

# グラフト重合高分子吸着材を用いるVOCの除去と発散制御

(第2報) 知覚性空気質の制御への適用

## Control of VOCs in Indoor Air with Adsorbent of Graft-polymerization and its Emission Control (Part 2) Application to Control of Perceived Air Quality

正会員 下之園 孝(物産グラフトン) 正会員 大河原 忠義(物産グラフトン)

正会員 堀 雅宏(横浜国立大学)

Takashi SHIMONOSONO \*<sup>1</sup> Tadayoshi OHKAWARA\*<sup>1</sup>

Masahiro HORI\*<sup>2</sup>

\*<sup>1</sup> Bussan-Grafton Inc. \*<sup>2</sup> Yokohama National University

**ABSTRACT;** Emulsion of chemical-adsorption polymer by graft polymerization developed for decreasing formaldehyde was also applied to odor gases. The material was evaluated by adsorption isotherm and concentration time courses with a small glass chamber of a circulation system and in field of new buildings. The polymer mixed to acrylic resin paint effected on decreasing formaldehyde emitted from melamine resin. The polymer mixed to agar gel was effective on ammonia and formaldehyde. The polymer mounted on dry tofu refuse decreased rapidly concentration of ammonia.

### 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。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。多糖類の澱粉基材と尿素、アクリル酸、アミノ基を混合し、官能基をグラフト重合により固定してカルボニル化合物など極性のある物質に対して吸着性を有する吸着性高分子基材を製造する方法を開発し、主に塗膜剤として、ホルムアルデヒドなどの吸着除去特性や発散抑制の能力の評価をチャンバー及び実住宅で行って来た<sup>1)2)3)</sup>。本研究ではアクリル樹脂塗料に基材を直接混合して塗布した場合のホルムアルデヒドの発散抑制能、基材を層状のゲルとして用いた場合のホルムアルデヒドの吸着能、及びアンモニアに対する塗膜基材の吸着特性、粒状物質に基材を添着した場合の吸着能、また基材塗膜によるアセトアルデヒドやトリメチルアミンに対する除去能の測定評価を行った。

### 1. 方法

#### 1.1 吸着材の調製

基材をセルロース微粉末とし、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 79.5 を混合しモノマーとした。重合開始剤を添加後、酸素除去のために窒素を 30 分バブリングし置換した後 Co60 を用いて照射線量 1~5kGy で 5~8 時間照射して得たエマルジョンを基材とした。

#### 1.2 性能評価方法

チャンバー試験：簡易循環型 6.5Lガラスチャンバー<sup>4)</sup>に、試料を 1g 塗布して室温乾燥したセルローズろ紙 (ADVANTEC C、直径 9cm) を 1 枚挿入した。これに前報のホルムアルデヒドと同様にアセトアルデヒド、アンモニアやトリメチルアミンをシリンジで注入、ファンを動作させて試験体に暴露させた。室温で約 30 分から 24 時間放置し、一定時間ごとにチャンバー内の濃度を測定した。濃度はガス検知管ではサンプリング口からDNPH

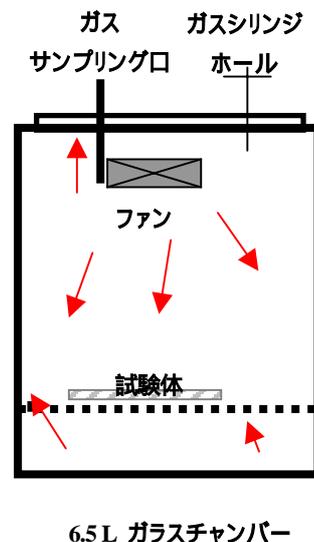


図 1 ガラスチャンバー試験装置 (ガスシリンジホールからガスを注入、検知管ガスサンプリング)

サンプラーでは外部のポンプとロータメータにより循環採取し測定した。

ゲル状試料：ホルムアルデヒドの吸着等温線で評価した基材を寒天を主剤とした担体に 12wt% 添加して固めたゲル状のものを円筒容器（直径 8cm、ゲル表面までの距離 2cm）に調製した。この試料では大量の水分が蒸散するために循環部の DNPH サンプラーの後段に粒状の過塩素酸マグネシウム充填層を挿入して通気して除湿した。

