

# カーボンブラックの表面改質 — 水分散性の向上について (I)

近畿大学理工学部応用化学科

桑原利秀・伊藤征司郎

## 1. はじめに

カーボンブラックは90～99%の炭素、0.1～1.0%の酸素、0.2～1%の水素、その他若干のイオウおよび灰分を組成すると黒鉛類似の層からなる微結晶炭素で、その結晶内部の炭素原子は共有結合によって結ばれているが、結晶子のエッジの炭素原子は内部の炭素原子との結合では満たされない自由原子価を有し、これらの原子価の多くは瞬時も遊離の状態では存在せず、任意の適当な元素と結合して表面化合物を形成する。

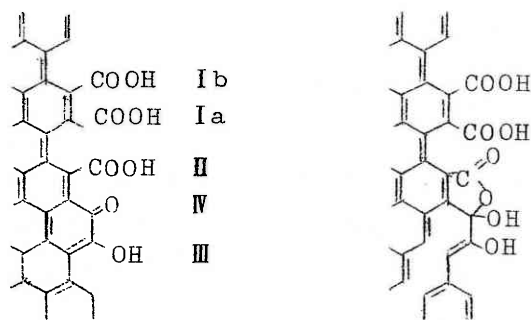
カーボンブラックの各層は黒鉛と同様な芳香族縮合環からなっているので、結晶子を芳香族化合物と見なせば、酸素との結合による表面酸素化合物は含酸素官能基の性質をもつ可能性が考えられ、現在までに報告されたカーボンブラックの表面化学の研究は数多くあるが、そのほとんどが含酸素表面官能基に関するものである。

多数の報告のうちから、H. P. Boehm<sup>1)</sup>が提案した表面官能基の構造モデルを図-1に示す。彼は図のような4種の表面官能基の

存在を推定した。すなわち、(I)は強酸性カルボキシル基、(II)は弱酸性カルボキシル基(ラクトンとして存在)、(III)はフェノール性水酸基、(IV)はカルボニル基〔カルボキシル基(II)と反応したラクトン(あるいはラクトール)]であり、これらの含酸素表面官能基ははじめラクトン型で存在し、アルカリによって開放型となる。

これらの官能基のアルカリによる

中和は、(I)は $\text{NaHCO}_3$ で、(I)と(II)が $\text{Na}_2\text{CO}_3$ で、(I)～(III)が $\text{NaOH}$ で、I～(IV)が $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ である。



offene Form

Lactonform

図-1. 表面官能基の構造モデル

## — 総 説 —

これらはいずれもアルカリ中和法などから得た知見であるが、機器分析による検索はIR<sup>2)</sup>、ポーラログラフ<sup>3)</sup>などによって行なわれている。

カーボンブラックの表面官能基に関する報告は非常に多く、紙数の制限もあるので、表面官能基に関する詳しい総説を挙げる<sup>4)</sup>にとどめるが、現在、その存在が確実視されているのはカルボキシル基、フェノール性水酸基およびキノン基である。

一方、塗料、印刷インキなどの色材工業における顔料の分散性は品質向上などの面から非常に重要であり、特に、近年経済性、安全性などの点から塗料や印刷インキなどの水性化への移行が活発に行なわれており、顔料の水分散性が重要になってきた。

機械的あるいは物理的エネルギーによって顔料を分散させても、その状態は一時的なもので、安定な分散系を得ることはなかなか困難である。それでは、安定な分散系を得るにはどうすれば良いかと云うと、粒子間に働く反撥力を大きくすることと、粒子と分散媒との親和性を良くすることである。

