

## 4 - 5 セルフクリーニング性能評価試験法 (反射物体色測定法)

はじめに

光触媒製品技術協議会では 2001 年 6 月光触媒の性能試験法として液相フィルム密着法を発表した。液相フィルム密着法は光触媒の分解性能をメチレンブルーの色素の脱色を利用して評価する試験法である。この試験法により比較的容易に光触媒性能試験ができ、誰もが光触媒の分解性能の有無を判断する事が出来るようになった。しかし、液相フィルム密着法は光触媒の一般的な分解性能の有無を判断する試験法で、光触媒の機能を定量的に評価できるものではなかった。

2001 年 7 月、光触媒製品技術協議会試験法委員会は、光触媒の効果別に試験法を制定する事を目標に、ガス関係試験法部会とセルフクリーニング部会を設置した。セルフクリーニング部会は光触媒のセルフクリーニング効果に対応した試験方法を制定することを目的としている。セルフクリーニング部会において約一年に渡り検討を重ね、2002 年 6 月光触媒製品技術協議会総会で参考試験法として発表したのが、本試験法である。

本試験法は、光触媒の分解性能試験である液相フィルム密着法をメチレンブルーの反射物体色を測定する事により定量化したものである。液相フィルム密着法は光触媒効果をメチレンブルーの脱色の有無でしか見られなかったのに対して、本試験法は光触媒の分解性能を紫外線照射強度、紫外線照射時間および反射物体色色差の経時変化の挙動から定量的に評価できる。

今後この試験法を利用して、曝露試験などによる光触媒セルフクリーニング効果と比較・相関させ、セルフクリーニング性能評価試験法とする事を目指している。

### 1. 適用範囲

本試験法は、コーティングや塗料などによる薄膜あるいは平板形状等のセルフクリーニングを目的とした主として白色系の光触媒製品に適用することが望ましい。

また、メチレンブルーの試験試料への着色が濃く残り、脱色の判定が不可能なときは適用してはならない。

本試験法はセルフクリーニングを目的とした光触媒製品に適用する。すべての光触媒製品を対象とするが、濃色系の試験体ではメチレンブルーの反射物体色が正確に測定できないためこの試験法を適用できない事がある。平板形状で白色系の色合の製品が望ましい。コーティング材料や塗料などの製品は、白色系のタイルや塗装板の上にコーティングしたものを測定する事により評価できる。

なお、塗装など有機物の上からコーティングした一部の試験試料については、有機物を保護するブロック層にメチレンブルーが吸着され分解されにくいことからこの試験法を適用できない事がある。今後試験法を改良し、これらについても適用できるよう努力していきたい。

## 2. 試験物質

メチレンブルー（試薬特級）

メチレンブルーは試験物質として、色の変化（260nmの吸光度）とTOCとの相関がないこと、溶存酸素の影響を受けるなどの問題点があるが、安定入手が可能で紫外線に分解され難い利点がある。光触媒の分解試験にひろく用いられていることも考慮し試験物質とした。

## 3. 試験の準備

試験で用いる薬品、器具等は特に指定がないかぎり、日本工業規格に規定するものおよび日本薬局方に規定するものを用いる。

### 3.1 器具、機器および材料

(1) 紫外線照射装置（ブラックライト蛍光ランプを2本平行に取り付けたもの。ブラックライト蛍光ランプは20ワット形FL20S・BLB相当品とする。）

紫外線照射には写真のような紫外線照射装置を使用する。（図1）ブラックライト蛍光ランプ（FL20S・BLB相当品）2本を平行に取り付け、その下に試験試料を設置する台がある。紫外線強度が調整できるようにランプを可動式としている。ランプは左右のボルトに取り付けたナットの位置を動かす事により上下し、紫外線強度を調整する。ランプを可動式にする代わりに試料台を可動式にして紫外線強度を調整できるようにしてもよい。

