

# カップ法による各種建材を対象とした VOCs の有効拡散係数測定と温度依存性の検討

## MEASUREMENT OF EFFECTIVE DIFFUSION COEFFICIENT OF BUILDING MATERIALS BY CUP METHOD AND ANALYSIS OF TEMPERATURE DEPENDENCE

伊藤一秀<sup>\*</sup>, 加藤信介<sup>\*\*</sup>, 安宅勇二<sup>\*\*\*</sup>, 長谷川あゆみ<sup>\*\*\*\*</sup>  
Kazuhide ITO, Shinsuke KATO, Yuji ATAKA, Ayumi HASEGAWA

For the prediction of chemical pollutants emission rate from building material, the data of effective diffusion coefficient are important and indispensable. In this research, cup method is used for measuring effective diffusion coefficient in various building materials for various VOC. The targeted VOC (Volatile Organic Compounds) was placed in a cup, which was tightly sealed with a building material placed over the opening. The VOC in the cup moved out of the cup only by diffusing through the building material. The cup was placed in a constant temperature chamber, and the VOC concentration at the upper portion of the cup exterior (upper face of the building material) was maintained at zero by a large ventilation rate. The building material lower face (that is, in the cup) was in a vapor phase concentration under the saturated vapor pressure of the VOC, which determined the concentration gradient in the material. The emission flux was measured by measuring the changes in mass of the VOC in the cup. The diffusion coefficient was calculated from the emission flux and the concentration gradient in the building material. In this research the effective diffusion coefficient of VOC were estimated at about  $1.0 \times 10^{-7}$  [m<sup>2</sup>/sec] for various building materials

**Keywords :** VOCs, Effective Diffusion Coefficient, Cup method, Arrhenius Plot  
揮発性有機化合物, 有効拡散係数, カップ法, アレニウスプロット

### 1. 序

揮発性有機化合物による室内空気汚染問題が顕在化しており、シックハウス、化学物質過敏症といった言葉が広く認知されるようになっている。室内空気汚染問題の根本的な解決のためには、有害な化学物質を含有し、気中への放散可能性を有する建材を室内空間から排除することが有効であり、建材毎に化学物質含有量の他、放散速度等の基礎データを蓄積・開示する必要性が高い。シックハウスに対応した建築基準法改正ならびに JIS による建材ラベリングの実施により特定の化学物質に関しては放散速度(放散フラックス)データが明示されることとなっている。しかしながら、放散速度の値は、温湿度、気中濃度レベルや建材表面での気流性状(物質伝達性状)に強く依存するとともに、建材中の濃度勾配・化学物質含有量の変化に伴う経時変化を示すことが指摘されている。そのため、室内での化学物質濃度の事前予測の観点からは、1 時点での放散速度の値のみでなく、放散速度を律速するパラメータである建材内の有効拡散係数に関して、情報提供することが有用となる。

水蒸気を対象とした場合、各種建材を対象として透湿抵抗(パーミアビリティ、すなわち拡散抵抗)の測定例が多く蓄積されており、多くのデータが提供されているとともに、JIS においても測定方法が規

定されている<sup>\*)</sup>。しかしながら、揮発性有機化合物を対象とした建材内の有効拡散係数に関しては、若干の測定例があるものの、同一の測定法により複数の建築材料、揮発性有機化合物を対象として有効拡散係数を測定した事例は十分に報告されていない。

このような背景より、本研究では有効拡散係数測定法の一種であるカップ法を用い、decane (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>)、ethylbenzene (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)、toluene (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) 及び methyl ethyl ketone (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) の 4 種の化学物質、ならびに 10 種類の建築材料を対象として有効拡散係数の測定を行う。さらに 3 段階の雰囲気温度レベルで測定を行うことで有効拡散係数の温度依存性に関する検討を行った結果についても報告する。

本研究で示す有効拡散係数のデータは、数値解析をベースとした室内化学物質濃度の事前予測を行う際の境界条件を提供するものであり、工学的に有用な基礎データとなるものと考えられる。

### 2. カップ法による有効拡散係数測定法の概要

カップ法による建築材料内の有効拡散係数測定法は、建材内部を拡散移動する化学物質のパーミアビリティ(permeability)測定と同様であり、建材を挟む両端部において既知の化学物質の濃度差(ポテンシャル差)を作出した状態で、flux 量を測定し有効拡散係数を算出する方

\* 東京工芸大学工学部 助教授・工博  
\*\* 東京大学生産技術研究所 教授・工博  
\*\*\* 吉野石膏(株) (東大生研 民間等共同研究員)  
\*\*\*\* ㈱住化分析センター 環境技術センター

Associate Prof., Tokyo Polytechnic Univ., Dr. Eng.  
Prof., Institute of Industrial Science, Univ. of Tokyo, Dr. Eng.  
Yoshino Gypsum Co., Ltd.  
Sumika Chemical Analysis Service Co., Ltd.

