



GTRテックから書籍のご案内

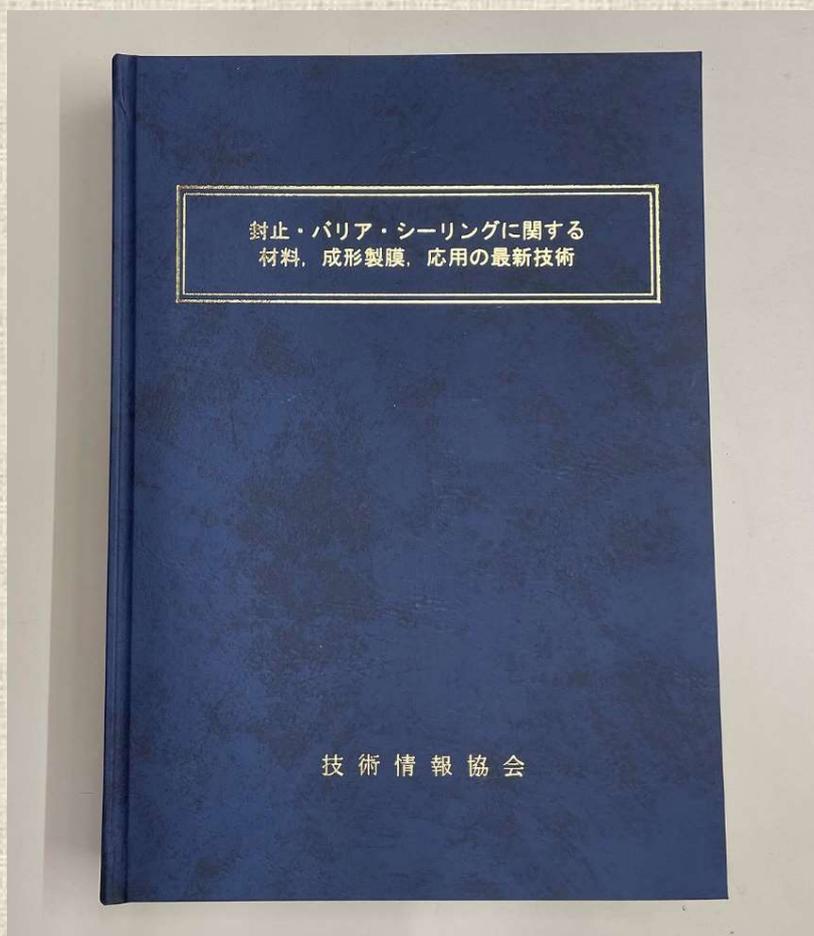
今回、書籍『封止・バリア・シーリングに関する材料、成形製膜、応用の最新技術』に関し分筆致しましたので著者紹介割引申込書を添付致します。

ぜひ一度詳細についてご参照ください
技術情報協会 (No.2101)

https://www.gijutu.co.jp/doc/b_2101.htm

価格以上の価値があります。

定価は88,000円で**特別割引は70,400円 (税込)**です



GTRテック株式会社 〒611-0041 京都府宇治市槇島町目川159-2

TEL : 0774-25-7131 FAX : 0774-25-7137 e-mail : info@gtr-tec.com

URL : <https://www.gtr-tec.com>

GTR TEC

執筆者からの紹介割引申込書 (通常版)

<書籍名> No.2101 封止・バリア

体裁：A4判 500頁
発刊：2021年4月30日
定価：88,000円(税込み)のところを

【特別】著者割引価格：70,400円(税・送料込み)

※ご執筆者のご紹介で書籍をご購入される場合は、本申込書をご利用ください。
※本申込書にて直接当社へお申し込みください(書店・生協経由での利用は出来るだけご遠慮願います)。
※当書籍は誌読が可能です。詳細は下記担当者までお問い合わせください。(TEL：03-5436-7744)

紹介者名	様 (※必須項目です)
購入冊数	冊
購入申込み者名	様
会社名・大学名	
ご所属・ご役職	
〒と所在地	〒
電話番号	
FAX 番号	
E-MAIL アドレス	
今後ご希望しない案内方法に×印をしてください(複数選択可)	[郵送(宅配便)・FAX・e-mail] (※現在案内が届いている方も再度ご指示ください)

