

# ホルムアルデヒド等の低減無機内装材の開発

化学技術部 化学評価チーム 石丸 章

化学物質による室内等空気汚染の低減化製品を開発するため、調湿作用を有する無機壁素材にホルムアルデヒド等の捕捉剤としてアミド・イミド化合物を添加し、配合する多孔質珪酸塩鉱物等や捕捉剤を添加した試作材でのホルムアルデヒド低減性を比較検討した。化学物質の吸着、捕集性を向上させる素材形態・構成と添加成分の組み合わせ相乗効果により、再放散の殆んどない極めて大きな低減効果のある無機内装材を開発した。

キーワード：内装材，壁材，壁紙，ホルムアルデヒド，捕捉剤，ホルムアルデヒド低減

## 1 はじめに

化学物質による室内等空気汚染の低減を目指す材料開発、製品づくりが進んでいる。建築等内装材においては、ビニル系シートや壁紙、建具等の各種装飾、化粧品に化学物質の低減機能を付加した製品、調湿・消臭作用を有する無機系の壁材などがあり、ホルムアルデヒド捕捉剤にはポリアミド系、ジヒドラジド化合物系、アミノ・アミン化合物系、無機化合物を含む複合系やこれらを用いた組成物などの利用が提案されている。また、無機壁素材に天然系含窒素有機物を含む珪藻土を配合することにより、ホルムアルデヒド（以下 HCHO とする）の大きな低減効果が得られている<sup>1)</sup>。しかし、これらは HCHO 等の化学物質の十分な低減効果や用途、実用性での限界など課題があった。

ここでは、珪藻土等を配合した無機壁素材の配合組成を基本として、これらの原料にメチロール付加反応により HCHO を捕捉することができるアミド・イミド化合物の添加により試作材を作製して低減化を検討した。

## 2 実験方法

内装材原料と捕捉剤の添加、その組み合わせによる HCHO 低減性を調べた。試験体はセルロースエステル系化合物を結合剤（バインダー）として調合した泥状物をガラス板（10cm×15cm）に塗付し、風乾して作製した。

低減性試験は、小容量チャンバー（容量約 12 L のガラス製真空デシケータ）を用い、容器内中央部に試料をセット（面積/容積負荷比 1.25）し、3～10 ppm（ppm：mg/Kg Air）の HCHO 含有空気（温度 21℃，相対湿度約 50%）を封入暴露し、一定時間後に容器内空気を採取してその濃度低下を測定する 定量暴露減衰法<sup>2)</sup>によった。

また、低減性の評価として、HCHO を一定量暴露して 24 時間以降での擬平衡濃度測定とその暴露試料を清浄空气中に放置して遊離・脱着する HCHO の再放散試験を行なった。

次に、低減効果とその持続性を調べるため、HCHO 低減性の大きい開発した無機内装材などについて、長時間の定常通気暴露による低減性試験を実施した。この試験仕様は、ガラス製の円筒型横置のマイクロチャンバー内（約 3L，有効容積 2.4 L）に 8.2cm×15cm のガラス板上に塗付した試料をセットし、これに含 HCHO 調製空気を換気量/面積負荷  $N/L = 0.56$  の条件で連続通気して排気濃度を測定する方法で、低減性能を濃度低減率（%）や換気量換算値（ $m^3/m^2 \cdot h$ ） $[(C_N/C_T - 1)Q/A]$ 、 $C_N$ ：通気入口濃度、 $C_T$ ：t 時間後排気濃度、 $Q$ ：通気量、 $A$ ：試料表面積）によって表す。ここでは、汚染実態としては高濃度である HCHO 濃度 0.29～0.35 ppm とする温度 21℃，相対湿度約 50% の通気条件で試験した。

