Viscosity of Non Aqueous Suspensions of Calcium Carbonates

UDC
667.622.114.262.2.063.62
:532.137

Mituji KONDO

*Shiraishi Kogyo Kaisha Ltd.**

Abstract

The purpose of this investigation was to study the effect of surface treated ultra fine calcium carbonates on the viscosities of suspensions which are consisted of alkyd resin solutions and the calcium carbonates.

The treatment of calcium carbonate was done with stearic acid, 12-hydroxystearic acid or abietic acid. The hydroxy stearic acid treated calcium carbonate exhibits the highest thickening action. On the other hand, the abietated calcium carbonate shows the low viscosity and extremely good leveling property. Meanwhile, the effect of steartated calcium carbonate is medium between them.

The relationship between specific viscosity of the suspensions and the volume concentration of calcium carbonate was discussed by using Mori and Ototake's equation :

$$\frac{1}{\eta_{sp}} = \frac{1}{K} \left(\frac{1}{\varphi_v} - \frac{1}{\varphi_{vc}} \right)$$

where, φ_v is the volume concentration of particles, φ_{vc} is the limiting concentration of particles at the full-packed state, and K is a function of particle shape.

The abietated calcium carbonate exhibits relatively a high φ_{vc} in the suspension, therefore it is suggested that there is much free vehicle which is available for flow. The extremely thickening action of the hydroxystearated calcium carbonate was assumed to have been brought about with hydrogen bonding of hydroxy groups on the surface of the particles.

* Motohama, Amagasaki

報 文

炭酸カルシウム非水分散系の粘度特性

UDC
667.622.114.262.2.063.62
:532.137

近 藤 三 二*

要 旨

アビエチン酸、ステアリン酸および 12-オキシステアリン酸で粒子の表面変性処理をした炭酸カルシウムについて、アルキド樹脂溶液に分散させた場合の分散系の粘度性質を調べた。オキシステアリン酸変性炭酸カルシウムは分散系中の濃度の増大とともに粘度の著しい上昇が現われるが、アビエチン酸変性炭酸カルシウムは濃度の増大による粘度上昇が小さく、ステアリン酸変性炭酸カルシウムは両者の中間的な増粘性を示した。これらの分散系について、森、乙竹の懸濁液の粘度式を用いて比粘度と表面変性処理炭酸カルシウムの容積濃度との関係について検討した。

1. 緒 言

粒子径が 0.1μ 以下の極微細炭酸カルシウムといわれるものは、表面積が大なるため、それら粒子の表面性質によってその分散系の粘度性質は大いに変化する。したがって極微細炭酸カルシウムの粒子表面を適当に変性処理することにより、粘度特性の種々異なった体質顔料を供給することができるので、このような粒子の表面変性処理は顔料工業における重要な加工技術となっている。本報では、アビエチン酸、ステアリン酸および 12-オキシステアリン酸（以下それぞれ A, S, HS なる記号を用いる）で変性処理した極微細炭酸カルシウムについて、アルキド樹脂溶液に分散させ、それら分散系の粘度性質を調べた結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試料および実験方法

試料炭酸カルシウムは N_2 ガス吸着による BET 法で測定した比表面積が $20.6\text{ m}^2/\text{g}$ (表面積径¹⁾として 0.1μ) を有するものである。また、ベンゼン系からのステアリン酸の吸着等温線は図-1 に示すとおりで、その B 点から求めた比表面積²⁾は $20.9\text{ m}^2/\text{g}$ であって、 N_2 ガスによる BET 法の値とよく一致しており、試料炭酸カルシウムは脂肪酸に対してとくに異様な性質を有するものでないことを確認した。

図-1 ベンゼン系における炭酸カルシウムのステアリン酸吸着等温線 (30°C)

表-1 アルキド樹脂の特性

試 料	無水フタル酸 含有量 (%)	油 (%)	比重	備 考
大豆変性長油 アルキド樹脂	24	65	0.96	70% ミネラル スピリット溶液
大豆変性短油 アルキド樹脂	45	35	1.00	50% キシレン溶 液

アルキド樹脂は市販の大豆変性長油アルキド樹脂および大豆変性短油アルキド樹脂で、それらの性状は表-1のとおりである。

これらの樹脂をそれぞれミネラルスピリットまたはキシレンで希釈し不揮発分として 25% となるように調製し実験に供した。

分散液の調製は 11 ペブルミルを用い、これにアルキド樹脂溶液、表面変性処理炭酸カルシウムならびに高密度アルミナボールを仕込み、十分にグライインディングを

昭和 46.2.6 受理

* 白石工業株式会社研究部
尼崎市元浜町 4 丁目 78 番地

図-2 各種表面変性炭酸カルシウム-長油アルキド樹脂溶液* 分散系の炭酸カルシウム濃度と分散液粘度との関係
* 大豆変性長油アルキド樹脂-ミネラルスピリット溶液 (25%)

