水性塗料用コア・シェル粒子の膨潤メカニズム

中村浩, 舘和幸

Swelling of Core-shell Type Carboxylated Acrylic Particle for Waterbased Coatings

Hiroshi Nakamura, Kazuyuki Tachi

要 旨

水性塗料にはシェルにカルボキシル基を含有するコア・シェル粒子が用いられている。このコア・シ ェル粒子の水分散液はアミン添加による粒子の膨潤に伴って粘度が上昇し,擬塑性流動を示すようにな る。このコア・シェル粒子の膨潤メカニズムを解明するために,コア・シェル粒子の水分散液を種々の 塩基で中和したときの粒子径を測定した。また,分散液中に低分子イオンを添加した場合,シェルの疎 水性が異なるコア・シェル粒子を用いた場合,および中和アミンの疎水性を変化させた場合についても 同様の検討を行った。その結果,コア・シェル粒子は,水分散液中で塩基の添加によってシェルのカル ボキシル基がイオン化し,そのカルボキシルイオン間の静電反発がシェルの疎水基とシェルやコア表面 に存在する疎水基との疎水結合に打ち勝つことによって膨潤することが明らかになった。この膨潤は, 分散液中の低分子イオンや2価の対イオンによって抑制される。また,シェルの疎水性を変化させた場 合やヒドロキシル基を含有しない疎水アミンで中和した場合,コア・シェル粒子やアミンの疎水基が関 与する疎水結合によって膨潤が影響を受ける。これらのことから,コア・シェル粒子の膨潤がシェルの カルボキシルイオン間の静電反発とシェルとシェル,コア,およびアミンとの疎水結合のバランスで決 まるといえる。

Abstract

Swelling of carboxylated core-shell particles was caused by the addition of amine. Rheological properties of concentrated aqueous dispersion of the particles drastically change as a result of the swelling.

Mechanism of the swelling of the particles has been studied by measuring the diameters of the particles in diluted aqueous dispersion neutralized by various bases. Particles with shell polymer different in hydrophobicity were prepared. Every particle contains carboxyl groups only in shell. Various dispersions with NaCl different in concentration were prepared. The diameters of the particles were determined by the dynamic light scattering method.

The diameter increases with the degree of dissociation of carboxyl group. On the other hand, it decreases with an increase in NaCl concentration, because Na⁺ and Cl⁻screen the electrostatic potential of carboxylate ions. These results indicate that the swelling of the particles is caused by electrostatic repulsion between carboxylate ions of shell polymer. The diameter decreases with an increase in the hydrophobicity of shell polymer, due to the increase in the hydrophobic attraction between hydrophobic groups of the particles. This means that the hydrophobic attraction suppresses the swelling of the particles.

It is concluded that the swelling of core-shell type carboxylated acrylic particles is dominated by electrostatic repulsion and hydrophobic attraction.

キーワード

研究報告

コア・シェル粒子,膨潤,擬塑性流動,動的光散乱法,カルボキシル基,静電相互作用, 疎水相互作用

70

1.まえがき

地球環境を保護するため,自動車の塗装工場から排 出される有機溶剤(Volatile Organic Compounds,以下, VOC)を低減する必要がある。VOCを低減するために は塗料の水性化が有効である。実際に,欧米では VOCの排出規制の強化に伴い,自動車上塗り塗装の 水性化が進められている^{1,2}。

