エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂 (EVA) / 超低密度ポリエチレン樹脂 (V-LDPE) ブレンド架橋発泡製品に対する組成比率の定量分析

星 野 裕 樹^{1*}・原 野 健 一¹・西 脇 剛 史²

Quantitative Analysis for Estimating the Content Ratio of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer (EVA)/ Very Low Density Polyethylene (V-LDPE) Blended Foam

Yuki Hoshino^{1*}, Kenichi Harano¹ and Tsuyoshi Nishiwaki² (¹ Asics Corp. 6-2-1, Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe, Hyogo 651-2271, Japan ² Asics Corp. 7-1-1, Minatojima-Nakamachi, Chuo-ku, Kobe, Hyogo 650-8555, Japan)
yuuki.hoshino@asics.com

Recently, ethylene vinyl acetate (EVA) and very low density polyethylene (V-LDPE) blended foam (EVA/V-LDPE-foam) used in various industrial fields has been studied in order to improve the mechanical properties such as lightness and cushioning. The content ratio of EVA and V-LDPE was one of the important factors to control mechanical properties. The determination of the ratio of the above was desired from the view of quality control. The ratio could be determined through comparison between the content of vinyl acetate of non-linked EVA (VA wt%_N) and EVA/polyethylene (PE) foam (VA wt%_F). However, it was difficult to determine VA wt%_N by the conventional analytical techniques. In this study, a trace amount of non-cross-linked EVA in the cross-linked foam is focused on the determination of VA wt%_N. Separation of non-linked EVA was attempted by using solubility-difference between EVA and V-LDPE which were extracted from the foam to 10 vol% acetonitrile in chloroform solution. As a result, non-linked EVA was separated from non-linked components including a trace amount of V-LDPE by elution-time-difference. VA wt%_N was estimated by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and the content ratio was determined through comparison between VA wt%_N and VA wt%_F.

(Received on May 8, 2019)

(Accepted on August 9, 2019)

Key Words : Ethylene Vinyl Acetate, Very Low Density Polyethylene, Cross-link, Foam, High Performance Liquid Chromatography, FT-IR, Non-cross-linked Component, Solubility-difference, Elution-time-difference

1. 緒 言

エチレン酢酸ビニル共重合樹脂 (EVA) の架橋発泡材料は、軽量性や緩衝性などに優れていることから、浴室用・床用のマット材、梱包・輸送の内装材、スポーツシューズの底材などに使用されている。近年では、EVA 架橋発泡製品の力学特性や機能性を維持しつつ、さらなる軽量化を図るために、直鎖状低密度ポリエチレン (L-LDPE) を EVA にブレンドする試みがなされている。著者らは、とりわけ自動車のバンパーやスナック菓子の包装フィルム

の改質材として使用されている超低密度タイプのポリエチレン (PE) (以下、V-LDPE と称する。) を EVA にブレンドすることにより、EVA 単体のシューズ底材では成し得なかったさまざまな機能性を有する架橋発泡材料 (EVA/V-LDPE 発泡製品) の開発を行っている¹⁾。EVA/V-LDPE 発泡製品の機能性を発現する上で、EVA と V-LDPE のブレンド比率 (EVA/V-LDPE 組成比率) や発泡倍率は重要な因子であり、これらを変化させることで、底材に不可欠な軽量性、緩衝性を制御することが可能となる¹⁾。そのため、EVA/V-LDPE 発泡製品においては、品質維持の観点から、比重や硬度などの物性の測定のみならず、EVA/V-LDPE 組成比率についても分析し、管理することが望ま

