総 説

塗 料 原 料 と し て の 油 脂

植 木 憲 二・高 橋 信 夫

大日本インキ化学工業(株)千葉工場(千葉県市原市八幡海岸通 12)

The Oils for Coating Materials

Kenji Ueki and Nobuo Takahashi

Dainippon Ink & Chem. Inc.

(12-Yawata Kaigan-Tori, Ichihara-shi, Chiba-ken)

植 木 氏

高 橋 氏

ウルシを除いて油脂は古来から重要な塗料原料である。目覚ましい合成樹脂の発展にもかかわらず、塗料原料としての油脂の需用は一向に減少しない。むしろフェノール樹脂ワニス、油変性アルキド樹脂、変性ポリアミド樹脂など塗料用合成樹脂の油脂に対する依存度はますます増加の一途をたどっている。

このように油脂が塗料原料として不可欠であるのはそれ相当の理由がなければならないであろう。そこで、油脂が具備している塗料原料としての諸要素を考えてみたい。以下油脂の構造、塗膜形成機構、塗膜物性をながめながら、塗料工業における油脂の役割について述べてみよう。

1 油脂の組成、構造

いろいろな油脂はほとんど脂肪酸のトリグリセリドとして天然に存在し、油脂を構成している脂肪酸は多種にわたっている。しかし実用塗料に使用されている油脂の種類は比較的少ない。

油脂が塗料に利用された始まりはアマニ油やキリ油などが空気中で硬化皮膜を形成することに基づくが、現在では乾性油ばかりでなく、半乾性油、不乾性油も広く利用されている。そしていずれも油脂単独の形で利用されるケースは極端に少なく、加工油、樹脂類とのブレンドマースなわち油変性ビヒクルの形で多く用いられる。

表-1 塗料用油の脂肪酸組成

	種 類	飽 和 酸	オレイン酸	リノール酸	リノレイン酸	その他の酸	比 重	屈折率 [n_D]	ヨウ素価
乾性油	支那キリ油	5 (1.5~7)	8 (1~19)	4 (1~10)	3 (0.5~10)	エリオステアリン酸 80 (74~95)	0.936 ~ 0.949 ¹⁵	1.516 ~ 1.526 ²⁰	155~175
	オイチシカ油	12 (10~14)	6 (4~7)			リカン酸 78 (74~81)	0.967 ~ 0.968 ¹⁵	1.504 ~ 1.507 ⁴⁰	140~180
	ア マ ニ 油	10 (6.3~14.3)	22 (12~34)	17 (7~27)	51 (35~65)		0.930 ~ 0.933 ⁸⁵	1.478 ~ 1.481 ²⁰	170~180
半乾性油	サフラワー油	7 (4.3~12)	20 (15~26)	70 (51~79)	3 (0.1~8)		0.923 ~ 0.928 ¹⁵	1.473 ~ 1.476 ²⁵	122~150
	大 豆 油	13 (10.3~17.2)	28 (15~57)	54 (28~57)	5 (2~10)		0.922 ~ 0.934 ¹⁵	1.472 ~ 1.475 ²⁵	114~138
	トール油(例)	7	44	37	11	(脂肪酸 45) (ロジン酸 42) (テルペン 12)			
	綿 実 油	24 (21.9~28.1)	29 (23~35)	45 (42~54)	2 (0~11)		0.912 ~ 0.932 ¹⁵	1.472 ~ 1.477 ²⁰	95~112
	ヌ カ 油	14	39	35			0.912 ~ 0.928 ¹⁵	1.467 ~ 1.471 ⁴⁰	99~108
不乾性油	ヒ マ シ 油	3 (2~4)	7 (0~8.5)	3 (3~6)		リノール酸 87 (86~92)	0.950 ~ 0.974 ¹⁵	1.477 ~ 1.479 ²⁰	81~ 91
	ヤ シ 油	92 (90~95)	6 (5.5~7.5)	2 (0~2.5)			0.914 ~ 0.938 ¹⁵	1.448 ~ 1.450 ⁴⁰	7~ 16

注) 1) 脂肪酸組成は 1 例をあげた。() 内は組成範囲を示す。

2) 比重、屈折率の肩の数字は測定温度を示す。

油脂の塗料への利用価値は主としてその脂肪酸のもつ不飽和基の反応性と長鎖アルキル鎖のもたらすタワミ性である。

普通塗料に使用する油脂の種類と脂肪酸組成を表-1に示す。

乾性油は二重結合2個以上をもつ不飽和脂肪酸を多量に含有する。キリ油の主成分⁹⁾は共役二重結合3個をもつ α -エレオステアリン酸(シス-9, トランス-11, トランス-13-オクタデカトリエン酸)であり、オイチシカ油のそれはエレオステアリン酸に酷似したリカン酸(4-ケト-9,11,13-オクタデカトリエン酸)である。アマニ油は非共役のリノール酸, リノレン酸を主成分とする。魚油は炭素数20~24の高度不飽和酸を含有する。

