

# ポリメチルシロキサンオリゴマーの加水分解重縮合および塗膜硬化に及ぼす錫触媒の影響

The Effects of Organotin Catalysts on Hydrolytic Condensation of Polymethylsiloxane Oligomer and Moisture Cure of the Coatings

技術本部 基礎研究第二部  
Technology Division Basic Research Dept. No.2



岩澤 昭  
Akira IWASAWA



青木隆一  
Ryuichi AOKI



佐々木博治  
Hiroharu SASAKI

## 要 旨

メチルトリメトキシシラン ( $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ ) の加水分解縮合によりポリメチルシロキサンオリゴマー (P-MTS) を合成した。構造およびアルキル基の鎖長の異なる5種のアルキル錫カルボキシレート触媒を用いて、P-MTSの可使用時間および塗膜の硬化時間の比較を行い、加水分解重縮合に及ぼす錫触媒の影響を検討した。

液体状態から固体状態への構造変化はFT-IRおよびFT-NMRスペクトルを測定し追跡を行った。その結果、P-MTSの重縮合はモノタイプよりビスタイプで顕著に速く、触媒の加水分解で生じる活性種の生じ易さに依存していることがわかった。一方、塗膜の半硬化時間は触媒のアルキルエステル基の影響が大きく、アセトキシ基よりラウロイロキシ基の活性が著しく高いことが観察された。これは、アルキルエステル基の立体因子による加水分解性の差に起因していると考えられ、アセトキシタイプの活性種の方が錫オキシドとなり失活しやすいと推測された。

以上の結果より、錫触媒の構造がP-MTSの重縮合とその塗膜の硬化に顕著な影響を及ぼすことを明らかにした。

## Abstract

The polymethylsiloxane oligomer (P-MTS) was synthesized by the hydrolytic condensation of trimethoxy(methyl)silane. The effect of mono- and bis-type organotin carboxylate catalysts on hydrolytic condensation of P-MTS was investigated in relation to pot life time and tack free time of P-MTS coating in the presence of catalysts. The viscosity variations and tack free time of P-MTS on aging were measured with IR and NMR spectral analysis. It was observed that the condensation reaction proceeds faster with bis-type catalysts than mono-types depending on the concentration of active species generated from the hydrolysis of the organotin catalysts. On the other hand, the tack free time was found to be correlated with the functional group of organotin carboxylates. Due to the steric hindrance of the functional group, dibutyltindilaurate is less easily hydrolyzed to the inactive dibutyltin oxide compared to dibutyltindiacetate. This results in the lauroxy group taking part more effectively in catalytic action than the acetoxy group.

From these results, it was revealed that the structure of organotin catalysts plays an important role in the condensation of the P-MTS and the cure of its coating.

## 1. はじめに

近年シリコン樹脂は耐熱性・耐溶剤性・耐水性・耐候性などの点で従来の有機系樹脂より優れていることがわかり、塗料分野への利用が広がつつある。<sup>1)~3)</sup> また、シリコン樹脂は酸、アミンや有機金属などを触媒とすることで湿気硬化による自己架橋塗料として利用可能である。その硬化過程および架橋密度をコントロールする上で触媒が重要な働きを担っているため、前報のDNTコーティング技報No.3<sup>4)</sup>ではオルガノポリシロキサンの湿気硬化における錫系化合物、チタンキレート化合物およびアミン系化合物の触媒機能について調べた結果、錫系化合物が硬化には最も優れていることを示した。

そこで本報では、さらに詳細に検討するために、ジブチル錫ジアセテート：DBDA、ジブチル錫ジラウレート：DBDL、ジオクチル錫ジラウレート：DODL、ビス(アセトキシジブチル錫)オキサイド：BADOおよびビス(ラウロキシジブチル錫)オキサイド：BLDOの構造の異なる5種類の錫触媒を使用しP-MTSの縮合実験を行い、これら錫触媒のP-MTS湿気硬化への触媒機能の有意差を明確にすることを目的とした検討結果について記した。

また、P-MTSの湿気硬化反応を明確にするために、FT-IRとFT-NMR測定をおこない液体状態から固体状態までの反応機構の解明について検討した結果についても記した。

