の硬化度測定法の一つになりうることを明らかにした。

付 記：本研究を行なうにあたり、ご指導を賜った当研究所長小枝幾久雄博士ならびに実験に協力された経遠敏郎、金子敏雄、谷本靖男の3君に感謝する。なお、示差熱分析にあたり機器のご便宜を与えられかつ有益なご助言をいただきました東京電機大学田島守隆氏に感謝する。本研究は、日本化学会第16年会(昭和38年4月、東京)で発表した。

文 献

1) 中島三喜男：高化，21，529(1964)

- 2) 伊藤勝彦：プラスチック，5，27(1954)
- 3) H. P. Wöhnsiedler：Ind. Eng. Chem., 45, 2307 (1953)
- 4) 小枝幾久雄：工化，60，1567(1957)
- 5) 秋田 務：強化プラスチック，4，235(1958)
- 6) 秋田 務：高化，17，733(1960)
- 7) 吉見直喜，山尾正義，河北雅之，田中誠之：工化，66，279(1963)
- 8) 中村儀郎：工化，64，150(1961)

Studies on Hardening of Amino Resins

II. Comparisons of "Formaldehyde Isolation Test" with Other Methods for Determining the Degree of Cure on Melamine-Formaldehyde Resin

By Mikio Nakajima*

Comparisons of "formaldehyde isolation test" with other methods for determining the degree of cure (the transition of Rockwell hardness with temperature, differential thermal analysis, the estimation of condensation water in hardened resin, etc.) were studied.

As the results, it has been found that the values obtained by "formaldehyde isolation test" are proportional to the amount of remaining methylol groups in hardened resin, and indicate the good correlation to the values obtained by the other methods.

Therefore, "formaldehyde isolation test" is useful for determining the degree of cure of hardened resins (in C-Stage).

第3報 メラミン樹脂の硬化度と硬化条件の関係および C-Stage における硬化の動力学

(1964年1月30日受理)

中 島 三 喜 男**

要 旨 C-Stage におけるメラミン樹脂の硬化度 ("ホルムアルデヒド溶出試験法" による値) と硬化条件の関係を、積層板を試料として研究した。さらに硬化の速度式を求め、見かけの硬化の活性化エネルギーが得られた。なお、触媒の硬化温度および時間に対する影響が定量的に求められた。得られた主な実験式は次のとおりである。

$$\begin{aligned}
 C = \text{const. のとき}, & \quad F(tT^a)^{k_1} = k_2 \\
 t_c = \text{const. のとき}, & \quad F(T_c \cdot C^a)^{k_1'} = k_2' \\
 T_c = \text{const. のとき}, & \quad F(C \cdot t_c^{a'})^{k_1''} = k_2'' \\
 & \quad F\{t_c(T_c \cdot C^a)^\beta\}^\gamma = \bar{\sigma} \\
 -\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_T = KF^n, & \quad K = k_1 \cdot k_2^{-\frac{1}{k_1}} \cdot T^a, \quad n = \frac{k_1 + 1}{k_1}
 \end{aligned}$$

(ただし、 F : 硬化度、 T : 硬化温度、 t : 硬化時間、 C : 触媒添加量、 $a, a', a'', k_1, k_1', k_1'', k_2, k_2', k_2'', \alpha, \beta, \gamma, \bar{\sigma} = \text{const.}$)

* Nippon Carbide Industries Co., Inc., Tokyo Research Laboratory (615 Kamiikegami-machi, Ōta-ku, Tokyo)

** 日本カーバイド工業株式会社東京研究所(東京都大田区上池上町 615)

1. 緒 言

メラミン樹脂（一般にはアミノ樹脂）の硬化反応（縮合反応）の動力学的研究は、従来溶液反応について行なわれてきた^{1)~5)}。熱硬化性樹脂一般についてみても、せいぜい B-Stage までの硬化についての研究⁶⁾が行なわれているにすぎず、C-Stage の硬化に関しては報告も少ない。

これは、C-Stage においては、樹脂の適当な分析法がなく、その硬化度を定量化することの困難性に原因があったからと考えられる。

著者は、さきにメラミン樹脂について、C-Stage の硬化度測定法として、“ホルムアルデヒド溶出試験法”^{7),8)}を提唱した。

本報では、この方法で硬化度を測定することにより、樹脂の硬化条件と硬化度の関係を定量的に研究し、さらに C-Stage における硬化を動力学的に取り扱った結果について述べる。

