カーボンブラックの疎充填状態電気抵抗とかさ密度の関係^{*1}

(昭和40年9月22日受理)

加藤 悦朗・長谷川 勝^{*2}

10 kg/cm² 以下 0.002 kg/cm² までの非常に低い圧力領域において、数種のカーボンブラックの粉末比抵抗 ρ とかさ密度 C の関係が、その圧縮率とともに検討された。カーボンブラックの圧縮は、約 0.5 kg/cm² までは $\log P$ および $\log \rho$ とともに $1/C$ に対し直線関係となり、それ以上の圧力では $\log(1/C)$ に対する直線関係に移行することが判った。次の一般的関係式が誘導された。

$$\ln P = \text{const.} - 2k(1/C) - \varphi \ln(1/C)$$

ここで k および φ はそれぞれ容積変化に対する接触点の数の変化および接触面積の変化を決定する定数である。これらはともに団粒または2次集合粒子の破壊によって減少し、これが圧縮曲線の逆S字状彎曲を説明する。この式から次の関係が得られた；低圧力領域（約 0.5 kg/cm² 以下）では、

$$\ln \rho \doteq \text{const.} + \left(k + \frac{C_0 \varphi}{2} \right) \frac{1}{C} - \frac{\varphi}{4} \left(\frac{\Delta C}{C} \right)^2$$

また高い圧力領域では、

$$\ln \rho \doteq \text{const.} + \frac{1}{2} \varphi \ln(1/C)$$

ここで C_0 は最疎充填状態のかさ密度、 ΔC は C と C_0 の差である。

1 緒 言

カーボンブラック複合焼結体の電気抵抗はカーボンブラックの接触抵抗によってほとんど決定される^{1,2)}。この基礎的な関係を明らかにするため、前報³⁾では非常に低い接触圧力領域におけるカーボンブラック粉末の電気抵抗の圧力依存性を測定し、実験範囲内で、すべての場合に比抵抗はほぼ圧力の $1/2$ 乗に比例することを報告した。しかしながら、複合焼結体中のカーボンブラック粒子の圧力状態は事実上明らかでないから、この比抵抗をカーボンブラックのかさ密度との関係において検討することもまた重要である。

従来カーボンブラックのかさ密度（およびその集合状態）と比抵抗の関係についてはすでに若干の研究があり、自由堆積状態に対し $\rho = Ae^{-kC}$ および $\rho = Ae^{k/C}$ ⁴⁾、また加圧下では $1/\rho = AC + k \sim -\log \rho = AC + k$ ⁵⁾ および $\rho = A(1/C)^k$ ⁶⁾ などの式が与えられている（ただし、これらの各報告における記号は種々であるから、本報告ならびに前報までの一連の研究^{1,2,7,8,9)}との比較に便なるように、 ρ ：粉末比抵抗、 C ：炭素のかさ密度、 A および k はカーボンブラックの種類で定まる定数として統一して示した）。しかしこれらの比抵抗、かさ密度関係に関する研究はいずれも粉末が受けている圧力状態に関する知識を含んでいない。この比抵抗・かさ密度関係と前報で報告した比抵抗の圧力依存性とは、粉末集合の見掛けの圧縮率によって、相互に関連する。Mrozowski はカーボンブラック¹⁰⁾ および他の炭素粉末¹¹⁾ に対し、35 kg/cm²

付近の圧力領域で $\log P$ と $\log(1/C)$ の直線関係を報告し、また Medalia ら¹²⁾ は多種類のカーボンブラックに対して 5.76～527 kg/cm² の領域で $\log P$ と $1/C$ の間におおよそ直線関係を見出している。ただこの面においても、前報で指摘したと同様、複合焼結体に最も関係が深いと思われる、自由堆積状態から、約 3 kg/cm² 付近までの低い圧力状態における相互関係は明らかではない。

著者らは前報で疎充填状態での抵抗圧依存性を測定した際、同時に容積変化に関する若干のデータを得たので、本報ではそれらを基礎に、低圧力領域（0.002～20 kg/cm²）での圧縮率、ならびに自由堆積状態も含めて疎充填状態における粉末比抵抗と炭素かさ密度の関係を論ずる。

