

産業界におけるAichiSRとSPring-8の相補的活用

2016. 10. 25

転載不可

# インク中における 顔料界面近傍状態の解析

(株)DNPファインケミカル

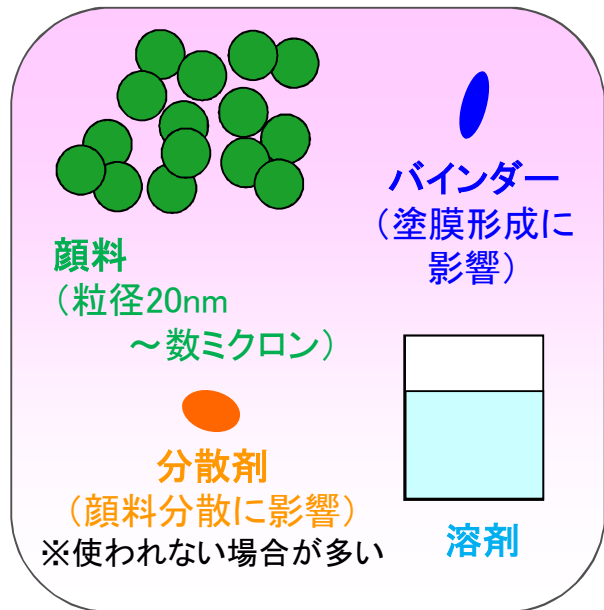
○米内 一郎、山口 はるな、篠崎 俊介

**DNP**

- ＞ インク(インキ)について
- ＞ カラーフィルターインクについて
- ＞ 本研究の目的
- ＞ 測定サンプル概要
- ＞ 測定および解析結果
  - ・分散剤濃度依存性測定
  - ・バインダー濃度依存性測定
- ＞ 濃度依存性測定・解析 まとめ

# インク（インキ）について

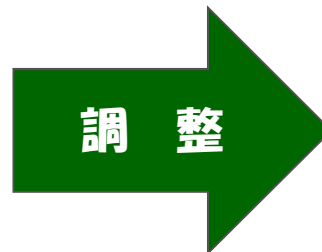
## <インク（インキ）の材料>



顔料の  
解砕を行う



- ・三本ロール
- ・アトライター
- ・ナノミル etc...

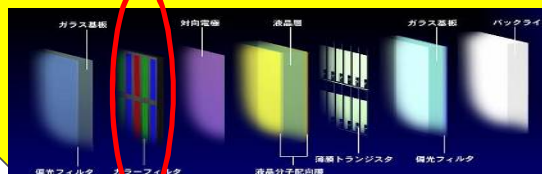


- ・レベリング性付与
- ・印刷適性付与  
etc...

## インク（インキ）

- ・新聞インキ
- ・オフセットインキ  
(化粧箱、紙パック...)
- ・グラビアインキ  
(包装紙、フィルム、  
壁紙...)

### ○ 液晶ディスプレイ用 カラーフィルターインク



### ○ インクジェット用インク

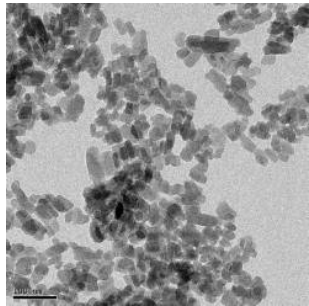


**DNPファインケミカル**  
DNP FINE CHEMICALS

弊社で開発・製造を  
行っている主なインク

# カラーフィルターインクについて

## ○ カラーフィルターインクの方法



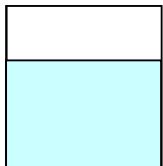
顔料  
(粒径20~100nm)



分散剤  
(分子量:  
数千~数万)



バインダー  
(分子量:  
数千~数万)



溶剤  
(グリコールアセテート系など)

- ・球状に近いが不定形、二次凝集あり
- ＜主な顔料＞
- ・Pigment Blue 15:6
- ・Pigment Red 254
- ・Pigment Green 36 etc...

- ・主にアクリル系樹脂 (他にウレタン系樹脂)
- ・顔料吸着部位とマトリクス親和部位からなることが多い

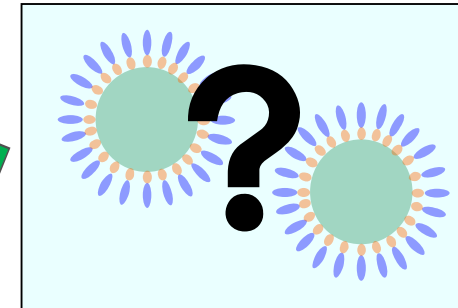
- ・主にアクリル系
- ・数種類のモノマーを重合

分散 (顔料の解砕)

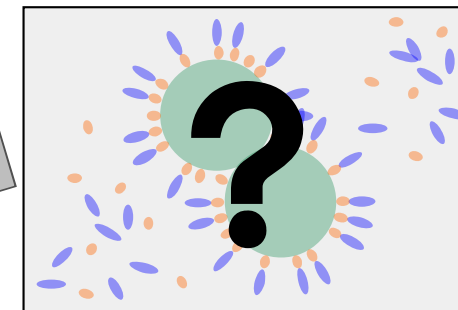
分散が良好

分散が悪い

液(保存)安定性も良く、優れた発色性

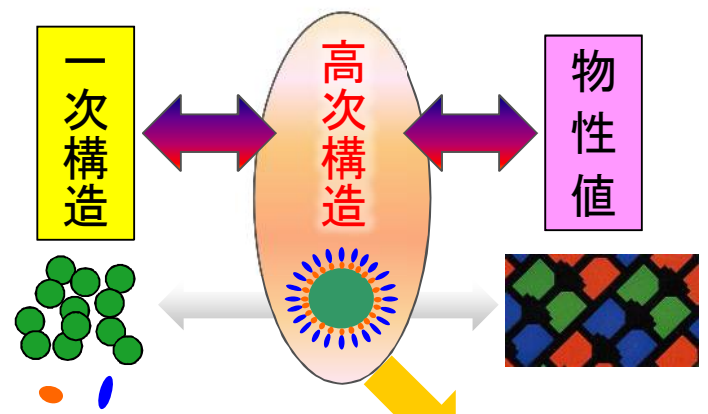


分散インクの高次構造は観察できていない (インク粘度、TEM、パルスNMR等のデータからモデルを推測)



