

塩ビ懸濁重合用PVA系樹脂



目次

	ページ
1. はじめに	3
2. 塩ビ樹脂の製造方法	3
3. 塩ビ重合に関わるポバール物性	4
4. 塩ビ重合におけるポバールの役割と 塩ビ物性	4
5. 塩ビ用「クラレポバール」の銘柄	6
6. 塩ビ用「クラレポバール」の特徴	7
7. 塩ビ用「クラレポバール」を用いた 塩ビ重合結果	8
8. 塩ビ用「クラレポバール」の 溶液調製方法	11
9. 塩ビ用「クラレポバール」の 水溶液粘度	12
10. 塩ビ用「クラレポバール」水溶液の 保存方法（曇点データ）	13
11. クラレ保有塩ビ重合槽の紹介	14

1. はじめに

塩ビ樹脂は金属、ガラス、木材等に代わる素材として誕生し、その経済性、耐久性、自己消火性等の特長から、水道管、電線、建具、壁紙、窓枠、農業資材、自動車部品、合成皮革、ラップフィルム等幅広い用途で使用され、人々の生活を支える有用な樹脂です。

この塩ビ樹脂は一般に「懸濁重合法」という合成法で製造されていますが、この製造にボパールが無くてはならない分散剤として使用されています。

2. 塩ビ樹脂の製造方法

塩ビ樹脂の重合法は、懸濁重合法、乳化重合法、塊状重合法がありますが、多くは懸濁重合法で製造されています。反応器に水と分散剤であるボパールを添加し、さらに圧力を掛けて液化させた塩ビモノマーを加え、高速で搅拌しながら懸濁重合することにより、約 $150\mu\text{m}$ の微小な塩ビ樹脂を製造することができます。塩ビ樹脂の製造では、微

小な粒径を安定的に製造することに加え、粒子形状、高比重、その後加工特性に大きく関与する塩ビ樹脂粒子内部のモロフォロジーをコントロールすることが求められます。分散剤としてのボパールはこれらの特性に大きく関与し塩ビ樹脂の品質を左右する重要な添加剤であるといえます。

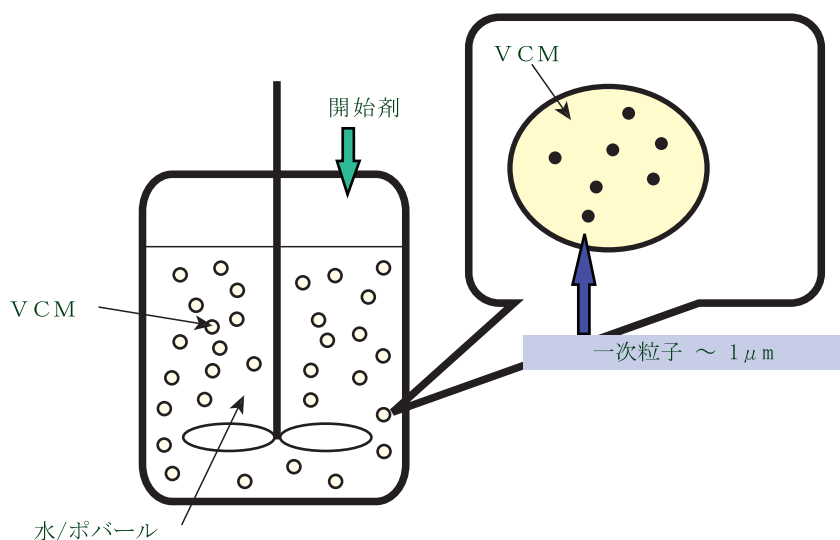


図1. 塩ビ懸濁重合法

3. 塩ビ重合に関わるポバール物性

ポバールの物性は、主に、図2に示めすけん化度と重合度によって決まります。

けん化度と重合度が塩ビの重合において、重要な界面活性と保護コロイド性という性能にそれぞれ関与しています。

図3のように、けん化度を低くすると界面活性は高くなり、塩ビ物性で重要なポロシティの向上につながります。また、重合度を高くすると保護コロイド性が高くなり、塩ビの重合安定性が向上します。

