解説

色材, 74 [9], 430-436 (2001)

大藪権昭氏の色材分野における研究

山本 隆*

1. はじめに

大藪権昭さんは昭和27年3月京都大学工学部を卒業され、同年5月日本ペイント株式会社に入社、昭和63年の退社までの36年間、研究部門一筋に塗料分野の基盤技術の研究開発に携わってこられた。

とくに、色材分野への電子顕微鏡導入、界面電気化学論ならびに物性論の導入を最初に手掛けられ、今日のキーマテクノロジーの基礎を築かれ、かつ国内外の多くの研究者にも刺激を与えられ、色材分野全体の技術力向上にも大きく寄与されてこられた。ここでは、大藪さんが生涯をかけて研究されてこられた主に5つの分野について、日本ペイント創業以来120年間にわたって大切に保管されている社内の「研究報告書」および学協会誌に掲載されている「論文」等を引用し、年代を明示しつつその研究内容について回顧解説する。

2. 塗膜の電子顕微鏡的観察の研究

日本ペイントに入社され、最初の研究対象が本分野であった。当時の状況（電子顕微鏡の初期時代）から推定すると画期的な取り組みであった。まずラッカー系の塗膜表面構造を解析するために電子顕微鏡的に観察する手法／前処理条件を研究され、その成果は半年後の昭和27年11月26日に開催された「京都大学工学研究所業績発表会」で発表されている。またアルキド樹脂系塗膜にも適用されている¹⁾。当時は国外でも塗膜の観察事例は1~2件であり²⁾、金属を蒸発させる「atomic replica」法を用い、加速電圧を65KV（現在では20KV程度）として8000倍もの写真を得ている。

たとえば、天然や模造系の真珠箔の反射率を箔の形状や大きさとの関係で整理され、またこの箔の塗膜中の分散状態と塗面の反射率についても検討された。さらに各種の金属表面処理皮膜の結晶状態、エマルジョン塗料の製造条件による形態変化、船底塗膜中の亜酸化銅の異常現象（硫化銅に変化：針状結晶化）の解析などにも適用されている。また、ジメチルクロレート皮膜の構造と耐食性の関係、塗膜表面の「亀甲状模様、ハジキ、カブリ」等の表面状態になる原因を電子顕微鏡とともにレオロジー的ならびに溶

剤の蒸発挙動と合わせ解析されている。

しかし、昭和40年代に入り電子顕微鏡も一般的に普及するようになり、表面観察技術は研究対象にならなかった。

3. 顔料分散の研究

「顔料分散性の研究」との題目で開始されたのが昭和32年であり、昭和33年からは一年間に6報程度のペースで社内成果として報告され、研究活動の大きな柱になったことが伺われる。最初の頃は各種分散機械による顔料の分散性に着目、たとえばジェットミル、kady mill、コロイドミル等による酸化チタンやカーボンブラック含有塗料の沈降量、粘度、光沢を測定され、多品種少量生産用分散機の決定や溶剤種による粘性変化、沈降層の空隙率についても考察されている。その中において、現在でも難分散顔料の分散手法の1つとして利用されている単一顔料をまず分散し、各分散液を混色することのことが昭和34年に実施されている。とくに酸化チタンとカーボンブラック系のエナメル分離、沈降に対してあらかじめメラミン樹脂で分散すると分離も起こらず、またメラミン樹脂とアルキド樹脂の相溶性は顔料の分離に相当関係することのことも見い出されている。

また、塗料中の粗粒子が光沢に大きく影響を与えるとの仮説で、当時使用されていたドラバール形遠心分離機では連続的に沈澱物を機外に取り出すことができないため、横型の円筒コンベア形

図-1 円筒コンベア形遠心分離機

〔氏名〕 やまもと たかし
〔現職〕 日本ペイント株式会社
参与（研究開発担当）
〔趣味〕 ゴルフ、庭いじり
〔経歴〕 昭和42年日本ペイント(株)入社、
中央研究所副所長、解析技術研究所
所長、基礎研究所長、大阪大学非常勤
講師等を経て現在に至る、工学博士。

