高分子フィルムの気体透過性

仲 川 勤*

1. はじめに

高分子フィルムを通しての気体の透過現象については、すでに 1831 年に Mitchel¹⁾ の報告があり、さらに Graham²⁾ によって、フィルムを通しての透過は気体の吸着・溶解・拡散・脱着の過程によって起こることが推論された。その後、拡散の遷移状態理論が Eyring³⁾ によって提案され、Barrer⁴⁾ によって高分子物質まで拡張され、高分子中の低分子の拡散は高分子のセグメントの振動によって生成する“ホール”を介して行なわれることが示された。これに関して著名な Mears⁵⁾, Brandt⁶⁾ のモデルがある。

Mitchel の報告以来約 130 年、この間、高分子フィルムを通しての透過現象について数多くの報告が出されているが、最近高分子フィルムの種類、量ともに著しく増大し、高分子フィルムの内部構造の研究他に、真空包装、ガス充てん包装、果物などに対する“呼吸”包装の材料として実用的にも高分子フィルムの気体透過性が重要視されるようになった。

高分子フィルムの透過現象には、無機ガス、水蒸気、有機蒸気が含まれるが、水蒸気、有機蒸気などの透過については、すでに本誌^{7), 8)} に紹介されているので、ここでは主として無機ガスについて、比較的最近の報告をまとめて記述する。

2. 透過係数、拡散係数、溶解度係数と気体分子の関係

気体の透過性は、気体の透過係数によって表わされ、Henry の気体溶解の法則、Fick の拡散の法則がなりたつような高分子-気体系では

$$P = DS \quad (1)$$

の関係がある。 P は透過係数で、透過実験における定常状態の時間対透過量の直線の勾配より求められ、 $[\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{cmHg}^{-1} (\text{または atm}^{-1})]$ の単位を用い、 D は拡散係数で $[\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}]$, S は溶解度

係数で $[\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cmHg}^{-1} (\text{または atm}^{-1})]$ の単位を用いる場合が多い。

高分子フィルムで境界をした 2 室を十分真空にし、一方に気体の圧力を加える場合 (通常の圧力変化測定法による気体透過率測定装置はこれを満足するようにつくられている)、Crank⁹⁾ によれば、時間 t において厚さ l のフィルムを透過する気体の量は、 t が無限大になるに従って次の直線に近づく。

$$Q_t = \frac{DC_2}{l} \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad (2)$$

Q_t は時間 t において厚さ l のフィルムを透過した気体の量で、 C_2 は気体が入る側の濃度である。 $Q_t = 0$ でこの直線は t 軸とまじわり、その t は $l^2/6D$ (これを time-lag と呼ぶ) に等しく、これより D が求められる。このように透過実験から P と D が同時に求められ、(1) 式より S も求められる。したがって透過係数に影響する因子は、溶解度係数、拡散係数であることがわかる。

高分子に対する溶解度係数と気体の性質については、気体の Lenard-Jones の force constant との間に一定の関係があることが、ポリエチレン¹⁰⁾, エチルセルロース、ニトロセルロース¹¹⁾ について得られている。第 1 図:

第 1 図 気体の溶解度と気体分子との関係¹⁰⁾ (100% 非晶ポリエチレンに換算)

*Tutomu NAKAGAWA 産業工学試験所・繊維工業試験所

Permeability of Polymer Films to Gases

第1表 透過係数の比 (30°C)¹⁷⁾

フ ィ ル ム	$P \times 10^{11}$ (cc·cm/cm ² ·sec·cmHg)			P の 比	
	CO ₂	O ₂	N ₂	P_{O_2}/P_{N_2}	P_{CO_2}/P_{N_2}
サ ラ ン	0.29	0.053	0.0094	5.5	30.9
マ イ ラ ー	1.53	0.22	0.05	4.4	30.6
ナ イ ロ ン	1.6	0.38	0.10	3.8	16.0
ブ チ ル ゴ ム	518	13.0	3.12	4.2	17.4
バルカプレン	186	15.1	4.9	3.1	37.9
メ チ ル ゴ ム	75	21.1	4.8	4.5	15.7
ポリエチレン	352	55	19	2.9	18.5
ポリブタジエン	1380	191	64.5	3.0	21.4
天 然 ゴ ム	1310	233	80.8	2.9	16.3