2 実験方法

2.1 試料

実験に用いたカーボンブラックの種類（ファーネスブラック FB、チャンネルブラック CB、およびアセチレンブラック AB）およびその処理（乳鉢摩砕物 FB₁, FB₂, CB₁, AB₁ および加熱処理物）等の詳細は前報³⁾で述べてあるから省く。

2.2 測定方法

2.2.1 自由堆積状態 粉末をガラス管中に静かに自由堆積させた場合、ならびにこれを管外側から軽く打撃した場合の抵抗変化、ならびに容積変化の測定装置および方法は第1報¹⁾で述べたものと同じである。

2.2.2 低圧縮状態 やや高い圧力状態（0.36～20 kg/cm²）に対しては、直径 1.03 cm の硬質ガラス円管中に少量の試料を入れ一定圧で圧縮し、再び同量の試料を追加して同一圧力で圧縮しこの充填と加圧を繰り返すことにより、試料重量に対する高さの変化（すなわちその傾斜）から一圧力値に対する試料密度を求める方法（断続的方法または単に IN 法と呼ぶ）を用い、非常に低圧力領域（0.002～0.57 kg/cm²）の圧縮に対しては同様の管中に

*1 本報を「カーボンブラック・カオリン複合焼結体の電気抵抗に関する研究（第7報）」とする。

*2 Etsuro KATO, Masaru HASEGAWA 工業技術院名古屋工業技術試験所：名古屋北区平手町。

1) 加藤，工化，67，2026（1964）。

2) 加藤，工化，68，442（1965）。

3) 加藤，長谷川，工化，69，384（1966）。

4) 高橋，日化，71，105（1950）。

5) 佐々木，東海電機技報，15，5（1954）。

6) A. F. Blanchard, Ind. Carbon and Graphite Paper Conf. London 1957, 434 (Pub. 1958).

7) 加藤，工化，68，1038（1965）。

8) 加藤，工化，69，188（1966）。

9) 加藤，工化，69，196（1966）。

10) S. Mrozowski, A. Chaberski, E. E. Loebner, H. T. Pinnick, Proc. 3rd Carbon Conf. Pergamon Press (1959) p. 211.

11) S. Mrozowski, *ibid.*, p. 495.

12) A. I. Medalia, R. L. Sawyer, Proc. 5th Carbon Conf. Pergamon Press (1963), p. 563.

図3 粉末比容積の圧力依存性 (片対数関係)
記号は図2と同じ。

(磁製乳鉢で約20分十分摩砕後80 meshのふるいに通したもの)と、次第に同一圧力下における $1/C$ が増大するに反し、ABでは摩砕処理で著しく $1/C$ が減少し、両者はその関係が互に接近し、図2および図3において直線関係の傾斜、彎曲の形状等が類似してくる。一方CBは約 0.5 kg/cm^2 付近の圧力でやや特異な圧縮曲線を描くように見える。しかし図を詳細に検討すると、大かれ少なかれ、AB以外はほとんど逆S字状に変化し、圧力を増加してゆく途中で、容積変化が一時的に増大する現象が認められる。

3.3 比容積と比抵抗の関係

以上の結果を前報の結果と合わせて、自由堆積状態抵抗の場合(図1)と同様の、 $\log \rho$ 対 $1/C$ 関係で示すと図4、図5のようになる。各カーボンブラック共IN法およびSU法の測定結果は、容積測定の誤差に基因する若干の相違はあるが、明らかにそれぞれ一定の傾向を示し極低圧縮状態で自由堆積状態抵抗と結合する。ただし FB_2 は十分摩砕されていないきわめて微細な団粒であって、すでに前報³⁾で指摘したように押棒・器壁間隙に入り込み易い。したがって(1)式における Δw が大きく、 $1/C$ が実際より著しく小さく算出されている結果として図5ではやや左方に描かれている(これは図2および図3についても言える)。

