エチレン-酢酸ビニル共重合体/ポリエチレン
ブレンド架橋発泡体の定性分析手法

吉村 あや*・星野 裕樹・原野 健一・西脇 剛史

Qualitative Analysis of Cross-linked Ethylene Vinyl Acetate/Polyethylene
Blended Foam

Aya YOSHIMURA*, Yuki HOSHINO, Kenichi HARANO and Tsuyoshi NISHIWAKI (Asics Corp. 6-2-1, Takatsukadai, Ni-shi-ku, Kobe, Hyogo 651-2271, Japan) aya.yoshimura@asics.com

Ethylene vinyl acetate (EVA) foams with good cushioning and durability have been widely applied as packing materials and sport equipments. Recently, EVA blended with polyethylene (PE) has been studied in order to improve the lightness and cushioning property. Because of cross-linkage of the blended foam, it is difficult to distinguish them by the conventional analysis techniques. In this study, a new analytical method with acetic acid elimination treatment technique is investigated. The crystallization temperature (T_c) of original and treated EVA/PE blended foam was both analyzed by using differential scanning calorimetry (DSC). As a result, after the treatment, T_c of EVA became higher while T_c of PE did not change. Therefore it was confirmed that the cross-linked EVA/PE blended foam can be analyzed. However, this method was not applicable to the specific foams consisting mainly of linear low density polyethylene (LLDPE) and of small amount of EVA. In these foams, T_c of PE also became higher after the treatment. In the above foams, a trace amount of non-cross-linked components was focused. They were extracted with tetrahydrofuran, fractionated with gel permeation chromatography (GPC) and analyzed with fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The content of vinyl acetate in EVA and the blended ratio of EVA and PE can be analyzed by this method.

(Received on April 4, 2017)

(Accepted on June 6, 2017)

Key Words : Ethylene vinyl acetate, Polyethylene, Cross-linked, Foam, Acetic acid elimination, DSC, GPC, FT-IR

1. 緒 言

エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) 架橋発泡体は、浴室用・床用のマット、梱包・輸送の内装材、スポーツシューズの底材など、軽量性や緩衝性を要する用途に広く使用されている。近年では、これらの性能をさらに向上させるため、EVAに各種ポリエチレン (PE) をブレンドした EVA/PE ブレンド架橋発泡体も使用されている。これら材料の機能性発現においては、EVA中の酢酸ビニル含有量 (VA%)、ブレンドするPE種、EVAとPEの混合比率などのポリマー組成設計が重要である¹⁾。このため、設計通りの性能が発現しているかどうかを確認する品質管理や、特定のポリマーブレンド組成を特許化した場合の権利保護の観点からは、EVA架橋発泡体とEVA/PEブレンド架橋発泡体を分析により簡便かつ低コストで判別する事が望まれている。しかしながら、架橋体は溶媒に不溶であ

り、かつ加熱しても流動しないことから、分析手法が限定される。このような不溶、不融である架橋体に適用可能な分析手法としては、フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) 法が汎用的である。本手法では、未知の分析対象物が EVA または EVA/PE ブレンド架橋発泡体であるのか、もしくは他のポリマーで構成された架橋発泡体であるのかを簡便に判別することができる。一方で、EVAとEVA/PEブレンド架橋発泡体の判別においては、EVAとPEのスペクトルが重なるため²⁾、両材料を識別することが困難となる。また、固体¹³C-NMR法も、架橋体の分析が可能であるが、EVAとPEの構造が類似しているため、ピークが重なる場合があり、さらに、架橋度の上昇に伴いピークがブロードになることから、両材料の判別は困難である。加えて、装置も高価であることから汎用性に欠ける。また、示差走査型熱量分析 (DSC) 法は、架橋体を構成している EVA および PE を融点・結晶化温度の差によりピーク分離

することが可能であるため、本材料の定性分析については上述の分析手法よりも有用と考える。しかしながら、分離された各ピークを同定し難いため、未知試料の定性分析には課題が残る。

