

可視光応答型光触媒を利用した膜材料の抗菌・抗ウイルス性に関する研究

—PVC 膜材料に含有された添加剤が抗菌・抗ウイルス性へ与える影響—

塩澤 優樹^{*1}

齋藤 徳良^{*2}

豊田 宏^{*1}

梗概

抗菌・抗ウイルス性を有する新しい PVC 膜材料を開発するために、可視光応答型光触媒を表面にコーティングした。PVC 膜材料は様々な添加剤を含んでおり、これらのブリードアウトによって抗菌・抗ウイルス性が低下することが懸念される。本研究では、PVC 膜材料に含まれる添加剤が抗菌・抗ウイルス性へ与える影響を調べた。ガラス基材と PVC 基材に可視光応答型光触媒をコーティングし、それを試料とした。試料の抗菌・抗ウイルス性の初期特性、耐湿度試験による性能の持続性を比較し、また水接触角を測定した。PVC 基材で作製した試料の抗菌性は、ガラス基材よりわずかに初期性能が低下し、また耐湿度試験による経時的な低下が認められた。一方、抗ウイルス性はほとんど低下しなかった。また、光照射時の光触媒の親水化速度が低下した。よって PVC 基材に含まれる添加剤が、可視光応答型光触媒の活性および抗菌性を低下させることがわかった。

1. はじめに

膜構造建築物やテント倉庫などに使用される膜材料は、ポリエステル繊維織物に軟質塩化ビニル樹脂(PVC)がコーティングされているものが多い。この PVC には、安定剤・可塑剤・難燃剤などの添加物が含まれる。これらは使用中に表面にブリードアウトし、汚れ物質を吸着する為に汚れやすくなる[1-4]。解決策として幾つかの防汚対策が報告されている[5, 6]。なかでも豊田らは膜材料の防汚性を向上する為に、酸化チタン光触媒膜材料を開発し、優れた防汚性について報告している[7, 8]。

酸化チタン光触媒は 380nm 以下の紫外光が照射されると、有機物に対して酸化・還元反応をもたらし、また超親水化する[9, 10]。そのため、付着した有機物汚れを分解することができ、さらに雨水で汚れを洗い流すセルフクリーニング機能を有するため、屋外用途の外装材などに利用されている。

一方、内装材としての膜材料の利用が広がりつつある。天井材に利用すると、地震等による天井部材の落下防止効果があるため、需要が増えている。そのため、膜材料へ新しい機能を付与することを目的に、可視光応答型光触媒に着目した。酸化チタン光触媒は紫外光にのみ応答するため、紫外線の少ない室内では酸化チタン光触媒の機能が十分に発揮できず、室内用途へは広く普及していない。そのため、可視光でも利用可能な新しい光触媒が求められ続けてきた。そして NEDO 事業「循環社会構築型光触媒産業創成プロジ

ェクト」において、高感度光触媒材料が開発された[11, 12]。

我々は、NEDO 事業で開発された抗菌・抗ウイルス性を有する可視光応答型光触媒を PVC 膜材料の表面にコーティングした。これまでに銀系化合物などによる抗菌性を有する膜材料は存在するが、抗ウイルス性を有する膜材料はない。

しかしながら、可視光応答型光触媒をコーティングした PVC 膜材料は PVC 膜材料中の添加剤のブリードアウトの影響を受け、抗菌・抗ウイルス性の低下が懸念される。

そこで本研究では、PVC 膜材料に含まれる添加剤が抗菌・抗ウイルス性へ与える影響を評価した。基材にはガラス板と PVC 膜材料を用い、それぞれに可視光応答型光触媒をコーティングし、抗菌・抗ウイルス性の初期特性および耐湿度試験による性能の持続性を評価した。また、光照射時の水接触角を測定した。

