

ポーラログラフィーによるカーボンブラック粒子 表面のカルボキシル基の定量について

原田 邦彦*・兼安 気郎*・村田 哲雄*

On the determination of carboxyl group on the surface of carbon black particles by means of polarography.

Kunihiko HARADA, Kirou KANEYASU, Tetsuo MURATA,

Abstract

The determination of carboxyl group on the surface of carbon black particles can be measured by two methods alkalimetry and polarography. In applying polarography, there is some trouble in the case of measuring the determination of the carboxyl group on the surface of a solid like carbon black.

In this experiment the possibility of measuring the determination by polarography has been confirmed and the conditions of the experiment have been studied. The results obtained by polarography correspond closely to those obtained by alkalimetry and thus the possibility of applying polarography is amply proved.

1. ま え が き

カーボンブラック(Cブラックと略)粒子表面には官能基としてカルボキシル基, フェノール基やキノン基などが含まれている。酸性官能基中カルボキシル基の定量法には, アルカリ滴定法^{1),2)} やポーラログラフィー^{3),4)} をはじめ多くの方法⁵⁾ がある。一般にはアルカリ滴定法が簡単のため用いられる。ポーラログラフィーでは溶液中に存在するカルボキシル基を還元定量するのは容易であるが, Cブラックのように固体表面に存在するカルボキシル基の定量は問題がある。山田ら¹⁾ もポーラログラフィーの結果と他の方法による結果の対応性は疑問があると指摘している。この定量性の可否を確認し, またポーラログラフィーは文献^{3),4)} に, その実験条件が詳しく明記されていないのでこれらを検討するため本実験は行なったものである。アルカリ滴定法, ポーラログラフィー両法の結果は一連の対応性が認められたので報告する。

2. 理 論

2・1 拡散電流と電解液試料濃度(カルボキシル基

量)の関係

電解液試料濃度と拡散電流の間には Ilkovic の式(1)が成り立つ。

$$i_d = 607n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C \quad (1)$$

i_d : 拡散電流 (μA) n : 反応電子数

D : 拡散定数 (cm^2/sec) m : 単位秒当たりの滴下

t : 滴下時間 ($\text{sec}/\text{滴}$) 水銀の質量 ($\text{mg}/$

C : 電解液試料濃度 (mmol/l) sec)

式(1)において温度と $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ が一定であれば i_d と C は比例し i_d を測定すれば濃度, すなわちカルボキシル基量がわかる。ただ, この場合反応するカルボキシル基は一般型のみか, ラクトン型も同時に還元するのか不明である。

2・2 水銀柱の高さによる i_d の変化

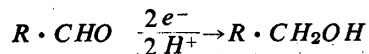
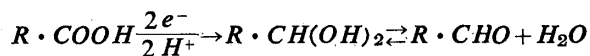
単位秒当たりの滴下水銀の質量 (m) は水銀柱の高さ (h) に比例し, 滴下時間 (t) は h に反比例する。したがって $m^{2/3} \cdot t^{1/6} = (k'h)^{2/3} (k''/h)^{1/6} = kh^{1/2}$ となり, $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ は h の平方根に比例することになる。よって試料濃度一定の場合, ポーラログラムから得られる限界電流と $h^{1/2}$ を座標軸にとり直線関係が得られればこの限界電流は拡散電流であることが確認できる。逆

* 宇部工業高等専門学校工業化学科

に、カルボキシル基の定量実験は $i_d = Kh^{1/2}$ が成り立つ範囲の水銀柱の高さで行なう必要がある。

2.3 カルボキシル基の還元反応

カルボキシル基の還元反応は Baizer⁶⁾によれば2電子または4電子反応で次のようになる。



ポーラログラフィーの場合、反応電子数を求めればカルボキシル基がアルデヒドまで還元か、アルコールまで還元されるのか推定できる。カルボキシル基の還元における反応電子数 (n) を求めるには次のようにする。加電圧 (E) と電流 (i) の関係は式(2)で示される。

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i} \quad (2)$$

$E_{1/2}$ は半波電位で一定であるから、E と $\log \frac{i}{i_d - i}$ を座標軸にとり得られた直線の傾きより n を求めることができる。

