

シリカゾル及びラテックスコーティングがポリ乳酸の 水蒸気透過性に及ぼす影響

EFFECT OF SILICA SOL AND LATEX COATING ON THE WATER-VAPOR
PERMEABILITY OF POLYLACTIC ACID

藤田友晴* 上村芳三** 吉田昌弘** 幡手泰雄**

Tomoharu FUJITA, Yoshimitsu UEMURA, Masahiro YOSHIDA and Yasuo HATATE

Of all of the potential products made from annually renewable resources, which are carbon-neutral, **Polylactic acid** (PLA) is currently the most interesting [1]. One of the most promising applications of PLA is food packaging because of the following features [2]. First, the mechanical strength is sufficient. Second, transparency is superior among food packaging polymers. Third, collecting or recycling of used packages is not required because it's biodegradable. Fourth, PLA has the advantage of raw material and cycle of carbon. But the problem is that plasticized PLA has a lower gas barrier property, especially the improvement is required on the water vapor.

In this study, the flux of water vapor permeation was measured at 298K through various polymer films which plasticized PLA, oriented polypropylene (OPP), low density polyethylene (LDPE), plasticized polyvinyl chloride (PVC) and plasticized polyvinylidene chloride (PVDC). The flux of water vapor permeation of plasticized PLA was higher than the all other films used. The flux of water vapor permeation of plasticized PLA coated with mixture of silica sol and polystyrene latex was decreased to 80 % of non-coated plasticized PLA.

Keywords : Polylactic acid (PLA), flux, water vapor, permeation

1. 緒言

プラスチックの新素材として、生分解性ポリマーの一種であるポリ乳酸 (Polylactic acid) が注目されている。PLAは、機械的性質がポリエチレンテレフタレート (PE

T) やポリプロピレン (PP) に近いことと、生分解性を持つことから、優れた包装材料として注目を集めている[3]。また、埋蔵量に限りのある化石資源でなく、植物資源(でんぷん等)から作られるため、原料及び炭素循環の点についても優れている[4]。しかし、軟質のPLAはガスバリア性が低いという問題があり、特に水蒸気に関してはその改善が必要とされている。

2002年8月31日受理

* 博士前期課程応用化学工学専攻

** 応用化学工学科

本研究では、水蒸気バリア性に優れた軟質PLAの開発を目的とした。軟質PLAフィルムと比較フィルムとして、二軸延伸プロピレン(OPP)、低密度ポリエチレン(LDPE)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)の水蒸気透過流束を測定した。さらに、軟質PLAの表面にシリカゾル及びシリカゾルとポリスチレンラテックスの混合物をコーティングすることによりバリア性の改善を試みた。

2. 実験

2.1 ポリマーフィルムの水蒸気透過実験

PLAフィルムを境界面として、25°Cで一方を相対湿度50%及び90%、他方を吸湿剤(CaCl₂)によって乾燥状態に保ち、フィルムを透過した水蒸気の量を測定した。図1に透湿カップによるフィルム中の水蒸気透過実験の原理を示す。透湿カップ(アルミニウム製、内径60mm、深さ15mm、JIS Z0208)の中にCaCl₂6gを入れたシャーレを置き、図1左に示すようにフィルムをカップにセットした。この透湿カップを相対湿度50%及び90%、温度25°Cのデシケータの中に入れ、24時間の間隔で透湿カップを取り出し重量を測定し、それを5日間繰り返した。そして単位膜面積・時間あたりの透湿カップの重量増加から水蒸気透過流束を算出した。

