— 論 文 —

(日本化学会誌, 1993, (2), p.145~150)

© 1993 The Chemical Society of Japan

酸化チタン顔料の酸量・塩基量の測定と分散挙動

(1992 年 9 月 28 日 受理)

小林 敏 勝*・池 田 承 治

表面処理の異なる 4 種の酸化チタン顔料の酸量と塩基量を、それぞれ数種の強度の異なる塩基と酸を用いて逆滴定法により測定した。また、酸性、中性、塩基性のアクリル樹脂を用いて、4 種の酸化チタン顔料を分散し、分散性と酸量、塩基量との関係を検討した。

酸量は測定に用いた塩基の強度が小さくなるほど減少した。塩基量は測定に用いた酸の強度を変えてもほとんど変化しない酸化チタン顔料と、酸の強度が小さくなると減少する酸化チタン顔料があり、後者は表面処理にシリカが用いられていた。

どの酸化チタン顔料も、同一の分散時間では、中性のアクリル樹脂より酸性や塩基性のアクリル樹脂を用いた方が、高い光沢（分散度）を示した。各酸化チタン顔料における、中性樹脂と酸性樹脂溶液中での光沢の差は、樹脂の酸と同程度の酸強度を持つ酸で測定した塩基量と良好な相関性を示した。また同様に、中性樹脂と塩基性樹脂溶液中での光沢の差は、樹脂の塩基と同程度の塩基強度を持つ塩基で測定した酸量と良好な相関性を示した。

1 緒 言

塗料において酸化チタン顔料は、白色顔料として最も多量に使用されており、重要な顔料の一つである。顔料として用いられる酸化チタンは、耐候性や分散性を付与するために、シリカやアルミナ、酸化亜鉛などの無機化合物、アミンやアルコールなどの有機化合物を用いて、多様な表面処理がなされており、分散性に顕著な差が見られる。

油性塗料系においては、樹脂と顔料との間に酸塩基的な親和性を持たせることにより、樹脂が顔料の表面に吸着して、顔料粒子同士の凝集を吸着樹脂層が阻止することで分散安定化が達成され、良好な顔料分散系が得られるとされている¹⁾²⁾。著者らはこれまでに、油性塗料系での顔料分散において高い分散度と良好な分散安定性を得るために、上記の酸塩基の考え方に基づいて、酸性や塩基性の官能基を導入した顔料分散用樹脂の設計について提案してきた^{3)~5)}。

酸塩基の考え方で、顔料に親和性を示す顔料分散用樹脂を設計しようとする場合、顔料表面の酸塩基的性質を正確に評価する必要がある。著者らはこれまで逆滴定法により、顔料の酸量と塩基量を測定し、その量から顔料を酸性顔料、塩基性顔料、両性顔料

に分類してきた³⁾⁴⁾。しかしながら、酸量の測定にはテトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAH)、塩基量の測定には過塩素酸と、通常の塗料用樹脂が持つ塩基や酸より強度の高い塩基と酸を用いていた。このため、測定されていた顔料の酸量、塩基量には、塗料用樹脂の塩基や酸とは相互作用し難い、比較的強度の低い酸や塩基も含まれていたと考えられる。この方法は、典型的な酸性顔料や塩基性顔料、両性顔料を選択するには適していたが、たとえば、両性顔料である酸化チタン顔料の、表面処理による分散性の違いと樹脂の酸塩基性度の関係を、酸化チタン顔料の酸と塩基の量では説明できない。

本報では、酸化チタン顔料の酸量、塩基量を測定する際に、従来用いていた TBAH や過塩素酸より強度が低く、樹脂の酸性官能基や塩基性官能基と同程度の強度を示す塩基や酸を用いることにより、酸性、中性、塩基性アクリル樹脂を用いて評価した分散性と、相関性のある酸量、塩基量の測定値を得ることができたので報告する。