前報³⁾の $\log \rho$ 対 $\log P$ と図3の $\log P$ 対 $1/C$ の二通りの直線関係の結合の結果として、すべての圧縮の初期領域では $\log \rho$ 対 $1/C$ に直線関係が成立する。圧縮が進むと、これら $\log \rho$ 対 $1/C$ は直線関係から逸脱し始めるが、ABはただちに下方に彎曲するのにFBおよびCBでは一時わずかに上方に彎曲し逆S字状となる。これは図3で示したCBの $\log P$ 対 $1/C$ 関係と対応する。図2に示したように、圧力の増大とともに $\log P$ は $1/C$ よりも $\log(1/C)$ と直線関係となるから、IN法の測定領域の圧

図4 チャンネルブラックとアセチレンブラックの比抵抗・比容積関係 (片対数関係)
●: IN法 ○: SU法 ●: 自由堆積状態

図5 フェーンブラックの比抵抗・比容積関係 (片対数関係)
記号は図2、図4と同じ。

力範囲では、 $\log \rho$ も $\log(1/C)$ と直線関係となる(図6)。

図7はFBをふるい分けして得た-80 meshの微粒(F(-80)と記す)と、40~80 mesh間の比較的粒径のそろった団粒(F(40~80))について同様の測定をSU法で行なった結果である。 $\log \rho$ 対 $\log P$ はすでに報告したとおり、傾斜 $1/2$ の直線関係で、試料・器壁間の摩擦による、圧力伝達損の結果として、微粒のF(-80)では、傾斜 n が $1/2$ よりわずかに大きくなる。一方 $\log P$ 対 $1/C$ および $\log \rho$ 対 $1/C$ の関係では、F(-80)はほぼ直線関係が成立し、図3、5と変わらないが、F(40~80)ではいずれも明瞭な彎曲がある。この彎曲の方向は、比容積の減少とともに $\log P$ または $\log \rho$ が $1/C$ から $\log(1/C)$ と直

図 6 カーボンブラックの比抵抗・比容積関係 (対数関係)
記号は図 2 に同じ。

図 7 ファーネスブラックのふるい処理 (川粒) の影響 (SU 法)

○: $F(-80)$, FB を -80 mesh にふるい処理したもの
●: $F(40 \sim 80)$, FB のふるい処理 $-40 \sim +80$ のもの

線関係になるような変化とは反対の方向であるから、全体として逆 S 字状になる。これは前述の FB および CB の逆 S 字状と同一のものであり、 $F(-80)$ では認められないことなどから、圧縮に伴う球形団粒の変形若しくは破壊による $1/C$ の変化の非直線性によるものと考えてよい。事実、双眼顕微鏡での簡単な観察では、 $F(40 \sim 80)$ はきれいなタドン状団粒であり、実験後その一部が破壊されていることが認められた。

自由堆積状態の $\log \rho$ 対 $1/C$ 関係も、一般に左右衝撃の初期疎充填状態では直線的である (FB, CB 等) が、その傾斜は低圧縮領域における $\log \rho$ 対 $1/C$ 直線の傾斜より明らかに小さい (図 4 および図 5)。また AB の自由堆積状態ではこの関係は直線的にならず (あるいはその直線領域はきわめて短く) 彎曲して、むしろ圧縮後期 (IN 法) のそれと類似する。

3.4 測定結果の吟味

3.4.1 微振動による測定値の変化 自由堆積状態では振動に

より架橋構造が破壊され $1/C$ が減少するとともに ρ が減少する。加圧状態においても、特に低圧力領域では ρ および $1/C$ は振動によって減少する。パイプレーターの微振動による比容積の変化の様子は図 8 に示すようであり、前報⁹⁾ で述べた ρ の低下とはほぼ類似である。図中黒点は振動を加えずに荷重のみを順次増大させた場合の測定値であり、他は荷重の変化と振動処理の前後を細線で結んで示した。

図 8 比容積の圧力依存性に及ぼす振動処理の効果

●: 振動処理を加えない場合
○: 振動処理の前後 (処理時間 FB 1 分, FB₂ 2.5 秒)
×: 振動処理時間 10 分 (CB), または連続振動処理、荷重後 10 分経過 (FB)