## 2. 実験

### 2.1 P-MTSの合成

P-MTSはメチルトリメチシランの酸加水分解重縮合により合成した。500mlフラスコに272g(2mol)のメチルトリメチシランを加え、これに攪拌しながら27.5gのイオン交換水および10gの0.1N-HClを5以下の温度で加えた後、5で1時間攪拌した。続いて65に昇温しさらに3時間、同温度で攪拌をおこなった。その後、減圧下で135gのメタノールを除去した。

得られたP-MTSの粘度は20において33mPa-sであり、GPC(東ソー:HLC-8420)による分子量はポリスチ

レン換算で $M_n=910$ ,  $M_w=1500$ ,  $MWD=1.66$ であった。<sup>1</sup>H-NMR(Varian:UNITY-400)の測定ではSi-CH<sub>3</sub>とSi-OCH<sub>3</sub>の積分比は約1:1であった。GC-MS(SIMAZU:GC-MSQP5050)測定結果よりP-MTSは、図1に示したような鎖状構造・環状構造を含むオリゴマーであることを確認した。

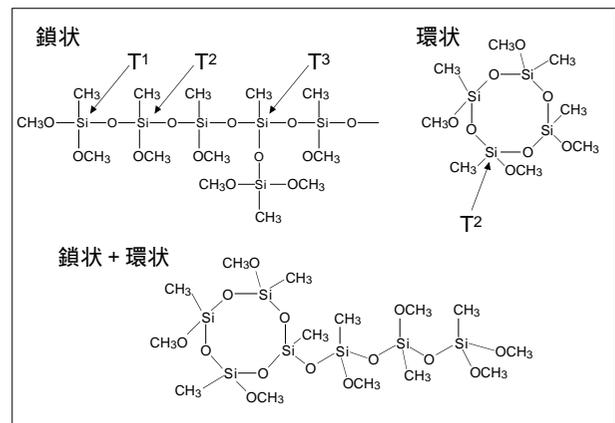


図1 ポリメチルシロキサンオリゴマー(P-MTS)の構造

### 2.2 錫触媒

縮合触媒としてジブチル錫ジアセテート：DBDA、ジブチル錫ジラウレート：DBDL、ジオクチル錫ジラウレート：DODL、ビス(アセトキシジブチル錫)オキサイド：BADOおよびビス(ラウロキシジブチル錫)オキサイド：BLDOを使用した。これらは市販品(三共化学工業(株)製)をそのまま精製せずに使用した。

図2に示したように触媒構造からはモノタイプDBDA,

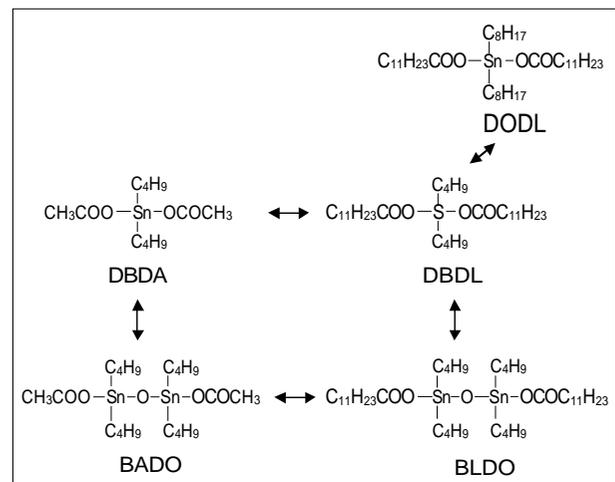


図2 錫触媒の構造

DBDLとDODL、ビスタイプBADOとBLDOに分類できる(BADOおよびBLDOはDBDAとDBDLの2量体である)。また、アルキルエステル基による分類では、アセトキシ基を有するDBDAとBADOおよびラウロイロキシ基を有するDBDL、BLDOとDODLに分類できる。また、錫原子に結合しているアルキル基の影響を考察するため、オクチル基を有するDODLについても検討した。

