

自然塗料のホルムアルデヒド放散抑制

大野善隆*・北嶋俊朗**

*日田産業工芸試験所・*材料科学部

Reduction of Formaldehyde Generated from Natural Paints

Yoshitaka OONO*, Toshiro KITAJIMA**

*Hita Industrial Art Research Division. **Materials Science and Technology Division

要旨

塗料から放散するホルムアルデヒド(FA)を抑制するために、自然塗料や植物油脂塗料のFA放散量測定、およびFA吸着剤自体・単独のFA吸着能力を測定するとともに、油脂塗料モデルにFA吸着剤を添加・混入(混合)することによる当塗料からのFA放散量の抑制効果について検討した。その結果、自然塗料では油脂や樹脂の成分量や種類によって、また植物油脂塗料では油脂の成分量や種類によってFA放散量は異なること、および新たに工夫した吸着測定方法によってFA吸着剤自体のFA吸着能力が明らかになった。そのFA吸着能力の高い吸着剤(アミノ酸、ポリフェノール、尿素など)の混合によって、油脂塗料モデルのFA放散量を十分抑制できることがわかった。

1. はじめに

シックハウス対策のための改正建築基準法が平成15年7月1日から施行され、室内で使われる建材や塗料、接着剤等を対象とし、それらから放散されるホルムアルデヒド(FA)の放散量の多少によって室内での使用が制限された。一方、環境や健康面に対する安全性の意識が高まり、天然の植物油脂や樹脂に由来する自然塗料は木造住宅や木竹材・木竹製品に使われ、ここ数年の間に15億円市場に拡大している。植物油脂が主成分の自然塗料であっても、硬化乾燥時に一定量のFAを放散する¹⁾。中には改正建築基準法の等級区分F☆☆☆☆に合致しないものがあることもわかってきた。

本研究では、市販の自然塗料およびその原料である植物油脂塗料を用いて、放散FA量を測定・把握する。そして次に自然塗料から空気中に放散するFA量を抑制させる技術開発を目的として、塗料中にFA吸着能力の高いと思われる物質(FA吸着剤)を塗料中に添加・混入(混合)する方法によって、塗料から発生するFAを塗料中のFA吸着剤に吸着させ(Fig.1)、その効果を検討した。

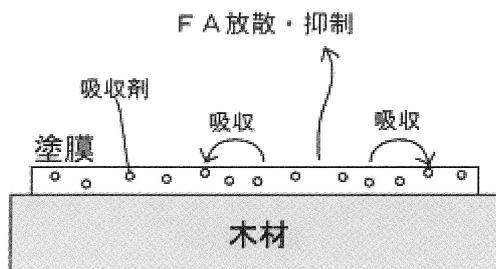


Fig.1 FA放散抑制の概念図

2. 実験方法

2.1 自然塗料及び油脂塗料のFA放散量

2.1.1 供試材料

Table 1 に示す主成分が異なる市販の自然塗料4種、およびTable 2 に示す塗料原料の油脂塗料9種を供試した。油脂塗料には標準量の乾燥促進剤(オクチル酸コバルト0.012%, オクチル酸ジルコニウム0.030%)を添加し、常温23°Cで24時間以内に硬化乾燥するように調整した。

2.1.2 塗布方法および養生

塗料メーカーの仕様(55g/m²)をもとに、塗料1.24gをガラス板(150×150×3mm)に刷毛で均一に塗布したものを試料とし、放散したFAが試料間で影響しないように適度に換気した23°C、50%RHの恒温恒湿器の中で養生した。

2.1.3 FA放散量の測定

JIS K 5601-14-1:2003(デシケータ法、塗料JIS)に準拠し、23°Cの条件下で、デシケータの底部に蒸留水300mlを入れた蒸発皿を置き、中板上に2枚の試験片(150×150×3mm)を立て、24時間後、FAを捕集した蒸留水をアセチルアセトン法により分光光度計で測定し、検量線より定量した。

2.2 FA吸着剤のFA吸着能力

2.2.1 供試材料

珪藻土、炭酸カルシウム、ポリフェノール(プロアントシアニン)、アミノ酸(グリシン、アラニン、アルギニン)、ゼラチン、尿素の8種をFA吸着剤として供試した。これらは、多孔質な構造で物理的にFAを吸着または官能基で化学的にFAを吸着することが想定される。

Table 1 供試した自然塗料の塗膜形成成分

試料	塗膜形成成分
自然塗料A	アマニ油ベース油脂変性テルペン樹脂
自然塗料B	アマニ油ベース重合油脂, 油脂変性テルペン樹脂
自然塗料C	アマニ油ベース重合油脂, 超長油アルキド樹脂
自然塗料D	サフラワー油, 桐油, ひまわり油, クルミ油