にポリエチレンの例を示す。しかし、拡散に関しては、すべての高分子にあてはめられる関係が見出されていない。たとえば、ゴムに対する気体の拡散の活性化エネルギーと気体の分子径の間に直線関係⁵⁾があるが、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体フィルムの場合にはこの関係は得られず、気体の分子径の2乗、3乗との間にも直線関係はない¹⁴⁾。またポリエチレンについては、 D/d^2 の対数と $[d - (\varphi^{1/2}/2)]$ の対数の間に直線関係が得られる。ここで d は気体分子の直径、 φ は主鎖に沿って測定された $-\text{CH}_2-$ 基の単位長さあたりの自由容積である。ポリカーボネートの場合には気体の分子量と拡散係数の間に直線関係があるが¹³⁾エチルセルロース、トトロセルロースについては気体分子量の対数と拡散係数の間に直線関係が成立していない¹¹⁾。高分子の面からはセグメントの分子間力、スティフネスが拡散と結びつけて考えられている¹⁵⁾。このように拡散と気体分子の間にはかなり複雑な要素があるといえる。

しかし、拡散係数と溶解度係数の積である透過係数(透過係数を直接に高分子フィルムの内部エネルギー、エントロピーによって説明しようとする考えもある¹⁶⁾)であるが、多くの高分子フィルムについては第1表に示すように、 N_2 、 O_2 、 CO_2 の間にはほぼ一定の比がある¹⁷⁾(これと同種の比較が透過係数で、 $\text{H}_2\text{S}/\text{He}$ 、 NH_3/He 、 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 、 He/O_2 などについてもなされているが、これらの比は高分子フィルムの性質によって大きく異なる¹⁸⁾)。

3. 高分子の気体透過性に対する温度の影響

高分子フィルムの透過係数、拡散係数、溶解度係数の温度依存性は転移点を除いて一般に Arrhenius の式に従い、

$$P = P_0 \exp(-E_P/RT) \quad (3)$$

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (4)$$

$$S = S_0 \exp(-\Delta H/RT) \quad (5)$$

$$E_P = \Delta H + E_D \quad (6)$$

で表わされる。ここで E_P 、 E_D はそれぞれ見かけの透過、拡散の活性化エネルギー、 ΔH は見かけの溶解熱である。以下、主として気体の透過に現われる転移点について記す。

3-1. 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体¹⁴⁾ (87 %塩化ビニル 13 %酢酸ビニル)

溶液からガラス板上にキャストリングして得られたフィルムの拡散係数と $1/T$ の関係を第2図に示す。この共重合体はディラトメーターによれば、77°Cと30°Cに別個に二つの転移点が観察されている。気体の透過現象に興味のあることは、第2図からわかるように CO_2 と H_2O の場合を除いた他の気体では不連続点が観測されないこと、共重合体には二つの転移点があるのに、それぞれ一点しか現われない。すなわち CO_2 の場合には30°Cの転移点のみが現われ、 H_2O の場合には77°Cのものみに現われることである。この原因としてこの共重合体の場合、77°Cの転移点はポリ塩化ビニルの転移

第2図 拡散係数に対する温度の影響¹⁴⁾ (塩化ビニル-酢酸ビニル共重合フィルム)

点と一致し、他方 30°C の転移点はポリ酢酸ビニルについて報告されている温度と全く一致する¹⁹⁾ (しかし Mears⁵⁾ は 25°C)。したがって後者は酢酸基の運動性によるものであり、前者は主鎖のセグメントの運動性を示すものと考えられる。

3-2. ポリカーボネート (Lexan)¹³⁾

通常の方法で測定するとポリカーボネートは 140°C に転移点があるが、気体透過の結果では、A, N₂, O₂ について 130°C に不連続点が現われるが、H₂, He には現われない。第 3 図にポリカーボネートフィルムの透過係数と 1/T の関係を示す。

第 3 図 ポリカーボネートの透過係数に対する温度の影響¹³⁾

3-3. 可塑化ポリクロロ三フッ化エチレン (Trithene B)²⁰⁾

このフィルムでは、H₂ には不連続点が現われないが CH₄ については 31°C に転移点が現われる。

3-4. セルロースアセートブチレート¹⁶⁾

このフィルムでは、CO₂, O₂, N₂ などの透過係数に、16 ~ 17°C に転移点があるが、ポリ (塩化ビニル-酢酸ビニル) ほどははっきり現われていない。

