

# 光触媒によるセルフクリーニングを有するハードコート成膜技術

谷口勝得, 倉本恵治, 田上真二

## Development of self cleaning by photocatalyst coated on hard coat

TANIGUCHI Katsunori, KURAMOTO Yoshiharu and TAGAMI Shinji

ハードコートしたポリカーボネート板は、車両窓等に使用されているが、屋外での使用による汚れの付着による視認性低下の改善が課題となっている。光触媒である酸化チタンは、紫外線の光を当てると表面に付着した有機物の汚れを分解し、セルフクリーニングする性能を持つことから、ハードコートしたポリカーボネート板の表面に酸化チタン微粒子と二酸化ケイ素微粒子を成膜し、透明でセルフクリーニング性能を有する成膜を目指した。その結果酸化チタン微粒子比率を増やすとセルフクリーニング効果は大きくなったが、ヘーズ（曇り度、数値が小さいほど透明）も大きくなった。IPA に分散した酸化チタン微粒子は、粉末の酸化チタン微粒子より分散が良いため、ヘーズを小さくすることができた。屋外暴露試験（242 日）では、セルフクリーニング効果の大きな試料は少しヘーズが小さくなったが、酸化チタン微粒子を使用していない試料も含め、いずれの試料においてもヘーズがほとんど変わらなかった。

キーワード：酸化チタン, 光触媒, セルフクリーニング, 接触角, ヘーズ

### 1. 緒 言

ハードコートしたポリカーボネート板は、車両窓等に使用されているが、屋外での使用による汚れの付着による視認性低下の改善が課題となっている。

光触媒である酸化チタンは、紫外線の光を当てると表面に付着した有機物の汚れを分解し、セルフクリーニングすることが知られている。また酸化チタンは、紫外線の光を当てることで超親水性になり、空気中の水分により表面全体に薄い水の膜が形成され、汚れを付着しにくくする効果もある。この超親水性は暗所では 10 時間程度で失われるが、二酸化ケイ素を混ぜることで、暗所での超親水性の持続時間を延ばすことができる<sup>1)</sup>。

これらのことから、ハードコートしたポリカーボネート板の表面に酸化チタン微粒子と二酸化ケイ素微粒子を成膜することにより、表面の有機物の汚れ付着防止が期待できる。その一方で、微粒子の成膜は、ヘーズ（曇り度）が大きくなり、不透明になることが考えられるため、車両窓として利用するには、ヘーズは小さく、セルフクリーニング性能は大きいことが望ましい。

本研究では、ハードコートしたポリカーボネート板の表面に酸化チタン微粒子と二酸化ケイ素微粒子を成膜し、セルフクリーニング試験、ヘーズ測定、接触角測定を行い、透明性とセルフクリーニング性能を両立する成膜条件の導出を試みた。

また、一部の試料において、セルフクリーニング性能の検証のため屋外暴露試験を行い、暴露試験前後のヘーズと接触角を測定した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 成膜

酸化チタン微粒子、二酸化ケイ素微粒子と、シリコン系トップコート液、希釈液を混合し、超音波分散機を用いて分散させコート液とした。使用した微粒子を表 1 に示す。

表 2 に示す組み合わせでコート液を作製し、ハードコートしたポリカーボネート板をディップコートした。引き上げ速度は速い方が膜厚が厚くなるが、今回引き上げ速度は奇数番号を 20mm/s、偶数番号を 2 mm/s とした。微粒子濃度は式(1)で計算し、0.9%とした。また樹脂濃度は式(2)で計算し、0.4%とした。ディップコート後に 120℃で 60 分間乾燥し、デシケーター中で放冷した。

$$\text{微粒子濃度 (\%)} = \frac{\text{TiO}_2 \text{ 微粒子 添加量 (g)} + \text{SiO}_2 \text{ 微粒子 添加量 (g)}}{\text{全体量 (g)}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{樹脂濃度 (\%)} = \frac{\text{トップコート 液添加量 (g)} \times 0.257}{\text{全体量 (g)}} \times 100 \quad (2)$$