## 3 結果および考察

### 3. 1 定量暴露減衰法による HCHO 低減性、再放散性

内装材原料での HCHO 低減性及び捕捉剤を添加した原料、その組み合わせによる試作材、開発材等の HCHO 低減性を図 1、図 2 に示す。

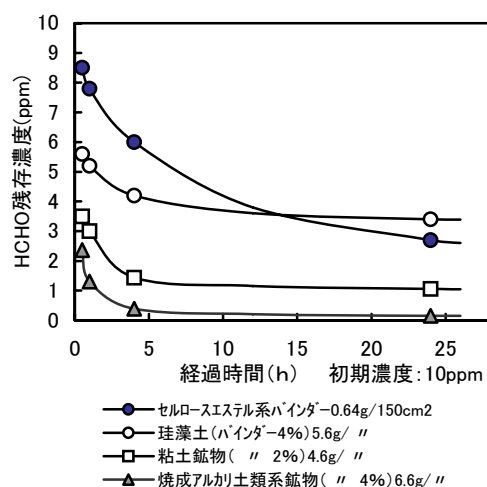


図 1 各種材料のホルムアルデヒド低減性

主な配合成分である珪藻土や粘土鉱物では、暴露数時間後にほぼ擬吸着平衡に至った。これらは一定の吸着捕集作用はあるが、表1に示すような再放散を示し、捕捉・低減効果は小さかった。アルカリ土類鉱物は捕集、捕捉作用とも大きく、暴露24時間後にはかなり低濃度となるが、擬平衡濃度として残存が確認され、低減性能は十分でない。また、捕捉剤のみでは、低減性は小さく、バインダーや含有水分への収着(吸着と吸収、溶解)による低減(図1)や再放散が見られることから、捕捉作用としてのメチロール化反応は不十分で遊離・脱着し易い収着であると言える。

一方、珪藻土や珪藻土と粘土鉱物の2成分配合に捕捉剤として尿素系アミド・イミド化合物を少量添加(通常5%以下)した試作材は、大きな低減現象が現れ、とくに粘土鉱物配合での添加は、低減性が非常に大きくなった。さらに開発した無機塗り壁材では、10ppm暴露4時間後には0.01~0.03ppmに急速に低下し、この繰り返し暴露5回目では24時間後、約0.01ppmまで低下するなど、捕捉剤を添加しない消臭作用のある無機壁材に比べ、さらに大きな低減性能が確認された。

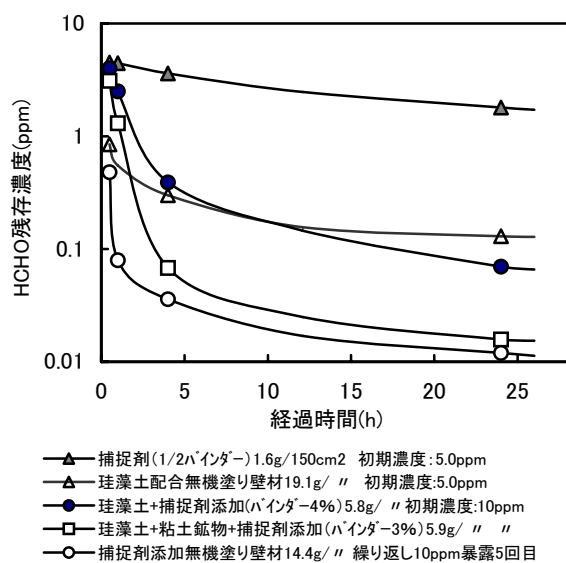


図2 試作無機壁材等のホルムアルデヒド低減性

### 3. 2 定常通気暴露法等によるHCHO低減効果とその持続性

定量暴露減衰法で大きな低減性が見られた壁材について、定常通気試験法による長時間での低減率を図3に示す。

含窒素有機物を含む珪藻土配合の壁材<sup>1)</sup>では、HCHO濃度約0.3ppm空気の72時間連続通気/停止の4回繰り返し約1ヶ月間における低減率は70%以上であった。

これに比べ、開発した捕捉剤添加の無機壁材は、さらに長時間、約0.3ppmの空気を0.065ppm以下、低減率80%以上に低減維持することができ、換気量換算値では2.2m³/m²・h以上の高い低減性能を維持することが確認された。

