

## PE-EVAブレンド体の環境応力亀裂抵抗

渡 辺 修 三  
江 村 徳 昭  
藤 木 時 男  
植 村 勝  
小 坂 勇 次 郎

### Environmental Stress Crack Resistance of PE/EVA Blends

Shuzo Watanabe  
Noriaki Emura  
Tokio Fujiki  
Masaru Uemura  
Yujiro Kosaka

An investigation has been made of the effects of blend of various ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) upon the environmental stress crack resistance (ESCR) of a low density polyethylene (PE) in accordance with the two fundamental parameters of the vinyl acetate content and the melt index.

It was found that the ESCR of PE/EVA blends is superior to that of the directly synthesized PE and EVA themselves. It was also found that the ESCR of PE/EVA blends having same vinyl acetate content with EVA itself can be improved with the increase of vinyl acetate content of EVA blend, but it was not affected by melt index of EVA blend.

The value of ESCR of the blends was decreased by Brabender mixing and was recovered reversibly to that of the original unsheared blends by heating in an inert atmosphere. It was proved that the ESCR of the PE/EVA blends was influenced by heterogeneity in the blends due to incompatibility of the EVA blend.

#### 1. ま え が き

現在、日本で電線関係に使用されている低密度ポリエチレンの量は、年間5万5千トンといわれる。これは、ポリエチレン(PE)の電気的性質や加工性がよいことなど、いくつかの利点を持っているためである。一方、PEの欠点としてその改質が要求されるものに、環境応力亀裂抵抗(ESCR)がある。特に電線シース用PEは秀れたESCRが要求される。

PEのESCRの向上には、分子量をあげたり、また分子量分布を調節したりする方法がとられている。

最近エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)あるいは、PE/EVA BlendがESCRの向上に有効であることが認められ、すでに日本でも実用化の段階に入っている。しかしブレンドの場合の効果の詳細や、メカニズム

については明らかでない。

本報では、低密度PEのESCRを向上するために、EVAとブレンドし、使用するEVAの性状と使用量がESCRの向上にいかに関係しているか、またブレンドの状態がESCRにどのように影響するかなどについて検討した結果を報告する。

#### 2. 実 験

##### [1] 試 料

使用したPEおよびEVAの性質をTable 1に示した。Resin AはPE homopolymerで、ブレンドによるESCRの改良効果を検討するためのベースレジンとして使用するもので、PEのうちでも特にESCRの悪いものを選んだ。

Resin Bは、Resin Aと同一重合条件で製造された

EVA であり、共重合体とブレンド体の比較をするために使用した。

Resin C~H の6種のレジンは、メルトインデックス (MI), 酢酸ビニル (VAc) 含量の異なる EVA で、ブレンド用として使用した。このうちD, E, Fはほぼ等しい VAc 含量を持ち MI が大巾に異なるレジンで MI の影響を調べる目的で使用した。

MI は ASTM D 1238-65 T により、密度は ASTM D 1505-68 により測定した。VAc 含量は加水分解法<sup>1)</sup>にて測定した。

Table 1 Characterization of polymers investigated

Resin	MI (g/10 min)	d (g/cc)	VAc (%)
Resin A	1.5	0.924	0
B	1.5	0.926	2.0
C	3.0	0.928	9.3
D	1.6	0.941	19.4
E	20	0.942	19.2
F	131	0.936	18.1
G	22	0.954	30.2
H	10	0.970	39.5

## [2] 実験手順

Fig.1 に実験の手順について簡単に示す。ロールによりブレンドした PE/EVA は、混練効果の影響および熱処理の影響を調べるため、ブラベンダー混練および加熱処理を行った。

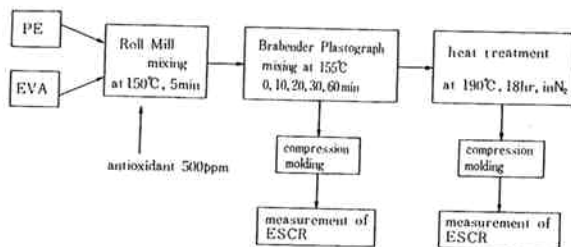


Fig. 1 Procedure of experiments

## [3] ブレンド

PE と EVA のブレンドは、150°C に保った 6"φ × 12" ロールにより 5 分間行った。なお、この場合劣化防止のためフェノール系酸化防止剤を 500 ppm 添加した。

## [4] ブラベンダー混練

PE, EVA および PE/EVA Blend の混練はブラベンダープラストグラフで行なった。混練は 50 ml のチャンバータイプ, Roller Mixer Type 50 を用い、温度 155°

C, 回転数 50 rpm で 0, 10, 20, 30 および 60min で行ない混練の状態が異なるサンプルを作成した。なお、レジンの仕込量は 43 g とした。

