

●EVAナノコンポジットの特性

四日市研究所 モールドグループ

干場 充
森 勝朗
雪岡 聡

1. はじめに

EVAは、エチレンと酢酸ビニルからなる共重合体であり、透明性、柔軟性、接着性に優れることから、各種フィルム、シート、ラミネート、接着剤分野で利用されている。具体的には、プロテクトフィルム、農POフィルム、ホットメルト接着剤、発泡体、エコ電線等に使用されており¹⁾、近年では、上記性能に加え、品質、耐久性、コストパフォーマンスが市場で認められ、太陽電池封止膜の需要が急増している。

一般に、EVAは酢酸ビニル含量の増加と共に柔軟性、透明性、極性が向上するものの、軟化温度が低下するため、パーオキシドによる架橋や、酢酸ビニル単位をケン化してビニルアルコール単位に変える方法により耐熱性を向上させている。しかしながら、パーオキシドによる架橋は、耐熱性に加え、剛性、透明性に優れたEVAが得られるものの、生産性の低下は否めない。又、ケン化による方法は、耐熱性に加え、金属接着性、耐薬品性に優れたケン化EVAが得られるものの、EVAの特徴である透明性、柔軟性が低下してしまう。

そこで、本報では現在開発中の耐熱性に優れたEVAナノコンポジットについて紹介する。

2. EVAナノコンポジットとは

一般にポリマー系ナノコンポジットとは、ナノメートルサイズの粒子（ナノ粒子）がポリマー中に分散している複合材料を言う。中でも、ナノ粒子として層状フィラーを用いると、耐熱性、剛性に加え、ガスバリア

性を効率的に向上させることができ、ナノ分散させることで少量でも著しく性能を向上させることができる^{2)、3)}。

本報のEVAナノコンポジットとは、EVA中に層状フィラーをナノ分散させた材料（図1）であり、EVAの大きな特長の一つである透明性を維持しつつ、課題であった耐熱性を向上させることができた。

以下、EVAナノコンポジットの特性、及び応用例について述べる。

3. EVAナノコンポジットの特性

[1] 相構造

EVAナノコンポジットの電子顕微鏡写真を図2に示す。通常、層状フィラーはEVA中に分散させてもナノ分散せず、ミクロンオーダーの大きさで分散する（図2-a）が、層状フィラーの表面処理の最適化に加え、樹脂設計、混練等の技術を駆使した結果、層状フィラーをナノ分散させることができた（図2-b）。

[2] 耐熱性

(1) 弾性率の温度依存性

EVAナノコンポジットとEVAの弾性率の温度依存性を図3に示す。EVAナノコンポジットは、実用温度域での弾性率（ E' ）、軟化温度が元のEVAより著しく向上していることが判る。EVAの非晶部分が層状フィラーに拘束されて変形が抑制されたため、軟化温度が向上したものと考えられる。一方、 -25°C 付近に見られるガラス転移温度（ T_g ）は元のEVAと同等であり、

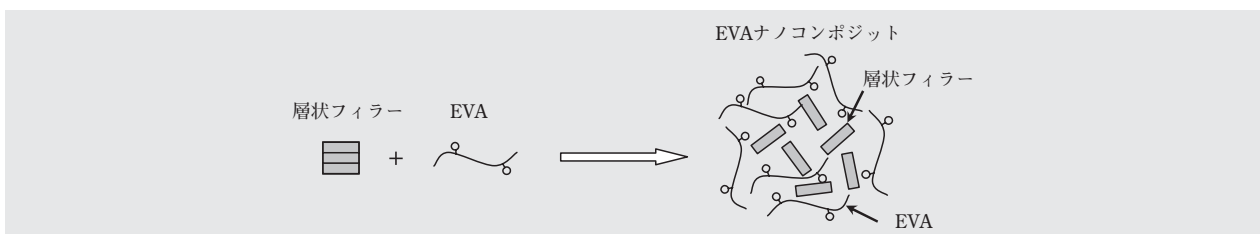


図1 EVAナノコンポジットの構造

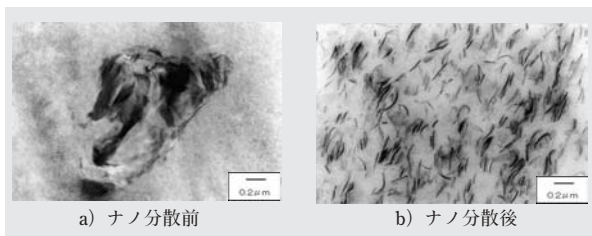


図2 EVAナノコンポジットの電子顕微鏡写真

耐寒性には悪影響していないことが判る。

(2) 軟化温度

このようにEVAナノコンポジットは元のEVAに比べ耐熱性が大きく向上する。そこで、一定の弾性率（本報では、貯蔵弾性率 $E' = 12\text{MPa}$ ）を示す温度を軟化温度とし、軟化温度を酢酸ビニル含量に対してプロットした結果を図4に示す。