法である。具体的には、カップ中に対象とする液相の揮発性化学物質を設置し、カップ開口部分を建材により密閉する。カップは恒温室内に設置し一定温度に制御すると共に、カップ外側上部(建材の上面)は十分な換気により化学物質濃度が0の状態を保つ。即ち、建材の上面は化学物質濃度0、建材の下面(即ちカップ中)は化学物質の飽和蒸気圧に相当する気相濃度となり、一定の化学物質濃度勾配が維持される。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fluxを算出し、放散fluxと建材厚から拡散係数を算出する<sup>2,3)</sup>。

放散flux ( $q$ )及び拡散係数( $Dc$ )の関係は(1)式に示す Fick の第一法則で表現される。

$$q = Dc \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

ここで、 $q$ は放散flux [mg/(m<sup>2</sup>sec)]、 $Dc$ は有効拡散係数 [m<sup>2</sup>/sec]、 $C$ は化学物質気相換算濃度 [mg/m<sup>3</sup>]および  $x$ は建材の厚さ方向距離 [m]を示す。また、建材下面は対象とする化学物質の飽和気相濃度、建材上面は換気によるページにより濃度0に維持する。建材厚は測定により既知のため(1)式を変形した(2)式より有効拡散係数が算出される。

$$Dc = \frac{m}{A_b} \cdot \frac{d}{C_{sat}} \quad (2)$$

ここで、 $m$ は単位時間あたりの重量変化[mg/h]、 $A_b$ は建材表面積[m<sup>2</sup>]、 $d$ は建材厚[m]、 $C_{sat}$ は測定雰囲気温度における飽和気相濃度[mg/m<sup>3</sup>]である。実際の測定では定常時の  $m$ を重量計(電子天秤)により直接測定することとなる。

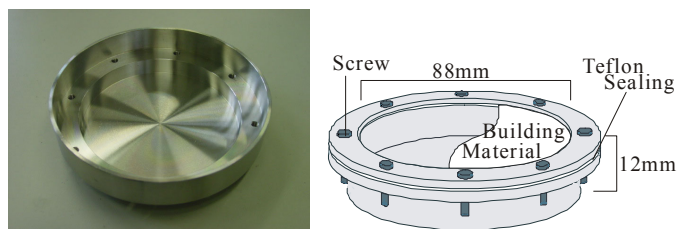
本研究では図1(1)および(2)に示すように、直径(内径)8.8×10<sup>-2</sup> m、深さ 1.2×10<sup>-2</sup> m のステンレス(SUS304)製のカップを制作することで実験を行う<sup>2,3)</sup>。カップ開口部にはシールパッキングとしてテフロンシートを使用する。

### 3. 既往の有効拡散係数測定法

本研究では比較的簡便な有効拡散係数測定法であるカップ法を用いるが、その他、有効拡散係数測定法には様々な方法がある。以下にその特徴を簡潔に示す。

比較的高精度な有効拡散係数測定法として Chamber 法が挙げられる。Chamber 法による有効拡散係数測定では、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 には清浄空気を供給する。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 $\partial C/\partial x$ が求まる。更に Secondary Chamber の換気量と濃度より放散flux  $q$ を算出し、前述の(1)式より有効拡散係数  $Dc$ を求めるものである。Chamber 法は実際の室内環境中における濃度レベルを対象とした測定が可能であり、すなわち比較的現実的な濃度勾配のもとで有効拡散係数を算出することが可能となる。しかしながら、Chamber 法は定常状態に達するまでかなりの時間を要する<sup>3,4)</sup>。

簡便法として、Porosity 法(通常、水銀圧入法)による有効拡散係数の推定法が挙げられる<sup>5)</sup>。水銀圧入法では、加圧によって建材細孔中に侵入させた水銀量(圧入量)の測定結果より、建材の空隙率・屈曲度ファクターを推定し、化学物質の気中での拡散係数のデータを用いて、有効拡散係数を算出するものである。一般に屈曲度ファクターの算出には空孔間相互結合、空孔のくびれ、空孔のランダムな配列を考慮し



(1)カップ外観 (2)カップ詳細

図1 有効拡散係数測定用カップの概要

表1 対象化学物質の飽和気相濃度

対象化学物質	15°C	25°C	35°C
toluene	17.07	21.61	26.86
decane	6.58	12.08	22.18
methyl ethyl ketone	23.35	28.60	34.58
ethylbenzene	11.86	15.43	19.66

(単位: g/m<sup>3</sup>)

表2 測定対象とした床材および壁紙材

建材名	平均厚さ (m)	建材の特徴
壁紙材 1 (W1)	5.0×10 <sup>-4</sup>	合成紙壁紙 1 (NO 6255)
壁紙材 2 (W2)	5.4×10 <sup>-4</sup>	合成紙壁紙 2 (NO 6209)
壁紙材 3 (W3)	7.2×10 <sup>-4</sup>	エンボス加工壁紙 (NO 6242)
床材 1 (F1)	1.1×10 <sup>-3</sup>	表面ビニル加工(木目調) (ウレタンフォーム) (MS 763-S)
床材 2 (F2)	1.1×10 <sup>-3</sup>	アクリル起毛仕上げ (S 711 BE)
床材 3 (F3)	1.1×10 <sup>-3</sup>	表面ビニル加工(木目調) (ウレタンフォーム) (YS 104-S)
床材 4 (F4)	1.1×10 <sup>-3</sup>	表面ビニル加工(黄色) (ウレタンフォーム) (MY 726-S)
床材 5 (F5)	1.1×10 <sup>-3</sup>	表面ビニル加工(柄有り) (ウレタンフォーム) (MY 728-S)
床材 6 (F6)	1.1×10 <sup>-3</sup>	表面ビニル加工(水色) (ウレタンフォーム) (ST 3-S)
その他 1 (B1)	1.2×10 <sup>-3</sup>	F☆☆☆☆ 合板

た Carniglia のモデルを適用することが多い。水銀圧入法の最大の利点は、短時間で試験ができることである。また、様々な温度に対する有効拡散係数が、一つの試験から算出可能である。しかしながら、この方法は各化学物質と建材間の相互作用の影響を考慮していないという欠点を持つ<sup>3,4)</sup>。

