皮 膜 の 透 過 性 に つ い て

UDC
667.613:539.217

The permeability of organic films

西 田 滋* 高 橋 威*

NISIDA Sigeru TAKAHASHI Takesi

高分子の皮膜には気体（水蒸気も含む）透過性とイオン透過性がある。今回は透湿性とイオン透過性にしぼって文献調査をした。

1. 皮膜の透湿性について

高分子皮膜の透湿性の研究については古くから行なわれており日本では武田文七らがまた外国では Morgan らが種々の皮膜の透湿性について研究データを発表している。

Morgan は I. E. C. (Industrial & Engineering Chemistry) に、一方武田は主に高分子および工業化学誌に発表している。

表-1 に種々の文献から集めた高分子皮膜の透湿量について記載した。

湿気が高分子皮膜を透過するのは次の三つの原因がある。

- a) 毛細管を通る流れ……………湿度依存性小
- b) 高分子膜自体を通る流れ……………湿度依存性大
- c) a) と b) の中間で高分子膜中の水蒸気に対する吸着能のある活性点が影響する拡散……………湿度依存性大

表-1 に記した透過係数および透過量は次のようにして求める。

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

P : 気体透過係数

D : 拡散恒数

S : 気体の高分子に対する溶解度

昭 40. 1. 30 受理

* 大日本塗料(株)研究所
横浜市鶴見区大東町 12-1

$$Q = D \cdot \frac{C_a - C_b}{l} \quad (2)$$

Q : 吸湿量

C_a : 膜の上面の水分濃度

C_b : 膜の下面の水分濃度

l : 膜厚

高分子膜の透湿性に影響する因子としては、

1) 高分子膜自身の状態

イ) 膜厚 一般に膜が厚くなれば透湿性は小さくなる。

ロ) ピンホール

2) 高分子皮膜の化学的な性質

イ) 親水基としての OH 基などの影響

Ex. PVA 繊維素誘導体は透湿量大

ロ) 重合度および重合度分布

ハ) 分子の対称性

対称性をもつ分子が多ければ難湿性

ニ) 結晶性 結晶度が高ければ難湿性

3) 高分子皮膜と添加物との関係

イ) 顔料 限界容積濃度を過ぎると P は増加する

ロ) 可塑剤 可塑剤の量が少ない時 (10~20%) は最少で量が多くなると透過係数も大きくなる。

4) 共重合体にした場合

共 重 合 体	グラフト (%)	水 蒸 気 圧 (mmHg)	P
ス チ レ ン	20.9	10.0 20.0	19.0 19.0
アクリロニトリル	20.8	10.0 20.0	16.0 16.0
ビニルピリジン	34	10.0 20.0	850 1400

表-1 各種高分子皮膜の透湿量と透過係数

組 成	*1 測定 温度	*2 透湿量	*3 透湿 係数	測定 法	測定者文献	組 成	*1 測定 温度	*2 透湿量	*3 透湿 係数	測定 法	測定者文献
塩化ビニリデン共重合体						70/30	40	39	85	重量	Morgan ¹⁾
塩化ビニリデン—塩化ビニル						60/40	"	37.9	83	"	"
92/8	40	1.6	3.5	重量	Morgan ¹⁾	50/50	"	44	96	"	"
80/20	"	1.5	3.1	"	"	40/60	"	46.8	102	"	"
66/34	"	3.0	6.5	"	"	塩化ビニル—酢酸ビニル	"	16.6	36.2	"	"
60/40	"	3.6	7.9	"	"	95/5	"	25.2	55	"	"
50/50	"	5.3	11.5	"	"	90/10	"	5.8	31	重量	Deeg ³⁾
40/60	"	13.0	28.2	"	"	87/13(モールド)	25	"	"	圧力	Doty ⁴⁾
15/85	"	16.8	36.7	"	"	(キャスト)	"	"	"	"	"
10/90	"	15.7	34.3	"	"	塩化ビニル—フマル酸ジエチル	40	22.1	48.2	重量	Morgan ¹⁾
タ イ プ B-115	"	1.0	2.2	"	"	95/5	"	18.7	40.7	"	"
B-118	"	1.7	3.7	"	"	塩化ビニル—メチル α クロロアクリレート	"	14.9	32.5	"	"
B-120	"	4.8	10.5	"	"	95/5	"	17.5	38.2	"	"
F-120	"	0.7	1.5	"	"	80/20	"	12.3	48	"	久保内 ²⁾
(110°C 1 時間処理)	"					80/20	30	13.8	30.1	"	Morgan ¹⁾
塩化ビニリデン—アクリロニトリル						塩化ビニル—エチル α —クロロアクリレート	40	13.7	29.9	"	"
92/8	"	1.9	4.1	"	"	95/5	"	17.9	39.1	"	"
90/10	"	2.6	5.7	"	"	塩化ビニル—プロピル α —クロロアクリレート	"	16.1	36.2	"	"
80/20(25°C 3 日)	"	9.8	21.2	"	"	95/5	"	175	8.50 ^{*4)}	"	"
80/20(70°C 1 hr)	"	8.5	18.5	"	"	塩化ビニル—ブチル α —クロロアクリレート	"	58	173	"	Deeg ³⁾
80/20(110°C 1 hr)	"	1.1	2.4	"	"	95/5	"				
70/30	"	18.9	41.3	"	"	塩化ビニル—アミル α —クロロアクリレート	"				
60/40	"	21.3	46.5	"	"	95/5	"				
29/71	"	34.7	75.7	"	"	酢酸ビニル	25				
12/88	"	33	72.1	"	"	ビニルアルコール—ビニルブチラール	35				
塩化ビニリデン—塩化ビニル—アクリロニトリル						アクリロニトリル系					
75-80/10-5/10	"	12.8	28	"	"	アクリロニトリル	40	47	102	"	Morgan ¹⁾
(25°C 6 日)	"	2.6	5.7	"	"	アクリロニトリル—ラウリルメルカプタン	"	24	52.3	"	"
(100°C 1 hr)	"					99.6/0.4	"	26	56.7	"	"
塩化ビニリデン—イソブチレン						アクリロニトリル—ジチオグリシドール	"	26	56.7	"	"
70/30	"	3.1	6.8	"	"	99/1	"	26	56.7	"	"
塩化ビニリデン—スチロール						アクリロニトリル—エチレンオキシド	"	25	54.5	"	"
60/40	"	17.0	37	"	"	99/1	"				
50/50	"	22.8	50	"	"	アクリロニトリル—トリクロエチレン	"				
塩化ビニリデン—エチルアクリレート						98.5/1.5	"				
80/20	30	5.5	21.9	"	久保内 ²⁾	アクリロニトリル—メタアクリロニトリル	"	28	61	"	"
塩化ビニル共重合体						99/1	"	28	61	"	"
塩化ビニル	40	22.1	48	"	Morgan ¹⁾	アクリロニトリル—酢酸ビニル	"	25	54.5	"	"
塩素化塩化ビニル	"	44	96	"	"	98.4/1.6	"				
塩化ビニル—アクリロニトリル						アクリロニトリル—メチルビニルエーテル	"				
90/10	"	27.5	60	"	"	96/4	"				
80/20	"	42.2	92	"	"						
75/25	"	39	85	"	"						

