

# 表面制御による高活性光触媒有機製品の開発研究 (第2報)

(光触媒担持ポリエチレンフィルムの開発)

藤田和朋

## Development research into the organic product that has high activity by surface control(II) (Development of the polyethylene film that fixed photocatalyst)

Kazutomo Fujita

蛍光灯のような弱い室内光でも光触媒機能を発現させるため、光触媒(マスクメロン型光触媒等)表面をシールド処理し、有機素材への担持加工中の表面汚染を抑制するとともに、脱シールド工程で埋没する光触媒粒子の頭出しを効果的に行う技術について検討した。昨年度はコーティングタイプのフィルム開発<sup>1)</sup>を行ったが、本年度は練込タイプのフィルム開発を行った。その結果、昨年のコーティングタイプと同様、練込タイプのフィルムでも蛍光灯照射だけで光触媒機能が発現し、かつ機能の持続性や密着性・強度などに関して、耐久性のある高活性光触媒有機製品(ポリエチレンフィルム)を作製する基礎技術を開発できた。

### 1. はじめに

本年度は、前述の特性を有する練込タイプのポリエチレンフィルム(PEフィルム)を開発する。開発コンセプトは昨年度と同様であり、マスクメロン型光触媒(MM)をシールドし、これを多孔化剤とともに練り込んでペレットを作製する。その後フィルム化時に多孔化剤がフィルムを多孔化させるとともに、シールド剤がMM表面から脱離することによって、MM表面とフィルム表面の貫通孔を作製する狙いである。この技術の練込フィルムの概念図を図1に示す。これにより、室内用途の拡大を目指すべく、既存のフィルム化の汎用技術を用い、かつ蛍光灯等の弱い光によっても機能の即効性があり、高活性で耐久性のある練込タイプの光触媒担持PEフィルムの開発を行う。

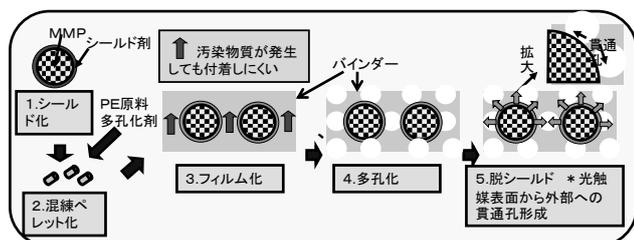


図1 光触媒シールド化(練込フィルム)の概念図

### 2. 実験

#### 2. 1 シールド加工①

##### 2. 1. 1 試験片

シールド加工の基本的な特性や問題点を把握するため、最も簡単な方法として、表面処理剤によってシールド加工したMMと多孔化剤とPE樹脂を単純混合し、ホッパーに投入してコンパウンドを作製しペレット化した。このペレットを無延伸でフィルム化し、100mm角の試験

片を作製した。なお、比較として、シールド加工していない通常光触媒で作製したフィルムを併せて作製した。

主な加工条件は下記の通りである。

- 光触媒原料
  - ・通常光触媒：P25 日本アエロジル(株)製
  - ・マスクメロン型光触媒：MM
  - ＊ここではゾルタイプのMMを使用した。

- 練込型光触媒フィルムの組成
  - 表1にフィルムの組成を示す。

表1 練込型光触媒フィルムの組成(シールド加工①)

図中記号	光触媒タイプ	シールド処理	樹脂	フィルム中の光触媒単体換算の含有量(%)	膜厚(μm)
A①	MM	有	PE	1	50
B①	MM	有	PE	1	20
C①	無処理	無	PE	30	50
D①	無処理	無	PE	30	40

#### 2. 1. 2 試験条件

##### ①光触媒機能評価

昨年と同様にプレ照射条件と光触媒機能(アセトアルデヒドガス(AAガス)の分解性能)との関係性を評価した<sup>1)</sup>。同様にプレ照射条件は、室内、室外使用及び耐久性を想定し、下記の条件で行った。

- プレ照射条件 ＊光源(紫外線強度)
  - ・蛍光灯：4000lx 約0.01mW/cm<sup>2</sup>(300-400nm)
  - ・フェードメータ(FM)：50mW/cm<sup>2</sup>(300-700nm)

