

# デシケータ法による塗膜からのホルムアルデヒド放散量測定

Determination of Emission Quantity of Formaldehyde from Coating Film by Desiccator Method

技術開発部門 研究部 研究第一グループ  
Technology Division Basic Research Dept.  
Basic Research Group No.1



桑原 幹雄  
Mikio KUWAHARA



永井 昌憲  
Masanori NAGAI

## 要 旨

揮発性有機化合物による室内環境対策として、塗膜からのホルムアルデヒド放散量による塗料の等級化が行われ、その品質確認の測定法としてデシケータ法が多用されている。これを塗料の研究開発に適用するため、捕集条件や分析操作の簡略化などについて検討した。

その結果、捕集では塗膜面積を増やし、吸光度測定では吸収セルを長くして吸光度を上げることで低濃度の測定が可能になり、測定値の変動も小さくなった。分析操作では、捕集溶液や発色溶液の安定性などを検討することで簡便性が向上し、分析時間を短縮させることができた。従来の方法に比べ、多種の塗膜を迅速に評価し、且つ低濃度の測定が可能であり、塗料の研究開発に有用な一評価手法が確立できた。

## Abstract

Coatings are classified by formaldehyde emission quantity from the coating films for an indoor environment countermeasure by volatile organic compounds. The desiccator method is widely used as a measuring method to verify the coating quality. In order to utilize the method for researching and developing the coatings, we examined collection conditions and simplification of the analysis operation. As a result, we developed a low-concentration measurement method and reduced measurement value variation by making the

coating area larger for easier collection and making absorption cells longer to achieve higher absorbancy in the absorbance measurement. The analysis operation was simplified and the analysis time was shortened by carefully studying the stability of the collection solution and chromophoric solution. Our method has advantages such as quick evaluation of various coatings and low-concentration measurement in contrast to conventional methods, and we have therefore established a useful evaluation method for researching and developing the coatings.

## 1. はじめに

塗膜から放散するホルムアルデヒドやトルエンなどの揮発性有機化合物 (VOC) が、シックハウス症の一因と考えられている。そのため建築基準法の一部が改正され、ホルムアルデヒド放散量による塗料の等級化と、それによる塗装面積の制限が設けられた。ホルムアルデヒド放散量の品質確認には、その簡便性からデシケータ法が多用され、「JIS K 5601-4-1 塗料成分試験方法-第4部:塗膜からの放散成分分析-第1節:ホルムアルデヒド」(以下、塗料成分試験方法と記す)が規格化されている<sup>1)</sup>。デシケータ法は日本独自の測定法であり、古くからJASおよびJIS規格で示され、建築材料の評価に用いられてきた<sup>2)</sup>。

塗膜からのホルムアルデヒド発生機構は次のように考えられている。熱硬化形塗料で配合されるアミノ樹脂は、

尿素などのアミノ基を有する化合物にホルムアルデヒドを付加縮合(メチロール化)させ、さらにメタノールなどでエーテル化したものである。このメチロール化反応で使われなかった未反応成分が遊離ホルムアルデヒドとして放散される<sup>3)</sup>。油変性ポリエステル樹脂塗料や合成樹脂調合ペイントなどで配合される油脂類については、不飽和脂肪酸の二重結合が酸化分解し、ヘキサナルなどのアルデヒド類が発生することが知られている<sup>4)</sup>。それと同時にホルムアルデヒドの発生も指摘されているが、明確になっていない部分も多い。

室内環境対策用塗料の研究開発では、ホルムアルデヒドの放散を防ぐために様々な対策が施され、その試作品も膨大な数になり、それらを正確、且つ迅速に評価することが求められている。本研究では、デシケータ法の簡便性に着目し、塗料の研究開発におけるスクリーニング分析として適用させるため、従来より低濃度の測定が可能であり、且つ簡便性の向上を目的に検討した。

