

高分子フィルム・膜の気体透過率測定装置

箕浦 憲彦 (元製品科学研究所)

要旨：高分子フィルム（プラスチックフィルム）は、気体を透過させにくい性質を持つことに着目して包装材料として研究され、今日では広く利用されるようになった。フィルムの気体透過性能を評価するために、1960－70年代に製品科学研究所の仲川勤博士は気体透過率測定装置を試作し、改良してきた。これらの装置を用いて各種高分子フィルムの気体透過性を高精度に測定した結果、高分子の種類により気体を透過させる能力が異なること、さらに同じ高分子でも透過させる気体の種類によって透過速度が異なることを明らかにした。包装分野での気体遮断化とは逆に、大きな気体透過性を持つ高分子を探索することにより、気体混合物を透過させてそれぞれの気体に分離することができる高分子膜の研究開発に貢献することができた。また、含水した高分子フィルムの酸素透過性能を評価する装置も試作し、コンタクトレンズなどの材料開発にも利用できることを示した。JIS や ISO 規格に採択された測定装置は市販され、プラスチック産業のみならず、食品、医療、電気・電子など多くの産業分野の発展に貢献した。

1. はじめに

通商産業省では、1960－70年代、貿易振興政策にもとづき、船便での工業製品の輸出を考慮して高温多湿条件下での製品の劣化を防ぐため、製品の包装技術の高度化が求められた。

高分子材料は容易に薄膜化できることが特徴である。この薄膜フィルムが気体を透過させにくい性質を持つことに着目して、包装材料として盛んに研究開発された。当時、高分子材料の多くはアメリカなど海外で開発され、またそのフィルムも海外のメーカーで製造されていたため、わが国ではそれらを入手して包装材料としての適合性を評価することが重要であった。その当時、製品科学研究所に「基礎性能部・包装材料課および機能材料課」が設置され、高分子フィルムの気体透過性能評価技術および高機能化技術の確立などの研究が行われていた。

2. 当該科学技術の発展の推移

日本の化学関連企業は高分子フィルムの薄膜化技術に力を注いでいた。新しい高分子材料が次々に開発されてそのフィルム製造技術が確立された際、そのフィルムに欠陥、微小な穴（ピンホール）がないことを確認するとともに、気体遮断（ガスバリア）性能を評価する必要があった。

気体透過測定方法には、表1に示すように、フィルムを透過してきた気体の量を検出する方法により分類され、それぞれ特徴を持っている。圧力法は測定装置内の気体を真空ポンプで排気する必要があるが、古くから用いられている方法である。検出法の進歩に伴って様々な気体透過率測定装置が機器メーカーにより市販された。

表1 気体透過率測定方法

気体透過率測定法	計測量
圧力法（高真空法、低真空法）	積分値
容積法	積分値
重量法	積分値
ガスクロマトグラフ法	微分値
電極法	微分値
赤外線検出法	微分値
熱伝導度法	微分値
質量分析法	微分値

3. 当該科学技術実現のキーとなった主要なポイント

3.1 気体透過率測定装置の開発

製品科学研究所・機能材料課長の仲川勤博士は、JIS および ASTM 規格に準じた（資料1、2）、フィルムの装着が容易でロータリー型真空ポンプのみで測定可能な装置を設計・試作した。すなわち、フィルムの片面に測定すべき気体を接触させ、フィルムを透過してきた気体の量をU字型マノメータの圧力変化量として計測する気体透過セル（図1）で、一定時間ごとに水銀柱の差をカセットメータで読み取る方式である。これを組み込んでシステム化した装置は理化精機工業株式会社（現東洋理化株式会社）より「製科研式気体透過率測定装置」として実用化された（図2）。現在は金属配管で圧力センサを装備した改良型が市販されている（図3）。

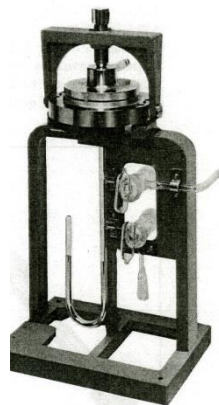


図1. 低真空法気体透過セル

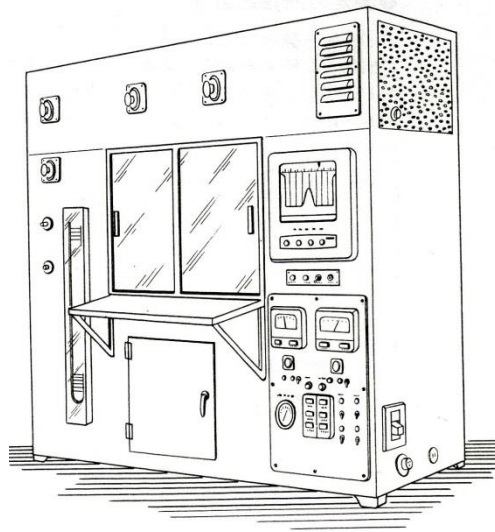


図 2. 製科研式気体透過率測定装置 (第 1 世代)



