

グラフト重合高分子塗膜剤を用いる室内環境中ホルムアルデヒドの低減方法 Method for Decreasing HCHO in Indoor Air with Coating material of Graft-polymerization

正会員 下之園 孝^{*1} 正会員 大河原 忠義^{*1} 正会員 半田 晋也^{*1}
正会員 堀 雅宏^{*2} 学生会員 和久井 健洋^{*2}

Takashi SHIMONOSONO^{*1} Tadayoshi OHKAWARA^{*1} Shinya HANDA^{*1}

Masahiro HORI^{*2} Takehiro WAKUI^{*2}

^{*1} Grafton-Laboratories Inc. ^{*2} Yokohama National University

A coating material of chemical-adsorption polymer by graft polymerization was developed for decreasing formaldehyde. The material was evaluated by a simple method with a small glass chamber of a circulation system to evaluate the ability of both of sealing and adsorption of formaldehyde, respectively. The adsorption capacity was evaluated by TEA-dish method to measure the emission rate from parts in a new building. The material coated on veneer boards before application decreased HCHO concentration in a house to 0.006ppm. The material mixed with styren-butadien/methylolacrylamide adsorbent was effective to decrease emission of HCHO from the adsorbent.

はじめに

室内空気質対策として建材などから発生するホルムアルデヒド等のVOCの低減方法が求められている。吸着剤も種々考えられるが、筆者らはホルムアルデヒドに化学吸着の可能性のあるグラフト重合高分子塗膜剤を検討して来た^{1,2)}。グラフト重合高分子は従来、高純度水製造用のイオン交換樹脂膜やクリーンルーム用ガス除去フィルターとして実用されてきた³⁾のものであるが、筆者らは多糖類の澱粉基材と尿素、アクリル酸を混合し、官能基をグラフト重合により固定して、ホルムアルデヒド吸着性塗膜剤を製造する方法を開発してきた⁴⁾。本研究ではグラフト重合で導入する官能基の種類と吸着能の関係を検討するとともに、吸着等温線により基本的吸着能を求め、合板に塗膜した場合や接着剤に直接混合した場合の発散抑制能を測定することにより、汚染濃度低減用住環境改善建材としての評価をするとともに、実際の建築物に適用し測定する実証実験を行った。

2. 方法

2.1 吸着性塗膜剤の調製

基材をセルローズ微粉末とし次の材料を wt% でアクリル酸 5、グルコース 3、尿素 6、エタノール 5、メチルメタアクリルアミド 1.5、水 84.5 混合し、重合開始剤を添加後、酸素除去のために窒素を導入し、Co60 を用いて照射線量 1~5kGy で 5~8 時間照射して調製したエマルジョンを塗膜剤試料とした。なお、この実験に先立ち、アクリル酸のかわりにスルホン、スルホンアミドなどの官能基を導入したものを調整した。

2.2 性能評価方法

簡易循環型 6.5L ガラスチャンバー⁴⁾に試料を一定量塗布し、室温乾燥したセルローズろ紙 (ADVANTEC C、直径 9cm) を 2 枚挿入し、ブランクとして、ろ紙 2 枚のみを挿入した。これにホルマリン (37% HCHO 水溶液) 原液をそのまま、あるいは水で希釈したものをマイクロシリジで注入し、空気循環、あるいはマイクロファンを作動させて、HCHO を気化混合し、試料ろ紙への暴露を促進させた。本実験においてホルマリン添加気化後、チャンバーを 60 の恒温槽、約 30 分間放置し管壁への吸着分を離脱させ、室温に戻し、30 分間放置後測定した。この時、内圧の上昇を避けるために 5L バッグ (ポリエステル製) をチャンバーの循環口の一方に接続した。濃度は HCHO ガス検知管 (光明理化学 / ガステック) あるいは DNPH カートリッジ Sep - pak Exposure で捕集後、HPLC で分析し、相対濃度のモニターとしては定電位電解形濃度計 (新コスモス電機 XP308) を使用した。

