顔料と界面活性剤の相互作用

目黒謙次郎*・江角邦男*

最近、環境汚染と資源節約の観点から、水性塗料が油性塗料よりも注目されている。そのためには顔料が安定に水分散することが必要であり、そのためにさまざまなタイプの界面活性剤が分散剤として利用されている。界面活性剤による顔料の分散は、顔料間の2つの相互作用すなわち顔料上に形成した電気二重層による電氣的反発と吸着層による立体障害により起こる。

そこで、顔料分散の観点から顔料と界面活性剤との相互作用について述べてみたい。

疎液ゾルと界面活性剤との相互作用

顔料分散を論議するまえに、界面活性剤と疎液ゾルとの相互作用^{1,2)}についての基礎研究を説明する。

水酸化鉄ゾルは、正に帯電したゾル¹⁾であることがよく知られている。このような水酸化鉄ゾルは、ブチル硫酸ナトリウム (SBS)、オクチル硫酸ナトリウム (SOS) やドデシル硫酸ナトリウム (SDS) などのアルキル硫酸ナトリウムを加えると凝結する。水酸化鉄ゾルにさまざまな濃度の凝結剤を加えると、水酸化鉄ゾルは凝結し、肉眼で観察できる。アルキル鎖長の異なる凝結剤と水酸化鉄ゾルの凝結作用の関係を、表-1 に示す。このデータから次のような結論が得られる。

(1) 凝結剤のアルキル鎖が長くなればなるほど、ゾルを凝結させるのに必要な臨界濃度である凝結価は小さくなる。

(2) アルキル鎖が C_{12} の界面活性剤で凝結したものに、さらに過剰の界面活性剤を加えると解こうが観察される (解こうは凝結したゾルの再分散である)。

SDS を加えることで凝結した水酸化鉄ゾルの沈殿は、振とうによりベンゼン、トルエン、クロロホルムなどの有機相に容易に移行する。有機相に移行したゾル粒子は

図-1 負に荷電したゾルの疎水凝結と解こうのモデル
アニオン界面活性剤：—○
非イオン界面活性剤：—△△
カチオン界面活性剤：—●

有機相中で完全に分散し、“疎水性解こう”となる。SDS によって凝結した水酸化鉄ゾルの沈殿は、高濃度の SDS 溶液を加えてゆくと再び解こうする。同様の解こう現象は、この沈殿にカチオンまたは非イオン界面活性剤を加えた場合に観察される。

疎水性凝結は硫化ヒ素のような負のゾル²⁾と、臭化ドデシルビリジニウムのようなカチオン界面活性剤の場合に同様に観察できる。疎水性凝結と解こうのモデルを図-1 に示す。反対に荷電した界面活性剤をゾルに加えると、ゾルは凝結する (図-1 の中央を参照)。凝結したゾルは、先に加えた界面活性剤をさらに加えたり、あるいは反対に荷電した界面活性剤や、非イオン界面活性剤を加えると解こうする (図-1 右側)。

酸化鉄の水分散における界面活性剤の効果

ゾル-界面活性剤の相互作用のメカニズムは、界面活性剤の水溶液中での顔料の分散に適用できる。

酸化鉄の水分散の安定性に対する界面活性剤の効果を

平成 3.1.28 受理

Interactions between Pigments and Surfactants
Kenjiro MEGURO & Kunio ESUMI

* 東京理科大学理学部応用化学科・界面科学研究所
東京都新宿区神楽坂 1-3

表-1 異なる凝結剤による水酸化鉄の凝結作用

界面活性剤	界面活性剤濃度 (mol dm^{-3})														
	5.0	2.0	1.0	0.5	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001	0.0005	0.0002	0.001
SBS	*	*	+	+	#	#	#	#	#						
SOS					*	*	*	*	+	×	#	#	#	#	
SDS						—	*	*	*	*	*	+	×	*	*

