磁気モジュレーターによるパール顔料の配向分布制御

山登正文^{*†}・金丸昌司^{*}・瀧田泰司^{**}・高橋 敦^{**}・北原清志^{**}^{*}首都大学東京大学院都市環境科学研究科 東京都八王子市南大沢1-1 (〒192-0397)^{**}共同印刷(株)技術統括本部 東京都文京区小石川4-14-12 (〒112-8501)[†]Corresponding Author, E-mail: yamato-masafumi@tmu.ac.jp

(2012年4月26日受付; 2012年9月13日受理)

要 旨

パール顔料の配向分布を磁気モジュレーターにより制御することで模様を立体的にあらわす視覚効果が得られた。磁気モジュレーターにより形成される磁力線の方向分布に従って、パール顔料の配向分布が形成されていることを定量的に示した。パール顔料の最大傾斜角度は15度程度であるにもかかわらず大きな立体感を表現できたのは、パール顔料のフリップフロップ効果との相乗効果のためであることを明らかにした。

キーワード：磁場、配向制御、磁気モジュレーター、パール顔料、共焦点レーザー顕微鏡

1. 緒 言

近年、超伝導技術の進歩にともない10 T級の比較的強い磁場環境が容易に利用できるようになってきている。その結果、従来は磁場との相互作用が無視されてきた反磁性や常磁性を示す多くの物質に対する磁気プロセスの研究が盛んに行われてきている^{1,2)}。われわれはパール顔料が示すわずかな磁性を利用してパール顔料の磁場配向や磁気パターンニングが可能であることを示してきた^{3,4)}。

パール顔料は形状異方性を有するため塗布過程において塗膜面に対して平行に配向しやすい。しかし、塗布によるせん断が終了すると熱揺らぎによりその配向は緩和を開始するため、配向度は減少する。しかしながら、塗布後に磁場を印加することで塗膜面に対するパール顔料の配向度は向上し、彩度が大きく向上することをわれわれは見いだしている³⁾。また、磁場による配向制御は配向方向の自由度が高いことが特徴である。そのため、磁場を印加する方向を変化させ、パール顔料を塗膜面に対して垂直に配向させることも可能であった。その結果、彩度の大幅な低下と同時に透明性が向上し半透明となることも見いだしている³⁾。また、磁石が作り出す磁場の分布は強磁性体より構成される磁気モジュレーターを用いることで変調させることが可能である⁵⁾。われわれは磁気モジュレーターにより形成される磁束密度の粗密を利用してパール顔料に濃度分布を与え、磁気モジュレーターの形状を転写した模様作製に成功した⁴⁾。パール顔料の配向や位置を制御することは、従来の印刷技術では困難であり、磁気プロセスの利用は新たな意匠性の高い表現を可能とする印刷技術になると期待される。

パール顔料は観測角度によって色彩が変化するフリップフロップ効果を有する特徴的な顔料である。質感の向上などを目的に多くの分野で用いられているが⁶⁾、その際に与えられるランダム配向や均一配向ではその効果を最大限利用しているとは言

いがたい。パール顔料のもつフリップフロップ効果をより積極的に利用することで、より意匠性の高い表現が可能であると期待される。フリップフロップ効果はパール顔料表面での光の干渉作用によるものであるため、きわめて異方的な効果である。そのため、パール顔料含有の材料が示す光学特性はその配向状態に強く依存する⁷⁾。そこで磁気モジュレーターにより形成される磁力線の角度分布を利用し、パール顔料の塗膜内での配向分布を制御することができれば、新たな意匠性付与につながることを期待できる。

顔料の配向分布制御による意匠性付与については強磁性体もしくは強磁性体で被覆されているメタリック顔料やパール顔料においてはすでに研究が行われている⁸⁻¹⁰⁾。磁石の形状に従い立体的に見える模様が形成されることを特徴とする磁性を示す顔料も市販されている。しかしながら、本研究で用いる弱磁性パール顔料においても類似の効果が確認されれば、多種多様なパール顔料から任意の顔料選択を可能とし新たな意匠性付与の可能性を広げることにつながることを期待される。

そこで、本報では磁気モジュレーターによる弱磁性パール顔料の配向分布制御について定量的に評価し、得られる視覚効果との関係について考察を行ったので報告する。

2. 実 験

2.1 試料および塗布

試料には酸化鉄(Ⅲ)を被覆されブロンズ系色を示すパール顔料(Merck社製Iriodin 520 Bronze Stain, 粒度5~25 μm)を用いた。被覆されている酸化鉄(Ⅲ)は室温では反強磁性体であり、通常は非磁性体として扱われるものである。このパール顔料をUV硬化樹脂(Toka社製UVフレキシソニスKP)に10 wt%となるように混合し、得られたものをガラス板に適量を滴下し、20番のワイヤーバーによるせん断を行って塗膜を作製した。