3-5. ポリエチレンテレフタレート (Mylar)^{21), 22)}

ポリエチレンテレフタレートは溶融から急冷で非晶質フィルムとなり、またこれをアニールすることで結晶度を異にするフィルムとなる。気体透過実験によって得られた溶解度、拡散係数よりフィルムは“微細なホール”の内部構造を有していることが明らかとなっている。このフィルムの気体透過係数と温度の関係を第 4 図、第 5 図に示す。ポリエチレンテレフタレートの amorphous ガラス転移は 67°C で生じ、crystalline フィルムは

第 4 図 非晶ポリエチレンテレフタレートの気体透過性に対する温度の影響²²⁾

第 5 図 結晶性ポリエチレンテレフタレートの気体透過性に対する温度の影響²²⁾

82°C である。glassy crystalline ポリエチレンテレフタレートでは転移点が明らかである。しかし He にはこの転移点はいくらか不明りょうである。He はまた glassy crystalline ポリマーより、glassy amorphous ポリマーの方が拡散の活性化エネルギーが大きいことから、前者に存在する結晶領域の dislocation の部分で拡散が主として起こっていると考えられている²³⁾。

第2表 ポリエチレン同族体の気体透過係数・拡散係数 (25°C)¹⁰⁾

気体	Greex ^{a)} ($\alpha=0.23$)		Alathon ^{b)} 14 ($\alpha=0.57$)		Hydropol ^{c)} ($\alpha=0.71$)		天然ゴム ^{d)} ($\alpha=1.0$)	
	$D \times 10^7$ (cm ² /sec)	$\frac{P \times 10^7}{\text{cc} \cdot \text{cm}} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$	$D \times 10^7$ (cm ² /sec)	$\frac{P \times 10^7}{\text{cc} \cdot \text{cm}} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$	$D \times 10^7$ (cm ² /sec)	$\frac{P \times 10^7}{\text{cc} \cdot \text{cm}} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$	$D \times 10^7$ (cm ² /sec)	$\frac{P \times 10^7}{\text{cc} \cdot \text{cm}} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$
He	30.7	0.087	68	0.375	151	1.20	216	—
O ₂	1.70	0.0308	4.60	0.220	12.0	0.86	17.3	1.78
A	1.16	0.129	3.60	0.208	9.6	0.84	13.6	1.74
CO ₂	1.24	0.0275	3.72	0.96	9.1	3.68	12.5	11.70
CO	0.96	0.0147	3.32	0.113	8.2	0.47	13.5	1.20
N ₂	0.93	0.0109	3.20	0.074	7.4	0.304	11.7	0.72
CH ₄	0.57	0.0296	1.93	0.220	5.4	0.99	8.9	2.30
C ₂ H ₆	0.146	0.045	0.68	0.52	2.40	2.53	4.0	—

a) Phillips 法ポリエチレン $\bar{M}_n=40000$, b) 高圧法ポリエチレン $\bar{M}_n=26000$, c) 乳化重合ポリブタジエンの水素化 $\bar{M}_n=100000$, d) Hevea

4. 高分子フィルムの構造変化と気体透過性

4-1. 結晶度の影響

結晶性高分子フィルムであるポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリプロピレン、塩酸ゴム、ポリクロロ三フッ化エチレンなどについては結晶度によって気体透過率が変化する。これは気体分子が結晶領域内に拡散することが不可能で、拡散は非結晶領域において起こるからである。結晶度の影響は、結晶子の存在が、拡散する気体分子の行程を長くする幾何学的な抵抗（これに関する係数を τ ）、および結晶子が橋かけの結び目的な役割をはたし、セグメントの運動を制限することによる拡散の抵抗（これに関連した係数 β ）の積によって示される。セグメントの運動の制限によって、“ホール”の生成の確率が減少すると考えられ、拡散の活性化エントロピーが減少することによって説明できる。

Michaels ら¹²⁾は完全に非晶領域の気体の拡散係数を D^* として結晶性高分子フィルムの見かけの拡散係数 D の間に次の関係があるとしている。

$$D = D^*/\tau\beta \quad (7)$$

D^* の値としては、ポリエチレンの場合、完全非晶質のゴムの拡散係数を用い、また He のように小さい分子の拡散には β は 1.0（実際はこの場合も α とともに若干 β も変化し、 $\alpha=0.21$ で 1.10、 α は非晶領域の容積分率）として τ を求める。

