

塗膜からのVOC放散速度測定法の開発

Determination of the VOC emission rate from coating films



分析センター
第1部
矢部政実
Masami
Yabe



分析センター
第1部
波多野直子
Naoko
Hatano

SUMMARY

We have developed a new method to determine the emission rate of volatile organic compound (VOC). So far, the VOC emission rate from coating films have been examined by measuring an amount of VOC with the course of time. On the other hand, if we focus on the coatings, the VOC can be regarded to be equal to an amount of organic solvent contained in the original paints. Then, we have, therefore, tried to estimate the VOC emission rate from a differential coefficient obtained from a power approximate equation. The equation was derived from an amount of residual solvent in coatings as a function of time.

The developed method enables us to efficiently and conveniently determine the emission rate of each solvent at any given time.

要 旨

塗膜に残留する有機溶剤から放散する揮発性有機化合物(VOC)の放散速度を求める方法を開発した。通常、塗膜から放散したVOC放散速度の測定は、その放散量を経時で捕集定量して、溶剤の放散速度を求める方法である。しかし、塗料の場合、放散するVOCのほとんどはその中に含まれる有機溶剤であることより、塗膜中に残留する溶剤量の変化を累乗近似式で表し、その微分係数から放散速度を算出する方法を開発し、任意の日数経過時における各溶剤の放散速度を容易にかつ効率的に求めることを可能とした。

1. はじめに

近年、住宅、ビルにおいて使用された建材等から放出される揮発性有機化合物(VOC)が原因と考えられる「めまい、吐き気、頭痛」など居住者の健康に影響が生じている。このような症状は「シックハウス症候群」あるいは、「シックビルディング症候群」と呼ばれ、大きな社会問題となっている。このような状況下、厚生労働省より、室内環境汚染の原因となる13種の化学物質について室内濃度の指針値が設定された。建築材料の一領域をなす建築塗料において、塗膜からのVOC放散の現状の把握およびその低減を図ることが求められている。

これらの有機溶剤成分の中でも特に第一種指定化学物質であるトルエン、エチルベンゼンおよびキシレンを低減することが強く求められており、塗膜から揮散するこれらの有機溶剤成分の放散速度を正確に測定する必要がある。現在、塗膜から放散する有機溶剤量を測定する方法として、

小型チャンバー法(JIS A 1901)¹⁾²⁾³⁾がある。概略図を図1に示す。

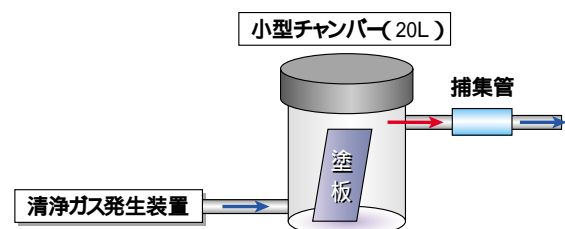


図1 小型チャンバー法による放散量測定概略図

この測定法は、塗装した塗板を一定容積(例えば、20L)の容器に入れて一定温度に保持しながら、空気を7日間流通させて、そのときに流出してくる有機溶剤成分を捕集、定量して溶剤の放散速度を求める方法である。

しかし、この方法は、装置が大型で高価であること、また、塗料の場合、乾燥初期に多量の溶剤が揮発するため、捕集に用いる吸着剤が飽和し、すべての有機溶剤成分を捕集できなかつたり、放散速度に影響を与えるチャンバー装置内の試料負荷率や換回数などの条件を一定することが難しいため、乾燥初期における放散速度の測定が困難という欠点がある。

さらに、溶剤の放散速度を求めるためには、1サンプル測定に7日間を要し、装置を占有するため、多数の試料を評価する場合、非常に効率が低いという問題点があり、他の手法による汎用的なVOC測定法の開発が望まれている。