れている。しかしながら、EVA/V-LDPE組成比率について必要な情報が得られる分析手法は、これまでに報告されていない。ここで必要な情報とは、Table 1に記した発泡製品全体の酢酸ビニル量 (VA wt%_F) と発泡製品を構成するEVAの酢酸ビニル量 (VA wt%_N) を指す。VA wt%_F とVA wt%_Nの比率は、EVA/V-LDPE発泡製品に占めるEVAの比率と一致するため、VA wt%_Nが求められた場合、VA wt%_Fとの比率より、(1) 式で示す形でEVA/V-LDPE組成比率を定量することが可能となる²⁾。

$$\text{EVA blend ratio (wt\%)} = \frac{\text{VA wt\%}_F}{\text{VA wt\%}_N} \times 100 \quad (1)$$

EVA/V-LDPE発泡製品のVA wt%_Fに対する情報を得る分析手法として、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)、固体¹³C核磁気共鳴装置 (固体¹³C-NMR)、熱重量分析計 (TG-DTA) などの分析装置を用いた手法が挙げられる。FT-IRを用いた場合、EVA/V-LDPE発泡製品を構成するEVAの酢酸ビニル基に由来する赤外吸収ピークの高さは、酢酸ビニル量と高い相関性を有する³⁾ ことから、VA wt%_Fが算出され、製品品質の指標の一つとして利用可能である。一方、EVAとV-LDPEのポリマー主鎖構造はいずれもエチレンであり、EVAの酢酸ビニル基に由来するピークを除いて、FT-IRスペクトルが一致する⁴⁾ ことから、EVAとV-LDPEのスペクトルを分離し、VA wt%_Nに関する情報を得ることは困難である。

さらに固体¹³C-NMR、TG-DTAを用いた場合もVA wt%_Fに関する情報を得ることができる。前者は、EVAの酢酸ビニル量の増加に伴い、スピン格子緩和時間が増加する⁵⁾ ことに着目し、後者は、EVAの酢酸ビニル量の増加に伴い、350℃環境下における脱酢酸反応時に発生する酢酸揮発量が増加する⁶⁾ ことに着目している。しかしながら、FT-IRと同様に、EVAとV-LDPEのポリマー主鎖構造はいずれもエチレンであることから、両者を分離することは困難であり、VA wt%_Nに関する情報は得られない。一方、示差走査熱量測定計 (DSC) を用いた場合、構造の

類似した複数のポリマーがブレンドされた発泡製品においても、各ポリマー固有の融解温度 (T_m) や結晶化温度 (T_c) が観察されることから、発泡製品の品質管理の指標の一つとして利用可能である。VA wt%_Nは、酢酸ビニル量の増加に伴い、 T_m や T_c が低下すること⁷⁾ を利用し、その推定が可能である。ただし、EVAの組成比率が40 wt%以下の場合には、EVAの T_m 、 T_c の検出が難しくなる。さらに、その組成比率によって T_m 、 T_c が変化する^{8,9)}。これらの理由により、VA wt%_Nを正確に定量することは困難であった。

上述のように、発泡製品を直接分析する手法では、その組成比率の算出は困難と言える。そこで著者らは、架橋発泡製品中に微量に含まれる未架橋成分に着目し、これを抽出した溶媒テトラヒドロフラン (THF) からEVA成分のみを分離し、VA wt%_Nを得る手法 (一液型分離手法) について報告している²⁾。この報告では、L-LDPEをEVAのブレンド材として用いているが、これと比較して、結晶性が低く、THFへの溶解性が高いV-LDPEは、EVAとの溶解度差が小さいため、両者の分離が困難であることが懸念される。そこでTHFを用いた上記分離手法のEVA/V-LDPE発泡製品に対する適用可能性について検討を行った。

2. 実 験

2.1 供試材

Table 2に示す原料を用い、供試材の組成比率は、EVA、L-LDPE、V-LDPEの重量比率を変えることで調整している (Table 3)。

発泡剤として、アゾジカルボンアミド (ADCA) (Vinylfor-AC-3C-K2、永和化成工業(株); 中央粒径5 μm; 密度1.65 g/cm³) を使用した。架橋剤として、ジクミルパーオキサイド (DCP) (Percumyl D、日油(株); 1分間半減期温度171℃; 密度1.11 g/cm³) を使用した。加工助剤として、ステアリン酸 (stearic acid 50S、新日本理化(株))、発泡助