ポリエチレンの結晶度は X 線回折、密度測定から求められる。密度から求めた α を異にするポリエチレン同族体の気体の透過係数、拡散係数、溶解度係数を第 2 表に示す¹⁰⁾。これから結晶度の影響は明らかである。密度を異にするポリエチレンの気体透過については、多く

○: Myers ら²⁵⁾, ●: Myers ら²⁶⁾
□: Michaels ら²⁷⁾, △: Brandt²⁸⁾
—: Alter²⁴⁾

第6図 ポリエチレン密度と窒素の透過係数(25°C)

の結果が報告^{24)~28)}されているが、これをまとめて第 6 図に示す。

このうち Alter²⁴⁾ はポリエチレンの密度と、N₂, O₂, CO₂ の透過係数を求め、理論式における $n=2$ を決めた。

$$P = K(1-d)^n \quad (8)$$

ここで、 d はポリエチレンの密度であり、 K は定数である。 K は気体の種類によって固有の値となり、 n も気体の種類によって少し異なる。(8) 式では結晶領域の密度を 1.00g/cc としている。(8) 式を N₂ について確かめた結果を第 7 図に示す。

ポリエチレンテレフタレートフィルムも熱処理によって、結晶度を異にするフィルムが得られるが、これについては、温度の影響の項を参照されたい。

4-2. 配向の影響

可塑性を混和したポリ塩化ビニルを 30 % 延伸させた

第7図 ポリエチレンの密度の関数と窒素の透過性²⁴⁾ (25°C)

A: 溶融およびアニール, B: 市販一軸配向
C: 30%延伸, D: 90%延伸

第8図 ポリエチレンフィルムの延伸と気体透過性¹⁶⁾

場合には、He, CO₂, O₂ いずれも透過係数にほとんど差はないが、ポリエチレンの場合、第8図に示すように低い温度ではかなりの差を生ずる¹⁶⁾。第8図のC, Dのようにストレスを加えられたフィルムの透過に対する温度の影響は応力緩和現象によってかなり複雑であり、通常のArrheniusのプロットと比較すると不規則である。

4-3. 溶剤製膜法における溶剤の影響

高分子の粉末あるいは粒から製膜する場合に、製膜過程における温度、圧力、延伸の程度によって高分子フィルムの結晶度、配向が異なり透過係数がその影響を受けることは当然であるが、ここでは溶剤製膜法の場合について述べる。溶剤-高分子系の平衡状態のちがいがによ

て、高分子フィルムの分子の配列状態が異なることから、製膜に用いた溶剤が気体の透過係数に影響する。

エチルセルロースを95%エタノール、テトラヒドロフラン、トルエンに溶かして10%液とし、それぞれ沸点より10°C低い温度でキャストイングして製膜し、後60°Cで24時間調整したフィルムの気体透過係数を第9図¹⁶⁾に示す。95%エタノール、テトラヒドロフランはエチルセルロースに対し良溶媒であるが、この場合、透過係数は低い。これは良溶媒の中では、高分子が十分伸長し、自由度が大きく、溶媒が除かれたあと、高分子のセグメント相互のからみ合いが密となり、これが結晶領域に似た作用を示すためと考えられている。

ポリスチレンの場合、トルエン溶液からキャストイングし、室温で乾燥したフィルムと、これをさらに80°Cで24時間熱処理した場合と比較すると後者は気体透過性が低くなることを見出されている²⁰⁾。

4-4. 放射線照射の影響

ポリエチレンフィルムに放射線を照射した後のフィルムの気体透過性については、10⁷r以下（橋かけは600モノマー単位）では変化しないが、10⁸r（橋かけは30~60モノマー単位）の照射では気体の透過係数が約1/2に減少する^{20), 21)}という報告と、低密度ポリエチレン(Alathon 3 NC-10; $d = 0.915 \sim 0.918$)に10⁸r（線量率1.34 × 10⁶r/hr）の照射をした場合²²⁾、CH₄の透過係数はやや低下しているが、He, N₂についてはほとんど変化していないという報告がある。前者の場合、照射条件、照射後のフィルムの物理的・化学的変化の詳細はわからないが、後者の場合、フィルム中には、照射によってCO, -CH=CH-が生ずることが確認せられ、溶解度係数が約40%増加している。拡散係数はHeに対し約

Tn: トルエン溶液より製膜
T: テトラヒドロフラン溶液より製膜
E: 95%エタノール溶液より製膜

第9図 エチルセルロース製膜における溶剤の影響¹⁶⁾

第 10 図 ポリスチレンフィルムへの紫外線照射と
気体の透過係数減少率³³⁾ (アクメ照射装置
(島津製))

