

アルミニウム顔料のリーフィング機構について

商品研究所（化成品） 石 嶋 静 夫 ・ 林 行 男

1. 緒 言

アルミニウム顔料はほかの非金属顔料とは本質的に異なる多くの性質をもっている。粒子の形状がりん片状であり、りん片表面にステアリン酸が吸着し塗膜表層に平行配列するリーフィング現象は重要な性質の一つとなっている。この性質によりアルミニウム顔料は塗膜にすぐれた隠ぺい力、被覆力、反射特性、および防錆力などの特性を与え、橋梁、タンク、鉄鋼構造物などのアルミニウム錆止め塗料に広く用いられている。

J. D. Edwards¹⁾ によってアルミニウム顔料のリーフィング現象が明らかにされ、リーフィング価の定量的測定法としていわゆる「スパチ

ュラ法」が提案された。リーフィング現象は、アルミニウム顔料とビヒクルとの混合効果であり、アルミニウム顔料については粒子の形状、大きさ、および表面特性がリーフィング特性を支配する因子となっている。アルミニウム顔料とビヒクルとの相互作用についてはC. Boller²⁾ により研究されリーフィング特性を高めるためには、(1)ビヒクルの酸価はできるだけ低くする、(2)高分子量のボディーはできるだけ避ける、(3)ビヒクルの粘度は低くする、(4)ドライヤーとしては先ずコバルト系を用いる、(5)溶媒としては芳香族炭化水素とくにキシロールおよびテトラリンを用いるとよいことなどを明らかにした。

図 1 リーフィングタイプアルミ顔料の塗膜断面



図 2 ノンリーフィングタイプアルミ顔料の塗膜断面



また、T. Rehner³⁾ はリーフィング性に対しビヒクルの密度および表面張力の影響が大きいことを溶剤を用いて指摘しているが、これもリーフィング現象を十分に説明するに至っていない。

そこで、本研究では、アルミニウムりん片のビヒクル中でのリーフィング現象を機構的に明らかにすると同時に濡れ概念を基礎にステアリン酸単分子膜に対するビヒクルの接触角を求めることにより実用上とくに有効なリーフィング性の新しい定量化方法を確立することを目的としている。

今回はとくにビヒクルとして各種溶剤を用い、これらの溶剤中でのリーフィング価とステアリン酸単分子膜に対する溶剤の接触角との関係を検討したところ、両者間に極めて密接な相関のあることを見出した。すなわち、与えられたビヒクル中でのアルミニウムりん片のリーフィング特性は、そのビヒクルの接触角を求めることにより定量的に推定することが可能となった。

2. 理 論

J. D. Edwards¹⁾ らによれば、「リーフィング」の定義は技術的に正確な表現をすれば、

「ビヒクルの表層に形成されたりん片状粒子の薄い配向層」にのみ用いられるが、実際は、図 1 で示すとおりほかのりん片状粒子の多くは堆積した落葉と全く同じように塗膜中に配向しているので、「リーフィング」の定義は時がたつにつれて「塗膜中におけるすべてのりん片状アルミニウム顔料の配向状態」を指すようになってきた。ここでは、前者の定義によるリーフィング機構を取扱うものとする。

リーフィング現象は、りん片表面に吸着されたステアリン酸被膜によるもので、これが疎水性であるとともに、疎油性膜として働き、表面張力の関係でリーフィングするものである。リーフィング現象は次の 2 つの段階に分けて考えることができる。

(第 1 段階) アルミニウムりん片が塗膜表面に浮上する。

(第 2 段階) アルミニウムりん片がビヒクル表面に沈むことなく、そこにとどまる。

第 1 段階はビヒクル中の溶剤の蒸発によって生ずる対流に乗って生ずるもので、その力はビヒクルの比重の 3～4 倍のものを打ち上げるといわれている。ビヒクルの比重が相対的に大きく、アルミニウム粒子が細かいほど、また溶剤は揮発速度の速いものほど浮上させやすい。

