資 料

顔 料 の 荷 電 に つ い て

UDC
667.622:541.183
:541.13

— 非 水 系 界 面 電 気 現 象 —

Charges on Pigments

— Elektrokinetic Phenomena in Nonaqueous Systems of Pigments —

北 原 文 雄*
KITAHARA Ayao

1. はじめに—問題の分類

顔料などの微粒子系の表面電荷の状態は、顔料をとり囲んでいるふんいきが何であるかによっていろいろに変わるはずである。すなわち、顔料が液相中に分散しているか、気相中に分散しているかで非常に違ってくるし、液相中でも水相の場合と油相の場合とは大きな差が生じる。気相中に分散している顔料の荷電に関しては、摩擦電気 (Trieboelectricity), スプレー帯電 (Spray Electrification または Balloelectricity) など工業的にも重要な問題があるがここでは省略する。水相中の微粒子の荷電の問題は、今でも多くの問題をかかえているが、今までに多くの研究が行なわれ、界面化学の書物には必ずその章が設けられているのでここではとくにふれないことにした。この総説では、非水系、いわゆる油相中に顔料が分散している場合の荷電に関する問題を、界面動電現象として取り扱うことにする。

一方、顔料の荷電という問題に対して、顔料自身の電氣的性質という見地から取扱って見たらどうだろうか。たとえば、顔料を、電導体、絶縁体、半導体と分けて、電氣的性質の差に基づく顔料の界面電気の相違をしらべるといふ行き方もあると思うが、ここではそういう問題の提示にとどめる。

2. 界面動電現象のまとめ

非水系界面電気現象の研究に役立ち、また水系との比較のため便と思われる界面動電現象の結果、式などをまとめておく。詳しいこと、式の導き方などについては成書¹⁾を見て頂きたい。

2.1 表面伝導 表面伝導の測定から有用な知見が得られることがあり、また表面伝導を考慮に入れなければならぬ現象がある。表面伝導度 (κ_s : ohm⁻¹) は次式で

表わされる:

$$\kappa_s = (DRTc/500\pi F^2)^{1/2} l_+ \sinh(e\zeta/2kT) \quad (1)$$

ここで、 D は液の誘電率、 c は液内部のイオン濃度、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数、 e は素電荷、 k はボルツマン定数、 ζ はジータ電位、 l_+ は対イオンが正のときのイオン伝導度である。動電現象では、対イオンの運動が媒質液の運動をひきおこすので、この補正として l_+ の値に $DRT/2\pi\eta$ (η は液の粘度) を加えた値を用いなければならない。 κ_s の測定から ζ が得られるし、式(2)より表面電荷密度 (σ_s) も得られる:

$$\sigma_s = -(DRTc/500\pi)^{1/2} \sinh(e\zeta/2kT) \quad (2)$$

顔料分散系の κ_s の求め方は比較的簡単である。²⁾

2.2 電気浸透 半径 a の単一毛管中の液体の流動速度 (v) は、加えた電圧を E ボルト/cm とすると、 $a \gg \delta$ (電気二重層の厚さ) のとき式(3)で表わされる:

$$v = ED\zeta/4\pi\eta \quad (3)$$

D, η は電気二重層の形成のため液体そのものの値とは異ってくるはずであるがこの論議は省略する。体積流動速度 (u) は $u = \pi a^2 v$ であるから

$$u = iD\zeta/4\pi\kappa\eta \quad (4)$$

となる。 i は電流、 κ は電気伝導度である。式(4)は単一毛管のみでなく、多数の毛管の集合体と見なし得る粒子系の場合も使えるから便利である。表面伝導度が効くときは

