

エチレン-酢酸ビニル樹脂の酢酸ビニル基含量自動分析計

重 弘 清 隆
本 正 孝 也
雲 井 貞 勝

Automatic Analyzer for the Determination of Vinyl Acetate Group Content in Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers (EVA)

Kiyotaka SHIGEHIRO
Koya HONJOH
Sadakatsu KUMOI

An automatic analyzer based on the pyrolysis-titration method and specifically designed for the determination of vinylacetate group content in ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) has been developed. The analyzer consists of six main units; sample weighing unit, pyrolysis unit (vertical furnace-type pyrolyzer), filter unit (filter holder to remove waxy by-product from pyrolysis gas stream), coulometric titrator unit (titrator cell having both acetic acid absorption and titration functions), system controller unit (sequence control), and data processing unit. All operations can be completed without operator intervention except sample loading and taking off.

Formation of waxy by-product, which may cause troubles in the automation system, can be reduced to minimum under the following optimized conditions:

Pyrolysis temperature range; 360–380 °C.

Total heating time; 20 min.

Carrier gas flow rate; 0.4 l/min.

Sample size range; 50–300 mg.

Operation time is 30 min per sample and the coefficient of variance is within 1.0% for all grades of EVA samples examined. This autoanalyzer may be best used for the quality control analysis of EVA products.

1. はじめに

エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) の樹脂物性は主として平均分子量、分子量分布や酢酸ビニル基 (VA) 含有量に依存する。中でも VA 含有量は製品品質管理上重要な分析項目となっている。

近年分析化学分野においても工程分析や製品分析の自動化技術の開発が活発化している。筆者らは分析作業の

効率化、分析精度の向上の観点から EVA ポリマー中の VA 基定量分析自動化の可能性を検討した。

同定量法として、ケン化滴定法、赤外吸収スペクトル (IR) 法、近赤外吸収スペクトル (NIR) 法、NMR 法、熱分解-滴定法、熱分解-ガスクロマトグラフ法等各種の分析法が知られている¹⁾。

製品規格の管理の立場から操作性のみならず分析精度の高い分析法が要求される。中村らの報告²⁾によると

プラスチック熱分解装置を用いた熱分解—ガス吸収—滴定法は、EVA ポリマーの VA 基含有量 2~42% の広範囲なグレードに適用でき、その分析精度も再現精度 (2σ) 0.10%、変動係数 (CV) 0.5% と極めて高い信頼性を有し、また分析所要時間面でも優れた分析法といえる。

	分析所要時間	再現精度 (2σ)
ケン化法	140 min.	0.5%
I R 法	60	1.0
熱分解法	25	0.1

熱分解法の自動化技術を開発する上で、次に示す問題点の克服が課題といえる。

- EVA 熱分解時、ポリマー主鎖切断により樹脂状物質が発生し、分解ガス流路や吸収管壁へ付着する。その結果装置のメンテナンスが煩雑化し、自動化を困難とする。
- 従来、分解ガス吸収は高い吸収効率を達成するための工夫された構造を有する二段吸収管により行われ、続いて移液後中和滴定操作により定量が為されてきた。これらの煩雑な操作を自動化可能な簡略化されたシステムへ改善する必要がある。

上記2点に焦点をあて、熱分解法による EVA ポリマー中酢酸ビニル基含有量自動分析装置の開発を行った。

2. 実験装置 及び 実験操作

〔1〕 プラスチック熱分解装置

実験に使用したプラスチック熱分解装置を Fig. 1 に示す。中村らの考案した本装置は、ポリマー試料の熱分

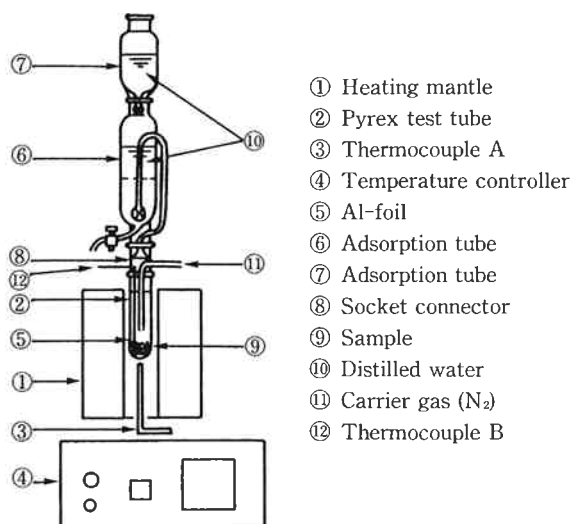


Fig. 1 Pyrolysis—absorption apparatus.

