

積雪寒冷地における建築外装材の 光触媒セルフクリーニング性能の持続性に関する研究

斎藤 隆之, 赤沼 正信, 片山 直樹, 飯野 潔, 田中 大之,
岩越 睦郎, 谷口 円*, 桂 修*, 大谷 文章**

Studies on Durability of Photocatalytic Self-Cleaning Performance of Building Exterior Materials in Snowy Cold Region

Takayuki SAITOU, Masanobu AKANUMA, Naoki KATAYAMA,
Kiyoshi IINO, Hiroyuki TANAKA, Mutsurou IWAKOSHI,
Madoka TANIGUCHI*, Osamu KATSURA*, Bunsho OHTANI**

抄 録

建築外装材の光触媒セルフクリーニング性能に関して、施工条件による性能への影響とともに積雪寒冷地における性能持続性について把握するため、市販の光触媒塗料で試験体を作製し初期性能評価を行うとともに室内劣化促進試験および道内3カ所で3年間の屋外暴露試験を実施した。塗料の種類のほか塗布方法や膜厚などの施工条件により、JIS R1703-1,2「光触媒材料のセルフクリーニング性能試験方法」で得られる分解活性指数Rすなわち初期性能が変化することが分かった。また、屋外での有機物汚れによる明度低下については、Rにより試験体間の序列を説明できることが明らかになった。劣化促進試験としては、キセノンランプによる光照射と凍結融解試験を組み合わせるとことにより屋外での性能低下を模擬できた。促進後の試験体のRを評価することで、積雪寒冷地における3年間程度のセルフクリーニング性能の持続性を推定することが可能となった。

キーワード：光触媒，セルフクリーニング性能，建築外装材，初期性能，持続性，キセノンランプ，凍結融解試験，積雪寒冷地

Abstract

Durability of photocatalytic self-cleaning performance of test exterior materials with thin-film coatings of commercial photocatalyst paints in snowy cold region was evaluated before and after outdoor exposure test for three years in three places in Hokkaido and indoor accelerating test. The initial performance evaluated according to JIS R1703-2 depended on the kinds of materials and sample-preparation conditions such as coating thickness. The extent of decrease in color value (brightness) of outdoor-exposed samples due to attachment of pollution could be interpreted by the difference in "decomposition activity index", R (JIS R1703-2). The indoor acceleration test combining irradiation by a xenon arc and freeze-thaw cycles could reproduce the results of outdoor exposure test. It has been concluded that durability of photocatalytic self-cleaning performance for approximately three years in snowy cold region can be estimated using R after the acceleration test of samples.

KEY-WORDS : photocatalyst, self-cleaning performance, building exterior materials, initial performance, durability, xenon-arc, freeze- thaw cycles, snowy cold region

* 北海道立北方建築総合研究所

* Hokkaido Northern Regional Building Research Institute

** 北海道大学触媒化学研究センター

** Catalysis Research Center, Hokkaido University

事業名：重点領域特別研究

課題名：光触媒機能評価システムの構築と活用製品の開発

1. はじめに

酸化チタン光触媒は、空気中で光を照射すると酸化分解反応を起こすとともに超親水化するため、これらの応用として空気浄化、水質浄化、抗菌・防かび、セルフクリーニング（以後SCと記述）などの機能があり、環境保全技術として様々な業種で利用されている。SC機能は、外装建材などの表面を清浄に保つ働きのことであり、防汚機能ともいわれる。上市している光触媒製品のなかで外装材・塗料等のSC機能応用製品は、現在もっとも大きい市場規模を有している。道内企業においても2000年頃より、光触媒を道路設備や外装材に利用するため、SC機能に関する複数の相談が工業試験場に寄せられて来た。そのため我々も2002年頃より機能を定量化するための実験室的性能評価方法と実際の屋外での効果について検証を進めてきた^{1,2)}。

光触媒塗料製品を屋外環境で利用していくためには、材料の初期性能評価の技術だけではなく、施工方法による性能への影響や実環境での性能の長期持続性を把握することが必要である。特に、北海道のような寒冷地では、冬期間の積雪や凍結によるSC性能への影響を把握することが、いっその普及のためには必須と考えられる。

光触媒SC機能の性能試験方法、暴露による実際の効果および持続性に関しては2000年以降で幾つか報告が見られる。例えば複数の光触媒材料の長期暴露試験結果に関しては、本橋らの報告³⁾などがある。ここでは、暴露後の光触媒の活性が塗料の種類により保持しているものと消失したものとあることが報告されている。このなかで著者らは、光触媒性能の評価に独自の方法を用いている⁴⁾。我々の研究では当初より、現在JISとして制定された方法とほぼ同一方法により性能の評価を行ってきた。別の研究グループによる複数の光触媒材料の長期暴露試験では、高橋らの報告⁵⁾がある。しかし実験室での性能評価に関して記述はない。積雪寒冷地での光触媒材料の暴露試験結果に関する報告は、ごくわずかな事例しかない⁶⁾。性能の持続性に関しては、光照射などにより劣化の促進を実施した例⁷⁾は幾つかあるが、屋外での光触媒材料の性能持続性の推定方法についてはまだ報告されていない。

我々は既に、光触媒SC性能について分解活性指数R（2.で記述）と屋外暴露汚れによる明度低下に相関があることを報告した^{1,2)}。本研究はこのより詳細な検証に加えてさらに

- ・ 基材、塗布方法および膜厚等の施工条件による性能への影響把握
- ・ 積雪寒冷地でのSC性能の持続性の検証
- ・ 性能持続性推定試験法の検討

のため、外装建材用塗料として実績のある複数の光触媒材料を対象に各種実験室試験と3年間の屋外暴露試験を実施した。

2. セルフクリーニング機能と性能試験方法

光触媒のSC機能の性能評価方法は2007年7月にJIS（日本工業規格）R1703⁸⁾として制定された。このJISの策定には工業試験場も光触媒標準化委員会セルフクリーニング性能分科会委員として参画した。2009年3月までにJISで制定された光触媒に関する規格は、他に空気浄化性能試験方法で5つ（R1701-1,2,3,4,5）、抗菌性能試験方法（R1702）、水質浄化性能試験方法（R1704）および抗かび性能試験方法（R1705）などの全11規格がある。

セルフクリーニング機能のメカニズムは空気浄化、水質浄化、抗菌・防かびなどの他機能と同様に光触媒の酸化分解反応を利用しているが、それとともに親水化も重要な要因である（図1）。そのためJISでは両者をそれぞれ測定する二つの試験法が制定された。

R1703-1「第1部：水接触角の測定」では光触媒材料にオレイン酸を塗布し紫外線を照射したときの表面の水接触角の経時変化を測定する。光触媒の接触角は時間とともに低下するが、いずれ一定となりこのときの接触角を限界接触角L[deg]とする。Lは光触媒の親水性能の目安で、光触媒活性の高いものでは5度以下となる。ここでオレイン酸を塗布するのは、有機物の分解力がない光触媒以外の材料を判別するためである。

R1703-2「第2部：湿式分解性能」は試料の上に円筒のセルを付着させて紫外線を照射し、セル内に入れたメチレンブルー溶液の濃度の時間変化を測定する。横軸を時間、縦軸を濃度としたグラフの傾きの絶対値すなわちメチレンブルーの分解速度を分解活性指数R[n mol/L/min]とする。Rは酸化分解力の指標となる。SC機能を十分発揮するためには、5程度の値が必要といわれており、性能の高い光触媒では20～30の値を持つ。

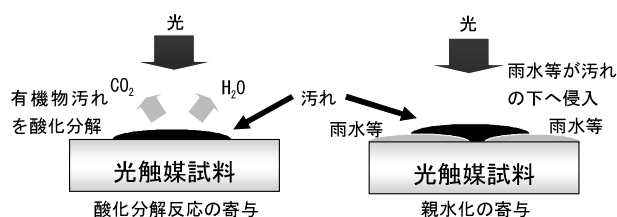


図1 セルフクリーニングのメカニズム

なお現在、業界団体である光触媒工業会ではSC製品の自主基準として、 $R \geq 5$ または $L \leq 30^\circ$ を設定している。⁹⁾

3. 試験体と実験

3.1 試験体の作製方法

3.1.1 用いた外装建材用光触媒塗料

常温で光触媒薄膜を形成するには、あらかじめ結晶化させたアナターゼ型酸化チタンを、必要に応じて添加する他の無機材料とともに光触媒で分解されにくいバインダーと混合し

た塗料を作製し、これをコーティングして薄膜を得るのが一般的である¹⁰⁾。通常は光触媒膜と有機塗膜の間に光触媒から塗膜を保護しつつ密着性向上のため保護層あるいはプライマーと呼ばれる膜を形成する。これら光触媒塗料は通常有機溶媒を含んでいるものが多いが、これを含まないペルオキシチタン酸水溶液を主成分とする塗料もある¹¹⁾。

