顔料表面と液体の関わりあい

江 角 邦 男*

1. はじめに

安定した顔料分散を得ることは、塗料、インク、薬品、化粧品などの分野で重要な課題である。一般に、顔料の溶液中への分散は空気界面の顔料から顔料・分散媒界面へのぬれの問題、機械エネルギーによる凝集した顔料粒子の一次粒子化、そして要求される状態での顔料の分散安定性の3つの工程から成る。このように、実際の分散系は複雑であるが、基本的には、顔料表面と溶剤との界面での相互作用が重要な因子となっていることは疑う余地がない。そこで、それらの相互作用を理解するために顔料の表面自由エネルギーの求め方について述べ、さらに、顔料表面と溶剤との界面自由エネルギー¹⁾の大きさの評価方法について記述する。また、最近、注目されている固液界面での酸塩基理論およびその応用例について述べることにする。

2. 顔料の表面自由エネルギーの評価法

2.1 湿潤熱法

湿潤熱は顔料試料を気相中から液相中に浸せきする際のエンタルピー変化であり、顔料表面の消失と同時に顔料と液体の界面が生成するから

$$H_{im} = H_{SL} - H_S \quad (1)$$

(H はエンタルピー、添字 S , L はそれぞれ顔料、液体を表わす)と表わすことができる。

飽和炭化水素液体への顔料の湿潤熱の測定により、顔料表面自由エネルギーの分散力成分についての知見が得られ、また極性液体への湿潤熱からは、顔料表面の電場の強さを求めることができる。すなわち、液体分子と顔料表面との相互作用エネルギーは液体の表面エンタルピー

を H_L とすると ($H_{im} - H_L$) となり、次のように表わすことができる²⁾。

$$H_{im} - H_L = H_d + E_\mu + E_a \quad (2)$$

ここで E はエネルギーで、 E_d は分散力項である。また、

$$E_\mu = -\mu F \quad (3)$$

と表わせ、表面電場 F による双極子能率 μ の液体分子の配列によるエネルギー変化である。また、誘起双極子能率 α_1 による項 E_a は

$$E_a = -\alpha_1 F^2 / 2 \quad (4)$$

と表わせる。Zettlemoyer²⁾ らは TiO_2 (ルチル) の各種液体との相互作用エネルギーは μ に対してほぼ直線になり (図-1)、その表面電場 F として 2.7×10^5 esu/cm² という値を得た。

Fowkes³⁾ は湿潤熱と表面自由エネルギーの分散力成分である r_s^d との関係式を次のように表わした。

$$H_{im}^d = r_L - 2\sqrt{r_s^d r_L^d} - T[d r_L / dT - 2\sqrt{r_L^d} d\sqrt{r_s^d} / dT - 2\sqrt{r_s^d} d\sqrt{r_L^d} / dT] \quad (5)$$

ここで、炭化水素液体を用いて測定すれば、 $r_L = r_L^d$ 、 $d r_L / dT$ は測定でき、 $d\sqrt{r_L^d} / dT$ と $d\sqrt{r_s^d} / dT$ は r が密度の 8/3 乗に比例することから、湿潤熱から顔料の表面自由エネルギーの r_s^d を求めることができる。

2.2 接触角法

図-2 に示すように、顔料粉末を成型し、その平滑な表面にある液体の一滴を置くと、接触角 θ を示して平衡となる。その平衡状態は、

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta; \gamma_{SV} = \gamma_S - \pi_e \quad (6)$$

昭和 59. 3. 27 受理

Relationship Between Surface of Pigments and Liquids

Kunio ESUMI

* 東京理科大学理学部応用化学科

東京都新宿区神楽坂 1-3 (〒162)

〔氏名〕 えすみ くにお

〔現職〕 東京理科大学理学部 助手

〔趣味〕 映画鑑賞 〔経歴〕 昭和53

年東京理科大学博士課程修了、53年

から3年間 Lehigh 大学の研究員を

経て、現在に至る。

Fig. 1. Polar and dispersion force components of the net interaction energy as a function of dipole moment of various polar molecules on rutile: ●, experimental; ▲, E_μ ; ○, $E_d + E_a$.

