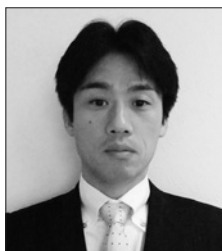


ポリシロキサン自己支持膜のクラックに対するUV光の影響

Effect of Ultraviolet Light Irradiation on Cracking of Polysiloxane Free-standing Films

塗料事業部門 建材塗料事業部
テクニカルサポートグループ
Paint Operating Division,
Building Materials Coating Department
Technical Support Group



畠山 忠
Tadashi HATAKEYAMA

技術開発部門
研究部
Technical Development Division,
Research Development Department



青木 隆一
Ryuichi AOKI

要 旨

一般に、ポリシロキサンを用いたシリコン系塗料は、高耐候性塗料として、幅広く屋外用塗料に用いられているが、シリコン系塗料は、経時でクラックが生じやすいという欠点を有する。

本研究では、分子構造の異なるポリシルセスキオキサンを合成し、それらを用いた各自己支持膜を調製した。各自己支持膜に高圧UV光を照射することにより生じるクラックの発生を顕微FT-IR、NMRおよびTG-DTAを用いた測定により分子構造の変化を確認することができた。この結果に基づき、ポリシルセスキオキサンの構造変化を合成段階、自己支持膜形成段階および高圧UV照射段階で説明するに至ったので報告する。

Abstract

Silicone paint using polysilsesquioxanes is broadly used generally for the highly weather-resistant paint, but silicone-based coatings have the disadvantage that cracks are likely to occur on aging.

In this study, polysilsesquioxanes having different molecular structure were synthesized, and their polysiloxane free-standing films were prepared. The change of the molecular structure after irradiation of UV light to the polysiloxane free-standing films were characterized by microscopic FT-IR, NMR and TG-DTA analyses. In this paper, characterized, we report the structural change of siloxanes on the synthesis stage, free-standing-film formation stage, and after the irradiation of high-pressure UV light.

1. はじめに

昨今シリコン樹脂は、耐熱性だけでなく耐候性や耐汚染性等の点で従来の有機系樹脂よりも優れていることが確認されている。またその分解物による地球環境への負荷が少ないため、塗料分野への利用が広がり、その高耐候性の利点を生かし、住宅や構造物をはじめ多くの屋外向け塗料にシリコン樹脂が使用されている^{1)~3)}。

一方でシリコン樹脂塗膜は、長期屋外暴露されることにより、クラックが発生しやすいという欠点を持っている。これは、経時でポリシロキサンの縮合が進行することに起因していると考えられているが、その詳細については解明されていない^{4)~6)}。

また、成膜時の縮合過程については多くの研究がなされているが、塗膜の構造変化については解明されていない。

本報は、調製した膜に耐候性劣化のひとつの要因であるUV光を照射し、シリコン樹脂の構造がどのように変化するかを検討したので報告する。

2. 実験

2.1 試薬の調整

メチルトリメトキシシラン(MTMS)は、東レ・ダウコーニング(株)製の市販品を蒸留してから使用した。

テトラエトキシシラン(TEOS)は、コルコート(株)製の市販品を蒸留してから使用した。

メタノールおよびエタノールは、和光純薬工業(株)製の市販品を常法により精製してから使用した。

6mol/L塩酸およびジブチル錫ジラウレートは、和光純薬工業(株)製の市販品をそのまま使用した。

2.2 ポリエトキシシルセスキオキサン(PEOS)の合成およびPEOS自己支持膜の調製

攪拌棒、窒素導入管および窒素排出管を装着した200ml四つ口フラスコに、TEOSを41.666g(0.200mol)とエタノール19.073g(0.414mol)を入れ、氷浴中で冷却した。ここに、150rpmで攪拌しながら水と塩化水素のモル比が $H_2O/TEOS=1.72$ 、 $HCl/TEOS=0.105$ となるように、水3.030gと6mol/Lの塩酸3.835gを加えて10分間攪拌した。氷浴をはずしてから室温で10分間攪拌した後に、窒素流量360ml/minとして80°Cの油浴で4時間攪拌を継続した後、室温まで冷却し30分間放置することによりPEOSの粘性液体を得た。

PEOS自己支持膜の調製は、PEOSの20wt%エタノール溶液8gおよびジブチル錫ジラウレート0.008gをポリメチルペンテン製シャーレに入れ、80°Cで168時間加熱して、PEOS自己支持膜を調製した。

2.3 ポリメチルシルセスキオキサン(PMSQ)の合成およびPMSQ自己支持膜の調製

攪拌棒、窒素導入管および窒素排出管を装着した200ml四つ口フラスコに、MTMSを27.425g(0.200mol)とメタノール13.252g(0.414mol)を入れ、氷浴中で冷却した。ここに、150rpmで攪拌しながら水と塩化水素のモル比が $H_2O/MTMS=1.15$ 、 $HCl/MTMS=0.105$ となるように、水1.075gと6mol/Lの塩酸3.835gを加えて、10分間攪拌した。氷浴をはずしてから室温で10分間攪拌した後に、窒素流量360ml/minとして80°Cの油浴で4時間、攪拌を継続した後、室温まで冷却し30分間放置することによりPMSQの粘性液体を得た。

