〔16~17〕 アミノ樹脂の硬化に関する研究

第4報 C-Stage におけるメラミン樹脂の硬化速度定数と結合ホルムアルデヒドモル比の関係

(1964年9月8日受理)

中島三喜男*

要 旨 メラミン樹脂の溶液状態における初期縮合反応に関しては、すでに詳細な研究が見られるが、C-Stage における硬化反応についての報告はほとんどない。本報では、樹脂の C-Stage における硬化速度定数と樹脂の結合ホルムアルデヒドのモル比の関係について検討した。C-Stage 樹脂の硬化度測定は、著者の報告した“ホルムアルデヒド溶出試験法”によった。また、硬化の速度式は第3報に示した方法から求めた。その結果、溶液状態における初期反応の場合と同じく低モル比の樹脂の方が硬化速度定数が大きいことが認められた。なお、積層板の成形においては、一般に所定時間熱圧後、加圧下で室温付近まで冷却して積層板を取り出すが、この冷却過程にも樹脂の硬化は進行する。本報では、上述の冷却過程での硬化についての取扱方についても明らかにした。

1. 緒 言

メラミン樹脂の硬化反応(メチレン化反応)速度に及ぼす結合ホルムアルデヒドモル比の影響は、初期縮合反応に関しては小枝¹⁾によって詳細に報告された。また、Horst Michaud²⁾の報告もある。吉見³⁾らは、ガスクロマトグラフィーなどを用い、硬化反応機構の考察を行っている。しかし、C-Stage における硬化反応を速度論的に検討した例はほとんど報告されていない。

著者は、C-Stage におけるメラミン樹脂の硬化度測定法⁴⁾として、“ホルムアルデヒド溶出試験法”を用い、硬化速度と樹脂の結合ホルムアルデヒドモル比の関係を検討した。

また、一般に積層板の成形においては、所定時間の熱圧後、加圧下で室温付近まで冷却して積層板を取り出すが、この冷却過程にも樹脂の硬化は進行する。

本報では、冷却過程での硬化の進行度を求める取扱についても述べる。

2. 理 論

メラミン樹脂の C-Stage における硬化速度に対する結合ホルムアルデヒドモル比の影響を検討するために、まず、それぞれのモル比の樹脂の硬化速度定数を求めてみる。

一定モル比の樹脂については、樹脂の硬化度(ホルムアルデヒド溶出試験法によって得られる値 F)と樹脂の硬化条件(時間 t , 温度 T)の間には、(1)式が成立し、その式から硬化の速度式として(2)式が誘導されることはすでに報告⁵⁾した。

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

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_T = K \cdot F^n \quad (2)$$

ただし、

$$K = k_1 \cdot k_2 \cdot \frac{1}{k_1} \cdot T^a \quad (3)$$

$$n = \frac{k_1 + 1}{k_1} \quad (4)$$

$$a, k_1, k_2: \text{const.}$$

したがって、見かけの速度定数 K の値を種々の結合モル比の樹脂について求めることによって、樹脂の結合ホルムアルデヒドモル比と硬化速度定数の関係を得ることができる。(3)式を変形すれば、(5)式を得る。

$$K = k_1(k_2 \cdot T^{-a \cdot k_1})^{\frac{1}{k_1}} \\ = k_1 \cdot k_3 \cdot \frac{1}{k_1} \quad (5)$$

ただし、

$$k_3 = k_2 \cdot T^{-a \cdot k_1} \quad (6)$$

次に(1)式から、(7)式が求められる。

$$\log F = -k_1 \log t + \log k_3 \quad (7)$$

すなわち、硬化温度一定なとき、 $\log F$ と $\log t$ は直線関係にあるはずであり、その直線の傾斜から k_1 を求めることができる。したがって、(7)式から計算で k_3 が得られる。

k_1 および k_3 の値を(5)式に代入すれば、見かけの速

* 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)

度定数 K の値を計算することができる。

この K の具体的な意味は、(2) 式から明らかなように、 F の減少速度定数である。 F は第 2 報⁶⁾ に述べたように、硬化樹脂中の残存メチロール基の量に比例する値であり、樹脂の硬化度を示す値であるが、モル比の異なる樹脂の硬化度を F の値で直接比較することは困難である。なぜならば、化学的硬化度、すなわち、樹脂中のメラミン 1 モルあたりのメチレン結合のモル数 (L_m) が同一であっても、樹脂の最初の全結合ホルムアルデヒドモル比が異なれば当然、残存メチロール基 (全結合ホルムアルデヒドとメチレン結合との差) の量は異なり、したがって“ホルムアルデヒド溶出試験法”で定量されるホルムアルデヒド量 (F) は異なるからである (Fig. 1 参照)。

したがって、モル比の異なる樹脂の硬化速度を比較するにあたっては、 L_m に関する速度式の速度定数で比較することが妥当であると考えられる。

1 (○): M 1.60 F , 2 (×): M 2.01 F ,
3 (△): M 2.97 F , 4 (●): M 3.71 F

Isolating condition for formaldehyde: 3.03% H_2SO_4 , 100°C, 10 min

Fig. 1. The amount of formaldehyde isolated (F) vs. degree of cure (L_m).

