

添加剤の溶解性パラメータに関する考察

Study on Solubility Parameter of Paint Additives



SD 研究所
第2研究部
上田伸一
Sinichi
Ueda



SD 研究所
(現グローバル調達本部)
山田共男
Tomoo
Yamada



SD 研究所
第2研究部
杉島正見
Masami
Sugishima

1. はじめに

塗料の役割は美粧と被塗物の保護であるが、その構成成分はポリマー（バインダー）、顔料（着色、防錆、体質、その他機能性など）、溶剤（有機溶剤、水など）および添加剤などである。添加剤は、紫外線吸収剤、抗菌・防かび剤、親水化剤などのように塗膜形成後の塗膜機能向上に寄与する場合もあるが、多くは良好な塗膜形成を実現するために適用される。市販されている添加剤は数千種もあり、目的に合致した添加剤の選定には膨大な工数を要する。従って、塗料開発に占める割合は決して少なくなく、熟練技術者への依存が高くなる所以でもある。

添加剤の特数値は密度、沸点、引火点、分子量、ガラス転移温度(Tg)、酸価、水酸基価、溶解性パラメータ(Solubility Parameter: SP、またはSP値 以下SP値と略す)、表面張力など種々あるが、中でもSP値は親和性のパラメータの一つとして重要である。特に、溶剤系塗料の顔料分散においてはSP値と酸塩基相互作用に基づく考え方^{1)~3)}が代表的で、その有効性は認識されている。溶媒と溶質間に作用する力を分子間力と仮定すると、その分子間力は凝集力の尺度となる。SP値を実際の溶液や塗料系で論じるには抵抗はあるが、SP値の差が小さい2つの成分は混ざりやすい(溶解度が大きい)という経験的な知見と符合することから、顔料分散以外の挙動にも活用できると考えている。

本稿では、添加剤のSP値に焦点をあて、実践的に役立つSP値の定義と求め方をレビューし、適用例として非シリコン系消泡剤、造膜助剤、非シラン系付着付与剤についてSP値活用の考え方を述べる。

2. SP値について

SP値は1950年にHildebrand、Scottにより提唱され⁴⁾、正則溶液論で定義されたパラメータである。正則溶液とは溶質と溶媒との間の凝集力がロンドン分散力(狭義のVan der Waals力)のみであり、静電相互作用、会合(水素結合)、双極子相互作用などの作用がない溶液のことである。実際には分子間力以外の力も作用し、2つの成分が混合するか否か

はそれらの成分の混合エンタルピーと混合エントロピーの差で熱力学的に決定される。熱力学的には、系の乱雑さ(エントロピー)が増加する方向で、混合熱がゼロでない(発熱または吸熱する)系を対象としている。

以下、SP値の基礎理論⁵⁾を述べる。

SP値(δ)は、(1)式のように凝集エネルギー密度の平方根で定義される。

$$\delta = (\Delta E / V)^{1/2} \quad (1)$$

ここで、Vは溶媒のモル分子容、 ΔE は凝集エネルギー(蒸発エネルギー)である。SP値のSI単位は、 $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、 $(\text{MPa})^{1/2}$ であるが、本稿では従来慣用的に使用される $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ を用いる。換算式は以下の通りである。

$$1 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} \doteq 2.05 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2} \doteq 2.05 (\text{MPa})^{1/2}$$

ΔE は蒸発エンタルピー $-\Delta H$ と(2)式の関係にあるから(3)式が得られる。

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V \quad (2)$$

$$\delta = [(\Delta H - RT) / V]^{1/2} \quad (3)$$

従って、SP値は 1 cm^3 の液体が蒸発するために必要な蒸発潜熱から計算される。

次に、成分1と成分2が混合した系を考える。混合に要するエネルギー ΔE_M は成分1と成分2がそれぞれ純物質として存在する場合の凝集エネルギーと混合した場合の凝集エネルギーとの差で、(4)式で計算される。

$$\Delta E_M = \frac{n_1 V_1 \cdot n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \left\{ \left[\frac{\Delta E_1}{V_1} \right]^{1/2} - \left[\frac{\Delta E_2}{V_2} \right]^{1/2} \right\}^2 \quad (4)$$

