【ノート】

赤外分光分析及び熱分析を用いたEVA成形品の評価

金属材料科　　菅野尚子
化学材料科　　田村克浩

Evaluation of Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer Molded Products by using Infrared Absorption Spectroscopy and Thermal Analysis

Naoko Kanno and Katsuhiro Tamura

１．緒言

エチレン－酢酸ビニル共重合体（EVA）は、酢酸ビニル（VA）を３～40％程度含む熱可塑性樹脂で、肥料袋やラップフィルム、ボトル、履物などさまざまな用途に使用されている。また、VA含量が少ないものは低密度ポリエチレンに近い性質を示しつつ、より強靭性を有するが、VA含量が多くなるに従い柔軟性を増し、ゴムに近い性質を示すようになる。本報告では、県内企業からの相談をもとに、EVA成形品におけるVA含有率と熱挙動等を評価した事例について述べる。

図１　試料Bの樹脂表面

２．試験方法

２．１　試験の目的

製造元の異なる２つのEVA成形品（試料A、B）について、試料B（図１）は試料Aに比べ「かたい、柔軟性が良くない、肉厚が不均一（ヒケ）」といった見た目の特性が思わしくなかった。そこで、試料A、Bの特性の違いが生じた原因と、試料Bの不良を改善するための対策を明らかにすることを目的とした。

２．２　試料

先に挙げたEVA成形品である試料A、Bならびに対照試料としてVA含有率が既知（25%）であるEVA成形品（試料R）の計３つとした。

２．３　試験項目

⑴　赤外分光分析

各試料の主成分の確認とVA含有率を把握するため測定を行った。試料を150℃熱プレスによるフィルム化後、PerkinElmer製Spectrum2000システム(積算回数４回、測定分解能４cm^{-1}、検出器TGS)によりATR（媒質Ge）測定を行った。なおVA含有率算出のための検量線作成にあたり、Perkin Elmerデータベース（PK J Library）に収められているVA含有率25%、28%及び33%のEVAのスペクトルを参考にした。

⑵　示差走査熱量分析（DSC）

製造工程等で試料が受けた熱履歴や融解温度等を調査した。PerkinElmer製DSC8000を用い、窒素雰囲気下20～120℃の温度範囲で、昇温速度10℃/分にて1st Run及び2nd Runの測定を行った。

⑶　蛍光X線元素分析

試料の添加物の存在を確認するため、X線分析顕微鏡（㈱堀場製作所製XGT-5000）により元素分析を行った。

３．結果

３．１　赤外分光分析

各試料のIR吸収スペクトル（図２）は、EVA以

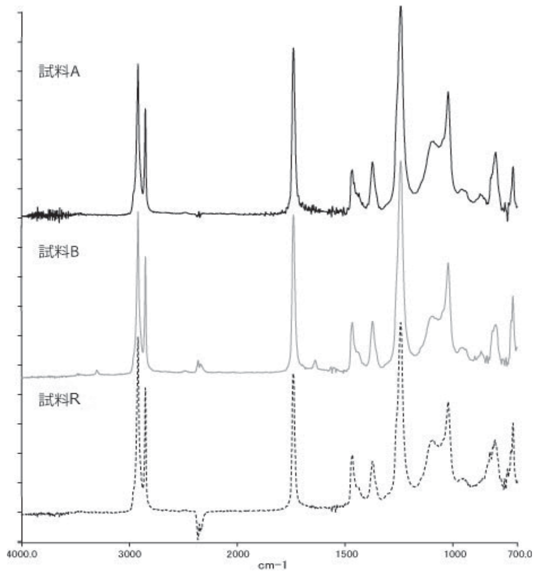

図２　試料のIR（ATR）吸収スペクトル

外の吸収は見られなかったが、C=O伸縮振動1736 cm^{-1}付近のピーク強度が異なっていた。そこで、EVAの分子構造（図3）のうち、VAユニットのC=O由来であるνC=Oの1736cm^{-1}ピークとエチレンユニットの指標となるCH_2由来のうち$\nu_{as}CH_2$の2916cm^{-1}のピーク強度の比から検量線を作成しEVA中のVA含有率を求めたところ、試料Aは34%、試料Bは28%、試料Rは23%という結果となった。

