

## 連載（I）

セラミックスコンサルタント

永田 公一

連絡先 knagata0429@yahoo.co.jp

### 序

早いもので京セラを退職してから1年以上経った。ニューセラ懇話会とのお付き合いは2008年2月29日に行われたセミナー「セラミックス作製プロセスの真髄／スーパープロセステクノロジー ―粉砕、塗布、積層、焼成―」で冒頭の講演をしたことに始まる（テーマ名：ファインセラミックスの成形技術）。その後約2年間企画委員等を担当し、和田会長を始めとしたアットホームな雰囲気仕事をさせていただいたことを懐かしく思い出す。

在職中は主にファインセラミックスの成形プロセスの研究開発に従事した。サスペンション（スラリー）を用いたテープ成形、鑄込み成形、坏土を用いた押し出し成形、コンパウンドを用いた射出成型、そして顆粒を用いた金型プレス成形、静水圧加圧成形、粉末圧延成形等である。全ての成形プロセスに携わることができたのは大変貴重な経験であり財産となっている。成形を通して多くのファインセラミックス製品と関わり、ファインセラミックスの過去、現在、未来を考えることができた。その中でも非水系、水系、無溶剤（粉末圧延）のテープ成形については多くの時間と情熱を注いだ。

この連載では話をサスペンション（スラリー、懸濁液）、テープ（グリーンシート）に絞った。セラミックスのプロセス技術に関わる方で経験の浅い方、もう一度基本を勉強したい人を念頭に置いて書いていく。なお内容は今まで発表した論文を基に関連の文献をできるだけ多く載せた。まずは大学時代に高分子合成をやっていたこと、入社後セラミックサスペンション、テープの開発に取り組んだ経緯を簡単に述べる。

大学では理学部で開環重合の研究をした。原料からモノマーを作る工程が10位あり、修士課程の殆どの時間を合成に割いた。重合後液体クロマトグラフィーで分取する作業を何回も繰り返して2日間徹夜状態でやった。これが修論作成の3ヶ月前で、本当に論文に纏めることができるのか焦ったことを思い出す。このような学生生活をバタバタと過ごした後、縁があって1976年に京セラに入社した。

最初の配属先は鹿児島で、担当はテープの製造技術だった。現場を見た瞬間にサスペンション作製には大量のバインダー（高分子）が使われていること、テープや積層体中のバインダーを完璧に脱脂した状態で焼成し、セラミックの焼結に影響を与えてはいけないことが分かった。大学時代高分子を専攻したものとして、高分子の役割に何ともやるせない思いをしたと同時にこれは他社からは窺い知れないノウハウだと感じた。配属後すぐに上司からは次の1点がやって欲しい仕事で、それも早くやってくれと言われた。それは、「テープ中のセラミックの充填率を制御するためのサスペンションの分散方法の開発」だった。焼成後の収縮率とテープ中のセラミックの充填率とに相関があることから、テープの前駆体であるサスペンションの段階での制御が強く望まれていた。ちなみに焼成後の収縮率はキャスト方向、

垂直方向、厚み方向で異なり、それぞれある目標値と管理幅が設定されている。

セラミックスやサスペンションは全く未知の分野でまた教えてくれる先輩もなく、参考となる本もなかった。当時はパソコンやインターネット等なく、地方での情報入手は困難だった。どうすればいいのか悶々としていた時、社外の知人から当時記憶媒体として主流だった磁気テープ（フェライト）に関する文献<sup>1)</sup>を入手することができた。神戸大学の松本先生の論文である。論文の参考文献や関連の文献を手に入れ、また上阪の折に参考となる本を買って分散の基本や理論を勉強した。東京理科大の小石先生、北原先生<sup>2,3)</sup>、京都工芸繊維大学の荒川先生<sup>4)</sup>の文献は役に立った。ようやくサスペンションの分散理論がおぼろげながら分かった時点で、課題解決のための仮説を立て実験を始めた。ポットを使つての調合、サスペンション作製、テープ成形、テープの特性評価、焼成、磁器評価のサイクルである。結果を考察し、また次の仮説を立てて実験すること、今で言う PDCA を繰り返した。これを全部自分でやることで、ものを観る目が養われたと思う。実験 No. が 100 を超える頃から解決の手法が見えてきた。実験のスケールをポットから中量プラント、そして本プラントへと移し、実験を重ねた。この際に同じ調合内容でもスケールやせん断、温度、時間でサスペンションは同じものにならないことを経験した。課題は1年も経たない内に何とか解決した。製造技術の立場では仕様が出来て再現性も確認され歩留りも高いという結果で十分である。しかし分析手法を駆使した理論的考察（後で述べるサスペンションの3要素）は出来ず、忸怩たる思いだった。その後研究所に移り成形プロセスの研究開発に携わることになり、本来の業務の傍ら少しずつその疑問を解くような実験を進め、論文の形に纏めていった。職務が変わって中断する期間もあったがそれは退職する前まで続いた。