平成13.1.23 受理

The Research Performed by Dr. Yoshiaki OYABU in the Color
Material Technology
Takashi YAMAMOTO

* 日本ペイント株式会社参与（研究開発担当）

* 東京都品川区南品川4-1-15（〒140-8675）

図-2 測定回路

V: 真空管電圧計

A: 可動線輪形電流計

図-3 電気泳動セル (単位 mm)

図-4 遠心分離式沈降電位, ξ 電位, 粒度分布測定装置

連続遠心分離機 (図-1)³⁾を用い粗粒子を除去すると各種色相のエナメルのはつきは大きく改善すると報告している。さらに、顔料自身の含水率も分離や塗料の粘性に大きく影響し、黄鉛や紺青では0.5%以下が適していると結論されている。

一方、顔料分散の研究に初めて「界面電気化学的」見地を導入し、電気泳動法により塗料中の顔料の表面電位を測定し、 ξ 電位を求めた (昭和36年秋季化学会で発表)。図-2および図-3に当時の測定回路と電気泳動セルを示したが、この際、顔料/アルキド樹脂/メラミン樹脂/キシレンの混合系では、顔料に樹脂溶液を接触させる順序が混合系の ξ 電位や粘度にも影響することを見い出している⁴⁾。これは顔料表面への吸着配向性が樹脂種により異なるためである。その後、この ξ 電位の値を各種塗料に適用され、船底塗料の品質管理に活用できることを示し、また現在のCCM (Computer Color Matching) の原型ともいえる混色計算の理論と実際は満足できる、との結論も導き出された。さらに光沢系や無光沢系の塗料中の顔料の ξ 電位の測定は電気浸透法より電気泳動法が適しており、その場合、 ξ 電位の絶対値が小さいと沈降、凝集がいちじるしく、その分散系の塗膜の明度は減少、さらに二種顔料混合の分散系においてそれぞれの顔料の ξ 電位の符号が異なる場合は顔料同士が凝集し、符号が等しく絶対値の大きい場合は、沈降空隙も大きくその分散系は安定であるとのことも見い出され⁵⁾、今日の顔料分散性の基礎を構築された。

一方、昭和40年代に入り筆者は化粧品顔料分散の研究にお

いて、京都大学の渡辺信淳先生 (現(財)応用科学研究所長/京大名誉教授)の指導で「沈降電位」の測定装置の開発研究を始めた。これは遠心分離機中の沈降セルに設けた2電極間の電位差を外部から計測するもので、図-4の構造の遠心分離機を試作、電位差を取り出すために回転軸の両端に図-5に示すように水銀接点を設け、接触熱起電力の抑制を可能にした。その結果、非水系では直流7000Vを超える沈降電位差を示す分散系もあることを初めて明らかにした。しかし、沈降電位-時間曲線の解析までにはならず、昭和42年に別の研究課題で日本ペイントに入社した所、大藪さんの興味を引き、沈降電位、沈降電位-時間曲線から実用塗料中の顔料の ξ 電位と粒度分布を理論的に解析され⁶⁾、実用塗料そのものを測定対象とする世界でも類を見ない測定方法と装置開発となり、塗料中の顔料分散の界面電気化学的研究の基礎を完成された。参考までに図-6に遠心分離機中に設置する測定セルの構造、図-7に計測される沈降電位-時間曲線からの粒度分布曲線を求める作図例を示した⁶⁾。

その後、界面動電位の測定から⁷⁾塗料工業における顔料分散の現象を科学として整理することに注力され⁸⁾⁹⁾、その総仕上げとしての博士論文「顔料-非水溶液展色剤分散系の界面電気化学的研究」¹⁰⁾、本協会誌での「顔料分散とその界面科学」¹¹⁾ならびに「色材の界面科学」¹²⁾の表題でそれぞれ報告されているので参照願いたい。

