

PVC-EVA ブレンド体の性質

江 村 徳 昭*
 徳 原 利 治*
 植 村 勝*
 小 坂 勇 次 郎*

Properties of PVC-EVA Blends

Noriaki Emura
 Toshiharu Tokuhara
 Masaru Uemura
 Yujiro Kosaka

The properties of blends of polyvinyl chloride (PVC) and ethylene vinylacetate copolymers (EVA) with 16 to 39 wt% vinylacetate content were studied. The results are summarized as follows.

1. EVA acts as a polymeric plasticizer for PVC, and the flexibility in PVC-EVA blends is available in a wide range either with or without the addition of plasticizer (DOP).
2. Rigid PVC compounds to which a small quantity of EVA is added show good processability without decreasing both the softening temperature and tensile properties. EVA was found to be an effective processability modifier for PVC.
3. EVA is also a good impact modifier for PVC. The temperature at which transition from ductile to brittle impact fracture for PVC-EVA blends with about 5 % of EVA occurs was the lowest and this temperature decreased with increasing vinylacetate content of blended EVA.

1. ま え が き

ポリ塩化ビニル（以下PVCと略称する）の改質を目的としたポリマーブレンドは古くから行なわれており、とくに耐衝撃性改良のために新しいブレンド用ポリマーの開発が行なわれている¹⁾。PVCの改質に用いられるポリマーについては多くの特許、文献にみられ、NBR（アクリロニトリル、ブタジエン共重合体）、塩素化ポリエチレン、ABS（アクリロニトリル、ブタジエン、スチレン共重合体）、MBS（メチルメタアクリレート、ブタジエン、スチレン共重合体）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（以下EVAと略称する）、EVA-塩化ビニルグラフトマーなどに大別できる。このうちEVAについては、ブレンド用改質剤としてのみならず、最近塩化ビニルグラフト用幹ポリマーとして脚光をあげ、広範囲なメルトインデックスおよび酢酸ビニル含量をもつ各種EV

Aの開発と相俟って、今後改質剤としての伸長が期待される。にもかかわらずPVCとEVAのブレンドに関する報告^{2),3)}は少なく、若干の特許⁴⁾にみられるに過ぎない。

本報ではPVC-EVAブレンド体の性質について検討し、EVAが耐衝撃性および加工性の改質剤として有効であることがわかったので報告する。

2. 実 験

〔1〕 試料

実験に用いたEVAの主な性質をTable 1に示した。これらはいずれも市販品で、高圧法により作られたものである。PVCとしては重合度800（以下PVC-1と略称する）および重合度1050（以下PVC-2と略称する）の市販品ストレート樹脂を用いた。

まず、PVCに下記の割合で安定剤および可塑剤を加

* 日本ポリケミカル(株)研究所

Table 1 Characteristics of EVA resins.

Resin	EVA-1	EVA-2	EVA-3
Melt index (gr./10min)	1.5	3.5	60
Density (gr./c.c.)	0.937	0.948	0.965
Vinylacetate Content (%)	16.3	25.8	39.4
Torsional stiffness (kg/cm ²)	175	70	10

えよく混合した。

硬質配合

PVC+EVA	100部
安定剤**	3部
ステアリン酸	1部

軟質配合

PVC+EVA	100部
可塑剤 (DOP)	25部または50部
ステアリン酸カドミウム	2部
ステアリン酸バリウム	1部

このPVC配合物を6"×12" ミキシングロールで混練し、ロールによく巻きついた後、所定量のEVAを添加しさらに5分間混練した。混練温度は軟質配合の場合には160°C、硬質配合の場合には175°Cとした。混練シートを所定の厚さに圧縮成型し以下の実験に供した。

圧縮成型は軟質配合の場合には160°C、硬質配合の場合には175°Cで行なった。

〔2〕引張試験

硬質配合の引張試験はJIS K 6745記載の方法に準じ、2mm厚さの試験片を用い、10mm/minの引張速度で行なった。軟質配合の場合にはJIS K 6723に基づき、2mm厚さの試験片を用い、200mm/minの引張速度で行なった。測定温度はいつでも23°Cである。

