顔料の表面性質と分散

小林 敏勝*

1. はじめに

顔料の一次粒子径は、数 10 nm から数 10 μm であるが、ほとんどの場合、乾燥・凝集した状態で供給されるため、塗料やインクなどに用いる場合にはビヒクルへの分散という工程が必要になる。分散状態の良否は、被膜の光沢や隠蔽力、透明性、着色力、流動性などに重大な影響を与えるため、その制御は重要な課題である。

近年、カラーフィルターの着色やインクジェットインクなど、高度な顔料分散状態が要求される分野が急成長し、それに応じて高性能な分散機が続々と登場するなど、顔料分散における微粒化の程度は飛躍的に上昇している。

顔料分散においては、分散機を中心とした装置面での工夫も重要であるが、界面科学的なアプローチも重要である。なぜなら、Crowl によれば¹⁾、顔料が分散されて行く過程は、ぬれ、機械的解砕、分散安定化の三つの単位過程に分けて考えられるが、分散機的能力がおもに関与する機械的解砕と、顔料凝集体へのビヒクル溶液の毛管浸透や、顔料表面への高分子吸着など、界面現象が深く関与するぬれと分散安定化の全ての過程が満足されて、はじめて高度な顔料分散状態が実現されるからである。

著者らは塗料における顔料分散において、上記のぬれと分散安定化に関する界面科学的現象を理解し、制御するために、種々の方法で顔料表面性質の評価を行い、顔料分散挙動との関連について検討してきた。ここでは、得られた知見を溶剤系、水系に分けて紹介する。

2. 顔料分散の単位過程

さきに、顔料が分散されていく過程は、ぬれ、機械的解砕、分散安定化の三つの単位過程に分割できると述べたが、ここでは、もう少し詳細に各過程について説明する。

2.1 むれ

ぬれの過程では、顔料表面と溶剤やビヒクル溶液のぬれが生

じるが、この際に凝集している顔料粒子間の微細な隙間に、溶剤やビヒクル溶液が毛管浸透することが重要と考えられている。毛管浸透により顔料粒子間の付着力が低下した状態で、分散機の機械力が作用することにより、より小さな凝集体に分割され（機械的解砕）やすくなると考えられる。ぬれの過程における毛管浸透に対して、顔料粒子間の隙間を半径 R の毛細管と仮定し、長さ L を粘度 η のビヒクル溶液が浸透するのに必要な時間 t は、次の Washburn の式で表すことができる²⁾。

$$t = (k^2 L^2 / R) (2 \eta / \gamma_L \cos \theta)$$

ここで、 k は粒子間隙間の形状などによって定まる幾何学的パラメーターであり、 γ_L はビヒクル溶液の表面張力、 θ はビヒクル溶液と顔料表面との接触角である。Washburn の式から理解できることは、顔料表面の性質が二つの様式で、ぬれに影響することである。一つは、 $\cos \theta$ 項で示されるビヒクル溶液との親和性に基づくものである。 γ_s を顔料の表面張力、 γ_{sL} をビヒクル溶液と顔料表面の界面張力とすると、Young の式を用いて、 $\gamma_L \cos \theta$ は

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{sL}$$

と表すことができるので、顔料の表面張力やビヒクル溶液と顔料表面の親和性（大きいほど界面張力は小さくなる。）が、ぬれに影響することが理解できる。

他の一つは、 $(k^2 L^2 / R)$ 項で示される顔料粒子の凝集に関する幾何学的パラメーターである。すなわち、凝集隙間が大きく開放的な凝集形態をしている顔料ほど、ぬれに対しては有利と考えることができる。

以上のように、ぬれの過程を考えるためには、顔料表面を界面科学的な視点と幾何学的な視点の両方から評価する必要がある。

2.2 機械的解砕

顔料粒子凝集体へのビヒクル溶液の毛管浸透により、顔料粒子間の付着力が低下すると、分散機の衝撃やせん断力の作用で、より小さな凝集体に分割される。しかしながら、ただ分割されただけでは界面の面積が増加するので、熱力学的に系は不安定となり、熱運動などで容易に再凝集してしまう。つぎに述べる分散安定化の過程がうまく達成されると、分割され小さくなった顔料凝集体に再度ぬれが生じ、さらに小さく分割されて…というぐあいに、理想的には一次粒子まで解凝集することができる。

