

# プラスチック基材に対する 光触媒の応用展開の可能性

An Approach to Apply Photocatalyzed Coatings  
on Plastic Substrates



製品開発研究所  
開発推進部  
諏訪間昌己  
Masami  
SUWAMA



製品開発研究所  
開発推進部  
柏田清治  
Seiji  
KASHIWADA

新技術開発

## 1. はじめに

近年、二酸化チタンの光触媒作用を利用する動きが多分野にわたり活発化してきている。その一例として、強い酸化力を利用した有害物分解、環境浄化への用途や超親水現象(水接触角5以下)を利用したセルフクリーニングへの適用等が挙げられる。本研究では二酸化チタンの超親水現象に着目し、プラスチック基材、特に自動車および自動車部品用塗膜の汚染防止技術を確立することを目的として、その可能性を探索した。

分解され、疎水表面から親水表面に変化していく。更に空気中の水分が物理吸着することによって水滴接触角が5度以下の超親水現象を示すようになると推測されている。この疎水表面から親水表面への表面構造の変化は可逆的なものであり、紫外線の照射を止めれば、再び疎水表面に変化していく。ここで二酸化チタンを固定するバインダーとして、シリカのような蓄水性バインダーを用いた場合、図1のSTEP4に示すように、物理吸着水が蓄水性バインダーに取り込まれることによって、親水表面が安定化する。このようにして生じた安定な親水表面は、暗所に長時間置かれても、暫くは親水性を維持することが可能となる。

## 2. 光触媒による超親水現象について

### 2.1 親水性発現の仕組み

光触媒作用を有するアナターゼ型二酸化チタンを含む塗膜表面に紫外線を照射すると、疎水表面から親水表面に変化する。その親水性発現の仕組み(仮説)を図1に示す。

当初、疎水性分子の吸着により水接触角が80度以上であった塗膜表面に紫外線を照射すると疎水性分子が酸化

### 2.2 暗所保管の影響と親水性の復元性

シラン化合物を出発原料としたバインダーにアナターゼ型チタニアゾル(アルコール分散)を含有させたコーティング液を無機系塗膜上に塗布し、50~70nmの厚さの薄膜を形成させたもので屋外曝露を行い、途中、暗所保管を行った後、再度屋外に曝露するという、光照射 光遮断 光照射 光遮断を繰り返す過程での塗膜表面の水接触角を追跡し

