低温プラズマ反応装置の試作と カーボンブラックの酸化処理

井原辰彦*・伊藤征司郎**・桑原利秀**・木ト光夫*

要 旨

カーボンブラックの酸化処理に適する低温プラズマ反応装置、すなわち、試料の灰化を抑制し、均一な処理が施せるような実験室用反応装置の試作を行い、装置の構造と処理効果との関連性について調べた。その結果、つぎのような事実を認めた。

1. 装置に関する重要な点は反応器への負荷電極板の取り付け位置であり、発生するプラズマが試料表面と接する状態を保つ限り、電極はできるだけ試料から離れた位置に設置するのが好ましいことがわかった。
2. 試料をかき混ぜながら処理することによって、試料は均一に処理され、しかも、試料の減量を著しく抑制することができた。
3. 試料をかき混ぜながら処理する場合は、低出力 (15W) 処理よりも高出力 (30W) 処理の方がより能率的であった。

1. 緒 言

著者らは、先にカーボンブラックの表面酸化を酸素あるいは空気による低温プラズマ処理によって行い、拔群の水分散性を有するカーボンブラックに改質することに成功した^{1,2)}。しかし、処理に用いたプラズマ反応装置は、本来、生体試料などの低温灰化を目的とした装置であるため、試料皿に試料を入れたままの状態ではプラズマ照射を行う構造となっており、処理量を多くすると均一な処理を施すことがむずかしく、また、試料が負荷電極間の強力な電場の中に設置されるため、灰化が起こりやすいという欠点もあり、これらの欠点を改良する必要がある。

一般に、プラズマ反応に使用されている反応装置は、1) 反応器と負荷電極、2) プラズマ電源とマッチング回路、3) 真空装置、4) 制御・測定部よりなっているが³⁾、前述の欠点を改良するためには、1) の反応器と負荷電

極が問題になる。この反応器と負荷電極は研究内容や使用目的などによって千差万別で、用途に応じて多種多様の構造のものが考案されているが^{3,4)}、著者らの目的に合致する構造のものはほとんどないようである。

そこで、今回はカーボンブラックの酸化処理に適する低温プラズマ反応装置、すなわち、試料をかき混ぜながら処理することができ (均一に処理することができ)、しかも、試料の灰化を抑制し、酸化反応を優先的にに行わせることができる実験室用反応装置の試作を行い、装置の構造と処理効果との関連性について調べた。

2. 実験方法

2.1 試料

カーボンブラックはカラー用ファーネス型の三菱 #44 を 105°C で 3 時間乾燥したものを、酸素ガスは高圧ボンベ入りの高純度品を使用した。これらは既報¹⁾と同様である。

2.2 試作装置

試作した低温プラズマ反応装置の概略を図-1 に示す。反応器は容量 500 ml の筒型セパラブルフラスコと三口セパラブルカバーとからなっている。

マグネチックスターラーは自公転式のものである。

昭和 57. 10. 7 受理

* 近畿大学工学部工業化学科
広島県呉市広町 1000 (〒737-01)

** 近畿大学理工学部応用化学科
東大阪市小若江 3-4-1 (〒577)

Fig. 1. Scheme of plasma reactor

A : O ₂ gas supply	F' : HF* plate (cathode)
B : Flowmeter	G : Matching network
C : Needle valve	H : 13.56 MHz HF* generator
D : Ball filter	I : Stop valve
E : Magnetic stirrer	J : Pressure gauge
E' : Magnet	
F : HF* plate (anode)	*HF : High frequency

プラズマ電源はプラズマアッシャー LTA-2 SN 型 (柳本製作所製) の高周波電源を使用した。周波数は 13.56 MHz, 最大出力は 100 W である。

高周波の負荷電極にはコイルを用いる誘導負荷型と 2 枚の金属板を用いる容量負荷型とがあるが、今回は容量負荷型とし、大きさの異なる X, Y 2 組の銅板を負荷電極とした。X はたて 2.5 cm, 横 10 cm, Y はたて 5 cm, 横 10 cm である。また、電極板の取り付け位置は移動できるようにした。

高周波電源と負荷電極との間のインピーダンスマッチング回路は π 型とし、反応器への実効高周波入力力は定在波率計 (オスカーブロック社製 SWR-200 型) で補正測定した。

排気は排気速度 60 l/min のロータリーポンプで行った。

酸素ガスの反応器内への導入はボールフィルターを通して導いたが、ボールフィルターの取り付け位置は試料表面から 2 cm 上のところとした。

2.3 プラズマ処理

反応器にカーボンブラック 20 g をとり、反応器内を 0.5 mmHg で 1 時間脱気したのち、排気しながら 100 ml/min の速度で酸素ガスを流し、必要に応じてスターラーを作動させ、高周波をかけ、プラズマ状態を維持して処理した。なお、処理時の真空度は 2~3 mmHg である。