平成 11.12.2 受理

Surface Properties of Pigments and Dispersion
Toshikatsu KOBAYASHI

* 日本ペイント株式会社

大阪市寝屋川市池田中町 19-17 (〒572-8501)

顔料分散が進行して、粒子凝集体の大きさが小さくなると、分散機の衝撃力やせん断力、顔料粒子凝集体に効率良く伝えることが、次第に困難になってくる。このため最近では、高度な顔料分散度を達成するために、直径0.3~0.5 mm程度の微小なビーズを分散媒体とするサンドミルが使用されたり、超音波分散をサンドミルと併用するなどの工夫が行われている。

2.3 分散安定化

顔料はその粒子径から、コロイド粒子に分類することができる。コロイド粒子の分散安定化に関する教科書には、必ず界面電気化学現象として、コロイド粒子の周囲に形成される電気二重層の静電斥力を基にした、分散安定性に関する議論がなされている。実際、顔料粒子のゼータ電位を測定して、分散安定性との関連を議論した報告も見受けられる。しかしながら、実用的な塗料やインクなど実用的な顔料分散系では、つぎのような理由で、静電斥力のみによる分散安定化は困難である。

- ①電解質濃度が高いので電気二重層の厚みが薄い。
- ②顔料濃度が高いので隣接粒子間距離が短い。
- ③調色などのため、種類が異なり電荷の符号も異なる顔料粒子が共存する。

したがって、実用的な顔料分散系における分散安定化は、水系、溶剤系のいずれにおいても、樹脂吸着による立体安定化を用いる必要がある。このためには、顔料表面と樹脂との間に良好な親和性があることが重要であり、顔料表面を評価する場合には、樹脂との親和性の視点で評価方法を考える必要がある。

3. 溶剤系における顔料分散

3.1 酸塩基性度

溶剤系における顔料分散では、分散安定化は酸塩基相互作用による樹脂吸着により達成される^{3~6)}。したがって、分散安定化の良否を考える上では、顔料表面の酸塩基性が重要な性質となる。顔料の酸塩基性を評価する方法は種々報告されているが^{8~9)}、ここでは著者らがこれまでに検討した、非水電位差滴定法^{10,11)}と逆相ガスクロマトグラフィー法¹²⁾について説明する。

顔料の酸塩基性を非水電位差滴定法を用いて評価する場合、直接の測定対象となるのは酸量と塩基量である。また、顔料は通常の溶剤には溶解しないので、酸量・塩基量は逆滴定法で測定することになる。すなわち、酸量測定においては、濃度既知の塩基性試薬溶液と顔料を混合して一定時間かくはん混合したのち、顔料を遠心沈降などの方法で除去して残余の上澄み液を滴定する。顔料に吸着して減少した塩基性試薬の量を顔料の酸量とする。塩基量も顔料を酸性試薬溶液と混合して同様に求める。筆者らは通常、溶媒としてメチルイソブチルケトンを使用している¹³⁾。顔料に対する酸性もしくは塩基性試薬の吸着では通常 Langmuir 型の吸着等温線を示すので、残余の試薬量が吸着量の平衡部分となるよう注意が必要である。

顔料とときに混合する塩基性試薬や酸性試薬に強度の異なる試薬を用いると、顔料の酸点や塩基点の強度に関する情報が得られる。図-1には酸化チタン顔料の測定例を示す¹¹⁾。横軸は

図-1 酸化チタン顔料の強度別塩基量¹¹⁾

酸性試薬の強度の尺度で、中和滴定で酸性試薬の半量が中和された時の電位（半当量電位）である¹⁰⁾。この実験では酸性試薬として、過塩素酸（半当量電位：500 mV）、ジクロル酢酸（110 mV）、酢酸（-70 mV）を用いた。縦軸は各酸性試薬を用いて測定された酸化チタン顔料の塩基量である。酸化チタン顔料の A と B では、酸性試薬の強度が変化しても測定される塩基量に大きな差は見られない。一方、C と D では酸性試薬の強度が高くなると（半当量電位が高くなると）、塩基量が増加する。このことから、C と D では塩基点の強度に分布があって、酸強度の高い過塩素酸とは相互作用する比較的強度の低い塩基点を含めると、その量は A と B よりも多いが、酸強度の低いジクロル酢酸や酢酸とも相互作用できる比較的強度の高い塩基点は少ないことが理解できる。酸化チタンの A と B では、強度が比較的高くて均一な塩基点が存在すると考えられる。