本研究での試験体作製には、市販され実績のある外装建材用光触媒塗料であるA, B, Cの3種を用いた。A, Bいずれも酸化チタン微粒子と有機溶媒を含み、透明で保護層を設ける2層施工タイプで、常温硬化型である。これらの塗料の詳細については公開されていない部分も多いが、把握できた性状を表1に示した。Cについては透明常温硬化型、2層施工で標準膜厚が0.1~0.2 μm という情報のみ得られている。

表1 用いた光触媒塗料の性状

	光触媒 A	光触媒 B
外観	乳白色(濃)	乳白色
固形分(%)	9.17	0.2
粘度(mPa・s)	8.6	1~5
比重	0.950	(0.80:実測値)
pH	2.3	—
酸化チタン(%)	1~5	—
標準膜厚(μm)	1	0.1

3.1.2 試験体の作製

これらの塗料を用い屋外暴露用および実験室評価用の試験体を作製した。基材は繊維モルタル(130×65×10mm)と亜鉛メッキ鋼板(トタン, 150×70×1mm)の二種類とした。光触媒は基材に耐久性の高いポリウレタン系白色塗装を施した上に塗布した。試験体を表2に示す。市販品として入手できた光触媒AとBについては、保護層はスプレーによりメーカーの規定の厚みに、光触媒層はスプレーとローラー塗りで行った。スプレーでは厚みを、標準膜厚を含め上下の3段階で作製した。垂直面の場合、粘性と密度の関係で多量に塗布しても標準膜厚程度になるため、実際の現場施工で厚塗りを実現するには複数回の塗布が必要となる。膜厚はメーカーの技術資料による標準膜厚と塗布量の関係から比例計算で求めた値で実測値ではない。光触媒Cについては、同一基材を用いメーカーがスプレーにより2段階の厚みで試験体を作製した。白色塗装もメーカー側で行っているが、前記A, Bに用いたのとは別種のポリウレタン系塗料である。光触媒がない白色塗装のみの基板を以後ブランクと呼ぶ。作製した各試験体は光触媒が透明であるため互いに区別が付きにくい、ブランクbに比べ光触媒Bを塗った試験体は光沢がややあり、Aは光沢が少ない。また、B2とB3は干渉による虹色が認められた。Cのモルタル試験体は基材に対し下地調整がされており、表面を幅が数ミリ、高さ1ミリ程度の無数の突起を有する状態に仕上げている。これはメーカー側で光触媒CをモルタルやRC壁材に施工するときの標準仕様である。ブランクCb, C1, C2どうしは外観的にはほとんど区別が付かなかった。なお表2には、次節で述べる初期性能である限界接触角Lおよび分解活性指数Rも示した。

表2 作製した試験体と初期性能

記号	光触媒(塗布方法)	膜厚[μm]	トタン		モルタル	
			L	R	L	R
b	光触媒無し1*	—	86.3	0.0	80.0	0.0
A1	A(スプレー薄塗り)	0.20	5.0	21.1	5.0	17.2
A2	A(スプレー標準)	1.0	5.0	24.6	5.0	21.6
A3	A(スプレー厚塗り)	3.0	5.0	26.9	5.0	20.0
AR	A(ローラー)	0.28	5.0	18.2	5.0	16.7
B1	B(スプレー薄塗り)	0.02	51.3	3.9	92.9	0.2
B2	B(スプレー標準)	0.11	5.0	7.3	42.7	2.4
B3	B(スプレー厚塗り)	0.30	5.0	11.0	5.0	7.9
BR	B(ローラー)	0.02	56.4	1.3	89.4	0.0
Cb	光触媒無し2*	—	93.4	0.0	90.5	0.0
C1	C(スプレー薄塗り)	約0.1	5.0	18.2	5.0	15.9
C2	C(スプレー標準)	約0.2	5.0	23.2	5.0	25.6

*bは光触媒A,B用の、Cbは光触媒C用のポリウレタン白色塗装板(別メーカーの塗料であるため区別)

3.2 初期性能評価および各種条件の性能への影響

これらの試験体についてJISによる初期性能評価試験を行った。初期性能とはここではまだ屋外暴露や劣化環境に置いていない、いわゆる新品の試験体の性能を意味する。得られた限界接触角Lと分解活性指数Rについて表2に示した。Lについては、5度以下になると値の誤差が大きいため、その場合すべて5.0とした。

評価結果から得られた、基材、塗布方法および膜厚の性能への影響について述べる。トタン試験体の互いのR値から、同じ光触媒では膜厚が厚いほど性能が高いことが分かる。ただしローラー塗りはやや低めになる傾向がある。これは表面に塗布のむらが生じやすいためと思われる。B2とC1のように膜厚が同程度でも分解力が異なるのは用いている光触媒原料の能力の差以外に、塗料中のバインダー(結合材)による光触媒の希釈率の影響が考えられる。光触媒BはA, Cと異なり、主な用途がガラスへの塗布とされているため設計思想が異なると思われる。一方、限界接触角Lについては光触媒であれば5度以下となり、膜厚にほとんどよらないことが分かった。B1, BRで親水性能が悪い理由は、分解力が低く塗布したオレイン酸が分解できないためと考えられる。モルタルの分解性能と膜厚の関連は概ねトタンと同様だが、A2とA3間で値の逆転が見られ、C2を除くすべての試験体でトタンの対応する(記号が同じ)試験体よりもR値が低い。この原因はモルタル表面には目で分かる段差や細孔が多数存在し、トタンより不均一であるためと考えられるが、関連は明らかになっていない。C2についてはメーカーによる下地調整で、段差や細孔がすべて埋められたため性能低下を起さなかったと解釈できる。B1, B2, BRで親水性能が悪い理由は、トタンと同様である。

3.3 屋外暴露試験と汚れの評価方法

道内3地点を選定しこれらの試験体の屋外暴露試験を実施した。X地点:札幌, Y地点:札幌(汚れ高負荷), Z地点:旭川で2005年8月末から2008年8月末まで実施した。X地点は付近に汚染源は少なく試験体はほとんど汚れず、一方Y地点はエンジンの排気ガスにさらされる地点で汚れ負荷が非常に高い。暴露で表面付着した汚れ物質を分析した結果、X地点は土壌由来と推定されるアルミノ珪酸塩などの無機鉱物が主体で、Y地点での主体は未燃炭素(いわゆるすす)である

ことが既に分かっている¹⁾。Z地点も汚れ負荷量・質ともX地点とほぼ同等だった。これらの地点の暴露状況を図2に示す。いずれも南または南西に向けた暴露角度45度の暴露台上、同一試験体について2または3枚を設置した。

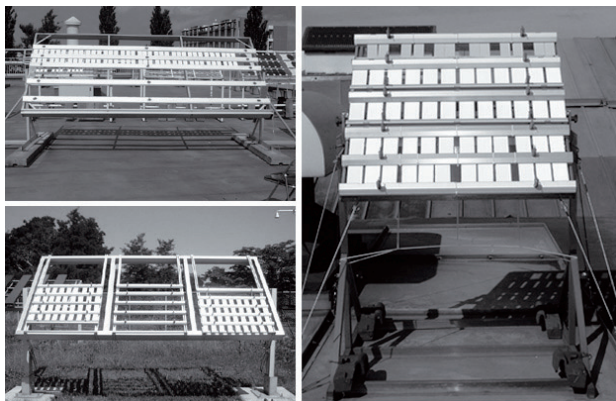


図2 暴露試験の状況 (X:左上, Y:右, Z:左下)

これらの暴露試験体の汚れを所定の時期に評価した。汚れは白色塗装の上のほぼ黒色の汚れであるため、 $L^*a^*b^*$ 表色系の明度 L^* により数値化した。初期値からの「明度低下」 ΔL^* を、汚れの数値的指標とした。測定には、札幌の暴露試験体に対しては分光測色計(ミノルタCM2002)を、旭川は色彩計(スガ試験機H-CT)を使用した。両機種で複数の試験体について測定し、明度値がほぼ一致することを確認している。明度は試験体上で3点を測定し、さらに複数枚の同一種の試験体で平均化した。測定モードは正反射光を除くSCE方式を用いた。明度値で1以内の違いは、装置のコンディションや誤差があるため有意差といえない。各明度差が視覚的にどのよう見えるのかを、図3にトタン暴露試験体と明度差 ΔL^* の対比として示す。なお明度の初期値(最も左の試験体写真に対応)は各試験体とも92~96であった。

