(色材, 58 [8] 476-485, 1985)

顔 料 の 帯 電

小 口 寿 彦*

1. は じ め に

顔料のいろいろな物性のなかで、帯電の重要性はあまり認識されておらず、分散安定性に影響を与える要因の一つくらいに考えている人がほとんどであろう。

この原因は、いまだで帯電を簡便に精度よく測定する方法がなく、帯電の発生因および発生機構があまりよくわかっていないこと、その結果、帯電の制御や応用についても系統的に考えられていなかったことにある。

しかし最近では、電子写真の現像トナーや静電粉体塗料のように、顔料を主成分とする微粉体の帯電特性が、画像の鮮明さや塗膜面の平滑性など、われわれの視覚と直接結びつくような例が多くなってきた。

本資料では、顔料や微粉体の気相中および液相中における帯電量の測定法を概括し、その測定結果のいくつかを紹介する。また、これらの結果から帯電の発生因および発生機構を考察し、顔料の表面物性との関係をさぐるとともに、帯電制御とその応用についてのべる。

2. 気相中における顔料の帯電

2.1 固体/固体接触帯電の測定

気相中における粉体の帯電は、粉体をコロナイオン下においたり、粉碎や破砕した時にも生ずるが、固体と固体を接触した時生ずるものに話をしぼる。粉体の接触帯電測定は、電子写真用トナーの帯電量を高精度で測定する目的で、種々の方法が提案されている^{1,2)}。

電子写真トナーは、熱可塑性樹脂の中に顔料を均一に分散させた直径約 $10\mu\text{m}$ の着色樹脂粉末である。この粉末は、粒径 $100\sim 500\mu\text{m}$ のキャリア（接触相手）と混合することによって帯電する。トナーとキャリアの混

合体は図-1 のようにして 静電画像面と 接触し、重量の軽いトナーだけが静電画像に吸引されて付着し、現像が行われる^{3,4)}。

さて、このトナー・キャリアの接触状態は、接触帯電系として理想的である。図-2 にはこの混合状態を示し

図-1 電子写真の現像プロセス⁴⁾

図-2 キャリア表面へのトナーの付着状態

〔氏名〕 おぐち としひこ
〔現職〕 株式会社 東芝総合研究所 所主任研究員
〔趣味〕 ジョギング、山歩き
〔経歴〕 昭和 42 年 東京都立大学理学部化学科卒業、東芝総合研究所において電子写真用現像剤、感光体、および磁気記録媒体の研究開発に従事

昭和 60.4.15 受理
Contact Electrification of Pigments
Toshihiko OGUCHI

* 株式会社 東芝総合研究所
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 (〒210)

図-3 ブローオフ法による粉体の接触帯電量測定原理

- ① ファラデーケージ ② ノズル ③ 試料粉体
④ 接触相手粉 ⑤ コンデンサー

たが、両者は逆の電荷を持って吸引しあい、キャリアの周囲にはトナーが均一に付着している。このように接触相手も粉体で比表面積が大きいと、微粉体や顔料との接触がより完全に行える。

図-2 の状態の微粉体の帯電量を測定するには、両者を分離する必要がある。最も効果的な分離法はブローオフ法^{5,6)}で、その原理を図-3 に示す。両端に金網を張ったファラデーケージ中に図-2 のような混合試料を入れ、一端から圧縮ガスを吹きつけて試料粉体だけを金網から吹きとばす。吹きとばされた粉体と等量で逆の電荷が接触相手粉に残っており、ケージに接続したコンデンサー(容量C)を充電するので、この充電電圧(V)を測定すると粉体の接触帯電量は $|Q|=CV$ として求まる。

分離のためには、圧縮ガス吹きつけの他、電気的振動⁷⁾、機械的振動、遠心力⁸⁾、衝撃力⁹⁾、静電引力¹⁰⁾などを使うこともできる。分離後の粉体をファラデーケージに受けて、その電荷量を測定したり、電界中に導いて変位を測定する方法もある。電界変位法は、粒子個々の電荷を測定するので帯電量分布を求めることができる。図-4 には電界を通過したのちのトナーをろ紙上に付着させ、画像解析法によりその変位から帯電量分布を測定する装置と測定結果を示した¹¹⁾。トナー・キャリアのような固体/固体の接触帯電系は、粉体の帯電量分布が非常に狭く、均一帯電していることがわかる。

