

## エチレン-酢酸ビニル共重合体の結晶化速度

佐藤昌利\*  
江村徳昭\*  
植村勝\*  
小坂勇次郎\*

## The Crystallization Rate of Ethylene-Vinylacetate Copolymers

Masatoshi Sato  
Noriaki Emura  
Masaru Uemera  
Yujiro Kosaka

The crystallization behavior of four kinds of ethylene-vinyl acetate copolymers containing 4.5-19.6 wt.% V.Ac was investigated by a dilatometric method. Their crystallization curves were similar to that of low density polyethylene. When V.Ac content in copolymers increased, the parameter  $n$  decreased and the temperature dependence of crystallization rate increased. Consequently, it is suggested that the crystalline of EVA was converted to the fibric structure from the spherulite with the increase of V.Ac content.

## 1. ま え が き

エチレン-酢酸ビニル共重合体(以下 EVA と略す)の結晶化度は酢酸ビニル含量に比例して直線的に減し、約 43 wt.% で 0 になる<sup>1)</sup>。一般にフィルムおよび射出成型品として利用されている EVA は、酢酸ビニル含量 25 wt.% 以下のもので、このものには少なくとも結晶が 25% 含まれているために、非晶質のゴムと比較して、室温での粘着性が小さく、コールドフローを起こしにくい。

高分子物質の結晶化挙動の研究は、ディラトメーター光学的顕微鏡および Differential Scanning Calorimetry (DSC) などを用いて、数多くの高分子について行なわれているが、ほとんど単独重合体に限られている。低密度ポリエチレンのように鎖中に構造的不規則性をもつ高分子の結晶化挙動は、一般の単独重合体のそれと異なり、過冷却度によって変化し、各温度における等温結晶化曲線の重ね合せをすることができないばかりか、結晶の形態が時間によって変化する<sup>2)</sup>。

EVA については、Kargin ら<sup>3)</sup>が電子顕微鏡観察から、少量の酢酸ビニルが低密度ポリエチレン中に導入される

と、球晶とともに規則性の悪い繊維状の構造が共存し、さらに酢酸ビニルが増すと、球晶が消失し、繊維状の結晶が主体となることを見い出しているにすぎない。著者らは、酢酸ビニル含量の異なる EVA について、ディラトメーター法により過冷却度 5~13°C の範囲における結晶化挙動を調べ、Avrami 定数  $n$  が 1~2 であることが判り、Kargin らと同様に EVA の結晶の成長は、酢酸ビニル含量を増すと、より繊維状に進行することがわかった。

## 2. 実験方法

## 〔1〕試料

Table 1 に示す酢酸ビニル含量 4.5~19.6 wt.% の EVA をペレットのまま室温で減圧乾燥して用いた。

Table 1 EVA Copolymers used

Sample	V.Ac (%)	M.I. (g/10min)	m.p. (°C)
A	4.5	4.9	113.0
B	6.2	5.8	110.5
C	9.0	2.5	106.0
D	19.6	2.4	90.0

\* 日本ポリケミカル(株)研究所

## 〔2〕測定方法

結晶化度の測定は、ディラトメーターによる方法で行なった。装置は、柴山科学製自動記録型ディラトメーターを用い、セルは結晶化速度用のもので、試料は1g採取した。

まずセルを150°Cに保った溶融用バスに約30分浸漬して、試料を融解したのち、±0.2°C以内に調節された結晶化浴に直ちに移す。最初、温度降下により水銀柱が下がるが、それが止った時を結晶化時間  $t = 0$  とした。その後の水銀柱の高さを適当な時間の間隔をおいて読みとり、まだ結晶化していない分率  $a$  を次式から計算した<sup>4)</sup>。

$$a = (h_t - h_\infty) / (h_0 - h_\infty) \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 $h_0$ 、 $h_\infty$ 、 $h_t$  はおのおの結晶化過程の最初、最後および時間  $t$  における水銀柱の高さである。試料の融点は、同じ装置を用いて1°C/minの昇温速度で測定した。

