

ケミルミネッセンスを用いた 塗膜中のHALS定量手法の検討

Study of HALS quantification in Coatings using
the Chemiluminescence

技術開発部門 研究部
研究第一グループ
Technical Development Div.
Research Dept. Research Group1



末次 晴美
Harumi SUETSUGU



田邊 祥子
Shoko TANABE

要旨

塗膜の高耐久化に向け、ラジカル捕捉能を有するヒンダードアミン系光安定剤(HALS)が用いられるが、HALSは暴露中に塗膜から溶出するという課題を持つ。塗膜設計において塗膜中のHALS量の把握は重要である。

本研究では、アクリル塗膜を熱酸化分解した際のラジカル捕捉能による分解の抑制程度から、塗膜中のHALS定量を試みた。熱酸化程度はケミルミネッセンス法(CL)にて評価した。昇温過程における塗膜の構造および発生ガスの組成変化と、発光との関係を調査した結果、過酸化物が生成される過程で発光し、HALSによって過酸化物の生成が抑制されることがわかった。HALS添加量と発光開始温度の相関関係を確認し、塗膜中のHALSを定量できる可能性を見出した。

Abstract

It is using for coating film, which hindered amine light stabilizer (HALS) that radicalscavenging ability it for high durability, it has an issue but because of the dissolution from the coating are duration of exposure. It is important to understand of its quantitative purposes in the design of coating film.

In this study, we tried it the acrylic coating film is thermally oxidized and decomposed, from the degree of inhibition of the decomposition, the determination of its ability in the coating, and evaluated degree of thermal oxidation by Chemiluminescence (CL). We analyzed resin structure and generated gas components at elevated temperatures. As a result of this surveys, it emit during process of peroxide formation by thermo-oxidation decomposition. It was make out that it suppressed the formation of peroxides by HALS. Since we confirmed correlation between its addition and temperature on which chemiluminescence start, based on this, we found the possibility quantifiable HALS in the coating film.

1. はじめに

塗膜は被塗物を保護する重要な役割を担っている。

近年、住宅の外壁材や高層ビルなどのメンテナンスコストの軽減、省資源化の観点から被塗物を長期保護するために、塗膜の高耐久化が求められている。しかし、塗膜は屋外において光・熱・水・酸素などに曝されると劣化し、退色、白化、光沢変化、割れ、はがれなどが生じ、本来の機能を果たせなくなる。塗膜の劣化は、主に光エネルギーを吸収し樹脂内にラジカルが生成することで開始され、大気中の酸素を介する自動酸化反応によって樹脂鎖の切断が進み、塗膜の機能が低下する¹⁾。

塗膜の高耐久化には、樹脂や顔料など原料自体の安定性を高める手法や、光安定剤を微量添加する手法などがある。光安定剤とは、上述の劣化反応を抑制する添加剤であり、紫外線吸収剤(UVA)やラジカル捕捉

能を持つヒンダードアミン系光安定剤(HALS)などがある。UVAは内部劣化を防ぐ効果が高く、HALSは表層の劣化抑制に特に効果を示すことから、UVAとHALSは併用し添加されることが多い¹⁾²⁾。

特に今回はHALSに着目し検討を行った。HALSの光安定化機構を図1に示す。一般に、HALSが酸化されて生じるニトロキシラジカルが、主に活性種としてラジカルを捕捉し劣化を抑制する。さらに数種のHALS酸化体がラジカル捕捉の活性種になるといわれる¹⁾。図1に示すサイクルは永続的に繰り返され、HALSは長期間にわたり機能する。

