Properties of Cubic Cadmium Series Pigments

UDC
667.622.114.851.1
:548.021

Makoto TSUNASHIMA

Mitsubishi Metal Mining Co., Ltd.

Abstract

Cadmium pigments consist of solid solutions of CdS, ZnS, CdSe etc. at various ratios.

They have two crystal forms in normal conditions, i.e. zincblende (β -type) and wurtzite (α -type) β -type is stable at temperatures lower than about 450°C. But, the stable and brilliant β -type pigments have not been manufactured until now.

We have prepared the stable β -type CdS and the 5CdS · ZnS pigments in highly crystalline powder form and brilliant color. Some pigment characters of these new type were compared with those of conventional α -type pigments.

The obtained results were as follows. The β -type was practically stable below 500°C heat treatment and weather resistant in color change and crystalform. Moreover its dispersibility in plastics was better than that of α -type.

The β -type pigments proposed here seem to be hopeful for the future pigment industry.

* Kitahukuro, 1-190, Omiya

立方晶カドミウム系顔料の物性

UDC
667.622.114.851.1
:548.021

網 島 真*

要 旨

カドミウム系顔料は硫化カドミウムを中心とした顔料で、六方晶および立方晶の結晶のほか高压において岩塩型の結晶が存在する。しかし現在市販されている顔料は六方晶の結晶粉体であり、安定した立方晶カドミウム系顔料の製造法はまだ開発されていない。本研究においては立方晶で結晶性が高く、色調の鮮明な試料を作成した。これらのうち CdS および 5CdS·ZnS の組成をもった立方晶と六方晶の試料に対して各種顔料特性を比較した。

その結果、立方晶顔料の耐熱性、耐候性および色調は約 500°C 以下の使用条件では従来の六方晶と同等あるいはそれ以上の安定性を持ち、特にカドミウム系顔料の主要用途であるプラスチック中への分散性は六方晶よりもはるかにすぐれているという結果を得たのでここに報告する。

1. 緒 言

硫化カドミウム系顔料とは、硫化カドミウムを主体とし、それに硫化亜鉛、セレン化カドミウムあるいは硫化水銀を適当量の割合に固溶体化させた結晶粉体顔料である。Zn, Cd, Hg のカルコゲン (O, S, Se) 化合物は全域置換型の固溶体を形成するので色調も固溶体組成に応じて連続的に変化する。中心となる硫化カドミウムは黄色であり、亜鉛量が増すと淡黄色側に移行し、セレン化カドミウムあるいは硫化水銀が増加すると赤色を経て栗色にいたる鮮明な色調をもっている。カドミウム系顔料は同じ色調をもつ他の有機、無機の黄色系および赤色系顔料に比較して耐熱性、耐候性を始めとする諸物性がすぐれているためプラスチック着色材を中心に広く用いられている。

硫化カドミウム系結晶には高温安定形の α 型 (六方晶の Wurtzite 型) 結晶および低温安定形の β 型 (立方晶 Zincblende 型) 結晶がある。また一部高压安定型として最近、岩塩型構造が見いだされ報告されている¹⁾。これら結晶形による色調の違いは α 型 CdS が黄色、 β 型 CdS が橙色であり、岩塩形は明らかではない。Edwards ら²⁾ によるエネルギーギャップ値からの概算によっても β 型は α 型より赤色側に寄っていることがわかる。

現在市販されている硫化カドミウム系顔料は、溶液反応で沈殿させた立方晶もしくはそれに近い低結晶性の微

粉体を 500~800°C に熱処理したもので、すべて高温安定形の六方晶形結晶粉体である。しかし本研究では従来得られなかった高結晶性の立方晶形結晶粉体で、かつ鮮明な色調をもち分散性のすぐれた顔料を作成し、この顔料の諸物性を従来の六方晶形の顔料と比較実験を行なったので報告する。