＊蛍光灯は室内用途、FMは室外用途及び耐久性評価として使用した。◎試験照射条件は蛍光灯：4000lxで20h

##### ②劣化試験

FM照射100時間後のフィルムを10×50mmに切り出し、未照射フィルムと引張強度(最大強度)を比較した。

## 2. 2 シールド加工②

### 2. 2. 1 試験片

シールド加工①の結果から、図1の概念(仮説)を踏まえ、より高活性にするために、MMの含有率と、多孔化剤の追加(シールド加工①では混練段階のみの追加であったが、これに加えフィルム化段階でも追加)を行って、より多孔化することを検討する。また、シールド加工①では、混合物をホッパー投入したが、ホッパー内で内容物の比重差によってコンパウンドが不均一になる傾向が見られたことから、以降は、熔融状態の樹脂に直接内容物を投入する方法で、試験片を作製した。方法及び形状は、先項(2. 1. 1)と同様。

○練込型光触媒フィルムの組成(シールド加工②)

表2にフィルムの組成を示す。

表2 練込型光触媒フィルムの組成(シールド加工②)

図中記号	シールド処理	樹脂	フィルム中の光触媒単体換算の含有量(%)	膜厚(μm)	多孔化剤追加
A②	有	PE	4.3	50	無
B②	有	PE	4.3	100	有

### 2. 2. 2 試験条件

先項(2. 1. 2)と同様。

## 2. 3 シールド加工③

### 2. 3. 1 試験片

シールド加工②で使用した多孔化剤を追加していない光触媒含有率4.3%のペレットをマスターバッチとして、これにバージンのPE樹脂を混練することによって、光触媒配合率を低くしたフィルムを作製した。またそれぞれについて、多孔化剤をそのままにしたものと、減らしたもので試験片を作製した。さらにフィルムの厚さを変化させた。方法及び形状は、先項(2. 1. 1)と同様。

○練込型光触媒フィルムの組成(シールド加工③)

表3にフィルムの組成を示す。

表3 練込型光触媒フィルムの組成(シールド加工③)

図中記号	シールド処理	樹脂	フィルム中の光触媒単体換算の含有量(%)	膜厚(μm)	多孔化剤減量処理	試験片重量g
A③	有	PE	4.3	120	有	0.979
B③	有	PE	4.3	40	有	0.254
C③	有	PE	4.3	50	無	0.343
D③	有	PE	0.86	120	有	0.896
E③	有	PE	0.86	40	有	0.33
F③	有	PE	0.43	100	有	0.766
G③	有	PE	0.43	60	有	0.491
H③	有	PE	0.43	200	無	0.966
I③	有	PE	0.43	150	無	0.55

\* 光触媒含有量0.83%の多孔化剤減量処理無しは試料の関係でデータなし。

### 2. 3. 2 試験条件

先項(2. 1. 2)と同様。

## 3. 結果及び考察

### 3. 1 シールド加工①

### ①光触媒機能試験

AAガスの分解能力の結果と、FM照射後の試験片をそれぞれ図2、図3に示す。シールド化したMMは僅かだが、光触媒の配合率が1%と少ないにも拘わらず、プレ照射が蛍光であっても活性を示した。これに対して未処理の光触媒は、配合率が30%と高くても全く活性を示さず、またプレ照射が強力な紫外線を伴うFMでは、自身の酸化劣化によって、ボロボロに破れてしまった。よって、プレ照射がFMでは評価ができなかった。

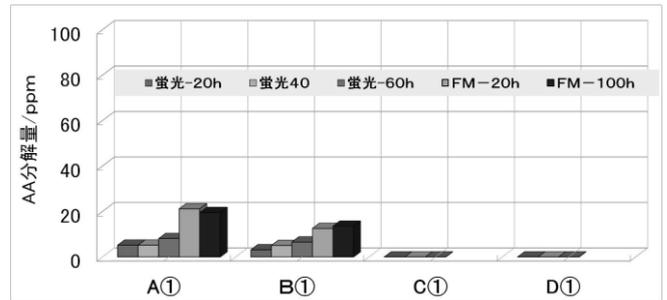


図2 AAガスの分解能力(シールド加工①)

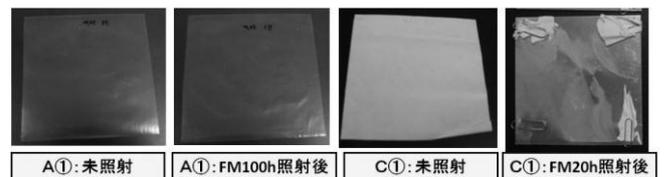


図3 FM照射後試験後の試験片(シールド加工①)