そこで本研究では、DSC法で分離検出された各ピークを同定可能とするため、前処理としてEVAの脱酢酸反応を利用することを検討した。EVAの脱酢酸反応について、小坂^{3,4)}、高木ら⁵⁾は、約250℃から350℃の加熱によって本反応が生じることを報告している。本反応は、反応時の酢酸揮散量とVA%に相関があることから、EVAのVA%測定に利用されている⁶⁾。また、小坂^{3,4)}、高木ら⁵⁾は、EVAのVA%と融点・結晶化温度には相関があることも報告している。しかしながら、脱酢酸反応によりEVAのVA%が減少し、これに伴い融点・結晶化温度が変化することに着目して分析を行った事例はこれまでに報告されていない。

本報告では、EVA/PEブレンド架橋発泡体をDSC法で分析した際に分離検出されるピークの同定手法として、EVAの脱酢酸反応の適用を検討した(脱酢酸反応-DSC法)。その結果、EVA/PEブレンド架橋発泡体に脱酢酸処理を施すことにより、DSC法で分離検出されるEVA成分の融点・結晶化温度が変化すること、PE成分のこれら温度は変化しないことを利用し、分離した各ピークを同定可能であることを明らかにした。但し、ブレンドするPE種によっては、本手法の適用が困難である事も示唆された。本手法の適用外となる試料においては、架橋発泡体中に含まれる微量の未架橋成分に着目した。未架橋成分を溶解、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により分離分取し、FT-IRにより分析を行う手法についても検討を加えた。

2. 実 験

2.1 供試材

供試材は、EVA単体、VA%の異なるEVA2種のブレンド材、EVA/PEブレンド材、PE単体の各架橋発泡体とした。

ポリマー組成、架橋発泡成形した各供試材の硬度および比重をTable 1に示す。各供試材は、ポリマー組成物に、架橋剤ジクミルパーオキサイド(DCP) 0.7 phr、発泡剤アゾジカルボンアミド(ADCA) 4.0 phr等を添加し混練した樹脂コンパウンドを作製し、160℃、15 MPaの条件下で架橋発泡成形することにより得た。発泡倍率は、1.9-2.2倍であった。発泡倍率は、上述のコンパウンドの比重を架橋発泡体の比重で除することにより求めた。EVA単体供試材は、東ソー(株)製ウルトラセンU537(VA6%)、U631(VA20%)をそれぞれ用いた。PE単体供試材は、東ソー(株)製高压法低密度ポリエチレン(LDPE) ペトロセン226、(株)プライムポリマー製線状低密度ポリエチレン(LLDPE) エボリユー SP1540をそれぞれ用いた。EVA/EVAブレンド供試材は、U537およびU631を用い、ブレンド割合は重量比をU537/U631 = 50/50とした。EVA/PEブレンド供試材には、EVAにU631を用い、ペトロセン226(LDPE)またはエボリユー SP1540(LLDPE)をブレンドした。そのブレンド割合は重量比をEVA/PE = 25/75, 50/50, 75/25の3通りとした。なおサンプル名は、ブレンド材料種とEVAの重量比を示している。一例として、EVA(VA20%)/LLDPEブレンドにおいて、重量比EVA/LLDPE = 25/75の供試材の場合は、E₂₀25LLと称した。なお、PE単体の供試材は、それぞれL100, LL100と称した。

2.2 脱酢酸処理

脱酢酸処理は、熱重量示差熱分析計(TG-DTA, BRUKER製TG-DTA2000SA)を用いて行った。供試材約5 mgを、窒素雰囲気下にて、室温から昇温速度10℃/minにて350℃まで加熱し、10分間保持した。その後、冷却速度10℃/minにて冷却した。なお本処理条件は、E₂₀50LLを対象に、350℃における脱酢酸反応が十分進行するよう設定した。上記TG-DTA装置にてE₂₀50LLを350

Table 1 Compound formulation

Sample		Polymer Formulation (%)				Property of Cross-linked Foam		
		EVA (VA20%)	EVA (VA6%)	LLDPE	LDPE	Hardness (Hc*)		Specific Gravity (-) Skin Off
						Skin On	Skin Off	
EVA	E ₂₀ 100	100				44	24	0.087
	E ₆ 100		100			51	37	0.070
EVA/EVA blend	E ₂₀ 50E ₆ 50	50	50			45	37	0.080
EVA/LLDPE blends	E ₂₀ 75LL	75		25		50	39	0.095
	E ₂₀ 50LL	50		50		49	41	0.088
	E ₂₀ 25LL	25		75		53	43	0.088
EVA/LDPE blends	E ₂₀ 75L	75			25	51	39	0.092
	E ₂₀ 50L	50			50	54	43	0.083
	E ₂₀ 25L	25			75	53	45	0.074
PE	LL100			100		53	45	0.084
	L100				100	55	44	0.071