2. 実 験

試料は溶液反応および加熱処理によって作成した CdS および 5CdS·ZnS の六方晶および立方晶の結晶形をもった粉体で、粉末 X 線回折図形は図-1 に示した通りである。これを解析した結果は格子ゆがみはほとんどなく、単結晶子径は約 800Å 程度であった。また顔料として重要な色調も鮮明であった。

これら試料は、それぞれ 100°C, 200°C, 400°C, 500°C, 600°C の温度で密封管状炉内で 60 分間加熱処理され、水洗、乾燥、粉碎後測定に供した。

2.1 耐 熱 性

耐熱性は各熱処理試料に対して粉末 X 線回折法による立方晶から六方晶への転移温度、同じく単結晶子径の変化および色調の変化を測定してそれら物性の安定性と耐熱性 (耐熱温度) を求める手段とした。

X 線回折はカルサイト (CaCO_3) を内部標準として 10 重量%混合し、Cu の K- α 線 (Ni フィルター) を用いて測定した。

色調変化は東洋理化学の色差計を使用してハンターの L, a, b の値を直読し、次式によってハンターの色差を算出した。

昭和 45.7.30 受理

* 三菱金属鉱業株式会社 大宮工場技術課
埼玉県大宮市北袋町 1-190

図-1 X線回折図形 Cu-K α (2 θ)

$$\Delta E = (L^2 + a^2 + b^2)^{1/2}$$

2.2 耐候性

耐候性は顔料1重量%を軟質塩化ビニル樹脂中に150°C, 10分間熱ロール上で練和し, それを150 kg/cm²でプレスした試料片を屋上に1ヵ月(1968年7月)間暴露した。試料の未暴露および15日, 30日間暴露を行なったものに対して前記と同様の方法で色差を測定した。

2.3 分散性

試料の樹脂中への実際の分散性は, 試料1重量%をポリエチレン中に熱ロールで140°C, 10分間練和を行ないそれをプレスした薄片を光学顕微鏡写真で撮影した。同じ写真を数視野撮影して平均的な分散性のものを示した。

3. 結果および考察

3.1 結晶転移の安定性

試料4種類のX線回折図形を図-1に示す。六方晶, 立方晶部分の定量はShortら⁹⁾の提出した実験式を一部修正した式を適用した。どちらの式についても絶対値ではないが, 相対値として使用するのだから差はない。これは次式で表わされ式中のRは図-1に示される六方晶のみの(100)面による回折強度に対する六方晶の(002)面および立方晶の(111)面による回折ピークの重なったピークの回折強度の比を表わす。またHは試料中に含まれる六方晶結晶部分の割合を表わす。

$$R = I(100) / \{I(002) + I(111)\}$$

図-2 熱処理温度

$$= 1.70H / (4 - 3H)$$

立方晶結晶は本来低温安定形であり, 結晶形は加熱処理によって高温安定型の六方晶に転移する。したがって立方晶結晶の耐熱温度は, この転移が急激に起こる温度といえる。しかしCdS結晶は常温でも六方晶, 立方晶とも実際上安定に存在し, 転移点もはっきりしない。図-2より六方晶の試料は高温安定型であるから600°Cまではほとんど変動しないのは当然であるが, 立方晶の試料は500°C以上の温度では急激な六方晶への転移が起こる。したがって立方晶結晶の実際上の転移安定性は500°Cであるといえる。

3.2 単結晶子径の安定性

図-3にはX線回折図形から算出した単結晶子径の熱処理温度による変化を示した。六方晶の結晶は約500°C以上で単結晶子径の急激な成長が起こる。一方立方晶試料では前述のように結晶転移も同時に起こる温度なので500°C以上の熱処理によって結晶転移が起こり結晶成長が遅れるものと考えられ, 結果的に単結晶子径は小さく

図-3 熱処理温度

なった。

固溶体 ($5\text{CdS}\cdot\text{ZnS}$) に関しては六方晶, 立方晶ともに 600°C 付近までは単結晶子径の変化が少なく安定であった。これは試料が固溶体組成のため, CdS のみの場合より結晶成長が遅くなるためと考えられる。

