解説

色材, 76 [5], 183-187 (2003)

顔料分散におけるバインダーの吸着と分散性 —表面間力測定からの一考察—

中前勝彦*

1. はじめに

塗料, 磁性塗料, インク等は顔料微粒子がバインダーである高分子溶液の中に分散されたものであり, その分散性, 分散安定性, 高充填性は塗料等の性能, 機能を決定する上でもっとも重要な因子の一つである。いい変えれば, 塗料は微粒子分散系機能性複合材料であるといえる。近年では塗料には単に色付けする機能だけでなく, 絶縁, 断熱, 防音, 磁気的特性, 抗菌性, 防汚染性等表面の高機能性が要求されている。わが国では, 塗料の研究は, 古くは中国から伝来した漆にはじまるといわれている¹⁾。分散に関する研究は微粒子/液体間の界面エネルギーの制御に関する研究と塗布後の塗膜面内での構造制御に関する研究とに大別できる。

微粒子を径数十ミクロン以下の大きさの粒子とすると, 一般に金属酸化物等の微粒子は比重が大きく, 非水系あるいは水系の媒体中に放置すれば, 一次粒子が数個以上凝集して沈降する。このように粒子が二次凝集したり, 沈降したりする現象を防ぐためには分散剤, 分散助剤等を微粒子表面に吸着させて界面エネルギーを低下させ, ブラウン運動のエネルギー等を利用して安定な分散状態にすることが必要である。高分子の関与する界面化学の分野には, 接着, 印刷, 塗料, 乳化, 分散, 凝集などを初めとして先端材料開発にいたる材料科学上の重要な研究課題がある。たとえば, ゴム工業におけるカーボンブラック表面の官能基とゴム分子間に働く相互作用²⁾, インキ, 塗料工業における顔料の分散安定性, プラスチック, ゴムへの各種充填剤の分散性, 磁気記録材料における磁性粒子の分散安定性, 配向性^{3,4)} 等多くの工業と密接に関連している。

分散についてはすでに, DLVO 理論⁵⁾ を初め, 多くの優れた分散に関する理論あるいは総説⁶⁾ が発表されているが, ここでは金属酸化物微粒子を例に分散性, 分散安定性, 高充填性をコントロールする因子について, 吸着分子の形態を中心にして界面化学的観点から述べる。

2. 高分子の吸着と微粒子の分散性に関する界面化学

金属酸化物の表面は一般に親水性であることはよく知られている⁷⁾。そのため, 疎水性高分子の中に多量, 安定に分散させることが困難であり, 種々の充填剤の表面処理が試みられてきた⁸⁾。

図-1 には γ - Fe_2O_3 の表面上の OH 基数および水蒸気吸着等温線を示した⁹⁾。図には森本らの α - Fe_2O_3 , TiO_2 の結果⁷⁾ をも同時に示した。表面に残存する OH 基数は処理温度の上昇とともに急激に減少するが, 500°C にいたってもなお存在している。さらに Cafferty¹⁰⁾ らによれば吸着水は, 2, 3 分子層までは氷構造をとっているとされている。すなわち, このような吸着水は通常の乾燥では除くことができず, かつ氷構造に近い構造をとっているものといえる。高分子が固体表面に吸着固定化する場合, この吸着水層をとおして相互作用が働くことになる。この吸着水の大きな誘電率は粒子表面の酸, 塩基性の発現, 高分子鎖の有する官能基の解離性に重要な役割をはたしているものと考えられる。これらの考察から, 充填剤表面を水相で置き換えるという一つの実験仮説が成り立つであろう⁴⁾。

図-2 にはこのような観点から, 固/液界面を水/油界面で置き換え, 高分子の吸着現象を界面化学的に検討する実験仮説の概

図-1 金属酸化物表面上の残存 OH 数と熱処理温度 (α - Fe_2O_3 , TiO_2 は森本⁷⁾ による)

〔氏名〕 なかまえ かつひこ
〔現職〕 (財)高輝度光科学研究センター放射光研究所 利用研究促進部門 II 産業利用コーディネータ
〔趣味〕 オーディオ, 車いじり
〔経歴〕 昭和 39 年京都大学工学部助手, 昭和 41 年神戸大学工学部助教授, 昭和 60 年教授, 平成 13 年定年退官, 同年より現職。工学博士。