半乾性油に属する大豆油, サフラワー油などはリノール酸を多量に含有する。トール油はパルプ廃液から回収され, ロジン酸を含有しているが脂肪酸組成は大豆油に近似する。

特殊な油にイサノ油, カシューナット油などがある。イサノ油は三重結合を2個もつイサン酸(17-オクタデセン-9,11-ジイン酸)を主成分とし, 約200°Cで爆発的に重合する。この油は防火塗料としての用途がある¹⁾。すなわちイサノ油を用いた塗膜は加熱によってさらに重合が起こり, 塗膜がふくれ断熱作用を行なう。

2 油脂の重合

塗膜形成(塗液→塗膜の移行)すなわち油の高分子化には油脂の重合反応が主役を演ずることはもちろんである。したがって油脂の重合機構の解明は実用的にも学問的にも最も重要な問題である。これについては古くから多数の研究者によりいろいろな角度から取り上げられているので, 典型的なものにつき簡単に紹介する。

2-1 熱重合 乾性油を200°C以上に加熱すると, 脂肪酸中の不飽和基同志の付加重合が起こる。その重合速度は油脂の不飽和度に大きく影響される。

乾性油の熱重合は一般に不飽和脂肪酸中の二重結合によるDiels-Alder付加反応といわれ, おもにBradley³⁾, Wheeler⁴⁾らにより研究された。加熱により非共役二重結合は共役化し, シス形はトランス形に異性化して“semi-ring”構造をとり付加を容易にする⁵⁾。キリ油, 脱水ヒマシ油などの共役二重結合はシス形がトランス形に異性化するのみでDiels-Alder付加を行なうと考えられる。

著者らはトール油の熱重合物中にシクロヘキセン環の存在を確認した⁶⁾。アマニ油を300°Cで熱重合すると, 重合開始1.5hr後未反応油は57%に, 6hr後は22%まで減少する。またその分子量分配(計算)は表-2のようである⁷⁾。

以上のように油脂の熱重合においてはDiels-Alder付

加が主反応ではあるが, 実際にはふん囲気などの支配因子がかなり複雑で, その全ぼうはいまだ明らかでない。

2-2 酸化重合

乾性油の酸化重合についても多くの研究があり, 高分子化の

機構についていろいろな推論がなされている⁸⁾。重合機構の解明手段としてはその脂肪酸エステルがしばしば利用され, 赤外線吸収, 紫外線吸収分析法が大きな役割をはたしている。

酸化重合の場合も熱重合の場合と同様に, 油脂の不飽和度が高いほど重合速度が速い。油脂の酸化が起こる前に誘導期間がある。これは油脂中のトコフェロール類が酸化防止剤として作用し, トコフェロールが酸化された後油脂が酸素を吸収して酸化が進むと考えられる。酸化重合機構の最も一般的なものを示すと, まず二重結合の移動を伴いヒドロパーオキシドが生成する⁹⁾。Farmerらはオレイン酸メチルの酸化初期にヒドロパーオキシドを分離した¹⁰⁾。

リノール酸のような非共役二重結合をもつ脂肪酸では二つの二重結合にはさまれた活性メチレン基が中心となり, 9,11,13の炭素にヒドロパーオキシドが生成し二重結合の移動が行なわれる。これらのヒドロパーオキシドの70%が共役化されているという¹¹⁾。過酸化物価が上昇するとともに共役化が進み, パーオキシドが分解しても共役二重結合の量は変化しない¹²⁾。酸化によりヨウ素価が低下するのは二重結合が共役化することを示す。ヒドロパーオキシドはドライヤーの添加によって分解が促進され, 生成したラジカルは他の分子の二重結合または二重結合に隣接したメチレン基とエーテル結合またはパーオキシド結合をつくって橋かけする。

共役二重結合をもつ脂肪酸の場合は二重結合に酸素が直接付加し環状パーオキシドを生成する。酸素の付加は1,4より1,2付加が優勢と考えられる。環状パーオキシドは分解して橋かけが行なわれる。

さらに酸化が進むに従って橋かけ結合, 脂肪酸鎖の切断が起こり, >C=O, -CHO, -OHが検出され, 塗膜が崩壊する。

表-2 重合アマニ油の分子量分配

	重 量 % (重合温度 300°C)		
	1.5 hr	3 hr	6 hr
単量体	56.2	34.9	20.3
二量体	19.3	16.0	9.3
三量体	8.8	9.4	5.7
四量体	4.3	6.0	3.7
五量体	2.2	4.1	2.6