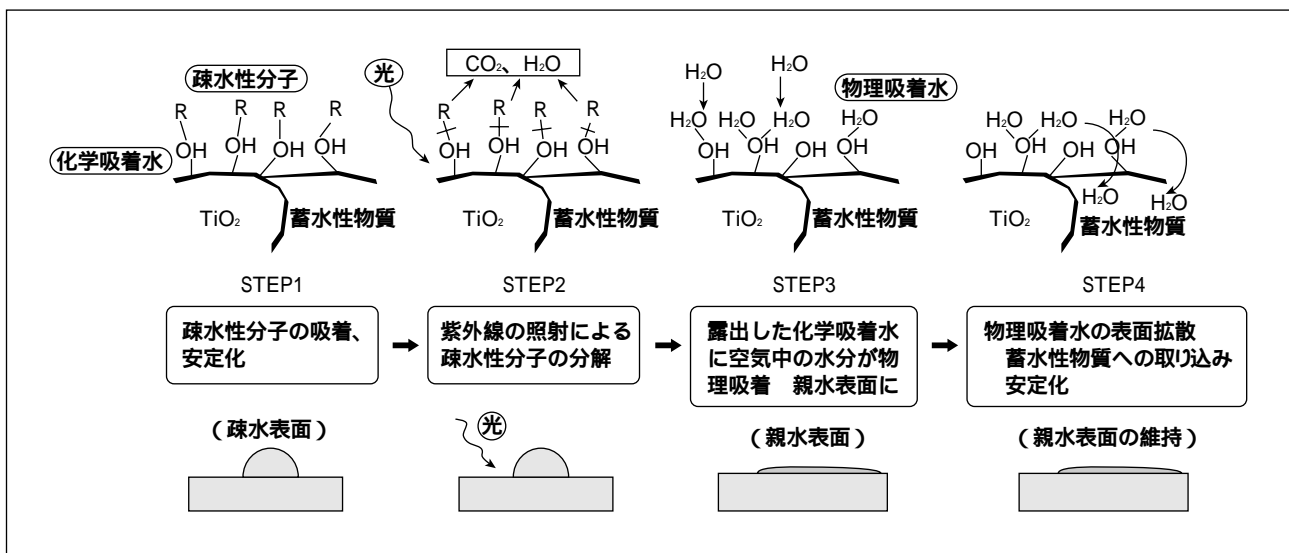


図1 親水性発現の仕組み

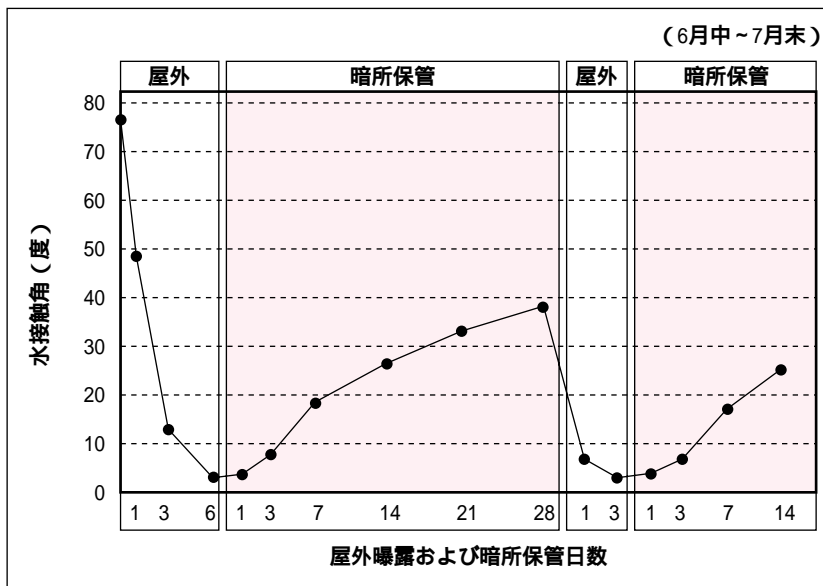


図2 暗所保管の影響と親水表面の復元性

た結果を図2に示す。

屋外曝露3日で20度以下の水接触角を示し6日目で5度以下の超親水状態となった所で暗所に入れると、徐々に水接触角は上昇して行すが、2週間後でも30度以下であり、4週間後に40度に上昇したが、再び屋外に曝露すると、1日で10度以下になり、親水表面が早期に復元することが認められた。このことから、シリカ系バインダーを用いることにより、一度親水表面になったものを暗所に入れても、急激に疎水表面になるのではなく、暫くは耐汚染機能を持続することが分かる。

### 2.3 照射波長と親水性

図3は分光照射器を用いて、二酸化チタンを含む塗膜に各波長の光を5時間照射したときの塗膜表面の水接触角およびその時の各波長の照射強度を示す。

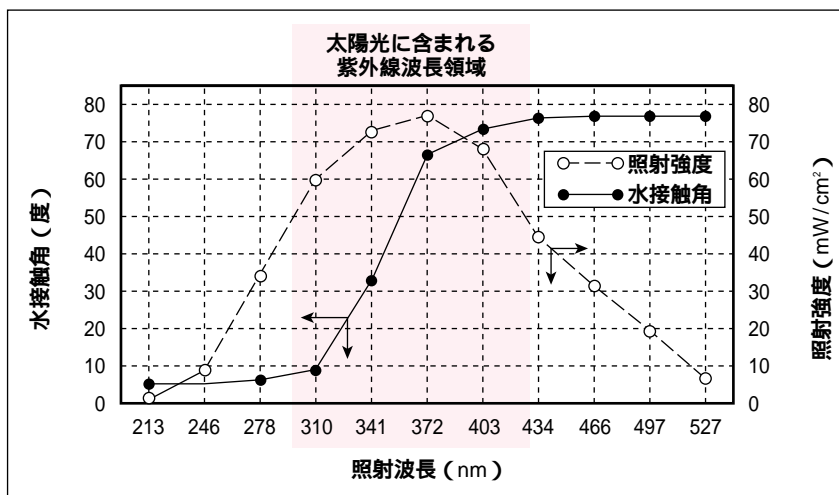


図3 照射波長と親水性

この図によれば、二酸化チタンの吸収波長である400nm以下で水接触角は下降し始め、340nm以下で30度以下の親水表面になる。太陽光に含まれる300~400nmの紫外線を有効に利用すれば、充分耐汚染機能を発揮させることが可能であることを示している。