平成 14.11.15 受理

Relationship Between Adsorption of Binder Polymers and Dispersibility of Powder Particles—Speculation based on the Surface Force

Katsuhiko NAKAMAE

*高輝度光科学研究センター

兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1 (〒 679-5198)

図-2 固／液，液／液，気／液界面における高分子吸着挙動の概念図と吸着水の働き

念図を示した⁴⁾。固／液界面の界面張力は測定することができないので、図-2のような置き換えにより、液／液界面の界面張力から高分子の吸着挙動を研究することができる^{3,4,11)}。さらに、吸着分子に関する表面圧 (π)－面積 (A) 曲線からの考察をこの高分子吸着系に適用すれば固／液界面における高分子の吸着形態 (厚み) を明らかにすることができ、ひいては、微粒子の分散性に及ぼす影響を検討することができる。とくに、分散性と吸着層厚み、吸着相の反発ポテンシャルとの関連について考察する事ができる¹²⁾。

磁性粒子として γ - Fe_2O_3 を用いた場合、その分散ができるだけ良好で一次粒子に近くなると、磁場配向させると磁性粒子はよく配向し、磁気ヒステリシスから得られる角形比が1に近づくことは磁気記録テープ製造においてはよく知られている¹³⁾。磁性粒子の分散性と磁場配向性を尺度として、異なる官能基をもつ高分子の吸着挙動と分散性について検討した結果を図-3と表-1に示す。図-3(a)に示すように強い相互作用をもつ官能基を有する高分子ほど粒子表面に多量吸着し、水／油界面の界面張力を低下させる (b)。さらに、それらをモデルバインダーとした場合、表-1に示すように、吸着量と界面張力に応じて角形比が大きくなる。このように強い相互作用をもつ官能基を有する高分子が優れた分散性を有していることがわかる。この時、溶媒の溶解力と官能基の相互作用の強さによって吸着分子の形態が決定される。 γ - Fe_2

O_3 に強い相互作用を有する官能基を適当な間隔で高分子に導入すれば固／液界面に強く吸着し、かつコンパクトな loop-point 型の吸着をするものと考えられる。この吸着形態を推定する手段として、水面展開単分子膜の研究に用いられる表面圧 (π)－面積 (A) 曲線と表面間力測定装置の利用が考えられる。その幾つかの測定例を示す¹⁴⁾。

図-4には、官能基としてスルホン基を有するポリエステルと官能基をもたないポリエステルの吸着等温線 (a)、 π -A 曲線 (b) を示す。(a)の吸着等温線からは、官能基を有する高分子も、もたない高分子もラングミュアプロット (CA^{-1} vs C) は直線であり、単分子層的吸着であり、多層吸着をしていないことが明らかである⁴⁾。なお、(a)に示したように、強い相互作用をもつ官能基を有する PES-S は洗浄しても点線のように、一度吸着した分子は脱着しないことが明らかである。溶媒を変えてこのような吸着等温線を求めればおのおのの溶媒中での飽和吸着量が求められ、溶媒の溶解力の違いが反映されている。この値を (b) の中に矢印で示した。

π -A 曲線の表面圧ゼロへの外挿した S 点であらわされる最大吸着量にもっとも近い値を示す良溶媒から高分子を吸着させた場合が最良の分散性を与えることが表-2からわかる。とくに注目することは、表-2に示されたように、官能基をもたない PES はたとえ、吸着量が多く (3.5 mg/m^2) でも粒子の分散性は良くな

図-3 各種官能基を有する PMMA 共重合体の吸着等温線と水/ベンゼン溶液の界面張力の濃度依存性

(a) γ -Fe₂O₃ 粉末表面への吸着挙動に及ぼす官能基の効果

(b) 水/ベンゼン溶液の界面張力 (γ) と濃度 (C) の関係

○: PMMA, △: P (MMA-CN), ⊙: P (MMA- $\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}$), ⊕: P (MMA-N(CH₃)₂),
□: P (MMA-OH), ●: P (MMA-COOH)