なお、デシケータ法と同様に「JIS A 1901 小型チャンバー法」による評価も実施しているが、最終製品の精密放散速度の計測に適用している。

## 2. 実験

### 2.1 試料

ホルムアルデヒドの放散抑制の検討では、合成樹脂調合ペイントにホルマリンキャッチャー剤を0~3%配合したものをを用いた。

焼付け温度と放散量の関係の検討では、アクリルメタクリル樹脂塗料を150 および170 で焼付乾燥させたものをを用いた。

塗膜の放置環境と放散量の関係の検討では、アルキドメラミン樹脂塗料を用いた。デシケータの玉蓋を少し浮かせて隙間を作り、そこにテフロンチューブを挿入し、一方には窒素(99.9999%)、もう一方には圧縮空気を10ml/minの流量で二週間ほど通気させ、その後、通常のデシケータ捕集で放散量を測定した。

実試料の分析では、合成樹脂調合ペイント、フタル酸樹脂エナメルおよび水系エマルジョンペイントを用いた。

### 2.2 デシケータ捕集

塗料成分試験方法に従い、ガラス製デシケータ(寸法240mm)の底部に蒸留水(300ml)を入れた結晶皿を置き、中板(ステンレス製金網)の上に塗装板を設置し、玉蓋を被せて24時間放置した。塗装板については、1枚(225cm<sup>2</sup>)から8枚(1800cm<sup>2</sup>)まで放散量との比例関係が確認されているが、実際には試験の扱いやすさおよび測定限界から試験板2枚(450cm<sup>2</sup>)が適切と判断し規定されている<sup>1)</sup>。しかし、本研究では、ホルムアルデヒド放散量が少ない塗料については、捕集率を上げるために試験板8枚(1800cm<sup>2</sup>)で実施した。

### 2.3 ホルムアルデヒド定量

デシケータ捕集された水溶液中のホルムアルデヒドは、アセチルアセトン吸光光度法で定量した。

分光光度計は、島津製作所製UV-3100PCを用いた。測定条件については、波長415nm、スリット幅3mmで実施した。吸光度測定では、吸光度0.8~0.2程度で誤差が少なく、この範囲内で分析することが望ましいとされている<sup>5)</sup>。本研究では、光路長10mmおよび100mmの吸収セルで測定し、分析値の変動抑制を検討した。

検量線の作成は、関東化学社製の水質試験用ホルムアルデヒド標準原液を希釈して用いた。分析操作については、JIS K 0102 工場排水試験方法<sup>6)</sup>(以下、工場排水試験方法と記す)のアセチルアセトン吸光光度法に従って実施した。ホルムアルデヒド放散量が少ないものは、規定よりも低濃度域の検量線を作成し、且つ100mm吸収セルを用いて測定した。この場合の試薬類の添加は2倍量とした。

共存成分の影響の検討では、関東化学社製ブタノール、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、ジエチレンジグリコールの特級試薬と、アクロス社製テキサノールの特級試薬を用いた。そして、各成分の1~500ppm溶液にホルムアルデヒド10μgを添加して分析した。

各種溶液の安定性の検討は、デシケータ捕集溶液、検量用ホルムアルデヒド標準溶液およびアセチルアセトン吸光光度法の発色試薬を共栓三角フラスコに空気を入れずに密栓して冷暗所に保管し、それらを一定期間

ごと分析した。なお、標準溶液と発色溶液については、新たに調整したものと保管したものを比較した。

発色溶液の安定性の検討では、蛍光灯が灯された室内に放置したものと、照明が当たらないようにカバーを被せたものについて比較した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 測定値変動

アセチルアセトン吸光光度法で低濃度のホルムアルデヒドを定量するため、1 $\mu\text{g}$ ホルムアルデヒド溶液を $n=6$ で調整し、吸収セルの長さによる測定値変動を確認した。

表1 光路長と測定値の変動

	1cmセル( $\mu\text{g}$ )	10cmセル( $\mu\text{g}$ )
n=1	1.0596	1.0118
n=2	1.1529	1.0050
n=3	1.1529	0.9958
n=4	0.9240	1.0118
n=5	0.8816	1.0151
n=6	1.0766	1.0067
CV%	11.01	0.69

表1の結果、10mm吸収セルは吸光度が低いために10%以上の変動が認められ、100mmの場合は吸光度が約10倍に向上し1%以内になった。これにより、ホルムアルデヒドの放散量が少ないものは、光路長を長くすることで分析精度が向上することが分かった。

#### 3.2 共存成分の影響

アセチルアセトン吸光光度法は、妨害物質が多いため蒸留分離の必要性が示されている<sup>6)</sup>。デシケータ法の抽出水には、ホルムアルデヒド以外にも水に溶けやすい物質が抽出される。そこで水系塗料の成膜助剤が分析値に与える影響について検討した。

