

表面処理によるプラスチック材料等への機能性付与技術の開発

—高活性・高耐久性光触媒担持技術の開発—

藤田和朋

Technology development grant to the functionality of plastic materials by surface treatment
(Development of photocatalyst supported high activity and high durability)

Kazutomo FUJITA

前回の研究¹⁾では、マスクメロン型光触媒技術とシールド担持技術の併用によって、蛍光灯のような弱い室内光でも光触媒機能を発現し、ガス分解性能や抗菌性が高いポリエチレンフィルムやカーテン布の開発に成功した。本年度はさらなる用途拡大を目指し、この技術をポリプロピレンフィルムに応用することと、光触媒カーテンや不織布において課題であった難燃化対策について検討を行った。

1. はじめに

下記の2つの技術を併用し、ポリプロピレン(PP)フィルムへの応用と、難燃化対策について検討した。

①マスクメロン型光触媒

光触媒の表面を細かい孔をもつ不活性のセラミックスで被覆した光触媒で、繊維やプラスチック素材へ直接担持しても、光触媒の強力な酸化力による素材劣化を抑えながら、悪臭などの有害物質を分解する機能を持つ。

②シールド担持技術

マスクメロン型光触媒をシールド処理し、有機素材への担持加工中、有機素材から発生する可塑剤等の添加剤が、光触媒表面を汚染するのを抑制し、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。

2. 光触媒カーテンの開発

2.1 これまでに開発した光触媒カーテン

岐阜県の平成22年度の研究成果事業化促進事業において、県内企業と共同で光触媒担持カーテン(平織、レース)を開発した。このカーテンは、従来の光触媒カーテンよりもガス分解機能等光触媒機能が強く、また従来の繊維加工機(ディップ加工)をそのまま使用でき、低コストで高い消臭・抗菌性能を有するのが特徴である。その効果を、図1、図2及び図3に示す。図1は、初期濃度100ppmのアセトアルデヒドガス(AAガス)の分解能力を示し、高い効果を確認した。また図2より、洗濯耐久性(JIS L 0217 103法)も高いことも確認できた。さらに図3は、各光の強さにおける抗菌性を示す。紫外線強度 0.1mW/cm^2 は、日光が差し込む窓の1.5m程度離れた位置の光で、蛍光灯500Lx(紫外線強度では約 $1\mu\text{W/cm}^2$)は夜間の標準的な居室照度程度の弱い光である。大腸菌も黄色ブドウ球菌も、これらの光で高い抗菌効果が確認できた。その他、約半年間の屋外暴露に相当する紫外線を照射して耐久性を評価したが、高いAAガス分解性能を維持することがわかった。また光触媒機

能による生地自体の強度劣化も評価したが、初期状態と殆ど変化がないことを確認した。

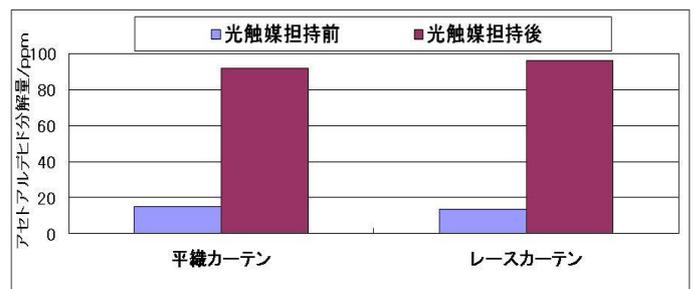


図1 AAガスの分解能力 (光触媒カーテン)

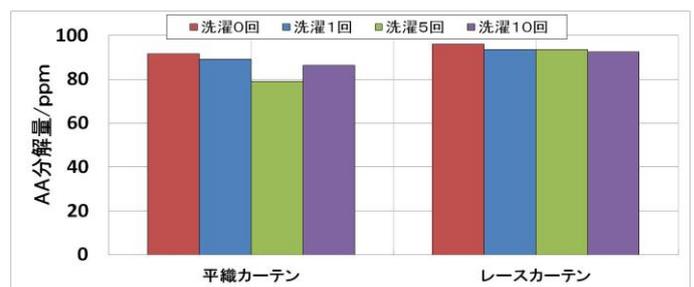


図2 洗濯耐久性 (光触媒カーテン)

