ブチル化メラミン樹脂塗料の硬化^{*1,2}

(昭和 42 年 5 月 13 日 受理)

宮内 徳之・竹下 寿雄^{*3}

ブチル化メラミン樹脂の熱硬化反応機構を検討する目的で、組成を異にする 3 種の樹脂を調製してそのブタノール溶液 (60%) をガラス板上に塗布し加熱硬化させた。硬化樹脂を分析してその組成より各官能基の変化を求め、また生成樹脂の赤外吸収スペクトルを測定して、この両者の結果と加熱減量曲線から硬化反応についてつぎの知見を得た。

1. ブチル化メラミン樹脂は塗料として用いる通常の焼付け温度 (120~150°C) においても、脱ブタノール反応が脱ホルムアルデヒド反応とともに明らかに認められた。

2. この脱ブタノール反応は 120°C においては i および ii が同時に起こり、150°C においては iii も若干加わることもあると推定される。

1 緒 言

メラミン-ホルムアルデヒド樹脂の硬化反応に関してはすでに種々の研究が発表されており、その主なものとして Widmer ら¹⁾ は硬化樹脂の元素分析値よりポリ縮合物の構造と硬化反応機構を推定し、Kämmerer ら²⁾ はヘキサヒドロキシメチルメラミンについてそのポリ縮合物の元素分析、重量減少および硬化にさいしての分離物質の量関係より、基本単位当たりの平均組成を求めて反応機構を推定している。Wohnsiedler³⁾ は樹脂の硬化のさいに生成する縮合水を化学的分析から求めて硬化樹脂の構造と反応機構を論じており、中島⁴⁾ は硬化樹脂中の残存ヒドロキシメチル基を定量することにより樹脂の硬化度を測定している。また吉見ら⁵⁾ は樹脂の硬化にさいして発生するガス状物質をガスクロマトグラフで分析し、同時に生成樹脂の赤外吸収スペクトル (IR) も測定して両者より硬化反応機構を検討した。

一方、ブチル化メラミン樹脂塗料の硬化反応については、IR による研究^{6,7)} および IR と加熱減量曲線の併用による研究⁸⁾ が発表されている程度で比較的少ない。これらの報告によると実際塗料として使用されている焼付け温度 (120~150°C) においては、脱ブタノール反応はわずかに起こる⁹⁾ か、まったく起こらない⁷⁾ とある。

著者はさきにブチル化メラミン樹脂の化学的分析法^{9,10)} を報告してきたが、これを硬化塗膜に適用した結果脱ブタノール反応を明らかに認めたので、硬化塗膜の IR も測定して両者の結果からブチル化メラミン樹脂塗料の硬化反応機構の検討を行なった。

2 実験方法

2.1 ブチル化メラミン樹脂の調製

ブチル化メラミン樹脂 (M) は前報¹¹⁾ に述べた方法に従って、反応モル比および反応時間を変えて組成を異にする 5 種の M を調製した。

2.2 樹脂の硬化

2.1 で調製した M をブタノールの 60% 溶液として、これを 8×11 cm のガラス板に 51 μ のフィルムアプリーケーターで塗布して風乾したのち、送風電熱乾燥器中で 120°C および 150°C でそれぞれ 30, 60 および 90 分間焼付けを行なった。得られた塗膜をはがして粉末の試料として五酸化リンを入れたデシケーター中に保存した。

2.3 試料の分析

- (1) 窒素 (N): 通常のケルダール法によった。
- (2) 全結合ホルムアルデヒド (F): リン酸分解法¹²⁾ で留出するホルムアルデヒドおよびブタノールを水を受器中にあらかじめ入れて捕集し、500 ml に希釈してその一部をとり、亜硫酸ナトリウム法で F を求めた。
- (3) 遊離ヒドロキシメチル基 (-CH₂OH): ジオキサンを溶剤とする改良ヨード法¹⁰⁾ によった。ただし硬化塗膜に対しては本法を適用できないので後述の方法に従って計算により求めた。
- (4) プトキシ基 (-CH₂OBu): (2) のリン酸分解留出液の一部を p-ジメチルアミノベンズアルデヒドを発色剤に用いる比色定量法⁹⁾ により求めた。

