

100 °Cを超える高温下での水蒸気透過度測定

<NEDO 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構

燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業

／共通課題解決型基盤技術開発／固体高分子形燃料電池用接着シール技術の研究開発>

飯塚真也*¹ 関口悠*² 佐藤千明*²

Measurement of the Water Vapor Transmission Rate at Temperature above 100 °C

IIZUKA Shinya*¹, SEKIGUCHI Yu*², SATO Chiaki*²,

抄録

カップ法による110～138 °Cでの水蒸気透過度測定を試みた。カップをHASTチャンパー内に入れて、カップに固定した試料フィルムへ水蒸気を透過させ、2秤量間のカップ質量増加から水蒸気透過度を求めた。測定中の試料損傷を避けるために調圧機構付きカップを用いた。吸湿剤は無水塩化カルシウムの代わりに担体入り十酸化四リンを用い、高温下での吸湿力を維持した。

キーワード：水蒸気透過度、透湿度、カップ法、燃料電池

1 はじめに

車載半導体や太陽電池などの高信頼性化につながる電子部品の高気密耐水パッケージを実現するため、水蒸気バリアフィルムや水蒸気バリア性接着剤など、防湿材料や封止材料の開発が広く進められている。これらの材料は、高温環境での高い信頼性を確認するため水蒸気透過度測定による防湿性評価が行われる。水蒸気透過度測定方法はJIS Z 0208¹⁾ 及び JIS K 7129²⁾ に規定されており、従来は食品包装フィルム等の利用環境を想定して40 °Cまでの低温条件で測定が行われていたが、近年の高温測定ニーズに対応するため、2016年に60 °C及び85 °Cの高温測定条件が新たに規定された²⁾。

現在、産業界の測定ニーズはさらなる高温を指向している。例えば、電子部品の耐湿性評価とし

てIEC 60068-2-66³⁾では110～130 °C、85% RHの環境で加速的な耐久性評価が行われており、加速環境下での材料の防湿性評価が求められる。また、車載用燃料電池では、性能向上の観点で作動温度の上昇が要望されており、電池スタック時に使用されるシール材料には100 °Cを超える高温下での防湿性評価が求められる^{4,5)}。

しかし、現時点において、100 °Cを超える水蒸気透過度測定は実現されていない。これは、100 °Cを超えると水が沸騰するため、100 °C以上の高湿度環境を構築するためには1気圧以上の気体を保持する圧力容器を用いなければならず、従来の水蒸気透過度測定装置に圧力容器を組み込むことが困難なためである。現状では、100 °Cを超える水蒸気透過度の値は85 °C以下の測定値からアレニウスの法則の依存性を使用して外挿予測しなければならない。

ところで我々は、調圧機構付きカップを開発し、85 °Cにおけるカップ法を用いた水蒸気透過度測

*¹ 北部研究所 食品プロジェクト担当

*² 東京科学大学 総合研究院

定を実現した⁶⁾。この手法は、高温下のカップ法で問題となっていたカップ内圧上昇を調圧機構が緩和して、試料の損傷を回避した水蒸気透過度測定を可能にする。この手法を100℃以上の測定条件に適用できれば、従来のカップ法と同様の手順で100℃を超える高温下での水蒸気透過度測定が実施できるものと考えられる。本研究では調圧機構付きカップと電気・電子部品評価用のHASTチャンバー（Highly Accelerated Stress Test System, 100℃以上の温度及び相対湿度を一定に保つことができる圧力容器）を組み合わせ、110～138℃において汎用樹脂フィルム及び接着フィルムの水蒸気透過度測定を試み、測定結果の妥当性を評価した⁷⁾。

