2-ブタノン中におけるカーボンブラック粒子の 分散安定性におよぼす界面活性剤の効果

(1983 年 6 月 21 日 受 理)

神 鳥 和 彦*・風 間 晃 夫・今野紀二郎・北 原 文 雄

疎水性粒子の代表であるカーボンブラックの極性有機溶媒中における分散安定性と、その分散性に対する界面活性剤の影響について調べた。すなわち、アニオン (AOT)・非イオン (NP-10) 界面活性剤を用いて、2-ブタノン中での表面極性の異なる 2 種類のカーボンブラック (SR, SB-4) の分散安定性に関して基礎的実験を行ない、既報で報告した非極性有機溶媒系における結果との比較検討を行なった。

界面活性剤無添加の場合、粒子の表面極性の違いによって分散安定性はまったく異なった。表面極性の強い SB-4 は非常に分散安定性は良好であったが、SR はまったく分散しなかった。これは表面極性の違いが起因して起こる粒子表面近傍の溶媒和層の形成の違いによるものと推察した。界面活性剤を添加した場合、NP-10 は吸着しないために活性剤無添加の場合と比較して変化は見られず、分散安定性におよぼす効果は小さいことがわかった。一方、AOT を用いた場合、いずれの粒子に対しても凝集促進作用が見られた。これは AOT がバルク中において解離することによって生成する対イオンの一部の吸着による粒子表面での脱溶媒和、ならびに ζ 電位の低下によるものと推察した。

1 緒 言

水系におけるコロイド粒子の分散安定性については、DLVO 理論¹⁾が提出されて以来、その理論に基づく多数の報告がなされている。またこの理論は、非極性有機溶媒系にも適用され、いくつかの研究がなされてきた^{2)~8)}。しかしながら、極性有機溶媒中におけるコロイド粒子の分散安定性についての報告は少なく⁹⁾¹⁰⁾、その基本的解明が望まれている。

著者らは既報において、親水性粒子である磁性・非磁性酸化鉄粒子の、2-ブタノン中での分散安定性について報告した¹¹⁾¹²⁾。そ

の結果、非磁性粒子は分散剤の存在により分散安定化するが、磁性粒子の分散安定性は粒子間の磁気的吸引力、すなわち粒子の体積と飽和磁化に支配されることを明らかにした。しかしながら、この分散系は粒子が酸化鉄であり、分散剤として共重合体を用いたものであった。

一方、疎水性粒子であるカーボンブラックは、印刷インキ、塗料、ゴムの補強ならびにプラスチックの着色剤として使用され、近年その実用用途は非常に拡大している。これらはすべて、溶剤・樹脂などに分散して使用されるために、その分散安定性は非常に重要であり¹³⁾、カーボンブラックが極性有機溶媒中でどのような分散性を示すかは、水中、非極性溶媒中と対比し興味ある問題と考えられる。

本報では、疎水性粒子の代表としてのカーボンブラックの極性有機溶媒中における分散安定性と、それに対する界面活性剤の影響について調べようとした。すなわち、アニオン・非イオン界面活性剤を用いて、2-ブタノン中での表面極性の異なる 2 種類のカーボンブラックの分散安定性に関して基礎的実験を行ない、既報⁹⁾において著者らが報告した、非極性有機溶媒系の結果との比較検討を行なった。

2 実 験

2.1 試 料

分散質として 2 種類のカーボンブラック粒子 Sterling R

- 11) K. Kandori, A. Kitahara, K. Kon-no, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 1581(1983).
- 12) 神鳥和彦, 今野紀二郎, 北原文雄, 日化, 1983, 963.
- 13) カーボンブラック協会編, “カーボンブラック便覧”, 図書出版社 (1971) p. 274.