表 1 微粒子種類

|   | 種類     | メーカー<br>製品名             | 固形分<br>(%) | 粒子径<br>(nm) | 備考         |
|---|--------|-------------------------|------------|-------------|------------|
| a | 酸化チタン  | 石原産業(株)<br>ST-21        | 100        | 20          | 粉末         |
| b |        | テイカ(株)<br>TKD-701       | 17         | 6           | IPA<br>分散※ |
| c | 二酸化ケイ素 | 日産化学(株)<br>MEK-EC-2130Y | 30         | 10-15       | MEK<br>分散※ |
| d |        | 日産化学(株)<br>IPA-ST       | 30         | 10-15       | IPA<br>分散※ |

※IPA 分散はイソプロピルアルコールに、MEK 分散はメチルエチルケトンに微粒子を固形分濃度(%)で分散した液。

表 2 コート液組成

| 試料<br>No. | 微粒子種類            |                  | TiO <sub>2</sub> : SiO <sub>2</sub> |
|-----------|------------------|------------------|-------------------------------------|
|           | TiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> |                                     |
| 1, 2      | -                | c                | 0:100                               |
| 3, 4      | a                | c                | 20:80                               |
| 5, 6      | a                | c                | 50:50                               |
| 7, 8      | b                | c                | 20:80                               |
| 9, 10     | b                | c                | 51:49                               |
| 11, 12    | b                | -                | 100:0                               |
| 13, 14    | -                | d                | 0:100                               |
| 15, 16    | b                | d                | 20:80                               |
| 17, 18    | b                | d                | 51:49                               |

## 2.2 セルフクリーニング試験

セルフクリーニング試験は、JIS R1703-2:2014「ファインセラミックス-光触媒材料のセルフクリーニング性能試験方法-第2部：湿式分解性能」<sup>2)</sup>に準じて行った。吸光度測定には、紫外可視分光光度計（日本分光株式会社製、V-560）を用いた。紫外線照度測定には、紫外線照度計（ウシオ電機株式会社製、UIT-101）を用いた。

2.1 の組み合わせで成膜したそれぞれのポリカーボネート板を試料とした。各試料表面に有機物除去のため、ブラックライト蛍光灯により照度 1 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を 24 時間照射した。その後、底面にシリコーングリースを塗布した試験セル（外径 40mm, 内径 36mm, 高さ 30mm の円筒形）を試料に押し付け、固定した。

試料のメチレンブルー吸着による吸光度低下を防ぐため、試験セル内に 20 μmol/L メチレンブルー溶液を 30mL 注入してカバーガラス（厚さ 1.2mm, 350~360nm の透過率 89~90%, 松浪硝子工業株式会社製）でふたをし、暗所で 12 時間以上 24 時間以内静置することで、試料にメチレンブルーを吸着させた。

静置後に試験セル内のメチレンブルー溶液を取り出し、

新たに 10 μmol/L メチレンブルー溶液を 30mL 注入した。この溶液から一部を取り出して 664nm での吸光度を測定し、その試験液はセル内に戻した。カバーガラスでふたをした後、ブラックライト蛍光灯により照度 1 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、途中 1 時間ごとに取り出して測定波長 664nm での吸光度を測定した。そして同様の吸光度測定を照射後 7 時間まで行った。その結果から式(3)により換算係数 K(μmol/L)を求め、式(4)により照射 t 分後のメチレンブルー溶液の濃度を求めた。

$$K = \frac{10}{\text{Abs}(0)} \quad (3)$$

$$c(t) = K \times \text{Abs}(t) \quad (4)$$

K: 換算係数 (μmol/L)

Abs(0): 10 μmol/L メチレンブルー溶液の吸光度

c(t): t 分後のメチレンブルー溶液の濃度 (μmol/L)

