

EVA/塩ビグラフト共重合体の特性

井 上 則 男
三 戸 修 浩
渡 辺 修 三

Properties of EVA/VC Graft Copolymers

Norio INOUE
Hiroshi MITO
Shuzo WATANABE

Some physical properties of fractionated graft copolymers from Ryuron NPF have been measured and compared with the ones of Ryuron NPF. Torsional stiffness of Ryuron NPF at low temperatures decreases proportionately to its EVA content, while higher efficiency of grafting increases the stiffness of Ryuron NPF. In heat resistance the fractionated graft copolymers are superior to EVA or Ryuron NPF. Heat resistance depends chiefly on the efficiency of grafting of Ryuron NPF.

Optical properties of the fractionated graft copolymers are superior to the ones of Ryuron NPF. These properties remarkably increase in proportion to the efficiency of grafting of EVA and vinyl chloride. Higher efficiency of grafting deteriorates flow properties of molten Ryuron NPF and has a bad effect on the processability of the resin.

1. はじめに

軟質タイプの塩化ビニル樹脂 (PVC) は経時的に可塑剤の移行が起こり、柔軟性が損なわれていく欠点がある。この欠点を改良する一つの方法として、エチレン/酢酸ビニル共重合体 (EVA) に塩化ビニル (VC) をグラフト共重合する方法がある。又、この共重合法にも溶解法と膨潤法があり、リューロン NPF (NPF) には両共重合法による種々のグレードが開発、製造されている。

ラジカル重合による EVA/VC グラフト共重合体は、グラフトマーの他にグラフトしていない EVA 及び PVC ホモポリマーから成り、三成分の混合体として得られ、混合物のまま使用されている。グラフトマーの物性に関しても一般に三成分を包含したまま測定されており¹⁾²⁾、純粋なグラフトマーの特性は明らかとなっていない。

今回、NPF 中のグラフトマー、EVA 及び PVC の分離方法が確立されたので³⁾、単離した EVA/VC グラフトマー (純グラフトマー) の二、三の物性を測定し、

NPF と比較、評価したので報告する。

2. 実 験

(1) 試料

実験に使用した NPF、分別 NPF 及び比較試料として使用した EVA 及び軟質 PVC の試料番号を Table 1 に、またそれらの成分組成を Table 2 に示す。NPF の分別はヘキサンを用いてソックスレー抽出により未反応 EVA を分離し、次いでジメチルホルムアミド (DMF) により PVC とグラフトマーに分離した。また比較試料として市販品の PVC 及び EVA を用いた。

(2) 試料の成形

物性測定用試料の成形は、試料を 150°C で5分間ロール混練した後、165°C で7分間圧縮成形した。成形した 1 mm 及び 3 mm 厚みのシートを打ち抜き、測定用試験片とした。なお、NPF 及び PVC の場合には、樹脂100部に対し錫系安定剤 TVS-8831 (日東化成製) 2部と滑剤 Wax-OP (ヘキスト製) 1部を配合して成形した。

Table 1 Materials used in this experiment

Material	Composition	
	Gross polymer (Product)	Fractionated polymer Hexane residue (Graftmer+PVC) Hexane/DMF residue (Pure graftmer)
NPF-1	①	② ③
NPF-2	④	⑤ ⑥
NPF-3	⑦	— ⑧
EVA-1	⑨	— —
EVA-2	⑩	— —
PVC-1	⑪	— —
PVC-2	⑫	— —

Table 2 Chemical composition of resins used

Material Grade No.	Total		Chemical composition				Efficiency of grafting		
	EVA (%)	Graftmer (%)	Homopolymer		Graftmer		EVA (%)	VC (%)	
			EVA (%)	PVC (%)	EVA (%)	VC (%)			
NPF-1 ①	82.2	70.8	27.6	1.6	55.3	15.5	66.7	90.5	
②	76.4	97.8	0	2.2	76.4	21.4	—	—	
③	78.1	100	0	0	78.1	21.9	—	—	
NPF-2 ④	66.4	77.0	17.3	5.7	49.0	28.0	73.8	83.1	
⑤	59.2	93.1	0	6.9	59.2	33.9	—	—	
⑥	63.6	100	0	0	63.6	36.4	—	—	
NPF-3 ⑦	53.7	53.0	24.6	22.4	28.3	24.7	54.2	51.6	
⑧	53.4	100	0	0	53.4	46.6	—	—	
EVA-1 ⑨	100	VAc:31.5%							
EVA-2 ⑩	100	VAc:19.5%							
PVC-1 ⑪			P̄=1020, 100PHR/DOP 60PHR						
PVC-2 ⑫			P̄=1020, 100PHR/DOP 45PHR						

