678.01:532.73

678.674-498:532.13

合成樹脂の溶解性に関する研究 (第7報)

変性アルキッド樹脂-混合溶媒系の粘度的挙動について

Studies on the Solubility of Synthetic Resins VII.

On the Viscosity Behavior of Modified Alkyd Resin-Mixed Solvent System.

佐藤弘三*・桐生春雄*・増田初蔵*

By Kōzō Sotō, Haruo Kiriū, Hatuzō Masuda.

1. 緒 言

近年鎖状高分子溶液の粘度的挙動に関する研究が盛んに行われており、その粘度-濃度関係より高分子-溶媒系の相互作用について論じている。縮合系樹脂溶液についても庄野¹⁾, Houwink and Klassens²⁾や金子³⁾によりフェノール樹脂についてその粘度的特性が検討されているが、鎖状高分子系に比較すると樹脂-溶媒系の相互作用についてはほとんど知られていない。本報では変性アルキッド樹脂-混合溶媒系についてその粘度を測定し、溶媒組成や温度による粘度変化を追求し、樹脂の溶解性について若干の考察を評みた。

もともと高分子溶液の粘度理論は鎖状高分子の稀溶液について論じられたものであつて、分岐が多くかつ分子量も 80~3000 と考えられるアルキッド樹脂の比較的高濃度の溶液の粘度的挙動の解析に適用するには慎重にならざるを得ない。さらに変性アルキッド樹脂は変性度いくらかと云つてもそれは一つの平均値であつて、実際には油長や分岐度、分子量の相違のあるいろいろのフラクションの混合物であり、この組成の不均一性が溶解性や溶液粘度に及ぼす影響も無視し得ないであろう。従つて変性アルキッド樹脂-混合溶媒系は多成分系として取扱わねばならなくなるが、鎖状高分子溶液の粘度も多成分系の理論は未解決の点が多い。そこで著者等は本報においてはいちおう変性アルキッド樹脂を平均組成をもつ均一試料のように扱い、その溶液粘度の挙動が鎖状高分子溶液の粘度的性質とどのような関係にあるかを調べ、またその理論と経験的見解との関係を検討した。

2. 試料および実験

試料 試料としては第1表にその性質を示す樹脂を使用した。1307 は日本ライヒホルド化学(株)製

* 日本自動車株式会社国立工場
(昭 30.9.26.受理)

第1表 試 料

試料 番号	油の種類	油長	酸価	不揮発分 %	揮発分
1307	大豆油	41	8.0	50	キシロール
CG-3	ヒマシ油	44	10.2	50	ベンゼール

品であり、CG-3 はひまし油、無水フタル酸、グリセリン(98%)を 500cc 三口丸底フラスコに同時混合し、250°C, 5時間反応させて作った試作品である。

実験 試料溶液は稀釈法により所要濃度に調整し、粘度は常法によりオストワルド粘度計を用い、水浴恒温槽中で測定した。混合溶媒組成は容量比で示した。

3. 実験結果

(1) 粘度-濃度関係

30°C において樹脂-混合溶媒系の粘度測定を行い、その結果の一例(1307-キシロール-アセトン系)を第1図に示す。第1図より明らかなように単独および混

第1図 1307-キシロール-アセトン系の粘度-濃度関係

合溶媒溶液の η_{sp}/C - C 関係は濃度 50~200 g/l の範囲で Martin⁴⁾の式

$$\log \eta_{sp}/C = \log [\eta] + K[\eta]C \quad (1)$$

ただし η_{sp} : 比粘度, $[\eta]$: 極限粘度

K : 定数, C : 濃度 (g/l)

を満足するが、濃度 30 g/l 以下では (1) 式よりずれ

る傾向がある⁵⁾。

各混合溶媒溶液測定結果に (1) 式を適用して $[\eta]$, K を求め、これらが混合溶媒の組成によつて如何に変化するかを調べると第 2, 3, 4, 5 図のようになる。変性剤が大豆油、ひまし油の種類に関係なく、樹脂-溶媒系の $[\eta]$, K と溶媒組成との関係は極性-非極性混合溶媒系ではその溶媒組成の中間領域に $[\eta]$ の極大, K の極小が現われるが、非極性-非極性混合溶媒系では稀釈剤(ミネラルスピリット)の添加量増加により $[\eta]$ の減少とともに K を増大するが、稀釈剤がある量以上になると $[\eta]$ を急増して K を激減せしめている。

