

熱分解法によるエチレン酢酸ビニル樹脂の 酢酸ビニル含量の定量

中 村 信 義
佐 伯 隆 文
多 田 秀 雄
兼 重 洋 右

Determination of Vinyl Acetate Content in Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers by Pyrolysis Method

Nobuyoshi NAKAMURA
Takafumi SAEKI
Hideo TADA
Yohsuke KANESHIGE

Vinyl acetate content in ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) can be determined rapidly and more easily by the use of a newly designed pyrolysis apparatus. The new pyrolyzer is assembled vertically, its overall dimensions being one fourth of the conventional horizontal furnace-type pyrolyzer. While aqueous sodium hydroxide has been used in the previous pyrolysis methods, pure water is used in our case without any problems, thus making the manipulation procedure simpler. Operational errors are reduced to a minimum by using a special absorption tube with ground glass joints for all connection parts. Measuring time is 25 min and the coefficient of variation is 0.5% for the EVA samples of 19% vinyl acetate content.

1. はじめに

エチレン酢酸ビニル樹脂 (EVA) は、酢酸ビニル (V_{Ac}) 含量が変わると、その物性 (柔軟性、弾力性、透明性など) が大きく変わる。したがって EVA の品質管理上、V_{Ac} 含量は重要な項目である。

この EVA 中の V_{Ac} 含量測定には、主に次の三つの方法がある。

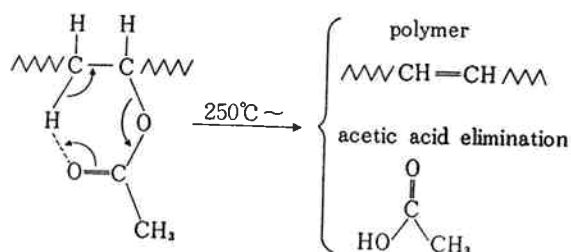
- (1) けん化法
- (2) 赤外分光々度法 (IR 法)
- (3) 熱分解法

これ等のうち最もよく使われている方法はけん化法¹⁾である。この方法は同時に多数個の試料を処理できる長所はあるが、測定所要時間が長いこと、滴定時の終点が明瞭でなく再現精度を悪くすること、V_{Ac} モノマー

の存在はプラスの誤差を与えること等の短所がある。また IR 法は操作が煩雑でしかも精度が悪い。そこで熱分解法に着目して検討を加え新しく熱分解装置を考案製作し、測定再現精度のよい迅速簡便な方法を確立した。