ここで、nはモル数、Vはモル分子容、 ΔE はモル蒸発エネルギーで、添字は成分1および2を示す。先のSP値の定義から、(4)式は

$$\Delta E_M = \frac{n_1 V_1 \cdot n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (5)$$

となる。 δ_1 、 δ_2 は成分1、2のSP値を示す。
また、成分2の1 mol当たりの溶解エネルギーを求めるために、 n_2 で偏微分すると、

$$\Delta E_2 = V_2 \Phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (6)$$

となり、部分溶解エネルギー (ΔE_2) を得る。ここで、 Φ_1 は成分1の容積分率を示す。正則溶液理論では、 ΔE_2 は $RT \ln(a_2/x_2)$ に近似(a_2 :成分2の活量、 x_2 :成分2のモル分率) できるため、

$$RT \ln(a_2/x_2) = V_2 \Phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (7)$$

となる。 δ_1 、 δ_2 が類似している場合、(6)式の右辺はゼロに近づくことから、混合に要するエネルギーはゼロに近づき溶解度は高くなる。また、 δ_1 、 δ_2 がかけ離れている場合、(7)式の

右辺の値が大きくなり、 x_2 すなわち溶解度は小さな値となる。

以上から、SP値は溶質と溶媒の混ざり易さを判断する目安になることが分かる。

3. SP値の求め方

定義からSP値は沸点が測定できる既知の液体に限定されるが、ポリマーや種々の化合物などに適用する目的で、SP値が既知の溶媒へのポリマーの溶解度などを測定する方法から、矛盾がないように導き出された。表1に現在知られているSP値の推算方法を記載した。物性値から推算する方法と分子構造から求める方法に大別できる。

表1 SP値の推算方法

[I] 物性値から推算する方法	[II] 分子構造から推算する方法
◆蒸発潜熱から求める方法	◆Smallの計算方法
◆Hildebrand Ruleによる方法	◆Rheineck及びLinの計算方法
◆表面張力による方法	◆KrevelenとHoftyzerの計算方法
◆溶解度の値から求める方法	◆Fedorsの計算方法
◆屈折率から求める方法	◆Hansenの計算方法
◆その他の物性値から求める方法	◆Hoyの計算方法

表2 Fedorsの提案した E_{coh} とVの値(抜粋)

	凝集エネルギー		モル分子容 V (cm^3/mol)
	E_{coh} (cal/mol)	E_{coh} (J/mol)	
-CH ₃	1,125	4,710	33.5
-CH ₂ -	1,180	4,940	16.1
-CH<	820	3,430	-1.0
>C<	350	1,470	-19.2
=CH ₂	1,030	4,310	28.5
=CH-	1,030	4,310	13.5
>C=	1,030	4,310	-5.5
HC≡	920	3,850	27.4
-C≡	1,690	7,070	6.5
-CN	6,100	25,530	24.0
-OH	7,120	29,800	10.0
-OH (disubstituted or adjacent C atoms)	5,220	21,850	13.0
-O-	800	3,350	3.8
-CHO	5,100	21,350	22.3
-CO-	4,149	17,370	10.8
-COOH	6,600	27,630	28.5
-COO-	4,300	18,000	18.0
CO ₃ (carbonate)	4,200	17,580	22.0
C ₂ O ₃ (anhydride)	7,300	30,560	30.0
HCOO- (formate)	4,300	18,000	32.5
-CO ₂ -CO ₂ - (oxalate)	6,400	26,790	37.3
-HCO ₃	3,000	12,560	18.0
F	1,000	4,190	18.0
-F (disubstituted)	850	3,560	20.0
-F (trisubstituted)	550	2,300	22.0
-CF ₂ - (perfluoro compounds)	1,020	4,270	23.0
-CF ₃ (perfluoro compounds)	1,020	4,270	57.5
-Cl	2,760	11,550	24.0
-Cl (disubstituted)	2,300	9,630	26.0

3.1 分子構造から推算する方法

よく知られているHansenやHoyの計算方法^{6),7)}などがあるが、計算方法が複雑なことから本報では比較的簡便に求められるFedorsの推算法⁸⁾について述べる。