図1の結果、ブチルセロソルブで顕著な影響が見られ、約100ppmからプラスの誤差が発生した。それ以外の成分の影響は小さかった。これによりブチルセロソルブを多量に含む塗料の評価では、その影響を考慮する必要がある。

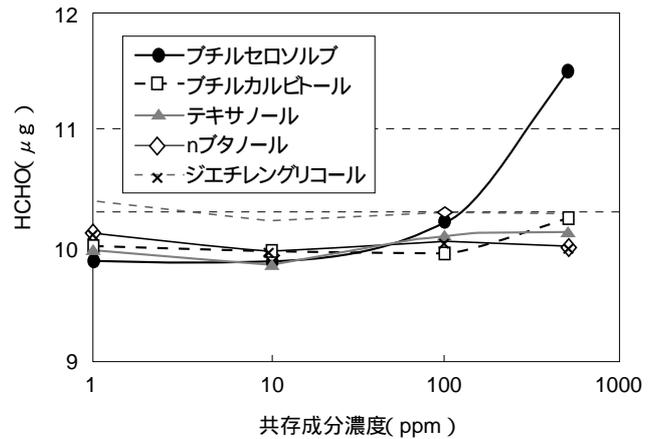


図1 ホルムアルデヒド量と共存成分の関係

#### 3.3 各種溶液の安定性

分析操作の簡便性を向上させるため、デシケータ捕集溶液、検量線用標準溶液およびアセチルアセトン発色溶液の安定性を確認した。

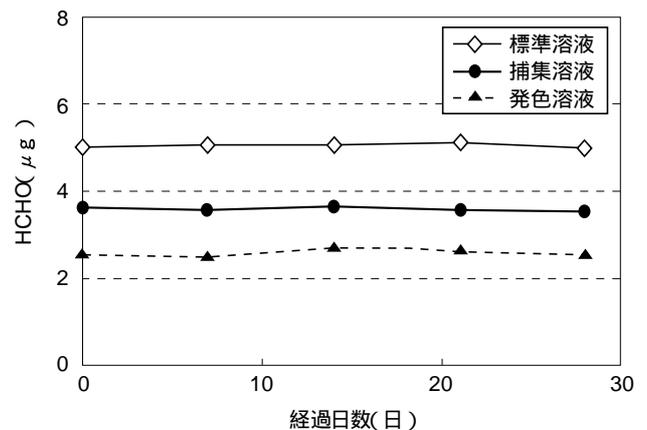


図2 各種溶液の経時変化

図2の結果、いずれの溶液も初期との変動が認められず一ヶ月間は保管できることが分かった。これによりデシケータ捕集のみを先行させることが可能なが分かった。

次にアセチルアセトン吸光光度法で多数の試料を測定する場合、分析が長時間になるため発色の安定性は重要である。ここでは発色溶液の放置環境による経時変化を確認した。

図3の結果、蛍光灯が当たる場所に放置した場合、2時間後から濃度低下が認められ、暗所に放置したものは、5時間後でも初期との変動は認められなかった。

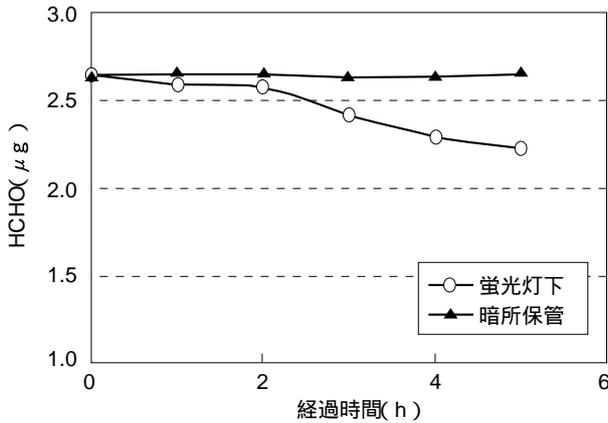


図3 発色後溶液の放置環境と吸光度変化

### 3.4 検量線

図4に工場排水試験方法の操作で作成した検量線を示した。これについては100mm吸収セルを用いて、さらには試験法で示されるより低濃度域の検量線を示した。

図5には参考として塗料成分試験方法で作成した検量線を示し、比較しやすいように縦軸の単位を合わせた。

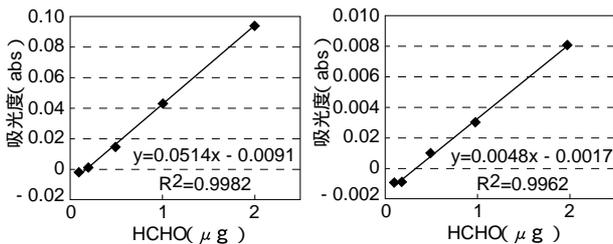


図4 工場排水試験方法による検量線

図5 塗料成分試験方法による検量線

この結果から、いずれの検量線もホルムアルデヒド量と吸光度に高い相関性が認められるが、100mm吸収セルを用いることで、より低濃度の測定が可能になった。

