高分子系張り床材におけるマーカーインクの染み出し試験に関する考察

EXPERIMENTAL STUDY ON MARKER INK STAIN TEST ON POLYMER BASED FLOORING MATERIAL

船越貴恵 — * 1 平井 創 — * 2
米丸啓介 — * 3 河上浩司 — * 4
名知博司 — * 5

Kie FUNAKOSHI — * 1 Sou HIRAI — * 2
Keisuke YONEMARU — * 3 Hiroshi KAWAKAMI — * 4
Hiroshi NACHI — * 5

キーワード：
高分子系張り床材, マーカーインク, 染み, 有機系接着剤,
薄層クロマトグラフィー

Keywords:
Polymer based flooring materials, Marker inks, Stains,
Organic adhesives, Thin-layer chromatography

The phenomenon that letters and symbols by markers on concrete slab seep on the surface of polymer based flooring materials after several years of completion becomes a problem.

In this report, for the purpose of reproducing the stain experimentally and for the marker which is relatively widely used in the field, typical polymer based flooring materials and organic adhesives were combined, and accelerated curing test and thin-layer chromatography test were carried out.

As a result of the test, there was a correlation between R_f value of the marker ink with respect to the degree of seepage of the ink.

1. はじめに

高分子系張り床材（以後、床シート材とする）は安価かつデザイン性に優れた高耐久な材料のため、施工実績が多い。しかし、既往の研究¹⁾では、様々な要因から不具合に至る事例が紹介され、その中でも特に、表面汚染と膨れが多い（表1）。膨れに関しては、下地コンクリートの水分量や建物使用時の局所荷重等の影響により生じることがあり、その発生メカニズムについての研究が進められている²⁾。一方、写真1および写真2に示す表面汚染の事例として、施工時にマーカーによってコンクリート床面に記した文字や記号等が経年後に床シート材の表面に染み出す現象が確認されている。この染み出し現象は、竣工後1~2年で床シート材の表面に現れ、洗浄液等で掃除しても消えることはない。建設業界でよく知られている不具合であるが、その発生原因を究明した研究は少ない。

本研究は、経年後に確認される床シート材の染み出し現象に対して、染み出しの発生メカニズムを検討することを目的として、染み出し試験を実施した。着色材料は、工事担当者へのヒアリングにより、建設現場での使用頻度が高いマーカーに加え、染み出しの原因になる塩化ビニル管管接着剤（以後、塩ビ管接着剤とする）およびラッカースプレーを選定した。床シート材は、使用頻度の高い製品を選定し、専用の接着剤と組み合わせて施工した。

染み出し現象の評価方法を表2に示す。染み出し試験では、70℃環境下に試験体を静置して、インクの染み出しを観察するとともに、染み出しまでの時間を実測した。次いで、薄層クロマトグラフィー試験（以後、TLC試験とする）によって、マーカーのインク成分の溶け出しやすさと移動しやすさを観察した。

表1 主な床シート材の不具合事例¹⁾

現象	発生時期	要因
表面汚染	施工時	・養生用ガムテープや合板等の色素沈着
	経年後	・床下地へ記入したマーカー等が表面に染み出す ・ゴム（車輪、家具の滑り止め等）成分の移行 ・かび発生による変色または劣化
膨れ 剥がれ 突き上げ	施工時	・床シート材の張付け時間が短い ・寒冷期の施工で巻きしわが残存 ・接着剤硬化前に暖房が入り、床材が膨張
	経年後	・セルフレベリング材の強度不足 ・下地水分量が多い状態での施工 ・下地ひび割れからの湿気増大 ・局所荷重（病院ベッド、重量機器運搬等）
表面凹凸	施工時	・床下地の表面凹凸がそのまま現れる

写真1 マーカーの染み出し

写真2 塩ビ管接着剤の染み出し

表2 染み出し現象の評価方法

試験方法	試験概要
染み出し試験	70℃環境下に試験体を静置して、床シート材表面に着色材料が染み出すまでの時間を観察
薄層クロマトグラフィー試験 (TLC 試験)	マーカーのインク成分の有機溶剤への溶け出しやすさと移動しやすさを観察

¹⁾ 清水建設株式会社研究所建設基盤技術センター 研究員・修士（工学）
〒135-8530 東京都江東区越中島3-4-17

²⁾ 清水建設株式会社東支店建築技術部 主査・学士（工学）

³⁾ 清水建設株式会社戦略室開発推進部 主査・博士（工学）

⁴⁾ 清水建設株式会社生産技術本部建築技術部 主査・博士（工学）

⁵⁾ 清水建設株式会社研究所建設基盤技術センター センター長・博士（工学）

¹⁾ Researcher, Institute of Technology, Shimizu Corp., M.Eng.