ところで、モル比の異なる樹脂の L_m と F の関係は Fig. 1 (第 2 報, Fig. 10 参照) のようである。一定モル比の樹脂についてみれば、 L_m と F の間には直線関係があることがわかる。すなわち、Fig. 2 の模式図からも明らかなように、それぞれのモル比の樹脂について次式が成立する。

$$L_m = -\alpha \cdot F + \beta \quad (8)$$

(ただし α, β : const.; $\alpha = \tan \theta$)

Fig. 2. Relative degree of cure (L_m) vs. formaldehyde isolated (F).

$$\therefore \beta - L_m = \alpha \cdot F \quad (8')$$

ここで、 $\beta - L_m = l_m$ とおけば、 l_m は F が 0 になったとき、換言すれば、理論的な最終硬化状態に達したときの硬化度 β の値から、任意の硬化状態における L_m の値の差であって、それは、その状態から最終硬化状態に達するまでに増加するメチレン基のモル数を示すことになる。

それゆえ、見方を変えれば、 L_m の代わりに l_m を樹脂の硬化度とも考えてさしつかえないであろう。

そこで、 L_m に関する速度式の見かけの速度定数の代わりに、 l_m に関する速度式のそれ (K') を用いて、モル比の異なる樹脂の硬化速度定数を比較してもよいと考えられる。

(8') 式から、 $l_m = \alpha \cdot F$ であるから、次のようになる。

$$F = \frac{l_m}{\alpha} \quad (9)$$

(9) 式を (1) 式に代入し、整理すれば (10) 式を得る。

$$l_m(t \cdot T a)^{k_1} = \alpha \cdot k_2 \quad (10)$$

(10) 式から次の諸式が導かれることは、(1) 式から (2)~(6) 式が得られることから容易に理解されよう。

$$-\left(\frac{\partial l_m}{\partial t}\right)_T = K' \cdot l_m^n \quad (11)$$

$$K' = k_1(\alpha \cdot k_2)^{-\frac{1}{k_1}} \cdot T a \quad (12)$$

$$\alpha \cdot k_2 \cdot T^{-a k_1} = \alpha \cdot k_3 = k_3' \quad (13)$$

とおけば、

$$K' = k_1 \cdot k_3'^{-\frac{1}{k_1}} \quad (14)$$

K' を計算するためには、 k_1, k_3 および α の値を知ればよい。 k_1 および k_3 の値は、実験によって $\log F$ と $\log t$ の関係を求めることによって、(7) 式から得られ

る。また、 α の値は Fig. 1 から求められる。

したがって、 K' の値を計算で求めることができる。

3. 実 験

3.1 試 料

第2報⁶⁾において使用したモル比の異なる積層板(モル比, F/M : 1.60, 2.01, 2.97, 3.71)の一部から, 供試験片を調製した(試料の成形は, 第2報に述べたように, $145 \pm 2^\circ\text{C}$, 65 kg/cm^2 の条件で所定時間(t min)熱圧後, 加圧下で熱板のヒータースイッチを切り 10 分間放冷し, 次いで熱板を 40°C まで水冷して解板し, 積層板をとり出した)。

3.2 実験方法

樹脂の硬化度の測定は, “ホルムアルデヒド溶出試験法” によった。測定条件は, 第2報に示した。

4. 実験結果

4.1 積層板成形時の解板に至るまでの冷却過程の硬化

樹脂のモル比の異なる積層板の, 各所定硬化時間(t min)で得られた試料の硬化度(F mg/100 cm²)を Table 1 に示す。

使用した試料は既述のように, 所定硬化時間(t min)の熱圧後, さらに加圧下で冷却されて解板されたのであるから, この間にも熱履歴を受け, 樹脂の硬化は進行しているはずである。このような試料の硬化は, 一定温度における何分の硬化時間に相当するかを計算してみる。

