〔122〕 アルキッド樹脂皮膜の粘弾性質

(1960年6月20日受理)

柴 山 恭 一*

要 旨 アルキッド樹脂皮膜について、クリープの実験を主転移域で行なった。種々の加熱条件でつくった試片についての実験から、樹脂の高温での経時変化を転移温度(T_g)と橋かけ密度(ρ)の変化によって考察した。 T_g と ρ の間には $T_g = a \log(bp)$ という関係がなりたつことを認めた。パラメータ a は組成の異なる樹脂について普遍的な値をとり、 b は樹脂の構成成分の寄与をよく反映した値を示した。また ρ の変化を速度論的に解析し変化の機構について考察した。

1. 緒 言

種々の高分子物質に関するレオロジー的な研究は非常に盛んで、その複雑な力学的性質を理解するためにも、またその内部構造に関する知見を得るためにも有力な手段となってきた。塗料用の展色剤や絶縁ワニスとして広く賞用されているアルキッド樹脂についてはまとまった研究例は少ない。この報告は、主として樹脂が高温でどのような変化をするかということ、転移領域の性質に着目して調べたものである。

2. 実 験

2.1 試 料

試料は脂肪酸変性グリセリン系アルキッドで、無水フタル酸、イソフタル酸および脂肪酸の種類と量を Table 1 のように選んだ。各試料の記号は以下の記述において、Table 1 のように用いる。PF は脂肪酸法で、その他のものはモノグリセリド法で調製した。

2.2 クリープの測定

上記の試料をブリキ板に塗布し一定時間加熱乾燥後、一端から水銀中に浸漬し皮膜状の試片を得た。乾燥は I-80 以外は 135°C 5 時間、I-80 は乾燥が遅いので 10 時間行なった。これを標準状態の試片として、さらに 135°C および 200°C で加熱を続けたものについて実験した。クリープの測定は常法により試片に 50 ~ 100 g/mm² の荷重を加えてその伸び(数%まで)を測った。この範囲では線型性のなりたつことをあらかじめ確かめた。

Table 1 Compositions and some properties of samples

Abbrev.	Dibasic acid	Fatty acid	Oil length (%)	s. g. *	Viscosity* (poise)
PA	phthalic anhydride	linseed oil	53	1.006	7.4
PF	"	tall oil	52	1.001	7.0
I-65	isophthalic acid	linseed oil	65	0.975	2.5
I-70	"	"	70	0.964	0.7
I-80	"	"	80	0.944	0.4

* 60% solid in toluene at 25°C

3. 結果と考察

3.1 クリープ曲線と遅延スペクトル

種々の温度での実験結果は一例として PA について Fig. 1 に示したようになり、温度時間の換算則を用いて

Fig. 1 Creep curves for PA

* 三菱電機研究所(尼崎市南清水)

Table 2 Comparison of T_s , calculated from shift-factor ($\log a_{T_1T_2}$), and T_g , determined by creep characteristics for PA

Heating temp. 135°C						Heating temp. 200°C					
Heating time (hr)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	$\log a_{T_1T_2}$	T_s (°C)	T_g (°C)	Heating time (hr)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	$\log a_{T_1T_2}$	T_s (°C)	T_g (°C)
0	20	40	2.2	40	37.5	3	40	60	2.5	66	63
	40	60	1.5	40			60	80	1.7	67	
10	20	40	2.3	42	40.5	6	40	60	3.2	76	73
	40	60	1.6	45			60	80	2.2	78	
25	20	40	3.2	56	55	20	80	110	3.3	105	104
	40	60	2.2	60							
120	40	60	2.6	67	65.5	40	—	—	—	—	130
	60	80	1.7	70							

合成曲線にまとめることができた。この実験では多数の条件でつくられた試料間の差を知ることが主目的で、温度間隔はかなりあらく (20°C) 1 試片について 3 個の温度条件しか行なっていないので、シフト因子の温度依存性の厳密な検討はできなかったが、次に述べるように WLF 則は大体において成立すると考えてよさそうである。今、温度 T_1 と T_2 の間のシフト因子を $a_{T_1T_2}$ 、WLF 則の特性温度を T_s とすると次の関係がある。

$$\log a_{T_1T_2} = \log a_{T_1T_s} - \log a_{T_2T_s}$$

上式で左辺は実験から得られるから右辺に WLF 則を用いて T_s を求めることができる。その結果は PA について Table 2 に例示したようになり、各試片について二つのシフト因子は大体等しい T_s を与えた。またこのは後述する転移温度 T_g と良い併行関係にあることがわかった。長時間加熱した試片ではコンプライアンスが小さくなり、シフト因子の値の精度が悪くなり、この関係はあいまいになる。

各試片についての合成クリープ曲線を Fig. 2 に示した。ここで各合成曲線をまとめて図示するため、基準温度での実験値のない試片については WLF 則を仮定して、時間軸に対する位置づけを行なった。図でわかるように、いずれの場合もある時間の後に遅延弾性変形を終り、一定の平衡コンプライアンスを示すようになる。また加熱によりコンプライアンスは減少し、その分散域は高温または長時間の測定で観察

されるようになる。これから線型粘弾性の一般論によって遅延スペクトルを求めればよいわけで、ここでは Schwarzl-Stavermann の第 1 近似を用いた。結果は Fig. 3 のようになった。形についても若干問題がある

Heating times are shown on each curve in hr.