重合油の工業的製造過程ならびに実用塗料の焼付硬化過程では熱重合と酸化重合の機構が必ずしも上述のように明確ではなく、兩種の重合機構が併行して起こると考えることが妥当であろう。

3 合成乾性油

乾性油そのままでは塗料用ビヒクルとして乾燥性、硬度、耐薬品性が不十分である。一般にこれらの諸性質を改善するにはつぎのような手段がある。

- 1) 分子量を増大し 1 回の橋かけ反応により増大する分子量を大きくする。
- 2) 官能基濃度（二重結合の数）を増大する。また反応性の高い共役二重結合濃度を増大する。
- 3) 剛直な環構造を導入し見掛けの乾燥性、硬度を上げる。

現在広く利用されている塗料用ビヒクル——油性ワニス、油変性アルキド樹脂など——もその構造に着目すれば、“拡張された意味の油”であり合成乾性油にほかならない。しかし通常合成乾性油にはこのような比較的高分子量のビヒクルは含めず、油脂に近い流動性をもった低分子量加工油を総称する。合成乾性油のおもなものはつぎのようである。

3・1 多価アルコール脂肪酸エステル グリセリン以上の多価アルコールの脂肪酸エステルはトリグリセリドに比べ分子量も大きく 1 分子当たりの官能基数も大きいから塗膜の性質がよい。

多価アルコールとしてはペンタエリトリットが最もよく使用される。トリメチロールプロパン¹³⁾、2,2,6,6-テトラメチロールシクロヘキサノール、ソルビット、イノシット、ショ糖¹⁴⁾などもある。直接エステル化またはエステル交換により製造される。直接エステル化法は高温で分解しない多価アルコールに用い、200~240°C で不活性ガスを吹き込みながらエステル化する。ショ糖のように高温で分解しやすい場合は乾性油脂脂肪酸のメチルエステルを使用し、触媒（炭酸カリウム）を用いて 80~90°C でエステル交換法により製造する。

3・2 異性化油 リノール酸、リノレン酸などを含有する乾性油半乾性油を異性化により共役化し反応性を高めて乾燥性を向上させるもの。アマニ油、大豆油をアルカリ^{15), 16), 17)}、ニッケル^{18), 19)}、亜硫酸ガス、ヨウ化物などを触媒として加熱すると、キリ油に類似した構造になる。たとえばアマニ油をニッケル触媒で 170°C 6 hr 加熱すると、30~34% 共役化した油になる。

3・3 脱水ヒマシ油 ヒマシ油は前述のようにリシノール酸が主成分であるが、触媒を用い減圧下で加熱処理すると分子内脱水が起こり新たに二重結合が生成し乾性

油となる。

Scheiber²⁰⁾ はヒマシ油脂脂肪酸の脱水後再びエステル化し脱水ヒマシ油とする方法を確立した。その後 Ufer²¹⁾ により触媒による直接脱水法が発明された。脱水触媒には硫酸、ジエチル硫酸、リン酸、無水タングステン酸などを用いる。反応温度は 300°C 前後。得られる脱水ヒマシ油の一般的組成はつぎのようである。

脂 肪 酸	%
飽 和 酸	0.5
オ キ シ 酸	5.0
オレイン酸	7.5
9,12-オクタデカジエン酸	65.0
9,11-オクタデカジエン酸	22.0

脱水ヒマシ油は比較的淡色で反応性の高い乾性油であるから、塗料用として独特の用途が多い。

3・4 ウレタン化油 乾性油脂脂肪酸とポリオールからなるモノオキシエステルの 2 分子をジイソシアネート（トルエンジイソシアネートが一般的）で結合したもの。ウレタン結合の導入により見掛けの乾燥性、硬度、耐薬品性が向上する。通常ウレタン化の反応は 80~90°C で行ない、スズ、チタン化合物や第三アミンが触媒として有効である。

3・5 マレイン化油 200~280°C で無水マレイン酸は乾性油と反応し付加物を作る。この反応は熱重合と同じ機構（Diels-Alder 付加）と考えられる。Boeseken は初めて脱水ヒマシ油およびそのエステルをマレイン化した²²⁾。リノール酸、リノレン酸の場合は二重結合の熱異性化により共役し無水マレイン酸が付加する。

一方、オレイン酸もまたマレイン化が可能なことから、マレイン化は Diels-Alder 付加のみでなく二重結合に隣接する活性メチレンへの付加も考えられる。このことは油の不飽和度があまり低下しないことからもうなづける²³⁾。

マレイン化の工程でゲル化が起こることがある。これは油脂の二重結合と無水マレイン酸の共重合あるいはマレイン化油の酸基とグリセリドによるアシドリシスによるなどの説があるが明らかでない。

