

**各種內牆油漆之有機化合物/揮化物的成份比較及對紙本文物的影響**  
**Comparison of organic and volatile composition of various paints, and their influence on paper**  
**objects**

廖慧沁 郎翠研 陳承緯

香港特別行政區 康樂及文化事務署 文物修復組

**中文摘要**

關建詞：揮發性有機化合物、聚合度，合成樹脂油漆，逸散，底漆，固相微萃取，攜帶型光離子化揮發性有機化合物偵測器

**正文**

對紙本文物而言，怎麼樣的破壞才算是無法彌補？是強光的照射、或是溫濕度的改變？無庸置疑，這全都是不容忽視的課題，但除了這些以外，空氣裏還有一些有機物質，對文獻破壞之深遠是令人難以想像的。好像一些空氣中的揮發性有機化合物(volatile organic compounds, VOCs)，更是無色，且多會持續性逸散，沈積於室內環境物件中，並難於散退。這些物質主要是從建築材料如室內裝修、內牆塗料揮發出來。當它吸附在紙本文物上、使纖維內的氫鍵急速降解，破壞無法立時顯而易見。若情況嚴重，很可能令紙本變脆及發黃，造成無法挽救之結構性損害。更重要的是，內牆油漆是在博物館專題展廳內常用的塗裝之一，而油漆塗料琳琅滿目，各適其適；油漆的出產地各有不同，其產品的質量測試標準因應不同國家的規定總有差別，實際上很難區分品質的優劣；再加上製造商不斷研製及改良，產品推陳出新，資料之繁多更令消費者無所適從，到最後不知怎樣選取合適的塗裝產品。有見及此，本報告旨在闡析市場上各類內牆油漆的成膜物質及其特性，透過比對單一測試標準結果，解讀油漆成份內所含揮發性有機化合物(TVOCs)的總量。更提議利用兩種科學測試方法，準確地量度出油漆內揮發性有機物質的逸散量及逸散率，得出資料後，選定出低揮發性有機物質成份及逸散的油漆。

**內牆油漆之種類**

油漆是塗抹於物質表面，透過乾燥或連串聚合反應而產生硬化並形成塗膜；如加入顏料，則起粉飾及保護之效；油漆之種類繁多，因應成膜物質的不同，分別有硝基系、油料系及樹脂系。而油料油漆分乾性油及半乾性油；樹脂則有合成樹脂、人造樹脂及天然樹脂三大類。大多數室內展覽場地比較偏好選用合成樹脂油漆；基於溶劑之不同，大致可分兩大類：其一為以酒精、酮類、芳香族碳化氫等為溶劑、第二類為以水作溶劑的。相比起來，有機溶劑含揮發性物質較高。

**合成樹脂油漆之水溶性油漆/乳化油漆 (Latex Paint)**

它的基要成膜物質有由石油原料所製成的合成樹脂 (Resin, 作展色劑 Vehicle)，而以水作為溶劑又或作乳化油漆。合成樹脂的種類繁多，例如有利用新式化學合成法所製造的壓克力 (Acrylic)、環氧樹脂 (Epoxy resin)、氨基鉀酸酯 (Poly urethane resin)、氟樹肪、壓克力砂樹脂等。除了成膜物料外，油漆還加添了顏料 (Pigment)，添加劑來提高油漆的美觀性及實用性。顏料本身是帶有色彩的粉末狀物質，雖不溶于水，但耐候性高，可分有機顏料及無機顏料兩種：有機顏料之抗光性比較差、明度則較無機顏料來得顯著、搶眼，使用時需多加測試挑選。漆加劑提高了顏料與成膜物質的相容性、防腐劑與防止凝固的安定劑、乾燥調整劑等改善產品質數。有鑒於水溶性油漆所揮發的物質比較低，而水溶性塗料是以水作為溶劑，替代VOC含量高的傳統溶劑，相對上對紙本文物的破壞少，故此特選這類形產品作深入的測試及探討。

