

ノート

赤外分光法によるエチレン／酢酸ビニル共重合体中のモノマーユニットの定量

片岡 憲治, 有銘 政昭, 山内 昌市

Determination of Monomer Content in Ethylene/vinyl acetate Copolymer by FT-IR

Kenji KATAOKA, Masaaki ARIME and Masaichi YAMAUCHI

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531 Iwase, Matsudo-shi. Chiba-ken, 271 Japan

The vinyl acetate content in Ethylene/vinyl acetate copolymers was determined by FT-IR.

The two peaks at 1460cm^{-1} (δCH_2) and 1440cm^{-1} (δCH_2) were selected as characteristic peaks for ethylene unit and vinyl acetate unit, respectively.

The relationship between the absorbance ratio ($1460\text{cm}^{-1}/1440\text{cm}^{-1}$) and conc. ratio (ethylene/vinyl acetate) showed a good calibration curve within the 40~80 (wt %) range in vinyl acetate content.

1. 緒言

エチレン／酢酸ビニル共重合体の定量分析法としては、日本工業規格 (JIS K 6730) に定める滴定法 (けん化反応による) が一般的に認められている。しかしながら、簡易・迅速性等の観点から税関分析への応用には困難もあり、伊藤ら¹⁾、霞上本ら²⁾が、NMR 法や IR 法を報告している。

また、従来、検討されたエチレン／酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニルユニットの重量割合は 0~30% 程度の範囲であり、酢酸ビニルユニットがそれ以上の範囲のものについては検討されていないのが現状である。

一方、HS 分類においては、最大重量を占めるモノマーユニットの特定も重要なテーマである。

そこで、今回、有用性が報告されている IR 法により、酢酸ビニルユニットの重量割合の多い範囲 (40~80wt%) について、検討したので報告する。

2. 実験

2.1 試料

エチレン／酢酸ビニル共重合体

標準品 A ; Aldrich 製 (表示酢酸ビニル含有量 40%)

標準品 B ; クラレ製 (表示酢酸ビニル含有量 42.3%)

2.2 装置

フーリエ変換型赤外分光光度計 (FT-IR) ; FT-IR300E

(日本分光)

フーリエ変換型核磁気共鳴装置 (FT-NMR) ; VXR-400 (バリアン)

2.3 実験方法

2.3.1 測定試料の調製

2.1 の標準品を種々の割合で三角フラスコに量り採り、クロロホルムを加えて、加熱・還流を約 2 時間行い、均一な試料溶液とした。

2.3.2 赤外吸収スペクトルの測定

2.3.1 で調製した測定試料 (クロロホルム溶液) を KBr 板に薄く塗り付け、熱風で溶媒を去った後、吸光度 (ABS) モードの赤外吸収スペクトルを測定した。

【測定条件】

積算回数 ; Auto

分解能 ; 4cm^{-1}

3. 結果及び考察

3.1 標準品の標定

伊藤らの方法 ($^1\text{H-NMR}$ 法) により、標準品 A について、酢酸ビニルユニットの重量割合を測定した。5 検体の平均値は 40.14% であったので、以下の実験では 40.1% として取り扱うこととした。

また、標準品 B については、信頼できる標準品であるので、82.3% をそのまま採用することとした。

Table 1 Content of vinyl acetate in prepared samples

sample unit	S-1 (Standard B)	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6 (Standard A)
ethylene	17.7	22.0	30.0	40.0	50.0	59.9
vinyl acetate	82.3	78.0	70.0	60.0	50.0	40.1
conc. ratio (Et/VA)	0.215	0.282	0.429	0.667	1.000	1.494

ここで、標準品を含め、調製した測定試料における酢酸ビニルとエチレンの重量割合の関係を Table. 1 に示す。

3.2 選択ピーク

エチレン／酢酸ビニル共重合体の赤外吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。

一般に、赤外法により共重合比を測定する場合には、他のピークの影響を受けないピークを各モノマーユニットから 1 つずつ選択するのが原則である。

霞上らは、エチレンの選択ピークとして 1460cm^{-1} (δCH_2)、酢酸ビニルの選択ピークとして 1740cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$) を採用しているが、今回の実験に用いた試料の共重合比の範囲では、 1440cm^{-1} に酢酸ビニル由来の δCH_2 ピークが顕著にみられるこ

