

エチレン-酢酸ビニル共重合体の劣化と安定化(第1報)

主として熱分解について

高	木	利	治
相	浦		惇
橋	本		勉
松	木	忠	司
斉	藤	光	高*
小	坂	勇次	郎*

Degradation and Stabilization of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers [I]
Study of Thermal Degradation Behavior

Toshiharu Takagi
Makoto Aiura
Tsutomu Hashimoto
Tadashi Matsuki
Mitsutaka Saito
Yujiro Kosaka

Thermal degradation behavior of ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers has been examined by means of thermogravimetric analysis and pyrolysis gas chromatography.

From the thermogravimetric analysis, the EVA copolymer appears to be less stable thermally than ethylene-ethyl acrylate (EEA) copolymer and polyethylene. For the EVA copolymer intramolecular elimination of acetic acid takes place above 250°C and further degradation occurs rapidly. Incidentally the polyethylene and the EEA copolymer are found stable at 400°C.

The thermal degradation chromatogram of the EVA copolymer at 300°C shows one principal peak due to acetic acid, while the chromatogram at 400°C shows the acetic acid-peak and various peaks due to lower hydrocarbons, which explain chain scission of ethylene polymer backbone.

Thermal stability of the EVA copolymer below 400°C depends on vinyl acetate content.

1. まえがき

エチレン-酢酸ビニル (EVA) 共重合体は、

- ポリエチレンより透明性がすぐれている。
- 柔軟性に富み、強靱で耐衝撃性がきわめてよい。
- 耐ストレスクラックにすぐれている。
- 低温における物性がよい。

などのすぐれた特徴をもっており、柔軟性をもったプラスチックとして新しい分野に伸びつつあるポリマーであるが、ポリ塩化ビニルほどではないまでも、熱安定性にややとぼしいきらいがある。EVA 共重合体のような熱可塑性ポリマーは、加熱溶解して成形加工されるのが

普通であり、熱安定性は成形加工性ととも重要な性質である。したがって、EVA 共重合体の熱劣化の挙動を検討することは、材料の特性を知り、かつそれを有効に使用するために必要なことである。また、EVA 共重合体の熱劣化の本質をとらえ、熱安定性をいかに改良してゆくかは、今後の大きな課題のひとつである。

熱劣化は、一般に酸素の共存する熱酸化反応と、酸素がなくてもおこる熱分解とにわけられるが、実用上問題となる熱劣化は、両者が複雑にからみ合って進むのが普通である。

EVA 共重合体の熱安定性について

* 日本ポリケミカル㈱研究所

1. EVA 共重合体と他のエチレンポリマーとの熱安定性の比較

2. 熱分解生成物の検討による熱分解過程の追跡

3. 熱分解の機構およびその共重合組成による相違

などに重点をおき、熱天秤、質量分析計、ガスクロマトグラフを用いて検討をおこなった。本実験においては、ポリマーの分解過程を熱天秤によって追跡し、分解生成物についてはガスクロマトグラフで分離し、さらにマススペクトルをとって解析した。また共重合体組成による影響の検討は、反応を促進するために、かなり高温で実験をおこなった。

その結果、次のことが明らかになった。

EVA 共重合体は、側鎖にアセチル基をもっているがために、エチレン-エチルアクリレート (EEA) 共重合体やポリエチレンなどに比較して熱安定性に劣り、250°C 以上では分子内で脱酢酸反応をおこし急速に分解する。なお、ポリエチレン、EEA 共重合体は 400°C まで著しい熱分解はおこさない。

EVA 共重合体の熱分解は 360°C を境に異った分解過程をたどる。360°C 以下では側鎖のアセチル基の脱離による酢酸の遊離、そして酢酸の二次分解によるアセトンの生成が優先する。400°C を越すと、EVA 共重合体主鎖の C-C 結合の切断がおこり、分子量のことになった種々のフラグメントに分解する。

また、EVA 共重合体の熱分解におよぼす、酢酸ビニル含量の影響は顕著であり、酢酸ビニル量が多いほど分解しやすい。

なお、EVA 共重合体が熱劣化しやすいのは、主として側鎖のアセチル基によるものと考えられるが、このアセチル基を加水分解して水酸基にかえることによって、熱安定性が向上するのはもちろんである。

