

ジクミルパーオキサイドによる架橋エチレン— 酢酸ビニル共重合体の粘弾性挙動

佐 藤 昌 利
小 坂 勇 次 郎

Viscoelastic Behavior of Ethylene-Vinylacetate Copolymer Crosslinked with Dicumyl Peroxide

Masatoshi Sato
Yujiro Kosaka

Effects of crosslinking Ethylene-Vinylacetate copolymer with dicumyl peroxide (DCP) on the viscoelastic behavior have been investigated, and the present report deals with the results.

This crosslinked copolymer under the condition where the DCP content is 1~2phr, crosslinking temperature 150°C and curing time 30 minutes had the maximum α_a absorption at about -30°C. On this condition the molecular motion in the amorphous region is considered to be more movable. Tensile strength of this crosslinked copolymer has been shown to be the largest on the same condition and so is found to be in close connection with the molecular motion in the amorphous region. The α_e absorption at 26°C and the dynamic modulus E' were found to decrease with the increase of the DCP content and the crosslinking time, and were nearly constant beyond the crosslinking time of 30 minutes.

The rubbery plateau of the dynamic modulus at the elevated temperature showed that the copolymer was crosslinked with DCP.

1. ま え が き

最近、応用開発の目的で種々の架橋条件で、パーオキサイドで架橋したポリマーの研究が行なわれている。角田らは、ジクミルパーオキサイド (DCPと略記) による高圧法ポリエチレンの架橋効果を検討し、機械的強さは、DCP 添加量 1~2phr, 架橋温度 150°C, 架橋時間 10~20分の条件のものが、最良値を示したと報告している。(1)

著者らは、エチレン—酢酸ビニル共重合体について DCP 架橋効果を検討した結果、機械的強さは上記のポリエチレンの場合と同様な結論を得た。(2) 本報告では、エチレン—酢酸ビニル共重合体の DCP 架橋効果を、DCP 添加量および架橋時間を変え、動的粘弾性の面から考察した。

2. 実 験 方 法

(1) 試 料

エチレン—酢酸ビニル共重合体 (酢酸ビニル含有量約 14%) のペレットを約 115°C の開放加熱ロールで 10 分間素練りし、一定量の D.C.P. を加え、さらに 5 分間素練りしてシートにした。このシートを 150°C の架橋温度に熱した金型に挿入し、成形圧力 100kg/cm² で所定の架橋時間加熱を行ない、厚さ 0.2mm および 2mm のシートを作製した。

(2) 動的粘弾性測定

$\tan \delta$, 動的弾性率 E' および損失弾性率 E'' の温度特性は東洋測器製直読式粘弾性測定器 VIBRON DDV-II 型を使用し、-50°C から +180°C の温度領域にわたり、一定周波数において約 1°C/min の昇温速度で測定

した。なお、試料は 80°C まで、厚さ 0.2mm 巾 3mm 長さ 5cm, 80°C 以上で厚さ 2mm, 巾 5mm, 長さ 3cm の大きさのものを用いた。

(3) 架橋密度の測定

架橋度を表示する方法は種々あるが、ここでは、弾性率-温度曲線中の rubbery plateau が架橋密度と密接な関係にあることから、次式を用いて、架橋密度を計算した。⁽³⁾ 弾性率と架橋密度とは次の関係がある。

$$E=3nRT \quad (1)$$

ここで、 E は小変形時におけるヤング率 (dyne/cm²)、 n は単位容積あたりの分子鎖の数、 R はガス定数 (8.3156 × 10⁷ ergs/degree mole) および T は絶対温度である。いま、4ケの分子鎖が各々架橋点で結ばれていると仮定すれば $n=2c$ で示され、従って (1)式は