Table 2 供試した油脂塗料の塗膜形成成分

試料	塗膜形成成分
アマニ油	生アマニ油
重合アマニ油A	低度に生アマニ油を高温反応重合させた物
重合アマニ油B	中度に生アマニ油を高温反応重合させた物
重合アマニ油C	高度に生アマニ油を高温反応重合させた物
サフラワー油	生サフラワー油
桐油	生桐油
クルミ油	生クルミ油
荏油	生荏油

2.2.2 FA吸着能力の測定

FA放散量の測定方法(2.1.3)を応用し,ここでは新たに工夫した吸着装置(Fig.2)によってFA吸着剤自体のFA吸着能力を測定した。

23°Cの条件下で,デシケータの底部に蒸留水300mlを入れた蒸発皿を置き,中板上に100mlのビーカーを置きその上にFA発生源のFA水溶液(0.05%)を1ml滴下した直径150mmの濾紙を置く。また,蒸留水にFA吸着剤を溶かした水溶液(10%)1gを均一に塗布した直径70mmの濾紙を入れたシャーレを中板上に置く(Fig.2)。24時間後,FAを捕集した蒸留水をアセチルアセトン法により分光光度計で測定し,検量線より定量した。

FA吸着剤のFA吸着能力を $FA吸着能力 = \{1 - (試料のFA濃度 / ブランクのFA濃度)\} \times 100$ で評価した。

2.3 FA吸着剤を混合した油脂塗料モデルのFA放散量の抑制効果

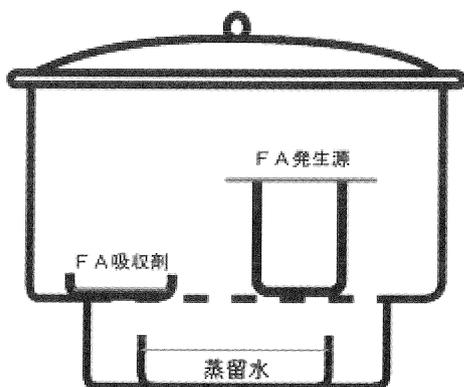


Fig.2 FA吸着能力の測定方法

2.3.1 供試材料

FA吸着能力を確認したFA吸着剤1g(プロアントシアニジン, グリシン, アラニン, 尿素:4種)を,それぞれ乳鉢で粉碎し,その中にFA放散量を確認した油脂塗料モデル(重合アマニ油A)を加え十分に練り混み全量20gに調整したものを供試した。

2.3.2 塗布方法および養生

2.1.2と同様とした。

2.3.3 FA放散量の測定

2.1.3と同様とした。

3. 結果及び考察

3.1 自然塗料および油脂塗料のFA放散量

Fig.3に自然塗料のFA放散量の経時変化を示す。FA放散量は養生日数の経過とともに減少した。自然塗料やその原料である油脂塗料の硬化乾燥は,塗料中の不飽和脂肪酸の酸化重合反応によるもので,それと同時にFA等が発生する¹⁾。硬化乾燥の初期では酸化重合反応が活発でFAが多く放散し,硬化乾燥の終期に向かって酸化重合反応が低下しFA放散量が少なくなったと考えられる。自然塗料A,自然塗料B,自然塗料C,自然塗料Dの順にFA放散量が増加する。自然塗料Aなどの樹脂分が多く油脂分が少ない塗料はFA放散量が少なく,自然塗料Dなどの油脂成分の多い塗料はFA放散量が多い。このことは,硬化乾燥の酸化重合反応に関する油脂の成分量や種類などの違いによるものと考えられる。塗料JISでは養生7日のFA放散量で,F☆☆☆(0~0.12mg/L),F☆☆☆(0.12~0.35mg/L),F☆☆(0.35~1.8mg/L)に等級区分しており,養生7日の測定値を等級区分すると,自然塗料AはF☆☆☆☆,自然塗料Bと自然塗料CはF☆☆☆☆,自然塗料DはF☆☆となった。また,養生21日でFA放散はF☆☆☆☆には収まることがわかった。

Fig.4とFig.5に油脂塗料のFA放散量の経時変化を示す。自然塗料と同様に養生日数の経過とともにFA放散量は減少した。アマニ油よりも重合アマニ油の方がFA放散量が少なく,重合アマニ油A,重合アマニ油B,重合アマニ油Cの順にFA放散量