表-1 モデルバインダーの吸着量と分散性の尺度となる角形比

Model Binders	Squareness ratio Mr/Ms	Adsorbance(mg/m²)
PMMA	0.510	1.6
MMA-AN(5)	0.520	1.6
MMA-HEMA(5)	0.655	2.5
MMA-AA(5)	0.790	2.7

いことが角形比から明らかである。すなわち、官能基をもたない高分子の場合その角形比が 0.61 と小さく飽和磁束密度が小さく、空隙率が高い。分散性は吸着量でなく形態、すなわち、官能基を活性点としたコンパクトな loop-point 形の吸着形態が重要な意味をもっているようである¹²⁾。そこで、溶媒を良溶媒から貧溶媒に変えることにより吸着分子の形態を変化させると分散性にどのような影響を与えるかについて表面間力測定装置 (SFA) を用いて検討した結果をつぎに示す。

図-4 部分スルホン化ポリエステル吸着等温線(a)と表面圧(π)—面積(A)曲線(b)

○: 部分スルホン化ポリエステル PES-S

●: ポリエステル

表-2 磁気テープの物性

Polymer	Solvent	Ms(G) ^{a)}	Rv(%) ^{b)}	Mr/Ms ^{c)}	Adsorbance(mg/m ²)
PES	benzene	1240	26.7	0.613	3.5
PES-S	benzene	1470	12.9	0.832	4.4
PES-S	MEK ^{d)}	1450	14.1	0.845	3.9
PES-S	1,4 dioxane	1380	18.3	0.832	2.1

a) saturated magnetization, b) Volume fraction of voids,

c) Squareness, d) methyl ethyl ketone.

Polymer : Polyester or partially sulfonated polyester

図-5 表面間力測定装置の概要

3. 表面間力測定による高分子の吸着形態と粒子の分散安定性

吸着分子間に働く立体反発力の測定は前述のように微粒子の分散安定性の解明のためにも重要である。

図-5には表面間力測定装置(SFA)の概念図を示す。この表面間力測定装置はIsraelachviliらにより開発されて以来表面科学、コロイド科学の分野で利用されている^{15,16)}。われわれはこの装置を利用して吸着分子の溶媒中の形態と反発力が微粒子の分散安定性とどのような関係にあるか検討した。試料としてスチレン-ビニルピリジンプロック共重合体(スチレン鎖長80,ピリジン鎖長16)を用い、異なる溶解力をもつトルエン、メチルエチ

ルケトン(MEK)の中でシリカガラス表面に吸着させて表面間力と粒子の分散安定性を評価した。

図-6には、スチレンに対して、貧溶媒であるMEKと良溶媒であるトルエンの中でのForce-Distance曲線を示した¹⁷⁾。両者は異なる曲線を示し、良溶媒であるトルエン中ではポリスチレン分子は広がっており(立ち上がり距離が大きい)曲線の立ち上がりから吸着厚みはほぼ、6nmであり、一方、MEK中では4.5nmである。溶解形態の違いにより異なるForce-Distance曲線を示す。この吸着厚みと別途測定した吸着等温線から求めた飽和吸着量を用いると吸着相中の分子濃度はおおよそ17g/cm³、11g/cm³と算出される。この曲線と吸着層の濃度は粒子の衝突安定性と密接に関係しているはずである。

図-7には異なる加速度(G)下で測定した沈降速度と体積を示した。沈降速度と体積は分散性の尺度として使える。すなわち、分散が不十分で凝集していれば、沈降速度は大きく、最終沈降体積が大きくなる。球状粒子であれば、細密充填の体積からの違いとして分散性が評価できる。シリカ粒子は単一粒径の親水性表面をもつ粒子であるから、トルエン中ではただちに凝集するが、MEK中では溶媒の親水性と相まって、高分子を吸着しなくても、かなり分散性はよい方である。片末端にビニルピリジン基をもつポリスチレンを吸着させるとシリカ粒子はトルエン中でも良好な分散性を示すので、遠心分離器を用いて、加速度Gを600Gまで変化させ、沈降速度、体積を測定した。図-7のデータからはスチレン鎖の良溶媒であるトルエンからの適度な濃度と厚みの吸着相が形成される場合には沈降速度は遅く、沈降体積は細密充填の体積と近似しており、非常に優れた分散性を示すことが明らかである。このようにSFAを利用すれば溶媒を変えることでモデル的に吸着分子の形態を変え分散安定性に与える吸着相の影響