粒子間の反撥力を大きくするためには次の2通りが考えられる。第1は粒子表面に互に同種の電荷を多量に持たせて、その電気的反撥力の利用である。第2は吸着層による反撥力の利用である。前者は電気二重層の固定層と拡散層の境界面の電位であるジータ電位の絶対値の大きさが一つの尺度になる。さらに、電気的反撥力のポテンシャルとファンデルワールス引力のポテンシャルとの和で表わされる粒子間の相互作用エネルギーを求めることによって良く説明できる。これを疎水コロイドの安定性に関するDLVO理論<sup>5)</sup>という。また、後者は粒子が互に接近すると吸着層の間に重さなりが生じてこの部分のエントロピーの減少、あるいは吸着分子の立体障害に起因するものである。

いずれにしても、一般に、分散性を向上させるには、粉体粒子表面に界面活性剤などを吸着させ、粒子表面を改質する必要がある。

ところが、カーボンブラックは一般に極性が小さく、水にヌレにくく、水中で良好な分散状態が得にくい代表的顔料であるが、前述のようにカルボキシル基、フェノール性水酸基などの表面官能基をもっているため、何んらかの処理によって、これらの官能基の種類あるいは量を変化させるとヌレの改良とともに水分散性の向上が期待できる。そこで、我々は種々の処理を行なってみた。その結果、酸化処理によって水分散性の向上が認められた。

そこで、まず表面官能基と極性との関係の概略を述べ、酸化処理によって、表面官能基などの表面特性がどの程度変化し、その変化が水分散性にどのように影響するかについて述べる。

なお、表面官能基と極性との関係を取り扱った報告は数報あるが、表面特性と分散性との関係

についての報告はほとんどないため、筆者らの研究室で行なったものの紹介になるがご諒解願いたい。

## 2. 表面官能基と極性との関係

粉体と液体との間のヌレは、一般に、湿潤熱（浸漬熱）を測定することによって判断できる。

図-2はG.Kraus が多数のカーボンブラックについて、水およびメタノールに対する湿潤熱を測定し、元素分析から求めた酸素量と湿潤熱との関係をプロットしたもので、これら間には直線関係が成立し、酸素量の多い試料ほど極性が増すの

がわかる。  
また、A.C.Zettlemyer<sup>7)</sup> は固体表面の静電場の強さを次のような方法で求めた。湿潤熱（固体分子と液体分子との相互作用のエネルギー） $hE$  は次式で示される。

$$hE = E_w + E\mu + E\alpha$$

ただし、 $E_w$  は固体と液体分子間のファン・デル・ワールスカによる項

$E\mu$  は固体表面の静電場と液体の双極子能率との相互作用エネルギー

$E\alpha$  は固体表面による吸着分子の分極の項

この式において、 $E_w$  と  $E\alpha$  の和が一定であると仮定すると、 $hE$  は  $E\mu$  に依存する。 $E\mu$  は液体の双極子能率  $\mu$  と次式の関係にある。 $E\mu = -n\mu F$