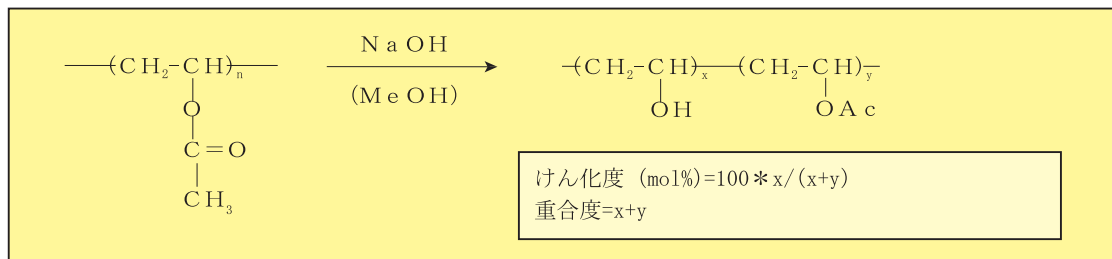


図2. ポバールの構造

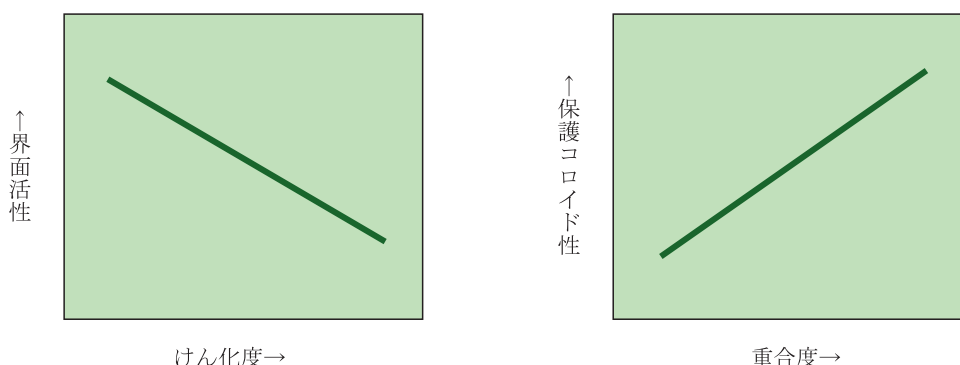


図3. ポバールの界面活性と保護コロイド性

4. 塩ビ重合におけるポバールの役割と塩ビ物性

塩ビの懸濁重合におけるポバールに求められる役割は、塩ビモノマーの重合率が0.1%未満、重合率0.1%以上30%未満、重合率30%以上の段階で異なってきます。以下この3段階に分けてポバールに求められる物性も合わせて説明します。

図4のように、重合率が0.1%未満（開始剤が塩ビモノマー中に取り込まれていく段階）では、開始剤とモノマーは撹拌によるモノマー液滴

の合一再分散により混合されて行きます。この混合が不十分であると液滴間の到達重合率が不均一となり、開始剤濃度が高い液滴では、高重合率となり、この塩ビ粒子がフィッシュアイの原因となります。分散剤としては、この合一再分散を活発にするため界面活性が高く、保護コロイド性は低いポバールが求められます。塩ビ用「クラレポバール」銘柄では、Lシリーズ、LMシリーズの使用が最適です。

①重合率0.1%未満

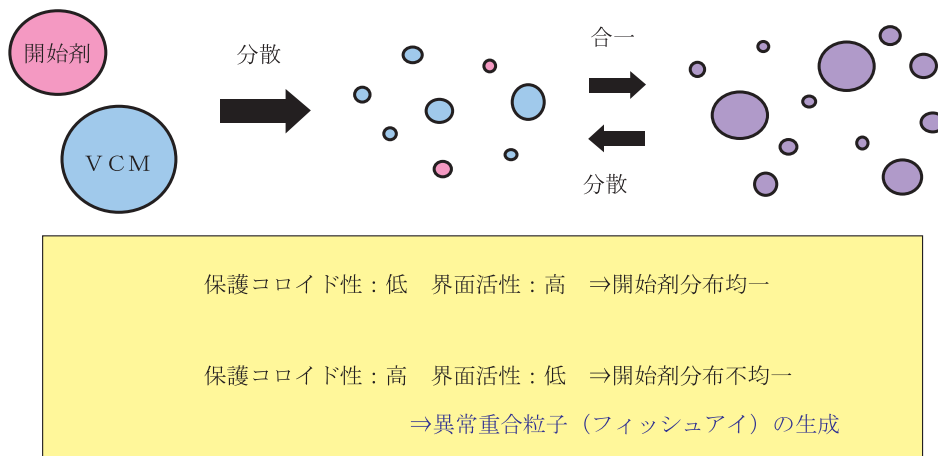


図4. 塩ビの重合機構(重合率<0.1%)

図5のように、重合率が30%未満（モノマー液滴中にポリマーの一次粒子が生成していく段階）では、各モノマー液滴の内部で塩ビの重合が進行し、生成した塩ビ樹脂は塩ビモノマーに溶解しないため、モノマー液滴中に沈殿して粒径 1μ 程度の一次粒子が生成します。この時、モノマー液滴間の合一再分散が頻繁に起こることで、モノマー液滴内部の一次粒子が適度な網目構造を形成すると言われています。これによって内部に空隙ができポーラスで可塑剤を吸収しやすく加工

性のよい塩ビ樹脂粒子ができます。逆に、この時、合一再分散が起こりにくいと、一次粒子が内部で融着し、空隙の少ない密な塩ビ樹脂粒子、すなわち、可塑剤吸収性が悪く加工性の悪い塩ビ樹脂粒子となります。分散剤としては、合一再分散を活発にするため界面活性が高く、保護コロイド性は低いポパールが求められます。塩ビ用「クラレポパール」ではLシリーズ、LMシリーズの使用が最適です。

