

高性能光触媒紙の開発研究

大橋俊平 福垣内暁 浦元 明 市浦英明

Applications of photocatalyst to high performance paper

OHASHI Syunpei, FUKUGAICHI Satoru, URAMOTO Akira and ICHIURA Hideaki

抗菌・脱臭等の分野で光触媒の利用が急速に伸びているが、光触媒を利用した製品の開発において、まだ多くの課題が残されている。本研究では、剪断力に強い紙料調成方法及び抄紙方法並びに光触媒の表面を汚染せずに光触媒をシートに担持させる抄紙方法について検討した結果、触媒機能を維持したまま基材に担持でき、かつ、基材である紙の劣化も少ない高性能光触媒紙を開発することができた。

キーワード: 光触媒、表面活性、消臭、劣化防止

はじめに

光触媒は、紫外線の照射により強い分解力を発揮することから、抗菌・脱臭等の分野で急速な成長が期待されているが、光触媒を利用した素材の開発において、まだ多くの課題が残されている。光触媒素材の開発を行う際の問題として、1) 光触媒をプラスチックフィルム等の基材に積層しようとする場合、樹脂やバインダーで表面を被覆するため、光触媒機能が著しく低下すること、2) 紙や樹脂などの基材と複合化する場合、光触媒の強力な分解力により基材が劣化してしまうこと等が挙げられる。

これらの問題点を解決するため、北岡らは、紙抄造工程にて凝集剤を用いることにより酸化チタン等の有効成分をセラミック繊維に凝集させた後、紙パルプ繊維中に混抄し抄造する技術を提案した^{1), 2)}。その際に、懸念される問題として挙げられるのが、水の剪断力により攪拌、移送時に繊維上に密着させた有効成分が再分散してしまうことである。

このため、本研究では、剪断力に強い紙料調成方法及び抄紙方法を検討し、酸化チタン等の有効な光触媒の機能を維持したまま基材に担持でき、かつ基材である紙の劣化も少ない光触媒紙を試作し、その機能性を評価することにより実用化の可能性を検討した。

実験方法

1. 実験試料

原料光触媒として酸化チタン(TPS-201 住友化学工業㈱製)、光触媒担持繊維としてセラミック繊維(イソライト工業㈱製、平均繊維長 0.5mm)、凝集剤としてポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド(以下 PDADMAC という。)(Aldrich Chemical Company, Inc 製)及びアニオン性ポリアクリルアミド(以下 A-PAM という。)(ハイホルダー351 栗田工業㈱製)を

使用した。また、光触媒担持繊維と配合しシートを作製するための原料として、針葉樹化学パルプ(NBKP)、レーヨン(オーミケンシ㈱製、繊維度 3.3dtex、カット長 5mm)及び PVA(ユニチカ㈱製、繊維度 1.1dtex、カット長 3mm)を使用した。

2. シートマシンによる試作

一定速度で攪拌中のセラミック繊維(対パルプ5%(w/w))懸濁液に、PDADMAC(対パルプ 0.05%(w/w))、酸化チタン懸濁液、A-PAM(対パルプ0.05%(w/w))をこの順序で添加し、一定時間攪拌することにより、酸化チタンを担持させたセラミック繊維を調整した。これをパルプ懸濁液(NBKP、レーヨン、PVA)に混合し、一定時間攪拌した後、80メッシュの金網で自動角型シートマシン(No.2557 熊谷理機工業㈱製)を用いて坪量 60g/m²のシートを試作した。シートの乾燥は回転型乾燥機(2575- 熊谷理機工業㈱製)を用いて 120 で 90 秒間行った。なお、本報告では、対パルプとは NBKP、レーヨン及び PVA の合計に対する重量%をいうこととする。

3. 抄紙機による試作

チェストに原料を調成し、自動紙料供給装置を用い、チューブポンプにより種箱へ紙料を供給し、ヘッドタンクにて白水に均一に混合させ、抄紙機の傾斜短網パート及び円網パートにて単層及び2層抄き合わせ抄紙した後、ヤンキードライヤーで乾燥し、シートを作製した。抄造条件は、抄速 20m/min、抄幅 500mm、ヤンキードライヤー温度 120 とした。