## [5] 熱処理

ブラベンダー混練レジンの熱処理は 300 ml ステンレスアンブル, N<sub>2</sub> 中で 190°C, 18時間行った。

## [6] 試験片の作成

ロール・ブレンドレジン, ブラベンダー混練レジンおよび熱処理レジンは 150°C に保った熱プレスにて 3 mm 板に成形した。この 3 mm 板から 38 × 12.7 mm の試験片を打抜き ESCR の測定に供した。

## [7] ESCR の測定

ASTM D 1693-66 に従い ANTAROX CO-630 の 10 wt% Soln. を用いて 50°C にて測定した。

## 3. 結果と考察

### [1] ブレンド体の VAc 含量と ESCR の関係

ブレンド体の VAc 含量と ESCR の関係を Fig. 2 に示した。このグラフから PE/EVA ブレンド体の ESCR は VAc 含量が増加すると著るしく向上することがわかる。また、ブレンド体中の VAc 濃度が同じであっても、使用する EVA の種類によってその効果は異なることがわかる。

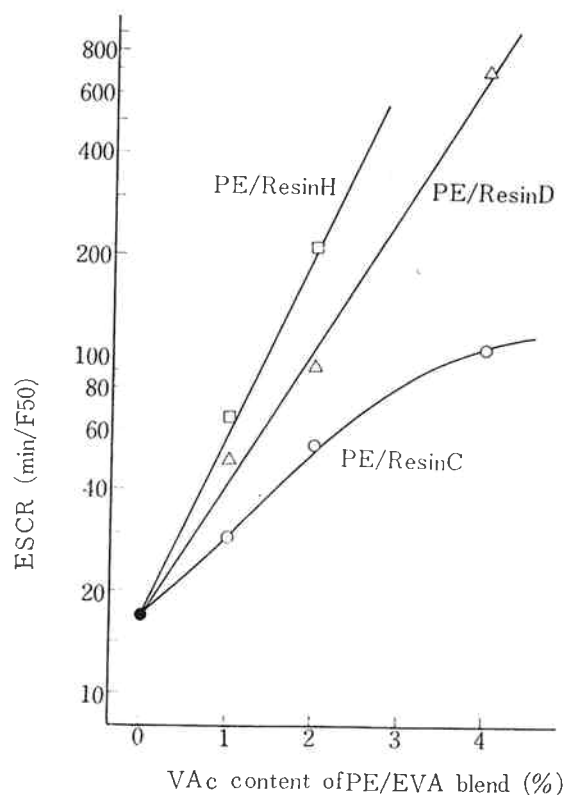


Fig. 2 Effect of VAc content of PE/EVA blend on ESCR

## 〔2〕 EVA の VAc 含量と ESCR の関係

ブレンドに使用した EVA の VAc 含量とブレンド体の ESCR の関係を Fig. 3 に示した。Fig. 2 に、使用する EVA の種類によりその効果が異なることを示したが、その関係を明らかにしたのがこのグラフである。このグラフから同じ VAc 濃度のブレンド体を比較した場合、ブレンドに使用した EVA の VAc 含量が大きい程 ESCR は秀れていることがわかる。しかし VAc 含量が30%を越えるとその効果はほぼ飽和する。

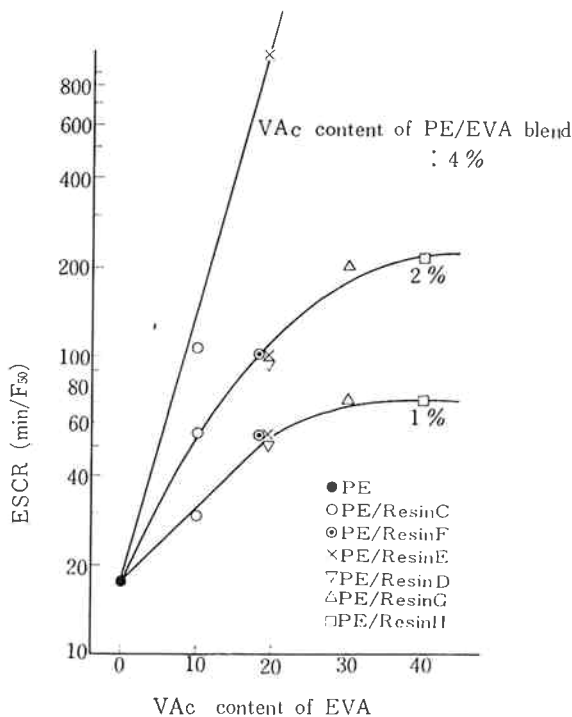


Fig. 3 Effect VAc content of EVA in the blends on ESCR

## 〔3〕 EVA のメルトインデックスの影響

ブレンドに使用する EVA のメルトインデックスの ESCR におよぼす影響について検討し、その結果は Fig. 3 に示した。すなわち、Fig. 3 の中で●, ×, ▽ は Resin C, D, E で、ほぼ等しい VAc 含量 (18~19%) を持ち、メルトインデックスが 1.6, 20, 131 g/10min と非常に異なる EVA を使用したブレンド体であり、これらはほぼ等しい ESCR を示した。この結果よりブレンドに使用する EVA のメルトインデックスは ESCR に影響しないことがわかった。

