

エチレン—酢酸ビニル共重合体の可塑化の研究

佐 藤 昌 利*
植 村 勝*
小 坂 勇 次 郎*

Studies on Plasticizing of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer

Masatoshi Sato
Masaru Uemura
Yujiro Kosaka

The effect of primary and secondary plasticizers on physical properties of plasticized Ethylene-Vinyl acetate copolymers (EVAc copolymers) has been studied.

Two kinds of EVAc copolymers, of which VAc contents were 15 wt% and 26 wt%, were used and compounded up to 40 phr, in combination form, of two or three plasticizers of DOP, DBP, chlorinated paraffin and epoxy fatty acid ester with a banbury mixer.

Physical properties of plasticized EVAc copolymers were decreased in tensile strength, hardness, torsional stiffness, softening point and melt flow beginning temperature and increased in elongation and melt index in accordance with plasticizer content. Compatibility of plasticizer with EVAc copolymer was found to be limited up to 10 phr in VAc content 15 wt% and up to 30 phr in VAc content 26 wt%.

1. ま え が き

エチレン—酢酸ビニル共重合体の成型品は、軟質ポリ塩化ビニルの成型品に比べて腰の強い感じを与える。この現象は、共重合体の結晶性に基因するものであるが、ある種の応用に対しては、さらに柔軟性を大きくすることが要望されている。

一般にポリマーを軟かくする方法には、ポリマーに可塑化成分を化学的に結合させる内部可塑化法と、軟質ポリ塩化ビニルのように可塑剤を加える外部可塑化法⁽¹⁾とがある。エチレン—酢酸ビニル共重合体の内部可塑化法は、著しくコスト高になり、適当な方法とは考えられ

ない。ここでは、可塑剤を加えて柔軟性を増大する方法をとりあげた。

本報では、一次可塑剤 (DOP, DBP) エポキシ系可塑剤および塩化パラフィンの3成分を含む可塑化エチレン—酢酸ビニル共重合体について可塑化の効果を検討したので報告する。

2. 実験方法および試料

〔1〕 エチレン—酢酸ビニル共重合体および可塑剤

(1) エチレン—酢酸ビニル共重合体

Table 1 のエチレン—酢酸ビニル共重合体を用いた。

Table 1 Properties of EVAc Copolymer

Properties	Unit	Test method ASTM	EVAc copolymer	
			A	B
Density	g/cc	D 1505-63 T	0.936	0.948
Melt index	g/10min	D 1238-62 T	1.5	2.6
Torsional stiffness	kg/cm ²	D 1043-61 T	175	65
Vicat softening point	°C	D 1525-58 T	68	52
VAc content	%		15	24

*日本ポリケミカル株式会社

(2) 可塑剤

用いた可塑剤を Table 2 に示した。

Table 2 Plasticizer used

Plasticizer		Molecular weight	Density	Maker
Primary				
Di-(2-ethyl hexyl) phthalate	DOP	391	0.986 (20°C/20°C)	Daihachi Chemical
Dibutyl phthalate	DBP	278	1.048 (" ")	"
Secondary				
Chlorinated paraffin	CP-40		1.168 (25°C)	Toyo Soda
Epoxy fatty acid ester	ADK 0-130	1.000	0.996 (")	Adeka Argus Chemical

なお、可塑剤のうち CP-40 は2次可塑剤の効果と難燃性の保持を期待し、ADKO-130 は2次可塑剤と酢酸臭の除去のため使用した。

〔2〕 試料の調整

(1) バンパリーによるエチレン-酢酸ビニル共重合体と可塑剤の混練

エチレン-酢酸ビニル共重合体と可塑剤の混練は所定の配合に従って、バンパリー (容量1.7ℓ) を用いて下記の条件で行なった。

ローター回転数:

共重合体Aのとき 120 r.p.m.

" Bのとき 100 r.p.m.

