

---

## 分散剤の選定法と効果的な使用法

成見 和也

SAMPLE

---

## はじめに

界面活性剤は我々の生活にとって欠くことのできない種々の製品に使用されている。日本界面活性剤工業会の統計によると日本では年間約100万トン、6,000種類の界面活性剤が生産されている。繊維、医薬品、化粧品、食品、土木、建築、鉱業、製紙、塗料、接着、家庭用洗剤など人間生活のあらゆる方面に用いられ、界面活性剤の助けなくしては日々の生活が快適にできないとまで言われるぐらい身近な存在になっている。界面活性剤の有用な作用としては湿潤作用、乳化作用、分散作用、可溶化作用、起泡作用、消泡作用、洗浄作用などがある。

一方、界面活性剤は生産現場においてはプロセスケミカルス（行程薬剤）とも呼ばれ、原料から製品までの生産プロセスで起こる種々の問題、例えば発泡、増粘、減粘、分散不良、ぬれ性不足などなどの予防あるいは解決に効果を発揮し、製品の性状、品質を向上させる。プロセスケミカルスは約2,000種ありその多数の薬剤の中から最適なプロセスケミカルスを選ぶにはプロセスケミカルスの基礎を知ってもらいたい。

界面活性剤というと一般的に低分子量（分子量；1,000以下）のものをいうが用途によっては、例えば粉体の分散の場合スラリーの経時安定性を得るために分子量数千から数万の高分子界面活性剤を使う。

本書では水系分散、溶剤系分散について、そのメカニズム、分散剤の種類、組成、性状、使い方、選定方法など分散に関し学ぶが、まずそれらの基礎となる界面活性剤の概論と分散の被分散体である粉体についても説明する。

また当方が実際経験し、対応した問題点の例をいくつかの項目の中で示している。実際何らかの問題が発生するにはそれぞれ理由があり、それに対し対応する必要がある。この講がお役に立つことを願っている。

ちなみにISOの分散の定義（ISO TR-13097）では下記の通りである。  
**“分散状態の変化が時間の経過とともに変化しないこと。あるいは変化に対する抵抗が大きい様子”**

キレスト株式会社  
技術顧問 成見和也

## 目次

はじめに	3
<b>第1章 分散系の基本概念</b>	<b>11</b>
1.1 分散の三要素とは	11
<b>第2章 分散に関連した界面活性剤について</b>	<b>15</b>
2.1 界面活性剤の化学構造と物理的性質との関連について	15
2.2 界面活性剤の国際定義	16
2.2.1 国際定義の考え方	16
2.3 界面活性剤の基本的な性質と基本作用	17
2.4 分散を理解するための界面活性剤の基本的性質について	18
2.5 界面活性剤の基本作用	19
2.6 界面活性剤の作用と産業分野の関係	20
2.6.1 プロセスケミカルス（工程薬剤；工程界面活性剤）とは	20
2.7 界面活性剤の種類、特徴、用途について	22
2.7.1 ノニオン界面活性剤とアニオン界面活性剤を比較したときの特徴	23
2.8 界面活性剤の化学構造について	23
2.9 界面活性剤の働き	24
2.10 界面活性剤の種類、特徴、用途について	26
2.10.1 アニオン界面活性剤の特徴	26
2.10.2 ノニオン系界面活性剤の特徴	26
2.10.3 両性界面活性剤の特徴	26
2.10.4 カチオン界面活性剤の特徴	26
2.11 界面活性剤の親水基と疎水基の種類	27
2.12 界面活性剤の疎水基について	27
2.13 界面活性剤のpH依存性	29
2.14 市販高分子界面活性剤（高分子分散剤）のpH依存性の例	30
2.15 分散と界面活性剤、粉体の関係	31
2.16 界面、表面とは	32

