

エチレン—酢酸ビニル共重合体およびゴムの DCP架橋物の性質

渡 辺 修 三
江 村 徳 昭
植 村 勝

Properties of Crosslinked Ethylene-V. Ac Copolymer and Crosslinked Rubbers both with DCP

Shuzo Watanabe
Noriaki Emura
Masaru Uemura

This work was undertaken to determine the effect of curing conditions on the properties of ethylene-vinyl acetate copolymer and the rubbers (natural rubber, butyl rubber, styrene-butadiene rubber and polybutadiene) both crosslinked with dicumyl peroxide (DCP).

The results are summarized as follows :

- 1) The cured EVA copolymer having good mechanical properties is obtained when DCP is added to EVA copolymer, with the content from 0.1 to 1 PHR and when curing is done at 150°C for over 10 mins.
- 2) The natural rubber could be easily crosslinked with DCP similarly to the case of EVA copolymer. And the mechanical properties of the natural rubber crosslinked were better than those of SBR and BR crosslinked with DCP.
- 3) It was evident from the crosslinking density calculated from the modulus at 160°C that polybutadiene and styrene-butadiene rubber are more easily crosslinked with DCP than EVA copolymer and natural rubber.
- 4) Butyl rubber could not be crosslinked by DCP under the conditions investigated here.

1. ま え が き

エチレン—酢酸ビニル共重合体はポリエチレンに比べ柔軟性が大きく、ゴムに類似の性質をもっている。しかし、十分な柔軟性をもっている酢酸ビニル含量の多い共重合体は、高温下で容易に変形するなどその物理的性質はゴムに比べて劣っている面もある。

本報では、エチレン—酢酸ビニル共重合体の物理的性質の向上を目的として、この共重合体の有機過酸化物による架橋について検討した。従来、ポリエチレン¹⁾やエチレン—エチルアクリレート共重合体²⁾などの有機過酸化物による架橋については若干の報告があるが、エチレン—酢酸ビニル共重合体についてはほとんど検討されていない。そこで有機過酸化物としてジクミルパーオキサイド(DCP)を用いた場合、架橋条件(DCP添加量、架橋時間)によって得られた架橋エチレン—酢酸ビニル

共重合体の性質(引張特性、硬さ、抽出分、架橋密度)がどのように変化するかについて検討した。

また比較のために各種ゴム(天然ゴム、スチレン—ブタジエンゴム、ブチルゴムおよびポリブタジエンゴム)をDCPで架橋した場合、架橋条件と架橋物の性質の関係についても検討した。

2. 実 験 法

(1) 試料

エチレン—酢酸ビニル共重合体；(U社製)

メルトインデックス 1.5, 密度0.937

天然ゴム(NR)；スモークドシート # 1

スチレン—ブタジエンゴム(SBR)；(J社製)

シス1,4ポリブタジエン(BR)；(G社製)

ブチルゴム(IIR)；(E社製)

上記ポリマーおよびDCP(純度96%)は市販品をそ

のまま用いた。

(2) 混練および架橋

下記の温度に保った6" ミキシングロールで15分間混練した後、所定量の DCP を添加し、さらに5分間混練した。

	前ロール温度	後ロール温度
EVA	110°C	95°C
NR	70	60
SBR	50	40
BR	50	40
IIR	50	40

混練後 5mm 厚さのシート状として取出し一夜放置する。ついで 150°C に保った高圧成型機で 2mm 厚さに圧縮成型すると同時に架橋した。架橋時間は 5~60分とした。

(3) 引張試験

オートグラフ IS-2000 型を用いて JIS 3号ダンベル試験片の破片強さおよび伸びを測定した。引張速度 500 mm/min. 測定温度 23°C。

(4) 引裂試験

オートグラフ IS-2000 型を用いて JIS B 型引裂試験片について測定した。引裂速度 500mm/min 測定温度 23°C。

(5) 硬さ

ASTMD1706-61 に基づいて Shore A および Shore D 硬度を測定した。

(6) モジュラス

オートグラフ IS-2000 型を用いて JIS 2号ダンベル片のストレイン-ストレス曲線より 1%割線モジュラスを求めた。引張速度 12.5mm/min, 測定温度は 23°C および 160°C。

