

熱湿気同時移動解析による調湿材の設計と鮮度保持技術への応用

森 武士, 執行 達弘, 野村 隆文, 伊庭千恵美*

Simulation-assisted Design of Humidity Control Materials for Long-term Preservation of Perishable Vegetables

Takeshi MORI, Tatsuhiro SHIGYO, Takafumi NOMURA, Chiemi IBA*

抄 録

調湿材は、住環境内の湿度を適切に保つことができる性質を有することから、住宅用の建材として利用されてきた。一方、食料品の貯蔵、美術品や書籍の保管、電子機器や精密機器の維持管理などにも適用できることがわかっている。用途に応じて最適な湿度が異なるため、用途ごとに調湿材の開発（細孔制御など）と、使用条件（使用量、形状、配置など）の最適化が必要である。パラメータの数が非常に多く、膨大な数の試行が必要であり、効率化やコスト削減が求められている。本研究では、「熱湿気同時移動解析」と呼ばれるシミュレーション技術を活用し、調湿材を効率的に設計する手法を提案する。調湿材の新用途の一つであるメロンの鮮度保持を対象とし、貯蔵空間を高湿度に保つために必要な調湿材の設計を行う。

キーワード：MA包装, 調湿材, シミュレーション, 移動現象

Abstract

Humidity control materials (HCMs) are mainly used as indoor wall tiles in houses, due to their performance stabilizing indoor humidity at the ideal level for humans. HCMs can also be used in various application such as preservation of perishable foods, art works and electronic devices. Since the ideal humidity level depends on the type of the target to be preserved, properties of the materials (porosity) and utilization condition (amount, shape, location) should be optimized in each case to realize the ideal humidity. This optimization is a time-consuming process thus challenging since numerous parameters should be considered and optimized. In this work, we propose a simulation-assisted approach for effective optimization of the parameters through the analytical method known as “simultaneous heat and mass transfer analysis”. We focused on preservation of cantaloupes in a packaging system, which is one of emerging applications of HCMs. HCMs which can maintain relative humidity to a high level suitable for cantaloupes were successfully designed.

KEY-WORDS : modified-atmosphere packaging, humidity control material, simulation, transport phenomena

1. はじめに

湿度は、快適な温熱環境、健康、建物の耐久性に大きく影響しており、その制御は非常に重要な技術である¹⁾。空間内の湿度を一定の水準に収まるように調節する技術を「調湿」と呼ぶ。近年、省エネルギー化や導入の容易さから、調湿材と呼ばれる機能性材料を用いた調湿技術が注目されている。調湿材は、空間内の湿度が上昇すると、水蒸気を吸着し、湿

度の上昇を抑制する。一方、空間内の湿度が低下すると、調湿材は蓄えていた水蒸気を放出し、湿度の低下を抑制する。このように、調湿材には空間内の湿度の変動を緩和する効果がある。

住環境の快適化を目的とした住宅用建材（内装材）として、多くの調湿材が上市されている²⁻⁴⁾。調湿材が効果を発揮する用途としては、住環境の快適化のほかにも、食料品（穀物、野菜、果物）の貯蔵、美術品や書籍の保管、電子機器や精密

*京都大学 工学研究科, *Graduate School of Engineering, Kyoto University

事業名：経常研究

課題名：熱湿気同時移動解析を活用した調湿材の開発と使用条件の最適化

機器の維持管理などが挙げられる¹⁾。このように、調湿技術は、様々な用途で利用できるが、それぞれ目標とする湿度の値が大きく異なるため（表1）、使用環境（湿度範囲、使用温度など）に合わせた調湿材の開発（細孔制御など）と使用条件（使用量、形状、配置など）の最適化が求められている。パラメータの数が非常に多いため、調湿材の開発、使用条件の最適化には膨大な数の試行が必要であり、効率化やコスト削減が課題となっている（図1）。

表1 調湿材の用途

| 分野 | 用途 | 目標とする湿度 |
|----|----------|---------|
| 機械 | 精密機械加工工場 | <60% |
| | 電子機器 | 30-60% |
| 農業 | 野菜倉庫 | 65-95% |
| | 果物倉庫 | 85-90% |

