

エチレン-酢酸ビニル共重合体のクリープ特性

渡 辺 修 三
江 村 徳 昭
植 村 勝
小 坂 勇 次 郎

Creep Properties of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer

Shuzo Watanabe
Noriaki Emura
Masaru Uemura
Yujiro Kosaka

Tensile creep behaviors under the condition of various stresses and temperatures were studied for fifteen different kinds of ethylene vinylacetate copolymers (EVA). The Larson-Miller method for obtaining master curves for creep time under constant strains could successfully be applied to various EVAs. It was found that the material constant, C , in the parameter, $T(C+\log t)$, showed 55 for 10% strain, independent of vinylacetate content. This value is also in satisfactory agreement with that for polyethylenes. Creep behaviors for EVA are dependent not only on the vinylacetate content but on density of EVA and are closely related to their tensile modulus.

1. ま え が き

プラスチックのクリープ特性は、ポリマーの粘弾性的挙動の研究として、あるいは実用材料とくに建築材料、繊維、機械部品等の基礎データとして極めて重要である。ポリエチレンのクリープについても若干の報告があり^{1)~5)}基礎的な研究が行なわれている。

最近、ポリエチレンを用いた大型の収縮包装技術が開発され、収縮後の応力緩和に関連するクリープ強さに関する基礎データが必要とされ、実用面からもクリープ特性の重要性が認識されている。我々も各種ポリエチレンのクリープについて検討し密度が最も大きく影響することを報告した⁶⁾。

ポリエチレンの改質ポリマーであるエチレン-酢酸ビニル共重合体（以下 EVA と略称する）はそのすぐれた性質のため、広範な分野に使用され、耐久材としての消費も伸長している。これら EVA 成型品は比較的クリープ変形しやすく、クリープ変形の重要性がたえず問題になるもかわらず、EVA のクリープに関する報告は見当たらない。

本報では16種の EVA についてクリープ実験を行ない、クリープ特性を支配する構造およびその他の特性値との関係について調べた結果を報告する。

2. 実 験

〔1〕原 料

使用した EVA の性質を Table 1 に示した。レジジン A~G は当社で製造、販売されている EVA である。レジジン H~N はほぼ同じ重合条件で試験的に生産された酢酸ビニル含量の異なる EVA である。

メルトインデックスは ASTM D 1238-65T により、密度は室温にて24時間コンディショニングしたのち、ASTM D 1505-68 記載の方法で測定した。酢酸ビニル含量は加水分解法¹²⁾にて測定した。

〔2〕試 験 片

原料ペレットはロール混練したのち厚さ1~3mmに圧縮成形し、これより JIS 1号ダンベル試験片を打抜き使用した。

〔3〕クリープ試験機

東洋精機製プラスチック・フィルムシート用引張クリ

Table 1 Sample Characterization

Resin	Melt Index (g/10min)	Density (g/cc)	Vinylacetate content (%)	note
A	25.2	0.9548	31.0	Commercial EVA produced by Toyo Soda Mfg. Co.
B	4.0	0.9483	25.7	
C	1.7	0.9401	19.0	
D	21.8	0.9387	17.1	
E	1.6	0.9363	15.5	
F	2.9	0.9279	9.3	
G	0.4	0.9249	5.6	
H	3.8	0.9503	26.6	Trial EVA produced by Toyo Soda Mfg. Co.
I	3.1	0.9478	24.0	
J	2.9	0.9436	19.9	
K	3.0	0.9381	14.3	
L	2.7	0.9348	9.6	
M	6.0	0.9331	6.4	
N	3.5	0.9302	3.3	
O	2.7	0.9390	18.0	Commercial EVA produced by Mitsui polychemical Co.
P	0.8	0.9462	0	Commercial high density polyethylene produced by Mitsui petrochemical Co.

ープ試験機（定荷重引張機構6ヶ掛け，最高荷重；10kg，変位検出法；差動トランス式）を用いた。詳しい仕様は前報に示した⁶⁾。

〔4〕クリープ測定法

主として ASTM D 674-56 に従った。チャック間は50mmとした。試験片はプレス成形し24時間以内に試験温度で40時間コンディショニングした後，上下チャックに固定した。取付け1時間後に差動トランスを調整し，記録計指示を0に合わせる。記録計のフルスケールは100mmとした。荷重は試験片の厚みを考慮して，各温度により適当に変え5ヶの荷重のうち最も小さい荷重による歪が50時間で5%程度となるよう選んだ。なお6ヶ掛けの内1ヶは常に0点補正用として無荷重で運転した。歪測定時間の開始は負荷1分後とした。測定温度は30°C，40°C，50°Cおよび60°C，時間は70時間までとした。