<b>第3章 界面活性剤と粉体の分散との関係</b> .....	33
3.1 粉体の分散を考えたときの界面活性剤のキーワード.....	33
3.1.1 表（界）面張力とは.....	33
3.1.2 ぬれとは.....	39
3.1.3 ぬれ性と接触角.....	41
3.1.4 ぬれ性を判断する他の基準.....	42
3.1.5 固体（粉体）が液体にぬれるとは.....	44
3.1.6 ミセルおよび臨界ミセル濃度について.....	46
3.1.7 アニオン界面活性剤とノニオン界面活性剤の臨界ミセル濃度の違い.....	50
3.1.8 HLBとは.....	51
3.1.9 所要HLBを使った油の最適HLBの具体的な使い方、選定方法の例.....	57
3.1.10 所要HLBの求め方.....	59
3.1.11 バンクロフトの法則.....	59
3.1.12 界面活性剤のクラフト点および曇点について.....	60
<b>第4章 粉体の粒子径・粒子形と分散の関係</b> .....	64
4.1 粉体について.....	64
4.2 微粒子粉体の凝集因子について.....	64
4.2.1 微粒子化による凝集.....	64
4.2.2 実際にあった粒子径の違いによるクレームと対処法.....	66
4.2.3 粉体表面に吸着した液体やガスによる凝集.....	67
4.2.4 顔料の凝集について.....	69
4.2.5 実際にあった吸着水により発生した問題の例と対応策および考察.....	70
4.2.6 粉体の物性・組成と分散剤との関係.....	70
4.2.7 微粒子分散系の持つ大きな総表面積と凝集性.....	73
4.2.8 粉体の等電点について.....	74
4.2.9 粉体と液体、気体の違いと検討するときの考慮点.....	76
<b>第5章 分散系における分散剤の役割、簡易選定法</b> .....	77
5.1 分散を考えたときのキーポイント1.....	77
5.1.1 粉体の物性は？.....	77
5.2 分散媒の種類は？.....	77
5.2.1 水系の場合.....	77
5.2.2 非水系の場合.....	77

5.3	分散剤の組成、物性	78
5.3.1	構造	78
5.3.2	分子量は——低分子（1,000以下）～高分子（5,000、6,000～数万）	79
5.4	高分子分散剤の一般的特徴	80
5.5	高分子分散剤の吸着様式（図60参照）	80
5.6	高分子分散剤と低分子分散剤の性能の差異	81
5.7	高分子分散剤の吸着特性	81
5.8	分散剤の表面張力	83
5.9	低分子分散剤（湿潤・分散剤）と高分子分散剤の分散過程	84
5.10	分散を考えるとときのキーポイント2	85
5.11	水系、溶媒系に共通した分散概念としての“分散の三要素”の活用	86
5.12	溶剤系分散概念としての“酸・塩基相互作用”、 “SP値”（溶解度パラメーター）の理解	86
5.13	分散溶の極性と粉体の極性でのHLB値の使い分け（図47）	86
5.14	水系分散についてのまとめ	87
5.14.1	水系分散剤選定のポイント1	87
5.14.2	分散嗜好性試験	87
5.14.3	水系分散剤選定のポイント2	88
5.14.4	水系分散剤選定のポイント3	88
5.15	カルボン酸系分散剤の問題点	89
5.16	分散剤添加量の目安	90
5.17	分散剤の簡易選定法	91
5.17.1	スパチュラ法「ぬれ剤（湿潤・分散剤）の簡易選定方法」	91
5.17.2	粘度-添加量曲線の作成	92
5.17.3	分散体の評価方法	94
5.17.4	試験管沈降試験	95
5.17.5	グロス試験法	95
5.17.6	沈降液圧測定	96
<b>第6章 水系分散剤選定のポイント</b>		<b>98</b>
6.1	水系分散について	98
6.1.1	分散および分散剤とは	98
6.1.2	DLVO理論とは	99
6.1.3	拡散電気二重層とは	101
6.1.4	ゼータ（ $\zeta$ ）電位と分散の関係	102
6.1.5	粒子分散とゼータ電位（ $\zeta$ ）の相関がないケース	103