過塩素酸、水酸化テトラブチルアンモニウムなど、強度の高い酸性、塩基性試薬を用いると、顔料の持っている塩基量、酸量を弱いものも含めて全て測定できるので、これに基づいて顔料の分類ができる。図-2には塗料用顔料の測定例を示す¹⁰⁾。Carbon black C は酸量が圧倒的に多いので酸性顔料、Cuphalocyanine blue A は塩基性顔料、Chrome yellow は両性顔料などと分類することができる。

塗料用のアルキド樹脂やアクリル樹脂は、通常、酸性官能基しか持たず、Carbon black C のような酸性顔料の分散安定化が困難である。このような酸性顔料の分散においては、もともと酸性官能基しか持たない樹脂を、塩基性のメラミン樹脂やイミンで変性して両性化することにより、良好な分散性を得ることができる。

図-3に、酸性官能基しか持たないアルキド樹脂（Alkyd-P）を、メラミン樹脂で変性して塩基性を付与したときの、Carbon black C の分散性の変化を示す¹⁰⁾。図-3で、Alkyd-M1~M3は Alkyd-P をメラミン樹脂で変性して得た両性樹

図-2 塗料用顔料の酸量塩基量¹⁰⁾ 図-3 酸性顔料の分散速度に対する樹脂の塩基変性効果¹⁰⁾

脂であり、M1, M2, M3の順に塩基量(変性量)が多い。横軸は分散時間、縦軸は分散度の尺度である光沢値である。樹脂の塩基量の増加にともない分散速度および到達分散度が増加している。また、分散の進行にともない、Alkyd-Pでは構造粘性の増加が観測されたのに対し、Alkyd-M1~M3では分散が進行しても系はニュートン流動のままであった¹⁰⁾。

このように、顔料を酸量、塩基量の測定値によって分類し、定性的に酸塩基的な親和性を考えることで、良好な分散性を得るための樹脂設計を行うことが可能である。さらに、酸量、塩基量の測定値によって、定量的な議論ができることを以下で紹介する。

図-1で逆滴定の際に用いる酸性試薬の強度により、測定さ

図-4 酸化チタン顔料の塩基量と分散性滴定試薬と樹脂の酸強度が同等の場合¹¹⁾

れる顔料の塩基量を変化することを示した。分散に用いる樹脂の酸性、塩基性官能基の強度も、滴定曲線の半当量電位で定量化可能であるので¹⁰⁾、逆滴定に用いる試薬と同一の尺度で酸強度・塩基強度が比較できる。図-4¹¹⁾の横軸は、図-1の酸化チタン顔料A~Dの塩基量であるが、樹脂の酸性官能基と酸強度が同等の酢酸を用いて測定した量である。縦軸には、酸性官能基を持つ樹脂を用いると、酸性、塩基性いずれの官能基も持たない中性樹脂にくらべ、分散度(光沢値)がどれだけ向上するかを、 ΔGloss として示してある。塩基量の多い顔料ほど、 ΔGloss 値は大きく、明瞭な正の相関性が認められる。一方、樹脂の酸性官能基と強度が大幅に異なる酸性試薬を用いて測定した塩基量とは、このような相関性は認められない¹¹⁾。このような議論が成立することは、酸量についても確認しており、さらにベンガラやフタロシアニンブルーなど他の顔料種でも確認している¹¹⁾。

以上述べてきたように、溶剤系での樹脂吸着による顔料の分散安定化を考える上で、顔料の酸量、塩基量の測定は有力な手法である。しかしながら、たとえば図-4の ΔGloss を求める過程で、中性樹脂を用いた場合にも顔料間に分散度の差があるが、樹脂も含めて非水電位差滴定法による酸塩基性では説明がつかない。これは、非水電位差滴定法ではBrönstedの酸塩基しか測定されないためであり、さらに詳細な取り扱いをするためには、Fowkesが示しているように^{4,5)}、Lewisの酸塩基まで含んだ測定法を採用する必要がある。

