

# 塩酸ヒドロキシルアミンによるカーボンブラックの キノン基の定量について

村 田 哲 雄\*

On the Determination of a Quinone Group on Carbon Black by means  
of Hydroxylammonium Chloride.

Tetsuo MURATA

## Abstract

Concerning quantitative measurements for a quinone group, which is one of the surface functional groups on carbon black, there is neither detailed data nor the best method to be considered, though various methods have been reported. The sodium borohydride method is only recommended by M. L. Studebaker. When the reactivity of carbon black is investigated the surface functional groups are taken into account. Especially when  $\zeta$ -potential of carbon black is measured in acid dispersion media, a positive charge phenomenon takes place and this cause relates to the presence of the quinone group. From such a point of view it is necessary to establish the quantitative measuring method for the quinone group. In this paper the quinone group is quantitatively measured by hydroxylammonium chloride method and the experimental conditions are studied. The optimum condition, however, was not obtained. The same conclusion is led from the sodium borohydride method. Consequently, the quantitative measurement for the quinone group involves various problems and the best method does not seem to be thought of though polarography has not yet been investigated.

If the quantitative measurement is taken under the same condition, the relative value can be obtained and the comparison made. Depending upon the sample, the amount of the quinone group may be presumed by the result of the  $\zeta$ -potential measurement taken with hydroxylammonium chloride as a dispersion medium.

## 1. ま え が き

カーボンブラック（Cブラックと略）の表面官能基の一つであるキノン基の定量法には、いろいろの方法が報告されているが詳細なデータや最良の方法といったものがなく、ただM. L. Studebaker<sup>1)</sup>がNaBH<sub>4</sub>法を推奨しているにすぎない現状である。Cブラックの反応性をみると、表面官能基が問題になり、Cブラックの $\zeta$ -電位を測定すると一般に負値が多いが、酸を分散媒とした場合正荷電の現象が起り、この原因がキノン基に関与していることが判明した<sup>2)</sup>。このような見地からキノン基の

定量法を確立することは必要で、本報は塩酸ヒドロキシルアミン法でキノン基の定量を行ない、実験条件などを検討し一応の結果を得たので報告する。なお、実験はすべて室温で行ない参考までにヒドラジン法、NaBH<sub>4</sub>法の結果とも比較した。

## 2. 実 験 方 法

### 2.1 試 料

用いた試料は Table 1 の性質を有する副生 C ブラック

\*宇部工業高等専門学校工業化学科

Table 1 The physical and chemical properties of by-product carbon black

Sample No.	Sample	Mean Particle Radius	Specific Surface Area	Oil Adsorption Number	Iodine Adsorption Number	pH	Volatile Matter	I R Absorption
1	By-product C Black	5.0 m $\mu$	560 m <sup>2</sup> /g	280 cc/100g	262 mg/g	8.2	2.5 %	No Absorption

## Elementary Analysis (%)

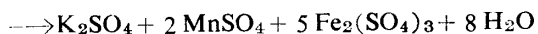
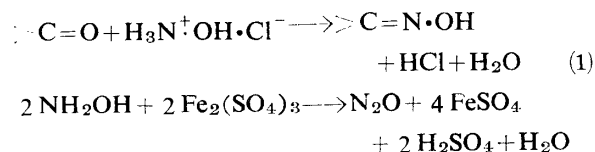
C	H	S	N	O	Ash
96.98	0.40	0.14	0.12	1.66	0.70

グ(試料番号1)で、空气中で熱変化させると500°Cすぎから徐々に燃焼, 分解をはじめ, 650°Cで完全に燃焼, 分解し終わる. この試料1を更にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で酸化処理したもの(試料番号1-1), 500°Cで1時間加熱空気酸化したもの(試料番号1-2), 800°Cで30分間加熱空気酸化したもの(試料番号1-3), 4.5N-HNO<sub>3</sub>で3時間酸化したもの(試料番号1-5)およびベンゼンで24時間抽出したもの(試料番号1-6)などを用いた.

