

## 化合物の特徴とその応用

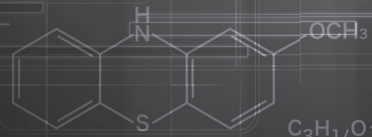
## 第7回 架橋剤としての機能と応用（水系編） ～水に溶ける化合物も～

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

近年、環境問題に対する取り組みの一つとして、VOC(揮発性有機化合物)対策が進められている。塗料分野では無溶剤化や水系化による低VOC対策が進められている。ビヒクルに使用される水系樹脂は親水性基を多く含んでいるため、塗膜化した際の耐水性が低い。この解決法として樹脂架橋による高分子化を用いることができる。水系樹脂の汎用的な架橋剤としてアジリジンやカルボジイミドが知られているが、これらはカルボキシル基を架橋するものの、水酸基の架橋性能は低い。一方、ルイス酸である有機チタン、有機ジルコニウム化合物は、カルボキシル基のみならず水酸基とも反応する架橋剤として注目されている。

## 水系有機 Ti、Zr 化合物による樹脂の架橋

有機チタン、有機ジルコニウム化合物の配位子

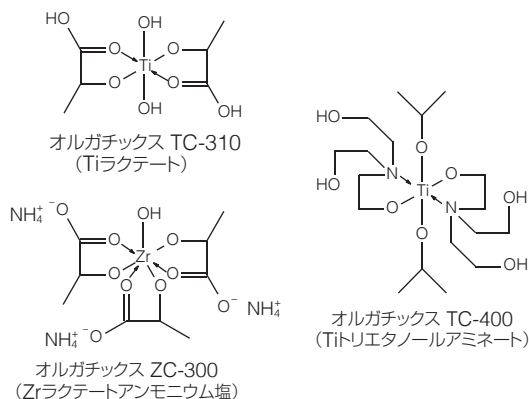


図1 水系有機Ti、Zr化合物の構造

として、乳酸などのオキシカルボン酸やトリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類を選択すると、水に溶解する化合物が得られる。その代表的な化合物を図1に示す。

次に、PVA(ポリビニルアルコール)を例に、これら水系有機チタン、有機ジルコニウム化合物による架橋構造について、ホウ砂と比較しながら紹介する(図2)。PVAの架橋剤としてホウ砂が使用されることがあるが、ホウ砂による架橋は水素結合であるため、架橋後のPVAは水により溶解してしまう。一方、有機チタン、有機ジルコニウム化合物による架橋はPVAの水酸基と金属元素との共有結合によるものであるため、架橋後のPVAは水に溶解しにくくなる。この共有結合を伴う架橋反応は、水酸基に限らずカルボキシル基でも生ずる。

## 完全けん化型PVAに対する架橋性能

以下に完全けん化型PVAに対する架橋性能に

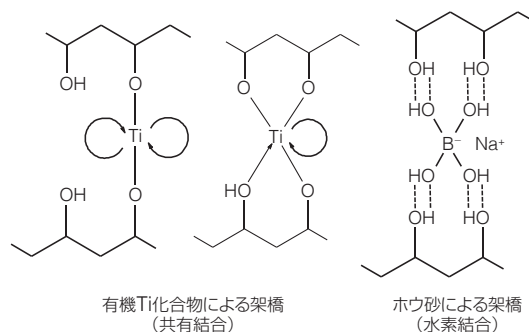


図2 PVAの架橋構造

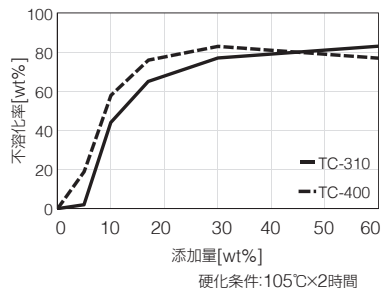


図3 PVA架橋性能(架橋剤添加量の影響)

ついて、水系有機チタン化合物であるTC-310、TC-400を用いた例で紹介する。当社では完全けん化型PVAに対する架橋性能について、独自に“不溶化率”という指標を用いて評価している。不溶化率の測定方法は次の通りである。5%PVA水溶液に架橋剤を添加し、加熱乾燥により膜化する。この膜を100倍量の沸騰水に30分間浸漬した後、溶け残った膜の重量を浸漬前の膜重量で除して百分率で表す。

アルカノールアミンキレートであるTC-400はオキシカルボン酸キレートであるTC-310に比べて、少ない添加量と低い硬化温度で、高い不溶化率を示すことがわかる(図3、図4)。一見するとTC-400は架橋剤として有能にみえるが、添加直後にゲル化するため用途によっては使用できない。これに対しTC-310はわずかな増粘にとどまる。この配合時の挙動の差は、有機チタン化合物の構造安定性とPVAの水酸基との反応機構の差によるものと推測される。図1に示したように、TC-310は乳酸がチタン原子に配位することで5員環構造となり安定化されている。この構造から、PVAとの架橋反応は水酸基同士の脱水縮合であると考えられ、水の揮発しにくい室温下では架橋が進まない。よって添加後の粘度変化はわずかである。一方のTC-400は、その立体構造にゆがみが大きく不安定であるため、架橋反応時にチタンからトリエタノールアミンの配位が外れて、チタン原子は水酸基からの攻撃を受けやすくなる。また、*i*-プロポキシル基は水酸基と容易に交換反応を起こすことも相まって、添加直後のゲル化がおきると考える。こういった特性から、TC-310は加熱硬化型の1液コーティング剤などに、TC-400

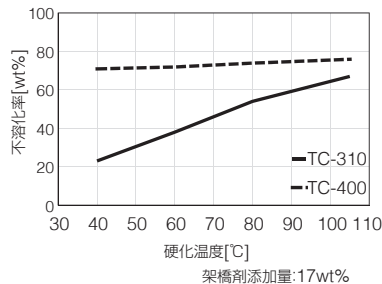


図4 PVA架橋性能(硬化温度の影響)

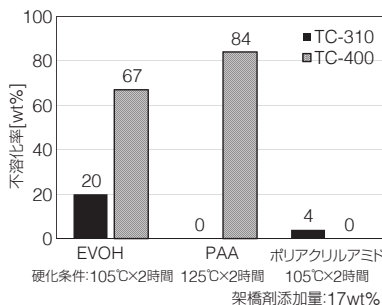


図5 各種樹脂に対する架橋性能

はゲル化剤などとしての利用を推奨する。

#### 各種水系樹脂に対する架橋性能

PVA以外の樹脂としてEVOH(エチレン-ビニルアルコール共重合体)、PAA(ポリアクリル酸)、ポリアクリルアミドに対する架橋性能を図5に示す。

EVOHの官能基は水酸基であるため、PVAと同様な結果となった。また、PAAではTC-400が高い架橋性能を示した。これは、前述したTC-400の立体構造的な不安定さと*i*-プロポキシル基の反応性の高さに関与していると推測される。一方、アクリルアミドはTC-310、TC-400ともに架橋性能が低い。アクリルアミドと有機チタン化合物との反応は酸素の配位や窒素の配位結合によるものと考えられる。その結合力は共有結合によるもの比べて弱いため、不溶化しなかったものと推測される。

#### 今後の展開

次回も引き続き有機チタン、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。