2.4 加熱減量測定

2.1 で得た試料樹脂を 12 個の秤量ビンにそれぞれ約 100 mg ずつ秤取したのち、これを 150°C の送風電熱乾燥器中に入れて 30 分ごとに 2 個ずつとり出し、冷却後秤量してその減量を求め

- 9) 宮内徳之, 高分子化学, 20, 42 (1963).
- 10) 宮内徳之, 高分子化学, 20, 46 (1963).
- 11) 宮内徳之, 竹下寿雄, 工化, 69, 582 (1966).
- 12) J. J. Levenson, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 12, 332 (1940).

*1 この報文を「トリアジン系樹脂塗料に関する研究 (第 4 報)」とする。

*2 前報 (第 3 報), 宮内徳之, 竹下寿雄, 工化, 69, 582 (1966).

*3 Noriyuki MIYAUCHI, Toshio TAKESHITA 鹿児島大学工学部応用化学科: 鹿児島市鴨池町.

1) A. Gams, G. Widmer, W. Fisch, Helv. Chim. Acta., 24, 302 E (1941).

2) H. Kämmerer, W. Heitz, Makromol. Chem., 41, 174 (1960).

3) H. P. Wohnsiedler, Ind. Eng. Chem., 45, 2307 (1953); 48, 82 (1956).

4) 中島三喜男, 高分子化学, 21, 529 (1964).

5) 吉見直喜, 山尾正義, 河北雅之, 田中誠之, 工化, 66, 279 (1963).

6) J. H. Lady, R. E. Adams, I. Kesse, J. Appl. Poly. Sci., 3, 65 (1960).

7) 石川大慈, 秋山勝雄, 和田敏美, 色材, 34, 171 (1961).

8) 案田欣二, 松下寿米男, 岩井信次, 色材, 36, 2 (1963).

た。

2.5 IR 測定

2.1 および 2.2 で得た試料粉末を濃度約 0.2% の KBr 錠剤に調製して、食塩領域で測定した。吸収のピークが透過率 20~80% の間に入るように、濃度は必要に応じて若干変更した。装置は、光研 301 型赤外分光光度計を使用した。

3 実験結果

3.1 ブチル化メラミン樹脂塗膜の組成

2.1 で調製した M を分析した結果を表 1 に示す。

硬化樹脂の官能基の化学分析は、Levenson¹²⁾ がブチル化尿素樹脂について、窒素をケルダール法で、全結合ホルムアルデヒドをリン酸分解法で求め、また Wohnsiedler⁹⁾ がメラミン-ホルムアルデヒド樹脂について同じ方法を採用している。ブチル化メラミン樹脂についてもこの方法を適用したところ、いずれの場合にも、透明な溶液となり、分解が完全に行なわれることが認められた。さらに一部の試料については後述するように元素分析をして 2.3 の分析法の裏づけを得た。2.2 で得た硬化塗膜の化学分析の結果を表 2 に示す。

表 2 の官能基の分析値から硬化塗膜の組成すなわちメラミン残基 1 mol (M) 当たりの各官能基の数を求めるには Levenson の計算法^{12,13)} によった。この場合 150°C 程度の硬化温度ではトリアジン環は変化を受けないものと考えており、これは後述の IR 測定の結果からも確かめられている⁶⁾。この計算法を一括して表 3 に示す。

表 3 の中でアミノ基の未置換水素原子の数 -(N)H は文献にはないが次のように考えて求めた。メチレン結合 1 個はトリアジン環 2 個を連結しており、トリアジン環 1 個については 1/2 が配分される。したがってメチレン結合生成のために置換されたアミノ基の水素原子の数はトリアジン環 1 個に所属するメチレン結合の数の 2 倍となり、表 3 の (ホ) の式により求められる。

表 2 の分析値に表 3 の計算を行なった結果を表 4 に示す。

なお一部試料については別に元素分析を行ない、これと表 4 の組成より計算した各元素の含量を比較して表 5 に示した。

両者はほぼ一致しており、硬化塗膜の官能基の分析の精度は、[F] および [C₄H₉OH] がいずれも相対誤差で 1% 以下である点を考慮すると、2.3 の化学分析法は妥当であるといえる。