*: 凝固 +: 濁りを経て凝固 #: 不変 ×: 濁る —: 完全に分散する

表 2 酸化鉄の性状

試料	粘度 (g/cm^3)	吸油量	形状	比表面積 (m^2/g)
R-110-A	5.01	19 ± 3	立方体	6.4
R-516-L	4.42	52 ± 5	針状	18.3
Special Yellow	3.95	30 ± 3	針状	15.9

図-2 水溶液中の塩化鉄(Ⅲ)濃度による酸化鉄の平均粒子径の変化

図-3 水溶液中の塩化鉄(Ⅲ)濃度による酸化鉄のζ電位の変化

説明するためには、よく分散した系が必要である。使用した酸化鉄の性状を表-2に示す。よく分散したけん濁液を得るために、酸化鉄を塩化鉄(Ⅲ)の水溶液にけん濁させる。図-2は、塩化鉄(Ⅲ)の濃度に対する酸化鉄の平均粒子径を示している。平均粒子径は遠心分離法によって測定した。図-3では、塩化鉄(Ⅲ)の濃度増加に

図-4 0.5 mmol dm^{-3} 塩化鉄(Ⅲ)の存在下における加えた SDS の濃度による酸化鉄の平均粒子径の変化 図-5 0.5 mmol dm^{-3} 塩化鉄(Ⅲ)の存在下における加えた SDS の濃度による酸化鉄のζ電位の変化

つれて、3種の酸化鉄のζ電位が大きくプラスになり、塩化鉄(Ⅲ)の濃度が $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のときに最大となる。これらの結果は酸化鉄分散がこの濃度の塩化鉄(Ⅲ)でもっとも安定であることを示している。したがって、酸化鉄が $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の塩化鉄(Ⅲ)に分散しているけん濁液を以後の実験に用いた。

$0.5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の塩化鉄(Ⅲ)水溶液に酸化鉄粒子が分散しているけん濁液に少量の SDS を加えると、けん濁液が凝集する。しかし、さらに SDS を加えると凝集物は再分散する。図-4に示すように、R-516-L と Special Yellow の平均粒子径は SDS の濃度増加にとも

図-6 0.5 mmol dm^{-3} 塩化鉄(Ⅲ)と SDS の存在下における異なったエチレンオキシド鎖の非イオン界面活性剤の添加による酸化鉄の平均粒子径の変化

a : 1 mmol dm^{-3} の SDS の存在下における R-110-A

b : 0.3 mmol dm^{-3} の SDS の存在下における R-516-L

c : 0.3 mmol dm^{-3} の SDS の存在下における Special Yellow

ない増大し、いずれも $0.3 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ で最大となる。さらに SDS を加えると、平均粒子径は減少する。一方、R-110-A の平均粒子径は $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の SDS で最大となる。塩化鉄(Ⅲ)水溶液中で正に荷電した酸化鉄粒子は、十分な量の SDS があると電荷ゼロとなり、界面活性剤をさらに加えると電荷は逆に負となる(図-5)。Special Yellow が電荷ゼロとなるのは SDS の濃度が約 $0.3 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のときであり、R-110-A では約 $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ となる。両値とも、平均粒子径が最大となるときの SDS の濃度に一致する。針状の酸化鉄(R-516-L, Special Yellow)が、立方体の酸化鉄(R-110-A)よりも低い濃度の SDS によって凝集することは注目すべきである。この界面活性剤を加えたことによって生成した凝集物は、振とうすると容易にトルエン中でけん濁する。これは、粒子の表面が SDS の吸着によって疎水性になるということを示している。

次に、酸化鉄凝集物の再分散の界面活性剤の効果について調べた³⁾。図-6 (a) は、試料 R-110-A の平均粒子径が、凝集した系に加える非イオン界面活性剤(BC- n)の濃度増加にともなって減少することを示している(BC- n はポリオキシエチレンセチルエーテルの略語で、 n はエチレンオキシドの平均モル数を表している)。完全な再分散は BC- n の濃度が約 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のときに生じる。R-516-L と Special Yellow についての、同様のデータをそれぞれ図-6 (b) と図-6 (c) に示す。いずれの場合も、完全な再分散となるために必要とされる非イオン界面活性剤の濃度は、約 $6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ で、R-110-A に比べるとかなり低い値である。針