(7) 抽出試験

架橋したサンプルをワイリーミルで粉碎した後、ソックスレー抽出器でキシレンを用いて24時間抽出した。抽出残渣を充分乾燥し、その重量変化より抽出分を求めた。

(8) 架橋密度

A. V. Tobolsky の式³⁾に基づき、160°C で求めた 1%割線モジュラスより算出した。この場合ポアソン比は 0.5と仮定した。

$$C = M/6RT$$

C; 架橋密度 moles/cm³, M; 低歪ヤング率 dynes/cm², R; ガス定数, T; 絶対温度。

3. 結果

(1) エチレン-酢酸ビニル共重合体

結果は Fig. 1~6 にまとめた。Fig. 5, 6 より明らかに、EVA はポリエチレンやエチレン-エチルアクリレート共重合体と同様に DCP により容易に架橋反応を起す。そして Fig. 1 に示すように引張強さは大巾に増大する。しかし、DCP を 2 PHR 以上添加し、架橋時間を長くすると逆に強度の低下がみられる。これよ

Notes : (Fig. 1—Fig. 24)

—+— DCP 0.05 PHR

—○— DCP 0.1 PHR

—●— DCP 0.5 PHR

—×— DCP 1.0 PHR

—△— DCP 2.0 PHR

—□— DCP 4.0 PHR

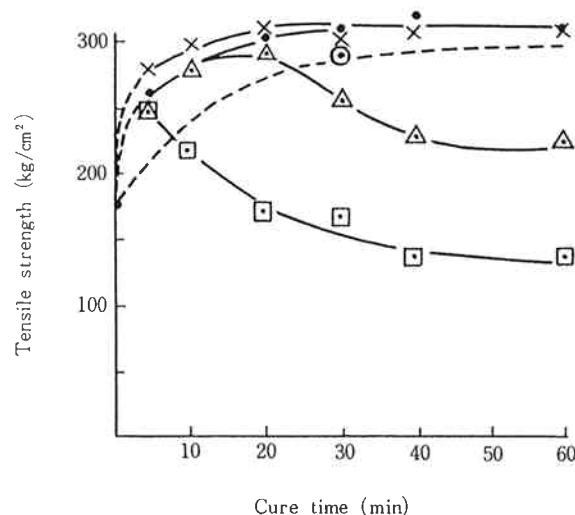


Fig. 1 Tensile strength vs. cure time for EVA

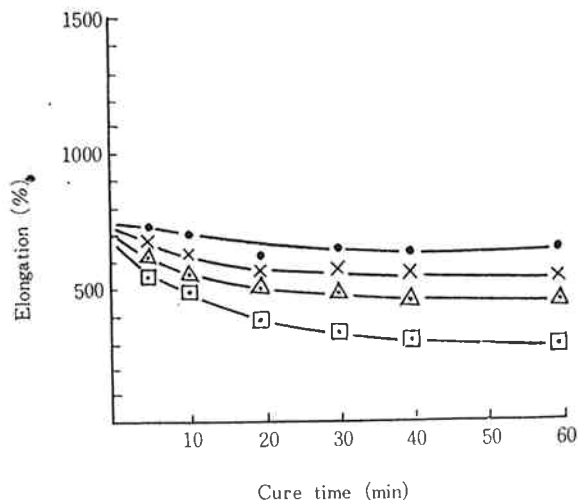


Fig. 2 Elongation vs. cure time for EVA

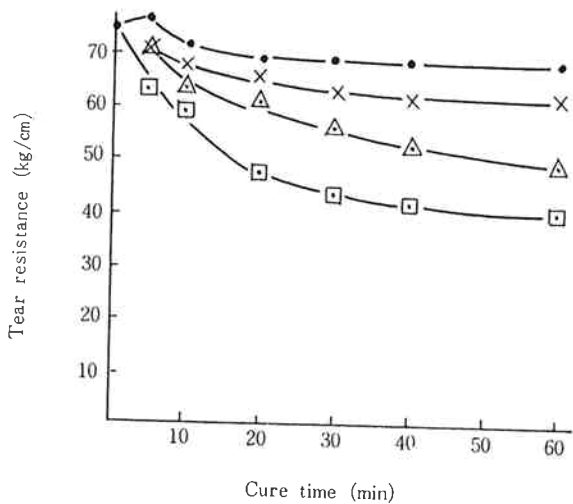


Fig. 3 Tear resistance vs. cure time for EVA

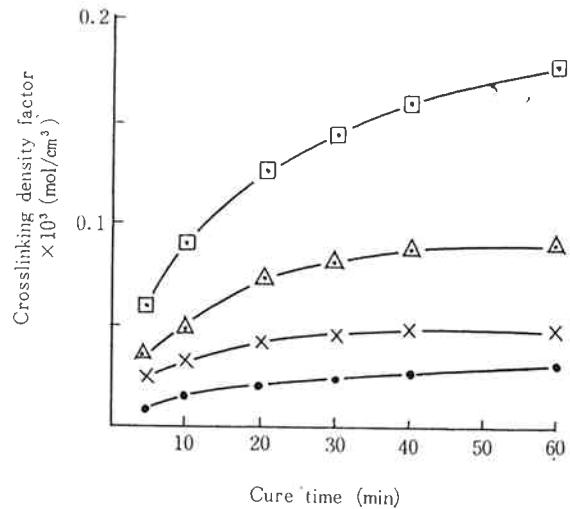


Fig. 6 Crosslinking density factor vs. cure time for EVA

