色材協會誌

第 28 卷　第 3 號　昭和 30 年

—報　　文—

667.622.3 : 535.66

有機顔料の物理化学的性質（第6報）

顔料による界面活性物質の吸着量測定と顔料の比表面積簡易測定法

Physical properties of organic pigments (6)

II. Detrermination of the amount of absorbed surfactants and the specific surface area of pigment, by measuring the surface tension of pigment-suspension.

佐　久　間　信　二*

緒　　言

固体の微粉末を液体の媒体中に分散させる事は工業的に極めて重要な問題であつて，顔料も最終の使用状態に於ては異相の媒体中に膠質粒子程度の大サの微粒子として分散しているのが普通であつて，この様な微小粒子状態にあるものは表面積が極めて大きく，顔料界面に於ける性質が累積される結果，比表面積の大サや界面性質の変化によつて分散系の性質が大きく変り，これが塗料，印刷インキ等に見られる現象としては，顔料の吸油量，沈降速度，沈降容積(1)，凝集性，反応性，塗膜の光沢(2)，作業性，安定性，耐水性(3)練和性或は jelling, thickning(4), thixotropy(1), flow(5)，稠度(6)，等の粘弾性の変化が起る。

又有機顔料の場合その光学的な性質(7)が顔料粒子の大サに依つて変化する事は別報に於て検討した顔料粒子の形態変化が色変化に及す影響，有機顔料の隠蔽力，有機顔料の耐光性，耐熱性，或は有機顔料の着色力等に於ても認める事が出来る。

従つて顔料の比表面積の大サ(即ち顔料粒子の大サ)或はこれと密接な関係をもつ界面活性物質の顔料に依る吸着の模様を知る事は顔料製造業者にも需要家にとつても重要な事である。

顔料に依る界面活性物質の吸着量測定法及び顔料の比表面積測定法に関する考察

顔料粒子の大きさを求めるため現在使用されて居る主な方法と適用可能範囲とこれによつて求められる相当粒子径は次の如くである。

方　法	適用可能範囲	求められる粒子径
篩分法	>45μ	d_4
顕微鏡（日光）	100～0.25μ	D, d_1, d_3
〃　（電子）	10～0.004μ	〃
〃　（限外）	2～0.01μ	D
吸着法	50～0.002μ	d_s
沈降法（重力）	50～1μ	d_e
〃　（遠心力）	10～0.05μ	〃
浮遊法	100～1μ	〃
通気法，通液法	10～0.1μ	d_3
拡散法	100～0.1mμ	d_3
X 線法	10～0.01mμ	
懸濁度法	50～0.05μ	d_1, d_3, D

但し d_1=mean diameter $\Sigma nd/\Sigma n$, d_e=mean length $\Sigma nd^2/\Sigma nd$, D=mean volume diameter $\sqrt[3]{\Sigma nd^3/\Sigma n}$, d_4=weight mean diameter $\Sigma nd^4/\Sigma nd^3$, d_3=mean volume surface diameter $\Sigma nd^3/\Sigma nd^2$

これ等の方法は夫々特長と欠点を持つて居り，一般的にどの方法がよいと云う事は出来ず，試験する目的に適した測定法を選ばねばならない。即ち顔料粒子の形態が夫々製品毎に異つて居ると同時に顔料粒子の粒度分布も正規分布のものは少く多くは小粒子の分布の幅が狭くなつているため適当な相当粒子径を求める必要がある。この中 d_3 は実用面に於ける顔料粉末の分析に最も重要な平均粒子径であつて粒子の総容量/断

* 株式会社山本化学研究所

面積の計を意味し，球形粒子の場合6/比重×比表面積で表わされる。

又表面積についても顔料面の surface roughness の限界点のとり方に依つて同一顔料についても異つた値を得るのが当然である。即ち多くの表面積測定法に依つて得られた結果がよく一致しない場合が多いが，この原因としては測定法自体の基本的欠点は別としても各測定法が異つた表面性質を対象として測定している事が考えられる。即ちガス中の触媒表面積の測定のためには BET 法[8]に依るガス吸着が適して居る様にペイント，印刷インキ等液体媒体中に於ける顔料粒子の表面積を求める場合には使用する媒体分子になるべく近い化学構造や分子量を持つ分子の吸着に依る測定法が最も実際面に適した値を得る筈である。