東京理科大学工学部工業化学科教室, 162 東京都新宿区神楽坂

- 1) E. J. W. Verwey, J. Th. G. Overbeek, “Theory of Stability of Lyophobic Colloid”, Elsevir, Amsterdam (1945).
- 2) J. L. Van der Minne, P. H. J. Hermanie, *J. Colloid Interface Sci.*, 7, 600(1952).
- 3) J. L. Van der Minne, P. H. J. Hermanie, *ibid.*, 8, 38 (1953).
- 4) D. N. L. McGown, G. D. Parfitt, E. Willis, *J. Colloid Sci.*, 20, 650(1965).
- 5) P. C. Hiemenz, R. D. Vold, *ibid.*, 20, 635(1965).
- 6) H. Koelman, J. Th. G. Overbeek, *Discuss. Faraday Soc.*, 18, 52(1954).
- 7) A. Kitahara, S. Karasawa, H. Yamada, *J. Colloid Interface Sci.*, 25, 490(1967).
- 8) A. Kitahara, T. Tamura, K. Kon-no, *Separation Sci. Technology*, 15, 249(1981).
- 9) 蓮 精, 岡本淑子, 色材, 35, 290(1962).
- 10) N. D. Rooy, P. L. Bruyn, J. Th. G. Overbeek, *J. Colloid Interface Sci.*, 75, 542(1980).

Table 1 Carbon blacks used and their properties

	Particle size (m μ)	Specific surface area (m ² /g)	pH ^{a)}	Strong acids (me/g)	Weak acids (me/g)
Sterling R (SR)	75	25	5.5	0.03	0.06
Special Black 4 (SB-4)	26	180	2.0	0.29	1.10

a) The value measured after washing process.

(Cabot Co. 製; 以後これを SR と略記する) ならびに, Special Black 4 (Degussa Co. 製; 以後これを SB-4 と略記する) を用いた。その諸特性値を表 1 に示した。なお表 1 には 2.2 項において後で述べる表面極性基の測定結果も同時に示した。その測定結果は pH 値とよく対応している。したがって SR は表面極性の弱い粒子, SB-4 は表面極性の強い粒子である。これらの粒子は, まず 6 mol/l 塩酸水溶液で十分にかきまぜ洗浄し, さらに Soxhlet 抽出器により, 蒸留水, メタノール, アセトン, 2-ブタノンの順で, それぞれ 6 時間ずつ十分洗浄後, 80°C において 16 時間脱気乾燥し, デシケーター中に保存し, 実験に用いた。

分散媒として極性有機溶媒である 2-ブタノンを用いた。これは市販特級品を飽和炭酸カリウム水溶液によって含有する酸性成分を除去したうえで, 一昼夜無水炭酸カリウム上において脱水を行なったのち, 蒸留し精製を行なった。こうして精製した溶媒はさらに Molecular Sieve 4A により脱水し, 含有水分が 10 ppm 以下になるようにした。

界面活性剤は, アニオン界面活性剤である, 1,2-ビス(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)エタンスルホン酸ナトリウム (商品名 Aerosol OT; 以下 AOT と略記する) と非イオン界面活性剤である, ポリ(オキシエチレン)ノニルフェニルエーテル, 平均オキシエチレン基数 $\bar{n}=10$ (以下 NP-10 と略記する) の 2 種類を既報¹⁴⁾¹⁵⁾の方法にしたがって精製し用いた。

2.2 測定方法

2.2.1 分散安定性の評価法: サスペンションの分散安定性は, 以下の方法による沈降実験によって評価した。2.42 $\times 10^{-2}$ g (0.1 wt%) のカーボンブラック粒子と所定濃度の活性剤溶液 30 ml を混合し, 超音波照射 (超音波発生装置 TA-4015, 海上電気製 20 kHz) を 5 分間行なって十分に分散操作をしたのち¹⁶⁾, 30 $\pm$ 0.1°C の恒温水槽中において 16 時間ふりまぜを行なう。その後ふたたび超音波照射し, 30 cm シリンダー ($\phi=1$ cm) に入れ, 30 $\pm$ 0.1°C の空気恒温槽中で沈降界面の変化を観察した。

2.2.2 ζ 電位ならびに活性剤吸着量測定: 沈降実験で調製した分散系を, その上澄み溶液で希釈して約 0.01 wt% とし, 電気泳動法 (PEN KEM 社製, Laser Zee Model 500) によって粒子の移動度を求め, Hückel の式によって ζ 電位を算出した。このさい, 400 V の定電圧を印加するため外部定電圧装置として, DS-30 型定電圧装置 (BIO SCIENCE Co.) を用いた。

