

酸化チタンコーティング剤の改良と環境浄化への応用

一ノ瀬弘道

水溶性樹脂、ペルオキシチタン酸水溶液およびペルオキシ改質アナターゼゾルを用いた積層膜によって、透明アクリル樹脂板上への常温密着性光触媒コーティングを可能とした。また、シリカを添加したペルオキシチタン酸水溶液を陶磁器上に焼付けることによって、干渉色がなく光沢度変化もない光触媒膜の形成ができた。また、乾燥膜の硬度増加速度は温度や紫外線量に依存することが判明した。

1. はじめに

二酸化チタンは光触媒作用によって有機物を分解する作用があり、抗菌、汚れ分解、セルフクリーニング、脱臭、大気浄化、水質浄化などの環境浄化材料として注目されている。我々は、ペルオキシチタン酸水溶液（PTA 溶液）とペルオキシ改質アナターゼゾル（PA ゾル）を開発し、これらを用いたコーティング膜（以後、PTA 膜と PA 膜とそれぞれ呼ぶ）が光触媒膜として優れた特性を持つことを明らかにしてきた。とくに、これらの乾燥膜は、高密着性、高透明性、高光触媒活性であり、光触媒現場施工や二次製品開発等の実用化が進んでいる。

一般に、有機物基材上へ光触媒膜を直接コーティングすると、有機基材表面と光触媒膜の密着部分が光触媒の酸化作用で破壊され、光触媒膜自身が剥離してしまう問題がある。ところが、PTA 膜を有機基材と光触媒層の中間層として積層すれば、耐紫外線性がある光触媒膜が得られる。しかし、プラスチックや塗膜のような有機基材表面は疎水性の場合が多く、水系のコーティング剤が塗布し難いという問題がある。コーティング前の表面処理や界面活性剤を使用することで改善が行われているが、本研究では、水溶性の樹脂を利用した改善を試みた。また、一般の透明薄膜形成用コーティング剤の場合、前述の積層による光触媒遮断効果を大きくするためやコーティング膜の干渉色

を抑えるために膜厚を大きくすることが試みられているが、乾燥焼成時の内部応力によって剥離や亀裂が発生するという問題がある。とくに、陶磁器白磁上では干渉色や光沢が強調されるために実用化のネックになっている。本研究では、膜の屈折率を低下させて干渉色を低減化させるためにシリカ添加の PTA 膜を陶磁器上に焼き付けることを検討した。また、ペルオキシチタン系コーティング剤の乾燥膜は、他のコーティング剤と異なり経時的な物性向上が起こることが判明している。本研究では膜の硬度が暴露条件によってどのように変化するかを調べた。

2. 実験方法

2.1 水溶性樹脂を利用した積層膜の実験

水溶性樹脂としてウレタン塗料、界面活性剤としてフジフィルムドライウェル、基板として透明アクリル樹脂を用いた。図 1 に 2 層コーティングと 3 層コーティングの概念図を示す。2 層コーティングをする場合、PTA 溶液（ $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、100 部）、ウレタン塗料（10 倍液、2~40 部）と界面活性剤（10 倍液、1 部）を混合した液体を 1 層目のコーティング液とした。トップコートは PTA 溶液+PA ゾル混合液（3:7、 $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ ）を用いた。3 層コーティングをする場合は、1 層目にウレタン塗料（原液、100 部）+界面活性剤（10 倍液、10 部）、2 層目に PTA 溶液（ $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、

