— 報 文 —

667.622 : 531.755

667.622 : 535.668.1

顔料容積濃度に関する研究 (第1報)

陰蔽力に関する限界顔料容積濃度について

Studies on the Pigment Volume Concentration I
Critical Pigment Volume Concentration concerning Hiding Power.

桐生春雄*・増田初蔵*・佐藤弘三*

By Haruo Kiri, Hatuzō Masuda, Kōzō Satō.

1. 緒 言

顔料-ベヒクル間の相互関係は、塗料工業において塗膜の性能と関連して重要である。最近この方面に広く合成高分子ベヒクルが用いられているが、これらと顔料との関係はあまり知られていないので、筆者等は各種顔料と合成高分子を含むベヒクル系についてPfundのクリプトメーターにより湿潤皮膜の陰蔽力を測定した。顔料-バインダー系の限界顔料容積濃度とは概して云えば塗膜が急に多孔質となる限界点を意味し、W. K. Asbeck 等¹⁾は光沢、透湿性等からこれを判定し、

S. Eckhaus 等²⁾は塗膜から求めている。また陰蔽力と顔料容積濃度の関係についても二、三報告されている³⁾。

2. 試料および実験方法

(1) 試料は一定量の顔料に対して計算量のベヒクルを加え、三段ローラーで練磨し、それぞれ顔料濃度の順次に異なるものを調製した。顔料-ベヒクル系の種類は第1表の如くである。

(2) 顔料容積濃度の算出
湿潤皮膜従つて塗料の顔料容積濃度は次式で算出し

第 1 表

	顔 料	ベ ヒ ク ル
1	アナターゼ型チタン白	サイクロヘキサノン
2	"	1/2 秒硝酸繊維素サイクロヘキサノン溶液
3	"	亜麻仁油
4	"	亜麻仁油ミネラルスピリット溶液
5	"	溶液重合ポリ酢酸ビニル混合溶媒溶液
6	"	溶液重合塩酢ビニル共重合体混合溶媒溶液
7	ルチル型チタン白	溶液重合ポリ酢酸ビニル混合溶媒溶液
8	亜鉛華	" "
9	タルク-10% チタン白含有	" "
10	チタン白-亜鉛華-タルク系混合顔料	" "

上記試料中 1/2 秒硝酸繊維素は $\bar{P}=90$ 、溶液重合ポリ酢酸ビニルは $\bar{P}=300$ 、溶液重合塩酢ビニル共重合体は $\bar{P}=300$ (PVAc 分 30%) のものを用いた。

* 日本自動車株式会社国立工場
(昭 30.9.26.受理)

た。

顔料容積濃度 $\phi(\%)$

$$= \frac{\text{顔料の容積} \times 100}{\text{顔料の容積} + \text{ベヒクル(バインダー+溶媒)の容積}}$$

(3) 陰蔽力の測定法

Pfund のクリプトメーター⁴⁾は第1図のような装置で A は $14.0 \times 7.0 \times 0.7$ cm の黒色硝子板で、この板

Pfund のクリプトメーター

第 1 図

の上に深さ 0.5 cm, 幅 1.0 cm の溝 B がつくっており、尺度がついている。A の上にガラス板 C をおき、C の一端には厚さ 0.5 mm の鉄片 D をおき、両ガラス板の間には楔形の間隙を生ずる。この間隙は B で終り、完全な陰蔽が生じない限り、層の厚い B の部分との境界が見える。ガラス板を左へずらしていくと、ついには境界が消失する。この時の読みを l とすれば、 l は完全な陰蔽における塗膜の厚さを示し、しかる時は陰蔽力 D_H は次式により求められる。

$$D_H = 1/K \times l \quad (\text{m}^2/l)$$

ここに K はガラス板 C についての定数で尺度 1 mm に対する塗膜の厚さの増大を示し、 $D=0.5$ mm を使用したから $K=0.01$ となり、従つて上式は