吸着等温線の実験では、チャンバーに予め試験体を入れておき、ホルムアルデヒドガスは減圧導入した。高濃度ホルムアルデヒドガスはガラスフィルター付きバブラー中に、50ml のホルマリン (37%) を入れ、数百 ml/min で浄化空気を送入し、10L ポリエステル製サンプリングバッグ内に調製した。次の図 1 に示すように、真空ポンプで 1/2 気圧まで減圧し、直ちにコックをバッグ側に切り替えて大気圧に戻し、ファンを作動させた。

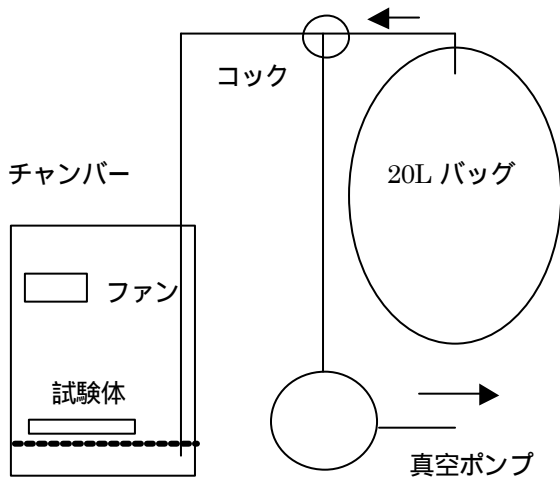


図1 チャンバーへのホルムアルデヒドの減圧導入法

2.3 発散制御能の保持

本剤をベニヤ合板に塗膜後乾燥し、JAS デシケーター法で発散量を測定し、3ヶ月間、室温、清浄空間で保存後、再度測定した。

2.4 建築現場における評価方法

室内空気の測定は厚生労働省法のDNPH法によりカルボニル類を定量した。部位別発散速度と寄与率はトリエタノールアミン添着濾紙/アルミ皿法によってHCHOを捕集し、AHMT吸光光度法により定量して求めた⁵⁾。アルミ皿は直径20cm、深さ1cmのもので、内側に濾紙を固定し、周縁をビニルテープで固定して用いた(図2)。

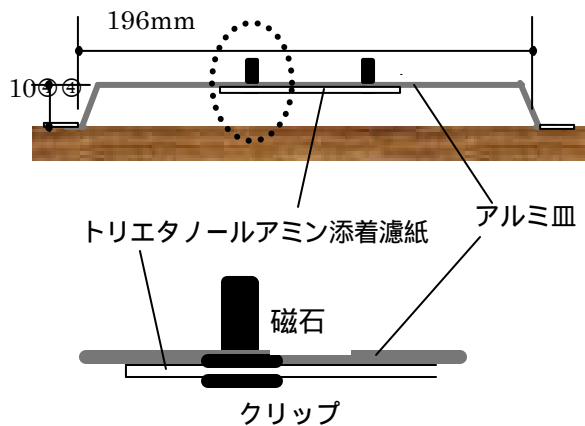


図2 トリエタノールアミン濾紙/アルミ皿法 (床からの発散速度の測定例)

3、結果及び考察

3.1 官能基の吸着能への影響と他の塗布剤との比較

グラフト重合塗膜剤で官能基としてアクリル酸、スルホン酸、スルホンアミンを導入したもの(水分85%)をそれぞれセルローズ濾紙上に1g塗布した。塗布剤のアジピン酸ジヒドラジド(塩化カルシウム、尿素との混合物、水分89%)も1g塗布し、試料とした。この液は入

手直後と3ヶ月室温で放置したものについて行った。120 μ gのホルムアルデヒドを暴露し、30分~2時間後のチャンパー内濃度を測定した。ブランク(塗布しない濾紙のみ)との濃度比を各時間でとったものを図3に示した。

この結果からいずれも吸着能があることが明らかになったが、特に吸着能はスルホンアミンが優れていた。ここでは塗膜剤として操作性に影響を与える粘度、塗膜した後の色調(黄ばみ)のないことなどを総合的に判断して、2.1で示した配合比とした。なお、アジピン酸ジヒドラジドを主剤とする塗布剤は、入手直後と3ヶ月後を比較し差が認められた。