2 実験方法

2.1 材料

吸湿剤として、4.0gの担体入り十酸化四リンを用いた。担体入り十酸化四リンとは、3.0gの十酸化四リン粉末（関東化学）と1.0gのフェームドシリカ（QS-20L、トクヤマ）を混合して吸湿時の皮膜形成を抑制した吸湿剤である。樹脂フィルム試料として、ポリエチレンナフタレート（PEN、テオネックス Q51、東洋紡、厚み100μm）、ポリエチレンテレフタレート（PET、ルミラーT60、東レ、厚み100μm）、ポリカーボネート（PC、EC105、住友ベークライト、厚み500μm）、ポリイミド（PI、PIF100、MORTECH Corp.、厚み100μm）を用いた。接着剤試料として、ポリプロピレン系ホットメルト接着フィルム（Adhes.、META-SEAL 1、藤森工業、厚み100μm、融点140℃、軟化点120℃）を用いた。

2.2 実験方法

110～138℃の水蒸気透過度測定に用いる調圧機構付きカップは既報⁸⁻⁹⁾のものを用いた。カップの組立方法は既報⁸⁾のとおりとし、図1のとおり試料の下側に調圧機構を組み込んだ。高温下では密閉されたカップの内圧が上昇するが、調圧機構のアルミ箔ラミネート袋が膨張することで内圧上

昇を緩和し、試料の損傷が回避できる。吸湿剤はカップ内側を相対湿度0%にする役割を果たし、カップ外側を相対湿度85%とした場合に膜試料を隔てた相対湿度差をΔ85%で一定に保つ。相対湿度差は膜を透過する水蒸気の駆動力となる。透過した水蒸気は吸湿剤が吸湿して、カップ全体の質量が増加する。吸湿剤及び試料を組み付けたカップの質量を測定した後、HASTチャンバー（EHS-212、エスペック）内にカップを入れ、設定した温湿度条件で所定時間おいた後に取り出して再びカップ質量を測定し、2秤量間の質量増加から水蒸気透過度を算出した。水蒸気透過度の測定条件は温度110～138℃、相対湿度85%とした。測定は1試料につき3点測定し、平均値と標準偏差を求めた。

また、40～85℃の水蒸気透過度測定は既報⁸⁾のとおり行った。測定は1試料につき3点測定し、平均値と標準偏差を求めた。

水蒸気透過度 J ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$)及び水蒸気透過係数 P ($\text{mol m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)は次式から算出した。

$$J = \Delta q / A \Delta t$$

$$P = J \cdot l / \Delta p$$

$\Delta q / \Delta t$ は時間あたりのカップの質量増加量 ($\text{g}/24\text{h}$ or mol s^{-1})、 A は透過面積 (m^2)、 l は試験片の厚み (m)、 Δp は膜試料を隔てた水蒸気圧差 (Pa)である。水蒸気透過の活性化エネルギーはアレニウスの式から算出した。

$$P = P_0 \exp(-E_p / RT)$$

$$\ln P = -E_p / RT + \ln P_0$$

ここで、 P_0 は頻度因子、 R は気体定数 ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)、 E_p は水蒸気透過の活性化エネルギー (J)である。

