塩素化ポリエチレンの工業化技術と 応用開発

高 橋 彰* 林 茂 雄**

このたび、昭和電工（株）の関係者が、首題の件に関して学会技術賞を受賞する栄を賜りましたことは、受賞者一同および多数の関係者の望外の喜びでありまして、これは広く斯界の先輩各位のご理解とご支援によるものとして、深く感謝にたえません。ここに受賞テーマについて紹介し、報告の務めをはたしたいと考えます。

昭和電工（株）では、昭和 44 年から塩素化ポリエチレンを工業化生産しておりますが、現在世界で 5 社が操業を続けている中で、この品質はユニークで、技術開発、工業化は世界で初めてと言えましょう。

1. 研究の動機

われわれが塩素化ポリエチレン（以下 CPE）を工業化する計画に着手したのは、二つの目標がありました。その 1 は、ACS 樹脂（Acrylonitril-CPE-Styrene Graft Ter Polymer）の開発で、エンジニアリング樹脂として著名な ABS 樹脂などの耐候性を改善し、実に難燃性をもつタイプを世に出そうとするもので、すでに昭和 37 年には基礎研究で実用性が確認されておりました。その 2 は、塩ビ・ポリオレフィン・合成ゴムなどの広範なポリマーにブレンドし、これらを改質することです。この目的のため、開発すべき CPE は、完全無定形のゴム弾性体、粉末・他の夾雑物を含まない・成形加工の便宜のため適切な分子量であること、の四つが要件とされた。

2. 水性懸濁塩素化方法

CPE はすでに古くから知られており、製造方法（均一溶液法・気相法・水性懸濁法）や温度条件、原料ポリエチレンの種類、分子量、および塩素含有量によっ

て性質が非常に異なることや、若干の構造解析などが報告されていきました¹⁾。

完全無定形の CPE は、C-C 主鎖に沿った塩素の付加分布（Sequential Distribution）がランダムであり、ポリエチレン粉末内の塩素分布（Macroscopic Distribution）が均質であることが必要です。これは、四塩化炭素あるいはテトラクロロエタンのごとき溶媒にポリエチレンを溶解し塩素化する、いわゆる溶液法で、実験室的には容易に得られますが、微粉末 CPE を取り出すことは技術的に困難であり、溶媒の再生回収など経済的に工業化は不利になります。特許などでは、気相法、膨潤剤を併用した水性懸濁法など多くの方法が提案されていますが、現在工業的に実施されているものは、いずれも水性懸濁法であります。

水性懸濁で無定形 CPE を得るには、少なくとも塩素含有量の 5 % 以上が原料ポリエチレンの融点付近で反応されなければなりません。このとき技術的な障害として懸濁しているポリエチレン粉末が互に粘着凝集し（Agglomeration）大きなブロックに成長することが起こり、塩素化反応をスムーズに進めることが妨げられます。われわれの研究は、主として、この問題の解決に集中されました。

このトラブルを避けるため、他の技術は次のように工夫しております。その 1 は、水性懸濁中に塩ビ粉末を共存させることで、ポリエチレンに対し 30 重量% 以上の塩ビを必要とします。その 2 は、超高分子量（100 万以上）のポリエチレンを原料とし、その熔融流動性の少ない点を利用するものです。その 3 はシリカのごとき無機微粉末を共存させるもの、そしてその 4 は、ポリエチレンの結晶融点よりもはるかに低い温度で塩素化し、半結晶性の CPE を得るなどです。しかしながら、これらの方法はわれわれの開発意図には沿いません。すなわち塩ビ粉末が混合されている CPE は、ポリオレフィンあるいは合成ゴムなどとブレンドするような用途の広範なことを妨げ、超高分子量 CPE はブレンドに際しての相溶性分散性および加