3. 実験方法

3.1 試料および調製法

実験に用いた試料はゴム用カーボンブラック (試料番号5) とカラー用カーボンブラック (試料番号7) で、また両試料を H_2O_2 と H_2SO_4 で表面処理したもの (-1), 500°C で30分間空気酸化したもの (-2), HNO_3 で表面処理したもの (-5) を、それぞれ同時に使用した。これら試料の主な性質を Table 1 に示す。表のカルボキシル基量はアルカリ滴定によるものである。また試料5および7の粒径分布を Fig. 1 に示す。

Table 1 Properties of carbon black samples

Sample No.	PH	Carboxyl group(mg-eq/g)		Phenolic group (mg-eq/g)	Quinone group (mg-/0.2g)	Iodine adsorption number (mg/g)
		General type	Lactone type			
5	7.1	0.005	0.008	0.016	0.354	121
5-1	4.2	0.032	0.039	0	0.180	93.0
5-2	3.7	0.102	0.139	0.078	1.460	190
5-5	2.2	0.577	0.259	0.354	0.673	50.6
7	4.9	0.090	0.052	0.145	0.785	208
7-1	3.1	0.201	0.114	0.178	0.795	178
7-2	3.0	0.462	0.257	0.406	1.715	270
7-5	2.0	1.109	0.417	0.592	0.926	93

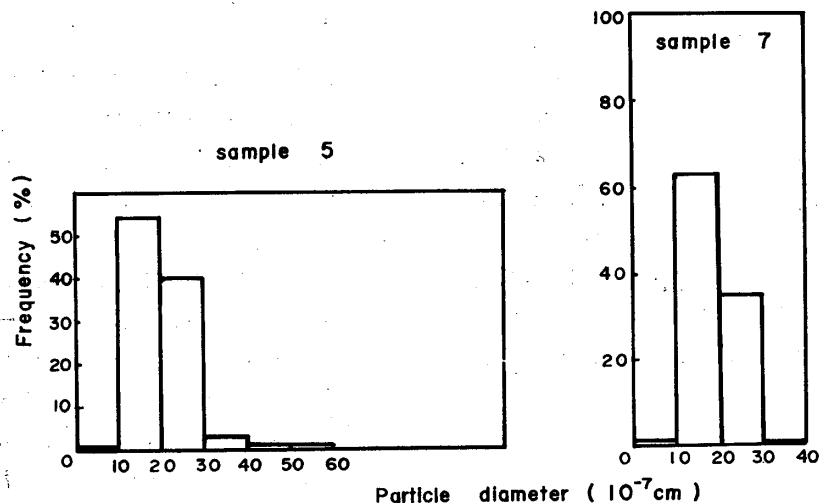


Fig. 1 Diameter distribution of samples

試料溶液の調製は支持電解質として 0.1N-KCl を用い、プラスドン (ポリビニルピロリドン) を分散剤とし、この溶液に Cブラック試料を分散させて電解液とした。

3・2 装置および測定方法

装置は柳本製、ペン記録式ポーラログラフ PA-102型を用いた。電解液中の溶存酸素を除去するため精製した N₂ ガスを電解液に 30分間通じた後、ポーラログラムをとった。記録は 20°C 恒温槽中で行なった。ポーラログラムから拡散電流および半波電位の測定は交点法⁷⁾ で求めた。

4. 実験結果および考察

4・1 基本的条件の検討

4・1・1 安息香酸の定量

カルボキシル基の還元反応が定量的に i_d と関連するかどうかを確認するために、カルボキシル基量の判明している安息香酸を試料として高嶋ら³⁾ の方法で電解液を調製しポーラログラフにかけた。安息香酸濃度と i_d の関係は Fig. 2 のようになった。Fig. 2 から安息香酸濃度と i_d は比例関係を示し、 i_d の測定によってカルボキシル基の定量ができることが判明した。