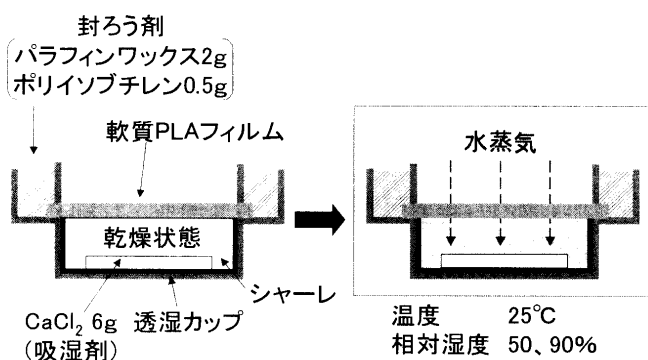


図1 透湿カップによるフィルム中の水蒸気透過実験

図2に水蒸気透過実験装置図を示す。キャリアガスとして窒素ガスを200[cc-NTP/min]流し、10°Cもしくは20°Cの蒸留水をバブリングすることによりデシケータ中に水蒸気を相対湿度50%、90%になるように供給した。デシケータは恒温槽の中に入れて25°Cに保った。相対湿度と温度はデジタル温湿度計で測定した。透湿カップをデシケータの中に入れた後、24時間の間隔で透湿カップを取り出し重量を測定し、それを5日間繰り返した。そして、単位膜面積・時間あたりの透湿カップの重量増加から水蒸気透過流束を算出した。軟質PLAフィルムの比較フィルムとして、現在市販(食品用ラップフィルムとして)されている二軸延伸ポリプロピレン(OPP)、低密度ポリエチレン(LDPE)、塩化ビニル(PVC)、塩化ビニリデン(PVDC)を使用した。

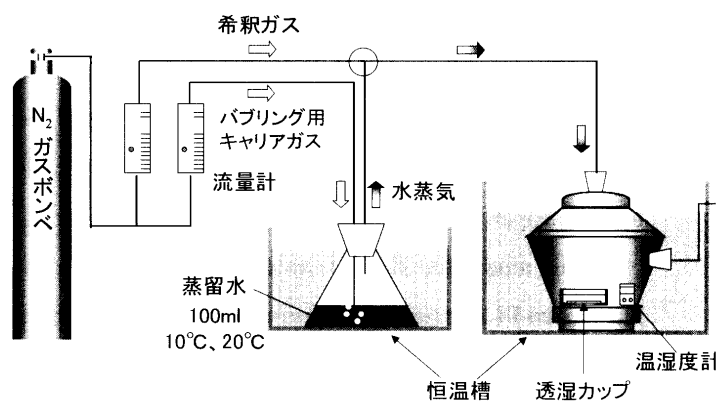


図2 ポリマーフィルムの水蒸気透過実験装置図

2.2 軟質PLAフィルムのバリア性向上

2.2.1 シリカゾルコーティング

軟質PLAフィルムの片面にシリカ膜を形成させ、水蒸気バリア性の改善を試みた。直径7cm程度の軟質PLAフィルムの直径6cmの部分(断面積 $2.83 \times 10^{-3} [m^2]$)にシリカゾル0.17gをコーティングし、室温下で1日真空乾燥することにより、分散媒を蒸発させた。シリカゾルは分散質が直径10[nm]のシリカ(30wt%)、分散媒がメタノールであった。また、形成されたシリカ膜の厚みは約3

[μm]であった。このフィルムを 2.1 の実験手順に従って、シリカ膜側を相対湿度 50%側に固定して、水蒸気透過流束を算出した。

2.2.2 シリカゾルとポリスチレンラテックスの混合物コーティング

軟質PLAフィルムの表面にシリカ粒子とポリスチレンラテックスの複合膜を形成させ、水蒸気バリア性の改善を試みた。シリカゾル(分散質が直径 10[nm]のシリカ 30[wt%]、分散媒メタノール)とポリスチレンラテックス(粒子直径 100[nm]、固体濃度 19.5[wt%])を混合した。このときシリカ粒子とポリスチレンラテックスの固体重量比が 10:1 になるように調製した。そして直径 6cm の軟質PLA フィルム(断面積 $2.83 \times 10^{-3}[\text{m}^2]$)の表面に調製した混合液を 0.1gコーティングし、100°Cのオーブンの中に 1 時間入れ、緻密化した。このフィルムを実験 2.1 の手順に従って、シリカ膜側を相対湿度 90%側に固定して、水蒸気透過流束を算出した。

