

カップ法による各種建材中の有効拡散係数の測定 (その2) 有効拡散係数の温度依存性と Arrhenius 式の推定

正会員 ○ 三田名津季*¹同 伊藤一秀*² 同 加藤信介*³同 朱 清宇*⁵ 同 安宅勇二*⁵

カップ法 有効拡散係数 Arrhenius 式

1. 序

本報では、前報(その1)に引き続き、壁紙材ならびに床材を対象として、3種類の化学物質、3段階の雰囲気温度設定で行った有効拡散係数 D_c の測定結果を基に有効拡散係数 D_c の温度依存性に関する検討を行う。

2. 有効拡散係数 D_c 測定結果

前報で(その1)示した測定結果のうち、本報では芳香族系化合物として Toluene、脂肪族系化合物として Decane の2種類を対象とし、温度依存性ならびに有効拡散係数 D_c 測定精度の検討を行う。組成の類似している壁紙材3種類と床材3種類の有効拡散係数 D_c 測定結果を表1に示す。またカップ法による有効拡散係数 D_c 算出式を(1)式に示す。

$$D_c = \frac{m}{A} \cdot \frac{d}{C_{sat}} \quad (1)$$

ここで m は重量変化[g/h]、 A は建材表面積[m²]、 d は建材厚[m]、 C_{sat} は飽和気相濃度[g/m³]である。

3. Arrhenius の式

化学物質の反応速度は一般に温度上昇と共に増大する。反応速度 K の対数は絶対温度の逆数と経験的に線型関係が成立するとされており、この関係式を(2)式に示す。

$$K = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

(2)式は Arrhenius 式と呼ばれる。ここで定数 A は頻度因子(Frequency Factor)、 E_a は活性化エネルギー(温度依存性は無しと仮定)、 R は気体定数を示す。

(2)式が拡散速度 D_c に対しても成立すると仮定し、基準となる D_{ref} を用いて変形すると(3)式となる。

$$D_c = D_{ref} \cdot \exp\left(-E \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (3)$$

ここで D_{ref} は基準とする温度の有効拡散係数(基準有効拡散係数)[m²/s]、 E は建材毎および対象化学物質毎に定まる経験定数[K]、 T は絶対温度[K]、 T_{ref} は基準とする絶対温度[K]である。

また、有効拡散係数 D_c の厳密式は(4)式で示される。

$$D_c = \frac{\lambda_c}{\left(k \cdot \rho_{air} + \rho_{sol} \cdot \frac{df}{dC}\right)} \quad (4)$$

ここで λ_c は気相の濃度勾配に対する空隙内部の伝導率[g/m·s]、 k は空隙率[-]、 f は吸着等温式を示す。即ち(4)式で示される有効拡散係数 D_c は建材内部での吸脱着を考慮した総合的な物質拡散係数を示す。経験定数 E は建材の種類および化学物質によって異なるが、多岐に渡る建材個別の値については十分な報告例がない。本研究では前報(その1)に示した測定結果を用いて(3)式より経験定数 E を推定する。

4. 経験定数 E の推定結果

25°Cにおける有効拡散係数 D_c の測定結果を D_{ref} として(3)式より経験定数 E を推定する。経験定数 E は(3)式が低温側でフィットするように推定している。結果を表1に示す。また推定した E を用

表1 有効拡散係数 D_c 測定結果と経験定数 E 推定結果

(1) 芳香族系化合物

	D_c [m ² /s]			E [K]
	15°C	25°C	35°C	
(床材3)F3	7.7×10^{-8}	8.7×10^{-8}	8.0×10^{-8}	1000
(床材4)F4	7.8×10^{-8}	9.6×10^{-8}	7.9×10^{-8}	1700
(床材5)F5	5.6×10^{-8}	1.1×10^{-7}	8.7×10^{-8}	3400
(壁紙材1)W1	7.1×10^{-8}	7.5×10^{-8}	8.0×10^{-8}	600
(壁紙材2)W2	7.6×10^{-8}	8.5×10^{-8}	9.0×10^{-8}	1000
(壁紙材3)W3	1.1×10^{-7}	1.2×10^{-7}	1.3×10^{-7}	1100