$$E=6cRT$$

または

$$c=E/6RT \quad (2)$$

となる。ここで c は、架橋密度で 1cm³ あたりの理論的な架橋のモル数である。ここでは 160°C における動的弾性率を求め、(2)式から c を計算した。

3. 実験結果および考察

(1) tan δ の温度特性

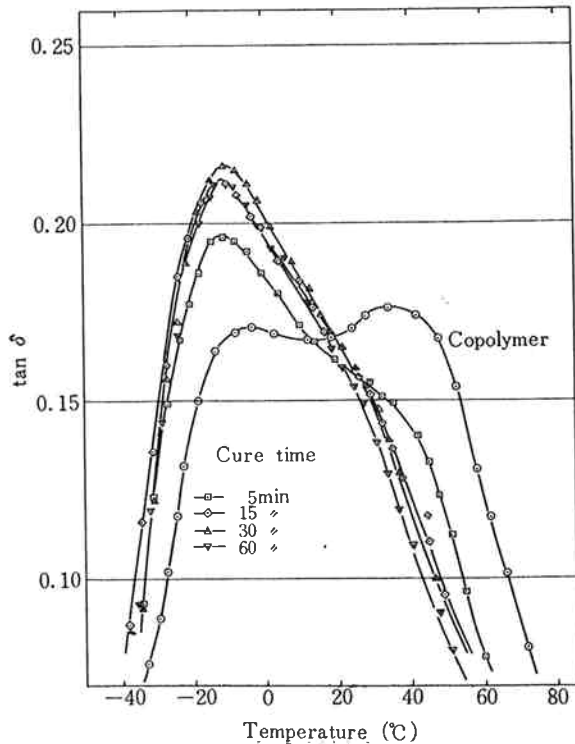


Fig. 1 tan δ vs. temperature curves for crosslinked copolymer with various cure times: Data at 1 phr DCP and 110 c/s

DCP の添加量 1, 2 および 4phr で、架橋時間をそれぞれ 5, 15, 30 および 60 分のときの tan δ 温度特性曲線を Fig. 1, 2, 3 に示した。比較のために、架橋していない共重合体を加えた。

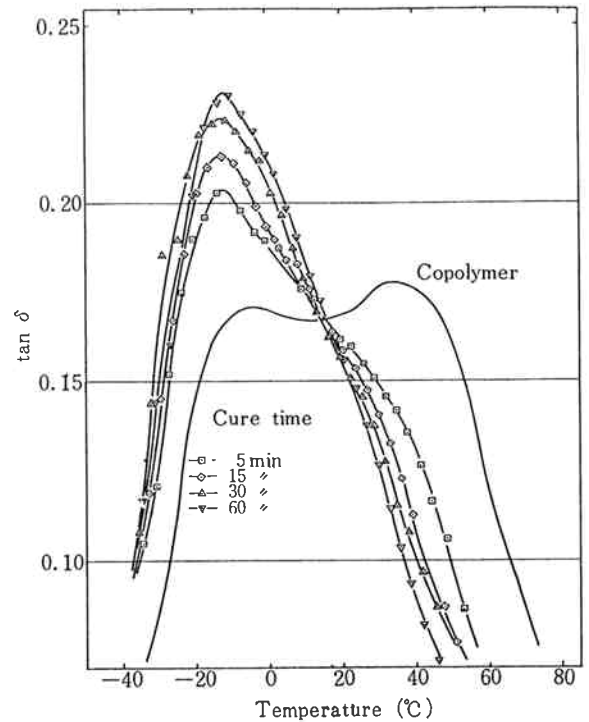


Fig. 2 tan δ vs. temperature curves for crosslinked copolymer with various cure times: Data at 2 phr DCP and 110 c/s

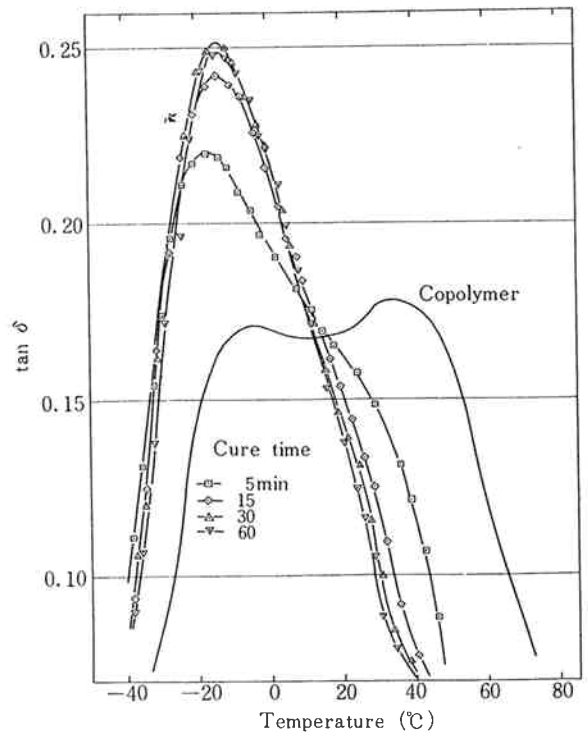


Fig. 3 tan δ vs. temperature curves for crosslinked copolymer with various cure times: Data at 4 phr DCP and 110 c/s

