顔料の分散と表面エネルギー

UDC
667.622.063.62
:532.614

Dispersibility of pigments and their surface energy

久 野 洋*

KUNO Hiroshi

顔料分散系の安定性に関しては、個々の場合についての測定や、定性的な測定は数多く見られる。しかしながら、われわれにとって望ましいことは、顔料の物性と、分散媒の物性とを知り、これらの組み合わせによって、この分散系の安定性を予測し得る事である。そのためには、顔料表面のエネルギー、または、自由エネルギー、および、これらによって生じる、顔料粒子間の相互作用のポテンシャルを定量的に知り、これの分散媒の分子の性質による変化を求めて、定量的にその分散系の安定性を求められればよい。現在の研究の段階は、このような事を望むのにはいまだほど遠いといわねばならないが、そのために多くの努力がなされており、以下これらの一部を紹介し、研究の端緒をつかむ一助ともなれば幸いである。

1. 粒子間の相互作用のポテンシャル

顔料分散系の凝集を速度論的に考えれば、媒質中において顔料粒子が運動し、その粒子間の衝突の際に凝集が起こるものと考えられる。衝突したものがすべて凝集を起こす、すなわち、衝突数がそのまま凝集の速度となる場合が、すみやかな凝集 rapid coagulation と呼ばれ、この時、凝集により、粒子数が、最初の粒子数 n_0 の半分になるに要する時間 $t_{1/2}$ は、

$$t_{1/2} = \frac{1}{8\pi D a n_0} \quad (1)$$

$$D = kT/\pi\eta a$$

となる¹⁾。ただし、 a は粒子半径、 η は液の粘度、 T は温度である。このような場合には、粒径、温度、液の粘度が、凝集速度を支配する大きな因子となっている。

多くの場合、粒子間には、相互作用のポテンシャル V が存在し、上述の場合は、 $V=0$ の場合に相当する。このような相互作用のポテンシャルが存在するときに、凝集により粒子数が半減するに要する時間 $t_{1/2}$ と、式(1)の $t_{1/2}$ との比を安定比 Stability ratio W と呼び、これは、

$$W = \frac{t_{1/2}}{t_{1/2}^0} = 2a \int_{2a}^{\infty} \frac{e^{V/kT}}{R^2} dR \quad (2)$$

であらわされる²⁾。ここで、 R は粒子の中心間距離である。粒子濃度、粒径などによっても異なるが、分散系の $t_{1/2}$ が約1ヶ月程度になるような安定性を示すためには、上式によって、 V は $15 \sim 25 kT$ となればよい。

粒子間の相互作用のポテンシャルは、粒子の有する、主として電氣的ポテンシャルに起因する斥力のポテンシャル V_R と、主として Van der Waals 力に起因する引力のポテンシャル V_A との和、すなわち、 $V = V_A + V_R$ と考えられている。

電氣的ポテンシャルによる斥力への影響に関しては、Verwey & Overbeek³⁾ らをはじめとして、多くの研究がなされており、また、この電氣的ポテンシャル、すなわち、 ζ ポテンシャルの測定例も数多く発表されている。しかしながら、引力のポテンシャルは、これを独立に測定することも困難であり、また、理論的な解析もむずかしい。

分散系の凝集速度を測定し、これより式(2)による粒子間の相互作用のポテンシャルを求めることができる。凝集速度を所定の系について測定し、次に、同様の系で、 $V=0$ であるような場合について、すみやかな凝集速度を測定すれば、これらの測定値より、所定の系の W の値が求められ、これより相互作用のポテンシャルを式(2)により算出することができる。このような方法により、Ottewill および渡辺⁴⁾は、沃化銀ゾルにつき、 W と電氣的ポテンシャルなどの関係を詳しく述べている。このような凝集速度の測定は、分散系の光透過度により行なわれているが、この方法は、濃厚な系や、粒子が大きく沈降の速い系には適用できず、また、これに代わる適当な方法がないため、一般にはこのような測定は相当困難であって、実際には速度論的な取り扱いが望ましいにもかかわらず、あまり多くの研究例が見られない。また、相互作用のポテンシャルについては、電氣的ポテンシャルは、電気二重層の構造等、多くの解明が行なわれているが、非電氣的なポテンシャルについては、Van der Waals 力によるポテンシャルとして述べられてお