## 〔4〕 混練時間と ESCR の関係

PE, EVA および各種 PE/EVA Blend のブラベンダー混練時間に対する ESCR の変化を Fig. 4 に示す。ここに示したブレンド体は、いずれも VAc 含量が 2% となるようブレンド比を変えたものである。またコポリ

マー (Resin B) も VAc 含量 2% のレジンである。このグラフからいずれのレジンも混練すると ESCR は大巾に低下し、また Homopolymer より Copolymer の方が、Copolymer より Blend の方が ESCR はすぐれていることがわかる。

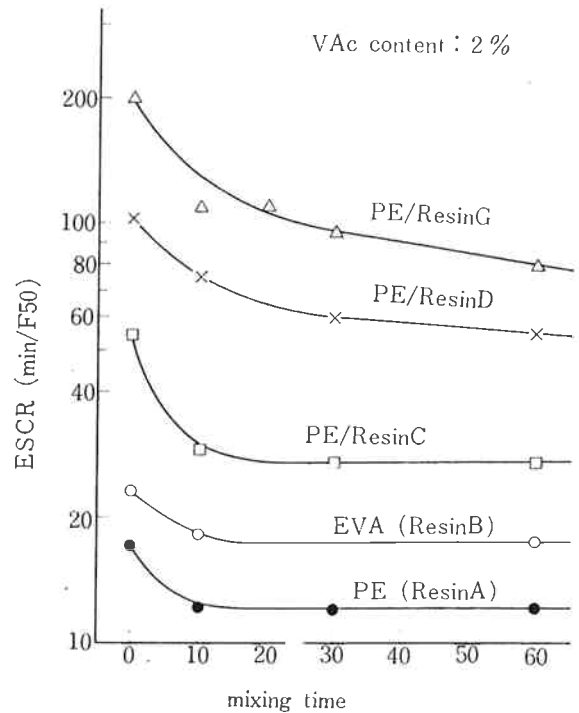


Fig. 4 Effect of Brabender mixing on ESCR

前報<sup>2)</sup>において、PE の ESCR は PE の高次構造に著るしく支配され、混練によって高次構造が破壊され、均一化すると ESCR は低下することをのべた。ここで検討した結果も全く同様で、Copolymer より Blend の方が ESCR がすぐれていること、混練するといずれも ESCR が低下すること、ブレンドに用いた EVA の VAc 含量が大きいほど、すなわち compatibility が悪い程 ESCR がすぐれていることから、PE と EVA が不均一構造あるいは二相構造をとることによって ESCR が向上するものと考えられる。

## 〔5〕 ESCR の Reversibility

PE, EVA および PE/EVA Blend は混練することにより ESCR が低下するが、この混練物を熱処理することにより ESCR の回復が起こる。Fig. 5 に示す如く ESCR の回復したレジンを再度混練すると再び ESCR は低下し、この変化が可逆的であることが判明した。このことは、混練による ESCR の低下は PE と EVA の不可逆的な一次構造の変化によるものではなく、前にのべた不均一構造あるいは二次構造の変化によるものであることを裏付けている。