4. シートの評価試験

(1)表面観察:シートに担持させた酸化チタンの凝集状態を観察するために、走査型電子顕微鏡を用いて表面観察を行った。

(2)消臭試験:試作したシートの消臭効果を評価するため、ガスクロマトグラフィーを用いてアセトアルデヒドの消臭試験を行った。まず、100mm²(10mm×10mm)の試料を入れ、シーラーを用いて密封した容量 1L のテドラバッグに空気を 600ml 注入し、シリンジでアセトアルデヒドの濃度が 50ppm になるように調整した。これをブラックライト(1.5mW/cm²)で照射し、一定時間ごとにガスクロマトグラフィーを用いてテドラバッグ内のア

セトアルデヒド濃度を測定した。測定は各サンプル2回行い、1回測定し終えたサンプルを活性化されたサンプルとして2回目の試験に使用した。また、蛍光灯による照射試験の際は蛍光灯(FL15ENW 直管蛍光灯)を使用し、照度 6000lx(UV強度 12 μW / cm²)の光を照射した。

(3)強度試験：試作したシートの強度は JIS P 8113 に基づき、横型引張試験機を用いて測定した。また、劣化試験については、波長 365nm の紫外線をシートに照射し、引張試験を行い、シートの初期強度に対する相対強度を測定した。照射時間は 48、120、180、240 時間とした。

結果と考察

1. 光触媒による基材の劣化を抑える抄紙方法の検討

酸化チタンによる基材(セルロース)の分解を抑えることを目的とし、無機繊維であるセラミック繊維に酸化チタンを凝集させたシートを作製するため、酸化チタンを担持させたセラミック繊維をパルプ懸濁液(NBKP:レーヨン:PVA = 58:38:4)に混合し、シートを作製後、その表面を観察した。その結果、図1に示すように、酸化チタンはセラミック繊維上に凝集しており、パルプ繊維上にはほとんど存在していないことが確認された。

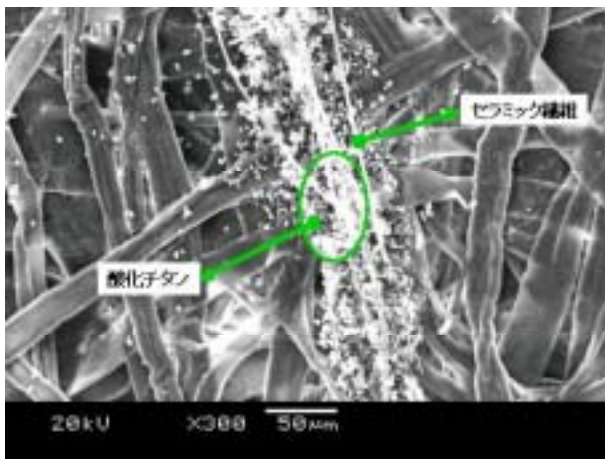


図1 シートマシンによる酸化チタン担持シートの電子顕微鏡写真

次に、凝集剤の消臭効果への影響を評価するために、酸化チタンの量を対パルプ 5% (w/w) に固定し、凝集剤 (PDADMAC, A-PAM) をそれぞれ対パルプ 0.05、0.125 及び 0.25% (w/w) 加え、酸化チタン懸濁液を調整し、パルプ懸濁液 (NBKP:レーヨン:PVA = 58:38:4) と混合して 20 分間攪拌し、作製したシートの消臭試験を行った。その結果、図2に示すように、凝集剤の添加量が増加するとともに消臭効果が低下した。これは、酸化チタンの表面を凝集剤が覆ってしまうためであると考えられる。また、2回目の消臭試験については、どのサンプルも1回目に比べ非常に高い消臭効果が認められた。これは、酸化チタンの表面の凝集剤が分解されたため、1回目の照射よりも効果的に酸化チタンの機能が発現したためであると考えられる。