と表わせる。ここで、 γ_s : 真空中での顔料の表面自由エネルギー、 γ_{sv} : 顔料-液体蒸気界面自由エネルギー、 γ_{sl} : 顔料-液体界面自由エネルギー、 γ_{lv} : 液体の表面自由エネルギー、 π_e : 液体から顔料表面への蒸気吸着による表面自由エネルギーの変化である。 π_e は比較的非極性系で無視でき、 $\pi_e \approx 0$ と考えられる。その結果、(6)式は次のように書ける。

$$\gamma_s - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (7)$$

この式を用いて、数種類の液体の接触角測定から有機顔料の表面自由エネルギーを求めた値⁴⁾と液体の表面自由エネルギーの値⁵⁾をそれぞれ表-1、-2に示す。この表-1

Fig. 2. Schematic representation of the contact angle formed by a liquid drop on a solid surface and of the resolution of the forces involved at the triple boundary line.

Table 2. Surface free energies of some liquids (25°C)

Liquid	Surface Free Energy (ergs/cm ²)		
	r_1^d	r_1^p	r
Water	23.2	48.8	72.0
Glycerol	32.0	31.7	63.7
Formaldehyde	32.3	26.0	58.3
Ethyleneglycol	33.4	15.5	48.9
1,3-Butanediol	32.5	6.6	39.1
Methylene iodide	50.4	0	50.4

から明らかなように、接触角測定から得られる表面自由エネルギー値は比較的小さく、有機顔料の場合に最適である。しかし、一般に高い表面自由エネルギーを示す無機顔料の場合には、通常の液体はぬれ広がってしまうために接触角法は適用できない。

2.3 吸着量からの評価

無機顔料の表面自由エネルギーを求める方法のひとつとして、無機顔料への液体蒸気の吸着測定がある。すなわち、吸着による表面圧 π_e の変化は、

$$\pi_e = \gamma_s - (\gamma_l + \gamma_{sl}) \quad (8)$$

Table 1. Contact angles, surface free energies of some organic pigments

Pigment Type	Contact angle (deg)		Surface Free Energy (ergs/cm ²)		
	Water	Methylene iodide	r_s^d	r_s^p	r
Indanthrone	40.0	22.5	33.2	30.0	63.2
β -Oxynaphthoic acid derivative containing manganese	55.0	41.0	27.8	24.1	51.9
Thioindigoid red	65.0	24.0	35.1	16.3	51.4
Isoindolinone	69.0	34.0	32.2	15.0	47.2
γ -Quinacridone	70.5	25.0	35.7	13.4	49.1
Toluidine red	73.0	5.0	39.7	13.3	53.0
Metal-free phthalocyanine	70.0	0	40.1	12.7	52.8
Chlorinated Copper-phthalocyanine	87.0	36.0	35.8	6.2	42.0
Copper-phthalocyanine	83.0	23.0	40.0	6.9	46.9

r_s^d dispersion part; r_s^p polar part

Table 3. Calculation of r_s^d from adsorption measurement (adsorbate : heptane, 25 °C)

Solid	π_e (ergs/cm ²)	r_s^d
Fe ₂ O ₃	54	107
TiO ₂ (anatase)	46, 38	92, 76
SiO ₂	39	78
SnO ₂	54	111
BaSO ₄	38	76

と書ける。ここで、固液界面の分散力に幾何平均則を適用すれば、

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (9)$$

となり、

$$\pi_e = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\gamma_L \quad (10)$$

となるから、

$$\gamma_S^d = (\pi_e + 2\gamma_L)^2 / 4\gamma_L^d \quad (11)$$

また、 π_e は蒸気相からの吸着量を測定すれば、Gibbsの吸着式により求まる。このようにして得られた種々の顔料の π_e , γ_S^d の値³⁾を表-3に与える。

