

# 湿潤熱法による顔料の 溶液吸着挙動の研究

Study on solutions adsorption behavior of pigments by measuring heat of wetting



技術研究所  
第2部  
檜原篤尚  
Atsunao  
HIWARA



技術研究所  
第2部  
藤谷俊英  
Toshihide  
FUJITANI

## Summary

The wettability of pigments with solutions and the adsorbability of adsorptives of them are very important parameters for their dispersibility. In this study, the heat of wetting and the adsorbability of various types of solvents in pigments applied to automobile paints were exactly measured on Flow Micro Calorimeter (FMC). We found the mechanism of the behavior of the adsorption for various solvents and we mapped out the acidity and basicity and the degree of adsorption activity of pigments. We measured the number of acidic site and basic site on the surface of pigment and we cleared the ratio of the acidic site to the basic site. Moreover, we found the degree of the specific adsorption behavior other than acidic-basic interaction by the functional group of dispersion resins or dispersants which contributed to specific adsorption of each pigment.

## 要 旨

顔料の分散安定性に関して、溶液の湿潤性、溶質の吸着性は非常に重要なパラメータである。本研究では流動式微少熱量計を用い、自動車用塗料に実用されている顔料に対して各種溶質の湿潤・吸着熱を精密に測定した。これを基に各種溶質の吸着挙動を解明し、顔料の酸塩基性度と吸着活性度をマップ化した。また顔料表面の酸・塩基サイト数を算出し、その比率を明確にした。さらに実際の分散樹脂や分散剤等で使用されている官能基について、酸塩基相互作用以上の特異吸着性の強さも把握した。これにより、各顔料に特異吸着する官能基種が整理できた。

## 1. 緒 言

顔料の分散安定性は、顔料に対する溶液の湿潤性と溶質(樹脂・分散剤等)の吸着性に支配される。これまでその機構については酸塩基概念<sup>1), 2), 3)</sup>を適用してきたが<sup>4), 5)</sup>、定性的であり十分な定量解析には至っていない。しかし近年、高精度の微少熱量計が開発され、湿潤・吸着熱を厳密に測定することが可能になった。これらの熱量は、湿潤・吸着現象を解明するために直接的かつ普遍的な尺度として非常に有効である。そこで本研究では、流動式微少熱量計 フローマイクロカロリーメーター(以下FMC)を用いて顔料への溶液の湿潤吸着熱を測定し、その機構の定量解析を行った。

まず吸着における酸塩基相互作用をより定量化するため、化学吸着性の官能基のない(主に酸塩基相互作用のみで吸着すると考えられる溶質を用いて、顔料への湿潤・吸着熱を評価した。これにより、各顔料に最も親和する溶質を把握し、その酸塩基性度から実用顔料の酸塩基性の分類を行った。この解析により顔料が酸・塩基どちらの性質にどれだけ強く属するか評価した。

しかし、実際の顔料表面に着目すると、酸性顔料は塩基

が吸着するサイト(酸サイトと称する)しかないと言うわけではない。中にはその表面を利用して塩基性の表面処理が施され部分的に塩基性化している事例もある。つまり、酸性に偏っている顔料でも、酸が吸着するサイト(塩基サイトと称する)が存在し、酸塩基両サイト数のバランスでトータル的な性質が決まると考えられる。そこで次に、各顔料について酸性・塩基性の両試薬を用い、顔料の塩基サイトに酸試薬、酸サイトに塩基試薬を吸着させて各々の吸着量を測定し、その値から顔料の塩基・酸両サイト数を測定した。

以上の検討により顔料の酸塩基性度が把握できたが、実際の分散樹脂や分散剤を考えた場合、それらが酸塩基相互作用のみで吸着しているとは限らない。これら酸塩基相互作用以外の吸着は、主に官能基における水和や化学反応等の特異吸着が有効な相互作用機構と考えられる。そこで次に、代表的な官能基を含有した試薬を用い、顔料への吸着熱を測定して、官能基の特異吸着性を考察した。これにより各顔料に有効な官能基種のマップ化を図った。

## 2. 実験

### 2.1 試料

#### a) 顔料(吸着媒)

吸着媒となる顔料は、主に自動車上塗り塗料に実用されている13種を用いた。表1に検討顔料種、色味、表面積を示す。

表1 検討対象顔料

	色味	表面積 (m <sup>2</sup> /g)
キナクリドン A	赤	43
キナクリドン B	赤	47
Cu - フタロシアニン A	青	65
Cu - フタロシアニン B	青	53
Cu - フタロシアニン C	緑	46
ジケトピロロピロール	赤	44
アンスラキノ	赤	61
ペリレン	マルーン	41
インダンスレン	青	51
カ - ボン	黒	116
酸化鉄 A	黄	29
酸化鉄 B	茶	14
酸化チタン	白	25

#### b) 吸着質

酸塩基相互作用を評価するための吸着質は、特に化学的吸着性や反応性の官能基をもたない、かつHansenの3次元パラメータの各成分、 $\delta$  (水素結合力)、 $\delta$  (極性力)、 $\delta$  (London分散力)の異なる14種の溶剤を用いた。表2に検討溶剤種、及びそれらの溶解性パラメータ、各成分値  $\delta$ 、 $\delta$ 、 $\delta$  を示す。

