(昭和 34 年 1 月 10 日受理)

樹脂加工のベーキングに関する研究 (第 2 報)

京都工芸繊維大学 繊維学部繊維化学教室 岩崎振一郎・古沢 宏・藤田育夫

ON BAKING OF RESIN FINISHING (PART II)

By Shin-ichiro Iwasaki, Hiroshi Furusawa and Ikuo Fujita

(Faculty of Textile Fibers, Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers, Kyoto, Japan)

1. In a previous report, one of the authors* estimated the necessary activation energy E of the baking reaction of resin finishing as approximately 16~18 kcal/mol, based on data derived from commercial products. The activation energy E and frequency factor A of the reaction presented in this report are calculated by using our experimental measurements. For this purpose, we have made two series of experiments: a) baking of resin on clean glass plates, and b) baking of resin on cotton fabrics.

2. Our experimental results fully agreed with the following equation of unimolecular reaction:

$$\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = k(z-z_0)$$

where a : Unreacted part of resin i. e. in 70°C water soluble part at $z=0$ by Kjeldhal method.

$a-x$: do. at $z=z$ (min.)

k : Reaction velocity constant at temp. $T^\circ\text{K}$

z : Baking time (min.)

z_0 : Waiting time (min.)

3. In all the experiments, the reaction velocity constant k fully agreed with the Arrhenius equation:

$$\ln k = A + (-E/RT) \quad \text{where } R: \text{ gas constant.}$$

4. From the said results, the activation energy E and frequency factor A are calculated as follows:

for series a) E 8.82 kcal/mol, A 2,178 10^{-1} min.

for series b) E 18.85 kcal/mol, A 1,012 10^{-1} min.

5. We have further made cumulative baking at various temperatures and have found that experimental results agreed with the cumulative reaction equation:

$$\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = \int_{z_0}^z k dz.$$

6. We conclude from the great difference of the activation energy E in the above two series, that in series a) only reaction between resin components occurs, whereas in series b) reaction between resin components and cellulose predominates.

* S. Iwasaki, Bull. of the Faculty of Text. Fibres, Kyoto University of Ind. Arts & Text. Fibres.

(Received January 10, 1959)

緒 言

著者らの 1 人は第 1 報¹⁾において主として市販樹脂の好適ベーキングの所要時間および温度のデータを基として樹脂ベーキングの反応はその本質はともかくとして、

少くとも外見的にその反応速度恒数 k と温度 T との間にアルレニウスの式が成立し、その結果から活性化熱が約 16~18 kcal/mol であることを推算した。ところがその中でただ一つのみ約 9 kcal/mol になる例があり、またある文献²⁾によれば 8~10 kcal/mol という記載があ

った。われわれはこれらのことを実験データで確かめたいと思っていたのでこの研究を行なつたのであるが、次の如き興味ある結果を得た。すなわち、われわれは A) ガラス板上で樹脂液をベークする実験と、B) 木綿布に樹脂液をパッドしたものをベークする実験との2系統の実験を行なつたのである。その結果、A)、B) いずれの場合も一次反応の式がよくあてはまるのみならず、A) の場合すなわち樹脂成分同志のみが反応可能なる場合には、その活性化熱は 8.8 kcal/mol 付近であり、これに反し、B) の場合すなわち樹脂成分とセルロースとの反応が可能なる場合には、活性化熱は 18.8 kcal/mol 付近であることがわかつた。これについては更に論議を続ける。

実験方法

樹脂としては、変性カーバマイト樹脂のプリム N (日本ライヒホルド社製) を用い、樹脂化触媒としては同社製のカタリスト O を有効樹脂分の 5% 使用した (プリム N を使用したのは、よく用いられる樹脂であり、かつ、ちょうど手許にあつたためである)。

実験 A) ガラス板上の恒温ベーク実験

樹脂溶液を清浄なガラス板上に塗布し、80°C で 5 分間予備乾燥後、電気定温乾燥を改造したベーク炉に入れて所定温度、所定時間処理後、金属板上に取出して急冷した。樹脂液としては上記プリム N 10 g にカタリスト O を 0.5 g 加えたものをよくかくはんして約 300mg をガラス棒で可及的均一にガラス板上に塗布した。ベーク炉の温度は最大 $\pm 2^\circ\text{C}$ 以上の誤差のないようにした。ベーク温度としては、140°C、150°C、160°C を用い、ベーク時間としては、0.5 分、1.0 分、……6.0 分の各種を用いた。

