

カーボンブラック粒子の ξ -電位に及ぼす電気粘性効果，表面伝導および誘電分極の影響

村田 哲雄*

The Effects of Electroviscosity, Surface Conductance and Dielectric Polarization on ξ -Potential of Carbon Black Particles Dispersed in Aqueous Solutions

Tetsuo Murata

Abstract

The ξ -potential of carbon black particles was measured in dispersion media, such as various aqueous solutions of acids, alkalis, alkali-metal chlorides, sodium halides, surface active agents and alkyl amines. In measuring ξ -potential of carbon black particles, it was found that preparation method of sol, magnitude of current, calculating equation of ξ -potential and temperature worked as influential factors. These optimum factors on the measuring ξ -potential were already presented. In this experiment, the effects of electroviscosity, surface conductance and dielectric polarization on the ξ -potential of carbon black particles were studied. From the result obtained, it can be concluded that these effect on the ξ -potential were very small and could be neglected.

1. 緒 言

カーボンブラック粒子が溶液中に懸濁するとき、粒子/溶液界面はコロイド化学および電気化学現象からみて、問題の多い重要な学問領域である。カーボンブラック粒子の特徴は比表面積が非常に大きく、粒子表面の性質はバルクと異なり、より強く現われ反応しやすいことである。カーボンブラック粒子は巨視的には粉体として、単独に、そのまま原料や中間体として用いることは少ない。他の媒質に混合、分散させて粒子の特性を保持したまま使用するのが普通である。当然、粒子/媒質の界面現象が製品の性質に関係する。粒子/水溶液分散系では、粒子表面は必ず正または負電荷を帯びる。この荷電現象はカー

ボンブラック粒子の界面物性中、大きな反応性を示すものである。本研究は、以上の観点からカーボンブラック粒子の界面物性のうち、特にコロイド分散系（水溶液）と密接な関係がある ξ -電位を対象に取り上げた。

カーボンブラック粒子の水溶液分散系における ξ -電位を電気泳動法で測定するとき、試料ゾルの調製法、測定電流の大きさ、 ξ -電位を求める計算式、温度の影響などの諸条件が問題となる。これらについての最適条件は、既に報告した¹⁻⁵⁾。同時に、水溶液分散系では粒子の大きさや、電場の強さおよび分散媒の誘電率に依存する界面現象が原因で、電気粘性効果、表面伝導および誘電分極などが生じる。本報告では、粒子の泳動速度の求め方を始め、前述の諸現象がカーボンブラック粒子の ξ -電位に

*宇部工業高等専門学校工業化学科

Table 1 Properties of the carbon black samples

Sample series No.	Iodine adsorption number /mg·g ⁻¹	pH	Carboxyl group /mgeq·g ⁻¹		Phenolic group /mg eq·g ⁻¹	Quinone group /mg eq·(0.2g) ⁻¹	Basic oxygen compound /mg eq·g ⁻¹	DPG ^{a)} adsorption number /%	Number of unpaired electron /10 ²⁰ ·g ⁻¹	Mean particle diameter /nm
			General	Lactone						
5	121	7.0	0.005	0.008	0.016	0.354	0.052	9.9		21
5-1	93	4.2	0.032	0.039	0	0.180	0.027	44.9		
5-2	190	3.7	0.102	0.133	0.078	1.46	0.049	72.7		
5-5	51	2.2	0.577	0.259	0.354	0.673	0.009	greater than 100		
7	208	4.9	0.090	0.052	0.145	0.785	0.091	66.3	0.54	20
7-1	178	3.1	0.201	0.114	0.178	0.795	0.060	96.8	2.2	
7-2	270	3.0	0.462	0.257	0.406	1.72	0.86	greater than 100	0.41	
7-5	93	2.4	0.109	0.417	0.529	0.926	0.010	greater than 100	2.6	

a) Diphenylguanidine

どのような影響を及ぼすか不明であるので、 ξ -電位の測定結果から、これらの現象を検討、考察した。

2. 実験方法

2.1 試料および分散媒

用いた試料は副生、ゴム用(試料5)およびカラー用(試料7)カーボンブラックと、これらを次のように表面処理したものである。すなわち、原試料をH₂O₂とH₂SO₄で酸化(ハイフン1)、空気中で500°C、1時間加熱酸化(ハイフン2)、4.5mol·dm⁻³HNO₃で100°C、3時間反応(ハイフン5)したものである^{2,6)}。ゴム用カーボンブラック系試料(試料5シリーズ)とカラー用カーボンブラック系試料(試料7シリーズ)の主な性質を表1に示した^{3,6)}。

