

エチレン-酢酸ビニル共重合体とゴムのブレンド体の性質

渡 辺 修 三
江 村 徳 昭
植 村 勝

Properties of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer-Rubber Blends

Shuzo Watanabe
Noriaki Emura
Masaru Uemura

The physical and mechanical properties of various ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)-rubber blends vulcanized with sulfur and with dicumyl peroxide (DCP) were investigated. It made use of natural rubber (NR), styrene butadiene rubber (SBR), cis-1,4-Polybutadiene (BR) and butyl rubber (IIR) as the rubbers. Results were as follows :

- 1) In case of blends containing relatively small quantity of the rubber, the tensile properties of the blends crosslinked with DCP were superior to those of the blends vulcanized with sulfur. Tensile strength and elongation of the blends varied linearly with their blending composition.
- 2) Hardness and tear strength of the blends varied also linearly with their blending composition independent from a kind of rubber.
- 3) As EVA content in the blends decreased, the secant modulus at the room temperature decreased and the swelling degree of the blend in isooctane decreased.
- 4) The crosslinking efficiency of DCP for the blends were better than that of sulfur, particularly in blends containing large quantity of EVA.

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の長所をもつ弾性体である。したがってエチレン-酢酸ビニル共重合体にゴムをブレンドした場合、両者の特徴をいかした新しい材料をうることが期待される。すでにポリエチレンと各種ゴムとのブレンド体の性質についてはくわしく検討されている¹⁾が、エチレン-酢酸ビニル共重合体とのブレンドについては充分検討されていない。

本報ではエチレン-酢酸ビニル共重合体に各種ゴムすなわち、天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエンおよびブチルゴムを種々の割合にブレンドし、イオウ加硫および有機過氧化物架橋して得られたブレンド体の性質について検討した。

2. 実験法

(1) エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) (U社製)、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)、ポリブタジエン (BR) (G社製) およびブチルゴム (IIR) (E社製) は前報²⁾と同じものを用いた。

EVA とゴムのブレンド比はそれぞれのゴムについて 1%, 2%, 4%, 6%, 8%, 10% の 6 通りとした。

イオウ加硫の場合の配合は Table 1 に示した。有機過氧化物架橋の場合は、ブレンド体 100 部に対してジクミルパーオキサイド (DCP) を 0.5, 1.0 または 3.0PHR 添加した。

Table 1 Recipes on sulfur vulcanization.

	EVA-NR Blend	EVA-SBR Blend	EVA-BR Blend	EVA-IIR Blend
Blend polymer	100	100	100	100
Antioxidant D ^{*1}	1	1	1	1
Stearic acid	1	1	1	3
ZnO	5	5	5	5
Colloidal Isilica	—	40	—	—
Accelerator cz ^{*2}	1.5	1.75	1.75	1.75
Sulfur	2	2	1.5	2

(2) ブレンドは、前ロール温度を 110°C、後ロール温度を 90°C に保った 6"φ×12" ミキシングロールで次の手順で行った。

- i) ゴムを素練りする。 15分間
- ii) これに EVA を加え、均一に混練する。 10分間
- iii) 配合剤を添加する。 15分間
- iv) イオウまたは DCP を加えて均一に混練する。 10分間 (イオウ加硫) または 5分間 (DCP架橋)
- v) 約 5mm 厚さのシートとして取り出す。

(3) 混練したシートは次の条件で加硫した。

	イオウ加硫	DCP架橋
EVA-NR	140°C, 30min.	150°C, 30min. 60min.
EVA-SBR	150°C, 40min.	150°C, 30min.
EVA-BR	150°C, 40min.	150°C, 30min.
EVA-IIR	150°C, 70min.	—