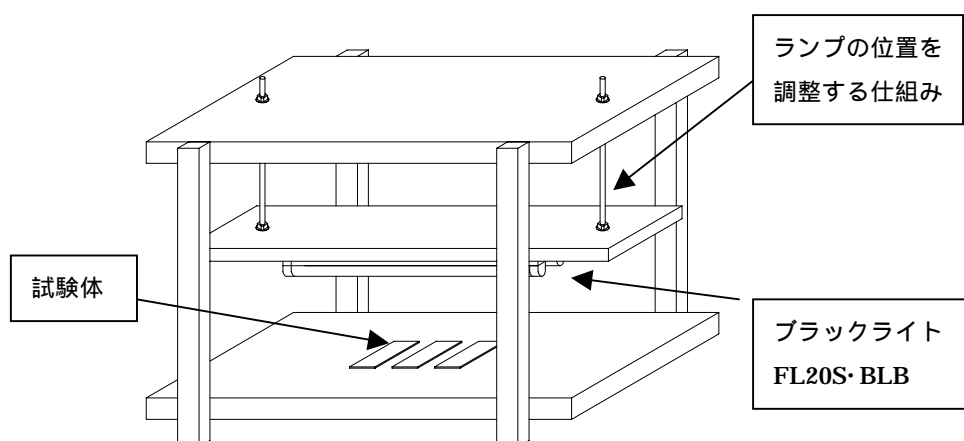


図1 紫外線照射装置の例

(2) 紫外線強度計（測定波長域310～400 nm）

下表の仕様表に適合した紫外線強度計で測定する。このような仕様を満足する紫外線強度計のメーカーとしては、ミノルタ、トップコンなどがある。

測定波長域	310～400 nm
斜入射光特性	30°：±3%以内、60°：±10%以内
温度特性	±3%以内（-10～40、23 基準）
湿度特性	±3%以内

(3) 色彩色差計（測定時に被覆フィルム上面から1mm浮かすことができる専用治具付遮光筒付）

JIS Z8722 に準拠の照明受光光学系を採用していることが望ましい。これにはミノルタ製色彩色差計 CR-300 などがある。（写真1 参照）

これらの色彩色差計は一般に直接試験試料に測定ヘッドを接触させて測定するが、本試験法では試料に接触するとメチレンブルー水溶液がフィルム外にはみ出るため測定できない。測定ヘッドを改良し、ヘッドが直接試験試料に接触しないように1mm程度離して測定できるアダプターを取り付けて測定する事とした。（写真参照）

色彩色差計製造メーカー技術者と検討の結果、試験試料から1mm程度離して測定しても測定結果に問題ない事がわかっている。

色差計のほか分光測色計および分光色彩計を利用しても良い。



写真1 色彩色差計(ミノルタ製CR-300)とアダプター

被覆フィルム（透明プラスチックフィルム（厚さ30 ~ 60  $\mu\text{m}$ ）を $30 \pm 2\text{mm}$ 角の大きさに切って作る。

これまで液層フィルム密着法ではポリエチレンフィルムを使用していたが、フィルムが柔らかく、メチレンブルー溶液が均一になるよう上手く試験片に被せる事が難しかった。本試験ではポリエチレンフィルムと比較して紫外線透過率もあまり変わらず、硬く平面状態を保持できるポリプロピレンフィルムを使用できることとした。平板状の試験試料の場合にはポリプロピレンフィルムを使用する方が、容易にメチレンブルー溶液が均一になるよう上手く被せる事ができる。

0.06mm のポリプロピレンフィルムとしては住友スリーエム製の OHP フィルムがある。

#### 4. 試験方法

##### 4.1 試験液の調整

蒸留水で試験物質を希釈し、10 mg / l（無水重量基準）となるように調製する。なお、試験液は用時調製とする。ただし、濃厚溶液（ストックソリューション）は室温で暗所保存し、1 ヶ月（連続した一連の試験期間）以内に使用する

##### 4.2 試験片の作製

試験試料を暗条件用 3 個と明条件用の合計 6 個用意し、前処理としてそれぞれ 3 時間以上紫外線照射装置を用いて紫外線照射を行ったものを試験片とする。なお、前処理する前に必要に応じて試験試料の光照射面をエタノールを染み込ませた局方ガーゼまたは脱脂綿で軽く 2 ~ 3 回拭いて乾燥した後、室温まで冷却してもよい。

試験片は、原則として製品そのものまたは製品を切断するなどして作製する。ただし実際の光触媒製品とは形状等副次的な要素が異なっても、原材料、製造方法、使用光触媒材、添加量範囲などが同じで、同等の光触媒性能を有すると判断される場合は、試験片用に別途作製してもよい。

