

論文題目

表面修飾した微粒子の液中分散性
制御法のコロイドプローブ AFM 法
による解析

Analysis of dispersion behavior control method in liquid for
surface modified fine particles by using colloid probe AFM method

Yoko Hanada

2015. 3

東京農工大学大学院

生物システム応用科学府

生物システム応用科学専攻

物質機能システム学専修

花田 洋子

目次

	頁
1 章	
緒言	1
1.1. 研究の背景	2
1.2. 従来の研究	3
1.2.1. 微粒子分散手法の研究と課題	3
1.2.2. シランカップリング剤による粒子表面改質手法	4
1.2.3. 高分子分散剤による粒子分散手法	4
1.2.4. AFM を用いた粒子間相互作用評価技術	5
1.2.5. コロイドプローブ AFM を用いた従来の研究	6
1.3. 本研究の目的	8
1.4. 各章の構成と関係	8
1.5. 参考文献	9
Figure	11
2 章	
コロイドプローブ AFM 法による水中における疎水性炭素微粒子の分散/凝集挙動の解析	21
2.1. 緒言	22
2.2. 実験	24
2.2.1. 実験試料	24
2.2.2. 疎水基修飾 PEI (T-PEI) の合成	24
2.2.3. 炭素微粒子の水中での分散挙動解析	24
2.2.4. 炭素微粒子複合ポリスチレン粒子の作製	25
2.2.5. コロイドプローブ AFM による粒子間相互作用測定	25
2.3. 結果	26
2.3.1. 疎水基修飾 PEI (T-PEI) の合成.	26
2.3.2. 炭素微粒子の水中分散挙動に対する高分子分散剤の影響	26
2.3.3. 炭素微粒子の水中分散体粘度に対する高分子分散剤の影響	27
2.3.4. コロイドプローブと基板用の炭素微粒子複合粒子の作製	28
2.3.5. 分散剤の吸着による粒子間相互作用変化	28
2.4. 考察	28
2.5. 結論	30
2.6. 参考文献	31
Figure	33

3 章

コロイドプローブ AFM 法によるシリコンオイル中における 親水性無機微粒子の分散/凝集挙動の解析	40
3.1. 緒言	41
3.2. 実験	41
3.2.1. 実験試料	41
3.2.2. 分散性の評価	42
3.2.3. 酸化チタン粒子の表面観察	42
3.2.4. 表面間力測定用プローブ、基板の表面処理	42
3.2.5. 吸着状態評価	43
3.2.6. 表面間相互作用力測定	43
3.3. 結果と考察	43
3.3.1. 表面処理による分散性の違い	43
3.3.2. 酸化チタン粒子の表面観察結果	44
3.3.3. 酸化チタン平板の処理後の表面状態変化	44
3.3.4. シリコンオイル中の相互作用力	44
3.4. 結論	46
3.5. 参考文献	48
Table and Figure	49

4 章

コロイドプローブ AFM 法による油中における疎水性有機微粒子の 分散/凝集挙動の解析	54
4.1. 緒言	54
4.2. 実験	56
4.2.1. 分散剤の合成	56
4.2.2. トナー粒子の作製	57
4.2.3. 液体现像剤（トナー粒子分散体）の作製	58
4.2.4. 高分子分散剤と樹脂の分析	59
4.2.5. 樹脂の熱物性測定	60
4.2.6. 液体现像剤（トナー粒子分散体）の分散性評価	61
4.2.7. 液体现像剤の定着性評価	62
4.2.8. コロイドプローブ AFM 測定用プローブと基板の作製	62
4.2.9. コロイドプローブ AFM 測定	63

4.3.	結果	63
4.3.1.	分散剤と樹脂の合成結果	63
4.3.2.	液体现像剤の保存安定性、および、定着性試験結果	64
4.3.3.	コロイドプローブ AFM 測定結果	65
4.4.	考察	66
4.5.	結論	66
4.6.	参考文献	67
	Table and Figure	68
5 章		
結言		80
謝辞		84

第1章

緒言

1.1. 研究の背景

固体の微粒子化は、最終的な粉体製品や原料としての性能や機能をより効果的に発現させる等の目的により、各種分野で実施されている。しかしながら、微粒子化は付着・凝集性を増加させ、その取り扱いが困難になると同時に、各種の単位操作において、特に乾燥状態では比表面積の増加による帯電量や飛散性の増加などトラブルが発生しやすくなる（**Figure 1-1, Table 1-1** 参照）[1]。したがって、インクや化粧品などの微粒子は水や油剤に分散させた状態で利用されている。

固体粒子を分散状態で利用する際は、粒子表面と分散媒との濡れ性、なじみなどの特性や、相互作用の制御が重要である。相互作用への影響因子として、**Figure 1-2** に示すような、粒子表面と分散媒の親和性、酸・塩基性、表面電荷、吸着層の有無などが大切となってくる[2]。

近年、機能性微粒子は、電子製品の小型化や高機能化に伴い、また、化粧品などに用いられる場合は透明性向上のため、より小粒径化が進み、1 μm 以下の微粒子の開発が行われている[3]。粒子の大きさをナノサイズまで小さくすることは、粒子表面の活性化や表面積が増大するので、単位重量当たりでの高機能化（例えば、高活性化、高画質化）が期待される。一方で、粒子表面の活性化や表面積の増大は、粒子の凝集性を著しく高め、期待される機能向上発現の妨げになっている。したがって、ナノ粒子の実用化には、その分散性制御が重要な課題となっている。現状では、微粒子表面をシランカップリング剤や、界面活性剤や分散剤などで表面処理することで分散安定化が図られているが、その作用機構は明確になっていないで用いられているケースが多い。

固体微粒子の溶液中における分散・凝集機構を知ることは、目的とする系を創り出し、その状態を安定に維持するために必要な手法や剤を開発する上で非常に必要な情報となる。

微粒子表面および分散媒の性質（親・疎水性、酸・塩基性など）を把握し、微粒子表面を界面活性剤や分散剤などで表面処理を行い、微粒子の分散安定性に及ぼす表面処理剤の量と構造の検討を行うことによる、液中における微粒子分散安定化技術の構築は重要である。また、液中での分散安定性に加え、最終製品中での粒子凝集防止、および、性能を阻害しないことも考慮した表面処理剤の量と構造の検討も重要であると考えている。

微粒子の液中での分散安定化技術の構築には、以下の要素の評価・解析が必要と考える。

- ・微粒子表面の性質（親・疎水性、酸・塩基性、極性基の有無など）
- ・表面処理剤の性質（分散媒との相溶性など）

- ・ 表面処理剤の吸着量と吸着形態（吸着層の厚み、密度、相互作用力など）
- ・ 液中における表面処理による微粒子表面間の相互作用力

中でも、微粒子表面間に働く相互作用力によって微粒子の分散・凝集は支配されていると考えられている。液中における表面間力には、van der Waals 力、静電力、溶媒和力、水和斥力、疎水性引力、立体斥力、架橋引力など、さまざまなものがある[4]。従って、実態に近い条件下での微粒子表面間の相互作用力を見積ることが重要となる。

以上の要素解明により、目的とする様々な機能性微粒子と分散媒に合わせた表面処理剤の設計が可能となり、機能性微粒子の更なる高性能化、及び、微粒子や溶剤の使用量低減による環境負荷低減も期待できる。

1.2. 従来の研究

1.2.1. 微粒子分散手法の研究と課題

微粒子の液中凝集・分散を制御するには、粒子分散性相互作用の調整が必要である。水中においては、van der Waals 引力と界面電気二重層の重なりによる静電反発のみを考慮した Derjaguin- Landau- Verwey- Overbeek (DLVO) 理論[5] で、予測が可能である[6]。

粒子間の相互作用力; F_{total} は DLVO 理論に従う場合、van der Waals 引力; F_{vdw} と界面電気二重層による静電相互作用力; F_{ele} を用いて次のようにあらわされる。

$$F_{total} = F_{vdw} + F_{ele} \quad \dots(1)$$

$$F_{vdw} = -\frac{AR}{12d^2} \quad \dots(2)$$

$$F_{ele} = \frac{64\pi Rn_s kT}{\kappa^2} \gamma^2 \exp(-\kappa d) \quad \gamma = \tanh\left(\frac{v e \psi_0}{4kT}\right) \quad \dots(3)$$

式(1)~(3)において、 d は粒子表面間距離、 R は粒子の半径、 A は Hamaker 定数、 n_s は溶媒のイオン濃度、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 v は電解質の価数、 e は静電素量、 ψ_0 は粒子の表面電位、 κ はデバイ長さである。

しかし、微粒子の高濃度分散系では多粒子間での相互作用が生じるため、極性の低い有機溶媒中では静電相互作用が働かないなどの理由により、DLVO 理論に基づいた解析や分散制御は困難である。このような DLVO 理論で考慮されていない力（非 DLVO 力）に関する研究も進められている[7]。工業的には、シ

ランカップリング剤や高分子分散剤等を用いた粒子表面改質による立体障害効果を作用させる粒子分散設計が応用されている。

1.2.2. シランカップリング剤による粒子表面改質手法

シランカップリング剤は、主に親水性のセラミックス原料粒子に対して、トルエンなどの有機溶媒中では溶媒への濡れ性が悪いので、疎水性を付与するため用いられる。粒子表面の水酸基とシランカップリング剤の加水分解により得られるシラノール基を脱水縮合反応させ、粒子表面に有機官能基を導入する方法で溶媒との濡れ性の改善や樹脂との結合性や親和性の改善が試みられている。

近年、粒子分散性の高いシリカゾルを用い、表面処理した研究例は多く報告されている。たとえば、エタノール/水混合処理溶媒中のイオン強度を変化による加水分解速度や自己重合(二量体)状態の分析や、処理溶媒中の水の添加率における粒子吸着量の検討 [8] やゾルゲル法にて作製したシリカゾル表面にアミノ基を導入し、さらに造影剤をグラフトさせ 10-200nm 範囲で調整可能な水中分散溶液の検討が報告されている[9]。一例として有機官能基の炭素数の異なるカップリング剤で表面改質を行い有機溶媒との分散性を検討した結果を **Figure 1-3** に示した。凝集粒子径の大きさが変化し、導入された有機官能基の種類により溶媒中での分散性は異なることを示している[10]。また、エポキシ樹脂 [11]やポリ酢酸ビニル[12] 中にシリカゾルを導入し、粒子が分散した複合体合成事例の報告もある。

シランカップリング剤による粒子表面改質は、種類も多く樹脂との界面制御が可能なため有効な手段と考える。しかし、粒子・溶媒・カップリング剤・樹脂の組み合わせは多岐にわたり、体系化はなされていない。そのため、表面改質条件やカップリング剤種における溶媒中での粒子分散性、樹脂との親和性の検討は必要である。

1.2.3. 高分子分散剤による粒子分散手法

高分子分散剤は、粒子表面に高分子を吸着させることにより低添加量で高分子特有の立体障害作用を発現させ、分散性を付与する効果がある。構造設計の多様性から、分散媒の性質（水系、非水系）にも分散質の性質（親水性、疎水性、無機物、有機物）にも制限されず、幅広い分野で応用されている。

水系への無機物の分散の研究例が最も多く、水中の pH 変化におけるアルミナ表面へのポリアクリル酸 Na の吸着性や形態の解析[13]、水以外の溶媒としてでは、エタノール溶媒中でのアルミナ粒子を対象に、ポリエチレンイミン系高分子分散剤を用い、粒子径と分子量の影響を検討した研究もある[14]。

水系への有機物の分散についても、インクジェットプリンターの市場規模の

拡大に伴い、インク用の高分子分散剤による有機顔料分散に関する研究も多い[15,16]。例えば、Yoon らは **Figure 1-4** に示した異なる構造を有する高分子分散剤をランダム共重合により合成し、顔料微粒子（カーボンブラック）の水中分散安定性の向上を試みている。分散剤溶液中に高濃度で混合し、ビーズミルによる解砕処理を施すことで顔料ペーストを作成し、その粒子径、粘度、表面張力、pH、沈降・相分離の有無を、解砕処理直後と一週間 45°C の条件で保存した後に測定し (**Table 1-2, Table 1-3** 参照)、高分子分散剤の有効性を示している[17]。

非水系への無機物の分散では、カルボキシル基の量が異なるアクリル共重合体を用いて酸化鉄表面との結合状態や高分子形態及び構造最適化の検討[18]、メタアクリル酸とメタアクリル酸エステル、及び、ポリオキシエチレン基を側鎖に有するメタクリル酸エステルとの共重合体からなる高分子分散剤を用いて、トルエン、エタノール等に酸化チタン酸バリウム等の塩基性無機顔料を安定分散させる検討[19]、等がある。

非水系への有機物の分散では、液晶ディスプレイのカラーフィルター用のインキとして、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような高沸点有機溶媒中にジケトピロロピロール系顔料を高濃度で安定に分散させる分散剤の検討[20]、等がある。

このように、高分子分散剤は、目的とする様々な機能性微粒子と分散媒に合わせて、多くの検討がおこなわれている。

1.2.4. AFM を用いた粒子間相互作用評価技術

固体微粒子の溶液中における分散・凝集機構を知るために、古くから吸着等温線の作製やζ電位の測定などにより、界面活性剤などの表面処理剤の微粒子に対する吸着挙動や、それらの吸着による表面状態の変化などが評価されてきた[21,22]。最近では、表面力測定装置 (SFA) [23] や原子間力顕微鏡 (AFM) [24] のフォースカーブ測定[25] など、固体表面に働く相互作用力の測定を目的とした装置や手法が開発・実用化され、粒子表面や活性剤などによって形成される吸着層の性質・作用に関する直接的な情報を得ることが可能となった。これらの手法は、様々な表面間に働く相互作用力を大気中でも液中でも測定できることから、DLVO 理論の検証実験[26] や剤の吸着挙動解析[27] などに用いられている。

SFA や AFM の測定を行うことによって、このような非常に有益な情報を得ることができる反面、各測定法にはいくつかの問題点も指摘されている。SFA は表面間に働く力の距離依存性を高精度 (Å 単位) で測定することができるが、装置の原理上、用いることができる基板が、通常はマイカ (雲母) とその修飾表面に限定される。一方、AFM は、表面が平滑であれば用いる基板の材質は制

限を受けないが、市販されている探針は窒化ケイ素 (Si_3N_4) またはシリコン (Si) 製、さらにそれらの金 (Au) やアルミニウム (Al) 蒸着表面のみである。さらに、探針先端の曲率半径が数 10nm と非常に小さいため、SFA でも用いている Derjaguin 近似[28] を適用できず、探針ごとに異なる先端の形状 (曲率半径) を厳密に確認することも難しい。そのため、検出した力から相互作用エネルギーを求めることができないだけでなく、異なる探針で測定したデータの比較を行うことも困難である。

このような状況の中、Ducker らによって μm オーダーの真球状粒子を AFM 探針に接着し、粒子と同じ材質でできた平滑な基板との間に働く力を AFM により接触・分離させ、その間のカンチレバーの変位量により、物質間に働いた相互作用力を測定する「コロイドプローブ AFM 法」が開発された[29]。Ducker らは AFM のカンチレバーの先端にエポキシ樹脂を用いてシリカ粒子を接着してコロイドプローブを作成し、シリコンウエハを平板として用い実験を行った。測定は液中で行われており、塩濃度、pH を変化させ粒子/平板間に働いた力が測定されている。Figure 1-5 に塩濃度を変化させた系での相互作用測定結果を示した。破線は表面電荷が一定であると仮定した場合の DLVO 理論から計算された理論的な力の値を示し、実線はポテンシャルが一定であると仮定した場合の DLVO 理論から計算された理論的な力の値を示している。この結果より測定された力と DLVO 理論から計算された値が、距離が 3nm 以下になるまでよく一致していることが確認された。また塩濃度の低下に伴う相互作用力の低下も確認された。Figure 1-6 では各 pH における相互作用測定結果が示されており、pH の減少とともに働いた力と仮定した表面電荷の低下が確認された。また、異なるプローブを用いた再現性の確認も行われている。コロイドプローブ AFM 法の最大の利点は、平滑な基板と真球状の粒子を入手することができれば、目的に応じた様々な材質の組み合わせで、固体表面間の相互作用力を測定できる点にある。また、このサイズの粒子であれば、Derjaguin 近似の適用が可能であるため、観測した力を粒子の半径で規格化することで、他の実験値との比較も容易になる。

この方法を用いることで、他の方法では得ることが難しい、「分散・凝集に関係する力」を測定することが可能となる。

1.2.5. コロイドプローブ AFM を用いた従来の研究

コロイドプローブ AFM を用いた分散に関する研究の多くは、水系で無機物をコロイド及び基板に用いた測定である。

Nojiri らは、炭化ケイ素 (SiC) 濃厚系スラリーの特性制御及び鑄込み成形体構造にアニオン性高分子分散剤の構造が与える影響を評価するために AFM による測定を行なっている[30]。この研究では、カンチレバーと、 SiC を焼結させて

作成した平板とを分散剤溶液中で接触・分離させることで、SiC 粒子に吸着した分散剤による斥力を測定している。**Figure 1-7** に示した分散剤はそれぞれ親水性、疎水性を有する部位から構成されており、その比を 10:90, 30:70, 75:25, 100:0 と変化させてスラリーを調製し、その粘度を測定している(**Figure 1-8**)。

親水性の部分のみを有する分散剤 (100:0) を使用した場合、分散剤を添加していない系よりもせん断応力が上昇したことが報告されている。これはアニオン性界面活性剤が負に帯電した SiC 表面に吸着することができなかつたためであると考えられている。それに対して、分散剤構造の疎水性部分の比率を増加させていくにつれてせん断応力の低下が観察された。これは疎水性を有する SiC 表面に対し、分散剤の疎水性部分が吸着セグメントとして作用し、吸着量が増加したためであると考えられている。

これらの測定と分散剤濃度、pH 等の条件を揃えて測定した AFM の接近過程におけるフォースカーブ(**Figure 1-9**)では疎水性部分の比率が増加するにつれてカンチレバー/SiC 粒子間に働く斥力が増加していることがわかる。これは、高分子分散剤の立体障害斥力によるものであり、この斥力によりスラリーの粘度の低下がもたらされていると考えられている。

このように、AFM によるミクロな領域に対する測定と粘度測定によるスラリーのマクロな領域に対する測定とに良い整合性がとれたことから、AFM を用いた分散性の評価は有効であるといえる。

Zhou らは 3 種類の異なる分子量・電荷密度を有するカチオン性高分子分散剤 (Charge density(%), Molecular weight(g/mol) ; ①10 %, 3.0×10^5 g/mol、②40 %, 1.1×10^5 g/mol。③100 %, 1.2×10^5 g/mol) を用い、分散剤の種類や溶液の塩濃度がシリカ粒子の凝集挙動に与える影響を評価するためにコロイドプローブ AFM 法による測定を行なっている[31]。Zhou らは異なる分散剤濃度の溶液中でシリカを接着して作成したコロイドプローブとシリカ平板とを接触・分離し、シリカ粒子間相互作用を測定している。**Figure 1-10** に示した分離過程のフォースカーブでは既往の研究[32] で決定したシリカ粒子が最も凝集を起こしやすい分散剤添加条件において、付着力が最大となることが確認された。また、**Figure 1-11** に示したフォースカーブの付着力を横軸に、シリカ粒子分散液に分散剤を凝集に最適な条件で添加し、沈殿物の圧縮降伏応力を測定した物を縦軸に示したグラフでは、付着力と圧縮降伏応力との間に直線的な関係があることが示された。このように、コロイドプローブ AFM 法で検出される付着力からは、その分散剤の吸着状態を推測することもできる。ポリマー鎖同士の絡み合いにより生じる吸着力は、**Figure 1-12** に示すように、数十 nm 以遠までだらだらと伸びるような挙動を示すことが知られている[33]。

非水系でも、無機物をコロイドプローブと基板に用いた研究例がある。Wang

らは、アスファルテンの作用を、トルエン中でシリカ粒子とシリカ基板を用いて検討している[34]。アスファルテンは、アスファルト中のヘキサンなどの軽質の炭化水素に溶けない成分で縮合環の芳香族炭化水素が架橋結合して出来た高分子化合物で、分子量 1,000 以上である。アスファルテン未添加のトルエン中では、van der Waals 力のみが作用し (Figure 1-13)、アスファルテン処理後では、立体斥力のみが作用すること (Figure 1-14) を示し、コロイドプローブ AFM の妥当性が非水系でも確認されている。

また、非水系の油中で、疎水性有機物をコロイドプローブと基板に用いて分散剤の作用を検討した例もある。柴田らは、口紅中の炭化水素ワックスの分散剤としてポリメタクリル酸ステアリルが作用していることを、非極性のエステル油 (ジカプリン酸ネオペンチルグリコール) 中で、ポリエチレン粒子をコロイドプローブとして、ポリエチレンフィルムを基板として用いた測定 (Figure 1-15) から明らかにしている[35]。

1.3. 本研究の目的

本研究では、水や油といった任意の分散媒に対して、様々な材質、粒子径の固体微粒子の組み合わせで対応可能な分散・凝集現象の制御のための分散剤、界面活性剤等による界面構造設計法の確立を最終的な目的とした。この目的のため、異なる分子構造の分散剤を用い、添加量等の添加条件により粒子表面修飾状態と粒子表面間相互作用の変化を、コロイドプローブ AFM 法により測定した表面間相互作用や他の手法による界面状態評価法を組み合わせることで、スラリーの流動特性などマクロ挙動等との関係の解明に取り組む。

具体的には、水中での疎水性炭素微粒子、油中での親水性無機微粒子、及び、疎水性有機微粒子の組み合わせにおいて、異なる構造の表面修飾剤を用いた場合の流動特性、凝集状態と粒子間力の変化の関係を体系的に評価・解析し、表面修飾剤に必要な構造因子の解明を目的とした。

1.4. 各章の構成と関係

2~4 章の構成を次に説明する。関係は Table 1-4, Table 1-5 に示す。

溶媒が水の場合、親水性である無機微粒子の分散に関しては、先述の通り、DLVO 理論により制御可能であるが、疎水性微粒子の分散の制御技術に関しては未解明の部分が多い。その水系における疎水性微粒子の分散制御について 2

章において検討を行う。一方、溶媒が非水系（油）の場合、DLVO 理論が適用できないので、分散機構解明研究例も多いとはいえない。親水性無機微粒子に対しては、その表面の均一性を利用して低分子の表面修飾剤（界面活性剤、塩、シランカップリング剤等）も高分子分散剤同様に応用されている。そこで、3章においては、低分子の表面修飾剤を比較し、非水系での分散性制御に及ぼす吸着基の構造の影響について検討を行う。一方、非水系での疎水性有機微粒子の分散に対しては、有機物なので耐熱性、耐溶剤性が低いため、シランカップリング剤が使用できない場合が多く、実際の応用例は高分子分散剤によるものがほとんどである。非水系での疎水性有機微粒子の分散制御方法について、4章において検討を行う。

2章は、溶媒は水、微粒子は疎水性の炭素微粒子（平均粒子径；25 nm）で、表面修飾剤はカチオン性高分子分散剤（ポリエチレンイミン（PEI）及び疎水基導入 PEI）を用いる。アミノ基とトルオイル基の吸着基としての作用機構を検討する。

3章は、溶媒は油、微粒子は親水性の TiO_2 微粒子（平均粒子径；250 nm）で、表面修飾剤はパーフルオロアルキル基を有するシランカップリング剤とリン酸塩を用いる。化学反応を利用した場合と酸塩基相互作用を利用した場合について、分散性への影響を検討する。

4章は、溶媒は油、微粒子は疎水性の有機樹脂微粒子（平均粒子径；約 2 μm ）で、表面修飾剤はカチオン性高分子分散剤（吸着部に PEI、分散部にポリエステル）を用いる。吸着部と分散部の化学組成は同じで、それぞれの分子量と導入比率を変えた分散剤について、分散性への影響を検討する。

1.5. 参考文献

- [1] 日本化学会編，”現代界面コロイド化学の基礎”，丸善，110（1997）
- [2] 中道敏彦，よくわかる顔料分散，日刊工業新聞社，18（2009）
- [3] 細川益男監修，”ナノパーテイクルハンドブック”，日刊工業新聞社（2006）
- [4] J. N. Israelachvili (大島宏行 訳)，“分子間力と表面力 第 3 版”，朝倉書店，159-423 (2013)
- [5] E. Verwey and J. Th.G. Overbeek, “Theory of the Stability of Lyophobic Colloids”, Elsevier, Amsterdam, (1948)
- [6] Z. Adamczyk, P. Warszyński, Adv. Colloid Interface Sci., **83**, 137–226, (1999)
- [7] T. Isobe, J. Jpn. Soc. Colour Mater., **86**(4), 128-132, (2013)

- [8] M. W. Daniels, J. Sefcik, L. F. Francis, A. V. McCromick, *J. Colloid Interface Sci.*, 219, 351-356 (1999)
- [9] H. Choi, I-Wei Chen, *J. Colloid Interface Sci.*, 258, 435-437 (2003)
- [10] C. Poncet-Legrand, B. Bordes, F. Lafuma, *Colloid Polym. Sci.*, 279, 114-121 (2001)
- [11] Y-L. Liu, C-Y. Hsu, W-L. Wei, R-J. Jeng, *Polymer*, 44, 5139-5167, (2003)
- [12] J. Jang, J. Bae, D. Kang, *Polym Int.*, 50, 1247-1251, (2001)
- [13] J. Cesarano III, I.A. Aksay, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 1062-67, (1988)
- [14] H. Kamiya et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (12), 3407-3412 (1999)
- [15] 花王, 特開平 10-060345 (1998)
- [16] H. L. Jakkubauskas, *J. Coatings Technol.*, **58**(736), 71 (1986)
- [17] C. Yoon, J. Choi, *Coloration Technology*, 124, 355-363 (2008)
- [18] K. Nakamae, S. Tanigawa, N. Hirayama, Y. Yamaguti, T. Matumoto, *J. Adhesion*, 229 (1987)
- [19] 花王, 国際公開特許 WO2010-024186 (2010)
- [20] 花王、特開 2007-211077 (2007)
- [21] N. Moriyama, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **48**, 1713 (1975)
- [22] 森山登, “分散・凝集の化学”, 47-64 (1995)
- [23] J. N. Israelachvili, G. E. Adams, *J. Chem. Soc. Faraday Trans., I*, **74**, 978 (1978)
- [24] G. Binning, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, 56, 930 (1986)
- [25] 日本化学会編, “現代界面コロイド化学の基礎” 丸善 245 (1997)
- [26] V. B. Schubert, P. Kekicheff, *J. Colloid Interface Sci.*, **155**, 108 (1993)
- [27] P. Berndt, K. Kurihara, T. Kunitake, *Langmuir*, **8**, 2486 (1992)
- [28] J. N. Israelachvili (大島宏行 訳), “分子間力と表面力 第 3 版”, 朝倉書店, 180-183 (2013)
- [29] W. A. Ducker, T. J. Senden, R. M. Pashley, *Langmuir*, **8**, 1831 (1992)
- [30] M. Nojiri et al., *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 111(5), 327-332 (2003)
- [31] Y. Zhou et al., *Langmuir*, 24(19), 10920-10928 (2008)
- [32] Y. Zhou et al., *Langmuir*, 22, 6775 (2008)
- [33] M. Iijima, M. Yoshimura, T. Tsuchiya, M. Tsukada, H. Ichikawa, Y. Fukumori, H. Kamiya, *Langmuir*, 24, 3987-3992 (2008)
- [34] S. Wang, J. Liu, L. Zhang, Z. Xu, J. Masliyah, *Energy and Fuels*, 23, 862-869 (2009)
- [35] M. Shibata et al., *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 80 (9), 376-379 (2007)