### 2.3 P-MTSの縮合過程の追跡

200ccビーカー(直径約6cm)にP-MTSを150g採り、表1に示す錫触媒量を添加し、均一になるように攪拌した。

表1 P-MTS<sup>a</sup>硬化に用いた錫触媒量

	DBDA	DBDL	DODL	BADO	BLDO
重量(g)	0.810	1.458	1.717	0.692	1.016
錫mol × 10 <sup>3</sup>	2.31	2.31	2.31	1.15	1.15
錫含有量(g)	0.274	0.274	0.274	0.274	0.274

a): P-MTSを150g使用。

このとき、錫含有量は0.274gの一定とした。このP-MTS/各種触媒溶液を100回転/分でスターラ攪拌しながら、温度25℃湿度50%および80%下に放置し、粘度(東機産業:B型粘度計)IRスペクトル(SIMAZU:FTIR-8300)およびNMRスペクトル(Varian:UNITY-400)を用いて縮合過程を追跡した。

また、P-MTS/各種触媒溶液を4milアプリケーションでブリキ板に塗布し、温度25℃湿度50%と80%の条件下で、塗膜の半硬化時間をJIS K 5400 6.5に従い測定した。さらに、塗膜はIRスペクトルおよび固体NMRスペクトル測定することにより硬化過程を追跡した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 P-MTSの触媒による縮合とその機構

P-MTS/各種触媒溶液の温度25℃湿度50%における粘度変化を図3に示した。

その結果、ブランクにおいても僅かではあるが経時での粘度上昇が見られた。これに対しP-MTS/各種触媒

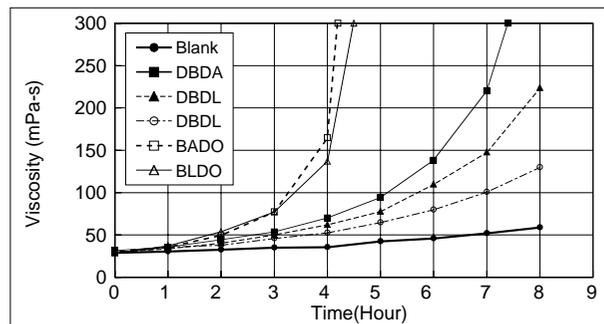
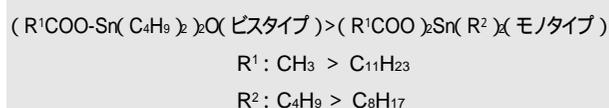


図3 温度25℃湿度50%におけるP-MTS/各種錫触媒溶液の粘度

溶液の粘度増加は、触媒種により著しく異なり、粘度増加の大きさは、BADO > BLDO > DBDA > DBDL > DODL > ブランク(無触媒)の順であった。特にビスタイプのBADOとBLDOでは4時間後の粘度は150mPa-sに達し、それ以後急激な粘度上昇が起こった。モノタイプのDBDAとDBDLでは150mPa-sに到達するまで6~7時間を要し、その後も徐々に粘度が増加した。DODLでは8時間後においても、粘度は150mPa-sに到達しなかった。

ビスタイプのBADOとBLDOでは、粘度増加に大きな差は見られないが、モノタイプではDBDLに較べDBDAの方が粘度増加は、大きい傾向にあった。

以上の結果から、触媒の構造と粘度増加との間には次の関係があることがわかった。



粘度が急激に上昇するまでの時間は異なるものの、粘度変化と触媒種との間の関係は湿度80%でも同じ傾向が認められた。さらに上記の縮合過程をIRスペクトルにより追跡した。

図4は湿度80%におけるP-MTS(ブランク)およびP-MTS/DBDL溶液のIRスペクトル変化を示したものである。

ブランクでは3500cm<sup>-1</sup>と900cm<sup>-1</sup>にSi-OHに帰属されるピークが出現し、経時でその成長が見られる。一方、Si-OCH<sub>3</sub>に帰属される2850cm<sup>-1</sup>と850cm<sup>-1</sup>のピークは減少している。