活性剤の吸着測定は UV 法によって行なった。すなわち, 4 wt% の粒子を三角フラスコに秤り取り, これに種々所定濃度の活性剤溶液を 30 ml 加え, 30 $\pm$ 0.1°C の恒温水槽中で 16 時

Fig.1 Change of sediment height (○, ●) and ζ -potential (△, ▲) of carbon blacks with NP-10 concentration

間ふりまぜた。その後遠心分離を行ない, その上澄み溶液を UV 分光光度計 (島津 UV-200) により測定し, 吸着前後の濃度差から吸着量を算出した。

2.2.3 電気伝導度ならびに表面酸性基の測定: 活性剤溶液の電気伝導度は電気伝導度計 (電気化学製, AO-6 型) を用いて測定した。測定は 25°C で行なった。

表面酸性基の測定は Rivin, 鈴木¹⁷⁾¹⁸⁾らの方法により, 強酸性基, 弱酸性基についてそれぞれ滴定により求めた。

3 結果および考察

沈降および ζ 電位の活性剤濃度に対する変化を NP-10, AOT についてそれぞれ図 1, 2 に示した。なお沈降界面の高さとして, その分散安定性の違いのため SR は 6 時間後, SB-4 は 6 日後の値をとった。

3.1 界面活性剤無添加における分散安定性

図 1 から活性剤無添加では, SR と SB-4 の分散安定性は非常に異なることがわかる。すなわち, 表面極性の強い SB-4 の分散安定性は SR に比較して非常にすぐれている。一方 ζ 電位は, SB-4 の方が SR よりもいくぶん大きいのみで, 表 1 における表面酸性基の測定値ならびに pH 値に見られるような大きな差はみられない。したがって, 粒子間の静電的反発力の違いはそれほど大きくないものと考えられる。また粒径の違いも表 1 よりそれほど大きくない。

それゆえ, 両種のカーボンブラックの分散安定性には粒子の静

14) A. Kitahara, K. Kon-no, *J. Phys. Chem.*, 70, 3394 (1966).

15) 長瀬邦彦, 坂口嘉平, 工化, 64, 635(1961).

16) この操作の直後には, 沈殿物はまったく見られなかった。

17) R. D. Rubber, *Chem. Technol.*, 36, 729(1963).

18) 鈴木祝寿, 宮崎国弘, 日化, 88, 299(1967).

Fig. 2 Change of sediment height (○, ●) and ζ -potential (△, ▲) of carbon blacks with AOT concentration

電的反発力や粒径ではなく、粒子の表面極性が強く影響を与えるものと思われる⁹⁾¹⁹⁾。すなわち、今回の結果から SB-4 ではその強い表面極性によって、溶媒とより強いイオン・双極子相互作用が生じ、SR よりも厚く強い溶媒層が粒子表面に形成されるものと考えられ、この違いが両者の粒子の分散安定性に影響をおよぼすものと考えられる²⁰⁾。

3.2 界面活性剤添加効果

図1から、NP-10 を用いた場合いずれの濃度においても SB-4 の分散安定性は非常によい反面、SR はまったく分散安定化しないことがわかる。これは 3.1 項で述べた、活性剤無添加における両者の粒子の分散安定性の結果とまったく変わらず、活性剤添加による分散性の変化は見られない。また NP-10 の濃度増加に対する ζ 電位の減少は、いずれの粒子においても非常にゆるやかである。一方、AOT を用いた場合、図2に示すように AOT 無添加で安定性のよい SB-4 粒子においても、AOT の低濃度で急速にフロックを形成して凝集沈降する。したがって、AOT は粒子の凝集促進作用をしている。これは非極性溶媒系で見られない特徴的挙動である。また AOT 濃度増加に対する ζ 電位の減少は NP-10 より大きい。

そこで、この分散性ならびに ζ 電位の挙動の原因を調べるために、各活性剤の吸着量を求めた。その結果、いずれの粒子についても AOT および NP-10 の吸着量はいずれも測定誤差範囲内であり、吸着量として算出できなかった。このことは、極性有機溶媒中で界面活性剤（レシチン²¹⁾や AOT²²⁾）がミセルを形成しないことと対応している。また、AOT は活性剤分子として吸着するのではなく、バルク中において AOT が解離することにより生成する対イオン (Na^+) の一部が粒子表面に吸着する²³⁾ため

19) 石橋正安, 丸山英治, 色材, 54, 690(1981).