図 1 官能基の経時変化 (M-1)

—●—: 120°C, —×—: 150°C

表 1 ブチル化メラミン樹脂の組成

試料	組 成 (%)				メラミ ン残基 (M)	組 成 (mol/M) ^{c)}				
	[N]	[F]	[-CH ₂ OH] ^{b)}	[C ₄ H ₉ OH]		F	-CH ₂ OH	-CH ₂ OBu	-CH ₂ -	-(N)H
M-1	21.1	30.2	7.0	52.4	398	4.01	0.93	2.82	0.26	1.73
M-2	22.6	31.1	3.0	51.4	372	3.86	0.37	2.58	0.91	1.23
M-3	23.6	32.5	7.1	46.0	356	3.86	0.84	2.21	0.81	1.33
M-4	21.0	29.1	3.2	54.8	400	3.88	0.43	2.96	0.49	1.63
M-5	24.1	32.8	6.5	45.7	349	3.82	0.76	2.15	0.91	1.27

a) M: メラミン残基 1 mol = $\frac{14.0 \times 6}{[N]} \times 100$

b) CH₂O として表示した。

c) $F = M \times \frac{[F]}{100} \times \frac{1}{30.0}$ $-\text{CH}_2\text{OH} = M \times \frac{[-\text{CHO}_2\text{H}]}{100} \times \frac{1}{30.0}$ $-\text{CH}_2\text{OBu} = M \times \frac{[\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}]}{100} \times \frac{1}{74.1}$
 $-\text{CH}_2- = F - (-\text{CH}_2\text{OH}) - (-\text{CH}_2\text{OBu})$ で示される値で、主としてメチレン結合よりなる分子間縮合を表わすものと考えられる。
 $-(\text{N})\text{H}$: アミノ基の未置換水素原子の数 (表 3 に述べる)。

表 2 ブチル化メラミン樹脂硬化塗膜の分析

試料	硬化条件		分 析 値 (%)			メラミ ン残基 (M)
	温度 (°C)	時間 (min)	[N]	[F]	[C ₄ H ₉ OH]	
M-1	120	30	25.2	31.0	47.8	333
		60	25.7	31.1	47.7	327
		90	27.3	31.1	46.2	308
	150	30	26.9	31.2	45.5	312
		60	27.6	31.4	44.8	304
		90	29.0	31.5	43.2	290
M-2	120	30	23.6	30.4	51.3	356
		60	24.3	30.9	50.3	346
		90	25.0	30.9	49.2	336
	150	30	24.1	30.6	50.7	349
		60	25.6	31.0	48.5	328
		90	27.0	30.8	46.9	311
M-3	120	30	25.6	32.4	46.5	328
		60	26.3	32.5	46.0	319
		90	27.4	32.4	45.4	307
	150	30	26.6	32.4	45.0	316
		60	27.5	32.0	44.9	305
		90	29.3	32.2	42.7	287

表 3 硬化塗膜中の各官能基の計算法^{12,13)}

(イ) メラミン含量 (%): $[M] = \frac{126}{M} \times 100 = 1.50 \times [N]$

(ロ) 縮合水 (mol/M): $W = M \times \frac{[M] + [F] + [C_4H_9OH] - 100}{100} \times \frac{1}{18.0}$

(ハ) $-\text{CH}_2-$ (mol/M) = $W - (-\text{CH}_2\text{OBu})$

(ニ) $-\text{CH}_2\text{OH}$ (mol/M) = $F - \{(-\text{CH}_2\text{OBu}) + (-\text{CH}_2-)\} = F - W$

(ホ) $-(\text{N})\text{H}$ (mol/M) = $6 - \{(-\text{CH}_2\text{OBu}) + (-\text{CH}_2\text{OH}) + 2 \times (-\text{CH}_2-)\}$