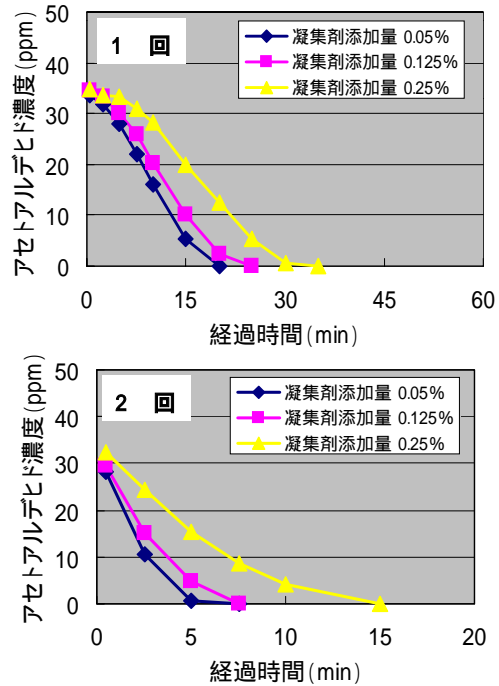
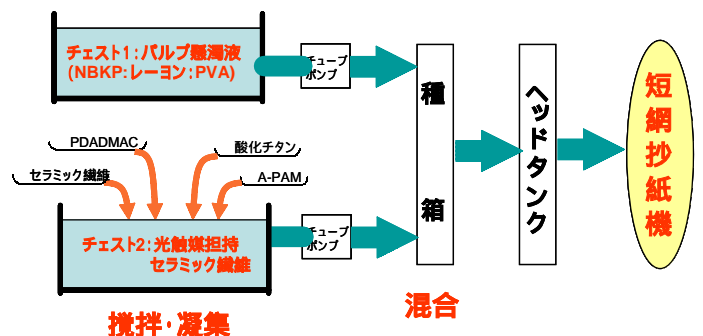


図2 凝集剤による消臭効果への影響

シートマシンによる実験の結果を踏まえ、下記(a)の方法で紙料調成を行い、抄紙機を用いてシートを試作し、酸化チタンの凝集状態を観察した。

(a): 図3に示すように、チェスト1にパルプ懸濁液 (NBKP:レーヨン:PVA = 58:38:4) を調成し、チェスト2にセラミック繊維 (対パルプ 5% (w/w)) 懸濁液に PDADMAC (対パルプ 0.05% (w/w))、酸化チタン懸濁液、A-PAM (対パルプ 0.05% (w/w)) をこの順序で添加し、酸化チタンを担持させたセラミック繊維を用意した。これらの紙料をそれぞれチューブポンプにより種箱へ供給し、パルプに対してセラミック繊維が 5% (w/w) となるように混合し、傾斜短網パートを使用し抄紙した。

図3 抄紙機による紙料調成の概要図 1



観察の結果、図4に示すとおり、酸化チタンの再分散が進んでおり、酸化チタンがセラミック繊維上ではなく、パルプ繊維上に存在していることが確認された。これは、凝集剤による凝集は弱く、チェストでの攪拌並びに傾斜パートへ移動するまでに加えられる剪断力により、酸化チタンの再分散が進んでしまったことによると考えられる。

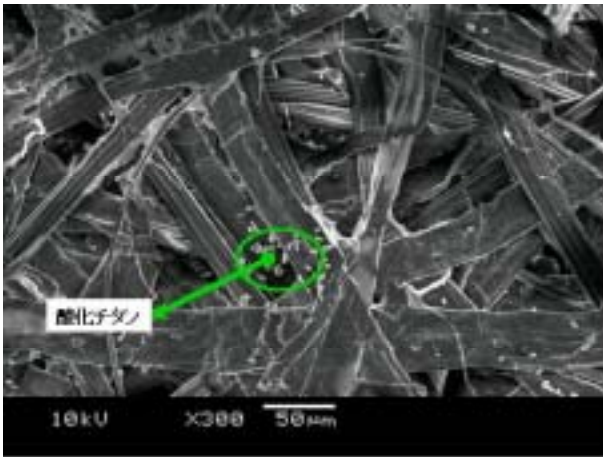


図4 抄紙機による酸化チタン担持シートの電子顕微鏡写真 1

そこで、剪断力の影響を小さくするため、酸化チタンのセラミック繊維への凝集からシート化までの時間が短時間であり、かつ一定である下記の(b)の方法で紙料調成を行い、抄紙機を用いてシートを試作し、酸化チタンの凝集状態の観察及び消臭試験を行った。