なお、上記イオウ加硫の条件は予備実験より引張強さが最大となる点、また DCP 架橋の条件は DCP の半減期³⁾より設定した。

(4) 引張試験、引裂試験、硬度試験、抽出試験は前報²⁾と同じ方法によった。また架橋密度は 160°C における 1% 割線モジュラスより計算した。

(5) 耐油試験は JIS K 6301 加硫ゴム物理試験法に基づき、試験油としてイソオクタンを用いて行った。すなわち、温度 40°C において、イソオクタン中で平衡膨潤に達したときの重量増加率より求めた。

3. 結果

(1) 外観

ブレンド体のイオウ加硫物はゴムの種類によらずいずれも不透明であった。一方 DCP 架橋物は半透明で、ゴムの種類によって透明性が異った。すなわち EVA-NR ブレンド系が最も透明で EVA-SBR 系, EVA-BR 系の順に透明性が減少した。これは EVA とゴムの相溶性の程度に関係があるものと思われる。

(2) 引張特性

ブレンドのイオウ加硫物および DCP 架橋体の引張強さおよび伸びを Fig. 1~4 に示した。いずれの場合もその値はブレンド比にほぼ比例して変化する。

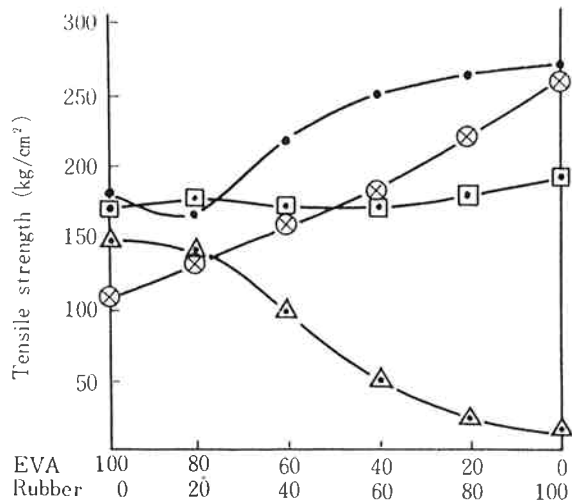


Fig. 1 Tensile strength of the blends vulcanized with sulfur

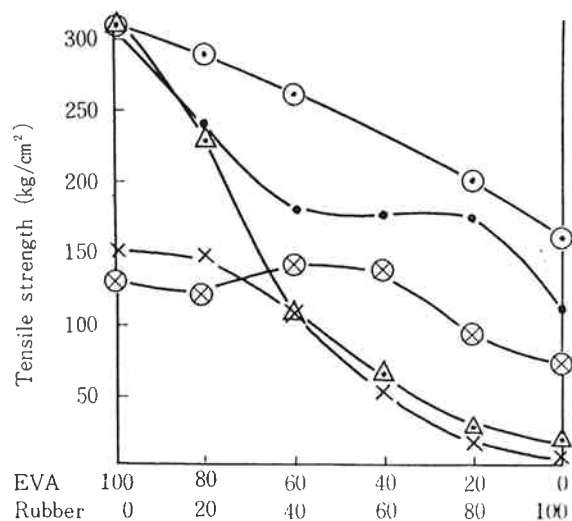


Fig. 2 Tensile strength of the blends cured with DCP

*1 Phenyl-β-naphthylamine

*2 N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide

イオウ加硫の場合、NR, SBR, IIR いずれのブレンド系も良好な引張強度を示すが、EVA の含量が多い領域では DCP 架橋の系がすぐれた強度を示す。これは後述のように、イオウ加硫の場合には EVA の多い領域では全く架橋反応が行なわれないのに反して DCP 架橋を行った場合にはかなり架橋反応がおこるためと考えられる。