図 3. 製科研式気体透過率測定装置 (第 2 世代)

仲川勤博士はこの装置の測定法だけでなく、それに必要な透過の基礎的事項、さらに代表的な高分子フィルムの気体透過データについても本にまとめた(文献 1)。製品科学研究所にはいろいろなメーカーから技術指導およびサンプル測定の依頼があり、包装材料としての規格に適合するフィルムに対しては、国立研究所として証明書を発行する業務を担っていた。

高分子フィルムの気体透過性に関する研究を極めるため、仲川勤博士は、科学技術庁の長期在外研究員として 1968 年 8 月から 1 年間、米国ノースカロライナ州立大学化学工学

科の V. Stannett 教授の下に留学した。教授は高分子フィルムの気体透過研究および放射線化学の研究で世界的に著名であった。仲川勤博士は滞在中に、放射線に安定なポリ塩化ビニルの合成とそのフィルムの気体透過の研究を行った（文献2）。

1970年代、ピンホールのない高分子フィルムの超薄膜製造技術が、国内のプラスチック関連企業の努力により著しく進歩した。ちょうど、清潔好きな国民性に由来する個包装の要求にあいまって、国内の食品流通業界の変革に伴うビン・カンから軽量のプラスチック容器への移行により包装対象品目（注1）が増え、包装材料の需要がうなぎ上りに増加した。それと同時に、ガスバリアの要求性能が次第に高くなった（注2）。この要求を一種類の高分子材料で満たすことは難しいことからさまざまな種類の高分子超薄膜を多層化（ラミネート）する技術開発が盛んになってきた。さらに、プラスチックフィルム表面への金属蒸着技術が出現し、ガスバリア能の飛躍的向上に貢献した。

1972年4月に私は仲川勤課長の研究室に配属され、試作された気体透過率測定装置を使って企業からの依頼サンプルの測定を行っていた。しかし、依頼サンプルの多くは高ガスバリアフィルムのため、真空コックの部位には揮発性成分の少ない高性能なグリースを使用するなどの工夫を試みていたが、しばしばフィルムを透過した気体量よりも測定装置自体からの漏れ量の方が多く、正確な測定値が得られないという結果となり、この問題の解決を迫られていた。このような難透過性フィルムの気体透過量を正確に測定するため、仲川勤博士は、留学中に得た知識をもとに測定装置を自ら設計し、高度な技術を持つガラス細工職人に依頼して測定装置（高真空法）を完成させた（図4）。

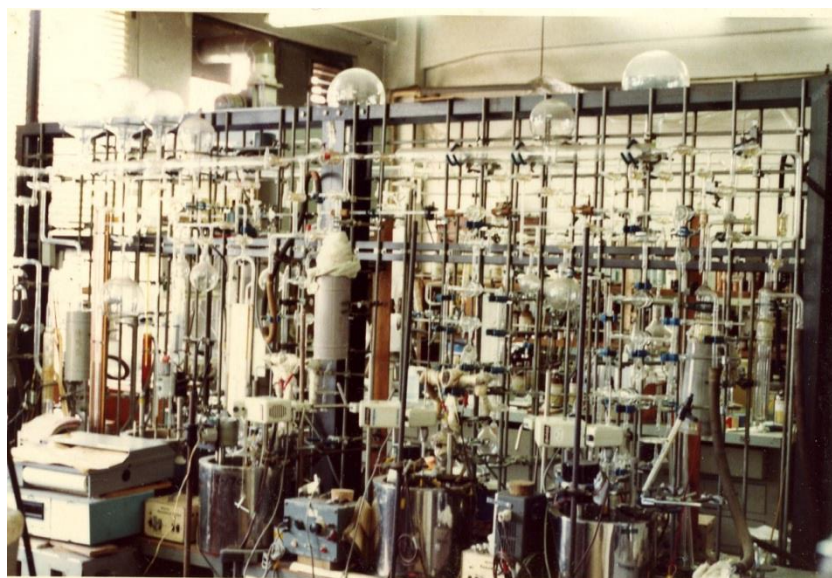


図4. 高真空法による気体透過率測定装置

この装置は高価なパイレックスガラス製の高真空ラインで、到達真空度の高い水銀拡散

ポンプ、高精度マククラウド真空計、さらに米国NASAの宇宙航空技術で開発された最先端な高感度電気式微差圧計(Baratron)などが装備され、試料フィルムが装着される部分には漏れ防止のための水銀シール構造を採用し、系全体を $10^{-5}\sim 10^{-6}\text{mmHg}$ になるまで真空に引く構成のため(文献1, 3)、この装置の完成には多額の研究費が必要であった。