マレイン化油は乾燥性がすぐれた酸基を利用していろいろな誘導体を合成することができる。たとえばアンモニア水とアミンとを反応させ水溶性樹脂を作る。

3・6 スチレン化油 乾性油を過酸化ベンゾイルのような過酸化物を触媒とし無溶剤あるいはキシレンなどの溶媒中で 100~120°C でスチレンを付加させ、乾燥、硬度、光沢などを改良したもの。重合機構については種々の説があるが活性メチレンへの付加反応が最も優先しよう。

スチレン化反応中にしばしばゲル化することがある。このことから上記反応のほか油脂の二重結合とスチレンの共重合も考えられる。また高温では Diels-Alder 付加反応も当然起こるであろう²⁴⁾。

3・7 シクロペンタジエン化油 マレイン化油と同様、Diels-Alder 反応より乾性油とジシクロペンタジエンを加圧下で 160～200℃ で反応させると油は“dienophile”として働きつぎようになる。環構造の導入により乾燥性が向上する。

4 油変性樹脂塗膜の粘弾性

油単独ではその分子量がきわめて小さいため、塗料ビヒクルとしては作業性(粘度,タレ),乾燥速度,塗膜の諸性質(硬度,付着性,耐薬品性)などいろいろ難点があるため合成乾性油に発展改良が進められた。この考えをさらに進めたものが油変性樹脂である。すなわち種々のセグメントを分子内に導入しその塗料適性を改善したものであるが,本質的には“拡張された意味の油”の1種であるといっても過言ではなからう。塗料工業において油変性樹脂の性質を評価する場合には変性脂肪酸の種類とその含有量がきわめて重要な項目になる。特に後者を油長と称し,塗料の用途に応じ経験的に選択している。

著者らは塗料に最も適する油変性樹脂を合成するための基礎を明らかにする目的で,その塗膜形成機構,塗膜の諸性質と樹脂の構造との関連性を追求した。以下その実験の概要を紹介する。まず比較的回転性の容易な C-C 結合を骨格とし,これに脂肪酸がグラフトした樹脂のモデルとしてポリビニルアルコール(PVA)の脂肪酸エステルを合成して検討した。つぎに骨格に剛直なビスフェノール核をもつ樹脂のモデルとしてエポキシ樹脂の脂肪酸エステルを合成して検討した。最後に複雑な構造ではあるが実用上最も重要な油変性樹脂である油変性アルキド樹脂を取り上げ,その硬化塗膜の橋かけ密度とゴム弾性を論じた。

4・1 PVA の脂肪酸エステル塗膜の硬化²⁵⁾ PVA の不飽和高級脂肪酸エステルは(1)塗料適性に最も好ま

しい脂肪酸基を線状ポリマーの側鎖として導入したもので,塗料用ビヒクルとして特異な挙動が期待できること。(2)反応性不飽和結合を多数含有している“拡張された乾性油”と考えられるから,橋かけ形塗料用樹脂の塗膜形成機構の追跡に適した構造であることできわめて興味あるポリマーである。著者らは脂肪酸不飽和結合の橋かけによる塗膜形成機構およびビヒクル構造と塗膜性質との関連性について知見を得る目的で,表-3に示すよう

表-3 PVAEs の組成

試料番号	I	II	III
PVA	44.0(1.0)	44.0(1.0)	44.0(1.0)
脱水ヒマシ油脂脂肪酸	280 (1.0)	196 (0.7)	112 (0.4)
p-第三ブチル安息香酸		53.4(0.3)	107 (0.6)

注) () 内の数字は当量配合比を示す。

な油長の異なる PVA の脱水ヒマシ油脂脂肪酸エステルならびに p-第三ブチル安息香酸との混合エステル(以下これを PVA Es と略記)を合成してその性質を調べた。

PVA Es の溶解性は一般に良好でエステル類,高沸点ケトン類,炭化水素系溶剤によく溶ける。ミネラルスピリットのような無臭,安価な貧溶剤に可溶なことは実用上の意義が大きい。脱水ヒマシ油脂脂肪酸と p-第三ブチル安息香酸との混合割合による溶解性の相違はあまり明りょうでないが,脱水ヒマシ油脂脂肪酸含有量の大きいほど溶解性が大きい傾向がある。一方相容性はきわめて悪く各種の塗料用ビヒクルとはほとんど相容しない。しかしエステル化を不十分にして PVA Es の残存水酸基濃度を大きくすると,実用組成範囲内でブチル化尿素樹脂と相容し均一透明な連続塗膜を形成する。