表2 検討対象溶剤 (3次元溶解性パラメータ)

	$\delta$	$\delta$	$\delta$	
エチルエーテル	7.7	2.5	1.4	7.1
シクロヘキサン	8.2	0	0	8.2
キシレン	8.8	1.5	0.5	8.7
トルエン	9.1	1.0	0.7	8.8
ベンゼン	9.1	1.0	0.5	9.0
1,4 - ジオキサン	10.0	3.6	0.9	9.3
アニリン	11.0	5.0	2.5	9.5
n - ブタノール	11.3	7.7	2.8	7.8
n - プロパノール	12.0	8.5	3.3	7.8
エタノール	13.0	9.5	4.3	7.7
メタノール	14.5	10.9	6.0	7.4
プロピレングリコール	14.8	11.4	4.6	8.2
エチレングリコール	16.3	12.7	5.4	8.3
水	23.4	16.7	15.3	6.0

顔料の塩基サイト、酸サイト数を評価するための吸着質は、塩基サイト用に酸性試薬の酢酸を、酸サイト用に塩基性試薬のアンモニアをそれぞれ用いた。

官能基の吸着作用を評価するための吸着質は、実際の分散樹脂、分散剤に使われている官能基に着目し、それらを含有する8種の試薬を用いた。表3に検討試薬種、及びそれらの含有官能基、溶解性パラメータを示す。

また吸着質を熱量計に導入するために、導入溶媒キャリアが必要である。そのキャリアーは、粘度、不活性度を考慮し、非水溶系吸着質にはn - ヘキサンを、水溶系吸着質には1,4 - ジオキサンを用いた。

### 2.2 測定装置

湿潤・吸着熱の測定には、Groszek<sup>7)8)</sup>の研究を基にMicroscal社で開発された流動式微少熱量計(フローマイクロカロリーメーター)FMC 3Viを使用した。図1にその概略を示す。この装置は、中心部に顔料をセットして上から下へ溶

表3 検討対象官能基含有試薬 (含有官能基、溶解性パラメータ)

	官 能 基		
酢 酸	カルボキシル基	- COOH	10.5
トリレンジイソシアネート (TDI)	イソシアネート基	- NCO	12.8
エ タ ノ ー ル	水 酸 基	- OH	12.9
安 息 香 酸 メ チ ル	エ ス テ ル 基	- COOR	10.2
ジ エ チ ル ア ミ ン (DEA)	ア ミ ノ 基	- NR <sub>2</sub>	12.1
ト リ エ チ ル ア ミ ン (TEA)			7.4
ジ メ チ ル ホ ル ム ア ミ ド	ア ミ ド 基	- NHCO -	8.0
ジ メ チ ル ア セ ト ア ミ ド			11.1

