

エチレン-酢酸ビニル共重合体の劣化と安定化(第2報)

pH method による熱酸化の検討

多 田 秀 雄*
 入 海 鉄 男*
 江 村 徳 昭*
 井 本 博*
 小 坂 勇 次 郎*

Degradation and Stabilization of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers [II]

Thermal Oxidation Study by pH Method

Hideo Tada
 Tetsuo Nyukai
 Noriaki Emura
 Hiroshi Imoto
 Yujiro Kosaka

Thermal oxidation of polyethylene and ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) was studied by using pH method as a part of a series of stability studies for EVA copolymers.

The results obtained are as follows:

1. Thermal oxidation of polyethylene was not affected by density or melt index.
2. It was found that in the range of 180°C to 220°C polyethylene and EVA copolymer are thermally oxidized to the same extent.
3. Apparent activation energy of polyethylenes and EVA copolymers on thermal oxidation at 180-220°C was shown as approximately 20 Kcal/mol.
4. At temperatures ranging from 180°C to 220°C, no correlation was found between the extent of thermal oxidation of EVA copolymer and its VAC content.

1. まえがき

一般にポリマーの酸化劣化および熱安定性を測定するのに酸素吸収速度、重量減少度、電気的機械的性質の変化などを観察している。

本報では国際標準化機構 (International Organization for Standardization) で現在検討中の pH method¹⁾ を用いて、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (以下 EVA と

略す) の熱酸化について検討した。pH method の概略は次の通りである。ポリマーが空気の下で高温加熱されると揮発性の酸が発生する。この酸の発生はポリマーの熱劣化を示すものである。したがってこれを水溶液中で捕捉して、時間と pH 変化の関係を測定し、酸化劣化の尺度とすることができる。これは熱劣化を検討する上で完全な方法ではないが、測定法が簡単で迅速な点が特長である。

* 日本ポリケミカル(株)研究所

Schmitt²⁾らはポリオレフィンについて、pH methodによる熱酸化(180—200°C)を検討した結果、pHは最低4.3までしか下らず、したがって少し上の4.6に達するまでの時間を熱劣化の尺度とした。これは酸素吸収法における誘導期と対比できるものと思われる。しかしpH 4.6では、すでにポリマー中の酸化生成物がガス状となって多量に出ていく状態であるから近似的に誘導期を求めるときには、pHが急に下がる点(pH 5.5位)の時間を比較すべきであろう。ここではSchmittらに従ってpH 4.6に達する点の時間を用いた。

実験は最初ポリエチレンについて density, MI のちがいによる熱酸化の受けやすさを検討し、つぎに加熱温度ならびに酢酸ビニル(以下 VAC と略す)含量のちがいによる EVA の熱酸化について検討した。

2. 実験

[1] 試料

この研究に用いた樹脂の特性を Table 1 に示した。高圧法ポリエチレンについて、熱酸化におよぼす density, MI の影響をみるためつぎの条件の試料を選択した。

density 小, MI 小 → PE-1

density 小, MI 大 → PE-2, PE-5

density 大, MI 小 → PE-3

density 大, MI 大 → PE-4

同様に EVA についても酢ビ含量のことなる EVA-1 ~EVA-5 を選んだ。

[2] 試料の調製

ペレットはそのまま用いたが、一部のポリエチレンに

Table 1 Properties of polymer samples

Resin	Density	I	VAC (%)*	AO (ppm)**
PE-1	0.919	0.37	0	70
PE-2 } High press.	0.916	22.2	0	110
PE-3 } polyethylene	0.923	5.2	0	100
PE-4	0.923	22.1	0	110
PE-5	0.915	39	0	120
EVA-1	0.924	22.6	0.94	0
EVA-2 } Ethylene-vinyl	0.930	69	9.2	0
EVA-3 } acetate copoly.	0.937	41.3	18.7	0
EVA-4	0.937	1.6	14.1	0
EVA-5	0.949	2.3	26.2	0