## 2.2 キノン基の定量法

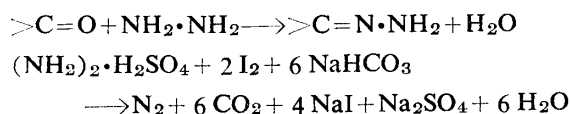
キノンの定量法は本報ではNH<sub>2</sub>OH·HCl法が主体であるが, 他の方法についても次のように行なった. 各試薬は和光純薬の特級品をそのまま用いた.

1) 塩酸ヒドロキシルアミン法は試料0.2gに0.1N-NH<sub>2</sub>OH·HCl 25ccを加え, かくはんしながら20時間反応後遠心分離し, 上澄み液10ccを取り出し, 0.1N鉄みようばん20cc, 6N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>15ccを加え5分間煮沸し, 急冷後水20ccを加えて0.1N-KMnO<sub>4</sub>で滴定しキノンの基と反応したNH<sub>2</sub>OH·HCl量で表わす. 反応式を次に示す<sup>3)</sup>.

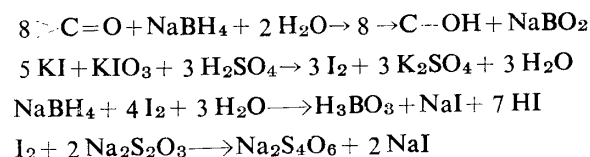


2) ヒドラジン法は試料0.2gに0.4N-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>25ccを加え, かくはんしながら20時間反応後遠心分離し, 上澄み液10ccを取り出し, NaHCO<sub>3</sub>1gを加え, 0.1N-I<sub>2</sub>で滴定しキノンの基と反応した(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

量で表わす. 反応式を次に示す.



3) NaBH<sub>4</sub>法は試料0.1gに20mgNaBH<sub>4</sub>溶液(0.1N-NaOH50ccに溶解)を加え, かくはんしながら5時間反応後遠心分離し, 上澄み液20ccを取り出し0.25N-KIO<sub>3</sub>25cc, KI1.5g, 6N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>10ccを加え3分間冷暗所に放置後0.1N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で滴定しキノンの基と反応したNaBH<sub>4</sub>量で表わす. 反応式を次に示す.



## 2.3 Cブラックの試験法

Table 1 および2に示す試験結果は「三菱化成Cブラック物理化学試験法」によった. カルボキシル基, フェノール基およびDPG吸着量の定量は既報<sup>2,4)</sup>の方法にしたがい, また $\epsilon$ -電位は三田村理研製の限外顕微鏡電気泳動装置を用いて移動度を測定し, Smoluchowskiの式で計算した. 比導電率( $\kappa$ )は柳本製電導度測定装置MY-7型で, pHは日立・堀場製pHメータF-5型でそれぞれ測定をした.

## 3. 実験結果および考察

## 3.1 試料の試験結果

各試料の試験結果をTable 2に示す. Table 2で試料のカルボキシル基, フェノール基が多くなるほどpHは酸性になり, pHは含有酸素量に関係することがわかる<sup>5)</sup>. ただカルボキシル基とフェノール基のpHへの影響

Table 2 The analytical results of the samples after various treatments

Sample No.	pH	Carboxyl Group (mg-eq/g)	Phenolic Group (mg-eq/g)	Iodine Adsorption Number (mg/g)	DPG Adsorbed (%)
1-6	8.3	0	0.034	259	20.7
1	8.2	0	0.042	262	22.7
1-3	6.4	0.025	0.063	251	26.6
1-2	5.8	0.059	0.192	239	91.6
1-1	3.3	0.104	0.150	241	106
1-5	3.1	0.511	0.383	178	312

は前者の解離定数が後者に比し非常に大きいのでカルボキシル基の影響がより大きいものといえる。また DPG 吸着量も、DPG 自身が弱塩基であるから単独吸着のほかにカルボキシル基との反応が考えられ、Table 2 でカルボキシル基への依存性を示している。

3.2 NH<sub>2</sub>OH・HCl 溶液を分散媒としたゾルの pH および κ

NH<sub>2</sub>OH・HCl 溶液に C ブラック を分散させた場合、キノン基により NH<sub>2</sub>OH・HCl が消費される結果、ゾルの κ や pH が変化するのであるとの予想のもとにこの実験を行なった。試料 1 および 1-5 を用いて各濃度のゾル

