The relation between particle size of iron oxide and pigment compatibility

UDC
667.622.117.22
:539.215:535.668

KANEHIRO Tadao, NAGAE Akira,
ADO Kazuaki, NOBUOKA Sôichirô
*Government Industrial Research Institute, Osaka**

Abstract

α -Fe₂O₃ (cubic shape) was prepared by hydrothermal treatment of ferric hydroxide, and could have various particle size from 30 m μ to 10 μ by the variation of the treatment condition i.e. temperature, time, and pH of mother liquor.

The relation between particle size and pigmentary properties of these samples was studied. As a result, the sample showed maximum value in both hiding power and tinting strength at particle size about 300 m μ .

The hiding power of the sample was determined by an application of Kubelka-Munk equation. The scattering coefficient S of the sample required for above calculation was obtained by mixing with a known amount of standard pigment whose absorption coefficient K and scattering coefficient S were known. The K and S of the standard pigment (granular ZnO) were evaluated by measuring the reflectivity and the reflectance of the pigment layer of known thickness over a black substrate.

The tinting strength of the sample was expressed as the color difference that is the distance of the tint with white pigment from the origin in a uniform color space, since tinting strength of colored pigment is defined as the property hard to become whitish when it is mixed with white pigment.

* Ôyodotyo, Ôyodo-ku, Ôsaka, Japan.

酸化鉄粒子の大きさと顔料適性

UDC
667.622.117.22
.539.215:535.668

金広 忠雄*・長江 明*・阿度 和明*・信岡聡一郎*

要 旨

水酸化鉄(Ⅲ)を加圧水熱処理する際、母液の pH、処理温度、処理時間等を変化させることにより $30\text{m}\mu\sim 10\mu$ のいろいろの平均粒子径をもつ立方状 Hematite が得られた¹⁾。これらの大きさの違った酸化鉄について、粒子の大きさと隠ぺい力、着色力との関係を検討した結果、隠ぺい力、着色力とも粒子径 $300\text{m}\mu$ 付近で最大値を示した。隠ぺい力は Kubelka-Munk²⁾ の式(K-M式)を利用して計算した。そして着色力の大きさは白顔料との混合色と原色との色差で判定した。

1. 緒 言

粉体系が示すいろいろの性質が、その粉体を構成する粒子の大きさと密接な関係があることはすでによく知られており、顔料においても顔料用材料として必要な性質、すなわち色調、被覆力、着色力などと構成粒子の大きさとの関連性は、経験的にも理論的にもあまねく認められている。

既報¹⁾において Goethite の針状粒子と、これを脱水して得られる針状 Hematite および立方状 Hematite の3種類について粒子の大きさと隠ぺい力、吸油量、色などとの関係につき報告してあるが、これによると2種類の針状のものについてはクリプトメーターによる隠ぺい力測定値の最大点が横幅粒子径 $150\text{m}\mu$ 付近で見出されている。しかし立方状 Hematite は当時粒子径 $200\text{m}\mu$ 以下までしか試料を製造していなかったため図-1のように最大値に達しないままであった。

本報においては、その後この立方状 Hematite につい

てさらに大きな粒子径の試料を製造したので、引き続き粒子の大きさと隠ぺい力の変化について検討を行なった。なお本報では既報とは実験方法を変え、試料と白顔料とを混合して反射率をはかり、K-M 式を利用して隠ぺい力を計算する方法を採った関係上、試料と白顔料との混合色と試料原色との色差も計算でき、この色差の大小で便宜的に着色力も判定した。

2. 理 論

K-M 式を利用して着色顔料の隠ぺい力を計算する方法の概略は次のようである。反射率 R_g の下地の上的 X の厚さの粉体系の反射率 R は式-1 で表わされる³⁾。

$$R = \frac{1 - R_g(a - b \text{ctgh} bSX)}{a - R_g + b \text{ctgh} bSX} \quad (1)$$

但し S はこの粉体系の散乱係数であり a, b は式-2、式-3 のように X が無限大になって下地が完全に隠ぺいされた時の反射率 R_∞ の関数である。

$$a = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_\infty} + R_\infty \right) \quad (2)$$

$$b = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right) \quad (3)$$

もし反射率 0 の完全黒体を下地とした時の反射率 R_0 は式-1 において $R_g = 0$ とおくと式-4 のようになる。

$$R_0 = \frac{1}{a + b \text{ctgh} bSX} \quad (4)$$

一般に隠ぺい力は反射率 $80 \pm 2\%$ の白および反射率 0.8% 以下の黒の下地の上的塗膜の反射率の比が 98% の時の膜厚で計算されるので、 $R_0 = 0.98R$ となる時の X を求めることになる。そしてこの計算に必要な S は下地が隠ぺいされない程度の十分うすい膜厚 X の時の反射率 R または R_0 のどちらか一方と R_∞ を測定し式-2、式-3 から a, b を求めさらに式-5 または式-6 により S を計算する。