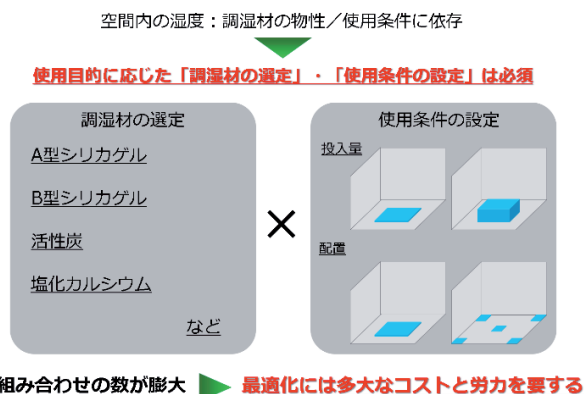


図1 調湿材の使用環境と条件の最適化

銚井らは、多孔質材料内の温度分布、湿度分布を計算するための基礎式を提案している⁵⁾。調湿材の材質や使用条件が与えられれば、湿度分布を計算で予測できる。実験に先立ち、調湿材の材質や使用条件を予め最適化できれば、実験での試行回数を減らすことができ、調湿材の開発と使用条件の最適化を効率よく行うことができる。本研究では、このシミュレーション技術を「熱湿気同時移動解析」と呼称する。

本研究では、調湿材の用途の一つである、青果物の鮮度保持技術に利用可能な調湿材を設計する。青果物の鮮度保持技術の一つに、MA (Modified Atmosphere) 包装技術がある。青果物をガスバリア性の保存袋 (MA包装) の中で貯蔵すると、自身の呼吸により発生する炭酸ガスが袋の中に貯まり、その濃度は約10%まで上昇する⁶⁾。この条件では、青果物の呼吸速度が低下する。呼吸は青果物の養分である糖を分解する化学反応であるため、これを抑制することで青果物の品質が低下しにくくなり、消費期限が延びる。MA包装技術により様々な青果物の消費期限を延ばすことができるが、蒸散量 (水蒸気発生量) の多い青果物の消費期限を延ばすのは困難である⁷⁾。蒸散量の多い青果物には、商品単価が高いメロンや、大量に消費される葉物野菜などがあり、これらの長

期貯蔵技術には必要がある。蒸散量の多い青果物を貯蔵しようとすると、袋の内部で結露が発生する。結露はカビ・細菌の発生原因となるため、相対湿度を極端に高くしないことが重要である。一方、相対湿度が低い場合、青果物からの水分の放出 (蒸散) が促進され、水分を失う。重量減少や萎れなどが起こり、商品価値が低下するため、相対湿度を低くし過ぎないことも重要である。これらの理由から、多くの青果物にとって理想的な相対湿度は概ね85-95%である。本研究では、メロンの鮮度保持を対象に、熱湿気同時移動解析を活用し、MA包装内の湿度を85-95%に保つための調湿材の材料設計を行う。

2. シミュレーションに必要な物性値の測定

銚井らが提唱した基礎式をもとに数値解析を行うことで、調湿材内の温度分布と湿度分布を計算できる。伊庭らは、上記の基礎式を活用し、空間内の温湿度履歴を予測するシミュレーション技術を開発した⁸⁾。空間内の温湿度が均一であるという仮定を置いている。本課題で実施したシミュレーションでは、静止空気も材料の一つとみなし、多孔質材料に関する計算方法を応用することで、空間内の温湿度分布も併せて計算した (表2)。計算には調湿材の平衡含水率、湿気伝導率、熱伝導率、かさ密度が必要であり、本項ではこれらの測定方法とその結果を記載する。

2.1 調湿材 (メソポーラスシリカ) の合成

調湿材には、水ガラスから合成できるメソポーラスシリカを使用した⁹⁾。水ガラス、蒸留水、濃硫酸を混合し、常温で安置してシリカ湿潤ゲルを調製した。この湿潤ゲルが入ったテフロン容器をオートクレーブで密閉し、180℃で3h加熱処理した。その後、110℃で一晩乾燥させてから粉砕し、メソポーラスシリカ粉末を得た。湿気伝導率、熱伝導率、かさ密度の測定を行うためには、メソポーラスシリカ粉末をタイル状に成形する必要がある。そこで、メソポーラスシリカ粉末をメチルセルローズ粉末と混合し、加水してスラリーを作成した後、一軸成形機でタイル状に成形した。その後、得られた成形体を常温で乾燥し、タイル状の調湿材を得た。