Abs(t): t 分後のメチレンブルー溶液の吸光度

一例として、No. 15 の試験結果について、時間を横軸に、濃度を縦軸にプロットしたグラフの例を図 1 に示す。最小二乗法により傾き a を求めた。

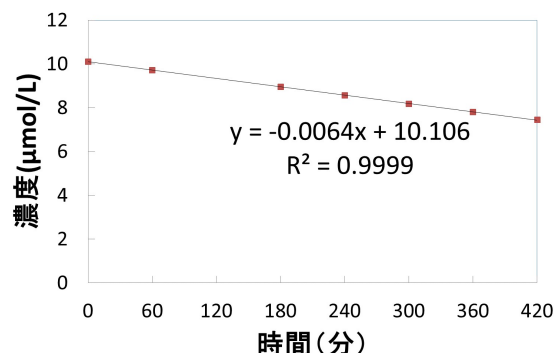


図 1 セルフクリーニング試験結果の一例 (No. 15)

図 1 の試験結果をもとに、式(5)から光照射下での分解活性指数 R<sub>irr</sub> を求めた。

$$R_{irr} = |a| \times 10^3 \quad (5)$$

R<sub>irr</sub>: 光照射下での分解活性指数 (nmol/L/min)

a: 傾き (μmol/L/min)

各試料に対して同様の手順により R<sub>irr</sub> を導出した。

## 2.3 ヘーズ測定

ヘーズ測定には、紫外可視分光光度計（日本分光株式会社製、V-560）と積分球（日本分光株式会社製、ISV-469）を用いた。写真 1 の積分球に、表 3 のように試料と標準反射板を取り付け、波長 380-780nm における試料の全光線透過率 (T<sub>1</sub>)、試料散乱率 (T<sub>4</sub>)、装置散乱率 (T<sub>3</sub>) を測

定した。

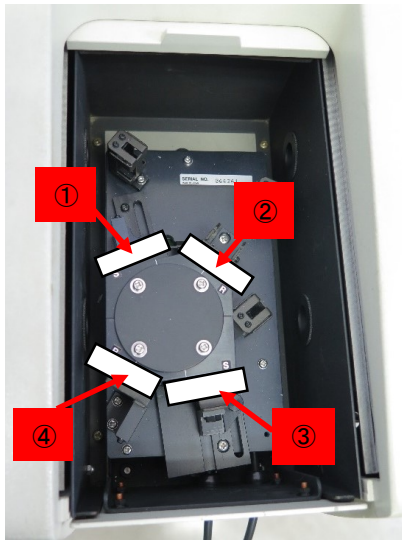


写真1 積分球と試料、標準反射板取り付け位置

表3  $T_t$ ,  $T_4$ ,  $T_3$ の測定方法

|       | ①  | ②  | ③     | ④     |
|-------|----|----|-------|-------|
| $T_t$ | 試料 | なし | 標準反射板 | 標準反射板 |
| $T_4$ | 試料 | なし | なし    | 標準反射板 |
| $T_3$ | なし | なし | なし    | 標準反射板 |

各波長での透過率と、 $S(\lambda)^3$ ,  $y(\lambda)^3$ から、式(6)により、それぞれ  $T_t$ ,  $T_4$ ,  $T_3$ の値を求めた。

$S(\lambda)$ :光源の分光特性 (JIS Z8781-3:2016 表3のD65)

$y(\lambda)$ :視感度 (JIS Z8781-3:2016 表1)

$T(\lambda)$ :各波長での透過率

$$T_t, T_4, T_3 = \frac{\sum_{\lambda=380}^{780} S(\lambda)y(\lambda)T(\lambda)}{\sum_{\lambda=380}^{780} S(\lambda)y(\lambda)} \quad (6)$$

$T_t$ ,  $T_4$ ,  $T_3$ の値から、式(7)により、拡散透過率 ( $T_d$ )を求めた。ヘーズは、式(8)により求めた。

$$T_d = T_4 - T_3 \left( \frac{T_t}{100} \right) \quad (7)$$

$$\text{ヘーズ}(\%) = \frac{T_d}{T_t} \times 100 \quad (8)$$

## 2.4 接触角測定

接触角は、接触角計 (DataPhysics Instruments GmbH 製, OCA-15Pro) によって測定した。一つの試料で2か所測定し、平均値を求めた。

