カドミウム系顔料の摩砕処理による表面構造の変化^{*1}

(昭和 46 年 4 月 15 日 受理)

綱島 真^{*2}・毛利 憲三^{*2}・堤 和男^{*3}・高橋 浩^{*3}

カドミウム系顔料のメカノケミカル効果を電子顕微鏡写真, 赤外吸収スペクトル, その他の方法によって測定し, その表面状態およびプラスチック中への分散性を研究した。

その結果, 各試料の粒子形態は摩砕によってあまり変化しないが, 摩砕の進行とともに色調と結晶構造は変化する。表面状態は赤外吸収スペクトルによれば硫黄の酸化による吸収がみられるが摩砕によって消滅する。摩砕した試料は加熱処理によって著しい粒子成長と, 粒子表面から内部に向かって結晶性の回復が起る。この度合は摩砕を強く受けたひずみの多い試料ほど大きい。プラスチック中への分散性は摩砕によって悪くなるが, α 型, β 型試料間の差異は一定時間以降では認められなくなった。摩砕雰囲気によって結晶構造は影響を受けないが, 表面構造は影響を受ける。

1 緒 言

前報¹⁾では 4 種類の硫化カドミウム系顔料の摩砕処理過程における構造変化および色調変化を, X 線回折法, 比表面積測定および分光反射率曲線の測定によって研究した。その結果, 結晶の格子不整が色調の暗赤色化と相関性を有することが示された。

結晶性粉体の表面構造は顔料の特性である色調やビヒクル中への分散性などに大きな影響をもっている。一般に金属酸化物, たとえば SiO_2 , Al_2O_3 などの表面には多くの水酸基が存在することが知られている²⁻⁶⁾。また亜鉛華 (ZnO), チタン白 (TiO_2) などの表面にも水酸基の存在あるいは非化学量論的構造の存在が報告されている⁷⁻¹¹⁾。したがって硫化カドミウム系結晶の表面にも $-\text{OH}$ 基, $-\text{SH}$ 基などのほかに硫黄酸化物を含む各種表面官能基が存在するものと推測される。これらの官能基が顔料のビヒクルへの分散や濡れに大きな影響をもつことは明らかである。

以上のように結晶性粉体の表面構造はビヒクルとの接触という面で重要であるということとは別に, 色調の面でも可視光線の吸収, 反射などの現象に大きな影響を与えると考えられる。しかしながら現在まで, この点に関しての詳細な報告はほとんどない。本研究では摩砕処理による硫化カドミウム系顔料の表面構造の変化と, ビヒクルへの分散性との相関性について検討した。

2 実 験

試料は前報と同じく 4 種の α 型および β 型の硫化カドミウム系顔料であり, 図 1 にその X 線回折図形を示す。これらの試料を前報で用いた遊星型遠心ボールミルを用いて摩砕処理を行ない測定に供した。摩砕した試料の電子顕微鏡写真は日本電子製 T-6S 型電子顕微鏡でカーボンレプリカ法によって撮影した。真比重はベックマン空気比重計によって測定した。さらに粉体の表面物性の一つとして浸漬熱を測定した。試料 1 g をガラス製アンブルに取り, 200°C , 10^{-3} mmHg で 1 時間脱気する。これを密封した後, 微量熱量計 (応用電気研究所製 CM-204 H 型) を用いて, 30°C にて水を浸漬媒とした浸漬熱を測定した。

図 1 試料の X 線回折図形

A: α -CdS, B: β -CdS, C: α -3CdS $\cdot$ ZnS, D: β -3CdS $\cdot$ ZnS

粉体表面の官能基は赤外分光光度計で測定した。700 mg の KBr 中に試料 5 mg を入れ, 400 kg/cm^2 で加圧成形したペレットについて透過吸収スペクトルを求めた。

分散性の検討は, 軟質塩化ビニル樹脂中に 5% の顔料を加え 150°C で 10 分間, 3 インチロールで混練する。これをガラス板中にはさんで圧着し, その 3 視野を写真撮影して平均的な一視野を定性的な分散性を示すものとして図示した。

摩砕した試料およびそれを加熱処理した試料は, 粉体粒子の内部と表面が構造的に異なっていることが考えられる。各試料 1 g を 5% 硝酸 300 ml 中に入れ, 5 分間攪拌し表面層を溶解除去^{*4}した後水洗して X 線回折図形によって比較した。

