テーマ資料

(色材, 60 [6] 342-347, 1987)

カーボンブラックの低温プラズマ処理

井 原 辰 彦*

はじめに

一般に、カーボンブラックは炭化水素の不完全燃焼、あるいは熱分解によって製造される工業材料で、製造方法によってチャンネルブラック、サーマルブラック、ファーネスブラックなどの種類がある。用途はゴム補強用充テン剤、印刷インキ、塗料およびラッカー、プラスチック等であるが、ゴム用以外の使用比率は 5~6% 程度である。

オンライン文献検索を利用して、DIALOG システムの CA (Chemical Abstracts) 文献ファイルの中から、キーワードを“カーボンブラック”として検索を行ってみると、1967 年から 1987 年の 20 年間の収録数は、報文、特許、成書を含め、16,411 件にもなる。検索範囲をキーワード“表面改質”との集合の積に限定すると、54 件が検索される。この件数は、カーボンブラックの表面改質に関する研究をすべて網羅している訳ではないが、カーボンブラックの表面改質に関する研究が行われている分野や研究の推移についてのある程度の情報を与える。最近の研究内容は、ゴム補強特性の改善、親水性付与、トナーの調製、導電性材料への利用、吸着特性など、多岐にわたっている。いずれも、複合系における分散の問題が関与しているとはいえ、その本質については、まだまだ解明されていない部分が多いのが現状である。

ここでは、最近著者らが行ったカーボンブラックの分散に関する研究として、低温プラズマによる表面改質技術を中心に、その概略を述べる。なお、カーボンブラックについての詳細は、一般の成書¹⁾や報文²⁾にみる事ができるので、参照されたい。

昭和 62.4.1 受理

Low Temperature Plasma Treatment of Carbon Black

Tatuhiko IHARA

* 近畿大学工学部工業化学科
呉市広町 1000 (〒737-01)

1. カーボンブラックの製法と表面性質

旧式で現在ほとんど製造されていないチャンネル法は、天然ガスを不完全燃焼させ、冷却したチャンネルでカーボンを補集する方法である。この方法の特長の一つは、加熱状態のカーボンが比較的自由に空気と接することにより、カーボン表面が酸化されるということである。このような酸性表面官能基が存在することにより、チャンネルブラックは塩基に対して高い吸着能および水スラリーでの低い pH を示し、極性ビヒクル中での分散性も比較的良好となる。

サーマル法は、オイルあるいは天然ガスを高温の耐火レンガ上で酸素のない状態で熱分解させる方法である。この方法によって、比表面積が比較的小さく (6~15 m/g)、その表面が酸化されていない。すなわち、酸性表面官能基が少ないカーボンブラックが得られる。

現在、ほとんどすべてのゴム補強用およびカラー用カーボンブラックは、オイルファーネス法によって製造されている。原料であるガスあるいはオイルを十分に空気が供給される状態で燃焼させて高温の乱流ガスとし、その中に転換オイルを噴出させる。反応は 0.001 秒以内で完結し、生じた高温のカーボン粉塵流を水で冷却する。ファーネスブラックの酸素含有量は低く (普通 1% 以下)、その表面は中性あるいは塩基性を示し、したがって、極性溶媒に対する親和性は悪い。

2. 表面改質

前述のように、現在使用されているカーボンブラック

〔氏名〕 いはら たつひこ

〔現職〕 近畿大学講師

〔趣味〕 音楽, ゴルフ

〔経歴〕 昭和 54 年 3 月近畿大学
大学院工学研究科(博士前期課程)
修了, 同年 4 月近畿大学助手, 昭和
61 年 4 月より現職, 工学博士

のほとんどはファーネス法で製造されたものであるため、水系をはじめとする極性溶媒系ビヒクルに対する分散が悪い。したがって、欠点を改良するためには、表面に極性基を導入し、表面を極性化する必要がある。

顔料表面の極性化を図る方法として従来から湿式法と乾式法があり、カーボンブラックについては、酸化剤を用いて湿式酸化したり、あるいは乾式加熱（熱酸化）したりすることによって、粒子表面にカルボキシル基にフェノール性水酸基などの極性基が導入され、水に対するぬれや分散性が改善されることが知られている³⁾。しかし、この種の湿式酸化処理は洗浄の際の固液分離などの面で難点があり、熱酸化処理は十分な処理効果を得にくいという欠点がある。

