資 料

溶 剤 の 物 理 化 学 UDC
667.629.2.062
:532.7

Physical Chemistry of Solvents

目 黒 謙 次 郎 ・ 小 石 真 純*
MEGURO Kenjiro KOISHI Masumi

1. 緒 言

塗料, インキの製造において溶媒の働きは樹脂, 油脂を溶解したり, また顔料を分散させる上に非常に大切である。

溶媒は単独で用いることもあれば, 混合して用いる場合もあり, その使用方法ははなはだ複雑である。しかしこの中にも何か一定の規則があるはずである。

これからの試論はそのような使用上の規則を決めている因子を少しでも明らかにしようとするものである。

2. 溶 解 力

溶媒がインキ, 塗料で用いられる場合, その粘度とか沸点とか, いろいろのことが問題になるが, その中で一番重要なものは溶解力である。

この溶解力を決める手段としては古くより

A. C. P. 値 (Aniline cloud point)¹⁾

K. B. 値 (Kauri-butanol value)

なる量が用いられている。

A. C. P. 値は, アニリンと溶媒の等容積混合物を透明な状態まで加熱したのちゆっくりと冷却してゆき液が濁り始める温度 (°F) から求められる。一方 K. B. 値は, Kauri resin をブタノールに溶かした溶液 (33% resin を含む) 20 g を溶媒で滴定してゆき, 生じた混合液の濁りを通して印刷したシートを見る。印刷したシートをはっきりと判読できないときの溶媒の量である。

このような量は理論的に考えると問題が多いが, 実用的には都合のよい量で現在でもよく用いられる。

特に実用的に問題になる溶媒の中には石油化学製品のような非常に多くの混合物からなるものが多く, 理論的な値を取上げること自体に無意味なものが多い場合には, この K. B. 値などは溶媒の溶解力を示すよい規準

になる。

実際に用いられる主な石油系溶媒の A. C. P., K. B. の値を表-1 に示しておこう。

またこれらのものがいかに多くのものの混合物であるかを示すため C₉ 石油留分の成分を質量分光計で調べた

表-1 各種溶媒の性質

溶 剤	炭化水素組成 (重量百分率)				A. C. P. (°F)
	Aroma-tics	Naph-thenes	Para-fins	Ole-fins	
Mineral spirits	18	22	60	<1	38.8
Odorless mineral spirits			97	3	26.1
360 Solvent	2	29	68	1	32.0
140 Solvent	6	28	65	1	37.1
Aromatic Solvent A	73	8	16	3	68.8
Super VM and P naphtha	9	40	51	<1	37.7
Toluene	ca. 100				106
Xylene	ca. 100				103

表-2 C₉ 石油留分の成分分析値

成 分	重量百分率 (%)
Paraffins	2.0
Ethylbenzene	2.0
m- and p-Xylene	3.6
o-Xylene	12.3
Isopropylbenzene	0.9
n-Propylbenzene	0.4
1-Methyl-3-ethylbenzene, 1-Methyl-4-ethylbenzene	10.4
1-Methyl-2-ethylbenzene, 1,3,5-Trimethylbenzene	12.1
1,2,4-Trimethylbenzene	42.7
1,2,3-Trimethylbenzene	10.0
Higher aromatics	3.6

昭 41. 9. 13 受理

* 東京理科大学理学部

東京都新宿区神楽坂 1-3

結果を表-2 に示しておこう。

3. 溶解パラメーター

A. C. P., K. B. の値に対して少しでも溶媒の溶解力を定量化しようとして考えられた量が溶解パラメーター (Solubility parameter)²⁾ である。

溶解の過程に伴う自由エネルギー変化 ΔG は

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ただし, ΔH : 溶解に伴う熱含量変化, ΔS : 溶解に伴うエントロピー変化である。

二つの成分が溶解するとき, $\Delta H=0$ にして, また ΔS が

$$\Delta S = -R(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2)$$

で与えられかつ理想混合エントロピーである時, この溶液のことを理想溶液 (Ideal solution) という。

それに対し ΔS が理想混合エントロピーで $\Delta H \neq 0$ である溶液を正準または正則溶液 (Regular solution) という。

Hildebrand, Scatchard らは, この ΔH に対して, 分子間力が London 力だけである場合について, 次の式を与えた。容積変化が小さいとすれば,

$$\Delta H \approx \Delta E = (x_1 V_1 + x_2 V_2) \left[\left(\frac{E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 \phi_1 \phi_2$$

