

フルオロオレフィン - アクリル酸エステル共重合による新規フッ素樹脂の開発

高分子材料研究所 第五研究グループ 犬飼 宏

1 はじめに

フルオロオレフィンの単独重合やフルオロオレフィン同士を共重合することにより、フルオロポリマーが得られる。例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE) や、テトラフルオロエチレン (以下、TFEと略す) とヘキサフルオロプロピレン (以下、HFPと略す) の共重合体 (FEP) TFEとパーフルオロ (プロピルビニルエーテル) の共重合体 (PFA) などである。これらはパーフルオロポリマーと呼ばれ、耐候性、耐熱性、低誘電率、耐薬品性などフッ素の特徴を生かした用途で使用されている¹⁾。一方、フルオロオレフィンと炭化水素系モノマーの共重合も、従来より検討されており、各種のモノマーが試験されている。

フルオロオレフィンと共重合しやすい炭化水素モノマーとしては、エチレン、プロピレン、ビニルエーテル、ビニルエステルが知られており、各々の組み合わせが製品化され、パーフルオロポリマーと同様にフッ素の特徴を生かした用途で使用されている。一方、共重合しにくいモノマーとしては (メタ) アクリル酸エステルやスチレンなどが知られている²⁾。この組み合わせは、フルオロオレフィンと炭化水素モノマーの共重合反応性比が大きく異なっており、フッ素含有量の少ない共重合体しかできず、フッ素の特徴が出しにくいため、若干検討されたのみであり^{3), 4)}、製品化もされていない。

当社は、アクリル酸エステルのモノマーおよびポリマーのメーカーであり、重合に関する豊富な知識を持っている。この知識を生かし、フルオロオレフィンとアクリル酸エステルの共重合を制御して、フッ素の特徴を活かせる共重合体を創るべく検討をおこなった。

2 フルオロオレフィンと(メタ)アクリル酸エステルの共重合性

2.1 Q、e値からの計算

フルオロオレフィンとしてクロロトリフルオロエチレン (以下、CTFEと略す) を選択し、アクリル酸エステルとしてアクリル酸メチル (以下、MAと略す) およびアクリル酸n-ブチル (以下、BAと略す) メタクリル酸エステルとしてメタクリル酸メチル (以下、MMAと略す) およびメタクリル酸n-ブチル (以下、BMAと略す) を選択し、ビニルモノマーの反応性パラメーターであるQ、e値⁵⁾ から共重合反応性比を計算した。

結果を表1に示す。同じアルキル鎖を持つアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルを比較すると、アクリル酸エステルの方がメタクリル酸エステルより r_1 (M1モノマー、本報ではCTFEの反応性比) が大きく、 r_2 (M2モノマーの反応性比) が

表1 Q、e値より求められたモノマー反応性比

M1=CTFE		Q1=0.026, e1=1.56		
M2	Q2	e2	計算値	
			r1	r2
MA	0.45	0.64	0.014	30
BA	0.38	0.85	0.023	27
MMA	0.78	0.40	0.005	48
BMA	0.82	0.28	0.004	45

小さくなり、CTFEとアクリル酸エステルはCTFEとメタクリル酸エステルより共重合しやすいことを示している。

次に、 r_1 , r_2 より計算した共重合組成曲線を図1に示す。モノマー中のCTFEモル%が一定の時、共重合体に導入されるCTFEモル%は、アクリル酸エステルとの組み合わせの方が、メタクリル酸エステルより大きく、共重合しやすいことを示している。また、アクリル酸エステルのアルキル鎖が長い程共重合しやすいことがわかる。しかし、顕著な差とは言えない。

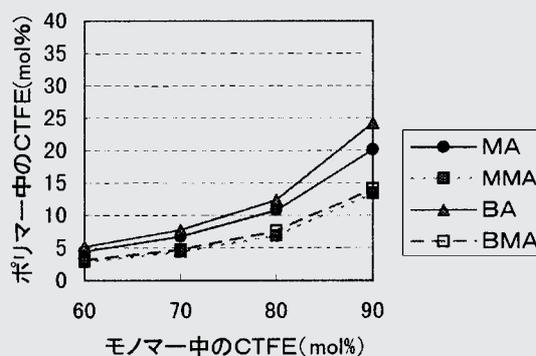


図1 反応性比から計算した組成曲線

2.2 実測による共重合性の比較

CTFEと数々のアクリル酸エステルを共重合し、共重合反応性を実測により求めた。使用したアクリル酸エステルは、MA、アクリル酸エチル (以下、EAと略す) BA、アクリル酸2-エチルヘキシル (以下、HAと略す) である。結果を図2に示す。アルキル鎖がメチルであるMAを使用した場合には、共重合体中のCTFE含有率が低いが、アルキル鎖がエチル以上ではほぼ同じ数値を示している。また、CTFEと各アクリル酸エステルの共重合性は、計算から求めた値よりも大きいことがわかる。

