

シーリング材用UFOポリマー

高分子材料研究所 第五研究グループ 犬飼 宏

1 はじめに

当社はUFO(Uniform Functional Oligomer)技術により、新しいアクリルポリマーを開発している。UFO技術は米国ジョンソンポリマー社から技術導入したSGO (Solid Grade Oligomer、高温連続塊状重合) プロセスを発展させたものであり、重合溶剤、重合開始剤、連鎖移動剤などをほとんど使用しないため、環境や資源問題の解決に有用な不純物のないポリマーが効率よく得られる。このため、耐候性や耐黄変性、低臭気が要求される用途に最適である。具体的には、高耐候性が要求される塗料や低臭気・低粘度が要求される分散剤、インキ用バインダー、OPVなどへの応用が検討されている¹⁾。

当社はこのUFO技術を用いて各種のアクリルポリマーを製造し、「ARUFON」という商品名で用途展開している。本報では無溶剤液状ポリマーの用途の一つであるシーリング材に絞り、UFO技術で製造したポリマー「ARUFON」の特徴を説明する。「ARUFON」を用いたシーリング材は、耐候性、可塑剤のブリード防止、塗料汚染の防止などに優れた性能を発揮する。

2 シーリング材

2.1 シーリング材とは

シーリング材は、コンクリートやサイジング材、金属カーテンウォールの隙間に充填し、水密・気密にするとともに美観を保つ目的で、昭和30年代から使用されている。当初は油性コーキング材が使用されていたが、昭和40年代に、高層ビルやプレハブ建築の普及に伴い弾性シーリング材が開発され、現在では多数のシーリング材が、適性に合わせて使用されている。

図1に代表的な建築用シーリング材の種類を示す。大きく分けて、主剤と硬化剤を現場で混合して使用する2成分型と、

コーキングガンから押し出されると、空気中の湿気や酸素と反応して硬化する1成分型に分類される。また、反応機構からは化学反応により固化する反応硬化型と、水または有機溶媒が揮発して固化する乾燥硬化型に分類される。現在、よく使用されているのは反応硬化型のシーリング材であり、特にポリウレタン(末端に水酸基またはイソシアネート基を含有するポリエーテル)シーリング材、変成シリコン(末端にシリル基を含有するポリエーテル)シーリング材、シリコン(反応性のジメチルシロキサン)シーリング材が多く使用されている。反応機構を図2に示す。

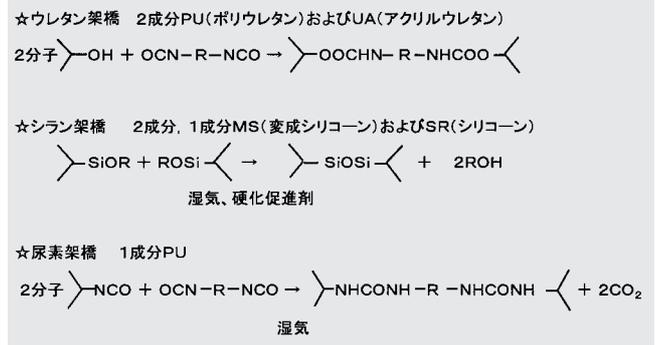


図2 シーリング材の反応機構

2.2 最近の状況

近年は、省資源、省エネルギーなどの観点から各種材料の耐久性向上が求められ、環境への配慮も必要とされている。建築関係では建築基準法の改正、住宅品質確保促進法、建設工事資材再資源化法等により、住宅の品質と性能を向上しようとする取り組みが行われている。特に本年4月に施工された住宅品質確保促進法は「良質な住宅を安心して取得できること」を目的に、瑕疵担保責任を明確化している。例えば、施工時の瑕疵が原因で、防水部分(外壁や屋根など)より雨漏り等の欠陥が発生した場合、10年間の保証義務が生じる。

こういったことを背景として、シーリング材の耐候性、各種機能の向上が求められるようになり、各社より耐候性の優れたシーリング材用ポリマーや、それを使用したシーリング材が上市されている。例えば、アクリルウレタンシーリング材²⁾、フッ素ポリマーシーリング材³⁾、ポリイソブチレンシーリング材⁴⁾である。当社でも耐候性の良いシーリング材用ポリマーの研究に取り組み、UFO技術を用いて新しいアクリルポリマー「ARUFON」を開発した。