振動処理による $1/C$ の減少は荷重で異なり、総じて $5g$ 荷重 (約 0.006 kg/cm^2 , $\log P = -2.2$) 付近までが比較的大きい。振動処理時間 1 分位までは、振動処理後次の荷重における振動前の $1/C$ は、全く振動処理を加えなかった場合の $1/C$ とおおよそ同じである。しかし CB では振動時間を 10 分位にのばすと $1/C$ はさらに減少し、また FB では振動をかけたまま荷重を加えてゆき、各荷重の 10 分経過後の測定値は非常に大きな容積変化を示し、それらの各点を結ぶ曲線 (図中破線) は $5g$ 荷重を境として二つの部分に分かれる。FB₂, AB 等の $1/C$ に対する振動の影響は、その ρ に対する影響⁹⁾ と同じである。

これらの影響と変化は $\log \rho$ 対 $1/C$ 関係において一層明瞭である。図 9 に示すように、2.5 秒の振動処理によって、すべての場合にこの関係は一層厳密に直線的となり、また振動の前後の測定点は、ほぼ同一線上に配列する。振動処理時間が長くなると、FB, CB では明らかに直線関係からの大きな逸脱 (CB) や、関係曲線そのものが大きく変化する (FB) が、AB では振動時間の増大によるその逸脱はきわめて少なく、かつ 20 分以上の振動処理後にも次の荷重による測定点にはほとんど影響が現われない。

図9 粉末の比抵抗・比容積関係と振動処理効果 (SU 法)

記号および振動処理時間は図8と同じ。

ただし○印は振動処理時間の長い場合の、荷重直後の測定値。

また既に図4, 5で指摘した偏倚の傾向、すなわち AB 以外は $\log \rho$ 対 $1/C$ の直線関係が $1/C$ の減少すなわち圧縮の進行とともに、図の上方 (すなわち高抵抗方向) に偏倚し始めるが、AB のみは下方に偏倚する傾向も、図9において振動処理によって影響されないことがわかる。しかもこの偏倚の方向は、すべての場合において各荷重における測定点の振動処理による直線関係からの逸脱の方向と一致する。

図9において、短時間の振動処理によって測定点が $\log \rho$ 対 $1/C$ 直線上を移動し、それから逸脱しないことは、この振動処理が単に荷重の増大と同一効果だけを、試料に与えていることを示す。これは試料や押棒と器壁間の摩擦による圧力伝達損の軽減によるものと考えられる。しかし振動時間が長くなる際の測定点の直線関係からの逸脱は P の増大以外の影響による充填圧縮の進行を示す。Medalia ら¹²⁾ は、カーボンブラックでは球形1次粒子の融着から成る1次集合粒子が Van der Waals 力によりさらに2次集合粒子を作っており、圧縮はこの2次集合粒子の破壊を含むことを述べている。本実験のような低圧力領域では、少なくとも圧縮の初期では、これらの2次集合粒子のほとんどはあたかも1個の単一粒子のように挙動するであろう。しかし振動処理は摩擦による圧力伝達損を軽減するのみならず、この2次集合粒子の破壊もしくはその表面的摩耗によって充填を進行させ得る。これは AB の比容積が甚だ大きくきわめて高い“structure”を持ち、2次集合粒子の割合が非常に小さいために長時間の振動処理による影響が少なく、一方 FB, CB ではその逆となる実験事実をよく説明できる。

なお図8, 9とも、CB では約 0.4 kg/cm^2 程度の圧力で長時間振動の影響がほとんど認められなくなるが、FB ではなお大きく測定結果が異なっていることは、2次集合粒子の強度が前者の方が著しく弱く、振動を全く加えない測定の場合でもこの程度の圧力でそれが破壊されることを示すものと思われる。