Finemam - Ross法を用いて実測した反応性比は、CTFEとMAの場合、 r_1 (CTFE)=0.05、 r_2 (MA)=15、CTFEとBAの場合、 r_1 (CTFE)=0.05、 r_2 (BA)=8となり、いずれも計算より実測の方が、共重合体中にCTFEが導入されやすいことを示した。

次いで、CTFEとアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エ

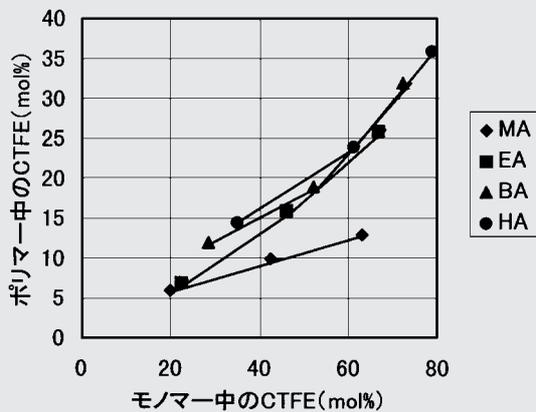


図2 CTFEと各種アクリル酸エステルの共重組成曲線

ステルの共重合性を、実測により比較した。結果を表2に示す。得られた共重合体のフッ素含有量の比較から、アクリル酸エステルの方がメタクリル酸エステルよりCTFEと共重合しやすいことがわかる。また、アクリル酸エステルの場合、長鎖アルキル基のアクリル酸エステルを使用した場合に、共重合体のフッ素含有量が大きくなり、メタクリル酸エステルでは、アルキル鎖を変えてもフッ素含有量は差がないことがわかる。このことから、CTFEとアクリル酸エステルの共重合は、メタクリル酸エステルより容易であり、製品化する場合に有利となる。

表2 CTFEとアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの共重合

No	CTFE wt	モノマー		ポリマー		備考
		(メタ)アクリル酸エステル 種類	wt	フッ素含有量 %	T _g °C	
1	60	MA	30	9.6	5	短鎖アルキル基
2	60	MMA	30	3.6	95	
3	60	BA	30	12.7	-35	長鎖アルキル基
4	60	SMA	30	3.5	T _m =47	

SMA:メタクリル酸ステアリル

2.3 フルオロオレフィンの種類

CTFE以外のフルオロオレフィンとして、TFE、トリフルオロエチレン（以下、TrFEと略す）、HFP、フッ化ビニリデン（以下、VdFと略す）を選択し、BAとの共重合をおこなった。結果を表3に示す。

表3 フルオロオレフィンとアクリル酸ブチルの共重合性

No	フルオロオレフィン	共重合体		
		フッ素含有量	Mw/Mn	性状
1	TFE	36%	88000/31000	溶剤可溶、無色透明
2	CTFE	18%	66000/26000	溶剤可溶、無色透明
3	TrFE	24%	81000/33000	溶剤可溶、無色透明
4	HFP	1%	140000/30000	無色透明、粘着性
5	VdF	<1%	340000/61000	BAホモポリマー

TFE、TrFEおよびCTFEの場合は、高フッ素含有量の共重合体が得られ、HFPやVdFの場合は、ほとんどフッ素を含まないBAホモポリマーに近似した共重合体が得られる。このことから、水素が3つ以上フッ素に置換されたエチレンモノマーは、アクリル酸エステルと共重合しやすいと推察される。

2.4 まとめ

フルオロオレフィンとして、TFE、TrFE、CTFEを選択し、炭化水素系モノマーとして長鎖アルキル基のアクリル酸エステルを選択すれば、従来、使用されていたビニルエーテルやビニルエステルより共重合しにくいものの、共有合体を得ることが可能である。しかし、フルオロオレフィンの含有率が大きなポリマーを得ようとした場合、重合場のモノマー組成が多少変動するだけで、ポリマー中の組成分布が生じるため、重合条件を厳密に制御する必要がある。言い換えれば、重合時の反応系に存在する各モノマーの濃度を厳密にコントロールすると、組成分布の少ない共重合体が得られる。この手法により、フルオロオレフィンの共重合率を任意に変えたポリマーが製造できる。参考までに、図3にCTFEと各種炭化水素系モノマーの共重合組成曲線を示す。

