色 材 協 会 誌

第 31 卷 第 12 号 昭和 33 年 12 月

報 文

チタン酸エステルの架橋効果 (第 5 報)*

547, 26' 182. 4
678. 674
: 66. 095. 26

(チタン酸エステルによって架橋された脱水ヒマシ油
脂肪酸無水フタル酸ペンタエリスリトール系樹脂)

V Effect of cross-linking by alkyl titanates

(Crosslinked dehydrated castor oil fatty acid orthophthalic
pentaerythritol resin by alkyl titanates)

井 手 文 雄**
IDE Humio

1. 緒 言

前報では残存水酸基の架橋に対しての影響について主として論じたが、本報では脂肪酸として脱水ヒマシ油脂脂肪酸を用いて合成した油長 55% と 60% のアルキド樹脂をブチルチタネートと反応せしめて形成した膜の諸性質からチタン酸エステルの架橋効果を論じたものである。

2. 樹脂の合成ならびに試料の調製

前報と同様な装置ならびに操作を行なって油長 55% と 60% の脱水ヒマシ油脂脂肪酸変性アルキド樹脂を合成した。それらの樹脂の合成条件ならびに生成物の 1, 2 の性状について表 1 に示す。これらの樹脂を溶溶剤ナフタ (沸点; 160~190°C) 中に溶解せしめ、樹脂分として油長 55% のものは 45% 溶液, 60% のものは 50% 溶液をつくり、それぞれの溶液に既定量のブチルチタネートを加えて試料を調製した。それらの試料を表 2 に示

す。

3. 硬化時間について

ガラス板上に流しぬりして架の上に斜めに放置して硬化状態に到るまでの時間を測定した。それぞれの結果を表 3 に示す。

大豆油脂脂肪酸やアミノ油脂脂肪酸系のものと同じような傾向をとっている。もちろん、油の部分が乾性油である脱水ヒマシ油系のものを用いているので、未変性膜も、変性膜も、共に硬化時間が小さい値をとっている。油長 55% と 60% の間では未変性膜では相当差があるが、チタン混合比が大きくなるにつれてその差もいじめるしく縮まっている。しかしいづれの場合にも、ブチルチタネートによる架橋効果は非常に大きく、たとえば油長 60% の場合未変性物では 16 時間も硬化しないのに、10% チタン混合比の試料では、その 1/16 の 1 時間以内で硬化している。

4. 硬度について

4.1 硬度と放置時間との関係

ガラス板上に流しぬりで膜をつくり、室温に放置して

* 本報を「有機物化合物の応用に関する研究(第 8 報)」とする。

** 日本電信電話公社電気通信研究所化学研究室
昭 33. 11. 5 受理

第 4 報: 色材, 31, 416 (1958)

表 1 合 成 条 件

油 長 (%)	配 合 量			反 応 時 間 (時)	反 応 温 度 (°C)	樹 脂 の A. V	反 応 率 (%)	樹脂の分子量 ^c
	無水フタル酸 (g)	ペンタエリスリトール ^a (g)	脱水ヒマシ油 ^b (g)					
55	50.4	41.6	111.8	4 時間 40 分	205~215	14.4	95.2	—
60	42.6	39.2	121.8	5 時間 35 分	200~210	13.0	95.3	2,200~2,300

- a) ペンタエリスリトール 10% 過剰になるように配合した。
 b) 脱水ヒマシ油脂肪酸の AV : 281
 c) ベンゾールを溶媒に用い氷点降下法で測定した。

表 2 試 料 の 濃 度^d

試料油長	未変性油	2%	5%	10%	15%	20%	25%
55	45%	42.5%	37.5%	33.3%	30.1%	28.2%	—%
60	50	—	45.4	43.4	41.6	40.0	38.4

- d) 変性油の濃度は(樹脂+ブチルチタネート)の含有量を%で示したものである。

適当な時間にスワード硬度計で膜の硬度を測定した。それぞれの値を放置時間に対してプロットしたのが図1, 図2である。(但し未変性膜は表面がチリメン状のきれつが生じたので正確な値を示していない。参考程度と考

