

## FT-IR による多層フィルム断面解析および各層分子構造による特性の考察

Cross section analysis of the multilayer film with FT-IR and consideration as to character from each layer molecular structure

清野 智志

キーワード：FT-IR 多層膜 フィルム ポリマー 極性 断面構造 分子構造 透過 溶解 拡散

### 1. はじめに

フィルム製品には、多くの有機素材が使用されている。それらの組み合わせにより機能性多層膜として特異な特性を発現するが、アプリケーションにより有機素材の組み合わせはそれらの分子構造、分子設計から開発検討する必要がある。本技術レポートでは、身近な食品用多層フィルムの断面解析と各層の素材の定性分析を行った結果を報告し、同時にその各素材の持つ特性を分子構造から考察しアプリケーションに対する必要特性とリンクさせる。

### 2. 分析

#### 2. 1. 分析フロー

- ①フィルムをウルトラミクローム（写真1.）にて薄片化する。
- ②定性分析箇所の断面観察（写真2.）
- ③FT-IR（写真3.）にて断面層イメージングデータ取得（データ1）
- ④FT-IRにて各層のスペクトルデータを取得（データ2.）
- ⑤IRスペクトル解析



写真1.

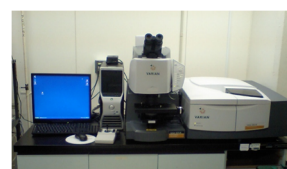


写真3.

#### 2. 2. 結果（データ）

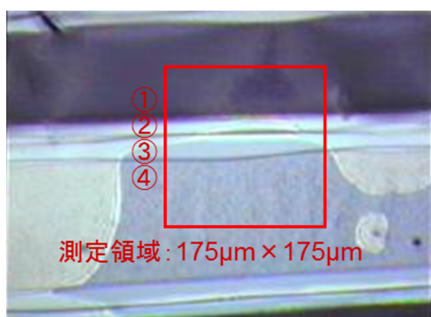
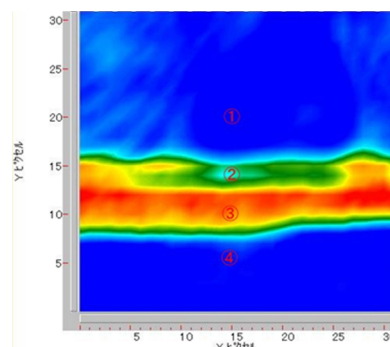
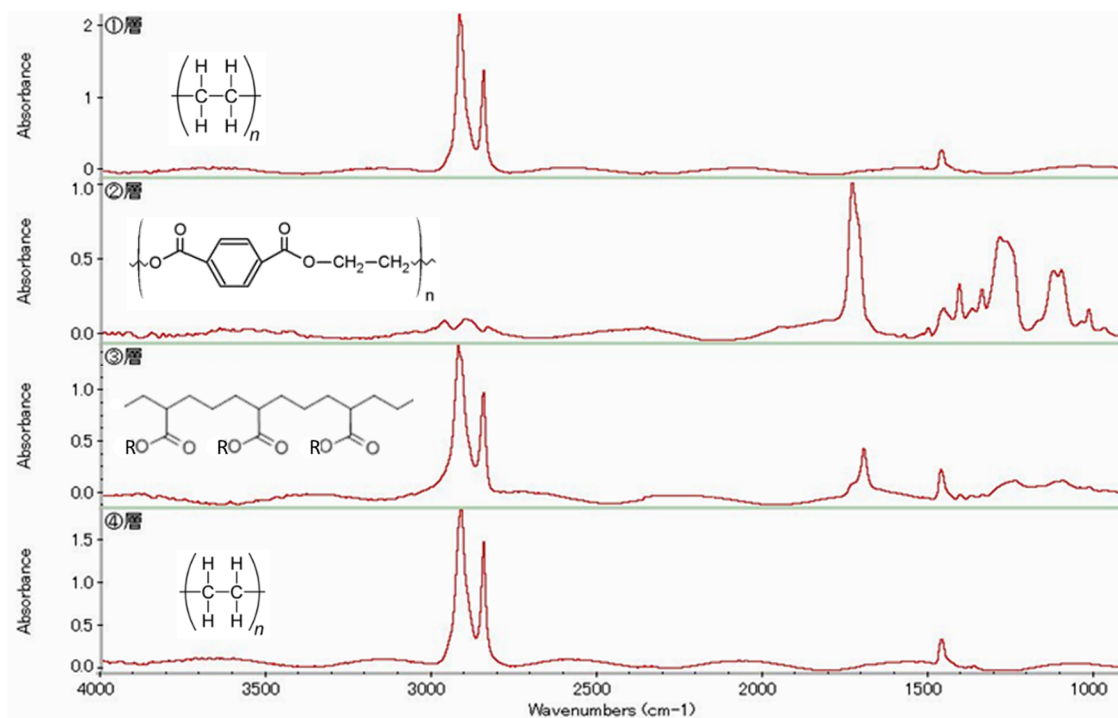


写真2.