*Hc : Asker-C (JIS K-7312)

Figure 1 Acetic acid elimination reaction of EVA⁴⁾

℃で重量が一定になるまで保持したときの重量減少を100%とすると、保持時間10分間にて98%の重量減少率に達していた。よって、本処理条件により350℃における脱酢酸反応が十分進行したと考えた。本処理で生じる脱酢酸反応をFigure 1に示す。

2.3 DSC測定

脱酢酸処理前後の供試材を、DSC (NETZCH 製 DSC200F3) にて-100℃から昇温速度10℃/minで150℃まで加熱して5分間保持した。その後、冷却速度10℃/minで-100℃まで冷却し、冷却過程における結晶化挙動を解析した。冷却過程に着目した理由は、本研究で得られたDSC測定結果において、昇温過程の融解ピークよりも冷却過程の結晶化ピークの方がシャープに現れ、各成分のピーク分離が良好であったためである。結晶化温度 (T_c) としてはピークトップ値を用いた。全てのEVAブレンド供試体において脱酢酸反応による T_c 上昇 (ΔT_c) を確認できた。

3. 結 果

3.1 EVA単体およびEVA/EVAブレンド架橋発泡体

EVA単体およびEVA/EVAブレンド架橋発泡体に対し、脱酢酸処理の前後でDSC測定を行った結果をFigure 2 (A) に示す。Figure 2 (A) によれば、全ての供試材で脱酢酸処理前後の ΔT_c は5℃以上であった。この ΔT_c が脱酢酸反応によるVA%減少に起因することを、FT-IRによ

り確認した結果をFigure 3に示す。供試材には、E₂₀100を用い、脱酢酸処理前後のスペクトルを測定した。測定は、Perkin Elmer 製 Spectrum One にて全反射測定 (ATR) 法で実施した。Figure 3によれば、酢酸ビニル由来のC=O官能基を示す1730 cm⁻¹付近のピークが処理後に減少していることが確認できる。本結果は、EVAにおいて想定した脱酢酸反応が生じていることを示唆するものである。以上より、EVAの脱酢酸処理に伴う ΔT_c を5℃以上と定義し、このピークをEVA由来と同定することとした。Figure 2 (A) - (D) における T_c および ΔT_c の値を、Table 2に示す。

3.2 EVA/PEブレンド架橋発泡体

EVA/LLDPE、およびEVA/LDPEブレンド架橋発泡体に対し、脱酢酸処理の前後でDSC測定を行った結果をFigure 2 (B), (C) に示す。Figure 2 (B), (C), Table 2によれば、いずれの供試材も脱酢酸処理に伴うEVA成分の ΔT_c は5℃以上であった。一方、PE成分の ΔT_c は5℃未満であったことから、本手法により定性分析が可能であることが示唆された。しかしながら、例外としてE₂₀25LLでは、PE成分の ΔT_c が5℃以上となった。

3.3 PE単体架橋発泡体

LDPE単体およびLLDPE単体架橋発泡体に対し、脱酢酸処理の前後でDSC測定を行った結果をFigure 2 (D) に示す。Figure 2 (D), Table 2によれば、L100, LL100いずれにおいても、脱酢酸処理に伴うPE成分の ΔT_c が5℃以上となった。ただし、未知試料の場合は事前に汎用のFT-IRにより定性分析を行うのが一般的であり、PE単体の試料ではEVAの酢酸ビニル基に由来するピークが検出されない。つまり、PE単体の試料には脱酢酸処理手法の適用自体が不要であり、誤ってEVAと同定することはない。

Table 2 DSC crystallization temperature (T_c) of original samples and acetic acid elimination treated samples

