

## 第1章 総論

# 構造、種類、製法

機能性カーボンフィラー研究会 前野 聖二

## 1. はじめに

カーボンブラックの歴史は非常に古く、紀元前より“すす”として文字を書くために使用されていたと言われている。1910年代から自動車タイヤに使用され始め、その結果、タイヤの耐久性は3~4倍程度上がったと推定されている<sup>1)</sup>。1940年代、先進国による自動車の急速な普及に応じるべく、米国 Philips 社によるオイルファーネス法を用いたカーボンブラックの大量生産が始まり、工業用として広く普及するようになった。

Wikipedia には、カーボンブラックは、「工業的に品質制御して製造される直径 3-500nm 程度の炭素の微粒子」と記載されている。カーボンブラックは、粒子径から言えば、昨今様々な最先端分野で応用されている“ナノ素材”として分類されるべきであり、この素材が紀元前より使用されていたことは非常に興味深い。そのため筆者は、“カーボンブラック”のことを、愛着を込めて“古くからある最先端素材”と言い続けている。

本稿では、カーボンブラックの構造、種類、製法に関する全般的な内容について述べる。詳細はその他の章を参照されたい。

## 2. 構造

### 2.1 マクロ/ミクロから見た構造

カーボンブラックは、タルクや炭酸カルシウムといった無機フィラーのような「平均粒径が数十ミクロンの一次粒子」と一言で言い表せる単純な構造をしていない。図 1 は、カーボンブラック便覧に掲載されている構造<sup>2)</sup>に、長年にわたりカーボンブラックを取扱ってきた実務担当者(筆者)の視点から補足を加えた構造概念図である。

最小単位は縮合ベンゼン環であり、縮合ベンゼン環上の $\pi$ 電子の移動により導電性などが発現する。

マクロ/ミクロからみたカーボンブラックの構造は非常に複雑であり、この縮合ベンゼン環が擬似グラファイト構造と呼ばれる結晶子として配列し、結晶子が集合して一次粒子を形成し、一次粒子が融着することによりブドウの房状の“アグリゲート”と呼ばれる構造をとっている。ゴ

