

ポリエチレンおよびEVA共重合体フィルムの ガスおよび水蒸気透過性

江 村 徳 昭*
片 山 寿 次*
井 本 博*
小 坂 勇 次 郎*

Permeability of Gases and Water Vapor through Polyethylene and EVA Copolymer Films

Noriaki Emura
Hisaji Katayama
Hiroshi Imoto
Yujiro Kosaka

This work includes an investigation on the permeability of several organic and inorganic gases and water vapor through the films of various types of polyethylenes and EVA copolymers with different vinyl acetate contents.

The results obtained are as follows:

- (1) Permeability coefficient, P , at 23°C for polyethylenes increases in the following order: $P_{N_2} < P_{O_2} < P_{CH_4} < P_{C_2H_6} \approx P_{C_2H_4} < P_{C_3H_8} < P_{C_3H_6} \approx P_{CO_2} < P_{i\text{-}C_4H_{10}} < P_{n\text{-}C_4H_{10}}$.
- (2) With lowering the density of polyethylene, the permeability of gases and water vapor through the film increases.
- (3) Dependency of permeability of inorganic gases on film thickness is hardly detectable.
- (4) Gas and water vapor permeability to EVA copolymers increases with increasing vinyl acetate content of copolymer.

The experimental data obtained proved the validity of the correlation, $P = K X_a^n$, where K and n are constants and X_a is volume fraction of amorphous phase in copolymer.

1. ま え が き

ポリエチレンのガスおよび水蒸気透過性については多くの人々によって詳細に検討され、透過係数は主として密度、すなわち結晶化度によって支配され¹⁾、分子量や分岐の影響は小さいことが知られている²⁾。しかし、透過係数の絶対値はたとえ密度が同一であっても、試料によって若干異なり、文献にみられる測定値はあまりよく一致していない^{3) 4)}。そこで、1966年より上市された日

本ポリケミカル(株)製高圧法ポリエチレン(商品名ペトロセン)の各グレードについて窒素、酸素、炭酸ガス、ヘリウム、フレオン22、メタン、エタン、プロパン、*n*-ブタン、エチレン、プロピレン、イソブチレンおよび水蒸気の透過性について検討した。

さらに、最近フィルム分野への進出が著しいエチレン-酢酸ビニル共重合体(日本ポリケミカル製EVA、商品名ウルトラセン)のガス透過性についても検討した。エチレン-酢酸ビニル共重合体のガス透過性につい

* 日本ポリケミカル(株)研究所

での報告は少なく⁵⁾、詳細については、ほとんど知られていない。そこで、本報では主として酢酸ビニル含量とガスおよび水蒸気透過係数の関係について検討した。

2. 実 験

[1] 試 料

本実験に用いた樹脂を Table 1 に示した。No. 1~No. 8 はペトロセン, No. 9, 10 はウルトラセン, No. 16~No. 20 は他社製高圧法ポリエチレンである。No. 11~No. 15 はウルトラセンと同一条件で重合したエチレン-酢酸ビニル共重合体試作品である。

これらの樹脂を用いて、下記条件でインフレーションフィルムを作成し、室温で一週間以上コンデイションングしたのちガス透過試験に供した。

押出機; 40mmφ, L/D=20

フィルム引取速度; 8 m/min.

フィルム折径; 25 cm

ブローアップ比; 2.1

フィルム厚さ; 0.04 mm (ただし、フィルム厚さの影響の検討には 0.02~0.2 mm のフィルムを使用した。)

