

京都大学大学院 学生員 ○山本 史人
 京都大学大学院 正会員 高谷 哲
 (株) 島津テクノリサーチ 正会員 羽村 陽平
 京都大学大学院 正会員 山本 貴士

1. はじめに

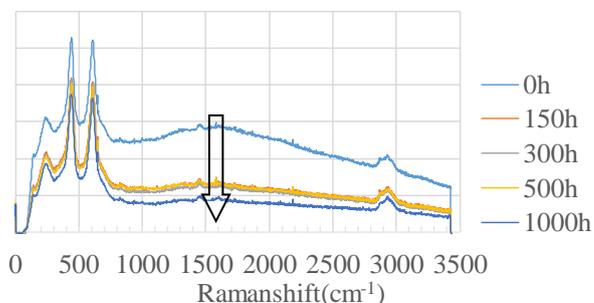
コンクリート構造物への水の浸入を防ぐために用いられる有機系材料の耐久性や劣化度を定量的に評価する手法としてラマンスペクトル上に現れる蛍光を用いる手法が提案されている。しかし、既往の研究ではアクリルウレタン樹脂のみの評価にとどまっているため、耐久性の高いアクリルシリコン樹脂に対しても同様の評価ができるか検討を行った。

2. 実験概要

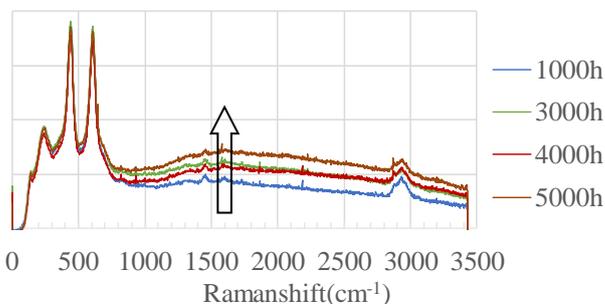
アクリルシリコン樹脂の劣化に伴う化学的な変化を把握することを目的として、促進耐候性試験を行った供試体に対して、ラマン分光分析および赤外分光分析を行った。実験要因は照射時間とし、0 時間、150 時間、300 時間、500 時間、1000 時間、2000 時間、3000 時間、4000 時間、5000 時間の9水準とした。それぞれの水準に対して3体の供試体を用いた。促進耐候性試験はキセノンランプにより行い、120分間の照射ごとに18分間水を噴霧した。

3. 劣化に伴う構造の変化

劣化に伴うラマンスペクトルの変化を図-1に示す。図を見ると、0~1000hにかけては1600cm⁻¹付近をピークとする蛍光が減少しているのに対し、1000h~5000hにかけては蛍



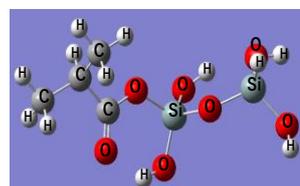
(a) 0~1000h



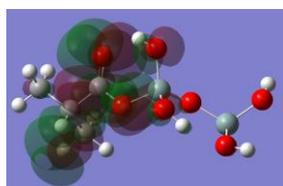
(b) 1000~5000h

図-1 劣化に伴うラマンスペクトルの変化

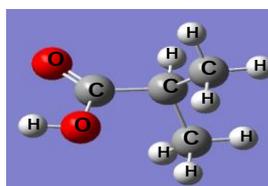
光が増加していることが分かる。これは0~1000hにかけての蛍光種と1000~5000hにかけての蛍光種が異なる可能性があることを表している。赤外分光分析により構造の変化を確認したところ、劣化に伴いアクリルシリコンが減少し、