入社後のセラミック、サスペンション、テープとの出会い、付き合いを書いてきたが、最初の上司の仕事の与え方はシンプルで良かったと思う。最近は配属前後で色々な社内教育が行われるのが当たり前のようにになっているが、課題の与え方、自主的な取り組みを促すようなやり方に何か参考となるところがあれば幸いである。

### サスペンションの3要素

粉体の分散は①粉体と溶剤との濡れ、②凝集粒子の解砕、③バインダーの粉体への吸着による立体安定化のステップまたは同時に進むと考えられている。サスペンションの3要素は粉体、溶媒、バインダー（高分子）である（Fig. 1-1）。3つの円が重なった部分がサスペンションで、サスペンションの特性を理解するには単体の粉体、溶媒、バインダーの特性、2つの円の重なった粉体/溶媒、溶媒/バインダー、粉体/バインダーの相互作用、そして粉体/溶媒/バインダーの相互作用を理解することが大事である。分散剤を用いる場合、3要素は平面上に置かれた球になり、分散剤はこの上に立体的に重なった球として考えればいい。サスペンションの実際の系は複数の粉体、溶媒、バインダーで成り立っており多くの相互作用からなる複雑系である。スラリーの特性の改良をする際に、数打てば当たるやり方ではまず解決に至らないしかえって考察が難しい。やはり基本に戻って主となる粉体、溶媒、バインダーの系を理解することが非常に大切である。実際この3元系だけでもかなり多くの事を理解する必要がある。それではサスペンションの3要素について各項目について説明していく。サスペンションだけでなく、ペースト（スクリーン印刷用等）、坏土、コンパウンドにも応用できる考え方である。

1. 単体 粉体、溶媒、バインダーの特性（連載2～3）
2. 粉体/溶媒、溶媒/バインダー、粉体/バインダーの相互作用（連載4）
3. 粉体/溶媒/バインダーの相互作用（連載4）