当時、高分子フィルム中の気体の輸送現象については学術的にいくつかのメカニズムが提案されていた。高分子フィルムの製造条件や透過測定温度などによりフィルム中の物理的構造が異なることから、非多孔質の場合フィルム表面への気体の溶解とそれに伴う高分子鎖の分子運動に基づく自由体積中の拡散(溶解・拡散説)、ガラス状高分子フィルムでは微小な孔(マイクロポイド)の中を拡散、微多孔高分子フィルム中での拡散、などそれぞれのフィルムに対して学会ではいろいろな議論がなされた。このようなメカニズムを明らかにするためには高性能な測定装置で拡散係数や透過係数を正確に求める必要があり、この装置を見るため大学や企業から多くの研究者が製品科学研究所に見学に訪れた。高性能な測定装置の開発が高分子フィルムの気体透過現象の学問的解明にも大いに貢献したと考えられる。

高ガスバリア能をもつフィルムでも湿度が高い条件下では、ガスバリア能が低下しやすいことが知られていた。特に、分子間水素結合を形成しやすい極性基をもつ高分子では、乾燥条件下で分子運動が抑制されているため一般にガスバリア能が高いが、水分子によりその水素結合が切断されると分子運動が活発になりガスバリア能が低下する。したがって、気体透過性に対する水の影響を調べなければならない。また、スープ、マヨネーズ、レトルト食品などの含水食品の包装ではフィルムが常に水と接触した条件下で使用されるため、その条件に類似した状態での気体(特に酸素)透過度を測定する必要がある(注3)。そこで、フィルムが含水した状態での酸素透過量を測定する装置を開発した(図5)。



図5. 含水状態フィルム(右側の電極棒の先端)用の製科研式フィルム酸素透過率計。

この装置は、液中の酸素濃度の測定に用いられる酸素電極法の原理を応用したものであるが、フィルムの性能評価の際に測定試料を容易に交換できるように、また水で膨潤した機械的強度の低い試料にも対応できるように工夫したものである（文献1、3および資料3）。この装置を用いて高ガスバリア能をもつEVA1（エチレンービニルアルコール共重合体）フィルムに対して酸素透過性におよぼす水の影響を明らかにし、この測定法の有用性を示した（文献4）。本装置も、「製科研式フィルム酸素透過率計」として理化精機工業株式会社（現東洋理化株式会社）より市販されている（注4）。

3.2 気体分離膜の開発

いろいろな高分子フィルムの気体透過性を種々の気体について正確に測定するにつれて、同じ高分子フィルムでも気体の種類によって透過速度が異なることを見出した。このことに着目すれば、高分子フィルムに気体混合物を透過させて気体を分離することができることになる。仲川勤課長は、気体分離膜の開発に興味を持ち（文献5）、空気を窒素と酸素に分離できる高分子膜を開発する研究を始め、「工場から煙突をなくすことが夢である」ということを主張していた。1970年代、大気汚染が環境問題としてクローズアップされ、特に工場の煙突からのNO_xやSO_xの排出がその元凶であると指摘されていた。この解決策として、空気の替りに酸素濃度の高い空気を燃焼に用いればNO_xの排出を減ずることができる、という考えである。1970年代後半に次々と開発されたエンジニアリング・プラスチックの薄膜の気体分離性能が評価され、後に、酸素富化空気製造装置のための酸素富化膜や廃ガスからの水素分離用膜などの開発が世界的に大流行するのである（注5）。