**油漆品牌之挑選**

市場上油漆種類繁多，我國地大物博，不同省市出產各種各樣油漆，以下歸納十種在國內產品優良的品牌：

1	華潤油漆	廣東華潤塗料有限公司	馳名商標，中國名牌，國家免檢
2	立邦油漆	廊坊立邦塗料有限公司	馳名商標，國家免檢
3	多樂士油漆	葡內門太古漆油有限公司	世界品牌，國家免檢
4	紫荊花油漆	深圳大中化工有限公習	中國名牌
5	大寶油漆	東莞大寶化工製品有限公司	國家免檢
6	嘉寶莉油漆	廣東嘉寶莉化工有限公習	中國名牌，國家免檢
7	三棵樹	莆田市三江化學工業有限公司	中國名牌，國家免檢

8	燈塔油漆	天津燈塔顏料有限責任公司	中國名牌，國家免檢
9	大象	江蘇大象東亞制漆有限公司	中國名牌，國家免檢
10	美塗士	順德市美塗士塗料實業有限公司	國家免檢

在香港，常見及馳名的油漆有：

1	多樂士家麗安環保漆 9100	阿克蘇諾貝爾太古漆油有限公司	出產地：美國
	多樂士 Prep & Prime LM9116 淨味水劑底漆	阿克蘇諾貝爾太古漆油有限公司	出產地：美國
2	立邦淨味全效內牆乳膠漆	日本油漆(香港)有限公司	出產地：廣州
	立邦淨味多功能底漆	日本油漆(香港)有限公司	出產地：廣州
3	菊花牌抗甲醛淨味內牌乳膠漆 # 985	中華制漆(深圳)有限公司	出產地：深圳
	菊花牌淨味全效底漆 #103	中華制漆(深圳)有限公司	出產地：深圳
4	美保漆室內牆身漆Safecoat Flat Zero VOC	愛環保有限公司	出產地：美國
	萬能底漆Safecoat Primer Undercoater	愛環保有限公司	出產地：美國

從以上資料確知，立邦油漆及多樂士油漆不論在國內或香港是頗受歡迎的品牌之一，而這兩種油漆及其底漆都被列入測試範圍之內。底漆是用來填補牆身上不平滑的表面，如木材表面纖維洞孔的幼細組織，由於它配以填料，能遮蓋木板表面不平的瑕疵，提供平滑的表面以供塗料的使用。以上在香港購買的樣本全都是水溶性油漆，其成膜物質均為合成樹脂丙烯酸 (Acrylic resin)，含二氧化鈦作體質顏料 (Extender pigment) 或填料 (Extender)。這些合成樹脂油漆全都是水溶的，不含稀釋劑與甲苯等揮化性物質，相對上有機溶劑含量比較少，故當油漆凝固而形成薄膜時所釋放的揮發性有機物VOC 相對少。這類型油漆多稱為淨味/真淨味油漆，有機溶劑的含量並不高，最為常見的有機溶劑有：丙酮、丁酮、甲醇、乙醇、二丙酮醇、醋酸乙酯、醋酸丁酯、甲苯等。

	油漆種類	結合材	添加劑及顏料	據稱VOC含量/逸散量
1	多樂士家麗安環保漆 9100	合成樹脂丙烯酸 Acrylic resin	Titanium dioxide; extender pigment	0g/l
2	多樂士 Prep & Prime LM9116 淨味水劑底漆	Vinyl acrylic resin	Titanium dioxide; extender pigment	0g/l
3	立邦淨味全效內牆乳膠漆	Modifier acrylic resin	Titanium dioxide; coalescing agent; thickener; surfactants; defoamer; stabilizer; mineral extended	0g/l
4	立邦淨味多功能底漆	Modifier acrylic resin	Titanium dioxide	0g/l
5	菊花牌抗甲醛淨味內牌乳膠漆 # 985	Acrylic copolymer		0g/l
6	菊花牌淨味全效底漆 #103	Acrylic		0g/l
7	美保漆室內牆身漆 Safecoat Flat Zero VOC	Acrylic copolymer	Titanium dioxide; limestone; calcined kaolin clay	0g/l
8	萬能底漆Safecoat Primer Undercoater	Modified acrylic emulsion copolymer	Nepheline syenite; titanium dioxide	9g/l

#### **揮發性有機物VOC對紙本破壞及影響**

揮發性有機物往往對紙本造成一定的破壞，當中的醋酸大大地加速紙本纖維聚合度之降解，使纖維鍵斷裂，令紙本變脆及發黃。

既然揮發性有機物對紙本文物的影響大，在使用塗料時，定要認識塗料內高揮發性有機物質的揮發程度，因此要選取合適的測試方法，才能準確地量度這些物質的逸放速率。只要依據一套世界認可標準，雖則各油漆之生產地各異，但在同一測試環境底下總能分辨出油漆所含或所逸散的揮發性有機物質的高與低。以下所列三種測試方法。

