

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高分子材料の水蒸気透過度測定法に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	飯塚真也
Author(English)	Shinya Iizuka
出典(和文)	学位:博士(学術), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10539号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:佐藤 千明,堀江 三喜男,松村 茂樹,吉岡 勇人,只野 耕太郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Academic), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10539号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文要約

THESIS OUTLINE

専攻： Department of	メカノマイクロ工学 専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（工学）
学生氏名： Student's Name	飯塚 真也	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	佐藤 千明	
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	堀江 三喜男	

論文題目

高分子材料の水蒸気透過度測定法に関する研究

本研究では、高分子材料の水蒸気透過度測定における産業界での2つの課題、すなわち膜状試験片を安定して調製する方法、および汎用樹脂に利用できる高温環境向きの試験方法に対して、それぞれの解決に向けた検討を行い、産業界に普及可能な高分子材料の水蒸気透過度測定法を確立することを目的とした。

第1章では初めに包装材料の歴史的背景を述べた。防湿包装用のプラスチック包装フィルムには水蒸気バリア性能が求められ、一方で水蒸気バリア性能とは逆に透湿性能が求められる材料もあることを述べた。また、水蒸気バリア性能と透湿性能はいずれも水蒸気透過度により定量化でき、その測定技術は化学、電気・電子、食品、医療医薬品、エネルギー、輸送、建築、プラント等、幅広い産業分野で重要視されていることを述べた。さらに、高分子膜における水蒸気透過度の現象について概要を述べた。そして水蒸気透過度を産業界の品質評価で利用するために、特定の測定条件を規定した「規格」が定められていることを述べ、ISO規格やJIS規格に定められた水蒸気透過度測定方法の概要をまとめて示した。

これらの現状をふまえ、水蒸気透過度測定に関する課題を挙げた。第一は、膜状試験片の成形に関する課題であり、接着剤、封止材、コーティング材、シーリング材などの流動性をもつ材料の水蒸気透過度測定において、これらの膜状試験片調製が困難であることが問題となっている。第二は、高温環境における測定の課題であり、60℃、90%RH、あるいは85℃、85%RHのような高温下での水蒸気透過性評価が産業界で求められているものの、汎用樹脂や封止材、接着剤などに対する測定法が確立されていない問題がある。本研究では、これらの課題を解決し、産業界で利用できる実用的な水蒸気透過度測定法の確立を目指すこととした。

第2章では膜状試験片の成形に関する課題の解決を試みた。流動性をもつ材料の膜状試験片調製方法として、基材に塗布して剥がし取って自立膜を得る方法は剥がし取る際に試験片が損傷しやすく、多孔性基材に塗布して積層試験片を得る方法は基材の凹凸により成膜試料の均一性に問題が生じ、ポリエステルフィルムに塗布して積層試験片を得る方法は基材が試料の水蒸気透過性を大きく妨げてしまう。そこで、ポリエステルフィルムと同等の平滑性や強度を有すると同時に水蒸気透過性の高い三酢酸セルロース（CTA）を保持基材に採用し、流動性をもつ材料を塗布し

て硬化させた積層膜を試験片とする水蒸気透過度測定を試みた。

積層試験片および CTA 基材の水蒸気透過度をそれぞれ測定することで理想的には一般的な透過関係式から試料単独の水蒸気透過度が算出できる。しかし、実際に PET および PP と CTA を重ねた積層試験片を測定すると、算出値が真値（試料単独の測定値）よりも小さいものとなった。この誤差が生じた理由について、CTA の水蒸気透過度に湿度依存性があるためと推察し、この影響を加味した補正透過関係式を新たに導いた。PET および PP の CTA 積層試験片に対して補正透過関係式で再計算したところ、真値とほぼ一致した値が得られた。

CTA 保持基材上に、アクリル粘着剤、ブチルゴム粘着剤、クロロブレン系接着剤、および防湿塗料を積層して水蒸気透過度を測定し、補正透過関係式から試料単独の水蒸気透過度を求めたところ、算出値はいずれも真値と一致した。また、流動性をもつ接着剤および防湿塗料においては、その膜状試験片調製が容易となり、遊離塗膜を用いた測定よりも実質的に高精度な測定が可能となることが示された。さらに、厚さの異なる複数試料の測定結果から、水蒸気透過係数の推定も可能であった。

第 3 章では高温環境における測定の課題解決を試みた。85 °C 高温下の水蒸気透過度測定方法は ISO で定められているが、その測定範囲は $10^{-6} \sim 10^0 \text{ g m}^{-2}\text{day}^{-1}$ とハイバリア材料の測定に限定されており、汎用樹脂や封止剤、接着剤など、ある程度の水蒸気透過性を有する材料 ($10^0 \sim 10^3 \text{ g m}^{-2}\text{day}^{-1}$) の測定には適さない。そこで、この測定範囲に対応するカップ法を用いた高温下での水蒸気透過度測定を試みた。

