

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 18) ペイント硬化による化学物質放散速度減衰効果を組み込んだ放散モデルの開発

正会員○伊藤一秀*1

同 村上周三*2 同 加藤信介*2

同 近藤靖史*3 同 朱 清宇*4

放散モデル 有効拡散係数 ペイント

1. 序 前報(その 16 及び 17)^{*)1}で示した Small Test Chamber を用いたペイントからの化学物質放散速度履歴の測定結果、並びにペイント硬化後の有効拡散係数測定結果のデータを基に、ペイントが蒸散支配型から内部拡散支配型に放散性状が変化する現象、即ち放散速度の減衰効果を組み込んだ新たな化学物質放散モデルを提案する。

2. 既存の化学物質放散モデル 放散モデルは大別して実験で得られた放散履歴に工学的な経験式を当てはめ、放散量を推定する簡易モデルと、材料中から気中に至る実際の物理的な放散過程をモデル化する物理モデルに分類される。

2.1 代表的な簡易モデル 最も代表的な簡易モデルに EPA の Tichenor らにより提案された 1 次減衰モデルがある^{*)2}(記号)。

$$q = q_0 \times e^{-k_1 t} \quad (1)$$

濃度経時変化データに 1 次減衰式を当てはめ、発生量を算出する方法は ASTM 基準 D5116 に示されている^{*)3}。1 次減衰モデルは現在最も広く用いられているモデルの 1 つであるが、初期放散に関しては良い再現性を示すものの、長期の放散に関しては誤差の大きいことが指摘されている^{*)4}。(1)式を補う形で提案されたモデルが(2)式に示す 2 重減衰モデルである。

$$q = q_{01} \times e^{-k_2 t} + q_{02} \times e^{-k_3 t} \quad (2)$$

このモデルは蒸散支配型と内部拡散支配型の両者の放散特性を再現するといわれ、このモデルを用いることにより初期放散のピーク(蒸散支配)のみならず、長期放散による濃度減衰(内部拡散支配)も比較的良く再現することが可能となる。

2.2 代表的な物理モデル 建材表面から気中への放散量が、建材表面濃度と気中濃度(代表濃度)との濃度差に比例して決定されるモデルが(3)式に示す物質移動モデルである。

$$q = K(C_s - C) \quad (3)$$

対象建材が液体や wet な状態のペイント等では建材表面濃度 C_s は飽和蒸気圧で定義される飽和気相濃度となっているため、 C_s は常に一定値となる。そのため C が一定であれば放散量 q も常に一定値となる。一般に物質伝達率 K は乱流拡散による物質移動量を含むため代表濃度 C は建材表面から十分に離れた領域(境界層外側)の濃度を参照濃度として定義する。ここで建材表面の十分近傍では放散速度 q は(4)式で表現される。

$$q = -D_a \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x_s} \approx -D_a \frac{(C - C_s)}{\Delta x} \quad (4)$$

(4)式は Fick's First Law of Diffusion と呼ばれ、化学物質の放散フラックス(拡散フラックス)を示す基礎式である。式の形は熱伝導を示す Fourier's Equation と対になっている。(4)式はモデル中に建材表面濃度 C_s を含む。 C_s は内部拡散支配型建材では汚染質の建材内部拡散性状により定まるため、1)建材中の濃度勾配を差分近

似により計算して算出する方法^{*)5}の他、2)VB(Vapor Pressure and Boundary Layer)モデルといった建材表面濃度は建材内に残存している化学物質質量に比例するとの仮定を用いて建材表面での濃度が減衰していく現象を表現しようと試みるモデル等を用いて算出することとなる^{*)6}。2 重減衰モデル等の蒸散支配型から内部拡散支配型への放散性状変化を組み込んだ放散モデルも提案されているが、放散速度履歴データのカーブフィッティングによるモデルであり、ペイントが硬化する際の物理的な放散過程までを組み込んだ放散モデルは未だ提案されていない。

3. 新たな放散モデルの提案 ペイントが乾燥し、化学物質放散性状が蒸散支配型から内部拡散支配型に変化する現象のモデル化を以下の 2 つのアプローチより進める。両アプローチは、共に物理要素としてペイント内で物理的に生じる物質拡散現象を単純にモデル化するもので、具体的にはペイント内の有効拡散係数を放散速度を支配する基本要素としてモデル化する。

3.1 有効拡散係数が変化するモデル ペイントが硬化する際にはペイント内が均一に乾燥していく、即ち各時点においてペイント内の有効拡散係数は均一であり、時間の経過と共に有効拡散係数が順次小さくなっていく、との仮定に基づくモデルである。ペイント硬化の過程の模式図を図 1 に示す。