2. 実験および結果

2.1 樹脂の硬化度と硬化時間および硬化温度の関係

2.1.1 試 料

- 基材 第1報⁷⁾に同じ。
- 樹脂 第1報に同じ。
- レジンシートの製造 第1報に同じ。ただし樹脂液の pH は 8.8 (TB) で、得られたレジンシートの樹脂附着量は 64.9%、揮発分 (150°C, 10 min の乾燥減量) は 5.10% であった。

d) 積層板の成形 上記レジンシートを 21 枚積層(直交)し、硬化温度 140~160°C、硬化時間 10~60 min、成形圧 55 kg/cm² の条件で成形した。解板は所定時間後直ちに行なった。板の厚さは約 1.5 mm である。

2.1.2 試料の硬化度の測定

硬化度の測定は、“ホルムアルデヒド溶出試験法”によった(詳細は第1報参照)。

ホルムアルデヒドの溶出条件は、次のとおりである。

試験片の大きさ, 30×50 mm

0.95% 硫酸, 50 ml 使用。

溶出温度および時間, 100°C, 10 min

溶出ホルムアルデヒドをヨード法で定量。

2.1.3 実験結果および考察

硬化時間 (t min) と、ホルムアルデヒド溶出量 (F mg/100 cm²) の関係を、硬化温度 (T °K) をパラメーターにして Fig. 1 に示した。

この図から、樹脂の硬化は、硬化温度が高いほどまた、硬化時間が長いほど進んでいることがわかる。

次にこの図から、 F をパラメーターにして、硬化時間

Fig. 1. F vs. curing time.

Fig. 2. $\log t$ vs. $\log T$.

と硬化温度の関係を求めると Fig. 2 が得られる。したがって、両者の間には、 $F = \text{const.}$ になるとき、次の実験式が成立する*1。

$$t \cdot T^a = b \quad (1)$$

(ここに $a, b = \text{const.}$)

ここで、 $(t \cdot T^a)$ なる量は、硬化度を表わす量であることがわかる。そこで $(t \cdot T^a)$ とその t, T における F の値を 両対数グラフにプロットすると、Fig. 3 が得られた。

Fig. 3. $\log F$ vs. $\log (t \cdot T^a)$.

*1 ただし、たとえばフェノール樹脂などの硬化反応で、反応量が反応時間と直線関係を示す範囲内では、反応温度 (T) と反応時間 (t) の間に、 $\log t \propto 1/T$ の関係が認められている^{10),11)}。

この図から、次式が得られる。

$$\log F = -k_1 \log (t \cdot T^a) + \log k_2 \quad (2)$$

$$\therefore F(t \cdot T^a) k_1 = k_2 \quad (3)$$

(ただし $k_1, k_2 = \text{const.}$)

すなわち、樹脂の硬化度をホルムアルデヒド溶出量 (F) で表わすとき、その値と硬化時間および硬化温度の間には (3) 式の関係があることを知った。

2.1.4 硬化の速度式および硬化の見かけの活性化エネルギー

硬化の速度式は (3) 式から誘導される。すなわち、

$$F = k_2 \cdot T^{-a k_1} \cdot t^{-k_1} \quad (3')$$

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_T = K \cdot F^n \quad (4)$$

ただし、

$$K = k_1 \cdot k_2^{-\frac{1}{k_1}} \cdot T^a \quad (5)$$

$$n = \frac{k_1 + 1}{k_1} \quad (6)$$

(4) 式左辺は、硬化温度一定なときの F の減少速度であって、 F は未硬化の残存メチロール基量に平行な値である⁹⁾ から、結局 (4) 式は硬化の速度式といえることができる。 K は硬化速度定数に相当する値である。

次に、Fig. 2, 3 から a, k_1 の値を、さらに計算から k_2 の値を求め、 T が 413, 423, 433°K のときの K を (5) 式から計算すると、Table 1 に示すような値が得られる。

Table 1. Values of constant on equation (3) and (5).