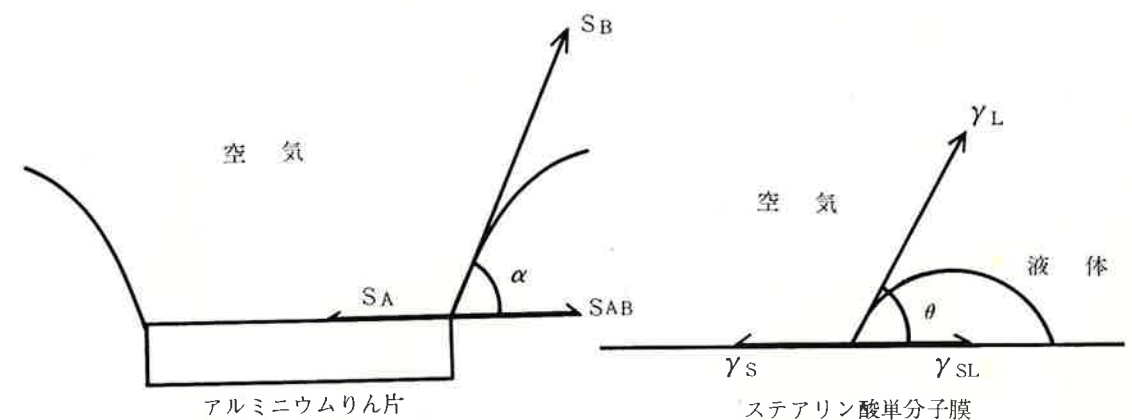


図 3 リーフィングの機構

図 4 ステアリン酸単分子膜表面の液滴

第2段階は表面張力によるもので、吸着したステアリン酸被膜がりん片の表面張力を小さくし、図3のように気、液、固体の界面で接触角ができ、上向きの力が働く。

図3 リーフィングの機構

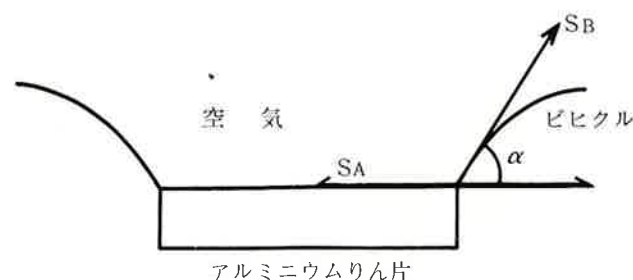


図3において、

SA : アルミニウムりん片の表面張力

SB : ビヒクルの表面張力

SAB : りん片とビヒクル間の界面張力

とし、いまアルミニウムのりん片をビヒクルにおとし、図3のごとく平衡状態であるとすれば、

$$SA = SAB + SB \cos \alpha \quad (1)$$

が成り立ち、SB は一定のビヒクルについては一定である。

$$SA > SAB + SB \quad \text{なるときは} \quad \alpha = 0$$

$$SA < SAB + SB \quad \text{なるときは} \quad \alpha = 0 \sim 180^\circ$$

となる。

一般にリーフィングタイプのアルミニウム顔料は1分子以上の厚さのステアリン酸吸着層が形成されているので、

$$SA < SAB + SB$$

となり、接触角αができる。したがって、アルミニウムのりん片は溶剤の揮発する流れにのって、塗膜表面に浮上したときその表面で止まることができる。

しかし、実際は(1)式のαを直接測定することはできないので、アルミニウムりん片とビヒクルとの相互作用を深く考察することはできなかった。

著者らは図3における接触角αのかわりに、ステアリン酸の単分子膜表面におけるビヒクル液滴の接触角θを測定した。これはT. Youngの式に基づくもので(2)式で表わされる。

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta$$

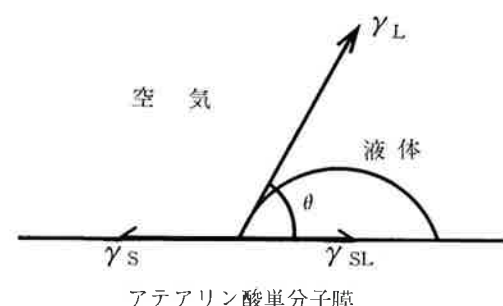
ここで、 γ_S : 固体の表面張力

γ_{SL} : 液体 / 固体の界面張力

γ_L : 液体の表面張力

θ : 接触角

図4 固体表面の液滴



(1)式と(2)式はステアリン酸吸着被膜に対するビヒクル濡れの現象と考えると全く一致し、接触角θを測定することによってビヒクル中でのアルミニウムりん片のリーフィング現象を定量的に理解できる。