解を行う縦型電気炉から成る熱分解部と純水約 60 mℓ の吸収液を入れた二段吸収管から成る吸収部から構成される。熱分解炉内温度は分解ガラス管の直下に熱電対 A をセットし設定温度に制御されている。本実験では試料温度測定のため熱電対 B を試料に直接接触させる形で挿入し試料の分解温度を直接測定した。本装置による測定値を基準データとした。

〔2〕 滴定装置

電位差滴定装置

熱分解後の二段吸収管吸収液は 200 mℓ ビーカーへ移液後、N/10 水酸化ナトリウムにて電位差滴定を行い生成酢酸量を求めた。また、別の方法として Fig. 1 の吸収管を熱分解ガラス管より脱着し途中にフィルターを設けた (Fig. 2)。熱分解部と吸収部間の分解ガス流路として直径 4 mm、長さ 500 mm のテフロン製チューブを用いた。

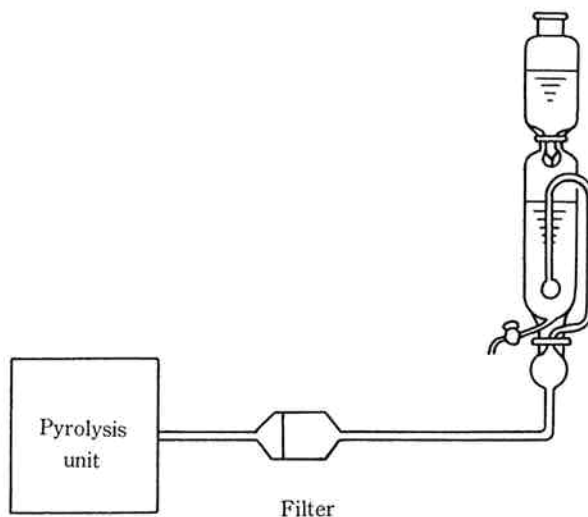


Fig. 2 Pyrolysis—Filter—Absorption apparatus.

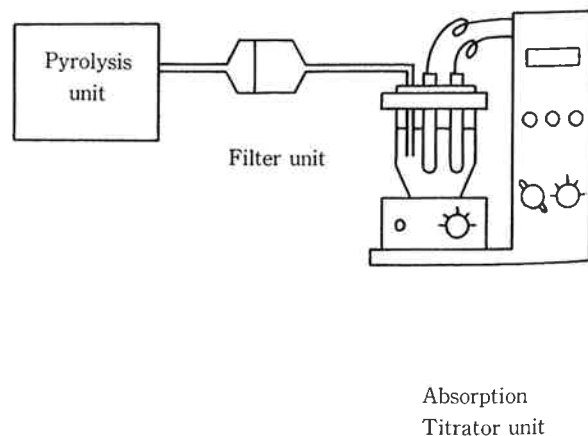


Fig. 3 Pyrolysis apparatus equipped with coulometric titrator.

Table 1 Nominal vinyl acetate group contents of sample EVA polymers

Sample No.	Grade	VA content(%)
EVA-1	PE291-193	5.1
2	PE291-194	4.0
3	PE298-194	2.9
4	UE633QC	18.9
5	UE530	5.5
6	PE286-189	2.0
7	UE625	15.0
8	H6960	4.0
9	UE540	8.6
10	UE760	41.6

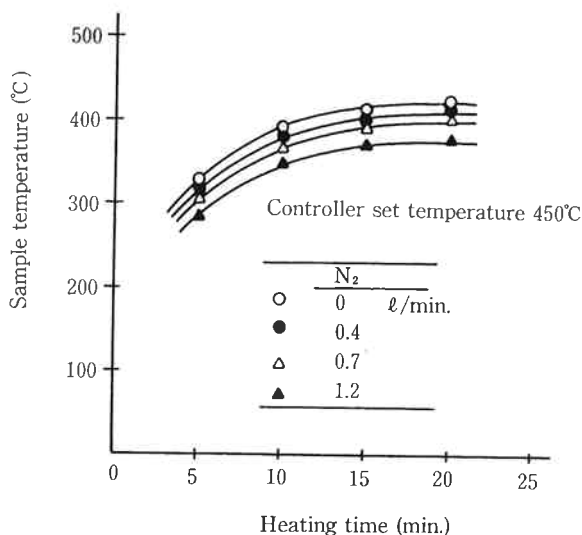


Fig. 4 Sample temperature curves for various carrier gas flow rates.

Table 2 Sample temperature under various controller set temperatures and carrier gas flow rate conditions

Carrier gas flow rate (l/min)	Controller set temperature (°C)		
	450	410	380
0	420	390	360
0.4	410	380	353
0.7	400	365	340
1.2	370	335	310

Sample temperature: Thermocouple B temperature after heating for 20 min.