PMSQ自己支持膜の調製は、PMSQの20wt%メタノール溶液8gおよびジブチル錫ジラウレート0.008gをポリメチルペンテン製シャーレに入れ、80°Cで72時間加熱して、PMSQ自己支持膜を調製した。

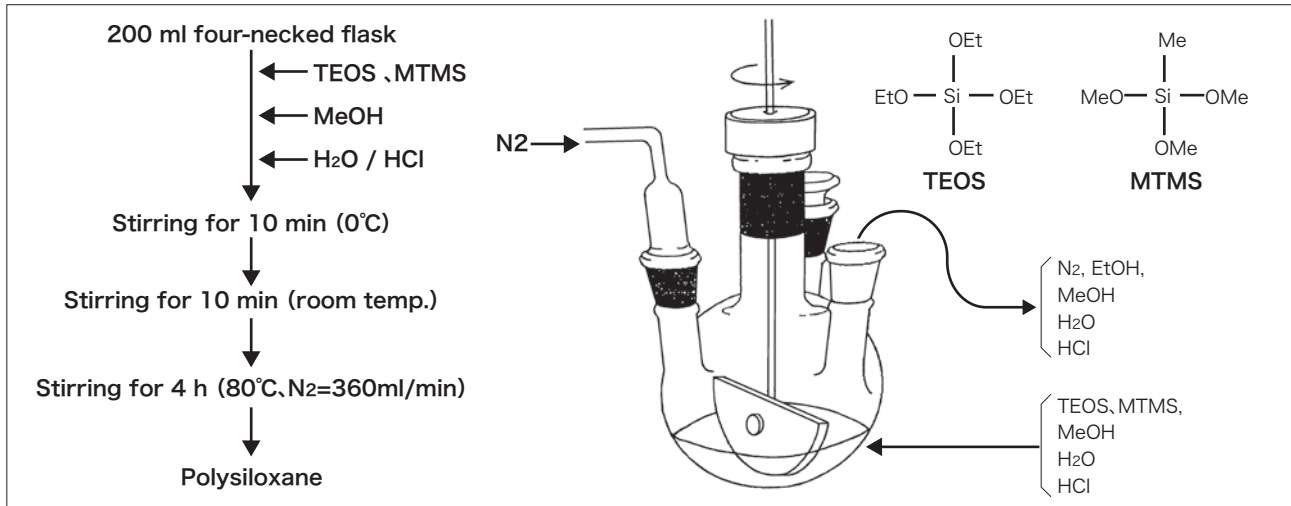


図1 ポリシルセスキオキサン合成方法

2.4 ポリメチルシルセスキオキサン/ポリエトキシシルセスキオキサン共重合体(PSQ)の合成およびPSQ自己支持膜の調製

攪拌棒、窒素導入管および窒素排出管を装着した200 ml四つ口フラスコに、MTMSを13.712 g (0.100mol)とTEOSを20.833g (0.100mol)およびエタノール19.073g (0.414mol)を入れ、氷浴中で冷却した。ここに、150rpmで攪拌しながら水と塩化水素のモル比がH₂O/(MTMS+TEOS)=1.46、HCl/(MTMS+TEOS)=0.105となるように、水1.460gと6mol/Lの塩酸3.835gとを加えて10分間攪拌した。氷浴をはずしてから室温で10分間攪拌した後に、窒素流量360ml/minとして80°Cの油浴で4時間攪拌を継続した後、室温まで冷却し30分間放置することによりPSQの粘性液体を得た。

PSQの20wt%エタノール溶液8gおよびジブチル錫ジラウレート0.008gをポリメチルペンテン製シャーレに入れ、80°Cで48時間加熱して、PSQ自己支持膜を調製した。

各種ポリシルセスキオキサン(PMSQ, PEOS, PSQ)の調製の基本手法と合成装置を図1に示す。

2.5 PMSQ/PEOSブレンド自己支持膜(PSQ-Blend)の調製

上記の2.2と2.3により得られたPMSQとPEOSを1/1に混合した後に、その20wt%エタノール溶液8gおよびジブチル錫ジラウレート0.008gをポリメチルペンテン製シャーレに入れ、80°Cで72時間加熱して、PMSQ/PEOSブレンド自己支持膜を調製した。

