ヒステレシスが存在するかどうかについては詳しい実験は行わなかつたが、これら非晶質高分子の溶解は可逆的であるはずであり、事実数種の試料についてこのことを確認した。なおこの両樹脂の溶解性が上述の如き行動をなすことより、これらの場合稀釈価によりその試料全体の溶解性の難易を判定しても良いと云える。

4. 総 括

メラミン樹脂及び大豆油アルキッド樹脂の溶解の均一性を分別洗滌法により検討した。

(1) 洗滌剤に極性の懸隔するリグロインとメタノールを用いた場合、溶解の難易と分別の均一性を異に

し、溶質の親油性基濃度と洗滌剤の極性との関連は複雑である。

(2) これらの樹脂ではいずれの洗滌剤によるも難溶性フラクション質量分布が集中しているから、稀釈価による溶解性の判定は有意義である。

(昭和29年4月2日日本化学会第7年会講演)

終始御指導と御鞭撻を賜つた新潟大学工学部教授井上幸彦博士及び実験に協力された和地ケイ子嬢に深く感謝いたします。

文献

- 1) 松本昌一：高分子化学 9 39 (昭 27)
- 2) 井本 稔：合成高分子の化学 p. 80 (昭 22)

678.01 : 532.73

合成樹脂の溶解性に関する研究(第4報)

ひまし油変性アルキッド樹脂の稀釈価について

Studies on the Solubility of Synthetic Rsins. IV.

Dilution Tolerance of Castor Oil-modified Alkyd Resin

dy Hirozo Soto, Haruo Kiryu, Hatuzo Masuda and Haruo Okamoto

佐藤弘三* 桐生春雄* 増田初蔵* 岡本晴雄*

1. 緒 言

筆者等は前報¹⁾において大豆油アルキッド樹脂の溶解性について考察したが、本報ではひまし油変性アルキッド樹脂(以下ひまし油アルキッド樹脂と云う)の溶解性を稀釈価により検討した。アルキッド樹脂はその変性脂肪酸の種類と油長により性質を变化する。とくにひまし油アルキッド樹脂はリシノレイン酸基のもつ水酸基のため大豆油アルキッド樹脂とは異なつた溶解性を呈する面もあらうと予想される。

2. 試料及び実験方法

試料には第1表にその性質を示す試作品を用いた。

第 1 表

試料 番号	油長 %	酸 価	溶剤に対する溶解性		
			キミロ ール	ブタノ ール	アセトン
I	33	30 ± 3	×	×	◎
II	40	26 ± 2	○	×	◎
III	45	—	◎	×	◎
IV	52	22 ± 4	◎	×	◎

記号： × 溶解せず，○ 溶解性やや良
◎ 溶解性良

* 日本自動車株式会社国立工場

混合溶剤系の稀釈価²⁾及び供試量稀釈価関係³⁾は前報と同じ方法で測定した。

3. 実験結果と考察

ひまし油アルキッド樹脂-アセトン溶液の供試量-稀釈価関係を第1,2図に、ひまし油アルキッド樹脂-キシロール溶液のそれを第3,4図に示す。いずれの場合

オ 2 図

オ 3 図

オ 4 図

にも Schulz の関係式

$$\log C = A + B\gamma \quad (1)$$

ただし, C : 溶質濃度 (g/l), A, B : 定数

γ : 稀釈濃度 (容量分率)

が成立する。さらにこれらから知られる興味あることはアセトン溶液ではミネラルスピリット稀釈価 D_M もメタノール稀釈価 D_m も共に勾配 B は負であるのに対し, キシロール溶液では大豆油アルキッド樹脂-キシロール溶液の場合と同様にリグロイン稀釈価 D_i の勾配 B の附号が正であることである。すでに第2報で樹脂-溶剤系の溶解状況について推察した如く, 溶質濃度の増加により稀釈価を増大するのは異例であつて, なにか特別の溶解平衡が考えられなければならない。変性アルキッド樹脂は極性及び非極性の親媒性基をもつていて, キシロール溶液の γ が非常に低いのはキシ

ロールはベンゾール核などの低極性親媒性基のみに溶媒和し, 辛うじて溶質分子または粒子の分散を可能にするに過ぎず, リグロインにより容易に脱溶媒和するのであろう。しかし溶媒和物とキシロールとの混和性にはなお余力があつて多少のリグロインの介在を許すとすれば, 溶質濃度をますとキシロールは常に過剰にあるから, 溶媒和物破壊に要するリグロイン量をますことになる。すなわちアセトンのような溶剤のときには溶媒和力は十分であつても溶媒和物の残る混液とし混和に難点があつて溶質濃度増大により稀釈価を減ずるが, キシロールを溶剤としたときにはこれと反対傾向にあるものと推察される。