Sample		EVA peak (°C)			PE peak (°C)		
		Original T_c	Treated T_c	ΔT_c	Original T_c	Treated T_c	ΔT_c
EVA	E ₂₀ 100	59.9	78.5	18.6			
	E ₆ 100	80.9	87.4	6.5			
EVA/EVA blend	E ₂₀ 50E ₅₀	62.7	86.1	23.4			
		80.4	86.1	5.7			
EVA/LLDPE blends	E ₂₀ 75LL	61.3	81.0	19.7	89.6	89.9	0.3
	E ₂₀ 50LL	60.5	80.4	19.9	92.3	92.2	-0.1
	E ₂₀ 25LL	60.4	84.0	23.6	89.9	100.5	10.6
EVA/LDPE blends	E ₂₀ 75L	62.2	80.6	18.4	91.3	88.9	-2.4
	E ₂₀ 50L	61.7	81.6	19.9	93.7	93.4	-0.3
	E ₂₀ 25L	61.0	Unclear	-	93.8	93.8	0.0
PE	LL100				93.7	99.3	5.6
	L100				91.7	99.9	8.2

*bold letter: $\Delta T_c > 5^\circ\text{C}$ for PE

*Unclear: EVA peak after treatment was not clear enough to show a peaktop temperature. It was able to be analyzed with weaker treatment like 300℃-1 min.

Figure 2 DSC thermograms of (a) original samples and (b) acetic acid elimination treated samples - (A) EVA and EVA/EVA blends, (B) EVA/LLDPE blends, (C) EVA/LDPE blends, (D) PE - ▼: T_c of original EVA, ▽: T_c of treated EVA, ●: T_c of original PE, ○: T_c of treated PE

4. 考 察

前述のとおり, $E_{20}25LL$, $LL100$, および $L100$ では, 想定に反して脱酢酸処理に伴う PE 成分の ΔT_c が 5 °C 以上となった. これらの供試材では弱い結合からなる架橋ネットワーク構造を有しているため, 脱酢酸処理において融点以上に加熱されたのち徐冷された場合, 架橋点間分子鎖の移動, 再配列が容易に生じ, これに伴い結晶化が進行し

Figure 3 FT-IR spectra of original and acetic acid elimination treated $E_{20}100$ compound formulation

T_c が上昇したと考えられる. 以下, 本仮説について追加検証および考察を行った.

4.1 ポリマー組成および架橋構造と PE 成分の T_c 上昇

一般に, EVA/PE ブレンド架橋体の架橋密度は, EVA ブレンド割合, および架橋剤量によって変化するとされている. Khonakdar ら⁷⁾ は, EVA/LLDPE ブレンド架橋体において, EVA ブレンド割合の増加に伴い, 一般的な架橋密度の指標であるゲル分率が上昇すること, これは EVA に多く含まれる第三級炭素が架橋点となりやすいためであることを報告している. ここで, EVA は一般に高压重合法で製造されるため, 主鎖に分岐を多く有する三次元的な分子構造を取り, 加えて, VA% が高いほどアセチル分岐も多い. これらの分岐炭素 (第三級炭素) に結合した水素は解離エネルギーが小さく, 架橋点となりやすい. よって, EVA 単体架橋体は, 三次元分子鎖同士が多く の点で複雑につながった強い結合からなる架橋構造を有すると考えられる. 一方, LLDPE は, 一本の長い主鎖に少数の短鎖分岐を有する線状分子構造のため, 架橋が進行しやすい第三級炭素が少ない. このため, LLDPE 架橋体は, 線状の分子鎖同士が少ない点でつながった弱い結合からなる架橋構造をとると考えられる. LDPE は, EVA と同様に高压重合法で製造され三次元的な分子構造をとるが, アセチル分岐を有さない. よって, LDPE 架橋体の架橋構造は, EVA と LLDPE の中間程度となると考えられる. 以上より, EVA/PE ブレンド架橋発泡体の架橋構造が強化される条件として, EVA ブレンド割合の増加, 架橋剤量増加が挙げられる. さらに, ブレンドする PE 種においては, LDPE の方が LLDPE よりも強い架橋構造をとると考えられる.