6.1.6	分散剤の吸着	103
6.1.7	高分子分散剤の分散安定化の要因について	106
6.1.8	ナノ粒子の分散について	108
6.1.9	$\pi$ 電子- $\pi$ 電子相互作用 ( $\pi$ - $\pi$ 結合) とは	109
6.1.10	カーボンナノチューブの分散	109

## 第7章 溶剤系分散剤の選定のポイント

7.1	溶剤系分散と水系分散の差異	112
7.2	溶剤系分散における樹脂 (高分子分散剤を含む)、 溶剤、顔料の三成分間の親和性の関係	112
7.2.1	高分子分散剤と溶剤の関係	113
7.2.2	溶媒と顔料との関係	113
7.2.3	高分子分散剤と顔料との関係	114
7.2.4	高分子分散剤の粒子への吸着挙動	114
7.2.5	会合溶媒の立体安定化	115
7.2.6	極性溶剤と非極性溶剤の意味とその種類例	117
7.2.7	SP値とは	118
7.2.8	HSP (ハンセン溶解度パラメーター) とは	120
7.2.9	ハンセンの溶解度パラメーター (HSP値) と ヒルデブランドの溶解度パラメーター (SP値) の差異について	121
7.2.10	ハンセンの溶解度パラメーターの分散への拡張	123
7.2.11	酸・塩基相互作用とは	125
7.2.12	溶剤の酸性、塩基性と樹脂の酸性、塩基性の分類方法	126
7.2.13	顔料の酸・塩基性分類方法	126
7.2.14	顔料の酸・塩基度と分散剤の酸性 (酸価)、 塩基性 (アミン価) の分散性への影響	127
7.2.15	顔料粒子の酸度、塩基度の測定法	128
7.2.16	酸性分散剤の酸性顔料、塩基性顔料に対する挙動	128
7.2.17	酸性・塩基性顔料混合系での酸性分散剤、 両性分散剤の経時分散性の変化について	130
7.2.18	中性顔料の分散について	131
7.2.19	顔料の表面改質法	131
7.2.20	プラズマ処理顔料の酸・塩基相互作用による分散性について	132
7.3	溶剤系分散剤の選定方法	133
7.3.1	フローポイント法 (ダニエル法)	133
7.4	市販溶剤系分散剤の種類と性状	134

第8章 楕形ポリマー系分散剤について	136
8.1 顔料への吸着基と相溶性鎖について	136
8.2 楕型ポリマー系分散剤の特徴	138
引用・参考文献	141
著者紹介	143

SAMPLE

分散剤の選定法と効果的な使用法

SAMPLE



# 第1章 分散系の基本概念

## 1.1 分散の三要素<sup>1)</sup>とは

分散には50年以上も前に提案された“分散の三要素”なる概念がある。この考えは図1にあるように①“Wetting”（ぬれ性）、②“Deaggregaton/Deagglomeration”（解こう性；解きほぐし性；湿潤・分散性）、③“Stabilization”（分散の安定性）の3点を満たすことにより良好な分散体を得られることを指している。図中の各要素の分散剤の分子量は50年前のことでもありサブミクロン、ナノ粒子は実用化されておらず数ミクロン粒子径の粉体を対象に分散するときの概念である。しかしながらこの“分散の三要素”は現在でも分散の基礎概念となっている。ただしサブミクロンあるいはナノ粒子の分散を考えると、これらの微粒子粉体の凝集力がミクロン単位の一次粒子に比べ凝集力が非常に大きいので“ぬれ性”を一番考慮した界面活性剤（湿潤・分散剤）の選定検討が重要である。図1中の分子量はミクロン単位の粒子の分散時の筆者の経験則から追記したもので原書には記載のないものである。