メソポーラスシリカの平衡含水率 $w(\phi)$ は、各相対湿度 ϕ における水蒸気吸着量の関数 (水蒸気吸着等温線) であることから、自動蒸気吸着量測定装置 (N-V P, マイクロトラック・ベル株式会社) を用いて測定した。各相対湿度における平衡含水率の値は表3の通りである。

メソポーラスシリカ成形体の湿気伝導率 $\lambda'(\phi)$ は、調湿材内の相対湿度に対する水蒸気透過速度の関数である。成形体の片面が高湿度の空間、もう片面が低湿度の空気と接している際に、水蒸気は前者から成形体内を經由して後者に拡散する。この拡散速度をカップ法で測定した¹⁰⁾。湿気伝導率の測

定結果は表4の通りである。

メソポーラスシリカ成形体の熱伝導率は、迅速熱伝導率計（京都電子工業株式会社、Kemtherm QTM-D3）を用いて測定した。熱伝導率は $0.16 \pm 0.01 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と測定された。かさ密度は、成形体の寸法・重量から算出した。かさ密度の値は $565 \pm 30 \text{ kg m}^{-3}$ であった。

表2 熱湿気同時移動解析に用いた非定常拡散方程式と非定常熱伝導方程式

| | | |
|-------------------------------|--|-----|
| 材料内の 拡散方程式 | $(\phi\rho_a + \kappa) \frac{\partial X}{\partial t} = \lambda' \nabla^2 X + v \frac{\partial X}{\partial t}$ | (1) |
| 材料内の 熱伝導 方程式 | $(c_m \rho_m + H_{gl} v) \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T + H_{gl} \kappa \frac{\partial X}{\partial t}$ | (2) |
| 空間の 拡散方程式 | $\rho_a \frac{\partial X}{\partial t} = D_w \nabla^2 X$ | (3) |
| 空間の 熱伝導方程式 | $c_{p,a} \rho_a \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_a \nabla^2 T$ | (4) |
| 吸放湿 特性関数 $\kappa(\phi)$ | $\kappa = \frac{1}{X_s} \frac{\partial w}{\partial \phi}$ (絶対湿度変化に対する含水率変化率) | (5) |
| 吸放湿 特性関数 $v(\phi)$ | $v = -\kappa \phi \frac{dX_s}{dT}$ (温度変化に対する含水率変化率) | (6) |

ϕ : 材料の空隙率 [-], ρ_a : 空気密度 [kg m^{-3}], λ' : 湿気伝導率 [$\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} (\text{kg kg}^{-1})^{-1}$], c_m : 材料の比熱 [$\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$], ρ_m : 材料の密度 [kg m^{-3}], H_{gl} : 水の蒸発潜熱 [J kg^{-1}], λ : 材料の熱伝導率 [$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$], D_w : 水蒸気の拡散係数(空気中) [$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$], λ_a : 空気の熱伝導率 [$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$], X : 材料内または空間の絶対湿度 [kg kg^{-1}], T : 材料内または空間の温度 [K], ϕ : 相対湿度 [-]

表3 メソポーラスシリカの平衡含水率

| 相対湿度 ϕ [-] | 平衡含水率 $w(\phi)$ [$\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{ g}^{-1}$] |
|-----------------|--|
| 0.10 | 25.4 |
| 0.29 | 49.8 |
| 0.52 | 90.4 |
| 0.69 | 178 |
| 0.91 | 719 |

表4 メソポーラスシリカの湿気伝導率

| 相対湿度 ϕ [-] | 湿気伝導率 $\lambda(\phi)$ [$\text{ng m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$] |
|-----------------|--|
| 0.30 | 13.9 |
| 0.60 | 16.6 |
| 0.90 | 38.4 |