2.4 浸透速度法

顔料粉末層中を液体が浸透する速度 v は Washburn⁶⁾により次式で表わされる。

$$v = dh/dt = r^2/8\eta h(2\gamma_{LV} \cos \theta / r - \Delta\rho gh) \quad (12)$$

ここで、 h は t 時間後に液体が浸透した顔料粉末層中の距離、 r は粉末層中における粒子が形成する毛細管の平均半径、 η は液体の粘度、 $\Delta\rho$ は液体と固まりの媒体と

Fig. 3. At the interface between phases 1 and 2 the resultant force field is made up of components arising from bulk attractive forces in each phase and from the forces operating across the interface itself.

の密度の差である。(12) 式を $\Delta\rho gh=0$ で、 $t=0$ のとき $h=0$ の境界条件のもとで積分すると、

$$h^2 = r\gamma_{LV} \cos \theta \cdot t / 2\eta \quad (13)$$

となる。したがって h^2 と t との関係を実験的に測定すれば $r\gamma_{LV} \cos \theta$ が求められ、顔料の表面自由エネルギーを算出することができる。表-4 には浸透速度法により得られた顔料の表面特性値⁷⁾を示しておく。

3. 二相間の界面自由エネルギーの評価

いままでは、顔料の表面自由エネルギーの求め方について述べてきたが、実際、顔料が溶剤中に加えられた時、その固液界面自由エネルギーがどのようになるかは

Table 4. Surface characterization of some pigments

Pigment	Liquid	r_{LV} (ergs/cm ²)	$\cos \theta$	r_c (ergs/cm ²)
RGMC anatase titanium dioxide	Water	72.0	0.007	42.9
	Formamide	58.4	0.079	
	Methylene iodide	51.1	0.773	
	Aniline	43.1	1.00	
Calcium carbonate	Water	72.0	0.24	25.1
	Methylene iodide	51.1	0.47	
	Aniline	43.1	0.35	
	Benzyl alcohol	39.0	0.41	
Red iron oxide	Water	72.0	0.28	28.0
	Formamide	58.4	0.26	
	Methylene iodide	51.1	0.40	
	Aniline	43.1	0.45	
	Benzyl alcohol	39.0	0.35	
Carbon black	Water	72.0	0.073	40.0
	Methylene iodide	51.1	0.696	
	Benzyl alcohol	39.0	1.00	

r_c , critical surface tension

非常に重要な点である。

二相間の界面自由エネルギー γ_{12} (図-3 に示されている) は次式で与えられる。

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\phi^d - 2\phi^p \quad (14)$$

ここで、 ϕ^d と ϕ^p はそれぞれ分散力と極性に寄与する項である。固体または液体の表面自由エネルギーが分散力および極性成分から成り立っているとすると、

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (15)$$

と書ける。さらに、(14) 式の ϕ^d を決めるために、Fowkes⁹⁾ は幾何平均の表面自由エネルギー式を提案した。すなわち、

$$2\phi^d = \sqrt{2\gamma_1^d\gamma_2^d} \quad (16)$$

と表わした。また、Owens, Wendt⁸⁾, Kaelble⁹⁾ は Fowkes の式をさらに拡張して ϕ^p を次式に示すようにした。

$$2\phi^p = \sqrt{2\gamma_1^p\gamma_2^p} \quad (17)$$

さらに、Wu¹⁰⁾ は調和平均の式を提案し、次のように表わした。

$$\begin{aligned} \phi^d &= 2\gamma_1^d\gamma_2^d/(\gamma_1^d + \gamma_2^d); \\ \phi^p &= 2\gamma_1^p\gamma_2^p/(\gamma_1^p + \gamma_2^p) \end{aligned} \quad (18)$$