反応進行度を測る方法としては温水可溶性部分の比率をキエルダール法で測定する方法をとつた。すなわち樹脂のついたガラス板を 200cc の 70°C の温水に 10 分間浸せきかくはんして可溶性部分を溶出し、溶出樹脂および残留樹脂を各々の窒素量をキエルダール法で測定し、全樹脂に対する可溶性樹脂の比率を算出したのである。

実験 B) 木綿布上の恒温ベーク実験

プリム N を 10 g と、カタリスト O を 0.5 g と水 20 g という割合の樹脂溶液をつくり、精練糊抜した木綿金巾布を 2 回浸せき 2 回絞りとし、絞り率 70~75% となしたものを 80°C で 10 分間予備乾燥した後、実験 A) と同様なベーク炉に入れてベークし、以下同様に操作した。

実験 C) ガラス板上における積分ベーク実験

実験 A) と同様に予備乾燥を行なつたガラス板をベ-

キング炉に入れ、恒温でなしに温度を変化せしめつつベークを行なつた。そしてその際の温度を刻々に記録して曲線をとつた。ベーク処理の終わったものの扱い方は上記と同様である。

実験の結果

実験 A) の結果は第 1 表の通りである。この結果を一次分子反応の式に入れるために $\ln(a/a-x)$ を縦軸に、ベーク時間 z を横軸にプロットして見ると、第 1 図のように直線になる。しかし、この直線は原点を通らな

第 1 表 実験の A) 結果

ベーク温度	ベーク時間	$(a-x)$	$\ln(a-x)$	$\ln a/(a-x)$
140°C	1.0分	0.223	-1.500	0.052
	2.0	0.175	-1.743	0.295
	3.0	0.0102	-2.283	0.835
	4.0	0.0594	-2.823	1.375
	5.0	0.040	-3.219	1.771
	6.0	0.023	-3.772	2.324
	7.0	0.017	-4.074	2.626
150°C	2.0	0.155	-1.864	0.416
	2.5	0.111	-2.198	0.750
	3.0	0.0895	-2.418	0.965
	3.5	0.0597	-2.818	1.370
	4.0	0.045	-3.102	1.654
	4.5	0.033	-3.411	1.963
160°C	5.0	0.025	-3.689	2.241
	1.0	0.211	-1.556	0.108
	2.0	0.127	-2.064	0.616
	2.5	0.0841	-2.475	1.027
	3.0	0.0497	-3.000	1.552
	3.5	0.040	-3.219	1.771
	4.0	0.028	-3.576	2.128
	4.5	0.017	-4.074	2.626

予備乾燥のみ

$$a=0.235 \quad \ln(a-x)=-1.448$$

$$k=0.4719(140^\circ\text{C}), 0.6135(150^\circ\text{C}), 0.7753(160^\circ\text{C})$$

$$E=8.818 \text{ kcal/mol} \quad A=2.178 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$$

$$z_0=1.24(140^\circ\text{C}), 1.32(150^\circ\text{C}), 1.16(160^\circ\text{C})$$

いで、 $z=z_0$ のところで横軸を切り、かつ、原点付近では若干直線からはずれる。これはむしろ当然なことで、試料を炉に投入しても直ちに所定温度になるはずがなく、若干の待ち時間を経てはじめて所定の温度になるはずである。 z_0 はこの待ち時間と考えるべきである。また z が 1 分以下という短時間では、時間の測定値は待ち時間の影響と共にいよいよ不正確なものになるのは当然である。このような事情のためにこの実験の結果は

$$\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = k(z-z_0) \quad \dots (1)$$

という形によくあてはまる。その結果は、第1図に見る通りである。実験A)の結果から140~160°Cにおける k の値がわかる。

Fig. 1 Experiments A). Results of baking on glass plates

実験B)の結果は第2表の通りである。この場合も、 $\ln(a/(a-x))$ を縦軸に、ベーキング時間 z を横軸にプロットして見ると第2図のようによい直線となる。かつ、前と同様に待ち時間 z_0 の存在が認められるが、その値は第2図で見ると基だ小さい。この結果も前と同様な一分子反応式(1)によくあてあまることがわかり、その結果から140~160°Cにおける反応速度定数 k がわかる。