* VAC Vinyl acetate

** AO Antioxidant

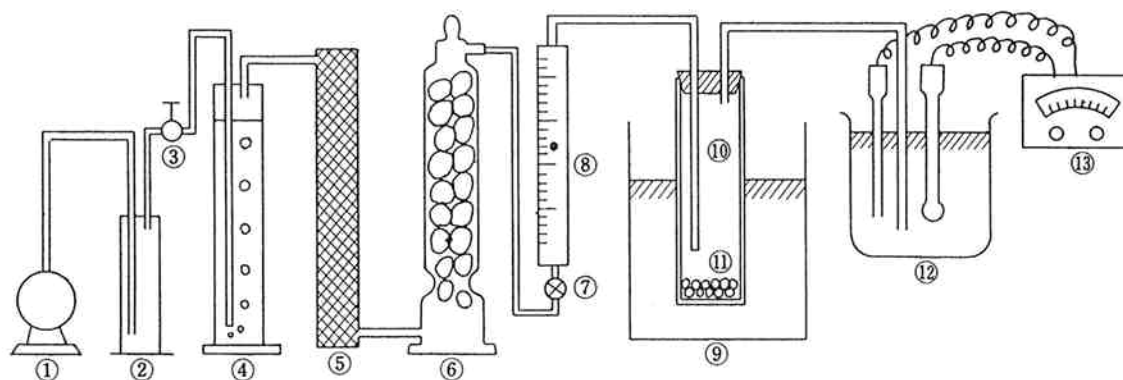


Fig. 1 pH Method Apparatus

- | | | | |
|---------------------|---------------------------|-----------------|----------------------------|
| ① Baby compressor | ② Buffer | ③ Reduced valve | ④ CO ₂ Absorber |
| ⑤ Silica gel column | ⑥ Dust catcher | ⑦ Needle valve | ⑧ Flow meter |
| ⑨ Silicone oil bath | ⑩ Flat-bottomed test tube | ⑪ Sample | |
| ⑫ pH measuring cell | ⑬ pH meter | | |

については、ペレットを 20 mesh に粉碎したもの約 10 g にイソプロパノール 75ml 加え約 1 時間加熱還流して、酸化防止剤を抽出除去して使用した。

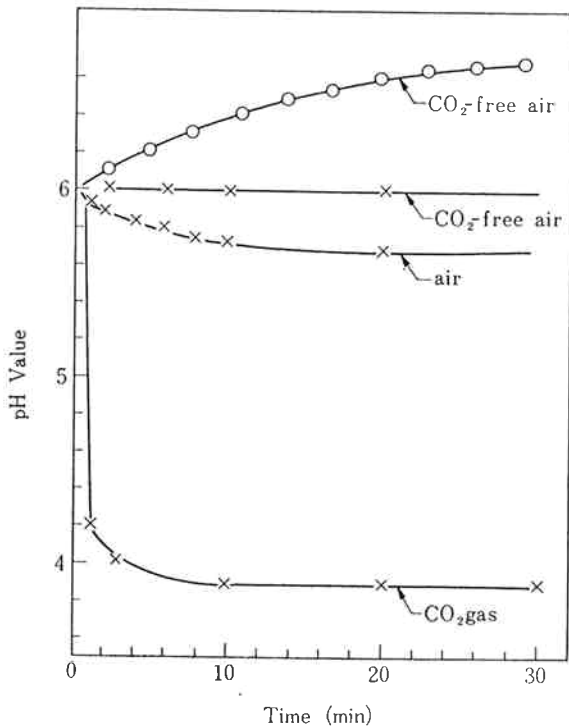
[3] 装置

pH method に用いた装置を Fig. 1 に示す。圧縮空気を減圧弁③で調圧して 50% 水酸化カリウム溶液の入った炭酸ガス吸収塔④へみちびき、炭酸ガスを完全に除去する。つぎにシリカゲルカラム⑤で水分を除き、ガーゼをつめた dust catcher ⑥で除塵する。さらに流量を精密にコントロールするため、ニードルバルブ⑦でローターメーター⑧のプロートを 7-8 l/hr に設定する。熱酸化はシリコンオイルバス⑨ (180-220 ± 1 °C) で行う。