とから、 1460cm^{-1} のピークは独立したピークとはみなせない。

しかしながら、エチレンの選択ピークとして 1460cm^{-1} (δCH_2) 以外に適当なピークが見られないので、相互に影響を受けている関係でもあり、また、吸収強度も同程度である 1460cm^{-1} と 1440cm^{-1} を選択ピークとして検討することとした。

3.3 吸光度比の測定

選択したピークに対して、Fig. 2 に示したベースラインを引き、各ピークの頂点からベースラインまでの距離をそれぞれの吸光度 (D_{1460} , D_{1440}) とした。

得られた吸光度をもとに、吸光度比 (D_{1460}/D_{1440}) を算出した。各測定試料に対して、各々7 回ずつ測定して、求めた実験結果(吸光度比) Table. 2 に示す。

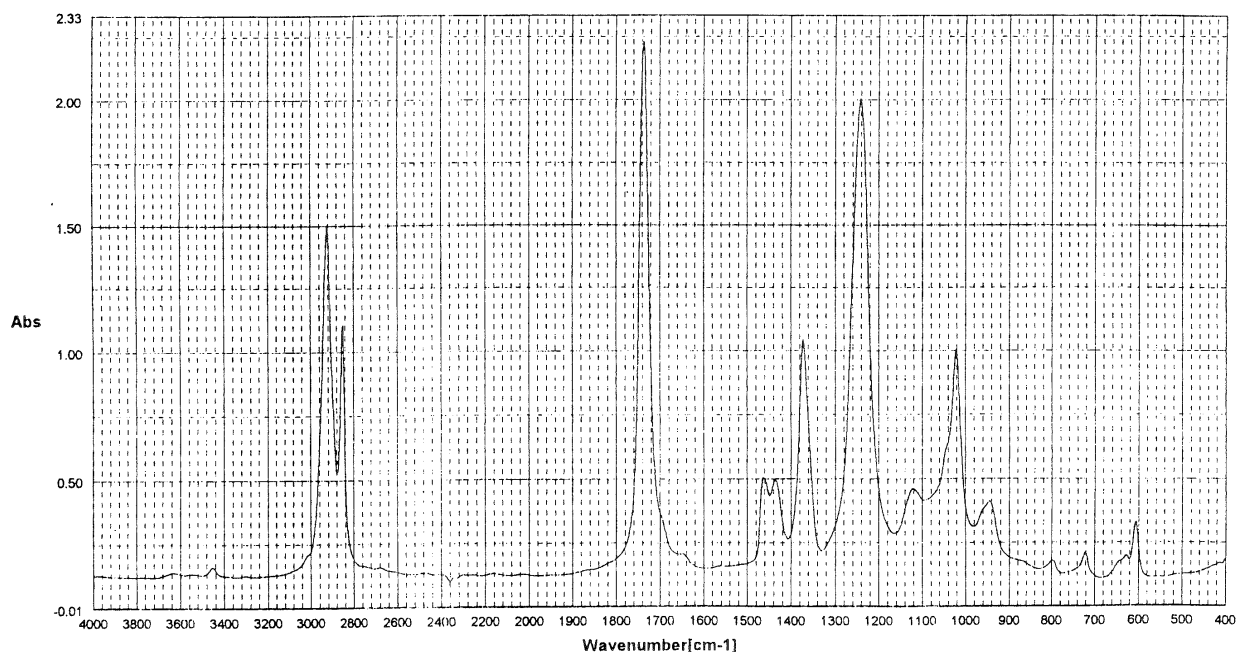


Fig. 1 Infrared spectrum of ethylene/vinyl acetate copolymer

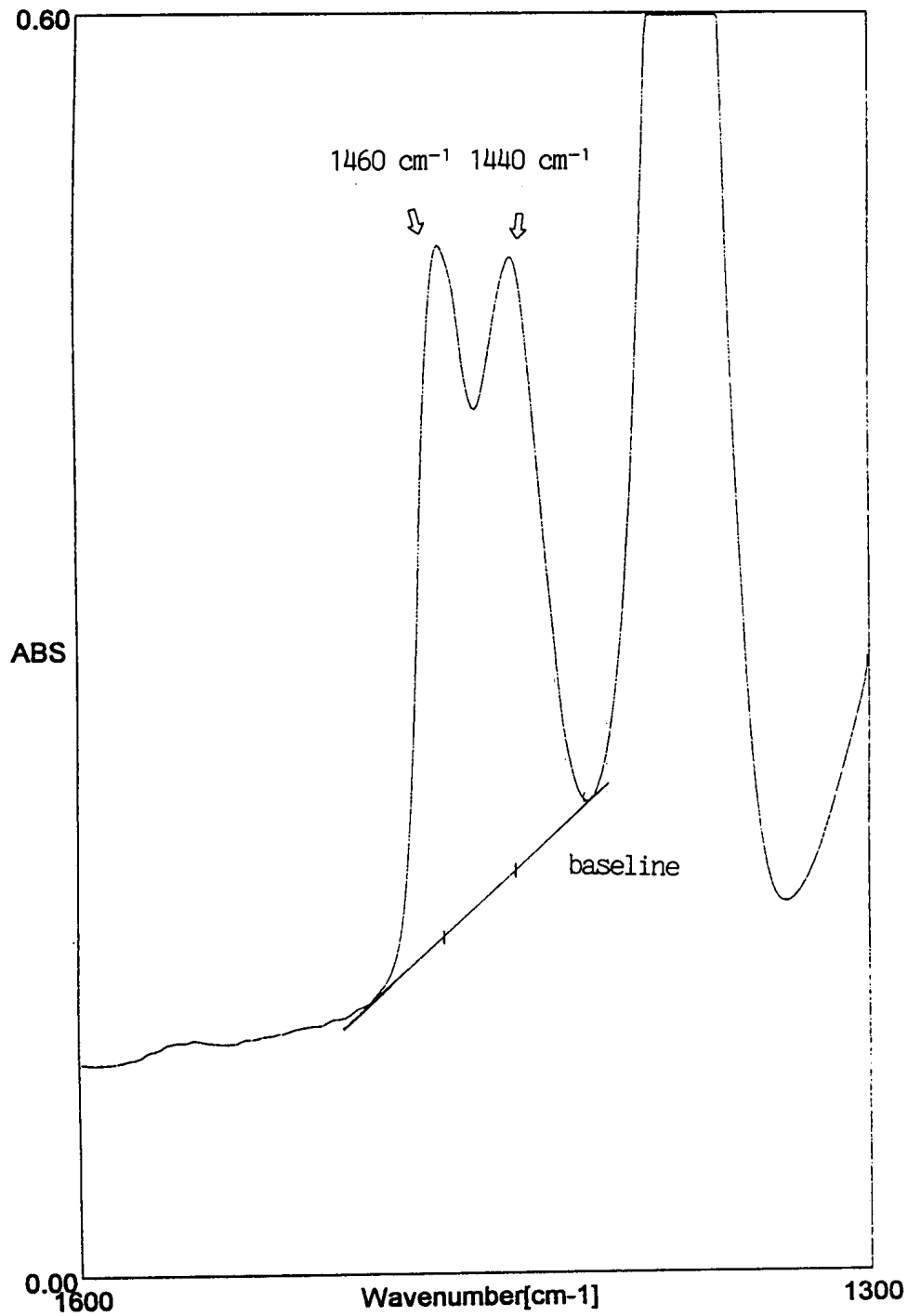


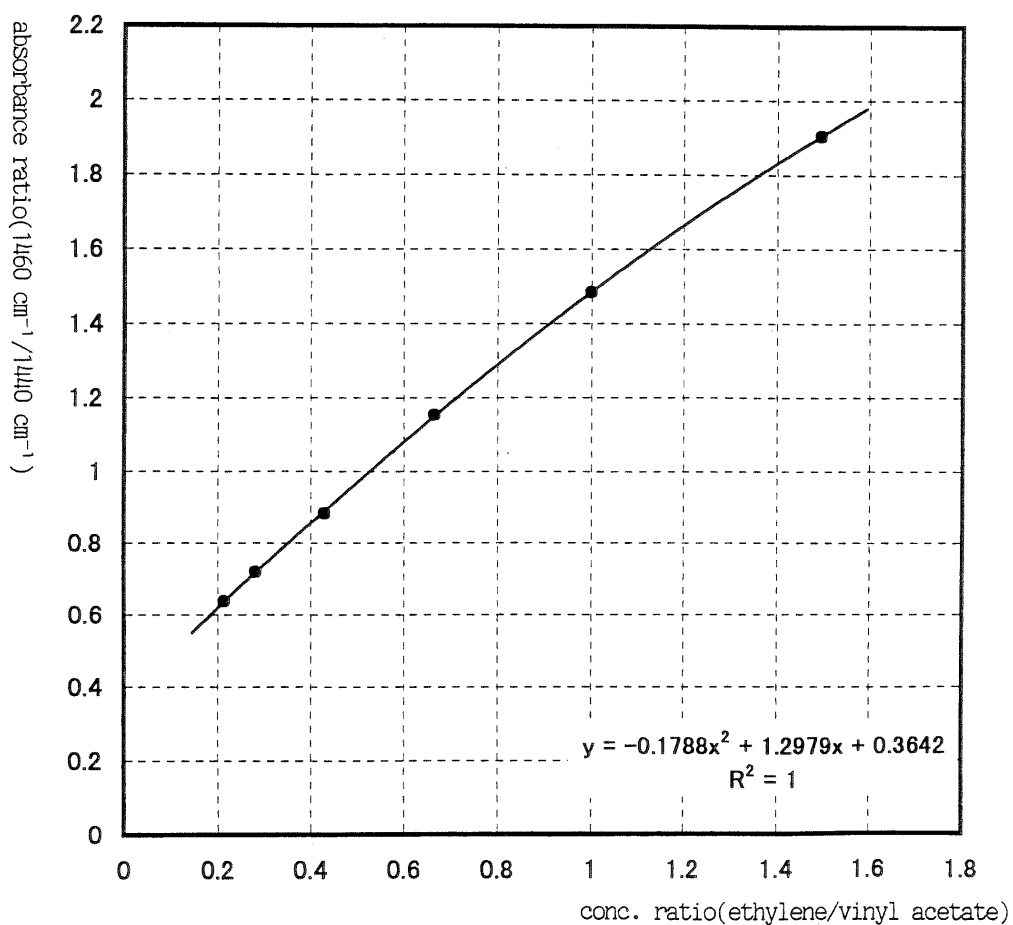
Fig. 2 Infrared spectrum of ethylene/vinyl acetate copolymer