2. 実験

[1] 試料

この実験に用いた試料は、高圧法プロセスで重合されたポリエチレン、EVA 共重合体、EEA 共重合体である。用いた試料を Table 1 にまとめた。

[2] 熱天秤による減量曲線

熱天秤は応用理化学工業製のものをを用いた。

1. 定速昇温による減量曲線

粉末試料約 100-200mg を昇温速度 3°C/min で常温より加熱し、その減量曲線から熱分解の温度依存性を検討した。ふん囲気は、空气中、窒素気流中でおこなった。

2. 300°C における減量曲線

EVA 共重合体の熱分解におよぼす酢酸ビニル依存性など構造の影響をみるために、一定温度における減量を 300°C で窒素気流中で測定した。

[3] ガスクロマトグラフ、質量分析計による熱分解生成物の挙動

装置	ガスクロマトグラフ	島津GC-1B型
熱分解装置		島津PYR-1A型
質量分析計		日立RMU-6E型

分析条件

熱分解生成物の分離を最適にするために、いろいろなカラム条件を検討したが、次の分析条件が適していることがわかった。

カラム: Porapak Q (80-100mesh) 3mmφ × 2M.

温度: 150°C キャリヤーガス: He 50ml/min

カラム充填剤 Porapak Q は、ポリスチレンゲルであり、ほぼ分子の大きさの順に溶出する。低分子量物の分離には、シリカゲルが適している。

Table 1. Sample identification

	MI	d.	VAc.	$\overline{A_n}$	$\overline{A_w}$	$\overline{A_w}/\overline{A_n}$
Low d. PE	1.2	0.917	0 wt. %	1300 A	17000 A	13
EVA-1	0.6	0.926	5	1450	11000	7
EVA-2	3.1	0.927	8	1000	8000	8
EVA-3	1.4	0.936	15	1050	6000	6
EVA-4	1.5	0.942	18	1050	6000	6
EVA-5	18	0.941	17	600	3500	6
EVA-6	425	0.941	17.5			
EVA-7	2.5	0.949	24	1000	5000	5
EEA copolymer	5.2	0.930	18*			

$\overline{A_n}$, $\overline{A_w}$; straight chain length from GPC curve

* ethyl acrylate content

なお、熱分解温度は適宜選択した。熱分解に用いた試料は約 3mg である。

また、熱分解生成物の identification はガスクロマトグラフにより種々のカラム条件で分離したものを深冷トラップし、質量分析計を用いて解析した。

3. 結果

[1] EVA 共重合体の熱安定性の位置づけと熱分解の機構

EVA 共重合体, EEA 共重合体, 低密度ポリエチレンの熱分解反応は, Fig. 1, Fig. 2 に示すような分解曲線によってあらわされる。Fig. 1 に示したものは窒素中における加熱減量曲線であり, Fig. 2 は空気中のものである。図からも明らかなように, 空気中のものは,