2. 熱分解法の原理

EVA 共重合体は側鎖にアセチル基を持ち、イナートガス中で熱エネルギーを与えると、250°C 付近から分子



150°C Porapak-Q column and helium carrier gas at 50ml/min

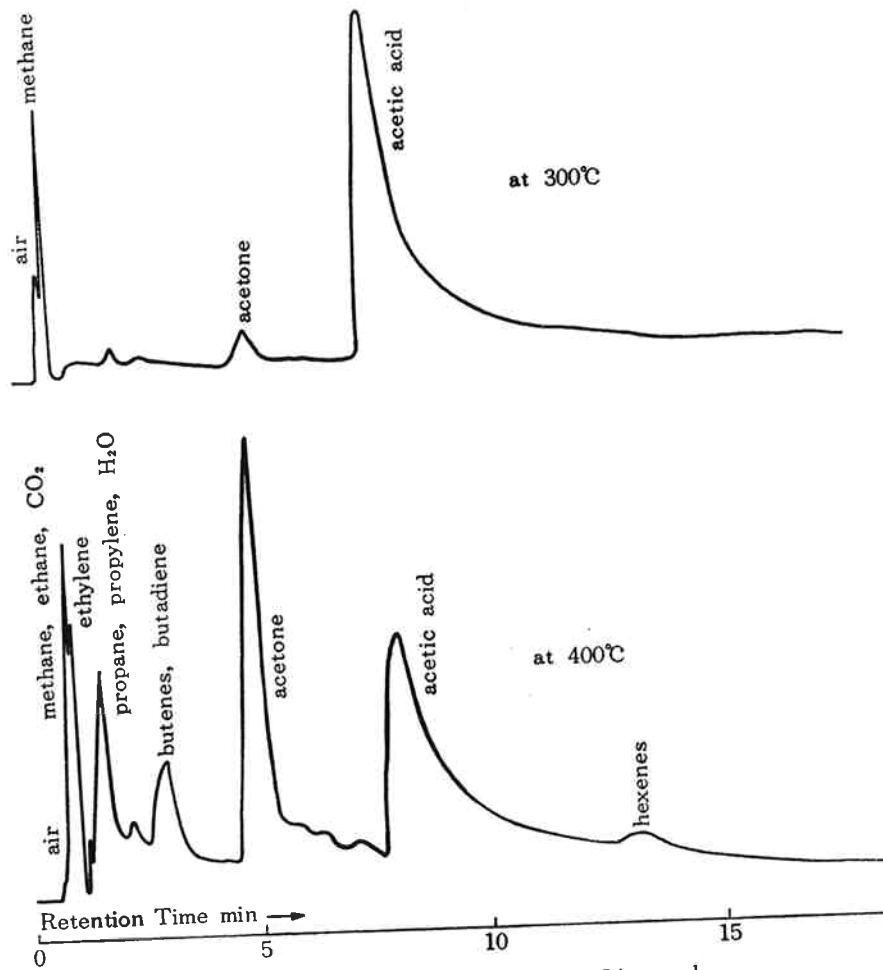


Fig. 1 Pyrolysis chromatogram of EVA copolymer

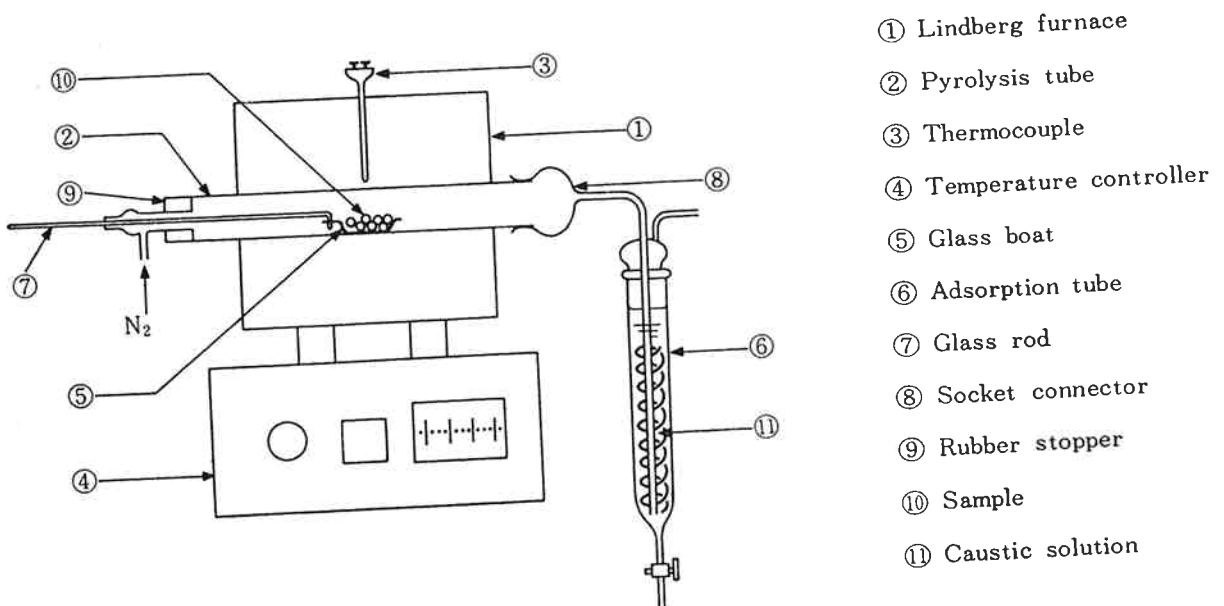


Fig. 2 Pyrolysis apparatus

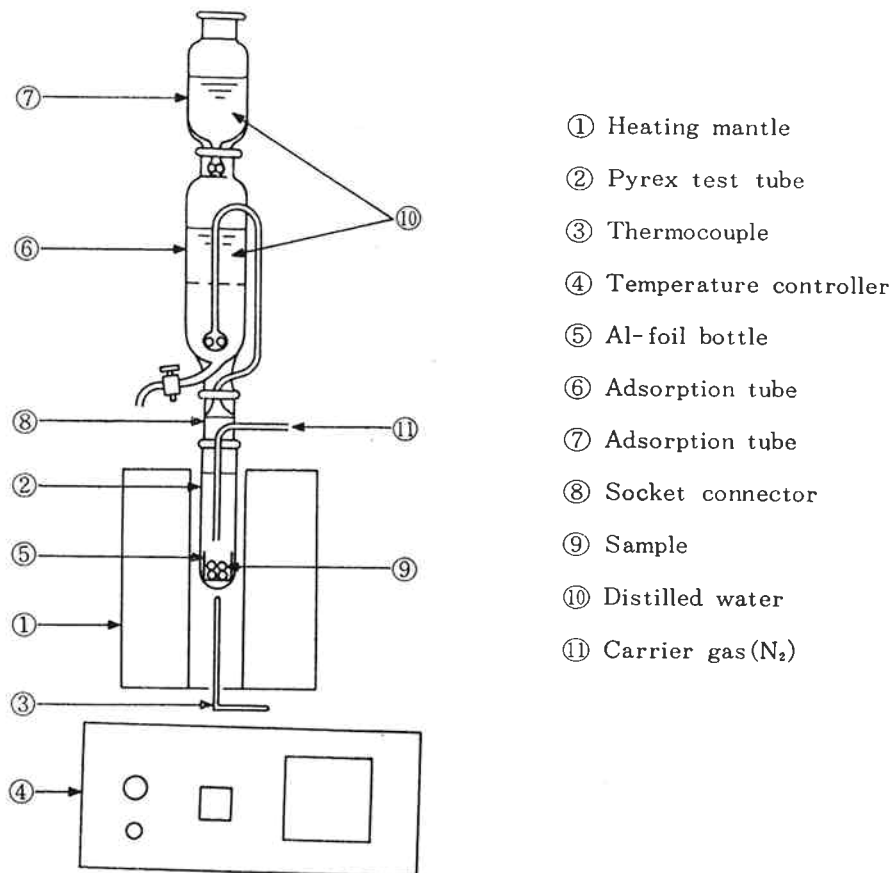


Fig. 3 New type pyrolysis apparatus

内で脱酢酸反応を起こし、分解がはじまる。

400°Cを越すと主鎖のC-C結合の切断がおこり、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブテン、ヘキセン、ベンゼンなどが確認されている。