

## 生分解性ポリエステル “BIOPOL®” フィルムの気体透過性

仲川勤\* 安藤民智明\*

### Gas Permeability of Biodegradable Polymer “BIOPOL®” Film

Tsutomu NAKAGAWA\*, Michiaki ANDO\*

Recently much attention has been paid for biodegradable polymers, especially films for packaging, because of environmental problem. A lot of information about the biodegradation reactions. However, the most important property for food packaging is the barrier properties for oxygen and/or water vapor permeation. The gas permeability, especially oxygen permeability of the biodegradable polymer, “BIOPOL®” was investigated. Normally, “BIOPOL®” contains inorganic additives. The gas permeabilities investigated here are those of the pure polymeric film. The permeability coefficient of the “BIOPOL®” at 30°C is  $1.19 \times 10^{-12}$  [ $\text{cm}^3$  (STP)  $\cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ ], which is better barrier value than the synthetic polyester, poly (ethylene terephtharete), PET film. Both diffusion and solubility coefficients of oxygen in “BIOPOL®” film are about one second, comparing with those of PET film. The permeability of oxygen dissolved in water at 30°C is  $2.6 \times 10^{-12}$ . Therefore the small amount of water in the film did not influence remarkably for the oxygen permeability.

Keywords : Gas permeability, Biodegradable polyester “BIOPOL®”, Gas barrier property

近年、プラスチック廃棄物による環境破壊が深刻な問題となり、包装材料に対する生分解性高分子の利用に期待が高まっている。そこで本研究では、ICI社より上市されている生分解性ポリエステル“BIOPOL®”について、食品の包装材料に対し重要となる気体透過性について検討した。また、特に酸素については、水共存下における透過係数を酸素電極を用いて測定を行った。

この結果、“BIOPOL®”より作成したフィルムは代表的な包装材料であるポリエチレンテレフタレートに比べ優れたガスバリアー性を有することが示唆された。“BIOPOL®”の30°Cにおける酸素の透過係数は、 $1.19 \times 10^{-12}$  [ $\text{cm}^3$  (STP)  $\cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ ]であった。一方、水共存下における透過係数は、乾燥状態と比較し若干高い値を示したが、ガスバリアー性が保たれることが示された。

キーワード : 気体透過性、生分解性ポリエステル “BIOPOL®”、ガスバリアー性

\* 明治大学理工学部工業化学科 (〒214 神奈川県川崎市多摩区東三田1-1-1) : Department of Industrial Chemistry, School of Science and Engineering, Meiji University, 1-1-1, Higashi-mita, Tama-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa, 214

## 1. 緒言

多くの合成高分子材料は、廃棄後も分解されず環境中に半永久的に残存することから、これらのプラスチック廃棄物による環境破壊が問題となり年々深刻化している。このような背景から、解決の一助として生分解性高分子材料に対する期待が高まり、近年、環境中の微生物によって完全に分解されるバイオポリマーが注目されている。その代表的なものとしてポリ(3-ヒドロキシブチレート)(PHB)が古くから知られている<sup>1)</sup>。しかし、PHBは結晶性で固く脆い性質のため実用性に欠けた。このため、物性改良としてコポリエステルの開発が行われ、現在では、3-ヒドロキシバリラートや4-ヒドロキシブチレートとの共重合体をはじめ、様々な構造、組成比を有する共重合体が報告されている<sup>2) 3)</sup>。しかし、その最大の特徴である生分解性に関する報告<sup>4) ~6)</sup>は多いが、例えば実用的に包装材料への応用を目的とするとき重要となる気体透過性に関する正確なデータはない。そこで本研究では、ICI社より商業的に上市されているバイオポール(ポリ(3-ヒドロキシブチレート-co-3-ヒドロキシバリラート))について気体透過性、特に酸素の透過性について検討し、現在の代表的な包装材料であるポリエチレンテレフタレートと比較評価した。

