

酸化チタン光触媒を用いた膜材料の防汚性及び耐久性評価 —膜構造用膜材料の汚れ評価に関する研究(その6)—

豊田 宏*1、鳥居 壮*1

梗 概

膜材料の防汚性向上のための酸化チタン光触媒をコーティング加工した膜材料(塩化ビニル樹脂コーティングポリエステル織物)の屋外暴露試験を継続し、防汚性評価を行った。優れた防汚性は屋外暴露2年間でも維持している。これらの膜材料の耐久性評価を、促進暴露試験機を用いて行ったところ、酸化チタンをコーティング加工した膜材料は、加工していない膜材料に比べて耐久性が向上することがわかった。この理由は、酸化チタン層が紫外線を吸収し、塩化ビニル樹脂を保護するためであることを示唆している。

1. はじめに

膜構造建築物用膜材料の汚れ評価の一連の研究[1-5]の中で、前報[5]では、新しい防汚処理技術である酸化チタン(TiO_2)光触媒を膜材料に適用し、酸化チタンをコーティング加工した膜材料A種および膜材料C種では、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すことを述べた。

また、より早く防汚性を評価する目的で、酸化チタンをコーティング加工した膜材料についても有効な促進汚れ試験法を見出した。酸化チタン光触媒を用いた防汚・抗菌・消臭などの新しい機能を活用して、様々な用途において快適空間を創造することを“光クリーン革命”と呼んでいる[6]。

一方、このような新技術である酸化チタンをコーティング加工した膜材料の種々の性質について検討する必要があり、特に光触媒による防汚効果がどの程度維持するかに関する耐久性の情報は無く、解明すべき点が数多く残されている。塩化ビニル樹脂(PVC)がコーティングされた膜材料に酸化チタン光触媒をコーティング加工する場合、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[7,8]。酸化チタン自身は無機物で、かつ紫外光吸収による触媒として働くため、その耐久性上の問題はないと考えられる。しかしながら、膜材料に酸化チタンをコーティング加工した場合、複合材料としての長期耐久性の把握が製品保証

上、不可欠になる。

一般に、PVCがコーティングされた膜材料の耐久性は7~10年と言われており[9,10]、屋外暴露試験後の力学特性を調査した実績・報告例がある[11-14]。従って、本研究においても出きるだけ長期間の耐久性のデータを収集することが望まれる。本実験では、酸化チタンをコーティング加工した膜材料の屋外暴露試験を2年間行い、防汚性を評価した。次に、人工的な環境条件のもとで強制的に劣化させる促進暴露試験を行った後、構造計算上最も重要である引張強度を測定するとともに、走査型電子顕微鏡(SEM)によって膜材料の表面形態及び引張破断面を観察し、酸化チタンをコーティング加工した膜材料と加工していない膜材料の耐久性を比較・検討した。

2. 実験材料ならびに方法

2-1 試料

酸化チタンをコーティング加工した膜材料の防汚性を屋外暴露試験により評価するため、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:PVC)を用い、試料とした。これらは前報[5]に使用したものと同一である。表-1に試料の表面処理について示す。

*1 太陽工業株式会社

表-1 屋外暴露試験に用いた試料の概要

試料名	表面処理
A	PVC* ¹ に無処理
B	PVCにTiO ₂ * ² コーティング加工
C	PTFE* ³ に表面に無処理
D	PTFE+TiO ₂ コーティング加工

*1 PVC: Polyvinyl chloride (塩化ビニル樹脂)
 *2 TiO₂: Titanium dioxide (酸化チタン)
 *3 PTFE: Polytetrafluoroethylene (四フッ化エチレン樹脂)

2-2 屋外暴露試験

屋外暴露試験は、各試料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2年間行った。

2-3 防汚性評価方法

測色は、自記分光光度計(株)日立製作所製U-3410を使用
 し、三刺激値(X,Y,Z)を求めた。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。色差(ΔE)はL*a*b*
 表色系により求め、防汚性評価に用いた。

