顔料表面の特性；塗膜中での光学物性

A. C. Zettlemoyer, F. J. Micale & J. M. Fetsko*

概 要

塗料の物理的性質と塗膜の光学的性質を塗料に使用した顔料の表面物性と関係づけた。カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドンおよびルチルなどの顔料の固-気および固-液界面の性質の研究に関する一般論を述べ、この2つの界面での関係を明らかにした。また、固-液界面の性質と顔料粒子間の相互作用および分散安定性との関係も明らかにした。塗料の流動性質と乾燥塗膜の光学性質は、少なくともいくつかの場合において、顔料の粒子径および分散状態における表面性質に関係している事が明らかになった。このようにして得られた関係は、顔料表面の固有な性質と最終的な塗料での物理的性質とを直接関係づけるという点で、現段階では完全とはいえないが非常に重要である。くさび形板上に塗ったまだ乾いていない塗膜の光沢測定による分散度の迅速測定は、この研究のために開発された。

1. 緒 言

インキは成分として顔料、活性剤、溶剤および塗膜形成剤を含む複雑な分散系から成り立っている。また、他の特別な添加剤が特定な印刷インキ工程に加えられ、流動特性を制御するのに用いられている。インキにより塗膜が形成される時に、硬化膜の特性は種々のインキ添加剤の作用によって生じる複雑な機構により決まってくる。この論文の目的は、基礎的なコロイド化学とインキの物理的性質および硬化膜の性質との間の相関関係を明らかにすることにある。顔料の基礎的な表面化学性質、たとえば固-気、固-液界面の性質と塗料の流動性質およ

び乾燥塗膜の物理的性質に関係づける試みをして見よう。

この論文に記述するすべての研究は、過去15年間 Lehigh University の Center for Surface and Coatings Research (CSCR) で行なわれたものである。この研究の大部分は、National Printing Ink Research Institute (NPIRI) の援助により行なわれ、その研究結果は一般論文として、または修士、博士論文として発表されている。これらの種々の研究課題を結びつけることは明らかに重要である。しかし、これらの研究が会社の援助によるものであるため、全部を述べることができない。しかし、この論文の目的を明らかにする範囲で十分な限り述べていくつもりである。

今、一つの塗膜物質についていえば、塗膜の物理的性質は塗料中の顔料の分散性に強く依存している。顔料の分散度、すなわち凝集、分散に対する粒子の安定を反映する顔料の粒度分布は、顔料粒子の表面物性により影響される。気体吸着法のような固-気界面の研究から、顔料表面の一般的性質や固有な性質がわかる。また、これらの性質がぬれとか活性剤の吸着、また顔料の分散安定性にいかに影響するかも決めることができる。また、固-液界面の研究からも、顔料粒子の安定性に非常に関係のある表面物性や電気二重層の性質に関係する活性剤の吸着を調べることができる。また、最後に塗料の流動特性と乾燥塗膜での色調、光沢を顔料の界面性質に関係づけて見よう。しかし、このあとの試みは表面物性の研究に用いた顔料と塗料に用いた顔料とが同じでなかったために、詳しくここで議論することはできない。ただ、一つの系で行なった一連の研究をこの観点から説明してみることにする。

2. 固-気界面での顔料表面性質

顔料粒子表面の一般的性質と固有な性質を調べるためには、気体吸着等温線の測定が用いられている。-195℃の温度でのアルゴンまたは窒素吸着等温線から、比

昭和 53.3.1 受理

Characterization of Pigment Surfaces: Resulting Optical Properties in Films

* Center for Surface and Coatings Research National Printing Ink Research Institute, Lehigh University, Bethlehem, PA., 18015

表面積や $5\sim 100\text{\AA}$ の直径からなる表面細孔分布を計算により求めることができる。また、表面エネルギー、浸せき熱、極性表面サイト数などのような顔料の固有な性質は、水や低級アルコールの吸着等温線から決定することができる。このように、活性剤の吸着や粒子間相互作用などのような固-液界面の研究を評価するうえで、顔料表面の一般的性質および固有な性質は重要となる。