DCP の添加量および架橋時間を増すと -15°C 付近の山が高くなる。この山の高さおよび山の温度と架橋時間との関係を Fig. 4, 5 に示した。架橋時間が30分以上では, $\tan\delta$ の値, 温度はほぼ一定になっている。

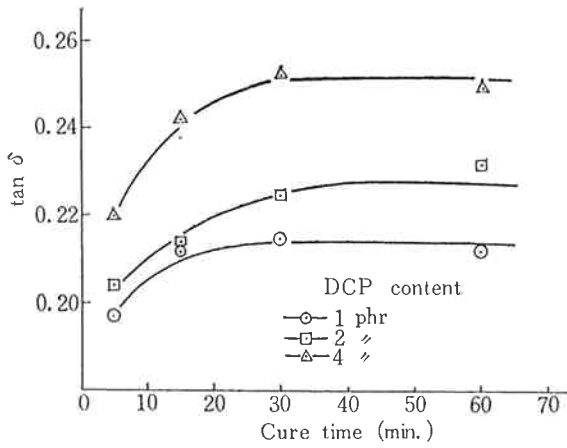


Fig. 4 The peak height of $\tan\delta$ at low temperature vs. cure time curve for crosslinked copolymer

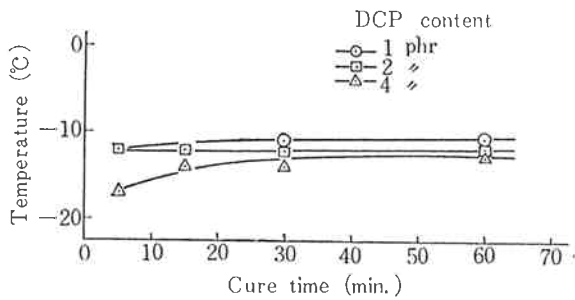


Fig. 5 The temperature with the peak of $\tan\delta$ at low temperature vs. curing time for crosslinked copolymer

また, 30°C 付近にある肩は DCP, 添加量および架橋時間を増すと低下する。 -15°C および 30°C の $\tan\delta$ の山は, それぞれ非晶領域および結晶領域の分子鎖の運動エネルギー損失量と関係があるから, DCP 添加量および架橋時間の増加は, 結晶領域を減少させることがわかる。

(2) 動的弾性率および損失弾性率の温度特性

Fig. 1, 2, 3 の $\tan\delta$ 温度曲線に対応させ, それぞれ Fig. 6, 7, 8 に動的弾性率 E' および損失弾性率 E'' の温度特性曲線を示した。

動的弾性率 E' は DCP 添加量および架橋時間を増すと減少する。結晶領域の分子鎖の運動に基づいていると思われる 26°C 付近の α_c 分散と DCP 添加量および架橋時間との関係は Fig. 9 の如く, 架橋時間が30分までは急に E' は減少し, 30分以上では, ほぼ一定となった。

