

エチレン—塩ビ共重合体リユーロンEの特性

村 上 興 功
庄 司 修 彦
清 水 明 彦

Properties of the Vinyl Chloride-Ethylene Copolymer, Ryuron-E

Okinori MURAKAMI
Osamu SHOJI
Akihiko SHIMIZU

Ryuron-E is a highly porous polymer resin prepared by the suspension copolymerization of vinyl chloride and ethylene. It is characterized by very short gelation time, good processability, and excellent tensile elongation properties at high temperatures, and has been commercialized in six grades on monopoly by TOYO SODA Mfg. Co. Ltd. Physical and mechanical properties of this copolymer are mainly determined by the degree of polymerization. In the present paper, the properties and major uses of each grade of Ryuron-E will be described in due order.

1. はじめに

昭和58年4月より、日産塩化ビニール(株)の塩ビ樹脂“ニッサンビニール”を当社のリユーロンに加え、継承販売することになった。

このうち、エチレン・塩ビ共重合樹脂“リユーロンE”は、日産石油化学(株)が、米国 U. C. C. 社の技術を導入し、昭和46年から製造販売していたものであり、他に二、三社で開発販売しているものを除けば、唯一の量産販売品である。

リユーロンEは、レジン形態ではポロシティが大きく、また、エチレンで分子内可塑化されているため、熱安定性を損なうことなく、流動性が改善されることや、高温時での引張伸び特性が良好なことから、真空成形、押出延伸成形や射出成形等の諸分野に広く使用されている。

最近の高性能および高付加価値志向の世情において、リユーロンEはその性能に十分見合った利用のされ方をすべきであろうと考えられるので、今回、リユーロンEの材料特性について、紹介を兼ねて報告する。

2. リユーロンEの性状

エチレン・塩ビ共重合体(以下、E-PVCと略す)で

あるリユーロンEは、現在6グレードが上市されている。E-PVCはエチレンによって、分子内可塑化された塩ビ樹脂であり、その性質は重合度(\bar{P})によって大きく異なる。たとえば、E-430はゲル化が早く、熔融粘度が非常に低い特性を有する。しかも、グレード中、最も低い重合度であるにもかかわらず、強度および軟化温度の低下が、他グレードと同じように比較的小さい。そのため、単独で使用される以外に、ABS、AAS、等の難燃化ブレンド剤として使用されている。その他、熔融粘度が低く、また、流動性が良好なため、塩ビ樹脂とブレンドすることにより、加工性の大幅な改良が可能となる。E-650、800、1050、1300の4グレードは硬質および軟質分野において、それぞれ、特徴を生かした用途に多く使用されている。高重合度グレードであるE-2800は、ゲル化特性が良好であり、同一 \bar{P} のPVCとは顕著な差が見られる。また、流動性も \bar{P} :2200~2300のPVCとほぼ同等であるため、一般的な用途以外に熱可塑性エラストマー用ベースポリマーとしても多く使用されている。

Table 1には、リユーロンEおよびホモポリマー“リユーロン”(以下、PVCと略す)の性状を、また、Table 2には、それらの代表的な物性値を示す。

Table 1 Plasticizer absorption and gelation characteristic of Ryuron E and PVC

Resin	\bar{P}	Plasticizer* ¹⁾ absorption (%)	Plasticizer* ²⁾ acceptance time (min)	Gelation* ³⁾ time (min)
E-430	430	13.5	—	—
E-650	650	17.0	16.4	0.9
E-800	780	18.7	15.8	1.3
E-1050	1050	30.0	13.4	2.3
E-1300	1300	38.2	13.0	—
E-2800	2750	42.3	15.2	—
800BK	710	18.0	16.9	2.4
800BL	800	20.8	16.8	3.4
700D	1020	25.7	15.5	6.5
700E	1300	34.0	14.6	—

*1) ASTM D 3367-75

*2) Instrument; Planetary Mixer

*3) Instrument; Rheocord torque rheometer with Rheomix 600 internal mixer

Table 2 Mechanical properties of Ryuron-E and PVC

Resin	Tensile Strength (kg/mm ²)	Elongation at 23°C (%)	Softening temperature (°C)	Elongation (%)			
				90	100	110	120°C
E-650	5.95	175	61.0	600	410	280	185
E-800	6.05	175	64.2	700	440	310	195
E-1050	6.10	180	64.0	735	480	370	205
800BK	6.13	180	65.5	535	350	250	160
800BL	6.21	183	67.8	535	400	265	160
700D	6.21	181	68.8	540	420	300	175

Formulation; Resin 100, di-butyltin maleate 4.0, higher alcohol 0.5

Sheeting; Roll 170°C×5 min Press 190°C×8 min

Test Method; JIS-K-6745

3. リューロンEの特徴

リューロンEはPVCと比較して、次のような特徴を持っている。

- 1) 粒子が多孔性であり、可塑剤吸収量が大きく、かつ吸収速度が早い。したがって、ゲル化速度が早い。
- 2) 加工時の流動性が良好である。
- 3) 高温時の引張伸び特性が良く、真空成形性に優れる。

