通のものでは大きな差はない。しかしボンマルーンライトの結果から耐水性のやや小さい造塩形のものは泳動度, ξ 電位は僅かに大きいようである。

体質として沈降硫酸バリウムを添加すると僅かに小さくなる。またレーキ化にロジンの金属石ケンを共沈させたF5R, リソールレッドBの結果からみて顔料をロジン酸塩にしても泳動度に大きな差異は生じないことが予想される。

ところが表面処理剤として他の洗浄剤を用いた時どのように顔料の泳動が変わるかを知らうとして、陰イオン・陽イオン・非イオン系の3種の界面活性剤を分散水中に添加した時の泳動および水性ビヒクルや保護コロイドとしてよく用いられるポリビニルアルコール水溶液中の泳動を試験した結果は第2表のようである。使用した顔料は第1表中実験番号6のパーマネントレッドF5Rである。

陰イオン活性剤溶液中では泳動度はほとんど変わらず、陽イオン活性剤溶液中では荷電は反対の十となり、活性剤が顔料表面に吸収されていることが判る。非イオン活性剤溶液中では顔料の表面を非イオンがおおう

第2表 界面活性剤溶液中における泳動度

実験番号	分散剤(活性剤1%溶液)	泳動度 μ Cm/Vs	ξ 電位 mV	実験条件
11	水(緩衝液 pH7)	-3.06	-32	顔料濃度 2%
12	硫酸ドデシルナトリウム	-3.15	-33	
13	臭化セチル3メチルアンモニウム	+2.59	+27	
14	ポリオキシエチレンドデシルエーテル	-1.63	-17	濃度 30°C
15	ポリビニルアルコール	-0.51	-8	

ために泳動度, ξ 電位はやや小さくなるが荷電は一で変らない。ポリビニルアルコールは界面活性剤ではないがその中では泳動度がかなり小となることは非イオン活性剤よりも顔料によく吸着するためではないかと思われる。

4. 総 括

数種の有機系赤色顔料の水中における電気泳動度を測定した。その結果いずれも一に電荷していることを知った。界面活性剤溶液中においては活性剤の活性イオンによつてそれぞれ異つた泳動を示す。

667.622.3-121 : 668.811.2 : 678.743.22.067.047-41 537.521

有機系赤色顔料に関する研究 第5報

塩化ビニル板に用いたパーマネントレッド F5R の電気絶縁抵抗に及ぼす影響

Studies on Organic Red Pigments

V The Effect of Permanent Red F5R in Polyvinyl chloride Sheet on Electric Insulation Resistance

中島直一*・兵幡兵伍*

Naoichi Nakjima, Hyogo Hirohata

1. 緒 言

ビニル電線に使用される顔料は電気絶縁抵抗に悪影響を及ぼさないことが必要である。そこで塩化ビニル樹脂に使用した顔料の絶縁抵抗に及ぼす影響を知うとして、顔料を添加した塩化ビニル板をつくりその絶縁抵抗を測定した。パーマネントレッドF5Rについて行つた二三の測定結果を報告する。

2. 実験方法

供試顔料

* 富士色素株式会社

F5R-1: 常法により 2-クロロ-4-アミノトルエン-5-スルホン酸とベタオキシナフトエ酸をカップリングして得た染料を、水に分散し常温で塩化カルシウム溶液を加え 100°C に加熱してレーキ化した普通の市販品である。

F5R-2: F5R-1 に NaCl と CaCl₂ との 1:1 の混合塩を 4% 水溶液として、乾燥前に添加したもの。

F5R-3: 同様に NaCl と CaCl₂ との混合塩を 40% 添加したもの。

F5R-R1: ロジン金属石ケンを顔料中 20% の含有量

になるように F5R-1 のレーキ化の時に共沈させたもの。

F5R-R2: F5R-R1 に上記同様 NaCl と CaCl₂ との混合塩を 4% 添加したもの。

F5R-R3: 同様に NaCl と CaCl との混合塩を 20% 添加したもの。

F5R-Ba: F 5 R-1 のレーキ化金属塩を BaCl₂ とした Ba レーキ。

F5R-Mn: 同様に MnCl₂ を用いた Mn レーキ。

板の作成

配合比は DOP (協和醗酵) 100: PVC (ニッポリット S 1000) 50: 三塩基性硫酸鉛 (中央化学工業, EW 5) 3: 顔料 5 として, 顔料および安定剤はそれぞれ可塑剤で予め十分練つて混合し, 2 本ロールで 150°C,