しかし、暴露中における塗膜からの揮散や溶出による減少や、酸性物質と塩を形成するなどして、機能が低下することが課題となっている²⁾。

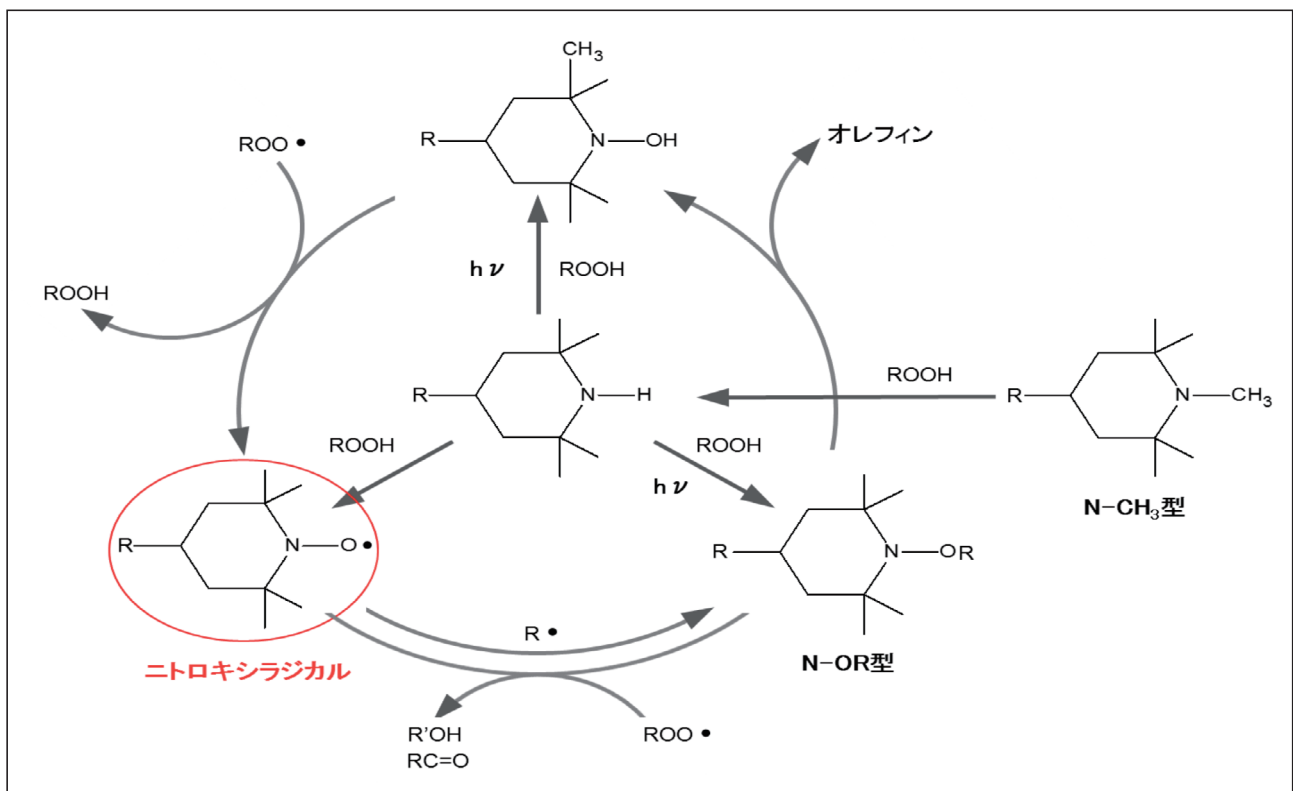


図1 HALSの作用機構¹⁾

HALSの塗膜への保留性は、塗膜中におけるHALSの移動性が大きく関わり、HALSの分子量、塗膜の架橋度、樹脂とHALSの相溶性が影響する³⁾。HALSを塗膜中に保留し易くするための手法として、高分子量化、樹脂と共重合する反応基の導入、そして樹脂粒子中への内包などが挙げられる。また、各塗膜に対し、HALSの種類、添加量、添加方法は最適化される。

高耐久な塗膜を設計するためには、光安定機能を長期に保持させる必要があり、暴露経時の塗膜中の活性なHALS量を把握することは極めて重要である。塗膜中のHALSを定量する手法として、塗膜から抽出し液体クロマトグラフィーや、ガスクロマトグラフィーにて評価する手法がある⁴⁾。しかし共重合型HALSや樹脂包含型HALSは塗膜からの抽出が困難であり、さらに、図1に示すように暴露中にHALSは構造が種々に変化しているため、塗膜中の活性なHALS量を捉えることは難しい。

そこで著者らは、塗膜を加熱し熱酸化分解させた際のHALSのラジカル捕捉能による分解の抑制程度から、塗膜中に保留されている活性なHALSを定量することを着想した。塗膜の熱酸化程度の評価は、塗膜形態のまま前処理を必要とせず、高感度な評価が期待されるケミルミネッセンス法にて検討した。

