

酢酸ビニル含量の異なるエチレン—酢酸ビニル 共重合体間のブレンド体の性質

佐藤昌利*
松村正之*
江村徳昭*
小坂勇次郎*

Properties of Blends of Ethylene Vinyl Acetate Copolymers with Different Vinyl Acetate Contents or Melt Indices

Masatoshi Sato
Masashi Matsumura
Noriaki Emura
Yujiro Kosaka

The properties of blends of ethylene vinyl acetate copolymers having 0—25 wt % vinyl acetate (VAc) content or 3.1—93 g/10 min. melt index (MI) were examined. Results were as follows:

- 1) In case of blending two copolymers differing in VAc content, tensile strength of the blend never showed a maximum at about 15 wt % VAc content. The measured tensile strength was the arithmetical mean value of those of two original samples selected for blending. It was found that the properties such as elongation, modulus, torsional stiffness and Vicat softening point were affected by VAc content of the blend, and opticals became worse compared with those of original samples when blending two copolymers more different in VAc content.
- 2) In case of blending two copolymers different in MI, tensile strength and Vicat softening point of the blend decreased, and its torsional stiffness increased slightly with the increase of MI. Elongation was constant up to 20 g/10 min. MI, but decreased rapidly above 20 g/10 min. MI.

1. まえがき

エチレン—酢酸ビニル共重合体（以下EVA共重合体と略す）は高圧ポリエチレンに比べて、柔軟で、透明性がよいなどの特徴をもっている。これら特色は、筆者らが報告しているように、主としてEVA共重合体中の酢酸ビニル含量によって決まる¹⁾。

実際に市販されているEVA共重合体のグレードは、すべての酢酸ビニル含量を網羅しているわけではなく、数限ぎられている。したがって、市販品以外の性質を必要とするグレードを作るためには、ブレンドによる方法

が実用上行なわれている。市販されているEVA共重合体1つ1つの分子中の酢酸ビニル含量の分布は、狭いものと考えられるが、ブレンドにより作製した場合には、1つ1つの分子中の分布が広がってくる可能性が大きい。この点についての詳しい報告はまだ発表されていない。

EVA共重合体とポリエチレン、ポリ塩化ビニルなどのポリマーとのブレンドについては、数多くの報告がある²⁾。しかし、EVA共重合体間のブレンドについては、実用上頻繁に応用されているにもかかわらず、ま

* 日本ポリケミカル㈱研究所

Table 1 Various EVA copolymers used in this work

EVA copolymer*	VAc (wt%)	MI (g/10min.)
A	0	3.1
B	6.2	6.1
C	9.0	2.8
D	13.9	3.1
E	21.2	3.1
F	25.2	4.4
G	13.8	8.6
H	13.6	93

* Contains about 100 ppm of antioxidant.

まった報告はない。ここでは、酢酸ビニル含量が 0—25 wt% の範囲で、含量の異なる EVA 共重合体間あるいは、含量が同じで MI (Melt index の略) の異なる EVA 共重合体間をブレンドし、機械的および光学的性質などに与えるブレンドの効果を検討したので、以下報告する。

2. 実験法

[1] 原料

実験に用いた酢酸ビニル含量 0—25 wt% の EVA 共重合体を Table 1 に示す。

[2] 試料の作製

MI が同程度で酢酸ビニル含量の異なる共重合体 2 種あるいは、酢酸ビニル含量が同程度で MI が異なる共重合体 2 種を次のように組合せた。

(1) 酢酸ビニル含量が異なる共重合体の組合せ

酢酸ビニル含量

0 と 25.2 wt% (A—F ブレンド)

6.2 と 21.2 (B—E ブレンド)

9.0 と 13.9 (C—D ブレンド)

(2) MI が異なる共重合体の組合せ

MI

3.1 と 8.6 g/10min. (D—G ブレンド)

3.1 と 93 (D—H ブレンド)

8.6 と 93 (H—G ブレンド)