3. 結果及び考察

3.1 ポリマーフィルムの水蒸気透過流束

図 3 に各種ポリマーフィルムの水蒸気透過結果を示す。

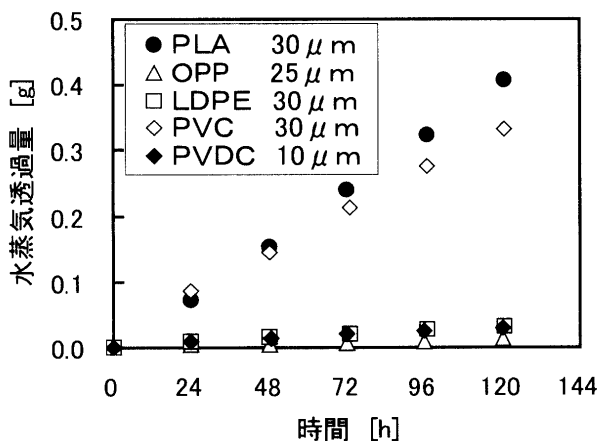


図 3 各種ポリマーフィルムの水蒸気透過結果
温度 25°C、相対湿度 50%

また、この図より各種フィルムの傾きをそれぞれ求め、傾きをフィルムの透過面積 ($2.83 \times 10^{-3}[\text{m}^2]$) で割った値を水蒸気透過流束とし、表 1 に示す。この結果より、軟質PLAフィルムの水蒸気透過流束は、他のフィルムよりも大きく、水蒸気バリア性が良くないことがわかった。この原因として、PLAは-OH基を持っており親水性であるため、水分子と水素結合し溶解度が大きくなることが考えられる[5]。また、軟質PLAはガラス転移温度が室温より低く、ポリマーの主鎖が動きやすくなるため、水分子が拡散しやすくなることから、水蒸気を透過しやすいと考えられる[6]。

表 1 各種ポリマーフィルムの水蒸気透過流束
温度 25°C、相対湿度 50%

フィルム	厚み [μm]	水蒸気透過流束 [$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$]
PLA (軟質)	30	29
OPP	25	1.0
LDPE	30	2.3
PVC (軟質)	30	22
PVDC (軟質)	10	2.0

3.2 軟質PLAフィルムの水蒸気バリア性の改善

図 4 にシリカゾルをコーティングした軟質PLAフィルムの水蒸気透過結果を示す。また表 2 に水蒸気透過流束を示す。シリカ膜を形成したフィルムの方が水蒸気バリア性が悪くなった。このフィルムの表面を電子顕微鏡で観察したところ、シリカ膜に隙間があることが確認できた。そのため、その隙間に水が毛細管力で凝縮し、ポリマー膜への水の溶解量が増して、透過速度が大きくなった可能性があると考えられる。そのため、隙間のないシリカ膜の形成が必要とされる。

