報 文

熱分解テンビンおよび赤外線吸収スペクトルによるブチル化-メチロールメラミンの硬化および分解反応の研究

UDC

678.652/737/21-1:541.124

: 543.422.4:541.42

: 542.952

Studies on curing and thermal degradation of the butylated methylol melamine by thermo-balance and infrared spectroscopy.

案田 欣二*・松下寿米男*・岩井 信次*

ANDA Kinzi, MATUSITA Sumeo, IWAI Sinzi

要 旨

ブチル化メチロールメラミンの温度変化に対する挙動を熱分解テンビンで測定し、その減量と温度との関係から硬化および分解反応を考察し、さらに熔融粘度を測定した結果、1) 120~180°C 付近では、線状縮合を、2) 180~280°C 付近では硬化反応（網目結合）を起こし、3) 280~360°C 範囲で脱ブタノール反応が見られ、4) 380°C 付近から樹脂が分解して遊離したと考えられるメラミンの昇華が観察された。430°C における残留物は黒色固体で赤外線吸収スペクトル測定の結果、トリアジン環による約 12.3 μ の吸収がわずかに長波長側にずれていることから、トリアジン環を中心とした化学結合の間に変化があったことが推定された。またアルキド樹脂を併用すると、120~200°C 付近の減量はブチル化メチロールメラミン単独の時より多く、急激に反応していることがわかった。

1. 緒 言

ブチル化メチロールメラミンの硬化分解反応については、いくつかの報告がある。J. H. Lady ら⁽¹⁾ および石川ら⁽²⁾ はブチル化アミノ樹脂の硬化分解反応を赤外線吸収スペクトルで研究し、120~250°C 範囲で各原子団の挙動を明らかにしている。本報告は、等速升温加熱による減量を、熱分解テンビンで測定し、その減量曲線から、いくつかの中心反応を見つけ、赤外線吸収スペクトルにより、それぞれの反応の裏付けを行なったものである。

2. 実 験

ブチル化メチロールメラミン（以下 BMM と略す）といわれるいくつかの市販品を熱分解テンビンおよび赤外線吸収スペクトルから考察すると、ほとんど同じ傾向

を持つことを知ったので、ここでは代表的な市販品を選んで試料とした。

2.1 実験試料

BMM ; 粘度 C, 色数 <1, 濃度 50.3%, キシロール, ブタノール溶液, 大豆油変性アルキド樹脂; 油長 41%, 酸価 4.2, 濃度 50%キシロール溶液。

熱分解テンビン試料は、BMM 溶液をガラス板に塗布、1時間放置後、95°C, 30分乾燥し、はく離して得られた粉末を室温 5mmHg の減圧で3時間処理して試料とした。

BMM-アルキド樹脂の混合系も上記と同じ方法で処理したが、この場合フィルム（0.06~0.08mm の厚さ）の状態で試料とした。

赤外線吸収スペクトル用試料は、120~180°C までの熱処理温度域では、キシロール・ブタノール混合溶剤に溶かし、NaCl 板上に流し、減圧 5mmHg, 3時間処理して作製した。180°C 以上では KBr 錠剤法により濃度 0.2 %の錠剤を作製使用した。

昭 37. 8. 15 受理

* 東京都立工業奨励館化学部

2.2 実験方法

熱分解テンビンによる減量測定は、上記試料を 0.2g 白金皿にとり、加熱炉中に白金線ですし、1 分間、3°C の割合で昇温加熱させ、減量を自記記録させた。また等温変化も同様に測定した。

赤外線吸収スペクトルによる測定は、熱分解テンビンで等速昇温加熱したものを、各温度で採取、前記要領で処理し行なった。

使用機器 ○熱分解テンビン：英弘精機製、減量および温度共自記記録計を使用。

○赤外線分光光度計：島津製作所製 AR-275 形

図-1 BMM の減量曲線

図-2 BMM の赤外線吸収スペクトル

○フローテスター：島津製作所製 高化式

3. 結果および考察

3.1 BMM の硬化分解反応

熱分解テンビンによる減量曲線は、図-1 に示すように、 $\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、 $180\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、 $280\sim 380^{\circ}\text{C}$ 、 $380\sim 420^{\circ}\text{C}$ および 420°C 以上の五つに区分された。

