Analysis of Crosslinking Reactions by DSA. I.

Oil-Modified Phenolic Resin

Shunji NAGANUMA*, Tetsuo SAKURAI*,

Yuzo TAKAHASHI* and Seiichi TAKAHASHI**

*The Central Research Laboratory of Hokkai Seikan Co.**

*Dainippon Ink and Chemicals, Inc.***

Abstract

One of measuring method DSA (Dynamic Spring Analysis), in which a small spiral spring is used to support the sample, was developed in order to follow crosslinking reactions in thermosetting polymeric resins, especially to follow that in liquid state samples.

By DSA, all processes of crosslinking reactions can be followed with high sensitivity regardless of the state, whichever in liquid or solid state.

The crosslinking reactions in oil-modified phenolic resin were investigated by DSA and the followings were shown.

1. The crosslinking reactions in oil-modified phenolic resin showed different mechanisms in each temperature region below and above 200°C.

2. Mn-octate seemed to act as a plasticizer not as an accelerator to the crosslinking reactions in chinese tung oil but as an effective accelerator for the crosslinking reactions between chinese tung oil and p-tert-butyl phenol resin.

* 839 Kanamuro, Iwatsuki, Saitama

** 12 Yahatakaigan dori, Ichihara, Chiba

DSA (Dynamic Spring Analysis) による

硬化反応の解析 (その 1)

油変性フェノール樹脂

永 沼 俊 二*・桜 井 徹 男*

高 橋 勇 蔵*・高 橋 誠 一**

要 旨

熱硬化性樹脂の硬化反応測定法の一つとして、試料支持体に小さなスパイラル・スプリングを用いる DSA (Dynamic Spring Analysis) を開発した。DSA によって液体・固体試料のいかに問わず、硬化反応の全過程を迅速に測定できる。

本法によって油変性フェノール樹脂の硬化反応を解析した結果、以下の事実が明らかとなった。

i) 油変性フェノール樹脂の硬化反応は 200°C 付近を境にして低温側と高温側とで反応機構が異なることを確認した。低温側の硬化反応の見掛けの活性化エネルギーは 13 kcal/mol 程度で、高温側のそれは 18 kcal/mol 程度である。

ii) ドライヤーとしての Mn-actate はシナキリ油分子間の硬化反応には直接的な促進作用をもたないが、シナキリ油分子とフェノール樹脂分子間の硬化反応に対しては著しい促進作用をもつように考えられる。

1. 緒 言

著者らは熱硬化性樹脂の硬化反応測定法の一つとして DSA (Dynamic Spring Analysis)¹⁾ と称している測定法を開発した。DSA は液体・固体試料のいかに拘らず硬化反応を測定できるが、同様の性能をもつ Gillham らの TBA (Torsional Braid Analysis)²⁾ に比較しても、感度、測定の容易さおよび応用範囲では TBA にまさっていると思われる。本報では DSA の簡単な紹介と油変性フェノール樹脂の硬化反応の解析に応用した例について述べる。

油変性フェノール樹脂の硬化反応については、これまで動的弾性率測定法³⁾を主体に、化学応力緩和⁴⁾、膨潤および膨潤ゴム弾性⁵⁾、動的粘弾性⁶⁾などのケモレオロジー的測定法を始め、示差熱テンペン⁷⁾、赤外線吸収⁸⁾、

ガスクロマトグラフィーなどの機器分析の手法も導入して詳細に解析し、200°C 前後で硬化反応機構が異なるのを確認した。すなわち、200°C 以下ではシナキリ油同志の反応が主体であるが、210°C 以上ではシナキリ油とフェノール樹脂との反応が主体になり、それにつれて各種の物性も大きく変化する⁷⁾。DSA によって、これらの硬化反応の機構に関する報告を確認できたほか油変性フェノール樹脂のドライヤーとして広く用いられている Mn-octate が硬化反応に対してどのような効果をもつかについても推定できた。

2. 実験方法

2.1 試 料

200°C で 30 分間加熱したスタンド・シナキリ油とノボラック・タイプのパラターシャルブチル・フェノール樹脂とを種々の比率で混合し、200°C で 30 分間加熱して油変性フェノール樹脂塗料を作成した。これを鉱物油で 25 wt% の濃度に薄めて試料塗液とした。