表 4 ブチル化メラミン樹脂硬化塗膜の組成

試料	硬化条件		組 成 (mol/M)				
	温度 (°C)	時間 (min)	F	-CH ₂ OBu	-CH ₂ OH	-CH ₂ -	-(N)H
M-1	120	30	3.44	2.15	0.37	0.92	1.64
		60	3.39	2.11	0.23	1.05	1.56
		90	3.19	1.92	0.06	1.21	1.60
	150	30	3.24	1.92	0.28	1.04	1.72
		60	3.18	1.84	0.21	1.13	1.69
		90	3.05	1.69	0.12	1.24	1.71
M-2	120	30	3.61	2.47	0.23	0.91	1.48
		60	3.56	2.35	0.16	1.05	1.39
		90	3.46	2.23	0.17	1.06	1.48
	150	30	3.56	2.39	0.17	1.00	1.44
		60	3.39	2.15	0.13	1.11	1.50
		90	3.19	1.97	0.05	1.17	1.64
M-3	120	30	3.54	2.06	0.39	1.09	1.37
		60	3.46	1.98	0.27	1.21	1.33
		90	3.32	1.88	0.10	1.34	1.34
	150	30	3.41	1.92	0.37	1.12	1.47
		60	3.25	1.85	0.17	1.23	1.52
		90	3.08	1.66	0.07	1.35	1.57

表 5 硬化塗膜の元素分析

試料	硬化条件		分 析 値 (%)			計 算 値 (%)		
	温度 (°C)	時間 (min)	C	H	N	C	H	N
M-3	150	30	53.72	8.19	26.61	53.59	8.19	26.62
		60	54.16	8.42	27.52	53.67	8.20	27.54
		90	52.95	8.21	29.34	53.15	7.97	29.24
M-2	150	90	54.16	8.41	26.99	54.26	8.35	27.01
M-1	150	90	52.73	8.22	29.02	53.06	8.04	29.01

図 2 官能基の経時変化 (M-2)

—●—: 120°C, —x—: 150°C

図 3 官能基の経時変化 (M-3)

—●—: 120°C, —x—: 150°C

表 4 の結果を図 1~図 3 に示す。

いずれの場合にも脱ホルムアルデヒド反応および脱ブタノール反応が明らかに認められる。

3.2 加熱減量曲線

2.4 で述べた加熱減量の測定結果を図 4 に示す。

図 4 加熱減量曲線 (150°C)

—●—: M-1, —○—: M-2, —x—: M-3

3.3 硬化塗膜の IR

M-3 の硬化前および 150°C, 30 分硬化後の IR を測定した結果を図 5 に、またその主な吸収の帰属を表 6 に示す。

813 cm⁻¹ の吸収はトリアジン環に特有の鋭い吸収であり、硬化にさいして、まったく変化を示さないで、この吸収を Key

図 5 M-3 の IR (KBr)

表 6 プチル化メラミン樹脂 IR の帰属

波数 (cm ⁻¹)	帰属
3400	O-H および N-H 伸縮 ¹⁾
2960	C-H 伸縮 ¹⁴⁾
1550	トリアジン環骨格伸縮 ¹⁵⁾ a)
1485	
1442	
1375	
1090	CH ₂ 変角 ¹⁴⁾ および O-H 変角 ⁵⁾
1010	C-O-C 伸縮 ⁶⁾ , ¹⁴⁾
870	C-O 伸縮 ⁷⁾ , ¹⁴⁾
813	-CH ₂ OH ⁷⁾
813	トリアジン環変角 ¹⁶⁾

a) この中には環の伸縮と側鎖の伸縮とが含まれる¹⁶⁾。

band に用いて特性吸収と Key band の吸収との吸光度比を求めて、これを官能基数の尺度とした。なお吸光度はベースライン法によって求めた。M-1, M-2 および M-3 の 120°C, 60 分硬化の試料について、それぞれ 3 個の錠剤を製作して測定した結果、吸光度比の再現性は良好であった。

1010 cm⁻¹ の吸収は幅が広く強度の測定が不正確となるので省いて、870, 1090 および 2960 cm⁻¹ についての吸光度比と、化学分析による表 1 の官能基の値とを対照させて表 7 に示す。870 cm⁻¹ の吸収はヒドロキシメチル基に起因するものと推定