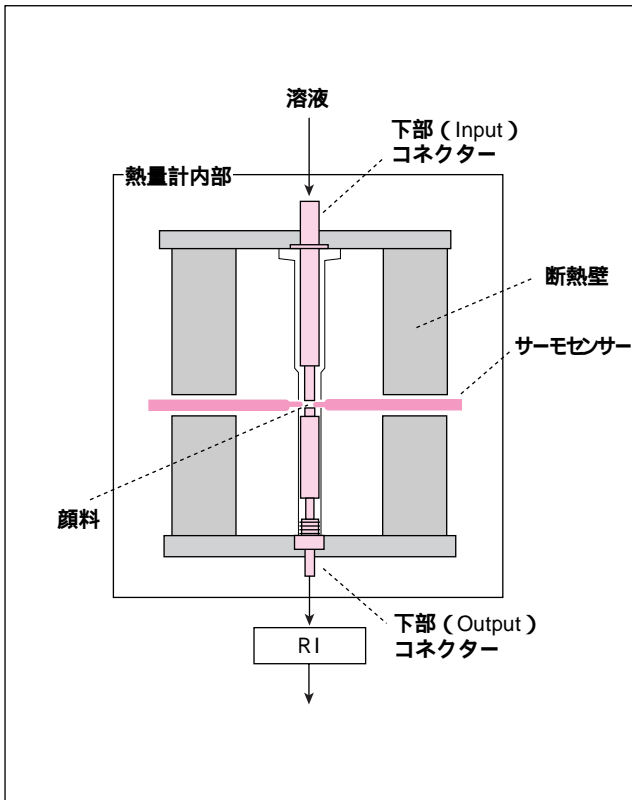


図1 FMC概略 (断面) 図

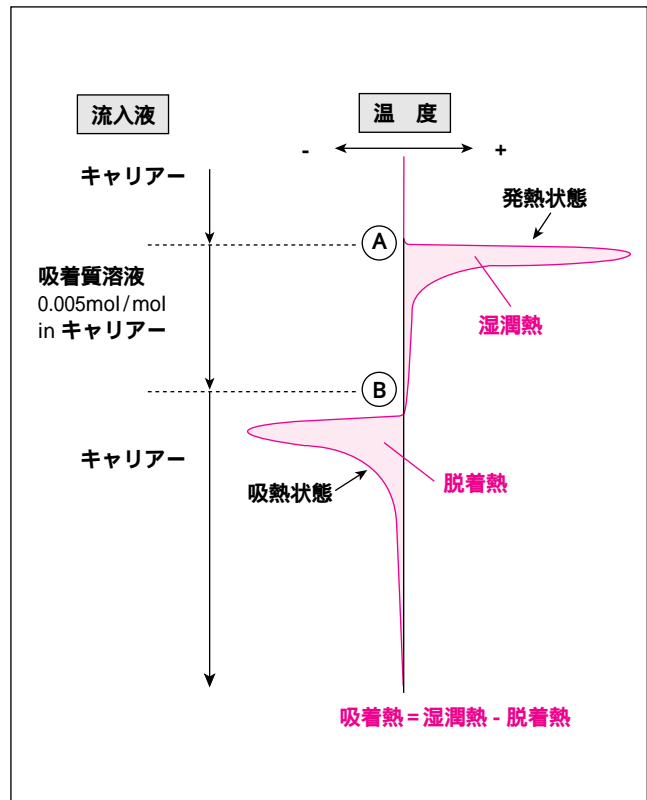


図2 顔料に対する溶液湿潤・脱着時の熱量測定チャート

液を流し、発生する温度変化をサーモセンサーで測定するものである(後にその温度変化は時間で積分し、熱量に変換する)。また装置の下流側にはRI(屈折率計)が取り付けられており、溶質の濃度減少を屈折率変化として測定することが可能である。これにより、吸着前後の吸着質濃度を計測でき、その変化量から吸着量が求められる。

### 2.3 測定・解析

#### a) 熱量測定

本検討では、溶液が顔料に湿潤するときの発熱挙動と、

その後キャリアーを流すことにより吸着質が顔料から脱着するときの吸熱挙動を測定する。図2に熱量測定チャート例を示す。まず装置内に試料顔料を所定量セットし、系内の温度が平衡状態になるまでキャリアーを流速3ml/hrで流す。温度が一定になった後、吸着質溶液(吸着質をキャリアーで溶解させた溶液)に切り替え(図中A点)同速度で流して熱量変化を測定する。この時、溶液濃度はキャリアーとの混合熱の影響をできるだけ小さくするため0.005mol/molに設定した。ここで吸着質の湿潤が起ると発熱が生じる。我々はこれを湿潤熱と定義する。次に、湿潤温度が安定になった

後、再びキャリアー単独に切り替え( 図中B点 ) 同速度で流して熱量変化を測定する。このとき吸着質の脱着が起こると吸熱が生じる。我々はこれを脱着熱と定義する。また湿潤熱と脱着熱の差は、不可逆吸着する熱量分を表し、これを吸着熱と定義する。この熱量分はキャリアーに対する吸着の強さの尺度となる。

b) 吸着量測定

まず予め各濃度の吸着質溶液に対して屈折率を測定し、溶液濃度と屈折率の検量線を作成しておく。ついで実際の吸着熱測定後、顔料を通過してきた排出液の屈折率を装置下流側のRI( 屈折率計 )にて測定する。そしてこの

屈折率から、先に作成した検量線を用い顔料通過後の溶液濃度を求め、顔料通過前の導入溶液に対する濃度減少量を算出する。この減少量は試料顔料量に対する吸着量に相当し、これから顔料単位重量あるいは単位表面積あたりの吸着量を求める。

3. 結 果

3.1 顔料 - 溶質間の湿潤熱と脱着熱の関係

図3に、ペリレン、Cu-フタロシアニン、酸化チタン、カーボンにおける各種溶質の湿潤熱と脱着熱の関係を示す。横軸の湿潤熱は顔料に対する溶質のぬれ易さを示し、大きいほ

