

〈技術レポート〉

FFKMのトリアジン架橋触媒に関する研究

浜松研究所 研究開発部門 清水 智也

1. はじめに

汎用ゴムはポリマー中に炭素-水素結合を含み、これが化学薬品や熱に対する劣化要因の一つになっている。一方、テトラフルオロエチレン (TFE) とパーフルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) の共重合体であるFFKMは、ポリマー中に水素原子を含まないため、ゴムの中で最高の化学的、熱的安定性を有している。

しかし、FFKMは主鎖中に不飽和結合や炭素-水素結合を含まないため、硫黄やパーオキサイドなどを使った通常の方法では主鎖同士を架橋させることが困難であり、そのままではゴム製品に使用できない。そこで、FFKMにはヨウ素 (I) や臭素 (Br)、ニトリル基 (CN) などを持った架橋反応が可能なCSM (キュアサイトモノマー) が導入されている (図1参照)。

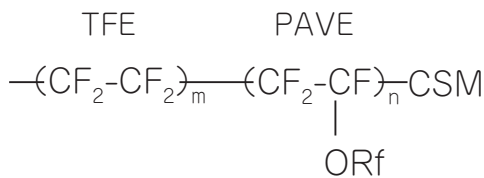


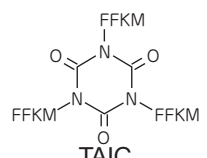
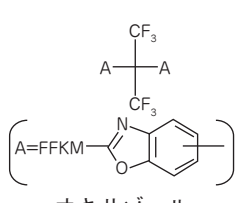
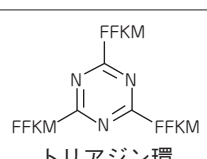
図1 FFKMの構造

代表的なCSMの種類と架橋構造¹⁾、耐熱目安を表1に示す。表1から分かるように、ニトリル基からトリアジン環を誘導して架橋したFFKMは非常に耐熱性が高く、そのため耐熱性が求め

られる半導体製造装置 (熱拡散炉など) のゴムシール材として多く使用されている。しかし、トリアジン環を誘導する架橋触媒には有機スズや有機リン化合物などが用いられており^{2, 3)}、スズやリンといった元素を嫌う半導体用途では、これらの元素を含まず純粋性の高いトリアジン架橋FFKMが求められている。

そこで当社では、スズやリンを含まないトリアジン架橋触媒の研究を行っている。本稿では、その一例として、アミン系の物質を用いたトリアジン架橋触媒についての架橋特性、トリアジン生成量および架橋成形体の耐熱性を報告する。

表1 FFKMの架橋構造と耐熱目安

CSM	架橋方法	架橋構造	耐熱目安
I, Br	パーオキサイド	 TAIC	200°C
CN	ビスアミノフェノール類	 オキサゾール	280°C
	リン、スズ化合物	 トリアジン環	320°C

2. 実験方法

2.1 試料の調整

2.1.1 コンパウンド

ニトリル基含有FFKMとアミン系触媒1phrをオープンロールで10分間混練してコンパウンドを作製した。

2.1.2 架橋成形体

コンパウンドを金型に投入し、190℃の熱プレスを行って、厚さ約0.2mmの試料フィルム(FT-IR分析用)とOリング(AS568-214)を作製した。

2.2 特性評価

2.2.1 架橋特性

JIS K6300-2に準拠し、ムービングダイレオメータ(MDR)を用い190℃で評価を行った。

[測定項目]

- ・ M_H [dNm] : 最大トルク (架橋密度の指標であり、同じポリマーでは M_H が大きいほど架橋密度も大きい)
- ・ Tc_{10} [min] : トルクが10%上昇するまでの時間 (架橋速度の指標)

2.2.2 トリアジン環定量分析

トリアジン環の定量分析は、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を用いて、試料フィルムの透過スペクトルを測定して行った。CO₂や水分の影響を取り除くため、測定室内をN₂ガスで置換しながら測定した。

また、試料フィルムの厚さバラツキの影響をなくすために、CF結合の倍音振動ピーク(2,360cm⁻¹)を基準ピークとし、トリアジン環ピーク(1,555cm⁻¹)との吸光度比(A_{1555}/A_{2360})で定量的な評価を行った。

2.2.3 耐熱性

耐熱性の指標である圧縮永久ひずみ試験は以下の条件で行った。

[測定条件]

- ・試験体 : Oリング (AS568-214)
- ・条件 : 300℃ × 72時間
- ・圧縮率 : 25% (300℃到達時)

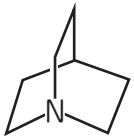
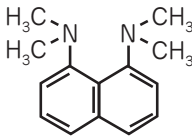
3. 検討結果