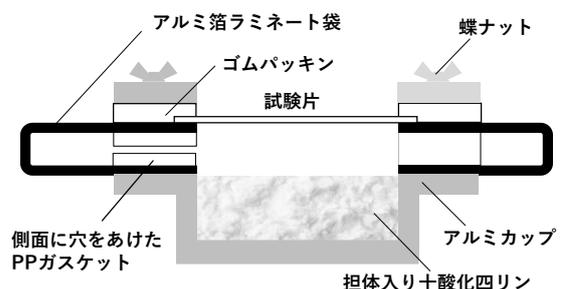


図1 調圧機構付きカップの模式図

3 結果及び考察

調圧機構付きカップ及び従来のねじ締め式カップに PEN を組み付けたカップを 130 °C、85% の HAST チャンバー内に入れ、24 時間後に取り出した際の PEN の外観写真を図 2 に示す。調圧機構付きカップに組み付けた PEN は水平に固定されており、110~138 °C においてたわみ及び破れは発生しなかった。一方、従来カップの PEN は 110~138 °C において大きくたわみ、130~138 °C では破れる場合もあった。PEN のたわみ及び破れは加熱によるカップ内圧上昇によって生じたと考えられる⁸⁾。したがって、加熱時のカップ内圧上昇を緩和できる調圧機構付きカップは、85 °C だけでなく 110~138 °C においても調圧機構が機能し、測定中の試料損傷を回避できることが確認された。また、130 °C で測定した PEN の水蒸気透過度は、調圧機構付きカップに組み付けた場合は $156 \pm 0.3 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ (mean \pm SD, n=3)、従来カップでは $711 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ (n=1, その他の n=2 試料は破れにより測定不可)であり、試料のたわみが水蒸気透過度を大きく上昇させる誤差要因となった。このことから、100 °C を超える条件では調圧機構付きカップを用いて水蒸気透過度測定を行った。

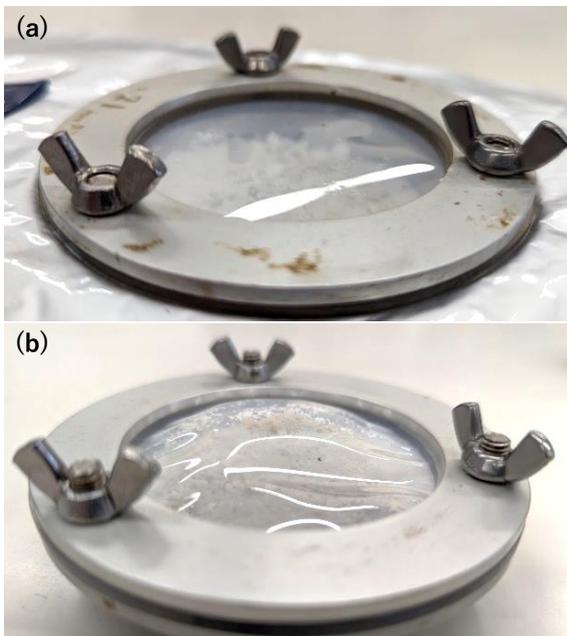


図 2 水蒸気透過度測定後の PEN (a) 調圧機構付きカップ、(b)従来のねじ締め式カップ

温度 120 °C、相対湿度 85% において秤量間隔を 3~86 時間と変えて測定した PEN の水蒸気透過度を図 3 に示す。秤量間隔が 7 時間 (水蒸気透過量 0.08 g) 以下では水蒸気透過度の標準偏差が大きかった。一方、秤量間隔が 16~86 時間 (水蒸気透過量 0.18~0.95 g) の場合は測定された水蒸気透過度が一定となり標準偏差が小さかった。これは、水蒸気透過量を大きくすることで秤量誤差の影響が小さくなったこと、及び秤量間隔を長くすることで秤量間隔前後の加熱及び冷却時間に生じる質量変動の誤差の影響が小さくなったことによつて、標準偏差が小さくなったと推察される。

また、秤量間隔を 1~93 時間と変えて測定した PI の水蒸気透過度を図 3 に示す。PEN と同様に秤量間隔が 3 時間 (水蒸気透過量 0.14 g) 以下では水蒸気透過度の標準偏差が大きくなり、秤量間隔が 7~30 時間 (水蒸気透過量 0.31~1.38 g) では水蒸気透過度が一定となり標準偏差が小さかった。また、PI の場合は秤量間隔を 38 時間 (水蒸気透過量 1.63 g) 以上とすると水蒸気透過度が低下した。これは、吸湿量が増えて吸湿剤の吸湿力が弱まったためと考えられる。

高温下水蒸気透過度測定において、吸湿剤の吸湿力を維持するために水蒸気透過量が 1.38 g 以下となる秤量間隔を選択することが望ましいと推察された。また、測定値の標準偏差を小さくするために水蒸気透過量が 0.18 g 以上となる秤量間隔を選択することが望ましいと示唆された。

