On the rheological properties of suspensions containing two kinds of pigments in oil

UDC
667.633.4'33.24'12
: 532.135

ACHIWA Muneo and FURUSAWA Shijo
*Dept. of Industrial Chemistry. Faculty of Science
and Engineering, Chuo University*

Abstracts

It was our purpose to study the relationships between rheological properties and mixed ratio of pigments for the suspension containing two kinds of pigments in linseed oil. In our previous studies, it was obvious that the Brilliant Carmine 6B showed was a remarkable difference of the ability to make the internal structure from chrome yellow 10G on suspension in a boiled linseed oil; the former was stronger than the latter. Then, we measured viscoelasticity, viscosity at the steady flow and yield value of five suspensions containing different mixed ratio of those pigments.

As the results, we recognized that there was the maximum value of the viscoelasticity at a small-amplitude near the mixed ratio (vol.) 1:1. On the other hand, under the steady flow we obtained the linear relationship between the viscosity or yield value and the mixed ratio of those pigments.

* 1-13, Kasuga-cho, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan

二種の顔料混合物よりなる油性サスペンションのレオロジー的性質について*

UDC
667.633.4/33.24/12
: 532.135

阿知和宗男**・古沢至誠**

要 旨

二種類の性質の異なる顔料の混合物よりなる油性サスペンションのレオロジー的性質と、それらの顔料の混合比との関係を調べることを目的とした。以前の研究の結果として、ブリリアント・カーミン 6B-アミノ油系と黄鉛 10G-アミノ油系を比較すると、それらの系内における顔料の内部的構造形成能において著しい差異が認められた。すなわち、前者は著しく構造をつくるが、他方、後者はそれと比較して構造をつくりにくい。本報では、これらの2種類の顔料の混合比を変えて、それぞれ 10% (vol) の顔料濃度におけるサスペンション（熱重合アミノ油系）の動的粘弾性率、みかけ粘性率（定常流動における）およびビンガム降伏値を求め、顔料混合比との関係を調べた。結果として、混合比 (vol) が 1 対 1 の付近に動的粘弾性率の最大が認められた。他方、定常流動におけるみかけ粘性率およびビンガム降伏値は混合比と一次的関係にあることが確認された。

1. 緒 言

顔料サスペンションの主要な特性の一つにチキソトロピーがある。この特性は系の等温可逆的ゾル-ゲル変化として知られている。ゲル状態は顔料粒子間の二次的な力に基づく結合によって形成される内部構造が生成するときに認められ、この構造の大きさは剛性率の測定によって適確に比較することが可能である。本研究では、前報¹⁾の研究から明らかにされたように、油中で顕著に構造を形成する顔料に対して、反対に構造を作りにくい顔料を数種の割合に混合した油性サスペンションのレオロジー的性質を調べ、それらの二種類の顔料の混合比との関係を求めることを目的とした。このような関係は、実用的な立場においては、異種の顔料の混入のある場合に考慮すべきレオロジー的性質を把握するための知識を与えることが期待される。

2. 実験方法

粘弾性の測定には前報²⁾で用いた共軸二重円筒形の強制振動式レオメーターを用い、光学的方法によって印画紙上にリサージュ図を記録する方法を採用した³⁾。測定の振動周期は、すべて 100 (sec/cycle) である。この他に、定常流動におけるみかけ粘性率、急速降下法によるビンガム降伏値を外筒回転形レオメーター²⁾を用いて求

めた。すべての測定は 30°C で行なった。

3. 試 料

顔料は前報^{1,2)}で用いた6種類の中より、黄鉛 10G、ブリリアント・カーミン 6B をえらび、分散媒としては熱重合アミノ油（開放鉄製容器中で 320°C にて 6.5 時間加熱したもの）を用いた。顔料濃度は、すべて 10% (容積) として、上記の二種類の顔料を、混合比を変えて、十分に混合した後、三本ロールミルで 4 回練磨して 5 種類のサスペンションを調製した。表-1 に顔料の混合割合を示した。