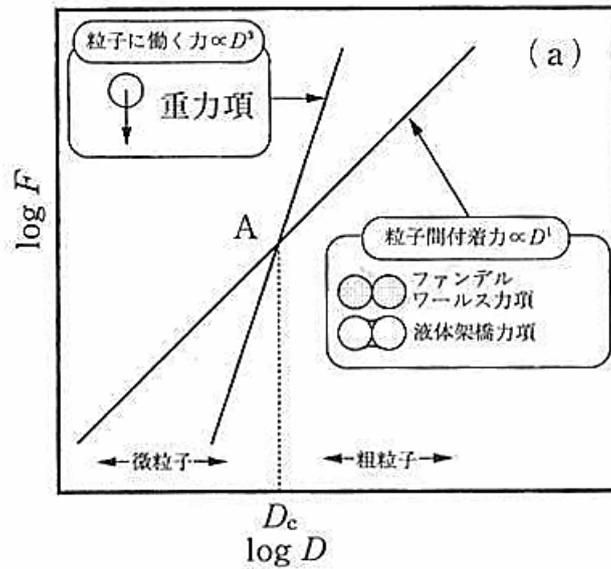


Figure 1-1. Influence of particle diameter on interaction force

Table 1-1. Merit and demerit of particle size reduction

性質		メリットの内容	デメリットの内容
物理的特性	力学的	流動性(輸送, 供給, 貯蔵, 排出が容易, 自動化, 定量化が可能), 分離, 分級, 混合, 混練が可能, 塑性・成形性・加工性, 充填補強効果, 研磨, 潤滑機能の向上, 付着・凝集性の増大(成形・錠剤化が可能)	付着・凝集・固結, 閉塞, バルキング現象, 偏析, 偏流, 飛散, 食込み, 摩耗
	電磁氣的	磁性粉, トナー, 帯電(静電塗装), 導電塗料, 抵抗体	帯電性(付着・凝集)
	光学的	顔料, フィルム, 散乱・吸収・透過・回折, 干渉作用, 隠ぺい力や着色の向上, 等方的性質	透過性減少, 反射増大
	熱的	断熱, 融点降下(焼結性)	融着
	その他	等方的性質発揮, 選鉱(分離分別)	配向性
化学的特性	反応性	触媒作用, 焼結性(電子材料, セラミックス, 粉末冶金, 精練), 固相反応容易	粉じん爆発, 表面層の変質, 組成変動
	吸着性	吸着剤(分離, 濃縮, 除去), 浮選	汚染
	その他	溶解・抽出性の向上	吸湿・溶解・固結
生化学的特性		薬剤の定量化, 自動化, 溶解性の向上制御, 飲みやすさ	吸湿・溶解・固結・変質
形態的特性		フィルター機能, 透過性, 充填補強効果, メモリー機能(粒径とアスペクト比に依存)の向上	かさ高さ

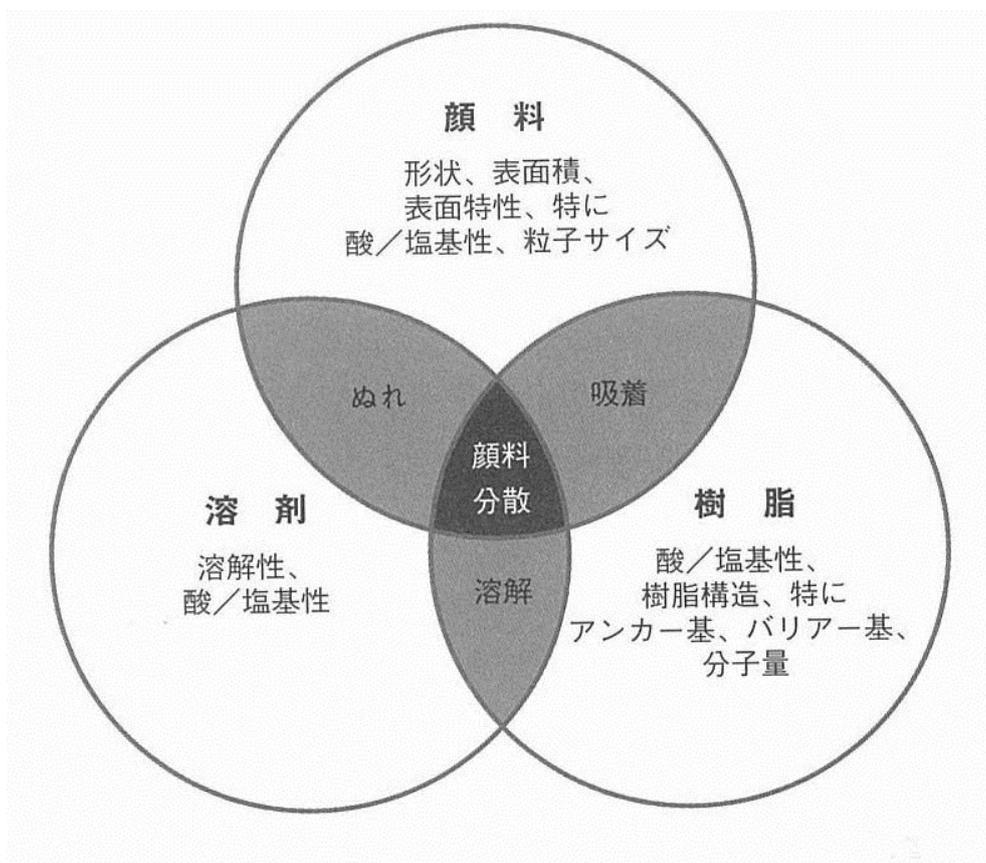
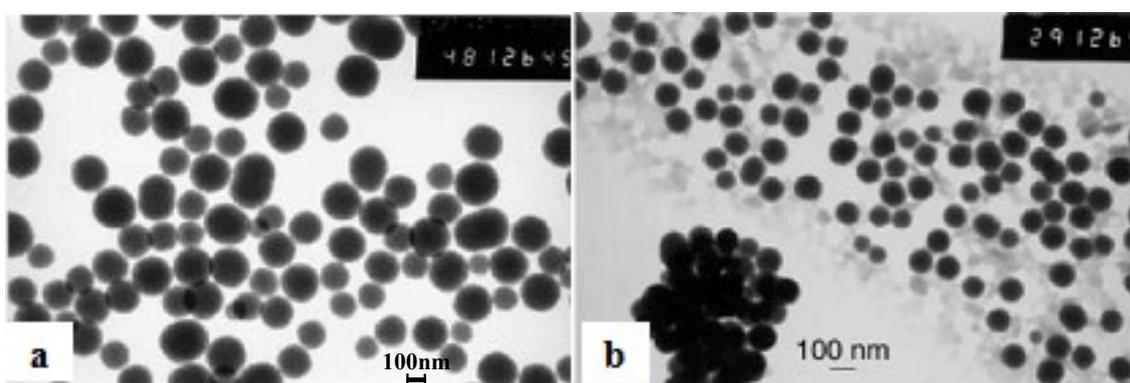


Figure 1-2. The influencing factor of three components



(a) CH_3 modified silica nanoparticles in ethanol.

(b) $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ modified silica nanoparticles in toluene.

Figure 1-3. TEM images of surface modified silica nanoparticles (scale bar = 100 nm)

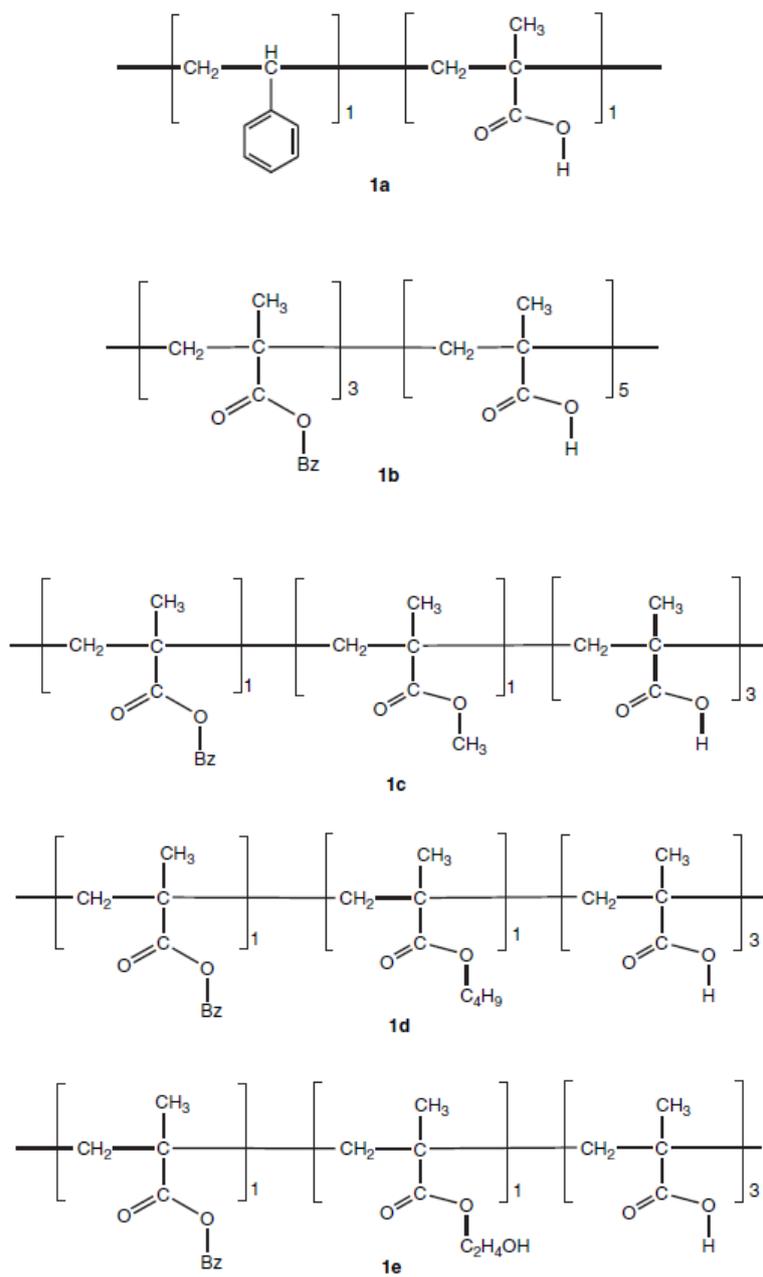


Figure 1-4. Molecular structure of synthesized polymer dispersants

Table 1-2. Physical properties of pigment paste after milling

Pigment paste	Polymeric dispersant	Viscosity (cP)	Surface tension (dyne/cm)	pH	Average particle size (nm)
P1	1a	11.3	42.2	8.8	158.7
P2	1b	24.9	47.5	8.7	236.7
P3	1c	13.9	36.0	8.5	222.0
P4	1d	8.83	32.3	8.3	186.1
P5	1e	11.1	35.5	8.5	182.1

Table 1-3. Physical properties of pigment paste after storing for 1 week at 45°C

Pigment paste	Polymeric dispersant	Viscosity (cP)	Surface tension (dyne/cm)	pH	Average particle size (nm)	Change in external appearance
P1	1a	16.2	46.4	8.8	168.5	No change
P2	1b	30.3	48.5	8.7	238.6	No change
P3	1c	16.4	42.8	8.5	247.0	No change
P4	1d	11.0	38.2	8.3	199.1	No change
P5	1e	11.4	35.5	8.5	209.6	No change

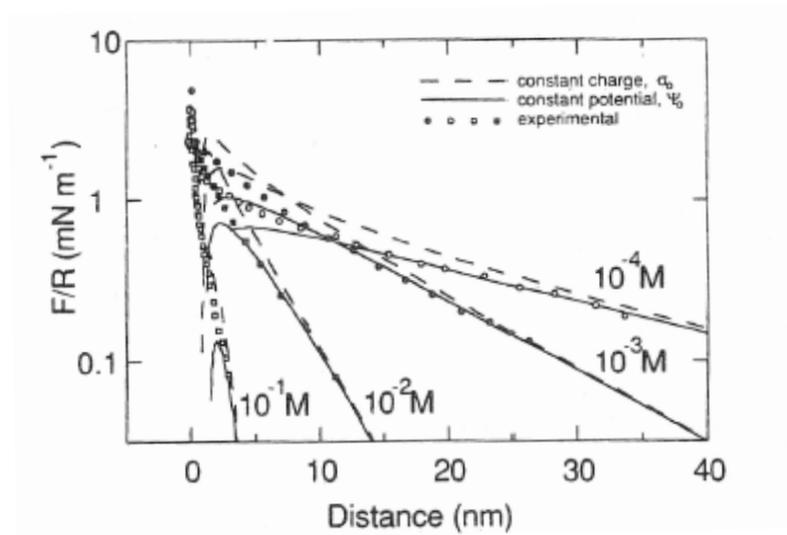


Figure 1-5. Forces between a silica-glass particle and flat silica plate in aqueous solution in a variety of NaCl solution

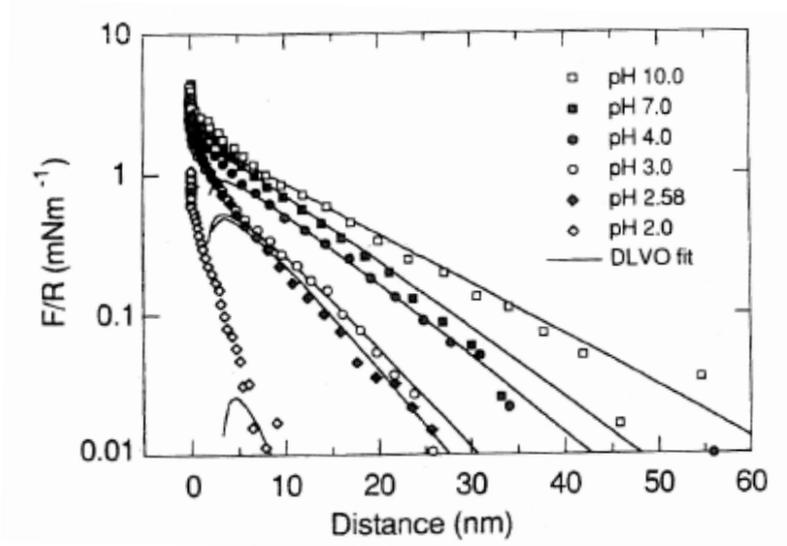


Figure 1-6. Forces between a silica-glass particle and flat silica plate as a function of pH

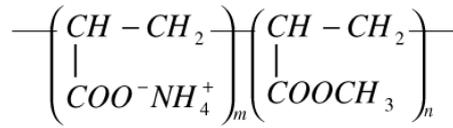


Figure 1-7. Molecular structure of polymer dispersant

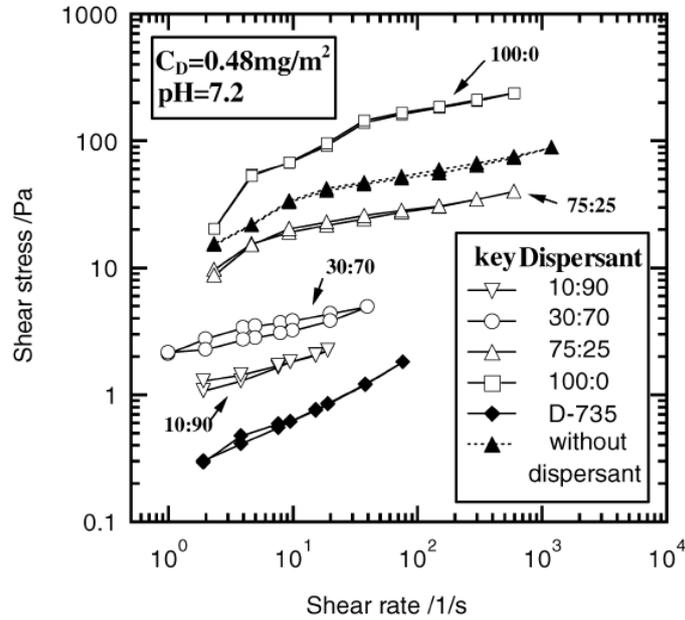


Figure 1-8. Effect of the hydrophilic to hydrophobic group ratio of polymer dispersant on SiC suspension behavior

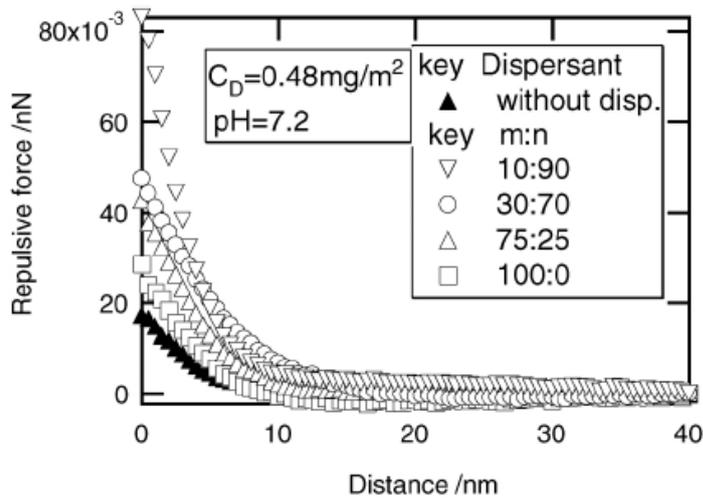


Figure 1-9. Force curve between AFM tip and polished SiC surface

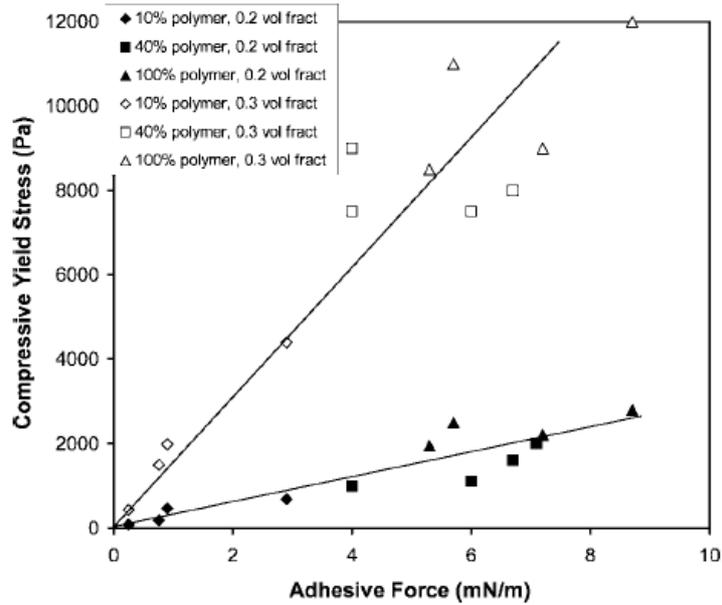


Figure 1-10. Compressive yield stresses at 0.2 and 0.3 volume fraction as a function of adhesive force for each combination of polymer type and concentration

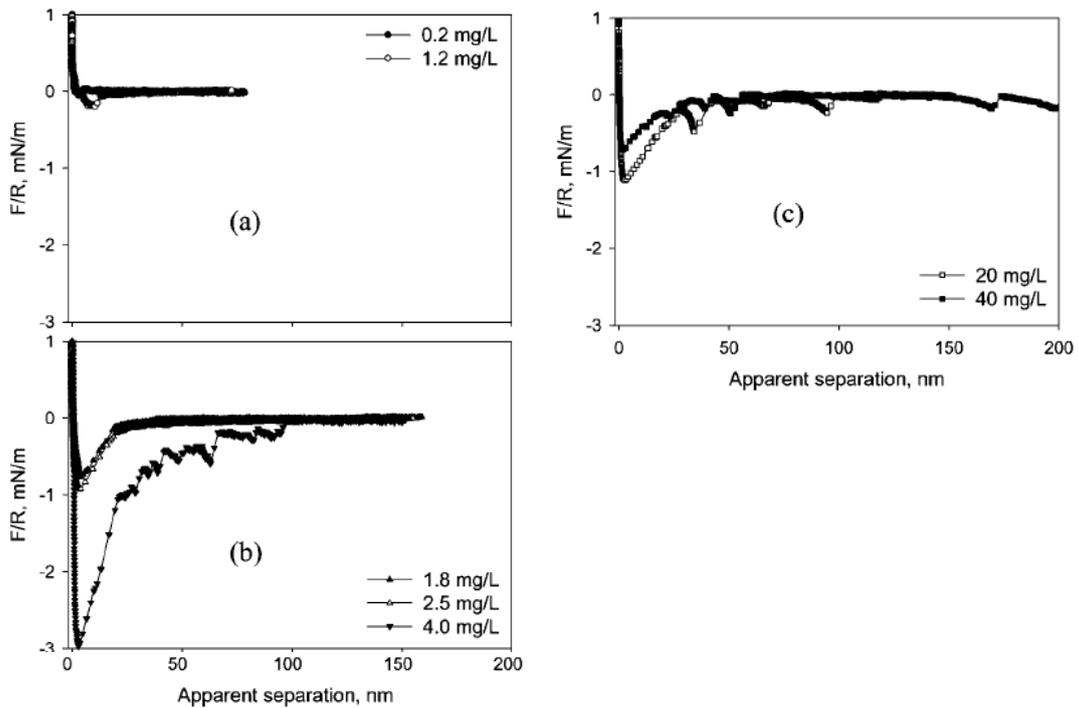


Figure 1-11. Retraction force curves as a function of separation between two silica surface in 30mM NaCl solution containing 10% charged polymer at different polymer concentrations

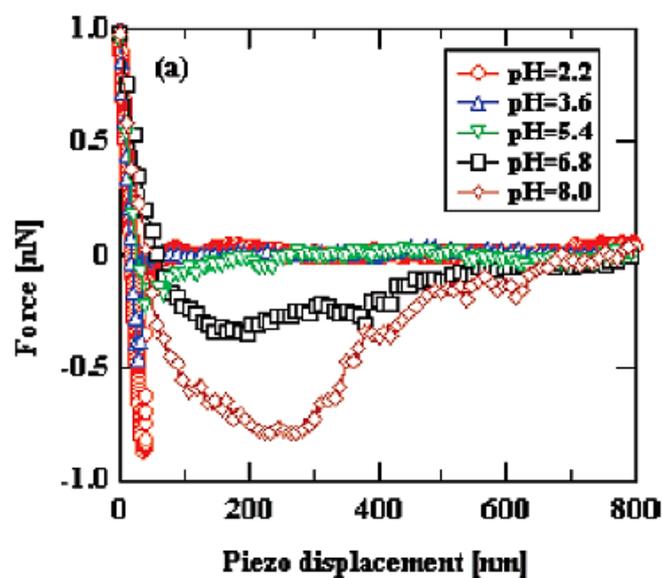


Figure 1-12. Effect of pH on the interaction between nanogel particle and mucin layer during separation process

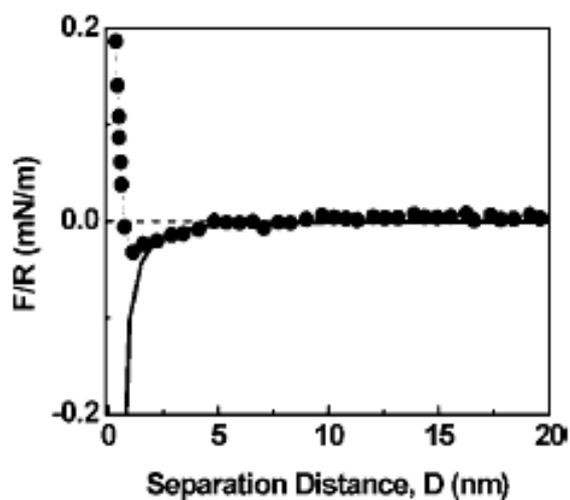


Figure 1-13. Normalized interaction forces between silica and silica in dry toluene at 20 °C. (—) Theoretical van der Waals interactions (Hamaker constant of 6.0×10^{-22} J)

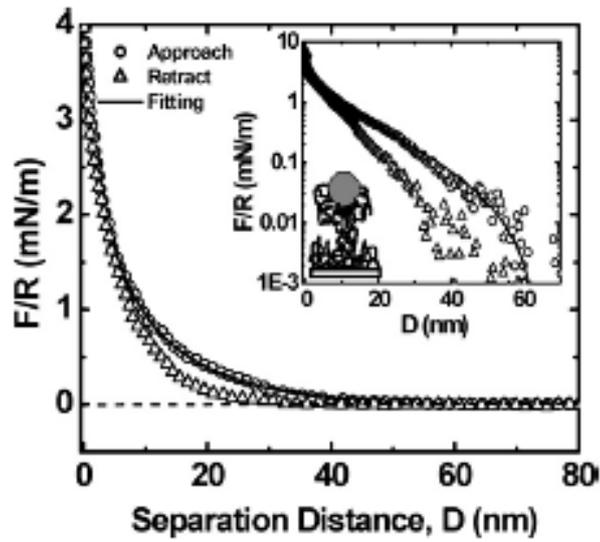


Figure 1-14. Normalized interaction forces between dip-coated asphaltene films in dry toluene as a function of the separation distance at 20 °C.

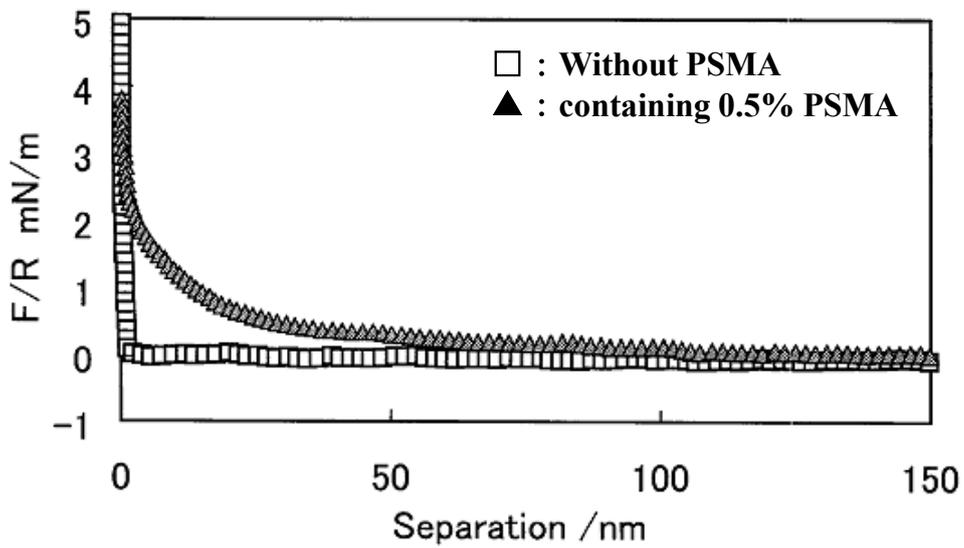


Figure 1-15. Interaction force profiles between polyethylene surface in ester oil

Table 1-4. Relationship of chapter 2, 3, and 4

溶媒	微粒子	
	親水性	疎水性
親水性 水	DLVO理論適応可 研究例最多	2章 研究例多い
疎水性 油	3章 研究例少ない	4章 研究例最少

Table 1-5. Composition of each chapter

溶媒	微粒子	使用できる表面修飾剤
親水性 水	親水性	シラカップリング剤 界面活性剤 高分子分散剤
	疎水性	界面活性剤 高分子分散剤 2章
疎水性 油	親水性	シラカップリング剤 3章 界面活性剤
		高分子分散剤
	疎水性	高分子分散剤 4章

第2章

コロイドプローブAFM法による
水中における疎水性炭素微粒子の
分散/凝集挙動の解析

2.1. 緒言

一般にカーボンブラックと呼ばれる炭素微粒子からなる黒色顔料は、JIS K 6200 ゴム用語では、「炭化水素の不完全燃焼又は熱分解によって得られる、ほぼ 95%以上の炭素からなる物質で、かつ、コロイド大のほぼ球状の粒子の形をなしており、更に集合して粒子集合体となっている数百ナノメートル以下の物質」と定義されている。主流となる製造方法は、高温ガス中に原料として石油系や石炭系の油を吹き込み、不完全燃焼させるファーネス法で、この製法で作られた炭素微粒子は「ファーネスブラック」と呼ばれる。このファーネス法により得られた炭素微粒子は、その高い着色性、耐候性、導電性、耐熱性などから、ゴム（タイヤ）の補強材、導電材、顔料など様々な分野で利用されている。

印刷分野に関しては、塗料や、トナー、水性インクの顔料として用いられている。[1,2] 中でも、一般家庭、オフィス向けインクジェットプリンターの普及により、水性インク用顔料としての使用量は増加している。顔料として用いる場合、炭素微粒子の性状はインクの性能に大きく影響を与える。例えば粒子径が小さければ黒色度は高くなるが、溶媒中での分散安定化は困難になるとともに粘度などの流動的な性質の変化が起こる。つまり、炭素微粒子をインクジェット用インクの顔料のような分散体として使用するには、溶媒中にいかに安定分散させるかが非常に重要となる。

インクや塗料の分野以外にもリチウムイオン電池用電極材料としての導電性コーティングでも水系での研究が行われている。[3,4] その際、炭素微粒子の分散性は製品中での導電性に非常に大きな影響を与える。特に溶媒に水を用いた場合、炭素微粒子表面が疎水性を有するために粒子が凝集を起こすという問題がある。この問題を解決するために物理的・化学的双方から様々な手法が用いられ、炭素微粒子の水中分散が試みられている。

水系分散媒において分散安定性を向上させる手法の一つとして、炭素微粒子表面の親水性を向上させる方法が挙げられる。近年では、安全性やプロセス簡略化のため、様々な表面改質方法が研究されている。炭素微粒子は、オゾンによる気相酸化や硝酸による液相酸化処理を行うことで、表面に存在するカルボキシル基や水酸基等の官能基を増やし、表面の親水性を向上させることができる。[5,6] また、炭素微粒子表面に存在するカルボキシル基や水酸基などを利用した反応を用いて親水性ポリマーをグラフト化させる研究も行われている。[7,8] 最も簡便な手法としては高分子分散剤の利用が挙げられる。[9,10]

炭素微粒子の凝集体を一次粒子までミルなどにより解砕処理を行いながら、同時にその表面修飾を行う方法も検討されてきている。[11,12] このような表面修飾方法を用いることにより、溶媒中に炭素微粒子を一次粒子径まで分散させ