他の接触帯電測定系として、粉体が傾斜した板面をすべり落ちる時の帯電量を下方に設けたファラデーケージで受けるものがよく用いられる¹²⁾。これはカスケード法とも呼ばれ、非常に簡便で雰囲気制御できるので、基礎的測定に適している。しかし、すべり落ちる粉体が必要であり、得られる帯電量が小さい欠点もある。

2.2 樹脂や有機顔料の帯電

異種の固体を接触したとき、正負いずれの帯電極性をもつかを予想するために、従来から帯電序列が用いられ

図-4a 電界変位法によるトナーの帯電量分布測定装置¹¹⁾

l は吹き出し口からろ紙までの距離、d は電界による変位を表す。

図-4b 帯電量分布の測定結果

ている。表-1 にはその1例を示す。帯電序列中の任意の2物質をとり出して接触すると、上の物質は正に、下の物質は負に帯電するように並べられている。これらの帯電列は多くの人が作っているが¹³⁾、大体一致していて、ある種の固体物性が帯電を支配していると考えられる。

表-1 のように、通常の帯電列の構成要素としては樹脂が最も多く、顔料はほとんど含まれていない。しかし、トナーや粉体塗料では、樹脂中に練り込んだ顔料や

表-1 帯 電 序 列⁴⁾

(正帯電)	
シリコーンゴム(含SiO ₂)	
ホウケイ酸ガラス(熱処理)	
窓 ガ ラ ス	
アニリン・ホルマール樹脂	---CH ₂ ---ph---NH---
ポリホルムアルデヒド	---CH ₂ ---O---
ポリメチルメタアクリレート	---CH ₂ ---CM _e (COOCH ₃)
エチルセルロース	
ポリアミド11	---(CH ₂) ₁₀ CO---NH---
ポリアミド66	---(CH ₂) ₄ CO---NH(CH ₂) ₆ NHCO---
岩 塩	Na ⁺ Cl ⁻
メラミンホルマール	
羊 毛	
シリカ(熱処理)	
絹	
酢酸セルロース	
ポリエチレングリコールアジペート	---(CH ₂) ₄ COO(CH ₂) ₂ OCO
ポリジアリルフタレート	CH ₂ CH---OCOPhCOOCH=CH ₂
セルロース(スポンジ)	
木 綿	
ポリウレタンゴム	---NHphNHCOOROCO---
スチレンアクリロニトリル共重合体	
スチレンブタジエン共重合体	
ポリスチレン	---CH ₂ ---CHph
ポリイソブチレン	---CH ₂ ---CMe ₂ ---
ポリウレタンスポンジ	
ホウケイ酸ガラス(研摩面)	
ポリエチレングリコールテレフタレート	---COPhCOO(CH ₂) ₂ O---
ポリビニルブチラール	
フェノール樹脂(硬化)	---CH ₂ ---phOH---CH ₂ ---
エポキシ樹脂	---OphCMe ₂ phOCH ₂ CHOHCH ₂ ---
ポリクロロブタジエン	---CH ₂ CCl=CHCH ₂ ---
ブタジエンアクリロニトリル共重合体	
天然ゴム	---CH ₂ CMe=CHCH ₃ ---
ポリアクリロニトリル	---CH ₂ ---CH(CN)---
イ オ ウ	
ポリエチレン	---CH ₂ ---
ポリジフェニロールプロパンカーボネート	---OphCMe ₂ phOCO---
塩素化ポリエーテル	---CH ₂ ---C(CH ₂ Cl) ₂ C ₂ H ₅ O---
ポリ塩化ビニル	---CH ₂ ---CHCl---
ポリふっ化塩化エチレン	---CF ₂ CFCl---
ポリ四ふっ化エチレン	---CF ₂ ---
(負帯電)	

染料が、その帯電特性を支配することが知られている。たとえば Julien¹⁴⁾ は、樹脂と接触相手の帯電序列中の位置に近い時には、樹脂中に練り込むカーボンブラックの種類によって、トナーの帯電極性が大きく変化し、酸性のカーボンブラックを用いると負帯電が強くなるとの

べている。これはカーボンブラックによるトナーの帯電制御が可能なことを示す。樹脂中に染料を混練したトナーの帯電量変化はもっと大きい。Raschke¹⁵⁾ はトナー中に練り込む染料の量によって、トナーの帯電量が図-5のように変化することを示している。1重量% 以下の