図-1

昭 40.5.1 受理

* 大阪工業技術試験所

大阪市大淀区大淀町北一丁目

$$SX = \frac{1}{b} \left(A_r \operatorname{ctgh} \frac{a-R}{b} - A_r \operatorname{ctgh} \frac{a-R_0}{b} \right) \dots (5)$$

$$SX = \frac{1}{b} A_r \operatorname{ctgh} \frac{1-aR_0}{bR_0} \dots (6)$$

後述のように標準顔料として使用した亜鉛華ペーストの散乱係数 S および吸収係数 K はこの方法により求めた。しかし酸化鉄のように隠ぺい力の大きい顔料では上記のようなうすい均一な膜厚を得ることは困難であるので次の方法によった。すなわち K - M 式の中の K および S には式-7 のように加減性が成立する⁴⁾

$$\theta = \frac{K}{S} = \frac{C_1 K_1 + C_2 K_2 + \dots}{C_1 S_1 + C_2 S_2 + \dots} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \dots (7)$$

そこで K , S 既知の標準顔料と K , S 未知の試料とを種々の割合で混合してそれぞれの場合の R_∞ を測定し式-7 の C_1 , C_2 を変化させた式の中から二つをとり出して解けば試料の S が求められる。

3. 実験

3.1 試料の調製

各種の粒子径をもつ試料の製造方法については既報¹⁾で報告したように硫酸鉄(III)の水溶液に活性ソーダ水溶液を加えて水酸化鉄の沈殿を落とし、これを加圧水熱処理すると水酸化鉄の凝膠状沈殿は結晶性沈殿に変わる。この時の pH や水熱処理温度、時間などの変化により表-1 のように、いろいろの粒子径のものが得られたのでこれらを試料とした。粒子の大きさは電子顕微鏡で 3000 倍に撮影し、これを写真に 15,000 倍に引伸ばし定方向径をノギスおよび顕微鏡用マイクロメーターで測り平均粒子径を出した。但し 5μ 以上の大きな粒子径をもつ試料は光学顕微鏡により 400 倍に撮影した。その代表的なものを写真-1 に掲げてある。写真の番号は表-1 の中の実験番号である。

写真-1

3.2 標準顔料の K , S の測定

標準顔料として粒状亜鉛華（平均粒子径 $200m\mu$, 比重 5.72）を使用した。これをアマニ油（比重 0.92）と一緒にフーバーマラーでよく練って PVC25% のペーストと

した。この顔料は隠ぺい力が $30cm^2/g$ の小さいもので下地が見える程度の薄膜を作ることができる。図-2 のように種々の厚さの塗膜を黒色ガラス板上にアプリケーションター、ドクターブレードあるいはセロファンテープなどを使用して塗りのぼして R_0 を測定し、さらに R_∞ も測定した。

図-2

図-3

そして式-2, 式-3, 式-6, によってそれぞれの膜厚の時の各波長ごとの S を計算し、その平均値を S_w とした。そして式-7 により S_w から K_w も計算した。それらの各波長ごとの値を図-3 に示す。

膜厚の測定は塗膜を短形の一定面積を残して後を取り去り、ガラス板をつけたまま秤量し、これからガラス板の重量をさし引き、さらに塗面の面積と塗膜の比重で割って計算した。

3.3 試料の S 測定

試料ペースト (PVC 25%) と標準顔料ペーストとを容積比 1:1 および 1:4 で混合し、それぞれの混合比の時の R_∞ を測定し、且つ試料ペースト原色の R_∞ も $20m\mu$ の波長間隔で測定した。そして式-7 によりこれらの R_∞ から θ を求め、原色の場合を θ_1 , そして 1:1, 1:4

の場合をそれぞれ θ_2, θ_3 とする。混合比 1 : 1 と 1 : 4 との連立方程式から S を求める式を整理すると

$$S_{2,3} = \frac{4(\theta_3 S_w - K_w) - \theta_2 S_w - K_w}{\theta_2 - \theta_3} \dots\dots\dots (8)$$

となり原色と 1 : 4 とから S を求める式は

$$S_{1,3} = \frac{4(\theta_3 S_w - K_w)}{\theta_1 - \theta_3} \dots\dots\dots (9)$$