り, V_A の形は粒子間の距離と, 粒子を形成する原子により定まる定数との関数として求められているが, 後者の定数の決定が理論的には困難であり, 実験的手段に頼らなければならないが, これもまた困難なのが現状である。

2. 界面自由エネルギー

前述のような, 速度論的な研究の困難のため, 分散系の安定性の予測に関して熱力学的な考え方が進められている。すなわち, 凝集の起こる前後における自由エネルギーの変化を見れば, その変化の大小により, より安定な状態よりどれだけずれているかを判定する事ができるから, これより凝集の起こる可能性の大小が予測される。この扱いは, 凝集現象そのものよりも凝集と密接な関係があると考えられる, 固体面の液体によるぬれやすさについて適用されているが, いま, ぬれの形による自由エネルギーの変化を示せば次のようになる。

付着ぬれ Work of Adhesion

$$W_{L/S} = (\gamma_{V/L} + \gamma_{V/S}) - \delta_{L/S} \quad (3)$$

拡張ぬれ Spreading Coefficient

$$S_{L/S} = \gamma_{V/S} - (\gamma_{V/L} + \gamma_{L/S}) \quad (4)$$

浸漬ぬれ Adhesion Tension

$$A_{L/S} = \gamma_{V/S} - \gamma_{L/S} \quad (5)$$

ここで, V/L , L/S , および V/S は, それぞれ, 気液, 固液, および固気界面をあらわし, γ は界面自由エネルギーと数値的に等しい界面張力を示す。いずれの場合も, 右辺の第1項がぬれの起こる前の状態, 第1項より減じられる第2項がぬれの後の状態に対応し, したがって, この二項の差, すなわち, すなわち, 式の左辺の値が正で大であるほど, ぬれの起こる可能性は大となる。それぞれのぬれの形に対して, その起こりやすさを示す自由エネルギー変化に対し, 英語で示したような呼称がつけられているが, 分散の起こりやすさとはくに関係が深いと思われるのは, 式(5)の Adhesion Tension である。この量は, 粉体が, 気体中より液中に入り, 気固界面が固液界面に変わる時の自由エネルギー変化の符号を変えたものである。液中の粉体の凝集は, 固液界面が固体固体間の界面ともいふべきものになる現象であって, その自由エネルギー変化は, Adhesion Tension と等しくはないが, その自由エネルギー変化は, 定義も測定も困難であるため, これにもっとも近いと思われる Adhesion Tension を目安として用いることがある。

3. 臨界面張力

固液界面における, 界面張力の関係を測定するもっと

図-1 ポリエチレンの臨界面張力

も通常の方法は接触角の測定である。Zisman⁵⁾は, 低エネルギーの固体表面上において, 表面張力 $\gamma_{V/L}$ の異なる有機の同族列の液体の接触角 θ を測定し, 図-1 のように, 表面張力と $\cos \theta$ を両軸にとって測定点を示すと直線となる結果を得, この直線と $\cos \theta = 1$ の線が変わる点の表面張力を臨界面張力 γ_c と名づけた。このような直線関係は, かならずしも有機の同族列とは限らず, 濃度の異なる界面活性剤溶液などによっても得られるが, 高表面張力の側では直線から外れて彎曲することが多く, これは, 液固間に水素結合が生じたり, または, ミセル形成などにより液の構成が変化するためであるとされている。