試験片の作製については液層フィルム密着法と同様である。表面の不純物を洗い落とすために前処理を行う。

### 4.3 試験操作

- (1) 試験片6個（暗条件用3個と明条件用3個）の光触媒加工面を上にして置き、それぞれ蒸留水 0.1 ml を分注し、その上に被覆フィルムを被せて、その上から試験片の物体色を色彩色差計で測定する。測定箇所は各試験片について被覆フィルムの上部、中央部、下部の3点とし、平均をその試験片の色差基準値とする。

メチレンブルー水溶液の色素が光触媒により完全に分解されると透明な水溶液となる。この透明な水溶液がある場合とない場合では物体色が異なる。そのため試験片の上に蒸留水を滴下し被覆フィルムを被せて、その上からの試験片の物体色を色差基準値とした。この色差基準値とメチレンブルー溶液滴下後の測定値との差が色差となる。

試験片の上に蒸留水を0.1ml滴下する（図2）。滴下後すばやく、ピンセットなどを使用し被覆フィルムを蒸留水が均一に広がるように被せる（図3）。この時、蒸留水がフィルム外にはみでないように注意する。

色彩色差計を使用し、試験片のフィルムの上から物体色 ( $L^*a^*b^*$ ) を測定する（図4）。1つの試験片についてフィルムの上側、中央部、下側の3点の物体色 ( $L^*a^*b^*$ ) を測定する。3点の平均をその試験片の色差基準値 ( $L_s^*a_s^*b_s^*$ ) とする。この時にもフィルムに触れて蒸留水がフィルム外にはみでないように注意する。

暗条件用3個と明条件用3個の合計6個について測定を行う。

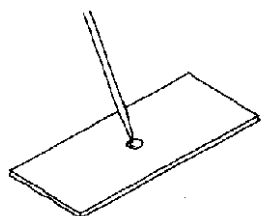


図2 蒸留水の滴下

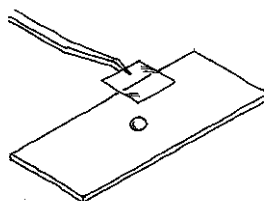


図3 フィルム被覆

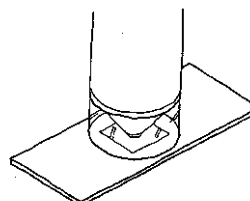


図4 測定

- (2) 次にそれぞれの試験片から被覆フィルムを剥がして蒸留水を拭き取り、試験片の表面を乾燥させる。

(3) 上で乾燥させた試験片6個(暗条件用3個と明条件用3個)の光触媒加工面を上にして置き、試験液 0.1 ml を分注し、その上に新しい被覆フィルムを被せて、その上から試験片の物体色を色彩色差計で測定し、色差基準値との色差を求める。測定箇所は各試験片について被覆フィルムの上部、中央部、下部の3点とし、得られた3点の測定平均値とその試験片の色差基準値との色差を、その試験片の「紫外線照射0分後色差」とする。3個の暗条件用試験片すべてについて「紫外線照射0分後色差」求めて、その平均値を「暗条件保存0分後色差平均値」とする。同様にして3個の明条件用試験片すべてについて「紫外線照射0分後色差」求めて、その平均値を「紫外線照射0分後色差平均値」とする。

紫外線が当たらない台などの上で、(1)と同様にして(2)の操作で乾燥させた試験片の上に試験液を0.1ml滴下する。滴下後速やかにピンセットなどを使用し被覆フィルムを蒸留水が均一に広がるように被せる。この時に蒸留水がフィルム外にはみでないように注意する。

色彩色差計で試験片のフィルムの上から物体色(L\*a\*b\*)を測定する。1つの試験片についてフィルムの上側、中央部、下側の3点の物体色(L\*a\*b\*)を測定する。3点の平均をその試験片の物体色(L<sub>0</sub>\*a<sub>0</sub>\*b<sub>0</sub>\*)とする。この時にもフィルムに触れて蒸留水がフィルム外にはみでないように注意する。

この測定値(L<sub>0</sub>\*a<sub>0</sub>\*b<sub>0</sub>\*)とその試験片の色差基準値(L<sub>s</sub>\*a<sub>s</sub>\*b<sub>s</sub>\*)との色差(E\*)を求めその試験片の「紫外線照射0分後色差(E<sub>0</sub>\*)」とする。

色差は次の式(a)によって計算する。

$$E_0^* = \{(L_0^* - L_s^*)^2 + (a_0^* - a_s^*)^2 + (b_0^* - b_s^*)^2\}^{1/2} \quad \text{--- (a)}$$

