

# EVA共重合体の性質に及ぼす酢酸ビニル含量の影響

江 村 徳 昭\*  
井 本 博\*  
小 坂 勇 次 郎\*

## Effect of Comonomer Content on the Properties of EVA Copolymers

Noriaki Emura  
Hiroshi Imoto  
Yujiro Kosaka

Ethylene-vinylacetate (EVA) copolymers with different vinylacetate (V. Ac) contents ranging from 3 to 25 weight percent, whose melt indices are nearly identical, were prepared by a high-pressure, free radical initiated process under the same polymerization conditions.

The effects of comonomer content on several properties of these copolymers were investigated.

The results are as follows:

1. Tensile strength and tensile impact strength of EVA copolymers were maximum at V. Ac contents of approximately 15% and 20%, respectively.
2. Torsional stiffness of EVA copolymers increased with increasing V. Ac content, and experimental torsional stiffness values,  $G$ , and weight percent of V. Ac in copolymer,  $[V. Ac]$ , were correlated by the equation,  $\log G = 3 - [V. Ac]/22.5$ .
3. Temperature dependency of torsional stiffness for EVA copolymers increased with V. Ac content, but the dependency is lower than that for plasticized PVC.
4. Shore hardness and Vicat softening point decreased linearly with an increase in V. Ac content.
5. Dielectric constant and dielectric loss increased with increase of V. Ac content.
6. The haze and gloss of blown films can be improved remarkably by increasing their V. Ac content.

But with the EVA, whose V. Ac content exceeds 15%, the film surface is subject to scratching at pinch rolls of a blown film apparatus, thereby lowering the film properties.

### 1. ま え が き

エチレン-酢酸ビニル共重合体（以下EVAと略称する）は柔軟性、低温特性、透明性、耐衝撃性などいくつかの優れた特徴をもち、最近その需要は急速に伸びつつある。このような特徴をもったEVAの諸性質についてはすでに若干報告されているが、なお不明な点も多く、EVAの用途開発に当りさらに詳細な検討が望まれている。二、三の報告<sup>1)-4)</sup>にもみられるごとく、EVA

Aの性質は主として酢酸ビニル(V. Ac)含量およびメルトインデックスによって決るといわれている。しかしこのほか重合方法や重合条件が異ると分岐度や分子量分布などが変わってくるため、その性質にも影響する。したがって市場に出廻っているEVAはこれらの諸要因が重なり合って、その性質とV. Ac含量あるいはメルトインデックスとの関係は一義的に決まらないことが多い。

本報では重合方法ならびに重合条件を一定に保ち、メルトインデックスがほぼ一定でV. Ac含量のみ異なるE

\* 日本ポリケミカル(株)研究所

Table 1 List of EVA copolymers used in this work

No.	d (gr./cc)	MI (gr./10min.)	V. Ac (%)	Remarks
1	0.949	4.5	25.3	Resin particularly prepared for this work.
2	0.946	4.0	23.1	//
3	0.942	3.1	19.6	//
4	0.937	3.1	13.9	//
5	0.933	2.8	9.0	//
6	0.932	6.1	6.2	//
7	0.931	5.1	4.5	//
8	0.929	3.7	2.7	//
9	0.934	3.0	0	Commercial resin produced by company A
10	0.924	3.1	0	//
11	0.936	1.6	15.3	//
12	0.949	3.0	26.0	//
13	0.947	2.1	21.0	Commercial resin produced by company B
14	0.939	2.6	18.6	//
15	0.931	3.2	12.0	//
16	0.926	1.6	7.8	//
17	0.931	3.4	12.1	Commercial resin produced by company C

V.A.を製造し、その性質について検討した。すなわち EVA の機械的性質、電気的性質および光学的性質と V. Ac 含量との関係について報告する。

## 2. 試料

実験に用いた試料を Table 1 に示した。これらはいずれも高圧法、ラジカル重合により作られたものである。No. 1~No. 8 は開始剤濃度、重合圧力、重合温度を一定に保ちとくに本実験のために試作した EVA で、主としてこの樹脂について検討した。No. 9~No. 17 はいずれも市販品で、比較のために使用した。

