濕気の吸收·通過及び発散（第 4 報）

透濕係数の厚さによる変化に対する考察

武 田 文 七

Absorption, Passage and Evaporation of Moisture (4)

Relation between the Moisture Permeability Constant and the Thickness of a Film.

Bunshichi TAKEDA

ABSTRACT: Under certain reasonable hypotheses, the following equation which indicates the relation between the moisture permeability constant and the thickness of a film was introduced:

$$Q_0=\frac{D_1\cdot S\cdot(p_a-p_b)}{l+D_1\cdot S\cdot\left(\frac{2}{k_1}+\frac{l_g}{D_2}\right)}$$

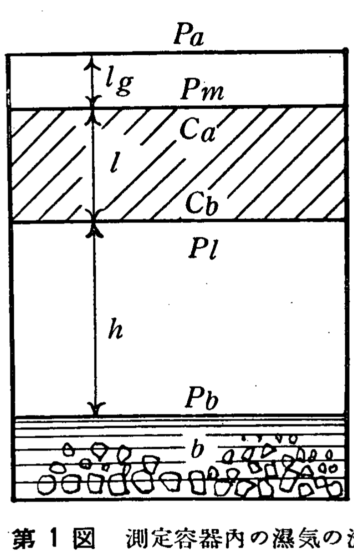
This equation explains the experimental results described in the previous report, i. e. the fact that the permeability constant of a film varies with its thickness.

(Received September 2, 1952)

第 1 報[1] にて透濕係数 P は溶解度係数 S と拡散係数 D との積にてあらわされることを示した. その場合仮定として Henry の法則が適用出来るとして導いたのである. 実験結果としてはポリビニルアルコールなどの透濕係数の大きいものは, 厚さにより係数の増大するのを見た.

本報にては此の点を追求して見よう.

今第 1 図の如き模型を考えよう.



第 1 図 測定容器内の濕気の流れ

膜の外側は攪拌しているから, 水蒸気圧は飽和溶液 a の呈する水蒸気圧 p_a と考えてよい. 然し膜のすぐ上面では動かない空気の拡散層があると考えるのである. (気体境膜層) この気体境膜層の厚さを l_g とし, この層の中では水蒸気圧が降下して p_a が p_m になつたとする.

第 1 報では膜と気体の接触面では Henry の法則を仮定した. 然し今の場合膜面に於てこの平衡関係は成立せずとして式を誘導する. 膜上面にては膜外からは p_m に比例した $k_1\cdot p_m$ なる量がとびこみ, 膜内からは膜上面の水分の濃度 c_a に比例した $k_2\cdot c_a$ なる量が膜外にとびだすとすれば差引

$$k_1\cdot p_m-k_2\cdot c_a$$

なる量が透濕量となる. 膜内は c_a-c_b なる濃度差により拡散で水分が移動する. 膜下面に於ては膜上面に於けると同様

$$k_2\cdot c_b-k_1\cdot p_l$$

なる量が出てゆき透濕量となる. 容器内の空気の静止層では拡散によつて水分が移動すると仮定する.

空気中の水蒸気の拡散係数を D_2，膜中の水分の拡散係数を D_1 とすると (1)〜(5) 式が成立する．(D_2 と D_1 の単位のとり方は異なる)

$$Q=D_2\cdot\frac{p_a-p_m}{l_g} \tag{1}$$

$$=k_1\cdot p_m-k_2\cdot c_a \tag{2}$$

$$=D_1\cdot\frac{c_a-c_b}{l} \tag{3}$$

$$=k_2c_b-k_1\cdot p_l \tag{4}$$

$$=D_2\cdot\frac{p_l-p_b}{h} \tag{5}$$

(1) 式より p_m を出し，(5) 式より p_l を出しそれぞれ (2) 式，(4) 式に代入し，その各々の式から c_a，c_b を出して (3) 式に代入して整理すると，$k_1/k_2=S$（溶解度係数）とおき次の (6) 式がえられる．

$$Q=\frac{D_1\cdot S\cdot(p_a-p_b)}{l+\dfrac{2D_1\cdot S}{k_1}+\dfrac{D_1\cdot S}{D_2}\cdot l_g+\dfrac{D_1\cdot S}{D_2}\cdot h} \tag{6}$$

(6) 式より Q と $Q\cdot h$ の關係を出すと

$$Q=-\frac{D_1\cdot S}{D_2\cdot l\left(1+\dfrac{2D_1\cdot S}{k_1\cdot l}+\dfrac{D_1\cdot S}{D_2}\cdot\dfrac{l_g}{l}\right)}Q\cdot h+\frac{D_1\cdot S\cdot(p_a-p_b)}{l\cdot\left(1+\dfrac{2D_1\cdot S}{k_1\cdot l}+\dfrac{D_1\cdot S}{D_2}\cdot\dfrac{l_g}{l}\right)} \tag{7}$$