フロート圧力: 4 kg/cm²G

混練時間 : 可塑剤投入後3分

(2) プレスによるシート作製

シート状の混練物をプレスにより150°Cで予熱5分、加圧 (樹脂に100 kg/cm²) 3分、冷却5分にて厚さ2mmのシートを成形し、試験片に供した。

〔3〕 試験方法

(1) 発汗試験¹⁾

軟質ポリ塩化ビニルの試験法に準じ、厚さ2mmのプレスシートを2cm×6cmに切り、試験片をループ状に折り曲げ、この状態で室温にて24時間放置し、ループ内側表面の発汗状況を観察した。

(2) 引張試験

ASTM 試験法 D 638-64 T に従い、引取速度 50mm/min で3号ダンベル使用した。

(3) 硬度試験

ASTM 試験法 D 1706-61 に従った。

(4) 振り剛性率

ASTM 試験法 D 1043-61 T に従って、温度を変えて測定した。

(5) メルトインデックス

ASTM 試験法 D 1238-62 T に従って温度 190°C、荷重2160 gで測定した。

(6) 軟化点および流出開始温度

キャピラリー型フローテスターを用いて、荷重 50 kg、昇温速度 3°C/min で軟化温度および流出開始温度を求めた。使用したダイのキャピラリーは1 mmφ×10 mmのものである。なお、軟化点および流出開始温度の定義は、室温から昇温したときに、リザーバー中のポリマーが軟化し膨張し始める点を軟化点、膨張し終ってキャピラリーから熔融流出し始める点を流出開始温度とした。軟化点は ASTM 試験法の Vicat 軟化点とほぼ同じ値を示す。

3. 実験結果および考察

〔1〕 可塑剤配合量と発汗性

可塑化エチレン-酢酸ビニル共重合体の諸性質と全可塑剤配合量 (a) および全可塑剤中の CP-40 含量 (X) の関係を求める前に、まず a を 10, 20, 30, 40 に、X を 10, 20 にそれぞれ変化させて次の配合の混合物を調製し発汗試験を行なった。結果を Table 3 に示した。

供試配合

エチレン-酢酸ビニル共重合体	100部
(共重合体AまたはB)	
一次可塑剤	$a(1 - \frac{1}{100} X)$ 部
(DOP または DBP)	
CP-40	$a(\frac{1}{100} X)$ 部
ADK 0-130	0.5 部

共重合体Aは DBP のとき全可塑剤量 10phr ですでに発汗現象を認めた。これに対して、共重合体Bは全可塑剤量 20phr 以下のときは発汗現象を認めなかった。

可塑剤配合エチレン-酢酸ビニル共重合体がわずかでも発汗現象を認めた場合は、使用中において発汗の危険

Table 3. Compatibility between EVAc Copolymer and Plasticizer Compounded

EVA Copolymer	Plasticizer compounded		Compatilby	
	a (PHR)	X (%)	DOP-CP-40 System	DBP-CP-40 System
A	30	0	++	++
		10	++	++
		20	++	++
	20	0	++	++
		10	++	++
		20	++	++
10	0	+	++	
	10	+	++	
	20	+	++	
B	40	0	++	++
		10	++	++
		20	++	++
	30	0	++	++
		10	++	++
		20	+	+
	20	0	-	-
		10	-	-
		20	-	-
	10	0	-	-
		10	-	-
		20	-	-

*Compatibility is defined with the following marks
 - : better, + : good, ++ : poor

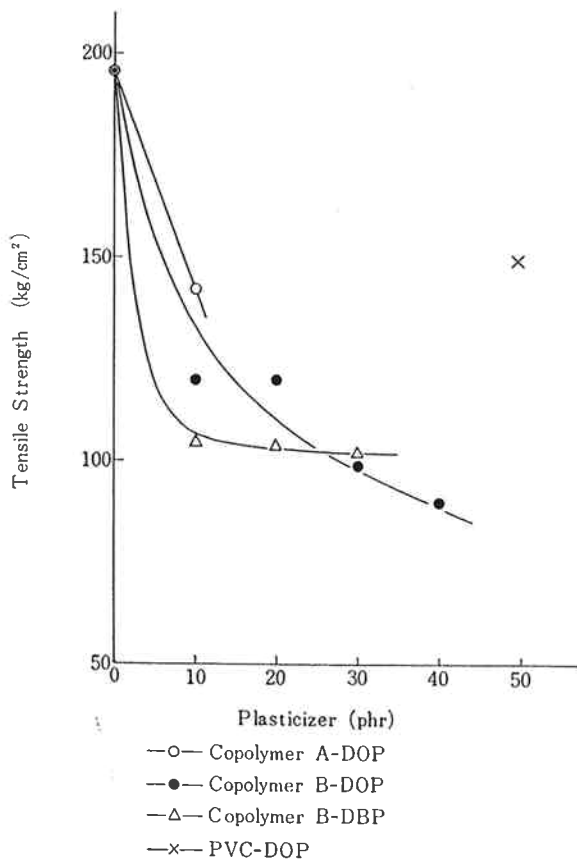


Fig. 1. Tensile strenght of plasticized EVAc copolymer compounded with the primary plasticizer : DOP, DBP.