3.4.2 試料採取量の差による影響 すでに $\log \rho$ 対 $\log P$ 関係への影響については報告した⁹⁾ が、 $\log P$ 対 $1/C$ および $\log \rho$ 対 $1/C$ の関係を加えて一つの図に示すと図10のようである。図は $\log \rho$ 対 $\log P$ 関係の比較的大きく彎曲した FB_2 試料に対するものであり、試料重量は 0.05, 0.10 および 0.15 g の3通りである。 $\log \rho$ 対 $\log P$ では測定曲線はおおよそ重なり、一定の圧力に対しおおよそ一定の比抵抗を与えるが、 $\log P$ 対 $1/C$ 関係は試料秤取量によってやや大きい影響をうける。これは FB_2 が押棒・管壁間隙に入り込み易く、(1)式における Δw の影響が大きいことによる。試料重量が少ないほど、(1)式の影響は相対的に増大し、その $1/C$ と実際の値 ($1/C_t$) との差は増大し、 $\log P$ 対 $1/C$ 関係は低 $1/C$ 側 (図では下方) に移行する。この移行は平行的である。 $1/C_t$ は近似的に次式のようになるから、

$$\frac{1}{C_t} = \frac{hs}{w - \Delta w} = \frac{hs}{w} \cdot \frac{1}{(1 - \Delta w/w)} \div \frac{1}{C} \left(1 + \frac{\Delta w}{w}\right) \quad (2)$$

これは Δw が圧力の増加に対しほとんど変化しないことを意味する。 $\log \rho$ 対 $\log P$ の結果を考慮し、 $\log P$ 対 $1/C$ 関係の平行的移行の程度から見て、試料重量 0.10 g の実験結果が比較に適当と思われる (このため本実験では前報でも述べたように、測定はすべて 2 g 荷重における試料高さ 4~5 mm になるように統一した)。

図10 試料採取量の差によるSU法測定結果の差異 (試料 FB_2)

●: 0.05 g ○: 0.10 g ◐: 0.15 g

$\log \rho$ 対 $1/C$ 関係も当然同様の影響をうけ、試料採取量の少ないほど低い $1/C$ の方に (図の左方に) 平行的に移行する。前報で Δw は押棒・管内壁の摩擦損を増大させることによって P を減少させ、 $\log \rho$ 対 $\log P$ 関係を彎曲させることを報告したが、同様の理由によって Δw は $\log P$ 対 $1/C$ 関係を彎曲させる。これが圧力伝達損によるものであることは、上記の二つの関係の彎曲にもかかわらず、 $\log \rho$ 対 $1/C$ 関係が非常に低圧力領域 (図ではほとんど 0.001 kg/cm^2) まで直線的であることによっても示される。

4 考 察

4.1 低圧力領域における圧縮率の理論的解釈

前報³⁾の、粉末比抵抗の圧力依存性の理論的関係の考察において、カーボンブラックの均等な充填中にある粒子間接触点の分布に等価なモデルとして、単位立方体中に N 個の接触点が6配位の立方の充填をなして規則正しく配列し、圧力および比抵抗の測定方向もこの単位立方体の面の $N^{2/3}$ 個の接触点平面に垂直な方向にあるような、最も単純な状態を想定して、次の関係式を導いた。

$$\rho = \left(\rho' + \frac{\rho''\delta}{a} \right) / \pi a N^{1/3} \quad (3)$$

$$P = K N^{2/3} a^{2+\eta} \quad (4)$$

$$\rho = K' \left(\rho' + \frac{\rho''\delta}{a} \right) a^{\eta/2} P^{-1/2} \quad (5)$$

ここで K, K' は定数、 a は円形接触面積の半径、 ρ' は粒子物質の比抵抗、 ρ'' および δ は表面層の比抵抗とその厚さ、 η は a の変化が弾性的であるか塑性的であるかによって $1 \sim 0$ である。しかし低圧縮状態では、 N の変化が大きく、 a の変化が比較的少ないと考えることにより、これらの理論式が実験結果をよく説明できることを明らかにした。