実験A)およびB)の反応速度定数 k の結果は第3表の通りである。この結果をアレニウスの式に入れて見ると、第3図の直線(A)および(B)のように $\ln k$ と $1/T$ とはよい直線関係になる。この結果から実験A)およびB)の場合の各々の活性化熱 E および頻度因子 A を算出すれば第4表のようである。

A および E がわかったが故に、実験C)における刻刻の温度 T に相当する反応速度定数 k は $k=A \exp(-E/RT)$ で表わされるはずである。実験C)における刻刻の温度を k の等分目盛をもつて縦軸にとれば、こ

第2表 実験B)の結果

ベーキング温度	ベーキング時間	$(a-x)$	$\ln(a-x)$	$\ln a/(a-x)$
140°C	1.0分	0.038	-3.270	0.076
	2.0	0.034	-3.381	0.187
	3.0	0.031	-3.473	0.279
	4.0	0.028	-3.576	0.382
	5.0	0.025	-3.689	0.495
	6.0	0.022	-3.816	0.622
150°C	1.0	0.034	-3.381	0.187
	2.0	0.029	-3.540	0.346
	3.0	0.023	-3.772	0.578
	4.0	0.020	-3.913	0.719
	5.0	0.016	-4.136	0.942
160°C	0.5	0.034	-3.381	0.187
	1.0	0.030	-3.507	0.313
	1.5	0.025	-3.689	0.495
	2.0	0.022	-3.816	0.622
	2.5	0.018	-4.016	0.822
	3.0	0.016	-4.136	0.942

予備乾燥のみ

$$a=0.041 \quad \ln(a-x)=-3.194$$

$$k=0.1073(140^\circ\text{C}), 0.1883(150^\circ\text{C}), 0.312(160^\circ\text{C})$$

$$E=18.85 \text{ kcal/mol} \quad A=1.012 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$$

$$z_0=0.329(140^\circ\text{C}), 0.055(150^\circ\text{C}), 0.066(160^\circ\text{C})$$

$$\begin{cases} k_{140^\circ\text{C}} = 0.1073 \text{ min}^{-1} \\ k_{150^\circ\text{C}} = 0.1883 \text{ min}^{-1} \\ k_{160^\circ\text{C}} = 0.3102 \text{ min}^{-1} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} E &= 18.85 \text{ kcal/mol} \\ A &= 1.012 \times 10^9 \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

Fig. 2 Experiment B). Results of baking on cotton cloth

れに対応する T 、従つて $\theta^\circ\text{C}$ が不等分目盛として縦軸に表われる。これと横軸にベーキング時間 z を等分目盛にとり、積分ベーキング中の刻刻の温度をプロットしたのが、第4図曲線(1)~(3)である。この時の待ち時間を z_0 分とすれば、この曲線下の面積例えば(1)の場

Fig. 3 Relation of k and T of experiments A) and B)

第3表 k の 値

ベーキング 温 度	$1/T$	k (実験 A)	k (実験 B)
140°C	2.420×10^{-3}	0.4719	0.1073
150°C	2.363×10^{-3}	0.6135	0.1883
160°C	2.308×10^{-3}	0.7753	0.3102

第4表 E および A の 値

	実 験 A)	実 験 B)
E [kcal/mol]	8.818	18.85
A [min^{-1}]	2.178×10^4	1.012×10^9

合の斜線部の面積は、

$$S = \int_{z_0}^z k \cdot dz = \int_{z_0}^z \exp(-E/RT) dz$$

であり、実験 C)-(1)における積分的反応進行度である。この値は、 A 、 E および時間温度経過曲線が既知であれば数値積分的に計算できる値である。一方またこの値は実験的に a および $a-x$ から、 $\ln(a/a-x)$ として求められる値である。第5表は実験 C)の(1)~(3)の結果をまとめたもので、第1段は a =ベーキング直前の未反応(温水可溶)樹脂の割合、第2段は $(a-x)$ =ベーキング z 分後の未反応(温水可溶)樹脂の割合、第3段

Fig. 4 Experiment C). Result of cumulative baking on glass plates

第5表 実験 C) の 結果

	(1)	(2)	(3)
a	0.235	0.235	0.235
$a-x$	0.019	0.025	0.0459
$\ln a/a-x$	2.51	2.24	1.63
$\int_{z_0}^z k \cdot dz$	2.50	2.21	1.63 *