“分散の三要素”の3つの働きは、分散機の機械的攪拌下連続あるいは同時に起こる。“ぬれ（湿潤）”段階ではぬれ剤（湿潤・分散剤）が凝集粒子の隙間に浸透し、粉末の製造工程で一次粒子の表面に吸着した凝集因子のひとつであるガスや液体をぬれ剤でぬらし、置換し、それらを粉末表面から取り除いて膨潤状態とし、続いて一次粒子への“解こう（解きほぐし）”を進める。最終的に分散剤の“安定化作用（安定性）”によりスラリーは再凝集が防止され、経時的沈降や分離のない安定なスラリーを得ることを目標とする。比重の大きい粉体あるいはサブミクロン粉体を使用した場合、沈降物がハードケーキになりやすく再分散ができない場合があるが、安定化を考慮した分散剤（例えば高分子界面活性剤型分散剤）を使用することにより、例え沈降物が生成した場合でも簡単な攪拌でもとの一次粒子に戻すことが可能である（再分散性良好なソフトケーキの生成）。

- |  |                              |
|--|------------------------------|
|  | (分子量*)<br>(* 粒径数 $\mu$ の経験値) |
| ①ぬれ性(Wetting)                          | (千以下)                        |
| * 凝集粒子を如何にぬらし                          |                              |
| ②解きほぐし性(機械的解砕)                         | (1~3万)                       |
| (Deaggregate、Deaggromerate)            |                              |
| * 凝集を解きほぐし、一次粒子にする                     |                              |
| ③安定性(Stabilization)                    | (数万~10万)                     |
| * 強固で安定な分厚い吸着層を作り、経時的な再凝集を防止し安定な分散体を作る |                              |

図1 分散の三要素の概念

## 第1章 分散系の基本概念

この概念が提案された時代の塗料、インク用の粉体（顔料）の粒子径はミクロン単位（数 $\mu$ ～十数 $\mu$ ）あり“分散の三要素”はミクロン単位の粉体の分散に考えられた理論で、現在のようなサブミクロン粒子（0.1～1 $\mu$ ）やナノ粒子（1～100nm：0.1 $\mu$ ）のような微粒子粉体や超微粒子粉体は対象になっていない。

しかし“分散の三要素”という概念が50年以上も前の古い概念で現在の超微粉の粉体には適応できないと考えるのは間違いである。最近のナノ粒子の分散に関する文献を読んでみてもこの“分散の三要素”を基本に実験・考察している文献が多く見られる。粒子径の差異は凝集力の差異として現れる。粒子径が小さくなればなるほど粒子の比表面積が大きくなり、表面エネルギーも格段に大きくなるため粒子間の凝集力も大きくなりぬれがたくなり一次粒子に分散する（解きほぐす）のが困難になる。従ってまずは“分散の三要素”の“ぬれ性”をどう対応するかが重要なポイントになる。

一般に市販されている分散剤は低分子量のぬれ剤（湿潤・分散剤；分子量1,000以下）あるいは高分子量の高分子分散剤（分子量5,000～30,000）がある。良好な分散を考えるとこの分子量の違う界面活性剤（高分子界面活性剤も含む）を単独で使うのか併用して使うのかを考えなければならない。

低分子量のぬれ剤（湿潤・分散剤）は“分散の三要素”の“ぬれ性”が良好で粒子径の小さな粉体の“ぬれ”および“解こう（解きほぐし）”に効果的で、高分子量の分散剤は“分散の三要素”の“解こう性”および分散“安定性”付与に効果を発揮する。粉体の粒子径が小さくなればなるほど、比表面積が大きくなり凝集性が大きくなるので“ぬれ性”が悪くなる。そのため“ぬれ剤”の必要性が高まる。特に現在検討が盛んに行われているナノ粒子では凝集性が非常に強く、その凝集の一因である粒子表面に吸着した液体やガスを取り除き、解きほぐすのにぬれ剤の重要性、必要性が高まっている。

数 $\mu$ の粒子径の粉体を分散するとき分子量は10,000～30,000ぐらいのポリカルボン酸系の高分子分散剤が多用されている。塗料、製紙、セメント関連ではナトリウム塩、セラミックス関連ではアンモニウム塩が主流である。