ただし, x : モル分率, V : 分子容, ϕ : 容積分率 を表わす。

また一成分に対する部分モル容積を考えると

$$\Delta \bar{E}_1 = V_1 \phi_2^2 \left[\left(\frac{E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 = V_1 \phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

今 $(E/V)^{1/2} = \delta$ とおき, この量を溶解パラメーターという。

$\Delta \bar{E}_1$ の大きさは $(E/V)^{1/2}$ なる量で決まり, $\delta_1 = \delta_2$ の時 $\Delta \bar{E}_1$ は 0 になり溶解は一層起こりやすいことになる。

また上の式より

$$\text{臨界溶解温度} \quad T_c = \frac{V}{2R} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

になることもわかる。

多くの溶媒について Hildebrand の求めた溶解パラメーター値 (298°K) は表-3 のようになる。

溶解パラメーターは表面張力からも次の式で求めることも可能である。

$$\delta = 4.1 \left[\frac{\gamma}{V^{1/3}} \right]^{0.43}$$

この二つの方法で求めた溶解パラメーターは表-4 のように非常によい一致を示す。

表-3 溶解パラメーターの値

溶 媒	V	δ
HYDROCARBONS		
<i>Aliphatic</i>		
n-Pentane	116	7.05
i-Pentane	117	7.05
n-Hexane	132	7.3
Cyclohexane	109	8.2
n-Heptane	147	7.45
n-Octane	164	7.55
i-Octane	166	6.85
n-Nonane	180	7.65
n-Decane	194	7.75
n-Tetradecane	258	7.95
<i>Aromatic</i>		
Benzene	89	9.15
Toluene	107	8.9
o-Xylene	121	9.0
m-Xylene	123	8.8
p-Xylene	124	8.75
Ethyl benzene	123	8.80
Naphthalene	123	9.9
n-Propyl benzene	140	8.65
i-Propyl benzene	140	8.86
Mesitylene	140	8.80
p-Cymene	156	9.85
<i>Monomers</i>		
Butadiene	87	6.7
Isoprene	100	7.25
Styrene	115	8.66
PERFLUORO COMPOUNDS		
f-n-Butane	163	5.2
f-n-Pentane	168	5.5
f-n-Hexane	205	5.6
f-n-Heptane	227	5.7
f-n-Nonane	279	5.7
f-Cyclobutane	133	5.7
f-Cyclohexane	170	6.0
f-Benzene	115	8.1
f-Toluene	142	7.7
HALOGEN COMPOUNDS		
<i>Aliphatic chlorides</i>		
Dichloromethane	65	9.7
Chloroform	81	9.3
Carbon tetrachloride	97	8.6
Ethyl chloride	73	8.5
1,1-Dichl. ethane	85	9.1

