顔料-展色剤の界面電気化学的研究 (第2報)

UDC

667.622.117.22-404.9
:667.621.633-404.5
:537.36

Studies on interfacial electro-chemical phenomena in pigment-vehicle systems. II.

大藪 権 昭*・川 井 均*・中 西 千 長*
ÔYABU Yosiaki KAWAI Hitosi NAKANISI Yukinaga

要 旨

短油性アルキド樹脂・メラミン樹脂・キシレン溶液中における、酸化鉄系顔料（マピコエロー・ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）の界面動電現象を、電気泳動法によって測定し、ヘルムホルツの仮定を用いて顔料のζ電位を求めた。マピコエローは、アルキド樹脂溶液に対しては正に、メラミン樹脂溶液に対しては負に帯電する。顔料濃度2.5%の本文記載の分散系において、アルキド樹脂濃度が約4%の組成で、顔料のζ電位は最大を示し、アルキド樹脂とメラミン樹脂の比が小さな点、すなわち、約1/60の組成で等電点を示した。この等電点を示す分散系の溶液中には、アルキド樹脂が著しく減少していることが赤外線吸収スペクトルから認められた。等電点に近い組成で顔料濃度を増加すると、顔料のζ電位は減少する。顔料のζ電位の小さい系においては、顔料の沈降速度、沈降容積のいずれも大きく、系の安定性の低いことを認めた。

1. 緒 言

本研究第1報¹⁾においては、アルキド樹脂、メラミン樹脂の単独溶液中で酸化チタン顔料のζ電位について検討し、各溶液中での顔料粒子の電荷並びに樹脂濃度とζ電位の間には、定量関係の成立することを述べた。さらに、2種の樹脂と酸化チタン顔料の混合系について、そのζ電位および粘度の変化より、顔料に対する樹脂の吸着層について考察を加えた。

本報においては、2種の樹脂の混合系におけるさらに詳細な知見を得るために、顔料粒子に対してはそれぞれ単独では正（アルキド樹脂）および負（メラミン樹脂）の荷電を与える樹脂の混合系について、樹脂濃度比および顔料濃度の変化に伴うζ電位の推移を電気泳動法によって追跡して、粒子の界面状態を検討し、さらに、この懸濁系における顔料のζ電位と安定性の関係について考察を加えた。

2. 試料および実験方法

2.1 試料選定の理由

顔料粒子に対して、正および負の荷電を与える2種の樹脂の混合系においては、一般にその粒子の示す電位は

昭 39. 1. 30. 受理

* 日本ペイント株式会社研究所

低い値を示すので、組成の変化に対してζ電位の値がなるべく大きく変化する粒子を選ぶことにした。塗料に使用されている顔料を種々検討した結果、マピコエローは均一分散系が得られやすく、上記の目的に適するので、第1報¹⁾では酸化チタン顔料を使用した²⁾が、本報ではあえてこの顔料を使用した。その他の樹脂および溶媒は第1報¹⁾と同じである。

2.2 試 料

2.2.1 マピコエロー XLO

本顔料は、米国コロンビアカーボン Co. の製品で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の組成をもち、平均粒子直径 $0.6 \sim 0.8 \mu$ 、比重 4.05 のアスキュラータイプの顔料で、水溶分 0.15%といわれている。実験に供した顔料の含水率は、0.5%、pH は、6.4 を示した。（pH の測定は、A. S. T. M. D-128-52 T による。）