²⁾ Manager, KANTO Branch, Shimizu Corp., B.Eng.

³⁾ Manager, Technology Planning Office, Shimizu Corp., Dr.Eng.

⁴⁾ Manager, Construction Technology Department, Shimizu Corp., Dr.Eng.

⁵⁾ General Manager, Institute of Technology, Shimizu Corp., Dr.Eng.

2. 試験概要

2.1 染み出し試験

(1) 試験の要因と水準

染み出し試験の要因と水準を表3に示す。染み出しの原因となる着色材料は、8種類のマーカーに加えて、ヒアリング結果から床シート材に染み出しやすいとされる工事現場の安全通路表示に使用される緑色のラッカーズプレーおよび青色の塩ビ管接着剤を選定した。マーカーは、現場で使用頻度の高い赤、青、黒、緑の4色（緑が市販されていない①、④は3色）とした。マーカー⑧は市販されていない試作品である。床シート材は、染み出しを確認しやすいように極力、明白色を指定し、市販されている15種類を選定した。床シート材一覧を表4に示す。表4にはカタログから読み取ったJIS区分³⁾および厚みを記載した。接着剤に関しては、一般的には、アクリル樹脂系（以後、接着剤Aとする）が用いられるが、耐湿・耐荷重用でウレタン樹脂系（接着剤U）やエポキシ樹脂系（接着剤E）を用いることもあるため、床材メーカー指定の3種類を使用した。

(2) 試験体

試験体における着色材料と接着剤の組み合わせを表5に示す。試験体は、床スラブを模したコンクリート平板（250×250×70mm）を十分に乾燥させ、着色材料で矩形の印（9×18mm）をつけた。試験体への着色材料の割付を図1に示す。なお、油性顔料①の緑色の部分にラッカーズプレー緑色（※1）、油性染料④の緑色の部分に塩ビ管接着剤青色（※2）を塗布した。マーキングから1週間後に、各試験体に床シート材を張り付けた。その後、23℃の室内にて1週間養生を行い、染み出し試験に供した。

(3) 試験方法

染み出し現象を促進するため、高温環境による養生を実施した。既往実験¹⁾を参考にして、恒温恒湿槽（エスベック社製、PR-4JおよびPR-2KP）を使用し、70℃で高温養生した。湿度制御に関しては、予備試験において、温度は70℃とし、湿度条件を湿度制御なし、60%RH、80%RHの3水準として染み出し試験を実施したところ、28日経過後の試験体観察において、染み出し状況に差が見られなかったため、本試験においては湿度制御なしとした。

(4) 観察方法

染み出し状況の確認は、高温養生日数28日、62日、84日に同一の検査者が目視確認し、床シート材のインクを付けていない部分と

表3 試験の要因と水準

要因		記号	水準
着色材料	マーカー	①～⑧	30種類：8種類×4色または3色
	ラッカーズプレー	—	1種類：緑色
	塩ビ管接着剤	—	1種類：青色
床シート材		1～15	15種類
接着剤		A,U,E	3種類（アクリル樹脂系：A、ウレタン樹脂系：U、エポキシ樹脂系：E）

表4 床シート材一覧表

No.	JIS区分	厚み(mm)
1	FS	2
2	TS	2
3	HS	2
4	FS	2
5	FS	2
6	FS	2
7	HS	2.8
8	FS	2
9	HS	2
10	FS	2
11	FS	2
12	FS	2
13	HS	2.8
14	FS	2
15	HS	2