Table 1 Abbreviation definitions

Abbreviation*	Definition
VA wt% _N	The content of vinyl acetate of non-linked EVA
VA wt% _F	The content of vinyl acetate of EVA/PE blended foam
VA wt% _E	The content of vinyl acetate of solvent extract of EVA/PE blended foam
VA wt% _A	Average VA wt% _E fractionated between 25.5-27.5 min

* "N" means "Non-linked", "F" means "Foam", "E" means "extract" and "A" means "Average" respectively.

Table 2 Materials

Material	EVA	L-LDPE	V-LDPE
Trade names	Ultrathene631	EVOLUE SP1540	DF-810
Manufacturer	Tosoh Corporation	Prime Polymer Co., Ltd	Mitsui Chemicals, Inc.
VA wt% _N	20	-	-
Melting point (°C)	82	113	66
Melt flow rate (g/10 min) 2.16 kg, 190℃	1.5	3.8	1.2
Specific Gravity	0.941	0.913	0.885

Table 3 Compound formulation

Sample		Polymer Formulation (wt%)			Reagent Content (phr)			
		EVA	L-LDPE	V-LDPE	Stearic acid	zinc oxide	DCP	ADCA TAIC
EVA	EVA ₁₀₀	100			1	2	0.7	4 0.2
EVA/L-LDPE blends	EVA ₇₅ /LL ₂₅	75	25		1	2	0.7	4 0.2
	EVA ₅₀ /LL ₅₀	50	50		1	2	0.7	4 0.2
	EVA ₂₅ /LL ₇₅	25	75		1	2	0.7	4 0.2
EVA/V-LDPE blends	EVA ₇₅ /VL ₂₅	75		25	1	2	0.7	4 0.2
	EVA ₅₀ /VL ₅₀	50		50	1	2	0.7	4 0.2
	EVA ₂₅ /VL ₇₅	25		75	1	2	0.7	4 0.2
PE	LL ₁₀₀		100		1	2	0.7	4 0.2
	VL ₁₀₀			100	1	2	0.7	4 0.2

剤として酸化亜鉛（酸化亜鉛2種，正同化学工業株）を使用した。架橋助剤として，トリアリルイソシアヌレート（TAIC M-60，日本化成株；融点23－27℃）を使用した。

供試材は，下記の手順に従い作製した。各種添加剤は，Table 3に記した組成比率で，オープンロールを用いて混練した。ロール表面温度は，ポリマーの融点以上，かつ添加薬品の分解温度以下の120℃で保持した。得られたコンパウンドに対し，加熱機構を有する油圧式プレス機により，160℃，20分間のプレス成形を行い，各供試材を得た。

ゲル分率は，ASTM D2765法に従い，計算式（2）を用いて算出した。フィラーの重量はフィラーの組成比率と試料の重量から算出した。

$$\text{Gel content (wt\%)} = \left(1 - \frac{\text{weight lost during extraction}}{\text{weight original specimen-weight of filler}} \right) \times 100 \quad (2)$$

2.2 酢酸ビニル量（VA wt%）の定量

先行文献²⁾に従い，FT-IR（Spectrum One，Perkin-Elmer）の全反射測定を利用し，検量線の作成，VA wt%の定量を行った。具体的には，1,730 cm⁻¹のカルボニル基由来の伸縮ピーク，2,849 cm⁻¹のアルキル基由来の伸縮ピークをVA wt% 定量解析用のピークとして選択した。VA wt%_F，VA wt%_NなどのVA wt%は，1,730 cm⁻¹と2,849 cm⁻¹の吸光度比に対して，0－25 wt%のVA wt%_Fをプロットし，最小二乗法により得られた（3）式より算出した。

$$y = 24.7x - 0.555 \quad (3)$$

y：VA wt%

x：the relative absorbance (1,730 cm⁻¹ / 2,849 cm⁻¹)

