

再生ポリエチレン材料中のエチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH) の定性

野村貴徳、形見武男*

Qualitative of ethylene-vinylalcohol copolymer (EVOH) in recycled polyethylene.

Takanori Nomura, and Takeo Katami

高分子材料の簡便な測定装置であるフーリエ変換赤外分光装置を用いて、再生ポリエチレン材料中に混入したエチレン-ビニルアルコール共重合体の定性分析手法の検討を行なった。試料をフィルム化して透過法にて測定した場合はEVOH成分の測定が可能であったが、全反射測定法（以下ATR法）及びKBr錠剤法では混入したEVOH成分を測定できない場合があり、その存在を見落とす恐れがあることがわかった。さらに顕微透過法ではEVOH成分層の分布を把握することができた。これら手法の組み合わせにより、フーリエ変換赤外分光装置による再生ポリエチレン樹脂材料に混入したEVOH成分の簡便かつ適正な定性手法を見いだした。

1. はじめに

プラスチック製品は、循環資源としてマテリアルリサイクルが推進されている。その中でも、工場の生産工程から廃棄されたポリエチレン材料を再生原料として利用する例が多くある。

エチレン-ビニルアルコール共重合体（以下：EVOH）は、その優れた気体遮断性から、ポリエチレン樹脂等と積層した材料が、各種食品包装材やプラスチック製ガソリンタンクなど広く活用されており、これらの生産工程から回収された EVOH-ポリエチレン樹脂積層材が、再生用ポリエチレン材料に異物として混入する場合がある。EVOH 成分の混入は、ポリエチレン再生製品の材料成分や各種物性のバラつき、またペレット製造時、製品成形時における不具合の発生等の恐れがあることから、その混入の有無について事前に調査する必要がある。

そこで、高分子材料の簡便な測定装置であるフーリエ変換赤外分光装置 (FT-IR) を用いて、再生ポリエチレン材料中に混入した EVOH 成分を定性する分析手法の検討を行なった。

2. 実験

2. 1 試料

試料として株式会社クラレ製ブロー成形用EVOH樹脂ペレット（以下：EVOH樹脂）、EVOH-ポリエチレン積層材の混入した再生ポリエチレン樹脂破砕物（以下：EVOH/PE破砕物）、及び対照品として再生ポリエチレン樹脂破砕物（以下：PE破砕物）を用いた。またこれらについて下記のとおり調整した。

・凍結粉碎による粉末化

冷凍粉碎器（日本分析工業株式会社製 JFC-300）の試料容器に試料とタングステンカーバイド製鋼球を入れて、液体窒素中で10分間予備冷却を行った後、10分間上下往復運動して、それぞれ粉碎を行なった。

・熱プレスによるフィルム化

210℃のホットステージのテフロン板に試料を挟んで30,000kg/cm²の圧力を30秒間かけて押し伸ばして薄膜化し、フィルムとした。

2. 2 赤外線吸収スペクトルによる測定

フーリエ変換赤外分光装置（日本分光株式会社製 FT/IR-6200 typeA）を用いて試料の赤外線吸収スペクトルをATR法、透過法、顕微透過法で測定した。

光源：高輝度セラミックス光源

積算回数：100 分解：4 cm⁻¹

2. 2. 1 ATR 法

未調整の試料（ペレットまたは破砕物）をそのままエレメントに押しつけて測定を行った。

<測定条件>

ATRプローブ：ATR PR0450-S

ATRエレメント：ダイヤモンド

ATR反射回数：1回

検出器：TGS（焦電型）

測定波長範囲：4000cm⁻¹～400cm⁻¹

2. 2. 2 透過法

[臭化カリウム (KBr) 錠剤法]

凍結粉碎を行った試料を用いて、臭化カリウム錠剤法（以下：KBr 錠剤法）により測定を行った。測定用試料は直径3mmの錠剤成型器を用いて手動式プレス器で作製した。

[薄膜法]

