

高分子フィルムの混合ガス透過性評価技術の確立

牛木龍二・恩田紘樹*

Establishment of evaluation technology of gas permeability of polymeric film
under the environment of mixed gas atmosphere

Ryuji USHIKI, Koki ONDA

本研究では混合ガス存在下における高分子フィルムのガス透過性評価装置を試作した。汎用性フィルムであるLDPE(low density polyethylene)フィルムに対する窒素、酸素、二酸化炭素透過試験を行ったところ、ガス透過度は文献値とほぼ一致したことから、混合ガス存在下でも本試作装置によりガス透過性を評価できることを確認できた。また、20℃における飽和蒸気圧分の水蒸気存在下で窒素、酸素、二酸化炭素透過性評価を行ったところ、二酸化炭素の透過度が乾燥条件と比較し、40%減少した。これは、フィルム表面に結露した水に二酸化炭素が溶解したためと推測された。このように本研究で試作したガス透過性評価装置により、水蒸気の存在によるガス透過性変化の評価も可能なことが示唆された。

キーワード：ガス透過性、混合ガス、LDPEフィルム

In this study, the gas permeability evaluation apparatus was manufactured to evaluate gas permeability of polymeric film under the environment of mixed gas atmosphere. When the gas permeability of low density polyethylene (LDPE) film was evaluated in the presence of nitrogen (N₂), oxygen (O₂) and carbon dioxide (CO₂) mixture, the values of gas permeability were approximately consistent with the values reported in the literature. This result confirmed that the gas permeability of polymeric film could be evaluated by using the designed apparatus. Then, when N₂, O₂ and CO₂ permeability of LDPE film was evaluated under the saturated vapor pressure at 20 °C, CO₂ permeability was decreased by 40% as compared with dry condition. From this result, it was conjectured that CO₂ was resolved in condensed water on LDPE film. Finally, gas permeability in the presence of vapor could be also evaluated by using the designed apparatus.

Keywords : gas permeability, mixed gas, low density polyethylene

1 はじめに

高分子フィルムは軽量でフレキシビリティが高いため、食品や電子部品等の包装、ガス分離膜等様々な用途で用いられる。それぞれの用途に応じて高分子フィルムに求められるガス透過性能は異なり、センターにおいても様々な種類の高分子フィルムのガス透過性能に関する相談や問い合わせが増えている。このことを踏まえてセンターでは、単一ガスに対する高分子フィルムの

ガス透過性を差圧法により評価する装置を作製した¹⁾。

一方、実際には高分子フィルムは単一ガス環境下で使用されることは稀で、ほとんどの場合は複数種類のガスが混在した環境下で使用される。そこで本研究では、混合ガス環境下におけるガス透過性評価を可能とすることを目的に、既設のガス透過性評価装置を改良した。さらに本装置を用いて低密度ポリエチレン(LDPE)フィルムの窒素(N₂)、酸素(O₂)および二酸化炭素(CO₂)