各種ポリシルセスキオキサン自己支持膜の調製方法の基本手法と得られた各自己支持膜を図2に示す。

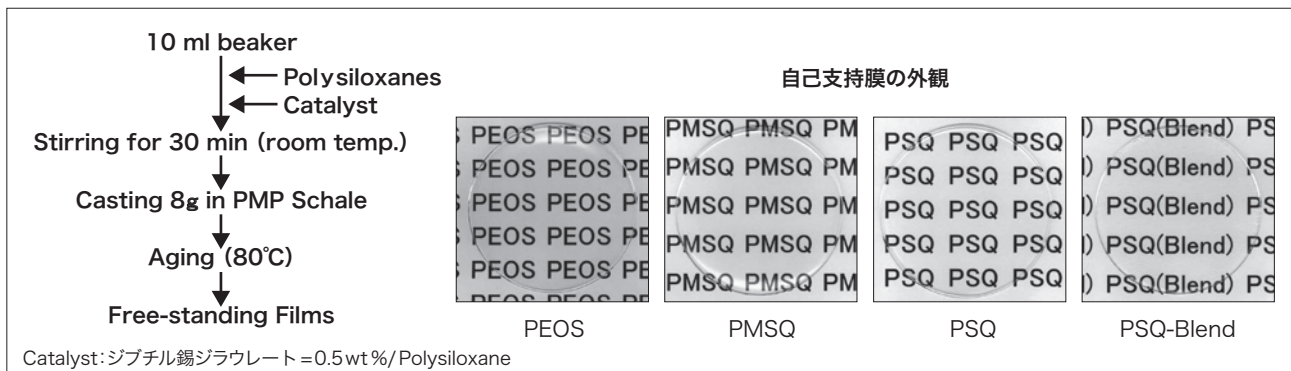


図2 自己支持膜サンプルの作成方法と外観

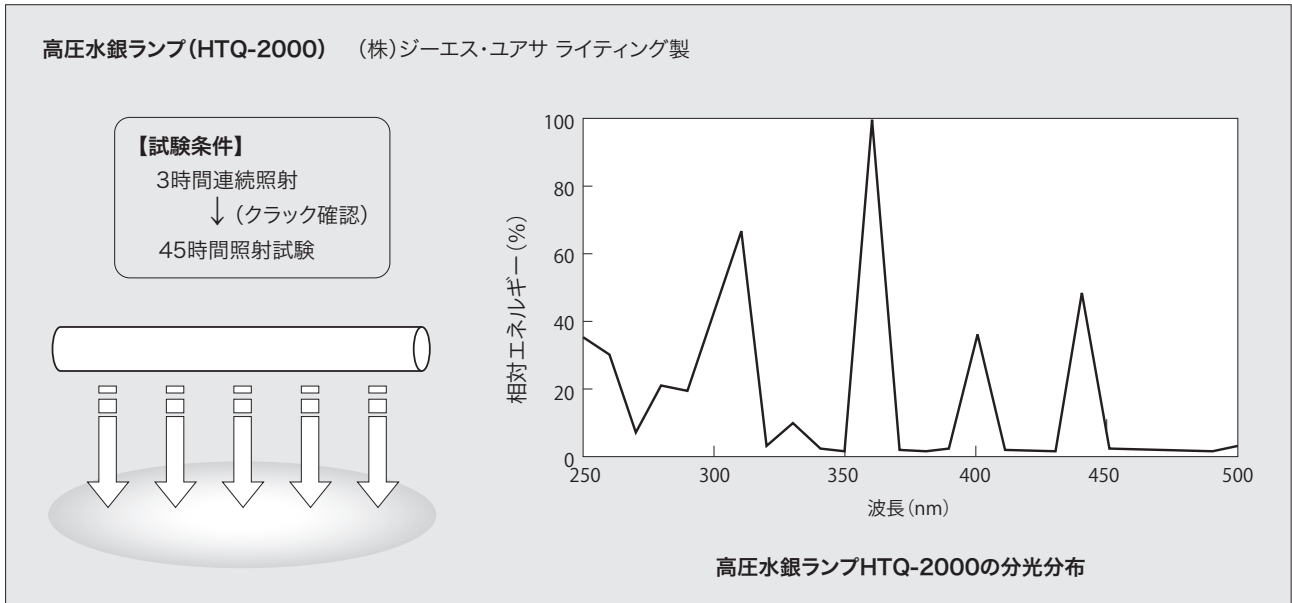


図3 UV照射条件と分光分布

2.6 高圧UV照射試験器

高圧UV照射試験器は、(株)ジーエス・ユアサ ライティング製、高圧水銀ランプのHTQ-2000(最大負荷30W/cm)を用いた。UVランプ分光分布を図3に示す。

2.7 各種測定機器

ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)は、Polymer Laboratories製5 μ -Mixed Dを2本直列に連結したカラムを装着した(株)島津製作所製LC-10Ad_{vp}送液ポンプ、RID-10A示差屈折率検出器を使用し、THFを移動相として流速1.0ml/minの条件で測定を行った。また、標準物質には市販品の単分散ポリスチレンを用いた。