時間経過に従う有効拡散係数の変化は 1 次の減衰関数に従うと仮定して(5)式のような有効拡散係数を定義する。

$$Dc = Dc_\infty + Dc_0 \times e^{-k_4 t} \quad (5)$$

ここで、 Dc (m^2/s)はペイント中の有効拡散係数、 Dc_0 は初期状態の有効拡散係数、 Dc_∞ は無限大時間経過後の最終的な有効拡散係数、 k_4 は係数(1/hour)を示す。未知数は Dc_0 、 Dc_∞ と k の 3 種である。ペイントの初期状態は wet であり、ペイント内の物質輸送抵抗はほとんど無視できるため、初期有効拡散係数 Dc_0 はかなり大きな値になると思われる。ペイントからの初期放散量はこの初期有効拡散係数 Dc_0 と初期濃度 C_0 が大きく影響するため、初期有効拡散係数 Dc_0 は、これらの関係から最適化される。(5)式より放散フラックスは次式となる。

$$q = -Dc \cdot \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x_s} = [Dc_\infty + Dc_0 \times e^{-k_4 t}] \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x_s} \quad (6)$$

(6)式を解析的に解くことは困難なため、放散量予測は(6)式に初期濃度 C_0 を与え数値的に解くシミュレーション手法によることになる。この場合、初期濃度 C_0 は総蒸散量における質量保存を満たすよう調整された気相換算濃度を用いることになり、単純に乾いていないペイントの飽和気相濃度を用いられない。

3.2 表面被膜が成長するモデル ペイントが硬化する際に、空気境界面に皮膜が生じ、時間の経過と共にその皮膜の厚さが成長する、との仮定に基づくモデルである。形成された皮膜中の有効拡散係数の値は一定とし、時間経過と共に変化しないものとする。

表面皮膜形成の過程の模式図を図2に示す。

皮膜厚さの成長速度は1次の減衰関数に従うと仮定して皮膜厚さ h を(7)式のように定義する。

$$h = h_0 + h_\infty (1 - e^{-k_5 t}) \quad (7)$$

ここで、 h は皮膜厚さ(m)、 h_0 は初期皮膜厚さ(m)(ただし $h/h_\infty \approx 0$)、 h_∞ は最終的な乾燥後の皮膜厚さ(m)、 t は時間(hour)、 k_5 は1次元係数(1/hour)を示す。 $t = \infty$ の時、 $h = h_\infty$ (最終的な乾燥後の皮膜厚さ)となる。初期の皮膜厚さ h_0 に関しては後述する。放散フラックスはwetなペイント部分では物質輸送抵抗は無視し、皮膜部分のみの濃度勾配に支配されるものとする。

$$q = -Dc_\infty \cdot \partial C / \partial x|_s \quad (8)$$

(8)式は(6)式と同様に初期濃度 C_0 を与え離散化して数値的に解くシミュレーション手法によって解析する。この場合の C_0 は乾燥していないペイント中の放散物質の飽和気相濃度となる。なお、初期皮膜厚さ h_0 及び1次元係数 k_5 は皮膜厚さが最終皮膜厚さ h_∞ に達するまでの総蒸散量が実際の総蒸散量と等しくなる条件のもとで最適化される。

4. 係数のチューニング Small Test Chamber を用いた放散履歴測定及びカップ法による有効拡散係数測定結果^{*1)} を基に各モデルのモデル係数のチューニングを行う。水性エマルジョンペイントを対象とする。

4.1 有効拡散係数が変化するモデル 本報では Dc_∞ を前報(その17)で測定した336時間(14日)経過後の Dc の値を用いることでモデル係数のチューニングを行う。Toluene を用いたカップ法の測定結果より、336時間(14日)経過後の $Dc (=Dc_\infty)$ は 3.7×10^{-8} (m²/s) より、1次元係数 k_4 は0.057 (1/hour)となる。(5)式にモデル係数を導入すると次式となる。

$$Dc = (3.7 \times 10^{-8}) + 10^{-2} \times e^{-0.057 t} \quad (9)$$

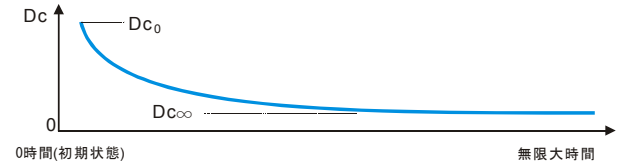
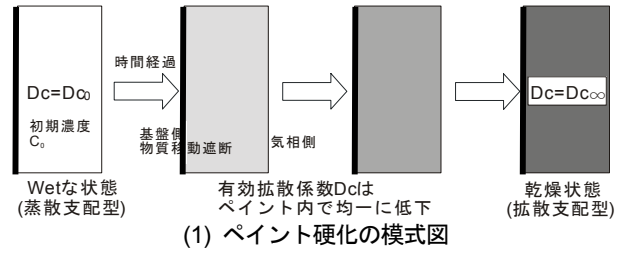
放散フラックス q は(9)式を(6)式に代入することで算出される。初期濃度 C_0 は放散速度履歴の測定結果より概算するとTVOC値で約30g/m³程度である。なお、モデル係数は総蒸散量が実際の総蒸散量と等しくなるように更に補正される。

