(日本化学会誌, 1980, (1), p. 74~78)

© 1980 The Chemical Society of Japan

エチレン-酢酸ビニル共重合体中のアルキル分岐数の定量

(1979年6月25日受理)

岡田 忠司・橋本 和枝・生重 哲男*

酢酸ビニル含量 42.2 wt% 以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVAc) について, 主鎖 1000 炭素原子あたりの全アルキル分岐数を ^1H -NMR より, エチル, プチル, ペンチル以上の各分岐数を ^1H -NMR と ^{13}C -NMR 併用から定量し, 酢酸ビニル含量に対する各分岐数の変化を調べた。 ^{13}C -NMR 測定条件を設定するため, ^{13}C 核スピン-格子緩和時間の測定を行ない, さらに主鎖炭素の運動束縛について定性的に検討した。結果として, エチル分岐数は 1000 炭素原子につき 5 個以内であるが, プチル以上の分岐は酢酸ビニル含量の増加とともに減少しエチル分岐数に近くなった。また, 酢酸ビニル含量が 30 wt% 以下の EVAc では, プチル分岐がもっとも多く, 30 wt% 以上ではペンチル以上の分岐数と同程度になった。EVAc 中のプチル以上の分岐点メチン炭素原子とエチル分岐末端メチル炭素原子の ^{13}C -NMR スペクトルにおいて, 各分岐点炭素原子の片側が酢酸ビニル単位に隣接する場合としない場合で化学シフト値が異なり, 酢酸ビニル含量 42.2 wt% の EVAc において, アルキル分岐点はほとんど酢酸ビニル単位に隣接している結果を得た。

1 緒 言

高圧法エチレン-酢酸ビニル共重合体 (以下 EVAc と略記する) の物性に与える一次構造因子として, 共重合比および連鎖分布, アルキル型の短鎖分岐, 長鎖分岐, 分子量, 分子量分布などがあげられる。EVAc の連鎖分布は NMR の測定結果から, ランダムであることが知られている^{1)~4)}。一方, EVAc 中のアルキル分岐生成機構は, ポリエチレン同様に back biting⁵⁾ によると考えられ, 全アルキル分岐の定量は ^1H -NMR から⁶⁾, または EVAc の完全ケン化物を用いて IR⁷⁾ の測定から可能である。しかし, アルキル分岐 $-(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_3$ において, n 値の異なるおのこの分岐定量は行なわれていない。

本報告では, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR 測定より, 全アルキル分岐, エチル, プチル, ペンチル以上の分岐数を定量し, 酢酸ビニル含量との関係について検討した。

2 実験 方 法

2.1 試 料

表 1 に, 試料として用いた市販 EVAc の酢酸ビニル含量およびメルトインデックス (MI) 値を示す。EVAc は m -キシレンに

加熱溶解させ, メタノール沈殿処理を 2 回くり返し凍結乾燥させた。比較試料として, 市販低密度ポリエチレン (以下 LDPE と略記する) を用いた。

2.2 NMR スペクトル測定

^1H -NMR スペクトル測定は, HA-100 D (Varian 社 100 MHz) により, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ FT-NMR スペクトル測定は, FX-100 (日本電子社 25.05 MHz) により 80~120°C で行なった。 ^1H -NMR 用試料は, o -ジクロロベンゼン溶媒中で濃度を 10% (wt/v) に調整した。 ^{13}C -NMR 用試料は, 卵形マイクロセル中で溶媒に o -ジクロロベンゼンを用いて濃度 20% (wt/v) に調整し, さらにロック用試料に用いたニトロベンゼン- d_5 の入っている 10 mm O. D. 試料管に挿入し測定した。パルスパラメーターとして, 42° パルス (7 μsec), パルス間隔 15 sec を用い, 1000~5000 回積算した。

2.3 緩和時間測定

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ FT-NMR スペクトルから定量を行なう場合, パルス条件について検討する必要があるため, 表 1 の EVAc (No. 2) および LDPE の ^{13}C 核スピン-格子緩和時間 (T_1) を測定した。測定は Inversion Recovery 法で, パルスシーケンスとして

Table 1 Characteristics of EVAc

Sample No.	MI (g/10 min)	VAc (wt%)
1	68.0	42.2
2	31.5	33.2
3	27.0	30.9
4	14.5	27.5
5	16.0	25.5
6	140	17.4
7	2.13	13.5
8	3.09	9.0
9	2.48	7.6