EVA-BR 系はカーボンブラックなどの補強材を加えていないため引張強度は小さいが、DCP 架橋で EVA の多い領域ではかなりよい性質を示した。

また、ホワイトカーボンを加えた場合、イオウ加硫すれば充分な補強効果を示すが、DCP 架橋の場合にはほとんど補強効果がみられなかった。

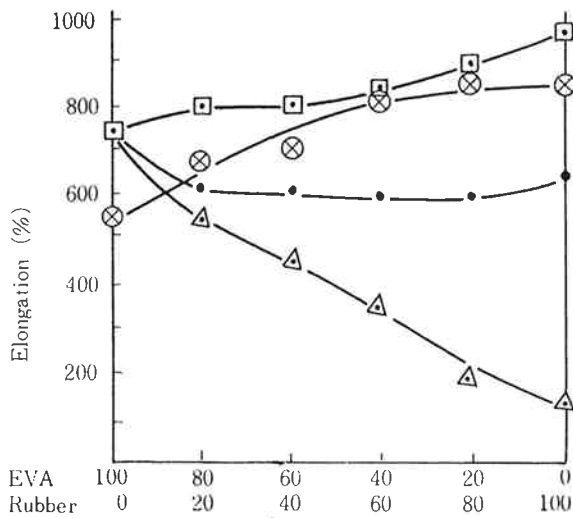


Fig. 3 Elongation of the blends vulcanized with sulfur

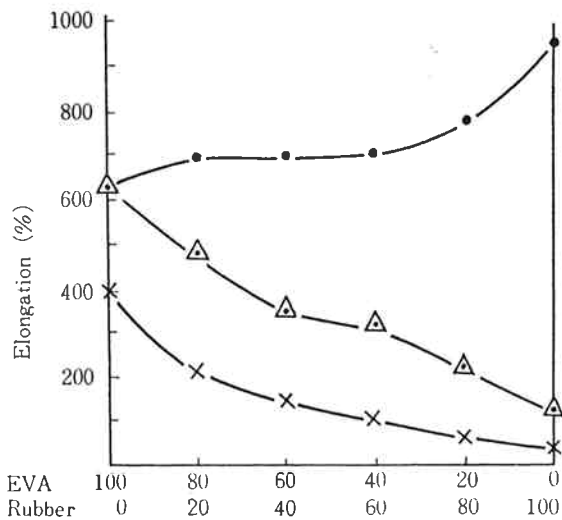


Fig. 4 Elongation of the blends cured with DCP

(3) 硬 度

Fig. 5 および 6 にブレンド体の Shore A および Shore D 硬度を示した。EVA-SBR 系ではホワイトカーボンを加えたため若干高い硬度を示したが、その他の系ではゴムの種類による差はほとんどなかった。

