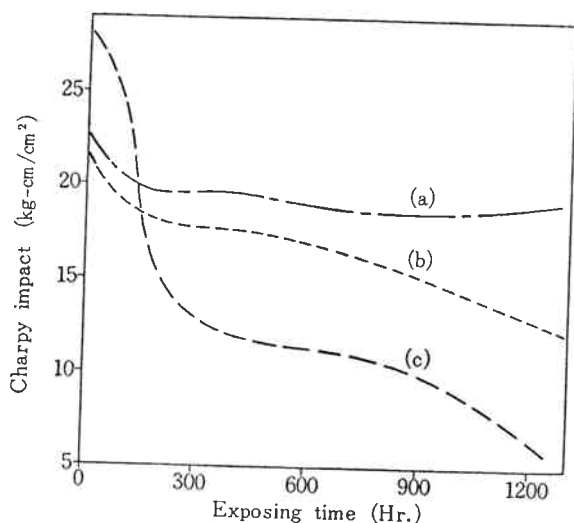
**Fig. 7** Flow curves of Ryuron-Graft and PVC

Resin; (a) H-110 (b) H-120 (c) H-130 (d) PVC  $\bar{P}$ ; 1000 (e) PVC  $\bar{P}$ ; 700  
 Formulation; Resin 100, di-butyltin-maleate 2.0, di-butyltin-laurate 2.0.  
 Compounding; 6 inch roll 160°C × 5 min.  
 Instrument; Kōka type flow tester with 1 mm  $\phi$  × 2 mm L nozzle  
 Test condition; Pressure 80 kg/cm<sup>2</sup>, Rising temperature at constant rate



**Fig. 8** Impact strength after accelerated weather test

Resin; (a) H-110 (b) H-130 (c) PVC ( $\bar{P}$ ; 1000)+CPE 10 PHR (d) PVC ( $\bar{P}$ ; 1000)+MBS 10 PHR  
 Formulation; Resin 100, di-butyltin-maleate 2.0, di-butyltin-laurate 2.0.  
 Sheeting; Roll 160°C × 5 min, Press 180°C × 10 min.  
 Weathering condition; Atlas sunshine weatherometer XW-WR black pannel temperature 60°C R.H 50% spray cycle 18/120 min.



**Fig. 9** Impact strength of 50 φ water pipe after accelerated weather test.

Fabricated by 90 φ twin screw extruder with 50 φ pipe die

Resin; (a) H-110 (b) PVC ( $\bar{P}$ ; 1000)+acrylic elastomer A 10 PHR (c) PVC ( $\bar{P}$ ; 1000)+acrylic elastomer B 10 PHR

weathering condition; Atlas sunshine weatherometer XW-WR black panel temperature 63°C R.H 50% spray cycle 18/120 min.

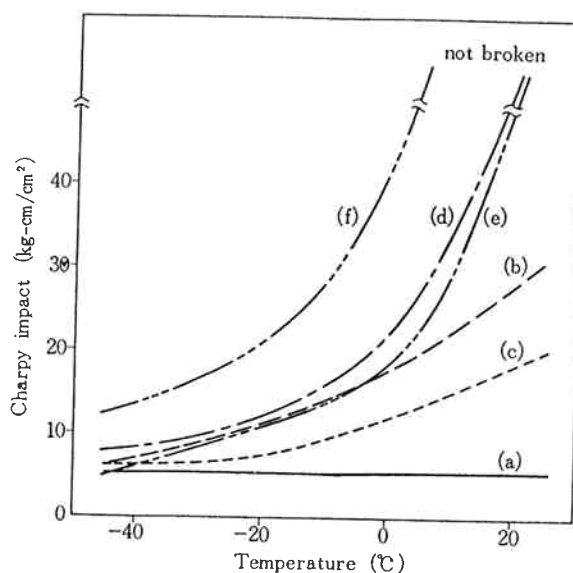
として 50 mm パイプを成型し、耐候性を比較した結果を示す。リュウロングラフトはこれら改良タイプの強化剤に対しても優位性を保っている。

#### [5] 機械強度の温度依存性

**Fig. 10** に衝撃強度, **Fig. 11** に曲げ強度, **Fig. 12** に曲げ弾性率, それぞれの温度依存性を示す。**Fig. 10** に示すように H-130 は低温において優れた耐衝撃性を発揮する。**Fig. 11** および **Fig. 12** から樹脂の種類と各温度における機械強度の関係は常温の場合とほとんどその序列が変わらないことがわかる。