液安定性が悪く(経時で液が増粘)、発色も悪い

# 研究の目的



## インクの高次構造を解析することにより...

- 一次構造(顔料、分散剤、バインダー)の働きが見えてくる
- 一次構造が高次構造化することで製品性能に与える影響が見えてくる

材料の設計確度、レベルが上がる  
 ...より高性能な材料の開発が目指せる

**小角X線散乱測定**では、  
 サンプルを状態変化させることなく、**直接観察が可能である**  
 ⇒ インクの高次構造解析に適しているのでは？

## <本研究における小角X線散乱測定の目的>

0. インクの小角散乱測定は可能か？

① インクについて小角散乱測定を行い、  
**インク中での各材料(顔料、分散剤、バインダー)**  
**の状態を観察、解析**

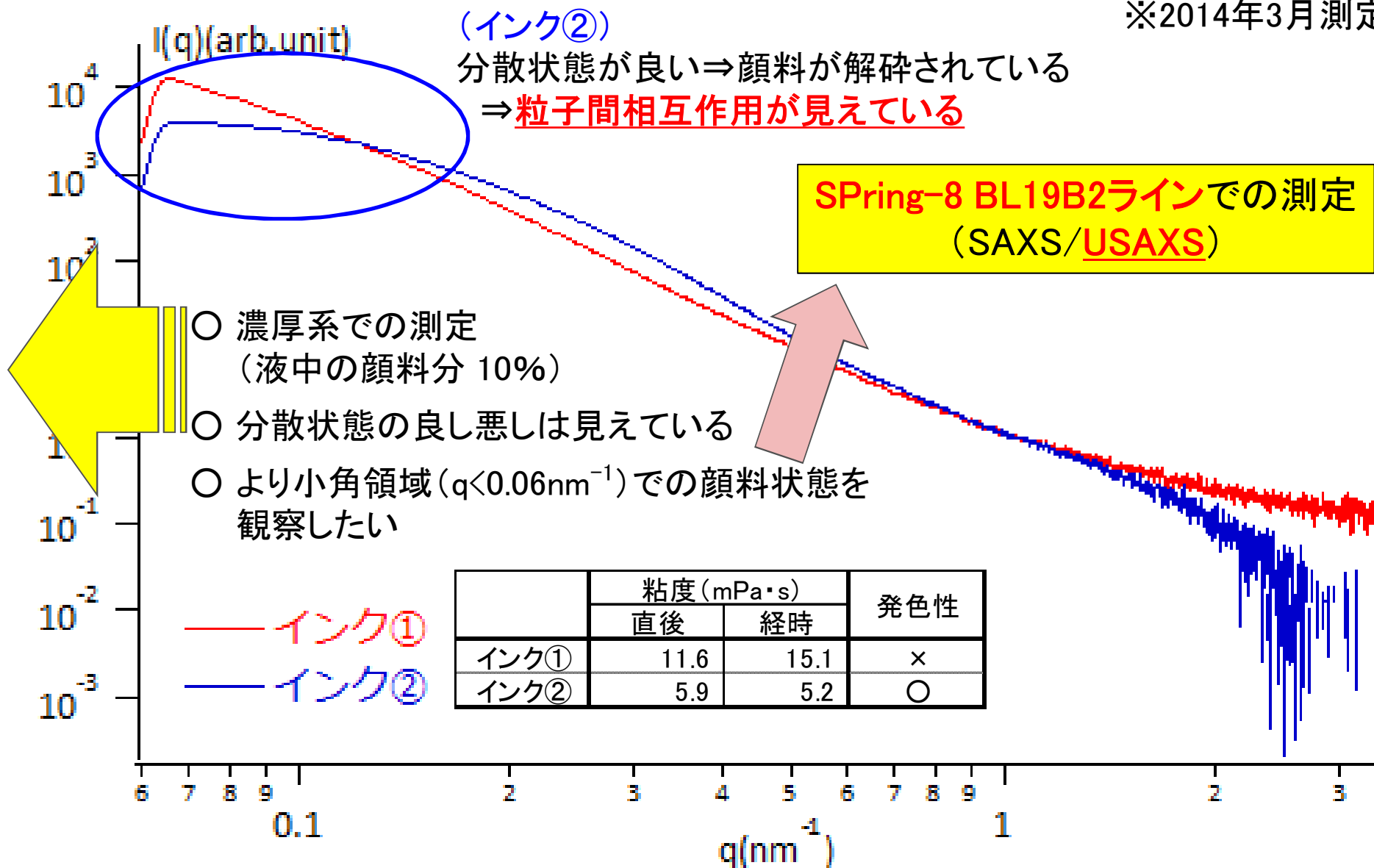
↳ **高次構造のモデル化**

② インクの小角散乱測定結果と**物性値を比較**  
 ...**相関性を確認**

**製品の差別化**  
**高品位化に**  
**繋げる**

# AichiSR測定結果 (BL8S3・トライアル測定)

※2014年3月測定



# SPring-8 測定サンプル概要

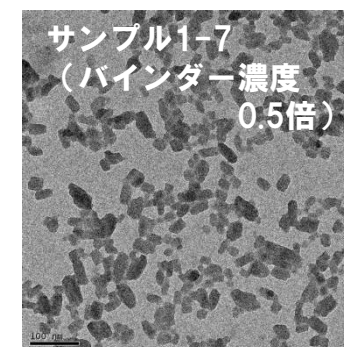
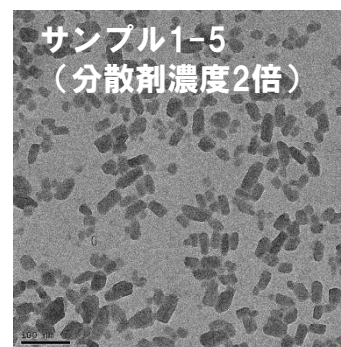
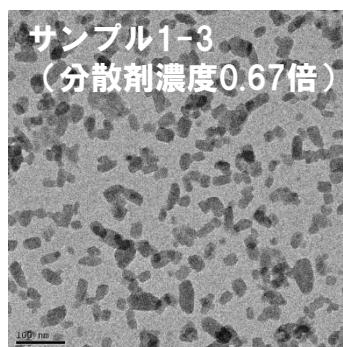
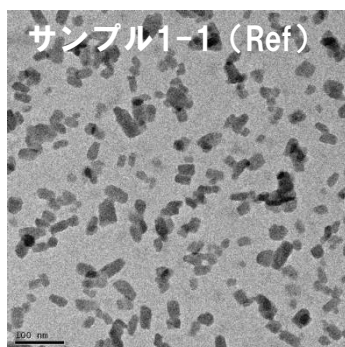
○ 分散剤及びバインダーの量を変更し、各材料の状態を観察する

サンプル	顔料	分散剤	バインダー
サンプル1-1 (Ref.)	青顔料	基準量	基準量