本来、塗料から放散するVOCは、配合されている有機溶剤由来と考えて差し支えなく、この有機溶剤量は、塗膜に残った溶剤量と蒸発した量の和に相当する。

つまり、塗膜中に残留した溶剤の量を定量分析し、経時での溶剤量の変化を捉えることで放散速度への換算が可能であり、塗膜中に残留した溶剤量の分析法は、適切な抽出溶剤(例えば、二硫化炭素)を加えて抽出し、抽出溶剤に含まれる溶剤成分をガスクロマトグラフ法(GC法)により定量する。あるいは、塗板を瓶に密封、加熱し、気化した有機溶剤成分を直接、GC法で定量を行なう手法を工夫することにより適用できる。これらの方法は、塗膜に残留する溶剤量を定量するため、試料塗板の密閉が不要で、塗装した塗板を一定環境下に放置することで、同時に多数の試料の評価が可能となり、処理能力の向上が図られ、小型チャンバー法に比べ非常に処理効率が高くなる。

そこで、本検討では、汎用的な実験設備とGC法を用いて塗膜中に残留する溶剤(トルエン、エチルベンゼン、キシレン)を溶媒により抽出、定量し、残留溶剤の変化から放散速度を求める方法を開発したので報告する。

2. 実験

2.1 試料

VOC放散速度測定用には一般的な建築用として市販されている常温乾燥型塗料としてアクリル樹脂エナメル塗料、塩化ビニル樹脂エナメル塗料、2液硬化型ウレタン樹脂塗料を用いた。各塗料に含まれる溶剤種を表1に示す。

表1 検討塗料のタイプと含有溶剤種

| 塗料タイプ | 含有する溶剤種 |
|---------------|-------------------|
| アクリル樹脂エナメル塗料 | エチルベンゼン、キシレン |
| 塩化ビニル樹脂エナメル塗料 | トルエン、エチルベンゼン、キシレン |
| 2液硬化型ウレタン樹脂塗料 | エチルベンゼン、キシレン |

試験塗板の作成は、これらの塗料を適宜希釈、あるいはそのまま使用し、パーコーターを用いて、乾燥膜厚が30 μ m以上になる様に塗装した。

塗装された塗板は、一定温度・湿度(23~26 45~65 RH%)の条件下で乾燥、養生を行った。

所定の日数経過後、塗板の一部分を切り出し、その面積と重量を測定し、溶剤の残留量測定用の試料とした。

2.2 試薬

本検討に使用した試薬類は、すべて特級品を用いた。残留溶剤抽出用には、二硫化炭素を用い、抽出溶媒種による影響を調べるため、他にメタノール、2-プロパノールを抽出溶媒として用いた。また、残留溶剤の検量線作成には、トルエン、エチルベンゼン、キシレンを用いた。

2.3 残留溶剤成分の抽出

塗膜中の残留溶剤成分の定量に際し、効率よく残留溶剤を抽出捕集させるための最適な実験方法として、溶媒抽出法を採用した。図2に抽出方法の概略図を示す。

所定の養生を経た塗板を1cm \times 3cmに切り出し、その面積を測定した後、25mlのバイアル瓶に入れ、抽出溶媒を2ml加えて瓶を密封し、瓶を倒して試料塗板が完全に抽出溶媒に浸るようにして室温で2日間放置した。

浸漬後の抽出溶液をGC法により測定し、塗膜中の残留溶剤成分を定量した。

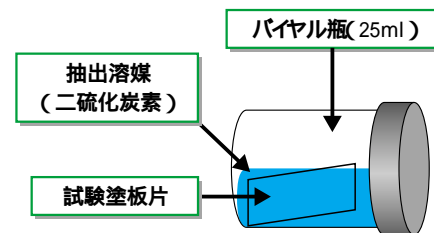


図2 溶媒抽出方法概略図

2.4 残留溶剤量定量分析

溶剤成分の測定はGC法を用い、以下の条件で塗膜中に含まれる残留溶剤成分(トルエン、エチルベンゼン、キシレン)を定量した。測定条件を表2に示す。

表2 GC法測定条件

| | |
|------------|----------------------------------|
| 装置: | GC-15A(島津製作所製) |
| カラム: | DB-wax |
| キャリアガス/流量: | ヘリウム / 20ml/min |
| 検出器: | FID、注入口温度: 210、検出器温度: 220 |
| カラム温度: | 70 (5分保持) 昇温(5 /min) 210 (10分保持) |