2. 実験試料ならびに試験方法

2.1. 試料

基材には、ガラス板(厚さ 2mm) および PVC 膜材料(基布: ポリエステル、コーティング材: PVC、厚さ 0.5mm)を用いた。これらの基材表面に可視光応答型光触媒をコーティングし、100°C で 15 分間乾燥し、試料とした。可視光応答型光触媒は、NEDO 事業「循環社会構築型光触媒産業創成プロジェクト」にて開発された銅系化合物修飾酸化チタン光触媒(Cu/TiO₂系光触媒)を用いた[13]。図 1 に試料の構

*1 太陽工業株式会社 技術研究所

*2 太陽工業株式会社 研究開発本部

成図を示す。なお、基材と光触媒層の接着および、光触媒作用による基材への損傷を保護するために、基材の上に接着保護層を設けた[14, 15]。

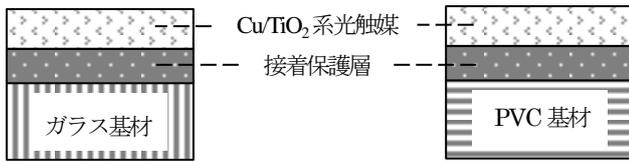


図 1 試料の構成図

2.2. 抗菌性試験

JIS R 1752 : 2013 「ファインセラミックス—可視光応答型光触媒抗菌加工製品の抗菌性試験方法・抗菌効果」に準拠し、大腸菌および黄色ぶどう球菌に対する抗菌性試験を実施した。明条件において、光源は白色蛍光灯を用い、UV カットフィルター (N-169) を用いて波長 $\lambda \geq 380 \text{ nm}$ とした可視光を 1000 lx で 4 時間照射した。また、暗条件でも 4 時間の試験を行った。

2.3. 抗ウイルス性試験

JIS R 1756 : 2013 「ファインセラミックス—可視光応答型光触媒材料の抗ウイルス性試験方法—バクテリオファージ Q β を用いる方法」に準拠し、バクテリオファージ Q β に対する試験を実施した。明・暗条件の試験条件は 2.2. と同様である。

2.4. 耐湿度試験

耐湿度試験は、 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 90 \%RH の恒温恒湿槽内にて、白色蛍光灯 (全光) を試料表面の照度を 1000 lx に設定し照射し、2 週間および 4 週間経過後に試料を取り出し (以下、耐湿度 2w、耐湿度 4w と呼ぶ)、その後 2.2 および 2.3 に示す方法で試験した。

2.5. 水接触角測定

水接触角測定は、 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 65 \%RH の標準状態にて、白色蛍光灯 (全光) を試料表面の照度を 3000 lx に設定し照射し、任意の間隔で水接触角を測定した。また、光照射 630 時間後に白色蛍光灯の電源を OFF にし、暗条件で 500 時間の水接触角を測定した。試料の大きさは $30 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ である。測定には、水接触角計 CA-X 型 (協和界面科学株式会社) を用いた。試料表面に $1.8 \text{ } \mu\text{L}$ の純水を滴下し、その水接触角を測定した。

3. 結果および考察

3.1. 抗菌、抗ウイルス性

試料のイニシャルおよび耐湿度 2w、4w の抗菌・抗ウイルス性を測定した。表 1 にそれぞれの不活化度の数値を示し、表 2 にはガラス基材と PVC 基材の不活化度の差を示し

た (ガラス基材の不活化度—PVC 基材の不活化度)。また、図 2 および 3 に大腸菌および黄色ぶどう球菌に対する抗菌性、図 4 にバクテリオファージ Q β に対する抗ウイルス性を示す。これらの図表に示す不活化度は、生菌数およびウイルス感染価の減少度 (N/N_0) の $-\log$ 値を表す。

図 2 に示す大腸菌に対する抗菌性結果において、ガラス基材の明条件は、イニシャルの不活化度は 4.2 であり、耐湿度 2w、4w の不活化度はともに 4.3 であった。よって耐湿度試験後でもイニシャルと同等の抗菌性であった。しかしながら、暗条件では、イニシャルの不活化度は 4.2 であるのに対し、耐湿度 2w、4w の不活化度はそれぞれ 2.7、1.1 であり、耐湿度試験による経時の抗菌性低下を確認した。