サンプル1-2	↓	0.83倍	↓
サンプル1-3	↓	0.67倍	↓
サンプル1-4	↓	1.33倍	↓
サンプル1-5	↓	2倍	↓
サンプル1-6	↓	基準量	2倍
サンプル1-7	↓	↓	0.5倍

## <物性測定>

- 粘度測定（振動式粘度計）
- TEM観察  
（溶媒で希釈し測定）
- 光学性能の測定（定法による）

## ☆TEM観察結果



## ・分散剤濃度依存性についての解析

サンプル	顔料	分散剤	バインダー
サンプル1-1 (Ref.)	青顔料	基準量	基準量
サンプル1-2	↓	0.83倍	↓
サンプル1-3	↓	0.67倍	↓
サンプル1-4	↓	1.33倍	↓
サンプル1-5	↓	2倍	↓

## ・バインダー濃度依存性についての解析

サンプル	顔料	分散剤	バインダー
サンプル1-1 (Ref.)	青顔料	基準量	基準量
サンプル1-6	↓	基準量	2倍
サンプル1-7	↓	↓	0.5倍

## 1. 分散剤の量を変更し、各材料の状態を観察する

サンプル	顔料	分散剤	バインダー
サンプル1-1 (Ref.)	青顔料	基準量	基準量
サンプル1-2	↓	0.83倍	↓
サンプル1-3	↓	0.67倍	↓
サンプル1-4	↓	1.33倍	↓
サンプル1-5	↓	2倍	↓

### ※ SPring-8 測定条件

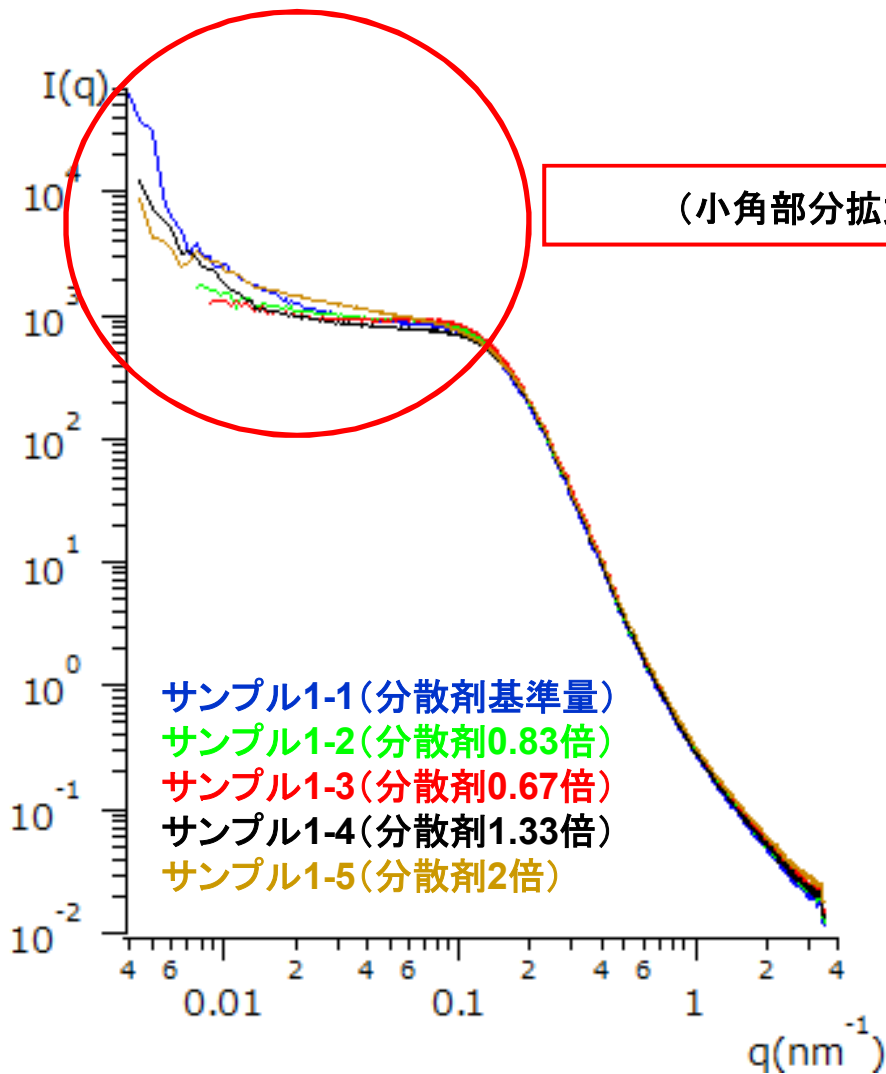
- ・BL19B2ライン使用
- ・X線エネルギー: 18KeV
- ・カメラ長  
SAXS → 3043mm  
USAXS → 41610mm
- ・1mmΦキャピラリー充填
- ・インク中顔料濃度 10%
- ・インク総固形分 16～20%  
(分散剤、バインダー量により変動)