* Akira TAKAHASHI 昭和電工（株）中央研究所（144 東京都大田区多摩川 2-24）元所長・工博

** Shigeo HAYASHI 同上 主席研究員
Manufacture and Applications of Chlorinated Polyethylene

工性に犠牲を強い、半結晶性 CPE では耐衝撃性付与の効果に劣るなどで、まして ACS 樹脂用には不適当であります。

われわれが採用している方法は次のようなものです。塩素化の温度を3段階にすること。第1段階は比較的低温で少量の塩素を反応させます。このとき塩素はポリエチレン粉末表面とのみ反応し、高塩素含有の堅い外殻を形成します。この外殻はかきまぜ衝突での凝集化を防ぎます。第2段階は中間温度で実施します。この段階では、塩素はポリエチレンのポーラス部分に拡散し、無定形の部分と反応し塩素の浸透ルートを固定化します。そして第3段階にはポリエチレン結晶融点付近で塩素化し、結晶部分に塩素が反応します。かくして、凝集化のトラブルなしに無定形 CPE を得ることができますが、このメカニズムは後述する構造解析で確かめることができます。

次に重要なことは界面活性剤の選択であります。多くの活性剤は、強塩酸酸性の高温の条件で長時間その活性を持続することは不可能ですが、われわれは幸いにも特殊な複合系を見いだすことができました。

この二つの要素、すなわち塩素化温度の各段階における塩素反応量と、界面活性剤の分散力・湿潤力とは、原料ポリエチレンの分子量、ポロシティなどの性質とともに CPE の性質に著しい差を与えます。一般に塩素含有量30~40%が最も低モジュラスで、軟化温度も低いものですが、たとえば塩素化温度のサイクルを異なった条件で実施したり、別の湿潤力の活性剤を使用したりする場合は堅い CPE が得られるごとくであります。そして反応の最適条件は、多くのポリマープレ

ンド、成形加工性の試験との対応で選定されました。

その他、この技術ではかきまぜフローパターン・反応速度に関する諸元・腐食に対する装置機器のメインテナンス・脱塩酸洗浄・容易にブロッキングしやすいゴム粉末の乾燥・ストック 計量など工業化に対する細かい情報が多く集積されました。

3. 構造解析と物性

水性懸濁塩素化方法で得られる CPE の塩素分布については、冒頭で述べた主鎖に沿った Sequential Chlorine Distribution と、粒子内の Macroscopic Chlorine Distribution の二つを考えなければならない。前者は、種々の塩素含有量のサンプルについて、高分解能核磁気共鳴法 (*o*-dichlorobenzene, 160°C)

第1図 カラム分別による塩素化度分布

第2図 100% 伸張のヤングモジュラスの塩素化度依存性
●低温反応 ○高温反応

第3図 切断強度の塩素化度依存性

第4図 切断伸度の塩素化度依存性

第5図 CPE 及び他の塩素含有ポリマーのガラス転移温度

で検討し、実に Monte Carlo のシミュレーションにより解析した²⁾。塩素40%まではランダムで、製造方法の別(溶液法と水性懸濁法)にはあまり影響されない。後者については、各種の溶媒による逐次抽出法ならびに Henry の方法に基づくカラム分別法で検討した³⁾。この結果、粒子内分布は塩素化温度に強く支配され、第1図に示すように、例えば105°Cで製造されたものは120°Cで製造されたものよりは、はるかに広い分布を示している。この実験結果は、拡散係数と反応速度は反応温度に依存することを前提として Fick の拡散則により求めたシミュレーションの解とよい一致を示す⁴⁾(反応速度は、粒子内の拡散速度と、塩素ガスの水への溶解速度の両方に支配される)。

粒子内の塩素分布は当然 CPE の物性に影響する。第2〜4図にはそれぞれ100%モジュラス、切断強度、切断伸度と平均塩素含有量との関係を示し、塩素化温度の違いによりどう異なるかを示した。高温で反応させたものは塩素含有量30〜40%の範囲で柔軟なものになるが、これに比較して低温反応のものは硬質である。これは前者の塩素分布が粒子内で均質であり、主