顕微赤外分光測定(ATR-FTIR)は(株)島津製作所製FTIR-8900/AIM-8800を使用して測定した。

²⁹Si核磁気共鳴(NMR)スペクトルは日本電子(株)製JNM-ECP500により、重クロロホルム溶液として測定した。

²⁹Si{¹H}交差分極/マジック角回転核磁気共鳴(CP/MAS NMR)スペクトルは日本電子製JMN ECP-300型を使用して測定した。ポリジメチルシラン((CH₃)₂Si)_n、TMS基準で-34.5ppm)を化学シフトの基準と

した。

示差熱-重量分析(DTA-TG)はマックサイエンス(株)製TG-DTA 2020Sを使用し、大気雰囲気下、昇温速度10°C/minとして1400°Cまで測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 各種ポリシルセスキオキサンの合成結果

前述(2.実験)項にて示した各種ポリシルセスキオキサン重合体の原料配合と、得られた重合体の分子量測定結果を表1に示す。

表1 ポリシルセスキオキサンの調製と合成結果

	モノマー組成		H ₂ O/Si (mol比)	HCl/Si	M _w ($\times 10^3$)	構造式
	TEOS	MTMS				
PEOS	10		1.72	0.105	9.5	$\text{EtO} \left(\text{Si} \begin{array}{c} \text{OEt} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{OEt} \end{array} \right)_m \text{Et}$
PMSQ		10	1.15	0.105	10.7	$\text{MeO} \left(\text{Si} \begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{OMe} \end{array} \right)_n \text{Me}$
PSQ	5	5	1.46	0.105	9.3	$\text{EtO} \left(\text{Si} \begin{array}{c} \text{OEt} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{OEt} \end{array} \right)_p \left(\text{Si} \begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{OMe} \end{array} \right)_q \text{Me}$
PSQ-Blend	PEOS + PMSQ					

表1に示したように、各種ポリシルセスキオキサン重合体は目標とした重量平均分子量10,000にほぼ近似していた。

3.2 各種ポリシルセスキオキサンの自己支持膜の調製

前述(2. 実験)項にて示した各種ポリシルセスキオキサン重合体の自己支持膜の調製では、各重合体の組成により自己支持膜形成時間が大きく異なる結果となった。TEOSを原料としたPEOS自己支持膜作成には、MTMSを全て、または一部として用いた重合体の自己支持膜形成時間に比べ、非常に長時間を要する結果となった。この要因としては、エトキシ基はメトキシ基よりも加水分解速度が遅いため縮合度が上がりにくいことが起因していると考えられる。

3.3 各種ポリシルセスキオキサン自己支持膜への高圧UV照射時間とクラック発生

高圧UV照射は、3時間単位で行い、45時間まで実施した。各膜にクラックが発生した時点で、高圧UV照射試験を終了した。各自己支持膜のクラック発生時間を図4に、高圧UV照射試験終了後の各種自己支持膜の外観を図5に示す。

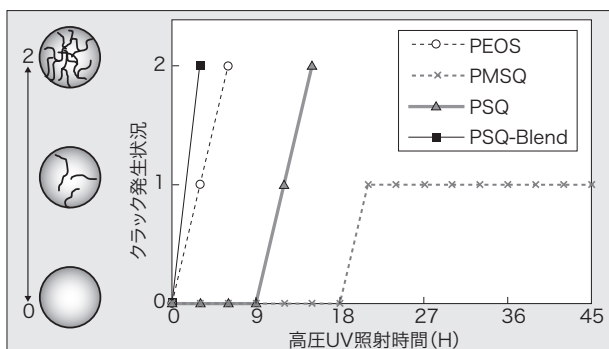


図4 高圧UV照射時間とクラック発生状況の関係

モノマー組成として4官能性(Q構造)のTEOSを用いたPEOS自己支持膜では、3官能性(T構造)のMTMSを用いたPMSQ自己支持膜に比べ明らかにクラック発生時間が早くなっている。これは、Q構造に由来する架橋度の高さと相関しており、架橋度の高い組成ほどクラックが発生しやすい傾向にあるものと考えられる。また、TEOSとMTMSを共重合し合成したPSQ自己支持膜では、高圧UV照射によるクラック発生時間がPEOSと