低圧縮状態で a の変化が少ないとすれば、自由堆積状態では a は一層変化しないであろう。すなわち自由堆積状態抵抗の $\log \rho$ 対 $1/C$ 直線関係は、(3)式における N の変化のみに対応すると仮定できる。実験結果から、FBなどでは

$$\rho = A e^{k/C} \quad (6)$$

である。これは複合焼結体の場合について実験的に求めた式であり¹⁾、カーボンブラックの接触点の分布と抵抗に関するかなり一般的な関係である。したがって(3)式から

$$N^{1/3} \propto e^{-k/C} \quad (7)$$

とおくことができる。

しかし圧縮によって N と a が同時に変化する場合、 a の容積依存性について知る手がかりがない。したがって疎充填状態では a の変化に比較して N の変化が著しく大きいと言う仮定を、さらに一般的な形として

$$a^2 \propto C^\varphi \quad (8)$$

とおき、 φ はカーボンブラックの種類、状態で定まる近似的な定数と仮定する。これを(4)式に代入すれば、

$$P \propto e^{-2k/C} (1/C)^{-\varphi} \quad (9)$$

または

$$\ln P = \text{const.} - 2k(1/C) - \varphi \ln(1/C) \quad (9')$$

を得る。いま、最疎充填状態のかさ密度を C_0 とすると、(9')式は、

$$\ln P = \text{const.} - 2k(1/C) - \varphi \ln(C_0/C) \quad (9'')$$

と書き直し得る。容積変化の小さい初期低圧力領域、大略 $C_0/C > 1/2$ の領域までは、 $C - C_0 = \Delta C$ とすると、

$$-\ln(C_0/C) = -\ln\left(1 - \frac{\Delta C}{C}\right) \approx 1 - \frac{C_0}{C} + \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta C}{C}\right)^2$$

故に(9'')式は、

$$\ln P \approx \text{const.} - (2k + C_0\varphi) \frac{1}{C} + \frac{\varphi}{2} \left(\frac{\Delta C}{C} \right)^2 \quad (10)$$

ここで右辺の第3項は圧縮の初期ほど非常に小さい。したがって、比容積 $(1/C)$ が最疎充填状態の比容積 $(1/C_0)$ のおおよそ半分位までは $\log P$ は $1/C$ と直線関係になる。また圧縮がさらに進んで、上と反対に、 $C_0/C < 1/2$ の領域になると、(9')または(9'')式において、第2項に比較して第3項の寄与が次第に大きく増大し、 $\log P$ 対 $\log(1/C)$ が直線関係(その傾斜が φ であ

る)になる。

以上が低圧力領域における圧力と、比容積の理論的関係であって、圧縮率に関する実験結果はこれによってよく説明できる。しかし、圧縮の進行による(10)式第3項の寄与の増大は、 $\log P$ 対 $1/C$ 直線関係(図3)が、 P の増大とともに、図における傾斜 $d(1/C)/d(\log P)$ の減少する方向に偏倚することを示し、実験結果において、ABではそうなるが、CB、FBでは、一時むしろ $d(1/C)/d(\log P)$ の増大する方向に偏倚することと矛盾する。これは図7について既に述べた団粒の変形あるいは破壊によるもので、理論式(10)とは次項で述べるように定数 k および φ の変化によって関係づけられる。

4.2 比抵抗とかさ密度との関係への適用

(5)式における $(\rho' + \rho''\delta/a)a^{\eta/2}$ をおおよそ一定と仮定すれば(圧縮の初期では実験結果はこの仮定を満足させる³⁾)、これと(10)式とから初期低圧縮領域に対し次式が得られる。

$$\ln \rho \approx \text{const.} + \left(k + \frac{C_0\varphi}{2} \right) \frac{1}{C} - \frac{\varphi}{4} \left(\frac{\Delta C}{C} \right)^2 \quad (11)$$

したがって図4、5および9における $\log \rho$ 対 $1/C$ の初期低圧力領域の直線関係の傾斜は、各カーボンブラックの自由堆積状態抵抗に対する同様の関係の傾斜((6)式からこれは $k/2.3$)より、 $(C_0\varphi/2)/2.3$ だけ大きくなる筈であり、この傾斜の差からも φ を計算することができる。試みにこれをFB、CBおよびABに対して概算すると、表1に示すように、 $\log P$ 対 $\log(1/C)$ 直線(図2)の傾斜から求めた φ ((9')式)と、order的には大体良好な一致を与え、以上の考察および仮定がほぼ正しいことを示す。