おのおの組合せを 4"×8" ミキシングロールで 10 分間混練し、ブレンドした。ロール温度は前ロール: 145°C、後ロール: 130°C に設定し、ブレンド比は 0/100, 25/75, 50/50, 75/25, 100/0 の 5 通りとした。ついで、150°C に保った高圧成型機で所定の厚さに圧縮成型し、試験に供した。

[3] 引張特性

オートグラフ IS—2,000 型を用いて、JIS 3 号ダンベル試験片の破断強さ、および伸びを測定した。引取速度 500mm/min、測定温度 23°C、試験片厚さ 2mm。

[4] 1%割線モジュラス

オートグラフ IS—2,000 型を用いて、JIS 3 号ダンベル試験片のストレス—ストレイン曲線より 1%割線モジュラスを求めた。引取速度 12.5mm/min、測定温度 23°C、試験片厚さ 2mm。

[5] 振り剛性率

ASTM D 1043—61T に準じて、試験片厚さ 3mm、巾 12.5mm で測定した。

[6] 硬 度

ASTM D 1706—61T に従って Shore A および Shore D 硬度を測定した。

[7] Vicat 軟化点

ASTM D 1525—65T に準じて、測定した。昇温速度は 2°C/min とした。

[8] 光学的性質

ASTM D 1003—61T に準じて、測定した。厚さ 0.1mm の試験片を用いた。

[9] MI

ASTM D 1238—65T に従って測定した。

3. 実験結果および考察

[1] 酢酸ビニル含量の異なる共重合体のブレンド

EVA 共重合体の物性は酢酸ビニル含量によって影響されることは、筆者らが報告している通りである¹⁾。しかし、この場合の EVA 共重合体 1 つ 1 つの分子中の酢酸ビニル含量の分布は、狭いものと考えられる。ここでは、平均的にみたときに酢酸ビニル含量が同程度であるが、1 つ 1 つの分子を取り出したときに酢酸ビニル含量が異なる場合、物性にどのような影響を与えるかを、調べることを目的とした。すなわち、酢酸ビニル含量の差の異なる前述の組合せ試料を作製し、ブレンド体の性質と酢酸ビニル含量との関係を求めた。

(1) 引張特性

ブレンド体の引張強さおよび伸びと酢酸ビニル含量の関係を Fig. 1 に示す。EVA 共重合体の引張強さは酢酸ビニル含量 15 wt% 付近に極大値をもつ特異な現象を示しているが、ブレンドによって同じ程度の酢酸ビニル含量を有する試料を作製しても、同様な現象を示さない。むしろブレンドに用いた試料の算術平均値より、酢酸ビニル含量の差の大きい A—F ブレンドでは、少し低くなった。

ブレンド体の伸びは、ブレンドに用いた試料と同様

に、酢酸ビニル含量によって影響され、10 wt% までは増加するが、それ以上では一定となり、ブレンドによる効果は、認められない。

(2) 1%割線モジュラス

ブレンド体の割線モジュラスの対数と酢酸ビニル含量の関係は Fig. 2 に示すように、ブレンドに用いた試料と同様、酢酸ビニル含量の増加とともに直線的に減少した。ブレンドによる影響は、酢酸ビニル含量の差の大きいA-Fブレンドについてのみ認められ、他のもの

