

# カーボンブラック粒子のエタノール水分散系における移動度

村田哲雄\*・吉村友良\*  
兼安気郎\*

## The Mobility of Carbon Black Particles Dispersed in Ethanol-Water mixtures

Tetsuo MURATA, Tomoyoshi YOSHIMURA  
and Kirō KANEYASU

### Abstract

The mobility of carbon black particles was measured by an electrophoretic method. The samples used were an industrial black for printing ink and the ones treated superficially. The dispersion media were aqueous solutions of ethanol containing KCl.

The mobility of the particles was found to depend on the concentration of ethanol and factors which determine the electrophoretic behavior of the particles in the media were the specific conductivity, viscosity, reactivities of adsorbed dispersion molecules and ions, and those of functional acidic groups on the particles.

The dispersibility and stability of the particles relating to the mobility were discussed on the basis of the DLVO theorem.

### 要 旨

本研究は、カーボンブラック粒子の非水溶液分散系における移動度の成因と、分散性の良否を知る目的で行なった。粒子の移動度は電気泳動法で測定した。試料は、カラー用カーボンブラックと、それを表面処理したものである。分散媒はエタノール水溶液にKClを溶解して用いた。

粒子の移動度の大きさは、エタノール濃度に関係して変化した。更に、粒子の移動度に及ぼす要因は、分散媒の比導電率や粘度の影響、吸着溶媒分子やイオンの反応性および粒子上の表面酸性基の反応性などであった。

分散媒中で粒子の分散、安定性が移動度とどんな関係にあるか、DLVO理論を基にして考察した。

### 1. 緒言

カーボンブラック粒子は、種々の媒体中に分散させて使用する場合が多い。分散状態の良否は、粒子の $\zeta$ -電位の大きさと関係がある。また、同一分散媒中では、粒子の $\zeta$ -電位は、移動度の大きさに比例する。しかし、カーボンブラック粒子の $\zeta$ -電位、従って移動度の成因は不明な点が多い。

本研究は、カーボンブラック粒子の非水溶液分散系における移動度の成因と、分散性の良否を知る目的で行なった。粒子の移動度はエタノール水溶液(含KCl)中で、電気泳動法で測定した。エタノール水溶液中では、電解質の電離度は抑制され、電解質イオンの3重および4重イオン対などの生成が推定される。

粒子の移動度に及ぼす要因は、エタノール濃度、分散媒の比導電率や粘度の大きさの影響、粒子の表面構造、KClのイオン強度の影響、分散媒分子(エタノール、水)

\*宇部工業高等専門学校工業化学科

の粒子表面への反応性および吸着比率, イオン( $K^+$ ,  $Cl^-$ )の粒子表面への吸着現象および粒子上の表面酸性基の反応性などが問題で, これらについて検討した。

最後に, 分散媒中での粒子の分散, 安定性が, 移動度とどんな関係にあるか, DLVO (Deryagin-Landau-Verwey-Overbeek) 理論を基にして考察した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料および分散媒

用いた試料は, カラー用カーボンブラック (試料番号7) と, これ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 $H_2O_2$ と $H_2SO_4$ で酸化 (試料7-1), 空気

中で $500^\circ C$ , 1時間加熱酸化 (試料7-2) および $4.5 mol/dm^3$   $HNO_3$ で $100^\circ C$ , 3時間反応 (試料7-5) したものである<sup>1)</sup>。

カラー用カーボンブラック試料と, 表面処理した各試料の性質は, Table 1と2に示した。Table 1と2で, 各試料の性質に関する試験方法は, 既報<sup>1,2)</sup>の方法で定量した。表面処理した各試料の粒子径は, 原試料とほとんど同じ大きさであった<sup>3)</sup>。

分散媒はエタノールと水との混合溶液である。濃度は, 分散媒中のエタノールの重量%で表わした。エタノールは, 和光純薬製, 特級をそのまま使用した。分散媒は, すべて電解質KClを一定濃度,  $10^{-3} mol/dm^3$ 溶解して用いた。

泳動速度測定用ゾルは, 分散媒にカーボンブラック粒

Table 1 Properties of industrial black

Sample No.	Mean particle diameter nm	Specific surface area $m^2 \cdot g^{-1}$	Oil absorption number $cm^2 \cdot (100g)^{-1}$	Iodine adsorption number $mg \cdot g^{-1}$	pH	Volatile matter %
7	20	254	138	208	4.9	7.02

Elementary analysis (%)

