< 綜 説 >

(受理:平成18年3月17日)

新規な両末端反応型ポリアクリレート (テレケリックポリアクリレート) Novel Telechelic Polyacrylate

安 藤 寛*
Hiroshi ANDO

1. はじめに

ゴム系有機オリゴマーを反応性シリコン化合物で変性した, シリコン官能基含有オリゴマーについての研究は古くから行われているが¹⁾, そのなかで現在「変成シリコン」として知られているオリゴマー分子鎖の両末端に架橋性シリル基を直接導入したポリエーテル(シリル末端ポリプロピレンオキサイド)は, 1978年に鐘淵化学工業株式会社(現 株式会社カネカ)により商品名「カネカ MS ポリマー」として, 世界で初めて工業生産が開始された²⁾。

典型的なカネカ MS ポリマーの構造は, 主鎖がポリプロピレングリコールで, 分子鎖末端にジメトキシメチルシリル基を有している(図1)。この末端シリル基が錫化合物等の触媒の存在下, 加水分解, 縮合し硬化する(図2)。ポリプロピレングリコール骨格とシロキサン結合による架橋構造によって形成されたゴム状硬化物は, 非常に低いガラス転移温度と良好なゴム物性を示し, 建築シーリング材や接着剤等に使用されている。

図1 シリル末端ポリプロピレンオキサイド
(カネカ MS ポリマー) の一般構造

この変成シリコンをベースポリマーとしたシーリング材は JIS において「変成シリコン系シーリング材」として定義され, 2003 年の国内建築シーラント市場で 3.9 万 t 販売され, シリコン系及びウレタン系を上回るトップシェアを有し国内における建築用シーリング材の 1/3

図2 シリル基の架橋反応機構

* (株) カネカ 液状樹脂事業部 企画開発グループ
開発チームリーダー
大阪市北区中之島 3-2-4 〒530-8288
KANEKA CORPORATION
New Product & Market Development Group
Liquid Polymers Division
3-2-4, Nakanoshima, Kita-ku, OSAKA 530-8288, JAPAN

安 藤 寛

略歴: 1988年 京都大学工学研究科
前期課程修了。
同年 鐘淵化学工業株式会社
(現 株式会社カネカ) 入社
以来, 新規液状樹脂の研究・
開発に従事し, 現在に至る。
専門: 有機ケイ素化学, 高分子合成
化学
趣味: 映画, ヨット, バーベキュー

図3 シリル末端ポリイソブチレン（エピオン）の一般構造

以上³⁾を占めるまでに成長している。

さらに、変成シリコンを使用した弾性接着剤も開発され、各種基材に対する広範囲な接着性と弾性を有することとを特徴とし、1988年頃からは外装タイル張り用接着剤としての適用も検討され、現在戸建て住宅の外壁を中心に市場を形成し、現在も成長を続けている。

その後、2液型シーリング材用のベースポリマーとして、1997年に架橋性シリル基を末端に有するポリイソブチレン（シリル末端ポリイソブチレン 商品名「エピオン」）が当社により上市された（図3）⁴⁾。

エピオンは世界で初めて工業化された低温リビングカチオン重合によって製造されており、ポリイソブチレン主鎖構造に由来する高耐候性、高耐熱性、ガスバリア性、耐薬品性等の特徴を有している。現在、シリル末端ポリイソブチレンをベースとしたシーラントはJISにおいて「ポリイソブチレン系シーリング材：IB2」として定義され、汚染を嫌うガラスグレージング用を中心に2液型の高耐久性シーリング材として徐々に採用が広がっている。また、ポリイソブチレン骨格がゴムの中では非常にガスバリア性が高いことを活かし、複層ガラス用シーリング材や燃料電池用シール材としての用途が検討されている。

上述のように、当社ではこれまで分子鎖の末端に官能基を導入したオリゴマー（テレケリックオリゴマー）がシーリング材や接着剤のベースポリマーとして有用であるとの考えに基づき、製造技術も含めた研究・開発を行い、市場展開を行ってきた。最近、新たにポリアクリレートオリゴマーの末端に官能基を導入したテレケリックポリアクリレート（図4）の工業的スケールでの生産を世界に先駆けて成功したので開発の経緯、構造上及び物性上の特徴、シーリング材への応用等について述べる。

