

# 濕気の吸收・通過及び発散（第3報）

## 透湿量と吸湿量の関係

武田文七

Absorption, Passage and Evaporation of Moisture (3)

Relation between the Permeability and the Absorption of Moisture.

Bunshichi TAKEDA

**ABSTRACT:** Under various conditions of vapour pressure, both the moisture permeability and the moisture adsorption of several organic films have been measured. The experimental results have shown that the moisture permeability/vapour pressure curve resembles much in shapes the moisture adsorption/vapour pressure curve. It has been hence concluded that moisture should be absorbed in a film before it permeates through the film.

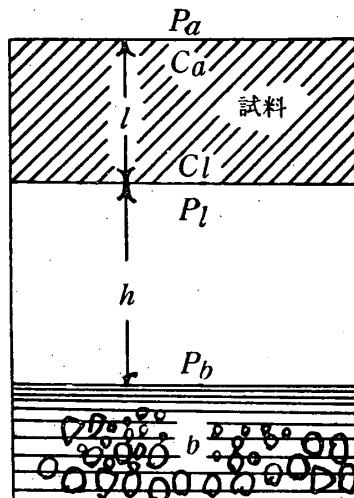
(Received September 2, 1952)

### 序言

第1報<sup>1)</sup>にて透湿係数  $P$  は拡散係数  $D$  と溶解度係数  $S$  との積  $P=D \cdot S$  で示されることを導いた。本報にては膜の両面の水蒸気圧を変化した場合  $P$  がどんな変化をするかを見ることにした。

### 測定方法として

は第1報と同様の装置及び方法を用いた。b 飽和溶液としては水蒸気圧の低い  $MgCl_2$  饽和溶液を用い、a 饽和溶液としては  $MgCl_2$  饽和溶液より水蒸気圧の高い  $KNO_3$ ,  $KCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NaNO_3$ ,  $MnCl_2$ ,  $K_2CO_3$  をそれぞれ用いて膜上面の水蒸気圧  $p_a$  を変えた。



第1図 測定容器内の  
湿気の流れ

第1図にて  $p_a$  の値は槽内を攪拌しているから問題はないが、膜下面の  $p_b$  の値は容器内の空気を攪拌していない故、b 饽和溶液の呈する水蒸気圧  $p_b$  とひとしくない。

然るに第1報にて示した様に高さ  $h$  を変えて透湿量  $Q$  を測定した場合、 $Q$  と  $Q \cdot h$  の直線関係が成立し、而もその直線が必ず  $(Q \cdot h)_0 = D_2 \cdot (p_a - p_b)$  なる定点を通ることが分つている。従つて  $h=0$  の場合、則ち膜の下面の水蒸気圧が  $p_b$  になつたと仮定せる状態の時の透湿量の値は直線が縦軸を切る点として求められる。

$p_a$  として  $KNO_3$  饽和溶液、 $p_b$  として  $NH_4NO_3$  饽和溶液を用いた時の  $(Q \cdot h)_0 = 1150 [g \cdot cm/m^2 \cdot 10 hr]$  が得られているから、この値を基準にして  $p_a$  及び  $p_b$  が変化した場合の  $(Q \cdot h)_0$  を求めて見たのが第1表がある。

測定としては高さを変えて  $Q$  を求め、 $Q$  と  $Q \cdot h$  の関係を図示し、この点を  $(Q \cdot h)_0$  と結んで縦軸を切る点を  $Q_0$  として求めた。

