

熱重量分析によるエチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVAC) 中の酢酸ビニルユニットの定量

杠紀光*, 渡邊裕之*, 柴田正志*, 中村文雄*

Determination of Vinyl Acetate Unit in Ethylene / Vinyl Acetate Copolymer(EVAC) by Thermogravimetric Analysis

Norimitsu YUZURIHA*, Hiroyuki WATANABE*,

Masashi SHIBATA*, Fumio NAKAMURA*

Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

The vinyl acetate content in an ethylene/vinyl acetate copolymer was determined by thermogravimetric analysis. A thermogravimetric curve of the ethylene/vinyl acetate copolymer showed weight losses in two stages. The first weight loss is believed to be a result of pyrolysis of vinyl acetate in the copolymer. The determined value of the vinyl acetate unit in the ethylene/ vinyl acetate copolymer, calculated from the weight loss, agreed well with the value obtained by the NMR method. Such determination by thermogravimetric analysis was possible for an ethylene/vinyl acetate copolymer to which an inorganic compound was added, the addition having no effect on the determination. The study indicates that thermogravimetric analysis is simple and quick and would be useful for quantitative analysis of the vinyl acetate unit in an ethylene/vinyl acetate copolymer.

1. 緒 言

エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVAC) は、弹性があり耐衝撃性に優れた材料である。また酢酸ビニルユニットの含有量によりその物性が異なり、酢酸ビニルユニットの割合が増加するとゴム弹性、柔軟性、接着性、透明性などが向上する。

逆に酢酸ビニルユニットの割合が減少すると、剛性度が大きくなり、耐摩耗性、電気絶縁性が向上する。このような性質から EVAC は、代表的な熱可塑性樹脂であり、酢酸ビニルユニット含有量の異なるものが、フィルム、シート、接着剤などとして広く用いられている¹⁾。

現行の関税率表では、EVAC は第39類に分類されるが、構成モノマーユニットの重量割合によりさらに分類と関税率が異なるため、エチレンユニットまたは酢酸ビニルユニットの重量割合を求めることが必要になる。

従来の分析方法としてはけん化法(日本工業規格 (JIS K-7192) に規定)、赤外分光法 (IR 法)、核磁気共鳴分光法 (NMR 法) が用いられている^{2) ~ 4)}。しかし、けん化法は煩雑な分析操作が

必要であり、IR 法は、標準品を必要とするという欠点がある。NMR 法は標準品を必要としない優れた分析方法ではあるが、分析装置が高価である。

EVAC は、加熱 (約270~390°C) により六員環構造を経て、酢酸が選択的に脱離することが知られている⁵⁾ため、熱重量分析法を用いれば、標準品を用いることなく酢酸ビニルユニットを定量することが可能になると考えられる。

そこで今回、熱重量分析装置による EVAC 中の酢酸ビニルユニットの定量方法を検討したので報告する。

2. 実 験

2. 1 試料

EVAC (SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS 社製、表示酢酸ビニルユニット含有量: 9%, 14%, 18%, 25%, 28%, 33%, 40%, 45%, 50%, 70%)

2. 2 装置及び条件

熱重量分析装置 : TG 8120 ((株) リガク製)

N₂雰囲気下 (流速150mL/min)
昇温速度: 5°C/min 及び10°C/min
リフアレンズ: 酸化アルミニウム
試料重量: 約5mg
試料形状: ペレット及びシート (円状)
EVAC を約5mg のペレットに切り取ったもの及び直径5mm, 厚さ約0.3~0.4mm, 重量約5mg の円状のシート (熱プレス; 120°C, 50kgf/cm², 約15分, その後約90分放冷) に切り抜いたものについて測定を行った。

2. 3 実験方法

2. 3. 1 热重量分析法による酢酸ビニルユニットの定量

酢酸ビニルユニットの含有量の異なる EVAC10 検体を熱重量分析装置により測定を行った。

昇温速度5°C/min 及び10°C/min の条件で各検体を測定し, 比較検討を行った。

2. 3. 2 無機物を含有する試料の測定

表示酢酸ビニルユニット含有量25%の EVAC に二酸化けい素及び炭酸カルシウムを添加したものについて測定を行った。

3. 結果及び考察

3. 1 热重量分析法の検討

EVAC の熱重量分析結果 (昇温速度; 10°C/min) を Fig.1 に示す。熱重量曲線 (TG 曲線) において270~390°C 近辺と390~490°C 近辺の2段階の重量減少が確認された。1段階目の重量減少は、酢酸の脱離による重量減少であり、2段階目の重量減少は残りの主鎖部分の分解による重量減少である⁵⁾。1段階目と2段階目の重量減少の境界は明瞭に判断することは容易でないため、TG 曲線の微分曲線 (DTG) のピーカップを1段階目及び2段階目の