2.5 放散速度の算出

乾燥日数1日目~8日目における各溶剤の残留溶剤量を乾燥日数に対してプロットし、最小二乗法によって累乗近似式を決定した。

得られた近似式において任意の時間における溶剤の減少量変化、すなわち減少速度が放散速度に相当する。

累乗近似式を(1)式で表した場合、その導関数 y' は、(2)式となる。

$$y = ax^b + C \quad (C \text{は定数}) \quad (1)$$

$$y' = abx^{b-1} \quad (2)$$

ここで、(2)式の微分係数 abx^{b-1} は、減少速度に相当し、1日目の単位時間あたりに換算することにより、溶剤の放散速度を求めることが可能である。

1日目の放散速度は、 $-(ab/24)/[\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ となり、3日目の放散速度は、 $-(ab3^{b-1}/24)/[\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ となる。

従って、乾燥 n 日目における単位時間あたりの放散速度は(3)式のように表すことができる。

$$-(abn^{b-1}/24)/[\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})] \quad (3)$$

乾燥日数に対する溶剤残留量をプロットし、そのプロットに対して、累乗近似式を決定し、(3)式に示される微分係数より、任意の日数経過後における各溶剤の放散速度を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 アクリル樹脂エナメル塗料の放散挙動

図3にアクリル樹脂エナメル塗料における各残留溶剤量の変化を示す。乾燥日数を経るに従い、残留溶剤量は、順次減少しており、その減少量が放散量に相当する。従って、乾燥日数と残留溶剤量の変化の近似式を得ることにより、塗膜からの放散速度を求めることが可能である。ここで、塗装された塗膜からの溶剤の蒸発挙動は、図3のグラフからも判るように、乾燥の初期は比較的早く減少するのに対し、ある程度、乾燥日数を経たときには、その減少度合いが緩やかになっていることがわかる。これは、塗膜中の残留溶剤量が少なくなり、塗膜中の樹脂等との相互作用の影響を強く受けるためと考えられる。このような蒸発挙動に対し、直線近似を行なった場合、傾きの変わる時点、つまり変曲点を見極めるのは困難となる。従って、残留溶剤の変化に対し、高い相関を得る近似式として累乗近似式を採用した。各溶剤の残留量の変化から、最小二乗法によって求めた累乗近似式を表3に示す。

乾燥日数が1日以降の場合、良好な累乗近似が成り立ち、各溶剤の近似式とも相関係数(R^2)が0.9以上と高く、残留溶剤量の変化を近似式で表すことができることを確認した。表3で得られた累乗近似式において、(3)式を用いて累乗近似式の減少速度に相当する微分係数から算出したそれぞれの溶剤における放散速度 $[\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ を表4に示す。

塗装から養生1日目では、放散速度が速いことがわかり、乾燥初期に多量の溶剤が放散することが、この結果から判断できる。

3.2 塩化ビニル樹脂エナメル塗料の放散挙動

塩化ビニル樹脂塗料における残留溶剤量の変化を図4に示す。

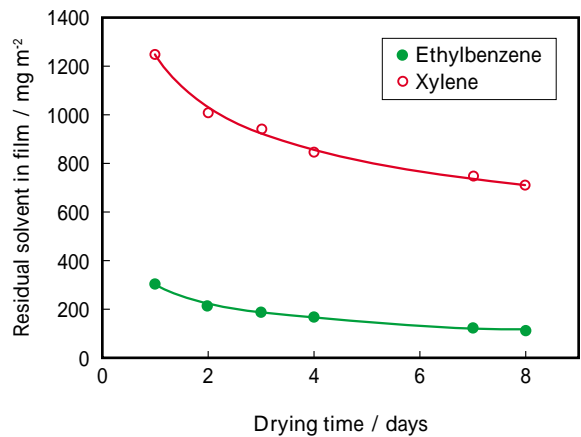


図3 アクリル樹脂エナメル塗料の残留溶剤の変化

表3 アクリル樹脂エナメル塗膜中の残留溶剤量変化の近似式

| エチルベンゼン | キシレン |
|-------------------------|-------------------------|
| $y = 298.68x^{-0.4346}$ | $y = 1223.8x^{-0.2565}$ |
| $R^2 = 0.9955$ | $R^2 = 0.993$ |

