論文・Paper

ピッチ-カーボンブラック分散系の粘弾性

逆井基次・梅崎哲春・稲垣道夫

(豊橋技術科学大学 物質工学系)

ピッチをマトリックスとし、球形炭素粒子（カーボンブラック及びカーボンビーズ）をフィラーとする分散系の粘弾性特性をねじりクリープ法によって測定した。

カーボンブラックとしては平均粒径が $0.3\ \mu\text{m}$ でほぼ独立した粒子からなるサーマルブラックを選んだ。また、比較のために、それを約 3000°C まで加熱処理したもの、及び $37\ \mu\text{m}$ 以下の粒子からなるカーボンビーズも用いた。 $50^\circ\sim 80^\circ\text{C}$ における定常クリープコンプライアンス及び定常粘度を測定温度、フィラー容積分率の関数として決定した。粘度の温度依存性は直線で近似でき、流動のための活性化エネルギーは、フィラーの種類、量によらず $2.8 \times 10^5 \pm 0.1\ \text{J/mol}$ であった。粘度の絶対値はフィラーの添加によって増大し、その増大の割合は特にカーボンブラックで顕著であった。これら分散系の粘度をフィラーの容積分率との関係で見ると、カーボンビーズ分散系の場合はほぼ一般的な分散系の範囲に入るのに対して、カーボンブラック分散系は極端に大きな粘度を示す。カーボンブラックの場合粒子表面にかなり厚い吸着層が生じていることが示唆された。

(1985年7月29日受付)

Viscoelastic Properties of Pitch-Carbon Black Disperse Systems

Mototsugu SAKAI, Tetuharu UMEZAKI and Michio INAGAKI

(Materials Science, Toyohashi University of Technology)
(Tempaku-cho, Toyohashi-shi 440)

On pitch-carbon black disperse systems, viscoelastic properties (steady state creep compliance and viscosity) were measured at different temperatures of $50^\circ\sim 80^\circ\text{C}$ using torsional creep method. The carbon black used was a thermal black with an average particle size of $0.3\ \mu\text{m}$. For comparison, the 3000°C -treated carbon black and a carbon bead with the particle size of less than $37\ \mu\text{m}$ were also used. The increase in viscosity caused by dispersing the carbon black was very much remarkable, much more pronounced than that by dispersing the carbon beads, which was discussed from a strong interaction between the matrix pitch and the filler carbon black, in other words, by the formation of thick adsorbed layer of the matrix pitch on the surface of the carbon black particles. Temperature dependences of viscosity of all of the systems examined were linear and gave the same activation energy of $2.8 \pm 10^5\ \text{J/mol}$.

[Received July 29, 1985]

Key-words: Viscoelastic, Pitch, Carbon black, Disperse system, Rheology, Viscosity, Creep compliance

1. 緒言

ピッチはいわゆる人造黒鉛材料製造の際のバインダーとして古くから使われてきている。フィラーコークス粒または粉末をバインダーピッチでねつ合したのち、押出または型込み成形する際には、そのねつ合物の粘弾性的性質は極めて大切である。最近はまだ、ピッチを原料とする炭素繊維の製造技術が開発され、より安価な高性

能炭素繊維の製造法として注目されている。この製造工程においても溶融ピッチの粘弾性的性質が紡糸プロセスに対して決定的影響を与えていると考えられる。

しかるに、ピッチについてのレオロジー的研究は極めて少なく、ピッチそのものの粘弾性的性質が解明されているとはいえない。粘度の測定は比較的容易であることもあって、ピッチの流動特性パラメーターとして広く採

用され、工場現場でも測定が行われている。しかし、弾性的性質はその重要性が指摘されながら、それが測定、研究された例は極めて少ない。まして、ピッチをバインダーとしたねつ合物についてのレオロジー研究はさらに数が少ない。

ピッチは広い分子量分布を持った縮合多環芳香族化合物の混合物であって、明確な融点を持たない。工業的にはある規格に基づいた軟化点の測定が行われ、ピッチの性状を示すパラメーターとして使われてきている。しかし、この軟化点は融点のような特性温度ではなく見掛けの流動特性の目安を与えているにすぎないことをさきに示した¹⁾。ピッチは典型的なガラス生成物質であり、そのガラス転移点とその粘弾性特性を示すうえで重要である。

