

エチレン-酢酸ビニル共重合体とゴムの ブレンド体の性質

田 中 精 一*
山 本 裕 昭*
江 村 徳 昭*
植 村 勝*
小 坂 勇 次 郎*

Properties of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer- Rubber Blends

Seiichi Tanaka
Hiroaki Yamamoto
Noriaki Emura
Masaru Uemura
Yujiro Kosaka

Ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)~chloroprene rubber (CR) blends and EVA~ethylene-propylene rubber (EPR) blends crosslinked with dicumyl peroxide (DCP) were studied. Some physical and mechanical properties were measured on the blends of various ratio of these polymers.

The results are summarized as follows:

- 1) EVA-CR blends were brown and opaque, while EVA-EPR blends were translucent independent of the blend ratio.
- 2) As the EVA content in the blends increased, the secant modulus, the tensile strength at break and the Shore hardness of the blends increased.
- 3) The heat distortion of EVA-EPR blends increased with the EVA content. On the other hand, that of EVA-CR blends reached its maximum at a blend ratio of EVA/CR=80/20 approximately.
- 4) Increasing the content of EVA in EVA-EPR blends decreased the degree of swelling in iso-octane, while the degree was decreased with the increase of CR content in EVA-CR blends.
- 5) The extractability by xylene of EVA-CR blends crosslinked with 2.0 PHR DCP and of EVA-EPR blends crosslinked with 0.5 PHR DCP reached its maximum at a blend ratio=50/50 approximately in both cases.

1. ま え が き

エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) は柔軟性、低温性などにすぐれ、多くの分野でゴムの代替品あるいはゴムとブレンドして使用されている。一般に酢酸ビニ

ル含量の多いEVAは柔軟性に富むが熱変形温度が低いなどの欠点があるため、EVA単独で使用する場合は勿論のこと、ゴムとブレンドして使用する場合も有機過酸化物による架橋などによりその改質を計ることが多い。

EVA-ゴムブレンド体については特許¹⁾にみられる

* 日本ポリケミカル株式会社

ほか、われわれもすでにその性質について若干の検討を行った²⁾。しかし、EVAのみならずゴムの種類も非常に多岐にわたるため、これらブレンド体の性質も未知の分野が多い。

本報では引続き同様な手法でクロロプレンゴム(CR)およびエチレン-プロピレンゴム(EPR)とのブレンド体の性質について検討した。EVA-EPRブレンド体の性質については僅かに井本らの報告³⁾があるのみで、またEVA-CRブレンド体の性質について検討した例は見当たらない。そこで、本報ではこれらブレンド体の機械的性質や熱的性質などについて検討し、EVAのゴム分野への応用に対する一助とすることを目的とした。

2. 実 験

〔1〕試 料

実験に使用した2種類のEVAの性状をTable 1に示した。ゴムはつぎの2種類を使用した。

エチレン-プロピレンゴム(EPR); Epsyn 40, Copolymer Rubber & Chem, Corp. 製
クロロプレンゴム(CR); デンカクロロプレンM-40, 電気化学製

Table 1 Properties of EVA used in the experiments of blend

	EVA-1	EVA-2
Density, g/cm ³	0.938	0.949
Melt index, g/10min	1.5	4.0
V. Ac content, %	16	25
Torsional Stiffness, kg/cm ²	175	75

架橋剤は dicumyl peroxide (DCP), 商品名カヤクミルD, 日本化薬製, を使用した。

〔2〕ブレンドおよび架橋反応

前ロール温度を110°C, 後ロール温度を90°Cに保った6"φ×12"ミキシングロールを用い、つぎの手順でブレンドした。

- 1) ゴムを15分間素練りする。
- 2) 所定量のEVAを加え10分間混練する。
- 3) DCPを加えさらに5分間混練する。

なお、DCPを加えない場合も条件を統一するため5分間混練を続行し、全体の混練時間が等しくなるよう配慮した。

ブレンド比はEVA/ゴム = 10/0, 8/2, 6/4, 4/6, 2/8, 0/10とし、DCPの添加量は0.5および2.0PHRとした。

混練後、150°Cに保った高圧成型機で圧縮成型と同時に架橋反応を行った。架橋時間はDCPの半減期⁴⁾およ

びEVAのDCP架橋実験結果⁵⁾よりいずれも30分とした。

〔3〕引張試験

JIS K6301記載の方法に準じ、引張強さおよび伸びを測定した。また引張速度12.5mm/min.の条件下で1%割線モジュラスを測定した。測定温度はいずれも23°C。

〔4〕かたさ

ASTMD 2240-68に従い、Shore Aおよび Shore D 硬度を測定した。

〔5〕熱変形試験

JIS C3005 記載の方法に準じ、80°Cおよび120°Cにおける熱変形率を測定した。

〔6〕耐油試験

JIS K6301記載の方法に従い、試料を40°Cに保ったイソオクタン中に浸漬したのち、24時間毎に試料を取りだしその重量を測定し、平衡重量に達したときの重量増加より耐油性を評価した。