熱分解温度(熱電対B)を測定しそれらの関係を検討した。その結果を Fig. 4, Table 2 に示す。

時間に対する温度上昇曲線より昇温開始後 20 min. で試料温度はほぼ平衡に達する。キャリアガスを全く流さない場合、熱電対AとBの指示温度差は約20°C程度である。キャリアガス(室温)を流すことにより試料は若干冷却される。即ち 0.4 l/min. 流速下試料温度は更に約10°C低下する。熱分解時の実際の試料温度は副反応に強い影響及ぼす。特に、分解温度に対する樹脂状物質の併発反応挙動を把握することは重要である。

(2) 熱分解条件

(1) 熱分解温度・時間と樹脂状物質発生量

EVA ポリマー側鎖アセトキシ基は、250°C付近より脱離を起こし酢酸を発生するが400°Cを越えると主鎖の切断が起こり樹脂状(ワックス状)物質が発生し吸収管

電位差滴定装置：電気化学計器(株)製, TIC-31 型

フィルター：東洋アドバンテック(株)製, POLYFLON

FILTER 060 (直径 37 mm)

フィルターホルダー：ポリプロピレン材質

電量滴定装置

Fig. 1 の吸収管を脱着し、Fig. 3 に示すように熱分解部からの分解ガスを電量滴定装置の滴定セルへ導き、直接電解液へ吹き込み吸収させた。熱分解及び吸収操作終了後電量滴定装置により酢酸量を定量分析した。

電量滴定装置：三菱化成(株)製電量滴定装置, CT-02

吸収・電解液：3% Na₂SO₄ 水溶液

滴定セル：分解ガス吸収効率検討のため各種の形状・容量のセルを用いた。

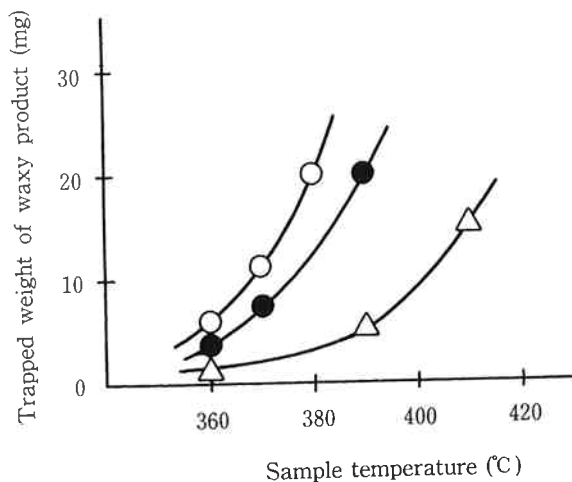
(3) 試料

実験に使用した EVA 樹脂を Table 1 に示す。試料は東ソー(株)製ペトロセン、ウルトラセンの各グレードである。

3. 実験 及び 結果

(1) キャリアガス流量並びに設定温度と試料温度の関係

試料 EVA の熱分解により発生した酢酸ガスは、熱分解部空間での二次的副反応の併発を避ける必要がある。そのためキャリアガス(窒素ガス)を直接試料上部へ導入することにより発生ガスは効率的に吸収部へ移送される。装置構造上熱分解部の温度は熱電対Aにより制御され試料の温度は不明である。今回、熱分解炉の設定温度(熱電対A)とキャリアガス流量を変化させ試料の真の



- Heating time 60 min Sample EVA-6 0.50 g
 ● Heating time 30 min N₂ 0.4 l/min.
 △ Heating time 20 min

Fig. 5 Trapped weights of waxy by-product for various heating conditions.

Table 3 Total weight of waxy product trapped in repeated test

Sample Temperature (°C)	Sample size (g)	Repeated run number	Total weights of trapped wax (mg)
360	0.50	7	19
390	0.25	7	120

Sample EVA-8, N₂ 0.4 l/min.

Sample temperature: temperature after heating for 20 min.