C	H	S	N	O	Ash
93.88	0.42	0.27	less than 0.01	5.42	0.01

Table 2 Analytical results of carbon black samples after surface treatments

Sample No.	pH	Carboxyl group $mgeq \cdot g^{-1}$		Phenolic group $mg eq \cdot g^{-1}$	Quinone group $mg eq \cdot (0.2g)^{-1}$	Basic oxygen compound $mg eq \cdot g^{-1}$	Iodine adsorption number $mg \cdot g^{-1}$	DPG* adsorption number %
		general type	lactone type					
7	4.9	0.090	0.052	0.145	0.785	0.091	208	66.3
7-1	3.1	0.201	0.114	0.178	0.795	0.060	178	96.8
7-2	3.0	0.462	0.257	0.406	1.715	0.086	270	greater than 100
7-5	2.4	1.109	0.417	0.529	0.926	0.010	93	greater than 100

\*Diphenylguanidine

子を分散させて調製した。

2.2 移動度の測定装置と方法

カーボンブラック粒子の移動度の測定は、電気泳動法で行なった。測定装置は、三田村理研製・限外顕微鏡マイクロ電気泳動装置を使用した。

移動度の計算は、分散媒中で粒子の泳動速度 (v) を測定し、(1)式から移動度 (u) の値を求めた<sup>3,4)</sup>。

$$u = \kappa v S / i \tag{1}$$

(1)式の  $\kappa$ , S および i は、それぞれゾルの比導電率、セル断面積および測定電流の大きさである。 $\kappa$  は柳本製・電気伝導率測定装置、MY-7型で測定した。測定温度は  $19.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$  である。

粒子の泳動は、電流と同一方向を正とした。測定した u は、ほとんどが負値であるが、その大小は絶対値について示す。

表面張力の値は、Du Nouÿの界面張力計で測定し、輪環法の補正<sup>5)</sup>を行なって求めた。

次に、 $\zeta$ -電位の値 ( $\zeta$ ) は、(1)式で求めた u の値をHückelの式、(2)式に代入して算出した<sup>3,4)</sup>。

$$\zeta = 6\pi\eta u / \epsilon \tag{2}$$

(2)式で、 $\eta$  および  $\epsilon$  は分散媒の粘度および誘電率を表わす。 $\eta$  は、Ostwald粘度計を用い、 $\epsilon$  の値は、安藤電気製・広帯域誘電体損測定器、TR-1Cで測定した。

3. 結果と考察

カーボンブラック粒子の u の測定に用いた分散媒は、電解質イオン ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) が含まれている。本実験の場合、水系で基礎と考えられるGouy-Chapmanの電気2重層理論と、この相互作用によるDLVO理論が、適用できるであろう<sup>6)</sup>。この理論に基づき、以下の実験を行なった。

3.1 u とエタノール濃度との関係

分散媒中のエタノール濃度と、測定した u との関係は、Fig. 1の結果が得られた。Fig. 1から、各試料の u はエタノール濃度99.4%水溶液では、正值となった。その他のエタノール濃度では、u は皆負値で、エタノール濃度が増せば、u は減少傾向にある。エタノール等濃度水溶液では、粒子の u の大きさは、(3)式の試料順となった。

$$\text{試料7} < \text{7-1} < \text{7-2} < \text{7-5} \tag{3}$$

粒子の u が負値になる理由は、粒子表面へ分散媒中の  $\text{Cl}^-$  が、 $\text{K}^+$  より多く吸着し、粒子表面にStern層を形成す

