テーマ資料

(色材, 57 [8] 447-455. 1984)

顔料の表面活性

福井 寛*

1. はじめに

顔料の表面活性は表面エネルギー、格子欠陥、表面の電子状態などの分子構造、電気的構造、幾何学的構造、結晶構造や比表面積などの粒子特性によって左右される。表-1は鶴田¹⁾によってまとめられた表面化学的現象であるが、きわめて多岐にわたり複雑である。

固体表面の活性としては酸点、塩基点、酸化点、還元点の存在が報告されている。これらの活性の研究は主に触媒分野で詳細に研究されている。顔料表面の活性は触媒に比べその程度が微弱であること、隠蔽力・着色力が強いこと、触媒分野で用いられている測定法が適用出来ない場合がある。

本稿では代表的な測定法の紹介と顔料についての測定例について述べる。

2. 表面活性発現の機構

触媒作用を大別すると固体酸・塩基触媒と酸化還元反応に対する作用にわけられる。金属酸化物の中で酸・塩基触媒として作用するものには典型元素の酸化物が多い。触媒の原子価は安定しており、酸化還元反応に比較して活性点のイメージがより明確である。

固体酸・塩基の発現機構については Thomas 説²⁾がもっとも受け入れられ、これを拡張整備したものに田部説³⁾がある。田部は次の2つの仮定から Brönsted 酸点・Lewis 酸点の発現を説明している。

1) 金属イオンの配位数は単独酸化物中の配位数が保持される。

2) 複合酸化物中すべての酸素原子の配位数は主成分の金属イオンの単独酸化物中の酸素の配位数と等しい。

図-1はこの2つの仮定のもとに、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ につい

てモデル構造を書いたものである。金属イオンの配位数は Si が 4, Ti が 6 であるが、酸素の配位数は TiO_2 が主成分の場合は 3, SiO_2 が主成分の場合は 2 となる。

(a) の場合、Si の結合 1 個あたりの電荷は 1, O の結合 1 個あたりの電荷は $-2/3$ となる。したがって、Si-O 結合 1 個あたり $1/3$ ($=1-2/3$), 4 つの結合では $4/3$ の正電荷が過剰になる。このように、正電荷が過剰になる場合には、電子対受容能力が生じ Lewis 酸として作用する。

(b) の場合も同様に計算すると、 -2 の負電荷が過剰となり、電気的中性を保つためにプロトンが引きつけられ Brönsted 酸点が発現する。このような複合酸化物の酸・塩基発現機構については最近吉田ら⁴⁾の分子軌道法を用いた考察がある。

一方、酸化還元反応は、酸素付加、水素化、脱水素などの酸素あるいは水素原子の移行を伴う反応が多く、遷移元素を含むものが多い。遷移元素は多種の原子価を有し、周囲のふん囲気に応じて変化しやすく、電気的には多く半導体である。この原子価の可変性や電子授受の容易さが触媒作用と深い関係をもっているといわれている。遷移金属酸化物は顔料にも多く用いられているが、これらの多くは半導体に属し、その伝導機構の違いにより n 型半導体と p 型半導体に分類されている。化学量論量より金属イオンがやや過剰であり、伝導帯近くにできる donor 準位が熱励起により伝導帯へ電子を供給することにより伝導が行われるものを n 型半導体、酸素イオン過剰型で充満帯近くにできる acceptor 準位へ充満帯の電子が移行して正孔を生じ、この正孔によって伝導が

〔氏名〕 ふくい ひろし
〔現職〕 資生堂研究所色材研究室
〔趣味〕 歴史、少林寺拳法、バドミントン、テニス
〔経歴〕 昭和49年 広島大学大学院醸酵工学修士課程卒業。同年(株)資生堂に入社。

昭和 59.5.15 受理
Surface Activity of Pigments
Hiroshi Fukui

* (株)資生堂研究所
神奈川県横浜市港北区新羽町 1050 (〒223)

