

カーボンブラックの表面改質 水分散性の向上について (II)

近畿大学理工学部応用化学科

桑 原 利 秀

伊 藤 征司郎

3. 分 散 性

カーボンブラックは酸化処理によって酸素量が増加し、それとともに水に対するヌレが向上することは前回 (52号誌) で述べた。

本号では、酸化処理によってどの程度水分散性が向上するかを、表面官能基などの表面特性と対比しながら略述する。詳細は文献を参照していただきたい。

まず、数種のカラー用カーボンブラックの酸化 (5N-HNO₃) および還元 (LiAlH₄) 処理による表面特性の変化を表-1に示す。¹²⁾

表 - 1 カarbonブラックの表面特性

表面特性 カーボンブラック		比重	比表面積 (m ² /g)	pH	カルボキシル基	
					$E^{1/2}$ (V. vs. S. C. E.)	id(μA)
フ ァ ー ネ ス 型	Peerless 155	1.76	109.8	3.2	—1.45	0.41
	Peerless 155 (Ox)	1.80	109.9	3.2	—1.45	0.42
	Peerless 155 (Red)	1.70	94.7	7.1	ナ シ	0
	Raven 35	1.72	80.4	4.4	—1.46	0.27
	Raven 35 (Ox)	1.80	92.7	3.7	—1.45	0.32
	Raven 35 (Red)	1.68	72.0	7.9	ナ シ	0
	Seast H	1.77	69.5	8.1	—1.47	0.06
	Seast H (Ox)	1.83	77.9	3.8	—1.46	0.29
	Seast H (Red)	1.66	58.3	9.1	ナ シ	0
チ ャ ン ネ ル 型	三菱 # 100	1.76	92.9	3.5	—1.47	0.38
	三菱 # 100 (Ox)	1.86	97.7	2.8	—1.44	0.61
	三菱 # 100 (Red)	1.73	83.2	6.7	ナ シ	0
	Coloidex No. 3	1.75	—	5.3	—	—

注) Ox は酸化試料, Red は還元試料を示す

酸化処理によって比重およびポーラログラフィーによって求めたカルボキシル基は増加し、PHは酸性側に移行するが、還元処理するとまったく逆の傾向を示すのがわかる。

なお、Peerless 155 および Raven 35 は酸化処理しても PH などの変化量が、同じフアーネス型の Seast H に比らべて小さいが、これらはもともとカルボキシル基などの多い、PH の小さい特殊なカーボンブラックである。また、チャンネル型の Coloidex No.3 は陰イオン界面活性剤で後処理した水分散性のカーボンブラックである。

これらの試料の純水（イオン交換水）および陰イオン界面活性剤ラベリン（ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物）水溶液中への分散性は表-2 に示すように、還元処理した試料はいずれもヌレが非常に悪く浮上している。ただしチャンネル型の三菱 #100 はフアーネス型ほどヌレが悪くはない。これはチャンネル型はもともと表面官能基量が多いためである。

酸化処理した試料は Seast H を除いて、界面活性剤を添加しなくても良く分散している。Seast H はフアーネス型の一般的試料であり、原試料自体に表面官能基量が非常に少ない。一般にフアーネス型には表面官能基が少なく、チャンネル型には表面官能基が多い。これは製造方法に起因するものである。元来、

その性質からフアーネス型はゴム用として、チャンネル型はカラー用として使用されて来たが、チャンネル法による製造は環境汚染の原因となるため、現在ではあまり製造されていない。したがって、カラー用カーボンブラックもフアーネス型のものを使用するようになって来た。そこでフアーネス型の性質をチャンネル型の性質に近づける必要があり、その方法としても酸化処理は有効である。

吸着とともに分散の基礎的要因である ζ -電位は図-6 に示すように、酸化試料は純水中で

も約 -60 mV で、その絶対値はかなり大きく、安定な分散系であるのがわかる。 ζ -電位は負の値をとっていることから、表面官能基のうち、カルボキシル基などが電荷を与える因子となっ