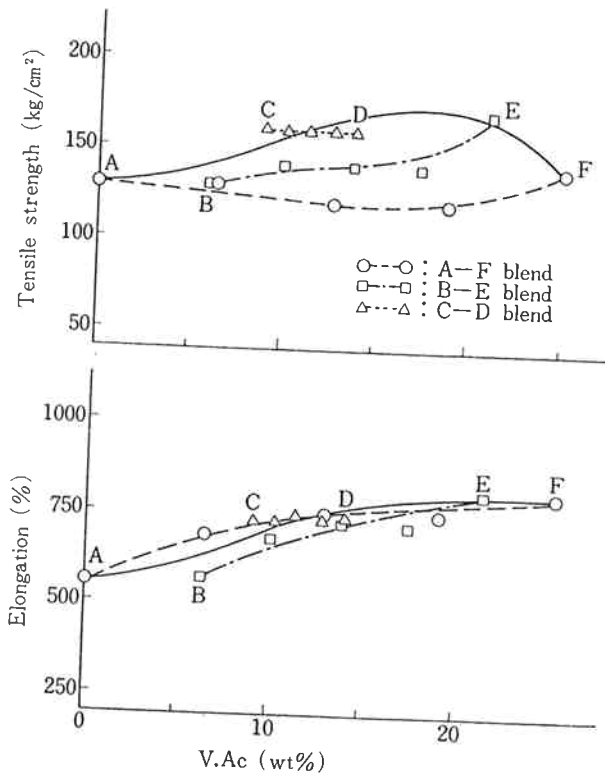


Fig. 1 Tensile strength and elongation vs. VAc content for EVA copolymer blends

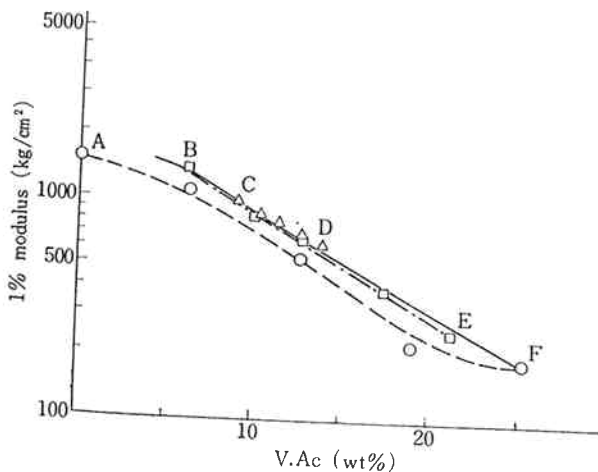


Fig. 2 1% modulus vs. VAc content for EVA copolymer blends

に比べて低い値を示した。

(3) 振り剛性率

1%割線モジュラスと同様、Fig. 3 に示すように、ブレンド体の振り剛性率の対数は、酢酸ビニル含量の増加とともに、直線的に減少し、ブレンドによる効果は認められなかった。

(4) 硬度

結果を Fig. 4 に示すように、ブレンド体の硬度は、ブレンドに用いた試料の算術平均値であらわされた。酢酸ビニル含量 0 wt% のA試料を除けば、ブレンドに用いた試料についても、ブレンド体同様、硬度は酢酸ビニル含量の増加とともに、直線的に減少した。A試料は、MIが他の試料と同程度のものを選んだが、製造条件が異なるため、硬度や以下に示す Vicat 軟化点においても、わずかに異なった現象を示した。

