

化合物の特徴とその応用

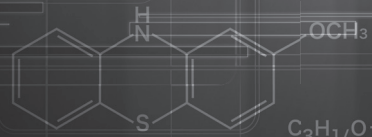
第6回 シリコン硬化反応における触媒作用 ～環境を考えた選択-3～

マツモトファインケミカル(株)

大豆生田 勉 Omameuda tsutomu

研究グループ 主任研究員

〒272-0023 千葉県市川市南八幡 5-13-2 TEL 047-393-6321



はじめに

建築・電子材料用のシーリング材やポッティング剤など、シリコン(ジメチルポリシロキサン)はさまざまな用途で使用されている。シリコンの硬化は付加反応や縮合反応によって進行する。付加反応では白金が、縮合反応ではルイス酸系の触媒が用いられることが一般的であり、その中でもスズ化合物が比較的汎用に使われている。

スズ化合物は優れた触媒であるが、硬化後も触媒活性は失活せずに残存し、経時による硬化物の劣化などにつながるといった問題が指摘されている。一方、有機チタン、有機ジルコニウム化合物は、触媒として機能した後、触媒活性が失われ、硬化物への影響が少ないことで注目されている。

触媒としての作用機構

有機チタン、有機ジルコニウム化合物は、脱アルコール型シリコンの硬化触媒として利用され

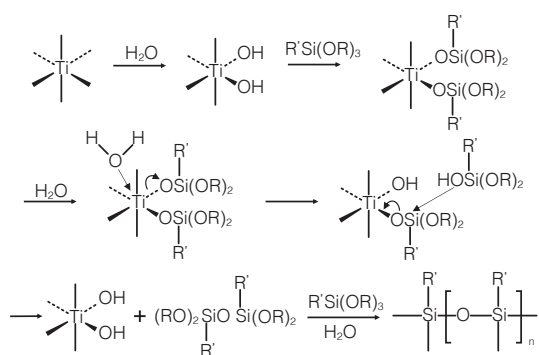


図1 シリコン硬化における触媒作用機構

ている。その触媒作用機構について図1に示す。

次に、シリコン系シーリング材を用いた実験結果を示しながら、有機チタン、ジルコニウムの触媒活性について述べていく。実験に使用した触媒を表1に示した。

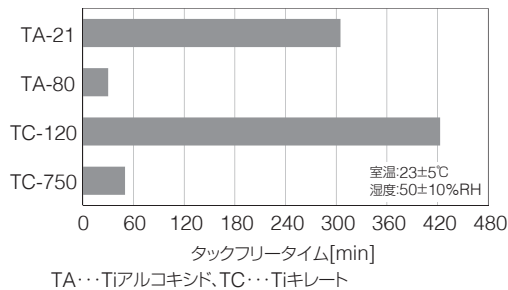
シリコン硬化反応における応用例1

電子材料用1液RTV(室温硬化型)シーラントにおける触媒活性について、触媒混合後からタックフリー状態(指触乾燥性)になるまでの時間を指標とした実験結果を図2に示す。

Tiアルコキシド同士の比較において、触媒活性はTA-80>TA-21となり、有機チタン化合物自身の反応性の高さが触媒活性の高さに比例している(反応性:分岐>直鎖 連載2回目参照)。また、Tiキレート同士の比較において、触媒活性はTC-750>TC-120となり、こちらも有機チタン化合物自身の反応性の高さが触媒活性の高さに比例している(反応性:アセト酢酸エチル>アセチルアセトン 連載3回目参照)。ところが、TA-21とTC-750の間にはこの法則は成り立っていないことが分かる(反応性:TA-21>TC-750)。この結果については、有機チタン化合物の架橋反応によ

表1 実験に使用した触媒

製品名	化学名	含有溶剤
オルガチックス TA-21	チタン <i>n</i> -ブトキシド	-
オルガチックス TA-80	チタン <i>tert</i> -ブトキシド	-
オルガチックス TC-750	チタンエチルアセトアセテート	2-プロパノール
オルガチックス TC-120	チタンアセチルアセトネート	2-プロパノール アセチルアセトン



