

# 技 術 論 文

## ディッピング塗装に適した酸化チタンスラリーの開発 Development of Titanium Oxide Slurry Suitable for Dipping Coating



技術開発センター  
第三開発室  
原田 知典  
Tomonori Harada

技術開発センター  
第三開発室リーダー  
博士(工学) 山本 清司  
Kiyoshi Yamamoto

技術開発センター  
技術開発センター長  
博士(工学) 永吉 英昭  
Hideaki Nagayoshi

### 要 旨

当社が取り組んでいる塗装皮膜形成技術の一つであるディッピング塗装は、被施工物を塗装スラリー溶液の中に浸漬させ、引き上げる塗装方法であるが、塗装溶液面の状態が成膜に影響を与えるため、適切なスラリーの調製方法及び最適な分散状態の維持が望まれる。そこで本研究では、スラリー溶液に対して超音波照射及び pH 調整剤の添加により、酸化チタンの分散性の向上を試みた。これらの改良により、ディッピング時の障害となる沈降が抑えられ、なおかつ長期間保存が可能な酸化チタン含有シリカゾルスラリーが作製できたことが確認されたので報告する。

### Synopsis:

Dipping coating is one of FUJICO's painting film formation technologies, it is a painting method which precipitates a workpiece in a painting slurry solution and pulls it up. But, since the coating solution surface affects the formation of the film, it is necessary to maintain an appropriate slurry preparation method and optimal dispersion state. Therefore, in this study, we tried to improve the dispersibility of titanium oxide by irradiating the slurry solution with ultrasonic waves and adding a pH adjuster. It was confirmed that these improvements made it possible to prepare a titanium oxide-containing silica sol slurry that can be stored for a long period of time while suppressing sedimentation, which is an obstacle during dipping.

### 1. 緒言

現在、当社では表面改質技術に関して溶射以外の塗装皮膜形成技術の開発にも取り組んでいる。光触媒を含む固体材料を基材表面に固定化する技術としては、多くの調整方法があり、その中の一つにディッピング塗装がある。ディッピング塗装は吊りした被施工物を塗装スラリー溶液の中に浸漬させ、引き上げることで容易に基材表面に塗装可能な方法である。溶液濃度

や引き上げ速度により、膜厚制御が容易であり、異形基材への加工も容易である点が特徴である。これらの利点から、複雑な形状を持つ空調機用熱交換フィンに対し親水性光触媒をディッピング塗装することで、凝縮水による通風抵抗の増加といった課題を解決することが期待される<sup>2)</sup>。

しかしながら、ディッピング塗装は塗装溶液面の状態が成膜の出来に影響するため、スラリーは分散が良

好で静置時にも成分が安定であることが望まれる。また、一般的に光触媒皮膜をディッピング法により成膜を行う場合、固定用バインダー溶剤と混ぜて塗装する必要があるが、有機系のバインダー溶剤を使用すると、光触媒によりバインダー材料が劣化し耐久性に問題が生ずる可能性がある。さらに、有機系の添加物についても同様に分解されて、狙った効果が発揮できない場合がある。そのため、先行研究<sup>3)</sup>では無機であるシリカを、ゾル-ゲル反応によって酸化チタンのバインダー材料として用いる試みがいくつか報告されている。しかしながら、この方法で作製したスラリーは、光触媒反応とゾル-ゲル反応により、塗装に使用可能な期間が短いことが課題となっている。

これらのことから、本研究では超音波照射と添加物により酸化チタンの分散性を向上させ、ディッピング塗装に最適な酸化チタン含有シリカゾルスラリーの改良を試みた。また、塗装溶液を長期保存した際の粒度分布と、静置時の溶液中の沈降の度合いを比較することで、ディッピング塗装に使用可能な酸化チタン粒径と保存安定性の関係について考察した。

## 2. スラリー中の粒度分布による安定性評価

### 2.1 目的

開発初期の問題として、調整したスラリーを長時間保持した際に Fig. 1 に示すようにスラリーが液相と堆積部に分離する現象が確認された。ディッピング時にスラリーの分離が発生すると皮膜異常の原因となることから分離を抑えることが急務である。分離しやすいスラリーについてはスラリー中の粒子が凝集している影響が大きいと考えられる。