表-1 粉体の表面化学¹⁾

	表面化学に関係する基本的事項		表面化学的諸現象
粒子特性	平均粒度 粒度分布 粒子形状	比表面積 表面エネルギー	光学的性質の基本的問題, 粉体工学的諸現象の基本的問題(流動, 輸送, 充てん, 造粒, 成型, 焼結, 混合, 分級)
粉体の 表面構造	分子構造	化学的官能基, 不均一性, 表面層, 吸着分子, 結合のイオン性, 表面エネルギー, 表面の酸・塩基性	ぬれ, 吸着, 表面の極性, 静電場, ホトケミストリ, 分散性
	電気的構造	電子状態, 表面イオン, 吸着イオン, 界面二重層, 表面エネルギー, 等電点, 表面の酸・塩基性	ぬれ, 吸着, 帯電, 凝集, 分散, 色分け, コロイド安定性
	幾何学的微細構造	平滑度, 細孔度, 結晶粒界, 比表面積, 表面エネルギー	粉体工学的諸現象, 吸着
	結晶構造	格子欠陥, 格子ひずみ, 格子不整, 無定形構造, 表面の極性, 結晶粒界, 静電場, 表面エネルギー, 表面の酸・塩基性	メカノケミストリ, ホトケミストリ, ぬれ, 吸着, 表面反応性

図-1 田部らのモデル³⁾

行われるものをP型半導体という。これらの金属酸化物のCO酸化活性は一般にP型>n型であることが知られている。また、これらの反応の立体化学的なアプローチについては御園生らの総説があり、反応中間体の活性点の結合状態、活性中心付近の空間的原子配列などが述べられている⁵⁾。

3. 酸・塩基性質

すべての固体は多少なりとも酸・塩基性質を有しているといつてよい。この性質の特に強いものが酸・塩基触媒として、クラッキング、重合、縮合、解重合、異性化、不均化、アルキル化、脱水、エステル化などに用いられる。

顔料にも多かれ少なかれ固体酸・塩基としての性質があり、これが顔料の混合系で種々の作用をしている。固体表面の酸性質を完全に表現するには酸強度、酸量および酸の種類(Brønsted酸かLewis酸か)を明らかにしなければならない。

酸強度というのは、酸点が塩基にプロトンを与える能力あるいは塩基から電子対を受取る能力であり、通常

Hammettの酸度関数 H_0 によってあらわされる。

酸量というのは固体表面の酸点の数であり、通常単位重量1g当たりあるいは単位表面積/ m^2 当たりの酸点の数あるいはモル数として表わされる。

固体が H^+ を与える場合はBrønsted酸、電子対を受け取る性質をもつ場合はLewis酸と呼ぶ。

酸塩基性質の測定法として指示薬を用いる方法^{6,7)}、気体吸着法⁸⁾、熱量計法^{9,10)}、IRやUV¹¹⁾を用いる方法など多々あるが、詳細については田部らの成書^{12,13)}を参考にされたい。ここでは代表的な測定法および筆者らの検討した方法について述べる。

a) 指示薬法^{6,7)}

最も良く用いられるのが指示薬を用いる方法である。前に述べたように酸強度はHammettの酸度関数 H_0 によってあらわされる。

$$H_0 = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

ここで[B]および[BH⁺]はそれぞれ電荷をもたない塩基およびその共役酸の濃度である。固体表面がプロトンをもっておらず、電子対を受取る場合(Lewis酸)はLewis酸点をAとすると次式で与えられる。

$$H_0 = pK_a + \log \frac{[B]}{[AB]}$$

したがって H_0 は $[B]/[BH^+] = [B]/[AB] = 1$ のときの pK_a に等しいから、 pK_a の既知の塩基を用いて測定できる。したがって表-2に示す pK_a の知れた種々の酸塩基変換の指示薬を使うことにより酸強度を測定することができる。 pK_a の小さい指示薬を変色させる固体ほどその酸強度は大きい。