表1 φ の 値

カーボン ブラックの 種類	log P 対 1/C 直線の傾斜		最疎自由 堆積の比 容積 1/C ₀	左から計 算して求 めた φ	log P 対 log(1/C) 直線の傾斜か ら求めた φ
	自由堆積 k/2.3	初期圧縮 (k + C ₀ φ/2)/2.3			
FB	1.34	2.0	3.0	9.1	8.7
CB	0.34	0.60	6.6	7.9	6.2
AB	0.044	0.077	30	4.5	3.4

すでに述べた $\log P$ 対 $1/C$ 関係の逆S字状の彎曲と同様、 $\log \rho$ 対 $1/C$ 関係も図4、5、7および9に見られるように、SU法測定領域の直線関係はABを除くすべての場合に、圧力の増大とともに(11)式第3項 $(\varphi/4)(\Delta C/C)^2$ の増大から期待される偏倚の方向とは一時逆になる。しかしさらに圧力が増加し ρ が減少すれば、 $\log \rho$ 対 $\log(1/C)$ の直線関係(図6)が成立し始めることから明らかのように、再び偏倚は(11)式の傾向と一致してくる筈である。すなわちこの関係もまた逆S字状となる。

AB以外のカーボンブラックにおける、 $\log P$ 対 $1/C$ および $\log \rho$ 対 $1/C$ の、この一時的な、理論式とは反対方向の偏倚は、振動処理の影響を吟味した際引用した、Medaliaら¹⁵⁾の指摘する圧縮による2次集合粒子の破壊によって説明でき、また図7の団粒に関する実験結果によっても実証される。すなわち(9)または(9')式はきわめて一般的な関係式であるが、圧縮の途中で粒子の状態(大きさ、団粒または集合状態等)に変化が起これば、次に述べるように、定数 k および φ が対応して変化する。

まず、自由堆積状態における $\rho = A \cdot e^{k/C}$ の関係において、団粒の破壊(FB; L→M)は k を減少させ、反対に団粒の形成(AB; L→M)は k を増大させる(図3)。また一方、 $\log P$ 対 $\log(1/C)$ が直線関係となる後期圧縮状態では、図6に明らかのように、団粒すなわち2次集合粒子の破壊(FB→FB₁)は φ の減少を、また2次集合粒子の形成(AB→AB₁)は φ の増大をもたらしている。

したがって圧縮の進行とともに、ある圧力に至って、団粒もしくは 2 次集合粒子が崩壊し始めると、(9) または (9') 式における定数 k および φ はともに減少する。すなわち (10) 式において第 2 項の係数 $(2k + C_0\varphi)$ が減少し、その方向に $\log P$ 対 $1/C$ の直線関係は偏倚する。この偏倚の方向は、AB 以外のすべてのカーボンブラックの偏倚の方向と一致する。この偏倚は (10) 式第 3 項の寄与の増大によって、再び反対方向に転ずる。AB は 2 次集合粒子がほとんどないと考えられるため、 $(2k + C_0\varphi)$ の減少の偏倚はなく、始めから (10) 式第 3 項の偏倚のみが現われる。

本報における N は理論上のものであるが、 k および φ の減少は (7) および (8) 式から N の増大の促進と、 a の増大の停滯を意味するのであり、一方、団粒または 2 次集合粒子の崩壊は空隙の充填の促進によって、実際上接触点の増大と接触面積の変化の

停滯を招くと考えられ、これらは明らかに合理的な対応関係にある。

なお圧縮の途中で、 k および φ が減少することは、表 3 の二つの φ において、後期圧縮から求めた φ の方が小さいこととも一致する。ただし団粒のないと考えられる AB においても後期圧縮からの φ の方が小さい点は説明できない。これは AB では自由堆積状態で $\log \rho$ 対 $1/C$ 関係は、すでに彎曲し、(6) 式が成立せず (図 1, 4)、恐らく $1/C$ の変化が AB の高い chain like structure のたわみからも起こり、 N の変化とのみ対応しないので自由堆積状態の最初の傾斜が (7) 式の k を与えないためと考えられる。