また、この壁材に密閉容器内でHCHOを数回にわたって大量暴露(全量で約200mg/m²)したところ、各々の暴露初期に急速な濃度低下があり、次第に緩やかな低下となったが、最終暴露2ヶ月以降の再放散試験では、0.02ppm以下の低濃度になることが確認され、高濃度汚染の低減においても数ヶ月以上の高い低減効果の維持が予想された。

通常、HCHOはH<sub>2</sub>C=Oの状態での存在は少なく、その

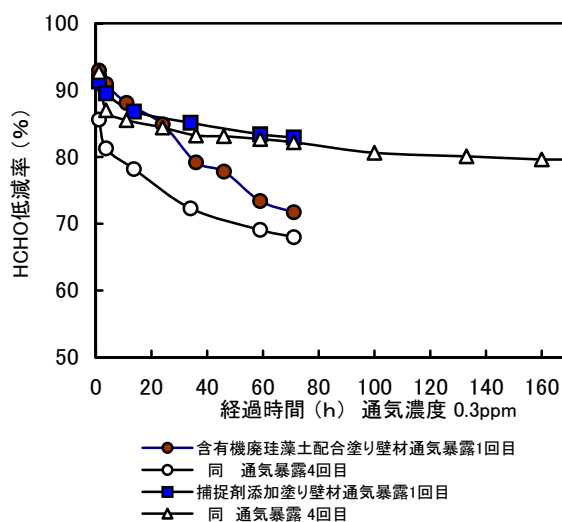


図3 定常通気法によるホルムアルデヒド低減性(低減率の経時変化)

表1 定量暴露後のホルムアルデヒド再放散性

試料	擬平衡濃度 (ppm)	経過時間/再放散HCHO濃度(ppm)		
		1時間	4時間	24時間
捕捉剤(バインダー50%添加) 1.6g、150cm <sup>2</sup> /HCHO3.4ppm暴露、放置72時間後	0.86 [25%]	0.07	0.12	0.17 【20%】
珪藻土(バインダー4%) 5.6g、150cm <sup>2</sup> /同3.8ppm2回目暴露、放置25時間後	1.34 [35%]	0.38	0.55	0.65 【48%】
粘土鉱物(バインダー2%) 4.6g、150cm <sup>2</sup> /同5.6ppm2回目暴露、放置40時間後	0.67 [12%]	0.44	0.51	0.54 【80%】
珪藻土+粘土鉱物+捕捉剤(バインダー3%) 5.9g、150cm <sup>2</sup> /同7.7ppm暴露、放置24時間後	0.012 [0.16%]	—	—	<0.008

注: [ ] は残存率、再放散性試験は2分間の容器開放後の再密閉による、【 】 は擬平衡濃度比

ほとんどは水が付加したメタンジオール  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$  の状態で存在する。そのため、 $\text{HCHO}$  とアミド・イミド化合物の  $-\text{NH}$  基とのメチロール化付加反応では脱水を伴う反応が必須であり、このメチロール化物は、配合成分の脱水、酸触媒作用により、さらにシッフ塩基型 ( $\text{R}-\text{CH}=\text{NR}'$ )、メチレン化物あるいは縮合化合物などへの安定化、無害化が進行し、 $\text{HCHO}$  の遊離発生が極力抑えられたと考えられる。

## 4 おわりに

壁素材の原料と捕捉剤添加の組み合わせを検討し、 $\text{HCHO}$  低減効果の大きい無機系素材を開発した。従来の調湿、消臭効果に加え、化学物質の低減機能を向上させた

塗り壁材や機能性壁紙として製品化を図ったものである。捕捉剤添加の無機系の壁紙においては、暴露初期濃度約 3 ppm で 24 時間後に 0.05 ppm 以下にできるなど、著しい  $\text{HCHO}$  低減効果を確認しており、他の装飾・内装材への用途開発が期待できるものと考えられる。

なお、この研究成果は当所の支援事業等における(株)ワンウィルとの共同開発によるものである。

## 文 献

- 1) 山本倍章, 石丸 章 ; 平成 17 年度神奈川県産学交流研究発表会資料, p.101 (2005).
- 2) 石丸 章 ; 神奈川県産業技術総合研究所研究報告, 7, 79 (2001).