表-2 陰イオン界面活性剤ラベリン溶液中における分散状態

カーボンブラック	界面活性剤濃度 (%)					
	0	0.1	0.25	0.5	0.75	1.0
Peerless 155	C	A	A	A	A	A
Peerless 155 (Ox)	A	A	A	A	A	A
Peerless 155 (Red)	浮上	浮上	浮上	浮上	浮上	浮上
Raven 35	C	B	A	A	A	A
Raven 35 (Ox)	A	A	A	A	A	A
Raven 35 (Red)	浮上	浮上	浮上	浮上	浮上	浮上
Seast H	C	B	A	A	A	A
Seast H (Ox)	C	A	A	A	A	A
Seast H (Red)	浮上	浮上	浮上	浮上	浮上	浮上
三菱 #100	C	B	A	A	A	A
三菱 #100 (Ox)	A	A	A	A	A	A
三菱 #100 (Red)	C	B	A	A	A	A
Coloidex No. 3	A	A	A	A	A	A

注) A : 非常に良く分散していて沈降容積を測定しにくい状態

B : 沈降は明りょうに認められるが分散媒中にも粒子が懸濁している状態

C : 粒子は完全に沈降し、分散媒が透明な状態

Ox は酸化試料, Red は還元試料を示す

ているのがわかる。

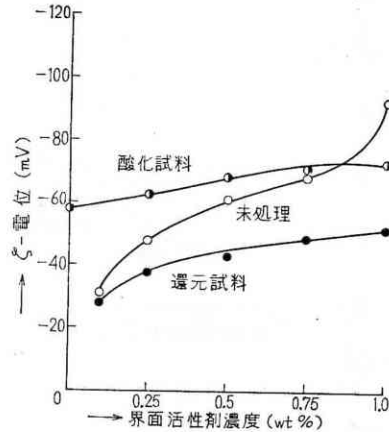
これらのカーボンブラックの陽イオン界面活性剤カチオーゲンL（第4級アンモニウム塩）溶液中での分散性を検討してみた。その結果を図-7に示す。タテ軸にはカチオーゲンL溶液中での沈降容積 V_s と純水中での沈降容積 V_w との比をとっている。この図からわかるように、酸化試料と未処理の試料には極大点が存在し、その値は酸化試料の方がはるかに大きくなっている。また、酸化試料はこの極大点前後の濃度（0.01%以下および0.5%以上）では粒子は分散しているが、極大点では完全に凝集しており、二層吸着¹³⁾が起こることを示唆している。

このことは図-8の ζ -電位および図-9の吸着等温線の結果から明らかである。

なお、図-6~8に示した結果のうち、還元試料は表-2のように浮上するため、あらかじめメチルアルコールで練ったものについて測定したもので、参考のために示した。

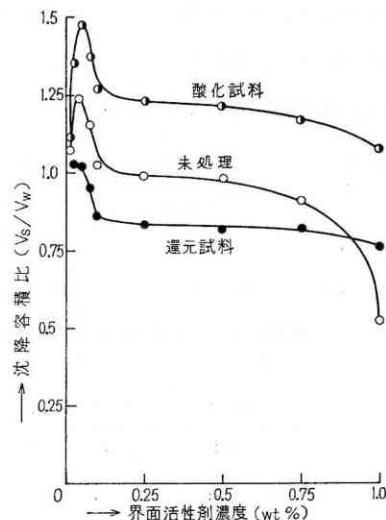
また図-9の陽イオン界面活性剤BD DA（塩化ベンジルジメチルドデシルアンモニウム）の吸着等温線はいずれもある一定濃度以上になると吸着量が減少し、その減少する割合は吸着量の多い試料ほど大きくなっている。このように吸着等温線に極大点が現われる現象はときどき見られ、その原因も種々の説があるが¹⁴⁾ 解明はなされていないようである。ここでは紙数の制限もあるのでそれらの説については述べない。ただ、図の破線で示したように、これらの吸着等温線を延長するとある濃度で一点に収束する傾向が見られる。