Fedorsは凝集エネルギー密度とモル分子容の両方が置換基の種類および数に依存していると考え、以下の(8)式と表2に示す定数を提案している。

$$\delta = [\Sigma E_{\text{coh}} / \Sigma V]^{1/2} \quad (8)$$

ここで、 ΣE_{coh} は凝集エネルギーを、 ΣV はモル分子容を示す。凝集エネルギーの単位はJ/molの場合が多いが、先に述べたように従来用いられていたSP値の表示に統一するため、本稿では4.19の係数で除してcal/molを用いることにする。表2には両方の値を記載した。

図1に1-オクタノールでの計算例を示す。 $-\text{CH}_3$ は1個のユニット、 $-(\text{CH}_2)_7-$ は7個のユニット、そして、 $-\text{OH}$ は1個のユニットから構成されているので、 ΣE_{coh} は16,505 cal/mol、 ΣV は156.2 cm³/molとなり、SP値は10.28 (cal/cm³)^{1/2}、となる。

1-オクタノール $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$

	E_{coh} (cal/mol)	V (cm ³ /mol)
$-\text{CH}_3$	1,125	33.5
$-(\text{CH}_2)_7-$	1,180×7	16.1×7
$-\text{OH}$	7,120	10.0
	16,505	156.2

$$\delta = \sqrt{\frac{\Sigma E_{\text{coh}}}{\Sigma V}} = \sqrt{\frac{16,505}{156.2}} = 10.28 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

図1 Fedorsの方法によるSP値の推算例

Fedorsの推算法によって種々の溶剤のSP値を求めた結果を表3に示した。同時に蒸発潜熱から得られている文献値⁶⁾も記載した。その結果、アセトン、テトラヒドロフラン (THF) を除いてほぼ近似の値が得られる。

3.2 濁点滴定法から求める方法

添加剤は市販品を使う場合が多いので、組成、化合物を明確に知ることは難しく、Fedors法でSP値を求めることができない。高分子のSP値を求める方法の一つとして濁点滴定法⁹⁾があり、以下説明を加える。

この方法では高分子溶液に貧溶媒を滴下し、濁りを生じるまでに要した貧溶媒の量を求める。この際、SP値の高い貧溶媒 (例えば水など) δ_{mh} と低い貧溶媒 (例えばn-ヘキサンなど) δ_{ml} とで別々に測定する。各々で部分溶解エネルギー (ΔE_2) は等しく、(6)式から(9)式が得られる。

表3 Fedors法で得た溶剤のSP値 (cal/cm³)^{1/2}

分類	溶剤	Fedors値	文献値 ⁶⁾
炭化水素	n-ヘキサン	7.28	7.24
	トルエン	9.14	8.91
	o-キシレン	9.10	9.00
ケトン	アセトン	9.07	9.77
	メチルエチルケトン	8.98	9.27
	シクロヘキサノン	9.80	9.88
エステル	酢酸エチル	8.74	9.10
	酢酸ブチル	8.70	8.46
エーテル	ジエチルエーテル	7.25	7.62
	THF	8.28	9.52
アルコール	メタノール	13.77	14.28
	エタノール	12.58	12.92
	1-プロパノール	11.84	11.97

$$V_{\text{ml}}^{1/2}(\delta_3 - \delta_{\text{ml}}) = V_{\text{mh}}^{1/2}(\delta_{\text{mh}} - \delta_3) \quad (9)$$

V_{ml} , V_{mh} : それぞれSP値の低い貧溶媒と高い貧溶媒の体積

δ_{ml} , δ_{mh} : それぞれSP値の低い貧溶媒と高い貧溶媒のSP値

δ_3 : 高分子のSP値

(9)式を変形すると、(10)式が得られる。

$$\delta_3 = \frac{V_{\text{ml}}^{1/2} \cdot \delta_{\text{ml}} + V_{\text{mh}}^{1/2} \cdot \delta_{\text{mh}}}{V_{\text{ml}}^{1/2} + V_{\text{mh}}^{1/2}} \quad (10)$$

この式から高分子のSP値を求めることができる。

この濁点滴定法において、種々の溶媒を測定した結果を表4に示した。また、蒸発潜熱から得られた文献値⁶⁾を同様に記載した。濁点滴定法で得られたSP値は文献値よりも高い値を示したが、図2のように文献値と測定値との間には高い相関関係(相関係数0.87)が得られている。