- 申込方法
 - ・本書籍は一般書店では取り扱いをいたしておりません。
 - ・上記申込書に必要事項をご記入の上、FAXにてお送りください。
 - ・申込書が到着次第、書籍・請求書をご送付いたします。
- 支払方法
 - ・銀行振込または現金書留にてお願いいたします。
 - ・郵便振替はございません。
 - ・振込手数料はご負担ください。
 - ・銀行振込の場合、原則として領収書の発行はいたしません。

●お申込・お問い合わせ先 株式会社 技術情報協会 藤本 登
〒141-0031 東京都品川区西五反田 2 - 29 - 5 日幸五反田ビル 8F
TEL 03(5436)7744(代) FAX 03(5436)5080(申込専用)

個人情報の取り扱いについて

ご連絡いただきます個人情報は、電子図書館への公開に際する著作権利用の諾否の確認のために使用させていただきます。それ以外の目的では使用いたしません。

【個人情報保護管理者の連絡先、問合せ窓口】

(株)技術情報協会 プライバシーマークプロジェクトチーム E-Mail : privacy@gijutu.co.jp

バリアフィルム・封止材のガスバリア性評価
～ガスクロマトグラフ法～

辻井 弘次
ジーティーアールテック(株) 代表取締役社長

(株)技術情報協会



書籍「封止・バリア・シーリングに関する材料, 成形製膜, 応用の最新技術」抜刷

第10節 バリアフィルム・封止材のガスバリア性評価 ～ガスクロマトグラフ法～

ジーティーアーテルテック (株) 辻井 弘次

はじめに

ガスクロマトグラフに使用される検出器は、次の通りである。

- (1) TCD (Thermal Conductivity Detector) : 熱伝導度型検出器・・・熱伝導度の差を検出できるため、キャリアガスの熱伝導度と差が大きいほど感度が大きい。
- (2) FID (Flame Ionization Detector) : 水素炎イオン化検出器・・・炭化水素等の炭素含有有機化合物に高感度を示す。
- (3) ECD (Electron Capture Detector) : 電子捕獲型検出器・・・塩素等のハロゲン化合物や酸素化合物等に超高感度を示す。
- (4) FPD (Flame Photometric Detector) : 炎光光度型検出器・・・P、S有機化合物に選択的、高感度を示し、燃焼時の光波長を増幅する。
- (5) FTD (Flame Thermionic Detector) : 熱イオン化検出器・・・N、P有機化合物に選択的・高感度を示す。
- (6) MASS (Mass Spectrometer) : 質量分析計・・・分子の質量スペクトルを測定する。

これらの検出器とガス透過測定装置を組合すことにより、ガスクロマトグラフの威力を発揮することができる。しかし、一般的には、(1) TCD, (2) FIDの検出器が多く使用されている。これは、取扱いが容易かつ安価であり、更に安定性に優れている。

ここでは、ガスクロマトグラフ法を用いた方法と測定例を紹介する。

1. 関連規格

1.1 JIS K7126 : プラスチックフィルム及びびシートーガス透過度試験方法

この規格は、次の通りである。

- JIS K7126・第1部 (差圧法)
 - ・圧力計法
 - ・ガスクロマトグラフ法
- (ISO15105)
 - 第2部 (等圧法)
 - ・電解センサ法
 - ・ガスクロマトグラフ法

1.2 JIS K7129 : プラスチックフィルム及びびシートー水蒸気透過度の求め方

2019年、「JIS K7129 : プラスチックフィルム及びびシートの水蒸気透過度試験方法 (機器測定法)」は、「JIS K7129 : プラスチックフィルム及びびシートー水蒸気透過度の求め方」となり、かつ部編成とISOとの整合性がなされて変更された。

表1 JIS K7129 部編成とISOとの整合性

旧名称	新名称	制定年度
附属書A法	第1部：感電センサ法	-2019 制定
附属書B法	第2部：赤外線センサ法	-2019 制定
	第3部：電解質センサ法	-2019 追加制定
附属書C法	第4部：ガスクロマトグラフ法	-2019 制定
	第5部：圧力センサ法	-2016 追加制定
	第6部：大気圧イオン化質量分析法	-2016 追加制定
	第7部：カルシウム燻食法	-2016 追加制定