自動車の上塗り塗装はスプレー塗装で行われてお り,良好な仕上がり品質を確保するために塗料の粘性 挙動が重要である。すなわち,良好な微粒化を得るた めに塗料の粘度はスプレー時には低く,塗着後にはた れを生じないレベルまで上昇している必要がある。従 来の溶剤型塗料の場合,スプレー時における有機溶剤 の蒸発量が多いので固形分濃度が大きく上昇する。そ の結果,粘度が大きく上昇し,塗着後にたれを生じな い。しかし,水性塗料の場合,水の蒸発速度が有機溶 剤に比べて非常に遅いのでスプレー時に固形分濃度が あまり上昇しない。そのため,水性塗料は多くの場合, 擬塑性流動を示すように設計されている。擬塑性流動 を示す塗料は,スプレー時の高せん断速度(10⁴~ 10⁵s⁻¹)³⁾下では低粘度に,塗着後の低せん断速度 (10⁻²~10⁻¹s⁻¹)⁴)下では高粘度になる。擬塑性流動を 示す代表的な塗料には,基体樹脂として,架橋させた ポリマー粒子のコアとカルボキシル基(COOH)を含 有する直鎖状のポリマーのシェルとからなる2層構造 の粒子(Fig. 1,以下,コア・シェル粒子)が用いら れ,アミンが添加されているいの。カルボキシル基を 含有するポリマー粒子にアミンのような塩基を添加し た場合,粒子が膨潤(粒子径が増大)すること^{7,8)}が 知られているので,水性塗料の擬塑性発現にはコア・



Fig. 1 Core-shell particle.

シェル粒子の膨潤が大きく関与していると考えられる。 本報告では,水性塗料用コア・シェル粒子の膨潤を 支配するメカニズムを明らかにした。

2.実験

2.1 コア・シェル粒子

実験には2ステップのエマルション重合で合成され たコア・シェル型アクリル共重体粒子を用いた。仕込 みモノマーのコア/シェル重量比は100/29.5である。コ アは架橋ポリマー粒子で,シェルはコアと化学的に結 合(グラフト)している直鎖状のポリマーである。シ ェルは,Table 1に示すようにメタクリル酸(MAA), アクリル酸-2-ヒドロキシエチル(HEA),アクリル 酸-n-プチル(n-BA),メタクリル酸メチル(MMA)の 4種類のモノマーからなる。コア・シェル粒子の酸価 (粒子1gを中和するのに必要なKOHのmg数)は25.4 で,酸であるカルボキシル基はすべてシェルに含まれ る。以下,Table 1に示した組成のシェルを有するコ ア・シェル粒子を標準組成のコア・シェル粒子と呼ぶ。

さらに,シェルのn-BA/MMA重量比を標準組成の 61/39から,45/55,75/25,90/10と変化させた3種類の コア・シェル粒子を用いた。これらのコア・シェル粒 子では酸価をいずれも標準組成のコア・シェル粒子と 同じ25.4にした。

2.2 コア・シェル粒子分散液の粘度測定

標準組成のコア・シェル粒子の水分散液をアミンで 中和したときのせん断速度と粘度の関係を求めた。分 散液の粒子濃度は20wt%に調製した。アミンには実際 に水性塗料で用いられる2-ジメチルアミノエタノール (DMAE)を用い、分散液中のコア・シェル粒子のカ ルボキシル基を0,30,60,80,100%中和した。粘度 は回転二重円筒型粘度計(レオメトリックス社製フル ードスペクトロメータRFS II)を用い、せん断速度10⁻¹~ 10³s⁻¹の範囲で測定した。測定温度は25.0±0.1 とした。

 Table 1
 Monomer composition of shell.

Monomer content (wt%)	
MAA	17.3
HEA	20.1
n-BA	38.2
MMA	24.4

2.3 コア・シェル粒子の粒子径測定

標準組成のコア・シェル粒子の水分散液を種々の塩 基で中和したときの分散液の水素イオン濃度(以下, pH)と粒子径を測定した。さらに分散液のpHからカ ルボキシル基の解離度を求めた。分散液の粒子濃度は 0.1wt%に調製した。塩基には1価の無機塩基のNaOH, NH₄OH, 2価の無機塩基のMg(OH)₂, Ca(OH)₂, ヒド ロキシル基(OH)を含有するアミン(以下,親水性ア ミン)のDMAE, 2-メチルアミノエタノール(MAE), 3-ジエチルアミノ-1-プロパノール (DEAP), ヒドロ キシル基を含有しないアミン(以下,疎水性アミン) のトリエチルアミン(TEA),トリ-n-プロピルアミン (TPA),トリ-n-ブチルアミン(TBA)を用いた。中和 率は0~100%の範囲で変化させた。粒子径は動的光散 乱装置(大塚電子製電気泳動光散乱光度計ELS-800) で測定した。pHは,堀場製作所製pHメータD-13で測 定した。カルボキシル基の解離度は以下の方法で求め た。