10 分練合して板にした。

抵抗の測定

絶縁抵抗測定は振動容量法によつた。その原理は絶縁体を通して流れる電流をコンデンサーに導き振動容量電位計で測定する充電法である。

ビニル板は恒温恒湿デシケーターの中に 1 週間保存した後, 27~29°C で測定した。印加電圧は 90V で, 電圧印加 1 分後に測定した。電極は体積固有抵抗測定の場合には面積 0.785 cm² の円形電極, 表面固有抵抗測定の場合には内周 1 cm, 外周 1.4 cm の同心円の極板を使用した。

3. 実験結果

顔料で着色した塩化ビニル板の電気絶縁抵抗を振動容量法により測定し, 第 1~2 表のような結果を得た。

第 1 表 体積固有抵抗 ρ (Ω cm) 測定結果

試験板番号	板の組成	測定時の湿度 (% R. H.)				測定条件
		P ₂ O ₅ 中	33	64	86	
1	PVC+DOP	$1.5 \cdot 10^{12}$	$1.1 \cdot 10^{12}$	$8.4 \cdot 10^{11}$	$6.9 \cdot 10^{11}$	温度 27~29°C 板の厚サ 0.3~0.6 mm
2	PVC+DOP+EW 5	$2.0 \cdot 10^{13}$	$2.5 \cdot 10^{13}$	$1.6 \cdot 10^{13}$	$1.5 \cdot 10^{13}$	
3	PVC+DOP+F 5 R-1	—	—	$2.9 \cdot 10^{12}$	$4.4 \cdot 10^{11}$	
4	PVC+DOP+EW 5+F 5 R-1	$3.2 \cdot 10^{13}$	$2.4 \cdot 10^{13}$	$6.9 \cdot 10^{12}$	$7.4 \cdot 10^{12}$	
5	PVC+DOP+EW 5+F 5 R-2	$3.0 \cdot 10^{13}$	—	$6.4 \cdot 10^{12}$	$7.1 \cdot 10^{12}$	
6	PVC+DOP+EW 5+F 5 R-3	$3.1 \cdot 10^{13}$	$2.2 \cdot 10^{13}$	$3.1 \cdot 10^{12}$	$4.1 \cdot 10^{12}$	
7	PVC+DOP+EW 5+F 5 R-R 1	$7.1 \cdot 10^{12}$	$5.2 \cdot 10^{12}$	$4.9 \cdot 10^{12}$	$3.9 \cdot 10^{12}$	
8	PVC+DOP+EW 5+F 5 R-R 2	$6.7 \cdot 10^{12}$	—	$2.1 \cdot 10^{12}$	$2.2 \cdot 10^{12}$	
9	PVC+DOP+EW 5+F 5 R-R 3	$8.6 \cdot 10^{12}$	$4.9 \cdot 10^{12}$	$1.4 \cdot 10^{12}$	$1.3 \cdot 10^{12}$	
10	PVC+DOP+EW 5+F 5 R-Ba	—	—	$8.3 \cdot 10^{12}$	$1.1 \cdot 10^{12}$	
11	PVC+DOP+EW 5+F 5 R-Mn	—	—	$1.5 \cdot 10^{13}$	$8.1 \cdot 10^{12}$	

第 2 表 表面固有抵抗 σ (Ω) 測定結果

試験板番号	測定湿度 (%R. H.)				測定条件
	P ₂ O ₅ 中	33	64	86	
1	$1.3 \cdot 10^{14}$	$7.1 \cdot 10^{13}$	$3.2 \cdot 10^{13}$	$2.4 \cdot 10^{12}$	温度 27~29°C 板の厚サ 0.3~0.6 mm
2	$6.8 \cdot 10^{14}$	$4.9 \cdot 10^{14}$	$5.1 \cdot 10^{14}$	$4.3 \cdot 10^{14}$	
3	—	—	$2.9 \cdot 10^{14}$	$4.7 \cdot 10^{14}$	
4	$7.3 \cdot 10^{14}$	$6.1 \cdot 10^{14}$	$6.9 \cdot 10^{14}$	$6.0 \cdot 10^{14}$	
5	—	—	$4.4 \cdot 10^{14}$	$4.1 \cdot 10^{14}$	
6	$6.6 \cdot 10^{14}$	$5.5 \cdot 10^{14}$	$5.9 \cdot 10^{14}$	$5.4 \cdot 10^{14}$	
7	$4.6 \cdot 10^{14}$	$2.5 \cdot 10^{14}$	$1.8 \cdot 10^{14}$	$2.1 \cdot 10^{14}$	
8	—	—	$2.2 \cdot 10^{14}$	$1.0 \cdot 10^{14}$	
9	$2.3 \cdot 10^{14}$	$2.1 \cdot 10^{14}$	$1.6 \cdot 10^{14}$	$1.8 \cdot 10^{14}$	
10	—	—	$5.3 \cdot 10^{14}$	$4.7 \cdot 10^{14}$	
11	—	—	$7.6 \cdot 10^{14}$	$4.8 \cdot 10^{14}$	

