顔料粉体表面の性質

角田 光 雄*

1. はじめに

顔料粉体を基本的な特性を生かして利用するためには顔料粉体分散系の状態を最適化する必要がある。そのためには顔料粉体表面特性の制御が重要となる。ここでは表面積、表面の均一・不均一性、表面化学構造、界面に関連する特性として界面電気特性、ぬれ、分散性などをとくに表面制御(表面処理)との関連も含めて述べる。

2. 表面積

表面積は表面に関係するもっとも重要な特性である。見掛けの粒径を大きく変えないで表面積を調節する手段としては次の方法がある。

- (i) 細孔径分布の調節
- (ii) 同種の微粉を付着させる
- (iii) エッチング

細孔径分布の調節は表面積を大きく、あるいは小さくすることも可能である。細孔径分布を調節する手段は熱処理の適用である。熱分解黒鉛は孔の中に未反応の低分子炭素成分が含まれている。これを約 1900°C に熱処理することによって孔中の低分子量成分を揮発させ多孔化することにより表面積を大きくふやすことができる。粉体を合成する段階で高分子材料を添加し、高分子を含むゲルを作りこれを熱処理することによって孔径分布の小さい粉体を作り表面積を大きくすることができる。水酸化アンモニウムと塩化チタン水溶液の反応で水酸化チタンのゲル状物質を作る。この反応時にポリビニルピロリドンかグリコールオリゴマー(グリコールの2~3分子重合体)を添加する。生成した水酸化チタン中に10%程度のポリビニルピロリドンなどが取り込まれている。このゲルを熱処理することにより、図-1に示すように

小さな細孔径分布にすることができる¹⁾。一方、高分子を含まない場合の熱処理では、孔径は大きい方にシフトする²⁾。

粗表面を作ることによって表面積を大きくできる。一つは目的としている粉体表面に、その粉体と同種類(その粉体を微粉碎したもの)の微粉を付着させる方法である。微粉体を水に懸濁し約 6 wt% 程度のポリビニルピロリドンを添加し十分に時間を置く。溶解しているポリビニルピロリドン分子が微粉体表面に吸着する。一方、

図-1 ポリビニルピロリドン含有水酸化チタンの熱処理による細孔径分布の変化

〔氏名〕 つのだ みつお

〔経歴〕 昭和36年東京都立大学大学院理学研究科博士課程化学専攻修了。理学博士。同年 日立製作所 中央研究所入社。

第一部部長を経て 昭和59年日立化成工業株式会社転属。研究開発本部、下館工場電子部品開発部部長。

昭和63年4月より東京家政学院大学家政学部教授。昭和51年~お茶の水女子大学大学院非常勤講師。専門分野 界面物性、被服整理学。

平成 2.10.16 受理

Surface Treatments of Powders

Teruo TSUNODA

* 東京家政学院大学家政学部

町田市相原町 2600 (〒194-02)

被処理粉体を水に懸濁し約 0.1 wt% 程度のゼラチンを添加し微粉体の場合と同様に時間を置く, 被処理粉体表面にゼラチン分子が吸着する。次にこれらの懸濁液を混合すると被処理粉体に吸着しているゼラチンと微粉体表面に吸着しているポリビニルピロリドンが反応して不溶性の錯体を作る。この効果で被処理粉体表面に微粉体が付着し粗面が形成され表面積が大きくなる。

3. 表面の均一・不均一性

粉体表面には他の物質と相互作用する部位が決まっていると考え, それを活性点と定義する。表面全体に存在している活性点の他物質との相互作用の強さは必ずしも同一ではない。相互作用の強さ, つまり相互作用エネルギーには分布がある。この原因としては, 図-2 に示したような粉体表面の各部位での相互作用に差があるためである。相互作用エネルギーの調節の手段としては次の方法が考えられる。