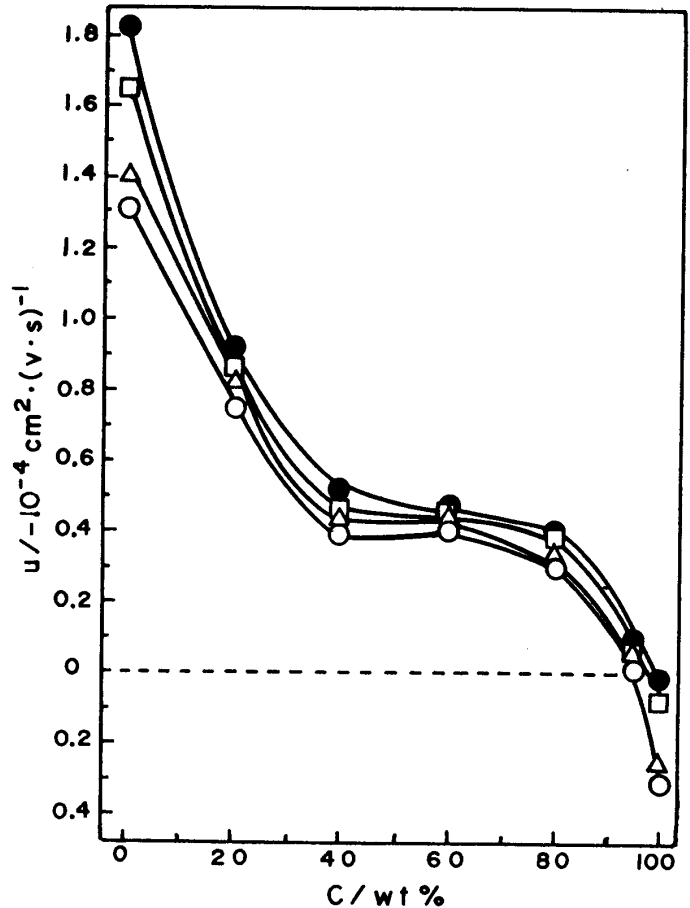


Fig. 1 correlation between mobility (u) of carbon black particles and concentration of ethanol (c) in dispersion media.

—○—: sample 7, —△—: sample 7-1, —□—: sample 7-2, —●—: sample 7-5

るからであろう。分散媒中に存在するイオン種は、エタノール分子、水分子、 $\text{KCl}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  および  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$  などである。 $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$  は、イオン強度が  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  に比べて小さく、粒子の u への影響は大きくないであろう。

分散媒中で、 $\text{K}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の溶媒和した見掛けのイオン半径は、イオンの溶媒和自由エネルギー ( $\Delta G_i$ ) の大きさから推算できる。i イオンの  $\Delta G_i$  は、Bornの式、(4)式で計算し考察した<sup>7)</sup>。

$$\Delta G_i = - (6.023 \times 10^{23} z_i^2 e^2 / 2r_i) (1 - 1/\epsilon) \tag{4}$$

(4)式で、 $z_i$ , e および  $r_i$  は、それぞれイオン価数、電気素量およびイオンの結晶半径で、添字 i は、イオン種を表わす。

イオンの  $-\Delta G_i$  が大きいほど、イオンと溶媒間の結合力は強く、見掛けのイオン半径は大きくなるであろう。 $\text{K}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の  $-\Delta G_i$  の値は、(4)式から、後者の  $-\Delta G_i$  が大きい ( $r_{\text{K}^+} < r_{\text{Cl}^-}$ )。粒子に対するイオン吸着量は、前述のよう

に、 $\text{Cl}^-$ が $\text{K}^+$ より多くなり、粒子Stern層の表面電荷密度( $\sigma$ )は、より負値になるであろう。後述するように、粒子の $u$ は粒子Stern層の $|\sigma|$ の大きさに対応して変化する。この現象は、分散媒中のエタノール濃度に関係なく成立するであろう。

エタノール濃度99.4%水溶液で、粒子の $u$ が正值となった理由は、3.3で述べる。

Fig. 1で分るとおり、カーボンブラック粒子の $u$ は、エタノール濃度0%水溶液(KCl単独水溶液)が最大で、エタノール濃度40%水溶液までは、次第に減少した。エタノール濃度40%から濃度80%水溶液の間では、ほぼ一定になり、濃度80%以上の水溶液では、 $u$ は減少した。エタノール濃度95%水溶液で、ほとんどゼロになった。

エタノール濃度0%から40%間の水溶液において、エタノール濃度の増加で、 $u$ が減少した理由は、分散媒中に含まれるKClの電離度の影響によるであろう。エタノール濃度の増加と共に、粒子表面への $\text{K}^+$ と $\text{Cl}^-$ の吸着量は減少し、更に両イオンの吸着量差が減少して、 $|\sigma|$ 値が小さくなったのでであろう。カーボンブラック粒子の $u$ の大きさは、粒子Stern層の $|\sigma|$ の大きさと、電気泳動時のすべり面の位置とが関係する<sup>9)</sup>。すべり面の位置は、エタノール分子が大きいことから、粒子Stern層表面で生じやすいであろう<sup>9)</sup>。本実験の場合、粒子Stern層の $\sigma$ の大きさが、そのまま粒子の $u$ の大きさを支配するのでであろう。

