

# シーリング材用反応性可塑剤の開発

高分子材料研究所 ポリマーグループ 米田 耕太郎

## 1 はじめに

建築用シーリング材は、建築物外壁の継ぎ目や隙間に充填し、室内に水分が侵入するのを防いだり、気密性を保つために使用される材料である<sup>1)</sup>。ベース樹脂(硬化性樹脂)、可塑剤、無機成分等からなる無溶剤タイプの硬化性液状組成物(不定形シーリング材)が一般的に用いられており、なかでもベース樹脂として変成シリコン樹脂(図1)を用いたシーリング材の需要が高くなっている<sup>1)</sup>。

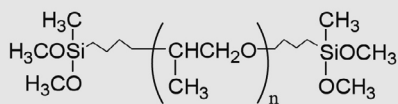


図1 変成シリコン構造

近年、住宅品質確保促進法の施行により、「住宅の漏水防止に対する10年間の瑕疵担保期間」が義務化され、シーリング材に対しても高耐候、高耐久化の要求が高まっている<sup>2)</sup>。

当社では、UFO(Uniform Functional Oligomer)プロセスにより得られるアクリルオリゴマーを商品名「ARUFON」として市場展開している。UFOプロセスは高温連続重合により連鎖移動剤を使用せずに分子量調整が可能のため、耐候性の高い無溶剤アクリルオリゴマーを安価に効率よく得られるという特徴を有している。すでにシーリング材向けの高耐候性可塑剤として無官能タイプのアクリルオリゴマー「UPシリーズ」を上市している<sup>3)~7)</sup>。市場では更に高い耐候性能、高機能化が求められており、今回、湿気硬化性架橋基であるアルコキシシリル基を導入した反応性可塑剤「USシリーズ」を開発した。

## 2 シーリング材の課題

シーリング材は施工時には作業性が良好なこと(低粘度)硬化後には外気温変化により伸縮する目地に追従する柔軟性(低いモジュラス、高い伸び)が求められる。一般にはこれらの物性を調節するためにフタル酸エステル等の可塑剤が添加されている。ところが、近年の市場の要求性能は高く、従来の可塑剤では要求を満たせない場合がでてきた。たとえば、戸建て住宅においては、容易に建物外観の意匠性を高めることが出来るため、窯業系サイディングボードが使用される例が増えている。窯業系サイディングボードは、施工後も乾燥により経時収縮し、目地幅が広がり続ける性質を有している(図2)。十分な柔軟性を有さないシーリング材の場合、シーリング材接着界面の剥離、破断により漏水につながるという問題が起きる可能性がある。

従来の解決手法としては、可塑剤添加量を増やしてシーリング材の柔軟性を高めて目地の動きに追従させるといった方法がとられてきた。しかし、大量に添加された可塑剤はシーリング材表面にブリードしやすく、経時での剥離、破断を防げないばかりでなく、表面だけ軟化して汚れが付着しやすくなるという新たな問題も浮上してきた。

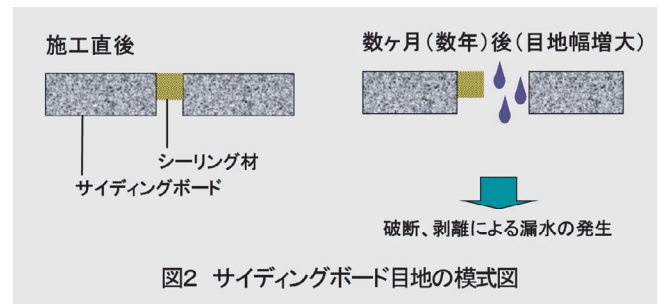


図2 サイディングボード目地の模式図

また、シーリング材に類似した用法として、弾性接着剤と呼ばれる接着剤が内外装のタイル接着等に利用されるようになっている。弾性接着剤に対しては、シーリング材より高モジュラスで比較的的低破断伸びである機械的物性と、低粘度で作業性良好であることの両立が求められる。