### § 1. 透湿量の水蒸気圧差による変化

次に用いた試料は第1報と同じ膀胱膜、セロフ

第1表  $(Q \cdot h)_0 = D_2 \cdot (p_a - p_b)$  の値

30°C

a. 鮎和溶液			b. 鮎和溶液		$p_a - p_b$	$(Q \cdot h)_0$
塩類の種類	$p_a$ cmHg	相対湿度%	塩類の種類	$p_b$ cmHg	cmHg	g·cm/m²·10hr
KNO <sub>3</sub>	2.88	90.6	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.89	0.99	1150
KNO <sub>3</sub>	2.88	90.6	MgCl <sub>2</sub>	1.03	1.85	2150
KCl	2.68	84.0	MgCl <sub>2</sub>	1.03	1.65	1920
NH <sub>4</sub> Cl	2.46	77.4	MgCl <sub>2</sub>	1.03	1.43	1660
NaNO <sub>3</sub>	2.30	72.4	MgCl <sub>2</sub>	1.03	1.27	1470
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.89	69.5	MgCl <sub>2</sub>	1.03	0.86	1000
MnCl <sub>2</sub>	1.70	53.4	MgCl <sub>2</sub>	1.03	0.67	780
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.37	43.0	MgCl <sub>2</sub>	1.03	0.34	390
MgCl <sub>2</sub>	1.03	32.3				
CH <sub>3</sub> COOK	0.64	20.0				

アン、二醋酸纖維素、ポリビニルアルコール、醋酸ビニールである。

$Q$  の  $h$  による変化及び  $Q$  と  $Q \cdot h$  の関係を見るために測定値を一括して第2表に掲げた。

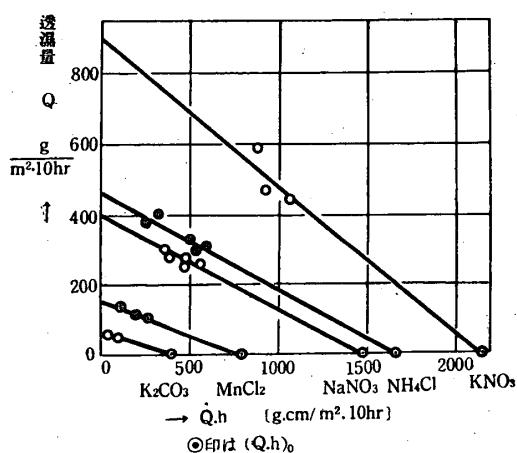
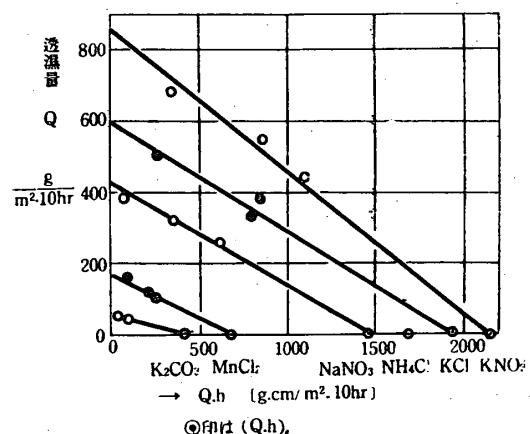
第2表の1. 測定値

a. 鮎和溶液	KNO <sub>3</sub>			KCl			NH <sub>4</sub> Cl		
b. 鮎和溶液	MgCl <sub>2</sub>			MgCl <sub>2</sub>			MgCl <sub>2</sub>		
$(Q \cdot h)_0$	2150			1920			1660		
膀胱膜	$h$ cm	$Q$ g/m²·10hr	$Q \cdot h$ g·cm/m²·10hr	$h$ cm	$Q$ g/m²·10hr	$Q \cdot h$ g·cm/m²·10hr	$h$ cm	$Q$ g/m²·10hr	$Q \cdot h$ g·cm/m²·10hr
膀胱膜	1.5	590	885	1.3	450	585	0.9	376	339
$\zeta = 0.08\text{mm}$	2.0	465	930				0.9	401	320
	2.4	440	1056				1.5	330	495
							1.8	295	531
							1.9	312	593
セロフアン $\zeta = 0.025\text{mm}$	0.5	680	340	0.5	500	250			
	1.5	535	856	2.2	380	835			
	2.5	440	1100	2.3	327	792			
二醋酸纖維素 $\zeta = 0.10\text{mm}$	0.6	325	195	1.3	250	325	0.6	195	117
	1.4	260	364	1.7	230	391	1.5	175	262
	1.9	280	532	2.5	216	540	2.0	163	326
ポリビニル $\zeta = 0.21\text{mm}$	1.3	211	274	0.6	66	39	0.6	19	11
アルコール	1.4	190	264	1.3	82	52	1.4	20	28
				1.8	60	108	2.0	20	40
				2.4	68	213			
醋酸ビニール $\zeta = 0.146\text{mm}$	0.7	33	23	0.7	20	13	0.7	20	14
	1.8	32	55	1.8	19	34	2.0	19	36

