Studies on Discoloration of Pigments and Its Prevention. II.

Discoloration of Chrome Vermilion by Sulfuric Acid, and Its Prevention Method

Seisirô Itô* and Tosihide KUWAHARA*

*Department of Applied Chemistry, Faculty of
Science and Engineering, Kinki University**

Abstract

The purpose of this paper is to investigate about the discoloration of chrome vermillion in sulfuric acid solution, and also about its prevention method by surface treatment with reagents such as sodium lignin sulfonate, soluble starch, saponin, gum arabic and zein.

The measurement of spectral reflectance, the X-ray analysis, the solubility of chrome vermillion composition in sulfuric acid solution and also the adsorption of zein on chrome vermillion in DMF (N,N-dimethylformamide) solution were carried out.

The results obtained were as follow ;

Chrome vermillion is decomposed with sulfuric acid, and the color of chrome vermillion changed from reddish orange to yellow with decreasing pH.

Chrome vermillion treated with certain surface treating agents showed no color change with increasing acidity. And the minimum concentrations of the surface treating agents to prevent discoloration were found as follow :

0.08% sodium lignin sulfonate, 0.40% soluble starch, 0.16% saponin, 0.40% gum arabic in aqueous solutions and 0.56% zein in DMF solution.

The solubility of the sufficiently surface treated chrome vermillion in sulfuric acid solution became remarkably small.

The adsorption of zein on chrome vermillion (at 25°C) followed Langmuir's isotherm.

From the results of adsorption isotherm of zein on chrome vermillion and the minimum concentration of zein to prevent discoloration, it is concluded that the prevention of discoloration occurs nearly at the amount of saturated monolayer adsorption.

* Kowakae, Higashi-Osaka, 577 Japan

顔料の変退色とその防止に関する研究 (第2報)

クロムパーミリオンの硫酸による変色とその防止法

伊 藤 征司郎*・桑 原 利 秀*

要 旨

クロムパーミリオンは硫酸により pH の低下にともなって黄味が増し、pH 1 では黄色に変色するが、これはクロムパーミリオンが分解してクロム酸鉛単独の色が現われるためである。この変色を防止する方法につき検討した結果、リグニンスルホン酸ナトリウム、サポニン、溶性デンプン、アラビアゴムおよびゼインで表面処理することにより変色をほぼ完全に防止することができた。さらに、このような表面処理により硫酸溶液中における顔料の溶解性を著しく低下させることができた。また、ゼインの吸着等温線から単分子層飽和吸着に達する濃度付近で変色の防止が可能であることがわかった。

1. 緒 言

クロムパーミリオンはクロム酸鉛、モリブデン酸鉛 10~15 モル%、硫酸鉛 3~10 モル% を含む正方晶系の固溶体¹⁾で、同色系統の黄鉛 R や 5 R と比較して着色力が著しく大きく、その特性と経済性から有用な無機顔料であり、1933 年に Lederle ら²⁾によって初めて特許がだされてからかなりの研究³⁾が行なわれている。しかし、その組成および構造の面から考えて黄鉛などと同様に耐薬品性などの耐久性が劣ると思われるため耐久性を向上させる必要がある。

前報⁴⁾において黄鉛およびクロムパーミリオンの種々の塩基性物質による変色とこの変色を防止する方法について検討し、アラビアゴムや溶性デンプンなどの有機物で表面処理することによって変色の防止が可能であることを報告した。

今回はクロムパーミリオンの硫酸による変色と表面処理剤にアラビアゴム、溶性デンプン、サポニン、リグニンスルホン酸ナトリウムおよびゼインを使用して変色防止におよぼす表面処理の効果について検討した。

2. 実 験

2.1 試料および試薬

昭和 48.7.16 受理

前報, 色材, 46 [8], 427~436 (1973)

* 近畿大学理工学部応用化学科
東大阪市小若江 321

クロムパーミリオンは前報⁴⁾と同様シリカなどで表面処理されていない同一会社の製品であるが、Lot No. は異なり、比表面積は $6.3\text{ m}^2/\text{g}$ である。