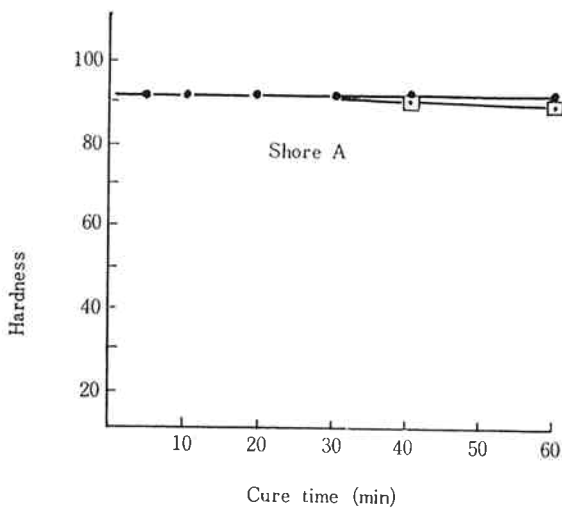


Fig. 4 Hardness vs. cure time for EVA

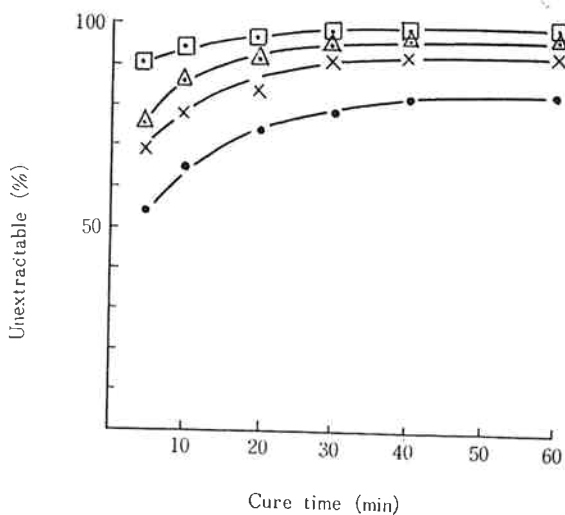


Fig. 5 Extractability vs. cure time for EVA

り DCP の添加量は 0.5PHR 前後が最適である。伸び、引裂強さは共に架橋が進むとわずかに低下するが、Shore 硬度はほとんど変化しなかった。

DCP の添加量が多くなり架橋時間が長くなるとともに 160°C における 1%割線モジュラスは大きくなる。すなわち架橋密度は上昇する。しかし逆に 23°C における 1%割線モジュラスは低下した。これは架橋度の増加とともに結晶化度が低下するためと考えられる。

(2) 天然ゴム

結果を Fig. 7~12 に示した。NR はすでに多くの報告⁴⁾にみられるように DCP により容易に架橋することができる。Fig. 11 の抽出分がきわめて少ないことからこのことがうかがえる。

引張強さは DCP 添加量が 1~2PHR のとき最高で、DCP 添加量が多くなると低下の傾向をみせた。伸びは DCP 添加量の増加、架橋時間が長くなるにつれて低下した。

(3) ポリブタジエンおよびスチレン-ブタジエンゴム

結果を Fig. 13~24 にまとめた。BR、および SBR の引張強さ、引裂強さは EVA や NR に比べてかなり小さい。しかしこれらはカーボンブラックなどの補強剤を加えて初めて十分な強度を与えるもので、直接比較することは困難である。

BR や SBR は DCP によって容易に架橋することはすでに報告⁵⁾されているが、ここで検討した結果も同様に、DCP を 0.05~0.5 PHR 添加することによって架橋することができた。Fig. 25 に DCP 添加量と架橋密度との関係を示したが、これより明らかなように、BR や SBR は比較的高い効率で架橋することがわかる。