第2表の2. 測定 値

a. 鮫和溶液	NaNO <sub>3</sub>			MnCl <sub>2</sub>			K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
b. 鮫和溶液	MgCl <sub>2</sub>			MgCl <sub>2</sub>			MgCl <sub>2</sub>		
(Q·h) <sub>0</sub>	1470			780			390		
	<i>h</i> cm	<i>Q</i> g/m <sup>2</sup> ·10hr	<i>Q·h</i> g·cm/m <sup>2</sup> ·10hr	<i>h</i> cm	<i>Q</i> g/m <sup>2</sup> ·10hr	<i>Q·h</i> g·cm/m <sup>2</sup> ·10hr	<i>h</i> cm	<i>Q</i> g/m <sup>2</sup> ·10hr	<i>Q·h</i> g·cm/m <sup>2</sup> ·10hr
膀胱膜	1.2	290	348	0.6	138	88	0.6	62	37
	1.4	275	385	1.6	116	186	1.7	50	85
	1.7	277	470	2.1	109	229			
	1.9	248	471						
	2.1	268	552						
セロファン	0.2	382	76	0.5	160	80	0.5	57	28
	1.1	318	350	1.6	120	192	1.8	45	82
	2.1	260	546	2.1	112	235			
二醋酸纖維素	0.7	173	121	0.4	79	31	0.5	42	21
	1.3	168	218	1.4	76	106	1.8	39	70
	2.1	155	325	2.0	71	142			
ポリビニル	0.6	13	8						
	1.5	14	21	0.6	1.5	0.9			
	2.0	14	28						
醋酸ビニル	1.1	15	17	1.1	1.2	1.3			
	2.0	15	30						

第2表の値から膀胱膜、セロファン、醋酸纖維素の *Q* と *Q·h* の関係をそれ第2図、第3図、第4図に示した。図を見ると *Q* と *Q·h* の関係を示す直線は何れも  $(Q \cdot h)_0$  を通るものと考えてよい。従つて膜の下面が  $p_b$  になつた時の透湿量  $Q_0$  は  $Q \cdot h = 0$  の時の *Q* の値から求められ

第2図 膀胱膜の *Q* と *Q·h*第3図 セロファンの *Q* と *Q·h*

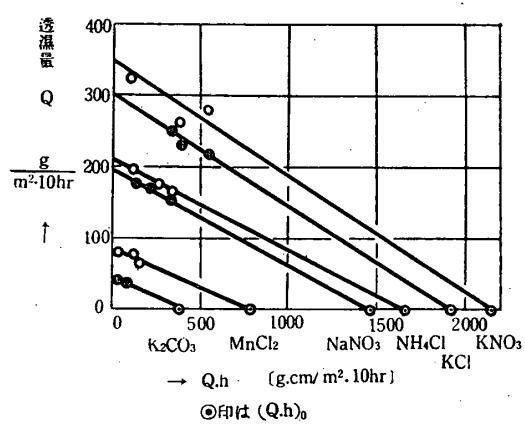
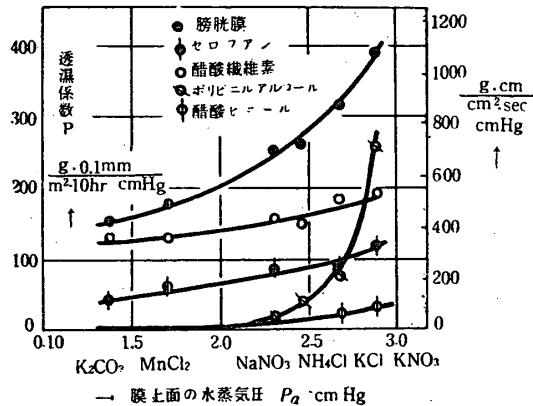
る。かくして求めた  $Q_0$  の値と、単位厚さ、単位圧力差に換算した透湿係数の値を一括して第3表に示した。