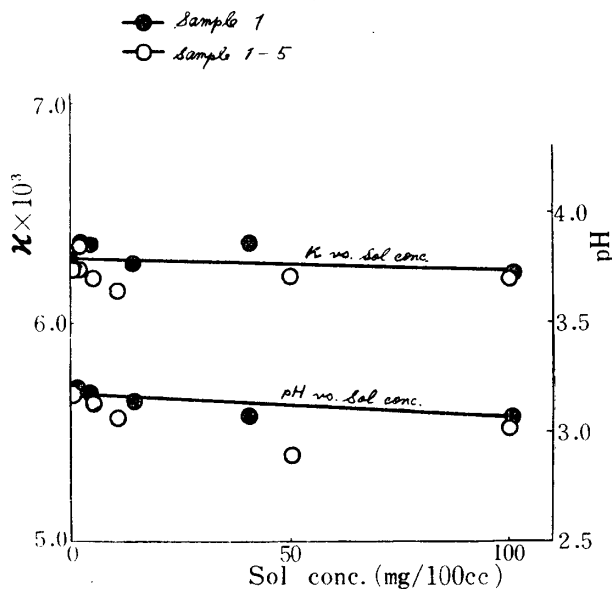


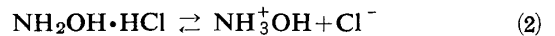
Fig. 1 Relation among κ, pH and Sol concentration

を調製し、24時間放置後κおよび pH を測定した結果は Fig. 1 である。Fig. 1 で pH 曲線が中だるみしているのは、最初 C ブラック 量の増加につれ(1)式の反応が進行し H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> が遊離するため pH が減少し、更に C ブラック 量が増すと、C ブラック 自身の pH が影響して逆に pH は増加し pH 曲線は上方へ向うのであろう。このように考えるとκ曲線は pH 曲線と逆関係になるはずであるが、両試料ともκ変化と pH 変化は、ほぼ同じ傾向を示している。おそらくこのような粉体ゾルのκの測定では C ブラック が Pt 電極上へ吸着し溶液自身のκ値を乱すのであろう。ゾル濃度が 0 ~ 100mg/100cc まで変化しても NH<sub>2</sub>OH・HCl 溶液の pH およびκはほぼ一定で、これらの測定結果からキノン基量を求めることは困難である。なお、NH<sub>2</sub>OH・HCl 溶液自身は非常に安定で 1 か月放置しても濃度の変化は認められなかった。

3.3 反応時間によるキノン基測定値の変化

キノン基と NH<sub>2</sub>OH・HCl との反応時間が問題になるので、2・2の1)の方法で反応時間を変えて試料 1 および 1-2 のキノン基を定量して Fig. 2 の結果を得た。Fig. 2 から両試料とも反応時間の経過につれキノン基量が多くなり両試料間の差異は大きくなる。これは(1)式の反応に時間がかかると同時に先行過程として NH<sub>2</sub>OH・HCl 自身の C ブラック 上への吸着があり、このためにも時間を要するので、全体として(1)式の反応が緩慢なものとなるのであろうと考えられる。この結果から最適反応時間は得られないが、数時間の反応では未反応誤差が大きく、数日間の反応ではキノン基と無関係な吸着そのもの問題を生じるおそれがある。次の Fig. 3 は放置時間とε-電位の関係であるが、ε-電位がほぼ吸着平衡に達する 20 時間が限度であろう。

Fig. 3 は試料 1 を用いて 5.0mg/0.1N-NH<sub>2</sub>OH・HCl 100cc 濃度のゾルを調製し、一定反応時間 (t) ごとにε-電位を測定したものである。反応時間の経過につれε-電位は負から正へと変り、この変化は Fig. 1 の pH や κ に比べて大きい。このようにεが負から正に変わるのは、まず NH<sub>2</sub>OH・HCl の吸着が起り次にキノン基との反応が進行するからであろう。NH<sub>2</sub>OH・HCl 溶液は次の 2 通りの解離平衡が考えられる。