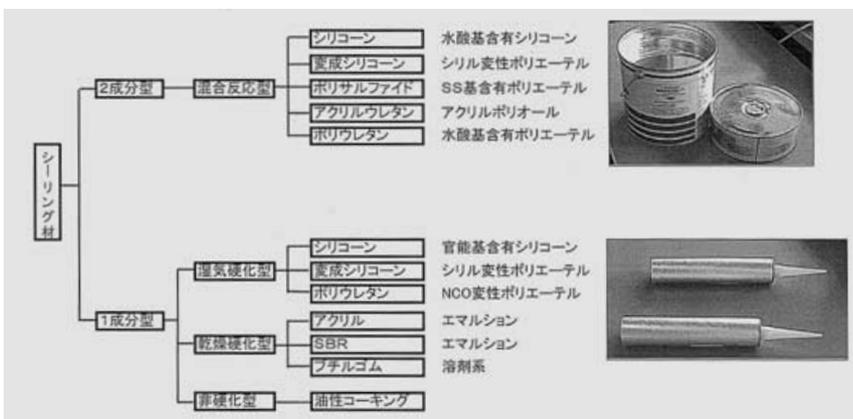


図1 建築用シーリング材の分類 (ガスケット類を除く)

3 UFOポリマー「ARUFON」

当社では、無官能タイプから官能基を含むタイプまで各種の「ARUFON」を開発しているが、シーリング材に適したグレードは表1に示ように、すべて低ガラス転移温度の液状ポリマーである。ARUFON UH-2000シリーズは官能基として水酸基を含有し、一般にはアクリルポリオールと呼ばれるものであり、アクリルウレタンシーリング材のベースポリマーとして好適である。ARUFON UP-1000シリーズは可塑剤に最適な低粘度の無官能アクリルポリマーである。

表1 シーリング材用ARUFONの代表的なグレード

ARUFONグレード	UP-1000	UH-2000	UH-2030
用途	可塑剤	ベースポリマー	モジュラス改質材
タイプ	アクリルポリマー	アクリルポリオール	アクリルポリオール
外観	液状	液状	液状
分子量 (Mw)	3,000	13,000	3,000
Tg (°C)	-60	-55	-63
OHV (mgKOH/g・polymer)	0	20	120
NV (%)	≥98	≥98	≥97
臭気	ほとんどなし	ほとんどなし	ほとんどなし

3.1 シーリング材ベースポリマーとしての検討

ARUFON UH-2000をベースポリマーとするシーリング材の配合例を表2に示す。充填剤(炭酸カルシウム)、顔料(酸化チタン)、可塑剤、老化防止剤(紫外線吸収剤、HALS、熱安

表2 シーリング材の配合例

成分	重量部
主剤	
ARUFON UH-2000	100~50
ARUFON UH-2030	0~50
炭酸カルシウム(軽質)	110
炭酸カルシウム(重質)	40
酸化チタン	10
可塑剤	25~50
老化防止剤	1
タック防止剤	(1~10)
硬化触媒(錫系)	0.1~0.3
硬化剤	
イソシアネート変性ポリオキシアルキレン	NCO/OH = 1/1

定剤) 硬化触媒などを配合した主剤と、末端イソシアネート変性したポリオキシアルキレンを硬化剤として使用する。使用前に混合して硬化させると、十分な伸びと強度を示す。

モジュラスを調整する必要がある時はARUFON UH-2030をモジュラス改質材として使用することができる。図3にARUFON UH-2000とUH-2030をブレンドした場合の比率と引張り物性の関係を示す。UH-2030の割合が増えるとともに破断強度(Tb)と破断伸び(Eb)が上昇し、ある点を

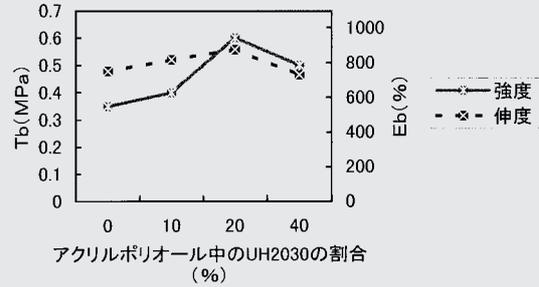


図3 UH-2000 / UH-2030のブレンド比と引張り物性
 アクリルポリオール: ARUFON UH-2000、UH-2030
 硬化剤 : TDI変性ポリオキシプロピレン(2官能タイプ)
 配合 : 表2を参照、硬化条件は室温、2週間
 サンプル : ダンベル1号で型抜き、膜厚1mm
 引張り速度 : 5cm/min