(3) 試験

(1) ねじり剛性率

ねじり剛性率の測定は、 -30°C から $+20^{\circ}\text{C}$ の範囲において、 10°C 毎に行った。各々の測定温度間は $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温し、各測定温度で試験片を3分間保持した。試験荷重は原則として JIS に準拠したが、高剛性の場合は片側最大 100g とした。その他の条件は JIS K 6730 に準拠した。

(2) 加熱変形率

加熱変形試験は、 50°C より $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温した時の各温度における変形率を下式より求めた。その他の条件は JIS K 6723 に準拠した。

$$d_t = \frac{(t_1 - t_2)}{t_1} \times 100$$

d_t : 加熱変形率, %

t_1 : 常温における厚さ, mm

t_2 : 各温度における厚さ, mm

(3) 光学的性質

光学的性質は、厚み 1mm のシートのヘーズ (拡散透過率) を JIS K 7105 の光線透過率測定法-A に準拠して求めた。又、シートの白色度合は肉眼により判定した。

(4) 流動特性

流動特性は東洋精機製のキャピログラフを用い、 180°C で各々のせん断速度におけるせん断応力を測定し、それらの関係から求めた。オリフィスは、直径 1mm 、長さ 10mm のものを使用した。

3. 結果と考察

(1) 熱的特性

軟質プラスチックは低温領域において柔軟性を損なわず、さらに高温領域においても塑性変形を起こさない、即ち広い温度領域で安定した柔軟性を有することが望まれる。

可塑剤を添加した軟質 PVC は耐熱性がよく、比較的高温領域まで使用可能であるが、低温領域においては著しく柔軟性が低下するという欠点を有している。一方、EVA は比較的低温領域まで柔軟性を保持し、低温下での使用が可能であるが、耐熱性が劣るという欠点を持っている。

これらの事から EVA に VC をグラフトした NPF は、EVA と軟質 PVC の中間的な熱的性質を保持しているものと予想される。

(1) 低温特性

Fig. 1~3 に -30°C から 20°C までのねじり剛性率の温度依存性を示す。Fig. 1 より常温における剛性率は同一であっても、低温領域での剛性率の立ち上がりは軟質 PVC が最も高温側にあり、EVA が最も低温側にあることがわかる。NPF の温度依存性は予想される通り軟質 PVC と EVA の中間に位置している。Fig. 2~3 より NPF の低温における剛性率は、EVA 含有率の高いものほど低く、また純グラフトマーについても同様な傾向にある。

Fig. 4 に各温度における純グラフトマーの VC 含有

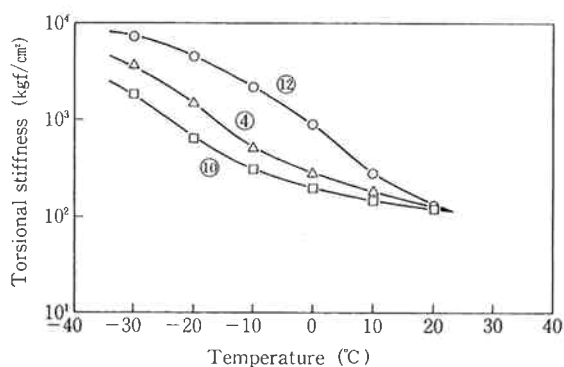


Fig. 1 Temperature dependency of torsional stiffness of Ryuron NPF, plasticized PVC and EVA copolymer.

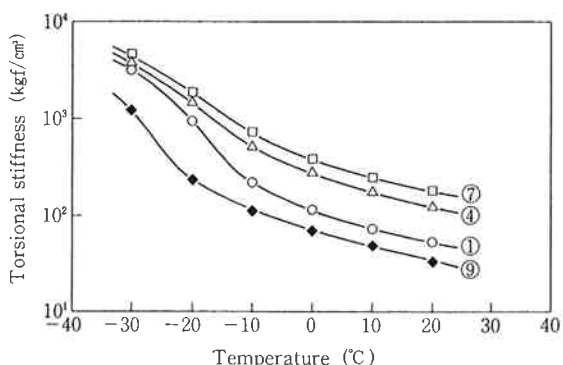


Fig. 2 Temperature dependency of torsional stiffness of various Ryuron NPF and EVA copolymer.

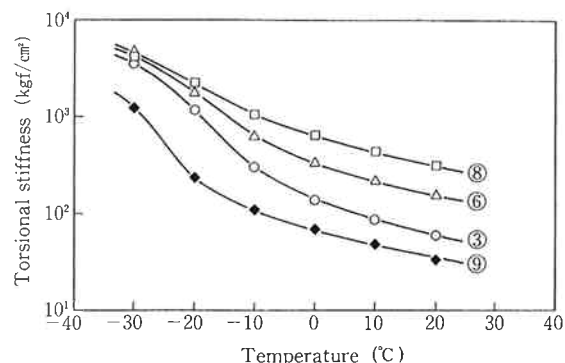


Fig. 3 Temperature dependency of torsional stiffness of various fractionated graft copolymers and EVA copolymer.