4. 添加剤への適用

4.1 非シリコン系消泡剤

4.1.1 消泡剤の作用機構

溶剤系塗料に適用される消泡剤は、その作用から大別して抑泡剤と破泡剤がある。その一般的な比較を表5に示す。また、それらの作用機構を図3に示した。

表4 濁点滴定法で得られたSP値(cal/cm³)^{1/2}

分類	溶剤	測定値	文献値 ⁶⁾
炭化水素	トルエン	9.70	8.91
	o-キシレン	9.60	9.00
	m-キシレン		8.80
	p-キシレン		8.75
ケトン	ジイソブチルケトン	9.70	8.17
エステル	酢酸ブチル	10.40	8.46
エーテル	エチレングリコールモノブチルエーテル	11.60	10.24
アルコール	n-ブタノール	11.60	11.30

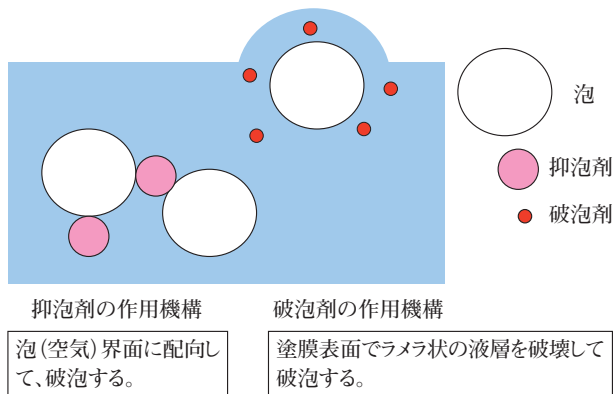


図3 抑泡剤と破泡剤の作用機構

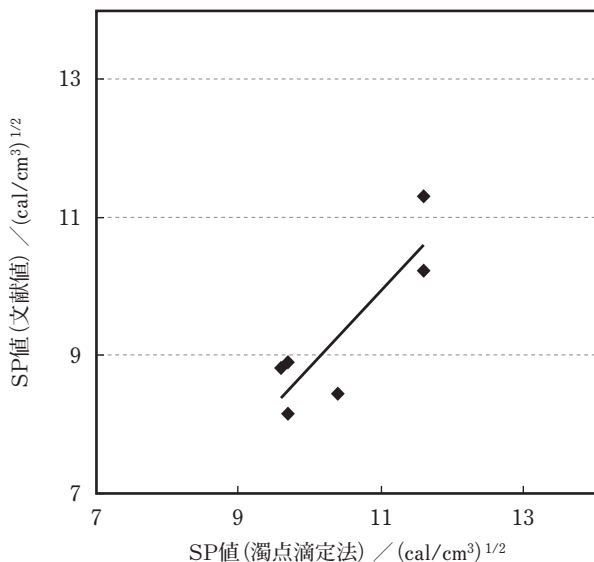


図2 濁点滴定法で得られたSP値と文献におけるSP値との比較

常温乾燥型塗料においては、ローラー塗装での巻き込み泡の抑制が求められる。すなわち、塗液中で発生した泡同士が速やかに合一して破泡することが必要となる。そのためには、泡(空気)界面へ素早く吸着する抑泡剤が適する。抑泡剤には泡界面への配向を高めるために低極性の変性基(例えば、ジメチルシリコン、パーフロロ基など)が適用される。他方、破泡剤は抑泡剤より極性の高いアクリル・ビニル系のポリマーが用いられる。そのため泡界面への配向が抑制されることから、塗装時に巻き込まれた泡は塗液中で合一することなく、塗膜表面まで達する。破泡剤はラメラ状の液層を破壊することで破泡する。破泡剤は焼付型塗料で使用される。

4.1.2 SP値と分子量の適性領域

市販の破泡剤は分子量(分子量分布)と極性の変動により、塗料系との相溶性と非相溶性をコントロールしている。塗料中のポリマーに対して非相溶にすることでポリマーよりも表面張力を低下させる力を際立たせ消泡効果を高めている。