〔3〕柔軟温度の測定

JIS K 6745記載の方法により測定した。ねじり剛性率が 3.17×10^3 kg/cm²となる温度を柔軟温度とした。

〔4〕衝撃強さの測定

ASTM D 1822-61Tにより引張衝撃強さを測定した。試験片は厚さ2mm、S型を使用した。測定は-30~60°Cの温度範囲で行なった。

〔5〕硬度の測定

ASTM D 1706-61によりShore D硬度を測定した。測定温度は23°C。

〔6〕加熱変型試験

軟質配合したブレンド体の加熱変型率をJIS C 3005

記載の方法に準じて測定した。すなわちブレンド試料を30~80°Cに加熱し、2kgの荷重を加え30分後の変型率を測定した。

〔7〕流動性試験

ブレンド体の流動特性を高化式フローテスター⁵⁾により測定した。1mmφ×10mmのキャピラリーを用い10~500kg/cm²の荷重を加えたときの流量を測定し、せん断応力とせん断速度の関係を求めた。測定温度はすべて165°Cとした。

3. 結果および考察

〔1〕軟質配合ブレンド体

DOPを25PHRおよび50PHR添加したPVC-EVAブレンド体はいずれも白色で透明性はよくなかった。Fig. 1およびFig. 2に軟質配合ブレンド体の引張試験の結果を示した。これらより明らかなように、PVCにEVAを加えると引張強さ、伸び共に急激に低下し、

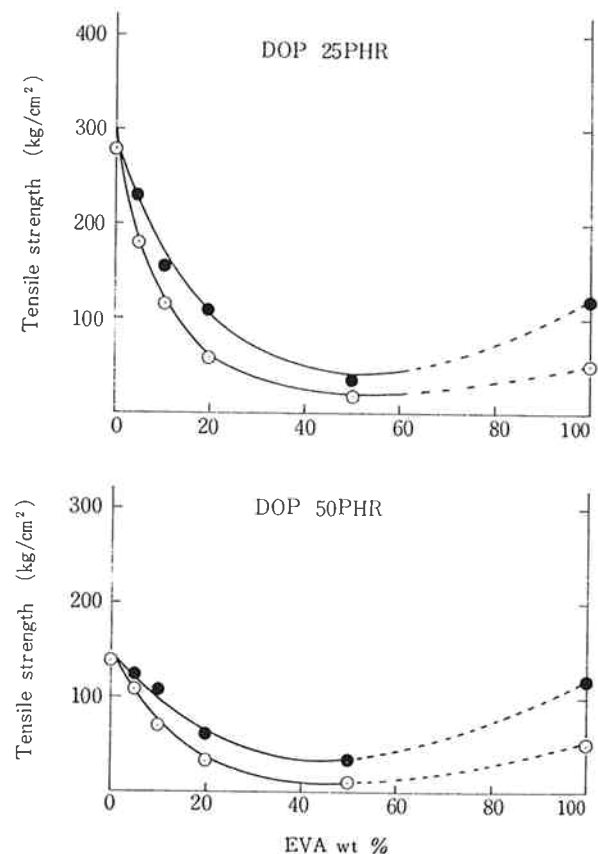


Fig. 1 Effect of blend ratio of EVA on tensile strength of PVC-EVA blends plasticized with DOP.

(●...PVC-2~EVA-2 blend)
(○...PVC-2~EVA-3 blend)

** 東亜理化学製 Advastab T-17MJ

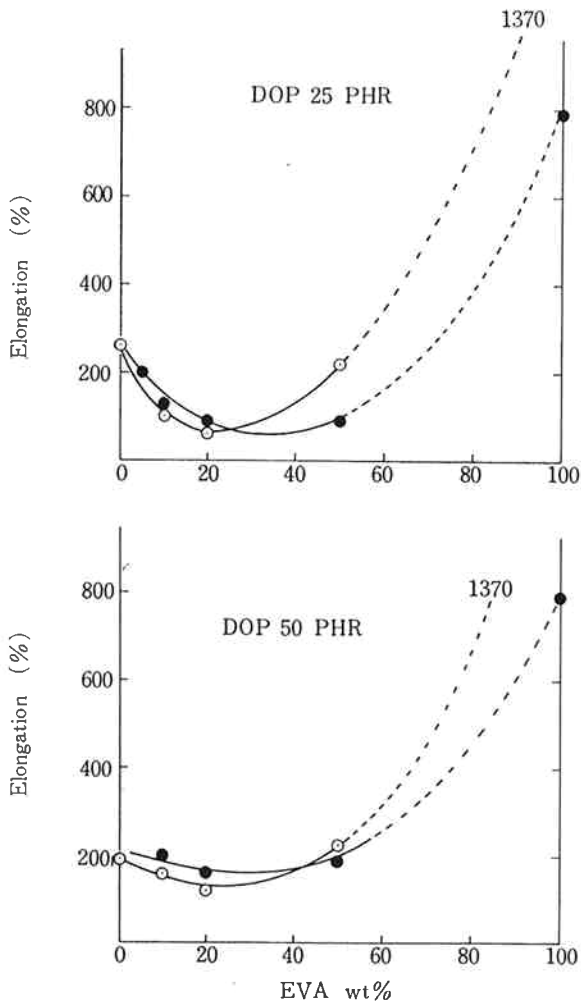


Fig. 2 Effect of blend ratio of EVA on elongation of PVC-EVA blends plasticized with DOP

