

ベナードセル:溶剤の蒸発に伴い部分的に表面張力差が生じる

図1-6 表面張力の不均一性による現象

また別の例を示そう。固体表面にたらした液滴が乾燥すると、跡が残る例である。これは、UV 塗装等でのエッジ部が厚くなる「額縁現象」、あるいは「コーヒーリング」と呼ぶこともある (図1-6)。いずれも表面張力の不均一性に起因するが、粒子の易動度も大きくかかわっている。分散剤により凝集・脱凝集状態の制御をすることにより改善できる。中央部は上面のみから、周辺部では上面と端面である垂直面のふたつの面から溶媒は蒸発できる。すなわち液滴の中央部と周辺部では溶媒の蒸発量が異なる。周辺部で溶媒の蒸発が早ければ、溶媒は中央部から周辺部に供給される。それに伴い物質の移動が起こる。当然媒質の局所濃度は変化し、周辺部に媒質が濃縮されることになる。媒質が複数種の顔料粒子であれば、その易動度の違いにより、分布が生ずる。

物資移動の推進力は溶媒の蒸発に伴う表面張力の不均一性であるが、もうひとつの因子は粒子の易動度である。種類の違う粒子が配合された場合、粒子の易動度が異なるので特定の粒子が偏在化することになる。分散剤の添加により、分散剤は粒子表面をおおい、粒子固有の性質が弱められた結果、易動度の差が小さくなり、ベナードセルは改善できる。

粒子・添加剤間,添加剤・樹脂間,添加剤・溶媒間,樹脂・溶媒間等の相対的関係である。望むらくは他の親和力に打ち勝って,添加剤なりが強く粒子に吸着し,安定化させたい。本書のテーマはこの相互作用の理解とどのようにそれを実現するのかである。

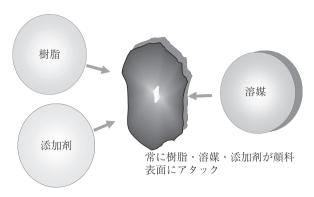


図2-2 分散安定化は競合のプロセス

#### 1.1 粒子を安定化するメカニズムをふたつ

では安定化のメカニズムにはどのようなものが考えられるか。次のふたつが有効である(図 2-3)。

静電気的反発;粒子の周りに電荷を与え、その同極の電荷による反発で凝集を防止する。 立体障害;粒子の周りを高分子鎖でおおい、その立体障害により凝集を防止する。

静電気的反発は、水系での金属酸化物の分散では理解しやすいだろう。ポリカルボン酸塩はイオン化した-COO-が顔料を取り囲むことで、酸化鉄のような顔料をマイナスの電荷を与え安定化させる。この概念は溶剤系でも真極性の系でもれば適用できる。アルコール系やケトン系

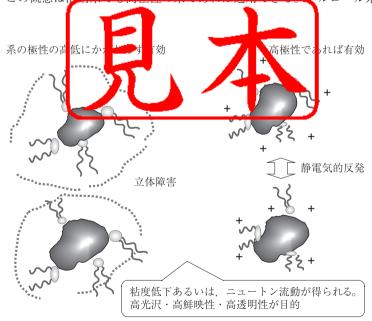


図2-3 分散安定化メカニズム

# 第4章 粒子特性に応じて分散剤を選ぶ;事例

### 1. 無機顔料及びフィラーの分散は表面の酸性・塩基性が重要

金属酸化物における分散は、その表面特性に合わせた分散剤の選定が可能である。シリカの ような酸性表面。アルミナやジルコニアのような塩基性表面は、それぞれ反対の極性の吸着基 を持つ分散剤が有効である。

例として、 顔料級二酸化チタンの分散について紹介する。 市販の二酸化チタン(チタン白)は、 耐候性の向上と分散性の確保から、表面処理が行われている。代表的なのは、シリカ・アルミ ナ・ジルコニア等の金属酸化物のコーティングや有機処理である。ここでは金属酸化物処理と 分散性についての実験結果を述べる。

図4-1には用いた分散剤の構造と着目点を示す。分散剤は、三級アミンを吸着基に持つ、くし 型のポリウレタン構造分散剤(DISPERBYK®-162)。直鎖型で末端に吸着基として、リン酸基を持 っDISPERBYK®-110。それをアミン中和した、吸着基としては塩構造のDISPERBYK®-180。骨 格構造の違いはあるが、着目点は吸養基の種類である。預料としては、それぞれ異なる金属酸化 物処理の二酸化チタン 試験 き付け塗料である。