暗条件用3個と明条件用3個の合計6個について測定し、すべての試験片の「紫外線照射0分後色差(E<sub>0</sub>\*)」をもとめる。

暗条件用3個の平均値を「暗条件保存0分後色差平均値」、明条件用3個の平均値を「紫外線照射0分後色差平均値」とする。

今回の試験法には規定しなかったが、この時点で6個試験片の「紫外線照射0分後色差(E<sub>0</sub>\*)」のばらつきが大きい場合には試験を中止することが望ましい。この時点で試験片の「紫外線照射0分後色差(E<sub>0</sub>\*)」のばらつきが大きいと、その後の結果も同様にばらつきの大きいものとなり、試験の精度が悪くなる。

次式(b)の式により6個の試験片について計算を行いその計算値が0.25以下の場合、試験を続ける。もし0.25より大きい場合は試験片を洗浄しメチレンブルーを洗い落とし前処理を行い、再び(3)の操作を行うことが望ましい。

$$(\text{紫外線照射0分後色差 - 平均値}) / (\text{平均値}) \quad 0.25 \quad \text{--- (b)}$$

(4) 次に試験液の乾燥を防ぐために、それぞれ速やかに被覆フィルム全体を覆うようにプラスチックシャーレの蓋を上から被せる。暗条件用試験片3個については速やかに遮光して保存し、明条件用試験片 3個については 室温 (20~25 )で 5分間紫外線照射 ( $1.0\text{mW}/\text{cm}^2$ )する。照射後、直ちにプラスチックシャーレの蓋を外して上述と同様にして被覆フィルムの上から試験片の物体色を測定し、色差をもとめその平均値を「紫外線照射5分後色差平均値」とする。

試験液の乾燥を防ぐために、それぞれ速やかに被覆フィルム全体を覆うようにプラスチックシャーレの蓋を上から被せる。

暗条件用試験片は前面をアルミ箔で被覆したり、暗箱にいれるなどして遮光して保存する。

事前に、紫外線照射装置のブラックライトの電源を30分点灯後試験面の位置で紫外線強度計の受光部にプラスチックシャーレの蓋と被覆フィルムを被せて測定し、紫外線強度が $1.0\text{mW}/\text{cm}^2$ となるようにブラックライト蛍光灯の位置を調整し、紫外線強度が $1.0\text{mW}/\text{cm}^2$ となる範囲を確認しておく。

プラスチックシャーレを被せた明条件試験片3個を紫外線照射装置の紫外線強度が $1.0\text{mW}/\text{cm}^2$ となる範囲に置き、5分間紫外線照射する。(写真2)

照射後、直ちに紫外線照射装置から紫外線の当たらない台などの上に試験片を移し、プラスチックシャーレの蓋を外して(3)と同様にして、明条件用試験片3個について被覆フィルムの上から試験片の物体色 ( $L^*a_5^*b_5^*$ )を測定し、「紫外線照射5分後色差 ( $E_5^*$ )」をもとめる。その平均値を「紫外線照射5分後色差平均値」とする。

