色 材 協 会 誌

第 35 卷 第 8 号 昭和 37 年 8 月

報 文

アルキド樹脂の粘弾性におよぼす芳香環側鎖の影響

UDC
678.01 : 532.135
678.012.1 : 678.674

Influence of Aromatic side chain on the viscoelastic properties of alkyd resin

柴 山 恭 一*

SIBAYAMA Kyôiti

要 旨

脂肪酸基の一部を芳香環基でおきかえたアルキド樹脂の粘弾性を調べた。イソフタル酸、グリセリン、アマニ油脂肪酸、安息香酸よりなる樹脂の熱処理試片について緩和弾性率の温度特性をもとめた。内部まさつに相当する λ を二つの時間尺度における緩和弾性率の差から評価した。 $\lambda \sim T$ 曲線にはつねに二つの吸収極大が認められた。これらの極大の温度 T_g と橋かけ密度 ρ の間にはさきに報告した $T_g = K_1 \ln K_2 \rho$ が成立した。二つの定数 K_1, K_2 は樹脂の組成に規則的に依存する。Tobolsky の経験式を用いて転移の形を解析し粘弾性の温度依存性と時間依存性を分離して推定した。芳香環基量が増すと温度分散が鋭くなることを認めた。

1. 緒 言

力学的扱いでは、アルキド樹脂の構成を二塩基酸と多価アルコールのエステル結合による一次鎖と分岐単位である一塩基酸基よりなると考えてよい。二塩基酸としては芳香族二塩基酸を、一塩基酸としては脂肪酸またはその誘導体を用いるのが普通で後者は内部可塑性成分であると同時にその不飽和基によって橋かけ結合をつくり硬化樹脂の形成に役立つ。

筆者¹⁾はさきに一次鎖単位である二塩基酸についてペンゼンジカルボン酸の二つの異性体を用いた場合の効果について報告した。また植木ら²⁾は一次鎖中の芳香核濃

度の効果について興味ある結果をのべた。この報告では脂肪酸基を、分子鎖構成要素としてそれとは対照的な芳香族酸基でおきかえた場合硬化樹脂の性質にどんな影響があるかを調べたものである。

2. 実 験 方 法

2.1. 試 料

イソフタル酸、グリセリン、アマニ油脂肪酸、安息香酸を表-1 の配合で 200~240° で酸価が 10 以下になるまで反応させた。これをキシレンに不揮発分 60% に溶解し、ブリキ板に塗布し 130° で 10 時間加熱硬化させた後アマルガム法で皮膜をはがしとった。皮膜状試片をさらに 200° で 1, 3, 6, 10 時間熱処理して橋かけ度を変えた試片を作った。試料番号は以下表-1 と同様に用いる。

表-1 試料の組成 (モル)

No.	アマニ油 脂 肪 酸	安息香酸	イソフタル 酸	グリセ リン
1	1.794	0	1.624	1.855
2	1.579	0.215	1.624	1.855
3	1.365	0.429	1.624	1.855
4	1.077	0.717	1.624	1.855

2.2. 粘弾性の測定

5×100×0.1mm の試片についてひずみ 1% 以内で定速伸長を行ない、得られた応力ひずみ曲線の接線の傾斜から緩和弾性率を求めた。時間尺度を一定にしてその温度特性を 0~180° の範囲で調べた。

測定結果の解析を定量的に行なうため先報³⁾と同様に Tobolsky の経験式を温度特性の形に書き直した式 (1)

* 昭 37. 4. 18 受理
三菱電機(株)研究所

を用いた。

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

ここで $E(T)$ は温度 (T) における緩和弾性率, 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, h は時間依存性を示す係数, c は温度依存性を示す係数である。 $\Delta T_m = T - T_m$ で T_m は $E(T) = (E_1 E_2)^{1/2}$ に相当する温度である。式 (1) と実験との比較により $h \times c$ が求められる。 h と c を分離して知るために緩和弾性率の時間微分を λ としこれを温度特性の形に書き直すと式 (2) が得られる。

$$\begin{aligned} \lambda(T) &= - \frac{\partial \log E(t_1 T)}{\partial \log t} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} h \log \frac{E_1}{E_2} \exp\{-(hc \Delta T_m)^2\} \quad (2) \end{aligned}$$

これから $\Delta T_m = 0$ において λ は最高値 $1/\sqrt{\pi} \cdot h \log E_1/E_2$ とすることがわかり h を知ることができる。