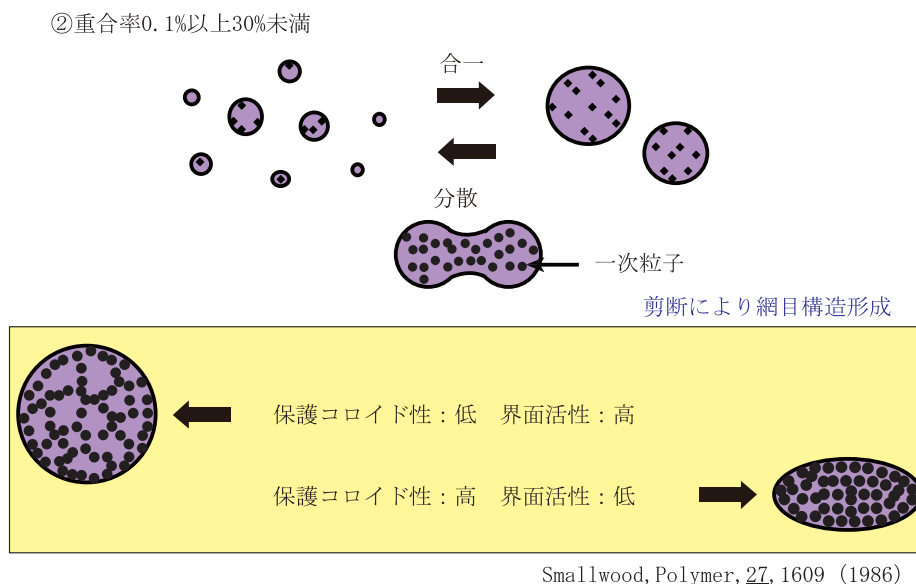


図5. 塩ビの重合機構 (0.1% ≤ 重合率 < 30%)

図6のように、重合率30%以上のモノマー液滴の凝集により塩ビ樹脂粒子が形成される段階では、重合率の上昇によりモノマー間の合一再分散は起こらず、凝集により塩ビ樹脂の最終粒子が形成されていきます。この凝集の程度をコントロールするのが保護コロイド性であり、保護コロイド性が低いと激しい凝集が起こって粗粒が生成する等重合

が不安定になります。保護コロイド性が高いと凝集は穏やかで重合は安定に推移します。この段階において、分散剤としては、保護コロイド性の高いポパールが求められます。塩ビ用「クラレポパール」銘柄では400シリーズ、Lシリーズが最適です。

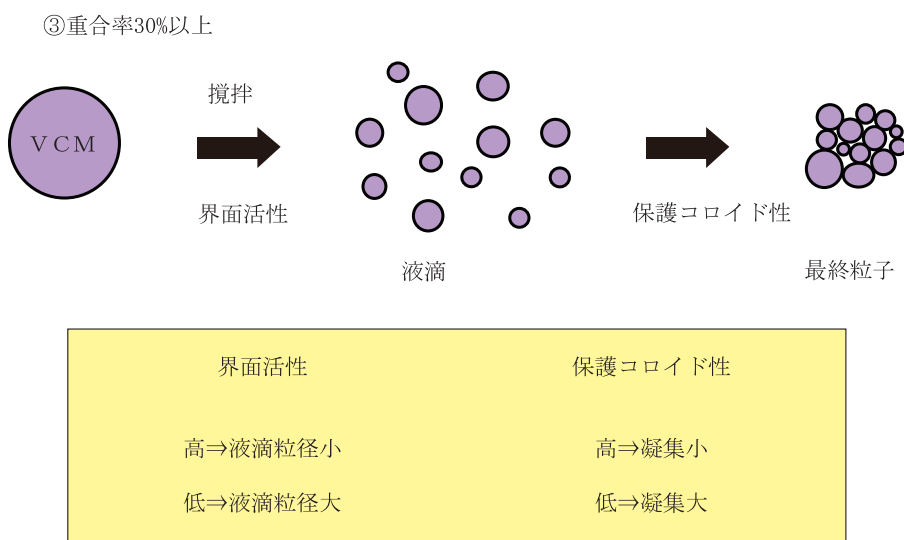


図6. 塩ビの重合機構 (重合率 ≥ 30%)

重合の後半部分で必要とされる保護コロイド性の高いポバールは、重合を安定化するという意味から、主分散剤（一次分散剤）と呼ばれ、これに対し、前半部分で必要とされる界面活性の高いポバールは二次分散剤と呼ばれます。

分散剤としてのポバールに求められる性能は、重合の段階により異なります。しかし、実際、ポバールは重合開始前に一括仕込みされるため重合槽内の攪拌状況等も加味し、それぞれの設備に適したポバールを幾つか組合せる処方作りが重要です。

< 重合処方例 >

PVA-424H/HPMC
PVA-424H/L-9
PVA-424H/LM-20
PVA-424H/HPMC/LM-20
PVA-424H/L-9/LM-20
PVA-224/L-10/LM-20/HPMC

5. 塩ビ用「クラレポバール」の銘柄

<主分散剤 400シリーズ>

銘柄名	揮発分 (%)	けん化度 (mol%)	粘度 (mPa・s) 4%, 20℃	酢酸ナトリウム (%)
PVA-420	5.0 以下	79.0 - 81.0	37.0 - 45.0	1.0 以下
PVA-420H	5.0 以下	79.0 - 81.0	29.0 - 35.0	1.0 以下
PVA-422H	5.0 以下	79.0 - 81.0	32.0 - 38.0	1.0 以下
PVA-424H	5.0 以下	78.5 - 80.5	45.0 - 51.0	0.5 以下