2. 測定方法

2.1 差圧式ガスクロマトグラフ

差圧法は供給側を加圧又は大気圧とし、フィルムの透過側を真空引きにする方法である。

一般的に DRY 状態、片面加圧下におけるガス、水蒸気、VOC 等の液体の透過測定が可能で、フィルムやシートの測定に使用されている。

2.1.1 ガスクロマトグラフの特長

ガスクロマトグラフの特長は次の通りである。

- (1) ガスクロマトグラフは、成分をカラムにて分離し定性・定量するため、単一ガスのみならず、混合ガスや水蒸気、液体等の透過測定に使用されている。
- (2) 水蒸気の透過はテストガスで加圧を行い、任意の相対湿度状態を得ることが可能で、加圧下のテストガスの透過と水蒸気の透過を同時に透過の測定することができる。
- (3) 特別付属の PV セル (液体測定用) や T セル (VOC 蒸気発生用) を用いるとガソリン、アルコール等 VOC の液体や蒸気の透過も測定できる。

もちろん、成分別に分離し定性・定量することができるので正確に測定できる。

2.1.2 差圧式外観構成と流路図

次に本装置の差圧式外観構成と流路図を示す。

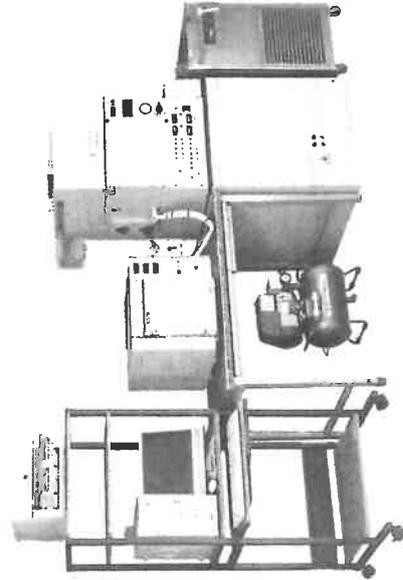


写真1 差圧式外観構成

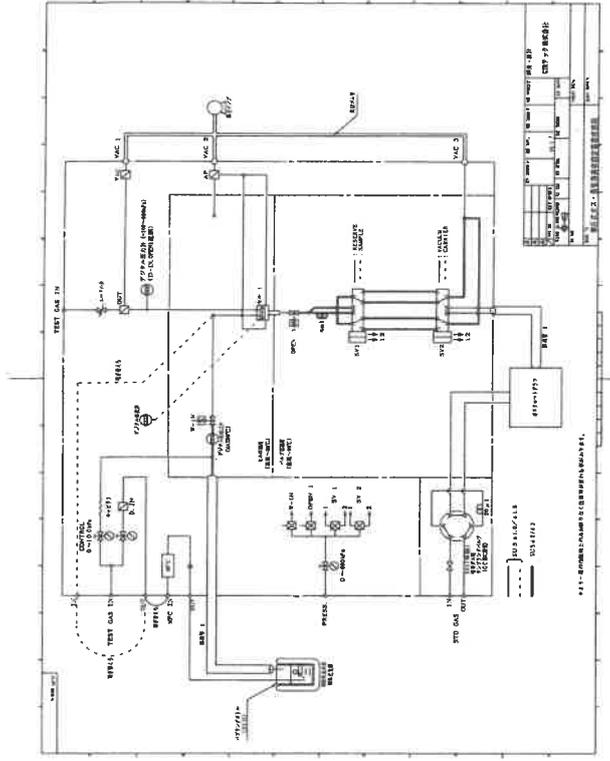


図1 差圧式の流路図

2.1.3 GTR-1000XA 仕様

次に本装置の仕様例を示す。

型式：GTR-1000XA (セル1個)

検出方法：TCD 付ガスクロマトグラフによる検量線方式

試験対象ガス及び蒸気：O₂、N₂、CO₂等の単一又は混合ガス及び、調湿水蒸気

試験ガスの供給：調圧弁、デジタル圧力計 (0～600kPa) による。

試験蒸気の供給と湿度測定：精密恒温水槽に設置したバブリングボトル (SUS製) へのO₂等のバブリングによる。

湿度を温湿度計 (0～98% RH) によりデジタル表示

セル恒温槽：10℃～100℃、デジタル設定、表示精度±0.2℃ (高温仕様150℃)