## 3. 実験結果と考察

〔1〕Avrami 定数  $n$  の酢酸ビニル含量依存性

種々の温度における融体からの等温結晶化時間の  $\log t$  対  $(h_t - h_\infty) / (h_0 - h_\infty)$  曲線（いわゆる等温結晶化曲線）の一例を Fig. 1 に示す。他の sample A, C, D も同様に逆S字型の等温曲線が得られたが、一般の単独重合体で見られる曲線と異なる点は、過冷却度の小さい領域（結晶化温度の高い領域）では相転移はより緩慢となり、等温線は時間軸に対して重ね合せをすることができない。むしろ Buchdahl ら<sup>2)</sup>の実験した低密度ポリエチレンなどの鎖中に構造的不規則性をもつ高分子と類似の等温線を示す。

Fig. 2 は Fig. 1 のデータを次の Avrami 式に従ってプロットしたものである。

$$\ln a = -kt^n \quad \dots\dots\dots(2)$$

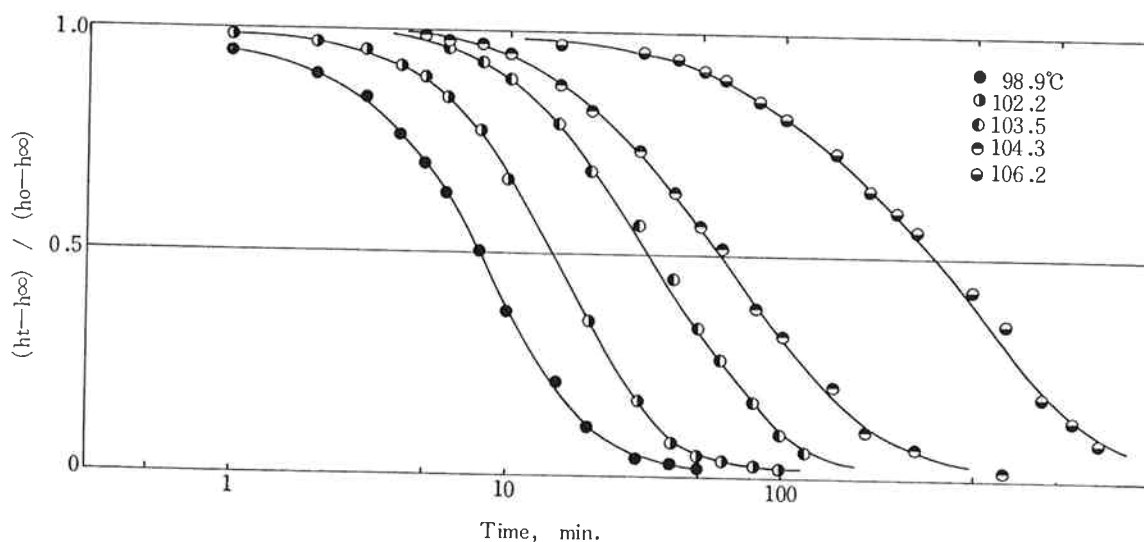


Fig. 1 Plots of quantity  $(h_t - h_\infty) / (h_0 - h_\infty)$  against  $\log t$  of Sample B at the indicated temperature of crystallization.

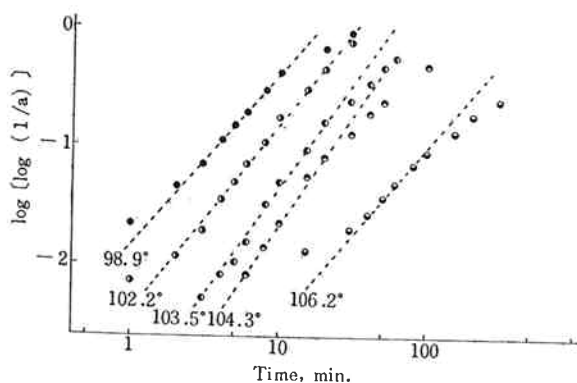


Fig. 2 Plots of  $\log [\log (1/a)]$  against  $\log t$  for Sample B.