一方 PVC 基材の明条件は、イニシャルの不活化度は 3.6 であるのに対し、耐湿度 2w、4w の不活化度はそれぞれ 1.1、0.5 であった。また暗条件は、イニシャルの不活化度は 3.0 であるのに対し、耐湿度 2w、4w 後の不活化度はそれぞれ 1.9、0.4 であった。従って PVC 基材は、イニシャルの明・暗条件ともにガラス基材より抗菌性が低下しており、更に耐湿度試験による経時の抗菌性低下を示した。

図 3 に示す黄色ぶどう球菌に対する抗菌性結果において、ガラス基材の明条件は、イニシャルの不活化度は 4.2 であり、耐湿度 2w、4w の不活化度はそれぞれ 4.0、4.2 であった。また暗条件は、イニシャルの不活化度は 4.2 であり、耐湿度 2w、4w の不活化度はそれぞれ 3.4、4.2 であった。暗条件において、耐湿度 2w はわずかに抗菌性が低下しているが、耐湿度 4w はイニシャルと同等の性能を確認したため、試料および測定の際のばらつきによるものと考えられる。よってガラス基材は明・暗条件ともに、耐湿度試験後もイニシャルと同等の抗菌性を確認した。一方、PVC 基材の明条件では、イニシャルの不活化度は 4.2 であるのに対し、耐湿度 2w、4w の不活化度はそれぞれ 1.5、0.8 であった。また暗条件は、イニシャルの不活化度は 3.1 であるのに対し、耐湿度 2w、4w の不活化度はそれぞれ 1.7、0.6 であった。よって PVC 基材は明・暗条件ともに耐湿度試験による経時の抗菌性低下を示し、また暗条件のイニシャルにおいてもガラス基材より抗菌性が低いことがわかった。

図 4 に示すバクテリオファージ Q β に対する抗ウイルス性結果において、ガラス基材の明・暗条件ともに、イニシャル、耐湿度 2w、4w の不活化度はすべて 5.0 であった。また、PVC 基材の明・暗条件ともに、イニシャルの不活化度は 5.0 であり、耐湿度 2w、4w の不活化度は 5.0~4.5 であった。よってガラス基材および PVC 基材は、耐湿度試験後もイニシャルと同等の抗ウイルス性を示し、経時の抗ウイルス性は低下しなかった。

表 1 菌とウイルスに対する不活化度

対象	条件	ガラス基材			PVC 基材		
		イニシャル	耐湿度 2w	耐湿度 4w	イニシャル	耐湿度 2w	耐湿度 4w
大腸菌	明	4.2	4.3	4.3	3.6	1.1	0.5
	暗	4.2	2.7	1.1	3.0	1.9	0.4
黄色ぶどう球菌	明	4.2	4.0	4.2	4.2	1.5	0.8
	暗	4.2	3.4	4.2	3.1	1.7	0.6
バクテリオファージ Qβ	明	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.5
	暗	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.5