本研究に対し種々御指導を頂いた名古屋大学工学部野田稲吉教授に厚く謝意を表します。

ガラス状炭素電極を使用するジアゾ化滴定による芳香族第一アミンの電位差滴定法

(昭和 40 年 8 月 9 日 受理)

武内 次夫^{*1}・三輪 智夫^{*2}

ジアゾ化滴定による芳香族第一アミンの定量を塩酸性溶液中で、白金とガラス状炭素を両極に用いた電位差滴定法によりおこなう方法について研究した。

ガラス状炭素電極は白金電極よりも応答速度が遅いため、滴定曲線は示差曲線としてのピーク形を示した。このピークを滴定終点に利用する場合、ピークは塩酸の添加量および反応促進剤として添加する臭化カリウムの濃度などによって影響される。これらについて検討した結果、試料溶液 100 ml 中に塩酸添加量 10 ml、臭化カリウム添加量 6 g が含まれた場合最も良好であった。さらに亜硝酸ナトリウム滴加速度は 0.1~0.5 ml/min、温度は 0~25°C の範囲内ではその影響はほとんど認められなかった。終点におけるピークの高さは 100 mV 前後あり、明瞭であった。この方法によって簡単、迅速に再現性よく芳香族第一アミンを定量することができた。

1 緒 言

芳香族第一アミンは亜硝酸との反応によってジアゾニウム塩を生成する。

この反応を滴定に利用するには試料の酸性溶液を亜硝酸ナトリウム溶液で滴定する方法¹⁾、あるいは過剰の亜硝酸をジアゾ化されやすい試薬で逆滴定する方法²⁾がある。終点は一般には外部指示薬としてヨウ化カリウム澱粉紙によって検知されている。しかし、ジアゾ化速度は速かでないために終点の判定が困難である。上野^{3,4)}らは反応を促進するために臭化カリウムおよび臭化ナトリウムを添加している。また白金を指示電極にした電位差法⁵⁻⁸⁾、デッドストップ法^{6,9)}、さらには白金と炭素の二つを指示電極と

した電位差法⁷⁾などが報告されている。

電極としての通常の黒鉛系または無定系炭素の使用は新しいものではない。最近開発された興味ある炭素材料としてパイログラファイト(熱分解黒鉛)、ガラス状炭素などがある。ガラス状炭素はパイログラファイトと共通した多くの性質を有しており、ガス不浸透性、耐薬品性および電気伝導性を兼ね備えている。前者は指示電極としてボルタンメトリー、電位差滴定などかなり研究されている。しかし後者は電極として分析化学への応用はあまりなされておらず、Zittel ら¹⁰⁾によるボルタンメトリーの研究、および微量金のアノードックストリッピング法¹¹⁾への応用程度である。

*1 Tsugio TAKEUCHI 名古屋大学工学部合成化学科：名古屋千種区不老町。

*2 Tomoo MIWA 岐阜大学工学部工業化学科：岐阜県各務原市那加門前町。

1) S. Siggia, "Quantitative Organic Analysis via Functional Groups", 2nd Ed. John Wiley (1954).

2) H. R. Lee, D. C. Jones, *Ind. Eng. Chem.*, 16, 930, 948 (1924).

3) 上野, 鈴木, 工化, 36, 1481 (1933).

4) 上野, 関谷, 工化, 37, 520 (1934).

5) I. M. Kolthoff, N. H. Furman, "Potentiometric titrations", 2nd Ed., J. Wiley and Sons, New York (1931).

6) L. T. Buttl, H. E. Stagg, *Anal. Chim. Acta*, 19, 208 (1958).

7) D. Trokowitz, *Chim. Anal.*, Warsaw, 8, 107 (1963); A. A., 10, 5231 (1963).

8) M. Matrká, J. Podstata, Z. Sagner, *Chem. Prumysl*, 12, 549 (1962); A. A., 10, 3326 (1963).

9) H. G. Scholten, K. G. Stone, *Anal. Chem.*, 24, 749 (1952).

10) H. E. Zittel, F. J. Miller, *Anal. Chem.*, 37, 200 (1965).

11) T. Yoshimori, M. Arakawa, T. Takeuchi, *Talanta*, 12, 147 (1965).