λ を実験から求める手続きは微分を短い時間尺度差の2点における E の変化割合に近似的に置きかえ, さらに図上で接線を引くことは誤差が大きいため図-1のように弦で代用した。二つの時間尺度を図-1のようにした場合 λ は式 (3) によって容易にもとめられる。

$$\lambda \sim \frac{\log E_1/E_2}{\log t_2/t_1} = \frac{1}{0.301} \log \frac{r_1}{r_2} \quad (3)$$

λ は動的測定で得られる内部まさつに相当する量と考えられる。なお λ の時間尺度は図-1で $3/4 \cdot t_1$ の近くにある。

図-1 λ の求め方

3. 結 果

図-2~5 に示したようにどの場合にも E 曲線はある

図-2 $E \sim T$, $\lambda \sim T$ 曲線 試料 No.1
曲線上の数字は 200° での加熱時間

図-3 $E \sim T$, $\lambda \sim T$ 曲線 試料 No.2
曲線上の数字は 200° での加熱時間

図-4 $E \sim T$, $\lambda \sim T$ 曲線 試料 No. 3
曲線上の数字は 200° での加熱時間

図-5 $E \sim T$, $\lambda \sim T$ 曲線 試料 No. 4
曲線上の数字は 200° での加熱時間

温度域で単調に低下するが、 λ 曲線には高温側に大きなピークと低温側に小さなピークが観察される。これらをそれぞれ α 吸収、 β 吸収とよぶことにする。それらは加熱によって高温側へ移動し曲線の形も変化していく。芳香環側鎖量の異なる試料によってその様子はかなり異なる。二つの吸収の位置と高温部の分散の形についてつぎに考察を行なう。

4. 考 察

4.1. 二つの吸収の位置

α 吸収の上限の温度域で弾性率は温度とともにわずかに増す傾向を示しこの温度で試料がゴム状態に移ったことがわかる。高温側の α 吸収は系内の全セグメントが関与するガラス・ゴム転移にもつぎ、 β 吸収はより易動性にとんだ部分の局所的な運動と考えられる。試料の組成と吸収の現われる温度域から、 β 吸収は脂肪酸部分のガラス転移類似の機構の運動によると考えるのが自然である。ガラス転移温度 T_g と橋かけ密度 ρ の間にはさきに筆者⁴⁾の導いた式 (4) がいくつかの橋かけ高分子に成立つことが知られている。

$$T_g = K_1 \ln K_2 \rho \quad (4)$$

$$K_1 \simeq \frac{a}{\Delta\alpha} (1-\beta) \quad (4-1)$$

$$K_2 = \frac{1}{\rho_0} \exp \frac{T_{g0}}{K_1} \quad (4-2)$$

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て普遍的な値 0.02~0.04 をとることが推定された。 $\Delta\alpha$ は転移点の上下での熱膨張係数の差、 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。 β は橋かけ点をその中を含む分子鎖にそったセグメント当りの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 の値をとり分子鎖の剛直性と相関するものと考えられる⁵⁾。

ここで得られた二つの吸収の極大を示す温度を T_g とし橋かけ密度と比例関係にあるゴム弾性率を橋かけ密度の尺度としてそのまま用いる。図-2~5 の結果からそれぞれを求めて作図すると図-6 のようになる。

図から二つの吸収位置に関して式 (4) が成立つことがわかる。 K_1 の値は α 吸収の方が β 吸収に比べて大きい。これは β 吸収の原因となる運動を行なう部分がより屈曲性に富んだ分子鎖であることを推定させるものである。 α 吸収については芳香環基量の多いものほど K_2 が大きく K_1 の値は大体等しい。この傾向はさきに行なっ

図-6 吸収極大の温度に与える橋かけ密度の効果
○ : No. 1, ● : No. 2, × : No. 3,
△ : No. 4.

た油長の異なる場合¹⁾の結果と同様に系中の芳香環濃度としての寄与であって主鎖か側鎖かの位置による差が見られないことを示す。 K_1 の値が等しいことは式(4-1)の β が等しいためと考えられ、橋かけ点近くでの自由容積の分布に対して共存する芳香環基は影響を与えないことが推論される。

β 吸収については芳香環基量の多いものほど K_1 が大きくなる傾向が認められる。この場合はこの温度で形態変化を伴う運動を行なっている部分(脂肪酸基)以外の部分からの束縛を考えねばならない。かさ高い芳香環基の存在のために脂肪酸基の空間配置の自由度が阻害されその結果橋かけ点近くでとくに自由容積の少なくなるような立体配置をとりにくくなることが β したがって K_1 の大きくなる理由と考えられる。