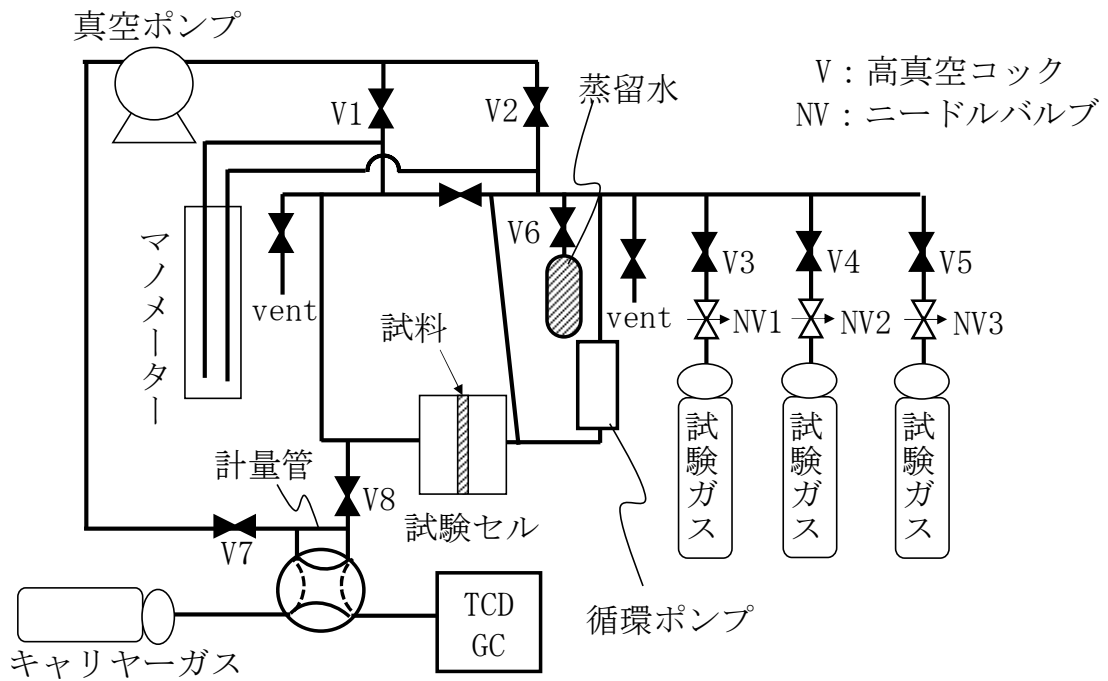


図 1 本研究で作製した混合ガス透過性評価装置の設計模式図

ガス透過性を測定し、文献値と比較することで結果の信頼性について検証した。さらに、本装置の利用例として、水蒸気存在下における LDPE フィルムの N_2 、 O_2 および CO_2 ガス透過性についても評価したので報告する。

2 実験

2.1 混合ガス透過性評価装置の作製

本研究で作製した混合ガス透過性評価装置の設計模式図を図 1 に示す。配管には外径 10mm(肉厚 1mm)の PYREX[®]製ガラスを用い、バルブには三商製高真空コック(z 型 8mm)(V)、真空ポンプに佐藤真空製ベルト駆動型油回転真空ポンプ(TSW-50N)を用いた。

試験セル部には、外径 17mm(肉厚 1.5mm)の PYREX[®]製ガラスを用いた。また試験セル部に試料を設置する際、試料のたわみを防ぐため、久宝金属製作所製のステンレス網(20 メッシュ)で挟んだ。なお、ステンレス網および試料の接着には、ハンツマン・ジャパン製エポキシ系接着剤アラライト(ラピッド)を用いた。このようにして作製した試験セル部の断面積は $1.54 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ だった。

試料を隔てて試験ガスが導入される側を常圧側、その反対側を減圧側とした。常圧側に循環ポンプを組み込むことで任意組成の混合ガスを調製できるようにし、また常圧側に水蒸気の導入を可能とするため、蒸留水の入ったガラス容器を組み込んだ。減圧側には、試料を透過したガスを定量分析するため、熱伝導度検出器型ガスクロマトグラフ(TCD-GC)(GC-8A、島津製作所製)を組み込んだ。この時、常圧側および減圧側の体積はそれぞれ 195.5 cm^3 および 179.9 cm^3 だった。

2.2 高分子フィルムのガス透過性評価

真空ポンプを作動させ、V1 を開けて減圧側を排気し、続いて V2、V3、V4 および V5 を開けて常圧側を排気した。この状態を 1 時間保持した。V1、V2、V3、V4 および V5 を閉じ、排気を終了した。次に NV1 および V3 を開けて常圧側に N_2 ガスを導入した。同様に NV2 および V4 を開け O_2 を、NV3 および V5 を開け CO_2 を導入した。その後、循環ポンプを用いて 30 分間攪拌し、 N_2 、 O_2 、 CO_2 混合ガスを調製した。なお、水蒸気存在下で試験を行う際には、V6 を開け水蒸気を導入した後、 N_2 、 O_2 および CO_2 を導入した。

