

# 吸着法を用いたカーボンブラックの研究について

水 鳥 正 路

## § 1 ま え が き

カーボンブラックは炭化水素原料を適当な方法によって熱分解することにより製造される黒色微粉末の物質で特殊な例外を除けば90%以上の炭素を含み、中には99%に達するものもある。他の成分としては酸素、水素、硫黄および若干の無機質が存在する。

粒子の大きさは、製造法によってかなり相異し、ほぼ10~300 $\mu$ m、比表面積は素素吸着法ではほぼ10~300m<sup>2</sup>/gであり、特殊なものでは1000m<sup>2</sup>/gを越えるものもある。このように大きな比表面積を持ち、かつ黒鉛に比較すれば生成温度が低いために表面の活性度もはるかに大きいので、当然表面の吸着作用が重要な研究題目となる。ここではこの観点から研究の動向を紹介したい。

## § 2 カーボンブラックの製造法と用途

本題に入る前にカーボンブラックの製造法と用途について簡単に一言する<sup>(1)(2)</sup>。

カーボンブラックの製造法は大別して次の4種に分類される。

- (1) チャンネル法
- (2) フェーンズ法
- (3) 熱分解法
- (4) アセチレン法

チャンネル法は主として天然ガスを原料に用い、これを燃焼室内で多数のバーナーチップから小さな焰として不完全燃焼させ、この焰を適当な高さにおいて鉄製のチャンネルに衝突させて生成するカーボンブラックを付着させ、これをかき取って捕集する方法で、原料の濃度、空気量、チャンネルの位置などにより製品の品質が異なる。日本では原料にタール系のナフタリン油、クレオソート油およびゴークス炉ガス等も使用されている。現在カラー用ブラックの大部分とゴム用ブラックの相当量がこの方法で製造されている。またチャンネルのかわりに回転するローラーまたは円板に付着させる方法もあり、これらをコンタクト法と総称する。

フェーンズ法では原料(油、天然ガスまたはその混合物)を耐火煉瓦で内張した炉内で、酸素のたりない状態で熱分解させる。すなわち原料の一部を燃焼させ、その燃焼熱によって残りの原料を熱分解させるのである。フェーンズ法においては原料の種類、炉およびバーナーの構造、原料と空気との比率等により製品の品質が著しく

異なるが、一般にチャンネル法よりも、収率がよい、捕集が容易で、無煙操業が行ないやすい。石油およびタール系の液体原料を使用しやすい等の理由により、現在カーボンブラック製造法の主流になりつつあるが、いまのところ生産量のほとんど全部がゴム補強用充填物に用いられている。

熱分解法は完全に空気の供給を断ち、熱を他から供給して熱分解する方法で、一般に二つの熱分解炉を交互に操作し、一方で行なわれた熱分解の余熱を利用して他方を加熱しておく方法が取られている。原料には主として天然ガスが用いられ、この種のカーボンブラックは最も粒子が大きい。

アセチレン法は、アセチレンガスの熱分解による方法で、特に炭化が進みかつ二次凝集構造(ストラクチュア)の発達したカーボンブラックが製造され、その特徴は電気伝導性が良いことであるが、最近フェーンズ法でも電気伝導性のよいものが製造されるようになった。第1表にこれら各種カーボンブラックの基本的性質の1例を総括する。

以上のほか最近わが国ではアンモニア原料の水素製造に重油の熱分解法がぞくぞく採用されており、その副産物としてかなり多量のカーボンブラックが生成している。これは従来の製品とはやや性質の異なったもので、その成行が注目される。

カーボンブラックの用途は主としてゴム用とカラー用であり、その他一部電極、カーボンブラシ、乾電池製造の原料にも用いられるが、量的にはゴム用が圧倒的に多い。

ゴムの補強用充填物としてカーボンブラックは最良の性質を示すが、特に自動車タイヤの充填物として欠くことができない。そしてタイヤのトレッド、カーカス等の部分部分によって要求される性質が異なるから、それぞれに応じていろいろの銘柄が生産されている。その他一般のゴム製品についてもカーボンブラックは欠くことのできない必需品である。また合成ゴムは天然ゴムよりも多量のカーボンブラックを配合せねば良好な性質が得られない。