次に第5図に透湿量  $Q_0$  の値と膜の上面の水蒸気圧(相対湿度であらわした)の関係を見た。

第5図を見ると、透湿量  $Q_0$  は  $p_a$  の増大につれ直線的に単純に増大せず  $p_a$  の増す程、 $Q_0$  の

第3表 透湿係数  $Q_0$  と透湿係数  $P$ 

$\rho_a$ cmHg	$\rho_a - \rho_b$ cmHg	膀胱膜 0.08mm		セロファン 0.025mm		醋酸繊維素 0.100 mm		ポリビニル アルコール 0.21mm		醋酸ビニール 0.146mm	
		$Q_0$ g $m^2 \cdot 10hr$	$P$ $g \cdot 0.1mm$ cmHg								
		$\rho_b = 1.03$ $MgCl_2$									
2.88 $KNO_3$	1.85	900	390	850	115	350	189	225	256	33	27.5
2.68 $KCl$	1.65	650	315	595	90	300	182	75	94.5	20	17.8
2.46 $NH_4Cl$	1.43	465	260			210	147	34	50	20	20.3
2.30 $NaNO_3$	1.27	400	252	425	84	195	154	19	31	15	17.3
1.77 $MnCl_2$	0.67	150	177	165	61	85	127	4	12.6	2	4.4
1.37 $K_2CO_3$	0.34	65	154	55	41	45	137	3	18.5		

第4図 醋酸繊維素の  $Q$  と  $Q \cdot h$ 第6図 透湿係数  $P$  と水蒸気圧  $\rho_a$ 

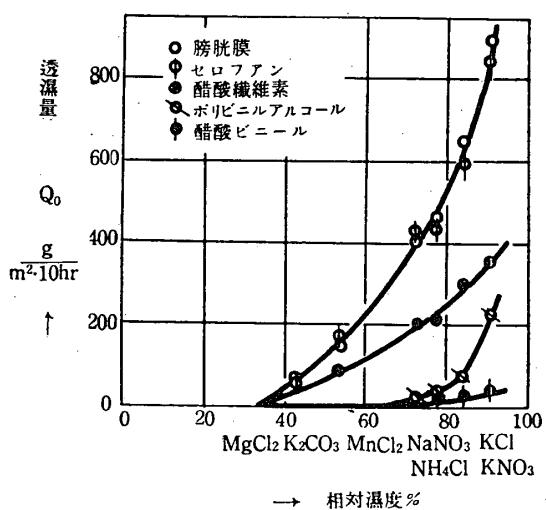
見ると透湿係数は  $\rho_a$  の変化により変っていることが分る。

これが変る原因として  $P = D \cdot S$  の式に於て  $D$  或いは  $S$  が水蒸気圧差により変ることが考えられる。

次に溶解度係数  $S$  を測定してこの点を調べることにした。

## § 2. 吸湿量の測定

測定装置は第1報、第1図に示した透湿量測定装置をそのまま用いた。則ち第1図の容器Bの代りに金網籠を置きその中に試料を置く。相対湿度は飽和溶液aの種類を変えて目的の値に保つた。その値は第1表に示してある。相対湿度を零に保つことは此の装置では不可能であるので次の様にした。五酸化磷の入ったデシケーターの中に小型秤量壇を入れ、その壇の中に試料の入った金網籠を入れておく。壇の磨り合せの蓋に糸をつけておきその糸をゴム栓の小孔を通して外に出しておき、小孔は別のゴム栓で閉じる様にしてお