T (°K)	a	k_1	k_2	$K \times 10^3$
413	23.97	1.578	6.786×10^{102}	6.62
423	"	"	"	11.69
433	"	"	"	20.53

$\log K$ と $1/T$ の Arrhenius plot (Fig. 4) から、硬化の見かけの活性化エネルギーを求めると、20.5 kcal/mol の値が得られた。これは溶液状態における初期縮合反応 (メチレン化反応) の活性化エネルギー 21 kcal/mol とほぼ同程度の値である⁹⁾。

2.2 樹脂の硬化度と硬化温度および触媒添加量の関係 (硬化時間一定なる場合)

2.2.1 試料

基材および樹脂は、2.1 節と同じものを使用した。触

Fig. 4. Apparent rate constant of curing vs. $1/T$.

媒 (キアタニット A-日東化学工業製) は、基材含浸の際樹脂液に添加して用いた。

含浸は手で行ない、乾燥は 70°C で 10~15 min 行なった。

得られたレジンシートの樹脂付着量は 68.2~70.9%、揮発分は 7.7~11.9% であった。

積層板の成形は、前節と同様であるが、硬化時間および成形圧をそれぞれ 15 min および 60 kg/cm² で一定とし、硬化温度および触媒添加量の異なる試料を調整した。

2.2.2 試料の硬化度の測定

2.1.2 における 0.95% 硫酸の代わりに、3.03% 硫酸を用いた以外は全く同様に行なった。

2.2.3 実験結果および考察

触媒添加量 (樹脂液中の樹脂固形分 100 部に対する添加量 ml) とホルムアルデヒド溶出量 (硬化度) の関係を、硬化温度をパラメーターにして示したものが Fig. 5 である。

Catalyst: CATANITTO-A (NITTO Chemicals)
Curing time (min): 15
Curing temp. (°K): 1: 393, 2: 403, 3: 413, 4: 423

Fig. 5. F vs. C .

この図から、 F をパラメーターにして硬化温度 (T_c) と触媒添加量 (C) の関係を、両対数グラフにプロットすると、Fig. 6 が得られる。

Fig. 6. $\log C$ vs. $\log T_c$.

Fig. 6 から、次式 (7) が成立することがわかる。

$$C \cdot T_c^{\dot{a}} = \dot{b} \quad (7)$$

次に前節と同様にして、 $(C \cdot T_c^{\dot{a}})$ とその C , T_c における F の値を両対数グラフにプロットすれば、Fig. 7 が得られた。

Fig. 7. $\log F$ vs. $\log (C \cdot T_c^{\dot{a}})$.

この図から次式 (8) を得る。

$$F(C \cdot T_c^{\dot{a}})^{\dot{k}_1} = \dot{k}_2 \quad (8)$$

(ただし $\dot{a}$, $\dot{k}_1$, $\dot{k}_2 = \text{const.}$)

この関係から、硬化時間一定 (ここでは 15 min) なるとき、任意の硬化度を有する積層板の硬化条件 (触媒量と硬化温度) を求めることができる。

Fig. 6, 7 から $\dot{a}$ および $\dot{k}_1$ を求め、(8) 式に代入して $\dot{k}_2$ を求めたときの値を Table 2 に示す。

(8) 式における F の値は、3.03% 硫酸を用いて溶出を行なったときのものであった。そこで前節と同じ

Table 2. Values of constant on equation (8) and (11).

$\dot{a}$	2.137×10	$\dot{a}'$	4.679×10^{-2}
$\dot{k}_1$	8.226×10^{-1}	$\dot{k}_1'$	1.758×10
$\dot{k}_2$	2.613×10^{47}	$\dot{k}_2'$	1.219×10^{47}

$$\dot{a}' = 1/\dot{a}, \quad \dot{k}_1' = \dot{a}\dot{k}_1, \quad \dot{k}_2' = \dot{k}_2/p, \quad t_c = 15 \text{ (min)}$$

0.95% 硫酸を用いたときの F の値に換算してみる。

今、硬化度の異なる 3 種の試料の、水、0.95% 硫酸および 3.03% 硫酸によるホルムアルデヒド溶出量 (いずれも 100°C で 10 min 間溶出) の値を、酸濃度 (濃度 0 を水とする) に対してプロットすれば、Fig. 8 が得られる。

Fig. 8. F vs. acid concentration of solution.