ここで、(16)~(18) 式をそれぞれ (14) 式に代入すると、

$$\begin{aligned} \gamma_{12} &= \gamma_1 + \gamma_2 - (4\gamma_1^d\gamma_2^d)/(\gamma_1^d + \gamma_2^d) \\ &\quad - (4\gamma_1^p\gamma_2^p)/(\gamma_1^p + \gamma_2^p) \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{12} &= \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d\gamma_2^d} \\ &\quad - (4\gamma_1^p\gamma_2^p)/(\gamma_1^p + \gamma_2^p) \end{aligned} \quad (20)$$

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d\gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p\gamma_2^p} \quad (21)$$

が得られる。(19) 式は有機溶剤、高分子、水などに、また (20) 式は水銀、ガラス、金属酸化物、グラファイトなどの高いエネルギーについてのよい近似といわれているが¹⁰⁾、3つの式においてそれほど大きな違いはない。

そこで、顔料表面と溶剤との界面自由エネルギーの大きさを評価するわけだが、そのまえに、二相間の界面自由エネルギーの大小について少し議論しよう。かりに、この界面自由エネルギーが非常に大きい場合には、界面は不安定で親和性が小さいと考えられる。逆に界面自由エネルギーが小さい場合、その極端な場合に、界面自由エネルギーがゼロとなるときは界面が形成されないでお互いに混ざり合うことになる。これは親和性が大きいことを意味する。

ここで、数種類の有機顔料表面と液体 (水、*n*-オクタン) との界面自由エネルギーを (21) 式を用いて算出し、その結果を表-5 に示す。このように、顔料表面の

Table 5. Interfacial free energies between pigments and liquids

Pigment	Interfacial Free Energies (ergs/cm ²)	
	γ_{SL} with water	γ_{SL} with <i>n</i> -octane
Copper-phthalocyanine	22	10
γ -Quinacridone	13	15
Indanthrone	3	31

Table 6. Surface free energies of some polymers

Polymer	Surface Free Energy (ergs/cm ²)	
	γ_s^d	γ_s^p
Polystyrene	40	2.1
Polyvinylchloride	40	2.4
Polyethylene-terephthalate	43	5.8
Nylon 6,6	47	7.3

γ_s^d , γ_s^p と液体の γ_L^d , γ_L^p からその界面自由エネルギーが求められ、二相の界面での相互作用の大小を評価することができよう。

また、顔料表面とポリマーとの界面での相互作用の評価にも拡張することができよう。ポリマーの表面自由エネルギーに関しては、Zisman¹¹⁾ による臨界表面張力 (critical surface tension) に始まり、ポリマー表面の γ_s^d , γ_s^p の値も求められてきた。数種類のポリマー表面の γ_s^d , γ_s^p 値¹²⁾を表-6 に与える。たとえば、銅フタロシアニンとポリテフタレイトとの界面自由エネルギーは (21) 式を用いて、

$$\begin{aligned} \gamma_{SL} &= 46.9 + 48.8 - 2\sqrt{40 \times 43} - 2\sqrt{5.8 \times 6.9} \\ &= 0.1 \text{ (ergs/cm}^2\text{)} \end{aligned}$$

となり、非常に小さい値から親和性が大きいことが考えられる。このように複合材料中などでのポリマーと顔料表面との相互作用の評価にも適用できよう。

4. 二相間の酸塩基相互作用

3項においては、 $\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p$ という仮定のもとで展開してきたが、さらに Fowkes¹³⁾ は、

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^{ab} \quad (22)$$

という式を提唱した。ここで、 γ_i^{ab} は酸塩基相互作用による表面自由エネルギーである。この酸塩基理論は Lewis¹⁴⁾ により塩基は電子供与体で、酸は電子受容体で、いろいろな化合物の塩基性、酸性が議論された。また、電子受容体物質の顔料表面への吸着により顔料の電子供与性¹⁵⁾なども調べられてきた。Pearson¹⁶⁾, Jensen¹⁷⁾

Table 7. E and C parameter for some acids and bases and H values for acid-base pairs