ることに成功している研究例は少なくない。しかし、それらは特定の溶媒に分散するように、特定の官能基を表面に有する炭素微粒子を用いた場合に限定されている。例えば、酸化処理により表面に多くのカルボキシル基を付与された炭素微粒子は、カルボキシル基から水素イオンが解離することにより表面にマイナス電荷を帯びるため、中性の水系溶媒中では分散可能となる。一方、酸性ではカルボキシル基が解離しないので、酸性の水系溶媒中では炭素微粒子の分散は困難になる。このように炭素微粒子の水系での分散可能条件は限られていて、酸性の水系溶媒に安定分散させる方法が課題となっている。

飯島らはポリエチレンイミン (PEI) に疎水性のトルオイル基を導入し (T-PEI)、これを炭素微粒子凝集体とビーズミルで攪拌・混合することで、水系分散体を得ている。[13] 他にも、高分子分散剤を吸着させることによる炭素微粒子の表面改質の成功例はある [14,15] が、分散剤が炭素微粒子の分散性や表面間相互作用に与える影響など、作用メカニズムの全容は明らかになっていない。

液中のナノサイズ微粒子の分散安定性を制御するという観点で、神谷、角井らは、アルミナなどの無機酸化物に様々な分子構造の高分子分散剤を加えた場合について、原子間力顕微鏡 (AFM) によるマイクロな相互作用力と、サスペンションの流動特性といったマクロな挙動とをあわせて研究している。[16~18] これらの研究では高分子分散剤の吸着形態から作用メカニズムを解析している。例えば、コロイドプローブ AFM を用いて、アルミナのエタノールサスペンション中での直鎖と分岐の PEI の作用メカニズムを解明している。直鎖の PEI に比べて、分岐の PEI は吸着し易いので、立体斥力が作用する厚みが小さくなり、濃厚系での粘度が低下している。[18] このように親水性無機微粒子に対する高分子分散剤の作用は系統的に研究されているが、疎水性炭素微粒子を水系で分散させる剤に関するものはない。既往の研究では、直径が $1\mu\text{m}$ 未満のナノ粒子間の相互作用は、ナノ粒子懸濁液を噴霧乾燥・加熱処理することにより直径が $5\mu\text{m}$ 以上の球状の顆粒体を作成し、これをコロイドプローブとして用いて測定していた。しかし、炭素微粒子の場合、噴霧乾燥・加熱処理を行ったが、焼結しないため球状顆粒体の作成は困難であった。

本研究では、コロイドプローブ AFM 法を用いて炭素微粒子間相互作用の測定を行い、カチオン性高分子分散剤である PEI 及び疎水基修飾を施した PEI が炭素微粒子の水中分散挙動に与える影響を評価・解析することを目的とする。コロイドプローブ用の粒子と基板は、マイクロサイズの真球状母体粒子を用意し、その表面に均一に炭素微粒子を物理的に複合し担持させる方法で作成した。高分子分散剤 PEI と T-PEI を pH7 と pH3 の条件でそれぞれ吸着させ、炭素微粒子の分散/凝集挙動を、粘度、凝集体の粒径、 ζ 電位、分散剤吸着量を測定することにより解析した。サスペンションの pH と高分子分散剤の構造が炭素微粒子の

分散/凝集挙動に与える影響について、サスペンションの流動特性といったマクロな挙動とコロイドプローブ AFM測定によるマイクロな相互作用力との関係の解明を行う。

2.2. 実験

2.2.1. 実験試料

炭素微粒子は、ファーネスブラックのトーカブラック #5500 (BET 比表面積 ; 212 m²/g, 平均粒子径 ; 25 nm, 東海カーボン(株)) を、架橋ポリスチレン (PS) 粒子は、SBX-8 (平均粒子径 ; 8 μm, 積水化成工業(株)製) を用いた。Figure2-1 にそれぞれの FE-SEM 像を示す。ポリエチレンイミン (PEI, 平均分子量 ; 10,000) は和光純薬工業(株)製を、アセトンは関東化学(株)製を、*o*-トルオイルクロライドは東京化成工業(株)製をそれぞれ購入し、精製なしで用いた。Figure2-2 に PS、PEI、*o*-トルオイルクロライドの構造式を示す。

2.2.2. 疎水基修飾 PEI (T-PEI) の合成

T-PEI の合成は、既往の研究 [13] に準じて行った。まず PEI 2.0 g とアセトン 100 g を混合し、超音波バスを用いて PEI を溶解させた。次に *o*-トルオイルクロライド 1.84g とアセトン 20g を混合したものを氷冷、攪拌している PEI 溶液に少量ずつ滴下し、滴下終了後 3 時間攪拌した。攪拌終了後 6000 rpm で 1 分間遠心分離し、回収した沈殿物をアセトン 40 g で洗浄し未反応物を除去した。再び 6000 rpm で 1 分間遠心分離を行い、回収した沈殿物に超純水 20g を加え、65°C で 16 時間還流を行った。これは、溶媒のアセトンと PEI のアミノ基が反応して生じたイミンを加水分解により元に戻すための処理である。還流後、回収した溶液を 105°C で 24 時間熱風乾燥することでトルオイル PEI (T-PEI) を得た。合成した T-PEI の構造は、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) 装置 (Nexus 470, Thermo Electron Co. 製)、及び、CHN 有機元素分析装置 (JM-10 Micro coder, J. Science Lab. Co. 製) を用いて分析した。

2.2.3. 炭素微粒子の水中での分散挙動解析

PEI と T-PEI について、炭素微粒子が単分散可能となる最適添加量の決定を目的に、各分散剤添加量を炭素微粒子表面積に対し 0.25 mg/m²~3.0 mg/m² まで変化させ、HNO₃, NH₃ により pH をそれぞれ 3, 7 に調整した。また溶液中の対イオン量の違いによる影響を排除するため、NH₄NO₃ により対イオン濃度を 1.07 × 10⁻³ mol/l に調整した。このように調整した分散剤溶液に、粒子濃度が 0.1 wt% と

なるように炭素微粒子 0.05 g を加え、超音波ホモジナイザーにより 2 分間分散、その後 24 時間攪拌することで分散剤を炭素微粒子に吸着させた。炭素微粒子分散液に超音波ホモジナイザーで 1 分間分散処理を施し、その後動的光散乱法 (DLS) により粒度分布測定を粒径測定装置 HPP5001 (Malvern Instruments Ltd. 製) を用いて行った。粒度分布測定後、分散液を 10000rpm で 30 分間遠心分離し、炭素微粒子を回収した。回収した炭素微粒子を常温で 19 時間真空乾燥し、分散剤吸着粒子を得た。得られた粒子を窒素雰囲気下で TG (Thermo Plus EVO, (株)リガク製) により分析することで、分散剤の吸着量を測定した。炭素微粒子表面の ζ 電位は、顕微鏡泳動式 ζ 電位測定装置 (Zeta Potential Analyzer Model 502, 日本ルフト(株)製) を用いて測定した。遠心分離した分散液の上澄みを分取し、 HNO_3 , NH_3 により pH を、 NH_4NO_3 により対イオン濃度を $1.07 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ に調製した溶液で、得られた炭素微粒子を 1000 倍に希釈することで ζ 電位測定用分散液とした。

これらの分散剤による粒子分散性挙動を評価するため、分散剤の添加量を炭素微粒子表面積に対し 1.0 mg/m^2 となるように、pH を 3 及び 7 に HNO_3 , NH_3 により調整した溶液 50 g に溶解させ、そこに、炭素微粒子 2.8 g を加え、自転・公転ミキサー (練太郎 AR-100, (株)シンキー製) を用いて 24 時間攪拌・混合し、炭素微粒子 10 vol% のスラリーを作成した。自転・公転ミキサーにより 10 分間の脱泡処理を行った後、コーン-プレート型回転粘度計 (RS1, HAAKE Co. Ltd. 製) を用いて炭素微粒子スラリーの粘度測定を行った。

2.2.4. 炭素微粒子複合ポリスチレン粒子の作製

コロイドプローブ用粒子と基板を作成するために、粒子複合機 (θ -コンポーザ, 徳寿工作所製) を用いて、真球状 PS 粒子の表面に均一に炭素微粒子を物理的に複合し担持させた。用いた真球状 PS 粒子 SBX-8 の SEM 像を Figure2-1 (b) に示す。13.65 g の SBX-8 と 0.35 g の炭素微粒子 (2.5 wt%) を混合容器に入れ、ベッセルの回転速度は 40rpm, ロータの回転速度は 3000rpm で、5 分間混合させた。混合した粒子の担持状態評価として FE-SEM (JSM-6335F, 日本電子(株)製) による粒子表面観察を行った。

2.2.5. コロイドプローブ AFM による粒子間相互作用測定

分散剤として PEI、及び、T-PEI が吸着したことによる炭素微粒子間の相互作用の変化を明らかにするために、表面に炭素微粒子を担持させたコロイドプローブと基板間に働く水中での立体斥力と吸着力を AFM (Nanoscope E, Digital Instruments Co. 製) を用いて評価した。コロイドプローブは、表面に炭素微粒子を担持させた PS 粒子 (C-PS) 単体を、市販の AFM 用探針 (OMCL-TR800PSA,

オリンパス工業(株)製) にマイクロマニピュレータを用いて接着し、作成した。平板には炭素微粒子を一軸圧縮成型して作成したものをを用いたが、強度が低く液中での相互作用測定は困難であった。そこで、炭素微粒子担持ポリスチレン粒子 (C-PS) を、圧力 150 kgf で 5 分間一軸圧縮成型し、測定用の平板を作成した。

炭素微粒子に分散剤 (PEI または T-PEI) を吸着させるため、pH および濃度を調整した分散剤溶液中に、作成した平板とコロイドプローブを 24 時間浸漬させた。浸漬時、平板は液中に沈まないため、脱泡処理を行った後、分散剤を吸着させた。AFM による粒子間相互作用測定時には吸着に用いた分散剤溶液を遠心分離し、その上澄み用液を液中測定用セルに導入して測定した。各 pH、及び、分散剤の条件で、合計 50 本フォースカーブを測定した。測定した各フォースカーブの接触点を解析し、接近時過程における斥力 (引力) の大きさを平均した値と最も近い斥力 (引力) を示したフォースカーブを代表のものとした。

2.3. 結果

2.3.1. 疎水基修飾 PEI (T-PEI) の合成

Figure 2-3 に合成した T-PEI と原料の PEI (MW = 10000) の FT-IR スペクトルを示す。既往の研究[13] 結果と同様に、PEI では 1600 cm^{-1} と 1465 cm^{-1} に 1 級アミンの N-H と CH_2 の変角振動にそれぞれ由来する強いピークが確認された。o-トルオイルクロライドとの反応後は、新しく 1624 cm^{-1} にアミド結合のカルボニル基の伸縮振動に由来するピークと、 1531 cm^{-1} にアミド結合の N-H の変角振動と C-N の伸縮振動に由来するピークが検出された。さらに、ベンゼン環の伸縮振動に由来するピークが 1605 cm^{-1} と 1440 cm^{-1} に、ベンゼン環の面内変角振動に由来するピークが 740 cm^{-1} に確認された。

CHN 有機元素分析の結果、炭素 (C) 量は反応前の 53.9 % から反応後の 54.3 % に、窒素 (N) 量は反応前の 31.3 % から反応後の 15.1 % に、それぞれ変化した。以上により、PEI の N に対して 27.5 mol% の割合で疎水基であるトルオイル基が導入されたことを確認した。

以上、FT-IR と CHN 有機元素分析の結果より、PEI へのトルオイル基の導入が成功したことを確認した。

2.3.2. 炭素微粒子の水中分散挙動に対する高分子分散剤の影響

Figure 2-4 に、pH 7 と pH 3 における PEI と T-PEI の添加量に対する分散剤吸着量を示す。Figure 2-5 には、pH 7 と pH 3 における PEI と T-PEI の各添加量に

対する ζ 電位測定結果を示す。PEI と T-PEI の添加量に対する ζ 電位は、吸着量と、中性でも酸性下でも吸着量測定結果と同じ傾向を示したことから、水系サスペンション中では炭素微粒子の表面の電位は吸着した PEI および T-PEI のアミノ基によって決まると推測された。Figure 2-4 から、飽和吸着状態での吸着量は、T-PEI のほうが PEI よりも多いことが分かったが、これはトルオイル基を修飾したことにより分散剤の分子量が大きくなった結果であり、モル数で比較するとほぼ等しかった。Figure 2-5 から、飽和吸着状態での ζ 電位は、T-PEI と PEI は等しいことが分かった。この結果から、吸着した分散剤中のカチオン基密度は等しいことが推測された。

PEI 添加サスペンションでは、pH7、pH3 共に、添加量 0.5 mg/m^2 まで吸着量は増加し、それ以上添加量を増加させても吸着量は約 0.3 mg/m^2 で一定であった。T-PEI 添加サスペンションでは、pH7 では添加量の増加に伴って吸着量も増加し、T-PEI が多層吸着したと推測された。pH3 では添加量 1.0 mg/m^2 まで吸着量は増加し、それ以上添加量を増加させても吸着量は約 0.6 mg/m^2 で飽和した。

PEI 及び T-PEI の添加量 1.0 mg/m^2 でのサスペンション中での炭素微粒子の粒度分布を動的光散乱法 (DLS) を用いて測定した結果を Figure 2-6 に示した。各サスペンションについて 3 回測定した。PEI 添加系では、pH7 では炭素微粒子は平均粒径 200 nm で安定に分散していた。pH3 では pH7 と異なり安定した粒子分散性を得られないことが分かった。一方、T-PEI 添加系では、pH3 の条件下でも、炭素微粒子は平均粒径 200 nm で安定した粒子分散性を有していることが分かった。粒度分布測定結果からは、T-PEI 添加系のほうが分散安定性が高いことが明らかになった。

2.3.3. 炭素微粒子の水中分散体粘度に対する高分子分散剤の影響

PEI と T-PEI の添加効果を調べるために、炭素微粒子の高濃度サスペンションの流動特性を測定した結果を Figure 2-7 に示す。分散剤未添加のサスペンションに比べて、PEI 及び T-PEI を添加したサスペンションは粘度が低下していた。粘度測定の結果からもサスペンションの pH の変化と同様に分散剤の分子構造の違いが分散性に大きく影響していることが示唆された。pH7 では、PEI を添加した系と比べ T-PEI を添加した系のスラリーの粘度低減効果が高かったが、pH3 では、PEI 添加系と比べ T-PEI 添加系のスラリーの粘度低減効果が低いことが示された。T-PEI を添加した系は、分散剤未添加の系に対して、pH7 では粘度低減効果が非常に高かった。pH3 では PEI 添加系の pH7 と同等の粘度を示した。未修飾の PEI に比べ、疎水基を導入した PEI の方がより大きな粘度の低減効果を有していることが明らかになった。

2.3.4. コロイドプローブと基板用の炭素微粒子複合粒子の作製

物理的複合化処理後の炭素微粒子担持架橋ポリスチレン粒子 (C-PS) の FE-SEM 画像を **Figure 2-8** に示す。C-PS を探針先端に接着して作成したコロイドプローブの FE-SEM 画像を **Figure 2-9 (a)** に、C-PS を一軸圧縮成型して作成した基板表面の FE-SEM 画像を **Figure 2-9 (b)** に示す。以上の FE-SEM を用いた観察により、物理的複合化処理により架橋ポリスチレン粒子の表面に炭素微粒子が均一に担持されていることと、一軸圧縮成型後も表面は炭素微粒子は均一に担持されたままであることが確認された。

2.3.5. 分散剤の吸着による粒子間相互作用変化

高分子分散剤の分子構造と pH が、炭素微粒子サスペンションの粘度に及ぼす影響を明らかにするために、C-PS コロイドプローブと C-PS 基板間の水中での相互作用力をコロイドプローブ AFM 法により測定した。**Figure 2-10** に分散剤処理前後の C-PS 間の接近時のフォースカーブを示す。未処理の場合、約 2 nm の表面間距離で van der Waals 力と思われる引力が検出され、それ以上の表面間距離では、pH 7 では小さな静電斥力が検出されたが (**Figure 2-10 (a)**)、pH 3 では静電斥力は検出されなかった (**Figure 2-10 (b)**)。

pH 7 で分散剤を吸着処理した場合、分散剤の吸着により生じた立体斥力により、van der Waals 引力は検出されなかった。T-PEI で処理した場合は表面間距離約 5 nm から、PEI で処理した場合は約 3 nm から、立体斥力が検出された (**Figure 2-10 (a)**)。pH 3 で分散剤を吸着処理した場合も、吸着した分散剤の立体斥力により van der Waals 引力は検出されなかった。T-PEI で処理した場合は表面間距離約 4 nm から、PEI で処理した場合は約 2 nm から比較的小さな立体斥力が検出された (**Figure 2-10 (b)**)。

2.4. 考察

以上の検討結果から、構造を変化させた高分子分散剤による炭素微粒子表面での吸着形態と水中サスペンションの分散性発現のメカニズムについて考察する。コロイドプローブ AFM で測定された表面間相互作用力に基づいて、PEI と T-PEI の吸着による分散安定性の変化を推測する。

PEI で炭素微粒子を表面処理した場合、pH7、pH3 の場合で共に、添加量 0.5 mg/m^2 の時に飽和吸着量は約 0.3 mg/m^2 であった。炭素微粒子サスペンションの粘度低減効果は、pH7 の方が pH3 よりも大きく、コロイドプローブ AFM で検出された斥力も pH7 の方が pH3 よりも大きかった。一方、炭素微粒子サスペンシ

ヨンの粘度とコロイドプローブ AFM で検出された斥力は、pH3 で T-PEI で炭素微粒子を表面処理した場合と、pH7 で PEI 処理した場合がほぼ等しかった。Hassan らの報告[19]によれば、炭素材料の表面には、カルボキシル基のような親水基やグラフェン骨格のような疎水基といった様々な多くの官能基が存在すると言われている。水中では炭素微粒子の表面電荷は pH の影響を受け易く、pH7 では炭素微粒子の表面はマイナスの電荷を帯びている。従って、カチオン性の PEI は炭素微粒子表面のカルボン酸などの親水性基に静電相互作用で吸着し、表面の親水性を増加させていると考えられる (Figure 2-11 (a))。

一方、pH3 では炭素微粒子表面のマイナスの電荷を帯びているサイトは減少するので、カチオン性の PEI と表面との静電相互作用による吸着は限られると予想される。pH3 では、エントロピーの他に、PEI のアミノ基の不対電子と炭素微粒子表面の共役 π 電子との特異的な相互作用が PEI の吸着に寄与している[20]と推測される。その結果、pH7 の場合と pH3 の場合で吸着量が等しくなったと考えられる (Figure 2-11 (b))。PEI の pKa (1 級アミン : 4.5, 2 級アミン : 6.7, 3 級アミン : 11.6) [21] を考慮すると、PEI の N 原子は pH3 ではほとんどプロトン化されているが、pH7 では大部分が脱プロトン化された状態であることがいえる。PEI で表面処理した場合のコロイドプローブ AFM で検出された斥力が pH7 の方が pH3 の場合よりも大きい理由は、pH3 の場合、PEI の N 原子のほとんどがプロトン化されているので、炭素微粒子表面のマイナス電荷を帯びたサイトに対し pH7 の場合よりも、静電相互作用により圧縮された状態で吸着していることが推測された。

T-PEI で炭素微粒子を表面処理した場合、pH7 では添加量の増加に伴って吸着量も増加し、飽和吸着と見られる点を判断することができず、その挙動は PEI で処理した場合と大きく異なっていた。PEI の 1 級アミンは疎水性のトルオイル基でキャップされているので、炭素微粒子表面の酸性の親水性部位とアミノ基の酸塩基相互作用だけでなく、疎水性部位とトルオイル基との相互作用による吸着が考えられる。トルオイル基が導入されたことによる 1 級アミノ基数が減少しているので、疎水性相互作用の作用が強められたことが、原因として考えられる。PEI と T-PEI の添加量 1.0 mg/m^2 の場合で比較して見ると、疎水性相互作用が T-PEI の炭素微粒子表面への吸着のドライビングフォースであると推測される (Figure 2-11 (c))。T-PEI 分子間の π - π 相互作用により吸着量は添加量に伴い増加し続けたと考えられた。

その一方、T-PEI で炭素微粒子を表面処理した場合、pH3 では pH7 と異なり、添加量 1.0 mg/m^2 以上では吸着量の増加は見られず、飽和吸着量は約 0.6 mg/m^2 あった。pH3 では、T-PEI のアミノ基はほとんどプロトン化されているので、マイナスの電荷を帯びている。T-PEI 分子間の π - π 相互作用による吸着が、アミ

ノ基のマイナス電荷の静電反発により、阻害されていることが推測された (Figure 2-11 (d))。

以上の検討結果から、炭素微粒子分散体の分散安定性は、分散剤の吸着量よりも表面に吸着した分散剤の構造の影響を大きく受けることが分かった。T-PEI は分子中の疎水性のトルオイル基と炭素微粒子表面の共役 π 電子間の相互作用は酸性、中性の両法の条件下で、吸着促進に効果があり、その結果立体斥力が増大し、分散安定性が向上したと推測された。

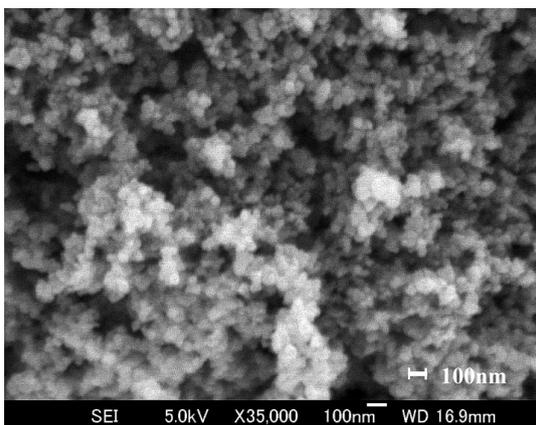
2.5. 結論

水中で疎水性の炭素微粒子を、カチオン性高分子分散剤を用いることで分散させることができた。酸性では、市販 PEI の添加では炭素微粒子サスペンションの分散性は悪かったが、PEI に疎水性の *o*-トルオイル基を修飾すると分散安定性は大きく向上した。トルオイル基と炭素微粒子表面の共役 π 電子間の疎水性相互作用は、水中における吸着のドライビングフォースとしてとても有効であった。炭素微粒子の分散安定性は、分散剤の吸着量よりも吸着した分散剤の構造による影響の方が大きかった。コロイドプローブ AFM で測定した立体斥力の増加が分散安定性の向上と相関していた。高分子分散剤に導入した疎水基により炭素微粒子表面間に作用する立体斥力が増大し、その結果分散安定性は向上していた。コロイドプローブ AFM 測定により評価された表面間相互作用力から、サスペンション中における高分子分散剤作用メカニズムを解明することができた。

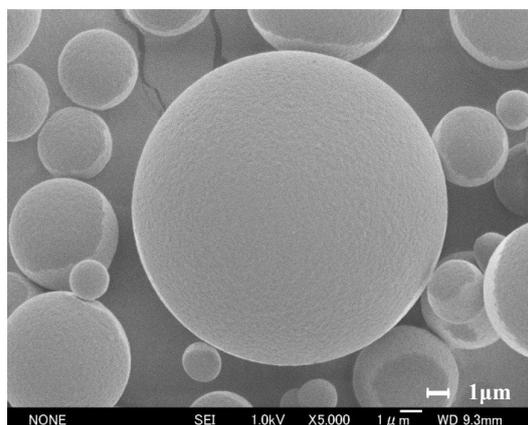
2. 6. 参考文献

- [1] T. Fujitani, Stability of pigment and resin dispersions in waterborne paint, *Progress in Organic Coatings*, 29 (1996) 97-105.
- [2] L. F. Francis, J. C. Grunlanb, J. Sunc, W. W. Gerberich, Conductive coatings and composites from latex-based dispersions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 311 (2007) 48-54.
- [3] S. Voß, V. Nigmatoulline, M. Bele, A method of manufacturing highly conductive composite materials by coating surfaces of nonconductors with fine particulate conductive substances, *Monatshefte fur Chemie Chemical Monthly*, 132 (2001) 487-497
- [4] W. Porcher, B. Lestriez, S. Jouanneau, D. Guyomard, Optimizing the surfactant for the aqueous processing of LiFePO₄ composite electrodes, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 2835-2843
- [5] J. I. Paredes, M. Gracia, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, Nanoscale investigation of the structural and chemical changes induced by oxidation on carbon black surfaces: A scanning probe microscopy approach, *J. Colloid and Interface Sci.*, 288 (2005) 190–199.
- [6] R. H. Bradley, R. Daley, F. LeGoff, Polar and dispersion interactions at carbon surfaces: further development of the XPS-based model, *Carbon* 40 (2002), 1173–1179.
- [7] T. Liu, S. Jia, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, R. Casado-Portilla and J. Belmont, Water-dispersible carbon black nanocomposites prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization in protic media, *Macromolecules* 39 (2006) 548–556.
- [8] J. H. Lin, H. W. Chen, K. T. Wang, F. H. Liaw, A novel method for grafting polymers on carbon blacks, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2169–2173.
- [9] Y. Y. Won, S. P. Meeker, V. Trappe, D. A. Weitz, N. Z. Diggs and J. I. Emert, Effect of temperature on carbon-black agglomeration in hydrocarbon liquid with adsorbed dispersant, *Langmuir* 21(2005) 924–932.
- [10] H. Mizukawa, M. Kawaguchi, Effects of perfluorosulfonic acid adsorption on the stability of carbon black suspensions, *Langmuir* 25 (2009) 11984–11987.
- [11] P. Garrigue, M. H. Delville, C. Labrugère, E. Cloutet, P. J. Kulesza, J. P. Morand , A. Kuhn, Top-down approach for the preparation of colloidal carbon nanoparticles, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2984–2986.

- [12] J. Huang, F. Shen, X. Li, X. Zhou, B. Li, R. Xu, C. Wu, Chemical modification of carbon black by a simple non-liquid-phase approach, *J. Colloid and Interface Sci.* 328 (2008) 92–97.
- [13] M. Iijima, M Yamazaki, Y Nomura, H. Kamiya, Effect of structure of cationic dispersants on stability of carbon black nanoparticles and further processability through layer-by-layer surface modification, *Chem. Eng. Sci.* accepted. (2012)
- [14] H. Ridaoui, A. Jada, L. Vidal, J. B. Donnet, Effect of cationic surfactant and block copolymer on carbon black particle surface charge and size, *Colloids Surf. A.* 278 (2006) 149–159.
- [15] D. Piasta, C. Bellmann, S. Spange, F. Simon, Endowing carbon black pigment particles with primary amino groups, *Langmuir* 25(16), (2009) 9071–9077.
- [16] H. Kamiya, Y. Fukuda, Y. Suzuki, M. Tsukuda, T. Kakui, M. Naito, Effect of polymer dispersant structure on electrosteric interaction and dense alumina suspension behavior, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3407–3412.
- [17] H. Kamiya, S. Matsui, T. Kakui, Analysis of action mechanism of anionic polymer dispersant with different molecular structure in dense silicon nitride suspension by using colloidal probe AFM, *Ceram. Trans.* 152 (2003) 83–92.
- [18] T. Kakui, T. Miyauchi, H. Kamiya, Analysis of the action mechanism of polymer dispersant on dense ethanol alumina suspension using colloidal probe AFM, *J. Euro. Ceram. Soc.* 25 (2005) 655–661.
- [19] H. H. Hassan, E. Ateia, N.A. Darwish, S.F. Halim, A.K. Abd El-Aziz, Effect of filler concentration on the physico-mechanical properties of super abrasion furnace black and silica loaded styrene butadiene rubber, *Materials and Design.* 34 (2012) 533-540.
- [20] I. Voigt, F. Simon, K. Esthel, S. Spange, M. Friedrich, Fabrication and characterization of fullerene functionalized poly (vinyl formamide-co-vinyl amine)/inorganic oxidic hybrid particles, *Langmuir* 17 (2001) 8355–8361.
- [21] I. Willner, Y. Eichen, A. J. Frank, M. A. Fox, Photoinduced electron-transfer processes using organized redox-functionalized bipyridinium-polyethylenimine-titania colloids and particulate assemblies, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 7264.