このために顔料の表面積を顔料懸濁液中で吸着法に依つて測定する事が種々行われて居るが[9]有機溶媒を使用する場合微量の水分が重大な障害をするため，溶媒，顔料共その乾燥に面倒な操作を要する。分散媒として水を使用する場合は現象が複雑であつて理論的な正確さは不十分であるが簡便であるため実用性をもつて居る。

以下に於て顔料による界面活性物質の吸着量測定法及び顔料の比表面積の測定法を考えるが，一般に吸着法に依つて表面積を求める場合必要なものは

（1） 顔料に依る吸着物質の量を求める。

（2） 単分子吸着膜の出来る時期を求める。

（3） 吸着分子の断面積を求める。

事である。

ここで（1）或る物質が界面活性剤として有効に作用する場合にはそれが先ず顔料表面に吸着されねばならぬ故，吸着能を測つて界面活性剤の有効性を判定する事が出来る。又顔料分散系に於て有効な界面活性剤の作用はその吸着量の多少に依つて変化するため吸着量の測定自身意義がある。

従来吸着量の測定は一般に吸着されずに残つた物質を化学的に定量[10]する事に依つて求めるのが普通であるが，染料の場合の比色法[11]，界面活性剤の場合に干渉計を使用する等[12]分散中の被吸着物質の濃度と一定関係にある物理量の測定が可能な場合には，これに依つて分散媒中の被吸着物質の濃度を知り，従つて分散顔料による吸着量を求める事が出来る。

顔料懸濁液の表面張力は分散媒の表面張力と略々同じである事が多く，又分散媒中の界面活性物質の濃度に対応して一定の表面張力を呈する濃度範囲が大きい故，界面活性物質を加えた懸濁液の表面張力は吸着されずに残つた活性物質を含む分散媒の表面張力と同じであるとすれば，顔料懸濁液に加えた界面活性物質の量から同じ表面張力を呈する分散媒中の界面活性物質の量を差引いたものが顔料に依つて吸着されたと考える事が出来る。

（3） 顔料表面に於ける吸着分子の占有面積は直接測定する方法がなく厳密には不正確であるが別な吸着面に於ける測定値，計算値を使用するより方法がない[13]。

Du Noüy[14] は吸着のある時期に於ては液面，容器面，分散質表面に於て単分子膜が形成され，且これ等すべての界面に於ける界面活性物質（脂肪酸）の分子の占める面積が等しいとしたが，この様に単分子膜の形成される時期を知る事が出来れば界面活性物質の吸着量と吸着面に於る分け子占有面積とから顔料の表面積を求める事が出来る。

界面活性物質の水溶液の表面張力に関しては Gibbs の式があるが，これを変形すると（1）式の如くなる

$$C_1 = -\frac{C}{RT}\frac{d\gamma}{dC} = -\frac{1}{RT}\frac{d\gamma}{d\ln C} \qquad (1)$$

但 γ (dyne/cm) は界面活性物質の水溶液の濃度 C (mol/l) の時の表面張力，C_1(mol/cm^2) は液面えの界面活性物質の吸着量とす。

即ち γ〜ln C のグラフを画いて slope が一定となつた所即ち $d\gamma/d\ln C$=const. となる時液面への吸着は最大一定となる。

今 A=1 個の分子が液面に於て占める面積（顔料面に於ても同じ面積をもつと仮定する。），T=絶対温度，N=A vogadro 数≒6.02×10^{23}mol^{-1}，R=ガス常数≒8.3×10^{7}erg·deg^{-1}·mol^{-1}，F=表面圧(水の表面張力−界面活性物質水溶液の表面張力 γ) とすれば

$$A = \frac{1}{C_1 N} = \frac{RT}{N}\frac{d\ln C}{dF} \fallingdotseq 931 \times \frac{d\log C}{dF} \quad (\text{Å}^2) \qquad (2)$$

例えば第3図に於ける如く界面活性物質の水溶液の表面張力（曲線 a, c）はある濃度範囲に於て明瞭な直線関係を示しており，この曲線の slope より（2）式から界面活性物質の液面に於ける1分子の占有面積を求める事が出来る。又 γ の代りに F をとれば丁度水面上の不溶性物質の呈する表面圧とその界面濃度との関係に似た形を採るため表面圧の急激に上昇する G 又は C 点の部分で単分子膜が出来る様に考えとれる。顔料懸濁液の表面張力を曲線 d, b で表すと，この場合にも顔料界面に於て液面に於ける吸着現象が同時に起