なお、検量線は二通りの作成方法がある。塗料成分試験方法では、ホルムアルデヒド濃度 (mg/l) と吸光度の関係を示す直線を作成し、測定で得られた値がそのままホルムアルデヒド濃度 (mg/l) になる。一方、工場排水試験方法は、ホルムアルデヒド量 (μg) と吸光度の関係を示す直線を作成し、試料中のホルムアルデヒド濃度 (mg/l) を算出する。これらと比較すると、塗料成分試験方法は、器具類を多用し操作が若干複雑になる。本研

究では、操作が簡便な工場排水試験方法を採用し、試験方法の簡略化を図った。

### 3.5 塗膜組成と焼付条件

古くから合板から放出されるホルムアルデヒドの捕捉にホルマリンキャッチャー剤が用いられてきた<sup>7)</sup>。それらは塗料にも配合され、化学的または物理的作用により放散を抑制している。ここでは化学的キャッチャー剤を配合した塗料の放散量を測定した。

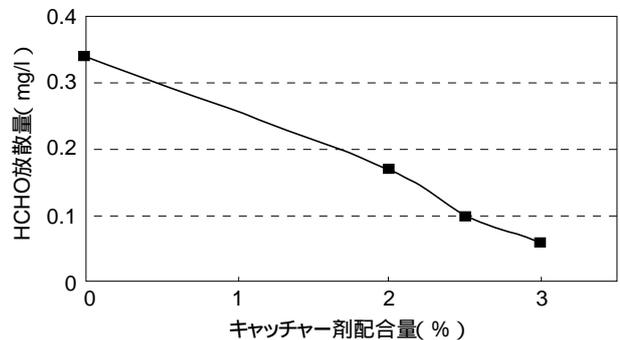


図6 キャッチャー剤配合量とホルムアルデヒド放散量の関係

図6の結果、キャッチャー剤の配合量を増加させると放散量が減少し、その効果を確認することができた。

次に塗膜中の遊離ホルムアルデヒドの除去性を検討するため、焼付温度とホルムアルデヒド放散量の関係を測定した。

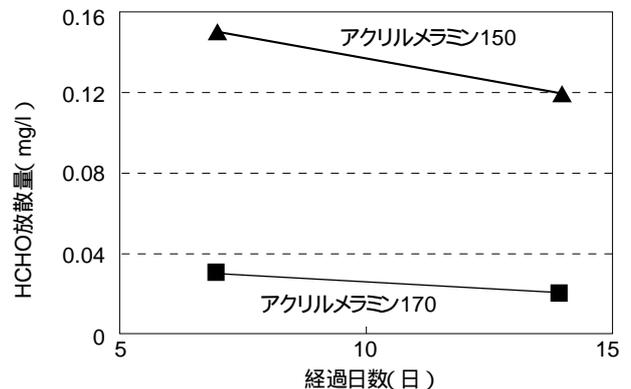


図7 焼き付け温度とホルムアルデヒド放散量の関係

図7の結果、塗装7日および14日後においても、焼付温度の高い方が放散量は少なかった。これにより焼付温度を高くすることによって、塗膜中の遊離ホルムアルデヒ

ドの放散が促進されるものと考えられる。

### 3.6 塗膜の放置環境と放散量の関係

不飽和脂肪酸を含有する塗料系では、その二重結合の酸化分解によりアルデヒド類の発生が指摘されている。ここではアルキドメラミン塗料について、塗膜の養生雰囲気の違いによる放散量を測定した。