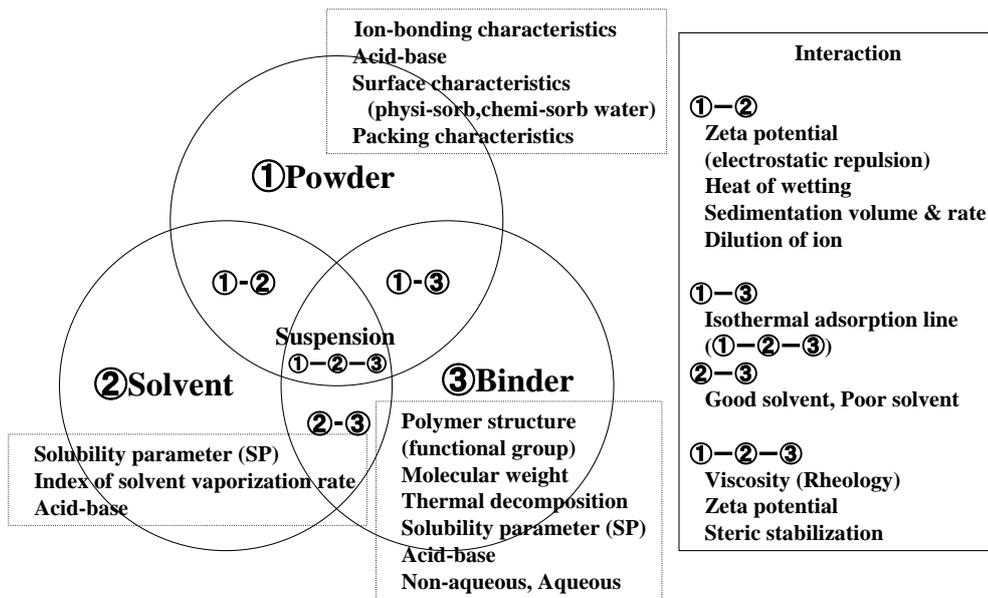


Fig. 1-1 Three elements of suspension.

その前にサスペンションで知っておくべき分散と分散安定性、バインダーの粉体への吸着による立体安定化理論、SP 値、酸塩基概念について述べる。

・分散と分散安定性

分散(dispersion)と分散安定性(dispersion stability)を意識して別々に使うことは少ない。分散は凝集した粉体の粒子/粒子、粒子/空気界面を粒子/分散媒(溶媒)界面に置き換えるので、粒子の凝集力、粒子と分散媒との濡れ性と関係がある。粒子間の結合は凝集力の順に aggregate、agglomerate の形態が、また分散媒中では可逆的な flocculate の形態がある。濃度が高いサスペンション、ペーストではこれらの凝集体はさらに複雑な集合体を形成する。一方分散安定性はゼータ(ζ)電位やストークスの式(終端速度は粒子径の2乗、粒子と分散媒の密度差、重力加速度に比例し、粘度に反比例)中の諸因子と関係がある。分散の良否(分散度)はグラインドゲージによる凝集粒子分布測定、顕微鏡での観察やサスペンション、ペーストのレオロジー特性、また乾燥後では粉体の充填度や光沢度等と関係づけて評価することが一般的である。補足)に ISO-TR(Technical Report)-13097 での技術用語と定義(Terms and definitions)を追記した。

・バインダーの粉体への吸着による立体安定化理論

粉体をまず分散させる最初のステップは粉体の周りの空気層を溶剤およびバインダー、または分散剤で置き換える、つまり濡れさせる、湿潤させることである。粉体は通常空気の中では一次粒子が凝集して二次粒子を形成しているので、機械的エネルギーを加えて一次粒子に解砕する必要がある。一次粒子にほぐされた粒子を再凝集しないように安定化する、つまりいい分散とは簡単に言うと、2粒子間の距離を広げることである。粉体の分散のメカニズムとして2つが提唱されている。静電的斥力を利用する考え方とバインダー(または分散剤)の粉体に対する吸着による立体障害を利用する考え方(立体安定化理論)である 5-13)。

静電的な斥力であるが、粉体に同一チャージを与えることで、電気的な反発力により粉体同士が凝集することを防ぐ。粉体/水の系で懸濁液を作成する鋳込み成形の場合では、この静電的な斥力を利用して分散安定化を図っている。等電点の異なる複数の粉体を混合して懸濁液を作成する場合、pH によっては+のチャージをもつ粉体と-のチャージをもつ粉体があり、これらの反対のチャージをもつ粉体同士は共に凝集する。この様な場合、分散剤を添加して粉体に吸着させ、粉体周囲に+または-のチャージを付加して、各粉体を同一チャージにすることで、静電的に安定化させることができる。

DLVO 理論によれば分散安定化のための条件は  $V_{max}/kT > 15$  であり、粒子径が小さいほど大きな表面電荷が必要になる。静電反発力を利用してサブミクロンのオーダーの粒子を分散安定化するには粉体表面電荷が 100mV 以上であることが必要で現実的には困難であることから<sup>14)</sup>、ファインセラミックスのサスペンションの分散はバインダー（または分散剤）吸着による立体安定化理論に基づいている。なお立体安定化理論には粒子が接近すると吸着層が圧縮されてエントロピーが減少し反発力が発生するという説（エントロピー斥力理論）、吸着層が重なり合う領域で浸透圧が増加して反発力が発生するという説（浸透圧斥力理論）の2つがある。後述するようにバインダーは分散性だけでなく、乾燥中のクラック防止（造膜性）、生加工性（柔軟性、靱性）そして易熱分解性が要求される。

