

# エチレン-酢酸ビニル共重合体のホット メルト接着剤への応用に関する研究\*

第一報 EVA共重合体のせん断クリープ破壊\*

藤 木 時 男  
新 原 英 雄

Application of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer to Hot Melt  
Adhesives, Part 1 Shear Creep Rupture of EVA Copolymers

Tokio FUJIKI  
Hideo SHINBARA

Behaviours of the shear creep rupture of ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers were investigated in connection with temperature, shear stress and content of incorporated vinyl acetate and melt index of EVA copolymers. The creep rupture time  $t_R$  can be superimposed for temperature by applying the principle of time-temperature superposition and also the superposition of rupture time is permitted for melt index or vinyl acetate content in the same manner as for temperature. If we take  $a_T$ ,  $a_{MI}$  and  $a_{VCA}$  as the shift factors for temperature, melt index and vinyl acetate content, respectively,  $t_R$  is given as

$$\log t_R = \log a_T \cdot a_{MI} \cdot a_{VCA} + K e^{-B\sigma}$$

Where  $K$  and  $B$  are constants and  $\sigma$  is shear stress and  $a_T$  varies depending on the mode of rupture. The apparent activation energies for the shear creep rupture obtained from the plots of  $\log a_T$  against inverse absolute temperature were approximately 110 Kcal/mole for the incomplete cohesive rupture and 40 Kcal/mole for the complete cohesive one. The results indicated that  $t_R$  was more affected by content of incorporated vinyl acetate than by melt index. An additional discussion was given on the Larson-Miller's treatment widely used in the analysis of the creep data.

## 1. 緒 言

エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)を主成分とするホットメルト接着剤は接着作業、接着工程の省力化、高速化あるいは自動化の要請に応じて広く用いられるようになったがEVA系ホットメルト接着剤は一般的に耐熱性が劣りある種の用途には使用制限を受けると言われてきた。しかし、その表現は必ずしも定量的なものではなく不明確な点が多い。この場合、耐熱性の問題としてはホットメルト接着剤の高温時における熱酸化劣

化による接着剤の化学的変質に由来する問題とその粘弾性的性質に由来する問題、特に高温域でのせん断クリープの二つの問題があげられる。

前者は接着剤の粘度変化や接着特性との関連において重要な問題であり後者は一般に接着物体の機械的特性との関連において重要な意味をもつが特にホットメルト接着剤のような感熱形接着剤を用いた接着物体の力学特性の温度依存性を論ずるときには最も重要な特性の一つとして取りあげられるべきものである。

周知のようにEVA系ホットメルト接着剤はEVAの他にロジンなどの粘着性樹脂およびパラフィンワックスなどの粘度調節剤からなる多成分接着剤でありその接

\* 日本接着協会誌, 10, [2], 47 (1974) から再録

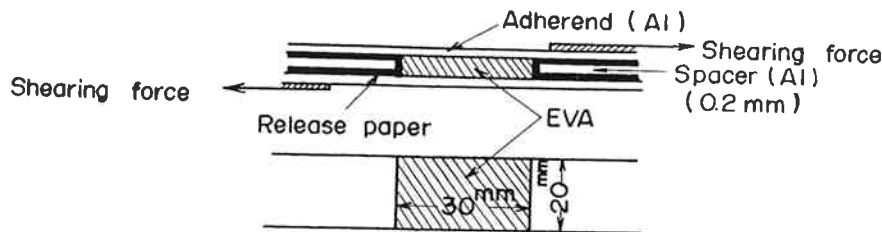


Fig. 1 Structure of the test piece for the shear creep measurements.

着性や粘弾性的性質は配合組成に依存するが主成分であるEVAそのものの特性が著しく接着剤の諸性質を規制することは明らかである。

本研究ではホットメルト接着剤に用いられる代表的EVAの高温域におけるせん断クリープ破壊特性に対する温度、せん断応力、EVAのメルトインデックス(MI)および酢酸ビニル含量の影響を調べた。なお、EVA系ホットメルト接着剤の熱酸化劣化に関する諸問題は後報において詳しく論ぜられる予定である。

## 2. 実 験

### 2.1 実験に用いた試料

本実験で用いたEVAは酢酸ビニル含量が29重量%一定でMIが24から154のAグループ、酢酸ビニル含量32重量%、MI70のB試料および酢酸ビニル含量が約40重量%一定でMIが8から160のCグループの3グループ、8試料を用いた。これらEVAはいずれも高圧法ラジカル重合によって製造されたものである。表1に試料の特性値を示した。

表1 実験に用いた試料の特性

試料	MI(g/10min) <sup>a)</sup>	酢酸ビニル含量 <sup>b)</sup> (wt%)
A-1	24	29
A-2	69	29
A-3	154	29
B-1	70	32
C-1	8	39
C-2	35	39
C-3	65	40
C-4	160	40

a) ASTM D1238-65T, Procedure A.

b) ケン化法

### 2.2 実験方法

せん断クリープ試験に用いた試験片は図1に示すような構造をもつアルミニウム-EVA-アルミニウム積層板

である。用いたアルミニウム板はJIS規格A1050P1/2H、厚さ0.3mm、表面ダル仕上のもので試験片調製に先だってトルエンで表面付着油分を除去した。試験片は150°Cに保たれた熱プレスを用いて圧着調製した。プレス圧力は210kg/cm<sup>2</sup>G、圧着時間5分、接着面積は6cm<sup>2</sup>、接着剤層の厚さは約400μである。試験片はプレス圧着後プレス外に取り出して室温まで自然冷却して24時間23°Cに保った室内に放置後実験に供した。

せん断クリープ試験は東洋精機製フィルム用クリープ試験機を用い温度45°Cから80°C。せん断荷重0.5から12kgまで変化させ行なった。予熱は試験片をチャックに装着後試験温度無荷重の状態20分間行なった。クリープ試験は同一試験条件のついで5ヶの試験について同時に行いそれぞれのクリープ曲線と破壊時間は記録計に記録される。本研究ではこれら5ヶの破壊時間の異常測定値を除いた平均値をもって試料のせん断クリープ破壊時間とした。