熱プレスによりフィルム化した試料を、FT-IRの光路に直接差し込んで測定を行った。

<測定条件>

検出器：TGS（焦電型）

測定波長範囲：4000cm⁻¹～400cm⁻¹

2. 2. 3 顕微透過法

試料の一部をナイフで薄く切り取り、手動式プレス器にてプレスした後、これを臭化カリウム結晶板に挟んで再度プレスして得た測定用試料（KBr プレート法）を用

*岐阜県産業技術センター 産業技術指導員

いて測定を行った。

〈測定条件〉

赤外顕微鏡：IRT-1000

対物レンズ：X8 対物鏡

検出器：ミッドバンドMCT (Mercury-Cadmium-Tellurium) 半導体検出器

顕微光路：透過

積算回数：50

3. 結果及び考察

3.1 ATR法

EVOH樹脂、EVOH/PE破砕物、PE破砕物をATR法で赤外線吸収スペクトルを測定した結果を図1に示した。

EVOH樹脂には 3370cm^{-1} 付近にOH基の伸縮振動に基づくなだらかな大きい吸収ピークが認められる。またPE破砕物は 900cm^{-1} 付近 (C-H伸縮振動)、 1465cm^{-1} 付近 (C-H変角振動)、 725cm^{-1} 付近 (C-H横揺れ) の吸収ピークが特徴的に見られる典型的なポリエチレンの赤外線吸収スペクトルを示している。これらに対してEVOH/PE破砕物の場合は、ポリエチレンの赤外線吸収スペクトル中にEVOHのスペクトル (特にOH基に基づく 3370cm^{-1} 付近のピーク) が見られると思われたが、これらのピークは認められず、ほとんどPE破砕物の吸収スペクトルとの違いは見られなかった。

測定試料中のEVOH成分の偏在によって、ATRエレメントに押し当てられた場所にEVOH成分が存在しなかった場合を考慮し、同じ試料でARTエレメントへ押し当てる場所を変えて複数回測定を行ったが、これらの結果に差はなかった。

EVOH/PE破砕物中におけるEVOH成分の含有量が少ないため、もしくはEVOH成分層が試料表面付近にないためと思われ、ATR法による測定のみでは、再生ポリエチレン材料中に混入したEVOH成分の存在を見落とす恐れがあることがわかった。

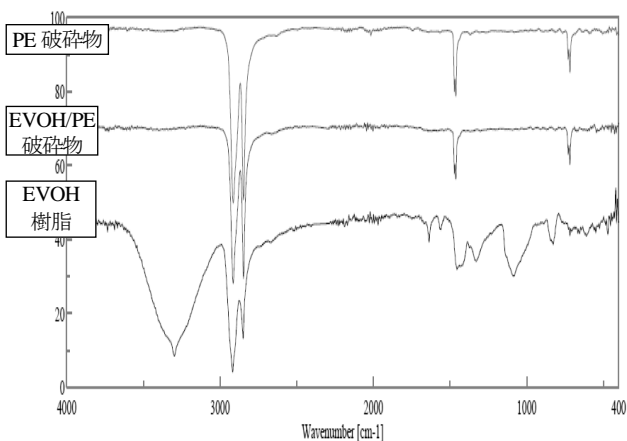


図1 ATR法による赤外線吸収スペクトル

3.2 KBr錠剤法による透過法

EVOH樹脂とEVOH/PE破砕物及びPE破砕物を凍結粉碎した試料について、KBr錠剤法により測定用試料を調製し透過法で赤外線吸収スペクトルを測定した結果を図2に示した。

KBr錠剤法は、KBr粉末の吸湿による H_2O の影響から、OH基を含む素材の測定に適した測定法ではないが、それでもEVOH樹脂の測定結果には 3370cm^{-1} 付近にOH基の伸縮振動に基づく大きな吸収ピークが認められる。しかしながらEVOH/PE破砕物の赤外線吸収スペクトル結果についてはATR法による測定時と同様に、PE破砕物との差は認められなかった。

ここに記載した、PE破砕物およびEVOH/PE破砕物の赤外線吸収スペクトルには、いずれも 3370cm^{-1} 付近の吸収は見られないが、この他に何度か測定した時にはPE破砕物、EVOH/PE破砕物ともに、同位置になだらかな吸収が認められる場合もあり、仮にEVOH成分に基づくOH基の吸収が認められたとしても、それが明らかに吸湿の影響ではないと判断できる場合を除くと、単にKBrの吸湿による測定不良と判断する恐れがある。

このことから、EVOHが混入した再生ポリエチレン樹脂を凍結粉碎してKBr錠剤法にて測定した場合でも、EVOH成分の存在を確認することが困難、すなわちEVOH成分の混入を見落とす恐れがあることが分かった。