$$u = iD\zeta/4\pi\eta (\kappa + 2\kappa_s/a) \quad (5)$$

非水系では一般に δ が大きいから $a \gg \delta$ という条件を忘れてはいけない。

2.3 流動電位 (E_{str}) と流動電流 (I_{str}) $a \gg \delta$ で、層流のときは

$$E_{str} = PD\zeta/4\pi\eta (\kappa + 2\kappa_s/a) \quad (6)$$

$$I_{str} = -\frac{PDa^2\zeta}{4\eta l} = -2vD\zeta \quad (7)$$

ここで、 P は液を流動させるために加える管の両端間の圧力差、 l は管の長さである。一方乱流のときは

昭 38. 10. 16 受理

* 東京理科大学 工学部

$$I'_{\text{str}} \approx -\frac{v Da \zeta}{2 \delta} \quad (8)$$

$$\text{式(7), (8)から } I_{\text{str}}/I'_{\text{str}} = a/4 \delta \quad (9)$$

式(9)は δ を求めるために後で用いる。

κ の小さい非水系では, u , E_{str} の値が比較的大になる。また金属管で石油を圧送するとき, 70 kV にも及ぶ流動電位が発生してスパークを起こして爆発することがある。またジェット飛行機で, ジェット燃料の急速な流れがスパークを生じて危険なことがあるという。

2.4 電気泳動 粒子の泳動速度 (v_e) は粒子半径を r とすると, $r \gg \delta$ のときは, v_e は粒子の形によらず次式で表わされる:

$$v_e = RFED\zeta/6\pi\eta \quad (10)$$

F は r と δ の相対的大いさで変る量で, $r < \delta$ のときは 1, $r > 300\delta$ のときはほぼ $3/2$ となる。 R は, Debye-Hückel の電導理論にてくる緩和効果と類似の現象による項で, ζ 電位の大小, 液中の電解質の電荷, 濃度などにより 0.4~1 の値をとる。

2.5 沈降電位 (E_{sed}), 荷電粒子が沈降するとき, イオンふんいきを後に残すため生ずるもので, 重力による沈降では, 式(6)に $P=4/3\pi r^3(\rho'-\rho)gn(\rho')$, ρ は粒子, 媒質の密度, n は単位体積中の粒子数, g は重力の加速度) とおけば得られる:

$$E_{\text{sed}} = r^3(\rho'-\rho)ngD\zeta/3\kappa\eta \quad (11)$$

ここでも $r \gg \delta$ とする。非水系では $r \approx \delta$ であるから 3 を $9/2$ とせねばならぬ。 $4/3\pi r^3n = \varphi$ (体積分率) だから E_{sed} は φ により, 粒子の大いさ (分散度) にはよらないことになる。非水系では, κ 小さいため E_{sed} 大となり大事な量である。たとえば, $D=2$, $\zeta=25$ mV, $\varphi=0.06$, $\rho'-\rho=0.3$, $\eta=0.5$ cp, $\kappa=10^{-14}$ ohm $^{-1}$, $r=50\mu$ のときは計算上 $E_{\text{sed}}=1000$ ボルト/cm となる。実測によると³⁾, W/O エマルションの場合, 添加剤がないとき $E_{\text{sed}}=20$ ボルト/cm であったものが, 油中にアルキルサルチル酸クロムを 6×10^{-10} M 加えると 55 ボルト/cm にまし, さらに 10^{-7} M にすると 3 ボルト/cm にへるといふ。すなわち, 始めの微量の添加は, 吸着によって ζ 電位をますが, さらに加えると δ を小にして ζ をへらし, κ をます効果と共同して E_{sed} を小にする。この例に見るように, ガソリタンク中に少量の水があって, これが微粒子になったりすると大きい E_{sed} を生じる危険がある。

3. 非水系界面動電現象の測定法

顔料のビヒクルとして非水系のものが用いられることが多いので, これから非水系について述べてゆく。水性

エマルションペイントなどのように水性ビヒクルの場合の界面電気現象にはここではふれないので他の文献にゆだねたい⁴⁾。

まず測定法として, 非水系で注意すべきいくつかの問題をあげておく。水系でも共通な場合もある。

3.1 電気泳動⁵⁾ 分散媒の誘電率が 10 より大きい場合は比較的測定容易であり, 水系と異なった測定上の注意はあまりない。しかし, 誘電率が 5 以下になると誘電効果が現われてくるので注意を要する。たとえば, 誘電分極によって粒子の連鎖が形成されたりする。すなわち, 非水系では伝導度が小さいので, 電気泳動をさせるためには加える電圧を大にしてやらねばならぬが, これが大きすぎると誘電効果が起きてくるから注意しなければならない。どの位の電圧からこの効果が起きるか, 粒子, 分散媒の種類によって異なる。たとえば, カーボンブラックを分散粒子とする場合, その種類によってこの効果の起きない電圧の上限は 20 ボルト/cm から 200 ボルト/cm にわたる。正常な電気泳動が行なわれているかどうかをたしかめるには (i) 粒子が一様な直線運動をしているかどうか, (ii) 電圧と粒子速度が比例しているかどうか, (iii) 粒子の連鎖などの誘電現象が起きていないかどうか, などをみればよい。