2 実 験

2.1 酸化チタン顔料

既報⁶⁾と同じ市販のルチル型酸化チタン顔料 4 種 (TiO₂-A~D) を用いた。TiO₂-A~D は母体の酸化チタン粒子は同一で、表面処理に用いられている金属酸化物が異なるとされている。表面処理の内容については、結果と考察の項で明らかにする。

2.2 酸化チタン顔料のキャラクタリゼーション

2.2.1 酸量の測定：酸化チタン顔料 2 g と、塩基としてテトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAH) の 10⁻² M メチルイソブチルケトン (MIBK) 溶液 30 ml を三角フラスコにとり密栓した後、槽温度を 20 °C に制御した超音波洗浄器 (BRANSON

日本ペイント株式会社中央研究所, 572 寝屋川市 池田 中町 19-17

- 1) P. Sørensen, *J. Paint Technol.*, **47**, 31(1975).
- 2) J. Schröder, *Prog. Org. Coatings*, **19**, 227(1991).
- 3) T. Kobayashi, K. Tsutsui, Y. Hirasawa, S. Ikeda, 12th Int. Conf. Org. Coatings Sci. Technol., Congress Book, (1986).
- 4) 小林敏勝, 筒井晃一, 池田承治, 色材, **61**, 692(1988).
- 5) 小林敏勝, 池田承治, 尾崎邦宏, 日本レオロジー学会誌, **20**, 18(1992).

6) 小林敏勝, 池田承治, 日化, 1992, 771.

Table 1 Acrylic resins

Resin code	Monomer contents (wt%)					Acid (mmol/g)	Base (mmol/g)
	MMA ^{a)}	LMA ^{b)}	HEMA ^{c)}	MAA ^{d)}	DMA ^{e)}		
MAC-N	49.1	49.1	1.8	—	—	0	0
MAC-A	49.4	49.4	—	1.2	—	0.14	0
MAC-B	48.9	48.9	—	—	2.2	0	0.14

a) Methyl methacrylate. b) Lauryl methacrylate. c) 2-Hydroxyethyl methacrylate.

d) Methacrylic acid. e) N-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamide

社製 BRANSONIC 321) 中で1時間、超音波分散した。この分散液から、顔料を遠心分離して得た上澄み液 10 ml を、MIBK 100 ml で希釈し、 10^{-2} M 過塩素酸溶液で滴定 (逆滴定) した。酸化チタン顔料表面の酸によって消費された TBAH の量から、顔料単位重量あたりの酸量を決定した。同様に、 10^{-2} M のトリエチルアミン (TEA) とピリジン (PY) の MIBK 溶液を用いて、それぞれの塩基を用いた場合の酸化チタン顔料の酸量を求めた。滴定には自動滴定装置 (平沼 COM-900) を用い、指示電極にはガラス電極、参照電極には銀-塩化銀電極を用いた。過塩素酸溶液は 10^{-1} M の過塩素酸ジオキサン溶液 (キシダ化学製非水滴定用) を MIBK で 10 倍に希釈して作成した。TBAH は 30% メタノール溶液 (東京化成製非水滴定用) を、その他の薬品は試薬特級 (和光純薬製) をそのまま用いた。

2.2.2 塩基量の測定: 酸化チタン顔料 2 g と、酸として 10^{-2} M 過塩素酸 (PCA)・MIBK 溶液 30 ml を三角フラスコにとった。**2.2.1** と同様の操作を行って得た上澄み液 10 ml を、MIBK とメタノールの 4:1 混合液で希釈し、 10^{-2} M カリウムメトキシド溶液で滴定した。顔料表面の塩基によって消費された過塩素酸の量を求め、顔料単位重量あたりの塩基量を決定した。同様に酸として、 10^{-2} M のジクロロ酢酸 (DCA) と酢酸 (ACA) を用いて、それぞれの酸を用いた場合、酸化チタン顔料の塩基量を求めた。 10^{-2} M カリウムメトキシド溶液は、非水滴定用 10^{-1} M カリウムメトキシドのベンゼンメタノール溶液 (キシダ化学製) を MIBK とメタノールの 4:1 混合液で 10 倍に希釈して作成した。その他の薬品はすべて試薬特級を用いた。