低温プラズマ反応では、反応基質はプラズマの熱作用をほとんど受けることなく、高エネルギー電子やイオンとの衝突によって活性化される。したがって、加える電界強度や圧力を調節することによって、破壊的にもあるいは基質をほとんど分解させずに励起のみ起こさせる程度にも作用させることが可能である。そのため、熱分解されやすいカーボンブラックの表面処理に対しては好都合な方法であるといえる。さらに、低温プラズマ処理は、処理ガスを選択することによって、顔料表面への極性、非極性、酸性あるいは塩基性の付与ができるので、顔料表面の化学的コントロールが自由に行える表面処理技術であるといえる。なお、低温プラズマに関しては成書⁴⁾や解説⁵⁾に詳しく説明されているので合わせて参照されたい。

3. 低温プラズマの発生法と装置

図-1 は、顔料などの粉体試料のプラズマ処理用として著者らが考案したプラズマ処理装置の概略である⁶⁾。この装置は 13.56 MHz の高周波（工業用周波数として 13.56 MHz および 27.12 MHz が電波法により割り当て

図-1 粉体処理用プラズマ装置

られている。）によって低温プラズマ（高周波グロー放電）を形成する。高周波グロー放電は、電極を反応容器（容量 500 ml のパイレックス製セパラブルフラスコ）の外部に設けた状態での放電形成が可能であるため、特に、粉体の処理には電極の汚染といった点において有利な形式である。

この装置は、カーボンブラックを均一にプラズマ処理するために、反応容器の下に設置した自公転式マグネティックスターラーによって試料をかき混ぜながらプラズマ処理が行える。

4. プラズマの温度

プラズマの温度は高周波の出力や反応容器内の圧力によって左右される。

図-2 は、図-1 に示した装置を用いて、ファーネス型カラー用カーボンブラックに低温酸素プラズマ照射を行ったときのプラズマの温度と試料表面の温度の測定結果である⁷⁾。

プラズマの発生条件はいずれも高周波出力 30 W、圧力 2 Torr 一定とし、高周波の負荷方式を容量負荷型および誘導負荷型とした。

プラズマの温度ならびに試料表面の温度は、高周波の負荷方式をコイルを用いる誘導負荷型としたときの方が低くなっている。これは、高周波の負荷方式の違いによ

図-2 プラズマと試料表面の温度

表-1 処理条件と処理効果

処理番号	出力 (W)	圧力 (Torr)	pH	比表面積 (m^2/g)	湿潤熱 (J/m^2)	水中での 分散状態	試料の重量変化 (g)
1	5	0.55	6.4	110.2	0.059	S	—
2	30	0.55	6.5	110.5	0.059	S	$\times 0.02$
3	30	0.80	5.2	111.7	0.062	S	—
4	30	1.30	3.8	115.1	0.083	S	—
5	30	1.80	3.7	114.6	0.087	D	+0.12
6	30	3.00	3.0	112.4	0.107	D	+0.35
7	60	1.30	4.1	112.7	0.070	S	+0.06
8	60	3.00	3.4	117.3	0.104	D	+0.22
9*1	30	1.90	5.5	114.5	0.064	S	+0.03
10*2	30	2.00	6.9	109.6	—	S	—
11	未処理		7.1	109.4	0.056	S	—

S：沈降 D：分散

*1：空気プラズマ処理

*2：セパレート型反応容器を使用

図-3 セパレート型処理容器

って発生する電界の分布およびその強度が異なることに
基づくものと考えられる。いずれの方式とした場合も試
料表面の温度は 100°C 程度である。

5. 処理効果と反応機構

表-1 は、pH、水に対する湿潤熱、水中への分散性な
どにおよぼす処理圧力および高周波出力の影響について
調べたものである⁹⁾。処理ガスは主として酸素であるが、
No. 9 の試料は酸素のかわりに空気を使用して処理した
ものである。No. 10 の試料は、図-3 に示したセパレー
ト型の反応容器を使用して処理したものである。この反
応容器では、プラズマは上のコイルを巻き付けた部分で
発生し、いったんプラズマ状態になった酸素が下部の容
器内で試料と接触することになる。したがって、カーボ

