

溶液法塩素化ポリエチレンの物性

有 吉 隆 司
林 隆 夫

Physical Properties of Chlorinated Polyethylene Prepared by the Solution Method

Takashi ARIYOSHI
Takao HAYASHI

Chlorinated polyethylene(CPE) is normally prepared by the chlorination of polyethylene in organic solution or in aqueous suspension. CPEs from these two different manufacture sources were vulcanized and the physical properties of the products were compared. The results revealed that the CPE vulcanizate from the solution technique origin is superior to that from the suspension technique origin both in static mechanical properties at elevated temperatures and in dynamic mechanical properties at room temperature.

1. はじめに

塩素化ポリエチレン（以下 CPE と略記）はポリエチレン（以下 PE と略記）を塩素化して製造される。塩素含量が30~40重量%の CPE は弾性を示し、樹脂改質材、熱可塑性エラストマー、あるいは加硫ゴムとして使用されている。

この CPE を得る塩素化の方法には、

- 1) 粉末状の PE を水性懸濁液中で塩素ガスを吹込み塩素化する方法（以下懸濁法と云う）
- 2) PE を有機溶剤に溶解し、塩素ガスで塩素化する方法（以下溶液法と云う）

の2種の方法がある。

国内で市販されている塩素含量30~40重量%の CPE は、上記塩素化方法のうち、懸濁法による CPE で、溶液法による CPE は市販されていない¹⁾。この懸濁法 CPE は、近年に見られる CPE の加硫系の開発²⁾ により、加硫ゴム分野に多く使用されるようになった。

一方において、懸濁法 CPE を加硫ゴムとして使用するに際し、当然ながら、溶液法 CPE との加硫ゴム物性の違いに興味を持たれるところである。そこで、我々は近年開発された加硫系³⁾ を使用し、両者の加硫ゴム物性に検討を加えたので報告する。

2. 実 験

(1) 試 料

Table 1 に供試した CPE の性状を示す。

- 溶液法 CPE : 試作は、高密度 PE を四塩化炭素に 110°C で溶解し、塩素ガスで塩素含量35%になるまで塩素化後、脱酸し、

Table 1 Properties of CPE

Method of Chlorination	Solution	Suspension
Chlorine Content (%)	36.7	34.9
Mooney Viscosity M _{L1+4} (100°C)	100	94

Table 2 Formulations and Mill Mixing Condition

Formulations	Solution	Suspension	Mixing Condition	
			Roll	
CPE	100 (PHR)	100	8" × 20"	
MgO	10	10	Revolution Rate	: 15/17 r. p. m
SRF Carbon Black	30	30	Roll Temp.	: 80°C
Di-(2-ethylhexyl) Sebacate	10	10	Mixing Time	: 15 min.
Sodium Stearate	1	—		
Trithiocyanurate	1	1		
Dicyclohexylamine	2	2		

次にドラムドライヤーで四塩化炭素を除去し、溶液法 CPE を得た。

- 懸濁法 CPE : 市販されている懸濁法 CPE の O 社製 H-135 を使用した。

(2) 物性測定条件

- 1) 塩素含量 : JIS K 6388
- 2) 熱分析 : セイコー電子工業(株)製, 示差走査熱量計 DSC200, 昇温速度 10°C/min.
- 3) ムーニー粘度 : JIS K 6300
- 4) スコーチタイム : JIS K 6301
- 5) 引張試験 : JIS K 6301
- 6) 引裂試験 : JIS K 6301 JIS-B 形
- 7) 屈曲試験 : JIS K 6301 デマツチャ屈曲試験
- 8) その他の試験 : JIS K 6301

(3) 配合および混練条件

Table 2 に配合および混練条件を示す。

本実験の主目的は、溶液法 CPE と懸濁法 CPE の加硫ゴム物性の比較であり、加硫速度を合わせるために溶液法 CPE の配合には、ステアリン酸ソーダを 1 部追加している。混練条件は両者同一とした。加硫は 160°C × 20, 40, 60 分のプレス加硫とした。

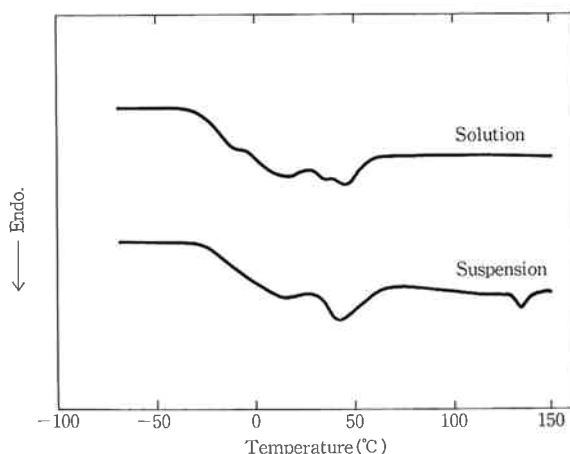


Fig. 1 DSC Curves of CPE

3. 実験結果と考察

(1) 原料ゴム物性

(1) 熱分析

Fig. 1 に示差走査熱量測定 (以下 DSC と略記) 結果を示す。DSC に観察される溶液法 CPE と懸濁法 CPE の違いは、懸濁法 CPE には 130°C 付近に PE の残結晶と考えられる吸収があるが、溶液法 CPE にはない。これは溶液法と懸濁法の製法上の違いによると思われる。-20°C に観察されるガラス転移点に両者の差はなかった。