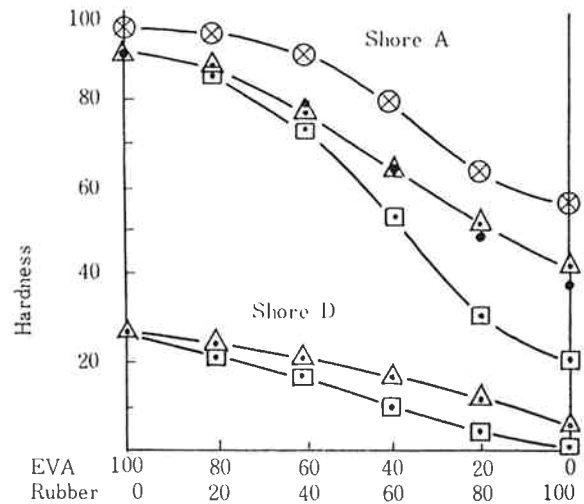


Fig. 5 Hardness of the blends vulcanized with sulfur

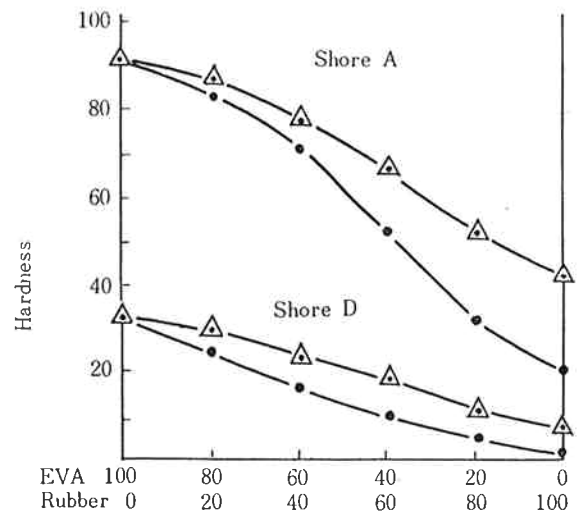


Fig. 6 Hardness of the blends cured with DCP

(4) 引裂強さ

結果を Fig. 7, 8 に示した。引裂強さはゴム含量が増加とともに比例的に低下した。そしてイオウ加硫, DCP 架橋の間に差は認められなかった。しかしホワイトカーボンを添加すると引裂強さが増大した。