図-5 遠心分離機の回転軸に設置された沈降電位を取り出すための水銀接点

A: 回転軸上端の水銀接点の構造

B: 回転軸下端の水銀接点の構造

図-6 沈降電位測定用セルの構造

図-8 測定用回路

図-7 沈降電位—時間曲線より累積粒度分布曲線を求める作図例

図-9 塗膜の $\tan \delta$ の経時変化

- 1: KCl $\triangle$: 10^{-3}N
 2: NaCl $\bigcirc$: 10^{-2}N
 3: LiCl $\bullet$: 1 N
 4: KBr
 5: KNO_3

図-10 電着塗装実験装置

- ①陰極兼電着槽 (ステンレススチール製)
 ②ガラス管 ϕ 18 mm
 ③陽極 幅 1.6 cm 鋼板
 ④陽極 微小電極 (ϕ 3 mm 鋼線 0.0706 cm^2 の断面)
 ⑤電流計 (1 Ω の抵抗と記録計)
 ⑥リード線 (被覆線)

4. 塗料・塗膜の物性論的研究

物性論的研究の端緒は、社内報告によれば当時としては貴重であった「熱天秤」が研究所にあったものの、活用されていないことから昭和 29 年、物性論的研究に応用され、まずアルミニウム

図-11 鋼管内の微小電極の電着塗装における電流—時間曲線

- 液温: 25°C
 電導度: $1.720\mu\text{v/cm}$
 微小電極の位置:
 0: ガラス管入口
 10: 入口より 10 cm
 15: 入口より 15 cm

箔に各種塗料を塗布、 150°C まで昇温、その重量減少率を測定された。その後昭和 32 年、クリア系の焼付塗膜の重量変化から「かぶり」現象の原因を追求された。一方、プリスター（塗膜ふくれ）の決定的抑制手段が無いことから、塗膜の透湿量と顔料種、メラミン樹脂種、硬化促進剤種等の関係を解析、さらに昭和 36 年にはガスクロマトグラフィー、窒素の元素分析、結合/遊離ホルムアルデヒドの定量等の機器分析的手法を取り入れ耐プリスター性に優れたメラミン樹脂の合成にいたっている。そしてこれらの成果を踏まえ「塗料塗膜の物性論的研究」として新しい概念の導入と新しい試験方法の確立を目指す物性の本格的研究が開始された。この時、新規導入されたのが粘弾性の性質とガラス転移点の概念や、今日では広く利用されているヤング率、抗張力、伸張率、ガラス転移点温度等であり、これらの測定法がこの時確立された。そして顔料効果の理論的推定、塗膜の構造推定等ができることを示した。その一端の「塗膜の電気特性値と塗膜のイオンの透過機構」を記すると、当時は図-8 に示す回路によって塗膜の $\tan \delta$ の変化を電気抵抗値と電気容量値の変化として測定することにより図-9 のように $\text{KCl} > \text{NaCl} > \text{LiCl}$ の順に $\tan \delta$ 値が小さくなる。すなわちイオンの移動度の大小関係が塗膜の中においても成立することを見出した¹³⁾。

その後、昭和 39 年末までに接着力の測定において、従来のアドヘロメーターではヤング率が 50 Kg/mm^2 以下の塗膜に適用すべきで、顔料濃度増加とともに接着力は低下し、被塗物によっても異なることを報告した。また顔料濃度の増加で塗膜の $\tan \delta$ は小さくなり、耐水性は向上し、浸せき一定時間後の $\tan \delta$ 値から耐水性を比較評価できることを示した。また塗膜中に陽イオンを遮断する陰イオン交換樹脂を添加すると、塗膜のプリスターが非常に抑制され、さらに防錆効果のある陰イオンを附加するとよりプリスター防止により有効であるが、 $\tan \delta$ では説明できないと報告している。なお、塗膜の粘弾性に及ぼす顔料効果については

図-12 塗装鋼板の分極曲線測定用セルの構造

C: 対極
R: 基準電極
W: 塗装鋼板
G: ガラス製セル
S: シリコンゴムリング

図-13 塗装された鋼板のアノード/カソード分極曲線測定例

温度: 70°C
腐食液: 0.01 N NaCl
浸せき期間: 4 日間
塗装系: 3 コート 3 ベーク
鋼板: JIS G 3141
電位昇圧速度: 100 mV/min.
曲線 A, B: 塗膜抵抗補償後の微小分極曲線