著者らは、ピッチの溶剤を用いた分子量分別法を提案し²⁾、その方法によって得られた分別ピッチについて粘弾性特性の測定を行った³⁾。その結果、エネルギー散逸の尺度としての粘度、および弾性的に蓄えられたエネルギーの尺度としての定常状態コンプライアンスが強い分子量依存性を示すことを明らかにした。また、ガラス転移点の測定を行うことによって、そのレオロジーパラメーターとしての重要性を示すとともに³⁾、極限粘度および拡散係数の測定を通してピッチ分子の形状および大きさについても議論してきた^{1), 4), 5)}。また、ピッチのブレンドの粘弾性パラメーターへの影響についても実験的検討を行ってきた^{1), 3)}。

ピッチを用いたねつ合物についてのレオロジー的研究は Bhatia^{6), 7)} 及び Sakai^{8), 9)} によってなされた。

Bhatia は毛細管レオメーターを用いて、ねつ合物が一定の降伏応力をもつビンガム物体として挙動し、それに対するバインダーピッチ含有量の重要性を実験的に示した⁶⁾。更に、彼はねつ合物が非ニュートニアン挙動を示し、それがフィラーコークスの量によって強く影響されることを示した⁷⁾。Sakai はピッチ-コークス分散系について、コークス含有量の広い範囲にわたる粘弾性の系統的研究を行った^{8), 9)}。分散系の粘度はフィラーの量の増大及び粒子径の減少とともに大きくなるが、その温度依存性は、フィラーコークス粒子の大きさや含有量には独立で、ピッチによって決まる。また、コンプライアンスはフィラー粒子径が小さくなるほど、そしてフィラー量が 50 wt% 以上で著しい減少を示すことを明らかにした。

本研究では、ピッチをマトリックスとする分散系（工業的にはカーボンペーストと呼ばれている）についての理解をより深めるため、フィラー物質として球形粒子であるカーボンブラック及びカーボンビーズを選び、その粘弾性特性の測定をねじりクリープ法によって行った。

2. 実験

2.1 試料

分散系のマトリックスとしてのピッチは、石油系ピッチ (Ashland 240) をベンゼン中に溶解させ不溶成分をろ別したのち、ベンゼン溶液から凍結乾燥法によって回収したベンゼン可溶成分を用いた。その平均分子量は 508、ガラス転移点は 52.6°C であった。

フィラーとしてのカーボンブラックは平均粒子径が約 0.3 μm で、ほぼ独立した粒子からなるサーマルブラック (三池 #20) 及び比較のために、このサーマルブラックを約 3000°C まで加熱処理したものをを用いた。なお、これらのカーボンブラックは大きな比表面積を持つ (約 9 m^2/g) ので、分散系試料の調製の前に、120°C の真空中で 1 昼夜乾燥したのち、窒素ガス中で保管した。

更に、粒径の影響を検討するため、サーマルブラックより粒径が約 50~100 倍大きいフィラーとして 37 μm 以下の球形粒子からなるカーボンビーズ (呉羽化学) も用いた。

2.2 分散系試料の調製

分散系試料は、まず必要量のフィラーをベンゼン中に超音波を用いて十分分散させたのち、その中へピッチのベンゼン溶液を徐々に滴下、混合して調製した。混合後も密栓付きフラスコ中で 1 時間以上超音波分散を続けたのち、凍結乾燥を 10 時間行い、更に真空乾燥を 1 昼夜以上行うことによって、溶媒として用いたベンゼンを完全に除去した。

このようにして得られた試料は粉末であるので、一旦ホットプレート上に置いたテフロンビーカー中で軟化させ、減圧下で十分脱泡させたのち、テフロン製の型に流し込みディスク状に予備成形した。これを更に、ステンレス製のモールド中で 370~520 g の荷重を掛けながら約 100°C (軟化点の約 10°C 下) に 75 分間保ち、形を整えた。このように調製された試片の直径は 10 または 15 mm、高さ 3~7 mm である。

2.3 粘弾性測定と解析

粘弾性の測定には、図 1 に示すねじりクリープ測定装置^{1), 3)}を用いた。この装置の原理は、上部のトーションワイヤーを一定角度ねじることによって一定のトルクを発生させ、これを試片に加え単純ずり応力を発生させ、時間とともに試片がねじれていく角度を測定するものである。装置は大きく分けて、トルク発生部、トルク伝達部、及び試片ホルダーの三つの部分から成っている。トルク発生部ではプロトラクターを一定角度 θ 回転させてトーションワイヤー (径 0.5 mm、長さ 1500 mm) をねじることによって、一定のトルク $k\theta$ を発生させることができる。ここで、本装置のトーションワイヤーのねじり剛性率 k は $2.87 \times 10^{-3} \text{ Nm}$ であった。

発生したトルクはマイカレックス製のカップリング

Fig. 1. Apparatus for torsional creep measurement.

