

---

# シリコンオイル中の荷電ポリマー粒子の電気泳動

## Electrophoresis of the charged polymer particle in silicone oil

柳澤 匡浩\*

Masahiro YANAGISAWA

---

### 要 旨

酸性基を有する可溶性の共重合体を溶解したシリコンオイル中に塩基性基を有するアクリル系ポリマー粒子を分散し、その電気泳動について検討した。粒子表面の塩基とシリコンオイル中に溶解している酸との間で起こる酸塩基解離により粒子は正に帯電した。また、分散液に直流電圧を印加した時の電流-時間曲線から見積もられるポリマー粒子の帯電量はシリコンオイルに溶解している共重合体の構造における非イオン性の極性成分の違いにより変化した。このことから、酸塩基解離によって生ずるイオンが極性成分の溶媒和の働きによって安定化されることが示唆される。

### ABSTRACT

Electrophoresis of the acrylic polymer particle containing basic group dispersed in silicone oil is examined. The particle is charged positively by the acid-base dissociation between the basic group of the polymer particle and the acid dissolved in silicone oil. The quantity of charging of the polymer particle estimated from an electric current - time curve at having biased the direct current voltage changes by a difference of dipolar part of the copolymer which dissolved in silicone oil. It is suggested that ions generated by the acid-base dissociation are stabilized by solvation of dipolar part which works as dipolar aprotic solvent.

---

\* 研究開発本部 中央研究所

Reserch and Development Center, Reserch and Development Group

## 1. 背景と目的

電気泳動とは液体中にコロイド粒子を分散させた分散系に電界を印加した際に粒子がクーロン力により電界方向に動く現象である。中でも液体として非極性溶媒を用いた分散液系は電子写真における液体現像法<sup>1,2)</sup>や電気泳動ディスプレイ<sup>3,4)</sup>などに利用されるものである。

液体現像剤では従来パラフィン系の炭化水素を粒子の分散媒として使用してきたが、臭いを有することから人体に対する環境面で問題を抱えている。一方、シリコンオイルは無臭であり、検討されてきているが炭化水素溶媒に比べ安定な分散液を得ることが難しい。

非極性溶媒系粒子分散液の粒子帯電には、従来液体現像用トナーに見られるように電荷制御剤（Charge Control Agent；CCA）と呼ばれる主として金属錯体の塩を添加する技術が用いられてきた<sup>5)</sup>。しかし、それによる粒子の帯電量は必ずしも十分とはいえず、また帯電極性もすべて一様ではないことから、高速応答・高画質表示を実現するためには新しい電荷付与技術が求められる。

CCAとは電荷生成機構が異なる電荷付与技術として酸塩基解離による電荷付与技術が挙げられる<sup>6)</sup>。酸塩基解離による電荷生成機構を図1に基づいて説明する。粒子が酸性基ないし塩基性基を有し、一方溶媒中に塩基性基ないし酸性基を有する化合物が存在することで粒子と溶媒の界面で酸と塩基が解離平衡状態となる。イオン化状態が安定状態であればイオン生成し粒子表面の酸性基ないし塩基性基のイオン化に起因して粒子が負ないし正に帯電する。

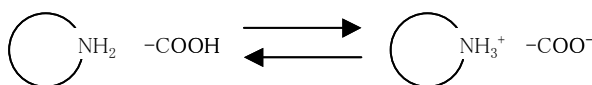


Fig.1 Charging model by acid-base dissociation.

本研究では液中の酸塩基解離によるイオン生成を利用した電荷付与技術をシリコンオイル系で検討し、高電荷・均一帯電型の粒子分散液を得ることを目的とする。

## 2. 実験

### 2-1 試料作製方法

シリコンオイル系のポリマー粒子分散液において粒子の帯電量を制御することを目的として、塩基性基を有するアクリル系ポリマー粒子とシリコンオイルに溶解する酸性基を有する酸ポリマーを合成し、分散液を調製した。