2.4 測定

処理効果などに関する知見を得るために、表面酸性度のパラメーターである pH, 比表面積, 水に対する湿潤熱などの測定や分散嗜好性を調べた。このうち, pH,

比表面積, 湿潤熱の測定は既報¹⁾と同様である。ただし、比表面積の測定に用いた装置は既報¹⁾と異なり、表面積測定装置 P-850 型 (柴田化学器械工業製) である。

分散嗜好性は試料 1 g を沈降管にとり、これにベンゼンと水あるいは四塩化炭素と水との同容量の混合溶液 30 ml を加えてよく振り混ぜ、1 時間放置後、その分散状態を観察して判定した。

3. 結果および考察

3.1 負荷電極 X を使用した場合

本実験のような構造の反応器を用いて、試料の灰化を抑制し、均一な処理を施すという目的を達成するような処理を行ううえで、装置に関する重要な点は反応器への負荷電極板の取り付け位置である。すなわち、電極板を試料に近づけ過ぎると試料の灰化による減量が著しくなり、離し過ぎると処理効果がほとんどみられなくなるためである。また、試料のかき混ぜに用いたマグネチックスターラーおよび回転子の存在も、ただ単にかき混ぜの問題だけでなく、磁石がプラズマを引きつける性質を持つため、これらの磁場が作用する範囲内に電極板を設置する場合は、その効果も無視できない。

そこで、これらの影響を X 電極を用いて次のような方法で調べた。

反応器に試料 20 g をとると、図-2 に示すように、深さ 10 cm の反応器の底から約 2.5 cm のところが試料表面となる。今、電極板を一番上に取り付けた場合を H, 真中に取り付けた場合を M, 電極板の下端と試料表面とがほぼ接する位置に取り付けた場合を L とし、それぞれの位置で処理を行い、処理効果を比較した。なお、スターラーが設置されている場合は M および L の位置ではプ

Fig. 2. Position of HF* plate on reaction chamber. The letters H, M, L indicate high position, middle position and low position respectively. *HF : High frequency

Table 1. Oxidization treating conditions of carbon black

Experiment No.	HF* power (W)	Magnetic field**	Stirring***
1	15	○	×
2	15	○	○
3	30	○	○
4	30	○	×
5	30	×	×

Treating time : 4 hours

* HF : High frequency

** ○ : Exist, × : Not exist

*** ○ : On, × : Off

ラズマは磁場に引きつけられ、プラズマと試料表面とは接触した状態であるが、*H*の位置ではプラズマは磁場の影響を受けず、電極付近にのみ発生しており、試料表面とは接触していない。スターラーを取り除いた場合は*L*の位置においてのみプラズマは試料表面と接触している。また、マグネチックスターラーおよび回転子を取り除いた状態や、設置はしていても作動させない状態でも処理してみた。これらの処理条件を表-1に示す。但し、処理時間はいずれの場合も4時間一定とした。

なお、試料のかき混ぜを行った場合のスターラーの公転数は10rpmとし、回転子の自転数はスターラー1公転につき6回転である。このかき混ぜ条件は試料のかき混ぜ状態ならびに処理効果などを加味した予備実験の結果から決定したもので、これよりかき混ぜ速度が速すぎると処理効果が悪くなる傾向が認められた。このかき混ぜ条件は一定回転数を保持できるこの装置の最低限界回転数である。この条件でかき混ぜを行った場合、試料は反応器内で飛散することなく、適度な流動性を持つ状態でかき混ぜられる。

H, *M*, *L*のそれぞれの電極板の位置で、表-1に示した処理条件で処理した試料のpHを図-3に、その時のプラズマの発生状態を図-4に示す。

図-3から、いずれの処理条件で処理した場合も電極板の位置が試料に近いほど、pHは低下する傾向、すなわち、酸性表面官能基が増加する傾向を示しており、処理効果の向上が認められる。各電極板の位置における処理条件の影響は、*H*の位置ではほとんどみられないが、*M*と*L*の位置では明確に現われており、高周波出力30Wでかき混ぜながら処理(3)した試料のpHが最も小さく、以下、出力15Wでかき混ぜながら処理(2)した試料、出力15Wでかき混ぜは行っていないが、磁場は存在する状態で処理(1)した試料、出力30Wでかき

Fig. 3. Plots of pH against five treating conditions (as shown in Table 1) at three different positions of HF* plate. Numbers on curves (1~5) correspond to the experiment No. in Table 1.

*HF : High frequency

Fig. 4. The regions of plasma (shaded parts) evolved at various experimental conditions (as shown in Table 1).

