

氏 名	かわさき もとお
学位(専攻分野)	川 崎 元 夫
学 位 記 番 号	博 士 (工 学)
学位授与の日付	博 乙 第 1 1 4 号
学位授与の要件	平成 15 年 3 月 25 日
学 位 論 文 題 目	学位規程第 3 条第 4 項該当 ケイ素酸化物のナイロンフィルムへの蒸着方法とその物性なら びに蒸着膜の変形に伴う膜表面のモルフォロジーとガスバリア ー性の変化に関する研究 (主査)
審 査 委 員	教 授 木村 良晴 教 授 高橋 雅興 教 授 伊藤 孝 助教授 山根 秀樹

論文内容の要旨

酸化ケイ素、アルミナなどの酸化物薄膜は透明で、優れたガスバリアー性を示す。このような酸化物の薄膜を柔軟な高分子系フィルム上に形成することにより、透明で高いガスバリアー性を有するフィルムを得ることが出来る。本論文では、真空蒸着法によりナイロンフィルム上に酸化ケイ素の薄膜を形成させ、高バリアー性のフィルムを調製する条件、酸化ケイ素蒸着ナイロンフィルムの変形に伴う酸化ケイ素層の破壊とバリアー特性の変化について論じたものである。論文は 8 章からなり、各章の内容は以下の通りである。

第 1 章では、ケイ素酸化物蒸着ナイロンフィルムの特徴とその包装材としての工業的重要性について述べるとともに、本研究の目的と論文の概要について述べている。

第 2 章では一酸化ケイ素(SiO)を蒸着源とし、真空蒸着法により一酸化ケイ素の薄膜を蒸着したナイロン 6 フィルムについて調べている。 SiO とナイロンフィルムとの接着は良好であり、フィルムの表面粗さの指標となるナイロンフィルムの光沢度が SiO 蒸着膜の均一性とバリアー性に影響を与えることが示された。また、蒸着後の時間経過とともにガス透過性は低下して行き、約 7 日後に低い平衡値に達することが明らかとなった。

第 3 章では蒸発原料として、 Si と SiO_2 の混合物を用いた場合の真空蒸着について検討している。蒸発源の混合組成について検討した結果 $\text{Si}/\text{SiO}_2=1/2$ (wt/wt) からなる蒸発原料が最も高い蒸発効率を与え、最も均一なケイ素酸化物の蒸着膜を形成することを見出した。また、形成されたケイ素酸化物の赤外吸収スペクトルおよび紫外、可視領域の光透過性から、蒸着された酸化ケイ素は x が 2 以下の SiO_x であることが示された。

第 4 章および第 5 章では、酸化ケイ素蒸着ナイロンフィルムに種々の変形を与え、変形後の酸化ケイ素層の表面モルフォロジーとガス透過性の変化について論じている。包装材料に対する標準的な検査法であるゲルボフレックスの繰り返し回数や綿布による擦過とともに、 SiO_x 膜上のマイクロクラックの数と範囲が拡大しバリアー性が低下することを示した。一方、変形による SiO_x 蒸着膜の損傷は膜面にポリエチレンをラミネートすることにより著しく緩和されることを明らかにした。また、3 %以上に伸長されると、 SiO_x 膜はもはやナイロンフィルムの変形に追従できなくなり、伸長方向と直角な方向に直線状のクラックを発生し、急激なガスバリアー性の低下に至

ることも示した。曲率の小さな曲げに対しては、巻きつけ方向と平行にクラックが生じ、バリアー性が低下することを認めた。

第6章および第7章では上記の変形を与えたフィルムの硫化水素ガスに対するバリアー性を、フィルムで包装された銅の腐食によって評価し、市販の高分子系フィルムとの比較を行っている。銅の腐食の程度を銅表面の反射率と明度指数により定量化する事により、フィルムの硫化水素透過度との相関が見出された。

第8章は結論であり、以上の検討により得られた知見を総括している。

論文審査の結果の要旨

申請者は、約30年に亘ってユニチカ(株)、尾池工業(株)において、ポリマーフィルムの研究開発に従事してきた。特に、真空蒸着法を用いてナイロン6フィルム上に酸化ケイ素薄膜を蒸着する新しい方法を開拓するとともに蒸着フィルムの特性について詳細に検討し、優れた成果をあげている。本論文はその成果をまとめたものである。

SiとSiO₂の混合物を高価なSiOに代わる蒸発原料に用いてナイロンフィルム上にケイ素酸化物(SiO_x: x=1~2)の膜を真空蒸着できることを初めて見出し、蒸着の工業化を達成したことは高く評価されている。また、折り曲げられたSiO_x蒸着ナイロンフィルムは折り曲げのラインにそってマイクロクラックが生じることを観察するとともに、変形によるSiO_x蒸着膜の損傷について詳しく検討し、膜面にポリエチレンフィルムをラミネートすることにより蒸着膜の損傷が著しく緩和されることを見出した。また、蒸着膜のガスバリアー特性に関する簡便な評価法をも開拓し、バリアー特性と膜の構造変化について詳しく研究を行った。このように本論文は酸化ケイ素蒸着フィルムの工業化技術の基礎を提供するものであり、高く評価される。

本論文の内容は申請者を筆頭著者とする次の6報に報告されている。

公表論文

- 1) 川崎元夫・木村良晴・岩崎立夫・山根秀樹；一酸化ケイ素を原料とするナイロンフィルムへのケイ素酸化物の真空蒸着：繊維学会誌、第54巻11号 577-582 (1998)
- 2) 川崎元夫・木村良晴・岩崎立夫・山根秀樹；ケイ素と一酸化ケイ素の混合物を原料とするナイロンフィルムへのケイ素酸化物の真空蒸着：繊維学会誌、第56巻1号 26-32 (2000)
- 3) 川崎元夫・塚本忠和・山根秀樹；ケイ素酸化物蒸着ナイロンフィルムへの種々の変形に伴う表面モルフォロジーとバリアー性の変化：繊維学会誌、第58巻1号 29-33 (2002)
- 4) 川崎元夫・木村良晴・岩崎立夫・塚本忠和・山根秀樹；ケイ素酸化物蒸着ナイロンフィルムの伸長、曲げ変形に伴う表面モルフォロジーとバリアー性の変化：繊維学会誌、第58巻1号 34-39 (2002)
- 5) M. Kawasaki, T. Tsukamoto, Y. Kimura, T. Iwasaki, H. Yamane; Changes in the gaseous H₂S barrier properties of damaged silicate coated nylon 6 films: Journal of Material Science, in print (2003)
- 6) M. Kawasaki, T. Tsukamoto, Y. Kimura, T. Iwasaki, H. Yamane; Changes in the Barrier Properties to Gaseous H₂S Accompanying Elongational and Bending Deformations Imposed on Silicate Deposited Nylon 6 Films: Material Science Research International, Vol. 8, No. 4, 237-241 (2002)