このように、市場では作業性を保ちつつ、幅広い性能設計が可能となる手段が求められている。

## 3 USシリーズの構造

USシリーズは、図3に示すように架橋性官能基としてアルコキシシリル基を有する液状のアクリルオリゴマーである。アルコキシシリル基の湿気硬化により、変成シリコンのようなベース樹脂と共架橋することが可能であり、反応性可塑剤として使用できる。

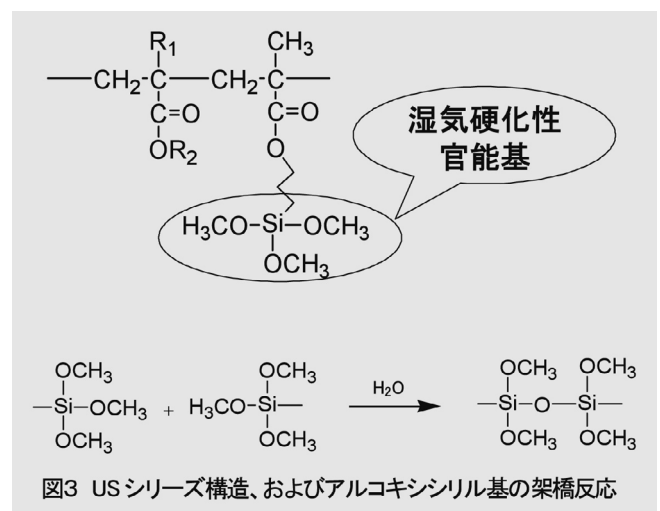


図3 USシリーズ構造、およびアルコキシシリル基の架橋反応

#### 4 USシリーズ性状

表1にUSシリーズの代表的グレードとその性状をまとめる。いずれも低粘度の液状樹脂であり、可塑剤として使用できる。高架橋タイプのUS-1と低架橋タイプのUS-2を用意している。

表1 USシリーズ性状

グレード名	US-1	US-2
形態	液状	液状
不揮発分 [%]	≥98	≥98
Mw	3200	2500
粘度(25°C) [mPa·s]	2500	2300
f <sup>*</sup> [個/分子]	0.9	0.1
MSとの相溶性	○	○
特長、用途	高モジュラス 低伸び 接着剤	低モジュラス 高伸び シーリング材

\* ) 高分子鎖1本あたりの平均アルコキシシリル基数

#### 5 シーリング材物性評価

表2に、変成シリコン(MS)をベース樹脂とするシーリング材の配合例を示す。今回の評価では、特に断りのない限りシーリング材の評価は表2に記載の配合を用いている。

表2 シーリング材の配合例

成分	配合部数	具体例
ベース樹脂	100	変成シリコン(MS)等
可塑剤	50	USシリーズ、DOP等
フィラー	120	炭酸カルシウム
タレ防止剤	2	アマイドワックス
老化防止剤	2	HALS、UVA等
物性調整剤	6	シランカップリング剤
硬化触媒	2	錫化合物

なお、比較用の無官能タイプの可塑剤としては、以下の3種類を用いた。

表3 比較用無官能タイプ可塑剤

可塑剤	組成	Mw	粘度 [mPa·s]
UP-1110	アクリルオリゴマー	2500	3500
PPG	ポリプロピレングリコール	3000	450
DOP	フタル酸エステル	390	50

##### 5.1 ゲル分率

変成シリコン樹脂100部、可塑剤50部、ジブチル錫ジアセチルアセトナート1部を混合後、恒温室(23℃、50%RH)にて1週間養生して硬化物を得た。硬化物をアセトン抽出し、抽出残分をゲル分率とした。

