

高酢ビEVAの性質 (1)

架橋物の性質

大 西 基 一 郎
竹 内 愛 三
越 田 展 弘

Properties of Ethylene/Vinyl Acetate Copolymers of High Vinyl Acetate Content. Part I

Properties of the Crosslinked Ethylene/Vinyl Acetate Copolymers

Kiichiro OHNISHI
Aizo TAKEUCHI
Nobuhiro ECHIDA

The physical and mechanical properties of the ethylene/vinyl acetate copolymers (EVA) of high vinyl acetate (VAc) content have been studied. Dicumyl peroxide-crosslinked EVA resin of high VAc content has good physical and mechanical properties as summarized below:

- 1) Visual appearance of the vulcanizates is either black, white, light-colored, or transparent, depending on the additives used.
- 2) Compression set is very low, especially at high temperatures.
- 3) Heat aging resistance and weatherability are excellent.
- 4) Brittleness temperature is quite low (below -60°C).
- 5) The higher the VAc content of the crosslinked EVA, the better its oil resistance.
- 6) Resistance to ethylene glycol is very good.
- 7) Interestingly enough, compression set, permanent set, and abrasion value are minimized and tensile strength and elongation change suddenly, as the VAc content approaches 50%.

1. ま え が き

エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) はその組成によって物性が大きく異なり、幅広い用途がある。酢酸ビニル含有量が増加するとともに柔軟性が大きくなり、ゴムに類似した物性を示すようになるが、高温で容易に変形するなどの欠点も存在する。

渡辺らは、EVA の物理的性質の向上を目的として、酢酸ビニル含有量の比較的低い EVA のジクミルパーオキシド (DCP) による架橋について検討し、DCP 添加量 0.5 PHR 前後で最適の物性が得られ、高温での物性も向上することを見出した¹⁾。

一方、酢酸ビニル含有量が40重量%を越えると共重合体の結晶化度はほとんど無くなり、特異な性質を持つようになる。本報では、酢酸ビニル含有量40~60重量%のEVAの有機過酸化物架橋について検討し、種々の特徴を持ったゴム状弾性体が得られることを見出したので報告する。

2. 実 験 方 法

[1] 試 料

高圧法ポリエチレン製造プロセスで製造された酢酸ビニル含有量40~60重量%のEVAを使用した。また比較のため、同じプロセスで製造された比較的低酢酸ビニル含

有量の低い EVA も使用した。用いた EVA を Table 1 に示した。

Table 1 EVA for this experiment

	Melt index(MI) (g/10 min.)	Vinylacetate content (wt%)
EVA A	4.4	40.0
EVA B	83.0	39.1
EVA C	7.2	44.3
EVA D	3.7	47.9
EVA E	10.0	47.7
EVA F	4.7	57.6
EVA G	4.5	62.2
EVA H	3.9	25.6

Table 2 Fillers for this experiment

Grade	
Carbon black	HAF, SRF, MT
White carbon	Nipsil VN-3 (Nippon Silica Ind. Co.)
Clay	Hard type, Soft type
Calcium carbonate	Light type
Aluminium hydroxide	B-103 (Nihon Kei-Kinzoku Co.)

Table 3 Additives for this experiment

Additives	
Crosslinking agent	Dicumyl peroxide (DCP)
Promoter	TAIC (Nihon Kasei Co.)
Antioxidant	Nonflex RD (Seiko Cemical Co.)
Lubricant	Stearic acid

Table 4 Formulation

	Formulation		
	1	2	3
EVA	100 (PHR)	100 (PHR)	100 (PHR)
Filler	HAF carbon black 50	Non	Variable
DCP	1.4	1.4	1.4
TAIC	1.0	1.0	1.0
Nonflex RD	0.3	0.3	0.3
Stearic Acid	1.0	1.0	1.0

DCP (純度97%), 充填剤及び老化防止剤等の配合剤は市販品をそのまま使用した。

[2] 混練

混練は、8"φ×20" ミキシングロールを用い、冷却水を流しながら次の手順で行った。

- (1) EVA を素練りする。
- (2) ステアリン酸、老化防止剤、架橋助剤、DCP の順に添加する。
- (3) 充填剤を添加する。
- (4) 薄通しを3回行う。
- (5) 所定厚みのシートを作製する。

[3] 架橋

作製したシートは、蒸気加熱式油圧成型機を用い次の条件で架橋した。

- (1) 1 mm 及び 2 mm 厚のモールド板、屈曲試験用の試験片 160°C, 6~60 min.
- (2) 圧縮永久歪測定用試験片 160°C, 25 min.

[4] 引張試験

- (1) JIS 3号ダンベル試験片を用いて破断強さ、伸び及び200% モジュラスを測定した。測定条件は JIS K 6301 に準じ、引張速度 500mm/min., 測定温度 23°C とした。
- (2) JIS 3号ダンベル試験片を用いて破断強さを、引張速度 500 mm/min., 測定温度 -40~150°C で測定した。

[5] 引裂試験

JIS B型引裂試験片の引裂強さを測定した。測定条件は JIS K 6301 に準じ、引張速度 500 mm/min., 測定温度 23°C とした。

[6] 硬度

JIS K 6301 に準じ、スプリング式硬さ試験機 JIS A型を用い、測定温度 23°C で測定した。

[7] 永久伸び

JIS K 6301 に準じ、JIS 1号ダンベル試験片について測定温度 23°C で測定した。

[8] 圧縮永久歪

- (1) JIS K 6301 に準じ、試験温度 100°C で70時間圧縮した後、永久歪の測定を行った。
- (2) JIS K 6301 に準じ、23°C, -10°C, -25°C 及び -40°C で94時間圧縮した後、その温度における永久歪を測定した。測定は加圧除去の瞬間及び30分後に行った。

[9] 屈曲試験

屈曲疲労抵抗を評価するため、デマッチャ屈曲試験機を用いて室温における亀裂成長を測定した。

[10] 低温脆化温度

JIS K 6301 に準じて低温脆化温度を測定した。

〔11〕 熱老化試験

JIS K 6301 に基づく空気加熱式老化試験を行った。試験温度は 150°C とし、168時間、336時間、504時間及び720時間老化後の破断強度、伸び及び硬度を測定した。測定方法は前述の引張試験及び硬度と同じである。