カラー用はさらに印刷インキ用、塗料用、プラスチック用等に分類される。印刷インキ用の中でも新聞インキの需要が最も大きい。これには一般印刷用よりも高速印刷に適したものが要求される。塗料用の黒色ラッカーには特に黒度の高いものが良く、このために空気酸化等

第 1 表 各種カーボンブラックの基本的性質<sup>(1)</sup>

銘柄	(a) 製造法	電子顕微鏡 平均粒径 Å	N <sub>2</sub> 吸着表面積 m <sup>2</sup> /g	(b)		(c)		%H	%C	%Ash	%S	(d) %O
				I <sub>2</sub> 吸着表面積 m <sup>2</sup> /g (Snow法)	吸油量 cc/g	% 乾燥減量	%					
ゴム用ブラック												
Thermax	T	2900	8.2	7.6	0.43	0.04	0.36	99.42	0.27	0.01	-0.06	
P-33	T	1485	16.3	27.9	0.57	0.09	0.49	99.31	0.09	0.01	0.01	
Pelletex	F	648	27.1	29.6	0.93	0.00	0.39	99.18	0.21	0.00	0.22	
Sterling V	F	557	29.2	34.7	1.01	0.03	0.37	98.64	0.23	0.55	0.21	
Kosmos 40	F	525	31.2	32.9	0.92	0.00	0.36	98.75	0.39	0.23	0.23	
Shawinigan	Acet.	408	66.8	125.0	3.41	0.03	0.08	99.75	0.00	0.02	0.15	
Statex B	F	560	48.3	44.4	0.94	0.15	0.39	98.22	0.95	0.01	0.43	
Philblack A	F	384	45.8	47.7	1.26	0.16	0.38	98.41	0.16	0.67	0.58	
Philblack O	F	294	79.6	79.0	1.24	0.72	0.34	97.96	0.32	0.59	0.79	
Philblack I	F	286	116.8	116.8	1.24	0.97	0.32	97.56	0.44	0.51	1.17	
Philblack E	F	175	135.1	134.9	1.39	0.57	0.33	97.55	0.47	0.64	1.01	
Vulcan SC	F	176	194.4	231.6	1.54	0.76	0.21	97.40	0.61	0.60	1.18	
Spheron 9	C	320	115.8	66.2	1.18	1.32	0.66	95.64	0.02	0.19	3.49	
Spheron 6	C	246	120.0	62.9	1.25	1.40	0.60	96.21	0.04	0.05	3.10	
Spheron 4	C	242	152.7	102.6	1.17	1.30	0.52	96.16	0.04	0.00	3.28	
Spheron C	C	274	253.7	165.4	1.20	2.26	0.45	96.39	0.01	0.01	3.14	
CK-4	R	318	83.1	69.5	1.12	1.90	0.91	95.62	0.03	0.51	2.93	
カラー用ブラック												
Elf O	C	360	171.0	105.9	1.10	2.01	0.52	94.48	0.01	0.10	4.88	
Mogul A	C	352	228.4	153.1	1.00	5.66	0.50	91.63	0.02	0.12	7.63	
Mogul	C	300	308.0	205.1	1.03	5.49	0.57	91.07	0.04	0.10	8.22	

(a) T: サーマル, F: ファーネス, C: チャンネル, Acet: アセチレン, R: ローラー (b) 後述 (c) 亜麻仁油による (d) %Oは100%との差より算出。

の後処理を必要とする場合もある。ポリエチレンは紫外線に弱い欠点があるが、粒子の細かいカーボンブラックの配合により著しく改善される。また特殊な使用方法としてビニロン等の合成繊維を紡絲する前にカーボンブラックを原液中に混合するいわゆる原液着色がある。

### § 3 吸着法による表面積の測定

一般にカーボンブラックは粒子径が小さくなるほど、すなわち比表面積が増加するほど黒度が増し、ゴム補強性も増大する。したがって表面積の測定は非常に重要である。

微粉体の比表面積を測定するにはいろいろの方法<sup>(2)</sup>があるがカーボンブラックは特に粒子径が小さいので、電子顕微鏡で測定した粒度分布より求める方法と低温窒素吸着法、液相吸着法に限定される。このうち前2者が標準法となり液相吸着は操作が比較的簡単のため、主として相対値を求める簡便法として利用されている。

