

ノート

けん化法及び赤外分光法によるエチレン - 酢酸ビニル共重合体の組成分析

霞 上 仁 一, 山 上 美穂子, 岸 間 康 二, 佐 藤 宗 衛

Composition Analysis of Ethylene - Vinyl acetate Copolymer (EVA) by Saponification Method and Infrared Spectrometry.

Jin - ichi KASUKAMI, Mihoko YAMAKAMI, Koji KISIMA and Souei SATOU
Central Customs Laboratory,
531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271, JAPAN

A composition analytical method of ethylene - vinyl acetate copolymers was examined.

Firstly, we analyzed the contents of the vinyl acetate in standard samples of ethylene - vinyl acetate copolymers by the saponification method based on JIS method.

Next we investigated a simple and rapid method for determining the contents of vinyl acetate in the copolymers by using infrared spectrometry. Two absorption bands at near 1740cm^{-1} due to the C=O stretching vibration of vinyl acetate units and at near 1460cm^{-1} due to the CH₂ bending vibration of ethylene units in copolymers were selected as the characteristic absorption bands for the determination of the contents of vinyl acetate in the polymers. The relation between the absorbance ratio ($1740/1460\text{cm}^{-1}$) and their contents of vinyl acetate in the copolymers exhibited a good linearity.

It was found that this infrared spectrophotometry is applicable to the composition analysis of ethylene - vinyl acetate copolymers.

1. 緒 言

エチレンと酢酸ビニル共重合体 (EVA) は, 酢酸ビニルの含有率により異なった物性が得られ, 柔軟性, ゴム弾性に優れ, 低温弾性に富んだ熱可塑性樹脂の一つであり, その優れた特性を利用して, 各種防湿ヒートシールコーティング剤, 接着剤, フィルムやシート, 各種プラスチック改質剤等に広く用いられている¹⁾。

現在の関税率表において, 39 類に該当する重合体は種類とともに共重合体 (コモノマー単位が 95%未満のもの) かホモポリマーかにより関税分類が異なり税率格差も著しい。従って, 税関分析では輸入に際して, 重合体の種類の確認とともにこれらの重合体の正確な共重合組成比を測定する必要がある。

共重合組成比の測定は, 種々の方法が用いられているが, この中で IR 法, NMR 法等が一般的に用いられて, 重合体の種

類によってそれぞれ使い分けられている²⁾。IR 法は, 利用性の高い方法であり, これまで数多くの共重合体の組成分析に利用されているが, 既知の組成の標準品が必要で, 又, 定量用キーバンドの特性吸収帯を見い出す必要がある。NMR 法は基本的には既知の組成の標準品を必要としない優れた方法であるが, 分析装置が高価なことや, 溶解性の低い共重合体の組成分析には適用できない点などの問題がある。伊藤ら³⁾は NMR 法を EVA 共重合体の組成分析に適用している。

著者らは, 共重合組成分析法として赤外分光法を含めたより一般的な方法について検討している。これまでメチルメタクリレート - ブタジエン - スチレン (MBS) 共重合体の組成分析に応用し, その有用性と問題点を指摘した⁴⁾。

ここでは, EVA 共重合体の組成比を JIS 法⁵⁾により求めるとともに, けん化法に比較して簡易かつ迅速な方法である赤外分光法による定量法を検討し, 両者の方法の関連性を検討した

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

ので報告する。

について行った。

2. 実験方法

2.1 標準試料

エチレン・酢酸ビニル共重合体 (Ardrich 製, 表示酢酸ビニル含有量: 14%)

エチレン・酢酸ビニル共重合体 (日本ユニカ製, 表示酢酸ビニル含有量: 4.9%, 10%, 15%, 18%, 21.8%)

2.2 装置

赤外分光光度計: 日本分光 IR-700

元素分析装置: ヤナコ CHN コーダー MT-5

2.3 共重合比の測定

2.3.1 けん化法

けん化法はエチレン・酢酸ビニル樹脂試験方法 (JIS K 6730, 1981)⁵⁾ によった。

この方法の要点は次のとおりである。

試料を 300ml の共通すり合わせ三角フラスコに正確に秤り取る [S (g)]。



キシレンをメスシリンダーで約 50ml 加える。



N/10 水酸化カリウム・エチルアルコール液 25ml を加える。



冷却管を取り付け約 200℃ に保温して 2 時間還流しけん化する。



冷却後, N/10 H₂SO₄ 30ml を加え密せんをして激しく振り混ぜる。



過剰の硫酸をフェノールフタレイン溶液を指示薬として N/10 NaOH 溶液により微紅色を呈するまで滴定する (aml)。



別に試料を含まない溶液について同様空試験を行う (bml)。共重合体中の酢酸ビニルの含有量は, 次の式によって算出する。

$$A = 0.008609 \times (a - b) f \times 100 / S$$

ここに

A: 酢酸ビニル含量 (質量%)