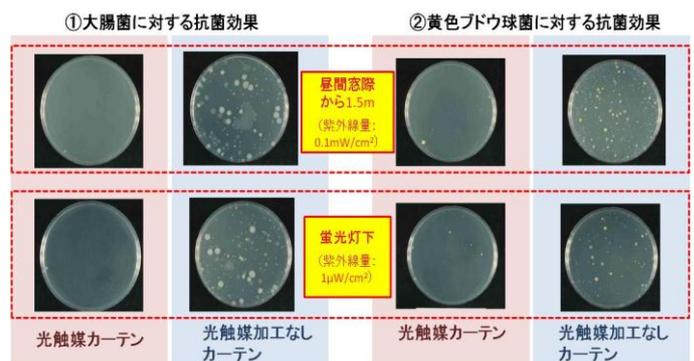


図3 抗菌性 (光触媒カーテン)

2. 2 光触媒カーテンの問題点

開発した光触媒カーテンの特性を検討したところ、難燃性に問題があることが判明した。図4は45°マイクロバーナー法による燃焼性試験の結果で、燃焼した布である。中央部の穴は焼失による。このため製品用途を高める必要から、難燃化の検討を行った。

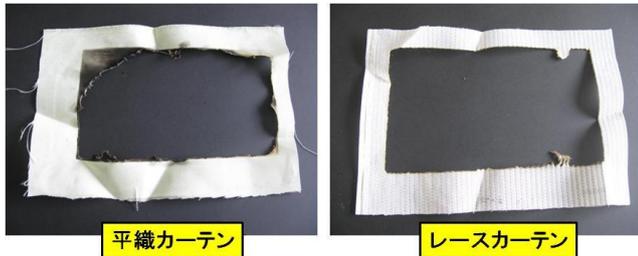


図4 燃焼試験 (光触媒カーテン)

2. 3 難燃性の向上

2. 3. 1 試験片

光触媒のカーテン生地への担持は、これまでと同様にディップ加工で行い、100mm 角の試験片を作製した。難燃化対策として下記の方法を検討した。

①バインダーの難燃化

光触媒の被覆バインダー (布へのバインダーを兼ねる) を、より難燃性のあるものへ変更する。

②蝋燭の芯効果の低減

燃えない光触媒 (無機材) が蝋燭の芯と同じ効果をし、生地を燃焼させることが予想されたため、光触媒の担持量を減らす。

③難燃剤の使用

2. 3. 2 試験条件

①光触媒機能評価

1L のテドラーバックに試験片と 100ppm の AA ガスを 1L 封入し、図5のとおり、3時間の暗所吸着後、下記の条件でテドラーバックの上から光を照射し、ガスモニターによって AA ガスの減少量を評価した。なお、一回のサンプリングで約 100cc が消費されるため、サンプリング毎にバック内のガスは減少していく。

*試験照射条件

- ・蛍光灯：4000lx 約 0.01mW/cm² (300-400nm)
- ・照射時間：20h
- ・プレ照射条件：BLB1.5mW/cm² (300-400nm) で 20h 照射し表面をクリーン化

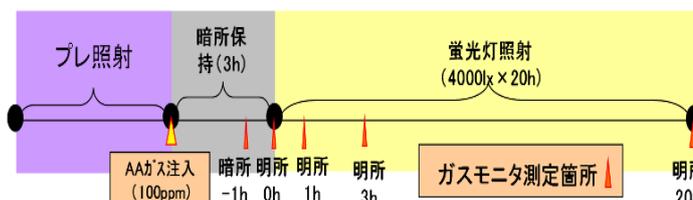


図5 ガス分解性試験における照射条件とサンプリング

②燃焼性試験

45°マイクロバーナー法によって行った。

2. 3. 3 結果及び考察

燃焼性試験の結果を表1と図6に示す。カーテン生地自体は難燃処理したものを使用しているが、光触媒を担持すると担持量が少なくても燃焼傾向にあることがわかった。またこれまで被覆バインダーAを使用していたが、燃焼しにくいBに変更したところ、少ない担持量では難燃性が向上した。図6より難燃化が確認できた(試料 No7)。さらに難燃剤の効果も高いことがわかった。