ケミルミネッセンス法とは化学反応由来の発光を測定する方法である⁵⁾。樹脂の酸化反応によって励起カルボニルや一重項酸素が生じ、それらが基底状態に戻る際に熱および光エネルギーを放出する^{5)~7)}。この極微弱な光を計測することで樹脂の酸化程度を評価できる。

本研究では、塗膜中の活性なHALS定量を目的とし、基礎検討として低分子量HALSを添加したアクリル塗膜を用い、発光挙動の把握とその要因を解析することにより、HALSの定量手法を検討した。さらに、樹脂包含型HALSへの適応性と、UVAが添加されたときの影響を確認した。

2. 実験

2.1 試料

各検討に向けて下記の塗料を調整した。塗料はアプリケーションにてアルミ板上に塗布し、80°Cで10分間乾燥することで、約30 μ m厚の塗膜を作製した。

2.1.1 定量手法の検討

メタクリル酸メチルを主に共重合した水系アクリルエマルジョンにN-CH₃型の低分子量HALSを添加し、塗料を調製した。HALS添加量は樹脂固形分に対し0.0~1.0wt%とした。

2.1.2 樹脂包含型HALSへの適応性の確認

水分散性のアクリル樹脂粒子に包含されたHALS(N-OR型、中分子量HALS)を、2.1.1と同様の水系アクリルエマルジョンに添加し塗料を調製した。HALSが樹脂固形分に対し0.0~0.6wt%となるよう添加した。

2.1.3 ケミルミネッセンス法へのUVAの影響評価

2.1.1に用いた塗料に、ベンゾトリアゾール系UVAを添加した。樹脂固形分に対しHALSのみ1wt%添加した塗料、HALSを1wt%とUVAを2wt%添加した塗料を調製した。

2.1.4 HALS保留性の評価

2.1.1と同様に樹脂固形分に対し低分子量HALSを0.4wt%添加した塗膜を作製し、JIS K 5600-7-7:2008 サイクルAの規定に従いキセノンアーク灯式耐候性試験(XWOM)にて200時間供試し、劣化前後の塗膜をケミルミネッセンス法にて測定した。

2.2 ケミルミネッセンスの測定

ケミルミネッセンス法の測定装置はCLA-FS4(東北電子産業社製)を用いた。装置の概略を図2に示す。2.1で作製した塗膜を1cm角に切断し試料とした。酸素

ガスを50ml/分で試料室に流し、試料室温度を50°Cで5分間保持した後に速度6°C/分で昇温し350°Cで5分間保持した。露光時間1秒での発光量を計測した。

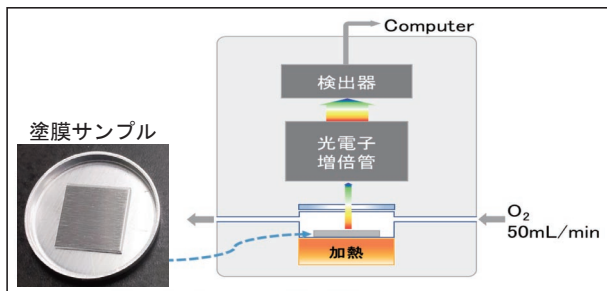


図2 ケミルミネッセンス装置の概略

2.3 昇温過程における塗膜樹脂構造の評価

昇温による樹脂構造の変化を確認するため、昇温過程の塗膜についてフーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)を行い、得られたスペクトルを比較した。2.2に示すケミルミネッセンス測定条件の昇温過程の200°C、260°C、290°C、320°C、350°Cで昇温を止め50°Cまで冷却後に塗膜を取り出し、顕微ATR法にてFT-IR測定した(IRT-5200, FT/IR-4600, 日本分光社製)。

2.4 昇温過程における発生ガスの評価

昇温により塗膜から発生するガス成分を調査するため、ケミルミネッセンス検出装置(CLA-FS4)の試料室ガス出口から発生ガスを捕集し、固相マイクロ抽出(SPME)法を用いてガス成分を濃縮し、ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)にて組成を評価した。

測定方法の概要を図3に示す。2.2と同様のケミルミネッセンス測定条件にて5分毎の発生ガスをテドラーバッグに捕集した。テドラーバッグ内にSPMEファイバー(SPME Arrow, DVB/CarbonWR/PDMS, アジレント・テクノロジー社製)を挿入し、ファイバーを露出して発生ガスを21°Cで15分間吸着させた。