アクリル系の破泡剤においては分子量を大きくする方向、低極性モノマーを用いて、より低極性にする方向が消泡剤としての作用を高める。また、高極性、低分子量の方向へ変動させたものはレベリング剤として働く。

実際の塗料評価におけるSP値と分子量の適性領域について、以下に考察する。

表5 抑泡剤と破泡剤との比較

	抑泡剤	破泡剤
主な組成	シリコン変性樹脂	アクリル・ビニル系樹脂
消泡剤の表面張力	$\gamma_A < \gamma_B$	
樹脂と消泡剤の界面張力	$\gamma_{VA} > \gamma_{VB}$	
分散粒子径	$r_A > r_B$	
破泡作用	塗装直後に破泡 塗膜表面には泡がない	泡が塗膜表面で 破泡する
適用塗料	常温乾燥塗料	焼付型塗料

添字 A:抑泡剤、B:破泡剤、V:ポリマー(バインダー)

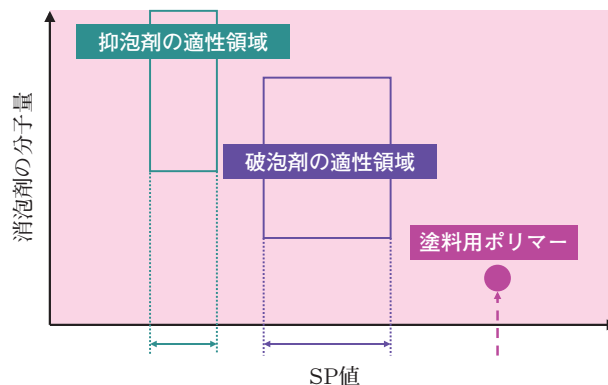


図4 消泡剤のSP値と分子量の適性領域

総説・解説

破泡剤のSP値は濁点滴定法で、分子量はGPC測定で求める。また検討塗料のポリマーについても同様にSP値と分子量を測定で求める。SP値と分子量の座標軸に消泡性の評価結果をプロットすれば、**図4**のように塗料用ポリマーより低SP値で高分子量域に適性領域が得られると推定する。**図4**には抑泡剤の適性領域も示しているが、アクリル・ビニル系ポリマーで破泡適性領域より低いSP値を得るのは難しいことから、事実上は存在しにくい領域と考える。

4.2 造膜助剤・可塑剤

4.2.1 造膜助剤・可塑剤の定義と作用機構

造膜助剤・可塑剤とは添加することでポリマーのT_gを下げ、使用温度範囲でポリマーに柔軟性を付与し、目的の性能を得ることを可能とする添加剤である。造膜助剤と可塑剤を明確に区別する基準はないが、常乾水性エマルションの造膜性を高めるのに使用される添加剤を造膜助剤 (Coalescence agents) と呼ぶことが多い。他方、塗膜に伸びや柔軟性を付与する目的で使用される場合に可塑剤 (Plasticizer) と呼んでいる。**表6**に造膜助剤と可塑剤の違いを示す。

表6 造膜助剤と可塑剤の比較

	目的性能	理想の状態
造膜助剤	造膜性(低MFFT)	造膜後、膜から放散される
可塑剤	膜性能(伸び・柔軟性)	造膜後、膜内に保持される

MFFT:最低造膜温度 (Minimum Film Forming Temperature)

造膜助剤・可塑剤はポリマー鎖のミクロブラウン運動を妨げている分子間力を緩和することで可塑効果を与える。具体的には造膜助剤・可塑剤の極性部がポリマーの極性部に配向し、ポリマーの極性部同士の配向を遮蔽するとともに分子鎖の間隔を広げ、分子鎖の運動を容易にすることで柔軟性を与える。**図5**に可塑剤の構造例¹⁰⁾を示す。

DOP (フタル酸ジ 2-エチルヘキシル)