〔12〕 耐油性試験

JIS K 6301 に準じ、50°C に保った JIS 1号油及び JIS 3号油に7日間浸漬の後、重量変化、容積変化、破断強度変化、伸び変化及び硬度の変化を測定した。

〔13〕 耐薬品性試験

50°C に保った無機酸、アルカリ及び有機溶媒に7日間浸漬の後、重量変化、容積変化、破断強度変化、伸び変化及び硬度の変化を測定した。ただし有機溶媒に浸漬した試験片については、重量及び容積の変化のみを測定

した。

〔14〕 摩耗試験

テーバー式摩耗試験器を用いて 23°C における1,000回転あたりの摩耗体積を測定した。摩耗輪にはH-22を用い、荷重を1,000gとして70RPMの速度で回転させた。

〔15〕 耐候性試験

サンシャインウェザオメーターを用いて2000時間の耐候性試験を行った。測定条件は、槽内温度 $63 \pm 5^\circ\text{C}$ 、降雨120分中18分とした。試料は JIS 3号ダンベル試験片を用い、打抜後槽内にセットした。評価項目は破断強度及び伸びとした。

3. 結 果

〔1〕 架橋物の外観

老化防止剤に汚染性のノンフレックス RD を用いたため、架橋物に黄かっ色系の着色がみられるものがあったが、ほとんどは用いた充填剤の色を呈した。またホワイトカーボンを配合したものは透明であった。非汚染性の老化防止剤を用いれば、明色・白色も可能である。

〔2〕 引張特性

結果を Fig. 1~9 にまとめた。

(1) 架橋と充填剤の効果

Fig. 1, 2 より明らかなように、カーボンブラック配合においては DCP 架橋によって破断強度が著しく増大するが、逆に伸びは架橋の進行とともに急激に減少する。

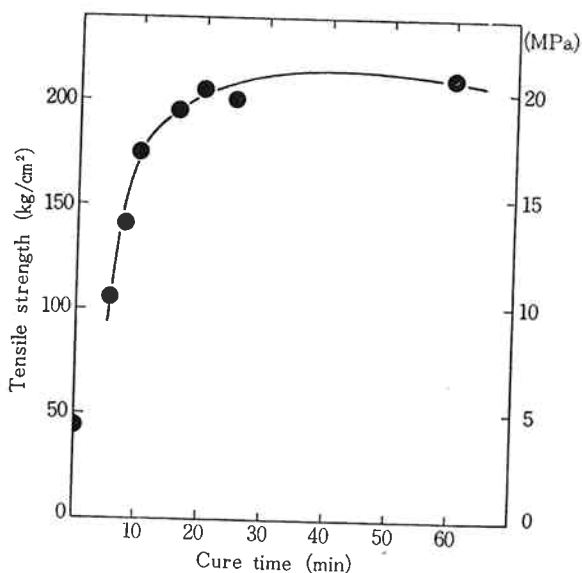


Fig. 1 Tensile strength vs cure time (EVA F, Formulation 1)

note: in Fig. 3, 4, 5, 11, 13, 16, 18, 21, 23

- ; HAF carbon black
- ; SRF carbon black
- △ ; MT carbon black
- ; White carbon
- ; Hard clay
- ; Soft clay
- ◎ ; Calcium carbonate
- × ; Aluminium hydroxide

in Fig. 9, 20, 25

- ⊙ ; EVA A, formulation 1
- ⊖ ; EVA B, formulation 1
- ; EVA F, formulation 1
- ; EVA F, formulation 2

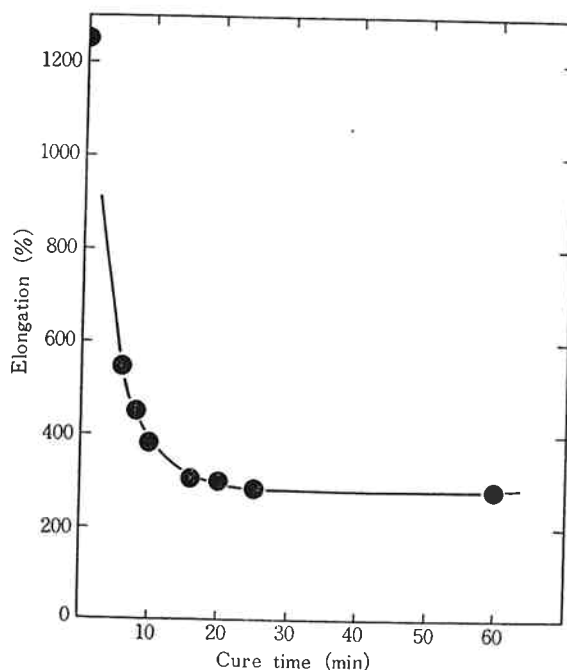


Fig. 2 Elongation vs cure time (EVA F, Formulation 1)

カーボンブラック及び他の充填剤を添加したものを比較すると、Fig. 3 にみられるように少量の添加で著しく破断強度が増大するものと、そうでないものがあることがわかる。前者はカーボンブラック類、ホワイトカーボン及びハードクレイといった粒子径の小さな充填剤であり、添加量の増加とともに強度が増加し最大値を示した後、強度が低下した。この現象は架橋物中に占める充填剤の体積分率や DCP 濃度に関係していると考えられる。一方、後者は炭酸カルシウム、ソフトクレイ、水酸化アルミニウムなどで、比較的粒子径の大きな充填剤である。

一方、Fig. 3, 4 を比較して興味深いのは、HAF カーボンブラックとホワイトカーボンの破断強度はほぼ同じ傾向を示しているが、ホワイトカーボンの 200% モジ

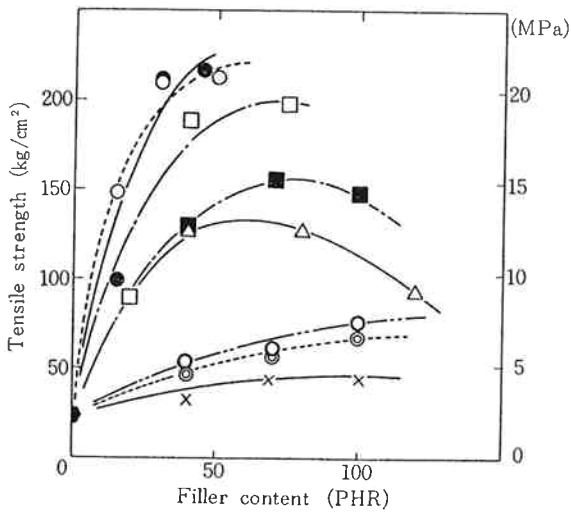


Fig. 3 Tensile strength vs filler content (Formulation 3, cured 160°C x 20 min)