最近では、二酸化チタンに異種金属をドーピングさせて可視光領域で活性化させ、太陽光の利用効率を上げる試みがなされているが、光活性性能、安定性などの課題があり未だ実用には至っていない。

### 3. プラスチック基材に対する技術的課題

二酸化チタンの酸化力は有機化合物(C-C結合)を分解するエネルギーを有することから、有機塗膜等のプラスチック基材へ直接施工することは、基材の分解を促進することになる。そこでこの問題を解決するものとして図4に示す手法が考案されている。

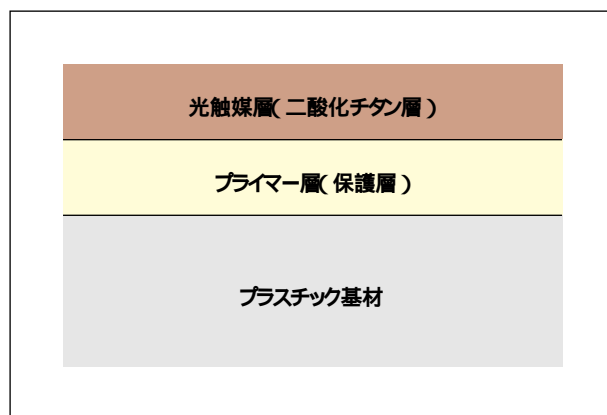


図4 プラスチック基材への施工方法

この手法は、光触媒層とプラスチック基材間にプライマー層を挟むことにより、このプライマー層が二酸化チタンから発生するヒドロキシラジカルやスーパーオキシド等の酸化力に富む物質の基材への到達を防ぎ、基材の分解を抑制しようとするものである。ここで言う光触媒層とはアナターゼ型の二酸化チタン及びシリカ化合物のバインダーから構成される被膜である。また、このプライマー層に基材への密着性を付与する目的から有機成分を含有させる場合、光触媒の酸化作用によりプライマー層中

の有機成分が分解し、さらには基材表面に劣化が及ぶことが判明している。以上の事項を踏まえて本研究では難分解性の完全無機プライマー及び光触媒層の開発に着手した。

## 4. 設計方針

### 4.1 要求機能

無機プライマーに要求される重要機能として、

- (1) 基材への付着性
- (2) 低温硬化性
- (3) 貯蔵安定性
- (4) 耐候性

光触媒層に要求される機能として、

- (1) 薄膜硬化性
- (2) 親水発現性

をそれぞれ満足させるべく設計に取り組んだ。

ここで、無機プライマーとしてシラン化合物の縮合体を用いた場合、低温硬化性、基材への密着性は比較的得られやすいが、100 前後の低温乾燥では多孔質の湿潤ゲルの状態であり、被膜の断面を顕微鏡観察すると粒状あるいは蜂の巣状の断面構造が認められる。このような緻密性に欠ける皮膜の場合はバリアー性に劣り、光触媒層を塗り重ねて長時間の光負荷をかけることによって下層のプラスチック基材の分解を引き起こし、各種の塗面異常をもたらす結果となる。従って、バリアー性に優れる緻密な皮膜を得るにはシリコーン樹脂を用いるのが好ましく、この場合、低温硬化性と基材への密着性を如何に付与させるかが設計のポイントとなる。

また、シランまたはシリコーン系の低温硬化性組成物を一液型処理液として扱う場合、特に貯蔵安定性に注意が必要である。条件によっては加水分解反応、縮重合反応の同時進行によって刻一刻と変化するからである。

### 4.2 無機プライマーの設計

完全無機系で設計を行うことから基体樹脂はシリコーン樹脂とし、その骨格、側鎖、官能基種、併用するシラン化合物の種類、硬化触媒の種類、量を調節することにより、基材への密着性、低温硬化性、貯蔵安定性をバランス良く確保することができた。無機材料に用いる主なシリコーン樹脂、シラン化合物、硬化触媒をそれぞれ(表1)(表2)(表3)に示した。さらに骨格の異なるシリコーン樹脂を効果的に用いることにより、耐候性を向上させる(塗膜のワレ発生時間を延ばす)ことが可能である。

