

日本鋼管(株)中央研究所 ○吉田啓二 渡辺裕吉
村尾篤彦 武田 孝

I 緒言

熱硬化型樹脂の硬化時間を予測する方法は、これまで種々提案されているが、昇温、冷却などその硬化条件が時間とともに変化する系での研究はあまり行なわれていない。本報では熱硬化型エポキシ粉体塗料の硬化反応について、n次の反応速度式から一定温度における反応率-時間の関係を求め、これに基づいて焼付温度を時間的に変化させた場合の硬化反応率の予測を行なった。

II 実験方法、結果

- (1) 塗料(熱硬化型エポキシ粉体塗料)
- (2) 測定方法(DSC, Du Pont 990 Thermal Analyzer)
- (3) 手順(理論)

硬化過程で焼付温度が徐々に低くなる系について考える。今、温度が一定であれば、n次の反応速度式①より反応率 α と時間tの間には②の関係式が成り立つ。

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_T (1-\alpha)^n \dots\dots ① \quad \alpha = 1 - [k_T \cdot t \cdot (n-1) + 1]^{\frac{1}{1-n}} \dots\dots ② \quad k_T: \text{温度} T \text{における反応速度定数}$$

$$n: \text{反応次数}$$

図1に冷却曲線の一例を示す。 $T_n \sim T_{n-1}$ の温度範囲は時間 Δt_n に対応しており、 $T_n - T_{n-1} = T$ と温度間隔は一定にとってある。図2は一定温度における反応率 α と時間tとの関係を示したものである。 T_{1m} は $T_0 \sim T_1$ の温度区間での平均温度であり、系の温度が $T_{1m} \rightarrow T_{4m}$ と徐々に低くなる場合この曲線は、近似的に $a \rightarrow b, c \rightarrow d, e \rightarrow f$ の経路をとると考えることができる。この時の反応率は②式より次のように表わすことができる。

$$\alpha_1 = 1 - [k_{T1m} \cdot \Delta t_1 \cdot (n-1) + 1]^{\frac{1}{1-n}} \dots\dots ③ \quad \text{但し} \quad \alpha_1 = 1 - [k_{T2m} \cdot t_2 \cdot (n-1) + 1]^{\frac{1}{1-n}}$$

$$\alpha_2 = 1 - [k_{T2m} (t_2 + \Delta t_2) \cdot (n-1) + 1]^{\frac{1}{1-n}} \dots\dots ④ \quad t_2 = g(T_0 - 2T) - g(T_0 - T)$$

α_3, α_4 も同様にして求めることができる。 α_x と t_x との関係から、硬化反応率および硬化時間が決定される。以上に述べた方法に基づいて熱硬化型エポキシ粉体塗料の硬化反応のシミュレーションを行なった結果、実際の硬化条件との間に良い相関が認められた。

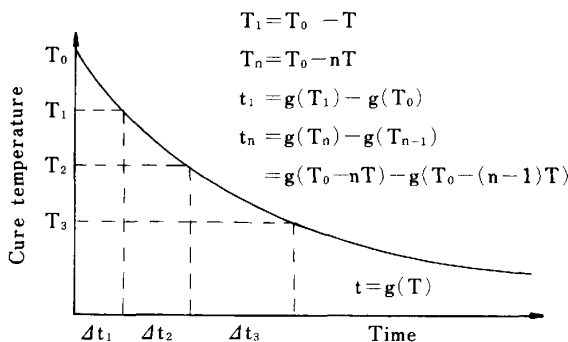


Fig.1 Relationship between cure temperature and time.

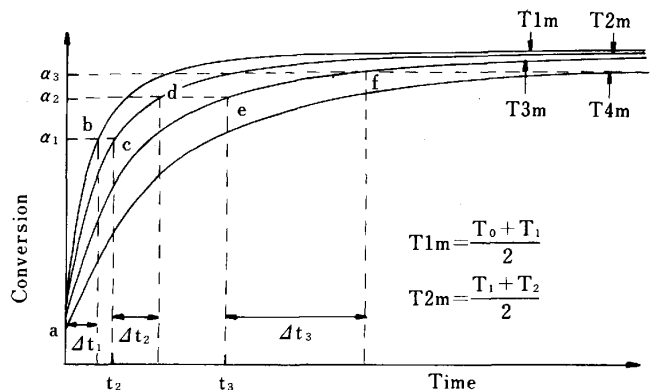


Fig.2 Isothermal plots($T_{1m} > T_{2m} > T_{3m} > T_{4m}$)