電気湿度計による包装材料の透湿測定*

斎藤 幸男** 芹沢 竜之介*** 松下 昭**

Measuring Moisture Permeability of Packing Materials with the Electric Hygrometer

Yukio SAITŌ, Ryunosuke SERIZAWA and Akira MATSUSHITA

Formerly some informations were given by the present authors concerning with an electric hygrometer devised originally by them. The apparatus is applicable and effective to measure the permeability of moisture of various kinds of materials in sheet form.

As the anti-moisture properties are very important for packing materials the electric hygrometer was applied for the purpose of measuring moisture permeability of those materials this time. The method of the measurement enables us to observe moisture penetration moment by moment and to judge the degree of the moisture permeability of a specimen within one hour, i. e., the time amount to only one 70th of that required in ordinary weighing method.

1. 緒 言

各種の包装材料における湿気透過性は、そのものの性能を評価する上に、きわめて重要な特性の一つである。一般に湿気透過性は測定しようとする一定面積の材質中を単位時間に透過する湿気量、すなわち、透湿の速さから判定されるが、この場合、比較的短時間の測定から透湿性が判定でき、かつ、その取扱いが簡便であれば基礎的な研究分野はもとより、各種の産業に裨益するところが大きい。したがって、その試験法については、古くから幾多の研究と改善がなされてきたが、最近、実用的な見地から特に注目を浴びているものに電気湿度計を利用する測定法がある。

筆者らは数年前から、セレン薄膜のいちじるしい感湿性を利用した感湿要素を用いて、湿度の指示、記録、自動調整などに使用できる各種の電気湿度計を試作し、すでに、その原理、構造ならびに電気絶縁材料への適用について一連の研究を公にしてきたが、さらに各種工業材料の透湿測定をはじめ、建築物の居住性、各種産業における湿気監視への応用につき種々の研究を実施している。この電気湿度計を透湿試験に利用した場合、測定材料の透湿過程が連続的に取得できるばかりでなく、たとえば、現在一般に用いられている乾燥剤の秤量によるカップ法で72時間以上を要するものが、透湿測定用電気湿度計によれば、1時間以内でその透湿性を決定できるなど、多くの特長があるので、この方面における電気湿度計に対する期待は大きい。

この点に鑑み、筆者らは防湿包装材料の測定に都合のよい電気透湿計を試作し、二、三の実験を試み一応のまとまりをみたので、その構造ならびに実施の概要を記し、併せて JIS-Z-0208 (1953) のカップ法による透湿度試験法と比較検討した結果について述べる。

2. 電気透湿計の構造とその取扱い方

透湿測定器が広く産業面で活用されるためには、その操作が簡便で、透湿特性が正確、かつ、迅速に測定されなくてはならない。したがって、透湿測定用のカップを用いる場合はなるべく小型がよく、また、測定装置が速かに試験温度に調整されるような高い熱伝導率をもつた材料でつくられることが望ましい。さらに迅速な測定を行うためには、試料の表面積に対する透湿カップの内容積の比を小さくし、かつ、外部からの湿気の漏洩による誤差を伴わないように、その設計には充分な考慮を払う必要がある。

そこで筆者らは以上の諸点に配慮し、Fig. 1 に示す

Fig. 1. Arrangement for measuring moisture permeability of a sheet specimen.

* 原稿受付 昭和31年5月2日

** 正員 東京工業大学

*** 正員 東京都立大学工学部

ような電気透湿計を試作した。すなわち、図にみるように、原理的には真鍮製の乾室Dと湿室Wとに大別される。乾室にはセレン感湿要素Eが内蔵され、その上部の端子Tに接続されている。また、コックC₁およびC₂と、これに結合されているパイプは、室内の空気を置換するためのものである。透湿カップKと蓋蔽Bとはねじ込みになっており、取外しができる。したがって測定試料の周辺にポリエチレン防湿コンパウンドGを充填した後、カップを取付けければ簡単に測定の体勢になる。ここにポリエチレン防湿コンパウンドは、試料の保持と側面からの湿気の漏洩を防止するために用いられるが、多数の試料を連続的に取扱う場合は、このようなカップを2箇以上準備すれば、試料の装填時間が短縮され測定が能率的となろう。湿室の底部へは湿度を規定するための塩類飽和溶液、または、水などを入れる。

Photo. 1. Test chamber of moisture permeability.