表1 シリコーン樹脂タイプ

	側 鎖	官 能 基
1	フェニルメチル型	シラノール (SiOH) 型
2	フェニルメチル型	メトキシ (SiOMe) 型
3	メチル型	シラノール (SiOH) 型
4	メチル型	メトキシ (SiOMe) 型

表2 代表的なシラン化合物

	名 称	構 造
1	テトラエトキシシラン	Si(OEt) <sub>4</sub>
2	メチルトリエトキシシラン	MeSi(OEt) <sub>3</sub>
3	ビニルトリエトキシシラン	ViSi(OEt) <sub>3</sub>
4	-アミノプロピルトリエトキシシラン	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OEt) <sub>3</sub>
5	-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OMe) <sub>3</sub>
6	-グリッドキプロピルトリメトキシシラン	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CHCH}_2\text{O(CH}_2\text{)}_3\text{Si(OMe)}_3 \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$

表3 シリコーン樹脂の硬化触媒

	系 統
1	金属キレート化合物
2	有機スズ
3	金属脂肪酸塩
4	4級アンモニウム塩

#### 4.2.1 低温硬化性と密着性

シリコーン樹脂で形成された皮膜は緻密であるが低温硬化性や密着性に劣り、一方シラン化合物の縮合体は低温硬化性、密着性に優れることから、シリコーン樹脂とシラン化合物を共縮合させることによって、100 前後の低温で乾燥しても十分な耐溶剤性が得られ、自動車用上塗り塗膜にも十分な密着性をもった皮膜を得ることができる。

#### 4.2.2 貯蔵安定性

貯蔵安定性の確保には硬化触媒の選定と液性状、特にPHの調整が重要であり、非水系で共縮合させることによって、一液型とした場合でも20℃で3ヶ月、40℃で1ヶ月以上の安定性を得ることが可能で、実用上支障のないレベルにすることができる。

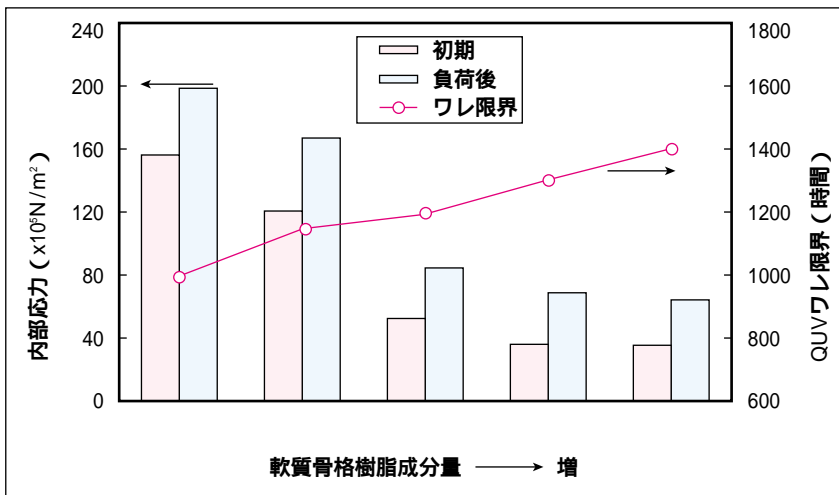


図5 初期、負荷後( QUV200時間 )の内部応力及びワレ限界

使い、バインダーに用いるシラン化合物の種類、硬化触媒を選定することにより、薄膜硬化性、親水発現性を確保した。ここでチタニヤゾル/バインダーの比率を変動させ、親水化速度及び塗面状態の確認を行った。各試料のQUV経過日数に対する水接触角を図6に示す。チタニヤゾルの比率が増すにつれ親水化速度は速くなり汚染防止には有利であるが、表4に示すように僅かに塗面異常が顕在化することから、チタニヤゾル/バインダー比のバランスを考慮する必要がある。