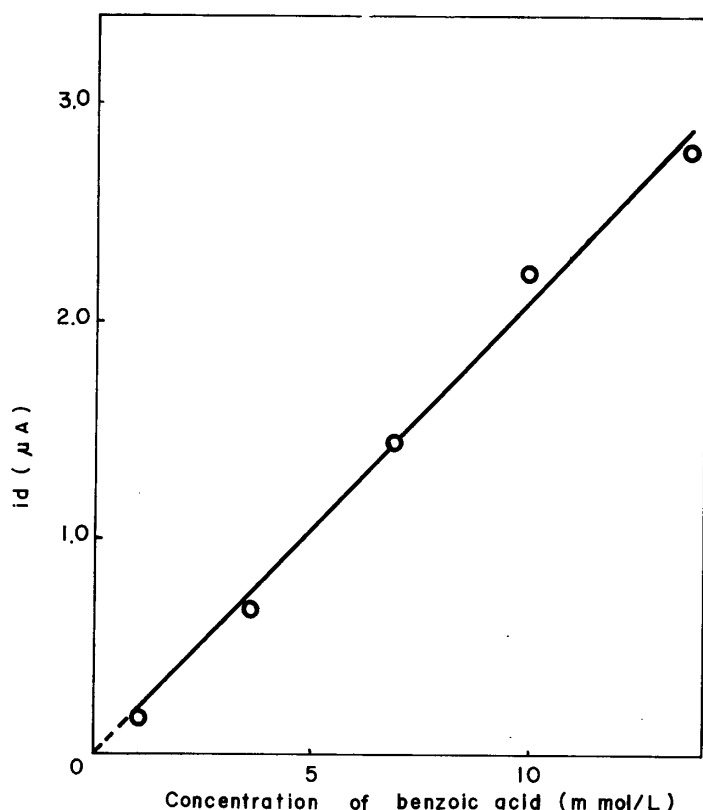


Fig. 2 Plots of i_d vs. concentration of benzoic acid

4・1・2 拡散電流の確認

得られるポーラログラムの限界電流が拡散電流であることの確認のため、試料 5-5 を用い支持電解質 0.1N-KCl, プラスドン 2.0g/l の電解液に 1.0g/l 濃度で分散させて電解液を調製した。この試料溶液を用いてポーラログラムを描き h と i_d の関係を求め、Fig. 3 の結果を得た。図から $h=50\sim 79.8\text{cm}$ の範囲では i_d と $h^{1/2}$ が比例関係を示し、ポーラログラムが拡散電流であることが確認できた。以後の実験はすべて $h=79.8\text{cm}$ で行なった。

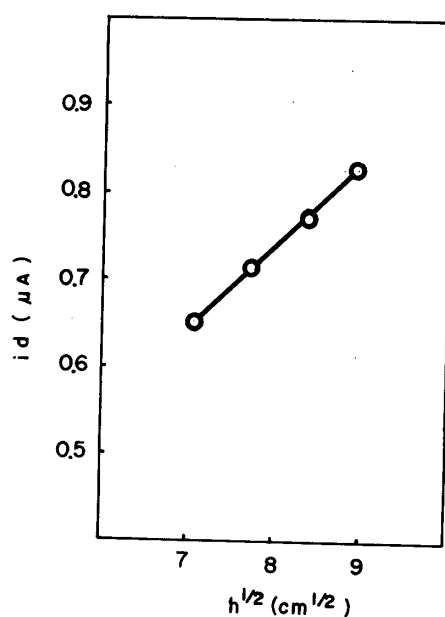


Fig. 3 Relation between i_d and $h^{1/2}$

4・1・3 加電圧による m , t の変化

2・1 で述べたように i_d とカルボキシル基 (濃度) が比例するためには $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ が一定で測定をしなければいけない。0.1N-KCl 溶液を支持電解質とし、2.0g/l のプラスドンを加えた電解液について加電圧 (E) を 0 ~ -2.0V まで変化させ m および t を測定した。 E vs. $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ の関係をもとめると Fig. 4 のグラフがえられた。Fig. 4 には同時に E vs. t の関係をも表わした。図から $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ は E が変化しても一定で、本実験の加電圧範囲 (0 ~ -2.0V) では、一定の i_d が得られることが確認できた。また $E-t$ 曲線は電気毛管曲線を表わす。