4.2 表面被膜が成長するモデル 4.1節の場合と同様に336時間(14日)経過後の皮膜厚さを h_∞ とすることでモデル係数のチューニングを行う。また初期皮膜厚さ h_0 は極めて薄く h_∞ の 10^6 倍のオーダーと仮定する。カップ法の測定結果では $h (=h_\infty)$ は 7.8×10^{-5} (m) より、1次元係数 k_5 は0.068 (1/hour)となる。(7)式にモデル係数を導入すると次式となる。

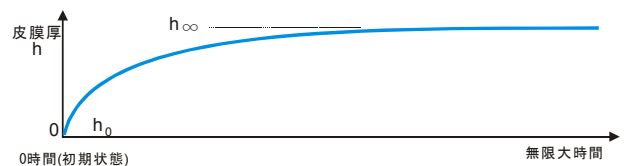
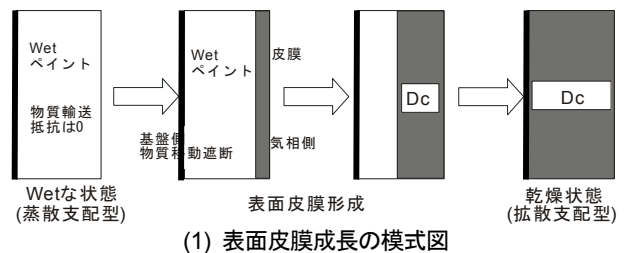
$$h = 10^{-11} + (7.8 \times 10^{-5}) \cdot (1 - e^{-0.068 t}) \quad (10)$$

放散フラックス q は(10)式で示される皮膜内で(8)式を解析することで算出される。モデル係数は総蒸散量の一致を条件として更に補正されることは、有効拡散係数が変化するモデルと同様である。

5. 考察 本報で提案する2種類の放散モデルはペイント内の有効拡散係数が変化する、もしくは表面被膜が形成後、成長する、等のように現象を大胆に単純化した仮定を用いている。実際にペイントが硬化する際の物理性状は上記2要因の組み合わせのみならず、更に複雑な科学性状が組み合わさったものと考えられる。今後、ペイント硬化の物理的、化学的性状の詳細な解明と共に、提



(2) 有効拡散係数 Dc の時系列変化
図1 有効拡散係数が変化するモデル



(2) 皮膜厚さ h の時系列変化
図2 表面皮膜が成長するモデル

案するモデルの改良を行う必要がある。

6. 結論 (1)ペイントが硬化する際の放散フラックスの減衰効果に関して、①ペイント中の有効拡散係数が変化、及び②表面皮膜が成長、の2点よりモデル化を行った。

(2)今後、提案したモデルを組み込んだ数値解析を行い、実験結果と比較することでモデルの妥当性を検証する。

謝辞 本研究の一部は続報と同じく科技厅振興調整費によっている。関係各位に深甚なる謝意を表する次第である。

記号 q : 単位時間当たりの化学物質発生量 (mg/(m²hour))、 C : 化学物質室内濃度 (mg/m³)、 q_0 : 時刻 $t=0$ における単位面積当たりの化学物質発生量 (mg/(m² h))、 k_1 : 1次元定数 (1/hour)、 C_s : 建材表面における気中濃度 (mg/m³)、 K : 物質伝達率 (m/s)、 D_a : 空気中の拡散係数 (m²/s)、 Δx : 建材表面からの距離 (m)、 t : 時間(hour)、添字 s : 建材表面

参考文献 (1) 神ら：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16、17)：日本建築学会年次大会、2000 (2) Dunn, J.E. and Tichneor, B.A. : Compensating sink effects in emission test chambers by mathematical modeling, Atmospheric Environment, 22, 885-894, 1988 (3) ASTM Standard D5116 : Standard Guid for Small Scale Environmental Chamber Determinations of Organic Emissions from Indoor Materials/ Products (4) 例えば、若下：化学物質発生量の算定および低発生材の選定、日本建築学会、特集：健康建築—化学物質室内空気汚染—、建築雑誌4月号、1998 (5) 村上ら：CFD解析による室内の化学物質空気汚染の解明 第1報、日本建築学会計画系論文集 No. 523、1999.9、pp 63- 69 (6) Zhang, Y. and Haghghat, F. : The impact of Surface Air Movement on Material Emissions, Building and Environment, Vol. 32, No. 6, pp. 551-556, 1997

*1 東京工芸大学 助手 工博 *2 東京大学生産技術研究所 教授 工博
*3 武蔵工業大学 助教授 工博 *4 東京大学大学院