Chamber 法ならびに Porosity 法による有効拡散係数測定結果ならびにその精度検証に関しては別報での報告を予定している。

#### 4. 有効拡散係数の定義

建材中の化学物質、水分等の有効拡散係数  $D_c$  [ $\text{m}^2/\text{sec}$ ]は、前述の(1)式に示すように、放散(拡散)  $flux$  ( $q$ ) [ $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{sec})$ ]と濃度勾配  $\partial C/\partial x$  の測定を行うことで算出する。(1)式では等温、定常、1次元流の仮定を用いている。また、(1)式中に示す有効拡散係数の厳密式は多孔質建材を対象とした場合、(3)式でモデル化される<sup>5,6)</sup>。

$$D_c = \frac{\lambda_c}{\left( k \cdot \rho_{air} + \rho_{sol} \cdot \frac{\partial f}{\partial C} \right)} \quad (3)$$

ここで、 $\lambda_c$ は気相の濃度勾配に対する微小空隙内の伝導率 [ $\text{g}/(\text{m} \cdot \text{sec})$ ]、 $k$ は空隙率[-]、 $f$ は吸着等温式を示す。すなわち(3)式で示される  $D_c$  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。なお、(3)式は建材内の吸着性状が拡散係数に影響を及ぼすことを示唆しており、対象ガス以外の吸着性ガス物質(例えば水蒸気)の存在下で有効拡散係数が影響を受けることを示している<sup>7)</sup>。

#### 5. 飽和気相濃度の推定

各化学物質の飽和気相濃度は次式より算出する<sup>8)</sup>。

$$C_{sat} = \rho_a \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{P_w}{P - P_w} \quad (4)$$

ここで、 $C_{sat}$ は液面における化学物質の飽和気相濃度 [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]、 $P_w$ は液面における化学物質の飽和蒸気圧 [ $\text{Pa}$ ]、 $P$ は大気圧 [ $\text{Pa}$ ]、 $\rho_a$ は空気密度 [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]、 $M_1$ は化学物質の分子量、 $M_2$ は空気分子量を示す。

また、各化学物質の飽和蒸気圧は(5)式で推定する<sup>8)</sup>。

$$\log P_w = A - \frac{B}{T + C} \quad (5)$$

ここで、 $T$ は絶対温度 [ $\text{K}$ ]、 $A, B, C$ は各化学物質における経験定数である。(5)式より推定した各温度別の飽和気相濃度を表1に示す。

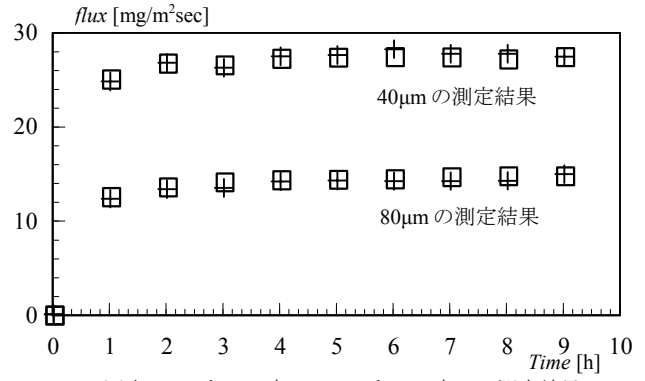
#### 6. 実験条件と対象建材

本研究では各種揮発性有機化合物のうち、脂肪族系の decane、芳香族系の toluene および ethylbenzene、ならびにケトン類の methyl ethyl ketone の4種類の化学物質を対象として有効拡散係数  $D_c$  の測定を行う。測定対象とする各化学物質は常温で液状であり、カップ中の液面から建材表面(カップの内側)までの距離を 7mm 以下となる条件で測定を行う<sup>11)</sup>。またカップ上面は相対湿度 60±10%の条件<sup>12)</sup>で十分に換気を行う。

雰囲気温度は 15°C、25°C および 35°C でそれぞれ一定に制御して実験を行うことで有効拡散係数の温度依存性の検討も行う。建築材料として、壁紙材 3 種類、床材 6 種類および合板の計 10 種類を測定対象とする。本研究で使用する床材および壁紙材等の特徴とサンプル写真を表2に示す。

#### 7. カップ法の測定精度に関する予備測定

カップ法の測定精度を検証する目的で、厚さのみ異なるポリエチレンフィルムを用いて放散  $flux$  の測定を行った。フィルム厚は 40 $\mu\text{m}$  及び 80 $\mu\text{m}$  の2種類で、実験は同条件でそれぞれ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°C に制御した。放散  $flux$  の時系列変化を図2に示す。実験開始後約4時間で



(図中の '+' 印は1度目、'□' 印は2度目の測定結果)

図2 放散  $flux$  の時系列変化(予備測定)

$flux$  は定常となる。フィルム厚を2倍にすると放散  $flux$  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。本予備測定では、厚 40 $\mu\text{m}$  のポリエチレンフィルムを用いた場合の toluene の放散  $flux$  測定結果は定常時に 28.0 [ $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{sec})$ ]、有効拡散係数  $D_c$  は  $8.3 \times 10^{-9}$  [ $\text{m}^2/\text{sec}$ ] であった。

#### 8. 測定結果と温度依存性に関する検討

表2に示す壁紙材および床材を対象として、カップ法により測定した平均放散  $flux$  ならびに、平均  $flux$  測定結果より算出した  $D_c$  の測定結果を表3に示す。平均放散  $flux$  は定常時5時間分のデータを用い、時間平均値を採用している。また、実験は同条件で2回以上繰り返して行っている。