2.2.2 連続 相

アルキド樹脂：大豆油変性短油性アルキド樹脂

メラミン樹脂：ブチルエーテル化メラミンホルムアルデヒド樹脂

キシレン：工業用キシレン、含水率 0.3 mg/cc（カール・フィッシャー法で測定）

2.3 実験方法

実験方法はつぎの4つに分けられる。

1) 顔料濃度2.5%の分散系において、2成分の樹脂

の合計濃度が6%である場合の、樹脂比の変化に伴う顔料の ζ 電位の追跡。

2) 顔料の ζ 電位が0を示す近辺の溶液(樹脂の合計濃度は6%)において、顔料濃度の変化に伴う顔料の ζ 電位の追跡。

3) 懸濁液中の溶液部分に含まれる樹脂の赤外線吸収スペクトルの測定。

4) 1)の実験に使用した懸濁液の安定性に関する測定。

1)の実験に使用した懸濁液の組成を表-1に、2)の実験に使用した懸濁液の組成を表-2~3に示す。(ここで、樹脂濃度は溶液に対する濃度を示す。以後、この方法による。)懸濁液の調整に際しては、1)の実験では表-1の樹脂溶液で所定量の顔料を乳鉢を使用して分散し、2)の実験では、表-2~3に示す樹脂組成の溶液で顔料の濃厚懸濁液を作り、これに前記樹脂溶液を加えて所定の

顔料濃度とする。さらに、系を均一にするため、かきまぜ機で十分かきまぜて後、約20時間室温に放置してから測定に供した。

電気泳動の実験は、液温 $20^{\circ}\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 、電極間距離 5cm の条件で 500 Volt と 1,000 Volt の加電圧で行なった。各加電圧での測定はそれぞれ 30 分間行ない、500 Volt で測定した後すぐに 1000 Volt で測定した。なお、Helmholtz の仮定を用いて ζ 電位を計算するのに必要な、溶液の粘度および誘電率は、前者は、オストワルド粘度計により 20°C で測定し、後者は、交流ブリッジ法により 1000 c/s で測定した。

3) の測定は、懸濁液中の顔料を遠心分離機 (8,000 rpm/hr) を用いて分離した清澄液について、また、顔料分散に用いた溶液を、減圧により脱溶剤して試料とした。赤外線吸収スペクトルの測定は日本光学 IR-S 形を使用した。

表-1 マピコエロー(2.5% wt.)・アルキド樹脂・メラミン樹脂・キシレン系

試料	アルキド樹脂 (wt. %)	メラミン樹脂 (wt. %)	分散 状態	溶液の 粘度 (c. p. s.)	溶液の 誘電率	電位勾配 (100 Volt/cm)			電位勾配 200 Volt/cm)			顔料沈 降率**
						泳動速度 (mm/30')	電流 (μA)	ζ 電位 (mV)	泳動速度 (mm/30')	電流 (μA)	ζ 電位 (mV)	
1	6	0	I	0.955	2.6	7.7	0.30	18	13.4	0.60	15	
2	5	1	I	0.945	"	8.2	0.29	19	15.0	0.54	17	0.9
3	4	2	I	0.941	"	9.1	0.21	21	17.4	0.43	20	0.9
4	3	3	I	0.935	"	8.4	0.20	19	16.0	0.39	18	0.9
5	2	4	I	0.911	"	7.4	0.18	16	14.9	0.33	16	0.9
6	1	5	I	0.900	"	6.2	0.12	14	11.4	0.22	12	0.9
7	0.5	5.5	II	0.894	"	4.7	0.10	10	9.0	0.20	10	0.7
8	0.2	5.8	II	0.890	"	2.0	0.11	4.3	5.2	0.22	5.6	0.4
9	0.1	5.9	II	0.890	"		0.05					0.5
10	0.05	5.95	II	0.890	"	-1.9	0.08	-4.1	-3.3	0.20	-3.5	0.7
11	0.02	5.98	I・II	0.890	"	-7.8	0.10	-17	-10.2	0.16	-12	0.8
12	0.01	5.99	I	0.890	"	-10.3	0.03	-22	-16.6	0.08	-18	0.9
13	0.002	5.998	I	0.890	"	-16.6	0.03	-36	-22.7	0.08	-30	0.9
14	0	6	I	0.889	"	-16.4	0.04	-35	-28.5	0.09	-31	