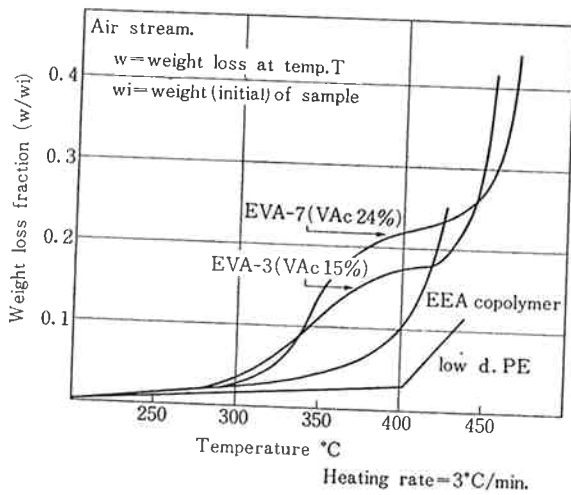


Fig. 1 Thermograms of ethylene polymers in the presence of air

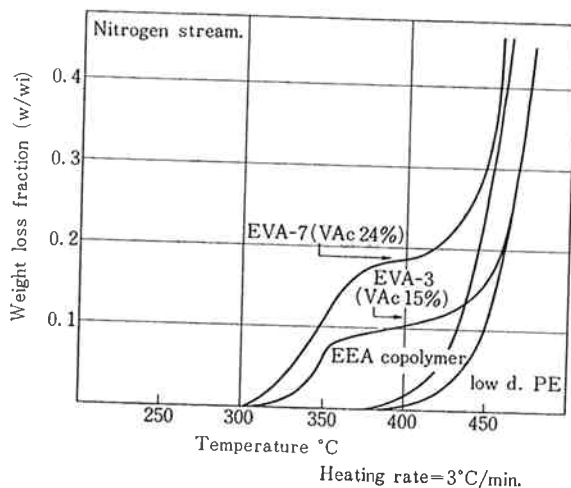


Fig. 2 Thermograms of ethylene polymers in the absence of air

窒素ふん囲気における熱分解反応に, 熱酸化による酸の脱離が伴った形で劣化が進んでいる。また, EVA 共重合体の熱安定性は EEA 共重合体やポリエチレンに比較して良いとはいえない。

EVA 共重合体は 250°C 付近から分解がはじまり, 分解が終了するのは 450°C 以上である。この間の反応はいちようではなく, 酢酸ビニル含量によって多少変化するが, 360°C 付近に屈折点をもつ, いわゆる分解型の減量曲線を示す。屈折点における減量は EVA 共重合体の酢酸ビニル組成と密接な関係にあり, 共重合した酢酸ビニルが酢酸として脱離するとして計算した減量にきわめてよく一致する。また 400°C を越しての分解はポリエチレンや EEA 共重合体のそれと似かよった挙動をとる。

つまり, 空気のあるなしにかかわらず, 350-80°C の範囲ですみやかに側鎖の脱酢酸反応がおこり, 400°C を越えると主鎖の切断がおこると考えられる。以上の分解の機構は, 熱分解ガスクロマトグラフィーによっても確かめられている。脱酢酸反応がおこると考えられる 300°C, 主鎖の切断も伴うと考えられる 400°C における熱分解生成物のガスクロマトグラムを, Fig. 3, 4, 5 にまとめた。300°C と 400°C の間には分解に大きな差異があることは図のクロマトグラムからも明らかである。

熱分解ガスクロマトグラフ, 質量分析計の併用により, 300°C での熱分解生成物の主成分は酢酸であるが, 400°C の熱分解では, 酢酸のほかに, 主鎖の切断によると考えられるエタン, エチレン, プロパン, プロピレン, ブタン, プテン, ヘキセン, ベンゼンなどが確認された。

また, EVA 共重合体を加水分解して得たエチレン-ビニルアルコール共重合体の減量曲線は Fig. 6 のように示される。原料とした EVA 共重合体より熱安定性は著しく向上している。このことから, EVA 共重合体が熱安定性にややかけるきらいがあるのは主として側鎖のアセチル基によるものと考えられる。

したがって, EVA 共重合体の熱分解は, 減量曲線の屈折点を境に分解機構が異なり, 屈折点より低い温度では, 側鎖のアセチル基からの酢酸の脱離, さらに高温では, 主鎖のエチレン連鎖の切断がおこると考えられる。主鎖の切断, 分解のおこる温度は, ポリエチレン, EEA 共重合体などのエチレンポリマーとほぼ同じである。なお, 脱酢酸反応に伴って, ポリマーの二重結合の増加, 架橋ゲル化などのおこることが確かめられている。