Figure 2 (B), (C), (D) および Table 2 によれば, EVA/PE ブレンドおよび PE 単体の供試材において, 脱酢酸処理前の PE 成分の T_c はブレンド割合によらず同程度であった. 一方, 脱酢酸処理後は, EVA ブレンド割合が多い場合には PE 成分の ΔT_c が抑制された. また, PE 種の

比較においては、EVA/LDPEブレンド供試材ではPE成分の ΔT_c は5℃未満であったにもかかわらず、EVA/LLDPEブレンド供試材ではE₂₀25LLにおいて、 ΔT_c が5℃以上となった。これは、EVAブレンド割合が多いほど、EVAによる強い架橋構造にPEが組み込まれ結晶化が抑制されたこと、LLDPEよりLDPEの方が少量のEVAとのブレンドにおいても強い架橋構造をとりやすいことに起因するものと考えられ、前述の考察と一致する。

4.2 ポリマー組成および架橋剤量とPE成分の T_c 上昇

Khonakdarら⁷⁾はEVA/LDPEブレンド架橋体において、Kao⁸⁾らはLDPE架橋体において、架橋剤量の増加に伴いゲル分率が上昇することを報告している。ポリマー組成および架橋剤量が、脱酢酸処理後のPE成分の ΔT_c に与える影響について検証を行うため、LL100およびE₂₀25LLにおいて、架橋剤量の異なる供試材を作製し検討した。

架橋剤量は、通常の0.7 phrに加え、0.5 phr, 1.2 phrの3条件とした。各供試材における T_c および ΔT_c の値を、Table 3に示す。

Table 3によれば、LL100供試材では、架橋剤量の増加に伴い、脱酢酸処理前のPEの T_c が低くなる傾向が見られた。これは、架橋構造が強化され結晶性が低下したためと考える。しかしながら、脱酢酸処理後の T_c は、架橋剤量によらずほぼ等しかった。これはLL100供試材では分子構造に由来して、架橋構造が強化された場合でもEVAのような三次元架橋構造をとりにくく、本脱酢酸処理条件においてPE結晶化が十分に進んでしまったためと推測する。

Table 3によれば、E₂₀25LL供試材においても、LL100と同様、脱酢酸処理前のPE成分の T_c は架橋剤量の増加に伴い低くなる傾向がみられた。一方、脱酢酸処理後のPE成分の T_c は、架橋剤量1.2 phrの場合は0.7 phrの場合より約3℃低く、 ΔT_c が抑制された。架橋しやすいEVAを含む本供試材では、架橋剤の増量により架橋が効率よく進行し、強い結合による架橋構造が形成され、その結果、脱酢酸処理によるPEの結晶化が抑制されたためと推定した。ただし、架橋剤増量による ΔT_c 抑制量はわずかであり、いずれにせよ本法の適用範囲外であった。

ポリマー組成および架橋剤量が、脱酢酸処理後のPE成

分の ΔT_c に与える影響について検証した結果、EVAブレンド割合およびPE種の寄与が大きく、架橋剤量の寄与は相対的に小さいことが示唆された。すなわち、脱酢酸処理後のPE成分の ΔT_c は、EVAブレンド割合が増加するに伴い抑制される。加えて、PEブレンド割合が高い場合は、LDPEブレンド供試材の方がLLDPEブレンドよりも強い架橋構造を形成し、 ΔT_c が抑制されたと考える。

本結果を受け、分析手法としては少し煩雑になるが、GPCとFT-IRを用いて、EVA/PEブレンド架橋発泡体の定性分析手法について検討した。さらに、使用されているEVAのVA%の推定、EVAブレンド割合の推定についても考察を加えた。

4.3 GPC/FT-IR法

未架橋EVA/PEの分別法として、カラム分離法の一種である昇温溶出分別が報告されているが⁹⁾、溶媒に不溶である架橋発泡体には本手法の適用は困難である。そこで架橋発泡体中に含まれる微量の未架橋EVA成分が溶媒に溶解し得ることに着目した。EVAは40℃ではテトラヒドロフラン (THF) に可溶である一方、PEは不溶、もしくは、低分子のみ溶解していると仮定し、GPCによる分子量分離を試みた。換言すれば、本条件下において、EVAの未架橋成分が分離分取でき、さらにはFT-IRにより同定できると考えた。尚、本項で検討した手法は、GPC分取とFT-IR分析を連続で実施する手法とは異なるが、便宜上GPC/FT-IR法と称する。