(i) メカノケミカル効果を利用した活性表面層の形成

(ii) 異種の化学構造を持つ表面層の形成

メカノケミカル効果の応用は粉碎操作の適用が簡単である。衝撃, 圧縮, 破壊などの機械作用が粉碎過程で粉体に加わると, 粒径の減少といった量的変化の他に活性の変化も生じる。物質に加えられる機械的エネルギーで粉体表面層の構造が変化し, 物理的あるいは化学的性質も変化する。その様式は, 構造全体が徐々に不整化する, 他の結晶形に変化する多形間転移, 無定形表面層の形成などである。

異種化学構造を持つ表面層形成の例を示す。110°C で乾燥した γ - Al_2O_3 (196 m²/g) を $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{27} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の水溶液によく懸濁してから γ - Al_2O_3 と水溶液とを分離し, さらにこれを熱処理する。熱処理によってアルミナの表面に酸化モリブデンの表面層が形成されるが, 熱処理温度によってモリブデンの酸化状態が異なる。レーザ

物理的相互作用の強さ

$P_1 > P_2 > P_3 > P_4 > P_5 > P_6 > P_7$

化学的相互作用の強さ

$P_1 < P_2 < P_3 < P_4 < P_5 < P_6 < P_7$

図-2 粉体表面の種々な部位の相互作用の強さの概念図

A : 400°C/16 h C : 600°C/16 h

B : 500°C/16 h D : 700°C/16 h

図-3 モリブデン酸化物表面層を持つアルミナの熱処理によるレーザラマンスペクトルの変化

ーラマン分光法による観察結果を図-3 に示す。(A) は 400°C の熱処理の場合で, 950 cm⁻¹ に $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ と 821 cm⁻¹ に MoO_3 のピークが見られる。高波数側のバックグラウンドが高いのは, アルミナ表面に吸着した有機物質が表面水酸イオンによって電子励起されたものと考えられる。熱処理温度が高くなるとバックグラウンドが消失し, 996 cm⁻¹ と 822 cm⁻¹ の MoO_3 によるピークの強度が大きくなる (B)。更に高温になると (C, D) MoO_3 に由来するピークはなくなり, 再び $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (950 cm⁻¹) と $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (1030, 1006, 380 cm⁻¹) に由来するピークが現れてくる³⁾。表面層に存在する酸化物の状態の差によって相互作用エネルギーはかわり, 表面に種々な状態が存在することによって相互作用エネルギー分布は多様に変化する。

4. 表面の化学的構造

4.1 電子供与性

酸化物表面の電子供与性を, 真空中で 1000~1273 K の温度に熱処理することによって付与することができ

図-4 298Kで塩素処理した MgO(A), CaO(B), SrO(C)の77Kにおける E. S. R. スペクトル

る。酸化物粉体に電子のアクセプター分子を吸着させ、それを電子スピン共鳴法 (E. S. R.) で調べることで電子供与性を評価することができる。図-4 は塩素を吸着した MgO, CaO, SrO の E. S. R. である。 $g_1 = 2.002$, $g_2 = 2.013$ に二つの信号が見られる。酸素処理の場合にも同じ信号が観察される。これらは O_2^- , O_3^- などの O_n^{n-} に由来する。低配位の酸素サイトを O_{CUS}^- とすると、次の反応で O_2^- や O_3^- などができる。

図-4 に示した塩素の場合にも同様な反応が起こっていると考えられる。これらの結果から酸化物粉体の電子供与性サイトは低配位の酸素サイトであることがわかる。このサイトは熱処理で作ることができる⁴⁾。

4.2 酸・塩基構造

表面の酸・塩基の構造は表面の化学的活性の基本をなす特性である。相手にプロトンを与える性質が Brønsted 酸で、相手から電子対を受け取る性質が Lewis 酸である。シリカアルミナについて酸の構造を図-5 に示す。Si の位置に Al が置換した構造では、Al の空いている p 軌道が電子対を受け取りやすい性質があるため (a) の構造は Lewis 酸型となる。空気中の水分子が Al のところに吸着すると水分子中の酸素の電子対が Al の p 軌道に入り込むため水分子中の水素がプロトンとして表面からはなれやすくなる。これが (b) の構造であり Brønsted 酸型のサイトとなる。この他にも酸として機