Zisman は, δ_c の値の大きい固体ほど, ぬれやすい固体であり, γ_c の値がぬれやすさの尺度となるとしている。彼は, 多くの固体面, および表面処理を施した固体面について測定を行ない, これらを γ_c の大きさの順に並べた, ぬれやすさのスペクトル図を作成している。たとえば, ポリエチレンでは γ_c は 31 dyne/cm であるが, この水素を塩素で置換するほど γ_c は大となり, また, 水素をフッ素で置換するほど γ_c は小となるなど, 固体面の組成によるぬれやすさの変化を示している。このような低エネルギー固体面では, その構成から考えて, 電気的ポテンシャルの影響は小さく, したがって, このようなぬれやすさの差異は, 非電気的ポテンシャルによるものである事は注目されてよい。

Young Dupré の式によれば,

$$\gamma_{V/S} = \gamma_{L/S} + \gamma_{V/L} \cos \theta \quad (6)$$

これより,

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{V/S} - \gamma_{L/S}}{\gamma_{V/L}} \quad (7)$$

となる。いま, 同族列の有機液体のように性質の似た液を用い, 固液間の結合の関係している, $\gamma_{L/S}$ の値が, 液

体によってほとんど変化しないものと考えられるならば, Zisman の方法により求めた, $\cos \theta = 1$ の時の $\gamma_{V/L}$ の値, すなわち, γ_c は, $\gamma_c = \gamma_{V/S} - \gamma_{L/S} = A_{L/S}$ となる。したがって, 同族列の液体を用いて, 各種の固体について γ_c を求めて比較することは, これらの固体に関する Adhesion Tension $A_{L/S}$, または, $\gamma_{V/S}$ を比較したこととなり, ぬれやすさを比較していることとなる。低エネルギー固体面と飽和炭化水素液体との組み合わせにおいては, $\gamma_{L/S}$ は, Van der Waals 力によって支配され, 固体による差異が小さく, 上記の仮定が成立する。しかし, 高エネルギー固体面においては, 液体との間に, 水素結合等の多くの形の結合が寄与し, $\gamma_{L/S}$ の固体による変化が大きく, 上記の仮定は成立せず, また, 図-1 のような図も, 直線から外れ, γ_c の意味も不明確となる。このことについては, さらに後述する。

4. 湿 潤 熱

接触角によるぬれやすさの測定は数多くなされているが, 粉体に関しては, 接触角そのものの測定が困難であるため, もっと直接的にエネルギー変化を熱測定によりとらえる試みがなされている。すなわち, 気体中または真空中に保持された粉体を, 液中に投入し, その時発生する熱量を測定すれば, この値は, Adhesion Tension を求める時の過程に対応するエネルギー変化を求めた事となる。この時測定される熱量を湿潤熱と呼ぶ。この湿潤熱は, この過程のエンタルピー(熱含量)変化であって, このままでは, 自由エネルギー変化である Adhesion Tension とは一致しない。

この湿潤熱を h_E とすれば,

$$h_E = E_W + E_a + E_\mu \quad (8)$$

とあらわされる⁹⁾。ここで, E_μ は固体表面の電場と液体分子の双極子能率との静電的相互作用の結合によるエネルギー変化, E_W は, 液体分子により誘起された固体面の双極子と液体分子との相互作用, すなわち, Van der Waals 力, または London dispersion force による結合のエネルギー変化, E_a は, 液体分子の固体面への配向によって生ずるエネルギー変化である。

固体および液体分子が, いずれも極性を有するときは, E_μ は, 固体面の電場の強さ F と, 液体分子の双極子能率 μ との積, $E_\mu = F\mu$ となる。ただし, これは吸着液体分子1個についての値であって, E_μ を単位固体表面積について考えるときは, 液体分子の吸着断面積による換算が必要である。固体・液体のいずれか一方, または双方が極性を有しないときには, $E_\mu = 0$ となる。

$E_W + E_a$ は, 前節の $\gamma_{L/S}$ について述べたと同様に,

図-2 アナターゼの湿潤熱と液の双極子能率

表-1 固体面の電場の強さ F および E_W

	比表面積 m²/g	F e. s. u./cm²	E_W ergs./cm²
Rutile	6.4	2.0×10^{-5}	125
SiO₂ (Aerosil)	120	1.1	75
Al₂O₃	0.4	1.9	335
Graphon	95	0	80
Teflon	9.0	0	25
Iron blue	87	2.2	105
Chrome yellow	6.7	1.9	105
Carbon black	120	0.7	105