2.2 スプリング

DSA では試料を支持するために小さなスパイラル・

昭和 47.1.26 受理

* 北海製缶株式会社 中央研究所
埼玉県岩槻市大字鹿室 839

** 大日本インキ化学工業株式会社
千葉県市原市八幡海岸通

図-1 銅線で作成した標準的の寸法 (mm) のスプリング

スプリング (以後は単にスプリングと略す) を用いる。著者らの使用しているスプリングの標準的なものの形状・寸法を図-1 に示したが、この寸法は測定装置に合わせて適当に変えてもよい。

スプリングに液状試料を付着すると、試料はスプリングの内側に浸透してゆきスプリングの内側を満たすが、表面張力のためにスプリングから流れ落ちることはない。しかし、試料を過剰に付着すると表面張力に打勝つて流れ落ちるので、付着する試料は常に適量であるようにする必要がある。

溶剤の乾燥、または硬化反応の進行とともに試料は固体化してゆくが、それにつれて試料はスプリングの表面近くに移動し、スプリングのピッチ間に薄い皮膜を形成する。このような状態にある試料にヒズミを与えると、スプリングと試料の皮膜とは同じ量だけ延伸されることになる。DSA はこの状態にあるスプリングに縦振動を与えて硬化反応に伴う動的弾性率や $\tan \delta$ の変化を測定し、これから逆に硬化反応を解析しようとする方法である。

スプリング単独の動的弾性率を E_0' 、試料自体のそれを E_s' とすると、スプリングと試料とは並列モデルによって模式的に表わされると考えられるので¹⁾、全体の動的弾性率 E' は付着した試料の体積分率を ϕ として E_0' と E_s' とから式 (1) によって表わされる。

$$E' = (1 - \phi) E_0' + \phi E_s' \quad (1)$$

E' と E_0' との比を E_r' とし、相対動的弾性率と呼ぶことにすれば、 E_r' は式 (2) によって表わされる。

$$E_r' = (1 - \phi) + \phi \left(\frac{E_s'}{E_0'} \right) \quad (2)$$

E_s' は硬化反応が進むにつれて増加するが、この増加は式 (2) から明らかなように E_r' の増加となって観測される。

E_s' の値は硬化反応によって作られる網状構造に依存するので、 E_s' の変化、すなわち E_r' の変化の程度から硬化反応の進行状態を知ることができる。

スプリングの材質としては硬化反応に何らの作用を及ぼさないものが多いが、もし反応に対してあまり大きな作用をもたないと考えられるならば、銅や鉄などの金属

製スプリングを利用できる。一般に金属製スプリングの動的粘弾性挙動の温度・時間依存性は小さく、250°C 程度までならば無視できる¹⁾。金属製スプリングの利点は、測定者が数分間で自作でき、しかも任意の E_0' をもつものを容易に作り得るところにある。DSA の感度は式 (2) から明らかなように、 E_0' の小さいスプリングを用いればいくらかでも高くなる。したがって、測定者がそれに適したスプリングを作ることによって任意の測定感度で測定できるという利点がある。

2.3 測定装置およびデータ整理法

測定装置には東洋測器製 Vibron DDV-II 型を用いた。Vibron DDV-II 型では動的弾性率は Amplitude Factor の値 (A)、Dynamic Force の値 (D)、試料長 (L) および試料の断面積 (S) の各値を用いて、式 (3) によって算出される。

$$\text{動的弾性率} = 2 \times 10^9 \times \left(\frac{1}{D \times A} \right) \times \left(\frac{L}{S} \right) \text{ dyne/cm}^2 \quad (3)$$

そこでスプリング単独のそれらの値を A_0 、 D_0 、 L_0 および S_0 とし、試料を付着したときのそれらの値を A_m 、 D_m 、 L_m および S_m であるとする、式 (3) は各々次のように書くことができる。

$$E_0' = 2 \times 10^9 \times \left(\frac{1}{D_0 \times A_0} \right) \times \left(\frac{L_0}{S_0} \right) \text{ dyne/cm}^2 \quad (4)$$

$$E' = 2 \times 10^9 \times \left(\frac{1}{D_m \times A_m} \right) \times \left(\frac{L_m}{S_m} \right) \text{ dyne/cm}^2 \quad (5)$$