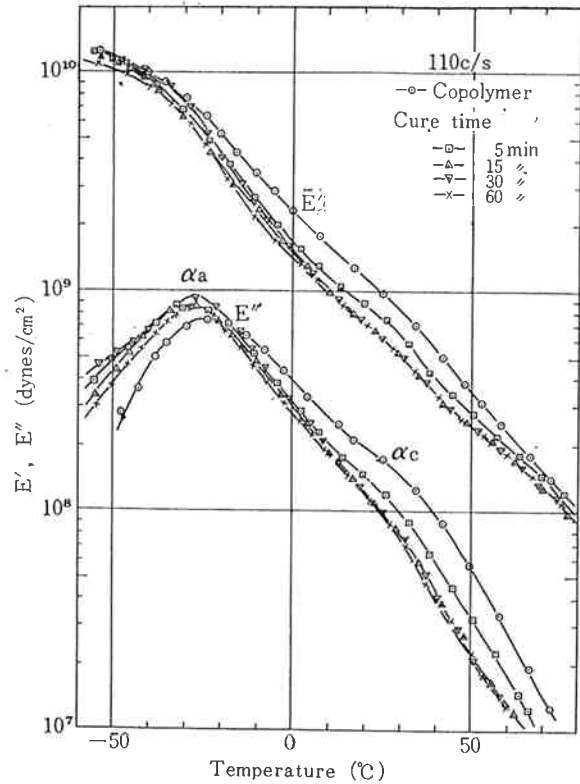


Fig. 6 The dynamic modulus, E' , the loss modulus, E'' , vs. temperature curves for crosslinked copolymer with various curing time. Data at 1 phr DCP and 110 c/s

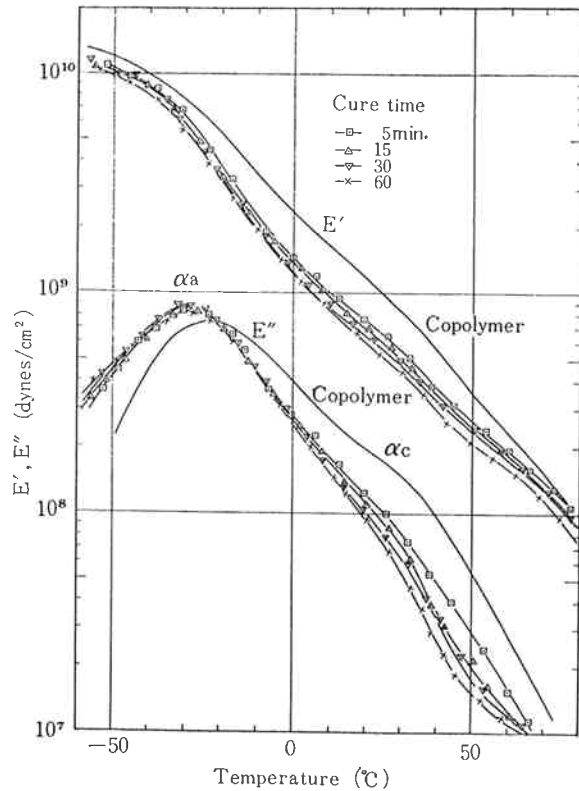


Fig. 7 E' or E'' vs. temperature curves for crosslinked copolymer with various cure times. Data at 2 phr DCP and 110 c/s

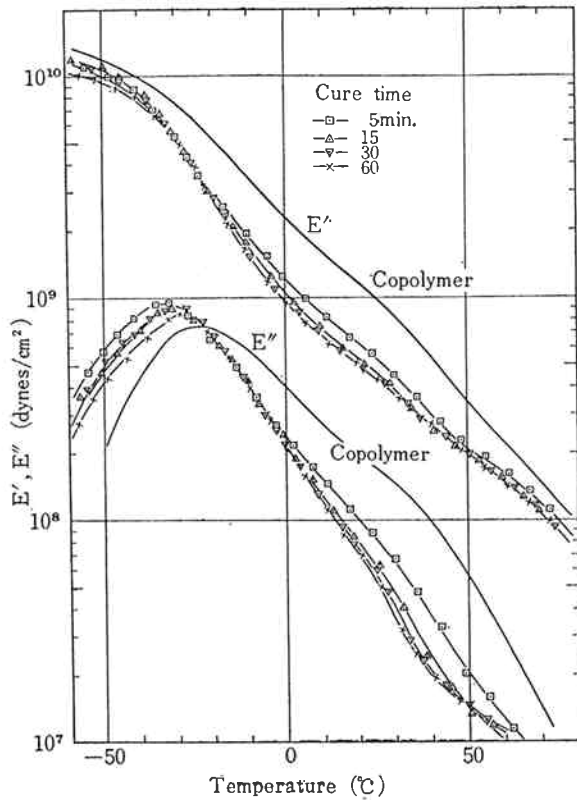


Fig. 8 E' or E'' vs. temperature curves for crosslinked copolymer with various cure times. Data at 4 phr DCP and 110 c/s