(b): 図5に示すように、チェスト1にパルプ懸濁液(NBKP:レーヨン:PVA = 58:38:4)を調成し、チェスト2にセラミック繊維(対パルプ 5% (w/w)) 懸濁液に PDADMAC (対パルプ 0.05% (w/w))、酸化チタン懸濁液をこの順序で添加し、分散させたセラミック繊維を用意した。これらの紙料をそれぞれチューブポンプにより凝集用タンクへ供給する際に、チェスト2の紙料に、A-PAM(対パルプ 0.05% (w/w))を添加することにより酸化チタンをセラミック繊維に凝集させ、パルプに対してセラミック繊維が5% (w/w)となるように混合し、傾斜短網パートを使用し抄紙した。

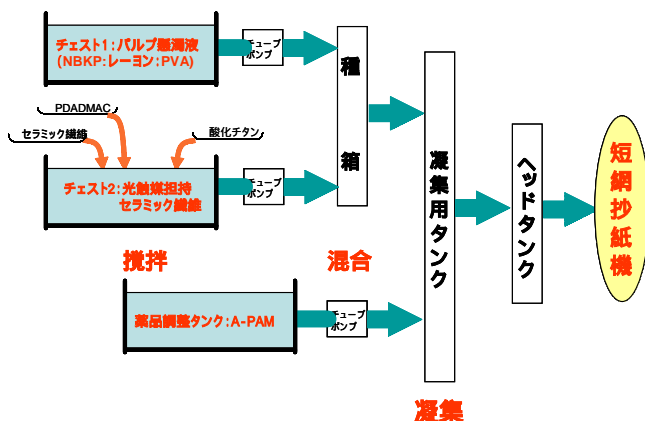


図5 抄紙機による紙料調成の概要図 2

観察の結果、図6に示すように、本製法で試作したシートではセラミック繊維上への酸化チタンの凝集が維持されていることが確認された。また、消臭試験を行った結果、図7に示すように、サンプルの採取する位置により非常に消臭性能のばらつきが大きいことが確認された。これは、シートの乾燥時に、

PVA がドライヤーの熱により融解、接着し、シートがドライヤーから剥離しにくくなるのを防ぐため、シートの剥離状況を見ながらドライヤーへ剥離剤を塗布したが、サンプルの一部において酸化チタンの表面がこの剥離剤で覆われ、消臭機能の低下をきたしたことに起因するものと考えられる。また、アセトアルデヒド濃度が増加している原因としては、酸化チタン表面を覆っている有機物が分解されたことに起因すると考えられる。



図6 抄紙機による酸化チタン担持シートの電子顕微鏡写真 2

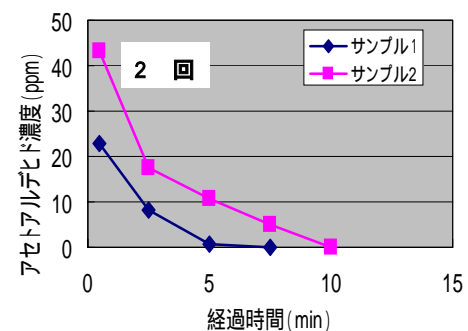
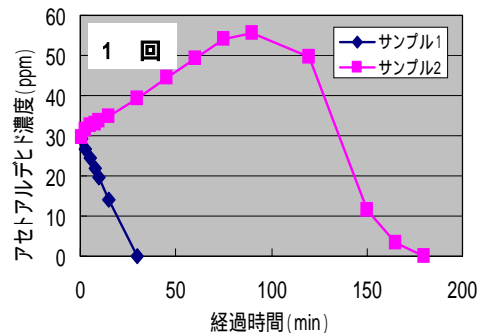