この図からわかるように、酸濃度とホルムアルデヒド溶出量はそれぞれの試料について直線関係があり、またいずれの硬化度の試料も、その直線は -0.87^{*2} の点に収れんするから、次の実験式が成立する。

すなわち、3.03% 硫酸で溶出したときのホルムアルデヒド溶出量を f 、0.95% 硫酸で溶出したときのそれを F とすれば、

$$\frac{f}{F} = \frac{3.03 - (-0.87)}{0.95 - (-0.87)} = 2.14 = p \text{ (const.)} \quad (9)$$

$$\therefore f = p \cdot F \quad (10)$$

そこで (8) 式の F の代わりに f を代入すると、ホルムアルデヒドの溶出試験を 0.95% 硫酸で行なったときの関係式が得られる。すなわち (8') 式を得る。

$$p \cdot F(C \cdot T_c^{\dot{a}})^{\dot{k}_1} = \dot{k}_2$$

$$F(C \cdot T_c^{\dot{a}})^{\dot{k}_1} = \frac{\dot{k}_2}{p} \quad (8')$$

2.3 樹脂の硬化度と触媒添加量および硬化時間の関係 (硬化温度一定なる場合)

前節の (8') 式は、次のごとく変形できる。

*2 本実験に使用した樹脂の場合の値であって、樹脂が異なれば、当然異なる値となる。

$$F(C^{\frac{1}{a}} \cdot T_c) \dot{a} k_1 = \frac{\dot{k}_2}{p} \quad (8'')$$

ここで、 $1/\dot{a}=a'$ 、 $\dot{a}k_1=k_1'$ 、 $\dot{k}_2/p=k_2'$ とおけば、(11) 式を得る。

$$F(T_c \cdot C^{a'})^{k_1'} = k_2' \quad (11)$$

(11) 式の定数 (a' 、 k_1' 、 k_2') の値は Table 2 に示した。

2.1 節において、触媒一定 (特に使用せず、樹脂液の pH のままのとき) になるとき、次の関係があることを知った。

$$F(t \cdot T^a)^{k_1} = k_2 \quad (3)$$

(3) および (11) 式から類推すれば、硬化温度一定なる場合は、次式 (12) の成立が予想できる (t_c は触媒使用時の硬化時間)。

$$F(C \cdot t_c^{a'})^{k_1''} = k_2'' \quad (12)$$

(ただし a'' 、 k_1'' 、 $k_2'' = \text{const.}$)

2.4 樹脂の硬化度と硬化時間、硬化温度および触媒添加量の関係

上述のごとくして得た (3)、(11)、(12) 式から、ある硬化度を示す F の値は、硬化温度 (T)、硬化時間 (t)、触媒添加量 (C) をそれぞれ対数目盛で示した 3 次元の図において、Fig. 9 のごとき平面上にあることが理解できる。

Fig. 9. Surface showing the degree of cure (F).

F の値が変われば、この平面は $t \sim C$ 軸に垂直方向に平行移動することが容易にわかる。

2.5 硬化温度に対する触媒の効果

触媒を使用する場合の主たる目的は、硬化温度を低下せしめること、あるいは硬化時間を短縮することなどにある。

本節では、触媒の硬化温度に対する寄与について検討する。

Fig. 10.

Fig. 10 において、今、任意の硬化度 F の面を考える。触媒の添加がない場合、 D 、 D' の直線は

$$F(t \cdot T^a)^{k_1} = k_2$$

で与えられる (T , t 軸は実際には $C=0.2$ の点で交わっている。たとえば (8') 式 ($t_c=15$ の場合)) において、 $F=22.2$ 、 $C=0.2$ のとき $T_c=273+157.5$ の値が得られる。

(3) 式において、 $F=22.2$ 、 $t=15$ のとき、 $T=273+154.2$ の値が得られる。すなわち、Fig. 11 のように、触媒なしの場合の $t \sim T$ の関係を示す面が C 軸の 0.2 の点を切っているとすれば、 $F=22.2$ の面が $t=15$ において T 軸を切る点は、 $C \sim T_c$ の関係式から求めたときと、 $t \sim T$ の関係式から求めたときと、ほぼ一致した値を示すことになる。このことは、 C 軸の約 0.2 の点で、 T 軸と t 軸が交わっていることを示している)。

Fig. 11.