ると仮定すれば両曲線 a～b 又は c～d の濃度差が顔料への吸着量を示すものと考えられる。

実　　験

試　料：

亜鉛華A沢村亜鉛株式会社製品1号亜鉛華，亜鉛華B, Cは同社試験製品

オレイン酸カリ溶液：試薬一級品を苛性カリ溶液に溶解し醋酸鉛溶液を加えて鉛塩を沈澱濾過乾燥しエーテルにて抽出，これに塩酸を加えて鉛を除き後エーテルを蒸発し残渣を真空蒸溜してオレイン酸を得，当量の苛性カリを加えて1vol% 溶液とする。

アルキルアリルスルフォン酸：市販脱芒硝のもの（日本油脂製品 Newrex）をメタノールに溶解し無水芒硝にて脱水，濾過してメタノールを蒸発し，残渣を減圧下乾燥し蒸溜水で1vol% 溶液とす。（SSと略記）

炭酸カルシウム：武藤化学製品

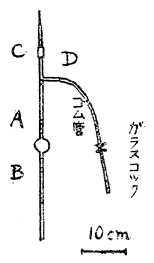
硫酸バリウム：塩化バリウム，芒硝各10vol% 溶液を当量混合し得られた沈澱を水洗せるもの

メチルバイオレット・タンニンレーキ：第7報に於ける V6 を使用

ポリオキシエチレンラウリルエーテル：市販品（POELE と略記）

実 験 装 置

Ring 法に依る表面張力の測定には Du Noüy の tensiometer を使用したが液滴法に依る場合は液の滴下速度を調節するため第1図の如き装置を考案した。即ち標線 AB 間の容積＝3.3288cc，ガラス管下端は外径＝0.723cm で酸化クロムで平滑な面に磨く，ガラス管の標線Bより上の部分で 1cm 長の内容＝0.1011 cc，C はゴム管にて滴下速度を一定にするためのガラス毛細管を連結する。Dは液を管内に吸上げるためのゴム管でコックを付ける。



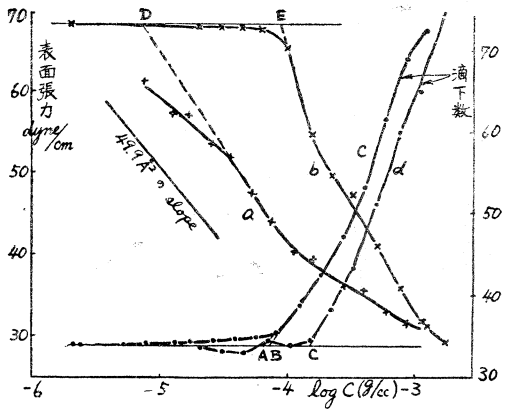
第 1 図

測定及び結果

（1） アルキルアリルスルフォン酸（SS）を亜鉛華Cに吸着せしめる。

亜鉛華 1.000g に各濃度の SS 溶液 50cc を添加し振とう機にて8時間振とうした後静置し上澄液をピペットでとり tensiometer にて表面張力を測定し6回の平均値を求めて第2図に示す（曲線 b）。亜鉛華を加えない場合の SS溶液の表面張力の変化を曲線 a に示す。

同じ懸濁液及び SS 溶液について第1図のガラスピペットの管端より落ちる液の滴数を数え（標線 AB 間を液が落下する時間＝3分48秒）夫々曲線 d, c に示す。