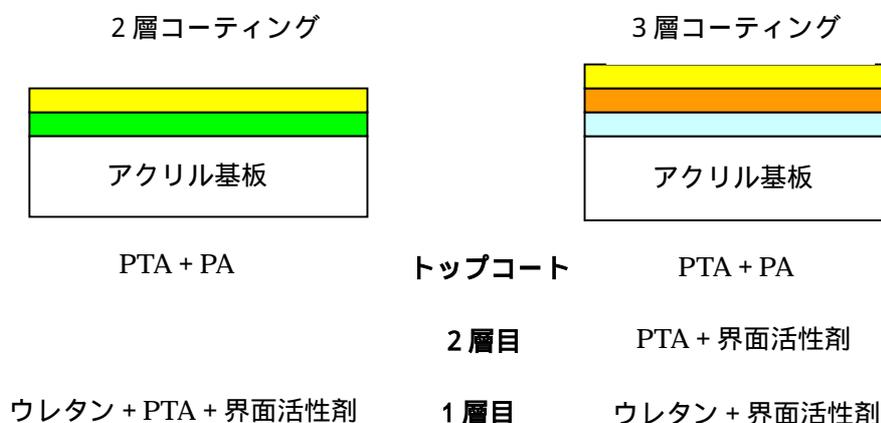


図1 . 2層コーティングと3層コーティングの概念図 .

100部) + 界面活性剤 (10倍液、1部) トップコート液は同じものを用いた。混合膜を比較するために、PAゾル (0.1mol/dm³、100部) + ウレタン塗料 (10倍液、10部) 混合液を1層コーティングした。膜厚はそれぞれ約0.3μmとした。すべて50℃で乾燥し、屋外日向暴露試験した。

2.2 シリカ添加膜の特性測定

シリカ源としてシリカゾル (日産化学スノーテックス20) を用いた。PTA溶液 (0.1mol/dm³) にSiO₂として20、40、60、80mass%のシリカゾルを混合し、陶磁器タイル上にコーティング (2×5cm) して60℃で1時間焼成し0.2μmの薄膜をそれぞれ焼き付けた。色差計と光沢度計 (入射角度45度) で膜表面の数箇所を測定した。光触媒活性は、イソプロパノールガス濃度100ppm、V=1300cm³の容器内で、BLBライト (0.5mW/cm²) を照射して生成するアセトンガスの濃度をガスクロマトグラフで測定した。

2.3 コーティング膜の暴露試験方法

スライドガラス (ホウ珪酸ガラス、厚み1mm) にPTA溶液を塗布、常温乾燥して約0.3μmの薄膜を形成した。試験期間は12月で、室内温度は平均約15℃であった。暴露条件は、屋外日向、屋外日陰、屋内、100lx、50lx、BLBライト照射 (0.5mW/cm²; 310nm-400nm)、殺菌灯照射 (BLBライトと同じ出力、照射距離) とした。膜の硬度はJIS K5400 (鉛筆硬度測定法) によって決定した。また、スライドガラス上にPTA膜を形成し、BLBライト照射 (0.5mW/cm²; 310nm-400nm) による紫外可視光透過スペクトルの変化を測定した。

3. 結果と考察

3.1 水溶性樹脂を利用した積層膜形成

積層させる場合の濡れ性 (塗布性) を適正化するために、まず、積層テストを行った。その結果を表1に示す。アクリル表面を親水処理すれば、1

ン樹脂の介在が効果的なのである。また、2層コーティングを目的として、ウレタン層上にPTA+PA混合液を塗布する場合も、ウレタン層に界面活性剤が含有されていることが必要であった。以上の結果から、2層コーティングはPTA+PA/ウレタン、3層コーティングはPTA+PA/PTA/ウレタンとし、PTA層とウレタン層には必要最小限の界面活性剤が必要であると判定された。

図2にアクリル基板上へ積層コーティングした膜の屋外暴露剥離試験の結果を示す。ウレタン層に直接PTA+PA膜を積層させると1日で膜が剥離

した。ウレタン層にPTAを含有させても4日程度で剥離が始まった。ところが、3層コーティングでは4ヶ月経過しても膜の剥離は認められなかった。図3に暴露試験した後の積層膜表面のSEM写真を示す。2層コーティングしたものは膜が細かく剥離している様子が観察された。一方、3層コーティングした膜はまったく剥離が起こっていなかった。比較例として示した、アクリル上のウレタン樹脂+PA混合膜(10:100)にBLBライト(0.5mW/cm²; 310nm-400nm)を照射した膜は、2日で剥離してしまっ