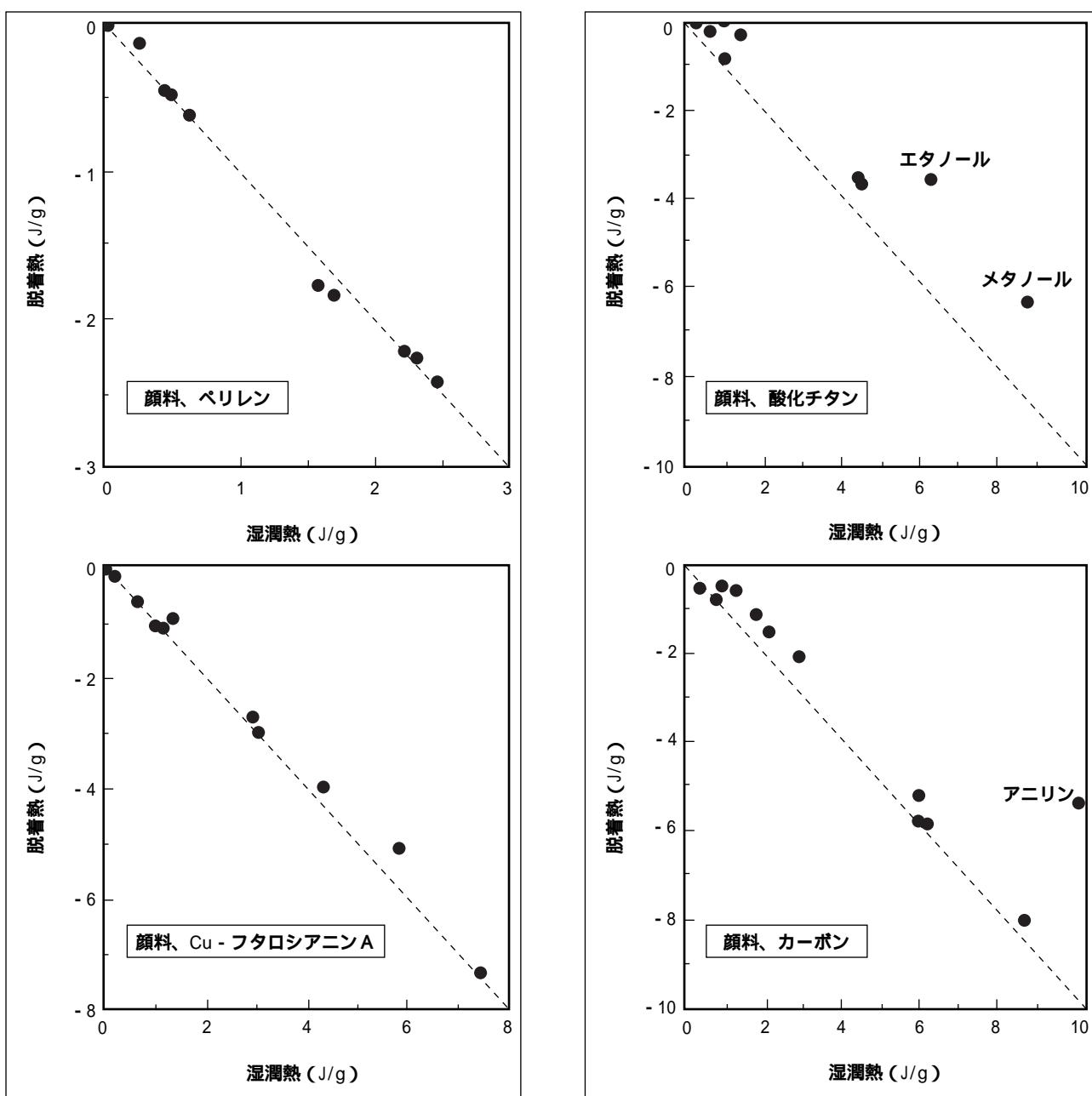


図3 顔料に対する溶剤の湿潤熱と脱着熱の関係

ど湿潤し易いことを表している。また縦軸の脱着熱は吸着した溶質の離れ易さを示し、大きいほど脱着し易いことを表している。さらに、図中の波線は湿潤熱と脱着熱の1:1対応線を表し、この線から右上部に位置する溶質ほど脱着しにくく不可逆的吸着性が強いことを示す。酸化チタン、カーボンでは全体的に湿潤熱が大きく、また図右上部に外れる溶質(酸化チタンではエタノールやメタノール、カーボンではアニリン)を含むことから、ぬれやすく脱着しにくい活性顔料であることがわかる。一方、ペリレン、Cu-フタロシアニンでは全体的に溶質の湿潤熱が小さく、全て1:1対応線近傍にあることから、全体的に湿潤し難く脱着しやすい不活性顔料であることがわかる。

### 3.2 顔料 - 溶質間の吸着熱と溶質SP値の関係

酸化チタンについて、各溶質の湿潤熱及び吸着熱(湿潤熱 - 脱着熱で吸着性の尺度)をその溶質の溶解性パラメータに対してプロットした。図4aにその結果を示す。図中の印はぬれ易さを表す湿潤熱、

印は吸着力を表す吸着熱のプロットである。この図より、溶質の湿潤熱及び吸着熱はともにその溶解性パラメータに関係し、酸化チタンでは  $\sigma = 12 \sim 14$  の溶質でその熱量が大きくなることがわかった。ここでさらに湿潤熱・吸着熱が溶解性パラメータのどの成分に最も強く影響しているか調べるために、それら熱量を  $d$ 、 $p$ 、 $h$  各成分に対しプロットした。図4b、c、dにその結果を示す。図中の、印はa図と同様である。b、c図より、湿潤熱・吸着熱と  $d$  及び  $p$  の間に明確な関係は見出だせなかった。これに対しd図より、湿潤・吸着両熱量とも  $h$  に良い相関性があり、その関係はある  $h$  値をピークとする一連の曲線で表現できることがわかった。図中の波線は湿潤熱(印)を、実線は吸着熱(印)をたどった曲線である。 $h$

は電子供与・受容の尺度であるため、この結果は、従来から報告している「顔料 - 溶液間の相互作用が酸・塩基性(電子供与・受容性)に依存する」<sup>4)</sup> ことと一致している。溶質の  $h$  が大きくなるとその電子受容性は大きくなり、酸性挙動を示す。逆に  $h$  が小さくなると電子供与性が大きく、塩基性挙

動を示す。従って検討した酸化チタンは  $h = 10$  の酸性溶質が湿潤し易く吸着性の最も強いものであり、言い換えれば、この顔料は酸性溶質と強く相互作用する塩基性顔料であることがわかる。