3.4 検量線

3.3で求めた吸光度比と濃度比（エチレン／酢酸ビニル）の関係をグラフにプロットしたところ、直線ではなく、曲線の関係が得られた（Fig. 3）。このことは、選択ピークが相互に影響しあっており、お互いに吸光度を加算しあう関係にあるためと考えられる。しかしながら、相関関係もよく、十分に検量線として利用でき得るものと判断した。

Table 2 Analytical results of absorbance ratio ($1460\text{cm}^{-1}/1440\text{cm}^{-1}$)

sample No.	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6
1	0.632	0.715	0.892	1.149	1.471	1.883
2	0.626	0.736	0.878	1.162	1.486	1.917
3	0.668	0.723	0.884	1.167	1.488	1.887
4	0.629	0.733	0.900	1.148	1.490	1.880
5	0.644	0.717	0.870	1.144	1.495	1.935
6	0.624	0.693	0.885	1.176	1.467	1.928
7	0.630	0.708	0.866	1.134	—	1.897
Average	0.636	0.718	0.882	1.154	1.483	1.904

Fig. 3 Calibration curve for ethylene/vinyl acetate copolymer
(Relationship between absorbance ratio and conc. ratio)

4. 要 約

エチレン／酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニルユニットの重量割合の多い範囲（40～80wt%）において、赤外法による酢酸ビニルユニットの定量法を検討した。エチレンの選択ピークとして 1460cm^{-1} (δCH_2)，酢酸ビニルの選択ピークとして 1440cm^{-1} (δCH_2) を用いて、検量線を作成した。検量線は、曲線ながら相関関係のよいものが得られ、定量分析に十分利用

できると考えられた。

なお、更に酢酸ビニル含有量の多い範囲（80%以上）については、今後の検討課題である。

（謝辞）

実験にあたり、貴重な標準品を提供して頂いた株式会社クラレ（研究所）の網屋氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 伊藤茂行，樫村英昭，矢ヶ崎国秀：本誌 29, 109 (1989)
- 2) 霞上仁一，山上美穂子，岸間康二，佐藤宗衛：本誌 35, 65 (1996)