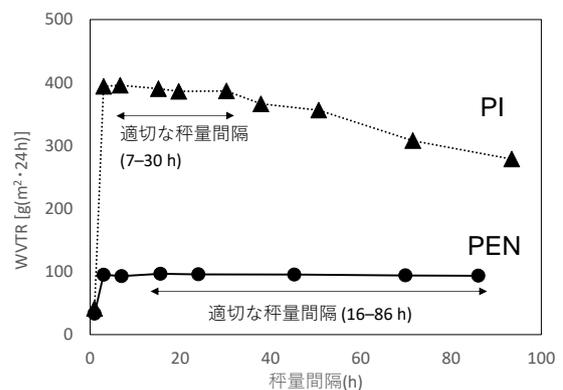


図 3 PEN 及び PI の水蒸気透過度測定結果

表 1 樹脂フィルム及び接着剤の水蒸気透過度及び活性化エネルギー (Ep)

試料	厚み (μm)	水蒸気透過度 ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$, mean \pm SD), 85% RH							Ep (kJ mol^{-1})
		40 °C	60 °C	85 °C	110 °C	120 °C	130 °C	138 °C	
PC	500	8.6 \pm 0.2	21 \pm 0.2	61 \pm 0.4	163 \pm 1.1	225 \pm 1.4	305 \pm 4.5	428 \pm 6.4	0.6
PI	100	16 \pm 0.5	41 \pm 0.6	109 \pm 2.0	288 \pm 5.1	386 \pm 1.2	522 \pm 2.1	652 \pm 8.6	-1.2
PET	100	5.8 \pm 0.1	16 \pm 0.1	57 \pm 0.6	262 \pm 3.8	439 \pm 5.9	766 \pm 7.7	1106 \pm 9.0	2.3 (40~70 °C), 28 (85~138 °C)
PEN	100	1.4 \pm 0.1	4.8 \pm 0.1	19 \pm 0.2	61 \pm 0.6	95 \pm 0.8	156 \pm 0.3	235 \pm 4.4	12 (40~120 °C)
Adhes.	100	4.0 \pm 0.1	21 \pm 0.3	117 \pm 2.1	633 \pm 6.2	1140 \pm 21	-	-	30

各種樹脂フィルム及び接着剤の 40~138 °C, 85% RH における水蒸気透過度の一覧を表 1 に示す。水蒸気透過度が小さい場合や測定温度が低い場合は秤量間隔を長くし、水蒸気透過度が大きい場合や測定温度が高い場合は秤量間隔を短くして、2 秤量間の質量増加が 0.2~1.0 g の範囲内になるようにした。110 °C 以上において、いずれの試料も水蒸気透過度の標準偏差が小さかった。水蒸気透過度は温度の上昇と共に指数関数的に増大し、138 °C では 40 °C の 41~194 倍の水蒸気透過度となった。接着剤は軟化点 (120 °C) を超える条件において測定中の試料損傷を回避できず、測定ができなかった。

樹脂フィルムの水蒸気透過のアレニウスプロットを図 4 に示す。PC (ガラス転移温度 T_g 142 °C) 及び PI (T_g 200 °C 以上) について、40~138 °C の範囲で測定値が近似直線上に分布した。また、PET (T_g 70 °C) は T_g 近傍で屈曲点が現れており、屈曲点の低温側 (40~70 °C) は近似直線上に分布し、屈曲点近傍 (70~85 °C) は緩やかに屈曲し、屈曲点の高温側 (110~138 °C) は低温側とは異なる近似直線上に分布した。PEN (T_g 120 °C) においても T_g 近傍に屈曲点が表れ、屈曲点前半 (40~120 °C) は近似直線上に分布した。一方、屈曲点近傍 (120~138 °C) も一見すると近似直線上に分布しているように見えるが、PET の透過特性を参照すれば、PEN の屈曲点近傍は緩やかに屈曲しているものと予想される。接着剤 (T_g 40 °C 以下) の水蒸気透過のアレニウスプロットを図 4 に示す。40~120 °C の範囲で測定値が近似直線上に分布した。

アレニウスプロットの近似直線から求めた水蒸

気透過の活性化エネルギーを表 1 に示す。PET は T_g の前後で 2 種類の活性化エネルギーが決定され、高い温度では活性化エネルギーが低い温度の 12 倍に増加した。PEN の場合は T_g が測定の上限值 (138 °C) に近いため、 T_g より高い温度での透過の活性化エネルギーが決定できなかった。