図7 サンプル採取場所による消臭効果の変動

2. 光触媒機能を効率的に発現する抄紙方法の検討

(1) シートマシンによる試作

外添剥離剤の消臭性能に与える影響を評価するために、シートの乾燥に使用する回転型乾燥機のロール表面に外添剥離剤(サントール 311 日華化学(株)製)を塗布し試作したシートと、塗布せずに試作したシートの消臭試験を行った。シートは酸化チタン(対パルプ5% (w/w))を担持させたセラミック繊維

維をパルプ懸濁液 (NBKP) に混合し、作製した。その結果、図 8 に示すように、1 回目、2 回目ともに剥離剤を使用すると顕著に消臭機能が低下した。このことから、酸化チタンの消臭機能を効率的に発現するためには、外添剥離剤により、酸化チタンの表面を覆われないようにすることが必要であることがわかった。

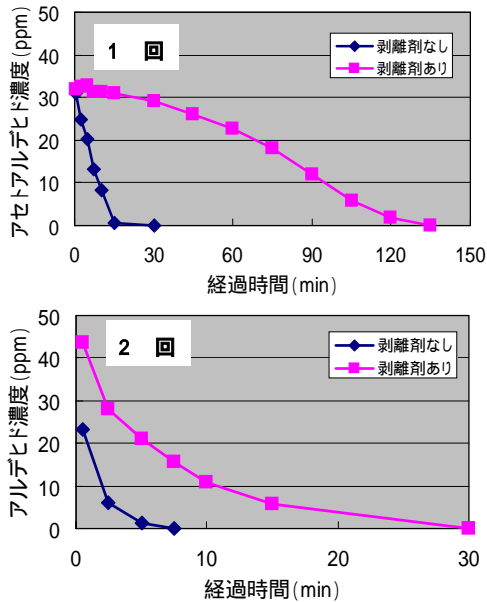


図 8 剥離剤による消臭効果への影響

酸化チタンの消臭機能を効率的に発現する抄紙方法の概略を図 9 に示す。第 1 層は強度付与のための層として NBKP 及び PVA で構成される層、第 2 層は機能付与のための層として酸化チタンを担持させたセラミック繊維、NBKP、レーヨンで構成される層とし、湿紙の状態で 2 層を重ねあわせ乾燥させる。ドライヤーのロールに第 2 層が接するように乾燥することにより、第 2 層から伝導した熱により、第 1 層の PVA を融解し、かつ PVA のドライヤーへの接着を避けることができることから外添剥離剤を使用せずに抄紙が可能となる。

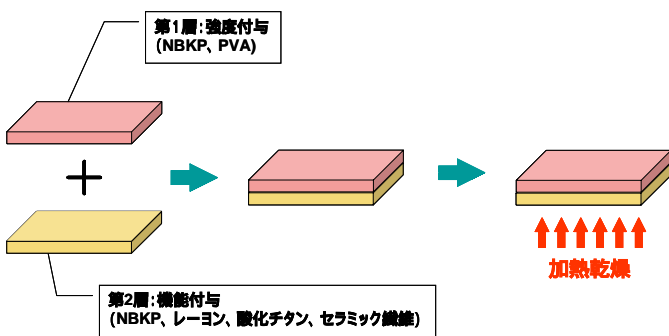


図 9 酸化チタンの消臭機能を効率的に発現する抄紙方法の概略

そこで、第 2 層にセラミック繊維及び酸化チタンをそれぞれ対パルプ (NBKP・レーヨン) 5% (w/w) 添加し、表 1 に示すような組成の第 1 層と第 2 層からなる、坪量 60g/m² のシートを剥離

剤を用いずに作製し、シート乾燥時のロール表面への繊維の残存度合いを目視で確認することにより剥離性能を確認した。その結果、PVA のシート中の添加量が増加すると、剥離性が低下することが認められた。これは、加熱により溶融した PVA が第 2 層を構成する繊維の間隙からしみ出し、ロールに接触してしまうためであると考えられる。