30 %, CH₄ に対し約 54 % 減少し, その結果, 透過係数は見かけ上, 著しい変化を示さない。また橋かけ構造によって, 気体が拡散するとき受ける抵抗性は, さきの結晶子による効果, $\tau\beta$ と同様に考えられる。気体分子の “Reduced Molecular diameter” $(d - (\varphi^{1/2}/2))^2$ と $\tau\beta$ の間に直線関係が得られる。

4-5. 紫外線照射の影響

ポリスチレン (スチレックス) に, フィルムがもろく

なる限界まで紫外線を空気中で照射すると, 橋かけにより不溶解分は約 7 % となる。照射後のフィルムの気体透過係数の減少率をみると第 10 図³³⁾のごとくなる。ポリエチレンの γ 線照射による不溶解分の割合と比較するとこの減少率は大い。ポリスチレンはわずかな橋かけでセグメントの運動性がかなり制限を受けていることがわかる。

4-6. グラフト処理の影響

ポリエチレンにスチレン, アクリロトリル, ビニルピリジンを同時照射でグラフトしたフィルムの N₂, O₂, CO₂ の気体透過係数を第 3 ~ 5 表³⁴⁾ に示す。スチレングラフトの場合には, グラフト率が低いところで, 一度低下し, グラフト率が高くなると増加を示すが, これは最初スチレンのグラフトにより気体分子が拡散する自由容積が減少し, グラフト率が高くなると結晶度が低下するためである。ポリスチレンの透過係数はポリエチレンのそれと近いので, スチレンのグラフト処理による大きな変化はない。これに対し極性分子のアクリロニトリル, ビニルピリジンの場合は透過係数が著しく低くなる。これはこれらの分子がポリエチレンにグラフトして不透過性の “充てん効果” を示すからで, 気体分子の拡散はグラフトされていない部分でのみ起こるからであ

第 3 表 スチレン—ポリエチレン (0.922g/cm³) グラフト共重合
フィルムの気体透過性 (30°C)³⁴⁾

グラフトされた スチレン (%)	$P \times 10^{10}$ (cc·cm/cm ² ·sec·cmHg)			E_P (kcal/mol)		
	N ₂	O ₂	CO ₂	N ₂	O ₂	CO ₂
0	1.9	7.0	28.0	11.8	9.9	9.0
4.8	1.5	4.8	22.5	11.5	10.1	8.6
13.4	1.35	—	18.0	11.3	—	8.35
20.9	0.92	3.45	14.9	10.4	9.4	8.4
34.4	0.97	—	15.8	9.6	—	6.7
41.3	1.05	4.26	20.2	9.4	7.5	6.0
52.0	—	9.7	—			
53.0	—	9.9	—			
100 % ポリスチレン	0.29		8.8	5.2	—	1.8

第 4 表 アクリロニトリル—ポリエチレングラフト共重合
フィルムの気体透過性 (30°C)³⁴⁾

アクリロニトリル グラフト (%)	$P \times 10^{10}$ (cc·cm/cm ² ·sec·cmHg)			E_P (kcal/mol)		
	N ₂	O ₂	CO ₂	N ₂	O ₂	CO ₂
0	2.00	6.94	28.0	11.8	9.9	9.0
1.8	1.73	5.73	25.4	11.4	9.8	8.6
4.1	1.57	—	19.7	11.7	—	8.8
9.3	1.26	—	17.1	11.5	—	8.7
20.8	1.06	3.23	13.6	12.0	10.6	9.0
31.3	0.71	2.24	9.7	11.9	10.3	8.9

第5表 ビニルピリジン-ポリエチレングラフト共重合
フィルムの気体透過性 (30°C)³⁴⁾

ビニルピリジン グラフト (%)	$P \times 10^{10}$ (cc·cm/cm ² ·sec·cmHg)			E_P (kcal/mol)		
	N ₂	O ₂	CO ₂	N ₂	O ₂	CO ₂
0	2.00	6.94	28.0	11.8	9.9	9.0
34	0.61	2.33	11.3	12.0	10.2	9.0
60	0.15	0.57	2.47	12.0	9.9	8.9

