

## 電気抵抗式湿度計の劣化と防護処置の試案

登石健三・見城敏子

### 1. 序 論

文化財の保存にあたっては、温度、湿度、雰囲気組成、照明その他多数の因子を十分に考慮しなければならない。これらの環境因子については、その測定にはっきりと専門技術を必要とするものと一般の人でも測定が実行できるのとは分けられるが、後者のうちで温度測定とか、照度測定などは割合に問題がおこらない。それは計器の読みを見るだけで測定が果たせ、しかもその示度が比較的狂いをおこさないからである。文化財保存の見地からすると湿度調整は最も大切な一要素であるのだが、湿度測定については残念乍らこのように簡単にはゆかない。

湿度は通常相対湿度で示されるが、これを測定する湿度計は一般に毛髪湿度計、乾湿球湿度計、電気抵抗式湿度計に三大別される。(このほか露点計があるがこれは通常取扱いが厄介なので使用されていない。又示圧式の湿度計がある。これは原理的に有望そうに見えるが我国ではまだあまり用いられていない)。

毛髪湿度計は毛髪の湿度による伸縮を利用するもので構造が簡単で手軽であるが精度がわるく示度にくるやすい欠点がある。乾湿球湿度計は水の蒸発による温度変化から相対湿度を求めるもので、管理や算出が少々面倒であり、風速によって湿球温度計の示度に変化する。たとえば、常温で相対湿度が65%のところでは風速が5 m/s くらいときには、無風のときよりも測定値が相対湿度で十数パーセント低くなる。微風のとときに比較的正しい相対湿度が測れるが、正確な測定には用いられない。一定の速度で通風するアースマン通風乾湿球湿度計は比較的精度よく携帯にも便利であるが、文化財の湿度を測定する場合、しばしば必要となる狭い場所や面の湿度の測定には構造的に不適である。従って携帯に便で、精度よく、しかも感湿部が小形にできてどんな小さい空間の湿度でも容易に測定できる電気抵抗式湿度計が文化財の湿度測定には最も適していると考えられる。我々の研究室は上述の理由で電気抵抗式湿度計を用いることが多いが、それでもその狂いには非常に神経を使い、JIS<sup>1)</sup>の方法で感湿素子の補正をし、またアースマンと照らし合わせている。更に一年に一回メーカーの手で補正してもらわなければならない状態である。

電気抵抗式湿度計は感湿素子の湿度による電気抵抗変化により相対湿度を測定するものであり、感湿素子には昔は植物のズイの薄片に塩化リチウムを含ませて電極をつけていたが現在では、このズイの代りに硝子繊維で織った紐を用いている。又塩化リチウムをまぜた高分子化合物(例えばポリビニールアルコール、ポリビニールアセテート等)の薄膜を電極のついた絶縁材の基板上に保った形式のものもある。電気抵抗式湿度計は上述のように感湿部に塩化リチウムを用いているため、これを侵すような気体中では湿度の測定がかなり不正確になる。

最近大気中には酸素、チツ素、水蒸気以外に炭酸ガス、亜硫酸ガス、硫化水素等の工場、自動車からの排気ガス成分が多量に含まれており、つくりたての建物の中ではコンクリートからのアルカリ性微粒子とか塗料からの溶媒ガスが浮遊していることも明らかになって来た。本研

表 1.

温 度	標準湿度	狂った湿度読み	補正值	温 度	標準湿度*	狂った湿度読み**	補正值
15°C	56	47	-9	20°C	75	73	-2
"	75	71	-4	25°C	75	73	-2
"	33	32.5	-0.5	"	43	39	-4
20°C	55	42	-13	"	53	50	-3
"	75	65	-10				
"	33	31.5	-1.5				
"	33	30.0	-3.0				
"	55	49.0	-6				