このため、塗装スラリー調製直後の粒度分布と、長期間保存時の粒度分布を測定し、併せて静置時の沈降度合いを比較することで、ディッピング塗装に適した酸化チタン粒径の範囲を推定し、塗装溶液の保存安定性について検証した。

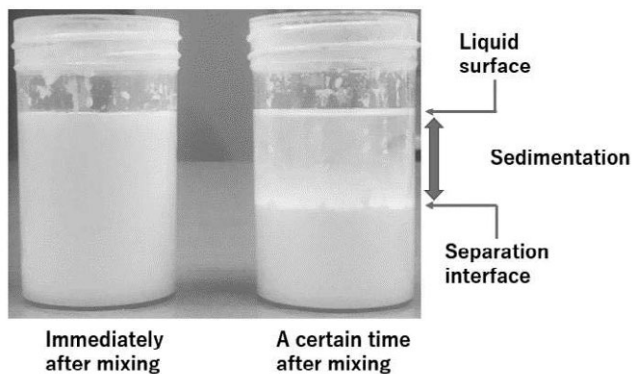


Fig. 1 Slurry sedimentation with passing time.

### 2.2 測定対象及び測定方法

以下の条件の試料①～⑥を調整した。

- ① 希釈用エタノールに酸化チタンを混合させた後、超音波を5分間照射し分散させた予備分散液
- ② シリカゾルバインダー溶剤単体
- ③ ①、②を混合し攪拌、調製した直後のスラリー
- ④ 調製後1週間が経過した③のスラリー
- ⑤ 調製後12週間が経過した③のスラリー
- ⑥ ⑤に再び超音波を5分間照射したスラリー

本研究で材料とする酸化チタンはルチル型結晶構造（一次粒子径18nm）を使用した。

超音波の照射は、超音波洗浄機（KAIJO、フェニックスレジェンド FM75206、共振周波数78kHz）を使用し、1200Wの出力で超音波をスラリーに照射した。

スラリー中の粒度分布測定については、粒子径測定器（大塚電子、nanoSAQLA）を用いて粒度分布を計測した。測定条件は、シリカゾルバインダー溶剤がエタノールを多く成分として含んでおり、条件設定簡便化のため、溶媒をエタノール100%の条件に設定して測定した。また、測定粒子の粒径範囲は1nm~10μm、各測定の積算回数は25回、測定環境は25°Cで行った。

## 2.3 結果及び考察

### 2.3.1 スラリーの粒度分布

①～⑥の各試料の個数割合に対する粒度分布を測定した結果を Fig. 2 と Table 1 に示す。併せて、本試験の試料を数分または一日静置した際に見られた沈降挙動を、3つの溶液パターンに分けて Fig. 3 に示す。

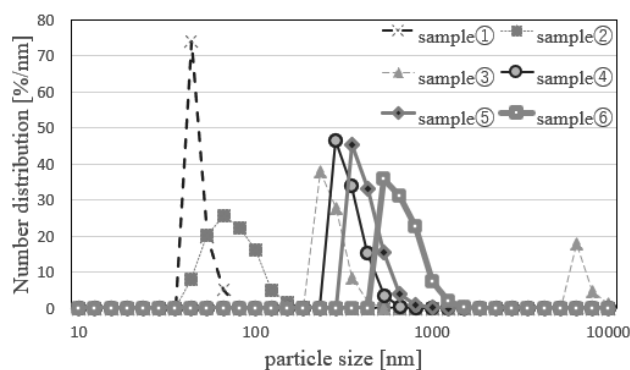


Fig. 2 Particle size distribution with respect to the number of particles.

Table 1 Median particle size of each sample

Analysis sample	d10 [nm]	d50 [nm]
①	36.1	40.4
②	44.1	63.7
③	198.0	253.0
④	241.6	290.9
⑤	298.2	361.3
⑥	458.9	587.0

希釈用エタノールに分散させた予備分散液（試料①）では、溶液中の酸化チタン粒子のメジアン径  $d_{50}$  は  $40\text{nm}$  となり、粒度分布では鋭いピークが見られた。これは、超音波照射により酸化チタン粒子が十分解膠しているためであると考えられる。この試料①を攪拌後 3 分間静置した場合、分散液中の酸化チタン粒子は層として沈降し、Fig. 3 に示す (III) の溶液のように、上層部に無色透明層と下層部に酸化チタンを多く含む白色堆積層となる明瞭な界面を持った分離が起こった。さらに、1 日放置した場合は、(VI) の溶液のように液面と分離界面の差がさらに広がった。