EVA 共重合体熱分解の機構は N. Grassie¹⁾ E. M. Barrall²⁾ らの提唱しているように,

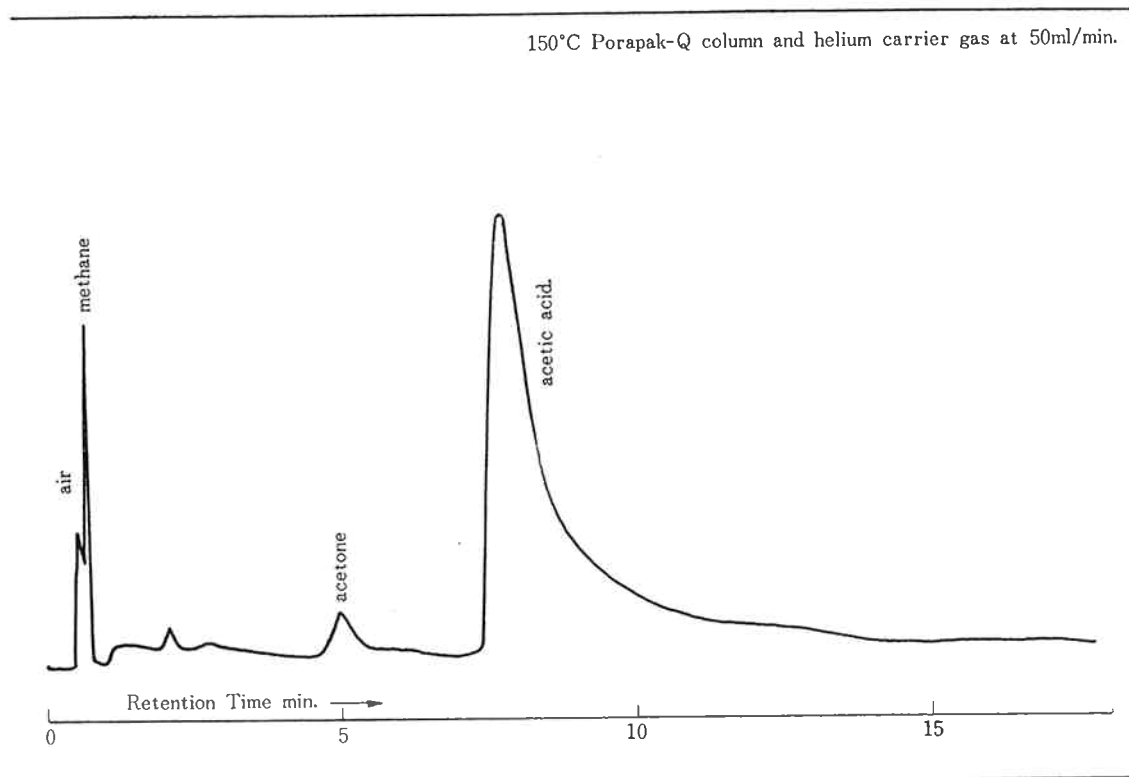


Fig. 3 Pyrolysis chromatogram of EVA copolymer at 300°C.

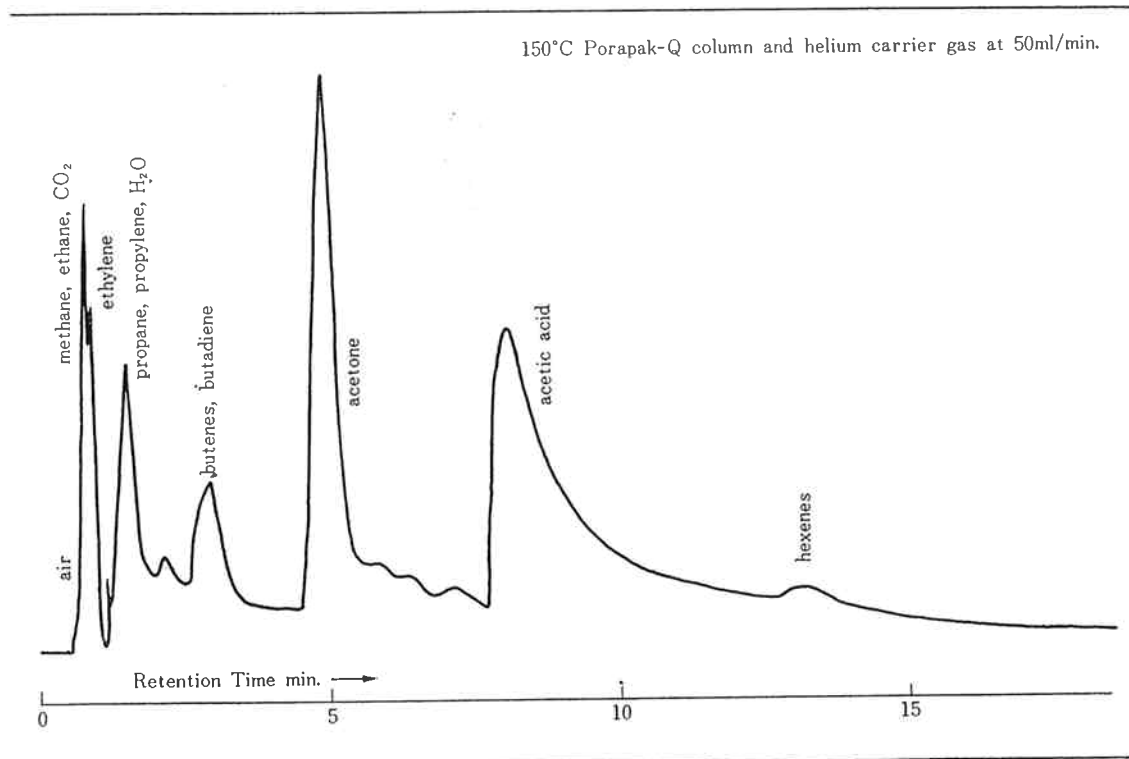
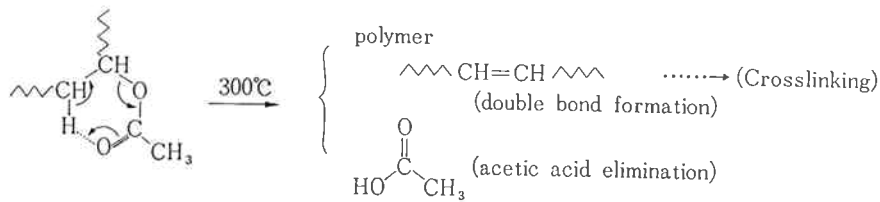