X=架橋性反応基

RO=アクリルモノマーのエステル残基

図4 テレケリックポリアクリレートの一般構造

2. テレケリックポリアクリレートの工業化

2.1 テレケリックポリアクリレート開発経緯

テレケリックポリアクリレートは、主鎖骨格であるポリアクリレートに由来する耐熱性、耐候性、耐油性等の優れた期待特性から、その開発が古くから試みられてきた。しかし、アクリルモノマーの工業的重合で多く用いられているフリーラジカル重合では、成長末端ラジカル同士のカップリング反応、連鎖移動反応等の副反応、そして、ラジカル重合自体の活性の高さのために、テレケリックオリゴマー合成において必須の末端構造制御は事実上不可能であった。また、官能基を有するモノマーを共重合させる方法や、官能基を有する連鎖移動剤の使用により、分子鎖中や片末端に官能基を導入する方法も開発されたが、精度良く両末端に官能基を導入したテレケリックポリアクリレートの合成は実現していなかった。更に、オリゴマーの粘度や硬化後の機械物性に大きな影響を与える分子量及び分子量分布の精密制御も既存の重合技術では困難であった。

このように、テレケリックポリアクリレート開発への期待の高さに反し、実現の手立てがない状況が長らく続いていた。そこへ約10年前から、リビングラジカル重合を実現する複数の技術が登場して来た。当社は、その一つである原子移動ラジカル重合法（ATRP: Atom Transfer Radical Polymerization 図5）^{5,6)}が開発された直後から、その工業化に向けて取り組むことにより、高度に構造が制御されたテレケリックポリアクリレートの工業的製造に初めて成功した。

2.2 原子移動ラジカル重合技術の工業化

図6にパイロットプラントにおける重合例（アクリレートモノマー約1トンスケール）の重合度と数平均分子量及び分子量分布の相関を示す。また、図7に得られたオリゴマーのGPCチャートを示す。重合度と数平均分子量が、重合初期から95%超の終期まで、ほぼ完全に正比例関係にあり、分子量分布は1.1近くと非常に狭いことが判る。GPCチャートはシャープな単分散となっている。さらに、ATRP技術の特徴である重合成長末端構造の不変性を利用して、得られた重合体の末端に各種官能基を定量的に導入する技術を開発することにより、テレケリックポリアクリレートを製造することが可能となった。

3. 構造と特徴

3.1 テレケリックポリアクリレートの構造と硬化形式

シリル基末端グレード（Sタイプ）のテレケリックポリアクリレートの構造を図8に示す。Sタイプは、シリル基として「MSポリマー」や「エピオン」と同じジメトキシメチルシリル基を分子鎖末端に導入しているため、触媒ま

図5 原子移動ラジカル重合法の重合機構

図6 重合度と数平均分子量及び分子量分布の関係

図7 重合で得られたオリゴマーのGPCチャート

図8 テレケリックポリアクリレート Sタイプの構造

図9 テレケリックポリアクリレート Aタイプの構造

図10 テレケリックポリアクリレート M/Cタイプの構造

たは水分の存在しない条件では硬化反応を開始せず、非常に扱いやすいポリマーである。一方、錫錯体等の触媒と水分の存在下では、そのメトキシ基の加水分解・縮合反応により、安定なシロキサン結合を形成し架橋する（図2）。この架橋反応は室温下で進行することから室温硬化（RTV: Room Temperature Vulcanize）タイプとして利用され、さらに、ポリアクリレート骨格が適度な透湿性を有するため、空気中の湿分を水分供給源として硬化する1液型のシーリング材や接着剤を作成することできる。

アルケニル基末端グレード（Aタイプ 図9）では、Si-H基を分子内に複数有する専用硬化剤とPt触媒の存在

図 11 A タイプの架橋反応

下、加熱によりヒドロシリル化反応を起こすことにより、安定な Si-C 結合を形成し架橋する (図 11)。

(メタ) アクリロイル基末端グレード (M/C タイプ 図 10) では、UV ラジカル開始剤、熱ラジカル開始剤、レドックス開始剤、電子線照射等のラジカル発生源を用いることで、両末端の (メタ) アクリロイル基がラジカル重合し架橋する。

3.2 テレケリックポリアクリレートの特徴

S タイプのテレケリックポリアクリレート为例に、従来の官能基含有ポリアクリレートである、官能基含有モノマーを共重合したポリアクリレートとの構造的な違いについての概念図を図 12 に示す。今回、リビングラジカル重合法によって各分子鎖の分子量を揃え、しかもその末端にほぼ定量的に官能基を導入した結果、従来のアクリルシリコン系ポリマーに比較し、比較的低粘度でも良好なゴム物性を発現することが可能となった。