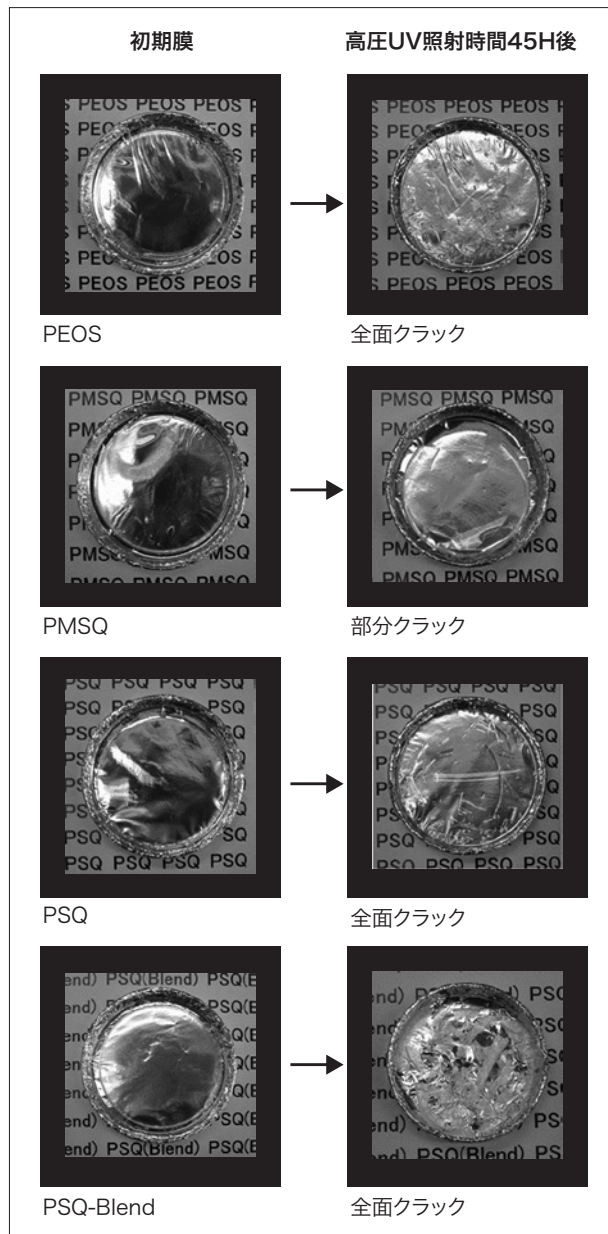


図5 高圧UV照射前後の自己支持膜の外観

PMSQ各自己支持膜でのクラック発生時間の中に位置した。

一方、PEOS/PMSQブレンド(PSQ-Blend)自己支持膜では、高圧UV照射によるクラック発生時間は、PSQ自己支持膜よりも明らかに早く、PEOS自己支持膜よりも早期になった。これはPSQ-Blend自己支持膜は均一性に欠ける膜形成となり、MTMSによる硬化収縮低減が効果的に発現されなかったものと推定される。

