

概観 カーボンブラック

「カーボンブラック (Carbon black)」という言葉は、商品名に由来する。世界で初めて、工業材料としてのススを製造したアメリカの会社が考案した商標である。社名を「ハイドロカーボン ガスブラック」(Hydro Carbon Gas Black)と名乗り、商品名は社名の短縮形とも受け取れる。販売開始は1872年と記録されている。

当時、アメリカ南部では天然ガスが豊富に産出していた。今では考えられないことだが、多くは用途が見つからず自然放出の状態にあった。その有効活用の観点からススは製造された。具体的な製造方法の記録は残っていないが、理科的に説明すればメタンを不完全燃焼させて炭素粒子であるススを得たことになる。

ススは得られたものの、肝心の用途が見つからなかった。時代が早過ぎたのか、ススの利用を試そうとする産業も現れず会社は姿を消している。そして「Carbon black」という言葉だけが生き残った。

歴史に「もし」は禁物だが、これが東アジア圏における出来事であれば展開は異なっていただろう。当時、ススを原料とする製墨業がそれなりの規模で活動していた。天然ガスを原料とした「カーボンブラック」は、さぞや歓迎されたことと思う。

民間商標として考えられたカーボンブラックという言葉に、学術的な定義などない。日本では広辞苑 第六版にも収載されているが、簡単な解説に留まっている。大半のゴム技術者は「カーボン」と呼ぶが、これを嫌がるカーボンブラック技術者は少なくない。

似たような話がある。環境問題として取り上げられる「二酸化炭素の排出抑制」を、マスコミは「低炭素社会」という言葉で表すことが多い。理系の人間にとっては、納得しにくい表現だ。それほどまでに、言葉とは微妙なものである。

一方「スス(煤)」という言葉は、日本における認知度が高い。既に鎌倉時代には「スス払い」と呼ばれる風習が定着しており、現在も寺社などで受け継がれる師走の風物詩となっている。ススは嫌われモノには違いないが、言葉は日常の中に溶け込んでいる。

カーボンブラックの理解を志す方々にとって、分かりにくいのがススとカーボンブラックの関係だと思う。日本のカーボンブラックメーカーは「カーボンブラックとス

第 1 部



全容理解



- 1. 概要 ●
- 2. 構造 ● ●
- 3. 性状 ● ● ●
- 4. 属性 ● ● ● ●

黒鉛化操作

極めて稀な操作ではあるが、カーボンブラックを3,000℃程度の環境下に曝すと、黒鉛結晶構造が急激に発達する。前出の**写真2-2**(36ページ)は黒鉛化されたカーボンブラックのTEM像である。結晶面表層に官能基は皆無であり、ポリマーとの相溶性は失われる。しかし、黒鉛粉の配合では防げない配合組成物の異方性除去が、このカーボンブラックを用いることにより達成される。 π 電子密度も飛躍的に向上し、電波遮蔽能は黒鉛微粉の同量配合系に比べても高くなることが多い。なお、このタイプはカタロググレードにはなっておらず、あくまで実験室レベルの試供体との位置付けであり、入手にはメーカーとの折衝力が必要である。

3.3 熱的挙動

高分子系工業材料が、その工程で受ける熱的な温度範囲は多くが0～200℃にある。カーボンブラックは炭化水素が燃焼したあとの姿であり、200℃までの熱的な範囲内では、本質的な変化は生じない。ただ、留意すべき対象に揮発分がある。

一般的なファーネスブラックを加熱した場合、観察される揮発成分と温度との関係を概略として**図3-1**に示した。主な揮発分は、 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 H_2 の4種類である。

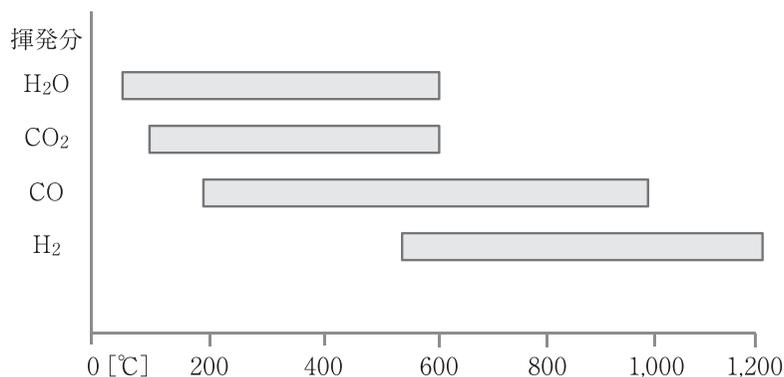


図3-1 ファーネスブラックから発生する揮発分とその温度領域

水分(H_2O)は、カーボンブラックの高い比表面積がもたらす物理吸着能の作用の結果、吸着水分として表層に存在する。吸着水分の視覚的確認は、たとえば密閉型混練

4. 属性

4.1 粒子径の概念

カーボンブラックの解釈において誤解されている方が多い項目に、本章で示す「一次粒子径」がある。2000年ころまでのカーボンブラックメーカーのカタログには、グレードを紹介する欄の最初に「一次粒子径」が掲示されていた。言外に「一次粒子径という属性は、カーボンブラックにおいて最も重要である」と伝えているようにも受け取れた。

同様にカーボンブラックのマーケティングにおいても、一次粒子径は最重要の選択指標として広く利用されていた。たとえば、「ゴムの耐摩耗性を向上したい」とユーザーが相談すれば、「現在使用中のカーボンブラックよりも一次粒子径が小さいグレードの選択を」との回答は茶飯事だった。一次粒子径の値を基準として、カーボンブラックの選択と配合設計を組み立てていったのが、日本における特徴的な取り組み方であった。