の如く (7) 式が導かれる．

この (7) 式は第 1 報の (6) 式

$$Q=-\frac{D_1\cdot S}{D_2\cdot l}Q\cdot h+\frac{D_1\cdot S}{l}(p_a-p_b)$$

と比較すると，分母の項が $(1+2D_1\cdot S/k_1\cdot l+D_1\cdot S\cdot l_g/D_2\cdot l)$ 倍になつているだけで，形は全く同一である．

今 k_1 は同一試料については一定，l_g は外部の攪拌の状況を一定にしているから一定と考えれば，$1+2D_1\cdot S/k_1\cdot l+D_1\cdot S\cdot l_g/D_2\cdot l$ は一定の値となり，従つて Q と $Q\cdot h$ は直線関係となることは第 1 報と同様である．$h=0$ の場合の Q の値を Q_0 とすれば Q_0 は (8) 式の如くなる．

$$Q_0=\frac{D_1\cdot S\cdot(p_a-p_b)}{l\cdot\left(1+\dfrac{2D_1\cdot S}{k_1\cdot l}+\dfrac{D_1\cdot S}{D_2}\cdot\dfrac{l_g}{l}\right)} \tag{8}$$

則ち第 1 報で求めた $Q_0=D_1\cdot S\cdot(p_a-p_b)/l$ の値は本報告の様な仮定で取扱うと (8) 式の如くなり，分母に別の項が入つてくるだけの差異である．

次に第 1 報と同様に $(Q\cdot h)_0$ を求めて見よう．

$$-\frac{d(Q)}{d(Q\cdot h)}=\frac{Q_0}{(Q\cdot h)_0}$$

$$=\frac{D_1\cdot S}{D_2\cdot l\left(1+\dfrac{2D_1\cdot S}{k_1\cdot l}+\dfrac{D_1\cdot S}{D_2}\cdot\dfrac{l_g}{l}\right)}$$

$$=\frac{Q_0}{D_2\cdot(p_a-p_b)}$$

$$\therefore\quad (Q\cdot h)_0=D_2\cdot(p_a-p_b)$$

となり $(Q\cdot h)_0$ は矢張り定点となる．

(8) 式より次の (9) 式が導かれる．

$$Q_0=\frac{D_1\cdot S\cdot(p_a-p_b)}{l+D_1\cdot S\cdot\left(\dfrac{2}{k_1}+\dfrac{l_g}{D_2}\right)} \tag{9}$$

従つて第 1 報で求めた透濕係数の値は，本報告の様な取扱いすると (10) 式の右辺の様になり．$D_1\cdot S$ をあらわさない．

$$P=\frac{Q_0\cdot l}{(p_a-p_b)}=\frac{D_1\cdot S}{1+\dfrac{D_1\cdot S}{l}\left(\dfrac{2}{k_1}+\dfrac{l_g}{D_2}\right)} \tag{10}$$

(10) 式を見ると厚さ l の増大するにつれて P の増大することが見られ，第1報の実験値はすべて厚さ l の増大につれて P が増大したことを考えれば本報告の様な仮定をしてもよい様である．

(9) 式を更に分り易くするため次の (11) 式を導く

$$\frac{1}{Q_0}=\frac{l}{D_1\cdot S\cdot(p_a-p_b)}+\frac{\dfrac{2}{k_1}+\dfrac{l_g}{D_2}}{(p_a-p_b)} \tag{11}$$

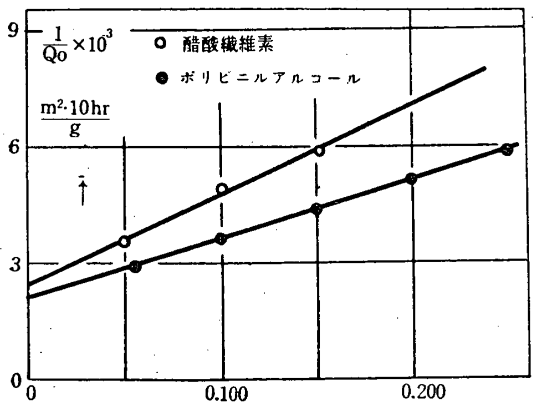
則ち $1/Q_0$ と l とを画けば直線関係となり，その傾斜から $1/D_1\cdot S\cdot(p_a-p_b)$ が，従つて $D_1\cdot S$ が求められ，縦軸を切る点から $\left(\dfrac{2}{k_1}+\dfrac{l_g}{D_2}\right)/(p_a-p_b)$ が求められ従つて $(2/k_1+l_g/D_2)$ が得られる．