試料はロール混練後、所定厚さに圧縮成型し、以下の測定に供した。なお測定は特に注記しないものはすべて  $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 50% の条件下で行なった。

メルトインデックスは ASTM D1238-65T A 法により測定した。また密度は圧縮成型し 1 時間室温で放置した後、ASTM D1505-63T により測定した。V. Ac 含量は赤外法により求めた。すなわち、試料を圧縮成型により約 0.1 mm 厚さのシートを作成し  $1020\text{ cm}^{-1}$  の吸光度より計算した。この場合、V. Ac 含量の多い試料についてはポリエチレンを加え適当な V. Ac 濃度になるよう希釈した後シートを作成した。

## 3. 引張特性

2 mm 厚さに圧縮成型した試料につき、島津製作所製オートグラフを用いて 500mm/min. で引張試験を行なっ

た。

Fig. 1 に Stress~Strain 曲線を示した。V. Ac 含量が 15% を越えると降伏点のはっきりしなくなる。

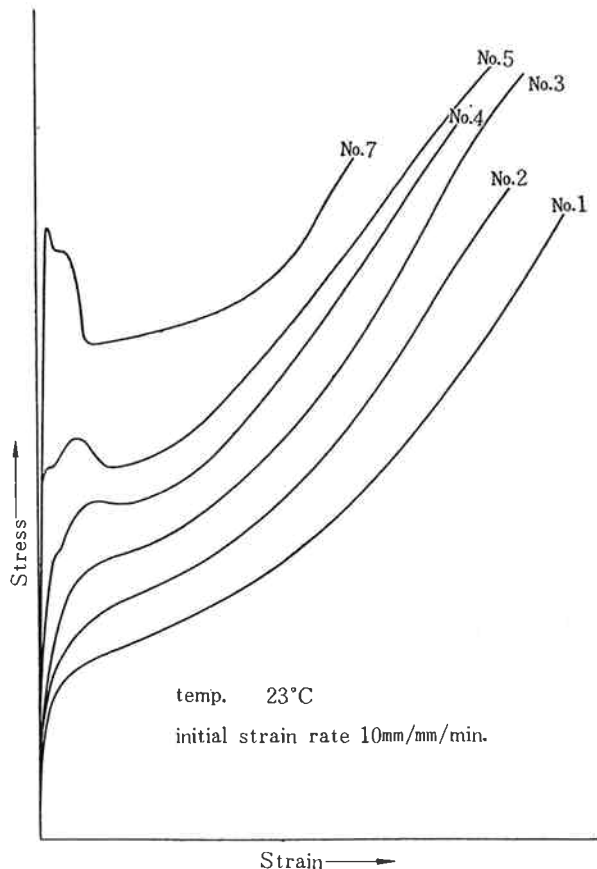


Fig. 1 Stress—Strain curves for EVA copolymers

Fig. 2に引張強さとV.Ac含量の関係を示した。V.Ac含量が15%附近のとき引張強さは最高値を示した。引張強さはV.Ac含量のみならず、メルトインデックスの影響も受けるが<sup>1)</sup>、メルトインデックスがほぼ一定であれば、V.Ac含量が20~30% (メルトインデックス5のとき) または10~20% (メルトインデックス20~25のとき) で最高値を示すことが知られている<sup>3)</sup>。ここで検討した結果も類似の傾向を示した。また、降伏強さはV.Ac含量の増加とともに直線的に低下した。