pH の測定から(3)式の解離も確認でき、この結果プロトンの特異吸着と、このプロトンが未反応のキノン基と(4)式の反応を起すことによりεが正になるのであろう。

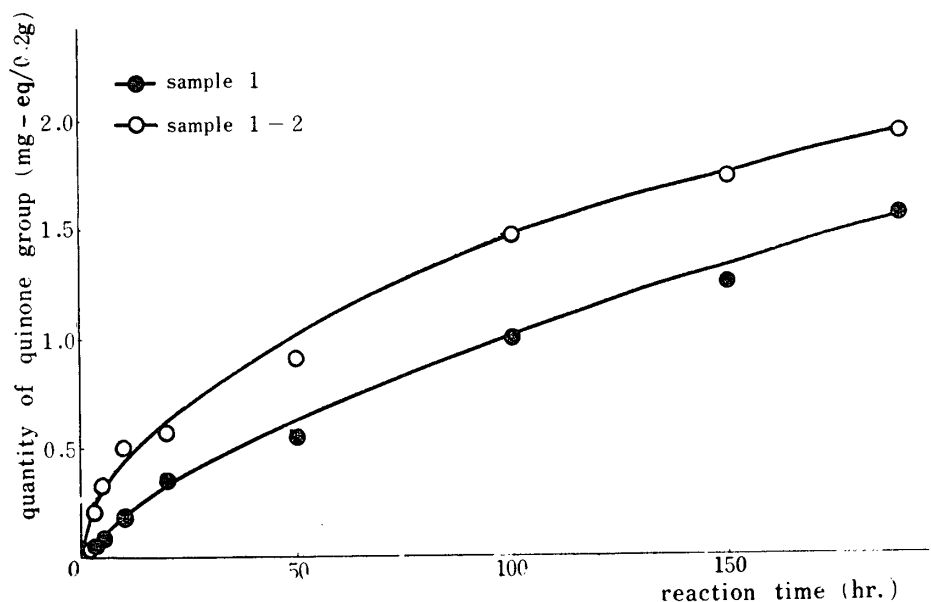


Fig. 2 Change of quinone group content for various reaction times

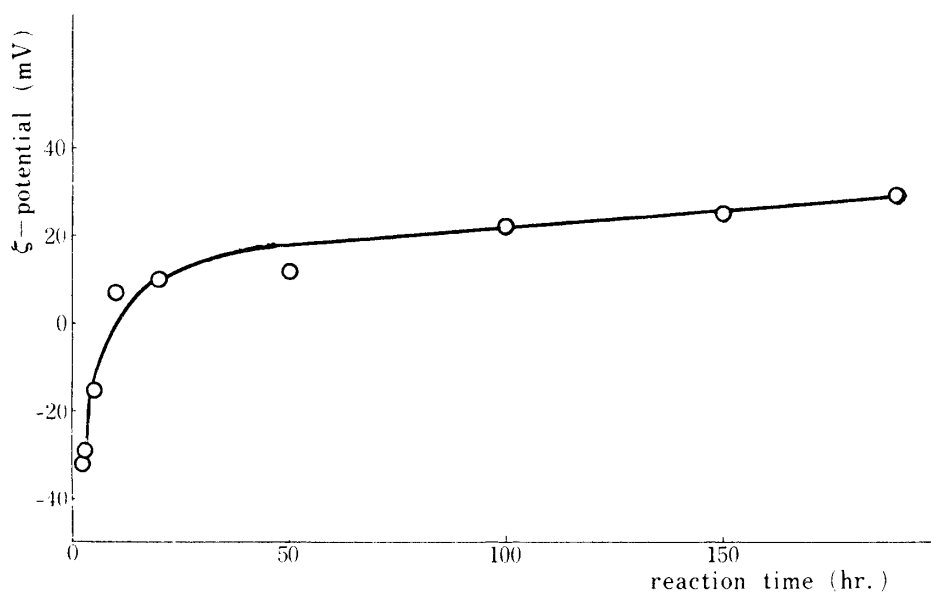
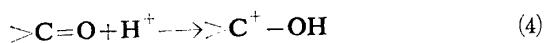