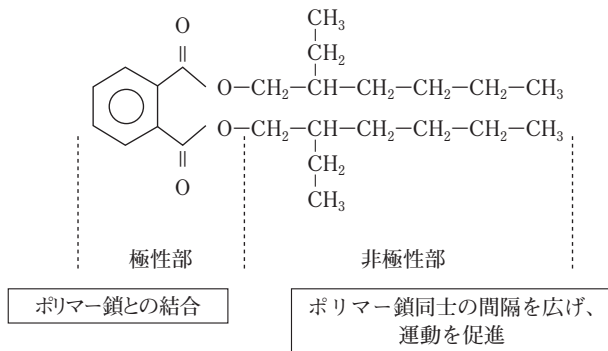


図5 可塑剤の構造

4.2.2 造膜性付与効果とSP値

エマルションの造膜過程は**図6**に示すように種々の機構が提案されているが、建築用途で用いられるエマルションはBrownによって提唱されている毛細管圧理論が一般的に支持されている¹¹⁾。すなわち、水の蒸発とともにエマルション粒子同士が接近し、発生した毛細管圧によって粒子同士が接触・変形して融着が進行する。従って、造膜助剤によるエマルション粒子の易変形性が造膜性に影響すると考えられる。また、造膜助剤が有効にポリマーに作用するにはエマルション粒子中に拡散する必要があることから造膜助剤とポリマーの親和性(相溶性)を考慮することは塗料設計上重要なことである。以下に、エマルションにおけるSP値適用について考察する。

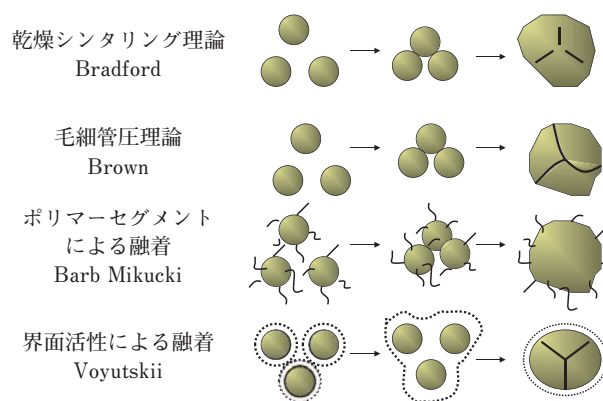


図6 水性エマルションの造膜機構

造膜助剤は分子量が小さく一般的な濁点滴定法ではSP値を測定することができない(濁点を得られない)ので、Fedorsの推算法によって求める。エマルションポリマーのSP値も同様にFedorsの推算法によって求める。具体的には、Fedorsの推算法によって求めたモノマーのSP値とモル分率から計算する。造膜性付与効果の評価は最低造膜温度(MFFT)を測定(ISO 2115:1996)することで行う。X軸をSP値、Y軸をその効果の指標としてグラフにプロットすればSP値との関係が明瞭になる。例えば、**図7**のような結果が得られると、エマルション粒子内へ拡散し易い造膜助剤、す

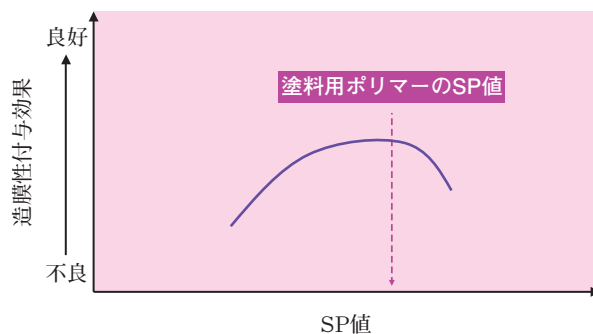


図7 造膜助剤のSP値と造膜性付与効果

なわち親和性の高い(エマルジョンポリマーとのSP値差が小さい)造膜助剤が造膜性付与効果に優れることの検証となる。

4.3 非シラン系付着付与剤

4.3.1 ポリエステル系付着付与剤

アルミ素材、亜鉛メッキ銅板などの金属面への付着向上を目的に付着付与剤が使用される。組成としては、シラン系化合物(シランカップリング剤)と非シラン系化合物に大別される。非シラン系付着付与剤はポリエステルが主体でシランカップリング剤のような加水分解、縮合反応がなく、貯蔵時の不具合が少ない。また、ビスフェノールAや芳香族溶剤なども含まないので、環境の観点からも使用されることが多くなってきている。