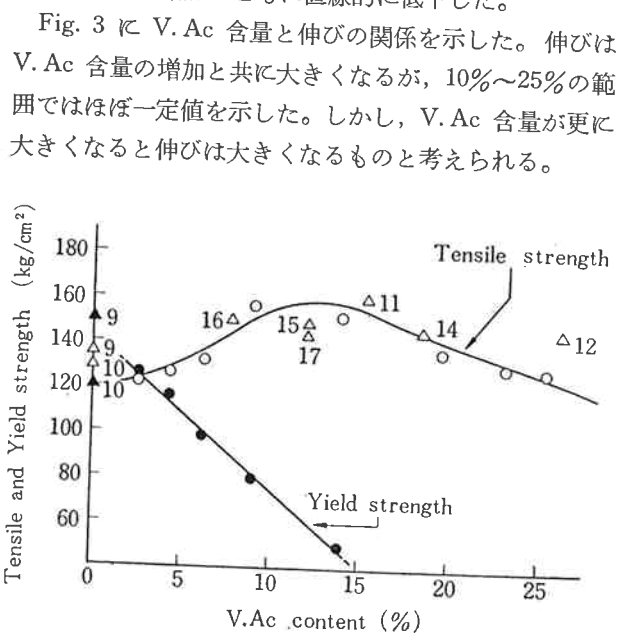


Fig. 2 Yield strength and tensile strength at break vs. V. Ac content (Number designation corresponds to the different commercial resin samples. See Table 1.)

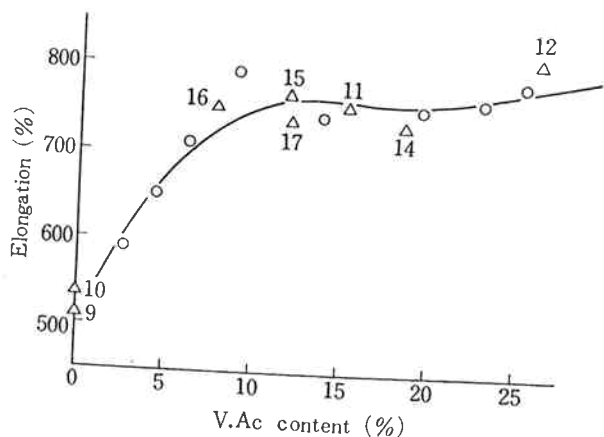


Fig. 3 Elongation vs. V. Ac content

#### 4. 剛性率

厚さ 2 mm, 巾 6 mm, 長さ 60mm の試験片を用い

て, ASTM D747-63 に準じて曲げ剛性率を測定した。また, ASTM D1043-61T によりねじり剛性率を測定した。この場合, V.Ac 含量が 7% 以上のときは厚さ 3mm, 巾 12mm, 7% 以下のときは厚さ 2 mm, 巾 6 mm の試験片を用いた。結果を Fig. 4 に示した。

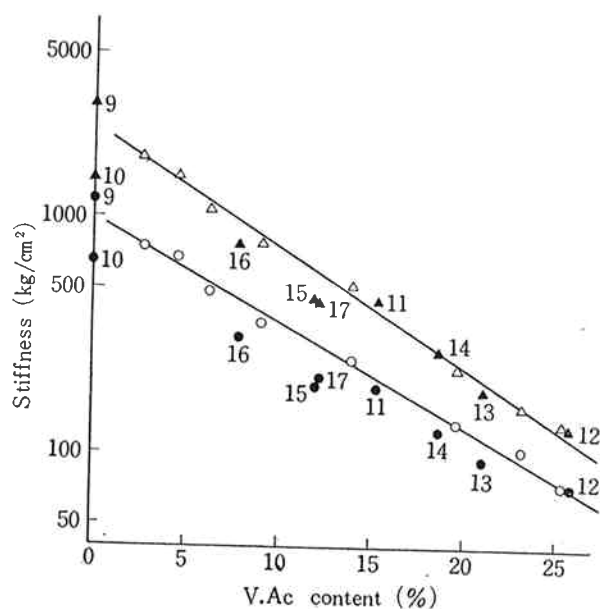


Fig. 4 Torsional and flexural stiffness at 23°C vs. V. Ac content

- , ●.....Torsional stiffness
- △, ▲.....Flexural stiffness
- , △.....Expt. resin
- , ▲.....Commercial resin

