

## チタン系無機・有機複合材料の開発

釘島 裕洋  
佐賀県窯業技術センター

ペルオキシチタン系コーティング剤の利用範囲拡大を目指し、水性樹脂やシランカップリング剤を用いて、樹脂基板上へコーティング可能なチタン系無機・有機複合材料の開発を試みた。水性樹脂材料の選定、シランカップリング剤利用方法について検討を行い、ディスパージョンタイプのアクリル樹脂とアミノシランカップリング剤を用いることで、透明性、耐水性および基板との密着性に優れたチタン系無機・有機複合膜(膜厚: >1 μm)を作製できた。さらに、複合膜上にTiO<sub>2</sub>単独層を積層させた積層膜を作製し、1 か月間の屋外暴露試験を行った結果、クラックや基材からの剥離は見られず、アクリル樹脂基板の光透過率に対して90%以上の可視光透過率を維持していることが確認された。

### Study of TiO<sub>2</sub>-based inorganic/organic composite materials

KUGISHIMA Masahiro  
Saga Ceramics Research Laboratory

We have reported on the preparation and properties of peroxotitanium complex which can be coated onto various materials because of their neutral pH and excellent adhesion to various substrates. In this study, we investigated the synthesis method of inorganic/organic composite materials using peroxotitanium complex, aqueous resin and silane coupling agent as starting materials. TiO<sub>2</sub>-based inorganic/organic composite films (film thickness: >1 μm) exhibiting high transparency, water resistance and adhesion to resin substrates were obtained by using peroxotitanium complexes, dispersion type acrylic resins and aminosilane coupling agents.

#### 1. はじめに

酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)をはじめとする光触媒材料は、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、様々な分野で実用化が進んでいる。特にTiO<sub>2</sub>は、安全、安定、さらに比較的安価であることから、幅広い分野で利用されている。さらに、それらの特徴を活かし、生物化学テロ現場の除染方法としてTiO<sub>2</sub>光触媒を利用する研究報告<sup>1),2)</sup>もなされている。そのような中、当センターで開発したペルオキシチタン系TiO<sub>2</sub>コーティング剤<sup>3),4)</sup>は、高い可視光透過性を有し、低温熱処理で緻密膜の作製が可能、水系で取り扱いがしやすいといった特徴から、県内メーカーを中心に生産が行われており、主に光触媒材料として県内外の企業に利用されている。

一般的に、光触媒材料をプラスチック等の有機基材上へ直接コーティングすると、基材表面と光触媒材料の密着部分が光触媒の酸化作用で破壊され、光触媒膜自体が剥離してしまう問題がある。一方、当センターで開発したペルオキシチタン液を用いて作製した膜は、250℃以

上で加熱処理しなければ非晶質の状態であり、この膜を有機基材と光触媒層の中間層として積層すれば、耐紫外線を有する光触媒膜が作製できると考えられる。しかしながら、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を均一に塗布し難いという問題がある。これらの問題を解決するため、界面活性剤等を利用して基材に対する濡れ性を向上させるといった方法が検討されているものの、有機基材との密着性、耐水性や耐久性等に課題が残る場合も多い。

本研究では、それらの課題を解決するため、ペルオキシチタン系コーティング剤と水性樹脂やシランカップリング剤等の有機系材料とを組み合わせ、新たなコーティング材料の開発を試みるとともに成膜方法等について検討を行った。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 シランカップリング剤を用いた樹脂基板表面処理

様々な種類のシランカップリング剤が市販されているが、

本研究では、アクリル樹脂をはじめとして幅広い樹脂材料に効果を発揮し、取り扱いが比較的容易とされるアミノシラン系カップリング剤(モメンティブ社製 A-1100)を用いた。シランカップリング剤溶液は、水とエタノールの混合液(体積比 2:8)に対してシランカップリング剤濃度が 1~2vol.% となるよう添加した後、攪拌・溶解させて調製した。シランカップリング剤による樹脂基板の表面処理は、エタノールで十分に洗浄・乾燥させた透明アクリル樹脂基板上に、シランカップリング剤溶液を適量塗布した後、70 °Cで 20 分間加熱処理して行った。

