Dynamic Viscoelasticity and Curing Process of Coating Enamels. III.

UDC
667.633.263.3'13
:532.135:678.632
:678.643

Dynamic Viscoelasticity of Phenolic-Epoxy Resin Systems

Sadao HIRATA and Akira KISHIMOTO
*The Composite Research and Development Center,
Toyo Seikan and Toyo Kohan Companies**

Abstract

The dynamic viscoelasticities of unsupported phenolic-epoxy resin films were studied by using the forced vibration technique of longitudinal deformation.

Epikote #1009 and a resole-type phenolic resin were mixed at the solids weight ratio of 1/1, precondensed, applied on tin plates by a roller coater and baked at 180° and 210°C for 10 min., which were then kept immersed in mercury to obtain film of about 4.8×52.5×0.0455 mm. The angular frequencies employed ranged from 31.4 to 596 sec⁻¹, and the temperatures from 82° to 178°C.

The dynamic Young's moduli, $E'(\omega)$, of all the samples increased with increase in angular frequency, and the maxima of loss tangent, $\tan \delta$, appeared at the frequencies and temperatures which corresponded to the inflection points of the $E'(\omega)$ curves. These viscoelastic properties resembled those of thermoplastic materials in the glass transition region.

According to the phenomenological theory of linear viscoelasticity, the curves for the dynamic Young's modulus plotted against the angular frequency and those for the loss tangent plotted against the angular frequency can be shifted along the logarithm of frequency axis to form a composite curve of $E'(\omega)$ and that of $\tan \delta$. The shift factors, a_T , obtained from the dynamic Young's modulus and the loss tangent agreed with one another for both the systems, which suggested that the time-temperature superposition law was applicable to the phenolic-epoxy systems studied.

The activation energy, ΔH , of the shift factor increased as the temperature was lowered, reaching a maximum at a temperature near the glass transition and then decreasing with further decrease in temperature. The glass transition temperatures, at which each activation energy showed a maximum, were 110°C for the system cured at 180°C, and 123°C for the system cured at 210°C. The glass transition temperature increased with the increase in curing temperature, reflecting the increase in crosslinking density.

* Hodogaya-ku, Yokohama

報 文

フェノール・エポキシ系塗膜の焼付け

硬化と動的粘弾性 (第3報)*

フェノール・エポキシ系塗膜の動的粘弾性

UDC
667.633.263.3/13
:532.135:678.632
:678.643

平 田 貞 夫**・岸 本 昭**

要 旨

比較的高温で長時間焼付けたフェノール・エポキシ系塗膜の動的粘弾性挙動を、強制伸縮振動法によって検討した。動的ヤング率および損失正接について、温度-時間の重ね合わせ法が同塗膜についても適用できることを知った。塗膜のガラス転移温度は、焼付け温度が高温になると上昇する。これは焼付け条件によって橋かけ密度が異なるためと考えられる。

1. 緒 言

高分子物質の力学的挙動を、線形粘弾性の現象論に基づいて考察する試みは、熱可塑性樹脂については数多くの報告がなされているが¹⁾、熱硬化性樹脂に関する報告は、まだ非常に少ないようである。

これは、熱硬化性樹脂では硬化(橋かけ)の度合によって力学的性質が異なること、硬化度の低い樹脂では測定中に橋かけが進行するため特に高温測定が困難なこと、硬化の度合が進んだ樹脂では通常ガラス転移温度がかなり高温にあるため測定が困難なことなどが原因と考えられる。

前報^{2),3)}において著者らは、比較的高温で長時間焼付けたフェノール・エポキシ系塗膜では、抽出物分率や動的剛性率などが焼付け条件にほとんど依存しなくなることを報告した。したがって、樹脂の熱分解がおこらない程度の比較的高温で長時間焼付けた試料では、硬化がほとんど完了するとみなすことができ、力学的性質の検討が可能と考えられる。

ここでは、比較的高温で長時間焼付けたフェノール・エポキシ系塗膜の動的粘弾性挙動を、強制伸縮振動法によって観測し、得られた結果から同塗膜の動力学性質を検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

実験に使用したフェノール・エポキシ系塗料は先報²⁾で述べた試料と同一である。

ロール・コーターを用いて、#50電気メッキブリキ板に試料を塗布した。塗布量は400mg/100cm²であった。

溶剤を完全に飛ばせたのち、ガスオーブンを使用して焼付けを行なった。前報^{2),3)}の結果から焼付けは180°Cおよび210°Cの温度条件下で、それぞれ10min焼付けを行なった。