図-5 染料添加量とトナー帯電量¹⁵⁾

染料を練り込んだだけで帯電極性が逆転している。小口¹⁶⁾らは、アニリンブラック (I) や金属アゾ染料 (II) を、エポキシ樹脂やスチレン・ブチルメタアクリレート共重合体のような帯電序列で中位に属する樹脂中に練り込んだトナーと鉄粉との接触帯電量をブローオフ法で測定している。いずれの樹脂を用いたときも、アニリンブラックでは正帯電、金属アゾ染料では負帯電のトナーとなり、アニリンブラックの練り込み量とトナー帯電量の関係は、図-5 とほとんど同じものになることを確認している。

ここで、染料のいかなる物性が帯電を支配しているのかという疑問が生ずる。染料 (I) および (II) の構造式や表-1 の帯電序列中の樹脂の構造式を比較すると、これらの分子中の官能基と帯電との間には、(正帯電) アミノ基 > 水酸基 > カルボキシル基 > ハロゲン基 > ニトロ基 (負帯電) の関係があるように思われる。

Shinohara¹⁷⁾ らおよび Gibson¹⁸⁾ らは、この点に注目し、ポリスチレン (III) やサリチルアルデヒドアニル (IV) の芳香環のメタ位やパラ位を種々の官能基で置換し、ハメットの置換基定数 σ と金属との接触帯電量の関係調べている。その結果を図-6 に示す。 σ の大きい電子受容性の基を有するものは負帯電、 σ の小さい電子供与性の基を有するものは正帯電の傾向を示している。この帯電機構は図-7 で説明される。ハメットの置換基定数 σ が正で大きくなるにつれて、分子の最高被占準位 (HOMO) および最低空準位 (LUMO) は共に低くなるが、接触相手の金属のフェルミ準位が図-7 b の位置にあるとすると、 σ の大きいものほど LUMO がフェルミ準位に近づき、電子をもらって負帯電する。逆に σ が小さくなると、HOMO がフェルミ準位に近づき、電子を

(I)

アニリンブラック

(II)

金属アゾ染料

(III)

ポリスチレン

(IV)

サリチルアルデヒドアニル

図-6 ハメットの置換基定数 σ と接触帯電量¹⁸⁾
接触相手には Zn キャリヤを使用, 帯電極性は負である。

図-7a 分子軌道エネルギー準位に基づく金属と有機物の接触帯電モデル¹⁸⁾
金属Aの場合 $\Delta E_1^A < \Delta E_2^A$ となり有機物は負帯電, また, 金属Bの場合 $\Delta E_1^B < \Delta E_2^B$ となり有機物は正帯電する。

図-7b ハメットの置換基定数, エネルギー準位と帯電との関係¹⁸⁾
金属のフェルミレベルが HOMO より LUMO に近いので, A~D の有機物は負帯電となる。

与えて正帯電する。

σ は芳香環に結合した置換基の電子効果を定量的に示すものであるが, 脂肪族炭化水素に結合した置換基の場

合でもこの電子的効果が類似していることは, 帯電序列からも明らかである。樹脂や有機顔料の帯電を予想するうえで, 置換基の σ あるいは電子供与性・受容性という考え方が役に立つ。

官能基によって顔料の帯電が変化する別の例としてフタロシアニンブルーにクロル基を導入するとフタロシアニングリーンとなり, 正常電から負帯電になることが良く知られている。また SiO_2 の表面をアミノシランカップリング剤で処理すると, 表面にアミノ基が導入されるため負帯電から正帯電に変わる¹⁹⁾。これらは顔料表面への置換基の導入量によって, 帯電を正から負へ, また負から正へ自由に制御できることを示している。有機顔料や染料は, 分子構造中に電子供与性または電子受容性の基を多数有しているものが多いので, 保有置換基によって帯電特性が大きく変化し, 帯電制御剤として有用であるだけでなく分散性や混合性にも大きな影響を与える。

2.3 無機顔料の帯電

帯電序列中の無機粉末や無機顔料の位置づけはあまりはっきりしていない。たとえば, ガラスは多くの帯電序列の中に見られるが, 測定者によってその位置が大幅に変化する典型的な物質である。これはガラスが複数種の金属酸化物の固溶体であり, トナーのような複合体と同様, 構成物の化学組成によって帯電特性が異なるためである。