(2) 原料ゴムの貯蔵安定性

CPE の貯蔵安定性の目安として、CPE をロールに通して、ムーニー粘度測定用試料の形状とし、70°C のギヤオープン中で促進劣化した後、ムーニー粘度の測定を行った。

Fig. 2 に劣化時間とムーニー粘度変化 (以下 Δ ML と略記) の関係を示す。溶液法 CPE の Δ ML は懸濁法 CPE より小さい値を示した。

(2) 配合ゴム物性

(1) 配合ゴムのムーニー粘度とスコーチタイム

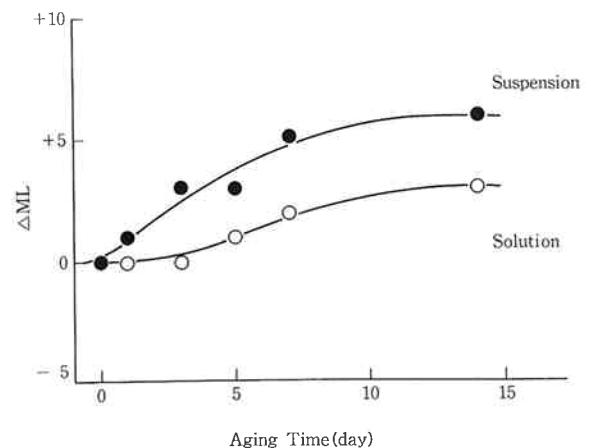


Fig. 2 Relationships between Mooney Viscosity Changing and Heat Aging Time (Gear Oven × 70°C)

Table 3 Mooney Viscosity and Scorch Time of Compounds

		Solution	Suspension
Mooney Viscosity $M_{L1+4}(100^\circ\text{C})$		93	101
Scorch	Time (125°C)		
	V_m	57	84
	t_5 (min)	12.5	7.5
	t_{35} (min)	28.5	15.8

配合ゴムの流動性の指標となるムーニー粘度と配合ゴムの混練中の焼け安定性や貯蔵安定性の目安となるスコーチタイムの測定を行った。

Table 3 に示すように、溶液法 CPE の配合ゴムムーニー粘度は、Table 1 の原料ゴムムーニー粘度より低い値を示したが、懸濁法 CPE は逆に高い値となった。溶液 CPE のスコーチタイム (t_5 , t_{35}) は、懸濁法 CPE よ

り長い値を示した。

(2) 引張試験

Fig. 3 に引張試験結果 (H_s , T_B , E_B , M_{100}) を示す。溶液法 CPE と懸濁法 CPE の引張特性に差はなかった。引張特性に、Fig. 1 の DSC で観察された 130°C 付近の結晶有無の影響が予想されたが、測定結果に表われなかった。

(3) 高温引張試験

Fig. 4 に 150°C の状態で測定した引張試験結果 (T_B , E_B) を示す。Fig. 5 に伸び (E_B) と引張強さの関係を示す。Fig. 4, 5 から分るように、溶液法 CPE は懸濁法 CPE より、高温下で大きい引張強さを示した。

