ポリ塩化ビニルと塩化ビニル，セチルビニルエーテル 共重合物との混合物の溶融粘度について*

星 勇 二**

The Melt Viscosity of Blends of Polyvinyl Chloride and a Copolymer of Vinyl Chloride and Cetyl Vinyl Ether

by

Yuji HOSHI

(Kureha Chemical Ind. Co., Ltd., Tokyo)

The melt flow characteristics of blends of PVC and a copolymer of vinyl chloride and cetyl vinyl ether were measured by means of a flow tester, and compared with those of PVC homopolymer, lightly plasticized PVC and other rigid PVC compositions.

The apparent melt viscosity η_a of the blends was less dependent on temperature, in contrast to other polymers. In the blends containing 25 to 75% of copolymer, there was no change in flow activation energy.

The results of microscopic observation and dynamic loss measurement of the fabricated products showed that the blends had rather two-phase structure than perfectly compatible phase.

From these results, it was considered that the copolymer in the blends covered the surface of flow unit of compatible mix of PVC and the copolymer in the course of processing.

(Received Jan. 19, 1970)

1 緒 言

ポリ塩化ビニル (PVC) の透明性を生かした硬質 PVC 製品の新しい発展を期待して、PVC の改質研究の過程で見いだされた塩化ビニル—高級アルキルビニルエーテル共重合物は、これを PVC と混合することによって、硬質 PVC 製品用として加工性の改良効果をもたらすことが著者らによって知られた^{1)~5)}。本研究はこの共重合物が加工改質剤として寄与する効果を、加工に関連する諸条件で評価することを目的とした。すなわち従来 PVC 樹脂の品質評価が JIS, ASTM などによる物理的性質の測定のみに限定され、加工においては経験的評価にたよっていたのにかんがみ、本研究では原料樹脂の加工工程と関連させた意味づけと、それによる硬質 PVC 製品への利用とその開発を目的とした。

塩化ビニルとアルキルビニルエーテルとの共重合物は初期にブチルビニルエーテルが試みられ⁶⁾、その後赤染らによって長鎖アルキルビニルエーテルと塩化ビニ

ルとの共重合物の研究が行なわれ、軟質の PVC 製品を対象としてその実用性が検討された。本研究は、アルキル長鎖を共重合させた内部可塑化による軟質化を企図した従来の研究と異なり、硬質 PVC 分野にこの樹脂の利用を図ることを目的としたものである。本報は各樹脂の溶融粘度からみた加工特性について述べる。

PVC の加工において、加工機の溶融域における樹脂の粘度は、加工性、樹脂温度の上昇および熱分解をきめる特性である。硬質 PVC 用の単独重合物としては、工業的加工性と最終製品に要求される物理的性質を満足させるという観点から、原料樹脂として平均重合度 700~800^{*1} の PVC が使用されているが、これらは広い種類の加工機、加工条件においての易加工性 PVC とはいえず、場合により熱分解、着色をおこしやすい。本報では、高化式フローテスターによって測定された溶融粘度の特徴を著者らの混合組成物、単独 PVC および他の硬質用の塩ビ系共重合物について比較し、われわれの組成物の加工性の特徴を追求することを目的とした。

2 実験方法

2・1 試料

* 本報を「硬質ポリ塩化ビニルの加工および材料物性に関する研究 (第1報)」(Research on the Processing and Materials Properties of Rigid Polyvinyl Chloride, I) とする。

原稿受理 昭和45年1月19日

** 正 会 員 呉羽化学工業(株) 東京都中央区日本橋堀留町

*1 JIS K 6721 の表示による。

(1) 塩化ビニル—アルキルビニルエーテル共重合物
PVC との混合に使用された共重合物〔以下 P(VC—VE) と略記する〕で、塩化ビニル（以下 VC）と、セチルビニルエーテルとを 9 : 1 の単量体仕込比で重合率 88% まで懸濁重合させたのち、モノマーを追出し、乾燥させたものである。一般性状は次のとおりである。

性 状	測定方法
平均重合度 480	JIS K 6721
見かけ比重 0.47 g/cm ³	JIS K 6721
粒度分布 150 メッシュピーク	

P(VC—VE) は 2% のセチルビニルエーテルおよびセチルアルコールを含み、共重合物はカリウス法により、91% VC、9% セチルビニルエーテルより成ることがわかった。なおセチルビニルエーテルは抹香油をけん化して得られた高級アルコールを KOH を触媒としてアセチレンと反応させビニル化したものである。組成分布は C 16 成分 70%、C 14 および C 18 成分それぞれ 15% である。