(●...PVC-2~EVA-2 blend)
(○...PVC-2~EVA-3 blend)

PVCとEVAのそれぞれの算術平均値よりも小さい値を示した。

Fig. 3 および Fig. 4 に軟質配合ブレンド体の柔軟温度および Shore 硬度を示した。PVCにEVAを加えると柔軟温度、硬度ともに低下し、EVAが高分子可塑性を示していることがわかる。とくにEVA-2ブレンド体に比べ、メルトインデックスおよび酢酸ビニル含量の大きいEVA-3をブレンドすると可塑性効果が大きい。

Fig. 5 に高化式フローテスターで測定した熔融流動特性を示した。EVAを添加するとせん断速度は著しく上昇し、加工性が良くなることを示唆している。

Table 2 に DOP 50 PHR を含む PVC-2~EVA-2 ブレンド体の加熱変型試験結果を示した。これよりPVCにEVAを10%程度ブレンドしても耐熱性はあま

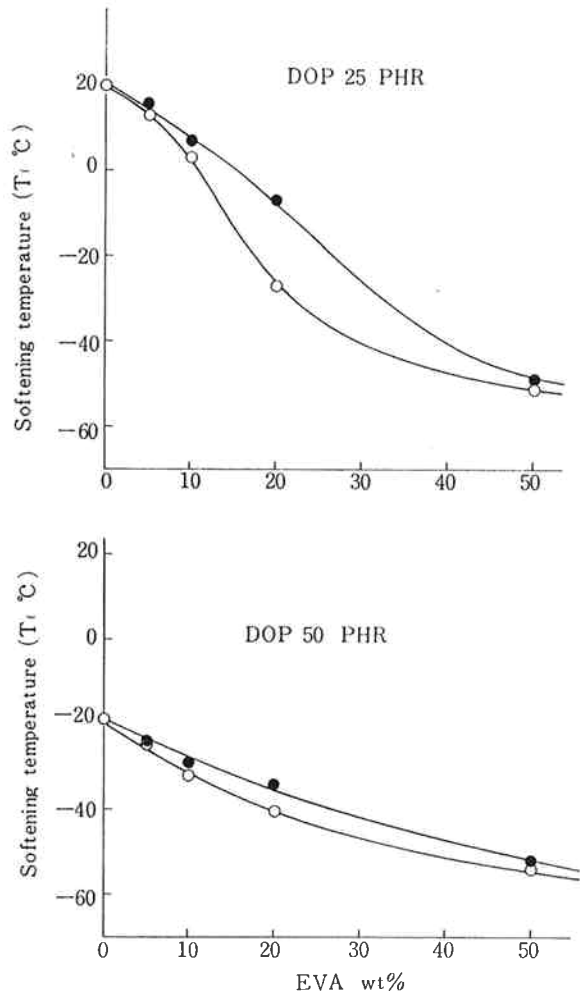


Fig. 3 Effect of blend ratio of EVA on softening temperature of PVC~EVA blends plasticized with DOP

(●...PVC-2~EVA-2 blend)
(○...PVC-2~EVA-3 blend)

Table 2 Deformation percent obtained by heat distortion test for PVC-EVA blends plasticized with DOP (50 PHR).