Acid	E_A	C_A	Base	E_B	C_B
Iodine	1.00	1.00	Pyridine	1.17	6.40
Phenol	4.33	0.442	Ethyl acetate	0.975	1.74
<i>t</i> -Butanol	2.04	0.300	Benzene	0.486	0.707
Chloroform	3.31	0.150	Diethyl sulfide	0.339	7.40

Acid-Base Pair	$-\Delta H^{AB}(\text{calc})$	$-\Delta H^{AB}(\text{exp})$
Iodine		
-pyridine	7.6 Kcal/mole	7.8
-ethyl acetate	2.7	2.8
-benzene	1.2	1.3
-diethyl sulfide	7.8	7.8
Phenol		
-pyridine	7.9	8.0
-ethyl acetate	5.0	4.8
-benzene	2.4	---
-diethyl sulfide	4.8	4.6
<i>t</i> -Butanol		
-pyridine	4.3	4.3
-ethyl acetate	2.5	---
-benzene	1.2	---
-diethyl sulfide	2.9	---
Chloroform		
-pyridine	4.9	4.9
-ethyl acetate	3.5	3.8
-benzene	1.7	2.0
-diethyl sulfide	2.2	---

らは酸塩基の強度の目安として電子受容・供与の強度と受容体・供与体の分極率の2つの因子を考えている。さらに, Drago¹⁸⁾ らは水素結合をルイス酸塩基相互作用として取り扱い, (23) 式に示すように酸塩基相互作用のエンタルピー ΔH^{ab} を塩基性物質の2つの定数 (E_B , C_B) と酸性物質の2つの定数 (E_A , C_A) とにより導いた。

$$-\Delta H^{ab} = C_A C_B + E_A E_B \quad (23)$$

一般に, (23) 式は ΔH^{ab} を ± 0.2 kcal/mole の精度¹⁸⁾ で予測することができる。表-7 に種々の化合物の酸塩基の定数と ΔH^{ab} の実験値と計算値を与える。

さらに (23) 式を Fowkes は拡張し, 固体と液体の界面自由エネルギー¹⁹⁾を

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + f(C_A C_B + E_A E_B) \\ \times (\text{単位面積当たりの酸塩基対のモル数}) \quad (24)$$

Fig. 4. Langmuir adsorption isotherms for nitrogen, oxygen, and sulfur bases adsorbing from cyclohexane onto iron oxide powders. The circles shown for pyridine are reduced to half of the observed surface concentration in order to fit them with the others.**Table 8.** Determination of C_A and E_A for Fe_3O_4

Base	C_B	E_B	$-\Delta H_{\text{ads.}}$ (Kcal/mole)
Triethyl amine	11.09	0.99	13.1 ± 0.3
Diethyl sulfide	7.40	0.34	8 ± 3
Diethyl ether	3.25	0.96	6 ± 2

とした。(24) 式の顔料表面と溶剤との界面自由エネルギーを求めるためには, まず顔料表面の定数 (C_A , E_A または C_B , E_B) を知る必要がある。これを求めるには, 既知の C , E 値をもった化合物を顔料表面に吸着させ, その吸着熱から (23) 式を用いて顔料表面の定数 (C , E) を算出することができる。

その一例を Fe_3O_4 ²⁰⁾ について述べることにしよう。 Fe_3O_4 は一般に酸性顔料として知られているので, 吸着質として塩基性化合物であるトリエチルアミン (Et_3N), ジエチルスルフィド (Et_2S), ジエチルエーテル (Et_2O) を選び, これらを不活性溶媒であるシクロヘキサンから Fe_3O_4 に吸着させた。このようにして得られた吸着等温線を図-4 に示す。そこで, Clausius-Clapeyron の式を用いて得られた ΔH_{ads} の値を表-8 に与える。 ΔH_{ads} を ΔH^{ab} とすると, (23) 式と表-8 の値から Fe_3O_4 の C_A , E_A が求まり, それぞれ, 1.0, 2.0 となった。このようにして得られた Fe_3O_4 の C_A , E_A 値を用いて, いろいろな溶剤との ΔH^{ab} を計算し, その界面での酸塩基相互作用力の評価することができる。たとえば, ベンゼン- Fe_3O_4 では $-\Delta H^{ab} = 0.681 \times 1.0 + 0.525 \times 2.0 = 1.73$ (kcal/mol), THF とでは $-\Delta H^{ab} = 6.23$ とい