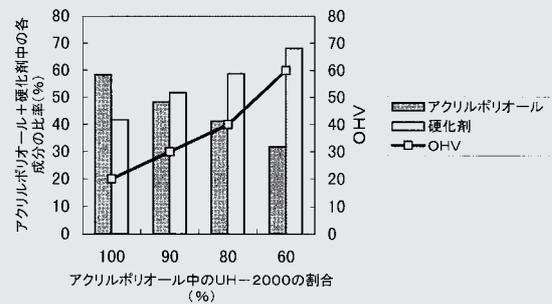


図4 UH-2000とUH-2030をブレンドして使用した場合の水酸基価(OHV)と硬化剤の比率

超えると逆に減少することがわかる。これは、図4に示すように、低水酸基価のUH-2000に高水酸基価のUH-2030をブレンドすると架橋密度が上昇し、それに伴い強度が増加するが、一方では、硬化剤であるイソシアネート変性ポリオキシアルキレンの比率も増加し、ポリオキシアルキレン鎖に起因する軟質性が強くなるためである。ちなみにポリマーの水酸基と硬化剤のイソシアネート基を当量にした場合、UH-2000と硬化剤(分子量4000)の重量比は60/40であるのに対し、UH-2030と硬化剤の割合は重量比20/80と、硬化剤がリッチとなる。

表3に「ARUFON」を使用したアクリルウレタンシーリング材の引張り物性を示す。ARUFON UH-2000は低モジュラス

表3 ARUFONシーリング材および市販シーリング材の引張り物性

シーリング材	50%モジュラス (MPa)	破断強度 (MPa)	破断伸び (%)
ARUFON UH-2000	0.05	0.39	700
ARUFON UH-2000/UH-2030	0.08	0.51	880
市販アクリルウレタンA社	0.09	0.64	1200
市販アクリルウレタンB社	0.12	0.87	840
市販シリコーン	0.13	0.69	770
市販変成シリコーン	0.11	0.44	650
市販ポリウレタン	0.19	0.95	1100
市販ポリサルファイド	0.15	0.35	450

硬化剤 : ARUFONはTDI変性ポリオキシプロピレン(2官能タイプ)、市販品は専用硬化剤
 配合 : ARUFONは表2を参照、市販品はそのまま硬化 硬化条件は室温、2週間
 サンプル : ダンベル1号で型抜き、膜厚1mm
 引張り速度 : 5cm/min

だが、UH-2000 / UH-2030併用系はモジュラスを高めることができる。どちらも市販シーリング材と同等の破断伸度を示している。参考までに、試験前と伸度600%におけるダンベルの状態を図5に示す。十分な伸度を得ていることがわかる。

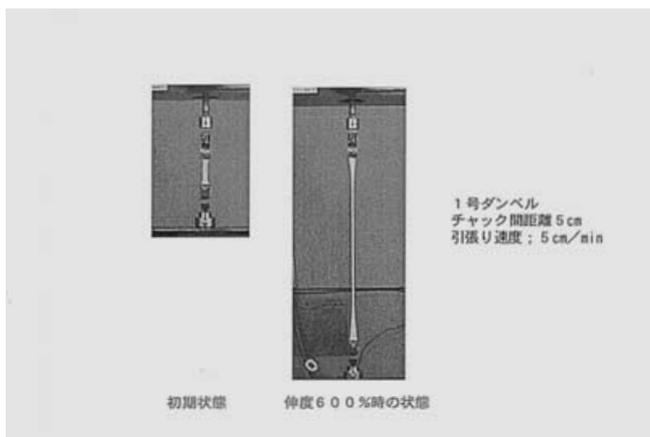


図5 引張り試験中のシーリング材

表2の配合処方で作製したARUFON UH-2000ベースのシーリング材と市販のシーリング材をQUV (紫外線蛍光ランプ) 促進耐候性試験に掛けて、強度と伸度の保持率を測定した。結果を図6に示す。高耐候性を有することが認められているシリコンシーリング材と同等以上の耐候性(強度と伸度の保持率)を有している。UFOポリマーは、光および熱安定性に優れたアクリルポリマーを骨格としているため、高耐候性が得られたと考えられる。