表4-1は、カーボンブラックの一次粒子径を分類の基準に据えたASTM規格の抜粋である。ナノレベルまで正確に計測できる電子顕微鏡が開発される以前に制定された規格であり、一次粒子径を基準とする曖昧さに気が付いていない時期の産物である。なお、JIS規格にはカーボンブラックの粒子径に関する測定法も規格もない。一次粒子径は、規格化の対象にはなりにくい抽象概念である。

高解像度の透過型電子顕微鏡が開発された現在では、一次粒子径論の判断は客観的にできる。写真4-1と写真4-2は、それぞれファーネスブラックとアセチレンブラックのTEM像である。ストラクチャーの形や大きさの多様なことと共に、今までは一次粒子径

表4-1 ASTM規定の平均粒子ごとの分類方法

グループ番号	平均粒子径の大きさ[nm]
0	1~10
1	11~19
2	20~25
3	26~30
4	31~39
5	40~48
6	49~60
7	61~100
8	101~200
9	201~500

第2部

配合設計論

1. 顔料活用のための選択と配合技術 ●
2. 導電性付与のための選択と配合技術 ● ●
3. ゴム物性制御のための選択と配合技術 ● ● ●

1. 顔料活用のための選択と配合技術

1.1 顔料用グレードの特徴

顔料としてのカーボンブラックに期待される機能は、黒色の発色能力とその演色効果にある。ヒトがカーボンブラックを見て黒く感じるのは、可視光領域の電磁波に対する吸光度が特に高いことによる。

顔料の基本に「色の三属性」と呼ばれる概念がある。色相(Hue)、明度(Brightness)、彩度(Saturation)のことを指している。色相は、主に顔料の分子組成で決まる。これをカーボンブラックにあてはめると、炭素＝炭素結合における SP^2 ^{*5}と表される結合様式が生む π 電子の存在が、黒という色相を決定付けている。明度とは、顔料に入射した可視光が反射される率をエネルギー量の概念で示したものである。純白色は明度100であり、黒色はゼロとなる。彩度は、色を白色と黒色と純色の合成物と仮定した下において、純色が占める割合を表している。

カーボンブラックの微粒子構造に起因する光学的メカニズムは複雑であり、顔料の中では最も理解が難しい材料といえる。微粒子の表面で反射が起こらなければ、単純に黒色と片付けられる。しかし、カーボンブラックの表面において屈折や反射が複雑多様に生じるために、その発色を一律に論じることは困難を極める。見方を変えれば、この点がカーボンブラックの顔料としての奥深さであり、調色操作における技術者の腕の見せ所となる。

可視光と呼ばれている電磁波が有する周波数の範囲は、厳密には規定されていない。理由は光を認識することが、ヒトの杆体と錐体と呼ばれる眼の組織における個々の能力に依存する現象であることが大きい。これらは、民族や性差によっても変化を受ける。本書では、可視光の周波数範囲に380～780[nm]を挙げておく。なお、JIS規格 Z 8120「光学用語」の可視光の欄でも波長は明確に規定されていない。

「エネルギー保存の法則」は公知の概念である。可視光と呼ばれる範囲の電磁波を吸収したカーボンブラックに、その概念をあてはめてみる。入力された電磁波エネルギーを蓄えることはせず、それと同じ量を熱エネルギーに変換して放出している。収支はゼロとなる。カーボンブラックの結晶子に存在している π 電子は、このエネルギー

ストラクチャー属性と物性の相関

両者の説明として、実証実験を紹介する。カーボンブラックのストラクチャー属性と物性の関係性を示すデータを示しながら解説を加えたい。実験用ゴム配合を表3-1に示した。一般的なGPFに括られる3種類のカーボンブラックを用いて、その影響考察が楽なような単純配合を設定した。

表3-1 ストラクチャー実験の配合

配合	SBR1502	100
	ZnO/St.	5/1
	GPF	30
	ナフテンoil	10
	Acc. CZ/D	1.5/0.5
	S	1.8
架橋	160℃×15分	プレス

表3-2にカーボンブラックのストラクチャー属性、および右側に架橋後の基本的なゴム物性と硬度を載せた。3種類のカーボンブラックは、アグロメレートストラクチャーの構成比が有意に異なる。物性面では、特に伸びの値とアグロメレート構成比に明確な相関性が見て取れる。一方、この実験で3種類の配合共に変化が確認されなかった物性にはムーニー粘度^{*11}、加硫曲線^{*12}、耐熱性、圧縮永久歪、耐摩耗性、反発弾性が挙げられる。ここに示した以外のゴム物性に関する実験は行っていない。

表3-2 ストラクチャーの構成がゴム物性に及ぼす影響

	GPFのストラクチャーに関する性質			ゴム物性		
	DBP吸収量	C-DBP吸収量 アグリゲート相当	△DBP アグロメレート相当	硬さ ショアA	引張強さ [MPa]	伸び [%]
A	120	79	41	63	8.0	380
B	115	93	22	61	8.5	210
C	100	92	8	59	8.6	190

総括すると、プルーフレジリエンスを向上させる課題において、結晶性ポリマーではアグロメレートストラクチャー構成比が高いタイプが適す。反対に非結晶性ポリマーでは、アグリゲート構成比が高いタイプが良好になる。残念ながら説得力を伴う水準の理由などは説明できないが、実験データは示している。また、軟化材量が増加するにしたがって、全体のストラクチャーがより大きなタイプのカーボンブラックを配合すると題意に適いやすくなる。これらのことは、すべての配合系に必