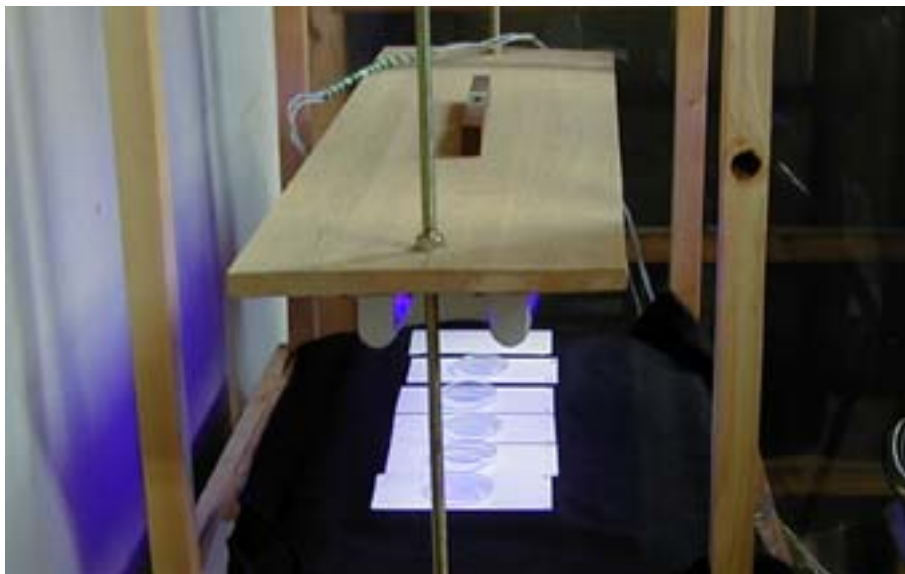


写真2 紫外線の照射

- (5) 直ちにプラスチックシャーレの蓋を被せて上述と同様に紫外線を5分間照射した後、直ちにプラスチックシャーレの蓋を外して被覆フィルムの上から試験片の物体色を測定し、色差を求め「紫外線照射10分後色差平均値」とする。この操作を繰り返して「紫外線照射15分後色差平均値」、「紫外線照射20分後色差平均値」、「紫外線照射25分後色差平均値」および「紫外線照射30分後色差平均値」を求める。

明条件用試験片3個について試験片の照射時間5分後物体色 ( $L_5^*a_5^*b_5^*$ ) を測定した後、(4)と同様に直ちにプラスチックシャーレの蓋を被せて、紫外線照射装置の紫外線強度が $1.0\text{mW}/\text{cm}^2$ となる範囲に置き、5分間紫外線照射する。合計で紫外線照射時間10分となる。

照射後、直ちに紫外線照射装置から紫外線の当たらない台などの上に試験片を移し、プラスチックシャーレの蓋を外して(3)と同様にして、明条件用試験片3個について被覆フィルムの上から試験片の照射時間10分後物体色 ( $L_{10}^*a_{10}^*b_{10}^*$ ) を測定し、「紫外線照射10分後色差 ( $E_{10}^*$ )」をもとめる。その平均値を「紫外線照射10分後色差平均値」とする。

このように5分間の紫外線照射と物体色測定の手続きを繰り返して「紫外線照射15分後色差平均値」、「紫外線照射20分後色差平均値」、「紫外線照射25分後色差平均値」および「紫外線照射30分後色差平均値」を求める。

これで明条件用試験片の測定は終了する。

- (6) 暗条件用試験片3個については、60分間保存後にプラスチックシャーレの蓋を外して上述と同様にして被覆フィルムの上から試験片の物体色を測定し、「暗条件保存60分後色差平均値」を求める。

暗条件用試験片3個については60分の遮光保存の後に(3)と同様にして被覆フィルムの上から試験片の物体色を測定し「暗条件保存60分後色差 ( $E_{60}^*$ )」をもとめる。その平均値を「暗条件保存60分後色差平均値」とする。

明条件用測定は第1回目の紫外線照射から約50分程度で終了する。その後暗条件用測定を行い測定はすべて終了する。

## 5. 試験成立条件

下記の試験成立条件をすべて満たすとき、その試験は有効とみなす。

- (1) A (「暗条件保存0分後色差平均値」) に対するB (「暗条件保存60分後色差平均値」) の減少率が20%以下であること。

$$\{(A - B) / A\} \times 100 \leq 20$$

- (2) すべての試験片について乾燥が認められないこと。

- (1) 「暗条件保存0分後色差平均値」と「暗条件保存60分後色差平均値」が変化していないことで、光触媒の分解機能以外の効果でメチレンブルーの色素分解が起きていることを確認する。

## 6. 試験結果の表示

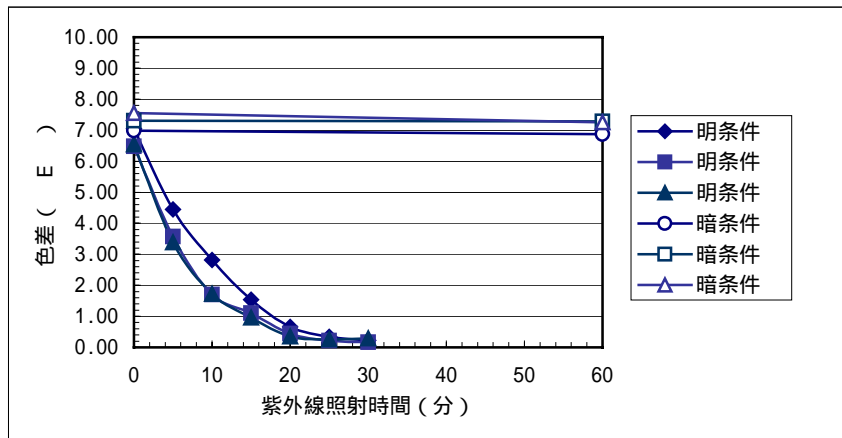
紫外線照射時間 t (0分、5分、10分、15分、20分、25分、30分) 後の色差  $E^*$  ( - ) の実測値 (  $E^*_{0}$ 、  $E^*_{5}$ 、  $E^*_{10}$ 、  $E^*_{15}$ 、  $E^*_{20}$ 、  $E^*_{25}$ 、  $E^*_{30}$  ) のデータにより、基本式から導かれる解析解を用いて最小二乗法で分解係数 ( - ) を求め、小数点4桁目を四捨五入して3桁で表示する。