2.3 各ポリマーのTHFへの溶解性評価手法

各供試材に用いられているEVA，L-LDPE，V-LDPEペレットを冷凍粉碎し，室温下において，それぞれの粉末物5 mgを5 mlのTHFに加えた。得られた懸濁液を60℃で15分間保持後，孔径0.45 μmのメンブレンフィルターを用いてろ過した。スチレン／ジビニルベンゼン製のカラム（TSKgel GMH HR-H，7.8 mm ID × 30 cm，東ソー株）

を2本直列に連結し，流速0.6 ml/min，測定温度40℃にて高速液体クロマトグラフィー（HPLC）（LC-10AT，株島津製作所）分析を行った。カラムオープンとしてCTO-10，オートインジェクターとしてSIL-10A，屈折率（RI）計としてRID-20A，システム制御装置としてCBM-20Aを用いた。

2.4 一液型分離手法

各供試材を冷凍粉碎し，室温下において，それぞれの粉末物80 mgを10 mlのTHFに加えた。得られた懸濁液を60℃で15分間保持し，その後4,000 rpmで2分間遠心分離を施した。その後メンブレンフィルターを用いてろ過し，架橋成分を除去した。ろ液を3 mlに濃縮し，2.3に示すHPLCの条件で分析を実施すると同時に，0.6 mlごとに分画する一連の工程を，FT-IR分析に必要な量が十分得られるまで繰り返した。各分取液を加熱固化させた後，FT-IRを用いた分析を行い，（3）式より未架橋成分の酢酸ビニル含有量（VA wt%_E）を算出した。

3. 結 果

3.1 各供試材の基本特性

Table 4に各供試材のゲル分率を示した。いずれの供試材においても先行研究¹⁰⁻¹²⁾と同様に80－90 wt%の値を示しており，架橋発泡体中に未架橋成分が存在することを確認した。EVA/L-LDPE供試材，EVA/V-LDPE供試材のゲル分率は，EVAの組成比率の増加に伴い微増し，EVAの組成比率が75 wt%のとき，最も高い値を示した。

各EVA/V-LDPE供試材のFT-IRスペクトルをFigure 1に示した。Figure 1によれば，EVAのカルボニル基に由来する1,730 cm⁻¹の吸光度は，EVA組成比率の減少に伴い減少している。一方で，EVAとV-LDPEの主鎖構造であるエチレン基由来のピーク2,849 cm⁻¹の吸光度はEVA/V-LDPEの組成比率によらず一定であった。

3.2 一液型分離手法を利用した未架橋成分の分離

各供試材に用いられているEVA，L-LDPE，V-LDPEのクロマトグラムをFigure 2に示した。Figure 2によれば，THFに溶解しているEVA，V-LDPEの最大ピークを示す

溶出時間が23 - 30分で重なることから、溶出時間に大きな差異がないことが確認された。一方でL-LDPEはTHFに対する溶解性が低く、クロマトグラム上にピークとして検出されなかった。

THFに対するEVAとPE間の溶解度差、HPLCの溶出時間差を利用した一液型分離手法を各EVA/PE供試材へ

Table 4 Gel content in each sample

Sample		Gel content (wt%)
EVA	EVA ₁₀₀	83.2
EVA/L-LDPE blends	EVA ₇₅ /LL ₂₅	90.7
	EVA ₅₀ /LL ₅₀	80.3
	EVA ₂₅ /LL ₇₅	79.9
EVA/V-LDPE blends	EVA ₇₅ /VL ₂₅	82.6
	EVA ₅₀ /VL ₅₀	81.3
	EVA ₂₅ /VL ₇₅	81.5
PE	LL ₁₀₀	83.0
	VL ₁₀₀	82.8