一般的に市販高分子分散剤は分子量分布を持つ。例えば図2は組成は同一で平均分子量が2,000と20,000の2種の高分子分散剤の分子量分布を示している。この分子量分布を富士山になぞらえると山頂付近の分子量が2,000と20,000となる。山の両裾野には2,000あるいは20,000より小さな分子量分布領域と大きな分子量分布がある。小さな分布の部分（低分子量部分）は高分子部分に比べ分子量が低いぶん、表面張力が低く“ぬれ性”が良く、分散攪拌下凝集した粉末をぬらし膨潤させ、山頂付近（分子量2,000、20,000）とそれより分子量の高い部分（右裾野部分）で、第一段階でぬれた粉体を“解きほぐし”、続いて解きほぐれた一次粒子を、再凝集しないように厚い吸着層を形成し“安定化”する。粉体の形状、極性、粒子径などにより分子量を低いものを選択するかの判断がある。山頂から右裾野の分子量分布で、解こう性から分散性（分散安定性）をカバーできる。ただし、粒子の粒子径、粒子形、比重、スラリー濃度など諸性質によって使用に適した分散剤の分子量は変わってくる。例えば粒子径がミクロン粒子の分散の場合、

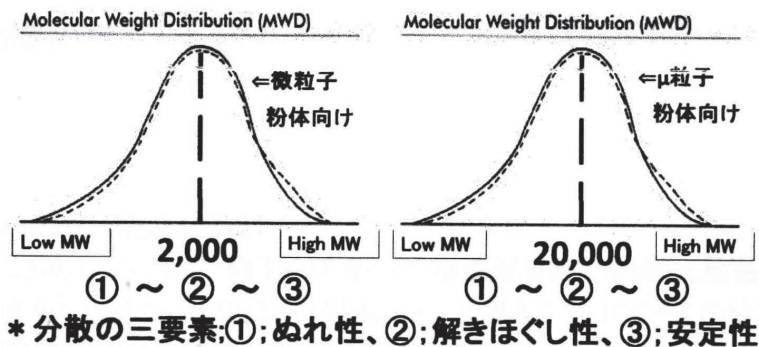


図2 平均分子量2,000と20,000の分子量分布と分散の三要素の関係例

分子量10,000～20,000の高分子分散剤1品で“分散の三要素”の3点を満たすことができる場合がある。微粒子粉体では比表面積が非常に大きいので分子量20,000の分散剤よりも分子量2,000の方が裾野分子量は小さく表面張力が低くぬれ性に優れるのでこちらの方が有効である。

ただし粉体の一次粒子径が微細になる（サブミクロン以下、特に0.3ミクロン以下）と分子量2,000以下の高分子分散剤を使うべきである。それでもナノ粒子になると2,000の左裾野の分子量でも高すぎぬれが発揮できないことがある。この場合、分子量500前後のぬれ剤の併用を考慮する必要がある。ミクロン単位の粒子粉体の分散では平均分子量20,000の分散剤単独でも分散の三要素を満たせるケースが多い。

ナノ粒子（1～100nm）でも、粉末組成が同一でも粒子径が10nmのものと80nmのものでは凝集力が非常に異なるので異物扱いで分散を考える必要がある。粒子径が20nm以下ぐらいの粒子だとぬれ性が悪いのでもっと分子量の低い、分子量200～300の界面活性剤または30mN/mを切るような表面張力を持つ界面活性剤で、低起泡性が特徴の、例えばアセチレン系界面活性剤（日信化学工業の「サーフィノール」シリーズや「オルフィン」シリーズ）などの検討が必要になると思われる。今後分子量300以下の特殊な薬剤、例えば特殊なキレート剤（ホスホン酸系キレート剤など）がぬれ剤として効果を発揮する可能性がある。