P-MTS/DBDL溶液ではSi-OHに帰属されるピークはほとんど認められないのに対し、Si-O-Si結合に帰属

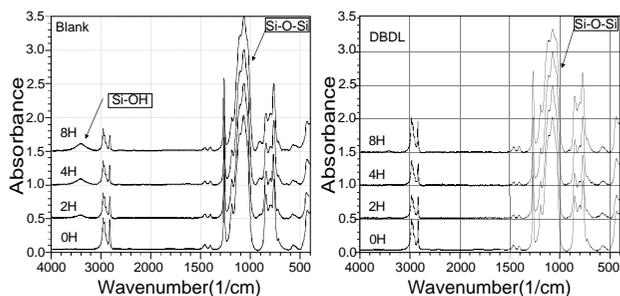


図4 温度25 湿度80%におけるP-MTSおよびP-MTS/DBDL溶液のIR変化

される $1020\text{cm}^{-1}$ のピークの成長が見られる。このスペクトル変化は他の触媒においても同様であった。

ブランクの場合、Si-OHの成長は見られるがSi-O-Si結合が成長しないことから、加水分解は起こるが縮合が起こり難いことがわかる。これに対し、触媒を加えた場合はSi-OHの生成が認められずSi-O-Si結合が成長していることから、触媒は特に縮合反応に寄与していることが明らかになった。さらに明確に縮合反応過程を追跡するためにNMRスペクトルの測定を行った。

図5は初期のスペクトルと共に、湿度50%の条件下でP-MTS(ブランク)およびP-MTS/DBDL溶液を3時間攪拌した後の $^{29}\text{Si}$ -NMRスペクトルである。シグナルは三つの領域に現れており、それぞれ低磁場から高磁場へ向かってシャープな $T^1$ ( $-48\text{ppm}$ )、シャープなピークとブロードなピークからなる $T^2$ ( $-58\text{ppm}$ )およびブロードな $T^3$ ( $-66\text{ppm}$ )に分かれている。 $T^2$ でのブロードなシグナルは分子末端の磁場の環境が不均一な状態であることを示しており、シャープな単一ピークは末端の磁場の環

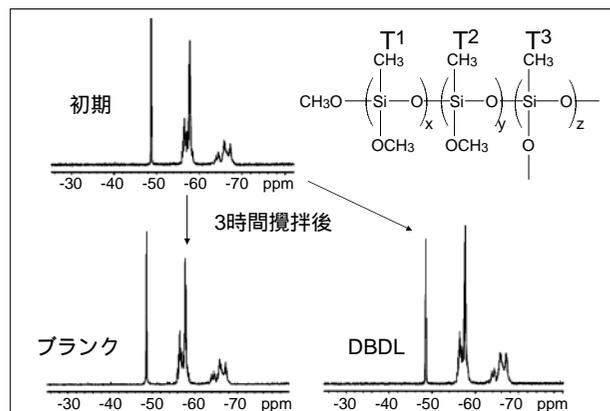


図5 温度25 湿度50%におけるP-MTSおよびP-MTS/DBDL溶液の $^{29}\text{Si}$ -NMR変化

境が全く等しいことを示唆している。このことから、鎖状構造、環構造および分岐を持つ環構造のP-MTSが含まれると推察される。

図6に、温度25 湿度50%でのP-MTS/DBDL各種触媒溶液の時間経過ともなう $^{29}\text{Si}$ -NMRスペクトルから求めた $T^1$ 、 $T^2$ 、 $T^3$ の積分値の変化を示した(ピスタ