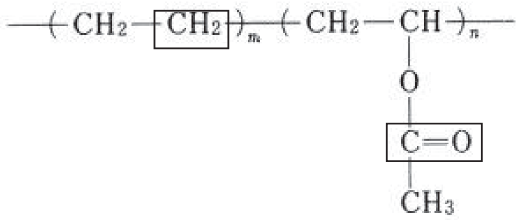

図3　EVAの構造式

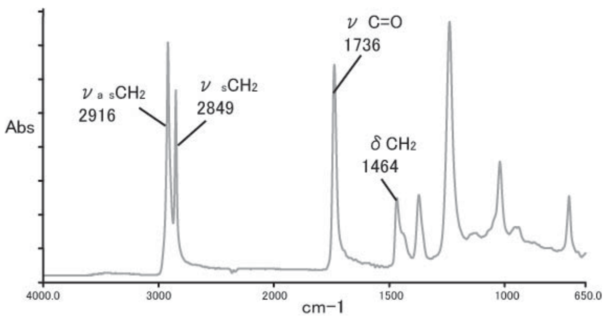

図4　EVAのIR（ATR）スペクトル

3．2　示差走査熱量分析（DSC）

⑴　試料A、R

試料A、Rの1st Run（図5）では、EVAの融解が70℃付近で起こっているが、それよりも低温領域において吸熱ピークが、またこの低温領域よりも高い温度領域でノイズ様の発熱ピークが存在した。2nd Run（図6）では、融解温度が1st Runとほぼ一致したが、1st Runで見られた低温吸熱ピークやノイズ様発熱ピークが消失した。このことから試料A、Rは、成形によってEVA自体の結晶状態が変化することはなかったものの、架橋剤のような加熱で変化する添加物が配合されている可能性が高いと考えられた。

⑵　試料B

試料の肉厚が不均一であり、位置により異なった熱履歴を受けていることが考えられたため、試料の中央部と端部を採取し、測定試料とした（以下、中央部及び端部とする）。

1st Run（図7）では、同一試料から採取したにもかかわらず、中央部と端部では融解温度が2℃異なり、両者で結晶状態や熱履歴が異なっていることが考えられた。また、試料A、Rと同様に生じた低温領域の吸熱ピークは、両者で位置や形状が異なり、添加物が均一に分散していない可能性も考えられた。

