

## エチレン—酢酸ビニル共重合体の不均一けん化反応

齊 藤 光 高 \*  
山 崎 久 雄 \*  
植 村 勝 \*  
小 坂 勇 次 郎 \*

### Heterogeneous Hydrolysis of Ethylene-Vinylacetate Copolymers

Mitsutaka Saito  
Hisao Yamazaki  
Masaru Uemura  
Yujiro Kosaka

Ethylene-vinylacetate copolymers were hydrolyzed in methanol with sodium hydroxide catalyst. The hydrolysis was carried out in the heterogeneous phase.

The physical properties of hydrolyzed copolymers were changed according to the degree of hydrolysis; the hydrolyzed copolymers are harder and stiffer than the ethylene-vinylacetate copolymers, and they have higher softening points.

#### 1. まえがき

エチレン—酢酸ビニル (EVA) 共重合体のけん化反応は、一般に、キシレンなどの良溶媒に溶解させた溶液状態で、アルコール性水酸化ナトリウムを加えることによっておこなわれている。このような方法では、けん化反応後、多量のメタノールなどの非溶媒を加えてけん化物を再沈殿する必要がある。したがって、工程も複雑になり、経済的な方法とはいえない。

EVA 共重合体を粒状または粉末のまま、メタノールなどの低沸点アルコール中で、原形を維持しながらけん化反応をおこなうことを試みた。この方法によると、反応が緩慢なので、適度にけん化した生成物を容易にかつ経済的に得ることができる。

得られた生成物は、エチレン—酢酸ビニル—ビニルアルコールの三元共重合体であり、その物性は、けん化度の増加とともに、かたくなり、軟化点、引張り強さと

も上昇した。

#### 2. 実 験

##### 〔1〕 試料およびその調製

けん化に用いた試料は、酢酸ビニルを 26% 含む、MI 3g/10min の高圧法で製造された EVA 共重合体である。

粉末の調製には、機械的な粉碎と溶解による化学粉碎を併用し、粒度はふるいを通してそろえた。実験には 32-42メッシュと、60-80メッシュの粉末を用いた。

##### 〔2〕 けん化反応

反応速度を測定するためのけん化反応は次のように行った。

内容量 100ml のステンレス製アンプルに、粉末 EVA 共重合体 5g、2% NaOH—メタノール溶液 50ml を仕込み、定温振盪装置 (Taiyo's Incubator) を用いて 60°C でふりまぜた。

\*日本ポリケミカル株式会社

所定時間反応後、アンプルを冷却し、ガラスフィルターでポリマーを濾取し、水、メタノールで洗浄後、減圧乾燥した。

なお、物性測定用試料は、EVA 共重合体 1 kg を、か粒のままメタノール 3 l, 水酸化ナトリウム 100g の溶液に加え、加熱かきまぜながら所定時間反応させ、洗浄、乾燥して得た。

また、比較のために、EVA 共重合体をキシレン溶液とし、均一系でけん化をした。

### 〔3〕物性測定

ねじり剛性率, Vicat 軟化点などの物性は、ASTM 標準試験法にもとずいて測定した。

### 〔4〕けん化価の測定

けん化反応の進み具合は、けん化価を測定することによって知った。けん化価の測定は次のようにした。

けん化した試料 0.6~0.8g を正確に秤取して三角フラスコに入れ、キシレン 50ml, N/10 KOH-エタノール溶液 25ml を正確に加え、還流冷却器をつけて水浴上

**Table 1** Hydrolysis of pulverized EVA copolymers in heterogeneous phase

Reaction time	% Hydrolyzed	
	32-42 meshes EVA copolymer (V Ac 24.8%) (0.288 mol. l <sup>-1</sup> )	60-80 meshes EVA copolymer (V Ac 27.6%) (0.321 mol. l <sup>-1</sup> )
¼ hour	2.9	12.3
½	16.1	26.4
1	30.4	45.5
2	57.4	63.4
3	63.7	80.3
5	71.2	87.6

Reaction conditions:

Polymer 5g

2% NaOH-Methanol 50 ml (NaOH 0.486 mol. l<sup>-1</sup>)

Reaction temp. 60°C

**Table 2** Hydrolysis of EVA copolymers in xylene solution

Reaction time	% Hydrolyzed
5 min.	43.8
10	69.3
20	89.9
30	93.6
45	94.1
60	98.9

Reaction conditions:

EVA copolymer (VAc 24.8%) 20 g (0.0721 mol. l<sup>-1</sup>)

Xylene 600ml.