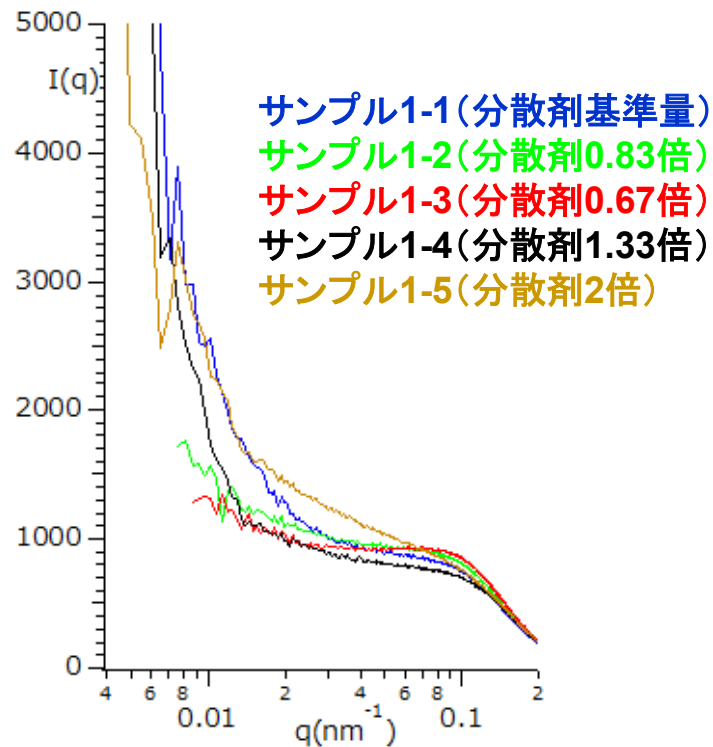
# 分散剤濃度依存性解析（サンプル1-1～1-5）

## ＜サンプルの散乱プロファイル観察＞

※ USAXSのプロファイルとSAXSのプロファイルを繋げたデータ



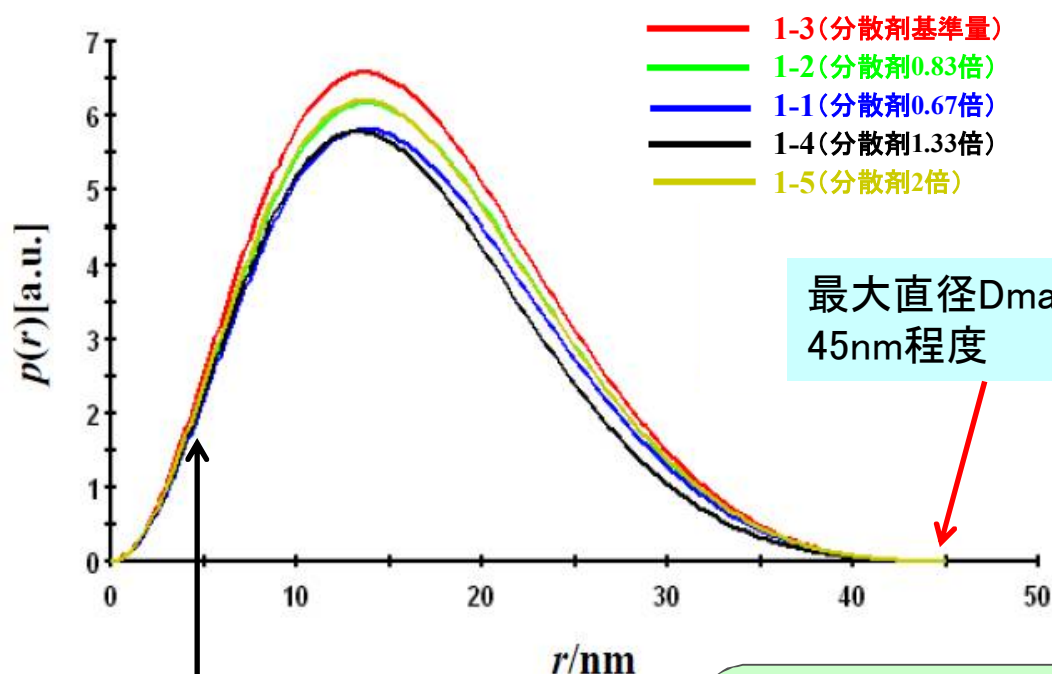
(小角部分拡大)



全てのサンプルで  
顔料が凝集傾向にある

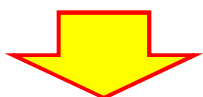
# 分散剤濃度依存性解析（サンプル1-1～1-5）

## ☆ 形状因子から計算した二体距離分布関数



$$P(q) = 4\pi \int_0^{D_{max}} p(r) \frac{\sin qr}{qr} dr$$

コア-シェル状態にある  
分散液に見られる  
ショルダーが見られていない



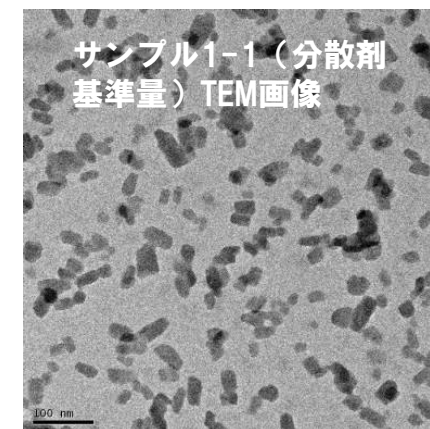
顔料と分散剤の界面ははっきりしていないのではないか

### <各材料の電子密度>

顔料: 約 $1.7e-05$  ( $\text{\AA}^{-2}$ )