(2) PVC

平均重合度 600, 700 および 800 の懸濁重合物を用いた。

(3) その他塩ビ系共重合物

(a) 塩化ビニル—酢酸ビニル共重合物

5% 酢酸ビニルを含む共重合物〔以下 P(VC—VAC) と略記する〕で平均重合度 700 のものを用いた。

(b) 塩化ビニル—プロピレン共重合物

プロピレン 3% を含む共重合物〔以下 P(VC—PP) と略記する〕で平均重合度 700、US カンパランド社製品。

(4) 添加剤

(a) 安定剤 ジブチルスズビスブチルマレートを使用した。日東化成（株）製 N2000E。

(b) DOP

フタル酸ジオクチル（2 エチルヘキシル）

2・2 実験方法

(1) 測定機

高化式フローテスターを用い、ノズルから流出する試料の流動速度を所定のノズル、圧力、温度で求めた。

(2) 試料調製

各樹脂 100 部につき安定剤を 2 部添加し、ヘンシェルブレンダーで混合した後 150℃ で、3 分間ロール混練を行なったシートをチップに切断して試料とした。

(3) 測定条件

各樹脂の溶融粘度と温度との関係を求める実験は、荷重 150 kg/m²、ノズル 1 mm × 10 mm を用い、温度 160℃ から 210℃ までで行なった。また PVC と PVC + P(VC—VE) 25% については、5 種のノズルを用い、

各ノズルにつき 20~515 kg/cm² の範囲で 10 種の異なる圧力下で測定を行ない、せん断速度、せん断応力の関係を求めた。

(4) 測定値の整理

樹脂の見かけせん断応力 τ_w' と見かけせん断速度 D_w' とを、次の式によって求めた。

$$\tau_w' = PR/2L$$

$$D_w' = 4Q/\pi R^3$$

ここで P は管端の圧力差、 Q は流出速度、 R および L はそれぞれ毛細管の半径と長さである。Bagley の方式によって、管長補正を行ない、 D_w' とせん断応力 τ_w との関係を整理した。

3 実験結果

3・1 各樹脂の見かけ溶解粘度と温度との関係

樹脂の円管流動においては、実際の押出機におけるような三次元的な混練が行なわれないので、両者における溶融粘度の値は必ずしも一致しないが、円管流動で求めた溶融粘度は成型加工における溶融挙動の有力な目安になる。ここでは 3 種の PVC、共重合物および PVC + P(VC—VE) について、見かけ溶融粘度 η_a と温度との関係を調べた。実験は 160℃ ~ 210℃ で一定ノズル、一定荷重で行ない、流出速度から η_a を求めた。7 種の樹脂についての結果を Fig. 1 にまとめた。

Fig. 1. A comparison of temperature dependences of η_a of a blend and other polymers.

この図において、 $\bar{P}=600, 700, 800$ の単独 PVC の $\eta_a \sim 1/T$ 曲線の傾斜には大きな差はないが、PVC + P(VC—VE) 25% の曲線は高温側で PVC $\bar{P} 700$ に近いかかわらず、160℃ ~ 170℃ では PVC $\bar{P} 600$ より低い。 $\log \eta_a = \log A + E_a/2.303 RT$ として、180℃ ~ 200℃ における曲線の傾斜から見かけの流動活性化エネルギー E_a を求めると、Table I のようになり、3 種の PVC に比べ PVC + P(VC—VE) は低い値を示

している。

一般に硬質 PVC の成型における樹脂の溶出温度は 200℃ 近辺であるが、供給樹脂が常温から溶出温度に至るまでの熔融特性が加工性を意味づける点から、低温度域で粘性が低いことは、負荷の軽減、摩擦熱の低減などと関連して易加工性の条件であるといえる。

3・2 PVC と P(VC-VE) の混合組成率と溶融粘度との関係

Fig. 2 は PVC $\bar{p}$ 800 と P(VC-VE) との混合組成比が変化することによって η_a と温度との関係がいかに変化するかを示した図である。 η_a の温度依存性をみると、PVC に P(VC-VE) を添加する割合が多くなるにつれて直線の傾斜がゆるやかになっているが、P(VC-VE) の含有量 20~75% までは直線の傾斜がほとんど同じで、含有量 100% になって初めて傾斜が変わっている。この関係を見かけの流動活性化エネルギー E_a でみると、Table I のようになる。すなわち、PVC に DOP のような相溶性のよい可塑剤を添加す

Table I. Apparent activation energy.