## 2. 実験

### 2.1 試料

試料は、ICI社より市販されているバイオポール(ペレット状)を用いた。その化学構造をFig. 1に示す。このペレットにはフィ

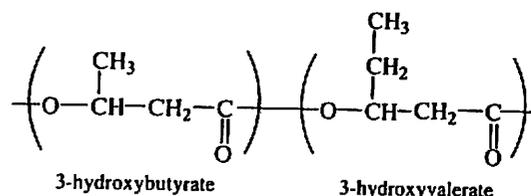


Fig. 1 Chemical structure of BIOPOL®

ラーとして炭酸カルシウムが約30wt%含有されている。

### 2.2 精製、製膜

バイオポールを1, 2-ジクロロエタン(EDC)に75℃で加温溶解し、炭酸カルシウムを除去するため遠心分離(HITACHI製O5P-21B)を行い、上澄み液をろ過し完全に除去した。次にメタノールにて再沈殿精製を行った。

製膜は、精製ポリマーの約2wt%のEDC溶液を調製し、溶剤-キャスト法にて行った。剥離後、得られたフィルムは室温にて十分に真空乾燥後、実験に供した。

### 2.3 キャラクターゼーション

共重合体組成比は、400MHz<sup>1</sup>HNMR(日本電子(株)製JNM-A400)にて重クロロホルム溶媒を用い27℃で測定した。ガラス転移温度(Tg)、及び融点(Tm)はDSC(Perkin Elmer社製DSC7)を用い、温度範囲-50℃~200℃、20K/minにて行った。結晶化度の測定は、広角X線回折(理学社製RINT1200、銅X線球管(Cu-Kα, λ=0.154nm)を装着)により、2θ=5~50°、室温にて行った。

### 2.4 気体透過測定

気体透過測定は、高真空法<sup>7)</sup>気体透過測定

装置を用い、ガス供給圧 40 cmHg、測定温度 30~60°C で行った。測定はヘリウム、水素、酸素、二酸化炭素、窒素の 5 種について行い、これらのガスはすべて市販のボンベからそのまま用いた。ガスの純度はすべて 99.99% 以上であっ

た。気体透過係数  $P$  [ $\text{cm}^3$  (STP)  $\cdot$   $\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ ] は得られた透過曲線の直線部分 (定常状態) の傾き  $dp/dt$ 、透過面積  $A$  [ $\text{cm}^2$ ]、ガス供給圧  $P_1$  [ $\text{cmHg}$ ]、試料膜厚  $l$  [ $\text{cm}$ ]、透過セル低圧側容積  $V$  [ $\text{cm}^3$ ]、温度  $t$  [ $^{\circ}\text{C}$ ] から (1) 式により算出した。

$$P = \frac{dp}{dt} \cdot \frac{V(273)}{760(273+t)} \cdot \frac{1}{A} \cdot \frac{1}{P_1} \cdot l \quad (1)$$

また、拡散係数  $D$  [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ] は遅れ時間より (2) 式により、溶解度係数  $S$  [ $\text{cm}^3$  (STP) /  $\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$ ] は (3) 式より求めた。

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (2)$$

$$S = P/D \quad (3)$$

また、水共存下における酸素の透過測定は、酸素電極法<sup>7)</sup>により行った。種々の膜厚のバイオポールフィルムに対する水の収着実験の結果に基づき、含水平衡状態において測定を行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 キャラクターゼーション

溶剤-キャスト法により得られたフィルムは、白色、半透明なフィルムであった。Table

Table 1 Analytical data of BIOPOL

Composition <sup>a)</sup> in mole %		Tg <sup>b)</sup>	Tm <sup>b)</sup>	Crystallinity <sup>c)</sup> in %
FHB	FHV	[ $^{\circ}\text{C}$ ]	[ $^{\circ}\text{C}$ ]	
94.7	5.3	2.7	159	58 $\pm$ 5

a) : Composition was determined from 400MHz<sup>1</sup>HNMR spectra

b) : Tg and Tm were measured by DSC at 20K/min

c) : Determined by X-ray diffraction

1 に得られたフィルムのキャラクターゼーションの結果を示す。これより透過実験に供したフィルムの共重合体組成比は、<sup>1</sup>HNMR による分析から 3HV ユニット含有率が 5mol% であり、また、土肥らによる報告<sup>8) 9)</sup> を参考に <sup>13</sup>CNMR を用いた解析からランダム共重合体であることを確認した。また、室温において結晶化度約 60% のゴム状ポリマーであることが示された。