Blend ratio (PVC/EVA)	Temperature (°C)					
	30	40	50	60	70	80
100/ 0	5	8	9	13	14	20 (9)
95/ 5	—	7	10	13	16	22
90/10	—	7	11	15	21	23
80/20	—	8	11	18	25	30 (17)
50/50	6	8	14	35	61	—

1) Sample ; PVC-2~EVA-2 blends, 15×30×2mm
2) weight ; 2 kg
3) () ; weight 1 kg

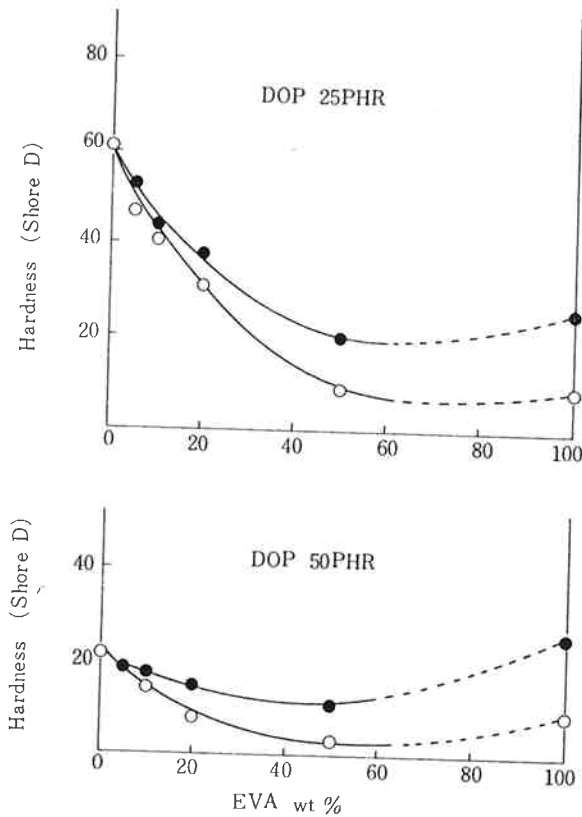


Fig. 4 Effect of blend ratio of EVA on Shore D hardness of PVC-EVA blends plasticized with DOP

(●...PVC-2~EVA-2 blend)
(○...PVC-2~EVA-3 blend)

り変わらないことがわかる。

以上の結果よりEVAはDOPほどの可塑化効率はないが、高分子可塑剤として低分子可塑剤と併用することが可能と考えられる。前述のごとく、PVCとEVAの相溶性は必ずしもよくないためブレンド体の透明性は悪いが、EVAは低分子可塑剤のように移行や揮発などの欠点がないなどの特徴をもっている。なお、ここで検討した範囲内ではEVAとDOPを併用しても発汗現象は認められなかった。

〔2〕硬質配合ブレンド体

硬質配合ブレンド体も軟質配合ブレンド体と同様に、EVAを5%以上ブレンドすると透明性が失われた。

Fig. 6 および Fig. 7 に引張強さおよび伸びを示した。EVAを5%程度まで添加しても引張強さ、伸びともに殆んど低下せず、場合によっては増加の傾向をみせているが、10%以上添加すると急激に低下する。そしてこの傾向はEVAの種類の影響をあまりうけなかった。

Fig. 8 に柔軟温度の測定結果を示した。柔軟温度も

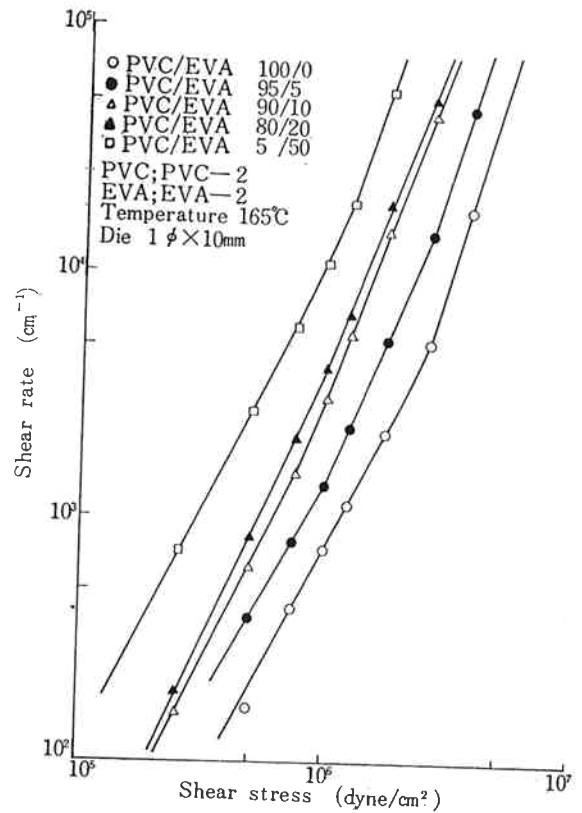


Fig. 5 Capillary flow properties at 165°C of PVC-EVA blends plasticized with 50 PHR of DOP