があるのでさけるべきである。

以下の諸試験には発汗現象の認められない混合物について主に試験を行なったが、参考までに少し認められたものも含めた。

[2] 引張特性

可塑性エチレン-酢酸ビニル共重合体の引張強さおよび伸びを Fig.1~Fig.4 に示した。

(1) 一次可塑剤の影響

共重合体Aに DOP を10phr 加えると引張強さは25%減少し、142kg/cm² となり、軟質ポリ塩化ビニル (DOP 50phr を含む) の 153 kg/cm² に近い値を示したが、伸びはほとんど変わらない。

共重合体BはAと同様DOP, DBP を加えると引張強さは減少する。DOP については配合量に比例して引張強さが減少するのに対し、DBP では10phrまでは大きく減少するが 10phr 以上では変化がない。これに対し伸びは可塑剤に比例して大きくなる。

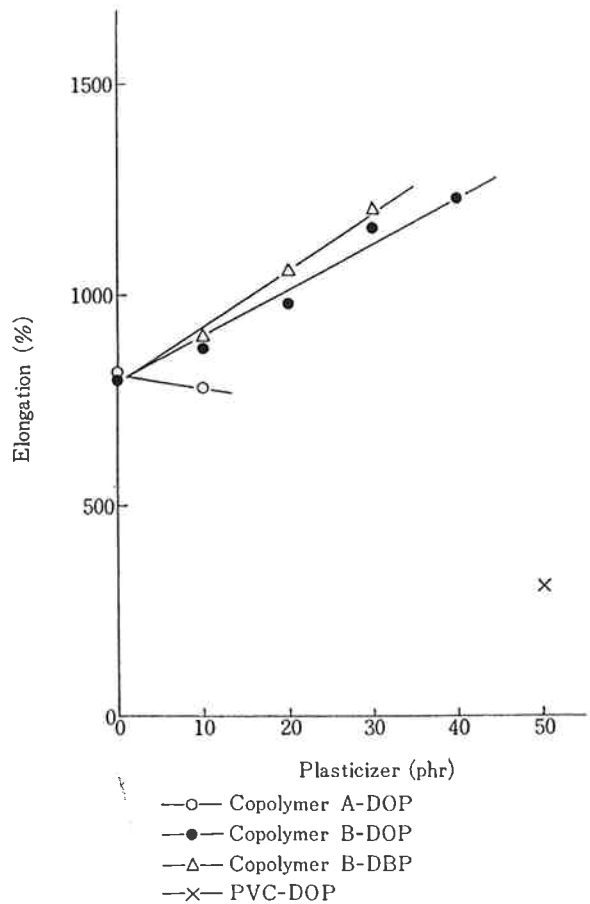


Fig. 2. Elongation of plasticized EVAc copolymer compounded with the primary plasticizer : DOP, DBP.

(2) CP-40 配合量の影響

可塑化エチレン-酢酸ビニル共重合体の引張強さは CP-40 が入るとわずかに増す傾向にある。伸びでは共重合体 B-DBP 系は CP-40 が入るとわずかに減少する。DOP を含む場合は CP-40 により伸びは変化しない。