このバス中に平底試験管⑩ (内径 15mm, 長さ 150mm) を浸し、図のように吹込管をセットする。pH 測定セルには内径 55mm, 高さ 70mm のポリエチレンビーカーを用いた。

[4] 実験操作

実験に移る前につぎのテストを行なった。熱酸化に使用する空気中に炭酸ガスがあれば pH 値を下げ妨害するので、これの測定を行なった。Fig. 1 の装置を組立てて空気流量を調整したのち、試験管⑩の出口空気をガスクロマトグラフで分析した。その結果炭酸ガス濃度は 5 ppm であった。この空気を pH 測定セルへ吹込み、時



○ Glass beaker × Polyethylene beaker
Fig. 2 pH value vs. time for air, CO₂ free air and CO₂ gas

間と pH 値の関係をプロットしたのが Fig. 2 である。pH 測定セルにガラスビーカーを用いると、アルカリ溶出のため pH 値が上昇するが、ポリエチレンビーカーでは一定となった。

実験操作はつぎの通りである。試験管⑩の底に 120 mesh ステンレス金網をおき、この上にペレットまたは 20 mesh に粉碎した試料 0.5 ± 0.005 g をのせる。流量調節した空気は Fig. 1 のようにポリマー上部から約 15mm のところに設定した吹込管先端から出て、ポリマーを酸化し同時に発生したガス状酸を pH 測定セルへみちびく。pH 測定セルには 0.1N 塩化カリウム溶液 60ml を加へ、pH 測定用電極を挿入する。ニードルバルブ⑦を通して 7-8 l/hr の流速で空気を試験管に送り、pH 測定セルから気泡の出るのを確認する。この試験管を加熱したシリコンオイルバスへ約 50mm の深さまで浸す。同時にストップウォッチを押し、pH の変化を読みとる。