組 成	*1 測定 温度	*2 透湿量	*3 透湿 係数	測定 法	測定者文献	組 成	*1 測定 温度	*2 透湿量	*3 透湿 係数	測定 法	測定者文献
アクリロニトリル—無 水マレイン酸 95/5	40	35	76.3	重量	Morgan ¹⁾	スチロール—イソプテ レン 80/20	40	60	131	重量	Morgan ¹⁾
アクリロニトリル—ジ エチルフマル酸 91/9	"	31	67.7	"	"	50/50	"	61	133	"	"
アクリロニトリル—酢 酸ビニル 50/50	"	165	360	"	"	スチロール—ブタジエ ン 90/10	"	34	74	"	"
アクリロニトリル—ス チロール 85/15	"	25	54.5	"	"	弾性体系					
60/40	"	39	85	"	"	天然クレープゴム	"	69	150	"	"
フッ素含有高分子系						合成ポリイソブレン	"	120	260	"	"
テトラフルオロエチレン (テフロン)	"	1.2	2.6	"	"	塩素化天然ゴム	"	11	24	"	"
クロロトリフロロエチ レン	"	1.2	2.6	"	"	塩酸ゴム	"	5.3	11.5	"	"
ポリエチレン系						ブライオフィルム	"	4.6	10	"	武 田 ¹²⁾
ポリエチレン (過酸化 物触媒)	"	4.3	9.4	"	"	ライファン	"	5.6	12.7	"	"
キャスト	35	2.7	8.1	"	Simril ⁸⁾	ブライオフィルム	25	0.09	1.0	圧力	Doty ⁴⁾
モールド	25	1.2	6.3	"	Deeg ³⁾	グッタベルカ	40	20.3	44	重量	Morgan ¹⁾
キャスト	40	2.7	6.3	圧力	Doty ⁵⁾	塩酸化グッタベルカ	"	12	26	"	"
キャレンダー	38	3.4	8.8	"	"	ネオプレン-GN	"	55	120	"	"
エチレン—酢酸ビニル 94/6	40	31.1	68	重量	Morgan ¹⁾	-GG	"	59	129	"	"
塩素化ポリエチレン						-FR	"	87	190	"	"
33.3% Cl	"	31.4	69	"	"	ブナ S (ブタジエン— スチロール)	"	83	181	"	"
46.6% Cl	"	15.1	33	"	"	ブタジエン—スチロー ルゴム	15.5	10	100	"	建 林 ¹⁴⁾
64.0% Cl	"	20.1	44	"	"	ブタジエン—アクリロ ニトリルゴム	"	34.5	345	"	"
クロロスルホン化ポリ エチレン						ハイカ-OR (ブタジエ ン—アクリロニトリル 62/38)	40	53	115	"	Morgan ¹⁾
29% Cl 1.4% S	"	31.3	68	"	"	ブチルゴム GR-I	"	4.8	10.4	"	"
ポリスチロール系						ポリイソブチレン	30	2.9	11	"	古 谷 ¹⁵⁾
ポリスチロール	"	45	98	"	"	P=219	"	4.1	16	"	"
	30	41.3	170	"	武 田 ⁹⁾	P=81	15.5	0.47	4.8	"	建 林 ¹⁴⁾
	25	18	96	"	Deeg ³⁾	パラフィン17%混入	"	0.79	8.0	"	"
	25	18.5~ 22.2	100~ 120	"	Taylor ¹⁰⁾	塩素化ブチルゴム	40	17.8	39	"	Morgan ¹⁾
	30	12.5	50	吸湿 速度	河 合 ¹¹⁾	チオコール FA (ポリ サルファイド)	"	167	365	"	"
	35	28.4	86	重量	Simril ⁸⁾	チオコール A	15.5	0.2	2.4	"	建 林 ¹⁴⁾
延 伸	38	25.9	67	圧力	Doty ⁵⁾	ビスタネックス (ポリ イソブチレン)	40	3.7	8.1	"	Morgan ¹⁾
無 延 伸	38	26.8	69	"	"	ポリブタジエン	"	170	370	"	"
延 伸	25	11.1	59	"	"	軟質ゴム	25	34~40	184~ 216	"	Taylor ¹⁰⁾
無 延 伸	25	13.3	71	"	"	ゴ ム	21	40.7	280	"	Abrams ¹⁶⁾
						脱タン白ゴム (DPR)	25.4	99	505	"	建 林 ¹⁴⁾
						Standard Smoked Sheet (SSS)	"	"	"	"	"
						SSS 加硫	25.9	43	220	"	"
						DPR 加硫 131°C 5 分	"	81	410	"	"
						131°C 20 分	"	65	330	"	"