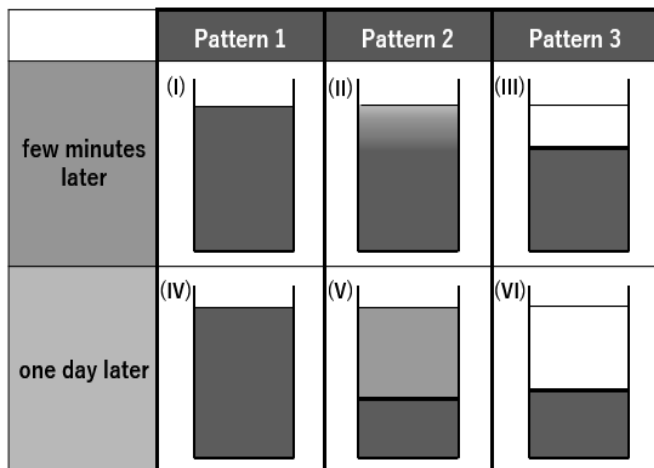


Fig. 3 Difference in solution state depending on the storage time.

シリカゾルバインダー溶剤（試料②）は、目視では無色透明で固形物や時間経過による相分離等は見られなかったが、粒度分布では  $d_{50}$  が  $64\text{nm}$  で、 $35\text{nm}$  から  $200\text{nm}$  と広範囲の粒径を持つピークがあることが確認された。このピークはシリカゾルに由来すると考えられる。

試料①、②を混合し攪拌して調製した塗装スラリー（試料③）の粒度分布では、分散が不十分なために凝集したとみられる約  $6\mu\text{m}$  の粒径が大きい粒子の分布と、 $d_{50}$  が  $253\text{nm}$  の粒子の分布の 2 つのピークが見られている。試料③のメジアン径については、エタノール単体に分散させた試料①より粒径が大きくなっていることが確認された。また、3 分間静置させたスラリーの状態については Fig. 3 の (I) の溶液のように、目視ではスラリーの分離は見られなかった。一方、1 日静置して保存した場合には、ほとんど (IV) のように安定な溶液となっていたが、辛うじて分離境界が確認できる堆積層の形成がわずかに確認された。上層部のスラリーが白色であったことから、エタノールの場合（試料①）と比べ上層部にも酸化チタン粒子が安定して分散していると考えられる。

### 2.3.2 保存期間がスラリーに与える影響

試料③を 1 週間常温で保管したスラリー（試料④）は、調整直後（試料③）では 2 つに分かれていたピークが一つになっていることが確認された。約  $6\mu\text{m}$  の粒径のピークが消失していることから、時間経過で分散が不十分だった凝集体が解膠したと考えられる。一方で、スラリー中の粒径のピーク  $d_{50}$  は  $291\text{nm}$  に増加しており、分散していた酸化チタンの凝集が少し起こっていると考えられる。この試料④を攪拌後 3 分間静置した場合、調製直後のスラリーと同様に目視でのスラリーの分離は確認されなかったが、わずかに堆積沈殿が確認できた。さらに 1 日静置保存した場合、上層部の白色液層と同色の堆積層が形成された。液層と堆積層の境界は試料③を 1 日静置した場合と比較してより鮮明になっており、スラリー中の粒子が凝集した影響が示唆された。

次に調製直後から 12 週間常温保管したスラリー（試料⑤）の  $d_{50}$  は  $361\text{nm}$  と増加した。攪拌後 3 分間静置した場合、Fig. 3 に示す (II) の溶液のように、液面付近の色が薄くなっている様子が確認された。さらに 1 日静置保存した場合、白色堆積層を形成する一方で上部液層は堆積層と比べ明らかに色が薄く半透明になった。これらの結果は、スラリー中に分散していた酸化チタン粒子の一部が時間経過で再凝集し、粒径の増大に伴い堆積層に移ったことを示唆している。

### 2.3.3 超音波照射がスラリーに与える影響

時間経過により酸化チタン粒子が凝集したスラリーをディッピング塗装に使用すると、スラリーから引き上げる際に液面付近でスラリーの状態の変化が起こり得るため、意図した酸化チタン濃度より薄い皮膜が形成する可能性がある。