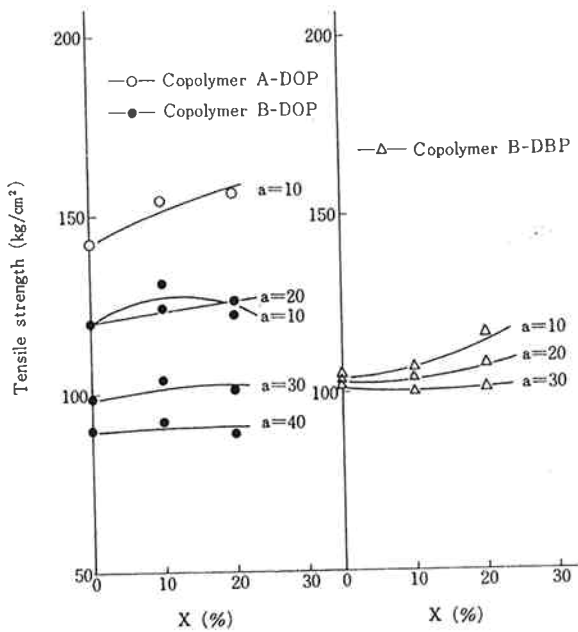


Fig. 3. The relation between tensile strength of plasticized EVAc copolymer and chlorinated paraffin contents (X) a is total plasticizer content

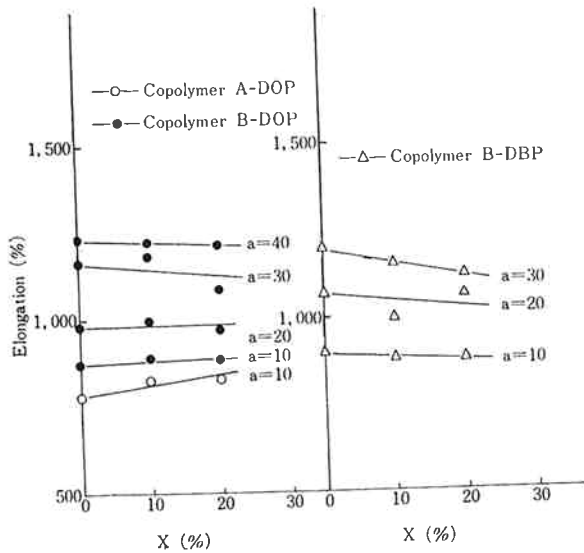


Fig. 4. The relation between elongation of plasticized EVAc copolymer and chlorinated paraffin contents (X)

[3] 硬 度

可塑化エチレン-酢酸ビニル共重合体の硬度を Fig.5 ~Fig.6 に示した。

(1) 一次可塑剤の影響

共重合体AはDOP 10 phr 加えると軟くなるが、軟質 PVC に比べてなお硬い。共重合体BはDOP, DBP の配合量に比例して軟くなり軟質 PVC より小さい値を

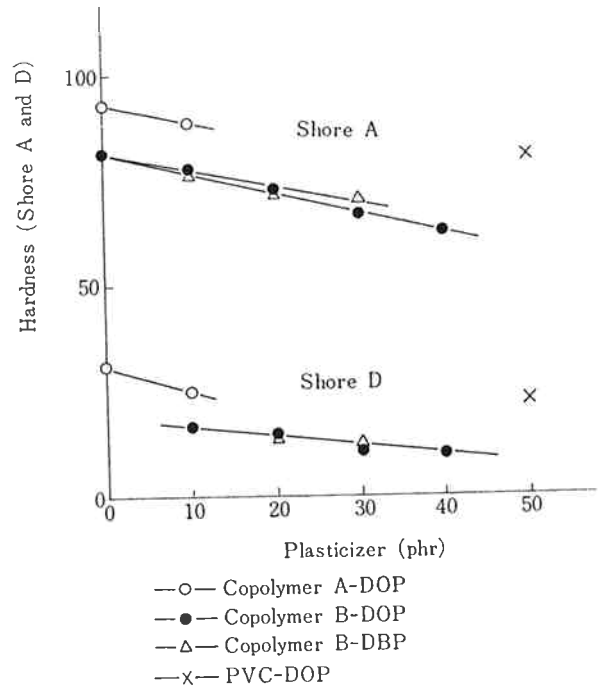


Fig. 5. Hardness of plasticized EVAc copolymer compounded with the primary plasticizer; DOP, DBP