表面処理剤としてはアラビアゴム、溶性デンプン、サポニン、リグニンスルホン酸ナトリウムおよびゼインを使用し、これらはいずれも市販の特級および一級試薬である。

2.2 変色試験および表面処理方法

前報⁴⁾と同様の方法、すなわち、未処理の試料の変色試験はクロムパーミリオン 4g をビーカーにとり、少量の水で懸濁させた後、硫酸を加えて所定の pH に調整し、毎日 pH 調整を行ないながら 7 日間室温で放置し、最終的には全容量が 100 ml になるようにした。これをろ過、乾燥 ($40\pm 1^\circ\text{C}$)、粉碎して変色試料とし、変色の判定およびその他の実験に供した。

表面処理方法および表面処理試料の変色試験の方法も前報⁴⁾とまったく同様に、表面処理剤の溶液 50 ml にクロムパーミリオン 4g を加えてスターラーでかきまぜながら 24 時間放置して表面処理を行ない、これに硫酸を加えて所定の pH に調整し、前述の変色試験を行ない、これをろ過、乾燥、粉碎して変色防止判定用試料とし、以下の実験に供した。なお、ゼインの場合は DMF (N, N-ジメチルホルムアミド) 溶液中でボールミルで混合、粉碎しながら 24 時間表面処理を行なった後、一度乾燥したものについて変色試験を行なった。また、塩基性物質による変色は 5 日以内で平衡に達したが⁴⁾、硫酸の場合は予備実験の結果、7 日間を必要とした。表面処理時

間は前報⁴⁾と同様 24 時間で十分であった。

2.3 色およびX線回折の測定

測色は上質の小麦粉をビヒクルとして⁵⁾ 白い上質紙に塗布して, 323 形日立自記分光光度計 (積分球付属装置付) で行ない, X線回折はガイガーフレックス D-9C (理学電機製) を使用して前報⁴⁾と同様 Ni-filter による $\text{CuK}\alpha$ 線で測定した。

2.4 顔料の溶解量の測定

顔料 4g を精ヒョウし, 種々の pH の硫酸溶液中に分散放置させた後, 上澄液中の CrO_4^{2-} と MoO_4^{2-} をそれぞれジフェニルカルバジド法⁶⁾ およびチオシアン酸塩法⁷⁾ で光電分光光度計 QV-50 型 (島津製) にて比色定量した。なお, 懸濁液の pH 調整の方法は 2.2 と同様に行ない, 最終的な全容量は 100 ml とし, $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽中で 7 日間放置した後, 上澄液を採取した。

2.5 吸着量の測定

クロムパーミリオン 4g を精ヒョウし, 種々濃度のゼインの DMF 溶液 50 ml を加えて $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽中にととき振りまぜながら吸着平衡に達するまで放置した後, 遠心分離により上澄液を取り出し, ゼインの吸収が 280nm にあるのを利用して光電分光光度計 QV-50 型 (島津製) で上澄液中の残存ゼインを定量し, ゼインのクロムパーミリオンへの吸着量を間接的に求めた。

3. 結果および考察

3.1 変色

3.1.1 色彩

クロムパーミリオンは硫酸によって変色し, pH の低下とともに黄味が増し, pH 1 ではほぼ完全に黄色に変色する。図-1 は種々の pH の硫酸溶液で変色した試料の反射率曲線で, 1) の未処理の試料は紫から緑にかけて強い吸収があり, 赤の部分の反射と相まって朱色を呈しているが, pH の低下に伴って, 吸収が青の方へ移行し, 反射も黄側へくい込み, 色調が朱色から黄色に変化することを示す。また, これらの反射率曲線から三刺激値 X, Y, Z を求め, さらに, これから x, y を算出して, 図-2 に Y と pH の関係および x, y を C.I.E. 色度図上にプロットしたものを示す。この図からわかるように, 明るさを表わす Y は pH 4 まではわずかに増加する程度であるが, 以後 pH の低下とともに急激に増加し, 色度図上の x は pH の低下とともに減少し, y は増加するのがわかる。また, 刺激純度はわずかではあるが徐々に増加する傾向を示し, 主波長は短波長側に移行するのがわかる。このようにクロムパーミリオンは朱色から黄色に変色するが, これは 3.1.2 で述べる X 線回折の