(4) 高温引裂試験

Fig. 6 に 150°C の状態で測定した引裂試験結果 (T_R -B) を示す。溶液法 CPE は懸濁法 CPE より、高温下で大きい引裂強さを示した。

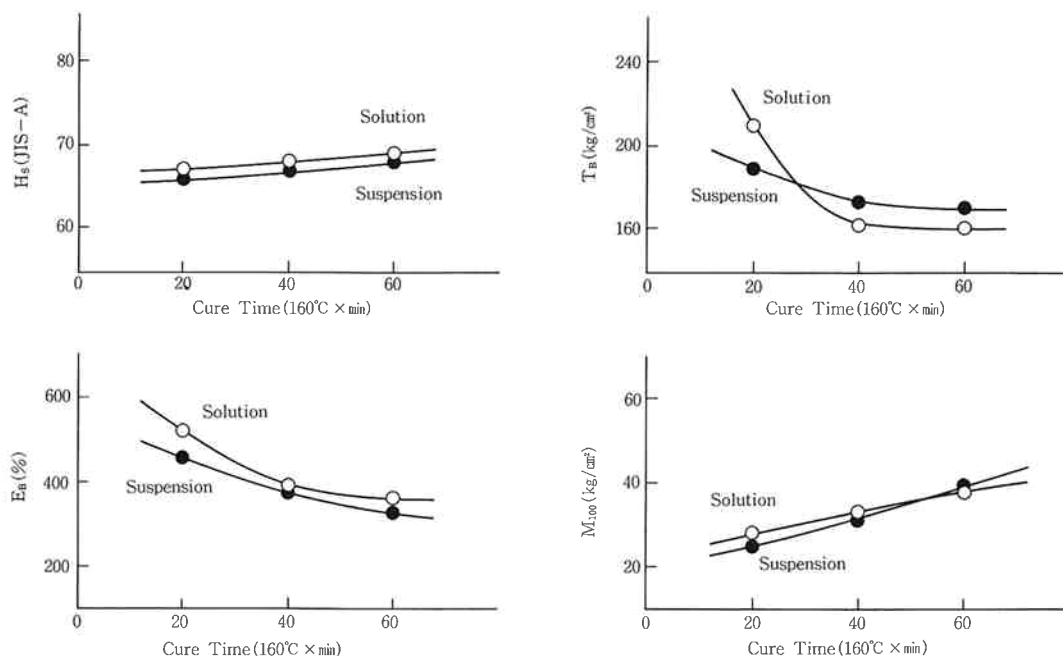


Fig. 3 Tensile Properties of CPE Vulcanizates

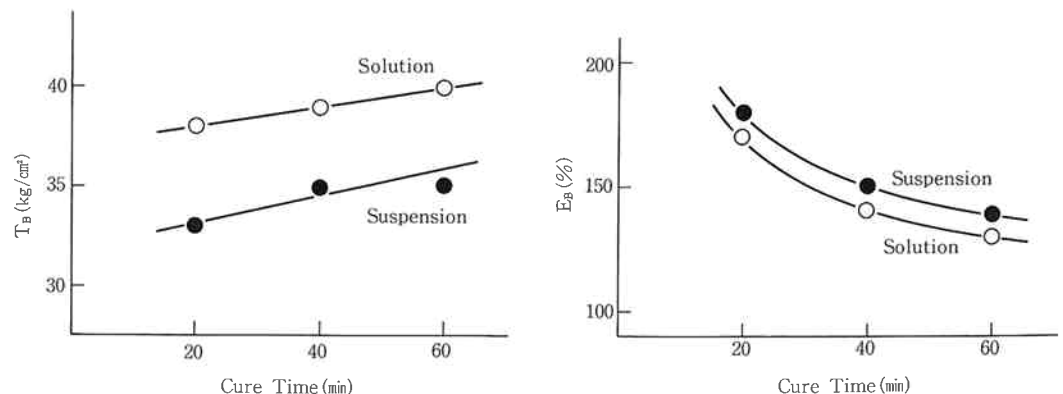


Fig. 4 Tensile Properties at High Temperature (150°C)

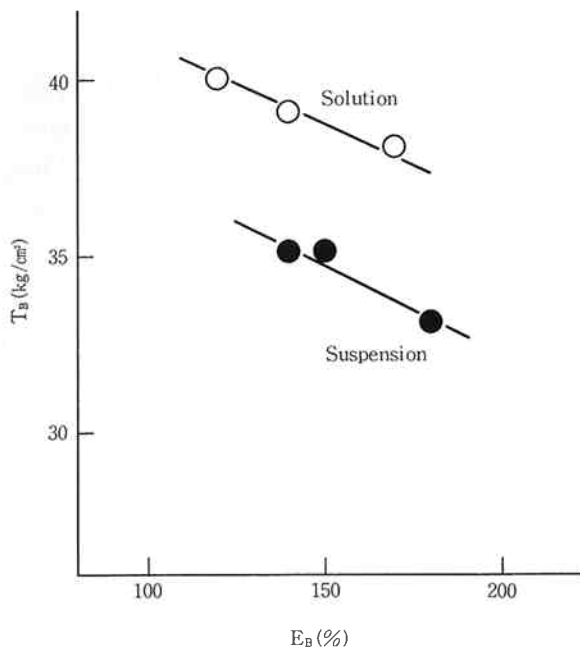


Fig. 5 Relationships between Tensile Strength and Elongation at High Temperature

(5) 屈曲試験

Fig. 7 にデマツチャ屈曲試験結果を示す。溶液法 CPE の屈曲亀裂長さ (mm) は、懸濁法より小さい値を示した。この屈曲亀裂長さは引張試験における伸び (Fig. 3 の E_B) と関係があると云われている。Fig. 8 に伸びと屈曲 500 での亀裂長さの関係で示す。同一伸びで比較しても、溶液法 CPE の屈曲亀裂長さは小さい値を示した。