a: 試料の滴定に要した N/10 水酸化ナトリウム溶液の滴定量 (ml)

b: 空試験の滴定に要した N/10 水酸化ナトリウム溶液の滴定量 (ml)

f: N/10 水酸化ナトリウム溶液のファクター

S: 試料の量 (g)

2.3.2

赤外吸収スペクトルの測定は, 試料をクロロホルムに溶解後, KBr 板に滴下させ, 赤外線ランプで溶媒を蒸発したフィルム

3. 結果及び考察

3.1 けん化法

赤外吸収スペクトル法による定量分析は基本的には組成既知の標準品が必要である。そこで, メーカーから入手した標準品の組成を公定法であるけん化法により確認した。

EVA 共重合体 (表示酢酸ビニル含有量: 14%) について, 5 検体を調製しけん化法により測定した結果を Table 1 に示した。5 検体の測定結果は, 変動係数として 0.87% 程度で再現精度は良好と考えられる。次に組成比の異なる標準 EVA 共重合体 5 検体の酢酸ビニル含有量を測定した結果を Table 2 に示した。

Table 1 Reproducibility of saponification method

	Content of vinyl acetate (%)
1	14.8
2	14.9
3	15.0
4	15.1
5	15.1
Average	14.98
Standard deviation	0.1304
Coefficient of variation	0.87%

Table 2 Content of vinyl acetate in EVA copolymer determined by saponification method

	1	2	3	4	5
No.	4.9%*	10.0%*	15.0%*	18.0%*	21.8%*
1	4.9	9.9	12.3	16.2	21.6
2	4.9	9.9	12.2	16.2	21.7
Average	4.90	9.90	12.25	16.2	21.65

*. The contents of vinyl acetate indicated by maker

従って, けん化法は他のエステル成分が混在しない場合は, 既知の組成の標準を必要とせず, 直接共重合比を求めることができる優れた方法であるが, 終点の確認に経験と熟練を要することも明らかとなった。

3.2 赤外吸収スペクトル法

次に, けん化法で酢酸ビニルの含有量を確定した濃度の異なる標準試料について赤外吸収スペクトル法との関係について検討した。赤外吸収スペクトル法での定量分析には特性吸収帯 (キーバンド) の選択が必要である。本実験ではエチレン重合体の特性吸収帯として 1460cm⁻¹ (δCH₂), 酢酸ビニル重合

体の特性吸収帯として 1740cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$) のバンドを用い (Fig. 1), 1460cm^{-1} に対する 1740cm^{-1} の吸光度比を測定した。

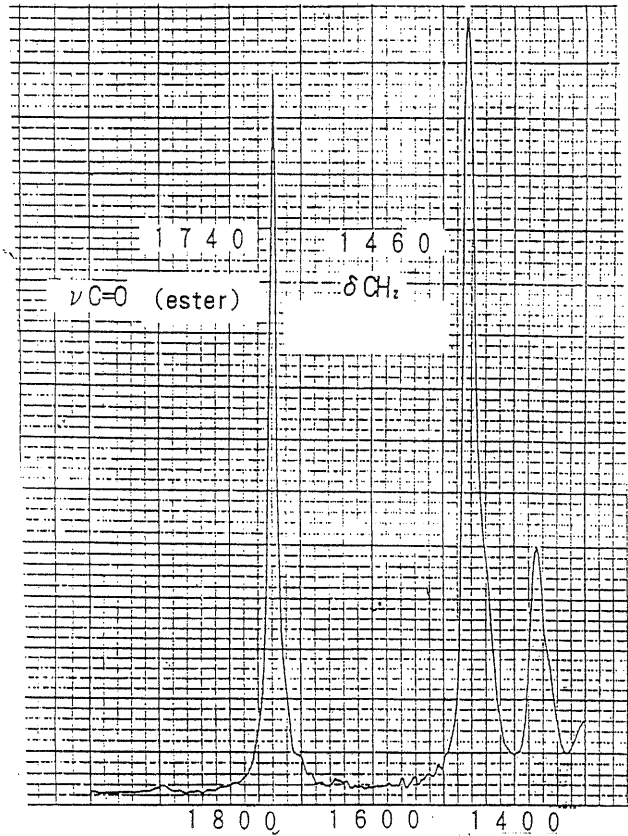


Fig. 1 Characteristic IR absorption bands selected for the determination of the contents of vinyl acetate in EVA.