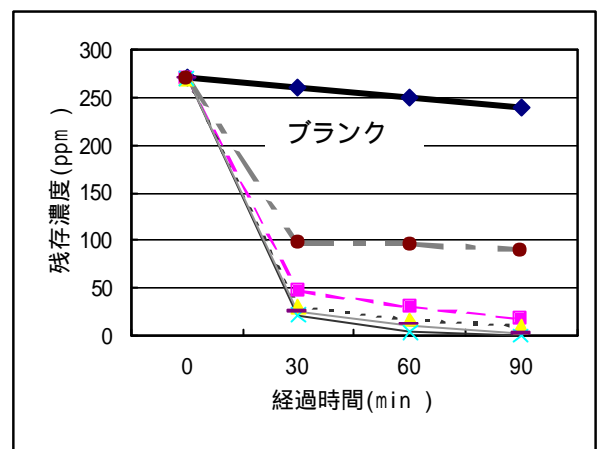


図3 官能基の種類及び他の塗布剤のチャンパー内濃度の経時変化

スルホン酸、アクリル酸、 \times スルホンアミン、アジピン酸ジヒドラジド(3ヶ月保存後使用)、アジピン酸ジヒドラジド(入手直後)

3.2 吸着平衡濃度及び吸着容量

本実験では、表面積を大きくとるためにセルローズろ紙に1g塗膜剤溶液を加え乾燥した。セルローズ自身の吸着はブランクとしてみているので、本実験による差は明らかに塗膜剤による。まず、ホルムアルデヒド導入量を変えて、平衡濃度(室温20~23)と吸着量との関係を求めた(図4)。中間の平衡濃度ではホルムアルデヒドを200ppmの添加を2~8回繰り返したものである。平衡濃度500ppm以上の高濃度のデータのみはホルムアルデヒドの減圧導入でなく、ホルマリン原液を繰り返し導入し、気化したホルムアルデヒドの吸着を見たもので、再度加熱放置後、試料の平衡濃度から60mg/g以上の吸着容量とみなせるが、物理吸着分も含まれると推察される。一方、数10ppm以下の濃度になるように繰り返して注入した時、平衡濃度は0.03ppm以下に到達した。厚生労働省のガイドライン値0.08ppm以下の低濃度で、少なくとも6mg/gの吸着容量のあることが確認された。ここではマイクロファンで攪拌2時間でほぼ平衡に達すると見たが、例えば平衡濃度が20ppmのとき、さらに12時間放置すると

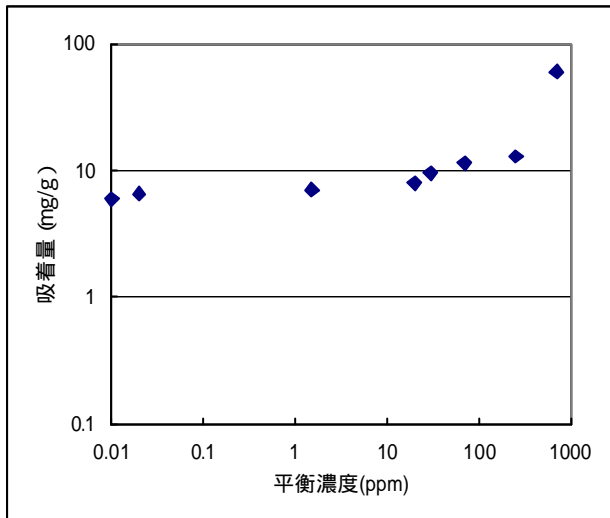


図4 濾紙に塗布した塗膜剤の吸着等温線
グラフト重合塗膜剤 アジピン酸ジヒドラジド

0.03ppm 以下に低下した。なお、吸着等温線で吸着容量が低濃度側でほとんど低下していないこと、1/2 減圧でも吸着したホルムアルデヒドの脱離がほとんど見られなかったことから、本塗膜剤のホルムアルデヒド吸着は化学吸着であると推察された。比較のために、3.1 で用いたアジピン酸ジヒドラジドを主剤とする塗布剤についても見た。この結果、塗布剤は同じ平衡濃度でもかなり吸着容量が低いことが認められた。グラフト重合塗膜剤とこの塗布剤は特に塗布剤は主成分の含有率、製造後の時間と保存条件の影響もあると考えられるので単純な比較は出来ない。しかし、このデータが入手3ヶ月後の試料であること、図3の結果と合わせて考えるとアジピン酸ジヒドラジドの不安定性によるものと考えられる。なお、グラフト重合塗膜剤は、いずれも製造後、3ヶ月以上室温でプラスチック容器に保存ものを試験体とした。