組 成	*1 測定 温度	*2 透湿度 量	*3 透湿度 係数	測定 法	測定者文献	組 成	*1 測定 温度	*2 透湿度 量	*3 透湿度 係数	測定 法	測定者文献
131°C 60分	25.9	37	190	重量	建 林 ¹⁴⁾	ブチルメタアクリレー ト	40	203	445	重量	Morgan ¹⁾
SSS 40+タルク 19+白 艶華 18+チャンネルブ ラック 16	15.5	4.5	45	"	"	メチルメタアクリレー ト-ブタジエン 84/16	"	92	200	"	"
硬質ゴム	25	7.8	42	吸湿度 速度	Taylor ¹⁰⁾	メチルメタアクリレー ト	25	21	111	"	Deeg ³⁾
生 ゴ ム	30	37	150	"	河 合 ¹¹⁾	ビニルケトン重合体 系					
加硫ゴム 8% S	"	2.2	9	"	"	メチルビニルケトン	40	267	593	"	Morgan ¹⁾
14% S	"	1.8	7	"	"						
26% S	"	0.5	2	"	"						
エポナイト	"	0.75	3	重量	建 林 ¹⁴⁾	セルロース誘導体					
アスファルト-ゴム	15.5	2.6	25.5	"	"	セロファン	30	760	3000	"	武 田 ⁹⁾
加硫クロロプレン	25	13.5	73	"	Taylor ¹⁰⁾	二酢酸セルロース	"	1380	5450	"	"
硫化ポリエチレン	"	1.1	6.1	"	"	アセトンキャスト モールド	25	1500	8000	"	Deeg ³⁾
ポリアミド系・ポリエステル系・ ポリビニルアルコール誘導体系						市販シート	"	595	3160	"	"
ポリアミド 66/610 (30/70)	40	43.8	96	"	Morgan ¹⁾		35	595	1800	"	Simril ⁸⁾
350% 延伸	"	31	68	"	"		30	110	430	吸湿度 速度	河 合 ¹¹⁾
450% 延伸	"	27	59	"	"	三酢酸セルロース	25	407	1980	重量	Deeg ³⁾
66/610/6(40/30/30)	"	110	240	"	"	エチルセルロース	"	437	2120	"	"
ノボラック (ポリアミ ド)	"	88	192	"	"	硝酸セルロース	40	740	1600	"	Wing ¹³⁾
バラコン (ポリエステ ル)	"	124	270	"	"		30	240	960	"	武 田 ⁹⁾
ポリエチレンテレフタ レート (Mylar)	"	9.5	20.8	"	"		25	1150	6100	"	Deeg ³⁾
エステルゴム (ポリエ ステルアミド)	"	330	720	"	"	ベンジルセルロース	23.9	57	295	吸湿度 速度	河 合 ¹¹⁾
ポリビニルアルコール (0.01 mm)	"	112	244	"	"		30	170	680	重量	Taylor ¹⁰⁾
(0.03 mm)	"	238	520	"	"	再生セルロース (0.023 mm)	25	334	1620	"	武 田 ⁹⁾
(0.09 mm)	"	520	1130	"	"	酢酸セルロース	"	893	4300	"	Hauser ²⁰⁾
ポリビニルブチラール	"			"	"		30	138	500	"	Taylor ¹⁰⁾
45% OH (0.05 mm)	"	120	262	"	"	(0.025 mm)	40	40	1080	"	Thomas ¹⁹⁾
20% OH (0.04 mm)	"	71	155	"	"						Hauser ²⁰⁾
11% OH (0.04 mm)	"	68	148	"	"	そ の 他					
エボン1001: ポリアミ ド 30/70	不明	16.8	—	"	Renfrew ¹⁷⁾	ワックス	21	0.27	1.7	"	Taylor ¹⁰⁾
50/50	"	10.4	—	"	"	桐油: フェノールレジ ン 80/20	30	39.1	142	"	Thomas ¹⁹⁾
エボン1001: ポリアミ ド: ビーライト VAGH	"		—	"	"	アamani油ワニス	25	104	—	"	Payne ²¹⁾
40/40/20	"	8.6	—	"	"	アルキドワニス	"	49	—	"	"
エボン1001: ポリアミ ド: VAGH: パラフィン	"		—	"	"	フェノールワニス	"	18	—	"	"
40/40/18.4/1.6	"	2.0	—	"	"	セラック	"	9	—	"	"
メタアクリレートエ ステル系						アamani油: アルキド 40/60	35	約40	—	"	Earhart ²³⁾
メチルメタアクリレー ト	40	138	301	"	Morgan ¹⁾	60/40	"	" 25	—	"	"
エチル "	"	190	415	"	"	80/20	"	" 150	—	"	"
						100/0	"	" 250	—	"	"
						酸化形アルキド: 尿素 樹脂 70/30 (120°C 90分焼付)	26	8.8	—	"	Grinsfel- der ²²⁾

