The Change of Surface Properties of Mixed Pigments at Grinding

Norimichi KAWASHIMA* and Knjiro MEGURO*

*Department of Applied Chemistry,
Faculty of Science,
Science University of Tokyo**

Abstract

The mixture of inorganic pigments and organic pigments in several weight ratios was ground by a grinder. The changes of the surface properties of the pigment mixtures with grinding time were investigated by specific surface area measurement, X ray diffraction analysis and electronmicrograph.

As a conclusion, when the amount of organic pigment was large in proportion to that of the inorganic one, the inorganic pigment was covered by organic one and the grinding of the inorganic pigment was interfered by the lubricating action of the organic one. On the other hand, when the amount of inorganic pigment was large in proportion to the organic one, the lubricating action of the organic pigment was not found.

---

*1-3,, Kagurazaka, Shinjiku-ku, Tokyo

二種顔料の混合摩砕による表面物性の変化

川 島 徳 道・目黒謙次郎*

要 旨

本研究においては、有機顔料と無機顔料を様々な混合比（以下すべて重量比である）で混合し、摩砕時間による混合粉体の表面物性の変化を、比表面積、X線回折および電子顕微鏡を用いて研究した。その結果、2種顔料の混合摩砕に際して、混合顔料中の有機顔料の混合比が大きい場合には、無機顔料の表面は有機顔料で覆われ、有機顔料の潤滑作用のために、無機顔料の摩砕が妨げられる事が分かった。ところが、有機顔料の混合比が極端に少なくなった場合には、有機顔料は、混合摩砕の際に潤滑効果を示さない事が分かった。

1. 緒 言

顔料工業界において、中間色を得るために、二種またはそれ以上の顔料を混合する事は良く行なわれている事であるが、その際、混合過程において、さまざまな表面物性を持ったものが形成されと考えられる。それは顔料の色分かれ、色浮き等と関連して、単一顔料を用いた場合とは異なる重要な問題を含んでいる^{1,2)}。ところが、単一顔料^{3,4)}や無機—無機顔料⁵⁾についての研究は数多く行なわれているが、無機—有機顔料の混合系についての研究は殆んど行なわれていない。そこで筆者らは、その点に注目して、(前報において)⁶⁾ α -銅フタロシアニンとチタニアおよび γ -キナクリドンとチタニアの1:1(重量比)の混合系について、混合摩砕により、表面物性が如何に変化するかを研究した。その結果、混合摩砕が進むにつれ、無機顔料の回りを有機顔料が覆ってゆくという事実が、浸セキ熱、電子顕微鏡およびX線回折等の測定により得られた。本実験においては、 α -銅フタロシアニンとアルミナを選び、更に有機—無機顔料の混合の比率を変えていった場合に、混合過程において、どのような変化が生ずるかということを研究した。

2. 実 験

2.1 試料

使用した顔料は、次の二種類である。無機顔料として

はアルミナ、有機顔料は α -銅フタロシアニン（以下 α -CuPcと略記する）である。アルミナは、国産化学(株)製の市販のクロマトグラフ用アルミナ（以下Aと略記する）をそのまま用いた。有機顔料は大日本インキ(株)の研究室より供給された表面未処理の高純度 α -CuPcをそのまま使用した。

2.1.1 摩砕処理

試料の摩砕は石川式メノウ製カキマゼライカイ機を用い、メノウ乳鉢の大きさは、内径12cm、深さ3cmである。 α -CuPcとAの混合重量比は1:3, 1:15, 1:39および1:79とし、一回に全量8gとして10分、30分、60分、180分、混合摩砕を行なった。摩砕の雰囲気は、室温、空気中で行なった。

2.2 比表面積の測定

通常のBET理論に基づき、液体窒素温度における N_2 ガスの吸着等温線の測定から、BETプロットを適用し、窒素分子断面積を $16.2\text{\AA}$ として、比表面積を求めた。死容積の測定にはヘリウムガスをを用いた。測定に先立ち、試料は 10^{-5}Torr で1時間脱気を行なった。なおアルミナ単独のみは、 100°C で脱気し他の試料は、有機顔料が熱により分解することを避けるために室温で脱気を行なった。

2.3 X線回折

摩研による結晶構造の変化を調べるために、X線回折を行なった。使用したX線回折装置は、日本電子製ガイガーカウンター式X線回折装置で、Cuターゲット、Niフィルターによる $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた。測定条件は、走査速度 $1/2^\circ 2\theta/\text{min}$ 時定数2で行ない、管電圧 30kV 、管