## 2.2 無機・有機複合コーティング剤の調製および膜の作製

水性樹脂として水性アクリル系樹脂(エマルジョンタイプ: DIC(株)社製ボンコート HY-364、DV-759、ディスパージョンタイプ: DIC(株)社製ウォータゾール S-744)、基板として透明アクリル樹脂を用いた。無機・有機複合コーティング剤は、既報<sup>3)</sup>の手法で調製したペルオキシチタン液(TiO<sub>2</sub>: 0.89mass%)に、シランカップリング剤と水性樹脂を所定の割合で混合・攪拌して調製した。無機・有機複合膜は、前述の方法でシランカップリング処理した樹脂基板上に、コーティング液を適量塗布・乾燥させた後、60 °Cで 1 時間加熱処理して作製した。積層膜は、1 層目または 2 層目となる膜上に、コーティング液を適量塗布・乾燥させ、最終的に 60 °Cで 1 時間加熱処理して作製した。

## 2.3 膜の特性評価

基板および膜の光透過率は、紫外・可視分光光度計(島津製作所製、UV-3150)を用いて測定した。また、膜表面および断面の微構造は、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)(JEOL 社製、JSM-6700FSS)を用いて観察した。耐水性試験は、アクリル基板上に作製したコーティング膜を室温(20~25 °C)で 120 時間水に浸漬させた後、70 °Cの温水に 2 時間浸漬させ、試験前後の膜表面を目視および FE-SEM により観察することで行った。屋外暴露試験は、屋外(5月)日向にコーティング膜を 1 か月間設置した後、膜表面および断面を FE-SEM で観察するとともに、膜の光透過率を紫外・可視分光光度計で測定することで行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 水性樹脂材料の選定

ペルオキシチタン液と水性アクリル樹脂を用いて複合コーティング液を調製し、コーティング液の長期安定性の評価を行うとともに実際に膜を作製し、複合化に適した水性樹脂材料の選定を行った。まず、コーティング液の長期安定性について検討したところ、エマルジョンタイプ、ディスパージョンタイプどちらにおいても、樹脂添加量が 50mass%以下(TiO<sub>2</sub> 比)の場合には白濁や沈殿、液の増粘は見られず、1 か月以上経過しても目立った変化は観察されなかった。一方、樹脂添加量が 50mass%より多い場合、使用する樹脂の種類によって多少の違いはあるものの、時間経過とともにコーティング液の増粘や白濁が見られた。それらの結果を踏まえ、ペルオキシチタン液に添加する樹脂の割合としては、TiO<sub>2</sub> 比 50mass%未満が望ましいと判断した。図 1 に、エマルジョンタイプ、ディスパージョンタイプそれぞれの樹脂を用いて調製した複合コーティング剤(TiO<sub>2</sub>: 50mass%、樹脂: 50mass%)により作製した膜(アクリル基板、膜厚: 約 10 μm)の光透過率測定結果を示す。ディスパージョンタイプの樹脂を用いた場合、アクリル基板自体と比較して、可視光域における光透過率はそれほど低下しなかったのに対し、エマルジョンタイプでは大きく低下した。この結果から、水性樹脂材料としてエマルジョンタイプを用いた場合、ペルオキシチタン系コーティング剤の特徴である高い可視光透過性が損なわれることが判明したため、本研究ではディスパージョンタイプの水性樹脂を用いることにした。