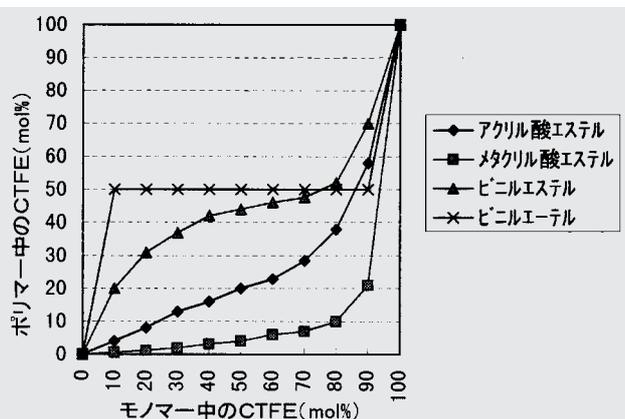


図3 CTFEと各種の炭化水素系モノマーの共重合反応性

3 フルオロオレフィン - アクリル酸エステル共重合体の製品化

当社は、前述した知見を基に、フルオロオレフィンとアクリル酸エステルの共重合技術を利用し、数々の用途に向けて開発を進めている。本報では、高耐候性に着目した2種類の製品、すなわち、溶剤型塗料用フッ素樹脂とシーリング材用フッ素樹脂について詳細に述べる。

3.1 塗料用フッ素樹脂

3.1.1 フッ素樹脂の構造と耐候性

これまで上市された塗料用フッ素樹脂は、フルオロオレフィンとビニルエーテル⁶⁾やビニルエステル⁷⁾を主要な骨格としている。また、樹脂には官能基として水酸基が存在し、硬化剤であるイソシアネートと混合すると、ウレタン結合が生成して塗膜が架橋する⁸⁾。

これに対し、当社が新たに開発した塗料用フッ素樹脂は、フルオロオレフィンとアクリル酸エステルを共重合させている。更に、官能基としてアルコキシシリル基が導入されており（図4を参照）湿気により、脱アルコール反応が生起し、シロキサン架橋が形成され、塗膜が硬化するという機構を取っている。

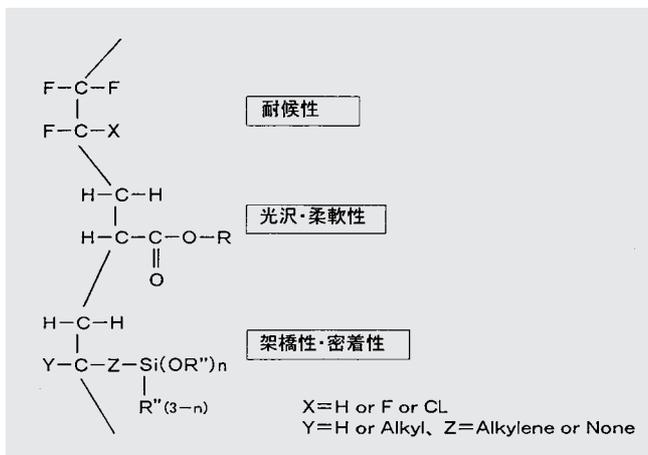


図4 新規フッ素樹脂「ザフロンSZシリーズ」の構造

図5に、フッ素樹脂中のCTFE含有率と促進耐候性（光沢保持率）の関係を示す。CTFEが20モル%以上共重合されていれば、従来のウレタン架橋型フッ素樹脂（CTFEの含有率は50モル%）と同等以上の耐候性を有していることがわかる。この理由は、モノマーにアクリル酸エステルを使用したこと、およびシロキサン架橋を採用したことによると考えている。まず、従来の塗料用フッ素樹脂に使用されているビニルエーテルと、本樹脂に使用しているアクリル酸エステルを比較するため、そのポリマーの促進耐候性を比較した。結果を図6に示す。フルオロオレフィンの種類や含有率が同じであれば、アクリル酸エステルをコモノマーとして使用した方が高耐候性を示すと推察される。図7には、CTFEとアクリル酸エステル共重合体で、シロキサン架橋とウレタン架橋にした場合の促進耐候性を示す。明らかにシロキサン架橋の方が高耐候性を有している。この両者が相乗効果をもたらし、CTFEの共重合率が比較的低い場合であっても、高耐候性を示したと考えられる。図8には、樹脂中のフッ素含有率と促進耐候性の関係を示す。光沢保持率はフッ素含有率が10%まで急激に上昇し、10%を超えると緩やかに上昇することがわかる。フッ素含有率が10%以上であれば、そのフッ素樹脂は高耐候性を有していると言って良いであろう。

