報 文

脂肪油変性フェノール樹脂の粘弾性に及ぼす硬化促進剤の効果

UDC
667.613:532.135
667.633.263.3
:678.632-9:665.1
667.629.3

Effects of curing accelerators on the viscoelastic properties of an oil modified phenolic resin

柴 山 恭 一*
SHIBAYAMA Kyôichi

要 旨

長鎖脂肪酸とフェノール・ホルムアルデヒド縮合物の2成分からなる樹脂を種々の促進剤の存在下で加熱硬化させた場合、硬化樹脂の粘弾性にどんな差がもたらされるかを調べた。

促進剤はスルホン酸2種類、金属有機酸塩4種類を用いた。粘弾性は主転移域での緩和弾性率の温度特性によって評価した。

転移温度と橋かけ密度の関係から橋かけの幾何学的条件と加熱による極性基の生成についての推論がなされた。

また分散の形の解析から硬化樹脂の表面の性質と内部の性質を区別して知ることができた。これらについて各促進剤の挙動は特徴的であり、数種の形に類別し得ることがわかった。

1. 緒 言

頭記の樹脂は屈曲性に富む長鎖脂肪酸と剛直なフェノール・ホルムアルデヒド縮合物の2成分からなり、両者は硬化の機構も異なる。したがって促進剤によってはその作用も両成分に対し選択的であると考えられる。この報告は異なる促進剤によって硬化樹脂の性質にどんな差異がもたらされるかを調べたものである。

2. 実 験

2.1 試 料

試料は熱反応形油溶性フェノール樹脂（荒川林産製タマノール 100 R）とマレイン酸アミノ油を1:1の重量比で加熱混合しキシレンで不揮発分50%にしたもの

である。促進剤は *m*-キシレンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛（以上和光純薬）、オクチル酸ジルコン、オクチル酸セリウム（以上共栄化学工業）の6種類を用いた。これらは以下の記述においてそれぞれ X, T, Co, Pb, Zr, Ce と略記する。

樹脂溶液と促進剤の混合物をブリキ板に塗布し130°で短時間加熱した後アマルガム法で皮膜をはがしとった。この段階では樹脂は皮膜として分離するに足る程度の低い硬化度にある。分離皮膜はさらに130°で空気中および空気を断った状態で加熱し試片とした。

2.2 ゲル化時間

樹脂溶液と促進剤の混合物を一滴とって熱板上に落し細いガラス棒の先端でカキマゼて試料がゴム状の弾性を示すまでの時間を測定した。

2.3 粘弾性の測定

5×100×0.1 mm の試片を30~120°の範囲でインストロン式の試験機によって定速伸長を行ない、得られた応力・ひずみ曲線の傾斜から緩和弾性率を求めた¹⁾。この

表 1 試料樹脂および両成分のゲル化時間に対する促進剤の効果（ゲル化時間，分）

促 進 剤*	試料樹脂	フェノール樹脂	マレイン酸アミノ油
未 添 加	20	13	20
X	2	1	20
T	3	2	20
Co	2	12	4
Pb	12	7	18
Zr	2	6	11
Ce	8.4	10	15

測定温度：試料樹脂 130°C，両成分 155°C

* 添加量：スルホン酸 0.05 重量%，金属塩金属量として 0.5 重量%

昭 36. 10. 19 受理

* 三菱電機研究所

場合最高伸長は1%以内に保ち、この範囲では線形粘弾性を示すことを確かめた。

3. 結果と考察

3.4 ゲル化時間

促進剤が試料樹脂およびその二つの成分のゲル化時間に与える影響を表1に示した。

各促進剤は樹脂のゲル化時間を種々の程度に短縮し、各成分単独に対してはかなり選択的な挙動を示すことが認められる。これらの結果は各促進剤がフェノール樹脂および乾性油に対して示す効果として従来受入れられてきた考えと一致した傾向にある。