#### 2-1-1 ポリマー粒子の作製

塩基性基を持つアクリル系ポリマー粒子としてジメチルアミノエチルメタクリレートを成分に含むシリコンオイルに不溶な共重合体を合成した。

500mlの四つ口フラスコに、攪拌翼、温度計、コンデンサー、滴下漏斗を装着し、オイルバスにて温度制御ができるようにした。まず、フラスコにシリコンオイル（東レ・ダウコーニング・シリコン SH200 1cs）180gを投入し、85℃まで加熱した。次に、エチレングリコールジメタクリレート 8g、メタクリロキシプロピル変性ポリシロキサン（SiOMA；チッソ サイラプレーンFM-0711）10g、ジメチルアミノエチルメタクリレート（DMMA）2gのモノマー混合液にラジカル開始剤（アゾビスイソブチロニトリル：AIBN）0.1gを溶解した溶液を30分かけて滴下した。その後、アルゴンガスをフラスコ内にフローさせて4時間攪拌した。引き続き、95℃まで昇温し1時間攪拌した。以上で反応を終了し、室温まで冷却した。反応により得られた白色固形分を回収してシリコンオイルで洗浄し、真空加熱型乾燥機で減圧乾燥することにより目的とするポリマー粒子を得た。ポリマー粒子の平均粒径は約3μmであった。

#### 2-1-2 溶媒可溶性ポリマーの作製

一方、シリコンオイルに溶解する酸ポリマーとしてメタクリル酸（MAA）を成分に含む2種類の共重合体を合成した。2-1-1項と同様の装置に表1に示す各モノマーの混合液20gに重合開始剤0.1gを加え同様に反応させた。

Table 1 Monomer ratio of synthesized polymers.

	モノマー仕込み量(wt比)
酸ポリマー1	SiOMA : MAA=19.45 : 0.55
酸ポリマー2	SiOMA : MAA : Vpy=18.45 : 0.55 : 1.0

SiOMA はシリコンオイルとの親和性が高いモノマー成分である。ビニルピロリドン (Vpy) は非イオン性の極性成分モノマーである。得られた重合体はいずれもシリコンオイルに可溶であった。反応終了後にシリコンオイルを蒸発させて除去し、メタノールで洗浄して未反応モノマーを除去したものを減圧乾燥することにより目的とするやや粘性がある液状のポリマーを得た。

### 2-1-3 分散液の調製

2-1-2項で作製したそれぞれの酸ポリマーについて、酸ポリマー0.4gをシリコンオイル18.6gに溶解し、一晩放置する。この樹脂溶液に2-1-1項で作製した塩基性ポリマー粒子1.0gを加え、超音波分散して分散液を調製した。

## 2-2 測定方法

測定は高速ビデオカメラによるポリマー粒子の電気泳動の観察と直流電界下での過渡電流測定を行った。

### 2-2-1 高速ビデオカメラ観察

図1に示すように100  $\mu$ mギャップとなるようにITOがスパッタされたガラス基板上のITO部分にギャップに沿って25  $\mu$ m厚の絶縁テープを貼る。ギャップに分散液を滴下し、過剰な液はブレードで除去しておく。ガラス基板の上方からこのギャップ中の分散液が観察できるように高速ビデオカメラシステム (Kodak HSF4540) を設置した。ITO電極間に1000Vの直流電圧を印加したときの分散粒子の挙動を1フレーム1/4500秒でビデオカメラの映像に記録しポリマー粒子の電気泳動の様子を観察した。

### 2-2-2 過渡電流測定

図3に示すようにテフロン製の容器と1mm間隔の平板電極からなるセルに分散液300  $\mu$ lを注入し、電源 (KEITHLEY 237HVSM) から1000Vの直流電圧を8秒間印加した。このときの電流-時間特性を観測した (サンプリング時間8ms)。1回目の電圧印加 (Step 1) が終わったら、さらに電圧極性を反転させて再度1000Vの直流電圧を印加して (Step 2), Step 1と同様に電流-時間特性を観測した。