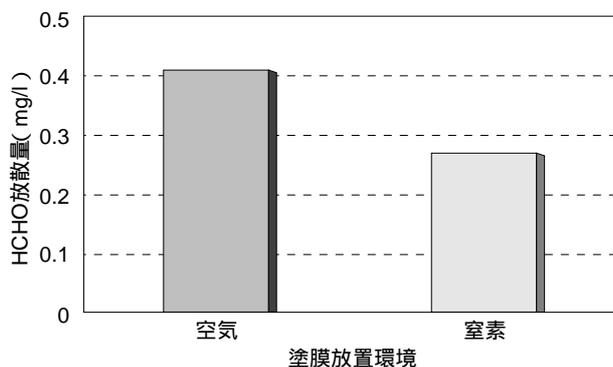


図8 塗膜放置環境とホルムアルデヒド放散量の関係

図8の結果、窒素より空気雰囲気で放置していた塗膜の方が放散量は大きくなった。これにより、酸化分解によるホルムアルデヒドの発生が推測される。

### 3.7 各種室内用塗料の測定結果

近年の室内環境問題により、水系エマルジョン塗料以外にもホルムアルデヒド放散量の少ないものが開発されている。ここでは居室内に塗装される代表的な塗料系の放散量を測定した。

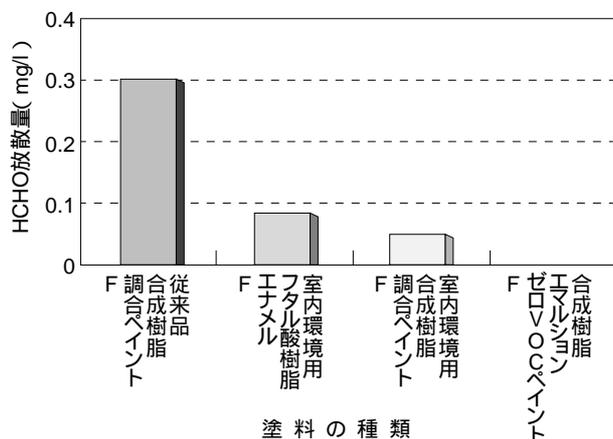


図9 各種室内用塗料のホルムアルデヒド放散量測定結果

図9の結果、室内環境用に開発された合成樹脂調合ペイントおよびフタル酸樹脂エナメルは、従来品に比べて放散量が非常に少なく、室内環境対策として有効な材料であることが分かった。なお、ホルムアルデヒド放散量が0.12mg/l以下のものは無制限に塗装可能であり、F で表示される。0.12 ~ 0.35 mg/lのものは床面積の2倍までとなり、F で表示される。

## 4. まとめ

ホルムアルデヒドが放散しない塗料を開発するため、樹脂の検討、キャッチャー剤の効果、焼付時間および温度の検討、経時変化など、様々な試験が必要で、試作される塗料も膨大な数になる。そのためこれらを迅速、且つ正確に評価するための簡便な試験法が求められていた。

今回、塗料成分試験方法をベースに捕集面積を増やし、吸光度測定時の光路長を長くすることで低濃度の測定が高精度に行えるようになった。また、各種溶液の安定性を確認し、検量線作成方法を検討することにより分析操作の簡便性が大幅に向上した。これらのことにより室内環境対策用塗料の早期開発に有用な一評価手法が確立できた。

### 参考文献

- 1) 日本規格協会：JIS K 5601-4-1塗料成分試験方法 - 第4部：塗膜からの放散成分分析 - 第1節：ホルムアルデヒド (2003)
- 2) 吉田洋一、表悦子：塗装工学 38 No.8 268 (2003)
- 3) 寺尾 修、武石 睦：DNTコーティング技報, No.3, 25 (2003)
- 4) 日本油化協会：油脂化学便覧
- 5) 日本作業環境測定協会：分析概論, 217 (1992)
- 6) 日本規格協会：JIS K 0102 工場排水試験方法, 71 (1998)
- 7) 黄 慶雲：日本接着協会誌, 12, No.5 (1976)