〔7〕抽出試験

ソックスレー抽出器でキシレンを用いて24時間抽出した。抽出残渣を充分乾燥し、その重量減より抽出分を求めた。

3. 結果および考察

〔1〕外 観

EVA-CRブレンド体はいずれも褐色不透明であった。一方EVA-EPRブレンド体は白色半透明で、とくにEVA-2をブレンドしたものは可成り透明であ

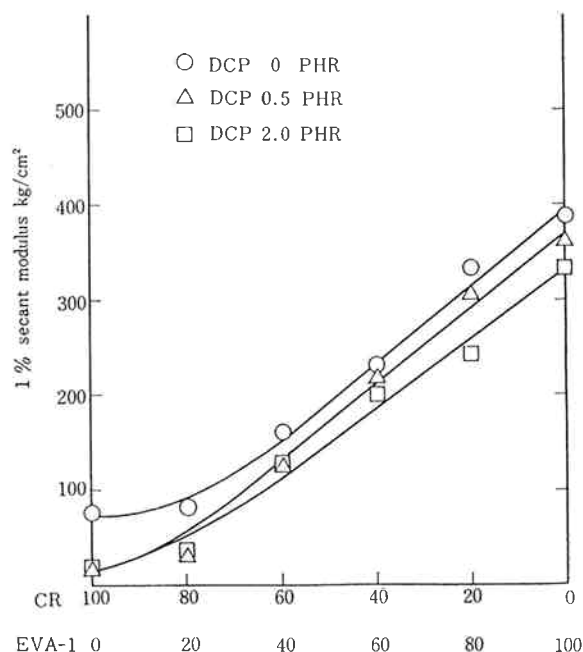


Fig. 1 Secant modulus of CR~EVA-1 blends

た。また、EPRの多いブレンド体は粘着性が非常に強かった。

〔2〕引張特性

ブレンド体の1%割線モジュラスを Fig. 1~4 に示した。いずれの場合もEVAの量が多くなると割線モジ

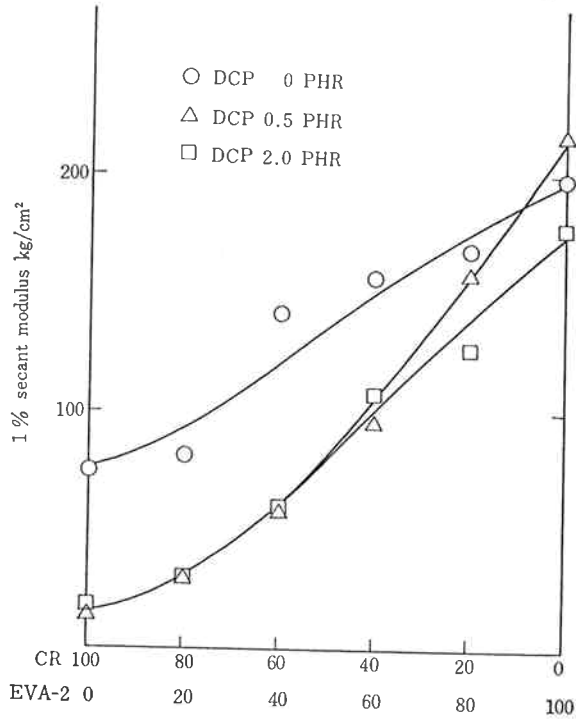


Fig. 2 Secant modulus of CR~EVA-2 blends

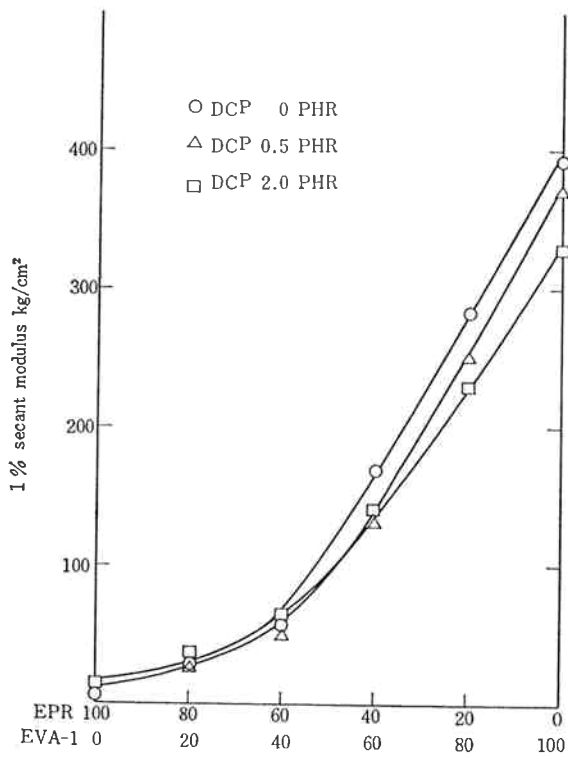


Fig. 3 Secant modulus of EPR~EVA-1 blends

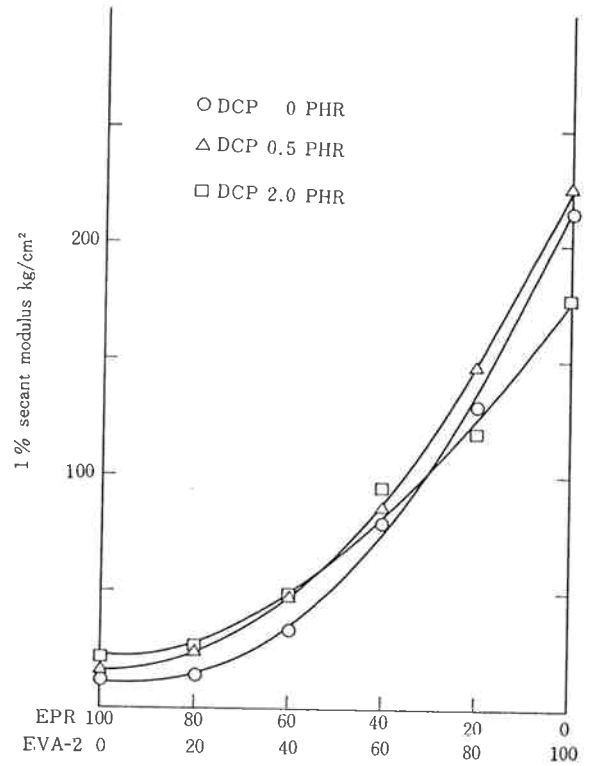


Fig. 4 Secant modulus of EPR~EVA-2 blends

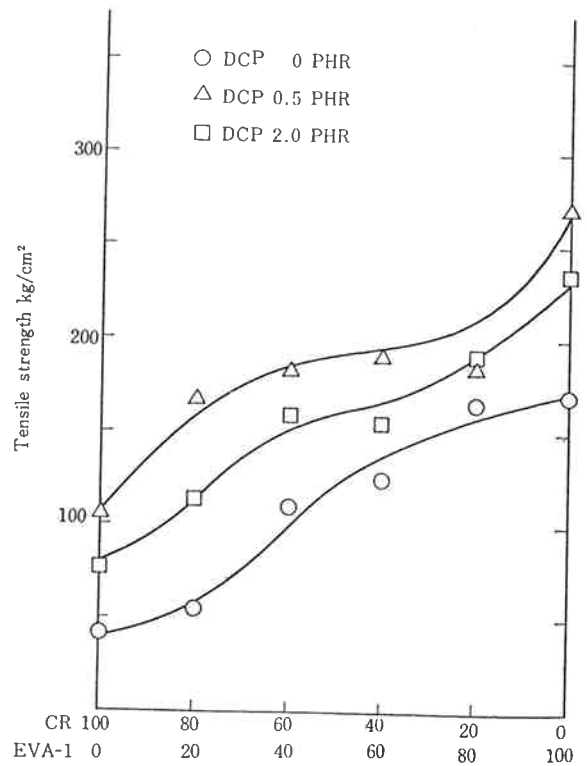


Fig. 5 Tensile strength of CR~EVA-1 blends

ジュラスは直線的に増大した。当然のことながら酢酸ビニル含量の多いEVA-2を用いたブレンド体のモジュラスはEVA-1のそれより小さい値を示した。EVAの特徴の一つである柔軟性はゴムに比べるとなおかなり劣るが、ゴムとのブレンドにより適当な柔軟性をもつ材料をうることを示唆している。

ブレンド体の引張強さを Fig. 5~8 に示した。いずれの場合もEVA含量が多くなると共に引張強さは上昇した。またDCPを0.5 PHR加え架橋したブレンド体の引張強さが最も大きく、ついでDCPを2.0 PHR加えたもの、未架橋物の順に小さい値を示し前報⁵⁾と同様な傾向を示した。なお、EVA-EPRブレンド体は、EPRの多い領域では非常に小さい引張強さを示した。

