

【230】

氏名	田里伊佐雄 た り い さ お
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第244号
学位授与の日付	昭和44年1月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	顔料・非水溶液分散系の界面電気化学的研究

論文調査委員 (主査) 教授 吉澤四郎 教授 渡辺信淳 教授 田村幹雄

論文内容の要旨

本論文は、「顔料・非水溶液分散系の界面電気化学的研究」と題し、顔料の分散性に重要な影響をおよぼす顔料の帯電現象の機構を明らかにすることを目的として、基礎的に詳細に行なった研究をまとめたもので、4編よりなる。

第1編緒論は本研究の目的をのべたもので、顔料・非水溶液分散系での界面動電現象の測定に関する従来の研究の大部分が定性的な研究であることを指摘し、顔料粒子の帯電機構を考察するためには界面電気化学的方法を顔料・非水溶液分散系にどのような観点から適用する必要があるかを説き、そのために界面動電現象の実験とともに吸着量の測定、吸着状態に関する知見をうる実験および濡れに関する実験を並行して行ない、固・液分散系一般の帯電現象を調べる方法の確立を目的として研究を始めた動機をのべている。

第2編は流動電位の測定法についてのべたものである。まず流動電位の測定が容易に行なえる装置を作製し、酸化チタン—*n*—ブチルアルコール系に第三物質として非イオン性界面活性剤ソルゲン40、ノイゲン EA80 あるいはツイン80を添加した系で流動電位の経時変化を検討し、加圧あるいは減圧後10秒の流動電位をある印加圧力での流動電位として採用すると印加圧力—流動電位の間に原点を通る直線関係の成立することを明らかにしている。つぎに本研究で要求される測定値の良好な再現性がえられるかどうかを検討し、酸化チタン—ソルゲン40—*n*—ブチルアルコール系でソルゲン40濃度が $10^{-2}$ 重量%のときには流動電位係数の6回の測定の平均値は  $0.747\text{mV/mm Hg, M}\Omega$  で標準偏差は0.015であり、再現性の点でも優れた装置であることを明らかにしている。

第3編では、顔料・非水溶液分散系の帯電現象を電位決定イオンと顔料の表面状態の変化に注目して明らかにするため、モデルの系として酸化チタン—*n*—ブチルアルコール系を採用し、第三物質としてアミン、脂肪酸、無機電解質あるいは水を添加し、流動電位へのそれらの影響を調べ、第三物質の酸化チタンへの吸着量の測定、第三物質を吸着した酸化チタンを*n*—ブチルアルコールでよく洗浄し、その酸化チタンと*n*—ブチルアルコールとの系での流動電位の測定、濡れに関する実験を並行すると、帯電機構を考察

することができることを明らかにしている。

まず第3編、第1章にて本編研究の目的をのべたのち第2章で酸化チタン—アルコール系の帯電現象をとりあげ、同一アルコール中でも酸化チタンの種類が違えば、正や負に帯電するものがあり、また同一酸化チタンでもアルコールの種類が違えば、正や負に帯電することを指摘し、酸化チタンの等電点および濡れの性質がアルコール中での酸化チタンの帯電現象と密接な関係にあることを明らかにし、 $H^+$  イオンであろうとの結論をえている。さらに市販の顔料用酸化チタンの表面には表面処理剤（亜鉛，ケイ素あるいはアルミニウム化合物）が存在するが、それらの存在割合によって同一溶媒中でも酸化チタンの帯電状況が著しく変化することをモデル実験を行なって指摘している。

ついで第3章では、一般に顔料・非水溶液分散系の分散性を変えるために界面活性剤が添加されるが、その現象を詳しく考察するために酸化チタン—*n*-ブチルアルコール系に第三物質としてアミンあるいは脂肪酸を添加し、数種の実験結果を検討した結果、つぎのような吸着機構を明らかにしている。たとえば親水性の酸化チタンでは第一層目のアミンの吸着はアミノ基の方からおこり、アミン濃度の増加につれておこる第二層目の吸着は頭—頭型すなわちアミノ基を溶液側に向けておこると考察している。このような考察は、上記実験のうち1つが欠けてもできないとのべている。

最後に第4章では、酸化チタン—*n*-ブチルアルコール系の帯電現象をさらに詳しく理解するために第3物質として無機電解質を用い、特に酸化チタン—*n*-ブチルアルコール系の電位決定イオンが何であるかを明らかにしている。まず塩化水素の流動電位への影響を調べ、その影響が非常に大きくまた $H^+$  あるいは $Cl^-$  イオンの酸化チタンへの吸着が可逆的であることを示し、電位決定イオンが $H^+$  イオンが $Cl^-$  イオンであるとのべている。つぎに $H^+$  イオンと $Cl^-$  イオンのうちどちらが電位決定イオンであるかを明らかにするため水酸化ナトリウムあるいは塩化リチウムを第三物質として用い、 $H^+$  イオンが電位決定イオンであると結論している。水酸化ナトリウムあるいは塩化リチウムの流動電位への影響が複雑であるという結果をえているが、それに対し数種の実験を並行して行なった結果、酸化チタン表面の水酸基の水素と $Na^+$  イオンあるいは $Li^+$  イオンが交換し、表面状態が複雑に変化するためであるとのべている。さらに水酸化ナトリウムや塩化リチウムの*n*-ブチルアルコール溶液と水溶液とを分散媒に使用した場合、これら電解質の流動電位への影響のしかたは著しく異なり、*n*-ブチルアルコール系では無関係電解質が存在しないことも指摘している。最後に流動電位の測定値からゼータ電位を算出するためにはセル定数が必要であるが、上記電解質の*n*-ブチルアルコール溶液の濃度が $10^{-3}m$  のときでさえ比導電率は $10^{-5}mho/cm$  のオーダーであり、精度の高いセル定数を求めることはできないこと、したがって基準化した流動電位で実験結果を整理することの妥当性を明らかにしている。