この結果を踏まえ、難燃効果の高かった試料について、AA ガス分解機能(光触媒機能)を評価した(図7)。その結果、難燃剤はガス分解性を大きく劣化させることがわかった。これは難燃剤が光触媒表面を覆って汚染したと考えられる。これに対し、バインダーBはガス分解機能を維持することが分かった。また光触媒担持量は、1g/m²程度の少量でも大きな効果があることが判明した。

さらにこの結果を踏まえ、バインダーBの試料(No7)について、洗濯耐久性を評価した(図8)。その結果1回洗濯においても大きくガス分解能が低下し、洗濯耐久性が悪いことが分かった。これは光触媒及びその被覆バインダーを減らすと、生地と結合する際のネットワークが形成できなくなり、洗濯耐久性が低下したと考えられる。

光触媒担持量が多くても利用できる用途はあるが、低減できれば柔らかさや風合いを活かせるメリットがあり、さらに用途が見込める。このため次の研究では、繊維素材と光触媒との密着性や、通常の繊維加工に用いる密着性の高い有機バインダーを併用するなどの検討を行った。

表1 難燃対策した光触媒カーテンの組成と結果

No.	被覆剤(バインダー)	光触媒担持量g/m ²	難燃剤	平織	レース	備考
1	—	—	—	◎	◎	生地のみ
2	バインダーA	0.1	無	×	◎	
3	バインダーA	0.5	無	×	×	
4	バインダーA	1	無	×	×	
5	バインダーA	1	難燃剤A	◎	◎	
6	バインダーA	1	難燃剤B	○	◎	
7	バインダーB	1	無	○	◎	
8	バインダーB	7	無	×	×	
9	バインダーA	7	無	×	×	従来試作品

◎は着火しなかったもの
○は着火したものの自己消火し、燃焼範囲が30cm²以下のもの(区分3)
△は着火したものの自己消火し、燃焼範囲が45cm²以下のもの(区分2)
×は着火し自己消火しなかったもの

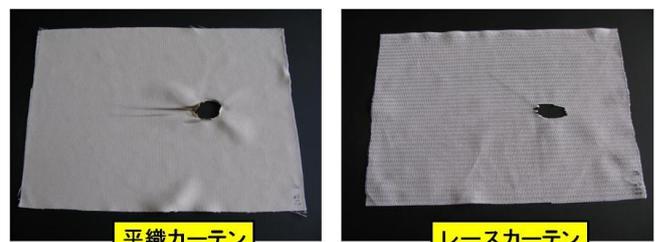


図6 難燃対策した光触媒カーテンの燃焼性試験結果

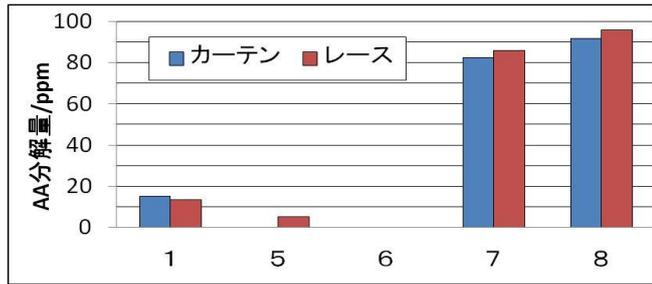


図7 AAガスの分解能力(難燃対策した光触媒カーテン)

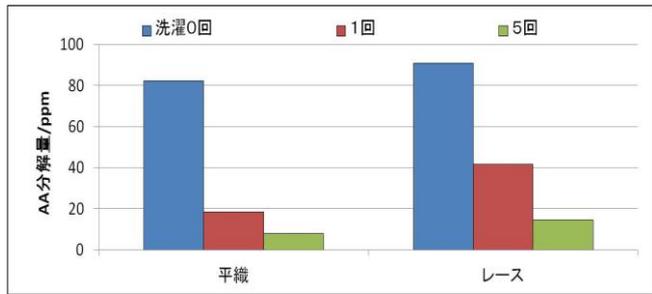


図8 AAガスの分解能力(同カーテンの洗濯耐久性)