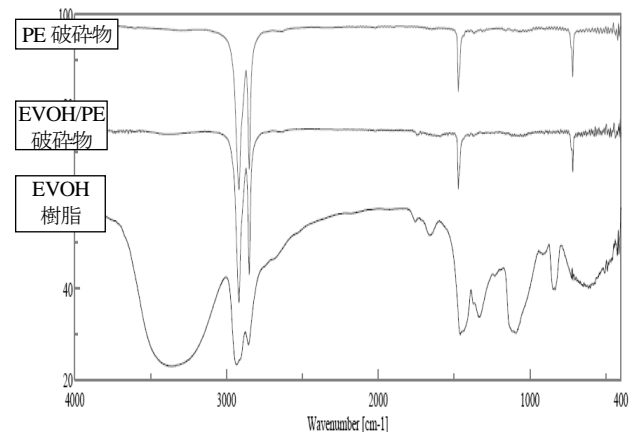


図2 KBr錠剤法による赤外線吸収スペクトル

3.3 薄膜法による透過法

EVOH樹脂、EVOH/PE破砕物、PE破砕物を熱プレスにより薄膜フィルム化した試料を、FT-IRの光路に直接挿入して、透過法による赤外線吸収スペクトルを測定した。結果を図3に示した。

EVOH/PE破砕物およびPE破砕物の吸収スペクトルでは、ポリエチレンに特徴的な 2900cm^{-1} 付近 (C-H伸縮振動)、 1465cm^{-1} 付近 (C-H変角振動)、 725cm^{-1} 付近 (C-H横揺れ) の吸収ピークが飽和 (透過率0%) しており、またEVOH樹脂については主要ピークのほとんどが飽和しているため、素材全体の分析としては、試料厚みが不適な

測定結果であるが、EVOH/PE破砕物の吸収スペクトルにおいて、PE破砕物には無い 3370cm^{-1} 付近、 $1080\sim 1090\text{cm}^{-1}$ 付近、 $830\sim 840\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収ピークが認められる。

これらの吸収ピークは、同図中におけるEVOH樹脂の、 3370cm^{-1} 付近、 $1080\sim 1090\text{cm}^{-1}$ 付近、 $830\sim 840\text{cm}^{-1}$ 付近（を頂点とすると推測できる）ピークと共通していることが判断でき、EVOH/PE破砕物のスペクトルはPE破砕物とEVOH樹脂のスペクトルが重なったものであることが分かる。

このことから、試料をフィルム化して、透過法により測定することによって再生ポリエチレン樹脂中に混入したEVOH成分の存在を確認できることが分かった。

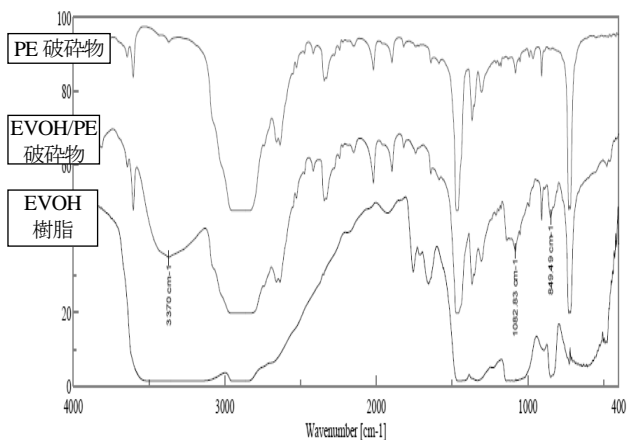


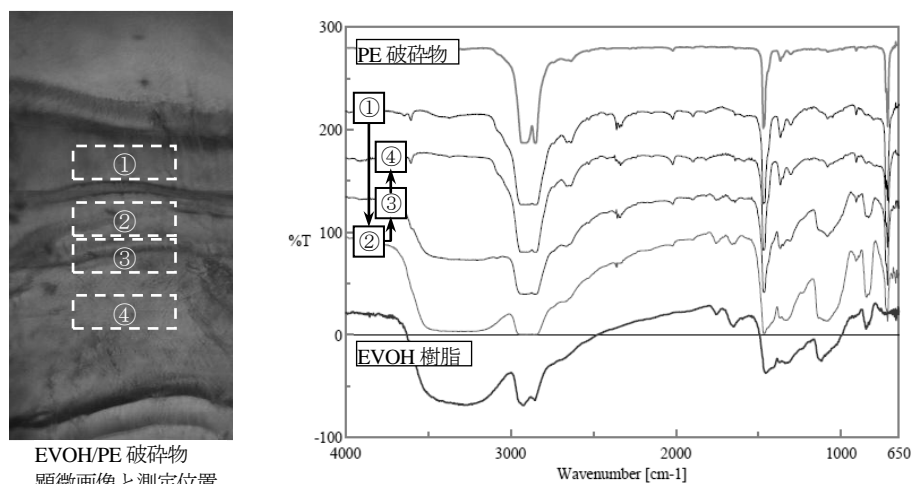
図3 薄膜法による赤外吸収スペクトル

3.3 顕微透過法

薄膜法の透過法によりEVOH/PE破砕物のEVOH成分が測定された。さらに同試料中のEVOH成分の詳細な測定を行なうため、EVOH/PE破砕物についてKBrプレート法により顕微測定用試料を調製し、顕微透過法で測定位置を変えながら赤外線吸収スペクトルを測定した。測定時の顕微画像と測定位置およびそれぞれの赤外吸収スペクトル測定結果を、また比較のために同法にて測定したPE破砕物、EVOH樹脂の赤外吸収スペクトル測定結果を図4に示した。