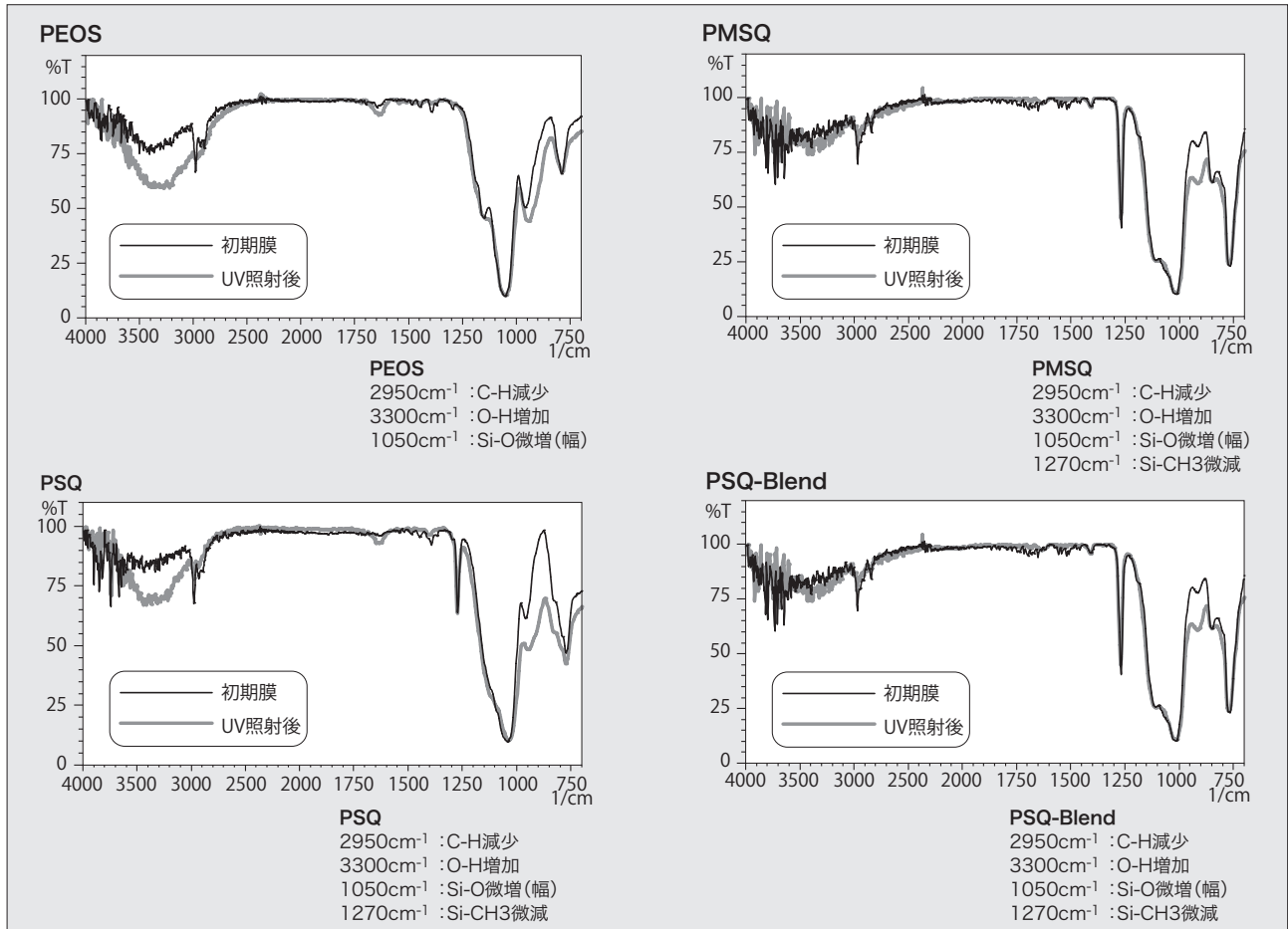


図6 自己支持膜の高圧UV照射の構造変化(ATR-FTIR)

3.4 高圧UV照射試験前後での構造変化

3.4.1 ATR-FTIR測定結果

高圧UV照射前後での各種ポリシルセスキオキサン自己支持膜のATR-FTIR測定を行い、結果を図6に示す。

いずれの場合においても、Si-OHの吸収である3300 cm⁻¹のピークが大きくなっていること、およびC-Hの吸収である2950cm⁻¹のピークが減少していることより、自己単離膜に残存していたアルコキシシリル基が加水分解を生じていることが明らかとなった。一方、Si-Oの吸収である1050cm⁻¹の吸収においては微増ではあるが、いずれの場合にも増加していることにより脱水縮合によるSi-O-Siの形成、すなわち架橋度の増加が示唆される。