Fig. 4 Pyrolysis chromatogram of EVA copolymer at 400°C.



遷移状態に六員環構造をとりながら、熱分解-脱酢酸が進むものと考えられ、この反応はイオンのでなく、ラジカル的におこると予想される。

なお、熱分解ガスクロマトグラムにはアセトンのピークが見出されるが、これは EVA 共重合体の熱分解によって脱離した酢酸が二次的に分解してアセトンになったものである。事実、熱分解ガスクロマトグラフ法によると、酢酸は 300°C 以上でアセトン、炭酸ガス、水、メタンなどに分解する。この酢酸の二次分解は、ガスクロマトグラフ内のステンレスの表面や、カラム充填剤との接触によっておこったのではないかと予想されるが、つ

まびらかではない。

[2] EVA 共重合体の熱安定性におよぼす構造の影響

EVA 共重合体の熱分解を左右するものが何であるかをさぐるために、EVA 共重合体の熱安定性におよぼす

- ・酢酸ビニルモノマーの影響
- ・分子量などの影響

を調べた。なお実験は 300°C 窒素気流中で行い、減量と時間の関係を検討した。結果は Fig. 7, 8 にまとめた。また Fig. 7 における 1 時間後の減量を酢酸ビニル含有量に対してプロットしたのが Fig. 9 である。