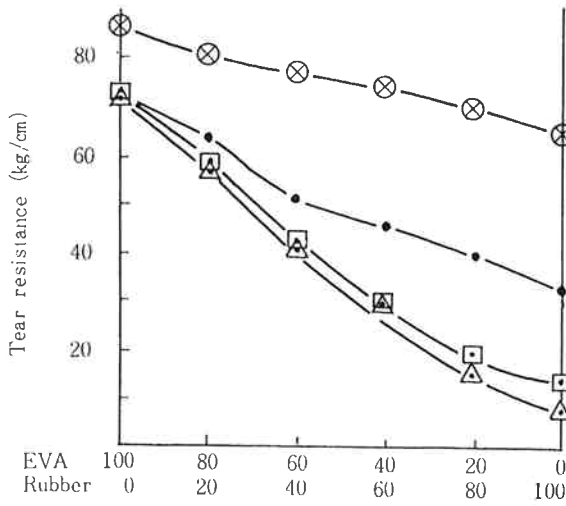


Fig. 7
Tear resistance of the blends vulcanized with sulfur

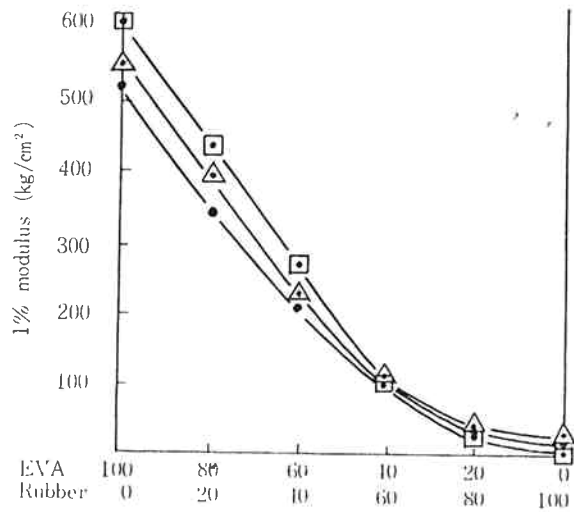


Fig. 9
Modulus of the blends vulcanized with sulfur

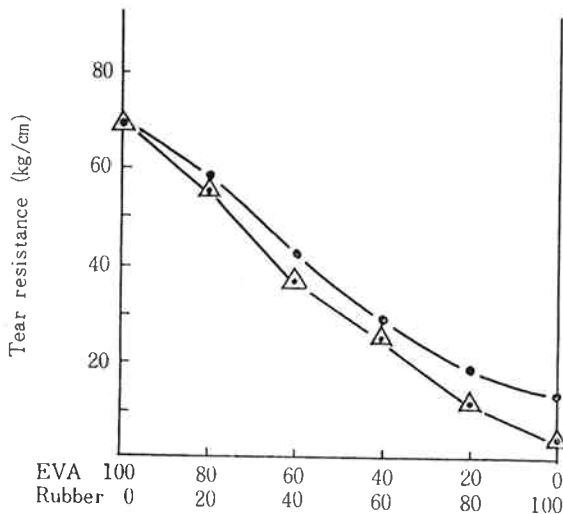


Fig. 8
Tear resistance of the blends cured with DCP

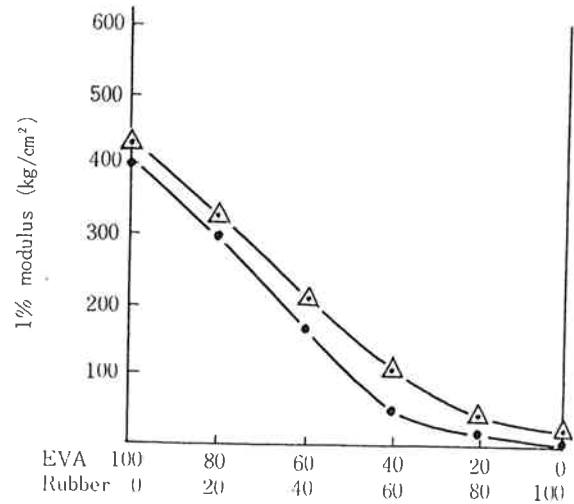


Fig. 10
Modulus of the blends cured with DCP

(5) 常温モジュラス

結果を Fig. 9, 10 に示す。ゴムの種類に関係なく、ゴム含量の増加とともに低下した。またイオウ加硫物のモジュラスは DCP 架橋物のそれより若干大きい値を示したが、これは亜鉛華などの添加剤の影響と考えられる。

(6) 耐油性

結果を Fig. 11, 12 に示す。イソオクタン中における膨潤度はゴムの量が多くなるとともにいちじるしくなるが、EVA の多い領域では、ゴムの種類や架橋方法はあまり影響されなかった。