2.2 調湿材A, B, Cの合成

調湿材A, B, Cは炭素系の調湿材である。調湿材A, Bは熱硬化性樹脂由来の多孔質炭素材料である。調湿材Aはマイクロ孔のみを有している。調湿材Bはマイクロ孔とメソ孔の階層構造を有している。調湿材Cは、マイクロ孔のみを有するバイオマス由来の多孔質炭素材料である。タイルへの成形、各種物性値（平衡含水率曲線、湿気伝導率、熱伝導率、かさ密

度）の測定は、調湿材（メソポーラスシリカ）と同様の方法で行った。

3. 熱湿気同時移動解析による吸放湿性試験のシミュレーション

MA包装資材内のシミュレーションに先立ち、本項では比較的単純な系である住宅建材用調湿材の吸放湿性試験（温度応答法、JIS1740-2）を対象として、シミュレーション技術の有効性を検証した。

3.1 吸放湿性試験の概要と実験結果

温度応答法は、温度が周期的に変化する空間内に調湿材を入れ、相対湿度の変化をどの程度抑制できるかを測定する試験である¹¹⁾。相対湿度は、空気中の水蒸気量（絶対湿度）だけでなく、温度によっても変動する。今回は、図2に示す実験装置を用いて吸放湿性試験を行った。温湿度センサーは、密閉箱の上面の中心点から、垂直下方向に15cm離れた位置に固定した。図3に、調湿材がある場合と調湿材がない場合の密閉箱内の相対湿度変化を示す。温度の変化に伴い、相対湿度も周期的に変化し、35-75%の間の値で変化した。調湿材を入れた場合も、同様に相対湿度の周期的な変化が見られたが、相対湿度の変動が抑えられていた。相対湿度の最大値は75%から70%に低下し、相対湿度の最小値は35%から37%まで上昇した。

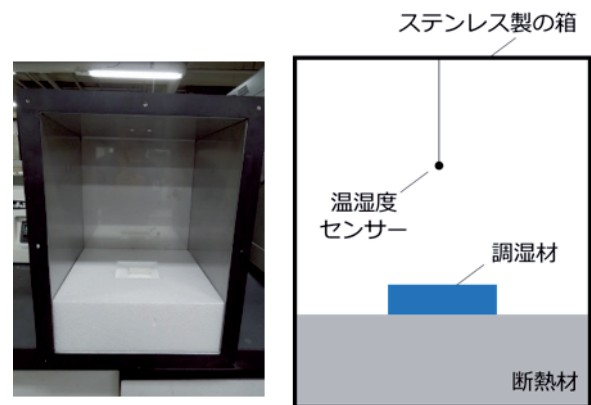


図2 吸放湿性試験に用いた実験装置

3.2 熱湿気同時移動解析による吸放湿性試験の再現

調湿材を入れた場合の相対湿度の変化を、熱湿気同時移動解析で再現した。熱湿気同時移動解析に用いるプログラムは、既報の内容を参考に、FORTRANで作成した⁸⁾。計算の流れは次の通りである。最初に、計算に必要な物性値（平衡含水率、湿気伝導率など）を入力する。次に、計算対象となる空間を微細な空間（コントロールボリューム, CV）に分割する。式(1)~(4)を前進差分により離散化し、これらの式を用いて各CVにおける温湿度の時間変化を計算する（陽解法）。

本節では、容器の底面に対して垂直な方向（z軸）について、一次元の温湿度分布を計算した。計算結果を図4に示す。なお、調湿材の側面はアルミテープで断湿している。計算結果では、湿度の最小値が36%（ $t=1.8$ [h]）であり、実験値（35%）と概ね一致している。一方、湿度の最大値は69%（ $t=4.0$ [h]）であり、実験値（75%）よりも若干低い値となっている。また、相対湿度が最小、最大を迎える時間が、計算値と比べて0.5h程度早くなっている。計算プログラムの物性値として平衡含水率曲線を用いているが、この測定は相対湿度を徐々に上昇させながら測定した曲線であり、「吸着枝」と呼ばれている。ここから相対湿度を低下させて測定される平衡含水率曲線（脱着枝）は、吸着枝とは異なる挙動を示す場合がある。今回の検討では、プログラムを簡素化し計算時間を短縮するため、吸着枝のみを用いた計算を行った。これが実験値と計算値の差に繋がっている可能性がある。しかし、実験値の湿度の周期的な変化、および湿度の最大値・

