

NanoTerasu（ナノテラス）を活用したシーリング材の 接着性と劣化に関する軟X線吸収分光法分析

石丸 謙吾 古川 修三
Kengo Ishimaru, Shuzo Furukawa

概 要

筆者らは、シーリング材や接着剤、塗膜の経年劣化や接着耐久性の向上と、そのメカニズム解明を目的として、次世代放射光施設“ナノテラス”を活用した分析的研究を開始した。本報では、シーリング材の経年劣化と難接着性の接着界面の分析に軟X線吸収分光法（XAS）を適用した結果を報告する。XASでは、シーリング材や接着剤のような絶縁体の物質表面のピンポイントでの化学結合状態の分析が可能である。シーリング接着性試験において、バフ掛け処理を施さないと接着性が発現しない鋼板被着体の表面をXASで分析した。その結果、バフ掛けにより、表面積が増大することによるアンカー効果と含酸素官能基の増加、最表面の難接着層の除去により接着性が改善され、それらの寄与は表面仕様によって異なる可能性が示された。一方、曝露試験で促進劣化させた20年と30年耐久グレードの一成成分変成シリコーン系シーリング材の断面をXAS分析した。その結果、劣化によりPPG樹脂骨格と可塑剤成分が分解、消失する一方で、アクリル樹脂骨格成分が保たれることによりシーリング材の耐久性が維持されることが確認された。

Soft X-ray Absorption Spectroscopic Analyses to Adhesion and Degradation of a Sealant by Utilizing “NanoTerasu”

Abstract

Analytical research has been initiated using NanoTerasu, a next generation synchrotron radiation facility, to improve the long-term durability and adhesion reliability of sealants, adhesives, and coatings, and to elucidate their degradation mechanisms. This report presents the results of applying soft X-ray absorption spectroscopy (XAS) to analyze the aging degradation of a modified silicone sealant (MS-1) and the low-adhesion interfaces. XAS enables pinpoint analysis of the chemical bonding states on the surfaces of adhesives and sealants. In sealant adhesion tests, XAS analysis was performed on the surfaces of coated steel and aluminum sheets with or without buffing, which affects adhesion. The results indicated that buffing improves adhesion by increasing the anchoring effect and functional groups due to the increased their surface area, introducing oxygen-containing functional groups, and removing the poorly adhesive surface layer, with the degree of contribution varying depending on surface specifications. On the other hand, the cross-sections of 20- and 30-year durability-grade MS-1 sealants that had undergone accelerated deterioration in exposure tests were analyzed by XAS. The analysis showed that the polyol skeleton and plasticizer components decomposed and disappeared, while the acrylic polymer framework remained intact, thereby maintaining the durability of the sealants.

キーワード：シーリング材，プライマー，被着面，接着性試験，
バフ掛け，XAS

1. はじめに

長寿命な高耐久建築物を随時メンテナンスしながら使い続けていくことが省資源・低環境負荷型の住宅や都市構造を構築するために必要となる。高耐久建築物の外壁接合部では、長期の水密信頼性が必要とされ、乾式工法の採用が広がる中でも、特に住宅業界においては、初期防水保証が30年と長期化する中で、一次シールのシーリングジョイントの長期水密信頼性に頼る部分が多い。シーリングジョイントの長期水密信頼性は、構法、目地の構造、シーリング材、目地構成材の被着面の接着性のトータルバランスで決まるが、シーリング材の耐久性と被着面との接着耐久性による。

シーリング材の耐久性は、概ねその種類とグレードで決まり、一般的に10～20年の耐久性を有するウレタン系(PU)や変成シリコン系(MS)、20～30年の耐久性を有するシリル化アクリレート系(SA)やシリコン系(SR)に大別される。当社の戸建・集合住宅では、製造メーカーと当社独自のシーリング材を開発して運用している。その場合、30年以上の耐久性を評価するために各種促進劣化試験を実施するが、その評価時間を短縮することが製品開発や改善改良のための課題である。