図-7 0.5 mmol dm^{-3} の塩化鉄(Ⅲ)と 1 mmol dm^{-3} の SDS の存在下における BC-20 の濃度による R-110-A の ζ 電位の変化

状の粒子は立方体の粒子よりも大きな比表面積と高い吸油量を持つので、ゾルを再分散させるのに必要な非イオン界面活性剤の濃度の相違は、界面活性剤分子がすでに端と端どうしの相互作用で凝集している針状粒子の端に優先的に吸着すると考えることで説明できる。図-6 でも、エチレンオキシドの鎖長が長くなるにつれて、再分散に必要な非イオン界面活性剤の濃度が低い方へシフトすることを示している。この実験結果は、非イオン界面活性剤の再分散力は、エチレンオキシドの鎖長が長くなるにつれて強くなることを示している。図-7 は酸化鉄粒子(試料 R-110-A)の凝集物が $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の SDS の存在では本来電荷を持たず、非イオン界面活性剤を加えても ζ 電位に何ら影響を及ぼさないことを示している。これらの結果から、この場合は再分散の原因が電気的反発ではなく、非イオン界面活性剤の吸着によって起

図-8 界面活性剤による酸化鉄粒子の凝集と再分散のモデル

る立体障害⁴⁾であると結論づけられる。

図-8 に図式的に表した凝集と再分散のメカニズムは、以前の報文^{1,2)}で示唆したと同様に二層吸着層が形成されることで説明できる。塩化鉄(Ⅲ)水溶液中で酸化鉄は最小の平均粒子径と最大のζ電位を特徴とする良好な分散状態となっていて、酸化鉄は正に荷電している。低濃度の SDS を加えると粒子の電荷はゼロになり、凝集した粒子の粒子径が大きくなる。SDS のアニオン基は、酸化鉄上の正に荷電したサイトに吸着するので、電気吸引力と外側に向いた SDS の炭化水素鎖のために、粒子は疎水性になり凝集が起こる。さらに、SDS を加えると炭素鎖間の相互作用が生じ界面活性剤の吸着が起こる。この結果として、第2層のイオン基が溶液のほうへ配向している二層吸着層が形成される。それゆえ粒子は再荷電し再分散が電気的反発により起こる。一方、非イオン界面活性剤を加えたことによる再分散は、おそらく吸着した非イオン界面活性剤分子間の立体障害によって生じられると思われる。さらに、酸化鉄の粒子形に注目すると、針状粒子の先端間での相互作用は、図-8 に示すように凝集と再分散に関して重要な役割を果たしている。

アクリル系オリゴマー型界面活性剤による酸化鉄の水系での分散

多くの界面活性剤が水性塗料で利用され、顔料を水に

オリゴマー	x	y	z	平均分子量
(Ⅰ)	0	9.5	3.8	1530
(Ⅱ)	3.6	7.0	2.2	1325
(Ⅲ)	6.8	2.8	11.4	1700
(Ⅳ)	6.5	5.7	2.0	1320
(Ⅴ)	11.9	4.5	2.9	1539

