

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 17)

## カップ法による各種ペイント、壁紙材中の有効拡散係数の測定

正会員 加藤信介\*1 同 村上周三\*1  
同 伊藤一秀\*2 同 朱 清宇\*3  
同 近藤靖史\*4 同 神 卓也\*5

カップ法 有効拡散係数 ペイント

1. 序 化学物質拡散の物理モデル開発<sup>1)</sup>を行うためには、建材・施工材中の化学物質輸送現象を支配するパラメータである有効拡散係数を測定し、データベース化を行うことが必要となる。本報では前報(その 16)に引き続き、各種建材・施工材を対象としてカップ法により建材・施工材中の有効拡散係数を測定した結果を報告する。

2. 既存の有効拡散係数測定法 建材中の化学物質、水分等の有効拡散係数測定は一般に(1)式に示すように放散(拡散)フラックス  $q$  と濃度勾配  $\frac{dC}{dx}$  の測定から有効拡散係数  $D_c$  が求められる。

$$q = -D_c \cdot \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

(1)式では等温、定常、1 次元流の仮定を用いている。放散フラックス  $q$  及び濃度勾配  $\frac{dC}{dx}$  の測定法は以下の 2 種類に大別することが出来る。

2.1 Chamber 法<sup>2)</sup> Chamber 法による拡散係数測定では、2 つの Chamber(Primary side と Secondary side)で試験建材を挟み込む。Primary Chamber には既知濃度の化学物質を含む空気を供給し、Secondary Chamber には新鮮外気を供給する。両 Chamber の換気回数は一定に制御する。定常時には建材内の濃度勾配は Linear (直線)となるため、両 Chamber の濃度を測定することで濃度勾配  $\frac{dC}{dx}$  が求まる<sup>注 1)</sup>。更に Secondary Chamber の換気量と濃度より放散フラックス  $q$  を算出し、(1)式より有効拡散係数  $D_c$  を求める。

2.2 カップ法<sup>2)</sup> 上記 Chamber 法をより簡易化した測定法。具体的にはカップの中に対象とする化学物質を入れ、カップの開口の部分に建材を設置して密閉する。カップ中の揮発性化学物質は建材中を拡散移動することによってのみカップ外に移動する。カップを恒温室内に設置し、カップ外側上部(建材の上面)は大量の換気により化学物質濃度 0 の状態を保つ。建材の外側上面は化学物質濃度 0 であり、建材の下面(即ちカップ中)は化学物質の飽和蒸気圧状態の気相濃度となっており、材料中の濃度勾配が定まる<sup>注 2)</sup>。カップ中の化学物質の重量変化を測定することにより放散フラックスを測定する。放散フラックスと建材内濃度勾配から拡散係数を算出する。本報ではカップ法により有効拡散係数の測定を行った結果を示す。本実験で用いたカップの概要を図 1 に示す。本報では直径(内径)8.8 × 10<sup>-2</sup> m、深さ 1.2 × 10<sup>-2</sup> m の sus 304 製のカップを用いて実験を行っている。カップの開口部にはシールパッキングとしてテフロンシートを使用した。カップ法による有効拡散係数測定の一連の流れを図 2 に示す。本実験では各種揮発性有機化合物の内、toluene (ペイント類、壁紙材の測定に際して)及び decane (壁紙材の測定に際して)を代表物質として選択し、有効拡散係数の測定を行った。

3. 検討対象とするペイント類、壁紙材 本実験では前報(その

表 1 ペイント設置条件

	水性エマルジョンペイント	油性ペイント
塗布面積	6.1 × 10 <sup>-3</sup> m <sup>2</sup> (直径 8.8 × 10 <sup>-2</sup> m の円形)	
平均厚さ	7.8 × 10 <sup>-5</sup> m	7.5 × 10 <sup>-5</sup> m
液体温度	23.2	

(平均厚さは乾燥後の値でありペイントのみの値(基盤は含まない))

表 2 壁紙材設置条件

壁紙	I2M 4851-02-811-505
設置面積	6.1 × 10 <sup>-3</sup> m <sup>2</sup> (直径 8.8 × 10 <sup>-2</sup> m の円形)
平均厚さ	3.1 × 10 <sup>-4</sup> m
液体温度	23.2