## 2.5 屋外曝露試験

試料 No. 1~6について屋外曝露試験を行った。汚れの評価として試験開始後37, 93, 242日後にヘーズの測定を、試験開始後7, 15, 242日後に接触角の測定を行った。いずれの測定でも、測定前に表面の砂等を除去する目的で、試料を蒸留水につけてこすらずに洗浄し、自然乾燥した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 セルフクリーニング, ヘーズ, 接触角

各試料のセルフクリーニング試験, ヘーズ測定, 接触角測定の結果を表4に示す。

表4 セルフクリーニング, ヘーズ, 接触角の結果

| 試料No. | 引き上げ速度 (mm/s) | 微粒子種類   |         | $TiO_2$<br>:<br>$SiO_2$ | $R_{irr}$ (nmol/L/min) | ヘーズ (%) | 接触角 (°) |
|-------|---------------|---------|---------|-------------------------|------------------------|---------|---------|
|       |               | $TiO_2$ | $SiO_2$ |                         |                        |         |         |
| 1     | 20            | -       | c       | 0:100                   | 1.4                    | 0.5     | 100     |
| 2     | 2             | -       | c       | 0:100                   | 0.7                    | 0.4     | 101     |
| 3     | 20            | a       | c       | 20:80                   | 6.1                    | 9.5     | 101     |
| 4     | 2             | a       | c       | 20:80                   | 3.2                    | 3.5     | 102     |
| 5     | 20            | a       | c       | 50:50                   | 10.1                   | 23.2    | 106     |
| 6     | 2             | a       | c       | 50:50                   | 5.7                    | 8.7     | 105     |
| 7     | 20            | b       | c       | 20:80                   | 5.6                    | 1.7     | 86      |
| 8     | 2             | b       | c       | 20:80                   | 4.1                    | 1.1     | 103     |
| 9     | 20            | b       | c       | 51:49                   | 8.3                    | 4.3     | 116     |
| 10    | 2             | b       | c       | 51:49                   | 6.3                    | 1.6     | 124     |
| 11    | 20            | b       | -       | 100:0                   | 10.2                   | 5.9     | 133     |
| 12    | 2             | b       | -       | 100:0                   | 6.9                    | 2.5     | 133     |
| 13    | 20            | -       | d       | 0:100                   | 0.9                    | 0.5     | 68      |
| 14    | 2             | -       | d       | 0:100                   | 0.4                    | 0.1     | 81      |
| 15    | 20            | b       | d       | 20:80                   | 6.4                    | 4.9     | 42      |
| 16    | 2             | b       | d       | 20:80                   | 4.6                    | 1.3     | 61      |
| 17    | 20            | b       | d       | 51:49                   | 8.3                    | 6.1     | 61      |
| 18    | 2             | b       | d       | 51:49                   | 6.4                    | 2.2     | 95      |

表4のセルフクリーニング試験の結果より、分解活性指数  $R_{irr}$  と引き上げ速度との関係は、引き上げ速度の速い方が分解活性指数  $R_{irr}$  が大きくなった。また分解活性指数  $R_{irr}$  と酸化チタン微粒子比率との関係は、酸化チタン微粒子比率の大きい方が分解活性指数  $R_{irr}$  が大きくなった。

引き上げ速度が20mm/sでは酸化チタン比率20%で、2mm/sでは酸化チタン比率50%で分解活性指数  $R_{irr}$  が5

nmol/L/min (光触媒工業会基準) を超えた。

表4のヘーズ測定の結果より、ヘーズと引き上げ速度との関係は、引き上げ速度の速い方がヘーズが大きくなった。またヘーズと酸化チタン微粒子比率との関係は、酸化チタン微粒子比率の大きい方がヘーズが大きくなった。そしてヘーズと酸化チタン微粒子の種類との関係は、酸化チタン微粒子 a と b では b の方がヘーズが小さくなった。この結果は微粒子 a と b では、粒子径が a の 20nm に対し、b が 6 nm と小さいことがヘーズに影響していると考えられる。しかし、微粒子 a が粉末で、微粒子 b が IPA 中に分散しているスラリー状であるため、b の方が分散が良いことが主な原因であると考えられる。