なお、メルトインデックスは、ASTM D 1238-65T,

Table 1 Characteristics of resins used

No.	Resin	M 1 (gr./10min)	V.Ac. content (%)	Density (annealed) (gr./c.c.)	Density of film (gr./c.c.)	Remarks
1	Petrothene 203	8.0*	—	0.9169	0.9158	Commercial polyethylene produced by Nippon Polychem. Co.
2	" 219	3.0*	—	0.9340	0.9310	"
3	" 205	3.0*	—	0.9236	0.9220	"
4	" 115	5.0*	—	0.9236	0.9225	"
5	" 207	8.0*	—	0.9235	0.9223	"
6	" 112	3.0*	—	0.9212	0.9199	"
7	" 280	1.4*	—	0.9238	0.9231	"
8	" 291	0.6*	5.0	0.9275	0.9250	"
9	Ultrathene 634	3.0*	26.0	—	0.9495	Commercial EVA copolymer produced by Nippon Polychem. Co.
10	" 630	1.5*	16.0	—	0.9369	"
11	EVA-1	3.0	21.1	—	0.9454	EVA copolymer manufactured for trial.
12	EVA-2	3.1	13.9	—	0.9378	"
13	EVA-3	2.8	9.0	—	0.9335	"
14	EVA-4	6.1	6.2	—	0.9320	"
15	EVA-5	5.1	2.7	—	0.9297	"
16	PE-1	4.0	—	0.9237	0.9225	Commercial polyethylene produced by company A
17	PE-2	5.3	—	0.9199	0.9188	"
18	PE-3	6.9	—	0.9172	0.9163	Commercial polyethylene produced by company B
19	PE-4	7.1	—	0.9201	0.9197	"
20	PE-5	3.4	—	0.9198	0.9195	"

* nominal value

酢酸ビニル含量は赤外法により求めた。またポリエチレンの密度は圧縮成型後、100°Cで1時間アニーリングし ASTM D 1505-63T により測定した。さらに実際に透過試験に用いたフィルムの密度も ASTM D 1505-63T

により測定した。一般にポリエチレンの密度は加工条件や加工方法によって異なり、ひいてはガス透過性にも影響するため^{4) 6)}、実際に透過試験に用いたフィルムの密度を測定しなければならない。

[2] ガス透過係数の測定

ガス透過係数は東洋テスター工業(株)製ASTM-III型ガス透過試験機を用い、ASTM D 1434-63 に準じて測定した。ガス透過有効面積は 63.6 cm²、低圧側容積は 10.0 c.c. である。圧力変化は水銀柱の高さをカセットメーターで読んだ。無機ガスの場合は圧力差によって透過係数は変化しないが⁷⁾、有機ガスの場合には圧力差の影響が大きいので⁸⁾、比較を容易にするため圧力差はいずれも 0.5 kg/cm² に保った。測定は 23 ± 0.5 °C で行なった。透過係数 P は次式で計算した。

$$P = \frac{dP}{dt} \cdot \frac{l \cdot V \cdot 273}{P_d \cdot A \cdot (273 + T) \cdot 76} \quad \dots\dots(1)$$

(cc·mm/m²·sec·cmHg)

ここで dP/dt ; 低圧側の圧力変化, l ; フィルムの厚さ, V ; 低圧側容積, T ; 測定温度, A ; フィルム面積, P_d ; 高圧側と低圧側の圧力差。

なお、測定は同一条件で 2 回づつ行なった。二つの測定値の範囲から標準偏差を求め測定精度(95%信頼限界)を推定したところ、実測値の ±2.6% であった。

[3] 透湿率の測定

J I S Z 0208 記載の方法により測定した。温度 40 °C、関係湿度 90% の条件下で 24 時間ごとにカップの重量増加を測定し、次式で透湿率 P_{H₂O} を求めた。

$$P_{H_2O} = \frac{dw}{dt} \cdot \frac{l}{P_d \cdot A} \quad \dots\dots(2)$$

(gr·mm/m²·sec·cmHg)

ここで, dw/dt ; 単位時間当りの重量増加, l ; フィルムの厚さ, A ; 試料の面積, P_d ; 水蒸気圧差(≒5cmHg)

なお、インフレーションフィルムの外面を高湿度側にむけた場合と内面を高湿度側に向けた場合の両者について測定し、前者が若干高い透湿率を示すことを確認したが、大差がないのでここではその平均値を報告する。