(2) 脂肪族系化合物

	D_c [m ² /s]			E [K]
	15°C	25°C	35°C	
(床材3)F3	9.5×10^{-8}	1.0×10^{-7}	8.0×10^{-8}	700
(床材4)F4	7.4×10^{-8}	8.9×10^{-8}	7.8×10^{-8}	1500
(床材5)F5	8.8×10^{-8}	9.6×10^{-8}	8.6×10^{-8}	800
(壁紙材1)W1	7.4×10^{-8}	8.3×10^{-8}	6.2×10^{-8}	1000
(壁紙材2)W2	7.8×10^{-8}	8.8×10^{-8}	6.6×10^{-8}	1100
(壁紙材3)W3	1.0×10^{-7}	1.3×10^{-7}	9.0×10^{-8}	1800

いて描いた Arrhenius Plot を図1および2に示す。図1(4)、(8)および図2(4)、(8)は芳香族系化合物および脂肪族系化合物の壁紙材、床材それぞれの平均値から経験定数 E を推定したものである。経験定数 E は芳香族系化合物の壁紙材で1000~3400[K]、床材で600~1100[K]となった。脂肪族系化合物では壁紙材で700~1500[K]、床材で1000~1800[K]という推定結果となった。Q.Chen ら² はSBRを対象とした芳香族系化合物の経験定数 E を1700[K]と報告しており、今回の推定結果(600~3400[K])は概ね適合した結果であると考えられる。

5. カップ法による D_c 測定精度および Arrhenius Plot の検討

脂肪族系化合物の壁紙材(図2(5)~(8))を除き実験データから直接算出した有効拡散係数 D_c の温度依存性の分布が Arrhenius 曲線に沿うように右肩上がりの形にならないものが多い。特に35°Cの有効拡散係数 D_c が相対的に小さく評価されている。カップキャピティ内濃度 C_{sat} が高濃度の場合、(4)式中の吸着等温式 f が飽和状態となり、 df/dC が温度および濃度に依存せずゼロとなる。これは D_c を大きく評価する要因となる。35°Cの D_c を過小評価した原因はカップ法による測定法の誤差、即ち、建材内の物質移動係数(拡散係数×建材厚)が対象化学物質ガスの物質伝達率(分子拡散係数×カップキャピティ厚)と等オダとなり、キャピティ内の化学物質輸送抵抗が無視できない状態で試験が行われた可能性が示唆される。

6. 考察

F.Haghighat ら⁵によると、カップ法による有効拡散係数 D_c 測定結果はTwin Chamber法やPorosity法による測定と比較すると7倍程度の測定誤差を有する可能性がある旨指摘されている。すなわち、カップ法による測定は(1)式における化学物質濃度 C_{sat} が通常