室温±10℃以下は冷凍機を併用

バブル恒温槽：室温～100℃、デジタル設定、表示精度±0.5℃

駆動精度：手動及びCPUによる自動方式

透過セル

個数：1

透過面積：50.24cm² (80mm φ)

圧力：600kPa

温度：温度センサ (Pt) によるデジタル表示

保護流路：ガード流路の減圧排気により、外気遮断を行う。

試験片

大きさ：100mm φ

厚み：Max 1mm (オプション：1～2mm, 2～3mm)

測定範囲

透過率： $10^{-6} \sim 10^{-14} \text{ cc} \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ (TCD)

透過度：0.0005～500g/m²・24hr

データ処理装置：パソコンによる自動解析

透過率、透過度計算ソフト付き

安全装置：試験機破損の際の安全対策として、試験ガスの閉止及び真空ラインの閉止を行う

使用温度：室温

電源：AC100V 50/60Hz

消費電力：1.5kW (システム一式としては7kW)

寸法：本体 550 (幅) × 450 (奥行) × 760 (高さ) mm

2.1.4 分析実用例

次に本装置による分析実用例を示す。

2.1.5 分析実用例

成分	圧力差 Δp cmHg	透過量 μl			透過係数 cc · cm/cm ² · sec · cmHg
		測定 1	測定 2	測定 3	
O ₂	22.6	3.902e + 000	7.829e + 000	1.560e + 001	5.963e - 010
N ₂	90.4	5.389e + 000	1.080e + 001	2.160e + 001	2.060e - 010