行なってツブゲージで 10μ 以下のツブ程度になるようにした。粘度測定は東京計器製の B 型粘度計を用いすべて 30°C で行なった。

2.2 各種表面変性処理炭酸カルシウム-長油アルキド樹脂溶液分散系の粘度

25% 大豆変性長油アルキド樹脂ミネラルスピリット溶液に各種表面変性処理炭酸カルシウムを種々濃度を変えて分散させた場合の粘度を図-2 に示す。

表面変性処理炭酸カルシウムの濃度増大に応じる粘度の上昇は、オキシステアリン酸変性>ステアリン酸変性>アビエチン酸変性の順である。図-2 から明らかとなり、オキシステアリン酸変性炭酸カルシウムは分散系中の濃度の増大とともに粘度の著しい上昇が現われるが、アビエチン酸変性炭酸カルシウムは 5~20% の濃度域では、濃度の増大に伴う粘度上昇は最も小さいが、20% を越えると急激な上昇が起きている。ステアリン酸変性炭酸カルシウムは両者の中間的な粘度を示している。

2.3 オキシステアリン酸変性炭酸カルシウム-長油アルキド樹脂溶液分散系の粘度

オキシステアリン酸変性炭酸カルシウムの著しい増粘作用は炭酸カルシウム粒子表面の水酸基に基づくものであろうと考えられる。A. Elbrechter は気相法コロイダル・シリカの増粘能力は、シリカ粒子表面のシラノール基間での水素結合によって形成される三次元鎖状構造に基づくものであり、一つの粒子のシラノール基は、他の粒子表面上にあるシラノール基と水素結合を形成するから、液体はそれらによって包囲されその易動性が妨害されると述べている³⁾。

ステアリン酸およびオキシステアリン酸による表面変性処理の度合 (炭酸カルシウムの表面に対する添加モル数) の異なる炭酸カルシウムを 25% 大豆変性長油アルキド樹脂ミネラルスピリット溶液に 15% 濃度に分散させた分散系の粘度を測定し、表面変性処理の度合と粘度との関係をプロットし図-3 に示した。

ステアリン酸変性の場合、粒子表面上のモル数を増大しても粘度はほぼ一定である。オキシステアリン酸の場合、その添加モル数すなわち粒子表面での水酸基の増大とともに粘度は著しく上昇して行くが $6 \times 10^{-6} \text{M/m}^2$ 以上を越えると粘度上昇はほとんど無くなりほぼ一定の粘度の値をとっている。この粘度上昇は $6.5 \times 10^{-6} \text{M/m}^2$ に至るまではほぼ直線となり、また、ステアリン酸変性の場合の粘度の平均値をモル数零に外挿すると、両者の直

図-3 ステアリン酸変性およびオキシステアリン酸変性炭酸カルシウム-長油アルキド樹脂溶液分散系*における表面変性の度合と分散液の粘度との関係

* 表面変性炭酸カルシウム 15%
大豆変性長油アルキド樹脂-ミネラル
スピリット溶液 (25%) 85%

線は粘度軸の一点で一致する。さて、オキシステアリン酸変性の場合について

$$\log \eta_{HS} = k M_{OH} + \log \eta_S \quad (1)$$

$$k = (\log \eta_{HS} - \log \eta_S) / M_{OH} \quad (1')$$

$$\text{ただし } 0 < M_{OH} < 6.5 \times 10^{-6}$$

ここに η_{HS} はオキシステアリン酸変性炭酸カルシウム分散液の粘度 (cps), η_S はステアリン酸変性炭酸カルシウム分散液の粘度 (cps), M_{OH} は炭酸カルシウム単位面積当たりの水酸基のモル数, k は常数で式 (1') からわかるように水酸基による増粘係数と考えてよい。

図-3 から 6rpm および 60rpm の場合について k を求めると,

$$k_{6rpm} = 167 \times 10^3$$

$$k_{60rpm} = 147 \times 10^3$$

となる。

また、ステアリン酸変性炭酸カルシウムの 25% 大豆変性長油アルキド樹脂ミネラルスピリット溶液分散系の粘度が明らかであれば、同じビヒクル系におけるオキシステアリン酸変性炭酸カルシウム分散系の粘度を式 (1) を用いて推定し得るであろう。