4. 実験結果の考察

1. 安定剤を添加しない PVC と DOP との 2 成分の板では ρ と σ とはともに明瞭に低い, 安定剤である三塩基性硫酸鉛を添加すると両者とも著しく高くなる。安定剤の代りに F 5 R の Ca レーキを 5% 添加しても ρ の値はほとんど変わらないが σ は高くなる。これは抵抗を低下させる PVC 分解生成物を顔料が吸収し表面に出さないようにするためと思われる。

2. つぎに PVC・DOP・安定剤に顔料を加えた場合, ロジン石鹼としない F 5 R Ca レーキは添加量 5% 程度では $\rho \cdot \sigma$ に大きな影響を与えないが, 高湿度において僅に ρ を低下させる。

3. ロジン石ケン化した F 5 R Ca レーキはロジン

石ケン化しないものに比べて ρ および σ いずれも大差はないが僅に低い。

4. 顔料中の残塩の影響をみるために NaCl と CaCl₂ との混合塩 (1:1) を添加した場合, かなり多量添加しても ρ および σ に余り影響を与えない。これは塩類が PVC に包まれているため吸湿され難く吸湿してイオンとなつても PVC 中を動くことが出来ないためと考えられる。DOP量を増しイオンが動き易くなつた板においては塩類効果が出て抵抗が低下するかもしれない。

5. F5R の Ba レーキ, Mn レーキは $\rho \cdot \sigma$ いず

れも Ca レーキと大差ない。

6. 全般的に $\rho \cdot \sigma$ はいずれも湿度が低い程高い値をとる。

5. 総 括

塩化ビニルシートに用いたパーマネントレッド F5R の電気絶縁抵抗に及ぼす影響について二三の実験を試み, NaCl, CaCl₂ 混合塩とロジンの金属石鹼を添加した場合の影響及び F5R のレーキ化金属をかえた場合について検討した。

537. 226. 2: 661. 872. 844

紺 青 の 透 電 恒 数 に つ い て

Dielectric Constant of Prussian Blue

光 易 健*・牧 良 三*・花 井 哲 也***

Ryozo Maki Tetuya Hanai

緒 言

顔料の透電恒数 (以下 DK と略記する) に関する報告は極めて少く, A. Voet 等の報文が唯一のものである。彼等の実験では顔料分散系の濃度と DK との関係を周波数を固定して測定したので周波数による特性が示されていない。われわれの実験では 1 キロサイクル (以下 kc と略記する) から 5 メガサイクル (以下 Mc と略記する) の間で周波数を変化させた時, 紺青懸濁液の DK が周波数依存性をもつことを認めた。

この原因を説明するために Maxwell-Wagner の不均一系理論を適用し, 電導度の低い紺青の DK は紺青懸濁液と分散媒の DK が等しい時の分散媒の DK として求められる事を知った。もし紺青と同一の DK をもつ分散媒中に紺青が懸濁しているならば, その懸濁液の DK は分散媒の DK と一致するはずである。この原理を利用し, ベンゼン (以下 BZ と略記する) およびニトロベンゼン (以下 NB と略記する) の混合液を作り, その混合割合を変えて各種 DK の分散媒を得て, その中でどの混合割合の液が紺青と同一 DK をもつかを求めた。

理 論

BZ と NB との混合液に紺青を懸濁させた系は不均

一系であつて均一系の場合より条件が複雑となる。DK ϵ' および虚数部分 ϵ'' の測定値より, Maxwell-Wagner の不均一系の理論が紺青懸濁液に適用できると仮定し, これに従つて測定値を解釈した。この理論によれば, 一つの媒質中に他の物質がコロイド状態に分散したいわゆる不均一分散系においてこの二つの成分に電導性が全く無ければ系全体の DK は周波数に依存しない静的透電恒数を示すが, 各成分が電導性を帯びる場合には DK は周波数依存性を示し電導性も周波数の関数となる。

第一図のような二枚の金属板の中間に I および II という物質二層を形成しその DK 及び電導度が ϵ_1, ϵ_2 および λ_1, λ_2 であるならば, その系の DK ϵ' および虚数部分 ϵ'' は次式で表わされる。

第 1 図

$$\epsilon' = \epsilon_0 \left(1 + \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{(\epsilon_1 \lambda_2 - \epsilon_2 \lambda_1)^2}{\epsilon_1 \epsilon_2 (\lambda_1 + \lambda_2)^2} \right) \dots \dots \dots (1)$$

ただし

* オリエント化学工業株式会社技術部研究課

*** 京都大学化学研究所

1) A. Voet and L. Suriani; J. Coll. Sci. 7, 1 (1952)