3.2 弾性率・温度曲線

高分子の粘弾性は Tobolsky²⁾ ののべたようにある固定した時間尺度での弾性率・温度曲線によって最も手早く理解される。図1に主転移域における弾性率・温度曲線を示した。各試片の記号は次にのべる表2と同様に用いた。

これらの曲線に見られる差は複雑であって促進剤や硬化条件の効果を簡単な関係で整理して理解することは困難である。まず大体の評価を行なう目的で弾性率が 10^9 dyne/cm² に低下するときの温度を比較すると表2のようになる。図1と表2を概観して気づくことは硬化時にうける空気の影響が促進剤によって異なった傾向をもつことと一般に空气中で硬化させた方が弾性率の温度分散が鋭いことである。これらの点について次のような解析を行なった。

3.2.1 転移温度と橋かけ密度の関係

筆者³⁾ はさきにガラス転移温度 (T_g) と橋かけ密度 (ρ) の間に式(1)の関係があることを報告した。

$$T_g = K_1 / \ln K_2 \rho \quad (1)$$

図1 弾性率・温度曲線 (記号は表2と同様)

$$K_1 \sim \frac{a}{\alpha - B'} \quad (1-1)$$

$$K_2 = \frac{1}{\rho_0} \exp \frac{T_{g0}}{K_1} \quad (1-2)$$

a は橋かけによる自由容積の減少に関係した値で多くの高分子に対し 0.02 ~ 0.04 の値をとることが推定された。 α は T_g 以上の熱膨脹係数, ρ_0 は分子鎖のからみ合いの程度を示し大体 10^{-3}mol/g の大きさである。 T_{g0} は相当する無限大分子量の線状高分子のガラス転移温度で分子鎖構成単位の化学種に依存する。 B' の内容はガラス転移の等自由容積理論を橋かけ高分子に適用した考察によって式 (2) で与えられる⁴⁾。

$$B' = \frac{B - \beta \alpha}{1 - \beta} \quad (2)$$

ここで B は T_g 以下の熱膨脹係数である。 β は橋かけ点をその含む分子鎖における自由容積の分布を表わし均一な分布と完全な偏在の両極端に対応して 0~1 の値をとる。 β は橋かけの幾何学的条件によって定まるものと考えられる。式 (2) を式 (1-1) に入れると式 (3) が得られる。

$$K_1 \sim \frac{a}{\alpha - B} (1 - \beta) \quad (3)$$

大体の評価を行なうためには $a/(\alpha - B)$ に一般的に妥

図 1 弾性率・温度曲線 (記号は表 2 と同様)

当な値 100 を入れた式 (4) を用いることができる。

$$K_1 \sim 100(1 - \beta) \quad (4)$$

式 (4) を文献例に適用した結果 β は分子鎖の剛直度とよい相関にあることが認められている⁴⁾。

ここではガラス転移温度を便宜上 $E(T) = (E_1 E_2)^{1/2}$

表 2 試片記号と弾性率低下温度 (T_{10}^g °C)

No.	記 号*	促進剤** 添加量	T_{10}^g	No.	記 号	促進剤 添加量	T_{10}^g	No.	記 号	促進剤 添加量	T_{10}^g
1	B-15	0	57.5	13	T-1-12	0.01	57	25	Zr-2-12	0.2	53
2	B-20	0	63	14	T-1-8, I	0.01	40	26	Zr-3-8, I	0.5	42
3	B-25	0	65	15	T-2-8	0.02	55	27	Zr-1-8	0.1	41
4	B-20, I	0	49	16	T-3-8	0.05	73	28	Zr-3-8	0.5	48
5	X-1-4	0.01	58	17	Pb-3-4	0.5	34	29	Ce-3-4	0.5	48
6	X-1-8	0.01	67.5	18	Pb-3-8	0.5	50.5	30	Ce-3-8	0.5	63
7	X-1-12	0.01	73	19	Pb-3-12	0.5	61	31	Ce-3-12	0.5	70
8	X-1-8, I	0.01	54	20	Pb-3-8	0.5	37	32	Ce-3-8, I	0.5	49
9	X-2-8	0.02	73	21	Pb-1-8	0.1	43	33	Ce-1-8	0.1	55
10	X-3-8	0.05	74	22	Pb-2-8	0.2	49	34	Ce-2-8	0.2	57
11	T-1-4	0.01	34	23	Zr-2-4	0.2	32	35	Co-1-8	0.1	88
12	T-1-8	0.01	42	24	Zr-2-8	0.2	46	36	Co-1-8, I	0.1	65