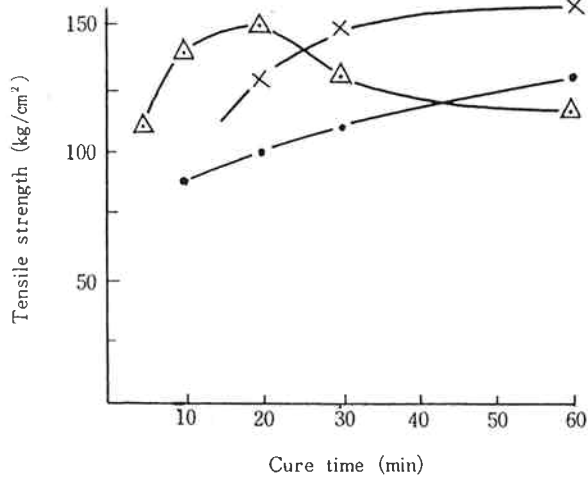


Fig. 7 Tensile strength vs. cure time for the natural rubber

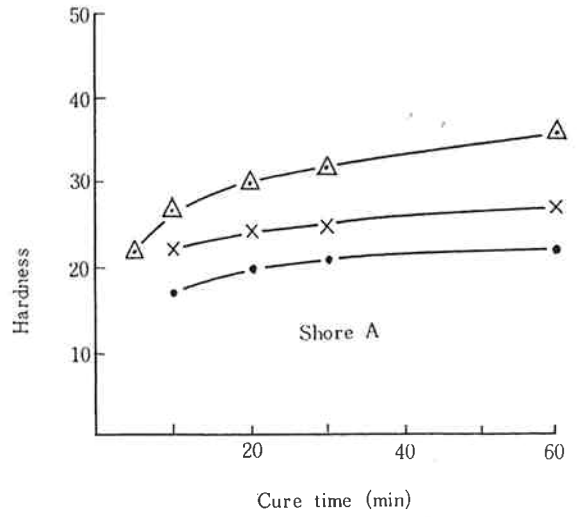


Fig. 10 Hardness vs. cure time for the natural rubber

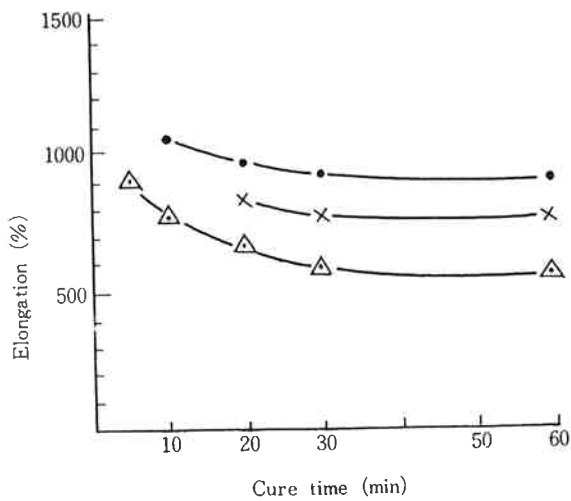


Fig. 8 Elongation vs. cure time for the natural rubber

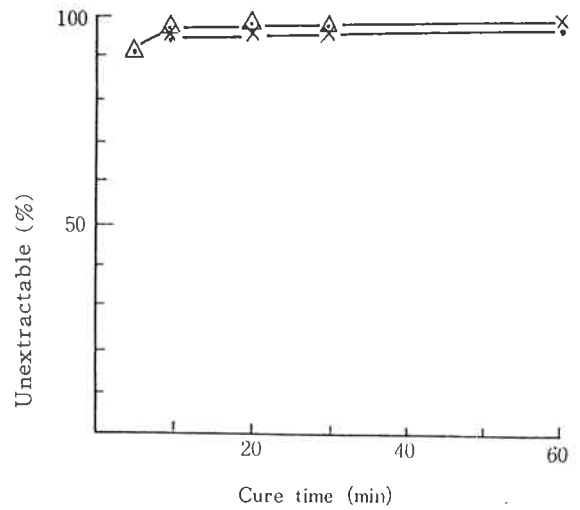


Fig. 11 Extractability vs. cure time for the natural rubber

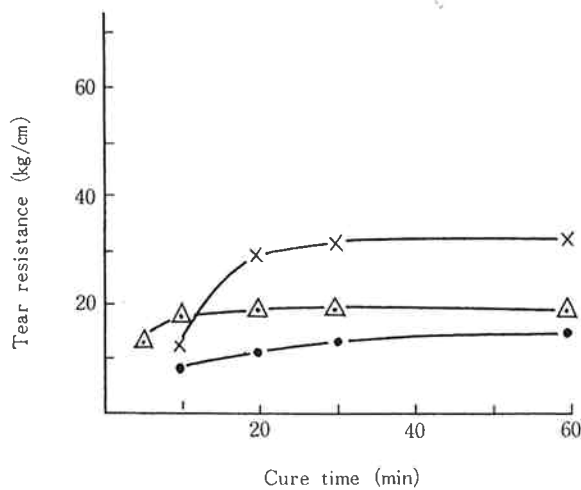


Fig. 9 Tear resistance vs. cure time for the natural rubber

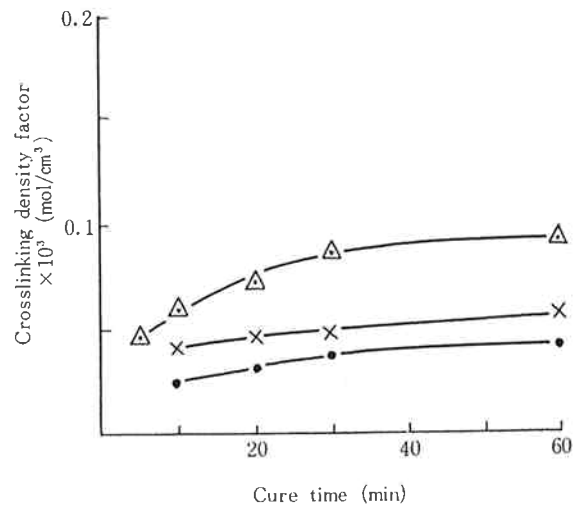