GC/MSの注入口で加熱脱離(250°C、2分間)、吸着した成分のGC/MS分析を行った(8890GC/5977B MSD, アジレント・テクノロジー社製)。GC分離は、VF-5ms(30m×0.25mm i.d.×膜厚0.25μm)キャピラリーカラムを用い、40°C(3分保持)から300°Cまで10°C/分の昇温で行い、SCANモード(m/z=30-350)で測定した。



図3 昇温過程における発生ガス測定方法

3. 結果と考察

3.1 HALS添加量による発光挙動の変化

HALS添加量を変えた塗膜について、酸素雰囲気下でケミルミネッセンスを測定した結果を図4に示す。これより、塗膜中のHALS添加量が多い程、高温から発光開始することが確認された。

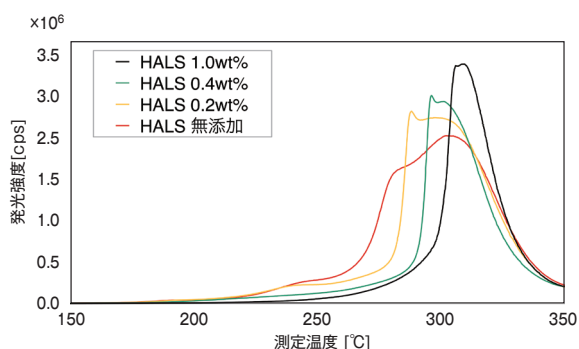


図4 塗膜中HALS量を変化させた際の発光挙動

3.2 発光要因の推測

塗膜中の活性なHALSの定量に向け、発光挙動の解析手法を確認するため、昇温過程の樹脂構造の変化

と発生ガスの組成変化より発光要因の推測を試みた。

3.2.1 昇温過程における塗膜樹脂構造の変化

HALSを1.0wt%添加した塗膜と無添加の塗膜について、発光時における塗膜の樹脂構造変化を、昇温過程の各温度で取り出した塗膜のFT-IRスペクトルにて確認した。結果を図5に示す。

HALSの有無に関わらず昇温により1700~1800 cm^{-1} の吸収強度が増加し、熱酸化分解によって様々な状態のカルボニル基や過酸化物が生成したと推測される。また、二重結合(C=C)と推測される1600 cm^{-1} も吸収強度が増加することが確認された。過酸化物や二重結合の吸収強度が増加する温度は、ケミルミネッセンスの強度が増加する温度と一致した。HALSを添加した塗膜は無添加に比べて、過酸化物の増加がより高温から起こることが確認された。これより、検出されるケミルミネッセンスは熱酸化分解にて生成される過酸化物由来の発光であり、HALSの添加によって過酸化物の生成が抑制されたと推測される。