2.2 配向処理

得られた塗膜を、1 Tおよび2 Tの均一磁場を発生しているヘリウムフリー超伝導磁石（住友重機械工業社製）中に30秒間静置し、パール顔料を磁場配向させた。そのまま磁場を印加した状態でUV光源（HOYA SCHOTT社製EXECURE 3000）を用いてUVを出力200 Wで塗膜上部3 cmの距離から1分間照射し樹脂を硬化させた。磁気モジュレーターにより磁場分布を変調させる場合でも樹脂を塗布されたガラス板をモジュレーター上部に設置する以外は上述と同様の手順で行った。得られた塗膜はいずれも厚さ30 μm 程度であった。

磁気モジュレーターには14 mm角で厚み0.5 mmの純鉄（純度99.99%）から幅1.2 mmのスリットを0.8 mmの間隔で5本くり貫いたものを用いた。このモジュレーターを真鍮製の固定具に取り付けて、1 Tの超伝導磁石内で使用した。

2.3 パール顔料の光学特性評価

磁場なし、1 T、2 Tの均一磁場で作製された試料は変角分光反射率測色計（村上色彩技術研究所製GCMS-3）を用いて光学特性評価を行った。光源の入射角は45度、受光角度は塗膜鉛直方向を0度として0～80度の範囲で測定を行った。

2.4 パール顔料の配向評価

塗膜中のパール顔料の配向の評価は共焦点レーザー顕微鏡（キーエンス社製VK-9700）を用いて行った。得られた高さ情報を含む画像データからガラス基板に対するパール顔料の傾斜角度を算出した。100～200個程度のパール顔料について評価を行い、配向分布を求めた。

3. 結果および考察

3.1 パール顔料の磁場配向

Fig. 1 (a) には今回用いたUV樹脂中のパール顔料を2 Tの磁場の中で配向させて硬化させたものの写真を示す。左が磁場をガラス板に対して垂直方向に、右が水平方向に印加したものである。垂直に磁場を印加したものではパール顔料からの発色が観察されているが、水平に磁場を印加したものではパール顔料特有の光沢感が消失し、半透明となった。この試料を共焦点レーザー顕微鏡で観察したものをFig. 1 (b) に示す。共焦点レーザー顕微鏡は樹脂中に存在するパール顔料など焦点距離が異なる対象物でも高詳細な画像が得られることが特徴である。Fig. 1 (b) からわかるように垂直に磁場を印加したものでは多数の平板状パール顔料が確認される一方、水平に磁場を印加したものでは同様なパール顔料はほとんど観察されなかった。しかしながら、細長く白い横向きの線状のものが多数確認できた。パール顔料の基材となっている雲母は非常に薄いため、光学顕微鏡の分解能でははっきりと確認できないが、この線状のものはパール顔料の側面が観察されているものであると考えられる。これらのことから、今回用いたパール顔料は顔料平面を磁場が貫くように配向していることが確認された。このことから、水平磁場の場合に試料が半透明状態となったのは、顔料による被覆面積の減少によるものであると理解することができる。これは以前報告した別の酸化鉄被覆パール顔料と同じ挙動である³⁾。

次に磁場強度を変えてパール顔料の配向分布の比較を行った。配向分布は共焦点レーザー顕微鏡で得られた三次元画像デ

ータからパール顔料平面と基板であるガラス面が平行に配向をしているときを角度0度と定義して求めた。Fig. 2は各磁場強度での配向分布を示している。磁場を印加していない試料でもせん断によって配向しているが、熱運動による配向緩和によりその配向分布が広がっている。これに対して磁場を印加したものは配向が維持もしくは向上し、きわめて狭い分布になっている。一般に物質に作用する磁気エネルギーは印加磁場の2乗に比例するため、磁場により生じた配向の分布はきわめて強い磁場強度依存性を示すが^{1,2)}、Fig. 2からわかるように2 Tのほう若干分布は狭い傾向が見てとれるが1 Tとの顕著な差は見られなかった。今回用いたパール顔料は酸化鉄が被覆されているため磁化率が比較的大きいことが予想され⁴⁾、1 Tの磁場ですでに熱エネルギーに十分打ち勝つほどの大きな磁気エネルギーが得られているためと考えられる。よって、以降の実験は1 Tの磁場を用いて行った。