##### 8.1 有効拡散係数の Arrhenius 依存性

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(6)式に示す<sup>4)</sup>。

$$K = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

(6)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(ここでは、温度依存性は無しと仮定)、 $R$  は気体定数を示す。

(6)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(7)式となる<sup>4)</sup>。

$$D_c = D_{ref} \cdot \exp\left(-E \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)\right) \quad (7)$$

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、本研究では 25°C の測定での  $D_c$  とする) [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]、 $E$  は建材毎および対象化学物質毎に定まる経験定数 [ $\text{K}$ ]、 $T$  は絶対温度 [ $\text{K}$ ]、 $T_{ref}$  は基準とする絶対温度 [ $\text{K}$ ] (本論では 25°C を基準温度とする) である。

本研究では、15°C、25°C および 35°C の温度条件で行った有効拡散係数  $D_c$  の測定結果を用いて、(7)式より経験定数  $E$  も推定する。経験定数  $E$  は、25°C の  $D_c$  を規準とし最小自乗法により推定する<sup>13)</sup>。

##### 8.2 Toluene を対象とした有効拡散係数測定結果

Toluene を対象とした場合の各種建材の有効拡散係数  $D_c$  測定結果を表3(1)に示す。25°C の場合、合成壁紙材(W1 および W2) の  $D_c$  は  $7 \times 10^{-7}$  [ $\text{m}^2/\text{sec}$ ] 程度、エンボス加工された壁紙材(W3)は  $1 \times 10^{-6}$  [ $\text{m}^2/\text{sec}$ ] 程度のオーダーとなった。また温度が上昇すると共に  $D_c$  も大きくな

表3 放散 flux ならびに有効拡散係数  $D_c$  測定結果

(1) Toluene 測定結果

対象建材	有効拡散係数 $D_c$ [ $m^2/sec$ ] (放散 flux [ $mg/(m^2sec)$ ])			経験定数 $E$ [K]
	15°C	25°C	35°C	
W1	$5.6 \times 10^{-7}$ (19.21)	$7.0 \times 10^{-7}$ (30.29)	$9.2 \times 10^{-7}$ (49.49)	2200
W2	$5.9 \times 10^{-7}$ (18.75)	$7.5 \times 10^{-7}$ (29.79)	$1.0 \times 10^{-6}$ (50.13)	2400
W3	$7.8 \times 10^{-7}$ (18.50)	$1.1 \times 10^{-6}$ (32.17)	$1.3 \times 10^{-6}$ (47.58)	2100
F1	$6.7 \times 10^{-7}$ (10.56)	$7.4 \times 10^{-7}$ (14.79)	$1.1 \times 10^{-6}$ (26.75)	2400
F2	$1.3 \times 10^{-6}$ (20.20)	$1.3 \times 10^{-6}$ (25.52)	$1.9 \times 10^{-6}$ (46.53)	2000
F3	$7.3 \times 10^{-7}$ (11.54)	$8.8 \times 10^{-7}$ (17.63)	$1.1 \times 10^{-6}$ (28.50)	2100
F4	$5.7 \times 10^{-7}$ (9.01)	$7.5 \times 10^{-7}$ (15.08)	$1.1 \times 10^{-6}$ (28.28)	3200
F5	$6.7 \times 10^{-7}$ (10.66)	$8.1 \times 10^{-7}$ (16.31)	$1.2 \times 10^{-6}$ (30.58)	2900
F6	$8.0 \times 10^{-7}$ (12.65)	$8.4 \times 10^{-7}$ (16.91)	$1.2 \times 10^{-6}$ (28.91)	2000
B1	$2.6 \times 10^{-7}$ (2.80)	$2.3 \times 10^{-7}$ (3.16)	$6.3 \times 10^{-7}$ (10.64)	3600

(2) Decane 測定結果

対象建材	有効拡散係数 $D_c$ [ $m^2/sec$ ] (放散 flux [ $mg/(m^2sec)$ ])			経験定数 $E$ [K]
	15°C	25°C	35°C	
W1	$5.1 \times 10^{-8}$ (0.67)	$6.2 \times 10^{-8}$ (1.50)	$6.4 \times 10^{-8}$ (2.83)	1700
W2	$5.9 \times 10^{-8}$ (0.72)	$7.6 \times 10^{-8}$ (1.70)	$7.1 \times 10^{-8}$ (2.92)	2000
W3	$7.8 \times 10^{-8}$ (0.71)	$1.0 \times 10^{-7}$ (1.70)	$1.1 \times 10^{-7}$ (3.33)	2000
F1	$4.9 \times 10^{-8}$ (0.30)	$8.3 \times 10^{-8}$ (0.93)	$6.2 \times 10^{-8}$ (1.27)	1400
F2	$1.3 \times 10^{-7}$ (0.77)	$1.4 \times 10^{-7}$ (1.57)	$1.3 \times 10^{-7}$ (2.65)	1100
F3	$5.5 \times 10^{-8}$ (0.34)	$7.2 \times 10^{-8}$ (0.81)	$7.2 \times 10^{-8}$ (1.49)	1500
F4	$5.4 \times 10^{-8}$ (0.33)	$7.9 \times 10^{-8}$ (0.89)	$7.1 \times 10^{-8}$ (1.47)	1600
F5	$5.2 \times 10^{-8}$ (0.32)	$9.6 \times 10^{-8}$ (1.08)	$7.8 \times 10^{-8}$ (1.60)	1500
F6	$5.0 \times 10^{-8}$ (0.31)	$7.5 \times 10^{-8}$ (0.85)	$7.7 \times 10^{-8}$ (1.58)	1800
B1	$2.0 \times 10^{-7}$ (0.82)	$2.7 \times 10^{-7}$ (3.68)	$5.1 \times 10^{-7}$ (3.84)	1400

