

立方晶 CdS 系顔料の安定性

Stabilities of Cubic CdS Series Pigments

網島 真* 高橋 浩**

Makoto TSUNASHIMA and Hiroshi TAKAHASHI

緒言

硫化カドミウム系顔料とは、硫化カドミウムを主成分とし、それに硫化亜鉛あるいはセレン化カドミウムを固溶体化したものである。色調は硫化カドミウムが黄色であり、硫化亜鉛が増加するに従って淡黄色に、セレン化カドミウムが増加するに従って赤色を経て栗色となる。カドミウム系顔料は、同じ色調を持つ他の顔料に比較して高価格であるにもかかわらず、耐熱性、耐候性に秀れているためプラスチック材料を中心に広く用いられている。

現在市販されている硫化カドミウム系顔料は、溶液反応で沈澱させた無定形あるいは低結晶性の立方晶の微粉体を 500~600°C に熱処理したもので、すべて六方晶形をなしている。本研究では立方晶形で顔料として色調が鮮明で、かつ粒子径も大きい粉体を作成したので、この顔料と従来の熱処理した六方晶形顔料との顔料としての安定性を確かめるため、カドミウム系顔料の特長である耐熱性、耐候性について比較実験を行なった。

実験

試料は沈澱法及び熱処理によって作成した CdS および 5 CdS·ZnS の立方晶形及び六方晶形で、これら 4 種の試料を 100°C, 200°C, 400°C, 500°C, 600°C でそれぞれ 60 分間熱処理し、測定に供した。

(1) 耐熱性：耐熱性については粉末 X 線回折から結晶系および単結晶子径を測定、解析して結晶の安定性を検討し、さらに色調変化は東洋理化製の色差計によって算出した。

(2) 耐候性：耐候性については顔料を 1 重量%軟質塩化ビニール樹脂に練和し、屋外に 15 日および 30 日間日光曝露後、未曝露の試料に対する色調の変化を測定した。

結果および考察

試料 4 種類の X 線回折図を図 1 に示す。六方晶、立方晶部分の定量は Short ら¹⁾の提出した実験式を修正して使用した。これは次式で表わされ、式中の R は図 1 に示される六方晶のみの (100) 面による回折強度に対する六方晶の (002) 面および立方晶の (111) 面の回折が重なったピークの強度の比を表わし、また H は試料中に含ま

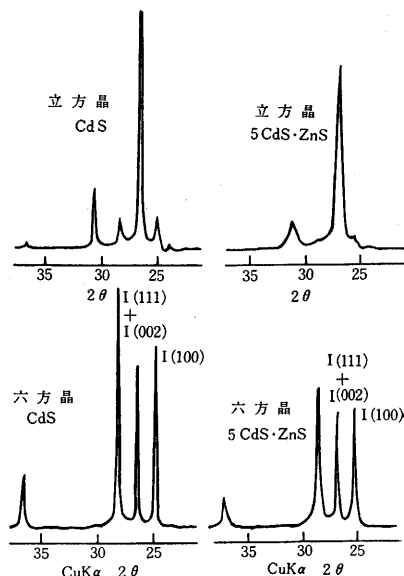


図 1 X線回折図

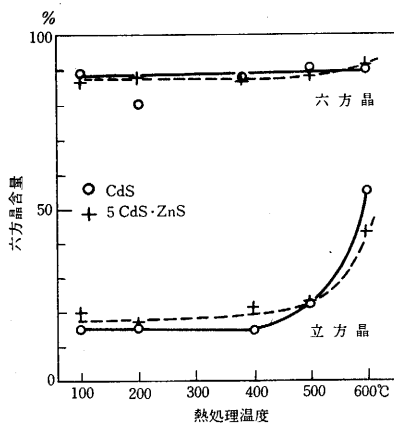


図 2

れる六方晶部分の割合を表わす。

$$R = \frac{1.70H}{4-3H} = \frac{I(100)}{I(002) + I(111)}$$

立方晶の結晶形の安定性は加熱処理によって、立方晶が六方晶に転移を起す温度である。図 2 によれば 1 時間の加熱に対しては約 500°C までの耐熱性をもつという結果が得られた。