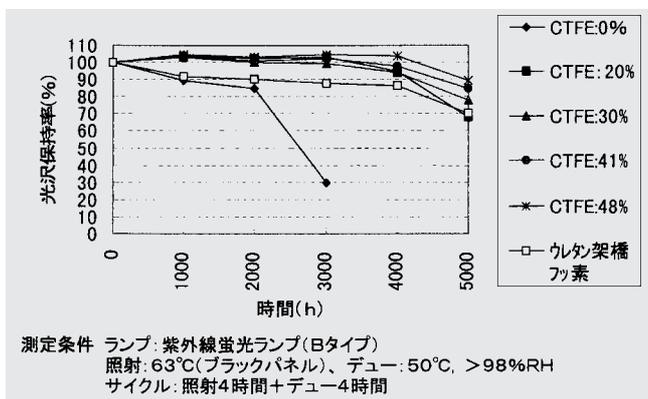


図5 CTFE含有率と光沢保持率（QUV促進耐候性試験）

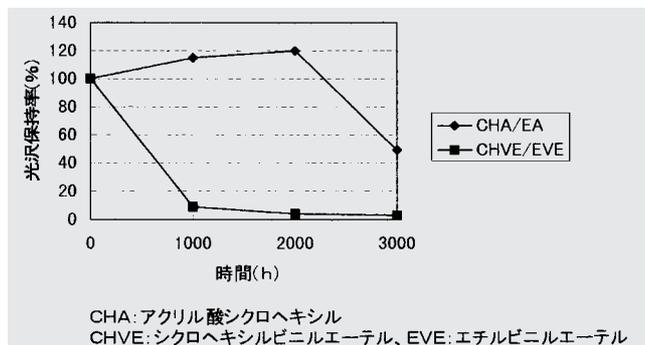


図6 QUV促進耐候性試験（白塗膜の60°光沢保持率）

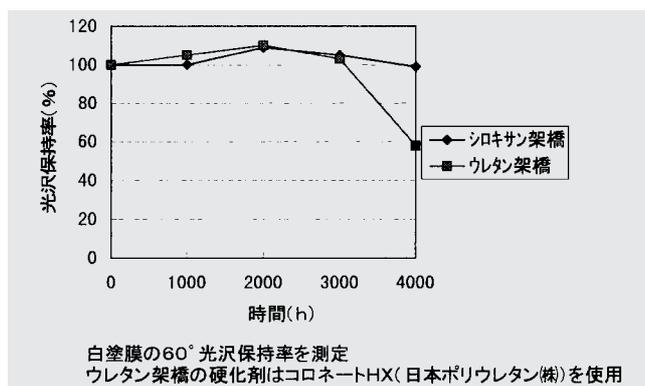


図7 シロキサン架橋とウレタン架橋の比較（QUV促進耐候性試験）

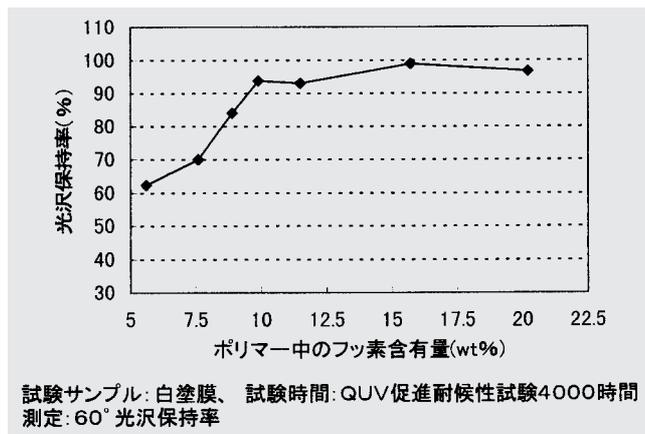


図8 樹脂のフッ素含有量と促進耐候性

3.1.2 新しい塗料用フッ素樹脂「ザフロンSZシリーズ」

当社は、上記の新規フッ素樹脂をザフロンSZシリーズとして開発した。図9に示すように、強溶剤である酢酸ブチルに溶解したグレードと、弱溶剤であるナフサに溶解したグレードを用意している。表4には、代表的なグレードとして、高フッ素含有量タイプ「ザフロンSZ - 10」と、安価な低フッ素含有量タイプ「ザフロンSZ - 50」の性状を示す。表5には、各色の顔料を用いて調色したザフロンSZ - 10の塗膜光沢を示す。ウレタン架橋型フッ素樹脂より、高光沢になることがわかる。表6には白塗膜の一般物性を示す。SZ - 10は硬質用、SZ - 50は軟