Elf-4 カーボンブラック (Cabot Corporation) に関しては特に一連の固-気、固-液界面の研究が行なわれている。この Elf-4 カーボンブラック を種々の前処理を行ない、以下に示す 4 種類の試料を用いた。市販 Elf-4; 不活性ふん囲気中、 $1,000^{\circ}\text{C}$ で処理した Elf-4; 黒鉛化 Elf-4 ($2,700^{\circ}\text{C}$); 湿式処理により黒鉛化した試料をさらに酸化した Elf-4 (酸化黒鉛化試料と名づける)。アルゴンの吸着等温線 (液体窒素温度での測定) と計算から求めた BET 表面積を図-1 に示す。 $1,000^{\circ}\text{C}$ で処理した試料において、表面積の著しい増加はのちに示されるような表面の細孔径に関係づけられた。つまり、電子顕微鏡測定から、このような熱処理による粒子の大きさはほとんど変化しないことから示唆される。

図-2 に $100\text{\AA}^2$ 当たりの吸着分子数で表わした水の吸着測定の結果を示す。水分子は、およそ $10\text{\AA}^2$ の占有断

Fig. 1. Argon adsorption isotherms and BET surface areas on carbon blacks: Elf-4, $1,000^{\circ}\text{C}$ heat treated Elf-4, graphitized Elf-4, and oxidized graphitized Elf-4. The heat treated sample is the only one markedly different from the others due to pores as shown later.

Fig. 2. Water adsorption isotherms at 25°C on untreated, heat treated, graphitized and oxidized graphitized Elf-4 carbon black. The marked difference is evident. A knee at 10 molecules per $100\text{\AA}^2$ for Elf-4 shows close packing. The graphitized black has the lowest water affinity.

面積を持つことから、単分子層は $100\text{\AA}^2$ 当たり 10 分子で形成される。未処理の試料において、その吸着等温線で $100\text{\AA}^2$ 当たり 10 分子のところで弱い屈曲を示している。これは低いエネルギーを持つ極性サイトが多量に存在することを示すものである。一方、黒鉛化試料は、広範囲な相対圧において非常に弱い吸着を示す。これは、その表面が強い疎水性を有することを示唆するものである。 $1,000^{\circ}\text{C}$ 処理の Elf-4 試料では、相対圧 0.2 以下で低い被覆を示していることから、表面が疎水性となっており、また相対圧 0.4 以上における吸着の増加は細孔へ水分子が充てんされるためである。この試料においては細孔測定を行っていない。しかし、高い相対圧で低被覆となるのは恐らく水分子が入りこめないような $10\text{\AA}$ 以下の直径を持つ細孔の存在によるものであろう。酸化黒鉛化試料は低い相対圧で $100\text{\AA}^2$ 当たり 1 分子の被覆の時にいくぶん鋭い屈曲を示す。このことは、高いエネルギーを持つ極性サイトが表面に存在することを示唆している。

図-2 に示した水の吸着等温線を 3 つの異なる温度で測定した。これは、図-3 で表わしてあるような定圧吸着熱または微分吸着熱を求めるためである。図-3 中で点線で表わしてある水平線は蒸発熱を示し、これは親水性表面と疎水性表面との違いを判断するのに役立つものである。黒鉛化試料では、極性サイトの数が非常に少ない ($2,000\text{\AA}^2$ 当たり 1) ことと、また測定感度のための理由で、解析するための十分なデータを得ることができ

Fig. 3. Isosteric heats of water adsorption as a function of water coverage on untreated, heat treated, graphitized, and oxidized graphitized Elf-4 carbon black calculated from water adsorption isotherms at 0, 12 and 25°C. The Elf-4 has a small number of high energy sites and a large number of low energy sites (slowly sloping line above heat of vap.). The oxidized-graphitized sample shows a few very polar sites in an otherwise hydrophobic matrix.