その他の測定法の注意としては (i) 内部抵抗が高いから, セル表面のリークの起こる可能性があるから, セル表面をよく乾燥させるとか, さらにシリコン焼付けをするとかの処置をしてリーク防止の注意をしなければいけない。次の (ii), (iii) は水系でも問題になることであるが, 一応記す。(ii) 図-1 (A) の場合のように, セル

図-1 セル各部の粒子速度 (セル軸で測定)

の各部の粒子速度が一様であることをたしかめておく必要がある。すなわち, 内部に不均一な電圧降下が生じ, 図-1(B) のようになってはいけない。図-1の結果は図-2 に示したようなセルを用いてカーボンブラックのベンゼン中のサスペンションについて得られた。図-2は van der Minne ら⁶⁾ によって用いられたもので, 外管中を真空にしたり, 物質をみたりして測定する。図-1(A)は管壁をシリコン処理し, 外管中を真空にした場合, (B)

図-2 電気泳動用セル 下図: AB の断面図

は外管中にベンゼンを満たした場合、(C)はシリコーン処理せず、外管を真空にした場合である。(iii)セルが閉管のときは、観測される粒子の泳動速度(v)は、電気泳動による粒子の泳動速度(v_e)と、電気浸透による媒質液の移動速度(v_0)との和である。それで、セル軸からの距離(r)と観測粒子速度(v)との関係は、 $r^2 \sim v$ または $(r/r_0)^2 \sim v$ が図-3 に示すように直線にならねばなら

図-3 電気泳動セル内の速度 (V)
縦軸: $(r/r_0)^2$, 横軸: 泳動速度, V :
 $\mu/\text{sec}/\text{volt}/\text{cm}$

ぬ。ここに r_0 は軸から管壁までの距離である。 $v_0 = 0$ となる点、すなわち $(r/r_0)^2 = 1/2$ の点における v が v_e となり、図上から求められる。

非水系電気泳動用のセルの一例を図-2に示した。内管は石英製がいいという。内、外管の上面が平らにしてあるのは、上部から顕微鏡観測をしやすくするためである。

3.2 電気浸透 水系で古くから行なわれている図-4

図-4 電気浸透セル

のような装置で電気浸透の実験を行なうことができる。Aのサスペンション部とBの媒質液との境界面を注意してシャープに作らねばならぬ。電気浸透によって、側管中の気泡Cがいずれかへ移動するが、この動きを観測す

ればよい。Garner⁶⁾はこのような装置で、2.0%の市販添加剤(組成不明)を含む種々の溶液中のカーボンブラック(Micronex)サスペンションの電気浸透を測定し、溶媒がトルエン、ヘプタン中では粒子が負に、ジブロムリノール酸、オレイン酸、ニトロベンゼン中では正に帯電することを知った。この結果は別に行なった電気泳動の結果と一致した。

Garner⁶⁾らはまた沈降電位の測定法も提出している⁶⁾。

4. 荷電と分散剤—荷電の原因—

4.1 一般論 顔料粒子の荷電の原因としては、粒子そのものにもとづく帯電と、他物質の吸着による帯電とが考えられる。前者は顔料の格子欠陥や、イオン性不純物の含有による場合である。たとえば BaSO_4 結晶などのイオン性表面をもつものでは、表面から一方のイオン SO_4^{2-} を放出して粒子は正の電荷をもつに至る。 Fe_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ThO_2 などでもこうした格子欠陥から電荷が生ずる。これらの電荷密度は1電子/1000 $\text{\AA}^2$ ぐらいと計算されている。それでイオン性表面は分散媒中の反対イオンの存在、とくに多価反対イオンの存在に敏感である。しかし液体媒質の分散系では、吸着による帯電の場合の方が大きいと思われる。