Photo. 1 の写真左は試作した透湿装置の主要部で、試料を装填したカップを蓋蔽部に取付けたときの外観を示しており、その右に JIS の透湿度試験用カップと比較してある。

セレン感湿要素ならびにその電気湿度計に関しては、しばしば発表してきたので、ここではその詳細を割愛することとし、感湿要素についてのみ簡単に触れる。

すなわち、セレン感湿要素は円筒形の電気絶縁物の表面に、螺旋状の長い白金電極を形成し、この電極間にセレンの薄膜を真空中で蒸着したものである。そしてこのものにはセレンの同素変態に応じて、温度と湿度の適当な雰囲気中における定常的、または衝撃的な電圧印加などの特定な安定化措置が施されている。

Fig. 2 は、このようにして製作された感湿要素の湿度特性の一例を示したものである。ここに横軸は相対湿度(%), 縦軸は感湿要素の電気抵抗値(ohm)である。

次に Fig. 3 に示した略図にもとずいて試験法の要点を説明しよう。

まず、試料を前述の方法でカップに装填し、これを感湿要素の取付けられた蓋蔽部にねじ込んだ後、湿室

Fig. 2. Properties of moisture sensitive elements. (at constant temperature)

Fig. 3. Schematic diagram of a system for testing moisture permeability by electric hygrometer method.

の蓋をする。次に、この透湿装置を所定の温度に調整された恒温槽H中に安置し、感湿要素と電気湿度計Mを結線する。そして透湿装置全体が所定の温度と平衡に達したとき、乾室中が所要の相対湿度になるまで乾燥剤D₁、D₂およびD₃、すなわち、濃硫酸および塩化カルシウム中を通して得られる乾燥空気を導入し、コックを閉じる。この場合、乾燥剤の代りに規定の飽和溶液などを通して得られる一定湿度の空気により乾室内を置換し、これを透湿の出発点としてもさしつかえない。D₄はこれらの操作中における空気の逆流を防止するために附設したものである。

以上の手順が完了すると同時に試料の透湿が開始されるので、乾室中の相対湿度の変化を電気湿度計によつて求め、これを時間との関係でプロットすれば試料の透湿特性が得られ、この結果から透湿度を算出することができる。以下、電気湿度計の読みから算定される透湿度を透湿率($\text{g} \cdot \text{mm} / \text{t} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mm Hg}$)と呼ぶことにする。

3. 透湿率の算定

水蒸気圧の異なる気相の、境界に置かれた試料を透過する湿気は、通常 Fick の法則、すなわち

$$P = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

に従う拡散現象と見做される。ここに P は、単位断面積あたり単位時間に透過する湿気量、 D は拡散係数、 $\partial c / \partial x$ は湿気の濃度勾配である。この式に基いて、単位時間に試料を透過する湿気量は、試料の両面における水蒸気圧差に比例し、試料の厚さに反比例することが考えられる。したがって、拡散水分が試料に収着せず、湿気の透過が Henry の法則に従う物理的な溶解現象として取扱うことのできる場合は、

$$P = -D \cdot S \cdot \frac{\Delta p}{l} \quad (2)$$

とおける。ただし、 l は試料の厚さ、 Δp は試料の両面における水蒸気圧力差であり、 S は溶解度、すなわち定数である。しかるに、試料の厚みがきわめて小さいか、あるいは水蒸気圧力差の大きさのいかんによつては上式に従わないものがあり、このことは Taylor および武田氏らによつても実験的に確かめられている。

しかし、上述の仮定が許容されるものとすれば、電気透湿計を適用した場合の透湿率を次のような方法で算定することができよう。

いま、透湿率 P_E なる試料の、面積 A を dt 時間に透過した湿気量が dq 、試料の厚さが l であれば、湿流 i および湿気抵抗 r を

$$i = \frac{dq}{dt} \quad (3)$$

$$r = \frac{1}{P_E} \times \frac{l}{A} \quad (4)$$

と定義することができる。また、時間 t における湿室の相対湿度を h_1 、乾室のそれを h_2 とすれば、 $(h_1 - h_2)$ が湿度勾配となるから、

$$i = (h_1 - h_2) \cdot P_E \cdot A / l \quad (5)$$

とおける。

この場合、単位時間に乾室中へ拡散する湿気量は、乾室中の空間に分布する湿気量と乾室中の物質に吸収される湿気量との和で与えられる。しかし後者は、透湿装置の構造に関する量で比較的小きな値をとり、特に高湿下で長時間の測定を行わない限り省略してさしつかえない。したがって、 dt 時間に乾室中へ拡散した水蒸気による相対湿度の増加分が dh_2 であれば、 dq は簡単な一次微分方程式

$$dq \approx \rho \cdot V \cdot dh_2 / p \quad (6)$$

となる。ただし、 ρ は測定温度における飽和水蒸気密度、 V は乾室中の空間の容積、 p は飽和水蒸気圧である。ゆえに、上式を整理すれば、

$$P_E = \frac{\rho \cdot V \cdot l}{A \cdot p \cdot (h_1 - h_2)} \frac{dh_2}{dt} \quad (7)$$