*不活化度は生菌数およびウイルス感染価の減少度 (NN₀) の -log 値を表す

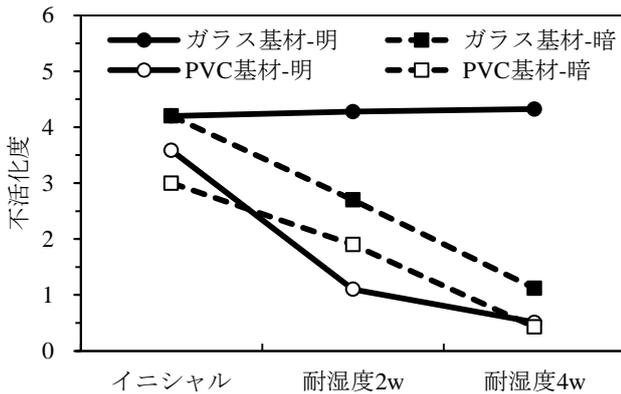


図 2 大腸菌に対する抗菌性

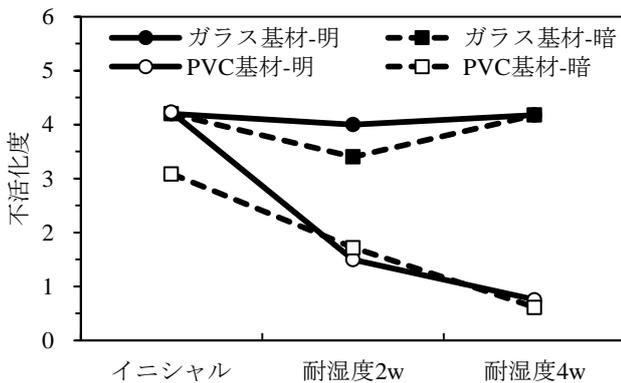


図 3 黄色ぶどう球菌に対する抗菌性

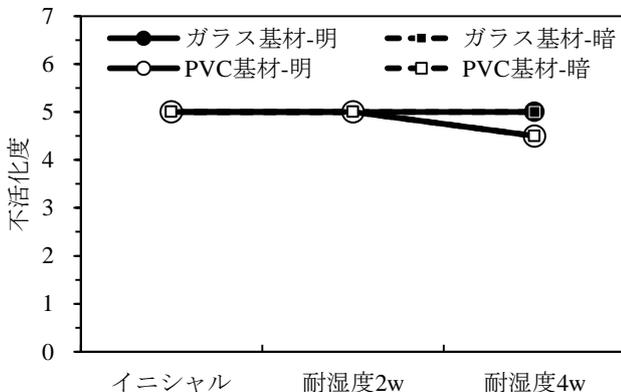


図 4 バクテリオファージ Qβ に対する抗ウイルス性

表 2 ガラス基材と PVC 基材の不活化度の差

対象	条件	イニシャル	耐湿度 2w	耐湿度 4w
大腸菌	明	0.6	3.2	3.8
	暗	1.2	0.8	0.7
黄色ぶどう球菌	明	0	2.5	3.4
	暗	1.1	1.7	3.6
バクテリオファージ Qβ	明	0	0	0.5
	暗	0	0	0.5

表2に示すガラス基材と PVC 基材の不活化度の差において、大腸菌に対するイニシャルの不活化度の差は、明条件は 0.6、暗条件は 1.2 である。耐湿度 2w では、明条件は 3.2、暗条件は 0.8、また耐湿度 4w では、明条件は 3.8、暗条件は 0.7 であった。同様に、黄色ぶどう球菌およびバクテリオファージ Qβ に対する不活化度の差を算出し、表2に示した。

菌類（大腸菌および黄色ぶどう球菌）に対する不活化度の差において、イニシャルの明条件では、添加剤による影響は大腸菌でわずかに認められ、黄色ぶどう球菌では認められなかった。また、イニシャルの暗条件では、菌の種類に関わらず添加剤の影響が認められ、菌の種類による程度の差は生じていない。

一方、耐湿度 2w、4w の明条件において、イニシャルよりも不活化度の差が増加している。また、黄色ぶどう球菌よりも大腸菌の方が、不活化度の差が大きかった。同様に、暗条件でも添加剤の影響は認められるが、明条件よりは少ない。

これらの結果より、PVC に含まれる添加剤は、抗菌性を低下させる要因であると思われる。また耐湿度試験を行うことによって、抗菌性を大きく低下させた。この原因は明確でないが、次の事が考えられる。

- 1) 多湿環境にさらされ、Cu/TiO₂ が加水分解する。
- 2) 湿度あるいはブリードアウトした添加剤により銅系化合物が変性する。
- 3) ブリードアウトした添加剤（特に添加量が多く撥水性の可塑剤）が細菌と光触媒層との接触を阻害している。