3. 実験結果および考察

[1] density および MI の異なるポリエチレンの熱酸化

EVA の熱酸化テストに入る前に、density, MI のちがいが熱酸化に影響をおよぼすかどうかを知るため以下の実験をおこなった。

加熱温度を 200 ± 1 °C に固定して、MI 0.4 から MI 39 までの density のちがう PE-1~PE-5 の各サンプルに

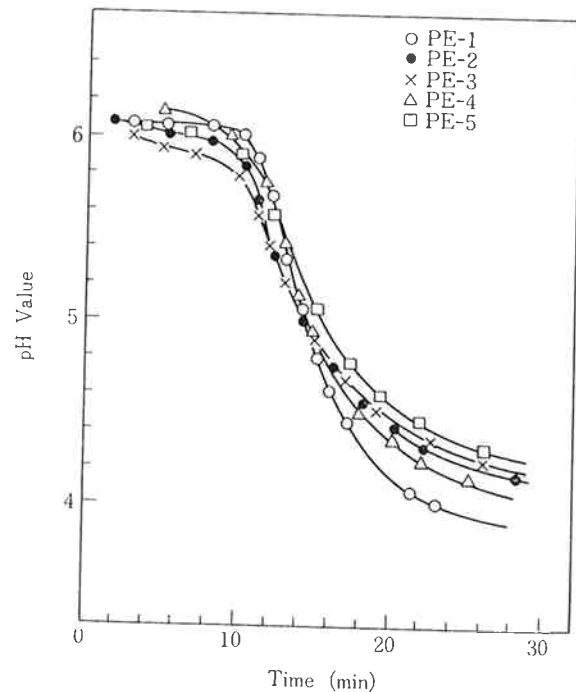


Fig. 3 Variation of pH value with time for polyethylene containing AO at 200°C

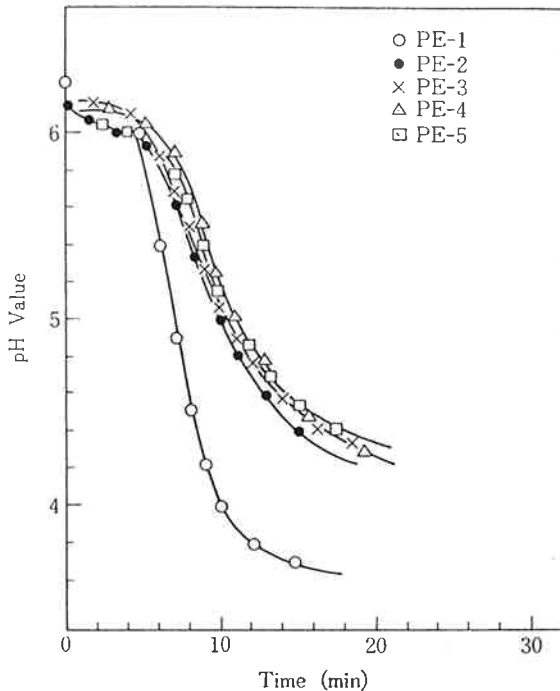


Fig. 4 Variation of pH value with time for AO-free polyethylene at 200°C

ついて、時間と pH 変化をプロットしたのが、Fig. 3, 4 である。Fig. 4 が酸化防止剤を抽出除去したサンプルで、熱酸化がかなり早く起っていることがわかる。Table 2 に各サンプルについて pH 4.6 に達するまでの時間を示す。酸化防止剤を除去したサンプルでは数分早く酸化が起っている。しかし PE-1 をのぞいて熱酸化速度はほぼ同一であった。PE-1 はポリマー表面が平滑とならず、他のポリマー（すべて表面が滑らかとなる）に比べて表面積が大きいと酸素との接触面積が大となり酸化生成物が増加したと思われる。すなわちポリエチレンの酸化速度は拡散律速であるため、表面積に支配されるものと考えられる。³⁾

熱酸化の進行による pH の下降とポリマー中の酸化生成物の増加量を観察したのが Fig. 5 である。測定法は一定 pH に達したサンプル (PE-2) を直ちに試験管から取出し、熱プレスにより 100-110 μ フィルムとして IR 吸収を観察した。pH が少し下降し始めると同時に、ポリマー中に酸化生成物が認められ始める (pH 5.5 附近)。ポリマー中に生じた酸化生成物は一部ポリマーか

Table 2 Effect of Density and MI on the thermal oxidation of polyethylene

Resin	Density	MI	Time required to reach pH 4.6 (min)	
			AO-free	70-120 ppm (AO)
PE-1	0.919	0.37	8	16
PE-2	0.916	22.2	13	18
PE-3	0.923	5.2	14	18
PE-4	0.923	22.1	14	18
PE-5	0.915	39	14	19

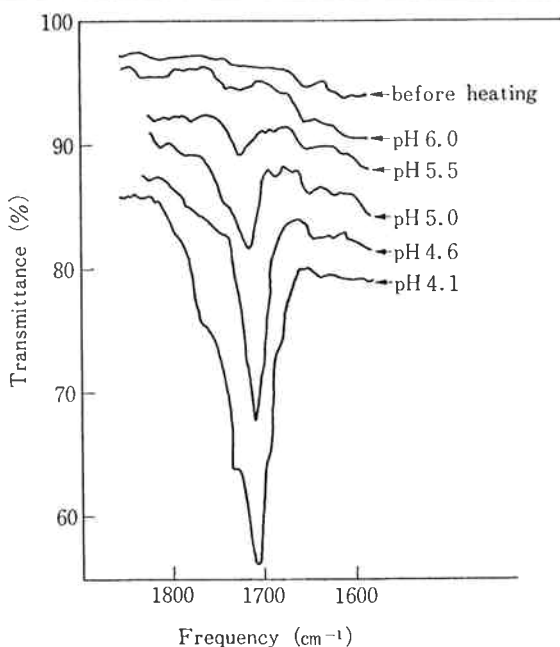


Fig. 5 Carbonyl content variation at various pH values
Sample; AO-free PE-2 at 200°C