2-4 電子顕微鏡(SEM)観察

日本電子(株)製走査型電子顕微鏡(JSM-5200LV)を用い、サ
 ンヨー電子(株)QUICK COATER(SC-701型)により試料に金蒸着
 を施した後、加速電圧15~25kvで観察した。

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・Ee型を用いた。キセノ
 ンランプの定格電力は、7.5kw(180W/m² at 300~400nm)、ブラ
 ックパネル温度63°C、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。

2-6 引張試験

引張試験装置は(株)島津製作所製オートグラフ(AG-2000D)
 を使用した。JIS L 1096ストリップ法に準拠し、試料巾3cm、
 試料長30cm、つかみ間隔20cm、引張速度20cm/minの条件で
 測定した。

2-7 吸光度測定

自記分光光度計(株)日立製作所製U-3410を使用し、紫外
 -可視光の吸収スペクトルを測定した。

3. 結果および考察

3-1 屋外暴露試験による防汚性評価

前報[5]に続き、屋外暴露試験を2年間行い、試料のΔEを
 測定した結果を図-1に示す。試料AのΔEは、増加し続け1
 年間後では20以上になり、2年後でも大きな変化は見られな
 い。ΔEは20以上で“顕著に汚れている”と判断される[15]。
 また、試料CのΔEは、10未満で推移しており、“やや汚れて
 いる”と判断される。一方、酸化チタンをコーティング加工し

た試料Bと試料Dは、2年経過後もΔEが2以下であり優れた
 防汚効果が維持している。ΔEは5以下で“ほとんど汚れてい
 ない”と判断される[15]。

また、図-2および図-3にイニシャル及び屋外暴露試験2
 年後の試料表面のSEM写真を示す。試料Aのイニシャルは特
 徴的な形態はなく、屋外暴露試験2年後でも汚れ物質の付着が
 観察される程度で、クラックなどの劣化現象は認められない。
 試料Bのイニシャルにはクラックを有する1μm程の薄膜が観
 察される。これは酸化チタンのコーティング層である。屋外暴
 露試験2年の試料表面ともイニシャルとの差異は特になく、劣
 化は認められず、酸化チタンコーティング層に1μm前後の
 微小粒状物が僅かに付着している程度である。

以上より、酸化チタンをコーティング加工した膜材料は2年
 間の屋外暴露試験においても、優れた防汚効果が維持されるこ
 とがわかった。

しかしながら、長期耐久性については更に継続して観察する必
 要があると思われる。

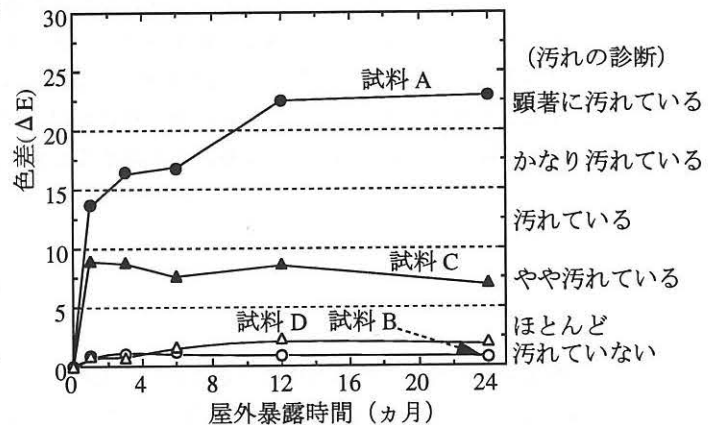


図-1 屋外暴露試験2年後の色差測定結果
 (大阪府枚方市にて実施)