<主分散剤 Lシリーズ>

L-8	3.0 以下	69.5 - 72.5	5.0 - 5.8	2.7 以下
L-9	3.0 以下	69.5 - 72.5	5.5 - 6.1	2.7 以下
L-10	5.0 以下	71.5 - 73.5	5.0 - 7.0	2.7 以下
L-11	3.0 以下	71.5 - 73.5	5.5 - 7.5	1.0 以下
L-9-78	5.0 以下	76.5 - 79.0	6.0 - 6.7	3.0 以下

<高BD用>

PVA-224	5.0 以下	87.0 - 89.0	40.0 - 48.0	1.0 以下
PVA-224E	5.0 以下	87.0 - 89.0	40.0 - 50.0	1.0 以下
PVA-624	5.0 以下	95.0 - 96.0	50.0 - 60.0	1.0 以下

<二次分散剤 LMシリーズ>

銘柄名	揮発分 (%)	けん化度 (mol%)	粘度 (mPa・s) * 4%, 20℃
LM-10HD	3.0 以下	38.0 - 42.0	4.5 - 5.7
LM-20	3.0 以下	38.0 - 42.0	3.0 - 4.0
LM-22	3.0 以下	47.0 - 53.0	3.0 - 4.0

* : 水/メタノール=1/1

<ドライフォーム用消泡剤>

銘柄名	揮発分 (%)	粘度 (mPa・s) 4%, 20℃
ACM-3	5.0 以下	2.8 - 3.3

主分散剤の品質規格は、JIS K 6726-1994による。

二次分散剤の品質規格は、JIS K 6726-1994ベースの自社法による。

6. 塩ビ用「クラレポパール」の特徴

【クラレ主分散剤】

<400シリーズ>

400シリーズは、主分散剤の中で比較的高けん化度かつ高重合度のタイプです。本銘柄を使用した場合、懸濁重合が安定に進行します。特に、二次分散剤との併用処方において塩ビ樹脂の粒子径の安定化が可能です。

<Lシリーズ>

Lシリーズは、主分散剤の中で比較的低けん化度かつ低重合度のタイプです。400銘柄と比較した場合、懸濁重合に必要なPVAの添加量を減らすことができます。また、添加量の加減により塩ビ樹脂の粒子径コントロールが容易に出来ます。比較的高いBDを維持したまま高いポロシティーの塩ビ樹脂を得ることができます。ゆえに、可塑剤吸収速度、フィッシュアイ、残存VCM等の諸物性が向上します。塩ビ樹脂の粒子径分布がシャープになると同時に個々の粒子形状が球状に近くなり、加工性が向上します。L-9-78は曇点を高く設計しており、ホットチャージプロセスに適した銘柄です。

【クラレ二次分散剤】

<LMシリーズ>

LMシリーズは有機溶剤（メタノール等）を必要とせず、水のみで分散できる環境にやさしい二次分散剤です。

高BDを維持したまま、高ポロシティーおよび高い可塑剤吸収性を備えた塩ビ樹脂を得ることができます。

【クラレドライフォーム用消泡剤】

<ACM>

塩ビ樹脂生産性の向上が可能な外部コンデンサー付き重合槽では、重合時間を短縮が出来る半面『ドライフォーム』によるコンデンサーの閉塞が問題となっています。クラレはドライフォーム用消泡剤としてACMを開発しました。ACMを重合末期のドライフォームが発生する直前に添加することによりドライフォームを抑制することができ、コンデンサーの閉塞を防止することが可能です。ACMは特殊PVAをベースに作られています。ACMは塩ビ樹脂の品質に対して悪影響を与えません。

<高BD用 PVA-224、PVA-224E、PVA-624>

これらの銘柄は高けん化度かつ高重合度タイプです。本銘柄と400シリーズなどの主分散剤を併用して用いると、高BDの塩ビ樹脂が得られます。

<使用方法>

ACMは重合中のドライフォームが発生する直前（重合槽内の圧力が低下する直前）に溶液状態で添加してください。好ましくは加圧ポンプにより液面へ均一に噴霧してください。ACMは粉末ですので、0.1%から3.0%の水溶液に調製した後に、VCMに対して固形分比で0.01-0.02%になるように添加してください。