* 東洋曹達工業株式会社中央研究所, 640 新南陽市富田

- 1) J. Schaefer, *J. Phys. Chem.*, 70, 1975 (1966).
- 2) T. K. Wu, *J. Polym. Sci., A-2*, 8, 167 (1970).
- 3) 八若洋平, 土原豊治, 田中信義, 小坂研一, 開田泰憲, 小川正夫, *高分子化学*, 28, 456 (1971).
- 4) T. Okada, T. Ikushige, *Polym. J.*, 9, 121 (1977).
- 5) M. J. Wisotsky, A. E. Kober, I. A. Zlochower, *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 1737 (1971).
- 6) 網屋繁俊, 岩崎博四, 藤原 譲, *日化*, 1977, 1698.
- 7) M. Saito, H. Tada, Y. Kosaka, *J. Polym. Sci., A-1*, 8, 2555 (1970).

Fig. 1 ^1H -NMR spectrum (100 MHz) of EVAc (No. 2) in *o*-dichlorobenzene at 100°C

Fig. 2 Number of total alkyl branches per 1000 carbon atoms of the main chain vs. vinyl acetate content in EVAc

Fig. 3 ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -FT NMR spectra (25.05 MHz) of EVAc (No. 7) and LDPE in *o*-dichlorobenzene at 120°C

レン量を考慮した場合と、しない場合の R 値を比較してみた。比較試料 LDPE において、 $S_A=0$, $S_B/S_0=7/154$ の値を得た。ブチル分岐鎖中の 3 個のメチレンを考慮して (1) 式から R を計算すると、33/1000 C の値が得られた。

一方、分岐鎖メチレンを無視した場合、 $R=30$ の値が得られ、分岐鎖メチレンを考慮した場合より 3/1000 C 小さな値となった。EVAc 中のアルキル分岐数は LDPE の場合よりも少ないと考えられ⁷⁾、分岐鎖を考慮した場合と、しない場合の差は小さくなる。また、図 1 において、 $\delta=1.22$ ppm のメチレンシグナルとアルキル分岐末端メチル ($\delta=1.02$ ppm) シグナルの裾が重なり、定量において $\pm 1/1000$ C の誤差を生じることもあり、(1) 式から R を計算する場合、分岐鎖中のメチレン量を無視した。図 2 に EVAc 中の酢酸ビニル含量に対する主鎖 1000 炭素原子あたりの全アルキル分岐数の変化を示す。図 2 の結果において、全アルキル分岐数は酢酸ビニル含量の増加とともに減少する傾向を示している。

3.2 EVAc の ^{13}C -NMR スペクトル

図 3 に EVAc (No. 7), LDPE の ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ FT-NMR スペクトルを示す。EVAc スペクトル中の主ピークは Wu ら¹¹⁾ の帰属から、LDPE のスペクトル帰属は Randall⁹⁾ にしたがって行なった。LDPE のスペクトルにおける $\delta=14.1, 22.9, 23.4$ ppm のピークは、EVAc のスペクトルにおいても観測される。一方、EVAc のスペクトルにおいて $\delta=10.9, 9.6$ ppm に 2 本のシグナルが観測され、前者は LDPE のエチル分岐末端メチル炭素のシグナルに一致するが、後者は EVAc スペクトルにおいてのみ現われたピークである。

図 4 に酢酸ビニル含量の異なる EVAc および LDPE における $\delta=11$ ppm 付近と $\delta=38$ ppm 付近の ^{13}C -NMR スペクトルを示す。Wu ら¹¹⁾ は、アセトキシル置換基による化学シフトパラメーターを EVAc モデル化合物の測定結果から検討し、アセトキシル基が直接結合している炭素原子および隣接 α 炭素原子はアセトキシル基の影響より、アルキル基の場合にくらべ低磁場シフトをし、それ以上離れた β, γ 炭素原子は逆に高磁場シフトをする結果を得ている。いま、エチル分岐に対して下記構造を考えてみた。

$(180^\circ - t - 90^\circ)_n$ を用いた。90° パルス幅は 15 μsec であり、パルスシーケンスくり返し時間として 50 sec とした。積算回数は 700 回とした。