### 4.2.3 耐候性と内部応力

シリコン / シラン共縮合体の耐候性を調査すると、QUV 2000時間経過後も殆ど光沢低下、変色、チョーキングなどは認められず、一般的なアクリル樹脂系自動車用上塗りに比べてこの点では数段勝るが、重欠陥はワレ(クラック)の発生である。ワレの発生に影響する要因として内部応力との関連を考察した。各組成に対する初期、負荷後(QUV200時間)の塗膜の内部応力及びQUVワレ限界時間を図5に示す。ワレ発生の抑制に効果のある軟質成分、高分子量成分の導入に伴い内部応力が大きく低下している。しかしながら何れの組成においても負荷後の内部応力が増大していることから極力初期の内部応力を下げる必要がある。

自動車用上塗りの耐候性を向上させる目的で一般的に用いられる紫外線吸収剤および光安定剤を添加することもワレの発生を抑えるのに有効である。

表4 表面状態

比率 (TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> )	表面状態
10/90	
20/80	
30/70	
40/60	
50/50	僅かに白濁

## 5. 開発品の性能

### 5.1 汚染防止効果

開発した無機プライマー及び光触媒層を自動車用上塗りソリッド色( ホワイト塗色 )上に塗装し、6月～12月の6ヶ月間、屋外で曝露した時の汚染防止効果の有無を調査した。その結果を写真1に、データを図7に示す。尚、データは曝露後の塗板を無水洗の状態にて色差計で測定し、曝露前のもので白味がどれほど減退したか( L値 )で汚染の度合を表した。L値が小さいほど汚れが少ないということである。

ここで、未処理品と比較すると開発品は表面が超親水化しており、その自浄作用による明らかな汚染防止効果が認められる。

### 5.2 諸性能

開発した無機プライマー及び光触媒層の性能を表5に示す。それぞれの性能は良好な結果を示している。また親水維持性として促進耐候性試験時間に対する水接触角を図8に示す。比較として同時にプロットしたプライマーフリーは劣化が早く進み、劣化に伴い光触媒層が脱落し、水接触角