Fig. 1. Reflectance curves of chrome vermillion discolored in various pH of sulfuric acid solution

Fig. 2. Discoloration of chrome vermillion in sulfuric acid solution

結果から, 硫酸によって固溶体が分解し, クロム酸鉛単独の色が現われるためである。

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of chrome vermillion

1) Non-treated, 2)~6) Discolored in various pH of H_2SO_4 solution, 7) Non-discolored in H_2SO_4 solution (pH 2) after treatment with 0.16% saponin

なお、図中の 1) は未処理の試料を水に懸濁させたときの pH である。

3.1.2 X線回折

3.1.1 で述べたようにクロムバーミリオンは種々の pH の硫酸で変色するが、これらの変色試料の X 線回折図を図-3 に示す。この図から、硫酸鉛、クロム酸鉛、モリブデン酸鉛の 3 者の固溶体であるクロムバーミリオンは 1) の未処理の試料の回折図からわかるように完全には単一の固溶体になっていないようである。pH 4 で変色した試料 2) では $2\theta \approx 27.7^\circ$ と $2\theta \approx 28.6^\circ$ にあるクロムバーミリオンの 2 本の最強回折線が著しく小さくなり、クロム酸鉛の回折ピークが明瞭に現われた。pH 3 で変色した試料 3) はクロムバーミリオンの回折ピークは痕跡程度となり、クロム酸鉛の回折ピークが著しく発達して現われた。pH 2 で変色した試料 4) では pH 3 で変色した試料に比べて、クロム酸鉛の回折ピークはわずかに発達し、クロムバーミリオンの回折ピークはその帰属が困難なほど衰退している。pH 1 で変色した試料 5) はクロムバーミリオンの回折ピークはほとんど消失したが、クロム酸鉛の回折ピークの強度も減少し、新たに硫酸鉛の回折ピークが現われ、pH 0.5 で変色した試料 6) ではこの傾向がより一層明瞭に表われた。

3.1.3 溶解量

種々の pH の硫酸溶液中へのクロムバーミリオンの成

Table 1. Solubility of chrome vermillion in sulfuric acid solution at 25°C

Surface treatment	pH	Solubility (mg/g pig.)	
		CrO_4^{2-}	MoO_4^{2-}
Non-treated	6.2 (H_2O)	0.3 ₆	Non-detected
	5.0	0.5 ₂	Non-detected
	4.0	0.5 ₇	Non-detected
	3.0	0.9 ₄	Non-detected
	2.0	12.0 ₉	Non-detected
	1.0	25.8 ₂	22.0 ₂
	0.5	112.6 ₃	27.7 ₅
0.16% Saponin	2.0	0.8 ₇	Non-detected

分の溶出量を測定し、表-1 に示す。この表からわかるように、 CrO_4^{2-} の溶出量は pH 3 までは徐々に増加する程度であるが、pH 2 以下では急激に増加し、特に pH 0.5 ではクロムバーミリオン 1g 当たり 112.6₃ mg 溶出し、 MoO_4^{2-} は pH 1 以下で溶出し始め、pH の低下とともに増加し、X 線回折図 (図-3) に硫酸鉛の回折ピークが現われる pH と CrO_4^{2-} および MoO_4^{2-} の溶出量が著しく増加する pH とが一致しており、クロム酸鉛およびモリブデン酸鉛が溶解して硫酸鉛が生成し、生成した硫酸鉛が X 線回折図に現われるのであり、クロムバーミリオンの組成中の硫酸鉛の回折ピークではないと考え

Fig. 4. Effect of concentration of sodium lignin sulfonate on prevention of discoloration of chrome vermilion in sulfuric acid solution (pH 2)