EPRの純ゴム配合物の引張強さは架橋密度 $5 \times 10^{-6} \text{mol/g}$ 附近に極大値をもつことが知られているが⁶⁾、ここで行った実験条件下では架橋密度はこれより大きく、従って網目鎖の配向が困難となり⁷⁾ 比較的低い引張強さを示したものと考えられる。なお、EPRの引張強さはイオウの併用⁸⁾、架橋助剤の使用⁹⁾あるいはカーボンブラックの配合¹⁰⁾などにより向上することが知られているので、EVA-EPRブレンド体についてもこれらの手段により引張強さを向上することが可能と考えら

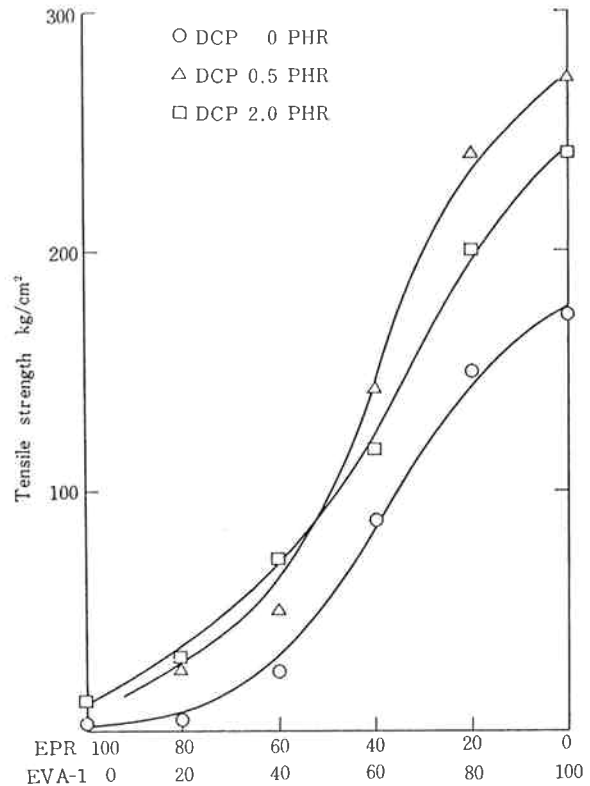


Fig. 7 Tensile strenght of EPR~EVA-1 blends

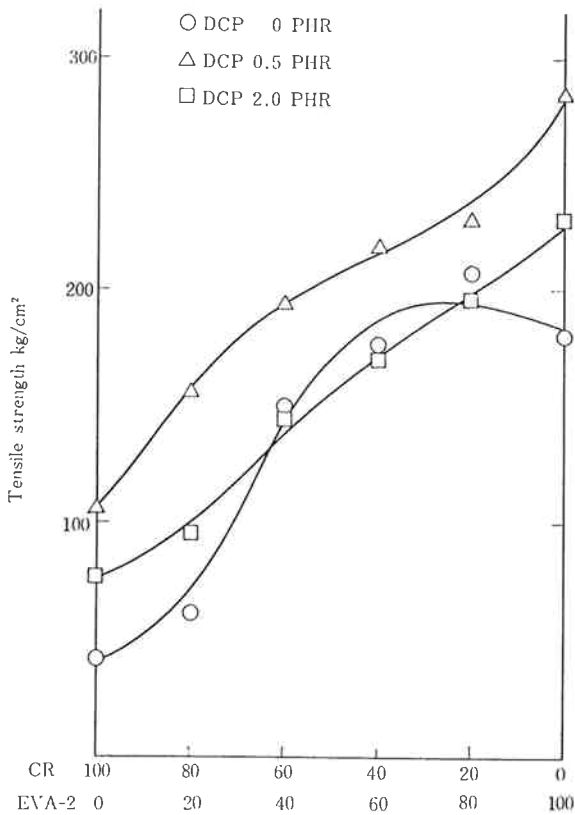


Fig. 6 Tensile strength of CR~EVA-2 blends

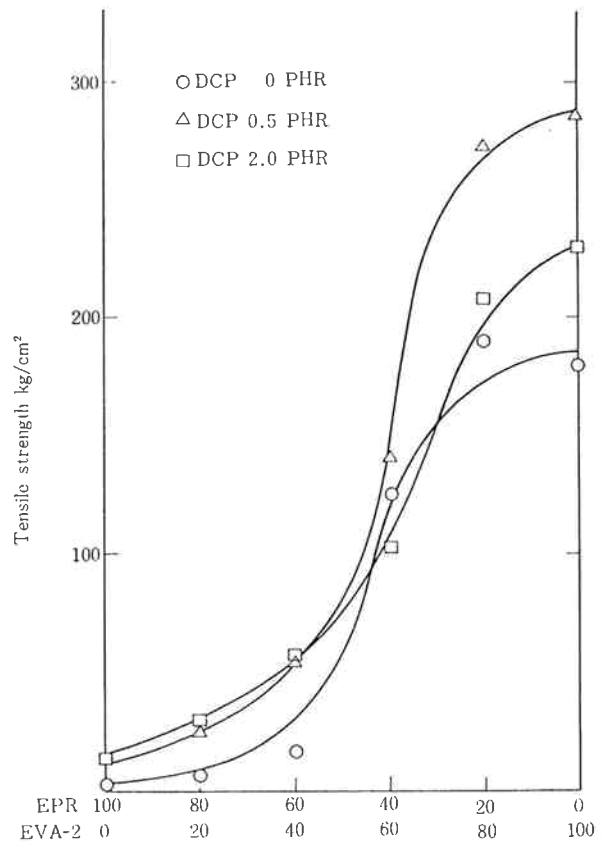


Fig. 8 Tensile strength of EPR~EVA-2 blends

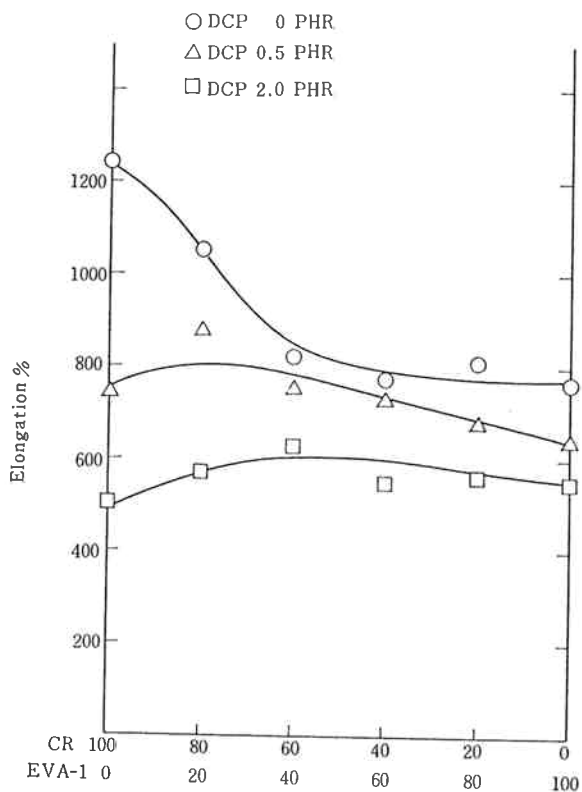


Fig. 9 Elongation of CR~EVA-1 blends