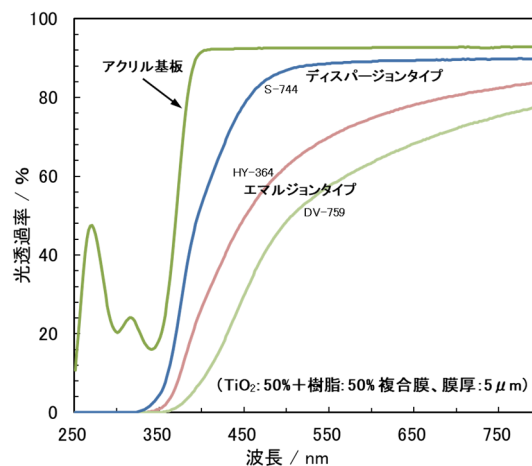


図 1 ペルオキシチタン液と各樹脂を用いてアクリル基板上に作製した無機・有機複合膜の紫外・可視光透過率

### 3.2 シランカップリング剤利用方法の検討

シランカップリング剤は、無機・有機複合材料の分野において広く利用されているが、ペルオキシチタン系コーティング剤と組み合わせた研究はほとんど報告されていない。そこで本研究では、まずシランカップリング剤の利用方法とその効果について検討を行った。

シランカップリング剤の一般的な利用方法には①「樹脂材料にシランカップリング剤を添加・反応させた後、無機材料と混合する方法」、②「無機材料を予めカップリング剤で表面処理した後、樹脂材料と混合する方法」、③「シランカップリング剤により基材表面の処理を行い、コーティング液に対する濡れ性や密着性を向上する方法」などがあるが、今回これら①～③の方法に基づいて検討を行った。なお、本研究では、樹脂材料が水性アクリル樹脂、無機材料が TiO<sub>2</sub> (ペルオキシチタン液)、基材がアクリル樹脂基板にそれぞれ該当するものとする。

まず、①の方法について検討を行った。水性樹脂を攪拌しながら、樹脂に対し 0.5～2mass% の範囲でシランカップリング剤を添加したところ、添加直後から析出物が生成し、最終的に沈殿物が生じてしまう結果となった。このことは、樹脂に対するシランカップリング剤の有効性によるものと考えられるが、均一なコーティング液を調製するのは困難であると判断し、①の使用方法については断念した。

次に②の方法について検討を行った。ペルオキシチタン液に対し 1～5mass% の範囲でのシランカップリング剤添加であれば、添加直後における析出物の生成や液の増粘等、目立った変化は観察されなかった。しかしながら、時間経過とともに徐々にペルオキシチタン液の増粘が見られ、1 週間程度経過するとゲル化した。このことから、添加後の長期保存は難しいものの、シランカップリング剤添加効果は期待できるのではないかと考え、以後の実験では、ペルオキシチタン液に対して 1vol.% のシランカップリング剤を添加することとした。

最後に、③の方法について検討した結果をまとめたものを表 1 に示す。未処理のアクリル基板と比較して、シランカップリング剤で表面処理したアクリル基板では、コーティング液の濡れ性が改善される傾向が見られた。図2に、シランカップリング剤処理を行ったアクリル基板上に作製

した複合膜 (TiO<sub>2</sub>:60mass%、樹脂:40mass%) 表面および断面の FE-SEM 写真を示す。ペルオキシチタン系コーティング剤のみで膜を作製する場合、膜厚が増加すると、基板からの剥離や亀裂が発生することが多いものの、今回作製した膜 (膜厚:5 μm) では、目立った亀裂や基板からの剥離は観察されなかった。これらの結果を踏まえ、シランカップリング剤による樹脂基板表面処理は、コーティング液の濡れ性や基板との密着性向上に対する効果が期待できると判断し、次に、作製した無機・有機複合膜の特性評価を行った。

表 1 シランカップリング剤を用いて表面処理した基板に対する複合コーティング剤の濡れ性および成膜性

混合比 (mass%)	アクリル基板 表面処理なし	アクリル基板 表面処理あり
TiO <sub>2</sub> :80%+樹脂:20%	濡れ性× 塗布×	濡れ性○ 塗布・乾燥○
TiO <sub>2</sub> :60%+樹脂:40%	濡れ性△ 塗布×	濡れ性○ 塗布・乾燥○
TiO <sub>2</sub> :50%+樹脂:50%	濡れ性○ 塗布・乾燥○	濡れ性○ 塗布・乾燥○
TiO <sub>2</sub> :40%+樹脂:60%	濡れ性○ 塗布・乾燥○	濡れ性○ 塗布・乾燥○