3. 実験

3.1 供試料

3.1.1 リーフィングタイプアルミペースト

Stapa 4/62 : 比表面積8.4m²/g

(比表面積自動解析装置2200)

3.1.2 溶剤

炭化水素 : n-ヘキサン, シクロヘキサン, メチルシクロヘキサン*, トルエン, キシレン, m-キシレンp-キシレン, テトラリン, デカリン*, ミネラルスピリット*, ソルベントナフサ*, ケトン : アセトン, メチルエチルケトン, メチルイソブチルケトン, ジアセトンアルコール*, シクロヘキサノン

エステル : 酢酸エチル, 酢酸ブチル, 酢酸n-アミル, 乳酸エチル*, 安息香酸エチル*, 酢酸セロソルブ*

アルコール : エタノール, n-ブタノール, 2-エチルヘキサノール, n-シクロヘキサノール, メチルセロソルブ*, エチレングリコール

注) * 東京化成工業製化学用

** ゴード溶剤製工業用

。 ほかは試薬特級

3.2 実験方法

3.2.1 リーフィング値の測定

アルミペースト(金属含有量65%) 5gを供試溶剤50gに均一に分散し、アルミニウム顔料の分散液を作成する。得られた分散液をDIN 55923に規定された試験シリンダー中に高さ112mmまで壁を濡さぬように注入する。気泡が消えてから供試溶剤で洗浄し乾燥させたスパチュラを分散液中に浸漬し、10秒間毎秒1/4回転(90°)ずつ左右に均一に、回転する。次いで試験シリンダーの壁に触れぬようにスパチュラを6秒±1秒で垂直に引き上げてシリンダーから取出す。スパチュラをユルク栓に取付け5mlの供試溶剤を入れたガラスシリンダー上に固定する。このガラスシリンダーを振動させぬようまた日光をしゃへいして6分間放置する。次にスパチュラを取り出しスパチュラ両面の鏡面の長さを鏡面の破断が始まっている点まで測定する。同様に全浸漬深さも測定する。測定温度20°C±1°C。次式によりリーフィング値を求める。

$$\text{リーフィング値}(\%) = \frac{\text{鏡面の長さ } l \text{ (mm)}}{\text{浸漬深さ } l' \text{ (mm)}} \times 100$$

3.2.2 ステアリン酸の単分子膜の作成

ステアリン酸の0.1%ベンゼン溶液を調製し、Zismanの“Retraction method”によりステアリン酸の稠密配列の単分子層をこの溶液からマイクロライドガラス表面に吸着させ、接触角測定用ステアリン酸被膜とした。

3.2.3 接触角の測定

接触角の測定装置はエルマ光学のゴニオメータ式接触角測定器G-1型常温用を使用した。3.2.2の方法で作成したステアリン酸被膜の試験片を所定の位置に水平に置き、マイクロビュ

レット用のポンプを用いて供試溶剤を、供試面に滴下する。所定の操作を行なって小液滴像の接触角を直読する。供試面1面当りくりかえして4滴ないし5滴とり、その平均値をもって、その液のステアリン酸被膜に対する接触角とした。測定温度は20°C±1°C。

4. 結果および考察

4.1 リーフィング性におよぼす各種溶剤の影響

各種溶剤のリーフィング値と特性値との関係を表1に示す。表1の結果から、リーフィング値が70%以上のものは、炭化水素系ではトルエン, キシレン, ソルベントナフサ, デカリン, およびテトラリン, ケトン系ではジアセトンアルコール, およびシクロヘキサノン, エステル系では酢酸n-アミル, 乳酸エチル, 酢酸セロソルブおよび安息香酸エチル, アルコール系では2-エチルヘキサノールであり、これらは酢酸アミルを除いて表面張力が28dyne/cm以上であり、ステアリン酸被膜に対する接触角は乳酸エチルを除き34°以上であることがわかる。