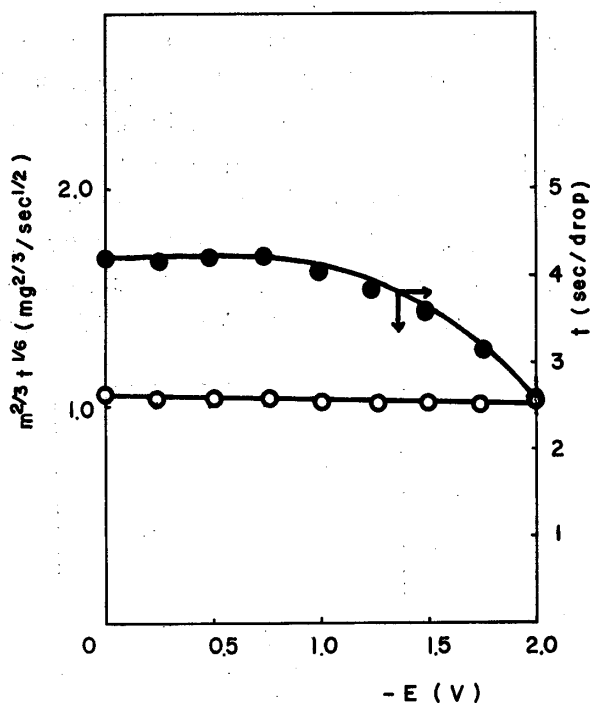


Fig. 4 Relation among $m^{2/3} t^{1/6}$, t and E

-○-: E vs. $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$

-●-: E vs. t

4・2 電解液調製後放置時間の i_d への影響

試料粒子の不均一性と電解液における分散性の影響をみるため電解液調製後、放置時間と i_d の関係を検討した。

各試料を支持電解質 0.1N-KCl, プラスドン 2.0g/l

の電解液に 1.0g/l 濃度で分散させて試料溶液を調製し、この試料溶液を一定時間放置後ポーログラフにかけ、放置時間と i_d の関係を求め Fig. 5 の結果を得た。Fig. 5 からわかるように試料 5-5 はよく分散して放置時間が変化しても等しい i_d が得られ、試料 5 と 5-2 は分散が悪く放置時間 0 時間、1 時間では毎回同量の試料量がセル中になく異なった i_d が得られた。2 時間以上放置すると試料 5 や 5-2 も均一の粒子状態になり i_d は一定になった。以上の結果から、電解液調製後 2 時間放置してポーログラフにかければよいといえる。

4・3 プラスドン濃度と i_d の関係

Cブラック粒子は KCl 水溶液中では分散しないので、本実験は分散剤としてプラスドンを使用した。プラスドン濃度によって分散状態が変化し i_d が変化するかどうかを検討するため支持電解質 0.1N-KCl, Cブラック試料濃度 2.0g/l で一定にして、プラスドン濃度を 0.5, 1.0 および 2.0g/l と変化させポーログラフにかけた。プラスドン濃度と i_d との関係は Fig. 6 の測定結果になった。Fig. 6 からプラスドン濃度が増すと i_d が大になる傾向が見られた。すなわち、プラスドン濃度によって分散性が異なるのであろう。プラスドン濃度が 0.5g/l の場合各試料の分散が悪く、電解セルに入れた試料の一部が沈降して Hg 面をおおってしまう現象が見られ、そのため同濃度で数回測定しても一定のポーログラムが得られなかった。1.0g/l の場合も試料 5 と 5-2 に一部同じようなことがいえる。2.0g/l の場合は試料 5 および 5-2 の分散もよくなり、正確なポーログラムが得