昭和48.9.25受理

* 東京理科大学理学部

東京都新宿区神楽坂1—3

電流; 20mA とした。

2.4 電子顕微鏡

摩砕により顔料粒子が、どのように変化するかを直接観察するため、電子顕微鏡写真の撮影を行なった。装置は日立 HU-11 型電子顕微鏡を用い、試料はコロジオン膜へのふりかけ法により作成した。

3. 結果及び考察

3.1 A 及び α -CuPc 単独について

A および α -CuPc 単独の摩砕時間による比表面積変化を図-1 に表わした。図より明らかなように、A 単独

Fig. 1. Change of the specific surface areas of α -CuPc and alumina with grinding

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of alumina at different grinding time

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of α -CuPc at different grinding time

および α -CuPc 単独共に、摩砕の進行に伴って、比表面積は減少する傾向にあることが分かる。通常、粉体を摩砕した場合、粒子は微細化され、比表面積が増加するというのが、一般的な傾向であるが、このように摩砕により比表面積が減少するものや、また単純な増加・減少曲線を示さないものも知られている⁷⁾。これは、後述の電子顕微鏡写真からも明らかなように、粉体が摩砕による熱エネルギーを吸収し、粒子は相互に凝集して二次粒子を形成するために比表面積が減少するものと思われる。

A 単独について摩砕に伴う結晶構造の変化を表わすX線回折の結果を図-2 に示した。摩砕が進むにつれ $2\theta = 21^\circ$ 付近のピークが他のピークと比べ著しく減少してゆくことが分かる。同様に図-3 は α -CuPc 単独の粉砕時間によるX線回折の結果であるが、 α -CuPc の特徴的な (200) 面および (002) 面に対応する $2\theta = 5 \sim 8^\circ$ 付近のピークおよび $2\theta = 25^\circ$ 付近の4つの連続したピークが摩砕の進行と共に、順次くずれ、また、低角度側の $2\theta = 5 \sim 8^\circ$ 付近の2本のピークは180分摩砕の後には1本のブロードなピークになってゆくことがわかる。

図-4 および図-5 はそれぞれ、A および α -CuPc 単独の未摩砕のものと180分摩砕したものの電子顕微鏡写真の結果であるが、これより粒子は、微細化され相互に凝集している様子がはっきりわかる。

α -CuPc+A (1:3) の混合摩砕

Fig. 4. Electronmicrograph of original and ground pigment. The linear dimension on electronmicrograph represents one micron

Fig. 5. Electronmicrograph of original and ground pigment. The linear dimension on electronmicrograph represents one micron Length

Fig. 6. Change of the specific surface areas of mixed pigment (1:3) with grinding

図-6は α -CuPcとAの混合比1:3の混合顔料の摩砕による比表面積変化であるが、これもAおよび α -CuPc単一顔料の場合と同様、比表面積は、摩砕時間の増加とともに、減少してゆくことがわかる。なお図中の theore-

tical curve (理論曲線) というのは、比表面積に加成性が成り立つものと仮定して、図-1に表わしたA単独および α -CuPc単独の比表面積の値から算出した値を摩砕時間に対してプロットしたものであり、摩砕時間0分を除いて、実測値は理論値よりも大きくなっていることがわかる。もし摩砕が進むほど、粒子は微細化され、凝集して比表面積が減少するものとすれば、実測値が理論値よりも大きいという事は、無機顔料にフタロシアニンが入ったことにより無機顔料の摩砕が抑えられ、粒子が凝集しにくくなっていることを示すものである。すなわち混合顔料中の α -CuPcが潤滑剤の働きをしAの摩砕を妨げているものと考えられる。逆に理論値が実測値より大きくなる時は、混合顔料中の α -CuPcが潤滑効果を示さず、したがってAの摩砕が妨げられることはないと考えられる。なおこのことはX線回折の結果および電子顕微鏡写真にもよく表われている。

図-7は(1:3)混合顔料の摩砕によるX線回折図であるが、 α -CuPcの(200)面および(002)面に対応する $2\theta=5\sim 8^\circ$ 付近のピークと $2\theta=25^\circ$ 付近の4つの連続したピークが摩砕の進行に伴いそれぞれブロードとなり、