Methanol 200ml.

NaOH 6.05g (0.189 mol. l<sup>-1</sup>)

Reaction temp. 60°C

でときどきふりまぜながら2時間加熱する。つぎにフェノールフタレイン試液数滴を加え、ただちに N/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で過剰の KOH を滴定する。同様の方法で空試験をおこない補正する。

$$\text{けん化価} = \frac{(a-b) \times f \times 5.61}{\text{試料秤取量 (g)}}$$

a : 空試験における N/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の消費量 (ml)

b : 試料を用いたときの N/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の消費量 (ml)

f : N/10 KOH-エタノールの規定度係数

なお、けん化価は試料 1g あたりのエステルのかん化および遊離酸の中和に要する水酸化カリウムの mg 数と定義される。

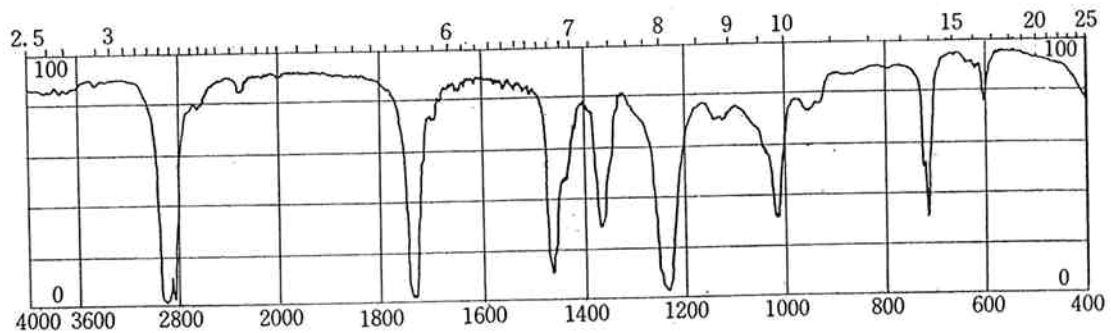
また、EVA 共重合体の酢酸ビニル含量は、次のようにして計算できる。

$$\text{酢酸ビニル \%} = \text{けん化価} \times \frac{86.0}{56.1} \times 0.1$$

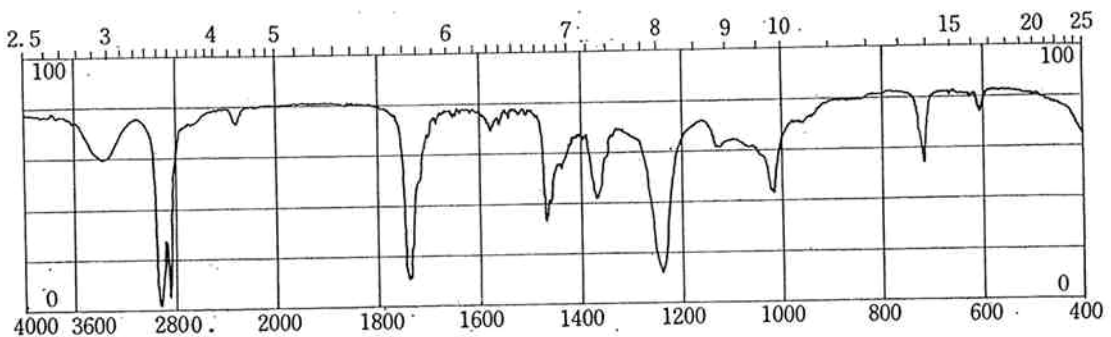
### 3. 結果とその考察

#### [1] EVA 共重合体のけん化

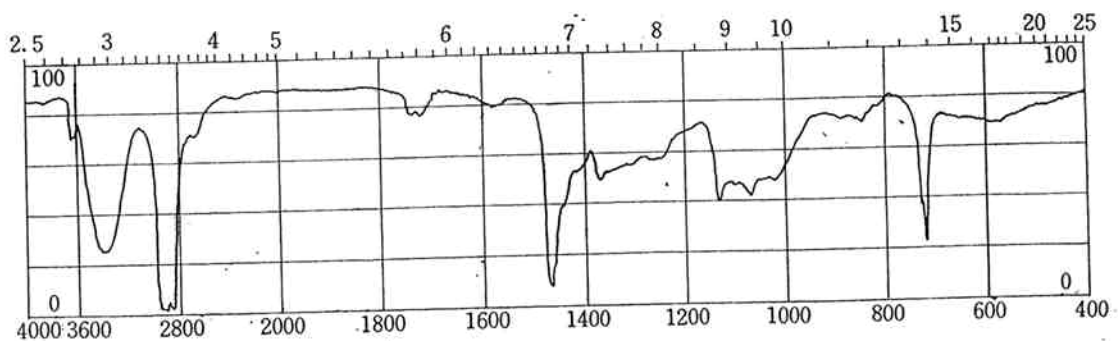
EVA 共重合体を不均一系でけん化した場合、これらのけん化反応を大きく支配するパラメーターは、EVA 共重合体の粒の大きさ、溶媒、EVA 共重合体中の酢酸ビニル含量などであると推定されるが、実験の結果もほぼそれを裏づけていた。



Sample: Ethylene-vinylacetate copolymer