第5図 透湿量  $Q_0$  と水蒸気圧

增加の割合が大きくなつてゆくことが見られる。

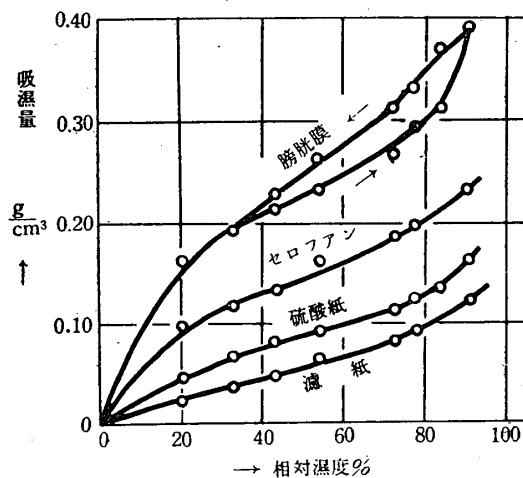
第6図には矢張り第3表から得られる透湿係数  $P$  と水蒸気圧  $\rho_a$  との関係を示した。これを

く。秤量壠の蓋をあける時は糸を引つぱり、閉める時には糸をゆるめると、デシケーターの蓋をあけずに壠の蓋の開閉が出来る。今、壠の蓋をあけておいて、試料を相対湿度零の雰囲気に充分にさらしておき、次に蓋をしめる。デシケーターから蓋の閉まつた秤量壠をとり出し、手早く重量を測り乾燥試料の重量を求めた。これを何回か繰り返して重量の一定になるまで続ける。斯くて一定になつた試料を蓋のしまつてある秤量壠に入れたまま吸湿量測定装置の中に入れ、秤量壠の蓋を開け試料の入つた金網を取り出し目的の相対湿度の雰囲気にさらす。そして時間毎に上部の穴から鉤で吊して重量を測り一定重量になるまで繰り返す。6~7時間後と24時間後に測つたが試料により差異はあるが6~7時間後で一定の値を示した。本報告では24時間後の増加量をもつて吸湿量とした。

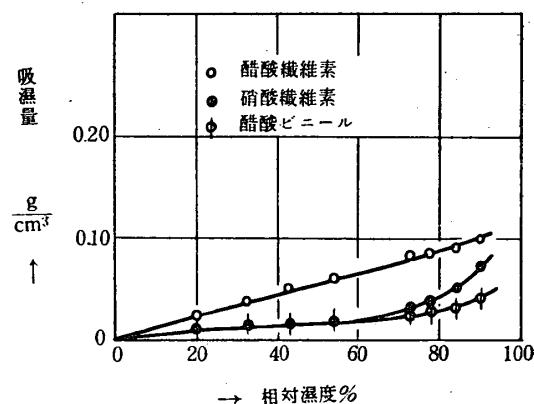
実測値は単位質量あたりの増加量であるので、これを単位容積あたりに換算するために比重を測定し、それぞれセロファン1.52; 硫酸紙1.48; 膀胱膜1.30; 酢酸繊維素1.34; 硝酸繊維素1.56; 酢酸ビニール1.19; ポリビニルアルコール1.28を得たのでこれらの比重値で換算した。