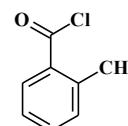
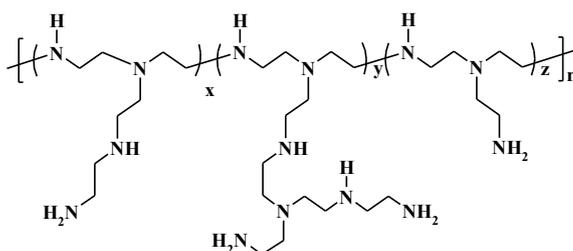
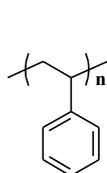


(a) CB nanoparticles



(b) Spherical resin particle to prepare colloid probe

Figure 2-1. FE-SEM images of (a) CB nanoparticles (scale bar = 100 nm) and (b) spherical PS particles for CB coating



a) Poly styrene (PS)

b) Branched poly ethylene imine (PEI)

c) *o*-Toluoyl chloride

Figure 2-2. Chemical structures of (a) PS, (b) PEI and (c) *o*-toluoyl chloride

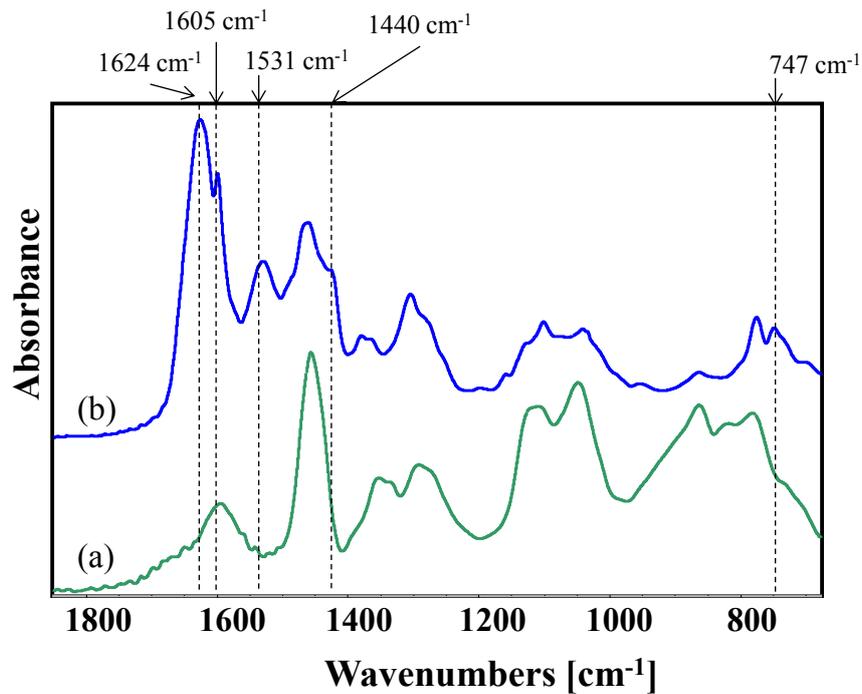


Figure 2-3. FT-IR spectra of PEI (a) before and (b) after functionalization with *o*-toluoyl chloride

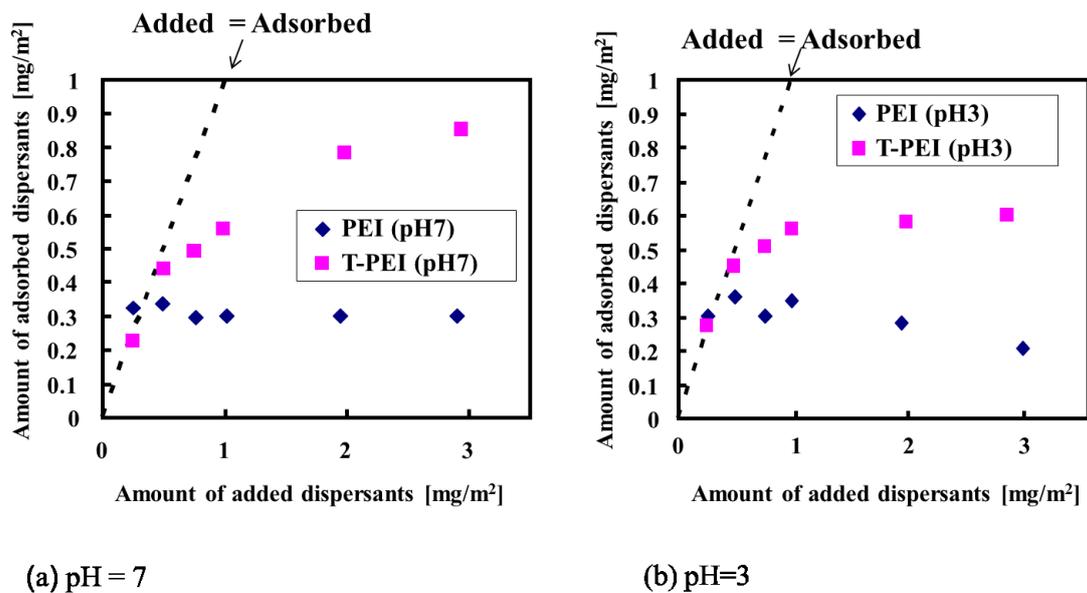


Figure 2-4. Effect of added amount of PEI or T-PEI on the amount adsorbed on CB nanoparticles in suspension at (a) pH 7 and (b) pH 3.

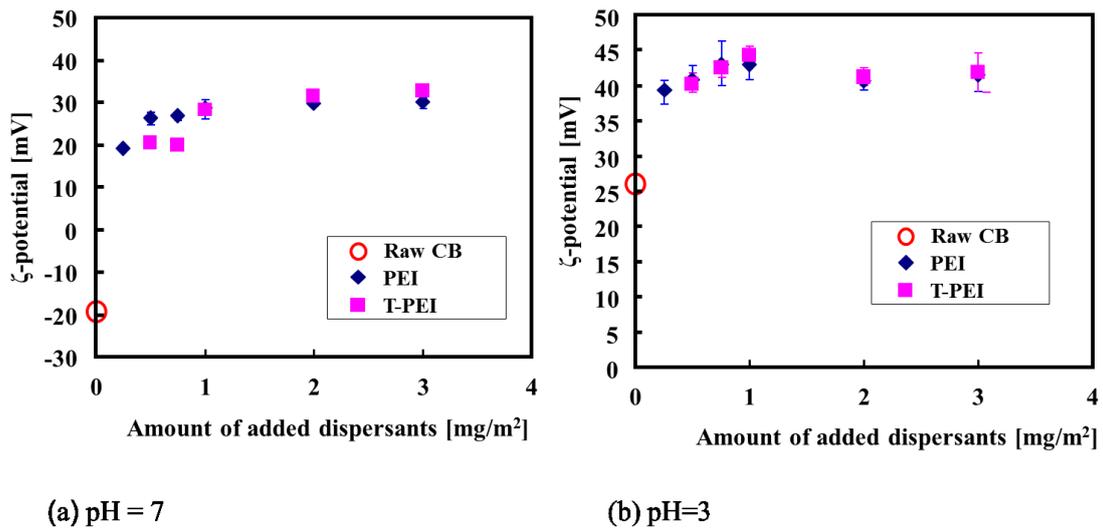


Figure 2-5. Effect of added amount of PEI and T-PEI on the value of measured zeta potential in suspension at (a) pH 7 and (b) pH 3.

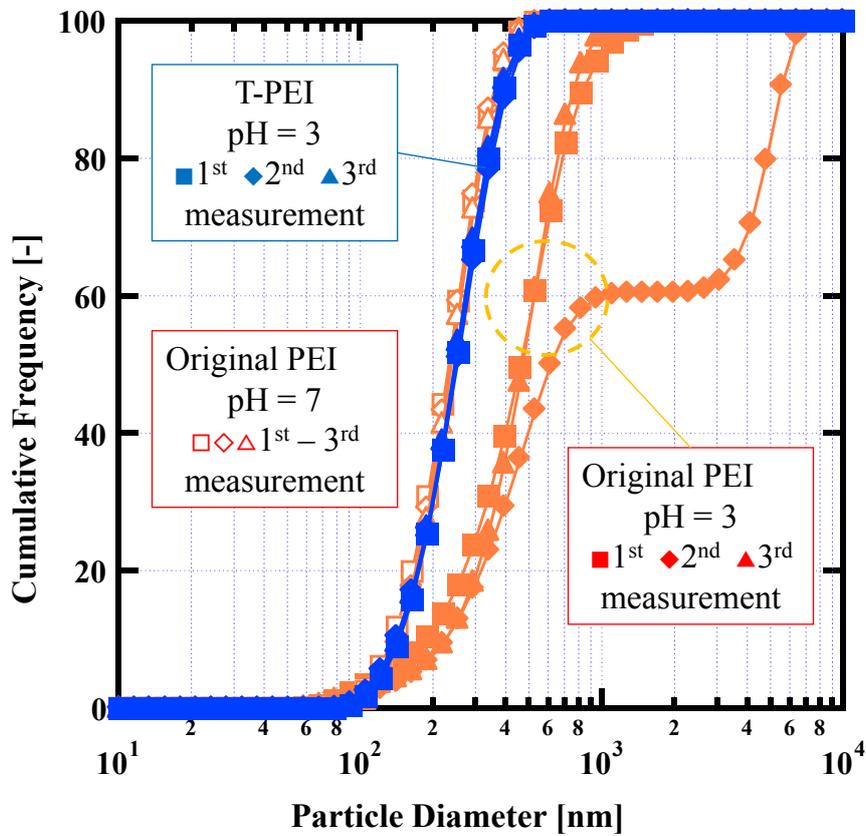


Figure 2-6. Particle size distribution of CB nanoparticles measured by DLS

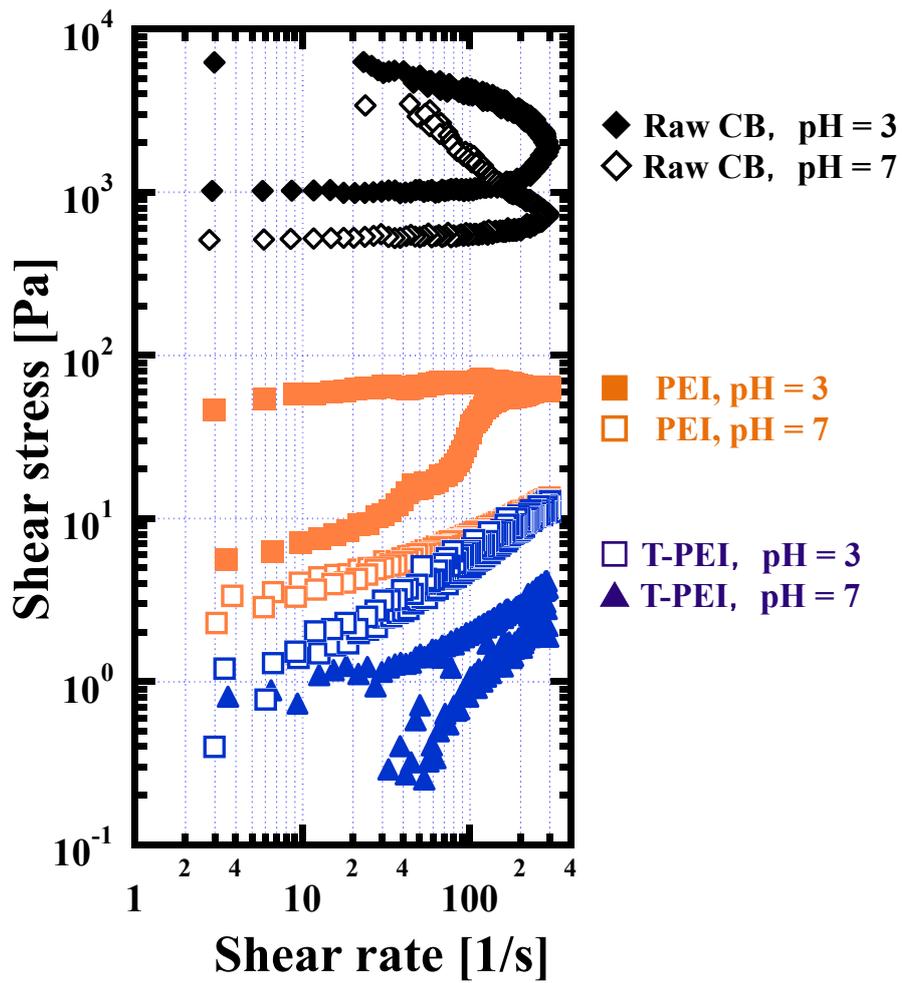


Figure 2-7. Flow properties of the CB nanoparticle suspensions at (a) pH 7 and (b) pH 3.

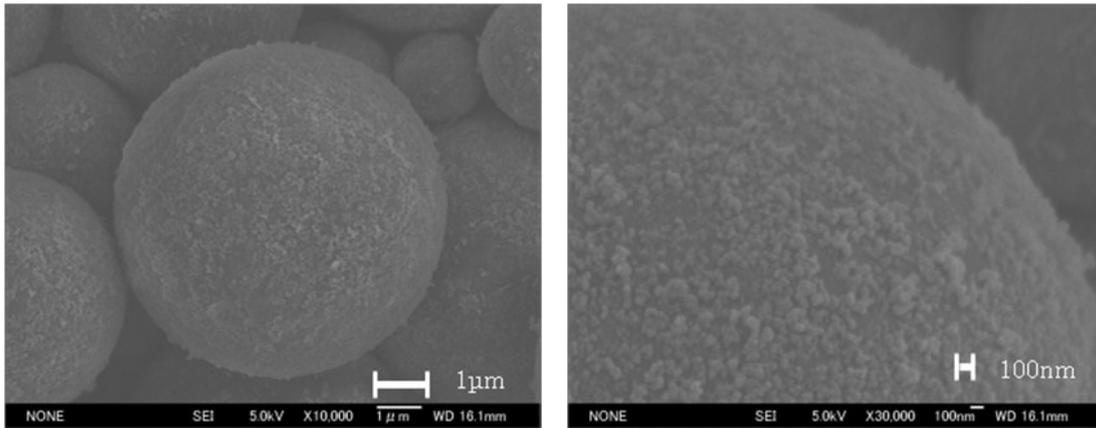
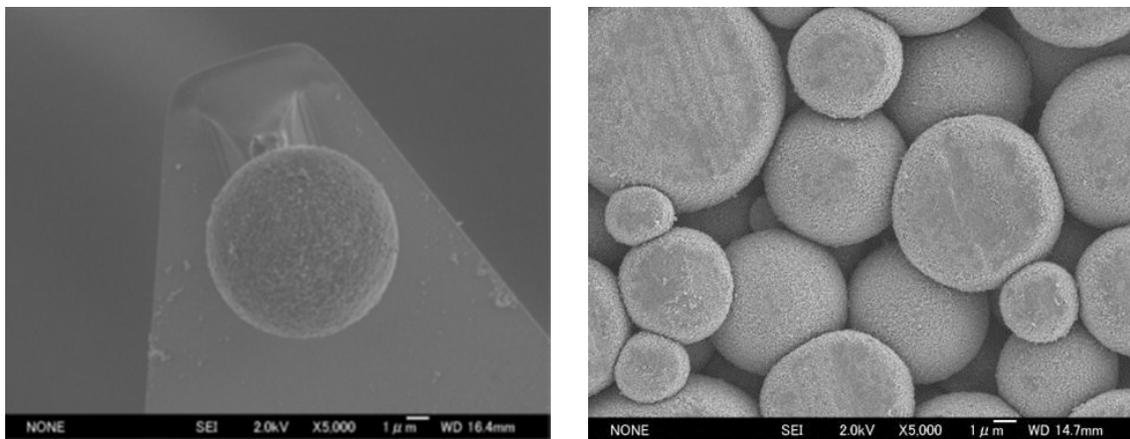


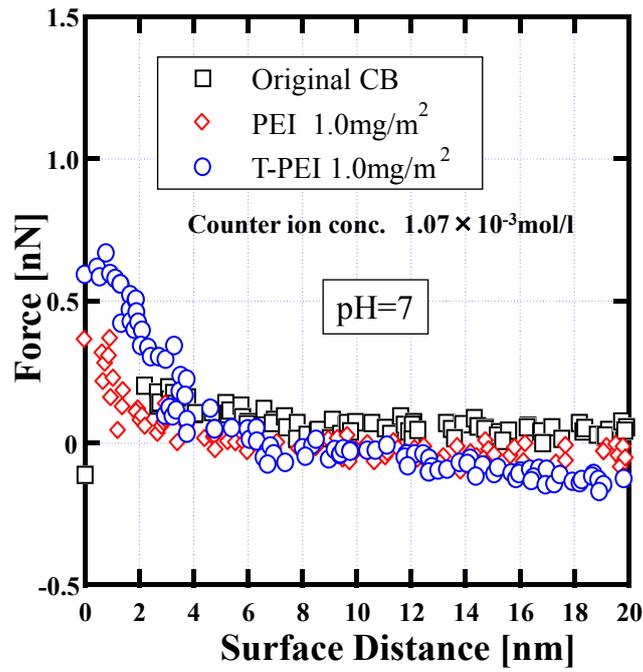
Figure 2-8. FE-SEM image of CB-coated PS particles.



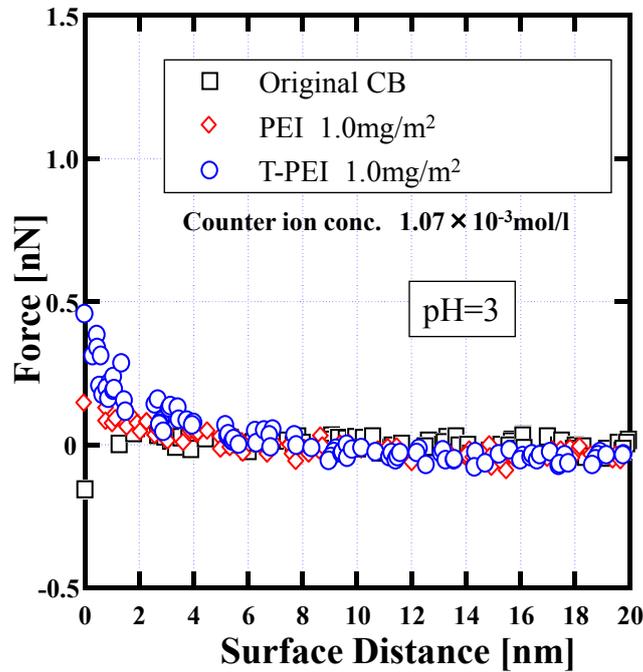
(a) CB-PS probe

(b) CB-PS substrate

Figure 2-9. FE-SEM images of (a) a typical image of the CB-PS colloid probe and (b) a typical image of the pressed CB-PS substrate (scale bars = 1.0 μm).



(a) pH=7



(b) pH=3

Figure 2-10. Force curve during the approach process between the CB-PS colloid probe and CB-PS substrate in the polymer dispersant solution at (a) pH 7 and (b) pH 3

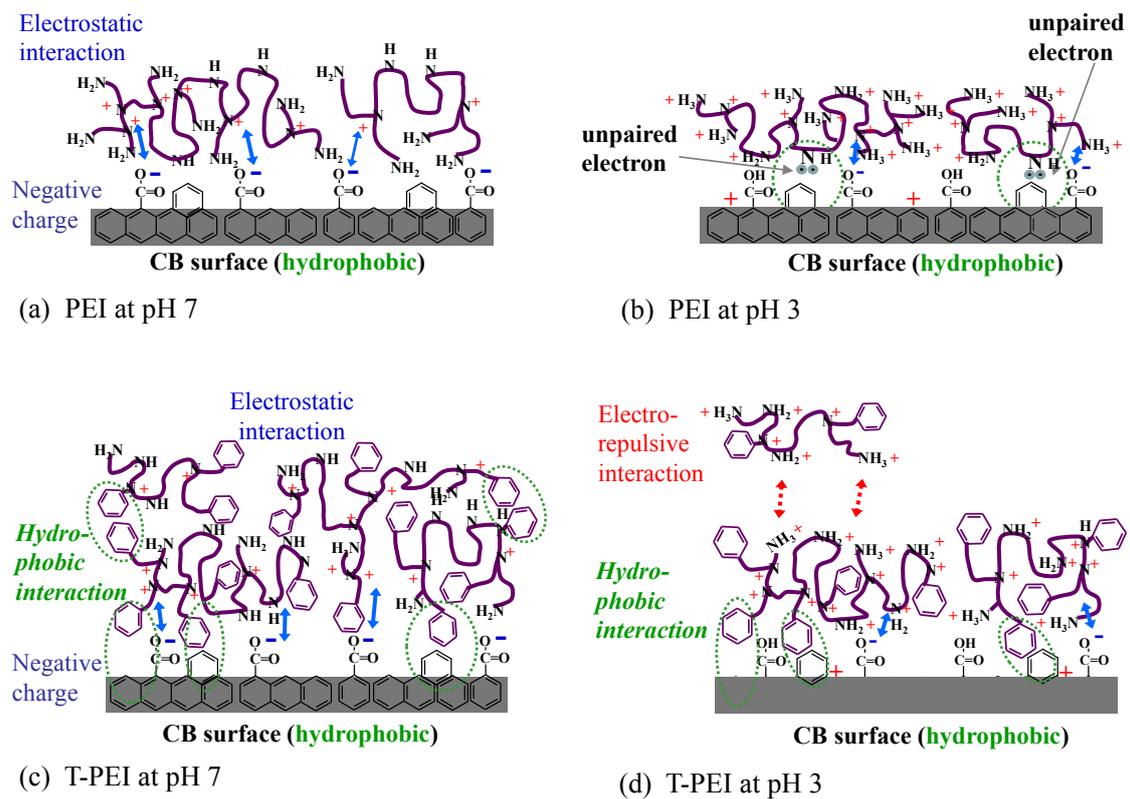


Figure 2-11. Schematic illustration of the interaction between CB and dispersants
(a) PEI at pH 7, (b) PEI at pH 3, (c) T-PEI at pH 7 and (d) T-PEI at pH 3

第3章

コロイドプローブAFM法による
シリコンオイル中における
親水性無機微粒子の分散/凝集
挙動の解析

3.1. 緒言

酸化チタンは白色顔料や紫外線散乱剤として化粧品に使用されており、近年では、透明性を上げるため、ナノサイズの粒子が用いられてきている[1~4]。化粧品に用いるにはシリコンオイルなどの油への配合が必要な場合があるが、親水性の酸化チタンナノ粒子は未処理のままではシリコンオイル中では一般に凝集し易い。これまでに、シリコンオイル中での粒子分散性を向上させるため、ステアリン酸アルミニウム[5]、メチルヒドロジェンポリシロキサン[6]等、様々な表面処理剤による酸化チタンの表面改質法が検討されてきた。その中で、フッ素系表面修飾剤が分散性向上に有効であることが示され、同じフッ素系表面処理剤でも、親水基の有無で分散性が異なることなど表面処理剤の設計因子が徐々に整理されてきた[7]。しかし、表面処理剤の構造とシリコンオイル中での粒子挙動との関係は十分解明されていない。また、粒子表面処理による分散機構の解析法として、コロイドプローブ原子間力顕微鏡 (AFM) 法 [8] が用いられ、水中や有機溶媒中での表面処理による相互作用の変化が検討されているが[9,10]、シリコンオイルなど無極性溶媒中での測定例は極めて少ない。

そこで本研究では、シリコンオイル中での酸化チタン微粒子の分散性向上に効果的な表面処理剤の構造等の因子の解析を目的として、酸化チタン表面への処理剤の吸着状態、および、シリコンオイル中での表面処理の有無による酸化チタン表面間相互作用力の変化をコロイドプローブ AFM法により解析した。表面処理剤の吸着状態は、市販の酸化チタン基板を処理し、その表面を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察し、ナノレベルでの被覆状態を検討した。粒子間相互作用力は、表面処理を行った酸化チタン平板と真球状酸化チタン粒子を用いたコロイドプローブ AFM法により評価し、酸化チタン微粒子のシリコンオイル分散液の流動特性の表面処理による変化と比較、考察した。

3.2. 実験

3.2.1. 実験試料

表面処理剤は、**Figure 3-1** に示したフッ素系のシランカップリング剤(a)パーフルオロオクチルトリエトキシシラン (FHS, 大東化成工業(株)製) と、フッ素系のリン酸塩(b)パーフルオロアルキルリン酸ジエタノールアミン (PF, 大東化成工業(株)製) を用いた。平均粒径 250 nm の酸化チタン粒子 CR-50 (石原産業(株)製) を出発原料とし、この粒子を FHS 及び PF で表面処理した市販品 (FHS-5 及び PF-5, 大東化成工業(株)製) を用いた。未処理及び表面処理した酸化チタン

微粒子を分散させるシリコーンオイルは粘度 4 mPa s のデカメチルシクロペンタシロキサン (D5, 東京化成工業(株)製) を用いた。

原子間力顕微鏡による表面間相互作用を評価するため、基板として鏡面研磨した酸化チタン結晶板 (寸法 5 mm×5 mm×厚さ 0.5 mm、(株)信光社製) を、コロイドプローブ用真球状酸化チタン粒子は、平均粒子径 10 μm の Titansphere TiO (GL Sciences Inc.製) を用いた。酸化チタン粒子は AFM 探針 (OMCL-TR800PSA, オリンパス工業(株)製) に接着剤 (アラルダイト, ニチバン(株)製) で接着してコロイドプローブとした。

3.2.2. 分散性の評価

表面処理による酸化チタンの分散性の違いは、まずはシリコーンオイル中に粒子径 250 nm の酸化チタン粒子 (CR-50) を 15 wt%入れ、10 分間の超音波処理により分散した後、凝集状態を、動的光散乱法 (DLS, FPAR-1000、大塚電子(株)製) を用い、シリコーンオイルで酸化チタン粒子が 1wt%となるように希釈し、10 分間の超音波処理により再分散させた後、測定した平均粒子径により評価した。

また、シリコーンオイル中に粒子径 250 nm の酸化チタン粒子 30 wt %懸濁液を調整し、10 分間の超音波処理により分散させた後、円すいー平板型回転粘度計 (MCR302、Anton Paar 社製) でコーン・プレートは CP50-1 (直径 ; 50 mm, 円すいと平板とがなす角 ; 1 rad, 円すいと平板間との隙間 ; 1 mm) を用いて、粒子凝集体の分散、再凝集により発生するサスペンションのチクソトロピー性、すなわち粒子凝集体の強さ (ほぐれ易さ) と、再凝集挙動を調べる目的でずり速度 0.1 s^{-1} から 1000 s^{-1} のずり速度増加過程、および、 1000 s^{-1} から 0.1 s^{-1} の減速過程での見掛け粘度変化を測定した。

3.2.3. 酸化チタン粒子の表面観察

表面処理酸化チタン粒子の表面状態は SEM (JSM7600F, 日本電子(株)製) を用いて、無蒸着のまま加速電圧 0.30 kV で表面観察を行った。

3.2.4. 表面間力測定用プローブ、基板の表面処理

酸化チタン粒子を用いて作成したコロイドプローブと酸化チタン板は、エタノール中で超音波洗浄の後、酸化チタン微粒子の表面処理方法と同じ手法で処理した。FHS はシランカップリング剤であり、気相中に揮発させ水蒸気と加水分解させて生成した水酸基と酸化チタンの表面水酸基と縮重合させる化学気相吸着処理を行った。PF はリン酸基を有する界面活性剤であり、溶液中でリン酸基が酸化チタン粒子表面に吸着する化学反応を伴わない物理的な吸着であると

考えられるため、PFの希薄溶液として吸着処理を行った。具体的には、FHSによる処理は、FHS 40mg とともにプローブと平板をテフロン製デシケーターに入れ室温、密封条件で3時間処理を行った。PF処理は1 wt% PFのイソプロピルアルコール (IPA) 溶液中に3時間静置して吸着後、IPAで濯いでから乾燥した。

3.2.5. 吸着状態評価

表面処理剤の吸着状態は、表面処理した酸化チタン板の表面を、原子間力顕微鏡 AFM (Dimension V, Veeco Instruments Inc.製) を用いて、探針 (OMCL-AC160TS, オリパス工業(株)製) により表面処理前後の状態変化を観察した。

3.2.6. 表面間相互作用力測定

シリコンオイル中における相互作用力は AFM を用いて、ガラスシャーレ内に酸化チタン板を固定し、シリコンオイルで満たした状態で、酸化チタンコロイドプローブを接近させて、表面間距離-相互作用力曲線 (フォースカーブ) を取得した。両表面の相対接近および後退速度は 500 nm/s で一定とした。

3.3. 結果と考察

3.3.1. 表面処理による分散性の違い

未処理および表面処理した酸化チタンの 15 wt%分散液を超音波分散後、24 時間静置後の外観を **Figure 3-2** に示す。また、DLS で測定した平均粒子径を **Table 3-1** に示す。未処理酸化チタンは **Figure 3-2** に示すようにシリコンオイル中で瞬間的に沈殿したため、DLS では測定不能であった。この結果から、シリコンオイル中での酸化チタンの分散性は、いずれの表面処理でも未処理より向上することが確認された。さらに分散体の平均粒子径は FHS 処理の方が小さいことから、分散性は PF 処理よりも FHS 処理の方が少し高いと考えられる。

次に、未処理及び処理した酸化チタン粒子の 30 wt%分散液のレオロジー特性測定結果を **Figure 3-3** に示す。見掛け粘度は、未処理の場合が最も高く、次いで、PF 処理、FHS 処理の順で見掛け粘度は減少した。また、未処理では低ずり速度域に、PF 処理では高ずり速度域に粘度のヒステリシスがみられた。サスペンション中での粒子の粘度特性は粒子の分散性に対応していると考えられることから、分散性は、未処理では悪く、PF 処理よりも FHS 処理の方が高いことが推察された。