2.2.3 蛍光 X 線による表面処理の分析: 酸化チタン顔料の表面処理に用いられている金属原子を同定するため、理学電機工業製 X-RAY SPECTROMETER 3070 E を用いて金属原子の蛍光 X 線分析を行った。

2.2.4 比表面積の測定: 酸化チタン顔料の比表面積は日本ベル社製ベルソープ 28 を用いて、BET 法により求めた。

2.3 アクリル樹脂の合成

酸化チタン顔料の分散性を評価するため、表 1 のモノマー組成で、酸性 (MAC-A)、中性 (MAC-N)、塩基性 (MAC-B) の 3 種のアクリル樹脂を合成した。合成は反応温度を 120°C とし、通常の滴下重合法によった。得られた樹脂の分子量をゲル浸透クロマトグラフィーによりポリスチレン換算で測定したところ、3 種の樹脂とも数平均分子量が 1.2×10^4 で同一であった。これらの樹脂の酸量、塩基量は既報⁴⁾の方法により評価した。

2.4 酸・塩基の強度の評価

酸化チタン顔料の酸量、塩基量の測定に用いた塩基と酸、および分散に用いたアクリル樹脂の塩基や酸の強度は、MIBK 中での滴定曲線の半当量電位 (酸または塩基で滴定した時に得られる

Table 2 Mill base formulation

Acrylic resin	27.5
Xylene	62.5
TiO ₂ pigment	100.0
Glass beads (1.5 mmφ)	120.0
Total (g)	310.0

滴下量～電位曲線において、当量点の半分の滴下量における電位) により評価した⁴⁾。塩基は半当量電位が低いほど、強度が高いと考えられる。また、酸は半当量電位が高いほど、強度が高いと考えられる。滴定は 2.2 に示した上澄み液中の酸や塩基の逆滴定と同様に行った。

2.5 顔料分散実験

2.5.1 顔料分散法: 分散は既報⁷⁾と同様の卓上型パッチ式サンドミルを用いて行った。分散温度は 20°C とした。分散配合を表 2 に示す。

2.5.2 顔料分散度の測定: ガラス板に $50\ \mu\text{m}$ のドクターブレードで分散ペーストを塗布し、常温で自然乾燥させたあとの塗膜の鏡面光沢値を光沢計 (村上色彩研究所製 GM-26 D 型) を用いて測定することにより、酸化チタン顔料の分散度を評価した⁸⁾。

3 結果と考察

3.1 酸・塩基の強度

表 3 に、酸化チタン顔料の酸量の測定に用いた塩基と塩基性アクリル樹脂 (MAC-B) を、それぞれ MIBK 中で過塩素酸溶液で滴定して得られた滴定曲線の、半当量電位を示す。また、酸化チ

Table 3 Strength of acids and bases

Acids	Strength ^{a)} (mV)	Bases	Strength ^{a)} (mV)
PCA ^{b)}	500	TBAH ^{c)}	-180
DCA ^{d)}	110	TEA ^{f)}	100
ACA ^{d)}	-70	PY ^{g)}	300
MAC-A	-120	MAC-B	0

a) Potential of glass electrodes when the half amount of the acids (or bases) was neutralized.

b) Perchloric acid.

c) Dichloroacetic acid.

d) Acetic acid.

e) Tetrabutylammonium hydroxide.

f) Triethylamine.

g) Pyridine.

7) 景山洋行, 小林敏勝, 池田承治, 色材, 64, 572(1991).

8) K. Tsutsui, S. Ikeda, *Prog. Org. Coatings*, 10, 235 (1982).