触媒添加量が C になるとき、硬化温度 (T_c) と硬化時間の関係は、直線 AA' で示される。すなわち AA' の $t \sim T$ 面への透視 BB' で示される。この直線は明らかに DD' に平行であるから、次式で表わすことができる。

$$F\{t \cdot (T_c + \Delta T)^a\}^{k_1} = k_2 \quad (13)$$

(ただし $\Delta T = T - T_c$)

F の面は, F の値が変わるとき $C \sim t$ 面に垂直に平行移動するのであるから, C が一定のときは F の値に関係なく BB' と DD' の直線の距離は常に一定である。

したがって, BD の距離を l とすれば,

$$l = \log T - \log T_c = \log m$$

とおくことができる。すなわち, (14) 式を得る。

$$\frac{T}{T_c} = m, \quad \text{あるいは} \quad T_c = \frac{T}{m} \quad (14)$$

また, $T_c + JT = T$ であって, (14) 式から $T = mT_c$ であるから, (13) 式は次のように改められる。

$$F\{t(mT_c)^a\}^{k_1} = k_2 \quad (15)$$

すなわち, 触媒を C だけ添加したときは, 触媒を使用しないときの硬化温度の $1/m$ の温度で同じ硬化度を得ることができることが明らかになった。

次に実際に m の値を計算してみよう。

(8) 式において ($t=15$ のとき成立), Table 2 に示した定数の値を用い, $F=22.2$, $C=0.3$ のときの T_c を計算すれば, $(273+150.1)$ となる。

また, (3) 式において $F=22.2$, $t=15$ のときの T を計算すれば, $(273+154.2)$ となる。したがって, $m = (273+154.2)/(273+150.1) = 1.0097$ を得る。同様にし、触媒量を変えた場合の m の計算値を Table 3 に示す。

Table 3. Catalyst effect on curing temperature.
(When curing time is constant and the degree of cure reaches constant value)

C	m^*
0	1
0.3	1.0097
0.5	1.034
0.7	1.0557

* $m = T/T_c$

T_c : Curing temperature when catalyst is added in varnish

Catalyst: CATANITTO-A (Nitto Chemicals)

2.6 樹脂の硬化度 (F), 硬化温度 (T_c), 硬化時間 (t_c) および触媒量 (C) の関係

$C=C_0=0$ のとき,

$$F(t \cdot T)^{k_1} = k_2 \quad (3)$$

$t_c = t_0 = 15$ のとき,

$$F(T_c \cdot C a')^{k_1'} = k_2' \quad (11)$$

$C=C$ のとき,

$$F\{t_c(mT_c)^a\}^{k_1} = k_2 \quad (15')^{*3}$$

$$m = \frac{T}{T_c} \quad (14)$$

上記実験式の成立することは, すでに述べた。

(3) 式より,

$$T = (k_2 \cdot F^{-1} \cdot t_0^{-k_1})^{\frac{1}{ak_1}} \quad (16)$$

(11) 式より,

$$T_c = (k_2' \cdot F^{-1} \cdot C^{-a'k_1'})^{\frac{1}{k_1'}} \quad (17)$$

(16), (17) 式を (14) 式に代入し整理すれば,

$$m = k_2^{\frac{1}{ak_1}} \cdot k_2'^{-\frac{1}{k_1'}} \cdot F^{\frac{1}{k_1'} - \frac{1}{ak_1}} \cdot t_0^{-\frac{1}{a}} \cdot C a' \quad (18)$$

(18) 式を (15') 式に代入し整理すれば,

$$F\{t_c(T_c \cdot C a')^a\}^{\frac{k_1'}{a}} = k_2' \cdot t_0^{\frac{k_1'}{a}} \quad (19)$$

すなわち, F , t_c , T_c および C の関係式が得られた。さらに (19) 式は次のごとく整理できる。

$$F\{t_c(T_c \cdot C a')^\beta\}^r = \delta \quad (20)$$

(ただし $\alpha, \beta, \gamma, \delta = \text{const.}$)

α, β, γ および δ の計算値を Table 4 に示す。

Table 4. Values of constant on equation (20) and (12').