表-2 および図-4 にオキシステアリン酸変性炭酸カルシウム分散液の粘度の実測値と、式 (1) からの粘度計算値を対比させた。

計算値は低濃度の場合において実測値と非常に一致が認められるが、濃度が高くなると実測値から高い方にずれている。

2.4 表面変性炭酸カルシウムの容積濃度と比粘度との関係

分散系の粘度について系中の粒子の充てん容積分率から誘導された森, 乙竹の粘度式⁴⁾ (2) を用いて, 表面変性炭酸カルシウム-アルキド樹脂溶液分散系について解析を試みた。

表-2 オキシステアリン酸変性炭酸カルシウム*-25% 大豆変性長油アルキド樹脂ミネラルスピリット溶液分散系の粘度の実測値と計算値 (* $M_{OH} = 6.5 \times 10^6 \text{ M/m}^2$)

濃度 (%)	基準ステアリン酸変性 CaCO_3 分散系		オキシステアリン酸変性 CaCO_3 分散系			
	粘度実測値		粘度実測値		粘度計算値	
	6 rpm (cps)	60 rpm (cps)	6 rpm (cps)	60 rpm (cps)	6 rpm (cps)	60 rpm (cps)
5	45	12	561	113	540	108
10	186	41	2,630	383	2,240	370
15	542	98	5,720	790	6,520	970
20	1,005	199	8,840	1,264	12,100	1,940

図-4 オキシステアリン酸変性炭酸カルシウム-25% 大豆変性長油アルキド樹脂ミネラルスピリット溶液分散系の粘度の実測値と計算値

$$\eta_r = 1 + \frac{\bar{d}}{2} \cdot \frac{S_0}{w/\rho_s} \cdot \frac{1}{1/\varphi_v - 1/\varphi_{vc}} \quad (2)$$

ここに η_r : 相対粘度, $\bar{d}$: 平均粒子径, S_0 : 系中に存在する粒子の総表面積, w : 系中に存在する粒子の総重量, ρ_s : 粒子の密度, φ_v : 系中の粒子の容積分率 (容積濃度), φ_{vc} : 流動が起こり得る粒子の最高容積分率 (最高容積濃度)

式 (2) を変形して

$$\eta_r - 1 = \frac{\bar{d}}{2} \cdot \frac{S_0}{w/\rho_s} \cdot \frac{1}{1/\varphi_v - 1/\varphi_{vc}}$$

$\eta_r - 1 = \eta_{sp}$ (比粘度) であるから

$$\begin{aligned} \frac{1}{\eta_{sp}} &= \frac{2}{\bar{d}} \cdot \frac{w/\rho_s}{S_0} \cdot \left(\frac{1}{\varphi_v} - \frac{1}{\varphi_{vc}} \right) \\ &= \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{1}{\varphi_v} - \frac{1}{\varphi_{vc}} \right) \end{aligned} \quad (2')$$

式 (2') は $1/\eta_{sp}$ と $1/\varphi_v$ をプロットすると図-5 に示す実線のように直線になることを示し,

$$1/\eta_{sp} = 0 \text{ ならば } 1/\varphi_v = 1/\varphi_{vc}$$

したがって

$$\varphi_v = \varphi_{vc}$$

すなわち $1/\varphi_v$ を X 軸にとれば, その intercept から最高容積濃度 φ_{vc} が求められる。森, 乙竹らは多くの分散系について, 式 (2') が成り立つことを認め, また $0.13 \sim 0.39 \mu$ の粒子径の炭酸カルシウムをポリブテン中に分

図-5 表面変性炭酸カルシウム-25% 大豆変性長油アルキド樹脂ミネラルスピリット溶液分散系における炭酸カルシウムの容積分率 (ϕ_v) と比粘度 (η_{sp}) との関係

散した懸濁液の粘度を解析し、粒子表面に生ずると思われるポリブテンの分子膜が4層として粒子径を補正し $1/\phi_v$ に対する $1/\eta_{sp}$ の関係が一直線になることを明らかにしている⁴⁾。