低温窒素吸着は Langmuir の単分子層理論を多分子吸着に拡張した Brunauer, Emmett および Teller<sup>(4)</sup>の考えに基づくもので、BET 吸着として周知の方法であり現在最も広く用いられている。カーボンブラックは活性炭やシリカゲルに比較してはるかに表面が平滑で細孔による内部表面積が少ないため、一般に電子顕微鏡表面積と窒素吸着表面積がよく一致する。しかしチャンネルブ

ラックはファーネスブラックより細孔が多く、吸着表面積が大きく出る傾向がみられ、特に黒色ラッカー用のように後処理で空気酸化した場合にはその差が著しい。

BET法は不活性ガスを用いるから完全な物理吸着であり、また窒素分子の吸着断面積も正確に決定することができるから<sup>(3)(5)(6)</sup>、表面積の絶対測定法として最も好ましい方法であるが、完全な真空下で操作しなければならないため、相当大規模なガラス装置を必要とし、また手順もかなり複雑である。Loebenstein と Deitz<sup>(3)(7)</sup>は、まず装置内部をヘリウムで置換した後、窒素、ヘリウム混合ガスから窒素を吸着せしめる方法を考案し真空操作を省略することに成功した(液体窒素の温度ではヘリウムは吸着されない)。かれらはこの方法を用いて比表面積 10~300m<sup>2</sup>/g の各種微粉体を測定し、通常の窒素吸着と極めてよく一致した結果を得ている。

さらに最近ガスクロマトグラフィ技術の発達を取り入れて、従来の pressure-volume 法を continuous flow 法に改めた装置が発表されている<sup>(8)</sup>。これはコラムの充填物に測定試料を用い、窒素、ヘリウム混合ガスを流して窒素を吸着させ、次に試料を加温して脱着される窒素の量を熱伝導度の変化より求める方法で、真空操作は省略され自動記録が可能となるため、日常分析にも迅速かつ簡単に利用できるものと思われる。測定結果の1例は、第2表の通りで、この装置は最近 Perkin-Elmer 社より

第2表 Continuous flow 法による結果の比較

吸着媒	排気温度 °C	表面積 m <sup>2</sup> /g	
		Continuous flow	Pressure-volume
耐火煉瓦 (20~30 メッシュ)	150	3.4	3.1
ファーネスブラック Pelletex (14~48 メッシュ)	150	25.7	24
シリカアルミナ触媒 使用後(粉)	150	101	103
アルミナ(粉)	500	231	237
シリカアルミナ触媒 使用前(粉)	150	455	438

“Sorptometer” という名称で発売されている。

液相吸着ではヨード吸着が最も多く用いられ、現在ほとんどすべてのカーボンブラック製造工場では工程分析の重要な項目として取り上げられている。

ヨード吸着については古くから Carson と Sebrell<sup>(9)</sup>, Schoenfeld<sup>(10)</sup>, Smith, Thornhill および Bray<sup>(11)</sup>, Benson と Sanlville<sup>(12)</sup>等の報告があり、あまり揮発分の多くないものについては、BET法とはほぼ直線関係が得られるとされてきた。しかしこれらの研究においては他の種々な物質の吸着結果との比較に重点が置かれ、吸着機構その他についてはあまり深く研究されていない。Watson と Parkinson<sup>(13)</sup> はヨードと臭素の吸着について詳細な研究を行なった。かれらはアイソサームの測定、BETプロット、吸着脱着のヒステレシス、吸着熱の算出等からヨード吸着はその吸着熱からみて物理吸着と考えられるが、少量のヒステレシスが存在することを見出しこれを活性化物理吸着と名付けた。また揮発分のあまり多くないファーネスブラックについては、Langmuirの吸着式が適用できるが、揮発分が多い場合には表面の中で揮発分の存在する部分と存在しない部分で活性度が異なるから、二つに分けて考えるべきであるとして表面の不均一性を強調し、これらの事実よりヨード吸着は必ずしも窒素吸着法による表面積と直線的な対応関係にはないことを示している。臭素吸着については後述する。