図-6



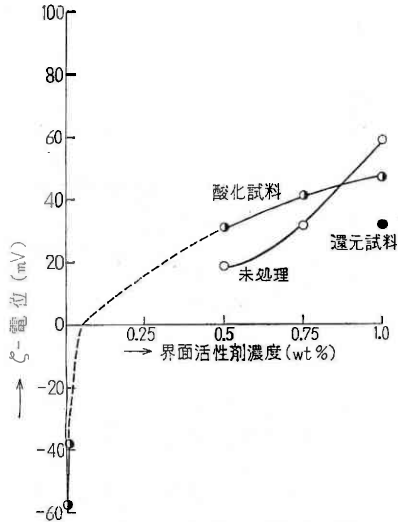
Reerless 155-ラベリン系における ζ -電位

図-7



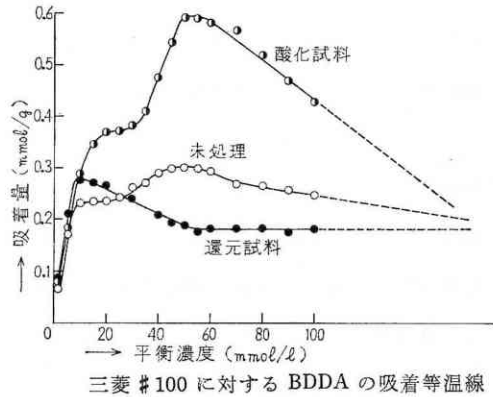
Peerless 155-陽イオン界面活性剤カチオーゲンL系における沈降容積比

図 - 8



Peerless 155-陽イオン界面活性剤カチオンゲル系における ζ -電位

図 - 9



三菱 #100 に対する BDDA の吸着等温線

これは吸着がカーボンブラックの表面官能基の影響を受けるのは比較的低濃度領域で、高濃度領域では官能基の影響をほとんど受けないことを示唆しているものと思われる。

このように、酸化処理によって純水中での分散性は著しく向上することがわかったので、次に種々の酸化剤を用いて処理し、純水中でどの程度の分散性を示すか調べてみた。¹⁵⁾ その結果、特に効果のあったものの処理条件と分散状態との関係を表-3~5に示す。ただし使用した試料はファーンズ型の三菱#40で、A~Cは20日間放置後の分散状態を示し、表-2に準ずる

表-3 KMnO_4 酸化処理カーボンブラックの純水中での分散状態

Treating temp (°C)	Treating time(hr)	KMnO_4 conc (N)						
		0.4	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0	3.0
30	24	C	C	C	C	C	C	B
40	5	C	C	C	C	C	B	A
55	3	C	B	B	A	A	A	A
70	3	C	B	A	A	A	A	A
80	2	A	A	A	A	A	A	A

— 総 説 —

KMnO_4 で酸化処理した場合 (表-3)、良好な分散状態 A が得られる処理条件は 40°C では 3.0 N で、 55°C では 1.0 N 以上、 70°C では 0.8 N 以上、 80°C では 0.4 N 以上である。

表-4 NaClO 酸化処理カーボンブラックの純水中での分散状態

Treating temp ($^\circ\text{C}$)	Treating time (hr)	NaClO, available chlorine (%)							
		0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	2.0	3.0
30	24	C	C	C	C	C	B	A	A
40	5	C	C	C	C	C	B	A	A
55	3	C	C	C	C	B	A	A	A
70	3	C	C	C	C	B	A	A	A
80	2	C	C	C	C	A	A	A	A

NaClO 酸化の場合 (表-4)、 30°C および 40°C では有効塩素濃度 2.0% 以上で、 55°C および 70°C では 1% 以上、 80°C では 0.9% 以上の濃度で得られる。

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 酸化では 55°C で 0.4 N 以上で、 70°C および 80°C では 0.6 N 以上の濃度で得られ、 55°C が最も良い。これは高温では $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ が一部分解するためと思われる。

他の酸化剤を使用した場合、即ち、 $0.5 \sim 5\text{ N}$ の $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ および $1 \sim 8\text{ N}$ の HNO_3 の場合は効果は認められるが、完全に分散するには至らない。 H_2O_2 処理の場合はヌレは向上するが分散性はほとんど向上しない。