3 実験結果および考察

3.1 ^1H -NMR 法による全アルキル分岐数の定量

表 1 の EVAc (No. 2) について測定した ^1H -NMR スペクトルを図 1 に示す。 $\delta=0.8 \sim 1.2$ ppm 付近のピークがアルキル分岐末端メチルプロトンシグナルに帰属される⁸⁾。主鎖炭素原子 1000 個あたりの分岐数 (R) は、次式から計算できる。

$$\frac{R}{1000} = \frac{\frac{S_B}{3}}{\frac{2S_A}{3} + \frac{2\left(S_0 - \frac{2}{3}S_A\right)}{4}} \quad (1)$$

(1) 式における S_A, S_B は、それぞれ EVAc 中のアセトキシルメチル、アルキル分岐末端メチルプロトンシグナルの吸収強度であり、 S_0 は主鎖エチレン、酢酸ビニル単位および分岐鎖中のメチレンプロトンシグナルの吸収強度である。(1) 式において R を計算する場合、分岐鎖の種類により分岐鎖中のメチレン数は異なるため、 S_0 中の分岐鎖メチレン量を見積もることができない。LDPE 中の分岐はブチル分岐がもっとも多く^{8)~10)}、いま、LDPE 中の全分岐をブチル分岐と仮定して、(1) 式から分岐メチ

8) D. E. Dorman, E. P. Otocka, F. A. Bovey, *Macromolecules*, 5, 574 (1972).

9) J. E. Randall, *J. Polym. Sci., A-2*, 11, 275 (1973).

10) F. A. Bovey, F. C. Schilling, F. L. McCrackin, H. L. Wagner, *Macromolecules*, 9, 176 (1976).

11) T. K. Wu, D. W. Ovenall, G. S. Reddy, *J. Polym. Sci., A-2*, 12, 901 (1974).

Fig. 4 ^{13}C -NMR spectra of (a) methine carbon bonded to butyl and longer branches and (b) methyl carbon of ethyl branch in EVAc and LDPE measured in *o*-dichlorobenzene at 120°C

アセトキシ基に隣接したエチル分岐末端メチル炭素原子は Wu らのパラメータを用いると 0.6 ± 0.3 ppm 程度高磁場シフトをする。図 4 (b) のアセトキシ基の影響を受けないエチル分岐末端メチル ($\delta=10.9$ ppm) より高磁場のシグナルを探してみると、 $\delta=9.6$ ppm のピークのみである。したがって、 $\delta=9.6$ ppm のシグナルをアセトキシ基に隣接したエチル分岐末端メチル炭素原子に帰属した。また、図 4 (b) において、酢酸ビニル含量が増加すると $\delta=9.6$ ppm のピークと $\delta=10.9$ ppm のピークの強度比 ($S_{(\delta=9.6)}/S_{(\delta=10.9)}$) は大きくなっている。

一方、 $\delta=38$ ppm 付近のシグナルは、LDPE のスペクトルからブチル以上のアルキル分岐点メチン炭素のシグナルに一致する。上述の Wu らの結果から、アセトキシ基に隣接する α 炭素原子は低磁場シフトするものと考えられ、 $\delta=38.3$ ppm 付近でより低磁場ピークを探すと $\delta=39.4$ ppm のピークのみである。したがって $\delta=39.4$ ppm のピークを酢酸ビニルに隣接したブチル以上のアルキル分岐点メチン炭素原子に帰属した。図 4 (a) において、酢酸ビニル含量が増すと図 4 (b) 同様に、 $\delta=38.3$, 39.4 ppm のピーク強度比 ($S_{(\delta=39.4)}/S_{(\delta=38.3)}$) は大きくなる傾向にある。

3.3 ^{13}C -NMR 法によるアルキル分岐定量

EVAc の ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ FT-NMR スペクトルピークの帰属結果から明らかに、 ^{13}C -NMR 法は ^1H -NMR 法にくらべて、エチル、ブチル、ペンチル以上の各分岐を区別できるところに利点がある。 ^{13}C -NMR 法で分岐度の定量を行なう場合、パルス幅¹²⁾、

Table 2 Chemical shifts and T_1 data of carbons in LDPE

Chemical shift ^{a)} (ppm)	Assignment	T_1 ^{b)} (sec)
38.16	$\text{C}_4(\text{CH})^c$	1.84
34.55	α	1.76
30.02	$-(\text{CH}_2)_n-$	2.02
27.34	β	2.12
23.40	$\text{C}_4(2)^c$	2.67
22.90	$\text{C}_5^+(2)^d$	2.68
14.13	$\text{C}_4^+(\text{CH}_3)^e$	6.39

a) From TMS, b) Measured at 120°C , c) C_4 : Butyl branch, d) C_5^+ : Pentyl and longer branches, e) C_4^+ : Butyl and longer branches.