(5) Vicat 軟化点

ブレンド体の軟化点は Fig. 5 に示すように、酢酸ビニル

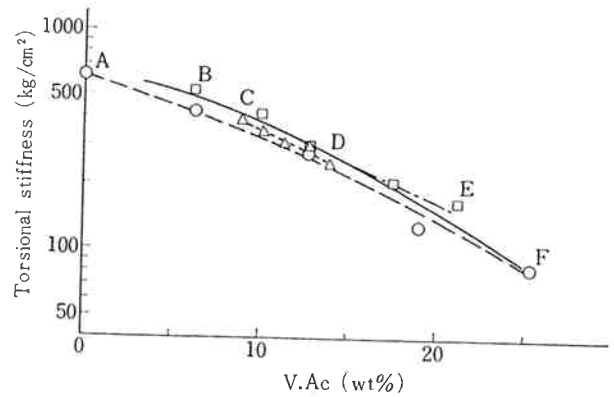


Fig. 3 Torsional stiffness vs. VAc content for EVA copolymer blends

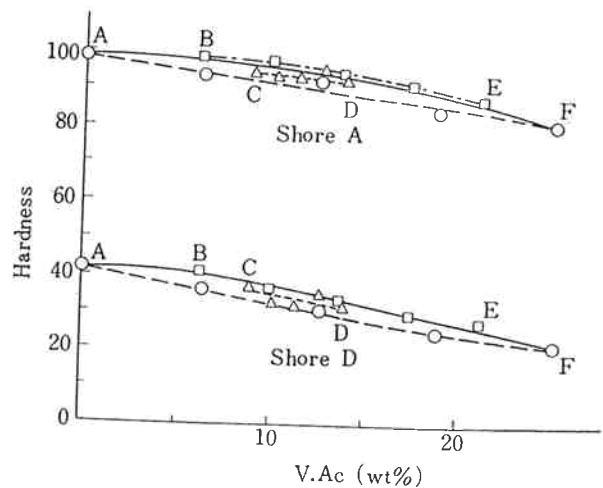


Fig. 4 Hardness vs. VAc content for EVA copolymer blends

ル含量が増すと、直線的に減少し、ブレンドに用いた試料と同様な結果となった。

(6) 光学的性質

ブレンド体の光線透過率およびヘーズを Fig. 6 に示した。光線透過率は、A-Fブレンドを除けば、酢酸ビニル含量の増加にもなって、大きくなっている。しかし、酢酸ビニル含量 13 wt% 付近をみると、ブレンド体の光線透過率は、ブレンドに用いた試料に比べると、酢酸ビニル含量の差の大きく異なるブレンド体のものほど悪い。A-Fブレンドでは、酢酸ビニル含量 8 wt%

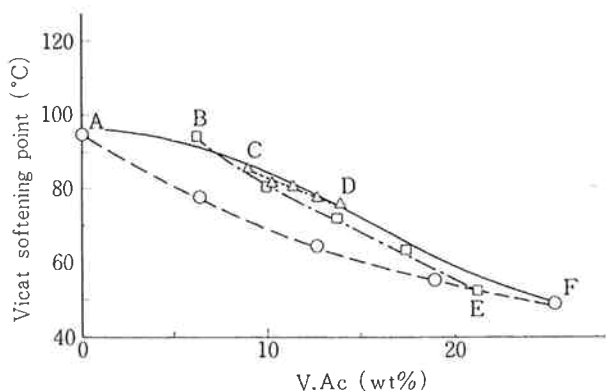


Fig. 5 Vicat softening point vs. VAc content for EVA copolymer blends

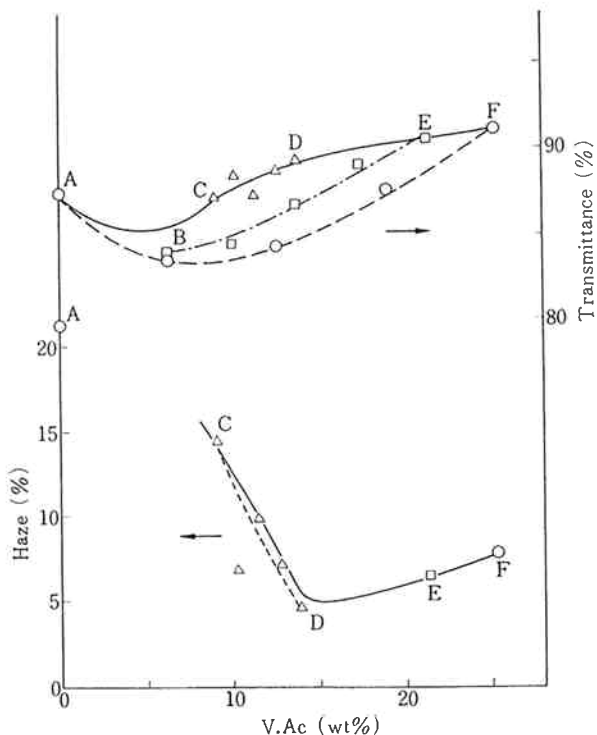


Fig. 6 Optical properties vs. VAc content for EVA copolymer blends

で極小値をもつ特異な現象を示した。

ブレンド体のヘーズはC-Dブレンドのみ測定でき、酢酸ビニル含量の増加にもなって減少した。ブレンド用試料のヘーズは酢酸ビニル含量 15 wt% までは、含量に比例して減少し、それ以上の含量では増加した。これは、シート加工時、表面に傷がついたためと考えられる。