合成した PVA Es (キシレン溶液)に乾燥剤を添加したワニスについて塗料試験を行なった結果,アルキド樹脂塗料に比べ乾燥,硬度,耐水,セッケン水,耐アルコール性がすぐれる点に特徴がある。しかし耐油性がやや劣り,乾燥剤添加によって貯蔵安定性を著しく低下する欠点がある。この理由は通常の塗料用樹脂の分子量がたかだか 3,000～4,000 であるのに対し,PVAEs は試料 I 51,000,試料 II 69,000,試料 III 92,000 のような高分子量のため,脂肪酸二重結合部における橋かけが少なくても,無限網目構造に達する分子量効果に基因する。なおこの種の塗膜は貧溶媒への溶解度が小さいにもかかわらず,膨潤度が比較的大きいことも分子量効果として説明できる。

さらに硬化塗膜について自由ネジリ振動法による剛性率 G,対数減衰率 λ を測定した結果は図-1,2 のとおりである。PVA Es の塗膜形成は脂肪酸部分の橋かけのみに依存しているから,反応性官能基(潜在橋かけ

図-1 PVAEs 塗膜の $G-T$ 曲線

図-2 PVAEs 塗膜の $\alpha-T$ 曲線

点) の密度からは $I > II > III$ の順位にならなければならない

表-4 エポキシエステルの組成

試料番号	M3D	M3T	M4D	M4T	M5D	M5T	B4D	B4T	S4D	M3DB	M3TB
脱水ヒマシ油脂肪酸 トール油脂肪酸 <i>p</i> -第三ブチル安息香酸 エポキシ樹脂 # 828	33		44		55		44		44	33	
# 1001		33		44		55		44			33
# 1004										16.5	16.5
脂肪酸/エポキシ樹脂 (mol 比)*1	67	67	56	56	45	45			56	50.5	50.5
エステル化率 (%)**2							56	56			
酸価	1.58	1.58	2.52	2.52	3.94	3.94	3.93	3.93	0.98	2.11	2.11
粘度 (Gardner-Holdt)*3	21	20	36	35	56	56	48	48	22	46	46
色 (Gardner-1933)*3	0.3	1.2	2.2	2.8	2.8	2.8	2.6	2.8	2.5	2.6	2.5
平均分子量 (Rast法)	G	G	B	A-B	A	A	R-S	R	<A	C	C
	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5-6	4-5	4-5	5
	—	940	—	1090	1370	1330	1690	1630	710	—	1130

注) *1. (この値)×(脂肪酸の官能基数)がエポキシエステルの官能基数を示す。

*2. 反応した脂肪酸の mol 数とエポキシ樹脂のエステル化当量から算出したエポキシ樹脂のエステル化の割合。

*3. 50% キシレン溶液についての値。

らない。したがって高温弾性率も $I > II > III$ の順位が予想される。しかし炭素数 18 のような運動容易なセグメントがあまり近接して存在すると、互にもつれあう確率が大きく分子内橋かけが多くなり分子間の有効橋かけ点はむしろ減少することが考えられる。試料Ⅲのように反応性脂肪酸含有量が小であれば当然橋かけは粗になる。反応性の脂肪酸側鎖が適当に分散し、かつ分極性が大きく平面に配向しやすいフェニル核により隔てられていると、もつれあいの確率を減じ分子間有効橋かけの確率が高くなると考えられる。試料Ⅱの高温弾性率が高いのはこのような意味を持つ。また *p*-第三ブチル安息香酸の増加に伴い、その剛直性のために含有量にほぼ比例してガラス転移温度 T_g は 5°C から 54°C に上昇して、常温付近の G も *p*-第三ブチル安息香酸含有量の大きいほど高い。

図-3 脂肪酸含有量の異なるエポキシエステル塗膜の $G-T$ 曲線

4.2 エポキシエステル塗膜の硬化²⁶⁾ エポキシ樹脂の高級脂肪酸エステルはエポキシ樹脂がもつ剛直性、付着性、耐薬品性と、脂肪酸がもつ溶解性、作業性、塗面状態、タウミ性などの特徴を兼備するため、下地塗料、工業用塗料、耐薬品性塗料として最近急速に利用されている。

エポキシエステルの

諸性質は主として原料エポキシ樹脂および脂肪酸の種類、配合比（油長対応）に支配される。著者らは塗料に最適なプレポリマーの構造を探索する目的で、エポキシ樹脂の種類、脂肪酸の種類、脂肪酸含有量の異なる一連のエポキシエステルを合成し、硬化塗膜の性質に及ぼす影響ならびに硬化機構について検討した。