よって、粒径の増大に伴い堆積層に沈降した酸化チタン粒子を再分散させるため、再び予備分散液作製時に使用した超音波を 5 分照射した試料⑥を調整した。この試料の粒度分布を測定したところ、Table 1 に示すように  $d_{50}$  は  $587\text{nm}$  と急激に増加する結果となった。また、攪拌後静置した場合、1 分と経たずに沈降分離が確認され、3 分後には Fig. 3 の (III) 溶液のように上層部の液層が無色透明となった。上層部の液層から酸化チタン特有の白色が消失したことは、酸化チタン粒子の多くが下層部の沈降層に移動したことを示している。さらに 1 日静置すると、沈降はより明確になり、無色透明な上部液層はさらに広がった。バインダー溶剤と混合する前の予備分散液に超音波を照射した際は酸化チタン粒子が数十ナノオーダーまで解膠しており、分散挙動が異なることから、バインダー溶剤がスラリー中粒子の凝集に影響している可能性を検討した。

本研究でスラリーに超音波を照射した場合、スラリー温度が上昇する傾向にあったことから、超音波照射

によって発熱が起こったと考えられる。今回の測定で使用したバインダー溶剤には、シリカゾルの前駆体としてシリカアルコキシドが含まれている。先行研究によると、シリカアルコキシドはゾル-ゲル反応において、加水分解及び重縮合反応中の温度を上昇させると、反応速度がアレニウスの式に従って増大し、ゲル化時間が短くなるという結果が報告されている<sup>4)</sup>。

このことから、調製後のスラリーに超音波の照射を行った場合、スラリー中のバインダー成分であるシリカアルコキシドの加水分解及び重縮合反応が促進され、酸化チタン粒子を含む凝集体が生成し、粒径の増大や明瞭な沈降分離を起こしたと考えられる。また、試料③→④→⑤と調整後時間が経過するにつれ粒径が増加、沈降分離が明瞭になり、沈降時の上部液層が透明化していったことについても、同様にゾル-ゲル反応が進んだ結果であると考えられる。つまり、⑤からさらに長期間保存した場合、沈降さらに進行し、上部液層がより透明なスラリーになっていたと考えられる。保存期間と沈降の相関から、バインダー溶剤と混ぜたスラリーの沈降は、Fig. 3 の Pattern1→Pattern2→Pattern3 という流れで沈降が進んでゆくことが示唆されている。これらのことから、試料⑥の粒径の増大はシリカゾルバインダー溶剤のゲル化によるものであり、バインダー溶剤添加後のスラリーにおいて、超音波照射に伴う発熱によってゾル-ゲル反応が促進し、スラリー内粒子を凝集させる方向に働く可能性があることが示唆された。よって、バインダー溶剤添加後のスラリー中における凝集体を超音波照射で再分散させることは困難であるため、酸化チタン粒子は予備分散液の段階で予め十分に分散させることが重要であると考えられる。また、ディッピング塗装では、Fig. 3 の (I) や (IV) の溶液のように液面が時間変化に対して安定なスラリーが望ましい。現状、調製直後のスラリー (試料③) と調整後1週間が経過したスラリー (試料④) で、この安定な状態が保たれており、保存期間の長期化に伴い沈降分離が明瞭になっていった。よって、スラリー中の酸化チタン粒子を粒径 200 nm ~ 300 nm に分散及び維持させることで、ディッピング塗装に適したスラリーを少なくとも1週間は維持できると考えられる。

### 3. pH 調整による粒子の分散安定性の評価

#### 3.1 目的

スラリーを調製した時点で十分に小さい粒径に保つことが出来れば、酸化チタン粒子の沈降が著しくなる粒径に凝集することが抑制できることが期待され、これにより長期間ディッピング塗装溶液として使用することが出来るのではないかと考えた。

水溶液中の粒子の分散性については pH が強く影響を与えることが知られている<sup>5,6)</sup>。ルチル型結晶構造の酸化チタンの等電点は pH6.7<sup>6)</sup> と中性付近に持つため、