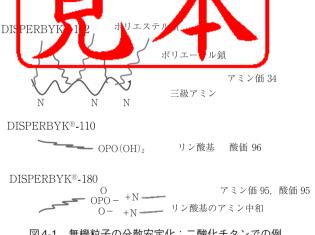
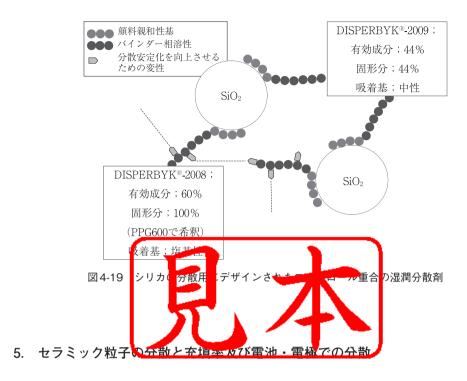


図4-1 無機粒子の分散安定化;二酸化チタンでの例

図4-2には、分散剤の添加量を横軸に、分散体のゼータ電位を縦軸にプロットした。図 左のシリカ・アルミナ処理の二酸化チタンにおいて、分散剤を添加していない系ではマ イナス40 mVを示す。みっつのどの分散剤も添加するに従い、ゼータ電位はプラス方向



セラミックス関連では、スラリーを作成し粒子の充填率を高めることも目標のひとつである。平均粒子径が小さいほうが一般には充填率も高い。しかしながら細かくても数珠玉のように、粒子が連なった状態では、空隙も多くなる。また塗布・成形時の粘性挙動も重要である。ニュートン流動は塗布時のレベリング性や型への広がりには好ましいが、形状が流れる(タレる)懸念がある。一方、チキソトロピック流動あるいは擬塑性流動では、粒子の沈降防止ややタレの防止には効果的だが、レベリング性・フロー性は劣る。分散剤では先に述べた、コントロール凝集タイプか脱凝集タイプかの選択になる。

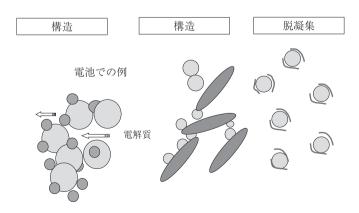


図4-20 粒子集合体の構造の最適化

# 第5章 製造仕様に着目して分散剤を選ぶ

ここでは分散方法と分散剤の選定について述べる。分散時に粒子と溶媒のみで行う樹脂フリー分散(スラリー分散)と、分散樹脂を用いる分散とに大別できる。

### 1. スラリー分散と分散樹脂配合. 何に配慮する?

電池や電極材料では、最終の特性に影響を与える可能性のある成分を、できるだけ排除したい。分散においても、樹脂をできるだけ入れたくないという要請がある。スラリー方法による分散の水系での配合例を図5-1に示した。各種顔料(Colour Index) ごとに分散剤の添加量は欄外に載せている。図中で上から、水、湿潤分散剤 DISPERBYK®-190、消泡剤、防腐剤、レオロジーコントロール剤、顔料である。DISPERBYK®-190の有効成分は40%で、アクリル系の高分子量湿潤分散剤である。BYK®-024は有機変性シリコン系の消泡剤である。消泡剤は水系では泡立ちを抑えるため必須です。 BYK®-024は有機変性シリコン系の消泡剤である。消泡剤は水系では泡立ちを抑えるため必須です。 BYK®-420 はレオフジーコン ロール剤で、比重の重い

Colour Index	PW 6	PY 42	PY 154	P <b>Y</b> 74	Py 83	-36	PR 101	PR 122	PR 170	PR 254
Water	19.6	22	27.6	.9	28.9	46.4	23.	46.4	33.9	38.9
DISPERBYK®-190 (40%)*	8.8	20.6	26.3	30.0	30.0	22.5	15.0	22.5	25.0	30.0
BYK® -024	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Preservative**	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
BYK® -420	0.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0
Pigment	70.0	55.0	35.0	40.0	40.0	30.0	60.0	30.0	40.0	30.0
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

