

課題番号 2007B1800

## エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)のシュリンク に伴う構造および配向変化の評価

日本合成化学工業株式会社 研究開発本部 中央研究所 先端技術センター  
山本 友之、田村直久、西原優子

使用ビームライン BL43IR

### はじめに

高分子フィルムの重要な性質のひとつとして気体透過性がある。気体の中でも酸素に対する透過性(酸素透過係数)の大小は内容物の酸化劣化防止の観点から古くから注目されてきた。エチレンとビニルアルコールのランダム共重合体であるエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)(弊社商標ソアノール®)と低密度ポリエチレン(LDPE)の酸素透過係数を比べるとEVOHの方が7000倍近く酸素を通しにくい。それ故にEVOHはバリアー性高分子として包装材料として広く使用されている。

シュリンクフィルムとはフィルムを低温で延伸後、ある一定の熱を加えることによって収縮するフィルムのことである。シュリンクフィルムの種類や用途、製造法に関しては多くの報告が為されている<sup>1-3)</sup>。多々あるシュリンクフィルムの中でも、食品用ガスバリアーシュリンクフィルムには、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)をポリエチレン(PE)で夾だPE/PVDC/PE構成のフィルムが使用されている。これはPVDCがPEと同等の収縮性を有するガスバリアー材であるからである。しかしながら、PVDCはダイオキシン問題など環境負荷が高い為、PVDCはEVOHに置き換えられようとしている。ところが、一般のEVOHではPVDC系シュリンクフィルムに比べて収縮性が悪く、PVDC系シュリンクフィルムを代替するまでには至っていない。

高分子の分子配向を評価する手法としてX線回折法や複屈折法、偏光赤外測定法など種々のものがある。X線回折法は結晶の配向状態を評価する上では非常に有力な手段であるが非晶に関する知見は得られない。一方、複屈折法は結晶と非晶との全体的な配向情報を与える。これに対し、偏光赤外測定法は注目する吸収バンドを適選することにより結晶・非晶といった各々の成分を独立に評価できる極めて優れた手法である。

高シュリンク性EVOHの開発のためにはその収縮機構を分子レベルで解明する必要がある。今まで、マイクロビームX線回折などによりシュリンク機構の解明を進めてきた。その結果、温度上昇と共に試料全体としては収縮しているにもかかわらず、結晶の配向性は逆に増加していることが明らかとなった。このことは、シュリンクに於いては非晶鎖が重

要な役割を果たしていると考えられる。そこで、高偏向度の SPring-8 の赤外光を用いることによりシュリンクに伴う配向変化からシュリンク機構を解明し、高シュリンク用 EVOH の開発に繋げることを目的とした。

## 実 験

### 試 料

試料はエチレン組成 38mol% の市販 EVOH(ソアノール ET3803)を使用した。ロール温度 30 で溶融押出製膜したものを 80 で 4 倍延伸したものである。

該延伸フィルムを幅 4mm に切り出し、動力学分析装置(DMA7、パーキンエルマー社製)にて昇温速度 3 /min、印加応力 0.2MPa で 60、90、130、155 でシュリンクさせた。シュリンク後、直ちにサンプルを取り出して室温で放置したものを偏光赤外測定に供した。

### 偏光赤外測定

偏光赤外測定は分解能 4cm<sup>-1</sup>、積算回数 64 回で行った。

## 結 果

今回の偏光赤外測定においては(1)式で定義される二色比を評価した。

$$D = A_{\perp} / A_{\parallel} \quad (1)$$

ここで、A<sub>∥</sub>は延伸方向と平行な方向の吸光度を、A<sub>⊥</sub>は延伸方向に垂直な方向の吸光度である。

今回は 1090cm<sup>-1</sup> の吸収ピークである CO 伸縮振動<sup>4)</sup>と 916cm<sup>-1</sup>バンドのメチレンの rocking mode 振動または skeletal motion に帰属されているバンド<sup>5)</sup>を評価した。前者のバンドの遷移モーメントは分子鎖に対して垂直方向と考えられるので、二色比が 1 より大きいとき、分子鎖は延伸方向に向いていることを意味しており、さらに、このバンドは結晶・非晶