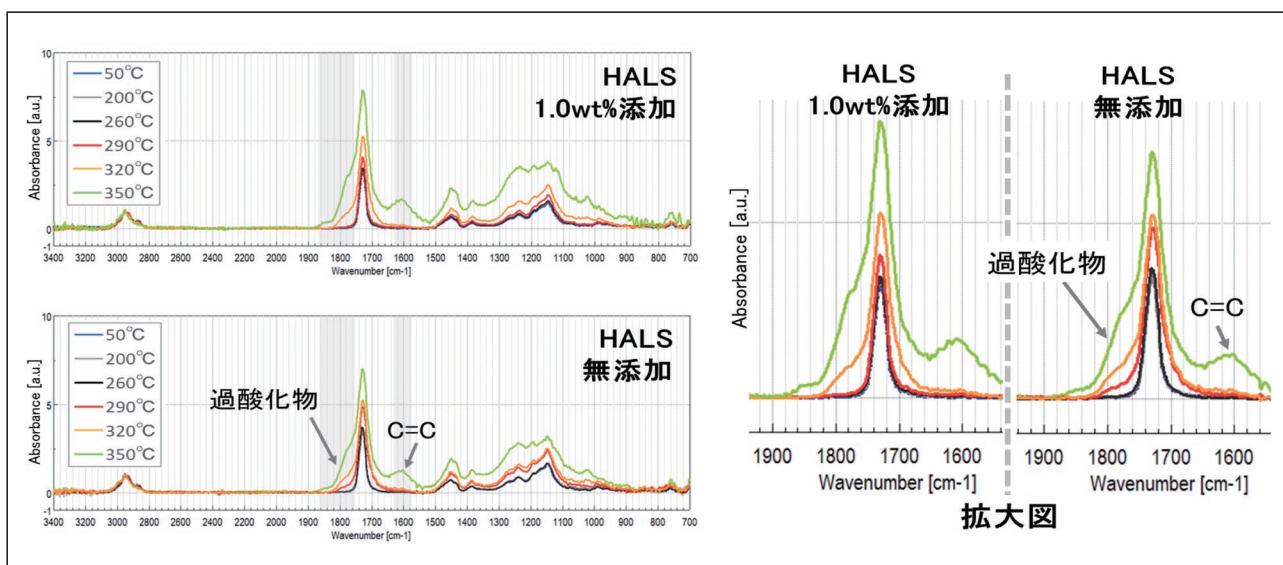
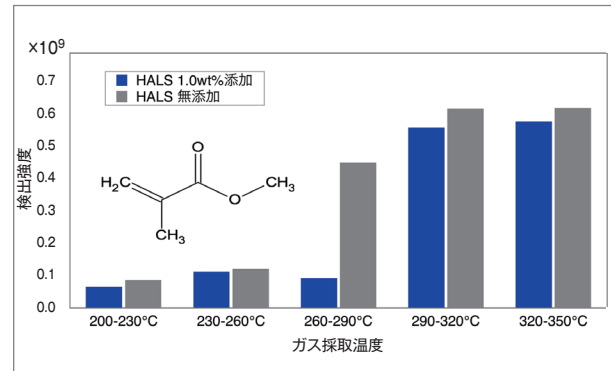


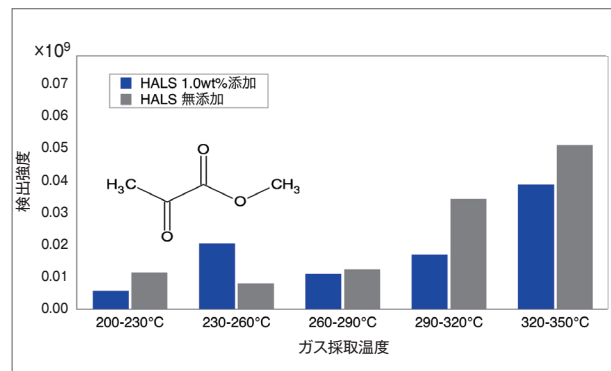
図5 昇温過程の塗膜FT-IRスペクトル

3.2.2 昇温過程における発生ガス変化

昇温時の発生ガスをGC/MS測定した結果、特に樹脂の主な分解成分であるメタクリル酸メチルと、ピルビン酸メチルが多く検出された。これらの成分に着目し解析した結果を図6に示す。HALSを1.0wt%添加した塗膜は290°Cから320°Cで、HALS無添加の塗膜は260°Cから290°Cで、メタクリル酸メチルの検出量が増加することが確認された。このメタクリル酸メチルの検出量が増加する温度は、ケミルミネッセンスの強度が増加する温度であり、FT-IRの結果で過酸化物が増加する温度と一致した。また、ピルビン酸メチルにおいても、HALS無添加の方がHALSを添加した膜に比べて低温から検出量が増加し、ケミルミネッセンスの強度増加と同様の傾向が見られた。