シーリング材の接着性を確認するためには各種接着性評価試験が都度実施され、被着面の接着阻害因子の確認と、必要に応じた対策が講じられる。その対策は、被着面の仕上塗装の仕様変更や不織布研磨材などを用いた清掃であることが多いが、その接着性向上メカニズムは明確ではない。被着面の仕様確定プロセスにおいては、数千体もの接着性試験を実施することもあり、被着面の仕様確定プロセスを効率化することは新規被着面の開発費用と期間の圧縮のための課題となっている。

近年、モビリティへ接着技術の導入が進むにつれて、学理に基づく接着機構の解明と中性子・ミュオン、放射光といった先端計測を用いた接着機構の解析が進んでいる²⁾。本研究では、高耐久建築物の長期水密信頼性を向上させる技術を開発するために、3GeV 高輝度放射光施設 NanoTerasu (以下、ナノテラス) を活用したシーリング材/プライマー/被着体の接着界面やシーリング材の経年劣化の化学構造解析を進めている。

本報では、経験的に実証されているバフ掛けによる接着性発現メカニズムと耐久性グレードの異なるシーリング材の経年劣化に関して、軟X線吸収分光による表面化学構造の観点からフォーカスした結果を報告する。

2. 3GeV 高輝度放射光施設ナノテラス

写真1に示す東北大学青葉山新キャンパス(宮城県仙台市)に建設された3GeV 高輝度放射光施設ナノテラスが2024年4月より運用開始された。ナノテラスは、太陽光の10億倍以上の明るさの光(放射光)を用いて、ナノスケール(10億分の1メートル)の物質の成分や構造をイメージング可能な“巨大な顕微鏡”である。ナノテラスで実現された高輝度放射光は、軟X線領域に強みを持ち、酸素や炭素などの軽元素の化学状態の高分解能での分析が可能になるため、ゴム等の高分子材料の構造と機能の相関性を探索する強力なツールとなることが期待されている。

ナノテラスは、共用制度とコアリション(ユーザー企業が学術研究者と研究開発連合を組んで、放射光施設を利活用できる仕組み)という特徴的な産学共創の利用制度で運用されている。当社は、2023年3月にナノテラスのコアリションに参画し、2024年4月から利用を開始している。当社が部材メーカーと独自で開発し、運用しているシーリング材や接着剤、塗料などの開発評価にナノテラスを活用した分析評価結果をフィードバックすることで、技術開発の迅速化と、品質と耐久性の向上、評価時間の短縮、コストダウンに繋げていく予定である。



写真1 ナノテラスの施設全景



写真2 ナノテラスのビームライン

3. 軟 X 線吸収分光法（XAS）分析

3.1 試験概要

XAS 分析に供したシーリング材の接着界面と経年劣化の試験体は、バフ掛けによる接着性改善処理なしにはシーリング接着性が発現しなかった難接着性被着体と、戸建・集合住宅で使用している当社独自開発品の 1 成分形変成シリコン系シーリング材とした。

表 1 に軟 X 線吸収分光に供した被着体の仕様と、被着体と一成分形変成シリコン系シーリング材との接着性試験結果を示す。被着体は、2 種類の塗装鋼板（工場焼付け形の特殊変性樹脂塗料と 1 液ウレタン系塗料）とアルマイト処理アルミ板、計 3 種類とし、バフ掛けありとなしの試験体を 1 体ずつ作製した。バフ掛けは、不織布研磨材（＃320 相当目）を使用し、被着体表面を十字方向に 5 往復ずつ研磨した。いずれの被着体も表面をエタノールで清掃した後に指定のプライマーを塗布した。30 分のオープンタイム後にシーリング材をビード塗布し、JIS A 1439 に準じた 3 種類（標準、80℃加熱 14 日、50℃温水浸せき 7 日）の養生終了後³⁾，“外壁接合部の水密設計および施工に関する技術指針・同解説（日本建築学会編 2025 年改訂版）”の付録 2 シーリング材に関連する性能評価方法 S1 シーリング材と外壁材との接着評価試験に準拠したナイフカットピール試験を実施した。その結果、バフ掛けなしの試験体は、プライマーと被着体表面の界面剥離（AF）で破壊したのに対して、バフ掛けを施した試験体は、いずれもシーリング材の凝集破壊（CF）であることを確認した。