Table 4 Characteristics of TiO₂ pigment

Pigment code	Surface treatment	Specific surface area (m ² /g)	Acid amount (μmol/g)			Base amount (μmol/g)		
			TBAH	TEA	PY	PCA	DCA	ACA
TiO ₂ -A	Al	11.7	21	6	2	39	37	34
TiO ₂ -B	Al, Zr	11.9	20	7	2	48	42	45
TiO ₂ -C	Al, Si	8.4	18	10	3	56	23	21
TiO ₂ -D	Al, Si	9.6	19	9	3	65	24	27

タン顔料の塩基量の測定に用いた酸と酸性アクリル樹脂 (MAC-A) を、それぞれカリウムメトキシド溶液で滴定して得られた滴定曲線の半当量電位も表 3 に示す。

半当量電位の低い塩基ほど塩基強度が高いので、測定に用いた塩基の強度は、TBAH>TEA>PY の順であり、MAC-B の塩基強度は TEA に一番近いと考えられる。一方、酸は半当量電位が高いほど酸強度が高いので、測定に用いた酸の強度は、PCA>DCA>ACA の順であり、MAC-A の酸強度は ACA に一番近いと考えられる。

今回用いた滴定法では、MAC-A の塩基、MAC-B の酸、MAC-N の酸と塩基は検出されなかった。

3.2 酸化チタン顔料のキャラクタリゼーション

酸化チタン顔料 TiO₂-A~D のキャラクタリゼーションの結果を表 4 に示す。

蛍光 X 線分析の結果、Ti 以外に TiO₂-A から Al が、TiO₂-B から Al と Zr が、TiO₂-C と TiO₂-D からは Al と Si が検出された。TiO₂-C と TiO₂-D では、TiO₂-D の方が Si の量が多かった。これらの金属原子は、表面処理のため用いられ、主に酸化物や水酸化物として酸化チタン粒子の表面に存在していると推定される。

BET 法により求めた比表面積は、4 種の酸化チタン顔料とも大きな差はなく、10 m²/g 程度であった。

酸量は表 4 と図 1 に示すように、4 種の酸化チタン顔料とも、測定に用いた塩基の強度が低いほど (半当量電位が高いほど) 小

さい値を示した。これは顔料表面に強度の異なる酸点が複数種類存在し、強度の高い塩基を用いた場合には比較的強度の低い酸点まで測定されるのに対し、強度の低い塩基で測定される酸点は強度がある程度高いものに限定されるためと考えられる。

一方、表 4 と図 2 に示すように、測定に強度が低い (半当量電位が低い) 酸を用いても、TiO₂-A と TiO₂-B の塩基量はほとんど変化しなかったのに対し、TiO₂-C と TiO₂-D の塩基量は酸の強度が低くなると少なくなった。これは、TiO₂-A と TiO₂-B の塩基は上述の酸点の場合に比較して強度のばらつきが少なかったためであり、TiO₂-C と TiO₂-D に関しては表面処理に Si が用いられていることから、塩基性度の低い SiOH などが強酸の過塩素酸とは相互作用して顔料表面の塩基点として測定され、強度の低い酸とは相互作用しなかったためと考えられる。

3.3 酸化チタン顔料の分散挙動

TiO₂-A~D を中性 (MAC-N)、酸性 (MAC-A)、塩基性 (MAC-B) のアクリル樹脂で分散した時の、分散時間に対する光沢 (分散度) の変化を、それぞれ図 3 a, 3 b, 3 c に示す。なお、各樹脂溶液の粘度はほぼ同一 (約 10 cP) であり、以下の顔料分散挙動に対しては樹脂溶液粘度の相違による影響は無視できると考えられる。

いずれのアクリル樹脂を用いた場合も、各分散時間における光沢値は、TiO₂-A>TiO₂-B>TiO₂-D≥TiO₂-C の順に大きな値を示した。また、いずれの酸化チタン顔料も、中性の MAC-N を用いた場合に比べ、酸性の MAC-A や塩基性の MAC-B を用いた方が、同一の分散時間で高い光沢値を示した。しかしながら、3 時間分散後の光沢値を、中性の MAC-N を用いた場合を基準にして比較した場合、TiO₂-A と TiO₂-B は酸性の MAC-A を