第 2 図 チタン A-サイクロヘキサン系

第 3 図 チタン B-亜麻仁油系

$$D_H = 1001l \quad (\text{m}^2/l)$$

で表わされる。

3. 実験結果

例えばアナターゼ型チタン白(以下チタン A で示す) サイクロヘキサノン(溶媒)系、チタン A-亜麻仁油(バインダー)系の陰蔽力 D_H -顔料容積濃度 ϕ 関係を第 2, 3 図に、その他の顔料バインダー系の D_H - ϕ , ϕ/D_H - ϕ 関係を第 2 表に示す。

第 2 表

2. $\text{TiO}_2\text{A}-1/2$ 秒 NC 20% C.H. 系

$\phi(\%)$	2.74	3.09	3.51	3.88	4.14	4.46	5.06
D_H exp.	3.58	3.85	5.00	"	"	"	"
$\phi/D_H(\text{cc}/\text{m}^2)$	2.65	8.02	7.02	7.76	8.91	8.91	10.1

4. $\text{TiO}_2\text{A}-\text{L.O.}$ 95% M.Sp. 系

$\phi(\%)$	9.20	13.3	17.1	20.8	24.0	30.1	35.6
D_H exp.	11.1	12.5	14.3	16.7	25.0	33.3	"
$\phi/D_H(\text{cc}/\text{m}^2)$	8.30	10.65	11.95	12.45	9.6	9.05	10.95

5. TiOA-PTAc. 50% Mix. Soln 系

ϕ (%)	3.50	5.20	7.30	8.00	9.30	10.3	11.3
D_H exp.	4.00	5.55	5.90	6.70	7.70	"	"
ϕ/D_H (cc/m ²)	8.75	9.37	11.86	11.95	12.07	13.4	14.7

6. TiO₂A-PVC. Ac. copolymer 50% Mix. Soln 系

ϕ (%)	1.80	2.80	3.50	4.80	5.60	6.70	7.30
D_H exp.	2.22	3.12	3.70	5.00	5.26	7.15	"
ϕ/D_H (cc/m ²)	8.10	8.98	9.45	9.60	10.64	9.37	10.2

7. TiO₂R-PVAc 50% Mix. Soln 系

ϕ (%)	3.50	5.20	7.30	8.00	9.30	10.3	11.3
D_H exp.	3.56	5.00	6.70	7.15	7.90	8.35	"
ϕ/D_H (cc/m ²)	10.0	10.4	10.9	11.2	12.07	12.34	13.50

8. ZnO-PVAc 50% Mix. Soln 系

ϕ (%)	4.20	4.90	5.60	6.00	6.50	6.90	7.60
D_H exp.	4.35	5.00	6.00	7.00	7.65	9.10	"
ϕ/D_H (cc/m ²)	9.65	9.8	9.35	8.22	8.55	7.58	8.35

9. Talc (10% TiO₂A)-PVAc 50% Mix. Soln 系

ϕ (%)	9.1	10.0	10.9	11.7	12.2	12.6	13.4
D_H exp.	2.72	3.00	3.30	3.60	3.70	4.16	"
ϕ/D_H (cc/m ²)	33.4	33.3	33.0	32.5	33.0	30.1	32.2

10. TiO₂A (70), ZnO, Talc (10)-PVAc. 50% Mix. Soln 系

ϕ (%)	7.3	7.8	8.5	9.2	9.8	10.5	11.6
D_H exp.	4.55	4.76	5.50	6.20	7.15	"	"
ϕ/D_H (cc/m ²)	16.00	16.40	15.45	14.85	13.70	14.70	16.21

註 Ti₂A : アナターゼ型チタン白, TiO₂R : ルチル型チタン白, ZnO : 亜鉛華, Talc : タルク, NC : 硝化綿, L.O : 亜麻仁油, M.sp. : ミネラルスピリット, PVAc : ポリ酢酸ビニル, PVC. Ac : 塩酢ビニル共重合体, Mix. Soln : 混合溶剤の略