3. 結果および考察

[1] フィルム厚さの影響

0.02~0.2mm 厚さのペトロセン 203 および 207 フィルムに対する炭酸ガスおよび窒素ガス透過係数 (P_{CO₂}, P_{N₂}) を測定し Fig. 1 に示した。不活性ガスの場合には、フィルムの厚さによって透過係数は変わらないといわれているが⁹⁾、ここで検討した結果も同様に透過係数が小さい系ではほとんどフィルム厚さの影響を受けなかった。しかし透過係数が大きい系 (203, P_{CO₂}) では、フィルム厚さが小さくなるとわずかに透過係数が小さくなる傾向があった。これは拡散境界の影響¹⁰⁾と考えられる。

る。

[2] ポリエチレンフィルムに対する無機ガスおよび水蒸気透過性

各種ポリエチレンフィルムに対する窒素、酸素、炭酸ガスの透過係数および透湿率を Table 2 に示した。透過係数の比 P_{CO₂}/P_{N₂} および P_{O₂}/P_{N₂} も示したが、両者ともフィルムの種類によらず一定の値を示した¹¹⁾。

一般にポリエチレンフィルムのガスおよび水蒸気透過性は密度の上昇とともに低下することが知られているが、ここでも同様な傾向を示した。しかし、密度または結晶化度依存性の定量的な関係は、検討した密度範囲がせまいためにはっきり掴むことはできなかった。ペトロセン 291 は異常に大きい透過性を示しているが、これは酢酸ビニル共重合体のためである。

ペトロセンフィルムと A 社および B 社のポリエチレンフィルムの透過性を比べ、有意な差はみられなかった。Fig. 2 に文献で報告されている 25 °C における窒素ガス透過係数を比較した。ペトロセンフィルムのうち密度の異なる 3 種のフィルム, 203, 205 および 219 を選び、プロットした。この場合、23 °C のデータから 25 °C における窒素ガス透過係数を計算するに当って、203, 205 お

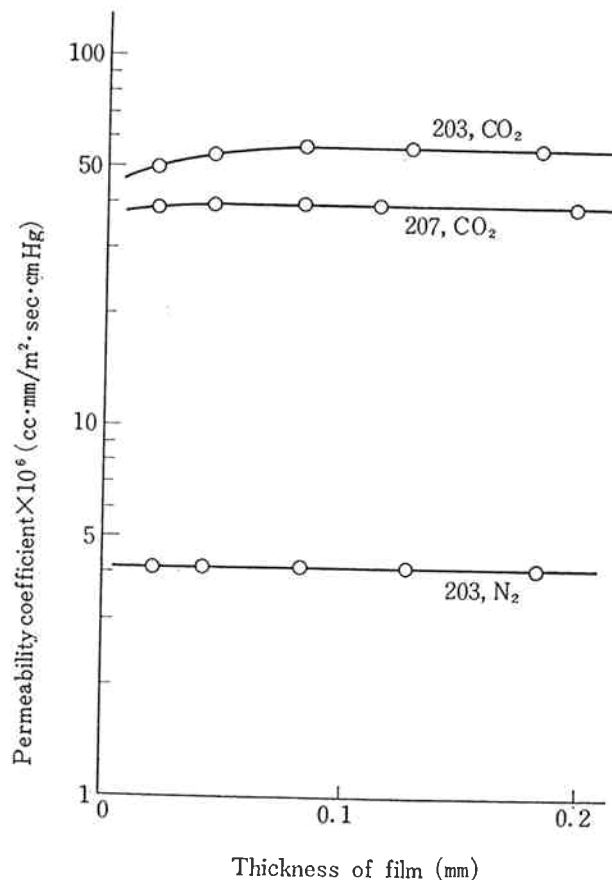


Fig. 1 Permeability through polyethylenes at 23°C vs. film thickness

Table 2 Permeability of inorganic gases and water vapor through polyethylene films