質用に適していることがわかる。促進耐候性試験の結果を図10に示す。SZ-10およびSZ-50は高耐候性を有していることがわかる。

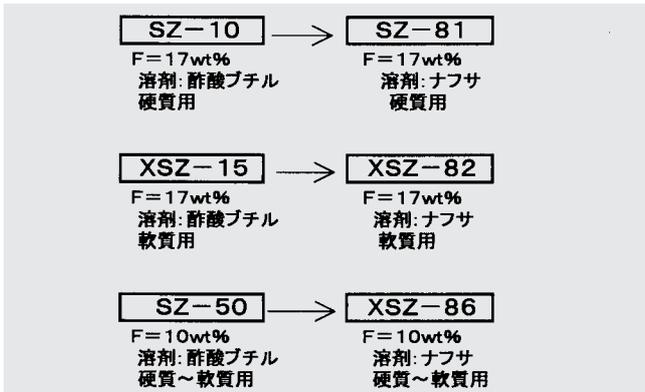


図9 SZシリーズのグレード

表4 ゴフロンSZシリーズの性状(代表値)

グレード	SZ-10	SZ-50
樹脂タイプ	フルオロオレフィン共重合体	
固形分	55%	
溶媒	酢酸ブチル	
色相 (APHA)	100以下	
粘度 (25℃)	1000 cps	
フッ素含量	17重量%	10重量%
分子量 (Mn)	約13000	約13000
Tg (DSC法)	37℃	28℃

表5 ゴフロンSZ-10の顔料分散性

☆顔料分散条件

色	顔料種類	PWC	顔料分散剤
白	タイペークCR-95(石原産業)	4.0	Disperbyk-110
赤錆	トウカー-120ED(伊田工業)	3.5	使用せず
オカ	ハイエックR915(パナソニック)	3.3	Disperbyk-110
黄鉛	ハイエック-56K-1600S(オカ)	3.8	Disperbyk-110
黒	SB100(オカ)	1.0	Disperbyk-162
赤	コロネート6820(大日精化)	1.4	ディスパンドA-703
緑	アミングリーン6370(大日精化)	1.4	ディスパンドA-703

顔料分散剤: Disperbyk-110 顔料100部に対し2部
Disperbyk-162 顔料100部に対し4部
ディスパンドA-703 顔料100部に対し0.5部
分散: ペイントコンディショナー, 120分

☆塗膜光沢

	SZ-10		ウレタン架橋型	
	光沢60	光沢20	光沢60	光沢20
白	85	72	73	58
赤錆	82	74	76	63
オカ	81	73	75	64
黄鉛	86	79	80	69
黒	81	72	75	69
赤	81	67	80	64
緑	81	64	78	66

表6 白塗膜の一般性

項目	初期	ゴフロン	ゴフロン	ゴフロン	市販アクリル
		SZ-10	SZ-50	FC-275	シリコン塗料
光沢60		85	83	78	84
	沸水2時間後	83	81	77	78
鉛筆硬度(傷)		H	B	F	H
密着性(パン目)	初期	100/100	100/100	100/100	100/100
	沸水2時間後	100/100	100/100	100/100	100/100
デュポン衝撃(500g、1/2インチ)		5	5.0	5.0	5
T折曲げ		3φ	1T	2T	3φ
耐薬品(10% H ₂ SO ₄)		異常なし	異常なし	異常なし	跡付カ
(10% NaOH)		異常なし	異常なし	異常なし	跡付カ