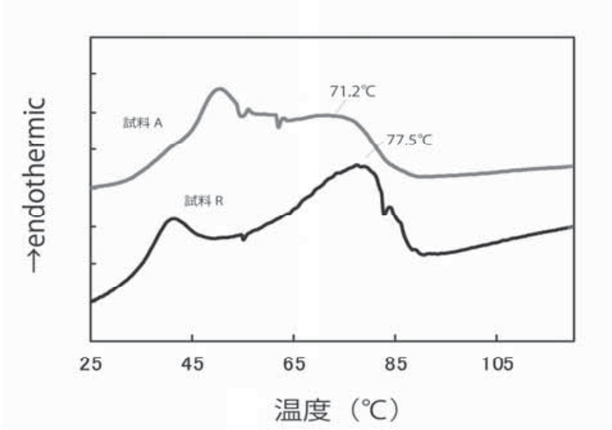

図5　試料A、Rの熱的挙動（1st Run）

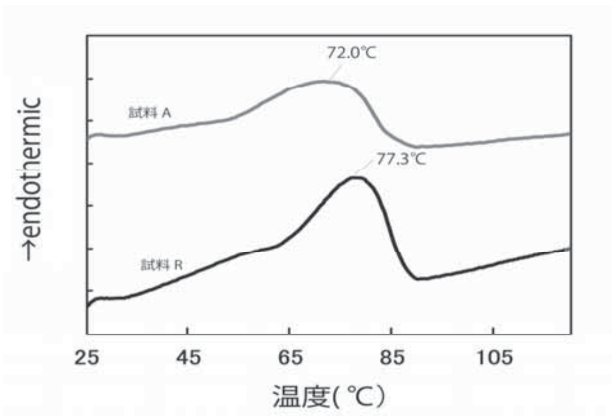

図6　試料A、Rの熱的挙動（2nd Run）

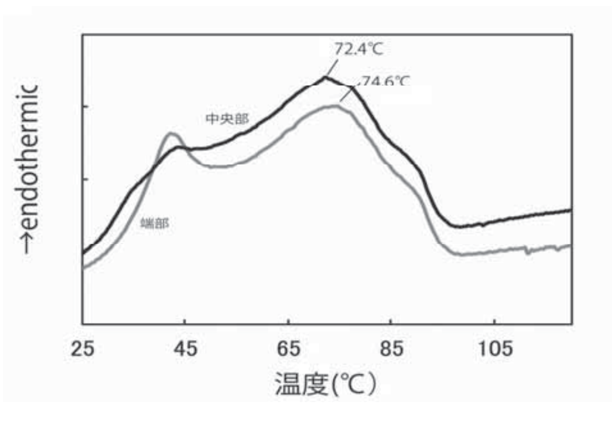

図7　中央部及び端部の熱的挙動（1st Run）

【ノート】

2nd Run（図８）では、両者の融解温度及びDSC曲線の形状はほぼ一致し、1st Runとの比較から金型内で成形温度や冷却温度の不均一が生じていたことが推察された。

⑶　VA含有率と融解温度との関係（図９）

⑴赤外分光分析で求めたVA含有率と⑵DSCにおける2nd Runの融解温度とは、良好な直線性を示し、融解温度からみても試料Aと試料BのVA含有率は異なることが裏付けられた。

３．３　蛍光X線元素分析

元素分析の結果、試料AにはTi及びSi、試料BにはTi、Zn及びSi、試料RにはTiが含まれていた。一般に、顔料にはTi及びSiが、充填剤にはSiが含まれているため、試料A、Bとも顔料や充填剤が配合されている可能性が考えられた。

４．まとめ

以上の結果から、次のことが明らかとなった。

⑴　試料A、BはEVA中のEVA含有率が異なり、このことが見た目の特性に影響を与えていると思われた。

⑵　試料Bは混練や成形温度、冷却温度の不均一が課題として挙げられた。

⑶　IRで求めたVA含有率とDSC融解温度は良好な直線性を示した。

⑷　EVA以外の添加物としては、架橋剤、顔料、充填剤等が考えられた。

これらを踏まえ、試料Bの不良を改善するための対策として考えられることを以下に挙げた。

⑴　金型のゲートを広げ体積収縮に見合う樹脂量を充填するようにする。

⑵　製造時の成形及び冷却温度ムラが考えられるので、金型温度の制御を見直し、均一に保てるようにする。

⑶　添加物を均一に分散するため、樹脂の混練を十分に行う。

⑷　添加物が過剰に配合されると成形に支障をきたす恐れがあるため、配合量が適正であるか確認する。

５．謝辞

熱分析に関してご指導いただきました静岡大学教育学部 澤渡千枝教授に、深く感謝の意を表します。

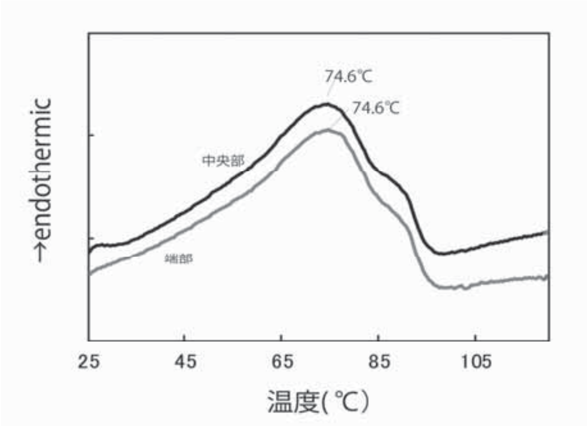

図８　中央部及び端部の熱的挙動（2nd Run）

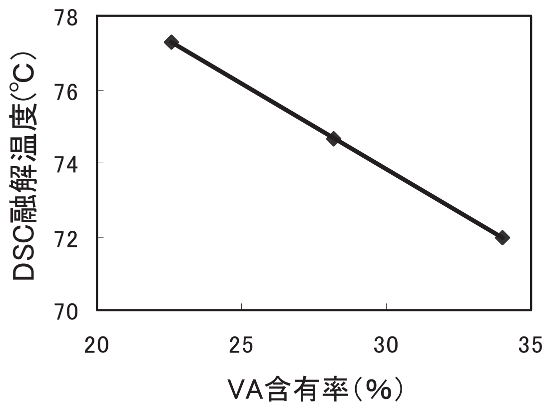

図９　VA含有率と融解温度との関係