液体分子が似た性質のものであれば, 液体分子が変わってもあまり変化せず, 液体の種類にかかわらず一定と仮定できるとすれば, 式(8)により, 湿潤熱 h_E は, E_μ の値, すなわち, 使用する液体分子の双極子能率 μ と直線的関係にある。ただし, このとき液体分の吸着断面積も変わらないものと仮定する。図-2に示すように, n -ブチルの誘導体を用い, 液体分子の双極子能率に対し, 湿潤熱を図示すれば直線関係が得られ, 前述の関係を証している。この直線の傾斜より, 固体面における電場の強さ F が算出され, 多少とも極性を有する固体に関しては, 表-1に示すように, F の値により固体面の極性の大きさを比較することができる。

湿潤熱と液体分子の双極子能率との間に直線関係が得られる事は, ひとつの固体に対しては, 液体の種類が異なっても, $E_W + E_a$ の値が, ほぼ一定とみなし得ることを示しているが, 固体が変われば, 固体によって $E_W + E_a$ の値は変化する。 E_a の値は小で無視し得るとすれば図-2の直線が, 双極子能率0の軸を切る点の h_E の値により E_W が求められる。表-1に示すように, E_W の値は, 固体の種類により大きな変動を示している。顔料の非極性液体中における分散に関しては, E_μ の値よりも, この E_W の値が意味を有しているものと考えられるが, この E_W の意味に関する十分な研究はなされていない。

このように, 湿潤の測定により, 極性, 非極性の力に

起因するエネルギー変化が求められるが、ここに求められるものは、エンタルピー変化であって、これと自由エネルギー変化とは次のような関係にある。

$$h_E = (\gamma_S - \gamma_{L/S}) - T \frac{\partial(\gamma_S - \gamma_{L/S})}{\partial T} \quad (9)$$

ここで、 γ_S は真空中における固体の表面自由エネルギーである。式(9)より分るように、 $\gamma_S - \gamma_{L/S}$ より h_E を求めるためには、 $\gamma_S - \gamma_{L/S}$ の温度変化を知る必要があるが、これに関する十分な実験例は得られていない。また、式(9)において、 γ_S を用いるか、 $\gamma_{V/S}$ を用いるかに関しては、蒸気中における固体面への分子の吸着状態の問題など、多くの問題が残されている。

いま、非常に近い近似として、式(9)の右辺の第2項 $\partial(\gamma_S - \gamma_{L/S})/\partial T$ が非常に小さく無視し得るものとするれば、 $h_E \approx \gamma_S - \gamma_{L/S}$ となり、また、 γ_S と $\gamma_{V/S}$ を等しいとおくものとするれば、式(6)を用いて

$$h_E \approx \gamma_{V/L} \cos \theta \quad (10)$$

となる。筆者らは、ルチルおよびアナターゼに対して、 α -ブチル誘導体を用いた実験において、浸透速度法により求めた、 $r\gamma_{V/L} \cos \theta$ (ただし、 r は浸透の有効毛管半径) と、湿润熱との間に比例関係を得、式(10)を証するような結果を得たが、現在のところ、これが偶然であるが、特別な意味を有するものであるかを、確認するに至っていない。

