Studies on Pigment Dispersion in Water. IV

The Heat Oxidization of Carbon Black and the Dispersibility in Surfactant Solution

Seisirô Irô*, Yoshihiro MATUI*
and Tosihide KUWAHARA*

*Department of Applied Chemistry,
Faculty of Science and Engineering,
Kinki University**

Abstract

The purpose of this paper is to investigate about the changes of the characteristic properties of heat oxidized carbon black, and also about the dispersibility of these carbon blacks in surfactant solutions.

The heat oxidization of carbon black (furnace type) was carried out at 200°C, 300°C and 400°C.

Measurements are made about the characteristic properties such as surface area, functional groups (with neutralization method), amount of the total oxygen (with ultimate analysis) and pH, and the following results were obtained: With increase of treating time and temperature, the amount of the total acidic groups (carboxyls and phenolic hydroxyls), a strongly acidic group (carboxyls) and the total oxygen showed increase, and the pH value showed decrease. However, the amount of weak acidic group (phenolic hydroxyl) decreases until treatment with 5 hr at 300°C, and increases in reverse over this treating condition. Specific surface area of carbon black treated with more than 15 hr at 300°C became remarkably large.

Dispersibility of carbon blacks in surfactant solution were measured by a colorimeter. In anionic and non-ionic surfactant solution, carbon black treated at 300°C for 5 hr showed best dispersibility. In cationic surfactant solution, non-treated carbon black showed best dispersibility.

The adsorption of anionic and non-ionic surfactant on carbon blacks followed Langmuir's isotherm and that of cationic surfactant followed double layer adsorption. The amount of adsorption of anionic and non-ionic surfactant showed decrease with increase of treating condition, but that of cationic surfactant gave reverse results except carbon black treated at 400°C for 10 hr.

* Kowakae, Higasi-Ôsaka, 577, Japan

顔料-水分散系の研究 (第4報)

熱酸化処理カーボンブラックの界面活性剤溶液中への分散性

伊藤征司郎*・松井良博*・桑原利秀*

要 旨

ファーンেস型カーボンブラックの熱酸化処理を 200°C, 300°C および 400°C の各温度で処理時間を変えて行ない、これらのカーボンブラックの表面特性の変化と界面活性剤水溶液中への分散性について検討した。その結果、表面の全酸性基量、強酸性基のカルボキシル基量および全酸素量は処理温度および処理時間の増加とともに増大し、pH は酸性側に移行したが、弱酸性基のフェノール性水酸基量は 300°C で 5 時間処理までは減少し、それ以上の温度および時間で処理した試料は逆に増加した。また、比表面積も 300°C, 5 時間処理まではたいした変化はないが、それ以上の条件で処理すると著しく増大し、400°C で 10 時間処理した試料では未処理の試料の 5 倍以上となった。

界面活性剤溶液中への分散性も二層吸着の起こる陽イオン系界面活性剤は別にして、300°C で 5 時間処理までは向上するがそれ以上の条件で処理するとかえって分散が悪くなり、あまり過酷な条件での処理は好ましくない。

これらのカーボンブラックへの界面活性剤の吸着は二層吸着の起こる陽イオン系界面活性剤は別にして、陰イオン系および非イオン系界面活性剤ともに吸着等温線は Langmuir 型となり、吸着量は酸化処理によって減少し、吸着分子 1 個当たりの占有面積はかなり大きな値となった。陽イオン系界面活性剤の場合は細孔などが生じていると思われる 400°C で 10 時間処理した試料は別にして、酸化処理により吸着量は増加した。

1. 緒 言

カーボンブラックは黒鉛類似の層からなる微晶質炭素で、結晶内部の炭素原子は共有結合によって結ばれ、結晶周縁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、きわめて反応性に富む自由原子価を有し、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、近傍の任意の適当な元素と結合して表面化合物を形成する。これらの表面化合物は極性と深い関係があり、酸化処理などの表面処理によってこれらの化合物の官能基を種々変化させることにより極性が変化することはよく知られている¹⁾。