表1の各試験方法は既報^{2,6,7)}どおりに行なった。各試料の粒径分布を電子顕微鏡で測定すると、表面処理をした試料の粒子径は原試料とほとんど変わりなく、表面官能基(·COOH, ·OH, :C=O)のみが変化するようである^{3,6)}。

分散媒は酸^{2,6)}、アルカリ^{2,6,8)}、アルカリ金属塩化物^{6,9)}、ハロゲン化ナトリウム³⁾、界面活性剤¹⁰⁾、アルキルアミン⁷⁾、Na₂SO₄^{2,6)}およびCuSO₄、NiSO₄¹¹⁾などの水溶液を用いた。

2.2 ξ -電位の測定装置と方法

ξ -電位の測定は電気泳動法で行ない、三田村理研製、限外顕微鏡式電気泳動測定装置を使用した。セルは石英ガラス製、長方形Briggsセルを用いた。まず初めに、粒子の泳動速度(v)を測定する。測定した泳動速度から(1)式で移動度(u)を求め、Hückelの式、(2)式で ξ -電位の値(ξ)を計算した⁴⁾。

$$u = \kappa S v / i \quad (1)$$

$$\xi = 6 \pi \eta u / \epsilon \quad (2)$$

(1)、(2)式で κ 、S、i、 η 、 ϵ は、それぞれ比導電率、セル断面積、電流の大きさ、粘度および誘電率を表わす。

測定方法は既報^{3,5)}どおりに行なった。ゾルは試料3mg/分散媒100cm³で用いた。 η および κ の測定は、Ostwald粘度計および柳本製、電気伝導度測定装置MY-7型を用いた。本文中で ξ -電位の大小は絶対値で示し、電流と同一方向の粒子の泳動を正とした。

3. 結果と考察

3.1 ξ -電位の測定結果

泳動速度の測定値が妥当であるか否かを検討するため、Briggsセルの各位置(h)で見掛けの泳動速度を測定する。測定した泳動速度の値を(1)式に代入して、uを求める。u対h曲線を描くと放物線になる。このようにして求めた放物線が、中心線に対して対称形で正しいかどうかは、図形上からでは判断が難しい。その判定は、駒形の式¹²⁾で計算した両静止帯位置におけるuの値が、等しいかどうかで決まる。更に、van Gilsプロット^{13,14)}でu対(h/b)²図を描くと、分りやすい(2bはセルの深さ)。ゴム用カーボンブラック粒子/5×10⁻⁴mol·dm⁻³NaOH水溶液ゾルについて測定したvan Gilsプロットは図1のように、中心線に対称な2直線が得られた。図1で、下方の直線が中心線に対して少し開いているが、正しい対称形では、下方の直線は破線のようになる。van Gilsプロットから上下両直線の対称性を見て、実験の正確さが判定できる。このように、正確な実験結果が求まる条件下で、 ξ -電位の測定は行なうべきである。