\* 塩類の飽和水溶液と共存して平衡にある気体の相対湿度

\*\* 電気抵抗式湿度計のメーター指示からメーカーで提供された表で読んだ相対湿度

究では電気抵抗式湿度計で特に従来のものに比べて、はるかに小型で且つ堅固なものとして感湿部の基板に網状繊維ガラスを用いたものを使用した。この湿度計でその様な大気中の湿度を測定したり、有機物質が出る様な箱の中の湿度を測定して、その後に補正して見ると感湿部が変化し表-1の様な補正值を得た。特に後者の場合 10% も低い値を示し補正したことがある。感湿素子が必ずしも低い値を示すとばかり決っていない。条件によって高い値を示す事もある。文化財は防虫剤などが封入され、その中を測定する事もあるので文化財に使用する湿度計には汚染因子の影響のない正確な湿度計がのぞましい。また我々の研究室には湿度計を補正する設備があるのですぐに補正出来るが地方の文化財収蔵庫に置いてある湿度計が汚染因子によって変っていたりするとその示度には信用がおけなくなる。長期間放置してもあまり変化しない正確な湿度計があれば安心してその湿度計の示す%を信用し、美術品を保存する事が出来るであろう。

## 2. 実 験

### 2-1. フィルムの選定

電気抵抗式湿度計を使用する際、これらの大気中の異常成分による湿度測定妨害を除くには、いかなる手段を講ずべきであろうか。

そこで我々は水分のみを透過し、感湿部へ影響する物質の透過を阻止するようなフィルムで感湿部を密封すればこの問題は解決できると考え、かかるフィルムを発見せんとして本研究を行なった。但しこのようなフィルムは湿度の移行に対しても抵抗を示すであろうから、時間的には鈍感となることはまぬかれない。

以上の観点から水に対する溶解性を異にする種々の高分子材料について予備実験を行なった。前述のように抵抗素子を傷める要素は色々あるようであるが、これまでの経験からかなり清浄な室内に保存していても変化するということがあるし、一方一般のビルの空調には塩化リチウムを利用した素子を使ってこれで機械を制御しているが、この素子がコンクリートからの苛性微粒子で侵されるとなると一大問題であるので、まずこの苛性微粒子の作用に着目する。これの作用は油面に用いられるアミノ油を固めたビードに対して非常に顕著で、鋭敏に着色がおこることは別に報告した<sup>2)</sup>。例えば親水性セロファンフィルム中にアミノ油ビードを封入してコ

ンクリート室内に放置するとき、アマニ油ビードは明らかに変色した。従ってセロファンフィルムは所期の目的に適さない。また完全に疎水性の塩化ビニールはおそらくコンクリート室内でアマニ油ビード変色因子を透過しないであろうが水分に対する透過性がないので当然湿度測定用保護フィルムには不適だと考えられる。これに対してポリビニールアルコールフィルムは定性的予備実験からアマニ油ビードの変色がほとんどないことがわかった。ポリビニールアルコールは水溶性であるので水分の透過性もよいはずであるから今回はポリビニールアルコールについて詳しく検討した。ポリビニールアルコールはポリ酢酸ビニールの鹼化によりつくられるがその鹼化度により種々の水溶性のものが得られる。従って水溶性の異なるポリビニールアルコールについて実験を行なった。まず手始めとして、すべての汚染ガスでなく、コンクリートからのアルカリ性微粒子を止めることを目標とした。

## 2-2. 試料作成および測定方法

表-2 の試料 10%~15% 水溶液をつくり、これを 0.5 mm の膜厚になるように薄層クロマト用アプリケーションでガラス板上に流しこんで室温にて十分に乾燥させた後、はがし取ってフィルムを得る。これをそのままあるいは熱処理 (特別な場合は 105°C 5 分間) して袋状にし、中にアマニ油ビードもしくは指示薬 Co 塩含有シリカゲルを吊して密封する。これら封入サンプルをコンクリート箱内に吊るし、アマニ油ビードの変色の度合でアルカリ微粒子の透過度を、シリカゲルの変化度により水分の透過度を測定した。