3.3.2. 酸化チタン粒子の表面観察結果

未処理酸化チタン (Blank) および表面処理酸化チタン粒子 (FHS-5, PF-5) の SEM 観察結果を **Figure 3-4** に示す。未処理と表面処理で酸化チタン粒子表面の SEM 観察結果に明確には違いは見られなかった。本処理条件では表面は SEM レベルの分解能で検知されるような不均一性は認められなかった。

3.3.3. 酸化チタン平板の処理後の表面状態変化

未処理および表面処理酸化チタン板の大気中における AFM 観察結果を **Figure 3-5** に示す。FHS 処理後の表面状態は、未処理の場合と同様に平滑であるが、PF 処理後の表面は不均一な局所的凸凹が観察された。このような処理後の表面状態の違いは、FHS はシランカップリング剤の構造が比較的単純であり、気相反応させたため、比較的均一に表面被覆層が形成されたのに対し、PF は構造が複雑で、多層吸着などを起こしているためと推察される。

3.3.4. シリコンオイル中の相互作用力

測定前の酸化チタンコロイドプローブと酸化チタンコロイド粒子 (Titansphere TiO) の SEM 像を **Figure 3-6** に示す。Figure 3-6 の SEM 像から、酸化チタンコロイド粒子が接着剤に汚染されることなく探針先端に付いていることを確認できた。また Figure 3-6 の SEM 像からコロイド粒子の半径を計測し、計測したフォースカーブに及ぼすコロイドプローブの大きさの影響を除くため、力は半径で割った値で示した。

シリコンオイル中での酸化チタン間コロイドプローブ AFM 測定により観察される代表的なフォースカーブの一例を、未処理酸化チタン間を **Figure 3-7** に、FHS 処理酸化チタン間を **Figure 3-8** に、PF 処理酸化チタン間を **Figure 3-9** に示す。比較のため、Figure 3-7 に、酸化チタンの球-平板間の van der Waals 引力 F_{vdw} を、式(1) [11] を用いて計算したものを示した。

$$F_{vdw} = -\frac{AR}{6d^2} \quad (1)$$

式(1)において、 d は表面間距離、 R は粒子の半径、 A は Hamaker 定数である。 A には、酸化チタンの真空中での A_{11} である 18.1×10^{-20} J [12] と、シリコンオイルの真空中での A_{22} である 4.4×10^{-20} J [11] から、式(2) [11] を用いて酸化チタンのシリコンオイル中での Hamaker 定数 A_{121} を計算した値 4.7×10^{-20} J を用いた。

$$A_{121} = (A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2})^2 \quad (2)$$

未処理の酸化チタン表面の結果を示した Figure 3-7 では、接近時、表面距離数 nm までほとんど力はゼロとなっており、表面間距離数 nm で van der Waals 引力により瞬時に接触することが観察された。また、分離時も比較的大きな van der Waals 引力が認められた。接近時の引力の変化は、式 (1) により計算した van der Waals 引力の曲線とほぼ一致していることを確認した。観察された接近時の van der Waals 引力による急激な接触は、表面処理を行うとほとんど観察できなくなることから、この引力による接触状態から酸化チタン粒子は速やかに凝集し、沈殿したと考えられる。未処理でのサスペンションの粘度変化測定結果において、低ずり速度域の初期の粘度（黒塗り▲）が高い要因は、van der Waals 引力による粒子の凝集によるものと考えられ、一方、高ずり速度で流動させた後の粘度（白抜き△）が低くなるヒステリシスの発生要因は、高ずり速度時に凝集体がほぐれたことによると考えられる。

FHS 処理した Figure 3-8 では、FHS の吸着により生成した表面有機鎖による立体障害斥力が観察されたことから、生成した有機鎖が酸化チタン粒子表面間に介在して粒子表面同志の直接接触を防ぐため、粒子間に働いていた van der Waals 引力が著しく減少し、分散性は向上したと考えられる。FHS 処理でのサスペンションの粘度変化測定結果において、全体に粘度が低く、ヒステリシスがみられなかった要因は、引力が小さいので凝集体がほとんど生成しないで分散状態を維持するためと考えられる。しかし、未処理では観察されなかった、距離 100 nm 付近までの範囲で作用する、小さい引力が接近、分離時ともに観察されたが、この小さな引力の発現機構は不明である。

一方、PF 処理酸化チタンの結果を示した Figure 3-9 でも、接近時に、距離数 nm 付近から表面処理剤吸着層の立体障害斥力が観察されたことから、未処理で認められた van der Waals 引力は著しく減少し、分散性は向上したと考えられる。しかし、分離時には、未処理に比べ、引力としては小さいものの、表面間距離 20 nm 付近まで働く遠距離引力が検出された。接近時の van der Waals 力は吸着層により遮蔽されるが、一度接触・凝集すると、遠距離まで引力が作用するため FHS 処理に比べ、凝集性が増加し、シリコーンオイルサスペンションの粘度が高い原因となったと考えられる。PF 処理でのサスペンションの粘度変化測定結果において、高ずり速度域で初期粘度（黒塗り◆）よりも高ずり流動後の粘度（白抜き◇）が高いヒステリシスの要因は、高ずり速度の履歴を受けると粒子が接触・凝集するため、見掛け粘度が増加したと考えられる。

同様の測定を 20 個所で行い、接触及び分離時に検出された最大引力値の平均値とそのばらつきを、Figure 3-10 に示す。FHS 処理の場合、特に分離時の引力が未処理の場合と比べ減少し、かつそのばらつきも小さくなっており、表面処理後の表面状態の均一性の観察結果と対応した結果となった。接近時の引力は、

FHS 処理後、未処理と比べあまり変化していないような結果となっているが、急激に表面接触を起こす未処理の引力の絶対値は正確でないため、絶対値としての比較は適切でないと考えられる。これは、AFM の相互作用力は約 0.3 nm (0.4 mSec) 間隔で測定しているため、「急激な表面接触」した場合、その瞬間からずれた時間での力を測定しているため、最大値は不正確となる。FHS 処理の場合、長距離から徐々に働く引力として観察されるので、その最大値は、正確と考えられる。FHS 処理では、分離時における酸化チタンプローブと基板間に働いていた van der Waals 引力が吸着層の介在により弱められた効果が分散性の向上につながっていると推察される。FHS 処理酸化チタン間で遠距離から作用している引力の要因は不明であるが、表面処理によりシリコンオイル中の不純物の影響が現れた可能性もあるので、今後精製溶媒などによる再検証も必要と考えられる。一方、PF 処理は、未処理の場合に観察された接近時の van der Waals 引力が、ほとんど検知されなくなっており、表面処理剤の吸着により酸化チタンの表面間に働いていた van der Waals 力の作用が弱められたため、分散性が向上したと考えられる。

FHS、PF 処理それぞれ異なる作用機構により分散性の向上が得られたと考えられる。すなわち、未処理の場合、接近時の引力が大きいため凝集し易く、かつ、分離時の引力も大きいため、凝集がほぐれにくい。FHS 処理は、接近時に弱い長距離引力は働いているが、未処理に比べ著しく低いために凝集性が低減できており、分離時の付着力も低減できているので凝集体の再分散が容易である。PF 処理は、接近時に斥力が働いているので凝集を阻害するが、分離時の引力が大きいため、一旦凝集すると凝集体が維持されやすいと考えられる。また、PF 処理の分離時については検出される引力の絶対値とその分布が未処理の場合に比べ大きかったが、これは表面処理剤が不均一に吸着している結果と対応していると推測される。

3.4. 結論

酸化チタン微粒子の分散性の向上に効果のあった二種類の表面処理剤の作用機構を解析するため、シリコンオイル中での酸化チタン表面間相互作用力の表面処理による変化の測定を行った。その結果、本報で使用した処理剤は吸着機構により吸着状態が異なることが、Figure 3-5 の結果より示唆された。吸着の均一性が高く、単層に近い状態で表面処理ができた FHS 処理の場合は、接近時に認められる立体反発力は小さいが凝集を防ぐことは可能であり、凝集体の再分散を阻害する分離時の付着力は著しく低減できるため、凝集体の再分散性が

向上し、ヒステリシスが小さい流動曲線を示したと考えられる。一方、不均一で多層吸着が起きたと考えられる PF 処理では、凝集を抑制する立体反発力は大きいですが、凝集体の再分散を阻害する大きな長距離引力が発生したため、粘度が FHS 処理より大きくなったことが示唆された。

3.5. 参考文献

- [1] Japan Cosmetic Industry Association : “Nihon Hanyou Kesyouhin Genryousyu 4th”, p142 (1997)
- [2] Sakai, A. : “ Trend in development of TiO₂ for cosmetics and its practical use.” Cosmetic Stage, Japan, 1 (4), 40-45 (2007)
- [3] Sakamoto, M., H. Futamata and A. Sakai : “Ultrafine particle size Titanium dioxide as UV A protecting materials.” Fragrance Journal, 24 (3), 68-74 (1996)
- [4] Oeda, I. : “Recent Trends of Makeup Products”, J. Soc. Colour Material, Japan, 74 (10), 518-525 (2001)
- [5] Yokoyama, N., : “ The high performance micro titanium dioxide. ” Fragrance Journal, 27 (5), 84-86 (1999)
- [6] Nasu, A., : “The dispersion technology in cosmetic Industries. ” J. Jpn, Soc. Colour Mater., 78 (6), 283-287 (2005)
- [7] Ishikawa, K., H. Suzuki and A. Shinpou : “Kokai Tokkyo Kohou” JP 2012-140343, (2012)
- [8] W. A. Ducker, T. J. Senden and R. M. Pashley, : “Measurement of forces in liquids using a force microscope”, Langmuir, 8, 1831-1836 (1992)
- [9] Iijima, M., M. Tsukada and H. Kamiya, : “Effect of surface interaction of silica nanoparticles modified by silane coupling agents on viscosity of methylethylketone suspension”, *J. Colloid and Interface Sci.*, **305(2)**, 315-323 (2007)
- [10] Hanada, Y., S. Masuda, M. Iijima and H. Kamiya, : “Analysis of dispersion and aggregation behavior of carbon black particles in aqueous suspension by colloid probe AFM method”, *Advanced Powder Technology*, 24(5), 844-851 (2013)
- [11] J. N. Israelachvili. : “Intermolecular and surface forces. Third edition. ”, pp. 211-235, Asakura Shoten Ltd. (2013)
- [12] H. D. Ackler, R. H. French and Y-M. Chiang, : “Comparisons of Hamaker Constants for Ceramic Systems with Intervening Vacuum or Water: From Force Laws and Physical Properties”, *J. Colloid Interface Sci.*, 179, 460-469 (1996)

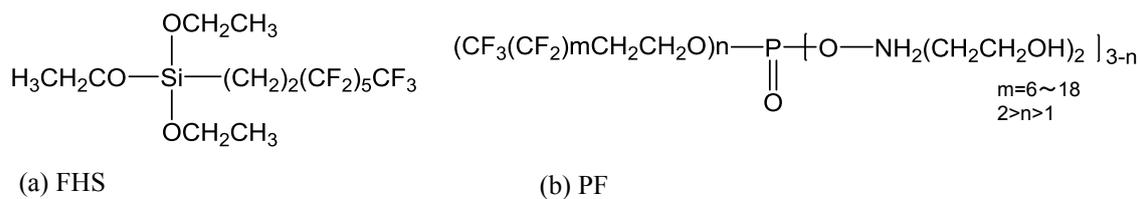


Figure 3-1. Chemical structure of surface modification agents

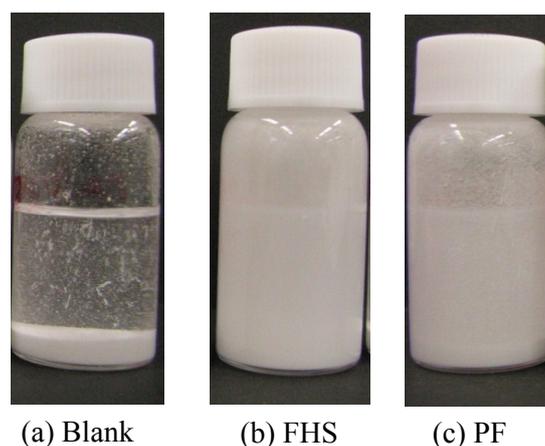


Figure 3-2. Dispersion properties of surface-modified TiO₂ nanoparticles in silicone oil

Table 3-1. Average aggregate size of surface-modified TiO₂ nanoparticles in silicone oil determined by dynamic laser scattering method

	Average particle size [nm]
Blank TiO ₂	N.D.
FHS-modified TiO ₂	880
PF-modified TiO ₂	1,100

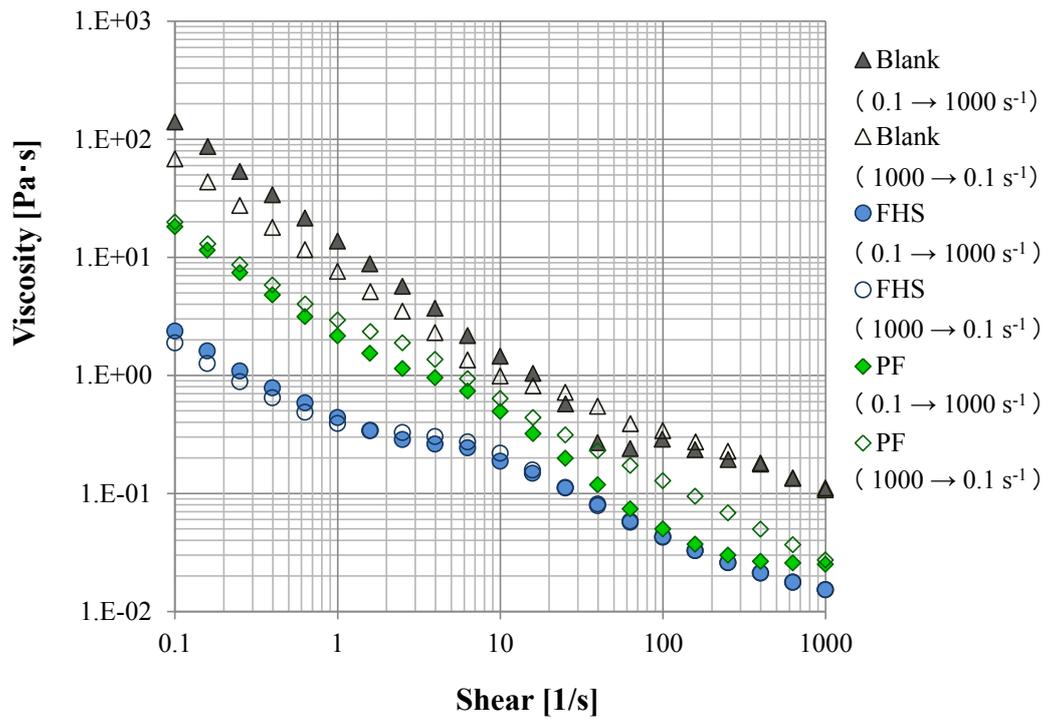
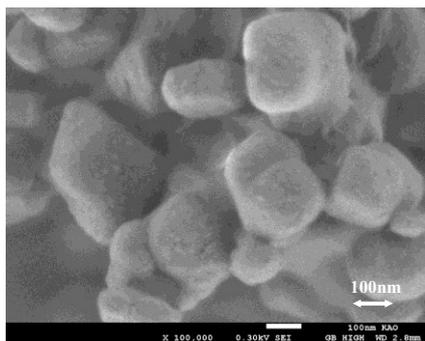
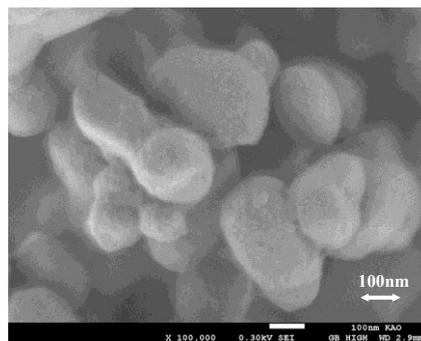


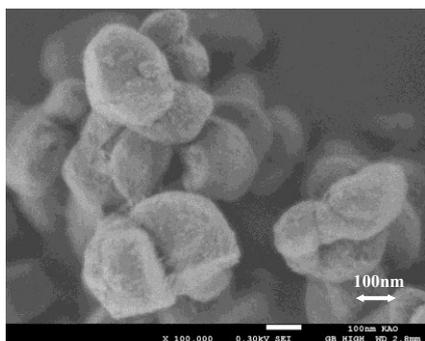
Figure 3-3. Flow properties of TiO₂ suspensions



(a) Blank



(b) FHS



(c) PF

Figure 3-4. SEM images of TiO₂ nanoparticles

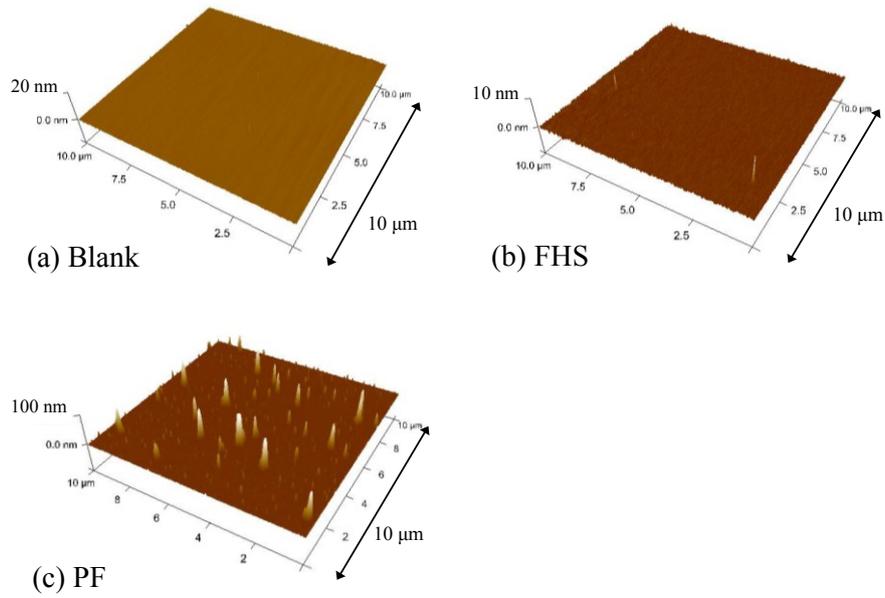


Figure 3-5. AFM height images of surface modified TiO₂ plate

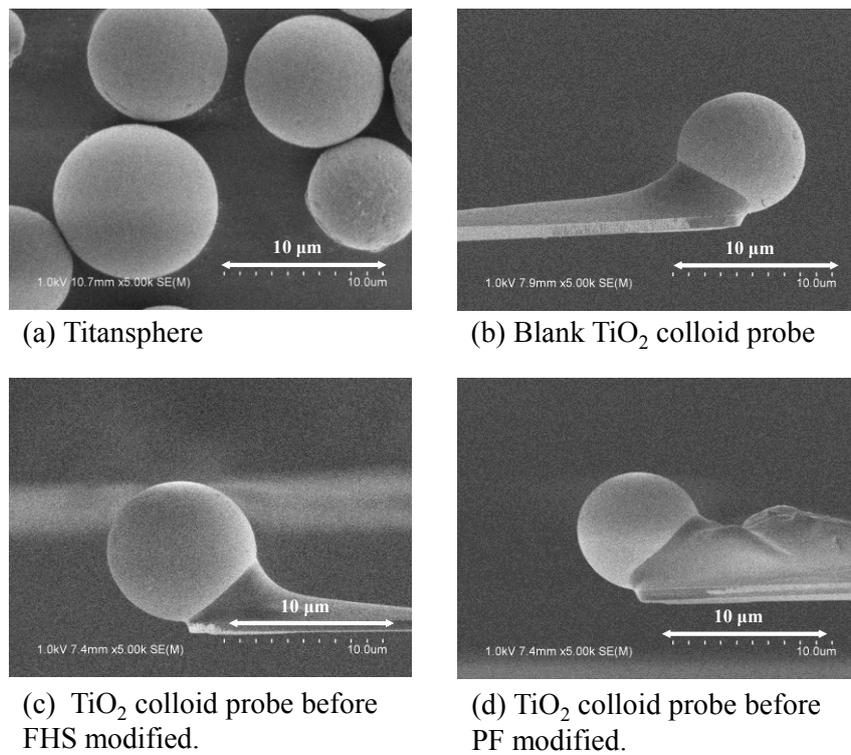


Figure 3-6. SEM images of TiO₂ particles and colloid probes

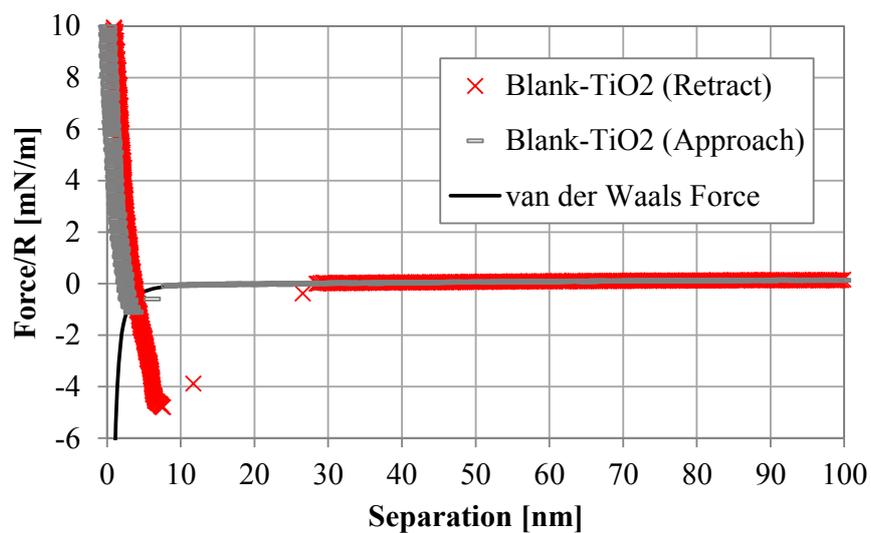


Figure 3-7. Force curves between blank TiO_2 surfaces

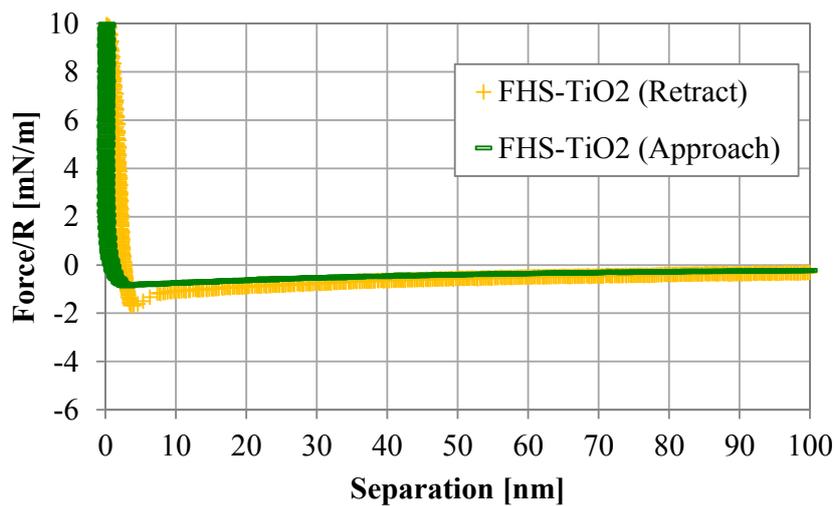


Figure 3-8. Force curves between FHS-modified TiO_2 surfaces

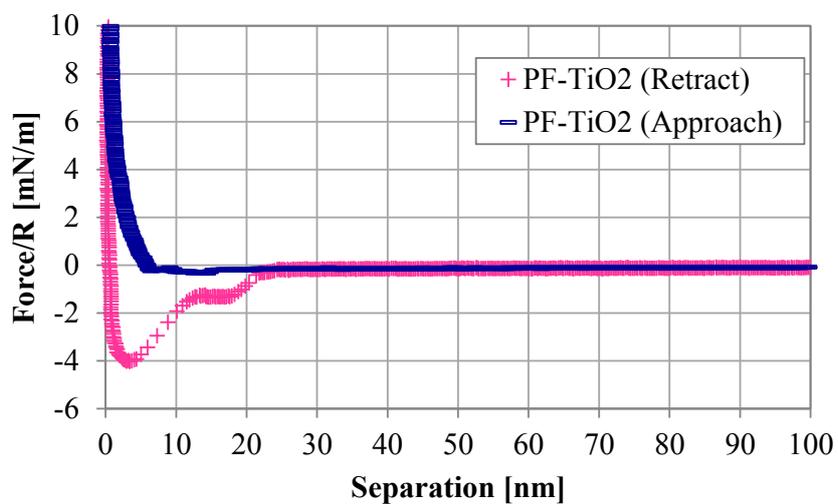


Figure 3-9. Force curves between PF-modified TiO₂ surfaces

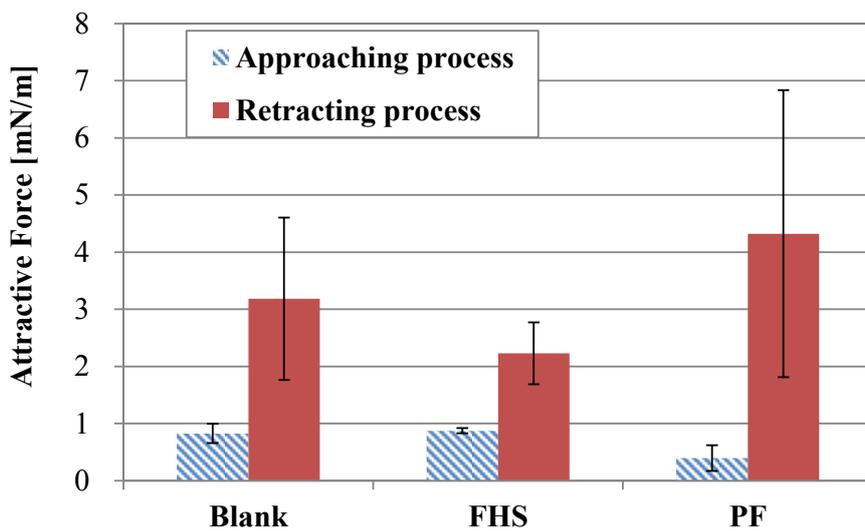


Figure 3-10. Average of attractive forces detected by modified-TiO₂ colloid probe AFM in silicone oil

第4章

コロイドプローブAFM法による
油中における疎水性有機微粒子の
分散/凝集挙動の解析

4.1. 緒言

電子写真用現像剤には、着色剤及び結着樹脂を含む材料からなるトナー成分を乾式状態で用いる乾式現像剤と、トナー成分が絶縁性の液中に分散した液体现像剤がある。高解像度による高画質化が求められる商業印刷用途においては、トナー粒子の小粒径化が必要である[1,2]。しかし、乾式においてはトナー粉体の粒径をミクロン以下にすると空気中に浮遊したトナー粉体がじん肺を起こす可能性が高い。また、数ミクロン以下のトナー粉体では凝集しやすく保存・供給の安定性に問題があり、現状 5 μm 以下の小粒径化は困難である。一方、液体现像剤にすることでじん肺などの問題から解放されるため、トナー粒子の小粒径化が可能となり高解像度化を追求でき、商業印刷用途に適している[3]。また、近年、高速化への要求が高まっていることから、液体现像剤の低粘度化も求められている。つまり、小粒径、低粘度で安定に分散した液体现像剤が求められているが、非水分散系では、分散剤を用いることにより、このような分散安定性を付与している。

有機微粒子を非水系に分散させるには、立体斥力を発現する高分子分散剤が有効であり、吸着する吸着部と分散媒に溶媒和して分散を安定化する分散部からなるくし型構造のポリマーにすることが有効であると言われている[4]。その吸着は、おもに酸・塩基相互作用に基づくと説明されている[5]。溶剤系では、酸性の表面を持った有機顔料を用いることが多いため、高分子分散剤の吸着基としてアミノ基を使用しているケースが多い。非水系溶媒で用いる炭素微粒子（ファーネスブラック）のような酸性の表面をもった疎水性有機顔料用分散剤として、ポリアミン構造の吸着基と分散基を楕形に連結することで、固体表面に対して理想的な形態で吸着するように設計された分散剤（**Figure 4-1**）の開発例もある[6,7]。

非水系である油中に疎水性有機微粒子を分散させることを目的とする液体现像剤用の分散剤は、ポリエチレンイミン（PEI）と、遊離のカルボン酸基を有するポリエステルとの反応により形成されたアミドよりなり、その中でそれぞれのポリエチレンイミン鎖に最低 2 つのポリエステル鎖が結合されている化合物があげられる[8]。また、液体现像剤の電気抵抗やトナー粒子の帯電特性への悪影響を最小限に抑え、顔料の分散性とトナー粒子の分散安定性が改善された液体现像剤としては、湿式粉碎法により顔料内包着色樹脂粒子を絶縁性炭化水素系有機溶剤中に分散させた液体现像剤において、カルボジイミド化合物の分子内に、カルボジイミド基との反応を介してポリエステル側鎖を導入したポリエステル側鎖含有カルボジイミド系化合物が分散剤として検討されている[9]。