ただし、 $n$  は固体表面への液体分子の吸着分子数

$F$  は固体表面の静電場の強さ

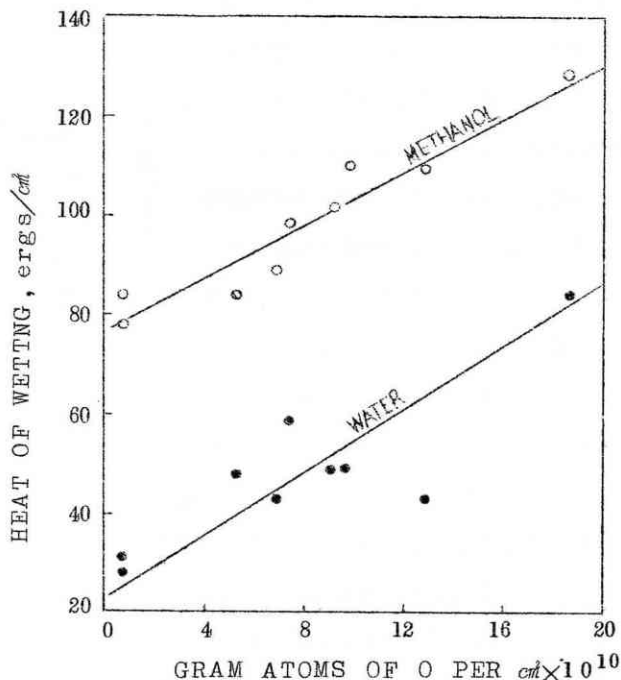


図-2. カーボンブラックのメタノールおよび水に対する湿潤熱

したがって、液体分子の分極率や分子占有面積などが等しく、双極子能率の異なる一連の液体を用いれば、前述の仮定が成立するから、各々の液体に対する  $hE$  を測定し、 $\mu$  と  $hE$  とから  $F$  を求めることができる。

高橋<sup>8)</sup>はこの方法によってカーボンブラックの平均静電場の強さを求めた。その結果を紹介すると、図-3に示すように、いずれの試料においても湿潤熱と双極子能率との間には直線関係が成立しており、この直線の傾きから静電場の強さが求まる。平均静電場の強さは、強く酸化した試料ほど大きくなり、酸化処理によって極性が増すのがわかる。

さらに、これらの酸化試料の活性水素量を求めて、平均静電場の強さとの関係をプロットすると、図-4に示すように、直線関係が成立することを認め、酸化処理によって、活性水素を含む表面官能基が増加し、その結果、静電場の強さが増加するのがわかる。

活性水素量の測定は  $CH_3MgI$  との反応を利用しており、活性水素を含む官能基はカルボキシル基とヒドロキシル基と考えるとさしつかえないと思われる。

S. S. Barton<sup>9)</sup>もこのような方法で黒鉛表面の静電場の強さを求めている。

また、表面の親水性を表わす一つの尺度として、水蒸気吸着から求めた比表面積 ( $SH_2O$ ) と低温窒素ガス吸着から求めた比表面積 ( $SN_2$ ) との比をとる方法がある。