^{*4} 溶解, 水洗後の試料回収率は約 90% であった。したがって図 4 (後述) の比表面積から求めた粒子径を $2000\text{ \AA}$ として加熱処理試料が均一球状粒子で, その表面が均一に溶解したと仮定すると, 溶解した表面層の深さは約 $35\text{ \AA}$ となる。

^{*1} この報文を「カドミウム系顔料の研究 (第 2 報)」とする。

^{*2} Makoto TSUNASHIMA, Kenzo MOHRI 三菱金属鉱業株式会社: 埼玉県大宮市北袋町。

^{*3} Kazuo TSUTSUMI, Hiroshi TAKAHASHI 東京大学生産技術研究所: 東京都港区六本木。

1) 綱島, 毛利, 堤, 高橋, 工化, 74, 1733 (1971)。

2) U. Hoffman, K. Endell, D. Wilm, *Angew. Chem.*, 47, 539 (1934)。

3) P. C. Carman, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 964 (1940)。

4) A. J. Moulson, J. P. Roberts, *Nature*, 182, 200 (1958)。

5) D. Glemser, G. Rieck, *Angew. Chem.*, 68, 182 (1956)。

6) E. B. Cornelius, T. H. Milliken, G. A. Mills, A. G. Oblad, *J. Phys. Chem.*, 59, 809 (1955)。

7) 久保輝一郎, 宮崎高嶺, 工化, 71, 1301 (1968)。

8) M. Liefänder, W. Stäber, *Z. Naturforsch.*, 15 b, 411 (1960)。

9) D. J. C. Yates, *J. Phys. Chem.*, 65, 746 (1961)。

10) C. M. Hollabaugh, J. J. Chessick, *J. Phys. Chem.*, 65, 109 (1961)。

11) H. Takahashi, K. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 7 (1967)。

3 結果および考察

3.1 電子顕微鏡観察

摩砕前の原試料, 25 時間摩砕したものおよびそれを 500°C, 30 分加熱処理したものの電子顕微鏡写真を撮影した。 α 型試料の結果を図 2, β 型試料の結果を図 3 に示す。写真から明らかなように α 型試料, β 型試料共に同じ傾向を示している。原試料と 25 時間摩砕試料との差は形態的にはほとんど認められず, また凝集状態にも大きな違いはない。この点に関しては前報¹⁾ に詳しくのべたように BET 法比表面積測定結果 (図 4) と比較して表面積変化が少ないことと結果的に一致する。25 時間摩砕試料を加熱処理した場合は, 図 2, 図 3 に見られる通り著しい粒子の成長, 凝集が認められる。

3.2 真比重

一般に固体物質を摩砕していくと, その真比重は初期は急激に減少し, やがてゆるやかに, 一定値に近づくことが報告されている¹¹⁾。本実験における真比重測定の結果, 図 5 に示すように, 摩砕の極く初期を除いて同様の結果を示しているが, 摩砕 1 時間程度までの変化は真比重の急激な増加を示している。これについては次のように推定される。

大杉ら¹²⁾ や Mariano ら¹³⁾ の測定によると, α 型試料の比重 4.82 および β 型試料の比重 4.87 に比較して, 約 2 万気圧以上になると各試料は高压安定形の岩塩型結晶構造に転移し, 比重 5.93 という高密度 (比重) をもつようになる。本実験において真比重の実測値 (図 5) を摩砕時間 0 に外挿すると真比重は 5.0 以上となり, さらに実測値中にも α 型, β 型の両理論密度より大きな値をもつものがある。これらの結果から本実験の摩砕初期において前記高压相 (岩塩型) 結晶が一部生成された可能性がある。この量を比重の差から逆算したところ, 摩砕初期の試料中に約 10% の高压相が混合 (生成) していると予測される。しかし, X 線回折図形およびそれらから求めた回折角によってもほとんど差が認められず, 岩塩型結晶であるという確認はできなかった。

以上を総合すると次の各段階を考えることができる。

摩砕初期 (0~1/2 時間)

表面構造の変化, とくに試料の一部が高压安定相 (未確認構造) への中間的移行または転移を起す。

摩砕中期 (1/2~10 時間)

摩砕による急激な結晶子径の減少および格子ひずみの増加。

摩砕後期 (10 時間以上)

図 2 α -CdS の電子顕微鏡写真

A: 未処理 α -CdS, B: 25 時間摩砕, C: B を 500°C, 30 分加熱処理

図 3 β -CdS の電子顕微鏡写真

A: 未処理 β -CdS, B: 25 時間摩砕, C: B を 500°C, 30 分加熱処理

図 4 摩砕による表面積変化

○: α -CdS, ●: β -CdS
—: 未処理, ---: 加熱処理

図 5 摩砕による比重の変化

○: α -CdS, ●: β -CdS

12) 大杉治郎, 清水 澄, 中村登紀男, 小野寺昭史, 日化, 88, 813 (1967).