るのが妥当と思われる。なぜなら、もし組成中の硫酸鉛の回折ピークであれば固溶体の分解の程度から考えてもっと高い pH, すなわち、pH 3 位で現われ、さらに、その含有量から考えてもかなりの回折強度が得られると思われるからである。

なお、 Pb^{2+} の溶出もジチゾンによる抽出比色法⁸⁾で検出を試みたが認められなかった。また、表-1 に示した CrO_4^{2-} および MoO_4^{2-} の溶出量は溶液 100ml 中の含有量である。

3.2 変色防止

3.1 で述べたようにクロムバーミリオンは硫酸により固溶体が分解して黄色に変色するが、2.1 の表面処理剤で 2.2 の方法で表面処理した試料は硫酸で変色せず、変色の防止が可能であった。図-4 は種々濃度のリグニンスルホン酸ナトリウムで表面処理した後、pH 2 の硫酸で変色試験を行ない、変色の防止におよぼすリグニンスルホン酸ナトリウムの濃度の影響を反射率曲線で示したもので、3.1.1 の変色の場合とは逆に、リグニンスルホン酸ナトリウムの濃度の増加とともに吸収が青緑から緑の方に徐々にくい込み、0.08% のリグニンスルホン酸ナトリウムで表面処理した試料は未処理の試料とほとんど同じであった。しかし、反射率は異なり、特に 600nm より長波長側では低下が明瞭に認められ、このような傾向が得られる原因はリグニンスルホン酸ナトリウムの濃度が増加するほどより顕著に表われることなどか

Fig. 5. Effect of concentration of sodium lignin sulfonate on prevention of discoloration of chrome vermilion in sulfuric acid solution (pH 2)

ら、リグニンスルホン酸ナトリウム自身の色(褐色)が影響していると思われる。また、これらの反射率曲線から Y , x , y を求め、図-5 に Y とリグニンスルホン酸ナトリウム濃度の関係および x , y を C.I.E. 色度図上に表わしたものを示す。この図からわかるように、 Y はリグニンスルホン酸ナトリウムの濃度の増加とともに減少し、0.08% では 1) の未処理の試料とほぼ同程度となり、色度図上の X はリグニンスルホン酸ナトリウムの濃度の増加とともに増大し、 y は減少し、0.08% で表面処理した試料は未処理の試料とほとんど同じ値であった。これらのことから 0.08% のリグニンスルホン酸ナトリウムで表面処理することにより、硫酸による変色の防止が可能であるのがわかる。

他の表面処理剤を使用した場合も同様に変色の防止が可能であり、表面処理後、硫酸で変色試験を行なっても変色しなかった試料の測色結果を C.I.E. 法で表-2 に示す。表中の表面処理剤の濃度は変色防止に要する最小濃度を表わしており、したがって、0.16% サポニン、0.40% 溶性デンプン、0.40% アラビアガムで表面処理することにより変色の防止が可能であることを示している。これらはいずれも水溶液中で表面処理した場合であるが、0.56% ゼインの DMF 溶液中で表面処理しても変色の防止が可能であった。また、2.2 で述べたように

Table 2. Prevention of discoloration of chrome vermillion in sulfuric acid solution (pH 2)

Surface treatment	C. I. E.				
	x	y	Y (%)	λd (nm)	Pe (%)
Non-treated	0.556	0.353	24.25	601.8	75.7
0.16% Saponin	0.552	0.353	23.66	601.5	74.7
0.40% Soluble starch	0.552	0.354	23.67	601.3	74.9
0.40% Gum arabia	0.550	0.354	24.25	601.3	74.4
0.56% Zein in DMF solution	0.554	0.353	23.65	601.7	75.2

DMF 溶液中で表面処理した試料の変色試験は一度乾燥したものについて行ない、水溶液中で表面処理した試料の変色試験は乾燥しないで行なったが、表面処理後、乾燥してもしなくてもすでに報告⁴⁾した塩基性物質による変色の防止の場合と同様に同等の効果を認めた。