ここで、 $k$  は結晶化定数、 $n$  は核の発生機構と生長様式によって定まる定数である。Sample A, C, D についても同様な Avrami プロットの直線が得られた。その勾配から求めた Avrami 定数  $n$  は過冷却度 5~13°C において 1~2 の値を示し、EVA 中の酢酸ビニル含量と  $n$  との関係を求めると Fig. 3 となり、酢酸ビニル含量を増すと  $n$  はわずかに低下する傾向にある。このことは EVA 中の酢酸ビニル含量が増すと、構造的な不規則性も増し、そのために結晶の二次核の生長が繊維状に進行すると考えられる。

Kargin ら<sup>3)</sup> は EVA の結晶構造を電子顕微鏡で観察

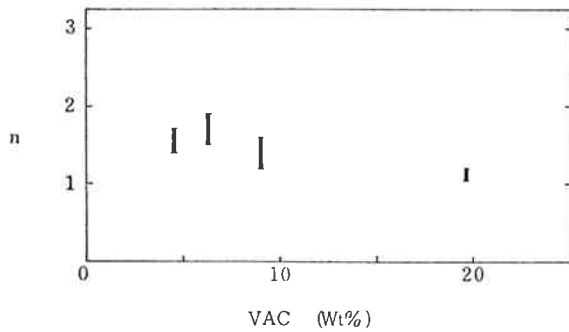


Fig. 3 V.Ac content dependence of  $n$  for EVA copolymers

し、少量の酢酸ビニル（5モル%まで）を低密度ポリエチレン基本鎖に導入すると、球晶とともに規則性の悪い繊維状型の構造が共存し、さらに10モル%まで酢酸ビニル濃度を増すと、球晶は不完全となり多くは繊維状構造および束の形の結晶が存在することを見いだしている。

〔2〕結晶化定数の酢酸ビニル含量依存性

結晶化定数  $k$  は(2)式から求められるが、ここでは使用したEVAの  $n$  値に大きな差がないので全体積変化の半減期  $t_{1/2}$  の逆数を結晶化定数のパラメーターとして利用した。

Fig. 4 は各 Sample の  $(t_{1/2})^{-1}$  と結晶化温度  $T_c$  と

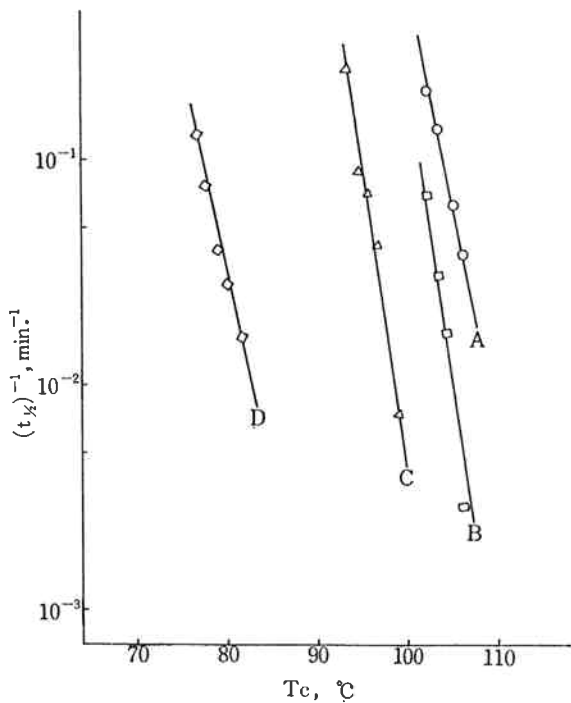


Fig. 4 Plots of the rate of crystallization of EVA copolymers at an extended temperature. The rate plotted is the reciprocal of the time required for one-half the total meniscus height change.