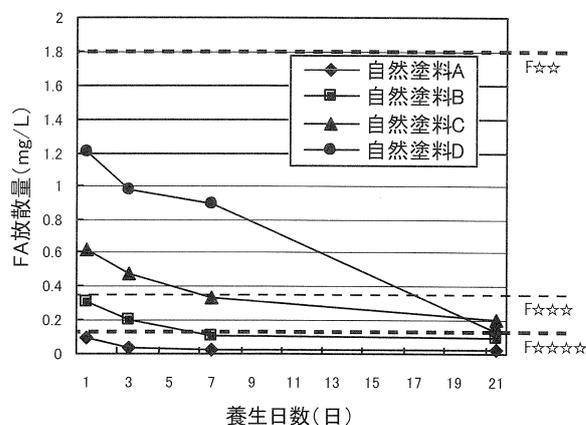


Fig.3 自然塗料のFA放散量の経時変化

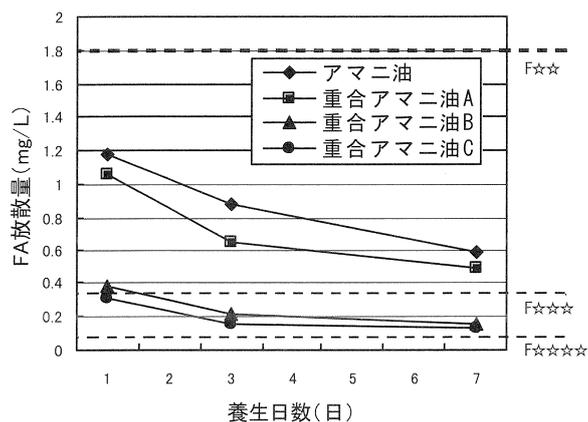


Fig. 4 油脂塗料のFA放出量の経時変化

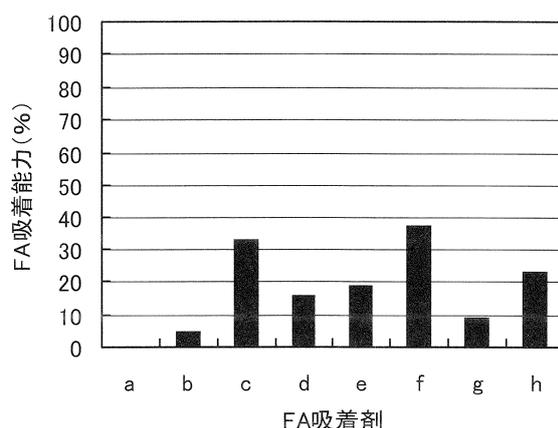


Fig. 6 FA吸着剤のFA吸着能力

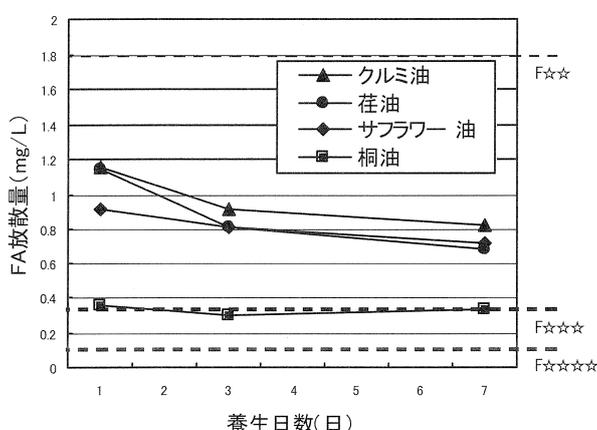


Fig. 5 油脂塗料のFA放出量の経時変化

Table 3 FA吸着剤のFA吸着能力

記号	試料	FA濃度
BL	ブランク	1.77
a	珪藻土	1.77
b	炭酸カルシウム	1.69
c	プロアントシアニジン	1.19
d	グリシン	1.49
e	アラニン	1.43
f	アルギニン	1.11
g	ゼラチン	1.62
h	尿素	1.37

が少ない。重合アミノ油は、生アミノ油を加熱(250~300°C)し分子中の不飽和基を互いに結合させ、分子量が増大し分子中の不飽和基が減ったもの²⁾であるため、アミノ油より硬化乾燥時の酸化重合反応が少なく、FA放出量が少なくなっていると考えられる。クルミ油、荳油、サフラワー油のFA放出量はアミノ油に類似しているが、桐油のFA放出量は少なかった。このことは、油脂に含まれる不飽和脂肪酸の種類や量などの違いによるもの¹⁾と推定される。

