寛爾

죴

Kanji Mori

# 要 旨

ナイフエッジを支点とし,試料と接触を保って振動 する振り子の減衰振動を観測して試料の粘弾性を測定 する装置を製作し,振り子の振動周期と振幅減衰率か ら貯蔵弾性率の相対変化を算出した。自動車用上塗り ソリッド塗料(ポリエステル/メラミン樹脂)につい て,110 ~160 の範囲の一定温度で硬化測定した。 焼付け温度において網目構造の密度に比例すると考え られる相対貯蔵弾性率は,ゲル化反応が終結する時刻 以降,1次反応速度式に相当する実験式に従うことが わかった。このことから橋かけ反応は典型的な2分子 反応ではなく,反応すべき官能基があらかじめ対をな していてこれらが確率過程として接続するものと推定 された。特定の官能基同士が対をなすのは網目構造が 運動を制限するためであると考えられた。速度定数の 温度依存性から得られた硬化の見かけの活性化エネル ギーは54.5kJ/molで,ゲル化反応を表す遅れ時間から 得られた94.1kJ/molより小さかった。両者の差異は官 能基の運動性の差によると考えられる。これらの結果 から硬化中の塗膜の弾性変化は橋かけ反応の種類を問 わず1次反応速度式に従うと予想される。

#### Abstract

A unique device for measuring the complex moduli of materials was designed and applied to the study on the change of the network density during isothermal cure of coatings. The device is composed of a rigid pendulum with a sharp knife edge as the axis of oscillation and a non-contact displacement metering system. From the decay of oscillation, specimen's rheological properties such as elastic modulus were calculated. The change of the elastic modulus in a temperature range between 110°C and 160°C showed a common formula of  $E'_r = E'_{r\infty} (1 - \exp(-k(t - t_d)))$ , where  $E'_r$  is relative elastic modulus, *t* is time, and  $E'_{r\infty}$ , *k*,

and  $t_d$  are constants. This result corresponded with the 1st order reaction rate. The temperature dependence of the rate constant *k* showed the apparent activation energy Ea =54.5 kJ/mol, and the delay time  $t_d$  showed Ea = 94.1 kJ/mol. Functional groups to be crosslinked are supposed to be very limited to move because of being attached to infinite network. This seemed to be the reason why the change of the modulus followed a 1st order reaction formula, and why the *Ea* value calculated from the rate constant differed from that corresponding to the delay time.

キーワード 塗料,塗膜,硬化,粘弾性,橋かけ密度,反応速度,実験式

## 1.はじめに

塗料は,焼付け過程で橋かけ反応によりFig.1に示 すような高分子網目構造を形成する熱硬化性樹脂材料 である。塗膜としての性能を十分に引き出すには,橋 かけ反応の量を調節して適切な網目密度を得ることが 必要である。網目密度が不十分であると機械特性や耐 候性が不足となり,逆に過剰であると耐衝撃性に劣り, 大きな収縮応力によりワレやはがれを生ずるなどの不 具合を引き起こす。適切な網目密度を得る焼付けの温 度・時間条件の範囲を求めるために各種の実用特性を 評価するには、極めて多数の実験を必要とする。そこ で実用特性に代わる硬化の指標を定義して焼付け条件 との関係を求める試みがなされている。その手段の一 つとしては,硬化反応による官能基量の変化をIR分析 で捉え,橋かけ密度を数学モデルから算出するものが ある1)。ここでの数学モデルはゲル化前の分子量ある いはゲル化後の橋かけ密度を分子間接続の確率から求 めるものである<sup>2,3)</sup>。実用塗膜では焼付け工程を終え ても未反応の官能基が残っており,塗膜性能を左右す る橋かけ密度の過不足に対応する反応率の大小の幅が 小さい。この反応率の大小に対してIR分析による定量 精度が十分であるのは特殊な官能基を用いた場合に限 られ,一般的な手法としては適用できない。反応量を DSC (Differential Scanning Calorimeter)による反応熱 測定で求め速度論的に解析した例もあるが4),原理的 にゲル化の前後を区別しない分析手段であるので硬化 の指標としては不都合である。他の手段としては橋か け密度をより直接的に反映する変数を求めるものとし て、硬化塗膜の溶媒による膨潤率や、ゴム弾性温度領 域での塗膜弾性率を指標とする方法が挙げられる<sup>5</sup>)。 膨潤率による方法は実時間で測定できないので、焼付 けに伴う変化を調べるには不向きである。このような 理由から本報を含め弾性率を硬化の指標とする研究が



Fig. 1 Curing process.