結果を図10に示す。平織、レースとも、全体的に有機バインダーの量を増やすと、光触媒機能(ガス分解機能)が低下することが分かった。レースの1g担持では比較的光触媒機能が高く、洗濯耐久性も高い組成にもみられるが、さらに機能と洗濯耐久性とのバランスを検討する必要があると思われる。このような複雑な結果は、強力な酸化力を有し、表面反応を行う光触媒にとって、繊維素材を緻密に覆う傾向がある有機バインダーの存在は、機能発現において不利に働く可能性が高いと考えられる。

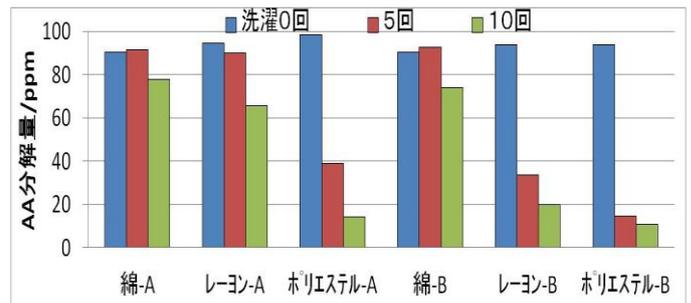


図9 AAガスの分解能力(繊維素材)

2.4 洗濯耐久性の向上

2.4.1 試験片

先項(2.3.1)と同様に作製し、洗濯耐久性の対策として下記について検討した。

①繊維素材の効果

- ・繊維素材(布)：JIS添付布 綿、レーヨン、ポリエステル(PET)
- ・A、B：先項(2.3)のバインダー種類
- ・光触媒担持量：1g/m²

②有機バインダーの併用

- ・カーテン生地：平織(200g)、レース(100g)内は目付量(g/m²)
- ・被覆バインダー：B
- ・有機バインダー：ウレタン系 使用量0~5g/m²
- ・光触媒担持量：1g/m²

2.4.2 試験条件

作製した試験片を JIS-L 103 法で洗濯し、先項(2.3.2)と同様に光触媒機能評価を行った。

2.4.3 結果及び考察

図9に繊維素材の効果を示す。ここでは有機バインダーを使用せず、これまでの被覆バインダーのみを使用し、光触媒の担持量が少ない場合における、繊維素材と光触媒との密着性(耐洗濯性)を評価した。その結果、繊維素材は、綿では被覆バインダーが AB とも、洗濯を重ねても光触媒機能(ガス分解機能)の劣化が少ないことが分かった。レーヨンでは被覆バインダーが A だと比較的光触媒機能が維持されるが、B では洗濯耐久性が弱いことが分かった。ポリエステルでは、AB とも洗濯耐久性が弱いことが分かった。これは被覆バインダーと繊維素材との密着力に大きく関与していると考えられる。

また製品展開から素材としてポリエステルの用途が多いため、あえて密着力のある有機バインダーを併用した

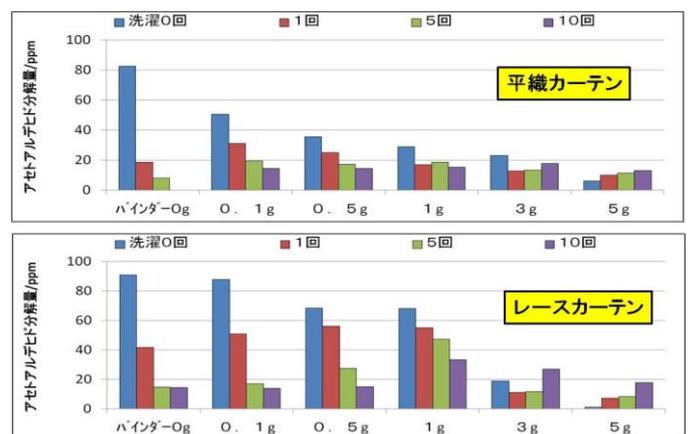


図10 AAガスの分解能力(有機バインダー)