溶 媒	V	δ	溶 媒	V	δ
1,2-Dichl. ethane	79	9.8	<i>n</i> -Butyric acid	92	11.5
1,1,1-Trichl. ethane	100	8.5	<i>i</i> -Valeric acid	108	10.9
Tetrachl. ethane	101	10.4	<i>n</i> -Valeric acid	109	10.8
<i>i</i> -Butyl chloride	105	8.2	ALDEHYDES		
<i>t</i> -Butyl chloride	109	7.9	Acetaldehyde	57	9.8
<i>Unsaturated chlorides</i>			<i>n</i> -Heptaldehyde	134	9.7
<i>Cis</i> -dichloroethylene	75.5	9.7	Benzaldehyde	101	10.8
<i>Trans</i> -dichloroethylene	76.5	9.2	KETONES		
Trichloroethylene	90	9.2	Acetone	74	10.0
Tetrachloroethylene	101	9.35	Methyl ethyl k.	89.5	9.3
Vinyl chloride	68	8.7	Diethyl ketone	105.5	8.8
Vinylidene chloride	80	8.6	Methyl <i>n</i> -prop. k.	106	8.7
Chloroprene	91	9.3	Methyl <i>n</i> -but. k.	122	8.6
<i>Aromatic compounds</i>			Methyl amyl k.	129	8.5
Chlorobenzene	107	9.5	Methyl hexyl k.	156	8.45
Bromobenzene	105	10.0	Cyclohexanone	109	9.9
Iodobenzene	111	11.3	ETHERS		
<i>o</i> -Bromotoluene	120	9.8	Diethyl ether	105	7.4
<i>Aliphatic bromides</i>			Diisopropyl ether	141	7.0
Methyl bromide	57	9.4	β,β -dichloro ethyl ether	117	9.8
Bromoform	88	10.5	Dioxane	86	10.0
Ethyl bromide	76	8.9	Tetrahydrofuran	—	9.9
1,2-Dibr. ethane	87	10.4	ESTERS		
1,1,2,2-Tetrabr. ethane	116	10.3	Methyl formate	61	10.7
1,2,3-Tribr. propane	110	10.7	Ethyl formate	80	9.4
<i>Aliphatic iodides</i>			Methyl acetate	80	9.6
Methyl iodide	63	9.9	Ethyl acetate	99	9.1
Diiodomethane	81	11.8	<i>n</i> -Propyl acetate	115	8.75
Ethyl iodide	81	9.4	<i>i</i> -Propyl acetate	116.5	8.6
HYDROXYL COMPOUNDS			Ethyl propionate	115	8.9
Water	18	23.2	Amyl formate	130	8.65
Phenol	87.5	14.5	<i>n</i> -Butyl acetate	132	8.55
Glycol	56	15.7	Ethyl <i>n</i> -butyrate	132	8.15
Glycerol	73	16.5	Amyl acetate	148	8.45
Cyclohexanol	104	11.4	Butyl propionate	147	8.5
Methanol	41	14.5	Ethyl isovalerate	148.5	8.65
Ethanol	57.5	12.7	Amyl propionate	164	8.4
<i>n</i> -Propanol	76	11.9	<i>n</i> -Butyl <i>n</i> -butyrate	166	8.0
<i>n</i> -Butanol	91	11.4	<i>i</i> -Butyl <i>i</i> -butyrate	165	7.7
<i>i</i> -Butanol	91	10.7	<i>i</i> -Amyl butyrate	179	8.5
<i>n</i> -Amyl alcohol	108	10.9	Ethyl benzoate	143	9.7
<i>n</i> -Hexanol	125	10.7	Diethyl pathalate	197.5	10.05
<i>n</i> -Heptanol	142	10.0	<i>Monomers</i>		
<i>n</i> -Octanol	158	10.3	Vinyl acetate	92	8.7
ACIDS			Methyl acrylate	90	8.9
Acetic acid	57	12.6	Ethyl acrylate	109	8.4

溶 媒	V	δ
Methyl methacrylate	106	8.7
Ethyl methacrylate	125	8.4
<i>n</i> -Butyl acrylate	143	8.9
<i>n</i> -Butyl methacrylate	160	8.2
<i>i</i> -Butyl methacrylate	161	7.9
Diethyl carbonate	121	8.8
Eiethyl malonate	152	10.3
Ethylene carbonate	66	14.5
AMINES		
di- <i>n</i> -Butyl amine	168	7.85
Aniline	91	10.8
Pyridine	81	10.7
AMIDES		
Formamide	40	17.8
Acetamide	51	16.7
Dimethylformamide	77	12.1
Dimethylacetamide	92.5	11.1
NITRILES		
Acetonitrile	53	11.9
Propionitrile	71	10.7
<i>n</i> -Butyronitrile	87	10.5
<i>n</i> -Valeronitrile	103	10.1
Capronitrile	120	10.2
Malonitrile	63	15.1
<i>Monomers</i>		
Acrylonitrile	66.5	10.45
Methacrylonitrile	83.5	9.1
NITRO COMPOUNDS		
Nitromethane	54	12.6
Nitroethane	76	11.11
1-Nitropropane	89	10.2
2-Nitropropane	89	9.9
Nitrobenzene	103	10.0
<i>o</i> -Nitrotoluene	118	10.5
<i>m</i> -Nitrotoluene	118	10.4
SULFUR COMPOUNDS		
Carbon disulfide	61.5	10.0
Ethyl mercaptan	74	8.65
Dimethyl sulfide	74	9.0
Diethyl sulfide	110	8.8
Thiophene	78	9.8
Dimethyl sulfone	75	14.6
Diethyl sulfone	109	12.5
Dipropyl sulfone	141.5	11.3
Dimethyl sulfoxide	71	13.4