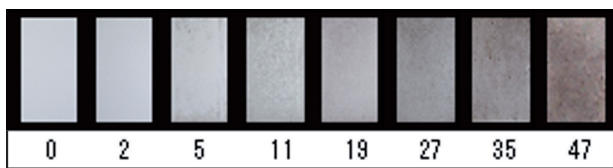


図3 トタン暴露試験体と明度差 ΔL^* の対比

3.4 劣化促進試験

本研究では積雪寒冷地での性能持続性推定試験法、つまり屋外での劣化を模擬できる室内試験を見いだすことも目的とした。屋外暴露による光触媒塗膜の劣化要因は多数あるが、第1に光が上げられ、さらに積雪寒冷地では寒暖差による劣化が大きいと予想される。そこで大気暴露による劣化は実験室での光照射および凍結融解試験により模擬できると仮定し、室内劣化促進試験を実施した。暴露試験と劣化促進試験後に性能評価を行い対比することで時間軸と促進軸の関連が見いだせると考えた(図4)。

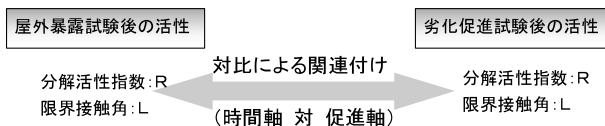


図4 性能持続性推定試験の概念

光照射はJIS A6909「建築仕上材料」7.18耐候性試験法A法を用いた。これはキセノンランプを用い、290~800nmの波長で550W/m²の平均放射エネルギーで光照射しながら、湿潤:18min, 乾燥:102minを繰り返す方法である。また、凍結融解試験についてはJIS A1435「建築用外装材料の耐凍害性試験方法(凍結融解試験)」気中凍結水中融解法を適用した。ここで用いたのは気中-20°Cで120min保持-水中10°Cで60min保持を1サイクルとして繰り返す条件とした。塗膜の低湿雰囲気を含む耐久性試験としては、K5600-7-4「塗料一般試験方法-塗膜の長期耐久性-耐湿潤冷熱繰り返し性」があるが、50°Cの温度条件も含み、寒冷地での劣化模擬には適していないと考えられたためA1435を用いた。本研究では耐候性試験を1,500時間まで、凍結融解試験を300サイクルまでそれぞれ実施した。加えて、光触媒の親水化状態により凍結の影響が異なる可能性が推定されたため、2つの試験を直列に組み合わせて、光照射300時間-凍結融解試験100サイクルを1促進単位とした複合試験も3単位まで行った。これら3つの独立した劣化促進試験を、全種類の試験体について実施した。

3.5 暴露と促進による性状および性能評価

屋外暴露試験および劣化促進試験での表面状態と光触媒性能の変化を知るため、終了直後の親水(紫外線を照射しない水接触角)測定、コンフォーカル顕微鏡による表面観察、光触媒性能であるLとRの測定を行った。直後の親水については、現時点で有意義な情報が抽出されていないため本稿では結果を省略する。

Rの測定では円筒セルの付着操作で試料へのグリース塗布が必要なため、試験体の再使用が困難となる。暴露試験は複数暴露していた試験体を所定期間に抜き取り、各種性能評価試験に用いた。促進試験については3種類の各促進方法に対し試験体が1枚のみであったため、Rの測定は促進の全過程が終了後に1回実施した。Lについては促進試験の中間でも実施した。

4. 結果と考察

4.1 屋外暴露汚れと初期性能の関係

3地点での屋外暴露試験の3年間の汚れの推移を図5, 6, 7に示す。図には季節を把握できるように横軸に各2月1日時点をも▲印で示した。なおY地点のみ明度低下が非常に大きかったため、図6だけ縦軸のスケールが異なる。

XとZ地点では3年までの各時点で、光触媒試験体で ΔL^* が2を上回ったものは少なかったが、ブランクbはどの時点

でも最も汚れている状態がほとんどだった。汚れの絶対量が少なく光触媒性能と汚れの関連は明確ではないが、親水性能があれば汚れにくいという傾向が認められる。XとZ地点では汚れの主因が鉱物などの無機物であるが、親水性能があれば降雨などで洗い流されるというメカニズムに起因していると考えられる。初期に親水性が乏しかったトタンとモルタルのB1および光触媒ではないがブランクCbが、最終的には Δ

L*が1.5以下でほとんど汚れていない。3年間の暴露後の評価で、B1はX、Z地点での親水性がかなり高くなっていった。Cbも3年の暴露により親水性が上昇していた。逆にZ地点ではA2、3の親水性は乏しくなりまたは失われていた。この理由は、光触媒の塗膜が脱落したためと考えられる。図7を見ると、これらA2、3はZ地点で後半はたびたび有意な汚れ（1以上）に達し、特にモルタル試験体は558日後から最後まで