〔5〕10%モジュラスの測定

試験片はクリープの測定と同じ JIS 1号ダンベルを使用し，プレス後室温にて24時間コンディショニングしたのち用いた。島津製オートグラフIS-2000を使用し，引張速度0.5mm/minにて10%割線モジュラスを測定した。

〔6〕クリープデータの整理

クリープ測定結果の粘弾性的解析法，およびクリープの長時間推定の方法，については多くの方法が検討され

ている^{2) 3) 5) 8) 9) 10) 11)}。しかし簡単な測定で確実に表現できるものはない。クリープ現象をレオロジ的に分解すると，

全歪=瞬間弾性歪+遅延弾性歪+永久歪
に分けることができる。

本報では前報のポリエチレンの場合と同様比較的大きな変形について測定を行い，すべて全歪で整理した。クリープの長時間推定は一定歪を与える時間について，Larson-Miller 法^{7) 11)}を適用した。Larson-Miller 法は次式から導かれたものである。

$$\gamma = Ae^{-Q/RT} = 1/t \quad (\text{応力一定})$$

$$T(C + \log t) = Q/2.3R = \text{const.} \quad (\text{応力一定})$$

$$C = \log A$$

γ ; クリープ速度

t ; 一定歪を与える時間

T ; 絶対温度

Q ; 活性化エネルギー

R ; ガス定数

C, A ; 材料定数

この式から一定応力で一定歪を生じる温度と時間の間で $T(C + \log t) = \text{const.}$ を満足する C を求めれば，応力 $\sim T(C + \log t)$ を軸とするマスターカーブを作ることができる。

〔7〕データ整理手順

前報と同一手順にて整理し、各 EVA についてマスターカーブを作成した。

- (1) 自動記録計より各樹脂、各温度、各荷重について、変形量-時間曲線を得る。
- (2) 全歪-時間(対数)曲線を作る。
- (3) (2)のグラフから全歪-応力曲線を作る。(各樹脂、各温度、各時間について)
- (4) (3)のグラフより応力-時間(対数)曲線を求める。(各樹脂、各温度、10%歪について)
- (5) (4)のグラフより同一応力を与える温度と時間の関係が $T(C+\log t)=\text{const.}$ となるような材料定数 C を算出する。
- (6) 一定歪に対するマスターカーブ
 (5)によって求められた C を横軸、 $T(C+\log t)$ に代入して、応力- $T(C+\log t)$ のプロットを行うことにより、温度、時間を同一軸におさめたマスターカーブを作ることができる。

3. 結果と考察

[1] 一定歪に対するマスターカーブ

全歪10%を生ずる時間に対し Larson-Miller 法を適用しマスターカーブを作ることができた。Fig. 1 に当社で生産した市販 EVA について、Fig. 2 に7種の試作 EVA に対するマスターカーブを示した。この場合、材料定数 C は酢酸ビニル含量に関係なく一定値 ($C=55$) を与え、前報⁶⁾で報告した低密度ポリエチレンの場合と一致することがわかった。また比較のために行った高密度ポリエチレンの実験においても材料定数 C は55でまとめられることが判明した (Fig. 3)。