α	4.679×10^{-2}	a''	8.913×10^{-1}
β	2.397×10	k_1''	8.228×10^{-1}
γ	7.333×10^{-1}	k_2''	9.162×10
δ	8.882×10^{47}	$T_c = 413$ (°K)	

(20) 式において, $T_c = T_0 (= \text{const.})$ において整理すれば,

$$F(C \cdot t_c a'')^{k_1''} = k_2'' \quad (12')$$

なる (12) 式と同じ形の実験式が誘導され, a'' , k_1'' および k_2'' の値は容易に計算できる。 $T_c = 413$ のときの値を Table 4 に示す。

2.7 硬化時間に対する触媒の効果

触媒を使用すれば, 同一硬化時間で同一硬化を得たい

*3 (15) 式において t の代わりに t_c を用いた式を (15') 式とする。

Table 5. Comparison of F observed with F calculated from equation (3) and (20).

	Curing condition			F	f	F	f
	Temp. (°K)	Time (min)	Catalyst (%)	(Calculated)		(Observed)	
Equation (3)	418	20	0	42.90	91.81	—	93.6
	443	10	0	14.27	30.54	—	27.2
Equation (20)	403	15	1.0	19.62	41.98	—	42.0
	423	15	0.5	14.83	—	16.0	—

f : Formaldehyde isolated into 3.03% H_2SO_4

F : Formaldehyde isolated into 0.95% H_2SO_4 (at 100°C, for 10 min)

場合に、硬化温度を低下することができ、あるいは同一硬化温度で目的を達するには硬化時間を短縮することの可能なことは良く知られている。

硬化温度に対する触媒の効果はすでに、2.5 節で述べたとおりで、硬化時間一定なとき、同一硬化度 (F) を得るに要する触媒の添加がないときの硬化温度 (T) と、触媒添加量 (C) のときの硬化温度 (T_c) の比 m は、一般に 2.6 節 (18) 式で示される。

本節では、硬化時間に対する触媒の効果を示す一般式を求める。

(3) 式 $F(t \cdot T^a)k_1 = k_2$ から、

$$t = k_2 k_1^{-1} \cdot F^{-1} k_1^{-1} \cdot T^{-a} \quad (21)$$

また、(20) 式 $F\{t_c(T_c \cdot C^a)^{\beta}\}^{\gamma} = \delta$ から

$$t_c = \frac{1}{\delta^{\frac{1}{\gamma}}} \cdot F^{-\frac{1}{\gamma}} k_1^{-\frac{1}{\gamma}} \cdot T_c^{-\beta} \cdot C^{-\alpha\beta} \quad (22)$$

今、硬化温度一定なとき、同一硬化度 (F) を得るに要する硬化時間 t および t_c の比を求めるのであるから (21) 式および (22) 式において $T = T_c = T_1$ とおき、それぞれ両辺の比を計算する。

$$p = \frac{t}{t_c} = k_2 k_1^{-1} \cdot \delta^{-\frac{1}{\gamma}} \cdot F^{-\frac{1}{\gamma}} k_1^{-\frac{1}{\gamma}} \cdot T_1^{\beta-a} \cdot C^{\alpha\beta}$$

ここで、 $\alpha = a'$, $\beta = a$, $\gamma = k_1'/a$, $\delta = k_2' \cdot t_0 k_1'/a$ なるゆえ

$$p = k_2 k_1^{-1} \cdot k_2' k_1'^{-1} \cdot t_0^{-1} \cdot F k_1'^{-1} k_1^{-1} \cdot T_1^{a-a'} \cdot C^{aa'} \quad (23)$$

ここに得られた (23) 式は、触媒添加量 C となるとき、硬化度 F を得るには、触媒を使用しないときの $1/p$ の時間で硬化可能なことを示している。

3. 応 用 例

一般式 ((20) 式) および触媒を添加しない場合の実験式 ((3) 式) から計算によって求めた樹脂の硬化度と、その

硬化条件下で成形した試料 (成形圧, 55~60 kg/cm²) の実測値を比較すると、Table 5 のようになる。

この表からわかるように、実験式から求めた硬化度と、実測値は良く一致する。したがって、この実験式を用いて任意の硬化度を得る硬化条件を推定することができる。

4. 樹脂の硬化度と硬化温度、硬化時間および触媒添加量の関係を示すグラフ

座標軸に T , t および C の対数を目盛れば、 F なる硬化度を示す面は、Fig. 12 のごとき平面になることは既述した。今、 $F=25$ および 40 の面が各軸を切る点を (20) 式から計算して同図に示した。

Fig. 12. Relation among curing conditions (temperature, time and catalyst added in varnish).