13) A. N. Mariano, E. P. Warekois, *Science*, 142, 672 (1963).

結晶の微細化, 格子ひずみ, 表面状態などの変化がほぼ飽和して平衡値に近づく。

3.3 赤外線吸収スペクトル

摩砕過程における試料の赤外線吸収スペクトルの変化を図6に示した。同じく図7には CdO , CdCO_3 および CdSO_4 を同じ条件で錠剤とし, 赤外線吸収スペクトルを測定した結果を示す。

図6 赤外吸収スペクトル

A: 未処理 α -CdS, B: 摩砕 25 時間, C: B を 500°C, 30 分加熱処理, D: 未処理 β -CdS, E: 摩砕 25 時間, F: E を 500°C, 30 分加熱処理

図7 試薬の赤外吸収スペクトル

G: CdO , H: CdCO_3 , I: CdSO_4

文献¹⁴⁾によれば試料の吸収ピークは 3400 cm^{-1} に $-\text{OH}$ の吸収, また $500\sim 700, 1000\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ に S-O 結合の吸収が出現することが報告されているが, 図7においても同様のピークが観察される。

これらを参考にして考察すると, まず α 型と β 型試料の間には α 型試料における S-O 結合による吸収が強い傾向が見られる。これは α 型試料が酸素存在雰囲気中で加熱処理されることによって作成されるので, 表面の酸化が β 型試料と比較して多くなっているためと考えられる。これに対して β 型試料は同じ加熱雰囲気であっても, α 型結晶への転移を防ぐため加熱条件を α 型試料の場合より低温にしてあることからこの結果は妥当である。

摩砕による赤外スペクトルの吸収の変化は 1100 cm^{-1} 付近に現われる。25 時間摩砕するとこの吸収ピークはほとんど消滅する。これは摩砕で表面層が除去されたためか, あるいは各官能基の結合強度の分布の広がりによる見掛上の吸収が減少したためと考えられる。この場合, 摩砕雰囲気によって特に差異は認められなかった。

さらに摩砕試料を加熱処理を行なって格子ひずみを除去し, また結晶を成長させた試料では, 一度消滅した S-O 結合の吸収ピークが再現する。この強度は摩砕前と同等もしくはそれ以上であり, 特に 600 cm^{-1} 付近の吸収の強度の増加は顕著である。

3.4 浸漬熱

図8には CdS 試料の浸漬熱を水を浸漬媒として 30°C で測定した結果を示す。

摩砕雰囲気は空気の場合, α 型 CdS と β 型 CdS 試料は摩砕時間5時間までにそれぞれの原試料の浸漬熱 800 および 400 ergs/cm^2 の値から共に 600 ergs/cm^2 に近づく。5 時間以後は徐々に減少し, 25 時間後には 500 ergs/cm^2 となる。次に乾燥アルゴン雰囲気の場合, α 型試料は空気雰囲気の場合と同じ値を示すが, β 型試料の場合は異なった傾向を示す。

図8 摩砕による浸漬熱の変化

○: α -CdS, ●: β -CdS
---: 空気雰囲気摩砕, —: アルゴン雰囲気摩砕

これらの結果を解析するためには前にのべた赤外線吸収スペクトル, X線回折結果などとの関係のほか, α 型と β 型結晶の結晶学的な考慮が必要である。 α 型 CdS は Wurtzite 型であり, β 型 CdS は Zincblend 型の結晶形をなしている。両者は共に Cd と S の相対位置で SP^3 混成軌道の4面体構造を成していて, Cd (あるいは S) は最密充填の積み重ね方の違いだけが異なっている。そのため微粉体を摩砕していけば表面状態は非常に類似してくることは容易に想像できる。

一方, 浸漬熱は粉体の表面状態, 特に極性などに強く影響されることが報告されている^{15,16)}。以上の点をまとめると次のようになる。

1. α 型と β 型 CdS の表面は α 型の方が親水性が強く, この点は赤外線吸収スペクトルの結果から表面酸化の S-O 結合の量と関連づけられる。
2. α 型と β 型 CdS は摩砕によって表面構造が類似してくるとともに浸漬熱は両者の中間の値となる。
3. さらに摩砕を続けると粉体結晶の一般的傾向として, 極性低下のため浸漬熱は減少していく。
4. β 型試料は空気 (酸素) 雰囲気では一時その表面活性は増加 (浸漬熱) するが, 乾燥アルゴン雰囲気では結晶性の低下のため減少するのみであった。従って前者の場合は酸素が摩砕によって一部表面と反応し, 活性が生じたと考えられる。
5. α 型試料は原試料の官能基の存在量が多いため摩砕雰囲気

14) "Infrared Spectroscopy It's Use in the Coatings Industry", Federation of Societies for Paint Technology, Pennsylvania (1969) Page 40, 41, 51.