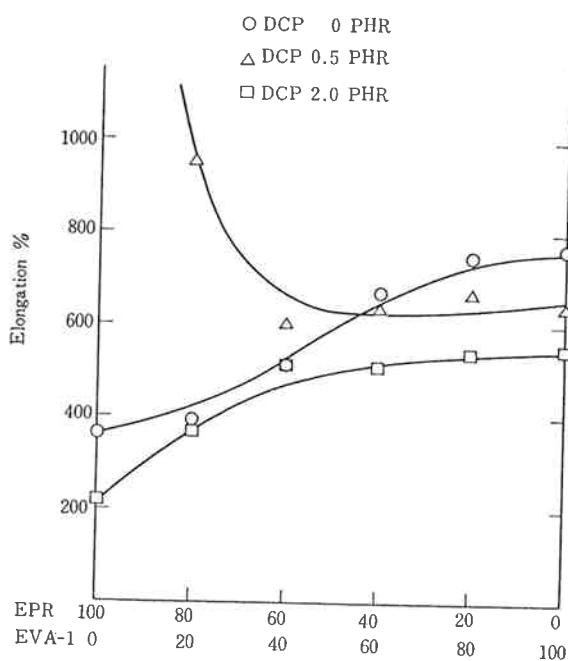


Fig. 11 Elongation of EPR~EVA-1 blends

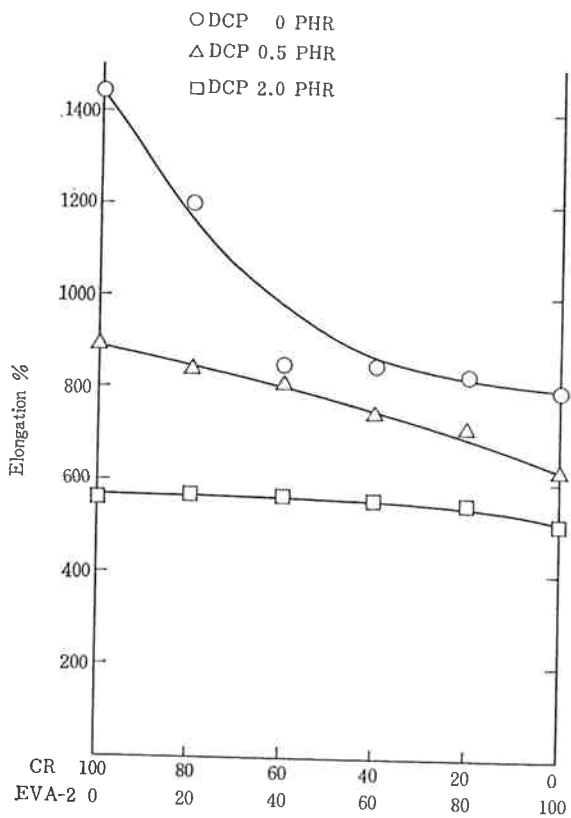


Fig. 10 Elongation of CR~EVA-2 blends

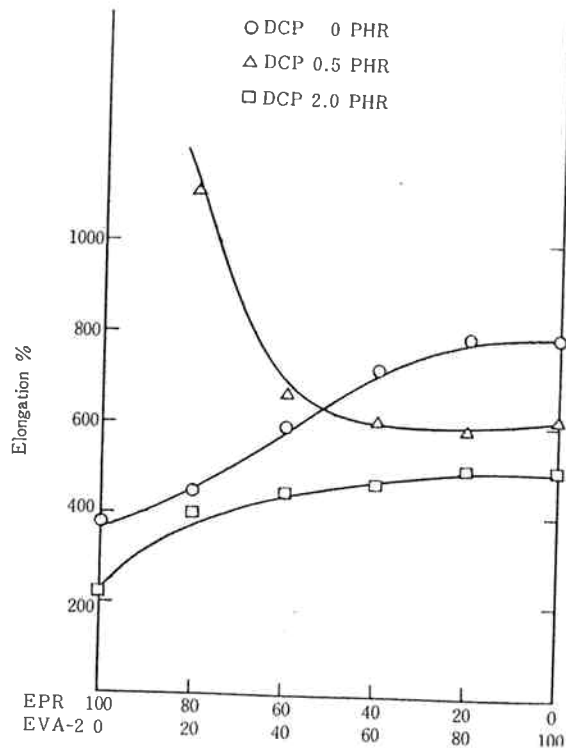


Fig. 12 Elongation of EPR~EVA-2 blends

れる。

伸びの結果を Fig. 9~12 に示した。EVA-CRブレンド体の伸びはEVA含量の増加とともに減少した。またDCP添加量が多くなると伸びは低下した。一方、EVA-EPRブレンド体の伸びはEVA含量の増加とともに大きくなったが、DCPを0.5PHR加え架橋したものは逆の傾向を示した。EPRを純ゴム配合でDCP架橋した場合、DCP添加量が減少するとともに伸びが急激に大きくなることが知られており³⁾、EPRの多いブレンド体の伸びはDCP添加量が減少するとますます

大きくなるものと考えられる。

[3] か た さ

Fig. 13~16 にブレンド体の Shore Aおよび Shore D硬度を示した。いずれの場合もEVA含量が多くなるとともに、またDCP添加量が多くなるとともにかたさは増大した。