3-2 促進暴露試験による耐久性評価

上述したように短期間の屋外暴露試験では酸化チタンをコー
 ティング加工した膜材料の耐久性予測ができないため、促進暴
 露試験を行うことにした。しかしながら、試験機の光源の種類
 (サンシャインカーボン、紫外線カーボン、キセノン)[16]、
 温度条件、照射エネルギーなどが異なる場合が多い[17]。し
 たがって、このような耐候性評価では試験結果に差異を生ずる
 可能性が大きく、普遍的な取扱いが難しいのが現状である。本
 実験では、現在知られている光源中で太陽光によく近似した分
 光分布を持っているキセノンアークランプ[17]を使用した。
 実験には、テント倉庫に一般に使用される膜材料(PVCをコー
 ティングしたポリエステル繊維平織物)に、酸化チタンをコー
 ティング加工した膜材料を用いた。この膜材料の酸化チタンの
 有無による耐久性の比較を、促進暴露試験後の引張強度測定と
 SEMによる表面及び引張破断面の観察により行った。
 なお、テント倉庫用膜材料の耐久性は約7年とされている[10]。
 本実験にこの膜材料を採用した理由は、通常の膜材料C種に比
 べてPVCの厚さが薄く、劣化が早く進展するため、耐久性が比

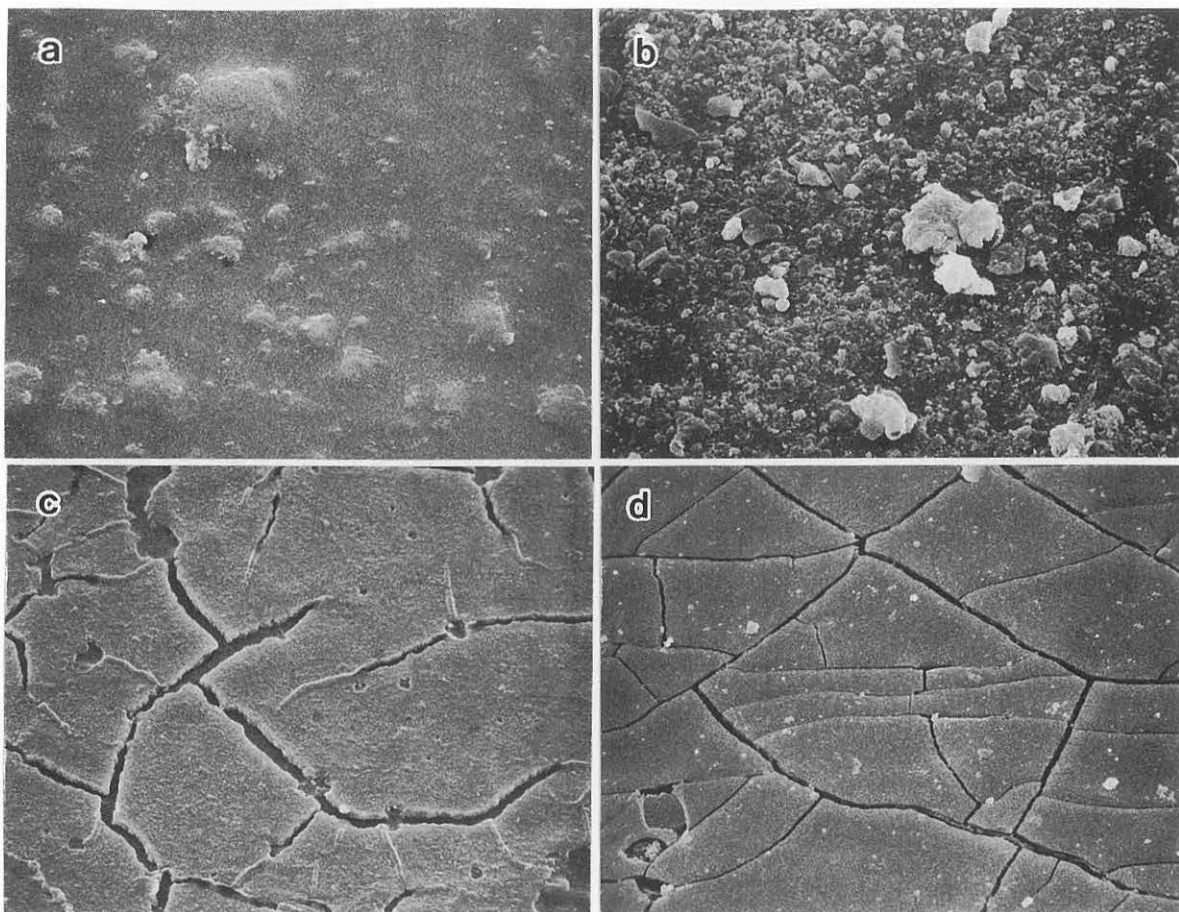


図-2 PVCコーティング膜材料表面の走査型電子顕微鏡写真

- a: 試料 A(PVC無処理) イニシャル
- b: 試料 A(PVC無処理) 屋外暴露2年後
- c: 試料 B(PVCにTiO₂コーティング加工) イニシャル
- d: 試料 B(PVCにTiO₂コーティング加工) 屋外暴露2年後

10 μm

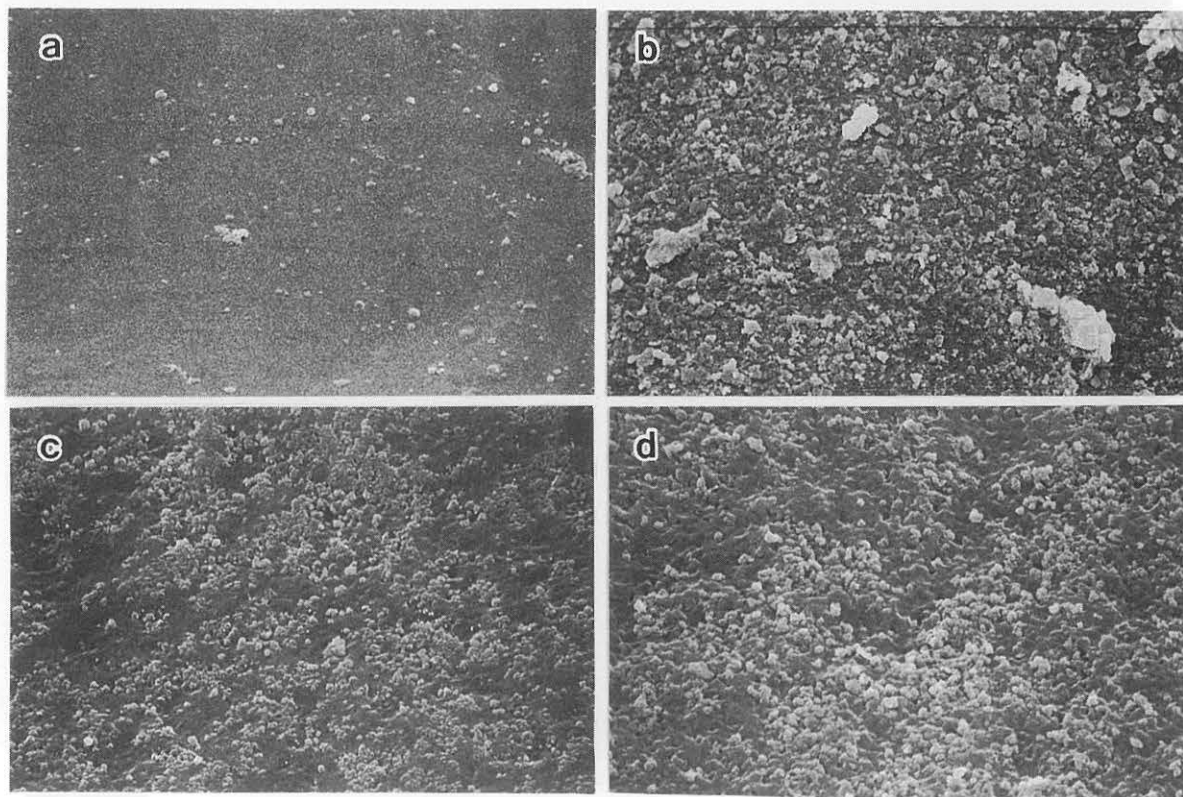


図-3 PTFEコーティング膜材料表面の走査型電子顕微鏡写真

- a: 試料 C(PTFE無処理) イニシャル
- b: 試料 C(PTFE無処理) 屋外暴露2年後
- c: 試料 D(PTFE+TiO₂コーティング加工) イニシャル
- d: 試料 D(PTFE+TiO₂コーティング加工) 屋外暴露2年後