## 3. 結果と考察

図1に示すような試験片に一定のせん断荷重をかけると試料はせん断クリープを起し遂には破壊に至る。この場合、破壊には界面破壊と凝集破壊の二様式の破壊過程が存在する。前者は主に低温域、低酢酸ビニル含量、低LI域で起るが温度の上昇、酢酸ビニル含量あるいはMIの増加にしたがって後者の破壊様式へと移行する。その間両者の破壊様式の混在する温度域が存在するがこのような遷移温度域はEVAの酢酸ビニル含量に大きく依存し酢酸ビニル含量の増加とともに低温側に移行する。図2に破壊様式の変化の過程を図式的に示した。

図においてI<sub>1</sub>およびC<sub>2</sub>はそれぞれ完全界面破壊\*、完全凝集破壊を示すがI<sub>1</sub>からC<sub>2</sub>への変化は不完全界面破壊I<sub>2</sub>、不完全凝集破壊C<sub>1</sub>を順次経過して移行する。本実験はいずれもC<sub>1</sub>およびC<sub>2</sub>の破壊様式を示す温度

\* ここでいう完全破壊とは肉眼観察においてクリープ破壊後の被着体表面に接着剤残渣を認め得ない状態をいう。

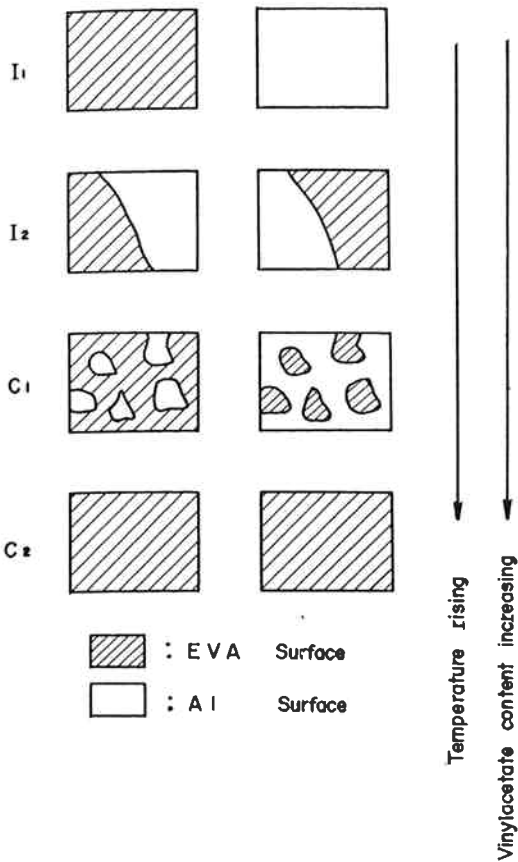


Fig. 2 Schematic illustration of the mode of shear creep rupture.

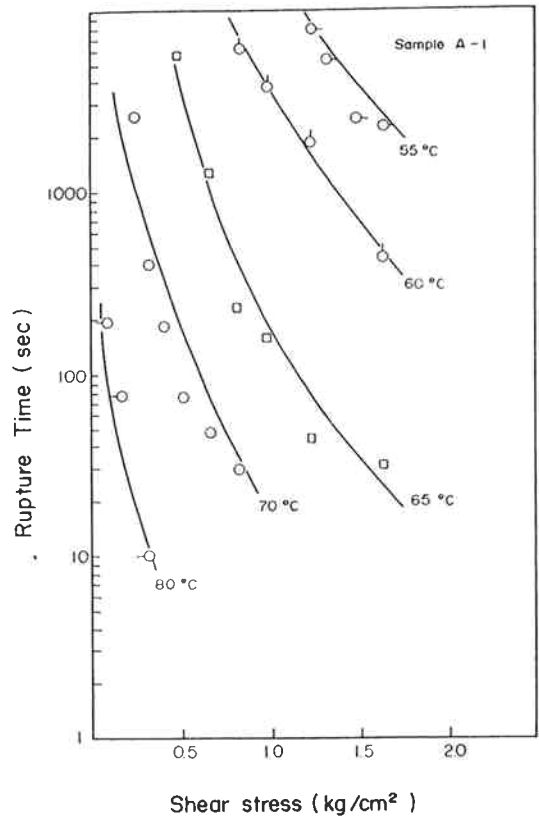


Fig. 3 Relationship between rupture time and shear stress in the range of 55° to 80°C for sample A-1.

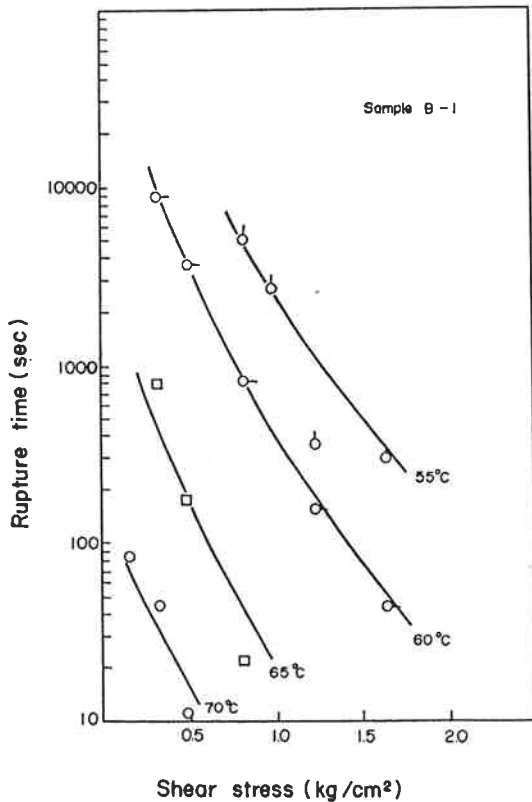


Fig. 4 Relationship between rupture time and shear stress in the range of 55° to 70°C for sample B-1.