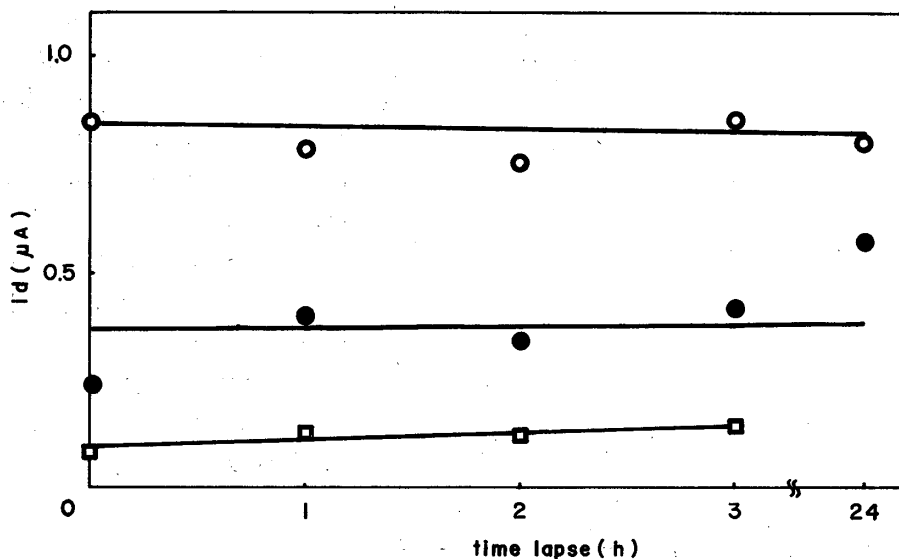


Fig. 5 Relation between i_d and time lapse

-□-: sample 5, -●-: 5-2, -○-: 5-5

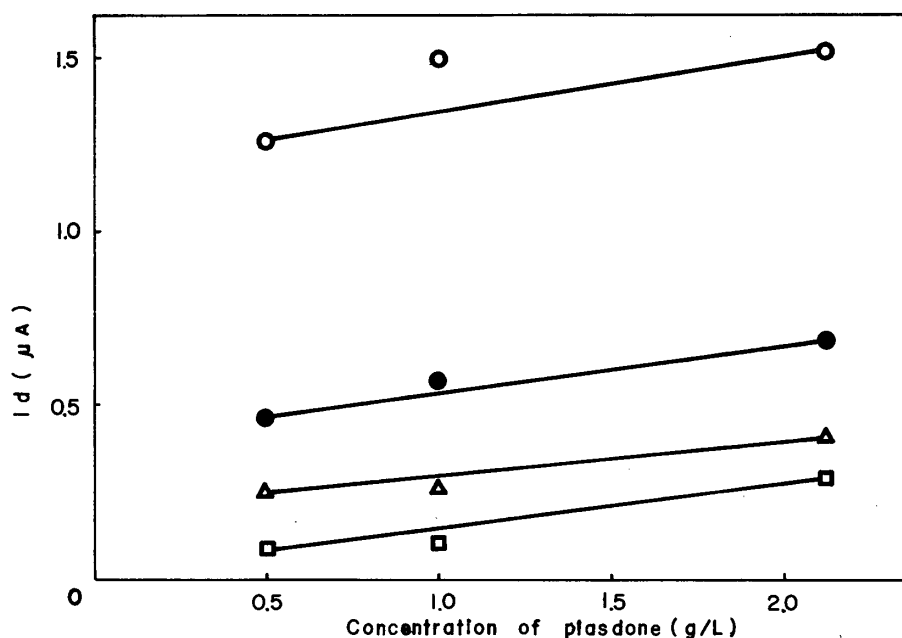


Fig. 6 Relation between i_a and concentration of plasdone

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

られるようになった。以上の理由により、分散剤であるプラスドンはCブラック粒子の分散可能な濃度で一定にすべきであり、本実験では2.0g/lとした。ただプラスドが多く存在すると試料の分散はよくなるが、反面プラスドン自身滴下水銀電極界面へ吸着されやすく誤差の原因になるものと考えられる。

4.4 Cブラック試料濃度と i_a の関係 (最適試料濃度の選定)

Cブラック試料濃度と i_a の関係は比例しなければ定量法として意味がない。また試料はよく分散させることが条件である。今までの実験条件、すなわち支持電解質0.1N-KCl, プラスドン濃度2.0g/lでゴム用Cブラックを0.5~2.0g/lと変えた電解液を調製し、試料濃度と i_a の関係を求め Fig. 7の結果を得た。図から各試料とも試料濃度と i_a は直線関係を示すが比例はしていない。おそらく試料濃度が増すほど分散が悪く、一部Hg面をおおってしまうからであろう。特に試料濃度2.0g/lでは他の濃度の場合と比べ分散が悪い。ついで1.5g/lの場合も分散が悪い。試料濃度0.5g/lと1.0g/lは分散状態はよい。 i_a は試料濃度の増すほど大