表-2 酸強度測定法に使われる指示薬¹³⁾

指 示 薬	塩基性色	酸性色	pK_a	H ₂ SO ₄ 濃度 ^{a)} (%)
Neutral red	黄	赤	+6.8	8×10^{-8}
Methyl red	黄	赤	+4.8	—
Phenylazonaphthylamine	黄	赤	+4.0	5×10^{-5}
<i>p</i> -Dimethylaminoazobenzene (dimethyl yellow, butter yellow)	黄	赤	+3.3	3×10^{-6}
2-Amino-5-azotoluene	黄	赤	+2.0	0.005
Benzeneazodiphenylamine	黄	紫	+1.5	0.02
4-Dimethylaminoazo-1-naphthalene	黄	赤	+1.2	0.03
Crystal violet	青	黄	+0.8	0.1
<i>p</i> -Nitrobenzeneazo-(<i>p</i> -nitro)-diphenylamine	橙	紫	+0.43	—
Dicinnamalacetone	黄	赤	-3.0	48
Benzalacetophenone	無色	黄	-5.6	71
Antraquinone	無色	黄	-8.2	90

a) pK_a 値に相当する H₂SO₄ の重量%表-3 分級タルクのピリジン飽和吸着量と *n*-ブチルアミン滴定法で求めた $pK_a=3.3$ の酸性度¹⁴⁾

No.	S_{V2} (m ² /g)	Saturation value for pyridine adsorption $V_m \times 10^6$ (mol/g)	Acidity at $pK_a=+3.3$ $M \times 10^6$ (mol/g)
a	5.3	4.3	14
b	6.1	5.6	14
c	7.4	7.4	16
d	9.5	13.4	18
e	15.8	19.8	28
f	25.2	46.5	41

図-2 分級タルクの比表面積とピリジン飽和吸着量および *n*-ブチルアミン滴定法による $pK_a=3.3$ の酸性度との関係¹⁴⁾

酸量を求める場合は固体の酸と反応する塩基の量で求められ、種々酸強度における酸量を求めるには表-2に示した種々の pK_a の値をもつ指示薬を用いてアミン滴定をすればよい。この方法では Brönsted 酸点と Lewis 酸点の合計した量が測定される。

指示薬法は酸強度・酸量の両方が測定できるが、微量水分の影響をうけやすく、また有色顔料では色の判別がつかないという欠点をもっている。

なお、塩基性質の測定原理は酸の場合とほぼ同じで、指示薬にフェノールフタレインや 4-ニトロアニリンなどを用い、滴定用の酸としては安息香酸を用いる。

b) ガスクロマトグラフィー法

高田らは *n*-ヘキサン中で顔料に対するピリジンの吸着量をガスクロマトグラフィーを使って測定する方法を提案した¹⁴⁾。この方法で求めたピリジンの飽和吸着量と *n*-ブチルアミン滴定法から求めた酸性度の関係を表-3、図-2 に示した。酸性度およびピリジン飽和吸着量は比表面積に比例し直線的に増加する。また酸性度とピリジン飽和吸着量とは良い対応関係にあり、本法で有色顔料の酸性度が評価できる。ただし、強酸度に関する情報は本法からは得難いと思われる。

c) 赤外分光法

固体酸が Lewis 酸であるか Brönsted 酸であるかを区別する方法として、固体に吸着させたアンモニアやピリジンの吸着状態を赤外分光法により解析する方法がある。

Parry¹⁵⁾ は固体酸に吸着させたピリジンの赤外吸収スペクトルを透過法で測定し、表面と配位結合したピリジンの吸収 (Lewis 酸) とピリジニウムイオン (Brönsted 酸) を区別した。