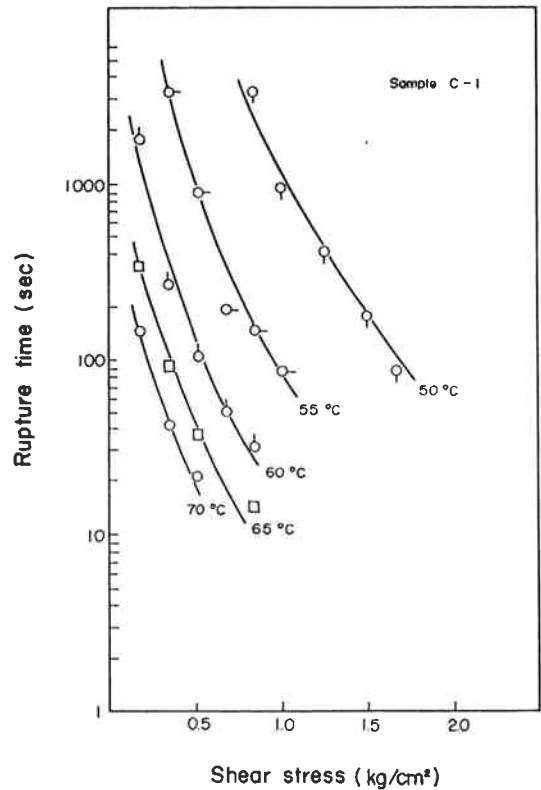


Fig. 5 Relationship between rupture time and shear stress in the range of 50° to 70°C for sample C-1.

P  
に  
は  
レ  
2  
、  
着  
間  
プ  
ら  
に  
プ  
行  
さ  
を  
と

る  
の  
程  
低  
M  
そ  
の  
依  
。  
、  
面  
。  
度  
一  
プ  
態

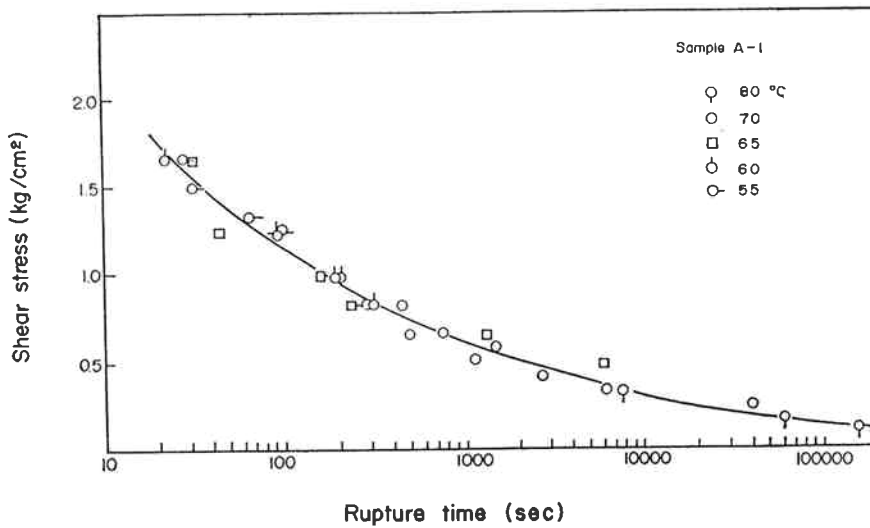


Fig. 6 Rupture time master curve for the eupture time-temperature superposition at the standard temperature of 65°C for sample A-1.

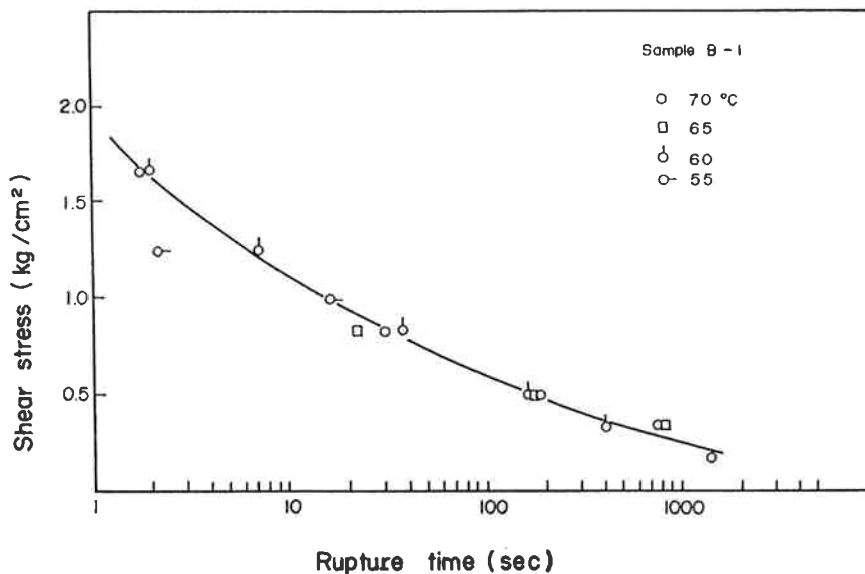


Fig. 7 Rupture time master curve for the rupture time-temperature superposition at the standard temperature of 65°C for sample B-1.