境界とみなした。1段階目の酢酸の脱離による重量減少率から酢酸ビニルユニットの重量割合を算出することにより、標準品を用いることなく良好な定量値を得ることができた。

酢酸ビニルユニットの含有量は次の式により算出した⁵⁾。

$$\text{Vinyl acetate (\%)} = \text{Initial weight loss (\%)} \times (86.1/60.1)$$

$$= \text{Initial weight loss (\%)} \times 1.43$$

$$\text{Acetic acid M.W.} = 60.1$$

$$\text{Vinyl acetate M.W.} = 86.1$$

3. 2 繰返し精度の検討

本分析法の繰返し精度を検討するために、表示酢酸ビニルユニット含有量28%の EVAC (ペレット状及びシート状) を繰り返し測定した (Table1)。ペレット状の EVAC の変動係数は0.95%, シート状の EVAC の変動係数は0.81%であり、どちらも、繰返し精度は良好と考えられる。以下の実験では、より繰返し制度の良好であったシート状の EVAC を用いた。

Table1 Repeatability of TG analysis of EVAC

| | Content of vinyl acetate (%) | |
|------|------------------------------|--------|
| | Sheet | Pellet |
| 1 | 29.73 | 29.89 |
| 2 | 29.46 | 30.27 |
| 3 | 30.12 | 29.83 |
| 4 | 29.87 | 30.89 |
| 5 | 29.89 | 29.52 |
| Mean | 29.81 | 30.08 |
| S.D. | 0.24 | 0.28 |
| C.V. | 0.81% | 0.95% |