表 3 硬 化 時 間

試 料	硬化時間(分)	
	55%	60%
未変性膜	6×60	16×60
2%	110	—
5%	35	3×60
10%	13	55~60
15%	10	40
20%	10	26
25%	—	22
測定時の 温度	28°C	16°C
" 湿度	78%	56%

図 1 硬度と放置時間の関係
(試料: 油長 55%)

図 2 硬度と放置時間の関係
(試料: 油長 60%)

えて欲しい)。更に $\tan \theta$ とチタン混合比との関係を表 4 に示す。

表 4 $\tan \theta$ とチタン混合比の関係

油 長	$\tan \theta$					
	未変性膜*	5 %	10 %	15 %	20 %	25 %
55%	—	2.4	3.8	4.3	6.5	6.0
60%	0	2.2	3.0	3.6	3.6	4.6

* 膜の表面が不均一であるために油長 55% の場合測定不可能

それぞれの油長における硬度の増大は 100 時間前後で大体飽和状態に達している。最終硬度はチタン混合比と一見無関係な値を示しているようだが、これは第 2 報¹⁾で指摘したように膜の厚みが一定でないことに基因する。しかし表 4 に示すがごとく、 $\tan \theta$ の値で比較すると硬度とチタン混合比との間にはっきりした関係を見出すことができる。すなわち、チタン混合比と共に $\tan \theta$ は大きな値をとり、油長 55% と油長 60% のそれらは前者の方が大きい値を示している。

4.2 硬度とチタン混合比ならびに焼付温度との関係

前の項では常温硬化の過程を調べたが、この項では 130°C で焼付て膜をつくり、その膜の硬度とチタン混合比との関係を求めた。その関係をプロットしたのが図 3、図 4 である。各油長ともチタン混合比と共に硬度は増大

図 3 硬度とチタン混合比の関係
(試料: 油長 55%)

図 4 硬度とチタン混合比の関係
(試料: 油長 60%)

図 5 硬度とチタン混合比の関係
(試料: 油長 55% の 15% 変性膜)

し、55% の油長の場合は 10% で飽和し、60% の場合には 15% で大体飽和している。未変性膜の硬度と変性膜の硬度との間には 2 倍の開きがある。

次に硬度に対する焼付温度の影響を調べた。図 5、図 6 にそれぞれの関係が示されている。油長 55% の場合は試料としてチタン混合比 15% をとりあげたが、一方油長 60% の場合には未変性膜、10%、20%、25% の 4 試料について行った。両者とも焼付温度と共に硬度は増大しているが、特に油長 60% 系では温度 160°C で大体飽和状態に達している。この系では飽和状態での硬度は未変性膜も含めて各試料の間ではほとんど差がない。

5. 膨潤度と溶解度について

5.1 チタン混合比との関係

第 2 報と同様な方法で膜を単離し、溶媒にベンゾールを用いて先づチタン混合比と膨潤度ならびに溶解度の関係を求めた。浸漬時間は 24 時間、温度は 30°C で行った。それぞれの結果が 図 7、図 8 に示されている。大豆油脂脂肪酸系と同様にチタン酸エステルの混合比と共に膨潤度ならびに溶解度が急激に減少している。更に油長間では油長 60% の方が油長 55% の方よりも両方の値

図 7 膨潤度ならびに溶解度とチタン混合比の関係
(試料：油長 55%)

図 6 硬度と焼付温度の関係
(試料：油長 60%)

図 8 膨潤度ならびに溶解度とチタン混合比の関係
(試料：油長 60%)

図9 膨潤度ならびに溶解度と焼付温度の関係
(試料: 油長 55% の 15% 変性膜)

ともより大きい。たとえば未変性膜のそれは 82% であるが、55% の方は 33% 程度であり、更に変性膜 20% の場合でも、油長 60% の方は 36% であるが、55% の方は 17% に過ぎない。

5.2 膨潤度ならびに溶解度と焼付温度との関係

油長 55% の中で試料 15% について膨潤度等と焼付温度との関係を求めた。この関係が図 9 に示されている。もちろん焼付温度の増大と共に、膨潤度ならびに溶解度も減少しているのが、180°C で焼付た膜では溶解度はほとんど 0 に近い。