基材: アロジン1000処理アルミ5052P材
塗装: パーコーター
膜厚: 約30μ
乾燥: 常温×1週間

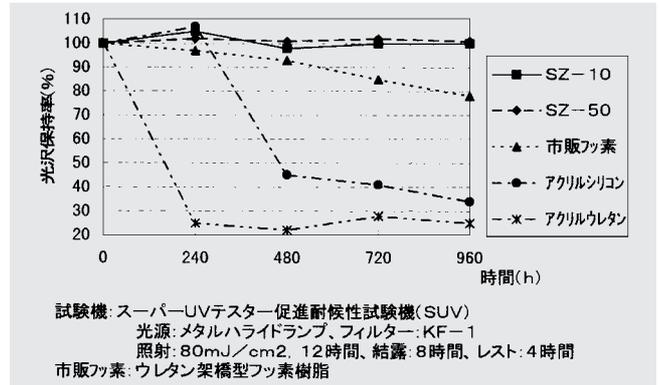


図10 ゴフロンSZシリーズの促進耐候性試験

図11は、SZ-10白塗膜における、顔料(酸化チタン)の種類と促進耐候性の関係を示す。酸化チタンの表面処理がシリカジルコニア系である「タイペークCR-97」(石原産業製)のみ、耐候性試験後の光沢値が若干低下しており、シリカアルミナ系である「タイペークCR-90」、「CR-95」(以上、石原産業製)「タイピュアR-960」、「R-706」(デュボン社製)の方が高耐候性になることがわかる。

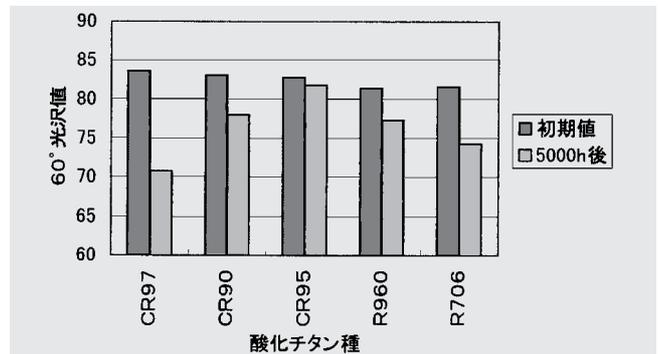


図11 SZ-10白塗膜の顔料グレードとQUV促進耐候性前後の光沢値

表7にはシンガポール暴露の結果を示す。ゴフロンSZシリーズは、ウレタン架橋型フッ素樹脂「ゴフロンFC275」と同等以上の光沢保持率を有し、塗膜の汚れ(明度差: -ΔL値)が少ない。東亜合成研究年報「トレンド創刊号」⁹⁾で紹介した低汚染化剤「ゴフロンFC2200」を添加した低汚染性塗膜は、更に汚れにくくなる。写真1には、シンガポール暴露試験の様子を示す。

表7 シンガポール暴露の結果

サンプル	未洗浄面		洗浄面	
	60光沢保持率	-ΔL	60光沢保持率	-ΔL
XSZ-10 ¹⁾	53.5	15.9	82.3	3.8
XSZ-10低汚染 ¹⁾	71.6	4.5	89.5	1.9
XSZ-50 ¹⁾	42.6	16.7	86.8	3.8
XSZ-50低汚染 ¹⁾	66.9	4.3	86.8	1.4
FC275 ²⁾	44.8	19.2	81.3	7.8
FC275低汚染 ²⁾	65.2	5.8	83.2	2.6
市販アクリルシリコン ³⁾	46.1	8.6	71.3	2.9
アクリルウレタン ⁴⁾	14.5	10.9	55.1	6.3

1) 酸化チタン: CR-97 (PWC=40)、DBTDL (0.4phr)

2) 酸化チタン: CR-90 (PWC=38)、硬化剤: コロネートHX DBTDL (100ppm)

3) 市販塗料

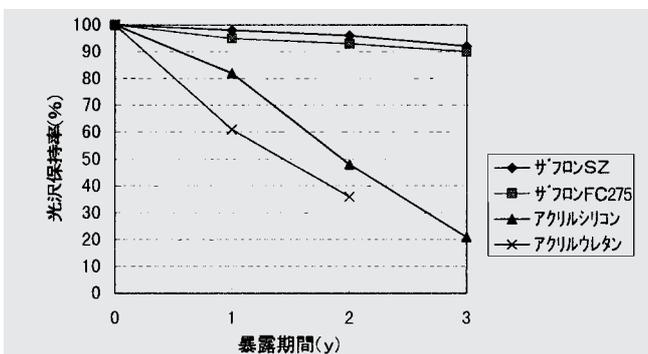
4) 市販樹脂を自社で塗料化、CR-97 (PWC=40)、硬化剤: コロネートHX、DBTDL (20ppm)

暴露角度: 南面5°、暴露期間: 1年間

図12は、沖縄暴露の結果を示す。暴露開始後3年を経過し、ザフロンSZ - 10とザフロンFC275の塗膜は、ほとんど光沢低下を起こしていないのに対し、アクリルシリコンとアクリルウレタンの塗膜は艶消し状態になっている。写真2に沖縄暴露試験の様子を示し、写真3に試験施工の例(ガスホルダー)を示す。