Oguchi²⁰⁾ らは, 試薬級の金属酸化物, 硫化物, ふっ化物粉末 (粒径 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$) の鉄粉およびアルミニウム粉 (接触相手, 粒径 $50 \sim 100 \mu\text{m}$) との接触帯電量を測定し, 帯電量の大きい順に並べると帯電序列が作れることを報告している。図-8 は金属酸化物についての序列である。接触相手が変わっても序列はほとんど変わらない。序列をよく見ると, 金属酸化物を構成する金属イオンの価数が大きくなるにしたがって負帯電が強くなる傾向にある。これは, 金属酸化物の化学組成が帯電特性を支配していることを示す。

化学組成と帯電特性を結びつけるものとして, 金属化合物の酸性・塩基性が注目されている。Knoblauch²¹⁾ は, 75 種の有機および無機粉末が板面をすべり落ちる時の帯電極性を調べ, 粉末が酸性であるか塩基性であるかが帯電極性を決め, 親水性の酸性粉末では H^+ を, また塩基性粉末では OH^- を放出して, それぞれ負と正に帯電するとのべている。

一方, 金属酸化物の酸性・塩基性は, これを構成する金属イオンの電子のひきつけやすさ, すなわち電気陰性度 χ_i と関係することが知られている²²⁾。ここに χ_i は, $\chi_i = \chi_0 (1 + 2z)$ なる近似式で計算される。 χ_0 は

図-8 金属酸化物粉末の帯電序列

Aは金属酸化物粉末と鉄粉との接触系, Bは金属酸化物粉末とアルミニウムとの接触系である。

図-9 金属化合物における金属イオンの電気陰性度 χ_i と接触帯電量²⁰⁾

--- はふっ化物, --- は硫化物における関係をそれぞれ示す。

金属原子の電気陰性度, z はイオンの価数である。

金属酸化物, 硫化物, ふっ化物の鉄粉に対する接触帯電量と, これを構成する金属イオンの電気陰性度 χ_i と

図-10 Al_2O_3 処理 TiO_2 粉の接触帯電量²³⁾ 図-11 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 処理 TiO_2 粉の接触帯電量²³⁾
測定値は Al_2O_3 の寄与分 η_{Al} と SiO_2 の寄与分 η_{Si} に分離して図示されている。

の関係をみると図-9 のようになる。いずれの金属化合物も帯電量は χ_i とほぼ直線関係にある。この図は, (1) 化合物の構成金属イオンの χ_i が帯電を支配し, χ_i の大きい酸性金属イオンの化合物ほど負帯電となること, (2) χ_i は帯電極性だけでなく帯電量をも決めていることを示す。また図の直線が, 酸化物-ふっ化物-硫化物の順で平行移動している。これは陰イオンもまた帯電に一定の寄与を与えていることを示す。

図-9 の関係を用いると, 簡単な組成の無機粉末や無機顔料の帯電傾向を推定できる。また, 複数種の金属化合物の固溶体を作ったり, ある金属化合物の表面を他

の金属化合物で表面処理した時の帯電特性変化を推定することができる。一例として、 TiO_2 顔料の表面に Al_2O_3 や SiO_2 コロイドによる表面処理を行う場合を考えよう。コロイド処理量を増してゆくと、最終的には処理した金属酸化物の帯電特性を示すであろう。そこで、これらと鉄粉との帯電極性を χ_i から予想すると、(正帯電) $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3$ (鉄粉) $> \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$ (負帯電) の帯電列が成立つ。実際 Al_2O_3 処理 TiO_2 粉は図-10 のように処理量とともに正帯電量が増す。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 処理 TiO_2 粉では SiO_2 の処理量を増すと図-11 のように負帯電量が増し、 χ_i より予想した帯電列が成立っている²³⁾。