[1] リューロンEの粒子構造

Fig. 1-a, 1-bにリューロンEとPVC粒子の外観および、断面の走査型電子顕微鏡写真を示す。

[2] リューロンEの可塑剤吸収性およびゲル化特性

Fig. 2に可塑剤吸収量と重合度の関係を示す。リューロンEの可塑剤吸収量は重合度の大小によって2群に分かれる傾向が見られ、 \bar{P} が大きいところで重合度依存

性が大きくなる。

Fig. 3に可塑剤吸収速度と重合度の関係を示す。リューロンEおよびPVCは共に重合度が増加するにつれて吸収速度は早くなる傾向を示すが、その程度はリューロンEの方が大きい。一般的にリューロンEの方が吸収が短時間で終了することがわかる。ただし、E-2800だけは傾向が異なる。一般に塩ビ樹脂は、加工において、安定剤や可塑剤などを混合する工程が必要である。特に可塑剤のような液状の添加物を使用する場合、可塑剤の吸収量が大きく、かつ吸収時間が早いレジンは混合時間が短縮され、生産性向上に寄与する。

Fig. 4にゲル化速度と重合度の関係を示す。ゲル化速度は重合度が増加するにつれて遅くなる傾向を示すが、リューロンEはPVCに比べて重合度依存性が小さい。特に \bar{P} :1000では、PVCの1/3になっており、ゲル化特性の良好さを証明している。一般にゲル化速度が早