5. Dispersion force の界面張力への寄与⁷⁾

液体または固体の表面張力は、表面における原子または分子が、内部の原子または分子とは異なり、一方の側からのみ結合力を受けるためである。この表面同志が接すると、他の原子または分子により作用される結合力により表面張力が変わり両者の間に界面張力が生ずる。この表面張力または界面張力の起因となる結合力は、Van der Waals 力または London の dispersion force、水素結合力、金属結合力および静電的引力等の寄与に分けて考える事ができる。Dispersion force は他の結合力とほとんど相互作用がなく独立に働くことと仮定できるので、表面張力 γ は、Dispersion force による寄与 γ^d と、他の結合力による寄与 γ^s との和としてあらわすことができる。すなわち、 $\gamma = \gamma^d + \gamma^s$ 、炭化水素のような物質では、ほとんど全部が Dispersion force による寄与であるから、 $\gamma = \gamma^d$ となり、水銀では金属結合の寄与 γ^m が考えられ、 $\gamma = \gamma^d + \gamma^m$ となる。

表面張力がそれぞれ γ_1 および γ_2 である2つの物質が接触して界面を形成するときには、これらの表面張力と共に、その界面には、2つの物質の原子または分子間

の相互作用が働く。いま、一方の物質を、炭化水素の液体のように、Dispersion force のみを有する物質とすれば、この相互作用は、2つの物質の Dispersion force のみの相互作用となり、その大きさは、それぞれの物質の Dispersion force の寄与の幾何平均値 $(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2}$ と考えることができる。この相互作用の力の方向は、それぞれの物質の表面張力を生ぜしめるように働いている力と逆方向であるから、これらの表面張力と、2つの物質間の相互作用との結果として得られる界面能力 γ_{12} は、

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} \quad (11)$$

となる。あるいは、一方を固体、他方を液体とすれば、

$$\gamma_{L/S} = \gamma_{V/S} + \gamma_{V/L} - 2\sqrt{\gamma_{V/S}^d \gamma_{V/L}^d} \quad (12)$$

とあらわされる。

式(12)に、式(16)の Young Dupré の式を代入すれば、

$$\gamma_{V/L} \cos \theta = -\gamma_{V/L} + 2\sqrt{\gamma_{V/L}^d \gamma_{V/S}^d}$$

となり、これより、

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_{V/S}^d \times \gamma_{V/L}^d / \gamma_{V/L}} \quad (13)$$

となる。同様に、式(4)の Spreading Coefficient は、

$$S_{L/S} = \gamma_{V/S} - (\gamma_{V/L} + \gamma_{L/S}) \\ = 2\sqrt{\gamma_{V/S}^d \gamma_{V/L}^d} - 2\gamma_{V/L} \quad (14)$$

とあらわされる。

Zisman の測定した、 $\gamma_{V/L} = \gamma_{V/L}^d$ とみなされる。飽和炭化水素の液体の固体面上における接触角と液体の表面張力の結果を用いて、 $\cos \theta$ と $\sqrt{\gamma_{V/L}^d / \gamma_{V/L}}$ (または、 $1/\sqrt{\gamma_{V/L}}$) を両軸にとり図示すれば、図-3 のように、 $\cos \theta = -1$ の点を通る直線が得られ、式(13)と一致する。この直線の傾斜より $\gamma_{V/S}^d$ の値が得られ、これを図の $\cos \theta = 1$ の線上に示した。この $\gamma_{V/S}^d$ の値は、Zisman の γ_c の値と非常に近いが、多少異なる値となる。

図-3 固体の接触角と $\gamma_{V/S}^d$

$\gamma_{V/L}^d$ の不明な液体と, $\gamma_{V/L} = \gamma_{V/L}^d$ と考えられる液体との間の, 液液間の界面張力を測定し, 式(11)を用いれば, $\gamma_{V/L}^d$ の不明な液体の $\gamma_{V/L}^d$ を求める事ができる。飽和炭化水素の液体と水との間の界面張力より, 水の $\gamma_{H_2O}^d$ を水めれば, $\gamma_{H_2O}^d = 21.8 \pm 0.7$ dyne/cm (20°C) となり, 水銀については, $\gamma_{Hg}^d = 200 \pm 7$ dyne/cm (20°C) となる。