Fig. 2 Master creep curves

Fig. 3 Retardation spectra

が、この実験では測定範囲が限られていること、コンプライアンスの小さい範囲で測定の精度にやや不満があることのために、スペクトルの形について議論することはさしひかえ、その主要部の位置と強度について考えることにする。加熱によりスペクトルの主要部は遅延時間の長い側に移動し、またその強度は小さくなる。強度の減少は200°Cで著しく、また135°CではIよりPの方が著しい。このような差は加熱による硬化や劣化反応の種類や程度が異なることの反映と考えられる。形をも含めて、スペクトルの詳細と反応の内容の関係についてはさらに精密な実験を重ねることが必要であるが、ここでは、たとえばふつうに用いられる劣化というコトバをスペクトルの変化と対応させて議論しうる可能性が示されたと考えてよい。

この実験で得られた範囲の事柄は、転移温度と橋かけ密度というコトバにいかえて、より明瞭に議論できる。転移温度は分散の起る位置に関係し、橋かけ密度は平衡コンプライアンスの大きさに関係する。

3.2 転移温度と橋かけ密度

転移温度としては Tobolsky¹⁾ らの見解に従って T_d を採用することが時間尺度の影響をさける意味で望ましいが、この実験では活性化エネルギー極大の点を明確に示ることができなかったので次のような方法をとった。前述のように WLF 則がなりたつものとする合成曲線から逆にコンプライアンスの温度曲線をつくることができる。たとえば時間10秒におけるコンプライアンスを温度に対してプロットすると Fig. 4 のようになり、エネルギー弾性から転移域をへてエントロピー弾性を示す範囲へ移る様子がうかがえる。この曲線の変曲点の位置を転移温度と定めた。こうして求めた転移温度は、当然時間尺度によってかなり変化するが、試片相互の差はかなり明瞭であり、またここでは相対的な差または変化が重要であるということから、このような簡単な定め方をした。

橋かけ密度はゴム弾性の統計理論より次式を用いて算出した²⁾。

Heating times and transition temperatures are shown each curve.

Fig. 4 Compliance vs. temperature (10 sec)

$$f = RT\rho\left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2}\right)$$

ここで f は張力, α は伸長率で, $\alpha=2$ において $1/f$ に平衡コンプライアンスの値を入れ, ρ (橋かけ密度 mol/l) が求められる。

こうして求めた T_g と ρ の関係を調べてみると Fig. 5 のように ρ の対数と T_g はこの範囲では大体直線関係にあることがわかった。 ρ と T_g が式(1)の関係にあるものとして求めた a, b の値を図中に示した。

$$T_g = a \log(b\rho) \quad (1)$$

Fig. 5 Transition temperature vs. cross-linking density

図でわかるように ρ の T_g に対する寄与(a)は各試料に対して普遍的である。また試料相互の差(b)は容易にわかるように内部可塑化成分である脂肪酸基の量とよい相関関係にある。後者は凝集エネルギー密度と構成単位の剛直性(フェニル核)の寄与と考えられ, T_g に対するポリマー構成因子の影響として論ぜられてきたところとよく一致する⁹⁾。

このように T_g と ρ の間に規則的な関係が見出されたが, なぜ具体的に式(1)の形をとるか, すなわち, この関係を理論的に導くことには成功していないが, 一步下ってある事情の下ではこんな関係があっても不思議ではないという程度の, 背景についての考察を速度論的な観点から試みた。流動単位であるセグメントの飛躍頻度 J に Andrade-Eyring 型の式を仮定すると, 転移点はこれが測定的时间尺度に応じた一定値になる点であるから⁴⁾

$$J_g = A \exp \frac{-\Delta H_g}{RT_g} = \text{const} \quad (2)$$

ここで g という添字は転移温度での値を示すためにつけた。 A は定数, ΔH は見かけの活性化エネルギー, R は気体定数である。 ΔH_g の近似的表現として WLF 則から得られる $\Delta H_g = cT_g^2$ (c は比例定数)を用いると式(2)は次のようになる。