第 1 報のポリビニルアルコール，醋酸繊維素，醋酸ビニール，硝酸繊維素，ベンジル繊維素に関する実験値について $1/Q_0$ と l との関係を求めて見ると，第 2 図，第 3 図の如き直線関係のえられることが分る．

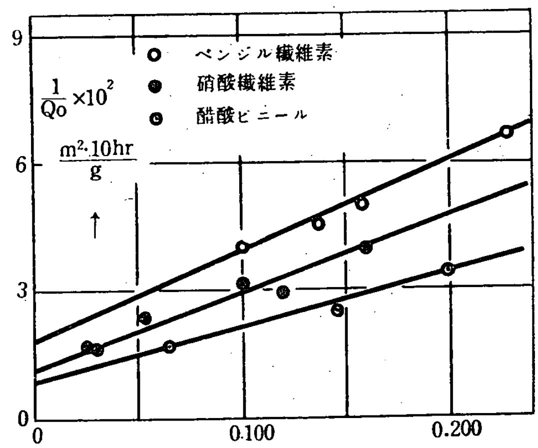
此の第2図，第3図から既述の方法で $D_1\cdot S$ 及び $2/k_1+l_g/D_2$ を求めて見たのが第1表である．

若し膜上面に Henry の法則が適用出来るとすると

$$Q=D_2\cdot\frac{p_a-p_m}{l_g}=D_1\cdot\frac{c_a-c_b}{l}=D_2\cdot\frac{p_l-p_b}{h} \tag{12}$$



第2図　$\frac{1}{Q_0}$ と厚さ l との関係 (1)



第3図　$\frac{1}{Q_0}$ と厚さ l との関係 (2)

第　1　表

	$D_1\cdot S$ $\frac{g\cdot 0.1mm}{m^2\cdot 10\,hr\cdot cmHg}$	$\frac{2}{k_1}+\frac{l_g}{D_2}$ $\frac{m^2\cdot 10hr\cdot cmHg}{g}$	$D_1\cdot S\times\left(\frac{2}{k_1}+\frac{l_g}{D_2}\right)$ mm	$l\gg D_1\cdot S(2/k_1+l_g/D_2)$ と考えて良い l の値 mm
ポリビニルアルコール	668	0.21×10^{-2}	0.133	2.66
酢酸繊維素	435	0.24×10^{-2}	0.104	2.08
酢酸ビニール	83	0.8×10^{-2}	0.075	1.50
硝酸繊維素	55	1.1×10^{-2}	0.065	1.38
ベンジル繊維素	46	1.8×10^{-2}	0.083	1.66

$$c_a=S\cdot P_m \qquad c_b=S\cdot P_l \tag{13}$$

(12) と (13) 式から既述の方法で p_m, c_a, c_b, p_l を消去すると Q をあらわす式として (14) 式をうる．

$$Q=\frac{D_1\cdot S\cdot(p_a-p_b)}{l+D_1\cdot S\cdot\left(\frac{l_g}{D_2}+\frac{h}{D_2}\right)} \tag{14}$$

(14) 式にて $h\to0$ の時の値を Q_0 とすると

$$Q_0=\frac{D_1\cdot S\cdot(p_a-p_b)}{l+D_1\cdot S\cdot\frac{l_g}{D_2}} \tag{15}$$

若し (15) 式が実際をあらはすのであれば，(15) 式より

$$\frac{1}{Q_0}=\frac{l}{D_1\cdot S\cdot(p_a-p_b)}+\frac{l_g}{D_2\cdot(p_a-p_b)} \tag{16}$$

前の同様の取扱いにより (16) 式から $1/Q_0$ と l を図示して l_g/D_2 が求められる．今の仮定の場合も第2図，第3図がそのまま用いられるから，l_g/D_2 の値は，今の仮定の下で，第1表の第3列目で示されることは勿論である．l_g は攪拌の条件，測定装置が同一であるから一定と考えてよく，D_2 も一定であるから結局 l_g/D_2 は一定の値を示すべきである．然るに第1表の第3列目で示される通り可なり異なる値を示し，l_g/D_2 は一定値とならない．従つて Henry の法則を適用して導いた (15) 式は用いられないようである．

以上のことから第1表の第3列は従つて (11) 式の $2/k_1+l_g/D_2$ と考えるべきであり，その値の変動は l_g/D_2 が一定である故 k_1 の変動が原因である．

第1表，第3列の値を見ると，透濕性の大なる程，値は小さくなり，従つて k_1 が大となることが分る．k_1 の大なる程膜の表面に於ける性質が，水分との親和性に富むと考えてよいであろう．

若し l_g の値を仮定出来れば D_2 の値は分つている故 l_g/D_2 が求められ従つて k_1 が求められるわけである．而も溶解度（吸濕量）測定から溶解係数 $S(=k_1/k_2)$ が求まるから，両者の値から

k_2 も求められるわけである.