4.2 リーフィング値と表面張力との関係

これまでリーフィング性におよぼす溶剤の特性の影響として密度や表面張力が指摘されているが、必ずしも定量的な説明がされていない。表1の結果から、リーフィング値と表面張力との関係を図5に示す。図5から明らかな通り、リーフィング値と表面張力との間には27dyne/cmを境に2つの異なった直線性のある挙動を示し28dyne/cm以上に比較し、26dyne/cm以下とくに23.7dyne/cm~25.8dyne/cmの範囲では表面張力の影響が著しく大きい。すなわち、この範囲に入る溶剤には、表1からアセトン, メチルシクロヘキサン, n-ブタノール, 酢酸エチル, メチルエチルケトン, 酢酸n-ブチル, シクロヘキサン, メチルイソブチルケトンおよび酢酸n-アミルがあり、2.1dyne/cmの変化に対し4%~70%のリーフィング値の変化が認められた。しかし、アルコール系溶剤は、これら2つの直線からは偏倚した挙動がみられる。

したがって、ビヒクルとしての溶剤の表面張力はリーフィング特性を支配する大きな因子で

表 1 各種溶剤のリーフィング値と特性値との関係

溶 剤	特 性 値	リーフィング値 (%)	接 触 角 θ (度・20°C)	表面張力 γ_L^* (dyne/cm, 20°C)	誘 電 率 ϵ^* (20°C)
炭 化 水 素	n-ヘ キ サ ン	0	<10	18.42	1.890
	シ ク ロ ヘ キ サ ン	44	21	25.3	2.052
	メチルシクロヘキサン	4	18	23.8	2.02
	ト ル エ ン	70	35	28.53	2.24
	キ シ レ ン	74	40	—	—
	o-キ シ レ ン	—	44	30.03	2.26
	m-キ シ レ ン	—	40	28.63	2.24
	p-キ シ レ ン	—	40	28.31	2.23
	テ ト ラ リ ン	100	50	33.63(36.7°)	2.744(30°C)
	デ カ リ ン	94	43	31.5	—
	ミネラルスピリット	41	30	—	—
	ソルベントナフサ	74	36	—	—
ケ ト ン	ア セ ト ン	4	ca.15	23.7	21.45
	メチルエチルケトン	40	22	24.6	15.45
	メチルイソブチルケトン	28	24	25.4(25°)	13.11
	ジアセトンアルコール	77	41	29.8	18.2(25°)
	シクロヘキサノン	100	45	35.12(15°)	18.3
エ ス テ ル	酢 酸 エ チ ル	30	25	23.9	6.02(25°)
	酢 酸 n-ブ チ ル	57	32	25.2	5.01(—)
	酢 酸 n-ア ミ ル	70	34	25.8	4.75
	乳 酸 エ チ ル	78	32	29.20	13.1
	安息香酸エチル	93	39	35.4	6.02
	酢酸セロソルブ	80	35	31.8(25°)	—
ア ル コ ー ル	エ タ ノ ー ル	0	23	22.1(25°)	25.7
	n-ブ タ ノ ー ル	7	34	23.8	17.1(25°)
	2-エチルヘキサノール	70	37	30.0(22°)	3.4(18°)
	シクヘキサノール	—	49	34.23(16.2°)	15.0(25°)
	メチルセロソルブ	25	40	35.0(25°)	16.0(30°)
	エチレングリコール	分散せず	66	46.49	38.66