カーボンブラックは一般に極性が非常に小さく、水に

ぬれにくい微粉末で、安定な分散系が得られにくい顔料²⁾の一つであるが、前報²⁾で種々の酸化剤を用いて湿式酸化処理を行なうことにより安定な分散状態が得られることを認め、さらに、表面官能基のうちカルボキシル基が分散性に大きく関与していると推定した。

今回は、カーボンブラックの分散性の向上を目的とした研究の一環として、熱酸化処理を行ない、表面官能基などの表面特性の処理による変化と界面活性剤水溶液中への分散性について検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

2.1.1 カーボンブラックおよび熱酸化処理

カーボンブラック (ファーンেস型)^{注)} はアセトンで洗浄した後、真空乾燥を行ない、乳パチでよく粉碎して使用した。

注) 三菱 #40

昭和 48.10.15 受理

(前報) 色材, 45, 637 (1972)

* 近畿大学理工学部応用化学科

東大阪市小若江 321

Fig. 1. Combustion curve of carbon black by TGA

熱酸化処理は図-1のTGAの結果からわかるように500°Cぐらいから減量が著しく増加するため、200°C、300°Cおよび400°Cの各温度で処理時間を変えて、電気マッフル炉を使用して空気ふん囲気中で、試料20gを平底の磁製皿(直径12cm、深さ3cm)に均一に入れて行なった。

2.1.2 界面活性剤

使用した界面活性剤は陰イオン系のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、陽イオン系の塩化ベンジルジメチルドデシルアンモニウムおよび非イオン系のポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル(エチレンオキシドの付加モル数14)の3種で、以下、それぞれDBS、BDDA、DP-14と略記する。これらの界面活性剤の精製は特に行なわなかったが十分信頼のおける製品である。

2.2 カーボンブラックの特性値

カーボンブラックの特性値として比表面積、pH、表面官能基(全酸性基、強酸性基、弱酸性基)量および全酸素量を測定した。比表面積およびpHは前報^{2,3)}とまったく同様の方法で行なった。全酸性基量、強酸性基量および弱酸性基量は中和法で、全酸素量は酸素-ハロゲン分析装置でつぎのように測定した。

2.2.1 中和法による表面官能基の測定

カーボンブラックの表面官能基としてカルボキシル基、フェノール性水酸基、キノン基などの存在が認められており、このうち酸性基はカルボキシル基とフェノール性水酸基の二種である。さらに、これらの酸性基は解離の平衡定数から考えて強酸性基(カルボキシル基)と弱酸性基(フェノール性水酸基)に分けられる。したがって、水酸化バリウムのような強塩基を用いて中和滴定

を行なうことにより強酸性基と弱酸性基の含量である全酸性基量が求まる。一方、強酸性基(カルボキシル基)量は炭酸水素ナトリウムなどで中和滴定を行なうことにより求めることができる。本実験でもこれらの方法により、全酸性基量と強酸性基量を求め、その差から弱酸性基量を求めた。すなわち、全酸性基の定量はカーボンブラック2gを精ヒョウし、0.05Nの水酸化バリウム溶液100mlを加え、窒素ガスで置換し、密栓した後、湯浴上で4時間煮沸し、その上澄液20mlを0.05Nの塩酸で滴定した。空試験を同時に並行して行ない両者の差から全酸性基量を求めた⁴⁾。つぎに、強酸性基の定量はカーボンブラック2gを精ヒョウし、0.1Nの炭酸水素ナトリウム溶液100mlを加え、4時間振とうした後、その上澄液25mlに0.05Nの塩酸100mlと水30mlを加え、20分煮沸した後、過剰の塩酸を0.05Nの水酸化ナトリウムで滴定した。同時に空試験を並行して行ない両者の差からカルボキシル基量を求めた⁵⁾。

2.2.2 全酸素量

カーボンブラックの全酸素量は酸素-ハロゲン分析装置MOX-10型(柳本製作所製)を使用して、燃焼温度940°C、反応温度160°C、キャリアガスはアルゴンを使用し流速165ml/minの条件で測定した。

