

# 酸化チタン光触媒を利用した新しい膜材料の防汚性評価 —膜構造用膜材料の汚れ評価に関する研究(その5)—

豊田 宏\*1、河村、徹\*1、鳥居 壮\*2

## 梗 概

膜材料の防汚性を向上するために、光触媒活性を有する酸化チタンを膜材料A種およびC種の表面にコーティング加工した。これらの防汚性評価は、屋外暴露試験により行った。酸化チタンコーティング膜材料は、汚れが表面に残存せず、従来の膜材料に比べてきわめて優れた防汚性を示した。また、酸化チタンコーティング膜材料に対する促進汚れ試験方法を検討し、短期間で防汚性の評価が可能となった。

### 1. はじめに

ユニークな構造形態が容易に、そして自由自在に創造出来る膜構造建築物は、主材料である膜材料の汚れが美観を損なうという重要課題が残っている。前報ではこれら膜材料の防汚性を評価する目的で、各種膜材料について主に屋外暴露試験を実施し、防汚性評価法の検討、防汚加工の効果の確認、地域差による汚れ付着程度、さらには暴露角度の影響など、詳細に検討を行ってきた[1-3]。特に、汚れが付着しやすい塩化ビニル樹脂(PVC)がコーティングされた膜材料の防汚法として、フッ素フィルムをラミネートする方法が最良であることが、確認されている。これは、膜材料A種(四フッ化エチレン樹脂がコーティングされたガラス繊維織物)と同等の防汚性能を有するが、いずれの膜材料も屋外暴露試験場所によっては汚れが付着し、根本的な防汚対策となっている訳ではない[2]。

一方、防汚性を評価するための屋外暴露試験は、気象および環境条件より支配されるだけでなく、試験時間が長期にわたるといふ二つの問題点がある。そこで、同一の条件で少しでも早く防汚性評価を行う目的で、促進汚れ試験について検討し、良好な結果が得られたことを報告した[4]。

ところで、最近の新たな防汚対策として、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )の光触媒活性を応用した手法が注目されている。酸化チタンは、400nm以下の紫外線が照射されると、有機物に対して酸化または還元反応をもたらす触媒として働く[5]。また、酸化チタンの光触媒作用は、防汚以外にも殺菌、消臭などの多機能

の分野で効果が認められている[6]。工業用の酸化チタンには、アナターゼとルチルの2種類の結晶形があり、光化学活性はアナターゼの方が強く、暴露による材料に対する劣化作用もルチルより早いことはよく知られている[7]。

本研究では、防汚対策のために膜材料A種および膜材料C種に対して、酸化チタンをコーティング加工した。防汚性評価は、屋外暴露試験により行い、他の膜材料とも比較した。屋外暴露試験後の試料の汚れ評価は、色差( $\Delta E$ )測定により行った。また、酸化チタンコーティング膜材料の促進汚れ試験を、新たに検討し発案した。

### 2. 実験材料ならびに方法

#### 2-1 試料

実験には膜材料A種(基布:ガラス繊維、コーティング材:四フッ化エチレン樹脂(PTFE))および膜材料C種(基布:ポリエステル、コーティング材:塩化ビニル樹脂)を用い、試料とした。表-1に試料の概略および防汚法について示す。

なお、試料bは、酸化チタンの光触媒作用による激しい酸化分解反応からコーティング材であるPVCを保護するため、接着層を設けて、その上に酸化チタン光触媒層が設けられている[8,9]。

一方、試料fのフッ素樹脂であるPTFEは、酸化されないため酸化チタン粉末を分散させても強度低下は起こらならないと予想され、ここではPTFE粉末及びアナターゼ型酸化チタン微粒