Fig. 3 Relation between ζ-potential and reaction time



同時に(2)式の反応で生じた  $NH_3^+OH$  とキノン基の反応が時間の経過とともに(1)式のように進行して  $HCl$  を多く生じ、(4)式の反応を助長していることも考えられる。 $HCl$  や  $H_2SO_4$  中ではCブラックのζ-電位が正になりこのことを示している<sup>2)</sup>。

次にキノン基量とζ-電位の関係を調べてみる。Fig. 3で曲線を反応時間ゼロに外挿するときは $-80mV$ になるので、この点をゼロとみなしたζ-電位の絶対値を $|\zeta|$  (mV) とし、 $1/|\zeta|$  とキノン基量との関係を描くとFig. 4の直線が得られる。図は試料1についてであるが他の試料も同様な結果を与えらる。

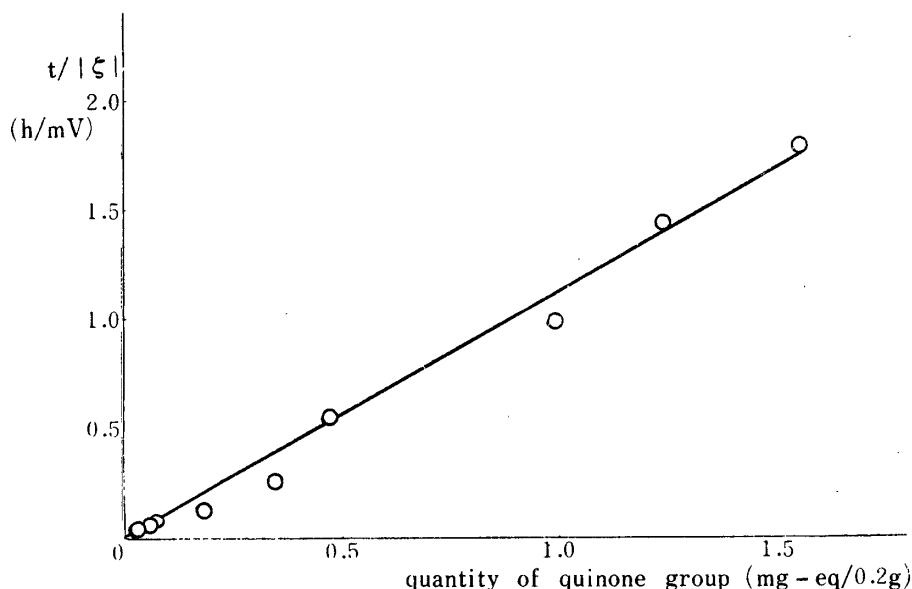


Fig. 4 Relation between  $t/|\zeta|$  and quantity of quinone group

### 3.4 試料採取量とキノン基量との関係

試料1について試料採取量とキノン基量(定量法は2・2の1)による)との関係を求めるとFig. 5の直線が得

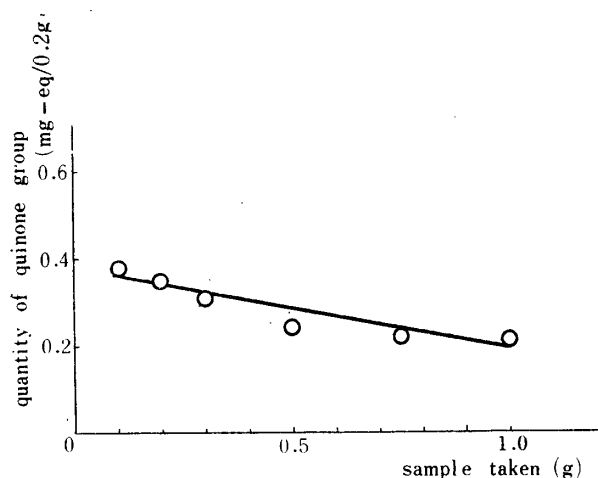


Fig. 5 Relation between quantity of quinone group and sample taken

られた。Fig. 5から試料採取量の多いほどキノン基量は小さくあらわれる。この現象はCブラックを種々の溶液中に分散さす場合、小さい気泡を発生することからCブラックが吸着している空気の影響であろう。一定量のNH<sub>2</sub>OH・HCl溶液ではCブラック量の少ないほど、この吸着空気は遊離しやすく、量が多くなると完全に遊離