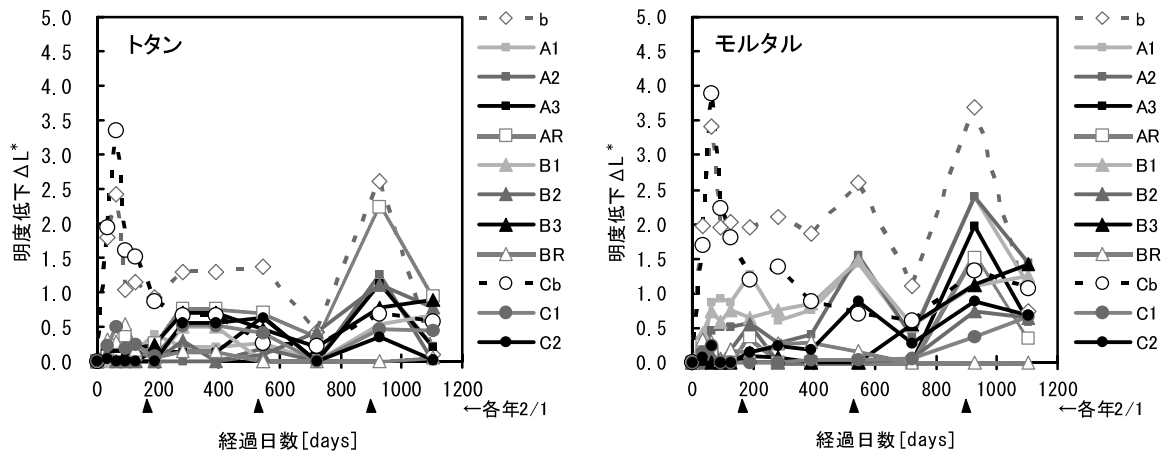


図5 X地点（札幌）の汚れの推移

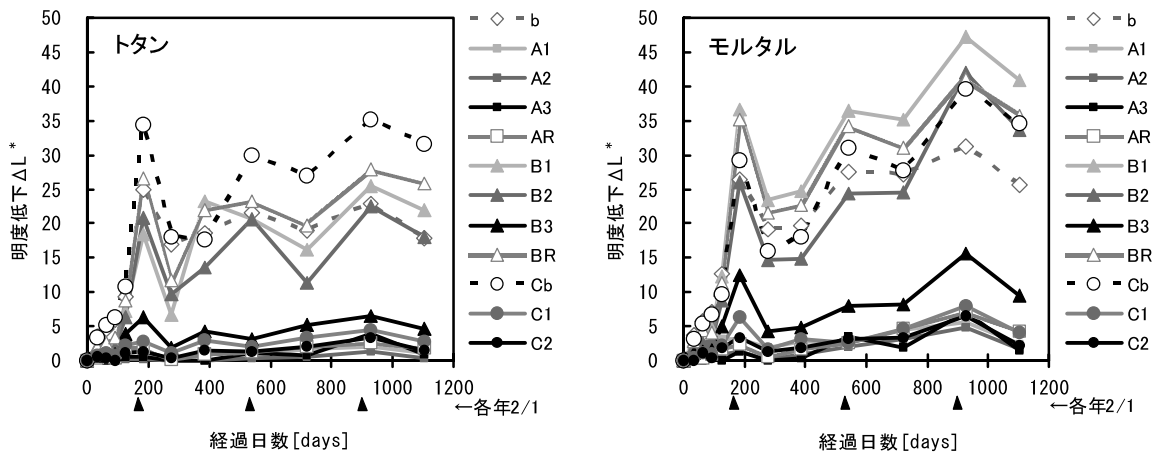


図6 Y地点（札幌：高負荷）の汚れの推移

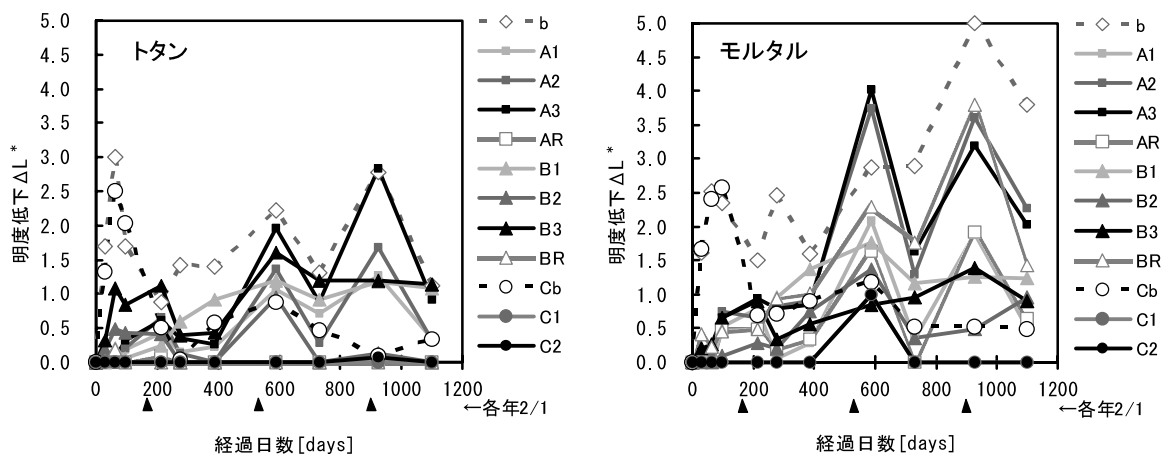


図7 Z地点（旭川）の汚れの推移

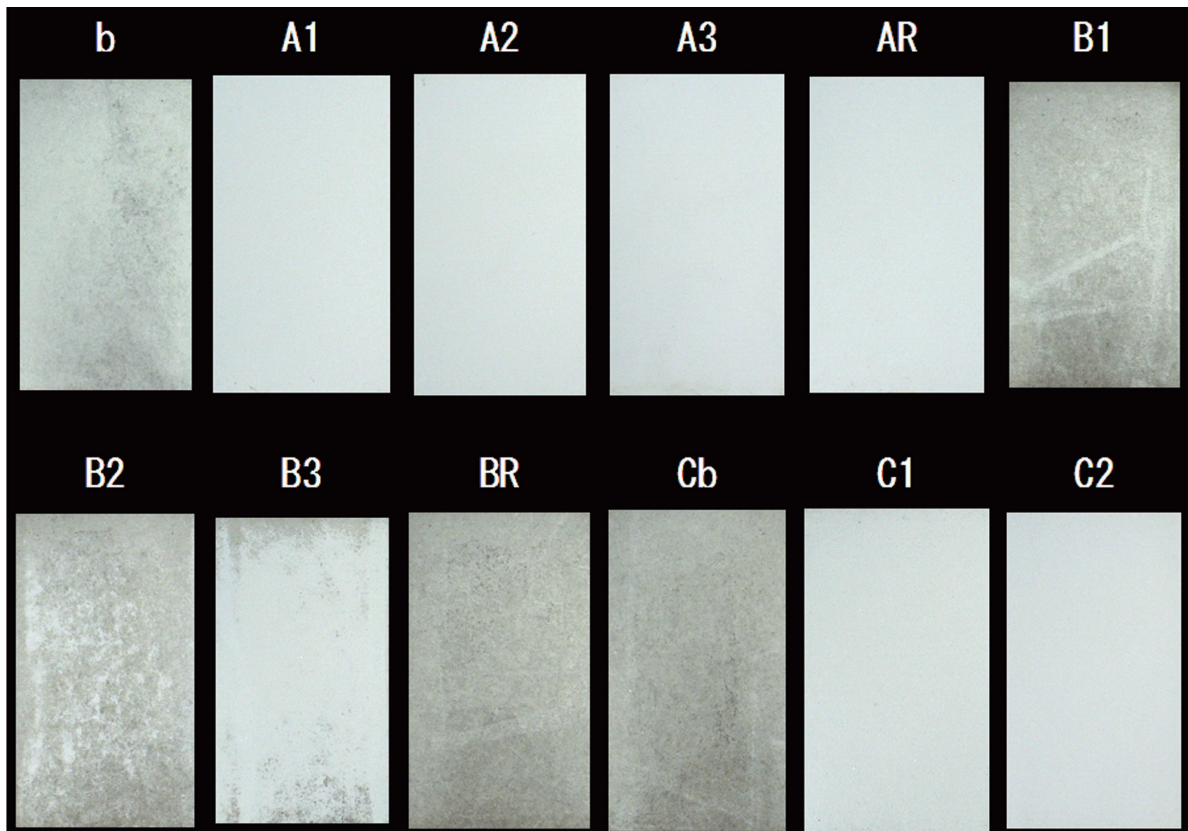


図8 Y地点3年後のトタン

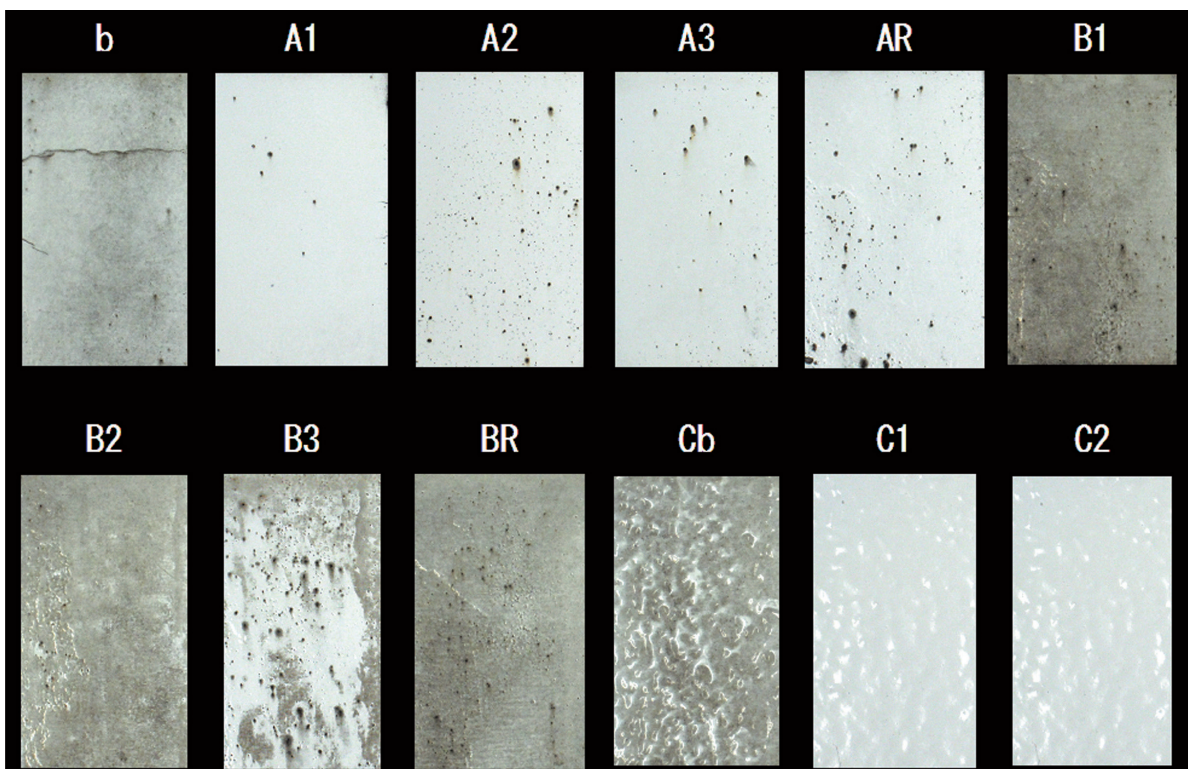


図9 Y地点3年後のモルタル

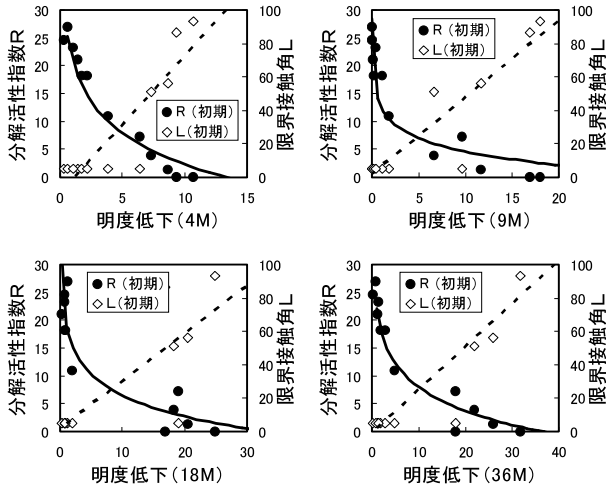


図10 Y地点トタンの汚れと初期性能の関係

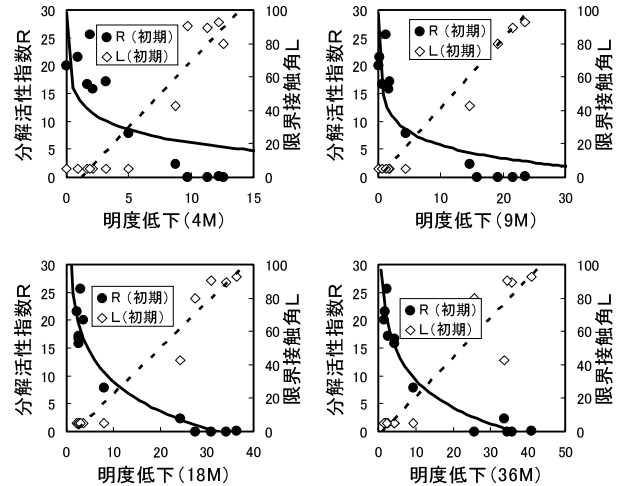


図11 Y地点モルタルの汚れと初期性能の関係

そのような状況だった。以上のことから「親水性があれば軽微な無機物汚れに対してはSC機能が発揮される」と結論できる。

Y地点では暴露の進行とともに汚れたグループと汚れないグループに2極化した(図6)。 ΔL^* の高い汚れたグループにも光触媒試験体が含まれている。Y地点の3年後の試験体の写真を図8, 9に示す。3年後には、汚れは若干の季節変動を除けばほぼ飽和状態に達したと推測される。季節変動とは、大半の試験体において▲印で示した毎年2月頃に汚れが高めに、その中間8月頃は低めに推移する傾向を意味する。厳寒期直後に汚れるのは積雪のためと考えるのが妥当であり、すなわち雪による汚れの濃縮の可能性が高い。積雪で光が遮られる状況は、Y地点では建物の屋上で気温が常に高いため、あまり生じない。2月頃に汚れが高くなる傾向は、汚れの質や量が異なるにもかかわらず、X, Z地点でも見られる。積雪寒冷地で建築外装材は、降雪期に雪が積もる構造であれば他の時期より汚れが進行しやすいと言える。

次に、Y地点での汚れと初期性能の関連性をより定量的に考察する。暴露各時期の明度低下と性能値R, Lとの関係をトタンについて図10に、モルタルについては図11に示す。

記号4Mは暴露4ヶ月後を意味する。36M(36ヶ月後)は最終的な汚れである。以後時間の単位は“ヶ月”(30.5日)または年を用いる。図10の左上:トタン暴露4ヶ月ではRは明度低下と対数関数の良い相関が見られた。これを対数関数と置いたのは、 $R=0$ で明度低下はある有限の値を持ち、Rが増加する(すなわち分解力が高くなる)につれて汚れが0に近づくと考えられるためである。言い換えれば汚れはRと指数関数の関係がある。9, 18, 36ヶ月と暴露期間が進行するこの相関が崩れてくるように見える。

