焼付漆に関する研究 (第4報)

ヘキサメチレンテトラミン・トリフェノール・トリウルシオールの 縮合反応に関する研究 (2)

大 橋 嘉 一

Studies on the Reaction Velocity of the Formation of Hexamethylentetra- amine-triphenol-triurushiol (2)

Kaichi OHASHI

縮合反応進行に伴う硬度の変化と硬化反 應速度との関係について

油性ワニスの高温 (100°C まで) における塗膜形成の速度に就ては, Genthe¹⁾, Coffey²⁾, Taylos³⁾ 等によつて実験が行われ, その速度は結局一次反応式によつて表わされることが発表されている。

焼付漆に就ても同じ考えのもとに塗膜の硬度を測定し, その硬化速度を測ると共に塗膜の厚さによる硬化に対する影響を実験した。

実験方法: ヘキサメチレンテトラミン・トリフェノール・トリウルシオールより, その分子内窒素の約40%がアンモニアとなつて脱出した後の縮合物を試料とし, その 50g をキシロール 50g に溶解して 10cm×5cm のガラス板に塗布し, 160°±1°C, 150°±1°C, 140°±1°C に調節した乾燥器にて一定時間加熱硬化を行つた後, Sward Hardness Rocker にて塗膜の硬度を, そして Micrometer にて塗膜の厚さを測定した。

塗膜の厚さによつて硬度は影響されるもので, その関係を見るために上記と同じ試料を 20cm×10cm のガラス板に3種の異なつた厚さに塗り, 同温度で一定時間加熱硬化を行い, 塗膜の硬度及び厚さを測定した。

Sward Hardness Rocker による測定法。

この硬度計の略図は第1圖に示す。

測定法はまず脱脂綿で基準台をよく拭き, 水準器を乗せてネジにより基準台を水平に調節し, 次にリングを乗せて左右に振動を行い, それに附随する水準器の振動数を読む。読みの基準は左のやや傾斜の急な水準器の泡が中央のラインを越えなくなる時を出発点とし, 右の傾斜小なる水準器の泡が中央のラインを越えなくなる時を終点として, その間の右の水準器の泡の振動数を数える。

リング中央のネジ及び左右水準器の傾きを加減することにより基準台の振動数を50に調節する。その2倍の100を基準台の硬度として他のものの硬度を比較する。かくして調整を終ると被検物を乗せ, リング中央の水準器によりリングを水平に保たしめた後, 振動数を読み, 2倍して硬度とする。

実験結果: 上の方法によつて得られた結果は第1~3表に示す通りであるが, その中の硬度勾配は次の実験にて使用するものである。その求め方は第2, 3, 4圖より各直線の勾配を求めたもので塗膜が1mm増すに従つて硬度が幾ら減ずるかを示すもので一符号である。

第 1 表

硬化温度; 160°±1°C

硬化時間 (分)	厚さ (mm)	振 動 数			平 均 振動数	硬 度	硬度勾配 (硬度/mm)
10	0.013	12	13	15	13.3	26.6	-430
	0.025	10	11	11	10.7	21.4	
	0.032	9	9	9	9.0	18.0	
20	0.018	20	20	19	19.7	39.4	-465
	0.023	19	19	18	18.7	37.4	
	0.035	15	16	16	15.7	31.4	
40	0.021	28	29	29	28.7	57.4	-670
	0.033	27	28	26	27.0	54.0	
	0.047	21	21	20	20.7	41.4

第 1 圖

1. 基準硬度台 (ガラス) 4, 4'. 水準器
2. 調節ネジ 5. 重 錘
3. リング 6. 水準器 (底部)

第 2 表
硬化温度; 150°±1°C

硬化時間(分)	厚 さ(mm)	振 動 数			平 均 振動数	硬 度	硬度勾配 (硬度/mm)
20	0.019	20	22	19	20.3	40.6	-870
	0.033	12	11	9	10.7	21.4	
	0.044	8	10	11	9.7	19.4	
40	0.019	24	25	26	25.0	50.0	-530
	0.025	24	22	23	23.0	46.0	
	0.042	19	19	18	18.7	37.4	
70	0.017	28	28	27	27.7	55.4	- 40
	0.021	28	29	29	28.7	57.4	
	0.032	27	28	27	27.3	54.6	