ロッドを通して試片に伝達される。ロッドは十分に高い剛性率と低い熱伝導率を持っており、摩擦を生じないようにエアーベアリングを用いて中心に保持されている。

円板状試片は上下面でステンレススチール製プレートに接着固定されている。上部プレートはカップリングロッドに固定されており、トルクを試片に加える。また、下部プレートはサンプルホルダーを通して本体に固定されている。一定トルク下での試片のねじりクリープは、カップリングロッドにつけた鏡を用いたレーザー光でこの法によって、ねじり角度 $\alpha(t)$ として測定される。なお、試片ホルダー全体は恒温水槽中に漬け、 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ の精度で一定温度に保たれている。また、試片に余分の荷重がかかったり、試片の熱膨張によって上下方向に力を生じないように、トルク発生部、トーションワイヤー、カップリングロッド、及び試片に接着したステンレススチールプレートは本体上部に置いた天秤によってバランスされている。

単純ねじりクリープコンプライアンス $J(t)$ はねじり角度 $\alpha(t)$ によって以下の式で表される。

$$J(t) = \pi R^4 \alpha(t) / 2 h k \theta \quad (1)$$

ここで、 R と h は試片の半径と厚さである。粘弾性体のねじり変形によって蓄えられた弾性エネルギーの目安としての定常状態クリープコンプライアンス J_e^0 および

ねじり変形によって散逸されたエネルギーの目安としての定常粘度 η は、測定されたコンプライアンス $J(t)$ から、以下の二つの式の外挿を行うことによって求められる。

$$1/\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} dJ(t)/dt \quad (2)$$

及び、

$$J_e^0 = \lim_{t \rightarrow \infty} [J(t) - t/\eta] \quad (3)$$

しかし、この外挿を精度よく行うためには、定常状態の流動が得られる十分に長時間の測定が必須であるが、実験的には定常状態が得られたとの保証を得ることは難しい。本研究では高分子材料の粘弾性測定においてしばしば用いられる Ninomiya の外挿法¹⁰⁾を用い、 J_e^0 および η を推定した。

$$\begin{aligned} 1/\eta &= \lim_{1/t \rightarrow 0} J(t)/t \\ &= \lim_{1/t \rightarrow 0} mJ(t)/t \end{aligned} \quad (4)$$

$$m = d \log J(t) / d \log t$$

及び、

$$J_e^0 = \lim_{1/t \rightarrow 0} d[J(t)/t] / d(1/t) \quad (5)$$

の二つの式から、 $J(t)/t$ 及び $mJ(t)/t$ を $1/t$ に対してプロットし、その二つの関係曲線の交点（すなわち、定常状態 $m=1$ に対応）の縦座標から $1/\eta$ を、またその交点での $J(t)/t$ vs. $1/t$ 曲線の接線の勾配から J_e^0 を求めた。

3. 実験結果

種々の温度で測定されたクリープコンプライアンス $J(t)$ と時間 t の関係を両対数プロットとして、ピッチ（ベンゼン可溶成分）及びカーボンブラック分散系（容積分率 0.096、重量分率 13.3 wt%）の結果を図 2(a) 及び (b) に示した。フィラーの容積分率を異にする各種の分散系についての $\log J(t)$ vs. $\log t$ 関係から、時間-温度の重ね合わせの法則に従い、基準温度 70.00°C での、マスターカーブを作成した。図 2 から分かるように、測定の短時間側では、ねじり角度 $\alpha(t)$ の変化が小さいため $J(t)$ のばらつきが大きく、また定常流動により近い、長時間側の方がフィラー量の影響が顕著に見られるため、3 種のフィラーについてのマスターカーブの長時間側を図 3 にまとめて示した。図中横軸の a_T は時間軸に沿ってのシフトファクターである。フィラーを少量加えることによって、 $J(t)$ は長時間側にシフトし、変形流動がより難しくなっていることが分かる。たとえば図 3(a) において、容積分率で 0.037 (5.62 wt%) 加えるだけで、 $J(t)$ は極端に長時間側にシフトしている。

このクリープコンプライアンス $J(t)$ から Ninomiya の外挿法によって定常状態粘度 η と定常状態コンプライアンス J_e^0 を求め、カーボンブラック分散系につい

Fig. 2. Creep compliance $J(t)$ measured at different temperatures.