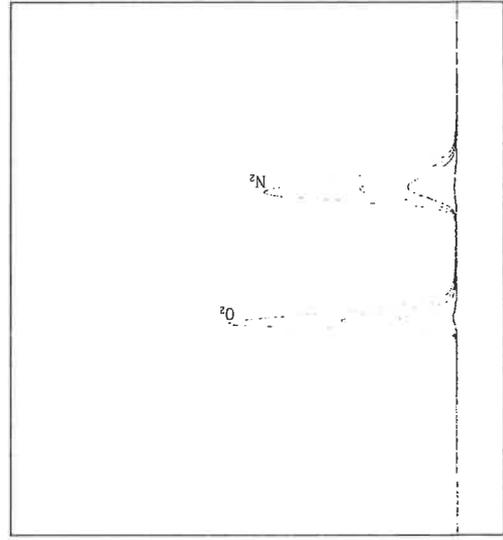


図 2 空気を供給し O₂・N₂ に分離した測定例

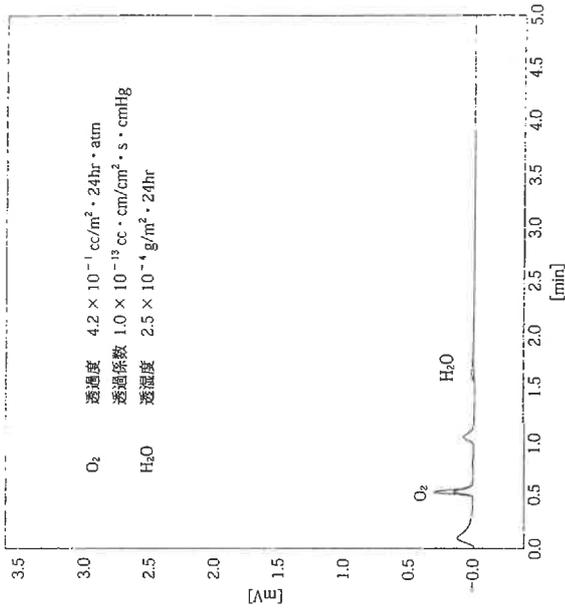


図 3 40℃・90%RH における O₂・H₂O 測定例

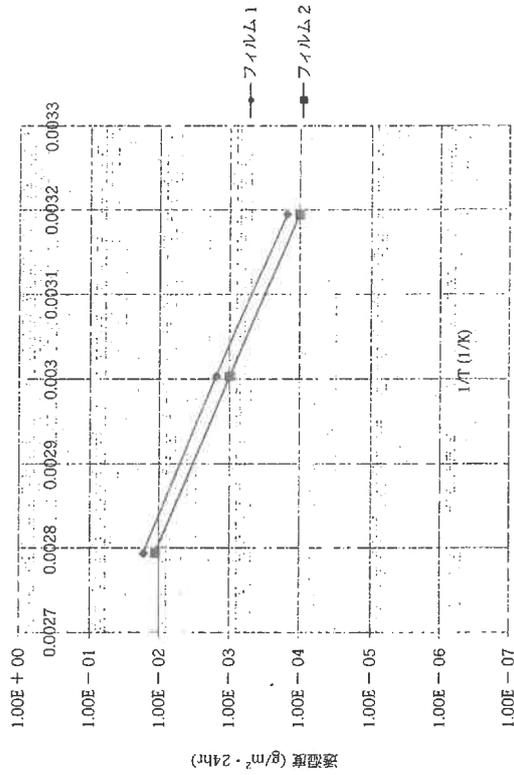


図 4 温度・透過度の関係例
(40℃・90%RH, 60℃・90%RH・85℃・85%RH)

表2 各温度・湿度によるH₂O透過度 (g/m²・24h) の推移

温度・湿度条件 H ₂ O透過度 (g/m ² ・24 hr)	25℃・90% RH 4 × 10 ⁻⁴	40℃・90% RH 約 1 × 10 ⁻³	65℃・90% RH 約 1 × 10 ⁻²	85℃・85% RH 約 1 × 10 ⁻¹
	2~3倍	5~10倍	5~10倍	5~10倍

表3 透過速度定常化所要時間例 (40℃・90% RH)

透過速度オーダー g/m ² ・24 hr	定常化までの時間	AL (15 μm) の場合 透過速度オーダー g/m ² ・24 hr	定常化までの時間
~10 ⁻¹ g	約1日	~10 ⁻⁵ g	約1日
~10 ⁻² g	約1~2日		
~10 ⁻³ g	約2日		
~10 ⁻⁴ g	約2~3日		

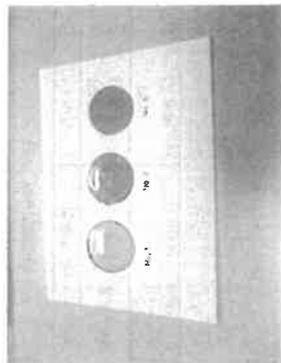


写真2 市販接着剤のサンプル製作法

表4 市販接着剤のO₂・H₂O測定例

接着剤	40℃・90% RH	40℃・0% RH	単位
No.1	O ₂	3.1	cc/m ² ・24hr・atm
	H ₂ O	1.64	g/m ² ・24hr
No.2	O ₂	1.1 × 10 ⁺¹	cc/m ² ・24hr・atm
	H ₂ O	3.21	g/m ² ・24hr
No.3	O ₂	4.4 × 10 ⁺¹	cc/m ² ・24hr・atm
	H ₂ O	7.4 × 10 ⁺¹	g/m ² ・24hr

表5 シール材のO₂・H₂O測定例 (その1)

接着剤	40℃・90% RH	60℃・90% RH	85℃・85% RH
	O ₂ 透過度 (cc/m ² ・24 hr・atm)	O ₂ 透過度 (cc/m ² ・24 hr・atm)	O ₂ 透過度 (cc/m ² ・24 hr・atm)
シリコンシーラント No.1	H ₂ O透過度 (g/m ² ・24 hr)	H ₂ O透過度 (g/m ² ・24 hr)	H ₂ O透過度 (g/m ² ・24 hr)
	3.4 × 10 ⁺⁴	4.0 × 10 ⁺⁴	4.6 × 10 ⁺⁴
シリコンシーラント No.2	H ₂ O透過度 (g/m ² ・24 hr)	H ₂ O透過度 (g/m ² ・24 hr)	H ₂ O透過度 (g/m ² ・24 hr)
	4.5 × 10 ⁺¹	1.1 × 10 ⁺²	2.9 × 10 ⁺²
シリコンシーラント No.3	H ₂ O透過度 (g/m ² ・24 hr)	H ₂ O透過度 (g/m ² ・24 hr)	H ₂ O透過度 (g/m ² ・24 hr)
	4.0 × 10 ⁺⁴	5.3 × 10 ⁺⁴	6.5 × 10 ⁺⁴
	5.2 × 10 ⁺¹	1.4 × 10 ⁺²	3.6 × 10 ⁺²
	2.9 × 10 ⁺⁴	3.8 × 10 ⁺⁴	6.0 × 10 ⁺⁴
	6.0	2.0 × 10 ⁺¹	6.0 × 10 ⁺¹