基づくと思われる -30°C 付近の α_a 吸収は Fig. 11に示すように、DCP 添加量 1 および 2phr のとき、架橋時間30分で最大値をとり、添加量 4phr では架橋時間が増すと減少している。このことから、DCP 添加量の少ないとき、架橋時間30分までは、架橋点の増加に従って結晶化が困難になり、そのため α_a 吸収が増し、架橋時間30分以上では、架橋により網目構造に進むため α_a 吸収が減少すること、および DCP の添加量の多いとき、短い架橋時間ですでに網目構造に進むため α_a 吸収が減少すると考えられる。

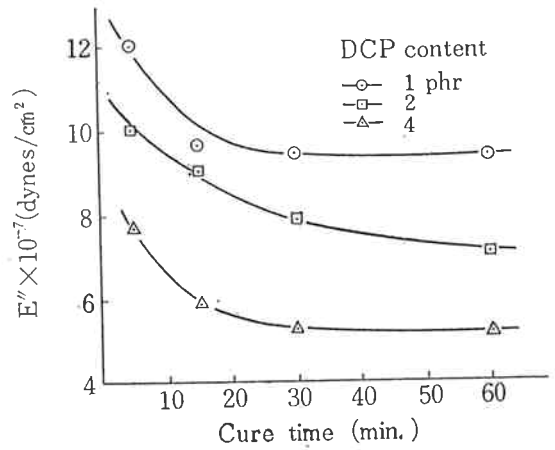


Fig. 10 E'' at 26°C vs. curing time curves for crosslinked copolymer with various DCP contents

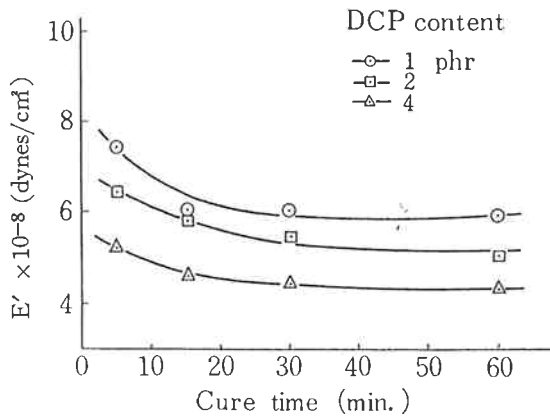


Fig. 9 E' at 26°C vs. curing time curves for crosslinked copolymer with various DCP contents

また、損失弾性率 E'' の 26°C 付近の結晶領域の分子鎖の運動に基づく α_a 吸収と DCP 添加量および架橋時間との関係を示すと Fig. 10 となり、上記の E' と同様な結果を得た。しかし、非晶領域の分子鎖の運動に

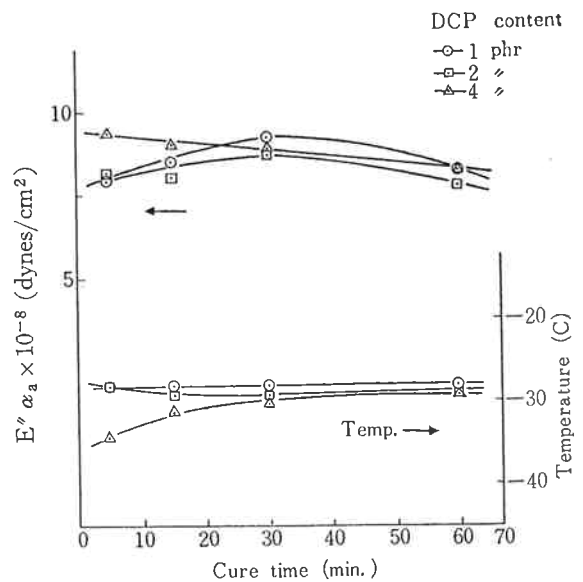


Fig. 11 E'' and the temperature at the α_a absorption vs. curing time curves for crosslinked copolymer with various DCP contents

この α_a 吸収の最大値の所では非晶領域の分子鎖が動き易い状態にあるから、機械的強さも大きな値を示すものと思われる。実際、著者らの研究で、ジクミルパーオキサイド架橋したエチレン-酢酸ビニル共重合体の引張り強さは、DCP 添加量、1~2phr 架橋時間30分付近で、最大値を示した。(2) なお、この α_a 吸収を示す温度と架橋時間の関係を Fig. 11 でみると DCP 添加量の多い 4phr でも架橋時間が約30分で一定温度となった。一般に異物が入ると、吸収の温度位置を移転すると考えられている。従って温度が高温側に移動し、ある時間で一定になったということは、DCP が分解して架橋時間30分付近で分解が終了したと思われる。