壁を著しく汚染することが知られている²⁾。

Fig. 2 の装置を用いフィルター部に捕集される樹脂状物質発生量に及ぼす試料分解温度及び時間の影響を検討した。その結果をFig. 5 に示す。

また、樹脂状物質発生量の比較的多い試料 No. EVA-8 を用いフィルターを交換することなく、繰り返し7回試料の熱分解操作を実施し、フィルターに蓄積された樹脂状物質総重量を求めた。その結果を Table 3 に示す。フィルターから吸接管に至る流路及び吸接管器壁には目視による樹脂状物質の付着は認められなかった。また、繰り返し7回のテスト終了後吸接管をトルエン洗浄し洗浄液をガスクロマトグラフ分析したが、樹脂状物質に相当する高沸点物のピークは微量確認されたのみで、実質的に無視できる量であった。樹脂状物質発生量は主として熱分解温度と分解時間に大きく依存し、ま

た試料量とも関係する。本実験で使用したフィルターは樹脂状物質捕集量が 30 mg を超えるとガスの通過に抵抗を生じ始める傾向がある。樹脂状物質発生量の面から試料分解温度は360~380°C (熱電対B) の範囲で且つ低い方の温度が好ましい。また、試料加熱時間も短い方が、樹脂状物質発生量も少ない。加熱時間は酢酸回収率との兼ね合いで決まる。加熱時間20分間を目安とした。試料 No. EVA 1~10 の中で最も樹脂状物質発生量の多い EVA-8 を対象にした場合、10回程度分析操作を行った後、フィルター交換を行えばワックス問題克服は十分に可能である。

(2) 熱分解温度・時間と酢酸回収率

Fig. 2 の装置にて試料 EVA-6 と EVA-7 の2種を用い熱分解温度・時間・酢酸回収率の関係を検討した。熱分解操作後の吸収液を電位差滴定分析し酢酸量を求めた。その結果を Fig. 6~8 に示す。また予備実験として、フィルター設置の有無により酢酸回収率への影響も検討した。

フィルター材質として、セルロース系、シリカ繊維系、ガラス繊維系のものも検討したが、酢酸の吸着・蓄積が無視できなかつた。四弗化エチレン樹脂材質では酢酸の吸着は全く認められず、Fig. 2 の熱分解-吸収システムにおいて酢酸回収率はフィルター設置の有無に影響されないことが判明した。即ち、四弗化エチレン製フィルターの設置は、分析精度に何らの悪影響を及ぼすことなく樹脂状物質を捕集し、装置トラブル防止に極めて有効であることが判った。Fig. 6, 7 に熱分解時の試料最高到達温度350, 365°Cで熱分解操作を行った時の酢酸回収率が示される。回収率が定常値に達するのに、350°Cでは20分間、365°Cでは17分間の加熱時間を必要とする。同様に各種温度条件を変え、加熱時間20分後の酢酸回収率を Fig. 8 に示す。トータル加熱操作時間を20分間で完了する制限条件を設けた場合、試料のグレード種に関係なく樹脂状物質副生量を極力制御し、且つ酢酸回収率を100%安定的に得るには、熱分解温度(試料最高到達温度) 360~370°Cが適当であると判断される。

(3) 分解ガス直接吸収・電量滴定法

分析操作簡略化の方法として、分解ガスを滴定セル内の液へ直接バブリングし酢酸を吸収せしめ、移液することなく定量分析する方法が好ましい。そのような酢酸定量分析法として電量滴定法を検討した。分解ガスを吸収液へ効率よく分散吸収させるには吸収液内での気泡の優れた混合拡散状態を達成する必要がある。それらを支配する因子として、キャリアガス流量とも関連する気液の混

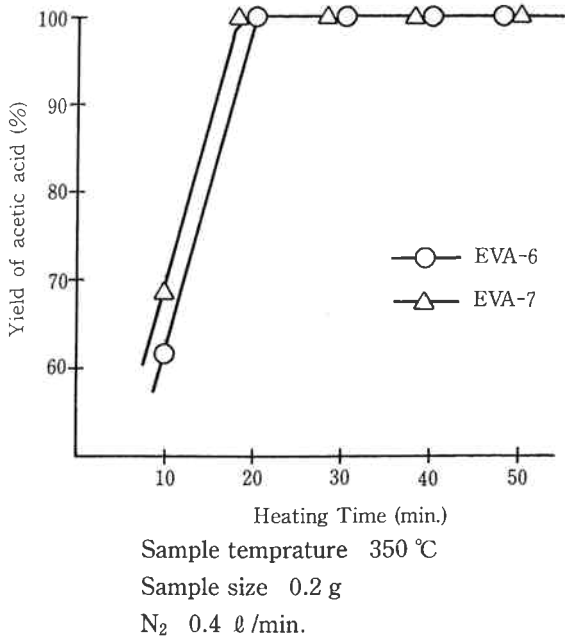


Fig. 6 Effect of heating time on yield of acetic acid.