第7図、第8図、第9図にそれぞれ吸湿曲線を示した。

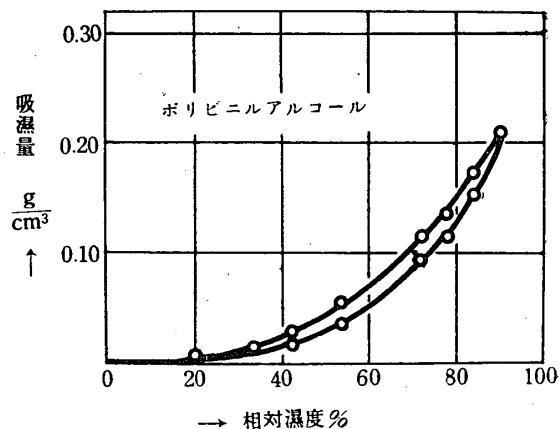
此の吸湿曲線と第5図の透湿曲線を比較するとその形に類似性があり、殊にポリビニルアルコールではR.H 70~80%から急激に上昇してゆくことがとても似ている。則ち何か両者の間に関係



第7図 吸湿曲線(1)



第8図 吸湿曲線(2)



第9図 吸湿曲線(3)

がありそうである。

### § 3. 結果に対する考察

膜内の水分の拡散係数を  $D_1$ 、膜内に於て膜の上面の水分の濃度を  $c_a$ 、膜の下面の水分の濃度を  $c_b$  とすれば、膜内の定常状態では透湿量  $Q_0$  は  $Q_0 = D_1 \cdot (c_a - c_b) / l$  となる。第1報では  $c_a$ ,  $c_b$  はそれぞれ膜上面の水蒸気圧  $p_a$ 、膜下面の水蒸気圧  $p_b$  に比例しその比例係数が相等しいと仮定して透湿係数  $P = D_1 \cdot S$  を導いた。然し  $p_b$  を一定にしておいて  $p_a$  を変えて透湿量測定を行つた本報告の実験に於ては第7~第9図の吸湿量曲線からも見られる通り必ずしも比例係数は一定とみなされない。

今、前式の分母に  $p_a - p_b$  を乗じ  $l$  を左辺にもつてゆくと

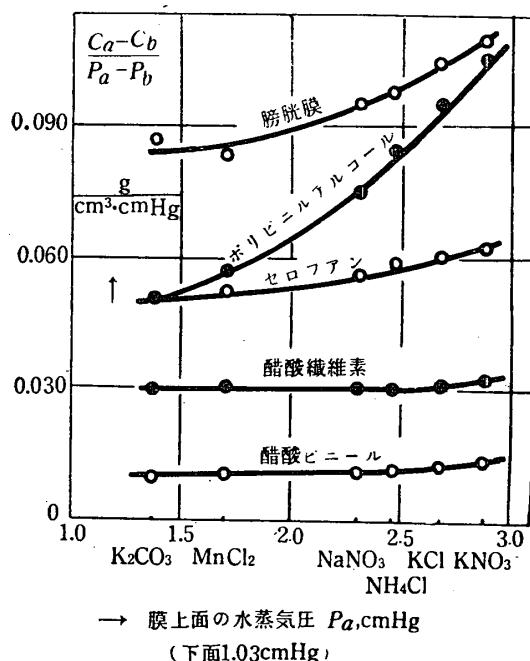
$$\frac{Q_0 \cdot l}{p_a - p_b} = D_1 \cdot \frac{c_a - c_b}{p_a - p_b} \quad (1)$$

(1)式の右辺は測定されその値は透湿係数  $P$  と定義された量であり左辺の実測値で示される。

(i) 若し  $D_1$  が一定で又  $c_a = S \cdot p_a$ ,  $c_b = S \cdot p_b$  であれば  $P = D_1 \cdot S$  で一定である。

(ii)  $D_1$  が変化するか  $c_a - c_b / p_a - p_b$  が変化すれば  $P$  は一定値をとらない。

然るに第6図に示した如く  $P$  は  $p_a$  を変えることによりかなり変化しているのが見られるので、その解釈として (ii) の場合を考えねばならない。今  $c_a - c_b / p_a - p_b$  の値を図にあらはして見ると第10図の様になる。