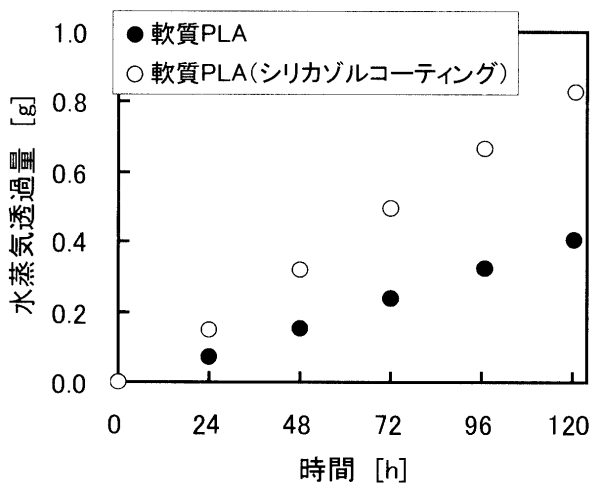


図 4 PLAフィルムのシリカ膜による水蒸気バリア改善
温度 25°C、相対湿度 50%

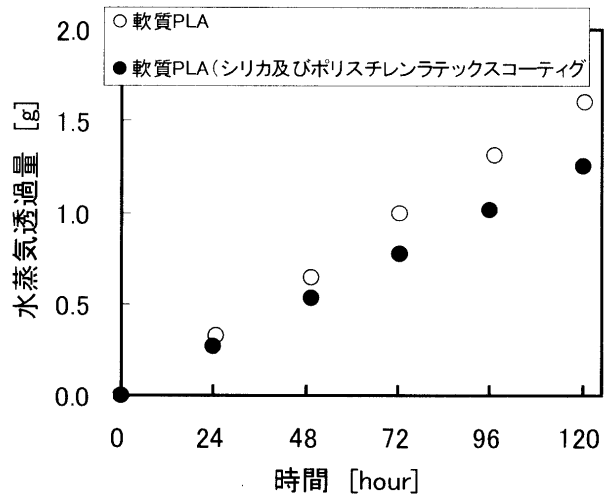


図 5 シリカゾルとポリスチレンラテックスの混合物を
コーティングした軟質PLAフィルムの水蒸気バリア改善
温度 25°C、相対湿度 90%

表 2 シリカ膜によるPLAフィルムの水蒸気透過流束
温度 25°C、相対湿度 50%

フィルム	厚み [μm]	水蒸気透過流束 [$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$]
PLA	30	29
PLA ^{※1}	30	57

※1 シリカ膜の面が相対湿度 50%側

図 5 にシリカゾルとポリスチレンラテックスの混合物をコーティングした軟質PLAフィルムの水蒸気透過結果を示す。この結果より、コーティングを行った軟質PLAフィルムの水蒸気透過流束は $87[\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}]$ であり、コーティングを行っていない軟質PLAフィルムの水蒸気透過流束 $112[\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}]$ と比較すると、20%水蒸気バリア性が向上した。

4. 結言

透湿カップの重量変化により、各種ポリマーフィルムの水蒸気透過流束(温度 25°C、相対湿度 50%及び90%)を得た。その結果、軟質PLAフィルムの水蒸気透過流束は、他のフィルムよりも大きい値を示した。また、軟質PLAフィルムの水蒸気バリア性の改善として、フィルムの表面にシリカゾルをコーティングしたが、効果が見られなかったが、シリカゾルとポリスチレンラテックスの混合物をコーティングすると、20%の水蒸気バリア性が向上することがわかった。

参考文献

- 1) Patoric R. Gruber, 'Commodity Polymers from Renewable Resources: Polylactic Acid' Implications for R and D in the Chemical Sciences and Technology Carbon Management, National Academic Press, 2001 Chapter 11.
- 2) Mills, R. (1999), 'Cost performance of novel PLA

resins in high clarity, oriented film applications,'
Proceedings for The 15th Annual World Congress on
Specialty Plastic Films, Sesion VIII4.

- 3) 川島信之 乳酸を使った生分解性プラスチックの開発, 食品と科学, 11, 1-5 (1995).
- 4) 大淵省ニ, 応用進む生分解性プラスチック, プラスチックス, 49, 66-68 (1998).
- 5) Jin-San Yoon, 'Diffusion Coefficient and Equilibrium Solubility of Water Molecules in Biodegradable Polymers,' Journal of Applied Polymer Science, 77, 1716-1722 (2000).
- 6) T.Yamaguchi, 'Solvent Diffusion in Amorphous Glassy Polymers', Journal of Polymer Science, Part B Polymer Physics, 38, 846-856 (2000).