また Snow はヨード吸着と窒素吸着との比較に力を注ぎ、揮発分の少ないゴム用ファーネスブラックについては1mgのヨード吸着量が1m<sup>2</sup>の表面積に相当する方法を考案している<sup>(14)</sup>。比較結果は第1表に示す通りである。

その他の液相吸着としては脂肪酸とそのナトリウム塩が試みられている。Smith と Hurley<sup>(14)</sup> は主として酢酸のシクロヘキサン溶液を用いた結果を窒素吸着の値と比較しているが、その間にあまり良い関連性は

みられない。Maron, Bobalek および Fok<sup>(15)</sup> は、ラウリン酸とミスチン酸のナトリウム塩の水溶液からの吸着より求めた表面積を窒素吸着と比較した。その結果第3表のように50 m<sup>2</sup>/g 付近までは両者の結果がよく一致するが、それ以上では窒素吸着の方が大きくなることを見出し、この差はカーボンブラック表面の微細孔による内部表面積に基づくものとしている。

#### § 4 吸着法による表面状態の研究

カーボンブラック中に存在する酸素の全部と水素の一部はその表面に存在する。これを加熱すると揮発分は、CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>等の形で表面から発生し酸素分子のまま発生することはない。これは酸素、水素が化学吸着されて表面に種々の官能基をつくって存在することを示すものである。またカーボンブラックを空气中に放置するとその酸素含有量は徐々に増加するが、これも表面の酸素に対する親和性を示すものである。揮発成分の発生温度と発生量との関係を測定した報告も多数みられるが、このような方法は表面の化学的活性度の研究にはあまり役立たないと思われる。ゴム中におけるカーボンブラックの挙動、特にその化学的作用を研究するためには各種の物質を吸着させてその吸着熱を求め、その機構が物理吸着であるか化学吸着であるかを知ることに関心がある。

Schaeffer, Polley, Smith 等<sup>(16)(17)</sup>は、まず不飽和結合の影響をみるために、ブタン、1-ブテン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン等のC<sub>4</sub>炭化水素の微分吸着熱を0°で測定したが、その熱量曲線は窒素吸着の場合とはほぼ同様で不飽和結合の影響はみられなかった。しかし吸着熱は16 kcal/mole程度で単なる物理吸着とするにはやや高すぎ、またカーボンブラックを2700°Cで熱処理して表面物質を完全に除去すれば吸着熱が低下することから、化学吸着も一部寄与していることを予想している。

第3表 窒素吸着と脂肪酸ソーダ吸着との比較

銘柄	N <sub>2</sub> 吸着表面積 m <sup>2</sup> /g	脂肪酸ソーダ吸着表面積 m <sup>2</sup> /g	
		ラウリン酸ソーダ	ミスチン酸ソーダ
Furnex	22.3	24.1	23.9
Statex 93 (a)	31.2	33.3	32.6
Statex 93 (b)	33.9	32.0	32.2
Statex M	42.8	43.0	43.2
Statex B (a)	48.0	48.4	—
Statex B (b)	50.0	49.9	46.8
Statex K (a)	68.4	53.6	—
Statex K (b)	94.6	55.0	54.5
Micronex W-6(a)	103.9	61.1	59.9
Micronex W-6(b)	106.2	58.2	56.5
Std. Micronex	132.0	60.6	62.4

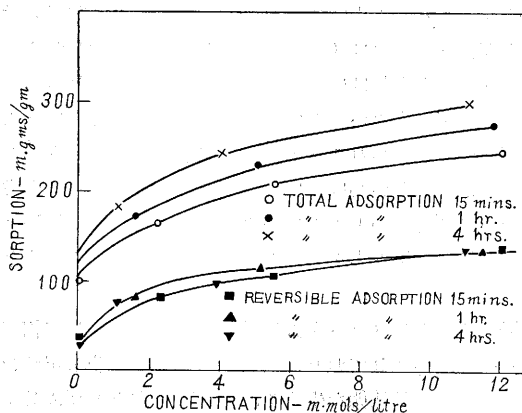
また、天然ゴムの最小単位であるイソプレンの二量体、ジヒドロミルセン (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>) の 100°C における吸着熱は n-デカンより 20 kcal/mole も大きく、かつ加熱脱揮したカーボンブラックでは吸着熱が低下して遂には n-デカンとあまり変わらない値となることは、カーボンブラック表面の揮発分が不飽和結合に作用して化学結合を形成することを示している。したがって高分子鎖中に二重結合を持つ天然ゴム、合成ゴムにカーボンブラックを配合する場合にも、その表面とゴム分子との間に化学結合が形成され、少なくとも補強作用に一部寄与していることが考えられる。