表-4 石油溶剤の溶解パラメーター

溶 剤	V	溶解パラメーター	
		沸点から の計算値	表面張力か らの計算値
Aliphatic Solvent A	137	7.1	7.1
Aliphatic Solvent B	132	7.1	7.1
Odorless mineral spirits	219	7.2	7.1
140 Solvent	206	7.5	7.4
360 Solvent	184	7.6	7.6
Aliphatic Solvent C	135	7.7	7.6
Super VM and P naphtha	154	7.7	7.4
Mineral spirits	178	7.8	7.6
Aromatic Solvent A	161	8.2	8.0
Aromatic Solvent B	176	8.4	8.3
Aromatic Solvent C	145	8.5	8.5

混合物の溶解パラメーターは Small ら³⁾ によると次の式で与えられる。

$$\delta_{\text{mix}} = \frac{X_1 V_1 \delta_1 + X_2 V_2 \delta_2}{X_1 V_1 + X_2 V_2}$$

V_1 および V_2 はそれぞれの分子容, X_1, X_2 はモル分率を表わす。

分子容の等しい時は

$$\delta_{\text{mix}} = X_1 \delta_1 + X_2 \delta_2$$

で示される。

溶解パラメーターは理想的な一つ概念で, 実際の溶液についてはさまざまな補正をしなければならぬ。

Burrell⁴⁾ は半経験的な手段で溶媒の水素結合特性を調べ, 表-5 のような分類を与えている。

4. 溶解パラメーターと他量との関係

(a) K. B. 値と溶解パラメーター

溶解パラメーターを K. B. 値に対してプロットすると図-1 のようになり直線関係が平均して成立する。これより

$$\delta = 6.9 + 0.2 \text{ (K. B.)}$$

なる関係が成立する。

(b) 高分子の溶解と溶解パラメーター

高分子の溶媒への溶解より, 次のような方法で便宜的に高分子の溶解パラメーターが決められる。

(1) 網状構造などの高分子では一度膨潤する。溶媒の溶解パラメーターを高分子の溶解パラメーターとする。

(2) 溶解する高分子では固有粘度が最大になる溶媒の溶解パラメーターをもって高分子の溶解パラメーターとする。

表-5 Burrell による分類

Poorly Hydrogen Bonded		Moderately Hydrogen Bonded		Strongly Hydrogen Bonded	
<i>n</i> -Pentane	7.0	Diethyl ether	7.7	2-Ethylhexanol	9.5
<i>n</i> -Heptane	7.4	Diisobutyl ketone	7.8	Methylisobutyl carbinol	10.5
Methylcyclohexane	7.8	<i>n</i> -Butyl acetate	8.3	2-Ethylbutanol	10.5
"Cyclo Sol" 53	8.6	Butyl "Carbitol"	8.9	<i>n</i> -Pentanol	10.9
Toluene	8.9	Dibutyl phthalate	9.3	<i>n</i> -Butanol	11.4
Tetrahydronaphthalene	9.5	Dioxane	9.9	<i>n</i> -Propanol	11.9
<i>o</i> -Dichlorobenzene	10.0	Methyl "Cellosolve"	10.8	Ethanol	12.7
<i>o</i> -Bromonaphthalene	10.6	2,3-Butylene carbonate	12.1	Methanol	14.5
Nitroethane	11.1	Propylene carbonate	13.3		
Acetonitrile	11.8				
Nitromethane	12.7