(3) Methyl ethyl ketone 測定結果

対象建材	有効拡散係数 $D_c$ [ $m^2/sec$ ] (放散 flux [ $mg/(m^2sec)$ ])			経験定数 $E$ [K]
	15°C	25°C	35°C	
W1	$8.7 \times 10^{-7}$ (41.85)	$1.2 \times 10^{-6}$ (69.06)	$1.5 \times 10^{-6}$ (99.97)	2000
W2	$1.0 \times 10^{-6}$ (44.63)	$1.3 \times 10^{-6}$ (68.36)	$1.6 \times 10^{-6}$ (105.33)	2100
W3	$1.6 \times 10^{-6}$ (50.13)	$1.6 \times 10^{-6}$ (62.66)	$2.0 \times 10^{-6}$ (94.03)	1200
F1	$1.3 \times 10^{-6}$ (27.69)	$1.3 \times 10^{-6}$ (35.58)	$1.7 \times 10^{-6}$ (54.92)	1400
F2	$2.7 \times 10^{-6}$ (59.34)	$3.2 \times 10^{-6}$ (86.24)	$3.4 \times 10^{-6}$ (107.81)	900
F3	$1.2 \times 10^{-6}$ (25.50)	$1.4 \times 10^{-6}$ (36.71)	$2.0 \times 10^{-6}$ (62.81)	2500
F4	$1.2 \times 10^{-6}$ (25.58)	$1.1 \times 10^{-6}$ (30.21)	$1.9 \times 10^{-6}$ (59.74)	2400
F5	$1.2 \times 10^{-6}$ (24.93)	$1.6 \times 10^{-6}$ (41.47)	$1.8 \times 10^{-6}$ (57.30)	1800
F6	$1.4 \times 10^{-6}$ (29.79)	$1.7 \times 10^{-6}$ (46.33)	$2.2 \times 10^{-6}$ (71.77)	2200
B1	$2.8 \times 10^{-7}$ (4.14)	$4.4 \times 10^{-7}$ (7.92)	$5.2 \times 10^{-7}$ (11.32)	2500

(4) Ethylbenzene 測定結果

対象建材	有効拡散係数 $D_c$ [ $m^2/sec$ ] (放散 flux [ $mg/(m^2sec)$ ])			経験定数 $E$ [K]
	15°C	25°C	35°C	
W1	$3.3 \times 10^{-7}$ (7.81)	$4.0 \times 10^{-7}$ (12.38)	$5.7 \times 10^{-7}$ (22.33)	2600
W2	$3.9 \times 10^{-7}$ (8.60)	$4.3 \times 10^{-7}$ (12.40)	$6.2 \times 10^{-7}$ (22.61)	2300
W3	$5.7 \times 10^{-7}$ (9.35)	$5.8 \times 10^{-7}$ (12.35)	$8.5 \times 10^{-7}$ (23.31)	2200
F1	$3.9 \times 10^{-7}$ (4.33)	$5.0 \times 10^{-7}$ (7.19)	$7.5 \times 10^{-7}$ (13.77)	3100
F2	$8.5 \times 10^{-7}$ (9.35)	$6.2 \times 10^{-7}$ (8.86)	$1.3 \times 10^{-6}$ (23.19)	3400
F3	$3.9 \times 10^{-7}$ (4.34)	$5.2 \times 10^{-7}$ (7.39)	$7.8 \times 10^{-7}$ (14.27)	3200
F4	$3.8 \times 10^{-7}$ (4.15)	$4.8 \times 10^{-7}$ (6.90)	$7.0 \times 10^{-7}$ (12.83)	3100
F5	$3.8 \times 10^{-7}$ (4.16)	$4.8 \times 10^{-7}$ (6.93)	$7.4 \times 10^{-7}$ (13.51)	3300
F6	$4.5 \times 10^{-7}$ (4.91)	$5.7 \times 10^{-7}$ (8.24)	$8.5 \times 10^{-7}$ (15.57)	3000
B1	$2.1 \times 10^{-7}$ (1.58)	$3.9 \times 10^{-7}$ (4.18)	$4.3 \times 10^{-7}$ (4.80)	3300

り、温度依存性を示す結果となった。3段階の温度における  $D_c$  の測定結果と(7)式より経験定数  $E$  を推定すると、本実験で対象とした壁紙材は  $E=2100\sim 2400$  程度の値となった。 $D_c$  測定結果ならびに推定した経験定数  $E$  を用いてプロットした Arrhenius 曲線を併せて片対数グラフ上に示した図を図 3(7)~(9)に示す。本測定結果は良い直線性を示す結果となっている。

25°Cを対象とした床材の測定では、表面ビニル加工の F1、F3~F6 において  $D_c$  は  $7.5 \times 10^{-7} \sim 8.5 \times 10^{-7}$  [ $m^2/sec$ ]程度、アクリル起毛仕上げの F2 では  $1.3 \times 10^{-6}$  [ $m^2/sec$ ]程度のオーダーとなった。壁紙と同様に温度が上昇すると共に  $D_c$  も大きくなる温度依存性を示す。経験定数  $E$  は 2000~3200 の間でばらつく結果となったが、片対数グラフ上にプロットした  $D_c$  は良い直線性を示す結果となった(図 3(1)~(6))。

また、Q.Chen ら<sup>\*)</sup>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(2000~3200 [K])は概ね適合した結果であると考えられる<sup>注4)</sup>。