この夢の実現のためには、高分子膜の気体分離能と気体透過速度をともに飛躍的に増大させることが必要である。一般に、気体分離能が高い膜ほど気体透過速度が小さい場合が多い。当時、気体透過速度が大きい高分子材料として知られていたシリコーンゴムを放射線で化学改質して透過速度と窒素・酸素分離能を同時に向上できないかと仲川勤課長は私に提案をした。群馬県高崎市の原子力研究所にてシリコーンゴムにガンマー線を照射して分子間架橋密度を増大させた膜を調製したが、期待したほどの性能向上は見られなかった（文献6）。その後、仲川勤博士は高分子合成反応技術を駆使してポリ（ α -アミノ酸）膜（文献7）やポリアセチレン誘導体膜（文献8）などの特異な化学構造・高次構造を持つ高分子の合成・薄膜化を試み、高い透過性をもつ膜を見出した。

1979年10月に製品科学研究所は筑波研究学園都市に移転したが、その際、高性能な気体透過測定装置は手作りのガラス製のため筑波へ移設することができず、新たに装置を製作せざるを得なかった。その年に仲川勤課長は研究企画官に就任し、さらに翌年には明治大学工学部（現理工学部）の教授に転任したが、この気体分離膜の実現に向けて国家プロジェクト化を模索した。これまでの研究が基盤となり、その後（1981年）に次世代産業基盤技術研究開発制度「高効率分離膜」の研究に発展した。

3.3 気体透過測定装置による医療分野への貢献

話が 1975 年ごろにさかのぼるが、開発した「製科研式フィルム酸素透過率計」を創傷被覆材の性能評価の研究に利用することを考えた。当時、やけどなどで表皮を失った患者には、皮膚が再生するまで浸出液の漏出防止と外部からの細菌感染防止のために創傷部を凍結乾燥豚皮で覆っておくという治療がなされていた。この乾燥豚皮は皮膚が再生される以前に浸出液により分解されるという欠点をもつため、乾燥豚皮に代わる生体適合性プラスチックフィルムを開発することを考えた。仲川勤博士は、タンパク質類似のポリ(α -アミノ酸)と伸縮性ポリウレタン系素材を複合化した膜を調製して、性能評価、動物実験などを行う計画を立てた。この研究は、富士原行彦博士、相羽誠一博士と私が担当するように仲川勤課長から命ぜられ、工業技術院バイオニクス特別研究として実施した(文献9)。“プラスチックフィルムで身体を包装する”という仲川勤博士の発想がバイオ関連の研究分野に進出するきっかけとなった。

また、「製科研式フィルム酸素透過率計」はコンタクトレンズの開発にも貢献した。プラスチック製コンタクトレンズが 1970 年代に普及し始めたが、利用者から目が充血するとの問題点が指摘され、目の角膜の酸素不足が原因であるとの結論が出された。そのため、酸素透過性を持つ新たなレンズ素材の開発が行われ(文献10)、その酸素透過性能を評価するためにプラスチックメーカーやコンタクトレンズメーカーでこの透過率計が利用された(資料4)。さらに、コンタクトレンズそのものでも評価したいとの要望がレンズメーカーだけでなく洗浄液メーカーや眼科医からも出されたため、測定装置のレンズ保持具の部分の改良を行い、対応してきた(資料4)。今日では、酸素透過性ソフト(ハイドロゲル)コンタクトレンズは普及しているが、さらに酸素透過性ハードコンタクトレンズ用の新素材の開発もなされており、この測定装置は現在、国内だけでなく、台湾、韓国など海外のプラスチック・レンズメーカーでも活用されている(注4)。

4. その後の推移・今後の展望

ガスバリア性包装用高分子フィルムから高選択透過性高分子膜に至るフィルム・膜の評価を行うための測定装置を開発してきた。この装置および測定法を民間に普及するため、企業との共同開発により装置を市販するとともに、財団法人プラスチック検査協会、財団法人高分子素材センター、財団法人化学技術戦略推進機構においてサンプルの依頼試験を行えるように体制づくりをした。

ガスバリア能の今後さらなる向上は、食品・化粧品業界では内容物の賞味・消費期限、シェルフライフを延ばすことにつながり、企業の収益向上、省資源化に貢献しよう。また、船舶用塗膜、電気自動車の水素燃料用タンクのシール材、燃料電池用隔膜、高性能タイヤなどの開発の手助けになろう。

高分子膜による気体透過分離技術は省エネルギー技術である。すでに実用化が進んでいる燃料電池用隔膜、天然ガスからのヘリウム・メタン分離用膜、海中居住・生活用溶存酸

素分離膜、またバイオガスからのメタン分離用膜など、それぞれの条件に適した膜の開発が必要であり、本研究の測定装置が今後も活用されるであろう。

近年、これらの測定装置は国内だけでなく韓国、台湾、中国などでも活用されており、多くの留学生や研究者を受け入れて教育・技術指導を行ってきた。今後、それらの国の経済発展に貢献することが期待される。