図-1 溶解パラメーターと K.B. 値の関係

以上の手段またはそれに相当する手段で決めた各種高分子の溶解パラメーターを表にすると表-6 のようになる。

(c) 顔料の分散と溶解パラメーター

溶解パラメーターは溶解以外に顔料の分散にも関係がある。すなわち顔料を溶解パラメーターの異なる溶媒の中に入れた時、溶媒の凝集力が粒子間のそれとバランスしてくると粒子の分散がよくなるので、ある特定の溶解パラメーターの所で比較的良好な分散を得ることができる⁵⁾。

次の表-7 は各種の顔料の溶解パラメーターの異なる溶媒中での分散の様子の違いを示したものである。

(d) フラッシングと溶解パラメーター

フラッシングとは普通顔料などを水分散系の状態より乾燥工程を経ずに直接油と混和することにより油相にうつす操作をいう。フラッシング工程を大きく分けると(1)界面活性物質を用いる方法、(2)エマルジョンを用いる方法の二つがある。たとえば(1)法では一番問題になることは

顔料——フラッシング剤——フラッシング溶媒の関係である。

表-6 各種高分子の溶解パラメーター

高 分 子	δ
ADDITION POLYMERS OF UNSATURATED ESTERS	
<i>Polymers of Methacrylic Esters</i>	
<i>p</i> (Methyl methacrylate)	9.3
	9.1
	9.5
<i>p</i> (Ethyl methacrylate)	9.1
	9.4
	9.1
	8.95
<i>p</i> (<i>n</i> -Propyl methacrylate)	8.8
<i>p</i> (<i>n</i> -Butyl methacrylate)	8.3
	8.75
<i>p</i> (<i>t</i> -Butyl methacrylate)	8.7
<i>p</i> (<i>n</i> -Hexyl methacrylate)	8.6
<i>p</i> (Lauryl methacrylate)	8.2
<i>p</i> (<i>i</i> -Bornyl methacrylate)	8.2
<i>p</i> (Stearyl methacrylate)	8.2
<i>p</i> (Ethoxyethyl methacrylate)	9.0
<i>Polymers of Acrylic Esters</i>	
<i>p</i> (Methyl acrylate)	9.7
	10.1
	10.1
<i>p</i> (Ethyl acrylate)	9.2
	9.4
	9.4
	9.4
<i>p</i> (Propyl acrylate)	9.0
<i>p</i> (<i>n</i> -Butyl acrylate)	8.7
	8.8
	8.75
<i>p</i> (Methyl α -cyanoacrylate)	14.0

高 分 子	δ
<i>p</i> (Methyl α -cyanoacrylate)	10.1
<i>Poly (vinyl acetate)</i>	9.4
	9.4
HYDROCARBON POLYMERS	
Polyethylene	8.1
	7.9
	7.9
Polystyrene	9.1
	8.6
	9.1
	9.1
	8.7
	9.1
Polyisobutylene	7.7
	7.85
	7.8
	8.05
Polyisoprene	8.15
	8.15
	7.9
	8.1
	8.0
	8.35
	8.1
Polybutadiene	8.4
	8.45
	8.4~8.6
82% Hydrogenated polybutadiene	8.1
HALOGEN CONTAINING POLYMERS	
Polytetrafluoroethylene	6.2
<i>p</i> (Chlorotrifluoroethylene)	7.2
<i>p</i> (Vinyl chloride)	9.55
	9.5
	9.7
	9.5
<i>p</i> (Vinylidene chloride)	12.2
Chlorinated rubber	9.4
Polychloroprene	9.4
	8.6
	8.2
	9.2
	9.25
	9.6
<i>p</i> (Vinyl bromide)	9.5
NITRILE CONTAINING POLYMERS	
Polyacrylonitrile	12.75