図 3 には内部標準としてカルサイト (CaCO₃) を 10

* 三菱金属中研

** 東京大学生産技術研究所 第 4 部

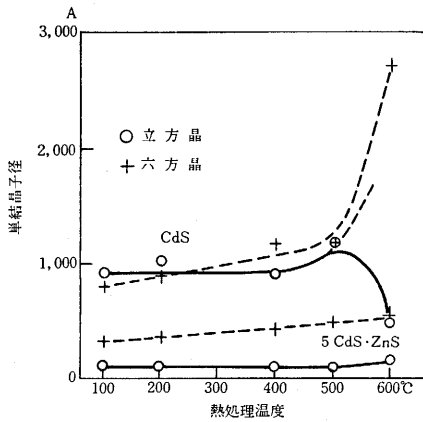


図 3

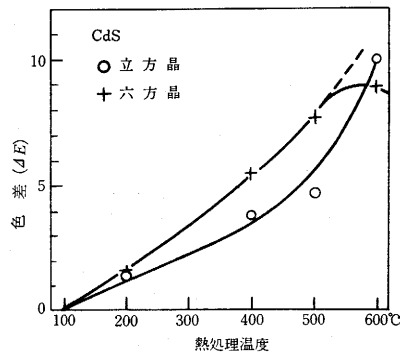


図 4

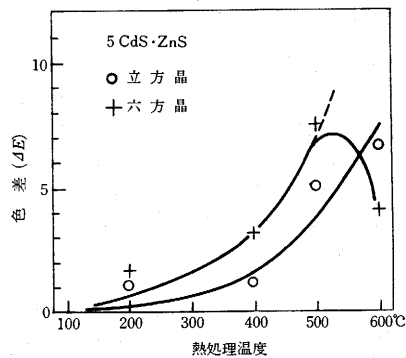


図 5

重量%混合した試料のX線回折から算出した単結晶子径の温度による変化を示した。六方晶の場合には約 500°C 以上の加熱温度では急激な結晶成長が起こる。しかし立方晶は前述のようにこの温度で結晶転移も起こっているため、単結晶子径の成長が六方晶のようではなく、逆に減少してしまったと考えられる。以上のように、結晶形および単結晶子の大きさは約 500°C で 1 時間の熱処理では安定であった。一方現在までの硫化カドミウム系では溶液沈澱物は無定形あるいは低結晶性の立方晶であり、熱処理を 500°C 以上で行なうと急激に粒子成長と六方晶への転移が起こり、それ以下の温度ではほとんど沈澱状態

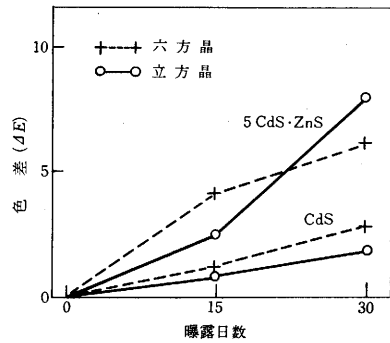


図 6

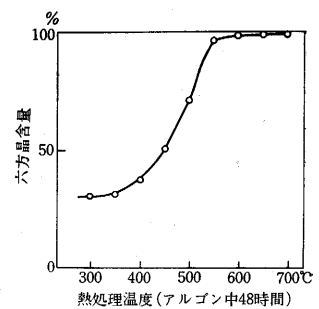


図 7

と変わらない状態である。従って顔料として使用できる結晶の大きさ及び色調の鮮明さに欠けている。これが 500°C 前後より高温では急激に結晶が成長し、六方晶に転移していくのは沈澱粒子が微少で結晶性が少ないため活性が高いためと考えられる。一方、本実験の試料は高度に成長した立方晶硫化カドミウムであるため粒子も大きく、結晶、色調共に安定であると考えられる。

次に熱による色調変化に関する結果を図 4 及び図 5 に示す。図 4 は CdS、図 5 は 5 CdS·ZnS に対する結果であるが両者を比較してみると、図 5 の固溶体の場合は図 4 の CdS の場合より熱処理効果が緩慢である。この点を考慮すれば立方晶が六方晶と同程度あるいはそれ以上に安定であることがわかる。また、天候による色調変化、すなわち耐候性は未曝露の試料と 15 日、30 日間日光曝露した試料の色調を比較して図 6 に示した。この点でも立方晶顔料は六方晶顔料と同等程度の安定性をもっている。以上の点を Sato ら²⁾の文献のデータ(図 7)から考察してみる。アルゴン雰囲気中 48 時間の熱処理にもかかわらず、450°C までは結晶転移が非常に緩慢である。このためカドミウム系顔料の主要用途であるプラスチックの加工温度及び時間に対し、また着色した製品の変化に対しても充分使用に耐え得るという結果が得られた。

結論として立方晶硫化カドミウム系顔料は高結晶性の(単結晶子径が大で、また粒径も大きい)ものであれば、顔料として現在生産されている六方晶のものに十分匹敵する安定性をもつことが確かめられた。

文 献

- 1) M. A. Short, E. G. Steward, Am. Min. 44, 189(1954)
- 2) R. Sato Acta Cryst. 15, 1109 (1962)