a) メタクリル酸メチル



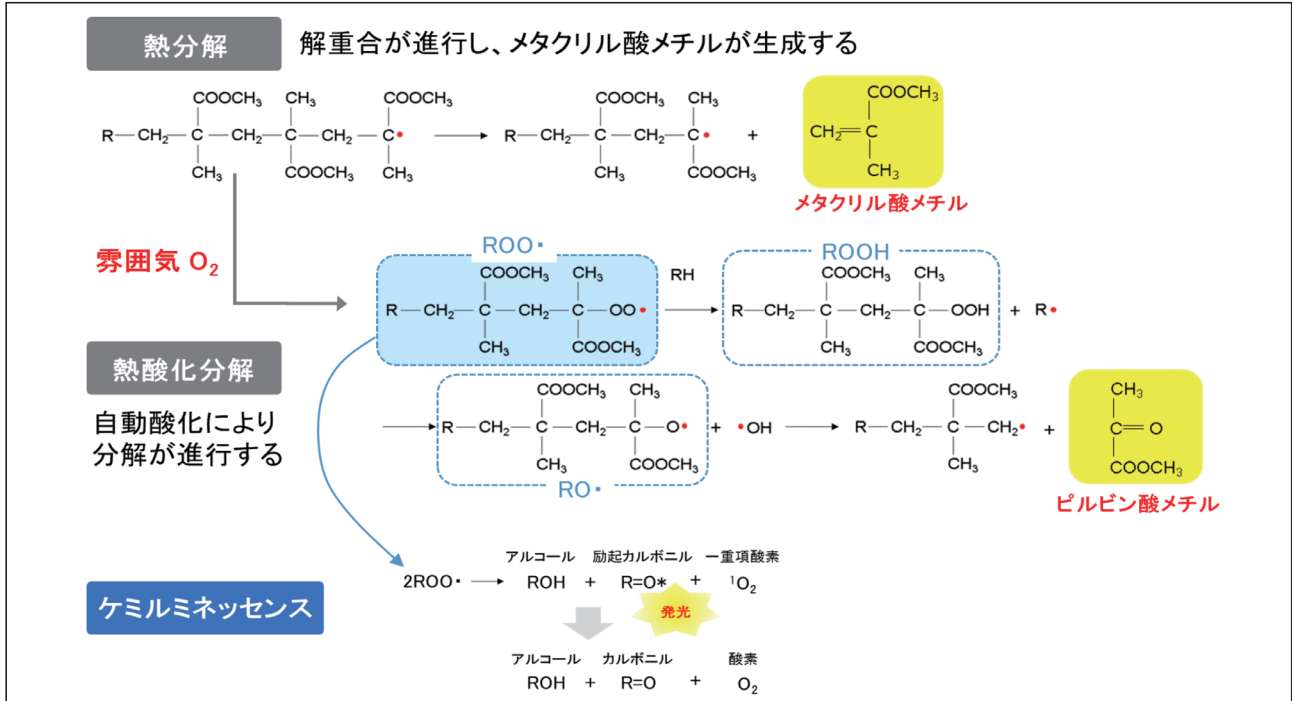
b) ピルビン酸メチル

図6 各温度で発生したガスのGC/MS分析結果

3.2.3 推測される発光要因

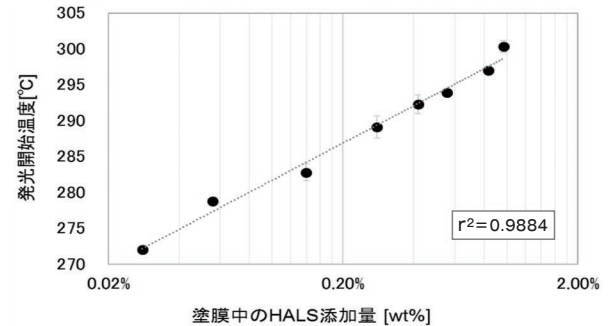
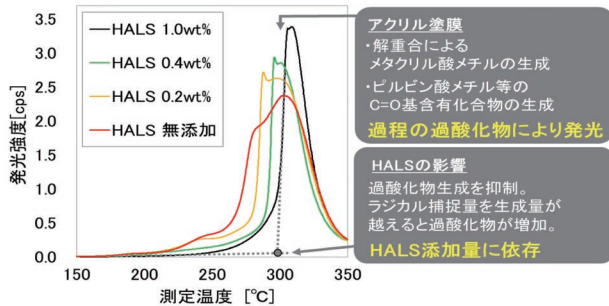
以上の結果より、昇温時の発光要因について図7の様に考察した。熱エネルギーによってポリマー内にラジカルが生成すると、解重合が進行する⁸⁾。酸素下では、生成したラジカルに酸素が付加し過酸化ラジカル(ROO \cdot)となり、ヒドロペルオキシド(ROOH)、アルコキシラジカル(RO \cdot)と自動酸化により分解が進行し、過酸化物やピルビン酸メチルなどのカルボニル基を有する化合物が、塗膜中に生成したと推測される。