表 7 吸光度比と樹脂組成

試料	-CH ₂ OH (mol/M)	吸光度比 870 cm ⁻¹	試料	-CH ₂ OBu (mol/M)	吸光度比 1090 cm ⁻¹	吸光度比 2960 cm ⁻¹
M-1	0.93	0.569	M-4	2.96	1.63	1.45
M-3	0.84	0.575	M-1	2.82	1.53	1.40
M-5	0.76	0.565	M-2	2.58	1.50	1.38
M-4	0.43	0.531	M-3	2.21	1.36	1.26
M-2	0.37	0.460	M-5	2.15	1.15	1.23

図 6 吸光度比の経時変化 (1090 cm⁻¹)

●○: M-1, ▲△: M-2, ■□: M-3, —: 120°C, ---: 150°C

14) 中西香爾, “赤外線吸収スペクトル”, 南江堂 (1940) p. 26.

15) 滝本雅祥, 日化, 85, 168 (1964).

16) W. J. Jones, W. J. Orville-Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 203 (1959).

図7 吸光度比の経時変化 (2960 cm⁻¹)

○●: M-1, ▲△: M-2, ■□: M-3, —: 120°C, ---: 150°C

図8 吸光度比の経時変化 (3400 cm⁻¹)

○●: M-1, ▲△: M-2, ■□: M-3, —: 120°C, ---: 150°C

されている⁷⁾が、表7よりみると分析値との対応はあまりよくない。しかしこの吸収は硬化にさいしてはいずれの場合にも最初の30分間でほとんど消失する。1090 および 2960 cm⁻¹ の吸収と -CH₂OBU との対応は、M-5 の 1090 cm⁻¹ の吸収以外は吸光度比が -CH₂OBU の数とほぼ平行関係にある。

この -CH₂OBU に対応する吸光度比と、O-H および N-H に対応する 3400 cm⁻¹ の吸光度比の硬化前の樹脂の値を 100 とし、硬化塗膜の吸光度比の経時変化を図 6~8 に示す。

4 考 察

以上の結果よりブチル化メラミン樹脂の 120~150°C における硬化にさいして、脱ホルムアルデヒドおよび脱ブタノール反応が明らかに認められるので、これを基にして樹脂の硬化反応機構を検討してみる。一般に反応機構としては表8に示すものが考えられる。

表8 硬化反応機構

ブチル化メラミン樹脂の硬化にさいしてはブトキシ基も反応に関係するため、表4のWの値は規則的でなく、Wohnsiedlerのとった縮合水を硬化の尺度とする方法³⁾は適用できない。著者らは表8に示した各反応が起こるときにトリアジン環1個当たりの各官能基の増減に着目して、これと分析値を比較することにより硬化反応を推定した。i~viの各反応についてこれらの反応が生じるとしたさいの官能基の増減を表9に、また表4より求めた増

表9 官能基の増減^{a)} (表8より)

反応	ΔF	$\Delta(-\text{CH}_2\text{OBU})$	$\Delta(-\text{CH}_2\text{OH})$	$\Delta(-\text{CH}_2-)$	$\Delta(-\text{NH})$
(i)	-0.5		-1	+0.5	
(ii)			-0.5	+0.5	-0.5
(iii)	-1		-1		+1
(iv)	-0.5	-0.5	-0.5	+0.5	
(v)		-0.5		+0.5	-0.5
(vi)	-1	-1			+1

a) トリアジン環1個当たりの数。同一トリアジン環に結合している官能基間の反応は起こらないと仮定した。

表10 官能基の増減 (表4より)