表 1 2 層抄きシートの処方及び剥離性能

	サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3	サンプル 4	サンプル 5	ブランク
1 層目 (NBKP/PVA)	90/10	80/20	70/30	95/5	90/10	
2 層目 (NBKP/レーヨン)	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40
1 層 / 2 層	20/80	20/80	20/80	30/70	30/70	0/100
PVA 添加量 (%(w/w))	2	4	6	1.5	3	0
剥離性能 ^{※)}		×	×		×	

注) : 乾燥機のロール表面に繊維が残らない

× : 乾燥機のロール表面に繊維が残る

次に、剥離できたシート (サンプル 1、4、ブランク) の消臭試験を行った結果、図 10 に示すとおり、PVA の添加量が増加するのに伴い、消臭能は低下した。これは第 2 層に浸透した PVA が酸化チタンの表面を覆うためであると考えられる。以上の結果から、抄紙機による試作はサンプル 4 の処方で行うこととした。

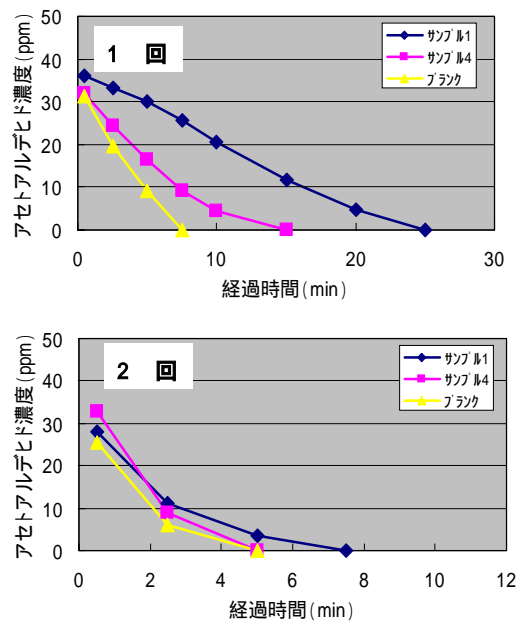


図 10 2 層抄き合わせによるシートの消臭性能

(2) 抄紙機による試作

前述の紙料調整方法の検討並びにシートマシンによる抄き合わせ実験の結果を踏まえ、下記の方法で抄紙機を用いてシートを試作した。

第 1 層 : 強度付与のための層として、 chests 1 にパルプ懸濁液 (NBKP:PVA = 95:5) を調成し、チューブポンプにより種箱へ紙料を供給し、円網パートで抄紙した。

第2層:機能付与のための層として、チェスト2にパルプ懸濁液(NBKP:レーヨン=60:40)を調成し、チェスト3にセラミック繊維(対パルプ5%(w/w))懸濁液に PDADMAC(対パルプ0.05%(w/w))、酸化チタン(対パルプ 2.5%(w/w))懸濁液をこの順序で添加し、分散させたセラミック繊維を用意した。これらの紙料をそれぞれチューブポンプにより凝集用タンクへ供給する際に、チェスト3の紙料に、A-PAM(対パルプ0.05%(w/w))を添加することにより酸化チタンをセラミック繊維に凝集させ、パルプに対してセラミック繊維が5%(w/w)となるように混合し、傾斜短網パートで抄紙した。

上述の方法で形成した第2層に第1層を7:3の割合(重量比)で抄き合わせ、ヤンキードライヤーを用いて剥離剤を使用せずに乾燥し、坪量 60g/m²のシートを試作し、シートの表面観察及び消臭試験を行った。表面観察の結果、図11に示すとおり、酸化チタンは再分散せずにセラミック繊維上に凝集していることが確認された。消臭試験については2層抄きにより、試作したシートの第1層側及び第2層側から光を照射し、試験を行った。その結果、図12に示すとおり、前述の(b)法による単層の試作品に比べ、本製法による光触媒紙は酸化チタンの含有量は低いが、両者とも1回目の消臭試験から非常に高い消臭性能が認められた。これは、本製法による光触媒紙は、剥離剤による酸化チタンの表面層の汚染が無いため、酸化チタンの持つ高い消臭能が維持されているためであると考えられる。また、酸化チタンを含む第2層側から光を照射したほうが、若干消臭効果が高いことが確認された。