Anderson と Emmett<sup>(18)</sup> は、アンモニア、アセチレン、ブタン、メチルアミン、水蒸気等を各種カーボンブラックに吸着させ、アセチレン、ブタンは完全な物理吸着であるが、アンモニア、メチルアミン等、活性水素を持つ分子は揮発分の多いランプブラックに対して溶解現象ないしは水素結合の形成が考えられると述べており、これは Beebe と Dell<sup>(19)</sup> の報告とも一致している。

カーボンブラック中の水分はゴムの加硫速度、インキの流動性に影響したカーボンブラックを配合したポリエチレンは押し出しの際に水分が多すぎると発泡することがあり、水分吸着特性は工業上にも直接興味ある問題である。Anderson と Emmett<sup>(18)</sup>、Millard、Casewell、Leger および Mills<sup>(20)</sup> の実験結果は水蒸気の吸着が表面の揮発分と密接に関連し、化学吸着、水素結合、毛管凝縮等いくつかの現象が複雑に重なり合っていることを示している。Dannenberg と Opie<sup>(21)</sup> は各種の飽和水溶液を入れたデシケーター上にカーボンブラックを並べ、その重量増加から種々の湿度における吸着量を求めるという簡単な方法で水分の吸着を測定し、吸着量は低湿度では揮発分に、高湿度では表面積に大きく影響されることから、まず表面の活性点に吸着され、湿度が高くなるとだんだんに単分子層が形成されるが、その中間で毛管凝縮がおこるために単分子層完結点が見出しにくいと考えており、粉末状のカーボンブラックを造粒すると吸着量が著しく増加することも毛管凝縮の結果と考えている。

液相吸着についてもいろいろ研究が行なわれているがゴム工業と直接関係のあるものとしては加硫促進剤の吸着がある<sup>(2)</sup>。ゴムにカーボンブラックを配合する際に加硫促進剤としてジフェニルグアニジン (DPG)、メルカプトベンゾチアゾール (MBT) その他の薬品を加えるが、一般に揮発分の多い酸性のカーボンブラックは加硫を遅らせる傾向があり、これは加硫促進剤を吸着して系外に除くためとされている。したがって DPG、MBT 吸着は古くから工程試験の項目となっている。

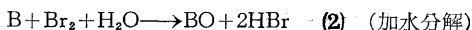
フェノールの水溶液または四塩化炭素溶液からの吸着は親水性粉体 (たとえばシリカ系充填物等) の表面積測定に用いられるが<sup>(22)</sup>、疎水性のカーボンブラックに対し



第 1 図 カーボンブラックによる臭素の吸着

ては表面酸化物の影響をじらべる手段として用いられることがある<sup>(23)</sup>。

Watson と Parkinson<sup>(13)</sup> は臭素を水溶液から吸着させた時にはヨードの場合と異なって可逆的に脱着されないものが非常に多く、また溶液中に臭素イオンが著しく増加して溶液が強い酸性を示すことを見出した。第 1 図は吸着量は時間とともに増加するが、これは脱着されないものが増加するためであることを示すものである。カーボンブラックの表面に多数の官能基が存在し<sup>(24)</sup>、また臭素がヨードに比して反応性に富むことを考えれば上記の事実はカーボンブラックと臭素との間に次のような反応がおこっていることを示すものと考えられる (B はカーボンブラックを示す)。



Watson 等はさらに臭素処理によってカーボンブラック表面の不飽和結合をなくしたものを天然ゴムに配合して補強作用の変化を検討しているが、かれらの結果では変化を認めることができなかった。

これらの報告はいずれもカーボンブラックの表面が完全に不活性なものではなく、多分に化学的活性を持っていることを示すものである。この現象がカーボンブラックをタイヤ、インキ等に用いる際にいかなる役割を果たしているかはまだ明瞭ではないが、いまのところ少なくともゴムに対する補強性の一部は化学的作用に基づくものと考えられている。