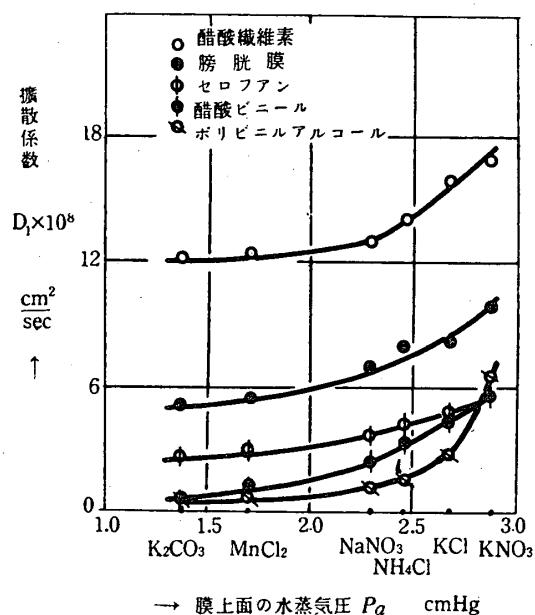
第10図  $\frac{c_a - c_b}{p_a - p_b}$  と  $p_a$

則ち第10図では、醋酸ビニール、醋酸纖維素では一定の値を示しているが、膀胱膜、ポリビニルアルコール、セロファンでは  $p_a$  が増すにつれ  $c_a - c_b / p_a - p_b$  の値は増大し、 $p_a$  が高い程此の増大の傾向は激しく第6図の透湿係数と比較して見ると此の増大の傾向が類似し、双方ともポリビニルアルコールの増加率が一番大きく、膀胱膜がこれについているのは面白い。

則ち透湿現象を考える場合に、膜に対する水蒸気の溶解が先ず起つて、その水分が膜中を拡散してゆくということの一つの実験的証明にもなる。

次に若し (1) 式にて拡散係数を出した場合、此の値が一定であれば、 $c_a - c_b / p_a - p_b$  が透湿を支配する因子と考えてよく、膜中の溶解量のみ考えて膜自体の内部構造の変化など考えなくてすむ。ところが若し  $D_1$  が変るとなると、これは水蒸気の吸着量に応じて拡散係数  $D_1$  に影響を与える何等かの因子が膜内に生じた爲と考えられる。

(1) 式に従つて  $D_1$  を算出してそれを図示したのが第11図である。尚  $D_1$  の単位は  $\text{cm}^2/\text{sec}$  である。



第11図  $D_1$  と  $p_a$

第11図を見て分ることは、何れの場合も  $D_1$  が一定でなく、膜上面の水蒸気圧  $p_a$  が増すにつれて増大してゆくという面白い結果が得られた。殊にそれがポリビニルアルコールで顕著に見られることは、 $p_a$  の増大につれて膜の内部に吸湿量増大し、その吸湿量につれて内部構造にて分子間結合力が緩められ湿気の拡散に対する抵抗がゆるめられることが考えられる。則ち吸湿により今迄相互に結合されていた-OH基などが結合を開き従つて湿気に対する結合すべき活性点が増加するためであろう。又は膨潤などの結果、内部表面積が増大し、拡散に対する抵抗の減少も考えられる。拡散係数  $D_1$  の内容を考察することとは興味のあることである。

### 総 括

各種有機物膜の下面の水蒸気圧を一定にしておき、上面の水蒸気圧  $p_a$  を変えて、膜の透湿量を測定し、透湿係数  $P$  を算出した。透湿係数  $P$  は一定とならず  $p_a$  と共に増大することが分った。

次に吸湿量を測定し、 $P = D \cdot S$  に従つて拡散係数  $D$  を出した。 $D$  も又  $p_a$  と共に増大することが分った。

その結果から透湿現象を理解するには吸湿及び拡散をあわせて考えねばならぬことを推論した。

(1952年9月2日受理)