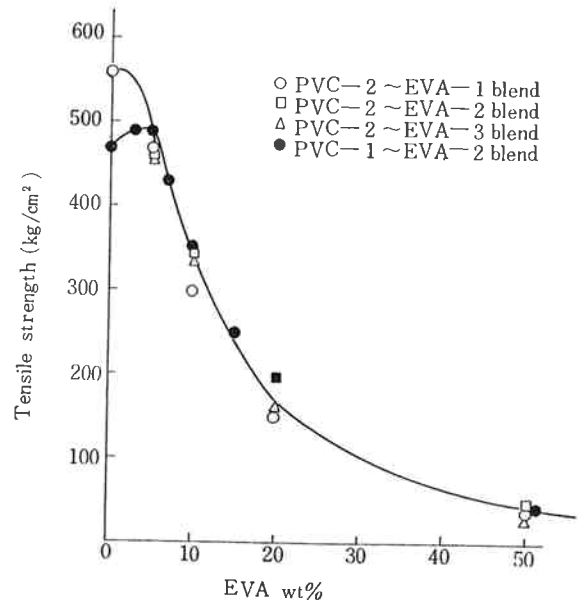


Fig. 6 Effect of blend ratio of EVA on tensile strength of unplasticized PVC-EVA blends.

EVAを5%程度までブレンドしても殆んど変化しないが、10%以上ブレンドすると急激に低下した。

Fig. 9 に23°Cで測定した引張衝撃試験の結果を示し

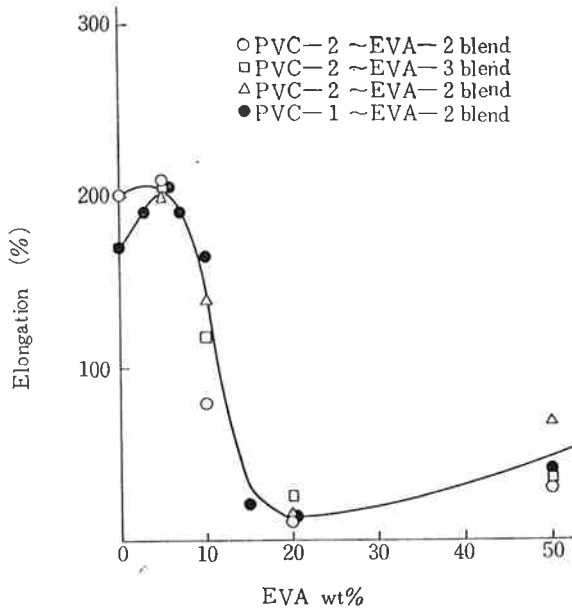


Fig. 7 Effect of blend ratio of EVA on elongation of unplasticized PVC-EVA blends.

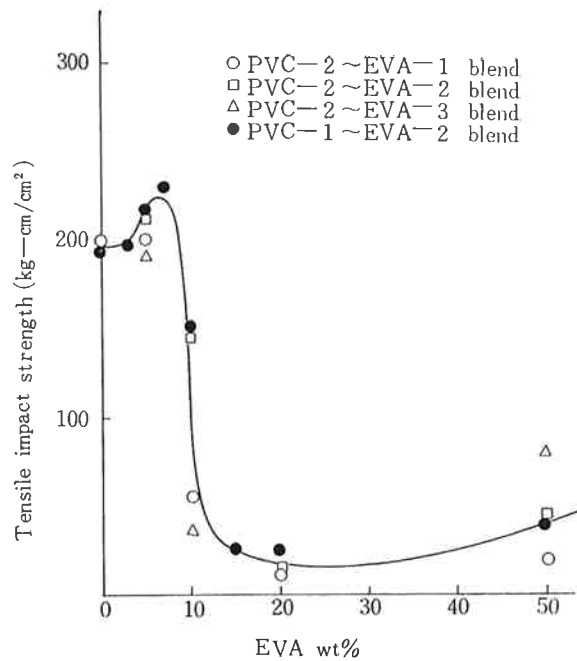


Fig. 9 Effect of blend ratio of EVA on tensile impact strength of unplasticized PVC-EVA blends at 23°C.