以上の現象は、分散媒の $\kappa$ と $\eta$ の値からも考察できる。粒子の $u$ は、分散媒中の $\kappa$ 値が増せば大きくなり、逆に、 $\eta$ が増せば減少するであろう。エタノール各濃度水溶液で、両者の値を測定して $\kappa/\eta$ の値を計算した。エタノール濃度と $\kappa/\eta$ の値との関係は、Fig. 1のエタノール濃度と $u$ の大きさとの関係図に形が類似した。結果的に、粒子の $u$ は分散媒の $\kappa$ の影響と同時に、 $\eta$ が大きく影響するといえるであろう。

エタノール濃度60%以上の水溶液では、粒子表面へのエタノール分子の吸着量が、3.4で述べるように、大きく影響するであろう。エタノール分子の吸着で、粒子表面への $\text{K}^+$ と $\text{Cl}^-$ の吸着量は大幅に減少し、粒子Stern層の $|\sigma|$ 値は減少するであろう。エタノール濃度95%水溶液では、その影響が大きく現われ、粒子の $u$ は、 $|\sigma|$ の大きさに対応して、ゼロ近い値を示したのでであろう。

### 3.2 $u$ とイオン強度との関係

分散媒は、エタノール各濃度水溶液とも、KClの溶解濃度は一定であるが、KClの電離度は、エタノール濃度が増せば減少した。KClの電離度は、分散媒の $\kappa$ の測定結果か

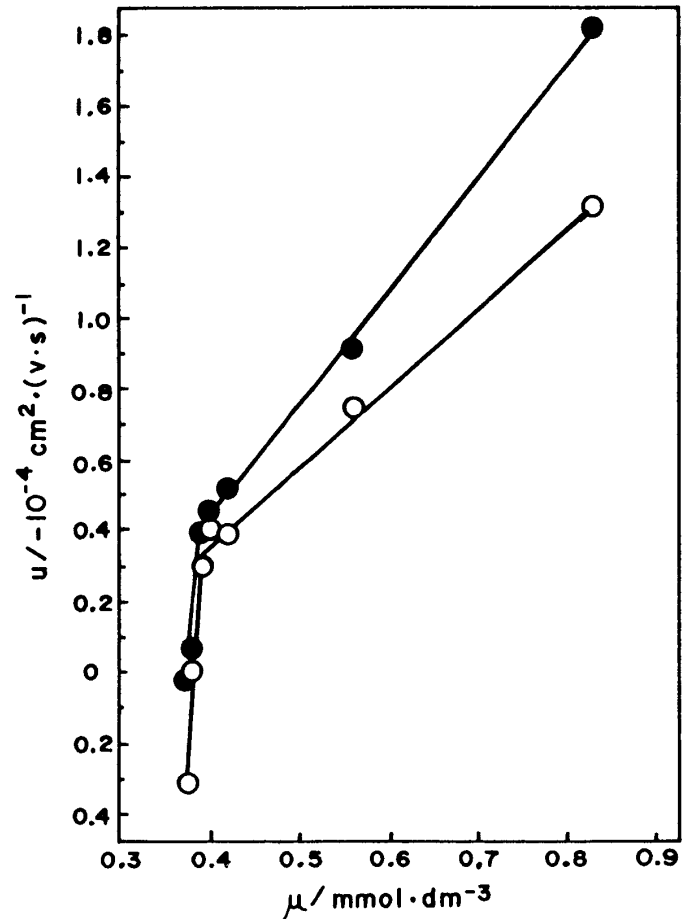


Fig. 2 Correlation between ionic strength( $\mu$ ) of KCl in dispersion media and mobility( $u$ ) of carbon particles at 20°C

—○—: sample 7, —●—: sample 7-5

ら、エタノール0%水溶液の値が一番大きく現われた。エタノール濃度20%, 40%, 60%, 80%および99.4%水溶液では、電離度は、それぞれ56%, 42%, 40%, 39%および38%まで減少した。分散媒中のエタノール濃度が増せば、電解質の電離で生じた $\text{K}^+$ と $\text{Cl}^-$ は、3種イオン対( $\text{K}^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ )や4重イオン対( $\text{K}^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+\text{Cl}^-$ )などを生成し<sup>9)</sup>、単独イオンの特異性は失われるであろう。その結果、粒子表面への $\text{K}^+$ や $\text{Cl}^-$ の吸着量は、大きく減少するであろう。

カーボンブラック粒子Stern層の $\sigma$ 値は、分散媒中のイオン強度の大きさと対応する。粒子の $u$ の大きさの比較は、等イオン強度の分散媒中で測定して、論ずべきであろう。分散媒中のKClのイオン強度が変化すると、粒子表面へのイオンの吸着量が変わり、同時にエタノール分子の吸着が考えられる。両者の兼合が粒子の $u$ に影響する。ここで、KClのイオン強度を見掛けのイオン強度と定義する。