3. 液相中における顔料の帯電

3.1 液相中の顔料の帯電測定

液相中に分散した顔料は、液体との接触により帯電し、この帯電量と等量で逆の電荷が対イオンとして液相中に拡散して分布する。液相の外からこの顔料粒子を眺めると、電気的中性が保持されており、このままの状態では電荷量は測定できない。しかし分散系を電界下におくと、顔料粒子はその電荷と電界の強さの積に比例する力をうけて、正極あるいは負極に向かって泳動するので、この泳動速度を測定して帯電量を求めることができる。通常、分散粒子の電気泳動速度から求める帯電量は電荷量でなく、界面動電位(ζ電位)である。ζ電位は、粒子がその表面に対イオンの一部を保持して泳動する際のすべり面の電位であり、この値から粒子の電荷量を計算することもできる。液相中での粒子の帯電量は、気相中における固体/固体系の接触帯電量のように、接触系が完全に分離したのち測定されるわけではないので、様相が複雑である。

電気泳動測定^{24,25)}には界面移動法と顕微鏡法が一般的に用いられる。界面移動法はU字管内に作った分散液と上澄液との界面が電界によって移動する速度を測定するものである。これを改良したものとして Tiselius のセル、Ottewill のセルなどがあり、粒子径が小さくて顕微鏡で見えないとき用いられる。

顕微鏡法は図-12 のような泳動セルの両端に電圧をかけて、顕微鏡により粒子の泳動速度を直接測定するもので、最も良く用いられる。この方法では粒子の帯電量分布が求められる利点がある。

電気泳動速度の測定は、このほか電界印加後の電極間の粒子濃度の経時変化、電極への付着量、泳動電流²⁶⁾などによっても行われている。

液相中の粒子の帯電測定は、いずれの方法による場合

図-12 顕微鏡法に用いる電気泳動セル

① 顕微鏡対物レンズ ② カソード ③ アノード
④ 試料 ⑤ アクリル樹脂または石英ガラス

も分散状態が重要で、沈降速度の大きい分散系では誤差が大きい。

3.2 顔料の液相中での帯電

有機・無機顔料の液相中での帯電は良く調べられている。この帯電は、気相中における固体間の接触帯電と異なり、顔料表面成分の溶出や脱吸着、分散媒分子の脱吸着、界面活性剤や樹脂など分散媒中に添加した分子の脱吸着などが同時に起っており、これらすべてについて考えなくてはならない。

顔料表面成分からの溶出がなく、樹脂などの添加剤を含まない簡単な系において、分散媒の物性と顔料の帯電との関係を見る試みがなされている。

Sørensen²⁷⁾ は帯電に影響を与える分散媒の物性として、親水性親油性バランス HLB および溶解性パラメータ δ に注目し、これらの値の異なる有機溶剤 20 種類を選択し、10 種類の有機・無機顔料を分散したときの帯電極性を測定している。しかし帯電は HLB および δ によって明瞭に変化せず、むしろ顔料の種類に依存する結果を得ている。特に有機顔料の帯電極性は、はっきりしていて分散媒を変えても変わらない。

これらの顔料の帯電傾向と、それぞれの構造式中の置換基との関係を見ると、ニトロ基、ハロゲン基のように電子受容性の基をもつものは負帯電、アミノ基のように電子供与性の基をもつものは正帯電となっており、気相中での接触帯電機構と類似している。

Williams²⁸⁾ は顔料の帯電を支配する物性として、分散媒の電子供与性に注目し、表-2 に示すようなドニシティ D_N の異なる分散媒のそれぞれに、 CaCO_3 、 TiO_2 、 ZnS 、 Au など9種の粉末を分散したとき、粉末のζ電位がどのように変化するかを調べている。 D_N はジクロルエタン中に溶解した SbCl_5 と分散媒との反応熱で表わされ、電子供与性または塩基性の強さを示す。 CaCO_3 、

表-2 分散媒のドニシティ²⁸⁾

分散媒	略号	ドニシティ D_N kcal/mole
1,2-ジクロロエタン	DCE	0.00
ニトロメタン	NM	2.70
ニトロベンゼン	NB	4.4
無水酢酸	AA	10.5
エチルアセテート	EA	17.1
テトラヒドロフラン	THF	20.0
ジメチルアセトアミド	DMA	27.8
ジメチルスルホキシド	DMSO	29.8
エチレンジアミン	EDA	55.0

図-13 分散媒のドニシティ D_N による ζ 電位変化²⁸⁾

Au, およびダイヤモンド粉末についての測定結果を図-13に示す。いずれの粉末も D_N の小さい(電子受容性の)分散媒中で正帯電だったものが, D_N の大きい(電子供与性の)分散媒中では負帯電になり, 帯電量が零となる D_N が存在する。この結果は, 粒子の帯電が分散媒との接触界面をよぎって電子が移動する現象, すなわち Lewis の酸・塩基相互作用により生ずることを示している。