#### 3.2 透過係数、拡散係数及び溶解度係数の温度依存性

Fig. 2~Fig. 4 にバイオポールの透過係数  $P$ 、拡散係数  $D$ 、及び溶解度係数  $S$  のアレニウスプロットを示す。これより、30°C における透過係数は最も分子径の小さいヘリウムでは  $10^{-11}$  オーダー、また、分子径の大きい窒素では  $10^{-18}$  オーダーの値を示した。特に、酸素については 30°C において  $P = 1.19 \times 10^{-12}$  [ $\text{cm}^3$  (STP)  $\cdot$   $\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ ] であった。また、Fig. 3 の拡散係数と Fig. 4 の溶解度係数の温度依存性の結果から、これらの透過挙動は拡散支配であることが示唆された。

Table 2 に汎用性高分子材料の室温における酸素と二酸化炭素の透過係数<sup>10)</sup> とともにバイオポールの位置付けを示す。これより、ガスバリアー性素材であるポリ塩化ビニリデン

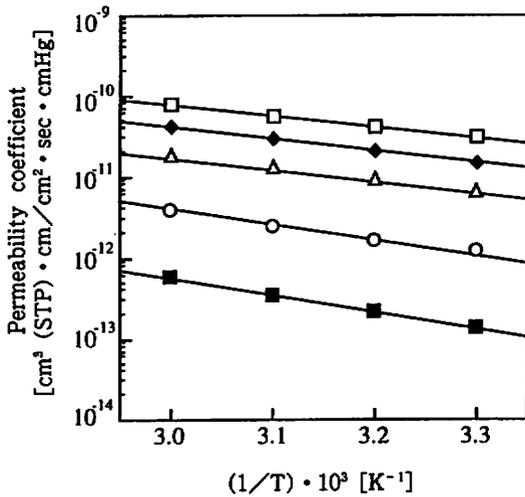


Fig. 2 Temperature dependence of permeability coefficients for various gases in BIOPOL film  
(□ : He, ◆ : H<sub>2</sub>, ○ : O<sub>2</sub>, △ : CO<sub>2</sub>, ■ : N<sub>2</sub>)

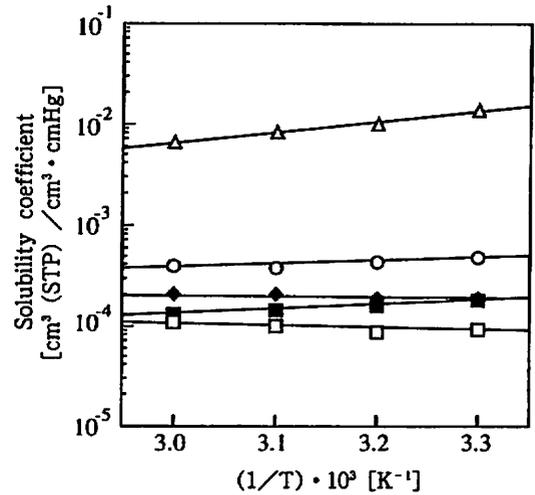


Fig. 4 Temperature dependence of solubility coefficients for various gases in BIOPOL film  
(□ : He, ◆ : H<sub>2</sub>, ○ : O<sub>2</sub>, △ : CO<sub>2</sub>, ■ : N<sub>2</sub>)