なかった。酸化黒鉛化試料では、別の疎水性マトリックス中で少量であるが高いエネルギーサイト (100Å^2 当たり 1 サイト) が存在することがわかった。未処理の Elf-4 には、その表面に高いエネルギーよりやや低いサイトを少量、低いエネルギーサイトを多量に存在することがわかっている。これは、恐らく表面にある末端欠陥と酸素と化合してできた表面化合物のせいであろう。Elf-4 を $1,000^\circ\text{C}$ で処理すると、表面親水性は著しく減少する。

水の吸着結果から、Elf-4 の表面物性に関して次に示すような結論がわかる。未処理の Elf-4 は、比較的低い極性の酸素を含む表面基を多量にもった非晶質表面を持っている。この試料を高温処理 ($1,000^\circ\text{C}$) すると、表面基が消滅し、また表面の侵食や分解が起こり、その結果表面積が増大する。Elf-4 の黒鉛化 (不活性ふん囲気中で $2,700^\circ\text{C}$) の結果、非常に大きな疎水性をもち、かつ細孔を含まないような均一黒鉛表面が得られる。この表面を酸化すると、疎水性均一マトリックスで囲まれている表面極性サイトが生ずる。

極性-非極性吸着の割合を調べるために、4 種類の試料すべてにおいて、2-プロパノールの吸着等温線を測定した。液体密度から考えて、2-プロパノールの占有断面積は 33Å^2 となるから、 100Å^2 当たり 3 分子から成る単分子層となる。図-4 に示す結果から、未処理の Elf-4

Fig. 4. 2-Propanol adsorption isotherms at 25°C on untreated, heat treated, graphitized, and oxidized graphitized Elf-4 carbon black. Both the hydrocarbon chain and the polar group can interact with the surface. The graphitized surface has the hydrocarbon chain down on the surface in the first layers followed by a second layer hydrogen bonding to the first.

は相対圧 0.3 において単分子層となり、比較的弱い屈曲を示している。これは同様なエネルギーを有する相互作用を示唆するものである。 $1,000^\circ\text{C}$ で処理すると、細孔がより小さくなり分子が入りにくくなるので低い吸着能力を持つようになる。黒鉛化 Elf-4 では、低い相対圧において吸着は少ないが、 100Å^2 当たり 3 分子と 6 分子の時に、強い吸着となる。この等温線の説明は次のように考えられる。すなわち、分子は最初、低いエネルギーを持つ表面に対して炭化水素鎖を下に向けて吸着する。この吸着の結果として、2-プロパノールの OH により表面の極性が増大する。それゆえ、それに続く吸着は高いエネルギーから成る表面上で起こり、その結果、より高いエネルギーを持つ第 2 吸着層 (水素結合による) から成る 2 分子層を形成する。酸化試料では、2 つの吸着機構から成る。すなわち、表面極性基と OH との相互作用と疎水性マトリックスへの炭化水素鎖の吸着である。そして、この後者の場合は低いエネルギー相互作用になっている。これらの結果は、水の吸着測定から得られた結論をも十分示唆している。

3. 固-液界面での顔料表面性質

溶液吸着および電気泳動法から固-液界面の性質を調べるために、気体吸着測定に用いた 4 種類のカーボンブラックを使用した。電気泳動測定から粒子-液体界面におけるイオンポテンシャルを求めることができる。ま

た、電気泳動の測定結果は、塗膜の硬化の際に見られるようなコロイド分散系の粒子間相互作用を議論するためにも、また、活性剤の吸着を議論するためにも重要であると考えられる。固体の表面物性に作用する活性剤の溶液吸着は、分散を安定化させるために大切である。

水溶液中で3種類の処理した試料と未処理の Elf-4 カーボンブラックの電荷特性を調べるために、一定の電導度における pH 変化に対しての電気泳動度を測定した。図-5 に示す結果から、pH 7 において酸化試料は強く負に帯電し、他の3種類の試料はほぼゼロの泳動度を示していることがわかる。さらに、pH 5 以下では、酸化試料と未処理の試料両方とも他の2種類の試料より著しく低い正電荷を示す。黒鉛化試料と 1,000°C で処理した試料は pH に対して表面ポテンシャルは直線的に変化する。また、この場合、熱処理した試料はいつもわずかながら高い電荷を示している。これらの結果は、次のように考えられる。酸化試料上にある表面基は、より低い極性を示す未処理試料上にある表面基よりも負に帯電する性質がある。さらに、非晶質表面は均一な疎水性表面よりもたやすくイオンを吸着する傾向がある。明らかに、非晶質表面上にある低いエネルギーの極性サイトが、このイオン吸着に寄与する傾向を示す。

カチオン活性剤であるドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド (DTAB) の溶液からの吸着特性を、pH 7 と 11 において4種類のカーボンブラック試料すべてについて調べた。図-6 に示してあるように、pH 7 にお

Fig. 5. Electrophoretic mobility of untreated, heat treated, graphitized, and oxidized graphitized Elf-4 carbon black as a function of pH. The pH at which U_e is zero is a measure of the positive or negative character of the particle surface. Only the oxidized is appreciably negative at pH 7.