4. 考 察

(1) クリプトメーターの測定原理から D_H は一定量の湿潤皮膜による陰蔽面積の大きさを表わされ、 ϕ と単位面積当りの顔料の量、すなわち顔料の展延率 (Spreading rate) で決まる³⁾。本実験の場合の顔料の展延率は ϕ/D_H で示される。 D_H - ϕ , ϕ/D_H - ϕ 関係は例えばチタン A-亜麻仁油系, チタン A-塩酢ビニル共重合体溶液系の場合第 4, 5 図に, その他の場合を第 2 表に示した。 ϕ を増すと D_H はまし, ある顔料容積で飽和に達するのに対して, ϕ/D_H には不連続な転移域が現われ, この転移域には極大, 極小がある。また D_H の飽和する顔料濃度は ϕ/D_H がこのような転移域の極大, 極小をへて, 再び上昇する境目の顔料濃度にはほぼ一致することは第 4, 5 図より明らかである。筆者等はいかかろ ϕ を湿潤皮膜の陰蔽力についての限界顔料容積

濃度 (CPVC) と名付けた。Asbeck 等の概念を適用すれば, この ϕ の時顔料の隙間を充たすに必要なベヒク

第 4 図 チタン-亜麻仁油系

第5図 チタンA-塩酢ビニル共重合体系

ル量は最小になる。

(2) D_H は顔料のペヒクルに対する充填効果とペヒクルに対する顔料の湿润および分散効果が影響すると考えられるから、顔料効果を P 、ペヒクル効果を V とし、 ϕ と P または V との関係をごく近似的に次式で表わしてみる。

$$P = a\phi + b\phi^2 \quad (1)$$

$$\text{ただし } a = 2.5f, b = 14.1f$$

$$V = k - c\phi^n \quad (2)$$

$$\text{ただし } 1 > n > 0$$

ここに f は主としてそれぞれの系の顔料とペヒクルの屈折率の相違に関する定数であり、もとより粒子の大きさや形状も関係するであろう。 k, c, n の意味は充分明らかではないが、顔料とペヒクルの種類により異なる定数であり、(2) 式は湿润皮膜中の顔料の絶対量が等しければペヒクル量の多いほど陰蔽力の大きくなる事実を数式化したものである。

(1), (2) 式より

$$D_H = P + V = k + a\phi + b\phi^2 - c\phi^n \quad (3)$$

(3) 実験結果より顔料濃度が CPVC 以上では、 D_H がほぼ飽和に達するから (1), (2) 式は適用できない。従つて $\phi = 0 \sim \text{CPVC}$ までの P と V は $P_{\text{CPVC}} = 100$ とすれば、(1), (2) 式より求められる。例えば第 4, 5 図の顔料-ペヒクル系について P, V, D_H - ϕ 関係を求めると第 6, 7 図のようになり、 D_H は ϕ のある函数 $f(\phi)$ で表わされる。

このほかに簡易実験式として $\log D_H \sim \phi$ が直線関係になり

$$D_H = f(\phi) = e^{A+B\phi} \quad (4)$$

ただし A, B は定数

が成立し、第 4, 5 図の D_H - ϕ 関係は第 8, 9 図の如くなる。各種顔料-ペヒクル系の D_H -CPVC, $D_{H\text{max}}, \phi/D_H$ min (転移域での値の値), f, k, c, n を第 3 表に示す。

第7図 チタンA-塩酢ビニル共重合体系

第6図 チタンA-亜麻仁油

第8図

第9図 チタンA-塩酢ビニル共重合体系

第 3 表

	$D_H\text{-CPVC}$	$D_H\text{max}$	$\phi/D_H\text{min}$	f	k	c	n
TiO ₂ A-C. H. ¹⁾	34.5	100.0	—	—	—	—	—
" -1/2"NC-C. H.	3.56	5.00	7.02	930	22	6.3	0.11
" -L. O	25.0	14.3	16.0	66.5	30	1.0	0.04
" -L. O-M. Sp.	30.1	33.3	9.05	49.5	25	1.0	0.11
" -PVC-AC-M. S.	6.70	7.15	9.37	434	16	2.9	0.05
" -PVAC-M. S.	9.30	7.70	—	282	36	4.0	0.02
TiO ₂ R- " "	10.3	8.35	—	246	36	2.8	0.04
ZnO- " "	6.90	9.10	7.58	416	36	5.1	0.04
Talc(10% TiO ₂ A)-" "	12.6	4.16	30.3	178	3	3.2	0.07
TiO ₂ A-ZnO-Talc- " "	9.80	7.15	13.7	263	36	3.7	0.01