強酸性、強アルカリ性水溶液では等電点との差が大きくなり、粒子の静電反発に寄与するゼータ電位がより大きくなる。これによって、酸化チタン粒子がより小さい粒径で安定してスラリー中に存在出来るようになり、分散しやすい傾向となる。

このため、本章では pH の調整を目的として強酸と強塩基の調整剤を酸化チタンの予備分散液に加えることで、スラリー中における酸化チタン粒子の分散性の向上及び粒子の凝集の抑制を試みた。問題点として、有機溶剤は水溶液と異なり、正確な pH の測定が困難な点が挙げられる。そのため、添加前の pH 調整剤の pH の測定を実施し、混合スラリーの pH は直接測定せず、強酸性の調整剤を加えた場合と強塩基の調整剤を加えた場合での沈降挙動の比較から考察を行った。

#### 3.2 測定方法及び測定対象

酸化チタンの予備分散液 (試料①) に対して3種類の pH 調整剤 (塩酸、硝酸、エチレンジアミン) を加えたのち、バインダー溶剤 (試料②) と混合して作製したスラリーの粒度分布の測定を実施した。併せて、一定時間静置した状態での沈降度合いの確認を行った。pH の測定は pH 試験紙 (MACHEREY-NAGEL, MN90510) で行った。粒子径測定については、2 章と同様の条件で実施した。本章では以下の3つの条件を測定対象として試料作成を行い、評価を行った。

- ⑦ 塩酸 (和光、35.0~37.0 wt%) を加えて pH3 に調整済の予備分散液を使用したスラリー
- ⑧ 硝酸 (関東化学、60.0~61.0 wt%) を加えて pH1 に調整済の予備分散液を使用したスラリー
- ⑨ エチレンジアミン (和光、99 wt%) を加えて pH10 に調整済の予備分散液を使用したスラリー

#### 3.3 結果及び考察

##### 3.3.1 pH 調整スラリーの粒度分布

⑦~⑨の各試料の個数割合に対する粒度分布の測定結果を、2 章で測定した試料①~③の結果と併せて Fig. 4 と Table 2 に示す。

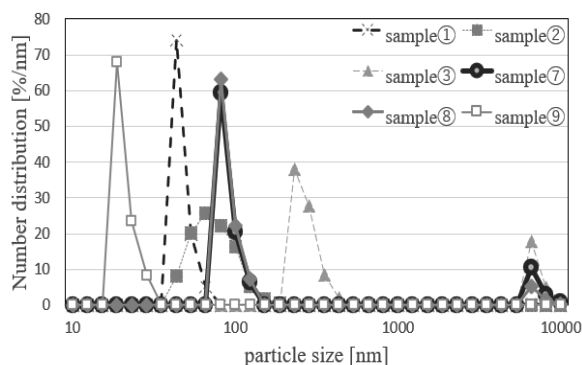


Fig. 4 Particle size distribution for each preparation condition.

Table 2 Median particle size of each preparation condition

Analysis sample	d10 [nm]	d50 [nm]
①	36.1	40.4
②	44.1	63.7
③	198.0	253.0
⑦	68.2	78.5
⑧	68.0	77.7
⑨	15.7	17.7

pH 調整剤を加えた試料⑦～⑨は、いずれも pH 調整剤無添加の試料③と比べ大幅に d50 が小さくなった。特に、エチレンジアミンを添加した試料⑨では、エタノールに分散させた試料①と比較しても小さい値となり、使用する酸化チタン粒子の一次粒子の粒径とほぼ同じ値となった。

### 3.3.2 pH 調整剤が沈降度合いに与える影響

粒度分布では pH 調整済スラリーが未調整スラリーと比べ小さな粒径分布を示していたが、1 日静置した場合、未調整スラリーと同じ静置時間が経過した調整済スラリーについては Fig. 5 のような沈降現象が確認され、液相と堆積層との分離が、より顕著となり、Fig. 3 の (VI) の溶液と同じ状態を示した。

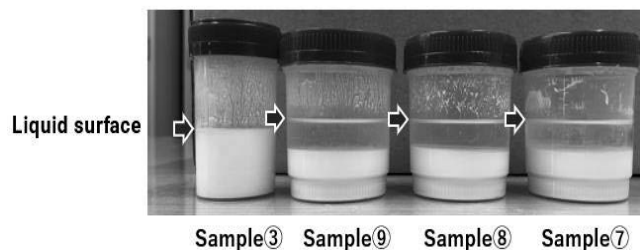


Fig. 5 Sedimentation by caused pH control.