第3報⁵⁾において, ニカレジン S-260 (日本カーバイド製メラミン樹脂)を用いた積層板の硬化度(F), 硬化時間(t)および硬化温度(T)の間には, (15)式が成立することを述べた。

$$F(t \cdot Ta)^{k_1} = k_2 \quad (15)$$

$$(\text{ただし, } a=23.97, k_1=1.578, k_2=6.786 \times 10^{102})$$

この積層板中の樹脂の結合ホルムアルデヒドモル比は, 分析によればほぼ 2 モルであるから, 今回の実験に用いた 2.01 モルの樹脂について (15) 式を適用すれば, 硬化温度 145°C の場合, Table 1 に示したそれぞれの硬化度までに硬化させるに要する硬化時間(t')が計算できる。

(15) 式の定数は, 0.95% 硫酸を用いて溶出したときのホルムアルデヒド量 F の値を用いた際に得られた値であるから, 本実験データを (15) 式に適用するにあたって, まず Table 1 中の 2.01 モルの樹脂の硬化度の値($F_{3.03}$)を, 次式⁵⁾ (16)を用いて 0.95% 硫酸で溶出したときの値($F_{0.95}$)に換算する必要がある。その値 (Table 2)を用いて, (15)式を変形した (17)式から硬化時間(t')が求められる (Table 2)。

$$F_{3.03} = p \cdot F_{0.95} \quad (p=2.14) \quad (16)$$

$$\log t' = \frac{1}{k_1} (\log k_2 - \log F_{0.95} - ak_1 \log T) \quad (17)$$

硬化時間(t)で成形された試料は, 実験に使用した

Table 1. The amount of formaldehyde isolated.

(mg/100 cm²)

F/M (mol)	Curing time before laminates are cooled down (min)											
	3	4	6	7	10	15	20	25	30	35	45	50
1.60		87.2		57.7	41.7		17.5		11.2			7.1
2.01	170.7	138.1	107.9		62.9	39.0		25.4		18.4	15.0	
2.97		268.8		254.9	113.1		60.6	60.5	56.8			45.7
3.71		430.4		284.4	224.9	182.9	153.9		123.8			96.2

Isolating condition for formaldehyde: 3.03% H₂SO₄, 100°C, 10 min

Table 2. Curing time t at T (before laminate is cooled down) and curing time t' (if laminates were heated at T until removal).

t (min)	3	4	6	10	15	25	35	45
$F_{3.03}$ (mg/100 cm ²)	170.7	138.1	107.9	62.9	39.0	25.4	18.4	15.0
$F_{0.95}$ (mg/100 cm ²)	79.8	64.5	50.4	29.4	18.2	11.9	8.6	7.0
t' (min)	13.5	15.5	18.1	25.4	34.4	45.1	55.4	63.1

$F_{0.95} = F_{3.03}/p$ ($p=2.14$), $\log t' = 1/k_1 (\log k_2 - \log F_{0.95} - ak_1 \log T)$
($k_1=1.578$, $k_2=6.786 \times 10^{102}$, $a=2.397 \times 10$, $T=418$ (°K))

145°C での正味の硬化時間として t' を要するわけである。すなわち、冷却過程中的硬化の進行度は、その所定成形温度における $(t-t')$ min の硬化に相当することになる。

t : Curing time at T (before laminate is cooled down), t' : Curing time (if laminates were heated at T until removal)

Fig. 3. t vs. t' .

t と t' の関係を Fig. 3 に示した。モル比の異なる樹脂についても、成形サイクルが同じである以上 145°C で成形するとすれば、熱板の放冷開始前の硬化時間 (t) と、その成形温度での正味の硬化時間 (t') の間には、Fig. 3 と同じ関係があると推察される。

4.2 モル比の異なる樹脂の硬化速度定数

見かけの硬化速度定数 K' の値を計算するために、まず k_1 および k_3 の値を求める。(7) 式からわかるように、 k_1 および k_3 は $\log F$ と、 $\log t$ のグラフの傾斜と計算から求められる。ただし (7) 式の t は所定の硬化温度における正味の硬化時間について成立するのであるから、本実験のように冷却過程を含む成形条件から得られた試料について、Table 1 の実測値を (7) 式に適用する際は、それぞれの所定硬化時間 t に対応する正味の硬化時間 t' を、Fig. 3 から求める必要がある。 $\log F$ と $\log t'$ の関係を、それぞれのモル比の樹脂について図示したものが Fig. 4 である。

すなわち、2. で述べたように、 $\log F$ と $\log t'$ は実

1 (○): M 1.60 F , 2 (×): M 2.01 F ,
3 (△): M 2.97 F , 4 (●): M 3.71 F

Fig. 4. $\log F$ vs. $\log t'$.