### § 5 高分子物質の吸着

ゴムとカーボンブラックとを混練した場合ゴムがベンゾールに不溶性ないわゆる “bound rubber” を形成し、この傾向は混合温度が高いほど著しいことは古くから知られており、これがカーボンブラックのゴム補強作用上大きな役割を果たしていることは疑いないが、その原因についてはまだ明白な解釈が与えられていない。一般に

バウンドラバーの生成量とカーボンブラックの電子顕微鏡表面積との間には Graphon のような黒鉛化したカーボンブラックを除けば、密接な相関関係がみられるので表面の作用が大きいことは直ちに考えられるが、ほとんど不活性と考えられる Graphon でもまったくバウンドラバーができないわけではない。バウンドラバーの生成については現在のところ次のような諸説があり、結局これらの総合結果と考えることが妥当なようである。すなわち

(1) カーボンブラックの結晶格子は黒鉛に比して相当無秩序に配列されており、そのために表面の静電ポテンシャルに不定常状態を生ずる。この不定常点とゴム分子内の電子結合との間にクーロン引力による相互作用が生じ、少なくとも一時的にはゴム分子をカーボンブラック表面に固定するとともに二重結合に分極を起こさせだんだん高分子結合に発展してゆく。この現象がバウンドラバーと密接に関連している<sup>(65)</sup>。

(2) ゴム分子はオープンロールまたはバンバリーで混合中に作用する剪断力によって切断されフリーラジカルを生ずる<sup>(66)</sup>。カーボンブラックはフリーラジカルの受容体として働き、これを介してゴムと結合する。混合の際にヒドラゾベンゼンのような強力なフリーラジカル受容体を加えると、このものが先にゴム分子のフリーラジカルと結合するため、バウンドラバーの生成は少なくなる<sup>(67)</sup>。

(3) カーボンブラックの巨大表面とゴムとの間に物理的な van der Waals 引力が作用する。

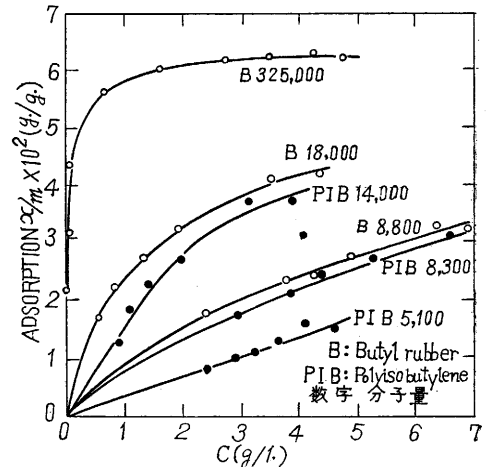
(4) カーボンブラックを配合したゴムコンパウンドを加熱すれば、静的熱処理でもバウンドラバーが増加するから一般的な熱による化学反応も考えられる。

このようなバウンドラバーの現象を固相吸着と考え、モデル的に液相吸着の研究よりこの現象を類推せんとしたいいくつかの研究がみられる。Kraus と Dugone<sup>(68)</sup> は種々のカーボンブラックにブチルゴム、コールド GR-S 天然ゴム等を n-ヘプタン溶液から吸着させ、吸着速度、アイソサーム、ヒステレシス等を研究した。それによれば吸着速度は相当におそく、ポリマーの種類、濃度、カーボンブラック表面積に関係し、ポリマー中の不飽和結合が少ないほど、濃度が低いほど、またカーボンブラックの表面積が小さいほど速いという。また液相での吸着においても、著しいヒステレシスがあり、吸着量の約<sup>1</sup>/<sub>3</sub>が不溶解となることを見出し、これは明らかにバウンドラバーに関係があるとしている。このことからバウンドラバーの生成にはロールヤバンバリーによる激しい混合は必要条件ではなく、液相吸着におけるゴムの不溶化は迅速な物理吸着とそれに続く吸着ポリマーとカーボンブラックとの徐々の反応によると説明している。また窒素気流中での熱処理によるバウンドラバー増加の結果を

Arrhenius の式に従って温度に対してプロットすることにより、バウンドラバー生成の活性化エネルギーを求めて 18 kcal/mole なる値を得ており、この結果は化学吸着が同時におこる事実を示すものとしている。