表-5 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 酸化処理カーボンブラックの純水中での分散状態

Treating temp. ($^\circ\text{C}$)	Treating time (hr)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ conc. (N)			
		0.4	0.6	0.8	1.0
30	24	C	C	C	C
40	5	C	C	C	C
55	3	A	A	A	A
70	3	B	A	A	A
80	2	C	A	A	A

このように、酸化処理によって分散性は著しく向上するのがわかる。これらの試料の特性値の変化を表-6に示す。この表から、 NaClO 酸化の場合を除いて、良好な分散性を示した試料ではカルボキシル基量の増加が著しいのがわかる。 NaClO 酸化試料にカルボキシル基量が少ないのはカルボキシル基が Na 塩として存在するためである。 NaClO および H_2O 以外での処理は酸性溶液中で行なったものである。

表 - 6 酸化処理による特性値の変化

Treatment of carbon black	Sp. gr.	Bulk (ml/100g)	Sp. surface area (m ² /g)	Total pore volume (ml/g)	Liquid absorption (ml/100g)		pH	-COOH (polarography)	
					Oil absorption	Water absorption		$E_{1/2}$ (V. vs. S.C.E.)	i_d (μA)
1. 0N-KMnO ₄ *	1.9 ₀	250	102.5	0.35	149	138	2.8	-1.43	1.20
2. 0% NaClO*	1.9 ₀	287	100.3	0.31	153	135	7.2	-1.37	0.18
0.6N-(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ *	1.8 ₉	280	111.2	0.32	141	140	2.9	-1.47	1.12
1.0N-K ₂ Cr ₂ O ₇ *	1.8 ₃	259	104.5	0.32	140	141	3.0	-1.44	0.69
6.0N-HNO ₃ *	1.8 ⁴	290	110.4	0.30	137	152	3.2	-1.49	0.56
5.0% H ₂ O ₂ *	1.8 ₀	330	100.4	0.26	135	158	3.8	-1.38	0.32
Non-treated	1.7 ₆	348	106.0	0.21	134	222	7.4	-1.41	0.12

* Treating condition : treating temp. 70°C, treating time 3 hr.

このように、良好な分散状態を示す試料には特に多量のカルボキシル基が存在している。

これらの事を考えると良好な分散状態を示さないが、かなりのカルボキシル基が存在している $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ および HNO_3 酸化試料をアルカリ性になるとカルボキシル基の解離が増し、電気的発力が強まり、良好の分散状態を示す可能性があるので、これらの試料を NaOH でアルカリ性にしてみると、実際に、良好な分散状態が得られた。

このことは図-10の ζ -電位の測定結果からも支持される。PH12では ζ -電位が低下しているが、これは拡散二重層の圧縮によるためと思われる。

以上のように、湿式酸化処理による表面改質によって水分散性の悪いカーボンブラックの水分散性を著しく向上させることができる。しかし、湿式酸化処理の場合、実用的には後処理法が問題になる。後処理の方法としては2.3考えられるが、フラッシング法¹⁶⁾が最も有効と

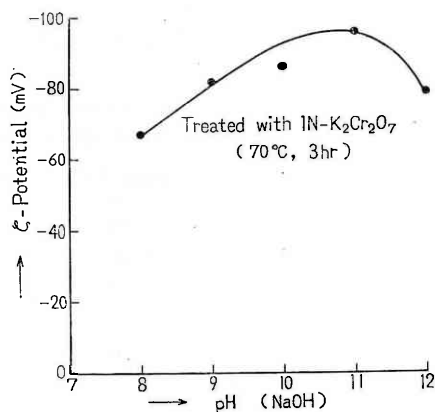


図 - 10 ζ -電位と pH との関係

考えられる。しかし、いずれの方法で行なうにしてもコスト高になることはいめない。

そこで、より実用的と考えられる熱酸化処理について検討してみた。¹⁷⁾

紙数の制限もあるので、簡単に述べると熱酸化処理した試料の分散性は 300℃で5時間処理したものが最も良く、それ以上の条件で処理するとかえって低下した。その一例として、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (DBS) 水溶液中での分散性の結果を図-11に示しておく。