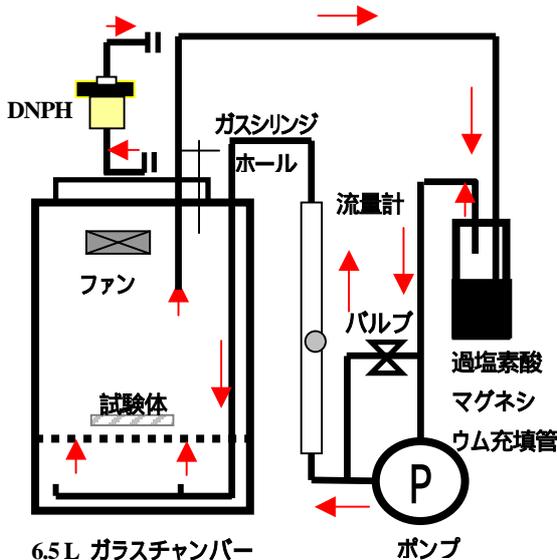


図 2 簡易循環型チャンバー（ゲルを試験するために乾燥剤として過塩素酸マグネシウム充填管を挿入した場合）

メラミン塗装鋼板からのホルムアルデヒド放散抑制：  
10L テドラバッグの 1 辺を開放してメラミン塗装鋼板（両面塗膜）試料 5 × 8cm を 2 枚挿入してから再度封入後、清浄空気 6L を送入して 24 時間放置後、恒温槽で 65 °C、2 h 加熱発散させてから室温中でバッグ内の空気を全量 DNPH サンプラーに通して捕集し、HPLC で定量した。なお、鋼板への塗膜試料はアクリル樹脂塗料に基材を 20wt% 混入した塗膜剤及びアクリル樹脂塗料のみを塗布して 12 時間風乾して調製した。

## 2. 結果及び考察

### 2.1 アルデヒドへの適用

#### (1) アクリル樹脂塗料と基材の混合塗膜剤によるホルムアルデヒド発散抑制

メラミン塗装鋼板（製造後約 3 ヶ月を経たもの）からホルムアルデヒドが発生する。市販の製品の実測例では 23 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ （22 °C、24h、ヘッドスペース法）であった。なお、この発散量は加温で促進され、例えば 65 °C では 358 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ であった。これにアクリル樹脂塗料と基材を混合した処理剤 250mg/100 $\text{cm}^2$  を塗布した試料とアクリル樹脂塗料のみを同量塗布したものを 65 °C での加速試験

で比較した。この結果、無処理、アクリル樹脂塗料のみ、基材を 20% 混合した試料の発散量はそれぞれ、504、43、4.2 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ であった。このことはアクリル樹脂塗料のみでもメラミンから発散するホルムアルデヒドの抑制効果はあるが、本基材の吸着能により抑制効果が増すことを示している。なお、混合塗膜剤の吸着効果はチャンバー試験でも確認されている。

表 1 メラミン樹脂塗装鋼板におけるホルムアルデヒドの発散と基材添加アクリル樹脂塗膜剤の発散抑制効果

温度(°C)	発散量( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ )	温度(°C)	発散量( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ )
22	23	65(*1)	504
35	42	65(*2)	43
45	75	65(*3)	4.2
55	205		
65	358		

\*1 無処理、\*2 アクリル樹脂塗料のみ、\*3 基材添加

#### (2) ゲル状吸着材のホルムアルデヒド除去特性

乾燥剤として過塩素酸マグネシウム充填層を挿入して通気したが、図 3 より直後と 10 分後の差より、過塩素酸マグネシウムを含むガラス壁のみでも相当初期吸着が認められた。これと寒天ゲルだけの 10 分後の濃度との比較から寒天ゲルでの吸着除去のあることが分かる。寒天ゲルと本試料との差により、基材を 12% 添加したことによる除去効果が証明された。濃度の経時変化は内壁への吸着と漏洩による自然減衰があるものの、空間中のホルムアルデヒド分子とゲル表面との接触の累積結果である。

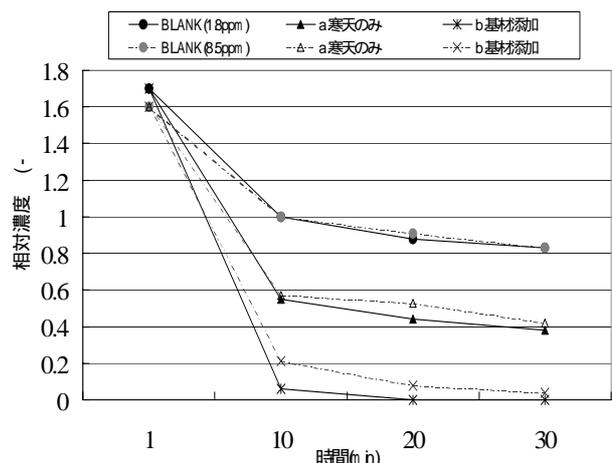


図 3 ゲル状吸着剤のホルムアルデヒド除去効果（ゲルなしの 10 分後の相対濃度を 1 として示した）

添加濃度は 10 分後の濃度で 8.5ppm、1.8ppm の 2 種類を比較したが、除去率にほとんど差は見られなかったが、今後、吸着等温線で評価する予定である。また、ゲルで