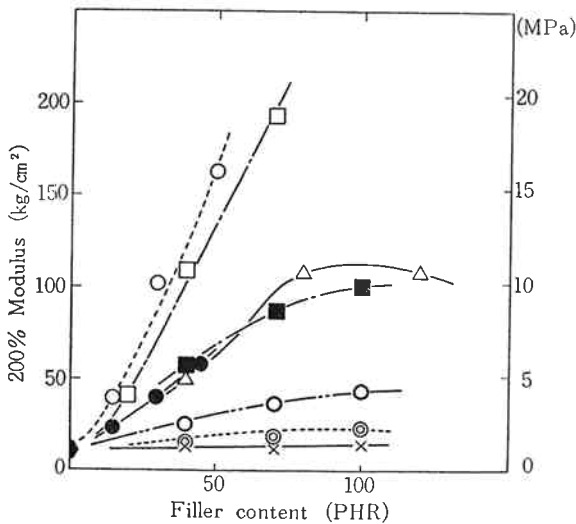


Fig. 4 200% Modulus vs filler content (Formulation 3, cured 160°C x 20 min)

ュラスが HAF カーボンブラックのそれよりかなり小さいことである。

Fig. 5 より明らかなようにカーボンブラック配合ではいずれも伸びが減少しているが、その他の充填剤系では逆に増加している。

これらの事実、カーボンブラックの表面が不飽和であるため架橋反応に関与するという推定²⁾を裏付けるものである。

(2) 酢ビ含有量の影響

Fig. 6~8 から明らかなようにカーボンブラック配合では酢ビ含有量の増加とともに破断強度、モジュラスは減少し、伸びがやや増加した。純ゴム配合においてもほ

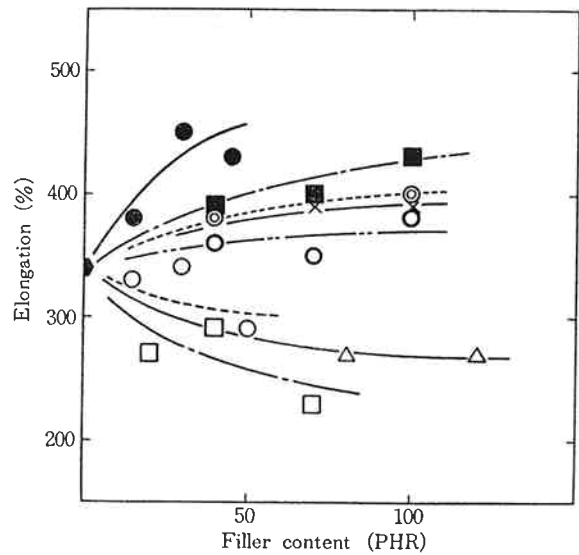


Fig. 5 Elongation vs filler content (Formulation 3, cured 160°C x 20 min)

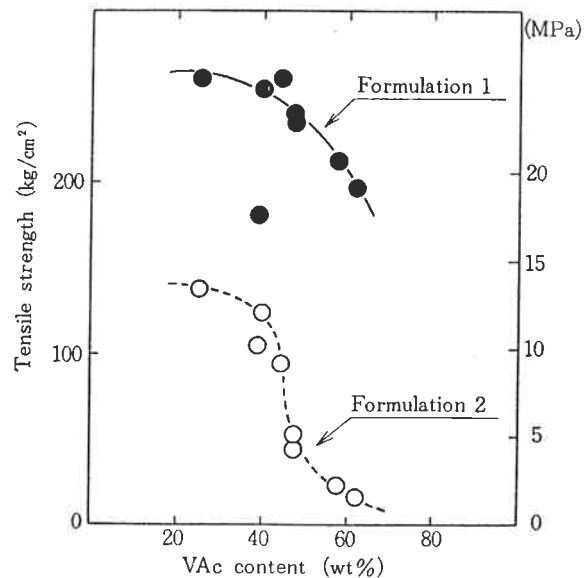


Fig. 6 Tensile strength vs VAc content (cured 160°C x 20 min)

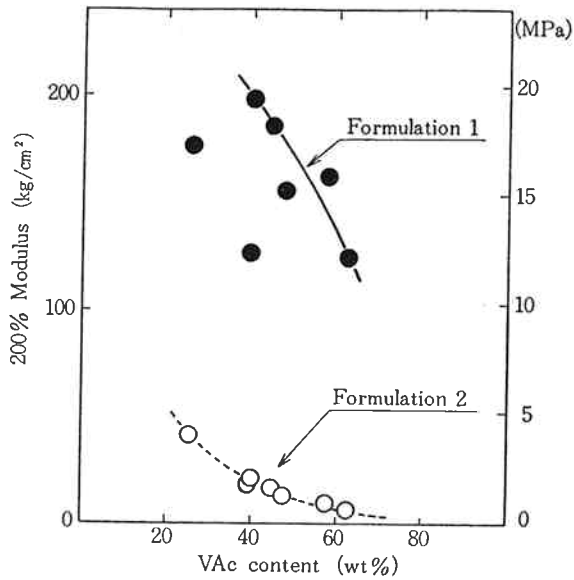


Fig. 7 200% Modulus vs VAc content (cured 160°C × 20 min)

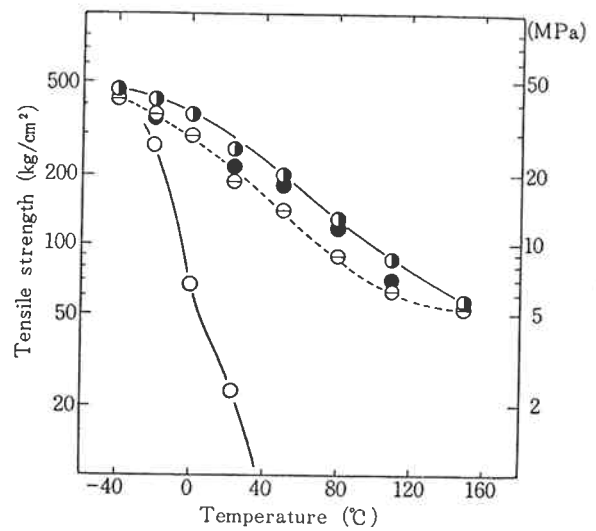


Fig. 9 Tensile strength vs temperature (cured 160°C × 20 min)