以上のように結晶形および単結晶子径の変化からは, 立方晶顔料の結晶安定性は 500°C までであることがわかる。本実験で使用した立方晶試料は図-1 に示されるように結晶性が良いため熱に対して安定性が高いものと考えられる。

3.3 色調の安定性

熱に対する色調変化の実験結果を図-4 および図-5 に示す。図-4 は CdS の色調変化を, 図-5 には $5\text{CdS}\cdot\text{ZnS}$ の色調変化を測定し, 図示したものである。たて軸は前述したハンターの色差であり, 絶対値ではなく, 実験条件によっても変化するので, 相対値を比較して解析する。

図-4 および図-5 から, 立方晶顔料の色調変化は従来の六方晶顔料と比較して同等あるいはそれ以上の安定性

図-4 熱処理温度

図-5 熱処理温度

をもっている。しかし 500°C 以上になると六方晶, 立方晶ともに色調変化は著しくなる。したがって立方晶顔料の色調の耐熱性は 500°C であるといえる。六方晶顔料も 500°C 以上で色調変化を起こすのは3.2で述べたように結晶粒子の大幅な成長のためであろう。

3.4 耐候性

カドミウム系顔料は一般に耐候性が良いといわれているが, 六方晶と立方晶の試料の夏季(7月)における屋外暴露による色調変化を測定した。未暴露試料との色差を測定した結果を図-6 に示す。図から明らかなように, 立方晶顔料の耐候性は六方晶と同等あるいはそれ以上の結果となった。また ZnS が固溶体化してくると CdS のみの場合よりかなり耐候性は悪くなる傾向があるのは両

図-6 暴露日数

写真-1 立方晶カドミウム系顔料の物性

写真-2 立方晶カドミウム系顔料の物性
結晶型に共通であった。

3.5 分散性

写真-1 に CdS 組成の試料の分散写真を、また写真-2 に 5CdS-ZnS 固溶体組成の試料の分散写真を示した。図から明らかなように、立方晶顔料は六方晶顔料に比較して粗大粒子を含まないすぐれた分散性を持つことが認められる。通常カドミウム系顔料の主要用途であるプラスチックにおいては、練和時の粘性が低く、顔料粒子に働くせん断力は弱い。そのため凝集の弱い立方晶顔料の粒子は容易に分離されて単一粒子になりやすいが、比

較的凝集の強い六方晶顔料の粒子は、より長時間の練和を要することになる。この結果、立方晶顔料は、六方晶顔料に比較して分散しやすいと考えられる。

3.6 その他

以上のように立方晶カドミウム系顔料の結晶(粒子)や色調の耐熱性、耐候性に限界があるにしても、高温安定型結晶の六方晶に匹敵する特性をもった立方晶顔料が得られた。特に主要用途であるプラスチック系へは耐熱性、耐候性も充分であり、さらに分散性がすぐれている。従来は立方晶といっても無定形あるいはそれに近いものを含んだ低結晶性の粉体只得られるのみで、それらは微粒子の上、色調も暗赤色で鮮明でない。一方図-1 に示される結晶で粒子径も現在の六方晶程度であれば十分に顔料として使用できる特性を備えていることが確かめられた。

4. 結 論

立方晶カドミウム系顔料は、結晶性さえ良ければ色調、耐熱性、耐候性は六方晶に匹敵する。

さらにプラスチック着色材としては従来の六方晶のものより分散性は良いことが見いだされた。

本報告をまとめるに当たり、三菱金属中央研究所長 佐藤享一郎氏および東大生産技術研究所第4部 高橋浩助教授に御助言いただいたことに謝意を表する。

文 献

- 1) J. A. Corll, *J. Appl. Phys.*, **35**, 3032 (1964)
- 2) A. L. Edwards, T. E. Slykhouse, H. G. Drickamer, *J. Phys. Chem. Solids*, **11**, 140 (1959)
- 3) M. A. Short, E. G. Steward, *Am. Min.*, **44**, 189 (1959)