第 3 表
硬化温度; 140°±1°C

硬化時間(分)	厚 さ(mm)	振 動 数			平 均 振動数	硬 度	硬度勾配 (硬度/mm)
20	0.015	21	21	21	21.0	42.0	-785
	0.021	19	18	19	18.7	37.4	
	0.031	15	15	14	14.7	29.4	
40	0.014	27	27	27	27.0	54.0	-705
	0.021	23	24	25	24.0	48.0	
	0.033	20	20	20	20.0	40.0	
60	0.016	28	29	29	28.7	57.4	-640
	0.023	27	27	27	27.0	54.0	
	0.035	22	23	24	23.0	46.0	
80	0.010	30	32	32	31.3	62.6	-580
	0.018	30	30	30	30.0	60.0	
	0.039	23	25	22	23.3	46.3	

これより硬度と塗膜の厚さとの関係を示すと第2～第4図のようになる。

図から明らかなように、硬度と塗膜の厚さとは直線関係にある。即ち塗膜の厚さが増すに従つて硬度は減少する。

次に硬度の変化と硬化反応速度との関係について実験を行つた。

実験方法は前と同じく、硬化温度を 160°±1°C、150°±1°C、140°±1°C とし、一定時間後取り出し硬度及び塗膜の厚さを測定する。

実験結果は第4～6表のようになる。

塗膜の厚さによる硬度補正

前実験の第1,2,3図より明らかなように、硬度は塗膜の厚さの影響大きく、硬度を比較する場合、膜塗の厚さが一定でないと比較出来ない故その補正を必要とする。

第 2 圖

第 3 圖

第 4 圖

硬化温度; 140°±1°C

第 4 表
硬化温度; 160°±1°C

硬化時間(分)	塗膜厚さ(mm)	振 動 数			平 均 振動数	硬 度	硬度勾配	塗膜厚さ0.025mmの硬度
5	0.019	14	13	13	13.3	26.6	-370	24.4
10	0.022	17	17	16	16.7	33.4	-410	32.2
15	0.022	20	19	19	19.3	38.6	-450	37.2
20	0.021	21	21	20	20.7	41.4	-496	39.4
25	0.021	24	24	23	23.7	47.4	-520	45.3
30	0.024	22	25	26	24.3	48.6	-580	48.0
35	0.022	27	25	26	26.0	52.0	-620	50.1
40	0.028	26	26	25	25.7	51.4	-660	53.4

第 5 表
硬化温度; 150°±1°C

硬化時間(分)	塗膜厚さ(mm)	振 動 数	平 均 振動数	硬 度	硬 度 勾 配	塗膜厚さ0.025mmの硬 度
5	0.018	10	9	9.3	18.6	-1120
10	0.022	13	13	14.0	28.0	-1035
15	0.024	16	14	15.0	30.0	-955
20	0.022	19	18	19.0	38.0	-870
25	0.028	20	20	19.3	38.6	-790
35	0.023	26	25	25.0	50.0	-620
50	0.022	26	26	26.0	52.0	-365
60	0.026	26	27	27.0	54.0	-200
70	0.028	27	28	28.3	56.6	-35

第 6 表
硬化温度; 140°±1°C

硬化時間(分)	塗膜厚さ(mm)	振 動 数	平 均 振動数	硬 度	硬 度 勾 配	塗膜厚さ0.025mmの硬 度
11	0.024	4	4	4.0	8.0	-805
20	0.023	10	11	10.7	21.4	-780
30	0.016	17	16	16.3	32.6	-745
40	0.030	15	14	14.7	29.4	-710
50	0.026	20	20	19.7	39.4	-675
60	0.021	23	23	23.0	46.0	-645
70	0.032	21	23	22.0	44.0	-610
80	0.028	26	25	25.3	50.6	-580
90	0.031	25	25	25.0	50.0	-550