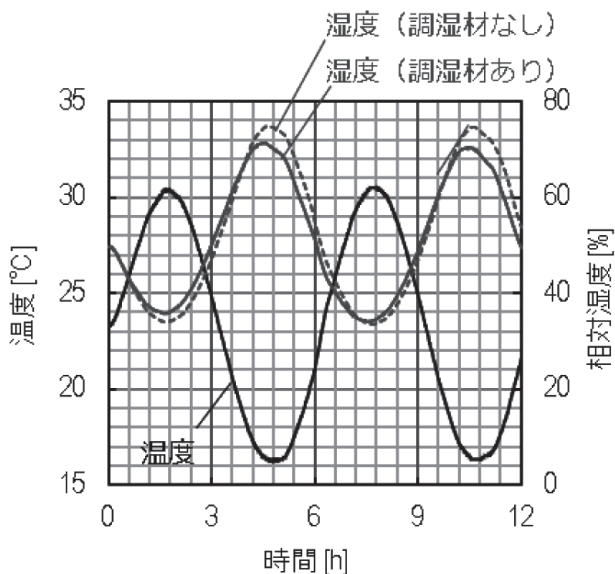


図3 密閉箱内の温度変化と相対湿度変化（実験値、調湿材ありの場合と調湿材なしの場合を併記）

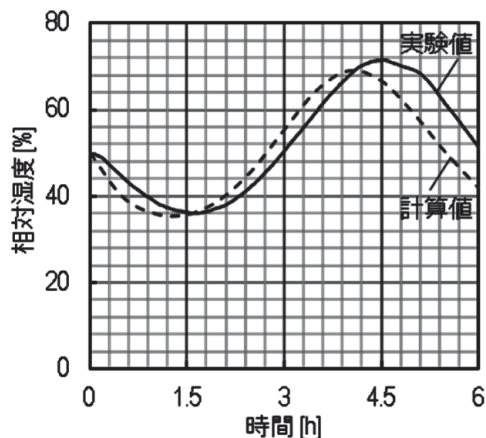


図4 密閉箱内の相対湿度変化（計算値、調湿材ありの場合のみを記載）

最小値は概ね計算により再現できている。以上より、開発したプログラムは、空間内の湿度を概算するには有用であることが判明した。このプログラムを用い、次章ではMA包装内の湿度変化の予測を行う。

4. 熱湿気同時移動解析による鮮度保持用調湿材の材料設計

近年、北海道産の農産物は安全・安心で高品質であることが認知されており、アジア圏をはじめ国外への輸出額が増加している。青果物を輸送する際には、青果物をMA包装資材に入れて輸送する。輸送時には冷蔵機能付きの輸送機への荷積み・荷下ろしを伴うため、資材内の温度は急激に変化する。特に、温度が急激に低下する場合は、カビの発生要因である結露が発生する場合があり、その対策が課題であった。そこで、本章では、熱湿気同時移動解析により、青果物の入った包装資材を急冷した場合における、資材内の湿度変化をシミュレーションにより予測した。

シミュレーションは、蒸散量の多い青果物であるメロンを対象として行った。具体的には、段ボール箱の中にMA包装資材があり、その中に4玉のメロンを貯蔵する系を想定した（図5）。調湿材は、箱内の中心部に配置した。これを25℃から3℃まで急冷した際の包装資材内の湿度分布を計算した。対称性を考慮すると、図5の点線で示す領域（全体の四分の一）のみの計算を行うことで、系全体の湿度分布を計算することができる。そのため、この領域のみについて、二次元（高さ10cm）で湿度分布の計算を行った。なお、メロンからの水蒸気発生速度は、物質移動係数（ $1.48\mu\text{g}^{-1}\text{m}^{-2}\text{Pa}^{-1}$ と仮定）に水蒸気分圧差とメロンの表面積を乗じて計算した。