ねじり剛性率 (G kg/cm²) と V. Ac 含量 (%) の関係は近似的に次式で示された。

$$\log G = 3 - \frac{[V. Ac]}{22.5}$$

しかし、重合方法や重合条件の異と考えられる市販品のねじり剛性率は、この式で計算されたねじり剛性率より小さい値を示すものが多かった。V.Ac 含量が増加すると結晶化度は低下し、それに伴ってねじり剛性率が低下するが、結晶化度は V.Ac 含量のみならず分岐度等によっても変化するため、重合条件の異なる EVA のねじり剛性率は例えメルトインデックスが同一であっても V.Ac 含量のみの関数とはならないものと考えられる。

つぎに ASTM D1043-61T に準じて、ねじり剛性率の温度依存性を測定した。測定温度範囲は -50~90°C。各温度におけるねじり角はいずれも 30~70° になるようトルクを選んだ。また、ねじり剛性率が 500 kg/cm² 以上の場合は厚さ 2 mm, 巾 6 mm の試験片, 500 kg/cm² 以下のときは厚さ 3mm, 巾 12mm の試験片を使用した。

結果を Fig. 5 に示した。EVA のねじり剛性率は温度の上昇とともに低下するが、この傾向は V. Ac 含量が多くなると共に著るしくなる。また温度が低下するとねじり剛性率の V. Ac 含量依存性が小さくなり、 $-50^{\circ}\text{C}$  以下では V. Ac 含量の影響をほとんどうけずポリエチレンと等しくなる。また軟質ポリ塩化ビニル (Geon 103 EP に DOP 50 PHR, ステアリン酸カドミウム 2 PHR, ステアリン酸バリウム 1 PHR 配合) のねじり剛性率の温度依存性は EVA のそれより大きい<sup>5)</sup>。

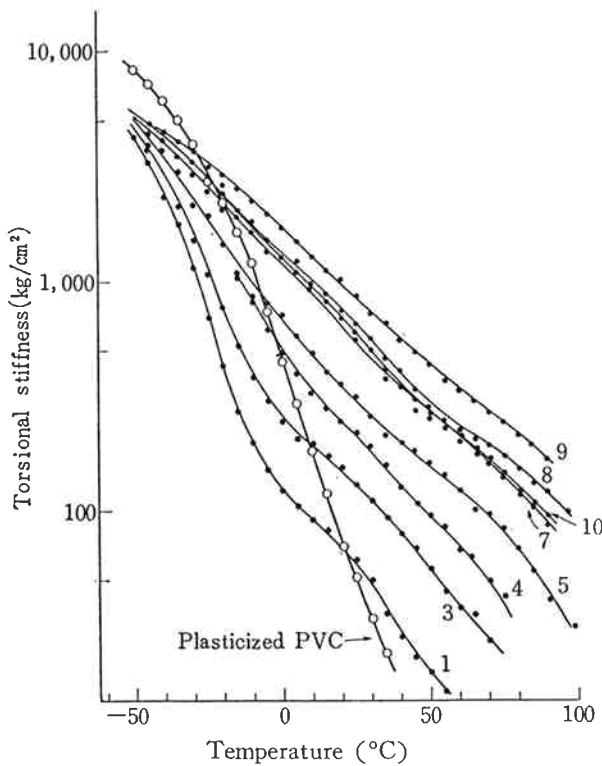


Fig. 5 Relationships between temperature and torsional stiffness for various EVA copolymers, polyethylenes and plasticized polyvinyl chloride

5. 硬 度

ASTM D1706-61 により Shore D 硬度を測定した。結果を Fig. 6 に示す。Shore 硬度は V. Ac 含量の増加に比例して低下することがわかった。

6. 引張衝撃強さ

ASTM D1822-61T により引張衝撃強さを測定した。試験片は厚さ 3 mm, Type S を使用した。結果を Fig. 7 に示した。引張衝撃強さは V. Ac 含量の増加とともに急激に大きくなるが、V. Ac 含量が 20% を越えると低下の傾向を示した。

7. Vicat 軟化温度

ASTM D1525-65T により Vicat 軟化温度を測定した。昇温速度は  $120^{\circ}\text{C}/\text{hr.}$  とした。結果を Fig. 8 に示した。Vicat 軟化温度は V. Ac 含量の増加とともに直線