(1) $\sim 180^{\circ}\text{C}$ 付近 180°C で減量は約 5% である。この温度域で赤外線吸収スペクトルの吸収は 9.8μ ($-\text{CH}_2\text{OH}$ に基因) および、 11.5μ の波長が減少する。図-2 は 120°C および 180°C における吸収スペクトルであり図-3 は、 12.3μ のトリアジン環に対する 11.5μ の吸光度比を示した。この吸収は、残留溶剤によるためでないことを確めた。石川等も指てきしている様に $-\text{CH}_2\text{OH}$ に基因した吸収であることが推定され、この吸収の減少から化学反応が考えられた。この温度域で熱処理したものは高化式フローテスターにより、流れを示し、熱可塑性であることを実験により確かめた。

図-3 11.5μ の濃度変化

流れ試験の結果を、図-4、表-1 に示す。

また図-5 は定温測定した結果で、処理温度高いほど、温度に対する流れ量のこうばいが小となる。これは樹脂が流れにくくなったもので、分子量が大きくなった

図-4 熱処理後の流れ試験

表-1 熱処理後の流れ温度

試料	流れ温度 (°C)	
120°C 30分処理	約 52	完全流出
" 60 "	" 60	"
" 90 "	" 65	"
" 120 "	" 73	"
140°C 30 "	" 71	"
" 60 "	" 100	"
150°C 30 "	" 76	"
160°C 30 "	" 100	"
170°C " "	なし	流れず

ことが推定された。

処理温度と流れ直線のこうばいを 表-2 に示す。

以上のことから、180°C 付近までは鎖状結合が中心反応であることがわかった。

(2) 180~280°C 範囲、図-1 に示したように、この温度域の減量は約25%を示し、ヘキサメチロールメラミンの減量曲線と比較して同じ傾向にある。170°C 30分熱処

図-5 熱処理後の流れ試験

表-2

試料	$\tan \alpha$	測定温度 °C
100°C 30分処理	0.44	50
120°C "	0.34	50
140°C "	0.08	50
160°C "	2.82	100

理したものは、フローテスターによる流れを示さない。この事実から縮合反応による網状化が行なわれていることがわかる。また 9.8μ の $-\text{CH}_2\text{OH}$ に基因する吸収は図-6 に示すように全く消滅している。なお 5.8μ のカルボニル基 $>\text{C}=\text{O}$ による吸収が 220°C 付近から出現し、240°C および 280°C の三者を比較すると高温処理したものの方が吸収は強い。

(3) 280~360°C 範囲、図-1からもわかるように、この温度範囲では新しいこうばいをもった減量直線が得られた。これはヘキサメチロールメラミンのそれと違って、

図-6 BMM の赤外線吸収スペクトル

図-7 BMM の赤外線吸収スペクトル

(a) 脱ブタノール反応

(b) 鎖の切断

(c) トリアジン環の反応

脱プトキシ基が考えられた。赤外線吸収スペクトル 9.3μ (エーテル結合) の吸収を 280°C と 360°C で比較して見ると、後者は明らかにエーテル結合 ($-\text{OC}_4\text{H}_9$ 基) の吸収が減少しており、かつ 3.4μ 付近の $-\text{CH}_2$ および $-\text{CH}_3$ 基バンドもほとんど消滅している。このことから、プトキシ基の分解放出であることがわかった。

また 5.8μ 附近の $>\text{C}=\text{O}$ 基による吸収は、 340°C に

図-8 減量曲線

おける吸収スペクトルにもわずかであるが存在している、 360°C では消滅している。

(4) $360\sim 420^\circ\text{C}$ 範囲。この温度域で新しい急激な減量があり、かつこの減量の行なわれている間、白色粉末が盛んに昇華するのが見られた。この白色粉末の赤外線吸収スペクトルはメラミンのそれと同一であることから、脱プトキシ基後、メラミンが分解単離したことを認めた。図-1にメラミンの温度に対する減量を併記したが、メラミン自体の昇華は、BMM が分解昇華する温度より低い。

(5) 420°C 以上。急激な減量が終了した 430°C の試料を赤外線吸収スペクトルで測定した結果、 12.3μ 付近のトリアジン環による吸収が長波長側にづれ、かつ、 6.4μ および 3μ 付近の $=\text{NH}$ 基と思われるバンドが残存していることから $-\text{NH}$ 基を中心として、残存トリアジン環が結合した場合も考えられる。