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 29 No. 2 (1994.6)

多い。

塗膜を含む非晶質の高分子材料の弾性率は一般に Fig. 2に示すような温度依存性を示す。自動車用の上 塗り塗膜などでは焼付け温度がゴム弾性温度領域に当 たる。ゴム弾性体は,次式に示すように弾性率が橋か け密度に比例する<sup>6)</sup>。

$$G = v_e RT \tag{1}$$

G; 剛性率

 $v_e$ ;橋かけ鎖密度

R;気体定数

T;温度

ゴムの弾性は網目状の構造を持つ高分子鎖が熱運動す るために現われるエントロピー弾性であり,弾性率は 式(1)に示されるように温度に比例する。実際,多く の塗膜の貯蔵弾性率は焼付け温度付近で温度に対し正 の勾配を持つので,塗膜をゴム弾性体と見ることがで きる。式(1)の橋かけ鎖密度v<sub>e</sub>は網目構造の中で結び 目となっている原子どうしを結び付けている鎖の密度 を意味し,網目構造の密度を表す。網目構造を形成す る橋かけは分子鎖間の化学反応による直接の結合だけ でなく,2つの環構造が互いに貫入した構造や分子鎖 の絡み合いなどの物理的な橋かけも寄与するのでv<sub>e</sub>を 化学結合による寄与v<sub>c</sub>と物理的な橋かけv<sub>p</sub>による寄与 の和と考え,式(1)はより一般的に

 $G = g(v_c + v_p) RT$  (2) と表現される<sup>7)</sup>。gはフロントファクタと呼ばれる補



Fig. 2 Schematic change of elastic modulus profile. Elastic modulus of coatings film at curing temperature increases as cure proceeds.

正係数で,系の組成などに依存して一般に $0.5 \sim 1$ の範囲である<sup>8</sup>)。網目構造が発達した系では $v_c$ の寄与が大きいと考えられ,また物理的な橋かけは化学結合の生成数に大雑把に比例すると期待されるので,本報では $v_c \geq v_p \infty$ 区別せず, $v_e \infty$ 反映する弾性率で橋かけの反応速度論を議論した。

焼付け中の塗膜の弾性率を測定して硬化を解析する にはゲル化前の液体状態から最終の硬化膜に至るまで を対象とする必要があるので,ガラス繊維の組紐を支 持体としたTBA (Torsional Braid Analysis)<sup>9)</sup>や,細い銅 線のコイルスプリングを支持体としたDSA (Dynamic Spring Analysis)<sup>10)</sup>によって測定解析がなされている が,膜厚の不均一や支持体の応答による影響といった 問題がある。本報ではこれらの問題を伴わない方法と して牛尼が提案した剛体振り子を用いる手法<sup>11)</sup>を利 用した。この手法は試料と共に変形する支持体を必要 とせず,また溶媒や揮発性の反応生成物の揮散を阻害 しないので塗膜の硬化を解析するには最適と言える。 なお,弾性率については,等方性の弾性体では剛性率 *Gと*ヤング率*E*との間に

E = 3G

の関係があるが,後述するように本報の手法では試料 がせん断変形と引張り,圧縮変形の混合された様式で 変形し,計算ではこれらを分離できないのでEとGが 合成された弾性率で議論する。本報では以後これをE と表す。

(3)

#### 2. 実験

2.1 試料

自動車用上塗り塗料(白ソリッド色,ポリエステ ル/メラミン樹脂)を試料とした。厚さ0.5mmのステ ンレス鋼板に試料をドクターブレード方式で塗布し, 測定に先立って80 に約1時間加温して溶剤を除去し た。膜厚は焼付け後で25~30µmであった。

- 2.2 粘弹性測定
- 2.2.1 装置

硬化過程で塗膜の弾性率を測定するため, Fig. 3, Fig. 4に示す装置を製作した。この装置は牛尼<sup>11)</sup>の考 案による原理を用いたもので,ナイフエッジを支点と した振り子を試料と接触した状態で自由振動させ,そ の周期と減衰率を観測する。試料は水平面に塗布する ので,溶剤を含んで流動性の高い液の状態から完全硬 化に至るまでの変化を連続して追跡できる。この測定 法は,試料の膜厚を実際の塗装条件と同じにできるの で反応生成物が揮発するのを妨げない。またTBAや DSAのように支持体が変形してその応答が測定信号に 加わることがないので高感度な測定ができる。