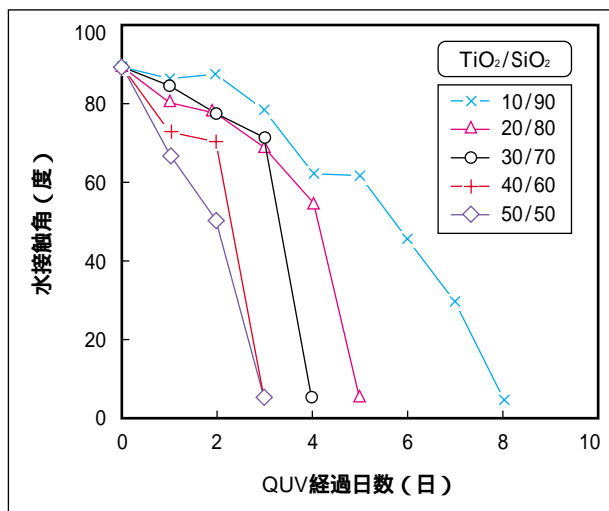


図6 親水化速度

### 4.3 光触媒層の設計

光触媒層は光活性の強いアナターゼ型の二酸化チタンを



写真1 耐汚染性試験板  
 右：開発品、左：未処理板  
 （屋外曝露；東京都大田区にてH11.6～H11.12）

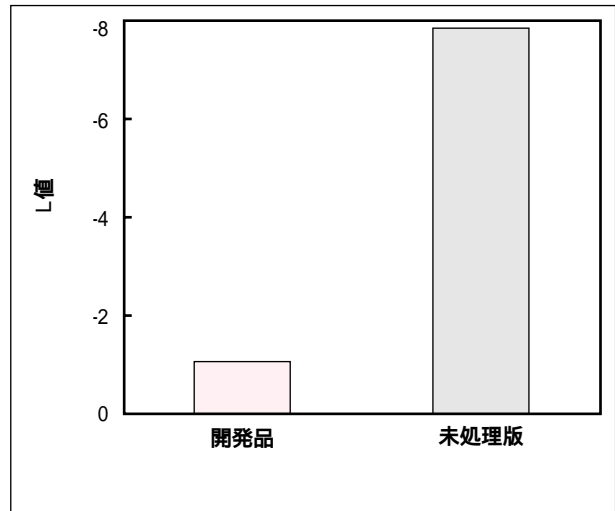


図7 開発品と未処理板の耐汚染性比較

表5 開発品の性能

項 目		開 発 品	未処理板
耐汚染性 (屋外バク口6ヶ月) (無水洗部)	塗面状態		汚 染
	60°G	89	70
	L	-1.16	-7.91
促進耐候性 (QUVフレ限界)	プライマー単独	1750時間	/
	プライマー/光触媒層	1750時間	
プライマー 貯蔵安定性	20	3ヶ月以上	
	40	1ヶ月以上	
プライマー硬化性(ゲル分率)		93%	
プライマー付着性			

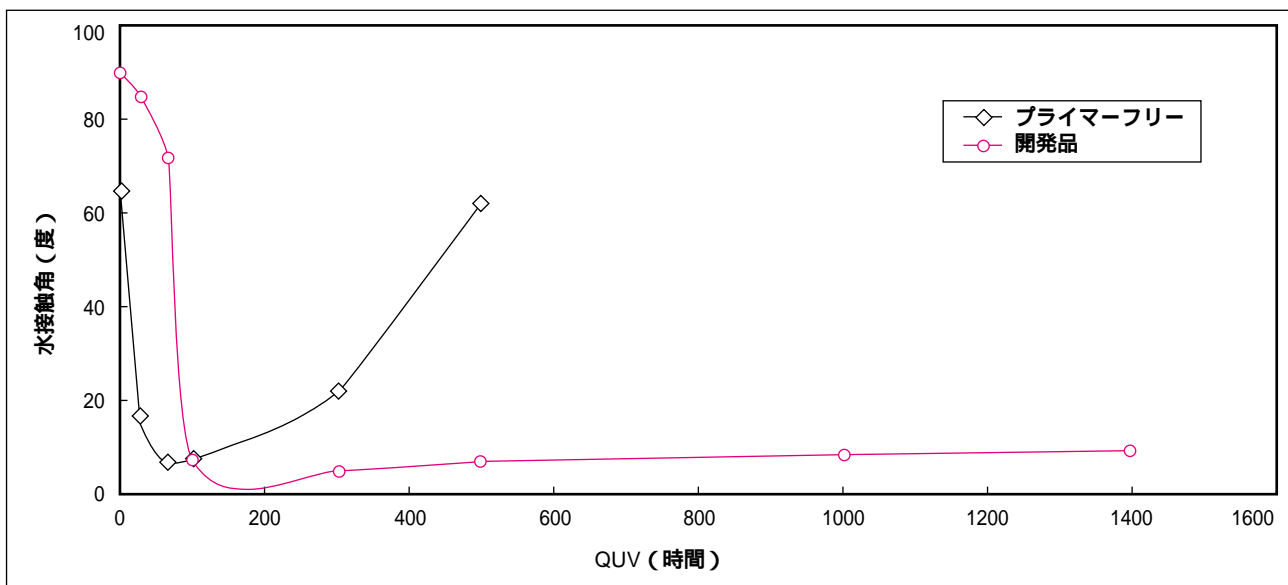


図8 親水維持性

が上昇して汚染防止効果が失われていくのに対し、開発品は長時間に渡り低い水接触角を保ち続けており、無機プライマーのバリアー効果および二酸化チタンの固定化による汚染防止効果が長期間続くことを表している。

## 6. おわりに

今回の開発品はプラスチック基材への光触媒の展開の可能性を充分示唆しているものと考える。二酸化チタンの光活性能を利用した親水化法をプラスチック基材に適用する場合、二層構造になることは現在の所避けられないが、従来の処方と異なり、二酸化チタンを固定化させることができれば、半永久的な汚染防止機能が期待できるところに魅力がある。今後は耐候性の更なる向上を図り、各分野、用途別に最適化を行い、実用化の可能性を探索していきたい。

## 参考文献

- 1) 竹内 浩士、村澤 貞夫、指宿 堯嗣：「光触媒の世界」、p.16-52、工業調査会(1998)
- 2) 伊藤 邦雄：「シリコンハンドブック」、p.544-558、日刊工業新聞社(1990)