カルボキシル基(R-COOH)を塩基(M-OH)で中和す る場合,解離平衡は次式で表される。

R-COOH + M-OH R-COO⁻ + M⁺ + H₂O ここで,カルボキシル基の解離平衡のみに着目すると, 解離定数および解離度は中和塩基の種類によらずそれ ぞれ式(1),(2)で表される。

$$Ka = [RCOO^{-}][H^{+}] / [RCOOH]$$
(1)

 $\alpha = [\text{RCOO}^-] / ([\text{RCOO}^-] + [\text{RCOOH}])$ (2)

Ka : 解離定数(pKa = - logKa)

α :解離度

[RCOO⁻]:カルボキシルイオン濃度

[RCOOH]:カルボキシル基濃度

式(1)と式(2)から式(3)が得られる。

$$\alpha = \operatorname{Ka} / (\operatorname{Ka} - 10^{-\mathrm{pri}}) \tag{3}$$

従って,解離度はpHと解離定数を式(3)に代入するこ とで求められる。解離定数は,式(3)を変形した式(4) で解離度が0.5のときにpKa = pHとなることから求め られる。

$$pKa = pH - log(\alpha / (1 - \alpha))$$
(4)

カルボキシル基を強塩基で中和した場合,強塩基は水 溶液中で完全に解離するので中和率は解離度に等しく なると考えてよい。そこで,コア・シェル粒子分散液 をNaOHで中和滴定したときの中和率50%(解離度0.5) のときのpHから解離定数を求めた。中和滴定は,京 都電子製電位差自動滴定装置AT-310Jで行った。測定 温度はいずれも25.0±0.1 とした。

また,標準組成のコア・シェル粒子の水分散液を NaOHで中和してから,NaClを添加した場合の解離度 と粒子径の関係を求めた。中和率は0~100%の範囲で 変化させた。NaCl濃度は分散液中のカルボキシル基 濃度(4.53×10⁻⁴mol/l)よりも高い10⁻³,10⁻², 10⁻¹mol/lになるように調製した。

また,シェルのn-BA/MMA重量比が異なるコア・シ ェル粒子をDMAEで中和した場合の解離度と粒子径の 関係を求めた。中和率は0~100%の範囲で変化させた。

3. 結果および考察

3.1 コア・シェル粒子分散液の粘性挙動と粒子 の膨潤

Fig. 2に,標準組成のコア・シェル粒子の水分散液 について,DMAEによる中和率を0,30,60,80, 100%と変化させた場合のせん断速度と粘度の関係を 示す。中和率が上昇するのに伴って粘度が上昇する。 また,分散液は,中和率が30%以下の場合,せん断速 度が変化しても粘度が変化しない,いわゆるニュート ン流動を示す。中和率が60%の場合,せん断速度が 5×10¹s⁻¹以上の領域で擬塑性流動を示し,さらに,中 和率80%ではせん断速度が2×10⁰s⁻¹以上の領域で擬塑 性流動を示すようになる。そして中和率が100%の場



Fig. 2 Effects of neutralization by DMAE on viscosity of core-shell particle dispersion.