表 2. フィルム材料

	試料	粘度 (cps) (4%aq20°)	鹼化度 (モル %)
ゴーセノール	NH-20	39±4	99.0~100
"	NM-14	22.5±2	99.0~100
"	NL-05	5.3±0.7	98.5~100
"	KH-20	48±4	78.5~81.5

$$\begin{array}{ccc} \text{--}(\text{CH}-\text{CH}_2)_n\text{--} & \longrightarrow & \text{--}(\text{CH}-\text{CH}_2)_n\text{--} \\ | & & | \\ \text{OOC}\cdot\text{CH}_3 & & \text{OH} \\ (1-x) \text{ モル} & & x \text{ モル} \\ \text{鹼化度} = 100x & & \end{array}$$

\* ゴーセノール (商品名)

## 3. 測定結果

### 3-1. アマニ油ビードの変化

フィルム中に封入したアマニ油ビードをコンクリート箱中に 35 日間放置した結果、熱処理したフィルムでは NH-20 の場合には裸のままのビードと同程度に着色するが NM-14 と KH-20 の場合には全く変化しなかった。また NL-05 の場合は変色はおこるが裸のビードよりもずっと変色速度が小さかった。熱処理しないフィルムでは NH-20 のみが裸のビードの場合と同程度の着色を示し、他の三者は全く変色を示さなかった。したがって 4 種のポリビニールアルコール中では NM-14 と KH-20 が本実験の目的に最も適していると考えられるので、以下この二者のフィルムを用いて実験を行なった。

### 3-2. 感湿素子におよぼす影響

次に感湿素子を  $Mg(NO_3)_2$  飽和水溶液を入れた密閉びん中の上部空間に懸垂し、このびんを  $20^\circ C$  の恒温箱に入れ、一昼夜放置し指示計のメーターを読むとその示度は 85 であった。次に NM-14, KH-20 のフィルム中にその感湿素子を封入し、コンクリート中に約一ヶ月間放置した後、フィルム中から取り出して、再び前述の  $Mg(NO_3)_2$  飽和水溶液を含む  $20^\circ C$  の恒温箱中に一昼夜放置したところメーターの示度は 80 を示した。したがって、はじめの示度よりも僅か低い値を示すにすぎない。しかし同じ感湿素子をフィルムにつつまない裸のまま上記の実験を行なうと第二回目の示度は 40 であり、明らかな低下を示した。これはアルカリ汚染因子の影響が主となっていると見られる。

### 3-3. 保護フィルムの透水性

以上のようにフィルム中に封入しておけばアamani油のビードや湿度計の感湿素子が変わらないという事は明りようになったが水分を透過しないのでは湿度計の役目をなさない。そこでフィルムに Co 塩含有シリカゲルを封入したものを 100%RH のデシーケーター中に入れて変化を見た。そうすると 52 分位で青からピンクに変わるので水分だけは通すという事がわかった。

### 3-4. フィルムの熱処理の影響

熱処理をしたフィルムは何故アamani油のビードを変化させたのであろうか。一般的に考えると熱処理をすると樹脂化して、水溶性をなくし、アamani油のビードを変化させなくなる様に思われるが結果はその反対であった。思うに熱処理条件が問題である。先の実験は  $105^\circ C$  の乾燥器中に 5 分間放置した処理に原因があると思われた。 $105^\circ C$  の温度では一きよに水分が蒸発するので大きな孔の出来た樹脂化フィルムとなり、汚染因子を自由に通過させるのではないかと推測されるので徐々に温度をあげ、少量ずつ水分を蒸発させながら樹脂化をしておけば、適当に非水溶性にし、また適当な大きさの孔をつくる事が出来るのではないかと考えて、 $50^\circ C$ ,  $80^\circ C$ ,  $100^\circ C$ ,  $105^\circ C$  と温度を変えて 5 分間放置し得られた各フィルム中に Co 塩シリカゲルを封入し 100%RH デシーケーター中で水分の透過時間を見た。推測通り表-3 の様に処理温度が低い程水分の透過がおそい。また  $50^\circ C$ ,  $80^\circ C$  で熱処理した NH-20 のフィルム中に封入したアamani油のビードはコンクリート箱中に 1 ヶ月間放置しても変化がなかった。水分透過については

表 3.