試料は薄い金属板に塗布して試料台に乗せる。試料 台はヒータを内蔵しており,試料の温度を自動制御す る。この装置は,電磁力を利用して初期振動を与える 機構と振り子の変位を非接触で計測するセンサを備え ており,振り子をその振動位相に同期して適度に加振 したのち,変位を一定時間間隔で多数点にわたって計 測する。変位計測を継続する時間を長くするほど振動 の周期と減衰率を測定する精度は高くなる。一方,後



Fig. 3 Rheological measurement apparatus. Free oscillation of knife-edge-sustained pendulum reflects complex modulus of the sample.



Fig. 4 Constitution of the system.

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 29 No. 2 (1994.6)

述する粘弾性測定原理ではひと続きの変位計測のあい だには実質的に粘弾性変化はないものと仮定している。 したがって,試料の粘弾性が急速に変化する場合にも 対応するため,変位計測時間はなるべく短いことが望 ましい。本報の装置では測定対象に応じておよそ1~ 4秒間に50~200点の変位を計測するように設定した。

2.2.2 測定原理

振り子の振動運動はナイフエッジ周辺の試料に歪み を与え,試料は反作用として振り子に力を及ぼす。 Fig. 5で振り子の振れ角θに対し,振り子の受ける力 をFとする。振り子の回転振動の運動は,次式で表さ れる。

$$I \frac{d^2 \theta}{dt^2} + F \frac{h}{\sin \varphi} + Mg \,\ell\theta = 0 \tag{4}$$

I:振り子の刃先を軸とした回転慣性モーメ ント

- θ:振り子の振動変位角度
- *t*:時刻
- F: 塗膜が刃の片面に及ぼす力
- *h*: 刃に接する塗膜の高さ
- $\varphi:静止した振り子の刃と素地面がなす角度$
- M:振り子の質量
- g: 重力加速度
- 化:回転軸から振り子の重心までの距離

第1項は慣性を,第2項は塗膜から受ける力を,第3項 は重力をそれぞれ表す。外部からは他の力を与えない ので,右辺は常にゼロである。塗膜の弾性率とFとの 関係を吟味するため,振り子が平衡位置から角度θだ



Fig. 5 Film strain geometry with oscillation displacement.

け振れたときを考える。Fig. 5 に示すように刃先から 距離aの位置にある刃面上の点Pは,小さな0に対して は距離a0だけ移動する。このとき点Pから刃面に垂直 な方向に見た塗膜の厚さは,a tan ゆからa0だけ増加あ るいは減少するので歪みの大きさは0/tan ゆと表せる。 塗膜の変形様式は純粋な引張り,圧縮ではないが,歪 みと力との比例性は保たれる。塗膜の歪みと力との比 例定数が弾性率に当たるから,

$$F = E^* S \cot \varphi \cdot \theta \tag{5}$$

$$S = \frac{bh}{\sin\varphi} \tag{6}$$

と表される。Sは塗膜と刃の片面とが接する面積で,b は刃に接する塗膜の長さである。E\*は塗膜の複素弾 性率を表し,

$$E^* = E' + \mathbf{i} E'' \tag{7}$$

と表現される複素数である。ここで,

$$K = S \cot \varphi \cdot \frac{h}{\sin \varphi}$$
$$= \frac{bh^2 \cos \varphi}{\sin^3 \varphi}$$
(8)

とおくと式(1)は次のように書き換えられる。

$$I \frac{d^2 \theta}{dt^2} + K (E' + iE'') \theta + Mg \ell \theta = 0$$
<sup>(9)</sup>

この式はθのみがτの関数である場合には次の形の解を 持つ。

$$\theta = \theta_0 \exp\left(-\alpha t + i\,\omega t\right) \tag{10}$$

 $\theta_0$ ,  $\alpha$ および $\omega$ は定数であり,それぞれ時刻ゼロでの 振幅,振幅の減衰率および振動の角速度を表す。これ はFig. 6に示すように振幅が減衰してゆく単振動を表 す。式(10)をtで微分すると

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = (-\alpha + i\,\,\omega)\,\theta\tag{11}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\theta}{\mathrm{d}t^2} = (-\alpha + i\,\omega)^2\,\theta\tag{12}$$