表-1 顔料の混合率

試 料	カーミン-6B V _{6B}	黄鉛 10G V _{10G}
A	0.0	1.0
B	0.3	0.7
C	0.5	0.5
D	0.7	0.3
E	1.0	0.0

4. 結果および考察

分散媒として熱重合アミノ油が用いられるとき、一種類の顔料からなるサスペンションにおいては、顔料として黄鉛 10G よりなる系よりもカーミン 6B よりなる系が、同じ体積濃度で比較したとき、著しく粘弾性が大きくなることが前報^{1,2)}の結果から容易に推測された。また、定常流動下における粘性のセン断速度依存性についても同様である。したがって、それらの特性の相異は系

昭 39. 11. 1 受理

* 本報を印刷インキの粘弾性的研究 (第 3 報) とする

** 中央大学理工学部工業化学科
東京都文京区春日町 1-13

内に生ずる内部構造の大きさの差異, すなわち電荷または不純物による制限された構造⁴⁾と系全体に連続した構造との間の差異に基因する。図-1 にそれぞれの顔料の混合比におけるサスペンションについて、動的粘性率 η_d , 動的剛性率 G とカーミン 6B の混合分率 V_{6B} との関係を示した。図からわかるように、50 時間後においても η_d , G の増加が認められたが、測定時以外は経過時間を通じて温度調節を行っていないため、一定温度における η_d または G の増加率は求めなかった。しかし、試料 A の η_d , G は温度による履歴*に影響されず、経過時間を通じて常に一定値を与える。また混合比が 1 対 1 の付近に粘弾性率の最大が存在することがわかる。

図-1 黄鉛 10 G とカーミン 6B の混合率と η_d および G の関係

経過時間 (hrs)	η_d	G
10	□	■
50	○	●
100	△	▲

他方、定常流動におけるみかけ粘性率 η_{app} とせん断速度 D の関係を図-2 に示した。また図-2 より、せん断速度 D の無限大に補外して求めたみかけの粘性率 $\eta_{app, D \rightarrow \infty}$ および急速降下法¹⁾により求めたビンガム降伏値 f と混合比の関係を図-3 に示した。

図-3 から、カーミン 6B の混合比の増加に従って、一次的に $\eta_{app, D \rightarrow \infty}$ および f が増加することがわかる。これは、界面特性の異なる顔料粒子が混合された系に対して、高いせん断速度下においては、流動性と顔料の混合比との間に加成性が成立することを意味する。

黄鉛 10 G 系は G および η_{app} の D 依存性が小さいことから、顔料粒子が電荷によって相互に反発した状態で安定化されていると考えられる。用いた両種の顔料粒子の平均の大きさ、またはそれぞれの顔料の構造単位の

図-2 みかけ粘性率 η_{app} とせん断速度 D の関係

図-3 みかけ粘性率 $\eta_{app, D \rightarrow \infty}$ および降伏値 f とカーミン 6B の混合比の関係

有効半径が大体において等しいときには、二種の顔料の混合された系において、図-1 に示したように、カーミン 6B 粒子またはその構造単位が黄鉛 10 G 粒子間またはその構造単位間の橋かけの役割を果たすと考えれば、混合比が 1 対 1 付近に最大値のある S 字形の曲線を示すことが説明出来る。参考までに、用いた顔料の電子顕微鏡写真を図-4 および図-5 に示した。以上の考察から、定性的には、アマニ油中でのカーミン 6B 粒子間相互の結合よりも、黄鉛 10 G とカーミン 6B との粒子間結合の

図-4 黄鉛 10 G の電子顕微鏡写真

* 試料の温度は 30°C と室温に反復繰返されている。

図-5 カーミン 6B の電子顕微鏡写真

方が強力であることが推定される。

業界 ニュース

西部技術協議会

40. 1. 21 (日塗工西)