誘電率の低い溶媒中でも電解質はわづかながら解離している。Fuoss と Kraus は非水溶媒中の電離についての詳しい研究をした⁷⁾。これらの理論および実験からして、分散剤の荷電に及ぼす効果を次のようにいうことができるであろう：イオン性分散剤またはイオン性不純物を含む分散剤からの電離イオンが、粒子表面への吸着にあずかり、この際イオンの極性とか粒子への親和性によって、正負イオンいずれかの優先吸着が行なわれると、それによって粒子の荷電の種類が定まる。

4.2 実例 表-1⁸⁾はキシレン中の粒子の荷電、安定度、 ζ 電位が、分散剤、溶媒の誘電率などによってどう変わるかを示したものである。粒子の大きさはいずれもほぼ 1μ にそろえてある。表-1 では1つを除いてすべて正の荷電を示している。これは分散剤からの水素イオンまたは金属イオンが極性粒子表面に優先吸着するためであろう。Span 80, 40 の非イオン活性剤を分散剤とした場合の正の帯電が比較的大きいのは、粒子そのものによるのではなく、活性剤に含まれるわずかの不純物イオンの吸着のためであろう。ピクリン酸イソアミルアンモニウムの場合に荷電が0なのは、正負両イオンがほぼ等しい大きさの有機イオンであるため、表面への親和性に差がないからであろう。

Gemant⁹⁾は炭化水素(トランス油)中の、ミリスチ

表-1 キシレン中の粒子の荷電, 安定度, ζ 電位⁸⁾

粒子	分散剤	分散剤の濃度 ($\frac{\text{モル}}{\text{L}}$)	溶媒への 添加剤	誘電率	荷電	沈降時間 (hr)	ζ 電位 (mV)
Fe ₂ O ₃	オレイン酸銅	5	ナシ	2.3	+	>24	53
"	オレイン酸	10	2.25% CH ₃ OH	2.6	+	>24	62
"	ステアリン酸	15	同上	2.6	+	>24	70
"	カプロン酸	15	同上	2.6	+	>24	65
"	オレイン酸	15	2.75% C ₂ H ₅ OH	2.65	+	>15	31
"	ステアリン酸	15	同上	2.65	+	2	20
"	ピクリン酸トリ イソアミル アンモニウム	10	ナシ	2.3	ナシ	0.03	0
"	Aerosol OT	10	ナシ	2.3	+	>24	68
BaSO ₄	Span 80	10	ナシ	2.3	+	>24	60
Al ₂ O ₃	Aerosol OT	10	ナシ	2.3	+	>24	71
"	Span 40	10	ナシ	2.3	+	5	33
"	オレイン酸	10	2.25% CH ₃ OH	2.6	+	>24	43
"	ステアリン酸	10	同上	2.6	+	>24	48

ン酸銀, トリデカン酸カリウム, マグネシア, グラファイト粒子などの電気泳動の研究から ζ 電位を求め, 炭化水素油中の添加剤が粒子の荷電に及ぼす影響をしらべた。その結果を表-2, 表-3 に示す。表-2 では粒子の荷

表-2 ミリスチン酸銀-トランス油系の分散剤と ζ 電位⁹⁾

No.	添加剤 (モル/l)			ζ 電位 (mV)
	トリデカン酸	トリブチルアミン	O-クレゾール	
1	0	0	0	280
2	0.01	0	0	210
3	0.02	0	0	150
4	0.07	0	0	150
5	0	0.08	0	170
6	0.07	0.08	0	170
7	0	0	0.15	130
8	0.07	0.08	0.15	17

電はすべて負であった。表-2 の No. 2, 5, 7 は始めに帯電していたイオン性表面の電荷が電解質の添加によって, 水系の場合と同様に, 電気二重層の厚さをへらし ζ 電位が降下することを示している。No. 2, 3 の比較から濃度効果の現われが見られるが, No. 4 ではほぼ飽和している。No. 8 の三つの添加剤の混合系は, 炭化水素油中で著しい伝導性を示す興味ある系であるが, ここではイオンの増加にともなう ζ 電位が大きく減っていること