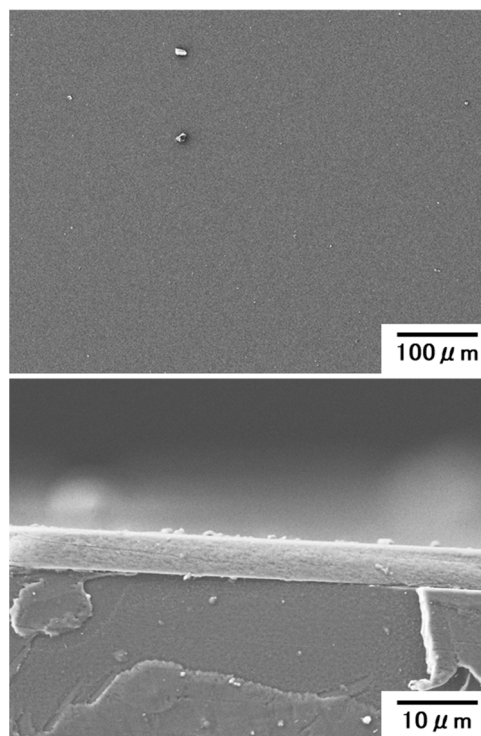


図2 無機・有機複合膜の表面および断面の FE-SEM 写真 (TiO<sub>2</sub>:60%+樹脂:40%混合、アクリル基板上)。

### 3.3 無機・有機複合膜の評価

従来の方法、例えばコーティング液に界面活性剤を添加する方法を用いれば、樹脂基板上への成膜は可能であるものの、耐水性に乏しい場合が多く、水に濡れると膜自体が基板から剥離しやすい問題があった。そのことを踏まえ、まず、今回作製した複合膜(TiO<sub>2</sub>:60mass%、樹脂:40mass%)の耐水性について評価を行った。図3に耐水性試験前後における複合膜表面のFE-SEM写真を示す。これからわかるように、今回の手法で作製した膜では、耐水性試験前後で膜自体の変化は見られず、基板からの剥離も観察されなかった。この結果から、シランカップリング剤で樹脂基板表面の処理を行えば、樹脂基板上へのコーティングが可能となり、また耐水性にも優れた密着膜が作製できることがわかった。

次に、同様の条件で作製した複合膜を用いて、紫外線照射(紫外線強度:2 mW/cm<sup>2</sup>、照射時間:16, 24, 48時間)による膜の光透過率変化を測定した。その結果を図4に示す。無照射の膜では、ペルオキシ基に起因する光吸収により、波長440 nm以下の範囲において光透過率の低

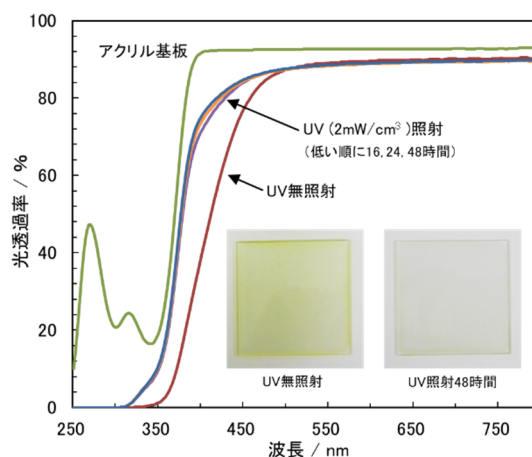


図4 無機・有機複合膜のUV照射による紫外・可視光透過率変化 (TiO<sub>2</sub>: 60%+樹脂: 40%混合、アクリル基板上)。

下が見られたが、紫外線照射を行った膜ではペルオキシ基の分解が起こり、低波長領域まで光透過率が向上した。なお、紫外線を48時間照射した複合膜は、ほぼ無色透明であった。また、紫外線照射によってペルオキシ基が分解し、膜自体の緻密化が起るため、その影響で基板からの剥離や亀裂が発生する可能性も考えられたが、今回の複合膜ではそれらの問題は見られなかった。詳細は不明であるものの、その要因の一つとして、複合膜に含まれる樹脂が、膜内部で生じる応力の緩和に寄与していることも考えられる。