組 成	*1 測定 温度	*2 透湿量	*3 透湿 係数	測定 法	測定者文献	組 成	*1 測定 温度	*2 透湿量	*3 透湿 係数	測定 法	測定者文献
(150°C 30 分焼付)	26	5.7	—	重量	Grinsfel- der ²²⁾	0/100	40 30	約—	—	重量	武 田 ¹³⁾
酸化型アルキド：尿素 樹脂 65/35	"	7.6	—	"	"	*6 アルキド：ニトロセ ルロース 100/0	"	120 60	—	"	"
酸化型アルキド：トリ アジン樹脂 75/25	"	4.7	—	"	"	80/20	"	80 40	—	"	"
65/35	"	3.5	—	"	"	60/40	"	60 30	—	"	"
*5 アルキド：メラミン 100/0	40 30	約165 95	—	"	武 田 ¹³⁾	40/60	"	50 25	—	"	"
80/20	"	80 50	—	"	"	20/80	"	55 25	—	"	"
60/40	"	75 40	—	"	"	0/100	"	100 55	—	"	"
40/60	"	90 50	—	"	"						
20/80	"	120 65	—	"	"						

注 *1 単位 °C

*2 単位 (膜厚 0.1 mm) g/m² 24 hr

*3 単位 (関係湿度 90%)

g·cm/cm²·sec·cmHg×10¹²

*4 単位 g·cm/cm²·sec·cmHg×10¹⁰

*5 アルキド：大豆油変性アルキド 1307 Beckosol
メラミン：ブチル化メラミン J820 Super
Beckamine

*6 アルキド：ヒマシ油変性アルキド 1308 Beckosol
ニトロセルロース：1/4 sec RS 10% DBP 含有

次に難湿性の皮膜を作るための構造上の共通点などについて簡単に述べる。

Morgan は約 100 種類の高分子皮膜について透湿率の測定を行なったがその中で特に防湿性皮膜として有用であると思われる物質として透過係数が 12×10^{12} g/cm·sec·cmHg 以下の値になるものをあげている。

これらはポリエチレン、塩酸ゴム、塩化ビニリデン共重合体、テフロン、ケルF、これらはポリエチレンおよびイソブチレンとイソプレンとの共重合体（ブチルゴム GR-1）である。次に表-2 にその単量体の構造と透湿係数の値とを示した。

この表から防湿性材料を形成する要素を最少限に限定すれば、

- 1) 疎水性の構造単位のみよりなること。
- 2) 分子が高度の対称性を有すること。

の二つである。

これらの要素は前記 (1) 式と深い関係を有する。つまり溶解度 S に対して決定的な作用をもつものは極性基の種類および数である。前記物質は疎水性の構造単位のみよりできているから S はきわめて小さい。

一方にこれらの分子が高度の対称性を有することは分子の配列および結晶化を容易にするものであり、分子の充テン度がきわめてよいために拡散恒数 D もまた小さい。したがって D および S が小さいから P もまた小さい。

表-2 防湿性と構造

物 質	構 造 式	透湿係数 g·cm×10 ¹² cm ² ·sec·cmHg
ポリエ チレン	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	9.4
塩 酸 ゴ ム	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	11.5
塩化ビ ニリデ ン共重 合物	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array} \right)$	3.1~11.5
テ フ ロ ン	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	2.6
ケルF	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array}$	2.6
ポリイ ソブチ レン	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \text{CH}_3 \end{array}$	8.1
ブチル ゴ ム GR-1	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \text{CH}_3 \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array} \right)$	10.4

難透湿性膜の構造上の共通点を列挙すると次のようになる。

- 1) 基本的構造は炭素結合の骨格を有する。
- 2) 骨格を形成する炭素に結合している原子または原子団はその炭素に関して対称である。
- 3) 親水性の置換基または側鎖を有しない。
- 4) 炭素に結合している原子・原子団・置換基はその大きさが小さいか、または長さが短いこと、そして大きさまたは長さが対称である。