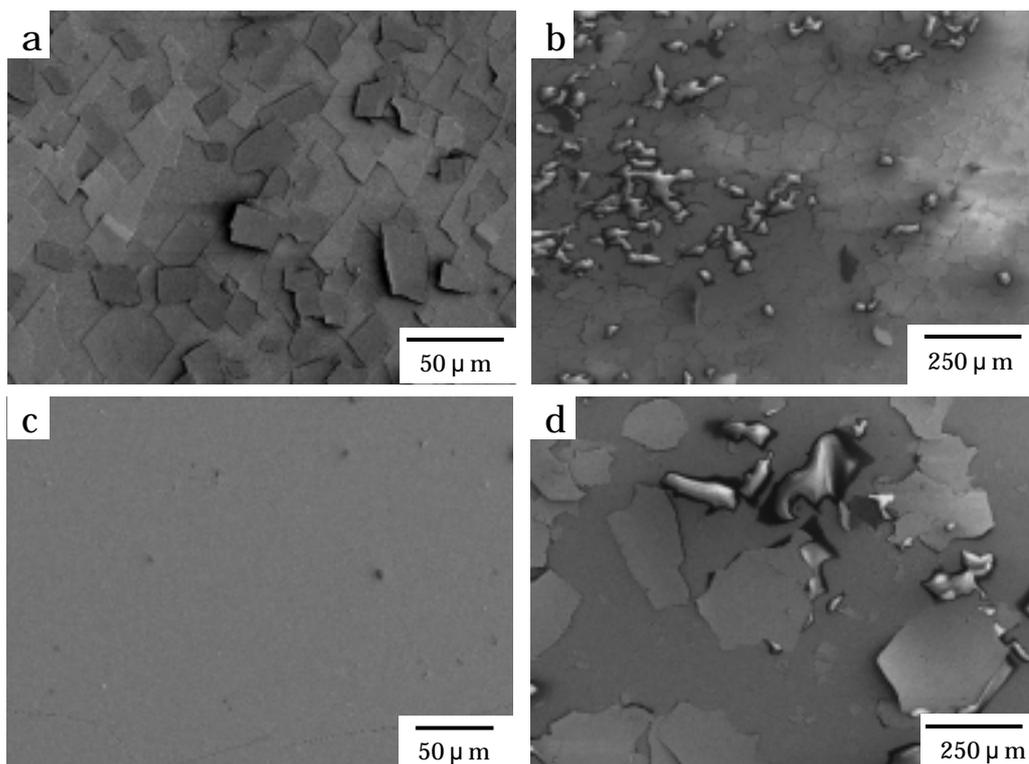


図3. アクリル上への積層コーティング膜の屋外暴露とBLB暴露試験後の表面写真。

- a) PTA+PA/PTA+ウレタン/アクリル基板、屋外暴露1ヶ月。
- b) PTA+PA/ウレタン/アクリル基板、屋外暴露1ヶ月。
- c) PTA+PA/ウレタン/PTA/アクリル基板(屋外暴露4ヶ月)。
- d) PA+ウレタン/アクリル基板(BLB暴露2日)。

ル樹脂に代表されるような疎水性表面を持つ有機物上への常温コーティングによる耐久性光触媒コーティング膜の形成には、水溶性ウレタン樹脂を用いた3層コーティング法が有利であることが判明した。ウレタン樹脂は基材の表面処理なしで塗布できるので、3層コーティングすることで増える労力はないと考えられる。しかし、ウレタン樹脂自体の耐候性には問題があるので、今後の検討を行う必要がある。

3.2 シリカ添加膜の特性

陶磁器上へのコーティング膜の焼付け温度を600としたのは、以前の実験において600で焼き付けたPTA膜がアルカリ洗剤を用いた食器洗浄器試験で優れた耐久性を示したからである。図4にタイル基板に対する色差と光沢度差に及ぼす膜中のSiO₂含有量の効果を示す。PTA溶液のみ使用した場合は、干渉色のために色差が大きく、また、光沢度も非常に高かった。SiO₂の添加量増大に伴い、色差、光沢度差共に低下し、60~80mass%SiO₂添加した場合には基板と差はほとんどなくなった。しかし、80mass%以上添加すると膜の密着性が悪くなった。したがって、60mass%添加したサンプルが最も実用性が高かった。