S_0 と S_m とが近似的に等しいとすれば、 $L_0 = L_m$ であるので相対動的弾性率 E_r' は式 (6) のようになり、容易に計算できる。

$$E_r' = \frac{D_0 \times A_0}{D_m \times A_m} \quad (6)$$

本報では E_r' すべて式 (6) によって計算している。なお、 D_0 、 A_0 および D_m 、 A_m は各々 10 秒間程度で求めることができるため、測定時の昇温速度は毎分 5°C 程度まで上げることができ、測定を迅速に行なうことができるとともに、硬化反応の昇温速度依存性を検討することもできる。

2.4 測定条件

試料としては前述のように、塗料を鉱物油に溶かして 25 wt % の濃度にした塗液をそのまま用いた。この塗液の 0.1 cc 程度をスプリングに付着し、各種測定を行なった。硬化反応によって増加する E_r' の値は、スプリングに付着した試料量に依存するため、スプリングに付着する試料量は大体一定にする必要がある。

測定はすべて空気中で行ない、測定周波数は 11 Hz とし、昇温速度は 2°C/min とした。

図-2 シナキリ油の DSA カーブ

なお、本報での測定はすべて銅製のスプリングを用いているが、油変性フェノール樹脂の硬化反応に対して金属銅がどのような作用をもつか明らかでない。しかし、本報での測定結果は後述のように、先に得られている結果と矛盾しないため、硬化反応に対して金属銅はあまり影響しないと考えてもよいであろう。

3. 測定結果および考察

3.1 硬化反応と E_r' との関係

シナキリ油の DSA 測定結果を図-2 に示した。 E_r' は 110°C 付近にピークを示すが、さらに昇温すると 170°C 付近から急に上昇し、硬化反応によって網状構造が生成したことを示唆している。十分に高温では硬化反応が終了するために E_r' の増加速度は低下し、やがて一定値をとるような傾向を示している。110°C 付近の E_r' のピークは硬化反応によって網状構造が生成し、動的弾性率が増加するため E_r' の上昇が生ずるが、その温度付近は橋かけ鎖の大規模な分子運動が活発な転移領域であり、試料の動的弾性率が急速に減少するためであって、網状構造の生成に伴う E_r' の上昇と分子運動による E_r' の低下とが、ちょうどバランスをとるため E_r' のピークが生ずると考えられる。一方、 $\tan \delta$ は E_r' が上昇し始める温度付近にピークを示し、系の内部摩擦が増大することを示している。溶液状態で可能であった大規模な分子運動が硬化反応の進行に伴う自由体積の減少によって徐々に束縛され、その分子運動の振動数が測定周波数と同程度に低下したために $\tan \delta$ のピークが生ずるものと思われる。

図-2 に示したような硬化反応に伴う E_r' および $\tan \delta$ の挙動は、100°C 付近の挙動を除外すれば、シナキリ油に限らず一般の熱硬化性樹脂に共通して見られる。170°C から 270°C 付近までの 100°C の温度上昇の間に、 E_r'

○; $[\phi OH]=0$ ①; $[\phi OH]=0.1$ ●; $[\phi OH]=0.2$
 ●; $[\phi OH]=0.3$ ◎; $[\phi OH]=0.4$ ◎; $[\phi OH]=0.5$

図-3 油変性フェノール樹脂塗料の DSA カーブ

が 100 倍程度増加するのは硬化反応によって網状構造が形成され、試料の動的弾性率自体が増加するためであり、 E_r' の挙動は硬化反応の目安となる。以後では E_r' を用いて議論を進める。

3.2 硬化反応の組成依存性

パラターシャルブチル・フェノール樹脂とシナキリ油との混合比を種々に変えた試料について E_r' の温度変化を測定し、図-3 に示す結果を得た。なお、以後ではパラターシャル・ブチルフェノール樹脂とシナキリ油の重量分率を各々 $[\phi OH]$, $[Oil]$ とする。