しかしながら透過法での測定は隠蔽力の高い顔料上の吸着種の検討には適しておらず、筆者らは顔料上の吸着種でも測定できる拡散反射型の FT-IR を用いて検討を行った¹⁶⁾。図-3 は二酸化チタン上のピリジン吸着前後の差スペクトルである。1,605 cm⁻¹ および 1,445 cm⁻¹ に Mathieu ら¹⁷⁾の結果と同様 Lewis 酸点に吸着したピリジン環の吸収がみられた。Parfitt ら¹⁸⁾も同様にルチル表面でのピリジンの吸着を透過型の FT-IR で測定し、ルチル表面には Lewis 酸点が存在するが Brönsted 酸点は検出されないことを報告している。このようにピリジン吸着の赤外吸収スペクトルによる測定は、Lewis 酸と Brönsted 酸を区別するのに今のところ最も信頼できる方法であり、その定量化についても検討されている¹⁹⁾。

従来の透過法では顔料上での吸着種の評価が困難であ

図-3 二酸化チタン表面上でのピリジンの差スペクトル
吸着温度: 100°C
(ピリジン吸着後)-(ピリジン吸着前)

るが、拡散反射型では試料皿に顔料を充てんするだけで良く、今後ますます利用されるものと思われる。

d) 指示反応法

酸点の強度や種類は転化率や生成物の分布などに影響する。たとえばオレフィンに弱い酸では反応しないが、中程度の酸では重合し、強い酸ではクラッキングする。反応物質を適当に選べば酸量、酸強度、酸の種類について多くの情報が得られる。

この方法は間接的なものではあるが、酸塩基量のあまり多くない顔料などの評価には適していると思われる。酸量の尺度としては1-ブテン→2-ブテンの異性化反応やIPAの脱水反応が便利である。アルコールの脱水・脱水素反応は固体の酸性・塩基性により選択的に起こり²⁰⁾²¹⁾²²⁾、たとえば相らはIPAは酸点でプロピレンに、また酸点と塩基点でアセトンに変化するとして触媒の酸-塩基性の評価を提案している^{23,24)}。

筆者らはマイクロリアクター（パルス反応装置）を用いて顔料によるIPAの分解挙動を検討した²⁵⁾。パルス反応装置はEmmett²⁶⁾らによって炭化水素のクラッキングおよび重合の解析に用いられ、その後村上^{27,28)}によって触媒反応機構の解明に用いられている装置である。この装置は反応炉とガスクロマトグラフから成っているもので迅速・簡便に活性が測定できるという特長を有しており、顔料の活性を検討するには適していると思われる。

IPAが酸点・塩基点でどのような作用を受けているのかを検討するために酸点はピリジンで塩基点は酢酸で封鎖してその後のIPAの分解挙動を測定した。その結果、図-4の反応機構でプロピレンおよびアセトンが生成することを確認した。機構が明確となればIPAからプロピレンができるかアセトンができるかによって大ま

図-4 顔料表面上でのIPA分解機構

図-5 炭酸カルシウム処理カオリンによる脱水反応のArrheniusプロット

—○— Control —△— 25 μeq/g
—▲— 50 μeq/g —●— 100 μeq/g
—○— 200 μeq/g

かに酸点・塩基点を評価することができる。結果を表-4に示した。

この中で固体酸を示しプロピレンのみを生成するカオリンおよびタルクにアルカリ金属炭酸塩を添加し、その脱水反応を検討したところ一次反応でありBassettの式でこの反応を解析できることがわかった³⁰⁾。

図-5に炭酸カルシウムを添加したカオリンのIPA脱水

表-4 各種顔料の IPA 分解挙動

Pigments	Specific surface area (m ² /g)	Conversion (mol%)	
		to propylene	to acetone
Extender pigments			
Talc A	25.5	11.9	n.d.
Talc B	3.4	3.7	n.d.
Talc C	3.3	28.5	n.d.
Treated talc C	3.1	n.d.	n.d.
Kaolinite A	13.0	99.5	n.d.
Kaolinite B	11.0	99.3	n.d.
Mica A	7.7	tr.	n.d.
Mica B	8.6	tr.	n.d.
Barium sulfate	2.6	n.d.	n.d.
Calcium carbonate	2.2	n.d.	n.d.
White hiding pigment			
Zinc oxide A	4.0	0.9	32.1
Zinc oxide B	5.0	2.7	37.0
Black pigment			
Black iron oxide	5.7	27.0	33.4
Carbon black	267.0	5.7	n.d.
Lower oxide of titanium	2.6	n.d.	n.d.
Red pigment			
Red iron oxide	15.4	3.8	20.9
Blue pigment			
Ultramarine blue	9.1	2.7	n.d.
Cobalt blue	18.5	1.0	n.d.
Green pigment			
Hydrated chromium oxide	80.0	5.2	17.9
Cobalt titanium oxide	3.5	n.d.	n.d.
Nacreous pigment			
Titanium coated mica	8.1	5.7	n.d.