できず空気膜を形成し、キノン基とNH<sub>2</sub>OH・HClとの反応を妨げ、結局試料量を2倍にしても、(1式の反応で消費されるNH<sub>2</sub>OH・HCl量が2倍にならないのである。このため定量に際しては試料採取量を一定にする必要があり、その一定量には分析全体の精度を最大にするよう最適があると考えられる。

### 3.5 NH<sub>2</sub>OH・HClの濃度および使用量によるキノン基量の変化

NH<sub>2</sub>OH・HClの濃度や使用cc数によりキノン基量はどう変化するかを調べるため、試料1-2および1-3について2・2の1の方法で0.05, 0.1, 0.2N-NH<sub>2</sub>OH・HClを各25, 40, 50ccを使ってキノン基を定量した結果をFig. 6に示す。Fig. 6からNH<sub>2</sub>OH・HClの濃度が0.2, 0.05, 0.1Nの順にキノン基量は減少している。これは厳密ではないが次のように説明できる。すなわち(1)式の反応に平衡状態を考えるのである。今一定量のCブラックにNH<sub>2</sub>OH・HCl溶液の一定量を加えたとして初期状態のキノン基およびNH<sub>2</sub>OH・HCl濃度をそれぞれC<sub>0</sub>(mol/l)およびN<sub>0</sub>(mol/l)とし、これらがx(mol/l)反応して平衡に達すると考えれば(5)式の関係が成り立つ。ここでKは(1)式の反応の平衡定数である。

$x/(C_0-x)(N_0-x)=K$ において $N_0-x=N_0-x$ とみなすから

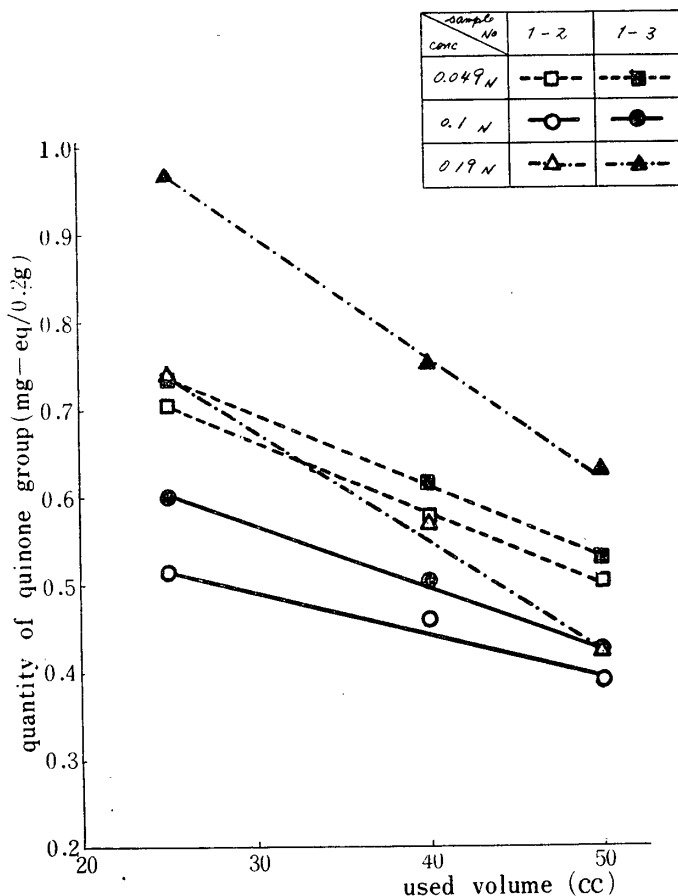


Fig. 6 Change of quinone group content as function of concentration and used volume (cc) of  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  soln.

$$x/(C_0 - x) N_0 = K \quad (5)$$

(5)式において、一定温度でCブラックを一定量使用することから当然 $C_0$ 、 $K$ は一定で $N_0$ が増すほど $x$ も大きくなり、(1)式の反応は右へ進行しキノン基量が大きく定量される。ただ、0.05Nと0.1Nの定量結果は逆になっているが、この理由は不明である。