5. 実験式のとまとめ

$$1) \quad C = \text{const.}, \quad F(t \cdot T^a)k_1 = k_2 \quad (3)$$

$$C=0 \text{ のとき, } a=2.397 \times 10, \quad k_1=1.578, \\ k_2=6.786 \times 10^{102}$$

$$2) \quad t_c = \text{const.}, \quad F(T_c \cdot C^a)k_1' = k_2' \quad (11)$$

$$t_c=15 \text{ のとき, } a'=4.679 \times 10^{-2}, \\ k_1'=1.758 \times 10, \quad k_2'=1.219 \times 10^{47}$$

$$3) \quad T_c = \text{const.}, \quad F(C \cdot t_c^{a''})^{k_1''} = k_2'' \quad (12)$$

$$T_c = 413 \text{ のとき}, \quad a'' = 8.913 \times 10^{-1}, \\ k_1'' = 8.228 \times 10^{-1}, \quad k_2'' = 9.162 \times 10$$

$$4) \quad \text{一般式}, \quad F\{t_c(T_c \cdot C^a)^{\beta}\}^{\gamma} = \delta \quad (20)$$

$$\alpha = 4.679 \times 10^{-2}, \quad \beta = 2.397 \times 10, \\ \gamma = 7.333 \times 10^{-1}, \quad \delta = 8.882 \times 10^{47}$$

5) 硬化温度に対する触媒の効果

$$\frac{T}{T_c} = k_2 \frac{1}{a k_1} \cdot k_2' \frac{1}{k_1'} \cdot F \frac{1}{k_1'} \frac{1}{a k_1} \cdot t_0^{-\frac{1}{a}} \cdot C a' \quad (18)$$

$$(t_0 = 15)$$

6) 硬化時間に対する触媒の効果

$$\frac{t}{t_c} = k_2 \frac{1}{k_1} \cdot k_2' \frac{1}{k_1'} \cdot t_0^{-1} \cdot F \frac{1}{k_1'} \frac{1}{k_1} \cdot T a - a' \cdot C a a' \quad (23)$$

F : ホルムアルデヒド溶出量 (0.95% 硫酸, 100°C, 10 min), (mg/100 cm²)

T, T_c : それぞれ, 触媒なしのときと触媒添加のときの硬化温度 (°K)

t, t_c : それぞれ, 触媒なしのときと触媒添加のときの硬化時間 (min)

C : 触媒キアタニット A のワニス中への添加量 (樹脂固形分 100 部に対する ml)

定数の値はもちろん実験に使用した樹脂 (ニカレジン S-260) の場合に適用される。

一般式の成立範囲は、大体次のように考えられる。

$$T(T_c) = 393 \sim 433$$

$$t(t_c) = 10 \sim 60$$

$$C = 0.2 \sim 1.4$$

レジンシートの樹脂付着量: 65~75%

積層板の厚さ: ca. 1.5 mm

6. 総 括

(1) メラミン樹脂 (ニカレジン S-260—日本カーバイド製—) の C-Stage における硬化を“ホルムアルデヒド溶出試験法”を用いて検討した。

(2) 触媒量一定なる場合, 硬化度, 硬化温度および硬化時間の間の実験式を得た。この式から硬化の速度式を誘導し, 硬化の速度定数と硬化温度の Arrhenius plot から, 硬化の活性化エネルギーとして約 20.5 kcal/mol の値を得た。

(3) 硬化時間一定なる場合, 硬化度, 硬化温度およ

び触媒添加量の間の実験式を得た。

(4) 硬化温度一定なる場合, 硬化度, 硬化時間および触媒添加量の間の実験式を類推した。

(5) さらに, 硬化度と硬化条件** (温度, 時間および触媒量) の間の実験式を得た。この式から任意の硬化度を与える硬化条件ないしは適正硬化度*⁵を得るための硬化条件を選定することができる。