高 分 子	δ
Polymethacrylonitrile	15.4
	10.7
CELLULOSE DERIVATIVES	
Cellulose dinitrate	10.5
Cellulose nitrate	11.5
	8.5~10.3
	10.7
Sec. cellulose acetate	11.35
	10.9
	10.4~11.3
Ethyl cellulose	10.3
	8.5~10.1
CONDENSATION POLYMERS	
<i>p</i> (Ethylene terephthalate)	10.7
Nylon 66	13.6
Nylon 8	12.7
Polyurethane	10.0
Medium oil length alkyd	10.4
Epoxy (Epon® 1004)	9.17
	10.9
Sulfide rubbers	9.0~9.4
POLY SILOXANES	
<i>p</i> (Dimethyl sil.)	7.3
	7.6
	7.6
	7.5
<i>p</i> (Phenyl-methyl sil.)	9.0
<i>p</i> (γ,γ,γ -trifluoropropylmethyl siloxane)	9.0
COPOLYMERS	
<i>p</i> (butadiene/acrylonitrile)	
82/18	8.7
75/25 to 70/30	9.25
	9.4
	9.5
	9.9
61/39	10.3
<i>p</i> (propylene oxide/butadiene monoxide=84/16)	9.1
ethylene-propylene rubber	7.9
<i>p</i> (butadiene/styrene)	
85/15 to 87/13	8.5
	8.1
	8.5
75/25 to 72/28	8.5
	8.1
	8.1
	8.6
60/40	8.65
	8.7

表-7 顔料の分散性と溶媒の溶解パラメーター

名 称	δ	YOX	CHY	TOX	MOR	BOX	PhB	PhG	LBL	BRO
水	23.4									
メ タ ノ ー ル	14.5	D								
エ タ ノ ー ル	12.7	d	D	d	d					
イソプロパノール	11.5	d	D	D	D					
ブ タ ノ ー ル	11.4	D	D	D	D					
セ ロ ソ ル ブ	9.9			d	D					
ブチルセロソルブ	8.9		d	d						
ブチルカルビノール	8.9	d	d	d						
M E K	9.3					d	D	d	d	
M I K	8.4					D	d		D	
酢 酸 エ チ ル	9.1								d	
酢 酸 セ ロ ソ ル ブ	8.7						D	D	D	
酢 酸 ブ チ ル	8.3							d	D	d
2-ニトロプロパン	10.2									D

注：D, d はそれぞれ分散良好，分散やや良好を意味し次の記号はおの次の顔料を示す。

YOX	イエローオキシド (酸化鉄)	MOR	モリブデンオレンジ
CHY	クロムイエロー	BOX	ベンガラ
TOX	ルチルチタン白	PhB	フタロシアニンブルー
LBL	ランプブラック	PhG	フタロシアニングリーン
BRD	ボンレッド		

最近目黒，小石らは，この研究を顔料のかわりに特にモデル物質として加水分解法で作った酸化鉄ゾルのゾル粒子を選び行なった⁶⁾。

フラッシング剤としてドデシル硫酸エステルナトリウム塩 (略して S. D. S.) を用いてフラッシングすると，酸化鉄ゾル粒子は S. D. S. により表面が親油化されていて水中からトルエン相に移行する。しかも油相においてこのものはよく分散する。

この場合，上記の酸化鉄ゾル～S. D. S. の系ではトルエン，クロロホルム，クロルベンゼンのように溶解パラメーター 8.6～9.5 位の溶媒をもってこないとフラッシングされない。

そしてこの関係はもしフラッシング剤に S. D. S. 以外のものを用いた場合にはまた変化してくる。

表-8 は S. D. S. で表面が親油化された酸化鉄ゾルをトルエンでフラッシング後，トルエン相から酸化鉄ゾル粉末をとりだし，完全に溶媒および水分を除いたのち，各種有機溶媒への分散状態と溶媒の物理化学的性質との関係を調べた結果である。この場合も，フラッシングの際に用いた溶解パラメーターが約 8.3～9.5 位の溶媒をもってこないと分散しないことがわかる。このことはフ