写真1 シンガポール暴露試験の状況



暴露場所: 沖縄県宜野湾市、 暴露角度: 南面30°

図12 沖縄暴露による光沢保持率



写真2 沖縄暴露試験の状況



写真3 施工物件(ガスホルダー)

3.2 シーリング材用フッ素樹脂

高耐候性塗料の出現に伴い、シーリング材も高耐久性が要求されるようになってきた。このニーズに答えるため開発したのがシーリング材用フッ素樹脂である。

3.2.1 シーリング材用フッ素樹脂「XCSシリーズ」

当社が開発したシーリング材用フッ素樹脂「XCSシリーズ」の構造を図13に示す。塗料用フッ素樹脂と同様にフルオロオレフィンとアクリル酸エステルとの共重合体であるが、アクリル酸エステルのアルキル鎖を工夫して、弾性が発現するように分子設計してある。このフッ素樹脂には、分子中に水酸基が導入されており、硬化剤であるイソシアネートと混合することにより、常温でウレタン架橋を形成し、強靱な弾性皮膜となる。

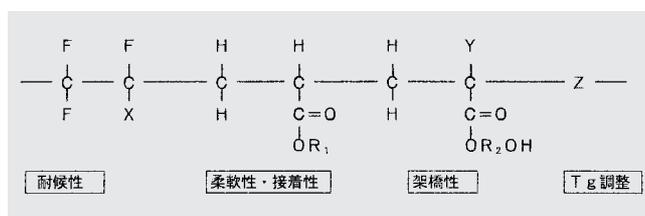


図13 シーリング材用フッ素樹脂「XCSシリーズ」の構造

3.2.2 XCSシリーズの物性

当社では、現在3種類のグレードを開発している。XCS2010が高フッ素含有量、XCS3000は中フッ素含有量、XCS3500は低フッ素含有量であり、XCS2010が高耐候性の標準グレード、XCS3000とXCS3500はコストパフォーマンスに優れたグレードとなっている。各グレードの性状を表8に、シーリング材にする場合の配合処方を表9に、シーリング材の物性を表10に示す。高耐候性シーリング材として知られているシリコーンシーラントが、シーリング材に含まれる低分子シリコーンのブリードにより、シーリング材自身(自己汚染性)およびシーリング材の周囲(周辺汚染性)を汚すのに対し、XCSシリーズは汚れにくいことがわかる。

表8 シーリング材用フッ素樹脂の性状

グレード	XCS2010	XCS3000	XCS3500
特徴	高フッ素含有量 標準グレード	中フッ素含有量	低フッ素含有量 低粘度
フッ素含有量(重量%)	18~21	9~10	4~6
外観	無色透明~淡黄色半透明		
NV(%)	>95		
揮発分	酢酸ブチルなど		
粘度(cps at 25°C)	10000~80000		
水酸基価(mgKOH/g・樹脂)	19~21	17~19	17~19
数平均分子量	5000	10000	10000
樹脂T _g (°C)	-30~-50		

表9 シーラント配合例(弊社での試験配合例)

配合物	重量部		
基材			
シーリング材用フッ素樹脂「XCS2010」	100		
「XCS3000」		100	
「XCS3500」			100
軽質炭酸カルシウム「加アイン500(丸尾加研)」	110	110	110
重質炭酸カルシウム「ネイトンSB(白石加研)」	40	40	40
酸化チタン「タイノCR-97(石原産業)」	10	10	10
可塑剤(DOP)	25	25	25
硬化促進剤(ジブチル錫ジラウレート)	0.1	0.1	0.1
老化防止剤「チズビ」B75(チバガイジン)	8.2	8.2	7.9
硬化剤			
ネイトンXL1031T-11(武田薬品)	65	58	58

硬化剤：フッ素樹脂のOH基と硬化剤のNCO基が当量になるように添加

表10 シーリング材の物性

項目	XCS2010	XCS3000	XCS3500
初期値			
伸度 (%)	1000	530	760
強度 (Kg/cm ²)	5.9	5.7	5.1
周辺汚染性 1.5年	明度差 (-ΔL)		
自己汚染性 1.5年	明度差 (-ΔL)		

項目	変性シリコン	アクリルウレタン	ポリサルファイド	シリコン
初期値				
伸度 (%)	480	840	800	1000
強度 (Kg/cm ²)	6.0	9.9	5.0	8.6
周辺汚染性 1.5年	明度差 (-ΔL)			27
自己汚染性 1.5年	明度差 (-ΔL)			58