の関係を示したもので、実験した温度範囲ではいずれも  $\log(t_{1/2})^{-1}$  は  $T_c$  と直線の関係にある。Sample によって温度位置が異なるのは、融点が酢酸ビニル含量の増加

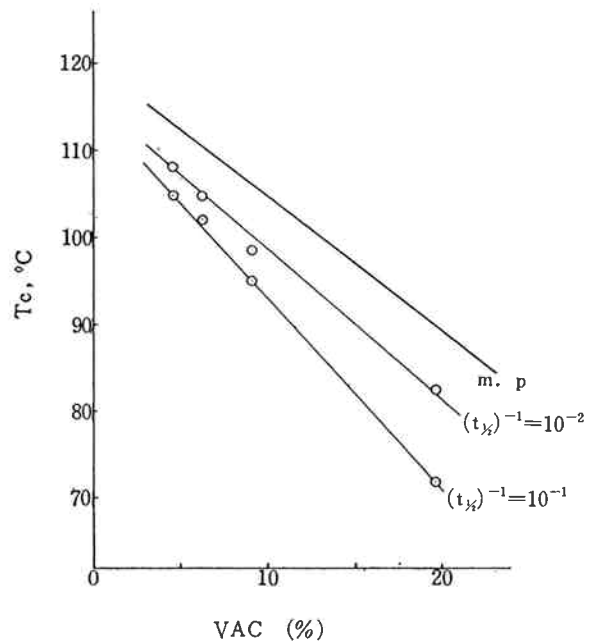


Fig. 5 V.Ac content dependence of the temperature of crystallization at the indicated half time.

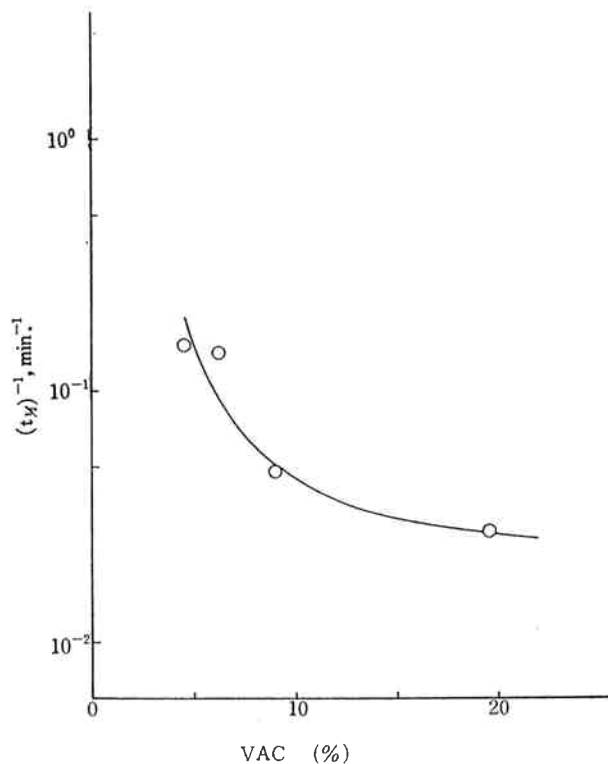


Fig. 6 V.Ac content dependence of the rate of crystallization at  $\Delta T=10^\circ\text{C}$ .  $\Delta T$  is the degree of supercooling.

とともに減少するため、一定の結晶化速度  $(t_{\frac{1}{2}})^{-1} = 10^{-1}$  および  $10^{-2} \text{min}^{-1}$  を示すときの温度に対し酢酸ビニル含量をプロットすると Fig. 5 となる。また、同一の過冷却度 ( $\Delta T = T_m - T_c$ )  $10^\circ\text{C}$  における結晶化速度と酢酸ビニル含量との関係は Fig. 6 で示される。これらの図から EVA 中の酢酸ビニル含量が増えると結晶化速度は低下し、かつ同一の結晶化速度を得るためには、過冷却度を大きくしなければならないことがわかる。この原因は分子鎖中に酢酸ビニルが多く導入されることにより、構造的不規則性が増し、分子鎖の拡散が遅くなり、しかも結晶相内に入りにくくなると同時に、温度依存性が增大するからである。