また脱離した酢酸が二次的に分解しはじめアセトン、炭酸ガス、水、メタンなどに分解する。以上の分解機構は熱分解ガスクロマトグラフィーによって確かめられている²⁾。そのガスクロマトグラムをFig. 1に示す。

この熱分解機構を利用して、400°C以下の温度でEVAを熱分解し脱離した酢酸をキャリアガスで吸収液に吸収させ、中和滴定によりV_{AC}含量を求める方法である。次章以降に装置および手法について詳しくのべる。

3. 熱分解装置と実験定量操作

これまでの熱分解装置(例えばFig. 2に示すような)は一般的に横型電気炉が使用されている。そのため場所をとり、しかも操作が煩雑である。また摺合せ部の気密性に欠けるため操作ミスによる測定のやり直しが時々あり品質管理用としては敬遠されていた。

そこで、Fig. 3, Photo 1に示すようなこれ等の欠点を改良した縦型のコンパクトな装置を考案製作した。す

なわち加熱炉に高温用石英マントルヒーターを用いて長時間連続使用に耐えるようにした。吸収管は特殊な二段吸収で吸収率を上げ、吸収液の洗浄もそのままできるように工夫した。試料皿は手製のアルミホイル皿で使い捨てができる。また連結部は共通摺合せでガス漏れがなくなった。