3.1 アミンの検討

一般に、ニトリル基含有物質を塩基存在下で加熱するとニトリル基が三量化してトリアジン環を形成する。そこで、リンを含まず塩基性の高い化合物として3級アミンに着目し、塩基性の指標である酸解離定数(pKa)の比較的大きな化合物を選定して架橋特性を評価し、結果を表2に示す。塩基性が弱い(pKaが小さい)1,4-ジアザビシクロ [2.2.2] オクタン (DABCO) やキヌクリジンの最大トルクは、従来の有機リン触媒の最大トルク9.1dNmと比べると小さく、触媒活性が低かった。また、プロトンスポンジはキヌクリジンよりも塩基性が強いにもかかわらず架橋しなかった。これは、プロトンスポンジは4つのメチル基の立体反発によって窒素のローンペアが歪んだ構造になっているため、ニトリル基が入れず触媒活性が発現しないためだと考えられる。一方、立体障害のない1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセン (DBU) は架橋の進行を確認できたが、塩基性が最も強く触媒活性が高すぎるためゴム混練時にスコーチが発生した。

そこで、DBUの触媒活性を制御し、スコーチを改善する方法について検討した。

表2 アミン検討結果

3級アミン	DABCO	キヌクリジン	プロトンスポンジ	DBU
構造				
pKa	8.8	11.0	12.3	12.5
架橋特性 最大トルク	5.7dNm ×	6.5dNm ×	架橋しない ×	スコーチ △

3.2 保護基の検討

DBUは触媒活性が高すぎるため、ゴム混練時にスコーチが発生する問題があったため、活性の高いDBUに温度潜在性を持たせるために、保護基（酸）の検討を行った。狙いは、混練（常温）の時は保護基によってDBUを不活性化させてスコーチを防ぎ、架橋させる時は熱によって保護基を外して触媒活性を高めることである。

保護基の導入は、カルボン酸をメタノールに溶解させた後、室温で所定モル数のDBUを滴下し、メタノールを除去後、テトラヒドロフラン（THF）で洗浄、乾燥する方法で行った⁴⁾。保護基としてカルボキシル基の数が1つのモノカルボン酸とカルボキシル基が2つのジカルボン酸を用いて、混練性、架橋特性を評価し、結果を表3に示す。モノカルボン酸では活性を抑えることができず混練時にスコーチが発生した。一方、ジカルボン酸は期待通りの混練性、架橋特性を発現した。

表3 保護基検討結果

保護基	モノカルボン酸	ジカルボン酸
化合物	ギ酸 オクチル酸 安息香酸	シュウ酸 アジピン酸
混練性	×（スコーチ）	○
架橋特性	—	○

3.3 触媒 pH の影響

触媒のpHが触媒活性に与える影響を検討した。

まず、DBUとシュウ酸の混合モル比を変えて、DBU-シュウ酸混合溶液のpHがどのように変わるか調べた。結果を図2に示す。DBUの混合比が高いほどpHは高くなった。

次に、触媒のpHと架橋速度の関係を調べた。結果を図3に示す。触媒のpHが高いほどTc10が短く、架橋反応速度が速くなることが分かる。

さらに、触媒のpHとトリアジン生成量の関係を調べた。結果を図4に示す。触媒のpHを変えてもトリアジン生成量は変化しなかった。

以上のことから、触媒のpHを変えることでトリアジン生成量を変えることなく架橋速度を制御できることが分かった。しかし、DBUの量が多すぎるとスコーチが発生し、逆にシュウ酸の