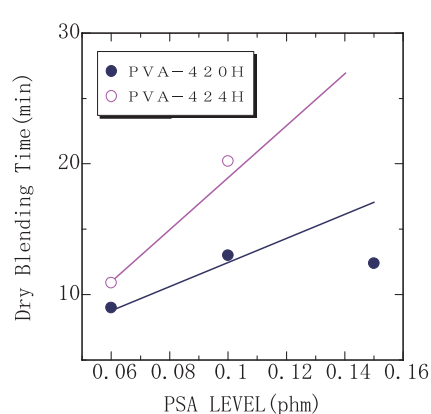
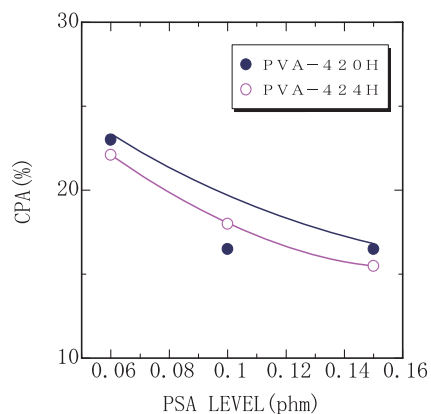
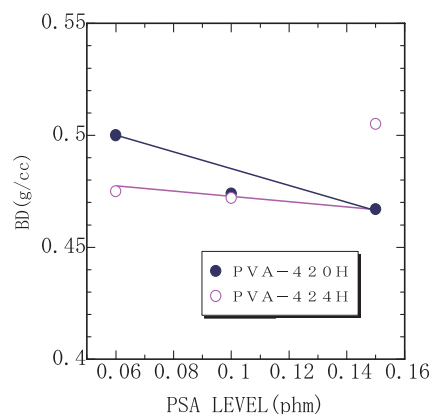
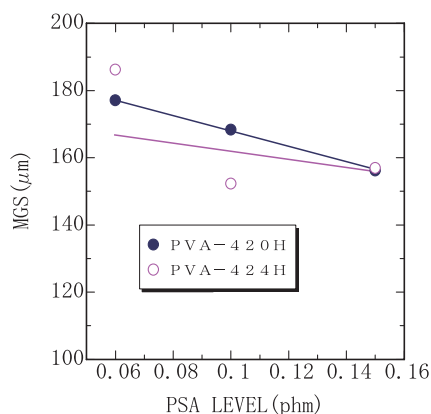
ACM濃度3%水溶液（固形分比0.02%VCM）を減圧5分前からノズルにより液面に噴霧してください。その際、ACM水溶液は、5分～10分以内で添加することを推奨します。

7. 塩ビ用「クラレポパール」を用いた塩ビ重合結果

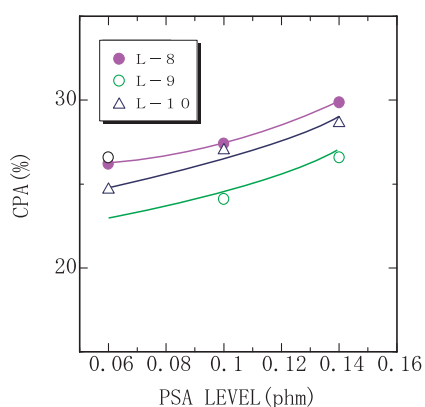
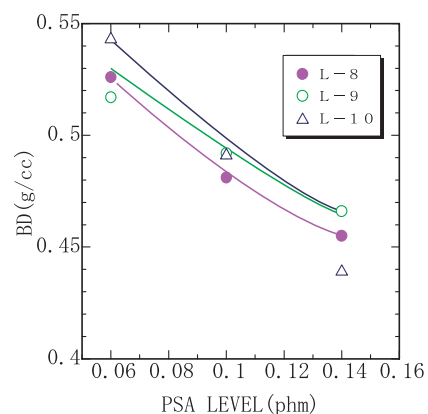
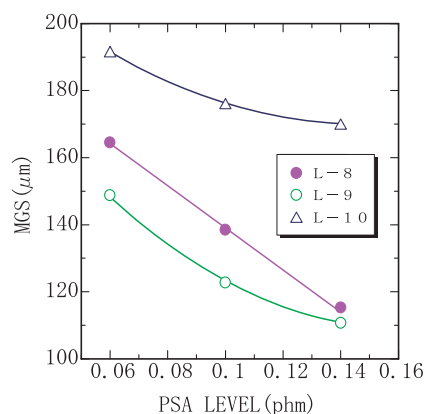
各種「クラレポパール」を塩ビ樹脂の懸濁重合に用いた場合の重合結果を示します。

下記は5Lでのラボ重合結果ですので、実際使用される場合は、重合槽の撹拌など他の条件も考慮ください。

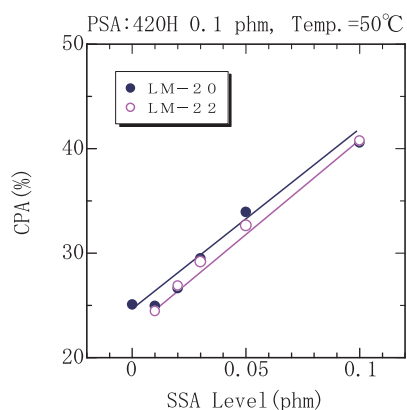
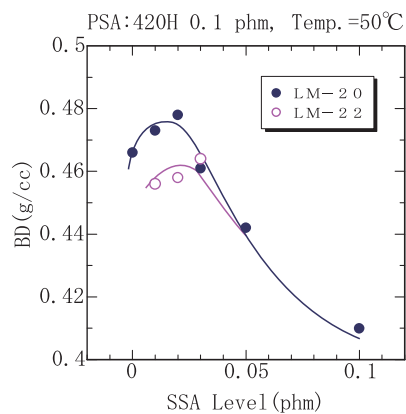
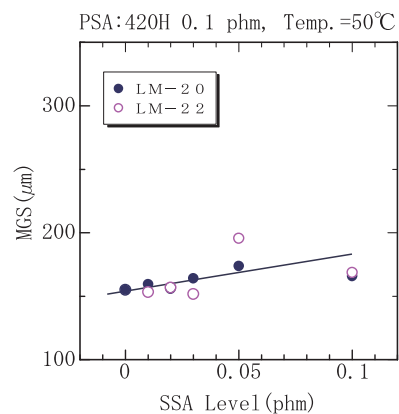
PVC重合結果:PVA-420H、424H