となる。原色と 1 : 1 との式からでも $S_{1,2} = (\theta_2 S_w - K_w) / (\theta_1 - \theta_2)$ で $S_{1,2}$ が計算できるが θ_1 と θ_2 の差が小さく不正確なのでここでは $S_{2,3}$ と $S_{1,3}$ とを平均して試料の S とした。試料の反射率の測定はすべて $400\text{m}\mu \sim 700\text{m}\mu$ まで $20\text{m}\mu$ 間隔で 11 波長域について行ない従って S の計算もそれぞれの波長域について行なったが隠ぺい力の計算に関係があるのは反射率の大きい $600\text{m}\mu$ 以上の長波長域である。各試料の S の中代表的なものを 図-4 に示した。図中の番号は表-1 にある実験番号である。

図-4

3.4 試料の隠ぺい力の計算

試料の S がきまると式-1 の R_θ を 0.80 とし、これと式-4 とから反射率比 0.98 の時の X を計算する。しかしこの計算は、単色光の場合は簡単であるが各波長ごとの R および R_0 の総和の比が 98% の時の X の計算はむずかしい。そこで式-1 および式-4 に適当に X の値を変えて入れ、それぞれの X の時の各波長ごとの R, R_0 を計算し、これらの総和の比の各 X に対する値をプロットし、得られたカーブから内挿により 98% の時の Hiding thickness を求め、この値から隠ぺい力を計算した。この反射率比—膜厚のカーブの中代表的なものを 図-5 に示す。なお図中の番号は表-1 にある実験番号である。

3.5 着色力

顔料の着色力は普通試料と色顔料とを一定の比でねり合わせ、ガラス板にぬって裏から見て明るさの大小で比較する。この実験では試料と亜鉛華との 1 : 1 および

図-5

図-6

1 : 4 の混合色を使用しているのでこれから着色力の大小が判定できるわけであるが、しかし 図-6 に示すように粒子の大きさが変化するにつれて色調も褐色—赤—赤紫—黒紫と変化するので肉眼で明るさの大小を比較するのは不可能である。

着色顔料の着色力とは白顔料と混合して白っぽくならない能力のことをいうので、この定義から白とまぜ合わせて自己のもつ色からできるだけ離れない方が着色力が大きいといえる。そこでこの離れ方をみるために試料原色と、そして試料と亜鉛華との混合色との間の色差を、隠ぺい力測定の時に使った R_∞ 曲線から次の式-10 (Adams-Nickerson の色差公式⁵⁾) によって計算した。

$$\Delta E = f_\theta \{ [d(V_X - V_Y)]^2 + [0.23 \Delta V_Y]^2 + [0.4 \Delta(V_Z - V_Y)]^2 \}^{1/2} \dots\dots\dots (10)$$

しかし着色顔料と白顔料とを混合しだんだんと白の量を増してゆくと等色差空間において原色から直線的に白色の位置へ行かずに彎曲して近づいてゆき、しかも各試料によってその彎曲の度合が異なっている。したがって白顔料との混合比の採り方により色差の変化が comparable でないことが予想される。しかし文献にも α, β 色度図上の距離で着色力をあらわした例もあり⁶⁾、着色力判定の一助となると思ひ色差を計算したものである。

4. 結果および考察

以上の結果を表-1 および 図-7 に掲げた (表中データの抜けている所は試料の量が少なく実験できなかったものである)。

表-1

実験 番号	試料名	粒子径 (μ)	隠ぺい力 (cm^2/g)	色 差 (1:1)(1:4)	
1	F-7	33	790	11.3	18.5
2	F-9	40			
3	F-5	60	800	5.1	12.4
4	F-4	68	920	4.8	10.5
5	FA47	80	1170	4.4	8.2
6	F-1	87			
7	FA39	93	1350	3.8	7.4
8	FA37	113	1530	3.3	6.3
9	F-3	129	1560	2.9	6.3
10	F-8	156	1460	3.3	6.8
11	HL-1	174	1820	3.0	6.0
12	F-10	186	1610	2.4	6.0
13	HS-1	267	2690	2.6	5.2
14	HR ₅₋₁	294	2150	2.1	6.9
15	HR ₂₀₋₁	331	2260	2.6	8.5
16	HR ₄₀₋₁	497	2170	2.3	8.8
17	HR _{100-0.1}	643	1940	2.8	10.7
18	HR ₆₀₋₁	666			
19	HR ₈₀₋₁	780	1800	2.5	10.6
20	HR ₁₀₀₋₀	1,205	1690	3.8	13.5
21	PR-0	5,650	1050	4.5	15.2
22	HR ₁₀₀₋₄	8,900	760	8.7	20.1
23	HR ₁₀₀₋₈	10,350			
24	HR ₁₀₀₋₁₂₍₁₎	12,350	670	8.8	21.9

図-7 の横軸に平均粒子径を、左の縦軸には隠ぺい力をそれぞれ対数目盛でとっており、そして右の縦軸には

図-9

色差を等間隔に目盛ってある。

1) 一般に顔料粒子が小さくなるほど、顔料表面で反射される光の量が多くなり隠ぺい力が増大するが光の波長以下の微小粒子となるほど、反射屈折とは異なった散乱回折などの現象のためにかえって透明性を帯び隠ぺい力が低下するといわれているが、立方状 Hematite の場合も粒子径 300 μ 付近で最大となり両端が次第に小さくなっている。