Resin	$P_{N_2} \times 10^6$	$P_{O_2} \times 10^6$	$P_{CO_2} \times 10^6$	P_{O_2}/P_{N_2}	P_{CO_2}/P_{N_2}	$P_{H_2O} \times 10^6$
	$\left(\frac{\text{cc}\cdot\text{mm}}{\text{m}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg}}\right)$	$\left(\frac{\text{cc}\cdot\text{mm}}{\text{m}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg}}\right)$	$\left(\frac{\text{cc}\cdot\text{mm}}{\text{m}^3\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg}}\right)$			$\left(\frac{\text{g}\cdot\text{mm}}{\text{m}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg}}\right)$
203	5.6 ₉	12.9	57.9	2.2 ₇	10.1	1.6 ₃
219	2.0 ₄	5.6 ₇	23.7	2.7 ₈	10.8	0.6 ₄
205	4.2 ₁	9.5 ₃	42.3	2.2 ₆	10.0	1.1 ₀
115	3.8 ₀	9.7 ₂	42.4	2.5 ₅	10.6	1.1 ₃
207	3.7 ₅	8.8 ₁	38.9	2.3 ₅	10.2	1.1 ₆
112	4.0 ₀	9.3 ₆	42.1	2.3 ₄	10.3	1.3 ₄
280	4.0 ₂	9.9 ₃	43.0	2.4 ₇	10.4	1.1 ₀
291	6.7 ₉	15.0 ₃	76.3	2.2 ₆	10.6	3.7 ₃
PE-1			45.5			1.2 ₃
PE-2			51.4			1.2 ₀
PE-3			53.8			1.2 ₅
PE-4			51.0			1.3 ₀
PE-5			51.9			1.3 ₃

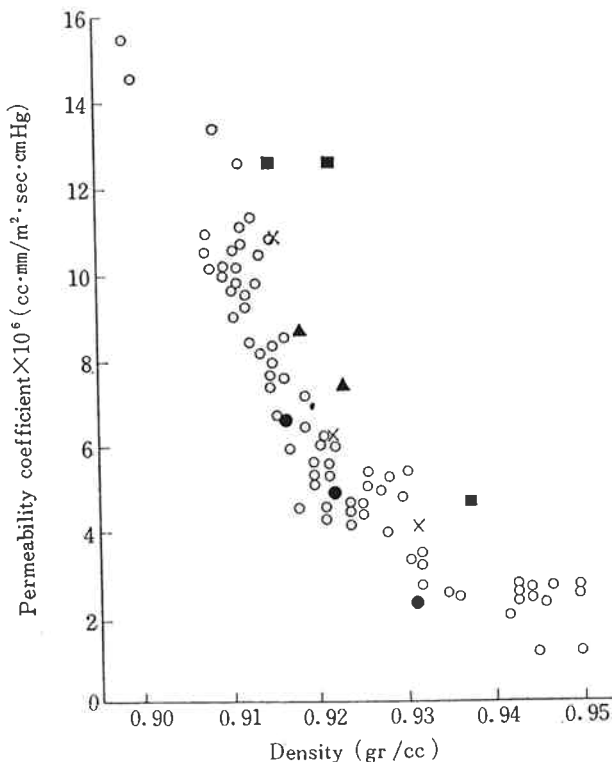


Fig. 2 Nitrogen gas permeability through polyethylene at 25°C comparing with results reported in the literature

● : this work, ○ : data of Alter⁴⁾,
 ▲ : data of Brandt²⁾, ■ : data of Myers¹²⁾,
 × : data of Michaels⁶⁾