3. 光触媒不織布の開発

カーテンの場合と同様に、不織布(PET)においても用途展開を高めるため、難燃性の向上が課題となった。

3.1 難燃化の向上

カーテンと同様に、難燃化について検討した。

3.1.1 試験片

先項(2.3.1)と同様。

3.1.2 試験条件

先項(2.3.2)と同様。

3.1.3 結果及び考察

燃焼性試験の結果を表2に示す。全体的には、被覆バインダーBの方が良く、難燃剤の効果も高いと思われる。ただBでも、担持量を多くすると燃焼することが分かった。そこで高い光触媒機能を維持することと、難燃剤による光触媒機能の劣化が懸念されることから、試料

No.8(光触媒担持量 1g/m²、バインダーB、難燃剤無し)について、ガス分解機能を評価した(図11)。また、同時に光触媒機能の即効性と耐久性を評価するために、下記のプレ照射条件で性能評価を行った。その結果、プレ照射が無くても高い機能を発現し、FM100h後も効果が維持されることを確認した。またFM100h後の強度変化を図12に示す。この結果、殆ど強度変化はなかった。

さらに難燃対策前後の試験片を図13に示す。着火しないことを確認した。その他先項2と同様に大腸菌の抗菌試験を行ったが、高い抗菌効果を確認した(図14)。○プレ照射条件

①照射無—②蛍光灯—③ブラックライト(BLB)—④フェドメーターのように紫外線強度が弱い順にプレ照射を実施した後にガス分解機能を測定する。弱いプレ照射で機能が発現すれば、加工における光触媒の表面汚染が少なく、実用において即効性が高い。またFMは光耐久性を評価するもので、FM100hは概ね半年の屋外暴露に相当し、製品の耐久性をみることができる。

表2 難燃対策した光触媒不織布の組成と結果

No.	被覆剤(バインダー)	光触媒担持量g/m ²	難燃剤	備考	結果
1	—	—	—	生地のみ	◎
2	バインダーA	0.1	無		◎
3	バインダーA	1	無		×
4	バインダーA	2	無		×
5	バインダーA	1	難燃剤A		○
6	バインダーA	1	難燃剤B		○
7	バインダーB	0.1	無		◎
8	バインダーB	1	無		◎
9	バインダーB	2	無		×
10	バインダーB	3	無		×
11	バインダーB	1	難燃剤A		◎
12	バインダーB	1	難燃剤B		◎

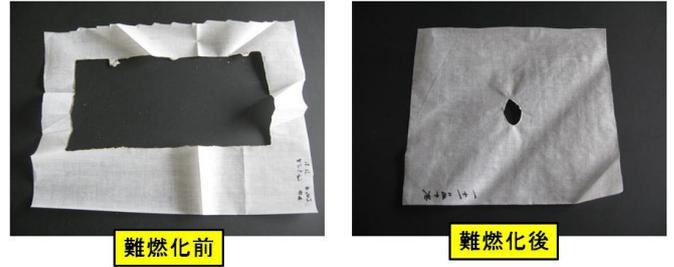


図13 燃焼性試験後の試験片(光触媒不織布)

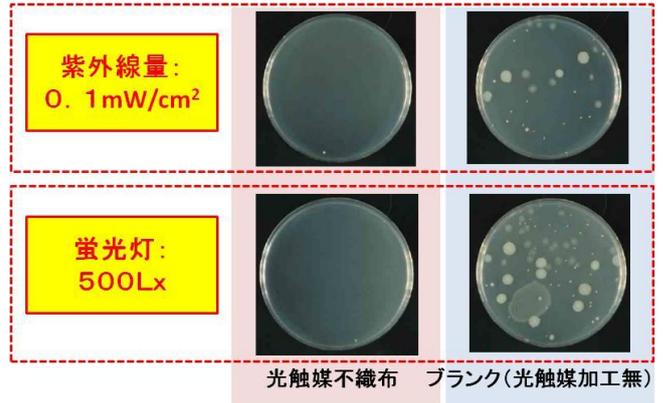


図14 抗菌性(光触媒不織布)