\*1 太陽工業株式会社

\*2 元 太陽工業株式会社

子を含むディスパージョンを表面に塗布している [10,11]。

表-1 屋外暴露試験に用いた試料の概要

試料名	防汚法	コーティング材
a	無処理	PVC* <sup>1</sup>
b	TiO <sub>2</sub> * <sup>2</sup> コーティング	PVC
c	PVF* <sup>3</sup> フィルムラミネート	PVC
d	PVDF* <sup>4</sup> コーティング	PVC
e	PTFE* <sup>5</sup>	
f	PTFE+TiO <sub>2</sub>	

- \*1 PVC : Polyvinyl chloride (塩化ビニル樹脂)
- \*2 TiO<sub>2</sub> : Titanium dioxide (酸化チタン)
- \*3 PVF : Polyvinyl fluoride (フッ化ビニル樹脂)
- \*4 PVDF : Polyvinylidene fluoride (フッ化ビニリデン樹脂)
- \*5 PTFE : Polytetrafluoroethylene (四フッ化エチレン樹脂)

### 2-2 屋外暴露試験 I

屋外暴露試験は、試料 a、試料 b、試料 e、および試料 f を用いて太陽工業株式会社 枚方工場で幅 30cm×長さ 60cm の試験片を、特に荷重をかけずに南面 45° に設置した暴露台に取り付けて 1 年間行った。

### 2-3 屋外暴露試験 II

図-1 に示すように太陽工業株式会社 東松山工場 (埼玉県東松山市) において各試料を用いてモデルテントを製作し、屋外暴露試験を実施した。大きさは W2828×L2000×H3000mm(軒高 2000)である。屋外暴露試験には、試料 a~試料 d を用いた。

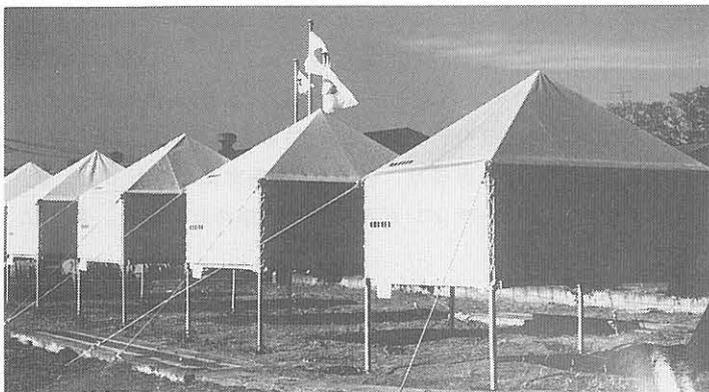


図-1 モデルテントによる屋外暴露試験 II の実施状況 (埼玉県東松山市)

### 2-4 促進汚れ試験

促進汚れ試験は、前報の通り綿研式回転型汚れ試験機を用いて行った [4]。試料の前処理は、70℃で、60分間恒温槽中に放置した。促進汚れ試験の条件は、70℃の状態です試験機の筒を 1 時間回転させた。表-2 に促進汚れ試験に使用した標準汚れ物質の成分及び質量比 (JIS L 1023 に準拠) を示す。

### 2-5 促進暴露試験

促進暴露試験は、スガ試験機 (株) 社製低温サイクルキセノ

ン・ウェザーメーター WEL-75X-LHP-B・Ec 型を用いた。キセノンランプの定格電力は、7.5kw(180 W/m<sup>2</sup> at 300~400nm)、ブラックパネル温度 63℃、槽内湿度 50%RH、スプレー噴霧は、光照射 120 分中 18 分間の条件下で試験を実施した。

表-2 標準汚れ物質の成分及び質量比

成分	質量比 %
ピートモス	40
ポルトランドセメント (JISR 5210)	17
はくとう土 (JIS K 8746)	17
けいそう土 (JIS K 8330)	17
カーボンブラック (JIS K 5107)	0.1
フェライト用酸化鉄 (III) (JIS K 1462)	0.15
ヌジュール	8.75