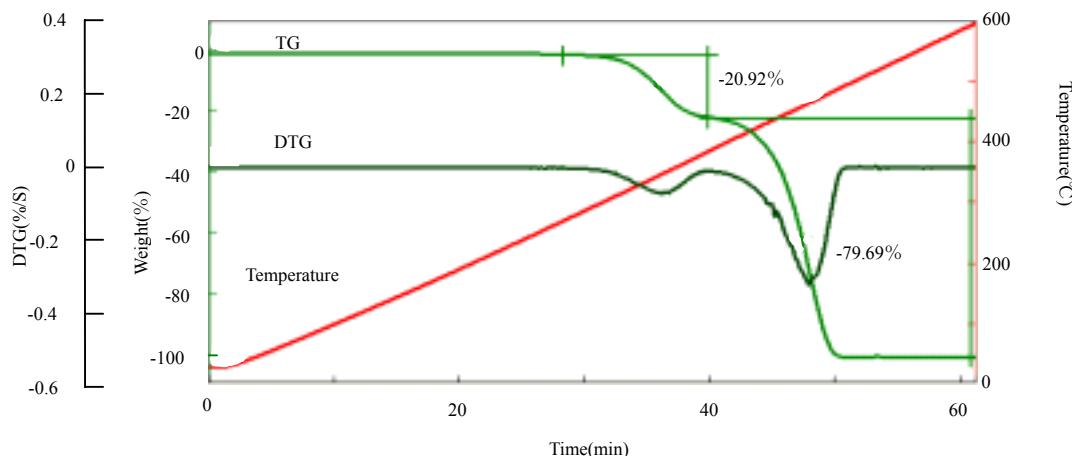


Fig.1 Thermogravimetric curve of ethylene / vinyl acetate copolymer

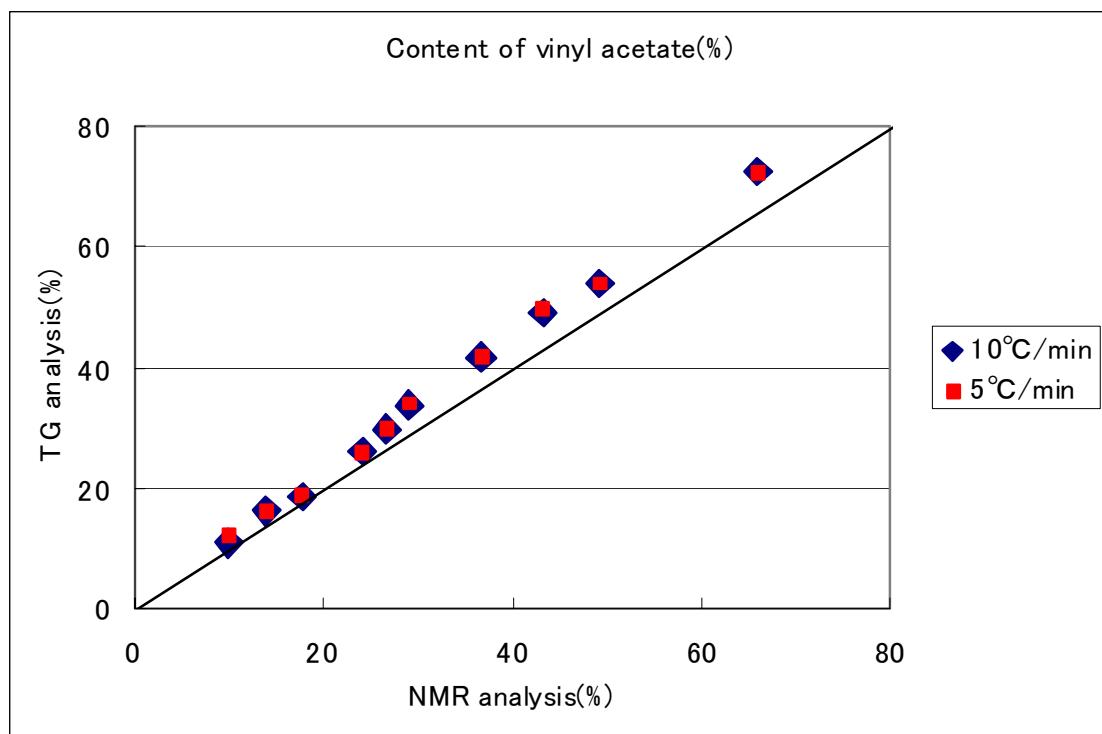


Fig.2 Relationship between NMR and TG analysis

3. 3 热重量分析法による定量

EVAC (10検体; 表示酢酸ビニルユニット含有量9~70%) を热重量分析法及びNMR法を用いて測定した (Fig.2)。

なお、いずれの分析方法においても200°C以下では、热分解による重量減少は見られなかった。本実験では、より迅速に測定するため、200°C以下では、昇温速度を20°C/minにして測定することとした。

热重量分析法において昇温速度による影響は、いずれの試料でもほとんど認められなかった。また、EVAC中の酢酸ビニルユニットの重量割合が増加するに従い、热重量分析法による定量値とNMR法による定量値との差が大きくなることが確認された。この原因として、酢酸ビニルユニットの重量割合が増加すると主鎖の酢酸ビニル脱離部分も増加するため、酢酸が完全に脱離する前に、不安定状態にある酢酸脱離後の热分解が始まることと、酢酸脱離による重量減少が大きく見積もられたためと考えられる。

3. 4 無機添加物の影響

二酸化けい素を添加したEVAC (表示酢酸ビニルユニット含有量25%) 及び炭酸カルシウムを添加したEVAC (表示酢酸ビニルユニット含有量25%) を热重量分析法により測定した (Fig.3, 4及びTable2)。二酸化けい素添加物、炭酸カルシウム添加物のTG曲線は共に、EVAC (標準品) のTG曲線と類似することが確認できた。酢酸ビニルユニットの定量値についても、標準品

のEVACの定量値とほとんど同じ値が得られた。この結果より二酸化けい素添加及び炭酸カルシウム添加による影響はなく、分離操作を必要とせず定量可能であると考えられる。さらに、二段階の重量減少 (約500°Cまで) でEVACは完全に热分解するため残りの重量割合より添加物も定量可能である。

炭酸カルシウム添加物のTG曲線は、3段階目の重量減少が見られる。これは炭酸カルシウムから二酸化炭素が脱離したことによる重量減少である⁶⁾。

Table 2 Determination of vinyl acetate in Ethylene / vinyl acetate copolymer added inorganic compound by TG analysis

| | Content of vinyl acetate (%) |
|------------------------|------------------------------|
| EVAC | 26.36 |
| EVAC+SiO ₂ | 26.67 |
| EVAC+CaCO ₃ | 26.05 |