表4 アクリル樹脂エナメル塗膜における残留溶剤量変化近似式から求めた放散速度

| 乾燥日数 / days | 放散速度 / $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ | |
|----------------|---|------|
| | エチルベンゼン | キシレン |
| 1 | 5.8 | 13.9 |
| 2 | 2.1 | 5.8 |
| 3 | 1.2 | 3.4 |
| 4 | 0.8 | 2.4 |
| 5 | 0.6 | 1.8 |
| 6 | 0.4 | 1.4 |
| 7 | 0.3 | 1.2 |

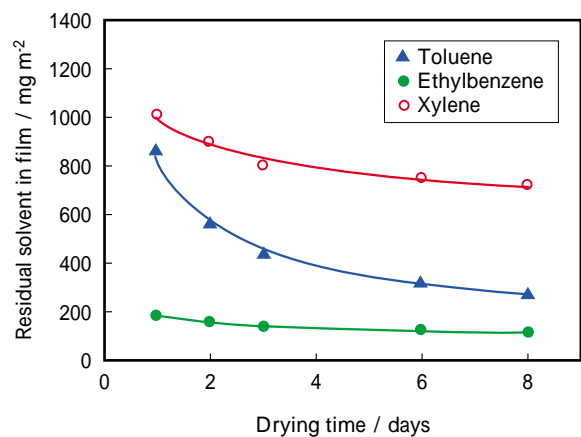


図4 塩化ビニル樹脂エナメル塗料の残留溶剤の変化

この塗料系では、トルエンが含まれており、そのため乾燥の初期(養生1日目まで)において沸点の低いトルエンの減少の変化が大きくなっている。

塩化ビニル樹脂塗料の残留溶剂量の変化から求めた累乗近似式と放散速度を表5に示す。

塩化ビニル樹脂エナメル塗料においても相関性の高い近似式を得ることができ、養生1日、2日目におけるトルエンの放散速度の値は、エチルベンゼン、キシレンに比べ非常に早くなっていることがわかる。

このことから、トルエンは、乾燥初期において塗膜中に含有するそのほとんどが放散していると判断する。

3.3 2液硬化型ウレタン樹脂塗料の放散挙動

2液硬化型ウレタン樹脂塗料は、前述のエナメルタイプの塗料と異なり、硬化反応を伴うタイプの塗料である。2液硬化型ウレタン樹脂塗料のベースエナメル単独系における残留溶剂量の変化を図5に、硬化剤を添加した塗料での残留溶剂量の変化を図6に示す。

硬化タイプの塗料においても溶媒抽出法により、経時での溶剤ごとの残留量変化の定量が可能であることがわかる。しかし、硬化剤添加系ではベースエナメル単独に比べ養生日数を経た後の残留溶剂量の変化が若干緩やかになっている。

残留溶剂量の変化から求めた累乗近似式と放散速度を表6に示す。

ベースエナメル単独系では相関性の高い近似式を得ることができているが、硬化剤添加した塗料では、若干、相関係数が低くなっている。

これは、塗膜中の樹脂等との相互作用の影響に硬化による粘度などの変化が加味され、蒸発挙動に影響しているためと考える。

養生1日目から3日目までのプロット点における近似式を表7に示す。

表5 塩化ビニル樹脂エナメル塗膜における残留溶剂量変化近似式および放散速度

| トルエン | エチルベンゼン | キシレン |
|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| $y = 835.87x^{-0.5423}$ | $y = 183.36x^{-0.228}$ | $y = 997.78x^{-0.1617}$ |
| $R^2 = 0.993$ | $R^2 = 0.9813$ | $R^2 = 0.974$ |