Fig. 9 からも明らかであるが、EVA 共重合体の熱分

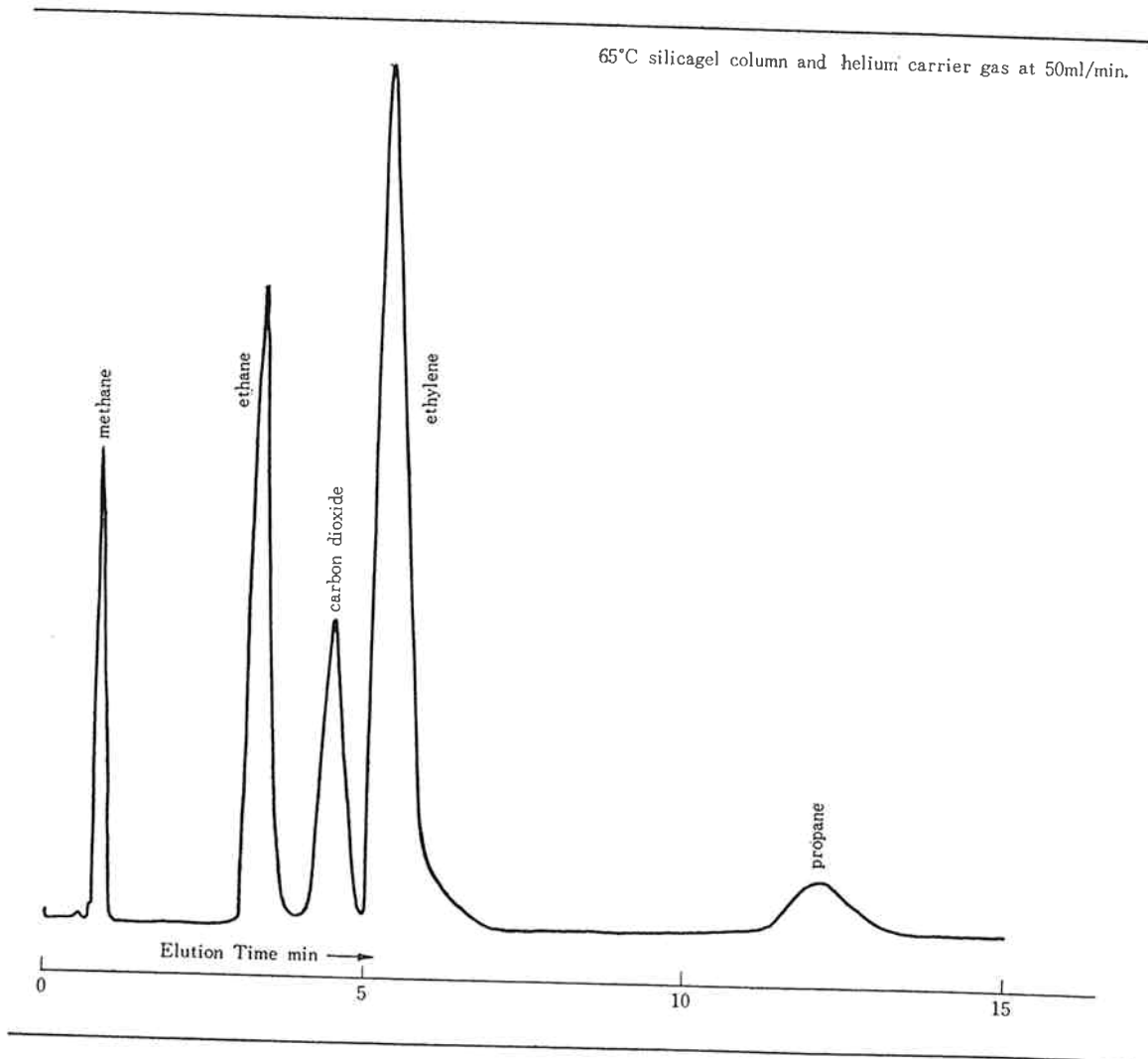


Fig. 5 Pyrolysis chromatogram of EVA copolymer above 400°C.

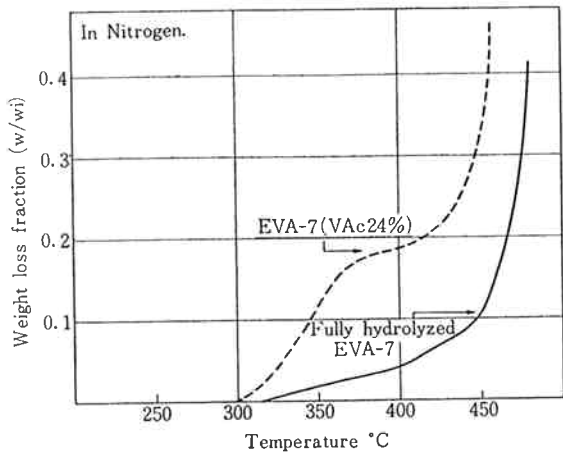


Fig. 6 Thermograms of EVA and hydrolyzed EVA under nitrogen stream

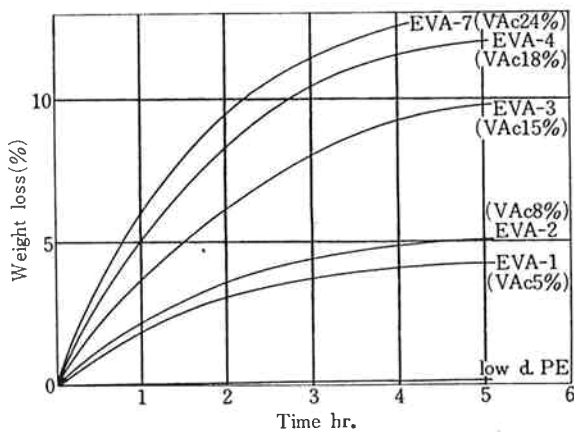


Fig. 7 Degradation of EVA copolymers with time at 300°C under N₂.