私を含め論文でよく見かけるのは、粉体の単位比表面積当たりのバインダーの吸着量を算出し、バインダー吸着サイトの分子の占有面積から吸着層の広がりや形態（トレイン、ループ、テイル）を推測し、分散性との関係を論じる考察である。大まかな見方では問題ないと思うが、分子論的に議論するには不十分であり、また次に述べる理由で困難である。1つは粉体、バインダーが単分散ではないこと、2つ目は分析手法である。まず粉体は殆どの場合粒子径の分布が広い多分散であり、小粒径の粉体、平均的な粒径の粉体、大きな粒径の粉体が同じ表面特性（金属酸化物の場合化学的吸着水や物理的吸着水等…詳細は2回目の連載）を持っているかの分析が要る。またバインダーも広い分子量分布を持つ多分散であり、重量平均分子量<10,000、~100,000、~1,000,000、>1,000,000）のポリマー特性（機械的性質、吸着速度や吸着強度等の化学的性質）を調べる必要がある。特に重要なのはサスペンションの分散に寄与するバインダー中の官能基（-COOH、-OH、-NR<sub>2</sub>等）がどの部分に配置しているかである。均一に並んでいるのか、末端にあるのか、それともランダムなのかである。これによって吸着形態が異なってくることが予想される。セラミックステープに用いられるバインダーはコストの関係もあるが、官能基の配置を設計するような重合手法をとっていない。2番目であるが構造制御した低分子分散剤の粉体への吸着形態、低分子の酸等と触媒との吸着形態に関する報告は多いが、高分子と粉体との吸着形態を調べる直接的な分析的な手法がない。AFMを用いた高分子1分子の観察は報告されている<sup>15,16)</sup>が、濃厚系サスペンション、多分散の粉体、バインダー系には適応できない。高分子の分野では単分散のマクロモノマー（数平均分子量<100,000）合成、さらに末端に官能基を導入することは可能であり、単分散のセラミック粉体を合成することは可能である。これらを組み合わせてサスペンション化すると吸着形態の解析ができると思われる。しかしながらこれは実際系との乖離が大きく学問的に意義があるのか疑問が残る。

・ SP 値 (溶解度パラメーター)

以前は試行錯誤でバインダーを溶解する溶媒を探していたが、‘似た者同士はよく溶ける’ という経験的な知見を発展させたのが Hildebrand と Scott が提唱した SP 値という概念であり、次式で表される。Hildebrand は液体分子を凝集させる相互作用が分子間力であると考え、液体の凝集エネルギー  $\Delta E$  の平方根を溶解度パラメーターとして定義した<sup>17)</sup>。

$$\Delta E = \delta^2 = (\Delta H - RT) / V = d (\Delta H - RT) / M \quad \cdots \text{Eq. 1-1}$$

( $\Delta E$ : 凝集エネルギー、 $\delta$ : SP、 $\Delta H$ : 蒸発潜熱、 $R$ : ガス定数、 $V$ : 分子容、 $d$ : 密度、 $M$ : 分子量)

つまり  $\delta$  は 1 モル体積の液体が蒸発するために必要な蒸発熱の平方根に相当する。しかしながらこの式は非極性溶剤にはよく適用できるものの、極性溶剤には合わないことがあり、補正項を設ける必要があった。そこで考え出されたのが、Hildebrand-Hansen の式であり、水素結合をも含む極性物質間の相互作用領域までの定量的な取り扱いを可能にしている。

$$\delta = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \quad \cdots \text{Eq. 1-2}$$

( $\delta_d$ 、 $\delta_p$ 、 $\delta_h$  は三次元 SP 値でそれぞれ London の分散力、極性力、水素結合の効果)