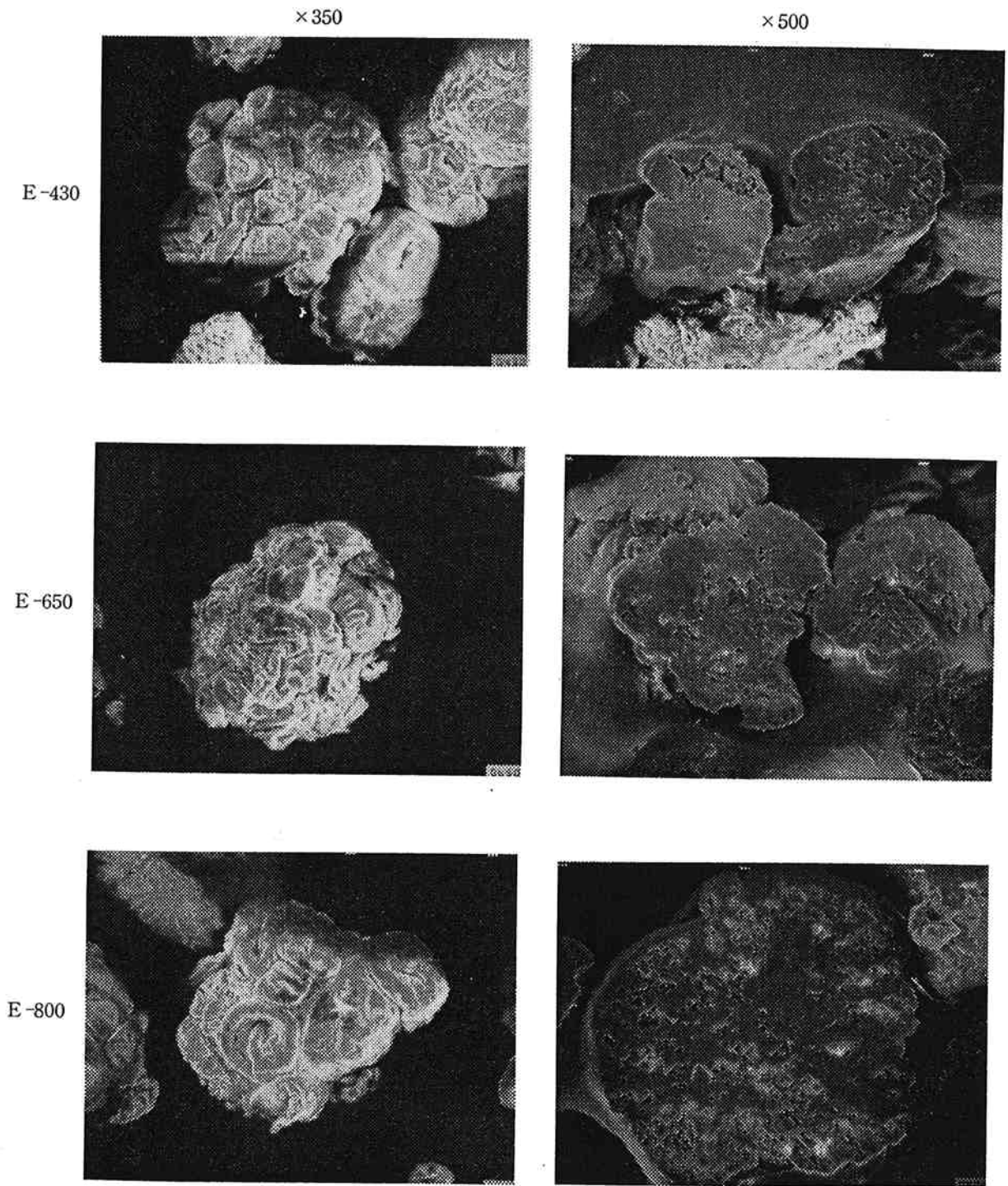


Fig. 1-a SEM of a single and a cut Ryuron E particle

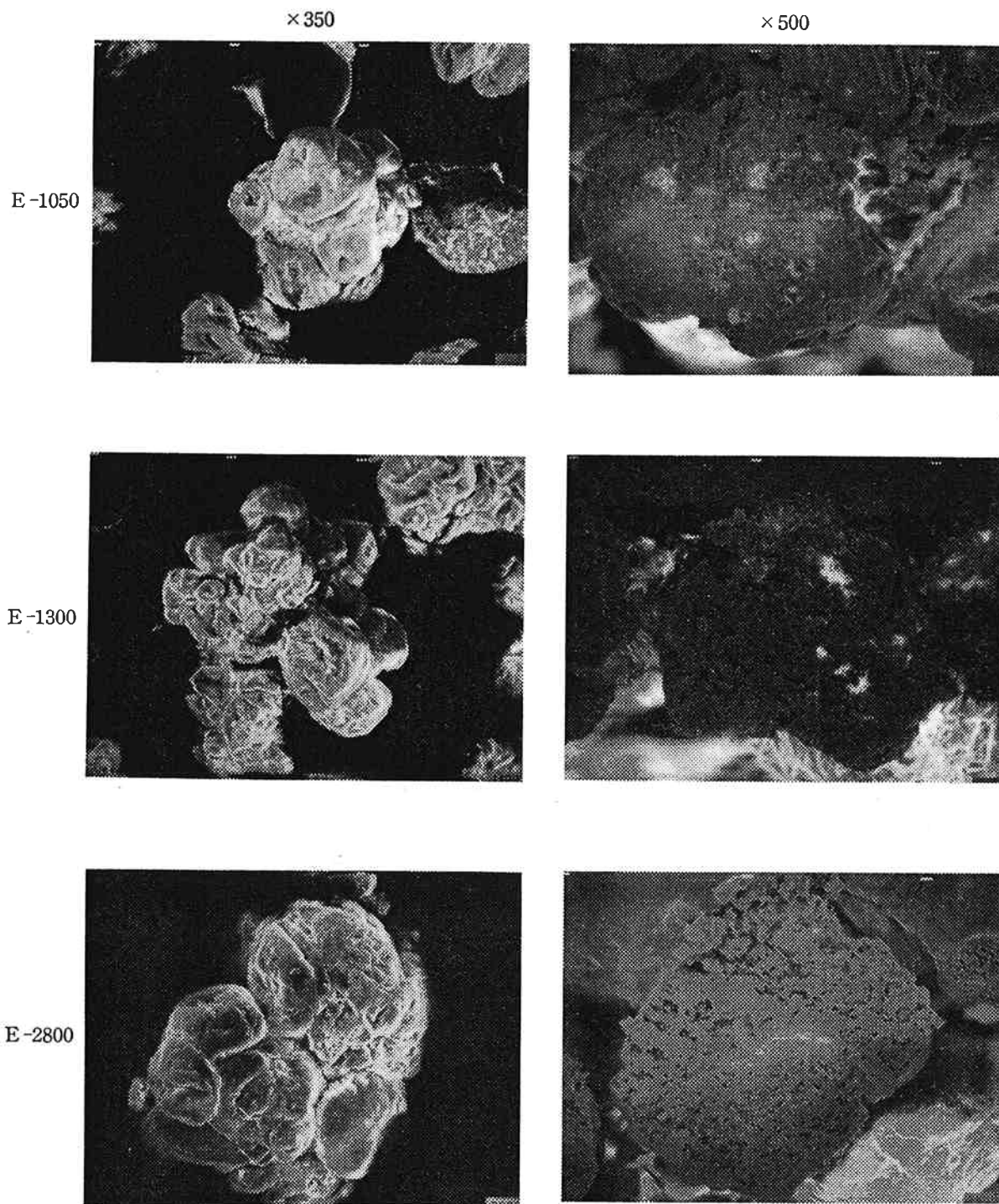


Fig. 1-b SEM of a single and a cut Ryuron E particle

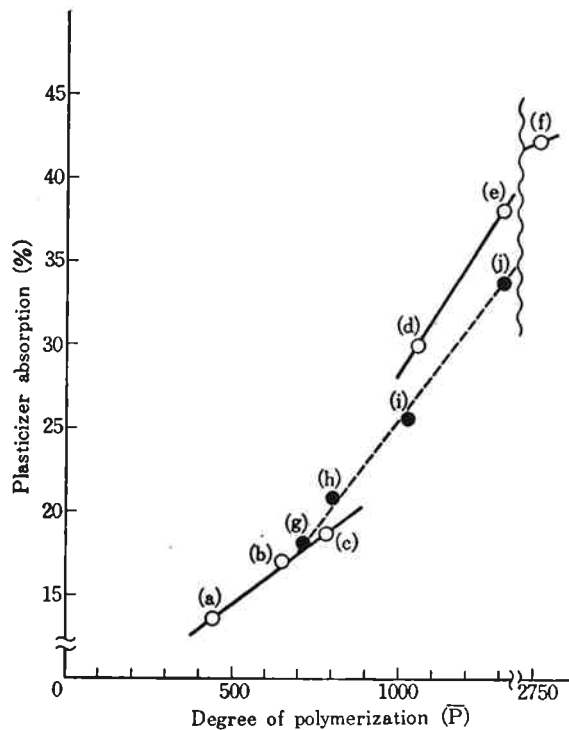


Fig. 2 Plasticizer absorption versus degree of polymerization

(○) a; E-430 b; E-650 c; E-800 d; E-1050 e; E-1300 f; E-2800 (●) g; 800BK h; 800BL i; 700D j; 700E

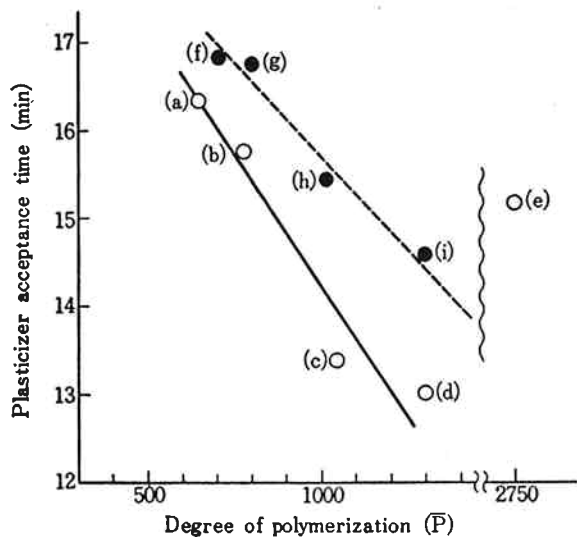