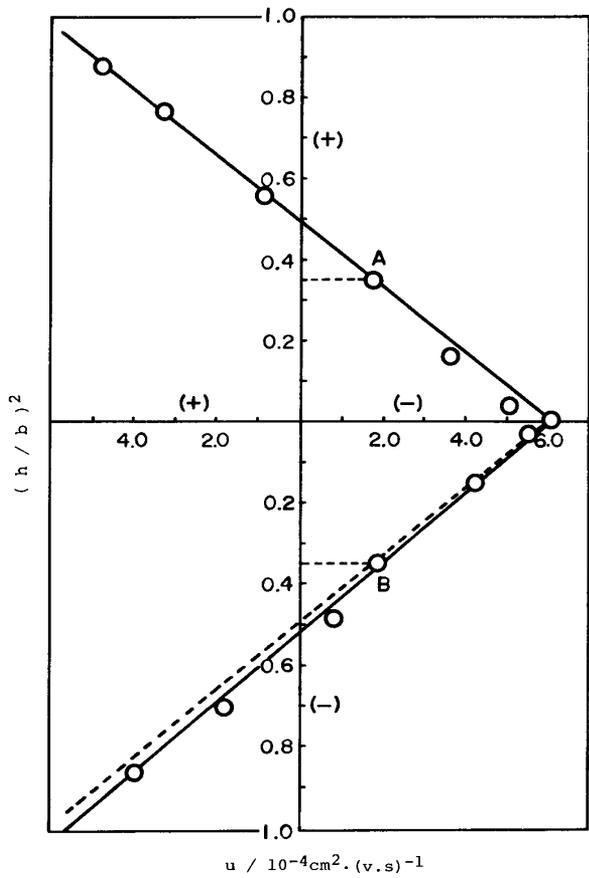


Fig. 1 Plot of van Gils for sample 5 in 0.5 mmol·dm⁻³ NaOH at 12.6°C

A,B: u in upper(A) and lower(B) stationary layer

ζ -電位測定結果の1例として, 試料5シリーズおよび試料7シリーズのアルカリ金属塩化物水溶液中での ζ -電位の値を表2に示した⁹⁾. 各試料とも, 表面酸性基が増すほど ζ -電位は大きくなった. この傾向は副生カーボンブラック系試料についても, 同様である.

3. 2 コロイド分散系における電気粘性効果の影響

ゾルの粘度は, 分散質粒子が帯電すると増大する. この現象は粒子が水和イオンを吸着し, 回りに電気2重層を伴うため粒子の有効体積が増すからである. Einstein¹⁵⁾は粒子が球形と仮定し, ゾルの粘度(η)と分散媒自身の粘度(η_0)との関係は, (3)式が成り立つことを示した.

(3)式で, ϕ は分散質粒子の体積である. 更に,

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\phi) \quad (3)$$

Smoluchowski¹⁶⁾は理論的にこの問題を取り扱い, ϕ について(3)式の補正式, (4)を得た. (4)式

$$(\eta - \eta_0) / \eta_0 = 2.5\phi \{1 + (1/\kappa\eta_0 r^2) (\zeta\epsilon/2\pi)^2\} \quad (4)$$

Table 2 ζ -Potential (-mV) of the carbon black particles in aqueous solution of alkali-metal chlorides

Sample series No.	LiCl						NaCl						KCl						RbCl						CsCl						Temp./°C
	0.25	0.5	1	2	0.25	0.5	1	2	0.25	0.5	1	2	0.25	0.5	1	2	0.25	0.5	1	2	0.25	0.5	1	2	0.25	0.5	1	2			
5	18.5	18.2	16.7	15.6	19.1	18.9	17.2	16.2	19.8	18.9	18.5	17.7	21.6	19.3	18.7	17.7	18.5	18.2	17.5	16.5	13.1±1.1										
5-2	20.8	20.6	19.3	17.7	22.1	20.8	20.2	19.4	23.5	21.3	20.9	20.5	25.7	22.5	21.1	20.6	23.2	21.2	20.8	20.4											
5-1	23.4	23.0	22.6	21.2	25.8	24.2	23.6	22.1	25.2	24.8	24.5	22.9	31.2	25.8	24.6	24.1	25.8	24.8	23.4	23.1	27.1±1.1										
5-5	34.7	33.7	32.7	30.0	35.4	33.4	33.0	31.5	37.9	36.4	35.6	33.2	39.4	38.8	37.8	33.7	36.4	34.2	33.5	33.2											
7	33.2	31.5	30.5	27.5	42.0	35.5	32.3	30.1	45.6	43.2	41.9	39.3	52.1	49.5	45.1	43.2	38.2	36.4	35.6	33.9	27.1±1.1										
7-1	37.6	37.0	36.5	32.0	52.4	42.8	37.4	36.9	53.3	50.4	47.2	45.3	56.3	52.5	50.8	46.1	44.6	42.5	41.0	41.0											
7-2	43.2	41.4	40.1	38.2	60.9	49.5	45.0	44.2	62.0	59.2	58.0	50.0	53.7	59.9	57.2	54.5	54.4	52.5	48.0	44.1	27.1±1.1										
7-5	56.6	50.3	47.6	40.8	66.5	55.4	51.6	47.6	67.5	64.1	62.3	54.5	71.4	66.6	64.2	60.9	66.2	62.8	56.3	55.0											