### 3.4 積層コーティング膜の作製と評価

シランカップリング剤で表面処理した樹脂基板と、無機・有機複合コーティング剤を組み合わせれば、高透明性、耐水性、基板との高密着性を有する無機・有機複合膜が作製できることがわかった。しかしながら、TiO<sub>2</sub>コーティング剤の特徴である抗菌性等の光触媒効果を高めるためには、トップコート中のTiO<sub>2</sub>含有量をできるだけ高める必要がある。そこで次に、積層膜の作製を試みた。図5に3層コーティング膜の模式図と、作製した積層膜断面のFE-SEM写真をそれぞれ示す。積層膜を作製するにあたり、1層目に対する2層目の濡れ性、2層目に対する3層目の濡れ性については問題なく、容易に積層膜を作製することが可能であった。さらに、3層コーティング膜を用いて屋外暴露試験を行った。暴露試験後の膜表面および断面のFE-SEM写真を図6に示す。試験前(図5)と比較し

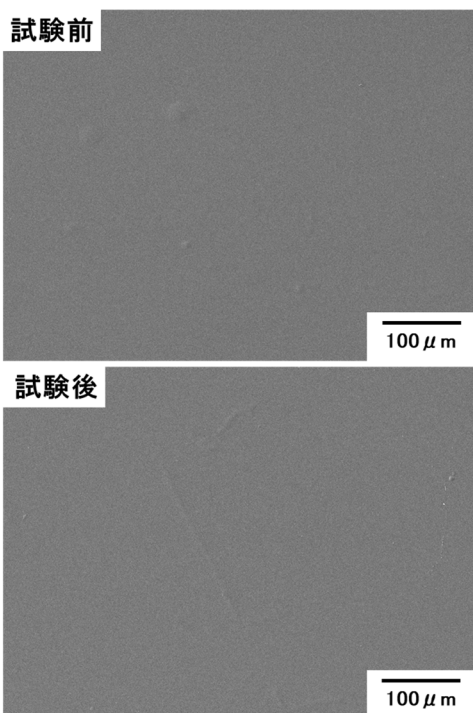


図3 耐水性試験前後の無機・有機複合膜表面のFE-SEM写真 (TiO<sub>2</sub>: 60%+樹脂: 40%混合、アクリル基板上)。

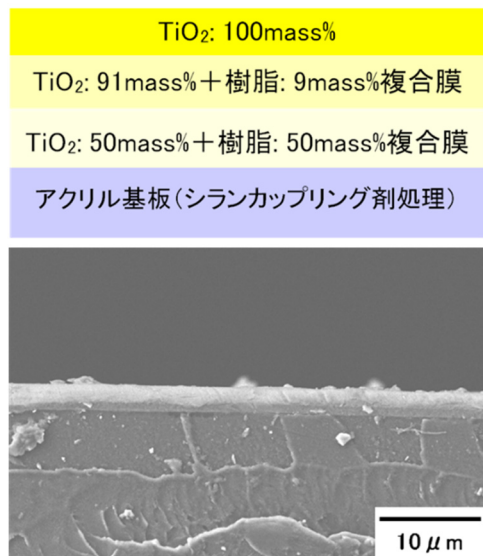


図5 積層膜の模式図とアクリル基板上に作製した積層膜断面のFE-SEM写真

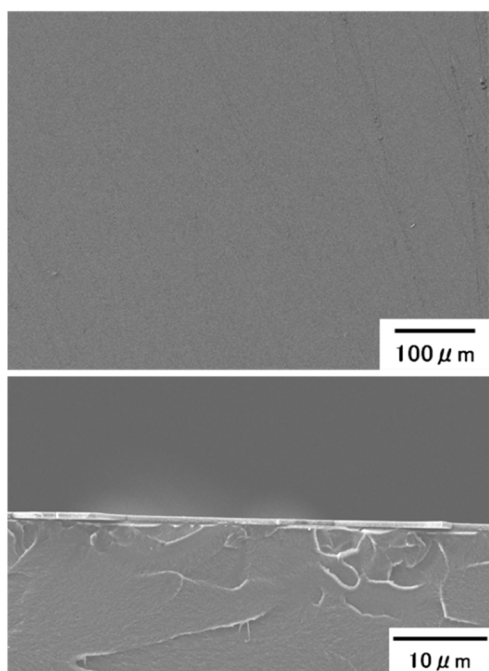


図6 屋外暴露試験後の積層膜表面および断面のFE-SEM写真

て、ペルオキシ基の分解に起因する緻密化により膜厚は大きく減少していたものの、基板からの剥離は見られず、また膜表面においてもクラックや剥離は観察されなかった。図7に同様の積層膜を用い、試験前後において光透過率測定を行った結果を示す。暴露前の光透過率と比べ、暴露後では波長450 nm以上の領域において透過率が若干低下していたものの、アクリル基板に対して90%程度の可視光透過率を維持できていることが確認された。

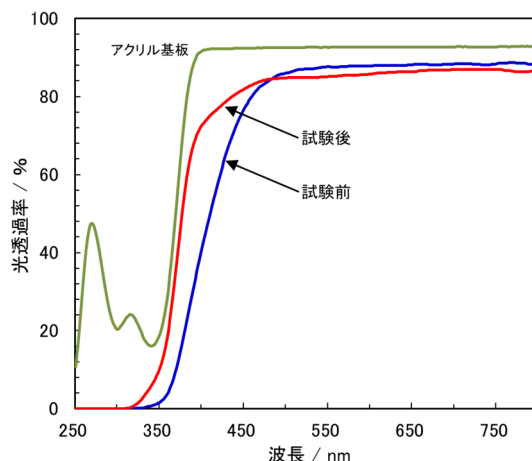


図7 積層膜の屋外暴露試験前後における紫外・可視光透過率