第2図 1307-混合溶媒の $[\eta]$ と溶媒組成との関係

第3図 1307-混合溶媒系の K と溶媒組成との関係

第4図 CG-3-混合溶媒の $[\eta]$ と溶媒組成との関係

第5図 CG-3-混合溶媒系の K と溶媒組成との関係

第6図 CG-3-ベンゾール・アセトン系の $[\eta]$ と温度との関係

第7図 CG-3-ベンゾール・ミネラルスピリット系の $[\eta]$ と温度との関係

(2) 温度による $[\eta]$ の変化

20°C, 30°C および 40°C において粘度測定を行い、温度による $[\eta]$ の変化を検討した。CG-3-ベンゾール-アセトン系および CG-3-ベンゾール-ミネラルスピリット系の $[\eta]$ と温度との関係を第 6, 7 図に示すが、ベンゾール-アセトン系では $d[\eta]/dt < 0$ でベンゾール-ミネラルスピリット系では $d[\eta]/dt > 0$ であることが知られる。

4. 考 察

合成高分子溶液では良溶媒中で $[\eta]$ が高く, K は小

さいとされていて⁶⁾, この考えを本実験結果に適用すると第 2, 3, 4, 5 図より 1307, CG-3 ともキシロール(ベンゾール)単独溶媒溶液よりはキシロール(ベンゾール)-アルコール, ケトン, エステル混合溶媒溶液の方が溶解状態は良好で混合溶媒組成が 40~60% 附近に溶解状態最良の点があることになる。これは経験的な見解とも一致し, 高分子溶液の粘度理論が縮合系樹脂溶液の場合には 200 g/l の如き高濃度まで適用し得るように考えられる。ただしキシロール(ベンゾール)-ミネラルスピリット系の如く常識と反する現象については別に考慮を要するであろう。

第 8 図 $[\eta]$ と K との関係

なお溶媒により $[\eta]$ と K は変化するが, 単独および混合溶媒溶液の $[\eta]$ - K 関係は第 8 図のように $[\eta]$ と K の対数がほぼ直線関係を示し, 本実験の範囲では次の実験式が成立する。

$$\log K = \alpha + B[\eta] \quad (2)$$

ただし α, B : 定数

高分子溶液の $[\eta]$ の温度変化については良溶媒の場合には温度を上げると $[\eta]$ が減少し, 貧溶媒の場合には $[\eta]$ が増加すると云う⁸⁾。この考えよりすれば, アセトン-ベンゾール系は良溶媒でミネラルスピリット-ベンゾール系は貧溶媒であるとなることができ, これは経験的な見解とも一致する。

1307, CG-3 ともキシロールまたはベンゾールによ

る単独溶媒溶液に比し混合溶媒溶液の $[\eta]$, K はいずれも中間組成に $[\eta]$ の極大, K の極小⁹⁾が現われるが, この理由是对應極性論¹⁰⁾的な考え方をうれば説明される。すなわち変性アルキッド樹脂はその分子構造中にベンゾール核, 水酸基, 脂肪酸基等の親油性基を有するから溶媒側にもこれに対応して親和性の基のあることが望ましく, 本実験の試料の油長が 41~44% であることより考えてその混合溶媒組成も 40~60% 附近が最適であることは理解し得る。例えば 1307-キシロール-ブタノール系でブタノール濃度をますにつれて $[\eta]$ はまし, K は減少し, ブタノール濃度 40% 点で $[\eta]$ の極大と K の極小を生じ, その後さらにブタノール濃度をますとかえつて $[\eta]$ を減じ, K をましてブタノール濃度 80% では第 2 表に示すように低濃度では溶液は白濁, 沈澱するにいたる。

前述のことは混合溶媒系でも主として極性-非極性混合溶媒系において認められるが, 非極性-非極性混合溶媒系のベンゾール-ミネラルスピリット系ではその $[\eta]$, K の変化は異つてゐる。CG-3 は油長 44% でミネラルスピリットは非溶剤として作用するはずであり¹¹⁾, 第 9 図に CG-3 ゲル化物¹²⁾の膨潤度, 可溶分と混合溶媒組成との関係を示すように脂肪族炭化水素量の増加は樹脂の溶解性を不良化することが認められる。従つてミネラルスピリット濃度の増加は $[\eta]$ を減じ, K を増加させるものと予想していたが, ミネラルスピリ

第 9 図 CG-3 ゲル化物の膨潤度, 可溶分と混合溶媒組成との関係

第 2 表 1307-キシロール-ブタノール系の溶液状態

溶剤中の キシロール濃度	樹脂濃度 g/l 200	150	96	72	63	54
100 (Vol%)	完溶, 透明	完溶, 透明	完溶, 透明	完溶, 透明	完溶, 透明	完溶, 透明
80	完溶, 透明	"	"	"	"	"
60	完溶, 透明	"	"	"	"	"
40	完溶, 透明	"	"	"	"	"
20	完溶, 透明	"	"	白濁, 沈澱	白濁, 沈澱	白濁, 沈澱