分散剤、バインダー: 約 $1.0e-05$  ( $\text{\AA}^{-2}$ )  
(分散剤のほうが僅かに高い)

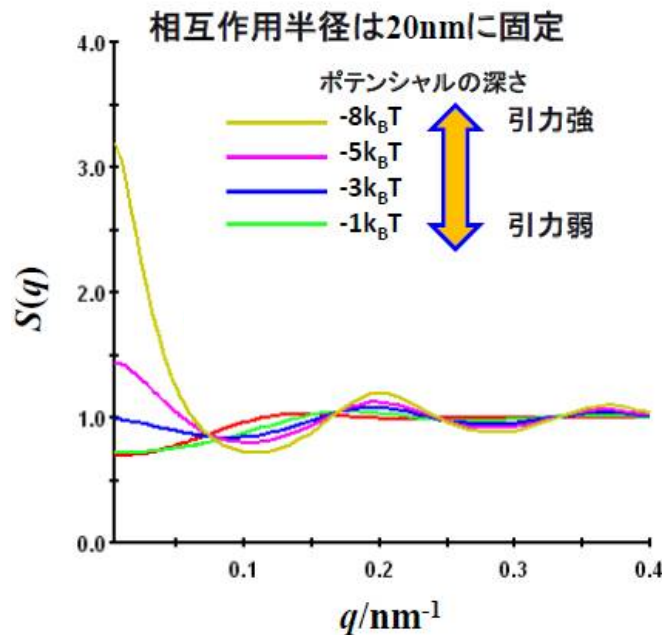
溶剤: 約 $0.6e-05$  ( $\text{\AA}^{-2}$ )



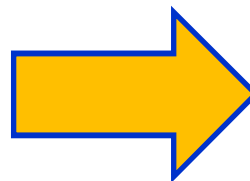
# サンプル1-1（分散剤基準量）を用いた構造因子解析検討DNP

## ☆ 井戸型ポテンシャルを用いた構造因子 $S(q)$ の計算

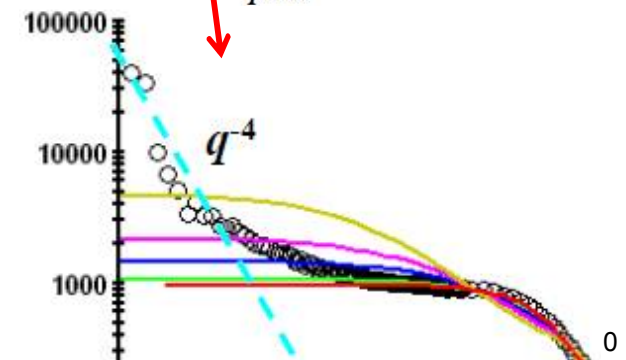
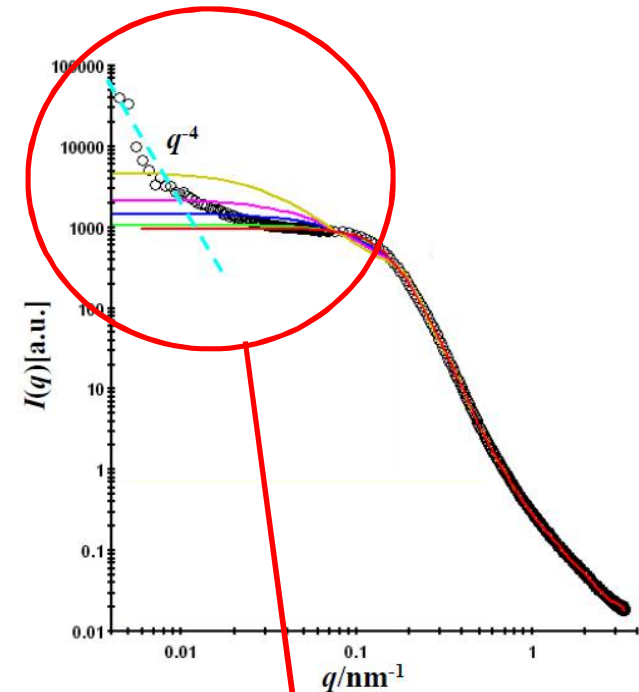
構造因子計算におけるポテンシャルの井戸の深さを種々変更し、サンプル1-1とのプロファイルフィッティングを試みた。