[2] 酢酸ビニル含量とクリープ特性の関係

クリープ特性の表示はマスターカーブより推定した「30°Cで全歪10%を10000時間に生じさせるに必要な応力」として現わした。

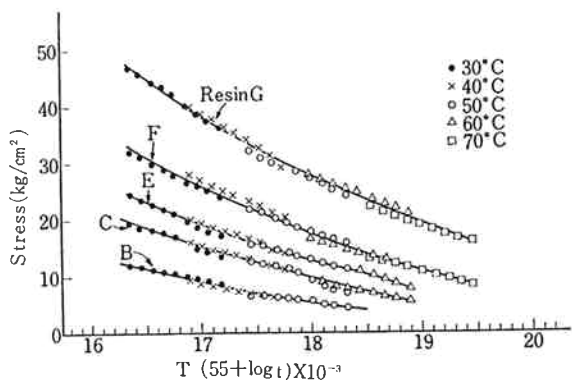


Fig. 1 Creep master curves at 10% strain for commercial EVA resins

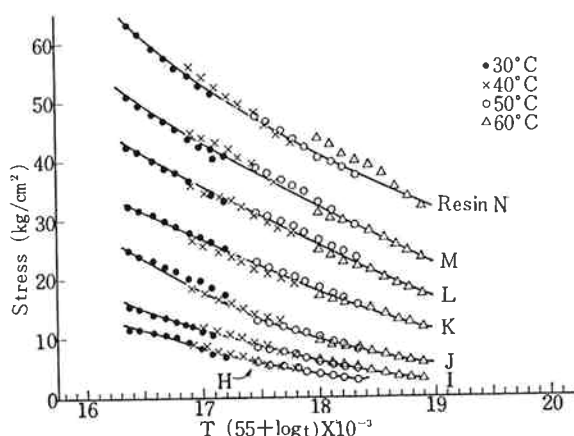


Fig. 2 Creep master curves at 10% strain for trial EVA resins

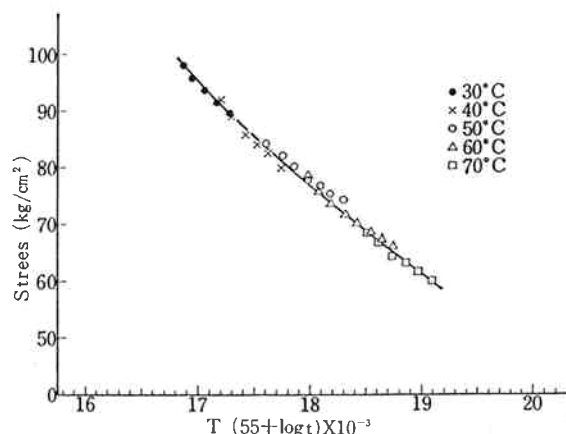


Fig. 3 Creep master curve at 10% strain for high density polyethylene, produced by Mitsui petrochemical Co

ポリエチレンの場合は主として密度がクリープ特性を支配し、密度が大きい程クリープ特性が秀れていることを報告した。これに対し、EVA ではさらに酢酸ビニル含量の影響が加わり、簡単な物性値との相関は求められない。Fig. 4 にクリープ特性と酢酸ビニル含量の関係を示す。また、Fig. 5 に各 EVA の密度と酢酸ビニル含量の関係を示す。これより密度と酢酸ビニルの間に一定の関係を持つ EVA においては、クリープ特性と酢酸ビニルの間にも一定の関係があることがわかる。すなわち、同一重合条件で作られた EVA、あるいは密度と酢酸ビニル含量が一定の関係を持つ EVA シリーズは、酢酸ビニル含量が小さい程クリープ特性はよく、また同一酢酸ビニル含量の EVA は密度の大きい程(結晶化度の大きな程)クリープ特性は秀れていることを示している。

[3] 10%引張モジュラスとクリープ特性の関係

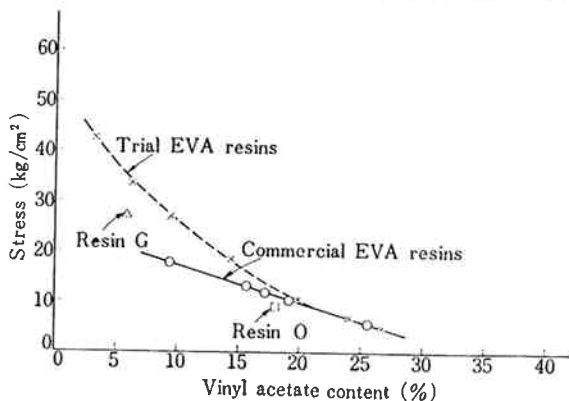


Fig. 4 Relationship between vinylacetate content of resins and creep properties (stresses for 10% strain at constant time and temperature)