しかしながら、トナー粒子の分散安定性が高い液体现像剤は、定着時にトナ

一粒子が融着しにくく、トナー層を形成しにくいいため、定着性が低下するという課題がある。従来の技術では、分散安定性、即ち保存安定性を確保しつつ、高い定着性を示す液体现像剤として、性能はいまだ不十分である。

本章では、トナー粒子の液体现像剤用分散剤として高い分散安定性、および、高い定着性を示す分散剤の設計指針（分子量、構造）の構築を目標として、非水系溶媒である流動パラフィンオイル中での疎水性有機微粒子の分散・凝集性に与える分散剤の分子量、構造などの影響を、コロイドプローブ AFM 法により測定した粒子間力の変化と比較することで、解析することを目的とした。

4.2. 実験

4.2.1. 分散剤の合成

ポリエステルからなる分散部を作製するため、12-ヒドロキシステアリン酸を縮合させ、分子量が異なるポリエステル 5 種を合成した。具体的には、12-ヒドロキシステアリン酸（東京化成製）250 g と、反応溶媒としてキシレン 55 g、エステル化触媒として酸化ジブチル錫 2.5 g を、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 500 mL 容の四つ口フラスコに入れ、190°C に昇温して反応させた。Table 4-1 に示す中和滴定による酸価（35~124 mg KOH/g）に達した時点で反応を終了し、ポリエステル縮合体 a ~ e（設定数平均分子量 900~3,000）を合成した。

次に、得られた分子量の異なるポリエステル（分散部）を、分子量の異なるポリエチレンイミン（吸着部）と比率を変えて反応させ、分子量と、「吸着部／分散部」比率が異なる分散剤を合成した。吸着部となるポリエチレンイミン（PEI）は、ポリエチレンイミン 300、ポリエチレンイミン 900、ポリエチレンイミン 1200（いずれも純正化学製）を用いた。また、比較のため、テトラエチレンペンタミン（関東化学製、分子量 189）、ジエチレントリアミン（東京化成工業製、分子量 103）も用いた。「吸着部／分散部」の比率は、1/1~1/6 である。

具体的な合成法は、6.4 g のポリエチレンイミン 300 と 68.6 g の縮合体 a（数平均分子量 1,600）を、100 mL 容の三つ口フラスコに入れ、150°C に昇温して「酸価変化率」が 90% に達するまで 11 時間反応させ、分散剤 a（吸着部／分散部 = 1/2）を合成した。なお、「酸価変化率」とは、（反応前の酸価 - 反応後の酸価）／反応前の酸価 × 100 の値をいう。

同様に、吸着部の分子量の影響を調べるため、16.5 g のポリエチレンイミン 900 と 58.5 g の縮合体 a を反応させて、分散剤 b を、20.5 g のポリエチレンイミ

ン 1200 と 54.5 g の縮合体 a を反応させて、**分散剤 c** を、4.2 g のテトラエチレンペンタミン（関東化学製、分子量 189）と 70.8 g の縮合体 a を反応させて**分散剤 h** を、それぞれ分散剤 a と同じ「吸着部／分散部」=1/2 で、合成した。

同様に、分散部の分子量の影響を調べるため、3.9 g のポリエチレンイミン 300 と 71.1 g の縮合体 b（数平均分子量 2,700）を反応させて**分散剤 d** を、11.8 g のポリエチレンイミン 300 と 63.2 g の縮合体 c（数平均分子量 800）を反応させて**分散剤 e** を、9.0 g のポリエチレンイミン 300 と 66.0 g の縮合体 d（数平均分子量 1,100）を反応させて**分散剤 i** を、5.2 g のポリエチレンイミン 300 と 69.8 g の縮合体 e（数平均分子量 2,000）を反応させて**分散剤 j** を、それぞれ分散剤 a と同じ「吸着部／分散部」=1/2 で、合成した。

「吸着部／分散部」の比率の影響を調べるため、3.4 g のポリエチレンイミン 300 と 71.6 g の縮合体 a を反応させて**分散剤 f**（吸着部／分散部=1/4）を、2.3 g のポリエチレンイミン 300 と 72.7 g の縮合体 a を反応させて**分散剤 g**（吸着部／分散部=1/6）を、合成した。また、吸着部の分子量は異なるが、多価カチオンの PEI では分子中に分散部を 1 個だけ反応させることは難しかったので、1.2 g ジエチレントリアミン（東京化成工業製、分子量 103）に 70.8 g の縮合体 a を反応させて**分散剤 m** を合成した。

なお、分散剤 a と同様に、吸着部が PEI（数平均分子量 16,000）で分散部が 12-ヒドロキシステアリン酸の縮合体（数平均分子量 1,600）である市販分散剤「ソルスパース 13940」（ルーブリゾール製、重量平均分子量 24,000）を**分散剤 k** として用いた。

分散剤合成の反応式（12-ヒドロキシステアリン酸の自己縮合反応、および、その反応により得られたポリエステル縮合体と PEI のアミド化反応）を **Figure 4-2** に示す。

合成したポリエステルの縮合体、分散剤の構造は、中和滴定法による酸価 (AV) 測定、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 法による分子量分布と平均分子量測定、および、核磁気共鳴分光法 (NMR) を用いて分析した。

4.2.2. トナー粒子の作製

まず、トナーの主成分である樹脂の合成を、以下の方法で行った。原料は、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン（花王製）4473 g、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン（花王製）2769 g、テレフタル酸 2758 g、酸化ジブチル錫 50 g、及び没食子酸 3 g を用いた。窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 10 L 容の四つ口フラスコに入れ、230 °C に昇温して反応率が 90 % に達するまで 5 時間反応させ、さらに 8.3 kPa にて 1 時間反応を行い、軟化点が 80 °C に達した時点で反応を終

了し、樹脂を得た。なお、反応率とは、生成反応水量(mol)/理論生成水量(mol)×100 の値をいう。樹脂の合成の反応式（ビスフェノール A 系のジオール化合物とテレフタル酸の脱水縮合重合）を **Figure 4-3** に示す。

得られた樹脂の構造は、酸価（AV）測定、GPC 法による分子量分布と平均分子量測定、および、NMR 測定を用いて分析し、熱物性は、フローテスターによる軟化点測定、および、示差走査熱量計（DSC）によるガラス転移温度（Tg）測定により評価した。

続いて、得られた樹脂を用いてトナー粒子の作製を、以下の方法で行った。

樹脂を各 85 wt% 及び顔料「ECB-301」（大日精化製、フタロシアニンブルー15:3）15 wt% を、予め 20 L のヘンシェルミキサーを使用し、1500 rpm（21.6 m/sec）で 3 分間攪拌混合後、次に示す条件で熔融混練した。連続式二本オープンロール型混練機「ニーデックス」（三井鉱山製、ロール外径：14 cm、有効ロール長：55 cm）を使用した。連続式二本オープンロール型混練機の運転条件は、高回転側ロール（フロントロール）周速度 75 rpm（32.4 m/min）、低回転側ロール（バックロール）周速度 35 rpm（15.0 m/min）、混練物供給口側端部のロール間隙 0.1 mm であった。ロール内の加熱媒体温度及び冷却媒体温度は、高回転側ロールの原料投入側が 90 °C 及び混練物排出側が 85 °C であり、低回転側ロールの原料投入側が 35 °C 及び混練物排出側が 35 °C であった。また、原料混合物の上記混練機への供給速度は 10 kg/h、上記混練機中の平均滞留時間は約 3 分間であった。

上記で得られた混練物を冷却ロールで圧延冷却した後、ハンマーミルを用いて 1 mm 程度に粗粉碎した。得られた粗粉碎物を気流式ジェットミル「IDS」（日本ニューマチック製）により微粉碎を行い、分級により、体積中位粒径（D50）が 10 µm のトナー粒子を作製した。作製したトナー粒子の体積中位粒径（D50）は、レーザー回折/散乱法により測定した。

4.2.3. 液体现像剤（トナー粒子分散体）の作製

得られた分散剤を用いて、作製したトナー粒子を疎水性の流動パラフィンオイル中に分散させ、液体现像剤（分散体）の作製を、以下の方法で行った。

トナー粒子 35 wt% と絶縁性液体「ライトール」（Sonneborn 製、流動パラフィン、粘度：5 mPa·s）63.25 wt%、Table 4-2 に示す分散剤 1.75 wt%（5.0 wt% 対トナー粒子）を 1L 容のポリエチレン製容器に入れ、「T.K.ロボミックス」（プライミックス製）を用いて、氷冷下、回転数 7000 rpm にて 30 分間攪拌を行い、固形分濃度 37 wt% のトナー粒子分散液とした。これを、直径 0.8 mm のジルコニアビーズを用いて、体積充填率 60 vol% にて、6 連式サンドミル「TSG-6」（アイメックス製）で回転数 1300 rpm（4.8 m/sec）にて、Table 4-2 に示す体積中位粒径（D50）になるまで湿式粉碎した。ジルコニアビーズをろ過により除去し、液体

現像剤（トナー粒子の分散体）を作製した。また、分散剤の添加量の効果を調べるため、分散剤 a の添加量を 0.875 wt% (2.5 wt% 対トナー粒子)、および、3.5 wt% (10.0 wt% 対トナー粒子) に変更した液体现像剤も作製した。

得られた液体现像剤は、回転振動式粘度計による粘度測定で分散性を、分散体のスピコート薄膜のテープ剥離試験により定着性を、それぞれ評価した。

4.2.4. 高分子分散剤と樹脂の分析

ポリエステル縮合体、分散剤、樹脂の酸価 (AV) は、中和滴定測定により、以下の方法 (JIS K0070 参考) で行った。

試料を 2.0 g を 300 mL の三角フラスコに量り取る。アセトンとトルエンの混合溶媒 (アセトン：トルエン=1：1 (容量比)) 100 mL、および、指示薬としてフェノールフタレイン溶液数滴を加え、水浴上で試料が完全に溶けるまで十分に振り混ぜる。0.1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液で滴定し、指示薬のうすい紅色が 30 秒間続いたときを終点とした。酸価 (AV) は、次の式 4-(1) によって算出した。

$$AV = \frac{5.611 \times B \times f}{W_s} \quad \text{式 4-(1)}$$

式 4- (1) 中、B は滴定に用いた 0.1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液の量 (mL)、f は 0.1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液のファクター、 W_s は試料の質量 (g) である。

分散剤の吸着部として用いたポリエチレンイミンの数平均分子量 (Mn) は、以下の方法により、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 法を用いて分子量分布を測定し求めた。0.2 g のポリエチレンイミンを 0.15 mol/L Na_2SO_4 の 1% 酢酸水溶液 100 mL に溶解させて、0.2 g/100 mL の溶液を調製した。この濃度を調整した溶液をポアサイズ 2 μm のフッ素樹脂フィルター FP-200 (住友電気工業製) を用いて濾過して不溶解成分を除き、試料溶液とした。GPC 測定装置 (HLC-8320GPC, 東ソー製) と分析カラム ($\alpha + \alpha$ -M + α -M, 東ソー製) を用い、溶離液として 0.15 mol/L で Na_2SO_4 を 1 重量% 酢酸水溶液に溶解させた溶液を、1 mL/min の流速で流し、40 °C の恒温槽中でカラムを安定させた。そこに試料溶液 100 μL を注入して測定を行った。試料の分子量は、あらかじめ作成した検量線に基づき算出した。このときの検量線には、4 種類の標準プルラン (SP-5(5.9×10^3), P-50(4.73×10^4), P-200(2.12×10^5), P-800(7.08×10^5), Shodex 製) を標準試料として作成したものをを用いた。

分散剤の分散部として合成した 12-ヒドロキシステアリン酸の自己縮合体、分散剤、および、樹脂の数平均分子量 (Mn) と重量平均分子量 (Mw) も、同様

に、GPC 法を用いて分子量分布を測定し求めた。ポリステル縮合体と樹脂は、濃度が 0.5 g/100 mL になるように、テトラヒドロフラン (THF) に溶解させ、分散剤は濃度が 0.2 g/100mL になるようにクロロホルムに溶解させた。次いで、溶液をフッ素樹脂フィルターFP-200 を用いて濾過して不溶解成分を除き、試料溶液とした。ポリステル自己縮合体と樹脂は、GPC 測定装置は HLC-8220GPC (東ソー製)、分析カラムは GMHXL+G3000HXL (東ソー製)、溶離液に THF を用いた。分散剤は、GPC 測定装置に HLC-8220GPC(東ソー製)、分析カラムに K-804L (Shodex 製)、溶離液に 0.1 mol/L のファーマミン DM2098 (花王製) のクロロホルム溶液を用いた。いずれも、流速 1 mL/min、カラム温度 40 °C、試料溶液 100 μ L の条件で測定を行った。検量線には、12 種類の単分散ポリスチレン (A-500(5.0×10^2), A-1000(1.01×10^3), A-2500(2.63×10^3), A-5000(5.97×10^3), F-1(1.02×10^4), F-2(1.81×10^4), F-4(3.97×10^4), F-10(9.64×10^4), F-20(1.90×10^5), F-40(4.27×10^5), F-80(7.06×10^5), F-128(1.09×10^6), 東ソー製) を標準試料として作成したものをを用いた。

得られた分散剤及び樹脂の構造は、核磁気共鳴分光法 (NMR) を用いた。分散剤または樹脂を濃度が 2 wt% になるように重クロロホルムに溶解させて、 $^1\text{H-NMR}$ 測定用試料とし、分散剤を濃度が 10 wt% になるように重クロロホルムに溶解させて、 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定用試料とした。溶解性が低い場合は、重メタノールを少量追加して溶解させ、これを試料とした。核磁気共鳴分光装置 MR 400 (周波数 400 MHz, Agilent 製) を用い、構造解析を行った。 $^1\text{H-NMR}$ 測定は、積算回数 16 回、待ち時間 10 秒、測定温度 25 °C、パルス 45 °で行った。 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定は、積算回数 1024 回、待ち時間 10 秒、測定温度 25 °C、パルス 45 °で行った。

4.2.5. 樹脂の熱物性測定

樹脂の軟化点測定は、ローテスター「CFT-500D」(島津製作所製)を用いた。1 g の試料を昇温速度 6 °C/min で加熱しながら、プランジャーにより 1.96 MPa の荷重を与え、直径 1 mm、長さ 1 mm のノズルから押し出した。温度に対し、フローテスターのプランジャー降下量をプロットし、試料の半量が流出した温度を軟化点とした。

樹脂のガラス転移温度 (Tg) 測定は、示差走査熱量計「DSC210」(セイコー電子工業製)を用いた。試料 0.01~0.02 g をアルミパンに計量し、200 °C まで昇温し、その温度から降温速度 10 °C/min で 0 °C まで冷却した。次に試料を昇温速度 10 °C/min で昇温し、吸熱ピークを測定した。吸熱の最高ピーク温度以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの最大傾斜を示す接線との交点の温度とした。

4.2.6. 液体现像剤（トナー粒子分散体）の分散性評価

トナー粒子分散体である液体现像剤の分散性は、トナー粒子の粒径測定から求まる体積中位粒径（D50）、および、粘度で評価した。

液体现像剤中の固形分濃度は、以下の方法で測定した。液体现像剤をヘキサンで 10 倍に希釈し、遠心分離装置「H-201F」（コクサン製）を用いて、回転数 25,000 rpm にて、20 分間回転させた。静置後、上澄み液をデカンテーションにて除去した後、表面を洗浄するため、固形分が 10 wt% となるようにヘキサンで希釈し、同様の条件で再び遠心分離を行った。上澄み液をデカンテーションにて除去した後、下層を真空乾燥機にて 0.5 kPa、40 °C にて 8 時間乾燥させ、以下の式 4-(2) より固形分濃度を計算した。

$$\text{固形分濃度 (wt\%)} = \frac{\text{乾燥後の残留物の質量}}{\text{液体现像剤の総質量}} \times 100 \quad \cdot \cdot \text{式 4-(2)}$$

液体现像剤中での分散剤の吸着量を、以下のように測定した。

トナー粒子分散体を遠心分離装置 H-201F を用いて、回転数 25,000 rpm にて、20 分間回転させ、トナー粒子を沈殿させた。その上澄み液を回収し、真空乾燥機にて 0.5 kPa、40 °C にて 8 時間乾燥させ、乾燥後の重量を測定した。以下の式 4-(3) より吸着量を計算した。

$$\text{分散剤吸着量 (wt\%)} = \frac{\text{添加した分散剤の質量} - \text{乾燥後の残留物の質量}}{\text{液体现像剤の総質量}} \times 100$$

・ ・ 式 4-(3)

液体现像剤中のトナー粒子の粒径測定は、レーザー回折／散乱式粒径測定装置「マスターサイザー2000」（マルバーン製）を用いた。測定用セルにアイソパーG（エクソンモービル製）を加え、散乱強度が 5～15 % になる濃度で、粒子屈折率 1.58（虚数部 0.1）、分散媒屈折率 1.42 の条件にて、体積中位粒径（D50）を測定した。

液体现像剤の粘度測定は、容量 10 mL のサンプル管に測定液を 7 mL 入れ、回転振動式粘度計「ビスコメイト VM-10A-L」（CBC 製）を用いて、25 °C にて粘度を測定した。

液体现像剤の保存安定性は、液体现像剤 10 g を 20 mL のガラス製サンプル管「スクリュウNo.5」（マルエム製）に入れ、40 °C の恒温槽にて 24 時間保存した。

保存前後の粘度を測定し、保存後の粘度／保存前の粘度の値から保存安定性を評価した。

4.2.7. 液体现像剤の定着性評価

液体现像剤としての必要特性である定着性評価は、以下のように行った。

6 cm 四方に裁断した「POD グロスコート紙」(王子製紙製)に液体现像剤を滴下し、スピncer「MS-A150」(ミカサ製)を用いて回転させ、薄膜を作製した。紙上に載った液体现像剤が $0.05 \text{ g} \pm 0.003 \text{ g}$ になるように滴下量や回転数、回転時間を調整した。

作製した薄膜を、 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ の恒温槽中で1分間保持し、乾燥させた。得られた定着画像にメンディングテープ「Scotch メンディングテープ 810」(3M 製、幅 18 mm)を貼り付け、500 gの荷重がかかるようにローラーでテープに圧力をかけた後、テープを剥離した。テープ剥離前と剥離後の画像濃度を、色彩計「Gretag Macbeth Spectroeye」(グレッタ製)にて測定した。画像印字部は各3点測定し、その平均値を画像濃度として算出した。剥離後の画像濃度／剥離前の画像濃度 $\times 100$ の値から定着率(%)を算出し、定着性を評価した。

4.2.8. コロイドプローブ AFM 測定用プローブと基板の作製

コロイドプローブ AFM による表面間相互作用を評価するため、コロイドプローブ用のミクロンサイズの球形樹脂粒子を、以下の方法で作製した。

5 L ステンレス製セパラブルフラスコに、樹脂 300 g、ノニオン界面活性剤「エマルゲン 430」(花王製) 3.0 g、アニオン性界面活性剤「ネオペレックス G-15」(花王製) 20.0 g を入れ、ポリエステル樹脂の末端カルボキシル基を中和するため 5 wt%水酸化カリウム水溶液 72 g を加えた。攪拌翼で 200 rpm の速度で攪拌しながら、 $95 \text{ }^\circ\text{C}$ に昇温し、2 時間 $95 \text{ }^\circ\text{C}$ を維持し、中和を行った。その後、イオン交換水 629 g を 3 mL/min の速度で滴下し、固形分 30 wt%、平均粒径 161 nm の樹脂乳化液を作製した。

2L ステンレス製セパラブルフラスコに、樹脂乳化液 125 g、イオン交換水 40.4 g、6 wt%アンモニウム水溶液 146.9 g を入れ、 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ まで1時間かけて昇温し、続いて $60 \text{ }^\circ\text{C}$ まで1時間かけて昇温し、そのまま $60 \text{ }^\circ\text{C}$ を2時間保持し、乳化樹脂を合一させた。さらに、0.11 wt%アニオン性界面活性剤「エマル E-27C」(花王製) 1528.4 g を添加し、 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ まで1時間かけて昇温し、合一させた。冷却後、ろ過、乾燥し、球形樹脂粒子を得た。

得られた粒子の粒径は、レーザー回折／散乱法により測定した。

次に、得られた球形樹脂粒子を AFM 探針 OMCL-TR800PSA (オリンパス工業製)に接着「アララルダイト」(ニチバン製)で接着してコロイドプローブとした。

作製した樹脂粒子と樹脂のコロイドプローブの形状は、走査型電子顕微鏡 FE-SEM「S-4800」（日立製）を用いて、無蒸着のまま加速電圧 2 kV で表面観察を行い、評価した。

基板は、鏡面研磨したシリコンウエハ（寸法 10 mm×10 mm×厚さ 0.5 mm、松崎製作所製）に、4.3.2 章で作成した樹脂の 5 wt%クロロホルム溶液 0.1 mL を滴下し、スピンドーター「MS-A150」（ミカサ製）を用いて 2000 rpm で 1 分間回転させ、乾燥し、樹脂基板を作製した。

作製した樹脂基板の平滑性は、原子間力顕微鏡 (AFM)「Dimension V」(Veeco Instruments Inc.製)を用いて、探針(OMCL-AC160TS, オリンパス工業製)で Tapping Mode による形状測定により、評価した。

4.2.9. コロイドプローブ AFM 測定

パラフィンオイル中における相互作用力測定は AFM「Dimension V」を用いた。予め、樹脂のコロイドプローブと、樹脂基板を、分散剤の 1.5 wt%パラフィンオイル溶液に 2 時間浸漬し、分散剤を吸着させてから、取り出した後、ガラスシャーレ内に基板を固定し、パラフィンオイルで満たした状態で、樹脂のコロイドプローブを接近させて、表面間距離-相互作用力曲線（フォースカーブ）を取得した。両表面の相対接近および後退速度は 500 nm/s で一定とした。

分散剤は、分散剤 a（重量平均分子量 4,500、吸着部/分散部=1/2）と分散剤 k（「ソルスパース 13940」, 重量平均分子量 24,000、吸着部/分散部=1/5）の 2 点を評価した。

4.3. 結果

4.3.1. 分散剤と樹脂の合成結果

合成した 12-ヒドロキシステアリン酸縮合体の数平均分子量測定結果を **Table 4-3** に示した。また、¹H-NMR は、例として縮合体 c の ¹H-NMR 測定結果を **Figure 4-4** に示した。¹H-NMR より、0.8 ppm のメチル基の H と、2.3 ppm のエステル基の α 位のメチレンの H、および、2.4 ppm のカルボン酸の α 位のメチレン基の H の積分値より、目的とした縮合体が合成できたことが確認された。

合成した分散剤の構造および重量平均分子量測定結果を **Table 4-4** に示した。また、分散剤 a の ¹H-NMR 測定結果を **Figure 4-5** に、¹³C-NMR 測定結果を **Figure 4-6** に示した。¹H-NMR より、**Figure 4-4** と比べて、新しく 2.2 ppm にアミド基の α 位のメチレンの H ピークを確認できた。¹³C-NMR より、原料のポリエチレンイミン 300 の ¹³C-NMR (**Figure 4-7**) と比較して、40 ppm 付近の 1 級アミンの α

位のメチレンの C の積分値のみが、2 級アミンと 3 級アミンの α 位のメチレンの C の積分値に対して減少しているため、主に 1 級アミンと 12-ヒドロキシステアリン酸縮合体が反応したことが確認できた。

合成した樹脂は、GPC 測定の結果、樹脂の数平均分子量は 1,500 で、重量平均分子量は 3,800 であった。酸化は 12 mgKOH/g であった。熱物性としては、軟化点 80 °C、ガラス転移温度 50 °C であった。樹脂の $^1\text{H-NMR}$ 測定結果を **Figure 4-8** に示した。2.4 ppm のカルボン酸由来ピークがほとんどないことから、目的とした樹脂が合成できたことが確認できた。

4.3.2. 液体现像剤の保存安定性、および、定着性試験結果

得られた液体现像剤の保存安定性試験結果と定着性試験結果を、調整直後の粘度と固形分測定結果と共に、**Table 4-5** に示した。保存安定性試験結果は、数値が 1 に近いほど保存安定性に優れることを示す。定着性試験結果は、数値が大きいほど定着性に優れることを示す。性能（調整直後の粘度、保存安定性試験後の粘度、および、定着性）に対する分散剤中の吸着部の分子量（Mn）の影響を、分散部の分子量 Mn を 1,600、「吸着部／分散部」比率を 1/2 に固定して調べた結果を **Figure 4-9** に示す。吸着部にトリエチレンテトラミンを用いた Mn 最小の分散剤 h は、保存安定性試験後の粘度が大きく増加し、保存安定性が悪く、定着性も低かった。PEI の Mn が 1,500 の分散剤 a が最も保存安定性と定着性の両方が優れていた。PEI の Mn を増加させていくと、調整直後の粘度は低かったが、保存安定性と定着性が悪化していった。次に、性能に対する分散剤中の分散部の分子量（Mn）の影響を、吸着部の PEI 分子量 Mn を 1,500、「吸着部／分散部」比率を 1/2 に固定して調べた結果を **Figure 4-10** に示す。分散部の Mn が 800 の分散剤 e は、トナー粒子を分散させることができなかった。分散部の Mn を 1,600 まで増加させると粘度は 40 mPa·s 付近になり、保存安定性も良くなったが、分散部の Mn を 2,000 以上に加えていくと、定着性は低下していった。分散部の Mn が 1,600 の分散剤 a が保存安定性と定着性の両方が優れていた。さらに、性能に対する「吸着部／分散部」比率の影響を、吸着部の PEI 分子量 Mn を 1,500 に分散部の分子量 Mn を 1,600 に固定して調べた結果を **Figure 4-11** に示す。分子中の分散部の比率を増やしていくと、調整直後の粘度は増大し、保存安定性も定着性も低下していった。なお、ジエチレントリアミンを用いて「吸着部／分散部」比率 1/1 の分散剤 m はトナー粒子を分散させられなかった。「吸着部／分散部」比率が 1/2 の分散剤 a が最も保存安定性と定着性の両方が優れていた。

以上の結果より、分散性、保存安定性に関しては、吸着部の分子量と「吸着部／分散部」比率の影響が大きかった。吸着部の分子量については市販の分散

剤 **k** が評価した中では最も大きい。この分散剤 **k** は、調整直後の粘度は分散剤 **a** よりも低かったが、保存後は分散剤 **a** よりも高くなっていった。そこで、この低分子量の分散剤 **a** と、高分子量の分散剤 **k** について、分散性と相互作用力を詳細に解析した。

分散剤添加量を 0.15, 0.3, 0.5, 0.8, 1.5 wt% と変え、それぞれの場合の分散剤の吸着量を測定した。その結果を **Figure 4-12** に示す。分散剤 **a** の方が、少ない添加量で飽和吸着量に達することが分かった。

4.3.3. コロイドプローブ AFM 測定結果

作製した樹脂粒子と、分散剤吸着処理前の樹脂コロイドプローブの SEM 像を **Figure 4-13** に示す。樹脂の球状粒子の体積中位粒径 (D50) は、 $5.2\mu\text{m}$ であった。コロイドプローブは探針先端に接着し、表面の汚染がないことを確認できた。分散剤無 (Blank) と分散剤 **a** 処理は同じコロイドプローブ (**Figure 4-13** 中の (b)) を、分散剤 **k** は **Figure 4-13** 中の (c) のコロイドプローブを使用した。それぞれの半径 R は (b) が $2.3\mu\text{m}$ 、(c) が $2.1\mu\text{m}$ であった。

作製した樹脂基板表面の AFM 形状像を **Figure 4-14** に示す。ナノオーダーで平滑性が高いことが確認できた。

パラフィンオイル中での樹脂間コロイドプローブ AFM 測定により観察される代表的なフォースカーブについて、未処理の樹脂間での結果を **Figure 4-15** に示す。接近時も分離時も弱い引力が検出された。

同じコロイドプローブと基板を用いて、分散剤 **a** に浸漬処理した樹脂間のフォースカーブを **Figure 4-16** に示す。接近時に、未処理樹脂で検出された引力はみられなかった。これは分散剤が吸着したことにより、立体障害反発力が発生したためと考えられた。

分散剤 **k** に浸漬処理したコロイドプローブと樹脂基板間のフォースカーブを **Figure 4-17** に示す。この場合も、接近時、未処理樹脂で検出された引力はみられず、分散剤吸着による立体障害反発力と考えられる斥力のみが検出されていた。一方、分離時には、数 $10\sim 100\text{nm}$ 以遠で引力が検出された。この引力は毎回検出されたのではなく、約半数のフォースカーブ測定において検出されていた。