うぐあいになる。さらに、顔料表面の単位面積当たりの酸塩基対の濃度がわかれば、(23)式の界面自由エネルギーも求められる。また、酸性顔料であるシリカ²⁰⁾についても上述の方法で C_A , E_A が求められ、それぞれ 3.0, 0.04 と報告されている。

4.1 酸塩基相互作用の応用例

酸塩基相互作用に関するいくつかの研究を紹介する。

無機顔料表面への有機溶媒中からのポリマーの吸着²¹⁾はポリマーと顔料間、ポリマーと溶媒間、溶媒と顔料間

の分散力による作用と酸塩基相互作用を含む、三者間の競争過程である。ここで、分散力による作用の大きさはそれぞれ同じ程度であるため打消しあい、吸着を支配するのは酸塩基相互作用力と考えられる。ポリマーの吸着量の測定はポリマーの溶液中に顔料を加えて、15 分間かく拌した後に行った。ここで用いた塩基性溶媒はベンゼン、*n*-ジオキサン、THF、中性溶媒として四塩化炭素、また酸性溶媒としてジクロロメタン、クロロホルムを用いた。ポリマーとしては塩基性の PMMA (ポリメチルメタクリレート)、酸性の Cl-PVC (塩素化したポリ塩化ビニル) であり、顔料としては酸性のシリカと塩基性の炭酸カルシウムを用いた。それぞれのポリマーの顔料への吸着量を図-5、-6 に示す。図-5 は PMMA のシリカへの吸着量で、横軸の ΔH^{ab} vs. BuOH はおのの塩基性溶媒と BuOH をシリカ表面とみなしての酸塩基エンタルピーで、また、 ΔH^{ab} vs. EtAc は酸性溶媒と EtAc を PMMA とみなしての値である。同様に図-6 は Cl-PVC の炭酸カルシウムへの吸着量で、横軸の ΔH^{ab} vs. CHCl_3 は塩基性溶媒と CHCl_3 を Cl-PVC とみなしての値であり、また、 ΔH^{ab} vs. EtAc は酸性溶媒と EtAc を炭酸カルシウムの表面とみなしての値である。PMMA の吸着量は溶媒の塩基性度の増加にともない減少している。これは塩基性溶媒がシリカの SiOH サイトへの PMMA との間の競争吸着にあり、塩基性溶媒が PMMA のエステルカルボニル基よりもより塩基性ならば PMMA の吸着はほとんど起こらない。同様に、溶媒の酸性度が増加すると、吸着は減少する。これは、酸性溶媒と酸性シリカが塩基性の PMMA と競争吸着するためである。それゆえ、溶媒がシリカ表面よりさらに強い酸性ならば吸着はほとんど起こらなくなる。

Fig. 5. Adsorption of PMMA, a basic polymer, onto the acidic surface of silica from basic, neutral, and acidic solvents. This illustrates the competition of the basic solvents for the surface, and the competition of the acidic solvents for the polymer.

Fig. 6. Adsorption of CPVC, an acidic polymer, onto the basic surface of calcium carbonate from basic, neutral, and acidic solvents. Illustrates the competition of the basic solvents for the acidic polymer, and the competition of the acidic solvents for the basic surface.