ホルムアルデヒドを直接捕捉反応するのは表面のみである。反応基成分の表面と内部とでの交換は起こりにくいと推察されるが、今後連続使用時と間欠使用時の差で検証する予定である。

フィールド試験：24時間密閉した新築集合住宅1DK(33m<sup>2</sup>)の濃度を測定した後、ゲルをプラスチック容器に入れたもの(表面積10×20cm<sup>2</sup>)を中央床上に置き、扇風機で24時間攪拌しながら放置した後30分間DNPH法で測定した。この結果、ホルムアルデヒド濃度は67μg/m<sup>3</sup>が37μg/m<sup>3</sup>となり、低減効果が確認された。

### (3)アセトアルデヒド除去特性

セルローズろ紙に塗膜した基材で吸着等温線を作成して評価した(図4)。ホルムアルデヒド<sup>1)</sup>と比較するとモル量で約1/2の除去能を示した。なお、除去速度はアンモニアよりやや遅い(図5)。

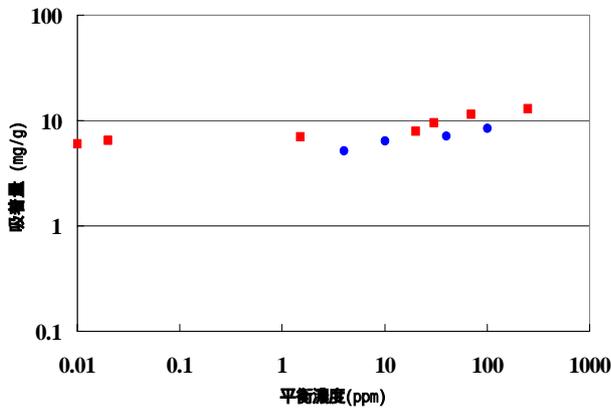


図4 アルデヒドの吸着等温線  
ホルムアルデヒド：□、アセトアルデヒド：○

## 2.2 アンモニア除去への適用

### (1)ろ紙に塗膜した基材挿入時

ろ紙に塗膜した基材挿入時におけるアンモニアの除去効果を挿入しない場合(ブランク)の経時変化と比較してみた。図5に示す結果よりアンモニアの除去効果が確認された。また、30分以内に比較的迅速に除去が進んでいることも確認された。

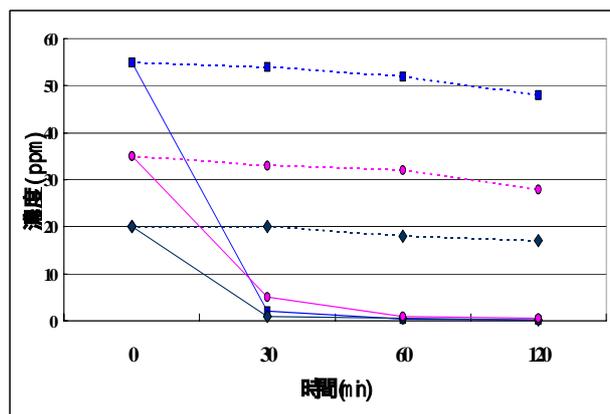


図5 ろ紙に塗膜した基材挿入時におけるアンモニア、トリメチルアミン、アセトアルデヒドの濃度の経時変化(それぞれ挿入しない場合の経時変化と比較) 基材挿入時(実線)、ブランク(点線) アンモニア：○、トリメチルアミン：□、アセトアルデヒド：△

アンモニアの吸着等温線を図6に示した。この結果は吸着容量はセルロ-ズ濾紙100cm<sup>2</sup>に1gの基材塗布で約10mgであり、アンモニアの臭気閾値の1ppmまで低減できることを示している。これは陽イオン交換能に起因する化学吸着によるものと考えられる。これに対してトリメチルアミンはその約1/10の除去能力であった。これはアルカリとしての解離度の差によるものと推察される。