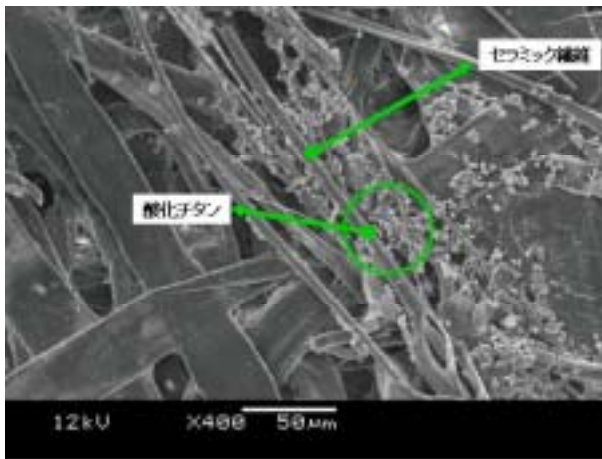


図11 抄紙機による酸化チタン担持シートの電子顕微鏡写真 3

次に、光触媒紙の用途として考えられる室内での使用を想定し、本製法による光触媒紙(坪量 60g/m²)と、比較として市販の酸化チタンを使用した機能性障子紙(坪量 50g/m²)の蛍光灯による消臭試験を行った。結果は図13に示すとおり、市販の光触媒紙においてはアセトアルデヒド濃度の増加が確認された。これは、図7において見られた現象と同じく、酸化チタン表面を覆っている有機物が分解されたことに起因すると考えられる。一方、本製法による光触媒紙はアセトアルデヒド濃度の増加も認められず、非常に高い消臭能を示した。また、強度については、図14に示すように、本製法による光触媒紙

は、機能付与層のみで試作した PVA を含まない光触媒紙と比較引張強さを比較すると、PVAを含む強度付与層の効果により、大きく向上していることが確認された。このため、様々な場面での使用が可能になると考えられる。