が見られ, 電気二重層理論のたしかめとなっている。

表-3 のグラファイトの場合は表2と異なり, 添加剤

表-3 グラファイト-トランス油系の ζ 電位と添加剤⁹⁾

No.	KOH	トリデカン酸 (モル/l)	トリブチルアミン (モル/l)	O-クレゾール (モル/l)	粒子の荷電	ζ 電位 (mV)
1	0	0.01	0	0	—	35
2	0	0.05	0	0	+	48
3	0	0	0.08	0	—	69
4	0	0.05	0.05	0.10	+	34
5	+	0	0	0	—	69
6	+	0.01	0	0	—	39
7	+	0.05	0	0	+	48

の種類, 濃度によって荷電は正になったり負になったりする。表-2 と同じ三種の添加剤の外に KOH の存否の影響も見ている。添加剤のないときは負の電荷をもつと思われるが No. 2 では, 吸着されやすい水素イオンを放出する酸のような電解質の濃度の増加が荷電を逆転させることが分る。No. 3 では, アミンからの負イオンの吸着によってさらに荷電は負になっている。こう考えると表-3 の場合も, 電解質の吸着, 濃度効果などによる電気二重層理論で説明できる。

では非水系で生成する電気二重層の厚さ(δ)はどのくらいであろうか。Rutgers ら¹⁰⁾ は毛管中のベンゼン溶液の流動電流を流動圧をかけて測定し, 層流領域の値 I_{str} と乱流領域の値 I'_{str} を求め, 式(9)より δ を得た。その結果を表-4 に示す。 c は溶質として用いたジソプロピルサルチル酸亜鉛の濃度である。表中の δ の計算値

表-4 ベンゼン溶液-ガラス毛管の電気二重層の厚さ (μ)

c (モル/l)	毛管の半径 (μ)			計算値
	1880	1160	440	
10^{-5}	37	48	—	23
10^{-4}	13	14	—	15
10^{-3}	7	—	—	11

は次のイオンふんいきの厚さを示す Debye の式から計算したものである。

$$\delta = (DkT/8\pi n Z^2 e^2)^{1/2}$$

毛管の半径を変えてもほぼ同じ order の値が得られ, この値は電解質濃度に依存し, 計算値とほぼ一致している点で電気二重層理論を支持している。

以上をまとめると, ζ 電位の原因として, 粒子のみですでに大きな値をもつ場合 (表-2 のミリスチン酸銀) と, |

粒子のみでは小さな値だが、微量の添加剤の吸着によって大きい電位を示す場合(後述の図-5, 6)とある。前者では添加剤を加えることは、すでにある ζ 電位の δ をへらすように作用する。後者では添加剤の作用は、始めは吸着により電位をますが(絶対値として)、ある点から δ をへらして電位を下げるように作用したりする(図-5の Tiap の場合、図-6 の場合)。

5. 荷電とサスペンションの安定度

5.1 実験事実 水系のサスペンションでは、疎水性粒子の場合、粒子の荷電でサスペンションが安定化されることは周知のことで、荷電の正負、 ζ 電位の大きさなどが粒子の分散、凝集を支配している。非水系の場合はどうか。まず実験的にしらべて見よう。

非水系でも粒子の凝集、分散を、粒子の荷電すなわち ζ 電位が支配しているという実験がいくつか報告されている。van der Minne¹¹⁾はカーボンブラックのベンゼンサスペンションの安定化に及ぼす添加剤(ジイソプロピルサルチル酸カルシウム—Ca-dips, ピクリン酸テトラソアミルアンモニウム—Tiap)の効果をしらべた。カーボンブラックの0.1%サスペンションで沈降の実験を、0.003%で電気泳動の実験を行ない、添加剤の濃度を変えたときの泳動速度と安定度との関係を求めた。結果を図-5に示す。泳動速度(v_e)の+, -は粒子の荷

図-5 Tiap, Cadips の濃度とカーボンブラック粒子の電気泳動速度

電の正, 負を示す。添加剤の種類により粒子の電荷の符号は異なる。Tiap の高濃度側では $v_e \approx 0$ となっているが、これは表-1 の Fe_2O_3 粒子に対するピクリン酸トリイソアミルアンモニウムの場合と一致している。 v_e の添加剤濃度変化の状況は、添加剤の種類によって異なるが、どちらの場合でもサスペンションの安定な領域では $|v_e| > 0.07$ となっている。 $v_e = 0.07$ を ζ 電位に換算すると 22 mV となる。すなわち、 ζ 電位がある値以上になると粒子の凝集は起こりにくくなることを示している。このようにサスペンションが安定化するために ζ 電位にある臨界値があることは、Cadips と Tiap の種々の割合の混合系についてもたしかめられた。臨界 ζ 電位