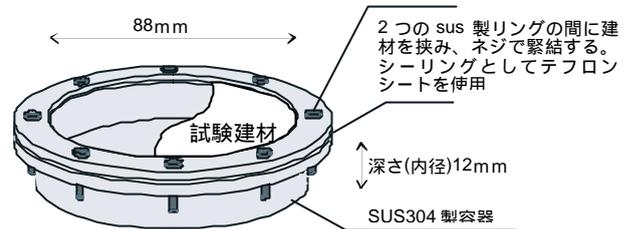


図 1 拡散係数測定用カップの概要

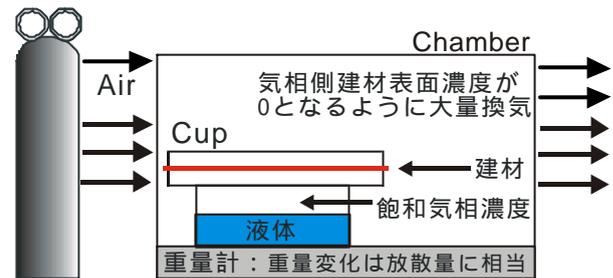


図 2 カップ法による拡散係数測定システム

16)で使用した水性エマルジョンペイント、油性ペイントの他、I2M 規格<sup>注 3)</sup>に準ずる壁紙材 1 種を測定対象とする。本測定で使用する壁紙材は、エンボス加工の施されたビニル系壁紙である。実験条件を表 1 及び表 2 に示す<sup>注 4)</sup>。ペイントの有効拡散係数測定の際には、ペイント塗布用の基盤としてポリエチレンフィルムを用いている。

4. 予備測定 カップ法の測定精度を検証する目的で、厚さの異なるポリエチレンフィルムを用いて放散フラックスの測定を行った。フィルム厚は 40 μm 及び 80 μm の 2 種類で、実験は同条件で 2 回繰り返して行っている。カップ内に設置した化学物質は toluene、液体温度は 23.2 に制御した。放散フラックスの時系列変化を図 3 に示す。実験開始後約 4 時間でフラックスは定常となる<sup>注 5)</sup>。フィルム厚を 2 倍にすると放散フラックスは約 1/2 (誤差は 10%以内)となっており、十分に測定精度が確保されていることが確認された。厚 40 μm のポリエチレンフィルムを用いた場合の放散フラックス、有効拡散係数の測定結果を表 3 に示す。有効拡散係数は 8.3 × 10<sup>-9</sup> (m<sup>2</sup>/sec)

であった。Q.Chen らが解析した SBR(合成ゴム)の拡散係数<sup>5,3)</sup>は  $1.1 \times 10^{-14} (\text{m}^2/\text{sec})$  (TVOC を対象)、また S.Kichner らが行ったカップ法での SBR の拡散係数は  $3.5 \times 10^{-7} (\text{m}^2/\text{sec})$  (Octane を対象) であり<sup>2)</sup>今回測定対象としたポリエチレンフィルムはその中間のオーダーとなった。ポリエチレンフィルムは以下の実験でペイントを塗布するための基盤として用いる。実験はポリエチレンフィルムに開缶直後のペイントを塗布し、14 日乾燥させた後に行った。

**5. 測定結果** 水性ペイント、油性ペイント及び壁紙材に関して有効拡散係数の測定を行った結果を示す。重量変化の測定は、全てのケースにおいて、60 分間隔で 9 時間行っている。

**5.1 水性エマルジョンペイント** toluene の放散フラックス及び有効拡散係数の測定結果を表 3 に示す。水性ペイント乾燥後の有効拡散係数は  $10^{-8} (\text{m}^2/\text{sec})$  のオーダーであった。

**5.2 油性ペイント** toluene の放散フラックス及び有効拡散係数の測定結果を表 3 に示す。有効拡散係数は  $3.0 \times 10^{-8} (\text{m}^2/\text{sec})$  であり、水性エマルジョンペイントの場合と同様の値となった。