以上のことから何らかの分解機構で脱プトキシ基が起

図-9 減量曲線 (120°C)

図-10 減量曲線

こり、続いて側鎖が切れてメラミンが遊離したと考えられ、分解単離せずに残ったトリアジン環は新しい化学結合をしている事が推測された。

(a) プトキシ基の分離については J. H. Lady⁽¹⁾ 等が前記の如く推測を下している。

3-2 BMM-アルキド樹脂混合系

混合系の硬化機構については植木ら⁽⁸⁾ により解析が行なわれていて、アルキド樹脂が BMM と共縮合して網目構造をとることを報告している。ここでは、アルキド樹脂の混合系について熱分解テンピンで測定した結果を記述する。図-8 は、アルキド樹脂との混合系、アルキド樹脂、および BMM の減量と温度との関係を示したものである。

BMM 単独の時より、200°C までの減量は多く、200°C 以上の温度では、減量は少なく、三者の間に加成性はない。これはアルキド樹脂が反応にあづかって減量を増加したのか、あるいは、単に酸触媒として BMM の反応をはやめたかのいずれかが考えられる。また図-9 は、BMM およびアルキド樹脂混合系の減量を定温(120°C) 測定した結果である。アルキド樹脂の併用は、同一経過時間に対する減量を増加させている。これは反応を促進させた事実を示している。また図-10 は 201°C および 140°C における時間に対する減量を示したもので、温度の高い方が減量も多いことを示している。

本報では BMM を熱分解テンピンおよび赤外線吸収スペクトルの測定を中心に硬化および分解反応を考察したものである。

文 献

- 1) J. H. Lady, R. E. Adams and I. KESSE.
J. Appl. Polymer. Sci. 3,65-70 (1960)
- 2) 石川大慈・秋山勝雄・和田敏美 色材 34, 171-175 (1961)
- 3) 植木憲二・講演要旨
(昭 37. 4. 4 日本化学会15年会において発表)

色材協会誌—第36巻第2号(予告)

報 文

ポリマーに多官能性モノマーを添加した塗膜に対する放射線照射の

効果……………神津治雄, 大段康治, 佐伯三郎(関西ペイント(株))
印刷適性研究(第3報)……………市川家康, 佐藤和義, 伊藤良彦(大蔵省印刷局)

資 料

顔料における最近の進歩……………安 藤 徳 夫(大阪工業技術試験所)
粉体科学における最近の進歩……………荒 川 正 文(京都大学化学研究所)
ビヒクルの物性基礎……………井 上 幸 彦(東京工業大学)
塗膜の付着性に関する総論……………井 上 幸 彦(東京工業大学)
塗膜のレオロジー……………井 本 立 也(大阪市立大学)
塗膜のレオロジー……………村 上 謙 吉(東京大学)

文献, 特許抄録, 業界ニュース

寄 贈 雑 誌

(11月19日~12月12日)

雑 誌 名	巻 (年)	号	発 行 所	雑 誌 名	巻 (年)	号	発 行 所
日 本 漆 工	1962	142,3	日 本 漆 工 協 会	塗 料 工 業	1962	85	塗 料 報 知 新 聞 社
油 化 学	15	12	日 本 油 化 学 協 会	日 本 の 科 学 と 技 術	3	11	日 本 科 学 技 術 振 興 財 団
プ ラ ス チ ッ ク ス	13	12	工 業 調 査 会	塗 装 技 術	1	5	理 工 出 版 社
防 蝕 技 術	11	11	日 本 学 術 振 興 会	顔 料	6	6	日 本 顔 料 技 術 協 会
東 京 工 業 試 験 所 報 告	57	11	東 京 工 業 試 験 所	木 材 工 業	17	12	日 本 木 材 加 工 技 術 協 会
染 料 と 薬 品	7	11	化 成 品 工 業 協 会	印 刷 雑 誌	45	11	印 刷 学 会 出 版 部
ラ バ ー ダ イ ジ ェ ス ト	14	12	ラ バ ー ダ イ ジ ェ ス ト 社	鉄 道 技 術 研 究 資 料	19	11	鉄 道 技 術 研 究 所
金 属 表 面 技 術	13	11	金 属 表 面 技 術 協 会	化 学 と 工 業	15	12	日 本 化 学 会