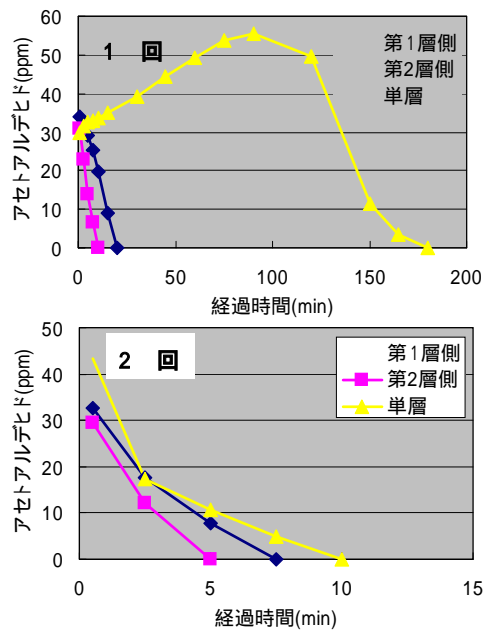


図12 抄紙機で試作した2層抄き合わせによるシートの消臭試験

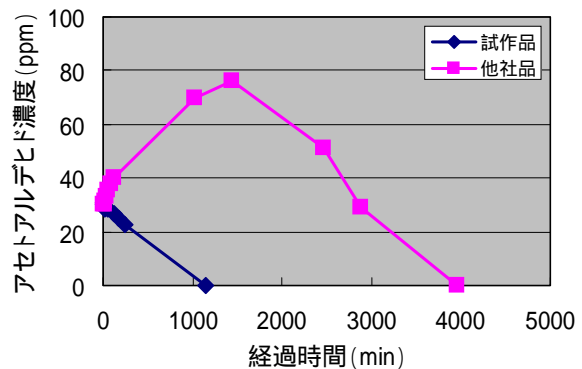


図13 蛍光灯使用時の消臭性能の他社品との比較

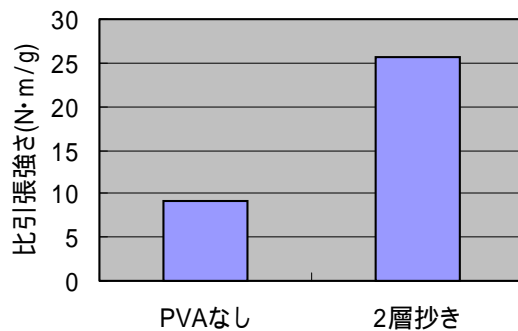


図14 光触媒紙の強度付与層の引張強度への影響

次に、酸化チタンによるシート強度の低下を、酸化チタンをセラミック繊維へ凝集させることにより抑制していることを確認するため、上記の2層抄き合わせにより試作した、セラミック繊維上に酸化チタンを凝集させたシート(サンプル1)と、酸化チタンをパルプ懸濁液(NBKP及びレーヨン)に添加し試作したシート(サンプル2)及び、サンプル2の原料に凝集剤を添加したシート(サンプル3)について紫外線を照射し、初期強度に対する相対強度の変化を測定した。その結果、図15に示すように、サンプル2及び3は照射時間の増加とともに強度は低下し、240時間後には強度が初期強度の約60%程度まで低下した。一方、サンプル1については強度の低下がほとんど見られず、240時間経過後も初期強度の約90%の強度であり、基材の劣化による強度低下が抑えられていることが確認された。このことから、酸化チタンをセラミック繊維へ凝集させることにより、シートの劣化を抑制することができることが確認された。

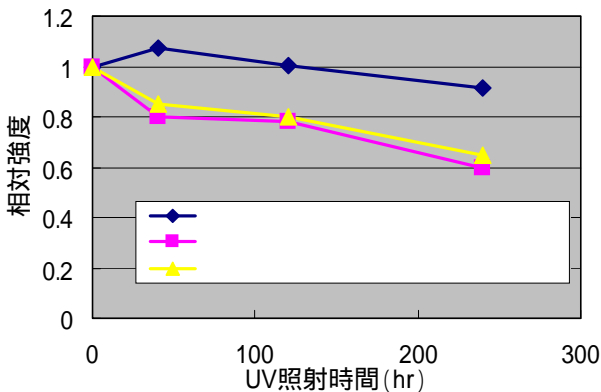


図15 紫外線の照射によるシート強度への影響

現在、原料となる酸化チタン自体の可視光領域における抗菌・脱臭能力の向上等の研究が盛んに行われており、本製法を用いることにより、より実用的な光触媒利用製品の製造が可能となる。

ま と め

酸化チタンの有効な光触媒の機能を維持したまま基材に担持でき、かつ基材である紙の劣化も少ない光触媒紙を試作し、その機能性を評価することにより実用化の可能性を検討した結果、次の成果が得られた。

1. 凝集剤による酸化チタンの凝集力は非常に弱く、長時間攪拌すると剪断力により再分散してしまうことから、抄紙機へ原料を送る直前に酸化チタンのセラミック繊維への凝集を行い、凝集からシート化までの時間を短縮し、かつ、一定とすることで、均一な凝集形態を有する光触媒紙を得ることができた。
2. 強度付与層と機能付与層の2層抄きあわせによる光触媒紙の作製により、剥離剤及びバインダーによる光触媒能の

低下を防ぐことが可能となり、蛍光灯下でも高い機能を発現するとともに高い強度を有する光触媒紙を開発することができた。

3. セラミック繊維上に酸化チタンを凝集させてシート化することにより、紫外線による劣化の少ない光触媒紙を得ることができた。

謝 辞

本研究を進めるにあたって、助言して頂いた福助工業(株)製造技術部チーフリーダー宮崎宏氏、丸三製紙(株)取締役清水悟氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) Yumi Iguchi, Hideaki Ichiura, Takuya Kitaoka, Hiroo Tanaka : Preparation and characteristics of high performance paper containing titanium dioxide photocatalyst supported on inorganic fiber matrix , Chemosphere , **53**, 1193-1199(2003) .
- 2) 田中浩雄, 北岡卓也, 市浦英明: 吸着性光触媒無機シート, 特許出願 2000-157389 (2000) .