(a) pitch, (b) pitch-carbon black disperse system (volume fraction $\phi=0.096$)

○ : 10 mm diameter-disk, ● : 15 mm diameter-disk

Fig. 3. Master curves at 70.00°C for different disperse systems.

(a) pitch-carbon black, (b) pitch-graphitized carbon black, (c) pitch-carbon beads

Fig. 4. Temperature dependences of steady state viscosity η .

Fig. 5. Temperature dependences of steady state compliance J_e^0 .

Fig. 6. Relative viscosity η/η_0 against volume fraction of filler.

での粘度 η の対数と絶対温度の逆数 $1/T$ との関係を図4に、また、カーボンブラックとカーボンビーズを用いた場合のコンプライアンス J_e^0 を絶対温度に対してプロットしたものを図5に示した。

粘度の温度依存性は、本研究で用いた温度範囲では、図4に示されているように、直線的で、アレニウス型で近似できる。その勾配から求められる粘性流動のための活性化エネルギーはいずれの分散系においても $2.8 \times 10^5 \pm 0.1$ J/mol と一定値であり、マトリックスピッチによって決まっていると言える。これに対して、粘度の値はフィラーの添加によって顕著に大きくなっている。図6には、マトリックスピッチの粘度 η_0 に対する分散系の粘度 η の比、すなわち相対粘度 η/η_0 の対数をフィラーの容積分率 ϕ に対してプロットした。

図中の斜線の領域は一般的な分散系の相対粘度がプロットされる領域¹¹⁾であり、また、△印は Sakai⁹⁾ によって報告されているピッチ-コークス分散系についての結果である。

定常コンプライアンス J_e^0 は、図5に示したように、温度の上昇によって急激に大きくなる。そして、フィラーの添加によってその値は急激に小さくなる。

4. 考 察

図6において、一般的な分散系についての相対粘度の対数 $\log(\eta/\eta_0)$ の容積分率 ϕ 依存性の範囲内（図中の斜線の領域）に、ピッチ-コークス及びピッチ-カーボンビーズ分散系の実験点が入っているのに対して、ピッチ-カーボンブラック分散系の実験点は非常に高い値を与えている。斜線領域は回転粘度計と毛細管粘度計によって、ポリスチレン、ゴムラテックス、ガラス、メチルメタクリレートなどをフィラーとした分散系についての結果を含んでおり、分散系一般について予測される関係と言えよう。剛体球の低濃度懸濁液に関しては Einstein の式、

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2.5\phi \quad (6)$$

が導かれている¹²⁾。そして、高濃度懸濁液に対しては、粒子間の相互作用を考慮した関係式、

$$\ln \eta/\eta_0 = 2.5\phi/(1 - k\phi) \quad (7)$$

が Mooney によって導かれている¹³⁾。ここで、 k はクラウド係数と呼ばれ、フィラー粒子が見掛け上 k 倍の体積として流動していることを示す定数である。本研究で用いたカーボンビーズの粒径は $37 \mu\text{m}$ 以下であり、Sakai⁹⁾ の用いたコークス粒子の粒径、 $44 \sim 53 \mu\text{m}$ と大差ない。そこで、カーボンビーズを含む分散系についてクラウド係数 k を求めると 3.2、コークス分散系については 1.6 であり、カーボンビーズの方がピッチ中ではより大きなクラウド係数を有する。

これに対して、より小さな粒子径を持つカーボン

Table 1. Distance between filler particles in pitch-carbon beads and pitch-carbon black disperse systems.

Volume fraction of filler	Carbon beads	Carbon black	
	Distance between particles (μm)	Distance between particles (μm)	Thickness of adsorbed layer (μm)
0.037	63.4	0.52	0.11
0.051	53.2	0.43	0.09
0.096	36.1	0.34	0.06
0.139	27.6	0.22	0.05
0.152	25.7	0.21	0.05

ラックを分散させた場合の相対粘度は一般的な範囲にはなく、非常に大きい値である。その容積分率 ϕ 依存性は一つの Mooney 式で近似することはできなかったが、強いクラウド係数を求めるとすれば、図中に示したように、5.5~19 の範囲の大きな値となる。このことは、ピッチ-カーボンブラック分散系では一般的な固液分散系とは異なり、マトリックスとフィラー粒子間、さらにはフィラー粒子同士の間にはかなり強い相互作用が働いていると考えなければならないことを示している。