従来カップを高温環境で使用すると、カップ内圧力が上昇して試料の変形や破損が生じるため、損傷回避のための圧力調整機構を付した新しいカップを開発した。この圧力調整機構付きカップで PET フィルムおよび PP フィルムを測定したところ、いずれの試料も測定中の損傷が回避でき、ガスクロマトグラフ法（等圧法）とほぼ一致した値が得られた。従来カップの場合は試料の損傷が原因と考えられる誤差が生じ、ガスクロマトグラフ法よりも大きな値となった。従来カップに組み込んだ PET フィルムは高温下でふくれ、PP フィルムは高温下で凹み、変形の様子が異なるものであったが、これらは試料の空気透過性（酸素透過性、および窒素透過性）の違いによって生じたものと考えられた。

一般的な高分子材料の水蒸気透過性はアレニウスの式に従うことが文献等で知られている。各種フィルムの水蒸気透過係数 ($\text{mol m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$) と温度 (K^{-1}) に対するアレニウスプロットをとると、圧力調整機構付きカップでは PP, PEN, PI において 25~85 °C の測定範囲で直線関係が見出され、この温度域で矛盾の無い結果が得られた。一方、従来カップの場合は高温域で直線の上方に分布した値となったが、これは試料の変形や損傷により生じた誤差であるものと考えられた。

圧力調整機構付きカップで測定した PET のアレニウスプロットでは、60 °C 付近に屈曲点が確認された。PET はガラス転移温度の前後で水蒸気透過係数が変化することが報告されており、開発した圧力調整機構付きカップにおいてもこの変化が検出されたと考えられた。PBT, PLA においても圧力調整機構付きカップで屈曲点が検出でき、高分子の物性を反映した高精度な測定が行えることが示された。

第 4 章では CTA 保持試験片および圧力調整機構付きカップの応用として様々な工業材料の高温下水蒸気透過度測定を試みた。エポキシ樹脂系封止材の遊離塗膜を調製して圧力調整機構付き

カップで測定した場合、25～85 °Cのいずれの条件においても水蒸気透過度と膜厚は直角双曲線上に分布し、一般的な関係式に従うものであった。この直角双曲線から膜厚 200 μm における水蒸気透過度を算出し、水蒸気透過度と温度に対するアレニウスプロットをとると直線関係が見出され、高分子材料の水蒸気透過性として妥当な結果が得られた。

一方、柔らかいシーリング剤の遊離塗膜を調製して同様に測定した場合は、圧力調整機構付きカップを用いても試料の損傷が回避できず、広幅に分布した値となった。この損傷を回避するために、CTA 保持積層試験片と圧力調整機構付きカップを組み合わせた測定を試みた。第2章では40 °CにおけるCTA 保持の測定方法を確立したが、この方法が25 °C, 60 °C, 85 °Cにおいても適用できることを確認し、シーリング剤の測定に応用することとした。シーリング剤のCTA 積層試験片は圧力調整機構付きカップによる85 °Cの測定で変形せず、その水蒸気透過度の算出値と膜厚は直角双曲線上に分布し、膜厚 200 μm におけるアレニウスプロットは直線関係が見出された。

シリコーンゴムシートおよびブチルゴムシートもシーリング剤と同様に柔らかいため、圧力調整機構付きカップを用いて試料単独で測定すると高温下で変形した。これらの試料もCTA 保持によって変形を回避した高温下の測定が可能であった。

物性の異なる3種のエポキシ樹脂系接着剤に対してそれぞれ遊離塗膜を調製したところ、接着剤に合わせて適切な表面張力をもつ基材の選定が必要であり、遊離塗膜の調製が難しかった。一方、これらの接着剤を成膜したCTA 積層試験片はいずれも確実に調製できた。9種類の接着剤についてCTA 積層試験片を調製し、これらを25～85 °Cで測定して補正透過関係式から算出した水蒸気透過度のアレニウスプロットは、いずれも直線関係が見出された。

液状油は膜状に成形できないため水蒸気透過度測定が極めて困難であったが、CTA と液状膜からなる積層試験片の水蒸気透過度を測定して補正透過関係式から算出したところ、シリコーンオイル、植物油、鉱物油のいずれも水蒸気透過度と温度に対するアレニウスプロットが直線関係を示し、液体膜単独の水蒸気透過性が評価できる妥当性が示された。

第5章では、各章で得た成果の総括を行った。CTA 保持による膜状試験片調整方法の確立によって流動性をもつ材料の水蒸気透過度測定が安定して行えるようになり、圧力調整機構付きカップによる測定法の確立によって汎用樹脂の85 °C高温条件における水蒸気透過度測定が行えるようになった。さらに、これらの方法を組み合わせることで、従来では測定が困難であった様々な工業材料の25～85 °Cにおける水蒸気透過度測定が、安価、簡便かつ安定して行えた。これらの方法は、産業界における水蒸気透過度測定の課題を解決するものであり、このまま産業界で適用できるほどの実用的な測定法となった。