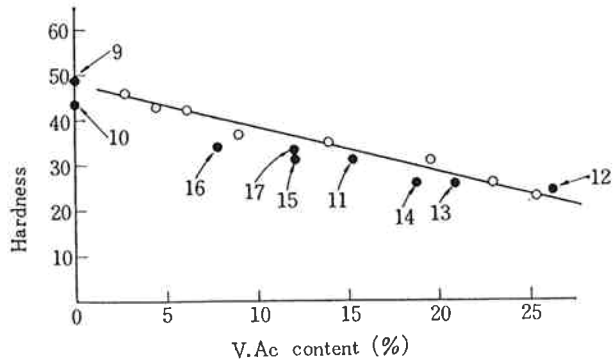


Fig. 6 Hardness (Shore D) vs. V.Ac. content

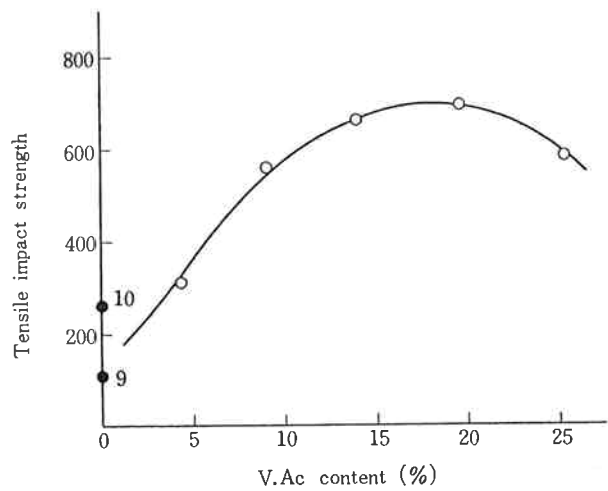


Fig. 7 Tensile impact strength vs. V.Ac. content

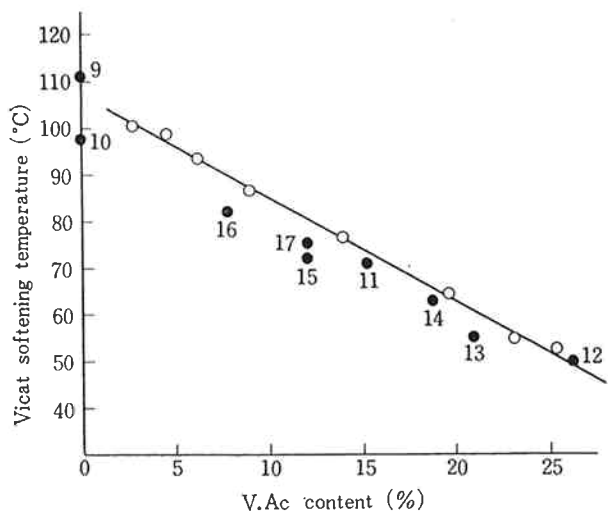


Fig. 8 Vicat softening temperature vs. V.Ac. content

的に低下した。ここでも重合条件の異なると思われる市販品は比較的低い Vicat 軟化温度を示した。

### 8. 誘電特性

安藤電機製TR-10型誘電体損測定器を用いて誘電率および誘電損失角を測定した。結果を Fig. 9 および Fig. 10 に示した。誘電率および誘電損失角はいずれも V.Ac 含量の増加と共に直線的に増加した。EVA はその極性基のためポリエチレンに比べて誘電特性は悪い。しかし誘電特性がほぼ V.Ac 含量に比例して変化するため、共重合組成を推定する手段ともなり得る。