15) W. H. Wade, *J. Chem. Soc.*, 20, 838 (1965).

16) A. C. Zettlemayer, J. J. Chessick, C. H. Hollabaugh, *J. Phys. Chem.*, 62, 489 (1958).

図 9 軟質塩化ビニル樹脂への分散写真

A : 未処理 α -CdS, B : 1 時間摩砕, C : 25 時間摩砕, D : C を 500°C, 30 分加熱処理

図 10 軟質塩化ビニル樹脂への分散写真

A : 未処理 β -CdS, B : 1 時間摩砕, C : 25 時間摩砕, D : C を 500°C, 30 分加熱処理

による差はほとんどない。

3.5 樹脂への分散性

軟質塩化ビニル樹脂中に各摩砕試料を分散させ、その分散状態を光学顕微鏡によって写真撮影した結果を図 9, 図 10 に示す。図 2 および図 3 の電子顕微鏡写真と比較して、単一粒子と集合粒子との関係、凝集の強さなどが解明できる。

α 型と β 型の分散性の差は、浸漬熱の測定から親水性の強い α 型の方が樹脂中への分散が悪いであろうと推測できる。実際の分散写真の図 9 および図 10 の中の左端について分散性を比較すれば明かなように、 β 型の分散性がすぐれている。

次に摩砕試料で α 型、 β 型を比較すると両者の間の差はなくなるが、摩砕しない原試料と比較すると両者とも著しい分散性の低下が起っている。図 2 および図 3 の写真からわかるように粒子の外形はほとんど変化していないので、粒子の凝集が樹脂中への混練による剪断力では破壊されなかったことがわかる。この原因は摩砕処理による凝集が相当強いためと考えられる。

摩砕した試料を加熱処理すると電子顕微鏡による粒径は急激に大きくなる。一方、樹脂中への分散性は加熱処理前の場合とほぼ同じであった。従って加熱処理によって成長した粒子径は、摩砕時に凝集した集合粒子と同程度であって、凝集（集合）粒子そのままが焼結して大粒子になったと考えられる。このため分散試験において両者は樹脂中に集合粒子および焼結粒子の形を保っていたため差が認められない結果となったといえる。

3.6 硝酸処理による表面構造と内部構造の検討

摩砕した試料の表面を硝酸で溶解したものの X 線回折図形を図

11, 図 12 に示した。

摩砕処理だけを行なったものの結晶構造は酸溶解の前後でほとんど変わらない。従って 25 時間後には内部まで完全に摩砕処理による構造の不整化が起っていることを示す。

次にこの摩砕試料を加熱処理し、さらに硝酸処理を行なって表面層を溶解することによって表面と内部構造の差異について検討した。 α 型試料では X 線回折図形の変化はほとんどないが、 β 型試料ではかなり結晶性が低下していることが明らかとなった。この事実から β 型試料では加熱処理による格子不整の回復、結晶成長、 $\beta \rightarrow \alpha$ 転移は表面から内部に向かって進行することが確認された。

図 11 酸処理による X 線回折図形変化 (α -CdS)

A : 25 時間摩砕試料, B : 25 時間摩砕後, 500°C, 30 分加熱処理

図 12 酸処理による X 線回折図形変化 (β -CdS)

A: 25 時間摩砕試料, B: 25 時間摩砕後 500°C, 30 分加熱処理

4 結 論

1. 粒子の形態は摩砕によってほとんど変化しないが、摩砕の進むに従って 1 次粒子は細分化され、この微細粒子の凝集によって 2 次粒子として成長する。この凝集粒子は加熱処理すると、そのままの大きさで焼結して単一粒子に成長する。

2. 本実験で使用した遠心ボールミルで摩砕すると、初期の段階で各試料の比重は純粋な α 型の値である 4.82 および純粋な β 型の値である 4.87 よりもかなり大きな値を示し、高圧安定型 (岩塩型) 結晶のもつ 5.93 との中間値をとる。従って試料の一部