Figure 1 FT-IR spectra profiles of EVA/V-LDPE cross-linked foams

適用した結果をFigure 3に示した。左軸はRI, 右軸は未架橋成分のVA wt%_E, 横軸はHPLC 溶出時間を表している。Figure 3 (a), (b), (c) によれば, EVA/L-LDPE 供試材中のEVAの組成比率が低下するに従って, クロマトグラム上のピーク高さが低下した。加えて, Figure 2のクロマトグラム上でピークを有した25.5 - 27.5分のVA wt%_Eは, いずれの組成比率においてもVA wt%_Nである20 wt%を示すことが確認された。一方で, Figure 3 (d), (e), (f) によれば, EVA/V-LDPE 供試材から抽出された未架橋成分のピーク高さに変化は見られなかった。また, VA wt%_Eは, いずれの溶出時間においても20 wt% に達しないことが確認された。Table 1に示すように溶出時間

Figure 2 Comparison of the chromatograms between each material component. Conditions: eluent; THF, flow rate; 0.6 ml/min, column temperature; 40 °C

Figure 3 Application results of the separation method by using THF to EVA/L-LDPE blends and EVA/V-LDPE blends: (a) EVA₇₅/LL₂₅, (b) EVA₅₀/LL₅₀, (c) EVA₂₅/LL₇₅, (d) EVA₇₅/VL₂₅, (e) EVA₅₀/VL₅₀, and (f) EVA₂₅/VL₇₅. The left and right vertical axis denote RI and vinyl acetate content (VA wt%_E), respectively. HPLC conditions are same as in Figure 2.

Table 5 Results of the separation method by using THF to the cross-linked foam of the each EVA/PE blend

Sample		VA wt% _F	VA wt% _A	Estimated EVA blend ratio (wt%)
EVA/L-LDPE blends	EVA ₇₅ /LL ₂₅	15.2	19.1	79.6
	EVA ₅₀ /LL ₅₀	10.0	21.0	47.6
	EVA ₂₅ /LL ₇₅	4.9	19.8	24.7
EVA/V-LDPE blends	EVA ₇₅ /VL ₂₅	15.0	13.7	109
	EVA ₅₀ /VL ₅₀	10.0	10.1	100
	EVA ₂₅ /VL ₇₅	5.0	3.3	152

25.5 – 27.5分の分画より得られたVA wt%_Eの平均値をVA wt%_Aと定義した。VA wt%_AをVA wt%_Nと仮定し、(1)式よりEVAの組成比率を算出した。

各供試材に対し、FT-IRより得られたVA wt%_F、一液型分離手法により得られたVA wt%_A、(1)式より得られたEVAの組成比率をそれぞれTable 5に示した。Table 5によれば、EVAの組成比率が75, 50, 25 wt%と低下するに従い、VA wt%_Fが低下することが確認された。EVA/L-LDPE供試材を用いた場合、VA wt%_Aは、19.1 – 21.0と、VA wt%_Nである20 wt%とほぼ一致した。加えて、得られたEVAの組成比率は、実際の組成比率と高い相関性があることを確認した。一方で、EVA/V-LDPE供試材を用いた場合、VA wt%_Aは、いずれのEVA/V-LDPEの組成比率においても20 wt%未満となり、EVA/V-LDPE供試材を構成するEVAのVA wt%_Nと一致しなかった。EVA/V-LDPE供試材のEVAの組成比率についても実際の組成比率と大きな差異が確認された。