この装置を使つての実験定量操作は次のとおりである(操作)

マントルヒーター中央部の温度、キャリアガスの流量を実験条件に設定しておく。試料約1gを正しく試料皿にはかりとり、試験管内に入れ連結管に取りつけてキャリアガスを約1分間流す。吸収管にそれぞれ吸収液を入れマントルヒーターにセットする。所定時間後マントルヒーターから取り出し、吸収液を300mlコニカルビーカーに移し中和滴定によってV_{AC}含量を求める。

4. 検討実験

新しい熱分解装置での測定方法を確立するため以下の検討を行った。

[1] 試料

本実験に用いた樹脂をTable 1に示した。いずれも

Table 1 Nominal value V_{AC} content of resins used

No.	Resin	V _{AC} content (%)
1	PE-1	2.0
2	PE-2	3.0
3	EVA-1	5.5
4	" 2	5.5
5	" 3	9.5
6	" 4	9.5
7	" 5	15.0
8	" 6	15.0
9	" 7	19.5
10	" 8	19.5
11	" 9	25.5
12	" 10	19.5
13	" 11	19.5
14	" 12	27.5
15	" 13	27.5
16	" 14	27.5
17	" 15	31.5
18	" 16	42.0

当社製品でペトロセン2グレード, ウルトラスン16グレードを使用した。

[2] 吸収液

吸収液は純水約 60 ml を用いる。通常ホールピペットで一定量の NaOH 溶液を吸収管にとり, 消費された NaOH 量を中和滴定によって求めている。ここでは純水を用い二段吸収を行った結果全く有意差が見られなかった。以下の実験には吸収液に純水を用いた。

吸収液に純水を使うことができることによって操作が非常に楽になり, ピペットアウトの誤差がなくなった。

[3] 設定温度と試料の温度上昇

熱分解温度が 400°C 以上になると主鎖の切断, 酢酸の二次分解が起きるので400°C以下で熱分解を行う必要がある。マントルヒーター中央部の温度と試料の入る試験管内の温度に違いが考えられるので, 正しい試料温度を測るため試験管内にアルミホイル製の試料皿を置き, 試料皿内に熱電対の先端が位置するように取り付け, 窒素ガスを 0.4 l/min 流しながら, 390~430°C に設定したマントルヒーターの中にセットし, 経時的に温度を測った。

その結果は Fig. 4 に示すように設定温度を 410°C 以下で30分以内であれば, 試料の温度は 400°C を越えないことがわかった。

[4] 熱分解条件の検討

(1) 熱分解に影響を及ぼすと考えられる熱分解時間

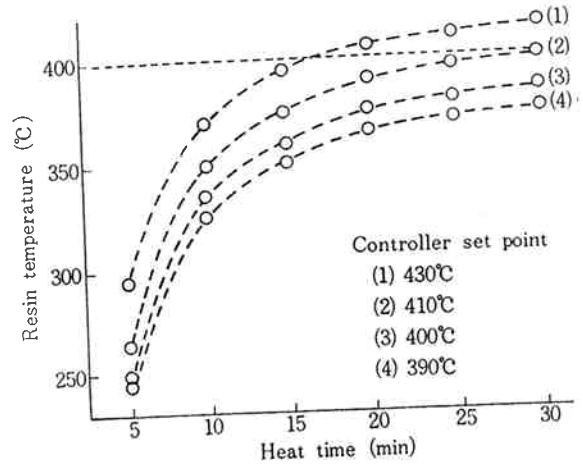


Fig. 4 Variation of resin temperature and heat time of controller set point

(加熱時間), 熱分解温度 (設定温度), キャリアガスの流量 (N₂ 流量) の三つの要因を取り上げ三元配置法で実験した。

要因	A	B	C
加熱時間	15分	30分	
設定温度	370°C	390°C	410°C
N ₂ 流量	0.25 l/min	0.50 l/min	

交互作用 A × B

A × C

試料 EVA-2 EVA-8

試料採取量 1.0 g

Table 2 Test data (EVA-2) [%]