の存在は、非水系でも粒子の荷電が粒子間の凝集を妨げるのに有効であることを示している。

Briant¹²⁾もカーボンの炭化水素油中の沈降、電気泳動の測定から、サスペンションが安定であるための臨界 ζ 電位の存在を指摘している。用いられた添加剤はスルホン酸塩、フェノール塩の系統である。

Overbeek¹³⁾は Fe_2O_3 のキシレンサスペンションについて、キシレン中の添加剤 Aerosol OT, オレイン酸(この場合はキシレンに対し 3.75% のメタノールを添加した)の Fe_2O_3 粒子に対する吸着、 Fe_2O_3 粒子の電気泳動速度、サスペンションの安定度を測定し、それらの関係を求めた。その一例を図-6に示す。添加剤濃度

図-6 キシレン中の Fe_2O_3 への Aerosol OT の吸着とサスペンションの安定度、電気泳動速度

の増加により吸着は飽和に達し、泳動速度も飽和値に達し、さらに少し低下する。この飽和領域でサスペンションが安定になることは上述の結果と一致する。

非水系で荷電が存在しないと思われる場合でもサスペンションが安定化される場合もある。van der Waarden¹³⁾によると、カーボンブラックの白灯油サスペンション(カーボン 0.1%)では、白灯油のみ、または、添加剤としてアルキル基をもたない芳香族を用いた場合は安定度はよくないが、アルキルアロマティクス添加により安定度はましてくる。また、アルキル基の長いほど(C_8 より C_{16} の方が)、基の数の多いほど(C_{16} 一つより二つついた方が)より安定化に役立つという結果を得、芳香族部がカーボンに吸着し、媒質中にのびているアルキル基の立体障害が粒子の凝集を妨げていると考えた。

5.2 理論 以上の相反する事実を説明する理論⁸⁾を紹介する。

5.2.1. 電気二重層理論、二つの荷電粒子間に働く分散、凝集の力としては、斥力として、電気二重層間の反発力、引力として、ロンドン・ファンデルワールスの分散力が主要な因子である。誘電率 D の媒質中で運動している半径 r の二粒子間に働く電気二重層の反発力のポテンシャルエネルギー(V_R)は一般に式(12)で表わされる¹⁴⁾。

$$V_R = Dr\zeta^2 \frac{\exp\{-\tau(s-2)\}}{s} \quad (12)$$

ここで $\tau = r/\delta$, $s = R/r$ (R は二粒子の中心間の距離) である。非水系では大体 $\tau \approx 1$ であるから近似的に式(12)は式(13)となる:

$$V_R = Dr^2\zeta^2/R \quad (13)$$

一方, ロンドン・ファンデルワールス力のポテンシャルエネルギーは近似的に式(14)で表わされる:

$$V_A \approx -\frac{A}{6} \frac{2}{s^2-4} \quad (14)$$

定数 A の値としてどんな数値を与えるかが問題であるが, 一応 $A=10^{-12}$ エルグとし, $D=17$, $\zeta=50$ mV, $r=10^{-5}$ cm の場合のポテンシャルエネルギー V_R , V_A と全ポテンシャルエネルギー $V = V_R + V_A$ を $s = R/r$ の関数として図示すると図-7 のようになる¹⁵⁾。ポテンシ

図-7 ポテンシャルエネルギーと粒子距離 (R/r で表わす)

シャルエネルギーは kT を単位として表わしてある。 A の数値が 1 order 位違ってても V に対してあまり影響しない。図-7 によると, V に極大 $V_{\max}$ が生じている。 $V_{\max} > 15 kT$ の場合は粒子間に凝集が起きないとしてよい¹⁶⁾。すなわち, 粒子間の全ポテンシャルエネルギーがこの条件を満たすか否かが, 電気二重層理論による分