化学組成、多孔質構造の異なる3種類の調湿材（調湿材A, B, C）を対象として、いずれの調湿材がメロンの貯蔵に最適であるかを検討した。なお、これらの調湿材は、図6に示すような異なる平衡含水率曲線を持つ。貯蔵試験開始から10h後のMA包装資材内の相対湿度分布を図7に示す。調湿材A, Bについては、調湿材近傍の空間の湿度が80%以下になっていることがわかる。

この要因として、調湿材A, Bは低い相対湿度でも水蒸気を吸着することが挙げられる。図6の平衡含水率曲線では、相対湿度0.4-0.6において、急激な水蒸気吸着量の立ち上がりが見られる。これは、相対湿度が40-60%以上になると、水蒸気を吸着し始めるということである。メロンの貯蔵に適した相対湿度は85-95%であるため、この湿度はメロンにとって過乾燥であると言える。調湿材A, Bを使うと、メロン表面のうち調湿材に近い領域では乾燥が起り、商品価値に影響を及ぼす可能性が示唆される。一方、調湿材Cの場合は、調湿材内部の湿度が低い値（80%以下）となっているのに対し、メロン近傍の相対湿度は85%程度に保たれている（図7）。

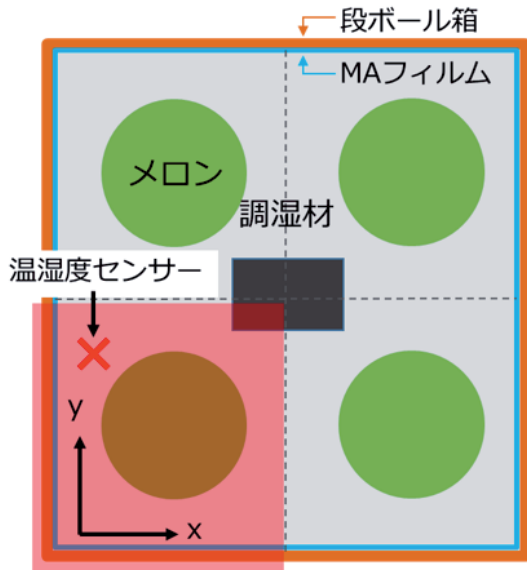


図5 計算時に想定したMA包装資材の系

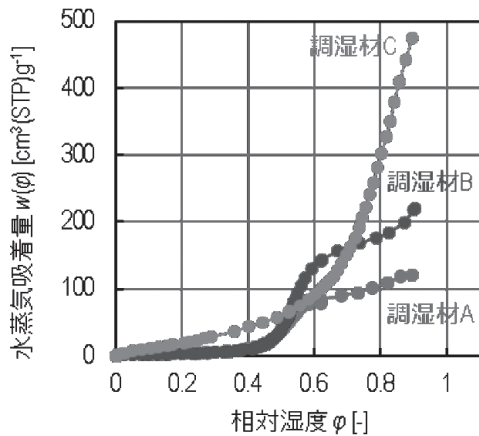
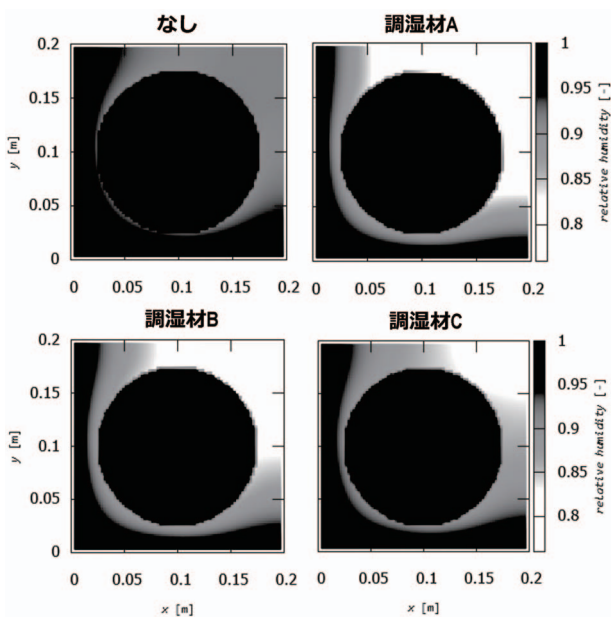