分散媒中のKClの見掛けのイオン強度と、粒子のuとの関係は、Fig. 2のようになった。Fig. 2は、試料7と7-5の結果を示したものである。他の試料7-1と7-2について両者の関係は、共に試料7と7-5の両直線の間に入り、同傾向の直線を示した。

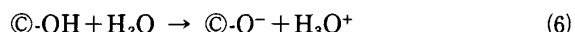
Fig. 2から、見掛けのイオン強度が増せば、粒子のuは大きくなることが分る。見掛けのイオン強度の値が0.4 mmol/dm<sup>3</sup>(エタノール濃度60%水溶液)を境にして、uに及ぼす見掛けのイオン強度の影響は大きく変化した。エタノール濃度60%以上の水溶液では、見掛けのイオン強度( $\mu$ )の減少量は小さく、 $du/d\mu$ の値は、エタノール濃度60%以下の水溶液に比べて、大きく変化した。

エタノール濃度60%以上の水溶液では、粒子表面へ多重イオン対の吸着と、3.4で述べるように、エタノール分子の吸着モル数が水分子より多くなり、イオンの吸着席は大きく変化するであろう。エタノール濃度が増せば、粒子表面へK<sup>+</sup>やCl<sup>-</sup>の吸着量は比較的少なくなり、粒子Stern層の $|\sigma|$ 値が減少し、uが減少するのであろう (Table 3 参照)。

Fig. 1と2との両曲線の形から、粒子のuに及ぼす影響は、3.1で述べたように、分散媒の $\eta$ が大きく作用するといえよう。

### 3.3 uと表面酸性基との関係

エタノール等濃度水溶液中で、粒子のuの大きさが、(3)式の試料順となったのは、粒子上に存在する表面酸性基( $\cdot\text{COOH}$ ,  $\cdot\text{OH}$ )が、電離反応するからであろう。カーボンブラック粒子表面(◎)は、官能基として、カルボキシル基、フェノール基、キノン基などが存在する。特に、前二者の基は活性水素を有し、水溶液中では電離反応、(5)式、(6)式が生ずる<sup>10)</sup>。エタノール



水溶液中でも、水分子が存在すれば、表面酸性基の電離反応、(5)式、(6)式は起り、粒子Stern層の $\sigma$ の負値が増加するであろう。このように、粒子Stern層の $\sigma$ の成因の一つに、表面酸性基の電離反応が考えられる。

Fig. 1で、エタノール濃度40%までの水溶液では、粒子のuの値(エタノール等濃度)は、試料間の表面酸性基の反応が大きく現われた。エタノール濃度60%以上の水溶液では、電離反応、(5)式、(6)式が抑制され、試料間のuの値は、大きな差がなくなった。エタノール濃度99.4%水溶液では、粒子のuは正值となり、その大きさは、(3)式の試料順とは逆になった。

エタノール濃度99.4%水溶液は、厳密に非水系といえるであろう。分散媒中で、KClの電離度は抑制され、同時

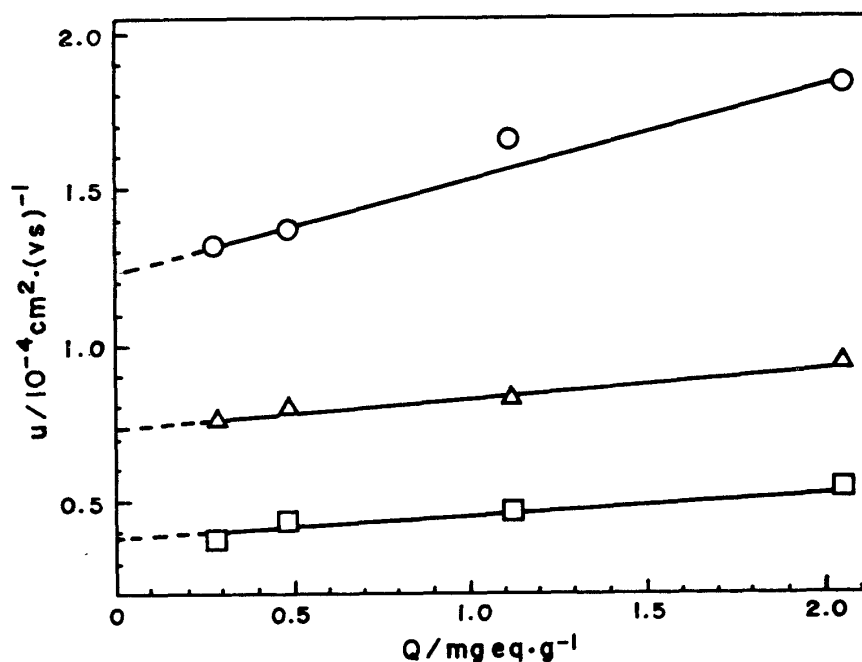
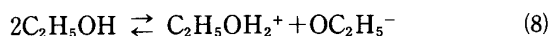