結晶形がくずれるだけで、A単独の場合にくずれた、 $2\theta=21^\circ$ 付近のピークは単独の摩砕に比べそれほど変化してないことが分かる。すなわち α -CuPc が摩砕される割に A はそれほど摩砕されていないことが明らかである。図-8 は (1:3) 混合顔料の未摩砕のものと 180 分摩砕の電子顕微鏡写真の結果である。A の粒子は A 単独の場合よりも摩砕されていないかわりに、 α -CuPc が単独の摩砕よりも微細化されて A の粒子の回りに付着している様子が分かる。X線回折および電子顕微鏡の結果より α -CuPc の潤滑作用のため A の摩砕がおさえられていることが明らかである。

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of mixed pigment (1:3) at different grinding time

α -CuPc+A の 1:15 混合摩砕

図-9 は α -CuPc を A の混合比 1:15 の場合の摩砕時間による比表面積変化であるが、1:3 と同様、摩砕時間の増加につれ、比表面積は減少し、また摩砕時間 0 分を除いて、実験値が理論値よりも上になっている。すなわちこの混合比の場合にも α -CuPc の潤滑効果が表わることが予想される。図-10 は粉砕時間による X 線回折の変化を表わしてある。この混合比の場合には α -CuPc の特徴的な $2\theta=25^\circ$ 付近の連続した 4 本のピークはもはや見られないが、(200) 面 (002) 面に対応する $2\theta=5\sim 8^\circ$ 付近のピークがくずれただけで、単体の A でくずれた $2\theta=21^\circ$ 付近のピークはそれほど減少していないことがわかる。図-11 は同混合顔料の未粉砕と 180 分摩砕後

Fig. 9. Change of the specific surface areas of mixed pigment (1:15) with grinding

α -CuPc+Al₂O₃ (1:3)

Fig. 8. Electronmicrographs of (1:3) mixed pigment. The linear dimension on electronmicrograph represents on micron length
A. α -CuPc+Al₂O₃ (1:3) original B. α -CuPc+Al₂O₃ (1:3) ground for 180 min

の電子顕微鏡写真の結果であるが、これも 1:3 混合摩砕の場合と同様、A は単独のものに比べてそれほど摩砕されず、 α -CuPc の摩砕された微粒子が A の回りに附着している。したがって (1:15) 混合顔料も 1:3 の場合と同様 α -CuPc の潤滑作用が摩砕過程においてはききと認められる。

α -CuPc + A の 1:39 混合摩砕

α -CuPc が混合摩砕の際に潤滑効果をどのくらいの混合比まで示すかを調べるため、更に α -CuPc の混合顔料中の比率を減らしたのが次の α -CuPc と A の混合比 1:39 の結果である。図-12 は、1:39 混合顔料の摩砕に

Fig. 10. X-ray diffraction patterns of mixed pigment (1:15) at different grinding time

よる比表面積変化である。摩砕時間の増加に従って 1:3, 1:15 の場合と同様、比表面積は減少している。しかし 1:39 の場合は今までとは逆に実験値が理論値よりも小さくなっていることがわかる。すなわちこのことは前述のように α -CuPc が混合摩砕の際に潤滑効果を表わしていないことを示している。図-13 は摩砕時間による X 線回折の変化を示したものである。この場合には、 α -CuPc の特徴的な $2\theta=5\sim 8^\circ$ 付近のピークも 180 分の摩砕後には、ほとんど消失し、また $2\theta=21^\circ$ 付近の A のピークも 180 分の摩砕後には、ほとんど消失していることが明らかである。図-14 は 1:39 混合顔料の未摩砕および 180 分摩砕後の電子顕微鏡写真の結果である。180 分摩砕の後には、A の粒子も単独摩砕の場合と同様かなり細かくなって粒子が相互に凝集していることがわかつ

Fig. 12. Change of the specific surface areas of mixed pigment (1:39) with grinding

α -CuPc + Al_2O_3 (1:15)

Fig. 11. Electronmicrographs of (1:15) mixed pigments (α -CuPc + A). The linear dimension on electronmicrograph represents one micron length
A. original B. ground for 180 min

た。以上のことより 1:39 の混合摩砕の場合には、 α -CuPc の潤滑作用は認められなかった。

α -CuPc+A (1:79) の混合摩砕

更に極端に混合顔料中の α -CuPc の含有量を減らした場合には次のような結果が得られた。図-15 は、混合比 1:79 の混合顔料の摩砕による比表面積変化を示したものである。比表面積は今までと同様、摩砕時間の増加とともに減少してゆく傾向にある。また、混合比 1:39 の場合と同様、実験値は理論値よりも下になっている。すなわちこの場合にも α -CuPc の潤滑作用は認められないものと思われる。図-16 は摩砕時間による X 線回折の変化を示した結果であるが、混合比に 1:79 の場合も