図5にPTAと60mass%SiO₂-PTAを用いたコーティング膜によるイソプロパノールガスの酸化に伴うアセトン発生量を示す。60mass%SiO₂-PTAの膜の光触媒活性はPTAを焼き付けたタイルの場合の70%以上の活性を維持していることが判明した。一方、各コーティング膜上に色素を塗布して、水洗浄による取れやすさを比較したところ、SiO₂を添加すると色素の洗浄効率が悪くなる傾向が確認された。したがって、600でPTAを焼き付けると膜密度がかなり高くなるのに対し、SiO₂を添加した膜はやや多孔質になるために光触媒活性があま

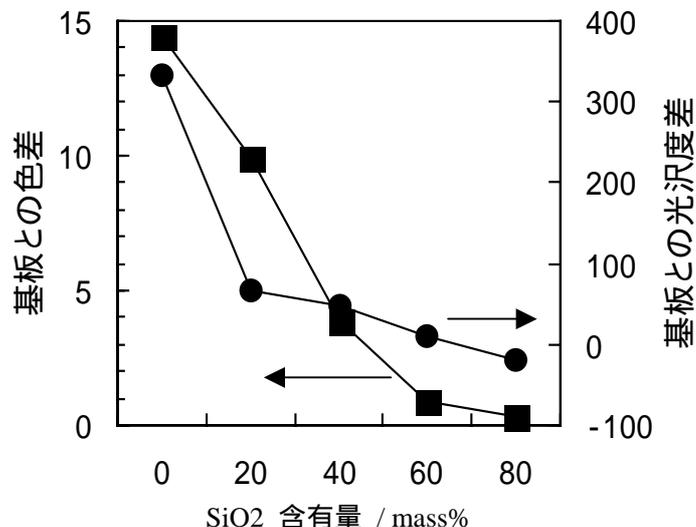


図4. タイル基板に対する色差と光沢度差に及ぼす膜中のSiO₂含有量の効果.

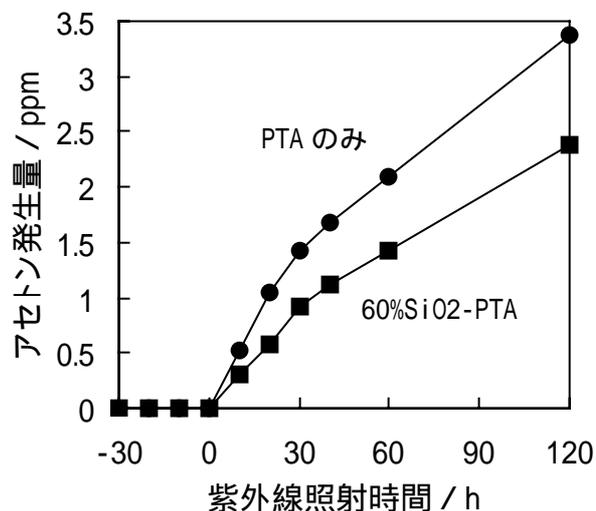


図5. PTAと60mass%SiO₂-PTAを用いたコーティング膜によるイソプロパノールガスの酸化に伴うアセトン発生量.

り低下しないと考えられる。今後は、SiO₂ 源を検討し、緻密な膜を形成する必要がある。

3.3 暴露による膜硬度向上

図6、7にPTA膜とPTA+PA混合膜の各種環境下での鉛筆硬度変化を示す。常温乾燥直後の膜の硬度は6B以下であった。PTA膜は100加熱では1時間で2H、2時間で4H、1日後には5Hまで到達して以後3週間までの変化はなかった。PTA+PA混合膜の場合も硬度変化が速かったが、最終的には4Hであった。50では、ゆっくりではあるが徐々に硬度が増し、3週間後にはPTA膜は2H、PTA+PA混合膜はFまで向上した。屋外日向では、100加熱と同じくらい早い硬度向上があり、PTA膜は2Hまで、PTA+PA混合膜もH~2Hまで向上した。日陰ではやや硬度向上が遅く、3週間後の硬度はPTA膜はF、PTA+PA混合膜はBであった。BLBライトや殺菌灯でも硬度向上が見られ、硬度向上は50加熱と同じ程度であったが、3~10日には50加熱の場合から屋外日向程度の硬度まで向上した。また、屋内放置の場合、かなり硬度向上が遅かったが、3週間後には4Bまで向上した。