Fig. 3 Correlation between mobility (u) of particles and amount (Q) of surface acidic groups on carbon black particles  
 —○— : 0wt%, —△— : 20wt%, —□— : 40wt% ethanol concentration in dispersion media.

にエタノール分子や水分子から生ずるプロトンが、大きく影響するであろう<sup>6)</sup>。エタノール、水は共に、プロトン供与性と受容性溶媒で、分散媒中では、(7)式、(8)式のように反応する<sup>11)</sup>。また、両分子に含まれる水酸基は、水



素結合しやすい。エタノール濃度99.4%水溶液では、粒子表面に存在する酸性基は、電離反応、(5)式、(6)式が抑制されるであろう。カーボンブラック粒子はLewis塩基<sup>12)</sup>であるから、反応、(7)式、(8)式で生じた陽イオンが粒子表面に吸着し、粒子Stern層の $\sigma$ が正值となったのであろう。

エタノール等濃度水溶液中で、カーボンブラック粒子の表面酸性基量と $u$ の大きさとの関係は、Fig. 3のような直線式が得られた。Fig. 3は、エタノール濃度0%、20%および40%水溶液について、両者の関係を示したものである。Fig. 3で、表面酸性基量をゼロに補外した粒子の $u$ は、粒子Stern層がイオンの吸着のみで形成される $\sigma$ 値に対応するものであろう。Fig. 3の直線関係から、直線の勾配が大きいほど、表面酸性基の反応性が粒子の $u$ へ大きく影響することが分る。エタノール濃度0%水溶液は、表面酸性基の反応性が粒子の $u$ に大きく影響し、電離反応、(5)式、(6)式がよく進行するといえよう。

### 3.4 粒子表面へ溶媒分子の吸着

分散媒はエタノール水溶液を用いるから、粒子表面へのエタノール分子、水分子の吸着が問題になる。粒子表面への両分子の吸着比率が、分散媒中のエタノール濃度によって、どう変化するかを考察した。

分散した粒子表面へのイオンの吸着席は、等モル数の溶媒分子が吸着しても、分子径の大きいエタノールの方が、水分子より大きく妨害するであろう。

エタノール各濃度水溶液中で、カーボンブラック粒子に対する両分子の表面吸着量( $\Gamma$ )を測定した。一般に、分散媒の表面に吸着されやすい分子は、分散粒子表面にも、吸着されやすいと推論した<sup>13)</sup>。厳密には、分散媒中に存在するKClの影響が考えられるが、溶解濃度と電離度が小さいことから、その影響は大きくないであろう。粒子表面へのエタノール分子と水分子との吸着量は、Gibbsの吸着等温式およびGibbs-Duhemの関係式から誘導した、(9)式と(10)式で計算した<sup>14)</sup>。

$$-d\gamma/dC_2 = RT \{ \Gamma_2 - x_2 \Gamma_1 / (1 - x_2) \} / C_2 \quad (9)$$

$$4.0 \times 10^8 \Gamma_1 + 1.2 \times 10^9 \Gamma_2 = 1 \quad (10)$$

Table 3 Correlation among surface excess concentrations of water( $\Gamma_1$ ) and ethanol( $\Gamma_2$ ) molecules, surface coverage of ethanol( $\Gamma_2/(\Gamma_1 + \Gamma_2)$ ) and concentration of ethanol( $C_2$ ) in ethanol-water mixture solutions

$C_2$ wt %	$\Gamma_1$ n mol·cm <sup>-2</sup>	$\Gamma_2$ n mol·cm <sup>-2</sup>	$\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1 + \Gamma_2}$
0	2.5	0	0
10	0.74	0.59	0.44
20	0.62	0.63	0.50
30	0.61	0.62	0.50
40	0.63	0.62	0.50
60	0.48	0.67	0.58
80	0.24	0.75	0.76
95	0.061	0.81	0.93
99.4	0	0.83	1.0