C	B	15 min			30 min		
		370°C	390°C	410°C	370°C	390°C	410°C
0.25 l/min	5.00	5.42	5.46	5.43	5.60	5.64	
	5.01	5.36	5.51	5.56	5.55	5.71	
0.50 l/min	5.08	5.36	5.31	5.33	5.73	5.58	
	5.37	5.46	5.46	5.51	5.59	5.61	

Table 3 Analysis of variance (EVA-2)

	s.s	φ	V	F ₀	F ₁₆ ¹ (0.05)	F ₁₆ ¹ (0.01)
A	3851	1	3851	**36.33	4.45	8.53
B	2989	2	1494	**14.09	3.67	6.23
C	8	1	8			
A × B	241	2	120			
A × C	74	1	74			
E	1699	16	106			
θ	8862	23				

Table 4 Test data (EVA-8) [%]

C	A B	15 min			30 min		
		370°C	390°C	410°C	370°C	390°C	410°C
0.25 l/min		18.84	18.75	18.86	18.75	18.88	18.84
		18.69	18.91	18.91	18.84	18.83	19.03
0.50 l/min		18.69	18.86	18.73	18.84	18.76	18.91
		18.28	18.75	18.91	18.69	18.91	18.86

Table 5 Analysis of variance (EVA-8)

	s.s	ϕ	V	F_0	$F_{16}^i(0.05)$	$F_{16}^i(0.01)$
A	384	1	384	2.84	4.45	8.53
B	1360	2	680	* 5.03	3.63	6.23
C	368	1	368	2.72		
A × B	178	2	89			
A × C	121	1	121			
E	2169	16	135			
θ	4580	23				

実験データ, 分散分析表を Table 2~5 に示す。

分散分析の結果から, 加熱時間と設定温度に有意差があり, N₂ 流量には差があるとはいえない。交互作用はないという結果を得た。すなわち, V_{Ac} 含量の低いものほど加熱時間を長く設定温度を高くする必要があることが解った。