### 2-6 測色

測色は、自記分光光度形 (株) 日立製作所製 U-3410 を使用し、三刺激値 (X, Y, Z) を求めた。試料は南面 45° で屋外暴露した面から 4cm×6cm に切断した。測定波長範囲は 380~780nm、標準光源は C、および 2 度視野とした。ΔE は L\*a\*b\* 表色系により求めた。3 枚の試料について測定し、平均値で示した。

## 3. 結果および考察

### 3-1 屋外暴露試験 I による防汚性評価

図-2 に枚方市で屋外暴露試験を 1 年間行った後の、ΔE 測定結果を示す。試料 a (PVC に処理なし) は、屋外暴露時間とともに ΔE は、増加し続け、1 年間後では 20 以上となることがわかる。また、試料 e (PTFE に処理なし) の ΔE は、10 未満で推移している。この試料 e の結果は、前報 [2] と同様の傾向であり、一般に使用されている膜材料の中では防汚性は良いと評価されている。一方、試料 a および試料 e に酸化チタンをそれぞれコーティングした試料 b と試料 f は、ΔE が 2 以下であり優れた防汚効果が確認された。

また、図-3 および図-4 でも示すように、屋外暴露試験を 1 年間行っても試料 b と試料 f には汚れは付着していないことがわかる。

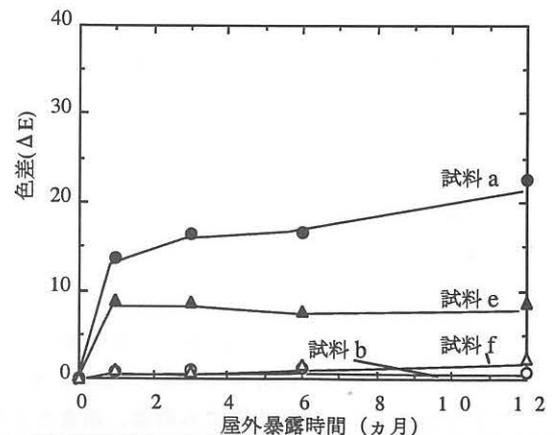


図-2 屋外暴露試験後の色差測定結果 (大阪府枚方市)