5 μm

的早く評価できるためである。酸化チタンコーティング加工していない試料は、重量 $570\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ 0.48mm で、酸化チタンコーティング加工した試料は、重量 $568\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ 0.48mm である。酸化チタン層及び接着層の厚さは $1\ \mu\text{m}$ 程度であるためコーティング加工に伴う厚さ、重量への影響はないと考えられる。共に織糸密度は、たて 55、よこ 45 本/インチのポリエルテルスパン糸の基布が使用されている。

図-4 に促進暴露試験 1000 時間後の試料表面の SEM 写真を示す。酸化チタン表面では僅かに剥がれ (写真中矢印) などがある程度で、顕著な劣化現象は認められない。一方、酸化チタンをコーティング加工していない試料の PVC 表面はクラックや樹脂の剥がれなどの劣化現象が観察され、両者に劣化状態の差異が認められた。

次に、促進暴露試験 1000 時間後の引張強度保持率を図-5 に示す。引張強度保持率は、酸化チタンコーティング加工していない試料では、500 時間後で 80%、1000 時間後で 70% に低下している。なお、耐久性評価において、促進暴露試験と屋外暴露試験の相関性を明らかにしておく必要がある。同じテント倉庫用膜材料の屋外暴露試験 [18] および本実験での促進暴露試験における暴露時間と引張強度保持率の関係を指数回帰式

[19] ($y = a \exp(bx)$) にあてはめ、文献 [18] と同様の手法で調べた。その結果、1 年間の屋外暴露試験が約 200 時間の促進暴露試験に対応することが計算によりわかった。従って、本実験に用いた促進暴露試験機における 1000 時間は、屋外暴露試験 5 年に相当できるものと考えられる。

一方、酸化チタンをコーティング加工した試料の引張強度保持率は、促進暴露試験 1000 時間においても 85% であり、酸化チタンをコーティング加工していない試料に比べて劣化が少なく、耐久性が向上することが認められた。PVC がコーティングされた膜材料の屋外・促進暴露による引張強度低下の原因としては、試料表面から内部に紫外線が透過し、基布であるポリエステルに影響を及ぼすことが考えられる。図-6 はテント倉庫用膜材料を促進暴露試験を 1000 時間行った試料の引張破断後のポリエステルの形態をインシャルのそれと比較したものである。インシャルでは、典型的なポリエステルの延性破壊 [20] であることがわかる。酸化チタンをコーティング加工した試料のそれも、ほぼ延性破壊を示している。これに対して、酸化チタンをコーティング加工していない試料では、劣化に伴う脆性破壊 [21] により破断していることが観察される。以上のことから、PVC 上の酸化チタン層が、テント倉庫用膜材料の耐久性に影響を与えることが確認された。