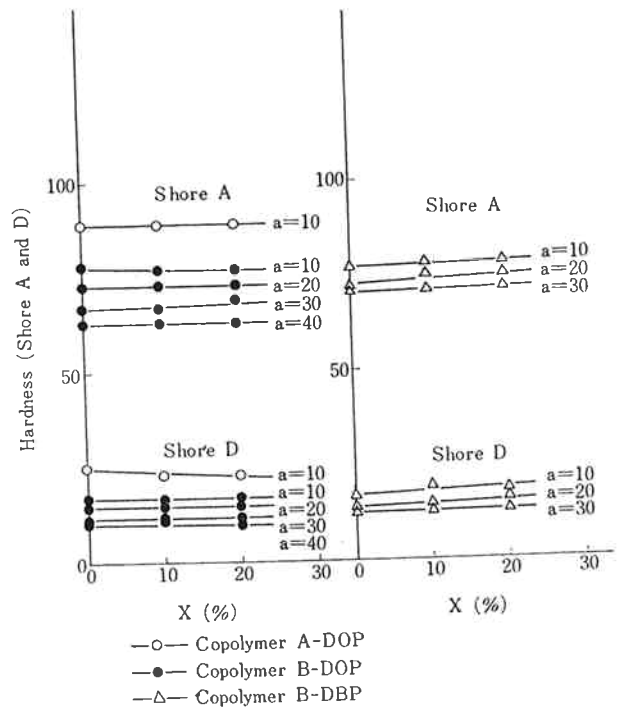


Fig. 6. The relation between hardness of plasticized EVAc copolymer and chlorinated paraffin (X)

示している。

(2) CP-40 配合量の影響

可塑性共重合体の硬度は CP-40 を加えてもほとんど変化しない。

[4] 振り剛性率

可塑性エチレン-酢酸ビニル共重合体の振り剛性率を Fig.7~Fig.10 に示した。

(1) 一次可塑剤の影響

共重合体 A, B の低温における振り剛性率は DOP, DBP の増加により大きく変化する。このことは可塑剤を入れることにより、より低温において柔軟性を保ちうることを示している。

(2) CP-40 配合量の影響

共重合体 A-DOP, 共重合体 B-DOP および DBP 系すべて低温度のとき CP-40 の影響が現われ、しかも含まれる CP-40 が多いたとき著しく振り剛性率を増加させる。

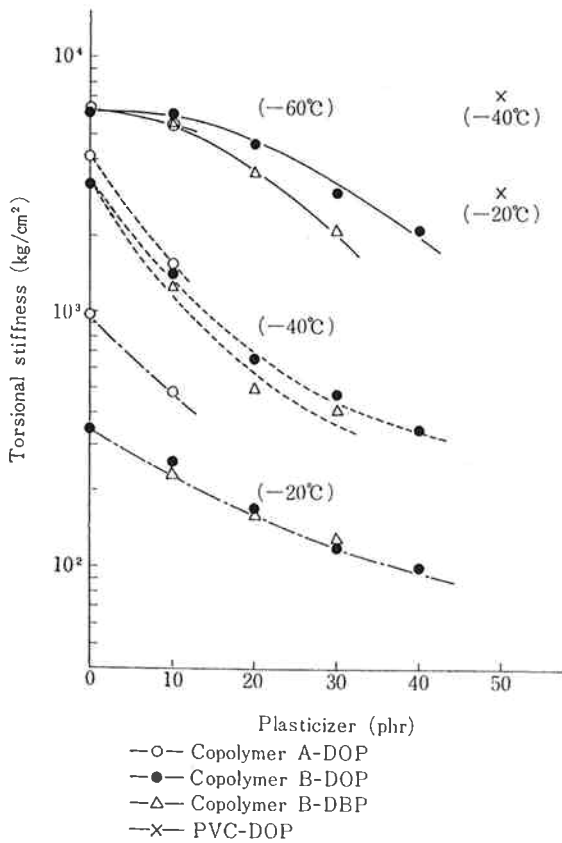


Fig. 7. Torsional stiffness of plasticized EVA copolymers compounded with the primary plasticizer: DOP, DBP