酢酸ビニル含量の差の大きいものをブレンドした場合、EVA共重合体の特徴の1つである透明性が悪くなることがわかった。

(7) MI

ブレンド体のMIとブレンド比は Fig. 7 に示すように直接関係にあった。

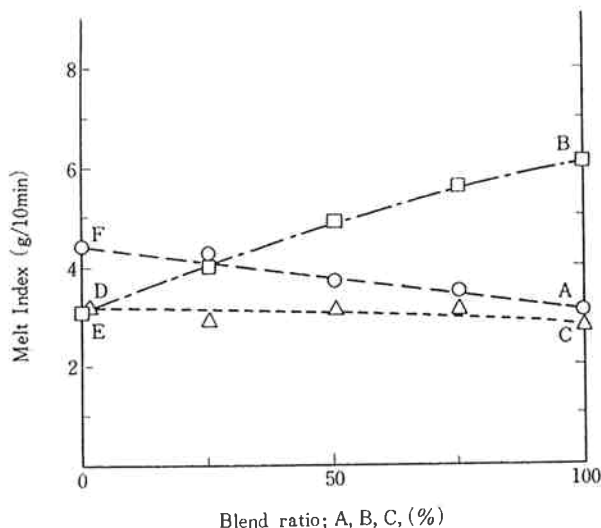


Fig. 7 Melt index vs. blend ratio for EVA copolymer blends

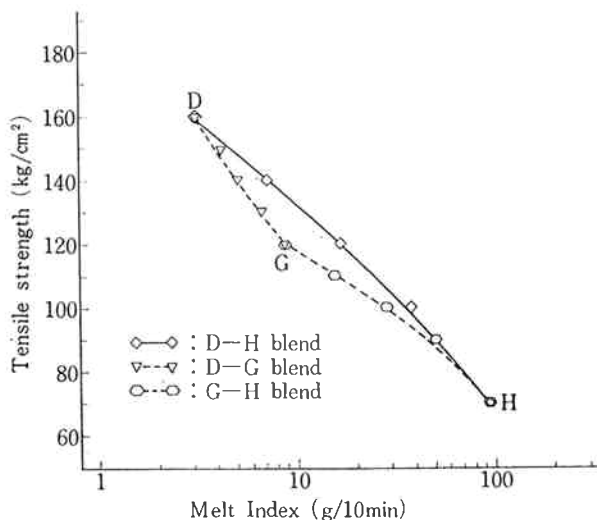


Fig. 8 Tensile strength vs. melt index for EVA copolymer blends

〔2〕 酢酸ビニル含量一定でMIの異なるEVA共重合体のブレンド

酢酸ビニル含量が 13.8 wt% 付近で, MI が 3.1, 8.6, 93 g/10 min と異なる 3 種の EVA 共重合体のうち 2 種をブレンドし, ブレンドによる効果を調べた。なお, 3 種の試料は, 異なった製造条件で作ったものである。

(1) 引張特性

ブレンド体の引張強さは Fig. 8 に示すように, MI の対数とほぼ直線関係にあり, MI が大きくなると低下する。酢酸ビニル含量が一定のとき, EVA 共重合体の引張強さは, MI が大きくなると低下する傾向にある。MI が 3.1 と 93 g/10 min の試料を比較すると, 前者は後者に比べて約 2 倍の強さをもっている。

いつぼう, ブレンド体の伸びと MI の対数の関係は, Fig. 9 のように, MI が 20 g/10 min 付近まではほぼ一定であるか, それ以上になると減少する特異な現象を示した。この事実から, 伸びはブレンドによらず, MI に影響されるものと考えられる。