際に直線関係を示し、(7) 式を満足していることがわかる。そこで、各直線の傾斜から k_1 を求め、さらにその値を (7) 式に代入して k_3 を計算した。それらの値を Table 3 に示す。

次に、Fig. 1 より L_m と F の関係を示す直線の傾斜 α を求め、その値を同じく Table 3 に示した。

これらの値を、(13), (14) 式に代入して K' を計算し、同表中に示した。

4.3 樹脂の結合ホルムアルデヒドモル比と見かけの硬化速度定数の関係

樹脂の結合ホルムアルデヒドモル比 (F/M) と見かけの硬化速度定数 K' の関係を Fig. 5 に示した。 K' は、モル比が減少するとともに、ほぼ直線的に増加することがわかる。

これは、フェノールとホルムアルデヒドを種々のモル

Table 3. Molar ratio of formaldehyde to melamine (F/M) and apparent rate constants of curing (K').

F/M	k_1	$\log k_3$ (at $t=40$)	α	$\log K'$	K'	K''
1.60	1.7271	4.0025	1/150	1.1797	0.1512	1.07
2.01	1.5144	3.9033	1/220	1.1494	0.1411	1
2.97	1.1346	3.6928	1/340	1.0315	0.1075	0.76
3.71	0.9756	3.7617	1/420	2.8223	0.0664	0.47

$\log k_3 = k_1 \log t + \log F$, $\log K' = \log k_1 - 1/k_1 (\log \alpha + \log k_3)$
(α : see Fig. 2)

Fig. 5. Apparent rate constant of curing vs. molar ratio of formaldehyde to melamine.

比で、アルカリ性で反応させた場合の、モル比とホルムアルデヒドの減少速度定数との関係⁷⁾と類似した結果である(K' が、残存メチロール基の減少速度定数に比例する値であることは、(3)式と(12)式の比較から容易にわかる)。

メラミン樹脂において、ここに得られた結果は、すでに小枝⁷⁾が指摘したような考え方、すなわちメチレン化反応の場合、メチロール基よりも活性水素の方が反応に支配的であるか、あるいはイミノ基の水素よりアミノ基の水素の方が反応性大きいとする考え方で説明することが妥当であると思われる。

5. 総 括

1) 積層板の成形においては、一定温度で所定硬化時間の熱圧後、加圧下でプレス熱板を室温付近まで冷却し、熱板間に挿入された積層板を冷却して取り出すことが多い。

この場合、熱板の冷却過程でも樹脂は熱履歴を受けており、当然、樹脂の硬化は進行する。この冷却過程での硬化が、実際にその成形温度における何分の成形時間に相当するかを知ることは、工業的な立場で成形サイクルを決定する上で参考になると思われる。

しかしながら、従来、上記のような現象の解析に適した樹脂の硬化度測定法は見あたらなかった。

著者は、硬化度測定法として、“ホルムアルデヒド溶出試験法”を用い、冷却過程での樹脂の硬化を解析する方法を示した。

2) 種々の結合ホルムアルデヒドモル比の樹脂について成立する硬化速度式を求めた。この式から、それぞれモル比の異なる樹脂の見かけの硬化速度定数を計算し、その値とモル比の関係を検討した。その結果、モル比の増加とともに見かけの硬化速度定数は減少することがわかった。

付 記：本研究を行なうにあたり、終始ご指導を賜わりました日本カーバイド工業株式会社、小枝幾久雄博士に感謝いたします。なお、実験に協力されました経遠敏郎・金子敏雄の両君に感謝いたします。

文 献

- 1) 小枝幾久雄：工化，60，1567(1957)
- 2) H. Michaud：Kunststoffe，47，686(1957)
- 3) 吉見直喜，山尾正義，河北雅之，田中誠之：工化，66，279(1963)
- 4) 中島三喜男：高化，21，529(1964)
- 5) 中島三喜男：高化，21，544(1964)
- 6) 中島三喜男：高化，21，538(1964)
- 7) M. M. Sprung：J. Am. Chem. Soc.，63，334(1941)

Studies on Hardening of Amino Resins

IV. Relation between the Apparent Rate Constant of Curing to C-Stage and Molar Ratio of Formaldehyde to Melamine

By Mikio Nakajima*

The degree of cure for melamine resin was measured by “formaldehyde isolation test” described in previous paper (I) of this series.

The rate equation for curing of the resin was proposed in previous paper (III).

Here, the apparent rate constants of curing to C-stage were obtained as a function of molar ratio of formaldehyde to melamine, and the values decreased with increasing molar ratio of formaldehyde to melamine.

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