Hansen<sup>18)</sup> は多数の溶媒について多数の樹脂との組み合わせで溶解性の実験をして三次元 SP 値を求めた。この他に SP 値を求める方法として Fedors、Van Krevelen、Hoy、Small など多くの方法がある。Small の計算式<sup>19)</sup> は次のように表される。

$$\delta = d \Sigma G / M \quad \cdots \text{Eq. 1-3}$$

( $G$ : Small's constant)

Table 1-1 に Small の分子引力恒数を示す。例えばポリスチレンの溶解度パラメーターについて分子式から計算すると 9.12 となり、実測値 9.10 とよく一致する。

Table 1-1 Small's constant (25°C)

Group	G	Group	G
-CH <sub>3</sub>	214	-COO-	310
-CH <sub>2</sub> -	133	-CO-	275
-CH-	28	-O-	75
-C-	-93	-C=	19
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	735	-C≡C-	222

現在では pirika ([http://www.pirika.com/JP/HSP/Whats\\_New.html](http://www.pirika.com/JP/HSP/Whats_New.html)) のプログラムで容易に計算できる。具体的に色々な例を取り上げているので参考にしたい。

SP 値は同じ値とは限らない。出典により異なり混乱することがある。できるだけ同一の計算方法、文献、メーカーの値を用いた方がいい。一例として Belmares 等の論文<sup>20)</sup>中の比較表から抜粋した値を示す。a、b は Mulliken charges、electrostatic potential charges を用いた計算値、c は 8 文献の実測値の平均値、d は Aldrich 社のデータである。

Table 1-2 Comparison of calculated and experimental solubility parameters

	a	b	c	d
Hexane	7.47	7.38	7.24	7.3
Diethyl ether	8.92	7.45	7.62	7.4
Toluene	9.56	9.23	8.94	8.9
Tetrahydrofuran	11.44	9.64	9.10	9.1
Methyl ethyl ketone	9.88	9.43	9.27	9.3
Acetone	10.79	10.2	9.77	9.9
n-Butanol	9.89	10.4	11.30	11.4
Methanol	12.91	12.6	14.40	14.5

SP 値の単位には、 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  と  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$  の 2 種類があるので注意が必要である。非水系では分散をよくするために官能基を導入するが、極微量で効果があるので全体としての SP 値はあまり変化がない。あくまでも粉体に対するバインダーの吸着、それもどのような形態（トレイン、ループ、テイル）なのかが重要である。同じ分子式のバインダーでも化学的または物理的に一部架橋していると溶解性は変わってくる。

溶剤、バインダーの SP 値以外に粉体の SP 値を求める研究も行われていて、竹原<sup>21)</sup>らは粉体と多数の溶媒で作製した試料の分散粒度と三次元 SP の三角図表からそれぞれの粉体の最良分散点（ $20\mu$  以下を良分散）を求め、粉体に固有の三次元 SP 値を決定している。粉体の三次元 SP 値に近似する溶媒、バインダーならびに可塑剤等の混合三次元 SP 値を計算できるとしている。

#### ・酸塩基概念

粉体／溶剤／バインダーの相互作用を考える際に酸・塩基という概念は重要である。顔料表面を酸塩基性で特性化する試みも古くから行われており、その手法も多岐にわたっている。例えば、顔料試験方法の JIS 規格(JIS K5101) では顔料を水に分散させたものの上澄みまたは口液の pH を測定する方法が記載されているが、顔料表面の酸塩基性を示すラフな一点評価方法である。

酸塩基性を表す方法として 3 つの定義がなされている。最初の Arrhenius の定義（電離説・水溶液）では水に溶けて  $\text{H}^+$  を生じる物質を酸、 $\text{OH}^-$  を生じる物質を塩基、2 番目の Brønsted-Lowry の定義（非水溶液、プロトン性溶媒）ではプロトン供与体を酸、プロトン受容体を塩基、3 番目の Lewis の定義（非プロトン性溶媒）では非共有対電子対受容体 (electron acceptor) を酸、非共有電子対 (electron donor) を塩基としている。現在では Brønsted-Lowry の定義を発展させた Lewis の定義が一般的である<sup>22-23)</sup>。