また Yurzhenko と Maleev<sup>(69)</sup> は主として吸着速度とポリマーの分子量との関係を検討し、ポリマーの分子量が低いほど吸着速度ははやいが、ポリマーと溶媒の種類によって異なると述べている。

Binford と Gessler<sup>(90)</sup> は分子量 51,000 ないし 325,000 で不飽和度の種々異なるポリイソブチレンとブチルゴムを n-ヘキサン溶液からカーボンブラックに吸着させ、吸着速度については Yurzhenko 等と同一の結果を得ており、また吸着量はポリマーの不飽和度には関係せず、第2図のように分子量が大きくなるほど低濃度で平衡に達することを見出し、この結果に Frisch, Simha および Eirich<sup>(31)-(33)</sup> の理論を適用してポリマー分子が1点で、カーボンブラックと接触するのではなく、分子の大部分がカーボンブラック上に横たわる multi-segment adsorption であると考えている。この実験においても、Kraus 等の結果と同じく大きなヒステレシスが認められている。



第2図 高分子物質の吸着

このようにポリマーの液相吸着と配合時に生成するバウンドラバーの間には明らかに相関関係が認められるが液相吸着の場合には吸着量が非常に少なく、バウンドラバーの現象を完全に再現するものとはいえない。しかし実際にゴムに配合した試料についてバウンドラバーを測定する場合には混合温度、分散の度合等、配合操作の変動に基づく誤差は避け難いものとなる。Sweitzer 等<sup>(34)(35)</sup> はこの間隙を埋めかつ実験の精度を上げる方法として、dry adsorption method を考案した。これはゴムのベンゼン溶液にカーボンブラックを加えた後一度低温で溶媒を完全に蒸発させ、その後これを一定温度に一定時間加熱して不溶性になったゴムの量を測定し、温度やカ

ーボンブラック表面の状態の効果等を検討せんとする方法である。この方法によれば単なる液相吸着法に比してバウンドラバーの生成量ははるかに多く、また温度等の正確な規制も可能となり、ゴム中に配合されたカーボンブラックの挙動を研究するモデル的な手段として興味あるものと思われる。

§ 6 あとがき

以上述べたのはカーボンブラックについての現在までの研究の中で特に吸着操作に関係あるものを抜萃したものであるが、これらはカーボンブラックに関する全体の研究の一部分に過ぎない。多数の特許によって紹介されている製造研究は別としても、物性研究に関してこのほかに多種多様な報文が発表されている。前述のようにカーボンブラックの最大の需要はゴム補強用であるが、その補強作用についてもまだ完全に解明されたとはいえずむしろ不明の点が多いというべきである。カーボンブラック工業は巨大な自動車工業と結びついてほとんど全面的に米国で発展してきた。しかし日本では道路事情が先進諸国と異なることもあって、カーボンブラックに要求される性質も米国とはやや異なる点もある。戦後急激な伸びをみせた日本の自動車工業はさらに飛躍的に発展しようとしており、また印刷インキ工業その他の発展にも見るべきものがある。カーボンブラック工業もこれらと平行して発展せねばならぬものであり、そのために今後さらに突込んだ研究の必要が痛感される。(1960. 7. 1)

文 献

(1) M. L. Studebaker, Rubber Chem. & Technol., **30**, 1400, (1957).  
 (2) 便覧カーボンブラック  
 (3) C. Orr, Jr., and J. M. Dallavalle, "Fine Particle Measurement, Size, Surface, and Pore Volume." The MacMillan Co., New York, 1959.  
 (4) S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., **60**, 309, (1938).  
 (5) H. K. Livingston, J. Colloid Sci., **4**, 447 (1949).  
 (6) A. S. Joy, Vacuum **3**, 254 (1953).  
 (7) W. V. Loebenstein and V. R. Deitz, J. Research Natl. Bur. Standads, **46**, 51 (1951).  
 (8) F. M. Nelsen, and F. T. Eggertsen, Anal. Chem., **30**, 1387 (1958).  
 (9) C. M. Carson, and L. B. Sebrell, Ind. Eng. Chem.,