混ぜは行っていないが、磁場は存在する状態で処理(4)した試料、出力30Wでマグネチックスターラーを取り除いた状態で処理(5)した試料の順に小さくなってい

る。特に、出力 30W でかき混ぜながら処理した試料の pH は他の処理試料に比べて著しく小さく、抜群の処理効果が現われているといえる。

このような結果が得られたことは、試料のかき混ぜを行うことによって均一に処理されるであろうと思われること、およびプラズマは磁場に引きつけられる性質があり、前述のように、*M*や*L*の位置では磁場に引きつけられているが、*H*の位置では磁場の影響を受けないことなどを考慮すると理解できる。また、同じように試料のかき混ぜを行った場合でも、出力を 15W とした場合(2)と 30W とした場合(3)とでは、30W とした場合の方がより効果的であったが、これは図-4 からわかるように、プラズマと試料表面との接触面積の違いに起因するものである。すなわち、プラズマの発生は出力によってその発生範囲が変化し、出力 30W の場合、発生範囲は陽、陰両電極間におよんでいるが、15W では陽極側だけにしか発生しておらず、30W の場合の半分程度しか発生していないことに基づくものである。

次に、処理にともなう試料の重量変化を調べてみた。その結果を図-5 に示す。

出力 15W で試料をかき混ぜながら処理(2)した試料では、ほとんど減量がみられず、この条件で電極板を

Fig. 5. Plots of sample weight against five treating conditions (as shown in Table 1) at three different positions of HF* plate. Numbers on curves (1~5) correspond to the experiment No. in Table 1.

*HF: High frequency

*L*の位置にして処理した場合はむしろ増量する傾向さえみられる。しかし、その他の条件で処理した試料はいずれも減量し、しかも、電極板が試料に近いほど減量が多く、処理条件の影響も顕著になっている。処理効果(図-3)がほとんどみられなかった No. 4 や No. 5 の条件で処理した試料は減量が多くなっている。

以上の結果から、スターラーでかき混ぜながら処理することによって、均一な処理が可能となり、しかも、灰化による減量も著しく抑制されることがわかる。また、電極板を試料に近づけるほど処理効果は向上する傾向を示すが(図-3)、No. 2 の処理条件で処理した試料は例外として、全体的にながめると、同時に灰化による試料の減量も起こりやすくなる傾向にあるため(図-5)、電極は、発生するプラズマが試料表面と接する状態を保つ限り、できるだけ試料から離れた位置に設置するのが好ましく、本装置では電極板の位置を*M*とするのが最適であるといえる。

3.2 負荷電極板Yを使用した場合

負荷電極板を*X*の2倍の面積を持つ*Y*に変え、これを3.1の実験結果から最適位置付近と思われる*M*から*H*(図-2)にかけての位置に設置し、試料をかき混ぜながら処理したときの処理効果におよぼす高周波出力ならびに処理時間の影響について調べた。

負荷電極板を*X*から*Y*に変えることによる利点は、電極板面積の大きい*Y*の方が*X*よりも電極板にかかる高周波を少しでも無駄なくプラズマ化に利用できるであろうと考えたためである。事実、この効率を定在波率計によって求めてみると、*X*の場合は30%であるのに対し、*Y*の場合は35%であった。また、プラズマ処理中、反応器内のふん囲気や圧力が変化すると負荷インピーダンスが変動し、負荷回路の同調点にずれを生じるため、ときどき負荷側からの高周波の反射率が最少となるように調整しなければならないが、このような変動に対しても*X*よりも面積の大きい*Y*の方が有利である。

図-6 は*Y*電極を使用し、高周波出力ならびに処理時間を変えて試料をかき混ぜながら処理した試料の pH の変化を示したものである。

いずれの出力で処理した場合も pH は処理時間の増加にともなって低下しているが、処理時間が4時間を越えると、15W 処理では pH の低下の度合いが小さくなり、30W 処理ではほとんど一定となっている。同一処理時間で比較すると、30W 処理の方が pH が低く、特に、2時間処理の場合、15W 処理では pH が約 6 であるのに対し、30W 処理ではすでに約 4 に達しており、短時間で処理するためには、15W よりも 30W で処理の方が能率的

Fig. 6. Dependence of plasma treating power and treating time on pH value.

Fig. 7. Change of sample weight treated with various plasma treating conditions.