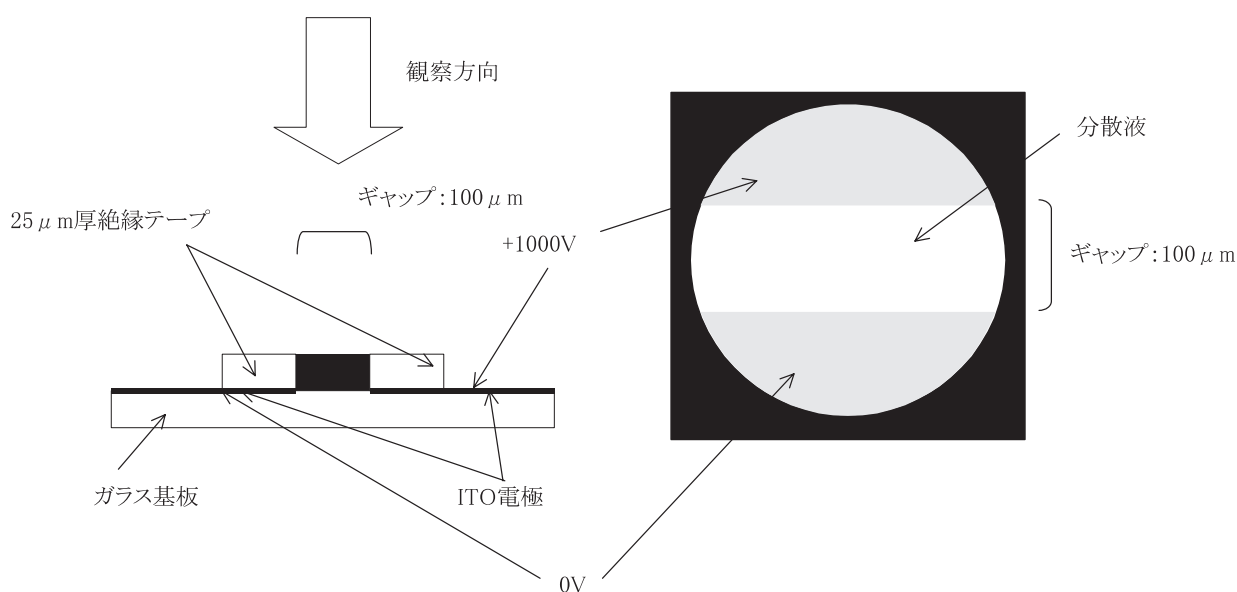


Fig.2 Testing structure for electrophoresis of dispersed polymer particles.

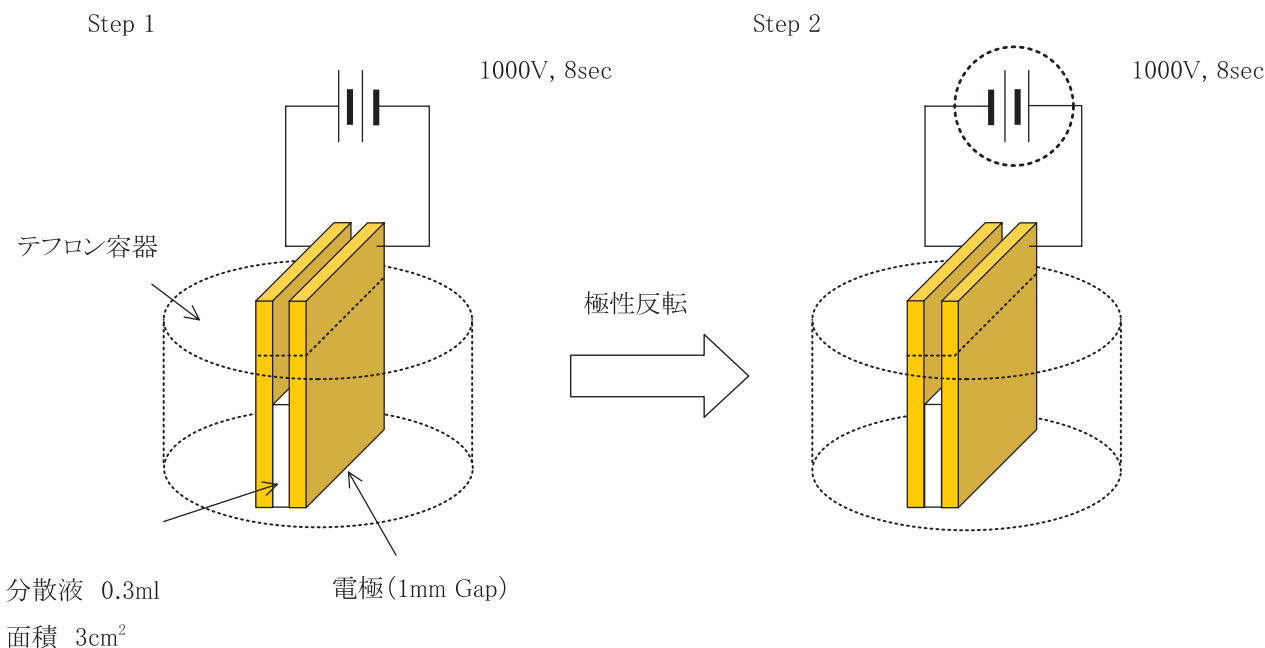


Fig.3 Schematic views of measurement apparatus for electrophoretic transient current.