ら酸性ガスとなって放出され、ポリマー中に残った酸化生成物が IR で検出される。したがって熱劣化も pH が急に下降する点から急速に進み、pH 4.1 ではポリマー表面が黄変しているのが認められた。この結果からも酸素吸収法の誘導期に相当するものを求める場合は、pH の急変する点までの時間を比較するのが妥当と思われる。

[2] EVA の熱酸化—温度の影響

EVA-4, 5 と PE-2 (AO 除去) および PE-5 (AO 120 ppm) について、加熱温度を変えて時間と pH 値の関係を求めた。そのうち EVA-5, PE-2 の結果を Fig. 6, 7 に示す。180-220°C までの熱酸化において、EVA, PE の pH-時間曲線はほぼ同一となった。330°C では EVA の方は pH の急激な低下がみられた。これは酸化劣化に伴う酸性物質の発生と同時に、共重合している酢ビの脱酢酸反応が起るためと考えられる。⁴⁾

Fig. 8 にこれら 4 種のポリマーについて加熱温度と pH 4.6 に達するまでの時間の関係をプロットした。こ

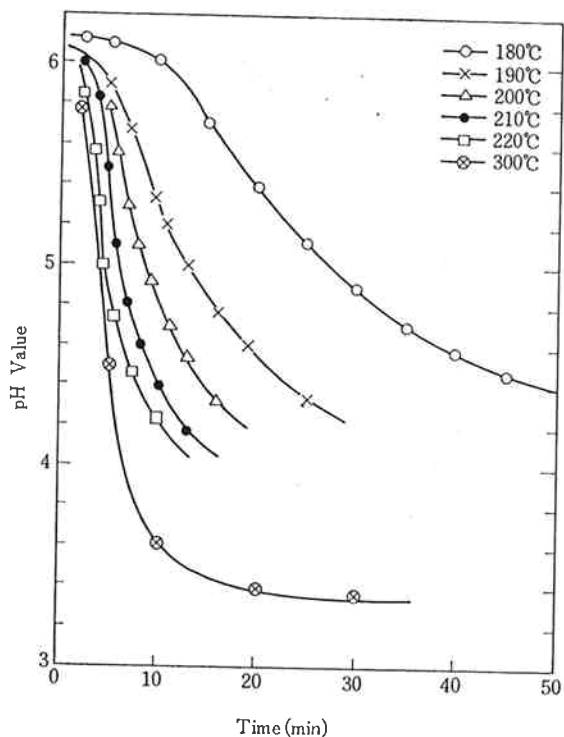


Fig. 6 Variation of pH value with time for EVA-5 at various temperatures

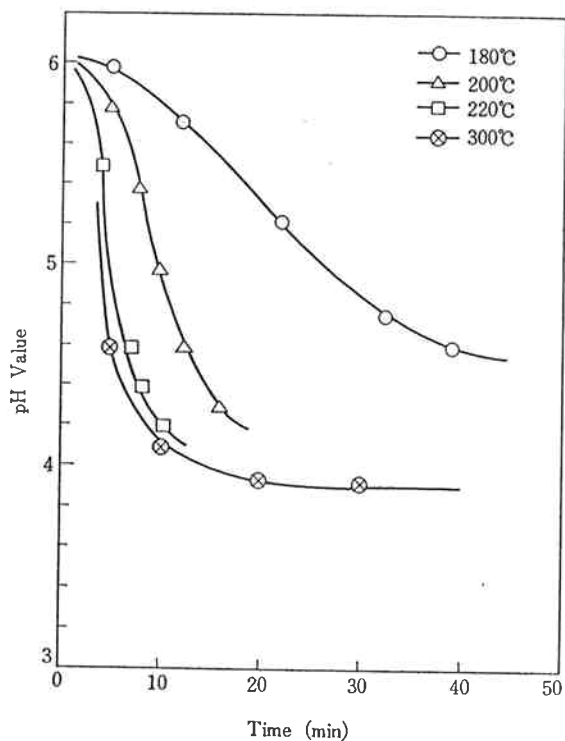


Fig. 7 Variation of pH value with time for AO-free PE-2 at various temperatures

これらの図より 180—200°C では、EVA およびポリエチレンともほぼ同程度の熱劣化を受けることがわかった。

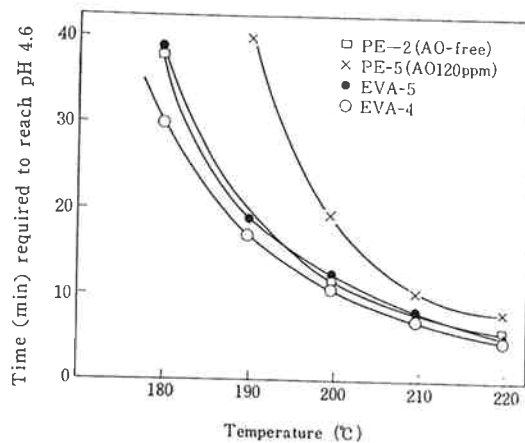


Fig. 8 Effect of temperature on the thermal oxidation of polyethylene and EVA

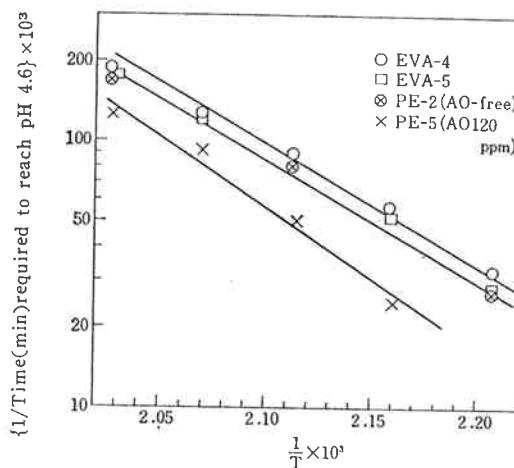


Fig. 9 Time required to reach pH 4.6 vs. temperature for polyethylene and EVA

しかし酸化防止剤を含む PE-5 では低温領域の安定性は良いが高温では効果のないことがわかる。