(6) その他の物性

その他の溶液法 CPE と懸濁法と CPE の加硫ゴム物性に差はなかったが、参考までに Table 4 に示した。

4. おわりに

我々の行った物性測定範囲内において、溶液法 CPE と懸濁法 CPE の加硫ゴム物性の違いは、高温下での引張試験や引裂試験にみられた高温での機械的性質と、デマツチャ屈曲試験でみられた動的性質にあった。

溶液法 CPE と懸濁法 CPE の加硫ゴム物性の比較は、我々には初めての試みであったが、両者に違いがあることが分り、更に詳細な検討を加え、機会をもって報告したい。

文 献

- 1) 中田哲也, 的場康夫; “日本ゴム協会誌”, 51(9), 730 (1978)

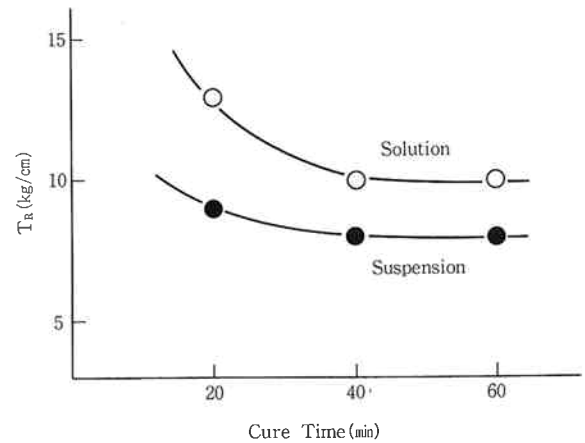


Fig. 6 Tear Strength at High Temperature (150°C)

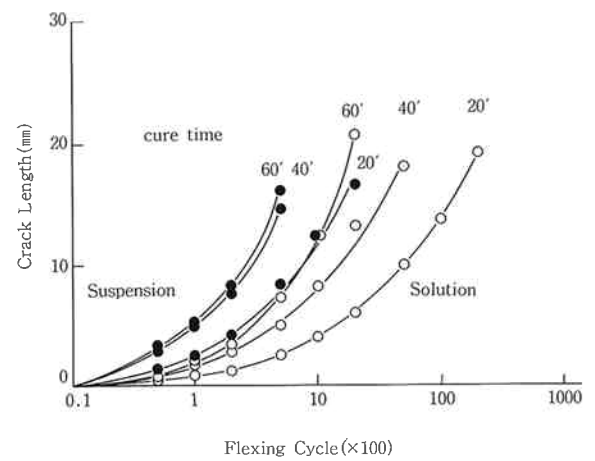


Fig. 7 Relationships between Crack Length and Flexing Cycle

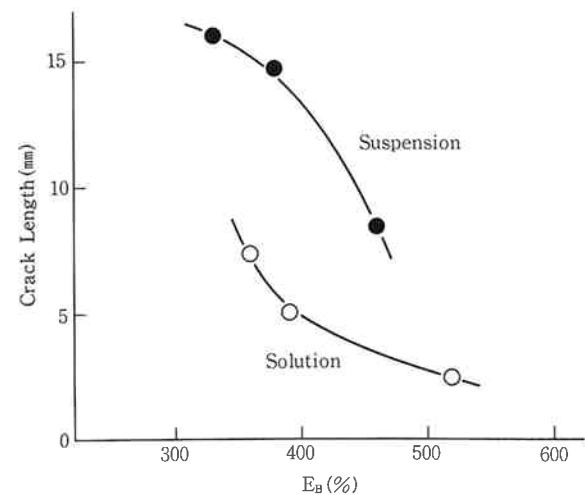


Fig. 8 Relationships between Crack Length at 500-cycle Period and Elongation at Break

Table 4 Physical Properties of CPE Vulcanizates
Cure: 160°C×40 min

	Solution	Suspension	Remarks
Heat Resistance			Oven×120°C×72 hrs
Hardness JIS-A	69	69	
Tensile Strength (kg/cm ²)	165	172	
Elongation (%)	350	340	
100% Modulus (kg/cm ²)	38	39	
Compression Set (%)	23	27	120°C×22 hrs
Oil Resistance			JISNo. 3oil×120°C×72 hrs
Volume Change (%)	67	71	
Impact Brittleness (°C)	-33	-31	

- 2) 例えば, 秋葉光雄; “ポリマーダイジェスト”, 39 (10), 22(1988), 秋葉光雄; *ibid.*, 39(11), 33(1988)
- 3) 特公昭 54-15458



著者

氏名 有吉 隆 司
Takashi ARIYOSHI
入社 昭和44年10月21日
所属 研究本部
化学研究所
第四研究室
主任研究員



著者

氏名 林 隆 夫
Takao HAYASHI
入社 昭和46年7月7日
所属 研究本部
化学研究所
第四研究室
第四研究室長