また高分子分散剤の場合は分子量が大きく吸着サイト（吸着点）も多く粉体表面に強固で分厚い吸着層を形成し、第6章の図61 (b)にあるように分散系中でその粉体が熱運動でぶつかり合っても“容積制限効果（エントロピー効果）”と“浸透圧効果”（6.1.7項）の2つの分散効果（斥力）が同時に働き凝集を防止し安定な分散体が得られる。低分子湿潤・分散剤の場合吸着サイトが1つしかなく可逆的に脱吸着を繰り返しており分散安定性に欠ける。しかし高分子の場合は上でも述べたように吸着サイト（吸着点）が多く粉体表面に多点吸着するため、いったん吸着すると全てが同時に脱着することは現実的にほとんど起こり得ない。従って高分子分散剤吸着は不可逆吸着と見なすこ

第1章 分散系の基本概念

とができる。

図3は“分散の三要素”の流れである。自社生産あるいは外部から購入してきた粉体は生産工程で粒子の表面に吸着した水分や溶剤、また空気、ガスが粉体を強く凝集させ二次粒子を形成している。ぬれ工程で低分子量の湿潤・分散剤がこれらの凝集因子を取り除く働きをする。膨潤状態になった粒子は攪拌力により一次粒子に解きほぐされる。分散工程で解きほぐされた一次粒子は分散機の中でぶつかり合い、再度凝集したり、再度一次粒子に解きほぐされたりする。この図では低分子湿潤・分散剤のみの画になっているが、この段階で高分子量の分散剤が入っていると一次粒子に解きほぐされた粉体粒子の表面に高分子量の厚い吸着層を作り反発力（斥力）が増し、再凝集のない安定な分散体を与える。

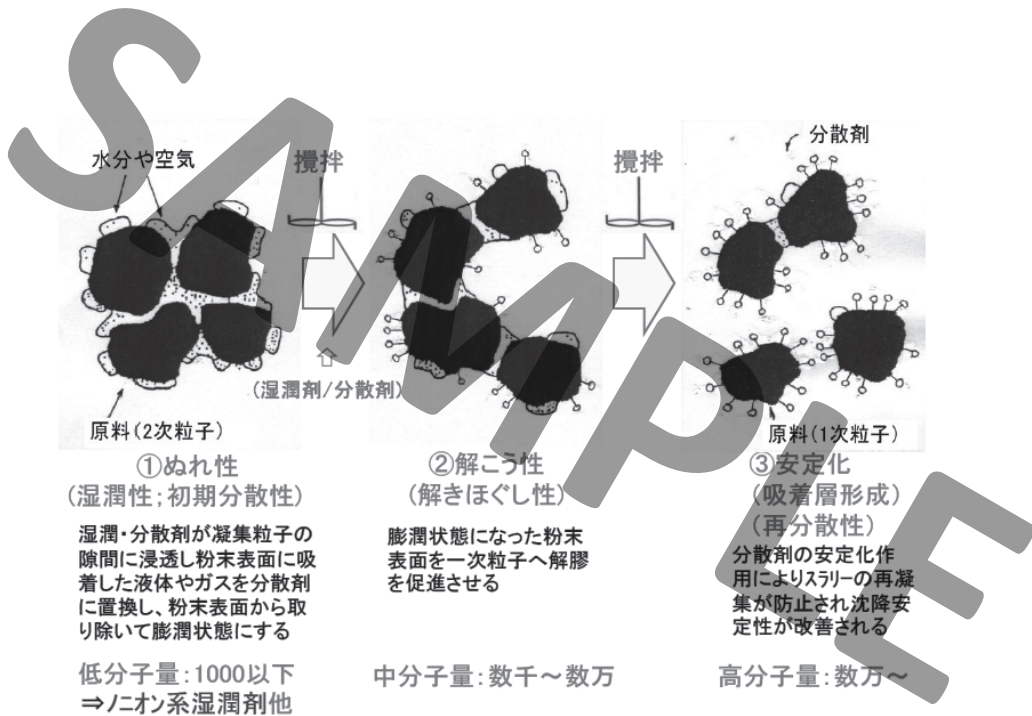


図3 分散の三要素の作用機構(粒子径:数ミクロンの場合)