Reaction temperature : 280°C Pigment : 0.2g Pulse size : 3 μ l

反応の Arrhenius プロットを示した。炭酸カリウムの各添加量共良い直線関係があり、その添加量の多いほど反応が進行しないことがわかる。

Arrhenius プロットから見掛けの活性化エネルギーと頻度因子を算出し、その関係を図-6 に示した。この図でわかるように活性化エネルギーと頻度因子には補償効果があり、酸点の強度が Boltzmann 分布していて、アルカリ金属は強い活性点から封鎖していくことがわかった。また、同様の実験からアルカリ金属のイオン半径の大きいほど活性を減少させる傾向があった。

以上のように指示反応法は反応物質を適当に選べば多くの情報が短時間に得られるが、パルス反応装置を用いた場合は顔料が実際使用される温度より高くなり、室温での活性と差のある場合が考えられる。

図-6 カオリンの IPA 脱水反応に及ぼすアルカリ金属の効果
 —●— Na-Kaolinite
 —●— Li-Kaolinite
 —○— K-Kaolinite

4. 酸化還元性質

金属酸化物の酸化反応 (H_2 , CO , CH_4 , C_3H_6 などの酸化反応) に対する活性は、酸化物の酸素原子当たりの生成熱 ΔH_0 と関係がある。 ΔH_0 の小さな酸化物ほど金属と酸素の結合が弱いので触媒表面の活性酸素は反応しやすく活性が高いが、 ΔH_0 の極端に小さい Ag_2O などでは活性酸素の補給が困難となるため逆に活性が低下する。金属酸化物は酸素を与えたり水素をとったりする酸化作用のほか反応物から電子を1個とって反応物を酸化する作用を示すものもある。酸化還元性質の測定にも指示反応法のような方法が考えられるが本稿ではスペクトルを用いる方法と示差熱分析を利用する方法について述べる。

a) 電子スピン共鳴および吸収スペクトル法

$SiO_2-Al_2O_3$ は p-フェニレンジアミン³¹⁾、アンスラセン³²⁾やベリレン³³⁾から電子をとり、それらのカチオンラジカルを生成する。これらのカチオンラジカルを電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルおよび吸収スペクトルで測定して酸化点を求める。

一方、還元点についてはテトラシアノエチレンやニトロベンゼンを吸着させると、そのアニオンラジカルを生成するため同様の方法で測定出来る³⁴⁾。

b) 酸素ガスフロー DTA 法

筆者らは顔料のヒマシ油酸化能について酸素ガスフロー DTA で検討し、顔料によるヒマシ油の酸化劣化から顔料の酸化能を評価した³⁵⁾。油脂のみの酸化劣化測定には通常 AOM (Active Oxygen Method) が使用できるが、油脂の酸化系に顔料が入ると過酸化物の測定が困難となる。熱測定は油脂劣化の評価法として Cross³⁶⁾ らによって試みられた方法であるが、油脂そのものの評価法としては余り一般的なものではない。しかし、指示薬を用いる必要がなく顔料が添加された油脂の系では有用であると思われる。