(a) Lewis 酸型 (b) Brønsted 酸型

図-5 シリカアルミナの酸としての構造

図-6 *t*-ブチルシアニドを吸着した酸化物及び化学処理した酸化物の赤外吸収スペクトル

能を持つ構造が考えられるがその本質は必ずしも明らかではない。Brønsted 酸としてのサイトの量はピリジンの吸着から求められる。ルイス酸の量は *t*-ブチルシアニドのようなニトリルの吸着から求められる。

塩基性を示す表面構造は明らかではないが、その量はピロールの吸着から求めることができる。

t-ブチルシアニドを吸着した酸化物粉体の赤外吸収スペクトルを図-6 に示す。2240 cm^{-1} 付近の吸収は粉体に物理吸着した *t*-ブチルシアニド分子中の -CN 基に由来する吸収である。シリカの場合にはこの吸収しか観察されない。他の粉体では *t*-ブチルシアニドの吸着により高波数側に大きな吸収が現れる。これはルイス酸サイトに配位した吸着分子に由来するので、この吸収の強度からルイス酸強度が推定できる。アルミナと比較してみると、吸収強度は γ -アルミナよりも η -アルミナの方が大きい。フッ素で処理したアルミナ (図中 F- Al_2O_3) は吸収の位置が 2301 cm^{-1} となり高波数側での

吸収の波数が大きい。Mg で処理したアルミナでは吸着の結果現れた吸収の位置は 2280 cm^{-1} で、フッ素処理アルミナよりも小さい波数の所に現れている。さらにナトリウム処理アルミナでは高い波数での吸収が消失している。これはナトリウム処理でアルミナ表面のルイス酸のサイトが消失したことを示している。ルイス酸としての強度の順番は、

となる。一方ビロールの吸着から求めた塩基としての強度の順番は、

となった。シリカ、シリカアルミナ、 $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ では塩基としてのサイトは見られない⁵⁾。

酸や塩基としての特性を粉体表面に付与する方法は、それらの構造が明確でないため具体的な提案は見られないが、酸化物などでは、表面水酸基の量や性質を熱処理などで調節したり、図-6 にアルミナの例で示した化学処理により外來元素を粉体表面に導入することなどが考えられる。

4.3 官能基

表面の化学構造で重要なのは官能基の種類と数である。酸化物系粉体表面の場合には表面水酸基の量が重要である。シリカの表面には水酸基が存在していて、この水酸基の量によってシリカの高分子溶液中での懸濁液の流動性が変わってくる。熱処理によって水酸基の量を小さくすると、懸濁液の流動性はニュートン流動となる

1: SiO_2 , 2: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3: MgO ,
4: ZnO , 5: TiO_2 , 6: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

図-7 酸化物粉体の熱処理による水酸基量の変化

A: 通常の表面処理, B: 強い酸化処理

図-8 カーボンブラック表面の官能基と表面処理 (ESCA による測定)

が、水酸基が多い場合にはこの水酸基同士の水素結合で懸濁液中のシリカが相互に弱い結合を行い、網目構造を作り、その流動性はチキソトロピックになる。

水酸基量の調節は真空熱処理が手軽である。結果を図-7 に示す⁶⁾。ルチル型の TiO_2 は比較的低温で水酸基が表面から離脱するが、 MgO は水酸基が離脱しにくい。

表面水酸基は種々な有機物質と反応し、表面に有機物質を固定することができる。たとえば、有機金属化合物を反応させると金属錯体触媒を表面に固定することができる。

カーボンなどでは表面水酸基のほかに図-8 に示すような種々な官能基を作ることできる⁷⁾。黒鉛でも OsO_4 、次いで NaIO_4 で処理することによって表面に $>\text{O}=\text{O}$ (カルボニル基) を導入することができる⁸⁾。