| 乾燥日数 / days | 放散速度 / $\text{mg}(\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ | | |
|----------------|--|---------|------|
| | トルエン | エチルベンゼン | キシレン |
| 1 | 18.8 | 1.7 | 6.4 |
| 2 | 6.5 | 0.7 | 2.9 |
| 3 | 3.5 | 0.5 | 1.8 |
| 4 | 2.2 | 0.3 | 1.3 |
| 5 | 1.6 | 0.2 | 1.0 |
| 6 | 1.2 | 0.2 | 0.8 |
| 7 | 0.9 | 0.2 | 0.7 |

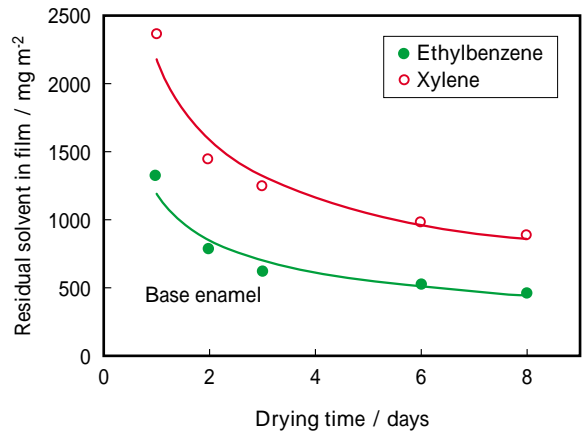


図5 2液硬化型ウレタン樹脂塗料の残留溶剤の変化(ベースエナメル単独)

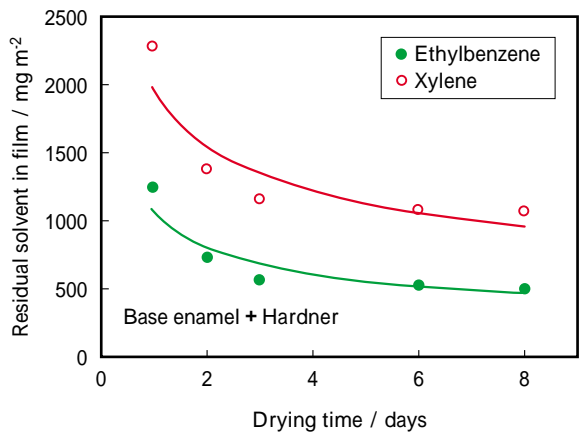


図6 2液硬化型ウレタン樹脂塗料の残留溶剤の変化(硬化剤添加系)

表6 2液硬化型ウレタン樹脂塗膜における残留溶剂量変化近似式および放散速度

| | エチルベンゼン | キシレン |
|---------------|---|---|
| ベースエナメル単独 | $y = 1189x^{-0.4774}$ $R^2 = 0.9435$ | $y = 2178x^{-0.4516}$ $R^2 = 0.9884$ |
| ベースエナメル + 硬化剤 | $y = 1068.4x^{-0.4141}$ $R^2 = 0.8651$ | $y = 1966.8x^{-0.3462}$ $R^2 = 0.8335$ |

| 乾燥日数 / days | 放散速度 / $\text{mg}(\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ | | | |
|----------------|--|------|---------------|------|
| | ベースエナメル単独 | | ベースエナメル + 硬化剤 | |
| | エチルベンゼン | キシレン | エチルベンゼン | キシレン |
| 1 | 23.7 | 41.0 | 18.4 | 28.4 |
| 2 | 8.5 | 15.0 | 6.9 | 11.2 |
| 3 | 4.7 | 8.3 | 3.9 | 6.5 |
| 4 | 3.1 | 5.5 | 2.6 | 4.4 |
| 5 | 2.2 | 4.0 | 1.9 | 3.3 |
| 6 | 1.7 | 3.0 | 1.5 | 2.5 |
| 7 | 1.3 | 2.4 | 1.2 | 2.1 |