本協会誌に掲載されている¹⁴⁾のでここでは省略する。また塗膜の物性や硬化反応等々についての「塗料及び塗膜の電気的試験方法」¹⁵⁾についても掲載されている。

また塗装後、塗膜が自然乾燥硬化する過程の電気的性質の把握から塗装現場の塗膜と標準乾燥下の塗膜とを簡単に比較することも大藪さんの指導で可能になった¹⁶⁾。

5. 電着塗装の研究

電着塗料が活発に研究されるようになったのは昭和 37 年頃からであり、その対象は水溶性タイプとエマルジョンタイプのアニ

図-14 塗膜に欠陥がある塗装鋼板の分極曲線
曲線 A: 欠陥部から孔食状に腐食が進行
曲線 B: 欠陥部から横方向に腐食が進行

図-15 塗装鋼板裏側で観測される電解電流-時間変化の分解解析図

曲線 A: 実際に測定される曲線
曲線 B: 裏側鋼面の不動態保持電流 (第 1 ピーク)
曲線 C: 腐食液が塗膜下鋼面に到達する時間と対応する原子状水素透過電流変化 (第 2 ピーク)
曲線 D: 肉眼観察での劣化と対応する原子状水素透過電流変化 (第 3 ピーク)

オン型電着塗料であった。ところが、大藪さんは社内の他の研究者とは別に、非水系塗料を界面活性剤を用い水中に分散、いわゆる「水分散型塗料」の電着適合性を検討された。ところが、この系の電着効率は水溶性塗料系に比しきわめて大であったが、スローイングパワー (つきまわり性) が劣る (ただし水溶性樹脂ワニスの添加で大きく改善) こと、および社内の他の研究者の塗料系が国内で先に実用化されたことから、この系は日の目を見ずに終了した。

その後、昭和 42 年からタンク内面への補助電極挿入での電着塗装性、電着時の電解電流-時間曲線の解析等を端緒にしてスローイングパワーの機構解明をされた。その結果、図-10 に示すように鋼板と微小電極を陽極として定電圧で電着塗装すると、その電流-時間曲線は図-11 のようになり、最大電流を示すピーク位

置は微小電極の位置に依存する。このことからパイプテスト法における塗装面の長さ（つまわり性） $Th(cm)$ は次式で近似できることを見出した¹⁷⁾。

$$Th^2 = (a/L)(R/\rho) = (a/L)E/(\rho i)$$

ここで a は鋼管の断面積、 L は陰極に面している陽極面の一边、 R は系の抵抗、 ρ は塗装液の比抵抗、 E は印加電圧、 i は Th になったときの鋼管の外におかれた平板の陽極に流れる電流密度である。そしてこの式を使って塗装時の電解電流をただちに自動的に演算し、 Th を指示し記録する装置を開発した¹⁸⁾。

また、印加電圧走査法における電解電流—電圧曲線の解析から、この曲線は電着の開始とともにピークを示し、このピークまでの電気量は電着塗装液中のコロイド粒子が凝結し始めるのに必要な電気量とみなせると報告している¹⁹⁾。

以上の詳細な内容については「電着塗膜形成」²⁰⁾としてまとめられているので参照願いたい。

6. 塗装鋼板の腐食の研究

戦後の日本ペイントにおける腐食防食の研究の歴史を振り返ると昭和24年から本格的に始まり、昭和30年まではジंकクロメートプライマー、異種金属接触腐食、金属の表面処理、アルミニウムの防食、ウオッシュプライマー、船舶の防食等々について盛んに検討されていた。

その中であって「塗装された金属の腐食の電気化学的研究」が本格的に実施されたのが昭和29年頃であり、最初の報告が川田らにより本協会誌に論文が掲載された²¹⁾。これはウオッシュプライマーを塗装した鋼板の分極曲線を初めて測定した画期的なできごとであった。