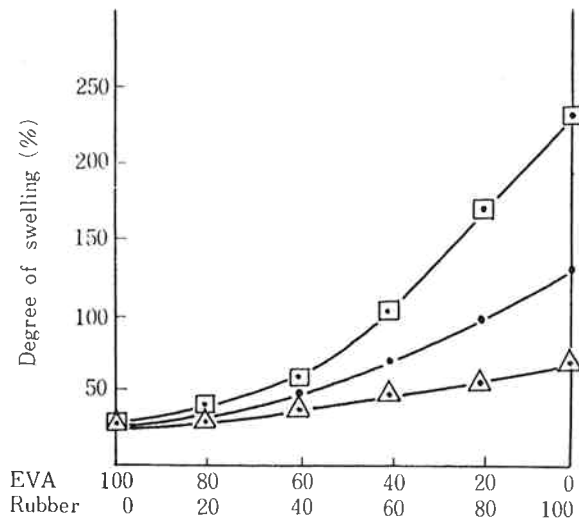


Fig. 11
Degree of swelling in iso-octane of the blends vulcanized with sulfur

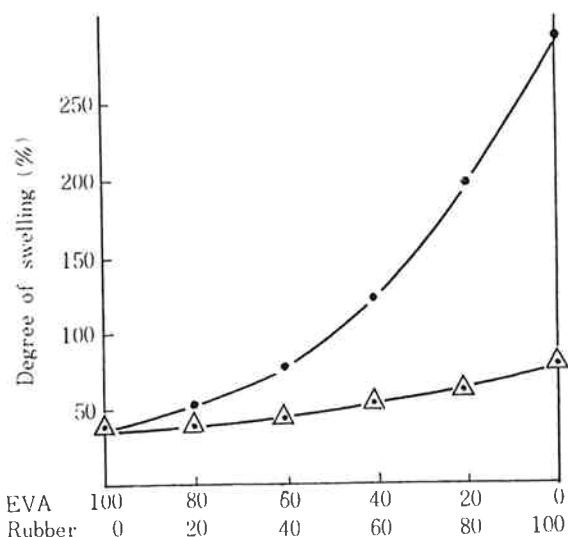


Fig. 12

Degree of swelling in iso-octane of the blends cured with DCP

(7) 抽出分

キレン抽出を行った結果を Fig. 13, 14に示す。イオウ加硫の場合には、EVA 単独ではほとんど100%抽出され、ゴムの量が増すにつれて抽出分は減少する。これよりイオウによる架橋反応はゴム間のみで行なわれ、EVA 間では全く行っていないものと考えられる。他方、DCP 架橋の場合には、抽出分はいずれも少なく、EVA 間でもかなり架橋反応が行なわれている。

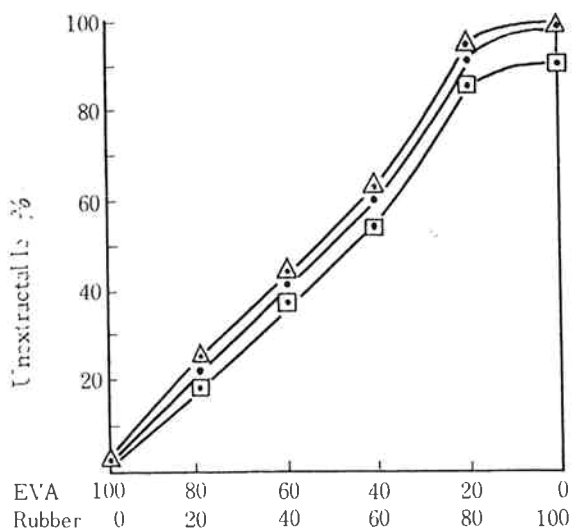


Fig. 13

Extractability by xylene of the blends vulcanized with sulfur

しかし、この場合、EVA-ゴムを等量ブレンドすると抽出残部が少なくなっている。これは EVA 同志あるいはゴム同志では容易に架橋反応が起るが、EVA-ゴム

分子間では架橋反応がおり難いためと推定される。このような傾向はポリエチレン-ゴムブレンド系でも見出されている。¹⁾

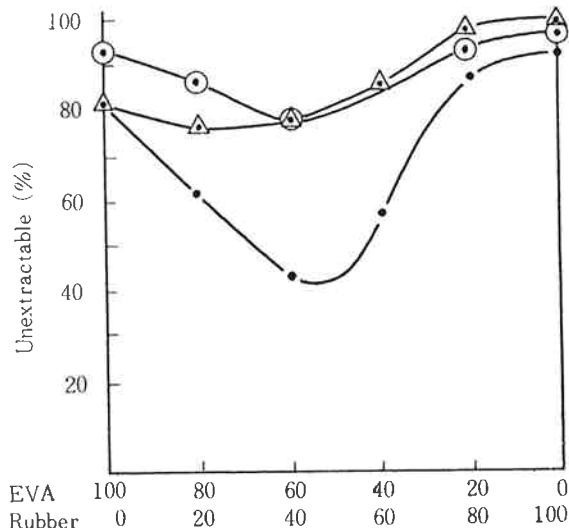


Fig. 14

Extractability by xylene of the blends cured with DCP

(8) 架橋密度

結果を Fig. 15, 16に示した。イオウ加硫の場合、EVA の多い領域では流動し、ほとんど架橋していないが、ゴムが多くなると、ゴム間の架橋反応が進むため架橋密度は増加する。DCP で架橋した場合には、いずれも高温下で流動せず、かなり架橋反応が進んでいることがわかった。