**21**, 911 (1929).  
 (10) F. K. Schoenfeld, Ind. Eng. Chem., **27**, 571 (1935).  
 (11) W. R. Smith, F. S. Thornkill, and R. I. Bray, Ind. Eng. Chem., **33**, 1303 (1941).  
 (12) P. Benson, and J. Sanlaville, J. chim. phys., **47**, 108 (1950).  
 (13) J. W. Watson, and D. Parkinson, Ind. Eng. Chem., **47**, 1053 (1955).  
 (14) H. A. Smith, and R. B. Hurley, J. Phys. & Colloid Chem., **53**, 1409 (1949).  
 (15) S. H. Maron, E. D. Bobalek, and S. M. Fok, J. Colloid Sci. **11**, 21 (1956).  
 (16) W. R. Smith, and W. D. Schaeffer, Rubber Chem. & Technol., **33**, 625 (1950).  
 (17) W. D. Schaeffer, M. H. Polley, and W. R. Smith, J. Phys. & Colloid Chem., **54**, 227 (1950).  
 (18) R. B. Anderson and P. H. Emmett, J. Phys. Chem., **56**, 753 (1952).  
 (19) R. M. Dell, and R. A. Beebe, J. Phys. Chem., **58**, 754 (1954).  
 (20) B. Millard, E. G. Casewell, E. E. Leger, and D. R. Mills, J. Phys. Chem., **59**, 976 (1955).  
 (21) E. M. Dannenberg, and W. H. Opie, Jr., Rubber World, **139**, 849 (1958).  
 (22) H. P. Boehm, und W. Gromes, Angew. Chem., **71**, 65 (1959).  
 (23) U. Hofman, und G. Ohlerich, Angew. Chem., **62**, 16 (1950).  
 (24) M. L. Studebaker, E. W. D. Huffman, A. C. Wolfe, and L. G. Nabors, Ind. Eng. Chem., **48**, 162 (1956).  
 (25) F. Endter, und H. Westlinning, Angew. Chem., **69**, 217 (1957).  
 (26) W. F. Watson, Ind. Eng. Chem., **47**, 1281 (1955).  
 (27) M. P. Wagner, and J. W. Sellers, Ind. Eng. Chem., **51**, 961 (1959).  
 (28) G. Kraus and J. Dugone, Ind. Eng. Chem., **47**, 1809 (1955).  
 (29) A. I. Yurzhenko, and I. I. Maleev, Rubber Chem. & Technol., **31**, 1300 (1958).  
 (30) J. S. Binford, Jr. and A. M. Gessler, J. Phys., Chem., **63**, 1376 (1959).  
 (31) L. H. Frisch, R. Simha, and F. R. Eirich, J. Chem. Phys., **21**, 365 (1953).  
 (32) L. H. Frisch, and R. Simha, J. Phys. Chem., **58**, 507 (1954).  
 (33) R. Simha, L. H. Frisch, and F. R. Eirich, J. Phys. Chem., **57**, 584 (1953).  
 (34) C. W. Sweitzer, and F. Lyon, Ind. Eng. Chem., **44**, 125 (1952).  
 (35) F. Lyon, K. A. Burgess, and C. W. Sweitzer, Ind. Eng. Chem., **46**, 596 (1954).

正 誤 表 (8 月号)

頁	段	行	種 別	正	誤
8	右	5	(3)式	$(\Sigma xi/n - \Sigma i^2/\Sigma xi) x_0 +$	$(\Sigma xi/n - \Sigma i^2/\Sigma xi) x_0 +$
16	左	下4	本 文	$(\alpha + j\beta)_+$	$(\alpha + j\alpha)_+$
17	左	下9	(21)式	$= \frac{\pi}{4} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \cdot \left\{ \frac{1}{2\pi} y_{\pm} \cdot \frac{\left(\frac{1}{f} - f\right)\left(\frac{1}{f} + f\right)}{(y_{\pm}^2 + f^2)\left(y_{\pm}^2 + \frac{1}{f^2}\right)} \right\}^2$	$= \frac{\pi}{4} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \cdot \left\{ \frac{1}{2\pi} y_{\pm}^2 \cdot \frac{\left(\frac{1}{f} - f\right)\left(\frac{1}{f} + f\right)}{(y_{\pm}^2 + f^2)\left(y_{\pm}^2 + \frac{1}{f^2}\right)} \right\}$