Fig	Polymer	E_a , (Kcal/Mole)
Fig 1	PVC($\bar{p}$ 800)	58
	PVC($\bar{p}$ 700)	62
	PVC($\bar{p}$ 600)	55
	PVC($\bar{p}$ 800)+P(VC-VE) 25%	42
	P(VC-VAC)	42
	P(VC-PP)	51
	P(VC-VE)	33
Fig 2	PVC+P(VC-VE) 10%	54
	PVC+P(VC-VE) 20%	45
	PVC+P(VC-VE) 50%	42
	PVC+P(VC-VE) 75%	43

Fig. 2. Temperature dependence of η_a of another blend.

る場合には、添加量が増すに従って活性化エネルギーは低下することが知られているが、P(VC-VE) の場合はこれと異なる流動挙動をとっている。このことについては粘弾性吸収による分散状態の考察として後述する。

3・3 可塑化 PVC との比較

Fig. 3 は、少量の DOP を含む PVC 組成物と PVC+P(VC-VE) 混合組成物の η_a の温度依存性を示したものである。この図からも、PVC+P(VC-VE) は PVC+DOP とは異なる温度依存性を示しており、高温側では同程度の η_a を示すが、160℃~170℃の低温側では低い η_a を示している。P(VC-VE) は PVC に対し親和性、溶解性の良好な可塑剤と異なる混合性を示すものと推察される。

Fig. 3. Temperature dependence of η_a of blends and plasticized PVC.

3・4 PVC と PVC+P(VC-VE) の流動性

DVC $\bar{p}$ 800 と PVC ($\bar{p}$ 800)+25% P(VC-VE) の両樹脂について寸法の異なる 5 種のノズルを用いて、各圧力下で得られた Q から τ_w' と D_w' との関係求めた。Fig. 4, 5 は L/R が 5~20 の範囲で 190℃ において求めた流動曲線を示したもので、 L/R が大きくなるにつれ曲線は τ_w' の小さい方へ寄っている。同一のせん断速度を与える P と L/R との関係から、常法により管長補正を施した曲線を Fig. 4 および 5 に点線で示した。いずれの曲線も $\log D_w'$ が 2~3 の間 (PVC の場合は 2.3, PVC+P(VC-VE) の場合 2.4) に屈曲点をもち、この点以上では押出物が脈動することが観察される。

4 考 察

PVC に P(VC-VE) を添加した混合樹脂組成物は、DOP を添加した PVC あるいは PVC 単独とは異なり、見かけ溶融粘度の温度依存性が少なく、また流動

 Fig. 4. Flow curve for PVC having $\bar{p}=800$.

 Fig. 5. Flow curves for the blend of 75% PVC ($\bar{p}=800$) and 25% P(VC-VE).

の活性化エネルギーは、一定量の P(VC-VE) を添加すれば変化しないことがわかった。これは、Fig. 1 からわかるように、PVC の $1/100$ 程度の η_a を示す P(VC-VE) が混在することによって PVC の流動を助けている現象と定性的に考えられるので、P(VC-VE) が PVC 中にどのような形態で存在するかについて考察した。懸濁重合粒子の形態をとる PVC および P(VC-VE) の粉末の混合物が熱混練をうけて溶出する過程と最終形態とが考察の対象となる。

4・1 PVC+P(VC-VE) 混合組成物の加工成型物の顕微鏡観察

190℃におけるフローテストの流出物の横断面を顕微鏡で観察すると Fig. 6 の写真のようになり、PVC (上図) は均質構造をとっているのに反し、PVC+P(VC-VE) 25%混合物 (下図) は不均質な内部構造をもっている。これは流動率の高い P(VC-VE) と流動

Fig. 6. Microscopic observation of cross section of the flow test specimens.

Fig. 7. Microscopic observation of cross section of the fabricated sheets.

率の低い PVC とが完全相溶の形態をとらずに流出したためと考えられる。同様に Fig. 7 はそれぞれの樹脂をベースとして安定剤、滑剤を加え工業用押出機で厚さ 1 mm のシートを製造し、その断面を観察した結果である。この場合、流出温度は 210℃ に達し、樹脂はスクリーン内で混練されているが、PVC+P(VC-VE) のシートはやはり不均質構造をとっていることが認められる。なお、成分樹脂の懸濁重合粒子はいずれも直径約 100μ であるが、これらの写真によれば、混練により相当均質化されているが、完全には相溶していないことがわかる。

4・2 粘弾性吸収による分散状態の検討

PVC+P(VC-VE) 混合樹脂の加工物中の P(VC-VE) の存在状態をみるため、強制振動法によって損失弾性率 E'' を測定した。すなわち、PVC($\bar{p}=800$) に P(VC-VE) を 5 および 25% 添加した混合物と各成分の E'' を一定周波数 110 サイクルで温度を変えて測定した。試料はフローテスト用に混練したシートを 190

Fig. 8. Temperature dependence of the dynamic loss modulus for the blends and the components.