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 30 No. 2 (1995.6)

合,測定した全せん断測度領域で擬塑性流動を示すようになる。このように,コア・シェル粒子分散液は, DMAEで中和することによって擬塑性を発現し,中和 率が増加するのに伴って擬塑性を示す領域が広くなる。

Fig. 3に,標準組成のコア・シェル粒子の水分散液 をDMAEで中和したときの中和率と粒子径の関係を示 す。コア・シェル粒子の径は,中和率が0のときには 約105nmで,中和率が増加するのに伴って増大し,中 和率が100%では約185nmになる。動的光散乱法から は流体力学的な粒子径が求められること,およびコア 粒子のみの水分散液にDMAEを同じ量添加した場合に は粒子径が変化しないことから,中和率の上昇に伴い シェルが水を含むことで粒子が膨潤したものと考えら れる。従って、この粒子径増加(以下、膨潤)に伴っ て,分散液中の粒子の体積分率が増加する。これまで に,コロイド粒子分散液では粒子の体積分率の上昇に 伴って,粘度が上昇すること⁹⁾,および擬塑性が発現 すること10,11)が報告されている。コア・シェル粒子 もコロイド粒子の一種と考えられるので, DMAEの添 加によってコア・シェル粒子のシェルが膨潤し,その 体積分率が増加することによって分散液の粘性挙動が 変化すると考えられる。

3.2 コア・シェル粒子の膨潤

3.2.1 膨潤に及ぼすイオンの影響

Fig. 4に,標準組成のコア・シェル粒子の水分散液 を強塩基のNaOHおよび弱塩基のNH₄OHで中和したと きの中和率と粒子径の関係を示す。いずれの塩基の場



Fig. 3 Effects of neutralization by DMAE on diameter of core-shell particle.

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 30 No. 2 (1995.6)

合も、中和率が増加するのに伴って粒子径が増加する。 塩基で中和することによってカルボキシル基が解離 (イオン化)することから、粒子の膨潤がカルボキシ ルイオンに影響されていると考えられる。同じ中和率 で粒子径を比較した場合、NaOHで中和した場合の方 がNH4OHの場合よりも粒子径が大きい。これには、 NaOHの解離定数がNH4OHの解離定数よりも大きいこ と、すなわちNaOHで中和した分散液のpHがNH4OH の場合よりも高くなることが関与していると考えられ る。そこで、粒子径を分散液のpHで整理した結果をFig.5



Fig. 4 Effects of neutralization by NaOH and NH₄OH on particle diameter.



Fig. 5 Relationship between particle diameter and pH of dispersition.

に示す。いずれの塩基の場合もpHの上昇に伴って粒 子径が増加し, pHと粒子径の関係は1本の曲線で表さ れる。カルボキシル基がイオン化することによって水 溶化(水和)すること,およびカルボキシルイオンの 量が分散液のpH上昇に伴って増加することを考慮す ると、上記の結果は、シェルの膨潤が水和したカルボ キシルイオンの量に支配されていることを示唆してい る。このことから,コア・シェル粒子の径をカルボキ シルイオンの量で整理するのが本質的であると考えら れる。本報で用いたコア・シェル粒子は酸価が一定で あるので,カルボキシルイオンの量は解離度に比例す る。そこで、以下では粒子径を解離度で整理する。 Fig. 6に,上記分散液の解離度と粒子径の関係を示す。 粒子径は解離度の上昇に伴って増加し,その関係は直 線的である。すなわち,粒子径はシェルのカルボキシ ルイオンの量に比例して増加することになる。

Fig. 7に,水分散液中のNaCl濃度が10⁻³,10⁻²,10⁻¹ mol/1のときの標準組成のコア・シェル粒子の解離度 と粒子径の関係を示す。いずれのNaCl濃度において も,解離度が増加するのに伴って粒子径は増加する。 同じ解離度で比較した場合,NaCl濃度が上昇するの に伴って粒子径は減少する。シェルの膨潤に低分子イ オンが及ぼすこのような影響は,Debye-Hückel近似の もとで定義されるDebyeの遮蔽長^{11,12)}で説明できる。 Debyeの遮蔽長 κ⁻¹は,イオンの静電ポテンシャルが 1/eにまで減少する距離を表し,静電的な相互作用が 及ぶ距離を表す1つのパラメータで,式(5)で表される。

$$\kappa^{-1} = \left[(4\pi e^{2}/\varepsilon kT) \sum_{i} niZi^{2} \right]^{-\frac{1}{2}}$$