註 1) この系では $D_H < P$ になり、V が負になるので算出しなかつた。

(4) $D_H\text{-CPVC}$ の意義について二、三考察すれば、クリプトメーターでは湿潤皮膜量一定で、顔料濃度の異なるものについて陰蔽力が測られるから顔料濃度の大きい湿潤皮膜では顔料を湿潤するに要するベヒクル量は絶えず不足しており、ある顔料濃度で顔料を丁度湿潤するベヒクル量になるはずである。 D_H の CPVC はこのような顔料-ベヒクル系の湿潤の限界を示しているといえる。次に一定量の顔料に対する限界吸液量は、この顔料の隙間を丁度充たすベヒクル量と僅かに過剰のベヒクルを含む時の値で示されるから⁵⁾、 $D_H\text{-}\phi$ 関係で D_H が飽和し、 ϕ/D_H が転移域で極小を示す顔料容積でのベヒクル濃度がこの系の限界吸液量であると考えられる。第3表より合成高分子を含むベヒクル系では $D_H\text{-CPVC}$ の値は低く、従つて限界吸液量が大きいことからこの種のベヒクルは顔料と湿潤しにくいことが判る。また一定バインダーでは顔料の粒子が細かく、表面積が大きい程限界吸液量は大きい。さらに $D_H\text{-CPVC}$ おいて $D_H\text{max}$ の値がそれぞれの系で広く異なるのは顔料粒子の大きさ、分散性やバインダーと顔料の湿潤性、屈折率差等⁶⁾に関連して複雑である。

(5) 顔料-バインダー系の陰蔽力の実用的意義については Armstrong 等³⁾の詳細な報告にもあるように湿潤皮膜の陰蔽力より乾燥皮膜の陰蔽力を決めることはできない。しかし乾燥皮膜の陰蔽力とは密接な関係があり、例えば湿潤皮膜中の溶媒の顔料に対する湿潤性やベヒクルに対する溶解性は、乾燥膜の皮膜形成能を左右し、陰蔽力はこれを反映するから湿潤剤や顔料の表面処理の効果が湿潤皮膜の陰蔽力より知られ、乾燥皮膜の皮膜形成の完全性⁷⁾を予知するに役立つであろう。また従来正確に測り得なかつた限界吸液量が明らかになり、塗料の湿潤の良否を知る尺度として有

効である。

5. 総 括

Pfund のクリプトメーターを用い、各種顔料-ベヒクル系について湿潤皮膜の陰蔽力と顔料容積濃度の関係を検討した。

(1) 陰蔽力についての限界顔料容積濃度は顔料、ベヒクルの種類により異なるが、限界顔料濃度まではいずれの場合にも陰蔽力は顔料容積濃度の函数で表わされることを認めた。なお限界顔料濃度をこえた顔料容積では陰蔽力はほぼ一定値を与える。

(2) 合成高分子を含むベヒクル系では $D_H\text{-CPVC}$ 、 $D_H\text{max}$ が低く、一般に顔料と湿潤しにくいことが認められる。

(昭和30年4月3日、日本化学会第年会講演)

附記 本研究において終始御指導と御鞭撻を賜つた東京工業大学井上幸彦教授、実験に熱心に協力された和地ケイ子嬢ならびに便宜を与えられた岡本晴雄研究課長、山田浦太郎工場次長、発表を許可された小川洋正専務取締役等に深謝いたします。

文 献

- 1) W.K. Asbeck, M. Van Loo : Ind. Eng. Chem. 41 1470 (1949)
- 2) S. Eckhaus, I. Wolck, B.L. Harris : Ind. Eng. Chem. 45 426(1953)
- 3) W.G. Armstrong, W.H. Madson : Ind. Eng. Chem. 39 944(1947)
- 4) H.A. Gardner, G.G. Sward : Physical and Chemical Examination of Paint, Vanishes and Lacquers. p.14(1950)
- 5) W.V. Fischer, E.Q. Bablek : Organic Protective Coating. p.35(1955)
- 6) H. A. Conrad : Paint, Oil and Chemical Review. 117 Oct.7 11(1954)