

## 小特集にあたって



[特集担当]  
アトミクス(株)  
小川博巳

塗料の役割は、被塗物の保護と美装、そして機能を付与することです。塗膜に特別な機能を付与することで、被塗物の価値を高めることができます。塗料の構成要素は、樹脂、顔料、添加剤、溶媒です。このうち、樹脂は最も重要な構成要素であり塗膜の性能のほとんどは樹脂の性能に依存します。

有機質系合成樹脂の研究は、1930年代にフェノール樹脂やフタル酸樹脂が開発されることが先がけとなりました。1950～1970年は合成樹脂研究の全盛時代でアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂などが開発され、現在使用されている多くの樹脂がこの当時開発されました。1980年代はフッ素樹脂が開発されましたが、それ以降は新規樹脂の開発よりも新規架橋システムやIPNやグラフトポリマーなど樹脂の変性研究が多くなされ、無機-有機ハイブリッド樹脂もこの当時から研究されました。

一方、無機質系樹脂はアルカリ金属ケイ酸塩（水ガラス）が古くから防火塗料や建材用塗料として使用されました。耐熱性や塗膜硬度が高く耐傷付き性に優れる、高い防カビ性能などの長所はありますが、常温硬化では耐水性に劣るため高温の焼き付けが必要であること、付着する被塗物が限定されること、可撓性に劣るなどの欠点があり、限定された用途で使用されています。また、シリカゾルなどの金属酸化物ゾルは耐熱性や塗膜硬度が高く耐傷付き性に優れるなどの長所はありますが、高膜厚ではクラックが発生しやすいことから、単独で使用するよりもおもに有機質系樹脂にブレンドして使用されています。無機質系樹脂の欠点である硬く脆い性質を改善されたものとしてシリコン（ポリオルガノシロキサン）があります。メチル基やフェニル基などの有機基がケイ素原子と結合したオルガノクロルシランから合成されます。Siに結合している有機基の数により、シリコンの性質が異なります。Siに有機基が3個結合した一官能性のM単位、Siに有機基が2個結合した二官能性のD単位、Siに有機基が1個結合した三官能性のT単位、有機基が結合していない四官能性のQ単位があり、この四種類の骨格構造の組み合わせによりオイル、ゴム、樹脂などの各種シリコンが合成されます。樹脂用シリコンはおもにT単位、D単位、Q単位で構成されています。また、アルキド樹脂やアクリル樹脂、エポキシ樹脂などとシリコンを反応させた変性シリコンも販売されています。シリコンの長所は耐熱性、耐候性、耐水性、電気絶縁性に優れるなどがあげられます。短所としては、有機質系樹脂に比べ付着する被塗物に選択性があること、耐薬品性、耐溶剤性に劣ること、高価などがあげられます。

1970年代に、ケイ素をはじめとする金属アルコキシドを出発原料とし、加水分解、重縮合反応から金属酸化物を合成するいわゆるゾル-ゲル法が広く研究されるようになりました。ゾル-ゲル法は無機材料の合成手法ですが、有機合成プロセスに近いので、無機材料と有機材料の複合化や分子レベルでの構造制御が可能です。また、顔料表面の改質などにも利用されています。

無機成分として最も多く使用されているのはSi-O骨格を有するポリシロキサンです。シロキサン結合（Si-O）の結合エネルギーは444 kJ/mol（C-C結合、353 kJ/mol）であり、塗料用樹脂の中では、C-F結合の481 kJ/molに次いで高く、Si-O結合をいかに多く塗膜中に取り込むかが樹脂開発のポイントになります。アクリル樹脂中にシラン化合物を共重合させ、シリコン反応中間体を導入すると、経時で加水分解し、塗膜表面に-Si-OHが生成します。その結果、塗膜表面は親水性となり、耐汚染性に優れた塗膜を形成します。当然、Si-O結合の増大により熱分解や光分解が起こりにくく、塗膜に耐熱性、耐候性を付与することができます。また、三官能性成分のT単位や四官能性成分のQ単位を導入することで架橋密度が高くなり塗膜の硬度を高くすることが可能です。

無機-有機ハイブリッド樹脂は、有機質系樹脂の特徴である柔軟性や広範囲の被塗物への付着性、塗装作業性