Sample: Partially hydrolyzed ethylene-vinylacetate copolymer



Completely hydrolyzed ethylene-vinylacetate copolymer

Fig 1 Infrared Spectra of ethylene-vinylacetate copolymer and hydrolyzed polymers

粒度のけん化速度におよぼす影響は Table 1. 2 に示したが、粒度がこまかくなるにつれて、反応はすみやかに進行した。不均一系におけるけん化反応には、EVA 固体表面からのアルカリの拡散が大きな影響を与えていると考えられる。

溶媒の影響については、メタノール、メタノール水、アセトン-水、エタノールなどを検討したが、メタノールが適しており、どの溶媒でも水が共存すると反応が著しく阻害されることを確かめている。なお、少量のベンゼン、ブタノール、2-エチルヘキサノールなどを添加した場合、反応が促進することが認められた。添加効果はブタノールが顕著であった。ベンゼンは膨潤剤として作用し、NaOH-メタノールのポリマー内への拡散を容易にすることが予想され、ブタノールは、膨潤剤にも、また NaOH の溶媒にもなり得るので、直接反応媒体として作用していると考えられる。

EVA 共重合体の酢酸ビニル含量が増大するにつれて、反応はすみやかに進行した。これは EVA 共重合体の酢酸ビニル含量の増加に比例して、結晶化度が減少し、メタノール、NaOH が浸透しやすい非晶領域が多くなったためと考えられる。

## 〔2〕けん化生成物の物性

けん化によって得られたポリマーは、白色または黄色味をおびていた。着色の要因は、EVA 共重合体に微量含まれている酢酸ビニルモノマーによるものと考えられる。

部分的にけん化した EVA 共重合体は、構造的には、エチレン-酢酸ビニル-ビニルアルコールの三元共重合体を意味している。主鎖に水酸基が存在することは、ポリマーの性質に、大きな影響があらわれることが予想される。Fig. 1. はけん化した EVA 共重合体の赤外スペ