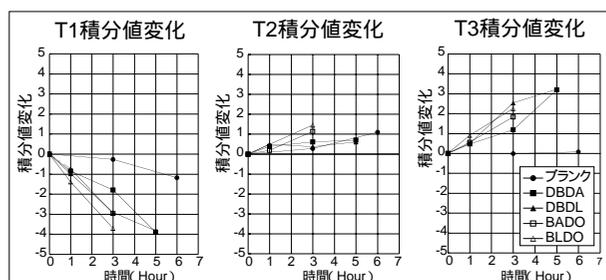


図6 温度25 湿度50%におけるP-MTSおよびP-MTS/各種錫触媒溶液の $^{29}\text{Si}$ -NMR変化

イプの触媒を用いた場合では5時間後にP-MTSはゲル化のため未測定)。

ブランクでは $T^1$ が減少し $T^2$ が増加しているが $T^3$ に変化は認められない。これは、また $T^1$ と $T^1$ の縮合が起こり、 $T^1$ と $T^2$ や $T^2$ と $T^2$ の縮合が起こっていないことを示しており、言い換えると、P-MTSの末端基どうしの反応のみが起こっているということである。従ってブランクでの粘度上昇は、 $T^1$ と $T^1$ の縮合によるP-MTSの分子量増加に起因するものと考えられる。

ブランクに較べて触媒を添加した場合には $T^1$ 、 $T^2$ 、 $T^3$ いずれの変化も大きかった。触媒によらず $T^1$ は減少し、 $T^2$ だけでなく $T^3$ も増加し、 $T^3$ は時間とともに著しく増加している。この $T^3$ の著しい増加が、IRスペクトル $1020\text{cm}^{-1}$ の吸収ピークに反映していると考えられる。

以上の実験結果をWeijの報告<sup>5</sup>を参考にし、触媒によるP-MTSの加水分解縮合機構を考察した。Weijによ

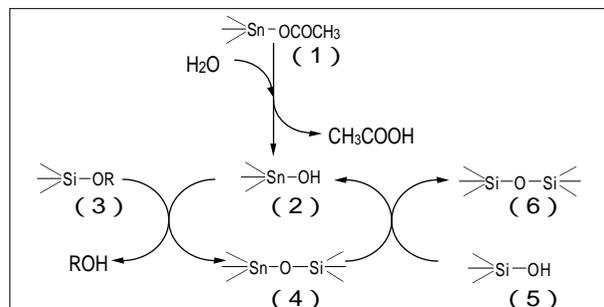


図7 有機錫系触媒の反応機構(Weijの機構)

れば、まず図7に従い錫触媒が加水分解され、反応活性な中間体(2)が生成する。これが、アルコキシシラン(3)との縮合により(4)を生成、続いてシラノール(5)との交換反応によりポリシロキサン(6)を生じ高分子化していくと提案している。

本実験では、粘度変化の結果(図3)からP-MTSの縮合に及ぼす触媒の活性はBADO, BLDO > DBDA > DBDL > DODLであり、明らかにピスタイブは、モノタイプより触媒活性が高いことを見出した。同一量の水分がP-MTS溶液に溶解したと仮定するならば、触媒の加水分解でピスタイブはモノタイプの2倍モル当量の活性種を生成することとなる。湿気硬化でのP-MTSの縮合速度(粘度増加)の差は活性種の生成速度に依存していると判断できる。

一方、モノタイプでは活性種は触媒のアルキルエステルの加水分解により生成し、加水分解性はそのアルキル基の立体因子に依存すると考えられる。図3の結果においてもラウロイロキシ基よりアセトキシ基で粘度増加が大きいため、アセトキシ基を持つ錫触媒では活性種の生成速度が速く、相対的に活性種の濃度が高くなり縮合が速くなったものと考えられる。

この立体因子の影響は錫触媒のアルキル基についても同様であり、DBDL > DODLの結果からも理解できる。

### 3.2 P-MTS塗膜の硬化

温度25 湿度50%および80%におけるP-MTS塗膜の指触、半硬化時間の測定結果を表2に示した。

表2 P-MTS/各種錫触媒塗膜の指触・半硬化時間

相対湿度		ブランク	DBDA	DBDL	DODL	BADO	BLDO
50%	指触	-	2:30	4:00	-	3:00	2:00
	半硬化	-	-	-	-	-	5:00
80%	指触	-	2:00	2:30	5:00	2:00	1:30
	半硬化	-	8:30	5:30	-	8:00	3:30

無触媒では湿度条件によらず硬化は認められなかった。触媒存在下、湿度50%では9時間後でも触媒による硬化時間に明確な差は認められなかった。しかし、湿度80%ではその差は明らかとなり、半硬化時の速さはBLDO>DBDL BADO>DBDA DODLの順であった。