2.4.1 長油アルキド樹脂溶液分散系

図-2 に示した結果を式 (2') に代入して、各表面変性処理炭酸カルシウムの容積分率と比粘度との関係を求めた結果を図-5 に示す。

流動の起こり得る最高濃度を、直径の等しい理想球体が最疎パッキングをつくった場合の固体の容積分率と仮定すれば、この値は幾何学的に求められており、式 (2) における ϕ_{vc} として 0.52 である⁵⁾。図-5 から求めた ϕ_{vc} の値は上記 0.52 に対比し、ステアリン酸変性炭酸カルシウムについては 0.046 できわめて小さい。そこで粒子表面にビヒクルの厚い層が固定され、その固定層を含めて粒子と考えて ϕ_{vc} が 0.52 をとると仮定すれば、このことは粒子表面にビヒクルのきわめて厚い吸着層を形成していることが想像される。すなわち容積濃度として 4.6%、重量濃度として 13% 付近から吸着層を含んだ粒子同士の接触による相互作用が現われていることになる。一方アビエチン酸変性炭酸カルシウムでは、 ϕ_{vc} の値は 0.20 でかなり大きな値である。すなわち容積濃度として 20%、重量濃度で 42% ぐらいのところであり、ステアリン酸変性炭酸カルシウムに比べて非常に高い濃度までは粒子間の相互作用が顕著に現われていない。しかし、それでも理想球体についての容積濃度 52% に比べるとかなり低い濃度において粒子間の相互作用が起きていることを示している。

このように ϕ_{vc} が小さいのは上述したとおり、粒

子表面にビヒクル成分の部厚い吸着層を形成しているためであって、この吸着層の厚さは表面変性処理炭酸カルシウムの表面性質すなわち表面変性物質によって著しく異なることがわかる。また、オキシステアリン酸変性炭酸カルシウムについては、粒子表面における水酸基の水素結合に基づく粒子間の相互作用を考えるべきで、きわめて低い濃度でそのような粒子間相互作用が現われているであろう。このことは図-5 のオキシステアリン酸変性炭酸カルシウムについてのこの配がきわめて小さいことから明らかである。

2.4.2 表面変性の度合と ϕ_{vc} との関係

アビエチン酸変性炭酸カルシウムは、すでに述べたとおり長油アルキドビヒクル中に分散させた場合、 ϕ_{vc} が大で、他の表面変性炭酸カルシウムに比較してきわめて増粘性の少ない特徴がある。

この特徴は長油アルキド樹脂ビヒクル系のみでなく、短油アルキド樹脂ビヒクル系においても同じであり、そのレオグラムは図-6 に示すとおり粘度が低くニュートニアンに近い。このように分散系の流動性質がニュートニアンに近いことは、分散粒子が比較的球状であり、粒子間の相互作用も小さいからであろうと考えられる。

短油アルキド樹脂溶液中におけるアビエチン酸変性炭酸カルシウムの ϕ_{vc} がその表面変性の度合によってどのように変化するかを調べた。すなわち、アビエチン酸による変性処理度のいろいろ異なった炭酸カルシウムの比重と ϕ_{vc} との関係のプロットすると、図-7 に示すとおり

図-6 表面変性炭酸カルシウム-短油アルキド樹脂溶液分散系のレオグラム

図-7 大豆変性短油アルキド樹脂キシレン溶液 (25% N. V) 中におけるアビエチン酸変性炭酸カルシウムの比重と ϕ_{vc} との関係

りで、初め比重が小さくなるに従って ϕ_{vc} は増大するが、比重 2.55 のところで最大となり、それよりも比重が小さくなって行くと ϕ_{vc} はむしろ小さくなって行く。このことは次のように考えられる。比重が小さくなることは粒子表面に吸着されたアビエチン酸の寄与であるから、比重が小さいほどアビエチン酸による表面変性処理の度合いが進んでいることになる。したがって、表面変性処理がある度合の点で ϕ_{vc} は最大となり、それより処理の度合いが進むと吸着層における分子の配向が変わり、あるいは膨潤のような効果が現われ ϕ_{vc} が小さくなって行くのであろうと考えられる。

2.5 表面変性処理炭酸カルシウム配合アルキド樹脂塗料の粘度

実際の塗料ビヒクルではアルキド樹脂濃度が上述の実験に用いたものよりもはるかに濃厚である。このことは粒子の分散の安定化に役立つポリマー濃度がさらに高いことを意味し、粒子表面の吸着層の厚さや粒子間の相互作用による増粘効果などに影響を及ぼすであろう。また、酸化チタンなどの極性表面をもつ顔料との共存において、相互影響が現われることも考えられる。そこで上記3種の表面変性炭酸カルシウムについて、常乾形長油アルキド樹脂白色塗料に配合し、その粘度に及ぼす影響を調べた。結果を図-8 に示す。