が得られる。これは単位飽和水蒸気圧における透湿量、すなわち、透湿率を表わし、 dh_2/dt は電気透湿計によ

る連続的な実験結果から求められるので、 P_E を容易に算定することができる。

4. 実験結果と考察

本実験で取扱つた試料は、すべて温度 $50 \pm 3^\circ\text{C}$ 、相対湿度 30% の恒温・恒湿槽に 50 時間、つきにデシケーター中に長時間放置して試験前の条件を揃えた。透湿装置の湿室は水により湿度を規定し、透湿の初期における乾室の相対湿度を 0% とした。また、測定温度は常に 40°C 一定である。

電気湿度計によつて測定される相対湿度は、透湿装置の乾室中へ透過した水蒸気に依存するものである。したがって、水蒸気が初め乾燥状態にあつた試料中を拡散して、乾室側に到達するに要する時間は、材料の種類および厚さなどによつて当然異なる。そして水蒸気が乾室側の試料の表面から室中へ拡散したとき、感湿要素の動作を開始するが、水分が試料に収着されない限り、時間の経過とともに定常拡散に移行するものと考えられる。

透湿試験は、このような状態で行われることが望ましいが、電気透湿計は特に短時間の透湿試験から材料の透湿度を判定するために、その取扱いを明らかにしておく必要がある。そこで、これを検討するために、次のような実験を行つた。

まず、試料を装填した透湿装置の乾室中の相対湿度を 0% とし、第 1 回の透湿を開始する。乾室中の相対湿度が 80% 以上になるまで行つた後、直ちに乾室中を相対湿度 0% の空気と再び置換し、第 2 回目の透湿測定を行う。

Fig. 4 は二、三の包装材料について、このような透湿過程を繰返し行つて得られた実験結果の一例である。図の横軸は透湿時間、縦軸は乾室の相対湿度を目盛つてあり、 M はマイラー(厚さ 0.028 mm)、 P はポリエチレン(厚さ 0.045 mm)、そして T は防湿加工紙(厚さ 0.15 mm)を示す。図にみるように点線で表わ

Fig. 4. Effect of repeated measurement on moisture permeability.

した第1回目の透湿試験の結果 (M_1 , P_1 または T_1) と、実線で示した第2回目の透湿試験の結果 (M_2 , P_2 または T_2) とは大分特性を異にしているが、第2回目以後の試験においては、ほとんど同一の測定値を与えている。これは第1回目の透湿における水蒸気の拡散が、試料中を透過するに要する時間的な遅れを含み、これらの値は測定前における試料の保存状態によつて大きく左右されるものと考えられ、防湿表面処理を施した加工紙については特にいちじるしい傾向が同われる。第2回目以後の透湿においては、ほとんど同一の条件で水蒸気の拡散が行われるために、測定結果の類似性が得られるものと思われる。したがつて、材料の保存状態を試験するような場合には、第1回目の透湿試験を重要視する必要を生ずるが、一般の透湿性を問題にするときは、第2回目以後の測定結果を採用する方が望ましい。

よつて、以下に述べる実験結果は、すべて第2回目の透湿試験の結果を掲げてある。

Fig. 5 は、このような透湿試験によつて二、三の包装材料の透湿性の比較を行つた測定例である。図にみるように、ポリエチレンとマイラーは他の試料に較べ、すぐれた防湿性をもっている。しかるに、クラフト紙およびセロファン(市販品)などにおいては、透湿試験の所要時間がきわめて短く、したがつて、これから透湿性ならびに透湿率を決定すれば誤差を伴ないやすい。このように比較的透湿性の大きな材料、たとえば

Fig. 5. Comparative data of moisture permeability of various materials.