(3) 架橋密度

高温における E' および E'' の温度特性曲線を Fig. 12, 13, 14 に示した。

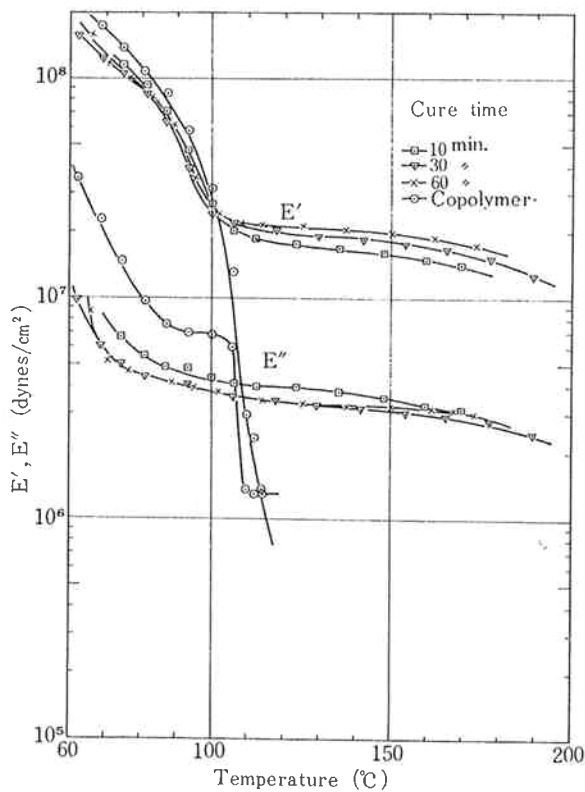


Fig. 12 E' or E'' vs. temperature curves for crosslinked copolymer with various cure times
Data at 1 phr DCP and 110 c/s.

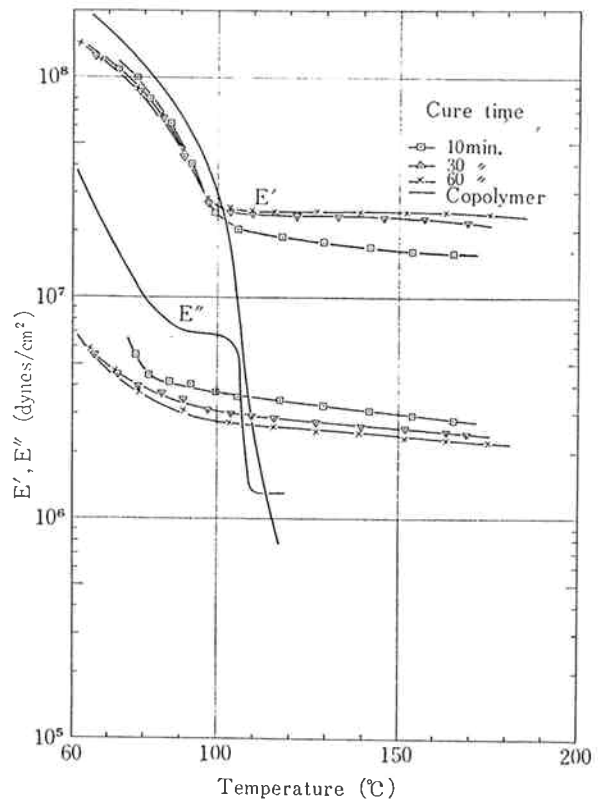


Fig. 13 E' or E'' vs. temperature curves for crosslinked copolymer with various curing times;
Data at 2 phr DCP and 110 c/s.