また各濃度とも同一濃度で使用cc数の少ないほどキノン基量は大きくあらわれているが、今Cブラック一定量に含まれるキノン基量を $Q$ (mol)とし、これに $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液 $V$ (cc)を加えると $C_0 = 1000Q/V$ となる。この関係を(5)式に代入すれば

$$x = 1000KN_0Q / (1 + KN_0)V$$

となり、この式で $K$ 、 $N_0$ 、 $Q$ は一定で $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液の使用cc数、すなわち $V$ の少ないほど $x$ は大きくなる。そして同一濃度で使用cc数による差は0.2Nの場合が一番大きく、0.1Nの場合が小さい。また両試料のキノン基量の差は $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液の濃度の増すほど大きくあらわれている。以上の結果からキノン基量の差を

大きく定量したい場合には0.2N濃度がよいと思われる。

### 3.6 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ によるキノン基の定量結果

今までの実験結果からわかるように、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ でキノン基を定量する場合、条件によって結果が異なるの

Table 3 The analytical results show the quantity of a quinone group in various samples

Sample No.	Quantity of Quinone Group		
	$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ method (mg-eq/0.2g)	$(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ method (mg-eq/0.2g)	$\text{NaBH}_4$ method (mg-eq/0.1g)
1-6	0.194	0.146	1.351
1	0.347	0.239	1.822
1-3	0.561	0.451	2.268
1-2	0.560	0.411	2.189
1-1	0.370	0.165	1.616
1-5	0.367	0.272	1.248

で定量法としては問題がある。これは  $\text{NaBH}_4$  法で定量する場合にも同様のことがいえる。しかし実験条件を一定にして定量を行えば各試料間の相対値は求まり、キノン基の比較はできる。今各試料について2・2の1)の方法でキノン基を定量してTable 3の結果を得た。Table 3にはヒドラジン法、 $\text{NaBH}_4$  法による結果を参考までに示した。この3方法による定量結果はかなり異なり、 $\text{NaBH}_4$  法が比較的測定値が大きく、ヒドラジン法、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  法では各試料間のキノン基量の差が大きくあらわれる。3方法とも試料1-2および1-3のキノン基量が大きくで、結局キノン基は加熱空気酸化したものに多いといえる。高嶋ら<sup>6)</sup>や鈴木ら<sup>7)</sup>もこのことを確認している。ただ高嶋らはベンゼン抽出、 $\text{HNO}_3$ 酸化したものはキノン基が減少し、鈴木らは逆に $\text{HNO}_3$ 酸化でかえって増すと述べているが本実験の結果もこのとおりで、試料によって差があるものと考えられる。定量法によっても異なった値が生じるのでこの点も注意する必要がある。なおポーラログラフ法による定量法も今後検討したいと思っている。

#### 4. ま と め

以上の実験結果から副生Cブラックのキノン基の定量について次のことがいえる。

1)  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  でキノン基を定量する場合、Cブ

ラック量、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  溶液の濃度や使用cc数および反応時間などで結果が支配されるので、これらの条件を一定にして定量しなければいけない。

2) 試料によっては $\epsilon$ -電位を測定して、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  と反応したキノン基量を求め得る可能性がある。pHや $\epsilon$ の測定ではこの定量ができない。

3) Cブラックのキノン基の定量は、最良の方法というものが無いようで、また各方法によって若干の差がある。

終わりに、本研究に対しいろいろご助言をいただいた本校校長今川博先生に厚く御礼申し上げます。

#### 参 考 文 献

- 1) M. L. Studebaker, E. W. D. Huffman, I. E. C. 48, 162 (1956)
- 2) 村田哲雄, 今川博, 電気化学 41 (9), 708 (1973)
- 3) Mellor, Supplement to the Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, vol. 8, Supplement 2, N (Part 2), P155 (1967)
- 4) 村田哲雄, 宇部高専研究報告 No.14, P23 (1971)
- 5) M. L. Studebaker, Rubber Chem. Technol. 30, 1418 (1957)
- 6) 高嶋四郎, 橋詰源蔵, 本岡進, 日化 84, 212 (1963)
- 7) 鈴木祝寿, 宮崎国弘, ibid. 88, 609 (1967)