汚染性試験：白塗膜の一部にシーリング材を塗布し、屋外暴露をおこなった。
自己汚染性：シーリング材自身の色差を測定した。
周辺汚染性：シーリング材の端より1cmはなれた場所の色差を測定した。

図14には、QUV促進耐候性試験によるシーリング材の強度と伸びの保持率を示す。XCSシリーズは、シリコンシーラントと同等の耐候性を示す。写真4には、各シーリング材をダンベル状に打ち抜き、サンシャインウェザーメーターで2000時間促進劣化させた時の状態を示す。この試験でも、XCSシリーズの高耐候性が証明されている。

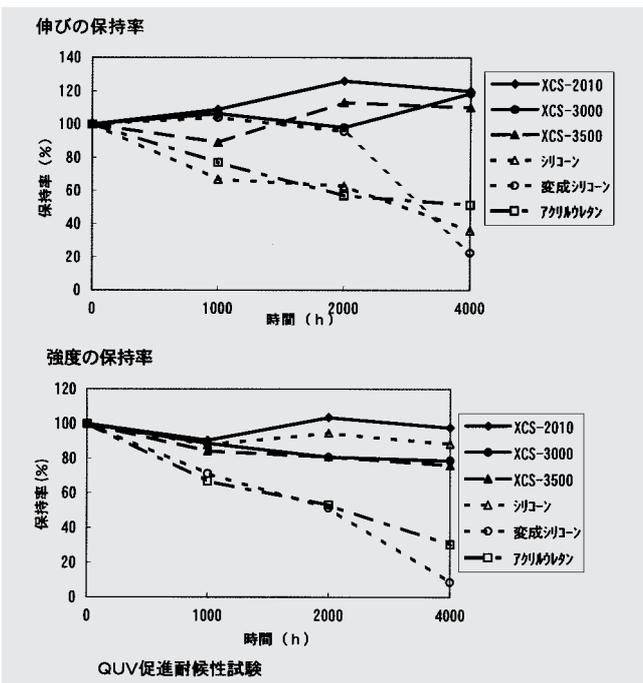


図14 シーリング材の伸びと強度の変化

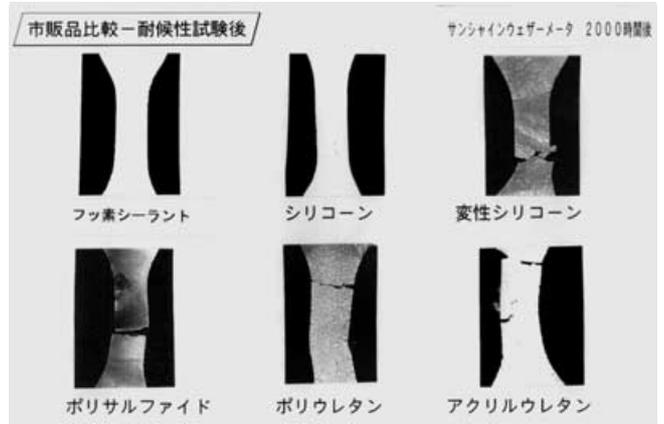


写真4 各種シーリング材の耐候性

4 終わりに

本報では、フルオロオレフィンとアクリル酸エステルとの共重合性を説明し、重合条件を制御することにより、共重合体のフッ素含有量を任意にコントロールできることを示した。次いで、この技術を用いた製品開発の具体例として、溶剤型塗料用フッ素樹脂とシーリング材用フッ素樹脂について紹介した。これら製品については、ユーザーの意見を聞きながら、改良していく所存である。また、フッ素塗料用エマルジョンなど新しい製品の開発を進めていきたいと考える。

引用文献

- 1) 井原清彦ら, 「フッ素系ポリマー」, 共立出版 (1990).
- 2) 犬飼宏, 丸本悦造, 西尾竜生, 機能材料, 13, 34 (1993).
- 3) J.B.Dickey et al, USP2571687.
- 4) W.N.Thoman et al, J.Polym.Sci., 11, 455 (1953).
- 5) Polymer handbook 3rd edition.
- 6) 高柳敬志, 「旭硝子研究報告」, 39, 343 (1989).
- 7) 西尾竜生, 犬飼宏, 「塗装と塗料」, 504, 37 (1993).
- 8) 技術情報協会編「フッ素系ポリマーの開発と用途展開」, 286 (1991).
- 9) 犬飼宏, 東亜合成研究年報 TREND (1), 34 (1998).