(2) 振り剛性率

ブレンド体の振り剛性率と MI の対数の関係は Fig. 10 に示すように直線で表わされる。

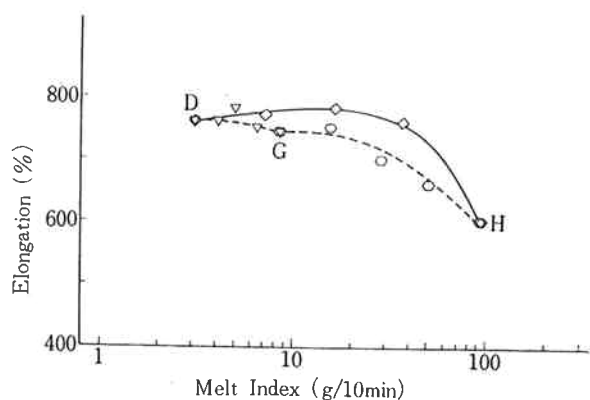


Fig. 9 Elongation vs. melt index for EVA copolymer blends

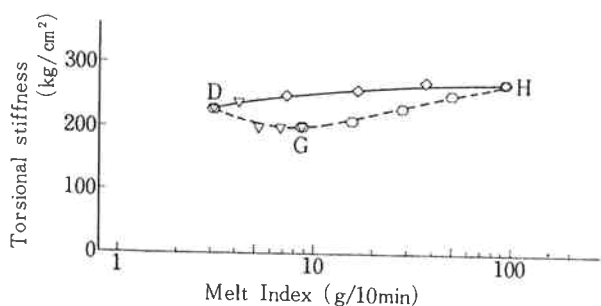


Fig. 10 Torsional stiffness vs. melt index for EVA copolymer blends

(3) 硬 度

ブレンド体の硬度と MI の関係を図示すると Fig. 11 のようになり, 硬度は MI によってほとんど変化しない。ブレンド用試料についても同様なことが言えるものと考えられる。

(4) Vicat 軟化点

ブレンド体の Vicat 軟化点と MI の対数は Fig. 12 に示すように直線関係で表わされる。MI が大きくなると, Vicat 軟化点はわずかに低下している。

(5) MI

ブレンド体の MI の対数とブレンド比の関係は Fig. 13 のようにほぼ直線的に変化した。

4. まとめ

酢酸ビニル含量 0-25 wt% の範囲で, 含量の異なる EVA 共重合体間, あるいは酢酸ビニル含量が一定で MI の異なる EVA 共重合体間のブレンド体の性質について