2. 皮膜の透湿性の測定方法

気体透過量の測定

1) 圧力法

気体の透過量を圧力の変化量から求める方法である。

原理は図-1 のようである。

図-1 透過量測定装置の一例

図-1 において A, B は鋼鉄製であり試料の有効面積は 75 cm^2 である。試料のまわりにアスファルト系物質を塗り試料と装置との間からのもれをとめる。活栓 m および n をあけて 10^{-3} mmHg までA室およびB室を減圧にする。次に n を閉じ、 m を通って目的の気体をA室に入れる。試料が気体を透過するものであれば気体はB室

図-2 Kammermeyer の装置

内に入っていく、B室の圧力が上昇するから、その圧力の上昇速度を測定する。

この他に圧力法を用いた装置には Cartwright⁵³⁾, Barrer⁴⁰⁾, Schuman⁵⁴⁾ の装置がある。

2) 容積法

図-2 は Kammermeyer⁴³⁾ の装置である。

図-2 においてゴムガスケットの間に高分子膜をはさむ。

気体を図にて左側から送り低圧側は1気圧であるのでその圧力差を圧力計にて読んでおく。右側には内径約1mm, 長さ75~100cmのガラス毛管をおく。その毛管ガラスの左端に水銀を少し入れておく、高分子膜を通過した気体は右の毛管の中に進入する。すると水銀が右に移動する、その移動速度から時間による容積の増加がわかる。

Todd⁴²⁾ もこれと同様の装置で測定した。

3) 流気法または分析法

図-3 において活栓Bをあけて窒素をM室に入れる。Aを閉じ、C, Dを開いて約2時間窒素を通すとM室の酸素はこん跡となる。次にC, Dを閉じる、ついで酸素または炭酸ガスあるいは酸素と炭酸ガスの混合体をA, Dを開いて通す。下部のM室に分圧の差により目的の気体が入っていく、それをオルザートの装置で分析して決める。

図-3 Proctor⁴⁴⁾ の方法

この他の装置としては Davis⁴⁵⁾, Platenius⁴⁶⁾ の装置がある。

蒸気透過量の測定

1) 重量法(カップ法)

図-4 は日本工業規格⁴⁸⁾の試験用カップである。

図-4 透湿量測定カップ

内側は乾燥塩化カルシウムで外側は 40°C, 90% 相対湿度の循環空気を流すようになっている。

米国でも ASTM⁴⁷⁾ でカップを採用している。

2) 蒸気圧法

図-5 において任意の水蒸気圧はAの温度を変えるこ

A: ガラス球で水を入れてある

C: 肉厚パイレックス容器

B, D: この部分は液体窒素に浸セキするの
用いる

M: 水銀圧力計

F: 試料

P: マクラウド圧力計に接続, このゲージで測定したときはガラス壁に水蒸気凝縮のため測定値の再現性は悪く不正確である

図-5 Rouse⁴⁹⁾ の方法

とによって作成する。また試料は水銀によって封じてある。Cはサーモスタットにのける。まず活栓 1, 3, 4 を開いて全体を約 0.15 mmHg になるまで排気する。次に 1, 3, を閉じ 2 を開いて任意の圧力の水蒸気を C に送る, 膜 F を透過した水蒸気は一定時間ごとに D を液体窒素に浸セキすることにより D に凝縮する, その次に 4 を閉じて D の部分を室温にする, 水分は気化して水銀 M を動かすので圧力の増加として測定できる。

この他 Doty⁵⁾ の装置がある。

3) 滴定法

Nagel⁵⁰⁾ は図-6 の装置を用いて $C_{10}H_7POCl_2$ と水との反応によって生じる塩化水素を水酸化バリウム水溶液に吸わせ残存水酸化バリウムを逆滴定して透過した水分をはかった。

図-6 滴定法の装置

この際の反応は,

また Nowalk⁵¹⁾ は管状の試料を作りその内に乾燥空気を流し管壁を透過した水分をケイ皮酸塩化物と反応させ生成する塩化水素を上と同様に適定した。

この際の反応は,

4) 湿度計法

図-7 において高分子膜で区画された A, B の二つの部屋の湿度の変化を測定する方法で A 室を水, 硫酸水溶液または塩類の飽和溶液を入れて一定湿度にする。

B 室には硫酸水溶液などを入れた与湿ビンまたは濃硫酸を入れた乾燥ビンを通して一定の湿度または乾燥状態となった空気を十分に通す。

図-7 湿度計法 (斉藤)⁵²⁾

ある時間通して一定の湿度状態になった時に B 室のcock を閉じる。

もし A 室の湿度が B 室の湿度よりも高ければ膜を通して A 室から B 室に湿気が入り B 室の湿度は増大するから B 室内の湿度変化を時間と共に記録し透過量を求める。