補正するに当り先ず硬度勾配を考えると、それは一定ではなく硬化時間により異なるから、硬度勾配と硬化時間との関係を第2,3,4圖より求めると第5圖のようになる。

第5圖 硬化時間と硬度勾配の関係

硬度勾配がわかると塗膜の厚さ0.025mmへの補正硬度は次式に依り求められる。

補正硬度=測定硬度
- {硬度勾配 × (0.025 - 測定塗膜厚さ)}

この硬度勾配、補正硬度が第1,2,3表の勾配及び補正硬度である。

補正硬度と硬化時間との曲線を描くと第6圖のようになる。

第6圖 硬度和硬化時間の関係

Genthe, Coffey, Taylor³⁾ は油性ワニス⁴⁾の100°C以下における硬化速度の研究を行い、Gentheによるとその反応速度式は次の如く表わされるとした。

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) + k_1v(a-x)$$

k は常温に於ける速度恒数、 k_1 は第2次反応の速度恒数で温度が高くなると k_1 は k に比し無視出来る様になる。即ち

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

然るに R. H. Kienle⁴⁾ は

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

によつて速度恒数を求めた。即ち一分子反応の式が適用出来る。

この式をヘキサメチレンテトラミン・トリフェノール・トリウルシオールを主成分とする焼付漆塗料の硬化反応速度に応用する。

第6圖において硬度変化の曲線は硬度60に近すぎ、これが最高硬度と考えられる。

$$\text{今 } a = c \cdot 60 \quad x = c \cdot h$$

a : 縮合物の初濃度 c : 比例常数

x : t 時間後の変化量 h : 硬度

即ち縮合物の変化量は硬度に比例すると考える。

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \ln \frac{c \cdot 60}{c(60-h)} = \frac{1}{t} \ln \frac{60}{60-h}$$

第6圖より各硬化時間 t における h を求めてこの式に代入し、 $\ln \frac{a}{a-x}$ と硬化時間との関係を求めると第7, 8, 9 表及び第7圖のようになる。

第 7 表
硬化温度; 160°±1°C

硬 化 時 間 (分)	硬度 (表より) h	$\ln \frac{60}{60-h}$
5	24.6	0.5230
10	31.3	0.7380
15	36.8	0.9505
20	41.2	1.1600
25	45.3	1.4070
30	48.0	1.6100
35	50.7	1.8640
40	53.0	2.1480
45	54.6	2.4070

第 8 表
硬化温度; 150°±1°C

硬 化 時 間 (分)	硬度 (表より) h	$\ln \frac{60}{60-h}$
5	12.0	0.2246
10	21.6	0.4466
15	29.0	0.6605
20	35.4	0.8935
25	40.8	1.1400
30	44.3	1.3410
35	47.0	1.5300
40	49.0	1.6970
50	52.2	2.0400
60	54.4	2.3740
70	56.2	2.7600

第 9 表
硬化温度; 140°±1°C

硬 化 時 間 (分)	硬度 (表より) h	$\ln \frac{60}{60-h}$
10	7.5	0.1313
20	17.5	0.3449
30	25.3	0.5483
40	32.6	0.7338
50	39.2	1.0590
60	45.0	1.3870
70	48.9	1.6890
80	52.0	2.0170
90	53.5	2.2230

第 7 圖に示されるように、硬化時間と硬度の対数 $\ln \frac{60}{60-h}$ との関係は直線的になり、ワニスの硬化におけると同様に、Kienle の式が適用し得る故、上述の式

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \ln \frac{c \cdot 60}{c(60-h)} = \frac{1}{t} \ln \frac{60}{60-h}$$
を用いて速度恒数を求めるのであるが、その速度恒数は