ンブラックは、プラズマとは直接接せず、酸素プラズ
マ中で生成した酸素の活性種とのみ反応することにな
る。また、No. 1 と No. 5 の試料は、処理出力と圧力は
異なるが、プラズマの発光強度を等しくして処理したも
のである。

出力を 30 W 一定として処理した No. 2～No. 6 の試
料では、酸素の圧力を増して処理した試料ほど、プラズ
マの発光強度は弱くなるが、pH の低下は顕著となり、
湿潤熱の値は大きく、分散性もよくなる。また、水中で
分散しているのは No. 5 および No. 6 の試料だけであ
ることから、水中で分散する試料を得るためには 1.8
Torr 以上の圧力としなければならないことがわかる。

出力を 60 W 一定として処理した No. 7 および No. 8
の試料についても同様の傾向がみられる。しかし、No. 8
と No. 6 とを比べると、出力が低い No. 6 の方がより低
い pH を示している。これは、カーボンブラックの低温
プラズマ酸化反応では、試料の燃焼による灰化反応と表
面酸化反応とが起り、出力が低い場合には表面酸化反
応が、高い場合には燃焼による灰化が主として進行す
るためである。

酸素のかわりに空気をを用いてプラズマ処理を行った
No. 9 の試料では、酸素を用いてほぼ同じ条件で処理し
た No. 5 の試料にくらべて pH の低下が少ないが、これ
は、空気をを用いた場合の方が酸素が用いた場合よりも酸
化速度が遅いためである。

セパレート型反応容器を用いて処理した No. 10 の試
料では、ほとんど処理効果がみられず、酸素プラズマに
よって生成するオゾンや酸素原子 (^3P) あるいは一重項
酸素分子 ($^1\text{O}_2$) とカーボンブラックとは、プラズマを直

接照射しない状態では反応性が低いといえる。

試料重量の増加はカーボンブラック表面と反応した酸素量に、また、減量は試料の燃焼による灰化に基づくと思われるが、出力を 30 W 一定として処理した No. 2, No. 5, No. 6 の試料を比較すると、圧力を高くして処理した試料ほど試料重量の増加の度合が大きく、合酸素量が多くなっている。また、同じ 3 Torr の圧力でも、30 W で処理した No. 6 の試料と 60 W で処理した No. 8 の試料とでは、No. 8 の方が増加が少ない。

プラズマと接触している固体表面の励起現象は、イオン鞘を通したイオン衝撃によるスパッタリングによっておもに引き起こされる⁹⁾。しかも、スパッタリングによる試料の減量は、低圧力処理時よりも高圧力処理時の方が効率よく起こるため、高圧力処理時試料表面の酸化反応が起こりやすいということになる。

このように考えると、先に述べた低圧力で処理した場合には pH の低下が少なく、酸化が進まなかったことが理解できる。

以上のことから、カーボンブラックの酸化反応は、主としてカーボンブラック表面に生成したラジカル活性点と酸素分子との反応に基づくラジカル自動酸化反応であると解釈される。

6. カーボンブラックの導電性

電気抵抗の大きいポリマー ($10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度) にカーボンブラックのような導電性粒子を充テンした複合材料の導電性は、充テンした導電粒子の粒子径、表面積、表面性状などによって大きく影響される。

図-4 に水素、酸素プラズマ処理カーボンブラック/PMMA (重合度 7300) 系の導電率 σ の充テン率依存性を示した¹⁰⁾。なお、使用したカーボンブラックの強酸性基量および全酸性基量を表-2 に示した。

充テン率 3% 以下ですべての系に σ の跳び現象、すなわち、導電粒子のある充テン量で導電率が飛躍的に増大する現象^{11,12,13)}、がみられる。充テン率 10 wt% の σ は酸素プラズマ処理<未処理<水素プラズマ処理の順に大きくなっている。PMMA (重合度 2000) 系では酸素プラズマ処理<窒素プラズマ処理<水素プラズマ処理の順に大きくなる。

この複合系の σ がプラズマ処理によって異なるのは、カーボンブラック粒子表面の表面官能基の種類およびその量によって、カーボンブラック自身の凝集性、PMMA 中への分散性が異なるためと考えられる。