Fig. 3 Plasticizer acceptance time versus degree of polymerization

(○) a; E-650 b; E-800 c; E-1050 d; E-1300 e; E-2800 (●) f; 800BK g; 800BL h; 700D i; 700E

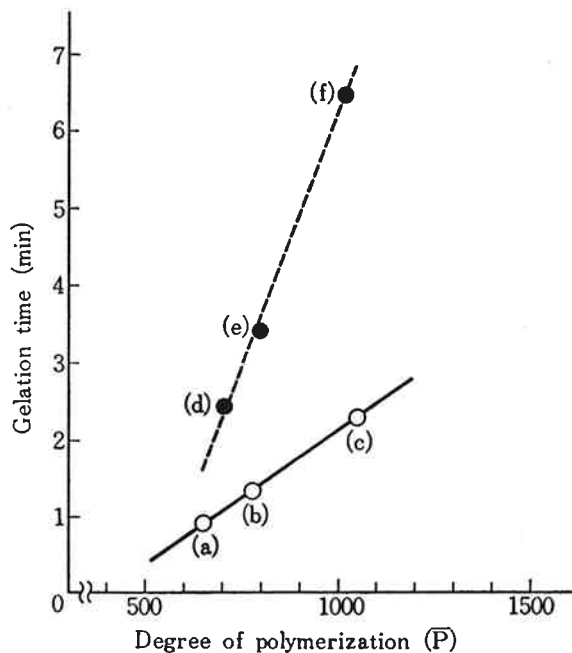


Fig. 4 Gelation time versus degree of polymerization

(○) a; E-650 b; E-800 c; E-1050
(●) d; 800BK e; 800BL f; 700D

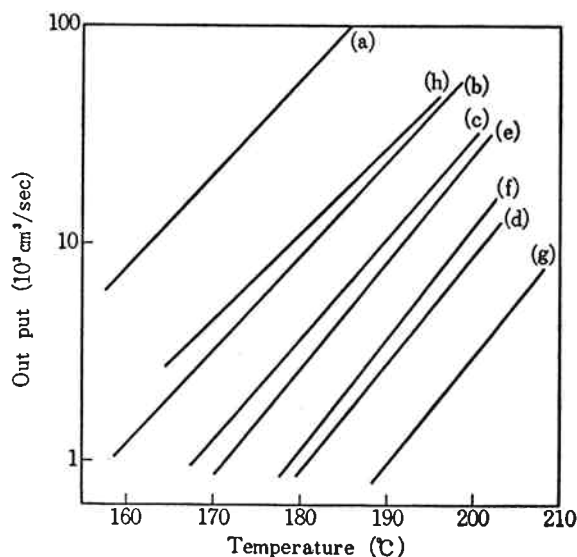


Fig. 5 Flow curves of Ryuron-E and PVC

Resin; (a) E-430 (b) E-650 (c) E-800
(d) E-1050 (e) 800BK
(f) 800BL (g) 700D
(h) 10% VAc-VC Co-polymer