4. 光触媒フィルムの開発

4.1 光触媒ポリプロピレンフィルムの開発

昨年度の研究では、ポリエチレンの光触媒練込フィルムについてAAガス分解機能が高く、耐久性のあるフィルムを開発した。本年度はさらなる用途拡大を目指すべく、この技術(マスクメロン型光触媒、シールド坦持)をポリプロピレン(PP)フィルムに応用し、光触媒PPフィルムの開発を検討した。

4.1.1 試験片

表面処理剤によってシールド加工したMMと多孔化剤とPP樹脂を混合してコンパウンドを作製し、ホットプレスでフィルム化した。これを100mm角に切り出し、試験片とした。検討した項目は、下記のとおりである。

①PPのメルトフローレイト(MFR)

MFRは樹脂の流動特性を示す指標であり、数値が大きいほど、流動性がよい。*MFR: 3~20を使用。

②光触媒含有量: 4.3%、13%

4.1.2 試験条件

先項(2.3.2)と同様に光触媒機能評価を行った。

4.1.3 結果及び考察

図15にAAガス分解能力を示す。参考としてPEフィルムの場合を併記した。しかしPPとはフィルム化の製法が異なるので単純に比較することはできないが、PPの場合もPE同様に、僅かな光触媒含有量で高い光触媒効果を確認できた。通常練込の場合、光触媒を50%以上含有させないと機能が発現しにくいと考えられていたが、本技術が有効に作用したと考えられる。

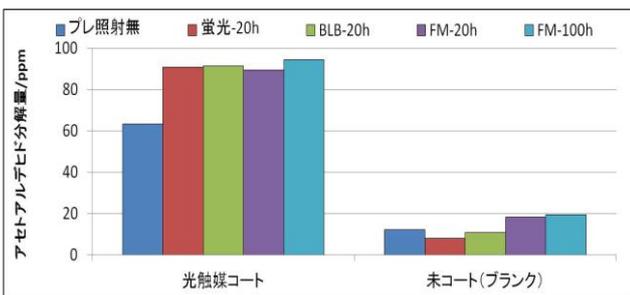


図11 AAガス分解能力(光触媒不織布)

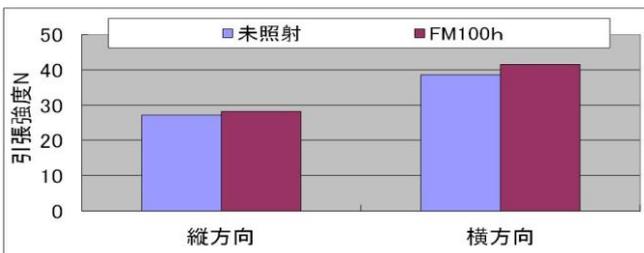


図12 光触媒不織布の耐久性(強度変化)

またMFRの差については、20が最も良く、フィルム化しやすいグレードであることから、以降の実験はMFR20で行うことにした。

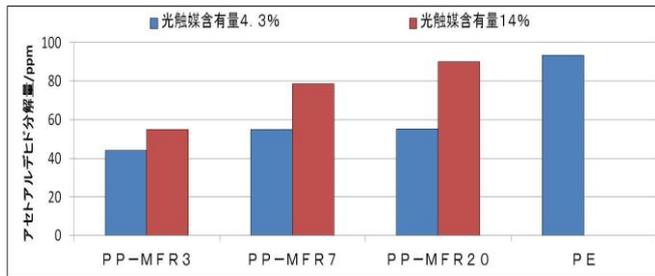


図15 AAガス分解能力 (PPフィルム:MFR)

4.2 吸着材との併用

光触媒は光を受けないと機能しないため、暗時の補完機能として、吸着材を併用した。また、本技術によって僅かな含有量でも高い光触媒機能が発現したことから、同じ表面反応である吸着材にもこの技術が有効に作用すると考えた。さらに明時においても、吸着効果が光触媒の反応面にガスを呼び込んでさらにガス分解速度を活性化させる相乗効果も期待した。