図-3 より求められた, パラフィンの $\gamma_{V/S}^d = 25$ dyne/cm と, $\gamma_{H_2O}^d = 21.8$ dyne/cm を, 式(13)に代入すれば, 接触角は 111° となるが, 測定値は $110 \pm 2^\circ$ となり, よい一致を示し, このように液が極性を有していても, 固体が非極性であるときには, 式(13)が適用されることが示される。しかしながら, 界面を形成する2つの物質の間に, 水素結合その他の結合力が作用するときには, 上記の関係は適用できない。

6. 結 び

上記のように界面のエンタルピー, 自由エネルギーなどの熱力学的量に関する研究が進められているが, これらの熱力学的量は, その本質からして絶対値は得られず, そのため, 気固表面または真空中の固体面と, 液中の固液界面との間の熱力学的量の変化がとられている。しかしながら, この固体の真空中における界面をとるか, または, 蒸気中における固体表面をとるかによって値は異なり, 蒸気中では, 蒸気圧の変化, したがって, 吸着量の変化によっても値は異なってくるし, また, 分散-凝集の過程で問題になるのは, 凝集した固体間の界面と液中に分散した時の固液界面との間の熱力学的量の変化であるから, このような, 気固界面と固液界面との間の変化により, 分散のしやすさを比較することは適当とは言えない。凝集状態にある粉体間の固体間界面が, どの液中においても同じであると仮定できるならば, 分散に問題となるのは固液界面における熱力学的量の大きさである。それゆえ, 液体または固体について系列的に分散のしやすさを比較するためには, ひとつの標準液体 (たとえば, 特定の飽和炭化水素液体) を定め, この液体中における固液界面と, 他の液体中における固液界面との間の熱力学的量の差を以て分散の可能性の目安とすればよいと考えられる。

このような界面の熱力学量については, まだ, エンタルピーと自由エネルギーとの関係についても十分な測定例がない状態であるが, 分散の安定性を定量的に求めるためには, はじめに述べたように, 液中における粒子間の相互作用のポテンシャルが必要であって, このポテンシャルと熱力学量の関連などは今後の解決されるべき大きな問題である。

顔料の分散についてとくに強調したいのは, いわゆる Van der Waals 力の役割である。現在まで, ϕ ポテンシャル等の電気的ポテンシャルの研究には相当見るべきものがあるが, 今後は, 有機液体を扱う上にも重要である。Dispersion force につきもっと注目されるべきであると考えられる。また, 本稿には書くことを避けたが, 液体が溶液である場合には, 液中の固体面に吸着層を生じ, これについてのポテンシャル熱力学量の問題は, さらに複雑性を加え, 今後の大きな問題となっている。

最後に, 本稿を書くにあたり, アメリカ化学会から発行された F. M. Fewkes 編 "Contact Angle, Wettability and Adhesion" Advances Chemical Series No. 43 (1964) (文献7) を参考にしたが, 本書は, W. A. Zisman が Kendall 賞を受けたのを記念した Symposium であって, 界面張力などに関する有益な論文が多く, 興味ある方々の御一読をおすすめしたい。

文 献

- 1) M. Smoluchowski, Physik. Z. 17, 557, 585, (1916); Z. physik. Chem. 92, 129 (1917)
- 2) N. Fuchs, Z. Physik. 89, 736 (1934)
- 3) E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids.", 1948 Elsevier Pub. Co.
- 4) 渡辺昌, 粉体および粉末冶金, 11, 73 (1964); R. H. Ottewill and A. Watanabe, Kolloid Z. 170, 38 (1960), 170, 132 (1960), 173, 7 (1961)
- 5) M. K. Bernett and W. A. Zisman, J. Phys. Chem. 63, 1241 (1959); E. G. Shafrin and W. A. Zisman, J. Phys. Chem. 64, 519 (1960)
- 6) F. H. Healey, A. C. Zettlemoyer and G. J. Young, J. Phys. Chem. 58, 887 (1954), A. C. Zettlemoyer, J. J. Chessick and C. M. Hollabaugh, ibid. 62, 489 (1958)
- 7) F. M. Fowkes, Advances in Chemistry Series: No. 43, 99 (1964)