20) B. Jirgensons, M. E. Straumanis 共著, 玉虫文一訳, “コロイド化学”, 培風館 (1967) p.16.

21) P. H. Elworthy, P. S. McIntosh, *Kolloid-Z.*, 195, 27 (1964).

22) A. Kitahara, T. Kobayashi, T. Tachibana, *J. Phys. Chem.*, 66, 363(1962).

23) これは UV の測定誤差範囲内であるため、AOT の吸着は認められなかった。

Fig. 3 Relation of the molar conductivity (Λ) with AOT concentration at 25°C

に、 ζ 電位の減少が大きいものと推察できる。したがってそのさい、対イオン (Na^+) の吸着によって表面酸性基と溶媒とのイオン・双極子相互作用は弱まり脱溶媒和が生起するものと考えられる。なお AOT の解離については、電気伝導度の測定により後で述べる。

以上の結果から、NP-10, AOT とともに界面活性剤分子はバルク中に存在し、界面活性剤吸着層による粒子の分散安定化はほとんどないものと考えられる。既報⁹⁾において著者らは、シクロヘキサン中での AOT, NP-10 の種々のカーボンブラックへの吸着量を測定し報告した。その結果、いずれも Langmuir 型の吸着等温線を示し、粒子の分散安定化への寄与が見られた。この極性有機溶媒系と非極性有機溶媒系との吸着挙動の違いは、界面活性剤と溶媒との溶媒和の強さの差によるものと考えられる⁹⁾。

つぎに AOT において、非極性有機溶媒系では見られなかった凝集促進作用を明らかにするために電気伝導度測定を行なった。その結果を図3に示した。この図から、AOT 濃度が希薄になるにつれモル導電率が急激に上昇していることから、AOT は 2-ブタノン中で弱電解質として存在していることがわかる²⁴⁾。そこでさらに、(1)式で表わされる Walden の法則から、2-ブタノン中での無限希釈のモル導電率 ($\Lambda_{0,\text{Bu}}$) を求め、さらに(2)式および(3)式によりイオン濃度 (n)、電気二重層の厚さ ($1/\kappa$) を算出した²⁵⁾。

$$\Lambda_{0,\text{Bu}} \cdot \eta_{0,\text{Bu}} = \Lambda_{0,\text{H}_2\text{O}} \cdot \eta_{0,\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

$$S_c = en\Lambda_{0,\text{Bu}}/F \quad (2)$$

$$1/\kappa = 1/\sqrt{8\pi n z^2 e^2 / \epsilon k T} \quad (3)$$

なおここで、 $\eta_{0,\text{Bu}}$, $\eta_{0,\text{H}_2\text{O}}$ はそれぞれ 2-ブタノンおよび水の粘度であり、 $\Lambda_{0,\text{H}_2\text{O}}$ は水中における AOT の無限希釈のモル導電率 (108.3 mho·cm²·mol⁻¹) である。また e , F , z , ϵ , S_c , k , T はそれぞれ電気素量, Faraday 定数, イオン価, 誘電率, 比電導度, Boltzmann 定数, 絶対温度である。

24) 田島 栄, “電気化学通論”, 共立出版 (1974) p.37.

25) A. Kitahara, T. Komatsuzawa, K. Kon-no, *Proc. Intern. Congr. Surface Active Substances*, Vol. II, p.135(1968).