図-3 では、 E_r' は一般に 100°C 付近から上昇するが、それより高温になると E_r' の挙動は試料の組成内容によって大きく異なっている。シナキリ油単独では 100°C 付近で E_r' は急速に増加するが、前項で触れたように、すぐに低下して 110°C 付近に E_r' のピークが生じている。120°C から 170°C 付近まではほぼ一定値をもつが、170°C 以上から E_r' は再度増加する。

パラターシャルブチル・フェノール樹脂が混合されると 100°C 付近で E_r' はシナキリ油の場合と同様に増加するが、シナキリ油のようにピークを示すことなく、一定値 E_{re}' を保ったまま 170°C あたりからの E_r' の再増加につながっている。 E_{re}' の値は試料の組成内容によって異なり、 $[\phi OH]$ が 0.2~0.4 あたりで大きく、7 程度になるが E_{re}' の組成依存性の詳細は明らかでない。

170°C 以上からの E_r' の増加は 110°C 付近で見られる硬化反応とは機構の異なった硬化反応によって生ずると考えられるが、この硬化反応による E_r' の増加は広い温度範囲にわたって続き、 E_r' の値は 250°C 付近で 50 程度になって E_{re}' の最大値よりも数倍大きく、170°C 以

図-4 シナキリ油の硬化反応の時間依存性

図-5 油溶性フェノール樹脂塗料 ($[\phi\text{OH}] = 0.5$) の硬化反応の時間依存性

上の高温領域では非常に密な網状構造を形成し得る硬化反応が生じていることを示唆している。

E_r' の挙動から、170°C 付近を境にして低温側と高温側と二つの硬化反応領域があり、その各々で硬化反応機構が異なるのは明らかであろう。

前報³⁻⁷⁾では、図-3 に示されている 170°C 付近ではなく、200°C 付近を境にして低温側と高温側とで硬化反応機構の異なることを報告したが、測定法および試料調整法の差異を考えるならば、この程度の差異は当然生ずると考えられるが、この点については 3.3 でも触れる。

3.3 硬化反応の時間依存性

シナキリ油のみの場合と、 $[\phi\text{OH}] : [\text{Oil}]$ が 0.5 : 0.5 の場合とについて E_r' の一定温度における時間的な変化を測定して図-4 および図-5 に示す結果を得た。パラターシャルプナル・フェノール樹脂が等量混合されている場合には E_r' は 30 分間程度までほとんど直線的に増加するが、シナキリ油単独の場合には高温になるほど長時間側での E_r' の増加率は減少し、全体として顕著なカーブ

図-6 硬化反応速度定数 K のアレニウスプロット

を描くようになる。

図-4 および図-5 で E_r' が増加し始める短時間側を直線で近似し、その傾斜 K を求めれば、充分な高温では E_r' は橋かけ密度の一次の函数に近似できると考えられるので、 K は硬化反応を零次反応と近似したときの反応速度定数を表わすと推定できる。したがって、 K をアレニウスプロットすれば硬化反応の見掛けの活性化エネルギー ΔH を求めることができる。その結果は図-6 に示したが、200°C 付近を境にして $\log K$ vs. $1/T(^{\circ}\text{K})$ の直線が折れ曲がり、200°C 付近を境にして低温側と高温側とで硬化反応機構が異なるのが見られる。この結果は前報³⁻⁷⁾までの報告と一致するが、3.1 で述べた結果とは一致しない。3.1 での測定のように、 E_r' の温度変化をある一定の昇温速度で測定する場合と、一定温度で E_r' の時間変化を測定する場合とは同じ DSA ではあるが測定法が異なるためであろう。図-6 に示した結果が前報までの結果と一致するところから、一定温度で E_r' の時間変化を測定し、解析をすすめるのは DSA の定量的解析法の一つとして有効であることを示している。

図-7 シナキリ油の硬化反応と Mn-octate の添加量 (wt %) との関係

○ : 0 ① : 0.154 ◐ : 0.308 ● : 0.462
 図-8 油変性フェノール樹脂塗料 ($[\phi\text{OH}] = 0.5$) の硬化反応と Mn-octate の添加量との関係