図-6 スチレン-ビニルピリジンプロック共重合体(PS-PVP)の溶液中での表面間力-距離曲線
(a) トルエン, (b) メチルエチルケトン(MEK), (c) 吸着形態のモデル図

図-7 沈降体積と加速度 (G)

(a) トルエン中, (b) メチルエチルケトン (MEK) 中

矢印は最密充填体積 ○: ポリスチレン吸着シリカ粒子, ●未処理シリカ粒子

をしらべることができる。この手法を発展させれば、分散性及ばす多くの因子、たとえば、官能基の種類、量、分布などを吸着分子の形態と関係して評価することができるであろう。

4. おわりに

微粒子の分散性とその制御は広い分野で種々利用されており、多くの研究が古くからなされてきたので、とうてい簡単にまとめることができず、ここではわれわれの研究を中心に界面張力と吸着形態の及ぼす影響についてのみまとめた。片寄った内容になったことをお詫びする。接触角の測定、水/高分子溶液の界面張力の測定、表面圧-面積曲線、などの界面化学の基礎的手法と表面間力測定などの組み合わせにより、粒子分散系の界面における諸現象が解明されることを希望する。

文 献

- 1) 井本 稔, 黄慶雲著:「接着の科学」岩波新書 (1967)
- 2) 山下晋三:工業化学会誌, **73**, 46 (1970)
- 3) Matsumoto, T. and Nakamae, K.: "Adhesion and Adsorption" Part B p. 707, Edited by L. H. Lee, Polymer Science and Technology, Vol. 12B, (Plenum Press 1980)
- 4) Nakamae, K., Sumiya, K. and Matsumoto, T.: *Progress in Organic Coatings* **12**, 143 (1984)
- 5) Verwey, E. J., Overbeek, J. G.: "Theory of the Stability of Lyophilic Colloids" Elsevier Publishing Co., N. Y. (1948)
- 6) たとえば, 佐藤達雄:色材, **682**, **59** (1986), 167, 290, **60** (1987), 346, **61** (1988), 1693, **23** (1979)
- 7) Morimoto, T., Katayama, N., Naono, H. and M. Nagoo, M.: *Bull. Chem. Soc., Japan*, **42**, 1490 (1969)
- 8) たとえば, 伊藤征司郎:洗浄設計, No. 17, 春季号 17 (1983)
- 9) 中前勝彦, 松本恒隆:日接着協誌, **14**, 260 (1978)
- 10) McCafferty, E. and Zettlemoyer, A. C.: *J. Colloid. and Inter Sa.*, **34**, 452 (1970)
- 11) 松本恒隆, 中前勝彦, 野中敬三:高分子論文集, **31**, 7 (1974)
- 12) Nakamae, K., Takeya, T., Fujimura, Y., Sakai, I. and Matsumoto, T.: *J. Macromol. Sci., Phys.* **B21**, 157 (1982)
- 13) 渡谷誠治, 角谷賢二, 端山文忠, 直野博光, 松本恒隆:高分子論文集, **35**, 565 (1978)
- 14) K. Nakamae, K. Sumiya, T. Taii and T. Matsumoto: *J. Polym. Sci., Symp.*, **71**, 109 (1984)
- 15) Israelachvili, J. N.著, 近藤 保, 大島広行訳:「分子間力と表面力」朝倉書店 (1996)
- 16) Watanabe, H. and Tirell, M.: *Macromolecules*, **26**, 6455 (1993)
- 17) Nakamae, K. Nishino, T. Kato, K. Yoshitani, H. and, T. Ueda: International Conference on Colloid and Surface Science p-121, 25th Anniversary of Division of Colloid and Surface Chemistry, The Chemical Society of Japan, November 5-8, 2000 (Tokyo)