2.3 分散度

カーボンブラックの界面活性剤溶液中への分散度の測定は試料0.15gをあらかじめ補正した比色管(内径1cm)に取り、界面活性剤溶液を加えて全量30mlとし、一定時間振とうし、24時間放置後、その懸濁液を一定の高さ(液面から8.5cm)から10ml取り出し、その分散度をニグロシン溶液を標準にして、Voldらの方法⁶⁾に準じて比色計で測定した。なお、分散度はニグロシン溶液の濃度(%)で示した。

2.4 吸着量

前報³⁾と同様、吸着前後の界面活性剤の濃度を吸収スペクトルから定量し、その濃度差から吸着量を求めた。定量にはDBSの場合261nm、BDDAの場合263nm、DP-14の場合225nmの吸収を利用した。使用した装置は分光光度計QV-50型(島津製作所製)である。

3. 結果および考察

3.1 表面特性

種々の条件で熱酸化処理した試料の表面特性値の変化を表-1に示す。この表からわかるように、比表面積は200°Cで5時間処理した試料を除いていずれも増加する傾向を示し、特に、300°Cで15時間処理した試料では未処理の試料の2倍近くになり、400°Cで10時間処理し

Table 1. Characteristic properties of carbon blacks

Sample		Sp. surface area (m ² /g)	Neutralization method			Oxygen (%)	pH
Treating temp. (°C)	Treating time (hr)		Total acid (meq/m ²)	Strong acid (meq/m ²)	Weak acid (meq/m ²)		
Non-treated		91.4	3.4×10^{-4}	0.4×10^{-4}	3.0×10^{-4}	0.20	7.4
200	5	86.8	4.1×10^{-4}	1.2×10^{-4}	2.9×10^{-4}	1.55	6.0
300	5	99.8	5.6×10^{-4}	4.5×10^{-4}	1.1×10^{-4}	2.16	4.7
300	15	170.2	7.4×10^{-4}	4.7×10^{-4}	2.7×10^{-4}	2.97	3.8
400	10	498.4	8.3×10^{-4}	5.1×10^{-4}	3.2×10^{-4}	6.70	2.9

た試料にいたっては5倍以上となった。これは処理によってカーボンブラックの粒子表面に凹凸や細孔が生じたためと思われる。

全酸性基量(カルボキシル基とフェノール性水酸基の含量)、強酸性基(カルボキシル基)量および全酸素量はいずれも処理温度および処理時間の増加とともに増大したが、全酸性基量が処理温度に対してほぼ直線的な傾向で増加するのに対し、強酸性基量は200°C、5時間処理から300°C、5時間処理にかけて急激に増加し、それ以上の条件での処理ではわずかに増加する程度であった。これは一定の処理条件を越えるとカルボキシル基が一部分解するためと思われる。すなわち、加熱によりカルボキシル基はCO₂として発生し、しかもCOとして発生するフェノール性水酸基より低温で発生する⁷⁾ためこのような傾向が現われたものと思われる。全酸性基量と強酸性基量との差から求めた弱酸性基(フェノール性水酸基)量は300°C、5時間処理までは減少し、それ以上の条件での処理では逆に増加する傾向を示した。カーボンブラックの表面化合物(官能基)は非常に複雑で軽卒には判断できないが、フェノール性水酸基の一部は酸化処理によってカルボキシル基に変化すると考えられるため、低温処理では処理によるフェノール性水酸基の生成量よりカルボキシル基への変化量の方が多く、高温処理では前述のようにカルボキシル基の分解が起こるため見掛け上フェノール性水酸基の生成量よりカルボキシル基への変化量が少なくなり、弱酸性基量にこのような傾向が現われたものと思われる。また、400°Cで10時間処理した試料の全酸素量が著しく多いのは比表面積の増大を考えると理解できる。

pHは全酸性基量に比例して酸性側に移行した。

3.2 分散性

3.1で述べたような表面特性をもつ種々のカーボンブラックの各種界面活性剤水溶液中への分散性について検討した。

3.2.1 陰イオン系界面活性剤

陰イオン系界面活性剤 DBS 溶液中における酸化処理

Fig. 2. Relationship between degree of dispersion of carbon black and conc. of sodium dodecyl benzene sulfonate (DBS)