測定方法を次に述べる。ヒマシ油に顔料を添加した試料 20 mg を酸素気流中 (10 ml/min) に設置し、昇温して一定時間に保ち TG-DTA を測定する。一定時間後に図-7 のように発熱ピークがあらわれるが、これは窒素気流中ではあらわれないことからヒマシ油の酸化によるものと考えられる。一定温度になってから発熱ピークが出現するまでの時間 (Break time) を測定し、AOM による過酸化物価が 100 を越える時間との関係を図-8 に示した。AOM と DTA 法との間にはよい相関があり、DTA を用いてヒマシ油の酸化劣化が評価できることがわかった。

図-7 5% の赤色酸化鉄を含むヒマシ油の 157°C における TG および DTA 曲線

Sample size : 20 mg

O₂ : 10 ml/min

図-8 DTA 法と AOM との相関関係

図-9 赤色酸化鉄を含むヒマシ油のブレイクタイムと $1/T$ との関係

この DTA による方法で赤色酸化鉄のヒマシ油酸化挙動を測定した結果を図-9 に示した。酸化鉄は経験的に油脂を劣化させることが知られており、ヒマシ油に赤色酸

表-5 顔料添加ヒマシ油のブレイクタイムと顔料の IPA 分解挙動

Pigments	S.S.A. (m ² /g)	Break time of* castor oil (min)	Decomposition of IPA	
			Propylene(%)	Acetone(%)
Hydrated chromium oxide	80.0	0.1	5.2	17.9
Red iron oxide	15.4	1.8	3.8	20.9
Yellow iron oxide	19.9	2.1	—	—
Black iron oxide	5.7	2.3	27.0	33.4
Prussian Blue	30.3	2.4	—	—
Manganese violet	—	5.8	0	0
Zinc oxide	4.0	17.6	0.9	32.1
(None)	—	26.6	—	—
Kaolinite	11.8	27.9	99.5	0
Mica	7.7	29.7	0	0
Ultramarine	9.1	33.0	2.7	0
Silica	200.2	40.0	0	0
Talc	11.3	54.0	8.8	0
Titanium dioxide A	55.8	132.3	68.4	0
Titanium dioxide B	14.9	158.5	33.8	trace

* Reaction temperature : 170°C Pigment : 20%

** Reaction temperature : 280°C Pigment : 0.2g

Pulse size : 3 μ l

化鉄を5%, 10%, 20%, 添加した時の各温度での Break time は赤色酸化鉄の添加量が増加するにつれて短くなり, 酸化されやすくなっていることがわかる。各種顔料を 20% 添加した時の 170°C における Break time と IPA の分解挙動を表-5 にまとめた。Break time を短くするものは含水酸化クロムや酸化鉄など遷移元素を含むものであり, 特に鉄を含む顔料は Break time が 1.8 ~ 2.4 分と非常に似た値を示し, ヒマシ油の酸化には $\text{Cr} > \text{Fe} > \text{Mn}$ の順で酸化促進効果が認められた。

油脂および脂肪酸の自動酸化に対する金属の影響については古くから研究されており, Morris ら³⁷⁾はラードに鉄が ppm 単位で含まれていると酸化が促進されることを, また Evans ら³⁸⁾は大豆油でも同様に鉄やクロムで酸化が促進されることを報告している。筆者らはさらに酸化能の強いと思われる含水酸化クロムの炭化水素系オイルに及ぼす影響を検討した³⁹⁾。流動パラフィンに含水酸化クロムを 10% 添加し, 酸素を流しながら (60ml/min) 130°C で 2 時間加熱した。試料から発生する異臭成分を捕集し, 酸性成分と中性成分に分離して GC および GC-MS 分析を行った。結果を図-10 に示した。図でわかるように炭化水素系オイルが顔料の酸化能により分解し低級の酸を発生している。酸以外に同時に低級炭化水素, アルデヒド, ケトン類も GC-MS により同定されており顔料による油脂の劣化は複雑である。

能はなかったり逆に抑制しているものもある。ただし、IPA からアセトンを生じる顔料の多くは酸化能を有しているものが多く、IPA からのアセトン生成は1種の酸化とも考えられるが、酸化におよぼす塩基点の役割は明確でない。