表4の結果から明らかなように、既存の無官能タイプの可塑剤と

比較して、USシリーズは高いゲル分率を示した。

表4 ゲル分率試験結果

可塑剤	f [個/分子]	ゲル分率 [%]
US-1	0.9	80
US-2	0.1	64
UP1110	0	60
DOP	0	58
PPG	0	60

図4にはf値と以下の式に従い算出した非抽出可塑剤量との関係を示す。

$$\text{非抽出率} = (\text{抽出残分} - \text{MS由来抽出残分}) / \text{初期可塑剤量}$$

無官能(f=0)可塑剤の場合、可塑剤成分はほぼ全量がアセトンで抽出されたのに対し、f値が増えるに従い可塑剤の非抽出率が増えていることがわかる。反応性可塑剤と変成シリコンが共架橋し、アセトンで抽出されやすい低分子量成分が減少したためと考えられる。

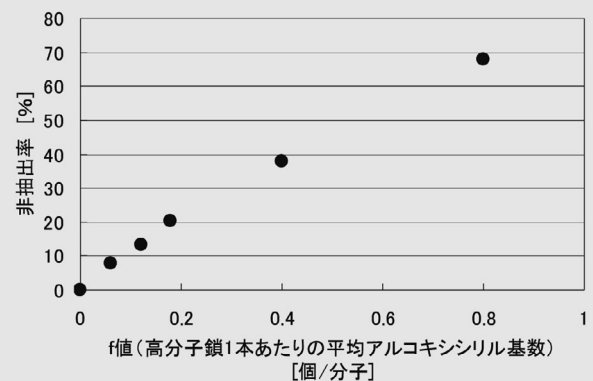


図4 反応性可塑剤のf値と非抽出可塑剤量の関係

##### 5.2 引張り物性

表5にシーリング材配合物の引張り試験結果を示す。

表5シーリング材引張り物性

可塑剤	50%モジュラス [MPa]	破断強度 [MPa]	破断伸び [%]
US-1	0.70	1.59	380
US-2	0.22	1.48	890
UP-1110	0.27	1.48	700
DOP	0.27	1.50	720
PPG	0.26	1.52	710

養生 : 23°C、50%RH、1週間  
サンプル : ダンベル2号、膜厚2mm

無官能可塑剤は、いずれも同様な引張り物性を示した。f値の低いUS-2は、無官能タイプの可塑剤と比較して50%モジュラスが低く、破断伸びが高い結果となった。窯業系サイディング材向けシーリング材等、柔軟性の求められる用途に適した可塑剤ということが出来る。一方f値の高いUS-1は、高モジュラス、低破断伸びとなり、接着剤用途等より強度の求められる用途に適している。通常、モ

ジュラスを高めるために可塑剤添加量を減らすことが行われるが、配合物粘度が高くなり作業性が低下する。「USシリーズ」は、導入するアルコキシシリル基量で引張り物性の調整が可能であり、可塑剤添加量を変えずに物性のバランスを取ることが可能となる。

Mw2400の反応性可塑剤のf値と引張り物性の相関を図5に示す。f=0.1~0.2に50%モジュラスの極小値、および破断伸びの極大値を示すことが明らかになった。少量のアルコキシシリル基を導入した反応性可塑剤は、無官能タイプの可塑剤よりモジュラスの低下、破断伸びの向上に効果的に働くことが確認できた。