顔料に対する 分散剤(有効 5.0 15.0 30.0 30.0 30.0 30.0 10.0 30.0 25.0 40.0 成分)添加%

他の顔料

Colour IndexPV23PV19PB15:2PG7PB17顔料に対する分散剤(有効成分)%30.030.040.025.070.0

DISPERBYK®-190\*: 高分子量湿潤分散剤

BYK-024;消泡剤 Preservative\*\*:防腐剤

BYK-420; レオロジーコントロール剤

図5-1 スラリー分散(水系)の配合例

#### 6.2 分散剤選定ではまず相溶性・吸着基に注意

いままで述べてきたように分散剤も多くの種類があり、どこに着目して選んだらよいかわかりづらいかもしれない。なにがしかの指標・因子がほしい。図5-15には、吸着基特性に考慮し、分散剤の酸価・アミン価でマッピングした。主たる骨格構造は同一で、酸価・アミン価のバリエーション等がある。まったく手がかりのない段階では、主たる構造の違い、酸価を持つもの、アミン価を持つものをまず試験する。その中で傾向があれば、たとえば、同じ構造で酸価・アミン価の大小等の要因へと絞り込むことを推奨する。図5-16には溶剤系の分散剤のマップ、図5-17には水系の分散剤のマップを例として載せた。選定の参考にしていただきたい。

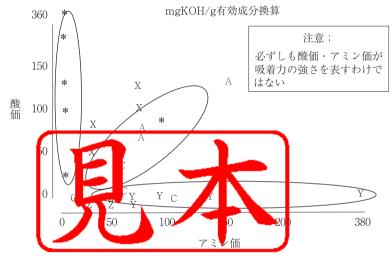


図5-15 湿潤分散剤の吸着基によるマップ



図5-16 脱凝集タイプ溶剤系用湿潤分散剤マップ

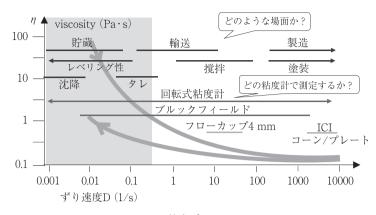


図7-2 粘度プロファイル

・液相で<u>構造</u>をつくり、低ずり速度領域で (0.001-0.1 s<sup>-1</sup>) 高粘度 (降伏値) を得ることによって実現する

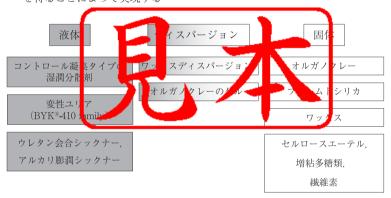


図7-3 レオロジー関連添加剤概観

の粘度が考慮の対象である。また平滑性という視点でみると、塗布時はせん断力がかかり、塗布後にはせん断力がない状態での粘度が、あるいは粘度回復が問題である。粘度測定においては、当然問題としているずり速度での粘度を測定することが適格であり、そのずり速度領域をカバーする粘度計を選定しなくてはならない。

さてレオロジーコントロール剤についてみてみよう。図7-3に主なレオロジー添加剤をまとめた。いくつかの分類方法があるが、形状により整理した。液状のものにはユリアウレタン構造のもの、ウレタン会合及びアルカリ膨潤タイプがある。ディスパージョンではワックスやオルガノクレーのゲルを挙げることができる。固体ではシリカが代表例であろう。

水系塗料に用いられるレオロジーコントロール剤と、固形状のレオロジーコントロール剤の モデルを図7-4に載せた。セルロース系は水酸基の置換により、CMC(カルボキシメチルセル 一方,もうひとつの代表的な表面調整剤であるアクリル系の効果をみてみよう。**図7-45**にアクリル系レベリング剤(BYK®-350, 358N)とシリコン系レベリング剤(BYK®-306)の表面張力低下効果を比較した。アクリル系はほとんど表面張力を下げない。おおむね0.1ないし0.3 mN/m程度である。

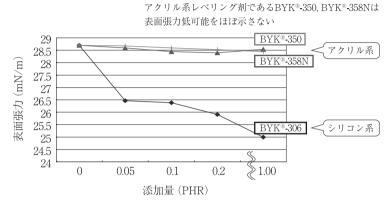


図7-45 アクリル系レベリング剤の表面張力低下能 溶剤型アクリルメラミンクリヤーでの例

シリコン系とアクリル系の表面調整剤を整理しよう(図7-46)。シリコン系は液の表面張力低下によるハジキ防止効果や、膜の表面張力も下げスリップ性に影響を与える。これに対して、アクリル系表面調整剤はハジキには有効ではないが、レベリング性には効果を示す。ハジキ防止や下地への濡れ性に影響する、表面張力にはあまり影響しない。族の表面張力が下がると、