域で行なわれた。

図3から図5に用いた試料のうちA-1, B-1およびC-1各試料のせん断応力に対するせん断クリープ破壊時間の温度依存性を示した。他試料についてもこれらの図と同様な関係が得られる。

これらについて時間-温度換算則を適用し基準温度65°Cでクリープ破壊時間軸を適当に平行移動することによって重ね合せを行うと各試料について図6から図8に示すようなマスターカーブを得ることができる。ここではA-1, B-1およびC-1試料について例示した。

重ね合せに必要な移動量  $a_T$  の対数値と絶対温度の逆数との関係はA, BおよびCの各グループに対し図9,

10および11に示す通りで破壊の様式によってその挙動は異なる。Aグループ試料およびB試料は図に示すように実験温度域で  $\log a_T$  はアレニウスタイプの挙動を示し、その破壊様式も図2に示した  $C_1$  のタイプであった。一方、酢酸ビニル含量が40%のCグループ試料の破壊様式は温度によって異なり約55°C以下の低温域では  $C_1$  の様式で破壊が起るのに対し、それ以上の温度域では完全凝集破壊  $C_2$  の様式に移行する。特に、MIの高いC-4試料では50°Cでも  $C_2$  タイプの破壊を示した。

$\log a_T$  の温度依存性を破壊様式で類別するとそれぞれの様式に対して  $\log a_T$  と  $1/T$  の関係はアレニウスタイプの挙動を示しせん断クリープ破壊がエネルギー的

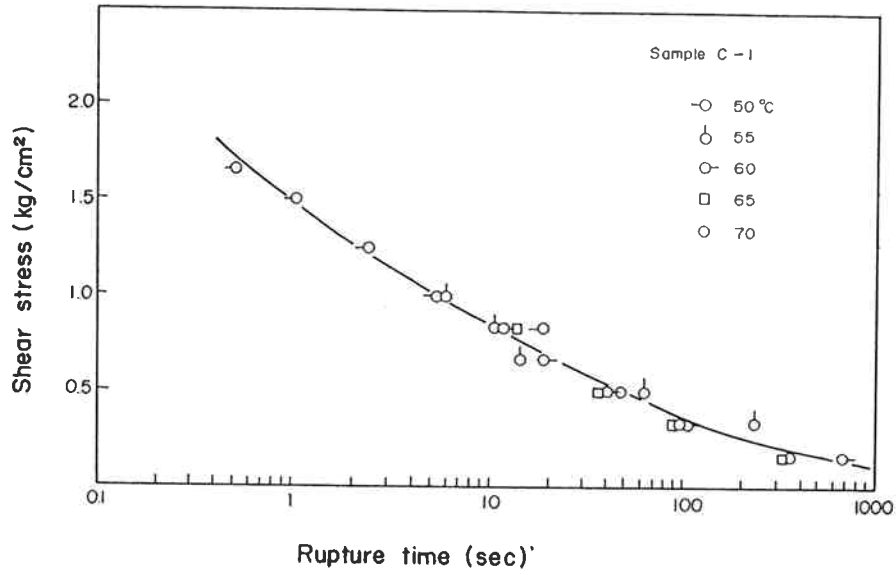


Fig. 8 Rupture time master curve for the rupture time-temperature superposition at the standard temperature of 65°C for sample C-1.

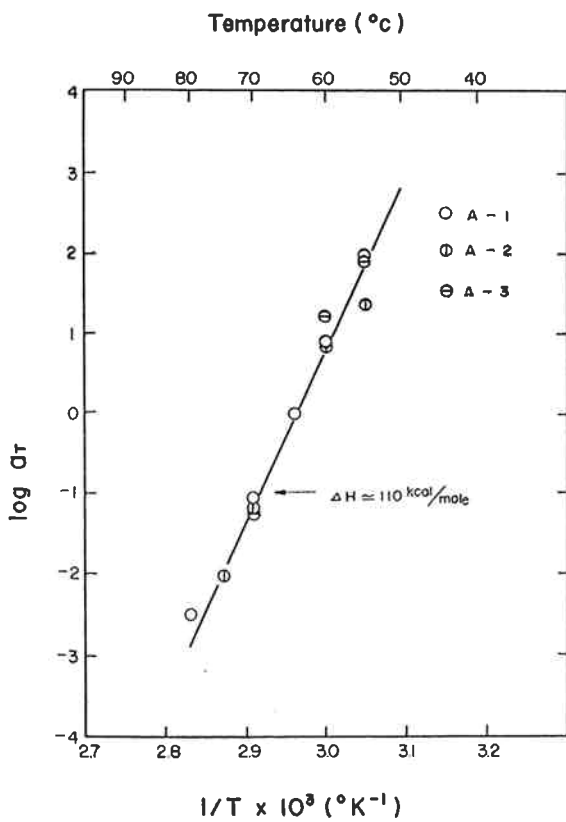


Fig. 9  $\log a_T$  vs.  $1/T$  for A-series samples.

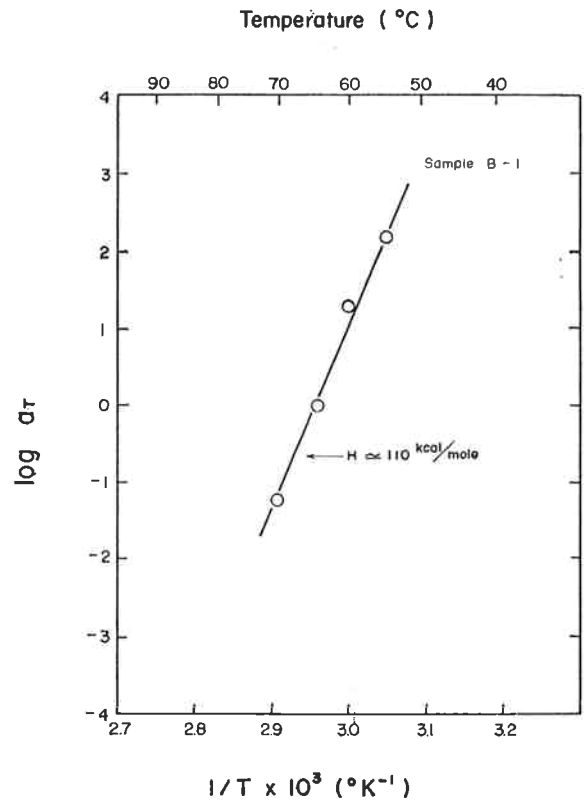


Fig. 10  $\log a_T$  vs.  $1/T$  for sample B-1.