$$T_g = \frac{1}{c} \ln \frac{A}{J_g} \quad (3)$$

(2)と(3)の形式的な類似は明らかで, ρ は A と直接関係しているのではないかと考えられる。しかし, Andrade 型の式はポリマーの場合全く見かけのものであって A の物理的意味もあいまいである。そこででもっと真実に近い式として Bueche の考えた共同飛躍 Cooperative jump の過程に従って Fox ら⁵⁾ の導いた式(4)を用い同様の手続きを行なうと式(5)が得られる。

$$J = \left(\frac{kT}{h}\right) \left(\frac{E}{\alpha q RT}\right)^{\alpha q} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

$$T_g = \frac{\alpha q}{c} \ln \frac{E}{J_g} \quad (5)$$

ここで k はボルツマンの定数, h はプランクの定数, $\alpha = c/R$ で c はセグメントの比熱, q は共同するセグメントの数, E は温度に無関係な真の活性化エネルギーである。

(5)と(1)の形式的な対応が許されるとすると, われわれの実験の範囲では ρ の T_g に対する寄与は E を通じて現われるものと考えられ, ρ の影響が q を通じて現われる場合には ρ と T_g の間に直線的な関係も期待され, ρ の小さい範囲ではありうることであろう。したがって Loshaek ら⁶⁾ がスチレン-ジビニルベンゼン系に対して得た直線関係と必ずしも矛盾するものではない。

3.3 橋かけ反応

以上のような変化が加熱によって起り, その変化は主として ρ の変化によって説明されることが推定されたが, 次にやや化学的な興味から, 橋かけ反応というものを仮に想定してその速度を調べることににより, 反応について若干の情報を得ることを試みた。

ρ を加熱時間に対しプロットしてみると P を用いたか I を用いたかによって, それぞれ 1 本の線の上のり, 変性の脂肪酸基の種類や量によってはあまり変わらない。また I の方が P より ρ の増加速度が大きい。これらの事情は 135°C でも 200°C でも同様であった。

一般にポリマーを空气中で加熱した場合には 250°C くらいまでは, ヒドロペルオキシドの生成分解過程を含んで橋かけまたは分解が進むと考えられる。 ρ -時間曲線か

ら135°Cと200°Cで反応機構に大きな差がないとして求めた活性化エネルギーは、PとIに対しそれぞれ17.3および18.1kcal/molとなった。これはポリマーを空气中で加熱した場合のヒドロペルオキシドの生成に対し報告された値の範囲にある⁷⁾。次にPとIの差はそのカルボキシル基の位置から想像されるようにPは分子内環化を起しやすく、高分子量の一次鎖をつくらないこと、またいったんポリマーになってからも低分子化合物となって脱離しやすく、耐熱性が劣るといわれている⁸⁾。したがって ρ の増加速度の差は、Pは橋かけに逆向する分解が著しいため、差引きの ρ の増加速度が小さくでると考えるのが自然であろう。事情を非常に簡単化して、Iの分解はPに比べて少なく、IとPの速度の差は主として無水フタル酸の存在に基く分解が主であると考えて、この分解反応の活性化エネルギーを求めてみると18.5kcal/molとなって、やはり同程度の活性化エネルギーを持つ反応によって分解が起ることがわかる。

橋かけと切断反応の詳細については、さらに化学的な方法による実験との対比によって研究を進めねばならな

い。ここでは単に実験結果を整理し、将来への手がかりを示したにすぎないが、それらは従来認められてきた事実と一致した傾向を示すものである。

文 献

- 1) A. V. Tobolsky: "*Rheology*", **II**, 69 (Eirich 編, Academic Press, 1958)
- 2) P. J. Flory: "*Principles of Polymer Chemistry*" 469 (Cornell Univ. Press, 1953)
- 3) 植松市太郎: 工化, **59**, 750 (1956)
- 4) F. Bueche: *J. Chem. Phys.*, **20**, 1959 (1952)
- 5) T. G. Fox: "*Rheology*", **I**, 479 (Eirich 編, Academic Press, 1956)
- 6) S. Loshaek and T. G. Fox: *J. Polymer Sci.*, **15**, 371, 391 (1955)
- 7) D. Anderson: *J. Appl. Polymer Sci.*, **1**, 192 (1959)
- 8) F. G. Lum: *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1595 (1952); E. F. Glaston and F. G. Lum: *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1051 (1957)

Viscoelastic Properties of Alkyd Resin Films

By Koichi Shibayama*

Creep property of alkyd resin films were studied in the glass transition region. We consider the effects of heat aging on the transition temperature (T_g) and the crosslinking-density (ρ). An empirical relation, $T_g = a \log(b\rho)$ was found between T_g and ρ , where the parameter a is independent of resin compositions while b depends very reasonably on the composition. Kinetic aspects of the cross-linking reaction were also discussed.

* Research Laboratory Mitsubishi Electric Co. (Amagasaki-shi)