明度差と限界接触角の間には初期からあまり相関が見られないが、Lという値は速度的なファクターを含まないことが関連していると考えられる。何らかの親水化の速度的パラメーターを抽出すると相関が得られる可能性があるが本研究の中ではLに関してこのような解析方法は見いだしていない。

図11のモルタルについてはトタンと傾向は似ているが、初

期のRと明度低下の相関性はトタンに比べて劣っている。3.2で述べた表面状態の不均一性が影響していると考えられる。図8, 9を比べるとモルタルの不均一が明らかである。

4.2 屋外暴露に伴う性能変化

次に、屋外暴露試験後の性能評価結果を示す。X, Z地点では同一試験体3枚で暴露を開始し、7ヶ月、18ヶ月で1枚

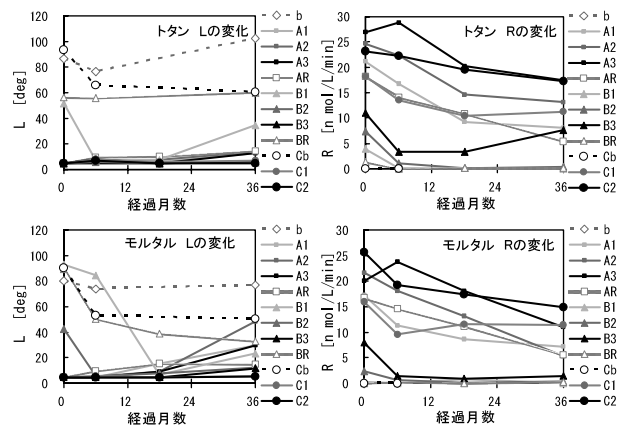


図12 X地点(札幌)での性能変化

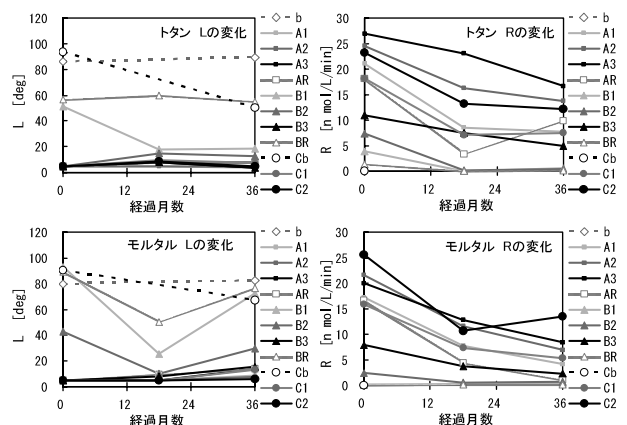


図13 Y地点(札幌:高負荷)での性能変化

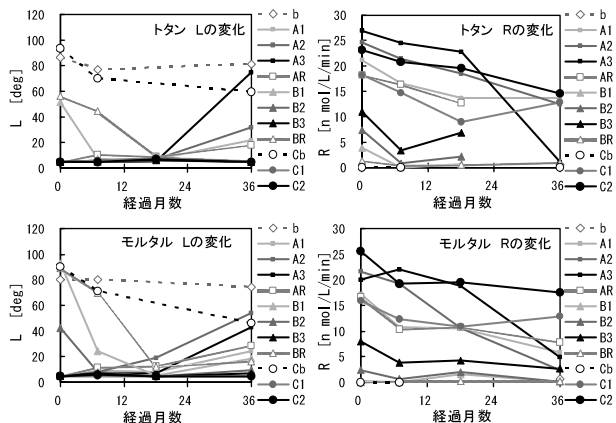


図14 Z地点（旭川）での性能変化

ずつ抜きとり、この評価に供した。Y地点ではこれが2枚であったため、18ヶ月で最初の抜き取りを行った。初期、最後を含めたこれらの試験体のRとLの変化を図12~14に示す。

Lについては、性能が上下する試験体が多数存在した。Rは、測定の誤差または試験体の個体差によると思われる上下動が皆無ではないが、総じて暴露とともに徐々に性能が低下した。ただし、Z地点のトタンA3、同地点のモルタルのA2, A3で18~36ヶ月の間に急激な性能低下が認められた。

4.3 暴露低下した実際の性能と汚れの関係

4.1で示したY地点でのトタンの初期性能と明度低下の相関について、4.2で得た知見を用いて再び考察した。図10において初期の良い対数関数の相関が、暴露の経過とともに失われるのは、前節で明らかになったように性能が変化することが原因と考えられる。そこで、各時点の実際の性能RLを用いた明度低下との関係を図15に示す。やはり明度低下とRの対数相関が認められる。18ヶ月では相関があまり良いとはいえないが、図10の初期R値を用いた相関に比べると明らかに改善されている。36ヶ月では対数相関はより明確である。しかし、Lは初期L値と同様に明度低下とほとんど相関が見られない。モルタルについては、実際のR値を用いても改善はされなかったが、既に述べた不均一のためと考えられる。

従って、有機物汚れによる明度低下は実際の分解活性指数Rと指数関数で関係付けられる。言い換えれば、実際のR値から汚れにくさの序列を予測でき、SC性能の指標としてRは有効である。さらに図8のY地点3年後のトタンの写真について見れば、汚れがA1, A2, A3, AR, B3, C1, C2程度であれば許容できること、そのなかで実際のR値が一番小さかったのはB3のR=5.0であったことから、有機物汚れの激しい場所でも、実際のR値が常に5以上であればSC機能の持続性が期待できる。