したがって式(9)は式(13)のようになり, E'とE"は式 (14), (15)で表される。

$$I(-\alpha + i\omega)^{2} + K(E' + iE'') + Mg\ell = 0$$
(13)

$$E' = -\frac{(\alpha^2 - \omega^2)I + Mg \ell}{K}$$
(14)

$$E'' = \frac{2 \alpha \omega I}{K} \tag{15}$$

本報ではE'とE"の相対変化を表す変数としてE',と

$$E'_{r} = \omega^{2} - \alpha^{2} - \omega_{0}^{2} \qquad \left( \omega_{0} = \sqrt{\frac{Mg\,\ell}{I}} \right)$$
(16)

 $E''_r = 2\alpha\omega \tag{17}$ 

ω<sub>0</sub>は試料が無い時の振り子振動の角速度を表す。 E',とE'の比例係数はK/Iであるが,Kの値が刃先への 塗料のぬれなどに依存するためにこれを正確に見積る ことは困難である。したがって,この装置では塗膜の 弾性率や橋かけ密度の値を直接求めることはできな い。しかし,後述するように,弾性の時間変化を解析 することによって,硬化の度合いを表す尺度を得るこ とができる。

本報の装置では,振り子の振動変位を計測して式 (10)に従いαとωを求め,式(16)から相対貯蔵弾性率を 算出する。式(10)はθに関して次のように表される。

 $\theta = \theta_0 \exp(-\alpha t) \sin(\omega t - c)$  (18)  $\theta$ の変化は $\theta_0$ ,  $\alpha$ ,  $\omega$ , およびcの4個のパラメータで表 される。計測データを最もよく表す式(18)の各パラメ ータ値を最小2乗法で求めると,  $\alpha \ge \omega$ が定まる。

本報と同原理の装置による従来の解析は,振り子の 振動周期変化を定性的に論ずることに限られた<sup>12)</sup>が, この装置では振動変位を多点計測することと近似式の 導入なしで最小2乗法を適用することにより,感度の 高い粘弾性測定が可能であるので,硬化度合いの指標 を定義し,またその変化を速度論的に議論することが できるようになった。



Fig. 6 Pendulum oscillation. Oscillation data are characterized by

恒温条件での硬化挙動を観測するため,目標温度に 到るまで全負荷加熱しその後は一定の温度を保持し た。昇温速度は30K/min以上,オーバシュートは1K以 下,恒温保持の制御幅は0.1K以内であった。測定温度 は110 ~160 とした。

#### 3. 結果および考察

### 3.1 弾性変化の実験式

測定結果の例をFig. 7に示す。この図では目標温度 に到達した時刻を原点として表した。塗膜は目標温度 に到達した直後にゲル化し,相対貯蔵弾性率(*E'<sub>r</sub>*)が 観測されるようになった。*E'<sub>r</sub>*は増加する速さが一旦 急激になったあと次第に緩やかになり,S字状の曲線 を描いた。*E'<sub>r</sub>*の変化を表す実験式を検討した結果, 上に凸の部分については次式でよく近似できた。

$$E'_{r} = E'_{r} \quad (1 - \exp(-k(t - t_{d})))$$
(19)

t;時刻(min)

E', , k, およびt<sub>d</sub>; 定数

Fig. 7の曲線に対するフィット結果は破線で示したように測定結果とよく一致した。

E', はE',の漸近値を表し, kは式(19)で表されるE', の変化の速さを表す時定数である。式(19)は1次反応 速度式での生成物の量を表す式と同じ形であり, kは 反応速度定数に当たる。そこで本報ではkを硬化速度 定数と呼ぶ。

t<sub>d</sub>は式(19)の曲線が時間軸と交わる時刻に当たり,



Fig. 7 Curing curve at  $135^{\circ}$ C.  $E'_r$  was well fitted by exponential formula after gelation completed.