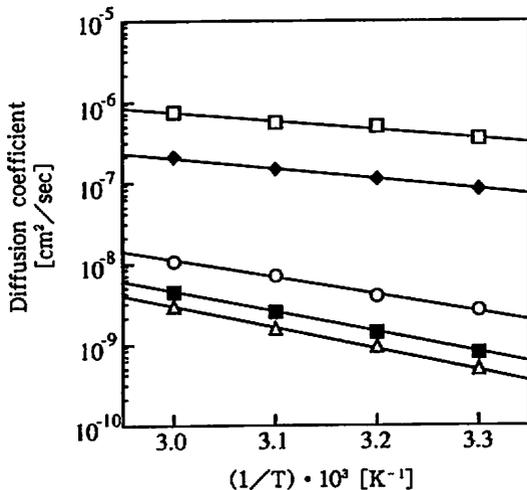


Fig. 3 Temperature dependence of diffusion coefficients for various gases in BIOPOL film  
(□ : He, ◆ : H<sub>2</sub>, ○ : O<sub>2</sub>, △ : CO<sub>2</sub>, ■ : N<sub>2</sub>)

より酸素について1オーダー高い値を示すが、ポリエチレンテレフタレートに比べ、高いガスバリアー性を示した。

そこで、現在の代表的な包装材料として用

いられているポリエチレンテレフタレートとの透過性を比較検討した。Table 3に30℃のバイオポールと同程度の結晶化度をもつポリエチレンテレフタレートとバイオポールの各係数<sup>11)</sup>を示す。これより透過係数でポリエチレンテレフタレートの約1/3~1/4の値を示した。また、この透過挙動はバイオポールが相対的に低い拡散係数、溶解度係数を示したためであることがわかる。

さらに活性化エネルギーの観点から透過、拡散、溶解における活性化エネルギーをアレニウスプロットの傾きより次式により算出した。

$$P = P_0 \exp \{-E_p/RT\} \quad (4)$$

$$D = D_0 \exp \{-E_D/RT\} \quad (5)$$

$$S = S_0 \exp \{-\Delta H_s/RT\} \quad (6)$$

この結果をTable 4に示す。ここで、拡散に注目するとバイオポールではポリエチレン

Table 2 Permeability coefficients for various films

Film	Temp.[°C]	$P^a$ (O <sub>2</sub> ) × 10 <sup>10</sup>	$P^a$ (CO <sub>2</sub> ) × 10 <sup>10</sup>
Poly (acrylonitrile)	25	0.0002	0.0008
Poly (methacrylonitrile)	25	0.0012	0.0032
Lopac (Monsanto)	25	0.0035	0.011
Poly (vinylidene chloride)	30	0.0053	0.029
Barex (Sohio)	25	0.0054	0.016
Biopol (ICI)	30	0.012	0.066
Poly (ethylene terephthalate)	25	0.035	0.17
Nylon 6	30	0.038	0.16
Poly (vinyl chloride) (unplasticized)	25	0.045	0.16
Poly (ethylene) (d = 0.964)	25	0.40	3.60
Cellulose acetate (unplasticized)	30	0.78	2.40
Butyl rubber	25	1.30	5.16
Poly (propylene)	30	2.30	9.20
Poly (styrene)	25	2.63	10.5

a) : Unit ; [cm<sup>3</sup> (STP) · cm/cm<sup>2</sup> · sec · cmHg]

Table 3 Comparison with crystalline poly (ethylene terephthalate) for the oxygen permeability, diffusion and solubility coefficients at 30 °C

	PET	BIOPOL
$P^a$ × 10 <sup>12</sup>	4.3	1.1
$D^b$ × 10 <sup>9</sup>	4.7	2.4
$S^c$ × 10 <sup>4</sup>	9.1	4.6

a) : Unit ; [cm<sup>3</sup> (STP) · cm/cm<sup>2</sup> · sec · cmHg]b) : Unit ; [cm<sup>2</sup>/sec]c) : Unit ; [cm<sup>3</sup> (STP) /cm<sup>3</sup> · cmHg]

Table 4 Comparison with crystalline poly (ethylene terephthalate) for apparent activation energies of oxygen