4.2. 転移の形

吸収が大きく $E \sim T$ 曲線の変化も明らかな α 吸収の温度範囲での $E \sim T$, $\lambda \sim T$ 曲線の形について2.2.でのべた解析を行なってガラス・ゴム転移の形を調べた。

式(1)と式(2)から求めた h と c の値は表-2に示したようになった。 h は加熱によって減少する傾向を示し、 c は加熱による変化は少ないが芳香環基量とともに

わずかに増す傾向が認められる。

h の挙動の試料相互の差異を知るためにTobolsky⁶⁾にならって h と T_g の関係を調べた。Tobolsky⁶⁾は数種の高分子について応力緩和から求めた h と T_g の間に一定の関係を認めている。 α 吸収の位置を T_g として h とをプロットすると図-7のように各試料とも大体一定の関係にあり、試料相互の差異は明らかでない。

表-2 転移の形

200°での 加熱時間 (hr)	No. 1		No. 2		No. 3		No. 4	
	h	c	h	c	h	c	h	c
1	0.40	0.12	0.41	0.14	0.38	0.14	0.41	0.16
3	0.34	0.12	0.36	0.13	0.36	0.14	0.35	0.16
6	0.31	0.11	0.32	0.11	0.33	0.13	0.36	0.14
10	0.27	0.12	0.29	0.13	0.28	0.14	0.32	0.14

図-7 h と T_g の関係. ○ : No. 1, ● : No. 2,
× : No. 3, △ : No. 4.

h は緩和スペクトルの形と関係した値であるが加熱によるその変化について現在満足な説明を行なうことはできない。鎖状高分子の緩和スペクトルに関するRouse⁷⁾やBueche⁸⁾の理論に橋かけ構造を考慮してもスペクトルの形に変化のないことが知られているが近久⁹⁾や三宅¹⁰⁾のべたように媒体からの粘性抵抗の振動モード依存性や弾性率の異方性を考慮するとスペクトルの形が変化することが示されており、橋かけによってこれらの構造上の特殊性が積み重なって行くと考えれば h の加熱による変化を橋かけの進行と関連して論じ得る可能性もある。これらに関して粘弾性の分子論がさらに発展することが望まれる。

温度依存性を示す c はWLF式を通じDoolittle式との比較¹¹⁾により見かけ上、式(5)の形に書くことができる。

$$c = \frac{\alpha_f}{f_g^2} \quad (5)$$

ここで α_f は自由容積の熱膨張係数, f_g は T_g での自由容積分率である。 f_g は普通高分子の種類によらず一定値をとると考えられており, この場合芳香環基の温度上昇による自由容積獲得の効率の大きいことが c を大きくする原因と考えられる。

文 献

- 1) 柴山恭一: 高化 17, 511(1960)
- 2) 植木憲二, 長谷川皓一: 日化第 14 年会講演, 要旨集 pp. 375
- 3) 柴山恭一: 色材 35, 2(1962)
- 4) 柴山恭一: 高化 18, 183(1961)
- 5) 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
- 6) A. V. Tobolsky: *J. Appl. Phys.* 27, 673(1956)
- 7) P. E. Rouse: *J. Chem. Phys.* 21, 1272(1953)
- 8) F. Bueche: *J. Chem. Phys.* 22, 603(1954)
- 9) 近久芳昭: 物性論研究, 2 集, 2, 707(1957) 材料試験 8, 23(1959)
- 10) 三宅 彰: 高化 15, 585(1958)
- 11) M. L. Williams et al.: *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 3701(1955)

(日本化学会 15 年会において発表)

色材協会誌 第 35 巻 第 9 号 (予告)

報 文

イタコン酸誘導体の重合と重合物の反応……………石田慎一, 斎藤志津子(旭化成工業(株))
油性系塗料の熱軟化性……………吉 岡 浩(電気試験所)

総 説

天然油脂中に存在するエポキシ脂肪酸(3)……………武田円実(日清製油(株)), 外山修之(東洋大学)
合成樹脂塗料用帯電防止剤とその試験法……………丸 茂 秀 雄(ライオン油脂(株))

資 料

リン酸皮膜の物理的・化学的性質……………呂 戊 辰(武蔵工業大学)
分級と集塵(その 1)……………和 田 吉 彦(不二機械工業(株))
プラスチックの接着……………沖 津 俊 直((株)小西儀助商店)

文 献 特許抄録 業界ニュース