3.3 長期間保存後の発散抑制効果

FC2のベニヤからのHCHO発散を抑制するために本塗膜剤を添加直後と、3ヶ月後の発散量を測定した結果を表1に示す。この結果、原液では完全に、粘度を下げた1/5稀釈でもかなり発散量を低下することが可能であった。塗布量は100cm²当たり2gであった。

表1 塗布直後と3ヶ月後におけるベニヤからのホルムアルデヒド発散速度の比較(デシケーター法 mg/L)

経過時間	塗布条件		
	ベニヤのみ	1/5 稀釈	原液
塗布直後	1.3	0.1	0.0
3ヶ月後	1.6	0.1	0.0

3.4 接着剤への添加によるHCHO発散量の抑制

スチレン・ブタジエン共重合体(47%)とメチロール

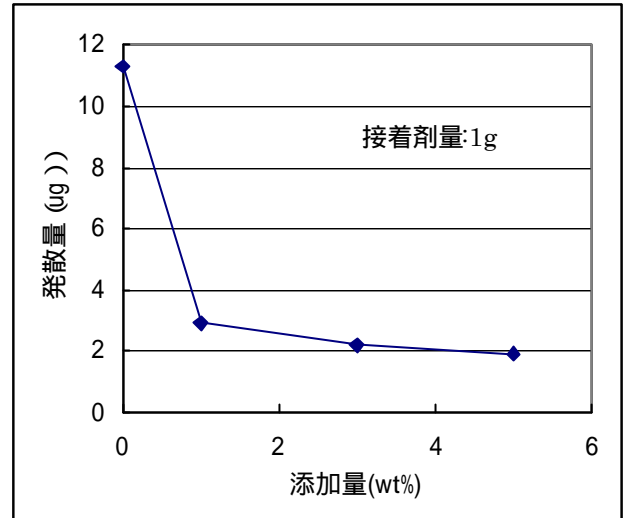


図5 接着剤への直接添加法における添加量とホルムアルデヒド発散量(塗布後7時間の総量)の関係

アクリルアミド(1.5%)接着剤はホルムアルデヒドを発散する。使用前の接着剤に本剤を添加混合し、アルミ皿に1g塗布後、簡易循環法で測定した。7時間のHCHO発生量及び、本剤を5~3wt%添加した時の発生量を図5に示した。本剤を直接添加する効果が確認されたので、今後最適適用条件を決定するために長時間後の抑制効果及び添加率と接着強度の関係、官能基量の影響も検討する。

3.5 部位別発散量による評価

異なった時期に2つの別仕様(RC)の1DK(38m²)と3LDK(85m²)の集合住宅を用いて評価実験を行った。前者は同じ仕様の部屋が複数あり、下地の段階から対策処理した場合としない場合の比較実験が可能であった。後者では各部屋における建材からの発散量を塗膜処理前後で比較した。その結果を図6及び表2に示した。なお、塗布後、低発生速度になるために、定量下限以下とな