2) 色差と粒子径の関係も隠ぺい力カーブとはほぼ逆の形のカーブが得られ、300 μ 付近で最小帯があるようであり従って着色力はこの付近で最大であろうと思われる。

3) 従来より顔料の隠ぺい力と着色力とは比例するという説と関係がないという説とがあるが、立方状 Hematite の場合は相関性が認められた。

4) 以上の実験において試料の S を計算する際、式-7 において標準顔料の S, K は C_1, C_2 を変化させても一定であるとの仮定のもとに式を解いたが試料と標準顔料との粒子径が大体同じである場合には一応通用する⁷⁾。したがって試料の粒子径の大きい所と小さい所とは異なった粒子径をもつ標準顔料を使用すべきであるが、本法でも隠ぺい力の大体の傾向は知ることができると思い、同一の標準顔料を使用した。なお 2 μ 以上というような大粒子は K-M 式の適用条件から外れるのであるが、元来このような大粒子は色調からいっても顔料としては興味が薄く、他の目的で製造したものであり、仮に K-M 式を使用してみたに過ぎない。

5) また K-M 式は塗膜の内外面の表面反射のないことを仮定しており補正式もあるが^{8,9,10)}、本実験の目的が隠ぺい力と粒子の大きさの関係の傾向を知るに止めたのですべての実験を同条件で行なったことを前提として、表面反射は考慮に入れなかった。

6) 図-7 の隠ぺい力は図-1 の同じ試料のクリプトメーターの測定値と比較して小さい値を示しているが、これは本法においては比視感度曲線において感度の低い波長範囲で隠ぺい力を測定した結果になっており、したがって視覚を元にした図-1 の値より小さくなるものと思われる。これを一致させるためにたとえば隠ぺい力測定の終点を射反率比 98% の代わりに NBS 単位 0.5 を用いる方法¹¹⁾なども検討中である。

文

- 1) 信岡聰一郎：長江 明，阿度和明，二階堂富子，工化誌，66，412(昭 38)
- 2) P. Kubelka, F. Munk, Zeits. f. Tech. Physik., 12, 593(1931)
- 3) P. Kubelka, J. Opt. Soc. Amer., 33, 448(1948)
- 4) D. B. Juad, Color in Business, Sci. and Ind.
- 5) D. Nickerson. K. F. Stulz, J. Opt. Soc. Amer., 32, 168 (1962)
- 6) H. A. Gardner, Phys. and Chem. Exam. Paint,

献

- Varnis., Lacq., Colors, p. 54(1962)
- 7) P. B. Mitton, Off. Dig., 29, 188(1957)
- 8) J. L. Saunderson, J. Opt. Soc. Amer., 32, 727 (1942)
- 9) J. D. R. Duncan, J. Oil and Colour Chem. Assoc., 45, 300 (1962)
- 10) 木野 九，高島 敬，工化誌，67，424(昭 39)
- 11) 金広忠雄，化学関係学協会連合 秋研 大会 要旨集 (昭 38)

刊行物紹介

667.644.4.095.6—492.2

Organic coating using the fluidised bed technique. L. O. Gilbert 著，1962-9-20. 267×205mm iv+41 ペ，タイプ版，図 8，Washington, D. C., OTS, U. S. Dept. of Commerce 紙装針金とじ，\$ 1.25

powder painting, plastic cladding などとも呼ばれる流体化床による塗装法の概要を紹介したもの。この方法の利害，装置，原料，応用について述べた。(H-S)

667.646.221 : 389.6

Systems and specifications. Steel structures painting manual, Vol. 2, 第 2 版，1964, 287×225mm, viii+355 ペ，Pittsburgh, Steel Structures Painting

Council 刊，紺クロース装，\$ 7.50

規格集。第 1 編は SSPC 規格の使い方一般，第 2 編表面の下ごしらえ 10 規格，第 3 編前処理 4 規格，第 4 編塗料施工法 1 規格，第 5 編塗料の規格 18 件，第 6 編塗装系 12 規格。索引つき。(H-S)

678.012 (021)

高分子分析ハンドブック 神原周 (編集長) 外 156 名執筆 1965-5-30. 215×165 mm, 2+3+14+1093, 広告 26 ペ，東京，朝倉書店。さび色クロース装，プラスチックカバーつき 4800 円

高分子に関することなら，原料，製品，添加剤などのすべてにわたって分析法を述べる。第 12 章は塗料の分析法，執筆は 10 名で分担。文献は毎節尾に掲げる。索引あり。(H-S)