* 最後の数字が 130° での加熱時間, I を付けたものは空気を断って硬化したものを他は空気中での硬化試片, B は未添加試片

** スルホン酸重量 %, 金属塩金属量の重量 %

に相当する温度 T_m と定める。 $E(T)$ は温度 T における弾性率, E_1 と E_2 はそれぞれガラス状態とゴム状態での弾性率である。 E_2 は橋かけ密度と比例関係にあることがゴム弾性の統計理論から期待される。ここでは E_2 を橋かけ密度の尺度としてそのまま用いる。図1の結果から T_m と $\log E_2$ を求めて作図すると図2のようになる。

図2 橋かけ密度と転移温度の関係

●未添加, ▼は空気中硬化, ×— $\times$
 ○—T, ○—Pb, △—Zr, □—Ce, ●—Co
 No. は表2と同じ

図中に直線と斜線範囲で示したように一見無秩序に散乱した測定点は式(1)によってかなり規則正しく類別することができる。まず T と X 以外の点は斜線のように2群にわけられ, T_m の高い側に空気中で硬化させた試片, T_m の低い側に空気を断って硬化した試片が属し両者の傾斜(式(1)の K_1)は大体等しい。これは空気中で硬化した試片ではある種の極性基の生成が著しく, 極性基の導入は凝集エネルギー密度を増しその結果式(1)の T_{g0} を通じて K_2 が増大するためと考えられる。

T と X のそれぞれ等しい添加量で加熱時間の違う点を結ぶとそれぞれ一本の直線が得られその傾斜は金属塩および無添加試片に比べて小さい。また X は T に比べ

T_m の高い位置にある。 T の添加量の違う点を結ぶともう一つの傾斜の大きい直線が得られる(点線)。これらの事実については推定の域を出ないが次の解釈が可能である。まず T と X の T_m 軸上の位置の差はスルホン酸によっても極性基の生成が促進されその程度が X の方が大きいと考えるのが自然である。 T の添加量を変えた場合はそれぞれの添加量に対し同程度の傾斜で T_m 軸に対する位置の異なる直線群が実は存在しその一部が点線のように現われたとして理解される。次にスルホン酸(同一添加量)とそれ以外の場合に見られる傾斜(K_1)の差は前述の考察にしたがってスルホン酸による硬化物は自由容積の偏在が著しいという推定を行なうことができる。スルホン酸がフェノール樹脂のみの分子生長を促進するという機構を想定した場合, 多くの未架橋の脂肪酸の存在が大きな可ソ化効果を示しそのため橋かけ点近くでの自由容積の偏在が容易になる結果と考えられる。

3.2.2 弾性率・温度曲線の形

次に弾性率・温度曲線の形から硬化樹脂の構造についてさらに知見を得ることを試みた。

Tobolsky⁵⁾ は転移域における緩和弾性率の時間依存性について次の経験式がよく成立つことを見出した。

$$\log E(t) = \frac{1}{2} \log E_1 E_2 - \frac{1}{2} \log \frac{E_1}{E_2} \operatorname{erf} \left(h \log \frac{t}{k} \right) \quad (5)$$