安定に分散させるために使われている。しかし、弱い被膜を形成したり、被膜が乾燥した後水蒸気に弱くなるなどいくつかの欠陥がある。従来の界面活性剤のこのような欠陥を克服するために、いくつかのアクリルモノマーから作られたオリゴマー型界面活性剤を合成した⁵⁻⁷⁾。オリゴマー型界面活性剤の化学構造と分析値を表-3 に示す。よく分散した系は、酸化鉄のけん濁液に 0.5 mmol・dm⁻³ の塩化鉄(Ⅲ)を加えると得られる。0.5 mmol・dm⁻³ の塩化鉄(Ⅲ)水溶液に酸化鉄粒子を分散させたけん濁液に、少量のオリゴマー型界面活性剤を加えると、酸化鉄粒子は凝集するが、凝集物はさらにオリゴマー型界面活性剤(Ⅰ)を加えると再分散する。酸化鉄の平均粒子径は図-9 (a) に示すように、オリゴマー型界面活性剤(Ⅰ)の濃度増加につれて増大し、0.016 mmol・dm⁻³ のときに最大となり、さらにオリゴマー型界面活性剤(Ⅰ)を加えると減少する。塩化鉄(Ⅲ)水溶液中で正に荷電している酸化鉄粒子は、オリゴマー型界面活性剤(Ⅰ)の存在で中和される。電荷はさらにオリゴマー型界面活性剤を加えると逆に負になる(図-9 b)。酸化鉄の電荷がゼロとなるのは、オリゴマー型界面活性剤の濃度が約 0.016 mmol・dm⁻³ のときである。これは、最大平均粒子径が観察されたときのオリゴマー型界面活性剤の濃度に一致する。オリゴマー型界面活性剤を加えたことによりできた凝集物は、振とうによりトルエン中に容易にけん濁する。このことは、固体表面がオリゴマー型界面活性剤(Ⅰ)の吸着によって疎水性になることを示している。オリゴマー型界面活性剤(Ⅱ)~(Ⅴ)の挙動は、オリゴマー型界面活性剤(Ⅰ)に類似している。酸化鉄凝集物の再分散について、さらにオリゴマー型界面活性剤(Ⅰ)を加えることにより調べた。図-9 (a) は、酸化鉄凝集物の平均粒子径が、オリゴマー型界面活性剤の濃度増加につれて小さくなることを示している。完全な再分散は、オリゴマー型界面活性剤の濃度が約 0.029 mmol・dm⁻³ のときに起こる。ほかのオリゴマー型界面活性剤の場合にも類似の結果が得られる。異なる

図-9 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の塩化鉄(III) 存在下で加えたオリゴマー型界面活性剤の濃度による酸化鉄の平均粒子径と ζ 電位の変化

図-10 オリゴマー型界面活性剤のアクリル含量による最大凝集濃度と再分散濃度の変化

組成のオリゴマー型界面活性剤が酸化鉄分散に及ぼす効果を調べるために、最大凝集濃度と再分散濃度を図-10にプロットした。オリゴマー型界面活性剤分子中のイオン化するアクリル含量が増加すると、最大凝集濃度は徐々に減少し、一方再分散濃度は急に減少する。これらの結果はイオン化するアクリル含量の多いオリゴマー型界面活性剤が、正に荷電した酸化鉄に効果的に吸着し、最大凝集濃度を下げるということを示唆する。しかし、イオン化するアクリル含量の少ないオリゴマー型界面活性剤は、イオン化するアクリル含量の多いオリゴマー型界面活性剤に比べて溶液中でもっと密なコイル状になるので、疎水-疎水相互作用による第2層の吸着は、効果的に起こらないであろう。そのうえ、イオン化するアクリル含量の少ないオリゴマー型界面活性剤は、イオン化した基をわずかしかな含まないで、オリゴマー型界面活性剤の第2層は電気的反発に寄与しないであろう。したが

図-11 上澄み液中の Yellow OB の濃度に対する Yellow OB のアルミナ二層吸着層の吸着
可溶性能: Δ —LiDS-NP7.5; $\circ$ —LiFOS-NP7.5; $\blacktriangle$ —LiDS-NP20; $\bullet$ —LiFOS-NP20

って、イオン化するアクリル含量の少ないオリゴマー型界面活性剤を加えて再分散させるためには、第2層での密度の高い吸着が必要とされる。このように、イオン化するアクリル含量の少ないオリゴマー型界面活性剤の再分散濃度はさらに高く、オリゴマー型界面活性剤を使っ

アルミナ表面での界面活性剤 二層吸着層の吸着可溶性挙動

前に述べたように、アドミセルと呼ばれる界面活性剤二層吸着層は、界面活性剤を加えることにより形成する。ミセルは他の分子を構造のなかに取り込み(可溶化として知られている)、アドミセルによる取り込みは吸着可溶化⁸⁾といわれる。図-11 は水に不溶の染料である

図-12 CPCl 平衡濃度に対するヘキサノールの吸着可溶化量：ヘキサノールの添加濃度 10mmol (○)；20mmol (△)；40 mmol (□)