カーボンブラックの分散度と DBS 濃度との関係を図-2に示す。この図からわかるように、いずれの試料の分散度も DBS の濃度の増加とともに増大し、最も分散の良かったのは 300°C で 5 時間処理した試料で、ついで、200°C で 5 時間処理した試料>未処理の試料>300°C で 15 時間処理した試料>400°C で 10 時間処理した試料の順であった。このように、ある一定の処理条件(300°C、5 時間)までは分散性は向上するが、それ以上の条件での処理はかえって分散性を低下させる。このことは 3.1 で述べた比表面積が激増し、カルボキシル基の一部が分解すると思われる処理条件と一致することから、あまり過酷な条件での処理はかえって分散性を低下させることを示していると思われる。すなわち、熱酸化処理によってカーボンブラックの分散性を向上させるには粒子の形状が変化しない程度の処理条件を選ぶ必要があると思われる。

Fig. 3. Adsorption isotherms of sodium dodecyl benzene sulfonate (DBS) on carbon black at 25°C

なお、図において、分散度が 0.02 以上の所では比色管中での沈降容積の測定が困難な程度の分散状態であり、当然のことながら後で述べる他の界面活性剤の場合も同様である。

一般に分散に関する研究においては吸着現象が基礎的要因となるので、カーボンブラック-DBS 系の吸着等温線を求めると、図-3 のように、未処理の試料に対する吸着量が最も多く、ついで 300°C で 5 時間処理した試料で、400°C で 10 時間処理した試料に対する吸着量は著しく少なかった。400°C で 10 時間処理した試料の場合は 3.1 で述べたように細孔などが生じていると思われ、界面活性剤分子が細孔に入り込めないことなども考えられるが、酸化処理することにより吸着量は減少する傾向を示した。なお、電導度法で cmc を測定すると 1.5 mmol/l であり、飽和吸着に達する濃度は cmc より高いのがわかる。また、図-2 から飽和吸着に達した後も濃度の増加とともに分散は良くなる傾向を示しているのがわかる。

図-3 の実験値から得られた $c/x/m$ と c の関係を図示すると図-4 に示すようにほぼ直線関係が成立した。したがって、これらの吸着等温線には Langmuir の式

$$c/x/m = 1/ab + c/a$$

を適用することができる。最小二乗法によって求めた直線の傾きおよび y 軸との切片からこの式における飽和吸着量 a と吸着の強さを表す定数 b の値を計算し、さらに a の値を用いて DBS 1 分子当たりの占有面積 A を算

Fig. 4. Langmuir's plots calculated from the results given by adsorption isotherms in Fig. 3.

Table 2. Values a , b in Langmuir's equation and area occupied per molecule A

Sample		a	b	A
Treating temp. (°C)	Treating time (hr)	($\times 10^{-6}$)	($\times 10^4$)	($\text{\AA}^2/\text{one molecule}$)
Non-treated		2.1	1.35	79.1
300	5	2.0	0.25	83.0
400	10	1.3	0.06	127.7

出し、表-2 に示す。この表からわかるように、強く酸化した試料ほど（表面官能基量の多い試料ほど） a は減少し、 A の値は大きくなる傾向を示した。このように表面官能基の存在量が吸着量に影響をおよぼし、本実験のような傾向を示すのは表面官能基と界面活性剤の疎水基との相互作用を考えると当然の結果といえる。また、 A の値は一番小さい未処理の試料でも $79.1 \text{\AA}^2$ であり、かなり大きな値が得られた。 b の値も強く酸化した試料ほど減少した。