カーボンブラックをポリマー中に分散させた場合の導電機構は非常に複雑であり、いろいろな説が提唱されて

図-4 導電率におよぼすプラズマ処理の効果

表-2 表面酸性基量

処 理 条 件	強酸性基量 (meq/g)	全酸性基量 (meq/g)
未 処 理	0.04	0.23
水素プラズマ処理	0.02	0.11
窒素プラズマ処理	0.05	0.39
酸素プラズマ処理	0.45	0.64

いるが、一般的には、①ストラクチャーによる導電路説、②分散したカーボン粒子のギャップを電子がジャンプして電気が流れるトンネル効果説の2説が支配的である。

カーボンブラック表面の炭素以外の物質は導電性カーボンブラックにとっては電子を補足するため、導電性を低下せしめる大きな因子となる¹⁴⁾。また、Voet¹⁵⁾は、導電性を低下せしめる因子は酸素そのものよりカルボキシル基量の方がより強くでると説明している。

表-2 の H. P. Boehm らが提唱したモデルに基づく測定方法^{16,17)} を参考にした中和法によって求めたカーボンブラックの表面酸性基量の測定結果である。強酸性基量 (カルボキシル基量) および全表面酸性基量は、水素プラズマ処理<未処理<窒素プラズマ処理<酸素プラズマ処理の順に多くなっている。したがって、強酸性基量および全表面酸性基量の多い酸素プラズマ処理カーボンブラックは、表面の導電性障害物の量が多いのに加えてマトリックス中でのマトリックス中での分散性がよいいため、導電路を形成しにくい、表面酸性基量の少ない水

素プラズマ処理カーボンブラックは表面が未処理カーボンブラックよりもより非極性なため PMMA との相互作用が弱く、それ自身凝集して導電路を形成しやすいと考えられる。

7. 表面化合物

Donnnet ら¹⁸⁾ は、カーボンブラックの酸化をオゾン

図-5 表面化合物の UV スペクトル

図-6 表面化合物の UV スペクトル

を用いて行った場合、フミン酸類似の分解生成物が生成することを報告している。このような分解生成物（ここでは、以下、表面化合物と呼ぶ）は低温プラズマ処理の際にもみられる。

図-5 および図-6 は、それぞれ処理時間を変化させて酸素プラズマ処理した試料、ならびに窒素、一酸化炭素、水素プラズマ処理した試料および未処理試料からアルカリで抽出して得た表面化合物溶液の UV スペクトルである¹⁹⁾。なお、図中、カッコ内の数字は、表面化合物溶液を希釈して測定した際の希釈倍率を示している。

いずれのスペクトルにも 220 nm 付近に強い吸収がみられる。酸素プラズマ処理した試料および一酸化炭素プラズマ処理試料では、270 nm 付近にもブロードな吸収がみられる。

酸素プラズマ処理試料では、処理時間の増加にともなう、表面化合物の生成量は増加し、水分散性の良好な試料ほど生成量は多くなる。

窒素プラズマ処理試料も未処理試料とくらべて UV 吸収がかなり強くなっていることから、この場合も表面化合物が生成するといえる。一般に、低温プラズマ処理では酸化性ガスだけでなく、不活性ガスによるプラズマ処理においても、表面に極性が付与されることが知られている。カーボンブラックの場合も同様に窒素プラズマ処理によって水分散性が、酸素プラズマ処理ほどではないが、改善される。このカーボンブラックの場合の効果にはこの表面化合物による影響もあると考えられる。

水素プラズマ処理試料では、未処理試料よりも UV 吸収がかなり弱くなっている。このことから水素プラズマ処理は試料表面の表面化合物を除去し、表面を清浄化する作用を持つといえる。なお、未処理試料にみられる吸収は、カーボンブラック製造時に生成した表面化合物

図-7 市販のフミン酸および表面化合物の IR スペクトル

A : アルカリ状態で調製
B : 酸性状態で調製

類似の物質によるものと思われる。

図-7 は、酸素プラズマ処理試料から抽出した表面化合物の IR スペクトルを示したものである⁸⁾。

A のスペクトルは、アルカリで抽出した状態で減圧乾燥し、測定したものであるため、 $1,720\text{ cm}^{-1}$ 付近に遊離のカルボキシル基の C=O 伸縮振動に基づく吸収はほとんど見られないが、 $1,400\text{ cm}^{-1}$ 付近にイオン化カルボキシルに基づく吸収が見られる ($1,600\text{ cm}^{-1}$ 付近に現れる COO^- の逆対称伸縮振動に基づく吸収は、この付近の芳香核や付着水に基づくと思われる吸収帯にかくされて認められない)。