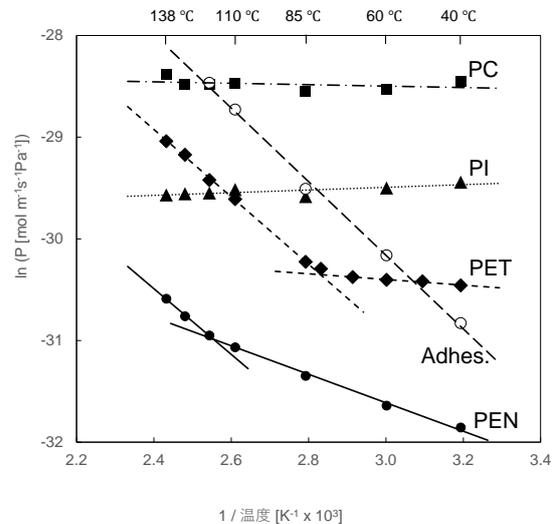


図 4 水蒸気透過のアレニウスプロット

4 まとめ

調圧機構付きカップと HAST チャンバーを組み合わせることで、138 °C までの高温下水蒸気透過度測定が実現できた。PC 及び PI のアレニウスプロットが直線関係を示したことから、本手法が妥当な測定方法であることが示された。また、PET 及び PEN のアレニウスプロットにおいて T_g 近傍での屈曲点を捉え、透過性の変化を捉える高精度な測定が実現された。さらに、接着剤の高温下水蒸気透過度が測定できたことから、HAST 試験や車載用燃料電池などの過酷環境で接着剤を適用する際に、その防湿性評価手法として本手法が適用

できると期待される。

における水蒸気透過度測定技術の開発(第2報)”,
埼玉県産業技術総合センター研究報告第14巻
(2016)

謝 辞

本研究成果は、NEDO「固体高分子形燃料電池用接着シール技術の研究開発」プロジェクト(JPNP20003)の支援を受けて行われました。

参考文献

- 1) JISZ0208:1976 防湿包装材料の透湿度試験方法(カップ法)
- 2) JIS K 7129:2008 フィルム及びシート-水蒸気透過度の求め方
- 3) IEC 60068-2-67 Environmental testing-Part 2 : Tests- Test Cy : Damp heat, steady state, accelerated test primarily intended for components
- 4) Urbani, F., Barbera, O., Giacoppo, G., Squadrito, G., & Passalacqua, E. Effect of operative conditions on a PEFC stack performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(12), 3137-3141 (2008). [10.1016/j.ijhydene.2007.11.014](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.11.014)
- 5) Bieringer, R., Adler, M., Geiss, S., & Viol, M. Gaskets: Important durability issues. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, 271-281(2009). [10.1007/978-0-387-85536-3_13](https://doi.org/10.1007/978-0-387-85536-3_13)
- 6) Iizuka, S., Murata, K., Sekine, M., & Sato, C. A novel cup with a pressure-adjusting mechanism for high-temperature water vapor transmission rate measurements. *Polymer Testing*, 50, 73-78(2016). [10.1016/j.polymertesting.2015.11.018](https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.11.018)
- 7) Iizuka, S., Sekiguchi, Y., & Sato, C., Measurement of the water vapor transmission rate at temperatures above 100° C, *The Journal of Adhesion*, 101(5), 776-793(2024). [10.1080/00218464.2024.2394596](https://doi.org/10.1080/00218464.2024.2394596)
- 8) 飯塚真也、村田一英、関根正裕：高温環境下における水蒸気透過度測定技術の開発”, 埼玉県産業技術総合センター研究報告第13巻 (2015)
- 9) 飯塚真也、村田一英、関根正裕：高温環境下における水蒸気透過度測定技術の開発(第2報)”, 埼玉県産業技術総合センター研究報告第14巻 (2016)