Fig. 12 Crosslinking density factor vs. cure time for the natural rubber

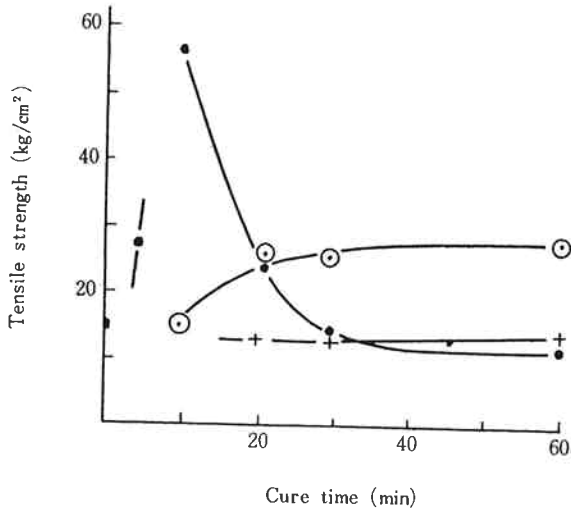


Fig. 13 Tensile strength vs. cure time for the polybutadiene

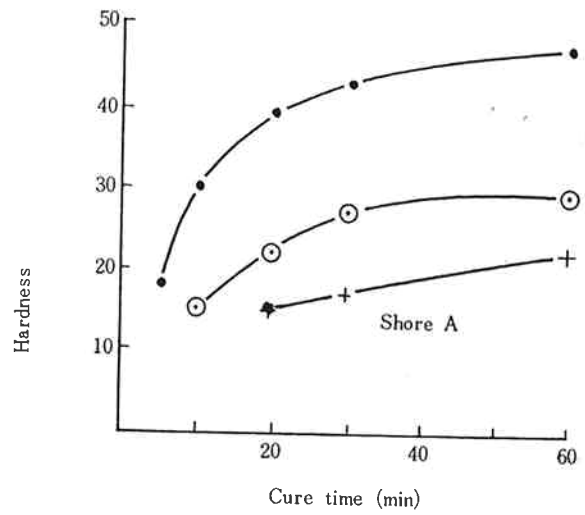


Fig. 16 Hardness vs. cure time for the polybutadiene

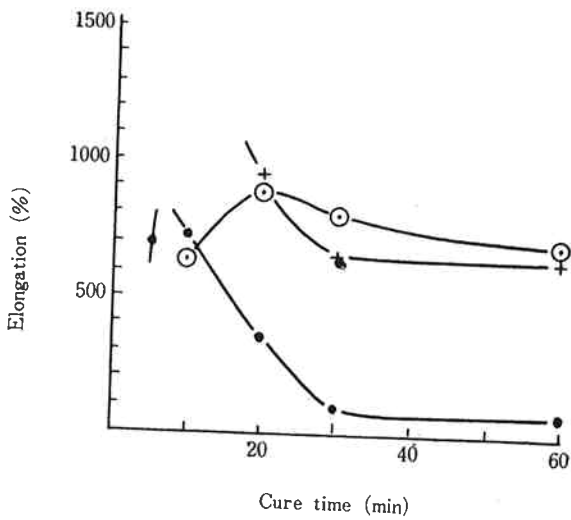


Fig. 14 Elongation vs. cure time for the polybutadiene

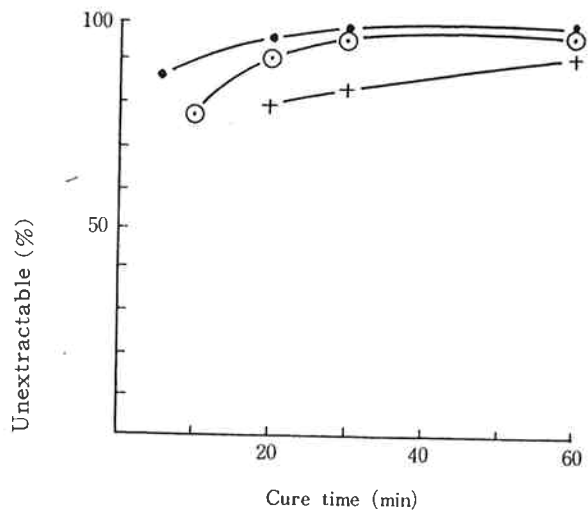


Fig. 17 Unextractable vs. cure time for the polybutadiene

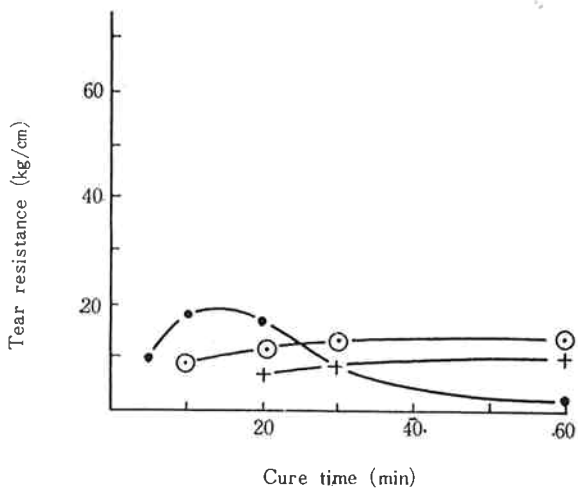


Fig. 15 Tear resistance vs. cure time for the polybutadiene