e:電気素量
 $\varepsilon:誘電率$
(5)

k:ボルツマン定数

n:イオン濃度

Z:イオン価数

式(5)から,低分子イオンであるNa⁺およびCI⁻濃度, すなわちNaClの濃度が上昇するのに伴ってカルボキ シルイオンのκ⁻¹は減少するといえる。このことは, NaClの濃度が上昇するのに伴ってカルボキシルイオ ンの静電ポテンシャルが遮蔽される,すなわち低分子 イオンがカルボキシルイオン間の静電反発を弱める効 果が大きくなることを意味する。このために膨潤が抑 制されると考えられる。

このように低分子イオンの濃度が上昇するのに伴っ て膨潤が抑制されることから,シェルの膨潤はカルボ キシルイオン間の静電反発に支配されているといえる。

Fig. 8に,標準組成のコア・シェル粒子の水分散液 をMg(OH)2およびCa(OH)2で中和したときの解離度と 粒子径の関係を示す。2価の無機塩基の場合,いずれ も1価の無機塩基の場合とは異なり,解離度が上昇し ても粒子径はほとんど増加しない。これは,カルボキ シルイオンの対イオンのMg²⁺,Ca²⁺が2価であるため に2つのカルボキシルイオン間を架橋(対イオン架橋¹⁴⁾)





Fig. 6 Dependence of particle diameter on degree of dissociation of carboxyl groups.

Fig. 7 Effects of NaCl concentration on particle diameter.

することによると考えられる。このことは,対イオン がカルボキシルイオンの近傍で動きが束縛された状態 にある(対イオン結合¹⁵⁾している)ことを示唆して いる。低分子電解質の場合,水溶液中ではイオン化し た陽イオンと陰イオンが比較的均一に存在すると考え られることから,対イオン結合はシェルのような高分 子電解質に特徴的であると同時に,このことは膨潤に 対して対イオンの影響も考慮すべきであることを意味 している。

以上の結果から,コア・シェル粒子のシェルの膨潤 はカルボキシルイオン間の静電反発に支配されている といえる。従って,分散液中の低分子イオン濃度が上 昇する場合,カルボキシルイオン間の静電反発を弱め る効果が大きくなるので,膨潤が抑制される。また, カルボキシルイオンと結合した対イオンが2価である 場合,2つのカルボキシルイオン間を対イオン架橋す るので膨潤が抑制される。

3.2.2 膨潤に及ぼす疎水基の影響

Fig. 9に,シェルのn-BA/MMA比が異なるコア・シ ェル粒子の水分散液をNaOHで中和したときの粒子径 を解離度で整理して示す。同じ解離度で比較した場合, n-BA/MMA比が増加するのに伴って粒子径は減少す る。n-BAの方がMMAよりもアルキル基(CH₂)数が 多いので,n-BA/MMA比が増加するのに伴ってシェル の疎水性が増加する。水分散液中で疎水基同志には強 い凝集力が作用する。また,水分子はその強い双極子 モーメントによって液体状態においてもクラスター状





豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 30 No. 2 (1995.6)

の高次構造を形成している¹⁵⁾ので,水分散液中の疎 水基には,水分子が形成する高次構造から排除される 力(疎水性水和力)が作用すると考えられている¹⁷⁾。 すなわち,水分散液中で疎水基同志は,分子間の凝集 力と疎水性水和力とから結合(疎水結合)すると考え られる。従って,上記の結果はシェルの疎水基とシェ ルやコア表面に存在する疎水基との間で形成される疎 水結合が増加することに起因するものと理解される。

Fig. 10に,標準組成のコア・シェル粒子の水分散液 を親水性アミンのMAE,DMAE,DEAPで中和したと



Fig. 9 Effects of hydrophobisity of shell polymer on particle diameter.



Fig. 10 Effects of hydrophobisity of amine containing hydroxyl group on particle diameter.