DODLでは9時間後でも半硬化には至らなかった。粘度の経時変化はBADO, BLDO > DBDA > DBDL > DODLであり、半硬化時間とは異なった傾向がみられた。

塗膜硬化での触媒効果はアルキルエステル基がアセトキシ基よりラウロイロキシ基で硬化が速く進み、かつモノタイプよりピスタイブで速いことがわかる。表2から明らかのようにBLDOやDBDLに対しBADOとDBDAの触媒活性が著しく低いのは、半硬化すなわち縮合により架橋したシロキサンネットワーク系内における活性種の拡散速度を考慮せねばならないが、図8に示したように、2度目の加水分解(2nd)により活性種がジブチル錫オキシドとなって触媒活性が失活したためではないかと判断される。ジブチル錫オキシドを添加したP-MTSとブランクの粘度変化を温度25 湿度50%の条件で比べた結果、粘度上昇に差が認められなかった。このことから、ジブチル錫オキシドはP-MTSの縮合には触媒作用を示さないことが確認できた。また、DBDAおよびDBDLアルコール溶液に水を加えると、DBDA溶液は直ちに白色沈殿を生じその溶液は酸性を示したが、DBDL溶液ではわずかに沈殿を生じるものの溶液はほとんど中性であった。従って、DBDLよりDBDAは加水分解による活性種の生成は速いが、図8の反応によりジブチル錫オキシドとなり触媒活性を失いやすいと推測される。すなわち、塗膜硬化時の触媒による硬化時間の違いは、錫触媒の加水分解に及ぼすアルキルエステルの立体因子の影響と、それともなう活性種の失活に起因すると考えられる。

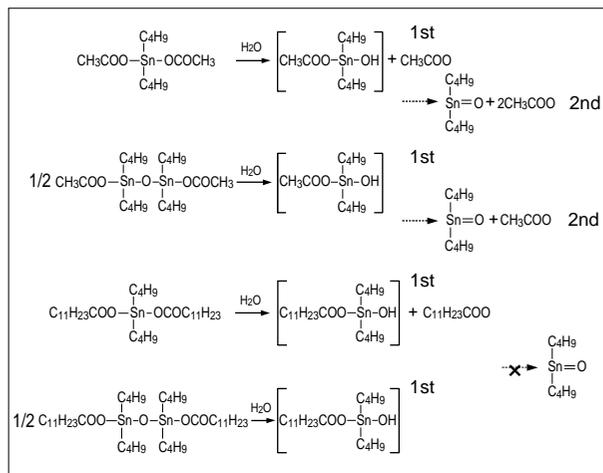


図8 錫触媒の加水分解機構

P-MTS塗膜の架橋度に及ぼす錫触媒の影響について、IRおよびNMRから検討した。P-MTS/各種錫触媒溶液をKRS(タリウム)板に塗布し、温度25℃湿度50%で、0、6および24時間硬化した塗膜のIRスペクトルを図9に示した。その結果、全ての触媒で $1020\text{cm}^{-1}$ の $T^3$ に由来する吸収強度は時間経過とともに増加し、6時間から24時間後での $T^3$ の増加はDBDL、BLDOの方が大きく、ラウロイロキシ基を有する触媒の方が塗膜状態では硬化がより早く進むことが確認できた。