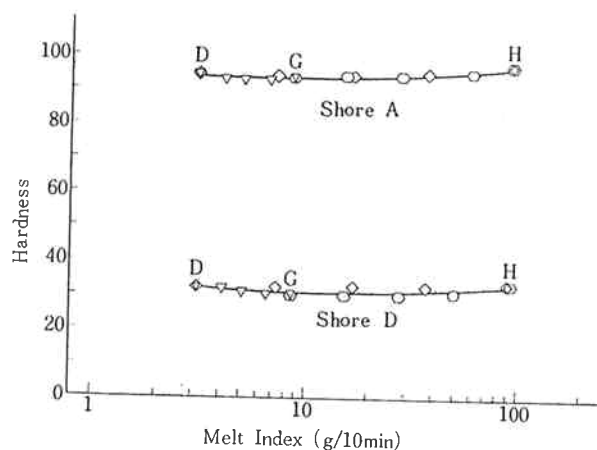


Fig. 11 Hardness vs. melt index for EVA copolymer blends

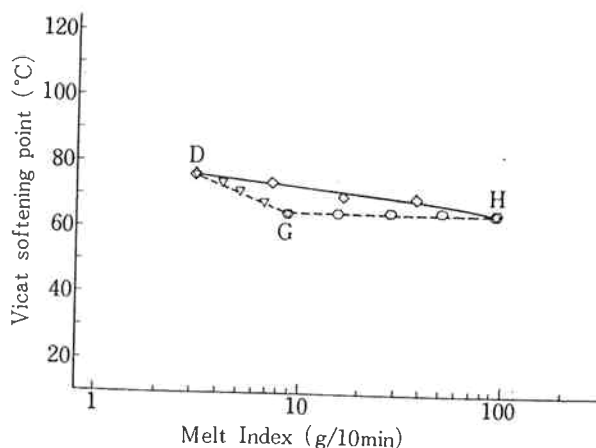


Fig. 12 Vicat softening point vs. melt index for EVA copolymer blends

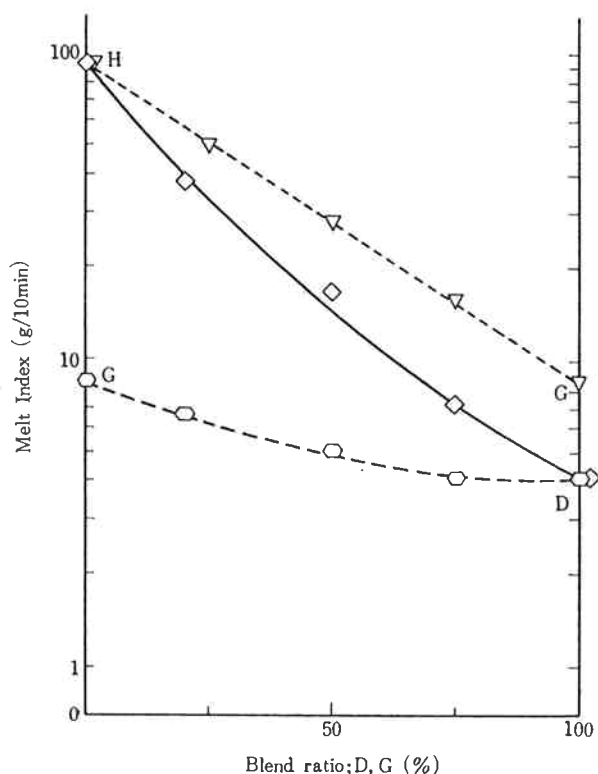


Fig. 13 Melt Index vs. blend ratio for EVA copolymer blends

て調べた。その結果から次のことがわかった。

[1] 酢酸ビニル含量の異なるEVA共重合体同志をブレンドしたとき

- (1) 引張強さは酢酸ビニル含量 15 wt% 付近で極大値を示さず、ブレンドに用いた試料の算術平均値程度の値を示した。ブレンドによる引張強さの増加は期待できない。
- (2) 伸びはブレンドのいかんによらず、酢酸ビニル含量が 10 wt% までは含量の増加に従って、その伸びは増加し、それ以上では一定となった。
- (3) 1%モジュラスおよび振り剛性率の対数あるいは硬

度、Vicat 軟化点はブレンドのいかんによらず酢酸ビニルの増加にともなって直線的に減少した。

- (4) 光線透過率およびヘーズは、酢酸ビニル含量の差の大きく異なるものをブレンドすると、含まれる酢酸ビニル含量が多くとも悪くなる。ブレンド用試料のヘーズは酢酸ビニル含量 15 wt% 付近がもっとも低い。
- (5) MIはブレンド比と直線関係にあった。

[2] 酢酸ビニル含量が一定でMIの異なるEVA共重合体同志をブレンドしたとき

- (1) 伸び以外の引張強さ、振り剛性率、硬度、Vicat 軟化点およびブレンド比はMIの対数と直線関係で表わされた。
- (2) 引張強さ、Vicat 軟化点はMIが大きくなると減少した。振り剛性率、硬度は一定でほとんどかわらなかつた。
- (3) 伸びはMIが20までは一定であるか、それ以上になると、急激に減少した。これは、ブレンドによらずMIによって影響されるものと考えられる。

Note :

- : A—F blend
- : B—E //
- △----△ : C—D //
- ◇——◇ : D—H //
- ▽----▽ : D—G //
- ⊕----⊕ : H—G //

文 献

- 1) 江村・井本・小坂：“東洋曹達研究報告”，13, 65 (1969).
- 2) 布留宮：*Plastic Age*, 12 (No. 3), 41 (1966).
木村：“塩化ビニルとポリマー”，7 (No. 4), 15 (1967) など。