よび 219 フィルムの窒素ガス透過の活性化エネルギーはそれぞれ 11, 12 および 13 Kcal/mol¹³⁾ を用いた。Fig. 2 の結果からわかるように、本報で測定した値は文献値と比較的良好一致しているが、若干低値を示した。文献記載の値は主として圧縮成型したフィルムに対する結果であるが、本報の結果はブロー比の比較的大きいインフレーションフィルムに対するそれであるため、配向の影響¹⁴⁾もあると考えられる。また Table 2 に示した透湿度を Klute ら¹⁵⁾ がまとめた P_{H_2O} の文献値と比較したところよく一致した。

[3] ポリエチレンフィルムに対する有機ガス透過性

密度の異なる 3 種のフィルム (203, 207 および 219) を選び、メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、エチレン、プロピレン、イソブチレン、フロン22の各ガスの透過係数を測定した。結果を Fig. 3 に示した。透過係数は $P_{CH_4} < P_{CCl_2F_2} < P_{C_2H_6} \approx P_{C_2H_4} < P_{C_3H_8} < P_{C_3H_6} < P_{C_4H_8} < P_{C_4H_{10}}$ の順序で、いずれも密度の上昇とともに低下した。

一般に透過係数は後述の(5)式で示されるように、ガスの溶解度と拡散係数の積で示される。ポリエチレンに対するガスの溶解度は同族列であれば分子容に対数的に比例するといわれており¹⁶⁾、ガスの炭素数の増加とともに透過係数が大きくなるのはポリエチレンへの溶解度が增大するためと考えられる。

また、Fig. 3 にヘリウムの透過係数を示したが、密度依存性は他のガスに比べ異なった挙動を示した。これは拡散機構の違い¹⁷⁾によるものと考えられる。

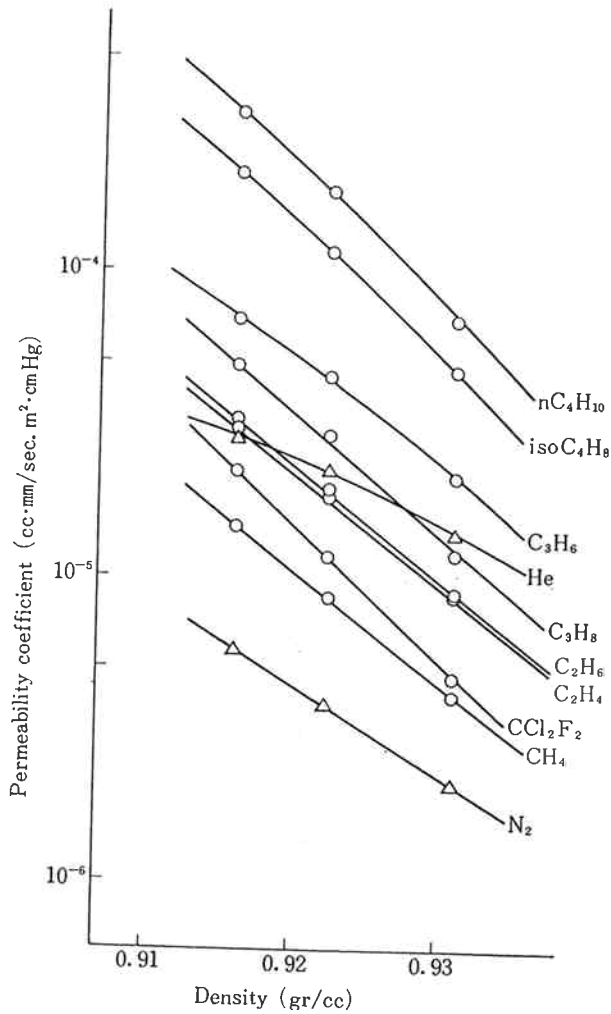


Fig. 3 Permeability of organic gases through polyethylene films vs. density

[4] エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルムに対する透過係数

エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルムのガス透過性についてはくわしいことはわかっていない。そこでエチレン酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル含量と炭酸ガス、窒素透過係数および透湿率の関係について検討した。測定結果を Table 3 に示す。透過係数はいずれも酢酸ビニル含量の増加とともに急激に増大した。また P_{CO_2}/P_{N_2} 比は酢酸ビニル含量の増加により若干大きくなった。