### ②劣化試験

結果を図4に示す。照射前とFM100時間照射後で、殆ど強度低下が無いことがわかった。MM効果のためか、PE樹脂の劣化を抑制していることがわかった。

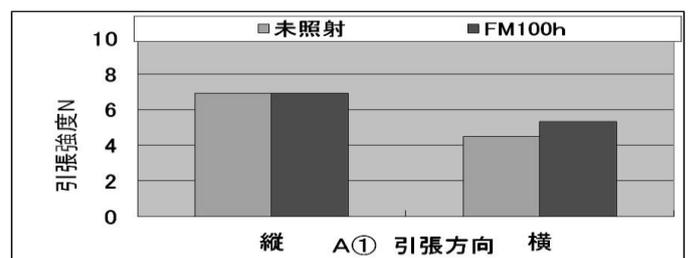


図4 プレ照射前後の引張強度(シールド加工①)

ここで光触媒を練込んだフィルムが機能を発現することを考慮すると、下記の条件が必要であると考えられる。

- 1) 光触媒表面が外気に露出していること(又は通気孔があればよい。)
- 2) 光触媒表面の汚れが少ないこと。

これを踏まえて結果を考察すると、通常の光触媒は、PE樹脂に埋没し、表面も加工中に強く汚染され、このため弱い蛍光灯では殆ど機能しないと考えられる。しかしFMの強い光で照射すると、光触媒自体の強い酸化力

が表面の頑固な汚染物を分解し、さらにPE樹脂を劣化させるため、フィルムがボロボロになったと考えられる。

一方、シールド加工したMMは、フィルム表面上に光触媒粒子の遊離が無いことから多孔化剤が内在するMMとの通気孔を形成し、また弱い蛍光灯でも活性があることから表面汚染が少なく、シールド効果が有効に機能した可能性がある。さらにフィルムの強度劣化も殆ど無かったことから、MMの効果も有効に働いたと考えられる。

次の研究では、光触媒機能をより高活性にするために、MMの含有率と、多孔化剤の追加を検討する。

### 3.2 シールド加工②

#### ①光触媒機能試験

AAガスの分解能力の結果と、プレ照射が未照射とFM100h照射後の試験片をそれぞれ図5、図6に示す。この結果から、MMの含有率が僅か4.3%(重量%)でも、極めて高い活性を示すことがわかった。通常光触媒の練込みの場合、機能を発現させるためには、体積%で50%程度以上ないと困難と考えられている。よって、光触媒表面とフィルム表面が効果的に貫通孔で繋がっている可能性があり、大変興味深いデータである。

また多孔化剤を追加してもプレ照射が蛍光灯での即効性は、むしろ低下する傾向がわかった。よって、多孔化剤の量に適正量があると思われる。

さらに、多孔化剤の量を増やすことによって、フィルムに網状の亀裂(フィッシュアイ)が増えることがわかった。このフィッシュアイはフィルム自体の通気性を向上させるため、フィルター等、この特性を活かす用途は十分考えられるが、製品展開からフィッシュアイを無くしたより緻密なフィルムが必要な場合も想定されるため、次の研究では多孔化剤の量を減らす方向で検討することにする。また、生産性やコストを考慮して、マスターバッチ法により、MMの配合率を減らした状態での光触媒機能について併せて検討する。

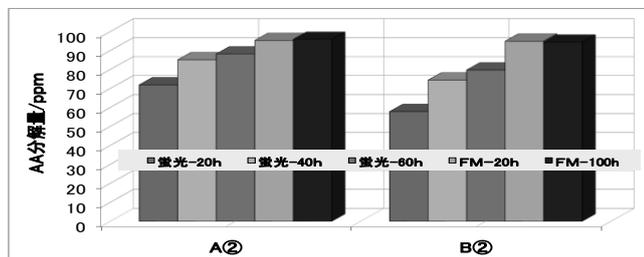


図5 AAガスの分解能力(シールド加工②)

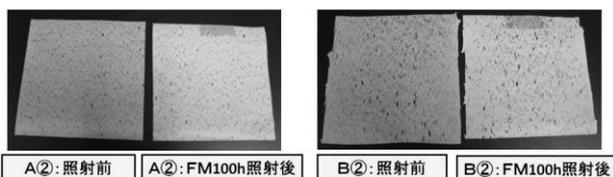


図6 プレ照射前後の試験後の試験片(シールド加工②)