第 2 図

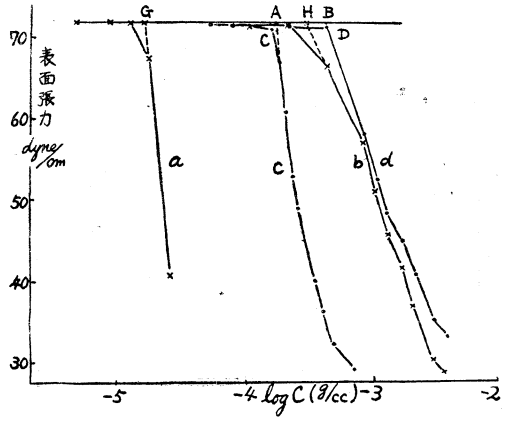
a の曲線の constant slope になつた部分からアルキルアリルスルフォン酸分子が液面に飽和した場合の分子占有面積を求めると（2）式より $A=39.4Å^2$ であり各曲線を外挿して水の表面張力或は滴数の線との交点を図の如くしこの濃度の差が単分子膜として亜鉛華に吸着された SS の量に相応するとすれば SS の吸着量は第1表に示す如くなりこれ等から亜鉛華の比表面積が求められる。Ewing[12] は亜鉛華に依つて同じくアルキルアリルスルフォン酸を吸着せしめ，干渉計に依つて水溶液中の濃度を測定して吸着量を求めて居るが，この場合アルキルアリルスルフォン酸 1mg が亜鉛華表面で占める面積は 0.864 m²/g と言う結果を得て居る。今この平均分子量を348として逆に1分子のアルキルアリルスルフォン酸の占める亜鉛華面上の面積を求めると 49.9Å² となり，液面上でも同様の配向をするとすれば第2図に示す様な slope を示す筈である。

（2） 亜鉛華 B 1g にオレイン酸カリを吸着せしめて液滴法に依り表面張力の変化を求め第3図にその変化を示した。（但し振盪時間5時間，あと20時間静置後上澄液についてみた。）

ここで a, b の場合は滴下時間を長くして（1滴の落下に約8分を要するが，一滴の容積の約 80% 迄は空気を早く送り，あとは毛管で徐々に滴下，約2分で1滴の割合で滴下せしめた。ガラス管端については，

Harkins, Brown の補正[15]を行つたが，変化が小さいため(2)以外に於ては落下滴容に対する補正は行わなかつた。

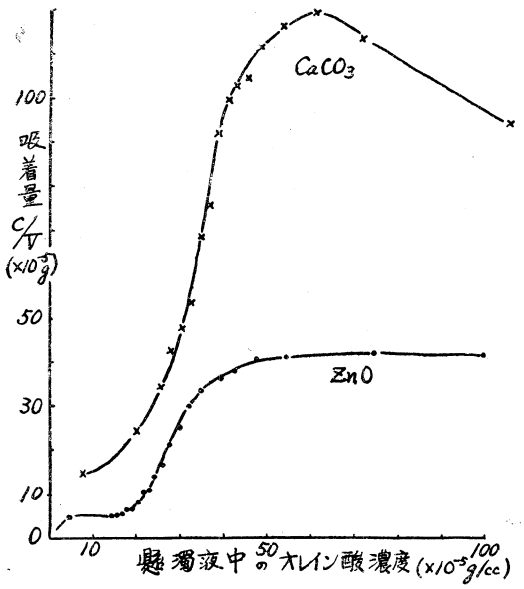
曲線 c, d は滴下速度を早くした時（標線間の落下速度2分2秒）の変化を示す。



第　3　図

（3）　亜鉛華 A を 3.739g 採り，これを水に懸濁せしめてオレイン酸カリ溶液を添加，10 分攪拌後 (2) に準じて表面張力を測定した。

第4図に液中のオレイン酸カリ濃度と吸着量の関係を図示した。(但し縦軸の C/V で C は同じ表面張力を呈する水及び懸濁液中のオレイン酸カリの濃度差，V はその時の懸濁液の容積)



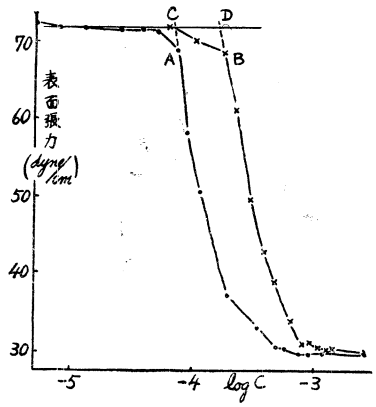
第　4　図

（4）　炭酸カルシウム 2.969 g を蒸溜水 200cc に懸濁せしめ，これにオレイン酸ソーダ容液を添加，(3) 同様表面張力を測定，吸着量を求めて第4図に示す。高濃度で吸着量が減少する様にみえるが，これは C/V としたためであつて，実際の吸着量は液容 V が増加するため，減少はしない。