8.3 Decane を対象とした有効拡散係数測定結果

Decane を対象とした場合の各種建材の有効拡散係数  $D_c$  測定結果を表 3 (2)に示す。25°Cの場合、合成壁紙材(W1 および W2)の  $D_c$  は  $7 \times 10^{-8}$  [ $m^2/sec$ ]前後、エンボス加工された壁紙材(W3)は  $1 \times 10^{-7}$  [ $m^2/sec$ ]程度のオーダーとなり、toluene の場合と比較して一桁小さい値となった。また温度が上昇すると共に  $D_c$  も大きくなり、温度依存性を示す結果となった。3段階の温度における  $D_c$  の測定結果と(7)式より経験定数  $E$  を推定すると、本実験で対象とした壁紙材は decane の場合、 $E=1700\sim 2000$  程度の値となった。 $D_c$  測定結果ならびに推定した経験定数  $E$  を用いてプロットした Arrhenius 曲線を併せて片対数グラフ上に示した図を図 3(7)~(9)に示す。Toluene の場合と比較し、 $E$  がやや

小さく、Arrhenius 曲線の勾配が小さくなっている。

25℃を対象とした床材の測定では、表面ビニル加工の F1、F3～F6 において  $D_c$  は  $7.2 \times 10^{-8} \sim 9.6 \times 10^{-8}$  [m<sup>2</sup>/sec] 程度、アクリル起毛仕上げの F2 では  $1.4 \times 10^{-7}$  [m<sup>2</sup>/sec] 程度のオーダーとなった。壁紙と同様に温度が上昇すると共に  $D_c$  も大きくなる温度依存性を示す。経験定数  $E$  は 1100～1800 の間で分布し、片対数グラフ上にプロットした  $D_c$  の温度依存性にもばらつきが見られ結果となった(図 3(1)～(6))。

#### 8.4 Methyl ethyl ketone を対象とした有効拡散係数測定結果

Methyl ethyl ketone を対象とした場合の各種建材の有効拡散係数  $D_c$  測定結果を表 3 (3)に示す。25℃の場合、合成壁紙材(W1 および W2) の  $D_c$  は  $1.2 \times 10^{-6}$  [m<sup>2</sup>/sec] 程度、エンボス加工された壁紙材(W3)は  $1.6 \times 10^{-6}$  [m<sup>2</sup>/sec] 程度のオーダーとなり、toluene と比較してやや大きい結果となっている。また温度が上昇すると共に  $D_c$  も大きくなり、温度依存性を示す結果となった。3段階の温度における  $D_c$  の測定結果と(7)式より経験定数  $E$  を推定すると、本実験で対象とした壁紙材は methyl ethyl ketone の場合、 $E=1200 \sim 2000$  程度の値となった。 $D_c$  測定結果ならびに推定した経験定数  $E$  を用いてプロットした Arrhenius 曲線を併せて片対数グラフ上に示した図を図 3(7)～(9)に示す。本測定結果は良い直線性を示す結果となっている。

25℃を対象とした床材の測定では、表面ビニル加工の F1、F3～F6 において  $D_c$  は  $1.1 \times 10^{-6} \sim 1.7 \times 10^{-6}$  [m<sup>2</sup>/sec] 程度、アクリル起毛仕上げの F2 では  $3.2 \times 10^{-6}$  [m<sup>2</sup>/sec] 程度のオーダーとなった。壁紙と同様に温度が上昇すると共に  $D_c$  も大きくなる温度依存性を示す。経験定数  $E$  は床材種別により 900～2500 の間でばらつく結果となったが、片対数グラフ上にプロットした  $D_c$  は良い直線性を示す結果となった(図 3(1)～(6))。

#### 8.5 Ethylbenzene を対象とした有効拡散係数測定結果

Ethylbenzene を対象とした場合の各種建材の有効拡散係数  $D_c$  測定結果を表 3 (4)に示す。25℃の場合、合成壁紙材(W1 および W2) の  $D_c$  は  $4 \times 10^{-7}$  [m<sup>2</sup>/sec] 程度、エンボス加工された壁紙材(W3)は  $6 \times 10^{-7}$  [m<sup>2</sup>/sec] 程度のオーダーとなり、同じ芳香族系である toluene とほぼ同様の結果となっている。また温度が上昇すると共に  $D_c$  も大きくなり、温度依存性を示す結果となった。3段階の温度における  $D_c$  の測定結果と(7)式より経験定数  $E$  を推定すると、本実験で対象とした壁紙材は ethylbenzene の場合、 $E=2200 \sim 2600$  程度の値となった。 $D_c$  測定結果ならびに推定した経験定数  $E$  を用いてプロットした Arrhenius 曲線を併せて片対数グラフ上に示した図を図 3(7)～(9)に示す。本測定結果は良い直線性を示す結果となっている。

25℃を対象とした床材の測定では、表面ビニル加工の F1、F3～F6 において  $D_c$  は  $4.8 \times 10^{-7} \sim 5.7 \times 10^{-7}$  [m<sup>2</sup>/sec] 程度、アクリル起毛仕上げの F2 では  $6.2 \times 10^{-6}$  [m<sup>2</sup>/sec] 程度のオーダーとなった。壁紙と同様に温度が上昇すると共に  $D_c$  も大きくなる温度依存性を示す。経験定数  $E$  は 3200 前後の値となり、片対数グラフ上にプロットした  $D_c$  は良い直線性を示す結果となった(図 3(1)～(6))。