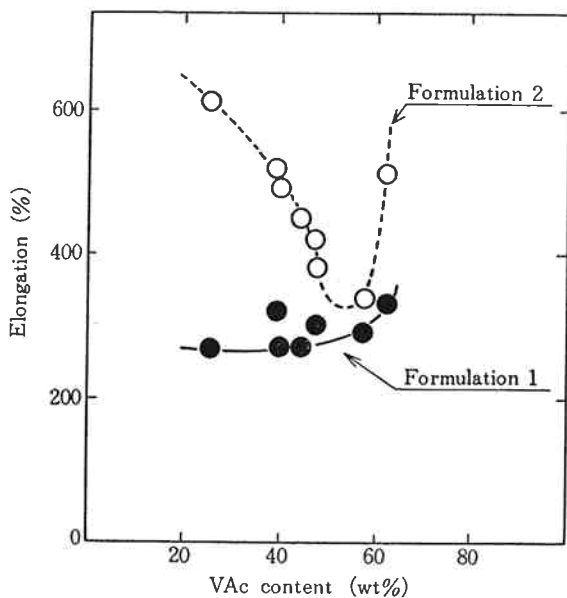


Fig. 8 Elongation vs VAc content (cured 160°C × 20 min)

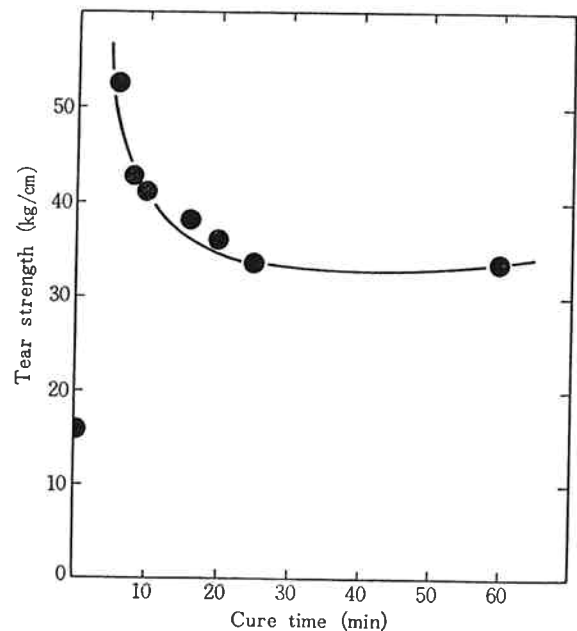


Fig. 10 Tear strength vs cure time (EVA F, Formulation 1)

ほぼ同様の傾向となったが、破断強度が酢ビ含有量40~50%の間で急激に低下していること、及び伸びが酢ビ含有量50%すぎを境に急増していることは極めて興味深い。共重合体中の結晶化度の低下とも関連すると考えられる。

(3) 温度依存性

Fig. 9 にみられるように破断強度は温度の上昇とともに急激に減少したが、カーボンブラック配合では150°Cにおいてもある程度の強度を維持した。

[3] 引裂強さ

Fig. 10~12 に結果をまとめた。

Fig. 10 にみられるように引裂強度は架橋の進行とともに減少したが、未架橋物に比べて著しく増加した。充填剤の効果は引張強さとほぼ同じであるが、Fig. 3 のように最大値はみられなかった。

また、酢ビ含有量の増加とともに減少したが、酢ビ含有量40~60%の範囲ではゆるやかな変化となっている。

[4] 硬 度

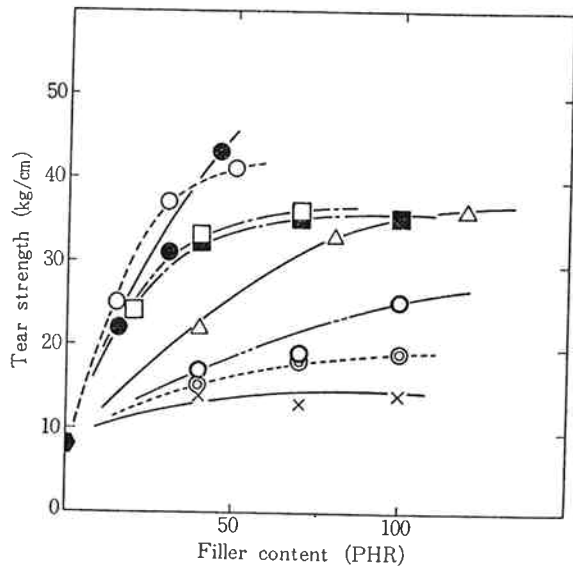


Fig. 11 Tear strength vs filler content (EVA F, Formulation 3, cured 160°C×20 min)

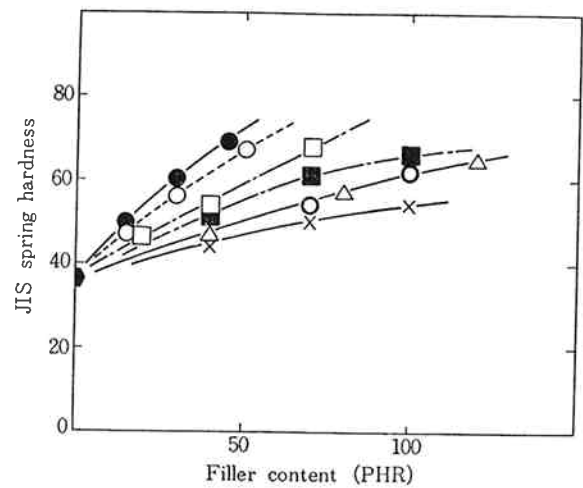


Fig. 13 Hardness vs filler content (EVA F, Formulation 3, cured 160°C×20 min)