その他の顔料についても湿潤・吸着熱と溶質の  $d$ 、 $p$ 、

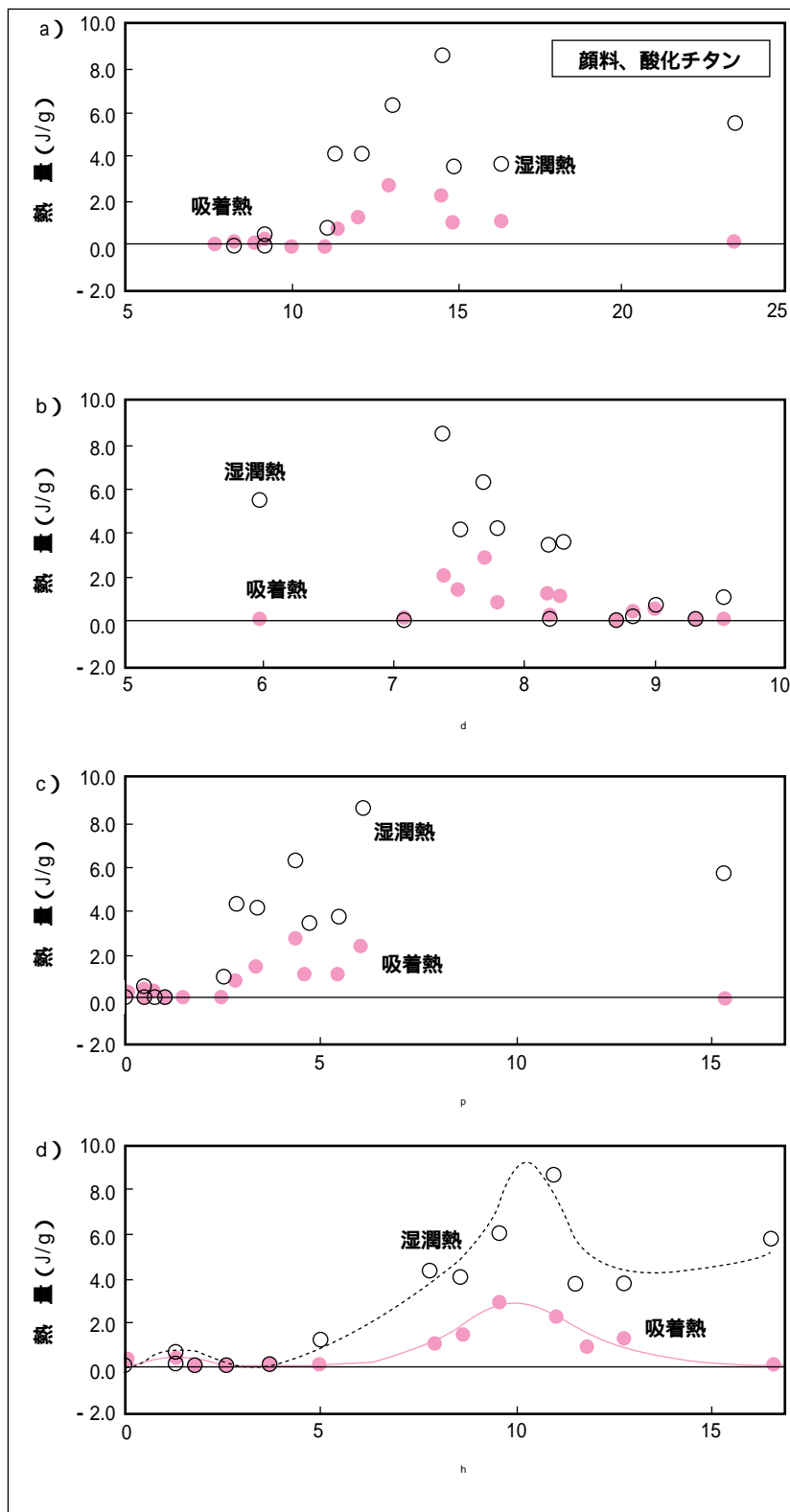


図4 酸化チタンに対する溶剤の  $\sigma$ 、 $d$ 、 $p$ 、 $h$  と湿潤・吸着熱の関係

$h$ の対比を行った結果、それらは同様に特に  $h$ に強く依存し、ある値を極大とする一連の曲線で表現できることがわかった。図5にカーボン、キナクリドンにおける湿潤熱・吸着熱と  $h$ との関係を示す。その結果、カーボンについては  $h=5$ 、キナクリドンAは  $h=2.5$ の塩基性溶質と相互作用が強く、酸化チタンとは逆に酸性顔料であることがわかった。

以上の解析を今回対象の全顔料について実施し、それぞれ最も強く相互作用する溶質の  $h$ を把握した。表4にその  $h$ 値と吸着熱量をまとめて示す。この結果より、各顔料についての酸塩基性度( $h$ )とその活性度(吸着熱量)が定量的にマップ化できた。これは従来からの酸塩基分類と良い対応を示し、今回の手法により更にそれらを定量的に評価できた。