5. 顔料の表面活性の影響

顔料は単純系で用いられることが少なく、多くの場合はプラスチック、油脂、香料、薬剤などと共に用いられる。そのため顔料の表面活性の低いものほど経時安定性が良いという傾向があり、同じ黒色顔料でも黒色酸化鉄よりカーボンブラックの方が活性が低く、さらに最近化粧用品に鈴木ら⁴⁰⁾が開発した低次酸化チタンの方が活性がないが、このような顔料の選択が経時安定性に重要な役割を果たしていると思われる。顔料の表面活性を測定してその活性の低いものから使用していくという以外に積極的に活性を封鎖することも試みられている。

タルクは芳香化粧用品によく用いられるが、タルクの表面活性により賦香した香料が劣化することが多かった。このタルクの酸点を封鎖し、キレート剤で金属イオンを封鎖した後さらに酸化防止剤を添加して処理した処理タルク⁴¹⁾は香料安定性が非常に高く香料を劣化させない。この処理タルクの IPA 脱水反応活性は未処理のものとは比べて著しく小さくなっている。

同様にパルス反応装置で香料成分の1つであるリナロールの分解挙動を測定した⁴²⁾。結果を図-11に示した。各顔料によってリナロールの分解物は異なり群青などにくらべるとタルクの方が分解物の種類が多いことがわかる。これらの分解物はリナロールが脱水し異性化したミルセン、cis-オシメン、trans-オシメンや環化したリモネン、ターピノレンである。こうした分解物が香料の変臭に結びついていると考えられるが、未処理タルクと比較すると処理タルクは分解活性が著しく低下し、香料安定性が良いという官能評価と一致した。

このように顔料の表面活性がネガティブな効果を与える場合もあるが、これをよく利用すればポジティブな効果も期待できる。

Sorensen は顔料の酸塩基と分散媒の酸塩基の相互作用によって塗料・インキにおける顔料の着色力、光沢、透明性などの特性を説明することを試みている⁴³⁾。そして、酸性の顔料には酸塩基性の樹脂を、また塩基性の顔料には酸性の樹脂を使用すれば顔料と樹脂の親和性が良くなり、安定した分散性が得られると報告した。また、金属酸化物の活性点にアルコールを反応させて表面改質を行う方法が宇津木により広範囲に検討されている^{44,45)}。

図-11 顔料によるリナロール分解挙動

温度：178°C，顔料：10 mg，リナロール：0.3 μ l

このような金属酸化物のアルコキシ基にさらに種々の反応を行い、機能性のある新しい金属酸化物を開発する試みもなされており、たとえば伊藤らはアルコキシ基を有機色素類の構造に誘導し金属酸化物を核とする有機顔料を得ている^{46,47)}。

6. おわりに

顔料の表面活性について測定法を中心に述べたが、今後も顔料の表面活性が顔料を含む様々な混合系での相互作用のチェックや商品の経時に対する品質劣化の評価に用いられることが多くなると考えられる。たとえば、最近微粒子顔料の開発が活発に行われており、種々の性質が注目されているが、微粒子化に伴ない表面活性が増大することが予想され、使用に際しては活性の種類・強さ・量の情報がより重要性を増すであろう。また、最近表面分析が進歩してきており、顔料表面の活性点の構造などもより今後明確になってくるものと思われる。