(9)式、(10)式で、 $\gamma$ 、 $C$ 、 $R$ 、 $T$ および $x$ は、それぞれ分散媒の表面張力、濃度、気体定数、絶対温度およびモル分率である。添字1は水を、添字2はエタノールを表わす。(10)式で、数値 $4.0 \times 10^8$ と $1.2 \times 10^9$ は、水とエタノールのモル断面積 (cm<sup>2</sup>/mol) である<sup>14)</sup>。

エタノール各濃度水溶液で、 $d\gamma/dC_2$ の値を求め、粒子表面へ吸着した $\Gamma_1$ 、 $\Gamma_2$ およびエタノール分子の吸着モル分率の計算値は、Table 3に示した。Table 3から、エタノール濃度20%水溶液までは、粒子表面への吸着エタノール分子数は、エタノール濃度の増加と共に増した。エタノール濃度20%から40%水溶液の間では、粒子表面へエタノール分子と、水分子の吸着モル分率は、共に0.5で等しくなった。エタノール濃度40%以上の水溶液では、粒子表面への吸着エタノール分子のモル分率は、水分子のそれよりも、はるかに大きくなった。

以上の結果から、分散媒中のエタノール濃度が増せば、粒子表面へのエタノール分子の吸着数は増し、粒子表面上でのイオンの吸着席は大きく妨げられることが判明した。

### 3.5 粒子の分散、安定性

カーボンブラック粒子の分散性は、 $\xi$ -電位と密接な関係がある。 $\xi$ -電位の値は、分散媒のエタノール濃度が変わると、当然変化する。

エタノール濃度80%水溶液中で、各試料の $\xi$ -電位を求め

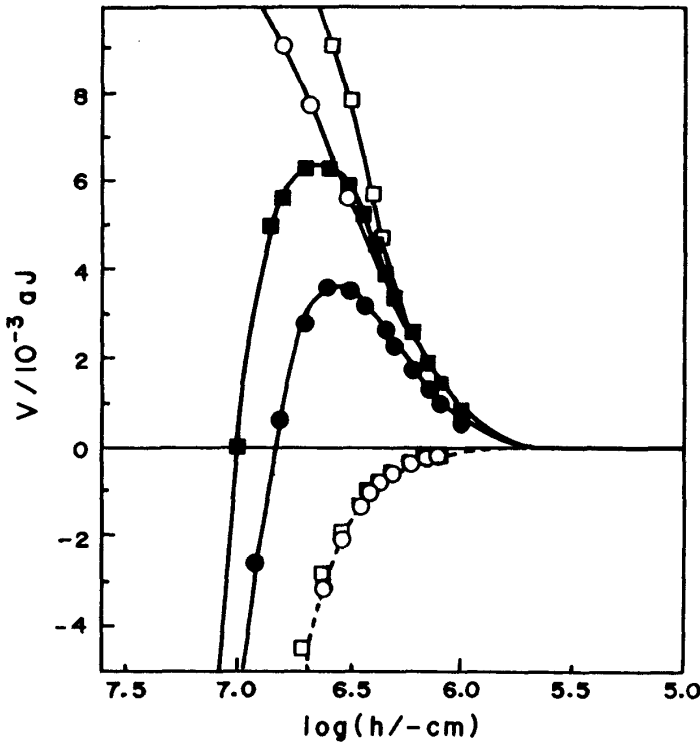


Fig. 4 Correlation among  $V$ ,  $V_R$ ,  $V_A$  and  $h$  on carbon black sample in ethanol 80%-water mixture solution containing  $1\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl.

—●—:  $V$  vs.  $\log h$ , —○—:  $V_R$  vs.  $\log h$ , —○—  
 —:  $V_A$  vs.  $\log h$  on sample 7, —■—:  $V$  vs.  $\log h$ ,  
 —□—:  $V_R$  vs.  $\log h$ , —□—:  $V_A$  vs.  $\log h$  on  
 sample 7-5

た。エタノール濃度80%水溶液で、 $u$ と $\epsilon$ を測定し、粒子の $\zeta$ -電位は(2)式で計算した。各試料の $\zeta$ -電位の大きさは、 $u$ の大きさを表わした(3)式の試料順と同一であった。(2)式から分るとおり、等分散媒中では、粒子の $\zeta$ -電位は $u$ に比例する。

ここで、試料7と7-5について、粒子の分散、安定性を考察した。本実験は、DLVO理論を適用し、分散粒子の安定性は粒子間のポテンシャル・エネルギー ( $V$ )の大きさから推算した。