合成した試料の組成は 表-4 のようである。

これらの各種エポキシエステルについて塗料試験を行

図-4 脂肪酸含有量の異なるエポキシエステル塗膜の λ - T 曲線

図-5 エポキシ樹脂の異なるエポキシエステル塗膜の G - T 曲線

図-6 エポキシ樹脂の異なるエポキシエステル塗膜の λ - T 曲線

なった結果、脂肪酸含有量（油長）の増大に伴い塗膜の硬度は急激に低下し、タワミ性、耐衝撃性を増す。油長の小さい塗膜は剛直であっても橋かけ密度は当然小さいから、その耐薬品性、耐溶剤性は悪い。不飽和度が異なる2種の脂肪酸の相違は非常に顕著であって、不飽和度の高い脱水ヒマシ油脂脂肪酸エステルの方がトール油脂脂肪酸のそれより機械的、化学的諸性質が明らかにすぐれている。脂肪酸の一部を *p*-第三ブチル安息香酸で代換したエステルは予想のとおり硬度が著しく高い。しかし耐薬品性の向上はほとんど観察されず、橋かけ密度は増大しないことを示している。なおエポキシエステルの熱硬化速度は類似の構造をもつアルキド樹脂や PVA の脂肪酸エステルより著しく小さく、乾燥剤、ブチル化アミノ樹脂無添加では 170~180°C 以上を要することがわかる。

これらのエポキシエステル硬化について、前述のように G - T , λ - T 関係を測定した結果を図-3~6 に示す。

脱水ヒマシ油脂脂肪酸エステルとトール油脂脂肪酸エステルとは著しく異なり、不飽和度の影響は油長またはエポキシ樹脂の種類の影響よりはるかに大きい。これはすべて不飽和度の増加により塗膜の有効橋かけ密度が増加することに起因する。油長が増加すれば官能基数が増大し塗膜の橋かけ密度が大きくなるから高温部の G_h は大きくなる。しかし T_g 以下の低温部では運動容易なセグメントをもつ脂肪酸濃度が大きくなるから、その希釈効果のため G は小さい。*p*-第三ブチル安息香酸を含有するエポキシエステルは対応する油長では全温度領域にわた

表-5 試料の性状

試料の種類 試料番号	系列[I]官能基数の異なる試料群				系列[II]分子量の異なる試料群			
	I-1	I-2	I-3	I-4	II-0	II-1	II-2	II-3
樹脂	グリセリン形アルキド樹脂				ウレタン化アルキド樹脂			
脂肪酸含有量(%)	50	50	50	50	60	56	55	55
アミノ油脂肪酸	100	66.6	33.4	0	100	100	100	100
オレイン酸	0	33.4	66.6	100				
結合単位 (TDI mol 数)					1(0)	2(1)	3(2)	4(3)
平均分子量 (末端基法)					1160	2494	3828	5162
〃 (Rast 法)	2500	2380	2120	2050		1230	1990	3370
不揮発分(%)	60.0	59.3	59.0	60.3	100	60.4	60.9	60.0
溶剤	ミネラルスピリット				キシレン			
粘度 (Gardner-Holdt)	W-X	J-K	M	L	(Z ₂)	<A	E	H
酸価	6.0	6.7	5.8	6.8	1.9	0.6	1.1	1.1
水酸基価					95.1	5.7	7.2	7.9
色数 (Gardner-1933)	8-9	8	10	10	12-13	14	12	12

り G が高い。特にこのような核構造の増大に起因する G の増大は低温部の G が高いようである。 p -第三ブチル安息香酸濃度を増大しても官能基数は増大しないから、橋かけ密度に対応する油長のそれとほぼ等しい G の値を示す。 p -第三ブチル安息香酸の導入により T_g が上昇することは前述の PVA の脂肪酸エステルのもと同様で、実験範囲内では脂肪酸の種類に無関係で約 15°C

の上昇を示す。

エポキシ樹脂の分子量を増やすことはエポキシエステルの分子量を増大することであるが、脂肪酸の種類にかかわらず高分子量のエポキシ樹脂を原料としたエステルほど G , T_g が高い。特に #828 (平均分子量 350, エステル化当量 80) のような低分子量エポキシ樹脂の場合はほとんど硬化しない。これは樹脂分子の平均官能基数が 2 以上にならないためであろう。

4.3 アルキド樹脂塗膜の橋かけ間分子量の測定²⁷⁾ 油変性樹脂

塗膜の網目構造の粗密はその T_g 以上のゴム弾性域における弾性率から検討することができる。しかし橋かけ度の定量には適当な膨潤剤を使用して、分子間の相互作用をゆるませた状態における塗膜の応力-ヒズミ関係にゴム弾性体の統計理論を適用することがより好ましい場合がある。われわれは現在最も普遍的な塗料用ビヒクルである油変性アルキド樹脂について、橋かけ間分子量の測

図-7 官能基数の異なるアルキド樹脂の G - T , λ - T 曲線

図-8 分子量の異なるアルキド樹脂の G - T , λ - T 曲線

図-9 アルキド樹脂の不飽和度と T_g との関係

定を試みた。一定油長で有効橋かけにあずかる官能基数が一連に異なるアルキド樹脂と、低分子量アルキド樹脂をトルエンジイソシアネート (TDI) で結合した分子量が一連に異なるアルキド樹脂を合成して試料とした。試料の性状は表-5 のとおりである。