次に、この標準試料 5 検体につきそれぞれ 9 回の測定を行い各濃度の吸光度比の測定結果を Table3 に示した。5%~21%の濃度の異なる範囲を通じて、9 回の各吸光度比の再現精度は変動係数として 2%未満で良好と考えられる。また、それをもとに各濃度の吸光度の平均値を用いて検量線を作成し Fig.2 に示した。けん化法による酢酸ビニル含有率とこれらの濃度の吸光度の相関係数は 0.998 とよい相関関係が得られた。標準試料から得られた検量線から未知試料の吸光度比を求めることで定量が可能と考えられる。

従って、本法により EVA 共重合体中の酢酸ビニル含有率を求めることが可能と考えられる。

Table 3 Data for making calibration curve, the reproducibility of absorbance ratio on each concent of vinyl acetate, and relation between saponification method and IR method

NO	4.9%	9.9%	12.2%	16.2%	21.6%
1	0.653	1.412	1.821	2.642	3.696
2	0.678	1.410	1.853	2.658	3.691
3	0.676	1.398	1.809	2.671	3.718
4	0.649	1.405	1.799	2.593	3.700
5	0.656	1.405	1.847	2.663	3.748
6	0.667	1.403	1.856	2.562	3.729
7	0.651	1.414	1.833	2.645	3.788
8	0.652	1.413	1.829	2.607	3.535
9	0.667	1.398	1.826	2.580	3.754
Average	0.661	1.406	1.830	2.625	3.707
Standard deviation	0.0112	0.0061	0.0194	0.0398	0.0716
Coefficient of variation	1.69	0.44	1.06	1.52	1.93

$$Y = 0.1844X - 0.3439 (\text{correlation coefficient, } R = 0.998)$$

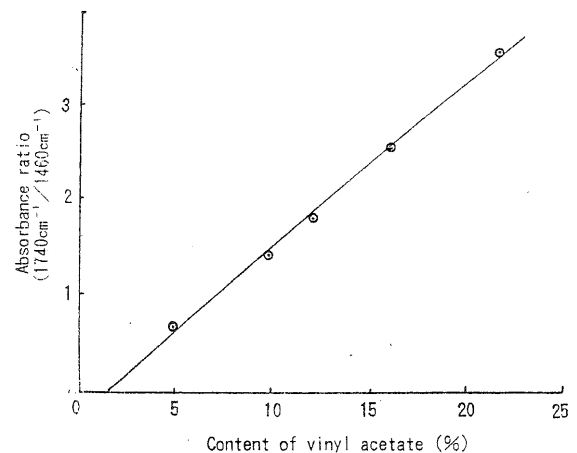


Fig. 2 Calibration curve for the determination of vinyl acetate content

4. 要 約

けん化法及び赤外吸収スペクトル法によるエチレン - 酢酸ビニル共重合体の組成分析を検討した。

赤外吸収スペクトル法は、酢酸ビニル定量用の特性吸収帯として酢酸ビニルの C=O の伸縮振動に基づく 1740cm^{-1} 付近の吸収帯とエチレンの δCH_2 (はさみ振動) の 1460cm^{-1} の吸収帯の強度比を利用することにより、けん化法と比較したところ良好な相関関係が得られた。

従って、赤外分光法により簡易かつ迅速に EVA 共重合体の組成分析が可能であることが判明した。

文 献

- 1) 11691の化学商品, 化学工業日報社, P.761 - 763 (1991)
- 2) 日本分析化学会, 高分子ハンドブック, 紀伊国屋書店 p. 600 - 601 (1995)
- 3) 伊藤茂行, 櫻村英昭, 矢ヶ崎国秀: 関税中央分析所報, 29, 109 (1989)
- 4) 小山修, 池原裕可里, 笹谷隆, 佐藤宗衛: 税関分析月報, 356, 93 - 97 (1994)
- 5) エチレン - 酢酸ビニル樹脂試験法 K6730, 日本工業規格 (1981)