今回開発したテレケリックポリアクリレートは、主鎖のガラス転移温度が低く、数平均分子量が 2, 3 万程度であっても分子量分布が狭いために重量平均分子量が低く、無溶剤で常温で液状である。典型的なグレードの粘度は、23°C

で 10~1000Pa・s 程度である。配合の自由度も高く、フタル酸エステル等の一般的な可塑剤や、炭酸カルシウムやシリカ等の各種フィラー、シランカップリング剤等の添加剤を配合することにより、物性を広範囲に設定することができる。

また、ポリアクリレートの主鎖は炭素-炭素単結合のみで構成されているため、アクリルゴムと同様に耐熱性、耐候性が高い。耐熱性は、150°C で 1000 時間以上物性維持が可能である。(図 13)

末端に一つずつほぼ完全に官能基を導入できているために、硬化物のゲル分率は非常に高い。C タイプでは 98% 以上の数値を与えることができる。また、テレケリックポリアクリレートは分子量分布が狭く、しかも末端でのみ架橋することから、得られる硬化物の架橋点間分子量が大きく、かつ揃っているために、通常の架橋系ゴムに比べて低硬度であることも特徴である。可塑剤を用いなくてもショアー A が 0 の硬化物を与えることもできる。さらに、構造制御性の高さと安定性に起因する特性として、復元性 (低圧縮永久歪) にも優れており、A タイプや C タイプでは、150°C、72 時間後でも 10% 台の低圧縮永久歪性を発現する。

テレケリックポリアクリレート

分子量、反応基導入位置、導入量を高度に制御

従来のアクリルシリコン系ポリマー

分子量、反応基導入位置、導入量の制御困難

図 12 テレケリックポリアクリレートとアクリルシリコン系ポリマーとの比較 (イメージ図)

図 13 耐熱性試験結果例
（テレケリックポリアクリレート A タイプ配合物）

4. シーリング材への応用

4.1 建築シーリング材への応用

テレケリックポリアクリレートの用途例として、建築用シーラントへの適用可能性について述べる。

S タイプのテレケリックポリアクリレートについて建築シーリング材用に分子設計したポリマーを用いて、フィラー、可塑剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、硬化触媒を混合した評価用配合で作成した 1 液型シーリング材配合物の物性測定値を表 1 に示す。

ダンベル引張り特性は JIS K 6251 に従い、3 号ダンベルを使用して、200mm/min のテストスピードで試験した。S タイプのテレケリックアクリレートの硬化物は非常に柔軟で、低モジュラス高伸びの性能を示した。

接着性の評価としては各種基材上へシーラントを塗布し、23°C×7 日間の硬化養生後、180° ハンドピール試験を行った。市販シーラントとの比較結果を表 2 に示した。変成シリコン系シーリング材は広汎な基材に対し良好な接着性を示すと言われているが、シリル基末端テレケリックポリアクリレートは末端のシリル基とポリアクリレート部分の

表 1 市販シーリング材との物性比較

シーリング材種			STA	ACR	PU	MS	SR
粘度	1rpm	Pa・s	1960	1440	3010	2060	2820
	2rpm		1100	1060	1960	1130	1690
	10rpm		400	470	760	320	580
皮貼り時間		min	1:25	0:08	>5:00	0:25	0:06
引張り物性 (ダンベル)	M50	MPa	0.16	—	0.35	0.48	0.33
	M100		0.32	—	0.59	0.73	0.48
	Tb		0.92	0.16	1.2	1.45	1.85
	Eb	%	600	40	300	380	480

STA：シリル末端テレケリックポリアクリレートを用いた当社評価用配合物

ACR：市販の水系アクリル系シーリング材

PU：市販のポリウレタン系シーリング材

MS：市販の変成シリコン系シーリング材

SR：市販のシリコン系シーリング材

表 2 ハンドピール接着性試験

	STA	ACR	PU	MS	SR
フロートガラス	CF	AF	C2A8	CF	CF
陽極酸化アルミ	CF	AF	AF	CF	CF
アクリル塗装アルミ	CF	TF	C3A7	CF	CF
電着塗装アルミ	CF	AF	AF	C9A1	CF
ステンレス鋼板	CF	AF	AF	CF	CF
PVC	CF	TF	AF	C8A2	CF
ガラス繊維強化プラスチック	CF	AF	C2A8	CF	C2A8
ポリカーボネート	CF	TF	AF	C9A1	C3A7
PMMA	C9A1	TF	AF	AF	AF
ABS	C4A6	TF	AF	AF	AF
Birch wood	C7A3	TF	AF	CF	CF