EVAナノコンポジットの耐熱性の向上効果は、酢酸ビニル含量の高いEVAで大きく、酢酸ビニル含量28wt%ではナノコンポジット化により、42°Cから

61°Cへ軟化温度は向上した。この軟化温度は、酢酸ビニル含量20wt%のEVAの軟化温度に匹敵する（図4）。酢酸ビニル含量が多い程、極性が高く、層状フィラーとの相互作用が強いためと考えられる。

MFR依存性については、高MFR化と共に、EVA、EVAナノコンポジット共に軟化温度は低下する傾向であったが、軟化温度はいずれのMFRにおいても約20°C高いレベルを維持できている（図5）。

以上より、酢酸ビニル含量、MFRによらずEVAナノコンポジットは元のEVAに比べ軟化温度が向上し、その効果は酢酸ビニル含量が高いEVAにおいて顕著である。

[3] 力学特性

(1) 剛性

EVAナノコンポジットは実用温度域での弾性率（ E' ）が元のEVAに比べ向上した。そこで、EVAナノコンポジットの室温での弾性率（ E' ）を酢酸ビニル含量に対してプロットした結果を図6に示す。EVAナノコンポジットは、同一酢酸ビニル含量のEVAと比較

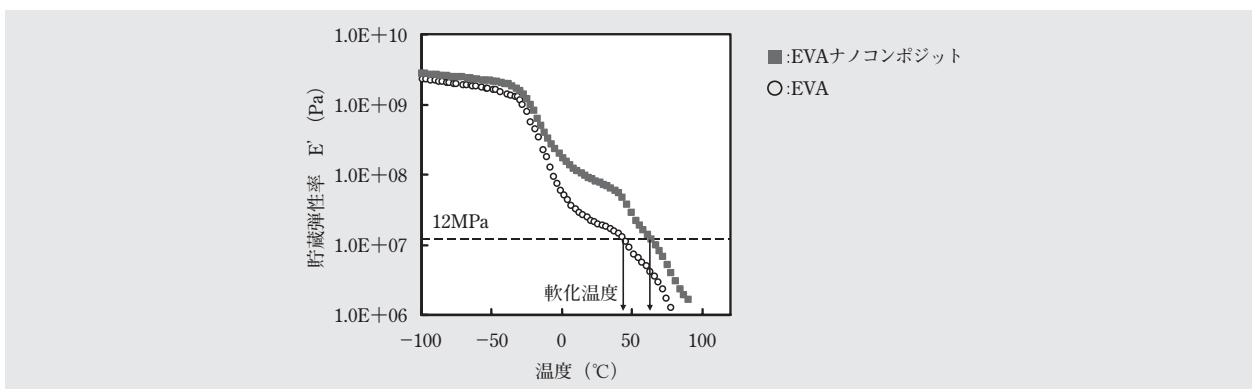


図3 貯蔵弾性率の温度依存性
酢酸ビニル含有量=28wt%

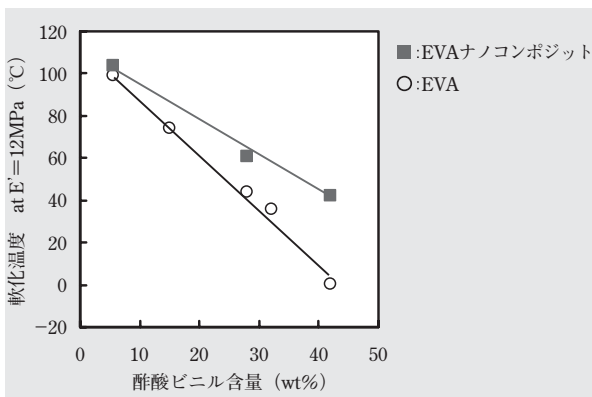


図4 軟化温度の酢酸ビニル含量依存性
MFR=2.5~5.7g/10min

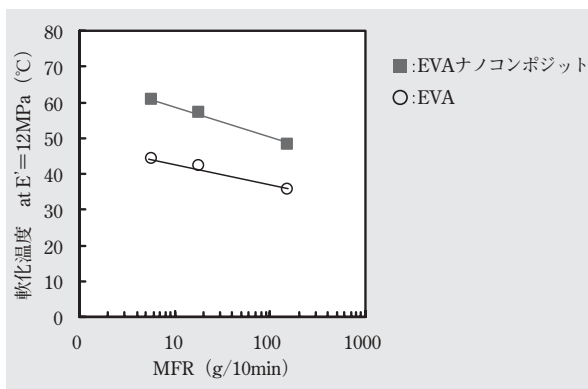


図5 軟化温度のMFR依存性
酢酸ビニル含有量=28wt%

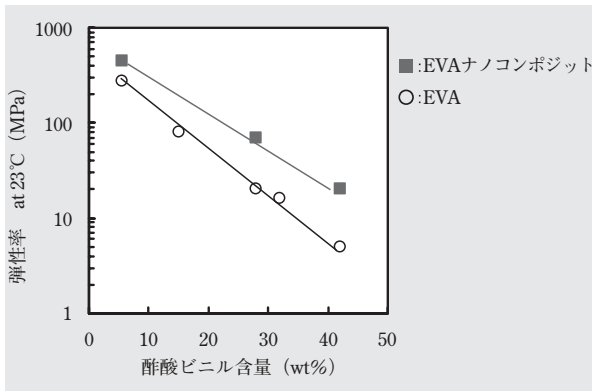


図6 弾性率の酢酸ビニル含量依存性
MFR=2.5~5.7g/10min