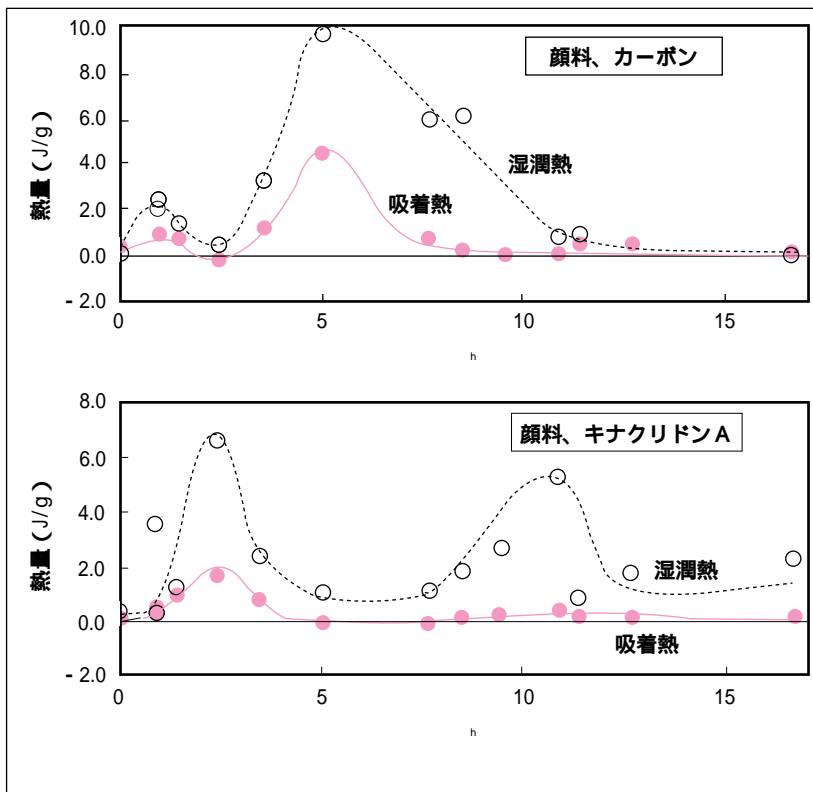


図5 カーボン、キナクリドンAに対する溶剤の  $h$ と湿潤・吸着熱の関係

**3.3 顔料の酸、塩基の吸着サイト数**  
各顔料表面における酸サイト数をアンモニアの吸着分子数で、また塩基サイト数を酢酸の吸着分子数で評価した。表5に各顔料に対するアンモニア及び酢酸の吸着量を示す。1つの酸または塩基サイトには、1分子のアンモニアまたは酢酸が吸着すると仮定し、表5の値から各顔料におけるサイト数を算出した。図6に得られた値を示す。その結果、まず顔料の全吸着サイト数が把握でき、顔料の活性・不活性度が分類できた。さらに、ほとんどの顔料には酸・塩基両サイトが存在することがわかり、それぞれの比率を定量的に明確化できた。

表4 各顔料における酸塩基性度と活性度 (マスターカーブのピーク  $h$ とその熱量)

	ピーク $h$	ピーク熱量 (J/g)
キナクリドン A	2.5	2
キナクリドン B	5.5	0.2
Cu - フタロシアニンA	12	0.5
Cu - フタロシアニンB	10	0.03
Cu - フタロシアニンC	3	0~0.03
ジケトピロロピロール	3.5	0.2
アンスラキノ	7	1.5
ペリレン	3	0~0.03
インダンスレン	5	0.8
カーボン	5	4.5
酸化鉄 A	7.5	0.8
酸化鉄 B	7	5
酸化チタン	10	2.5

**3.4 顔料 - 官能基含有試薬間の湿潤熱と脱着熱の関係**

図7に酸化チタン、カーボンにおける官能基(実際に樹脂・分散剤で使用されている官能基)含有試薬の湿潤熱と脱着熱の関係を示す。図中の 印は今回測定した官能基含有試薬のプロットである。また比較として、前述の無官能基溶質の結果も 印でプロットした。酸化チタンにおけるTDI、TEA、DEA、酢酸、エタノールや、カーボンにおけるTEA、DEA、TDIの様な官能基含有試薬は無官能基溶質種に比べ図右側に位置し、不可逆性の強い傾向がある。つまり、酸化チタンにはイソシアネート、アミン、酸、水酸基、またカーボンにはアミン、イソシアネート基が強い不可逆吸着性をもつことがわかる。

表5 各顔料における酢酸、アンモニアの吸着量

	酢酸吸着量 $\times 10^{-8} \text{g/m}^2$	アンモニア吸着量 $\times 10^{-8} \text{g/m}^2$
キナクリドン A	36.8	54.2
Cu - フタロシアニン A	23.9	0.5
アンスラキノ	18.9	13.5
カ - ボン	4.0	105.8
酸化鉄 A	36.8	45.6
酸化鉄 B	24.9	65.1
酸化チタン	197.3	14.8