B のスペクトルは、酸性にして測定したもので、 $1,400\text{ cm}^{-1}$ 付近のイオン化カルボキシルに基づく吸収はほとんど消失し、新たに $1,720\text{ cm}^{-1}$ 付近に遊離のカルボキシル基に基づく吸収が現れ、このものは市販品のフミン酸のスペクトルに類似していることがわかる。

Boehm らの提唱したモデルに基づく酸性表面官能基量は種々の塩基性物質によって定量できるとされているが^{16,17)}、前述のように、オゾン酸化やプラズマ酸化反応では表面化合物が生成するため、この場合、この方法による表面官能基量の測定結果 (表-2) は、必ずしも、Boehm らのモデルそのものに対応しているとは限らず、新たな評価方法を考える必要があるといえる。

お わ り に

以上、著者がこれまでに行ってきたカーボンブラックの低温プラズマ処理の研究を中心に紹介してきたが、参考になれば幸いである。

文 献

- 1) たとえば, J. B. Donnet, A. Voet : (監訳: 高橋浩, 山下普三, 堤 和男), “カーボンブラック”, 講談社サイエンティフィク編集 (1978), F. R. Eirich : “Science and Technology of Rubber”, Academic Press, New York (1978), T. C. Patton : “Pigment Handbook”, John Wiley & Sons (1973)
- 2) G. Kraus : *Angew. Makromol. Chem.*, **60/61**, 215 (1977)
- 3) たとえば, 桑原利秀, 伊藤征司郎 : 色材, **45**, 637 (1972), 伊藤征司郎, 古川雅一, 桑原利秀 : 色材, **48**, 437 (1975)
- 4) たとえば, J. R. Hollahan, A. T. Bell : “Techniques and Application of Plasma Chemistry”, John Wiley and Sons, New York (1974), 電子材料編集部編 : “超 LSI 時代のプラズマ化学”, (1983), 野村興雄 : “プラズマ化学”, 日本工業新聞社 (1984)
- 5) たとえば, 長田義仁 : 化学と工業, **36**, 759 (1983), 奥田孝美 : 表面科学, **5**, 2 (1984)
- 6) 井原辰彦, 伊藤征司郎, 桑原利秀, 木ト光夫 : 色材, **56**, 301 (1983)
- 7) 井原辰彦, 伊藤征司郎, 桑原利秀, 木ト光夫 : 色材, **57**, 124 (1984)
- 8) 井原辰彦, 伊藤征司郎, 桑原利秀, 木ト光夫 : 日化, **1984**, 1575
- 9) K. Hiraoka, H. Kamada : *J. J. Appl. Phys.*, **10**, 339 (1971)
- 10) T. Ihara, Y. Kihira, M. Kiboku, H. Yamamura : Proceedings of the Twentyninth Japan Congress on Materials Research, 183 (1986)
- 11) S. K. Bhattacharyya, S. Baus : Composites, July, 117 (1978)
- 12) K. Miyasaka, K. Watanabe, E. Jojima, H. Aida, M. Sumita, K. Ishikawa : *J. Mater. Sci.*, **17**, 1610 (1982)
- 13) 宮内信之助, 富樫栄樹, 反町嘉夫, 津端一郎 : 高分子論文集, **40**, 195 (1983)
- 14) 浅田泰司 : 日本ゴム協会誌, **59**, 48 (1986)
- 15) A. Voet : *Rubber Age*, **95**, 746 (1964)
- 16) H. P. Boehm : *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **5**, 533 (1966)
- 17) H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok : *ibid.*, **3**, 699 (1964)
- 18) J. B. Donnet, P. Ehrburger, A. Voet : *Carbon*, **10**, 737 (1972)
- 19) 井原辰彦, 伊藤征司郎, 桑原利秀, 木ト光夫 : 色材, **58**, 383 (1985)