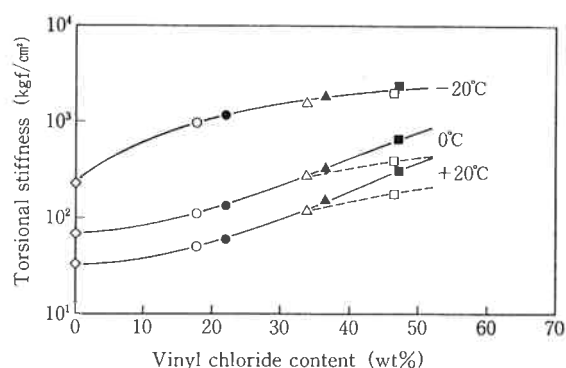


Fig. 4 Relations between vinyl chloride content and torsional stiffness at various temperature for three kinds of Ryuron NPF and their fractionated graft copolymers.

- : NPF-1(①), ● : Graftmer(③)
- △ : NPF-2(④), ▲ : Graftmer(⑥)
- : NPF-3(⑦), ■ : Graftmer(⑧)
- ◇ : EVA-1(⑨)

率と剛性率の関係を示す。剛性率は VC 含有率の増大につれて上昇する。また NPF の剛性率をプロットすると、NPF-3 の場合には、純グラフトマーより低剛性側に位置している。これは Table 2 に示すように、NPF-3 に含まれる未反応 EVA と PVC ホモポリマーの量が多いことに起因しているものと考えられる。

したがってこれらの事より、NPF の低温における柔軟性に関しては、グラフト効率を上げることは必ずしも良い方法とはいえない。

(2) 高温特性

Fig. 5~6 に各試料の加熱変形率を示す。これらの図から、軟質 PVC の耐熱性は EVA よりも格段に優れており、また NPF の加熱変形率は軟質 PVC より劣るが、EVA に比べ大幅に改善されている事がわかる。NPF は EVA 含有量の点から EVA に近い組成を有している

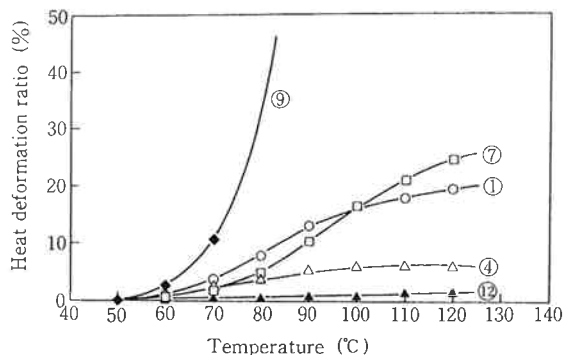


Fig. 5 Temperature dependency of heat deformation ratio of various Ryuron NPF, plasticized PVC and EVA copolymer.

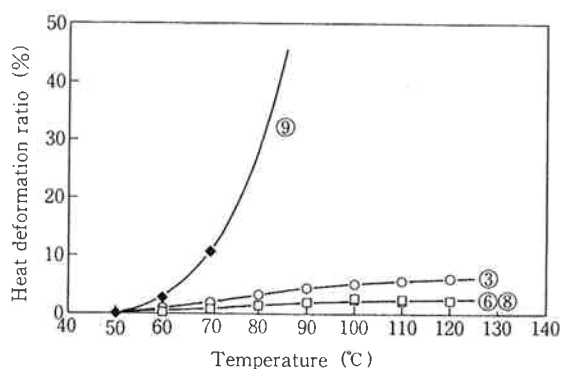


Fig. 6 Temperature dependency of heat deformation ratio of various fractionated graft copolymers and EVA copolymer.

にもかかわらず、その耐熱性は軟質 PVC に似た特性を有していることが明らかになった。殊に純グラフトマーは NPF より更に良好な耐熱性を示し、その値はほぼ軟質 PVC に近いものとなっている。

純グラフトマーの変形率は、NPF-3(⑧) < NPF-2(⑥) < NPF-1(③) の順に大きくなり、純グラフトマー中の EVA 含有率と同一傾向を示している。しかし、NPF の場合には NPF-2(④) < NPF-1(①) < NPF-3(⑦) の順に大きくなり、純グラフトマーの場合と異なる。これは NPF 中のグラフトマー成分の割合と一致しており、高温における変形率は、グラフト効率の高低により大きく影響されることがわかった。