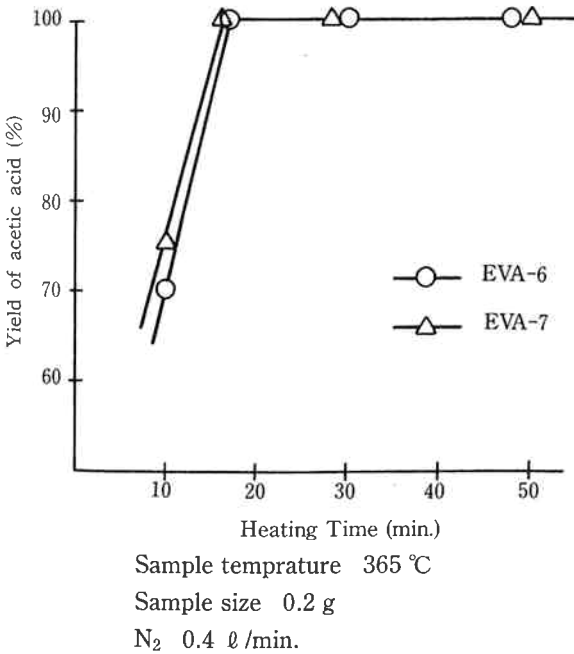


Fig. 7 Effect of heating time on yield of acetic acid.

合方法やその度合い、吹き込みノズルの形状・位置、滴定セルの形状や吸収液量等の装置要因が考えられる。それらの諸因子を定性的にまとめると

気泡・吸収液の混合状態支配因子

キャリアガス窒素流量 0.2~0.7 l/min. の範囲において吸収効率が比較的良好である。しかし、単純なガス吹き込みのみでは100%の吸収率が得られなかった。ま

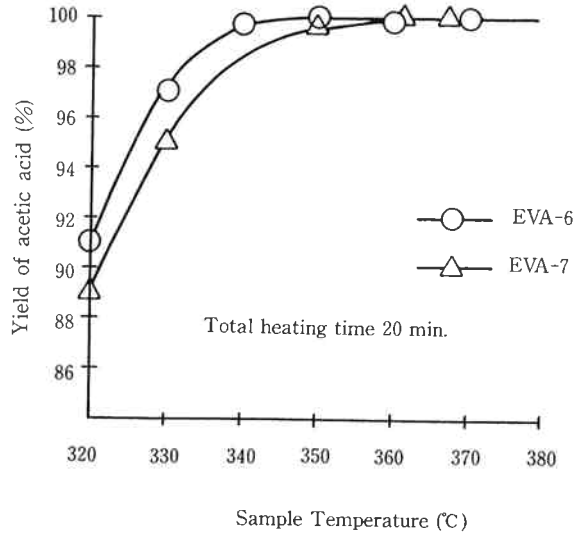


Fig. 8 Relationships between maximum sample pyrolysis temperature and yield of acetic acid.

た同時にノズルを工夫し気泡径の影響を検討したが、吸収率90%以上を達成できなかった。攪拌子により強制攪拌を併用することにより吸収率100%の達成が可能となった。

滴定セル形状

滴定セル中には、pH 複合電極、対照電極、発生電極及び分解ガス吹き込みノズルが挿入されるためその形状は制約を受ける。液深 5 cm 以上で且つ工夫されたセル構造を有するものが適当であることが判明した。

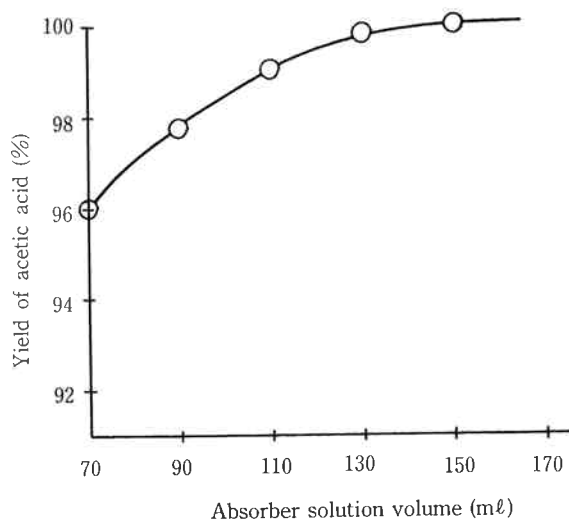
吸収液量

吸収液量は液深と関連し多い程好ましい。液量と酢酸回収率の関係を Fig. 9 に示す。回収液量は 150~200 ml が適当である。

〔4〕 試料採取量と酢酸回収率の関係

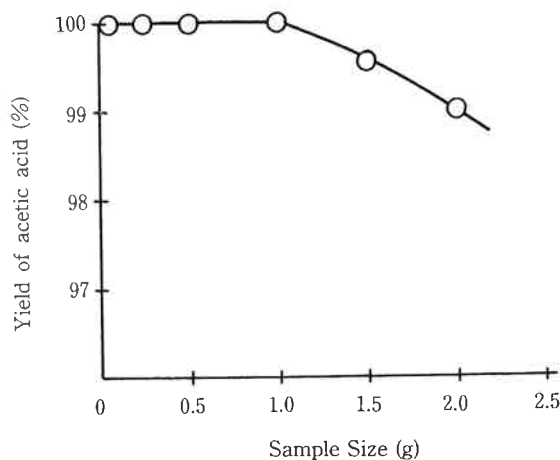
試料採取量は樹脂状物質の発生量や分析精度と密接に関連する。また、VA 基含有量の異なる EVA グレードによっても試料採取量の最適範囲は異なる。Fig. 10 と Table 4 に結果を示す。