MTMSを原料に用いている各自己支持膜ではSi-C

の吸収である1260cm⁻¹の吸収が僅かではあるが、いずれも減少している。このことより、高圧UV照射条件ではSi-C結合の切断も示唆される。

3.4.2 ²⁹Si {¹H}交差分極/マジック角回転核磁気共鳴(CP/MAS NMR)スペクトル測定結果

高圧UV照射前後での各種ポリシルセスキオキサン自己支持膜のCP/MAS NMR測定を行い、測定結果を図7に、ピーク面積変化を表2に示す。

PEOS自己支持膜では高圧UV照射後にQ²構造の減少とQ³、Q⁴構造の増加がみられ、加水分解ならびに縮合反応が進行したことが確認できる。

PMSQ自己支持膜では、高圧UV照射後にT²、T³構造の減少とQ²、Q³構造の形成、増加が認められた。このことは、ATR-FTIR測定結果から示唆されたメチル基

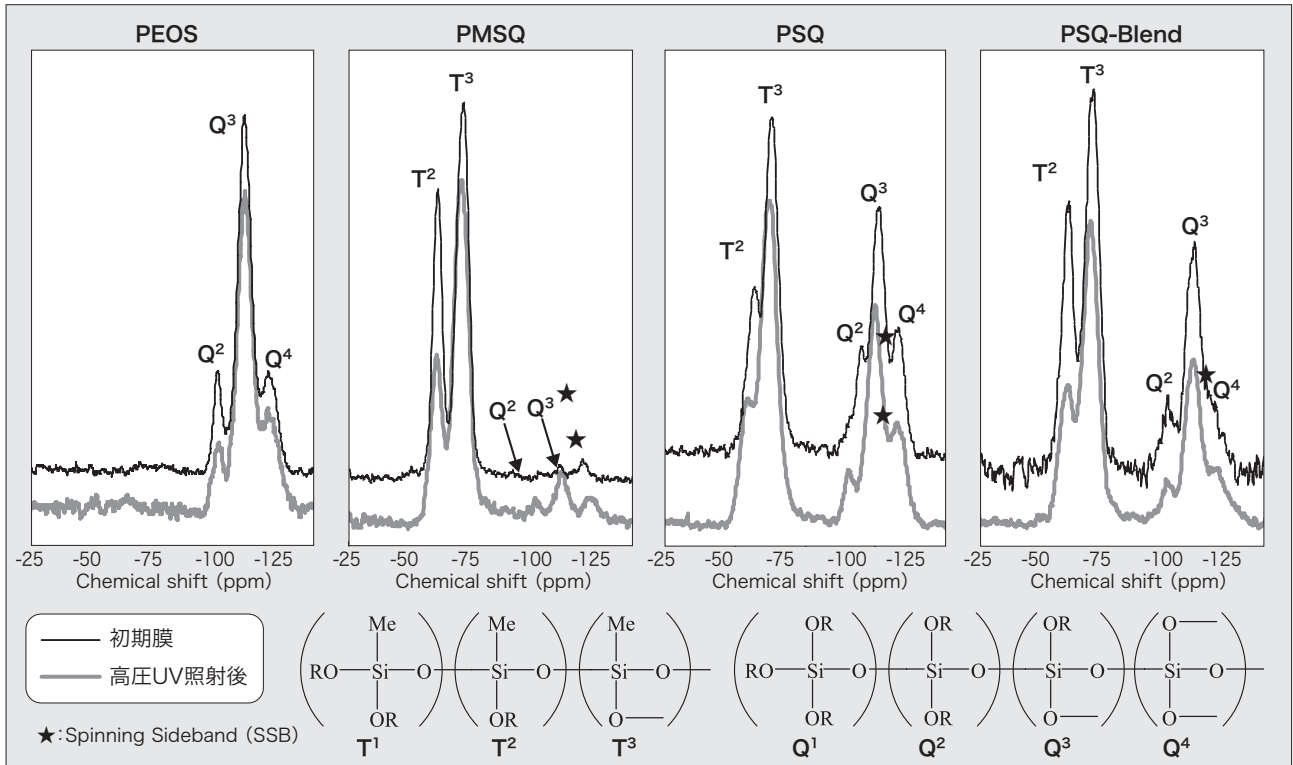


図7 自己支持膜の高圧UV照射前後の²⁹Si NMR測定結果

表2 自己支持膜の高圧UV照射前後の²⁹Si NMRピーク面積変化

	29Si-NMRピーク面積変化						
	T1	T2	T3	Q1	Q2	Q3	Q4
初期膜比率				0	1	7	2
PEOS UV照射後変化					↘	↗	↗
初期膜比率	0	3	7				
PMSQ UV照射後変化		↓	↘	↗	↑		
初期膜比率	0	1	4	0	1	3	1
PSQ UV照射後変化		↘	↗		↘	↗	↗
初期膜比率	0	2	4	0	1	2	1
PSQ-Blend UV照射後変化		↓	↗		↘	→	↗

の脱離を裏付ける結果となった。

PSQとPSQ-Blend各自己支持膜では、共にT²、Q²構造の減少とT³、Q³、Q⁴構造の増加が認められた。PSQとPSQ-Blend各自己支持膜は高圧UV照射により加水分解・縮合反応は同様に進行していると考えられるが、クラック発生時期が大きく異なる要因についてはCP/MAS NMR測定結果からは判明には至らなかった。