(1) 実験

GPC/FT-IR法は次に示す方法で行った。冷凍粉碎した架橋発泡体80 mgに対し、約10 mlのTHFを添加し60℃で15分間保持後、遠心分離(4000 rpm, 2分間)を行った。その後、孔径0.45 μmのメンブレンフィルターでろ過し、不溶成分を除去した。得られたろ液を約5倍に濃縮し、GPC用サンプルとした。

供試材には、Table 1に示したEVA/LLDPEブレンド架橋発泡体3水準、およびEVA/LDPEブレンド架橋発泡体3水準、E₂₀100, LL100, L100を用いた。

分取作業は、送液ユニットがLC-10AT、カラムオープンがCTO-10A、オートサンプラがSIL-10Aで構成されて

Table 3 DSC crystallization temperature (T_c) of original samples and acetic acid elimination treated samples with the change in the DCP amount

Sample	DCP (phr)	EVA peak (°C)			PE peak (°C)		
		Original T_c	Treated T_c	ΔT_c	Original T_c	Treated T_c	ΔT_c
LL100 (D0.5)	0.5				95.6	102.8	7.2
LL100 (D0.7)	0.7				90.6	102.5	11.9
LL100 (D1.2)	1.2				87.5	101.6	14.1
E ₂₀ 25LL (D0.5)	0.5	58.1	84.6	26.5	93.5	99.6	6.1
E ₂₀ 25LL (D0.7)	0.7	60.4	84.0	23.6	89.9	100.5	10.6
E ₂₀ 25LL (D1.2)	1.2	57.8	82.6	24.8	88.4	97.8	9.4

*bold letter: $\Delta T_c > 5^\circ\text{C}$ for PE

Figure 4 GPC profiles of the separate liquid

いる(株)島津製作所のGPC装置を使用して行った。カラムはTSK GEL GMH HR-H (7.8 mm (ID) × 30 cm (L), 東ソー(株))を2本連結させ、移動相にTHFを用い、流速は0.6 ml/min, 温度は40℃とした。分取においては、あらかじめ前述の条件下で溶出時間を確認して行った。本結果をFigure 4に示す。E₂₀100, EVA/LLDPE各供試材からはEVAの未架橋成分と推測されるピークが認められた。また、EVA/LDPE各供試材においても同様のピークを確認した。各供試材の分離液を加熱固化させた後、FT-IRに供した。

(2) 結果

GPCにより分子量分離した各供試材より得られたFT-IRスペクトルはFigure 3に示したE₂₀100と一致し、分取された成分は仮説どおりEVAの未架橋成分であることが認められた。換言すれば、本手法は脱酢酸反応-DSC法にてEVA/EVAブレンド架橋発泡体とEVA/PEブレンド架橋発泡体の判別が不可能であったE₂₀25LLにおいても、適用可能であることが示唆された。

さらに、同定されたEVA成分のVA%の推定手法について検討した。VA%が既知のEVA単体架橋発泡体およびEVA/PE架橋発泡体を用い、FT-IRスペクトルにおけるC=Oの伸縮振動(1730 cm⁻¹付近)とCH₂の対称伸縮振動(2849 cm⁻¹付近)との吸光度比よりVA%算出用検量線を作成した(Figure 5)。なお、EVA/PE架橋発泡体全体のVA%は、使用したEVAのVA%をそのブレンド割合によって供試材全体の濃度に換算したものと定義した。最小二乗法により検量線を作成した結果、EVA単体架橋発泡体およびEVA/PE架橋発泡体の検量線はほぼ一致し、C=OとCH₂の吸光度比とVA%の間に高い相関性が認められた。この検量線を用いることによって、供試材に使用されているEVA種のVA%推定が可能となるだけでなく、供試材全体のVA%推定も可能となった。さらに両者の推定値からEVAのブレンド割合も算出することができる。Table 4に各供試材に使用されているEVAのVA%推定値、および各供試材のEVAブレンド割合の結果を示す。結果、EVAのVA%推定においては、VA20%に対し誤差±

Table 4 Estimated results VA% and EVA ratio of EVA/PE foam by GPC/FT-IR method

Sample		EVA	EVA blend ratio
		VA%	%
EVA/LLDPE blends	E ₂₀ 75LL	19.7	77.2
	E ₂₀ 50LL	19.8	50.5
	E ₂₀ 25LL	19.4	25.3
EVA/LDPE blends	E ₂₀ 75L	19.8	75.7
	E ₂₀ 50L	20.4	49.8
	E ₂₀ 25L	20.4	24.9