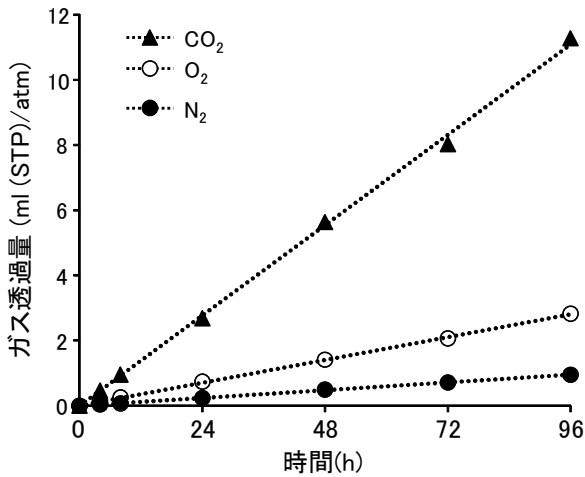


図2 乾燥条件下におけるLDPEフィルムの各種ガス透過量の経時変化

ガス透過量測定の際にはV7を開け計量管(容積8.9ml)内を排気した後、V7を閉じてからV8を開け4、8、24、48、72および96時間後に減圧側に透過したガスを計量管に導入した後、四方切替バルブによりTCD-GCに導入した。なお、GCカラムには信和化学製カラム(Shincarbon ST 内径3mm×長さ6m)を用い、カラムオープン温度40℃で12分間保持した後、昇温速度10℃/minで200℃まで昇温した。また、キャリアガスにはHeを用いた。

TCD-GCで得られたピーク面積値からそれぞれのガス透過量を求め、式1によりガス透過度Rを算出した。

$$R = \frac{D}{T \times A \times t \times \Delta p} \quad \dots \text{式1}$$

R: ガス透過度 [ml/(m²·24h·atm)]

D: ガス透過量 (ml(STP))

T: 試験温度 (K)

A: 透過面積 (1.54×10⁻⁴ m²)

t: 透過時間 (24h)

Δp: 常圧側ガスの分圧 (atm)

3 結果および考察

3.1 LDPF フィルムのガス透過性評価

混合ガス透過性評価装置の性能を評価するため、厚み100μmのアズワン製LDPEフィルムを試料セルに設置した後、試験セル温度を20℃に保持しながら混合ガス透

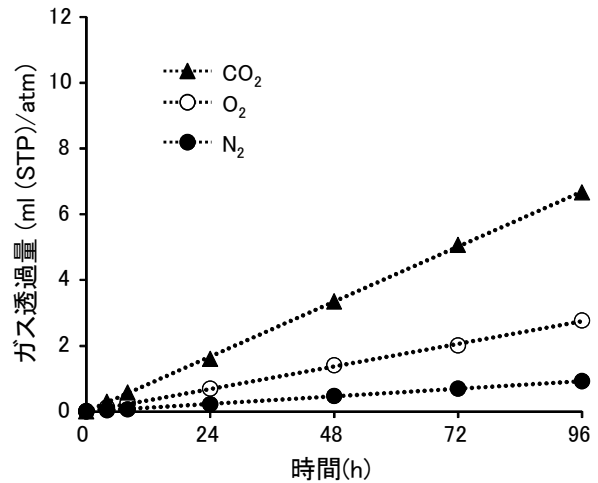


図3 湿潤条件下におけるLDPEフィルムの各種ガス透過量の経時変化

過性評価装置の常圧側にN₂、O₂およびCO₂をそれぞれ500torr、80torrおよび45torrとなるように充填した。この時のLDPEフィルムの各ガス透過量D/Δpの経時変化を図2に示す。N₂、O₂およびCO₂の24時間あたりのガス透過量ml(STP)/24h/atmはそれぞれ0.241ml(STP)/24h/atm、0.736ml(STP)/24h/atmおよび2.695ml(STP)/24h/atmだった。