3.2 FA吸着剤のFA吸着能力

Table 3 と Fig. 6 にFA吸着剤のFA吸着能力の関係を示す。多孔質な構造をもつ珪藻土にはFA吸着能力が認められず、炭酸カルシウムには若干認められた。アミノ基をもつグリシン、アラニン、アルギニンなどのアミノ酸やゼラチン、尿素にはFA吸着能力が認められた。このことは、アミノ基にFAが付加反応したためと推定される。塗料として利用可能なポリフェノールの一つであるプロアントシアニジンにもFA吸着能力が認められた。これも、アミノ酸等と同様にプロアントシアニジンがもつ官能基にFAが付加反応したためと推定される。

3.3 FA吸着剤を混合した油脂塗料モデルのFA放出量の抑制効果

FA吸着能力の低かった珪藻土、炭酸カルシウム、ゼラチンを実験から除外した。またFA吸着能力の最も高かったアルギニンを混合した油脂塗料モデルは硬化乾燥不良を起こし24時間以内で硬化乾燥しなかったため、実用に向かないと判断しこれも除外した。

Fig. 7 にFA吸着剤を混合した油脂塗料モデルのFA放出量の経時変化を示す。油脂塗料モデルおよびFA吸着剤を混合した油脂塗料モデルのFA放出量は、油脂塗料モデル、プロアントシアニジン混合、アラニン混合、グリシン混合、尿素混合の順に減少し、自然塗料や油脂塗料と同様に、養生日数の経過とともに減少した。養生7日の測定値を等級区分すると油脂塗料モデルはF☆☆であるが、プロアントシアニジン混合とアラニン混合はF☆☆☆、グリシン混合と尿素混合はF☆☆☆☆となり、それぞれのFA放散抑制効果が認められた。このことから、塗料中にFA吸着能力の高いFA吸着剤を混合することにより、塗料から発生するFAを塗料中のFA吸着剤に吸着させ、空气中に放散するFA量を抑制させる方法の有効性を確認した。一方、これらのFA吸着剤は油脂に不溶であり、今回の実験で用いた乳鉢によるFA吸着剤の粉砕や油脂塗料との練り混み程度では塗膜表面にFA吸

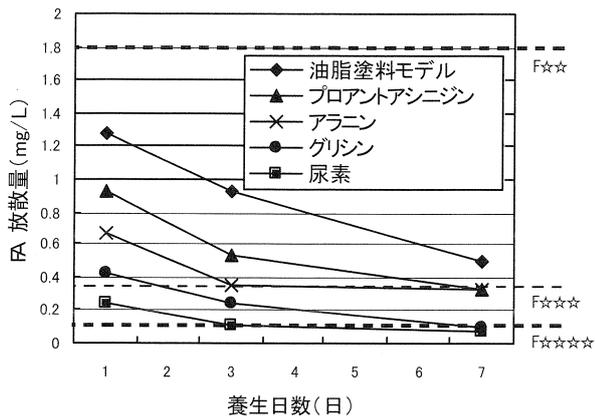


Fig. 7 FA 吸着剤を混合した油脂塗料モデルの
FA 放散量の経時変化

着剤粒子によるザラツキが残るとともに、数時間で塗料中に沈殿することがわかった。さらなる微粉砕ほか、FA 吸着剤の混合により塗料としての性能が低下することも考えられるので、実用上の耐久性試験を実施し、その影響を把握することも必要と考える。

4. まとめ

自然塗料から放散するホルムアルデヒド (FA) を抑制するために、自然塗料および植物油脂塗料からの FA 放散量測定や FA 吸着剤自体の FA 吸着能力を測定するとともに、油脂塗料モデルに FA 吸着剤を混合することによる FA 放散量の抑制効果について検討し、以下の結果が得られた。

- ①自然塗料では油脂や樹脂の成分量や種類によって、植物油脂塗料では油脂の成分量や種類によって、FA 放散量は異なることが判明した。
- ②選定した FA 吸着剤自体の FA 吸着能力が、新たに工夫した吸着測定方法によって明らかとなった。
- ③FA 吸着能力が明らかとなったアミノ酸、ポリフェノール、尿素などの混合により、油脂塗料モデルの FA 放散量が十分抑制できることがわかった。

謝辞

本研究の遂行にあたり、客員研究員としてご指導頂いた東京農工大学農学部 富永洋司助教授、並びに自然塗料を提供して頂いたアトリエ・ベル 鈴木光明氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) 吉田洋一：月刊建築仕上技術, 11 (2003), 40-43
- 2) 塗料便覧, 塗料便覧編集委員会編(1965), 145