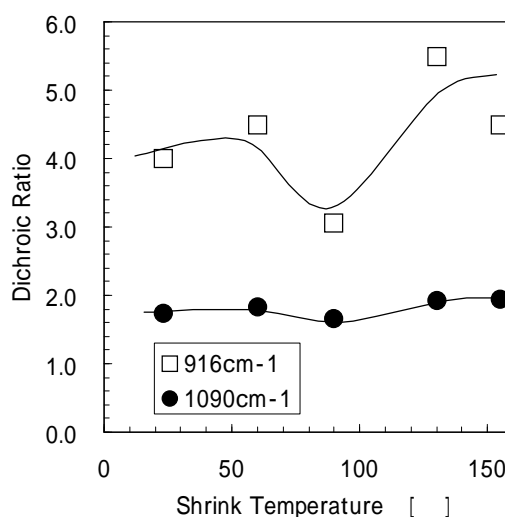


図1 1090cm<sup>-1</sup>、916cm<sup>-1</sup>バンドの二色比のシュリンク温度依存性

の両方に起因している。一方、後者のバンドは非晶性バンドであり、このバンドを使用することによりシュリンクに伴う非晶鎖の挙動を掴むことができる。

図1は1090cm<sup>-1</sup>バンドと916cm<sup>-1</sup>バンドの二色比のシュリンク温度依存性を示したものである。非晶性バンドである916cm<sup>-1</sup>の二色比が90 で大きく低下した。このことは90 では非晶鎖(おそらくタイ分子\*注)が収縮するために二色比が低下したものと考えられる。130 以上の高温においては、X線回折から配向した状態で結晶の再組織化による結晶化が進行するので、結晶中に非晶鎖が取り込まれていく過程で非晶鎖が伸長されるために二色比が増加したのではないかと考えられた。

一軸延伸の場合、 $A_{//}$ 、 $A_{\perp}$  から(2)式により平均吸光度( $A_{AV}$ )を計算することができる

$$A_{AV} = (A_{//} + 2A_{\perp}) / 3 \quad (2)$$

平均吸光度を用いて、結晶度指数を(3)式で定義する。

$$\text{Index of Crystallinity} = A(1140) / A(1330) \quad (3)$$

ここで、 $A(1140)$ および $A(1330)$ はそれぞれ1140cm<sup>-1</sup>バンド、1330cm<sup>-1</sup>バンドの吸光度である。1140cm<sup>-1</sup>バンドはポリビニルアルコール(PVOH)の結晶性バンドに<sup>4)</sup>、1330cm<sup>-1</sup>バンドはCHとOHのbendingに帰属されており、タクチシティーや結晶度にあまり影響されない<sup>5)</sup>。

図2はシュリンク温度と結晶度指数の関係を示したものである。90 以上で結晶度指数が大きく増加した。これは昇温による結晶化の進行のためである。さらに、注意深く見ると90 で結晶度指数が僅かながら低下していた。これもタイ分子のトランス連鎖が収縮によりランダムコイル状になると結晶度指数の低下を招くと考えられるので、その現象が現れたのではないかと考えられる。

90 でタイ分子が収縮する原因としては、EVOHの場合この温度付近に結晶分散が存在し、この結晶分散温度以上になると結晶で固定されていたタイ分子の固定が

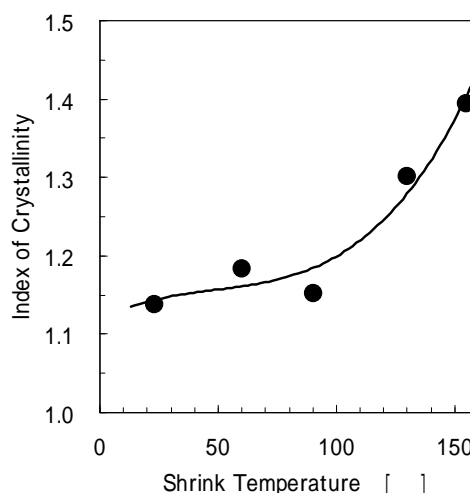


図2 結晶度指数とシュリンク温度の関係

開放されて収縮するのではないかと考えられる。同様の現象はポリエチレンにおいても報告されている<sup>6)</sup>。

## ま と め

エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)の分子鎖レベルでの配向変化を偏光赤外測定法で評価した。その結果、90 °では結晶領域からのタイ分子鎖の引抜により収縮が起こることが明らかとなった。

## 参考文献

- 1) 大須賀 弘, *工業材料*, **42**, 48 (1994)
- 2) 池上 成芳, *食品工業*, **42**, 49 (1999)
- 3) 鈴木 久昭, *PACKPIA*, No.7, **48** (2002)
- 4) S. Krimm, C.Y. Liang, G.B.B.M. Sutherland, *J. Chem. Phys.*, **25**, 549 (1956)
- 5) K. Sugiura, M. Hashimoto, S. Matsuzawa, K. Yamaura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1291 (2001)
- 6) R. J. Yan, Y. Luo, B. Jiang, *J. Appl. Polym. Sci.* **47**, 789 (1993)

\*注) 結晶性高分子は結晶領域と非晶領域とから構成されているが、タイ分子とは結晶と結晶をつないでいる緊張された非晶鎖のことである(図3参照)。延伸すると緊張した非晶鎖(タイ分子)が形成され、それが収縮することにより、フィルム全体が収縮するのではないかと考えられる。

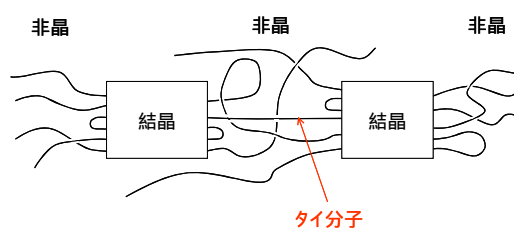


図3 タイ分子の模式図