### 9. 考察

今回対象とした測定では、図 3 に示したとおり、全ての建材において①methyl ethyl ketone、②toluene、③ethylbenzene、④decane の順に有効拡散係数が小さくなる結果となった。図 4 に有効拡散係数と化学物質の分子量の関係を示す。有効拡散係数の値は化学物質の分子量と良

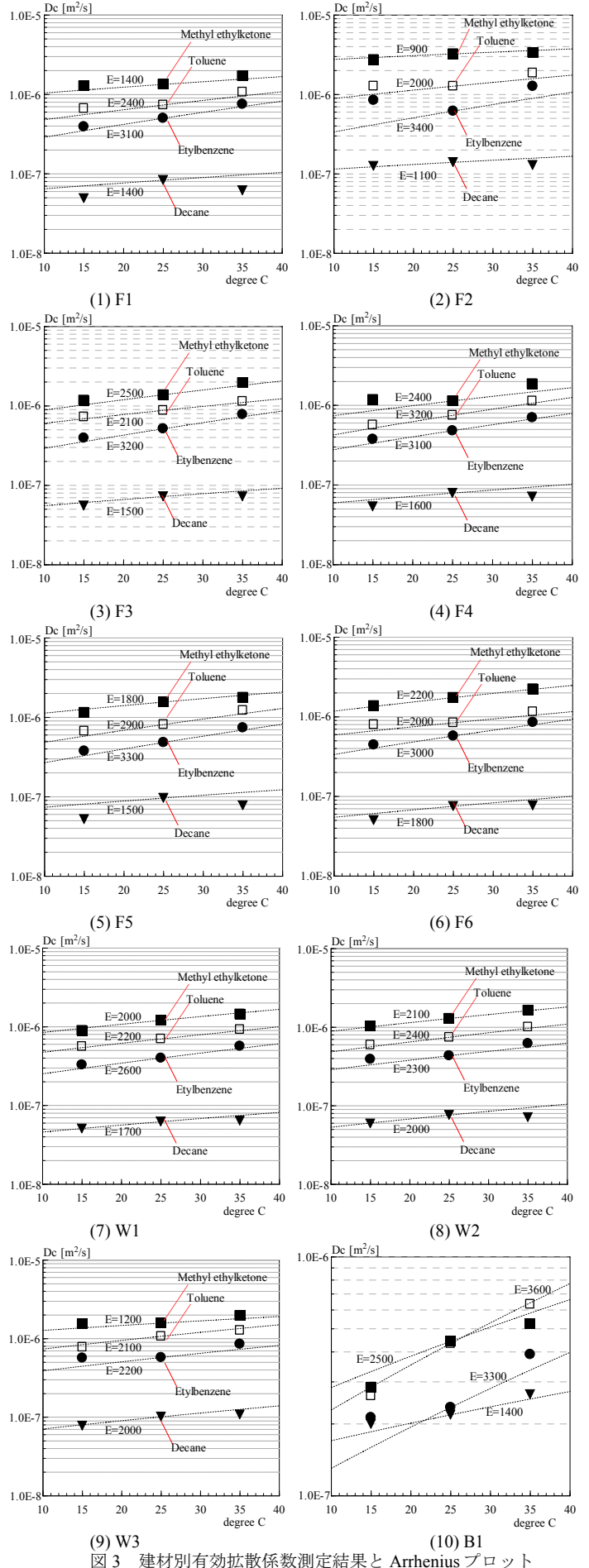


図 3 建材別有効拡散係数測定結果と Arrhenius プロット

い相関をもち、分子量が小さくなるほど、 $D_c$ が大きくなる結果となっている。

また、F.Haghighatら<sup>4</sup>によると、カップ法による有効拡散係数  $D_c$  測定結果は 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<sup>5</sup>と指摘されている。これは、カップ法による測定では(1)式における化学物質濃度  $C_{sat}$  が通常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材料中濃度が低い場合と比較して大きな拡散係数が測定される可能性が存在することに起因する。また(分子拡散係数×カップキャピティ厚)が大きい場合、キャピティ内で生じる分子拡散輸送で生じる濃度勾配が無視できず、同様に測定誤差の要因となる<sup>注1)</sup>。

カップキャピティ内濃度  $C_{sat}$  が高濃度の場合、(3)式中の吸着等温式  $f$  が飽和状態となり、 $\partial f / \partial C$  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。本測定結果は図3に示すとおり有効拡散係数の温度依存性が Arrhenius 式に沿った形で顕れており、吸着等温式が飽和せず、適正な濃度レベルでの測定が行われたと推測される。

また、本実験では床材ならびに壁紙材と比較し、合板(B1)の有効拡散係数測定結果に大きなばらつきが生じる結果となった。合板の測定においては、カップに設置する際の加工精度等の問題があり、十分に気密性を確保した状態を確保することが困難であった点が測定誤差の生じた一因と考えられる。