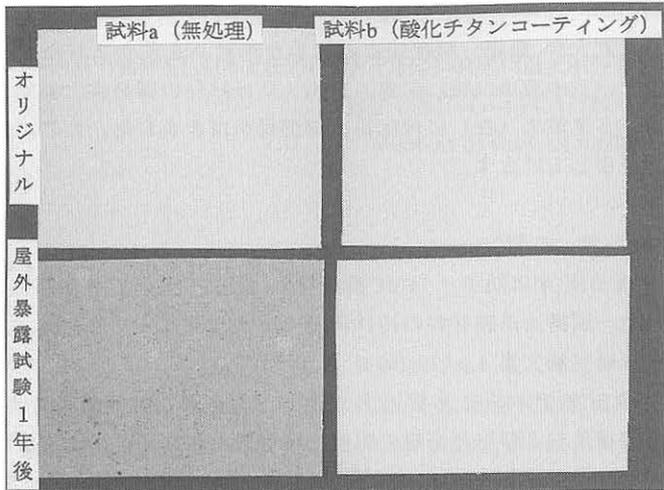


図-3 屋外暴露試験1年後のPVCコーティング試料

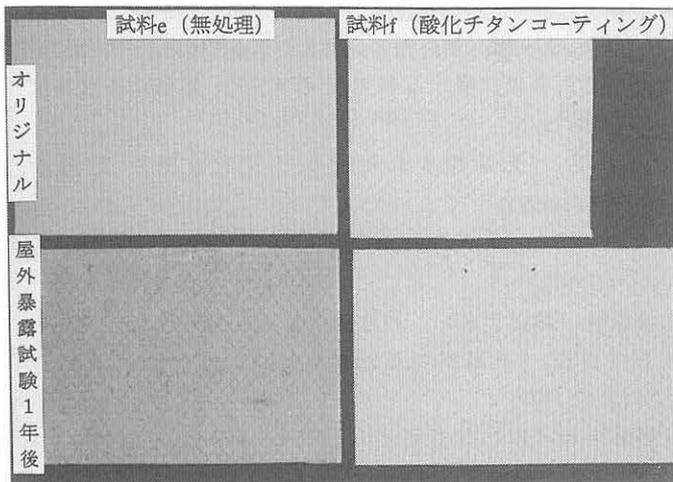


図-4 屋外暴露試験1年後のPTFEコーティング試料

### 3-2 屋外暴露試験 IIによる防汚性評価

図-5に防汚法を異にする4種類のPVCコーティング膜材について、モデルテントで屋外暴露試験を5カ月間行った後の $\Delta E$ 測定結果を示す。試料aの $\Delta E$ は増加が続き5カ月で35であり、防汚性は最も悪い。次に、試料d(PVDFコーティング)、試料c(PVFフィルムラミネート)の順で防汚性が良くなるが、防汚性が良いとされていた試料cでも $\Delta E$ は10前後であることがわかる。しかしながら、図-2と同様に試料bは $\Delta E$ に変化がなく、汚れの付着が認められない(図-6、図-7)。また、図-6の試料a、試料cで見られるように、通常、テント側面に雨筋が付き、汚れとして問題となるが、試料bでは雨筋も全く観察されないこともわかった。なお、試験場所である東松山市は、東京に続いてPVCコーティングの膜材料に汚れが付着しやすい所である[2]。

以上の屋外暴露試験による結果から、酸化チタンをコーティング膜材料は、汚れが全く付着しないことが明かになった。これは、前述したように酸化チタンの光触媒反応において、酸化チタンが光励起されたときに持つ強い酸化力により、汚染物質の酸化分解を行うためである[12]。

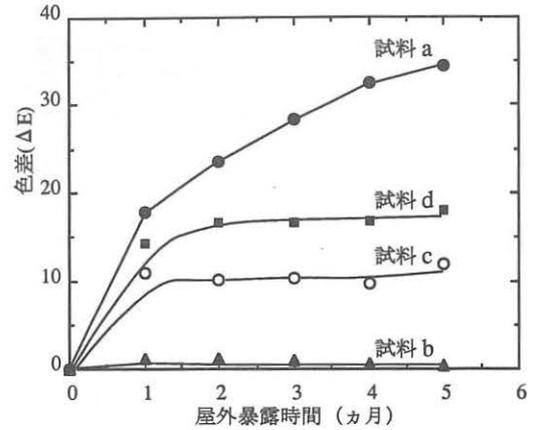


図-5 屋外暴露試験後の色差測定結果 (埼玉県東松山市)