## 油漆之有機化學物的含量及逸散量之測試方法

### 含量的測試 - USEPA Reference Test Method 24 and ASTM D2369-98

在眾多的測試方法標準中，如ISO、美國材料試驗協會標準ASTM 系統、日本工業規格JIS系統及國家標準CNS系統，美國的USEPA Reference Test Method 24 及 ASTM D2369-98最被油漆生產商廣泛利用。這測試是量度樣板重量，後放進環境控制箱內，設定風速、濕度，加熱至110°C ±5°C，1小時後再量度重量，最後刪減油漆中水份的重量，得出揮化性有機化合物的含量。

實驗室所得出之結果

	油漆種類	塗料中VOC含量 g/l
1	多樂士家麗安環保漆 9100	2
2	多樂士 Prep & Prime LM9116 淨味水劑底漆	7
3	立邦淨味全效內牆乳膠漆	9
4	立邦淨味多功能底漆	10
5	菊花牌抗甲醛淨味內牌乳膠漆 # 985	<10
6	菊花牌淨味全效底漆 #103	-
7	美保漆室內牆身漆 Safecoat Flat Zero VOC	*JIS standard 0.059

\* 以JIS A 1901, 2003日本工業規格協會量度建築材料之揮發性有機化合物 甲醛及其它羰基化合物逸散量測試小形容器法量度

根據美國環保署的標準，樣板的揮發性有機化合物質的含量約少於50g/l 則被認定為低揮發性有機物質，這類油漆無論對環境、人體健康，甚至是文物都無任何不良影響，因此，在美國很多公共場所如醫院、學校、遊樂場或兒童博物館都會選用這一類環保油漆。

### 逸散量及逸散率之量度

JIS A 1901, 2003 為日本工業規格協會量度建築材料之揮發性有機化合物、甲醛及其它羰基化合物逸散量測試小形容器法標準，這是利用環境測試箱量度揮發性有機化合物之逸散量及逸散率，以下有兩種測試方法：

### 固相微萃取 (Solid Phase Microextraction SPME) 之檢視及應用

另一種提議之測試方法便是固相微萃取，它直接從液體或氣體樣品中採集揮發和非揮發性的化合物，並將化合物吸附濃縮，並經脫熱進入GC/MS 氣相層析儀和質譜儀系統進行定性與定量分析，這是方便快捷，簡單及便宜的測試方法。如採用頂空式的抽樣法來量度物料所釋放的揮發性有機物質，只需把外層塗覆的高分子聚合物的熔融矽纖維放在物件上方，所釋放出之有機揮發性物質會有效地吸附在石英纖維上，再經脫熱程序，可以直接在GC, GC/MS 和 HPLC 上分析。這種測試之出現，大大地減低了測試的成本及繁瑣的步驟，更能廣泛地被運用在不同物料之上。特別當所釋放出的物質數量微少，難於抽取樣本時，它便能大大地發揮效能。由於固相微萃取裝置之操作簡單，它是由手柄和纖維頭兩部份構成，且具有免溶劑，攜帶方便的優點，故被廣泛應用，如藥物分析、食品分析、環境污染分析等。古籍文獻在存放時所釋放出的有機物質，可考慮採用這方法來收集氣體樣本。因所釋放的物質數量微少，只需把熔融石英纖維採集瓶放在文獻上便能萃取足夠分量進行分析。不同類型的揮發性物質可配以不同特質的石英纖維來採集樣本，靈活性相當高。

### ppRAE3000攜帶型光離子化揮發性有機化合物偵測器

至於傳統的攜帶型偵測器定能準確地量度出揮發性有機物質之總含量、逸散量及逸散率。一觸式的按鈕能簡單地自動進行收集及分析資料，運用光離子化偵測器 (Photoionization detector, PID)，剖釋及整理揮發性有機化合物的資料，印製圖表。這儀器操作簡單、方便抽取樣板，但相對價格昂貴，氣體測試的種類狹窄，往往一款儀器只能測試一種氣體，全因應購買者之選擇。