透気度試験

JIS P 8117 (1952), ASTM D 726-48 ATPPI T 460 m-46

ガーレー透気度試験機 (Gurley permeability tester, densometer) が使用されている。

これは油を入れた外筒と, その中を自由に滑動する内筒より成り, その内筒がその重量により落下する時排出する空気が試験紙を通過するようになっており, 内筒の落下速度から透気度を測定するものである。その形式は図-8 A および B に示したように 2 種ある。A 形は内筒の上端に試験片を取り付けるもので, B 形は内筒の落下により排出される空気が機械の中央部に設けてあるパイプ

を通り、下部に取付けた試験片を通るようになっているものである。この機械は標準条件において紙の規定面積 (645.16 mm^2 , 1.00 in^2) を通り 空気 100 cc が 2~1800 秒にて通過する紙について測定できるものである。

内筒は 50 cc 単位を目盛りがあり、全量 350 cc 、高さ 25.4 cm ($10''$)、外径 76.2 mm ($2.916''$) で重量は $567 \pm 1.0 \text{ g}$ である。

また最初の 100 cc が 25 cc 単位に目盛られ全量が 400 cc でもよい。

外筒に入れる油は 37.8°C (100°F) においてセイボルト・ユニバーサルで $60\sim 70$ 秒の粘度、引火点は 135°C (275°F) 以上の潤滑油 (軽スピンドル油) を使用する。引火点が規定されているのは精油その他の揮発性油の含まない必要があるためである。油は外筒の内面 127 mm ($5'$) の深さにある標線まで満たす。

試験片の大きさは約 $50 \text{ mm} \times 130 \text{ mm}$ とする。B 形の場合は $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 以上のものを使用することができる。取り付けは空気もれのないように注意しなければならない。

測定は内筒を静かに油中に浮かせ、0 から 100 cc までの目盛りが外筒の上縁を通過するに要する秒数を測る。抵抗の大きい紙では 50 cc の目盛りで読み、結果を倍することができる。また多孔質の紙では 100 cc 以上の読みをとり、 100 cc の標準量に換算する。試験は少なくとも紙の表裏について各 5 枚行ない、その結果を平均する。ただし不均一な紙については 10 枚以上行ない、異常な値を捨てて平均する。報告には 645.16 mm^2 (1.00 in^2) の面積の紙を空気 100 cc が通過するに要する平均秒数を透気度とし有効数字 2 ケタまで記す。空気もれは金属ハクまたはセロハンのような平滑で硬い面を持つ気密物質の薄片を締付板の間にはさんで調べる。5 時間で 50 cc を越してはならない。

3. 皮膜のイオン透過性および測定方法

イオンを透過する場合必ず媒体というものが必要でありこの点からも透湿性とかかなりの関係があると思われる。

各種高分子皮膜のイオン透過性についてのデータが無いのでデータのリスタップはぬきにしてここではイオン透過性とその測定方法について平行的に記載する。

図-8 透気度試験器

イオン透過性の研究については Kittelberger⁵⁶⁾、佐藤靖⁵⁵⁾らが行なっている。

しかしこれらは塗料化した膜について防食性と関連させて論じており金属表面上の問題が相当大きなウェートを占めている。したがって顔料、その他の添加剤が影響を及ぼし高分子皮膜そのもののイオン透過性とは違ったものになる。

高分子皮膜は水または電解質溶液中で電荷をもち正負いずれかのイオンを選択的に透過させる性質がある。有機質皮膜の選択的イオン透過性については Nasini⁵⁷⁾, Kalauch⁵⁹⁾, Wirth⁶⁰⁾, Mayne⁶¹⁾ らの報告がある。

佐藤らは皮膜の選択的イオン透過性を知るために皮膜の膜電位を測定している。

図-9 のようなメタアクリル樹脂製の容器に分離した

図-9 皮膜の膜電位測定用電池

塗膜を取り付け、 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{sat. KCl}/\text{NaCl}(\text{C}_1)//\text{塗膜}/\text{NaCl}(\text{C}_2)/\text{sat. KCl}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ の電池の起電力を真空管電位差計で測定した。

供試試料はビニル樹脂系、クマロンーインデン樹脂系、油変性石炭酸樹脂系の三種であった。

これに顔料として鉛丹、酸化鉄粉、アルミニウム粉を加えたものについても測定している。

この結果三種共顔料を加えない時には陽イオン透過性を示した。しかもビニル樹脂アルミニウムエナメルを除いて顔料を加えたものは一般にその陽イオン透過性を強めた、特にアルミニウム粉の効果は著しい。

ビニル樹脂アルミニウムエナメルだけは例外として陰

図-10 $\tan \delta$ 測定装置⁶³⁾

表-3

(鉄道技術研究報告による)