Lewis の酸塩基の定義をもとに酸塩基性と顔料分散との関係を定性的にうまく説明した考え方として Sorensen<sup>24)</sup> が発表した酸塩基概念がある。これは経験的概念であり、粉体／バインダー／溶剤の組み合わせが互いに反対の場合にバインダーの溶解性、バインダーの粉体に対する吸着による立体安定化作用で分散性が良くなるという基本的な考えである。まず電子受容性を示すクロロホルムを酸、電子供与性であるケトン、エステルを塩基と定義した。次にこれらの溶剤への溶解性から、樹脂の酸塩基分類を行った。すなわち、塩基性溶剤に可溶性ビニルポリマーを酸に、酸性の溶剤に可溶性ポリアミドを塩基に分類した。このように分類された樹脂を用いて顔料の分散を行い、ポリアミドで分散が良く、ビニルポリマーで分散不良な顔料は酸性顔料に、ビニルポリマーで分散良好な顔料は塩基性顔料にそれぞれ分類した。最後に、

これらの顔料を用いて他の樹脂中で分散試験を行い、酸性顔料の分散が良好な樹脂を塩基性樹脂に、塩基性顔料の分散が良好な樹脂を酸性樹脂、酸性、塩基性溶媒に溶解する樹脂を両性樹脂にそれぞれ分類した。

なおSorensenの定義ではエステルは塩基としているが、官能基として-COOH基、-NR<sub>2</sub>基が導入されるとそれぞれ酸性、塩基性であるので注意を要する。

酸性（塩基性）溶媒はバインダーの塩基性基（酸性基）を中和するように作用し、溶媒の酸性度（塩基性度）が粉体の酸性度（塩基性度）よりも大きな場合バインダー吸着を妨げる。筆者が分散性を議論した粉体／溶剤／バインダー系はアルミナ／トルエン／アクリル樹脂である（第3回、4回連載）。Sorensenの分類やルイスの定義によるとアルミナは塩基性、トルエンは弱塩基性、そして官能基として-COOH基を持つアクリル樹脂は酸性である。アルミナの塩基性の方がトルエンよりも大きく、酸性のアクリル樹脂と吸着して、よく分散していると考察される。

粉体表面の酸塩基性の定量的評価は樹脂吸着、等電点、酸塩基滴定、吸着熱を測定する方法等がある。酸塩基滴定では、小林<sup>25)</sup>らは粉体（顔料）に塩基のテトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TBAH)のメチルイソブチルケトン(MIBK)溶液を加え超音波分散し、遠心分離後得られた上澄み液を過塩素酸溶液で逆滴定する方法で酸量の測定を、また酸の過塩素酸(PCA)のMIBK溶液を加え、同様にカリウムメトキシド溶液で逆滴定する方法で塩基量の測定をしている。溶媒を種々変えてそれぞれの系での粉体の酸塩基量を求めている。また分散に用いたアクリル樹脂の塩基、酸の強度はMIBK中での滴定曲線の半当量電位で評価している。

檜原<sup>26)</sup>は流動式微小熱量計フローマイクロカロリーメーターを用いて顔料への溶液の湿潤吸着熱を測定し、さらに各顔料に対する酸サイト数をアンモニアの吸着分子数で、また塩基サイト数を酢酸の吸着分子数で評価し、酸塩基概念に基づく定量解析を行っている。溶剤の顔料に対する吸着性は溶剤の溶解度パラメーターの $\delta_h$ （水素結合力）に支配され、 $\delta_h$ の大きいつまり電子対受容性を示す酸性溶剤（アルコール等）は酸化チタン等の塩基性顔料によく吸着し、 $\delta_h$ の小さいつまり電子対供与性を示す塩基性溶剤（アニリン等）はカーボン等の酸性顔料によく吸着することを報告している。また官能基を持つ溶剤での吸着性評価の結果、酸塩基相互作用のみでは説明できず、他の相互作用も考慮しなければならないとしている。