#### ②劣化試験

結果を図7に示す。照射前とFM100時間照射後で、殆ど強度低下が無いことが確認できた。

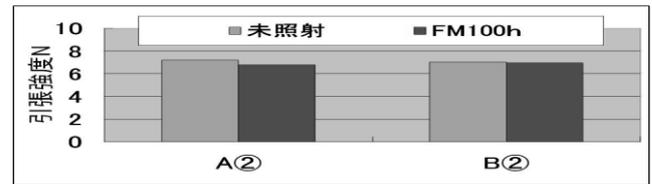


図7 プレ照射前後の引張強度(シールド加工②)

### 3.3 シールド加工③

#### ①光触媒機能試験

AAガスの分解能力の結果と、多孔化剤を減じた試験片(シールド加工②)の多孔化剤の未減量及び追加の試験片も並列をそれぞれ図8、図9に示す。光触媒機能は、多孔化剤の減量処理をしたもの(A, B, D, E, F, G)は、光触媒含有率が低下するに従って、徐々に低下する傾向がみられる。また高含有率のもの(A, B, C, D)は、プレ照射が無くても高活性を示した。光触媒の表面汚染が僅かであると予想される。さらに同じ含有率内での膜厚(光触媒の総含有量)と機能性との関係(AB, DE, FG, HI)は、DE以外は大差は無かった。また図9から、多孔化剤を減量化したものは、フィッシュアイが無い綺麗なフィルムが作製でき、結局多孔化剤を増減させることによって、多孔化状態も制御できることが確認できた。そして0.43%ではかなり透明なフィルムが得られることも確認できた。

さらに、今回は光触媒含有率が4.3%のもの(A, B, C)をマスターバッチとして試験片を加工したが、バージン材で任意に希釈できることがわかり、要求性能の設計や、生産性の向上、コストの低減等の点で有効性を確認した。

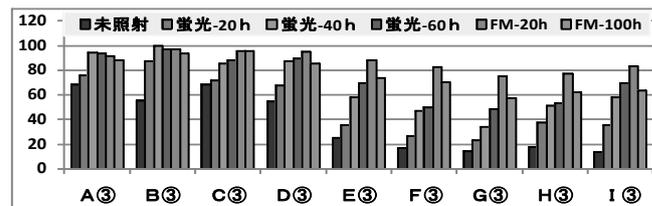


図8 AAガスの分解能力(シールド加工③)

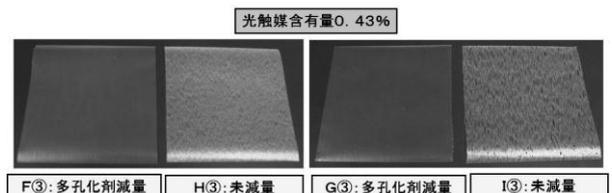
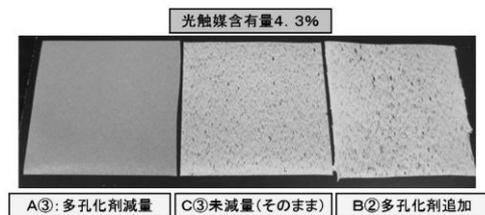


図9 多孔化剤の減量処理前後の試験片(シールド加工③)

②劣化試験

結果を図10に示す。照射前とFM100h後で、殆ど強度低下が無いことが確認できた。

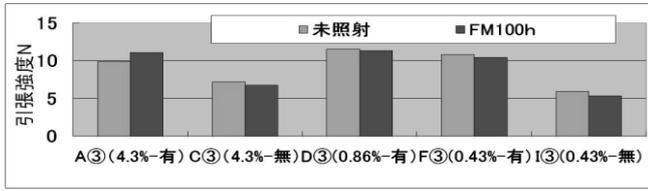


図10 プレ照射前後の引張強度(シールド加工③)

3.4 最適試作品のその他の機能性評価

高活性で、フィッシュアイが無く、均一なフィルムが得られた先項3.3の多孔化剤を減量処理したフィルム(A③)を中心に、その他の機能性評価を行った。

3.4.1 液相系の光触媒機能

これまで光触媒機能を気相系(ガス分解)で評価してきたが、液相系でも効果があるか検証した。図11は、各プレ照射条件の試作品について、表面に滴下したメチレンブルー(MB)溶液の光触媒機能による退色性を評価した。紫外線の照射によりMBが分解されれば、色素に吸収される光が減少し、反射率が向上する。この結果から未加工フィルム(図中フィルムのみ)は殆どMBを分解しないが、試作品(図中光触媒含有率4.3%及び0.43%)は含有率に応じて色素を分解するのが分かった。また、プレ照射が蛍光灯でもFMでも同様な結果であった。つまり試作品は、光触媒機能の即効性と耐久性があり、ガス系同様液相系でも光触媒機能を示すことが確認できた。