$$\text{表面親水度 (\%)} = \frac{SH_2O}{SN_2} \times 100$$

この方法は、A. C. Zettlemoyer<sup>10)</sup>

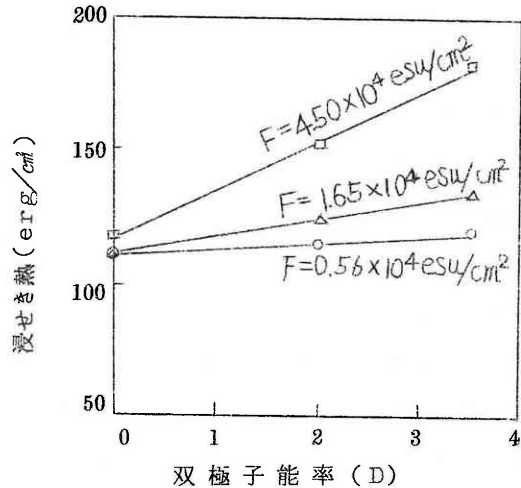


図-3 カラー用ファーネスブラックの化学酸化処理による浸せき熱と平均静電場の強さの変化  
 ○— 未処理、—△— 中程度酸化、  
 —□— 高度酸化

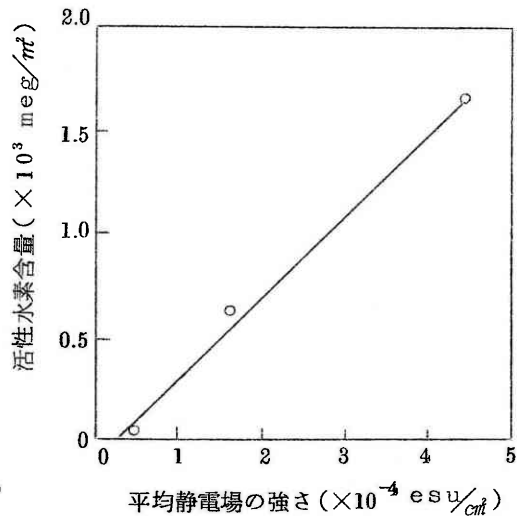


図-4 カラー用ファーネスブラックの化学酸化処理過程における平均静電場の強さと活性水素濃度の関係

— 総 説 —

が提案したもので、吸着気体が窒素の場合は粉体粒子の全表面をおおひ、水蒸気の場合は表面の極性部分（たとえば、水分子と水素結合しうるような吸着サイト）にしか吸着が起こらないものと考えてよいことに基づいている。はクレーについて行なっているが、我々はこの方法を酸化処理カーボンブラックに適用してみた<sup>11)</sup>。その結果を図-5に示す。

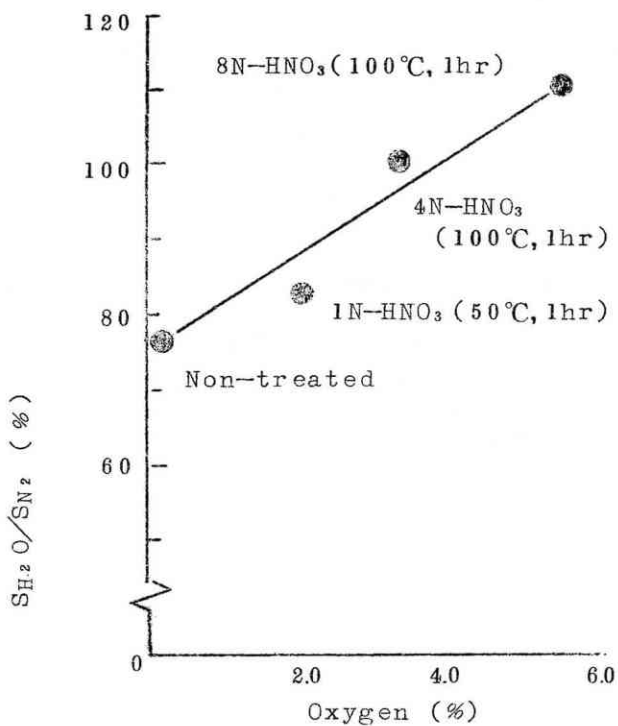


図-5. 酸化処理カーボンブラックの酸素量とSH<sub>2</sub>O/SN<sub>2</sub>との関係

この図からわかるように、強く処理した試料ほど酸素量（酸素-ハロゲン分析装置にて測定）は増加し、それとともに、表面親水度もほぼ直線的に増加し、酸化処理によって水にヌレ易くなるのがわかる。（以下次号）

文 献

- 1) H.P.Boehm, Angew. Chem., 78, 617 (1966)
  - 2) J.V.Hallum, et al, J.Phys. Chem., 62, 110 (1958)
- 水渡ら, ゴム協会誌, 34, 884 (1961)

— 総 説 —

- V.I.Lygin, et al, Rubber Chem. & Technol., **35**, 311 (1962)
- 3) T.V.Hallum, et al, J. Phys. Chem., **62**, 110 (1958)
- J.B.Donnet, et al, Bull. Soc. Chim. France, **1960**, 1609
- 4) H.P.Boehm, Ad. Catalysis, **16**, 179 (1966)
- J.B.Donnet, Carbon, **6**, 161 (1968)
- 5) E.J.W.Verwey, et al., "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam (1948)
- 6) G.Kraus, J. Phys. Chem., **59**, 343 (1955)
- 7) A.C.Zettlemoyer, et al, J. Phys. Chem., **58**, 887 (1954)
- ibid, **62**, 489 (1958)
- 8) 高橋, 顔料, **15** (1), 11 (1971)
- 9) S.S.Barton, et al, Carbon, **10**, 391 (1972)
- 10) A.C.Zettlemoyer, off. Digest, **29**, 1238 (1957)
- 11) 伊藤ら, 色材, **47**, 488 (1974)