で、 r はカーボンブラック粒子の半径を表わす。

試料7について、電気粘性効果の影響を調べた。 10^{-3} mol·dm⁻³KCl水溶液分散系では、(3)式の $\eta/\eta_0=0.9999 \approx 1$ で、(4)式の $(\eta-\eta_0)/\eta_0=-10^{-4} \approx 0$ となった。また、 10^{-6} mol·dm⁻³DBS*¹ (10^{-3} mol·dm⁻³KClに溶解)水溶液分散系では、(3)式の $\eta/\eta_0=1.0003 \approx 1$ で、(4)式の $(\eta-\eta_0)/\eta_0=2.6 \times 10^{-4} \approx 0$ となった。他の試料や分散媒についても同様の結果が成り立ち、本実験の濃度範囲では、電気粘性効果は考慮する必要はないといえる。

3.3 表面伝導の影響

コロイド分散系において、粒子の表面伝導は電気2重層の理論より明らかのように、粒子/溶液界面付近のイオン濃度がバルク値より大きい結果、引き起こされる現象である。しかし、 u に影響を及ぼす表面伝導の実験および理論的な研究は少なく、特に粉体粒子についての伝導機構は不明な点が多い。 ζ -電位を求める基本式、(2)式で、HenryやOverbeekなどの補正を考慮する場合、イオン濃度はバルクでなく、界面濃度を用いて計算すべきである。このことは、2重層内でのイオン導電率がバルク値とは異なるからである。反面、粒子の電気泳動におけるOverbeekの緩和効果の理論は、表面伝導現象が暗黙のうちに取り入れられている。すべり面よりも外部領域では、表面伝導と緩和効果とは、同じ現象を別の言葉で表現したに過ぎない。それゆえ、緩和効果の補正が無視できる場合には、表面伝導の補正は必要でない。¹⁷⁾

カーボンブラック粒子のアルカリ水溶液中での表面伝導の値(λ_s)が、どの位の大きさになるか計算を試みた。計算式はBikerman¹⁸⁾の式、(5)式を用いた。(5)式で、

$$\lambda_s = (\epsilon RTc / 2 \pi F^2)^{1/2} \{ \exp(-e\zeta/2kT) - 1 \} \\ \times (I_+^2 + \epsilon RT / 2 \pi \eta) + \{ \exp(e\zeta/2kT) - 1 \} \\ \times (I_-^2 + \epsilon RT / 2 \pi \eta)$$

C , F , I_+ , I_- は、それぞれ濃度、Faraday定数、陽イオンと陰イオンの無限希薄溶液における当量導電率である。(5)式は、表面伝導が水溶液の電気浸透的移動と、界面に存在する過剰イオンの両者に起因すると仮定した、1-1価型電解質についての計算式である。カーボンブラック粒子のアルカリ水溶液における λ_s とアルカリ濃度との関係は、図2の結果が得られた。図2には、 λ_s の一番小さい試料5(LiOH水溶液)の場合と、比較的大きい試料5-5(KOH水溶液)の場合を例示した。他のカーボンブラック試料について、アルカリ水溶液中

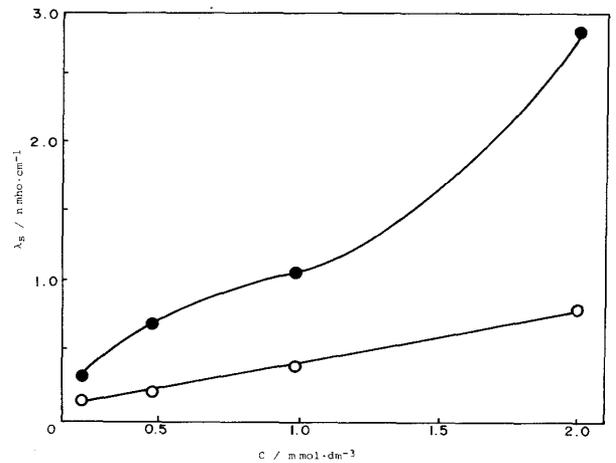


Fig. 2 Correlation between surface conductance(λ_s) of carbon black particles and concentrations(C) of aqueous solution of alkali metal hydroxides
—●—: sample 5-5 in KOH,
—○—: sample 5 in LiOH

での λ_s 対アルカリ濃度との関係は、ほとんどがこの両曲線内に入った。図2から分かるように、 λ_s は同一試料では、アルカリ濃度が増すにつれて大きくなった。各カーボンブラック試料の λ_s は、分散媒の κ に比べて $1/10^3$ の値で、非常に小さく無視できる。このように、カーボンブラック粒子/アルカリ水溶液界面における表面伝導の大小は、分散媒であるアルカリ水溶液の κ に対する相対値で考えるのが妥当である。