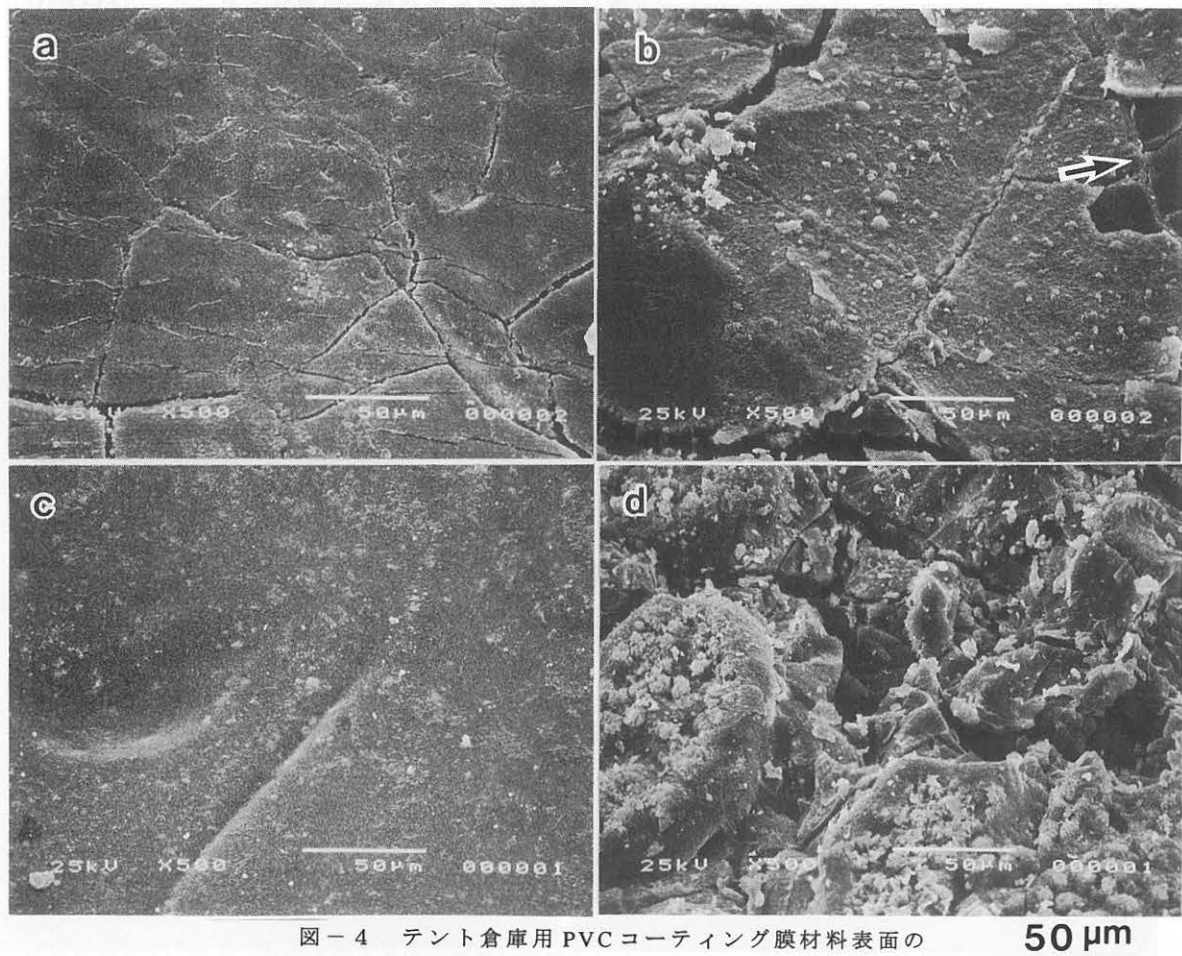


図-4 テント倉庫用 PVC コーティング膜材料表面の走査型電子顕微鏡写真

50 μm

- a: PVC に TiO_2 コーティング加工 イニシャル
- b: PVC に TiO_2 コーティング加工 促進暴露試験 1000 時間後
- c: PVC 無処理 イニシャル
- d: PVC 無処理 促進暴露試験 1000 時間後