これらの塗膜の粘弾性を図-8, 9 に示す。

系列 [I] においてアルキド樹脂の不飽和度が高いほど高温弾性率 G_h が高い。またわずかではあるが橋かけ密度の増大による T_g の上昇が認められる。塗膜の T_g とアルキド樹脂の不飽和度 (ヨウ素価, I.V.) との関係は図-9 のようである。図中の ○ 印は試料 I-1 と I-4 を混合して不飽和濃度を変えた試料。I.V. が約 70 以下では不飽和度の増大にもかかわらず T_g はほとんど変化しない。しかし I.V. 70 以上では I.V. の増大に比例して T_g が上昇する。この不飽和度の限界点が塗料試験の実用的自然乾燥性の限界とよく一致する。

系列 [II] の試料はいずれも初期分子量が異なるから、見掛けの硬化速度に差異がある。しかし官能基濃度 (脂肪酸の種類) および核濃度 (無水フタル酸) が同一であるから、橋かけ反応が平衡に達した状態での G_h には大差がない。しかし T_g は初期分子量が大きいほど高い。この現象は恐らく初期分子量の高い試料ほど、比較的剛直なウレタン結合を一分子内により多く含有しているため、核濃度の増大と同様な効果を現わすことに基因すると考えられる。

つぎにアルキド樹脂塗膜の橋かけ間分子量の測定を著者らはつぎの理論に基づいて検討した。

ゴム弾性体の統計理論によると応力-ヒズミ関係はつぎの式

で与えられる。

$$f = \rho RT M_c^{-1} (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (1)$$

また伸び率が小さいと

$$M_c = \frac{3 \rho RT}{E} \quad (2)$$

M_c : 橋かけ間数平均分子量

f : 初めの断面積に対する引張り応力

λ : 伸長比 ($1 + \Delta l/l_0$)

ρ : 密度

E : ヤング率

図-10 $f/(\lambda - \lambda^{-2})$ 関係

表-6 官能基濃度の異なるアルキド樹脂塗膜の M_c

試料番号	I-1	I-2	I-3	I-4
初期分子量 (Rast 法)		2380	2120	2053
塗膜の密度 d_f (g/cm ³)	1.215	1.201	1.197	1.198
容積膨潤率 V_r (ベンゼン)	0.5865	0.5680	0.5599	0.5891
M_c (E_g)	2570	2000	1960	1580
G_h 70°C (dyne/cm ²)	1.6×10^7	1.7×10^7	2.05×10^7	3.05×10^7
M_c (G_h)	2101	1954	1616	1086
相互作用係数 μ (ベンゼン)	0.795	0.750	0.737	0.759

表-7 分子量の異なるアルキド樹脂塗膜の M_c

試料番号	II-1	II-2	II-3	重合油
初期分子量 (Rast 法)	1229	1987	3367	1600
塗膜の密度 d_f (g/cm ³)	1.166	1.155	1.167	1.105
容積膨潤率 V_r (トルエン)	0.5130	0.5026	0.5439	0.5074
M_c (E_g)	3300	3900	2300	2100
G_h 80°C (dyne/cm ²)	2.13×10^7	1.70×10^7	1.92×10^7	(50°C) 2.90×10^7
M_c (G_h)	1600	2000	1800	1100
相互作用係数 μ (トルエン)	0.696	0.697	0.701	0.643

R : ガス定数

T : 絶対温度

ゴム弾性域 (ポアソ比 0.5) では $E=3G$ とおき, G_h の測定値を (2) 式に代入することにより M_c を直接算出することができる。

膨潤体のゴムの容積分率を V_r とすると, 膨潤体の応力-ヒズミ関係からの M_c は次式で表わされる。

$$M_c = \frac{\rho RT}{V_r^{1/3}} \cdot \frac{\lambda - \lambda^{-2}}{f} \quad \dots\dots\dots (3)$$

また膨潤平衡の熱力学から Flory-Rehner によってつぎの関係式が導かれていて²⁸⁾, V_r , M_c がわかればゴム/膨潤剤の相互作用係数 μ が決定できる。

$$-\ln(1-V_r) - V_r - \mu V_r^2 \\ = \rho V_0 M_c^{-1} [V_r^{1/3} - (V_r/2)] \quad \dots\dots\dots (4)$$

V_0 : 膨潤剤の分子容

M_c や μ は加硫ゴム, ビニル系重合体などについて明らかにされているが, 油変性樹脂または油の乾燥塗膜についてはまったく測定されていない。このような非線状重合体にも以上の理論が適用できれば非常に都合がよい。