若し $D_1 \cdot S$ を求め様とすれば第2図, 第3図の如く $1/Q_0$ と l を画きその傾斜から求めればよいが, この値は必ずしも実際の透濕係数とはならないのである. 然しながら若し $l \gg D_1 \cdot S \cdot (2/k_1 + l_g/D_2)$ であるならば $Q_0 = D_1 \cdot S \cdot (p_a - p_b)/l$ となり, 透濕係数は $D_1 \cdot S$ となりその内容もはつきりする. $D_1 \cdot S(1/k_1 + l_g/D_2)$ が l の5%ならば l に比べて $D_1 \cdot S(2/k_1 + l_g/D_2)$ を省略出来ると考えて見れば第1表の最後に示した様な厚さが求まる.

これを見ると厚くなる程, 膜の面が外部の水蒸気圧と平衡関係を保ち, Henry の法則を適用してよく, 境膜の厚さを考えなくてすむわけである. これは厚いと膜の抵抗が透濕の速度を支配することが予想されるから妥当である.

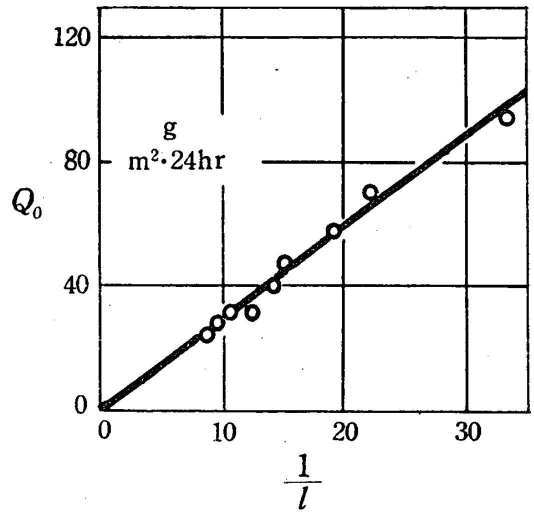
又第1表を見て分ることは, 透濕係数の少いもの程 $l \gg D_1 \cdot S(2/k_1 + l_g/D_2)$ と考えてよい l の値が減少している. 透濕に対する抵抗の大きい時には,（濕気に対する溶解性も含めて）膜が薄くとも, 表面に於て水分の濃度が外部の水蒸気圧と平衡を保ち易くなることを意味する.

例えば透濕性の少ない例として, 燐酸トリフエニルを40%混入せし塩化ビニール膜では透濕係数は30°C, 2.88 cmHg 蒸気圧差の下で 4.1〔g・0.1mm/m²・10hr・cmHg〕であり, その測定値を第2表に示した. 第2表から第2報の如く Q_0 と $1/l$ を図示して見ると第4図の如くなり, 約0.03mm以上の厚さの膜では $Q_0 = D_1 \cdot S \cdot (p_a - p_b)/l$ と考えてよいことは Q_0 と $1/l$ の直線が原点を通ることで分る.

第2表　Q_0 と $1/l$ の関係の1例

塩化ビニール膜（p=2000. 燐酸トリフエニル 40%）
外側水蒸気圧 2.88 cmHg.　内側 0 cmHg

厚さ l mm	$1/l$	透濕量 $Q_0 \frac{g}{m^2 \cdot 24\,hr}$
0.030	33.3	93.5
0.045	22.2	65
0.052	19.3	58
0.065	15.4	47
0.070	14.3	40
0.080	12.5	31.2
0.095	10.5	32.4
0.105	9.5	28.2
0.115	8.7	25.7
0.115	8.7	24.2



第4図　Q_0 と $1/l$ の関係の1例

他の実験例は次報にて沢山あげるけれども, 透濕性の少い膜では別に (9) 式を考えずに第1報記載の如く $Q_0 = D_1 \cdot S \cdot (p_a - p_b)/l$ を適用して差支えないことが分つた.

総　括

膜表面には必しも Henry の法則が適用出来ずとして, 透濕量 Q_0 をあらわす式として

$$Q_0 = \frac{D_1 \cdot S \cdot (p_a - p_b)}{l + D_1 \cdot S \cdot \left(\frac{2}{k_1} + \frac{l_g}{D_2} \right)}$$

を導いた. そして前報の実験（第1報）で認めた透濕係数が厚さにより変化する事実を説明した.

最後に種々御指導賜わつた亀山先生, 山口先生に厚く感謝の意を表します.

文　献

1）武田文七；理工研報告, 4 (1950), 120.

（1952年9月2日受理）