4.4 屋外暴露した試験体の塗膜の状態

暴露試験で所定の時期に抜き取った試験体について、コンフォーカル顕微鏡で表面観察を行った。この顕微鏡は基本的には光学顕微鏡の1種であるが、対物レンズを通じて観察物

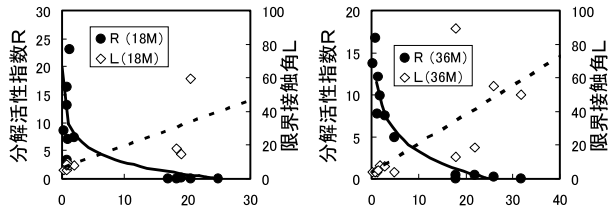


図15 Y地点トタンの汚れと実際の性能の関係

に光を照射・スキャンし、反射光を同じ対物レンズを通じて結像する。焦点深度が極めて浅く、試料台を機械的に上下微動し焦点を合わせるため試料の各点の高さ情報も取得できる。また、違う高さの合成画像により、見かけ上焦点深度の深い画像が得られる。暴露により汚れが付着した状態では塗膜そのものが観察しにくいので、純水と中性洗剤で表面を洗浄し測定に供した。明度低下などの必要な評価は洗浄前に実施した。また、顕微鏡観察の後、試験体は性能値LRの測定にも用いた。

4.2に示したように、Z地点（旭川）での一部の試験体で、暴露に伴いRの急落が起った。図16に同地点のトタンA2, A3の表面変化を、図17にモルタルA2, A3の表面変化を示す。急落が観測されたトタンA3, モルタルA2, A3の光触媒塗料は、36か月後にはほとんど脱落していることが分かる。また、トタンA2も大半が脱落している。X,Y地点のA2, A3試験体の表面は、X地点のモルタルA2で塗膜が半分以上脱落している以外は、トタン、モルタルともかなり塗膜は残っていた。X, Y, Z地点でこれ以外の光触媒（A1, AR, B系, C系）は36ヶ月後でも、初期からのひび割れの進行はあるが明確な脱落は認められていない。表2を見ると、A3とA2は膜厚が大きな試験体である。さらに、Z地点（旭川）はX, Y（札幌）より、冬期の最低気温が低く、また1日内の気温変動幅も大きい。年間降雪量もやや多い（旭川：756cm, 札幌：630cm, 71~00年の平均）。この膜厚と気候の2つの要素が重なった結果、脱落が起きたと考えられる。従って、膜厚が大きな光触媒塗料を積雪が多く極めて寒冷な場所で使用すると、塗膜脱落が起りやすいと思われる。

4.5 劣化促進した試験体の性能変化

暴露試験と同様に、促進試験を実施した試験体の性能評価も行った。ただし、Rの測定は試料の再利用が出来なくなるため、促進をすべて終えてから最後に測定した。Lについては試験の間でも測定を実施した。図18~20に結果を示す。図20において横軸はキセノンランプ照射300時間ー凍結融解試験100サイクル（X300T100）を1単位としている。

Lは挙動が複雑で、試験体全般を説明できる変化の規則性を見いだすのは困難である。この原因としては、1)バインダー、プライマーおよび基材の白色塗膜自体も親水性能を有する場合があります。かつ光による化学変化や表面荒さなどの物理的変化でそれら親水性能も変わる可能性が高い。2)親水性能は極表面の汚れや変化で容易に変わる。3)親水性能は経験的に試料内でも試料間でも（よほど表面均一性が高くない限り）ば

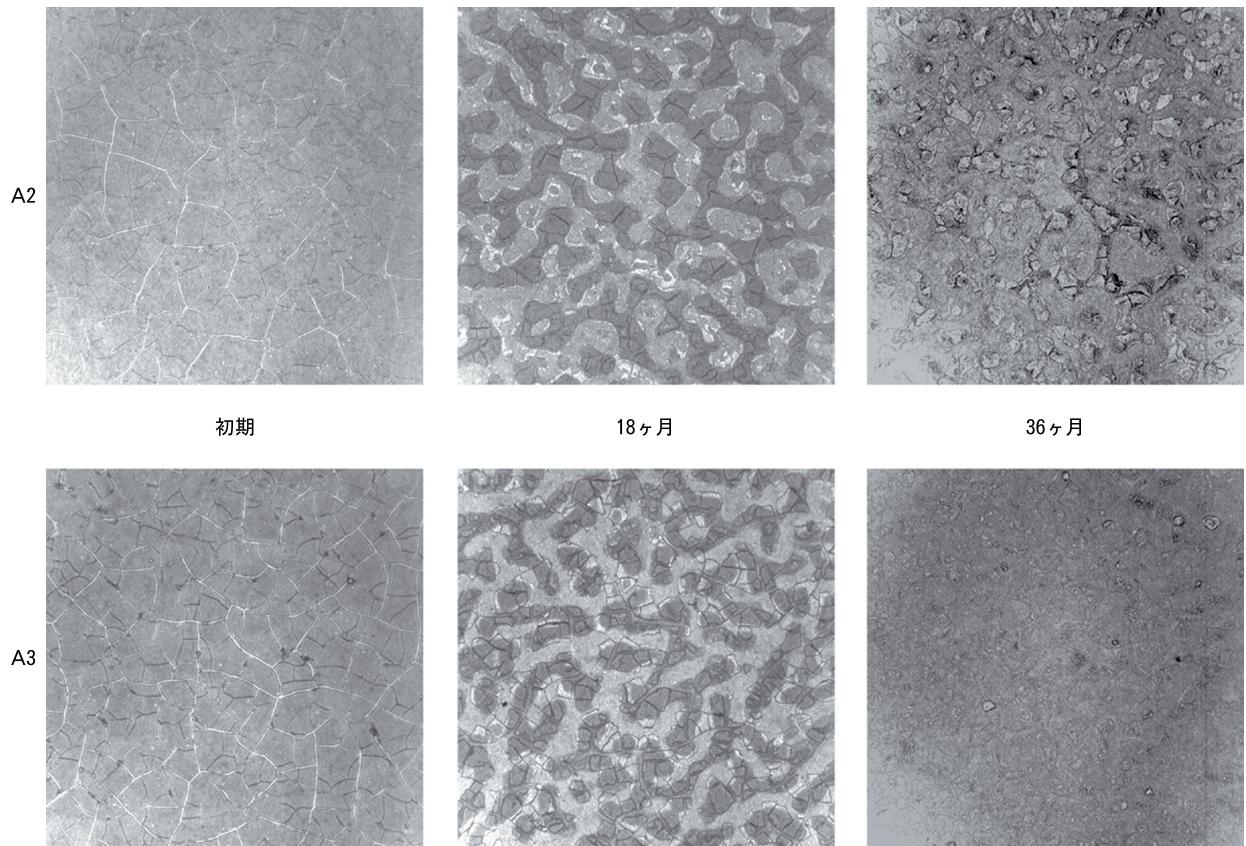


図16 Z地点トタンA2, A3の表面状態の変化 (1片: 800 μ m)