表7 乾燥日数1日～3日における残留溶剤変化近似式

| エチルベンゼン | キシレン |
|-------------------------|-------------------------|
| $y = 1225.8x^{-0.7195}$ | $y = 2233.9x^{-0.6267}$ |
| $R^2 = 0.9976$ | $R^2 = 0.9869$ |

この期間での残留溶剤量の変化は、高い相関性を示していることから硬化による蒸発の抑制の寄与が大きいと考える。

3.4 抽出溶媒の影響

本検討において塗膜中の残留溶剤成分を二硫化炭素で抽出し、定量している。そのため、抽出溶媒種により抽出効率の違いが考えられる。抽出溶剤種により残留溶剤量の変化にどのような違いがあるか検証するため、塩化ビニル樹脂塗料においてメタノール、2-プロパノールを抽出溶媒に用いた場合の溶剤量の変化を図7～9に示す。アルコール系溶媒で抽出した場合、若干残留溶剤量が大きく出る傾向が見られるものの、抽出溶媒種によって残留溶剤量の変化に大きな差異は認められなかった。

これら残留溶剤量の変化の累乗近似式と放散速度を表8、9に示す。

近似式は、高い相関性を示し、近似式の各係数においても大きな差は認められなかった。

また、放散速度を比較した場合、アルコール系溶媒の方が二硫化炭素に比べ放散速度の値が若干大きくなる傾向が見られた。これは、アルコール系溶剤が、塗膜構成樹脂との親和性があり、抽出効率上がるためと考える。

4. まとめ

建材等に用いられる塗膜から放出される揮発性有機化合物(VOC)に関連して、特にその放散が問題となるトルエン、エチルベンゼン、キシレンについて塗膜に含まれる残留する有機溶剤量の変化を経時で分析することにより、有機溶剤の放散速度を求めることができることを見出した。

本検討で開発した方法は、塗料タイプ、抽出溶媒種に関わらず、容易にかつ効率的にVOC放散速度を求めることができた。

表8 各種抽出溶媒における残留溶剤変化の近似式(塩化ビニル樹脂エナメル塗料系)

| | トルエン | エチルベンゼン | キシレン |
|----------|---|---|--|
| 二硫化炭素 | $y = 835.87x^{-0.5423}$ $R^2 = 0.993$ | $y = 183.36x^{-0.228}$ $R^2 = 0.9813$ | $y = 997.78x^{-0.1617}$ $R^2 = 0.974$ |
| メタノール | $y = 863.53x^{-0.5167}$ $R^2 = 0.9932$ | $y = 189.25x^{-0.1978}$ $R^2 = 0.9843$ | $y = 1089x^{-0.1535}$ $R^2 = 0.9678$ |
| 2-プロパノール | $y = 858.08x^{-0.5556}$ $R^2 = 0.9929$ | $y = 192.07x^{-0.2096}$ $R^2 = 0.9657$ | $y = 1096.6x^{-0.164}$ $R^2 = 0.932$ |

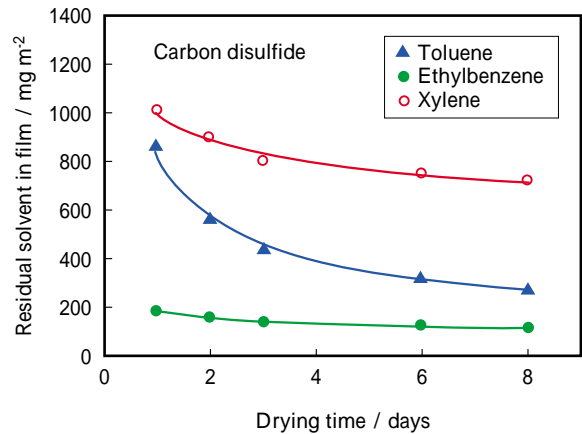


図7 抽出溶媒種による残留溶剤量の変化(二硫化炭素)