ある試験体の測定例を示す。(表 - 1)

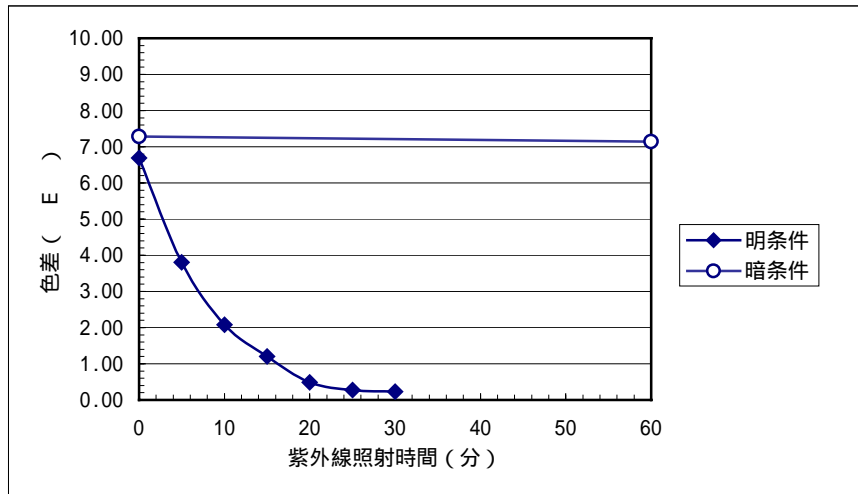
表 - 1 A-1 試験体の試験結果

紫外線照射時間 分	明条件試験体色差 ( $E^*$ )			A v	暗条件試験体色差 ( $E^*$ )			N A v
					N	N	N	
0	7.05	6.48	6.54	6.69	6.99	7.31	7.55	7.28
5	4.45	3.57	3.39	3.80				
10	2.82	1.7	1.72	2.08				
15	1.54	1.1	0.96	1.20				
20	0.66	0.44	0.35	0.48				
25	0.34	0.22	0.26	0.27				
30	0.23	0.17	0.29	0.23				
60					6.87	7.29	7.26	7.14

横軸に紫外線照射時間、縦軸に色差のグラフをつくる。すべての点をプロットすると(グラフ1)のようになり、明条件と暗条件の平均値をとると(グラフ2)のようになる。



グラフ1 試験体 A-1 紫外線照射時間による色差の変化



グラフ2 試験体 A-1 紫外線照射時間による色差の変化(平均)

(b)式により紫外線照射0分後色差 ( $E_0^*$ ) のばらつきを確認する。  
 $(\text{紫外線照射0分後色差} - \text{平均値}) / (\text{平均値}) = 0.25$  - - - (b)  
 $(\text{平均値}) = 6.99$ 、 $6.99 \times 0.25 = 1.75$  となるから  
 紫外線照射0分後色差 ( $E_0^*$ ) は  $5.24$  ( $E_0^*$ )  $8.74$   
 となれば(b)式を満足する。  
 紫外線照射0分後色差 ( $E_0^*$ ) の最大値は  $7.55$ 、最小値は  $6.48$  なので  
 この測定結果は(b)式を満足する。

次に試験成立条件(1)を確認する。  
 (1) A (「暗条件保存0分後色差平均値」) に対する B (「暗条件保存60分後色差平均値」) の減少率が20%以下であること。  
 $\{ (A-B) / A \} \times 100 < 20$   
 $A=7.28$   $B=7.14$  となるので

$\{ (7.28 - 7.14) / 7.28 \} \times 100 = 1.92 \quad 20$   
 この測定結果は試験成立条件(1)を満足する。