加は  
に  
一  
式  
の  
様  
に  
凝  
-4  
  
し  
ぞ  
フ  
ス  
-的

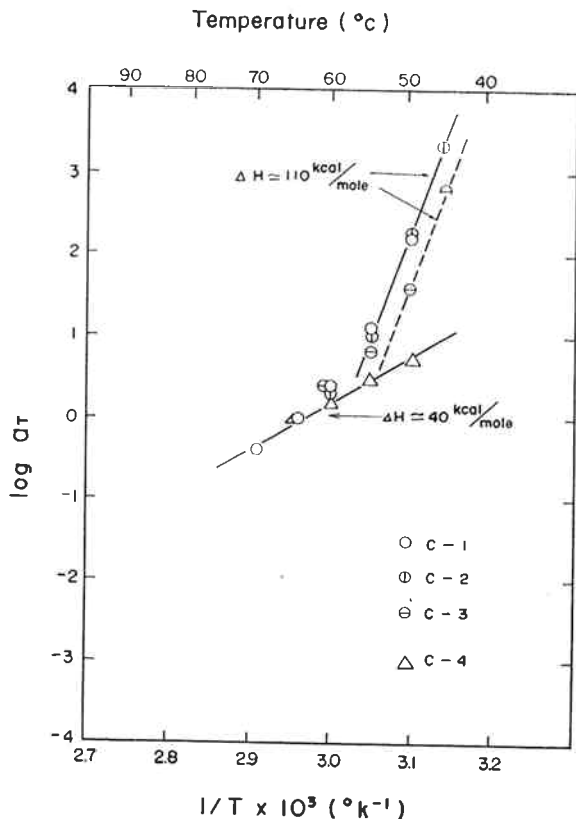


Fig. 11  $\log a_T$  vs.  $1/T$  for C-series samples.

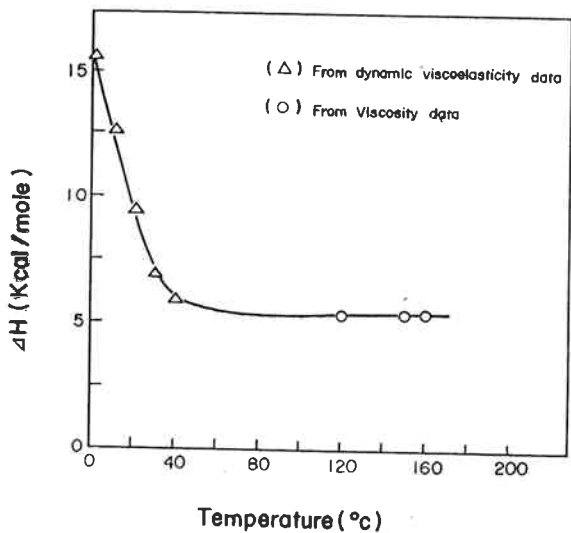


Fig. 12 Temperature dependence of apparent activation energy of flow in the range of 0° to 160°C for the typical EVA copolymer (MI=4, VAC = 26% by weight).

な過程で起っていることを示唆している。 $\log a_T$ と $1/T$ との関係からみかけの活性化エネルギー $\Delta H$ を求めると $C_1$ の破壊様式に対しては約 110 Kcal/mole,  $C_2$ に対しては約 40 Kcal/mole でありこの値は破壊様式に依存し

て定まる。MIが4, 酢酸ビニル含量が26重量%の代表的EVAの動的粘性率 $\eta' (=E''/\omega, \text{測定周波数}=11\text{Hz})$ , および毛管形粘度計による通常粘度 $\eta$  (ずり速度 $=5\text{sec}^{-1}$ )の温度依存性から求めた流動のみかけの活性化エネルギーは図12に示すように実験温度域でも5ないし7 Kcal/mole程度であってせん断クリープ破壊に対する $\Delta H$ 値はポリマーの流動の活性化エネルギーに比べると異常に高い。

一方, 結晶性EVAと同族ポリマーである低密度ポリエチレンの応力緩和の測定から求められた緩和過程のみかけの活性エネルギーは20ないし60°Cの測定温度域において, 44Kcal/mole<sup>1)</sup>, あるいは30ないし75°Cの温度域において25ないし35Kcal/mole<sup>2)</sup>であり, また動的測定による力学的分散から求められたポリエチレンの力学緩和の $\Delta H$ は主分散(約-20°C)および結晶分散(40~60°C)に対してそれぞれ100 Kcal/mole<sup>3)</sup>および60Kcal/mole<sup>4)</sup>である。これらの値は $C_1$ ないし $C_2$ の破壊様式の $\Delta H$ 値にはほぼ対応する。しかし, ここで考慮すべきは主分散あるいは結晶分散のような分子内あるいは結晶緩和の緩和時間はクリープを起しつつ破壊に至るまでの観測時間に比べるとはるかに小さい<sup>5)</sup>ということである。したがって, クリープ破壊の過程を粘弾性的観点から論ずる場合, 観測時間の長いクリープの過程とクリープの限界において短時間内に起る破壊過程とに分離して考察する必要があるように思われる。このように考えると高温域あるいは高酢酸ビニル含量EVAにおいてみられる $C_2$ 破壊の様式に対しその $\Delta H$ がポリエチレンの静的な応力緩和の $\Delta H$ 値とほぼ等しいこと,  $\log a_T$ と $1/T$ の関係がアレニウスタイプで示されクリープから破壊に至るまでの過程がエネルギー的な過程によっていることから $C_2$ 様式のせん断クリープは主に分子鎖間のからみ合い点の生成消滅を含むような比較的長い緩和時間をもつ分子間緩和の過程によって支配されせん断流動変形を伴いながら破壊へ至るものと考えられる。これに対し,  $C_1$ の破壊様式に対する高い $\Delta H$ 値はクリープ限界後の破壊過程への分子内緩和あるいは結晶緩和のような非常に短い緩和時間をもつ緩和過程の寄与が無視し得ないことに帰因しているためと思われる。また, このような粘弾性的観点からの議論とは別に界面破壊を含むような $C_1$ 様式の破壊過程に対してはポリマーと被着体との界面化学的相互作用あるいは投錨効果のような機械的な相互作用の影響も考えられるがこのようなポリマーと被着体との界面での相互作用が強くクリープ破壊の過程を規制するようとき, 実験温度域で異なる破壊様式を示すCシリーズ試料に対しては時間-温度の重ね合せは一般にはで