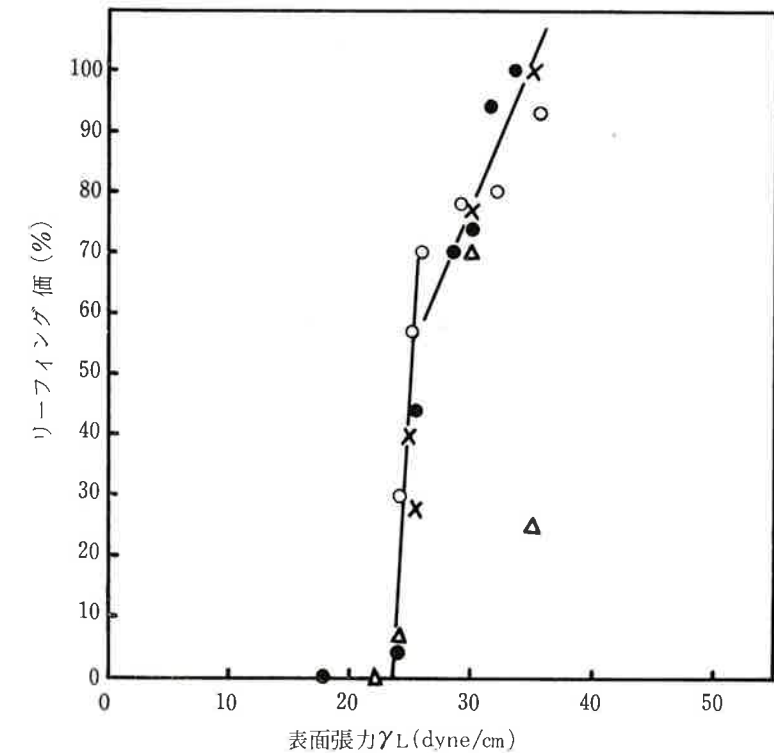


図 5 リーフィング値と表面張力との関係

● 炭化水素系溶剤
○ エステル系溶剤
× ケトン系溶剤
△ アルコール系溶剤

あることは理解されるがこれによってリーフィング特性を一義的に説明できないのはアルミニウムりん片に吸着されているステアリン酸被膜との界面張力を考慮しないためと考えられる。

4.3 リーフィング値とステアリン酸吸着膜に対する接触角との関係

ステアリン酸のベンゼン溶液からガラス板上に吸着させたステアリン酸単分子膜に対する各種溶剤の接触角 θ の表1の測定結果からリーフィング値と接触角との関係をプロットすると図6のようになる。図6から直感的にアルコール系溶剤を除けばリーフィング値と接触角との間に密接な相関関係のあることがわかる。表1の結果から、アルコール系溶剤を除くすべての供試溶剤について、リーフィング値と接触角との

相関分析を行ない相関係数 r を求めたところ $r=0.950$ となり相関関係が極めて密接であることがわかった。さらに、最小二乗法を用いリーフィング値 y と接触角 x との直線関係、すなわち y の x に対する回帰線を求めたところ次式を得た。すなわち、

$$y=2.88x-32.5 \quad (3)$$

図6に示された直線は(3)式に基づく回帰線である。

なお、(3)式の x , y の関係は一次式で表わせるか否かを回帰分析を行なったところ有意となり、 x と y の関係は一次式で十分説明できることがわかった。このことから、各種溶剤中でのリーフィング特性はその溶剤のステアリン酸被膜に対する接触角から一義的に決定することができる。