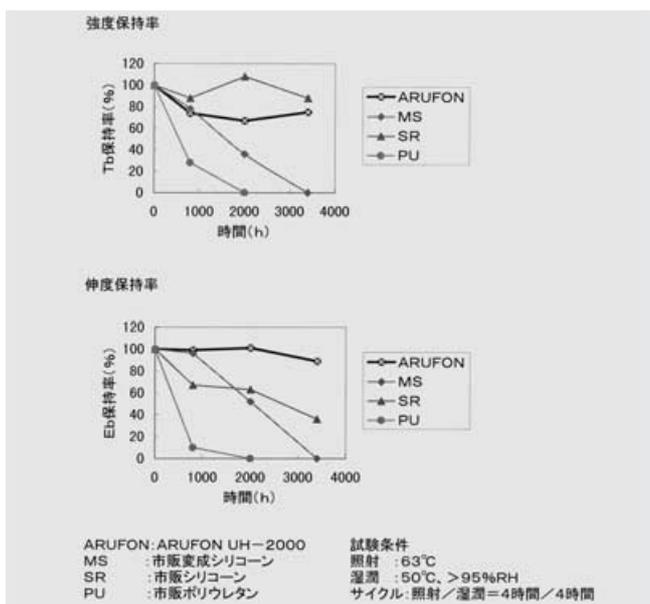


図6 QUV (紫外線蛍光ランプ) 促進耐候性試験

更に、UFOポリマーは重合開始剤や連鎖移動剤を使用しないため、耐候性を低下させるような不純物や不安定なポリマ

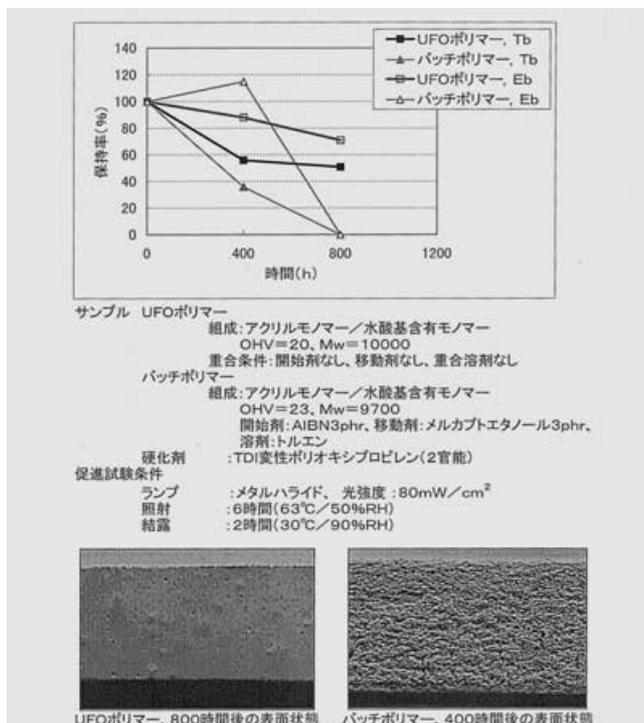


図7 UFOポリマーとバッチポリマーのSUV促進耐候性試験

ー末端基がなく、通常のバッチ重合で合成したアクリルポリオールより高耐候性を示すと考えられる。図7には、通常のバッチ重合で作製したアクリルポリオールと、UFO技術で合成した同一組成のアクリルポリオールを、表2の配合でシーリング材にした場合のスーパーUV (メタルハライドランプ) 促進耐候性を示す。UFOポリマーの高耐候性が明確に認められる。

シーリング材を配合する上で、高耐候性を維持するためのポイントは、老化防止剤の選択である。表4にARUFON UH-2000と老化防止剤の相溶性を示し、図8に老化防止剤としてチバスペシャルティエー社のチヌビンB75を使用した場合のQUV促進耐候性試験の結果を示す。老化防止剤を添加しない場合は、2000時間から保持率の低下が認められるが、1phr以上添加することにより良好な保持率を示している。老化防止剤は通常、高耐候性シーリング材の必須成分であり、「ARUFON」の場合も同様である。