### 3. 結果

#### 3-1 高速度ビデオカメラによる観察

酸ポリマー2を用いた分散液について高速度ビデオカメラによって泳動を観察した様子を図4に示す。図4 (A), (B)はそれぞれバイアス印加前後の様子を示す。はじめ均一に分散していたポリマー粒子がバイアス印加により粒子が画面下側の電極にすべて移動し、はっきりとした薄層を形成しているのがわかる。図中上側の電極が下側の電極に対して+1000Vの電位であり、すなわち粒子が正帯電であることを示している。物理吸着を利用して粒子に電荷制御剤などを添加した場合にはバイアス印加時に逆方向に動く粒子、あるいはバイアスを印加しても動かない粒子が存在するが、今回の場合すべて粒子が一方向に動いている。これは粒子そのものが帯電に寄与する塩基性基を初めから表面に有しているためと考えられる。

#### 3-2 直流電圧印加時の泳動による過渡電流

酸ポリマー1, 2を使用した分散液および比較として酸ポリマーを加えない分散液のバイアス印加時の過渡電流曲線(Step 1)を図5に示す。酸ポリマー2, 酸ポリマー1, 酸ポリマーなしの順に電流値が大きく、酸ポリマーがない系では

泳動による電流がほとんど観測されなかった。このことから酸ポリマーの存在、さらにピロリドン基の存在がポリマー粒子の泳動特性に影響を与えていることがわかる。

さらに酸ポリマー2を使用した分散液のバイアス印加時の過渡電流曲線(Step 1および2)を図6に示す。図6に示すように過渡電流曲線はStep 1とStep 2で形が異なり、Step 1では電流が単調減少なのに対してStep 2では変曲点を持つ曲線を示した。これはセル内における粒子の分布状態により違いを表していると考えられる。すなわち、当初均一分散している粒子がStep 1で片側の電極に泳動して電着による薄層を形成し、次いでStep 2でその粒子の薄層が反対側の電極に泳動していることを示していると思われる。

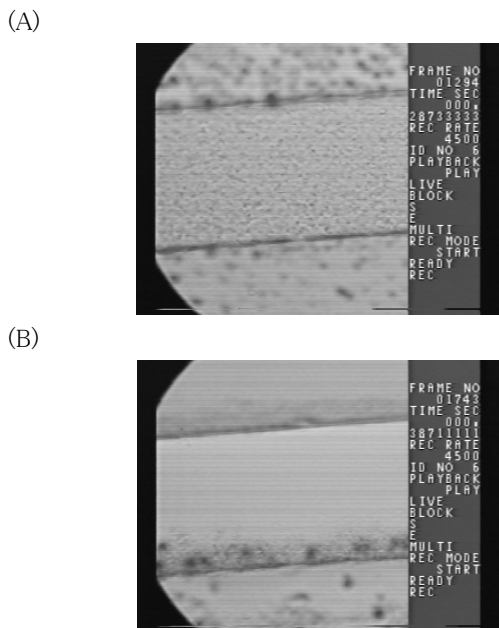


Fig.4 Video image of polymer particles. [(A)before electrophoresis (B)after electrophoresis]

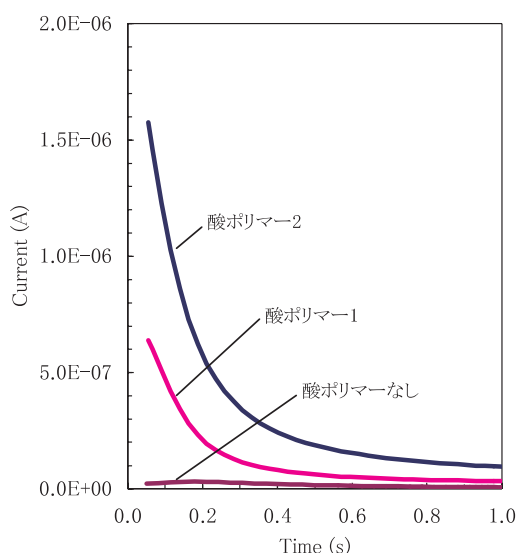


Fig.5 Electrophoretic transient current of polymer particles dispersed in various silicone oil solutions of acid polymers (Step 1).