ここで k は $E(t) = (E_1 E_2)^{1/2}$ に相当する時間で h は転移の鋭さを示す係数である。式(5)は温度・時間の換算則によって温度特性の形に書き直することができる。温度・時間の換算についてはよく知られた WLF⁶⁾ 式を用いる方がよい精度が得られると考えられるがここでは簡単のため Tobolsky⁷⁾ の提唱したものと同じ形の式(6)が T_m について成立つものとした。

$$\log \frac{k(T)}{k(T_m)} = -C(T - T_m) \equiv -C \Delta T_m \quad (6)$$

ここで C はその物質に特有の定数である。式(6)を式(5)に入れ T_m が $E(T) = (E_1 E_2)^{1/2}$ に相当する温度であることを考慮すれば式(7)が得られる。

$$\log E(T) = \frac{1}{2} \log E_1 E_2 - \frac{1}{2} \log \frac{E_1}{E_2} \operatorname{erf} (hc \Delta T_m) \quad (7)$$

式(7)より $(\log E(T) - \log E_2) / (\log E_1 - \log E_2)$ と ΔT_m を確率紙上にプロットすれば直線関係が期待される。図3に例示したように図1の結果は式(7)をよく満足することがわかる。図3のようにして得た直線の傾斜から転移の鋭さを示すパラメータとして hc を容易に決定することができる。

Tobolsky⁷⁾ は h と T_g の間に多くの高分子について

一定の関係があることを認めた。その関係についての理論的基礎は明らかでないが我々の場合にも T_m と hc の間にある関係を仮定し、その関係によって結果を整理することを試みた。

図3 式(7)の確率紙上のプロットの例

図4 転移の形と転移温度の関係
(記号は図2と同じ)

T_m と hc を作図すると図4のように測定点はそれぞれ円滑な曲線によって代表される二つの群に大別されることがわかる。

転移が極性基間の熱解離のようなエネルギー的な機構によって影響されるときはせまい温度範囲で急激な弾性率の変化が予想される。したがって図4に見られるように空气中で硬化した試片は同じ T_m で hc の大きい方の曲線で主として代表され、空気を断って硬化した試片は主として hc の小さい側の曲線で代表されるという結果は合理的である。ここでは h と c が分離して求められておらずまたそれらの物理的意味も十分明らかとはいえない。さらにそれらと T_m との関係については理論的裏付けが全くないから現段階でたとえば図3と比べて図4がどんな関係にあるかなどについて立ち入った議論を行なうことはできないが図4のように結果を表わした場合、上方の曲線は樹脂をある厚さで空气中で加熱硬化させたときの表面の性質を、下方の曲線は内部の性質を示すものといえる。試片は初期に短時間空气中で加熱されているから Co のように極性基生成の傾向の大きいものでは空気を断って硬化したものも表面の領域に入っている。この逆に Pb や Zr では空气中で硬化した試片でも加熱時間の短い間は内部の領域にあり長時間加熱後はじめて表面の領域に移って行く。これによって Pb や Zr はいわゆる内部乾燥を促進する乾燥剤であることが理解される。 Ce はこれらの中であって促進剤未添加の試片と同じく空气中で硬化した場合は表面領域に、空気を断って硬化した場合は内部領域にある。したがって促進剤が硬化時間の短縮という効果のみを示し、硬化樹脂の内部構造に影響を与えないことが望ましい場合 Ce は目的にかなった促進剤であるといえる。

文 献

- 1) 岩柳茂夫：高分子実験学講座 3, 131 (1957)
 - 2) A. V. Tobolsky: *Properties and structure of polymers* 78, John Wiley & Sons Inc. N. Y. (1960)
 - 3) 柴山恭一：高化 18, 183 (1961)
 - 4) 柴山恭一：高化投稿中 橋かけ高分子における等自由容積理論
 - 5) A. V. Tobolsky et al.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3378 (1952)
 - 6) M. L. Williams et al.: *J. Am. Chem. Soc.* 77, 3701 (1955)
 - 7) A. V. Tobolsky et al.: *J. Am. Chem. Soc.* 76, 4204 (1954)
- (昭36.11.26 秋季研究発表会にて発表)