表4 ARUFON UH-2000と各種老化防止剤の相溶性

老化防止剤	種類	性状	備考	相溶性
T. B75	三種混合	液状	UVA/HALS/熱安定剤	○
T. 292	HALS	液状	N-Meタイプ	○
T. 144	HALS	固体	分子内にUVA構造有	○
T. 123	HALS	液状	N-ORタイプ	○
S. 770	HALS	固体	N-Hタイプ	析出
T. 571	UVA	液状		○
T. 1130	UVA	液状		○
T. 327	UVA	固体		析出
I. 1135	熱安定剤	液状		○

ARUFON UH-2000ポリマー 100部当たり各種老化防止剤を1部配合し、濁り具合で相溶性を判断
T. チヌビン(チバスペシャルティエー)、S. サノール(三共)、
I. イルガノックス(チバスペシャルティエー)

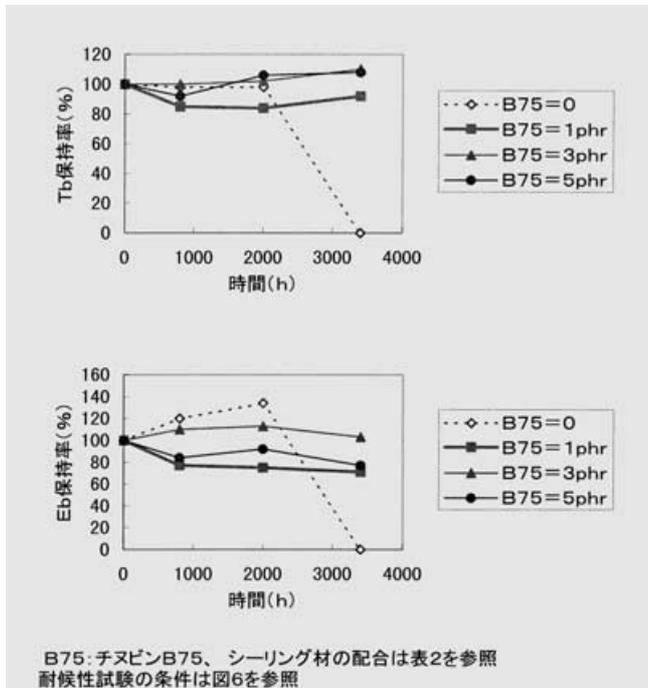


図8 老化防止剤添加量とQUV促進耐候性の関係

ARUFON UH-2000ベースのシーリング材でタックが気になる場合は、タック防止剤の添加を推奨する。タック防止剤としては表5に示すように、桐油や東亜合成(株)製のアロニックスが有効であり、図9に示すように耐候性も良好である。

表5 タック防止剤の種類と効果

No	タック防止剤	添加量	光重合開始剤	コメント	タック
1	-			blank	×
2	M-8030	5 phr	Irg907	アロニックス(東亜合成)	△
3	M-8060	5 phr	Irg907	アロニックス(東亜合成)	○
4	M-8060	5 phr	Irg1173	No3の開始剤比較	×
5	M-8060	2.5 phr	Irg907	No3の添加量比較	○△
6	M-8100	5 phr	Irg907	アロニックス(東亜合成)	○
7	桐油	5 phr			◎
8	桐油	2.5 phr		No7の添加量比較	○
9	亜麻仁油	5 phr			△×
10	R15HT	5 phr		出光石油化学、1.4PBと1.2PB混合	×
11	PB83000	5 phr		日本曹達、1.2PB	△×
12	ゴセラック500B	5 phr		日本合成化学、不飽和ポリエステル	××
13	500B+M-8060	各2.5 phr	Irg907		○