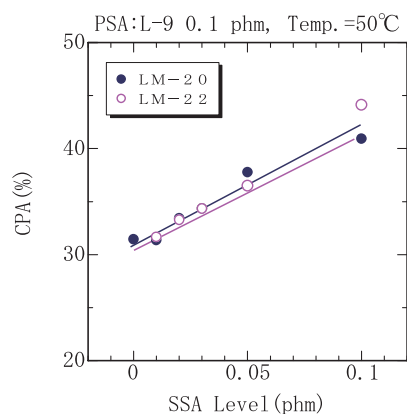
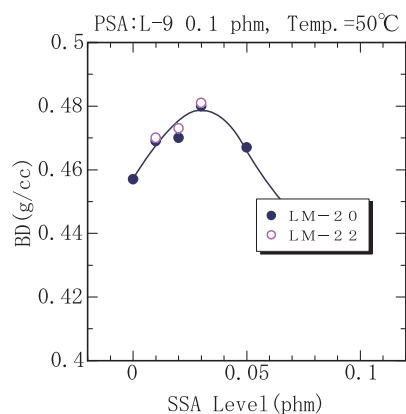
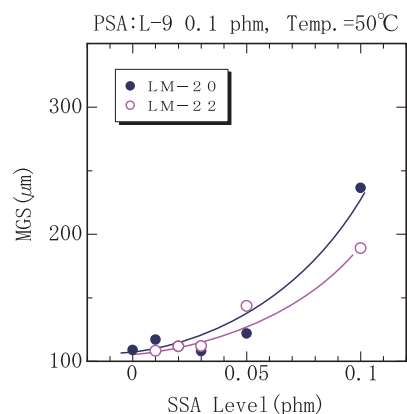
L-8、L-9、L-10



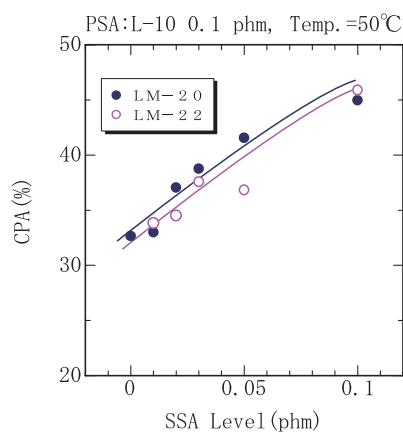
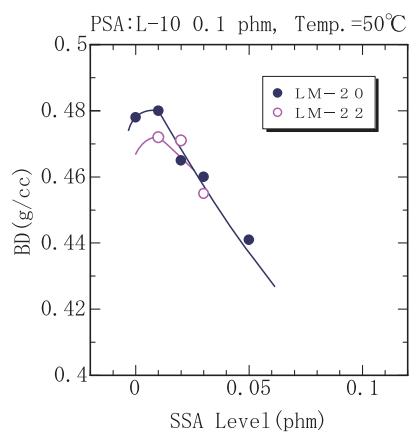
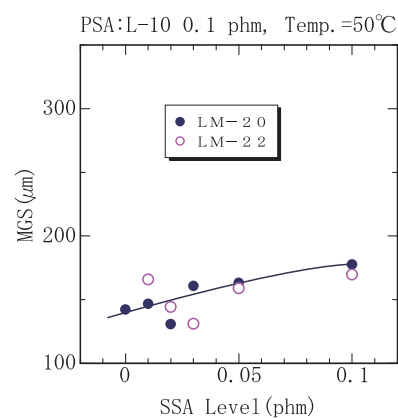
LM-20、LM-22と420Hの併用処方



LM-20、LM-22とL-9の併用処方



LM-20, LM-22とL-10の併用処方



<主分散剤評価方法>

5L Autoclave, Brumagin Agitator, 4 Plates Baffle

VCM/水 880g/1300g

触媒 OPP (Di-2-ethylhexyl peroxydicarbonate) 1.5g

重合温度 57°C

重合時間 5 hours

<二次分散剤評価方法>

重合温度 50°C

他の条件は主分散剤評価方法と同様

8. 塩ビ用「クラレポパール」の溶液調製方法

各銘柄の方法1、2、3のいずれか1つに従って溶解を実施してください。

銘柄名	方法	最適調製濃度
PVA-420	1	4 - 5 %
PVA-420H	1	4 - 5 %
PVA-422H	1	4 - 5 %
PVA-424H	1	4 - 5 %
L-8	1	4 - 6 %
L-9	2	4 - 6 %
L-10	1	4 - 6 %
L-11	1	4 - 6 %
L-9-78	2	4 - 6 %