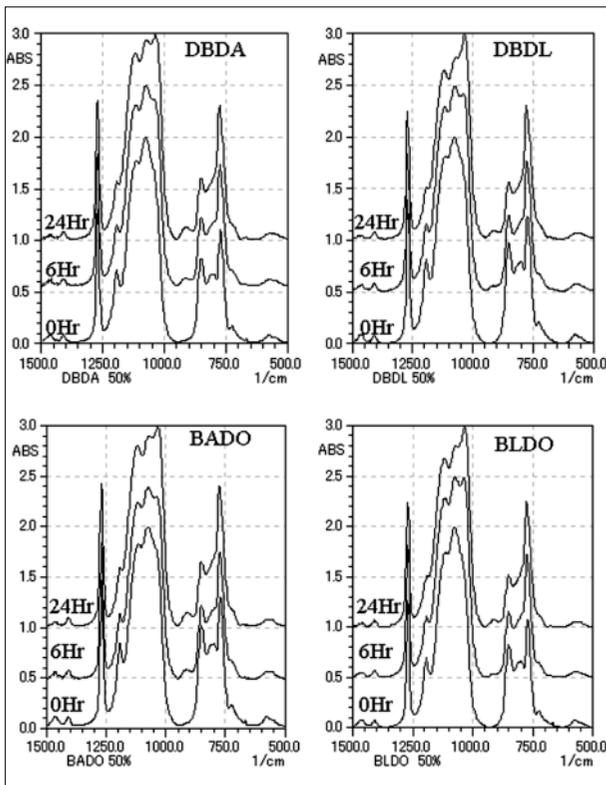


図9 温度25℃湿度50%でのP-MTS/各種錫触媒塗膜のIR変化

さらに、湿度50%で1ヶ月間硬化(触媒: BADOおよびBLDO)したP-MTS塗膜の $^{29}\text{Si}$ -NMRスペクトル(図10)から、 $T^1$ が消失し $T^2$ (-54ppm)と $T^3$ (-63ppm)だけが認められた。 $T^2$ に対する $T^3$ の相対強度がBADOよりBLDOで増加していることより、錫触媒の違いは硬化過程のみでなく、完全硬化後のシロキサン縮合に対しても影響を及ぼしていることもわかった。

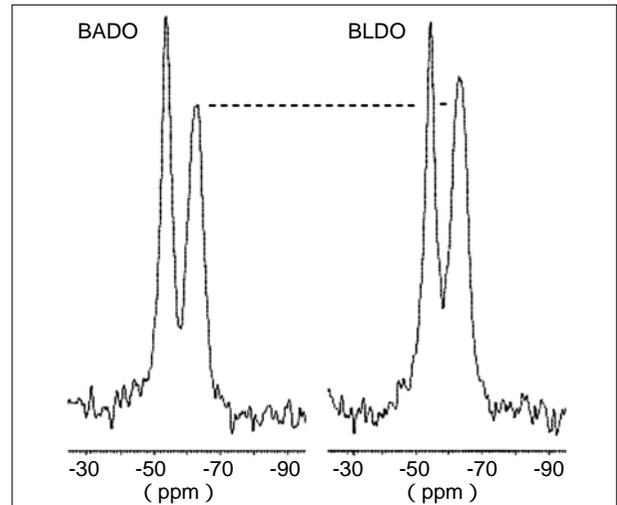


図10 P-MTS/錫触媒塗膜1ヶ月乾燥後の $^{29}\text{Si}$ -NMR

#### 4. 結論

メチルトリメトキシシランの加水分解縮合により得られるポリメチルシロキサンオリゴマー(P-MTS)の加水分解縮合反応および塗膜の硬化時間に及ぼすモノおよびビスタイプの錫触媒の影響を、粘度や指触、半硬化時間の測定およびFT-IR、FT-NMRによる追跡結果から考察した。その結果、P-MTSの加水分解縮合反応は錫触媒の加水分解で生成する活性種(ジアルキル錫アルキルエステルヒドロキサイド)の濃度に依存することがわかった。一方、塗膜の硬化は活性種のアルキルエステル基の立体因子に基づく上記活性種の加水分解安定性に依存することがわかった。

#### 文献

- 1) 岡本信吾、疋田淳、大矢博昭, 1985年度色材研究発表会要旨集: 11(1985)
- 2) 田中一, 表面技術: 48, 795(1997)
- 3) 稲田邦生, 塗装技術: 1998年10月増刊, 143(1998)  
大浜宣史, 塗装技術: 1998年10月増刊, 148(1998)  
江見眞, 塗装技術: 1998年10月増刊, 155(1998)
- 4) 青木隆一、畠山忠、佐々木博治, DNTコーティング技術: No.3, p.6(2003)
- 5) F.W.van.der. Weij: Macromol. Chem., 181, 2541(1980)