

エチレン-酢酸ビニル共重合体の測定

【はじめに】

エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)は酢酸ビニルの含有率が3～40%の範囲であり、多くの種類が作られています。その特徴としては、

- 1) 高密度ポリエチレンと比較して、弾力性、透明性、強靭性、ヒートシール性が良好
- 2) 水や紫外線に安定
- 3) 酢酸ビニルの含有率が増加するにつれて、結晶性が低下し、柔軟性が増加

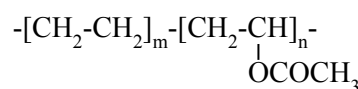
などが挙げられ、紙容器類のコーティング材(食品包装紙や紙コップなど)、布・紙ラベルの接着剤、エマルジョン系接着剤、チューインガムベース、人工芝、サンダルの底材、バスマットなどに利用されています。

EVAのPy-GC/MS測定のパイログラムでは、酢酸の他、3本組の直鎖炭化水素のピークシリーズが広範な領域で観察されます(C6～C40程度)。

本アプリケーションシートでは、TG-DTA/IA-TOFMSシステムを用いて共重合比の異なる EVAを測定した例を報告します。

【試料】

樹脂試料は共重合比の異なる EVAの3種と、その構成単位となるポリ酢酸ビニル (PVA)の計4種類の樹脂[SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS Inc.]を使用した。



【測定条件】

装置: TG-DTA/IA-TOFMSシステム TIAS-2543T (キヤノンアネルバ(株)製)

方法: 凍結破砕した樹脂試料を試料カップに採取し、TG-DTAで以下のプログラム昇温測定を行う。

昇温条件: 室温→[20°C/min]→800°C (15min Hold)

イオン源温度: 200°C

IS-HT温度: 150°C

試料導入量: 樹脂約5mg/試料カップ: 石英



【結果と考察】

樹脂試料の熱物性データを Table 1に、また、TG曲線と熱分解の重量減少時の平均マススペクトルを Fig.1と Fig.2に示しています。

表1 樹脂試料の熱物性データ

樹脂名	純度	不純物	融解温度*1	分解温度*1
エチレン-酢酸ビニル共重合体 [酢酸ビニル:14wt%] (EVA-VA14wt%)	98%	専用添加剤: <2%	92°C*2	340°C
エチレン-酢酸ビニル共重合体 [酢酸ビニル:14wt%] (EVA-VA28wt%)	>98%	加工助剤: <2% 酢酸ビニル: <0.3%	—	338°C
エチレン-酢酸ビニル共重合体 [酢酸ビニル:14wt%] (EVA-VA40wt%)	>98%	加工助剤: <2% 酢酸ビニル: <0.3%	—	334°C
ポリ酢酸ビニル (PVA)	100%	—	—	330°C
高密度ポリエチレン (HDPE) *3	>99%	—	117°C	389°C

*1; 外挿開始温度, *2; ピーク温度, *3; 参考データ(No.T006より抜粋)

EVAとPVAは共に2段階の重量減少を示し、1段目の重量減少時には酢酸に起因するマスピーク (m/z 67.05)が明瞭に観察されます (Fig.2(a))。

2段目の重量減少の際には、ポリエチレンの熱分解ガスで見られるマススペクトルと類似したパターンを示します (Fig.2 (b))。ここで、これらのマススペクトルは酢酸ビニルの比率が増えるにしたがい、各 m/z の強度比に違いが現れます。

この他、Py-GC/MS測定のパイログラムでは、酢酸の他、3本組の直鎖炭化水素のピークシリーズが広範な領域で観察される(C6~C40程度) に対して、TG-DTA/IA-TOFMSシステムでは、直鎖炭化水素のピークシリーズは C20程度までとなります。この相違はキャピラリーカラム内などでの2次反応の寄与の差によるものと考えられます。

◆EVA共重合比の推定

Py-GCにおいて、EVAの共重合比が酢酸のピーク強度との間に高い相関関係があることが知られています。

TG-DTA/IA-TOFMSで測定したデータを用いて、酢酸のピーク面積と1段目の重量減少率について、酢酸ビニル含有量との相関をFig.3に示します。Py-GCと同様に酢酸と酢酸ビニル含有量の間には高い相関関係があり、1段目の重量減少との間にも同様に高い相関関係が認められました。