表4の接触角測定の結果より、二酸化ケイ素微粒子 c を使用したものは、100° 近くの接触角を示すものが多かった。二酸化ケイ素微粒子 d を使用したものは、親水性 (接触角 90° 未満) を示すものが多かった。酸化チタン微粒子 b が 100% は、超撥水性を示した。このような結果の理由はわからなかった。

### 3.2 屋外曝露試験

屋外曝露試験後のヘーズ測定の結果を表5に、接触角測定の結果を表6に示す。

この中で分解活性指数  $R_{irr}$  が5を超えていたのは No. 3, 5, 6 であったが、これらでは屋外曝露試験中にヘーズが減少した。他の試料については屋外曝露試験中のヘーズはほとんど変わらなかった。これらの結果より、酸化チタン微粒子を使用していない試料も含め、いずれの試料において屋外曝露による汚れはほとんどないと考えられる。

接触角については、開始時はすべて撥水性であったが、分解活性指数  $R_{irr}$  が大きな試料で速く親水性に変化することが確認できた。酸化チタン微粒子が入っていない No. 1, 2 も 242 日経過後には接触角約 40° まで親水性に変化したが、この理由はわからなかった。

表5 屋外曝露試験後のヘーズ結果 (%)

| 試料<br>No. | 経過日数 (日) |      |      |      |
|-----------|----------|------|------|------|
|           | 0        | 37   | 93   | 242  |
| 1         | 0.5      | 1.2  | 1.3  | 0.9  |
| 2         | 0.4      | 0.9  | 1.4  | 0.8  |
| 3         | 9.5      | 9.3  | 9.5  | 8.9  |
| 4         | 3.5      | 2.8  | 3.0  | 2.9  |
| 5         | 23.2     | 22.4 | 21.4 | 21.1 |
| 6         | 8.7      | 5.7  | 6.3  | 5.1  |

表6 屋外曝露試験後の接触角結果 (°)

| 試料<br>No. | 経過日数 (日) |    |    |     |
|-----------|----------|----|----|-----|
|           | 0        | 7  | 15 | 242 |
| 1         | 100      | 81 | 82 | 35  |
| 2         | 101      | 87 | 82 | 44  |
| 3         | 101      | 47 | 38 | 14  |
| 4         | 102      | 48 | 48 | 31  |
| 5         | 106      | 18 | 10 | 10  |
| 6         | 105      | 32 | 24 | 24  |

## 4. 結 言

ハードコートしたポリカーボネート板の表面に酸化チタン微粒子と二酸化ケイ素微粒子の成膜において、酸化チタン微粒子比率を増やすとセルフクリーニング効果は大きくなったが、ヘーズ (曇り度) も大きくなった。IPA に分散した酸化チタン微粒子は、粉末の酸化チタン微粒子より分散が良いため、ヘーズを小さくすることができた。

屋外曝露試験 (242 日) では、セルフクリーニング効果の大きな試料は少しヘーズが小さくなったが、酸化チタン微粒子を使用していない試料も含め、いずれの試料においてもヘーズがほとんど変わらなかった。今回の屋外曝露試験では、酸化チタンのセルフクリーニングによる差はみられなかった。

## 文 献

- 1) 辻井薫: 超撥水と超親水, 米田出版, 2009, p122-123.
- 2) JIS R1703-2:2014 「ファインセラミックス-光触媒材料のセルフクリーニング性能試験方法-第2部: 湿式分解性能」
- 3) JIS Z8781-3:2016 「測色-第3部: C I E 三刺激値」