表-5 $V_{\max}/kT$ の値 ($D=2.3$, $A=10^{-12}$ エルグ) ζ 電位と粒子半径への依存性

$r(\mu)$	1	0.1	0.01
ζ (mV)			
25	13	—	—
35	26	1	—
50	62	4	—
70	152	11	—
100	286	20	1
150	662	54	4

散, 凝集の条件となるわけである。条件をかえて $V_{\max}$ を計算した結果を表-5 に示す⁸⁾。太枠内が粒子の分散領域である。 $r=1 \mu$ のとき, 凝集を起さぬ ζ の最低の値, すなわち, 臨界 ζ 電位は 25~35 mV で, 表-1 の 7, 8 行目の比較から得られる実測の臨界値約 30 mV とほぼ一致する。粒子径が小さくなるにつれて臨界値は大となっていく。

5.2.2. 立体障害理論 電気二重層はないが, 吸着層が存在するときは, 吸着層間の立体障害のために, 粒子間の凝集が妨げられる可能性がある。どんな吸着層の場合この効果が期待できるだろうか。立体障害は吸着層のエントロピー効果と考えてよいから, 脂肪族系の炭素鎖のような物質の吸着層がよいわけであり, 吸着層がごく接近して始めて作用するものである。一方, 引力としては粒子内のロンドン・ファンデルワールス力を考えておけばいい。この力のポテンシャルエネルギー V_A を kT を単位とし, A と粒子間隙 ($d=R-2r$) の関数として式(14)により計算した結果を表-6 (a) (b) に示す。 V_A

表-6 (a) V_A/kT の値 ($d=40 \text{ \AA}$ のとき)

$r(\mu)$	1	0.1	0.01
A (エルグ)			
10^{-12}	510	42	1.2
10^{-13}	51	4.2	0.1
10^{-14}	5.1	0.4	0.01

表-6 (b)

$d(\text{\AA})$	R/r	V_A/KT
40	2.08	16
60	2.12	9
80	2.20	6

は粒子径が小さいほどぐっと小さくなり, 粒子間隙が大になるほど小さくなる。一方, エントロピー効果による反発のポテンシャルエネルギーを求めて始めて全ポテンシャルエネルギーが求められるわけであるがここでは省略する。ともかく, 小さい粒子では粒子間隙が小さくても引力は小さくなるので, 比較的短かい鎖の吸着層でも引力に打勝つ立体障害効果が期待できる。一般に高分子鎖のようなものが効果が大きいわけである。van der Waarden の実験は一応こうした考えで説明できる。

5.2.3. 理論の結果と実験的たしかめ 上述の二つの理論の結論として, 粒子の大きさと, 作用する粒子間の安定化機構と, その結果としてのサスペンションの安定度との関係を定性的に表示すると次のようになる:

粒子の大きさ	安定化機構	安定度
大	電気二重層	安定
大	立体障害	凝集
小	電気二重層	凝集
小	立体障害	安定

この結論は表-7 に示した Romo の実験¹⁵⁾ によりたし

表-7 二酸化チタン粒子の媒質による安定度と
ζ 電位¹⁵⁾

粉 末	分 散 媒	誘電率	比抵抗 (ohm-cm)	ζ 電位 (mV)	V_{max}/kT	安定度 (実測)
TiO ₂ -C	n-ブタノール	17.1	1.1×10^8	+77.5	94	かなり安定
TiO ₂ -T	"	"	"	+84.0	110	安定
TiO ₂ -C	n-ブチルアミン	7.8	4.5×10^8	-12.7	1	不安定
TiO ₂ -T	"	"	"	-79.0	42	安定
TiO ₂ -C	メラミンキシレン溶液	4.0	$\approx 10^{13}$	-13.4	<1	"
TiO ₂ -T	"	"	"	-12.0	<1	"
TiO ₂ -C	アミノ油キシレン溶液	2.5	$\approx 10^{14}$	0	0	"
TiO ₂ -T	"	"	"	-5.2	<1	"