4. 考 察

4.1 一液型分離手法を利用した未架橋成分の分離

Figure 3 (a), (b), (c)によれば、EVA/L-LDPE供試材中のEVAの組成比率が低下するに従って、クロマトグラム上のピーク高さが低下している。この結果は、THFに溶解した未架橋成分中にL-LDPEがほとんど含まれず、大部分がEVA成分で構成されていることを示唆している。Figure 3 (b), (c)では28分以降の溶出時間に示されるVA wt%_Eが低下している。本研究では、FT-IR分析に必要十分量を得るために、2.3に示すHPLCの条件で分析を実施すると同時に、0.6 mlごとに分画する一連の工程を5 – 10回繰り返した。Figure 2のクロマトグラムにL-LDPEは観測されなかったが、溶出時間28分以降に微量かつ低分子量の未架橋L-LDPE成分が溶出しており、それが繰り返し回収されることで、VA wt%_Eの低下として観察されたと考えられる。EVAの組成比率が変化した場合でもVA wt%_Aが、VA wt%_Nである20 wt%とほぼ一致したことから、EVA/L-LDPE供試材から未架橋EVA成分の抽出分離が可能であることが確認された。一方で、Figure 3 (d), (e), (f)によれば、EVA/V-LDPE供試材中のEVA

の組成比率によらず、クロマトグラムのピーク高さは一定であった。これは、EVAの組成比率が変化した場合でも、THFに対する未架橋EVA、V-LDPE成分の溶解量の合計に大きな変化がなかったためと考えられる。さらにTable 5によれば、いずれの組成比率においてもEVA/V-LDPE供試材のVA wt%_FとVA wt%_Aは、ほぼ一致している。これらの結果から、EVA/V-LDPE供試材に含まれる未架橋成分は、概ねEVA/V-LDPEの組成比率に応じた比率でTHFに溶解していることが示唆された。換言すれば、溶解している未架橋EVA、V-LDPEの間にTHFに対する溶解度差、HPLC溶出時間差が存在しなかったため、両者の分離は困難であったと考えられる。

4.2 二液混合型分離手法の検討

溶解度差を利用した分離を試みる場合には、一方の材料に対して良溶媒、または貧溶媒としてはたらく溶媒を用いられるが、EVA, L-LDPEは分子構造が類似であることから、最適な溶媒を見つけることが困難であった。EVA/V-LDPE供試材について、適用範囲の拡大を図るために、EVA, L-LDPEに対して良溶媒としてはたらくクロロホルムと貧溶媒としてはたらくアセトニトリルを用いて、溶媒混合比とEVA/V-LDPE間の溶解度差について着目し、未架橋EVA成分の分離を試みた(二液混合型分離手法)。EVA成分の分離に最適な溶媒混合比は以下の手順で決定した。クロロホルム中のアセトニトリル比率を0, 10, 20, 30, 40, 50 vol%とした混合溶媒に各供試材に用いられているEVA, V-LDPEペレットの冷凍粉碎物をそれぞれ加えた。懸濁液を60℃で15分間保持した後、メンブレンフィルターにてろ過した。ろ液を加熱固化し、3 mlのTHFに再溶解後、2.3に示すHPLCの分析条件で供した際のクロマトグラムをFigure 4に示した。左軸はRI、横軸

Figure 4 Chromatograms of (a) EVA and (b) V-LDPE samples which were put into 0, 10, 20, 30, 40, 50 vol% acetonitrile in chloroform solution. Conditions are same as in Figure 2. Arrow symbol means a peak of the chromatogram.

はHPLC溶出時間を表している。

Figure 4 (a) によれば、混合溶媒中のアセトニトリルの比率が0 vol% の場合に見られた溶出時間27分付近のEVAのピークは、アセトニトリルの比率が増加するに従って、高さが減少し、溶出時間が長くなる傾向にあった。一方で、EVAと同じく溶出時間27分に見られたV-LDPEのピークはアセトニトリル比率が10 vol%以上になったときに消失した。上述のように、10 vol%以上のアセトニトリル溶液を溶媒として用いた場合、EVA/V-LDPE間に溶解度差、HPLC溶出時間差が存在し、EVA成分の分離が可能であることが示唆された。本実験では、EVAの回収率の低下を防ぐために、10 vol%アセトニトリル溶液をEVA/V-LDPE供試材に対する抽出液として利用することとした。本混合溶媒を抽出液として用いた二液混合型分離手法によりEVA/V-LDPE組成比率の定量を行った。