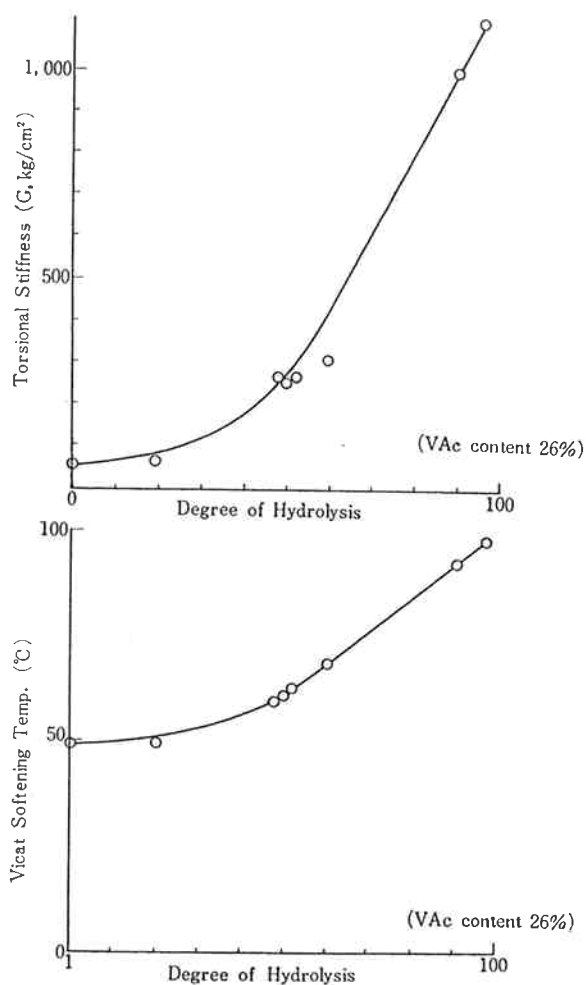


Fig 2

Relation between torsional stiffness and degree of hydrolysis for EVA copolymer

Fig 3

Relation between Vicat Softening point and degree of hydrolysis for EVA copolymer

Table 3 Comparative properties of EVA copolymer and the hydrolyzed EVA copolymer

Physical Properties	EVA copolymer	EVA copolymer 50% hydrolyzed
Melt Index (g/10 min.)	2.92	3.39
Density (g/cu. cm)	0.950	0.954
Torsional Stiffness (kg/cm <sup>2</sup> )	60	270
Vicat softening point (°C)	49	66
2% Secant Modulus of Elasticity	164	660
Tensile Strength at Break (kg/cm <sup>2</sup> )	120	156
Elongation (%)	740	680
Environmental Stress Crack Resistance	> 48hrs.	> 48hrs.
Low Temperature Brittleness	< -70°C	< -70°C
Hardness Shore A	79	93

クトルである。3400 $\text{cm}^{-1}$  付近の吸収から水酸基の存在が明らかである。

EVA 共重合体、(MI. 3, 酢酸ビニル26%含有) のけん化生成物の物性を、ねじり剛性率、Vicat 軟化点をパラメーターに選んで検討した。ねじり剛性率は、ポリマーのやわらかさ、腰の強さを表わしており、Vicat 軟化点は、ポリマーの使用温度の上限と考えられる。

ねじり剛性率および Vicat 軟化点におよぼすけん化度の影響は Fig 2.3. に示している。けん化度の増大、水酸基の増加にともない、ねじり剛性率、Vicat 軟化点とも上昇した。完全にけん化した EVA 共重合体のねじり剛性率は、1150  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、Vicat軟化点は 98°Cであった。これらの値は、高圧法ポリエチレンのそれとほぼ同じである。その理由は、水酸基の結晶構造におよぼす寄与がアセチル基ほど大きくないので、<sup>1)</sup>ポリエチレンと同程度に結晶化したためと考えられる。

EVA けん化物のねじり剛性率の温度依存性を Fig. 4 に示した。EVA 共重合体をけん化することにより、軟化点が増すが、低温における柔軟性が減少する傾向にある。

部分けん化 EVA 共重合体の典型的な物性値を Table 3 に示した。この結果からも明らかなように、EVA 共重合体のけん化物は、EVA 共重合体と比較し、弾性を

除いた機械的性質には、特に大きな変化はない。しかしながら、ポリマー鎖に水酸基を含むということは、化学的な反応性に富むことが予想され、染色性、接着性の向上などが期待される。なお、これら EVA 共重合体のけん化物をポリエチレンなどにブレンドし、いろいろな性質を改良することも可能である。

#### 4. ま と め

EVA 共重合体を粒状または粉末のまま、その原形を保ちつつけん化することを検討し、適度なけん化度をもつ生成物を得ることができた。得られた生成物は、エチレン-酢酸ビニル-ビニルアルコール三元共重合体であり、その物性はけん化度の増加にともない、かたくなり、軟化点は上昇した。機械的性質は、EVA 共重合体とそれほど変わっていないが、引張り強さがやや増加した。

これらの検討をおこなうにあたり、試験課より多大の援助を得た。

#### 文 献

- 1) David Bodily and Bernard Wunderlich; *J. Polymer Sci.* 4, (A-2) 25-40, (1966).