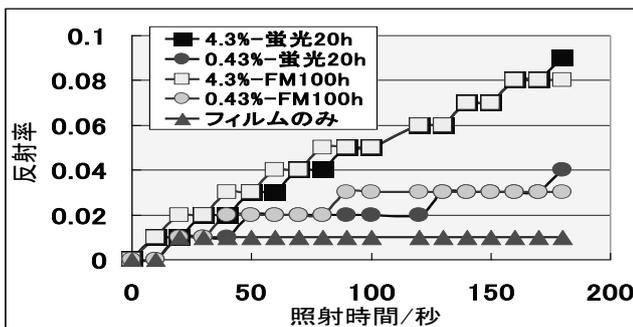


図11 液相系での光触媒機能評価

3.4.2 抗菌性

フィルムの抗菌性評価を行った。試験方法は下記のように行い、昨年度報告できなかったコーティングフィルムと併せて結果を図12に示す。その結果、コーティングでは、菌種が黄色ブドウ球菌でも大腸菌でも非常に強い抗菌効果が見られたが、練込みタイプは抗菌活性が見られなかった。この原因は、図中のフィルム表面のSEM写真から、コーティングでは表面に光触媒が露出して分散しているが、練込みでは、凝集して樹脂に埋没しているように見られる。ガスは通気できても菌類の接触は困難であった可能性がある。

○光触媒抗菌試験:JIS R-1702 \*△R2以上で活性有

・対象菌:黄色ブドウ球菌、大腸菌・照度蛍光灯500Lx

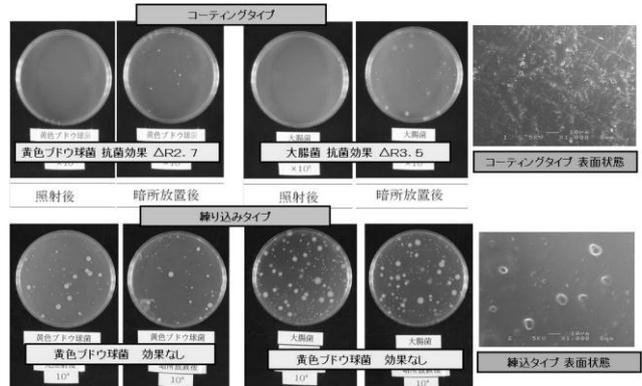


図12 光触媒担持PEフィルムの抗菌性評価

4. まとめ

本年度は、練込タイプの光触媒フィルムを開発したが、昨年のコーティングタイプと同様、光触媒表面をシールド処理することにより、蛍光灯のような弱い光の照射でも光触媒機能の即効性があり、かつ機能の持続性や密着性・強度などに関して耐久性のある高活性光触媒有機製品(ポリチレンフィルム)を作製する基礎技術を開発した。

また特筆すべき点は、光触媒の含有率が僅か数%以下でも、高活性な分解性能(ガスや湿式)を示したことであり、またプレ照射が無くても即効性を示したことである。本シールド担持技術は、光触媒だけでなく、他の触媒や吸着材等、各種表面反応材料を練込み担持する際、少量で効果的に加工できる技術として期待できると思われる。

なお、抗菌性については、コーティング型フィルムでは高活性を示したが、練込型フィルムでは活性を示すことはできなかった。今後、MMの分散性や、より表面への露出担持方法について、さらに検討する必要がある。

【謝辞】

本研究の実施にあたり、独立行政法人科学技術振興機構の地域ニーズ即応型事業によって、一部研究補助金を頂き、厚く感謝いたします。

【参考文献】

1)藤田：岐阜県産業技術センター研究報告 4,pp.1-4,2010.

Abstract

The kneading type film that had a high activity was developed by fixing the photocatalyst whose surface was shielded on polyethylene film.

The features of the film are as follows

- 1)Weak light like the fluorescent lamp can be used for photocatalytic reactions.
- 2) The activity continues for a long time, and the strength.