シリコンポリマー/架橋剤/触媒 = 100/4/2 (重量比)
 混合後、室温下にて開放状態で静置し、表面が硬化した
 時間(タックフリータイム)を測定

図2 1液RTVシーラントにおける触媒活性

るシリコンへの固定化¹⁾など副次的要因が考えられるが、それらをもってしても完全には説明しきれしていない。多方面からの討議も行いたいので、ご興味のある方には是非ご連絡を頂ければ幸いです。

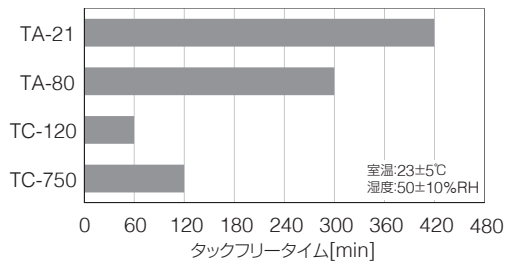
シリコン硬化反応における応用例 2

次に、建材用などに用いられる2液型RTVシーラントや1液型変成シーラントを想定した実験例を図3に示す。これらのシーラントは屋外で使用されることから添加剤として老化防止剤や密着向上剤が配合されている。

この実験においてはTiアルコキシド系の触媒活性は低い結果となった。これは、添加剤との反応によるものと推定する。老化防止剤はフェノール性の水酸基を持つ化合物が多く、密着向上剤はアミノ基を持つ化合物が多い。これらの官能基は配位座が空いているTiアルコキシドに配位して反応性を低下させ、触媒活性の阻害に繋がったと推測される。一方、Tiキレート系は配位座が埋まっているため、添加剤が配位しにくく触媒活性が発現したと推測する。

シリケート硬化反応における応用例

シリコンとは異なるが同じケイ素系化合物であるシリケートの硬化における応用例を紹介する。本章ではシリケートとしてテトラエトキシラン(TEOS)を用い、触媒活性は、指擦過(ラプオフ)試験による硬化後の膜の接着性で評価した。実験結果を表2に示す。



シリコンポリマー/架橋剤/老化防止剤/密着向上剤/触媒 = 100/2/1/2/2 (重量比)
 混合後、室温下にて開放状態で静置し、表面が硬化した時間(タックフリータイム)を測定

図3 2液型RTVシーラントにおける触媒活性

表2 シリケートに対する触媒活性

硬化時間	TA-21	TA-80	TC-750
30sec	△	○	×
60sec	○	○	△
120sec	○	○	○

《実験条件》 触媒添加量: TEOSに対して5wt%

基材: ガラス板
 塗布: パーコーター№4
 硬化温度: 100°C

《評価基準》 ○: 膜外観良好、ラプオフにて皮膜の剥離なし
 △: 膜外観良好、ラプオフにて皮膜の剥離あり
 ×: 膜外観不良

シリケートに対する触媒活性は高い順にTA-80 > TA-21 > TC-750であった。この系においては、有機チタン化合物自身の反応性の高さが触媒活性の高さに比例している。

一方、シリケートオリゴマーの硬化における触媒活性においては、Tiアルコキシドは触媒活性が低いという結果も得ており、前述の法則が成り立たない。これは前述のシリコン系シーリング材におけるTA-21とTC-750の関係と同様であり、組み合わせによっては、最適な触媒活性を発現する有機チタン化合物の種類が異なるため、一概に有機チタン化合物自身の反応性のみでは語れないことがわかる。

今後の展開

・次回から2回にわたり、有機チタン、有機ジルコニウム化合物の架橋剤としての機能について実験例を交えて紹介する。

参考文献

1) T. Gunji, T. Kitakatsu, Y. Abe: Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 2951 (1995)