きの粒子径を解離度で整理して示す。いずれのアミン を用いた場合も,解離度と粒子径の関係は1本の直線 で表され,その直線はNaOHの場合と一致する。MAE <DMAE<DEAPの順に疎水基であるアルキル基数が増 加し,疎水性が増加するが,膨潤への影響はほとんど ない。

Fig. 11に,標準組成のコア・シェル粒子の水分散液 を疎水性アミンのTEA, TPA, TBAで中和したときの 粒子径を解離度で整理して示す。解離度が約0.3未満 ではTEA<TPA<TBAの順に粒子径が増加する。これに 対して,解離度が約0.3以上ではTEA>TPA>TBAの順 に粒子径が減少する。TEA<TPA<TBAの順にアルキル 基数が増加し,疎水性が増加することから,これらの アミンではアミンの疎水基とコア・シェル粒子の疎水 基との相互作用が関与していると考えられる。この点 についてさらに以下に説明する。分散液中では疎水性 の高いアミンほど,疎水性のコア表面近傍に局在化し やすいためにシェルのカルボキシル基そのものの解離 度が分散液のpHから求めた解離度より大きくなり, 分散液のpHから求めた解離度が同じであっても粒子 径が大きく観察されると考えられる (Fig. 12a)。しか し,同時に疎水性の高いアミンほど,カルボキシルイ オンと対イオン結合したアミンイオンの疎水基がシェ ルやコア表面の疎水基と疎水結合しやすい(Fig. 13) ために膨潤が抑制される (Fig. 12b)。これらの2つの 効果により,上記のような結果が得られたものと考え られる。このアミンイオンの疎水基が関与する疎水結



Fig. 11 Effects of hydrophobisity of hydroxyl groupfree amine on particle diameter.



Degree of dissociation

- Fig. 12 Schematic illustration of hydrophobic effects of hydroxyl group-free amine on particle diameter.
 - a : Effect of localized amine on core-shell particle
 - b : Effect of hydrophobic bond between amine and core-shell particle



Fig. 13 Schematic illustration of hydrophobic effect of hydroxyl group-free amine on swelling of core-shell particle.

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 30 No. 2 (1995.6)

合は,親水性アミンの場合にも存在すると考えられる が,親水性アミンはヒドロキシル基を含有するため水 和しやすく,シェルおよびコア表面近傍に局在化しに くいために膨潤を抑制する効果として現れなかったも のと考えられる。この局在化しにくいことは,疎水性 アミンが水に非常に溶解しにくいのに対して,親水性 アミンは水に無限に溶解することからも裏付けられる。

以上の結果から,カルボキシルイオン間の静電反発 によるシェルの膨潤は,シェルの疎水基とシェルおよ びコアの疎水基との疎水結合によって抑制されること が明らかになった。さらに中和塩基として疎水性アミ ンを用いた場合,カルボキシルイオンと対イオン結合 したアミンの疎水基とシェルおよびコア表面の疎水基 との間の疎水結合によっても膨潤が影響されることが 明らかになった。

3.3 コア・シェル粒子の膨潤支配メカニズム

コア・シェル粒子は,水分散液中で塩基の添加によ ってシェルのカルボキシル基がイオン化し,シェルが 広がることによって膨潤する。このシェルの膨潤は、 Fig. 14に示すように,カルボキシルイオン間の静電反 発がシェルの疎水基とシェルやコア表面に存在する疎 水基との疎水結合に打ち勝つことによっておこる。こ の膨潤は,分散液中の低分子イオン濃度が上昇する場 合,カルボキシルイオン間の静電反発を弱める効果が 大きくなるので抑制される。また,対イオンが2価で ある場合,2つのカルボキシルイオン間を対イオン架 橋するので膨潤が抑制される。一方,シェルの疎水性 が増加した場合,シェルの疎水基とシェルやコア表面 に存在する疎水基との疎水結合が増加するので膨潤が 抑制され、ヒドロキシル基を含有しない疎水アミンで 中和した場合,アミンの疎水基とシェルおよびコア表 面の疎水基との間の疎水結合によって,膨潤が影響さ れる。