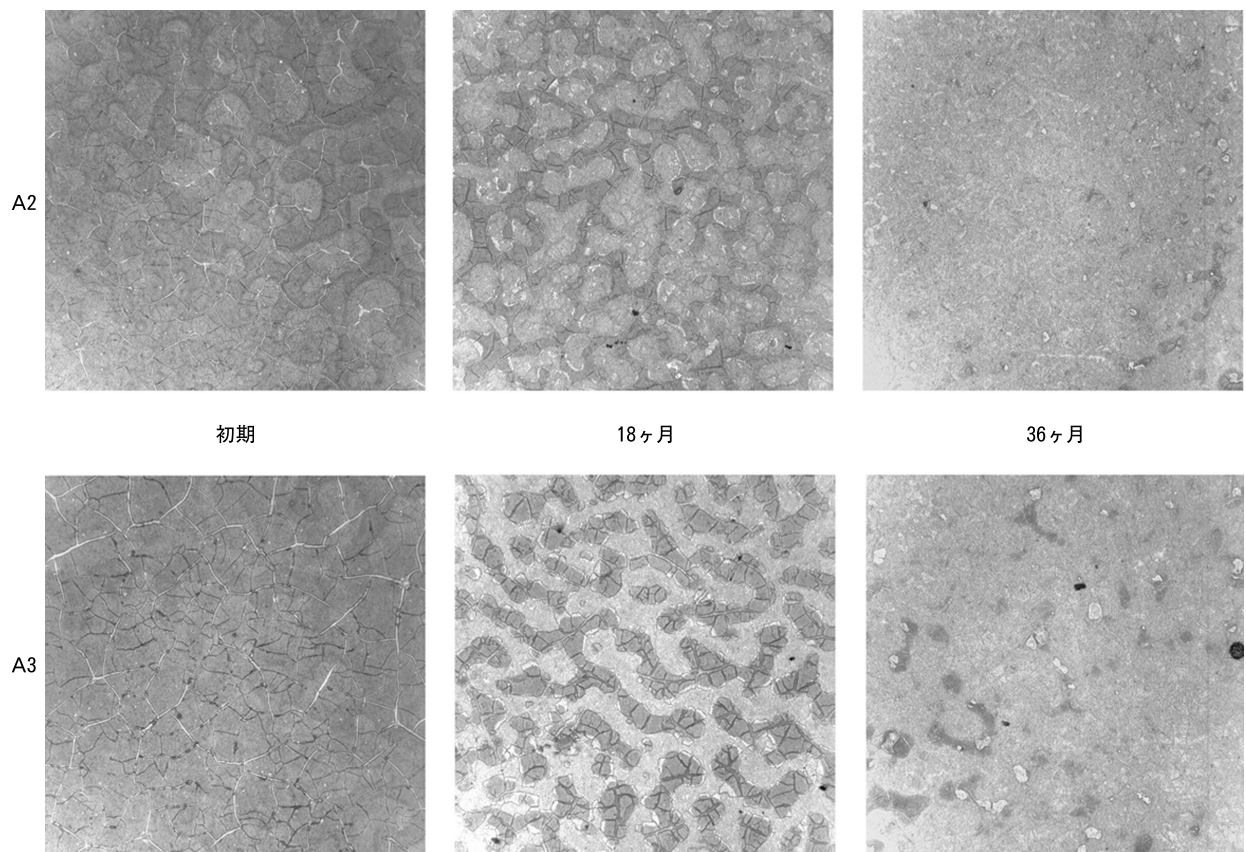


図17 Z地点モルタルA2, A3の表面状態の変化 (1片: 800 μ m)

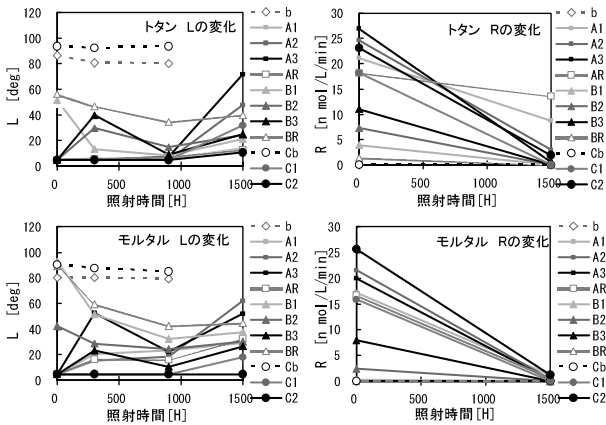


図18 キセノンランプ照射に伴う性能変化

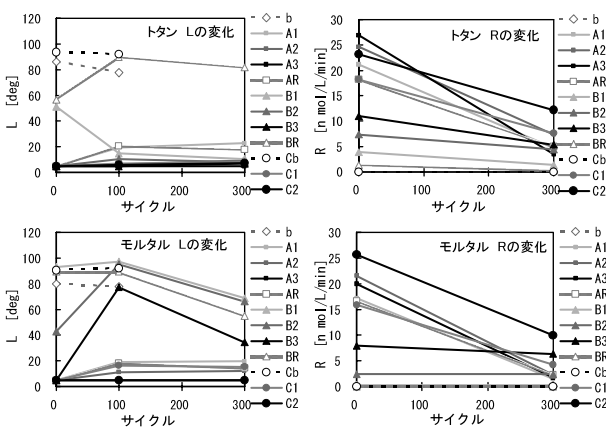


図19 凍結融解試験に伴う性能変化

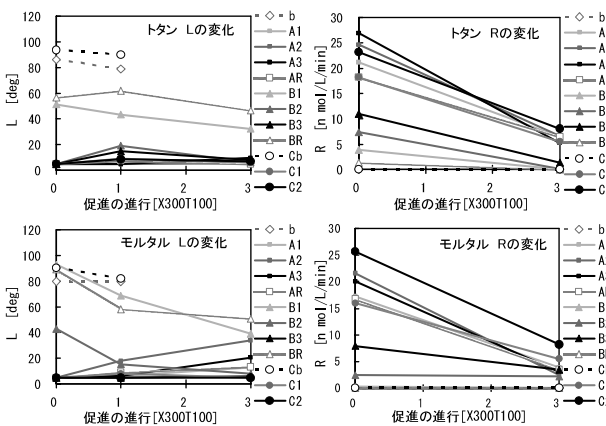


図20 キセノンランプ凍結融解試験に伴う性能変化

らつく、などが複合しているためと考えられる。

一方、Rについては全試験体で下がり、これは暴露の傾向と一致している。キセノン単独で促進1500Hまで進行すると、トタンのA1,AR以外ではRが著しく低下し、暴露や他のどの促進と較べても過酷であるといえる。促進試験においてRのデータは初期と終了後の2点しかないが、図18～20より明らかに試験体間でR値の低下割合は異なる。促進量（促進軸上の値）とR値の関係式を推定するデータが乏しいため、4.6の

解析を進めるにあたり“促進試験ではその進行とともにそれぞれの試験体に固有な傾きで一樣にR値が低下する”と仮定した。

寒冷地での3年間の屋外暴露により、光触媒のR値が上昇した報告⁶⁾もある。この報告の試験体はPVC（ポリ塩化ビニル）膜に光触媒をコーティングしている。著者らは、初期の光触媒塗膜の表面にPVC中の可塑剤等が移行しR値を低下させているが、暴露により可塑剤が分解され本来の分解力を発揮するようになると推測している。また、PVC膜への光触媒コーティングはある程度の熱処理を行っており、その場合光触媒塗膜の耐久性が常温施工よりも向上していると考えられる。本研究の試験体は、光触媒塗膜は常温施工であり、また基材はもとより白色塗装にも可塑剤は含まれていない。

4.6 性能持続性推定試験法

ここまで得られたデータと知見を基にして、実験室での性能持続性推定試験法について考察する。

このためには図4で示したように、暴露試験後の性能低下を模擬できるような促進試験条件を見つければ良い。4.2と4.5で示したようにLの値は単調に変化せず、暴露と促進試験単独でも複数の試験体にあてはる規則性を見いだすことは困難であり、お互いの時間軸と促進軸の対応は、現在得られているデータでは極めて難しい。一方Rは、暴露でも促進でも一樣に減少するから対応性を見つけやすい。4.1で述べたように親水性があれば軽微な無機物汚れに対してはSC機能が発揮されるから、Lは重要な性能であることに間違いない。ここで、表2を見ると光触媒においてはR値が概ね5以上であれば必ず高い親水性を有していることが明らかである。暴露と促進後に、LとRの評価を行ったブランクを除く光触媒試験体のデータは約230組あるが、このうちRが5以上にもかかわらずLが30°以上であったのは5組しか存在せず、条件を40°以上にすると1組（X地点モルタルA2-36ヶ月、R:5.3, L:48.5）しか存在しなかった。すなわち、光触媒のR値が5以上であれば高い確率でLが30度以下の親水性能を有している。このことから、暴露または促進試験後のR値が5以上であれば親水性も持続すると判断できる。

3種類の劣化促進試験では、いずれの試験でもR値は低下するから、ある特定の試験体について暴露試験の任意の時間と同じ劣化を生じさせる促進量を必ず見つけることができる。しかし持続性推定試験法は、あらゆる試験体を同時に劣化促進して屋外暴露を模擬しなければならない。そこで3種類の促進試験の中から、3地点の暴露試験での3年後のRの低下を最も再現する試験と促進量を探した。以下に手順を示す。

- 1) 促進試験ではその進行とともにそれぞれの試験体に固有な傾きで一樣にR値が低下すると仮定（前述）
- 2) 3種類の促進試験それぞれについて、各地点での暴露36ヶ月後の全試験体のRを最も再現する様に、促進量を最適化（2つのR間の残差について最小二乗計算を実施）

解析に当たり暴露Z地点トタンA3のRは18ヶ月からのあ

まりに著しい低下のため異常値として除いた。得られた各促進試験での最適化された促進量を表3に、実測値とこの促進量で計算されるRの関係を図21に示す。図の各グラフ内の右下には、回帰直線に対する相関係数の2乗も示した。この値の同一促進試験内での3地点平均から、キセノンランプ単独の促進は他の二法と比べて明らかに相関が低い。凍結融解単独と、キセノンランプ照射・凍結融解の複合促進の比較により、後者のほうが暴露の再現性が高いと判断した。それはX, Z地点に対する両促進試験法の相関は僅差であるが、Y地点は複合促進のほうで、相関が明らかに高いからである。また、屋外暴露では光劣化の要因が必ず存在するから光照射が含まれる促進試験が劣化模擬としては妥当である。以上のことから、暴露3年後に対応する劣化模擬試験として適当なのはキセノンランプ照射-凍結融解試験であり、促進量で2.0~2.2で屋外での劣化を模擬できる。各地点に対し一律2.0の促進量でも大差は生じないであろう。