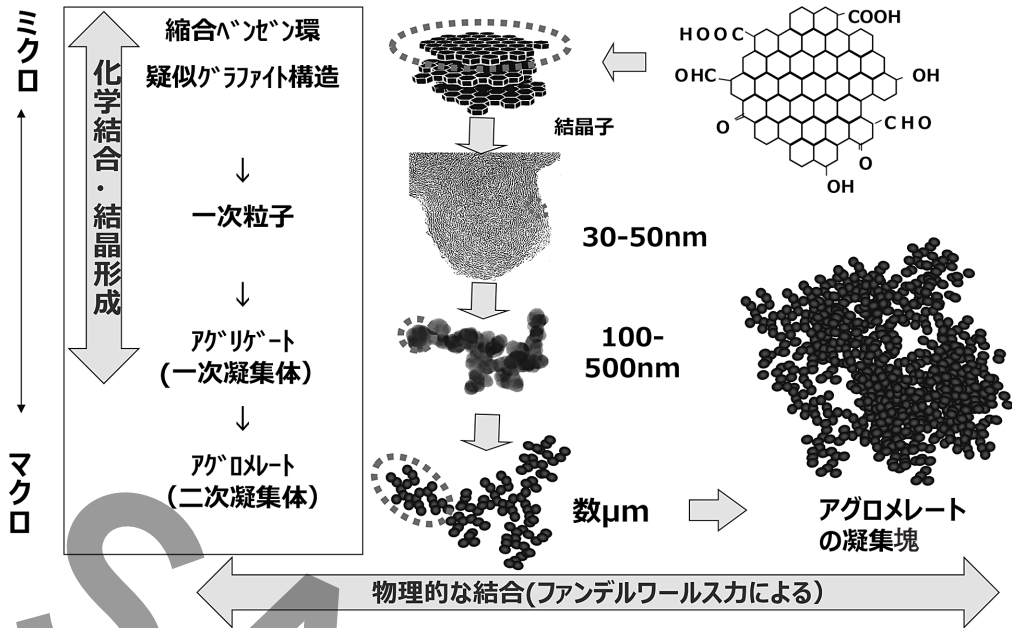


図1 カーボンブラックの構造

ム/プラスチックにカーボンブラックを分散させた場合、アグリゲートはこれ以上微細化できない構造体と考えられている。

ゴム/プラスチック中に分散させたカーボンブラックは、①凝集塊のまま存在している場合(図2)、②分散が進み、アグリゲート同士がVan der Waals力により結合した構造体“アグロメレート”として存在している場合(図3)、③アグリゲートまで完全分散している場合(図4)に大別できる。この分散状態は、ゴム/プラスチックの補強性、機械的強度、着色度、導電性や、塗料の場合の接着性に大きく影響を及ぼす。そのため、ゴム/プラスチック中、あるいは溶剤/バインダー中における分散状態がどのレベルにあるかを考慮しつつ、配合量や分散条件を決定していくことが非常に重要となる。例えば、図3のような状態で分散している場合には、アグロメレートから形成されたカーボンチェーンが放射線状に広がっており、補強性、導電性能などから言えば非常に有利な分散状態と言える。この状態から分散を更に進めていき、アグロメレートの切断、言い替えればカーボンチェーンの切断を起こしながら、図4のようなアグリゲートまで分散させた場合には、分散という意味では良好な状態となっているが、補強性や導電性の低下原因となる場合があるなど、注意が必要となる。一方、市販のカーボンブラックは形状がパウダー状のものでも、そのままでは性能が発現しにくい凝集塊(図2)として存在しているため、アグロメレートやアグリゲートまで分散させる技術やノウハウが必要である。