STA：シリル末端テレケリックポリアクリレート系

ACR：市販水系アクリル系

PU：市販ポリウレタン系

MS：市販変成シリコン系

SR：市販シリコン系

極性の高い側鎖により、金属、プラスチック、ガラス、など、バランスよく良好な接着性を示すことがわかる。幅広い接着性は、シーラントとしての必須項目であり、建築用、工業用、自動車用と幅広い用途への使用が期待できる。

ガラス耐候接着性をスーパーキセノン耐候性試験機（通常のキセノン耐候性試験機で約 3 万時間に相当）で試験した評価結果を図 14 に示す。10000 時間を経過した後も、ガラスとの良好な接着性と機械強度を維持しており、変成シリコン系シーリング材では用いることの出来ないガラス目地に対しても、長期にわたってシール性能を保持出来る可能性が示された。

3mm 厚のシーラント硬化物でのサンシャインウエザオメーター（SWOM）促進表面耐候性試験では、10000 時間経過後でも表面にはクラックの発生は観られず、シリコン系と同様に良好な状態を維持しており、優れた表面耐候性を示した。

人工大理石で作成した十字目地サンプルでの汚染性評価結果を写真 1 に示す。シリコン系シーリング材が低分子量シリコン成分の移行・拡散によりシール目地の周辺を汚染したのに対して、変成シリコン系と同様にテレケリックポリアクリレートを用いたシーリング材でもシール目地の周辺に汚染は観察されていない。

これらの結果から、テレケリックポリアクリレートを用いたシーリング材が、現在シリコン系シーリング材が主に用いられているガラス周辺目地にも適用可能な、1 液型の非汚染性高耐候性シーリング材としての可能性を有していることが示された。

4.2 耐油性シーリング材への応用

アクリレートモノマーは、エステル残基の異なる多くの

図 14 促進ガラス耐候接着性評価結果

写真 1 テレケリックポリアクリレート目地周辺汚染性試験結果例

種類が工業的に生産されている。これらを適切に選択してポリアクリレート主鎖を構成することにより各種の特性を変えることができる。その例として、Sタイプのテレケリックポリアクリレートについて耐油性シーリング材用に分子設計したグレードを用いて、当社の評価用配合で作成した1液型シーリング材配合物の耐油・耐薬品性評価の結果を表3に示す。エンジンオイル等に対し、 150°C でも膨潤が小さく、良好な耐油・耐薬品性を示している。

5. まとめ

これまで述べたように、当社ではシーリング材や接着剤で有用と期待されるテレケリックポリアクリレートを世の中に送り出すために、ATRPの重合制御技術、分子鎖末端への官能基導入技術、それらのスケールアップ技術の開発を行い、工業スケールでの製造技術の確立に至った。現在、パイロットプラントが順調に稼動している。

今後、得られたテレケリックポリアクリレートの数多くの優れた特性を利用したシーラント、接着剤、液状ガスケット、ポッティング材、コーティング材等の広範囲の用途への展開が期待される。

表 3 耐薬品性評価結果例

薬品	試験条件	重量増加 (%)
10%硫酸水	23°C , 30 日	3
イソオクタン	23°C , 7 日	4
ジェット燃料	23°C , 7 日	10
不凍液	23°C , 7 日	1
水	23°C , 7 日	2
ASTM No. 1 oil	150°C , 7 日	-3
IRM 903 oil	150°C , 7 日	13

文 献

- 1) USP 3,923,748, 特公昭 46-30711 など
- 2) 川久保文夫, S. J. Landon, 接着剤・シーリング材国際会議, 177 (1992)
- 3) 日本シーリング材工業会: &SEALANT, Vol. 13, No. 49, pp 9-16 (2005)
- 4) 米澤和弥, 化学経済, vol 12, (1996), 69-73
- 5) J. S. Wang and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 5614 (1995)
- 6) K. Matyjaszewski, J. Xia, "Handbook of Radical Polymerization" p 523 (2002).