さらに、この測定結果から分解係数をもとめる。

紫外線照射時間  $t$  (分) の微小時間  $dt$  における色差  $E^*$  ( - ) の減少 ( $d E^*$ ) は、 $E^*$  と紫外線照射強度  $S$  ( $mW/cm^2$ ) に比例し、その比例定数を分解係数 ( - ) とすると(1)式が成り立つ。

$$-d E^* = S E^* dt \quad \dots\dots\dots (1)$$

初期条件  $t = 0$  のとき  $E^* = E^*_0$  とすると、(1)式の解析解は(2)式となる。

$$E^* = E^*_0 \exp(-St) \quad \dots\dots\dots (2)$$

紫外線照射時間  $t$  (分) 後の色差  $E^*$  測定値を入力すると自動計算するプログラム (MS エクセル) を利用すれば、簡単に分解係数 を求めることができる

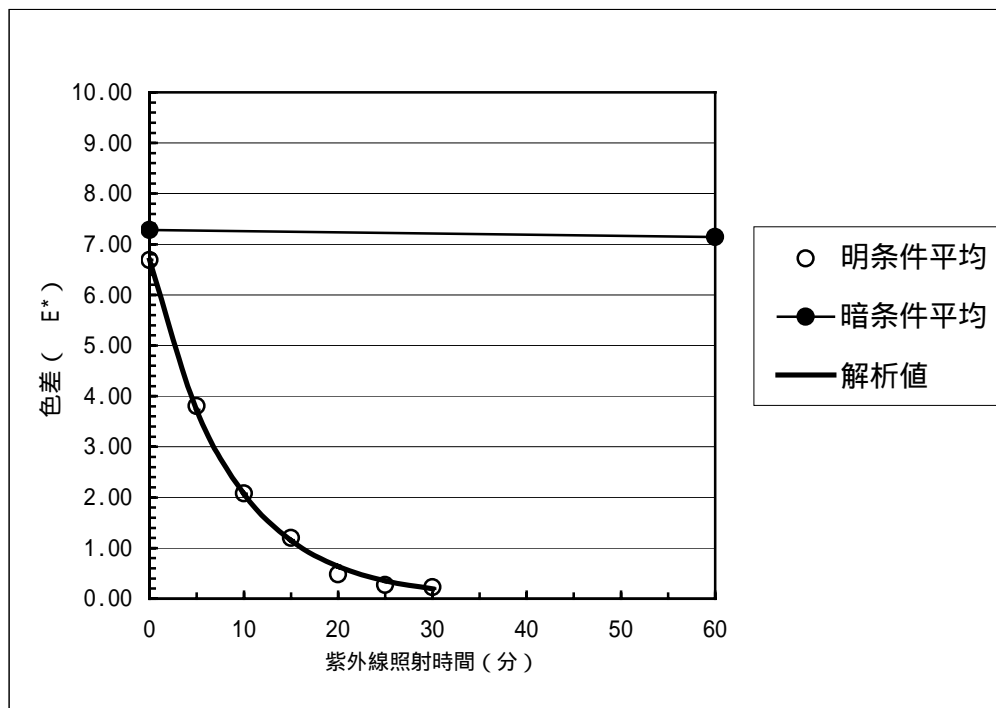
自動計算プログラムにより

分解係数  $= 117 \times 10^{-3}$  となる。

これをグラフにすると(グラフ3)のようになる。

(グラフ3)において、 $\bigcirc$  は明条件測定平均値、 $\bullet$  は暗条件測定平均値、そして実線は分解係数  $= 117.3 \times 10^{-3}$  の場合の解析値となる。

この例の場合は測定値と解析値が近似している。



グラフ3 解析値による紫外線照射時間と色差の関係

## 7. 試験結果の記録

次の試験結果を記録する。

- (1) 使用した試薬のメーカー名・試薬等級・水和物の種類
- (2) ブラックライト蛍光ランプのメーカー名・型式・ランプ数
- (3) 紫外線強度計のメーカー名・型式・製造年月日
- (4) 色彩色差計のメーカー名・型式・使用光源の種類・照明受光方式・機器測定部の面積
- (5) 試験片の前処理方法および紫外線照射時間
- (6) 試験片上面までの距離
- (7) 試験室の試験開始から終了時までの温度範囲
- (8) 試験成立条件成立の確認

[戻る](#)