5. まとめ

気体透過分離性能を評価する装置を設計・試作し、企業の協力により市販してきた。これらの装置の普及により、プラスチック産業、医療産業などの発展に貢献することができた。

これらの一連の研究業績により、仲川勤博士は 2000 年に高分子科学功績賞（高分子学会）を受賞した（注6）。また、高分子膜・プラスチックフィルムなどの人工膜分野と生体膜分野との研究融合を目指して、仲川勤博士は日本膜学会の設立に協力し、この分野の発展に尽くした。

6. 謝辞

私は入所以来、仲川勤博士の指導のもとでこれに関わる研究を行い、研究成果をまとめて学位を取得した（資料5）。仲川勤博士が 1980 年に明治大学の教授に転任し、2005 年に亡くなったため、私はこの研究を部分的に引き継いだ。

測定装置の開発・販売を担当した理化精機工業株式会社（現東洋理化株式会社）竹本信一郎氏から資料、情報などを提供していただきました。ここに感謝の意を表します。

7. 参考文献・資料・注

参考文献：

- 1) 仲川勤、「高分子と水分」第7章 ガス透過、高分子学会編、p.283 幸書房（1972）.
- 2) T. Nakagawa, H. B. Hopfenberg, V. Stannett, Transport of fixed gases in radiation stabilized poly(vinyl chloride), *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 231-245(1971).
- 3) 仲川勤、気体透過膜の性能評価法、膜（MEMBRANE）**6**、197-211（1981）.
- 4) 箕浦憲彦、仲川勤、エチレン-酢酸ビニル共重合体およびそのケン化膜の酸素透過性におよぼす水の影響 日本化学会誌、**1976**, 1271~1276（1976）.
- 5) 仲川勤、「高分子と水」第7章 気体分離、高分子学会編、p.141 共立出版（1995）.
- 6) N. Minoura, S. Tani, T. Nakagawa, Permeability of irradiated silicone rubber membranes to gases, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 833-836(1978).
- 7) T. Nakagawa, N. Minoura, Y. Fujiwara, Diffusivity and permeability of poly(α -amino acid) membrane to gases, *J. Membrane Sci.*, **18**, 111-127(1984).
- 8) Y. Ichiraku, S.A. Stern, T. Nakagawa, An investigation on the high gas permeability

of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), *J. Membrane Sci.*, **34**, 5-18(1987).

- 9) S. Aiba, N. Minoura, Y. Fujiwara, S. Yamada, T. Nakagawa, Laminates composed of polypeptides and elastomers as a burn wound covering. Physicochemical properties, *Biomaterials*, **6**, 290-296(1985).
- 10) N. Minoura, M. Tsukada, M. Nagura, Physico-chemical properties of silk fibroin membrane as a biomaterial, *Biomaterials*, **11**, 430-434(1990).

資料：

- 1) JIS Z 1707 (1975) 食品包装用プラスチックフィルム
- 2) JIS K 7126 (1987) プラスチックフィルム及びシートの気体透過度試験方法
- 3) 実用新案登録 第 1247187 号「膜の酸素透過度測定計」 昭和 53 年 9 月 29 日
工業技術院長 (仲川勤、箕浦憲彦)
- 4) ISO 9913-1 (1996) パート 1 : F A T T 法による酸素透過性及び透過率の測定
- 5) 学位論文「ポリアミノ酸膜の透過性とその医用材料への応用に関する研究」(1985)

注：

- 1) 削り節、のり、菓子類など
- 2) 気体透過係数 $10^{-11} \sim 10^{-13} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm} / (\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$
- 3) 包装容器内での酸素の存在はカビの発生や内容物の酸化劣化の原因となる。
- 4) 現時点での販売台数、150 台以上
- 5) 酸素濃度の高い空気を吸入すると体の疲れが取れるとの考えで、松下電器 (株) から酸素富化装置が開発された。
- 6) 平成 11 年度高分子科学功績賞 (高分子学会) 高分子膜の低分子透過性に関する研究

8. 著者略歴

1972 年 4 月、工業技術院・製品科学研究所に入所、基礎性能部機能材料課に配属。

その後、物質工学工業技術研究所、独立行政法人・産業技術総合研究所に配置換え。

2005 年 3 月、独立行政法人・産業技術総合研究所、退職。

2005 年 4 月、東京工科大学・バイオニクス学部、教授。

2013 年 3 月、東京工科大学・応用生物学部、定年退職。名誉教授。

受理日：2016年4月11日