Fig. 6. Solution adsorption isotherms of DTAB on untreated, heat treated, graphitized, and oxidized graphitized Elf-4 at pH 7.

る結果から黒鉛化試料と 1,000°C で処理した試料は比較的低い吸着量を示している。また、黒鉛化試料は低い被覆において、より強い吸着を示している。未処理試料と酸化試料の両方とも、他の2種類の試料に比べて高い吸着量を示し、また酸化試料は広い濃度範囲にわたって強い吸着を示している。これらの結果は、気体吸着から求められたカーボンブラックの表面物性の知識と DTAB の吸着機構を考慮することにより説明することができる。

DTAB 分子は、正電荷を有する極性基を末端にもつ長い炭化水素鎖から成る。pH 7 において、酸化試料は強く負に帯電しているため、カーボンブラック表面に対して極性基を下に向けて吸着することが十分期待される。しかし、未処理試料においては低いエネルギーサイトが多量に存在するため、極性基を下に向けて吸着する機構は考えにくい。また、黒鉛化カーボンブラックではクーロン力よりもむしろファンデルワールス力により黒鉛化表面と炭化水素鎖とが相互作用するため吸着が起こると考えられる。極性基対表面型の相互作用とは逆に、無極性対無極性型の吸着配向では、その分子の占有断面積は大きくなることから吸着量はより小さくなると考えられる。一方、1,000°C で処理した試料は、その細孔表面への吸着が妨げられるために当然、吸着量は小さくなる。図-7 において、pH 7 での前吸着した DTAB 試料の電気泳動の結果は、この説明を示唆している。酸化試料の場合、極性基を下に向けて吸着されると、負に帯電した表面を中和するため、より小さな正電となり、また対イオンが表面により近づくことが期待される。吸着が主に表面と炭化水素との相互作用により起こる場合(黒鉛化試料において、極性基を上に向けての吸着)、より大きな正電を示すようになる。

図-8, -9 に pH11 における DTAB 吸着および電気

Fig. 7. Electrophoretic mobility, U_e , of untreated, heat treated, graphitized and oxidized Elf-4 as a function of preadsorbed DTAB at pH 7.

Fig. 8. Solution adsorption isotherms of DTAB on untreated, heat treated, graphitized, and oxidized graphitized Elf-4 at pH 11.

Fig. 9. Electrophoretic mobility, U_e , of untreated, heat treated graphitized, and oxidized graphitized Elf-4 as a function of preadsorbed DTAB at pH 11.

泳動の測定結果を示す。それらの図から、表面ポテンシャルと吸着の間に似たような関連のあること、および吸着によって表面ポテンシャルが得られることがわかる。この場合、pH 11 において、4 種類のすべての試料は負に帯電していることから DTAB の吸着量は、すべての試料においてより大きくなる。それゆえ、その吸着機構は主に、極性基を下に向けクーロン力による作用と考えられる。