$$I(q) = nP(q)S(q)$$



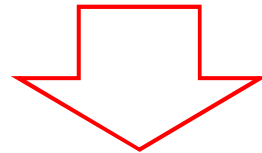
プロファイル  
フィッティング



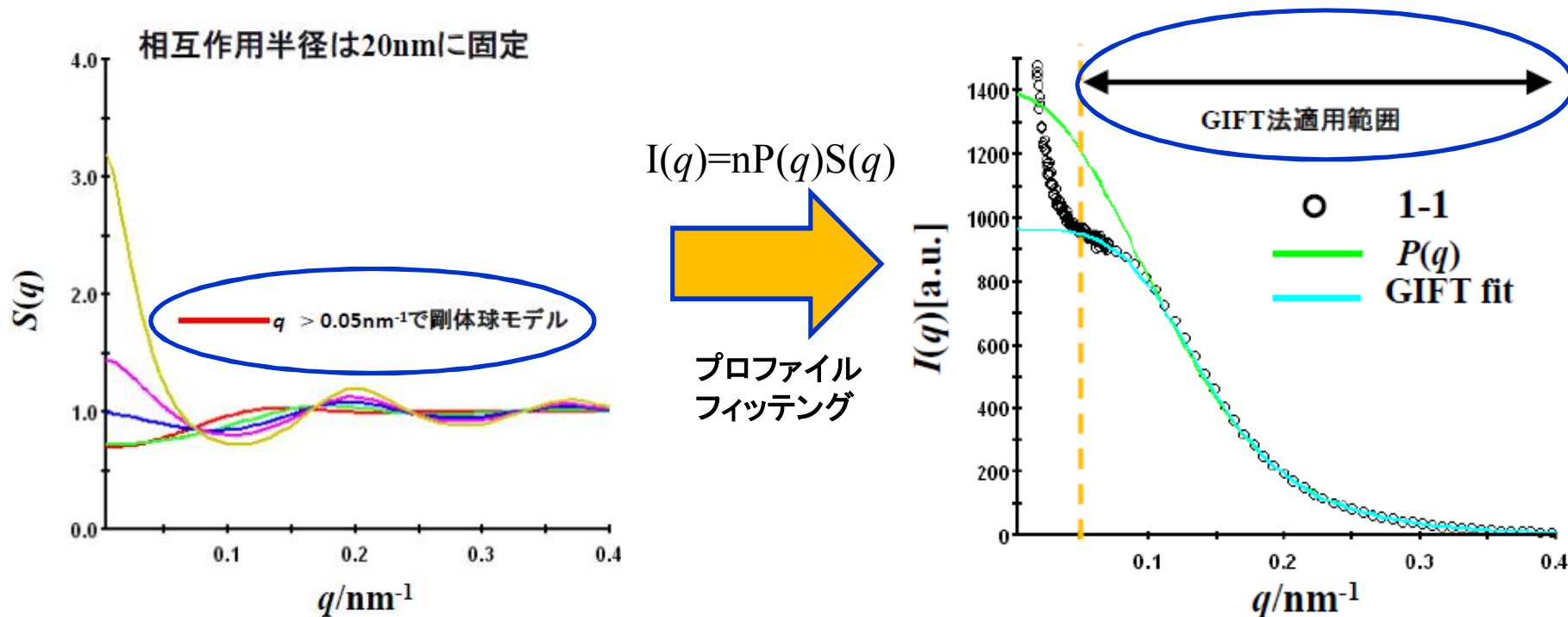
モデルのポテンシャルの井戸の深さを深くすると、シミュレートした散乱曲線は実際の系より遥かに High- $q$ 側で立ち上がる。したがって、系全体については、粒子間の短距離相互作用（粘着相互作用）のモデルで説明ができない。

# サンプル1-1（分散剤基準量）を用いた構造因子解析検討DNP

井戸型ポテンシャルを用いた構造因子 $S(q)$ の計算では、フィッティングできない

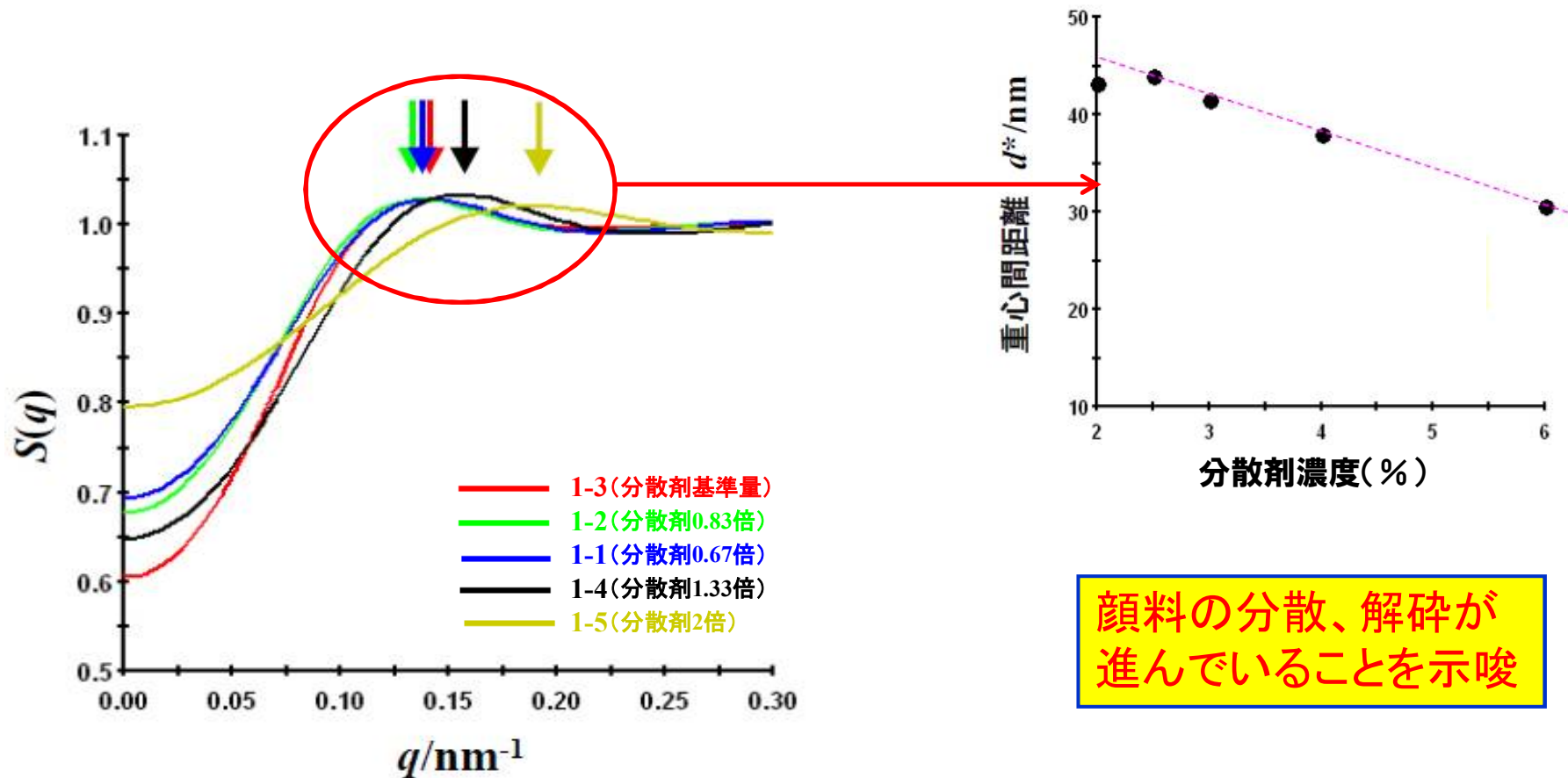


ただし、粒子の特徴が現れている $q = 0.1 \text{ nm}^{-1}$ 付近の解析を行うため、散乱強度の急激な上昇が見られる $0.05 \text{ nm}^{-1}$ 以下の部分を除いた、剛体球モデルを用いた構造因子計算を行い、各サンプルの解析を行った。