一方, 水中に分散した金属酸化物粉末の帯電は, 接触界面をよぎってプロトンが移動する現象, すなわち Brönsted の酸・塩基相互作用により生ずると考えられ, 図-13 と類似した結果が得られる。この例としてルチル型 TiO_2 粉末を pH の異なる水溶液に分散した時の ζ 電位変化を図-14に示した²⁹⁾。この場合も, 分散媒が高pH(塩基性)側に移行するにつれて TiO_2 粉は負帯電になり, ある pH で電荷が零となる点 pzc(等電点)が存在する。

以上のように, 分散粒子と分散媒の酸性または塩基性の強さが異なる時, 接触界面をよぎって電荷が移動し, 粒子は分散媒中で帯電する。この場合分散媒の塩基性度が増すほど粒子は負帯電側に移行する。

図-14 ルチル型 TiO_2 粉の pH による ζ 電位変化²⁹⁾

顔料の酸・塩基強度が著しく大きい時, 分散媒の酸性・塩基性を変えても顔料の帯電極性が変化しないことがあり得る。Sørensen の結果は, これに相当すると考えられる。Williams も CaO や $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ など電子受容性の大きい粉末は, 表-2 の分散媒すべてに対して負帯電を示したと報告している。

3.3 塗料中での顔料の帯電

塗料のように分散媒中に顔料の他, 樹脂や界面活性剤が存在するときの顔料の帯電特性については多くの報告があるが, 系が複雑なため, 帯電発生源についての統一の解釈がなされていない。

Florus³⁰⁾ は 15 種の樹脂溶液中に 12 種の無機顔料および 6 種の有機顔料を分散させ, 電気泳動法(電着)により, 顔料の帯電を調べている。その結果をまとめると, (1) 溶剤は樹脂に比較すると顔料帯電に与える影響が小さい, (2) 無機顔料は樹脂や界面活性剤によって帯電極性が変りやすく, 酸性樹脂の溶液中では正帯電となる。(3) 有機顔料は樹脂や界面活性剤によって帯電極性が変化しない, などとなる。

アルキド樹脂やメラミン樹脂の溶液中に分散した有機および無機顔料の帯電を調べた報告は多い³¹⁻³³⁾。この場合も, フタロシアニンのような有機顔料の帯電極性は樹脂により変化しないが, TiO_2 のような無機顔料では変化している。多くの有機顔料は, 電子供与性の置換基をもつと正に, 電子受容性の置換基をもつと負に帯電する傾向も明らかである。

これらの結果より, 塗料中における顔料の帯電傾向は, 気相中の固体/固体接触系と類似していることがわかる。すなわち, 塗料中の樹脂や界面活性剤分子は顔料と接触して吸着するが, この吸着現象は気相中におけるキャリア表面へのトナーの付着現象と類似している。吸

着後は吸着分子と顔料表面との間で、電子あるいはイオン（プロトン）の授受が行われ、吸着分子の一部が分離あるいは解離すると帯電が観測される。

吸着分子と顔料の界面で、電荷移動がどちらの方向に起こるかは、両者の電子供与性・受容性あるいは酸性・塩基性できまらるであろう。一般に TiO_2 のような金属酸化物粉末は両性の性質があり³⁴⁾、アルキド樹脂のような酸性樹脂と接触すると塩基となって正帯電し、メラミン樹脂のような塩基性樹脂と接触すると酸となって負帯電する。一方、有機顔料は保有している置換基の電子供与性あるいは電子受容性が強く、帯電序列で正および負の両端に位置することが多いため、接触する樹脂分子の種類が変っても帯電極性が変化しにくい。

塗料中の顔料帯電が、吸着分子と顔料表面との間の電荷移動と関係なく決まることがある。特異吸着がこれに相当し、強い電子供与性あるいは受容性の置換基を多数もつ吸着分子が顔料表面に強固に吸着すると、顔料の帯電は吸着分子と分散媒の接触帯電できまる。

4. 顔料帯電と分散・混合特性

疎液性コロイドの分散安定性は、分散媒中での粒子の電荷に基づく反発エネルギーとファンデアワールス力に基づく凝集エネルギーとから、DLVO の理論によってある程度予想できる³⁵⁾。それゆえ、分散粒子の帯電量は、分散安定性を直接支配する要因である。