藤谷<sup>27)</sup>らは酸塩基概念SP値との関係について報告している。粉体試料を充填したガラス管を色々な溶剤に浸漬し、浸透する溶剤重量と時間との関係から求めた付着張力パラメーターは溶媒の水素結合形成性 $\delta_h$ の相違に起因していることを明らかにした。粉体はAタイプ・1個の最大付着張力値を持ち、その値が大きく、 $\delta_h$ により急激に変動する粉体；Bタイプ・1個の最大付着張力値を持ち、その値が小さく、 $\delta_h$ により急激には変動しない粉体；Cタイプ・2個の極大付着張力値をもち、その値が大きく、 $\delta_h$ により急激に変動する粉体の3グループに分けられ、Sorensenの分類法に従うとAタイプの $\delta_h$ が小で最大値を示す粉体は塩基性粉体、 $\delta_h$ が大で最大値を示す粉体は酸性粉体、Bタイプは不活性粉体、Cタイプは両性粉体となるとしている。

補足) ISO-TR(Technical Report)-13097 での技術用語と定義(Terms and definitions)

- Particle: minute piece of matter with defined physical boundaries
- Agglomeration: assembly of particles in a dispersed system into loosely coherent structures that are held together by weak physical interactions
- Aggregation: assembly of particles into rigidly joined structures

- Coalescence: disappearance of the boundary between two particles (usually droplets or bubbles) in contact or between one of these and a bulk phase followed by changes of shape leading to a reduction of the total surface area
- Dispersion: in general, microscopic multi-phase system in which discontinuities of any state (solid, liquid or gas: discontinuous phase) are dispersed in a continuous phase of a different composition or state
- Dispersion stability: ability to resist change or variation in the initial properties (state) of a dispersion over time, in other words, the quality of a dispersion in being free from alterations over a given time scale
- Flocculation: assembly of particles in a dispersed system into loosely coherent structures that are held together by weak physical interactions

Ref.)

- 1) 松本恒隆, 高分子論文集, 31, 552(1974)
- 2) 小石真純, 角田光雄, 「粉体の表面化学」, 日刊工業新聞社出版(1975)
- 3) 北原文雄, 色材, 44, 2(1971)
- 4) 荒川正文, 材料, 15, 151(1966)
- 5) 高橋彰, 色材, 39, 168(1986)
- 6) 古澤邦夫, 分析, 5, 247(2004)
- 7) E. Chibowski, J. Colloid and Interfaces Sci., 69, 326(1979)
- 8) 武田真一, 粉体工学会誌, 41, 190(2004)
- 9) 大藪権昭, 色材, 37, 482(1964)
- 10) I. A. Aksay, J. Am. Ceram. Soc. 71, 1062(1988).
- 11) G. Wang, J. Am. Ceram. Soc., 80, 965(2005)
- 12) U. Paik, Colloids and Surfaces A, 135, 77(1998)
- 13) A. Aksay, J. Am. Ceram. Soc., 71, 250(1988)
- 14) 石森元和, DIC Technical Review No.5 (1999)
- 15) 熊本治郎, 高分子, 57, 993(2008)
- 16) 篠原健一, 高分子, 62, 673(2013)
- 17) T. C. Patton (栢原, 今岡訳), 「塗料の流動と顔料分散」, 共立出版 p.271(1971)
- 18) C. M. Hansen, J. Paint Technol., 39, (505), 104 (1967)
- 19) P. A. Small, J. Appl. Chem., 3, 71-80(1953)
- 20) M. Belmares, Journal of Computational Chemistry, 25, 1814(2004)
- 21) 竹原佑爾, 色材, 47, 412 (1974)
- 22) R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 3571(1965)
- 23) S. J. Kim, Bull. Korean Chem. Soc., 10, 467(1989)
- 24) P. Sorensen, J. Paint Tech., 47, 31(1975)
- 25) 小林敏勝, 色材, 67, 547 (1994)
- 26) 檜原篤尚, 塗料の研究, 132, 2(1999)
- 27) 藤谷俊英, 佐藤忠明, 色材, 55, 459 (1982)