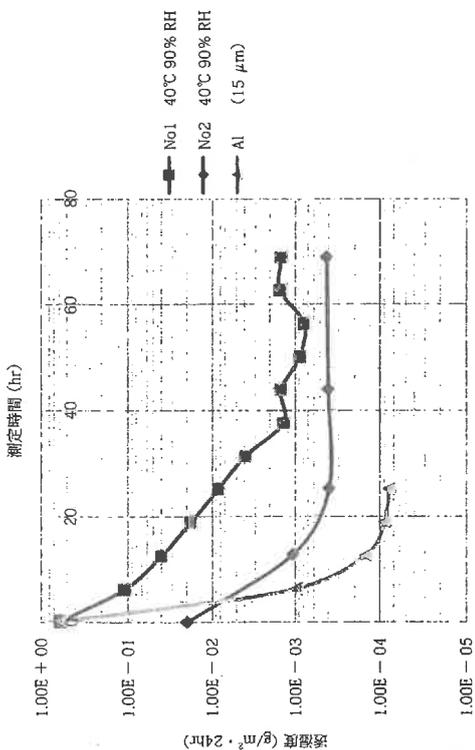


図5 透過速度の定常化までのプロセス

繰返し数 9/15 セル1 測定開始日時 2011/07/06 07:14
 計算日時: 2011/7/6 07:44 膜厚 l : 1337 μm
 セル番号: 1 透過面積 a : 0.785 cm²
 膜名 称: 1: シリコーンゴム 補正係数 k : 2 プラック
 測定温度: 60.0℃ 測定時間 t : 1 min
 水槽湿度: 90.0% 57.8℃ データ名: 2011-07-05-280.dfm 2011-07-05-281.dfm

成分	圧力差 Δp cmHg (kPa)	透過量 mg 測定 l	透過速度 g/m ² ・24hr
O ₂	71 (94.66)	1.495e + 000	5.870e + 004
H ₂ O	76 (101.3)	4.400e - 003	1.614e + 002
合計		1.499e + 000	5.886e + 004

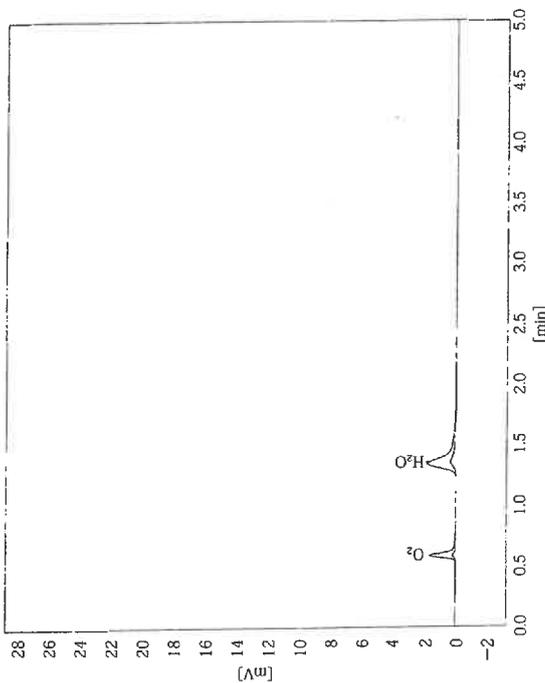


図6 シール材のO₂・H₂O測定例 (85℃・85% RH)

表6 シール材のO₂・H₂O測定例 (その2)