これらの反応が著しく進行し、ROO \cdot の2分子停止反応により生成する励起カルボニル量が増加し、基底状態に戻る際に放出されるケミルミネッセンス量が増加したと推測される。熱酸化分解の初期で生じる種々のラジカルをHALSが捕捉することで熱酸化分解が抑制され、かつ塗膜中HALS添加量の増加に伴い捕捉できるラジカル量が増加したため、発光開始温度が高温側に変化したと考えられる。

図7 推測される昇温時の発光要因⁵⁾⁷⁾

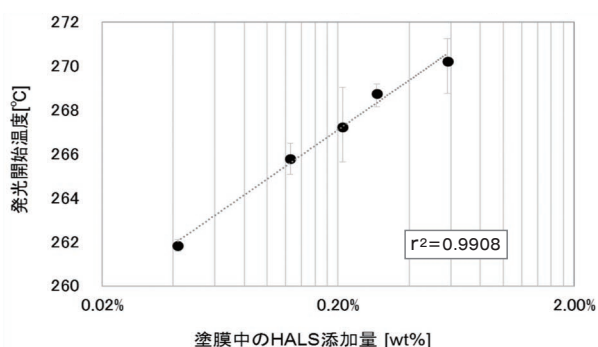
以上の結果より、発光開始温度が塗膜中のHALS添加量に依存すると想定し、発光開始温度の解析によるHALS定量を試みた。発光開始温度は、図8に示す発光強度と測定温度の関係において、傾きが最小となる接線と傾きが最大となる接線の交点とした。発光開始温度を塗膜中HALS添加量に対してプロットした結果を図9に示す。これより、HALS添加量の増加に伴い、発光開始温度が対数関数的に増加する事が確認された。これは、図8のHALS無添加の塗膜の発光挙動に示されるように、熱酸化分解により種々のラジカルが温度上昇に伴い著しく(指数関数的に)増加するのに対し、HALS量によって捕捉できるラジカル量は直線的に増加すると予想され、高温時はラジカル発生量に対し捕捉量が不足するため、HALS量による発光開始温度の変化量が小さくなると推測される。

さらに、図9において最小二乗法により直線回帰した結果、塗膜中HALS添加量と発光開始温度に良好な相関が得られることが確認された。これより、ケミルミネッセンス法による塗膜中の有効なHALS定量の可能性が見出された。



3.3 樹脂包含型HALSへの適応性の確認

3.2の検討によって、N-CH₃型の低分子量HALSにおいて見出された定量手法が、他のHALS種に適用出来るか確認するため、樹脂粒子に包含されたHALS (N-OR型、中分子量)について評価した。HALS添加量を変更した塗膜についてケミルミネッセンスを測定し、発光開始温度を求めた。HALS添加量と発光開始温度をプロットした結果を図10に示す。これより、樹脂包含されたHALSにおいても添加量と発光開始温度には良好な相関が確認され、本手法により塗膜中のHALSを定量できることが示唆された。

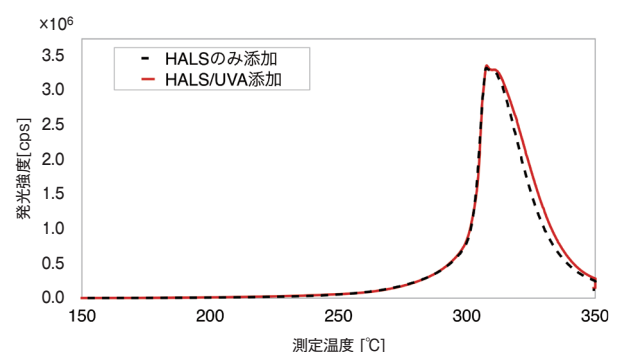


3.4 ケミルミネッセンスへのUVAの影響

HALSと併用して塗膜に添加されることの多い紫外線吸収剤UVAが、発光挙動に及ぼす影響を確認した。

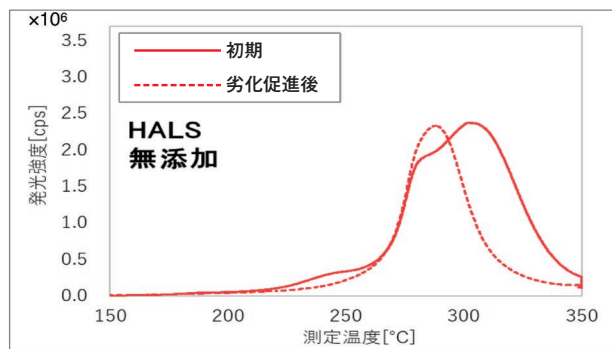
HALSのみ添加した塗膜と、HALSとUVAを添加した塗膜について昇温した際の発光挙動を図11に示す。