Figure 5 Vinyl acetate contents dependence on absorption ratio between 1730 cm⁻¹ and 2849 cm⁻¹

1.0VA%以内であった。さらに、EVAのブレンド割合の推定については、誤差±2.5%以内で、概ね実用の範囲内であった。

5. 結 論

従来からスポーツシューズの底材などに広く使用されてきたEVA架橋発泡体と、最近適用が進んでいるEVA/PEブレンド架橋発泡体とを判別する分析手法として、脱酢酸反応によりEVAの結晶化温度が変化することに着目した独自の手法、加えて、架橋発泡体中に含まれる微量の未架橋成分に着目し、EVAとPEのTHFに対する溶解度差を利用したGPC/FT-IR手法について検討および考察し、下記の結果を得た。

- (1) 脱酢酸処理-DSC法によりEVA架橋発泡体およびEVA/PEブレンド架橋発泡体を判別可能であった。本手法は汎用装置を用いた簡便な手法であることから、小規模ラボや工場においても実施できる利点があると考えられる。ただし、EVAブレンド割合が少なく、かつPE種がLLDPEである場合には適用できなかった。
- (2) 上記供試材が適用範囲外となった原因は、LLDPEの分子構造に由来し、分子鎖同士が少ない点でつながった弱い結合からなる架橋構造をとるため、脱酢酸処理条件においてPE結晶化が十分に進んでしまったためと推測された。
- (3) 脱酢酸反応-DSC法の適用外となる試料においては、EVA未架橋成分を溶解、分離分取し同定を行うGPC/FT-IR法が有効であることが認められた。

(4) GPC/FT-IR法においてEVAを含む試料では、使用されているEVAのVA%の推定が可能であった。さらに、架橋発泡体中のVA%をFT-IRにて算出する事でEVAのブレンド割合も推定する事が可能であることを確認した。

References

- 1) Harano, K.: *Nippon Gomu Kyoukaishi*, **83**, 133 (2010)
- 2) Fujiwara, S.: "Shimban Kobunshi Bunseki Handbook (1st ed.)", The Japan Society for Analytical Chemistry Ed., Kinokuniya, Tokyo, p.600 (1995)
- 3) Kosaka, Y.: *Kobunshi*, **18**, 310 (1969)
- 4) Kosaka, Y.: *Kobunshi*, **18**, 386 (1969)
- 5) Takagi, T.; Aiura, M.; Hashimoto, T.; Matsuki, T.; Saito, M.; Kosaka, Y.: Scientific report of Toyo Soda Manufacturing Company, Ltd, **12**, 99 (1968)
- 6) JIS K 7192: 1999, Plastics – Ethylene/vinyl acetate copolymer (EVAC) thermoplastics – Determination of vinyl acetate content, Japanese Standard Association, Tokyo (1999)
- 7) Khonakdar, H. A.; Morshedian, J.; Eslami, H.; Shokrollahi, F.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1389 (2004)
- 8) Y. H. Kao; P. J. Phillips: *Polymer*, **27**, 1669 (1986)
- 9) Eric C. Kelusky; Clay T. Elston; Ron E. Murray: *Polymer Engineering & Science*, **27**, 20, 1562-1571, (1987)

日本語参考文献

- 1) 原野健一：日本ゴム協会誌, **83**, 133 (2010)
- 2) 藤原鎮男：新版高分子分析ハンドブック（初版），社団法人日本分析化学会 高分子分析研究懇談会編，紀伊國屋書店，東京，p.600 (1995)
- 3) 小坂勇次郎：高分子, **18**, 310 (1969)
- 4) 小坂勇次郎：高分子, **18**, 386 (1969)
- 5) 高木利治，相浦淳，橋本勉，松木忠司，斉藤光高，小坂勇次郎：東洋曹達研究報告, **12**, 99 (1968)
- 6) JIS K 7192：1999，プラスチック－エチレン・酢酸ビニル樹脂 (EVAC)－酢酸ビニル含有量の測定方法，日本規格協会，東京 (1999)

*

*

*

*

*