して弾性率が高く、酢酸ビニル含量が42wt%の場合、EVAナノコンポジットの弾性率は20MPaであり、酢酸ビニル含量28wt%のEVAに相当した。

一般に、酢酸ビニル含量の高いEVAはフィルムの取扱いが難しくなるが、ナノコンポジット化することによりフィルムの腰（弾性率）が強くなり、製膜時及びフィルム巻取り時のハンドリングの向上が期待できる。

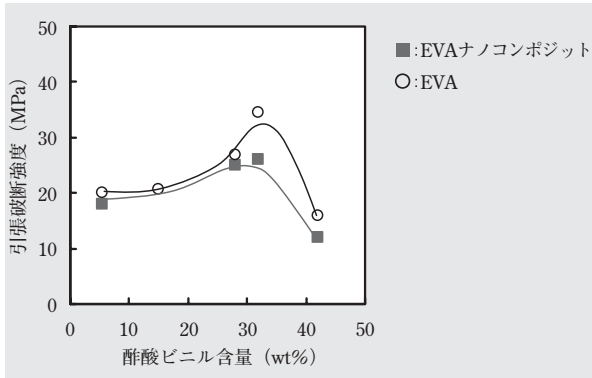


図7-a) 引張破断強度の酢酸ビニル含量依存性
MFR=2.5~5.7g/10min

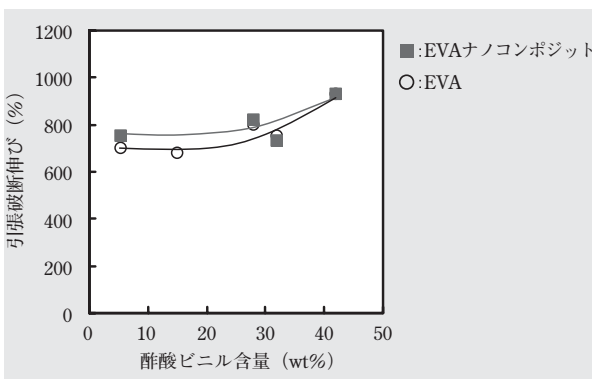


図7-b) 引張破断伸びの酢酸ビニル含量依存性
MFR=2.5~5.7g/10min

(2) 引張り特性

EVAナノコンポジットの引張り特性を図7-a)、図7-b)に示す。EVAナノコンポジットの引張特性（引張破断強度、引張破断伸び）は、同一酢酸ビニル含量のEVAと同等であり、元のEVAの特性を維持した。

[4] 光学特性

(1) 透明性

EVAナノコンポジットの成形品（厚み1mmのシート）の外観を図8に示す。EVAナノコンポジットは元のEVAと比較しても遜色の無い透明な材料であることが判る。

(2) 全光線透過率、ヘーズ

EVAナノコンポジットの透明性を定量的に示すためヘーズ、全光線透過率をそれぞれ図9、図10に示す。EVAナノコンポジットは、EVAと比較してヘーズが少し増大するものの、全光線透過率はいずれの酢酸ビニル含量においても90%以上と高い透明性を維持できている。

[5] ガスバリア性（水蒸気、酸素）

一般にポリマー系ナノコンポジットは、耐熱性、剛性の向上に加えてガスバリア性も向上することが知られており^{4)、5)}、本報のEVAナノコンポジットにおいても水蒸気、酸素等のガスバリア性が向上する効果が得られた。