**5.3 壁紙材** toluene の放散フラックス及び有効拡散係数の測定結果を表 3 に、decane の場合の測定結果を表 4 に示す。decane の測定結果は、続報(その 19)で行うデシケータ実験に対応している。Toluene の拡散係数は  $5.9 \times 10^{-8} (\text{m}^2/\text{sec})$ 、decane の拡散係数は  $2.3 \times 10^{-7} (\text{m}^2/\text{sec})$  であり、decane の拡散係数は toluene の拡散係数の約 25 倍の大きさとなった。

**5.4 考察** 今回の拡散係数の測定では、再現性を確認するため同条件の実験を 2 度行っている。また、測定に用いた壁紙材、ポリエチレンフィルムは同一のロットから試験材を得ている。水性ペイント及び油性ペイントの拡散係数測定では、14 日間乾燥させた後の値を測定しているが、溶剤が蒸散し、乾燥したペイントは顔料と樹脂から構成される。今回の測定では水性、油性の両者ともに同一の顔料(カーボンブラック)の製品を使用しているため、拡散係数の相違は構成される樹脂の違い(水性ペイントはアクリル樹脂、油性ペイントはアルキド樹脂)に起因する。また、壁紙材の場合、toluene の拡散係数より decane の拡散係数が大きく評価されたのは、実験に用いた壁紙材が物質伝導率に比べ吸脱着効果が支配的な材料より構成されており、toluene に比べ、decane の吸着が悪いことが原因と推測される<sup>6)</sup>。

**6. 結論** (1)カップ法による有効拡散係数測定の精度を確認し、各種ペイント及び壁紙材を対象として、有効拡散係数の測定を行った。(2)ペイント類・壁紙材の有効拡散係数は  $10^{-8} (\text{m}^2/\text{s})$  (toluene) のオーダーとなった。(3)今後は各種の建材を対象として測定を進め、有効拡散係数のデータベースを作成する。

**謝辞** 本研究の一部は、科学技術庁科学技術振興調整費(生活・社会基盤研究 生活者ニーズ対応研究「室内化学物質空気汚染の解明と健康・衛生居住環境の開発」)に基づいて設けられた建築学会学術委員会・室内化学物質空気汚染調査研究委員会(委員長:村上周三 東京大学生産技術研究所教授)の活動の一環として実施したものである。関係各位に深甚なる謝意を表する次第である。

**注** (1) 建材表面空気層の抵抗は無視する。(2)カップ内が均一な飽和蒸気圧となるためには建材内の拡散フラックスに対して、液面からの蒸発フラックスの供給能力が十分にあること、即ちカップ内へ気化熱輸送能力が十分にあることが必要となる。今回の場合、カップ周囲温度に対して、液面温度の低下は 0.1 以内であった。建材表面の粘性底層は無視。(3) IZM 規格に関しては次の HP を参照。

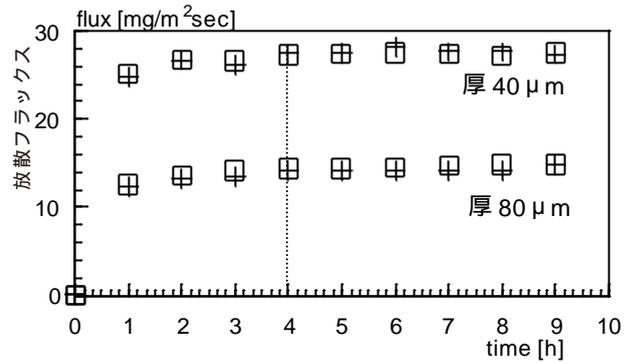


図 3 放散フラックスの時系列変化 (図中の '+' 印は 1 度目、'x' 印は 2 度目の測定結果)

表 3 拡散係数測定結果 (toluene を用いて測定)