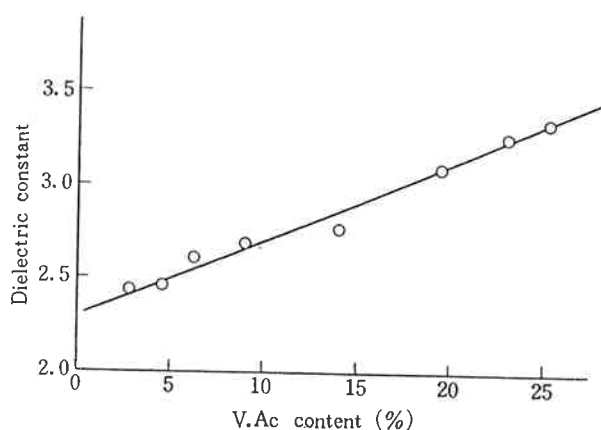


Fig. 9 Dielectric constant at 10KC vs. V.Ac content

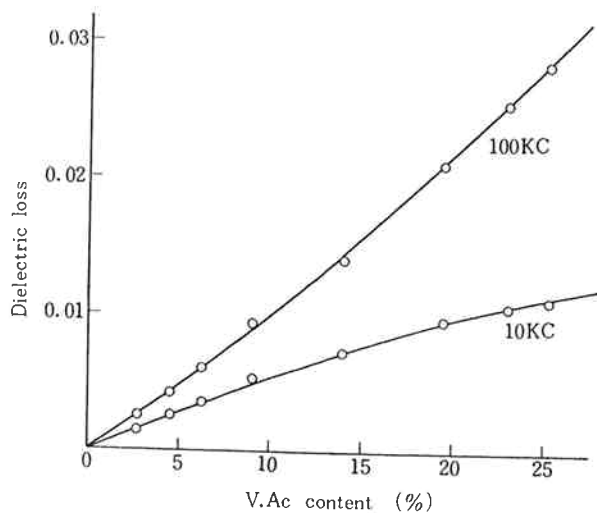


Fig. 10 Dielectric loss vs. V.Ac content

### 9. 光学的性質

EVA の特徴の一つは透明性のよいことである。そこでまず 1 mm 厚さの圧縮成型板のヘーズを測定した。測定法は ASTM D1003-61 によった。結果を Fig. 11 に示した。V.Ac 含量が 10% 以上になるとヘーズは急速に

低下し透明になる。モールド板のヘーズはほとんど結晶に起因する内部ヘーズに支配されており、V.Ac 含量が多くなると結晶化度そのものが直線的に低下する<sup>5)</sup>のみならず結晶の大きさも小さくなりヘーズがよくなるものと考えられる。

つぎに 40 mm 押出機 (L/D=20) を用いて厚さ 38 $\mu$ 、折径 25cm、ブロー比 2.1 のインフレーションフィルムを作成し、そのヘーズおよびグロスを測定した。ヘーズは ASTM D1003-61 により、60 $^\circ$ グロスは ASTM D2457-65T により測定した。結果は Fig. 12, 13 に示した。

ヘーズは V.Ac 含量の増加と共に低下するが、V.Ac 含量が 15% を越えると逆に上昇した。グロスも同様に V.Ac 含量が増加するとよくなるが、V.Ac 含量が 15% を越えると低下した。これはフィルム加工時、インフレーション装置のピンチロールに接触した際、フィルム表