（5）　硫酸バリウムについて (3) 同様測定す。

（6）　硫酸バリウム（同上）を POELE を使用して測定す。

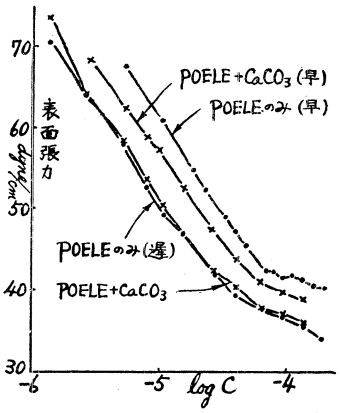
（7）　メチルバイオレット・タンニンレーキについてオレイン酸ソーダを使用し，液滴法に依つて表面張力の変化を測定し，第5図にこれを示す。



第　5　図

（8）　同上炭酸カルシウムについて POELE を使用した場合の変化を第6図に示す。

炭酸カルシウムが POELE を吸着しない事は，滴下



第　6　図

速度を遅くした時両曲線が一致する事から考えられるが，ここに興味のある事は滴下速度を速くした場合に

炭酸カルシウム懸濁液の方が低濃度で表面張力の低下を示す事で，同様の事は亜鉛華と POELE の場合にも見られるが，これは炭酸カルシウム等が POELE の液面えの拡散を助け負の吸着を示すものと考えられる。

又図中の各曲線共殆んど平行して居る。

以上 (1)〜(7) の測定結果を第1表に示す。尚通気法，通液法等比較のため使用した測定法については後報に記す。

第　1　表

顔　料	界面活性物質	液温度	滴下時間	分子占有面積 (Å²)	顔料に依る吸着量(g)と比表面積 Sw(m²/g) (屈曲部) 吸着量 Sw	(外挿部) 吸着量 Sw	他の方法に依る比表面積
亜鉛華A	オレイン酸カリ	10°C	3分34秒	12.3	2.72×10^{-3}, 0.71	2.49×10^{-3}, 0.65	2.44(通　気　法)
				(46)	〃　2.44	〃　2.44	4.11(電子顕微鏡)
〃　B	オレイン酸ソーダ	20°C	2分2秒	8.0	*C-D*, 4.7×10^{-3}, 0.80	*E-F*, 6.06×10^{-3}, 1.03	5.34(通　気　法)
				(46)	〃, 〃, 6.30	〃, 〃, 5.95	
				8.0		*G-H*, 4.7×10^{-3}, 0.80	
				(46)		〃, 〃, 4.61	
〃　B				8.0	5.9×10^{-3}, 1.05		〃
				(46)	〃　6.08		
〃　C	S.S.	25.5°C	3分48秒	39.4		*D-E*, 4.18×10^{-3}, 2.85	2.83(通　気　法)
						A-C, 4.32×10^{-3}, 2.95	
						A-B, 4.02×10^{-3}, 2.74	
炭酸カルシウムA	オレイン酸ソーダ	10°C	3分2秒	8.1	1.08×10^{-3}, 1.84		1.81(通　気　法)
				(46)	〃　10.4		
硫酸バリウム	POELE	22°C	3分48秒	38.8		1.14	1.72(通　液　法)
〃	オレイン酸カリ	22°C	3分48秒	14.9		1.85	
V#6	オレイン酸カリ	22°C	3分48秒	14.9	*A-B*, 4.65×10^{-2}, 14.2	*C-D*, 4.24×10^{-2}, 13.5	22.2(電子顕微鏡)
				(46)	〃, 〃, 43.9	*C-D*, 〃　41.8	

但，各顔料下欄の数字はオレイン酸の水面上に於ける既知面積｛(　)内｝を使用した場合の比表面積を示す。

又滴下速度を速くした場合厳密な意味の表面張力は求められないが，この場合表面張力に依らず液の滴下数に依つても差支えないが，便宜上表面張力として表わした。

結　　論

本報に於ける試験に使用した顔料及び界面活性物質については第4図にも見られる様に吸着が Langmuir 型の単分子吸着で終つて居ないで Brunauer 等の吸着の第4型に相当するものであると考えられる。

オレイン酸の場合 limiting slope methode に依つて求めた分子占有面積が一般に知られているオレイン酸の断面積に較べて極めて小さい原因は解らないが，この値が仮に正しいものとしても液面の分子状態で亜鉛華面上に吸着されて居ないだろう事は他の方法に依つて求めた比表面積の値と大きい差のある事から解る。但し炭酸カルシウムの場合は limiting slope methode より求めた分子占有面積の方が他の測定値に近い比表面積が得られた。