第 7 圖 $\ln \frac{60}{60-h}$ と硬化時間の関係

第 7 圖の各温度における直線の勾配として表わし得る。よつてその勾配を求めると、第10表-1 の通りになる。

第 10 表 -1

硬化温度 °C	速度恒数 k	速度恒数比
160±1	0.0495	1.9
150±1	0.0386	1.5
140±1	0.0257	1.0

速度恒数が得られると Arrhenius の式

$$\log k = \log A - \frac{E}{4.574T}$$

上式において E : 活性化エネルギー

T : 絶対温度

k : 速度恒数

A : 頻度係数

より、活性化エネルギーが求められる。

第 10 表 -2

硬化温度 °C	k	$\log k$	T	$1/T$
160	0.0495	2.6946	433	0.002310
150	0.0386	2.5866	423	0.002362
140	0.0257	2.4099	413	0.002420

第10表-2 を図示すれば $\log k$ と硬化温度の逆数とは第 8 圖の如く直線関係で示される。

第8圖 $1/T$ と $\log k$ の関係

この直線の勾配より活性化エネルギーを求める。即ち Arrhenius の式において $-\frac{E}{4.574}$ は直線の勾配 -2600 で表わされる。

$$-\frac{E}{4.574} = -2600$$

$$E = 12 \text{ Kcal}$$

即ちヘキサメチレンテトラミン・トリフェノール・トリウルシオールの高温硬化反応の活性化エネルギーは 12 Kcal である。

考 察

ヘキサメチレンテトラミン・トリフェノール・トリウルシオールを溶剤を用いて塗布した塗膜の高温硬化は、通常は 110°C 以上での高温の熱エネルギーの供給と更に酸素の供給によつて行われる。即ちその高温熱重合反

応の機能は複雑であつて、詳細なる説明は困難であるが、著者は実験的に塗膜の各種温度における Sward Hardness Rocker を用いて硬化速度を測定し次の結果を得た。

- (1) 塗膜の硬度は、一定温度、一定時間においては、塗膜の厚さに直線的に反比例する。
- (2) 硬度の上昇は、酸化熱重合に比例すると考えられその速度式は、一定温度においてはほぼ一次反応によつて表わされる。即ち

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

a : 極限硬度

x : 時間 t における硬度

k : 速度恒数

- (3) 硬化速度恒数 k の温度変化は Arrhenius 式によつて表われ、それより求められる活性化エネルギーは 12 Kcal となつた。

文 献

- 1) Zeit. Angew. Chem., 19, 2087 (1906)
- 2) J. Chem. Soc., 119, 1152, 1418 (1921)
J. Chem. Soc., 121, 17, (1922)
- 3) Treatise on Physical Chemistry, II, p. 902
- 4) Ind. Eng. Chem., 22, 1370, (1930)
- 5) S. Arrhenius; Z. Phys., 4 (1889), 226
(1954, 4, 20 受理)

金 属 塗 装 法 講 習 會

主 催 日刊工業新聞社、金属表面技術協会
期 日 昭和29年9月14日～17日 4日間午後零時半より
会 場 第1日～第3日 東京都立工業奨励館
第4日 日本国有鉄道大井工場
内 容 第1日
金属塗装の前処理法……東大生産技研 浅原照三
塗料について……都奨励館化学部 岩井信次
第2日
金属塗装法並にホットスプレー
……東亜ペイント東京工場 平木新太郎
赤外線・高周波焼付法 京都大学工学部 竹屋芳夫
静電塗装法のその後の進歩
……電気塗装機(株) 納 五平
第3日

通信機の塗装法……日立製作戸塚工場 田辺辰三郎
光学機械の塗装法
……オリンパス光学諏訪工場 波多野 栄
自動車の塗装法とその塗料の選定
……日産自動車 檜山孝之介
第4日
鉄道車輛塗装法——実技見学——日本国有鉄道大井工場
車輛用塗料の選び方……国鉄研究所 住吉俊一
塗装の欠陥対策……同 上 為広重雄
会 費(テキスト代を含む)
一般 1,500円 当協会会員 1,300円
申込方法 申込書に会費を添え下記へ御申込下さい
申込先 東京都千代田区飯田町1 日刊工業新聞社
企画局