3.2 磁気モジュレーターを用いた場合の視覚効果

Fig. 3 (a) に今回用いた磁気モジュレーターを示す。純度99.99%の鉄板（14 mm角で0.5 mm厚）に1.2 mm幅のスリットをくり抜いた構造となっている。この磁気モジュレーターを超伝導磁石に固定し、その上部にパール顔料含有UV樹脂を塗布したカバーガラスを置き、その後UV照射を行って塗膜を硬化させた。得られた試料の写真をFig. 3 (b) に示す。磁気モジュレーターの模様が転写されているのみならず、スリット部分が凹んで見える。この塗膜表面形状を共焦点レーザー顕微鏡により観察したが、モジュレーターの模様に対応する凹凸は確認されなかった。厚みがおおよそ30 μm 程度の平滑な塗膜であるにもかかわらず、強い立体感を示す効果が観察されたことになる。さらに観察角度に依存して立体感が変化する独特な模様であった。この効果は、パール顔料のフリップフロップ性と磁気モジュレーターによる形成された配向分布に由来していると考えられる。そこで、パール顔料の分光特性と磁気モジュレーターによる配向分布を定量的に評価し視覚効果との関係について検討を行った。

3.3 磁気モジュレーターによる磁力線分布変化

まず今回用いた磁気モジュレーターにより形成される磁力線の分布を電磁気シミュレーションソフトにより計算を行った。用いたソフトはELF Magic（エルフ社製）である。モジュレーターの実際の形状データを入力し、このモジュレーターを1 Tの均一磁場が貫いている場合を想定し、そのときの磁気モジュレーター表面の空間磁束密度をシミュレーションした。シミュレーションにより得られた空間磁束密度分布をFig. 4に示す。Fig. 4からわかるように磁気モジュレーターから離れた部分では外部磁場として与えた1 Tとなっているが磁気モジュレーターに近づくにつれ鉄部分への磁力線の吸い込みにより磁束密度が若干低下している。また、鉄部分上部では磁束密度は増加し、とくに端部でその増加は著しい。一方、くり貫かれた部分では磁束密度が大幅に低下し、磁気モジュレーターにより磁束密度が大幅に変調されていることが示されている。またパール顔料の配向分布を評価するためには磁力線の角度分布が必要である。シミュレーションで得られたデータから磁気モジュレーター表面から150 μm 離れた部分での磁力線の傾斜角度を計算した。

Fig. 1 (a) Photograph and (b) micrographs obtained by using a confocal laser scanning microscope for the coating films containing the pearl pigment prepared in the magnetic field of 2 T, B : direction of the applied magnetic field.

Fig. 2 Orientation distribution of the pearl pigment in the coating film in various magnetic fields.

Fig. 3 Photographs of the field modulator (a) and the coating film prepared over the modulator placed in the magnetic field of 1 T (b).

Fig. 4 Magnetic flux density distribution obtained by the electromagnetic field analysis at 150 μm over the modulator placed in a uniform magnetic field of 1 T.

Fig. 5 (a) Direction distribution of the magnetic line of force over the modulator obtained by the electromagnetic field analysis. The values of measured average tilt angle of pearl pigment in the coat film prepared over the modulator in the magnetic field of 1 T were also plotted. (b) Schematic drawings of the orientation distribution of pearl pigment in the coating film and the modulator. The arrows indicate magnetic line of force modulated by the magnetic field modulator.

ここでの傾斜角度は印加した外部磁場方向と磁力線のなす角度と定義し、角度0度は印加磁場と平行、つまり塗膜を垂直に磁力線が貫いていることを示す。また、150 μm という距離は実験で使用したカバーガラスと塗膜の厚みの合計とほぼ等しい。得られた結果を **Fig. 5** (a) に実線で示す。横軸は磁気モジュレーターの鉄部分の左端を位置の基準とした距離をあらわしてい