シーリング材の経年劣化評価には、表 2 に示す戸建・集合住宅用の当社専用シーリング材のうち、高耐候と高耐久シーリング材の 2 種類を供試した。新品試験体は幅 20 mm×長さ 100 mm、厚さ 2 mm のシート状にシーリング材を鋼板上に打設し 25℃の室内で硬化養生した。経年想定試験体は、幅 15 mm×長さ 120 mm、厚さ 2 と 4 mm のシート状にシーリング材を窯業系サイディング裏面にノンプライマーで打設し、写真 3 に示す通り、2019 年 3 月～2025 年 2 月までの 6 年間、沖縄で促進曝露した。促進曝露は、傾斜角 20° の曝露架台で 6 年間全期間実施した。ブランクとしたサンプルの外観劣化と硬度の状態から、本促進曝露試験体は、本州太平洋ベルト地帯の実棟外壁での 20～30 年相当の劣化状態に達していると判断した。

表 1 難接着性被着体の仕様と接着性試験結果

被着体	表面仕上げ	基材	ナイフカットピール試験結果 (CF:凝集破壊、TCF:薄層凝集破壊、AF:界面剥離)					
			バフ掛けなし			バフ掛けあり		
			標準養生	80℃加熱	温水浸漬	標準養生	80℃加熱	温水浸漬
1	特殊変性樹脂塗料	ZAM鋼板	TCF50/AF50	AF100	AF100	CF100	CF100	CF100
2	ウレタン系塗料		AF100	AF100	AF100	CF100	CF100	CF100
3	陽極酸化被膜	アルミ板	AF100	AF100	AF100	CF100	CF100	CF100

表 2 戸建・集合住宅用当社専用シーリング材

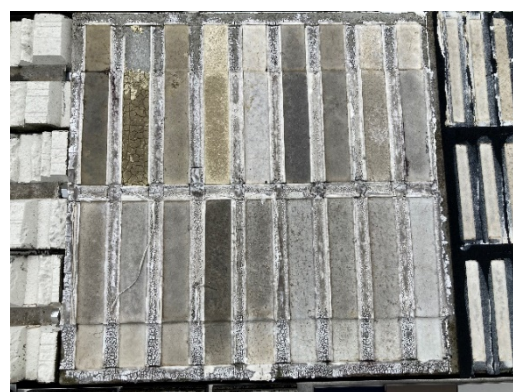
戸建・集合住宅用当社専用シーリング材				
名称	種類	設計期待耐用年数	運用	
変成シリコン系シーリング材	一成分形変成シリコン系	MS-1	10年	2002年～
高耐候シーリング材	一成分形変成シリコン系	MS-1	20年	2005年～
高耐久シーリング材	一成分形変成シリコン系	MS-1	30年	2013年～
高意匠高耐久シーリング材	(一成分形シリル化アクリレート系)	(SA-1)	30年以上	2018年～
下地用ノンブリードシーリング材	一成分形変成シリコン系	MS-1	30年	2015年～



(a) 傾斜曝露架台



(b) シーリング材関係の各種曝露試験体



(c) シート状分析用曝露試験体

写真 3 シーリング材の促進曝露試験状況

3.2 XAS 測定

表 1 に示す 3 種類の難接着性被着体のバフ掛けありとなし、計 6 水準と、表 2 に示す高耐候と高耐久シーリング材の新品と促進曝露後、計 4 水準、全 10 水準の試験体を XAS 測定に供した。バフ掛けあり試験体は、バフ掛けし、表面汚れを除去後、速やかに測定した。新品と促進曝露後のシーリング材試験体は、表面から 1 mm を片刃剃刀で切除した新生面を測定面とした。写真 4 に示す通り、試験体は幅 10 mm × 長さ 15 mm にカットし、導電性両面テープで測定用ホルダーに固定した。XAS 測定は、ナノテラスの軟 X 線ビームライン (BL-08U) を使用した。