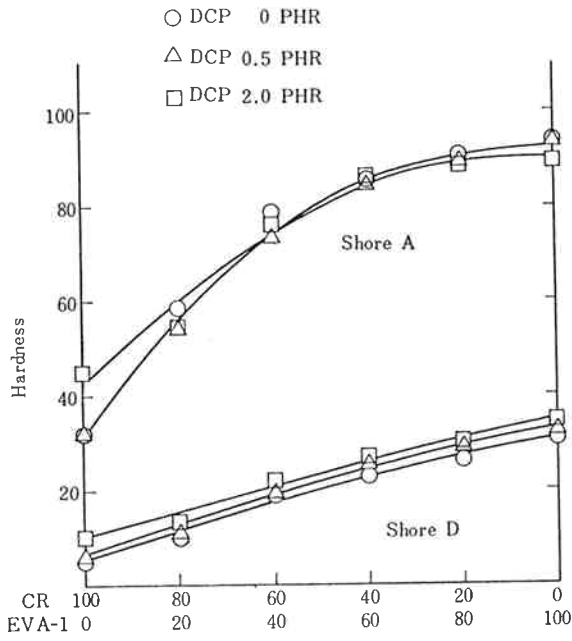


Fig. 13 Shore hardness of CR~EVA-1 blends

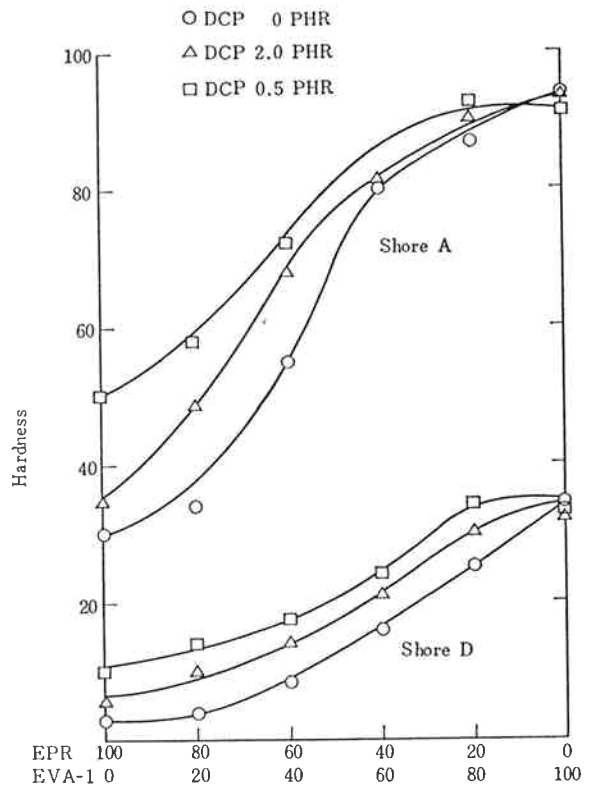


Fig. 15 Shore hardness of EPR~EVA-1 blends

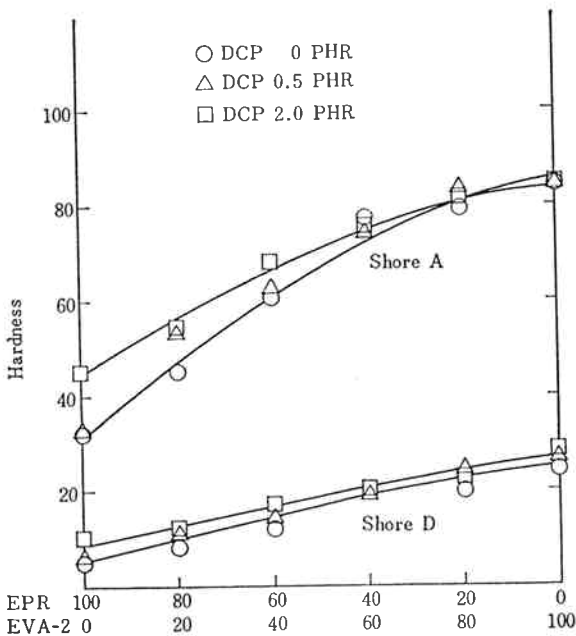


Fig. 14 Shore hardness of CR~EVA-2 blends

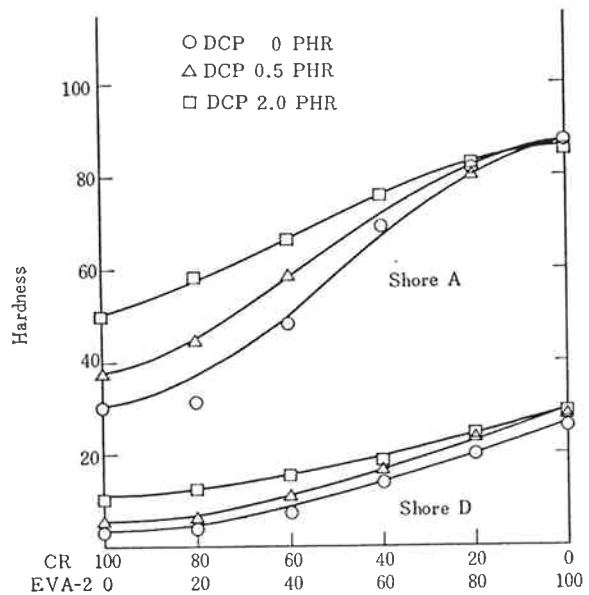


Fig. 16 Shore hardness of EPR~EVA-2 blends

〔4〕熱変形率

ブレンド体の熱変形率の結果を Fig. 17~22 に示した。EVA-CRブレンド体の80°Cにおける熱変形率はDCP架橋すればいずれも低い値を示した。しかし、DCPを加えない場合、とくにVAC含量の大きいEVA-2のブレンド体は大きい値を示した。120°Cにおける熱変形率はDCPを加えない場合は流動し測定できなかったが、DCP架橋したものはCRの多い領域およびEVA単独の場合は小さい値を示した。しかし、ブレン

ド比EVA/CR=80/20~60/40付近で熱変形率が最大値を示す特異な傾向を示した。

一方、0.5 PHRのDCPを加えたEVA-EPRブレンド体の熱変形率はEPR含量が多くなると大きくなったが、DCPを2 PHR加えたものはブレンド比のいかんによらず殆んど一定であった。