* 溶液に対する濃度

** 振とう後40時間後の測定

表-2 マピコエロー・アルキド樹脂 (0.5% wt.)・メラミン樹脂 (5.5% wt.)-キシレン系

試料	顔料濃度 (wt. %)	分散 状態	溶液の 粘度 (c. p. s.)	溶液の 誘電率	電位勾配 (100 Volt/cm)			電位勾配 (200 Volt/cm)		
					泳動速度 (mm/30')	電流 (μA)	ζ 電位 (mV)	泳動速度 (mm/30')	電流 (μA)	ζ 電位 (mV)
1	1.0	II	0.894	2.6	3.6	0.10	7.8	8.0	0.20	8.6
2	2.5	II	"	"	3.5	0.10	7.6	7.2	0.20	7.8
3	5.0	II	"	"	3.4	0.10	7.3	6.9	0.20	7.4
4	7.5	II	"	"	2.6	0.10	5.6	5.6	0.20	6.0
5	10	II	"	"	-0.5	0.10	-1.1	-2.4	0.20	-2.6
6	15	II	"	"	-0.6	0.09	-1.3	-2.4	0.18	-2.6
7	20	II	"	"	-0.8	0.08	-1.7	-4.0	0.18	-4.3

表-3 マピコエロー・アルキド樹脂 (0.05% wt.)・メラミン樹脂 (5.95% wt.)-キシレン系

試料	顔料濃度 (wt.%)	分散 状態	溶液の 粘度 (c. p. s.)	溶液の 誘電率	電位勾配 (100 Volt/cm)			電位勾配 (200 Volt/cm)		
					泳動速度 (mm/30')	電流 (μ A)	ζ 電位 (mV)	泳動速度 (mm/30')	電流 (μ A)	ζ 電位 (mV)
1	0.5	II	0.890	2.6	-1.8	0.10	-3.9	-7.5*	0.20	-8.0*
2	1.0	II	"	"	-2.4	0.08	-5.2	-5.5*	0.18	-5.9*
3	2.0	II	"	"	-4.2	0.10	-9.0	-8.4*	0.20	-9.1*
4	2.5	II	"	"	-4.8	0.10	-10	-7.2	0.20	-7.7
5	5.0	I	"	"	-6.1	0.11	-13	-9.0	0.20	-9.7
6	7.5	I	"	"	-7.8	0.08	-17	-11.8	0.18	-12
7	10	I	"	"	-8.8	0.09	-20	-12.4	0.20	-13

* 溶液-懸濁液界面の乱れたもの

3. 実験結果

実験に用いた溶液の粘度、誘電率および電気泳動実験により得られた溶液-懸濁液界面の移動速度 (mm/30分) と、そのとき流れた電流を表-1, 2, 3 に示す。この電気泳動実験から、1) マピコエローはアルキド樹脂溶液に対しては正に、メラミン樹脂溶液に対しては負に帯電した様に挙動すること、2) 懸濁液と透明溶液界面の移動距離は、加電時間と比例する。したがって、測定は考慮している因子以外の影響をほとんど受けていないことが推察される。

赤外線分光スペクトルの測定例を図-1 に示す。この例において、アルキド樹脂中のエステル結合に基づく吸収 (1750 cm^{-1}) は、顔料分散に用いた溶液では認められる。しかし、懸濁液を遠心分離機にかけて得た清澄液では、この吸収は、ほとんど認められない。アルキド樹脂濃度が 0.05% の系では、いずれの溶液でもこの吸収は認められなかった。一方、アルキド樹脂濃度が 1% 以上

の系では、懸濁液中の溶液においてもこの吸収が認められた。

光学顕微鏡 (倍率 400 倍) による懸濁液中の顔料粒子の観察の結果、分散状態をつぎの 2 つの群に分けることができる。

I. かりうじてその存在を認め得る程度の大きさの粒子がよく分散して、活発なブラウン運動を行なっている。

II. 粒子が凝集して集合体をつくり、これがわずかにブラウン運動を行なっている。

表-1~3 にこの分散状態を記号 I・II で表示した。沈降試験の結果は、沈降粒子と清澄液との界面を明確には認めにくい状態であったが、最も粒子の濃度差の大きいと思われる界面について、顔料沈降容積の全懸濁液容積に対する比を求め表-1 に記した。

4. 考 察

第1報¹⁾と同じ観点から、(1)式を用いて ζ 電位を求めた。

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{DE} \times 300^2 \quad (1)$$

ここで、 η は溶液の粘度 (poise), u は溶液-懸濁液界面の移動速度 (cm/sec), D は溶液の誘電率, E は電位勾配 (Volt/cm) である。(1)式より求めた顔料の ζ 電位を表-1~3 に記し、 ζ 電位と樹脂濃度の比の関係を図-2 に、 ζ 電位と顔料濃