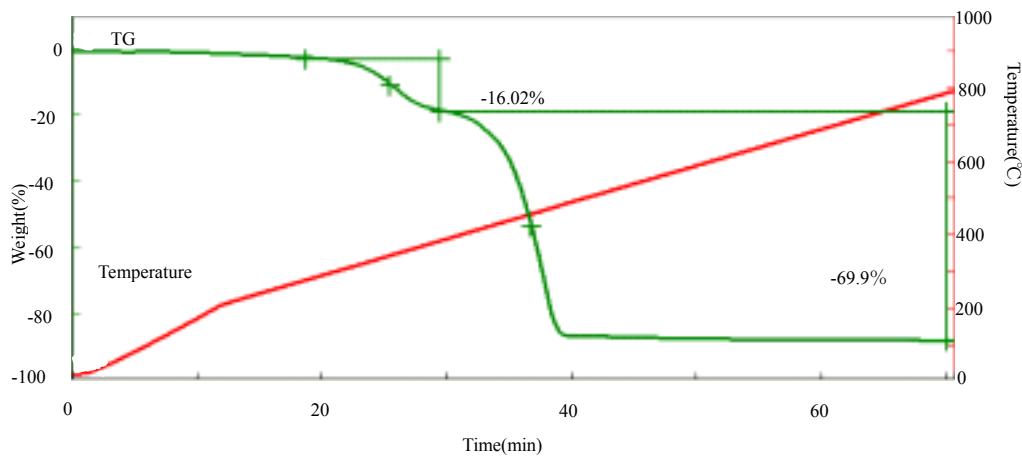


Fig.3 Thermogravimetric curve of ethylene / vinyl acetate copolymer added silicon dioxide

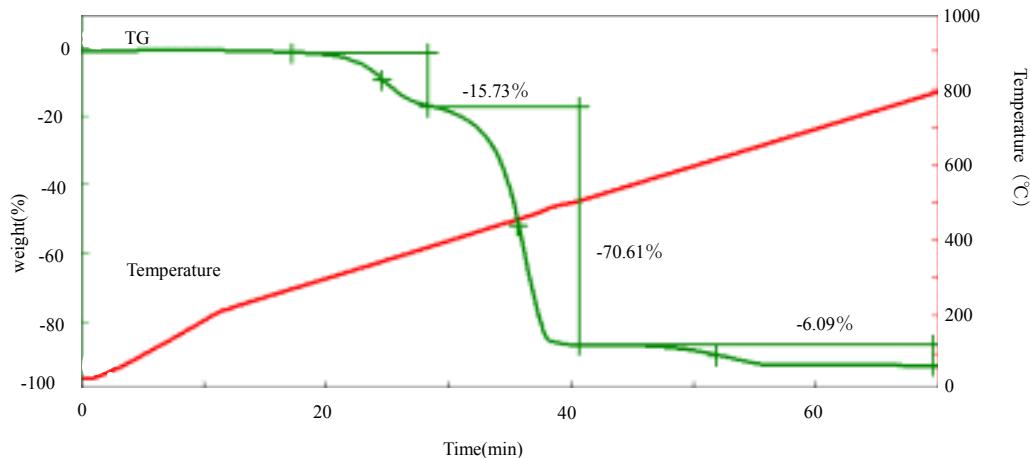


Fig.4 Thermogravimetric curve of ethylene / vinyl acetate copolymer added calcium carbonate

4. 要約

熱重量分析法による EVAC 中の酢酸ビニルユニットの定量について検討した。EVAC 中の酢酸ビニルユニットの重量割合と TG 曲線には相関性が見られた。熱重量分析法は、煩雑な試料の調製を必要とせず、標準品を用いることなく酢酸ビニルユニットの定量が可能であることが確認できた。さらに、IR 法では標準品を必要とし、また分離操作を必要とするような無機物を添加された EVAC についても、添加物が EVAC の熱分解温度範囲内で熱的に安定なものであれば、酢酸ビニルユニットの定量が可能であることが判明した。従って熱重量分析法は、より簡易、迅速な EVAC 中の酢酸ビニルユニットの定量分析として有効であると考えられる。

文 献

- 1) 村橋俊介, 小田良平, 井本稔編集：“プラスチックハンドブック”(1969), (朝倉書店).
- 2) 伊藤茂行, 横村英昭, 矢ヶ崎国秀：関税中央分析所報 **29**, 109 (1989).
- 3) 露上仁一, 山上美恵子, 岸間康二, 佐藤宗衛：関税中央分析所報 **35**, 65 (1996).
- 4) 片岡憲治, 有銘政昭, 山内昌市：関税中央分析所報 **36**, 71 (1997).
- 5) Chiu,Jen, “Appl.Polym.Symp.”No.2,25 (1966).
- 6) 笛木和雄, 柳田博明, 高橋洋一訳：“熱的分析法”(1967), (産業図書).