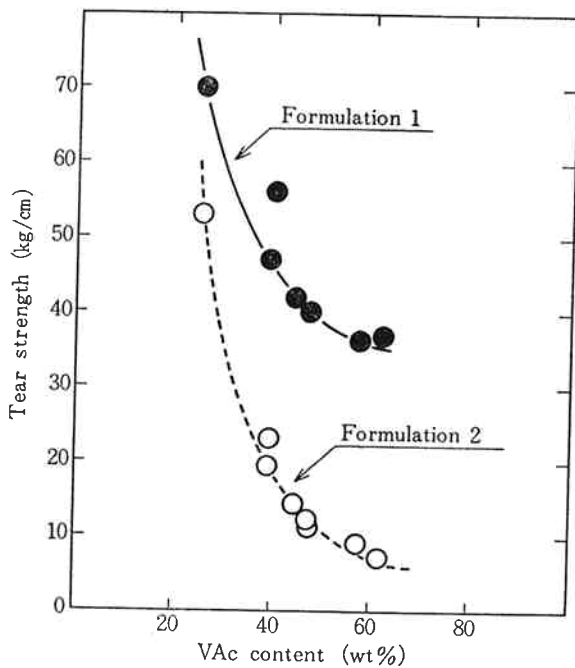


Fig. 12 Tear strength vs VAc content (cured 160°C×20 min)

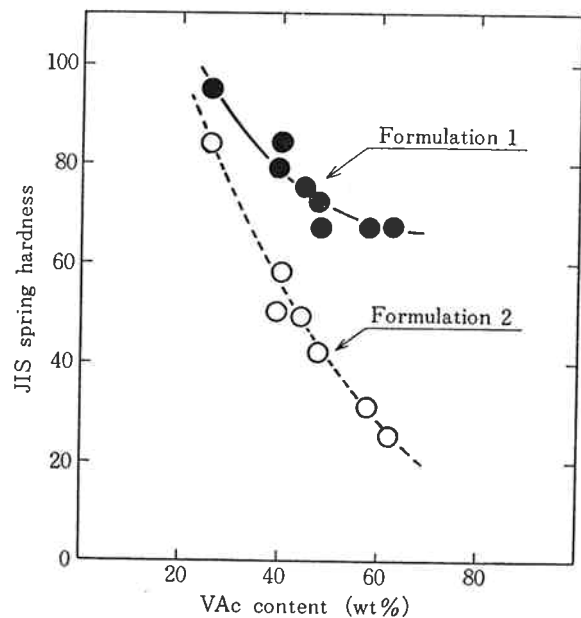


Fig. 14 Hardness vs VAc content (Formulation, cured 160°C×20 min)

結果を Fig. 13, 14 に示した。

硬度は充填剤の添加量の増加とともにほぼ直線的に上昇し、その程度は補強効果の大きいものほど大きい。また、酢ビ含有量の増加とともに減少した。

[5] 永久伸び

結果を Fig. 15~17 にまとめた。

永久伸びは Fig. 15 にみられるように架橋の進行とともに減少した。

充填剤の効果は引張強度と大幅に異なっている。純ゴ

ム配合が最も良好であり、次いでカーボンブラック配合がほぼ同等の値を示しているのに対し、他の充填剤系では添加量の増加とともに値が増加している。特に補強効果の大きいホワイトカーボンやハードクレイは増加が著しい。これは充填剤が架橋に関与しているものとそうでないものの違いであると考えられる。

一方、酢ビ含有量との関係では、純ゴム配合、カーボンブラック配合とも酢ビ含有量50%付近に最小値がみられた。

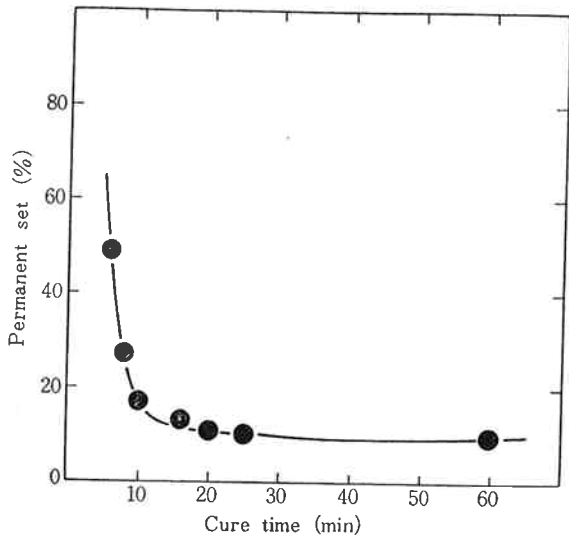


Fig. 15 Permanent set vs cure time (EVA F, Formulation 1)

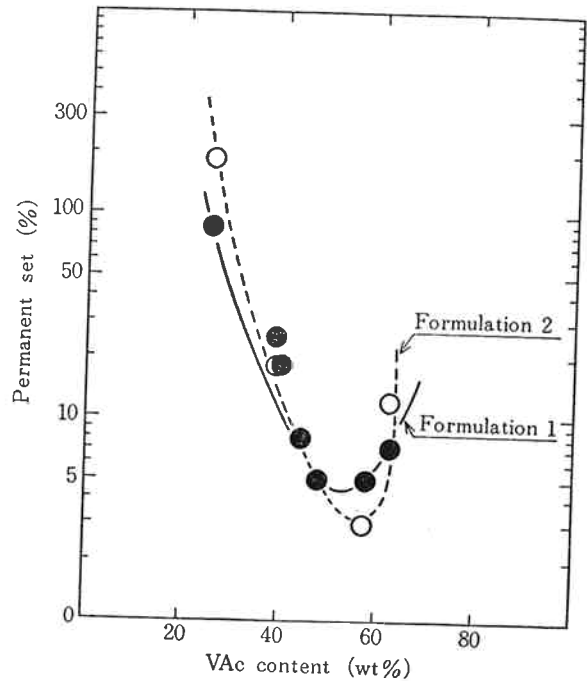


Fig. 17 Permanent set vs VAc content (cured 160°C x 20 min)

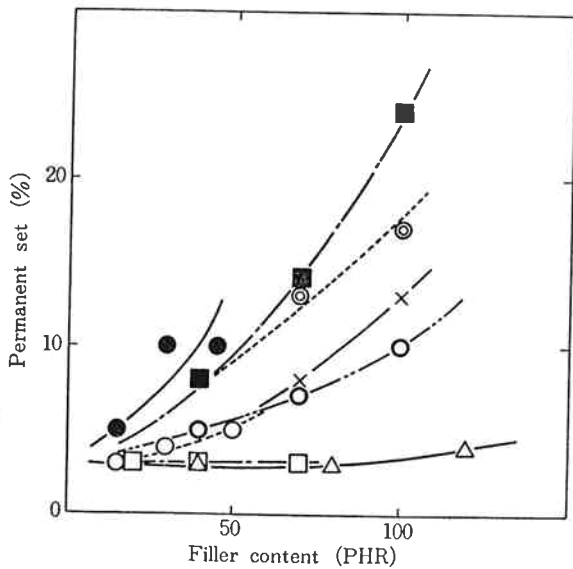


Fig. 16 Permanent set vs filler content (EVA F, Formulation 3, cured 160°C x 20 min)