3.4 誘電分極の影響

誘電分極は誘電率の小さいコロイドゾル(例えば非水系)に、電場を加えると粒子に分極が誘起する現象である。今、一定の強電場(X)下で球形粒子が電気泳動するとき、粒子に分極(P)が誘起したと考える^{14,19)}。表面電荷密度、 σ を持つ粒子に働く力(F)は、電気泳動力と分極力との和であるから、(6)式の関係が成立する。^{*2}

$$F = \int_s \sigma X ds + \int_v (\nabla \cdot P) X dv \quad (6)$$

(6)式で、 ds と dv は面積要素と体積要素である。コロイド分散系では、分散媒は粒子に比べて連続体と見なすことができる。分極は電場に比例し、粒子の泳動速度はStokesの法則に従うものと仮定する。定常状態では、(6)式は(7)式となる(K'は電気感受率)。

$$v = (1/6\pi r \eta) \{ \int_s \sigma X ds + (VK'/2) \nabla \cdot (X^2) \} \quad (7)$$

(7)式で、右辺{ }内の第2項は分極効果に基づくもので、分極がゼロのとき、 v は粒子の電気泳動速度に

* 1 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム
* 2 $\nabla = \mathbf{i} (\partial/\partial x) + \mathbf{j} (\partial/\partial y) + \mathbf{k} (\partial/\partial z)$,
 $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ は x, y, z 方向への単位ベクトル

等しくStokesの式となる。

(7) 式の計算は煩雑であるから, コロイド分散系ゾルでの誘電分極の影響は, 以上の事実から, 次の2条件を調べると簡単に判明できる。

1) 電場の方向を反転させたとき, 粒子の泳動速度が等しいかどうか? 差があれば, 分極が生じたと考えられる。速度差が小さいときは, 平均をとればよい。

2) 粒子の泳動速度が電場(電流)の強さに比例するかどうか? 比例すれば, 電気泳動力のみが作用すると考えられる。

本研究では, 誘電率の大きい水溶液を分散媒に用いたので, 粒子の電気泳動速度の測定時, 1)の差は小さく, また2)の条件を満足する一定電流で実験したので, 誘電分極の影響は無視できる。このように, カーボンブラック粒子の水溶液分散系では, 誘電分極は生じ難いといえよう。

文 献

- 1) 村田哲雄, 松田好晴, 今川博, 炭素No.89, 55(1977).
- 2) 村田哲雄, 今川博, 電気化学 41, 708 (1973).
- 3) 村田哲雄, 松田好晴, 今川博, *ibid.* 46, 42(1978).
- 4) 村田哲雄, 松田好晴, 今川博, *ibid.* 47, 192 (1979).
- 5) 村田哲雄, 松田好晴, 炭素No.99, 125 (1979).
- 6) 村田哲雄, 今川博, 電気化学 44, 778 (1976).
- 7) T.Murata, F.Miyoshi, Y.Matsuda, *Denki Kagaku* 49, 12 (1981).
- 8) 村田哲雄, 松田好晴, 今川博, 炭素No.96, 15(1979).
- 9) T.Murata, Y.Matsuda, H.Imagawa, *Denki Kagaku* 47, 334 (1979).
- 10) 村田哲雄, 岡田隆治, 松田好晴, 電気化学 48, 128 (1980).
- 11) 村田哲雄, 松田好晴, *ibid.* 48, 564 (1980).
- 12) 駒形作次, 日化誌 53, 342(1932); M.Bier, "Electrophoresis," p427 (1959), Academic Press.
- 13) G. E. van Gils, H. R. Kruyt, *Kolloid Beih.* 45, 60 (1937).
- 14) H. C. Parreira, *J. Colloid Interface Sci.* 29, 432 (1969).
- 15) A. Einstein, *Ann. Phys.* 34, 591 (1911).
- 16) R. Smoluchowski, *Kolloid Z.*, 18, 190 (1916).
- 17) 渡辺昌, 西沢和夫, 電気化学 40, 2 (1972).
- 18) J. J. Bikerman, *Z. Phys. Chem. A* 163, 378 (1933).
- 19) 青木幸一郎, 永井裕, "最新電気泳動法", p50(1978), 広川書店.

(昭和57年9月7日受理)