3.3 難接着性被着体の XAS 測定結果

難接着性被着体 1～3 のバフ掛けありとなしの試験体表面の酸素 K 殻 XAS スペクトルを図 1～3 にそれぞれ示す。530～535 eV のピークは、おもに C=O 結合サイトにおける O 1s 軌道から π^* 軌道への励起に帰属し、535 eV から高エネルギー側のブロードな構造は架橋構造に組み込まれた -O- サイトの σ^* 軌道に関係する⁴⁾。本報では、各ピークの帰属ではなく、バフ掛けの前後での各ピークの強度とシフトの有無にフォーカスした。

図 1 に示す通り、特殊変性樹脂塗膜 (被着体 1) の表面に関しては、バフ掛けにより全領域の酸素ピーク強度が低下した。図 3 に示すアルミ陽極酸化被膜 (被着体 3) の表面に関しても、バフ掛けにより 530～535 eV の領域のピークシヨルダーが低下した。その一方で図 2 に示すウレタン系塗膜 (被着体 2) の表面に関しては、バフ掛けにより 533 と 535 eV 付近のピーク強度が高くなる傾向が認められた。いずれの被着体表面においても、バフ掛けによる酸素ピークのシフトは観測されなかった。

表面仕様の異なる被着面のバフ掛けの有無による軟 X 線吸収分光測定の結果、ウレタン系塗膜以外はバフ掛けによりピークの強度が低下し、いずれの被着体においてもピークシフトは確認されなかった。バフ掛けにより接着性が向上することは、バフ掛けによる接着界面の含酸素官能基の種類と量の化学的な結合力の変化よりも、表面積が増加することで力学的なアンカー効果と分子間力、さらにはプライマー分子と表面塗膜の相互拡散性が増大することによる影響が強いことが考えられる。また、被着体 1 (図 1) のスペクトルは、バフ掛けにより塗膜表層部に形成された接着阻害因子が取り除かれることによる接着性向上を示すと考える。