＜調製方法1＞

仕込み時に大きな塊状物やママコを生成しやすいので注意が必要です。仕込む時の水温は室温、好ましくは25℃以下にし、よく攪拌しながらできるだけゆっくりポパールを仕込みます。全てのポパールを仕込み終わった後に、発泡を防ぐため攪拌速度を若干遅くしてください。仕込み後も攪拌を継続しながら70-80℃まで昇温し、約1時間その温度を維持すると完溶します。その後、徐々に冷却をして曇点以下まで温度を下げ、さらに約1時間溶解を継続した後に保存タンクへ移送してください。

銘柄名	方法	最適調製濃度
PVA-224	2	4 - 5 %
PVA-224E	2	4 - 5 %
PVA-624	2	4 - 5 %
LM-10HD	3	2 - 4 %
LM-20	3	3 - 7 %
LM-22	3	3 - 7 %
ACM-3	1	3 - 7 %

＜調製方法2＞

概略の溶解操作は調製方法1と同様ですが、昇温時の温度を90℃まで上げ、冷却後の溶解を約1.5時間継続してください。

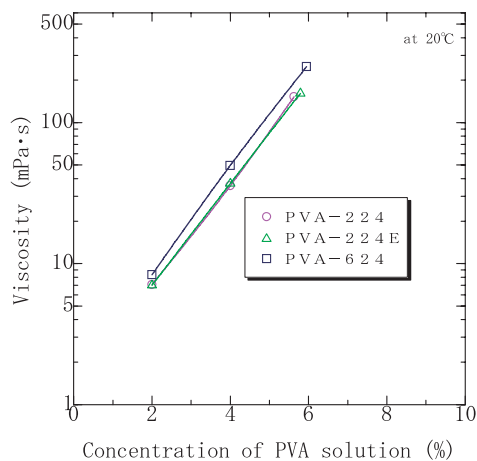
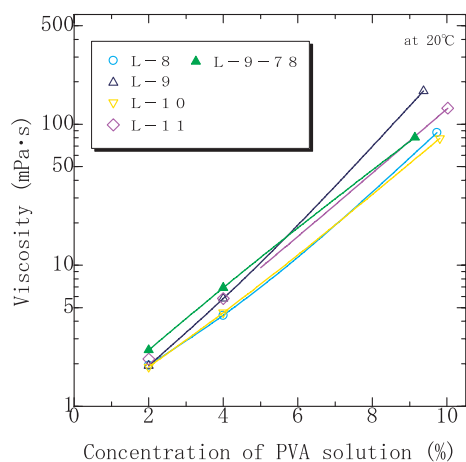
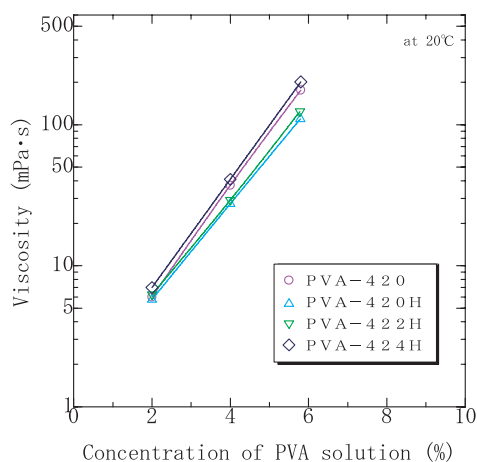
＜調製方法3＞

概略の溶解操作は調製方法1と同様ですが、昇温せず40℃以下好ましくは20℃前後の温度で1時間から2時間溶解を継続してください。

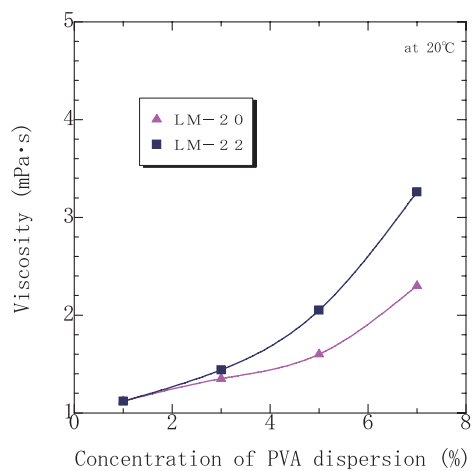
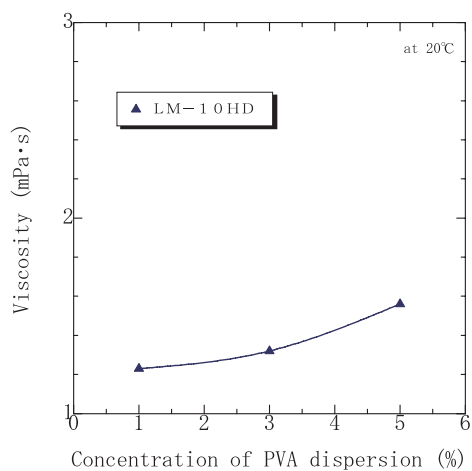
9. 塩ビ用「クラレポパール」の水溶液粘度