Table 9. Ratio of acidic to basic sites in pigments

Pigment	PMMA adsorbed (mg/g)	CPVC adsorbed (mg/g)	% PMMA adsorbed	% CPVC adsorbed
1	30	0.09	99.7	0.3
2	97	1.7	98	2
3	35	8.5	80	20
4	6	61	9	91

図-6 においても、吸着量の増大があり、溶媒の酸性度または塩基性度の増大とともに減少している。さらに、酸塩基相互作用を確かめるために、PMMA の炭酸カルシウムへの吸着、Cl-PVC のシリカへの吸着が試みられ、その結果、ポリマーの吸着量は両方の場合とも非常に小さかった。これは酸性-酸性、塩基性-塩基性同志の相互作用の寄与は非常に小さいことを示唆するものである。また、炭酸カルシウムとポリマーとの酸塩基相互作用がゼータ電位測定²²⁾により検討されている。このように界面における酸塩基相互作用が重要な役割をしていることがわかる。

次に図-5、-6 に示した方法を用いて磁性顔料の相対的な酸性度、塩基性度を測定した結果²⁰⁾を表-9 に示す。ここにおいて、PMMA は四塩化炭素から、Cl-PVC はジクロロメタンから吸着されている。表から明らかなように、磁性顔料 1, 2, 3 は大部分酸性サイトを有し、顔料 4 は主に塩基性サイトから成立っていることがわかる。このことから、磁性顔料 1, 2, 3 は塩基性ポリマーとまた、磁性顔料 4 は酸性ポリマーと界面で強い酸塩基相互作用を示すことが期待される。

P. Sorensen²³⁾ は顔料-樹脂-溶剤間の相互作用を説明するのに、酸塩基の概念を用いて試みた。まず、酸性樹脂として塩化ビニルをまた、塩基性樹脂としてポリアミド樹脂を選び 115 種の顔料を Red Devil ペイントシェーカーで混練 30 分行ない印刷インクを作り、酸塩基相互作用の評価は各インクの光沢、透明性、着色力などの測定により行った。その結果、用いた 115 種類の顔料は次の 4 つに分類された。

- (1) 電子受容体顔料 (酸性顔料).....37 種
- (2) 電子供与体顔料 (塩基性顔料).....39 種
- (3) 両性顔料 .....21 種
- (4) 不活性顔料 .....18 種

さらに、酸性顔料および塩基性顔料を選び、種々の樹脂と混ぜて印刷インクを作りその印刷特性を調べて、樹脂を酸性、塩基性、両性、中性の 4 つに分類した。その結果、酸性顔料は塩基性の樹脂をまた、塩基性顔料には酸性の樹脂を用いれば安定した分散系が得られると報告

Fig. 7. Relation between adhesion parameter A and Hansen parameter δ_H

Type A : Mono peak (Titanium dioxide (○))
 Type B : Broad peak (Insoluble Azo. B (×))
 Type C : Two peak (Insoluble Azo. A (●))

している。また、Vinther²⁴⁾ らは印刷インクの粘度と溶剤の水素結合パラメーター (電子受容供与性の尺度) の関係から顔料を 3 つのグループに分類した。

藤谷ら²⁵⁾は顔料と樹脂、溶剤との相互作用を調べるにあたって特に顔料と溶剤の相互作用に注目して、顔料-溶剤の接着張力と溶剤物性について実験を行った。その結果を図-7 に示す。図中の横軸は溶剤の水素結合パラメーターで電子受容供与体の尺度となる。図からわかるように、顔料と溶剤との親和性は溶剤の水素結合パラメーターに依存しており、顔料が次の 3 種類に分類された。

- 1) A タイプ : 一個の最大付着張力値を持ち、その値が大きく、 δ_h により急激に変動する顔料。
- 2) B タイプ : 一個の最大付着張力値を持ち、その値が小さく、 δ_h により急激には変動しない顔料。
- 3) C タイプ : 二個の極大付着張力値を持ち、その値が大きく、 δ_h により急激に変動する顔料。

これらの結果は Sorensen²³⁾ の結果とよく一致しており、樹脂、顔料および溶剤間の相互作用として酸塩基概念が重要であることがわかる。

また、田中ら²⁶⁾は顔料のかわりに、オルガノゾルである PVC (ポリ塩化ビニル) 粒子を用いて 23 種類の溶媒に分散して、その分散安定性および PVC と溶媒の相