本稿では表面処理についてほとんどふれなかったが、これはきわめて重要な問題であり、特に活性点を利用した処理法については今後の展開が期待できる。

文 献

- 1) 鶴田栄一: 洗浄設計, '83 Spring p.2~16
- 2) C. L. Thomas: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2564 (1949)
- 3) K. Tanabe et al.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1064 (1974)
- 4) 吉田郷弘, 川上博史: 表面, **21**, 737 (1983)
- 5) 御園生 誠, 奥原敏生: 有機合成化学, **38**, 47 (1980)
- 6) H. A. Benesi: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5490 (1956)
- 7) C. Walling: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1164 (1950)
- 8) A. N. Webb: *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 261 (1957)
- 9) R. L. Richardson, S. W. Benson: *J. Phys. Chem.*, **61**, 405 (1957)
- 10) A. C. Zettlemoyer, J. J. Chessick: *J. Phys. Chem.*, **64**, 1131 (1960)
- 11) 荒井弘通, 米田幸夫: 触媒, **6**, 276 (1964)
- 12) K. Tanabe: "Solid Acids and Bases" Kodan-sha, Tokyo, Academic Press, New York London (1970)
- 13) 田部浩三, 竹下常一: "酸塩基触媒", 産業図書 (1966)
- 14) 高田 晋, 福島正二, 田中宗男: 色材, **52**, 306 (1979)
- 15) E. P. Parry: *J. Catal.*, **2**, 371 (1963)
- 16) 福井 寛, 田中宗男, 藤山喜雄: 1983年度色材研究発表会要旨集
- 17) M. Primet, P. Pichat, M-V. Mathieu: *J. Phys. Chem.*, **75**, 1221 (1971)
- 18) G. D. Parfitt, J. Ramsbotham, C. H. Rochester: *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 1500 (1971)
- 19) T. R. Hughes, H. M. White: *J. Phys. Chem.*, **71**, 2192 (1967)
- 20) K. Tanaka, K. Tamaru: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **37**, 1862 (1964)
- 21) T. Yamaguchi, K. Tanabe: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 424 (1974)
- 22) H. Niiyama, E. Echigoya: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1739 (1971)
- 23) M. Ai: *J. Catal.*, **40**, 327 (1975)
- 24) M. Ai, T. Ikawa: *J. Catal.*, **40**, 203 (1975)
- 25) 福井 寛, 斎藤力, 田中宗男: 色材, **55**, 864 (1982)
- 26) R. J. Kokes, H. Tobin, Jr., P. H. Emmett: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5860 (1955)
- 27) 村上雄一: 日化, **1977**, 1587
- 28) T. Hattori, Y. Murakami: *J. Catal.*, **10**, 114 (1968)
- 29) D. W. Bassett, H. W. Habgood: *J. Phys. Chem.*, **64**, 769 (1960)
- 30) 福井 寛, 田中宗男: 色材, **56**, 765 (1983)
- 31) M. Okuda, T. Tachibana: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **33**, 863 (1960)
- 32) 広田鋼蔵, 桑田敬治: 触媒, **4**, 344 (1962)
- 33) W. Ij. Aalbersberg, J. Gaaf, E. L. Mackor: *J. Chem. Soc.*, 905 (1961)
- 34) T. Iizuka, H. Hattori, Y. Ohno, J. Sohma, K. Tanabe: *J. Catal.*, **22**, 130 (1971)
- 35) 福井 寛, 斎藤 力, 田中宗男: 色材, **56**, 349 (1983)
- 36) C. K. Cross: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **47**, 229 (1970)
- 37) S. G. Morris et al.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **27**, 105 (1950)
- 38) C. D. Evans et al.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **28**, 68 (1951)
- 39) 曾山美和, 中村 淳, 福井 寛, 田中宗男: 1983年色材研究発表会要旨集
- 40) F. Suzuki, S. Fukushima, T. Mitsui, S. Ohta: *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **29**, 59 (1978)
- 41) U. S. P., **4,128,630** (1978)
- 42) 福井 寛, 難波隆二郎, 藤山喜雄: 第 52 回触媒討論会予稿集, p.208 (1983)
- 43) P. Sorensen: *J. Paint Technol.*, **47**, No.602, 31 (1975)
- 44) 宇津木 弘: 表面, **11**, 591 (1973)
- 45) 宇津木 弘: 表面, **11**, 654 (1973)
- 46) M. Suzuki, S. Ito, T. Kuwahara: *Chem. Lett.* **1981**, 1785
- 47) 鈴木 充, 伊藤征司郎, 桑原利秀: 色材, **56**, 73 (1983)