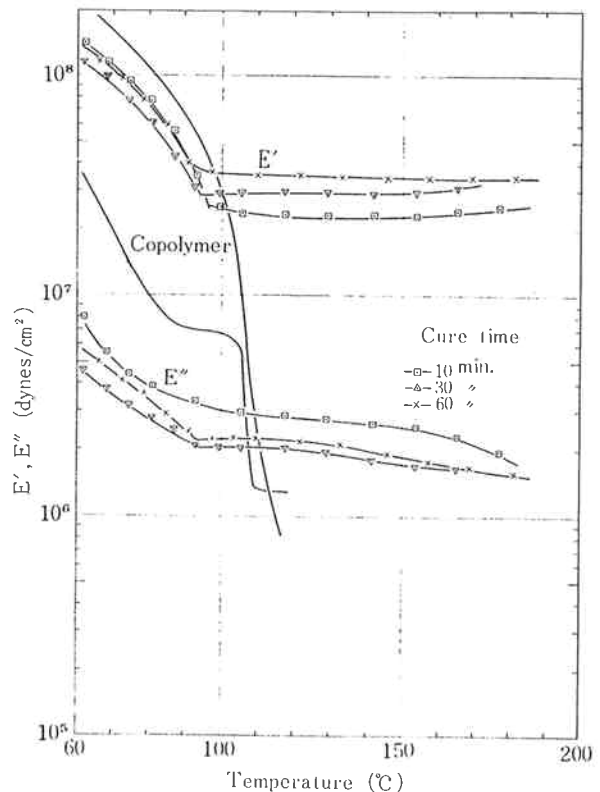


Fig. 14 E' or E'' vs. temperature curves for crosslinked copolymer with various curing times
Data at 4 phr DCP and 110 c/s.

未架橋共重合体の E' は 105°C 付近で融解により、急激に減少するが、架橋したものでは、約 100°C から rubbery plateau を形成している。この rubbery plateau 上の 160°C における動的弾性率 E' の値から(2)式を用いて、架橋密度を計算し、架橋時間に対し図示すると Fig. 15 のようになる。

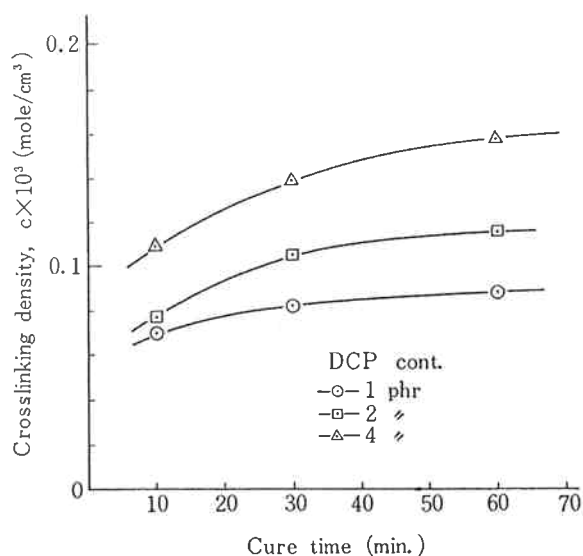


Fig. 15 Crosslinking density, factor c , vs. curing time curves for crosslinked copolymer at 160°C

DCP 添加量および架橋時間を増すと架橋密度は大き

くなる。これらの事実から、このポリマーは DCP によって架橋されることがわかる。

4. むすび

エチレン-酢酸ビニル共重合体の DCP による架橋効果を粘弾性挙動の面から検討した。

架橋温度 150°C では DCP 添加量 1~2phr 架橋時間 30分の条件で架橋したエチレン-酢酸ビニル共重合体の -30°C 付近の非晶領域に基づく α_a 吸収は最大値をとり、従って、この条件のときに非晶領域の分子鎖の運動が容易になると考えられる。この条件では、機械的強さも最大値を示すことから、機械的強さと、非晶領域の分子鎖の運動性とは密接な関係にあるものと思われる。 26°C の α_a 吸収および動的弾性率 E' は DCP 添加量および架橋時間を増すと減少したが、架橋時間が30分以上になると一定値に近づいた。

また、この共重合体が DCP により架橋されることは高温で示された動的弾性率の rubbery plateau から明らかである。この rubbery plateau の 160°C の値から求めた架橋密度は添加量および架橋時間を増すと大きくなった。

文 献

1. 角田, 加藤, 長谷川: 工化誌 **63**, 656 (1960)
2. 小坂, 江村, 渡辺: 未発表
3. S. Bonotto: J. Appl. Poly. Sci., **9**, 3819 (1965)