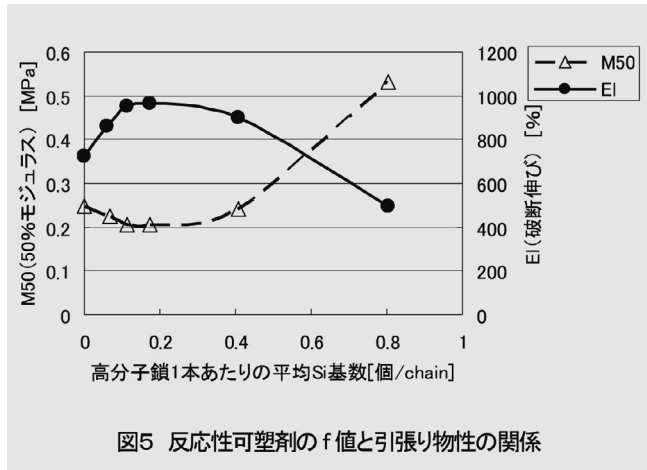


図5 反応性可塑剤のf値と引張り物性の関係

f値に対して、モジュラスや破断伸びが極小値、極大値を持つことに対しては、反応性可塑剤中のアルコキシシリル基の分布が関係しているものと考えている。図6にMw2400のポリマーのf値とアルコキシシリル基の分布の関係を示す。たとえば、f=0.1のポリマーの場合、1分子に1個アルコキシシリル基が導入された成分(1官能成分)約20%と約80%の無官能成分から構成されており、多官能成分はほとんど含まれていないことがわかる。

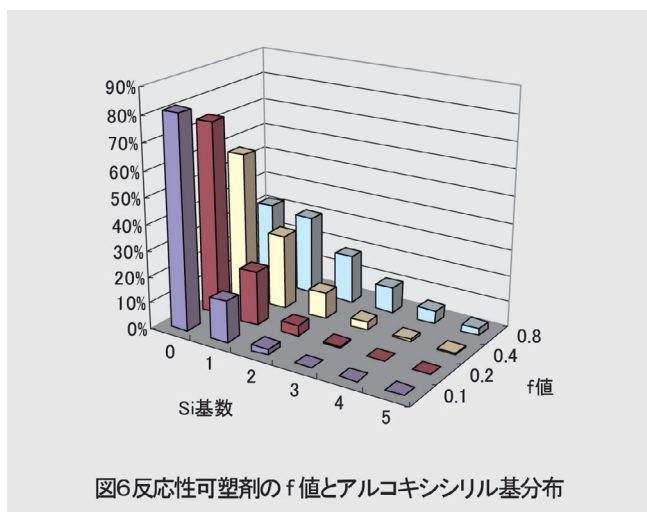


図6 反応性可塑剤のf値とアルコキシシリル基分布

1官能成分は図7の模式図のように架橋密度を低下させ、モジュラス低下や破断伸び向上に寄与しているものと考えられる。

f値が増えるに従い、無官能成分の比率が減少し、1官能成分比率が増加しているが、同時に2官能以上の多官能成分の割合も増えていることが図6からは読み取れる。多官能成分が増えると、

架橋密度が高くなるため、モジュラスが上昇し、破断伸びは低下するという結果につながったものと考えている。

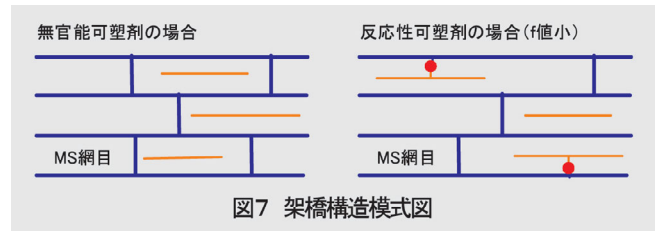


図7 架橋構造模式図

### 5.3 耐汚染性

シーリング材硬化物表面に水性上塗り塗料を塗装し、60 に1週間放置した後、汚染粉を塗膜上にふりかけ、エアブローした後のΔE値を評価した。試験方法概略を図8に示す。試験前後での色差ΔEが大きいほど、可塑剤のブリードが多く、シーリング材表面の軟化が起きていることを表していると考えられる。