3.2.2 陽イオン系界面活性剤

種々の条件で酸化処理したカーボンブラックの陽イオン系界面活性剤 BDDA 溶液中における分散度と BDDA 濃度との関係およびカーボンブラック-BDDA 系の吸着等温線を図-5, 6 に示す。

分散が最も良かったのは未処理の試料で、以下、200°C で 5 時間処理した試料 > 300°C で 5 時間処理した試料 > 300°C で 15 時間処理した試料 > 400°C で 10 時間処

Fig. 5. Relationship between degree of dispersion of carbon black and concentration of benzyl dimethyl dodecyl ammonium chloride (BDDA)

Fig. 6. Adsorption isotherms of benzyl dimethyl dodecyl ammonium chloride (BDDA) on carbon black at 25°C

理した試料の順となったが、陰イオン系界面活性剤の場合に比べて分散性は著しく低下し、最も分散の良かった未処理の試料でも 50~80 mmol/l の間においてのみ良好な分散状態が得られ、それ以上の濃度では逆に分散が悪くなる傾向を示し、分散度—濃度曲線に極大現象が

現われた。このような極大現象はすべての試料に見られたが、極大点は分散の悪い試料ほど高濃度側へずれるような傾向が見受けられた(図-5)。このような現象は固—液分散系では良く見受けられる現象であり、電気二重層の圧縮による電位の低下のみに基づくものか、吸着の方のみに強い関連があるのか、あるいは二重層が圧縮されて吸着に影響をおよぼした結果このような現象が現われるのかなど十分解明されておらず、今後さらに検討する必要がある。

吸着量は 300°C で 5 時間処理した試料 > 未処理の試料 > 400°C で 10 時間処理した試料の順となった(図-6)。

酸化処理したカーボンブラックの分散が陽イオン系界面活性剤溶液中では悪く、表面に凹凸や細孔の生じていると思われる 400°C で 10 時間処理した試料は別にして、酸化処理したカーボンブラックへの吸着量が多くなる傾向は前報⁹⁾の湿式酸化処理した試料でも見られたが、これは酸化処理によって表面官能基(溶液中で負の電荷を与えるような官能基、たとえば、カルボキシル基)量が増加し、二層吸着⁸⁾が起こることを考慮すると妥当な結果といえる。なお、吸着等温線に極大現象が現われているが、このような現象は cmc^{注)} よりかなり高い濃度でしばしば現われ、特にカーボンブラックや繊維への吸着等温線によく見られるようである。その理由を R. D. Vold^{9,10)}は極大点で“界面ミセル”が形成され、それ以上の濃度で吸着量が減少するのは溶液中の液相ミセルが界面ミセルに衝突して一緒に脱離するためと考えているが界面ミセルの構造については具体的に述べられていない。他にも F. H. Sexsmith¹¹⁾の“イオン対”形成説や H. C. Evans¹²⁾の説などがあるが未だ十分解明されていないので、今後の研究を待たねばならない。また、前報³⁾で述べたように表面官能基(特にカルボキシル基)量の多いカーボンブラック—陽イオン系界面活性剤の系では沈降容積や吸着等温線などに二層吸着の傾向が明瞭に現われたが、本実験では吸着等温線には二層吸着の傾向が現われているが、分散度—BDDA 濃度曲線にはこのような傾向が現われなかった。これは前報³⁾の試料は本実験の試料に比べて界面活性剤を添加していない純水中での分散が非常に良いことおよび分散性の判定を沈降容積の測定によって行なったことなどによるものと思われる。すなわち、本実験のような測定法は沈降容積の測定を行ないにくいような比較的分散の良い系では有効であるが、分散の悪い系の測定にはあまり適当ではないと思われる。

注) 電導度法で測定した BDDA の cmc は 3.1 mmol/l である。

Fig. 7. Relationship between degree of dispersion of carbon black and concentration of polyoxyethylene dodecyl phenyl ether (DP-14)

Fig. 8. Adsorption isotherms of polyoxyethylene dodecyl phenyl ether (DP-14) on carbon black at 25°C