Table 3 Chemical shifts and T_1 data of carbons in EVAc

Chemical shift ^{a)} (ppm)	Assignment	T_1 (sec)	
		71°C	120°C
74.07 73.78 71.24 70.12	VAc(CH)	1.40	2.57
39.42 38.16	$\text{C}_4^+(\text{CH})^b$	0.52	1.48
35.33	α		
34.74	VAc(α)	0.72	1.78
30.02	$-(\text{CH}_2)_n-$	0.92	1.87
27.24	β	0.79	1.48
25.78	VAc(β)	0.96	1.87
23.44	$\text{C}_4(2)^c$	1.73	2.38
22.99	$\text{C}_5^+(2)^d$	2.08	2.68
20.95	VAc(CH_3)	4.54	6.54
14.13	$\text{C}_4^+(\text{CH}_3)^b$	6.72	9.32

a) From TMS, b) C_4^+ : Butyl and longer branches, c) C_4 : Butyl branch, d) C_5^+ : Pentyl and longer branches.

パルスくり返し間隔¹³⁾について検討する必要がある。観測周波数帯域 (F) とパルス幅 (τ_p) に対しては $\tau_p \leq 1/4 F$ ¹⁴⁾ が必要条件である。 $F=5000$ Hz で $\tau_p \leq 50 \mu\text{sec}$ となり、本実験では $7 \mu\text{sec}$ とした。一方、パルスくり返し間隔について検討するため LDPE, EVAc (No. 3) の T_1 測定を行ない表 2, 3 の結果を得た。表 2, 3 の結果から、LDPE, EVAc とともにブチル以上のアルキル分岐末端メチル ($\text{C}_4^+(\text{CH}_3)$) の T_1 値がもっとも長いことがわかる。LDPE において、 nT_1 (n : プロトン数) を主鎖炭素原子において比較してみた¹³⁾。

$$\begin{array}{ccccccc} \text{主鎖炭素原子} & & \beta & \alpha & \text{CH} & & \\ nT_1 & & 4.24 & > 3.52 & > 1.84 & & \end{array}$$

分岐点メチン炭素原子の運動が束縛されていることがわかる。EVAc における主鎖炭素原子について同様に nT_1 値を比較してみた。

$$\begin{array}{ccccccc} \text{主鎖炭素原子} & \text{VAc}(\beta) & \text{VAc}(\alpha) & \beta & \text{VAc}(\text{CH}) & \text{CH} & \\ nT_1 & & 3.74 & > 3.56 & > 2.96 & > 2.57 & > 1.48 \end{array}$$

LDPE 同様に酢酸ビニルのアセトキシ基分岐点およびアルキル分岐点メチン炭素原子の運動が束縛されていることがわかる。 120°C における EVAc の T_1 測定結果から、 90° パルスを用い

12) E. Breitmaier, W. Voelter, " ^{13}C -NMR Spectroscopy", Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1974) p. 33.

13) D. E. Axelson, L. Mandelkern, G. C. Levy, *Macromolecules*, 10, 557(1977).

Fig. 5 Methyl carbon intensity ratio of butyl and longer branches to ethyl branch vs. 42° pulse interval

ると少なくとも $5T_1=47\text{sec}$ (T_1 : 最大緩和時間) のパルスくり返し時間を必要とし、積算 1000 回あたり約 13 時間かかる。パルス幅を $7\mu\text{sec}$ (42° パルス) にするとパルスくり返し時間は短くなるが、積算回数を増す必要がある。 ^{13}C -NMR で定量を行なう場合に、もう一つの問題として Nuclear Overhauser Effect (NOE) を消去しなければならない。Gated Decoupling を行なう場合、パルス間隔は $10T_1$ ¹⁵⁾¹⁶⁾ とする必要があり測定に長時間かかる。したがって本報では全アルキル分岐を ^1H -NMR より定量し、Cuddy ら¹⁷⁾ による LDPE 中の分岐定量と同様に、 ^{13}C -NMR スペクトル中の各分岐に相当するピーク強度に分配する方法を用いた。