粉体粒子表面のLewis酸塩基性度を評価する手法として、逆相ガスクロマトグラフィー(IGC)を用いる方法が提案されている¹⁴⁾。この方法では未知の粉体をガスクロマトグラフィーのカラムに充填し、Lewis酸塩基性度が既知の化合物をプローブとして、その保持体積から粉体表面のLewis酸塩基性度を評価する。最終的には粉体表面の酸性度パラメーター K_a^p と塩基性度パラメーター K_b^p が得られる。樹脂もクロモソープ

図-5 DPP 顔料とアクリル樹脂の Lewis 酸塩基相互作用のパラメーターと分散安定性¹²⁾

などに担持させて同様に測定し、酸性度パラメーター K_a^R と塩基性度パラメーター K_b^P を得ることができる。

図-5 に、数種のジケトピロピロール (DPP) レッド顔料とアクリル樹脂の組み合わせについて、IGC 測定で得た樹脂～顔料間の Lewis 酸塩基相互作用パラメーターと分散安定性の関係を示す¹²⁾。図-5 の横軸は、Lewis 酸塩基相互作用パラメーター I_{SP} で、次式で定義される。

$$I_{SP} = K_a^P \cdot K_b^R + K_b^P \cdot K_a^R - K_a^P \cdot K_a^R - K_b^P \cdot K_b^R$$

縦軸は希釈沈降試験で評価した分散安定性に関するパラメーターで、上澄み層が完全沈降状態の半分に達するのに要した時間 $t_{1/2}$ を採用している。 I_{SP} が増加し、樹脂と顔料の Lewis 酸塩基相互作用が増加するほど、 $t_{1/2}$ も長くなり分散安定性が増加していることが理解できる。図-5 で用いた樹脂の中には、非水電位差滴定では酸塩基量が検出されないものも含まれており、IGC 法は非水電位差滴定法より広く酸塩基相互作用能力を評価できる方法と考えられる。

3.2 溶解性パラメーター

顔料表面と溶媒とのぬれを考えるためには、溶解性パラメーター (SP) の概念が有効である。SP はもともと非極性液体同士の相互溶解のしやすさを説明するために導入されたパラメーターであり¹⁵⁾、SP 値は任意の液体に対し、その液体の凝集エネルギー密度 (CED) の平方根として定義される。

$$\delta = (CED)^{1/2} = (\Delta E/V_m)^{1/2} = \{(\Delta H - RT)/V_m\}^{1/2}$$

ここで、 δ は SP 値、 ΔE は凝集エネルギー、 V_m は液体のモル体積、 ΔH は液体の蒸発エンタルピー、 R はガス定数、 T は絶対温度である。

SP 値が δ_1 と δ_2 の液体同士が体積比 $\phi_1 : \phi_2$ で混合し、体積が V となる時に発生する混合熱 ΔH_m は、

$$\Delta H_m = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot \phi_1 \cdot \phi_2$$

と表すことができる。ただし液体分子 1 と 2 の凝集エネルギーは $(\delta_1 \cdot \delta_2)^{1/2}$ で近似されている。 $\Delta H_m \geq 0$ であるから、この

SP の概念で取り扱うことができるのは吸熱混合系であることに注意が必要である。 ΔH_m が大きいほど、系は不安定となるので、そのような混合はおこりにくくなる。 ΔH_m を小さくするためには δ_1 と δ_2 の値が近い方が良いので、「似たもの同士は良く混ざる」ということになる。

Hansen は分子間に働く力には、分散力、永久双極子間力、水素結合力の三種類があり、それぞれが独立して作用するとして、SP 値をこれら三成分に分割した。すなわち、

$$\delta^2 = (\Delta E_d + \Delta E_p + \Delta E_h)/V_m$$

$$\Delta H_m = V \{(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2\} \cdot \phi_1 \cdot \phi_2$$