#### [6] PVCホモポリマーとのブレンド

**Fig. 13** にリュウロングラフトと、各グレードに比較的類似した流動性をもつ PVC ホモポリマーをブレンドした場合の機械強度を示す。当然ながら、リュウロングラフトの比率の増加に伴って衝撃強度が上昇し引張強度は低下する。この中で H-120 が 50% 近くまで引張強度を低下させない点が興味深い。衝撃強度を改良する目的では、その程度にもよるが H-130 を 25% 以上ブレンドする方法が考えられる。一方ブレンドする PVC の種類も物性に影響を及ぼす。**Fig. 14** に H-130 と PVC を 50/50 の比率でブレンドした場合の PVC の重合度の影響を示す。**Fig. 14** に示すように、H-130 とブレンドする PVC には低重合度品が好ましい。これは重合

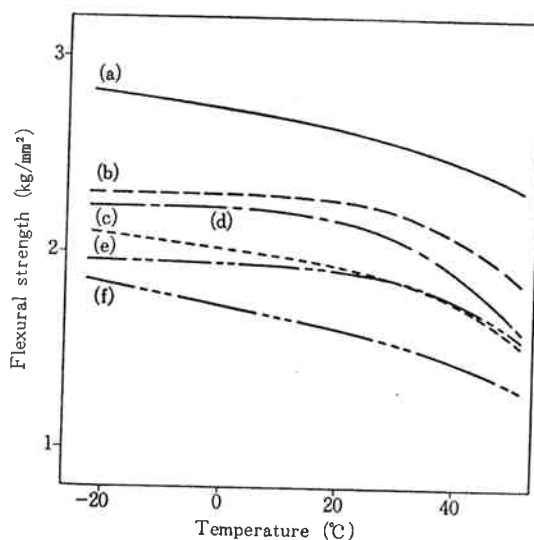


**Fig. 10** Impact strength at various temperature

Resin; (a) PVC  $\bar{P}$ : 1000 (b) PVC ( $\bar{P}$ : 1000)+MBS 10 PHR (c) PVC ( $\bar{P}$ : 1000)+CPE 10 PHR (d) H-110 (e) H-120 (f) H-130

Formulation; Resin 100, di-butyltin-maleate 2.0, di-butyltin-laurate 2.0.

Sheeting; Roll 160°C×5 min Press 180°C×10 min. (3 mmt)

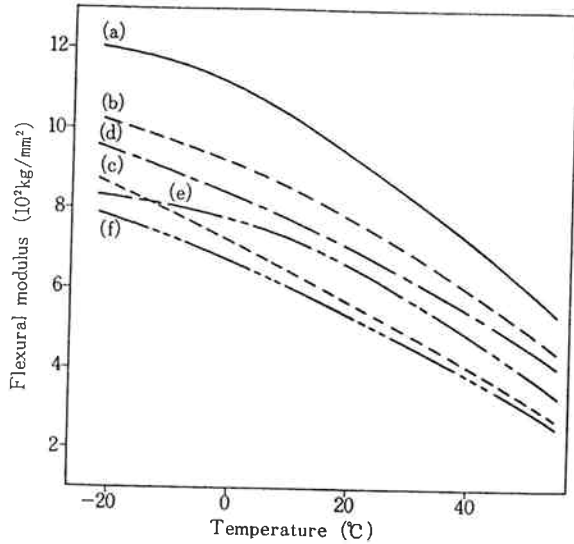


**Fig. 11** Flexural strength at various temperature.

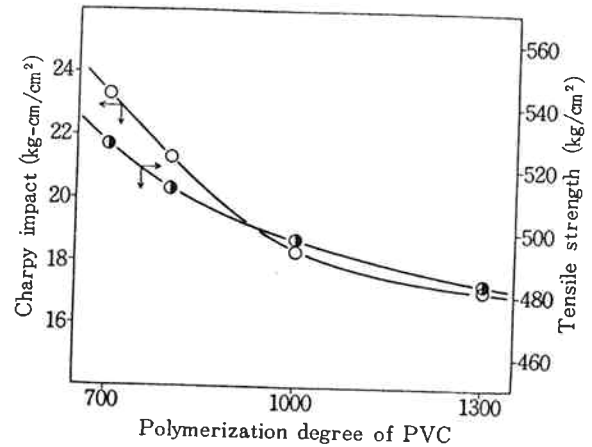
Resin; (a) PVC  $\bar{P}$ : 1000 (b) PVC ( $\bar{P}$ : 1000)+MBS 10 PHR (c) PVC ( $\bar{P}$ : 1000)+CPE 10 PHR (d) H-110 (e) H-120 (f) H-130

Formulation; Resin 100, di-butyltin-maleate 2.0, di-butyltinlaurate 2.0.