### 結論

在多種內牆油漆中，當中揮發性有機化合物之低含量的環保漆，如多樂士保麗安、立邦及菊花牌淨味乳膠漆是合適的選擇。它們本身是合成樹脂丙烯酸的水溶性塗料，相對溶劑少，主要以水為溶劑。塗裝過程簡單，施用後揮發的有機化合物少，不論對施工者的健康，甚或文物的長遠保存，

都起了安心的保證。至於它們的逸散量及逸散率則有待日後檢測。

### 附帶資料--油漆其他特性之報告

很多時候選擇油漆塗料除了留意它的揮發性有機物質之總含量外，塗料本身的特性也很重要。其特質是否耐候、耐水、防腐、防銹、附著力強、耐潮熱、乾性快、抗起泡、耐溶劑、耐磨損、保光及保色。

#### 油漆顏色之耐久性

在博物方館選擇塗料方面，其保光性及保色性是重要考慮因素。很多時候，文物在展覽期間多被光源長期照射，展覽室牆壁亦然。如塗料的保光性及保色性低於Blue wool scale “藍羊毛度”之4級時，牆壁顏料容易褪色，很大機會所展示的文物如畫件等會留下其形狀的痕跡，對日後牆壁展示別的畫作時影響相當大，故此在挑選塗料時，除考慮顏色的冷暖特性及與週邊環境和諧感之外，保光及保色功能也是相當重要的。

以下的測試目的是要比較各水溶性油漆之保光及保色性。各油漆樣本均進行歷時 906 小時的強光照射，利用光譜分析儀量度油漆樣本照射前後的 $L^*a^*b^*$  數值以作比較。數值的轉變越大，則代表其油漆中顏料之耐光性(Lightfastness)越低，能展示時間則相對較短。

#### 結果

		ΔE calculated from spectrophotometer data			
		SCI Scattering compound included		SCE Scattering compound excluded	
		Exp	Control	Exp	Control
美保漆	底漆 + 室內牆身漆 (2032P)	1.22	1.64	1.73	1.79
	室內牆身漆 (2032P)	0.43	2.00	0.70	2.09
多樂士	家麗安環保漆 9100 (45YY 83/062) + Prep & Prime LM9116 淨味水劑底漆	0.69	1.80	0.99	1.84
	家麗安環保漆 9100 (45YY 83/062)	0.46	2.44	0.56	2.95
	家麗安環保漆 9100 (39YY 85/046) + Prep & Prime LM9116 淨味水劑底漆	0.32	2.67	0.53	3.17
	家麗安環保漆 9100 (39YY 85/046)	0.77	2.03	0.90	2.15
	家麗安環保漆 9100 (44YY 84/042) + Prep & Prime LM9116 淨味水劑底漆	0.81	1.40	1.00	1.35
	家麗安環保漆 9100 (44YY 84/042)	0.51	0.34	0.95	0.47
菊花牌	菊花牌抗甲醛淨味內牌乳膠漆 #985 + 菊花牌淨味全效底漆 #103	0.93	1.32	0.28	1.53
	菊花牌抗甲醛淨味內牌乳膠漆 #985	0.82	1.32	0.75	1.30
立邦	淨味全效內牆乳膠漆 (OL 8622) + 淨味全效內牆乳膠漆	0.18	0.96	0.43	1.06
	淨味全效內牆乳膠漆 (OL 8622)	0.30	1.13	0.39	1.19

淨味全效內牆乳膠漆 (OL 8621) + 淨味全效內牆乳膠漆	0.16	1.32	0.30	1.47
淨味全效內牆乳膠漆 (OL 8621)	0.47	1.26	0.63	1.15

\*在整個實驗的過程中，Control的樣板被不銹鋼尺所覆蓋，不被燈光照射。結果得知，數種塗料之control L\*a\*b\* ( $\Delta E$ ) 的數值有所改變。這種改變並不因光能量的關係，估計是因著光的高熱能，改變了油漆的特性。

從 $\Delta E$ 資料發現，多樂士、立邦及菊花牌的乳膠漆及底漆均在數值1以下，而經過906小時鎢鹵燈 Tungsten Halogen lamp的照射下，勒克斯約1100-1200，色溫2600K底下，藍羊毛度達第五級（1級-耐光性極弱，8級-耐光性極強），而這幾種油漆並無褪色現象， $\Delta E=2$  時才算褪色。這的確證明它們是耐光性高的油漆，或認作保色及保光強的塗料。