本節での結論をまとめる。北海道で3年後の性能劣化を模擬するためには、キセノンランプ600H照射-凍結融解試験200サイクルが適当と思われる。この室内劣促進試験後に光

触媒の分解活性指数を評価すれば、3年間の性能持続性が推定できる。屋外劣化を過小評価しない推定のためには、照射時間とサイクル数をやや増やしても良い。より精度の高い性能予測のためには、促進の進行に伴うR値の変化をより詳細に検証することが必要である。

表3 暴露36ヶ月後のRを最も再現する促進量

	X地点	Y地点	Z地点
キセノンランプ照射[H]	760	908	798
凍結融解試験 [サイクル]	194	220	205
キセノンランプ照射-凍結 融解試験 [300H100サイクル]	1.95	2.23	2.04

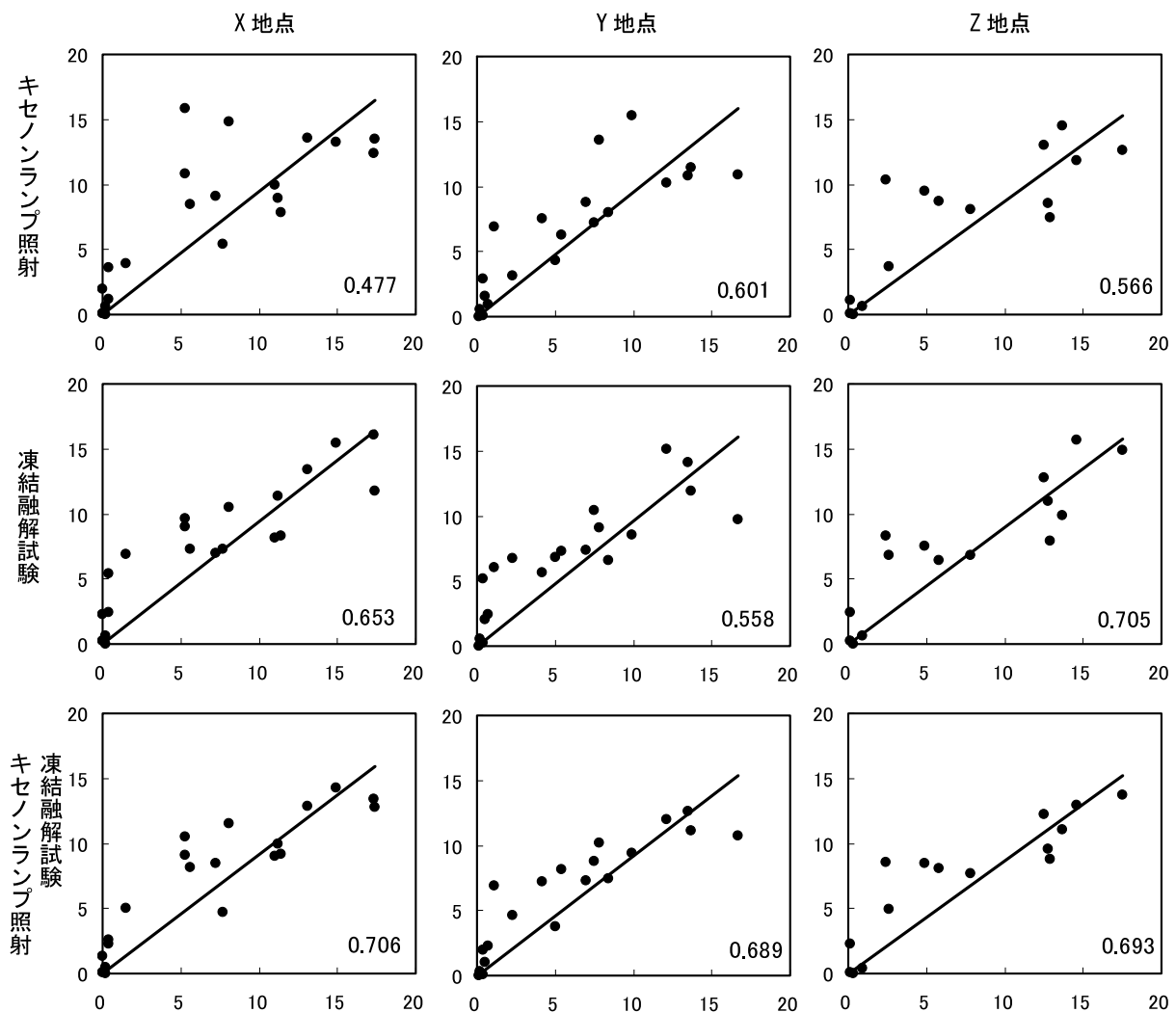


図21 暴露36ヶ月後のR実測値と表3の各最適促進量から計算されるR (横軸：実測値、縦軸：計算されるR)

5. まとめ

本研究では積雪寒冷地で光触媒塗料の外装建材への利用と普及を図るため、施工方法による性能への影響および実環境での性能の長期持続性を把握すること、それに加えて実験室的な性能持続性推定試験法を見いだすことを目的とした。そのため市販の光触媒塗料で試験体を作製し、初期性能評価を行うとともに室内劣化促進試験および道内で3年間の屋外暴露試験を実施し、以下の結論を得た。

1) 各種施工条件の性能への影響

同一の光触媒塗料ではスプレー塗りで施工した場合、膜厚が厚いほど分解活性指数Rが高い。ローラー施工ではやや低くなる傾向がある。また今回用いたモルタル基材では同一の施工のトタン基材よりややRが低かった。Rがかなり低くない限り、光触媒であれば膜厚によらず親水性能を有する。

2) 屋外暴露試験での汚れと性能の関連

軽微な無機物汚れに対しては、親水性能を有すればセルフクリーニング性能が発揮される。有機物汚れに対しては、汚れを明度低下で表すと、実際の分解活性指数Rと指数関数で関係付けられる。有機物汚れの激しい場所でも、実際のR値が常に5以上であればSC機能の持続性が期待できる。

3) 屋外暴露試験での性能変化と塗膜への影響

限界接触角Lは、暴露とともに値が上下することがある。Rは徐々に性能が低下していく。膜厚が厚い光触媒塗料を積雪が多く極めて寒冷な場所で使用すると、塗膜脱落が起こる場合がある。

4) 劣化促進試験での性能変化

光単独、凍結融解単独および二つを組み合わせた劣化促進試験を実施すると、限界接触角Lは、暴露と同様に値が上下することがある。Rはすべての光触媒試験体で性能が低下する。

5) 性能持続性推定試験方法

北海道で3年後のRの性能劣化を模擬するためには、キセノンランプ600H照射－凍結融解試験200サイクルが適当と思われる。この室内劣化促進試験後に光触媒のRを評価すれば、3年間の性能持続性が推定できる。Lの劣化模擬方法は見いだされていないが、促進試験後のR値が5以上であれば親水性も持続すると推定できる。

- 仕上学会2007年大会学術講演会予稿集, p.55, (2007)
- 4) 後藤義和・小西敏正・榊田佳寛・犬飼達雄・本橋健司・中村成春：日本建築学会大会学術講演梗概集（北陸），p.381, (2002)
 - 5) 高橋愛枝・久保田浩：日本建築学会大会学術講演梗概集（関東），p.1113, (2006)
 - 6) 阿部和広・豊田宏：第14回シンポジウム光触媒反応の最近の展開講演要旨集, p.170, (2007)
 - 7) 伊藤孝男・犬飼達雄・小西敏正・榊田佳寛, 中村成春, 本橋健司：日本建築学会大会学術講演梗概集（北海道），p.1099, (2004)
 - 8) JIS R 1703-1, 2：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1部：水接触角の測定, 第2部：湿式分解性能, (2007)
 - 9) 光触媒工業会「PIAJマーク－光触媒製品性能判定基準」：<http://www.piaj.gr.jp/roller/contents/entrY/20090206>
 - 10) 橋本和仁・坂井伸行・入江寛・高見和之・砂田香矢乃：光触媒応用技術, 東京図書, p.115, (2007)
 - 11) 一ノ瀬弘道：セラミックス, Vol.36, p.586, (2001)

引用文献

- 1) 斎藤隆之・赤沼正信・田中大之・片山直樹・岩越睦郎：酸化チタン光触媒の防汚効果の評価技術, 北海道立工業試験場報告, No.303, p.136, (2004)
- 2) 斎藤隆之・赤沼正信・田中大之・片山直樹・岩越睦郎：第12回シンポジウム光触媒反応の最近の展開講演要旨集, p.104, (2005)
- 3) 本橋健司・犬飼達雄・五月女明弘・田村昌隆：日本建築