JIS A 5705

TS：単層ビニル床シート

FS：複層ビニル床シート

HS：発泡ビニル床シート

表5 着色材料と接着剤の組み合わせ

着色材料	床シート材 接着剤	1～15		
		A	U	E
マーカー① 油性顔料	赤	○	○	○
	青	○	○	○
	黒	○	○	○
	緑※1	—	—	—
マーカー② 水性顔料	赤	○	○	○
	青	○	○	○
	黒	○	○	○
	緑	○	○	○
マーカー③ 水性顔料	赤	○	○	○
	青	○	○	○
	黒	○	○	○
	緑	○	○	○
マーカー④ 油性染料	赤	○	○	○
	青	○	○	○
	黒	○	○	○
	緑※2	—	—	—
マーカー⑤ 油性顔料	赤	○	○	○
	青	○	○	○
	黒	○	○	○
	緑	○	○	○
マーカー⑥ 水性顔料	赤	○	○	○
	青	○	○	○
	赤	○	○	○
	緑	○	○	○
マーカー⑦ 油性染料	赤	○	○	○
	青	○	○	○
	黒	○	○	○
	緑	○	○	○
マーカー⑧ 水性顔料	赤	○	○	○
	青	○	○	○
	黒	○	○	○
	緑	○	○	○
ラッカーズプレー 緑※1		○	○	○
塩ビ管接着剤 青※2		○	○	○

○実施 — 未実施

図1 着色材料の割付

写真3 染み出し状況の例（促進養生62日時）

比較して染み出しの有無を判定した。併せて、84 日の高温養生終了後に染み出しを確認した床シート材の断面をデジタルマイクロスコープ（キーエンス社製、VHX-6000）を用いて観察した。

(5) 評価方法

染み出しの評価として“基準化染み点数”を下記の方法で算出した。着色材料 1 箇所につき、高温養生日数 28 日で染み出しを確認したものを 3 点、62 日を 2 点、84 日を 1 点と点数化 (Pi) した。その合計点を測定箇所数 (n) で除すことで、染み点数の上限が 1.0 になるように基準化 (ΣPi/3n) した。なお、分母の 3n とは、点数の最大値である 3 点と測定箇所数 n の積である。

2.2 TLC 試験

マーカーに含まれるインク成分の溶け出しやすさを比較するため、TLC 試験を実施した。図 2 に TLC 試験において混合物質が分離される様子を表すモデルを示す。TLC 試験は、まず、支持体と固定相からなる試験紙下部に、例えば成分 A と成分 B からなる混合物質を滴下し、移動相である溶媒に試験紙下辺を浸す (I)。溶媒が試験紙の上辺に向かって移動し、固定相に残留しやすい成分ほど移動速度が低下し、固定される (II～III) という性質を利用して混合物質を分離する試験である 4)。TLC 試験の結果は、最も展開した成分移動距離 (b) を溶媒移動距離 (a) で除した R_f 値で評価する。

本試験では、固定相にシリカゲルを用いた TLC プレート（メルク社製 RP-18 F254s）を用いた。展開溶媒は、アセトンを選定した。アセトンは、SDS より確認した接着剤とマーカーに含まれる溶剤を元に、溶解パラメーター (sp 値) および極性が近い溶媒である。TLC 試験には、赤色のマーカー (①～⑦) を供した。マーカー⑧は試作品のため除外した。試験結果は、可視光（実験室蛍光灯）および紫外光 (254nm, 365nm) 下で分離状態を確認して、R_f 値を算出した。

3. 試験結果と考察

3.1 染み出し試験

マーカー、ラッカーズプレーおよび塩ビ管接着剤における染み出し試験後の基準化染み点数の一覧を表 6 に、マーカーの色別、ラッカーズプレーおよび塩ビ管接着剤の基準化染み点数を図 3 に示す。表 6 によると、一部のマーカー、床シート材および接着剤の組み合わせにおいて、染み出し現象が発生した。ラッカーズプレーと塩ビ管接着剤は、マーカーと比較して、基準化染み点数が高かった。

図 2 TLC 試験モデルおよび R_f 値の読み方

図 3 マーカーの色別、ラッカーズプレー、塩ビ管接着剤の基準化染み点数

塩ビ管接着剤は、試験した全ての床シート材と接着剤の組み合わせで染み出し現象が確認された（基準化染み点数 0.99）。基準化染み点数は、ラッカーズプレー0.43、赤色マーカー0.25、緑色マーカー0.18、青色マーカー0.16、黒色マーカー0.04 であった。今回使用した 4 色中では、黒色マーカーが最も染み出しにくかった。