しかし、塗料中の顔料のように、樹脂や界面活性剤などのビヒクルが存在する分散系では、顔料の帯電量と分散安定性が必ずしも対応しない³¹⁾。この原因は、吸着ビヒクル分子の立体障害効果が分散安定性に寄与するからであり、ビヒクル濃度の高い領域においてはとくにこの効果が大きい。そのため、塗料中では顔料表面へのビヒクル分子の吸着が重要となる。3.3 でのべたように、この吸着特性は顔料とビヒクルとの酸・塩基相互作用（接触帯電）に支配される。

Sørensen³⁶⁾ は塗料中の顔料の分散性の良否を、顔料と樹脂の酸性・塩基性の観点から調べている。彼は種々の顔料と樹脂との組合せにおいて、酸性の顔料は塩基性樹脂の溶液中で分散しやすく、塩基性の顔料は酸性樹脂の溶液中で分散しやすいとしており、顔料の分散性に樹脂との酸・塩基相互作用が重要であることをのべている。このような考え方は他にも多くの人が示唆している³⁷⁻³⁹⁾。

有機・無機の液体および固体の酸性・塩基性は、ドニシエ、pH、pKa、等電点、電気陰性度、ハメットの置換基定数などによって定量化されるが統一した尺度はま

図-15 TiO_2 粉の接触帯電量 $\mu\text{C/g}$ の異なる TiO_2 粉、カーボンブラックを混合したときの黒色度変化⁴⁰⁾
● カーボンブラック $-42 \mu\text{C/g}$
○ カーボンブラック $-111 \mu\text{C/g}$
帯電量は鉄粉を基準接触相手としたときのブローオフ法での測定値である。

だ得られていない。また酸・塩基相互作用と接触帯電や吸着特性との関係についても明確にはわかっていない。顔料の分散性を酸・塩基や帯電を主体に論ずるには、更にデータの蓄積が必要である。

顔料の混合特性には、電子写真用トナーとキャリアの関係にみられるように、混合する顔料の接触帯電特性が大きく影響し、混合が液相中、気相中のどちらで行われても同じ傾向を与える。

二酸化チタンとカーボンブラックの混合特性に、それぞれの接触帯電特性がどのように影響を及ぼすかをみた結果を図-15に示す³⁷⁾。この図は、 Al_2O_3 や SiO_2 のコロイドで処理した正から負の接触帯電量をもつ一連の TiO_2 顔料を用意し、これらと負帯電のカーボンブラックを混合したときの黒色度が TiO_2 顔料の接触帯電量によってどのように変るかをみたものである。 TiO_2 顔料の接触帯電量が正で大きい値をもつほど、カーボンブラックがその表面を良く被覆するので、混合後の黒色度は高くなる。異種の顔料を混合する時、それぞれの帯電列中の位置を考慮すると、混合が容易でしかも均一に行われることを示す例である。

粉体塗料を作るとき、まず樹脂粉に顔料を混合するが、この時の接触帯電特性が塗料の分散性に関係し、仕上り製品の光沢や透明性に影響を与えるであろう。無機顔料と樹脂のマトリックスにおいては、電子供与性・受容性（酸性・塩基性）の概念が役に立つ。

混合顔料による塗料の色別れを調べるためのモデルとして、フタロシアニン顔料やカーボンブラックと TiO_2 顔料との混合系が用いられているが^{36,41)}、帯電との関係はまだ明瞭でない。気相中での接触帯電測定を併用してこれらを解明することが可能と思われる。

5. おわりに

顔料の帯電を、顔料と固体や液体との接触帯電と考え、その発生因を接触界面における酸・塩基相互作用という共通した観点から説明することを試みた。物質の酸性・塩基性は、その化学組成や分子構造に基づいた物性から推定できるので、これにより帯電を予想し、制御することが可能と思われる。顔料の帯電は、これを直接利用するほか、塗料中における分散性や、混合特性とも密接に関係するので、今後、顔料物性のなかでもとくに重要なものになると考える。