その後、Clayも塗装板の分極特性を測定しているが、電解電流が大きく、分極抵抗値の小さい系を対象にしている²²⁾。またStoneは塗装板に傷を与え、50Vのカソード分極下の傷の変化を顕微鏡で観察²³⁾、Wiggleは切り傷部分の塗膜と鋼板との接着力を考慮した腐食形態²⁴⁾、を各々報告した。

しかし樹脂合成技術の発展にともない、多くの実用塗装鋼板の塗膜の電気抵抗値は非常に高くなり、通常の装置では分極特性を測定できず、また電場の影響は避けられない。そこで大藪さんの協力で筆者は、入力抵抗が $10^{14}\Omega$ 、最小検出電解電流が $10^{-12}A$ とするポテンシオスタット（定電位電解装置）を開発した。とくに回路構成、雑音、誘導、絶縁、ドリフト等を考慮した。たとえば測定セルにおいても図-12に示すように塗装面と裏面との高絶縁および高絶縁下での温度印加も可能になり、実用塗装鋼板の分極曲線を初めて計測できた²⁵⁾²⁶⁾²⁷⁾。たとえば、塗膜抵抗が $10^8\Omega/cm^2$ 以上もある塗装鋼板の塗膜のIRドロップを補償した分極曲線の一例を図-13に示した²⁶⁾。また塗装鋼板の塗膜側と裏側との温度勾配浸せきにおける塗膜ふくれの促進²⁷⁾や塗膜下鋼面の腐食の促進は塗膜中の水可溶物質の溶解速度の促進をうながす²⁸⁾ためであることも判明した。また塗膜に欠陥がある塗装鋼板を分極すると、そのカソード分極曲線にピークがあらわれ（図-14に事例を示す）、それが欠陥部分の腐食形態に関係する、とのことに発展した²⁹⁾。

一方、塗膜下鋼面の腐食による鋼中への原子状水素の侵入はDia-Phenomenon現象³⁰⁾として知られていたが、肉眼観察によ

るものであった。ところが塗装鋼板の裏側から電気化学的に侵入透過してきた原子状水素を測定すると、図-15に示すように3つのピークで整理でき、かつ塗膜下鋼面に腐食液が到達と同時に腐食開始（第2ピーク）、とのが見い出された³¹⁾³²⁾。また3番目の第3ピークは肉眼観察での腐食および鋼材の水素脆性腐食割れに対応³³⁾することが判明した。そしてこの事実を基に「硫化水素含有液中での塗膜による鋼材防食法の研究」（塗膜中に電池の活物質を添加）³⁴⁾およびクロム酸塩系防錆顔料に替わる「低公害／無公害」の防錆顔料であるV/P防錆顔料³⁵⁾の創出につながった。

7. おわりに

色材に関係する5つの分野での大藪さんの実践をたどった。とくに筆者にとって注目して調査したのは、どのようなキッカケで研究の幅が広がっていったかであった。その結果、全ての端緒は電子顕微鏡による観察であり、そこから得られた成果と疑問が以後の研究活動に大きく影響を与えたことであった。やはりまず、現象を注意深く「見る」ならびに「さわる」ことの重要性を改めて痛感した。そして、いずれの分野でも現在もなお、注目できる内容であった。早くから基盤となるような卓越したアイデアを創出され、かつそれを工業として応用しようとした行動力、ならびに多くの研究者、技術者に良き影響力を与えられたその指導力に改めて敬意を表したい。

一方、本協会の会長時代に創立60周年記念行事の一環として、懸案の“色材工学ハンドブック”の20年ぶりの改訂にも尽力された。また会長として「研究会活動の活発化」「海外活動」「会員の技術エネルギーの向上」「会員の教育訓練」の4つにも情熱を傾けられたこと³⁶⁾、さらには経験と職人の勘の領域で処理されていた過去の実情を想い、「塗料塗装に関連した界面制御技術に何らかの科学的根拠を与え、さらに高い性能、機能を見いだす基盤を与えん」として、昭和63年5月、“コーティング領域の界面制御”を出版された³⁷⁾。この本の閉章にある「また機会があれば再び章を進めて技術を問いかけてみたい」との言葉を附記し、この小文を大藪さんの霊前に捧げて大藪権昭さんのご冥福をお祈りする。