ット濃度の極度の増加は逆の結果を生じている。これはベンゾール-ミネラルスピリット系が良溶媒的挙動を示すためでないことは $[\eta]$ の温度依存性、ゲル化物の膨潤度等より明らかであり¹³⁾、これについては次の如く考えられる。河合等¹⁴⁾によればポリビニルアルコール-水-メタノール系でメタノール濃度の増加はポリビニルアルコールの溶解状態を不良ならしめるにもかかわらず、 $[\eta]$, k' は溶解性良好かの如く変化し、これはポリビニルアルコール分子が溶液中で会合しているためであると云う。本実験のベンゾール-ミネラルスピリット系に対してもこれと同様のことが考えられ、ミネラルスピリット濃度の増加は溶質の溶解状態を不良化せしめるため、溶質分子は凝集会合して粗分散粒子¹⁵⁾を形成し、異常粘度効果¹⁶⁾を生ずるために $[\eta]$, K が異常挙動を示すものとみられる。

溶媒組成や温度により $[\eta]$ が変化することはすでに述べたが、この点について考察してみる。Debye-Bueche¹⁷⁾の流体力学的理論によれば $[\eta]$ は次の形で表現される。

$$[\eta] = \phi N_A / M \cdot V \quad (3)$$

ここに V は分子が溶液中に占める実効容積(3次元的な拡がり)、 M は分子量、 N_A はアボガドロ数、 ϕ は流体力学的因子でこれはRandom Coilがどの程度に溶媒を透過せしめるかに依存するものである。

いま溶質を溶媒1および2に溶媒し、そのときの $[\eta]$ を $[\eta]_1$, $[\eta]_2$ とすれば溶質の両種溶媒中における実効容積比は

$$V_1/V_2 = [\eta]_1/[\eta]_2 \cdot \phi_2/\phi_1 \quad (4)$$

で表わせる。アルキッド樹脂等の多官能性縮合系樹脂はその分子構造が網状化し易い割にその分子量、分子長が余り大きいものでないことを考慮すると、鎖状高分子の如く溶媒和によりRandom Coilの粗密度が著しく異なるとは考えられず、 ϕ の溶媒による相違は僅少であると考えられる。従つて(4)式は

$$V_1/V_2 = \pi \cdot [\eta]_1/[\eta]_2 \quad (5)$$

$$\text{ただし } \pi = \phi_2/\phi_1$$

となり、 $[\eta]_1$ と $[\eta]_2$ の比はほぼ実効容積の比に近いものとみなされる。この場合の容積は溶媒和により自由度をました溶質分子の拡がり(エントロピー)を示すと考えられ、ゲルの膨潤度と直接比例関係をもつてよいはずである。第3表にベンゾール(キシロール)単独溶媒のときの $[\eta]=1$ (すなわち $V=1$)としたときの各溶媒中における樹脂分子の実効容積比を示す。本表より極性-非極性混合溶媒系はベンゾール(キシロール)単独溶媒に比し約1.2~1.7倍の容積を占め、

第3表 各溶媒中の樹脂の実効比容積

1307(キシロール溶液の $V=1$)

キシロール濃度	100	80	60	40	20
XBu	1.00	1.44	1.50	1.33	0.78
XA	1.00	1.33	1.55	1.61	1.44
XE	1.00	0.97	1.16	1.42	1.42
XM _s	1.00	1.00	0.97	0.91	1.22

CG-3(ベンゾール溶液 $V=1$)

ベンゾール濃度	100	80	60	40	20
BM	1.00	1.24	1.71	1.24	—
BA	1.00	1.20	1.20	1.41	1.20
BE	1.00	0.82	1.18	1.18	1.18
BM _s	1.00	0.85	0.79	0.76	1.26

註 記号は次の各溶媒を表わす

Y: キシロール, Bu: ブタノール, A: アセトン

E: 酢酸エチル, Ms: ミネラルスピリット

B: ベンゾール, M: メタノール

またその溶媒組成との関係が膨潤度に似ていることが知られる。ベンゾール-ミネラルスピリット系でミネラルスピリット濃度80%で比容積をましているのは溶媒和度の減少により溶質の凝集の影響が強く、“見かけ”の溶質容積が大きくなったためであろう。

5. 総 括

変性アルキッド樹脂について単独および混合溶媒溶液の粘度的挙動を検討した。

(1) 粘度-濃度関係はMartin式をよく満足する。

(2) 混合溶媒溶液(とくに極性-非極性系)は単独溶媒溶液より $[\eta]$ は高く、 K は小さく、2成分系混合溶媒では中間組成に $[\eta]$ の極大、 K の極小が現われる。

(3) 溶媒によつて $[\eta]$, K は変化するが、 $[\eta]$ と K の対数とはほぼ直線関係を示す。

(4) $[\eta]$ の温度係数はアセトン-ベンゾール系では負、ミネラルスピリット-ベンゾール系では正であり、一般高分子溶液の $[\eta]$ の温度変化と似ている。