# 分散剤濃度依存性解析（サンプル1-1～1-5）

☆ 構造因子計算 ( $q=0.05\text{nm}^{-1}$ 以下の領域を除いて計算)



# バインダー濃度依存性解析（サンプル1-1,1-6,1-7）DNP

## 2. バインダーの量を変更し、各材料の状態を観察する

サンプル	顔料	分散剤	バインダー
サンプル1-1 (Ref.)	青顔料	基準量	基準量
サンプル1-6	↓	↓	2倍
サンプル1-7	↓	↓	0.5倍

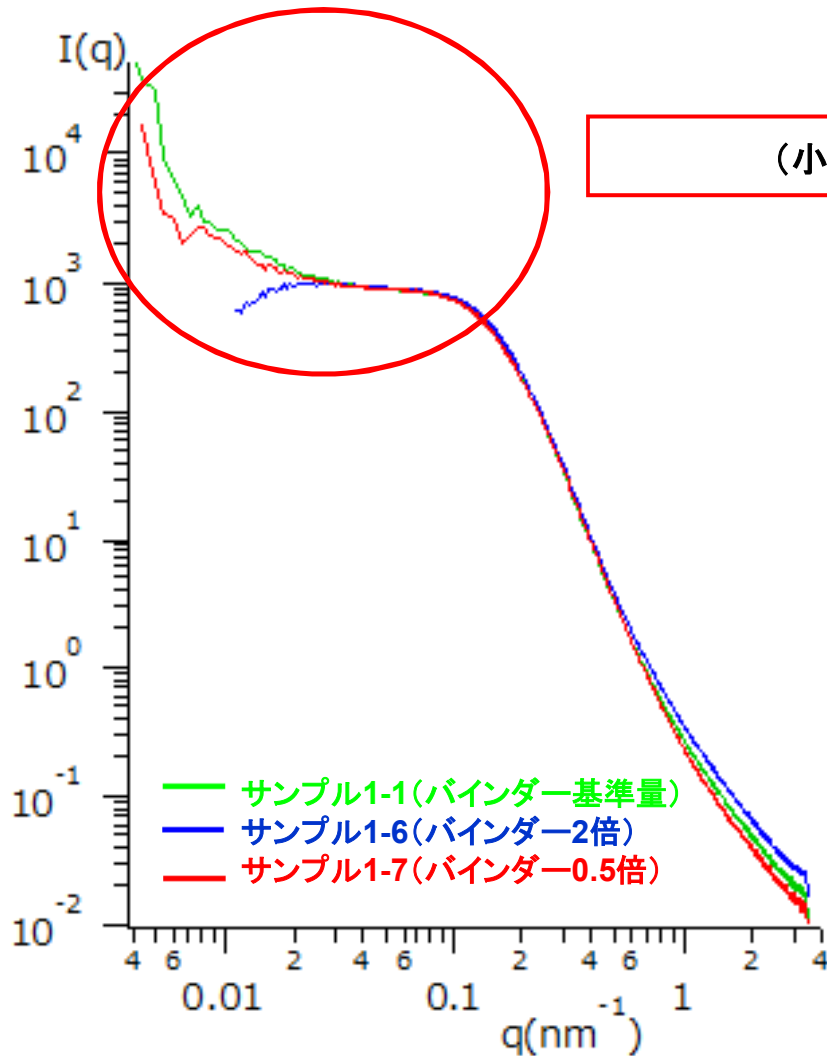
### ※ SPring-8 測定条件

- ・BL19B2ライン使用
- ・X線エネルギー: 18KeV
- ・カメラ長
  - SAXS → 3043mm
  - USAXS → 41610mm
- ・1mmΦキャピラリー充填
- ・インク中顔料濃度 10%
- ・インク総固形分 16~20%  
(分散剤、バインダー量により変動)

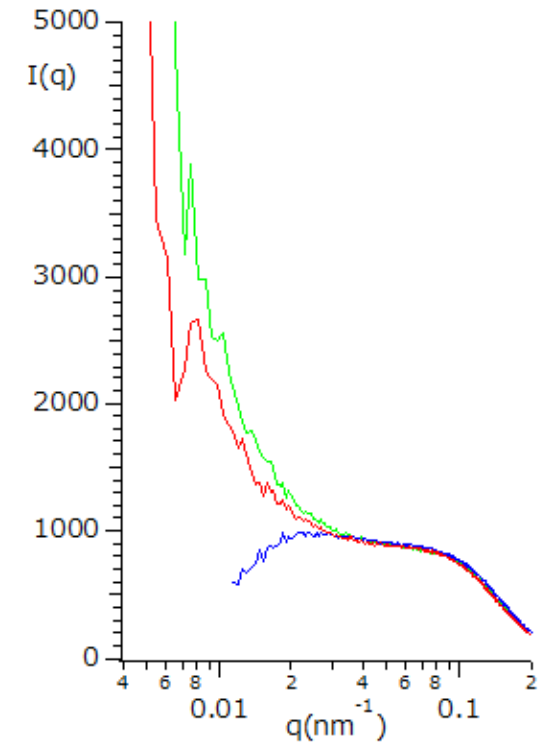
# バインダー濃度依存性解析 (サンプル1-1,1-6,1-7) **DNP**