表-8 酸化鉄ゾル粉末の各種有機溶媒への分散状態と溶媒の物理化学的性質との関係

溶 媒	溶解パラメーターと水素結合特性	誘電率*	**分散状態
n-Pentane	7.0 (low)	1.8(20)	—
n-Hexane	7.2 (low)	1.8(20)	—
n-Heptane	7.4 (low)	1.9(20)	—
n-Octane	7.6 (low)	1.9(20)	—
Ethyl ether	7.7 (med.)	4.3(20)	+
n-Decane	7.7 (low)	1.9(20)	+
Methyl cyclohexane	7.8 (low)	2.0(20)	+
Cyclohexane	8.2 (low)	2.0(20)	—
Butyl acetate	8.3 (med.)	5.0(20)	—
n-Butyl chloride	8.3 (low)	9.6(20)	++
Ethyl bromide	8.5 (low)	9.4(20)	++
Tetrachloromethane	8.6 (low)	2.2(20)	+
n-Butyl bromide	8.7 (low)	6.6(20)	++
Xylene (commercial)	8.8 (low)	2.5(17)	+
Toluene	8.9 (low)	2.3(20)	++
n-Butyl iodide	8.9 (low)	6.1(25)	++
Ethyl acetate	9.1 (med.)	6.4(20)	++
Benzene	9.1 (low)	2.2(20)	++
Tetrahydrofuran	9.2 (low)	—	+
Methyl ethyl ketone	9.3 (med.)	18.4(23)	—
Dibutyl phthalate	9.3 (med.)	6.4(30)	—
Trichloroethylene	9.3 (low)	3.4(16)	++
Chloroform	9.3 (low)	5.0(20)	++
Ethyl iodide	9.5 (low)	7.4(20)	++
2-Ethyl hexyl alcohol	9.5 (high)	—	++
Tetrahydronaphthalene	9.5 (low)	2.8(20)	++
Chlorobenzene	9.5 (low)	5.9(20)	++
Methyl iodide	9.7 (low)	7.1(20)	+
Ethylene bromide	9.7 (low)	6.3(20)	—
Methylene chloride	9.7 (low)	10.5(20)	+
1,2,4-Trichlorobenzene	9.9 (low)	—	—
Dioxane	9.9 (med.)	2.2(25)	—
Acetone	10.0 (med.)	21.3(20)	—
2-Ethyl butanol	10.5 (high)	—	—
Iso-butyl alcohol	10.8 (high)	18.7(20)	—
Nitro ethane	11.1 (low)	30.0(18)	—
n-Butyl alcohol	11.4 (high)	17.8(25)	—
Iso-propyl alcohol	11.5 (high)	26.0(20)	—
Acetonitrile	11.9 (low)	38.8(20)	—
Ethyl alcohol	12.7 (high)	25.7(20)	—
Propylene carbonate	13.3 (med.)	—	—
Formic acid	13.5 (high)	47.7(18)	—
Ethylene glycol	14.2 (high)	37.7(25)	—
Methyl alcohol	14.5 (high)	33.7(20)	—

注) * カッコ内は測定温度を表わす。ただし誘電率の値の小数2ケタ以下は切捨て。

** ++: 完全に透明に分散している，+: 透明に分散するが一部沈殿している，+ -: わずかに分散するがほとんど沈殿している。—: 全く分散しない。

ラッシュされた酸化鉄ゾル粒子中の微量水分がフラッシングの際の粒子の溶媒への移行現象に影響を与えないことを示すものであり、フラッシング工程において溶解パラメーターが重要な役割を持っていることを示している。

(e) 界面活性剤の会合数と溶解パラメーター

溶解性スルホン酸塩の溶媒中での会合数と溶媒の溶解パラメーターとの間に相関関係のあることが確かめられた。

すなわち、Little および Singletery⁷⁾ はジノニルナフタレンスルホン酸のアルカリ金属塩（リチウム、ナトリウムおよびセシウム）を種々の有機溶媒に溶解し会合数と溶解パラメーターの関係を調べた。その結果スルホン酸塩が任意の割合で混りあう溶媒中では、スルホン酸塩の会合数と溶解パラメーター間に良い直線関係の成立することが確かめられた。

図-2 に示すように溶解パラメーター 6.5~10.0 の間で溶媒の溶解パラメーターの値の増加と共に会合数が直線的に減少する。

図-2 ジノニルナフタレンスルホン酸塩ミセルの会合数の溶解パラメーターへの依存度

(f) セッケン〜溶剤系の物理的性質と溶解パラメーター

(e) で述べたように、油性スルホン酸塩の溶媒への溶解に溶解パラメーターの概念を適用できることから、セッケン〜溶剤相互作用にも溶解パラメーターの概念を適用できると考えられる。