1. 昭和 40 年度塗料生産計画について
2. ガスクロマトグラフィーに関する研究 (第 1 報)
3. トラフィックペイント規格 (日本道路公団改正) について
4. 高沸点溶剤 (ブチセロ) JIS 原案に関する件
5. 毒物および劇物取締法の改正法案について
6. 米国の塗料生産量について
7. 危険物取締りに関する件
8. 顔料標準色 (ベンガラ)・(フタロシアニブル)・黄鉛 (G・10 G) に関する件
9. 調色に関する件

高沸点溶剤 JIS 原案作成 (委)

40. 1. 25 (日塗工東)

1. メトキシブチルアセテートの規格名称の件
2. 蒸留試験における別人別装置によるバラツキの実験報告とその検討
3. 酸価測定方法特にフェノールフタレンの変色に関する検討
4. メトキシブタノールの蒸留試験の再実験 (気圧・気温・湿度・冷却水の水温による補正を含む) の打ち合わせ

原料研究分科会

40. 1. 26 (日塗工東)

1. ガスクロマトグラフィーに関する研究 (第 1 報) の修正に関する説明
2. 次回研究 テーマの検討

東部技術協議会

40. 1. 27 (日塗工東)

1. 西部技術協議会における報告事項・審議事項に同じ。

塗料試験方法研究会

40. 1. 28 (日塗検東)

1. 前回保留事項の検討, 主としてクロスカット試験, 描画試験, 衝撃試験 (落球・デュボン), 不粘着試験などのオモリの許容差について検討した。
2. 描画試験機の設備管理基準, 取扱基準のそれぞれの案について検討した。
3. クロスカット試験機の設備, 管理基準取扱基準の

あ と が き

本研究を行なうにあたり, 試料および電子顕微鏡写真は日大精化工業 (株) の市村幸雄氏の好意によった。ここに感謝する次第である。

文 献

- 1) 阿知和, 古沢, 工化, 66, 190 (1963)
- 2) 阿知和, 市村, 古沢, 工化, 64, 283 (1961)
- 3) 日本化学会編, 実験化学講座, 8, 下, p.265 (丸善)
- 4) Thomas Giliepie, J. Colloid Sci., 15, 313 (1960)

案の懸案事項について検討した。

4. 不粘着試験用オモリについて検討した。

原料研究分科会

40. 2. 12 (日塗工東)

1. 次回研究テーマ, アンケートの結論について
2. 顔料類の塗料適性の研究における顔料の種類 (有機・無機・特殊), 助剤 (可塑剤・流れ止め剤・皮張防止剤・紫外線吸収剤・色分レ防止剤・エマルシファイヤー) の種類の検討
3. 試験内容について顔料の状態, 塗料の状態における試験項目の検討
4. ガスクロマトグラフィーの研究における温度とリテンションタイムの関係・試料としての純品の基準および入手方法・組成的に安定した充テン剤の試作と利用・脂肪酸の組成の定性・定量試験および昇温 ガスクロ, FID 検出器, RID 検出器, 熱分解装置の利用などについて協議した。

塗料試験方法研究会

40. 2. 19 (日塗検東)

1. 隠ベイス率測定紙の管理基準の検討
2. 試験板の取り扱い基準 (案) の検討
3. 描画試験機の管理基準案の検討
4. エリクセン試験機の管理基準案・取り扱い基準案・検討
5. 屈曲試験機の管理基準および取り扱い基準案の検討

高沸点溶剤 JIS 原案作成 (委)

40. 2. 24 (日塗工東)

1. メトキシブチルアセテートの一般規格名称について
2. 別人・別装置による蒸留試験のバラツキについて
3. 酸価のインディケータについて
4. メトキシブタノールの蒸留試験方法の確認 (気圧・湿度・気温・水温等)

鉛丹サビ止め塗装の変色に関する調査 (委)

40. 2. 25 (日塗工東)

1. 鉄骨橋梁協会から日塗工宛鉛丹変色に関する問い合わせの事情説明
2. 塗料メーカー委員各社の実験報告
3. 結論の検討