染み出し試験後に青色マーカー④に対して、コンクリート平板から床シート材を剥がし、その裏面と断面を観察した様子を図 4 に示す。これは青色マーカー④の上に接着剤 A を用いて、床シート材 No.15 を張り付けた試験体であり、高温養生 28 日時点で染み出しを確認した。接着剤を塗布した際のくし山に沿ってインクが床シート材に染み込んでいることから、接着剤にインク成分が溶け出し、床シート材接着面に移行し、床シート材の内部を厚さ方向に移動して、表面に染み出したと考えられる。

表 6 着色材料ごとの基準化染み点数

	ラッカー スプレー	塩ビ管 接着剤	赤色マーカー								青色マーカー							
			①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
接着剤 A	0.60	1.00	0.00	0.67	0.71	0.36	0.00	0.00	0.36	0.80	0.00	0.00	0.60	0.56	0.00	0.00	0.53	0.00
接着剤 U	0.62	1.00	0.00	0.80	0.80	0.27	0.00	0.00	0.24	0.78	0.00	0.00	0.53	0.58	0.00	0.00	0.58	0.00
接着剤 E	0.07	0.98	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.18	0.00	0.00	0.20	0.00
着色材料別	0.43	0.99	0.00	0.49	0.50	0.28	0.00	0.00	0.20	0.53	0.00	0.00	0.43	0.44	0.00	0.00	0.44	0.00
色別	－	－	0.25								0.16							
	黒色マーカー								緑色マーカー						接着剤別			
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	②	③	⑤	⑥	⑦	⑧				
接着剤 A	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.44	0.00	0.00	0.64	0.00	0.00	0.64	0.00	0.25			
接着剤 U	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.38	0.00	0.00	0.73	0.00	0.00	0.71	0.00	0.25			
接着剤 E	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.36	0.00	0.07			
着色材料別	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31	0.00	0.00	0.48	0.00	0.00	0.57	0.00				
色別	0.04								0.18									

(1) インク成分の比較

マーカーの色別におけるインク成分別の基準化染み点数を図5に示す。油性顔料のマーカー(①, ⑤)は、全ての組み合わせで染み出しが確認できなかった。次に、水性顔料のマーカー(②, ③, ⑥, ⑧)は、色によって基準化染み点数にばらつきが見られた。染み出しのしやすさは、赤色>緑色>青色>黒色の順になった。マーカー⑥は、全ての組み合わせで染み出しが確認できなかった。また、マーカー②, ⑧は赤色のみ染み出した。マーカー③は、青色, 赤色, 緑色で染み出した。油性染料のマーカー(④, ⑦)は染み出しやすく、特に⑦については、4色とも染み出し、唯一、黒色が染み出した。油性染料のマーカーの特徴として、赤色よりも青色や緑色の方が染み出しやすい傾向であり、水性顔料と染み出しの傾向が異なった。

(2) 接着剤の比較

マーカーの色別における接着剤別の基準化染み点数を図6に示す。マーカーの色によって基準化染み点数に差はあるものの、接着剤Aと接着剤Uは、ほぼ同じ染み出し傾向となった。接着剤Eは、染み出しが起きにくい傾向があった。

(3) 床シート材の比較

マーカーの色別における床シート材JIS区分別の基準化染み点数を図7に示す。床シート材TS(No.2)は全てのマーカーで染み出しが確認できなかった。次に、床シート材FS(No.1, 4, 5, 6, 8, 10, 11, 12, 14)とHS(No.3, 7, 9, 13, 15)では、基準化染み点数に差がなかった。同じJIS区分の床シート材でも染みが出やすい床シート材(最大値)と出にくい床シート材(最小値)がある。これは、接着剤に溶け出したインク成分の床シート材内部における移行しやすさが、床材メーカーによって層構成や製造方法が異なることに影響されていると考えられる。