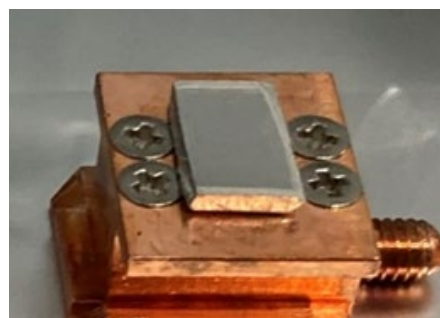


写真 4 XAS 測定用ホルダーに装着した試験体

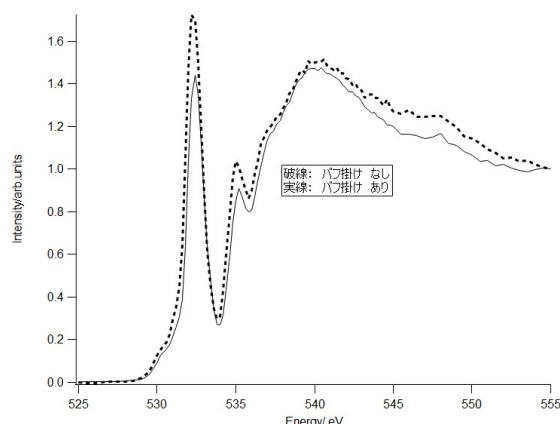


図 1 被着体 1 の酸素 K 殻 XAS スペクトル

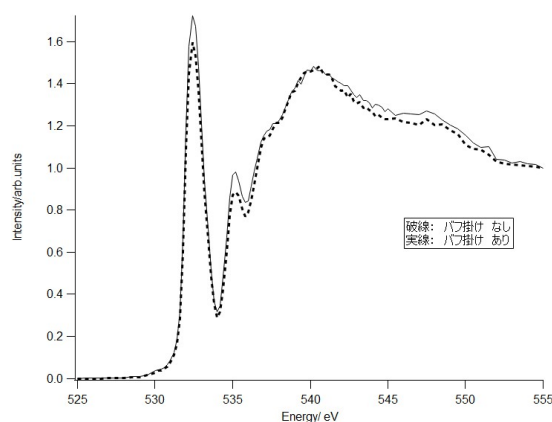


図 2 被着体 2 の酸素 K 殻 XAS スペクトル

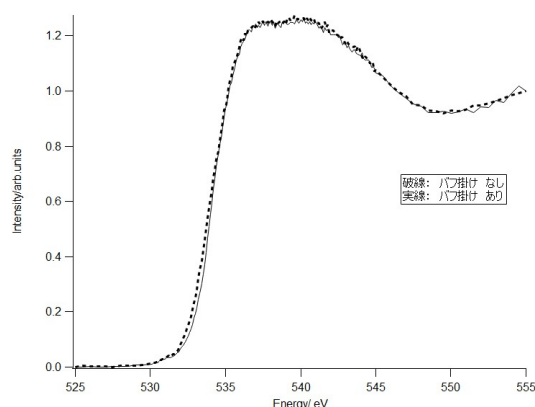


図 3 被着体 3 の酸素 K 殻 XAS スペクトル

3.4 促進曝露したシーリング材の XAS 測定結果

図 4 及び図 5 に高耐候と高耐久シーリング材の新品と促進曝露品の酸素 K 殻 XAS スペクトルをそれぞれ示す。高耐候と高耐久シーリング材は、アクリル樹脂とポリオール (PPG) からなる樹脂骨格と可塑剤成分、充填材である炭酸カルシウム (CaCO_3)、接着付与剤や汚染防止剤などの添加剤、顔料から構成され、樹脂骨格の末端にシリル基 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) による架橋構造を有する。一般的に、耐久性の高いシーリング材ほど、樹脂骨格と可塑剤に占めるアクリル樹脂の割合が高くなる。

高耐候および高耐久シーリング材の酸素 K 殻 XAS スペクトルは、いずれも 532.3eV と 534.0eV 付近のシャープなピークを有することが特徴的である。シーリング材の構成成分ごとの XAS 分析によるピークキャラクタリゼーションの結果、532.3eV のピークは、アクリル樹脂の $\text{C}=\text{O}$ 結合、534.0eV のピークは、充填材である炭酸カルシウムの $\text{C}=\text{O}$ 結合に由来することを確認している。アクリル樹脂に起因する 532.3eV のピークは、両シーリング材ともに新品よりも促進曝露品で低下するが、高耐久シーリング材では、新品、促進曝露品ともに高耐候シーリングと比べて明瞭に観察された。充填材に由来する 534.0eV のピークは、両シーリング材ともに促進曝露品で明瞭に観測された。

535eV よりも高結合エネルギー側の構造は、架橋構造に組み込まれた $-\text{O}-$ サイトの σ^* 軌道によるものであり⁴⁾、新品と促進曝露品で形状が異なる。新品のスペクトルは、ポリオールの骨格や可塑剤成分に含まれるエーテル結合 ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$)、骨格末端や接着付与剤に含まれるシロキサン結合 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$)、充填材など $-\text{O}-$ サイトに由来するピークがオーバーラップしているためブロードな構造を示す。促進曝露品のスペクトルは、537.2eV、540.7eV、544.9eV 付近に 3 つのピークを有しており、これは炭酸カルシウムと酷似した構造である。