(a, b: 低温反応 c: 高温反応)

第6図 CPE の示差熱分析

鎖に沿ってランダムなのに対して、後者では塩素含有量の多い硬質部分と塩素含有量の少ないポリエチレンライクの部分とが共存しているためである。第5図は CPE および塩素含有ポリマーのガラス転移温度を示した。CPE のガラス転移温度は、同じ塩素含有量の他のポリマー、例えば塩素40%のエチレン塩ビ共重合物、あるいは56%の塩ビなどに比べて低いことが区別されよう。これは CPE の主鎖に沿った塩素分布が全くランダムであるのに対して、他のポリマーは規則的なセグメントの繰返しを含むため、同じ塩素化度でも凝集エネルギー密度が異なるためと解される。

第6図は、示差熱分析の結果を示したが、低温反応の CPE はポリエチレンの結晶融解の吸熱を示すのに対し、高温反応のものはポリエチレン結晶が存在しない。続く180°C付近の酸化発熱ピークは高温反応のものが低温反応のものに比べて小さいが、これはメチレン連鎖の割合がランダム塩素分布のため少ないことによる。この酸化ピークは、抗酸化剤を添加すると高温側にシフトする。

このような構造解析の手法と、溶液粘度・熔融粘度の助けにより、今やわれわれは CPE の製造条件、原料の概要を推計することができます。

4. 応用開発

CPE がポリマーブレンドの手法で改質材として用いられる理由は、1) 耐衝撃性改良能、2) 耐候性ならびに耐オゾン性、3) 難燃性、4) フィラー高充てん性、5) 耐薬品性(特に強酸化性のクロム酸混液など)のすぐれているためであります。われわれは自社内のブレンド研究だけでなく、多くのメーカーのご協力により、この新規な工業製品を市場に根をおろさせることができました。そのいくつかの例をご紹介します。

硬質塩ビの分野では CPE の入った耐衝撃塩ビとし

て Hostalit-Z が古くから知られておりましたが、本邦では Elascen (昭和電工製 CPE 商品名) がはじめて市場に定着し、現在水道管協会規格になった。耐衝撃パイプが拡大しつつあり、従来の ABS 系改質材におきかわりつつあります。その他、工業用板、雨樋、トラフ、名種の異形押出し製品 (プロファイル) などがありますが、欧州では Hostalit-Z の窓枠がすでに 10~15% のシェアを占めるに至り、建材用に耐衝撃塩ビの大型プロファイルが普及しているとのことです。われわれも独自で、二軸押出し機により中空プロファイルを粉末押出し成形する技術を開発しました。半硬質、軟質塩ビの分野では Elascen が PVC の耐寒性高分子可塑剤のごとき応用がされ、特殊な電線、レザーシート、収縮チューブ、あるいはルーフィングシートなどに利用されています。

ポリオレフィンブレンドでは難燃性付与剤として、その高分子弾性体である点が活かされています。他の塩素源、クロル化パラフィン、クロルワックスに比べ浸出性がなく、電気的特性を損なわず、また耐トラッキング性にすぐれる組成物になりますので、難燃性高圧電線、パーツなどの射出成形品などがその例ですが、その中でも、火炎テストにおいて“火だれ”を生じないメリットから UL 規格 (Underwriters Laboratory) の SE-O や JNR 規格 (Japan National Railway) に合格する製品などもあります。

ゴムブレンドでは、EPDM とパーオキサイドとも橋かけした耐熱電線、SBR と硫黄マグネシア加硫したスポンジ、型もの、あるいはゴムロールの類で、CPE の難燃性・耐熱性・耐候性・耐油性・耐酸性の

特徴が利用されており、UL 規格 SE-O の製品も登場しています。またフィラー高充てん能を利用したものとしては 100 倍ものフェライトを充てんした磁性ゴム (非加硫) があります。