図から明らかなとおり、25% 濃度の大豆変性長油アルキド樹脂ミネラルスピリット溶液中で ϕ_{vc} が最も高かったアビエチン酸変性炭酸カルシウム配合塗料が最も低い粘度を示しており、流動に役立つ自由ビヒクルが多いことを示している。また、 ϕ_{vc} が小さいステアリン酸変性炭酸カルシウム配合塗料は前者に比べ、かなり高い粘度を示している。図-9 はこれら2種の表面変性処理炭酸カルシウムについて塗膜の光沢に及ぼす影響を示したもので、先に考察したように自由ビヒクルの多いアビエチン酸変性炭酸カルシウムを含む塗膜が高い光沢を表わしている。オキシステアリン酸変性炭酸カルシウム配合

図-8 表面変性炭酸カルシウムの添加率と常乾形長油アルキド樹脂白色塗料*の粘度との関係

* Rp (%)	酸化チタン (ルチル)	28.0
	表面変性炭酸カルシウム	変量
	大豆変性長油アルキド樹脂溶液 (70%)	57.5
	ミネラルスピリット	13.8
	ナフテン酸コバルト (8%)	0.13
	ナフテン酸ジルコン (6%)	0.37
	メチルエチルケトオキシム	0.20

図-9 表面変性炭酸カルシウムの添加率と塗膜の光沢との関係

Rp (%)	酸化チタン (ルチル)	28.0
	表面変性炭酸カルシウム	変量
	大豆変性長油アルキド樹脂溶液 (70%)	57.5
	ミネラルスピリット	13.8
	ナフテン酸コバルト (8%)	0.13
	ナフテン酸ジルコン (6%)	0.37
	メチルエチルケトオキシム	0.20

塗料の場合は、3% 添加まではステアリン酸変性炭酸カルシウムの場合とはほぼ同じ程度であるが、3~6% 添加の間に粘度の急上昇点が認められ、著しく高い粘度を示している。この原因として、おそらく表面の水酸基による水素結合によって形成される粒子の三次元鎖状構造が濃厚なビヒクル系においても十分に形成されるためであ

表-3 各種表面変性処理炭酸カルシウムの常乾形長油アルキド樹脂塗料のタルミに及ぼす影響 (KU 70)

炭酸カルシウム	添加率 (%)	タルミの評価*				
		ウェット塗膜の厚さ (μ)				
		75	100	150	200	250
無 添 加	0	×	×	×	×	×
ステアリン酸変性炭酸カルシウム	6	○	△	×	×	×
" "	10	○	○	△	×	×
オキシステアリン酸変性炭酸カルシウム	6	○	○	○	○	△
" "	10	○	○	○	○	○
アビエチン酸変性炭酸カルシウム	10	○	×	×	×	×
" "	20	○	×	×	×	×

* ○：タルミなし △：わずかにタルミあり
×：明らかにタルミあり

ろうと考えられる。そして、3試料とも低濃度アルキド樹脂溶液系での粘度的特徴が高濃度アルキド樹脂溶液系ならびに酸化チタン混合系においてもよく現われている。

表-3 は図-8 に示した塗料について、それぞれうすめ

液で KU 70 にコンシステンシーを調整し、これら3種の表面変性処理炭酸カルシウムのタルミ止め効果を比較した結果である。この結果から明らかなとおり、オキシステアリン酸変性炭酸カルシウムはアルキド樹脂塗料に添加して塗料の低せん断速度下における粘度を高めチキソトロピーを付与する効果が著しく大であり、一般の体質顔料としてよりもむしろ塗料のタルミ止めや顔料の沈降防止など増粘剤としての応用が考えられ、一方、アビエチン酸変性炭酸カルシウムは塗料に多量に混入しても粘度の著しい上昇を伴わず、塗料のコンシステンシーの急変が表われない粘度特性をもっているため、その微粒子性を活用して上塗り塗料の固形分濃度を高める用途などが考えられる。

(昭和 45 年 11 月 色材協会研究発表会において発表)

文 献

- 1) 久保, 水渡, 中川編: 粉体 理論と応用, 132(昭和 37, 丸善)
- 2) 水渡, 荒川, 日化, 75, 596 (昭和 29)
- 3) A. Elbrechter, *Paint and Varnish Production*, 63 (June 1968)
- 4) 森, 乙竹, 化学工学, 20 [9], 488 (1956)
- 5) 川北, 粉体に関する討論会講演要旨集 No. 6, 90 (1968)