試料採取量が多すぎると発生酢酸量が増加し分解部での逐次副反応や吸収液への吸収効率の低下等が起こり、酢酸回収率の低下をもたらす。試料採取量は 1.0 g 以下が適当である。樹脂状物質の発生を勘案すると試料量は少ない程良い。試料量 50 mg の検討結果から 50 mg レベルでも十分な分析精度が得られることが判明した。最終的には Table 5 に示す試料採取量の最適化に至った。



Sample EVA-4
 Sample Temperature 365 °C
 Heating time 20 min.
 Sample size 0.5 g
 Absorber solution: 3 % Na₂SO₄ aq. in coulometric titrator cell

Fig. 9 Effect of absorber solution volume on yield of acetic acid recovery.



Sample EVA-7
 Sample Temperature 365 °C
 Heating time 20 min.
 N₂ 0.4 ℓ /min.

Fig. 10 Effect of sample size on yield of acetic acid recovery.

4. 自動分析装置

(1) 自動化の考え方

本分析装置の開発にあたり以下の考えでシステム構築

Table 4 Coefficient of variance for smaller sample size

	Sample size (mg)		
	50	70	100
CV(%)	0.70	0.68	0.80

Sample EVA-10
 Repeat run numbers n = 10

Table 5 Optimum sample size

VA content (%)	Sample size (mg)
< 10	200~300
10~20	100~200
> 20	50~100

に当たった。

①分析精度・分析時間面より

製品品質管理が可能であること。即ち、分析操作時間が1サンプル30分程度のサイクルで測定可能であり、且つ高精度にVA基定量が可能な分析法として熱分解法を選択した。

②装置トラブル・メンテナンス面より

- 熱分解法は樹脂状物質の発生に帰因する自動化の困難性を有するため、その問題点が克服されねばならない。前項に述べたように熱分解条件の最適化及びフィルター捕捉手法を適用し問題点の解決を図った。
- 毎分析時、滴定液を交換すると吸収液や試薬の調製準備に労力を要す。1サンプル分析毎に滴定液が排出され廃液量も増える。また、液の供給・排出・洗浄等制御系も複雑となる。そこで電量滴定法の採用により操作性の簡素化を図った。

③装置コスト面より

本分析装置の完全自動化は可能であるが、コスト面を考慮し、試料の秤量のための天秤へのセッティング、試料ホルダーへのセッティング並びに分析終了後のポリマー分解物の廃棄は手動とした。装置への試料の出し入れ以外の全ての操作はシーケンサーを用いた自動制御方式とした。