LDPEフィルムに対するN₂、O₂およびCO₂の透過度を式1により算出したところ、それぞれ1.56×10³、4.78×10³および1.75×10⁴ ml(STP)/(m²·24h·atm)となった。LDPEフィルムに対するN₂、O₂およびCO₂透過度はそれぞれ1.00×10³~1.30×10³、3.00×10³~4.00×10³および1.50×10⁴~2.00×10⁴ ml(STP)/(m²·24h·atm)と報告されており²⁾、本実験で得られた数値と概ね一致した。このことから、本研究で作製した混合ガス透過性評価装置を用いて高分子フィルムに対する混合ガス透過性評価ができることが示唆された。

3.2 水蒸気存在下でのガス透過性評価

高分子フィルムはドライ環境下だけでなく、水蒸気存在下で使用されることも想定される。また、各種ガスのガス透過性は水蒸気の有無によって変動する事が報告されている^{3), 4)}。このことを踏まえて本節では、混合ガス透過性評価装置を用い、水蒸気がLDPEフィルムのガス透過性に及ぼす影響について評価するため、常圧側に飽和蒸気

圧(21 torr)分の水蒸気を加えた後、N₂、O₂ および CO₂ をそれぞれ 500torr、80torr および 45torr となるように導入し、LDPE フィルムの N₂、O₂ および CO₂ 透過性評価を行った。この時の LDPE フィルムの各ガス透過量 $D/\Delta p$ の経時変化を図 3 に示す。N₂、O₂ および CO₂ の 24 時間あたりのガス透過量 ml(STP)/24h/atm はそれぞれ 0.223 ml(STP)/24h/atm、0.693ml(STP)/24h/atm および 1.603 ml(STP)/24h/atm だった。

式 1 より、LDPE フィルムに対する N₂、O₂ および CO₂ の透過度はそれぞれ 1.45×10^3 、 4.50×10^3 および 1.04×10^4 ml(STP)/(m²·24h·atm)となり、CO₂ の透過度のみ乾燥条件下と比較し 40%低下した。

次に、試験セル温度を 30°C に昇温して同様の試験を行ったところ、CO₂ の 24 時間あたりのガス透過量は 2.381ml(STP)/24h/atm であり、透過度は 1.55×10^4 ml(STP)/(m²·24h·atm)となった。このように、試料セル温度を 30°C に昇温することで、乾燥条件下での透過度に近い値と示した。

試験セル温度 20°C の場合、CO₂ の透過度が水蒸気存在下と乾燥条件下とで異なる値となったのは、水蒸気の結露により高分子フィルム表面に液体の水が存在することで、CO₂ が水に溶解したためと考えられた。

このように、本研究で試作した混合ガス透過性評価装置を用いることで水蒸気存在下でのガス透過性評価も可能であることが示唆された。

5. まとめ

①混合ガス透過性評価装置を用い N₂、O₂、CO₂ 混合ガスの透過性試験を行った結果、乾燥条件下では LDPE フィルムに対する各種ガス (N₂、O₂、CO₂) 透過度は文献値と概ね一致した。このことから、本装置を用いることで混合ガスの透過性をガス種毎に一斉に評価できることが示唆された。

②CO₂ 透過度は湿度環境によって変化することができた。

このようにセンターで自作した混合ガス透過性評価装置を用いることで、種々の高分子フィルムのガス透過性を評価できるこ

とが示唆された。今後、様々な実際の使用環境下を模擬した条件でのデータの蓄積を行っていききたい。

文献

- 1)牛木龍二, 恩田紘樹, 群馬産業技術センター研究報告, 43-45(2017)
- 2)機能性食品包装材料 石谷 p73
- 3)松宮紀文, 井上紀夫, 真野弘, 原谷賢治, 化学工学論文集 25 巻, 3 号, 367-373(1999)
- 4)箕浦憲彦, 仲川勤, 化学と工業化学, 1976 巻, 8 号, 1271-1276 (1976)