図6 調湿材 A, B, C の平衡含水率曲線



調湿材 A, B と比較し、調湿材 C はより高い相対湿度で水蒸気を吸着する性質をもつ (図 6)。そのため、包装内の湿度を過剰に低下させることなく、メロンにとって適切な値に保つことができたと考えられる。以上の結果より、調湿材 C のような平衡含水率曲線をもつ材料が、メロンの貯蔵に有効であるということがわかった。

次に、調湿材 C を用いたメロンの貯蔵試験を行い、MA 包装内の相対湿度を実測した。相対湿度の測定は、図 5 に示す通り定点 ($x=2.5[\text{cm}]$, $y=17.5[\text{cm}]$) で行った。その結果、相対湿度は試験開始直後から急激に上昇した後、ほぼ一定の値 (92%) に収束し、シミュレーションの結果とほとんど一致していた。以上の実測結果から、シミュレーションにより、実験結果を正しく再現できていることが確認され、本手法による材料設計が妥当であることが示された。

5. おわりに

本研究では、調湿材の効果を予測する熱湿気同時移動解析を用い、MA 包装資材内の相対湿度を予測できるシミュレーション技術を開発した。これを活用し、鮮度保持に利用可能な調湿材の設計を行った。

最初に、調湿材の物性値の測定と住環境の系を対象としたシミュレーションを行い、空間内の湿度の経時変化を予測した。次に、この手法を MA 包装資材の系に適用し、メロンの貯蔵に最適な調湿材の選定を行った。計算結果は実測値と一致し、本手法の妥当性が確認された。今後の課題としては、シミュレーションの計算速度・精度の向上が挙げられる。調湿材に関する物性値のデータベースの蓄積や計算手法の変更などにより、改善を図る予定である。

調湿材は、建築・農業・機械分野など、様々な分野で活用されていることから、シミュレーションによる材料設計・使用条件の予測は汎用性の高い技術である。当场には、調湿材に関して多方面から技術相談が寄せられている。本研究で得られた知見を活用し、より効率的な材料開発方法を提案することで、道内製造業の生産性の向上に寄与できれば幸甚である。

謝辞

本研究で使用した自動蒸気吸着量測定装置は、競輪の補助を受けて整備されました。記して感謝いたします。

参考文献

- 1) 鈴木修一, 池田哲朗, 新田勝通著: 建築環境工学 II — 熱・湿気・換気—, 朝倉書店, pp.74 (2002)
- 2) 北海道・鈴木産業株式会社, 稚内層珪藻土を利用した調

湿機能材料の製造法，特許第2652593号，1997-09-10

- 3) 株式会社INAX・独立行政法人産業技術総合研究所・芝崎靖雄，調湿建材及びその製造方法，特許第3368278号，2003-01-20
- 4) 地方独立行政法人北海道立総合研究機構・株式会社加賀谷ブリック，調湿内装材の製造方法，特許第5070529号，2012-11-14
- 5) 銚井修一，湿った建築壁体の熱的特性に関する基礎的研究，京都大学（博士論文），pp.8（1986）
- 6) *L.G.M Gorris, H.W.Peppelenbos: Handbook of Food Preservation, CRC Press, pp.318 (2007)*
- 7) 執行達弘，野村隆文，森 武士，吉田憲司，橋本祐二：札幌軟石を用いた高湿度域調湿材料の開発，北海道立総合研究機構工業試験場報告，Vol.317，pp.83(2018)
- 8) 伊庭千恵美，吉野利幸，高倉政寛：高い吸放湿性を有する材料を用いた室内調湿の設計手法に関する研究，北海道立総合研究機構 北方建築総合研究所 調査研究報告，No.316，pp.9（2012）
- 9) *T. Mori, T. Shigyo, T. NomuraI, S. R. Mukai: Synthesis of Humidity Control Materials with a Hierarchical Pore System of Meso- and Macropores, The 8th Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology, PD-6 (2018)*
- 10) JIS A 1324 建築材料の透湿性測定方法
- 11) JIS A 1470-2 建築材料の吸放湿性試験方法-第2部：温度応答法