コーティング直後のPTA膜は淡黄色に着色していたが、暴露試験すると時間差はあるものの最終的には黄色い色がなくなった。図8にPTA膜をコーティングしたガラスの紫外可視透過スペクトルのBLBライト照射による変

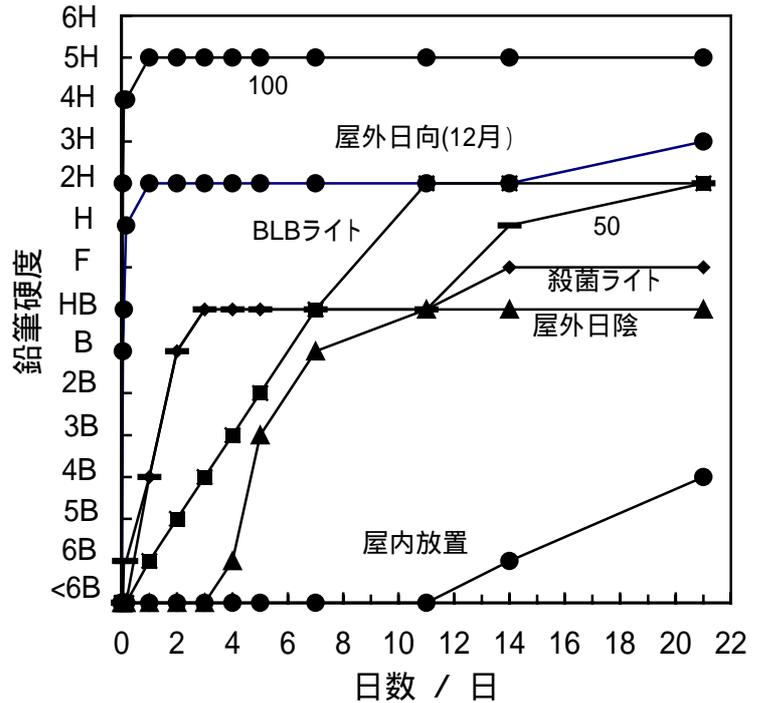


図6 . PTA膜の各種環境下での鉛筆硬度変化 .

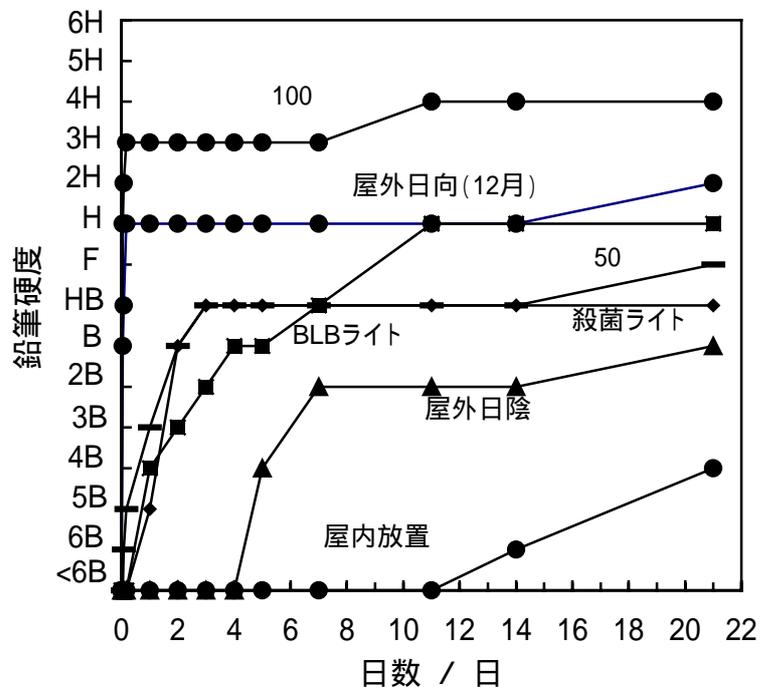


図7 . PTA+PA混合膜の各種環境下での鉛筆硬度変化 .