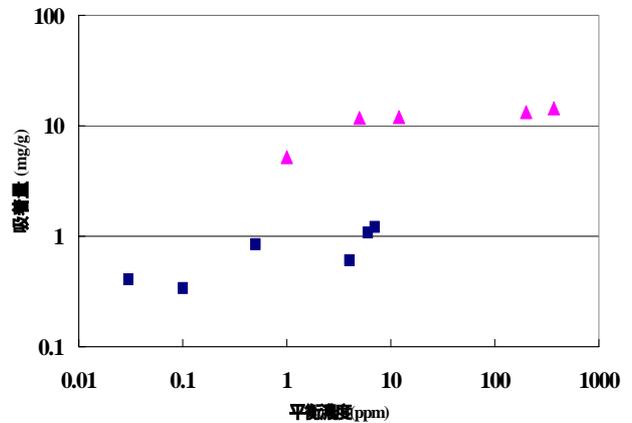


図6 アンモニア及びトリメチルアミンの吸着等温線(22) アンモニア：□、トリメチルアミン：△

### (2)ペット飼育用脱臭剤としての評価

廃棄物として扱われている豆腐カス(おから)を乾燥させ、基材を重量で3%添加しそれをペレット状に成形したものをチャンバーの底部に50g敷いてアンモニアを添加したときの濃度変化をみた結果を図7に示した。市販の粘土鉱物(ゼオライト)を主成分としたものと比較

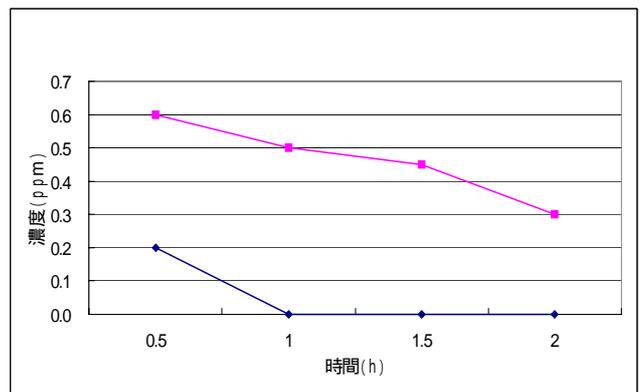


図7 豆腐おからに添着した基材と市販のゼオライト粒子のアンモニア除去特性の比較(グラフ下側が基材)

して少なくとも除去速度の点で優れていることが分かる。  
 また、細粒状のおからでセルローズと同程度に基材が除去反応に寄与するとすると除去容量は約15mgで、10ppmの臭気では200Lに相当する。

(3)ゲル状吸着剤によるアンモニアの除去

アンモニアについての結果を図8に示す。ホルムアルデヒドと同様に測定した。アンモニアは溶解度が高いため寒天ゲルだけでも相当吸着があり、10ppmの低濃度では基材添加ゲルとの差が見られなかったため100ppmのオーダーで経時変化をみた結果、差が見られたことからアンモニアについても基材添加の効果のあることが確認された。

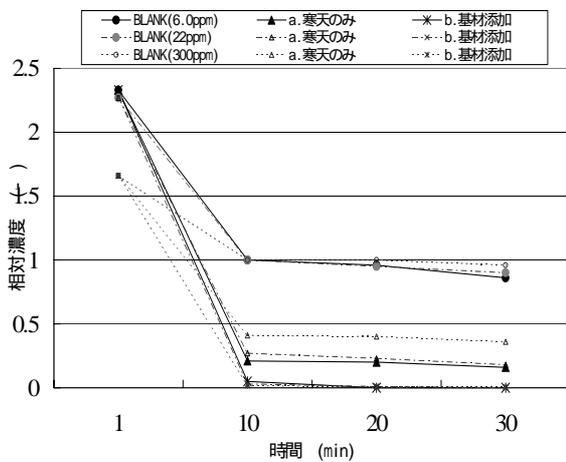


図8 ゲル状吸着剤のアンモニア除去効果  
 (ゲルなしの10分後の相対濃度を1として示した)

2.3 生体影響試験

基材はウサギを用いた皮膚一次刺激性試験において無刺激性、雌マウスを用いた単回経口投与による急性経口毒性試験においてLD50値は20ml/kg以上、労働省告示第77号に準じた変異原生試験において陰性であった(いずれも日本食品分析センターによる)。

[文献]

1. 下之園・堀・大河原：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、空気・調和衛生工学会学術講演会論文集(2003)421~424
2. 下之園・堀・大河原・半田：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の検討、建築学会学術講演梗概集D-2 975(2003)
3. 大河原：特許 2643823、吸着材料およびその製造方法(1997)
4. 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)
5. 下之園・堀・大河原・半田：グラフト重合高分子吸着