焼付け後の塗膜を、アマルガム法によりブリキ板からハク離し、清浄にしたのち測定に使用した。

供試試料の形状は、厚さが45.5μ、幅が0.480cm、有効長さが5.25cm(いずれも平均値)であった。

2.2 強制伸縮振動法

測定には強制伸縮振動装置^{4),5)}を使用した。

振動ヒズミはいずれも0.5%以下であった。角周波数は、31.4sec⁻¹から596sec⁻¹にわたって測定した。

測定温度は82°Cから178°Cの範囲内であった。これらの温度には±1.5°C以下の誤差が含まれている。

各測定は、できるかぎり迅速に行なった。

3. 結果および考察

3.1 粘弾性関数の温度依存性

図-1に、焼付け温度、 T_c が180°Cおよび210°C、焼付け時間、 t_c がそれぞれ10minの条件下で焼付けた塗膜

昭 44.7.3 受理

* (第2報) 本誌 42 [10] 462~469 (1969)

** 東洋製缶・東洋鋼板総合研究所
横浜市保土ヶ谷区岡沢町 22-4

図-1 粘弾性関数の温度依存性

について動的ヤング率, $E'(\omega)$ および損失正接, $\tan \delta$, の測定温度, T , による変化を示す。この図で角周波数, ω は 74.0 sec^{-1} である。また, 図中○は 180°C 焼付けの塗膜, ●は 210°C 焼付けの試料からの各結果を表わす。

180°C , 10 min 焼付けの塗膜では, 動的ヤング率は, 100°C 付近から急激に減少する。そして動的ヤング率—温度曲線が変曲点を示す 115°C 付近で損失正接が極大値を示す。したがって, 180°C , 10 min 焼付け塗膜では, 115°C 付近にガラス転移温度を有すると考えられる。一方, 210°C , 10 min 焼付け塗膜においても, 温度が 100°C 付近から動的ヤング率が急激に減少し, 試料がガラス状態からゴム状態へ移ることを示している。そして, この曲線が変曲点を示す 127°C 付近で損失正接は極大値を示す。したがって, 210°C , 10 min 焼付け塗膜では 127°C 付近にガラス転移点を有するものと思われる。

試料がゴム状態を示すガラス転移点以上の温度では, 一定温度においては動的ヤング率は 180°C 焼付け塗膜の方が 210°C 焼付けのものより値が小さい。これは, 一定焼付け時間の場合, 焼付け温度が高くなると橋かけ密度が大きくなることを示すと考えられる。

3.2 粘弾性関数の角周波数依存性

先に述べたような粘弾性関数の温度変化は, 角周波数によって形が異なることを河合ら⁵⁾は指摘している。したがって, これらの関数の角周波数依存性についても検討を加えたうえで, ガラス転移点などを推察すべきであ

図-2 動的ヤング率の角周波数依存性 (180°C , 10 min 焼付け塗膜)

ろう。

図-2 に, 一例として 180°C , 10 min 焼付け塗膜についての動的ヤング率の角周波数依存性を示す。この図でパラメタは測定温度である。

角周波数の増加につれて, 動的ヤング率は増加する。温度が 110°C から 130°C の場合, このような変化が特に著しい。同様な傾向が, 210°C , 10 min 焼付けの試料についても見られる。

図-3 に, 180°C , 10 min 焼付け試料について損失正接の角周波数による変化の例を示す。この図でパラメタは測定温度である。

図-3 損失正接の角周波数依存性 (180°C , 10 min 焼付け塗膜)

図-4 動的ヤング率, 損失正接の合成曲線

測定温度が低い場合, 損失正接は角周波数の増加につれて値が減少するが, 一定の温度, 角周波数のところで損失正接が極大値を示す。そしてさらに高温領域になると角周波数の増加に伴ない損失正接の値が増加する。損失正接が極大値を示す温度および角周波数は, 図-2 において動的ヤング率が変曲点を示す測定条件と一致している。同様な傾向が 210°C, 10 min 焼付け試料についても見られる。

このような粘弾性挙動は, 熱可塑性樹脂のガラス状態あるいは転移状態における挙動¹⁾と類似している。

図-2 および図-3 から, 動的ヤング率, 損失正接は任意の測定温度を基準として, 他を角周波数軸 (対数軸) と平行に移動させると合成曲線にまとめられるようである。図-4 に 180°C, 10 min 焼付け塗膜の合成曲線(○) および 210°C, 10 min 焼付け塗膜の合成曲線(●)を,