4. 非水媒体中での顔料の粒度分布

1μ 以下の最適範囲にある分散粒子の粒度分布決定は実験に適した方法がないために、いつもコロイド学者にとって頭を悩ます問題となっている。かなり複雑な方法が利用できるようになったが、この問題はまだ完全に解決してはいない。相対的な粒度分布を評価することができる粒子計数器で行なった結果について述べる。この知識は、顔料の粒度分布と顔料の表面物性との関係の評価するために重要である。この研究で用いた試料は、未表面処理 TiO_2 とシリカ被覆したルチル型 TiO_2 (顔料級) である。これらの試料の表面特性は、上で議論したカーボンブラック試料ほど一般的ではない (カーボンブラック試料では粒度分布の解析は試みなかったが)。窒素の占有断面積を $16.2 \text{ \AA}^2$ と仮定し、窒素の吸着等温線および BET の式を用いて、表面積を求めた。またルチル型 TiO_2 の表面積を表面上にあるシリカの含有率に対して求めた。表面上にあるシリカの効果は興味がある。なぜなら、シリカまたはアルミナは顔料級 TiO_2 の表面添加剤として用いられているからである。図-10A に示す測定結果から、その表面積は表面シリカの含有量の変化に対してほぼ一定値を示していることがわかる。また、これらの試料における水の吸着等温線を測定し、同様に表面積を求めた。これらの結果を説明するために、窒素吸着による表面積で水吸着による表面積を除いた値を表面親水度として表わし、それを図-10A に示す。図-10A から、未表面処理ルチルはおよそ 60% の表面親水度を示し、シリカの含有量の増加に伴い表面親水度も増大することがわかる。水吸着による表面積が窒素吸着による表面積より大きい場合には、表面親水度という考えは物理的な意味を失なう。しかし、このような状態は窒素分子が入りこめないような細孔で水吸着が起こるか、または高いエネルギーを持つ極性サイト上に水分子のかたまりが形成するために起こると考えられる。

図-10B に、ルチル試料の浸せき熱の結果を表面上のシリカの含有量の関数として表わす。窒素による表面積に基づいて考えると、表面の極性は表面シリカの濃度の

Fig. 10. Surface area and heat of immersion of rutile TiO_2 as a function of percentage of silica present on the surface.

増加と共に増加する。また、微分吸着熱もシリカの増加と共に増加していることがわかる。少なくとも、ルチル表面にシリカを添加すると、顔料のぬれを向上させる効果がある。それゆえ、この操作を顔料/ビヒクル系に適用すると分散性の向上が期待できる。

ルチル表面での電荷特性を調べるために、種々の活性温度で処理した未表面処理ルチルの電気泳動度を n -ヘプタノール中で測定した。この場合の活性温度の効果は、ルチル表面上にある痕跡量の水分を定量的に変化させることである。また、各々の活性状態のもとで存在する表面水分量を測定するために真空バランスを用いた。図-11 に示す結果から、表面水分が取り除かれると、すなわち活性温度が増加すると、 150°C で粒子が正荷電として最大値を示すことから、ルチル/ n -ヘプタノール界面の表面ポテンシャルは正方向に増加することがわかる。 $150\sim 200^\circ\text{C}$ の間で急激に減少し、より高い温度において一定の値となる。この結果に対する説明はまだ十分でないが、この現象は表面物性に関係するものであり、かつ分散安定性に関係するものであるという事実は確かであろう。一口にいえば、 Ti-OH から水酸基が取り除かれて表面は正に帯電すると思われる。しかし、痕跡量の水が橋かけ作用し、 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Ti-OH} \cdots \text{O} \cdots \text{H} \\ \diagdown \end{array}$ のような構造が得られる。水の除去によりイオン化が起これ、 TiO_2 粒子は負電極への易動度が増加する。その後、いくつかの水酸基が H_2O として取り除かれて非イオン化状態で

Fig. 11. Electrophoretic mobility of uncoated rutile TiO_2 in n -heptanol as a function of outgassing temperature in vacuum (preadsorbed water on the surface). The drier systems are to the left.

ある Ti-O-Ti となる。

図-10, -11 に示してある表面物性と粒度分布との関係を図-12 に表わす。ここでグラム当たりの分散粒子数を活性温度の関数として示す。 n -ヘプタノールと n -ヘプタン酸中での未表面処理ルチルおよびシリカ被覆したルチルの分散を調べた。この測定結果から、グラム当たりの粒子数、すなわち分散性は活性温度 $100\sim 200^\circ\text{C}$ の範囲で、両ルチル試料において最大となる。これは図-11 に示してある電気泳動の結果とよく一致している。さらに、シリカ被覆したルチルは両方の有機媒体中で、未表面処理ルチルよりもよい分散性を示している。図-10 に

Fig. 12. Average particle size of uncoated and silica coated rutile, TiO_2 , or number of particles per gram dispersed in n -heptanol and n -heptanoic acid as a function of outgassing temperature in vacuum or preadsorbed water on the surface.