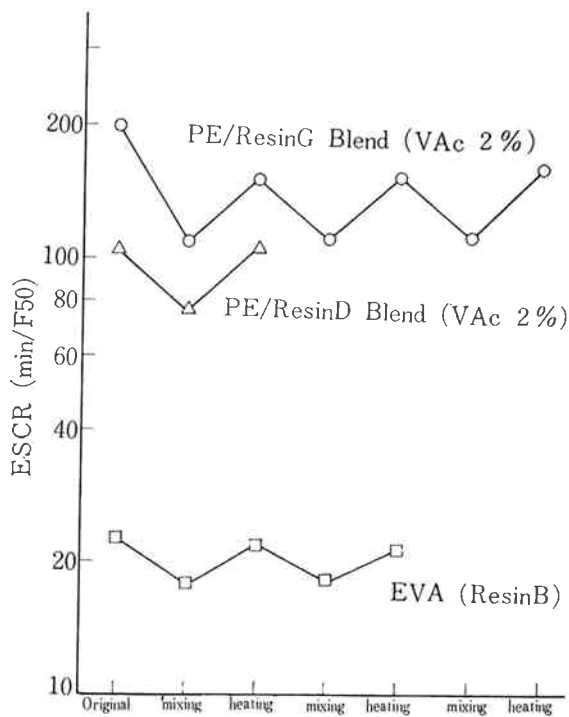


Fig. 5 Reversible ESCR changes of PE/EVA blends and EVA

#### [6] ESCRの機構

結晶性ポリマーの ESCR の機構についてはいくつかの考え方が発表されているが<sup>3)</sup>、確かなところはわかっていない。また、本実験の PE への EVA Blend による ESCR の向上および混練、熱処理による ESCR の Reversibility についての機構も解明は非常にむずかしい。しかし、これらの検討結果から EVA Blend が ESCR 向上に効果的であること、また、PE との相容性がより悪い、VAc 含量の大きい EVA ほどその効果の大きいという事実から、ブレンドによる ESCR の向上は不均一構造を作ることによってその効果があるものと考えられる。Fig. 6 にその構造をモデル的に示し、その機構を推定してみた。結晶と非結晶部分の界面に存在するポイドから発生したクラックの伝播は、不均一粒子との不連続界面により吸収され、クラックの生長が停止されるため ESCR は向上する。一方、混練による ESCR の低下は、不均一粒子が非常に小さく分散することにより、クラックの伝播を完全に停止させるだけの吸収容量が不足するため、ESCR は低下すると考えられる。また、可逆性については、混練により一度は小さく分散した不均一粒子も PE と EVA 相の相容性が悪いため<sup>\*)</sup>加熱または溶剤処理によって、例えば、水と油の混合にみられるように再び分散の悪い不均一系を形成するために ESCR が回復するものと考えられる。

\*) 一般に酢酸ビニル含量の異なる EVA のブレンド物あるいは PE/EVA ブレンド物の透明性は原試料のそれよりも低下する。この低下は原試料の酢酸ビニル含量の差が大きいほど著しくなるがこの原因は相容性に起因するものと考えられる<sup>4)</sup>

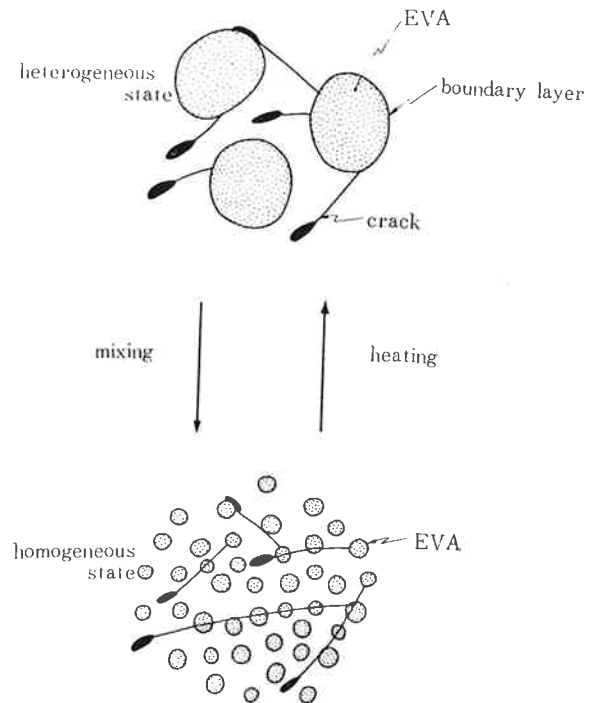


Fig. 6 Explanatory model for mechanism of ESCR of PE/EVA blend

#### 4. ま と め

低密度ポリエチレンの ESCR の改良を EVA のブレンドにより試み次の結果を得た。

- 1) ESCR は PE < EVA < PE/EVA Blend の順によりよくなる。
- 2) PE/EVA Blend の ESCR は EVA の添加量を増加するとともに向上する。
- 3) VAc 含量が等しい PE/EVA Blend の ESCR は、用いた EVA の VAc 含量が大きい程すぐれているが、EVA のメルトインデックスには影響されない。
- 4) PE/EVA Blend を混練すると ESCR は低下するが、加熱処理すると回復し可逆性がある。
- 5) ESCR は material の heterogeneity に支配される。

最後に本実験を担当していただいた第三研究部中村実信氏に感謝する。

#### 文 献

- 1) JIS EVA 試験法案 (未発表)
- 2) 渡辺, 江村, 小坂: 東洋曹達研究報告, 16, (2), 60 (1972).
- 3) John, B. Howard; *SPE Trans.*, 4, 217 (1964).
- 4) 佐藤, 松村, 江村, 小坂: 東洋曹達研究報告, 13, 71 (1969).