かめることができる。粉末の TiO₂-C は無処理のもの、TiO₂-T は 2% Al₂O₃ で表面処理したもので、粒子径はどちらも約 0.22 μ である。メラミン、アミノ油のキシレン溶液はいずれも粘度が 1 cp になるよう希釈してある。安定度の安定、かなり安定、不安定という規準は相分離が起きるまでの時間がそれぞれ、24 時間以上、12 時間以上、3 時間以下を指す。上の四つの場合は比抵抗が小さいことからして、イオンの生成、電気二重層の形成が安定化に関与していると考えられ、ζ 電位の小さい三番目の場合は $V_{max}/kT < 15$ で当然サスペンションの不安定なことが期待されるが、これは実験からたしかめられている。下の四つのうち、三つは一応 ζ 電位が測定されるが、その値の小さいこと、比抵抗の大きいことから、電気二重層は安定化機構に大きな役割は果たさず、メラミン、アミノ油などの高分子系の吸着層の立体障害効果がきいているとすれば、サスペンションの安定であることがうなづける。

文 献

- 1) たとえば, J. T. Davis and E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, pp 102~153(1961), Academic Press
- 2) Henry, *Trans. Faraday Soc.*, 44, 1021(1948)
Street, Aust. J. Chem., 9, 333 (1956)
- 3) A. Klinkenberg and J. L. van der Waarden, *Electrostatics in the Petroleum Industry*, Chap VI (1958), Elsevier Pub
- 4) たとえば, P. Becher, *Emulsions*, pp 71~82, 108~125 (1957), Reinhold
- 5) J. L. van der Minne and P. H. J. Hermanie, *J. Colloid Sci.*, 7, 600 (1952)
- 6) F. H. Garner, C. W. Nutt and M. F. Mohtadi, *J. Inst. Petroleum*, 38, 986 (1952)
- 7) R. M. Fuoss and C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 21, 2387 (1933); C. A. Kraus, *J. Phys. Chem.*, 60, 129 (1956), *J. Chem. Educ.*, 35, 324 (1958)
- 8) H. Koelmans and J. Th. G. Overbeek, *Discussions Faraday Soc.*, 18, 52 (1954)
- 9) A. Gemant, *J. Phys. Chem.*, 56, 238 (1952).
- 10) A. J. Rutgers, M. de Smet and G. de Myer, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 393 (1957)
- 11) J. L. van der Minne and P. H. J. Hermanie, *J. Colloid Sci.*, 8, 38 (1953)
- 12) J. Briant and B. Bernelin, *Rev. Inst. Franc. Pétrole*, 14, 1767 (1959)
- 13) M. van der Waarden, *J. Colloid Sci.*, 5, 317 (1950)
- 14) E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, p 152 (1948), Elsevier Pub
- 15) L. A. Romo, *J. Phys. Chem.*, 67, 386 (1963).
- 16) 14) の文献 p. 169

(昭 38. 8. 17 色材工学夏期ゼミナールにて講演)

業界 ニュース

40 年度版塗料標準色見本帳企画 (委)

38.11.1 日塗工(東)

かねて日塗工事務局から発送ゾミのアンケートの集計について検討した結果編集方針を協議した。

40 年度版塗料標準色見本帳作成 (委)

38.11.2 日塗工(東)

企画 (委) の方針に従って色相系統順に廃止・追加の色を検討した。

塗料試験方法研究会第 2 分科会 38.11.4 日塗検(東)

JIS 屈曲・テーブテスト・扇形クロスカットの実験結果の報告と全 8 項目について総括的検討を行ない試験の一般条件をまとめた。

塩化ビニル樹脂塗料 JIS 改正原案作成 (委)

38.11.5 日塗工(東)

耐酸・耐アルカリ性・付着性・60 度鏡面反射率・促

進耐候性・不揮発分・耐塩水性などについて品質水準と試験方法とを実験データを基礎として討議した。

塗料一般試験方法 JIS 改正原案作成 (委) 第 1 分科会

38.11.5 日塗工(西)

1. 不粘着性試験方法改正の件。
2. ニジミ試験方法改正の件。
3. 塗膜の状態試験方法改正の件。
4. 上塗抵抗性試験方法改正の件。
5. 耐屈曲性試験方法改正の件。
6. 研摩性試験方法の検討。
7. 耐衝撃性試験方法の検討。

塗料一般試験方法 JIS 改正原案作成 (委) 第 2 分科会

38.11.7 日塗工(西)

1. 耐水・耐アルカリ・耐酸・耐揮発油性の試験方法改正案の検討。
2. 耐塩水噴霧性の試験方法の立案協議

(44 頁へつづく)