Fig. 1 Dependency of acid amount of titanium dioxide pigments on the strength of bases

(○): TiO₂-A, (◐): TiO₂-B, (●): TiO₂-C, (●): TiO₂-D

Fig. 2 Dependency of base amount of titanium dioxide pigments on the strength of acids

Symbols are the same as in Fig. 1

用いた方が光沢値の増加が大きく、 $\text{TiO}_2\text{-C}$ と $\text{TiO}_2\text{-D}$ は塩基性の MAC-B を用いた方が光沢値の増加が大きかった。

各酸化チタン顔料の塩基量と、中性樹脂を用いた場合と酸性樹脂

脂を用いた場合の光沢値の差 (ΔG_{loss}) との関係を図 4a, 4b に示す。分散時間は3時間である。

図 4b に示すように、強酸である PCA を用いて測定した塩基

Fig. 3 Relationship between dispersion time and 20° gloss of titanium dioxide pigment pastes dispersed in a neutral (MAC-N) (3a), an acidic (MAC-A) (3b), and a basic (MAC-B) (3c) acrylic resins

Symbols are the same as in Fig. 1

Fig. 4 Relationship between base amount of titanium dioxide pigments and ΔG_{loss} (for acidic resin)

The base amount was measured using acetic acid (4a) and perchloric acid (4b)
Symbols are the same as in Fig. 1

量と ΔG_{loss} とは相関性が見られなかったが、MAC-A の酸と強度が同程度である ACA を用いて測定した塩基量と ΔG_{loss} とは良好な相関性を示し (図 4a), 塩基量の多い酸化チタン顔料は

ど, 中性樹脂に変えて酸性樹脂を用いることによる ΔG_{loss} は大きな値を示した。

各酸化チタン顔料の酸量と, 中性樹脂を用いた場合と塩基性樹

Fig.5 Relationship between acid amount of titanium dioxide pigments and ΔG_{loss} (for basic resin)

The acid amount was measured using triethylamine (5a) and tetrabutylammonium hydroxide (5b)

Symbols are the same as in Fig.1

Fig.6 Teas' triangular solubility charts for MAC-N acrylic resin (6a~d), and affinity chart for TiO₂-A (6a), TiO₂-B (6b), TiO₂-C (6c), and TiO₂-D (6d)

(—) : TiO₂ pigment, dispersed, (●) : Xylene, (---) : MAC-N, dissolved

脂を用いた場合の光沢値の差 (ΔG_{10ss}) との関係を図 5a, 5b に示す。分散時間は 3 時間である。

塩基量の場合と同様、樹脂の塩基と塩基強度が同程度である TEA を用いて測定した酸量と ΔG_{10ss} とは良好な相関性を示し (図 5a), 酸量の多い酸化チタン顔料ほど中性樹脂に変えて塩基性樹脂を用いることによる ΔG_{10ss} は大きな値を示した。一方、塩基強度が大きい TBAH で測定した酸量と ΔG_{10ss} とは、負の相関を示した (図 5b)。

以上のように、中性樹脂に変えて酸性樹脂や塩基性樹脂を用いることによる各酸化チタン顔料の分散度の増加は、樹脂の酸や塩基と同程度の強度を持つ酸や塩基を用いて測定した塩基量・酸量と良好な相関性を持つことがわかった。これは樹脂と顔料間の酸塩基相互作用で樹脂が吸着することにより、中性樹脂を用いた場合よりさらに吸着樹脂層による分散安定化が達成されやすくなるためであり、顔料表面の酸量や塩基量が多い酸化チタン顔料ほど、それぞれ塩基性や酸性の樹脂の吸着量が多くなるためと考えられる。