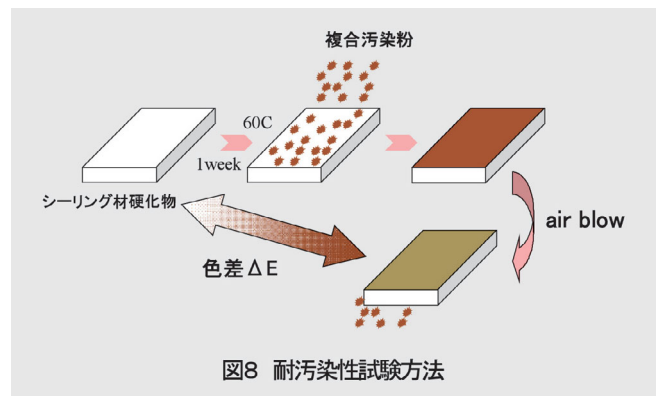


図8 耐汚染性試験方法

試験結果を図9に示す。無官能タイプの可塑剤でも分子量が大きいUP-1110は、DOPと比較してΔE値が小さく、シーリング材表面の汚れが少なかった。特筆すべき点は、f=0.1と少量のアルコキシシリル基が導入されたUS-2において、大幅なΔE値の低下が観察された点である。反応性可塑剤は、無官能可塑剤と比較してシーリング材の耐汚染性が高くてできる(=可塑剤の耐ブリード性が高いと考えられる)ことを示している。先に述べたように、f=0.1のポリマーの場合、無官能成分の比率は約80%にもなる。変成シリコンに共架橋したアクリル成分が相溶化剤としても働き、可塑剤のブリードを効果的に抑制しているものと推定している。

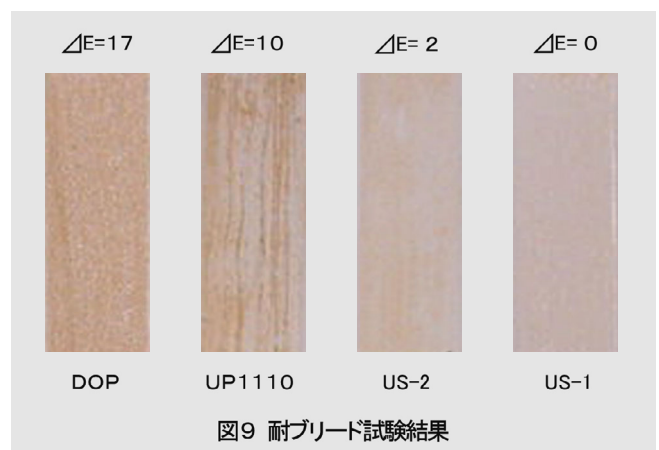


図9 耐ブリード試験結果

#### 5.4 耐候性

各種可塑剤を用いたシーリング材でQUV(紫外線蛍光ランプ)促進耐候性試験を実施し、破断強度、破断伸びの保持率を測定した。結果を図10に示す。DOPやPPG等の可塑剤を用いたシーリング材は経時で物性保持率が低下したのに対し、UPシリーズ、USシリーズは1500時間経過後も格段に高い物性保持率を示した。