表わしてあるぬれの性質は分散性に大きく影響し、表面上にあるシリカは表面ポテンシャルを増加させ、その結果分散安定性を高めている。

5. 塗膜の物理的性質

塗膜の物理的性質、たとえば色調、光学密度や光沢などをいくつかの顔料を用いて調べた。またこの場合、顔料の粒子径を考慮して行なった。

Lustro Gloss 紙に粗い粒子と微細粒子の2種のフタロシアニン顔料を含む印刷用ワニス塗布し、その塗膜の色調を測定した。その結果を図-13に示す。また、図-14には、塗装紙および非塗装紙両方についてのパナポール油ビヒクル/フタロブルー(微細粒子)の結果を示す。各々の結果は6種類の塗膜の厚さ(前から後に行くにつれ増加)、5と10の2種のPVC(顔料体積濃度)におけるものである。

Fig. 13. Color parameters, i.e. green-red intensity, a , blue intensity, b , and brightness, R_d , of phthalocyanine in litho varnish as a function of particle size and percentage of pigment loading. National bureau of standards color solid (in part).

Fig. 14. Color parameters, i.e. green-red intensity, a , blue intensity, b , and color brightness, R_d , of phthalocyanine in panapol (petroleum vehicle) as a function of particle size and percentage of pigment loading.

PCN ブルーの粒子径の異なる2つの分別は分散溶液を遠心分離して求められた。粗い粒子は $24\text{m}^2/\text{g}$ ($1,500\text{Å}$ の粒子径) の表面積を示し、また微細粒子では $63\text{m}^2/\text{g}$ (600Å) を示した。これらの顔料は数種類のビヒクルに入れインキを作り、6種類の塗膜の厚さで塗装紙および非塗装紙上に印刷した。

Gardner 測色色差計を色調パラメータを決定するのに用い、その結果は NBS Color Solid (Judd) 上にプロットした。NBS Color Solid の必要な部分だけを図-13, -14に示す。ここで黄-青スケール中で青色に対して b , 緑-赤スケールの長さを a , 垂直のスケールで明度 (R_d) は表わしてある。

図-13について考えてみよう。各々の6点は6種類の塗膜の厚さにおける a, b 値を表わす。明らかに、印刷は塗膜の厚さが厚くなるに従い、より青っぽくかつ赤みがかかる。顔料をより多く充てんすると、より赤みがかかり、5と10のPVCでの塗膜の厚さ曲線はほとんど同じになる。 R_d を考えたときに、明度は塗膜の厚さにより減少し、また微細粒子の場合が粗い粒子の場合に比べてより低くなるのがわかる。

明らかに、使用紙の性質はビヒクルの吸収や透過に対して重要となる。図-14にこのインキと紙との相互作用を示す。非塗装紙への印刷は塗装紙よりもむらがあり、かつ赤みがかかる。

色調に及ぼす因子として、おもに3つ考えられる。すなわち、顔料の粒子径、印刷後の塗膜中での顔料濃度および紙基剤の効果である。

また、印刷における流動および転写特性についても調べてあるが、残念ながら紙面の関係でここでは述べない。

そのかわり、キナクリドンの粒子径の色調に対する効果について述べる。実験に利用できる量が少なかったため、3つの強度 1:25, 1:50, 1:100 において NPIRI の標準白板を用いて白色度を求めた。3刺激値は x, y, z の各々に関して、CIE 30点法(30の異なる波長)により求めた。3種類の市販の顔料について、そのプロットを図-15, -16, -17, -18の右側に、また3種類の粒子径のものについてはその左側に示してある。その粒子径は、 0.052μ または $52\text{m}^2/\text{g}$ の試料から求めた。粒子径は、それぞれ $0.9\text{--}1.1\mu$, $0.5\text{--}0.6\mu$, $0.1\text{--}0.2\mu$ であった。

粒子径が著しい影響をもつことは図-15, -16から明らかである。分別試料の1つの測定について、3種類の顔料濃度での X 値(青色の成分)に興味ある類似性が見い出された。同様に、3種類の分別していない市販試料においても、ほぼ同じような3刺激値を持つことは興味深い。

Fig. 15. The x chromaticity coordinate, blue intensity, of quinacridone bleaches at bleach strengths of 1:25, 1:50 and 1:100 as a function of the pigment surface area. CIE tristimulus values. Bleaches were used because of small amounts of the three fraction to the left.