本実験の範囲内では、リーフィング価が0～100%に対応する接触角は約10°～50°であることがわかった。アルコール系溶剤については、

たとえば2-エチルヘキサノールやジアセトンアルコールなどの例外を除けば上記回帰線からかなりはずれ異なった挙動を示している。これは

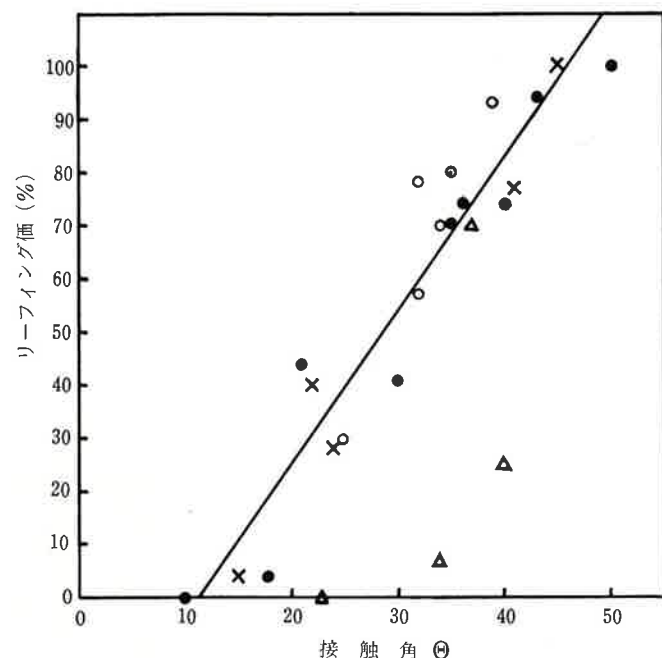


図6 リーフィング価と接触角との関係

● 炭化水素系溶剤 × ケトン系溶剤
○ エステル系溶剤 △ アルコール系溶剤

誘電率が一般に大きいことによる極性効果とも考えられるが、ケトン系溶剤には同じ挙動が認められないのでこの説明では不十分である。今後さらに検討を加える必要がある。

5. 結 論

ステアリン酸を吸着したアルミニウムりん片のリーフィング現象について本研究の結果次のことが明らかにされた。

(1) アルミニウムりん片のリーフィング機構

は、アルミニウムりん片が塗膜表面に浮上し、りん片とビヒクルとの間に接触角を生ずることによりビヒクル表面に沈むことなくとどまることからなる。

(2) このリーフィング性を支配する接触角は、各種溶剤中におけるリーフィング価とステアリン酸単分子膜に対する供試溶剤の接触角との間に密接な相間が成り立つことから、ステアリン酸単分子膜に対する接触角に対応するものである。

(3) したがって、ステアリン酸単分子膜に対するビヒクルの接触角を求めることによりそのビヒクル中でのリーフィング性を定量的に推定することが可能となった。

(4) 各種溶剤の接触角と表面張力との間には図7のように相関は認められるけれども、リーフィング価に対する表面張力は27dyne/cmを境に2つの異なった挙動を示し、一義的に決まらない。

(5) アルコール系溶剤の挙動については十分に説明できず今後さらに検討を加えたい。

なお、この研究はアルミニウムりん片のビヒクル中での挙動のうち溶剤に関するものであり、今後はさらに発展させ樹脂、ドライヤー、および添加助剤などについても検討を加え、実用上とくに重要となるリーフィング安定性に結びつけたい。

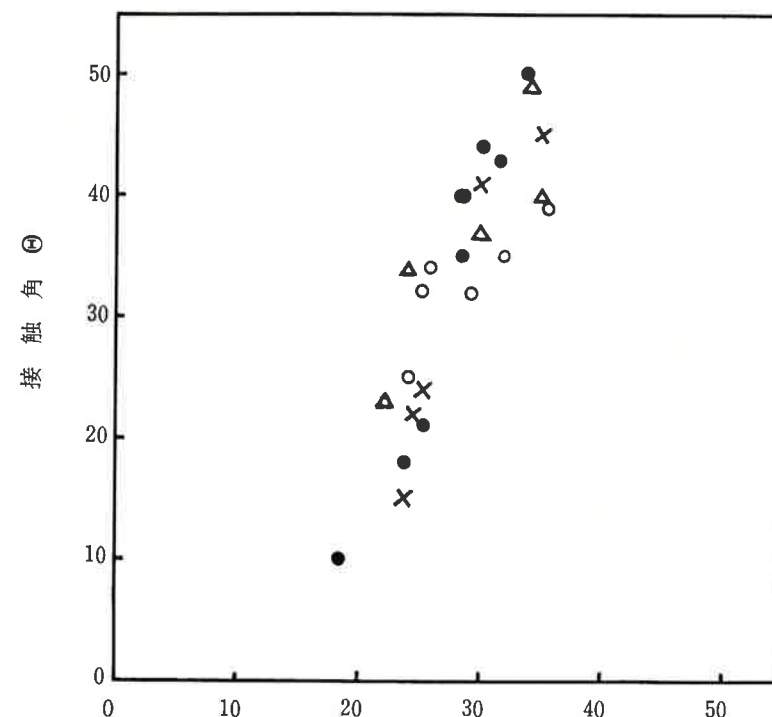


図7 接触角と表面張力との関係

● 炭化水素系溶剤 × ケトン系溶剤
○ エステル系溶剤 △ アルコール系溶剤

引 用 文 献

1. E. L. McMahan, R. I. Wray, and J. D. Edwards, Ind. Eng. Chem., **31** 729-733 (1939)
2. C. Bollner und U. Lichthardt, Farb u. Lach, **56** 479-485 (1950)
3. T. Rehner, defazet-aktuell, **27** (3) 113-127 (1973)