℃, プレス圧 150 kg/cm² で 3 分間プレス成型したものである。Fig. 8 は上記 5 種の樹脂の E'' の温度依存性をそれぞれ示したものである。単独の PVC および P(VC-VE) はそれぞれの転移点に相当する温度に E'' のピークを示しており, P(VC-VE) と PVC との混合物の E'' 曲線はいずれも 90℃ 以下で幅が広がると同時に, P(VC-VE) のピークに相当する 65℃ の点にショルダーを示している。一般に二成分混合系において両成分が相溶性よく混合した場合はガラス転移領域における分散は一つとなり, 相溶性のない場合は成分の二つの分散が起こる。Fig. 8 に示した混合組成物においては PVC の分散がやや低温側に移って分散が広がっており, 一方 P(VC-VE) の分散がわずかに残っている。このことは PVC+P(VC-VE) 25%より成る成型物中には, [PVC+P(VC-VE)] の相溶系のほかに P(VC-VE) の単独系が存在することを示唆し, 混合樹脂粉末の熔融混練の過程では, 樹脂は次のような形態をとっているものと考えられる。

混合樹脂粉末	加工後
PVC	(1)
P(VC-VE)	(2)
[PVC+P(VC-VE)]	(3)
P(VC-VE)	(4)

すなわち, 混合樹脂粉末における(2)の含有率が一定値を越えると, 混練加工後は(4)の中に(3)が分散して存在するモデルが考えられ, (2)の含有率が一定値以下のときには加工中は(3)の濃度が大きく, 一部には(3)の流動単位が接触して流動するものと考えられる。P(VC-

VE) 濃度が20%以上で混合物の流動の活性化エネルギーがほぼ一定値を示すのは, (3)の表面が均質に(4)でぬらされていると解釈されよう。

5 結 論

以上, PVC+P(VC-VE) 混合組成物の流動性を, PVC 単独重合物, 可塑化 PVC および他の硬質 PVC 材料と比較してフローテスターで実験した結果について述べた。

PVC+P(VC-VE) の熔融粘度は高温側では PVC および外部可塑化物の熔融粘度と同等であるが, 低温側では低くなる傾向を示した。PVC の見かけの流動活性化エネルギーは P(VC-VE) の添加によって低下するが, 添加量が20%以上になるとほぼ同じ値を示し, 一般の可塑剤とは異なる挙動を与えた。P(VC-VE) を PVC に添加したときの特異な流動挙動を解明するため, 成型品の顕微鏡観察および動的分散の測定を行った結果, 成型品は PVC と P(VC-VE) とが完全に相溶した系をつくらず, 一部相溶している [PVC+P(VC-VE)] の流動単位の表面を P(VC-VE) がおおっているような構造をもっていると考えられた。低い温度域で熔融粘度が低いことは, 最終の流出工程まで, 流動単位表面をぬらしている P(VC-VE) が寄与しているものと考えた。硬質 PVC が易加工性でなければならないために, 原料の PVC 平均重合度は一般に 700 から 600 にまで至っているが, 最終的な流出温度における流動性ととも, 流出温度に達するまでの低い温度における流動性を含めて考察することが実際の加工操作において必須である。このような点を考慮すれば, 本研究に用いた混合樹脂は加工性に特異な寄与を与えるものであることが期待されよう。

参 考 文 献

- 1) 星 勇二, 小野塚満男, 特公 36-22733
- 2) 同 上 特公 37-12126
- 3) 同 上 USP 3,168,594
- 4) 同 上 BP 928799
- 5) 同 上 FP 1267595
- 6) Schildknecht, G. E., "Vinyl and Related Polymers", Chap. 7 (1959), John Wiley & Son, New York
- 7) Bagley, E. B., J. Appl. Phys., 28, 624 (1957).
- 8) 松本勝周, 吉川真价, 工化, 63, 80 (1960).
- 9) 深沢義朗, 工化, 63, 459 (1960).