Irg: イルガキュア(チバスペシャリティー)、アロニックスに対して5phr添加

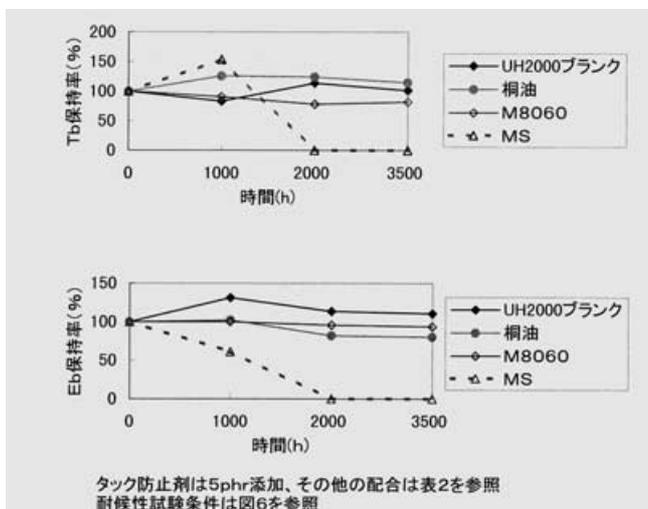


図9 タック防止剤添加シーリング材のQUV促進耐候性試験

ARUFON UH-2000ベースのシーリング材のもう一つの特徴は、塗料上塗り適性に優れていることである。シーリング材は往々にして、施工後に塗料を上塗りすることがあるが、下層のシーリング材より塗膜層に向かって、時間とともに低分子化合物がマイグレートし、塗膜を変色させる。UFO技術は重合開始剤や連鎖移動剤、重合溶媒など低分子化合物を含まないため、ブリードする物が少ないと予想され、図10に示すように各種ベースポリマーの中で最も塗膜汚染性が低い。ま

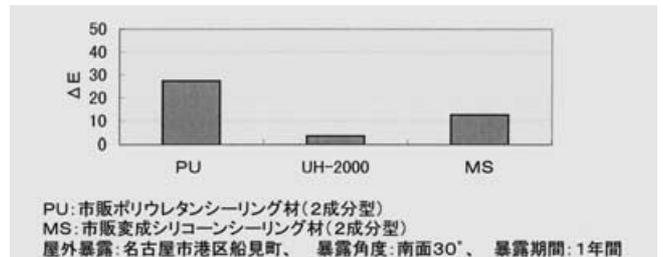


図10 ARUFONと市販シーリング材の上塗り塗料汚染性の比較

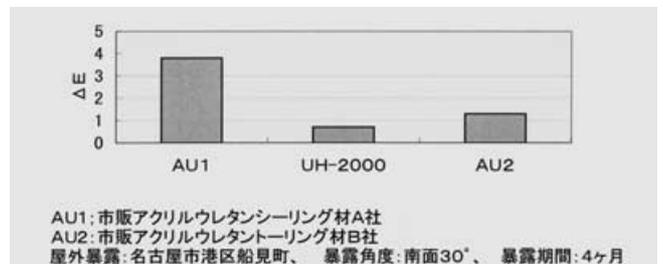


図11 ARUFONと市販アクリルウレタンシーリング材の上塗り塗料汚染性の比較

た、図11に示すように、他社のアクリルウレタンシーリング材と比較しても低い塗膜汚染性を有している。参考までに、図12には暴露1年の状態を示す。

ARUFON UH-2000は、ポリウレタンシーリング材のベースポリマーとブレンドすることにより、ポリウレタンシーリング材の耐候性を高めることができる。表6には、ベースポリマーである末端水酸基含有ポリオキシプロピレン(PPG)とARUFON UH-2000をブレンドした場合の、ブレンド比とQUV促進耐候性の関係を示す。ARUFON UH-2000をわずか20%ブレンドするだけで、

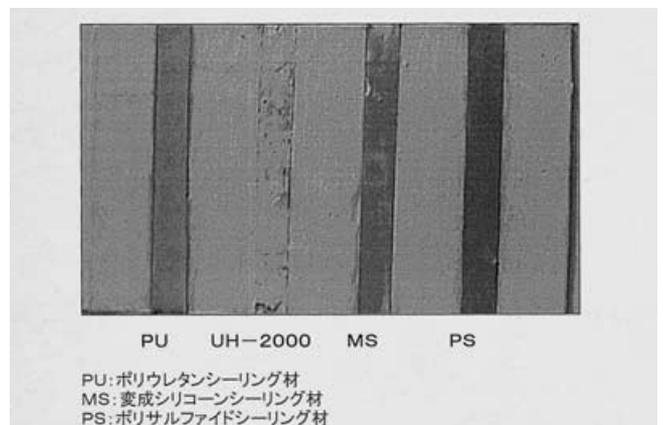


図12 屋外暴露による上掛け塗料の汚染性試験

顕著に耐候性を向上できる。また、UH-2000の割合が増えるに従い、高耐候性となることがわかる。

表6 ARUFON / PPGブレンド系の引張り物性と耐候性

ブレンド比 (重量比)		初期強度	初期伸度	促進耐候性試験後 (%)	
UH-2000	PPG	MPa	%	Tb保持率	Eb保持率
100	0	0.33	700	93	97
80	20	0.29	700	74	94
60	40	0.31	800	62	78
40	60	0.30	750	55	63
20	80	0.31	900	43	61
0	100	0.22	900	溶解	←