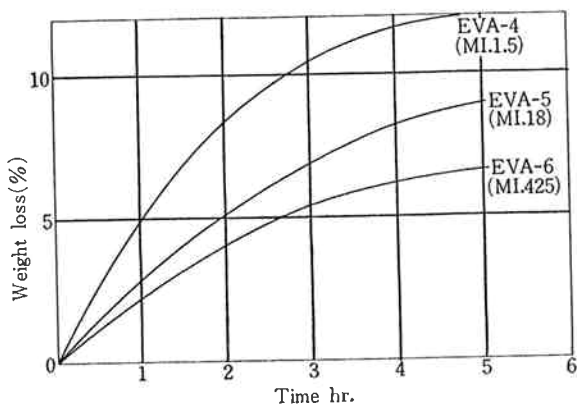


Fig. 8 Degradation of EVA copolymers with time at 300°C under N₂.

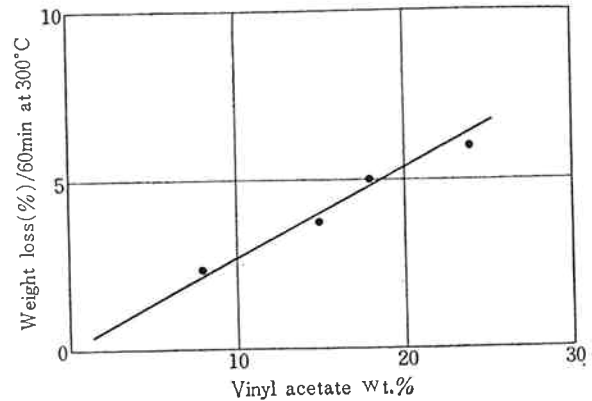


Fig. 9 Vinyl acetate content dependency of the thermal degradation of EVA copolymers.

解は酢酸ビニル量と密接な関係にあり、分解量と酢酸ビニル含量との間に直線性となりたつ。しかも、実験した範囲内の酢酸ビニル量では、酢酸ビニルおよび脱酢酸後のポリマー中に残る二重結合がこの分解反応を促進したり、遅延させたりするような作用のないことを示唆している。

Fig. 8 に、酢酸ビニル含有量18%の EVA を用いて、MI (大雑把にみて分子量) の熱分解におよぼす影響を示した。結果は MI が大きいほど分解しにくいということを示しているが、その理由は明らかでない。

4. まとめ

最近新しく開発され、弾性プラスチックとして注目されるようになった EVA 共重合体の熱劣化について、熱天秤、熱分解ガスクロマトグラフィーによって検討した。

EVA 共重合体は、360°C 付近を境に熱分解の機構が異なり、比較的低温側では、アセチル基の分子内環化-脱離反応による酢酸の遊離がおこり、高温ではエチレン連鎖の切断が他のエチレンポリマーと同様におこることが見出された。

実用上熱安定性が問題となる温度は、通常の成形加工温度である 200°C 前後だが、その場合、劣化時間などの時間的要素も加味されねばならず複雑である。ここで検討した熱分解挙動にあわせて、成形加工温度に近い温度での熱酸化挙動の検討^{3) 4)}を加え、総合的な解析が必要である。

終わりに、熱分解ガスクロマトグラフによる検討に終始協力された竹中一重氏に謝意を表します。

文 献

- 1) N. Grassie; *Trans Faraday Soc.*, **49**, 835, (1953).
- 2) E. M. Barrall, et al; *Anal. Chem.*, **35**, 73, (1963).
- 3) “電通研成果報告”, No. 3090 1~28 (1966).
- 4) 多田 et al; “東曹研究報告”, **12**, 105, (1968).