図4 青色マーカー④の染み出しの様子

図5 マーカーの色別におけるインク成分別の基準化染み点数

図6 マーカーの色別における接着剤別の基準化染み点数

図7 マーカーの色別における床シート材JIS区分別の基準化染み点数

3.2 TLC 試験

TLC 試験結果を図 8 に示す。図 8 のスタートから点線（成分が最も展開した地点）までの距離が、最も展開したインク成分の移動距離と判定し、マーカー②、③、⑦は R_f 値が 0.9、④は 0.2 と算出された。可視光で観察したマーカー⑦に見られる通り、赤色インクには様々な色が含有されており、特に黄色成分が展開しやすい傾向が得られた。これは、黄色が赤色よりも拡散速度が速いためと考えられる。また、染み出し試験において、赤色マーカーを塗布した床シート材表面に黄みを帯びた赤色が染み出した結果とも一致した。

R_f 値と基準化染み点数の関係を図 9 に示す。マーカー①、⑤、⑥は、 R_f 値が 0 であり、インク成分が展開されない。基準化染み点数も 0 で染み出し試験の結果と一致している。マーカー②、③は、 R_f 値が 0.9 であり、赤色のインク成分が展開された。両者とも基準化染み点数は 0.5 であり、染み出し試験の結果と整合している。したがって、接着剤に含まれる溶剤へのインク成分の溶け出しやすさが染み出し要因の 1 つと推察される。一方、油性染料であるマーカー④、⑦は、基準化染み点数と R_f 値の相関が低い。マーカー⑦は黄色成分が展開しており、④とは染み出しのメカニズムが異なる可能性が考えられる。

4. まとめ

本研究は、床シート材の染み出し現象に対して、染み出しの発生メカニズムを検討することを目的として、染み出し試験を実施した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 染み出し試験の結果、一部のマーカー、床シート材および接着剤の組み合わせにおいて、染み出し現象が発生した。ラッカースプレーと塩化ビニル管用接着剤においても、染み出し現象が発生した。
- 2) 染み出し後の断面を観察した結果、接着剤にインク成分が溶け出し、床シート材に移行し、床シート材断面を貫通して表面に染み出したと考えられる。接着剤に含まれる溶剤へのインク成分の溶け出しやすさが染み出し要因の 1 つと推察される。
- 3) 油性顔料のマーカーは、全ての組み合わせで染み出しが確認できなかった。水性顔料のマーカーの染み出しやすさは、赤色 > 緑色 > 青色 > 黒色の順になった。油性染料のマーカーは、最も染み出しやすく、赤色よりも青色や緑色の方が染み出しやすい傾向にあり、水性顔料と染み出しの傾向が異なった。
- 4) 接着剤に着目すると、アクリル樹脂系接着剤とウレタン樹脂系接着剤は、ほぼ同じ染み出し傾向となった。エポキシ樹脂系接着剤は、染み出しが起きにくい傾向にあった。
- 5) 床シート材に着目すると、単層ビニル床シート材は、全てのマーカーで染み出しが確認できなかった。複層ビニル床シート材と発泡ビニル床シート材は、染み出し傾向に差がなかった。同じ JIS 区分の床シート材でも染みが出やすい床シート材と出にくい床シート材があった。

参考文献

- 1) 林：合成高分子系張り床における不具合の現状および対策，インテリアフロア工業会，第 4 回日建連建築・材料フォーラム配布資料，pp.63～71，2016.02

図 8 TLC 試験結果

図 9 R_f 値と基準化染み点数の関係

- 2) Yokoyama, Y., et al. :EFFECT OF MOISTURE CONTENT OF CONCRETE SUBSTRATE ON WRINKLING OF COVERING FLOOR BY DRAGGING LOAD, AIJ Journal of Structural and Construction Engineering, vol.81, No.724, pp.929-935, 2016.06 (in Japanese)
横山 他：コンクリート床下地の水分量が引きずり荷重による張り床材のふくれにおよぼす影響，日本建築学会構造系論文集，第 81 巻，第 724 号，pp.929-935，2016.06
- 3) JIS A 5705：2016 ビニル系床材
- 4) メルク TLC マニュアル，メルク社，2020.12

[2021 年 2 月 2 日原稿受理 2021 年 5 月 6 日採用決定]