PPG : 分子量=4000の末端水酸基含有ポリオキシプロピレン
 硬化剤 : TDI変性ポリオキシプロピレン (2官能)
 シーリング材配合 : 表2を参照
 硬化条件 : 常温、2週間 膜厚 : 1mm
 引張り条件 : 5cm/min
 促進耐候性試験 : QUV試験機、1000時間後

3.2 可塑剤としての検討

長鎖アルキル基を持つアクリルポリマーはガラス転移温度が低く、常温でも液状であり可塑剤としての利用が考えられる。図13に、一般的なアクリルポリマーの分子量と粘度の関係を示す。測定温度は夏場を想定した35℃と冬場を想定した2℃の二通りのデータを示した。可塑剤として使用する場合は、低温から高温まで適度な粘性を保つことが重要である。冬場でもパイプ輸送できる粘度を考慮すると、分子量(Mw)としては6000以下が好ましいと言える。

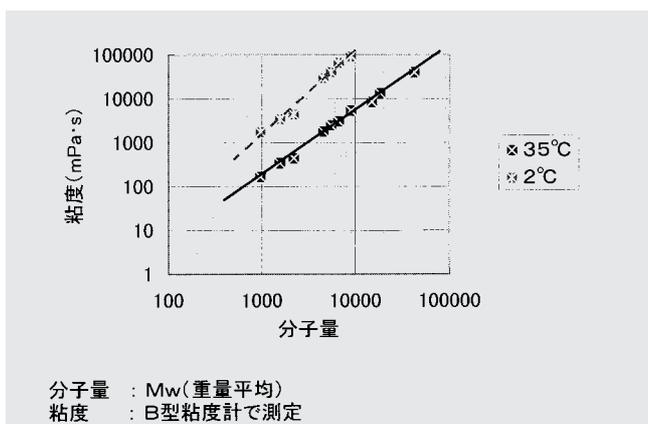


図13 UP-1000系ポリマーの分子量と粘度の関係

ARUFON UP-1000シリーズは、可塑剤に最適な分子量と粘度を持った無官能アクリルポリマーである。いわゆる環境ホルモンの原因となる物質を含まず、シーリング材の耐候性を高めることができる。

現在、3グレードを開発しており、各々目的に応じて使用されている。表7にUP-1000シリーズとシーリング材ベースポリマーの相溶性を示す。シーリング材用途にはUP-1000と低粘度タイプのUP-1020が適しており、UP-1010はプラスチックの可塑剤として推奨している。

表7 UP-1000シリーズの物性とベースポリマーとの相溶性

	UP1000	UP1010	UP1020	DOP
性状	液状	液状	液状	液状
NV(%)	≥98	≥98	≥94	>99
分子量(Mw)	3,000	1,500	1,500	390
粘度(mPa·s)	1,000	4,000	400	60
SP値	11.7	15.1	12.7	14.3
Tg(°C)	-60	-32	-66	—
相溶性				
PPG*1	○	×	○	○
PEG*2	×	×	×	×
変成シリコーン	○	×	○	○
アクリルポリオール	○	×	○	○
MDI変成PPG*3	△	—	△○	○
TDI変成PPG*3	○	—	○	○

*1: 分子量4000の末端水酸基含有ポリオキシプロピレン
 *2: 分子量1000の末端水酸基含有ポリオキシエチレン
 *3: 末端イソシアネート変性ポリオキシプロピレン
 ベースポリマー/可塑剤=1/1(重量比)
 SP値はアセトンと水のトレランスより算出
 TgはDSCにより測定(変曲点)
 相溶性はガラス板にキャストして目視で観察

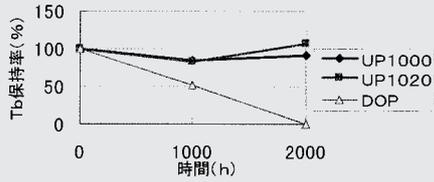
表8には、各種シーリング材の可塑剤として使用した場合における引張り物性と耐候性の結果を示す。従来より可塑剤として使用されているジオクチルフタレート(DOP)と比較して、ベースポリマーとの相溶性や物性は遜色ないレベルである。更に、DOPでは達成できない十分な耐候性を示している。参考までに、表9の配合処方で作成した変性シリコーンシーリング材のQUV促進耐候性試験2000時間における引張り物性(保持率)を図14に示し、表面写真を図15に示す。ARUFON UP-1000およびUP-1020を使用したシーリング材は異常がないのに対し、DOPを使用したシーリング材は劣化していることがわかる。