図-1 アルキド樹脂・メラミン樹脂混合系の赤外線分光スペクトル

図-2 顔料の ζ 電位とアルキド樹脂・メラミン樹脂比の関係 図-3 顔料の ζ 電位と顔料濃度の関係

度(図-3)に示す。

4.1 樹脂濃度比の変化に伴う ζ 電位の追跡について

マピコエロー 2.5%・樹脂の合計量 5.85%・キシレン 91.65% (重量組成) の分散系において、その顔料粒子の示す ζ 電位は、図-2 からわかるように、アルキド樹脂約 4%、従って、メラミン樹脂 2% の組成において極大値を示しており、この組成よりもアルキド樹脂が減少するにつれて ζ 電位も減少し、アルキド樹脂/メラミン樹脂の比が約 1/60 の組成で等電点に達し、さらにアルキド樹脂が減少すると ζ 電位は負の方向にその絶対値を増している。この ζ 電位追跡に対する考察を、アルキド

樹脂濃度 4% 以下と 4% 以上に分けて行なうことにする。

(1) アルキド樹脂濃度 4% 以下の範囲について

マピコエローは、それぞれ単独のアルキド樹脂に対しては正に、メラミン樹脂に対しては負に帯電したように挙動する。しかも、その ζ 電位の絶対値はメラミン樹脂に対する方が大きい。この分散系における連続相の部分を赤外線吸収スペクトルで検討した結果は、アルキド樹脂の少ない等電点に近い組成において、アルキド樹脂中のエステル結合に基づく 1750 cm^{-1} 付近の吸収が著しく減少し、ほとんど認められない程度になっている事実から、顔料粒子の周囲

における吸着層の状態をつぎのように推察する。

非水溶媒系の電位発生の機構についてはまだ不明であるが、 ζ 電位の発生は粒子の表面に吸着する溶質分子の配向性と、それによって生ずる二重層の厚みに基づくものと考え、メラミン樹脂濃度が増すとともに ζ 電位が減少する事実から、 ζ 電位が発生する吸着層と溶液との間の界面において、メラミン樹脂の占める割合が次第に多くなることが推察される。今対象にしている分散系は、顔料濃度が一定であるから、顔料の表面積は一定であると考えられ、また、溶質分子の顔料表面への吸着は、溶液中の樹脂濃度と単位顔料表面の吸着樹脂量との間に、吸着平衡の関係において成立している。そして、それぞれ単独樹脂では、 ζ 電位の絶対値は、メラミン樹脂の方が大きいにもかかわらず、等電点における樹脂組成が著しくアルキド樹脂の少ない側にあることは、メラミン樹脂の濃度に対して、アルキド樹脂の濃度が小さくても、アルキド樹脂は顔料によく吸着し、 ζ 電位が発生すると考えられる粒子界面において、アルキド樹脂の配列が優勢におこるものと考えられる。このように、電場をかけた電気泳動の測定から、二重層側にアルキド樹脂が多く存在することが認められるが、 ζ 電位が 0 に近い分散系より、遠心沈降によって顔料粒子を分離した溶液についての赤外線吸収スペクトルから、アルキド樹脂がほとんど検出されないことは、粒子が加速度の場において移動しても、その粒子の周囲に存在する不動層の中に、アルキド樹脂が多く含まれていることが考察される。

本分散系の場合、アルキド樹脂濃度の対数と、 ζ 電位の間には、ほぼ直線関係が認められ、 ζ 電位が負である範囲のその勾配は、正である範囲のそれよりやや大きい値を示している。いずれにしても、アルキド樹脂濃度と ζ 電位は指数関数の関係にあり、多分にメラミン樹脂とアルキド樹脂の吸着に基づくと考えられる。このように、正および負の ζ 電位を与える樹脂の種類が変わった場合でも、指数関数が成立するか否かは、今後の検討にまちたい。