1:39 の時と同様、A の $2\theta=21^\circ$ 付近のピークは 180 分の摩砕後には、くずれていることが認められた。なおこの混合比の場合には、 α -CuPc のピークは未摩砕の場合においてもほとんどみられなかった。以上のことはまた電子顕微鏡写真にも良く表われている。図-17 は、未摩砕と 180 分摩砕後の電子顕微鏡写真の結果である。単独摩砕の時のように顔料粒子は、摩砕により微細化されることが分かる。すなわち α -CuPc の混合比が極端に小さい混合比 1:79 の混合摩砕においては、1:39 の場合と同様 α -CuPc は潤滑作用を示さないことが明らかである。図-18 は A 単独 α -CuPc 単独および混合比 1:3, 1:15, 1:39, そして 1:79 の摩砕時間による比表面積変化をまとめたものである。粉碎時間 180 分において 1:3, および 1:15 は A 単独の比表面積よりも大き

Fig. 13. X-ray diffraction patterns of mixed pigment (1:39) at different grinding time

Fig. 15. Change of the specific surface areas of mixed pigment (1:79) with grinding

Fig. 14. Electronmicrographs of (1:39) mixed pigment (α -CuPc+A). The linear dimension on electronmicrograph represents one micron length
A. original B. ground for 180 min

Fig. 16. X-ray diffraction patterns of mixed pigment (1:79) at different grinding time

Fig. 18. Variation of deviation ratio (experimental value/theoretical one) for the mixed pigments against grinding times

Fig. 17. Electronmicrographs of (1:79) mixed pigment ($\alpha\text{-CuPc} + \text{A}$). The linear dimension on electronmicrograph represents one micron

A. original B. ground for 180 min

く、また 1:39 および 1:79 では、それよりも小さい値となっている。図-19 は、各混合顔料の実験料の実験値の理論値からの“ずれ”の比（理論値/実験値）を摩砕時間に対してプロットしたものである。“ずれ”の比が 1.0 の所が理論値と実験値の一致する所である。すなわち“ずれ”の比が 1.0 よりも上にある値では、 $\alpha\text{-CuPc}$ の潤滑作用がみられる部分で、また、1.0 よりも下になった所では、 $\alpha\text{-CuPc}$ の潤滑作用がないものと考えられる。そこで $\alpha\text{-CuPc}$ の潤滑作用は、混合顔料中 $\alpha\text{-CuPc}$ がどのくらいの比率を占める所まで存在するかを示すのが図-20 である。図-20 は、180 分摩砕における“ずれ”

の比を混合顔料中に占める $\alpha\text{-CuPc}$ の含有量でプロットしたものである。これより $\alpha\text{-CuPc}$ の潤滑作用のおおよそ限界は 1:31 であることがわかる。

以上のことより $\alpha\text{-CuPc}$ が A を十分覆いつくす量有る場合には、有機顔料である。 $\alpha\text{-CuPc}$ が無機顔料である A を包み摩砕の際に、 $\alpha\text{-CuPc}$ が一種の潤滑剤の働きをし、A の摩砕を抑えるものと考えられる。

なお実験に協力された小野恵子・大塚栄一・橋本友男の諸氏に感謝致します。

Fig. 19. The specific surface area of pigments mixture with grinding time

Fig. 20. The deviation ratio at 180 min grinding against α -CuPc content in 8.0g mixed pigment

- 5) 橋詰源蔵・網田佳代子: 工化誌, 71, No.9, 1380 (1968)
- 6) K. Meguro, I. Koga: *farbe & lack*, 79, 503 (1973)
- 7) 久保輝一郎: 「メカノケミストリー概論」, 東京化学同人 (1971)

参考文献

- 1) V. T. Crowl: *J. Oil Chem. Assoc.*, 50, 1023 (1967)
- 2) 山下雄蔵・森田 収: 色材, 42, 400 (1969)
- 3) H. Takahashi, K. Tsutsumi: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 7 (1967)
- 4) 白崎高保・落合康額・村中健太郎: 工化誌, 71, No.9, 1363 (1968)