EVOH/PE破砕物フィルム層の①の位置では 3370cm^{-1} 付近に吸収ピークはなかった。次のフィルム層：②の位置では 3370cm^{-1} 付近に吸収ピークがありEVOH樹脂成分が認められた。さらに、測定位置をずらした③の位置では 3370cm^{-1} 付近の吸収ピークは②に比較して小さくなった。③の位置では、①と同様に 3370cm^{-1} 付近のピークは認められなくなった。スペクトル全体の形で見ても①～②はPEからEVOHへ、②～④はEVOHからPEへのスペクトル形状の変化が見られる。

このことから図4の顕微鏡画像中、①および④の位置はPE成分層、②の位置はEVOH成分層、③の位置は境界部にあたると思われ、EVOH成分は図5中の斜線で表す領域に存在すると推測される。



※ 赤外吸収スペクトル図中の丸数字にそれぞれ対応

図4 EVOH/PE破砕物の顕微画像と測定位置、および顕微透過法による赤外吸収スペクトル測定結果

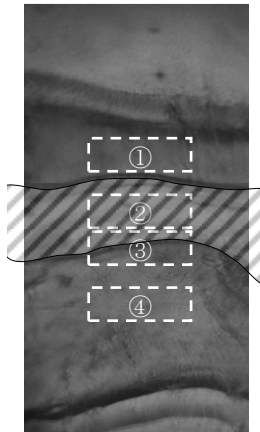


図5 EVOH/PE 破砕物中における
EVOH 成分の分布予想

4. まとめ

EVOH-ポリエチレン積層材の混入した再生ポリエチレン樹脂材料の赤外線吸収スペクトルをATR法、透過法、顕微透過法で測定した結果、ATR法及び凍結粉碎した試料を用いたKBr錠剤法による透過法ではEVOH成分を測定できなかった。ATR法は最も簡便な赤外吸収スペクトル測定手法であるが、EVOH成分の存在を見落とす恐れがある。また凍結粉碎試料を用いたKBr錠剤法による測定でも同様にEVOH成分の有無の判断が困難である。

フィルム化した試料を用いた透過法では、再生ポリエチレン樹脂材料中のEVOH成分の測定が可能であり、さらに顕微透過法ではEVOH成分層の分布を把握することができた。ただし、試料中のEVOH成分が偏在している場合は、顕微透過法のみでは測定位置によってはその存在を見落とす可能性もある。

したがって再生ポリエチレン樹脂材料に混入したEVOH成分の定性手法として、以下のとおり行うことによって、EVOHの定性、偏在の確認が可能である。

- ① まずは最も簡便な手法であるATR法による測定を行う。
- ② ATR法にて検出されなかった場合には試料をフィルム化して透過法による測定（マクロ領域の測定）を行う。
- ③ フィルム透過法によってEVOHの存在を確認できた場合、KBrプレート法による顕微透過法によって、試料中のEVOH成分の分布を測定（マイクロ領域の測定）を行う。

本手法によってフーリエ変換赤外分光装置による再生ポリエチレン樹脂材料に混入したEVOH成分の簡便な定性手法が見いだされた。

【謝 辞】

KBr プレート法による顕微透過赤外吸収スペクトル測定法についてご指導いただきました、独立行政法人産業

技術研究所 主任研究員 柘植明 様 に深謝いたします。

Abstract

With a Fourier transform infrared spectrophotometer (FT-IR), the qualitative analysis technique of EVOH component that mixed into the recycled polyethylene resin material was studied.

EVOH component that mixed into the sample was able to be measured by the transmission method. Moreover, the distribution of the EVOH component layer was grasped by the microscopic-transmission method. However, the mixing EVOH component might not be able to be measured by the attenuated total reflection (ATR) metrology and the potassium bromide (KBr) tablet method. Therefore, its existence might be overlooked by this method.

By the combination of these methods with a FT-IR spectrophotometer, a simple and easy appropriate qualitative analysis technique of EVOH component that mixed into the recycled polyethylene resin material was found.