(2) アルキド樹脂濃度が4%~6%の範囲について

アルキド樹脂濃度が4%をこえると、 ζ 電位は減少する。先に考察したように、アルキド樹脂は ζ 電位発生の界面において吸着配向性が著しいから、この領域におけるメラミン樹脂の吸着配向に基づく ζ 電位に対する効果は認めにくい。したがって、この範囲においては、単独のアルキド樹脂溶液と同様な吸着配向を示すものと思われる。アルキド樹脂単独の場合の樹脂濃度と ζ 電位の関係は、酸化チタン顔料の場合について第1報¹⁾に報告している。この場合においても、アルキド樹脂濃度が増加すると ζ 電位は減少し、本実験と傾向を一にしている。

4.2 顔料濃度の変化に伴う ζ 電位の追跡について

ζ 電位は、溶液から吸着する溶質の二重層によって発生すると考える以上、分散系中の固体の表面積は、いずれかの樹脂が十分存在しない系においては、吸着状態を決定する大きな因子である。アルキド樹脂とメラミン樹脂を比べると、本実験で使用したような分散系では、アルキド樹脂の効果が ζ 電位を示す上に著しく大きいので、アルキド樹脂の少ない等電点に近い組成(アルキド樹脂:メラミン樹脂=0.5%:5.5% および 0.05%:5.95% について顔料濃度を増大した。その ζ 電位は表-2~3, 図-3 に示されている。このような分散系で、顔料濃度を増大し、顔料の表面積を増大すると、単位面積に吸着するアルキド樹脂の量が減少するために、メラミン樹脂の吸着の効果があらわれ、 ζ 電位はいずれも負の方向に増大すると考えられる。すなわち、アルキド樹脂 0.05% の組成では、すべて負の ζ 電位を持ち、顔料濃度が増すとその絶対値も増加している。アルキド樹脂 0.5% の組成では、顔料濃度が約 10% 以下では正に、それ以上では負に荷電したように挙動することは、上記の考察を裏

付けている。

4.3 電位勾配を変えた場合の ζ 電位について

電気泳動実験は、100 Volt/cm, 200 Volt/cm の電位勾配で行ない、これより ζ 電位を求めた。Helmholtz-Smoluchowski の仮定が成立するならば、両者から求めた ζ 電位は一致しなければならぬ。しかし、図-2~3 をみると、 ζ 電位が正である範囲では、求めた ζ 電位は可成よく一致しているが、負の範囲では一致していない。この不一致に対しては、Helmholtz の仮定にまで言及して論ずべきであるが、一つの因子として、吸着分子の組成比に基づく、吸着双極子分子の配向の相違が考えられる。

4.4 ζ 電位と懸濁液の安定性についての考察^{2,3)}

懸濁液中の顔料の安定性は、顔料の ζ 電位による反発力と、粒子間の距離によって定まる。London-Van der Waal's の凝集力によって支配される。同一顔料濃度では、上記凝集力は一定とみなされるから、 ζ 電位の大なるものは、顔料粒子間の電氣的反発力が凝集力に比べて大であって、個々の顔料に分散される。一方、 ζ 電位の小さい顔料では、電氣的反発力よりも Van der Waal's の力による凝集力が大となり、顔料は凝集し、また、凝集した顔料粒子は沈降速度を増し、その沈降容積が大きくなることが予想される。表-1 に示す顔料の分散状態に関する光学顕微鏡観察はこれを裏付けている。すなわち、10~12 mV (電位勾配 200 Volt/cm) の絶対値の小さい ζ 電位をもつ試料では、顔料の凝集が認められ、また、沈降速度はいずれも大きい結果を得ている。それに対して、 ζ 電位の絶対値の大きい試料では、顔料はよく分散し、顕微鏡下では活発なブラウン運動が認められた。

終りに、本研究を行なうにあたり、種々御指導戴いた京都大学工学部工業化学教室吉沢四郎教授に感謝致します。

文 献

- 1) 大藪権昭, 川井均, 中西千長: 色材, 35 (1962) 98
- 2) Van der Minne and J. Hermanie: J. Colloid Sci., 8 (1953) 38
- 3) H. Koelman and J. T. H. G. Overbeek: Disc. Faraday Soc., 18 (1954) 52
(昭 37. 10. 27 秋季研究発表大会において発表)