(2) 次に最適熱分解条件を得るために二つの熱分解曲線をとった。

1) 加熱時間20分における設定温度と熱分解率を Fig. 5 に示す。

2) 設定温度 410°C における加熱時間と熱分解率を

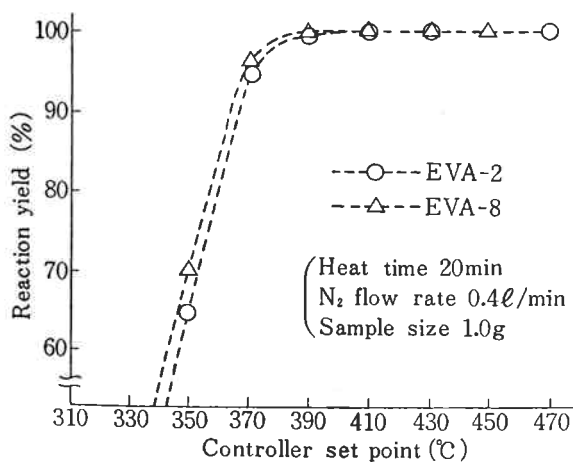


Fig. 5 Temperature dependence of the pyrolysis reaction

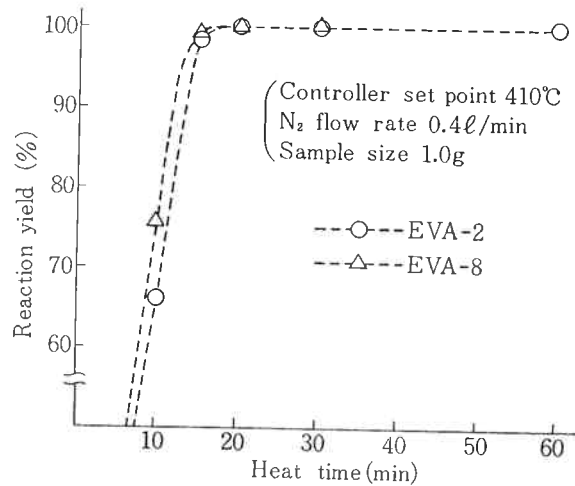


Fig. 6 Heat time dependence of the pyrolysis reaction

Fig. 6 に示す。

以上二つの熱分解曲線から, 加熱時間は20分, 設定温度は 410°C, N₂ 流量は 0.4 l/min が最適条件であり, V_{Ac} 含量が5%以下のものでも適用できる。また設定温度 410°C で加熱時間が30分を越えた場合 Fig. 4 から樹脂温度が 400°C 以上になり, 脱離した酢酸の二次分解が起こり熱分解率が低くなるはずであるが*, Fig. 6 よりアセチル基の脱離は20分で完了しており, 試験管内の温度が 400°C 以上になったときにはすでに試験管内には酢酸はなくなっており加熱時間が20分以上になっても測定値には影響しないことになる。しかし主鎖 C-C の切断が起こっているため吸収管内の汚れがひどくなり好ましくない。

* EVA-8 について熱分解反応の温度依存性は Fig. 7 に示すように 400°C を境に熱分解率が徐々に低下している。これは酢酸の分解によるものである。

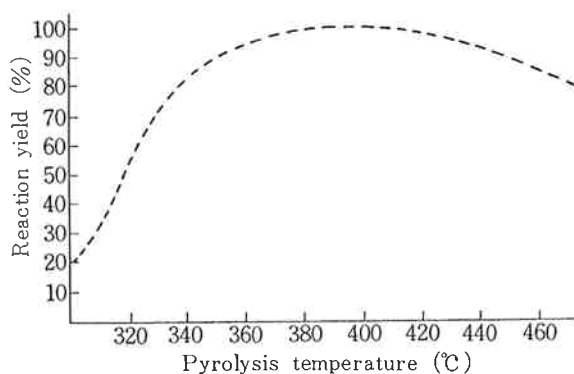


Fig. 7 Yield of pyrolysis reaction

5. 定量方法の確立

以上の検討実験結果から定量方法を確立し、再現精度および他の方法との比較、各種添加剤による影響を調べた。

〔1〕 定量方法

新しく製作した熱分解装置による EVA 中の V_{AC} 含量の標準定量方法の操作手順を次に示す。

(1) 装置および試薬

- 1) プラスチック熱分解装置
- 2) 直示天秤
- 3) 試料皿 (アルミホイルで作ったもの)
- 4) 300 ml コニカルビーカー
- 5) 0.1 N NaOH 溶液: 指示薬ブロムチモールブルーを用いてスルファミン酸で標定したもの
- 6) 1%フェノールフタレイン
- 7) ビューレット 50 ml
- 8) 熱電対温度計

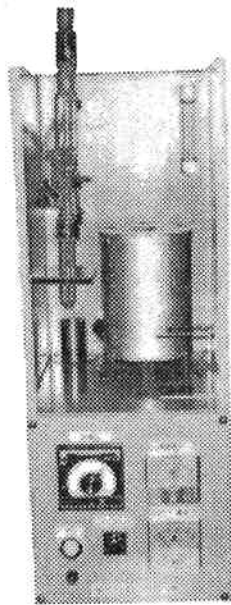


Photo 1 Plastics pyrolysis apparatus

(2) 装置の準備

プラスチック熱分解装置のメインスイッチを入れ、温調計の指示温度を 410°C に合わせ (温調計は熱電対温度計で検定する) 窒素ガス流量を 0.4 l/min に調整しておく。

(3) 操作手順

- 1) 試料を Table 6 に従って試料皿に精秤し、試験管内に入れ連結管に取りつけ窒素パージを約1分間行う。
- 2) 二つの吸収管に純水を刻線まで入れ、マントル

ヒーターにセットする。

3) 20分後とり出し、吸収液を 300 ml コニカルビーカーに移し 2~3 回少量の純水で洗浄する

4) 0.1 N NaOH 溶液でフェノールフタレインを指示薬として滴定する。微紅色を呈したところを終点とする。

(4) 計算

$$V_{AC} (\%) = \frac{0.1 \text{ N NaOH (ml)} \times F \times 0.86}{\text{試料の重さ (g)}}$$