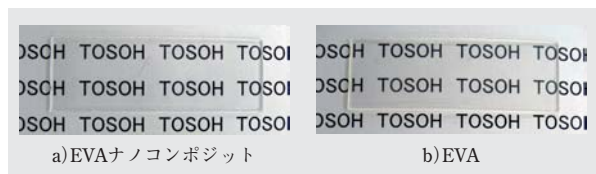


図8 EVAナノコンポジットの外観

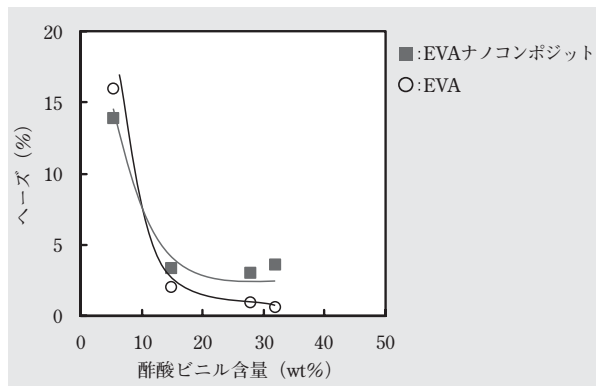
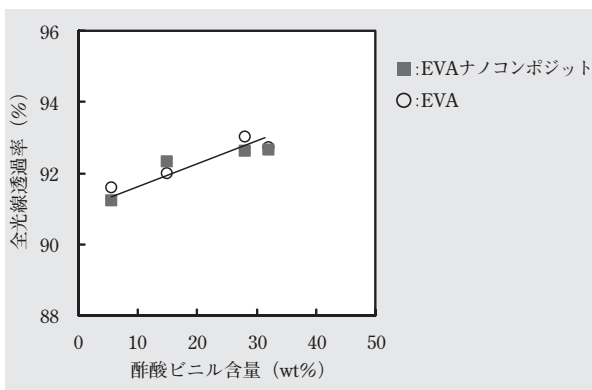


図9 ヘーズの酢酸ビニル含量依存性
フィルム厚；180μm

表1 透湿度、酸素透過係数

評価項目	単位	EVAナノコンポジット	EVA
透湿度 ^{a)}	$\text{g}/\text{m}^2 \times 24\text{hr}$	29	75
酸素透過係数 ^{b)}	$\text{mol} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$	0.74×10^{-15}	2.4×10^{-15}

a) JIS K7129A法に準拠
b) JIS K7126A法に準拠

図10 全光線透過率の酢酸ビニル含量依存性
フィルム厚；180 μm

EVAナノコンポジットのガスバリア性を表1に示す。EVAナノコンポジットは、EVAと比較して、透湿度が $75\text{g}/\text{m}^2 \times 24\text{hr}$ から $29\text{g}/\text{m}^2 \times 24\text{hr}$ に低下し、酸素透過係数も $2.4 \times 10^{-15}\text{mol} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ から $0.74 \times 10^{-15}\text{mol} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ へ低下し、ガスバリア性が約3倍に向上した。

これらの効果は、フィルム表面に平行に配列した層状フィラーにより、水や酸素の分子が透過する経路が長くなった結果と考えられる。本結果は圧縮成形により得られた無配向のフィルムを用いた結果であり、フィルムに延伸配向を施せば、更に多くの層状フィラーがフィルム面に平行に配列すると考えられ、更なるバ

リア性の向上が期待できる。食品包装、エレクトロニクス、医療等の各分野での利用が期待される。

[6] 電気特性

EVAナノコンポジットの体積抵抗率を図11に示す。EVAナノコンポジットの体積抵抗率は、EVAに比べ、低酢酸ビニル含量のEVAナノコンポジットで約2桁、高酢酸ビニル含量のEVAナノコンポジットで約1桁低下し、全般的に帯電防止効果が期待される。

4. 応用例

以下に、耐熱性が向上したEVAナノコンポジットを利用した応用例について述べる。

[1] 合わせガラス中間膜

EVAナノコンポジットにシラン化合物を添加し、合わせガラス中間膜を作製し、その性能を評価した(表2)。EVAナノコンポジットを合わせガラス中間膜に利用すると、一般に使用されているPVB(ポリビニルブチラル)より透明性はやや劣るものの、ガラスとの接着強度は問題なく、耐熱水性は著しく向上した。耐熱水性に関するこのような耐久効果は、例えば自動車等の窓ガラスのような縁なし(フレームレス)合わせガラスへの利用が期待される。