番 号	塗 装 法	摘 要	下塗のサビ止め塗料
塩化ビニル樹脂系	1 ウォッシュプライマー 塩化ビニル樹脂系下塗 同 上 上塗	1 回 塗 1 回 塗 2 回 塗	塩化ビニル 65% 酢酸ビニル 35% 共重合体
	2 No. 1 のウォッシュプライマーを略したもの		ジンタクロメート
	3 ウォッシュプライマー 塩化ビニル樹脂系下塗 同 上 上塗	1 回 塗 2 回 塗 3 回 塗	塩化ビニル 90% ビニル 5% ビニルアルコール 5% 共重合体
	4 ウォッシュプライマー 塩化ビニル樹脂系下塗 同 上 上塗	1 回 塗 2 回 塗 3 回 塗	同 上
	5 No. 4 のウォッシュプライマーを略したもの		鉛 丹
石炭酸樹脂系	6 アルキド樹脂系 下塗 石炭酸樹脂系 上塗	2 回 塗 2 回 塗	非油性
	7 ウォッシュプライマー 石炭酸樹脂系 下塗 石炭酸樹脂系 上塗	1 回 塗 2 回 塗 2 回 塗	非油性
			ジンタクロメート 鉛 丹
エポキシ樹脂系	8 エポキシ樹脂系 下塗 同 上 上塗	1 回 塗 2 回 塗	エポキシ-ポリアミド系
	9 エポキシ樹脂系 下塗 同 上 上塗	2 回 塗 2 回 塗	アミン硬化
	10 エポキシ樹脂系 下塗 塩化ビニル樹脂系上塗	2 回 塗 2 回 塗	同 上
	11 No. 9 にウォッシュプライマー 1 回下塗を加えたもの		ジンタクロメート, 鉛丹
ポリウレタン系	12 ポリウレタン樹脂系 下塗 同 上 上塗	2 回 塗 2 回 塗	エポキシ変性
	13 ポリウレタン樹脂系 下塗 同 上 上塗	2 回 塗 2 塗	
	24 油性鉛丹塗料	2 回 塗	鉛丹

図-11 硫酸酸性溶液中の塗装鋼片のインピーダンスの経日変化

(鉄道技術研究報告による以下全て同じ)

試験片の面積 60 cm² 測定周波数は特記せるもののほか 0.12 kc である

図中の数字は表 3 の試料番号を示す No. 1~5 塩化ビニル樹脂系

図-12

No. 6~7 石炭酸樹脂系

No. 24 鉛丹ベント

図-13 No. 8~11 エポキシ樹脂系

図-14 ポリウレタン樹脂系

イオン透過性を示したこれらの結果から純粹の高分子皮膜の多くは陽イオン透過性であるということを結論づけている。

また多くの場合皮膜が劣化すると膜電位はおちてくる。したがって右下りのグラフ(直線的ではない)ができる。

イオン透過性の測定

有機高分子皮膜の劣化の程度を機械的あるいは電氣的に測定する方法として膜電位の測定および $\tan \delta$ 測定法が用いられている。

$\tan \delta$ の値の大小は塗膜のイオン透過性の大小の目安となるし、したがって塗膜の劣化状態の目安ともなる。

この測定方法は図-10 のような原理の装置を使用して皮膜の単位面積あたりのインピーダンスつまりイオン透過率を測定するものである。

$$\text{一般式} \quad \tan \delta = 1/2 \pi f c R$$

f : サイクル数 c : 電気容量 R : 抵抗値 を使用して計算する。

前式からもわかる通り普通の高分子皮膜はほとんど絶縁性で高い抵抗値をもっているが劣化によってあるいは塗膜自身のもつわずかな穴からイオンが流れ、これにより電流が流れて抵抗値が下る。すると $\tan \delta$ の値が大きくなる。

つまり劣化した塗膜の $\tan \delta$ 値は大きいということである。このようにして皮膜のイオン透過性を測定することができる。参考までに佐藤らが測定したものについて一例を図-11, 12, 13, 14 に示した。但しこれらは塗料化したものの膜についてである。図中の番号は表-3 の番号を示している。

4. 考 察

以上皮膜の透湿性イオン透過性について概略を記したが、これら二つの性質の相関関係については明らかな

い。測定方法によっても透湿性に相違がででき、また、測定の際に厚さ一定の膜をつくらなければならない点などに問題がある。しかしなるべく透湿性の少ない膜が必要な場合は前記透湿試験やイオン透過性試験は大きなウェイトを占めるであろう。

また皮膜の $\tan \delta$ 測定と肉眼判定および顕微鏡判定とは、肉眼判定にやや問題があるがかなり一致しているということから塗膜の劣化を知る場合 $\tan \delta$ 測定を行なうことは意味があるであろう。

引 用 文 献

- 1) I.E.C., Vol. 45, 2296 (1953)
- 2) 通研月報, Vol. 3, 744 (1950)
- 3) Mod. Plast., Vol. 22, 155 (1944)
- 4) I.E.C., Vol. 36, 686 (1944)
- 5) I.E.C., Aug, 789 (1946)
- 6) 日化誌, Vol. 74, 290 (1953)
- 7) Mod. Packaging, April, 187 (1950)
- 8) Mod. Plast., Vol. 27, 95 (1950)
- 9) 日化誌, Vol. 72, 602 (1951)
- 10) I.E.C., Vol. 28, 1255 (1936)
- 11) 日立製作所創立 10 周年記念論文集.
- 12) 機械の研究, Vol. 5, 1 号 (1953)
- 13) 金属表面技術, Vol. 9, No. 7, 32 (1958)
- 14) 日本ゴム協会誌, Vol. 26, 264 (1953)
- 15) 電通研成果報告, 第 366 号, Aug. (1953)
- 16) Paper Trade J. 91, T.S. 193 (1930)
- 17) I.E.C., Vol. 46, 2226 (1945)
- 18) I.E.C., Vol. 28, 786 (1936)
- 19) J. App. Chem., Vol. 1 (1951)
- 20) I.E.C., Jan. 112 (1948)
- 21) I.E.C., Vol. 29, 893 (1937)
- 22) I.E.C., Vol. 44, 566 (1952)
- 23) I.E.C., Vol. 41, 716 (1949)
- 24) 日化誌, Vol. 72, No. 4, 378~381 (1951)
- 25) 工業化学誌, Vol. 64, No. 2, 349~355 (1962)
- 26) 高分子, Vol. 2, 1 月号, 35 (1953)
- 27) 高分子, Vol. 10, No. 111, 537 (1961)