なお、これらはいずれも変色試験を pH 2 の硫酸溶液で行なった結果であるが、pH 1 で変色試験を行なった場合、変色防止の効果はわずかではあるが劣っていた。0.16% サポニンで表面処理した後、pH 1 の硫酸で変色試験を行なった試料の測色結果を例として挙げておく。

$$Y(\%) = 24.63, x = 0.548, y = 0.359$$

以上、クロムバーミリオンを種々の表面処理剤で処理することにより硫酸による変色の防止が可能であることを色彩の面から述べたが、構造的にもサポニンで表面処理した後に pH 2 の硫酸で変色試験を行なっても変色しなかった試料は図-3 に示したように未処理の X 線回折図とほとんど同じであり、変化していなかった。

また、クロムバーミリオン中の CrO_4^{2-} の溶出量も表-1 からわかるように、0.16% サポニンで表面処理することにより、未処理の試料に比べて 1/10 以下に減少した。

一般に顔料の有機物による表面処理では表面処理剤の顔料粒子表面への吸着が重要な基礎的要因となる。前報⁴⁾では種々の表面処理剤の中からサポニンを選んで吸着等温線を求めたが、今回は DMF 溶液中で、クロムバーミリオンに対するゼインの吸着等温線を求め、図-6 に示した。この図から吸着等温線は Langmuir 型に類似しているのがわかる。一般に Langmuir の吸着等温式は次式で示される。

$$\frac{c}{X} = \frac{1}{ab} + \frac{c}{a}$$

ただし、 X は吸着量

c は平衡濃度

a は飽和吸着量

b は吸着の強さを表わす定数

Fig. 6. Adsorption isotherms of zein on chrome vermillion in DMF solution at 25°C **Fig. 7.** Langmuir's plots calculated from the results given in Fig. 6

そこで、 c/X と c の関係を図示すると図-7 に示すようにほぼ直線関係が得られ、見掛け上 Langmuir 型吸着であることがわかった。したがって、最小二乗法によって、 a 、 b を求めると $a = 3.2 \times 10^{-3}$ 、 $b = 2.1$ が得られた。さらに、先に述べた変色防止に要するゼインの最小濃度における吸着量と a の値から単分子層飽和吸着量の約 92% の吸着量で変色の防止が可能であり、ほぼ単分子層飽和吸着量に達する濃度付近で変色の防止が可能であるといえる。

最後に実験にご助力下さった近畿大学学生水口敏治君に感謝します。

(日化第 28 春季年会にて発表)

文 献

- 1) W.G. Huckle, E. Lalor: *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1501 (1955)

- 2) E. Lederle, H. G. Grimm : *Ger. P.*, 574379, 574380 (1933), *U. S. P.*, 1926447 (1933)
- 3) 例えば, L. W. Coffey, A. L. McCoy : *Am. Ink Maker*, 55, (1) 7, (2) 27, (3) 25, (4) 29 (1947)
- 4) 伊藤, 桑原 : 色材, 46, 427 (1973)
- 5) 長江, 杉山, 桑原, 福田 : 色材, 33, 297 (1960)
- 6) 日本分析化学会編 : 分析化学便覧, p. 83, 丸善, (1971)
- 7) 日本分析化学会編 : 有機試薬による分離分析法(上) (新分析化学講座 5), p. 183 共立出版 (1963)
- 8) 7) の p. 196

色 材 協 会 誌 Vol.47 No.1 (予告)

テーマ資料 (塗料用樹脂 : エポキシ樹脂の塗料への応用)

エポキシ樹脂系粉体塗料の最近の進歩.....	神東塗料(株)	西 村 三津雄
エポキシ樹脂・変性剤の最近の進歩.....	長瀬産業(株)	白 井 博
硬化剤の最近の進歩.....	京都市工業試験場	加 門 隆
無溶剤型エポキシ樹脂塗の最近の進歩.....	シエル化学(株)	伊 東 達 郎他
エポキシウレタン樹脂と塗料への応用.....	旭電化工業(株)	端 直 明他

特 許 公 告

文 献