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 29 No. 2 (1994.6)

ここでは遅れ時間と呼ぶ。遅れ時間td は硬化初期の塗 膜中での反応が弾性増加に寄与する網目構造の形成で はなく,分子鎖の延長に費やされるために生じると考 えられる。硬化反応が始まる時点では膜は多数の樹脂 分子の混合した液体である。分子間を接続する反応は, 分子鎖の延長をもたらし,1分子のうちでの反応は環 構造を作るので網目構造の発達に寄与する。塗膜全体 に及ぶほど大きな分子が生成することがゲル化である が,このときすべての原子が相互に接続されているわ けではない。したがって塗膜が弾性を示すようになっ た時点でも分子鎖を延長する反応が平行して起こって おり,弾性率の増加する速度は全体の反応の速度から 分子鎖の延長反応の部分を差し引いたものである。網 目構造に加わる分子鎖が増し,橋かけ反応の全部が網 目密度の上昇に寄与するようになると,反応速度と弾 性率上昇とが比例するようになると考えられる。式 (19)は、この条件下で成り立つ実験式である。

3.2 硬化速度の温度依存性

式(19)は測定した110 ~ 160 のいずれの温度でも  $E'_r$ の変化をよく表した。Table 1にフィット計算結果 をまとめた。なお,160 では硬化が早く始まり,目 標温度に達する前にゲル化を観測したため $t_d$ を求めら れなかった。異なる温度での測定結果を比較するため,  $E'_r$ で $E'_r$ を規格化した $E'_n$ を次式で定義し硬化の指標 とする。

$$E'_n = \frac{E'_r}{E'_{r\infty}} \tag{20}$$

E'<sub>n</sub>はE'<sub>r</sub>と塗膜弾性率との比例係数(K/I)に依存し ない変数で,最終的に到達しうる硬化度合に対する比 を表わす。K/Iは同条件で2回測定しても異なる場合が あるので,異なる測定温度での硬化度合いの変化を比 較するにはE'<sub>n</sub>が好都合である。各温度での測定結果

I	а	b	e	1	I Fitted	parameters.
---	---	---	---	---	----------	-------------

Cure temp./°C	$E'_{r\infty}$	$k/\min^{-1}$	$t_d / \min$
110	301	0.00504	25.1
120	500	0.0127	12.8
135	1247	0.0244	4.25
150	409	0.0407	1.57
160	261	0.0617	

#### 豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 29 No. 2 (1994.6)

をFig. 8に*E'*<sup>n</sup>で表した。

硬化速度定数kは,弾性率を介して網目を形成する橋 かけ反応の速度を表しているので,その温度依存性を調 べることによって塗膜中での橋かけ反応についての知見 が得られると考えられる。kの温度依存性をArrheniusプ ロットで検討すると,Fig.9のように120 以上で直 線となり,この傾きから見かけの活性化エネルギー Ea = 54.5kJ/mol(13.0kcal/mol)が得られた。

遅れ時間t<sub>d</sub>は鎖延長反応に費やした時間であるか ら、これも反応の速度を表していると考えられる。し かし、この反応に関してはE',のような反応量に対応 する指標がないので1/t<sub>d</sub>を反応速度の0次近似指標と して温度依存性を見た。Fig. 10に示したように、 Arrheniusプロットは直線となり、見かけの活性化エネ



Fig. 8 Cure profiles expressed in  $E'_n$ .



Fig. 9 Arrhenius plot for *k*.

ルギーはEa = 94.1kJ/mol (22.5kcal/mol)で,120 以 上でkが示した値より大きかった。ゲル化の前後では 化学反応の本質は共通であると推測されるが,反応速 度の温度依存性に差が認められた。このことは,後述 するように橋かけ密度が増す過程では反応の生じる場 が特殊であることと関連するものと考えられる。

## 3.3 弾性変化と硬化反応との関連

ゴム弾性理論によると,網目構造の密度と弾性率と は比例関係にある。橋かけ密度は反応の生じた数をそ のまま表しており,反応生成物の濃度であると言える。 したがって,弾性率の変化は橋かけ反応の生成物濃度 の変化と等価であり,これが式(19)の指数関数で表現 できたわけである。Fig. 11に示すように指数関数型の 曲線は1次反応を表し,双曲線型の曲線は2次反応を 表す。測定結果は,1次反応速度式と一致しており, 橋かけ反応の次数が1であると言える。質量作用則に



Fig. 10 Arrhenius plot for  $t_d$ .



Fig. 11 Reaction profiles of 1st and 2nd order reactions.