(5) ベンゾール(キシロール)-ミネラルスピリット系の溶液粘度は異常であるが、それは溶質の溶解状態不良のため溶質の凝集会合による粗分散粒子を生ずるためと考えられる。

附記: 本研究において終始御指導と御鞭達を賜つた井上幸彦博士及び発表を許可された小川洋正専務取締役役に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 庄野: 工化, 30, 537 (1927)

- 2) Klassens and Houwink : Koll-Z. 76, 217 (1936)
- 3) 金子 : 工化, 44, 471 (1941)
- 4) A. F. Martin : Abstract of Papers, Memphis Meeting of the Am. Chem. Soc. April, (1942)
- 5) 植木, 池田 : 色材, 28, 105 (昭 30) に同様なことが述べられている.
- 6) F. Alfrey, A. Bartvics and H. Mark : J. A. C. S. 64, 1557 (1942)
- 7) L. H. Cragg and J. A. Manson : J. Polymer Sci. 9, 265 (1952)
- 8) 水島三一郎 : 高分子物質 p. 388 (昭 28)
F. Alfrey, A. Bartvics and H. Mark : J. A. C. S. 64, 1557 (1942), ibid. 65, 2312 (1943)
A. Bartvics and H. Mark : ibid 65, 1901 (1943)
- 9) T. Kawai : Bull. Chem. Soc., Japan. 25, 57 (1952)
- 10) Highfield : Trans. Faraday. Soc. 22, 110 (1926)
- 11) 佐藤, 桐生, 増田, 岡本 : 色材, 27, 110 (昭 29)
- 12) CG-3 と同組成のものを 280°C に加熱し, 4 時間でゲル化した試料である。なお膨潤実験については後報で述べる予定。
- 13) ミネラルスピリット濃度 80% では溶質濃度 150 g/l 以下では溶液調整後 1 カ月目に白濁, 沈澱した。
- 14) 石川, 河合, 徳永 : 工化, 55, 736 (1952)
- 15) 増田, 桐生, 佐藤 : 日化第 8 年会講演, 講演番号 8071
- 16) H. C. Evans and D. W. Young : Ind. Eng. Chem. 39, 1616 (1947)
- 17) P. Debye and A. M. Bueche : J. Chem. Phys. 16, 573 (1948)

667.622.3 : [535.683 + 536.495

有機顔料の物理化学的性質 (第 10 報)

有機顔料の耐光性, 耐熱性について

Physico-Chemical Properties of Organic Pigments (10)

Light-Fastness and Heat-Resistance of Some Organic Pigments

佐 久 間 信 二*

By Shinji Sakuma.

緒 言

別報⁽¹⁾に於て若干のアゾレーキにつき耐光性, 耐熱性の数量的取扱いについて記したが, 顔料のこれらの性質が使用する展色料や添加物, 試験方法等に依つて大いに変化するため, かかる際には pigmentation の耐光性, 耐熱性が問題とされて居るのであつて, 試験結果を如何に厳密な数値として表わしても, これから直ちにその顔料の耐性を正確に判断する事は困難である。

ここで試験した方法は前記の方法と全く同様であるが, 目的は露光時間の経過と共に試料がどの様に変褪色するか, 又顔料の結晶形態がこれ等の性質にどの様な影響を及ぼすかについてみる事である。

試料及測定法

メチルバイオレット・タンニンレーキ (記号を T とす) は第 8 報に於ける V3 を, 燐モリブデン酸レーキ

(記号 M) は第 9 報に於ける M12 を使用した。燐タングステン酸レーキ (記号 W) は燐モリブデン酸レーキの製法に準じて作つたが, W1 はレーキ化温度を 56~60°C とし W2 は 93~100°C でレーキ化した後 30 分煮沸した。この時燐タングステン酸溶液は W1 に比して 18% 過剰に使用した。

パーマメントレッド 4R (記号 4R) の試料は第 7 報⁽²⁾の 4R#1 (長径の平均径 $d_1=0.29\mu$, $d_s=0.13\mu$) と 4R#13 (長径の平均径 $d_1=0.10\mu$, $d_s=0.07\mu$) を使用した。

反射率測定用試料の調製法及び測定方法は別報⁽¹⁾に準じて行つた。即ち, 顔料に 50 倍の亜鉛華を加えて印刷用ワニスで十分練合わせたインキを使用し, 下地の反射率の影響のなくなる迄塗膜を塗り重ねて試料とした。(但し T 濃地の試料はメチルバイオレット・タンニンレーキに 5 倍量の亜鉛華を加えて練合わせたインキを使用した)

耐光試験には島津製作所製アクメ褪色試験器を使用, 耐熱試験には電気恒温器を使用してメチルバイオ

* 山本化学合成株式会社