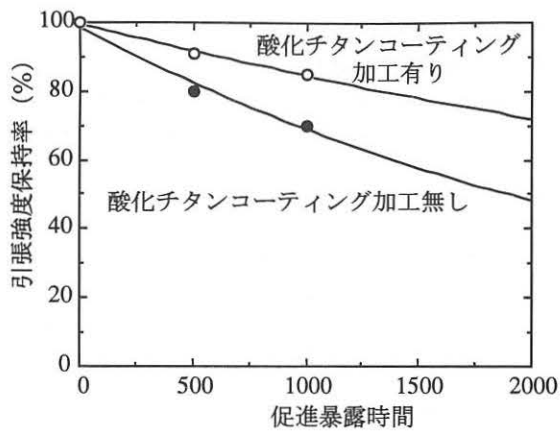


図-5 テント倉庫用 PVC コーティング膜材料の促進暴露試験後の引張強度保持率

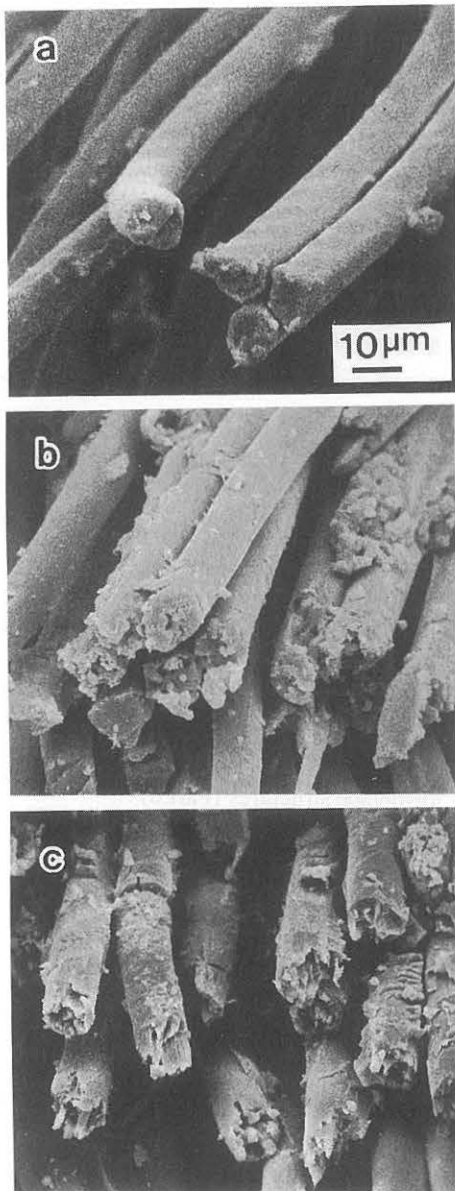


図-6 テント倉庫用 PVC コーティング膜材料のポリエスチレンの引張破断面の走査型電子顕微鏡写真

- a: イニシャル
- b: PVCに TiO_2 コーティング加工 促進暴露試験 1000時間後
- c: PVC無処理 促進暴露試験 1000時間後

3-3 吸光度

元来、酸化チタンは紫外線吸収材料として使われている〔22〕。その一方では、紫外光（400nm以下）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〔23〕のために、本研究のように膜構造用膜材料への防汚対策として応用している〔5〕。言い換えれば、膜材料に酸化チタンを適用することは防汚対策のみならず、その下地である PVC を紫外線劣化から保護する働きを持つことが十分予想できる。また、PVCは320nmを中心にした紫外線に対して吸収し、劣化する〔24〕。そこで、テント倉庫用膜材料の酸化チタンをコーティング加工した試料と酸化チタンをコーティング加工していない試料のイニシャルの紫外可視光の吸収スペクトルの測定を試みた。図-7に測定結果を示す。この図からわかるように400nm以下の紫外領域における吸光度は、酸化チタンをコーティング加工した試料が酸化チタンをコーティング加工していない試料に比べて高くなっている。すなわち、PVC膜材料に酸化チタンをコーティング加工すると、酸化チタン層が紫外線を吸収する役割を演じ、その結果、紫外線からPVC膜材料を保護するため、耐久性向上に影響を及ぼすことを示唆している。