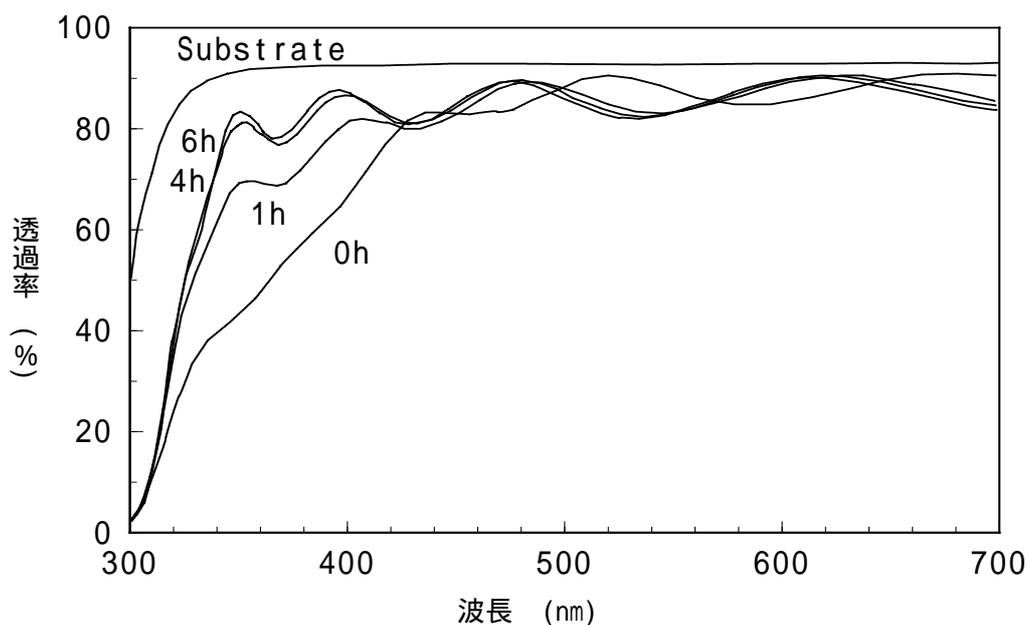


図8 . PTA 膜をコーティングコーティングしたガラスの紫外可視透過スペクトルの BLB ライト照射による変化 .

化を示す。PTA 膜コーティング直後は 440nm 以下の波長に吸収があり、ペルオキシ基の黄色い着色を示している。しかし、紫外線を照射すると黄色い色が退色し、420nm 以下の光透過率が増大した。この変化と同時に、膜厚が小さくなり、膜密度が増大していることが確認された。つまり、紫外線照射によって PTA 膜中のペルオキシ基が分解して無定形の TiO_2 に変化して膜の緻密化が起こって硬度が増大すると考えられる。加熱した場合も同じように黄色いペルオキシ基の発色がなくなっていき、硬度向上が起こっていると推定される。

4 . まとめ

本研究では、PTA 溶液、PA ゾル及びそれらの混合液の有機物基材上への塗布性を向上させるために、有機樹脂塗料を用いた積層コーティング方法の検討を行った。その結果、PTA+PA 混合膜 / PTA 膜 / ウレタン樹脂膜の積層膜の暴露耐久性が優れていることが判明した。また、陶磁器上へ焼き付ける光触媒膜の原料として PTA 溶液+ SiO_2 ゾル混合液を用い、干渉色と光沢度を低減化することができた。さらに、PTA 膜と PTA+PA 混合膜の様々な条件下での暴露試験を行い、紫外線や熱によるペルオキシ基の分解に伴う硬度向上現象が確認された。