この結果から、前節の粒度分布の測定において、pH 調整した試料⑦、⑧、⑨については、正確に測定できていない可能性が考えられた。特にスラリー中に含まれる酸化チタン粒子の粒径が粒子計測測定装置の測定範囲 1 nm～10 μm よりさらに粒径が大きい状態になっている可能性が示唆されたため、以下のような措置を行い、検証を行った。

各試料のスラリーをフィルタリング性能が 5 μm の濾紙 (アドバンテック東洋、定性濾紙 No2) で濾過を行うことで、測定範囲外の凝集体を分離し、濾液の色合いを確認した。

その結果、pH 調整剤を加えた試料⑦～⑨は、1 時間の濾過で濾紙上に大量の残渣が残った。特に、硝酸を

加えた試料⑧とエチレンジアミンを加えた試料⑨では、濾液が透明になり、酸化チタン特有の白色が見られなかったことから、ほとんど全ての酸化チタン粒子が濾紙を通過できずに濾紙上に残渣として残ったと考えられる。塩酸を加えた試料⑦は、濾液がわずかに白色に濁っていたため、試料⑧、⑨と比べ酸化チタンが濾液中に残っていると考えられる。

このことから、Fig. 4 および Table 2 に示される試料⑦～⑨の粒度分布については、スラリー全体の粒度分布の結果を反映しているのではなく、残渣が取り除かれた濾液部分にわずかに含まれる酸化チタン粒子の粒度分布の結果を示していたと考えられる。

pH 調整剤を加えた試料で酸化チタン粒子が分散されることなく、大量に凝集される現象が起こった要因として、pH を変化させることにより、シリカアルコキシドのゾル-ゲル反応が急速に進行し、バインダー剤がゲル化した影響が強く表れたことが示唆された。

バインダー溶剤原液 (試料②) の pH はメーカーの公称値で pH 3.8 となっている。バインダー溶剤に酸化チタンの予備分散液や pH 調整剤入り予備分散液を加えると、混合スラリーの pH が変化し、溶剤中のシリカアルコキシドのゾル-ゲル反応が進むと考えられる。

シリカアルコキシドのゾル-ゲル反応は加水分解反応と縮合重合反応の 2 種類あり、加水分解反応は以下のような形で反応が進み、重縮合反応は加水分解の過程で生じたシラノール基の縮合によって進行する。

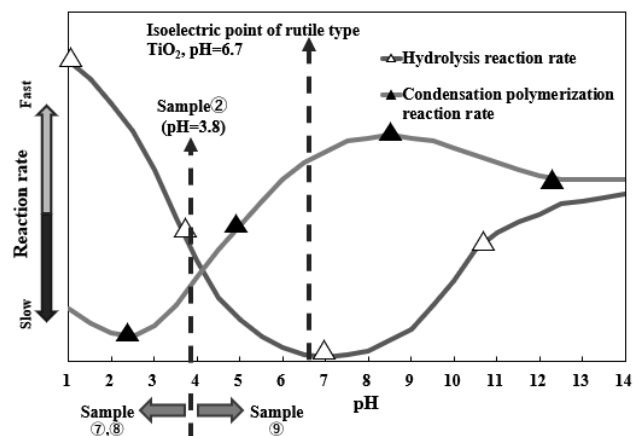
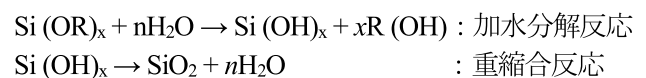


Fig. 6 Effect of pH on the reaction rate of Si-based alkoxides.