Formulation; Resin 100, di-butyltin maleate 4.0, higher alcohol 1.0

Instrument; KOKA type Flow Tester

Test condition; Pressure 150 kg/cm²

1mmφ × 10 mmL nozzle

Rising temperature at constant rate

いほど、短時間で混練が均一に行われる傾向がある。したがって、加工温度の低減も可能となり、加工幅を広げることにもつながるため、これによるメリットは大きい。特に、硬質用途でのレジンに必要な特性である。

〔3〕 リューロンEの熔融流動性

Fig. 5 に高化式フローテスターによる押出量—温度の関係を示す。リューロンEはPVCよりも流動性が良く、1ランク低い重合度のPVCに近い値を示す。

Fig. 6 にリューロンEと同一流動性を得るのに、PVCに必要なDOP添加量との関係を示す。たとえば、E-800と同等の押出量を得るには、 \bar{P} :800のPVCでは、約5PHR また、 \bar{P} :1050のPVCでは、約15

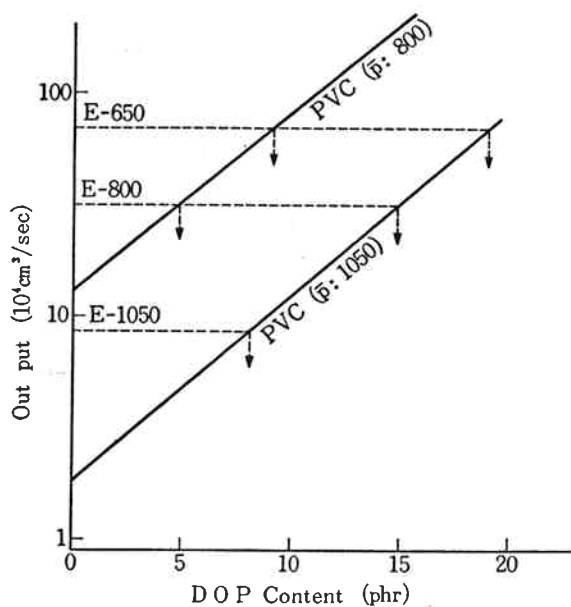


Fig. 6 Out put versus DOP content

PHR の DOP を添加する必要があることを示している。一般に、塩ビ樹脂の硬質分野では流動性不足を補う

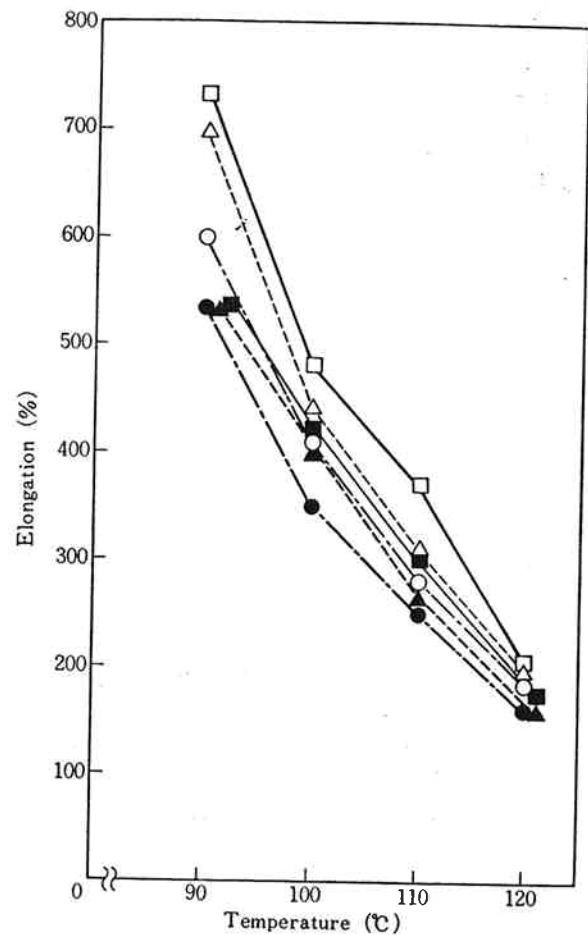


Fig. 7 Effect of temperature on tensile elongation

(○) E-650 (●) 800BK (△) E-800
(▲) 800BL (□) E-1050 (■) 700D

Table 3 Melt rheology of Ryuron E and PVC

Sample	Gelation time (min)	Maximum torque (kg-m)	Steady torque (kg-m)	Resin temperature (°C)	Heat degradation time (min)
800BL (\bar{P} : 800)	4.1	2.00	1.46	213	26.3
800BL/E-430=90/10	0.7	2.24	1.40	211	26.9
800BL/E-430=80/20	0.45	2.25	1.26	209	28.1
800BL/E-430=70/30	0.35	2.14	1.18	207	31.8
E-430	0.20	1.37	0.53	198	61.4
E-650	0.45	2.14	1.06	206	34.6
E-800	0.6	2.32	1.40	210	26.7
800BL/DOP 3 PHR	2.3	1.95	1.38	209	35.3
800BL/DOP 6 PHR	1.1	1.93	1.22	206	41.7