が成立するとした。ここで添字の d, p, h はそれぞれ分散力、永久双極子間力、水素結合力の寄与を示す。「分散力、永久双極子間力、水素結合力が、それぞれ似ているもの同士がよく混ざる」ということになる。Hansen は多くの液体に対して、 δ_d , δ_p , δ_h の値を示しており^{16,17)}、これらは Hansen の三次元 SP 値と呼ばれている。

顔料表面に対し、仮想的にその SP 値を決定することができれば、「SP 値の近い溶剤ほど良くぬれる」ので、顔料分散に対し効果的な溶剤を理論的に見つけることができる。具体的には、50 種類程度の三次元 SP 値が既知の溶剤を試験管に準備し、それぞれの試験管に顔料を少量加え、良く振り混ぜたのち試験管立てに静置する。一定時間が経過した後に、顔料の懸濁状態を目視で評価し、懸濁状態が良好な溶剤をピックアップする。 δ_d , δ_p , δ_h をそれぞれ座標軸とする三次元座標に、懸濁状態が良好であった溶剤の位置をプロットすると、これらの溶剤を含む球の中心点が、顔料表面の仮想 SP 値に相当する。

4. 水系における顔料分散

実用的な水系における顔料分散では、溶剤系と同様に顔料表面に対する樹脂吸着が、分散安定化のためには重要である。ただし、樹脂吸着のドライビングフォースとしては、疎水性相互作用と酸塩基相互作用の両者を考慮する必要がある。樹脂の酸性や塩基性の官能基は、通常、樹脂を水和安定化するために使用され、その含有量は耐水性などの膜物性を満足するために最小限に抑えられている。このため、酸性や塩基性の官能基が顔料表面に対するアンカーグループとして使用されてしまうと、樹脂は吸着するものの水和安定性が不十分となって、分散系は不安定となる。このようなことから、顔料の分散安定化には、疎水性相互作用による樹脂吸着が効果的と考えられる。

疎水性相互作用による樹脂吸着のためには、顔料表面に疎水性が必要であるが、あまり疎水性が過ぎると、ぬれの過程が進行しなくなるため、水系での顔料分散に対しては、顔料表面の最適な親水性度が存在する。筆者らの実験では水湿潤熱で $0.2 \sim 0.25 \text{ J/m}^2$ 程度の親水性を示す顔料が、最良の分散性を示すことがわかっている^{18~20)}。

上記のことから、水系での顔料分散のためには、顔料表面の親疎水性度の評価が重要であり、以下にその方法について解説する。また、顔料粒子凝集体に存在する凝集隙間の大きさは、ぬれの過程に影響を与えるので、これについても解説する。

4.1 親疎水性度

4.1.1 アセトン滴定

有機顔料などの疎水性顔料で、水に浮上するものはアセトン滴定により、親水性度を定量化することができる¹⁸⁾。この測定では、図-6に示すように一定量 (Bml) の水に顔料を浮かしておき、かくはんしながらアセトンを直接顔料にかけないように先端を水中に沈めたビュレットから滴下する。顔料が沈降するまでに要したアセトンの量 (Aml) を記録し、つぎの式を用いて、顔料が沈降したときのアセトン-水混合液のSP値 δ_m を計算により求めて親水性度の尺度とする。水のSP値 ($\delta_{\text{water}} = 23.43 \text{ cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-1/2}$) とアセトンのSP値 ($\delta_{\text{acetone}} = 9.75 \text{ cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-1/2}$) は文献値¹⁷⁾である。

$$\delta_m = (A \cdot \delta_{\text{acetone}} + B \cdot \delta_{\text{water}}) / (A + B)$$

この方法は、アセトンの他にもメチルアルコールなど水と自由混合する有機溶剤ならば使用可能である。図-7に、いくつかの顔料について、アセトンを用いて得た $\delta_m(\text{ACETONE})$ と、メチルアルコールを用いて得た $\delta_m(\text{MEOH})$ との関係を示す。点線が $\delta_m(\text{ACETONE}) = \delta_m(\text{MEOH})$ の直線であり、それぞれの顔料について概ね等しい δ_m の値が得られている。