る。つまり距離0～0.8 mmと2～2.8 mmは鉄上部、0.8～2 mmはくり貫かれた部分に相当する (Fig. 5 (b) 参照)。また、傾斜角度の正負は磁力線の傾き方向をあらわしており、正は右に傾いていることを意味している。Fig. 5 (a) からわかるように磁気モジュレーターの鉄上部およびくり貫かれた部分の中間部分 (距離が0.4 mm, 2.4 mmと1.4 mm) ではいずれも磁力線は塗膜に対して垂直方向を向いており、外部磁場と平行となっている。一方、鉄端部に近づくにつれて磁力線は徐々に傾斜し、磁気モジュレーター表面から150 μm 離れた場所では最大15度程度の傾斜となった。興味深いことに傾斜角度が最大となる場所は鉄端部ではなく若干くり貫かれた側に存在することがわかった。Fig. 5 (b) には磁気モジュレーターの配置とパール顔料の配向分布の概略図を示している。

3.4 パール顔料の配向分布評価

代表的な位置でのパール顔料の平均傾斜角度を共焦点レーザー顕微鏡を用いて測定した。パール顔料の傾斜角度はガラス基板と平行な場合を0度と定義している。鉄端部に近い部分ではパール顔料の傾斜が大きいためパール顔料を観察することが困難であった。測定可能であった部分から得られた結果をFig. 5 (a) にプロットで示している。エラーバーは得られたパール顔料の傾斜角度分布のうち80%が存在する範囲を示している。シミュレーションで予想される傾斜角度と実際のパール顔料の傾斜角度は良い一致を示した。つまり、パール顔料は磁気モジュレーターにより形成された磁力線の傾斜に沿って配向しており、その傾斜角度は最大でも15度程度であることが見積もられた。

3.5 パール顔料の変角分光特性評価

磁気モジュレーターにより形成されたパール顔料の配向分布とその結果得られる視覚効果を理解するために、用いたパール顔料の光学特性を変角分光反射率測色計を用いて評価した。一般に樹脂表面からの正反射の影響で観察角度45度近傍の分光特性評価は難しい。観察角度45度近傍のデータはパール顔料を磁場を用いて斜めに配向させることで樹脂表面からの正反射の影響を受けずに得ることができる¹¹⁾。そこで、パール顔料をガラス板から磁場を用いて時計回り (Fig. 6で ϕ が大きくなる方向) に10度傾斜配向させた試料を作製し、変角分光特性を評価した。10度傾斜配向試料では傾斜配向させていない試料と比較するとパール顔料に対する観察角度は20度異なるためにパール顔料からの正反射は25度に観察され、結果として樹脂表面からのものと分離が可能であった。また傾斜配向試料で得られたデータの観察角度を20度ずらし、傾斜配向させていない試料のデータに重ねると正反射に強く影響を受ける部分以外はほぼ一致することが確認できた。そこで樹脂表面の正反射に強く影響を受けている観察角度35～55度の範囲の光学特性は傾斜配向試料で得られたデータ (傾斜配向試料での観察角度は15～35度) で置き換えることで用いたパール顔料の分光特性データとした。色差をはじめ得られた光学特性の観測角度依存性をFig. 7に示す。色差の変化は直線的ではないが観察角度が10度変化すると正反射近傍では色差はおよそ30変化することがわかった。さらに変化量の大きな領域では観察角度が10度変化すると色差は70も変化し、今回用いたパール顔料は大きなフリップフロップ性を有していることが確認できた。この大きな色差の変化は

Fig. 6 Schematic drawing of the change of the apparent observation angle by tilting the pigment. θ and ϕ show the angle of incident light and the tilt angle of the pigment, respectively.

Fig. 7 Distribution of L^* , a^* , b^* and ΔE of the pearl pigment in the coating film prepared in the magnetic field of 1 T.

色相の変化よりも明度の変化の寄与が非常に大きかった。

3.6 配向分布と視覚効果の関係

Fig. 3に示したように塗膜はきわめて強い立体感が表現されている。この効果はパール顔料の配向分布と変角分光特性から理解することができる。パール顔料は厚み30 μm の塗膜中で厚み方向にはほぼ均等に存在している。一方、塗膜面内ではFig. 5 (b)に示すような磁気モジュレーターの影響により傾斜角が最大で15度を示す配向分布をしている。

Fig. 3の塗膜写真を見るとハイライト部分とシャドウ部分がきわめて強く表現されていることがわかる。今回用いたパール顔料は観察角度により大きな色差が得られるものであるが、これは明度の変化が大きく寄与していることが特徴である。つまり、この効果はパール顔料のフリップフロップ特性が大きく寄与している。

Fig. 6にはパール顔料が傾斜した場合の観測角度の変化の概略図を示している。傾いていないパール顔料に角度 θ で光を入射した場合、観測角度 θ で正反射が観察される。入射角度が ϕ 減少する方向にパール顔料が傾斜すると正反射は $\theta - 2\phi$ で観察される¹¹⁾。このとき観察角度 θ では正反射から 2ϕ 大きい観察角度で観察していることに相当する。