サンプル名	40℃・90%RH		60℃・90%RH		85℃・85%RH	
	O ₂ 透過度 (cc/m ² ・24hr・atm)	H ₂ O透過度 (g/m ² ・24hr)	O ₂ 透過度 (cc/m ² ・24hr・atm)	H ₂ O透過度 (g/m ² ・24hr)	O ₂ 透過度 (cc/m ² ・24hr・atm)	H ₂ O透過度 (g/m ² ・24hr)
シリコンゴム	5.3 × 10 ⁻⁴	5.9 × 10 ⁺⁴	1.6 × 10 ⁺²	4.9 × 10 ⁺²	5.0 × 10 ⁺⁴	4.9 × 10 ⁺²
ウレタンゴム	6.1 × 10 ⁺²	1.3 × 10 ⁺³	1.9 × 10 ⁺²	7.5 × 10 ⁺²	2.1 × 10 ⁺³	2.1 × 10 ⁺³
ブチルゴム	4.7 × 10 ⁺¹	2.1 × 10 ⁺³	3.5	1.7 × 10 ⁺¹	4.9 × 10 ⁺³	1.7 × 10 ⁺¹
エチレンビニル アセテート	1.6 × 10 ⁺³	1.3 × 10 ⁺³	4.3 × 10 ⁺¹	1.3 × 10 ⁺³	1.3 × 10 ⁺³	1.5 × 10 ⁺²

表7 NH₃の測定例

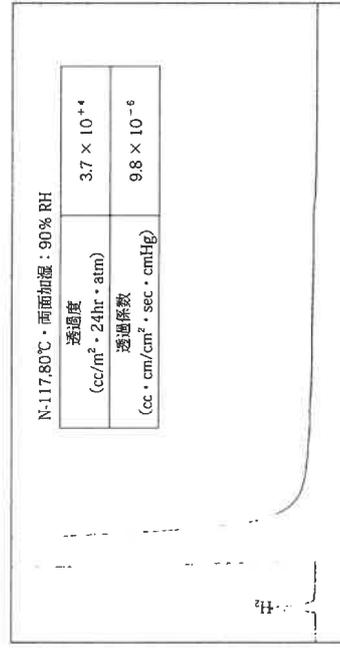
サンプル	フィルム	透過率 (cc・cm/cm ² ・sec・cmHg)
1	PE (L) 48 μm	2.3 × 10 ⁻⁹
2	PET 13 μm	1.1 × 10 ⁻¹⁰

測定条件

1. 種類名 : GTR-NH₃
2. 温度 : 室温

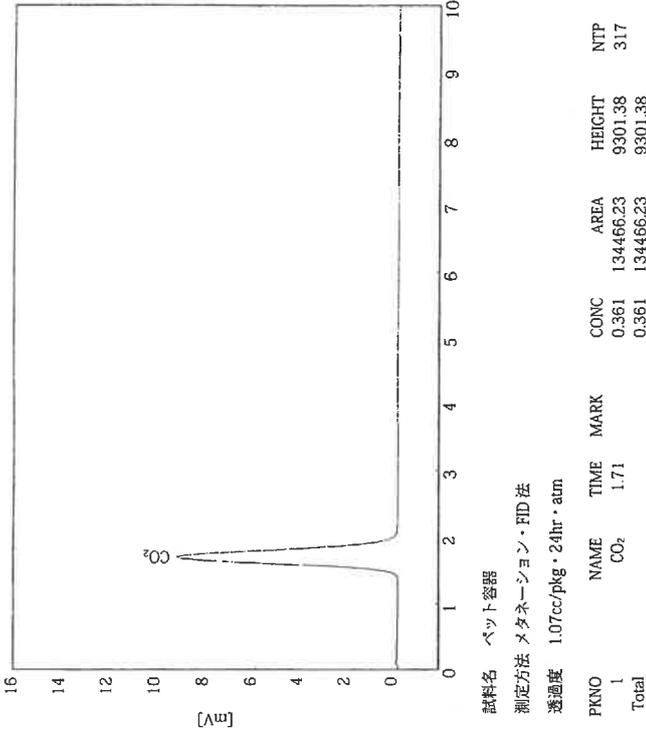
その他等圧法を用いた測定例を示す。

おわりに



PKNO	NAME	TIME	MARK	CONC	AREA	HEIGHT
1	H ₂	0.58		1.681 cc	10512.82	1901.5
2	H ₂ O	1.36		0.617 mg	1684968.71	90639.6
TOTAL						92541.1