#### 參考文獻

1. (J) 木質建材之甲醛及VOC 逸散測試方法CNS化之研究, 林霧霆, 吳明達, 梁嘉麟, 中華民國建築學會「建築學季刊及62期增刊 (技術專刊)」 149-162頁, 2007年 1 2 月
2. (B)實用塗裝工手冊 司春波 廣東省出版集團廣東科技出版社 2007年五月
3. (J) Recent improvements in SPME-GC/MS detection of acetic and formic acid in air, Jens Glastrup and Morten Ryhl-Svendsen, The National Museum of Denmark, IAP Copenhagen 2001 –Presentation Abstracts
4. (J) Analysis of laminated documents using solid phase microextraction, Mark Ormsby, JAIC 2005, Volume 44, Number 1 Article 2
5. ASTM D 3960-02, Standard Practice for determining volatile organic compound (VOC) content of paints and related coatings
6. ASTM D 2369-01, Standard Test Method for Volatile Content of Coatings
7. ASTM D 5116-97, Standard Guide for Small-Scale Environmental Chamber Determinations of Organic Emissions from Indoor Materials/Products
8. (J) Head-Space Solid Phase Micro-extraction Followed by GC/MS Analysis of the Volatile Components in Seeds of Cinnamomum camphora, Yang Yong and Tao Wenyi, American Journal of Biochemistry and Biotechnology 1 (3): 173-175, 2005
9. (B) Introduction to Paint Chemistry and principles of paint technology, J.Bentley and G.P.A.Turner, Chapman & Hall, London 1998

#### 英文摘要 Abstract

This research aims at studying and comparing the volatile compounds (VOCs) of various wall paints by a recognized standard in laboratory. Wall paints used in the galleries of museums or showrooms in libraries frequently incur invisible and irrecoverable damages on objects, which are comparable to those by strong light, fluctuating temperature, and relative humidity. The detrimental materials from wall paints are mostly VOCs that degrade paper fibers and reduce the degree of polymerization of paper documents/ paintings. In fact, it is difficult to select wall paint among various brands in the market based on the information provided by the manufacturers. In this study, the volatile compounds (total VOCs) of 8 paint samples and their primers/sealers were measured by a standard complying to USEPA VOC test Method 24, while the emission rates of the samples were recommended to be studied by the Solid Phase Microextraction and handheld photoionization detector. Environmentally friendly paints would be identified eventually by the methods of this research.

#### 英文關鍵詞

Total Volatile Organic Compounds, Degree of Polymerization, Resin, Offgassing paints, Primers, Sealers, Solid Phase Microextraction, Photoionization Detector.

#### 附件

##### 作者簡介

姓名：廖慧沁

性別：女

學位：修畢英國倫敦學院文物修復碩士課程 MA in Conservation (London Institutes, Camberwell

College of Arts)

職稱：一級助理館長

研究領域：研究中國手造紙的種類、製造、特性及品質。並深入探討中國書畫材料及傳統裝裱技術對保存紙本文物的影響。

曾發表文章：

1. Liu W.S., (2004), Restoration of a 1930s Lease Document: Combination of a Traditional Chinese Mounting Technique with a Western Paper Splitting Method in The Book and Paper Group Annual, Volume 23, 2004 for the AIC 32nd Annual Meeting, June 9-14, 2004, Portland, Oregon. The Book and Paper Group (BPG) of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works. U.S.A.

2. Liu W.S., (2006), Chinese papers: their developments, characteristics and permanence in The Book and Paper Group Annual, Volume 25, 2006 for the AIC 34th Annual Meeting, June 16-19, 2006, Providence, Rhodes Island. The Book and Paper Group (BPG) of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works. U.S.A.(Abstract)

3. Liu W.S., (2008), Comparing the properties of contemporary Chinese papers manufactured in China with Japanese Kozo Washi paper. In The preprints of the 29th IPH Congress, May 27-31, 2008, Stockholm, Sweden: The Birth of an Industry - from Forest to Paper during the 19th Century. The International Association of Paper Historians. Sweden.

通訊地址：香港九龍尖沙咀 + 號香港藝術館文物修復組四樓四一七號室

郵編：無

email：awsliau@lcsd.gov.hk

聯繫電話：852 27342170