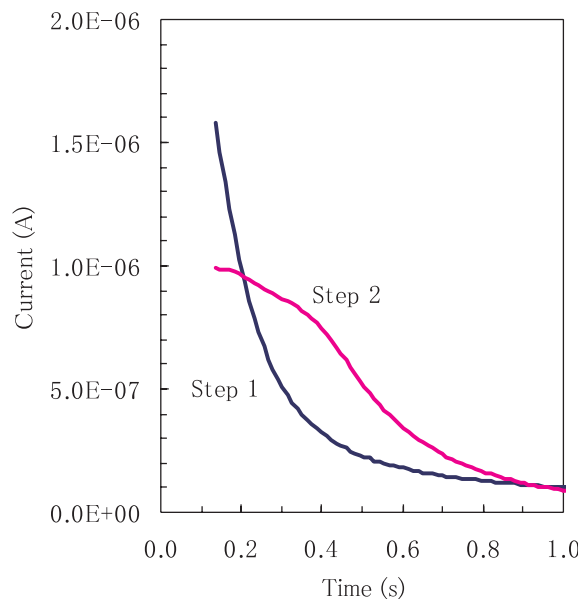


Fig.6 Electrophoretic transient current of polymer particles dispersed in silicone oil solutions of acid polymer 2.

#### 4. 考察

非極性溶媒中では一般にイオンが存在しにくいですが、酸塩基解離によりイオンが生成し、水、非イオン性の極性化合物を添加することにより解離がさらに進み生成電荷が大きくなることがわかっている<sup>6)</sup>。そこで、3-2項の過渡電流曲線から得られる単位重量あたりの粒子の帯電量（バイアス印加時に流れた電流を時間で積分することにより得られる電荷量を分散液中の粒子の重量で割ったもの）について、3-2項で使用した酸ポリマー2、酸ポリマー1、および酸ポリマーを加えない分散液での測定結果からの算出値と合わせて表2に示す。酸ポリマー2が最も帯電量が大きく、酸ポリマーを加えないものが最も帯電量が小さかった。

Table 2 Charge density of polymer particles.

	(μ C/g)	
	Step 1	Step 2
酸ポリマーなし	1.6	1.2
酸ポリマー1	13.4	10.1
酸ポリマー2	37.1	37.3

今回の結果では粒子の帯電量はシリコンオイルに溶解している酸ポリマーの有無、さらにその酸ポリマーの構造に

おける非イオン性の極性成分であるピロリドン部位の有無により変化した。このことからポリマー粒子と酸ポリマーの間で酸塩基解離が起こることによってイオンが生成し、さらに酸ポリマー中のピロリドン部位が溶媒和成分として働いて生成イオンを安定化することによって、ポリマー粒子の帯電量が增大していることが示唆される。

## 5. まとめ

今回の実験で、シリコーンオイル中に分散されたポリマー粒子について、酸塩基解離による粒子の帯電および電界による電気泳動現象を確認することができた。つまり塩基性基を持つ粒子とシリコーンオイルに溶解している酸が存在することにより、粒子は酸塩基解離により正帯電した。さらに非イオン性の極性成分であるピロリドン基の働きにより帯電量が向上し、粒子も良好に泳動した。今後この技術を液体现像剤や電気泳動ディスプレイなどにおける粒子の高速応答技術として展開していく。

[一部の内容は日本化学会第79春季年会（2001年3月）にて発表した]

### 参考文献

- 1) K. A. Metcalfe : J. Sci. Instrum., Vol.32 (1955), p.74.
- 2) B. Comiskey, et al. : SID Digest, (1997), p.75.
- 3) I. Ota : USP 3,668,106 Jun. 6 (1972).
- 4) M. Itaya : Proceedings of ICIS '02, p.515.
- 5) 川角 : 電子写真学会誌, Vol.31, No.1 (1992), p.77.
- 6) 梅田 : リコーテクニカルレポート, No.9 (1983), p.16.

注) テフロンは米国デュポン社の登録商標です。