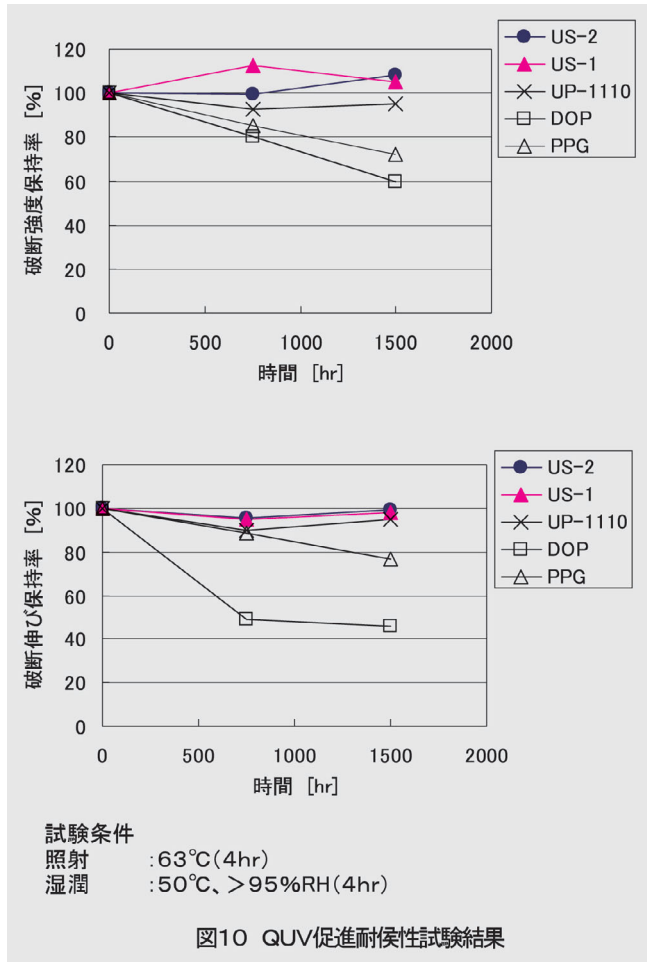


図10 QUV促進耐候性試験結果

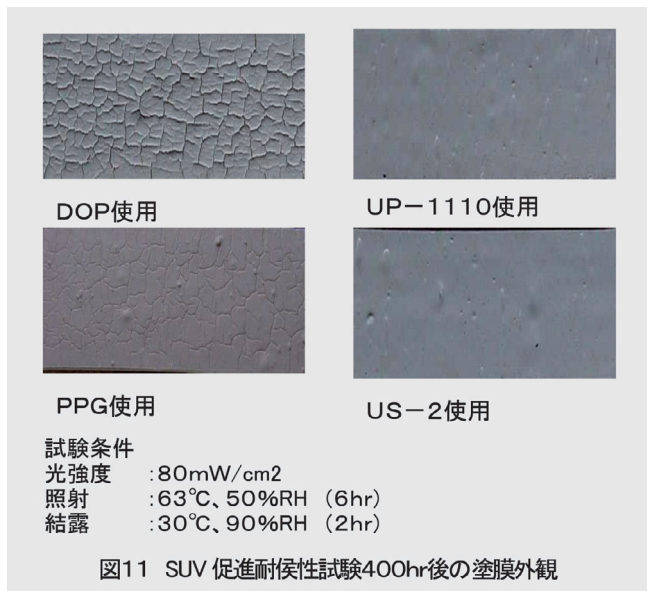


図11 SUV促進耐候性試験400hr後の塗膜外観

図11にはSUV(メタルハライドランプ)促進耐候性試験400時間後の塗膜外観を示す。

DOPやPPGは塗膜表面にクラックが発生し劣化が認められるのに対し、UP-1110、US-2はクラック等の外観異常が認められず、良好な耐候性を示した。

#### 6 おわりに

アルコキシシリル基を含有する反応性可塑剤「USシリーズ」は、  
 1) 高い耐候性(UFOポリマーに共通の特長)  
 2) 耐ブリード性が高く塗膜表面が汚れにくい  
 3) 導入するシリル基量により低モジュラス~高モジュラスまで広い範囲で物性を調整できる  
 といったユニークな特性をもつことを紹介した。

幸い、お客様にも上記のような特長を認めていただき、シーリング材、接着剤用途での利用が広がっている。今後も更なる改良を続け、市場の高機能、高性能化のニーズに貢献できる新材料を開発したいと考えている。

#### 引用文献

- 1) 日本シーリング材工業会編, “建築用シーリング材-基礎と正しい使い方-”, 改訂版, 日本シーリング材工業会(2002)p147, p166.
- 2) 寺内伸, 防水ジャーナル, 32(6), 33(2001)
- 3) 栢森聡, 木村次雄, 工業材料, 47(11), 106(1999)
- 4) 犬飼宏, 防水ジャーナル, 33(6), 64(2002)
- 5) 栢森聡, 東亜合成研究年報, 3, 42(2000)
- 6) 犬飼宏, 東亜合成研究年報, 4, 29(2001)
- 7) 木村次雄, 犬飼宏, 栢森聡, 河合道弘, 東亜合成研究年報, 6, 32(2003)