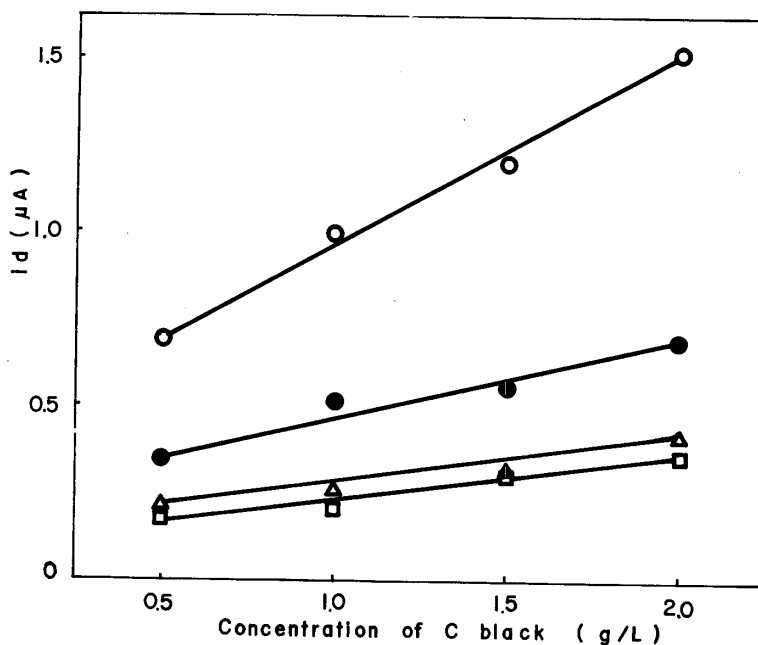


Fig. 7 Relation between i_a and concentration of C black

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

になり、特に1.0g/lの場合各試料間の差異がはっきり定量でき、 i_a の値も0.5g/lに比べ大きい。よってカルボキシル基の定量は試料濃度1.0g/lで実験すればよいといえる。

4.5 Cブラック粒子のカルボキシル基の定量

支持電解質(0.1N-KCl, プラスドン2.0g/l)にCブ

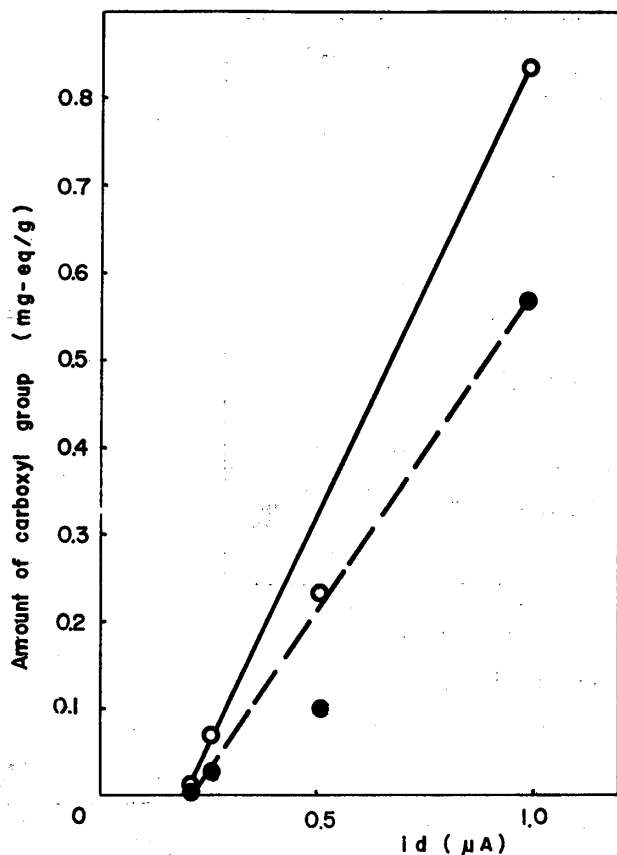


Fig. 8 Plots of amount of carboxyl group vs. i_d in sample 5 series

-○- : total carboxyl group
-●- : general type carboxyl group

ラック試料濃度1.0g/lの割合で分散させて電解液とした。この電解液を用い各試料毎のポーラログラムを求め i_d を測定した。測定した各Cブラック試料の i_d とアルカリ滴定法で求めたカルボキシル基量の関係を探り、Fig. 8および9の結果を得た。Fig. 8はゴム用Cブラックを、Fig. 9はカラー用Cブラックを示す。両図とも i_d に対応する全カルボキシル基量と一般型カルボキシル基量の関係は同一傾向を示し、Fig. 8で両者は比例せず試料5-2が少し偏差を生じている。おそらくCブラック粒子が水銀電極界面へ異常吸着するためと考えられる。Fig. 9では、カラー用Cブラックはカルボキシル基が多く含まれ分散性がよいので両者が比例してよい対応を示している。試料5-2の偏差はカルボキシル基を定量する絶対的な方法がない故、ポーラログラフィーによるものかアルカリ滴定法によるものかは不明である。Fig. 8およびFig. 9両図の結果からポーラログラフィーによるカルボキシル基の定量は全カルボキシル基と反応