* この分は $z_0=1$ 分 7 秒とする

は実験で求めた反応進行度、第4段は $z_0=1.0$ 分(あるいは1分7秒)と仮定して積分反応式から求めた反応進行度である。第3段と第4段の値は表で見るようにほとんど完全に一致し、われわれの積分反応の考え方が正しいことを証明している。

結 果 の 吟 味

実験 A)の活性化熱と B)の活性化熱とに大差のあることがわかった。

実験 A)の活性化熱は文献に表われた値および第1報の例外的な一例(それは文献に表われた反応進行度から推算したもの)とほぼ一致し、実験 B)の活性化熱は第1報の実験的なベーキングのそれとほぼ一致する。実験 A)のベーキングにおいてもその本質はわれわれは知らない。そこで種類の反応のみが起つているのか、二種

類以上の反応が同時に起っているのかすらもわれわれは断定できない。しかしながら樹脂成分同志の反応のみが可能なる故に最も安易な考え方をすれば、ここでは樹脂成分同志の反応が起り、その E が約 9 kcal/mol であるとすれば、第 1 報の結果および文献の例もあわせて最も簡単に理解可能である。

実験 B) においてもその本質の断定は困難なことで、実験 A) の場合と同様であるが、少くとも実験 A) の場合とは異なった反応が主反応になっていること（もちろん A) の反応も起っているかもしれない）は活性化熱の値から推論可能である。最も安易な考え方をすれば B) においては、樹脂とセルロースとの反応が主体をなしていると考えらるならば理解は容易である。

樹脂加工において樹脂とセルロースとが化学的に結合するか否かについてはいろいろ議論があり、化学結合が起ると考えられる事実も見られるが、その断定は困難であった。われわれはここに得た結果からセルロース対樹脂の化学結合が起っていると推定するものである。なんとなれば、仮にセルロース対樹脂の反応がないとすれば実験 B) の場合でも A) の場合でも、樹脂対樹脂の反応のみが起っていることになる。故に両者の活性化熱は相等しいはずである。少くとも著しい差のあるべき理由はない。しかし、実際において実験 A) と B) とでは活性化熱において非常な差がある。故に実験 A) の主反応と B) の主反応とは異質であることは明らかである。どこにその異質性を求めるべきかといえ、実験 A) においては樹脂対樹脂の反応しか考えられないのに反し、B) においては同時に樹脂対セルロースの反応が考えられるところに解決点を求めるの他はないからである。

総 括

- (1) 樹脂液を、A) ガラス板上で恒温ベーキングする実験、および B) 木綿布上で恒温ベーキングする実験

を行なった。80°C で予備乾燥後のベーキングは 140°C, 150°C, 160°C において各々行なった。その反応進行度はキエルダール窒素定量法により 70°C 温水可溶部分の比率をもって測定した。

- (2) いずれの場合にも反応過程は次の一次反応式に一致した。

$$\ln \left(\frac{a}{a-x} \right) = k(z-z_0)$$

但し a : ベーキング直前の未反応部分比率

$a-x$: ベーキング z 分後の未反応部分比率

k : 反応速度恒数

z_0 : 待ち時間 (分)

- (3) いずれの場合も k と $1/T$ との関係はアルレニウスの式によく一致した。A および E の値として次の値を得た。

A 列の実験 $A = 2.18 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$

$E = 8.82 \text{ kcal/mol}$

B 列の実験 $A = 1.01 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$

$E = 18.85 \text{ kcal/mol}$

- (4) A 列の実験について反応中に温度を変化させたベーキング、すなわち積分ベーキングを行なわしめてその反応進行度の測定を行なった。その結果は次の積分反応式による計算値とよく一致した。

$$\ln \left(\frac{a}{a-x} \right) = \int_{z_0}^z k \cdot dz = \int_{z_0}^z A \exp(-E/RT) dz$$

- (5) A 列と B 列との活性化熱の大差から、両者の場合には異なる反応が起っており、A 列では樹脂対樹脂の反応が、また B 列では樹脂対セルロースの反応が主として起っていることを推定した。

文 献

- 1) 岩崎振一郎; 京都工芸繊維大学繊維学部学術報告 2, 2, p.232 (昭 33)
- 2) Smetes; *J. Polymer. Sci.* 8, 371 (1952)