硬化時間 (min)	試料	硬化温度 (°C)	官能基の増減 (mol/M)				
			ΔF	$\Delta(-\text{CH}_2\text{OBU})$	$\Delta(-\text{CH}_2\text{OH})$	$\Delta(-\text{CH}_2-)$	$\Delta(-\text{NH})$
0→30	M-1	120	-0.57	-0.67	-0.56	+0.66	-0.09
		150	-0.77	-0.90	-0.65	+0.78	-0.01
	M-2	120	-0.25	-0.11	-0.14	0	+0.25
		150	-0.30	-0.19	-0.20	+0.09	+0.21
	M-3	120	-0.32	-0.15	-0.45	+0.28	+0.04
		150	-0.45	-0.29	-0.47	+0.31	+0.14
30→90	M-1	120	-0.25	-0.23	-0.31	+0.29	-0.04
		150	-0.19	-0.23	-0.16	+0.20	-0.01
	M-2	120	-0.15	-0.24	-0.06	+0.25	0
		150	-0.37	-0.42	-0.12	+0.17	+0.20
	M-3	120	-0.22	-0.18	-0.29	+0.25	-0.03
		150	-0.33	-0.26	-0.30	+0.23	+0.10

a) 硬化前の樹脂と30分硬化塗膜の官能基の差。

b) 30分硬化塗膜と90分硬化塗膜の官能基の差。

減の値(Δ)を表10に示す。0.10 mol/M以下の増減を論ずるのは分析の精度よりみて意味がないと考えられるので、表10においては途中の60分の値を省いて30分と90分の変化を求めた。

まず脱ブタノール反応がiv~viのいずれか単独の機構で起こると仮定する。例えばM-1の硬化前と150°C、30分間硬化塗膜との各官能基の増減について、-CH₂OBUの0.90 mol/Mの減少がすべてvの機構で起こると仮定すると、残った他の官能基の変化に対してはi~iiiのいずれかを単独で、あるいは併用して考えねばならない。vの機構では-CH₂-が0.90 mol/M増加するはずであり、ここですでに-0.12 mol/Mの差を生じている。表9より明らかなように-CH₂-が減少する機構は考えられない。ここでこの-0.12 mol/Mの差を一応無視するとしても、つぎのi~iiiへ配分するにさいしてはこれ以上-CH₂-の増加を起こさぬ機構を選ぶ必要があり、これは表9をみるとiiiのみである。その結果はつぎのようになる。

	ΔF	$\Delta(-\text{CH}_2\text{OBU})$	$\Delta(-\text{CH}_2\text{OH})$	$\Delta(-\text{CH}_2-)$	$\Delta(-\text{NH})$
配分前	-0.77	-0.90	-0.65	+0.78	-0.01
v		-0.90		+0.90	-0.90
iii	-0.65		-0.65		+0.65
配分後	-0.12	0	0	-0.12	+0.24

配分後の値はいずれも有意の差とみなされるので、不合理である。さらにこれを別の観点より考えてみる。すなわちvとiiiのみで硬化反応が仮に説明されたとしても、iiiはヒドロキシメチル基の分解反応であって硬化には関与していない。もしこのことが許されるならばブチル化メラミン樹脂の硬化に対してヒドロキシメチル基が寄与しないことになり、前報¹¹⁾および従来の経験とまったく反する不合理なものとなる。したがってこの例においてはvによる単独の脱ブタノール反応は考えられない。同様にして表10のすべての場合について単独の脱ブタノール機構の適否を検討した結果を表11に示す。

脱ブタノール反応はiv~viのいずれをとっても、単独の機構では表10のすべての場合を満足に説明することはできない。し

表 11 脱ブタノール機構の検討

硬化時間 (min)	試料	硬化温度 (°C)	不合理な単独機構	
0→30	M-1	120		vi
		150	iv	v vi
		120	iv	v
	M-2	150	iv	v
		120		
	M-3	150		v
30→90	M-1	120		
		150		
		120	iv	v vi
	M-2	150	iv	v
		120		
	M-3	150		

かしこの三つの脱ブタノール反応機構の二つ以上を組み合わせると表 10 のすべてをよく説明できる。その例を M-1 の硬化前と、30 分間硬化塗膜の官能基の増減について表 12 に示す。

表 12 反応機構への配分例
(M-1, 硬化前と 30 分間硬化塗膜の差)