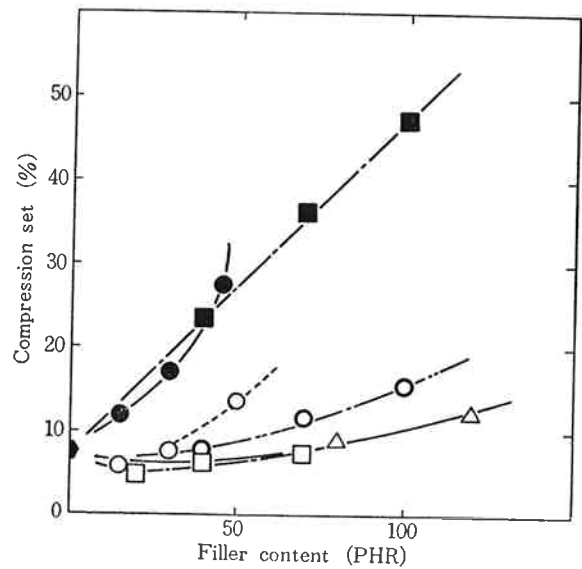


Fig. 18 Compression set vs filler content (EVA F, Formulation 3, cured 160 x 20 min)

〔6〕 圧縮永久歪

結果を Fig. 18~20 にまとめた。

(1) 高温圧縮永久歪

充填剤の効果については前述の永久伸びとほぼ同じ傾向となった。カーボンブラック配合では圧縮永久歪が最小となる添加量が存在するようであり、またハイストラクチャーの HAF カーボンに比べてストラクチャーの低い SRF, MT カーボンの方が良好な値を示していることは興味深い。

一方、酢ビ含有量の影響については永久伸びと同様の結果となったが、カーボンブラック配合では有意差は出なかった。

(2) 低温圧縮永久歪

Fig. 20 から明らかなように常温以下では急激に圧縮永久歪が大きくなり、-20°C 以下では100%近い。すぐれた圧縮永久歪が発現するのは常温以上においてである。

〔7〕 屈曲試験

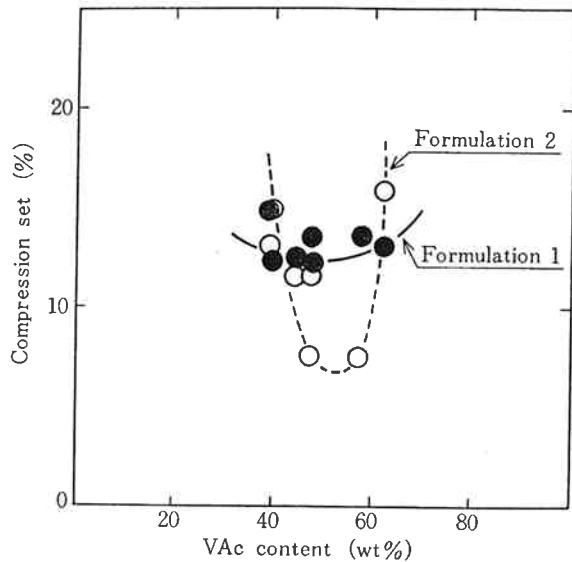


Fig. 19 Compression set vs VAc content (cured 160°C × 20 min)

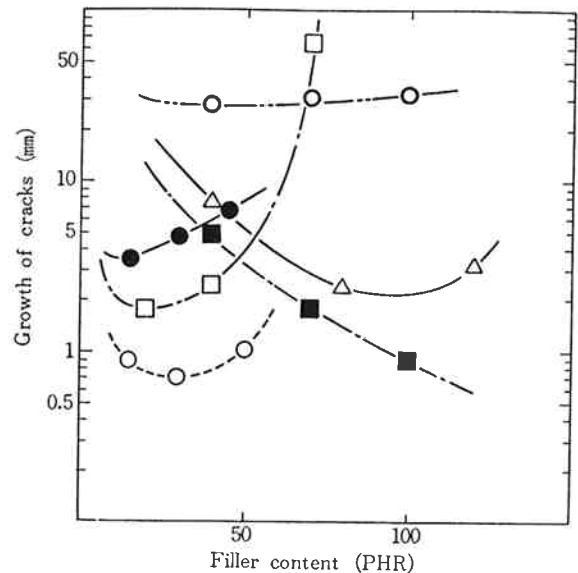


Fig. 21 Growth of cracks vs filler content (EVA F, Formulation 3, cured 160°C × 20 min)

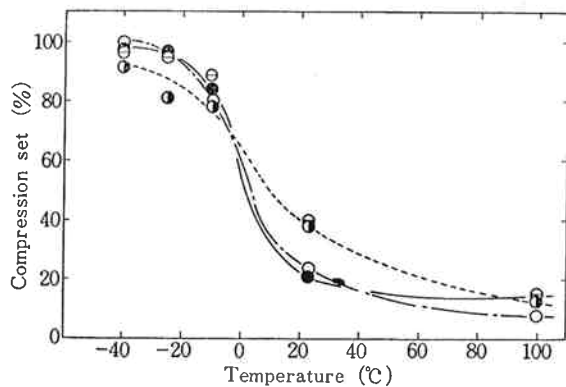


Fig. 20 Compression set vs temperature (cured 160°C × 20 min)