(2) 分析自動化システム

分析システムは Fig. 11 に示すように試料秤量部、加熱分解部、吸収・滴定部、制御部とデータ処理部から構成される。

分析操作は Fig. 12 に示す順序で実行される。試料

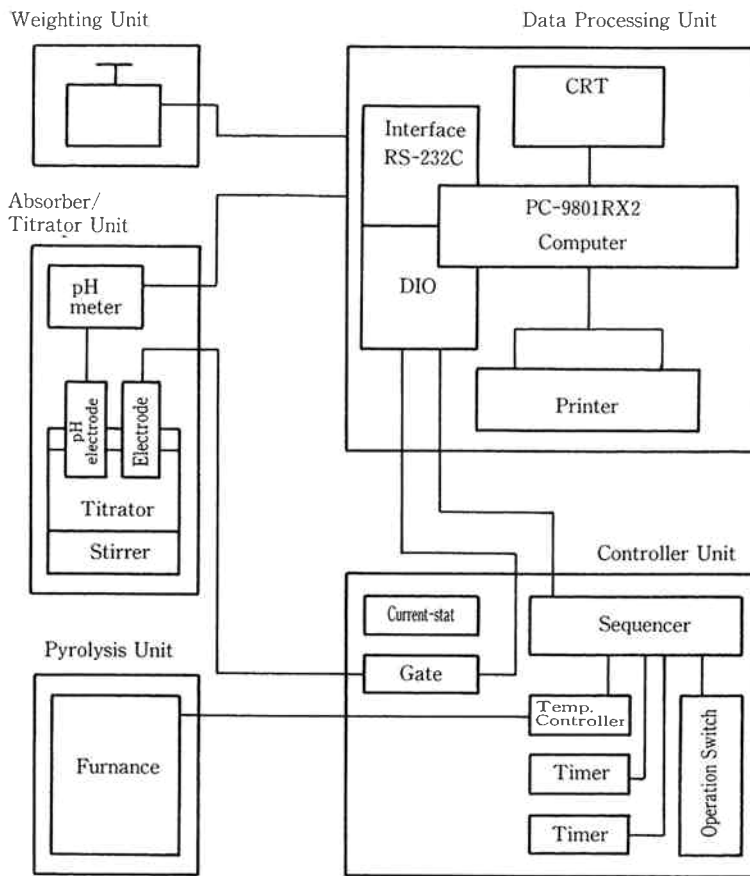


Fig. 11 System mode diagram.

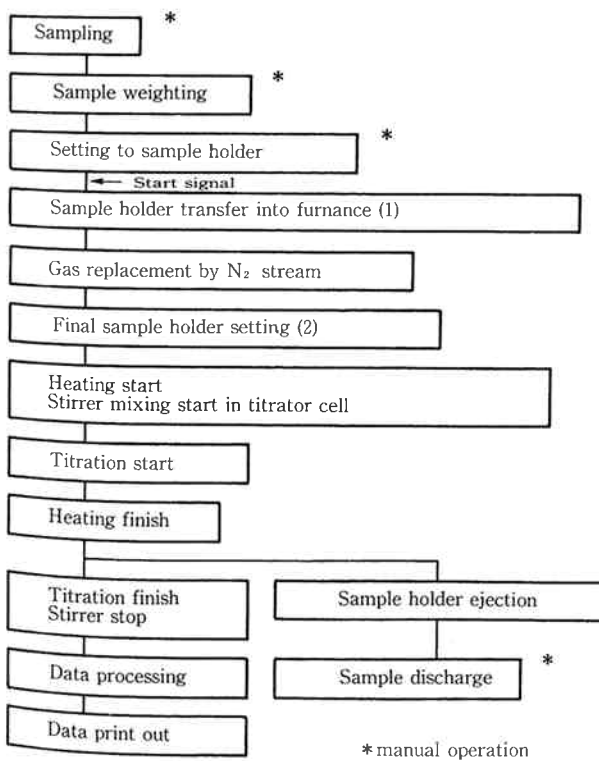


Fig. 12 Analysis flow diagram.

ホルダーへの試料出し入れは手動で行い、その他の操作はシーケンス制御により自動化された。

①POWER SWITCH ON

②試料秤量

- 手動により試料皿（アルミホイル）を天秤に乗せ風袋重量を消去する。
- 試料を秤量カップに取り試料皿に試料のみ移す。
- 制御盤の秤量値取り込みスイッチONによりサンプル秤量値が自動的にインプットされる。

③試料ホルダー（試料台）

- 秤量後の試料を加熱分解部の試料ホルダーへ手動でセットする。
- スタートボタンを押す。

④炉内へのサンプル移送(1)

- シリンダー 1 が、試料ホルダーを加熱炉入口位置まで持ち上げ移動する。
- 同時に窒素バルブが開となり、キャリアガスラインへ窒素導入。

⑤加熱ガラス管内の窒素置換

- 加熱ガラス管内の空気を窒素置換する。

⑥炉内へサンプル移送(2)

- シリンダー 2 が試料ホルダーを加熱炉中心部へ移送する。
- ⑦加熱開始, 滴定セルスターラー回転開始
 - 試料より発生した熱分解ガスがキャリアガス(窒素)とともに滴定セル中電解液へバブリングし始める。
- ⑧電量滴定操作スタート
- ⑨加熱分解部ヒーター OFF, 電量滴定終了
 - シリンダー 2 が, 試料ホルダーを加熱炉入口位置まで移動させ冷却。
- ⑩試料ホルダー初期位置へ復帰
 - シリンダー 1 が試料ホルダーを初期位置へ移動。
- ⑪キャリアガスライン停止
- ⑫滴定セルラインへのパージ用窒素導入開始
- ⑬スターラー停止
- ⑭データ取り込み・データ処理
- ⑮データプリントアウト
 - 分析年月日, ロット番号, サンプル名, 分析者名, 試料重量, 酢酸ビニル基含量の項目がプリントアウトされる。
- ⑯試料ホルダーよりポリマー分解残渣取出し
 - 手動にて, 試料皿をホルダーより取出し廃棄
- ⑰終了