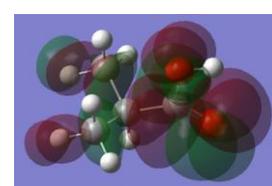
(a) 計算モデル



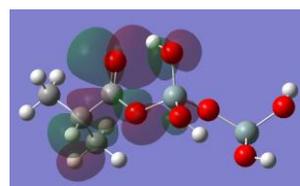
(b) HOMO-LUMO



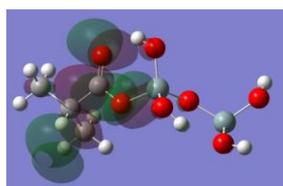
(a) 計算モデル



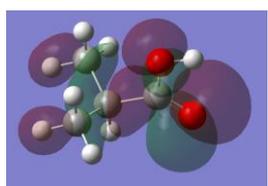
(b) HOMO-LUMO



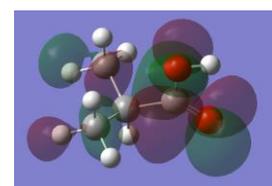
(c) HOMO



(d) LUMO



(c) HOMO



(d) LUMO

図-2 劣化前のアクリルシリコンの電子雲

図-3 劣化後のアクリルシリコンの電子雲

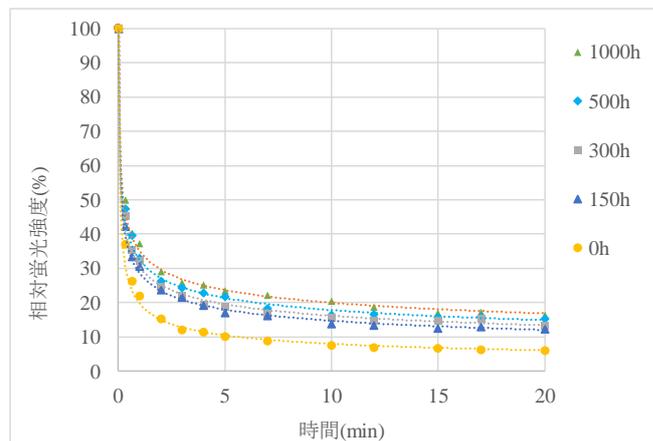
-COO-Si-の結合が切れて-COOH になっていることが確認された。このことから、0~1000h にかけてはアクリルシリコンが、1000~5000h にかけては-COOH が蛍光種である可能性があると考えられる。蛍光が発生するかどうかは、電子遷移のしやすさ (HOMO-LUMO ギャップ ΔE の大きさ) で決まると考えられる。そのため、分子軌道法を用いて劣化前後のアクリルシリコンの電子状態について検討を行った。その結果を図-2 および図-3 に示す。図中の赤色の電子軌道が+極性、緑色の電子軌道が-の極性となっている。図を見ると劣化前のアクリルシリコンにおいてもアクリル鎖に HOMO-LUMO の電子軌道の重なりが見られ、また π - π^* 遷移していると考えられることから、かなり電子遷移しやすい状態になっていることが分かる。一方で、劣化後には分子全体で電子軌道の重なりが見られるが π - π^* 遷移は-COOH 周りで限定的であると考えられる。以上より、劣化前のアクリルシリコンの方が蛍光を生じやすいため、劣化に伴い一度蛍光が減少し、-COOH が増加することで再び蛍光が増加するものと考えられる。

4. 光退色曲線

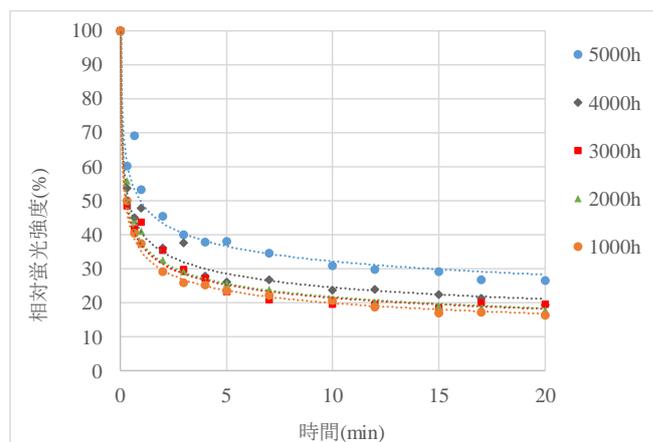
ラマンスペクトルのピークは焦点距離や表面の凹凸、レーザー強度などの様々な要因により変化するためピーク強度そのものを指標として用いることができない。そのため、蛍光のピーク強度を無次元化する必要がある。本研究では既往の研究と同様に光退色曲線を用いた。光退色とは、同じスポットに励起光を当て続けると蛍光強度が小さくなっていく現象である。蛍光種が異なると考えられたため、0~1000h、1000~5000h に分けた光退色曲線を図-4 に示す。図を見るといずれも劣化に伴い光退色しにくくなっていることが分かる。0~1000h の方が 1000~5000h よりも光退色しやすかったことから、アクリルシリコン樹脂の場合でも光退色曲線を劣化度指標に用いることができると考えられる。一般には、その測定面積において蛍光を発する物質の濃度が高いほど光退色は遅くなるということが報告されているが^{2),3)}、本研究における 0~1000h の光退色曲線は逆の傾向となっており、蛍光種によっては濃度が高いほど光退色が遅くなる可能性があることが示された。

5. 結論

本研究では、アクリルシリコン樹脂の劣化に伴う構造の変化を検討するとともに、ラマンスペクトル上の蛍光を用いて劣化度の評価ができるかどうか検討した。その結果、アクリルシリコン樹脂は劣化すると -COO-Si- の結合が切れて -COOH になることや、劣化前のアクリル鎖が蛍光種である



(a) 0~1000h



(b) 1000~5000h

図-4 光退色曲線

ため、劣化の進行に伴い、一度蛍光が減少し、その後-COOH の増加に伴い再び蛍光が大きくなることが確認された。また、劣化前後で蛍光種は変わるものの、劣化の進行に伴い光退色しにくくなることが確認され、アクリルシリコン樹脂の劣化度の評価においても光退色曲線が有効であると考えられる。

本研究は、科学研究費助成事業 (課題番号 18K18880) により行ったものである。

参考文献

- 1) 高谷哲, 仁科勇輝, 羽村陽平, 山田卓司, 佃洋一, 山本貴士, 高橋良和: ラマン分光法を用いたアクリル系上塗り材の劣化指標, 材料, Vol.68, No.10, pp.779-784, 2019
- 2) 宮川俊夫, 渡辺信, 横山明, 黒田貴一: マゼンタ・ピラゾロン・アゾメチン色素の可視光による退色速度, 日本写真学会誌, Vol.35, No.3, pp.168-172, 1972
- 3) 本間善夫, 丁子敬子, 唐沢幹雄: トリアセート中の分散染料光退色に及ぼす基質内濃度分布の影響, 繊維学会誌, Vol.42, No.9, pp.72-78, 1986