Lasoski ら¹⁸⁾によると、ガスおよび水蒸気の吸収および拡散は非晶部のみで起り、非晶部の容量分率 (X_a) に比例し、次式で示される。

$$S = S_a \cdot X_a \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$D = D_a \cdot X_a \quad \dots\dots\dots(4)$$

ここで S ; 溶解度, D ; 拡散係数, 添字 a は非晶部をあらわす。

透過係数 P は S と D の積で示される。したがって,

$$P = S D = S_a \cdot D_a \cdot X_a^2 = P_a X_a^2 \quad \dots\dots\dots(5)$$

Kamath らの報告したエチレン-酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル含量と結晶化度の関係¹⁹⁾ および試料の密度から X_a を計算し、 P に対してプロットすると Fig. 4 のように直線で示された。直線の傾斜は P_{N_2} ; 2.3, P_{CO_2} ; 2.8, P_{H_2O} ; 5.9 といずれも(5)式で示される 2 よりも大きい値を示した。

このような共重合体においては、共重合組成によって

Table 3 Permeability of N_2 , CO_2 and water vapor through EVA films

Resin	$P_{N_2} \times 10^6$ (cc·mm/m ² ·sec·cmHg)	$P_{CO_2} \times 10^6$ (cc·mm/m ² ·sec·cmHg)	P_{CO_2}/P_{N_2}	$P_{H_2O} \times 10^6$ (g·mm/m ² ·sec·cmHg)
UE 630	6.6 ₉	115	17.2	12.3
UE 634	9.9 ₉	178	17.8	31.0
EVA-1	8.5 ₃	153	17.9	18.9
EVA-2	5.7 ₇	97	18.0	7.6
EVA-3	4.4 ₇	74	16.6	—
EVA-4	3.6 ₀	59	16.4	3.1 ₆
EVA-5	3.0 ₆	43	14.2	1.5 ₅

非晶部の酢酸ビニル含量が異なってくるので、ポリエチレンのように $P_a = \text{一定}$ と見直すことは困難である。したがって P_a は共重合組成、ひいては X_a の関数であると考えられる。すなわち、 $P_a = K \cdot F(X_a)$, (5)式と組合せて、つぎのように近似的に示すことができる。

$$P = K \cdot F(X_a) \cdot X_a^2 \approx K \cdot X_a^n \quad \dots\dots\dots(6)$$

Fig. 4 の結果は(4)式で説明することができる。共重合体のガス透過については複雑な挙動をすることが多く²⁰⁾、さらに詳細な検討が必要である。

なお、ウルトラセン 634 を加水分解して作成したエチレン-ビニルアルコール共重合体フィルムの透過係数は $P_{N_2} = 1.0 \times 10^{-6}$, $P_{CO_2} = 1.9 \times 10^{-5}$, $P_{H_2O} = 2.7 \times 10^{-6}$