図 5 にパルス幅 $7\mu\text{sec}$ でパルスくり返し時間 (τ_d) に対するブチル以上の分岐末端メチル炭素原子 ($\text{C}_4^+(\text{CH}_3)$) とエチル分岐末端メチル炭素原子 ($\text{C}_2(\text{CH}_3)$) のピーク強度比変化を示す。この結果から、 $\tau_d=10\text{sec}$ 以上では $S_{\text{C}_4^+(\text{CH}_3)}/S_{\text{C}_2(\text{CH}_3)}$ はほとんど変化しないため、42° パルスで $\tau_d=15\text{sec}$ のパルス条件を用いて 1000~5000 回積算し、EVAc 中のアルキル分岐定量を行なった。したがって、 ^1H -NMR から定量した図 2 の全アルキル分岐数を、 ^{13}C -NMR スペクトル中のアルキル末端メチル炭素原子 (C_4^+ , C_2) ピーク強度比に分配してエチル分岐数を計算し、さらに $\delta=22.9, 23.4\text{ppm}$ のピーク強度比によりブチル分岐数とペンチル以上の分岐数を計算した。

EVAc 中の酢酸ビニル含量に対する各アルキル分岐数変化を図 6, 7 に示す。図 6 において酢酸ビニル含量が増すと、ブチル以上の分岐数は急勾配で減少するが、エチル分岐数は 5/1000 C 程度で緩慢な減少を示す。図 7 において、ブチル、ペンチル以上の分岐数は酢酸ビニル含量の増加とともに減少する。酢酸ビニル含量が 30 wt% 以下では、ブチル分岐数がペンチル以上の分岐数より若干多い傾向にあるが、30 wt% 以上では同程度存在するもの

Fig. 6 Numbers of ethyl, and butyl and longer branches per 1000 carbon atoms of the main chain vs. vinyl acetate content in EVAc

○: Butyl and longer branches
△: Ethyl branch

Fig. 7 Numbers of butyl, and pentyl and longer branches per 1000 carbon atoms of the main chain vs. vinyl acetate content in EVAc

○: Butyl branch
△: Pentyl and longer branches

と考えられる。

4 結 論

EVAc 中のエチル、ブチル、ペンチル以上の各アルキル分岐数の定量は、 ^1H -NMR, ^{13}C -NMR の併用により可能である。ブチル、ペンチル以上の分岐は、酢酸ビニル含量の増加とともに急勾配で減少するが、エチル分岐は非常に緩慢な減少を示し 5/1000 C 程度の値を示した。30 wt% 以下の酢酸ビニルを含む EVAc では、ブチル分岐がもっとも多く存在するが、30 wt% 以上になると、ブチル分岐とペンチル以上の分岐は同程度存在する。 ^{13}C -NMR スペクトルでは、エチル末端メチル、ブチル以上のアルキル分岐点メチル炭素原子において、酢酸ビニル単位に隣接して存在するか否かによって化学シフト値が異なり分離して測定できる。

15) D. Canet, *J. Magn. Reson.*, 23, 361(1976).

16) R. K. Harris, R. H. Newman, *ibid.*, 24, 449(1976).

17) M. E. A. Cuddy, A. Bunn, *Polymer*, 17, 345(1976).

Determination of Degree of Alkyl Branches in Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer

Tadashi OKADA, Kazue HASHIMOTO and Tetsuo IKUSHIGE

Central Research Laboratories, Toyo-Soda Manufacturing Co., Ltd. ; Tonda, Shinnanyo-shi 640 Japan

An investigation was made on the number of branches in ethylene-vinyl acetate copolymers (EVAc) consisting of 42.2% or less by weight of vinyl acetate. The numbers of ethyl, butyl, pentyl and longer branches per 1000 carbon atoms of the main chain were determined quantitatively by ^1H - and ^{13}C -NMR. Before the measurements of ^{13}C -FT-NMR spectra, the optimum pulse parameters were examined from the measurements of ^{13}C spin-lattice relaxation times of individual carbons in EVAc.

It was found that the number of ethyl branches was within 5 per 1000 carbon atoms, and that the number of branches longer than butyl decreased from about 30 to 8 per 1000 carbon atoms of the main chain with an increase in vinyl acetate content. The number of butyl branches predominated over the other types when the vinyl acetate content was 30% or less by weight, but was nearly equal to that of the pentyl and longer branches with the increase in vinyl acetate content.

It was also found that ^{13}C -NMR signals for the methine carbon coupled to butyl and longer branches and the methyl carbon of the ethyl branch were separated into two peaks by the contribution of an adjacent acetate substituent to their chemical shifts.