一方、どの基材でもバクテリオファージ Qβ に対しては、添加剤の影響はほとんど認められなかった。

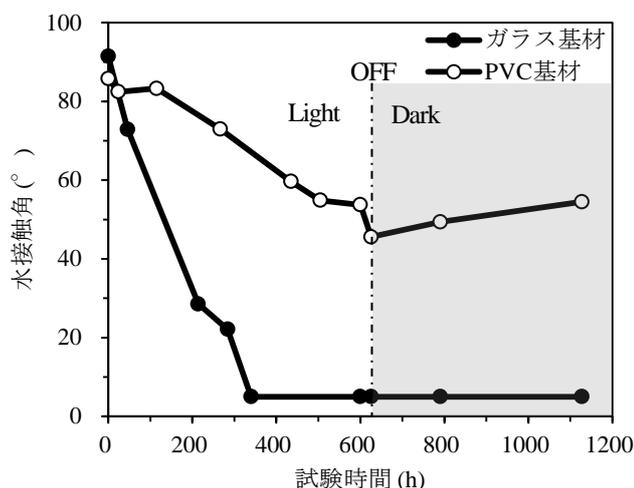


図 5 光照射時および暗条件下の水接触角

3.2. 水接触角

図 5 にガラス基材と PVC 基材を用いた試料の光照射時および暗条件下における水接触角を示す。ガラス基材は、初期が約 90° 、光照射 280 h 後に約 20° 、光照射 340 h 後は 10° 以下まで低下し、超親水性を示す事がわかった。一方 PVC 基材は、初期が約 85° で、光照射とともに水接触角は低下し、光照射 630 h 後は 45° であった。

また、光照射した試料の暗条件下における水接触角を測定するために、光照射 630 h 経過後に白色蛍光灯の電源を OFF にした。ガラス基材の水接触角は、光照射で 10° 以下まで低下し、その後、暗条件下で 500 h 後も 10° 以下を維持していた。一方、PVC 基材においては、光照射で約 45° まで低下したが、暗条件下では徐々に高くなり、500 h 後に約 55° に上昇した。

この結果より、異なる基材によって、親水化速度が異なるのは、PVC 基材に含まれる添加剤が徐々にブリードアウトし、光触媒の親水性能が低下していると考えられる。ゆえに、PVC に含まれる添加剤は光触媒活性を低下させることが認められた。しかし PVC 基材において、光照射を続けることで徐々に水接触角が低下し続け、また暗条件下では水接触角が徐々に上昇した。そのため光照射時には光触媒の効果でブリードアウトする添加剤を分解あるいは変性させる可能性が期待できる。

4. まとめ

本研究では、可視光応答型光触媒を用いた抗菌・抗ウイルス性を有する新しい PVC 膜材料を開発するために、PVC 膜材料に含まれる添加剤が抗菌・抗ウイルス性へ与える影響を調べた。ガラス基材と PVC 基材に可視光応答型光触媒をコーティングし、抗菌・抗ウイルス性の初期特性、耐湿度試験による性能の持続性を比較し、また水接触角を測定した。その結果、PVC 基材で作製したイニシャルの試料は、ガラス基材で作製した試料よりわずかな抗菌性低下を確認

した。また、耐湿度試験により経時的な抗菌性低下が認められた。一方、抗ウイルス性はほとんど低下しなかった。また光照射時における光触媒の親水化速度の低下を確認した。よって PVC 基材に含まれる添加剤は、可視光応答型光触媒の活性および抗菌性を低下させることがわかった。