よると、均一系で自由に運動する2種類の化学種が反 応する頻度はそれぞれの化学種の濃度に比例する。こ れはFig. 12に示すようにどの分子にも反応の機会が あると考えることで説明される。この場合は一般に反 応次数は2となり,1次反応速度式に従うのはいずれ かの反応物が大過剰の場合に限られる。塗膜中の橋か け反応は,基体樹脂の水酸基とメラミン樹脂の主とし てメチロール基との縮合反応であると考えられてい る。塗膜中での水酸基とメラミン樹脂のメチロール基 は等モルに近い配合設計がなされているので、質量作 用則からは反応次数は2であると予想されるが,測定 結果は完全に1次反応であることを示した。したがっ て,塗膜の硬化反応には質量作用則が成り立たない。 この現象については次のような仮説が妥当であると考 えられる。橋かけ反応によって網目が密になる過程を より詳しく見ると, Fig. 13に模式図を示すように反応



Fig. 12 2nd order reaction. Concentration of reaction product [AB] increases in hyperbolic function.



Fig. 13 Hypothetical 1st order reaction. Concentration of reaction product [AB] increases in exponential function. 性官能基は高分子の網目に接続されていて,これらの 間の反応がより小さい網目を生成することがわかる。 このように,網目構造に接続された官能基は溶液中の 低分子のように自由に運動することができず,分子鎖 の熱運動の範囲に閉じ込められた状況にある。このと き,反応しうる相手の官能基は,あっても高々1個で あるという状況にあると考えられるから,塗膜全体と しては反応可能な官能基の対が多数分散していて確率 事象としてこれらが接続していくものと考えられる。 このとき単位時間に反応の起こる数は官能基対の数に 比例するので, 官能基対は指数関数にしたがって減少 する。官能基対の減少は反応生成物である橋かけの増 加と等価であるので,網目密度の変化が1次反応速度 式にしたがうことを説明できる。また反応すべき官能 基が網目構造に束縛されていることによって、ゲル化 前の分子の官能基とは運動性が大きく異なり、活性化 複合体を形成するのに必要な活性化エネルギーが異な ったものと考えられる。

本報の結果から,適度の橋かけ密度を生成する熱硬 化性樹脂の硬化過程での弾性変化は架橋反応の種類や 基体樹脂の組成に依存せず,すべて式(19)の実験式に 従うことが予想され,適用範囲の広い硬化測定手法で あると言える。

4.まとめ

試料と接触を保って振動する振り子の減衰振動を観 測する粘弾性測定手法により,一定温度での塗膜の硬 化過程を調べた。その結果,弾性率の変化は1次反応 速度式に対応する実験式で表現された。網目構造の密 度に比例すると考えられる弾性率の変化が1次反応速 度式に従うことから,塗膜中の官能基の運動は大きく 制限され,反応可能な相手の官能基は高々1個である と解釈された。実験式に含まれる速度定数の温度依存 性から見かけの活性化エネルギー54.5kJ/molを得た。 また,実験式の遅れ時間からゲル化反応の温度依存性 を調べ,活性化エネルギー94.1kJ/molを得たが,ゲル 化前後で反応の活性化エネルギーが異なるのは官能基 の運動性の差を反映していると考えられた。これらの 結果から硬化中の塗膜の弾性変化は橋かけ反応の種類 を問わず1次反応速度式に従うと予想される。

# 参考文献

- Bauer, D. R. and Dickie, R. A. : Am. Chemical Soc. Symp. Ser., No.313(1986), 256 ~ 274
- Macosko, C. W. and Miller, D. R. : Macromolecules, 9-2(1976), 199 ~ 206
- Miller, D. R. and Macosko, C. W. : Macromolecules, 9-2(1976), 206 ~ 211
- Filipovic, J. M., et al. : Thermochim. Acta, 149(1989), 341
   ~ 348
- Hill, L. W. and Kozlowski, K. : J. Coatings Technol., 59-751(1987), 63 ~ 71
- 6) Flory, P. J. : Chem. Rev., 35(1944), 51
- Yao, J. K., Sperling, L. H. and Thomas, D. A. : J. Appl. Sci., 26(1981), 3977 ~ 3993
- 8) Tobolsky, A. V., et al. : J. Polym. Sci., 54(1961), 175
- 9) 中村茂夫:熱硬化性樹脂, 6-1(1985), 26~38
- 10) 出雲孝治,山本聡: 色材協会誌, 54(1981), 593~598
- 11) 牛尼清治: 色材協会誌, 51(1978), 403~409
- 12) 田中丈之: 塗装工学, 22-3(1987), 103~110

著者紹介

森 寛爾 Kanji Mori 生年:1955年。 所属:塗料研究室。 分野:塗料および塗膜の化学・物理に関 する解析的研究。 学会等:色材協会,日本レオロジー学会 会員。