### 文 献

#### 参考文献

- (1) R. M. Barrer  
 "Diffusion in and through Solids"  
*Cambridge at the University Press.* 1951
- (2) W. Jost  
 "Diffusion in Solids, Liquids, Gases"  
*Academic Press,* 1952
- (3) W. W. Bowler  
 "Water Vapor Permeability and Sorption in Hevea Latex Films"  
*Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 787
- (4) A. M. Thomas  
 "Moisture Permeability, Diffusion and Sorption in Organic Film-Forming Materials"  
*J. Appl. Chem.* 1 (1951)
- (5) R. M. Barrer  
 "Diffusion in Elastomers"  
*Kolloid Z.* 177 (1951)
- (6) L. Simril, A. Herschberger  
 "Permeability of Polymer Films to Organic Vapors"  
*Mod. Plast.* 27 (1950) 97
- (7) L. Simril, A. Herschberger.  
 "Permeability of Polymer Films to Gases"  
*Mod. Plast.* 27 (1950) 95
- (8) J. R. Kanagy and R. A. Vickers  
 "Factors affecting the Water-Vapor Permeability"  
*J. Bur. of St.* April (1950) 347
- (9) P. M. Hauser and A. Douglas Molaren  
 "Permeation through and Sorption of Water Vapor by High Polymers"  
*Ind. Eng. Chem.* January (1948) 112
- (10) R. M. Barrer & G. Shirrow
- (1) 武田文七: 理工研報告, 4 (1950), 120.
- (11) G. J. Van Amerongen  
 "Solubility, Diffusion and Permeation of Gases in Gutta-Percha"  
*J. Pol. Sci.* 3 (1948) 549
- (12) A. E. Korvezee and E. A. J. Mol  
 "Diffusion of Water Vapor through High Polymeric Membranes"  
*J. Pol. Sci.* 2 (1947) 381
- (13) P. E. Rouse  
 "Diffusion of Vapors in Films"  
*J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 1068
- (14) M. S. Renner  
 "Sources of Variability in Water Vapor Permeability Determination"  
*Paper Trade Journal.* Vol. 125. No. 6. Aug. 7 (1947)
- (15) J. F. H. Custers  
 "Diffusion of Water into Polymers"  
*J. Pol. Sci.* 2 (1947) 301
- (16) Van Amerongen  
 "The Permeability of Different Rubbers to Gases and its Relations to Diffusivity and Solubility"  
*J. Appl. Phys.* 17 (1946) 972
- (17) P. M. Doty, W. H. Aiken and H. Mark  
 "Temperature Dependence of Water Vapor Permeability"  
*Ind. Eng. Chem.* August (1946) 789
- (18) R. M. Barrer  
 "Permeation, Diffusion and Solution of Gas in Organic Polymers"  
*Trans. Farad. Soc.* (1939) 628
- (19) R. M. Barrer

- "Activated Diffusion in Membrane"  
*Trans. Farad. Soc.* (1939) 644
- (20) H. A. Daynes  
 "Absorption and Diffusion of Water in Rubber"  
*Trans. Farad. Soc.* 33 (1937) 531
- (21) H. F. Payne and W. H. Gardner.  
 "Permeability of Varnish Films"  
*Ind. Eng. Chem.* Vol. 29, No. 8 (1937) 893
- (22) G. A. Kline  
 "Permeability to Moisture of Synthetic Resin Finishes for Aircraft"  
*J. Res. of the Nat. Bur. of Stand* 18 (1937) 235
- (23) A. Abram and G.J. Brabender  
 "Factors affecting the Determination of Water Vapor Permeability"  
*Paper Trade J.* 102 (April 1936) 204—213
- (24) R. L. Taylor, D. B. Herrmann and A. R. Kemp  
 "Diffusion of Water through Insulating Materials"  
*Ind. Eng. Chem.* Vol. 28 (1936) 1255
- (25) R. I. Wray and A. R. Van Vorst  
 "Permeability of Lacquer Films to Moisture"  
*Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 1289