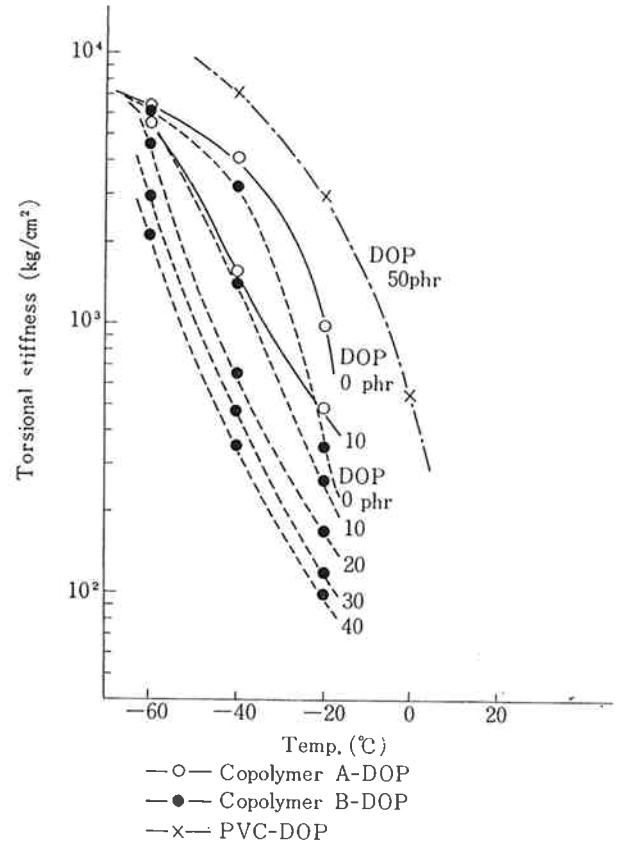


Fig. 8. The relation between torsional stiffness of plasticized copolymers and temperature

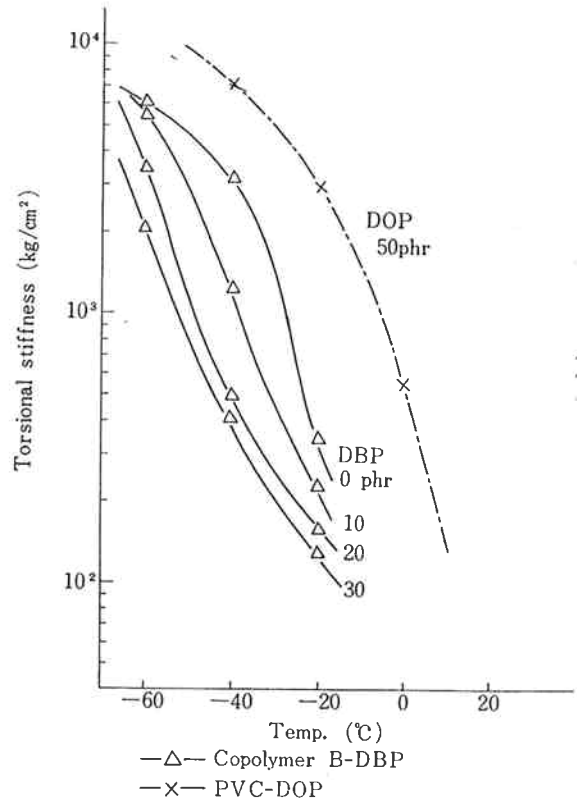


Fig. 9. The relation between torsional stiffness of plasticized copolymer B and temperature

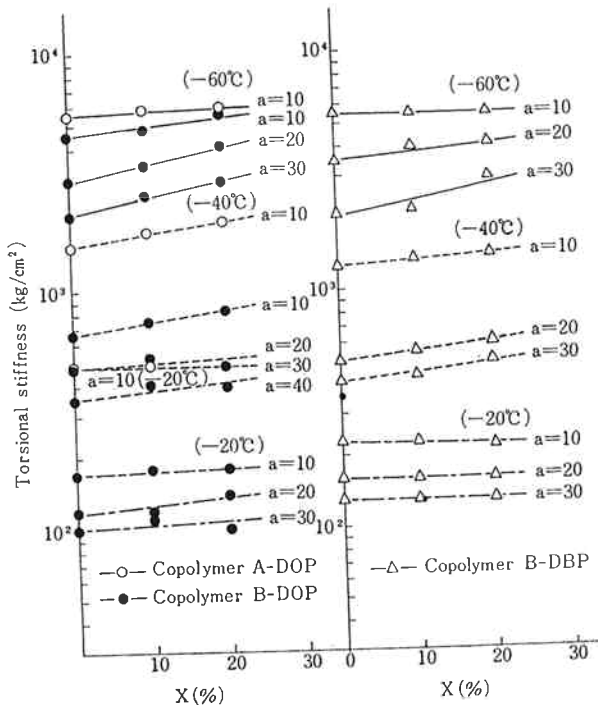


Fig. 10. The relation between torsional stiffness of plasticized EVAc copolymer and chlorinated paraffin contents (X)