Fig. 3の写真は試料上部から撮影しているため、おおむね観察角度0度と考えることができる。写真撮影時には比較的明るい光が右側から入射している。くり貫いた部分の左側ではパール顔料の傾斜は入射角度が減少する方向である (Fig. 5 (b) 参

照)。つまり、この部分では見かけの観察角度は0度より大きくなっている。そのためFig. 7からわかるように明度の増加が著しく、ハイライトとして見えている。一方、右側はそれと反対であるためシャドウ部分として感じられている。

さらに写真よりも実物のほうがより立体感が強く感じられた。色差の観察角度依存が大きいため、左右の目でわずかではあるが異なる像を見ていることになり、そのことが立体感の増大にもつながっていると思われる。今後、さらに磁気モジュレーターによる磁力線分布の制御と配向分布が制御されるパール顔料の変角分光特性を理解することで、さらにユニークな視覚効果の発見も期待している。

4. 結 論

パール顔料の配向分布を磁気モジュレーターにより制御することで模様を立体的にあらわす視覚効果が得ることができた。このような効果は強磁性を有する顔料では実現されていたが、弱磁性パール顔料でも実現可能であることを明らかにすることができた。このことは多種多様存在するパール顔料を用いた新しい意匠付与の可能性を示唆するものである。この視覚効果を定量的に評価するために磁力線のシミュレーション、パール顔料の配向分布評価および変角分光特性評価を行った。磁気モジュレーターにより形成される磁力線の変調に従って、パール顔

料の配向分布が形成されていることを定量的に示すことができた。パール顔料の最大傾斜角度は15度程度であるにもかかわらず大きな立体感を表現できたのは、パール顔料の示すフリップフロップ効果との相乗効果によるものであることを明らかにした。これらの知見はパール顔料の磁気印刷への展開に重要な指標を与えるものである。

文 献

- 1) 尾関寿美男, 谷本能文, 山口益弘編: “磁気科学”, アイビーシー (2002).
- 2) M. Yamaguchi, Y. Tanimoto (Eds.): “Magneto-Science”, Springer (2006).
- 3) 高橋 敦, 小山 拓, 淵田泰司, 北原清志, 山登正文, 木村恒久: 日本印刷学会誌, **43**, 33 (2006).
- 4) 淵田泰司, 高橋 敦, 北原清志, 山登正文, 木村恒久: 日本印刷学会誌, **45**, 27 (2008).
- 5) T. Kimura, M. Yamato, A. Nara: *Langmuir*, **20**, 572 (2004).
- 6) F. J. Maile, G. Pfaff, P. Reynders: *Prog. Org. Coat.*, **54**, 150 (2005).
- 7) 五十嵐崇訓, 長谷 昇: *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **77**, 2 (2004).
- 8) 特許公開8-24769.
- 9) 特許公開2003-176452.
- 10) 特許公開2004-209458.
- 11) 山登正文, 金丸昌司, 淵田泰司, 高橋 敦, 北原清志: *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **83**, 330 (2010).

Control of Orientation Distribution of Pearl Pigment by Using a Magnetic Field Modulator

Masafumi YAMATO^{*,†}, Masashi KANAMARU^{*}, Yasushi FUCHITA^{**},
Atsushi TAKAHASHI^{**} and Kiyoshi KITAHARA^{**}

^{*}Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University,
1-1 Minami-ohsawa, Hachioji, Tokyo 192-0397, Japan

^{**}Technical Supervisory Division, Kyodo Printing Co., Ltd., 4-14-12 Koishikawa, Bunkyo, Tokyo 112-8501, Japan

[†] Corresponding Author, E-mail: yamato-masafumi@tmu.ac.jp

(Received April 26, 2012; Accepted September 13, 2012)

Abstract

We controlled the orientation distribution of the pearl pigment by using a magnetic field modulator, resulting in a visual effect that the pattern was shown three-dimensional. We quantitatively showed that the orientation distribution of pearl pigment was equal to the direction distribution of magnetic line of force formed by the field modulator. Although the largest tilt angle of pearl pigment in the coating film was 15°, a large three-dimensional visual effect was expressed, which could be explained by the combined effect with flip-flop effect of pearl pigment.

Key-words: Magnetic field, Orientation distribution control, Magnetic field modulator, Pearl pigment, Confocal laser scanning microscopy