但し $F=0.1 \text{ N NaOH}$ の力価

〔2〕 再現精度

EVA-8 について測定日、測定者を替え $n=10$ で再現精度を求めた結果 2σ 値で 0.10%, 変動係数 0.5% で再現精度が非常に良い。

平均値 (\bar{x})	18.88%
範囲 (R)	0.14%
再現精度 (2σ)	0.10%
変動係数 (CV)	0.5%

〔3〕 他の方法との比較

けん化法、IR 法との比較のため EVA-8 について測定所要時間、測定精度を求めた。この結果から熱分解法が優れていることがわかる。

	測定所要時間	測定精度 (2σ)
けん化法	140分	0.5%
IR 法	60分	1.0%
熱分解法	25分	0.1%

また当社製品18グレードの実測データを Table 7 に示す。偏差から方法間に有意なカタヨリはみられなかった。

Table 6 Sample size and V_{AC} content

V_{AC} content (%)	Sample size (g)
<10	1.0
10~20	0.6
20~40	0.4
>40	0.3

〔4〕 添加剤の影響

熱分解法は顔料、カーボン等着色品に特に有効であるが難燃剤、アンチブロック剤、スリップ剤等のコンパウンド品について測定する場合、熱分解によって生じた酢酸と化学反応すると考えられるので代表的な添加剤を EVA-9 100部に対して2部をロール混練りした試料について、 V_{AC} 含量を測定しその影響を確認した結果次の通りであった。

- (1) 負の妨害をしたもの; CaCO_3 [-1.5%]

- Al(OH)₃[-1.1%]
 (C₁₇H₃₅COO)₂Zn[-0.5%]
 (2) 正の妨害をしたもの ; (C₆Br₅)₂O[+0.3%]
 (3) ほとんど妨害しなかったもの ; Sb₂O₃,
 C₁₇H₃₅CONH₂


(注) []内の数値=(EVA-9のV_{Ac}%×0.98)
 -(ロール混練品のV_{Ac}%)

すなわち無機金属塩, ハロゲン化物等が添加されているEVAについては正しい測定値が得られないため熱分解法は直接適用できない。

Table 7 Effect of TSK EVA resin [%]

Grade	Pyrolysis	Saponification	IR (film)	Deviation
PE-1	1.9		2.2	-0.3
PE-2	2.3	2.5		-0.2
EVA-1	5.6	5.5		0.1
" 2	5.6	5.5		0.1
" 3	9.7	9.6		0.1
" 4	9.8	9.8		0.0
" 5	15.7	15.7		0.0
" 6	15.1	15.3		-0.2
" 7	18.5	18.9		-0.4
" 8	19.6	19.6		0.0
" 9	25.7	25.4		0.3
" 10	19.1	19.2		-0.1
" 11	19.3	19.3		0.0
" 12	27.1	27.6		-0.5
" 13	26.9	26.9		0.0
" 14	26.8	26.5		0.3
" 15	31.7	31.9		-0.2
" 16	42.0	42.1		-0.1

6. まとめ

新しく製作した熱分解装置(機器名:  プラスチック熱分解装置)によりEVA中のV_{Ac}含量を迅速簡便に定量することができた。今までの方法では吸収液に一定量の苛性ソーダ溶液を用いていたが、純水を用いても全く問題なかった。これにより操作が非常に楽になった。また装置を横型から縦型に変えスペースが4分の1になった。吸接管も特殊なものを作り、連結部をすべて摺合せにしたことにより操作ミスがなくなった。

測定所要時間は25分で、V_{Ac}含量19%の試料の測定における変動係数は0.5%であった。

今後この装置を種々のプラスチックの熱分解に利用しハロゲン, カーボン, 添加剤等の含有量の定量に応用したい。

文 献

- 1) JIS K6730 4.1-1981.
- 2) 高木, 相浦, 橋本, 松木; "東洋曹達研究報告", 12, 99 (1968).