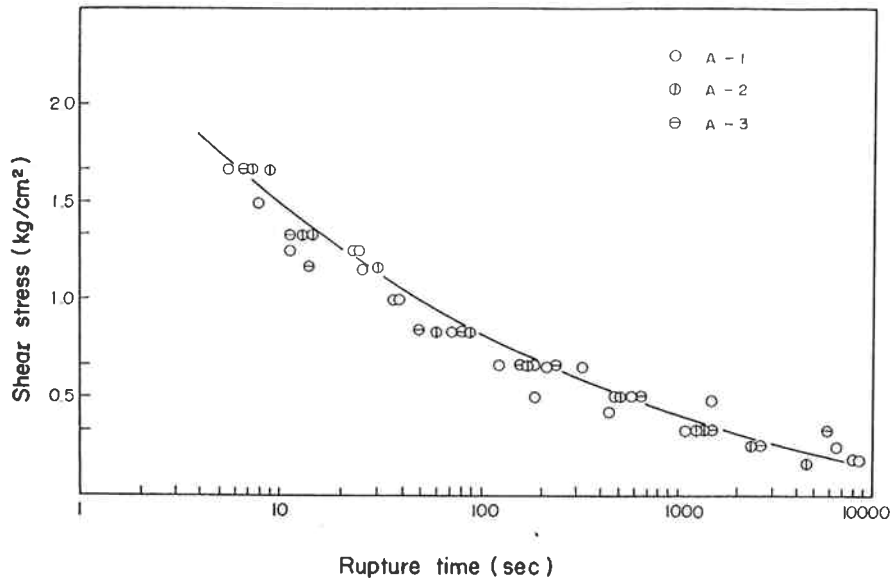


Fig. 13 Rupture time master curve for the rupture time-temperature-melt index superposition at the standard temperature of 65°C and the standard melt index of 69 for A-series samples.

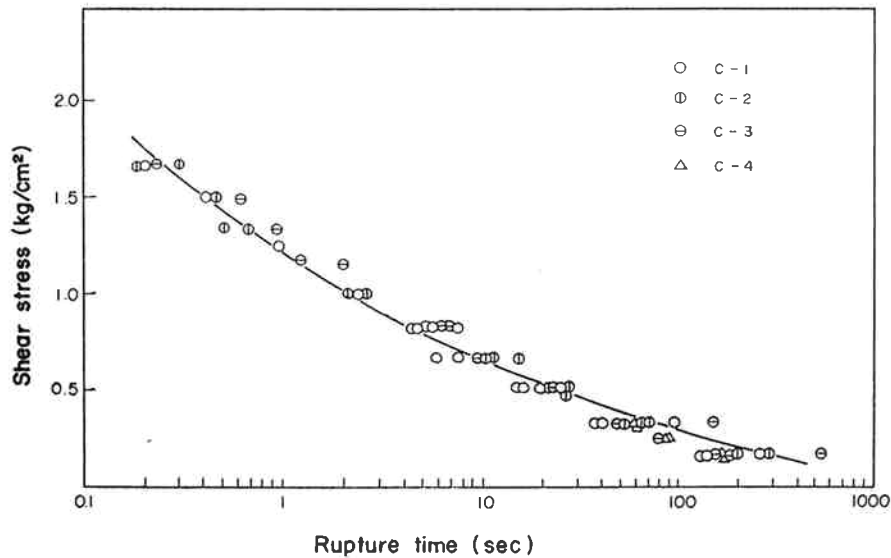


Fig. 14 Rupture time master curve for the rupture time-temperature-melt index superposition at the standard temperature of 65°C and the standard melt index of 35 for C-series samples.

きないことが予測される<sup>6)</sup>。しかし、我々の場合、図8にみられるようにCシリーズ試料に対しても破壊時間—温度の重ね合せは可能であって本実験でのクリープ破壊の全過程が熱レオロジー的に単純であることを物語っておりポリマー自身の粘弾性的性質がより大きくせん断クリープ破壊の挙動を規制しているものと思われる。

破壊時間—温度の重ね合せによって得たAあるいはCグループ各試料の基準温度 65°C におけるせん断応力—

破壊時間マスター曲線を更に破壊時間—MI に対しても温度に対する重ね合せと同様な方法で重ね合せが可能であり、またMI が約67一定で酢酸ビニル含量が異なるA-2, B-1, およびC-3 各試料のそれぞれの時間—温度重ね合せによって得たマスター曲線(基準温度65°C)を更に破壊時間—酢酸ビニル含量に対してもまた重ね合せが許される。図13および14それぞれにAおよびCグループの破壊時間—温度—MI の重ね合せ曲線を示