(3) 分析例と分析精度

Fig. 11 のシステム構成図を基に設計した自動分析計の完成図をFig. 13 の写真に示す。この実装置を用い、酢酸ビニル基含有量の異なる4種のサンプルを繰り返し

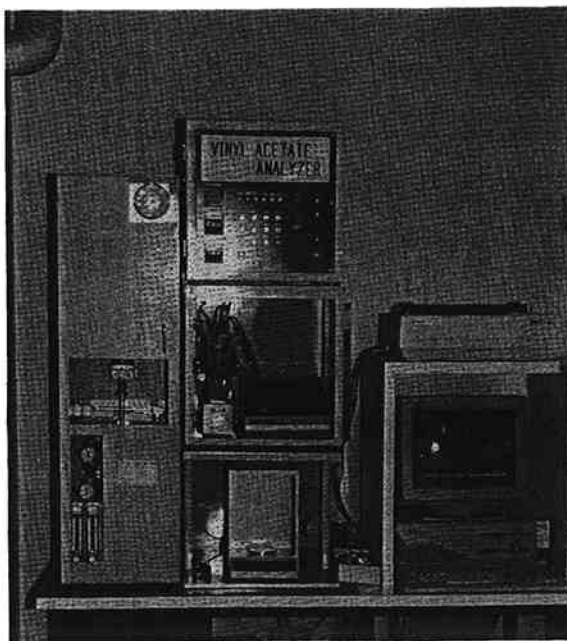


Fig. 13 Auto-analyzer

Table 6 Analytical accuracy of various EVA samples by auto-analyzer

Sample No.	EVA-6	EVA-9	EVA-4	EVA-10
Sample weight	250~300 mg	200~250 mg	100~150 mg	50~100 mg
n	10	10	10	10
2 σ	0.0150	0.0640	0.1701	0.2844
CV(%)	0.692	0.749	0.898	0.690
MAX.(%)	2.18	8.62	19.11	41.47
MIN.(%)	2.16	8.50	18.86	41.07
R(%)	0.02	0.12	0.25	0.40

Pyrolysis condition

Sample temperature 370 °C

Heating time 20 min.

N₂ 0.4 l/min.

(n=10回)測定し再現精度 2 σ 値及び変動係数(2 σ 値に対し)を求めた。その結果を Table 6 に示す。高い信頼性を有する分析精度が得られ、製品品質管理にも有効に利用できることが示唆される。

5. ま と め

縦型プラスチック熱分解装置と電量滴定装置を組み合わせた自動分析計を開発した³⁾。熱分解-滴定法の自動化のポイントは副生樹脂状物質に由来する問題を解決することである。EVA の熱分解条件を最適化し、樹脂状物質の生成を大幅に抑制できた。またフィルターを用いることにより分解ガス流路や吸収滴定部での装置トラブル及び測定値のバラツキ等の問題を無くすることが可能となった。日常の装置メンテナンスは、滴定セル電解液を分析回数10回毎に交換(自動化されており、操作ボタンを押すのみ)する作業やフィルターを2~3週に1回交換する程度で充分である。分解ガラス管・流路チューブは1年に1回の交換でよい。滴定セル電極への樹脂状物質の付着によるトラブルは無く、メンテナンスにかかる負担は極めて小さい。日常分析操作は試料ホルダーへのサンプルの出し入れが手動である以外は全て自動化され、個人差による分解誤差を排除できる利点を有している。正味の加熱分解時間は20分間で、1サンプルの分析所要時間は30分以内である。

酢酸ビニル基含有量2~42%の広範囲な EVA グレードに対し、サンプル採取量を適当な範囲で選択する以外は全て同一分析条件で高い分析精度の測定値が得られ製

品品質管理分析に使用可能である。

文 献

- 1) 八若ら, 高分子化学, 28 : 459 (1971).
 奥本ら, 工業化学雑誌, 74 : 702 (1970).

- R. J. Koopmans, *et al.*, Polymer Eng. and Sci.,
 22:878 (1982).
 2) 中村, 佐伯, 多田, 兼重, 東洋曹達研究報告, 26 :
 9 (1982).
 3) 重弘, 本正, 武居, 特開平3-21864.



著 者

氏名 重 弘 清 隆
 Kiyotaka SHIGEHIRO
 入社 昭和45年3月6日
 所属 技術・開発本部
 技術部
 プロセス開発室
 副主任技師



著 者

氏名 本 正 孝 也
 Koya HONJOH
 入社 昭和39年3月9日
 所属 南陽事業部
 品質保証部
 化学品検査課
 副参事



著 者

氏名 雲 井 貞 勝
 Sadakatsu KUMOI
 入社 昭和46年4月16日
 所属 技術・開発本部
 技術部
 プロセス開発室
 室長