一般にセッケン溶剤系での溶解性に関連した物理的性質には (1) 臨界溶解温度 (C.S.T.), (2) 膨潤, 沈降容積, (3) ゲル〜ゾル相転換などがある。Little⁸⁾ は以上三つの現象と溶解パラメーターの関係を調べ次のようにまとめている。

図-3 にステアリン酸亜鉛とステアリン酸鉛の場合の

図-3 ステアリン酸亜鉛, 鉛の臨界溶解温度と溶解パラメーター

注) △: Martin, Pink らの値, ○: Little の値, 図中記号 1~10 は次の溶媒である。
1) シロキサントリマー, 2) スクワラン
3) プリスタン, 4) n-ヘキサデカン,
5) n-ヘキシルベンゼン, 6) トルエン
7) キシレン, 8) オクタデカノール,
9) ニトロベンゼン, 10) メチルイソブチルケトン

臨界溶解温度と溶剤の溶解パラメーターの関係を示す。ただし臨界溶解温度は Tughan, Pink 法により測定されており値の再現性は 1°C 以内である。この結果、ステアリン酸亜鉛およびステアリン酸鉛は、溶解パラメーター = 8.9 で最小値を与える。

図-4, 5 は、ステアリン酸ナトリウムとステアリン酸リチウムの沈降容積, 膨潤容積と溶解パラメーターの関係を示したものである。図からわかるように沈降容積と

図-4 ステアリン酸ナトリウムの膨潤容積と溶解パラメーター

注) 図中記号 1~5 は次の溶媒である。

1) セタン 2) ビス 2-エチルヘキシルアジベート 3) ノニルナフタレン 4) 1,1-ジフェニルエタン, 5) ニトロベンゼン

* 20°C での容積に対する 130°C での膨潤容積の割合

図-5 ステアリン酸リチウム、ナトリウムの沈降容積と溶解パラメーター

注) 図中記号 1~5 は次の溶媒である。

- 1) 四塩化炭素, 2) トルエン, 3) ベンゼン
- 4) テトラリン, 5) アセトン

膨潤容積は溶剤の溶解パラメーターのある値において最大値を示す。ステアリン酸ナトリウムは溶解パラメーター=9.2~9.3 で最大値を与える。

さらに炭化水素 (ベンゼン, シクロヘキサン, N-ヘキサン, イソオクタン) 中の無水ジラウリル酸アルミのゲル~ゾル転換温度を調べると 図-6 に示すように溶解パラメーターとの間に直線関係のあることが確かめられた。

この他、溶解パラメーターは接着を始めいろいろな現象と関係を持つ。また溶解パラメーターの利用は完全にすべてを説明するということではできずいろいろな例外も多々あるが、一つの大切な研究の手段を提供するものである。

図-6 炭化水素-無水ジラウリル酸アルミのゲル/ゼリ~ゾル転換温度と溶解パラメーター

注) 図中記号 1~4 は次の溶媒である。

- 1) イソオクタン, 2) n-ヘプタン
- 3) シクロヘキサン, 4) ベンゼン

参 考 文 献

- 1) H. T. Texaid and A. G. Marshall, J. Soc. Chem. Ind., 40, 20 T (1921); J. H. Hildebrand, and R. L. Scott, "The Solubility of Nonelectrolytes" 3rd ed. Reinhold, New York, 1950.
- 2) 目黒, 色材 37, 169 (1964).
- 3) P. A. Small, J. Appl. Chem., 3, 71 (1953).
- 4) H. Burrell, Offic. Dig., 27, 726 (1955).
- 5) Tradgian, Offic. Dig., 35, 1211 (1963).
- 6) 目黒, 小石, 楠, J. Colloid Interface Sci. 投稿中 (第 18 回コロイド討論会発表, 1965)
- 7) R. C. Little, and C. R. Singleterry, J. Phys. Chem., 68, 3453 (1964).
- 8) R. C. Little, J. Colloid Interface Sci., 21, 266 (1966).