表8 可塑剤としての性能と耐候性

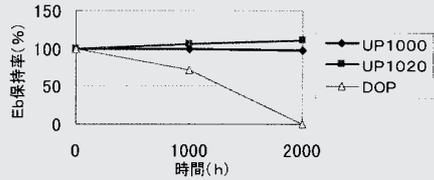
ベースポリマー	可塑剤	ブリード	初期値			QUV1000時間後	
			50%モジュラス(MPa)	破断強度(MPa)	破断伸度(%)	保持率(%)	
PPG*1	UP-1000	なし	—	0.3	860	58	131
	DOP	あり	—	0.2	800	溶解	←
変成シリコーン*2	UP-1000	なし	0.2	0.7	410	95	122
	DOP	あり	0.3	0.7	390	52	71
アクリルポリオール*3	UP-1000	なし	0.1	0.3	440	96	104
	DOP	あり	0.2	0.4	390	90	95

*1 PPG: 末端水酸基含有ポリオキシプロピレン、シーリング材の配合は表2を参照、硬化剤はTDI変性ポリオキシプロピレン(2官能/3官能)
 *2 変成シリコーン: 鍾淵化学工業製、シーリング材の配合は表9を参照
 *3 アクリルポリオール: ARUFON UH-2000、シーリング材の配合は表2を参照、硬化剤はTDI変性ポリオキシプロピレン(2官能)
 硬化条件: 常温、2週間
 引張り条件: 5cm/min

強度保持率



伸度保持率



配合は表9を参照
耐候性試験の条件は図6を参照

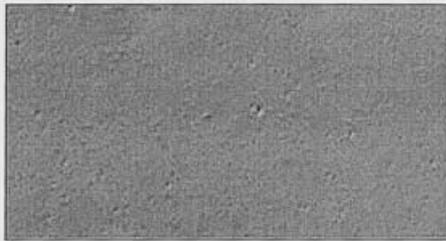
図14 可塑剤の種類とQUV促進耐候性の関係

4 終わりに

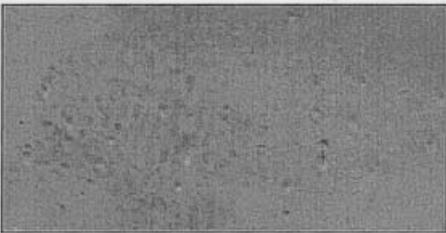
当社では、UFO技術を用いた新規アクリルポリマーの検討を継続しており、塗料用ポリマーやプラスチック添加剤、各種エマルジョンを開発中である。シーリング材ベースポリマーにおいても、更なる耐候性向上を目指し鋭意検討を続けている。今後も、お客様のご意見、ご要望を聞きながら新グレードの上市や既存グレードの改良を進めていきたいと考えている。

引用文献

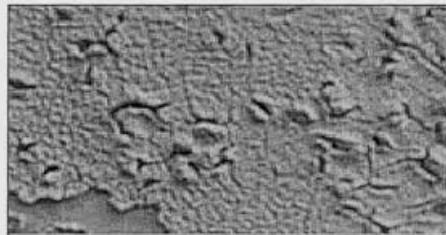
- 1) 栢森聡, 木村次雄, 工業材料, 47 (11), 106 (1999)
- 2) 牧野雅彦, 接着, 36 (5), 213 (1992)
- 3) 横田幹男, 工業材料, 42 (15), 60 (1994)
- 4) 米澤和弥, 化学経済, (12), 69 (1996)



可塑剤としてUP-1000を使用(表9の配合を参照)



可塑剤としてUP-1020を使用(表9の配合を参照)



可塑剤としてDOPを使用(表9の配合を参照)

図15 QUV2000時間後の変成シリコーンの表面状態

表9 変成シリコーンの配合例

成分	重量部
変成シリコーン	100
可塑剤	50
炭酸カルシウム	120
酸化チタン	20
老化防止剤	8
硬化促進剤	1