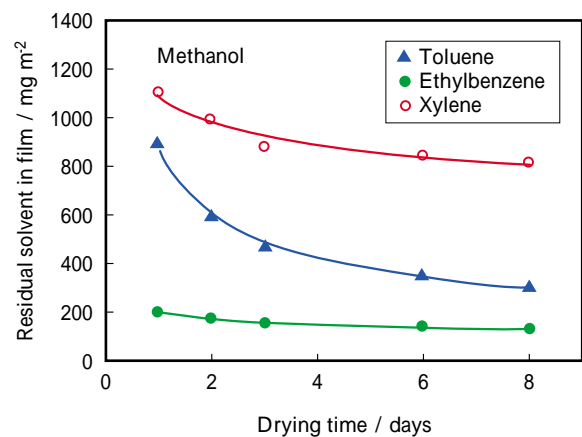


図8 抽出溶媒種による残留溶剤量の変化(メタノール)

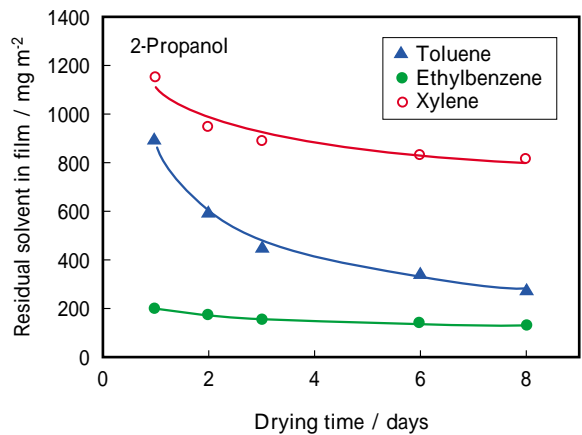


図9 抽出溶媒種による残留溶剤量の変化(2-プロパノール)

表9 各種抽出溶媒における放散速度（塩化ビニル樹脂エナメル塗料系）

| 乾燥日数 / days | 放散速度 / $\text{mg} (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ | | | | | | | | |
|----------------|---|---------|------|-------|---------|------|----------|---------|------|
| | 二硫化炭素 | | | メタノール | | | 2-プロパノール | | |
| | トルエン | エチルベンゼン | キシレン | トルエン | エチルベンゼン | キシレン | トルエン | エチルベンゼン | キシレン |
| 1 | 18.80 | 1.70 | 6.40 | 18.60 | 2.40 | 7.60 | 19.86 | 1.68 | 7.49 |
| 2 | 6.50 | 0.74 | 2.90 | 6.40 | 0.99 | 3.40 | 6.76 | 0.73 | 3.34 |
| 3 | 3.50 | 0.45 | 1.80 | 3.40 | 0.58 | 2.10 | 3.60 | 0.44 | 2.09 |
| 4 | 2.20 | 0.32 | 1.30 | 2.20 | 0.40 | 1.50 | 2.30 | 0.31 | 1.49 |
| 5 | 1.60 | 0.24 | 1.00 | 1.50 | 0.30 | 1.20 | 1.62 | 0.24 | 1.15 |
| 6 | 1.20 | 0.19 | 0.81 | 1.20 | 0.24 | 0.93 | 1.22 | 0.19 | 0.93 |
| 7 | 0.94 | 0.16 | 0.68 | 0.92 | 0.19 | 0.78 | 0.96 | 0.16 | 0.78 |

参考文献

- 1) JIS A 1901(2003)
“ 建築材料の揮発性有機化合物(VOC)、ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散速度測定法 - 小型チャンバー法 ”
- 2) JIS A 1901(2003)
“ 建築材料の揮発性有機化合物(VOC)、ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散速度測定法 - 小型チャンバー法 ”(解説書)
- 3) 村上周三、田辺新一：“ シックハウス対策に役立つ小形チャンバー法解説 ”、日本規格協会、(2003)