しかしながら、光沢の絶対値はさきに示した通り、いずれの樹脂を用いた場合にも、 $TiO_2-A > TiO_2-B > TiO_2-D \geq TiO_2-C$ の順である。これは i) 溶剤に対する顔料のぬれの差、ii) 本実験で用いたアクリル樹脂の基本骨格と各酸化チタン顔料との親和性の違い、の二つの原因が考えられるがこのことについて次に考察する。

既報⁶⁾と同様に 37 種類の溶剤を用い、Hansen の三次元溶解性パラメーター (SP)^{9,10)} に基づき、各酸化チタン顔料の親和溶剤領域と MAC-N の溶解溶剤領域を決定した。測定結果を図 6a~d に Teas の三角座標¹¹⁾を用いて示す。図中 fd, fp, fh はそれ

ぞれ分散力、永久双極子-永久双極子間力、水素結合力の SP 値への寄与の割合を示す。親和溶剤領域 (実線) は、各酸化チタン顔料をそれぞれの溶剤に懸濁させ、一定時間静置後の沈降状態で評価し、顔料に対し親和性があり懸濁状態を維持していた溶剤が内側になるように示した。溶解溶剤領域 (破線) も同様に MAC-N を溶解する溶剤が内側になるように示した。MAC-A, MAC-B とともに MAC-N と溶解溶剤領域の差はなかった。黒丸で示したのは、分散時の溶剤であるキシレンの位置である。

各酸化チタン顔料の親和溶剤領域とキシレンとの距離にはあまり大きな差はなく、i) のぬれ (酸化チタン顔料とキシレンとの親和性) の差により光沢の絶対値の順位が決定されたとは考えにくい。一方、MAC-N の溶解領域と酸化チタン顔料の親和領域の重量が多いものほど、両者の親和性の度合いが高いと考えられるから、SP 的にみた親和性は、 $TiO_2-A > TiO_2-B > TiO_2-D = TiO_2-C$ の順であり、この順位は先の光沢の絶対値の順位と一致する。従って、光沢の順位は ii) の樹脂の基本骨格と各酸化チタン顔料の親和性により決定されていると考えられる。

以上のことから、本系における酸化チタン顔料の分散度には、樹脂基本骨格との SP 的亲和性の影響が大きい、樹脂に塩基性や酸性の官能基を導入することにより酸化チタン顔料の酸、塩基との酸塩基相互作用による樹脂吸着で、さらに分散度が増加すると考えられる。この増加分は、樹脂の酸や塩基と同程度の強度をもつ酸、塩基を用いた逆滴定法により求めた酸化チタン顔料の塩基量と酸量により説明することが可能である。

9) C. M. Hansen, *J. Paint Technol.*, **39**, 104(1967).

10) C. M. Hansen, *ibid.*, **39**, 505(1967).

11) J. P. Teas, *J. Paint Technol.*, **40**, 19(1968).

Measurement of Acid and Base Amounts of Titanium Dioxide Pigments and the Dispersion Behavior

Toshikatsu KOBAYASHI and Shouji IKEDA

Research Center, Nippon Paint Co., Ltd.; 19-17, Ikedanaka, Neyagawa-shi 572 Japan

Acid and base amounts of four titanium dioxide pigments (TiO_2-A , $-B$, $-C$, and $-D$) were estimated by a back titration method using bases and acids with various strengths. The dispersibility in acidic, neutral and basic acrylic resins was correlated to the acid and the base amounts of the pigments.

For each pigment, acid amount was small, when it was analyzed by use of weak base. For two pigments (TiO_2-C and $-D$), smaller base amount was detected by use of weak acids. On the other hand, base amount of two pigments (TiO_2-A and $-B$) was almost the same even though the acids of different strength was used.

The gloss values of the dispersed pastes for the acidic and the basic acrylic resins, which are regarded as indexes of dispersion, were higher than that for the neutral one if they were compared at the same dispersion time.

The difference between the gloss values in the acidic and the neutral resins showed good correlation with the base amount of the pigments measured using acids having almost the same strength as the acid of resin. The same result was obtained for the gloss values in the basic and the neutral resins, and for the acid amounts of the pigments.