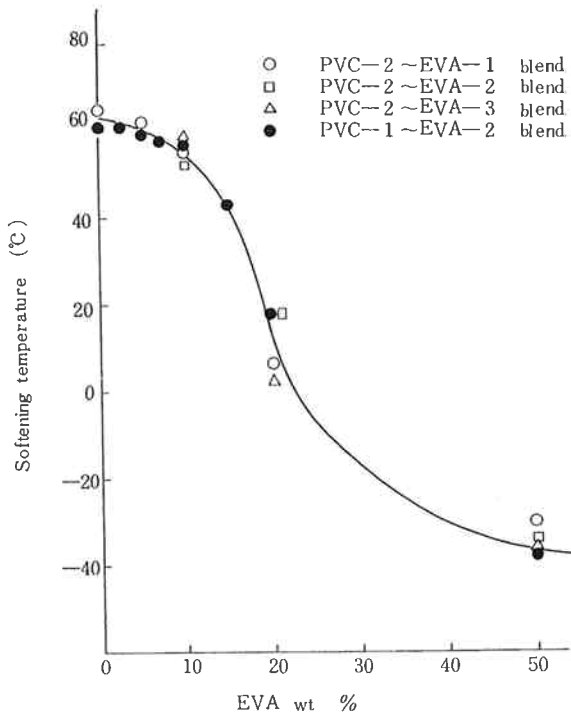


Fig. 8 Effect of blend ratio of EVA on softening temperature of unplasticized PVC-EVA blends.

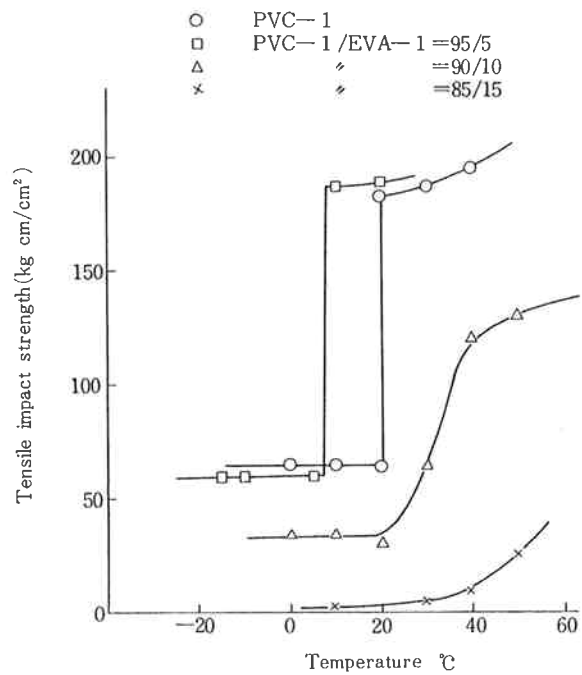


Fig. 10 Variation in impact strength of unplasticized PVC-EVA blends with temperature.

た。引張衝撃強さはEVAを少量(7%まで)添加すると若干上昇するが、10%以上添加すると低下が著しい。一般にPVCの衝撃強さは温度の影響が著しく、温度を下げると延性破壊から脆性破壊へのシャープな転移が起ることが知られている⁶⁾⁷⁾。このような転移はガ

ラス転移点、融点あるいは相転移点とは無関係といわれており、Izod⁷⁾、Charpy⁸⁾あるいは落球法⁹⁾などいづれの衝撃試験法によっても見出されている。ここでは引張衝撃試験法により温度依存性について検討したが、Fig. 10に示すように、同様な転移現象が認められた。この図

Table 3 Temperature of the transition from ductile to brittle fracture for unplasticized PVC-EVA blends.

PVC/EVA	100/0	95/5	90/10
PVC-1/EVA-1	20°C	5~10 °C	30~40°C
PVC-1/EVA-2	20°C	-10~ 0 °C	10~20°C
PVC-1/EVA-3	20°C	-20~-10°C	-10~ 0°C

より、PVCにEVAを5%添加すると転移温度は低下するが、10%またはそれ以上添加すると、転移温度は逆に上昇すると共に転移温度が不明確になることがわかる。Table 3に3種類のEVAをブレンドしたPVCの概略の転移温度を示した。いずれの場合もEVAを5%前後ブレンドしたとき最も低い転移温度を示し、10%添加すると逆に上昇する。またEVAの酢酸ビニル含量の増加と共に転移温度は低下する傾向にある。このように延性破壊すなわち cold drawing を起す下限温度がPVCのガラス転移温度に比べて低いのは、変型の仕事による局所的な熱の発生¹⁰⁾、体積膨張によるみかけのガラス転移温度の低下^{11) 12)}などにより定性的に説明されているが、ブレンドの場合の転移温度の変化を説明するためには、さらに詳細な検討が必要である。いずれにしても、このような転移温度が低いことは耐衝撃性の大きいことを意味するので、Fig. 9 および Table 2 の結果より、EVAを5%前後添加したとき衝撃強さが最も大きくなることがわかる。W. Göhel によるとPVCの耐衝撃性を改良するためには酢酸ビニル含量45%のEVAが最適で、10~30%酢酸ビニル含量のEVAは相溶性が悪いため耐衝撃性の向上は望めない旨報告している。しかし、ここで検討した結果は45%より低い酢酸ビニル含量のEVAでもかなり耐衝撃性の向上を示した。