4.まとめ

水性塗料用のコア・シェル粒子水分散液は,アミン 添加によってコア・シェル粒子が膨潤するのに伴って 粘度が上昇し,擬塑性流動を示すようになる。そこで, コア・シェル粒子の膨潤を支配するメカニズムを検討 した。その結果,コア・シェル粒子は,水分散液中で 塩基の添加によってシェルのカルボキシル基がイオン 化し,そのカルボキシルイオン間の静電反発がシェル の疎水基とシェルやコア表面に存在する疎水基との疎 水結合に打ち勝つことによって膨潤することが明らか になった。この膨潤は,分散液中の低分子イオンによ る静電ポテンシャルの遮蔽効果や2価の対イオンによ る対イオン架橋によって抑制される。また,シェルの 疎水性が増加した場合,シェルの疎水基とシェルやコ ア表面に存在する疎水基との疎水結合が増加するので 膨潤が抑制され,ヒドロキシル基を含有しない疎水ア ミンで中和した場合,アミンの疎水基とシェルおよび コア表面の疎水基との間の疎水結合によって,膨潤が 影響される。これらのことから,コア・シェル粒子の 膨潤がシェルのカルボキシルイオン間の静電反発とシ ェルとシェル,コア,およびアミンとの疎水結合のバ ランスで決まるといえる。

謝辞

本研究をすすめるにあたり多大のご協力をいただき ました,関西ペイント(株)技術研究所の高谷康夫氏に 深謝いたします。



Fig. 14 Schematic illustration of swelling mechanism

of core-shell particle.

参考文献

- Rosenberger, M. E. : SAE Tech. Pap. Ser. No.930048, (1993), 10p.
- 2) 中道敏彦: 熱硬化性樹脂, 14(1993), 16
- Van Beelen, D. C. and Metzger, C. W. : Proc. 15th Int. Conf. in Org. Coat. Sci. and Technol., (1989), 39
- 4) Vachlas, Z. : J. Oil Color Chem. Assoc., 77(1989), 139
- 5) 舘和幸,奥田匠昭:第42回レオロジー討論会講演要旨 集,(1992),156
- 6) 梶内俊夫,薄井洋基:分散系レオロジーと分散化技術, (1991), 207,信光社サイテック
- Ford, T. R., Morfesis, A. A. and Rowell, R. L. : J. Colloid Interface Sci., 105(1985), 516
- Egusa, S. and Makuuchi, K. : J. Colloid Interface Sci., 79(1981), 350
- 9) 講座・レオロジー,日本レオロジー学会編,(1992),149, 高分子刊行会
- Goodwin, J. W. and Hughes, R. W. : Adv. Colloid Interface Sci., 42(1992), 303
- Jones, D. A. R., Leary, B. and Boger, D. V. : J. Colloid Interface Sci., 147(1991), 479
- 12) Mirrer, M. L. : The Struct. of Polym., (1966), 580, Reinhold Publishing Corp.
- 13) 中島章夫,細野正夫:高分子の分子物性(下),(1969),
 541,化学同人

- Satoh, M., Kawashima, T. and Komiyama, J. : Polymer, 32(1991),892
- 15) 高分子化学の基礎,高分子学会編,(1978),95,東京化学同人
- 16) 大瀧仁志: 溶液の化学, (1987), 11, 大日本図書
- Israelachvili, J. N. (近藤保, 大島広行共訳): 分子間力と 表面力, (1991), 103, マグロウヒル出版

著者紹介



生年:1962年。 所属:有機合成・塗料研究室。 分野:水性塗料のレオロジー,コロイド 分散系のレオロジー。 学会等:高分子学会,日本レオロジー学 会,日本化学会コロイドおよび界 面化学部会会員。

Hiroshi Nakamura



和幸 Kazuyuki Tachi
 生年:1949年。
 所属:有機合成・塗料研究室。
 分野:塗料・塗装。
 学会等:高分子学会,日本レオロジー学会,色材協会会員。
 1986年色材協会論文賞受賞。