図-8に数種類の有機顔料について、 $\delta_m(\text{ACETONE})$ と水性塗料系での分散度との関係を示す。分散度は分散ペーストの光沢値で評価してある。疎水性顔料では、ぬれの過程が分散進行に対してボトルネックとなるため、より親水性度の高い顔料ほど高い分散度が得られる。

4.1.2 水湿潤熱

水湿潤熱は、顔料表面が水にぬれた時に発生する熱のことで、測定には熱量計を用いる。親水性の顔料ほど大きな水湿潤熱が観測される。実際の測定では、所定量の顔料をガラスアン

図-6 アセトン滴定

図-7 アセトンおよびメチルアルコールで滴定して得られた δ_m 値の比較

図-8 疎水性顔料における親水性度 (δ_m) と分散度との関係

プルに入れ、 10^{-4} Torr程度まで脱気したのち熔封する。熱量計のデュワー瓶に水と顔料の入ったガラスアンプルを入れ、全体が一定温度になったらガラスアンプルを破壊して顔料と水を接触させ、発生する熱量を測定する。別途、顔料の比表面積を測定しておき、顔料単位表面積あたりの発生熱量に換算する¹⁸⁾。

著者らはキナクリドンレッド (QR) のアンモニアプラズマ処理を行い、水湿潤熱で評価した親水性度と分散性の関係をしらべた¹⁹⁾。QRは、未処理の状態では湿潤熱が 0.1 J/m^2 程度であるが、アンモニアプラズマで処理することにより、 0.8 J/m^2 付近まで親水性度を増加させた。アンモニアプラズマ処理は顔料表面のモルフォロジーや色相などを変化させることは少なく、親水性度の変化と分散性との関係だけが検討できる効果的な表面改質法である。

図-9、図-10の横軸には、アンモニアプラズマ処理の程度を変えて得たQRの親水性度を、水に対する湿潤熱で示した。図-9の縦軸は、それぞれ親水性度の異なるプラズマ処理QRを用いて作成した分散ペーストの光沢値 (分散度) であり、図-10の縦軸は分散ペースト降伏値である。この実験では樹脂の

図-9 アンモニアプラズマ処理 QR の親水性度と分散度との関係

図-10 アンモニアプラズマ処理 QR の親水性度と分散ペースト降伏値との関係

疎水性度の影響も検討するため、疎水性度の異なる樹脂 3 種を用いた。樹脂の疎水性度は濁度滴定法で求めた溶解性パラメーター (SP) で示した²¹⁾。SP 値の小さい樹脂ほど疎水性である。

図-9、図-10 に示すように、未処理から徐々に QR の親水性度が増加するにしたがい、光沢値は増加し降伏値は減少した。湿潤熱が $0.2 \sim 0.25 \text{ J/m}^2$ 付近で、光沢の極大値と降伏値の極小値を示し、これ以上親水性になると、光沢値は減少し、降伏値は増加した。湿潤熱と分散度、降伏値の関係、極大 (小) 値を与える親水性度は、酸化チタン顔料をプラズマ重合処理により順次疎水化した実験でも、ほぼ同一であった²⁰⁾。以上の結果から、疎水性相互作用に基づく樹脂吸着による分散安定化とぬれを両立する顔料表面の最適親水性度が存在し、その値は

$0.2 \sim 0.25 \text{ J/m}^2$ 付近であることがわかった。

さらに、図-9、図-10 で、同一親水性度の QR に対しては、SP 値の低い (疎水性の) 樹脂ほど、高い光沢値と低い降伏値を与えており、疎水性相互作用による樹脂吸着に基づく立体安定化効果の程度の差が現われていると考えられる。

4.2 顔料粒子の凝集形態

2.1 項で述べたように、ぬれの過程には顔料粒子凝集体の凝集隙間の幾何学的形態も影響する。図-11 に模式的に示すように、顔料粒子が密に凝集した状態と比較的開放的な凝集状態となっている場合には、ビヒクル溶液に対する親和性が同一でも、毛管浸透速度は異なることが予想される。