種類の異なつた紙などの湿気透過の難易さを判定する場合は、透湿の初期における乾湿両室の水蒸気圧力差を、なるべく小さく規定して試験をすれば判定を容易ならしめることができる。なお、測定試料の厚みは図に附記したとおりであるが、Fig. 5 のマイラーについて例示したように、同一材料においても厚みが異なれば透湿の速さも当然異なる。

そこで種々の材料について、厚みの異なつた同種試料の透湿試験を行い、その結果から単位時間、単位断面積あたりの透湿量 Q_E 、すなわち、

$$Q_E = \frac{\rho \cdot V \cdot h_2}{A \cdot t} \left(\frac{g}{24 \text{ hr} \cdot \text{m}^2} \right)$$

を算出した。ただし、 t は乾室が h_2 に到達するに要した時間である。ここで Q_E の逆数と厚さ l との関係を求めたところ、マイラーについては Fig. 6 に示したように、原点を通る直線的な関係が得られた。直線 A は乾室の相対湿度が 60%，直線 B は 30% における透湿割合から計算した結果である。このことからマイラーについてはかなり薄いものでも Q_E と l とは反比例するという Henry の法則に従うことが知られる。

多くの包装材料のうち、比較的耐湿性のすぐれたポリエチレンのような材料は、そのままで広く用いられるが、防湿性に劣る紙およびセロファンなどにおいては、これに適当な樹脂で表面処理を施すことが行われている。このような場合にも電気透湿計によつて、基材に施した表面処理の効果を判定することができる。

Fig. 6. Linear relation between $1/Q_E$ and l of mylar sheet.

Fig. 7. Effect of damp-proof coating.

Table 1. Amount of moisture permeation by electric hygrometer method.

No. of specimen	Name of specimen	Thickness (mm)	Moisture permeability $Q_E \left(\frac{g}{24 \text{ hr} \cdot m^2} \right)$			
			$h_2=0.3$	$h_2=0.4$	$h_2=0.5$	$h_2=0.6$
1	Polyethylene	0.020	55.1	51.1	49.0	41.0
2	"	0.045	36.8	36.7	3.50	31.5
3	Mylar	0.028	110.0	98.0	82.0	73.5
4	"	0.070	44.1	42.0	36.8	32.6
5	Vinyl coated cellophane	0.030	276.0	256.0	210.0	147.0
6	Saran coated cellophane	0.037	73.5	73.5	63.9	55.1

Fig. 7 は塩化ビニルと醋酸ビニルとの共重合物を溶剤（アセトンとベンゾール）に溶かしたものを処理剤とし、これを煙草（バット）の包装紙（厚さ 0.085 mm）の表面へ塗装したものの測定例である。曲線に附記した数字は一定量の溶剤中に含まれる樹脂の割合（%）である。図に見るように、原紙の表面を蔽った樹脂膜の厚みの増大に伴って、透湿度は減少していることがわかる。

Fig. 8. Property of damp-proof cellophane paper.

また、Fig. 8 はセロファン（厚さ 0.025 mm）の表面へ防湿剤の被覆（厚さ約 0.005 mm）を施したものの測定結果である。ここに用いた処理剤は図に附記したとおりであつて、曲線（1）は基材、すなわち未処理のセロファンである。これらの特性のうち、saran で処理したものは、いちじるしく耐湿性を改善しており注目すべきであろう。

5. 透湿カップ法との比較および検討

電気透湿計の測定値より算定される透湿率と、現在 JIS に規格され、一般に用いられているカップ法で得られる透湿恒数との相関々係を明らかにすることは、各種工業材料の電気湿度計によつて測定される透湿度の妥当性を確かめ、かつ、実際的にも重要な意味をもつものと考えられるので、次に述べるような両者の比較ならびに検討を行った。

まず、前節の電気湿度計によつた実験結果のうち、6 種類の材料について透湿量 $Q_E \left(\frac{g}{24 \text{ hr} \cdot m^2} \right)$ を算出し、これを Table 1 に掲げた。ただし、透湿過程における乾室中の相対湿度 h_2 が増大すると、これに伴つて $(h_1 - h_2)$ は減少する。したがつて、単位時間あたりの透湿量は（7）式からもわかるように、計算の基準、すなわち、乾室中の到達した h_2 のとる位置によつて異なるので、比較的透湿速度が大きく変化するものと思われる 30～60 % の間で、計算したそれぞれ値を列記してある。なお、ここでは $h_1=1.0$ として取扱つた。

表にみるように、 $(h_1 - h_2)$ の減少に伴つて透湿量 Q_E も徐々に減少している。

Table 2. Degree of moisture permeation by cup method.