[5] メルトインデックス

可塑化エチレン-酢酸ビニル共重合体のメルトインデックス (MI) を Fig. 11~Fig. 12 に示した。

(1) 一次可塑剤の影響

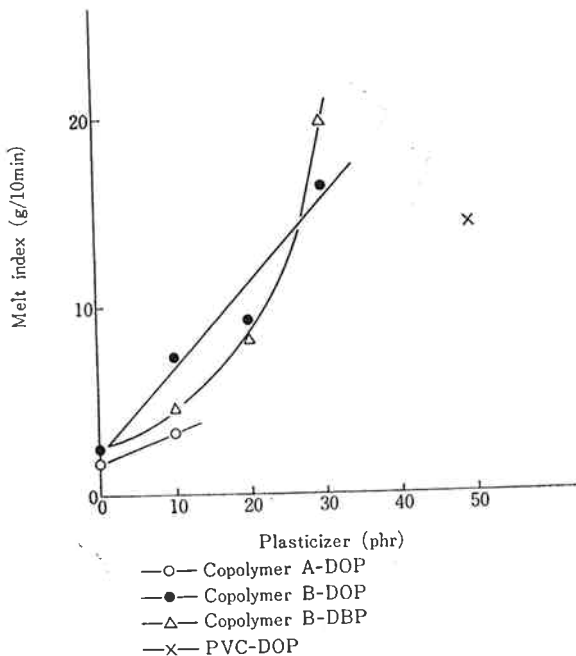


Fig. 11. Melt index of plasticized EVAc copolymers compounded with the primary plasticizer

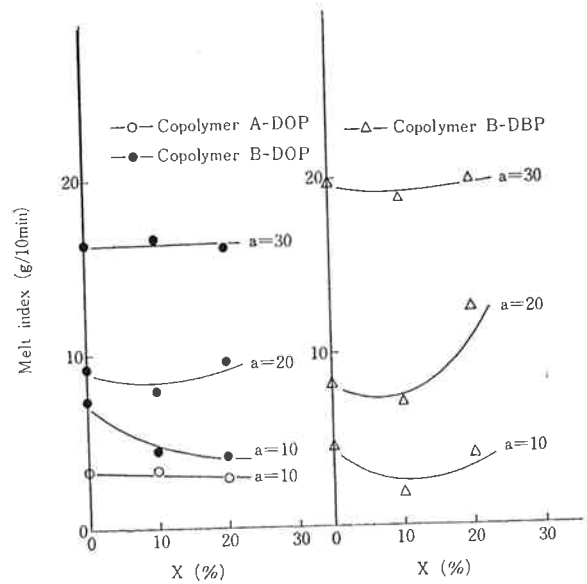


Fig. 12. The relation between melt index of plasticized EVAc copolymers and chlorinated paraffin contents (X)

共重合体 A, B ともに DOP, DBP を加えると MI は可塑剤添加量に比例して増加する。

(2) CP-40 配合量の影響

共重合体 A-DOP, B-DOP 系は a=10 のとき以外 CP-40 を加えてもほとんど変化しない。これに対し、共重合体 B-DBP 系の MI は CP-40 の添加により x=10 のとき最小値を示した。

[6] 軟化温度および流出開始温度

可塑化エチレン-酢酸ビニル共重合体の軟化点および流出開始温度を Fig 13~ Fig 14 に示した。

(1) 一次可塑剤の影響

エチレン-酢酸ビニル共重合体に DOP, DBP を加えて可塑化すると軟化点および流出開始温度は可塑剤の添加量の増加に対し直線的に減少する。共重合体 B-DOP 系で DOP を 20 phr 加えたときに軟化点は 41°C で、DOP を 50phr 含む軟質塩化ビニルの軟化点 51°C に比べて 10°C 低い。

(2) CP-40 配合量の影響

共重合体 A, B に可塑剤をそれぞれ 10, 30phr 加えたときの軟化点は CP-40 の添加量によってわずかに変化する。流出開始温度も軟化点と同様 CP-40 の添加量によってわずかに変化する。