互作用を検討した。その結果, PVC 粒子は塩基性の溶媒に分散可能となるが, 酸性や中性の溶媒においては凝集を起こした。PVC オルガノゾルの分散安定性には, 顔料分散安定性における酸塩基の概念が適用できるとしている。

参考文献

- 1) 江角邦男: 顔料, 27, 1641 (1983)
- 2) J. A. Lavelle and A. C. Zettlemoyer: *J. Phys. Chem.*, 71, 414 (1967)
- 3) F. M. Fowkes: *Ind. Eng. Chem.*, 56, NO.12, 40 (1964)
- 4) S. Wu and K. J. Brzozowski: *J. Colloid Interface Sci.*, 37, 686 (1971)
- 5) 小石真純: 色材, 51, 473 (1978)
- 6) E. W. Washburn: *Phys. Rev.*, 17, 374 (1921).
- 7) G. D. Cheever and J. C. Ulicny: *J. Coat. Technol.*, 55, 53 (1983)
- 8) D. K. Owens and R. C. Wendt: *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1741 (1969)
- 9) D. H. Kaelble: *J. Adhesion*, 2, 66 (1970)
- 10) S. Wu: *J. Adhesion*, 5, 39 (1973)
- 11) W. A. Zisman: Advances in Chemistry "Contact Angles, Wettability, and Adhesion", 43, 1 (1964)
- 12) J. R. Dann: *J. Colloid Interface Sci.*, 32, 321 (1970)
- 13) F. M. Fowkes: "Adhesion and Adsorption of

- Polymers", Part A, Plenum Press, p.43 (1980)
- 14) G. N. Lewis: "Valence and the Structure of Atoms and Molecules", p.142, Chem. Cat. Co., New York (1923)
- 15) K. Esumi and K. Meguro: *J. Colloid Interface Sci.*, 66, 192 (1978)
- 16) R. G. Pearson: "Hard and Soft Acids and Bases", Dowder, Hutchinson, and Ross, Stroudsburg, PA. (1973)
- 17) W. B. Jensen: "The Lewis Acid-Base Concepts", J. Wiley, New York (1980)
- 18) R. S. Drago, L. B. Parr, and C. S. Chamberlain: *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 3203 (1977)
- 19) F. M. Fowkes: *Coatings and Plastics Preprints*, 40, 13 (1979)
- 20) F. M. Fowkes: "Physical-chemical Aspects of Polymer Surfaces", Vol. 2, p.553, Plenum Press (1983)
- 21) F. M. Fowkes and M. A. Mostafa: *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 17, 3 (1978)
- 22) M. J. Marmo, M. A. Mostafa, H. Jinnai, F. M. Fowkes, and J. A. Manson: *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 15, 206 (1976)
- 23) P. Sorensen: *J. Paint Technol.*, 47, 31 (1975)
- 24) A. Vinther and P. Sorensen: *Farbe Lack*, 77, 317 (1971)
- 25) 藤谷俊英・佐藤忠明: 色材, 55, 459 (1982)
- 26) 田中正一・佐藤忠明: 色材, 56, 753 (1983)

協賛関係

油化学講演会

—油化学と最近の有機合成—

主 催 日本油化学協会
協 賛 色材協会, 他

日 時 昭和 59 年 9 月 25 日(火) 13:00~17:00
会 場 日本化学会講堂(千代田区神田駿河台 1—5
TEL. 03 (259) 4079) 交通: 国電・地下鉄

丸の内線 お茶の下水車, 徒歩 5 分

演題と講師 遷移金属化合物を用いる有機合成—パラジウムの反応と特徴と応用(東京工業大学工学部) 辻 二郎, 他 2 講

参 加 費 正会員及び共催学協会会員 500 円 非会員 1,000 円

申込方法 当日会場にて申し込み下さい

問い合わせ先 日本油化学協会(〒103 中央区日本橋 3-13-11 油脂工業会館 7 階 TEL. 03(271) 7463