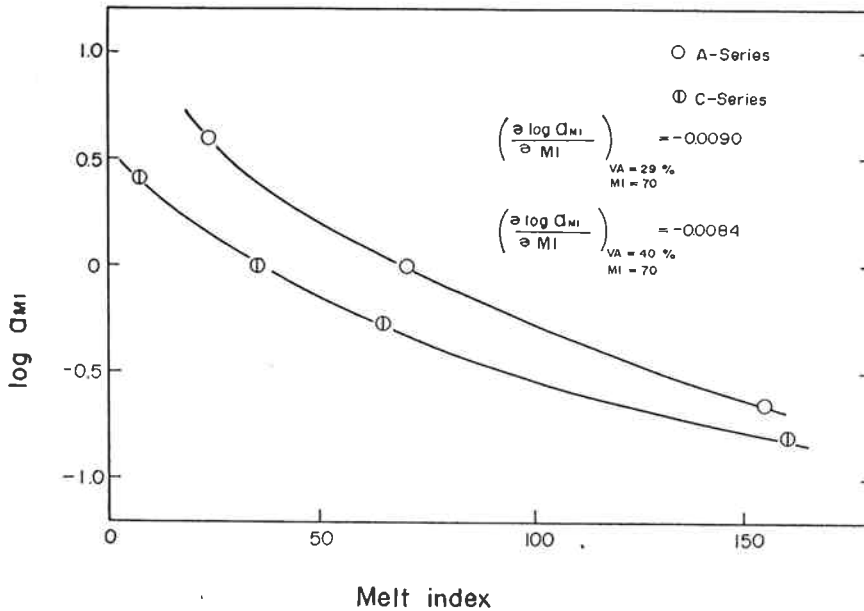


Fig. 15  $\log a_{MI}$  vs. MI for A and C-series samples.

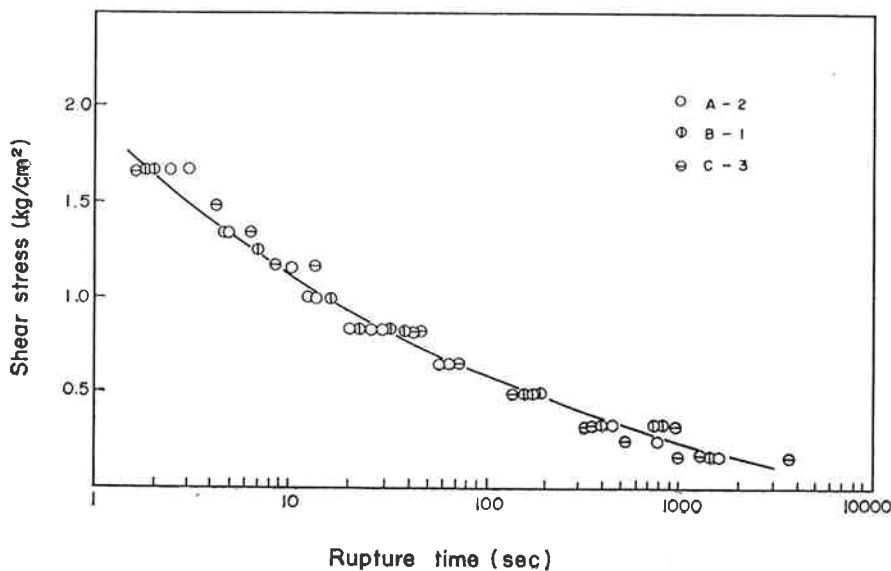


Fig. 16 Rupture time master curve for the rupture time-temperature-vinyl acetate superposition at the standard temperature of 65°C and the standard vinyl acetate content of 32% by weight for samples A-2, B-1 and C-3.

した。

この場合、Aグループ試料の重ね合せに対しては基準温度 65°C、基準MIを35とし、またCグループに対してはそれぞれ 65°C、69にとった。このときの重ね合せに必要な移動量  $\log a_{MI}$  とMIの関係は図15に示す通りである。

図16にはA-2、B-1およびC-3試料に対する破壊時間-温度-酢酸ビニル含量の重ね合せ曲線を示した。この場合の基準温度は 65°C、基準酢酸ビニル含量は32

%であり重ね合せに必要な移動量  $\log a_{VAC}$  と酢酸ビニル含量との関係は図17に示した。

このように破壊時間-温度換算則がMIおよび酢酸ビニル含量に対しても適用できるのは前者はポリマーの流動変形の起り易さの程度を示すパラメータであること、また後者においては酢酸ビニル含量の増加はポリマーの結晶化度を低下させみかけの上で系の粘性率を低下せしめる作用によっていると考えてよい。これはEVAの損失弾性率  $E''$  は酢酸ビニル含量に大きく依存しており、



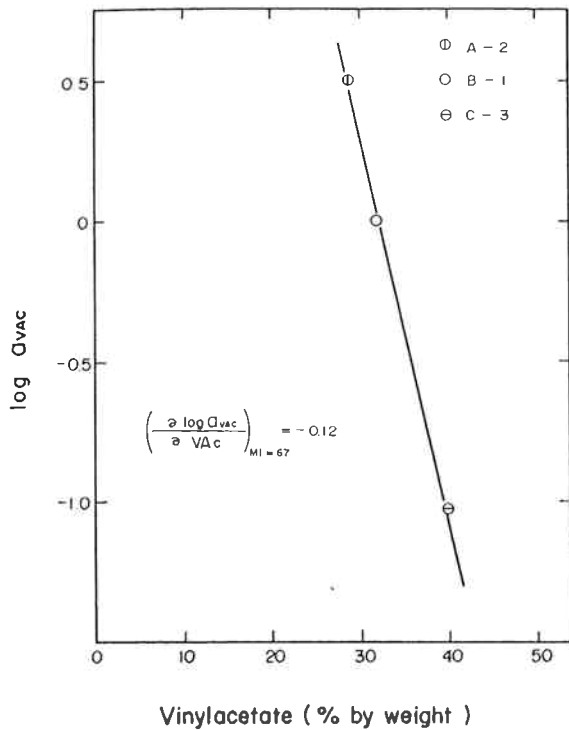


Fig. 17 log a<sub>VAC</sub> vs. incorporated vinyl acetate content for samples A-2, B-1 and C-3.