Instrument; Rheocord torque rheometer with Rheomix 600 internal mixer

Formulation; Resin 100, Lead stabilizer 3.6, Calcium stearate 0.4, Lubricant (PE) 0.2

Test condition; Mixer temperature 190°C, Rotor 80 r. p. m., Charge 67g

ため、DOP等の可塑剤を少量添加することがあるが、衝撃強度や伸びが低下する逆可塑化現象を引きおこす。これに対して、リュロンEは、流動性が良好であり、可塑剤の添加の必要がなくなるため、物性が維持できることなどメリットは大きい。

〔4〕リュロンEの高温引張伸び特性

リュロンEの常温での引張伸び特性は、PVCと比べて顕著な差は見られない。しかし、Fig. 7で示すように高温(90~120°C)における伸びはリュロンEの方が大きい。この特性は、延伸、ブロー成形や、真空成形における深絞り等の加工性に最適であり、これらの用途にリュロンEは多く使用されている。

〔5〕リュロンEとPVCのブレンド特性

Table 3にPVC、リュロンE、PVCとリュロンEブレンド系のトルク・レオメータによる溶融特性を示す。この表でE-430は、最大トルク、定常トルクが他と比べて非常に低く、そのため発熱が小さく、熱分解時間が約2倍に延びていることがわかる。

Fig. 8にリュロンEとPVCのトルク・カーブを示す。リュロンEは重合度が小さくなるほど、ゲル化時間が短く、定常トルクも低く、熱分解時間が長くなる傾向を示している。

Fig. 9にPVC(\bar{P} :800)にE-430をブレンドした時のトルク・カーブへの影響を示す。E-430の混合比が大きくなるほど、ゲル化時間が短く、定常トルクが低く、熱分解時間が長くなる傾向を示す。一方、最大トルクは、PVCよりも若干高くなる。

Table 4にPVC(\bar{P} :800)に、E-430とE-800をそれぞれブレンドした射出成形品の物性を示す。参考の

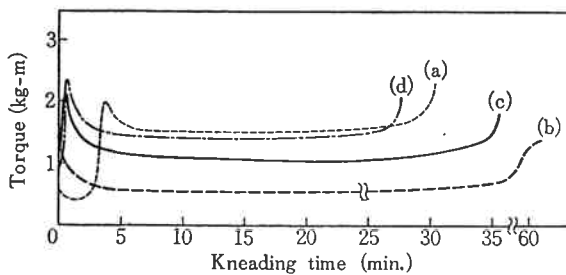


Fig. 8 Torque curves of Ryuron E and PVC formulated for injection molding

Resin; (a) 800BL (\bar{P} : 800) (b) E-430 (c) E-650 (d) E-800

Formulation; Resin 100, Lead stabilizer 3.6 Calcium stearate 0.4 Lubricant (PE) 0.2

Instrument; Rheocord torque rheometer with Rheomix 600 internal mixer

Test condition; Mixer temperature 190°C, Rotor 80 r. p. m., Charge 67 g

ため、PVCにDOPを少量添加したものの物性も示した。

Fig. 10にリュロンE/PVC(\bar{P} :800)ブレンド品の引張降伏強度を示す。E-430は低重合度品であるにもかかわらず、強度が大きいいため、30 wt% 添加でも、十

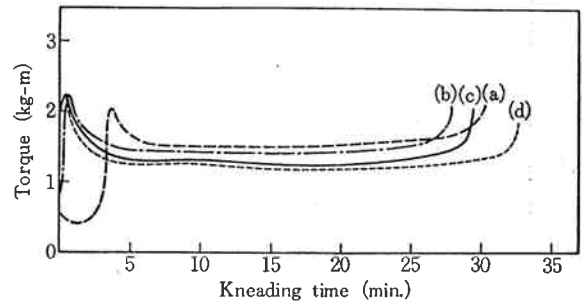


Fig. 9 Torque curves of 800BL/E-430 blends formulated for injection molding

Resin; (a) 800BL (\bar{P} : 800)

(b) 800BL/E-430=90/10

(c) 800BL/E-430=80/20

(d) 800BL/E-430=70/30

Formulation; Resin 100, Lead stabilizer 3.6 Calcium stearate 0.4 Lubricant (PE) 0.2

Instrument; Rheocord torque rheometer with Rheomix 600 internal mixer

Test condition; Mixer temperature 190°C, Rotor 80 r. p. m., Charge 67 g

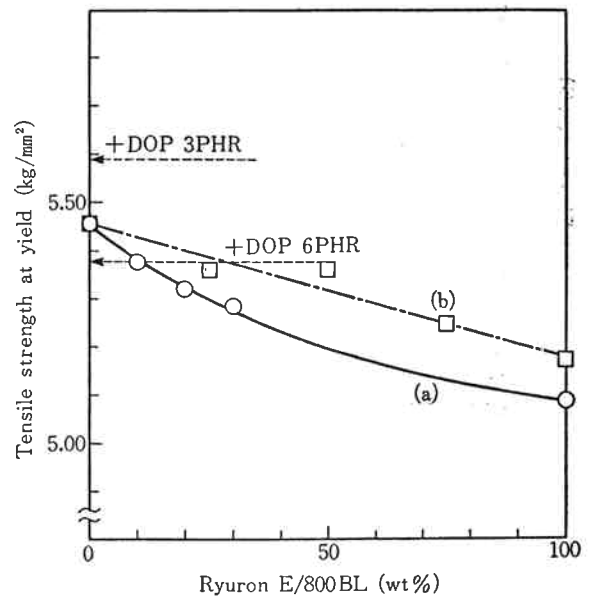


Fig. 10 Tensile strength at yield versus Ryuron E/800BL blend ratio

(a) E-430/800BL blends

(b) E-800/800BL blends

Injection molding temperature: C₁(150)