る。透過の活性化エネルギーがグラフト率に関係なくほぼ一定の値となることがこれを示している。

しかし、同じ極性基の導入でも、アクリル酸をポリエチレンにグラフトした場合、O₂、CO₂ の透過係数は減少していない³⁵⁾ (これは高密度ポリエチレンの表面を活性化にする目的でグラフト処理されたものである)。グラフト率は8.2%であるが、この場合グラフトされたアクリル酸は“充てん効果”を示していないところから、グラフトの構造がアクリロニトリル、ビニルピリジンとは異なることが考えられる。

4-6. 化学処理の影響

高分子フィルムの改質を目的としてポリ(塩化ビニル-塩化ビニリデン) フィルムをアンモニア、アニリンと反応させると、前者は不飽和結合生成と同時に橋かけ構造を示すが、He の透過はこれによってわずかしかな影響を受けないが、後者は不飽和結合生成のみで、脱塩化水素により He の拡散する領域がふえて透過係数がわずかに増す³⁶⁾。

また、ポリスチレンをクロルメチル化した場合、そのフィルムは He, H₂, CO₂, A, O₂, N₂ とともに透過性が減少するが、これは主としてクロルメチル基の充てん効果と考えられる²⁹⁾。また透過係数の温度の影響は第11図

のごとくでこれまでの高分子フィルムにみられない逆の転移現象がみられるが、この原因は十分説明がつかない。

化学処理によって物理的な変化を生ぜしめたにすぎないが、ポリエチレンを *o*-キシレン、*p*-キシレン中で加熱処理して、結晶度、lamellar 構造を変化させたのち、

第11図 クロルメチル化ポリスチレンフィルムの気体透過性²⁹⁾

第6表 溶剤処理ポリエチレンフィルムの気体透過性 (25°C)³⁷⁾

	処 理 条 件			非 晶 容 積 分 率 α	透 過 係 数 $P \times 10^8$ (cc·cm/cm ² ·sec·cmHg)		拡 散 係 数 $D \times 10^7$ (cm ² /sec)	
	溶 剤	溶剤の濃度 (g/ga)	温度(°C)		He	CH ₄	He	CH ₄
乾燥ポリマー	未処理			0.396	2.91	1.27	61.3	1.58
	な し	0	97	0.305	2.16	0.77	59.1	1.25
	な し	0	115	0.242	1.67	0.55	57.5	1.12
	な し	0	125	0.200	1.57	0.63	65.5	1.55
	p-キシレン	0.10	97	0.297	2.48	0.94	69.6	1.56
	p-キシレン	0.10	115	0.226	2.10	0.85	77.5	1.85
パラフィン 膨潤ポリマー	未処理			0.445 ^{b)}	3.25	1.74	60.9	1.93
	な し	0	97	0.356 ^{b)}	2.80	1.64	65.5	2.27
	な し	0	115	0.294 ^{b)}	2.53	1.45	71.7	2.43
	p-キシレン	0.10	97	0.368 ^{b)}	3.00	1.94	68.0	2.60
	p-キシレン	0.10	115	0.292 ^{b)}	2.74	1.62	78.2	2.74

a) 全乾燥ポリマーのグラムに対する溶剤のグラム、b) 非晶領域の中のパラフィンの存在も含めて補正

このフィルムを乾燥状態および不揮発性のパラフィンで膨潤させて、He, CH₄ の透過係数、拡散係数を求めた結果を第6表³⁷⁾に示す。キシレン中の加熱処理によって結晶度と lamellar anisotropy は増大するが、主鎖のからみ合いの減少による非晶領域のセグメントの運動性の増加によって乾燥状態ではこれが相殺し、拡散係数に大きな変化はないが、膨潤状態では lamellar 結合の低下によって、結晶構造が破壊され拡散係数の増加をもたらしている。

本稿では、高分子フィルムの気体透過性に影響を与える因子、およびその結果を中心に記述した。この他に、親水性高分子フィルムの気体透過性に対する水蒸気の影響、共重合体フィルムにおける共重合比の影響などについてまとめなければならない。また理論的な説明が十分でなかった。この点深くおわび申し上げる。