図7 80℃・90%RHのH₂測定例



試料名 ベット容器
測定方法 メタネーション・PID法
透過度 1.07cc/pkg・24hr・atm

PKNO	NAME	TIME	MARK	CONC	AREA	HEIGHT	NTP
1	CO ₂	1.71		0.361	134466.23	9301.38	317
Total						134466.23	9301.38

図8 PET容器のCO₂測定例

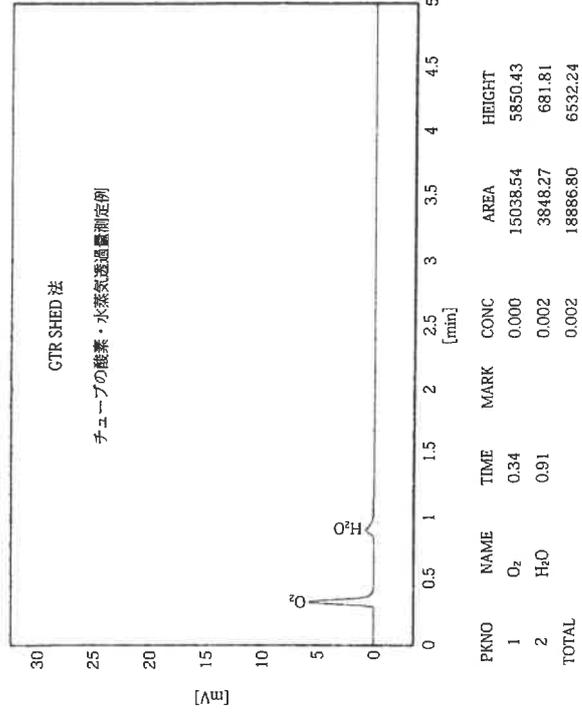


図9 チューブのO₂・H₂Oの測定例

表8 等圧式 DRY, 片面 90% RH, 片面 90% RH, 両面 90% RH 加温比較表

等圧式 DRY, 片面 90% RH, 両面 90% RH
 条件 膜名 N-112, N-117 ガス種: H₂ セル温度: 80°C

	サンプル (膜厚 μm)	透過度 cc/m ² · 24hr · atm	透過係数 cc · cm/cm ² · sec · cmHg
DRY 0% RH	N-112 (51)	5.2 × 10 ⁺⁴	4.1 × 10 ⁻⁹
	N-117 (178)	1.3 × 10 ⁺⁴	3.7 × 10 ⁻⁹
片面加温 90% RH	N-112 (51)	1.3 × 10 ⁺⁵	1.0 × 10 ⁻⁸
	N-117 (178)	3.8 × 10 ⁺⁴	1.0 × 10 ⁻⁸
両面加温 90% RH	N-112 (51)	1.2 × 10 ⁺⁵	9.6 × 10 ⁻⁹
	N-117 (178)	3.7 × 10 ⁺⁴	9.8 × 10 ⁻⁹

等圧式 DRY, H₂, N-115, セル温度 -20°C, -25°Cの透過度・透過係数

	H ₂ 透過度 cc/m ² · 24hr · atm	H ₂ 透過係数 cc · cm/cm ² · sec · cmHg
フロー式・DRY N-115	4.2 × 10 ⁺²	7.3 × 10 ⁻¹¹
-20°C	3.5 × 10 ⁺²	6.1 × 10 ⁻¹¹
-25°C		

表9 樹脂チューブの透過量測定例

No.	種類 ガス種	PA G/8 φ 75cm		備考・圧力
		透過量 μL	透過度 cc/m ² · 24H · atm	
1	O ₂	1.93	1.89 × 10 ⁺³	200kPa
2	H ₂	7.43	7.27 × 10 ⁺³	200kPa
3	He	5.88	5.76 × 10 ⁺³	200kPa
4	CH ₄	1.82	1.78 × 10 ⁺³	200kPa
5	CO ₂	9.67	9.47 × 10 ⁺³	200kPa
6	C ₂ H ₄	3.53	3.46 × 10 ⁺³	200kPa
7	n-C ₃ H ₈	4.86	4.76 × 10 ⁺³	200kPa
8	n-C ₄ H ₁₀	7.03	6.88 × 10 ⁺³	200kPa
9	R-152a	4.66	4.56 × 10 ⁺³	200kPa
10	DME	46.6	4.56 × 10 ⁺⁴	200kPa

以上, ガスクロマトグラフ法による種々の測定例を紹介したが, 1 台の装置で多種多様な透過が測定できるとい
 最大の特長を有し, 今後さらなる用途の発展が期待されている。