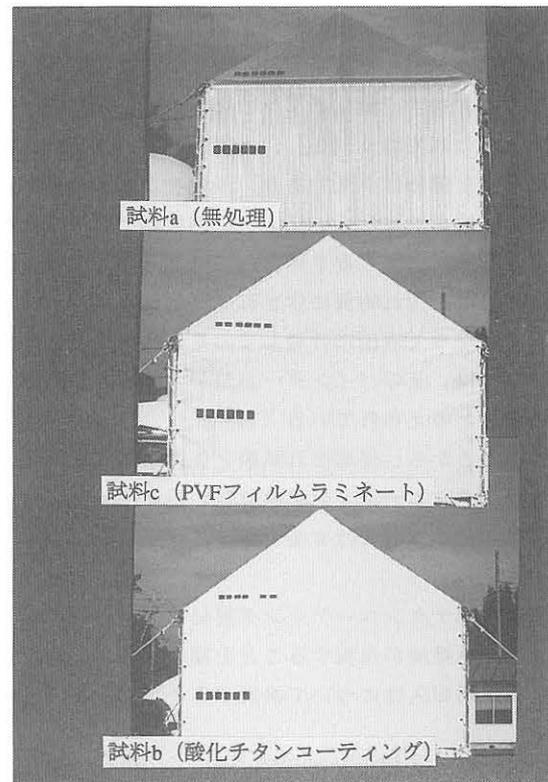


図-6 屋外暴露試験5カ月後のモデルテントの状況

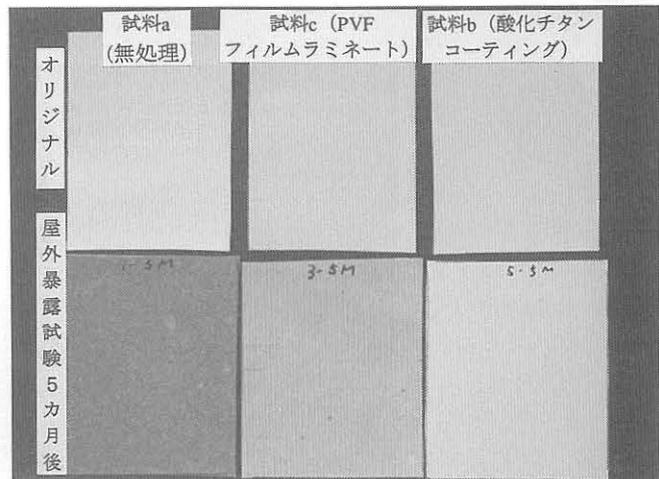


図-7 屋外暴露試験5カ月後のPVCコーティング試料

### 3-3 酸化チタンコーティング膜材料の促進汚れ試験 方法の検討

酸化チタンコーティング膜材料も含めた膜材料の防汚性評価を行うには、上述のような屋外暴露試験を1カ月以上実施する必要がある。そこで、膜材料の促進汚れ試験法を開発し、その有効性を示した〔4〕。

本研究においても試料aと試料bについて上記促進汚れ試験を試みたが、両者とも汚れ物質が残存したままの状態であり、顕著な差異は認められなかった。理由として、上記試験では光照射が与えられないため、酸化チタンの酸化分解反応が起らないからである。

そこで、光照射が及ぼす影響を以下の実験により検討した。まず、促進汚れ試験により試料aと試料bに汚れ物質を付着させた。次に、これら汚れ物質が付着した試料を、キセノン・ウェザーメーターである促進暴露試験機に所定時間投入し、紫外線を照射した。その結果、試料bは、紫外線照射を1日間行うと汚れ物質が消失するが、試料aは汚れ物質が残存することが観察によりわかった(図-8)。

ところで、通常、酸化チタンは光照射により有機物を酸化分解すると言われており〔13〕、本実験で用いた汚れ物質(表-2)には、有機物は少量であり、無機物が多く含まれる。しかしながら、酸化チタンコーティング膜材料に付着した汚れ物質は、紫外線照射により取り除かれているという実験結果が得られた。これは、汚れ物質に含まれる油物質(ヌジュール)がバインダーとなって表面に付着しており、酸化チタンコーティング膜材料では、そのバインダーが分解されるために防汚性が発現するためと考えられている〔14〕。

以上のことから、促進汚れ試験と促進暴露試験の組合せにより、酸化チタンコーティング膜材料の促進汚れ評価が2日間でも可能となり、本試験法は有効であることを示した。

今後、酸化チタンコーティング膜材料を用いることで、汚れない膜構造建築物が出現することを期待する。同時に、これら膜材料の長期耐久性について検討する予定である。

### 謝 辞

東京大学 藤嶋 昭教授には貴重な御意見を頂きました。また、日本曹達(株)阿部 真治氏には試料の御提供、御助言を、日東電工(株)には試料の御提供を頂きました。ここに感謝を申し上げます。