Yellow OB のアルミナ表面上の二層吸着層への吸着可溶化能⁹⁾を示している。Yellow OB の吸着可溶化能は、吸着可溶化した Yellow OB 量を吸着した界面活性剤の全量で除することによって表される。LiDS (ドデシル硫酸 リチウム)-NP (ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル) 系では、第1層が LiDS からなり、第2層が NP からできている。NP 20 を含む系は NP 7.5 を含む系よりも高い吸着可溶化能をもち、LiDS-NP 系は NP が同じエチレン オキシド鎖長をもつ LiFOS (フ

ルオロオクタンスルホン酸リチウム)-NP 系よりも高い吸着可溶化能をもつという結果が得られる。これらは、Yellow OB の吸着可溶化位置の相違と、炭素鎖同士と炭素鎖-フルオロカーボン鎖の相互作用の相違^{10,11)}から生じる。

また、水に溶けにくいアルコールもアルミナ表面上の界面活性剤の二層吸着層に吸着可溶化することも知られている^{12,13)}。アルミナと異なった負の電荷をもつシリカ表面上にカチオン界面活性剤の二層吸着層を形成させ、ヘキサノールを吸着可溶化させると図-12 のようになる¹⁴⁾。CPCl (セチルピリジニウムクロライド) の平衡濃度が増加すると、ヘキサノールの吸着可溶化量も増すが、CPCl 濃度、約 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上で減少する。この濃度は CPCl の臨界ミセル濃度に対応するので、この領域では、ヘキサノールは界面活性剤の二層吸着層とミセルに分配されるようになる。また、添加ヘキサノール濃度が高いほど、ヘキサノールの吸着可溶化量も増加することがわかる。

顔料表面上での界面活性剤の吸着多分子層の形成

顔料が分散した水溶液に界面活性剤を加えると、イオン性界面活性剤の二層吸着層は反対に荷電した顔料上に形成される。これは界面活性剤の第1層と第2層に生じる疎水性の相互作用による。

アニオン界面活性剤の二層吸着層で覆われている再分散したけん濁液に、カチオン界面活性剤を加えて、ζ電

図-13 0.5 mmol dm^{-3} の電解質の存在下における加えた DPCl 濃度による ζ 電位と平均粒子径の変化

位と平均粒子径を測定した(図-12)。負に荷電していたけん濁液は, DPCI(塩化ドデシルピリジウム)を加えるとゼロ値を経て正になり, そのうち一定となる。平均粒子径は, 凝集と再分散に相当する類似の変化を示す。これらの結果は, DPCI をアニオン界面活性剤の二層吸着層に加えたとき, DPCI の二層吸着層がアニオン界面活性剤の二層吸着層上に形成されたことを表している。この現象を図-13 にモデルで図解する。このように, 界面活性剤が四層粒子表面上に形成されたことになる。界面活性剤の四層で覆われたけん濁液に, さらに二層吸着層をつくるのに十分な濃度の活性剤水溶液を加え, 遠心分離して上澄液を除去する。図-14 に, 先に示した方法で処理したけん濁液の ζ 電位の変化を示す。 ζ 電位はアニオン, カチオン界面活性剤を周期的に加えることにより, -40 から $+40$ mV の間で変化する。この結果は多分子層が粒子表面上に作られていることを示唆する。

同様の実験を α, ω -アニオン界面活性剤であるジ-3-スルホプロピル α, ω アルカンジカルボン酸二ナトリウム

図-14 界面活性剤粒子の凝集と再分散のモデル

図-15 界面活性剤多分子層の ζ 電位の変化

図-16 電解質の存在下における加えた C14- α, ω 濃度による ζ 電位と平均粒子径の変化

図-17 1 mmol dm^{-3} C14- α, ω に加えた CPCl の濃度による ζ 電位と平均粒子径の変化

(C₁₄- α, ω) とカチオン界面活性剤を使って行った。これらの結果を図-15, -16 に示す。炭化水素鎖の両端に2つのイオン化した親水基をもつ α, ω -型界面活性剤の場合には、 α, ω -型界面活性剤の吸着単分子層は従来の界面活性剤の二層吸着層に相当する。カチオン界面活性剤である塩化セチルピリジニウム (CPCl) を α, ω -型界面活性剤の単分子吸着しているところに加えると、 α, ω -型界面活性剤の単分子層の上にカチオン界面活性剤の二層吸着層が形成する。