Table 2 The calculated data of ionic concentration and debye length for AOT in various solvents

	Concentration (mmol·dm ⁻³)	Specific conductivity S _c (mho/cm)	Ionic concentration n(1/cm ³)	Debye length 1/κ(m)	Degree of dissociation (-)
2-Butanone	40.0	46.9×10 ⁻⁶	9.53×10 ¹⁶	10.7×10 ⁻⁹	3.95×10 ⁻³
	20.0	39.9×10 ⁻⁶	8.11×10 ¹⁶	11.6×10 ⁻⁹	6.76×10 ⁻³
	10.0	34.4×10 ⁻⁶	6.99×10 ¹⁶	12.5×10 ⁻⁹	1.16×10 ⁻²
	1.43	17.4×10 ⁻⁶	3.54×10 ¹⁶	17.6×10 ⁻⁹	4.11×10 ⁻²
Cyclohexane	39.0	60.5×10 ⁻¹²	3.03×10 ¹¹	2.1×10 ⁻⁶	1.29×10 ⁻⁸
	1.17	0.3×10 ⁻¹³	0.15×10 ⁹	9.5×10 ⁻⁵	2.13×10 ⁻¹⁰
Water	20.0	10.9×10 ⁻⁴	6.07×10 ¹⁸	30.2×10 ⁻¹⁰	5.06×10 ⁻¹

以上得られた結果をシクロヘキサン、水中のデータとともに表2に示した。この表から、2-ブタノン中での AOT に関するイオン濃度 (n)、電気二重層の厚さ ($1/\kappa$) は、水中およびシクロヘキサン中と比較すると、いずれも水中の値に近いことがわかる。したがって、AOT が 2-ブタノン中で解離することにより対イオンが生成し、この対イオンの一部が吸着することにより電位を急激に減少させ、同時に粒子表面の脱溶媒和を生起させるものと考えられる。したがって、2-ブタノン中における脱溶媒和したカーボンブラック粒子間の静電的反発力は小さくなるものと推測される。

4 結 論

表面極性の異なる二つのカーボンブラック粒子 SB-4, SR の

分散性は、界面活性剤無添加の場合まったく異なることがわかった。これは、表面極性の強い SB-4 は 2-ブタノンとのイオン・双極子相互作用がより強く、粒子表面に溶媒和層を形成するが、表面極性の弱い SR は溶媒和しにくいと推察した。

界面活性剤添加効果としてつぎのことがわかった。非イオン性である NP-10 では吸着しないために、2種類のカーボンブラックの分散安定性におよぼす効果は小さく、活性剤無添加の場合と比較して変化は見られなかった。一方、アニオン界面活性剤である AOT では極性の強い SB-4 に対して凝集促進作用が見られた。これは、バルク中での解離によって生成する対イオン (Na^+) の一部が吸着することによって粒子表面の脱溶媒和を促し、同時に電位を低下させるためと推察した。

Effect of Surfactants on Dispersibility of Carbon Black Dispersed in 2-Butanone

Kazuhiko KANDORI*, Akio KAZAMA, Kijiro KON-NO
and Ayao KITAHARA

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Science University of Tokyo; Kagurazaka, Shinjuku-ku,
Tokyo 162 Japan

The dispersibility of hydrophobic carbon black particles in polar organic media and the effect of surfactants on the dispersibility were studied. The dispersibility was investigated for two kinds of carbon black particles (SR, SB-4) possessing different surface polarity in the absence or the presence of an anionic surfactant (AOT) and nonionic surfactant (NP-10) in 2-butanone. The dispersibility was quite different for the two different carbon black particles in the absence of the surfactants; Good dispersibility for the system of SB-4 with a strong surface polarity and bad for SR with a weak surface polarity. This behavior is considered to be due to the difference in the nature of the solvation layer on the particle surface which is caused by the difference in surface polarity. The dispersibility of carbon black was quite different under the existence of the two kinds of surfactants. Although the ζ -potential decreased slightly by the addition of NP-10, it was not adsorbed on carbon black particles and no change in dispersibility was observed. On the other hand, the flocculation of carbon black was accelerated by addition of a small amount of AOT for both kinds of the particles, and even more so for SB-4 which showed a good dispersibility in the absence of AOT. This characteristic flocculation of carbon black in polar organic media in the presence of AOT was considered to be due to the following reasons. The desolvation proceeds on the particle surface due to the adsorption of a part of counter ions (Na^+) formed by dissociation of AOT in the bulk solution, and which, in turn, causes a sudden decrease in ζ -potential.