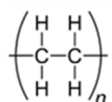


データ1.

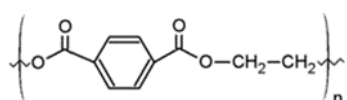


データ2.

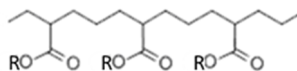
① 層：ポリエチレン (PE)



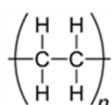
② 層：ポリエチレンテレフタレート (PET)



③ 層：エチレン/アクリル酸共重合物 (ブロック、交互、ランダム共重合体は、定かではない)



④ 層：ポリエチレン (PE)



### 3. 解説、および考察

分析に用いた試料は、食品包装用フィルムであるため湿気、酸素など液体、ガスの侵入を防止する材料構成となっている。

また、フィルムの柔軟性と強度（こし）のバランスも重要であり包装される食品の鮮度と変形（破壊）を同時に保持する必要がある。

必要とされる条件を満たすためには、単一素材では難しく複合素材構成とならざるを得ない。また、一つの条件を満たすために **trade off** の素材関係となることもフィルム構成を難しくする。

定性分析から得られたデータより、構成素材はポリエチレン（PE）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、エチレン/アクリル酸共重合体の複数のポリマー材料のラミネート品であるが、用途に必要とされる特性を有する分子構造のポリマーをうまく組み合わせ使用していると考えられる。

PEは無極性ポリマーのため、極性物質である水、アルコールの侵入は防止できるが、酸素分子  $O_2$  は透過してしまう。

これは酸素  $O_2$ 、つまり  $O=O$  は分子構造が直線的対称物質で、無極性のため、PEには溶解、拡散する。

PEのポリマー密度によりその浸透は制御可能であるが、食品包装用PEはそのラップ性から、低密度、つまりLDPE（low density polyethylene）が使用されていると推測され、上記機構現象は免れない。

しかし、内層材料が、極性ポリマーであるPETとエチレン/アクリル共重合体であるため、これらの層で酸素の拡散浸透を防止している。

②層、③層ともにエステル部（ $-COO-$ ）を有しており **double-bond** 酸素の  $-M$  効果（メグマー効果）により、結合電子に動きが生じ極性が発現するが、同時に、 $\sigma$  結合酸素の  $-I$  効果（誘起効果）による各結合部への電子吸引の伝播がさらなる極性特性を向上させている。

そして  $-M$  効果により、炭素 C が正帯電するが、②層のテレフタレート部が正帯電炭素 C に電子供与しベンゼン環と **single-bond** 酸素との共役共鳴により安定化へと導く。

③層の共重合体はエステル **single-bond** 酸素の非共有電子対が  $+M$  効果で共鳴し正帯電炭素 C を中和安定化させる。この共役共鳴機構により電子の固定が緩和され素材として極性物質となり、無極性物質の侵入を抑制する。

また、外側のPEが破壊され極性物質が侵入すると、②層エステル部、および③層アクリル酸構成部はその極性物質を浸透拡散させてしまう。しかし、上述の理論により、内側の無極性PEがその侵入を防止する。

この浸透透過（係数 P）は拡散係数（D）と溶解係数（S）の積で表される（式1）。

$$P=D \times S \text{----- (式1)}$$

これらの係数は物質特有であり製品構成を検討する上で、分子構造とともに重要な factor である。

また、各層間にプライマー層が存在すると考えられるが、②層、③層の極性分子構造によりプライマーとの層間密着性を上げていると推測する。

②層の構造骨格にベンゼン環を有していることで、強度（こし）を付与しており、そしてランダムコポリマー、交互コポリマー、ブロックコポリマーのいずれかは定かではないが、③層のポリエチレン構造とアクリル構造により、極性、無極性物質の浸透侵入を各分子団構成単位で遮断していることも確かである。

そしてアクリル側鎖の極性もまた、密着特性効果に関与していると推測する。

#### 4. おわりに

サンプルの素材に対し、定性/同定分析に留まらず、得られた素材情報から分子構造まで踏み込み、その構造から読み取れる特性を考察することにより、用途に必要とされる特性にリンクさせることができる。その踏み込んだ考察により、メーカーの開発とモノづくりの意図が見えてくることも事実であり、分析技術の醍醐味である。

以上