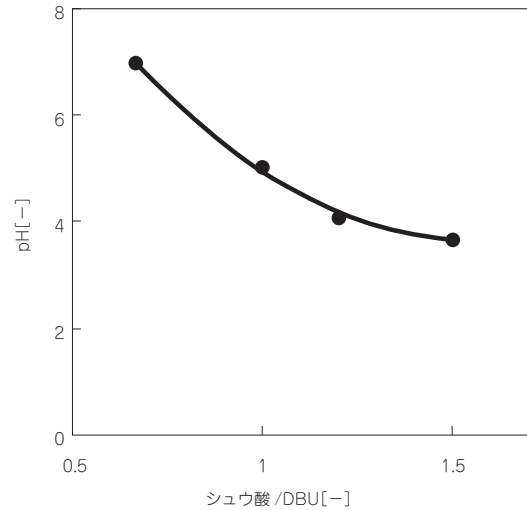


図2 シュウ酸/DBU混合比と触媒pH

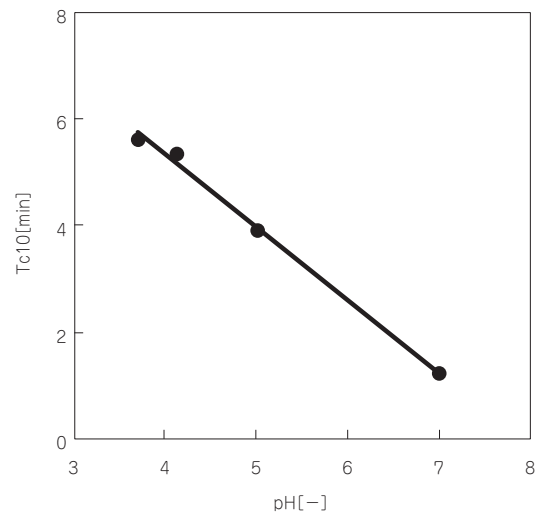


図3 触媒pHと架橋速度

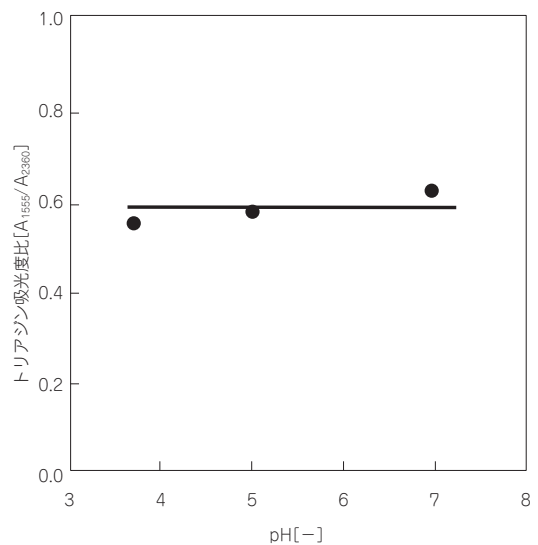


図4 触媒pHとトリアジン生成量

量が多すぎると架橋が進行しないなど、混合比には最適値が存在する。

3.4 従来触媒（有機リン）との比較

従来のトリアジン架橋触媒（有機リン）とDBU-シュウ酸触媒について、トリアジン生成量と耐熱性の比較を行った。結果を図5、6に示す。トリアジン生成量、耐熱性ともにDBU-シュウ酸触媒は従来触媒と同等であった。

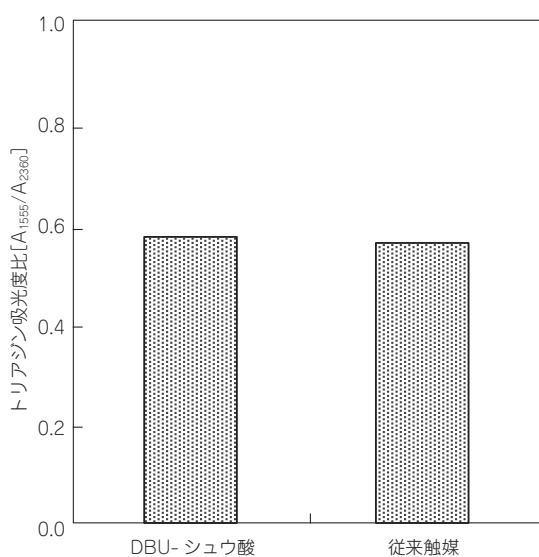


図5 トリアジン生成量

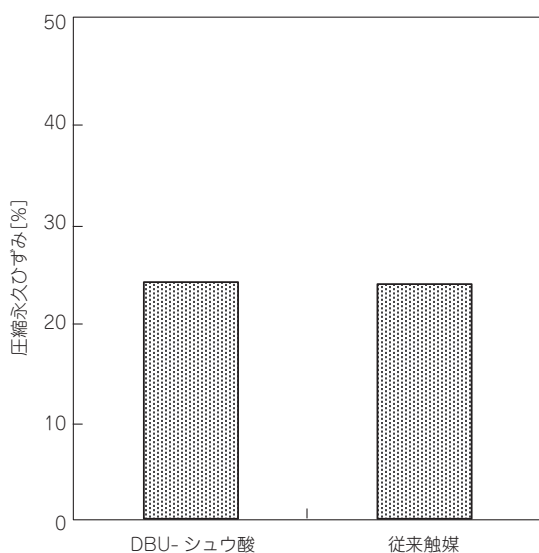


図6 耐熱性

4. おわりに

本稿では、3級アミンであるDBUに保護基としてシュウ酸などのジカルボン酸を導入したトリアジン架橋触媒について報告した。従来のトリアジン架橋触媒にはスズヤリンが含まれていたため、半導体製造装置における使用は限定的になるケースもあったが、このアミン系の触媒を使えば上記のようなケースでも問題なく使用できる。

今後、さらなる特性の向上を目指し、研究開発を進めていく所存である。

参考文献

- 1) Shuhong Wang, John M. Legare, *Journal of Fluorine Chemistry*, 122 (2003), 113-119
- 2) 特公平3-3708号公報
- 3) 特表2005-506391号公報
- 4) 伊藤信行, 弘中常雄, 中村英好, 佐藤保 東ソー研究・技術報告, 第50巻, 31-39 (2006)

筆者紹介



清水智也

浜松研究所 研究開発部門