フィルムの種類	温度 ( $^\circ C$ )	水分透過時間 (分)
NH-20	50	52
"	80	52
"	100	28
"	105	18
KH-20	50	58
"	80	54
"	100	33
"	105	23

\* 水分透過時間は封入された Co 塩含有シリカゲルが青→ピンクになった時間、三回の平均値

熱処理による親水性喪失だけでは説明出来ず、孔の生成を考えるのが便利である。適当な大きさに出来た孔は水分を通すがアルカリ性微粒子はストップし、ビードが着色しなかったのではないかと考えられる。このことはあくまで推測であって、更にくわしく実験を行った後、次回に報告したいと思っている。また熱処理をしないフィルムと  $50^\circ C$ ,  $80^\circ C$  で熱処理したフィルムの水分の透過時間は変らなかった。

#### 4. 考 察

電気抵抗式湿度計の感湿素子の保護被膜についての現在迄の実験結果では熱処理した方がよいか、わるいかは判然としない。現在迄のところでは熱処理をしなくてもアマニ油のビードも変らずまた水分も透過するので熱処理しないでもよい様に思われるが完全なフィルムをつくるには他の汚染因子による変化の実験をする必要がある、また現在の実験では一ヶ月放置の状態であるが、半年、一年と放置している中には親水性のフィルムは水分のためにフィルム自体が変化するのではないかというおそれもある。そうなるとある程度熱処理したフィルムの方がよい様に思われる。我々の実験は長期にわたるので、各種のフィルムをつくって、いろいろの条件のもとに放置して、一年後の決定を見たいと考えているので、今回は環境汚染因子の一因であるアルカリ微粒子に影響されないフィルムについて報告した。

#### 5. 結 論

現行の塩化リチウムをまぜた高分子化合物フィルムを用いた形式の電気抵抗式湿度計は、硝子繊維に塩化リチウムを含ませそのままむき出して使っている形式のものより、たしかに耐久性はあるようである。しかし前者において高分子化合物が汚染に対して、或程度抵抗を示すとはいえ、やはり表面まで塩化リチウムが分散しているから或程度の劣化を受け段々と狂いが出る事もまた事実である。塩化リチウムを全く汚染から隔離し、水分だけは作用さすという方針の方が合理的であると思われる。