ポリエステル系付着付与剤の付着向上作用はカルボキシル基などの官能基と金属の酸化表面との水素結合によるものと推定されている。

4.3.2 付着付与効果とSP値

付着付与剤が効率的に機能するには素材界面に配向する必要があるので塗料用ポリマーとの親和性が重要と考えられる。図8に付着付与剤のSP値と塗料用ポリマーのSP値との関係を示している。図8Cの関係が理想的であるが、実際には金属表面との界面張力の影響も無視できないので確認が必要である。

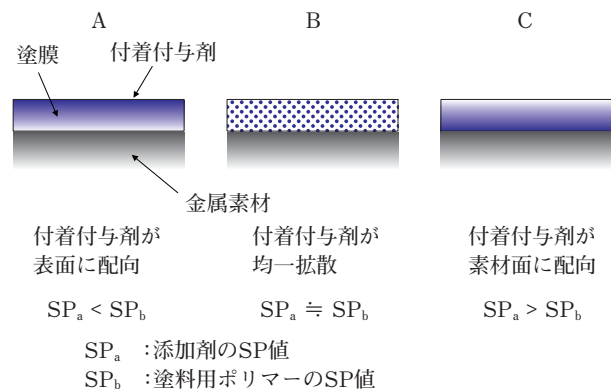


図8 付着付与剤のSP値と塗料用ポリマーのSP値との関係

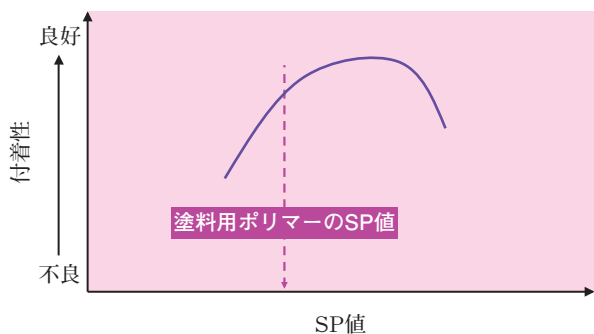


図9 付着付与剤のSP値と付着評価の関係

ポリエステル系付着付与剤および塗料用ポリマーのSP値を濁点滴定法にて求め、塗料評価した結果を図9に示している。適性なSP値は塗料、金属素材、素材の表面処理によっても異なると考えられるが、添加剤選択の指標と結果の解析に活用できると考える。

5. おわりに

添加剤の重要な特数値の一つであるSP値に関してFedorsの推算法と濁点滴定法によるSP値の求め方とその活用事例について解説した。

非シリコン系消泡剤および非シラン系付着付与剤のSP値は濁点滴定法で、造膜助剤のSP値はFedorsの推算法で求めた。また、各塗料用ポリマーのSP値も同様の方法で求め、塗料用ポリマーと添加剤のSP値との関係を考察し、SP値の活用性を述べた。

本稿が塗料設計および挙動解析などにおいて参考頂けるのであれば幸甚である。

参考文献

- 1) 藤谷俊英、佐藤忠明：色材協会誌、**55**〔7〕、459-468 (1982)
- 2) 佐藤忠明：塗料の研究、**118**、29-40(1990)
- 3) 小林敏勝：色材協会誌、**78**〔2〕、64-71(2005)
- 4) J.Hildebrand, R.Scott: "The Solubility of Non-electrolytes", 3rd Ed., p.119-133, Reinhold Publishing Corp. (1949)
- 5) 山本秀樹：“SP値 基礎・応用と計算方法”、p.37、情報機構(2005)
- 6) C.M.Hansen: J. Paint Tech., **39**〔505〕、104-117(1967)
- 7) H.L.Hoy: J. Paint Tech., **42**〔540〕、76-118(1970)
- 8) R.F.Fedors: Polym. Eng. Sci., **14**〔2〕、147-154(1974)
- 9) K.W.Suh, J.M.Corbett: J. Apply Polym.Sci., **12**〔10〕、p.2359-2370 (1968)
- 10) 赤染義一：“可塑剤 その理論と応用”、村井孝一編著、p.11-190、幸書房(1973)
- 11) 杉島正見：色材協会誌、**82**〔10〕、454-460(2009)
- 12) C.M.Hansen, K.Skaarup: J. Paint Tech., **39**〔511〕、511-514 (1967)