C₂(165) C₃(170) H(175)°C

Table 4 Mechanical properties of Ryuron E/PVC blends

No.	Sample	Tensile strength at yield	Elongation (%)	Distance of flow from gate (cm)		Heat needle indentation temperature (°C)
		(kg/mm ²)		at 175°C	at 185°C	
A	800BL (\bar{P} : 800)	5.46	49	26.0	35.0	80.9
B	800BL/E-430=90/10	5.38	22	30.0	39.5	80.2
C	800BL/E-430=80/20	5.32	35	34.5	44.5	—
D	800BL/E-430=70/30	5.29	44	38.0	49.0	78.8
E	E-430	5.09	103	77.0	95.0	72.1
F	E-650	5.17	99	39.5	53.0	77.2
G	800BL/E-800=75/25	5.36	47	28.5	37.0	—
H	800BL/E-800=50/50	5.36	53	29.0	38.0	79.3
I	800BL/E-800=25/75	5.24	63	30.0	40.0	—
J	E-800	5.17	81	31.0	41.5	77.0
K	800BL+DOP 3 PHR	5.59	13	32.5	43.5	72.8
L	800BL+DOP 6 PHR	5.38	6	39.5	52.5	63.9

Injection molding machine: IS-50A TOSHIBA MACHINE CO., LTD

Injection molding temperature: C₁ C₂ C₃ H (°C)

(A) 150 165 170 175

(B) 160 175 180 185

Formulation: Lead stabilizer 3.6
Calcium stearate 0.4
Lubricant (PE) 0.2

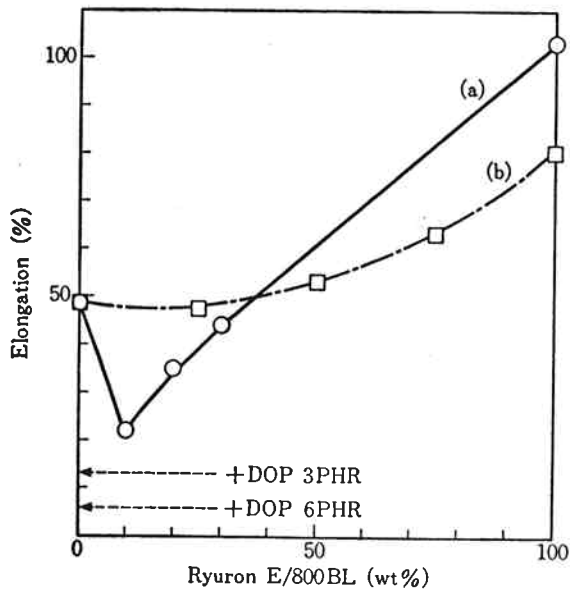


Fig. 11 Elongation versus Ryuron E/800BL blend ratio

(a) E-430/800BL blends

(b) E-800/800BL blends

Injection molding temperature: C₁(150)

C₂(165) C₃(170) H(175)°C

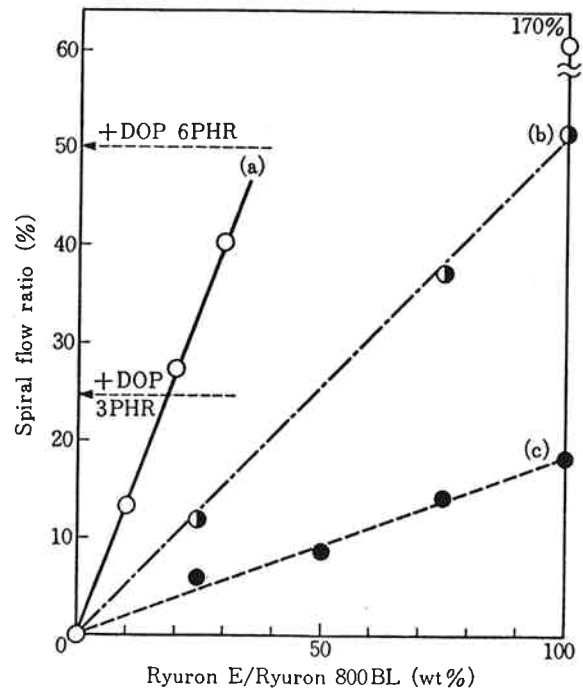


Fig. 12 Spiral flow ratio versus Ryuron-E/Ryuron 800BL blend ratio

(a) E-430 (b) E-650 (c) E-800

Formulation; Resin 100, Lead stabilizer 3.6, Calcium stearate 0.4, Lubricant (PE) 0.2