Fig. 16. The y chromaticity coordinate, yellow-green component, of quinacridone bleaches at bleach strengths of 1:25, 1:50 and 1:100 as a function of the pigment surface area. Values for the three commercial pigments (unfractionated) lie at the same level.

x と y 座標(黄-緑の成分)は相反する傾向を示す。すなわち、 x 座標は表面積の増加に伴い減少し、その後増加する。一方、 y 座標は表面積の増加と共に増加し、その後減少する。図-17に示す明度は表面積に対して y 座標と同様な傾向を示す。図-18において、表面積の関数として表わしてある励起純度は、表面積の増加に伴い最初減少し、その後増加している。これは x 座標の挙動

Fig. 17. Percentage of brightness of quinacridone bleaches at bleach strengths of 1:25, 1:50, 1:100 as a function of the pigment surface area.

Fig. 18. The excitation purity, P_e , of quinacridone bleaches at bleach strengths of 1:25, 1:50, and 1:100 as a function of the pigment surface area.

と同じ傾向を持つ。これらの結果から、塗布による色調は顔料の粒子径や粒度分布(これらはもちろん表面積に影響するが)に大きく依存していることがわかる。

異なる粒子径からなるカーボンブラック顔料を用いて、一連の4種類のブラックインキを作った。1つのカーボンブラックは前に述べたElf-4と同じく熱処理して用いた。これらの顔料、すなわちElf-5, Mogul, Mogul 800 (800°Cでの熱処理), Malaccoの性質を表-1に示す。インキは印刷用ワニスに対して10, 20%の顔料を加えて作った。MogulとMogul 800の両試料の窒素による表面積は、粒子径から求めた表面積よりも明らかに小さくなることを付け加えておく。

図-19, -20, -21に、流動特性(プラスチック粘性),

Table 1. Printing studies with black ink properties of pigments

Pigment	Code	Particle Size (Å)	Surface area		Volatile Matter (%)	pH
			Calc., Å M2/G	Exp., N ₂ M2/G		
Elf-5	1	310	104	110	5.0	4.5
Mogul	2	384	84	370	11.5	2.9
Mogul800*	3	384	84	430	3.3	5.5
Molacco	4	830	39	31	0.5	9.4

* Mogul heat treated at 800°C

Fig. 19. The plastic viscosity, optical density, and percent gloss of black printing inks and films as a function of pigment particle size. Correlation is lacking.

光学密度、75° 光沢と顔料の粒子径、表面積、最終顔料 pH との関係を示す。図に示されているように、2種類の顔料含有量について調べた。光学密度と光沢に関して、インキ塗膜中での顔料含有量を同じくするために、2種類の塗膜の厚さ（7と3.5μ）を選んだ。

pH による相関関係は特に光沢に関して非常によいと思われる（大きなカーボン粒子において、光学密度はほぼ同じになった。すなわち、10%, 7μ 対 20%, 3.5μ である。他の方法でもよい相関関係を示す）。これらの興味ある光沢との相関関係から、この測定方法は分散の度合いを調べるのに適当であることを示唆している。ここにおいて印刷での光沢、ぬれの度合い（pH で変化）、分散性がよく均一のとれた状態になることを記憶しておくべきである。

Fig. 20. The plastic viscosity, optical density, and percent gloss of black printing inks and films as a function pigment surface area. Correlation is lacking. **Fig. 21.** The plastic viscosity, optical density and percent gloss of black printing inks and films as a function of pigment pH. This wetting or dispersibility function correlates well with gloss.

使用した1種類のカーボンブラックにおいて、グラインドメータ中での未乾燥塗膜の光沢に及ぼす混合前のエネルギー入力との関係を調べた。この目的は、印刷工程に要する時間を短くするために行なう迅速な試験の条件を

Fig. 22. Percent gloss as a function of the method and intensity of dispersing carbon black dispersions. The premix method is expressed as a function of the time times RPM (energy input) of mixing and the milling method as a function of the milling pressure.