文 献

- 1) 岡田辰三、大藪権昭：京都大学工学研究所彙報，5，87（1954）。
- 2) M. D. Sampson：J. Appl. Chem., 1, 337（1951）。
- 3) 大藪権昭，川井 均，中西千長：色材，35，7（1962）。
- 4) 大藪権昭，川井 均，中西千長：色材，35，98（1962）。
- 5) 大藪権昭，川井 均，中西千長：色材，37，138（1964）。
- 6) 大藪権昭：色材，43，208（1970）。
- 7) 田里伊佐雄：色材，43，510（1970）。
- 8) 大藪権昭：表面，4，40（1966）。
- 9) 大藪権昭：表面，4，100（1966）。
- 10) 大藪権昭：博士論文“顔料—非水溶液展色剤分散系の界面電気化学的研究”（1982）。
- 11) 大藪権昭：色材，59，75（1986）。
- 12) 大藪権昭：色材，60，643（1987）。
- 13) 大藪権昭，川井 均，池田承治：色材，37，90（1964）。
- 14) 大藪権昭：色材，41，563（1968）。

- 15) 大藪権昭：色材，**47**, 422 (1974).
- 16) 山本 隆，竹本 勲：色材，**49**, 152 (1976).
- 17) 古野伸夫，川井 均，大藪権昭：色材，**42**, 363 (1969).
- 18) 古野伸夫，河原友三郎，大藪権昭：色材，**45**, 474 (1972).
- 19) 古野伸夫，川井 均，大藪権昭：色材，**45**, 564 (1972).
- 20) 古野伸夫，大藪権昭：色材，**47**, 216 (1974).
- 21) 岡田辰三，吉沢四郎，日根文男，川田 修：色材，**28**, 293 (1955).
- 22) H. F. Clay : *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **52**, 158 (1969).
- 23) J. Stone : *J. Paint Technol.*, **41**, 539, 661 (1969).
- 24) R. P. Wiggle : *J. Paint Technol.*, **40**, 519, 174 (1968).
- 25) 大藪権昭，山本 隆，尼子 宏：電気化学協会，第41回大会講演要旨集，p.120 (1974).
山本 隆，尼子 宏，大藪権昭：色材研究発表会講演要旨，p.25 (1974).
山本 隆，尼子 宏，大藪権昭，川井 均：色材研究発表会講演要旨，p.23 (1975).
T. Yamamoto, Y. Oyabu : American Chemical Society 173rd ACS Meeting, Coatings and Plastics Preprints p. 151 (New Orleans) (1977).
- 26) 山本 隆，尼子 宏，大藪権昭：色材，**48**, 352 (1975).
- 27) 川井 均，山本 隆：色材，**46**, 429 (1973).
- 28) 山本 隆，尼子 宏，川井 均，大藪権昭：色材，**49**, 486 (1976).
- 29) 山本 隆，尼子 宏：防食技術，**28**, 444 (1979).
- 30) J. A. W. Van Laar : *Paint and Varnish Prod.*, **51**, 31 (1961).
- 31) 山本 隆，尼子 宏，大藪権昭：色材，**50**, 177 (1977).
- 32) 山本 隆，大藪権昭：表面，**15**, 741 (1977).
- 33) 山本 隆，尼子 宏，大藪権昭：色材研究発表会講演要旨，p.13 (1977).
- 34) 山本 隆，岡井敏博，小田光之，奥村美明：防食技術，**34**, 395 (1985).
- 35) T. Yamamoto, T. Okai, M. Oda, Y. Okumura : The Symposium on Advances in the Corrosion Protection by Organic Coatings Proceedings of The Electro-chemical Society, PV 89-13, p.479 (1989).
岡井敏博：TECHNO-COSMOS, **1**, 17 (1992).
- 36) 大藪権昭：色材，**61**, 203 (1988).
- 37) 大藪権昭著：“コーティング領域の界面制御” 理工出版 (1988).