Fig. 11 に Shore 硬度の測定結果を示した。硬度はEVAをブレンドすると直線的に低下する。

Fig. 12 に高化式フローテスターで求めたブレンド体の流動特性の一例を示した。EVAをブレンドするとせん断速度は著るしく上昇することがわかる。Fig. 13 にせん断応力が 5×10^6 dyne/cm² のときのせん断速度とEVAの添加量の関係を示した。EVAの種類によって若干異なるが、EVAを5~10%ブレンドするとせん断速度は約10倍上昇する。藤井ら¹³⁾もPVCにEVAをブレンドすると熔融粘度が著るしく低下することを報告しており、EVAはPVCの加工性改良剤として有効であることがわかる。

以上の結果より、硬質配合ではEVAを5%前後ブレンドしたとき最も良好な性質をもつブレンド体が得られ

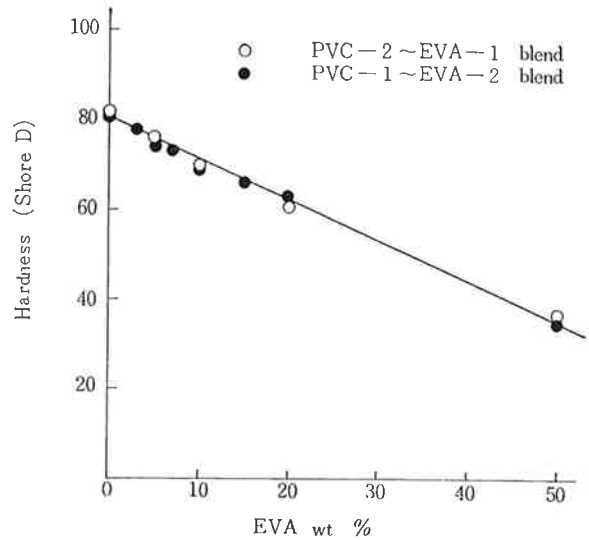


Fig. 11 Effect of blend ratio of EVA on Shore hardness of unplasticized PVC-EVA blends.

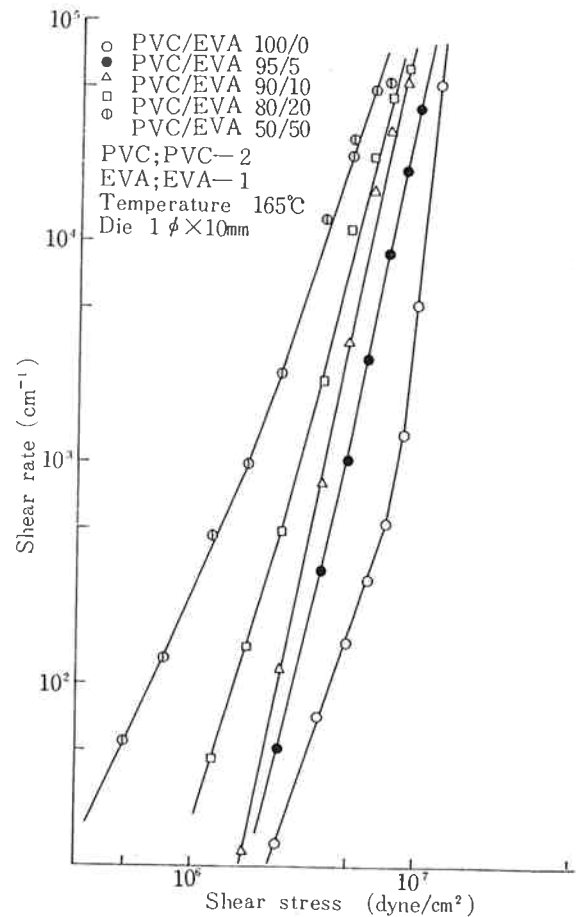


Fig. 12 Capillary flow properties at 165°C of unplasticized PVC-EVA blends.