- 28) 工業化学誌, Vol. 59, No. 7, 773 (1956)
- 29) 工業化学誌, Vol. 63, No. 11, 2016 (1960)
- 30) 高分子化学, Vol. 16, 207 (1959)
- 31) 工業化学誌, Vol. 63, 885 (1960)
- 32) J. Appl. Polymer Sci., Vol. 4, 118 (1960)
- 33) 高分子, Vol. 3, 5 月号, 42 (1954)
- 34) 高分子, Vol. 3, 6 月号, 44 (1954)
- 35) 高分子, Vol. 3, 8 月号, 54 (1954)
- 36) 実験化学講座, 8 高分子化学(下) 151
- 37) ゴム協会誌, Vol. 8, 667 (1956)
- 38) 材料試験, Vol. 5, 375 (1956)
- 39) ラバーダイジェスト, Vol. 8, 36 (1956)
- 40) Faraday Soc., Vol. 35, 628 (1936)
- 41) J. Appl. Phys., Vol. 17, 972 (1964)
- 42) Paper Trade J., Vol. 118, 32 (1944)
- 43) I.E.C., Vol. 44, 1465 (1952)
- 44) Modern Pack., Vol. 25, 731 (1952)
- 45) Modern Pack., Vol. 19, 145 (1946)
- 46) Modern Pack., Vol. 20, 139 (1946)
- 47) ASTM E 96—53 T Part. 6, p. 1655 (1955)
- 48) JIS Z 0208 (1954)
- 49) J. Am. Chem., Soc. Vol. 69, 1068 (1947)
- 50) Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus den Siemens Werk, Vol. 18, 217 (1939)
- 51) Kunststoffe, Vol. 34, 120 (1944)
- 52) 電気学会誌, Vol. 70, 24 (1950)
- 53) Anal. Chem., Vol. 19, 393 (1947)
- 54) I.E.C., Vol. 16, 58 (1944)
- 55) 金属表面技術, Vol. 9, No. 7, 28 (1958)
- 56) J. Phys. Colloid. Chem., Vol. 53, 392 (1949)
- 57) 1st Cong. tech. intern. ind. peinture et inds. assoc., Paris (1947)
- 58) I.E.C., Vol. 44, 326 (1952)
- 59) Werk und Korrr., Vol. 1, 400 (1950)
- 60) Werk und Korrr., Vol. 3, 444, 453 (1952)
- 61) J. Oil. Color Chem. Assoc., Vol. 32, 481 (1949)
- 62) 電気化学, Vol. 26, No. 84 (1958)
- 63) 工業化学誌, Vol. 61, No. 3, 291 (1958)

業界ニュース

塗料試験方法研究会第1分科会

40.5.6 日塗検(東)

JIS K 5631(鋼船々底油性塗料)および JIS K 5634(鋼船々底ビニル樹脂塗料)のアルミニウムの定量に規定された重量法をキレート滴定法に切替えるに当って実験的裏付けの打ち合わせを行なった。

原料研究分科会

40.5.12 日塗工(東)

溶剤類のガスクロマトグラフに関する研究方針を討議を行ない,溶剤類を大別してアルコール類,エステル類,ケトン類,芳香属類,ハロゲン化物のそれぞれの代表的物質を選出した。

脂肪酸については C_4 以上のものについて研究対象とする。

東部技術協議会

40.5.13 日塗工(東)

1. ベンガラおよびパーマメントレッド 4R の標準色標準品についての基準案についての審議決定。
2. 紺青標準色標準品についての基準案作成に当っては原色ならびにチタン白で 10 倍に淡めたものにつき測

色した上で決定する。

3. 高沸点溶剤類(エチレングリコールモノブチルエーテル・メトキシブタノール・酢酸メトキシブチル・シクロヘキサノン(アノン)の国産4品目についてほとんど案がまとまったので説明了解をもとめた。

4. 塗料試験機の管理基準および取扱基準(第1集)の説明があった。

塗料試験方法研究会第1分科会

40.5.22 日塗検(東)

前回打ち合せに従って各委員の実験結果の報告があり,この方針による工技院提出案を検討のうえ決定した。

西部技術協議会

40.5.22 日塗工(西)

東部技術協議会と同様議題について審議を行なった。

危険物取扱基準専門委員会

40.5.22 日塗工(西)

第1・第2・第3の各分科会の結論に基づいて基準作成方針を協議した。