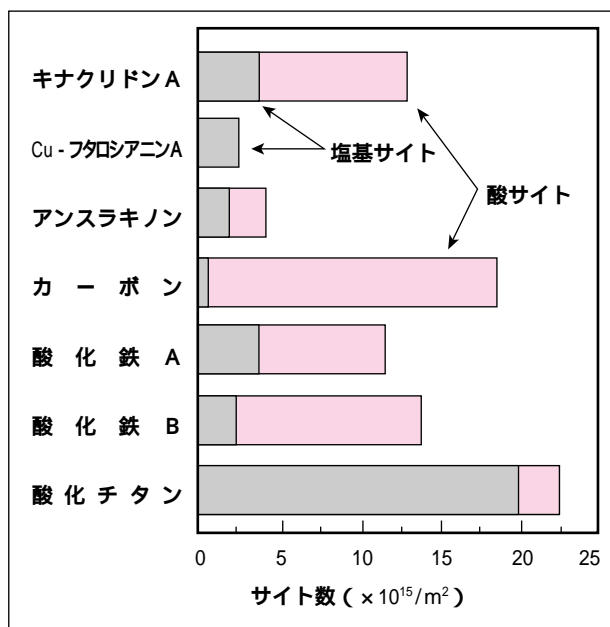


図6 各顔料の酸サイト・塩基サイトの数

### 3.5 顔料 - 官能基含有試薬間の吸着熱と溶質SP値の関係

図8に酸化チタン、カーボンにおける官能基含有試薬の吸着熱とSP値の関係を示す。今回は吸着の強さを議論したいため吸着熱のみを表す。図中の印は官能基含有試薬のプロットで、印は先に述べた無官能基溶質のプロットである。また、図中のカーブは無官能基溶質(印)により得た一連の曲線で、酸塩基相互作用のみで吸着したときに発生する熱量曲線を意味している。つまり官能基含有試薬も酸塩基相互作用のみで吸着するとすれば、この曲線上にプロットされるはずである。しかし本研究の結果では、酸化チタンにおけるTEA、

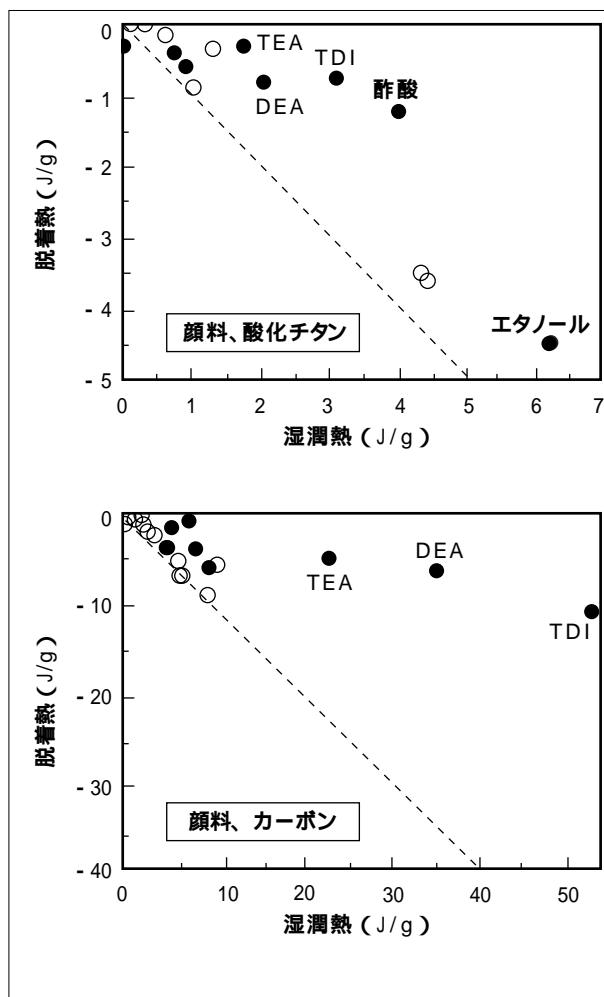


図7 顔料に対する溶剤の湿潤熱と脱着熱の関係

DEA、酢酸、TDIや、カーボンにおけるTEA、DEA、TDIの様に曲線から外れ、酸塩基相互作用により発生する吸着熱より先大きな熱を生じている吸着溶質があった。言い換えれば、これらの溶質は酸塩基相互作用で顔料に吸着する以外に特異な相互作用で吸着し、過剰な熱量を発生していることを示している。この特異な吸着は溶質の官能基に支配されるので、酸化チタンはカルボン酸、アミノ、イソシアネート基と、カーボンはイソシアネート、アミノ基と強い相互作用をすることが判った。

この過剰熱量の主要因は、顔料表面吸着水に対する水和や顔料表面処理剤等との化学反応が考えられる。酸化チタンにおいて、顔料表面の吸着水量を計測し、それと同量の水と特異吸着した試薬の混合熱を計った結果、曲線から外れた過剰熱量分に良く一致した<sup>9)</sup>。つまりこの系では水和が強く寄与していることが確認できた。一方、カーボンにおいて吸着水量を測定し同様の解析を行った結果、水和熱のみでは過剰分には達しなかった。このことからこの系では、顔料表面に存在する酸やハロゲンに対し、更に何らかの化学的な反応熱が寄与していると考えられる。以上より、過剰熱

を発生する系は酸塩基相互作用の他に水和、あるいは化学的な特異吸着をし、更に顔料と強く相互作用する系であると判断できた。

各種官能基の吸着性に対する上記解析を検討顔料全てについて行い、表6にまとめた。その結果、アルコール、エステル基は全顔料とも酸塩基相互作用のみで吸着する一方、イソシアネート基は全顔料に特異吸着することがわかった。また、その他のカルボン酸、アミノ、アミド基は顔料表面種によって選択性があり、酸塩基相互作用のみで吸着する顔料種、酸塩基相互作用+特異吸着する顔料種が整理できた。