分散媒中で、二粒子間の $V$ は、粒子間の反発力 ( $V_R$ )とLondon-van der Waals力 ( $V_A$ )との和で表わされる。 $V_R$ は(1)式で、 $V_A$ は(12)式で計算した<sup>15)</sup>。

$$V_R = \{ \alpha \epsilon r \zeta^2 / (2h/r + 2) \} \exp(-2\kappa h) \quad (11)$$

$$V_A = - (A/6) \{ r^2/2h(h+2r) + r^2/2(h+r)^2 + \ln \{ h(h+2r)/(h+r)^2 \} \} \quad (12)$$

(11)式、(12)式で、 $h$ 、 $\kappa$ および $A$ は、それぞれ二粒子間の表面距離、拡散2重層の厚さの逆数およびHamaker定数(=  $10^{-19}\text{J}$ )である<sup>6)</sup>。また、 $\alpha$ は $\kappa r$ と $h$ との関数で、 $\alpha = 1$ とした<sup>15)</sup>。 $\kappa$ は(13)式で求めた。

$$\kappa^{-1} = \{ (\epsilon kT/4\pi) (1/\sum n_i Z_i^2 e^2) \}^{1/2} \quad (13)$$

(13)式で、 $k$ および $n_i$ は、Boltzmann定数と $i$ イオンの濃度である。

試料7と7-5について、エタノール濃度80%水溶液の場合、 $h$ 対 $V$ 曲線は、Fig. 4の結果が得られた。Fig. 4で、 $V$ の最大値 ( $V_{\max}$ ) が大きいほど、ゾル中のカーボンブラック粒子は衝突することなく、安定に分散するであろう。 $V_{\max}$ の値は、試料7-5の方が試料7より大きい。試料7-5の $V_{\max}$ 値は、界面活性剤水溶液での値と比較すれば、1/100の大きさであったが<sup>16)</sup>、試料7より分散性はよいといえよう。この現象はゾル調製時、定性的に伺えた。分散粒子の $V_{\max}$ の値から、粒子の分散性が推定できるが、カーボンブラック粒子について、その値は、分散媒がエタノール水溶液では、水系よりも劣った。

分散媒中で、二粒子間の接近距離は、Fig. 4から、試料7は2.5nm、試料7-5は2.2nmと推算できた。

等分散媒中で、 $h$ が一定と仮定できれば、 $V_R$ は(11)式から、 $\zeta^2$ に比例する。 $V_A$ は(12)式の関係から、一定になる。 $V_{\max}$ は $\zeta$ -電位が増せば、当然大きくなる。 $\zeta$ -電位 (又は $u$ )の大きさは、試料7 < 7-5であるから、両試料の $V_{\max}$ は、前述のように、試料7 < 7-5となる。

このように、等分散媒中では、粒子の $\zeta$ -電位、すなわち $u$ が大きい試料ほど、粒子は安定で分散性はよいと推論できる。

### 文 献

- 1) 村田哲雄, 今川 博, 電化, **41**, 708 (1973).
- 2) 村田哲雄, 今川 博, *ibid.*, **44**, 778 (1976).
- 3) 村田哲雄, 松田好晴, 今川 博, *ibid.*, **47**, 192 (1979).
- 4) 村田哲雄, 松田好晴, 今川 博, *ibid.*, **46**, 42 (1978).
- 5) W. D. Harkins and H. F. Jordan, J. Am. Chem. Soc., **52**, 1751 (1930).
- 6) 北原文雄, 渡辺 昌, “界面電気現象”, 共立出版, p.117 (1972).
- 7) F. Franks, “Water”, Vol. 3, Plenum Press., p.26 (1973).
- 8) 村田哲雄, 松田好晴, 日化誌, 1982, 364.
- 9) E. Grunwald and E. Price, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4517 (1964).
- 10) S. Hagiwara, H. Takahashi and K. Tsutsumi,

- Carbon, **9**, 693 (1971).
- 11) 戸倉仁一郎, “溶媒和”, 化学同人, p.53 (1972).
- 12) D. Rivin, Rubber Chem. Technol., **36**, 729 (1963).
- 13) 津田 栄, “化学通論”, 朝倉書店, p.100 (1968).
- 14) 慶伊富長, “吸着”, 共立出版, p.132 (1967).
- 15) 北原, 渡辺, “op. cit.”, p.50 ; H. R. Krut, “Colloid Sci”., Vol. 1, Elsevier Publishing Comp., p.245 (1952).
- 16) 村田哲雄, 岡田隆治, 松田好晴, 電化, 48, 128 (1980).

(昭和62年9月20日受理)