534.0eV のピーク強度と 535eV 以降の構造変化から、促進曝露したシーリング材断面では、ポリオール系の骨格と可塑剤成分が減少し、炭酸カルシウムの構成割合が増加していることを示す。これは、経年劣化により、シーリング材の骨格と可塑剤成分のうち、劣化しやすいエーテル結合をもつポリオールが紫外線や熱、水分による酸化劣化により分解し、雨水により流出した結果、シーリング材中には耐候性の高いアクリル樹脂骨格と充填材成分主体の構成に変化したことを示す。

メーカーとのシーリング材の開発では、当社から要求性能を提示し、数年に渡り双方で様々な評価を実施し、性能基準を満たした材料を採用する。

その中では、シーリング材の配合材料を当社から指定することではなく、配合材料の種類や割合に関するメーカーからの開示はない。表 2 に示す通り、高耐候と高耐久シーリング材は、設計期待耐用年数をそれぞれ 20 年と 30 年として開発された。高耐久シーリング材は耐久性の高いアクリル樹脂系の樹脂骨格や可塑剤成分の占める割合が必然的に高くなるはずである。図 4 及び図 5 の新品のアクリル樹脂に由来する 532.3eV のピーク強度が高耐久シーリング材では高耐候シーリング材と比べて高いことは、それを裏付ける結果である。このピーク強度は、両シーリング材ともに促進曝露後に低下しているが、高耐久シーリング材では、曝露後もピークが明瞭である。これは、アクリル樹脂由来の樹脂骨格と可塑剤成分は、本州実棟外壁での 20 年以上相当の劣化状態でも健全な状態を保っていることを示す。高耐久シーリング材は、2013 年から運用開始されており、実棟実績が 12 年であるが、これまで耐久性に起因した不具合の報告はなく、本分析結果はそれを裏付ける結果である。

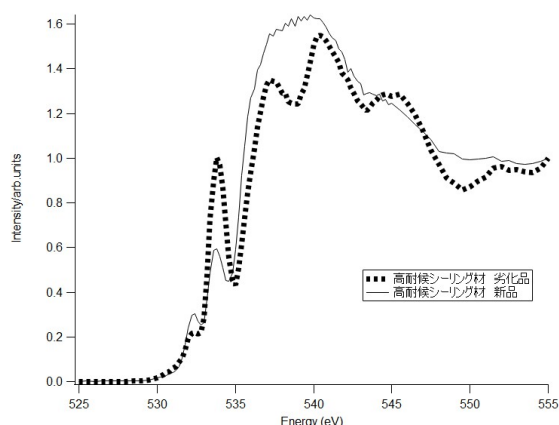


図 4 高耐候シーリング材の新品と促進曝露品の酸素 K 殻 XAS スペクトル

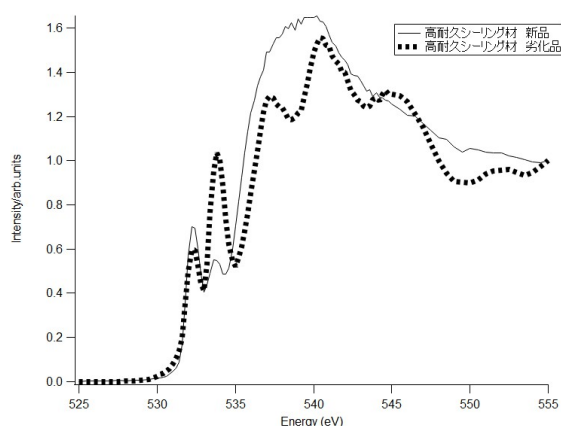


図 5 高耐久シーリング材の新品と促進曝露品の酸素 K 殻 XAS スペクトル

4. まとめ

シーリング材の接着性と耐久性評価に、ナノテラスの軟X線吸収分光法（XAS）分析を適用した。

4.1 シーリング材の接着性

バフ掛けをしないとシーリング材との接着性が発現しない難接着性被着体である塗装鋼板とアルミ陽極酸化被膜のXAS分析結果から得られた知見は以下の通りである。

- (1) 特殊変性樹脂塗膜とアルミ陽極酸化被膜はバフ掛けによる接着性に寄与する含酸素官能基の増加は観測されなかった。
- (2) ウレタン系塗膜はバフ掛けにより含酸素官能基が増加する傾向は確認された。
- (3) バフ掛けによる接着性向上効果は、表面積が増加することで力学的なアンカー効果と分子間力、さらにはプライマー分子と表面塗膜の相互拡散性が増大することが主体である。