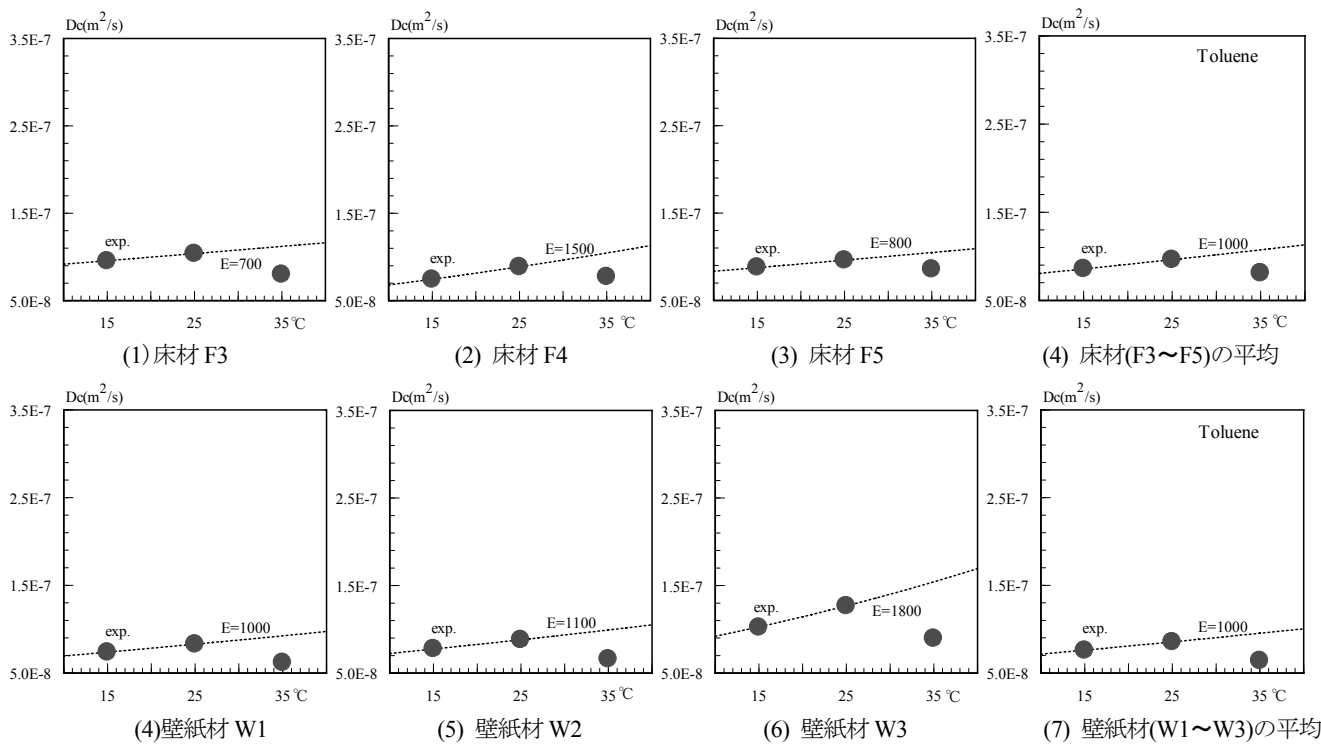


図1 芳香族系化合物の D_c と Arrhenius Plot

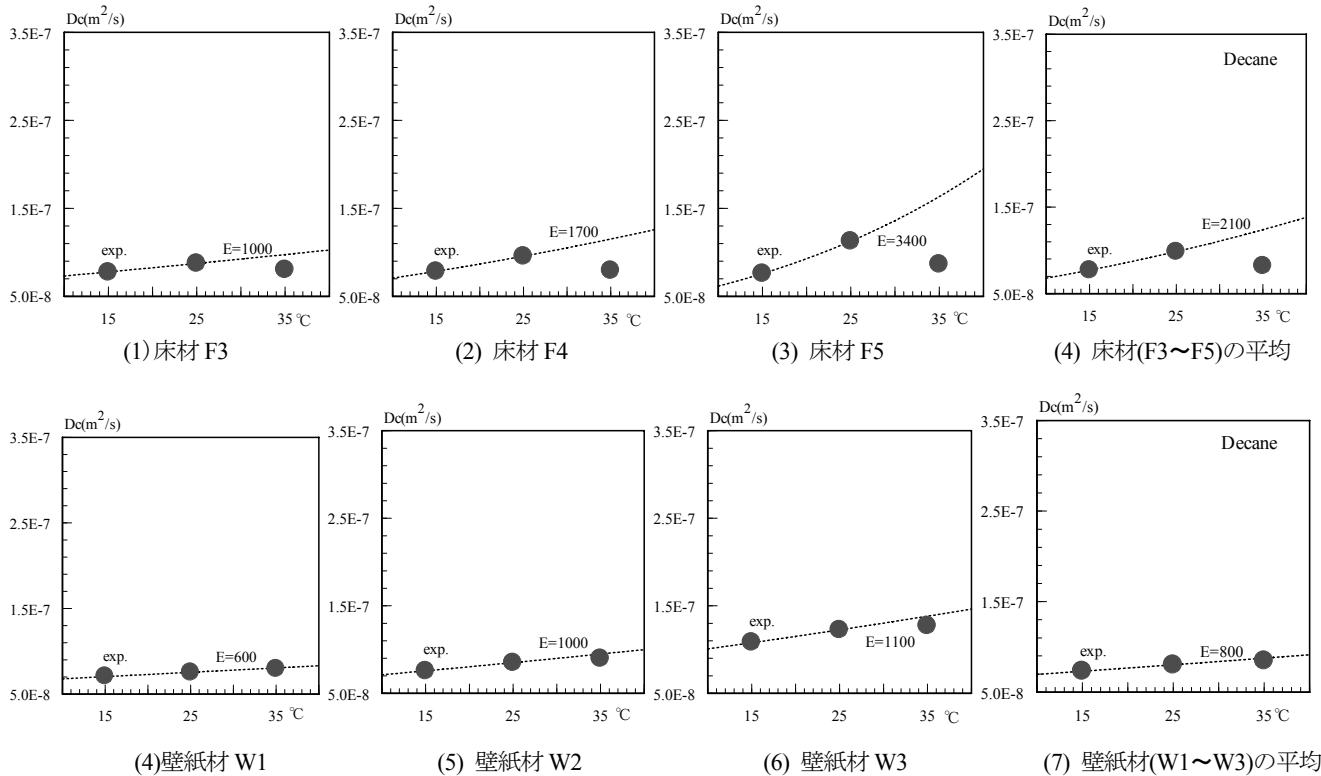


図2 脂肪族系化合物の D_c と Arrhenius Plot

の気中濃度と比較してはるかに大きい為、建材内の吸着等温式が飽和し測定誤差を生じる可能性がある。また(分子拡散係数×カップキャビティ厚)が大きい場合、キャビティ内濃度勾配が無視できず、同様に測定誤差の要因となる。

7. 結論

- (1) 各種建材、化学物質を対象として 3 段階の温度レベルで D_c の測定を行い、カップ法の測定精度を検証した。
- (2) 有効拡散係数 D_c 測定結果を用いて経験定数 E を推定した結果、

壁紙材で 700~3400 [K]、床材で 600~1800 [K] 程度となった。

参考文献

[1] 村上、加藤、伊藤他、揮発性有機化合物の放散・吸脱着等のモデリングとその数値予測に関する研究 その1~8、日本建築学会年次大会、1999、他、[2] Yang,X., Chen,q., Bluyssen,P.M. Prediction of short-term and long-term volatile organic compound emissions from SBR bitumen-backed carpet at different temperatures. ASHRAE, 1998,[3] S. Kirchner, et al., Sorption capacities and diffusion Proposal of new test procedures, Indoor Air 99, 1999, vol. 1, 430-435,[4]化学工学協会編 (1968 年),化学工学便覧.改訂三版, [5] F Haghghat,, C.-S.Lee,W.S.Ghaly Measurement of diffusion coefficients of VOCs for building materials:review and development of a calculation procedure,Indoor Air 2002

*1 東京工芸大学大学院 Graduate Student, Tokyo Polytechnic Univ.
 *3 東京大学生産技術研究所 教授 工博 Prof., IIS, Univ. of Tokyo, Dr.Eng
 *5 吉野石膏㈱ Yoshino Gypsum Co.Ltd.

*2 東京工芸大学 講師 工博 Tokyo Polytechnic Univ., Dr. Eng.
 *4 東京大学生産技術研究所, 工博 IIS, Univ. of Tokyo, Dr.Eng