Molding temperature; C₁(160) C₂(175) C₃(180) H(185)°C

分な強度を示す。一方、DOPを少量添加した系では、逆可塑性現象のため、強度の上昇が見られる。

Fig. 11 にリュウロンE/PVC (\bar{P} : 800) ブレンド品の伸びを示す。E-430をブレンドした系では、添加量が10 wt%で急激に低下し、添加量の増加と共に上昇していく傾向が見られる。なお、この現象は、E-430の熔融粘度がPVC (\bar{P} : 800) と大きな差があること、また、ゲル化速度差が大きいことに起因するものと考えられる。現在、これらの現象の詳細について、検討中である。

Fig. 12 にPVC (\bar{P} : 800) にリュウロンEをブレンドした時の流動性に及ぼす影響について、スパイラル金型を用いて検討した結果を示す。リュウロンEは、PVCに比べて流動性が良好であり、特にE-430は顕著である。このように、良好な流動特性を持つリュウロンEは、複雑な形状をした製品や加工温度を低くしたい場合に、PVCに代わって使用されている。一方、相溶性に優れているのでPVCの加工改良剤として、今後も製品特性に応じて、種々の割合でブレンドし利用されるものと思われる。

Fig. 13 にリュウロンEをPVCにブレンドした場合の、加熱針入温度に及ぼす影響を示す。リュウロンEの加熱針入温度への影響は比較的小さく、低 \bar{P} であるE-430を50 wt%ブレンドしても、約4°C低下するだけ

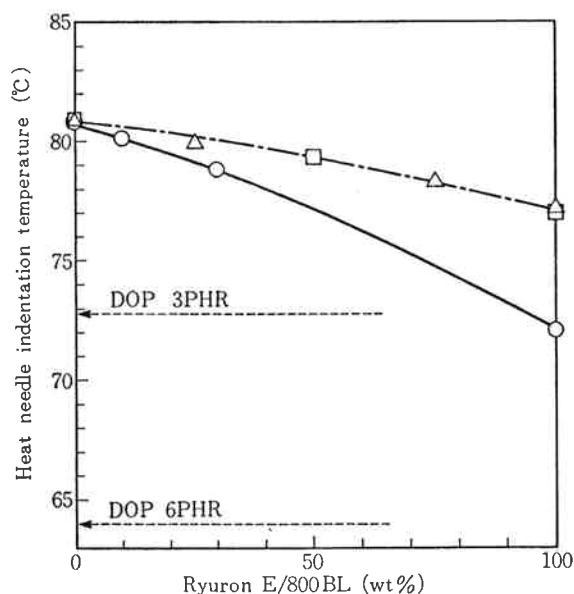


Fig. 13 Heat needle indentation temperature versus Ryuron E/Ryuron 800BL blend ratio
(—○—) E-430 (—△—) E-650 (—□—) E-800

である。一方、可塑性剤添加した場合には、少量でも影響が大きく現われ、硬質製品に使用する際の大きな障害となるが、これがリュウロンEの使用により防止できる。

4. ま と め

E-PVCすなわちリュウロンEの、加工性および、物性面からの特徴について、PVCと比較評価を行い、差を明らかにした。すなわち、特徴として、

- 1) 粒子が多孔性であり、可塑性剤吸収量が大きく、かつ吸収速度が早い。したがって、ゲル化速度が早い。
- 2) 加工時の流動性が良好であり、他の共重合体のような熱安定性の低下がない。
- 3) 高温時の引張伸び特性が良く、真空成形性に優れる。

などがあげられる。

最もポピュラーな塩ビ・酢ビ共重合体、および同じオレフィン共重合体である塩ビ・プロピレン共重合体とメルトフローの比較をすると、重合度が同じならば、同じモル濃度で同一の熔融粘度であることが知られている。即ち、7.2%の酢ビ共重合体と、3.5%プロピレン共重合体と、2.5%エチレン共重合体は同一熔融粘度であり、可塑性の効率からいえばエチレンが最も良い。また、エチレン、プロピレンは共重合体の熱安定性をそこなわず、特にエチレンは衝撃強度を改良することが、知られている。

一方、市場においては、加工技術も次第に高度なものが要求されており、これにマッチする易加工性材料としてリュウロンEを伸長させるためには、第一にレジンの品質が優れ、かつ安定していることが重要である。

そのため、今後共、より一層ユーザーに喜ばれるような品質の向上に努力していかなければならない。

さらに、今後の展開として、E-PVCは重合度の変化とエチレン含有量の組み合わせによって、種々の品質設計が可能であり、プラスチックの高付加価値化、高機能化などが叫ばれている時、高エチレン含有量の用途開発は格好の材料であるが、コストに見合った性能を引き出すことが、今後の課題であろう。

文 献

- 1) 志村政敏；“日本ゴム協会誌”，51，9 (1978)。
- 2) 箕島信雄，小林茂勝，志村光久，木下洋一；“高分子化学” 28，320 (1971)。