6. 電氣的性質について

1.1 体積固有抵抗値とチタン混合比との関係

銅板上に 2 回ぬり 130°C 焼付硬化せしめた膜について電氣的絶縁性の 1 つとしての体積固有抵抗値を常態の場合と浸水の場合との両方について測定を行った。それぞれの結果が図 10, 図 11 に示されている。チタン混合比と共に ρ の値は常態、浸水とも向上しているが、特に浸水時では変性膜と未変性膜の間では、はっきりと優劣が出ている、それらの関係が表 5 に示されている。

図 10 ρ とチタン混合比の関係
(試料: 油長 55%)

図 11 ρ とチタン混合比の関係
(試料: 油長 60%)

表 5 常態の ρ と浸水後の ρ の比

試 料	常態の ρ / 浸水後の ρ	
	油長 55%	油長 60%
未変性膜	1.3×10^2	5.4×10
5 %	6.0	5.8
10%	2.9	3.5
15%	3.2	2.9
20%	1.1	1.9
25%	—	3.0

常態の ρ と浸水後の ρ の比が油長 60% では 5.4×10 , 油長 55% の場合は 130 という大きな値を示しているが, たとえば変性膜 20% では前者の場合 1.9, 後者の場合は 1.1 ときわめて小さな値をとっている。すなわち 20% の試料では, 浸水による絶縁性の低下がみられないことを示している。

6.2 ρ の温度特性

油長 60% 系の膜について ρ の温度特性を検討した。図 12 にそれぞれの ρ の対数値が温度に対してプロットされている。温度 40°C 以上は各試料とも大体直線関係が成立しているとみてよい。 ρ の値は測定温度の全領域にわたってチタン混合比に比例している。更にチタン混合比の増大と共にその勾配も小さくなっている。すなわち架橋度が大きくなるにつれて ρ は温度による変化が小さくなることを意味している。

この勾配より 導電の際の活性化エネルギーを計算した。用いた活性化エネルギーの式は次の如くである。

$$E_c = -4.57 \times 10^{-3} \frac{d \log \sigma}{d(1/T)} \text{ kcal/mol}$$

σ : 導電率

それぞれの膜の活性化エネルギーを表 6 に示す。

表 6 活性化エネルギー

試 料	未変性膜	5 %	10%	20%	25%
活性化エネルギー (kcal/mol)	36.7	29.4	26.7	23.5	21.7

6.3 $\tan \delta$ と ϵ の周波数特性

油長 55% と油長 60% の $\tan \delta$ ならびに ϵ の値を表 7, 表 8 に示す。

$\tan \delta$ は未変性膜よりも変性膜の方が小さい値をとっている。しかし, 大豆油脂脂肪酸系の時のようにチタン混合比との間に十分な関係を見出すことはできない。 ϵ についても同様である。

図 12 $\log \rho$ と温度との関係
(試料: 油長 60%)

表 7 $\tan \delta$ の周波数特性

油長	試 料	1 kc	10 kc	100 kc	1 Mc	10 Mc
55%	未変性膜	0.0262	0.0223	0.0242	0.0285	0.0358
	5 %	0.0225	0.0196	0.0208	0.0242	0.0307
	10%	0.0133	0.0132	0.0164	0.0201	0.0276
	15%	0.0134	0.0135	0.0162	0.0199	0.0281
	20%	0.0156	0.0145	0.0150	0.0172	0.0201
	25%	0.0156	0.0145	0.0150	0.0172	0.0201
60%	未変性膜	0.0419	0.0329	0.0326	0.0370	0.0445
	5 %	0.0206	0.0186	0.0211	0.0253	0.0319
	10%	0.0221	0.0203	0.0219	0.0241	0.0306
	15%	0.0172	0.0166	0.0192	0.0218	0.0292
	20%	0.0207	0.0202	0.0219	0.0234	0.0283
	25%	0.0205	0.0205	0.0224	0.0233	0.0290

測定時の温度 18°C (55% 油長) 22°C (60% 油長)
" 湿度 51% (") 51% (")