#### 4 まとめ

ペルオキシチタン系コーティング剤と水性樹脂およびシランカップリング剤を組み合わせ、樹脂基板上への成膜が可能な無機・有機複合コーティング剤の開発を試みるとともに、その成膜方法について検討した。まず、ペルオキシチタン系コーティング剤と複合可能な水性樹脂材料について検討し、ディスパージョンタイプの水性アクリル樹脂を用いれば、優れた可視光透過性を有する無機・有機複合膜が作製できることがわかった。次に、アミノシランカップリング剤の使用方法を検討し、シランカップリング剤をペルオキシチタン液へ直接添加するとともに樹脂基板表面処理に用いることで、耐水性や密着性に優れた無機・有機複合膜を作製できた。また、無機・有機複合膜上にTiO<sub>2</sub>単独層を積層させた積層膜を用いて1か月の屋外暴露試験を行った結果、クラックや樹脂基板からの剥離は観察されず、良好な可視光透過性も維持できていることが確認された。今後の課題としては、実用化に向けて、成膜作業工程の更なる簡略化や複合膜の耐久性評価等が必要であると考えられる。

#### 参考文献

- 1) K. Sato, T. Hirakawa, A. Komano, S. Kishi, C. K. Nishimoto, N. Mera, M. Kugishima, T. Sano, H. Ichinose, N. Negishi, Y. Seto, K. Takeuchi, Appl. Catal. B, 106, 316-322 (2011).
- 2) A. Komano, T. Hirakawa, K. Sato, S. Kishi, C. K. Nishimoto, N. Mera, M. Kugishima, T. Sano, N. Negishi,

- H. Ichinose, Y. Seto, K. Takeuchi, Appl. Catal. B, 134, 19-25 (2013).
- 3) H. Ichinose, M. Terasaki and H. Katsuki, J. Ceram. Soc. Jpn. 104, 715-718 (1996).
- 4) 佐賀県窯業技術センター平成7年度研究報告書, 94-98 (1996).