4.2.1 試験片

吸着材として、無機系の活性炭と有機系吸着材(ヒドラジン系)を用い、光触媒と混合し、先項(4・1・1)のようにフィルム化して試験片とした。

4.2.2 試験条件

先項(2・3・2)と同様に光触媒機能評価を行った。ただし、光を照射しない状態(暗時)の評価は、光を照射せず、吸着のみでのAAガスの減少量を評価した。また暗時との比較をするため、照射時(明時)については、照射前の3時間の暗所保持の吸着による減少量も、照射中の減少(ガスの光分解+吸着)に加え、全体のガス減少量として評価した。

4.2.3 結果及び考察

図16にAAガス消臭能力を示す。図中の数字はフィルム中の含有量を%で示し、光は光触媒、炭は活性炭、有は有機系吸着材を示す。この結果、有機系吸着材では暗時において少し吸着減少を示したが、多く入れすぎるとむしろ光触媒機能を阻害する傾向も見られた。これに対し、活性炭は暗時において一様に強力な吸着効果を示した。明時において吸着機能と光触媒機能との関係は不明であるが、吸着材が無い光触媒のみの試験片と比較しても、全体的にガスの減少量が増大した。また光触媒と同様に活性炭においても、本技術によって僅かな含有量でも吸着機能が発現しやすくなった可能性もある。

なお本研究だけでは、光触媒機能と吸着材との関係究明には不十分であり、耐久性や相乗効果など、更に検証する必要がある。

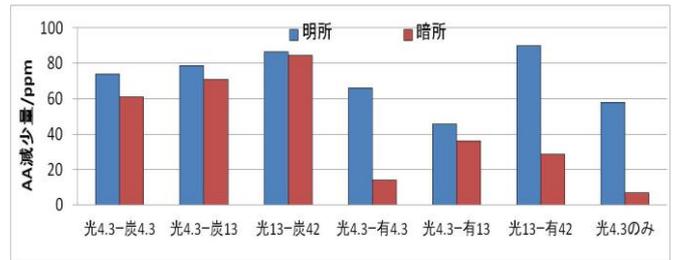


図16 AAガス分解能力 (PPフィルム:吸着材)

5. まとめ

マスクメロン型光触媒技術とシールド担持技術を併用し、PPフィルムへの応用と布の難燃化対策について検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

1) 光触媒担持カーテン

- 光触媒の担持量(被覆バインダー含む)が多いと洗濯耐久性は高くなる。

- 光触媒(被覆バインダー含む)と繊維素材との洗濯耐久性は、綿は良く、ポリエステルは悪い。

- 被覆バインダーをBに変更すると難燃性は向上した。ただ洗濯耐久性が弱く、密着力を上げるための有機バインダーを併用したが、添加が多くなると光触媒機能が劣化する。このため洗濯耐久性と光触媒機能とのバランスを考え、有機バインダーの添加量を決定する必要がある。

2) 光触媒担持不織布

- 被覆バインダーBを使用し、光触媒担持量を $1g/m^2$ 程度にすると難燃化でき、光触媒活性(ガス分解能や抗菌性)が高く、耐久性もある不織布が開発できた。

3) 光触媒含有PPフィルム

- 光触媒機能(ガス分解性)が高いフィルムが開発できた。

- 吸着材と併用し、暗時での消臭機能を確認した。

- 明時での消臭機能も、光触媒のみの使用時と比べ、より高活性になることを確認したが、光触媒機能と吸着材との関係は不明な所もあり、今後の課題である。

【謝辞】

本研究の実施にあたり、(株)田幸の関係者の皆様に、試作品作製などご協力を頂き、厚く感謝いたします。

【参考文献】

- 藤田:岐阜県産業技術センター研究報告 4,pp.1-4,2010.
- 藤田:岐阜県産業技術センター研究報告 5,pp.20-23,2011.
- 岐阜県 H22 研究成果事業化促進事業
「光触媒コーティング製品の事業化促進」報告書

Abstract

Using the photocatalyst surface has been controlled, we have developed a prototype of the following.

- The non-woven fabrics and the curtains combines the photocatalytic function and feature flame-retardant.
- Polypropylene film having a photocatalytic function.