5. 界面特性

5.1 界面電気特性

粉体を溶液中に懸濁させると、粉体と溶液との界面に電位が発生する。以下に示すような機構が考えられる。

(i) 表面水酸基による荷電

酸化物粉体の表面に水が化学吸着するとき水分子の OH^- は金属イオンに吸着し、 H^+ は酸素イオンに吸着する。その結果、表面には水酸基が生成する。しかし金属イオンに OH^- が吸着してできた水酸基は図-9 の (a) に示されているように、 H^+ を放出して粉体は負に帯電するようになる。一方酸素に H^+ が吸着してできた水酸基は H^+ を取り込んで (b) に示すように粉体自体は正に荷電する。表面水酸基を持つ粉体を水中に懸濁したとき水の pH が小さく、酸性のときは図-9 の (b) によって粉体が正に荷電する。一方 pH が大きく塩基性にな

図-9 酸化物粉体の表面水酸基による粉体表面の荷電
M: 金属イオン

ると、(a) の反応で粉体は負に荷電するようになる。ある pH の条件で MO^- と MOH_2^+ の数が等しくなると見掛け上粉体に荷電がないように見える。このような pH は粉体の種類によってさまざまである。この pH をその粉体の等電点という。 SiO_2 は約 2 ぐらいであり、 TiO_2 や $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は 5~9, MgO は 11~12 ぐらいである。

(ii) 表面を構成するイオンの溶出

AgI 粒子の懸濁液では AgI は負に帯電する。表面を構成するのは Ag^+ と I^- であり、 I^- はイオン半径が大きい内側の Ag^+ により大きく分極し表面に強く付着している。一方表面の Ag^+ はイオン半径が I^- よりも小さく分極性も小さく、 I^- よりも表面に付着する力は小さい。したがって Ag^+ の方が液中に優先的に溶出するため AgI 粒子表面は I^- が多くなり負に荷電するようになる。

(iii) 溶液中のイオンの吸着

シリカは水中では負に荷電しているが、硝酸トリウムあるいは硝酸ランタンなどを添加すると 4 価のトリウムあるいは 3 価のランタンイオンがシリカに吸着し、もともとの負の荷電量以上になるとシリカは正に荷電するようになる。一般的には懸濁液にイオン性の界面活性剤を添加すると界面活性イオンの吸着により界面活性剤のイオン性に対応して粉体は荷電する。

粉体を荷電させるためには、懸濁液の pH の調節とイオン性物質を吸着させる方法が適用できる。粉体の等電点よりも pH を小さくすると負に荷電させることができる。無機電解質、イオン性界面活性剤、高分子電解質などのイオン性物質の添加も荷電付与に有効である。

5.2 めれ

粉体と液体との間に働く力としては次のような機構が考えられる。

(i) 極性 van der Waals 力, E_μ (固体表面の静電場 F と極性液体分子の双極子との間に働く力)。 $E_\mu = -F\mu$ (μ : 液体の双極子能率)。

表-1 各種のぬれのエネルギー

系		相互作用の力 (erg/cm ²)		
		E_w	E_α	E_μ
固 体	液 体			
TiO_2	炭化水素	62	30	0
TiO_2	アルコール	94	21	246
黒鉛	炭化水素	67	0	0
黒鉛	アルコール	66	0	0

(ii) 誘起効果による力 (固体表面の静電場に液体分子が接近したとき、静電場によって液体分子が分極されることにより生成した双極子と静電場との間に働く力)
 $E_\alpha = -F\alpha/2$ (α は液体分子の分極率)。

(iii) 非極性の van der Waals 力 (分散力), E_w 。

一例を表-1 に示す。種々な相互作用の力が働く場合ぬれがよくなる。ぬれの良い系は TiO_2 とアルコール > TiO_2 と炭化水素 > 黒鉛と炭化水素、黒鉛とアルコールの順になっている。 TiO_2 は表面に静電場があり、液体に双極子のない炭化水素の場合にも相互作用の力は大きい。一方表面に静電場のない黒鉛は液体に双極子があろうがなかろうが、非極性 van der Waals 力のみしか相互作用は働かず、ぬれ特性は良くない。したがって粉体ぬれが良いか悪いかは粉体表面に存在する静電場の大きさに依存する。静電場は粉体表面を構成する元素間の結合のイオン性に依存する。これらの元素の電気陰性度の差が大きいほど結合のイオン性が大きくなる。酸化物粉体では、 CaO (80%), MgO (73%), Al_2O_3 (63%), ZnO (63%), TiO_2 (60%), SiO_2 (50%) であり、 MgO のぬれが最もよいことになる。硫化物粉体では、 CaS (44%), ZnS (23%), PbS (18%), Ag_2S (10%) となり、一般に結合のイオン性は小さくぬれ特性は良くない⁹⁾。