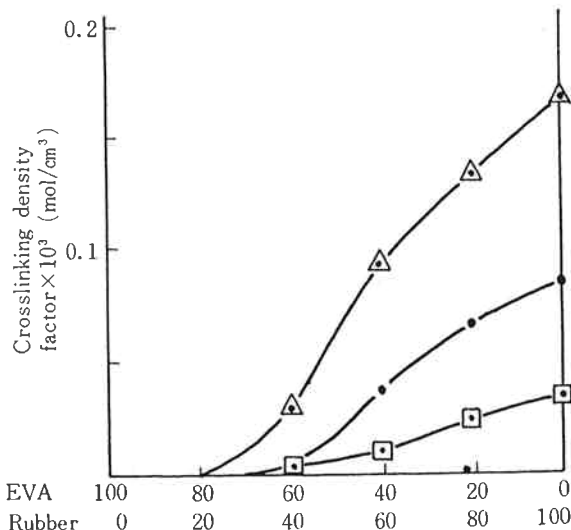


Fig. 15

Crosslinking density factor of the blends vulcanized with sulfur

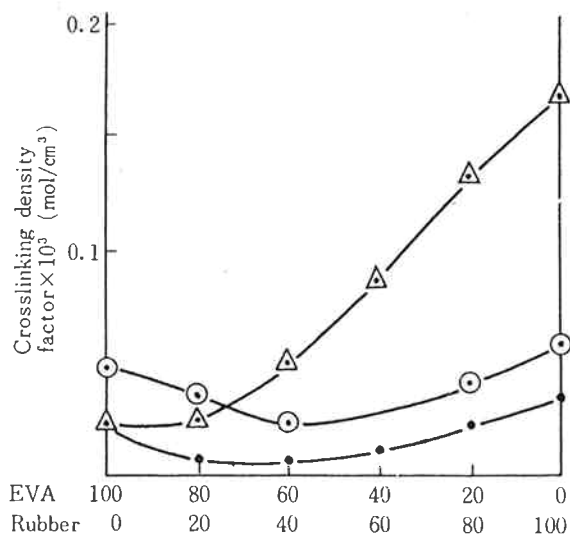


Fig. 16

Crosslinking density factor of the blends cured with DCP

Notes:

Sulfur vulcanization

- EVA-NR blend
- ⊗— EVA-SBR blend (with silica of 40 PHR)
- △— EVA-BR blend
- EVA-IIR blend

DCP cure

- EVA-NR blend (DCP 0.5 PHR)
- ⊙— " (DCP 1 PHR)
- ×— EVA-SBR blend (DCP 3 PHR)
- ⊗— " (with silica 40 PHR) (DCP 5 PHR)
- △— EVA-BR blend (DCP 0.5 PHR)

4. ま と め

NR, SBR, BR, IIR いずれも EVA と任意の割合にまぜることができ、イオウ加硫および DCP 架橋 (ただし IIR の DCP 架橋はできない) したブレンド体を作ることができた。そして、ゴムをブレンドすることは、EVA にゴムの特性をあたえ、より柔軟な弾性体を作る方法としてはよい方法であることがわかった。

ブレンド体の性質は EVA とゴムのブレンド比にほぼ比例して変化した。とくに純ゴム配合でも十分な強度を与える天然ゴムおよびブチルゴムの場合は、ブレンド比のいかんによらず良好な機械的性質を与え、ブレンド比を変えることにより任意の硬さのブレンド体を作ることができた。

イオウ加硫の場合は EVA 間架橋はなく、EVA 含量の多い領域では DCP 架橋の機械的強度より劣っていた。DCP 架橋により、EVA、ゴムいずれも架橋反応がおこり EVA の強度を大きくし、また高温下における流動がなくなり性質をいちぢるしく改良することができた。

文 献

- 1) 井本ら; 日本ゴム協会誌 **38** 1073, 1080 (1965)
 - 2) 渡辺, 江村, ; 東曹研報 **10** (No. 2) 147 (1966)
 - 3) E. M. Dannenberg et al.; J. Polymer Sci. **31** 225 (1956)
- D. K. Thonxas; J. Appl. Polymer Sci. **6** 613 (1962)
M. S. Kharasch et al.; J. org. Chem. Pt. 1 105 (1951)