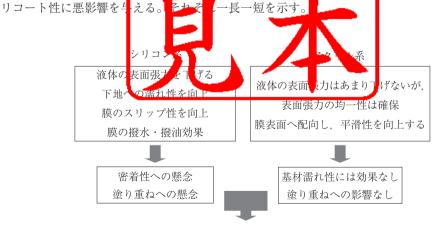
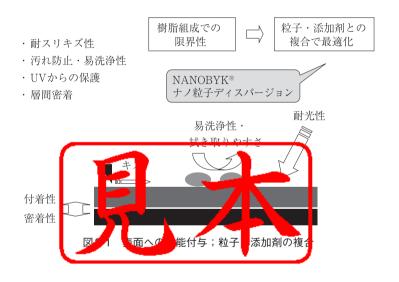


図7-46 表面調整剤;シリコン系とアクリル系の相違点

両者の共重合による新たな表面調整剤

# 第8章 ナノ粒子でどんなことができているか?の例

これまで分散の仕方や塗布方法の向上に関する添加剤について述べてきた。ここではナノ粒子を用いたディスパージョンについて紹介しよう。分散剤の選定や安定化手法はここでは触れず、どんなことがすでにできているかを述べる。ナノ粒子の膜への展開は、従来技術ではバランスのとれなかった特性を向上させることができる。通常、膜物性は樹脂技術と粒子技術で決まる。樹脂技術における自由度は、モノマーやポリマーの選定、架橋方式である。一方、粒子は光学的な特性や電気的特性、機械的特性等を膜に与える。このふたつの技術は相互に関係するが、独立のものである。ところが粒子が非常に細かくなると、樹脂との界面が粒子径の2乗で大きくなるので、事情は変わってくる。粒子と樹脂の界面は無視できなくなる。これを制御できると、新たな膜の機能が発現する(図8-1)。次項以降詳しくみていこう。



### 1. ナノ粒子で耐スリキズ性を塗膜に付与できる!

#### 1.1 ナノ粒子の均一分散がカギ

ナノ粒子が膜に均一に分布することで、膜の耐スリキズ性を向上させる例である。通常、耐スリキズ性を上げるには、膜の架橋度を上げて硬くする、あるいは逆に膜に弾性を持たせて傷の回復を図る技術が用いられる。樹脂骨格にハードセグメントとソフトセグメントを持たせることや、シロキサンの導入等で、物性のバランスをとること等が行われる。ただ組成選択の自由度は限定される。

# 第10章 どんな評価方法があるか?

### 1. 塗膜の表面張力を測定するときには接触角の変化に注意が必要

固体の表面張力を測定するときには、表面調整剤がにじみ出ることがあることに注意する必要がある(図10-1)。通常、表面張力の既知の溶媒を滴下して、その接触角を測る。膜中の表面調整剤は通常は、マトリクス樹脂と架橋しておらず、表面に配向あるいは膜内部に漂っているような状態である。それゆえ、たとえば高極性の有機変性したシリコン系表面調整剤は、水が滴下されると、その水の中ににじみ出る。にじみ出た表面調整剤は標準液の表面張力を下げることになり、濡れ広がる。本来低いはずの膜の表面張力は接触角が小さく、表面張力は高いことになる。これでは何を測っているのかわからない。

膜から表面調整剤がにじみ出ているかどうかは、接触角の時間変化を追うと判別できる。すなわち、標準液を滴下して、たとえば15秒後、60秒後と接触角が変化していなければ、にじみ出しはない。接触角が小さくなっていれば、にじみ出たことがわかる。標準液がパラフィンの場合はほとんどの場合、変化はない。水や他の溶媒の場合には注意して観察してほしい。

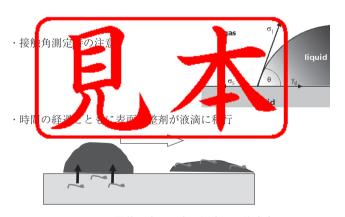


図10-1 固体の表面張力の測定での注意点

## 2. 動的表面張力を測定しよう

高速印刷のように、気液界面が非常に早く生成する塗布条件の場合には、通常の界面活性剤では充分な印刷適性を示さないことがある。これは界面活性剤が、気液界面への配向が間に合わず、液の表面張力を充分に下げられないことによる。