は静圧力に換算して数千から数万気圧の圧力を受け、岩塩型あるいはそれに近い結晶型となるものと考えられる。しかしさらに摩砕を加えると密度は低下し、非晶化が進みやがて飽和する。これらの変化は α 型、 β 型試料ともに基本的には同じである。

3. 表面に存在している官能基は $-O-H$ 、 $-S-O$ を主体としたものであり、 α 型は β 型試料よりもその量は多いが、摩砕すると両者とも見掛け減少する。

さらに摩砕した試料を加熱処理すると、摩砕前より多くの $-S-O$ 結合の官能基が再生される。

4. 浸漬熱の測定から α 型試料は β 型試料より親水性であることが確かめられた。しかし、摩砕の進行に伴って両者共構造が無定形化し、浸漬熱は減少する。また表面状態が類似してくるため浸漬熱の値もほぼ同等になる。

5. 摩砕を不活性雰囲気中で行なう場合の内部構造と形態は、活性 (空気) 雰囲気の場合と変わらない。ただ β 型試料の場合には活性雰囲気における摩砕によって、初期の段階で一時的に浸漬熱の増加が見られた。これは雰囲気中の酸素との反応に基づくものと推定される。

6. α 型試料、 β 型試料ともに摩砕によって樹脂への分散性は低下する。 β 型は α 型より摩砕前の分散性は良いが、 α 型、 β 型それぞれの摩砕過程における顕著な差異は認められなくなる。

7. 摩砕した試料は加熱処理によって一次粒子は成長し、結晶性は向上する。その変化は粒子表面から内部に進行することが確かめられた。

臭化銀乳剤における色素の減感に対するヨウ素イオンの効果^{*1,*2}

(昭和 45 年 11 月 2 日 受理)

谷 忠 昭^{*3}

臭化銀乳剤へ露光前にヨウ素イオンを添加すると階調と最高到達濃度が増加したが、露光後の添加では認められなかった。一方、露光後添加ではヨウ素イオンによる現像抑制効果が認められた。塗布時に臭化銀乳剤へヨウ素イオンを添加した場合、フェノサフランの減感 (電子受容体型減感) はヨウ素イオンの添加量の増加とともに強くなり、極大を通過して弱くなる傾向を示した。ヨウ素イオンが少ないときはエレクトロン・トラップの増加の効果が支配的となり、ヨウ素イオンが多いときはホール・トラップとしての効果が支配的となると考えた。9-メチルチアカルボシアニンの減感 (ハロゲン受容体型減感) は、ヨウ素イオン添加量の増加とともに弱くなった。これはヨウ素イオンがホール・トラップとなるためと考えた。上記の結果は、著者が既報で提案した色素による減感の機構を支持している。

1 緒 言

著者は色素による減感の機構を種々の面から検討し、電子受容体型減感とハロゲン受容体型減感の二つがあることを示した^{1~4)}。両者の相違と機構を明らかにするため、種々の因子がこれらの色素

の減感に与える影響について調べ、潜像分布、乳剤の $pAg^5)$ などとの関係を報告してきた。本研究では、臭化銀乳剤を用い、ヨウ素イオンが色素に与える影響を検討した。

一般に色素の減感には $AgCl/AgBr/AgI$ の順に強くなることが知られている^{6~12)}。また、ヨウ臭化銀乳剤では、ヨウ素イオン含量

*1 この報文を「写真の感光機構に関する研究 (第 54 報)」とする。

*2 前報 (第 53 報)、谷 忠昭、工化、1517。

*3 Tadaaki TANI 富士写真フィルム (株) 足柄研究所: 神奈川県足柄上郡南足柄町中沼 210。

1) 谷 忠昭、上田博造、工化、72, 1446 (1969)。

2) 谷 忠昭、工化、72, 1965, 1970, 1973 (1969)。

3) 谷 忠昭、工化、73, 129 (1970)。

4) T. Tani, *Phot. Sci. Eng.*, 14, 237 (1970)。

5) 谷 忠昭、工化、74, 775 (1971)。

6) S. Dähne, *Z. Wiss. Phot.*, 59, 113 (1966)。

7) H. Lüppo-Cramer, *Kolloidchemie Photographie*, Th. Steinkopff-Verlag Verlag Dresden, 1921, 2. Auflage。

8) H. Lüppo-Cramer, *Negativ-Entwicklung bei hellen Lichte*, Ed. Liesegang's Verlag M. Eger, Leipzig 1922, 2. Auflage。