第5, 6図に油長 40% 以上のひまし油アルキッド樹

オ 5 図

オ 6 図

脂のブタノール・キシロール溶液の D_i, D_m を示し, これらの場合 α - D 関係は大豆油アルキッド樹脂の場合と同様に

$$D = a + b\alpha \quad (2)$$

ただし, D : 稀釈価, a, b : 定数

α : ブタノール初濃度 (容量分率)

(2) 式のような直線となる。また油長が長くなるほど D_i をまし, D_m を減ずる点も同様である。しかしいずれの場合も D_m が D_i より数倍も大きく, さら

に D_L は α が大きくなるほど増加傾向を示す点は異つてゐる。このような相違はもとよりひまし油の主成分脂肪酸であるリシノレイン酸がオキシン酸でその炭素鎖中に水酸基を有することに基因すると考えられる。すなわちひまし油アルキッド樹脂ではリシノレイン酸の水酸基によるアルコール性のためアルコールと親和性が強く、そのため D_m が D_L より大きいのであろう。ただしブタノールがキシロールよりも溶解力が強いのは、前者は極性及び非極性の二種の分子部分よりなつていてそれぞれ溶質の極性及び非極性基と溶媒和し得るためであり、 D_m が α の増大により低下するのはキシロールに対しては少量のメタノールは助溶剤となるがブタノールに対しては水酸基濃度過量になるためであらう。

第7図に油長 33% の試料 I の混合溶剤系のミネラ

ルスピリット稀釈価 D_m の挙動を示す、前述の油長 40% 以上の試料とはかなり異つてゐる。すなわち α - D_m 関係はアセトン・ベンゼン系では直線となるが、ブタノール・ベンゼン系及びメタノール・ベンゼン系では曲線となる。これは大豆油アルキッド樹脂では見られなかつた現象であり、次のように説明される。油長 33% では樹脂中の遊離水酸基及びエステル基に

よる極性が相当に強く溶解性に反映しベンゼンへの溶解性を減じアルコールのような極性液体への親和性をます。しかしメタノールやブタノールは会合性液体であるからベンゼンのような非極性液体で稀釈され、会合分子が解離して溶解力が発揮されるため D_m の極大が $\alpha=40\sim60\%$ に現われるのであろう。この外に極性非極性液体の混合が溶解力を増大することも考慮すべきである⁴⁾。すなわち溶解な溶質-溶媒間の同質極性基間の結合あるいは混合によつて起るのであるから、樹脂側にいろいろの基があるならば溶媒側にもこれに対応してそれぞれ親和性の基のあることが望ましい。このような理由で 33% 油長のひまし油アルキッド樹脂はアルコールにもベンゼンにも溶解しないが両者の混液には溶解するのである。しかしアセトン・ベンゼン系では α - D_m 関係が直線となることからみると D_m の極大曲線を生ずる原因はアルコール分子の会合解離にあるようである。

4. 総 括

ひまし油アルキッド樹脂の溶解性を稀釈価により検討した。

(1) 溶解性にはひまし油の主成分脂肪酸たるリシノレイン酸の影響が大きく現われている。

(2) 供試量-稀釈価関係は Schulz の関係式をよく満足するが、炭化水素系稀釈剤は溶剤の種類によりその挙動を異にする。

(3) 稀釈価-混合溶剤関係は直線的であるが、油長 33% ではアルコール・ベンゼン系で一つの極大値を有する曲線となる。

本研究において終始熱心に御指導と御鞭撻を賜つた新潟大学工学部教授井上幸彦博士及び実験に協力して頂いた和地ケイ子嬢、さらに以上 4 報を通じ本研究の発表を許可された国立工場管掌小川洋正専務取締役様に深く感謝いたします。

文献

- 1) 第1報, 第2報, 第3報 色材協会誌投稿中
- 2) 第1報
- 3) 第2報
- 4) 井本稔: 合成高分子の化学 p.275 (昭 22)

新 刊 紹 介

小 池 栄 二 編 有機顔料製法インデックス A5判
20 頁 化成品工業協会発行 150 円