ぬれの良くない粉体ではその表面に結合のイオン性の大きい物質の表面層を表面処理で作るとよい。

5.3 分散性

粉体を溶媒や高分子溶液中へ分散させる操作手順を

図-10 分散操作

表-2 良い分散を得るための手段

	手 段	適応プロセス		
		1次 粒子 化	粒子 構造 制御	安定 化
電 荷	無機電解質の添加	○	△	○
	高分子電解質の添加	△	○	○
	界面活性剤の添加	○	△	○
	上記材料による表面処理層形成	—	○	○
	粒子自身	—	○	○
吸 着 層	界面活性剤添加	△	○	◎
	高分子材料の添加			
	界面活性剤	△	○	◎
	高分子材料			
引 力	吸着層形成			
	表面処理層形成			
	— 付着層			
	— グラフト化			
	ぬれ：溶媒系の選択	○	△	○
	界面活性剤	△	○	○
	高分子材料			
力	粒子表面改質	—	○	○
	Hamaker 定数のマッチング			
	溶媒系の選択	○	○	○
	界面活性剤	△	○	○
	高分子材料			
	添加吸着層形成			
	粒子表面改質	—	○	○

注) 1次粒子化：機械力+エッチングを適用する必要性も生じる

図-10 に示す。原料粉体を1次粒子化し、分散粒子の分散状態、すなわち制御された粒子構造を作ったのち、これを安定化させる操作で分散系ができる。これを実施するには粉体表面構造の評価技術、表面改質技術、分散状態の評価技術の高度化が必要である。基礎的には分散状態における粒子間相互作用の理論が必要となる。粒子間には反発力と引力が作用し、その結果として一定の分散

状態が保存される。粒子表面の電荷、粒子表面に吸着した高分子などの吸着層による反発力、引力としては van der Waals 力などがある。これらを考慮し図-10 で示した分散操作に対応した手段との関連を表-2 に示す。良い分散状態を得るためには、電荷あるいは吸着層を粒子表面に作り粒子間の反発力を大きくするか、粒子のぬれを良くするか、分散をさせる溶媒などとの Hamaker 定数のマッチングなどで粒子間の引力を小さくする。Hamaker 定数は、Hamaker により導かれた粒子間引力理論に出てくる定数であり、この定数が小さいほど引力が小さいことになる。溶媒中の粒子間引力定数を A とし、真空中における粒子間引力を A_{11} 、溶媒分子の引力定数を A_{22} 、粒子と溶媒分子間の引力定数を A_{12} とすると、 $A = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2$ で表すことができる。この関係は、 $A_{12} = \sqrt{A_{11} \cdot A_{22}}$ (分子間力における幾何平均のルール) を仮定している¹⁰⁾。 A_{11} と A_{22} が等しいと $A=0$ となり良い分散状態ができる。

文 献

- 1) T. M. El-Akkad: *J. Colloid and Interface Sci.*, 78, 100 (1980)
- 2) T. M. El-Akkad: *J. Colloid and Interface Sci.*, 76, 67 (1980)
- 3) D. S. Zingg, et al.: *J. Phys. Chem.*, 84, 2898 (1980)
- 4) V. Indovina and D. Condolisi: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 78, 1705 (1982)
- 5) P. O. Scokart and P. G. Rouxhet: *J. Colloid and Interface Sci.*, 86, 96 (1982)
- 6) 岩沢康裕：洗浄設計, No. 22, 56 (1984)
- 7) 森田健一：洗浄設計, No. 22, 66 (1984)
- 8) 角田光雄：セラミックス, 18, 152 (1983)
- 9) 小石真純, 角田光雄：“粉体の表面化学”, 日刊工業新聞社 (1975) p. 77-80
- 10) 角田光雄：顔料, 29, 1726 (1985)