Fig. 7 は Banks<sup>5)</sup> らが用いた次式から、 $k$  の代わりに  $(t_{\frac{1}{2}})^{-1}$  を利用して、 $(t_{\frac{1}{2}})^{-1}$  の温度依存性を表したものである。

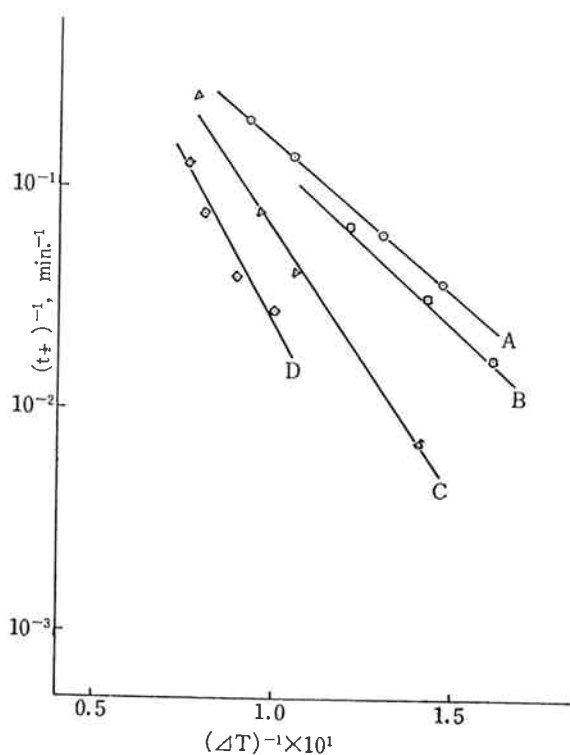


Fig. 7 Temperature dependence of rate constant,  $(t_{\frac{1}{2}})^{-1}$ , for EVA copolymers.

$$\log k = A - nB/\Delta T^2 \quad \dots\dots(3)$$

$$\text{または} \quad \log k = A - nB/\Delta T \quad \dots\dots(4)$$

ここで  $A$ ,  $B$  は定数,  $\Delta T$  は融点と結晶化温度との差で過冷却度を示す。

いずれの Sample も  $\log(t_{\frac{1}{2}})^{-1}$  と  $\Delta T^{-1}$  とはほぼ直線の関係にある。この直線の勾配は二次核の生成の臨界自由エネルギーに相当するもので、酢酸ビニル含量を増すと傾斜は急になり、いわゆる温度依存性が大になることがわかる。

#### 4. まとめ

酢酸ビニル含量 4.5~19.6 wt% の EVA の結晶化速度をディラトメーター法により測定した。

EVA の結晶化等温曲線は低密度ポリエチレンのそれと類似しており、Avrami 定数  $n$  の値から結晶の成長は繊維状に進行し酢酸ビニル含量が増すと  $n$  は低下し、さらに結晶化速度の温度依存性が大きくなって、構造の不規則性が增大する。その結果、益々結晶は球晶状から繊維状に移ってゆくものと考えられる。

最後に、本研究にあたっていろいろと御指導をいただいた東洋曹達研究所第 2 研究部の橋本勉研究員ならびに測定を担当していただいた松村正之氏に感謝いたします。

#### 文 献

- 1) P.M. Kamath, R.W. Wakefield ; *J. Appl Polymer Sci.*, **9**, 3159 (1965).
- 2) Buchdahl, R.L. Miller, S. Newman ; *J. Polymer Sci.*, **36**, 215 (1959).
- 3) V. A. Kargin, M. B. Konstatinopolskaya, R. A. Terteryan ; *Doklady Akademii Nauk SSR*, **164**, 112 (1965).
- 4) 高木, 橋本, 松木, 川崎 ; “東洋曹達研究報告”, **12**, No. 2. 89 (1968).
- 5) W. Banks, M. Gordon, R.—J. Roe, A. Sharples ; *Polymer*, **4**, 61 (1963).