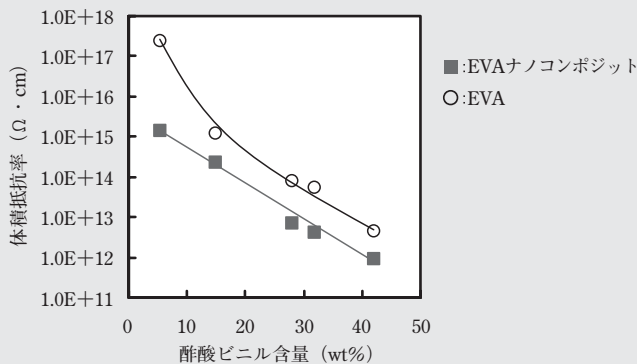
図11 体積抵抗率の酢酸ビニル含量依存性
JIS K6911に準拠
厚み：1mm、印加電圧：1000V

表2 合わせガラス中間膜の特性

評価項目	単位	EVAナノコンポジット	PVB
合わせガラス			
全光線透過率	%	86.2	89.7
ヘーズ	%	6.0	0.5
YI	—	5.6	0.8
ガラス接着強度	N/25mm	50	—
耐熱水試験 (沸騰水2h浸漬)	—	○	△
外観変化		* 気泡進入なし	* 白化面積大 気泡進入有

JIS R3212に準拠
合わせガラス構成：ガラス/中間膜/ガラス=3/0.48/3(mm)

[2] ホットメルト接着剤

ホットメルト接着剤は、ダンボール封緘等に用いられており、夏場の倉庫での保管時やトラック輸送の際に接着が剥がれないように耐熱性の向上が求められてきたものの、耐熱性を向上させると耐寒性が悪化してしまうと言う課題があった。そこで、EVAナノコンポジットにタッキファイヤー、ワックスを添加し、ホットメルト接着剤を作製して、その性能を評価した(表3)。

EVAナノコンポジットを利用したホットメルト接着剤は、耐熱接着性が63℃から68℃へ向上する一方、耐寒性の指標の一つである低温可撓性を維持することができた。

[3] 発泡体

EVAは、工業用発泡体等の発泡体として広く利用さ

れている。そこで、EVAナノコンポジットに発泡剤、架橋剤を混合して架橋発泡体を作製し、その性能を評価した(表4)。EVAナノコンポジットを用いた架橋発泡体は、90℃での収縮率が23%から13%へ低下し、高温での寸法安定性が向上した。

EVAナノコンポジットを使用することにより、硬度、圧縮永久歪、強度等の発泡体性能は従来のEVA発泡体と同等で、寸法安定性に優れる発泡体を得ることができる。

5. おわりに

本報で紹介したEVAナノコンポジットは、耐熱性に優れ、且つ、透明性、ガスバリア性に優れており、特に、酢酸ビニル含量の高いEVAに対して、その効果が大きい。

表3 ホットメルト接着剤の特性

評価項目	単位	EVAナノコンポジット	EVA
耐熱接着性 (昇温; 0.4℃/min)	℃	68	63
低温可撓性	℃	0	0
溶融粘度	mPa・s	1,360	1,110
糸曳き性	—	少	少

JAI 7に準拠
接着剤構成：EVAナノコンポジット/タッキファイヤー/ワックス
=40/40/20 (wt%)

表4 発泡体の特性

評価項目	単位	EVAナノコンポジット	EVA
熱収縮率 (at 90℃ 22h)	%	13	23
(at 80℃ 22h)	%	2.9	6.3
硬度 (アスカー-E)	—	30	37
圧縮永久歪 (25%圧縮 22h)	%	2.3	1.9
引張破断伸び	%	310	200
引張破断強度	MPa	1.3	1.4

JIS K6767に準拠
発泡倍率：10倍

本材料は、現在開発中であり、EVAナノコンポジットを用いた合わせガラス中間膜、ホットメルト接着剤、発泡体として評価したところ、高性能化できることが判ってきている。その他にも、自動車内装材等のこれまで耐熱性が不足していたためにEVAが使用されてこなかった用途への応用も期待できる。今後はEVAナノコンポジットの耐熱性を生かした新規用途の開発を広く進めていきたい。

引用文献

- 1) 新技術情報センター出版部、エチレン共重合体の機能化と応用技術 (1986)
- 2) フロンティア出版、ポリマー系ナノコンポジットの製品開発 (2001)
- 3) 中条、工業材料、**57**、7、18 (2009)
- 4) 中条、プラスチックスエージ、**52**、3、96 (2006)
- 5) 菊地、成形加工、**20**、4、228 (2008)