図-5 移動係数の温度依存性

動的ヤング率, 損失正接についてそれぞれ示す。ここで基準温度, T_0 は 180°C 焼付けの塗膜では 123°C, 210°C 焼付け塗膜では 125°C であり, 各データについて密度および測定温度の補正を行なっている。また, 図-5 に移動係数の対数, $\log a_T$ を測定温度 (絶対温度) の逆数, $1/T$ に対して表わす。この図で実線は 180°C, 焼付け試料の, 破線は 210°C 焼付け塗膜からの各結果を示す。また○は動的ヤング率から, ●は損失正接から求めた各係数をそれぞれ示す。両試料について動的ヤング率および損失

正接の各結果から求めた移動係数はよい一致性を示す。したがって, 図-4 に示した各合成曲線は有効であり, 多くの熱可塑性樹脂の場合¹⁾と同様に, フェノール・エポキシ系塗膜についても温度-時間の換算則が成立する。すなわち同塗膜は熱レオロジー的に単純な物質であると考えられる。

動的ヤング率は, 一定角周波数において, 180°C 焼付け塗膜の方が 210°C 焼付けの試料より値が小さい。この傾向は角周波数が小さい領域で明瞭に示される。これは, 後者の方が前者より橋かけ密度が大きいことを意味すると考えられる。

各合成曲線についても重ね合わせが可能であることが図-4 から知られる。基準温度は測定誤差範囲内で一致するとみなされるため, 180°C 焼付け試料の合成曲線を基準として 210°C 焼付け塗膜の合成曲線を重ね合わせた場合の移動係数は, 動的ヤング率および損失正接についていずれも $\log a_T = -0.5$ の値を示し一致している。またこの値は前報³⁾の結果とほぼ一致する。したがって, この結果から前報³⁾における考察が裏付けられるものと思われる。

試料のポアソン比を 0.5 とし, 動的ヤング率を動的剛

図-6 フェノール・エポキシ系塗膜の緩和スペクトル

図-7 フェノール・エポキシ系塗膜の活性化エネルギー

性率に換算すると、損失正接および動的剛性率の角周波数変化から求められる緩和スペクトルの各近似値⁶⁾は誤差範囲内で一致する。図-6 に両塗膜の緩和スペクトルの第1近似、 $H_1(\log \tau)$ を緩和時間 τ に対して表わす。

測定範囲内では、両試料はガラス領域から転移領域にわたっていることを示している。分布関数がピークを示す緩和時間は焼付け温度が高くなると長時間側に移動する。一般に、ガラス転移点が高い樹脂ではこのようなピークが長時間側に現われる⁷⁾といわれているが、焼付け温度が高くなると試料のガラス転移温度は上昇するのである。

一方、図-5 に示したような移動係数の温度依存性が直線を示さないことは、見掛けの活性化エネルギーが温度に依存することを意味している。図-7 に両試料の見

掛け活性化エネルギー、 ΔH を測定温度(絶対温度)の逆数に対して表わす。活性化エネルギーの値はおよそ 170 kcal/mole であり、分別ポリ酢酸ビニルの値⁸⁾とはほぼ同じ値を示している。

また、移動係数の温度変化曲線(図-5)が変曲点を示す温度で活性化エネルギーが極大値を示す。一般に、活性化エネルギーが極大値を示す温度 T_d は試料のガラス転移温度に近いといわれている⁹⁾。したがって、180°C、10 min 焼付け塗膜では 110°C 付近に、210°C、10 min 焼付けの試料では 123°C 付近にそれぞれガラス転移温度を有すると考えられる。そしてこれらの値は粘弾性関数の温度依存性を検討した際に得られた値にほぼ近い。

焼付け温度が高くなるにつれて、橋かけ密度が増大するためガラス転移点は上昇すると考えられる。

本研究の発表を許可された東洋製缶・東洋鋼鋁総合研究所、吉崎鴻造所長に感謝の意を表明します。

文 献

- 1) たとえば、J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers". John Wiley & Sons, Inc., New York (1961)
- 2) 平田貞夫・間庭 勝・岸本 昭, 色材投稿中
- 3) 平田貞夫・岸本 昭, 色材投稿中
- 4) 藤野清久・吉田勲・川端季雄・河合弘迪, 第 12 回レオロジー討論会(1963)
- 5) 藤野清久, 吉田勲, 川端季雄, 河合弘迪, 材料, 13, 404 (1964)
- 6) F. Schwarzl, A. J. Stavermann, Physica, 18, 791 (1952)
- 7) 河合弘迪, 工化, 59, 756 (1956)
- 8) K. Ninomiya, H. Fujita, J. Colloid Sci., 12, 204 (1957)
- 9) A. V. Tobolsky, "Properties and Structure of Polymers", p. 160, John Wiley & Sons, Inc., New York (1960)