見出すことにある。わずかなぎざや小はん点があるにせよ、図-22 に示すように、この試験法は適当であることがわかる。さらに、ミルにより処理した試料においても、よい結果が得られた。

6. 結 論

塗料や乾燥塗膜での種々の物理的性質が、分散状態での顔料の粒子径の関数になることを明らかにした。さらに、分散している顔料の粒子径は、一次顔料粒子径および顔料粒子の表面物性の関数になることがわかった。顔料の固-気界面の性質は表面電荷や活性剤の吸着を支配する固-液界面の性質に関係づけられた。その結果、両界面の性質は分散性、分散安定に対して重要となることがわかった。顔料の固有な表面物性と乾燥塗膜での物理的性質との相関関係を明らかにするために、多くの理論が必要となる。この関係を求めるための有効かつ直接的な実験は現在まだない。そこで、塗膜形成での複雑な系に及ぼすいくつかの特定な機構を明らかにするために直接的実験を試みるべきであると著者らは考える。また、塗膜形成や塗膜への直接的な応用が期待される顔料の界面性質の研究を行なう必要があることを最後に述べておく。

この総説をまとめるにあたって、Superior Varaish

and Drier Company の援助に対して感謝する。

この邦訳にあたり、大変お世話になりました東京理科大学理学部黒謙次郎数授に深く感謝いたします。

(抄訳：東京理科大学 江角邦男)

文 献

- 1) Lui, Y. K.: "Dispersibility of Rutile in Mono-functional Organic Liquids", Ph. D Thesis, Lehigh University, Bethlehem, Pa. 1966.
- 2) Micale, F. J.: "Double-Layer Formation and Trace Water Effects in the Rutile-Heptanol System", Ph. D. Thesis, Lehigh University, Bethlehem, Pa. 1965.
- 3) Chiu, T. H.: "Characterization of Carbon Surface: Adsorption Behavior and Interaction at the Interface", Ph. D. Thesis, Lehigh University, Bethlehem, Pa. 1972.
- 4) "The Nature of Water on Rutile TiO_2 : Effects of Trace Water on the Double Layer in Heptanol", in preparation for presentation at the 20th International Congress on Pure and Applied Chemistry, Moscow, July 1965, with A. C. Zettlemoyer and others.
- 5) "Mechanism of De-aggregation and Stability of Rutile Dispersions in Organic Liquids", F. J. Micale, Y. K. Lui and A. C. Zettlemoyer: *Disc. of the Far. Soc.*, No. 42, 238 (1966)
- 6) "Microelectrophoresis of TiO_2 Pigments in Non-Aqueous Media", F. J. Micale, A. C. Zettlemoyer and Peter Scheidt: *Chemistry, Physics and Appl. of Surface Active Substances. III. Section B. of IV. Int. Cong.*, p.181(1967)
- 7) "Nature of Water at the Rutile/Organic Liquid Interface", A. C. Zettlemoyer, F. J. Micale and Y. K. Lui: *Berichte der Bunsengesellschaft fur Physikalische Chemie*, 71, No. 3, 286(1967)
- 8) "Evaluation of Dispersion Efficiency Tests for Carbon Black", J. M. Fetsko and J. A. Lavelle: *American Ink Maker*, Vol. 55, No. 3, March 1977, p.56.
- 9) "Transfer and Color Studies with PCN Blue Dispersions", W. D. Schaeffer, J. J. Hammel, J. M. Fetsko and A. C. Zettlemoyer: *Printing Inks and Color*, edited by W. H. Banks, Pergamon Press (1961), p.33~47.
- 10) "Printing Studies with Black Inks", J. J. Hammel, W. D. Schaeffer, J. M. Fetsko and A. C. Zettlemoyer: *Taga*, Proceedings of 12th Annual Meeting, June 20~23, 1960, p.63~79.
- 11) H. Stanley: "Color Studies with Quinacridone Pigments", M. S. Dissertation, Lehigh University, Bethlehem, Pa. 1964.