ることが判明した。

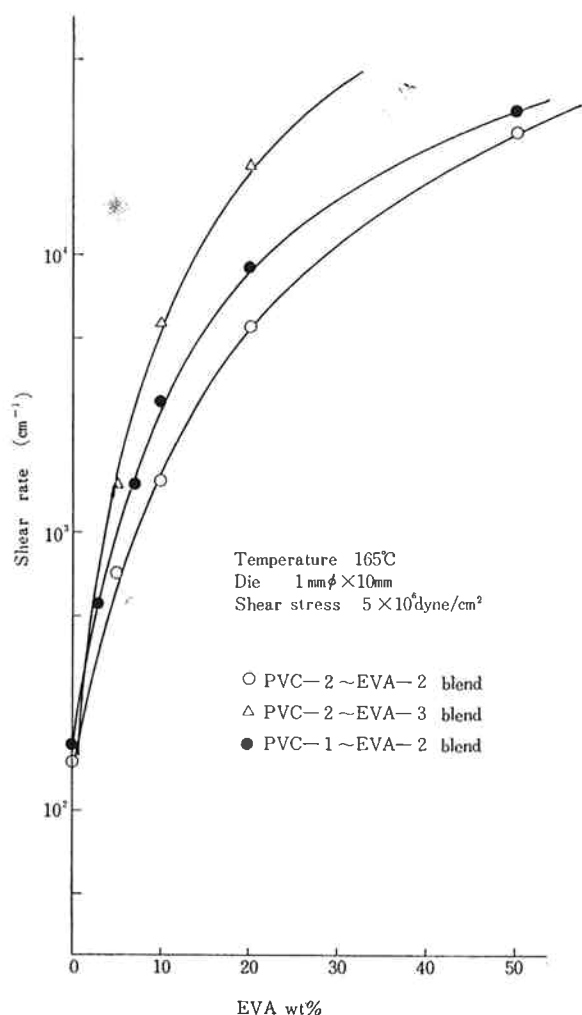


Fig. 13 Variation in shear rate of unplasticized PVC-EVA blend at 165°C with blend ratio of EVA.

4. ま と め

PVC-EVAブレンド体の諸性質について検討し、つぎのことが明らかになった。

- (1) PVCにEVAをブレンドするといずれも白色不透明になった。
- (2) EVAは高分子可塑剤として作用し、低分子可塑剤と併用し、PVCを可塑化することができる。

(3) PVCに少量のEVAを加えると柔軟温度、引張特性等の性質を低下することなしに流動特性を著しく改良することができる。すなわち、EVAはPVCの加工性改良剤として有効である。

(4) 硬質配合のPVCに少量(5%前後)のEVAを加えると引張衝撃破壊における延性破壊から脆性破壊への転移温度が低下する。すなわち耐衝撃性が向上する。しかし10%以上EVAをブレンドすると逆に衝撃強度は低下する。

最後に、測定を担当していただいた山田途登、中谷和彦、高松延次の3君ならびに研究開発課物性グループの諸氏に感謝する。

文 献

- 1) 例えば、天城；“高分子”，17, 562 (1968).
- 2) 木村；“塩化ビニルとポリマー”，7, 15 (1968).
- 3) W. Göhel；*Kunststoffe*, 55, (9), 694 (1965).
- 4) 特公昭38-9136 (UCC), 特公昭39-14066 (ICI), 特公昭39-24117 (duPont), BP 927174 (Monsanto), BP 917083 (ICI), USP 2657188 (UCC), USP 3062778 (UCC), USP 3125545 (UCC).
- 5) T. Arai；“A guide to the testing of rheological properties with Koka Flow Tester”, (Maruzen) (1958).
- 6) P. Vincent；*Polymer*, 1, 925 (1960).
- 7) J.R. Hyndman；*J. polymer Sci.*, 6, 196 (1966).
- 8) 江村, 渡辺；未発表.
- 9) R.A. Harsley；*Trans. Plastic Inst.*, 30, 164 (1962).
- 10) S. Newman；*J. Polymer Sci.*, 27, 563 (1958).
- 11) R.E. Robertson；*J. Appl. Polymer Sci.*, 7, 443 (1963).
- 12) S. Newman, S. Strella；*J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 2297 (1965).
- 13) 藤井, 後藤；“ポリ塩化ビニル討論会, 講演要旨集”, (昭和41年).