そして、ACS 樹脂も昨昭和 48 年からパイロットによる市場開発をすすめております。

このように広いバラエティの応用分野に浸透したのも開発意図の、無定形・粉末・純粋・かつ適切な分子量選択によるもので、他に先駆けてポリエチレン結晶融点付近の温度での塩素化技術と付帯する周辺ノウハウを工業的に成功せしめた結果によるものと考えます。本研究には松永平三郎、樋口秀臣、高田幸夫、大沼徹そのほか多数の協力を得たことを付記するとともに、この開発過程でご協力いただきました諸先輩各位に改めてお礼を申し上げ、筆をおきます。

文 献

- 1) P. J. Canterino, et al.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 20, (1962); K. Nambu: *J. Appl. Polym. Sci.*, **4**, 69, (1960); H. H. Oswald: *SPE Trans.*, July, 168 (1963)
 - 2) 斉藤隆則, 山口金哉, 林 茂雄: *Polymer J.*, **1**, 6, 639 (1970); 斉藤隆則, 松村 晋: *ibid.*, **4**, 2, 124 (1973)
 - 3) 斉藤隆則, 山口金哉, 林 茂雄: 高分子化学, **29**, 322, 78 (1972)
 - 4) 斉藤隆則, 山口金哉, 林 茂雄: *ibid.*, **29**, 322, 83 (1972)
-
- 645 頁よりつづく
- 18) 福島久雄, 上柳薫, 井上祥平: 第 22 回高分子討論会 (1973. 東京) I-127
 - 19) 井上祥平, 上柳薫, 福島久雄: 第 2 回酵素類似様機能をもつ有機化学反応の研究会 (1974. 京都) 45
 - 20) 井上祥平: 化学増刊, **53**, 93 (1972)
 - 21) 小林真, 井上祥平: 化学, **28**, 942 (1973); 井上祥平: 石油学会誌, **17**, 199 (1974)
 - 22) S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta: *Polymer Letters*, **7**, 287 (1969); *Makromol. Chem.*, **130**, 210 (1969)
 - 23) T. Tsuruta, K. Matsuura, S. Inoue: *Makromol. Chem.*, **75**, 211 (1964)
 - 24) S. Inoue, K. Kitamura, T. Tsuruta: *Makromol. Chem.*, **126**, 250 (1969)
 - 25) S. Inoue, H. Koinuma, Y. Yokoo, T. Tsuruta: *Makromol. Chem.*, **143**, 97 (1971)
 - 26) S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta: *Polymer J.*, **2**, 220 (1971)
 - 27) 平野隆, 井上祥平, 鶴田禎二: 第 23 回高分子学会年次大会 (1974. 東京) 100
 - 28) S. Inoue, M. Kobayashi, H. Koinuma, T. Tsuruta: *Makromol. Chem.*, **155**, 61 (1972)
 - 29) M. Kobayashi, S. Inoue, T. Tsuruta: *Macromolecules*, **4**, 658 (1971)
 - 30) M. Kobayashi, Y.-L. Tang, T. Tsuruta, S. Inoue: *Makromol. Chem.*, **169**, 69 (1973)
 - 31) M. Kobayoshi, S. Inoue, T. Tsuruta: *J. Polymer. Sci.*, Polymer Chem. Ed., **11**, 2383 (1973)
 - 32) 例えば: 井上祥平, 小林真, 東塚崇志, 鶴田禎二: 第 21 回有機金属化合物討論会 (1973. 仙台) 106
 - 33) 小林真: 東京大学工学部博士論文 (1974) 89
 - 34) S. Inoue, Y. Yokoo: *J. Organometal. Chem.*, **39**, 11 (1972)
 - 35) S. Inoue, Y. Yokoo: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 3651 (1972)
 - 36) 井上祥平, 武田憲和, 横山浩: 日本化学会第 30 年会 (1974. 大阪) 1677