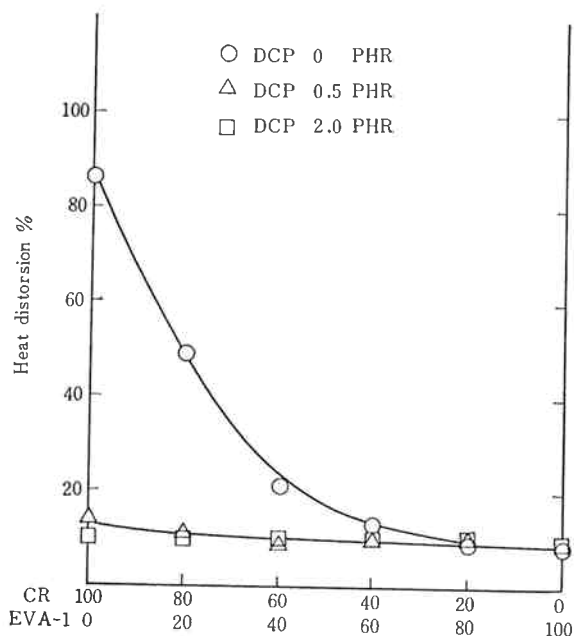


Fig. 17 Heat distortion of CR~EVA-1 blends at 80°C

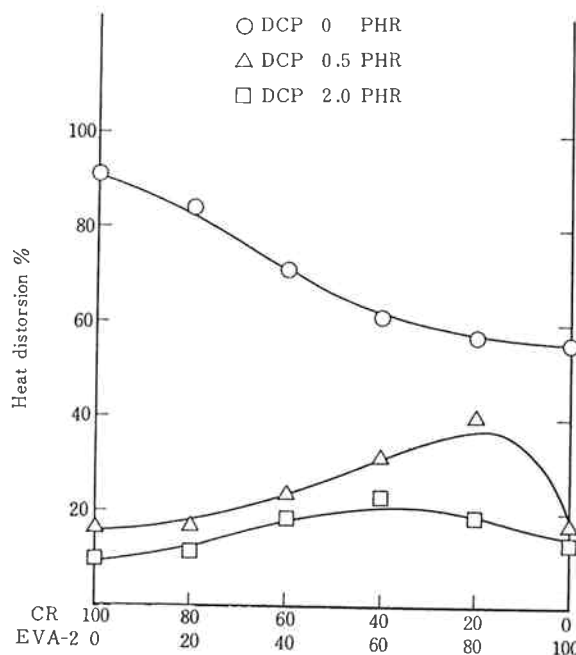


Fig. 19 Heat distortion of CR~EVA-2 blends at 80°C

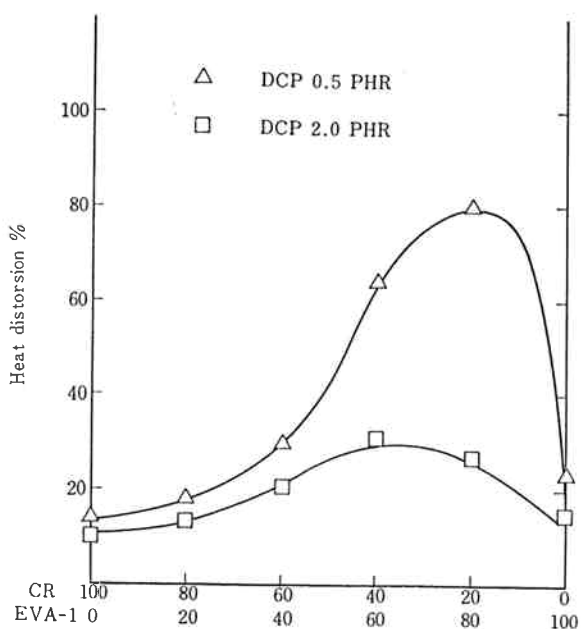


Fig. 18 Heat distortion of CR~EVA-1 blends at 120°C

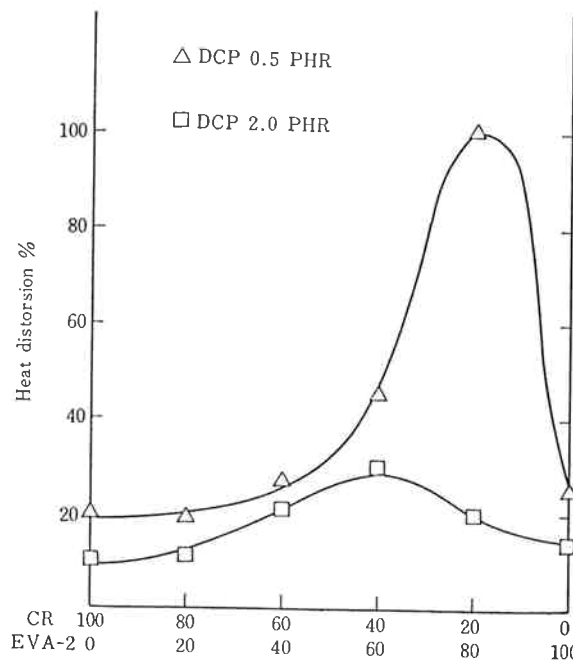


Fig. 20 Heat distortion of CR~EVA-2 blends at 120°C

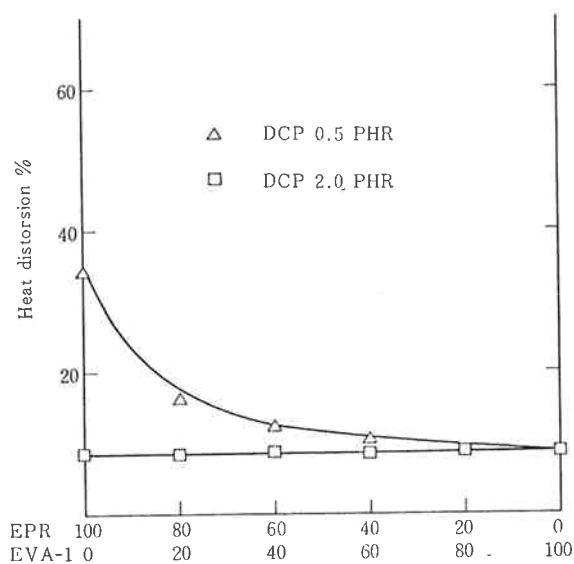


Fig. 21 Heat distortion of EPR~EVA-1 blends at 80°C

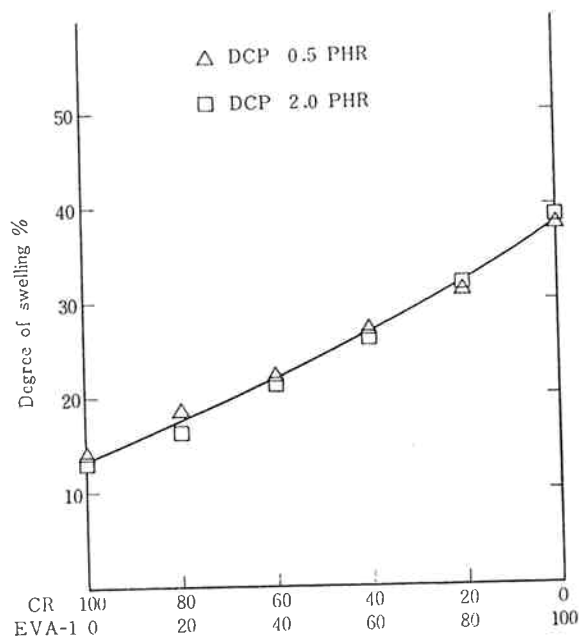


Fig. 23 Degree of swelling in iso-octane of CR~EVA-1 blends

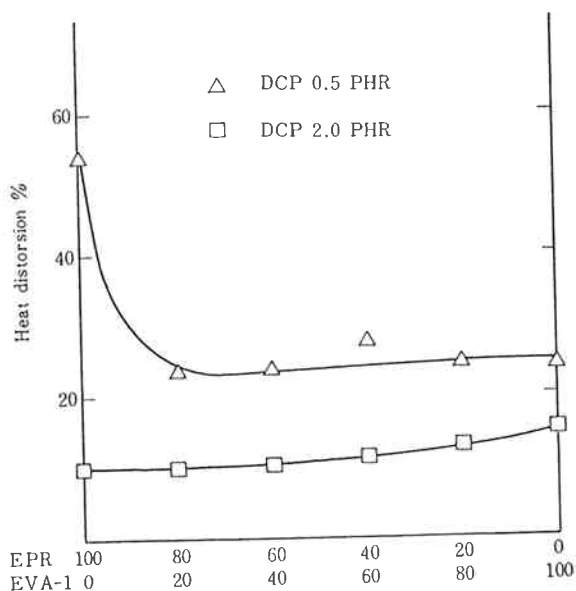


Fig. 22 Heat distortion of EPR~EVA-1 blends at 120°C

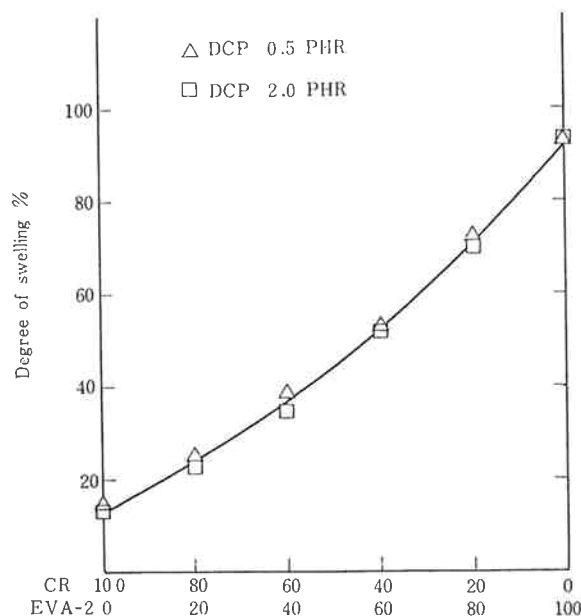


Fig. 24 Degree of swelling in iso-octane of CR~EVA-2 blends

[5] 耐油性