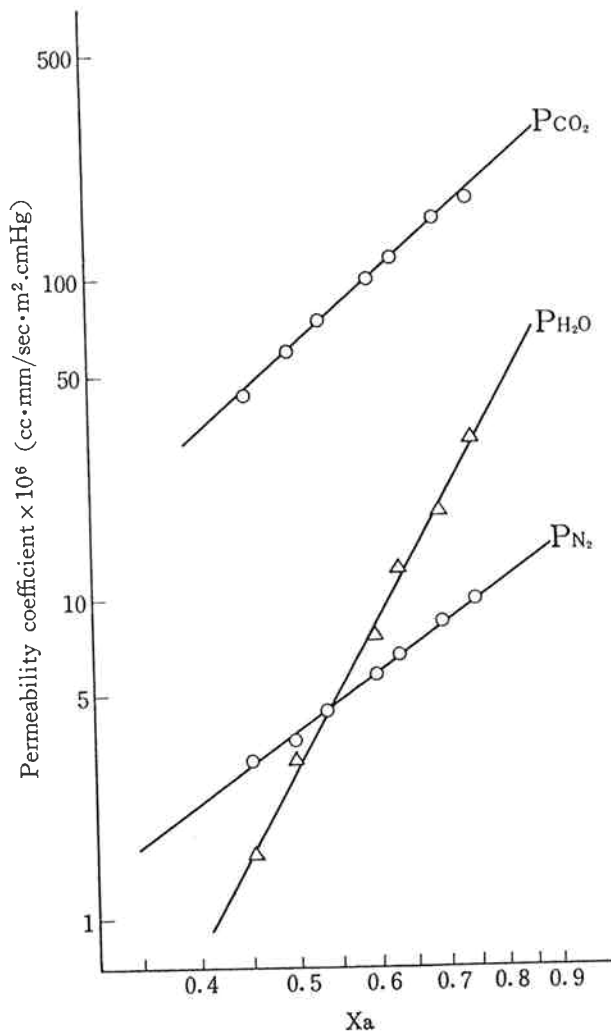


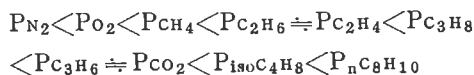
Fig. 4 Permeability through EVA copolymer films vs. volume fraction of amorphous phase

で極めて小さい値を示した。

4. まとめ

ポリエチレンおよびエチレン-酢酸ビニル共重合体フィルムに対するガス透過性および透湿性について検討しつぎのことが明らかになった。

1. ポリエチレンフィルムに対するガス透過係数はつぎの順序で、いずれも密度の上昇とともに小さくなった。



2. ポリエチレンフィルムに対するガス透過係数はフィルム厚さの影響をほとんど受けない。

3. エチレン-酢酸ビニル共重合体に対するガス透過係数および透湿率は、酢酸ビニル含量の増加とともに急激に増大した。そして経験的に非晶部分の容量分率 (X_a) の関数であらわされた。

文 献

- 1) 例えば 伊藤; "高化", **16**, 207 (1959).
- 2) 例えば W.W. Brandt; *J. Polymer Sci.*, **41**, 403 (1959).
- 3) C.H. Klute, P.J. Franklin; *J. Polymer Sci.*, **32**, 161 (1958).
- 4) H. Alter; *J. Polymer Sci.*, **57**, 925 (1962).
- 5) R.L. Alexander et al.; *J. Polymer Eng. Sci.*, **6**, 5 (1966).
- 6) A.S. Michaels, R.B. Parker; *J. Polymer Sci.*, **41**, 53 (1959).
- 7) S.A. Stem; *Modern Plastics*, **42**, (2), 156 (1964).
- 8) N.N. Li, et al.; *A. I. Ch. E. Journal*, **10**, 666 (1964).
- 9) 伊藤; "産工試報告", **16**, 6 (1957).
- 10) 武田; "日化誌", **74**, 207 (1953).
- 11) V. Stannett et al.; *J. Polymer Sci.*, **36**, 89 (1955).
- 12) A.W. Myers et al.; *Modern Plastics*, **34**, (9), 157 (1957).
- 13) 伊藤; "高化", **18**, 1 (1961).
- 14) R.W. Roberts, et al.; *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 2175 (1963).
- 15) C.H. Klute, P.J. Franklin; *J. Polymer Sci.*, **32**, 161 (1958).
- 16) C.E. Rogers et al.; *J. Polymer Sci.*, **45**, 61 (1960).
- 17) 伊藤; "高化", **18**, 124 (1961).
- 18) S.W. Lasoski, W.H. Cobbs; *J. Polymer Sci.*, **36**, 21 (1959).
- 19) P.M. Kamath, R.W. Wakefield; *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 3153 (1965).
- 20) P.W. Morgan; *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 2296 (1953).