(6) 触媒は, 硬化に際して, その硬化温度あるいは硬化時間に影響するところが大きいことはよく知られている。

その影響の程度を定量的に示す実験式を求めた。

以上のごとく, 従来取扱いの困難であった C-Stage における樹脂の硬化度を, 硬化条件との定量的関係に導き, 動力学的取扱いをも可能にすることができた。

これらの結果は, 積層板に限らず, メラミン樹脂成形物に対しても適用できると考えられる。

尿素樹脂 に対して, “ホルムアルデヒド溶出試験法”を適用するには, 温和な溶出条件を選ぶことが必要と考えられるが, その検討は今後の問題としたい。

付 記: 本研究を行なうにあたり, ご指導を賜った当研究所長小枝幾久雄博士ならびに実験に協力された経遠敏郎, 金子敏雄, 川田保の 3 君に感謝する。なお, 本研究は, 第 13 回熱硬化性樹脂講演討論会 (昭和 38 年 10 月, 東京) で発表した。

文 献

- 1) 小方芳郎, 岡野正弥: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5728 (1952)
- 2) 小枝幾久雄: 高化, **16**, 62 (1959)
- 3) 祖父江寛, 村上謙吉: 高化, **9**, 454 (1952)
- 4) Smets, Borzee: *J. Polymer Sci.*, **8**, 371 (1952)
- 5) 垣内 弘: 「尿素樹脂 (高分子文庫 19)」, 高分子化学刊行会 (昭和 35 年)
- 6) たとえば, 鶴田四郎, 飯島貞善: 工化, **58**, 534 (1955)
- 7) 中島三喜男: 高化, **21**, 529 (1964)
- 8) 中島三喜男: 高化, **21**, 538 (1964)
- 9) 小枝幾久雄: 工化, **60**, 1567 (1957)
- 10) たとえば, 鶴田四郎, 小鹿野うた: 工化, **58**, 474 (1955)
- 11) たとえば, 井本 稔, 垣内 弘: 高化, **5**, 117 (1948)

*⁴ 成形圧は, 硬化に対して影響は少ない (第 1 報)。

*⁵ 適正硬化度におけるホルムアルデヒド溶出量については, 別に報告する。

Studies on Hardening of Amino Resins

III. Relations between the Degree of Cure of Melamine-Formaldehyde Resin and the Curing Conditions, and Kinetics of Condensation at C-Stage

By Mikio Nakajima*

The relations between the degree of cure (the value obtained by "formaldehyde isolation test") and the curing conditions were studied on melamine-formaldehyde resin laminates.

The rate equation for hardening of resin in C-stage was proposed and the apparent activation energy was ca. 20.5 kcal/mol.

Further, the effect of catalyst on curing temperature and time was studied quantitatively. Main experimental equations were shown below.

$$F(t \cdot Ta)^{k_1} = k_2 \quad (C = \text{const.})$$

$$F(T_c \cdot Ca')^{k_1'} = k_2' \quad (t_c = \text{const.})$$

$$F(C \cdot t_c a'')^{k_1''} = k_2'' \quad (T_c = \text{const.})$$

$$F\{t_c(T_c \cdot C^\alpha)^\beta\}^\gamma = \delta$$

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_T = KF^n \quad \left(n = \frac{k_1 + 1}{k_1}, \quad K = k_1 \cdot k_2^{-1} \cdot Ta\right)$$

$$\frac{T}{T_c} = k_2^{\frac{1}{a k_1}} \cdot k_2'^{-\frac{1}{k_1'}} \cdot F^{k_1'} k_1'^{-\frac{1}{a k_1}} \cdot t_0^{-\frac{1}{a}} \cdot Ca' \quad (t = \text{const.})$$

$$\frac{t}{t_c} = k_2^{k_1} \cdot k_2'^{-\frac{a}{k_1'}} \cdot F^{k_1'} k_1'^{-\frac{a-1}{k_1}} \cdot t_0^{-1} \cdot Ta^{-a'} \cdot Caa'$$

The notations are

F : degree of cure (mg/100 cm²)

$T, (T_c)$: curing temperature (°K), (when using catalyst)

$t, (t_c)$: curing time (min), (when using catalyst)

C : catalyst added in varnish (%)

$a, a', a'', k_1, k_1', k_1'', k_2, k_2', k_2''$,

$\alpha, \beta, \gamma, \delta, t_0$: const.

* Nippon Carbide Industries Co., Inc., Tokyo Research Laboratory (615 Kamiikegami-machi, Ōta-ku, Tokyo)