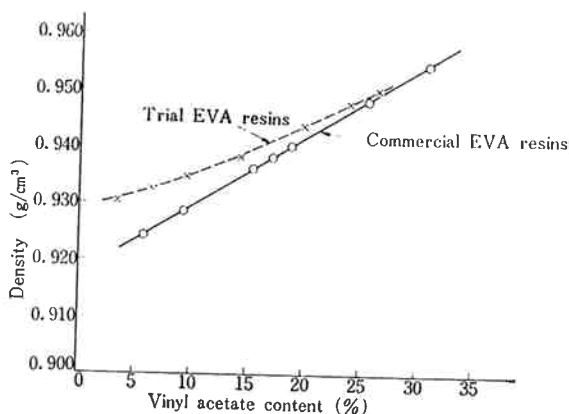


Fig. 5 Relationship between vinylacetate content and density of EVA resins

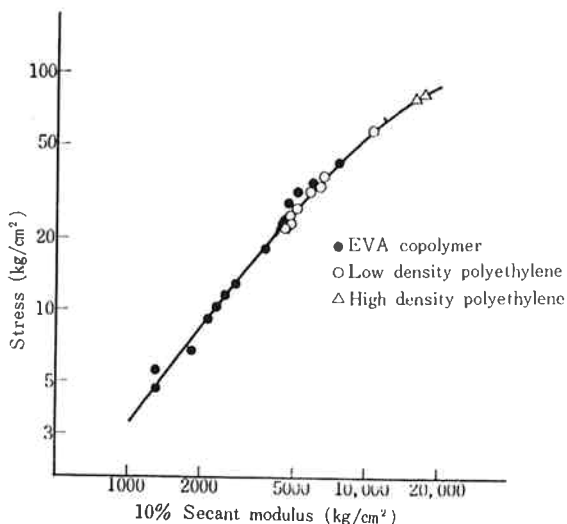


Fig. 6 Creep properties (Stresses for 10% strain) vs. 10% secant modulus for various ethylene resins (* quoted from previous report⁶⁾)

ことによりクリープ物性を推定できるような関係式は得ることができなかった。そこで、クリープ試験と同一引張機構による試験法である引張モジュラスの測定を行い、この二つのデータを比較した。この関係は Fig. 6 に示す。この図には、高密度ポリエチレンおよび前報⁶⁾で検討した低密度ポリエチレンの結果もあわせてプロットした。

この結果、酢酸ビニル含量の異なる EVA をはじめ、メルトインデックス、密度の異なる高密度および低密度ポリエチレンいずれも同じ曲線上にのることが明らかになった。したがって、クリープ特性を評価する場合、測定時間の長いクリープの実験を省略し、短時間測定⁶⁾の10%モジュラスより推定することが可能である。

4. ま と め

酢酸ビニル含量の異なる各種 EVA 16種についてクリープ特性の検討を行い、次の結果を得た。

- 1) いずれの EVA についても一定歪を生じる時間に対し Larson-Miller 法を適用してマスターカーブを作ることができた。
- 2) マスターカーブの材料定数 C は歪10%の場合、酢酸ビニル含量に関係なく約55で一定の値を示した。これはポリエチレンの場合の材料定数と一致する。
- 3) EVA のクリープ特性は結晶化度に関係しているものと考えられ、酢酸ビニル含量と密度に影響される。すなわち、同一重合条件下で重合された EVA では酢酸ビニル含量が小さい程、クリープ特性はよく、また同一酢酸ビニル含量の EVA では密度が大きい程、クリープ特性は秀れている。

4) クリープ特性に対し、10%モジュラスをプロットすると一定の関係が得られる。この関係は低密度ポリエチレンおよび高密度ポリエチレンを含めて一本のカーブにまとまる。したがって、クリープ特性の評価をする場合、短時間測定⁶⁾の10%モジュラスを測定することにより簡単に推定することができる。

最後に本実験に種々協力いただいた松沢豊氏をはじめ第3研究部高分子材料試験室の諸氏に感謝する。

文 献

- 1) R. H. Carey; *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1045 (1958).
- 2) 栗谷, 峯垣; “材料”, **14**, 205 (1958).
- 3) E. A. W. Hoff, P. L. Clegg and K. S. Smith; *Brit. Plastics*, **31**, 384 (1958).
- 4) G. R. Gohn and J. D. Cummings; *ASTM Bulletin*, **No. 247**, 67 (1960).

EVA のクリープ特性が、酢酸ビニル含量および密度に関係していることがわかったが、これらの物性を知る

- 5) J. E. Sinclair and J. W. Edgmond; *J. Appl Polymer Sic.*, **13**, 999 (1969).
- 6) 渡辺, 江村, 植村, 小坂; “東洋曹達研究報告”, **14**, No.1, 40 (1970).
- 7) 松沢, 北条; “材料試験”, **6**, 434 (1957).
- 8) 中川, 奥田; “材料試験”, **11**, 562 (1962).
- 9) 大南; “材料試験”, **8**, 199 (1959).
- 10) J. D. Ferry; *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3746 (1950).
- 11) F. R. Larson and J. Miller; *Trans, ASME*. 765 (1952).
- 12) JIS EVA 試験法案 (未発表).