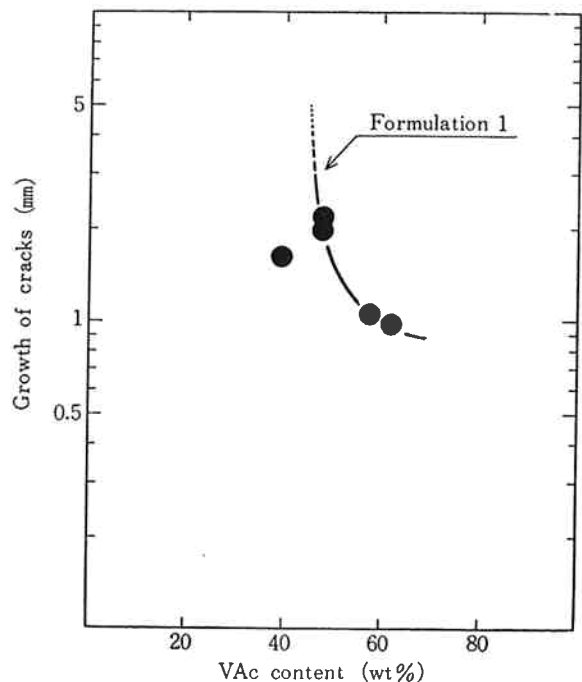


Fig. 22 Growth of cracks vs VAc content (cured 160°C × 20 min)

結果を Fig. 21, 22 にまとめた。

Fig. 22 から明らかなように、HAF カーボン添加物及びハードクレイの高充填物以外は亀裂成長速度が大きい。いずれの配合においても亀裂成長速度が最小となる添加量が存在するようであるが、この添加量は引張強度最大となる添加量とは必ずしも一致していない。

また、酢ビ含有量が高いほど亀裂成長速度が小さくなった。

[8] 低温脆化温度

低温脆化温度は極めて低く、カーボンブラック配合では酢ビ含有量40%で -70°C 以下、約55%のもので -60°C であった。また純ゴム配合ではいずれも -70°C 以下であった。これらは EVA のすぐれた特徴である。

[9] 耐熱老化性

Table 5 からも明らかなようにきわめてすぐれた耐熱老化性を示した。老化の進行は酢ビ含有量の多い方がやや速くなった。比較例として他の合成ゴムの耐熱老化性のデータ^{3,4)}を示したが、EVA 架橋物は耐熱ゴムの一

Table 5 Heat aging resistance of crosslinked EVA
(Cured at 160°C for 20 min. and exposed at 150°C in geer oven.)

EVA	Formulation	Property	Heat aging time (Hours)			
			168	336	504	720
A	1	Tensile strength retention (%)	92	77	67	38
		Elongation retention (%)	106	89	73	44
		Change in hardness (JIS)	+3	+3	+1	+3
B	1	Tensile strength retention (%)	93	89	74	45
		Elongation retention (%)	98	95	68	45
		Change in hardness (JIS)	+4	+4	+5	+5
F	1	Tensile strength retention (%)	89	70	56	36
		Elongation retention (%)	91	71	62	30
		Change in hardness (JIS)	+7	+10	+9	+16
F	2	Tensile strength retention (%)	78	85	25	108
		Elongation retention (%)	128	131	89	2
		Change in hardness (JIS)	0	-1	-6	+4

Ref. 1 EPR ; Exposed in geer oven at 150°C for 240 hours.

Tensile strength retention 64%
Elongation retention 37%
Change in hardness (JIS) +12

Ref. 2 CR ; Exposed in test tube at 120°C for 72 hours.

Tensile strength retention 96%
Elongation retention 84%
Change in hardness (JIS) + 6

* Formulation

EPT 100, HAF 50, ZnO 5, S 0.75, M 2, TMTD 0.75

* cured 164°C × 30 min.

* Formulation

SKYPRENE B-30 100, MgO 4, D 2, St-acid 1, SRF 29, ZnO 5, Accelerator 22 0.5

* cured 150°C × 20 min.

Table 6 Oil resistance property of crosslinked EVA
(Cured at 160°C for 20 min. and immerced at 50°C for 7 days.)

EVA *	JIS No. 1 Oil			JIS No. 3 Oil		
	A	B	F	A	B	F
Change in weight (%)	12	12	2	97	102	31
Change in volume (%)	15	15	2	119	123	38
Change in JIS spring hardness	-12	-12	-3	-37	-42	-21
Tensile strength retention (%)	92	98	103	43	46	77
Elongation retention (%)	93	99	109	44	45	80

* Formulation 1

種に数えることができる。

〔10〕 耐油性

Table 6 に結果を示した。酢ビ含有量の高い方が耐油性は良好であり、メルトインデックスの影響はほとんどない。EVA 架橋物は比較的低い温度の油に対しては長時間にわたって抵抗を示すものと考えられる。

〔11〕 耐薬品性

Table 7, 8 に結果をまとめた。

カーボンブラック配合においては、高濃度の硝酸によって破壊された以外は一般の無機酸・アルカリに対して強い抵抗を示した。酢酸に対しては、酢ビ含有量の多い

架橋物ほど膨潤度が大きくなった。

有機溶媒に対してはかなり膨潤したが、エチレングリコールに対してはきわめて強い抵抗を示した。またエタノールに対しても強い抵抗を示したが、酢ビ含有量の高い方が膨潤しやすくなった。

〔12〕 耐摩耗性

Fig. 23, 24 に結果をまとめた。

Fig. 23 からも明らかなように HAF カーボンブラックを除いて、いずれの充填剤も添加量の増加とともに摩耗量が増加した。

また、Fig. 24 に示したように酢ビ含有量が増加する

Table 7 Cemical resistance property of crosslinked EVA
(Cured at 160°C for 20 min. and immerced at 50°C for 7 days.)

EVA *	Tensile strength retention (%)			Elongation retention (%)			Change in hardness			Change in weight (%)			Change in volume (%)		
	A	B	F	A	B	F	A	B	F	A	B	F	A	B	F
Hydrochloric acid (10%)	105	104	102	97	97	108	-2	-1	0	1	1	1	1	1	1
Hydrochloric acid (25%)	121	112	82	68	66	63	7	11	9	-3	-3	-2	-4	-4	-4
Nitric acid (10%)	103	102	97	114	105	121	-11	-1	-2	2	2	2	1	1	2
Nitric acid (30%)	13	16	—	53	52	—	-8	-7	-55	4	4	-1	1	1	—
Sulfuric acid (10%)	113	89	80	86	97	111	-2	-1	0	1	1	1	1	1	1
Sulfuric acid (30%)	120	103	81	93	100	105	-2	-11	-1	0	0	1	0	1	1
Acetic acid (10%)	100	98	97	96	100	108	-5	-4	-8	3	3	5	2	3	5
Acetic acid (25%)	97	97	91	97	101	102	-8	-9	-10	4	4	7	4	4	7
Acetic acid (50%)	83	93	76	82	95	100	-11	-23	-20	7	8	14	7	8	16
Sodium hydroxide (10%)	120	118	113	96	95	107	-1	-5	1	2	1	1	2	2	1
Sodium hydroxide (25%)	123	128	112	98	99	95	-2	1	0	2	1	1	3	2	3
Sodium hydroxide (50%)	109	107	106	108	100	102	-1	1	1	0	0	0	0	0	0

* Formulation 1

Table 8 Cemical resistance property of crosslinked EVA
(Cured at 160°C for 20 min. and immerced at 50°C for 7 days.)