Sheeting; Roll 160°C×5 min Press 180°C×10 min. (3 mmt)



**Fig. 12** Flexural modulus at various temperature  
 Resin; (a) PVC  $\bar{P}$ : 1000 (b) PVC ( $\bar{P}$ : 1000)+MBS 10 PHR (c) PVC ( $\bar{P}$ : 1000)+CPE 10 PHR (d) H-110 (e) H-120 (f) H-130  
 Formulation; Resin 100, di-butyltin-maleate 2.0, di-butyltin-laurate 2.0.  
 Sheeting; Roll 160°C×5 min Press 180°C×10 min. (3 mmt)



**Fig. 14** Effect of polymerization degree of PVC blended with H-130 (50/50 blend)  
 Formulation; PVC 50, H-130 50, di-butyltin-maleate 2.0, di-butyltin-laurate 2.0.  
 Sheeting; Roll 160°C×5 min, Press 180°C×10 min. (3 mmt)

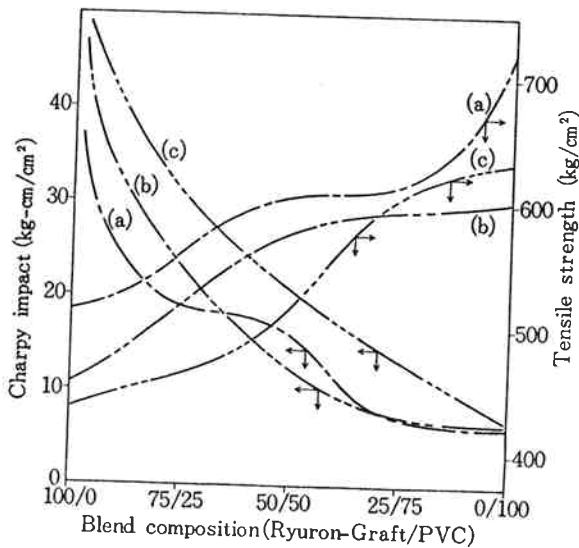
度が低くなる程ゲル化性がH-130に近づき、混練応力が両方の樹脂に伝わって均一混練が行われるためと考えられる。

#### 4. ま と め

リユーロングラフトの加工性及び物性について全般的な説明を行った。その内容を要約すると次のようになる。

- (1) 全般に衝撃強度は高水準にある。衝撃強度の大きいグレイド程、剛性、耐熱性が低くなるが実用的に問題ない程度である。
- (2) H-110は3グレイドのなかで最もPVCに加工性が近く衝撃強度と剛性を両立させることができる。H-120は $\bar{P}$  700のPVCと同等以上の流動性を示す。H-130は極めて優れた耐衝撃性樹脂である。
- (3) 最終成型品の物性は加工条件に大きく左右される。グレイドごとに適正加工条件を選択する必要がある。
- (4) 耐候性は改良タイプの強化剤ブレンド系に対しても優位にある。

とくに加工方法、条件の選び方がこの樹脂を各種用途に適用していく上で重要なポイントといえる。樹脂自体についても初期トルクの低減や流動性の向上等改善の余地は残されている。



**Fig. 13** Mechanical properties of Ryuron-Graft and PVC blend  
 Resin; (a) H-110-PVC  $\bar{P}$ : 1000 (b) H-120-PVC  $\bar{P}$ : 700 (c) H-130-PVC  $\bar{P}$ : 800  
 Formulation; Resin 100, di-butyltin-maleate 2.0, di-butyltin-laurate 2.0.  
 Sheeting; Roll 160°C×5 min. Press 180°C×10 min. (3 mmt sheet)

## 文 献

- 1) G. Menges; *Kunststoffe*, **69**, 56 (1979).
- 2) G. Menges; *ibid.*, **66**, 735 (1976).
- 3) 立花博光; “塩ビとポリマー”, **21**, (7), 1 (1981).
- 4) G. Menges, P. Klenk; *Kunststoffe*, **59**, 753 (1969).