Fig. 9 は EVA およびポリエチレンについて pH 4.6 に達するまでの時間の逆数を温度に対してプロットしたものである。これより 180—220°C の温度範囲では pH method による見かけの誘導期の活性化エネルギーを求めると EVA およびポリエチレンとも約 20Kcal/mol となった。

[3] EVAの熱酸化—酢ビ含量の影響

VAC 含有量の少ない EVA-1 (VAC 0.94%) から EVA-5 (VAC 26.2%) について、加熱温度は 200°C に固定して実験した。各サンプルについて、pH 4.6 に達するまでの時間を Table 3 に示す。この結果から 180—220°C では VAC 含量に関係なく、ほぼ同一の熱安定

性を示していることがわかる。

Table 3

Effect of vinyl acetate content on the thermal oxidation of EVA at 200°C

Sample	VAC (%)	Time required to reach pH 4.6 (min)
EVA-1	0.94	13
EVA-2	9.2	13
EVA-3	18.7	13
EVA-4	14.1	13
EVA-5	26.2	12

4. まとめ

EVA の熱酸化とその安定性の研究の一環として pH method により, EVA およびポリエチレンの熱酸化について検討した。その結果つぎのことがわかった。

1) pH method によれば, ポリエチレンが熱酸化を受

ける程度は, density, MI に関係ないことがわかった。

2) 180~220°C の範囲では, ポリエチレンおよび EVA はほぼ同程度の熱酸化をうけることが判明した。

3) pH method による熱酸化分解の見かけの活性化エネルギーは, EVA およびポリエチレンとも約 20Kcal/mol (180~220°C) であった。

4) 180~220°C の範囲では, EVA の熱酸化の程度は VAC 含量に無関係であった。

文 献

- 1) DIN, 53381, Blatt 3 (塩化ビニールコポリマーの熱安定性測定法)。
- 2) Bernhard Schmitt et al.; *Kunststoffe*, 52, No 8, 660, (1965).
- 3) 木村, 江村, 小坂; “東洋曹達研究報告”, 9, 52, (1965).
- 4) 高木 et al; “東洋曹達研究報告”, 12, 99 (1968).