EVA-CR ブレンド体のイソオクタン中における膨潤度は Fig. 23, 24 に示すごとく, DCP 添加量のいかによらず CR 含量が多くなると共に直線的に低下し, CR の耐油性の良好なことを示した。EVA-EP R ブレンド体の場合は Fig. 25, 26 に示すごとく, EP R 含量が多くなると非常に大きい値を示した。EP R の耐油性を向上するために EVA ブレンドが有効であることを示している。

[6] 抽出分

各ブレンド体のキシレン抽出分の結果を Fig. 27~30 に示した。DCP を 0.5 PHR 添加した EVA-CR ブレンド体は抽出分が非常に多く殆んど架橋していないことがわかる。しかし, DCP を 2 PHR 加えると急激に抽出分は減少する。CR は DCP 架橋効率が悪いことが知られており, ¹¹⁾ 本報の結果もこれを裏付けている。また, DCP を 2 PHR 加えた場合, EVA/CR =

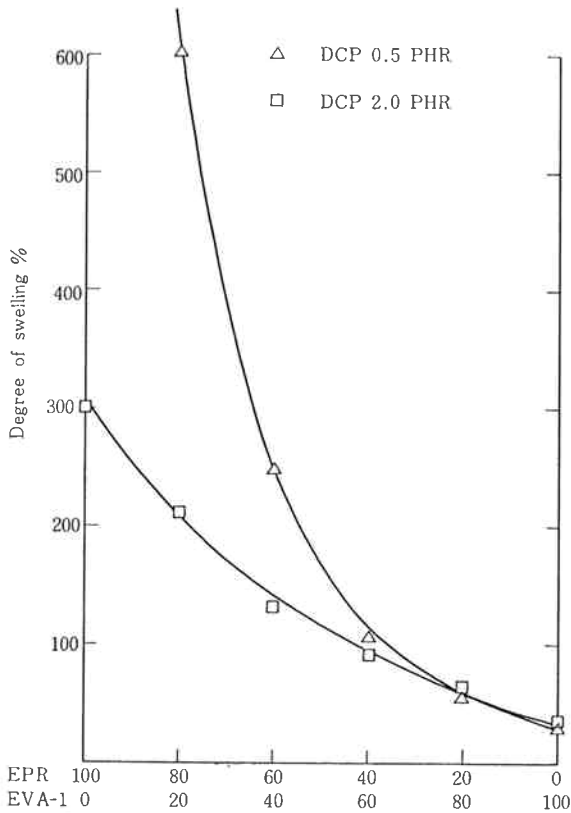


Fig. 25 Degree of swelling in iso-octane of EPR~EVA-1 blends

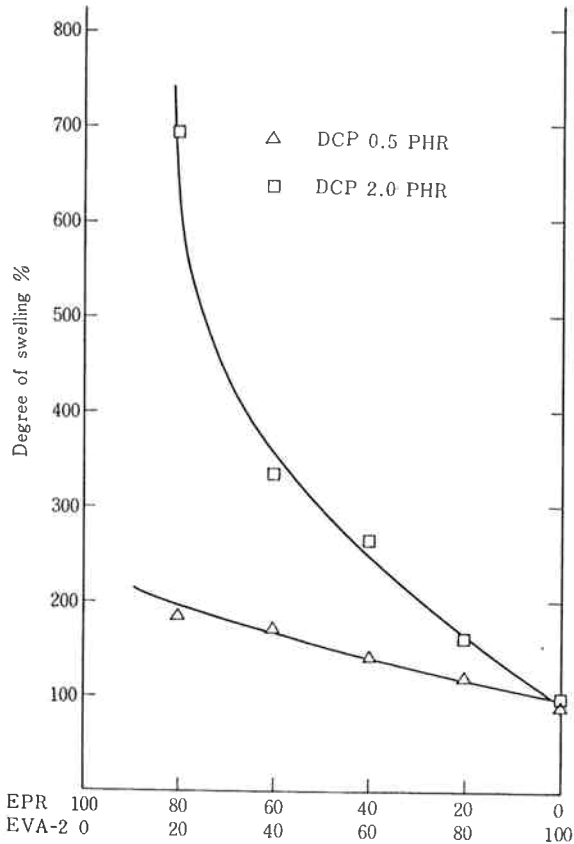


Fig. 26 Degree of swelling in iso-octane of EPR~EVA-2 blends

50/50 付近で抽出分が最高値を示すことがわかった。同様な傾向はポリエチレン-ゴムブレンド体¹²⁾やEVA-天然ゴムブレンド体²⁾においても見出されており、EVAとCRの混合分散が必ずしも充分でないことに起因するものと推定される。

一方、EVA-EPRブレンド体の場合、DCPを2PHR加えたものの抽出分は非常に少なかった。しかし、0.5PHR添加、架橋した場合は、EVA-CRブレンド体と同様にブレンド比EVA/EPR=50/50付近に最大値がみられた。