3.2.3 非イオン系界面活性剤

非イオン系界面活性剤 DP-14 溶液中におけるカーボンブラックの分散度と DP-14 濃度との関係を図-7 に、カーボンブラック-DP-14 系の吸着等温線を図-8 に示す。

Fig. 9. Langmuir's plots calculated from the results given by adsorption isotherms in Fig. 8

Table 3. Values a , b in Langmuir's equation and area occupied per molecule A

Sample		a ($\times 10^{-6}$)	b ($\times 10^6$)	A ($\text{\AA}^2/\text{one molecule}$)
Treating temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Treating time (hr)			
Non-treated		0.9	1.28	184.4
300	5	0.8	0.95	207.5
400	10	0.3	0.70	553.4

分散度曲線 (図-7) は陰イオン系界面活性剤の場合 (図-2) と同様の傾向を示し、300°C で 5 時間処理した試料が最も分散が良く、400°C で 10 時間処理した試料の分散が最も悪く他の試料に比べて著しく劣っていた。しかし、分散性は陰イオン系界面活性剤に比べて全体的にすぐれ、良好な分散状態を示す分散度 0.02 が得られる界面活性剤濃度は陰イオン系界面活性剤の場合よりかなり低かった。

吸着等温線 (図-8) も陰イオン系界面活性剤の場合 (図-3) とほぼ同様の型を示し、吸着量も未処理の試料が最も多く、400°C で 10 時間処理した試料が最も少なかった。

図-8 の実験値から得られた $c/x/m$ と c の関係を図示すると図-9 のようにはば直線関係が成立したので、

3.2.1 で述べた Langmuir の式を適用して, 陰イオン系界面活性剤の場合と同様に a および b を求め, さらに a の値から A を算出して表-3 に示す。 a , b および A とともに陰イオン系界面活性剤の場合と同様の傾向を示したが, 陰イオン系界面活性剤の場合に比べて a の値はかなり小さく, b および A の値はかなり大きく, A の値は非常に大きい値が得られ, 一番小さい未処理の試料でも, $184.4\text{\AA}^2$ であった。

(1972 年度色材研究発表会にて発表)

文 献

- 1) たとえば, F. H. Healey, Y. F. Yu, J. J. Chessick : *J. Phys. Chem.*, **59**, 399 (1955)
内野, 目黒 : 色材, **43**, 433 (1970)
- 2) 桑原, 伊藤 : 色材, **45**, 637 (1972)
- 3) 桑原, 伊藤 : 色材, **45**, 181 (1972)
- 4) 鈴木, 宮崎 : 日化, **88**, 299 (1967)
- 5) D. Rivin : *Rubber Chem. & Technol.*, **36**, 729 (1963)
- 6) R. D. Vold, C. C. Konecny : *J. Phys. & Colloid Chem.*, **53**, 1262 (1949)
- 7) M. T. Coltharp, N. Hackerman : *J. Phys. Chem.*, **72**, 1171 (1968)
- 8) 目黒, 近藤 : 日化, **76**, 642 (1955)
- 9) R. D. Vold, A. K. Phansalkar : *Rec. Trav. Chem.*, **74**, 41 (1955)
- 10) R. D. Vold, N. H. Sivaramakrishnan : *J. Phys. Chem.*, **62**, 984 (1958)
- 11) F. H. Sexsmith, H. J. White : *J. Colloid Sci.*, **14**, 598, 630 (1959)
- 12) H. C. Evans : *J. Colloid Sci.*, **13**, 537 (1958)

色 材 協 会 誌 Vol. 47 No. 4 (予告)

報 文

チタン白を含む塗膜の鏡面・光沢度の測定法……………石原産業(株) 丸 尾 正 剛他

チタン白を含む塗膜の鮮明度光沢度の測定法……………石原産業(株) 丸 尾 正 剛他

テ ー マ 資 料 (色彩学と色材)

色差表示について……………電子技術総合研究所 杉 山 芳 雄

測色と調色計算機の進歩……………東芝総合研究所 中 村 靖

特 許 公 告

文 献