硬化温度 (°C)	配分	官 能 基 の 増 減 (mol/M)				
		ΔF	$\Delta(-CH_2OBu)$	$\Delta(-CH_2OH)$	$\Delta(-CH_2-)$	$\Delta(-NH)$
120	配分前	-0.57	-0.67	-0.56	+0.66	-0.09
	iv	-0.56	-0.56	-0.56	+0.56	
	v		-0.10		+0.10	-0.10
	配分後	-0.01	-0.01	0	0	+0.01
	iv	-0.77	-0.90	-0.65	+0.78	-0.01
	v	-0.65	-0.65	-0.65	+0.65	
150	vi	-0.12	-0.12		+0.13	-0.13
	配分後	0	0	0	0	+0.12

iv と v の組み合わせでは 150°C 硬化の三つの場合、すなわち、M-1 の硬化前と 30 分硬化塗膜、ならびに M-2 の硬化前と 30 分硬化塗膜および 30 分硬化塗膜と 90 分硬化塗膜の間の各官能基の増減を除いて、その他は説明することができる。この三つの場合については、例えば表 12 の M-1 について示したように vi の機構まで加えると満足に説明される。vi は Lady が IR による研究⁶⁾で 200°C 付近から起こるとした酸化分解機構であって、120°C ではその可能性は、ほとんどないものと考えられる。もし vi が主として起こるものであれば、硬化前の樹脂の組成で、 $-CH_2OBu$ の多い M-2 の方が M-3 よりも脱ブタノール反応が顕著に認められるはずであるが、事実はその逆である。ただ 150°C においては前述のように vi を加えぬと説明のつかない場合が生ずる点や、また後述の IR の知見よりしてもある程度この酸化分解機構が起こるものと推定される。

加熱減量の測定は樹脂粉末の状態で行なったもので、薄いフィルム状で硬化させた分析試料の場合と条件を異にするので、定量的な比較は無理であるが、図 4 の減量曲線を見ると、 $M-2 < M-3$

$< M-1$ の順に減量率が増加しており、このことは前述の化学分析による傾向とまったく同じである。

IR による官能基の変化をみると、図 6 および図 7 に示すように 1090 と 2960 cm^{-1} の吸収の変化はいずれの場合にも同じ傾向を示している、脱ブタノール反応が $M-2 < M-3 < M-1$ の順に増加し、また 150°C の方が 120°C より著しい点もはっきり現われている。図 8 の 3400 cm^{-1} の吸収は 150°C ではいずれの場合にも 30 分以降で増加の傾向を示している。150°C においては vi の酸化分解の機構も一部考えられるところで、図 8 の傾向はこれを裏づけるものである。Lady⁶⁾はこの分解の中間過程で $>C=O$ の出現を認めているので、著者らも IR 測定用食塩板に M-3 の樹脂溶液を塗り、40°C 以下で 2 時間減圧乾燥した塗膜を加熱装置中に入れて、波数を 1720 cm^{-1} に固定して温度が 150°C に達したのち一定に保って 90 分間経時変化を測定したところ、透過率が連続的に少しずつ減少して、最終的には約 2.5% の減少をみた。一方、同様にして 813 cm^{-1} に固定して測定したが、透過率にまったく変化が認められなかったので、 $>C=O$ の出現がわずかにあったものと考えられる。しかしながら $>C=O$ の吸収は本来強いものであり、この程度の吸収は極めて微量の存在を示すものといえよう。

5 結 論

ブチル化メラミン樹脂の硬化塗膜を分析してその組成の変化を求め、硬化反応を検討してつぎの結論を得た。

(1) ブチル化メラミン樹脂は塗料として用いる通常の焼付け温度 (120~150°C) においても、脱ブタノール反応が脱ホルムアルデヒド反応とともに明らかに認められる。

(2) この脱ブタノール反応は、単独の機構で起こるものではなく、つぎの iv と v の組み合わせが主体となり、150°C ではこれに一部 vi も加わることもあると推定される。

別に生成樹脂の IR 測定および加熱減量測定も行なったが、両者の結果はいずれも上記の結論を支持するものであった。

(昭和 41 年 11 月、色材研究発表会一部発表)

本研究に御指導を賜わった東京工業大学杉野喜一郎教授に厚く感謝申し上げます。