(括弧内は厚さ[m])	放散フラックス (mg/m <sup>2</sup> sec)	拡散係数 (m <sup>2</sup> /sec)
ポリエチレン (4.0 × 10 <sup>-5</sup> )	2.8 × 10 <sup>1</sup>	8.3 × 10 <sup>-9</sup>
水性ペイント (7.8 × 10 <sup>-5</sup> )	1.9 × 10 <sup>1</sup>	3.7 × 10 <sup>-8</sup>
油性ペイント (7.5 × 10 <sup>-5</sup> )	1.8 × 10 <sup>1</sup>	3.0 × 10 <sup>-8</sup>
壁紙材 (3.1 × 10 <sup>-4</sup> )	2.5 × 10 <sup>1</sup>	5.9 × 10 <sup>-8</sup>

(拡散係数測定結果は基盤を含まずペイントのみの値を示す)

表 4 拡散係数測定結果 (decane を用いて測定)

	放散フラックス (mg/m <sup>2</sup> sec)	拡散係数 (m <sup>2</sup> /sec)
壁紙材 (3.1 × 10 <sup>-4</sup> )	7.3	2.3 × 10 <sup>-7</sup>

建材下面は化学物質 (toluene もしくは decane) の飽和気相濃度 (toluene は 23 で 132 a/m<sup>3</sup>、decane は 10 a/m<sup>3</sup>)、建材上面は大量換気により濃度 0 に維持。

<<http://wacoa.topica.ne.jp/ism/index.htm>>壁紙材はメーカーで製造直後にアルミホイルで包み、更にビニル袋で密閉した状態で輸送、保存している。(4) 水性エマルジョンペイントは原液を純水で 70%(重量比)に希釈。油性ペイントは薄め液(シンナー)で 70%に希釈して使用している。この条件は前報(その 16)に関しても同様である。(5) 厚 40 μm のポリエチレンシートの場合、代表長さスケール  $L_0 (=40 \mu\text{m})$  と測定された拡散係数  $D_c (=8.3 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s})$  を用いて拡散時間スケール ( $L_0^2/D_c$ ) を算出すると 0.2(sec) となる。実験開始から 4 時間とは拡散時間スケールの  $7.2 \times 10^4$  倍の時間が経過したことになる。なお、定常状態となるためには液面から建材下面への気中分子拡散も定常となる必要がある。カップ内の液面から建材下面までのギャップは 0.1cm 程度、気中の decane の拡散係数が 0.048cm<sup>2</sup>/s 程度であり、これより算出される拡散時間スケールは約 0.2sec で建材中の拡散時間スケールとほぼ一致する。定常までの時間(4 時間)は設置した decane の初期温度が約 20 であったため、定常温度 23.2 に達するまでの上昇時間が大きく影響している。(6) 吸着等温式として Henry モデルを採用した場合の有効拡散係数  $D_c$  の厳密式は次式で定義される<sup>7)</sup>。

$$D_c = L_0 / (k r_{air} + r_{sol} \cdot k_h) \quad (2)$$

ここで、 $c$  は気相の濃度勾配に対する伝導率、 $k$  は空隙率、 $k_h$  は Henry 定数を示す。今回使用した建材の特性として toluene の  $k_h$  と比較して decane の  $k_h$  が相対的に小さいために、decane の  $D_c$  が大きく評価されたと推測される。例えば活性炭の場合、toluene の  $k_h$  は 25 (g/g)、decane の  $k_h$  は 0.018 (g/g, 25 ) である。 $k_{air} / r_{sol} k_h$  に対して充分小さいと仮定すると  $c$  は toluene が 1.6 倍大きい結果として(2)式より decane の  $D_c$  は toluene の  $D_c$  の約 800 倍と推定される。吸着等温式及び Henry 定数の測定に関しては続報(その 20)に示す。

**参考文献**

- (1) 村上他, 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) S. Kirchner, et al., Sorption capacities and diffusion coefficient of indoor source materials exposed to VOCs: Proposal of new test procedures, Indoor Air 99, 1999, vol. 1, 430-435
- (3) Yang, X., Chen, q., Bluysen, P.M. Prediction of short- term and long-term volatile organic compound emissions from SBR bitumen-backed carpet at different temperatures. ASHRAE, 1998

\*1 東京大学生産技術研究所 教授 工博, \*2 東京工芸大学 助手 工博, \*3 東京大学大学院  
\*4 武蔵工業大学 助教授 工博, \*5 静岡ガス (株)