水溶液粘度 (B型粘度計)

「クラレポパール」主分散剤および高BD用ポパールの水溶液粘度



「クラレポパール」二次分散剤分散液粘度



10. 塩ビ用「クラレポパール」水溶液の保存方法(曇点データ)

400シリーズ、Lシリーズは曇点を有しています。下記に各銘柄の曇点データを示します。溶液調製時は、曇点以下になるまで攪拌を継続してください。曇点以上の温度で攪拌を停止すると相分離します。

また、調製液を保存する場合、特に夏場の外気温が曇点以上になる場合は、溶液が相分離しやすいので、溶液が曇点以上にならないよう冷却する必要があります。

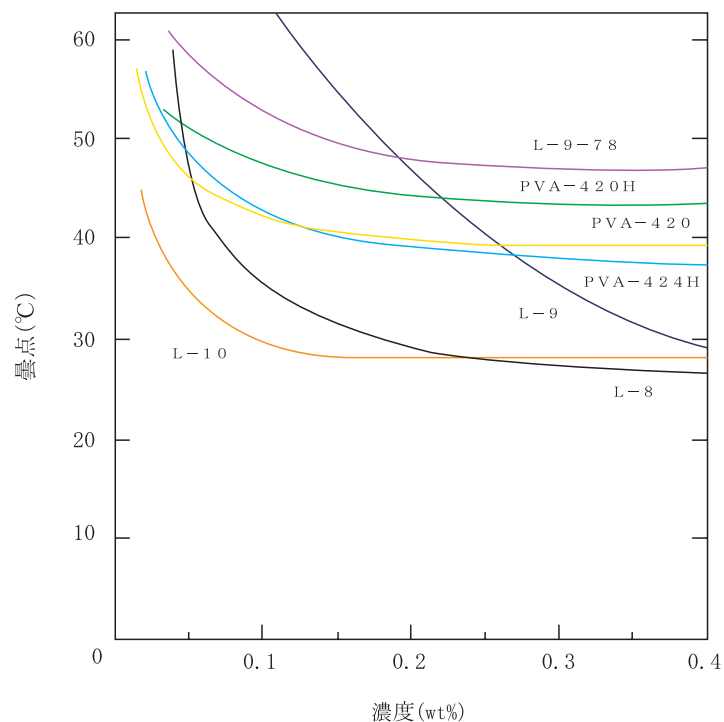


図7. 塩ビ用「クラレポパール」の曇点

11. クラレ保有塩ビ重合槽の紹介

クラレでは塩ビ重合用ポリアルを開発するため、5L×2基、20L×1基の重合槽を所有しております。依頼試験などがあればご相談ください。



図8. 5L重合槽

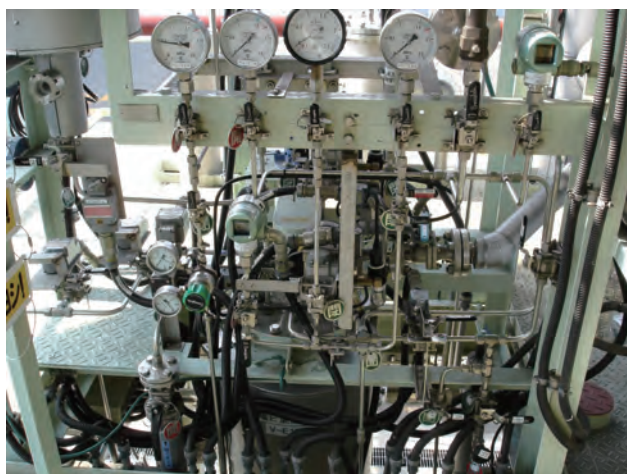


図9. 20L重合槽

MEMO

[illegible]

【「クラレポパール」の取り扱いおよび保管上の注意】

取り扱い：

1. 微粉を含んでおり、溶解槽への仕込み時に粉塵が立つ場合があるので、皮膚および目を保護するために、ゴム手袋および保護眼鏡等を付けてください。
2. 大量に取り扱う場合には集塵装置を設置してください。また、静電気、火花を着火源として粉塵爆発を起こす危険性があるので確実に接地を行い、導電性材料を用いる等の対策が必要です。

保管：

1. 水に溶解するので雨水等がかからないように保管してください。
2. 吸湿してブロックになりやすいので高温多湿の場所は避けて保管してください。
3. 3,000kg以上の保管については、消防法指定可燃物（可燃性固体類）としての規制を受けます。

【安全性に関して】

安全性についての詳しい情報は製品安全データシートを準備しておりますのでご参照ください。

記載内容は現時点で入手できる資料・情報・データに基づき作成し、正確を期していますが保証するものではありません。注意事項は通常の取り扱いを対象としたもので、必ずしもすべての状況、用途、用法に適合するものではありません。従って、使用者各位の責任において安全な管理・使用条件を設定しご使用ください。

連絡先

株式会社クラレ ポパール樹脂事業部 〒100-8115 東京都千代田区大手町1-1-3（大手町センタービル） 電話：03-6701-1446 FAX：03-6701-1460