EVA *	Change in weight (%)			Change in volume (%)		
	A	B	F	A	B	F
Phenol	238	308	349	—	—	—
Benzene	226	277	249	296	366	335
Aniline	123	117	260	140	131	304
Ethylene glycol	1	2	2	1	2	2
Methyl ethyl ketone	113	124	176	165	181	262
Ethanol	22	20	51	32	31	76
Xylene	222	268	226	295	356	309
Cyclohexane	130	156	78	193	235	120
Trichloroethylene	448	519	465	357	409	378

* Formulation 1

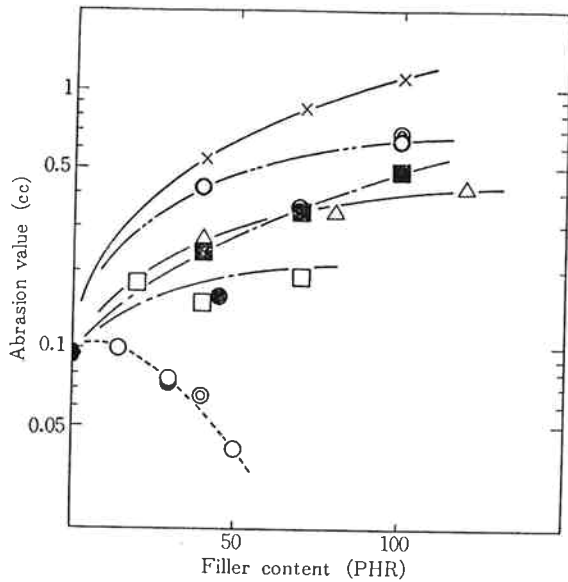


Fig. 23 Abrasion value vs filler content (EVA F, Formulation 3, cured 160°C×20 min)

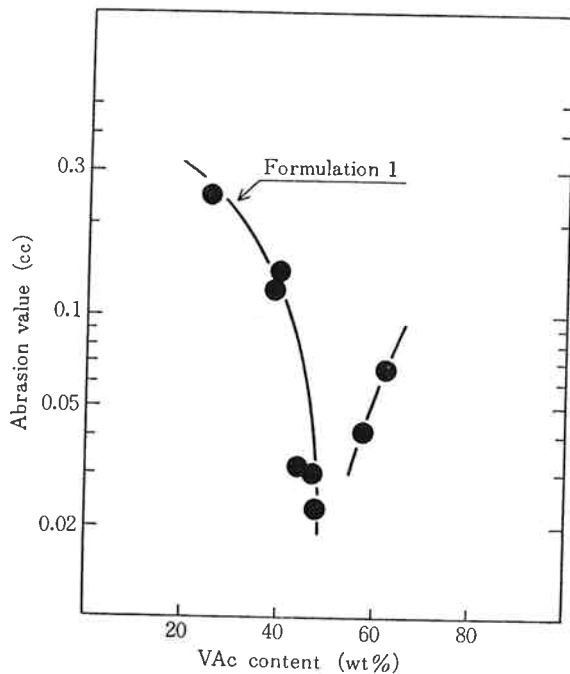


Fig. 24 Abrasion value vs VAc content (cured 160°C×20 min)

と摩耗量が急激に減少して50%付近で最小となり再び増加した。

[13] 耐候性

Fig. 25 に伸び残率の変化を示した。カーボンブラック配合では2000時間の促進劣化試験に対してほとんど劣化を示していない。しかし、純ゴム配合では1200時間頃から表面のべたつきがみられるようになり、時間の経過

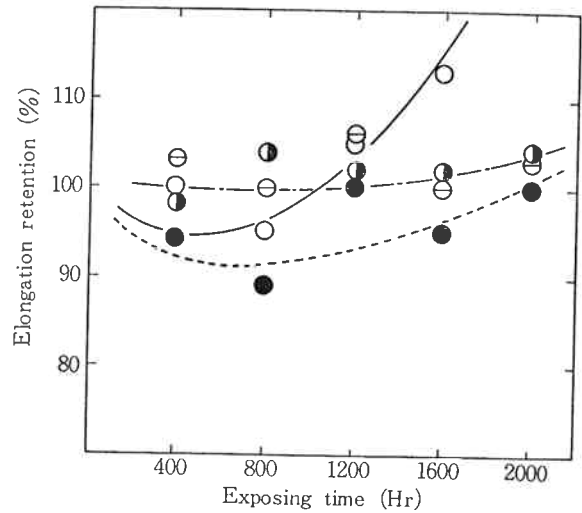


Fig. 25 Weatherability (cured 160°C×20 min)

とともにべたつきが強くなった。

4. ま と め

高酢ビ EVA を DCP で架橋することによりゴム状弾性体が得られ、カーボンブラック等で補強することによって実用的な強度が得られることがわかった。架橋物は次のような特徴をもっている。

- (1) 黒色, 白色, 明色, 透明いずれの配合も可能である。
- (2) 永久歪に対する抵抗が強く, 特に高温における圧縮永久歪がきわめてすぐれている。
- (3) 耐熱老化性にすぐれている。
- (4) 耐候性にすぐれている。
- (5) 低温脆化温度が低く, -60°C 以下である。
- (6) 酢ビ含有量が高いものは耐油性が良好である。
- (7) エチレングリコールに対して強い抵抗を示す。

また、酢ビ含有量50%付近において永久歪や摩耗量が最小になったり、強度や伸びが急激に変化したりしていることは極めて興味深い現象だといえる。

最後に、測定の援助をしていただいた高分子材料試験室・商品試験室ならびに塩ビ・ゴム開発室の諸氏に感謝する。

文 献

- 1) 渡辺ら; “東洋曹達研究報告”, 10, (2), 147 (1966).
- 2) P. J. フローリ; “高分子化学”.
- 3) 建林賢司; “合成ゴム”, 新版.
- 4) “スカイプレン 技術資料”.