3.4.3 示差熱-重量分析(DTA-TG)測定結果

高圧UV照射前後での各種ポリシルセスキオキサン自己支持膜のTG-DTAの測定を行い、温度に対する重量残存率を図8、9に示す。

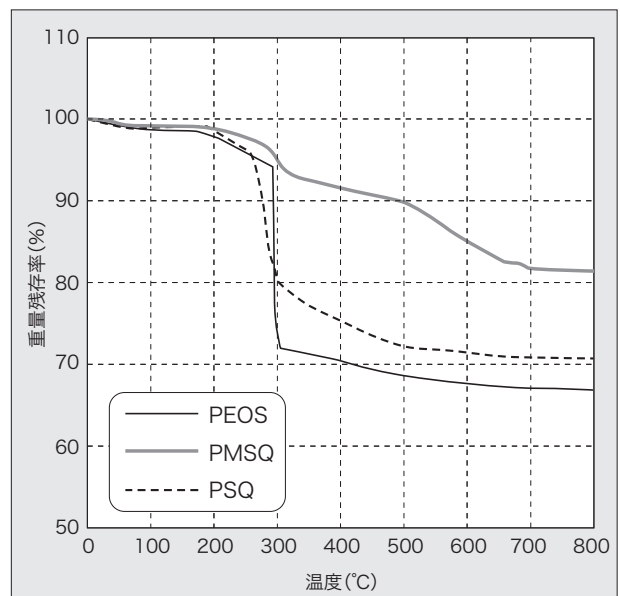


図8 自己支持膜の高圧UV照射前の熱重量残存率

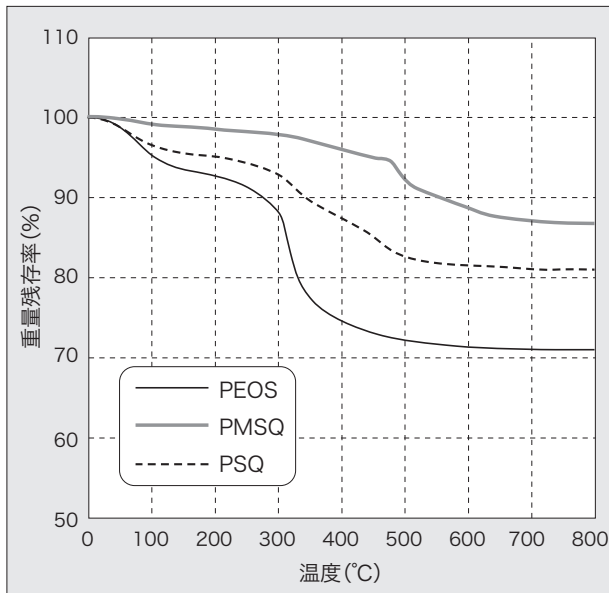


図9 自己支持膜の高圧UV照射後の熱重量残存率

3.4.3.1 初期膜での自己支持膜種類による比較

初期膜での重量残存率はPMSQ>PSQ>PEOS各自己支持膜の順で多くなっていた。PEOS自己支持膜はTEOSの単独加水分解縮合により合成されており、TEOSのエトキシ基の加水分解率が低いこと(300°C付近でのアルコキシ基脱離による重量減少が大きい)、また加水分解後の縮合によるシロキサン形成が少ない(300°C以下での水酸基の脱離・縮合による重量減少が大きい)ことが要因と考えられる。一方、MTMSの単独加水分解縮合により合成されたPMSQ自己支持膜では、多くのメトキシ基は加水分解および縮合に至っていると考えられる。また、470°C以上での重量減少は、ケイ素に結合したメチル基の脱離による重量減少と考えられる。PSQ自己支持膜の300°C付近での重量減少は、PEOSおよびPMSQ各自己支持膜での減量を各々半量合計に近い値を示していた。

3.4.3.2 高圧UV照射後の自己支持膜の構造変化

PEOS自己支持膜では、高圧UV照射によりエトキシ基の脱離が生じていることが、300°C以下での重量減少が多く、300°C付近での重量減少が少ないことにより示唆された。PMSQ自己支持膜では、300°C付近での重量減少がほぼ認められないことにより、メトキシ基

は加水分解を受けており縮合も進んでいると考えられる。また、照射前のサンプルと比較し、470°C以上のケイ素に結合したメチル基の脱離による重量減少は少なくなっていることより、高圧UV照射によりメチル基が脱離されたことを裏付ける結果となった。PSQ自己支持膜ではPEOSおよびPMSQ各自己支持膜の中間的挙動を示した。

4. まとめ

各種ポリシルセスキオキサン自己支持膜に高圧UVを照射することにより、主としてアルコキシ基の加水分解および縮合が起こり、アルコキシ基脱離およびシロキサン架橋度が増加する結果、支持膜の収縮に伴い歪みが発生しクラックが生じることが明らかになった。ケイ素に結合したメチル基の脱離も高圧UV照射により生じており、クラック発生の一要因となるが、アルコキシ基脱離による要因に比べればその影響は小さい。すなわち、アルコキシ基が多く残存し、また縮合率が低い支持膜ほどクラックが発生しやすいことが分かった。クラック発生の抑制には分岐度を下げることが効果的であったが、分岐度の異なるポリシルセスキオキサンのブレンドではクラック発生の抑制には至らないことが分かった。

当研究により、クラック発生のキーププロセスと下記に示したことが明らかになった。

- ①高圧UV照射によるクラック発生はPMSQ<PSQ<PEOS(<PSQ-Blend)各自己支持膜の順に早くなる結果を得た。
- ②塗膜への高圧UV照射によるクラックに起因する構造変化は、残存アルコキシ基の加水分解・脱離が最も大きな要因であった。
- ③塗膜への高圧UV照射により、シロキサン縮合反応およびケイ素に結合したメチル基の脱離反応は進行した。
- ④TEOSとMTMSの共重合の効果は、クラック発生を十分に遅延する効果が認められたが、各単独重合物のブレンドではクラック抑制効果は認められなかった。

⑤顕微FT-IR、NMRおよびTG-DTA各測定機器を用いた測定ならびに解析から、構造の違いによる自己支持膜の形成段階と高圧UV照射による構造変化およびそれによるクラック発生機構の解明ができた。

謝 辞

本研究の実施にあたり、東京理科大学 理工学部 工業化学科 阿部芳首名誉教授、郡司天博教授ならびに研究室および修了・卒業された方々の多大なご協力に対しまして深く感謝いたします。

参考文献

- 1)岡本信吾、疋田淳、大矢博昭：
1985年度色材研究発表会要旨集, 11(1985)
- 2)田中一：表面技術, 48, 795(1997)
- 3)稲田邦生：塗装技術,1998年10月増刊,
143(1998)
大浜宣史：塗装技術,1998年10月増刊,148(1998)
江見真：塗装技術, 1998年10月増刊, 155(1998)
- 4)青木隆一、畠山忠、佐々木博治：
DNTコーティング技報No.3, P.6(2003)
- 5)F. W. van. der. Weij : Macromol. Chem., 181,
2541(1980)
- 6)A.Iwasawa, R.Aoki : Journal of the Japan
Society Color Material, Vol.76 (2003) P.373