このようにこれらの実験結果から、顔料表面上の界面活性剤の吸着多分子層は、正に荷電した顔料にアニオンとカチオン界面活性剤を交互に加えることで形成されることがわかる。

アルミナ表面での重合性の 界面活性剤二層吸着層の重合

すでに述べてきたように固体微粒子上に界面活性剤の二層吸着層は形成されるが、二層目での結合は弱い van der Waals 力から成り立っている。そのために、希釈などにより二層目が容易にはがれてしまう。そこで、強い結合を形成する活性剤層を得るためにアルミナに疎水基部分に二重結合をもつ不飽和炭化水素界面活性剤である10-ウンデシレン酸ナトリウムを用いて、アルミナ粒子を再分散させ、紫外線照射を行った¹⁵⁾。24時間紫外線照射前後の10-ウンデシレン酸ナトリウムの二層吸着している試料を赤外吸収スペクトルで調べたところ、10-ウンデシレン酸ナトリウムの疎水基部分の炭素-炭素二重

図-18 アルミナ表面上の10-ウンデシレン酸ナトリウムの赤外吸収スペクトル：(a) 重合前、(b) 重合後

結合に起因する $3,100 \text{ cm}^{-1}$, $1,640 \text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークが消失した (図-18)。このことから二重結合部分で重合が行われたことが確認できた。さらに、重合後の試料を種々の pH の異なる水溶液で洗浄した後、ゼータ電位を測定した。その結果、洗浄前後での試料のゼータ電位はほとんど変化しなかったことから、重合により結合力の強い重合膜がアルミナ表面に形成されることがわかった。

(この資料の大部分は *J. Coatings Technology*, 62, 69 (1990) の論文から引用したものである)。

参考文献

- 1) 目黒謙次郎, 近藤 保: 日化, 76, 642 (1955)

- 2) 目黒謙次郎: 日化, 77, 77 (1956)
- 3) Meguro, K., Tomioka, S., Kawashima, N. and Esumi, K.: *Progr. Colloid Polymer Sci.*, **68**, 97 (1983).
- 4) Tadros, Th. F.: "Solid/Liquid Dispersions" Tadros, Th. F. (Ed.), Academic Press, London, 1987, p.266.
- 5) 荻原公彦, 富岡貞幸, 江角邦男, 目黒謙次郎: 色材, 55, 546 (1982)
- 6) 荻原公彦, 渡辺 博, 江角邦男, 目黒謙次郎: 油化学, 32, 25 (1983)
- 7) Esumi, K., Ogihara, K. and Meguro, K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 279 ; **57**, 1202 (1984).
- 8) Wu, J., Harwell, J. H. and O'Rear, E. A.: *Langmuir*, **3**, 531 (1987).
- 9) Esumi, K., Sakamoto, Y., Nagahama, T. and Meguro, K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 2502 (1989).
- 10) Esumi, K., Ono, Y., Ishizuka, M. and Meguro, K.: *Colloid Surface*, **32**, 139 (1988).
- 11) Esumi, K., Sakamoto, Y. and Meguro, K.: *J. Colloid Interface Sci.*, **134**, 283 (1990).
- 12) Esumi, K., Shibayama, M. and Meguro, K.: *Langmuir*, **6**, 826 (1990).
- 13) Lee, C., Yeskie, M. A., Harwell, J. H. and O'Rear, E. A.: *Langmuir*, **6**, 1758 (1990).
- 14) Esumi, K., Nagahama, T. and Meguro, K.: *Colloid Surface*, in press.
- 15) Esumi, K., Watanabe, N. and Meguro, K.: *Langmuir*, **5**, 1420 (1989).