これらのことより、TG-DTA/IA-TOFMSによりEVAの共重合比を推定することが可能であると言えます。

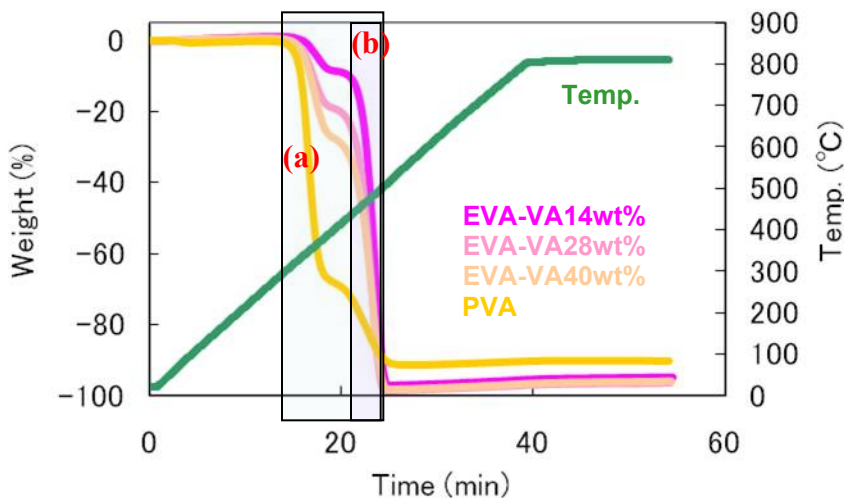


Fig.1 EVAのTG曲線

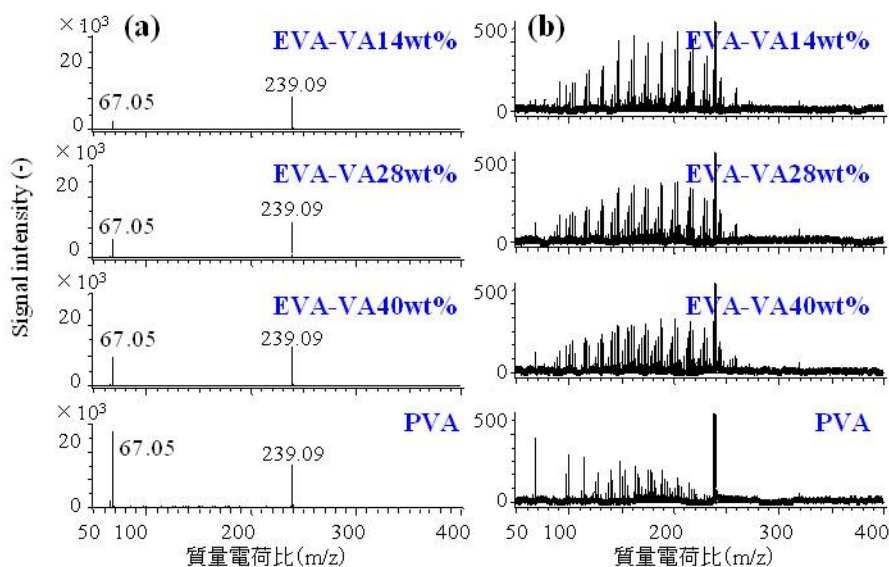


Fig.2 EVAのマススペクトル

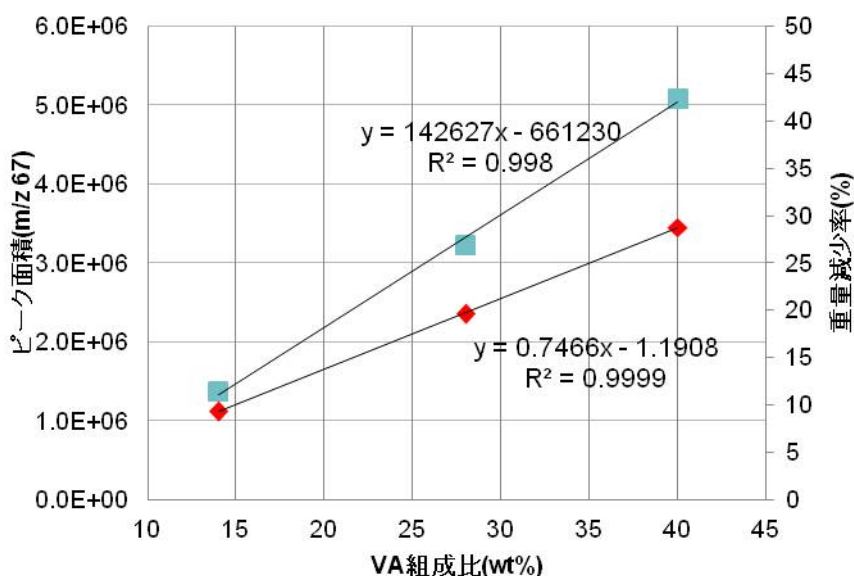


Fig.3 VA組成比とピーク面積・重量減少率との関係性