であるのがわかる。

次に、処理にともなう試料の重量変化を調べてみた。その結果を図-7 に示す。

出力を 30W とした場合は、処理時間の増加にともなう重量が徐々に減少しているのがわかる。しかし、同じ 30W の出力でも、かき混ぜながら処理した試料はかき混ぜを行わずに磁場のある状態で処理した試料よりも減量ははるかに少なくなっている。出力を 15W とした場合は処理時間の増加にともなう試料重量は徐々に増加する傾向を示している。しかし、図には省略したが、15W の出力でかき混ぜを行わずに磁場のある状態で処理した場合は、出力 30W でかき混ぜを行わずに処理した場合ほどではないが、処理時間の増加とともに重量が減少した。

このように、試料をかき混ぜながら処理することによって、たとえ高出力 (30W) で処理した場合でも試料の減量を著しく抑えることができたが、これはかき混ぜを行うことによって、表面付近の酸化された試料が直ちに試料層の内部に拡散されるためと思われる。このことは、また、試料全体が均一に酸化されることにもつながるわけである。これらの結果と図-6 の結果とを合わせて推察すると、かき混ぜながら処理するかぎりにおいては、試料の多少の目減りを犠牲にしても短時間でより効果的な処理ができることを考えると、低出力 (15W) で処理するよりも高出力 (30W) で処理する方が有利であるといえる。なお、試料のかき混ぜを行わずに処理した場合、15W 処理よりも 30W 処理の方が減量が多いが、これは出力が強くなると試料表面に生成した表面官能基

Table 2. Specific surface area, heat of immersion and treating conditions

HF* power (W)	Treating time (hr)	Sp. surface area (m ² /g)	Heat of immersion (J/m ²)
Non-treated		109.4	0.056
15	2	109.5	—
	4	115.5	0.086
	8	117.1	0.120
30	2	113.5	—
	4	115.5	0.105
	8	117.8	0.127

* HF : High frequency

Table 3. Dispersibility of treated carbon black

HF* power (W)	Treating time (hr)	Water/Benzene	Water/CCl ₄
Non-treated		C	C
30	8**	D	D
15	2	B	B
	4	A	A
	8	A	A
30	2	B	A
	4	A	A
	8	A	A

A : Transferred to water phase and dispersed

B : Transferred to water phase and slightly dispersed

C : Transferred to organic phase

D : Exist in both phases

* HF : High frequency, ** Without stirring

あるいは酸化中間体がそのまま分解過程に進みやすくなるためと考えられる。

表-2 にかき混ぜながら処理した試料の比表面積および水に対する湿潤熱の測定結果を示す。

湿潤熱は出力が強く、処理時間が長い試料ほど大きくなっており、おおむね pH の測定結果 (図-6) と対応している。

表-3 はこれらの試料の分散嗜好性を調べた結果である。

未処理の試料はすべて有機層へ移行し、親油性を示している。かき混ぜを行わずに処理した試料は有機層および水層の両方に試料が存在し、均一、かつ十分な処理が施されていないことを示している。これに対して、かき混ぜながら処理した試料はいずれの場合も水層へ移行し、しかも、処理時間が4時間以上の試料は水層中で良好な分散を示しており、試料が均一に処理されているのがわかる。

以上のことから、今回の試作装置によって試料の均一

な処理が可能となり、しかも、試料の燃焼による灰化も軽減することができたといえる。

最後に、酸素ガスの供給位置は、今回のような比較的容量の小さい反応器の場合には問題ないが、容量の大きい反応器を使用する場合は、試料から離し過ぎると処理効果が見られなくなるため、極力試料に近づける必要があることをつけ加えておく。

(1981 年度色材研究発表会にて講演)

文 献

- 1) 井原辰彦, 伊藤征司郎, 桑原利秀, 木ト光夫: 色材, 54, 531 (1981)
- 2) 井原辰彦, 伊藤征司郎, 桑原利秀, 木ト光夫: 色材, 55, 20 (1982)
- 3) 穂積啓一郎編: “低温プラズマ化学”, 南江堂 (1976)
- 4) J. R. Hollahan, A. T. Bell: “Techniques and Application of Plasma Chemistry”, John Wiley and Sons (1974)

Trial Production of Low Temperature Plasma Reactor and Oxidization Treatment of Carbon Black

Tatuhiko IHARA*, Seisirô ITÔ**, Tosihide KUWAHARA**
and Mitsuo KIBOKU*

* Faculty of Engineering, Kinki University, Hiro, Kure
737-01, Japan

** Faculty of Science and Engineering, Kinki University,
Kowakae, Higashiosaka 577, Japan

Abstract

Appropriate low temperature plasma reactor for oxidization treatment of carbon black, that is, the reactor for laboratory uses having the ability to depress the weight loss of sample and to treat the sample homogeneously was produced. From the result of investigation of relation between the structure of the reactor and the treating effect, following results were recognized:

1. An important point as to reactor was the mounting position of high frequency (HF) plate on the reaction chamber, and so long as the evolved plasma was in contact with the surface of carbon black sample, it was found to be favorable that the position of HF plate should be separated as far as possible from the surface of sample.

2. The sample was homogeneously treated and the weight loss of the sample was remarkably depressed by agitation throughout the treatment.

3. When the treatment is performed with agitation, the treating efficiency with high power (30 W) was better than with low power (15W) for the purpose of producing hydrophilic carbon black.