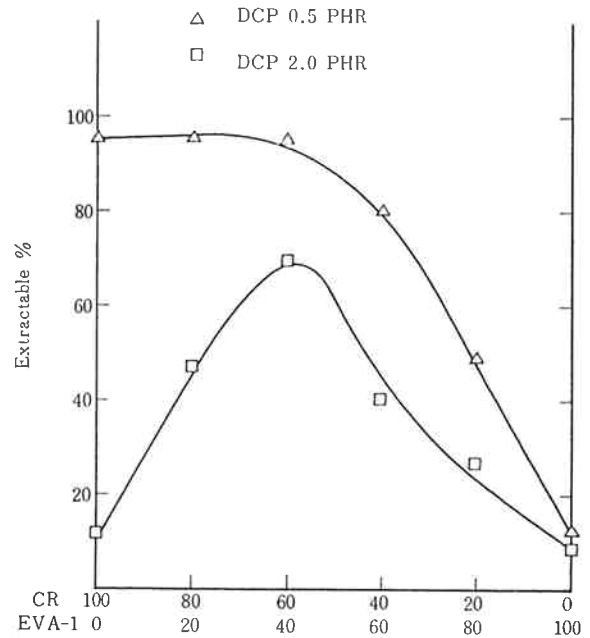


Fig. 27 Extractable of CR~EVA-1 blends

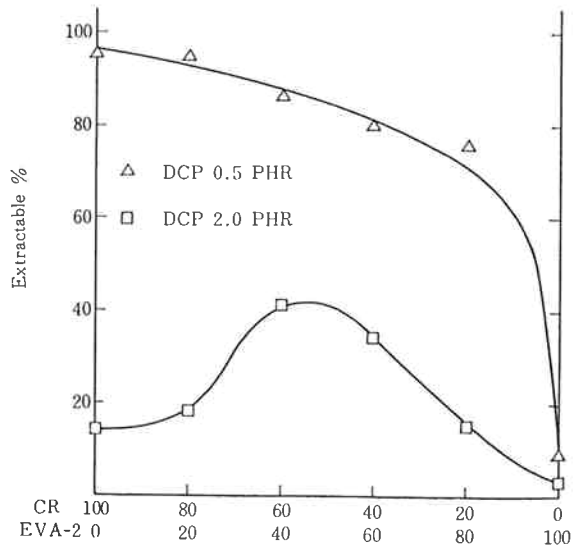


Fig. 28 Extractable of CR~EVA-2 blends

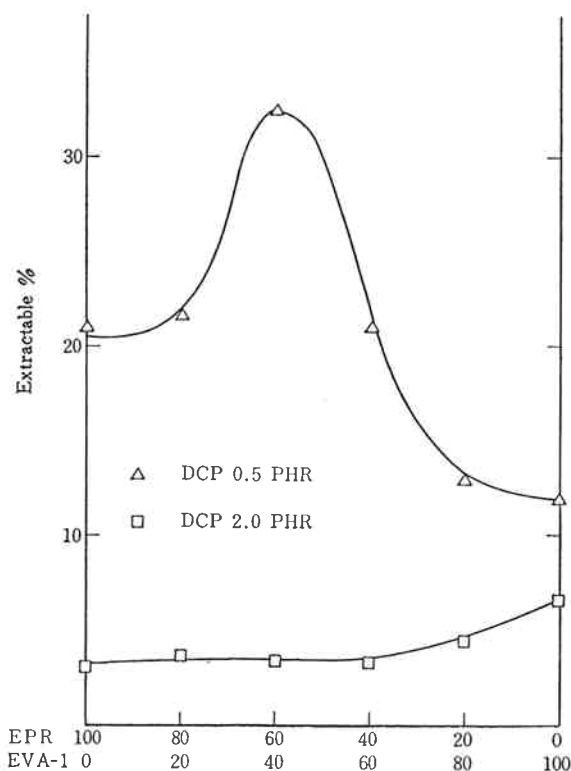


Fig. 29 Extractable of EPR~EVA-1 blends

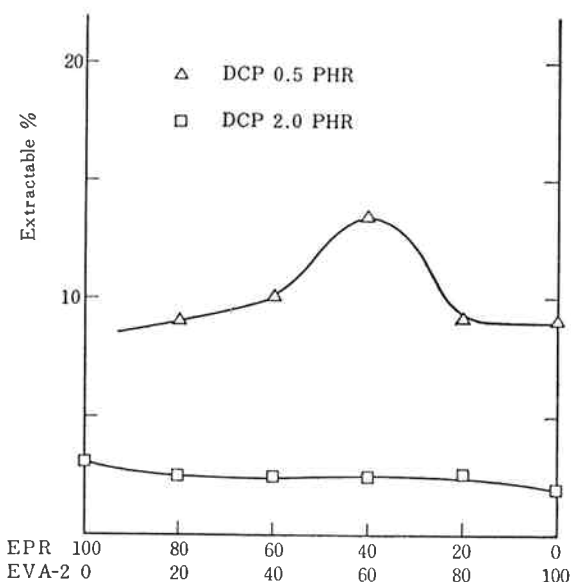


Fig. 30 Extractable of EPR~EVA-2 blends

4. まとめ

酢酸ビニル含量の異なる2種類のEVAとCRおよびEPRのブレンド体およびそのDCP架橋物の性質について検討しつぎのことがわかった。

- 1) EVA-CRブレンド体は褐色不透明であったが EVA-EPRブレンド体は半透明であった。
- 2) ブレンド体のモジュラス, 引張強さおよび Shore

硬度はいずれもEVA含量が多くなるとともに増大した。また, DCP 0.5 PHRを加え架橋したブレンド体が最も大きい引張強さを示した。

- 3) EVA-EPRブレンド体の熱変形率はEVA含量の増加とともに減少したが, EVA-CRブレンド体のそれはブレンド比EVA/CR=80/20付近で最大値を示した。
- 4) EVA-EPRブレンド体のイソオクタン中の膨潤度はEVA含量の増加とともに減少したが, EVA-CRブレンドのそれはCR含量の増加とともに減少した。
- 5) DCP 2.0 PHRを加えたEVA-CRブレンド体およびDCP 0.5 PHRを加えたEVA-EPRブレンドの抽出分はブレンド比50/50付近で最大値を示した。

なお, 本研究を行うに当たり測定を担当して戴いた試験課ならびに研究開発課物性グループの諸氏に厚く感謝する。

文 献

- 1) 特公昭 37-6717 (バイエル), 特公昭 40-20266 (モンサント), 特公昭41-7455 (倉敷レーヨン)。
- 2) 渡辺, 江村, 植村; “東曹研報”, 10, 154(1966)。
- 3) 井本ら; “エチレン-プロピレンゴムのパーオキサイド架橋に関する研究”, (昭和42年)。
- 4) 例えば D.K. Thonxas; *J. Appl. Polymer Sci.*, 6, 613 (1962)。
- 5) 渡辺, 江村, 植村; “東曹研報”, 10, 147(1966)。
- 6) J. J. Dudek, F. Buocke; *J. Appl. Polymer Sci.*, 8, 555 (1964)。
- 7) G. R. Taylor, S. R. Darin; *J. Polymer Sci.*, 17, 511 (1955)。
- 8) 例えば L. D. Loan; *J. Polymer Sci.*, B-2, 59 (1964)。
- 9) 例えば L. P. Lenas; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 2, 202 (1963)。
- 10) 例えば L. P. Lenas; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 3, 269 (1963)。
- 11) L. D. Loan; *J. Appl. Polymer Sci.*, 7, 2259 (1963)。
- 12) 井本ら; “日本ゴム協会誌”, 38, 1073, 1080 (1965)。