表 8 ϵ の周波数特性

油長	試料	1kc	10kc	100kc	1Mc	10Mc
55%	未変性膜	4.5	4.4	4.3	4.0	3.9
	5%	4.7	4.6	4.4	4.2	4.2
	10%	5.0	4.9	4.8	4.3	—
	15%	4.6	4.5	4.4	4.2	—
	20%	—	—	—	—	—
60%	未変性膜	5.6	5.3	5.0	4.7	—
	5%	4.7	4.6	4.4	4.3	4.1
	10%	5.0	4.9	4.7	4.6	4.3
	15%	5.1	5.0	4.9	4.5	—
	20%	5.1	5.0	4.8	4.5	—
	25%	5.4	5.2	5.1	4.9	—

測定時の温度ならびに湿度は $\tan \delta$ の場合と同じ。

7. 色について

各膜の分光特性曲線を自記分光計を用いて求めた。それぞれの曲線を図 13, 図 14 に示す。刺戟純度とチタン混合比との関係が図 15, 図 16 に示されている。更に表 9 に色の分析値を示した。

図 13 膜の分光特性曲線

図 14 膜の分光特性曲線

図 15 刺戟純度とチタン混合比の関係
(試料: 油長 55%)

図 16 刺戟純度とチタン混合比の関係
(試料：油長 60%)

表 9 色 の 分 析
C: 光源, 膜の厚み 0.1 mm

油長	試料	X	Y	Z	x	y	P_e	D_λ
55%	未変性膜	4098	4230	4600	0.317	0.327	5	571
	5%	3458	3730	2350	0.363	0.391	34	573
	10%	2900	3100	1190	0.404	0.431	56	575
	15%	2668	2860	847	0.419	0.448	64	574
	20%	2893	3100	871	0.421	0.451	66	575
	25%							
60%	未変性膜	4360	4380	4940	0.319	0.320	4	—
	5%	3850	4030	2780	0.361	0.379	30	575
	10%	3340	3500	1410	0.405	0.424	54	576
	15%	3160	3420	1275	0.402	0.435	58	574
	20%	3140	3310	1050	0.418	0.441	62	576
	25%	3057	3210	940	0.424	0.446	66	576

刺戟純度がチタン混合比と共に大きくなっているのも前報どおりであるが、変性膜の絶対値が大豆油脂脂肪酸変性アルキド樹脂のチタン膜のそれに比して相当大きな値をとっている。このことは脱水ヒマシ油脂脂肪酸系の方が色焼がはげしいことを意味している。

主波長はチタン混合比によってそれ程変化しない。

8. 総 括

脱水ヒマシ油脂脂肪酸変性アルキド樹脂の油長 55% と 60% の両者についてチタン酸エステルを架橋剤として使用した場合の効果について論じた。以上のべてきた結果を要約すると、

1. 硬度, 耐水性, 電気的性質等はチタン混合比と共に向上する。
2. 刺戟純度が大豆油脂脂肪酸変性膜に比して相当大きな値を示している。すなわち脂肪酸に脱水ヒマシ油を用いると色焼が起り易い。
3. 体積固有抵抗値の温度特性とチタン混合比との関係並びに導電の活性化エネルギーを求めた。 ρ はチタン混合比の増大と共に温度による低下率も小さくなる。

終りに本実験を行うにあたり、終始御指導をうけた白松化学研究室長、奈良場主任、秋山社員、並びに色の測定を御願ひした杉原社員、電気的性質の1部を測定していただいた神戸社員に感謝致します。
(本研究の1部は昭和32年11月、化学関係学協会連合秋季研究発表会において講演したものである。)

文 献

- 1) 井手文雄：色材, 31, 121 (1958)

学 界 ニ ュ ー ス

535.361.21 535.6

応用物理学学会学術講演静岡大会

1958年10月4日から沼津、清水、静岡、浜松の各市で。関係のある講演は：

面の反射光と光沢

非金属拡散面の反射特性

ツヤに対する色の影響

明大工 仁平幸治

東大工 田中俊一

都立大理 西脇慈門

粉体の反射特性とけい光

表面色の白色度について

真珠の色について

自動記録型光沢計(試料回転式)

自記色彩測定器RCⅢ

東芝マ研

東大工

東歯大物理

都立大理

島津製

増田磯雄

日置隆一

金井昌邦

永田研一

山本 明

(H—S)