この結果より、UVAの有無に関わらず同様の発光挙動を示し、熱酸化分解によるケミルミネッセンスにUVAは影響しないことが確認された。

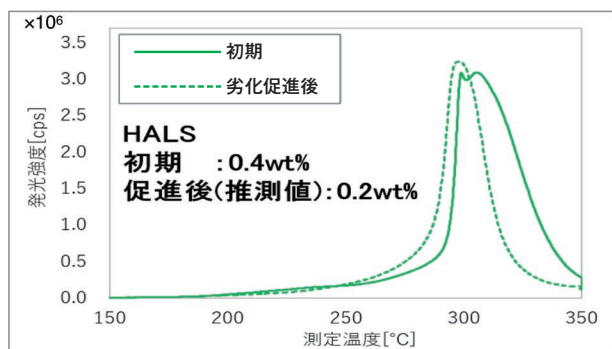


3.5 ケミルミネッセンス法を用いたHALSの塗膜保留性の評価

ケミルミネッセンス法を用い、XWOMにて劣化促進した塗膜中のHALSを定量した。アクリル樹脂固形分に対してHALSを0.4wt%添加と無添加の塗膜のそれぞれについて、劣化促進前後のケミルミネッセンスを測定した結果を図12に示す。これより、HALS無添加の塗膜は、劣化促進前後で発光開始温度はほぼ同様であったのに対し、HALSを添加した塗膜は、劣化促進後は初期に比べて発光開始温度が低温側に变化した。3.2で得られた検量線を用いて塗膜中HALSを定量した結果、初期にHALSを0.4wt%添加した塗膜は、劣化促進によって活性なHALS量は0.2wt%まで低下していた。減量したHALSはXWOMによる劣化促進により塗膜から揮散または溶出したものと推測される。



a) HALS無添加の塗膜



b) HALSを0.4wt%添加した塗膜

図12 劣化促進前後の塗膜発光挙動

4. まとめ

塗膜中に保留される活性なHALSの定量手法を、ケミルミネッセンス法を用い検討した。

1) 塗膜中のHALSは、熱酸化分解の初期に生成するラジカルを捕捉するため、HALS添加量が多い程、発光開始温度が高温側に变化した。

2) メタクリル酸メチルを主成分とするアクリル樹脂は、酸素雰囲気下で昇温すると、熱酸化分解による解重合時に過酸化物の生成が進行し、ピルビン酸メチルなどが生成される過程で発光することを確認した。

3) 塗膜に含まれるHALS量とケミルミネッセンスの発光開始温度には、良好な相関が確認された。これに基づき、評価塗膜にてHALS添加量に対する発光開始温度をプロットした検量線を用い、塗膜中に残存する活性なHALSを定量する手法を見出した。

今後、種々のHALSやアクリル樹脂以外の樹脂種を用いた検討や、本手法の適応限界について検討を進めるとともに、他の分析手法による検証を行い、高耐久な塗膜の設計に向けて本技術を活用していきたい。

参考文献

- 1) 株式会社エヌ・ティー・エス 監修大澤善次郎、成澤郁夫：高分子の寿命予測と長寿命化技術、p.46-553(2002)
- 2) 山下賢治：日本ゴム協会誌、91、12、p.454-459(2018)
- 3) 技術情報協会：樹脂用添加剤のブリードアウト対策、p.124(2008)
- 4) 高取永一、香川信之：日本ゴム協会誌、79、6、p.330-334(2006)
- 5) 佐藤哲、山田理恵：日本接着学会誌、55、6、p.236-246(2019)
- 6) 大澤善次郎：ケミルミネッセンス 化学発光の基礎・応用事例、p. (2003)
- 7) 細田覚、木原勇人、関吉伯：高分子材料の化学発光、住友化学、1993、2、p.86-98(1993)
- 8) 大谷肇、柘植新：高分子、46、6、394-397(1997)