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)

$$\tau = \frac{1}{\omega_c} = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{q(\lambda_1 + \lambda_2)} \dots \dots \dots (2)$$

$$\epsilon_0 = \frac{2\epsilon_1\epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}, \quad \frac{1}{q} = 0.884 \times 10^{-13}$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon\omega\tau^2}{\tau(1+\omega^2\tau^2)} \cdot \frac{(\epsilon_1\lambda_2 - \epsilon_2\lambda_1)^2}{\epsilon_1\epsilon_2(\lambda_1 + \lambda_2)^2} \dots \dots \dots (3)$$

(2)式における ω_c は $\epsilon - \ln f$ のグラフで曲線が大きく曲る点の波長を意味する。懸濁液の紺青濃度を2倍にするとその電導度は約2倍になり、BZおよびNBに比べて、紺青が大きく影響を与える事が分つた。この事より $\epsilon - \ln f$ のグラフで曲線が大きく曲る点が低周波部分に表われるか又は高周波部分に現われるかは紺青の電導度の大小により支配される事が分る。

(1)式および(3)式をグラフに描けば次の通りである。

第 2 図

(1)式で明かなように、周波数無限大での ϵ' の値すなわち高周波部分の $\epsilon - \ln f$ グラフの収束値について比較すれば紺青の静的 DK が求められることが理解できる。

装 置

第3図 測定回路原理図

装置は第3図のとおりである。発振器で任意の周波数の電流を回路に流し、可変コンデンサーおよび可変抵抗を調節して、電気容量Cおよび抵抗Rのとき電流計の針盛が振れなくなればセルの電気容量および抵抗

はCおよびRとなる。

試 料

品 名	略 号	用 途
1 ミロリブルー	A MB-A	ペ イ ン ト
2 ミロリブルー	B MB-B	印 刷 イ ン キ
3 水溶性紺青	A WB-A	紙 染
4 水溶性紺青	B WB-B	"
5 非ブロンズ性紺青	A NB-A	エナメル・ラッカー
6 非ブロンズ性紺青	B NB-B	エナメル・ラッカー

以上6種類の紺青粉末製品をそのまま使用した。なお非ブロンズ性紺青は表面活性剤を使用して表面処理を行なったものである。

 ϵ' の測定値

第 1 表

i) NB-BZ 混合液にミロリブルーAを懸濁させた場合

NB 重量	40		45		55		65	
NB-BZ 重量 %	40		45		55		65	
混合液 ε'	9.76	11.9			13.9			16.9
セルに入れた重量 (g)	10	10	10	20	10	20		
550 kc	10.68	12.32	14.63	14.68	17.55	18.02		
1 Mc	10.51	11.99	14.45	14.40	17.22	17.27		
1.7 Mc			14.35	14.23				
3 Mc	10.37	11.66	14.28	14.13	16.99	16.71		
5 Mc	10.28		14.28	13.93	16.99	16.47		

第 2 表

ii) NB-BZ 55%液に各試料を懸濁させた場合

試 料	ミロリブルー A	ミロリブルー B	非ブロンズ性紺青 A	非ブロンズ性紺青 B	水溶性紺青 A	非ブロンズ性紺青 B
サイクルミ						
550 kc	14.68	16.22	18.05	13.78	54.25	62.41
1 Mc	14.40	15.53	16.88	13.65	51.39	57.23
1.7 Mc	14.23	15.05	16.18	13.62	47.22	49.42
3 Mc	14.13	14.68	15.69	13.62	40.00	38.34
5 Mc	13.93	14.40	15.25	13.48	—	—

 ϵ' の測定値

第4図で明かなように、測定可能範囲の最高周波数でもまだ完全な収束値が得られなかったが、MB-Aの場合はNB-BZ 55%液の $\epsilon' = 13.9$ に収束値がほぼ一致した。

第5図から ϵ'' が極大値をもつことと、第4図のWB-A, WB-Bの場合から低周波部分で ϵ' が収束す

第 3 表

iii) $\frac{\text{NB}}{\text{NB-BZ}}$ 45% 混合液に MB-A を懸濁させた場合および 55% 混合液に WB-A, WB-B を懸濁させた場合の ϵ''

NB-BZ		45%	55%	
サイクル	試料	ミロリブル A	WB-A	WB-B
1	kc	3.9		
550	kc	0.135	1.51	2.22
1	Mc	0.085	1.87	2.91
1.7	Mc		2.38	3.50
3	Mc	0.032	3.13	$\epsilon'' > 3$
5	Mc	0.026	—	—

ることが推定できる。これは第2図の傾向と一致するから紺青懸濁液に対して、Maxwell-Wagner の不均一系理論が適用できる事を示している。

NB-BZ 混合液に紺青を懸濁させた場合紺青が電導性をもつために、懸濁液の DK は周波数依存性を示し、電導度 ($\lambda_1 + \lambda_2$) が大きくなれば、(2)式における W_0 即ち、 $\epsilon' - \ln f$ 曲線が大きく屈曲する点の周波数が高周波部分に移動し、曲線を右にずらせた効果を示す。しかし、収束値は周波数により変化しない一定の値即ち静的透電恒数を示すはずである。第4図で分るように WB-A および WB-B は収束値の測定ができなかつたので ϵ' を知ることはできなかつた。

総 括

この実験で得られた結果をまとめれば次のようになる。

1. NB-BZ混合液に紺青を分散させた系はMaxwell-Wagner 形の不均一分散系である。
2. ミロリブルの DK は 13~15 である。
3. 表面活性剤で処理した NB-B は ϵ' および電導度がともにミロリブルに比較して小さい値を示す。
4. 水溶性にした紺青は電導度がミロリブルに比べ

第 4 図

第 5 図

て極めて大きいため ϵ' の測定ができなかつた。

なおこの実験では水分による影響を考慮に入れていないが、完全に脱水した場合には周波数依存性を示さない混合系の DK を示すものと思われる。

この研究を行うにあたり装置の使用を許可され、終始御指導を賜った京都大学化学研究所後藤廉平教授に深く感謝します。またこの報文の発表を許されたオリエント化学工業株式会社技術部長高橋衛二氏に御礼申し上げます。