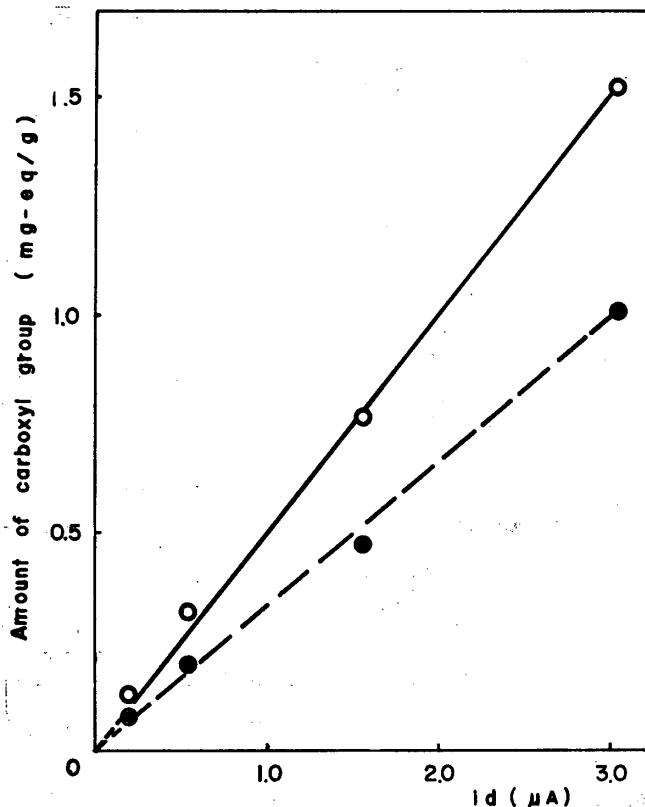


Fig. 9 Plots of amount of carboxyl group vs. i_d in sample 7 series

-○- : total carboxyl group
-●- : general type carboxyl group

するものか、また一般型カルボキシル基と反応するものか不明である。このようにポーラログラフィーによるカルボキシル基の定量は相対値として、各試料間の比較はできるが、絶対値を測定することはできない。

4・6 反応電子数について

参考までに反応電子数をゴム用およびカラー用Cブラックについて求めてみた。各試料について求めたポーラログラムから、 E と $\log \frac{i}{i_d - i}$ の関係をグラフに描き、その直線の勾配から n を求め Table 2の結果を得た。Table 2には $E_{1/2}$ も示した。 $n=2$ か 4 とならなければいけないのに 0.5 となった。安息香酸については $n=1.2$ となり、Baizer⁶⁾ の反応過程と異なったが、このことについては検討中である。

Table 2 Half-wave potential and electron number of reaction

Sample No.	$E_{1/2}(-V \text{ vs. Hg pool})$		n
	Polarogram	Equation(2)	
5	1.58	1.56	0.51
5-1	1.58	1.57	
5-2	1.61	1.60	
5-5	1.61	1.60	
7	1.58	1.58	0.54
7-1	1.58	1.57	
7-2	1.61	1.60	
7-5	1.60	1.60	

5. ま と め

以上の実験結果から次のことがいえる。

1) Cブラック粒子表面のカルボキシル基量が多く、分散がよい場合ポラログラフィーで定量(相対値)は可能である。その結果はアルカリ滴定の場合とよく対応する。ただポラログラフィーでは一般型カルボキシル基を還元するものか、同時にラクトン型カルボキシル基をも還元するのかは不明である。

2) 電解液の調製は支持電解質として 0.1 N-KCl 溶液を用い、プラスドン濃度 2.0g/l にし、この溶液に試料であるCブラックを 1.0g/l の濃度に分散させ、2時間放置後ポラログラムをとればよい(温度一定)。

文 献

- 1) 山田準吉, 鈴木祝寿, 近藤博, 炭素 No. 44, 20 (1966) .
- 2) D. Rivin, Rubber Chem. Technol. 36, 729 (1963) ; H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, Angew. Chem. 76, 742 (1964) .
- 3) 高嶋四郎, 橋詰源蔵, 本岡 達, 日化 84, 212 (1963) .
- 4) 大北熊一, 笠原博信, 伊藤健一, 佐倉晃朗, ゴム協 33, 427 (1960) ; J. V. Hallum, H. V. Hallum, H. V Drushel, J. Phys. Chem. 62, 110 (1958) .
- 5) J. B. Donnet, A. Voet, Carbon Black, P 131 (1974) , Marcel Dekker.
- 6) M. M. Baizer, Organic Electrochemistry, P 414 (1970) , Marcel Dekker.
- 7) JIS K 0111, P 9 (1961) .

(昭和52年9月3日受理)