No. of specimen	Moisture permeability $Q \left(\frac{g}{24 \text{ hr} \cdot m^2} \right)$
1	24.0
2	23.4
3	28.6
4	26.4
5	71.0
6	33.2

Table 2 は同じ試料についてカップ法により求めた透湿度 Q である。

そこで、Table 1 と Table 2 によつて各材料の透湿性を比較してみると、その順位はほぼ対応しており、しかも電気透湿計によつて得られた順位は、きわめて明瞭にそれらの透湿性を判定している。

また、これらの試料について電気湿度計による透湿率 P_E とカップ法による透湿恒数 P とを算出した結果を Table 3 に示す。ただし、 P_E は $h_2=40\%$ に到達したときの値を計算の基準として P と比較しており、ともに単位水蒸気圧、単位厚さあたりの値に換算してある。表にみるように P_E と P とはそれぞれの材料について、 Q_E の場合と同様に相互の対応を示しており、この結果からも、 P_E の値から知られる湿気透過の難

Table 3. Comparative data of P_E and P .

No. of specimen	P_E^* ($\times 10^{-3}$) (Electric hygro method)	P^* ($\times 10^{-3}$) (Cup method)
1	24.2	8.7
2	41.1	19.0
3	37.2	14.4
4	66.5	33.4
5	121.0	38.5
6	65.6	22.2

$$* \left(\frac{\text{g} \cdot 0.1 \text{ mm}}{24 \text{ hr} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mm Hg}} \right)$$

易さの判定度はいちじるしく、注目すべきであろう。ここに同一材料について算出された値の絶対量に差がみられるのは、試験法による透湿条件の違いに起因するものであつて、その功罪は試験の目的によつて一概に論ずることはできないであろう。

上に述べたように、電気透湿計によつて判定される包装材料の透湿性は、カップ法によるそれと全く対応した関係にあり、しかも前者は、迅速かつ容易に結果を導きうる点に強みがある。

6. 結 言

各種工業材料の透湿度試験に電気湿度計を利用すれば、かなり容易に、かつ迅速にその透湿性を判定することができる。

筆者らは、数年前から研究を続けてきたセレン感湿要素を用い、防湿包装材料の透湿試験に都合のよい電気透湿計を試作した。ここでは、その構造、試験法ならびに二、三の実施例について述べ、併せて JIS で定められたカップ法による実験結果と比較検討した。すなわち、本文に述べた主な結果を要約すると、次のとおりである。

1) 電気透湿計を用いた場合の湿気拡散は、湿度勾

配に連続的な変化があるため、定常状態で取扱うことができない。そこで透湿装置の原理に基づき透湿率算定の一方法を述べた。

2) 電気透湿計を使用するにあつて、まず問題となる試験法を検討したところ、材料の一般的な透湿性の判定には、第2回目の透湿試験の結果を用いた方が望ましいことを明らかにした。また、第1回目の透湿測定は、試験前における材料の保存状態を検討する場合には、きわめて重要な意味をもつことを述べた。

3) 各種包装材料における透湿性の判定を行った。そして Henry の法則を満足する一つの例として、マイラーにおける透湿量の逆数と、その厚さとの関係を示した。なお、紙とセロファンに施した防湿表面処理の効果も電気透湿計によつて容易に判定される事例を示した。

4) 測定結果から透湿量および透湿率を算出し、カップ法によつて得られた結果と比較した。電気透湿計によつて得られるそれらの値は、カップ法によつて得られる値と相互に対応しており、前者の方が透湿性の判定には、よりすぐれた測定器となりうることがわかった。

終りに臨み、試料の一部を提供された専売公社兼松昇氏ならびに東京セロファン紙株式会社に対し厚く御礼申し上げる。

注：一

- 1) 斎藤, 芹沢, 電学誌, 第70巻, 174頁 (昭和25)
- 2) M. Karel, Y. Aikawa, B.E. Proctor, Mod. Packaging, 213, Apr. (1955)
- 3) 斎藤, 芹沢, 材料試験, 第3巻, 第12号 (昭29)
- 4) 斎藤, 芹沢, 松下, 材料試験, 第4巻, 第22号 (昭30)
- 5) 芹沢, 電学誌, 第71巻, 第214号 (昭26)
- 6) 斎藤, 芹沢, 松下, 電気学会連大, 124 (昭29-5)
- 7) R.L. Taylor, D.B. Herrman, IEC, Vol. 28, 1255 (1936)
- 8) 武田, 東大理工研報告, 第6巻, 第4号 (昭27-8)