文 献

- 1) J. V. Mitchel: *J. Roy. Inst.*, **2**, 101, 307 (1831)
- 2) T. Graham: *Phil. Mag.*, **32**, 401 (1866)
- 3) H. Eyring: *J. Chem. Phys.*, **4**, 283 (1934)
- 4) R. M. Barrer: *Nature*, **140**, 106 (1937)
- 5) P. Meares: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3415 (1954)
- 6) W. W. Brandt: *J. Phys. Chem.*, **63**, 1080 (1959)
- 7) 武田文七: 高分子, **3**, 251, 306, 421 (1954)
- 8) 長野正満: 高分子, **11**, 516 (1962)
- 9) J. Crank: *Mathematics of Diffusion*, ch. 4, Oxford Univ. Press, London, (1956)
- 10) A. S. Michaels, H. J. Bixler: *J. Polymer Sci.*, **50**, 393 (1961)
- 11) P. Y. Hsieh: *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 1743 (1963)
- 12) A. S. Michaels, H. J. Bixler: *J. Polymer Sci.*, **50**, 413 (1961)
- 13) F. J. Norton: *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 1649 (1963)
- 14) C. A. Kumins, J. Roteman: *J. Polymer Sci.*, **55**, 683 (1961)
- 15) W. W. Brandt, G. A. Anysas: *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 1919 (1963)
- 16) R. W. Roberts, K. Kammermeyer: *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 2175 (1963)
- 17) たとえば V. Stannett, M. Szwarc: *J. Polymer Sci.*, **36**, 89 (1955)
- 18) たとえば O. Herrmann, Kalle A.G., Wiesbaden-Biebrich: *Angew. Chem.*, **74**, 633 (1962)
- 19) F. A. Long, L. J. Thompson: *J. Polymer Sci.*, **14**, 321 (1954)
- 20) S. A. Stern, P. J. Gareis, T. F. Sinclair, P. H. Mohr: *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 2035 (1963)
- 21) A. S. Michaels, W. R. Vieth, J. A. Barrie: *J. Appl. Phys.*, **34**, 1 (1963)
- 22) A. S. Michaels, W. R. Vieth, J. A. Barrie: *J. Appl. Phys.*, **34**, 13 (1963)
- 23) D. Jeschke, H. Stuart: *Z. Naturforsch.*, **16**, 37 (1961)
- 24) H. Alter: *J. Polymer Sci.*, **57**, 925 (1962)
- 25) A. W. Myers, C. E. Rogers, V. Stannett, M. Szwarc: *Tappi*, **41**, 716 (1958)
- 26) A. W. Myers, C. E. Rogers, V. Stannett, M. Szwarc: *Mod. Plast.*, **34**, No. 9, 157 (1957)
- 27) A. S. Michaels, R. B. Parker: *J. Polymer Sci.*, **41**, 53 (1959)
- 28) W. W. Brandt: *J. Polymer Sci.*, **41**, 403 (1959)
- 29) 仲川勤, 海藤美智子: 高分子学会第13回年次大会 (1964年6月)
- 30) I. Sobolev, J. A. Meyer, V. Stannett, M. Szwarc: *J. Polymer Sci.*, **17**, 417 (1955)
- 31) A. W. Myers, C. E. Rogers, V. Stannett, M. Szwarc: *Tappi*, **39**, 734 (1956)
- 32) H. J. Bixler, A. S. Michaels, M. Salame: *J. Polymer Sci.*, **A**, **1**, 895 (1963)
- 33) 仲川勤・山田純男: 高分子学会第13回年次大会 (1964年6月)
- 34) A. W. Myers, C. E. Rogers, V. Stannett, M. Szwarc: *J. Appl. Polymer Sci.*, **4**, 159 (1960)
- 35) J. K. Rieke, G. M. Hart: *J. Polymer Sci.*, **C**, No. 1, 117 (1963)
- 36) 仲川勤: 日本化学会第17年会 (1964年4月)
- 37) R. F. Baddour, A. S. Michaels, H. J. Bixler, R. P. De Filippi, J. A. Barrie: *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 897 (1964)

講演要旨集・資料などの実費頒布について

下記講演要旨・資料多少残部がございますので、ご希望の方は、料金を添え、本会企画課までお申込み下さい。

記

第12回年次大会要旨集	700 円
第12回高分子討論会要旨集(物性成形加工)	1200 円
(合成・分析)	1000 円
高分子機械材料・新技術と新材料講習会要旨	600 円

第12回レオロジー討論会要旨集	500 円
第6回レオロジー測定法講座	500 円
接着科学講演会(1963年)	300 円
第8回静電気研究発表会要旨集	500 円
印刷適性講演会講義録(第1回～第50回)	600 円
▶申込先 東京都中央区日本橋本町 3-9 繊維会館 2 階	
高分子学会企画課要旨集・資料係	
▶電話による問合せは (241) 2793・(241) 7801 (交)	