4.2 シーリング材の劣化

シーリング材の劣化に関する評価として、当社戸建・集合住宅用の1成分形変成シリコン系シーリングを沖縄曝露で促進劣化させた試験体のXAS分析で得られた知見は以下の通りである。

- (1) 30年耐久設計の高耐久シーリング材は、20年耐久設計の高耐候シーリング材と比べて、アクリル樹脂主体の骨格と可塑剤から構成される。
- (2) シーリング材は、経年劣化により、ポリオール系の骨格と可塑剤が分解・消失し、アクリル系樹脂骨格と可塑剤、充填材の炭酸カルシウム主体の構成に変化する。
- (3) 本州実棟外壁20年以上想定促進曝露試験後においても、30年耐久設計の高耐久シーリング材のアクリル樹脂骨格と可塑剤成分は、健全な状態を保っていることを確認した。

4.3 今後の展望

被着体仕様の選定や改善改良に膨大な試験体数と長期間の評価時間が必要なシーリング材の接着界面や経年劣化の開発評価に関して、化学構造解析を取り入れながら、開発評価プロセスを最適化かつ短縮化すべく、ナノテラスのコアリションに参画し、

軟X線吸収分光法の適用評価が緒に就いたばかりである。今後、次世代太陽光電池であるペロブスカトなどの軽量太陽電池の建材への一体化やS造の接合部への高力ボルトと構造用接着剤の併用工法など、建築分野においても接着接合部の重要性がより高まると推測される。接着に関しては、そのメカニズムが未解明な部分も多く、接着の耐久性や信頼性を向上させるためには、最新の分析科学を併用した開発評価が不可欠になると考える。ナノテラスのコアリション制度を活用しながら、分析対象物を広げて、接着や経年劣化に関する様々な課題を解決しながら、革新的な新技術開発に繋げていきたい。

謝 辞

本研究にあたり、東北大学 山根宏之先生には多大なるご協力をいただいた。ここに記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 日本建築学会：外壁接合部の水密設計および施工に関する技術指針・同解説，p.166，2025.
- 2) Hiroyuki Yamane, Masaki Oura, Osamu Takahashi, Tomoko Ishihara, Noriko Yamazaki, Koichi Hasegawa, Tetsuya Ishikawa, Kiyoka Takagi and Takaki Hatsui：Physical and chemical imaging of adhesive interfaces with soft X-rays, Communications Materials, 10.1038/ks43246-021-00168-5
- 3) 日本工業標準調査会：建築用シーリング材の試験方法, JIS A 1439, 2022.
- 4) Masaki Oura, Hidekazu Takano, Satoru Hamamoto, Takaki Hatsui, Haruhisa Kurauchi, Hidetoshi Okano, Masashi Kawaharada, Kazushi Yokoyama, Makina Yabashi, Masato Akimoto and Tetsuya Ishikawa：Application of soft X-ray microscopic analyses to architectural structures – a case study on ceramic-tile/adhesive/mortar-structured composite materials, Journal of Adhesion Science and Technology, 06 Jul 2022.

執筆者紹介

ひとこと

15年間、住宅系の外装材や防水材の耐久性に関する開発と評価に邁進してきました。これまで培ってきた知見をベースにペロブスカイトPVの実装化や新たな防水や接着、塗装技術、木造建築関連技術の開発を推進していきます。



石丸 謙吾
博士（農学）