謝辞

本研究の一部は、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構の「循環社会構築型光触媒産業創成プロジェクト」の一環として、東京大学の橋本研究室との共同研究で行われたものである。関係者の皆様に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 豊田宏, 米田順子, PVC 膜材料の汚れ付着に及ぼす色彩的効果—膜構造用膜材料の汚れ評価に関する研究(その 1)—, 膜構造研究論文集, **8**, 119, 1994
- 2) 豊田宏, 山本拓也, 多賀正, 鳥居壮, 膜材料の汚れ評価における地域差および防汚処理の影響—膜構造用膜材料の汚れ評価に関する研究(その 2)—, 膜構造研究論文集, **8**, 125, 1994
- 3) 豊田宏, 山本拓也, 膜材料の汚れに及ぼす暴露角度および構造—膜構造用膜材料の汚れ評価に関する研究(その 3)—, 膜構造研究論文集, **8**, 133, 1994
- 4) 豊田宏, 鳥居壮, 膜材料の促進汚れ試験の検討—膜構造用膜材料の汚れ評価に関する研究(その 4)—, 膜構造研究論文集, **10**, 87, 1996
- 5) 豊田宏, 鳥居壮, 南宏和, 膜構造用材料の防汚性評価について, 日本建築学会大会学術講演梗概集, **10**, 1985
- 6) H. Toyoda, A Study on dirt-repellent of coated fabric, Proc. 1st Cong. RILEM, Versailles, 1444, 1987
- 7) 豊田宏, 河村徹, 鳥居壮, 酸化チタン光触媒を利用した新しい膜材料の防汚性評価—膜構造用膜材料の汚れ評価に関する研究(その 5)—, 膜構造研究論文集, **11**, 69, 1997
- 8) 豊田宏, 鳥居壮, 酸化チタン光触媒を用いた膜材料の防汚性及び耐久性評価—膜構造用膜材料の汚れ評価に関する研究(その 6)—, 膜構造研究論文集, **12**, 51, 1998
- 9) 橋本和仁, 「最新光触媒技術と実用化戦略」, ビーケイシー, 2002
- 10) 安保正一, 「高機能な酸化チタン光触媒」, エス・ティー・エス, 2004
- 11) 橋本和仁, 光触媒の考え方: 環境浄化型光触媒と人工光合成型光触媒, 第 19 回シンポジウム光触媒反応の最近の展開, **39**, 16, 2012
- 12) 黒田靖, 高感度光触媒材料の開発—NEDO「循環型社会構築型光触媒産業創成プロジェクト」成果の実用化—, 第 19 回シンポジウム光触媒反応の最近の展開, **39**, 18, 2012
- 13) 黒田靖, 新規可視光応答型光触媒材料, 会報光触媒, **40**, 4, 2013
- 14) 吉本哲夫, 「光触媒の基材表面への固定化」, 工業材料, **45**, 62, 1997
- 15) 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡部俊也, 「光クリン革命」, シーエムシー, 1997

STUDY ON THE ANTI-BACTERIAL AND ANTI-VIRUS PERFORMANCE OF MEMBRANE MATERIAL COATED WITH VISIBLE-LIGHT-SENSITIVE PHOTOCATALYST
-Effect of additives contained in the PVC coating of membrane material on the anti-bacterial and anti-virus-

Yuki Shiozawa^{*1}
Tokuyoshi Saito^{*2}
Hiroshi Toyoda^{*1}

SYNOPSIS

Visible-light-sensitive photocatalyst was treated onto the surface of PVC membrane material to develop the new material which shows anti-bacterial and anti-virus performance. PVC membrane material contains various additives, and then their bleed-out might cause the degradation of anti-bacterial and anti-virus performance.

In this study, we investigated the effect of additives contained in the PVC coating of membrane material on the anti-bacterial and anti-virus.

Glass plate and PVC membrane material were coated with visible-light-sensitive photocatalyst as samples. And samples were compared by measuring both initial and durability performance by the moist exposure test, and water contact angle. In PVC sample, performance of anti-bacterial was slightly lower than that of glass plate, and decreased with time of the moist exposure test, however, performance of anti-virus did not degrade. And additives slightly inhibited hydrophilicity of the surface.

The additives contained in the PVC membrane material caused the degradation of the activity and anti-bacterial of visible-light-sensitive photocatalyst.

*1 Taiyo Kogyo Corporation Technical Research Center

*2 Taiyo Kogyo Corporation Research and Development Division