著者らはアルキド樹脂塗膜の膨潤体の応力-ヒズミ関係に上記理論の適用を試みた。1 例として試料 [I] 系の $f/(\lambda - \lambda^{-2})$ 関係を示すと 図-10 のように原点を通る正確な直線として表わすことができ, (3) 式の適用が可能である。

系列 [I] の試料について, 塗膜の G_h から求めた橋かけ間分子量 $M_c(G_h)$ と膨潤塗膜の応力-ヒズミ関係 (膨潤剤ベンゼン) から求めた橋かけ間分子量 $M_c(E_q)$ の値を表-6 に示す。同様に系列 [II] の試料と重合アミノ油について測定した $M_c(G_h)$, $M_c(E_q)$ の値を表-7 に示す (膨潤剤トルエン)。

いずれの試料についても $M_c(E_q)$ と $M_c(G_h)$ との間にはパラレルな関係が成立する。しかし一般に $M_c(E_q)$ 値の方が $M_c(G_h)$ より高く, かなりの差異がある。この差異はプレポリマーの剛直性が大きいほど, 初期分子量が小さいほど大きい傾向があるようである。自由ネジリ振動法 (動的測定) は膨潤体の引張り法 (静的測定) に比べ変形量とタイムスケールが小さいため網目構造以外の分子間の “もつれ” なども橋かけ点として作用する可能性が大きい。これが一般に $M_c(G_h)$ 値が小さい原因であろう。またウレタン化アルキド樹脂では剛直なフェニル核が主鎖に入る ことにより M_c がやや大きくなるようである。以上のように塗膜の M_c 測定値にはまだ未解決の問題も多い。しかし脂肪酸変性アルキド樹脂のような比較的自回転性の大きいセグメントを有する同一系列の塗膜について, その網目構造の粗密を M_c で表示することは可能である。

塗料用ビヒクルにおける油脂 (脂肪酸) 変性の意義はその平均極性 (溶解性, 相容性), 界面物理化学的性質 (平たん化, 付着, 顔料分散, 経済的諸条件の好ましい条件を具備していることである。塗膜形成機構ならびに塗膜の粘弾性の面からも適当な官能基を有しそれ自体ビヒクルソリッドとして塗膜を形成し, 適度のタワミ性を有する点できわめて特異である。したがって脂肪酸の種類 (不飽和度), 含有量 (油長対応) を変えることにより, 硬化塗膜の橋かけ度, 粘弾性を自由に調節することができる。

多少の欠点はあっても油脂は塗料の主原料として将来ともきわめて重要な役割をはたすと考えられる。

(昭和 39 年 10 月 20 日受理)

文 献

- 1) J.A. Kneeland *et al.*, *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **35**, 361 (1958)
- 2) R.T. O'Conner *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **24**, 212 (1947)
- 3) T.F. Bradley, W.B. Jonson, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 86 (1941)
- 4) R.F. Paschke, D.H. Wheeler, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 287 (1949)
- 5) D.H. Wheeler, *Off. Digest*, **23**, 661 (1951)
- 6) 植木, 工化, **64**, 1425 (1961)
- 7) P.F. Paschke, D.H. Wheeler, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 208 (1954)
- 8) Franke, Monch, *Ann.*, **566**, 1, 200 (1944); P.O. Powers, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 304 (1949); J.H. Skellon, *J. Oil & Colour Chemists' Assoc.*, **46**, 1001 (1963)
- 9) E.H. Farmer, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 228 (1946)
- 10) E.H. Farmer, D.A. Sutton, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 119 (1943)
- 11) W.O. Lundberg, J.R. Chipault, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 833 (1947)
- 12) F.D. Gunstone, T.P. Hilditch, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 836
- 13) Schlenker, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **57**, 87 (1955)
- 14) E.G. Bobalek *et al.*, *Off. Digest*, **33**, 453 (1961)
- 15) T. Moore, W.J. Dann, *Biochem. J.*, **27**, 1166 (1933)
- 16) J.P. Kass *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 482, 3292 (1939)
- 17) G.O. Bun, *U.S.*, 2,242,230 (1941)
- 18) J.C. Cowan *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 997 (1946)
- 19) J.C. Cowan *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 1002 (1946)
- 20) J. Scheiber, *Farbe u. Lack*, 153 (1929)
- 21) H. Ufer, *Ger.*, 529,557 (1931), *U.S.* (1932)
- 22) Boeseken, *Rev. trav. Chem.*, **49**, 1165S (1930)
- 23) D.S. Bolley, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 287 (1949)
- 24) M. Dyck, *Farbe u. Lack*, **67**, 148 (1961)
- 25) 植木, 工化, **63**, 2216 (1960)
- 26) 植木, 工化, **64**, 1425 (1961)
- 27) 植木, 工化, **65**, 138 (1962)
- 28) P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **18**, 108 (1950)