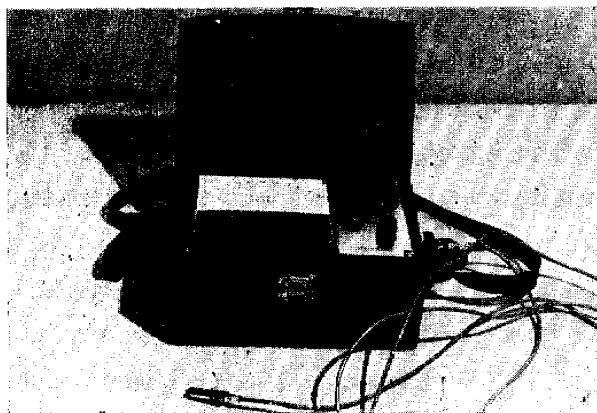


図 1 電気湿度計

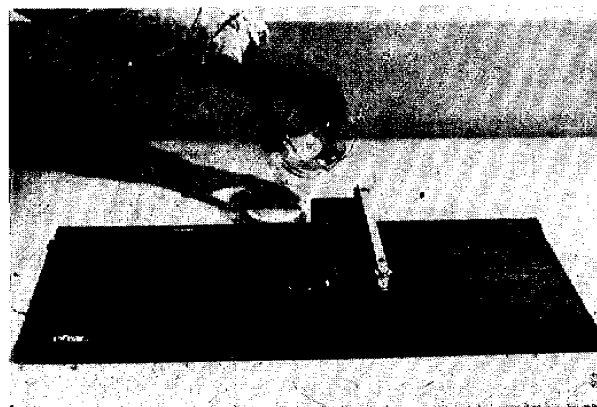


図 3 試料をアプリケーターに流し込み一定の膜をつくる装置

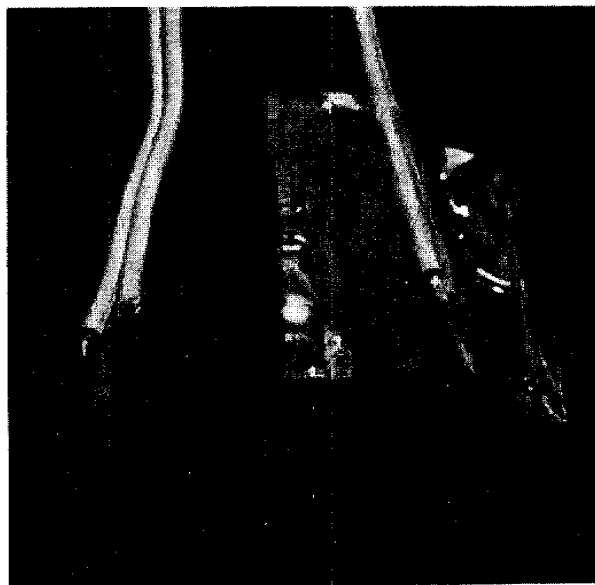


図 2 感湿素子・裸のままフィルムに封入した感湿素子

## 文 献

- 1) JIS: 8806 P. 14
- 2) 保存科学 第3号 P. 30

## Résumé

Kenzo TOISHI and Toshiko KENJO: An Experimental Protective Device for the Electric Resistance Type Hygrometer.

Although accurate control of humidity is one of the prerequisites for the preservation of art objects, exact measurements are not easy to take. This is mainly due to the contamination of the atmosphere with contaminants from various sources like carbon dioxide, sulphur dioxide, hydrogen sulfide etc. According to recent studies, minute alkaline particles are found floating inside newly built concrete structures. Moreover, insect repellents and anti-fungi fumigation agents put into the storage box, cause organic gases to evaporate into the inside air.

All these contaminants seem to be responsible for faulty readings on hygrometers, some of them causing temporary, others permanent effects.

Among various types of hygrometers, the electric resistance type appears to be one of the most effectual devices for measuring the humidity of art objects, because it is portable, fairly accurate and its sensors so small as to allow effective use even in confined spaces. However, the moisture-sensitive element of the sensor being made of lithium chloride, is very vulnerable to the above-mentioned contaminants. If we succeed in sealing the moisture sensitive element by a film permeable for moisture, but not for atmospheric contaminants, effectful protection can be accomplished.

As a first step, protection from alkaine effects is under study. Film materials which have close affinities with water, such as polyvinyl alcohols, seem to be promising from the point of view of moisture permeability. Experiments have been made with several kinds of polyvinyl alcohols with differing degrees of saponification and polymerization. A hardened linseed-oil bead was sealed with an air-dried film of polyvinyl alcohol and kept in a new concrete box for a long time without changing colour. In this experiment the bead was used as handy detector of alkalinity.

The polyvinyl alcohol film which is moisture permeable, appears to satisfactorily seal the moisture-sensitive element of the electric resistance type sensor, if the building is perfectly air-conditioned and other atmospheric contaminants are eliminated. The above fact was proved true on an element of an electric resistance type hygrometer.

The effect thermal conditions during the drying of the film have on moisture permeability and protection against minute alkaline particles and the dependence of these properties on the degrees of polymerization and saponification of polyvinyl alcohols are now being studied.