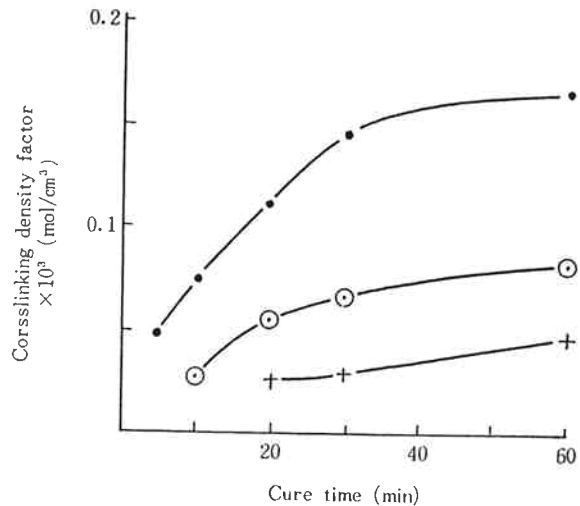


Fig. 18 Crosslinking density factor vs. cure time for the polybutadiene

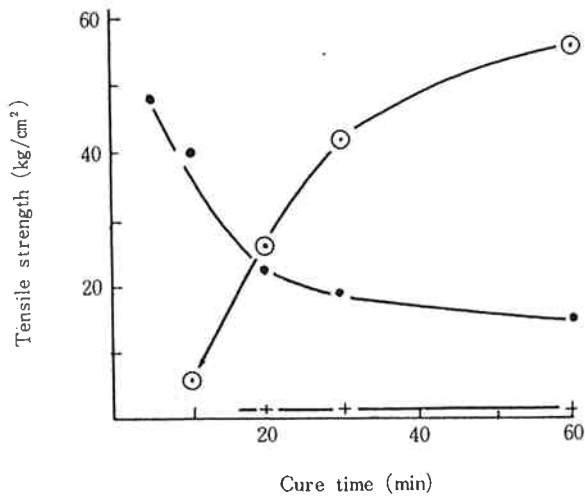


Fig. 19 Tensile strength vs. cure time for the styrene/butadiene rubber

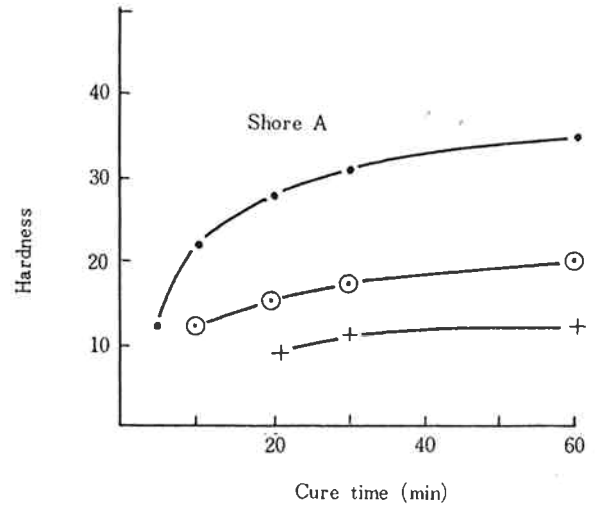


Fig. 22 Hardness vs. cure time for the styrene/butadiene rubber

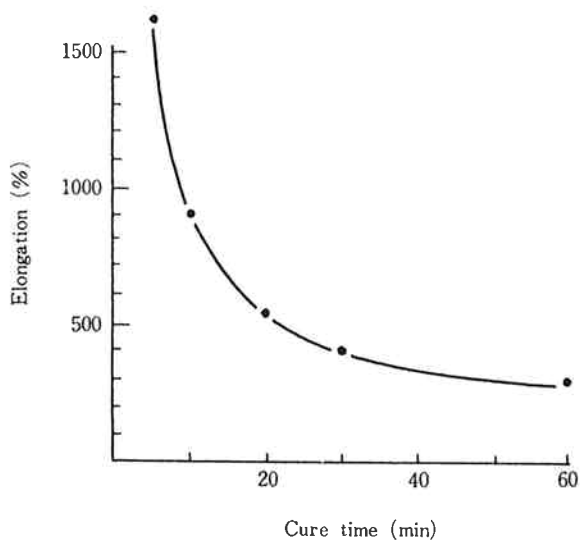


Fig. 20 Elongation vs. cure time for the styrene/butadiene rubber

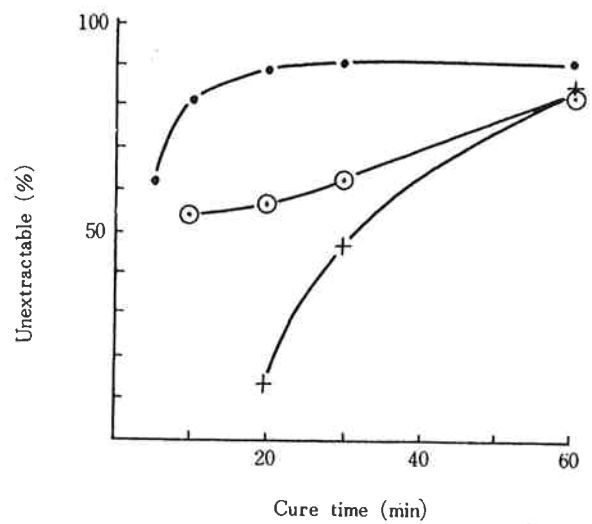


Fig. 23 Unextractable vs. cure time for the styrene/butadiene rubber