#### 4. まとめ

流動式微少熱量計を用いることにより、顔料に対する溶質の吸着挙動が詳細に評価できた。溶質の吸着性は、その化学構造に特異な官能基を含まない限り、 $h$ に支配されることがわかった。また、その結果を基に各顔料の酸塩基性度と活性度がマップ化でき、顔料表面の酸・塩基サイトを算出してその比率も明確にできた。さらに実際の分散樹脂等で使用されている官能基の吸着性について、酸塩基相互作用以上の特異吸着性が把握できた。これによって、各顔料に特異吸着する官能基種が整理できた。

#### 5. 参考文献

- 1) P.Sorensen : J. Paint Techn. 47[602], p.31( 1975 )
- 2) F.M.Fowkes and M.A.Mostafa :  
Ind. Eng.Chem.Prod.Res.Dev. 17[ 1 ]p.3( 1978 )
- 3) R.S.Drago and B.B.Wayland : J.Am.Chem Soc. ,  
87, p.3572( 1965 )
- 4) 藤谷俊英、佐藤忠明 : 色材 ,55[ 7 ], p.459( 1982 )
- 5) 藤谷俊英 : 塗装工学、19[ 5 ], p.178( 1984 )
- 6) C.M.Hansen : J. Paint Techn. 39 [505]( 1967 )
- 7) A.J.Groszek : Nature ,196, 531( 1962 )
- 8) A.J.Groszek : Chem. Ind. ,1754( 1966 )
- 9) 檜原篤尚、藤谷俊英 : 色材研究発表会要旨集 ,  
p.84-85( 1995 )

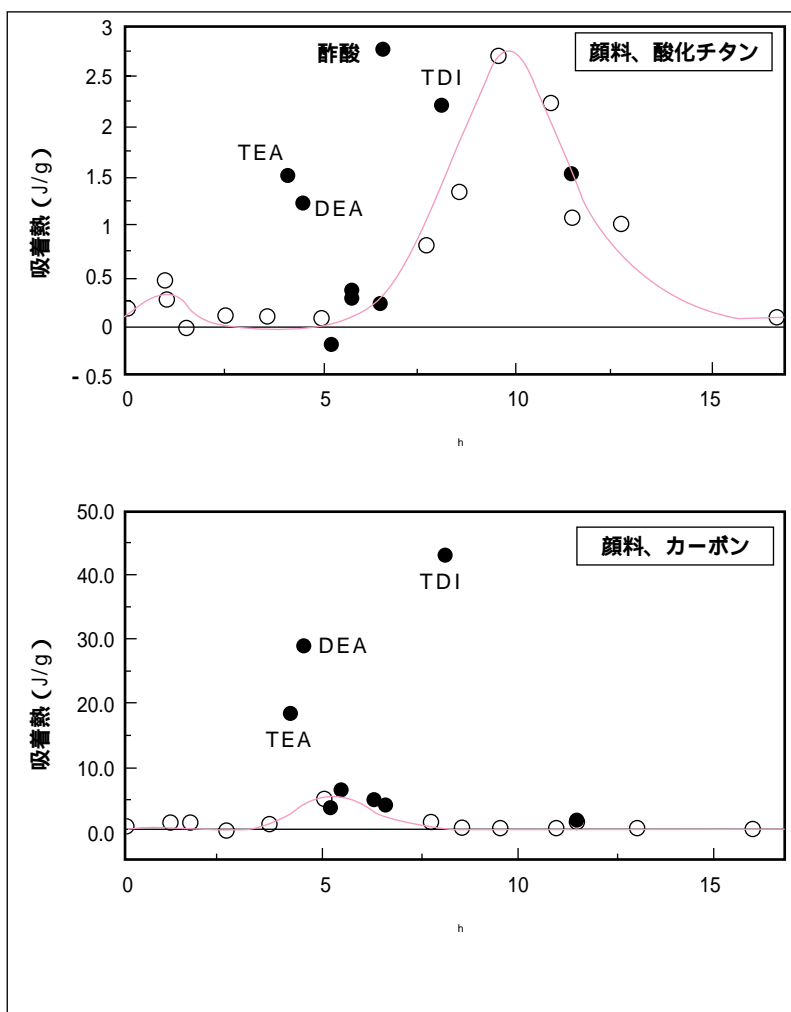


図8 溶剤の  $h$  と吸着熱の関係

表6 各顔料に対する官能基の吸着性

	-COOH	-NCO	-OH	-COOR	-NR <sub>2</sub>	-NHCO-
キナクリドン A	S	S	A - B	A - B	A - B	A - B
Cu - フタロシアニン A	A - B	S	A - B	A - B	A - B	S
ジケトピロピロール	S	S	A - B	A - B	A - B	A - B
アンスラキノ	A - B	S	A - B	A - B	A - B	S
ペリレン	S	S	A - B	A - B	S	S
カーボン	A - B	S	A - B	A - B	S	A - B
酸化鉄 B	S	S	A - B	A - B	S	A - B
酸化チタン	S	S	A - B	A - B	S	A - B

A - B : 酸塩基相互作用のみ  
S : 酸塩基相互作用 + 特異吸着