なお、図-6 から硬化反応の見掛けの活性化エネルギーを求めたところ、シナキリ油単独の場合と油変性フェノール樹脂塗料の場合とはあまり大きな差は見られず、両試料とも 210°C 以上では約 18 kcal/mol 、 200°C 以下では約 13 kcal/mol であったが、これらの値はいずれも前報⁸⁻⁷⁾までの値よりもわずかに大きい。

3.4 硬化反応とドライヤー

ドライヤーとしてのマンガンオクテイト (以後では Mn-octate と示す) が油変性フェノール樹脂の硬化反応に対してどのような効果をもつか知るために、シナキリ油のみの場合と、 $[\phi\text{OH}] : [\text{Oil}]$ が $0.5 : 0.5$ の場合について検討し、図-7 および図-8 に示す結果を得た。

図-7 から明らかのように、シナキリ油単独では、 E_r' のカーブの形はほぼ一定に保たれたまま Mn-octate の量によって、単に温度軸を平行に移動するにすぎないようである。したがって、シナキリ油の硬化反応に対して Mn-octate は低温側の硬化反応にも、また高温側の硬化反応にもほぼ同一の作用をなすものと推定できる。しかし、低温側と高温側とは硬化反応機構が当然異なるにも拘らず Mn-octate が同一の作用をなすと考えるのは不合理である。ドライヤーとしての硬化反応促進作用をもつというよりは可塑剤的作用の方が大きく、Mn-octate が混入されることによってシナキリ油が可塑化され、分子運動が容易になり、官能基同志が衝突する確率が高くなり、全般的に反応が生じやすくなったと考えた方が妥当であると思われる。

一方、図-8 では図-7 の結果と異なり、Mn-octate の

量によって E_r' の挙動は大きく変化している。低温側での E_r' の増加し始める温度は Mn-octate が多くなるにつれてより低温側へ移動すると同時に E_r' の増加速度は大きくなり、より大きな値に達するようになる。これは硬化反応がより低温から高速で生ずるようになることを示し、明らかに Mn-octate は硬化反応に対して促進作用をなしていると推定される。一方、高温側での E_r' の増加する温度も低温側に大きく移動するが、Mn-octate が $0.308\text{ wt}\%$ であるカーブの形状はこれまでとは全く異なり、 E_r' は一定値 E_{re}' を示すことなく、ゆるいカーブを描きながら増加してゆき、Mn-octate は低温側の硬化反応に対してとは異なった促進作用をなしているようである。

以上の結果から、Mn-octate はシナキリ油分子同志の硬化反応にはほとんど促進作用をなさず、可塑剤的作用の傾向が強いが、シナキリ油分子とパラターシャルブチル・フェノール樹脂分子間の硬化反応に対しては明らかに促進作用をなすと推定できる。

付 記

本研究を行なうにあたり、終始暖かく御指導下さいました北海道大学理学部高分子学科金子元三教授、ならびに東北大学非水溶液化学研究所村上謙吉教授に心から感謝いたします。また、発表を許可下さいました会社当局に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 永沼俊二, 桜井徹男, 高橋勇蔵, 高橋誠一, 高化誌投稿中
- 2) A. F. Lewis, J. K. Gillham, *J. Appl. Polymer Sci.*, 7, 685 (1963), 7, 2293 (1963)
J. K. Gillham, J. C. Petropoulos, *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 2189 (1965)
J. K. Gillham, *Appl. Polymer Symposia*, No. 2, 45 (1966)
- 3) Yuzo Takahashi, Shunji Naganuma, Kenichi Onozawa, Hiroshi Kishi, *Proceedings of the Fifth International Congress on Rheology*, 3, 485 (1970)
高橋勇蔵, 小野沢建一, 岸 博, 材料, 17, 384 (1968)
- 4) 永沼俊二, 高橋勇蔵, 高化, 27, 705 (1970)
- 5) 永沼俊二, 高橋勇蔵, 高化, 27, 885 (1970)
- 6) 永沼俊二, 高橋勇蔵, 高化, 28, 16 (1971)
- 7) 高橋勇蔵, 永沼俊二, 小野沢建一, 岸 博, 缶詰時報, 49, 329 (1970)