著者らは、顔料粒子の凝集隙間に関する情報を得るために、気体や蒸気の吸着を利用した。通常、顔料などの微粒子の比表面積は、液体窒素温度における窒素の飽和単分子吸着量と窒素分子の吸着断面積から求めることができ、この方法は BET 法と呼ばれている。Fryer らは、疎水性度の大きい α 型銅フタロシアニンの凝集体中には、BET 法で用いる圧力の範囲内では、窒素分子が侵入できない微細な隙間があることを示している。また、この隙間にはトルエン蒸気は侵入し吸着することも報告されている²²⁾。

このことから、著者らは窒素を用いた BET 法により得られる比表面積 (S_{N_2}) と、トルエンを使用して得られる比表面積 (S_{TL}) を比較すると、顔料凝集体中の微細な隙間に関する情報が得られると考えた²³⁾。すなわち、隙間が比較的大きくて、ぬれに支障が無い場合には (S_{N_2}/S_{TL}) の値が 1 に近く、一方、微細な隙間が多数存在してぬれに支障がある場合には、この値

図-11 顔料粒子凝集状態の模式図

図-12 α 型銅フタロシアニン顔料の (S_{N_2}/S_{TL}) 値と分散度との関係

が1よりも小さくなるはずである。図-12に、水性塗料系で各種 α 型銅フタロシアニン顔料を一定時間分散したときの分散度(光沢値)と各顔料の (S_{N2}/S_{TL}) 値との関係を示す。これら顔料の水湿潤熱は 0.1 J/m^2 以下で疎水性が高く、また各顔料間で水湿潤熱に大きな差は無かった。図-12から明らかに、 (S_{N2}/S_{TL}) 値が増加し1に近づくにしたがって光沢値は大きくなっており、顔料の凝集形態がぬれの過程、ひいては分散度に影響を与えることが理解できる。

文 献

- 1) V.T. Crowl: *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **46**, 169 (1963).
- 2) U. Kaluza: *ibid.*, **57**, 368 (1974).
- 3) P. Sørensen: *J. Paint Technol.*, **47**, 31 (1975).
- 4) F.M. Fowkes, M.A. Mostafa: *Ind. Eng. Chem. Prod. R&D.*, **17**, 3 (1978).
- 5) F.M. Fowkes: *J. Adhesion Sci. Technol.*, **1**, 7 (1987).
- 6) J. Schröder: *Prog. Org. Coatings*, **19**, 227 (1991).
- 7) 石森元和, 浅田匡彦, 保坂正喜: 色材, **65**, 155 (1992).
- 8) 田里伊佐雄, 藤井清司, 平井竹次: 電気化学, **49**, 517 (1981).
- 9) 藤谷俊英, 佐藤忠明: 色材, **55**, 459 (1982).
- 10) 小林敏勝, 筒井晃一, 池田承治: *ibid.*, **61**, 692 (1988).
- 11) 国吉隆, 小林敏勝: *ibid.*, **67**, 547 (1994).
- 12) A. Ziani, R. Xu, H.P. Schreiber, T. Kobayashi: *J. Coatings Technol.*, **71** (893), 53 (1999).
- 13) D.B. Bruss, G.E. Wyld: *Anal. Chem.*, **29**, 232 (1957).
- 14) J. Lara, H.P. Schreiber: *J. Coatings Technol.*, **63** (801), 81 (1991).
- 15) J.H. Hildebrand, R.L. Scott: "Solubility of Nonelectrolytes", 3rd ed., Reinhold, New York (1949).
- 16) C.M. Hansen: *J. Paint Technol.*, **39** (505), 104 (1967).
- 17) C.M. Hansen: *Ind. Eng. Chem. Prod. R&D.*, **8**, 2 (1969).
- 18) 小林敏勝, 寺田剛, 池田承治: 色材, **62**, 524 (1989).
- 19) 小林敏勝, 景山洋行, 池田承治: *ibid.*, **63**, 744 (1990).
- 20) T. Kobayashi, H. Kageyama, K. Kouguchi, S. Ikeda: *J. Coatings Technol.*, **64** (809), 41 (1992).
- 21) K.W. Suh, D.H. Clarke: *J. Polym. Sci., Part A-1*, **5**, 1671 (1967).
- 22) J.R. Fryer, R.B. Mckey, R.R. Mather, K.S.W. Sing: *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 371 (1981).
- 23) 国吉隆, 小林敏勝: 色材, **69**, 150 (1996).