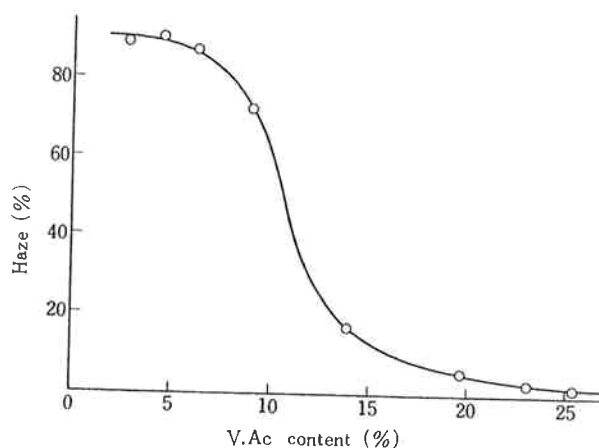


Fig. 11 Haze of compression molded plate (thickness 1mm) vs. V.Ac content

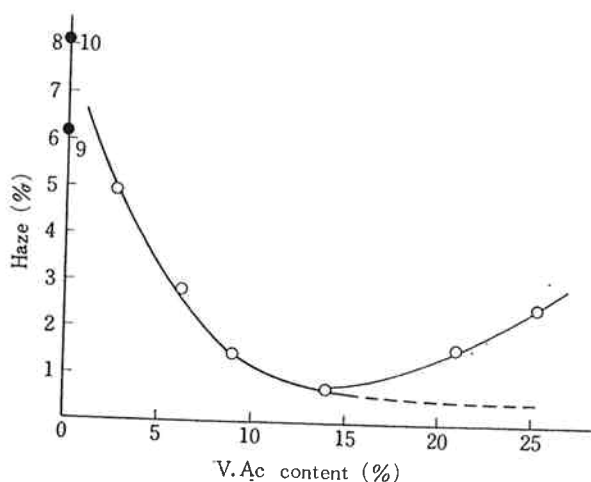


Fig. 12 Haze of blown film vs. V.Ac content

Film gage ; 38 $\mu$   
Lay flat width ; 25cm  
Blow up ratio ; 2.1

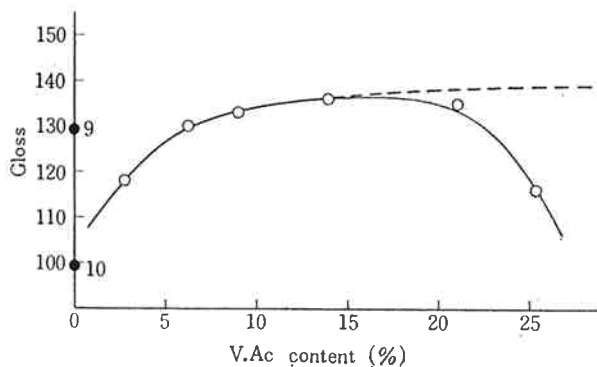


Fig. 13 60° gloss of blown film vs. V.Ac content

Film gage ; 38 $\mu$   
Lay flat width ; 25cm  
Blow up ratio ; 2.1

面にキズがつき外部ヘーズが大きくなったためである。したがってフィルムの加工法が適切であれば、V.Ac 含量が多くなればなる程透明性の良好なフィルムが得られるはずである。しかし、キズがつき易くなることも事実である。

## 10. ま と め

EVA の性質とその V.Ac 含量との関係について検討しつぎのことが明らかとなった。

- (1) 引張強さは V.Ac 含量が 15% 附近のとき最高値を示した。
- (2) ねじり剛性率の対数は V.Ac 含量の増加とともに直線的に低下した。
- (3) ねじり剛性率は温度の上昇とともに低下するが、温度依存性は V.Ac 含量が多くなると共に著るしくな

- る。しかし、 $-50^{\circ}\text{C}$  まで低下すると V.Ac 含量のいかんによらずポリエチレンとほぼ同じ値を示した。
- (4) 硬度および Vicat 軟化温度は V.Ac 含量の増加とともに直線的に低下した。
- (5) 引張衝撃強さは V.Ac 含量が約 20% のとき最高値を示した。
- (6) 誘電率、誘電損失角は V.Ac 含量の増加とともに直線的に増加した。
- (7) V.Ac 含量が多くなるとフィルムのヘーズは低下しグロス上昇した。しかし、15% を越えるとフィルムにキズがつきやすくなり逆にヘーズ、グロスは悪くなった。

本研究を行なうに当たり EVA を試作して戴いた日本ポリケミカル樹脂製造課の諸氏ならびに測定を担当して戴いた試験課の諸氏に厚く感謝する。

## 文 献

- 1) 川久保, 金光, 赤津: “電通研成果報告”, No. 3164, (1967).
- 2) H. Bartl, J. Peter; *Kautschuk u. Gummi*, **14**, WT23 (1961).
- 3) D. Mahling; *Kunststoffe*, **57**, 321 (1967).
- 4) R.L. Alexander et al.; *Polymer Eng. Sci.*, **6**, 5 (1966).
- 5) 布留宮: “化学工業”, **18**, 1006 (1967).
- 6) P.M. Kamath, R.W. Wakefield; *J. App. Polymer Sci.*, **9**, 3153 (1965).