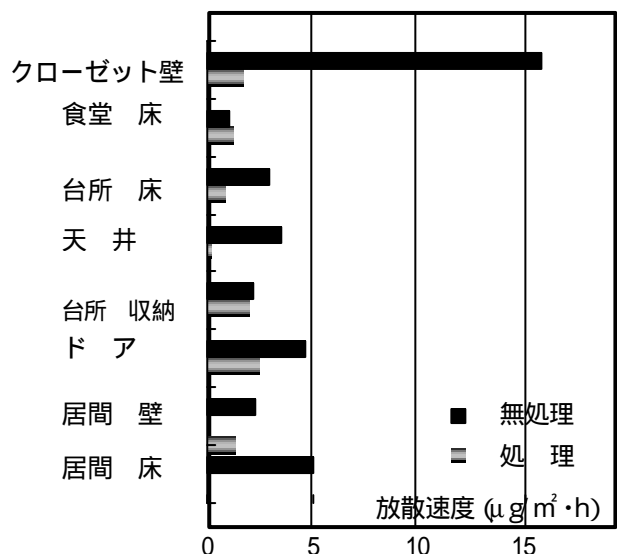


図6 部位別ホルムアルデヒド放散速度

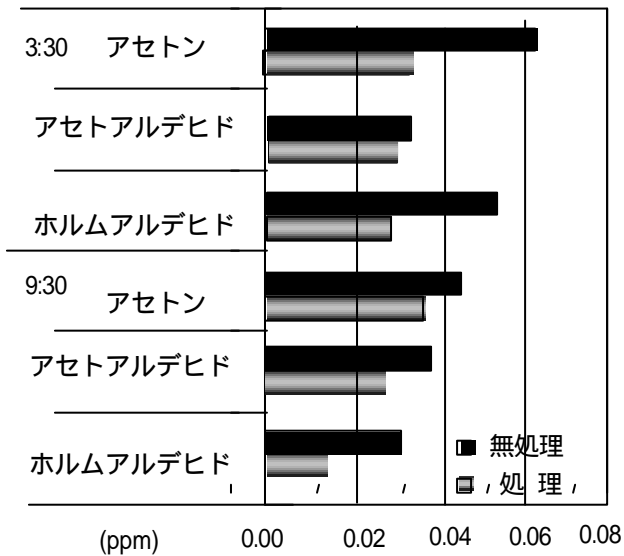


図7 塗膜処理前後の室内空气中カルボニル化合物濃度

る(<0.5)場合もあった。塗布により発散が抑制されていることが部位別に定量的に求められた。特に親水性の合板でできたクローゼット壁面は効果が確認できたが、撥水性の床やシステムキッチンの化粧板表面には塗布できなかった。

図7は図6と同じ部屋でカルボニル化合物の気中濃度を処理17日後に並行測定した結果である。ホルムアルデヒドは他の化合物より減少し、半減した。

3.6 新築住宅への適用

木造2階戸建住宅(193 m²)で部材の段階で、本剤を合板Fc0 162 m²に対して9.8L、フローリング材Fc0(136 m²)に6.2L塗膜した。下地完成段階で、窓などを閉め、5時間放置後測定した気中濃度は0.006ppm(10、54%、換気回数0.55)であった。室温と換気回数を勘案しての低濃度である。

グルコースを基材とし官能基を導入したグラフト重合高分子はホルムアルデヒドの化学吸着として機能し、また親水性が大きく水を稀釈剤とする塗膜剤とすることができた。

参考文献

- 堀 雅宏、揚建萍：室内環境改善のための塗膜材料性能試験方法の検討室内環境学会誌 VOL3 NO.2 162(2000)
- 堀 雅宏、半田晋也、和久井建洋：グラフト重合高分子吸着剤を用いる室内環境中ホルムアルデヒド低減方法の検討、pp.125~126(2002)
- 須郷高信：グラフト重合高分子によるイオン交換繊維、吸着技術ハンドブック、pp.330~337、NTS(1993)
- 大河原忠義：特許番号 2643823、吸着材料及びその製造方法(1997)
- 堀 雅宏、塚原弘泰、岩田利枝：平成13年度空気調和・衛生工学会学術講演会公演論文集 pp.673~677

表2 塗膜処理前後における部位別ホルムアルデヒド発散速度及び発散量

部屋	部位	発散速度			部位面積 m ²	放散量	
		塗布前 μg/m ² ·h	塗布後 μg/m ² ·h	減少率 (%)		塗布前 μg/h	塗布後 μg/h
リビング	壁	1.9	<0.5	>73	42.5	80	<21
	床(暖房無し)	2.38	1.55	35	8.2	19.6	12.8
	床(暖房有り)	12.3	7.84	36	19.3	237.5	151.4
	天井	2.7	<0.5	>81	27.6	74.5	<37
	クローゼット	14.65	1.23	92	0.7	10.5	0.9
洋室 暖房無し	床	0.68	0.8	13	8.1	5.5	6.5
	壁	2.6	<0.5	>80	26.1	67.6	<13
	クローゼット	12.2	<0.5	>95	0.6	7.3	0
寝室暖 暖房有り	床	3.34	1.23	64	11.1	37	13.6
	壁	1.96	<0.5	>76	30.1	58.9	<30
	クローゼット	11.13	1.01	91	1.3	14	1.3