2.4の冷凍粉碎により得られたEVA/V-LDPE供試材の粉末試料80 mgを10 mlの10 vol%アセトニトリル溶液に加えた。得られた懸濁液を60℃で15分間保持した後、4,000 rpmで2分間遠心分離を実施し、メンブレンフィルターにてろ過した。ろ液を加熱固化し、3 mlのTHFに再溶解後、2.3に示すHPLCの条件で分析を実施すると同時に、0.6 mlごとに分画する一連の工程を、FT-IR分析に必要な量が十分得られるまで繰り返した。各分取液を加熱固化させた後、FT-IRを用いた分析を行い、(3)式より未架橋成分のVA wt%_Eを算出した。二液混合型分離手法を各

EVA/V-LDPE供試材へ適用した結果をFigure 5に示した。左軸はRI、右軸は未架橋成分のVA wt%_E、横軸はHPLC溶出時間を表している。

クロマトグラムのピーク高さは、Figure 5 (a), (b), (c), (d) に示すように、EVA/V-LDPE供試材中のEVAの組成比率の低下に伴い小さくなる傾向にあった。特にFigure 5 (d) にてその傾向が顕著である。この結果は、10 vol%アセトニトリル溶液に溶解する未架橋成分中にV-LDPEがほとんど含まれず、大部分がEVA成分で構成されていることを示唆している。Figure 5 (a), (b) によれば、EVAの組成比率が100, 75 wt%と高い場合には、溶出時間によらず、VA wt%_EがVA wt%_Nである20 wt%を示した。一方で、Figure 5 (c), (d) では28分以降の溶出時間に示されるVA wt%_Eが低下していることから、10 vol%アセトニトリル溶液に低分子のV-LDPE成分が微量に溶解し、28分以降に溶出されていると考えられる。一方で、V-LDPEの組成比率が変化した場合でもVA wt%_Aは約20 wt%を示し、VA wt%_Nとほぼ一致したことから、EVA/V-LDPE供試材から未架橋EVA成分の抽出分離が可能であることが確認された。

EVA/V-LDPE供試材に対し、FT-IRより得られたVA wt%_F、二液型分離手法により得られたVA wt%_AをVA wt%_Nと仮定し、(1)式より得られたEVAの組成比率をTable 6に示した。Table 6によれば、EVAの組成比率が75, 50, 25 wt%と低下するに従い、VA wt%_Fは低下した。

Figure 5 Application results of the separation method by using 10 vol% acetonitrile in chloroform solution to cross-linked foam of EVA/V-LDPE blends: (a) EVA₁₀₀, (b) EVA₇₅/VL₂₅, (c) EVA₅₀/VL₅₀, and (d) EVA₂₅/VL₇₅. The left and right vertical axis denote RI and vinyl acetate content (VA wt%_E), respectively. HPLC conditions are same as in Figure 2.

Table 6 Results of the separation method by using 10 vol% acetonitrile in chloroform solution to the cross-linked foam of EVA/V-LDPE blends

Sample	VA wt% _F	VA wt% _A	Estimated EVA blend ratio (wt%)
EVA/V-LDPE blends			
EVA ₇₅ /VL ₂₅	15.0	19.3	77.7
EVA ₅₀ /VL ₅₀	10.0	19.9	50.3
EVA ₂₅ /VL ₇₅	5.0	19.1	26.2

一方、VA wt%_Aは、いずれのEVA/V-LDPEの組成比率でも19.1–19.9 wt%を示し、EVA/V-LDPE供試材のVA wt%_Nである20 wt%とほぼ一致した。EVAの組成比率は、実際の組成比率と高い相関性を示した。相対誤差は2.95%であり、実用上問題とならない範囲の誤差になる。これらの結果より、EVA/V-LDPE供試材に対して、二液混合型分離手法の適用により組成比率の算出が可能であることが確認された。