	PET	BIOPOL
EP <sup>a</sup>	7.7	9.0
ED <sup>a</sup>	11.0	10.0
Δ HS <sup>a</sup>	-3.1	-1.1
D <sub>0</sub> <sup>b</sup>	0.43	0.042

a) : Unit ; [kcal/mol]

b) : Unit ; [cm<sup>2</sup>/sec]

テレフタレートより若干低い活性化エネルギーを示した。しかし、拡散係数はポリエチレンテレフタレートに比べ、バイオポールでは低い値を示した。このことは(5)式から明らかのように頻度因子 $D_0$ が寄与しているためである。ここで30°Cにおける酸素の $D_0$ はポリエチレンテレフタレート $4.2 \times 10^{-1}$  [cm<sup>2</sup>/sec] に対しバイオポールでは $4.3 \times 10^{-2}$  [cm<sup>2</sup>/sec]であった。このことよりバイオポールはポリエチレンテレフタレートに比べ、バイオポールはゴム状高分子であるが拡散領域において緻密な構造を有しているため拡散頻度が低いものと推察される。

次に、水共存下における酸素の透過係数の温度依存性をFig. 5に示す。水共存下における酸素の透過性は、たとえば、含水食品などの包装材料への利用を目的とする場合には重要である。この結果、高真空法により測定した気相中における値より高い値を示した。し

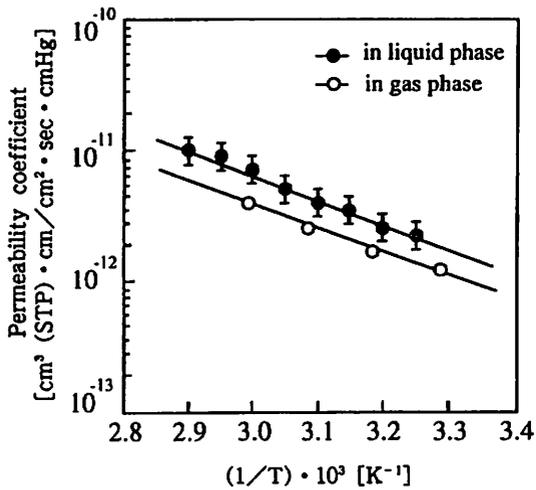


Fig. 5 Temperature dependence of dissolved oxygen permeability coefficients

かしながら、水共存下においてもポリエチレンテレフタレートと同程度のガスバリアー性を有することが明らかとなった。

<引用文献>

- 1) M. Lemoigne, Ann. Inst. Pasteur, 39, 144 (1925)
- 2) Y. Doi, A. Tamaki, M. Kunioka, K. Soga, Appl. Microbiol. Biotechnol., 28, 330

- (1988)
- 3) Y. Doi, A. Segawa, M. Kunioka, Polymer. Commun., 30, 169 (1989)
- 4) Y. Doi, Y. Kanesawa, M. Kunioka, T. Saito, 23, 26 (1990)
- 5) M. Kunioka, Y. Kawaguchi, Y. Doi, Appl. Microbiol. Biotechnol., 30, 569 (1989)
- 6) Y. Doi, Y. Kanesawa, N. Tanahashi, Y. Kumagai, Polymer Degradation and Stability, 36, 173 (1992)
- 7) 中垣正幸編、“膜学実験法”、喜多見書房 (1984)
- 8) Y. Doi, M. Kunioka, Y. Nakamura, K. Soga, Macromolecules, 19, 2860 (1986)
- 9) Y. Doi, M. Kunioka, A. Tamaki, Y. Nakamura, K. Soga, Makromol. Chem., 189, 1077 (1988)
- 10) Polymer Handbook, 2nd edn., Wiley-Interscience, New York, NY, 1975
- 11) A. S. Michaels, W. R. Vieth, J. A. Barrie, J. Appl. Phys., 34, 1 (1963)

(原稿受付 1994年12月16日)

(審査受理 1995年 4月10日)