同一測定温度のもとで E'' の値は酢酸ビニル含量の低下とともに低下していることから明らかである<sup>7)</sup>。

MI あるいは酢酸ビニル含量に対する移動因子 a<sub>MI</sub> あるいは a<sub>VAC</sub> はそれぞれせん断クリーブ破壊時間の MI および酢酸ビニル含量に対する依存性の程度を表わしている。いま、log a<sub>MI</sub> および log a<sub>VAC</sub> の MI および酢酸ビニル含量に対する変化率を図15および図17から求めると A および C グループに対し ∂log a<sub>MI</sub>/∂MI は約 -0.01 であるが ∂log a<sub>VAC</sub>/∂VAC は前者の約10倍、-0.12 である。この結果は EVA のせん断クリーブ抵抗が MI 酢酸ビニル含量両者の影響を強く受けることを示すものであるが、特に酢酸ビニル含量の影響の方が MI よりもより著しいことを示すものである。

以上のデータ解析からもわかるようにせん断クリーブ破壊時間は温度、せん断応力、MI および酢酸ビニル含量の関数であり、また破壊時間は温度、MI、酢酸ビニル含量に対して重ね合せが許されるからそれぞれの基準値を適当にとり、更に破壊時間 t<sub>R</sub> とせん断応力 σ との関係が適当な関数で示されれば t<sub>R</sub> は σ, MI, 温度、酢酸ビニル含量の関数として一般的に表現される。その形は次式のように示される。

$$\log t_R(T, \sigma, MI, VAC) = \log a_T \cdot a_{MI} \cdot a_{VAC} + Ke^{-B\sigma} \dots (1)$$

ここで K, B は T, MI, VAC 各パラメーターの基

準値のとり方に依存する定数である。例えば T=65°C, MI=24, VAC=29%, σ の単位を kg/cm<sup>2</sup> ととったとき K および B の値はそれぞれ 1.45 および 0.79 である。

一般にクリーブの温度-破壊時間データの処理、解析に Larson-Miller<sup>8)</sup> の取り扱いがよく知られている。我々の場合、破壊時間-温度の重ね合せを行うとき基準温度 T<sub>s</sub> における破壊時間を t<sub>s</sub>, また温度 T におけるそれを t<sub>T</sub> とすると

$$\log t_T - \log t_s = \log a_T \dots (2)$$

および

$$a_T = A \exp(\Delta H/RT) \dots (3)$$

で重ね合せが表現されるから(3)式を(2)式に代入すると

$$T(C + \log t_T) = \Delta H/2.303R (\text{const.}) \dots (4)$$

となり Larson-Miller の式が得られる。ここで C は

$$C = -\log A t_s \dots (5)$$

であるが、C は一般に物質定数として取り扱われその値は硬質塩化ビニルの引張りクリーブ破壊に対して 50<sup>9)</sup>, エポキシ-ガラス布系強化プラスチックの引張りおよび曲げクリーブ破壊に対して 20<sup>10)</sup>, 木煉瓦-コンクリートの酢酸ビニル-合成ゴム接合系せん断クリーブ破壊に対して 48<sup>11)</sup> 等が報告されている。しかし、t<sub>s</sub> は一般にはせん断応力 σ の関数であって厳密に言えば C 値は σ を一定にとらないかぎり定数とはならない。本実験のデータに対し(4)式を適用すると、破壊様式 C<sub>1</sub> に対し C ≈ 80, C<sub>2</sub> に対し C ≈ 20 としてさしつかえないがこれは σ が比較的大きい範囲で log A が log t<sub>s</sub> に対し

$$\log A > \log t_s \dots (6)$$

となるので C を定数として取り扱えることを意味するものと考えられるがその物理的意味は明らかではない。

#### 4. ま と め

EVA のせん断クリーブ破壊様式を大別すると界面破壊と凝集破壊に類別される。前者は低温域あるいは低 MI, 低酢酸ビニル EVA にみられ後者は高温域あるいは高 MI, 高酢酸ビニル EVA において起る。この間、両者が現在する遷移域がある。このような破壊様式の変化の遷移域は温度あるいはポリマーの粘弾性的性質に大きく依存するが、少なくとも本実験の範囲内ではせん断荷重には依存しなかった。また、破壊時間は温度、せん断応力、MI および酢酸ビニル含量の関数である。EVA の特性表示として一般に用いられている MI, 酢酸ビニル含量のせん断クリーブ破壊時間への影響は前者より後者的の方がより著しい。

現象論的にクリーブ破壊挙動をみたとき、酢酸ビニル含量あるいは MI の増加は温度の上昇と等価である。

本研究を進めるに当り有益な助言，討論をいただいた小坂研究部長，江村主任研究員，渡辺修三研究員に謝意を表します。

### 文 献

- 1) J. A. Faucher, *Trans. Soc. Rheol.* **3**, 81 (1959).
- 2) K. Nagamatsu, *Kolloid. Z.* **172**, 141 (1960).
- 3) N. Saito, K. Okano, S. Iwayanag. and T. Hideshima, "Solid State Physics" voli 14, Academic press, New York, p. 493 (1963).
- 4) 和田八三久, "高分子の物理" 朝倉, p.163(1963).
- 5) K. Tsuge, H Enjoji, H. Terada, Y. Ozawa and Y. Wada, *J. Appl. Phys., Japan*, **1**, 270 (1962).
- 6) 中尾一宗, 長谷川博一, 大久保勝史, "接着破壊の機構" 討論会, 講演会要旨集, p.47 (1963).
- 7) 藤木時男, 日本接着協会, **5**, 313 (1969).
- 8) F. R. Larson and J. Miller, *Trans. ASME*, **74**, 765 (1952).
- 9) 末沢慶忠, 北条英光, 坂本裕彦, 材料試験, **6**, 434 (昭和32年).
- 10) S. Goldfein, *Bulletin ASTM*, No. 224, 36(1957).
- 11) 井上貞弘, 日本接着協会誌, **6**, 5 (1970).