分散度はニグロシン溶液を標準として、Voldらの方法¹⁸⁾に準じて比色計で測定したもので、前述のAの状態を示すような分散は 2.0×10^{-2} (ニグロシン%) 以上で得られ、湿式酸化処理の場合ほどの効果は認められなかった。

このように、熱酸化処理の場合、300℃、5時間処理が最も良く、それ以上の条件で処理した場合、分散性が著しく低下した。また分散性が低下した試料の比表面積は著しく増加し、カーボンブラック粒子表面に細孔や凹凸が生じたことを示唆した。

そこで、熱酸化処理によって、どの程度の細孔などが生じるのか検討した。¹⁹⁾

細孔に関する測定はGI法²⁰⁾およびt法²¹⁾で行なった。細孔の測定法に関するこ

れらの理論の概略や詳しい文献は文献19を参照していただきたい。

その結果、分散性が著しく低下する試料には半径約70 Å以上の細孔が激増し、また、直径7 Å以下の微細孔も存在していた。また電子顕微鏡観察やカーボンブラックの表面特性などの結果なども合わせて考えると、カーボンブラックの水分散性の向上を目的として、熱酸化処理を行なうには、細孔の生成をできるだけ少なくし、表面をあらさないようにして、全酸素量を増加させるような方法が望ましいと結論づけた。

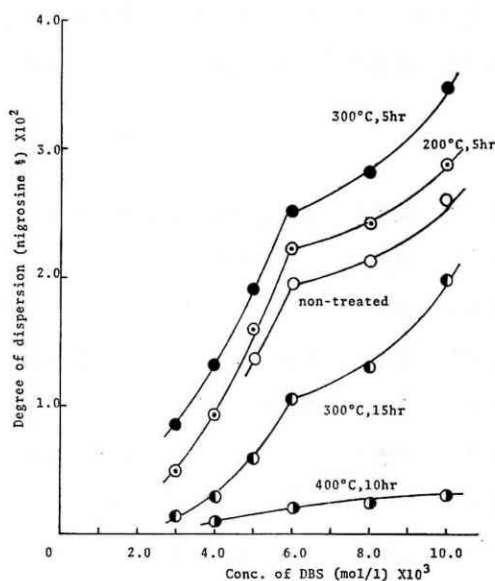


図 - 11 分散度とDBS濃度との関係

— 総 説 —

4. お わ り に

以上、カーボンブラックの水分散性の向上を目的とした酸化処理による表面改質法について述べたが、前述のように、紙数の関係で割愛した部分がかなりある。特に、熱酸化処理の場合については得られた結果のほんの一部しか紹介できなかった。酸化処理によって、表面特性が変化し界面活性剤の吸着にも著しい影響をおよぼすことなども述べたかったが、省略せざるを得なかった。(陽イオン界面活性剤については一部述べたが、陰イオンおよび非イオン界面活性剤については述べなかった)これについては筆者らの報告を参照していただきたい。特に、非イオン界面活性剤の吸着については文献11にかなり詳細に述べたつもりである。

文 献

- 12) 桑原ら、色材、45、181 (1972)
- 13) 目黒ら、日化、76、642 (1955)
- 14) 例えば、R. D. Vold, et al, J. Phys. Chem., 62, 984 (1958)
- 15) 桑原ら、色材、45、637 (1972)
- 16) 桑原ら、顔料及び絵具、P 72 共立出版 (1972)
- 17) 伊藤ら、色材、47、104 (1974)
- 18) R. D. Vold, et al, J. Phys. & Colloid Chem., 53, 1262 (1949)
- 19) 伊藤ら、色材、48、437 (1975)
- 20) R. W. Cranston, et al, Adv. in Catalysis, 9, 143 (1957)
- 21) J. H. De Boer, et al, J. Catalysis, 3, 32 (1964)など