### 〔参考文献〕

1. 豊田宏,米田順子,「PVC膜材料の汚れ付着に及ぼす色彩的効果—膜構造用膜材料の汚れ評価に関する研究(その1)—」,膜構造研究論文集,8,p.119(1994).
2. 豊田宏,山本拓也,多賀正,鳥居壮,「膜材料の汚れ評価における地域差および防汚処理の影響—膜構造用膜材料の汚れ評価に関する研究(その2)—」,膜構造研究論文集,8,p.125(1994).
3. 豊田宏,山本拓也,「膜材料の汚れに及ぼす暴露角度および構造—膜構造用膜材料の汚れ評価に関する研究(その3)—」,膜構造研究論文集,8,p.133(1994).
4. 豊田宏,鳥居壮,「膜材料の促進汚れ試験の検討—膜構造用膜材料の汚れ評価に関する研究(その4)—」,膜構造研究論文集,10,p.87(1996).
5. 藤嶋昭,「光励起された酸化チタン表面」,応用物理,64,p.803(1995).
6. 藤嶋昭,橋本和仁,渡部俊也「光クリーン革命」,(株)シーエムシー(1997).
7. 清野学,「酸化チタン」,技法堂出版,p.177(1991).
8. 吉本哲夫,「光触媒の基材表面への固定化法」,工業材料,45,p.62(1997).
9. 藤嶋昭,橋本和仁,渡部俊也,「光クリーン革命」,p.127(株)シーエムシー,(1997).
10. 橋本和仁,藤嶋昭,「光が当たるときれいになる材料」,現代化学,8,p.23(1996).
11. 特開平9-207289(日東電工株式会社).
12. 橋本和仁,藤嶋昭,「光触媒反応を利用した環境汚染物質の除去」,化学装置,4,p.77(1996).
13. 橋本和仁,藤嶋昭,「半導体を用いた紫外線照射による光分解」,用水と排水,36,p.851(1994).
14. 橋本和仁,藤嶋昭,「汚れが自然に落ちるガラスを開発」,化学と工業,48,p.1256(1995).

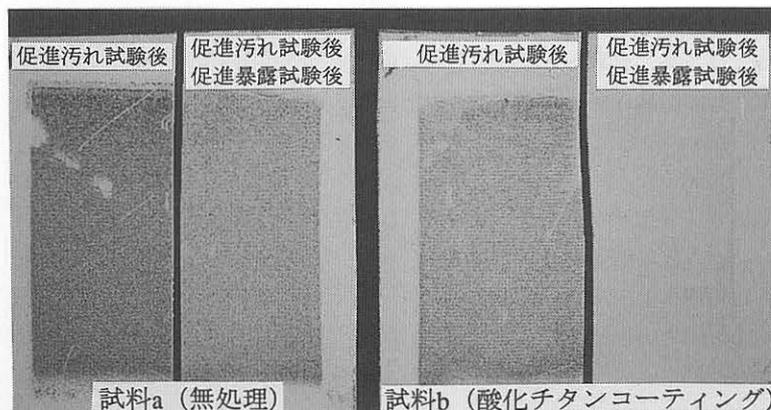


図-8 促進汚れ試験と促進暴露試験した後のPVCコーティング試料

---

**EVALUATION OF DIRT-REPELLENT PROPERTY OF NEW MEMBRANE MATERIALS  
BY USING TITANIUM DIOXIDE PHOTOCATALYST**

—Evaluation of stain of membrane materials for membrane structures (Part.5)—

Hiroshi Toyoda\*<sup>1</sup>, Tohru Kawamura\*<sup>1</sup> and Tsuyoshi Torii\*<sup>2</sup>

**SYNOPSIS**

Surfaces of coated fabrics (Class A and Class C membrane materials) were treated with titanium dioxide having photocatalytic effect to enhance their dirt-repellent property.

Evaluation of the dirt-repellent property was conducted by outdoor exposure tests.

The test results showed that the coated fabrics top-coated with titanium dioxide had collected almost no dirt.

The fabrics were by far superior in dirt-repellent property than ordinary coated fabrics without titanium dioxide treatment.

An accelerated dirt process test method for coated materials with a top-coat of titanium dioxide was also studied which has made possible a faster dirt-repellent property evaluation.

---

\*1 Taiyo Kogyo Corporation      \*2 Formerly with Taiyo Kogyo Corporation