(2) 光学的性質

EVA 及び PVC は各々単独では良い透明性を示すが、それらのブレンド物は相溶性が非常に悪いため、ほとんど透明性は失われてしまう。しかしながら、EVA に VC をグラフト重合した NPF の透明性は大幅に向上し、ほぼ EVA に等しい透明性を示すようになる。

EVA に VC をグラフトすることにより透明性が向上する効果を明らかにするため、各試料のヘーズを測定し

た。Table 3 にその結果を示す。純グラフトマーのヘーズ値は、NPF-1(③)、NPF-2(⑥)、NPF-3(⑧) の順に大きくなる。これは純グラフトマー中の VC 含有量の増加傾向と一致する。しかし、ヘーズ値からはその他の傾向はうかがえない。

そこで目視によるシートの白色度合を調べた。その結果を Table 4 に示す。表中の数値が小さいほど白色度合が低いことを示す。この結果より、各 NPF 共、純グラフトマーの白色度合が最も小さく、光学的性質に優れていることがわかる。又、純グラフトマーに PVC 及び未反応 EVA が加わるにつれて白色度合が増加する。さらに、NPF (グロスポリマー) のグレード間では VC 含有率の増加につれて白色度合が増加する。

以上の結果より、NPF の光学的性質は、EVA 及び VC のグラフト効率の高いものほど向上することがわかった。

(3) 流動特性

NPF は加工法によっては成形品に肌荒れ現象の起こる場合があり、加工性の改善が望まれている。ここでは、キャピログラフを用いて NPF と軟質 PVC の流動性を比較することにより、NPF の加工性の解析を試みた。

Fig. 7 に粘度のせん断速度依存性を示す。軟質 PVC は低せん断速度、及び高せん断速度においてメルトフラクチャーと思われる肌荒れ現象が観察されるが、NPF-1 及びその純グラフトマーは、測定した全てのせん断速度領域において肌荒れ現象が観察された。NPF-1 の粘度は軟質 PVC より高く、また純グラフトマーの粘度はそれ以上に高い。純グラフトマーの粘度曲線の傾斜は、NPF-1 及び軟質 PVC より大きく、より非ニュートン性を示す。

これらの結果より、純グラフトマーはグロスポリマーに比べ熔融粘度及び非ニュートン性が高く、NPF のグ

Table 3 Total haze value of various copolymers

Material	EVA-1	NPF-1	NPF-2	NPF-3	PVC-1
Composition (%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Pure graftmer	—	10.3	11.8	15.9	—
Hexane residue	—	8.0	9.9	—	—
Gross polymer	10.2	7.0	12.8	8.8	2.7

Table 4 Order of whiteness with the eye

Material	EVA-1	NPF-1	NPF-2	NPF-3	PVC-1
Composition					
Pure graftmer	—	2	5	7	—
Hexane residue	—	3	6	—	—
Gross polymer	8	4	9	10	1

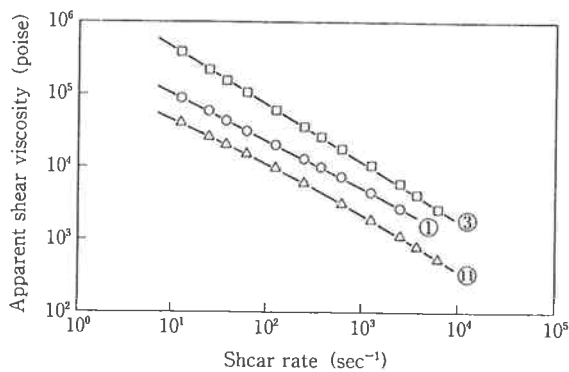


Fig. 7 Relations between apparent shear viscosity and shear rate at 180°C for three kinds of polymer.

ラフト効率の向上は加工性に悪影響を及ぼすのではないかと考えられる。

NPF の流動特性の解析を試みたが、満足できる解析ができず、今後さらに詳細な検討が必要と考えられる。

4. ま と め

リューロン NPF を分別し、純粋な EVA-VC グラフトマー（純グラフトマー）の物性を測定し、リューロン NPF と比較検討し、以下のことが明らかとなった。

1) NPF の低温での柔軟性は EVA 含有量の増加と共に向上する。この場合、グラフト効率を上げていくと柔軟性向上には逆効果を及ぼす。

2) NPF の耐熱性はグラフト効率を上げることにより著しく向上する。

3) NPF の光学的性質（白色度合）はグラフト効率を上げることにより顕著に向上する。

4) NPF の流動性はグラフト効率を上げることにより低下し、加工性には良い効果を与えない。

文 献

- 1) 山崎善信；“高分子加工”，585（1971）。
- 2) 山田直之；“高分子加工”，591（1971）。
- 3) 井上則男，岡村みや，渡辺修三，瀬川定夫；“日本化学会第54春季年会予稿集”，4VID37（1987）。