この方法による顔料の比表面積測定法はいくつかの仮定に基いたものであり，理論的な根拠は不十分であるが極めて簡単な装置及び短時間の操作に依つて，界面活性物質が顔料に依つて吸着されるかどうか，又吸着される場合の吸着量の測定が可能であり，且液面に於ける界面活性物質の1分子が占める面積を求めて顔料面でも同一占有面積で吸着されて居るとして求めた顔料の比表面積が他の若干の測定法に依つて得られた結果と略々近い値を示す事を認めた。又適当な界面活性物質を選ぶ事に依つて少くとも同一種類の顔料についてはその比表面積の大小を比較する事が出来る。

文　　献

(1) H. Mills : J. Oil & Colour Chemists' assoc., 34, 497(1951)
(2) A. Goeb : Farb u. Lack, 57 (1951)
(3) H. Rabaté: ibid, 16, 51, 68, 90, 115, 137(1939)
(4) R. Nitschké : Farben Ztg., 45, 688, 708 (1940)
(5) P. C. Williams: Disc. Faraday Soc., 11, 47

(1951)
(6) A.E.Jacobson : Can. Chem. Process Indust., 32, 124(1949)
(7) R.H.Sawyer : J.appl. Phys., 13, 596(1942)
V.Tullsen : Am. Ink. Maker, 20, 29(1942)
(8) 例えば
A.F.Benton, T.A.White : J.A.C.S., 54, 1820(1932)
S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller : J. A.C.S., 60 (1938) 309
J.F.Duncan : Trans. Faraday Soc., 45, 879
(9) W.W.Ewing : J.A.C.S., 61, 1317(1939)
H.A.Smith, J.F.Fuzek : J.A.C.S., 68, 229 (1946)
(10) 例えば Epton 法
S.R.Epton : Nature, 160, 795(1947)
(11) W.W.Ewing, F.W.J.Liu : J.colloid Science, 8, 204(1953)
(12) W.W.Ewing, R.N.Rhoda : Anal.chem., 22, 1453(1950)
(13) G.Jura, W.D.Harkins : J.A.C.S., 68, 1941 (1946)
(14) Du Noüy : "Surface equilibria of colloids" p.90
(15) Harkins, Brown : J.A.C.S., 38, 288(1916), 41, 499(1919)

667.613:535.82

塗料塗膜の内部及び表面構造の微視的研究

第1報 ラッカーエナメル塗膜について*

(昭和30年4月28日受理)

深見 章**・塩田良一***

Microscopical Study on Organic Coatings (I)

AKIRA FUKAMI, YOSHIKAZU SHIOTA

Films of pigmented organic coatings were examined by optical and electron microscope. In the preliminary study, lacquer enamels were examined. It was observed that, the pigment particles were not evenly distributed. Some of them were dispersed to single particles, while large part of them formed pigment masses. Bright centers were observed in the certain masses. They are as bright as the area where no substance exists. It is suggested that some of the pigment particles have not been wetted by the vehicle. Many projects were observed on the top surface of the lacquer film. In the course of the weathering test, at first, the projects disappeared and the cavities appeared. Then number of cavities increased one ater another The projects and the cavities are as large as the pigment masses above mentioned. On the top surface of the film the breakdown is thought to occur at the pigment mass. Electron microscopical crack was not observed, wbieh has been expected to see on the top surface.

The observed specimens are as follows ;

(1) Ultra-thin film of lacquer enamels—The ultra-thin film of lacquer enamel was formed on the gelatine precoated slide glass, the gelatine was dissolved in water, then the specimen was obtained.

(2) Ultra-thin section of lacquer films—The lacquer film was made by the common method, and was embedded in wax, then was cut by ultra-microtome.

(3) Replica of sectional surface of lacquer films(chromium shadowed methocel—collodion replica).

(4) Replica of weathered surface of lacquer films (Ditto).

(5) Thin film of lacquer enamel on slide glass.

I. 序

電子顕微鏡が世に出てすでに15年，自然科学の分野に用いられて数多くの功績を挙げてはいるが，光学顕微鏡の活用によつて得られた業績に比べれば，まだ物の数ではなく，今後の発展に期待がかけられている。

* この論文内容は色材協会創立満25周年記念講演会（1953年11月）及び同会関東支部研究発表会（1954年11月）において発表したものである。

** 東京大学工学部附属綜合試験所 *** 関西ペイント株式会社研究所