Fig. 6 にバインダー剤の成分であるシリカアルコキシドの反応速度と pH の相関を示す。シリカアルコキシドは pH4 以下の低 pH 領域では、加水分解反応速度の方が大きいため、アルコキシドは完全に加水分解され、前駆体が多く生成される。しかしながら、本試験のスラリー中には酸化チタン粒子が多く含まれるた

め、この前駆体は酸化チタン粒子を基本骨格とするゲルを形成し、これらの凝集した二次粒子は沈降してしまっただと考えられる。

また pH4 以上の領域については、加水分解反応速度が小さいため、前駆体が形成されにくい状態のため、重縮合反応も進まず、ゲル化が起こりにくい領域である。しかしながら、酸性下で加水分解を終了した状態のスラリーをこの領域の条件にもって来た場合には、酸性下で生成された前駆体により、重縮合反応が促進され、分子量の大きいシロキサンポリマーが形成され、この凝集体が沈降する。本試験で使用したバインダー溶剤は pH が 3.8 であるため、pH を大きく塩基寄りにしたことで、前駆体の重縮合反応により、酸化チタン粒子と共に凝集体が沈降してしまっただと考えられる。

以上のことから、pH1 の予備分散液を使用した試料⑧の場合、シリカアルコキシドの加水分解反応が急激に進んだために、スラリー内の酸化チタンを含む凝集体が多く生成されただと考えられる。

pH10 の予備分散液を使用した試料⑨の場合、前駆体の重縮合反応が進んだために、スラリー内の酸化チタンを含む高分子体が多く生成されただと考えられる。

塩酸を加えた試料⑦の濾液が若干白濁していたのは、予備分散液が pH3 であり、試料⑧の場合と比べバインダー溶剤原液の pH3.8 からの変化が小さかったことで、ゾル-ゲル反応が比較的ゆっくりと進行し、一部の酸化チタン粒子が濾液にわずかに残っていたと推測される。

この結果から、pH 調整剤を添加することにより、酸化チタン粒子の分散性を向上させ、スラリーの沈降を抑制するという方法に関して、バインダー溶剤に含まれるシリカアルコキシドのゾル-ゲル反応が pH を変化させることによって促進され、凝集体を生成しやすくなることから、本研究においては pH 調整によるスラリーの最適化は困難であるという結果が得られた。

#### 4. 結論

本研究では、超音波照射による酸化チタンの分散と pH 調整剤により、ディッピング塗装の障害となる沈降を抑えることにより、最適な酸化チタン含有シリカゾルスラリーへの改良を試み、以下のような結果が得られた。

- 1) スラリーは保存期間の長期化に伴い、ゾル-ゲル反応が進行し、沈降分離を起こすスラリーへ変化することが確認された。酸化チタン粒子はシリカ系バインダー溶剤中で 200nm~300nm の粒径に分散させると、少なくとも 1 週間程度は塗装に使用可能であると考えられる。
- 2) 調製後スラリーに超音波照射処理を加えた場合、それに伴う発熱によりゾル-ゲル反応が促進され、却って粒径が大きくなり、酸化チタン粒子が堆積する結果となった。

- 3) pH 調整剤によってスラリーの pH を強酸性に変化させると、シリカアルコキシドの加水分解反応が急激に進み、スラリー内の酸化チタンを含む凝集体が多く生成され、より沈降が引き起こされる結果となった。
- 4) 強塩基の pH を添加した場合、前駆体の重縮合反応が進むため、スラリー内の酸化チタン粒子を含む分子量の大きいシロキサンポリマーが形成され、この凝集体が沈降した。
- 5) ディッピング塗装用の酸化チタンスラリーを作製する場合、バインダー溶剤原液の pH を考慮する必要があり、酸化チタン予備分散液の段階で予め十分に酸化チタン粒子を分散させることが好ましい。

#### 参考文献

- 1) 吉本哲夫：光触媒膜の新展開 光触媒の固定化法, 表面技術 50 (3), 1999, pp.242-246
- 2) 三代沢 良明：空調機用熱交換器の表面処理, 実務表面技術, 34 (6), 1987, pp.199-204
- 3) 吉岡 謙：ナノ分散技術を利用した防汚用光触媒コーティング膜とその耐久性, マテリアルライフ学会誌, 18 (3), 2006, pp.92-95
- 4) 横尾 俊信ほか：ゾル-ゲル法による機能性材料の合成, 日本金属学会会報第 27 (10), 1988, pp.775-783
- 5) 片山真宏：酸化チタンの表面処理と発現する機能, 表面技術, 70 (10), 2009, pp.494-499
- 6) 古澤邦夫：ゼータ電位の測定, ぶんせき, (5), 2004, pp.247-254
- 7) 土岐 元幸：ゾル-ゲル法のやさしい概要とその用途, 表面技術, 50 (2), 1999, p164 を引用し一部改変