次に、各条件 (未処理、分散剤 **a** 処理、分散剤 **k** 処理) での相互作用力測定結果から得られた接近時のフォースカーブ各 10 本を平均化したものを **Figure 4-18** に示す。なお **Figure 4-18** の縦軸 は分かり易くするため対数表示とした。この接近時の斥力の立ち上がる点は、分散剤 **k** で処理した時の方が、分散剤 **a** で処理した時よりも大きかった。斥力 (Force/ R) が明らかにベースラインよりも大きくなった点 (0.02mN/m 以上) を斥力の立ち上がる点とし、その表面間距

離を分散剤の吸着層厚みとみなすと、未処理樹脂の膨潤層厚みを差し引いて、分散剤 **a** が 7 nm、分散剤 **k** が 21 nm であった。分散剤 **k** の方が吸着層の厚みが大きいことは、飽和吸着量が大きいことと相関していた。この 2 つの分散剤は、分散部のポリエステルの分子量がほぼ同じであることを考慮すると、異なる吸着形態をとっていることが推測された。

4.4. 考察

得られた保存安定性試験結果と、コロイドプローブ AFM 法による相互作用力結果から、分散性制御因子を考察する。

未処理の樹脂間では、接近時も分離時も引力が検出されていた。この引力が凝集原因と推測された。分散性、保存安定性が優れていた分散剤 **a** では、接近時も分離時のいずれも引力は検出されなかった。接近時には分散剤の吸着に由来する斥力が検出され、この立体反発により分散安定性が高いと推測された。一方、分散性も保存安定性も低かった分散剤 **k** は、接近時には分散剤の吸着に由来する斥力が検出されたが、分離時に引力が検出された。この検出された引力の挙動は、高分子の糸曳き「nano fishing (Figure 4-19 参照)」[10]と同じで、高分子鎖 1 本が引っ張られた結果であると考えられた。このことから、主鎖のポリエチレンイミンの分子量が大きいので、分散剤中の吸着基の一部が未吸着で、接触時にそれが粒子間で架橋していることを示唆していると考えられた。この粒子間の架橋が凝集の要因となり保存安定性の悪化の要因となっていると考えられた。それぞれの分散剤は Figure 4-20 に示したような吸着形態をとっていると推測された。

分散剤処理による油中相互作用力解析結果より、分散剤の吸着部の分子量が大きい場合はトレイン-ループ-テイル状態で吸着し易いこと、吸着部の分子量が小さい場合はトレイン-ループ-テイル状態になり難いのでブラシ状態で吸着しやすい、と考えられた。

4.5. 結論

ポリエステルを含む樹脂と顔料を含有するトナー粒子を流動パラフィンオイル中に安定分散させるため、吸着部となる PEI と、分散部となる 12-ヒドロキシステアリン酸の自己縮合物からなるポリエステルとの反応により得られる塩基性分散剤を分子量や反応比率を変えて合成し、分散性を調べた。その結果、数

平均分子量 1500 の PEI と数平均分子量 1600 の 12-ヒドロキシステアリン酸の自己縮合物をモル比 1/2 で反応させた低分子量の分散剤が最も高い分散安定性を示すことが確認できた。

分散剤処理による油中相互作用力解析結果より、分散剤の吸着部の分子量が大きい場合、トレイン-ループ-テイル状態で吸着し易いこと、吸着部の分子量が小さい場合、ブラシ状態で吸着しやすいことが推測された。

流動パラフィンのような低極性の油中では、水中の場合と異なり、静電相互作用力が働かないので、酸塩基相互作用による吸着力が弱くなる。高分子量分散剤の場合、吸着しても未吸着の吸着基が存在し、それが粒子間架橋を引き起こすために分散性が低くなることが示唆された。このように、非水系の油中では分散剤の吸着部の分子量は小さい方が、分散安定化に有効であることを明らかにできた。

4.6. 参考文献

- [1] 日本印刷産業連合会、平成 19 年度調査研究結果「デジタル印刷の技術と将来展望に関する調査研究報告書」 p52-62
- [2] 面谷信監修，“トナーおよびトナー材料の最新技術”，シーエムシー（2000）
- [3] 中西和子，“東亜合成研究年報”，7, 46-49 (2004)
- [4] H. L. Jakubauskas, J. Coat. Tec., 58 (736), 71, (1986)
- [5] Y. Kushi, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 78 (3), 141-148 (2005)
- [6] 特開平 1-80434
- [7] H. Goji, TECNO-COSMOS, 16, 56-61, (2003)
- [8] 特公昭 63-30057
- [9] 国際公開 2006-118201
- [10] K. Nakajima, T. Nishi, The Chemical Record, 6, 5, 249-258 (2006)

Table 4-1. Acid value of the experimental polyester

	Acid Value [mgKOH/g]
Polyester -a	74
Polyester -b	35
Polyester -c	124
Polyester -d	96
Polyester -e	53

Table 4-2. Components and properties of the experimental liquid toner

	Dispersant		Liquid Toner	
		Additive Amount [wt%]	Mean Particle Size D50 [μm]	Solid Content [wt%]
Liquid Toner -1	Dispersant a	5	1.8	36.8
Liquid Toner -2	Dispersant b	5	1.7	36.8
Liquid Toner -3	Dispersant c	5	1.6	36.8
Liquid Toner -4	Dispersant d	5	1.6	36.8
Liquid Toner -5	Dispersant e	5	8.0	36.8
Liquid Toner -6	Dispersant f	5	2.2	36.8
Liquid Toner -7	Dispersant g	5	2.5	36.8
Liquid Toner -8	Dispersant h	5	2.8	36.8
Liquid Toner -9	Dispersant i	5	2.3	36.8
Liquid Toner -10	Dispersant j	5	1.9	36.8
Liquid Toner -11	Dispersant k	5	1.9	36.8
Liquid Toner -12	Dispersant m	5	3.0	36.8
Liquid Toner -13	Dispersant a	2.5	1.9	35.9
Liquid Toner -14	Dispersant a	10	1.9	38.5

Table 4-3. Number average molecular weight of the experimental polyester

	Acid Value [mgKOH/g]	Number average Molecular Weight
Polyester -a	74	1600
Polyester -b	35	2700
Polyester -c	124	800
Polyester -d	96	1100
Polyester -e	53	2000

Table 4-4. Structure of the experimental dispersants

Dispersant	Adsorption Unit		Dispersion Unit			Dispersant	
	Poly-ethylene-imine	Molecular Weight (Mn)	Polyester	Molecular Weight (Mn)	Acid Value [mgKOH/g]	Ratio (Adsorption Unit / Dispersion Unit)	Molecular Weight (Mw)
Dispersant a	PEI 300	1,500	Polyester -a	1,600	74	1/2	4,500
Dispersant b	PEI 900	2,580	Polyester -a	1,600	74	1/2	4,700
Dispersant c	PEI 1200	2,640	Polyester -a	1,600	74	1/2	4,900
Dispersant d	PEI 300	1,500	Polyester -b	2,700	35	1/2	7,800
Dispersant e	PEI 300	1,500	Polyester -c	800	124	1/2	2,100
Dispersant f	PEI 300	1,500	Polyester -a	1,600	74	1/4	5,300
Dispersant g	PEI 300	1,500	Polyester -a	1,600	74	1/6	5,100
Dispersant h	TEPA	189	Polyester -a	1,600	74	1/2	2,900
Dispersant i	PEI 300	1,500	Polyester -d	1,100	96	1/2	3,100
Dispersant j	PEI 300	1,500	Polyester -e	2,000	53	1/2	5,800
Dispersant m	DETA	103	Polyester -a	1,600	74	1/1	1,800
Dispersant k		16,000		1,600 ^{*1}		1/5 ^{*1}	24,000

*1) Value of NMR measurement

Table 4-5. Preservation stability and fusion performance of liquid toner

	Dispersant		Liquid Toner				
		Additive Amount [wt%]	Solid Content [wt%]	Viscosity [mPa·s]	Viscosity (After 24h,40°C) [mPa·s]	Preservation Stability ^{*2}	Fusion performance [%]
Liquid Toner -1	Dispersant a	5	36.8	33	34	1.03	94
Liquid Toner -2	Dispersant b	5	36.8	35	41	1.17	92
Liquid Toner -3	Dispersant c	5	36.8	32	66	2.06	91
Liquid Toner -4	Dispersant d	5	36.8	37	39	1.05	72
Liquid Toner -5	Dispersant e	5	36.8	>1000	<i>unmeasurable state</i>		
Liquid Toner -6	Dispersant f	5	36.8	108	115	1.06	82
Liquid Toner -7	Dispersant g	5	36.8	135	169	1.25	75
Liquid Toner -8	Dispersant h	5	36.8	37	212	5.73	77
Liquid Toner -9	Dispersant i	5	36.8	132	69	1.06	96
Liquid Toner -10	Dispersant j	5	36.8	42	29	1.04	87
Liquid Toner -11	Dispersant k	5	36.8	25	45	1.80	77
Liquid Toner -12	Dispersant m	5	36.8	>1000	<i>unmeasurable state</i>		
Liquid Toner -13	Dispersant a	2.5	35.9	65	158	1.20	92
Liquid Toner -14	Dispersant a	10	38.5	28	45	1.07	86

*2) Preservation Stability = (Viscosity after 24h at 40 °C / Viscosity before preservation)