文 献

- 1) 増田閃一, 石田謙吾: 電子写真, 11, 33 (1972)
- 2) J. H. Dessauer: "Xerography and Related Processes" p. 289 Focal Press (1965)
- 3) R. M. Schaffert: "Electrophotography" p. 27, Focal Press (1965)
- 4) T. L. Thourson: *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-19**, 495 (1972)
- 5) 小口寿彦, 久保勉, 吉田弘美: 電子写真, 16, 52 (1977)
- 6) L. B. Schein and J. Cranch: *J. Appl. Phys.*, **46**, 5140 (1975)
- 7) J. L. Rodda: *TAPPI*, **58**, 72 (1975)
- 8) D. K. Donald: *J. Appl. Phys.*, **40**, 3013 (1969)
- 9) D. K. Donald and P. K. Watson: *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-19**, 458 (1972)
- 10) 響田 昇, 安藤祐二郎: 応用物理, 39, 406 (1970)
- 11) R. B. Lewis, E. W. Conners and R. F. Koehler: *Abstracts 4th Int. Conf. Electrophotography*, Washington, D. C. p. 61, Society of Photographic Scientists and Engineers. (1981)
- 12) 大滝善太郎: "静電気ハンドブック, 高分子学会編", p. 193, 地人書館 (1972)
- 13) 橋高重義: "静電気ハンドブック, 高分子学会編" p. 72, 地人書館 (1972)
- 14) P. C. Julien: *Abstracts 4th Int. Conf. Electrophotography*, Washington, D. C., p. 63, Society of Photographic Scientists and Engineers (1981)
- 15) C. R. Raschke: "Electrophotography" p. 100, Society of Photographic Scientists and Engineers (1974)
- 16) 小口寿彦, 久保 勉: 電子写真学会研究討論会予稿, No. 36, 20 (1976)
- 17) I. Shinohara, F. Yamamoto, H. Anzai and S. Endo: *J. Electrostat.*, **2**, 99 (1976)
- 18) H. W. Gibson: *Polymer*, **25**, 3 (1984)
- 19) 小口寿彦, 小石真純: 色材, 55, 630 (1982)
- 20) T. Oguchi and M. Tamatani: *Extended Abstracts of the 162nd Electrochem. Soc. Meeting*, Detroit, p. 514 (1982)
- 21) O. Knoblauch: *Z. Phys. Chem.*, **39**, 225 (1902)
- 22) 田中虔一: "触媒工学講座" 第 10 巻, p. 739, 地人書館 (1967)
- 23) 小口寿彦, 玉谷正昭, 小石真純: 日化誌, No. 6, 902 (1984)
- 24) 北原文雄, 渡辺 昌: "界面電気現象", 共立出版 (1972)
- 25) 北原文雄, 古澤邦夫: "分散・乳化系の化学", p. 91, 工学図書 (1979)
- 26) J. A. Dahlquist and I. Brodie: *J. Appl. Phys.*, **40**, 3020 (1969)
- 27) P. Sørensen: *Färg Och Lack*, **10**, 200 (1971)
- 28) M. E. Labib and R. Williams: *J. Colloid and Interface Sci.*, **97**, 356 (1984)
- 29) D. N. Furlong, K. S. W. Sing and G. D. Parfitt: *J. Colloid and Interface Sci.*, **69**, 409 (1979)
- 30) G. F. Florus and K. Hamann: *Farbe Lack*, **62**, 260 (1956)
- 31) 山下雄蔵, 森田 収: 色材, 42, 2 (1969)
- 32) M. B. Alpert, A. E. Jacobsen and P. M. Mitton: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **2**, 264 (1963)
- 33) A. F. Sherwood and S. M. Rybicka: *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **49**, 648 (1966)
- 34) P. Boehm: *Disc. Faraday Soc.*, **52**, 264 (1972)
- 35) 北原文雄, 古澤邦雄: "分散・乳化系の化学", p. 104, 工学図書 (1979)
- 36) P. Sørensen: *J. Paint Tech.*, **47**, 31 (1975)
- 37) M. J. Marma, M. A. Mostafa, H. Jinnal, F. M. Fowkes and J. A. Manson: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **15**, 206 (1976)
- 38) F. M. Fowkes and M. A. Mostafa: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Rev. Develop.*, **17**, 1 (1978)
- 39) 今井丈夫: 色材, 50, 83 (1977)
- 40) 小口寿彦, 加藤博久, 玉谷正昭, 小石真純: 日化誌, No. 6, 909 (1984)
- 41) 吉田豊彦: 色材, 46, 679 (1973)