## 2.2 一次粒子径

アグリゲートを形成している一次粒子径は、市販のカーボンブラックでは15-120nm程度の

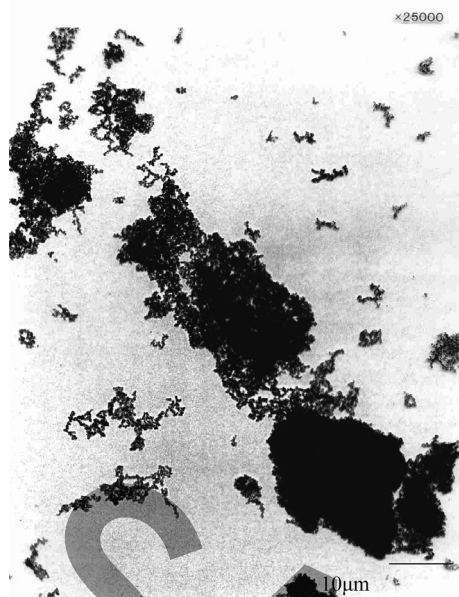


図2 カーボンブラック 凝集塊

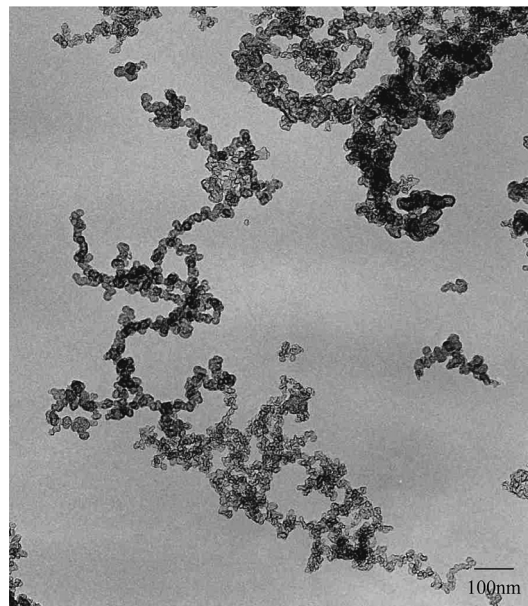


図3 カーボンブラック アグロメレート

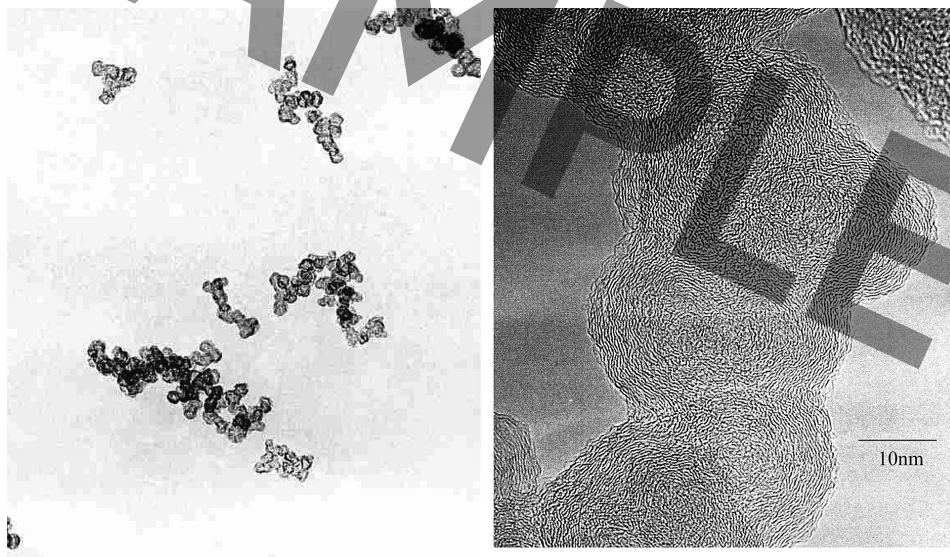


図4 カーボンブラック アグリゲート

大きさである。一次粒子径が小さいカーボンブラックを用いた場合、同一配合量で比較すると、ゴム/プラスチックの補強性（硬さ、曲げ・引張強度/弾性率などの剛性）、導電性、着色度などは高くなる。一方、ゴム/プラスチック、溶剤/バインダー中への分散が難しくなるため、分散条件など工夫が必要となる。

## 2.3 表面官能基

カーボンブラックの最小単位は縮合ベンゼン環であると先述したが、この縮合ベンゼン環上には表面官能基が存在している場合がある。表面官能基は酸性のカルボキシル基、ヒドロキシル基が中心となるため、一般に表面官能基が多く存在するカーボンブラックのpHは低くなり、極性は高くなる。したがって、水や極性樹脂に分散しやすくなる。一部のカラー用カーボンブラックでは、オイルファーネス法ではない特殊な製法やカーボンブラックの二次加工処理によりpHが2~3と非常に多くの表面官能基を持つグレードが製造、市販されており、水系用途などで広く用いられている。また、この表面官能基は反応部位としても有用であり、カップリング処理などでゴム/プラスチックとカーボンブラックを強固に結合させることにより、補強性や耐熱性を増加させることも可能となる。

## 2.4 グラファイト結晶化度、多孔度

その他、グラファイト結晶化度、多孔度などの構造もカーボンブラックを取り扱う上で知っていなければならない構造である。

グラファイト結晶化度とは、グラファイト結晶の発達度合いを示す値である。カーボン生成温度の高いアセチレンブラックはグラファイト結晶化度が高い。また、多孔度とは、ミクロ孔(2nm以下)、メソ孔(2-50nm以下)などの微細な孔の量を表す値であるが、ケッチェンブラックなど特殊な方法により製造されるカーボンブラックは非常に高い値を示している。詳細は他章を参照いただきたい。

## 3. 種類

表1にカーボンブラックの用途別種類をカーボンブラックの代表性状および製造方法と共にまとめた。

表1 カーボンブラックの種類

種類	代表性状				主な製造方法
	一次粒子径 (nm)	オイル (DBP) 吸収量 (ml/100g)	揮発分 (%)	pH (-)	
ゴム/プラスチック補強用 カーボンブラック	20-120	30-180	0.5-2.0	7-8	オイルファーネス法 サーマル法
着色用カーボンブラック	15-80	50-100	0.5-8.0	3-8	オイルファーネス法 チャンネル法
導電用カーボンブラック	30-50	150-500	0.5-1.5	7-8	オイルファーネス法 アセチレン分解法