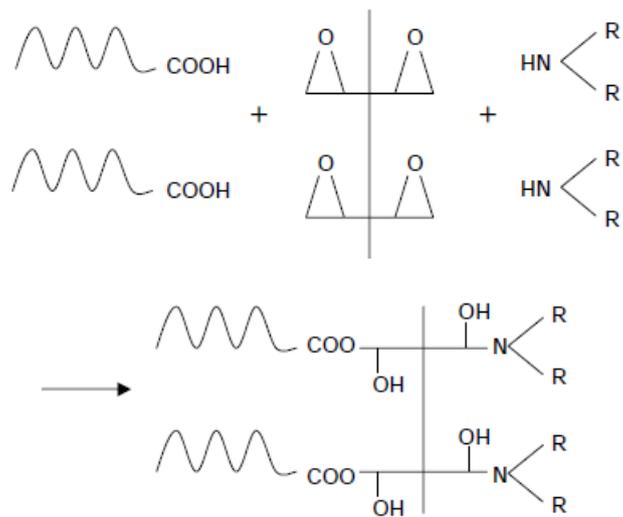


Figure 4-1. Synthesis example of dispersants of comb-like structure

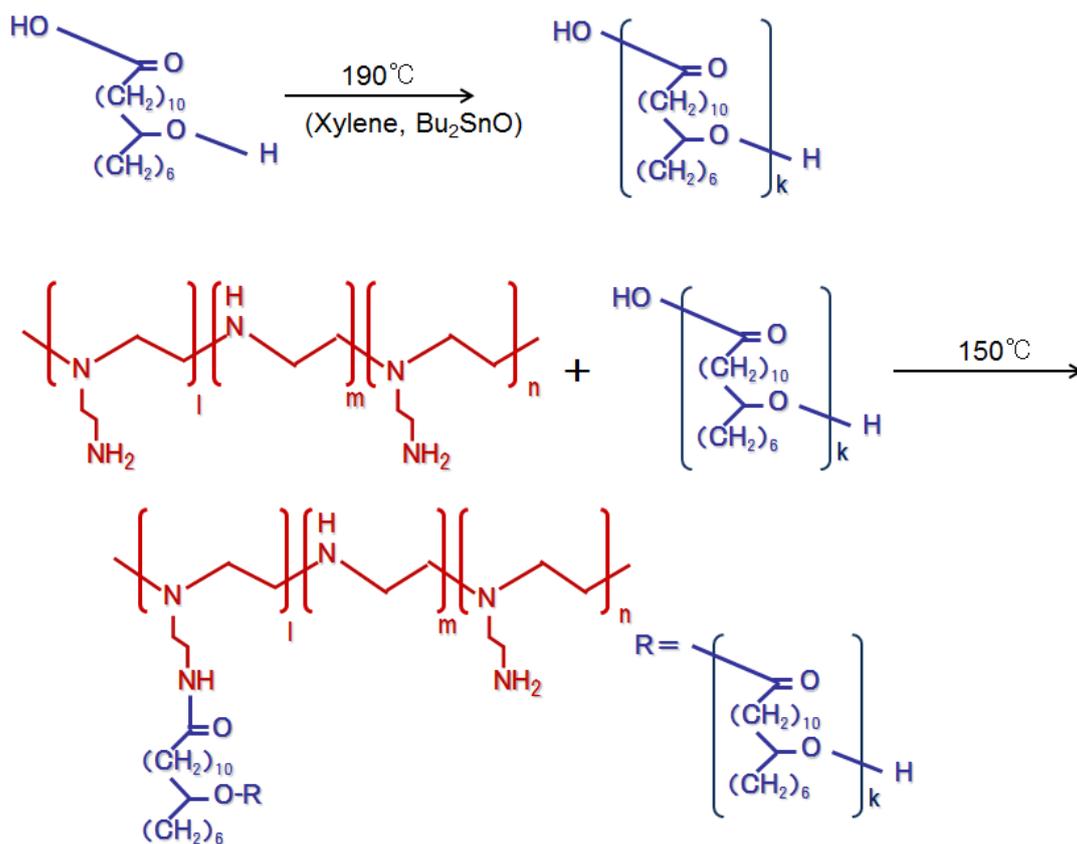


Figure 4-2. Synthesis of dispersants

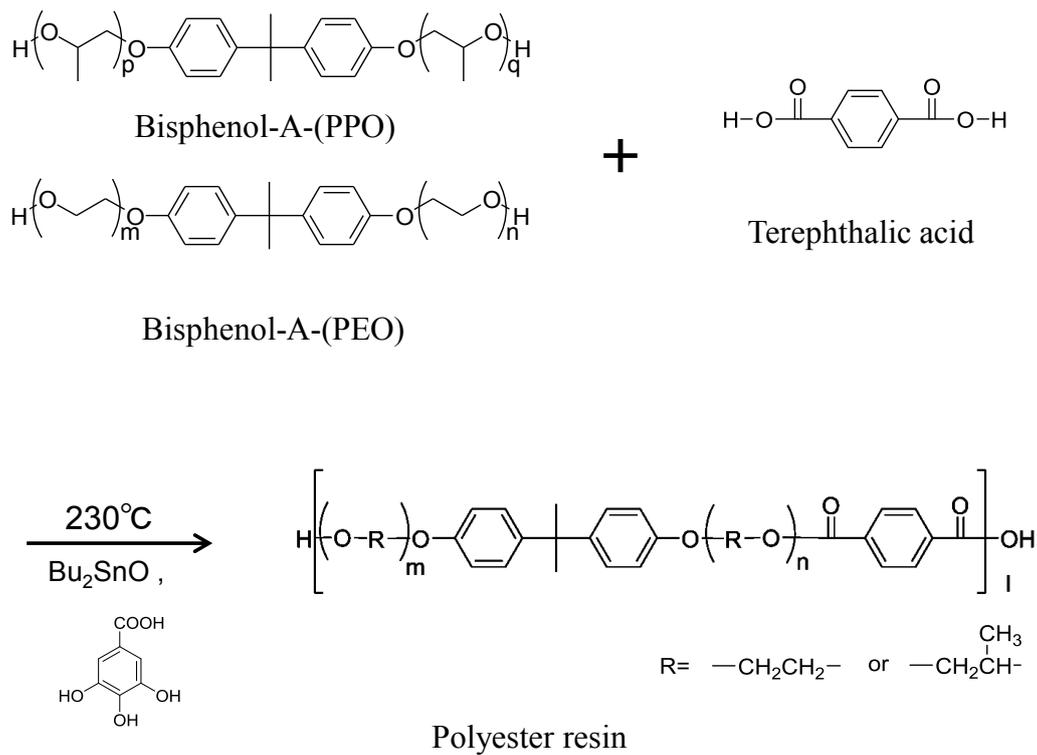


Figure 4-3. Synthesis of resin

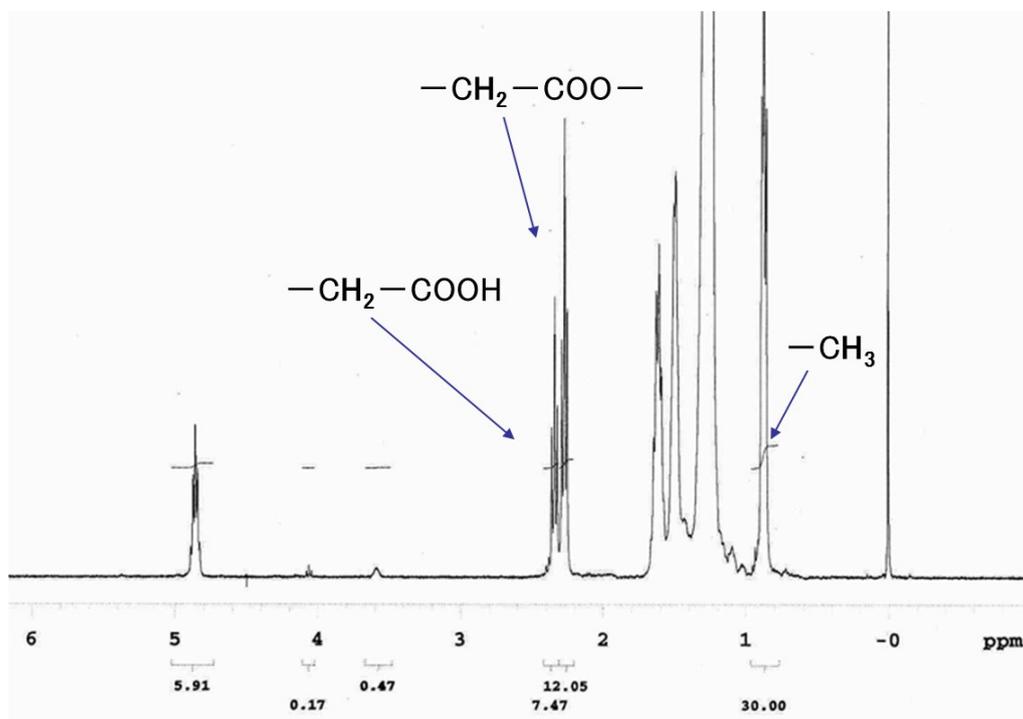


Figure 4-4. $^1\text{H-NMR}$ spectra of polyester of 12-hydroxystearic acid

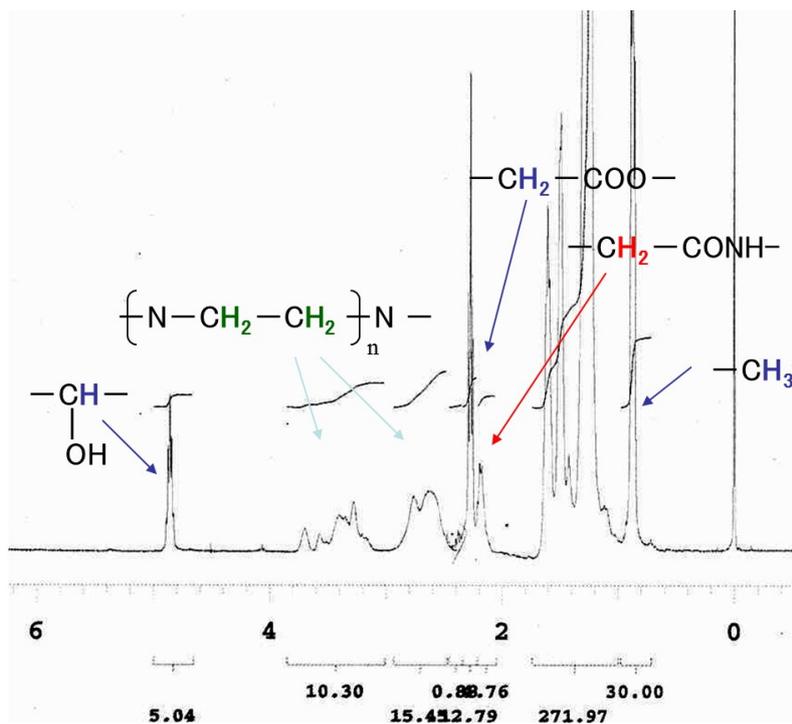


Figure 4-5. ¹H-NMR spectra of Dispersant-a

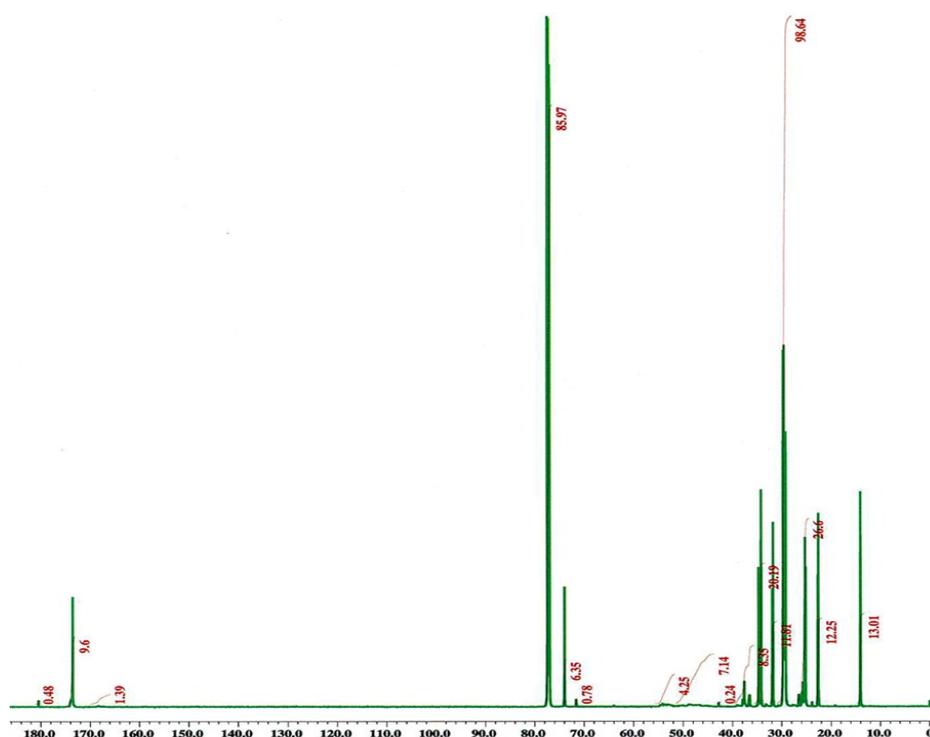


Figure 4-6. ¹³C-NMR spectra of Dispersant-a

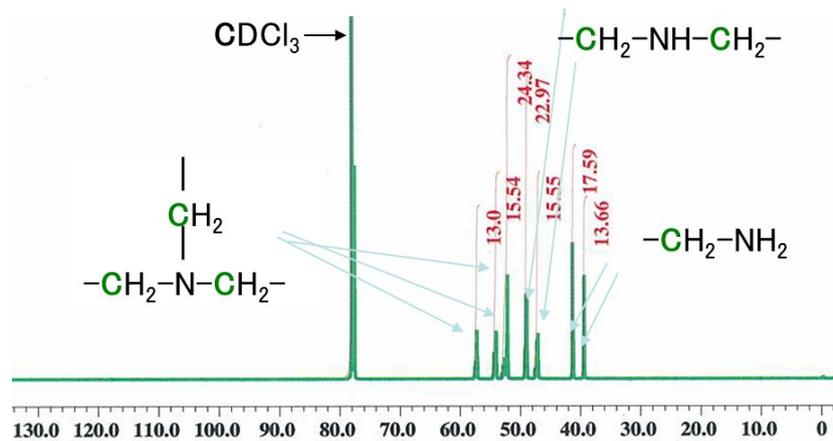


Figure 4-7. ^{13}C -NMR spectra of PEI 300

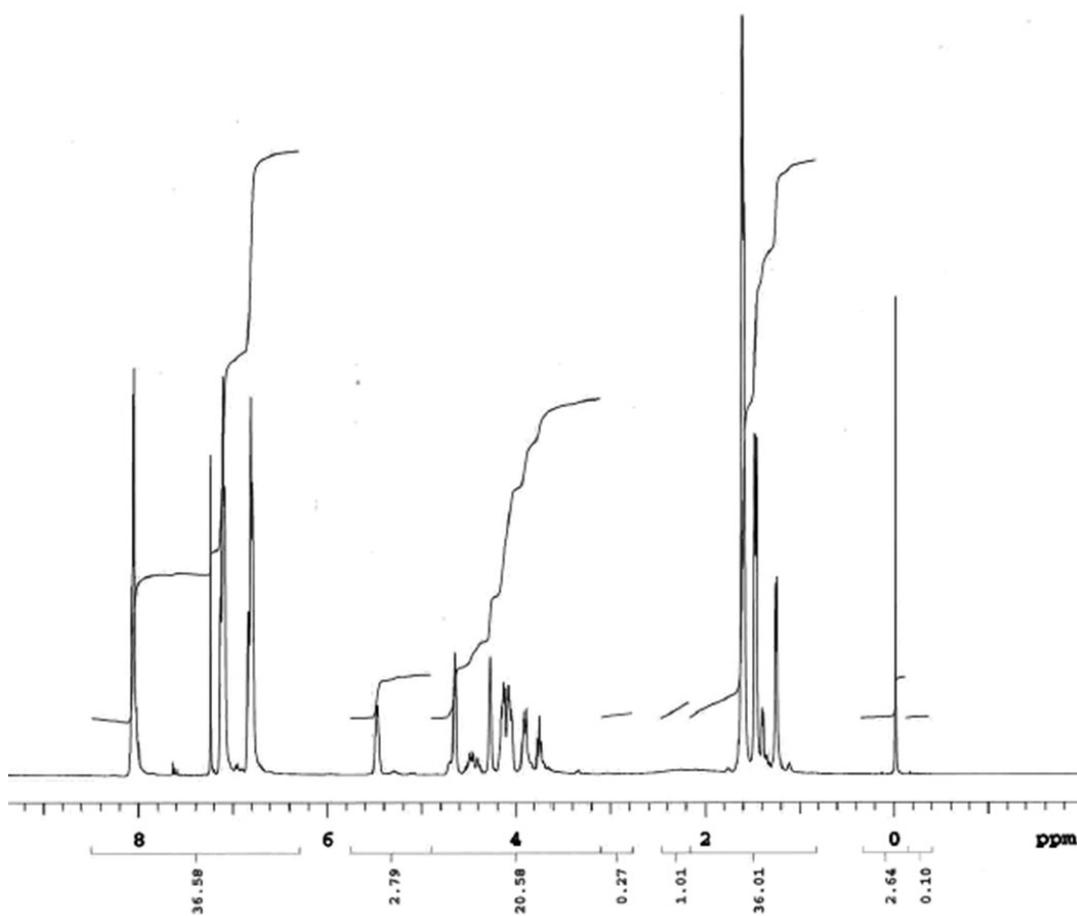


Figure 4-8. ^1H -NMR spectra of resin

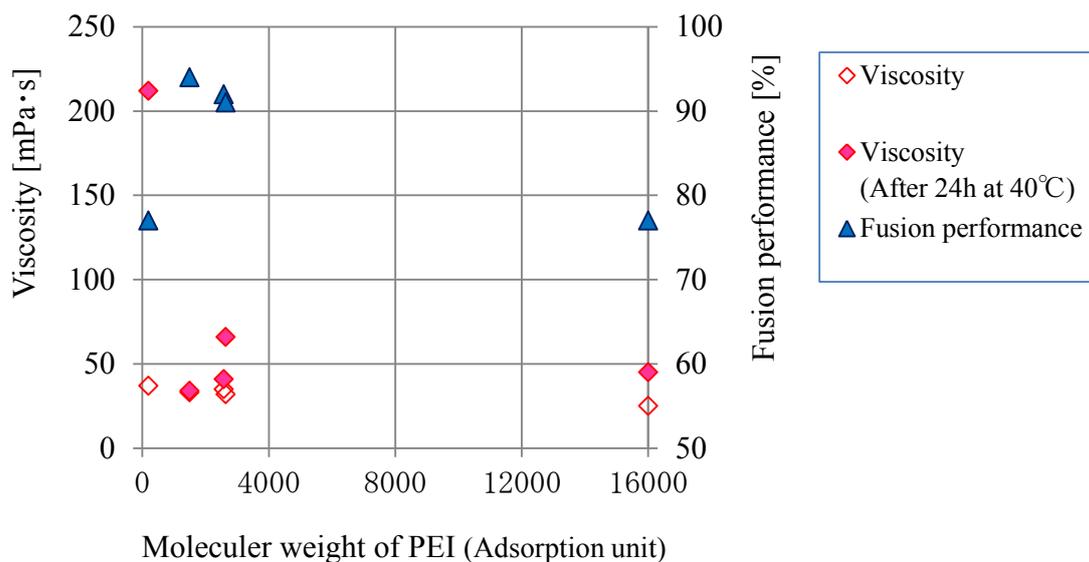


Figure 4-9. Viscosity and fusion performance of liquid toner

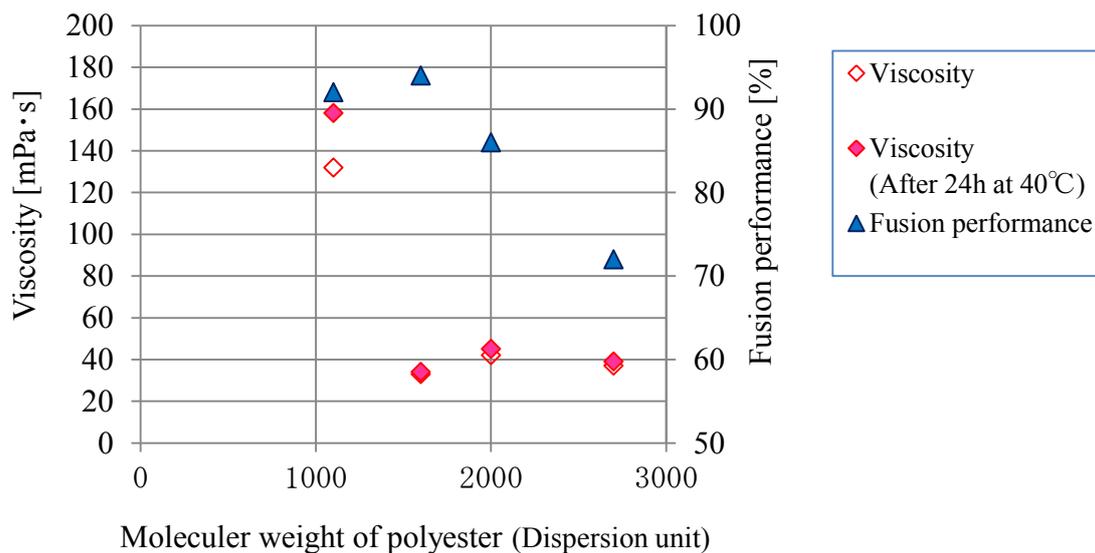


Figure 4-10. Viscosity and fusion performance of liquid toner

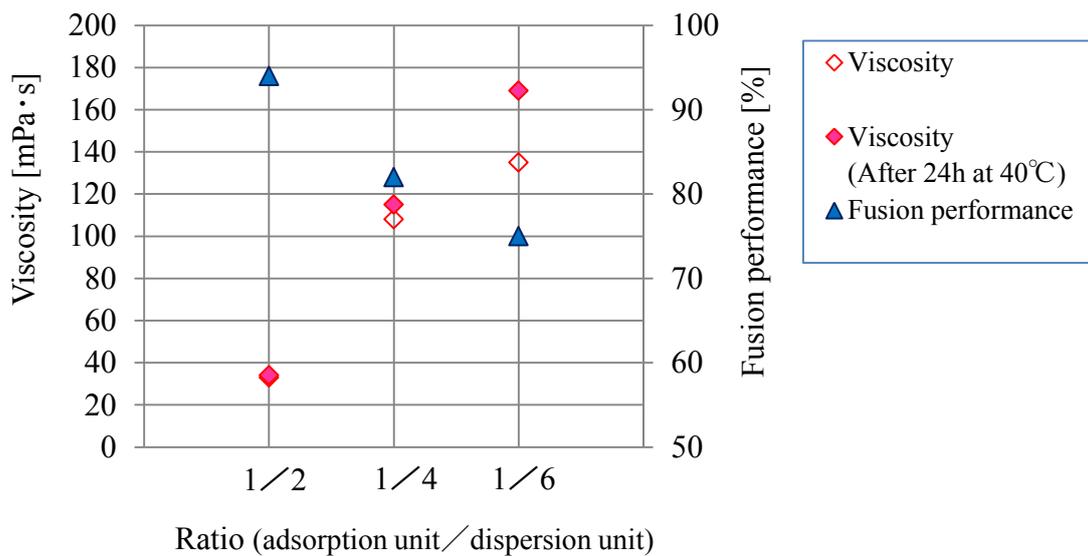


Figure 4-11. Viscosity and fusion performance of liquid toner

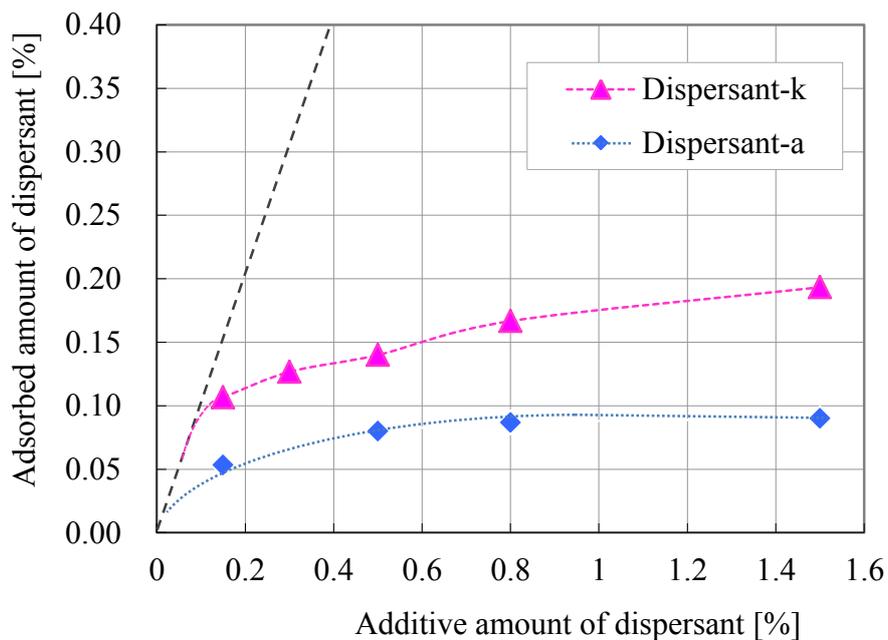
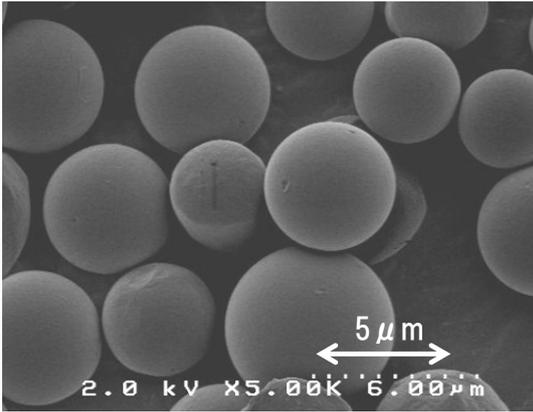
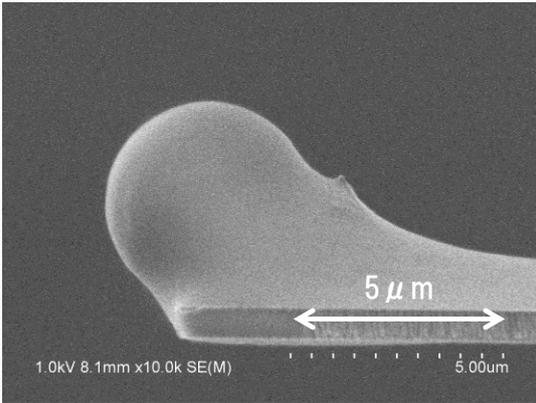


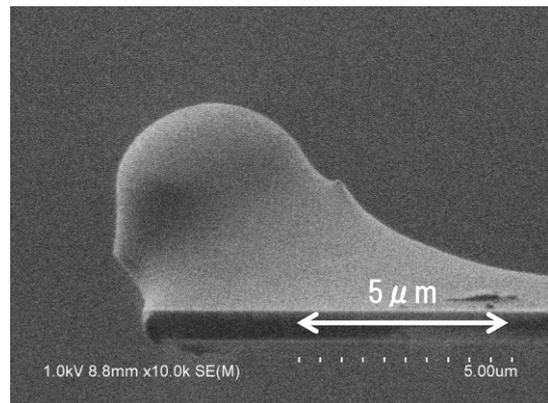
Figure 4-12. Adsorbed amount of dispersant in liquid toner



(a) Resin particles



(b) Resin colloid probe before Dispersant-a adsorbed



(c) Resin colloid probe before Dispersant-k adsorbed

Figure 4-13. SEM images of resin particles and resin colloid probes

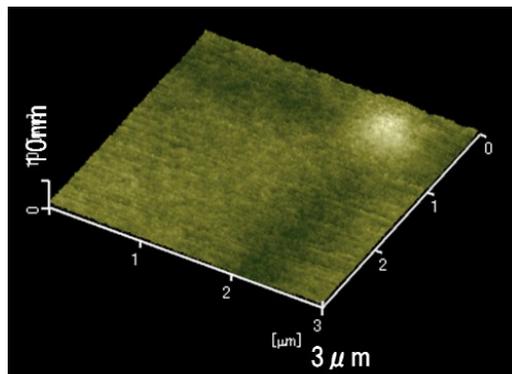


Figure 4-14. AFM height image of resin plate

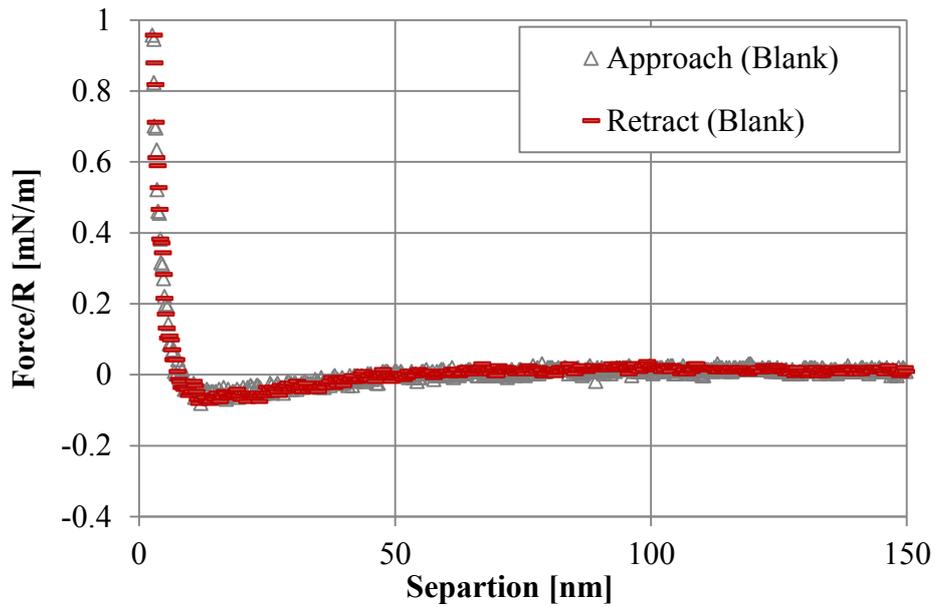


Figure 4-15. Force curve between resin surfaces in paraffin oil

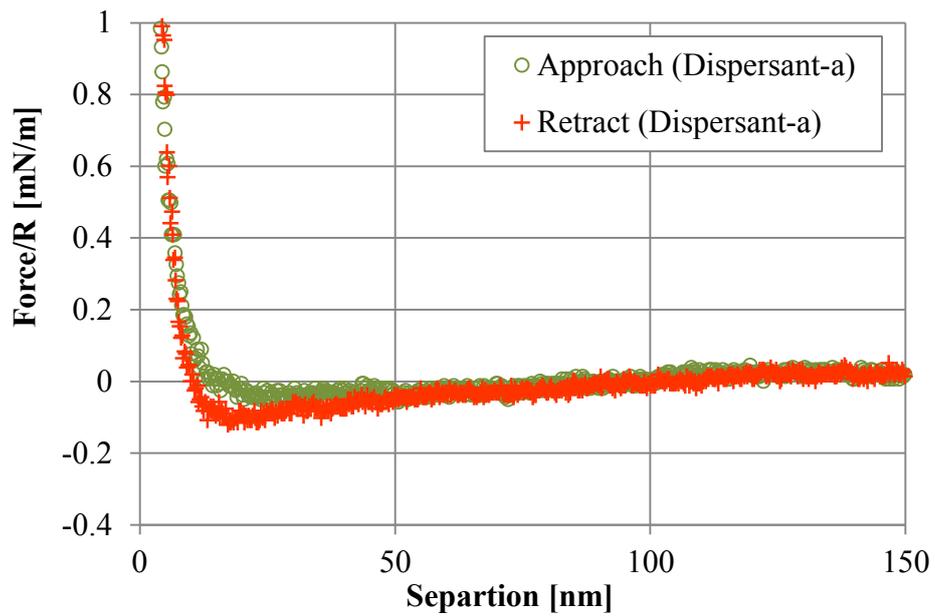


Figure 4-16. Force curve between resin surfaces with Dispersant-a in paraffin oil

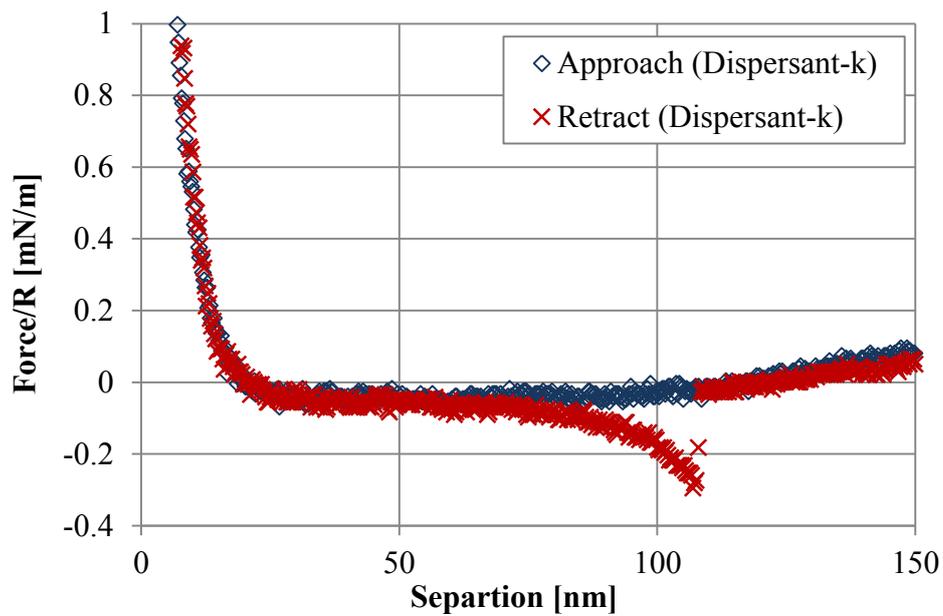


Figure 4-17. Force curve between resin surfaces with Dispersant-k in paraffin oil

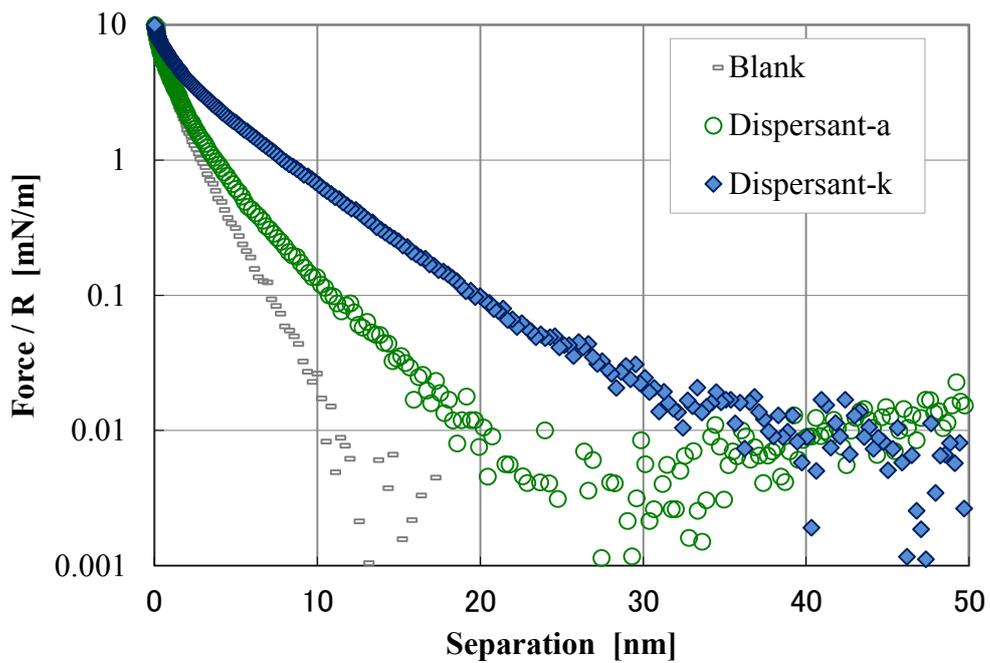


Figure 4-18. Force curve during the approach process between resin surface with or without dispersant in paraffin oil

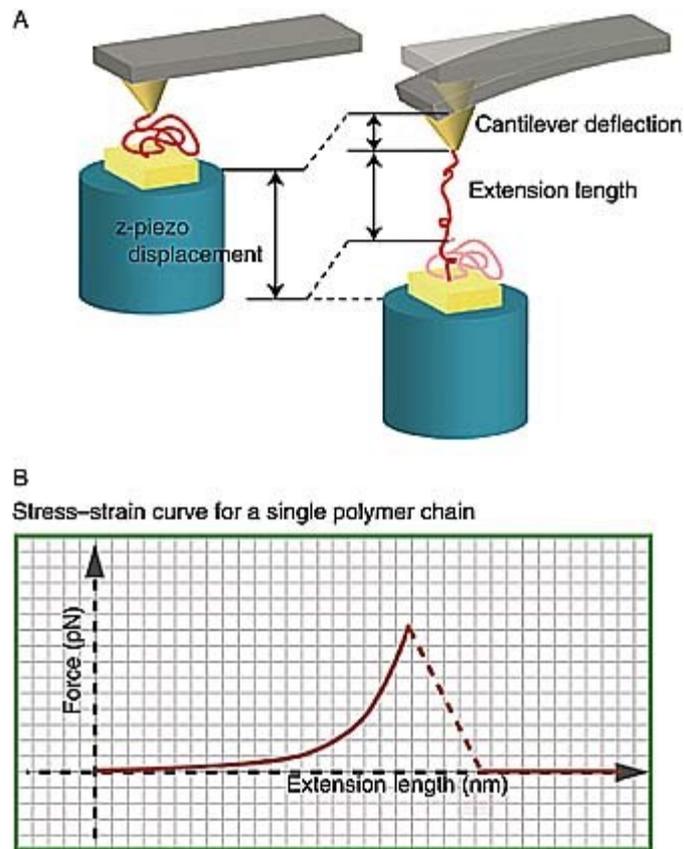


Figure 4-19. Concept of nanofishing, (A) schematic drawing and (B) force-extension (stress-strain) curve

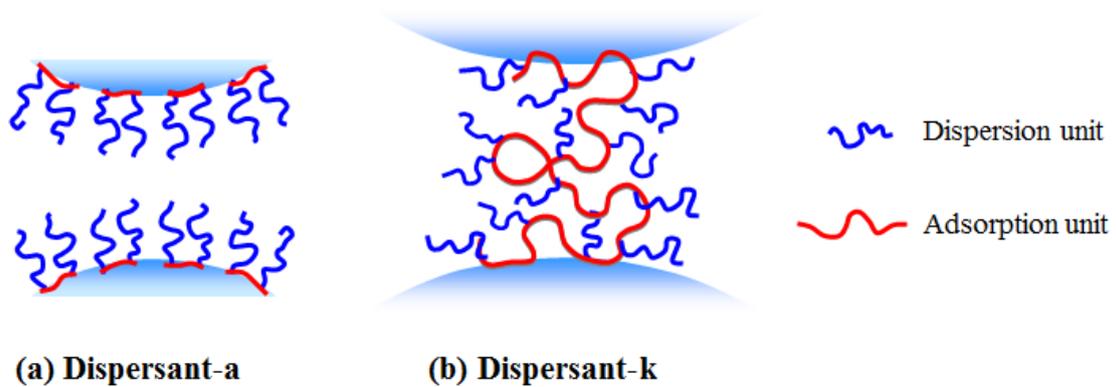


Figure 4-20. Schematic illustration of the adsorption form of dispersants

第5章

結言

本研究では、水や油といった任意の分散媒に対して、様々な材質、粒子径の固体微粒子の組み合わせで対応可能な分散・凝集現象の制御のための分散剤、界面活性剤等による界面構造設計法の確立を最終的な目的とした。この目的のため、異なる分子構造の分散剤を用い、添加量等の添加条件により粒子表面修飾状態と粒子表面間相互作用の変化を、コロイドプローブ AFM 法により測定した表面間相互作用や他の手法による界面状態評価法を組み合わせることで、スラリーの流動特性などマクロ挙動等との関係の解明に取り組んだ。

具体的には、水中での疎水性炭素微粒子、油中での親水性無機微粒子、及び、疎水性有機微粒子の組み合わせにおいて、異なる構造の表面修飾剤を用いた場合の流動特性、凝集状態と粒子間力の変化の関係を体系的に評価・解析し、表面修飾剤に必要な構造因子の解明を目的とした。

第 2 章では、水中で、疎水性炭素微粒子（ファーネスブラック）を安定分散させるための、高分子分散剤の作用機構解明を目的に、炭素微粒子によるコロイドプローブ AFM 測定方法の確立と、それを用いた相互作用力解析を行った。

コロイドプローブ AFM 測定には数 μm 程度の球形粒子が必要となるため、物理的複合法により、粒径約 $8 \mu\text{m}$ の球形の樹脂粒子表面に炭素微粒子を均質に担持させることでコロイドプローブ用炭素微粒子被覆樹脂粒子の作製に成功した。作製した炭素微粒子被覆樹脂粒子を圧縮一軸成形することにより基板も得られた。

炭素微粒子は、表面にカルボン酸などの親水基があるので表面はアニオン性に帯電しているため、カチオン性高分子分散剤のポリエチレンイミン (PEI) 処理により水中分散が可能であったが、酸性では凝集した。表面間相互作用力解析より、酸性では高分子分散剤による立体斥力が減少していることが明らかとなった。そこで、PEI に疎水基であるトルオイル基を導入した分散剤を合成し用いると、酸性でも炭素微粒子が安定分散すること、および、相互作用力解析から大きな立体斥力が発現することを確認した。水中での疎水性炭素微粒子の分散制御において、分散剤の構造としては、静電相互作用を利用した吸着基だけでなく、疎水性相互作用を利用した吸着基も有効であることを明らかにできた。

以上、コロイドプローブ AFM 法を用いた炭素微粒子間相互作用の測定方法を確立し、高分子分散剤が疎水性微粒子の水中分散挙動に与える影響を AFM により評価・解析することに成功した。水中に疎水性炭素微粒子を安定分散させるには、静電相互作用による吸着基に加えて疎水性相互作用による吸着基も有効であることを解明できた。

第 3 章では、非水系の油中で、親水性無機微粒子である酸化チタン微粒子を高分散させるための表面処理剤の作用機構解明を目的に、分散性評価とコロイドプローブ AFM 法を用いた酸化チタン間の相互作用力解析を行った。

親水性無機微粒子である酸化チタン微粒子は、パーフルオロアルキル基を分散基として有する表面修飾剤で処理することにより、低極性の油であるシリコンオイルに分散させることができる。酸塩基相互作用を利用したパーフルオロアルキルリン酸塩 (PF) 処理よりも、化学反応を利用したパーフルオロオクチルトリエトキシシラン (FHS) 処理のほうが分散性は良好であった。各剤で処理した酸化チタン間の相互作用力解析を行った結果、酸塩基相互作用を利用した物理吸着では、多層吸着が起りやすく、発現する立体反発力も不均一で、吸着力が大きくなり凝集がほぐれ難いため分散性が低いことが分かった。一方、化学吸着では、吸着の均一性が高いので凝集を抑制する立体反発力は小さいが、凝集の再分散を阻害する吸着力も小さくなり、できた凝集がほぐれやすいので分散性が良好となることが分かった。

以上、油中における親水性無機微粒子用表面処理剤の吸着基としては、酸塩基相互作用による吸着は不均一になりやすく、その結果、吸着力が大きくなり分散性が向上しないが、化学反応による吸着は均一になりやすく分散性が向上することを明らかにした。

第 4 章では、非水系の油中で、疎水性の有機樹脂微粒子を安定分散させる高分子分散剤の作用機構解明を目的に、吸着部と分散部の構造を変えた分散剤を各種合成し、分散安定性評価とコロイドプローブ AFM 法を用いた有機樹脂間の相互作用力解析を行った。

疎水性のポリエステル樹脂からなる微粒子を低極性油である流動パラフィンに安定分散させるため、吸着部となる PEI と、分散部となる 12-ヒドロキシステアリン酸の自己縮合物とを、それぞれの分子量と吸着部/分散部比率を変えて合成し、分散性能を評価した。その結果、低分子量の PEI と低分子量の酸縮合物をモル比 1/2 で反応させた低分子量分散剤が最も高い分散安定性を示すことが分かった。

この低分子量分散剤と、同じ分散部 (酸縮合物) で吸着部が高分子量 PEI である楕形の高分子量分散剤について、分散性と相互作用力解析を行った。飽和吸着量は、高分子量分散剤が低分子量分散剤の 2 倍以上であったが、分散安定性は低かった。表面間相互作用力解析の結果、高分子量分散剤は、低分子量分散剤の 2 倍以上厚く吸着し、立体斥力も大きかったが、分散剤 1 本による粒子間の橋かけに由来する引力が高頻度で検出された。この粒子間の橋かけにより分散性が悪化していることが分かった。一方、低分子量分散剤ではそのような

引力は検出されなかった。この結果から、静電相互作用の働きにくい油中においては、高分子量分散剤はトレイン-ループ-テイル状態で吸着しやすく、吸着部が低分子量の分散剤がブラシ状に吸着しやすいことが推測された。

以上、油中における疎水性有機微粒子用表面処理剤としては、高分子量のものでは粒子間架橋を起こして凝集し易く不適當であること、吸着部が低分子量の分散剤が適することを明らかにした。

水系での疎水性炭素微粒子の分散制御に関しては、2章において、炭素微粒子用コロイドプローブ AFM 法の開発を行い、それを用いて、静電相互作用による吸着が弱まる条件下では疎水性相互作用による吸着が有用であることを明らかにした。

非水系での分散制御に関しては、表面処理剤を均一に吸着させることが分散安定化に有効であることを、3章において明らかにした。3章では分散対象が酸化チタン微粒子でシランカップリング剤が有効であった。4章ではシランカップリング剤を使用し難い疎水性有機微粒子を分散対象とし、高分子分散剤による分散制御を検討した。吸着部は短い方が好ましく、分散部も分子中に2本と少なくした低分子量の分散剤が、少量で分散安定化に有効であることを明らかにした。

このように、各系における表面処理、修飾法や分散剤構造が分散・凝集状態に及ぼす機構を表面間相互作用の変化から解析・考察を行い、適切な表面修飾基、修飾法を明らかにした。また、表面修飾剤の構造が分散状態に及ぼす機構解析としてコロイドプローブ AFM 法の有効性を明らかにした。

謝辞

はじめに、本研究を行うにあたり、このような機会を与えて下さり、親切丁寧にご指導頂きました東京農工大学大学院生物システム応用科学府、神谷秀博教授に深く感謝申し上げます。

本研究の推進から、博士論文のまとめまで、完遂することができましたのは、先生の強い指導力によるものです。加えて、国際学会での発表や論文作成といった私が未経験の作業においては、基本的なことからご指導していただき、先生の寛大さに心よりお礼申し上げます。6年間にも及ぶ研究を通して、多くの知識や技術を教えていただきました。今後も、学会や研究会などご意見を伺うことがあると思いますので、よろしく願いいたします。

また、横浜国大に移動された飯島志行先生にも、コロイドプローブの作成技術およびデータ解析手法など直接ご指導いただき、深く感謝申し上げます。

錢衛華教授、Wuled Lenggoro 准教授、富永洋一准教授、赤井伸行准教授には、本論文の審査を通じて、有益なアドバイスとご指導を賜り、誠にありがとうございました。

研究室において、岡野さん、塚田さんには、いろいろお手伝いいただき、心よりお礼申し上げます。また、研究室の学生の皆様とは、実験方法を教えていただいたりし、ご一緒する中で多くの刺激を得ることができ、本研究を続けるエネルギーの源となりました。心から感謝いたします。

花王(株)において、本研究を共同で推進してきたすべての同僚に、また、修学についての協力と応援をくれた上司に、深く感謝を申し上げます。

本研究の遂行により、本質の追及の重要性も学ぶことができました。今後も、本研究において学んだ研究への取り組み方を継続し、本質を明らかにすることから、社会に役立つよきモノづくりを行いたいと思います。

最後に、精神的に支えてくれた家族に心から感謝いたします。

皆様のこれからのますますの発展とご健勝を祈り申し上げながら、心からの感謝の意を表して謝辞といたします。

2015年3月