第3編第5章では、有機溶媒に含まれる水の問題を明らかにする目的で酸化チタン—*n*-ブチルアルコール系に第三物質として水を添加し、流動電位へのその影響を調べ、水の含有量が少ないときには水が電解質として作用することを明らかにしている。さらに流動電位への水の影響のしかたが酸化チタン表面の濡れの性質と密接な関係にあることを示し、粉体の表面の濡れに関する研究の可能性をのべている。

第4編では、顔料・非水溶液分散系における界面電気化学の研究の遅れている原因を指摘し、その問題の解決のための一方法として動電現象測定装置の規格化を説き、その第一段階として流動電位の自記記録

化を試みた結果をのべている。まず測定装置としてインピーダンス変換器と差圧変換器の性能の優れたものを入手し、それを使用して得られた結果を種々の観点から検討し、流動電位の日記記録化の利点を明らかにしている。すなわち試料充填時間の短縮、印加圧力—流動電位の関係の迅速測定、流動電位測定時の試料抵抗の簡単な測定を可能にし、したがって流動電位の経時変化が大きい場合の測定を容易にし、経時変化の測定は本方法によってのみ可能といっても過言でないほど測定を容易にし、この方法の適用による新しい分野の開拓をも可能にする。

最後に以上の研究を総括して結論としている。

### 論文審査の結果の要旨

顔料・非水溶液分散系の顔料の帯電現象はペイントやインクなどの製造上重要な問題であるが、従来顔料の帯電現象を調べる基本的な研究方法が確立されていなかったため、界面電気化学的方法を顔料・非水溶液分散系の製造工程の管理に適用することはほとんどおこなわれなかった。

著者はこの問題の解決のため、まず界面電気化学的測定法の基本になる流動電位の測定装置を、実験の容易さと測定値の高い再現性という2点に注意して製作し、従来採用されている他の方法より容易さと再現性において非常に優れていることを実験的に示している。

酸化物—有機溶媒系での界面動電現象の測定例が数多くあるにもかかわらず、酸化物の帯電機構についてはほとんどふれられていない。酸化物特に酸化チタンと有機溶媒特にアルコールとの系での流動電位の測定結果を、酸化物の等電点、濡れの性質並びに有機溶媒の比導電率、双極子能率、含水率、誘電率と対比し、酸化物の帯電現象に密接な関係のある因子として等電点、濡れの性質、誘電率をあげている。酸化物の等電点が帯電現象に密接な関係があることから、顔料用酸化チタンのように亜鉛、アルミニウムあるいはケイ素化合物で表面処理され、その表面に種々の化学種が共存している粉末の帯電現象は表面に存在する化学種の割合によって著しく変化することをモデル実験を行なって明らかにし、このような粉末を使用して行なった界面動電現象の測定結果を考察するためには特に注意するよう強調している。さらに帯電現象を明らかにするためには、電位決定種が何であるかを明らかにする必要がある。この目的のために、酸化チタン—*n*-ブチルアルコール系を選び、その系に第三物質としてアミン、脂肪酸、無機電解質あるいは水を添加し、流動電位の測定結果に吸着量の測定結果や濡れに関する実験結果を併せて考察を行っているが、とくに注目すべき方法は、添加した第三物質を吸着した粉末を溶媒で充分洗浄し、その粉末と溶媒との系で流動電位を測定するという方法である。この方法は非常に簡単な実験方法であるが、第三物質の吸着性に関しては多くの重要な知見をうることができ、そのため酸化チタンの帯電現象を考察しやすくする有用な実験方法であることを明らかにした。たとえば、酸化チタン—*n*-ブチルアルコール系へ添加したアミン、水酸化ナトリウムあるいは塩化リチウムの吸着機構の考察においてその有用さを明白にしている。

顔料・非水溶液分散系の安定性に水分の影響が著しいといわれているが、その点に関して特に分散媒に存在する水分の界面動電現象への寄与を定量的に調べ、有機分散媒中の微量の水が電位決定イオンを与えるものとして作用し、水の吸着も可逆的であることを明らかにし、さらに有機分散媒中の水分の界面動電

現象への影響のしかたから、固体表面の親水性あるいは親油性の程度が判定できる可能性を見出したが、このことはプラスチック工業で急務とされているプラスチックの濡れに関する定量的測定法の一つとして使用できる可能性があり、非常に意義がある。

界面電気化学の進歩のためには界面動電現象の自記記録化が必要であることを説き、その第一段階として流動電位の自記記録化を目指し、それに成功したが、このことはさらに固液界面の電気二重層の新らしい研究方法としての可能性を有し、この点において画期的なものと言える。

このように本論文の内容は、顔料・非水溶液分散系の安定性が顔料の帯電状態と密接な関係にあるといわれながら、定量的な研究がなされなかった研究上の障害を除き、その研究方法を確立したものであり、学術上、工業上貢献するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として適当であることを認める。