そこで、同様に球形を持ったフィラー粒子であるカーボンビーズとカーボンブラックについて、容積分率の関数としてフィラー粒子の間隔を計算して、表 1 に示した。また、カーボンブラックについては、その相対粘度の実測値から、その表面にできていであろうマトリックスピッチの吸着層の厚さを見積もってみた。すなわち、例えば容積分率 ϕ が 0.096 の場合を考えると、その相対粘度はほぼ 0.5 となっている。これに対して、一般的な分散系の領域にあるフィラーとマトリックスとの間に強い相互作用が無いと仮定できる場合のピッチ-コークス分散系で 0.5 の相対粘度を与える容積分率は約 0.26 である。 $\phi=0.096$ において、カーボンブラック粒子の単位体積当たりの個数は 6.8×10^{18} 個であり、これだけの個数で $\phi=0.26$ を得るためには粒子径が $0.42 \mu\text{m}$ であることが必要である。しかし、カーボンブラックの実際の粒径が $0.3 \mu\text{m}$ であるから、吸着層の厚さは約 $0.06 \mu\text{m}$ と推定される。同様の計算を各容積分率について行い、表 1 中に示した。この計算結果は、容積分率が小さく、フィラー粒子間隔が大きいほど、吸着層は厚くなっていると予想されることを示している。このことは、図 6 において、カーボンブラックの容積分率が小さいほどその添加による相対粘度の増大は顕著であること、言い換えれば、容積分率が小さいほど Mooney 式のクラウド係数が大きくなければならないことと定性的に一致している。

カーボンブラックの表面には、その生成過程で生じた各種のラジカルが存在しており¹⁴⁾、また、各種の吸着層

も生成している。それらがマトリックスとして用いたピッチとの相互作用を助長しているとも考えられる。

カーボンブラックを 3000°C 付近の高温に加熱処理することによって、これらの表面層を取り除き、また炭素六角網面を成長させることによりカーボンブラック粒子表面は網平面で取り囲まれた多面体となることが知られている。そこで、高温に加熱処理したサーマルブラックを用いた分散系の粘弾性を測定した。しかし、図 5 及び 6 中に示したように、定常状態コンプライアンス、粘度ともに未処理サーマルブラックを用いた場合と差はなく、その添加によって、粘度は著しく増加し、コンプライアンスは減少した。このことはピッチ-カーボンブラック分散系においては、上で議論したマトリックスフィラー間の相互作用に加えて、フィラー粒子同士の相互作用も考慮しなければならないことを示唆している。

5. 結 言

本研究において、カーボンブラックがマトリックスピッチと強い相互作用をもち、カーボンペーストとして特異な挙動を示すことを粘性、弾性の両面から明らかにした。

今後は更に、それらの温度依存性変化の測定などを通して、これら分散系粘弾性挙動の理解を深めていく必要がある。

謝 辞 本研究の研究費の一部は文部省科学研究費一般研究 A (No.59430041) による。

文 献

- 1) M. Sakai and M. Inagaki, *Carbon*, **19**, 37 (1981).
- 2) M. Sakai, M. Yoshida and M. Inagaki, *Carbon*, **19**, 83 (1981).
- 3) M. Sakai, T. Kida and M. Inagaki, *J. Mater. Sci.*, **19**, 2651 (1984).
- 4) M. Sakai, T. Sogabe, H. Kitagawa and M. Inagaki, *Carbon*, **21**, 601 (1983).
- 5) M. Sakai, K. Sasaki and M. Inagaki, *Carbon*, **21**, 593 (1983).
- 6) G. Bhatia, *Carbon*, **11**, 437 (1973); **14**, 315 (1976); **14**, 319 (1976).
- 7) G. Bhatia, R. K. Aggarwal, C. S. Chari and G. C. Jain, *Carbon*, **15**, 219 (1977).
- 8) M. Sakai, *Carbon*, **17**, 131 (1979).
- 9) M. Sakai, *Carbon*, **17**, 145 (1979).
- 10) K. Ninomiya, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1152 (1963).
- 11) D. G. Thomas, *J. Colloid Sci.*, **20**, 267 (1965).
- 12) A. Einstein, *Ann. Phys.*, **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911).
- 13) M. Mooney, *J. Colloid Sci.*, **6**, 162 (1951).
- 14) J.-B. Donnet and A. Voet, "Carbon Black", Marcel Dekker, New York (1976).