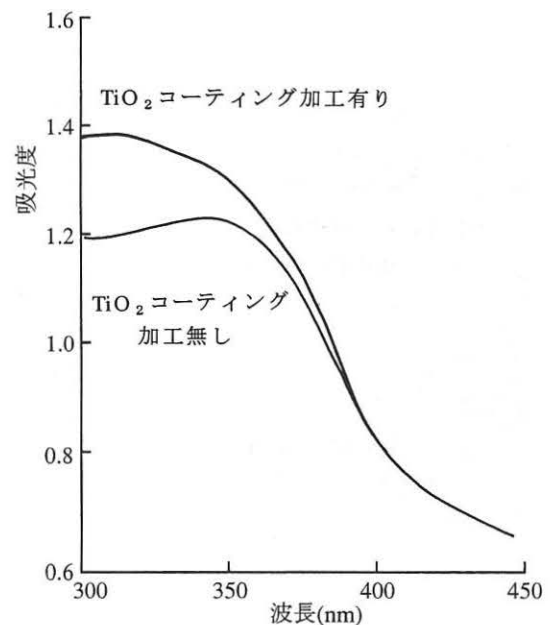


図-7 テント倉庫用 PVC コーティング膜材料の吸収スペクトル

[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. 豊田宏,河村徹,鳥居壮,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)—,膜構造研究論文集,11,p.69(1997).
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. 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).
8. 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).
9. M. P. Ansell and B. Harris, Fabrics-Characteristics and testing, Air-Supported Structures: The State of the Art, Institution of Structured Engineers, London, 8, p. 121(1980).
10. 楡木堯, 豊田宏,膜構造建築物用膜材料の屋外暴露試験結果,日本仕上学会学術講演会研究発表論文集,117(1991).
11. 鳥居壮,テント・膜構造材料の耐候性,繊維学会誌,40,p.509(1984).
12. W. Krummheuer, Weathering behaviour of vinyl coated industrial polyester fabrics, J. Coated Fabrics, 13, p. 108(1983).
13. 本橋健司,豊田宏,屋外暴露および促進暴露によるテント倉庫用膜材料の劣化性状,日本建築学会大会梗概集,p.435(1981).
14. M. P. Ansell, The degradative effect of boiling water on polyester fabrics in a PVC-coated fabric, J. Coated Fabrics, 14, p. 242(1985).
15. 「膜構造建築物の維持保全指針・同解説—膜体等・鋼製部材編—」 社団法人日本膜構造協会,p.50(1988).
16. 須賀長市, 耐候耐光試験と測色法の発展,繊維工学,46,p.10(1993).
17. 渡辺幸雄,促進耐候性評価手法の今後と課題,マテリアルライフ,1,p.64(1989).
18. 豊田宏,坂部寛,伊藤孝,小西孝,鳥居壮,繊維補強膜材料の暴露条件と耐候性の関係について,繊維学会誌,50,p.484(1994).
19. 福多健二,長塚惟宏,代田忠,吉川喜治,鈴木智,窪田大,西村興男,服部滋,耐候性における地域差及び促進試験機差,第15回高分子研究成果発表会資料,(財)日本産業技術振興協会,p.165(1979).
20. J. W. S. Hearle, B. Lomos, W. D. Cooke, and I. J. Duerden, 「Fiber Failure and Wear of Materials」, Ellis Horwood Limited, p.48(1989).
21. 豊田宏,呉嵩,鳥居壮,テント倉庫用 PVC コーテッド膜材料の耐候性,日本建築学会大会梗概集,p.153(1992).
22. 橋本和仁,藤嶋昭,光が当たるとききれいになる材料,現代化学,8,p.23(1996).
23. 藤嶋昭,光励起された酸化チタン表面,応用物理,64,p.803(1995).
24. 廣恵章利,本吉正信,「プラスチック物性入門」,日刊工業新聞社,p.217(1991).

EVALUATION OF DIRT-REPELLENT PROPERTY AND DURABILITY OF MEMBRANE MATERIALS BY USING TITANIUM DIOXIDE PHOTOCATALYST

—Evaluation of stain of membrane materials for membrane structures (Part.6)—

Hiroshi Toyoda*¹ and Tsuyoshi Torii*¹

SYNOPSIS

Outdoor exposure tests were being continued for the evaluation of the dirt-repellent property of PTFE- or PVC-coated fabrics treated with titanium dioxide photocatalyst.

The fabrics which have been top-coated with titanium dioxide were maintaining their excellent dirt-repellent property over a 2-years-outdoor-exposure tests period.

The accelerated exposure tests for PVC-coated polyester fabrics for tent warehouse both with a top-coat of titanium dioxide and without any surface treatment were conducted. When titanium dioxide was treated onto PVC, durability of PVC-coated fabrics improved. This result suggested that titanium dioxide layer absorbed ultra violet ray less than 400nm and protected PVC against ultra violet ray.

*1 Taiyo Kogyo Corporation