## <サンプルの散乱プロファイル観察>

※ USAXSのプロファイルとSAXSのプロファイルを繋げたデータ



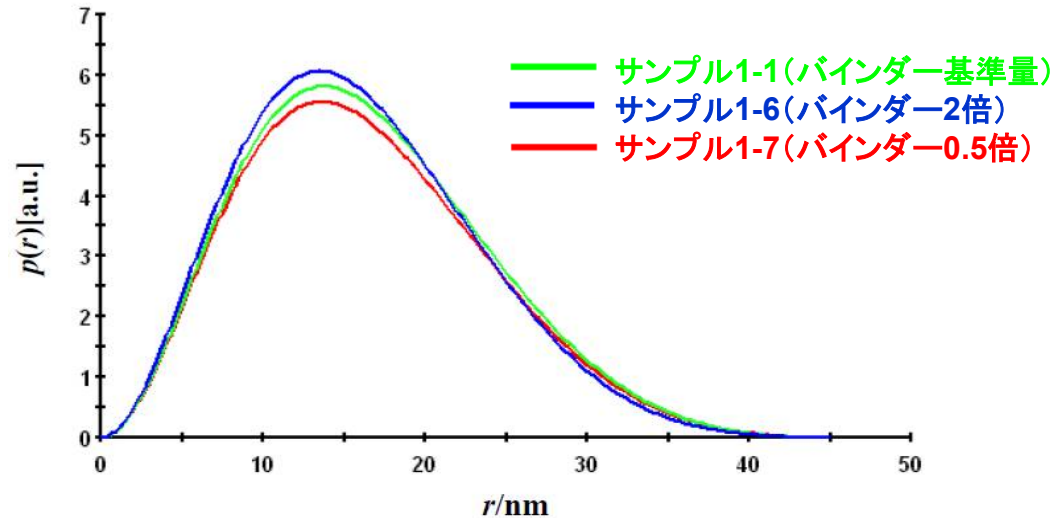
(小角部分拡大)



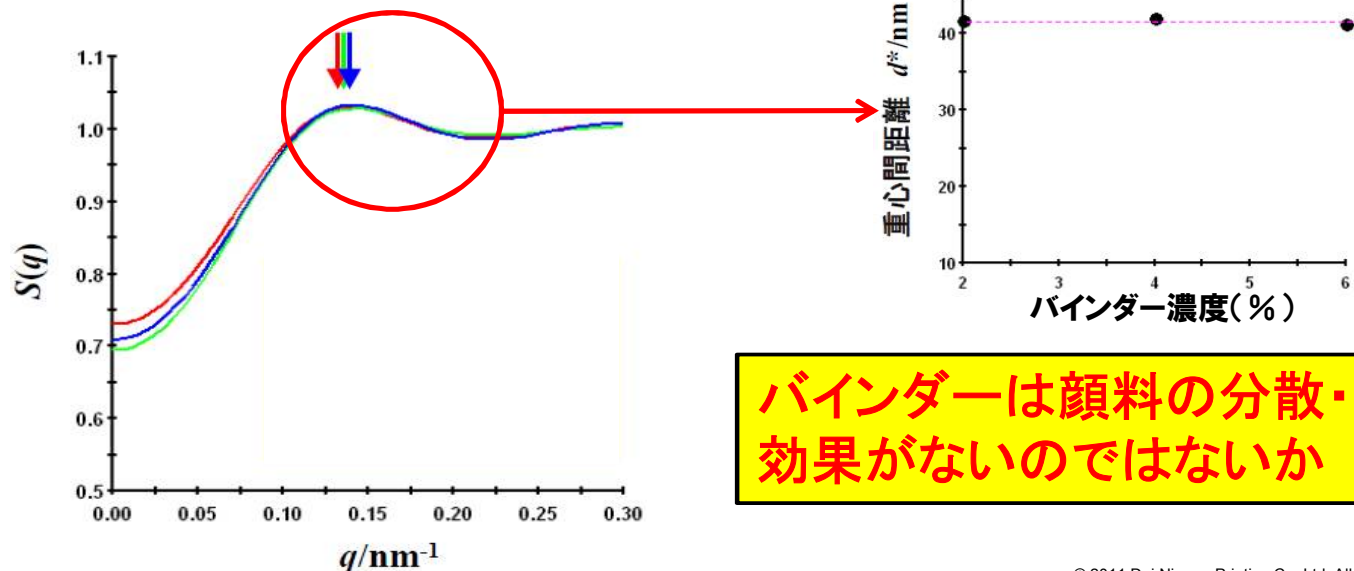
高濃度では、顔料の凝集が抑制されている可能性

# バインダー濃度依存性解析 (サンプル1-1,1-6,1-7) **DNP**

## ☆ 形状因子から計算した二体距離分布関数



## ☆ 構造因子計算 ( $q=0.05\text{nm}^{-1}$ 以下の領域を除いて計算)





## ○ 濃度依存性解析から予想される分散剤の働き

- ・分散剤濃度増加により、粒子間の重心間距離が減少  
→**顔料の分散・解砕に効果有り**
- ・いずれのサンプルも小角部の前方散乱が増大～顔料の凝集状態  
→分散安定性にはほぼ寄与していないと思われる

## ○ 濃度依存性解析から予想されるバインダーの働き

- ・バインダー量が多いサンプルでは小角部の前方散乱強度の増大が見られない  
→**粒子の液中の分散安定性に寄与していると思われる**
- ・バインダー濃度は、粒子間の重心間距離に影響を与えない  
→**顔料の分散・解砕には関わっていない**

※二体距離分布関数では、どちらの依存性解析においてもコア-シェル状態にある分散体に見られる近距離部のショルダーが見られないことから、**各材料の界面は明確でない可能性がある。**

## 《 謝辞 》

最後に、小角X線散乱の解析方法についてご指導頂きました、信州大学准教授 佐藤 高彰先生、また、あいちシンクロトロン光センター BL8S3ライン、SPring-8 BL19B2ラインでの測定で多大なるご協力を頂きました、八田 一郎氏、加藤 一徳氏、佐藤 眞直氏、渡辺 剛氏に対し、この場をお借りいたしまして厚く御礼申し上げます。

ご清聴ありがとうございました。