## 10. 結論

本研究で得られた知見を以下に示す。

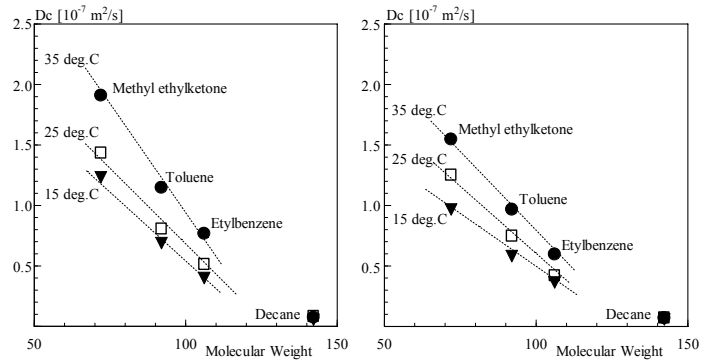
- (1) カップ法により床材6種、壁紙材3種ならびに合板を対象として、4種の揮発性有機化合物に関して建材中の有効拡散係数の測定を行った結果、25°Cの雰囲気温度では床材・壁紙材共に  $D_c$  は平均  $0.5 \times 10^{-7} \sim 1.5 \times 10^{-7}$  [m<sup>2</sup>/sec] 程度のオーダーとなった。
- (2) 今回の測定では、有効拡散係数の値は建材種別には強く依存せず、対象化学物質の分子量と良い相関をもち、分子量が小さくなるほど、有効拡散係数が大きくなる結果となった。
- (3) 有効拡散係数の温度依存性は、Arrhenius 式をベースとする近似式で精度良く再現され、各種建材・化学物質において経験定数  $E$  は 900 ~ 3400 程度の値と推定された。
- (4) 本研究で推定した建材別・化学物質別の有効拡散係数  $D_c$  ならびに経験定数  $E$  を用いることで、建材からの放散  $flux$  を予測する際の温度依存性を有効拡散係数のレベルで精度良く再現可能となる。数値解析による室内化学物質濃度の事前予測法の開発において、特に化学物質放散源の境界条件として有用なデータとなるであろう。

## 謝辞

本測定は、三田名津季氏(東京工芸大学大学院)ならびに水野優氏(東京工芸大学大学院)の労に負うところが大きい。また、本研究の一部は、建築学会特別調査委員会・シックハウス問題の解明とヘルシーな居住環境の開発特別研究委員会(委員長:村上周三 慶応義塾大学理工学部教授)及び国土交通省 建設技術研究開発費補助金・室内化学物質空気汚染の事前評価と健康影響防止技術の開発(研究代表者:加藤信介 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] 本実験ではカップキャピティ厚を 7mm 以下の条件で測定を行っている。厳密には液面から建材内側表面までは建材内の物質拡散



(1)床材(F1-F6)の平均  $D_c$  と分子量 (2)壁紙材(W1-W3)の平均  $D_c$  と分子量  
図4 有効拡散係数の分子量の相関

$flux$  と等しい分子拡散ガス  $flux$  が生じており、この分子拡散  $flux$  に対応するガス濃度(蒸気濃度)勾配が生じている。建材内の物質移動係数(拡散係数×建材厚)は一般にガスの物質伝達率(分子拡散係数×カップキャピティ厚)の  $10^{-3}$  以下のオーダーで試験しており、本実験条件では、カップキャピティ内のガス濃度勾配は無視される。

- [2] 鍵ら<sup>5)</sup>は相対湿度 0%および 80%の条件下で測定を行い、相対湿度が拡散係数に大きく影響する結果を報告している。本測定では湿度レベルを厳密にコントロールしておらず、相対湿度 60%前後で測定を行っている。有効拡散係数の湿度依存性に関する詳細な検討は今後の課題である。
- [3] 経験定数  $E$  の推定精度に関しては、合板(B1)を対象とした場合、ならびに全ての建材で decane を対象とした場合を除き、全てのケースにおいて決定係数(R-squared)が 0.9 以上となっている。Decane を対象とした場合、35°Cの高温側の測定において  $D_c$  の値が相対的に小さくなっており、測定上の不確かさを含め、今後の検討が必要である。
- [4] 壁紙材を対象とした場合、toluene の有効拡散係数は、15°Cから 35°Cに温度上昇した場合に 1.6 倍程度となる。定常時に建材内濃度勾配が一定かつ換気量も一定となっている状況を想定した場合、有効拡散係数の値が増加すると、対応して室内濃度も同程度上昇することとなる。本研究で示した4種の化学物質を対象とした  $D_c$  の温度依存性データは、放散速度の季節変動、Bake-out 効果等を定量的に検証する際の基礎データとなるであろう。

## 参考文献

- [1] JIS A 1324-1995 建築材料の透湿性測定方法
- [2] ASHRAE : ASHRAE Handbook of Fundamentals, Atlanta, GA, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, 1997
- [3] S.Kirchner, J.R.Badery, H.M.Knudsen, R.Meininghaus, D.Quenard, K.Saarela,H.Sallee, A.Saarinen : Sorption capacities and diffusion coefficients of indoorsurface materials exposed to VOCs : proposal of new test procedures, Indoor Air 99,VOI.1, 430-435, 1999
- [4] F Haghighat,, 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, 2002
- [5] Carniglia, S. C. : Construction of the Tortuosity Factor from Porosimetry Journal of Catalysis, 102, pp401-418, 1986
- [6] 近藤靖史、村上周三、加藤信介、藤村淳一、伊藤一秀、山本明 : 多孔質固体内部における物質拡散のモデル化とマイクロマクロモデルによる室内濃度予測 揮発性有機化合物(VOCs)の吸脱着・放散現象のモデル化とその数値予測 第1報 : 日本建築学会計画系論文集, No. 535, pp 15-21, 2000.9
- [7] 鍵直樹、渡會竜司、藤井修二、田村一 : 揮発性有機化合物の発生ガスにおける湿度影響, 第 21 回空気清浄とコンタミナントコントロール研究大会, pp131-133, 2003
- [8] 化学工学協会編 : 化学工学便覧, 改訂三版, 1968
- [9] Yang, X., Cheng, Q., and Bluysen, P.M. : Prediction of short- term and long-term volatile organic compound emissions from SBR bitumen-backed carpet at different temperatures. ASHRAE Transactions, TO-98-23-4, pp1297- 1308, 1998