本研究では、供試材を構成するPEとして、L-LDPE、V-LDPEの2種類を用いた。PEの溶媒への溶解温度と短鎖分岐度は、線形関係にあること¹³⁾が報告されており、THFへの溶解性が高かったV-LDPEは、短鎖分岐度が比較的多く、一方で溶解性が低かったL-LDPEは、短鎖分岐度が少ない分子鎖構造であると考えられる。加えて、短鎖分岐度と融点は高い相関を示すことから、今回用いたV-LDPEの T_m (66 °C) 以上の T_m を有するPEは、溶媒への溶解性が低下する傾向にあると考えられる。一方、VA wt%_Nが20 wt%以上のEVAは、 T_m が低くなり、溶媒への溶解性が向上する。換言すれば、VA wt%_Nが20 wt%以上のEVAと66 °C以上の T_m を有するPEがブレンドされたEVA/PE架橋発泡製品の組成比率は、二液混合型分離手法の適用により算出可能である。

5. 結 言

EVA/PE 供試材中に微量に存在する未架橋成分に着目し、EVA/PE間の溶解度差、HPLCの溶出時間差を利用

したVA wt%_Nの算出、EVA/PE組成比率の定量を試みた。本研究を通して、以下の結果を得た。

- (1) THFを抽出溶媒として用いた一液型分離手法を利用した場合、L-LDPEは溶解性が低く、EVAとの溶解度差を利用したVA wt%_Nの算出、EVA/L-LDPE組成比率の定量が可能であった。一方で、V-LDPEは溶解性が高く、EVA/V-LDPE間に溶解度差、ならびにHPLCの溶出時間差が存在せず、両者の分離が困難であることがわかった。
- (2) 10 vol%アセトニトリル溶液を抽出溶媒として用いた二液混合型分離手法を利用した場合、EVA/V-LDPE間に溶解度差、ならびにHPLCの溶出時間差が存在することを確認した。これらの差を利用したEVA/V-LDPE供試材を構成する未架橋EVA成分の分離、FT-IRを用いた分析により、VA wt%_Nの算出、EVA/V-LDPEの組成比率の定量が可能であることを見出した。

References

- 1) 原野健一 日本ゴム協会誌 **2010**, *83*, 133.
- 2) 吉村あや; 星野裕樹; 原野健一; 西脇剛史 日本ゴム協会誌, **2017**, *90*, 375.
- 3) F. M. Mirabella Jr. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **1982**, *20*, 2309.
- 4) G. Meszlényi; G. Körtvélyessy *Polymer Testing*, **1999**, *18*, 551.
- 5) Q. Zhang; W. Lin; G. Yang; Q. Chen *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2002**, *40*, 2199.
- 6) Z. Wenwei; Z. Xiaoguang; Y. Li, Z. Yuefang; S. Jiazhen *POLYMER*, **1944**, *35*, 3348.
- 7) 小坂勇次郎 高分子 **1969**, *18*, 311.
- 8) C. Li; Q. Kong; J. Zhao; D. Zhao; Q. Fan; Y. Xia *Materials Letters*, **2004**, *58*, 3613.
- 9) T. Wu; Y. Li; D-L. Zhang; S-Q. Liao; H-M. Tan *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, *91*, 905.
- 10) S. Dalai; C. Wenxiu *Journal of Applied Polymer Science*, **2002**, *86*, 1296.
- 11) I. Rezaeian; S. H. Jafari; P. Zahedi; M. Ghaffari; S. Afradian *Polymers for Advanced Technology*, **2009**, *20*, p487.
- 12) C. J. Benning *Journal of Cellular Plastics*, **1967**, *3*, 62.
- 13) 藤本浩一; 小河原謙介; 江村徳昭 東洋曹達研究報告, **1984**, *28*, 89.

*

*

*

*

*