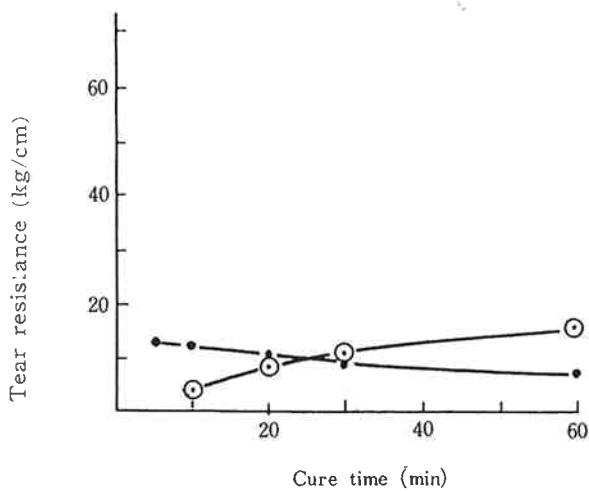


Fig. 21 Tear resistance vs. cure time for the styrene/butadiene rubber

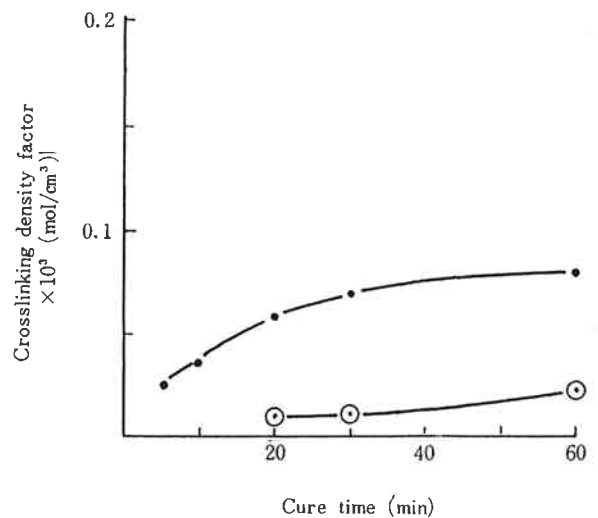


Fig. 24 Crosslinking density factor vs. cure time for the styrene/butadiene rubber

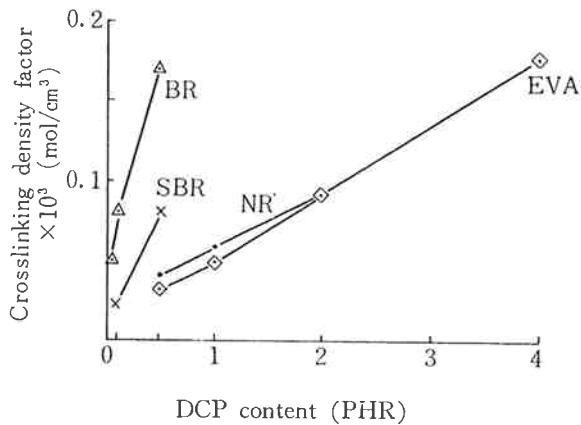


Fig. 25 Crosslinking density factor vs. DCP content for various polymers

(4) ブチルゴム

IIR に DCP を 0.1~4PHR 添加し, 種々な条件下で架橋反応を試みたが, いずれも硬化させることができず流動性を示した。これは架橋反応に比べ主鎖の切断反応が優先するためと考えられるが, 詳細についてはさらに検討を要する。

4. まとめ

エチレン-酢酸ビニル共重合体, 天然ゴム, ポリブタ

ジエンゴム, ポリイソブチレン, スチレン-ブタジエンゴムは DCP を 0.1~1 PHR 添加し, 150°C で10分以上加熱することにより容易に架橋することができた。しかし, ブチルゴムは分解が激しく DCP により架橋することはできなかった。エチレン-酢酸ビニル共重合体は DCP を 0.5 PHR 加えることにより, その引張強さを著るしく増大することができた。しかし, その他の室温における性質はあまり変化しなかった。そして架橋密度は添加した DCP の量に比例して増大した。

ゴムの場合も同様に架橋密度は DCP の添加量に比例して増加した。しかし純ゴム架橋物は天然ゴムを除き, その機械的強度は小さかった。

文 献

- 1) E. M. Dannenberg et al.; J. Polymer Sci 31 127 (1958) 角田ら; 工化 63 656 (1960)
- 2) S. Bonotto; SPE Technical Paper XI XVI-4(1965)
- 3) A. V. Tobalsky; Properties and Structure of Polymer, Willey, New York. (1960)
- 4) D. K. Thomas; J. Appl. Polymer Sci. 6 613(1962)
- 5) L. D. Loav; J. Appl. Polymer Sci. 7 2259 (1963)