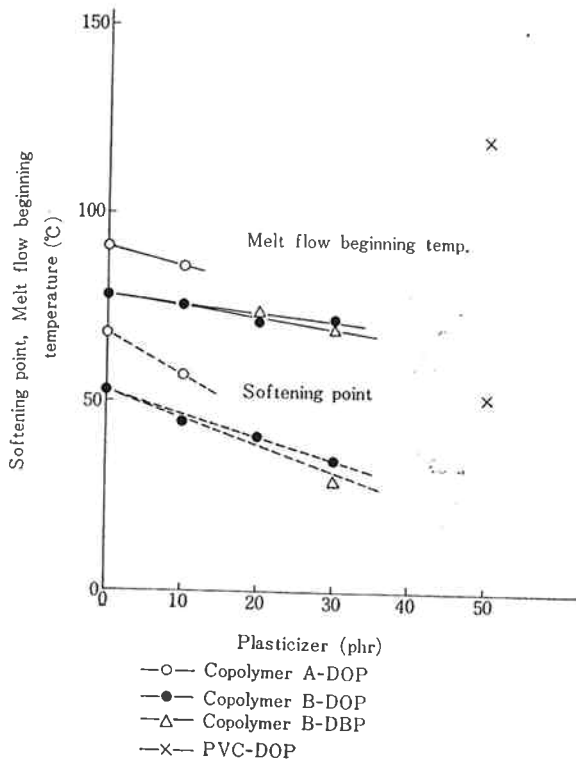


Fig. 13. Softening point and melt flow beginning temperature of plasticized EVAc copolymer

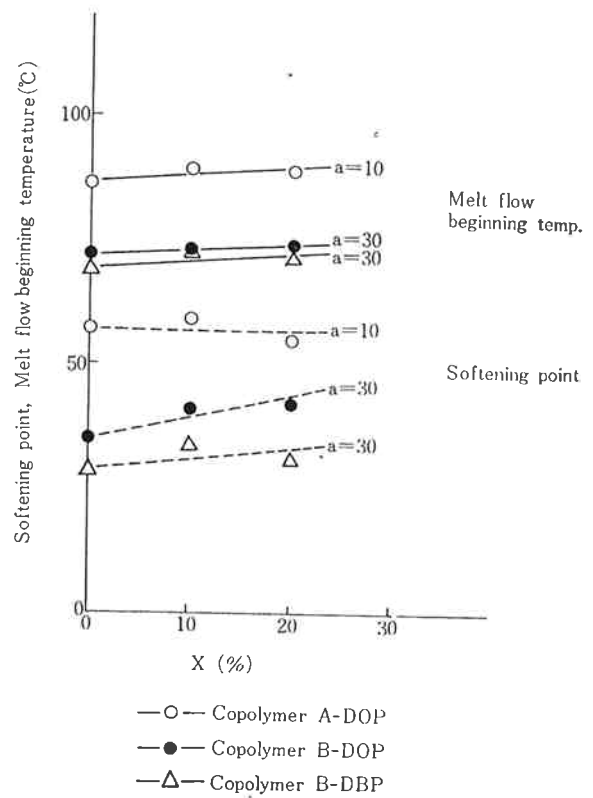


Fig. 14. The relation between softening point and melt flow beginning temperature of plasticized EVAc copolymers and chlorinated paraffin (X)

4. ま と め

エチレン-酢酸ビニル共重合体に可塑剤を加え、物性におよぼす可塑剤の効果を検討した。使用した共重合体は酢酸ビニル含量 15wt% と 26wt% の 2 種で、可塑剤は DOP, DBP, 塩化パラフィン, エポキン系脂肪酸エステルのうち、2 種以上の組合せでバンパリーによりポリマー100部に対し40部まで添加した。

可塑化によるエチレン-酢酸ビニル共重合体の物性におよぼす効果は、可塑剤の増加により、引張強さ、硬度、振り剛性率、軟化点、および熔融流出開始温度を低下さ

せ、伸びおよびメルトインデックスを増加させた。可塑剤との相溶性は酢酸ビニル含量 15wt% で 10phr. 26wt% で 30phr が限界であった。DOP DBP による物性の差は認められないが、塩化パラフィンを多くすると硬くなる傾向があった。

なお、これら物性値の測定にあたり、試験課より多大の援助を受けた。

文 献

- 1) 井沢, 松岡, 加藤, 国光; “東洋曹達研究報告”, 4, 33, (1960).