2. 回転粘度計は Green 型の同製もので、最高セン断速度(平均)は 88 sec^{-1} である。可塑粘度の測定は急速降下法による。(最高セン断速度で10分間保持)

文 献

- 1) Buchdahl R. & Thimm J.E., J. Applied Phys. 16, 344~50 (1945)
- 2) Fischer E. K., "Colloidal Dispersions" John Wiley & Sons, Inc., New York (1949)
- 3) Green H., "Industrial Rheology and Rheological Structures" John Wiley & Sons, New York (1949)
- 4) Voet. A., "Ink and Paper in the Printing Process" Interscience Publishers, New York, London (1952)
- 5) Zettlemoyer A.C., & Blocker G. W., Col-

loid Sci. 29~45 Feb. (1955)

- 6) Reed R. F., Am. Ink Maker 16 (2) 37(1938)
- 7) Sjöhdahl L. H., Am. Ink Maker 29 (3), 31 (1951)
- 8) 色材, 28 (6), 1955 "顔料・印刷インキ特輯号" 他 "印刷雑誌 (印刷学会誌)" 等。
- 9) Green H., & Weltmann R. N., J. Applied Phys. 14, 569~76 (1943)
- 10) Voet A., & Suriani L. R., Am Ink Maker 30, (5) 37 (1952)
- 12) Vand V., J. Phys. & Colloid Chem., 52, 277~299 (1948)
- 12) Robinson J. V., J. Phys. & Colloid Chem., 53, 1042~56 (1949)
- 13) Voet A. & Geffken C. F., Ind. Eng. Chem. 43, 1614 (1951)

667. 622: 539. 215. 3

顔 料 の 充 テ ン

Packing of the Pigments

浅原 照三*・早野 茂夫*・中山 雅道*

Teruzo Asahara, Shigeo Hayano, Yoshimichi Nakayama

毛管上昇法によつて顔料のような粉体系のヌレの測定を行う場合には、均一に充テンされた粉体床 (Powder bed) をどのようにして調製するかが問題となる。毛管上昇法によるヌレの測定では試料粒子の大きさは 50~100 メッシュが適当と考えられているが¹⁾、近年ますます微粒子化の傾向をたどっている顔料にたいしても適用できるような測定法を標準化することが望ましい。従来、この目的のためにとられた顔料の充テン法としては、(a) 試料の入ったガラス管を一定の高さから一定回数落下させる方法²⁾、b) 試料の入った容器を一定回転数のカムの上にのせ一定時間断続的な衝撃を与える方法³⁾ が試みられて来た。しかしながら、a 法はガラス管の上下にわたって均一に充テンした粉体床を得るためにはいささか疑問があり、また b 法は構造上精密さを要し衝撃の大きさを変えるためにはカムを取替えねばならないという不便がともなう。

著者らはつぎに述べるようにブザーの原理を応用した電磁式震動装置を試作し、代表的な顔料の充テンを

実験し、震動条件、顔料の湿分**、ガラス管の重さ等の効果について考察した。

1. 試料ならびに装置

実験に使用した顔料は日本製鉄製印刷インキ用カーボンブラック(平均粒径 0.04μ) と大日本インキの試作による鉛セッケンで表面処理したクロム黄 (180 メッシュ通過のもの) であった。このうちカーボンブラックは実験開始当時の湿分は 3.5% 程度であった。これをある程度管理できるように亜硝酸ソーダ固液共存溶液または乾ソウ塩化カルシウムを入れた 2 種類のデシケーター中に入れ、3 週間後に平衡湿分を測定したところ、前者は 3.41%、後者は 0.33% であったので、適時湿分の異なるものも使用した。クロム黄湿分は 0.52%、ならびに 1.18% のものを測定後ただちに用いた。上記 2 種の顔料の単粒子間のカラミ合いはかなり大きく、互に粘着性を有しており、いずれも集合塊を形成している。

震動装置は第 1 図、第 2 図に示す通りである。100 V, 50 サイクルの電源から電流を取り、スライダック V によつて希望の電圧まで落とし、電圧を交流用ボルトメーター A で確かめる。電流は交流電磁石 M に入つて銅製のバネ S によつて支えられた震動板 P を震動させる。

* 東京大学生産技術研究所 32.2.1 受理

** ここでいう湿分は Gardner の定義した測定法 (Phys. and Chem. Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colours. (1950) p. 568) にしたがつて求めたものである。

第 1 図

第 2 図

P の上には支持ワック L によってゆるく支えられたガラス管 G がのせられる。なお震動を行う場合は管内の顔料がこぼれ出ないようにガラス管の下端は重さ約 4.5 g の銅製のフタ C をはめる。

われわれの使用した電磁石は径 0.2 mm の銅線を 2500 回巻いたもので、鉄心の厚さは 22 mm、磁界の有効断面積 5.94 cm²、鉄心のミゾの巾は 6.5 mm で

あった。震動板は 8×2.5×0.6 cm の鉄板で、バネ S は長期間使用できる銅板を用いた。この装置によって自重約 75 g のガラス管がどの程度震動するかを見るために、ガラス管の任意の場所にヤスリで標線を引き、震動時の線の巾を観察したが、電圧が 100 ボルトのとき 1~2 mm であった。いうまでもなくこの巾は電圧を下げて行くと急激に減少する。

震動回数はガラス管のはね上がりがあるために 50 サイクルよりもかなり少なくなっていると思われるが、これについては測定を行わなかった。

2. 充テン電圧と充テンとの関係

濃分 0.66% ののカーボンブラック 4 g ずつを計量し、下端を銅製のフタでとじた自重 75 g、長さ 70 cm、内径 9.41 mm の径がほぼ一様なガラス管の中にしずかに入れ、これをいろいろの充テン電圧で震動させた。震動中の充テン状態の変化はカセットメーターで顔料床の高さを測ることによってたやすく知ることができた。この結果を第 3 図に示す。

第 3 図

このことから一定の充テン電圧に対応した一定の充テン飽和値が存在し、この値に達する時間は充テン電圧が高くなるにしたがって長くなることが分る。これは dilatancy 現象に関連したものであると思われる。

第 3 図の高さの代りに、 t 時間後の高さではじめの高さを割ったものの対数 $\log H_0/H$ をとれば、 $\log H_0/H$

— t 曲線は、一定の応力がかけられているときの顔料の見掛けの見掛けの体積弾性率の時間的变化を表わすものと考えられる。これを第4図に示す。なお第3, 第4図に見られるような100V曲線のズレ, または第3図に見られるような50V曲線と60V曲線の違いは、粉体系の測定にともなう避けることのできないバラツキによるのであるが、これについてはつぎに検討する事とする。

第 4 図

湿分 1.18% のクロム黄 8g を取り、長さ 35cm, 自重 32~35g の、前と同様に銅フタをはめたガラス管 A, B, C にしずかに入れ、繰返し 2 回充テン電圧 100V で充テンを行った。これらの場合はカーボンブラックに比べて、1 分以内に体積のいちじるしい変化が観察される (第5図, 第6図)。この原因はクロム黄の比重がカーボンブラックよりもはるかに大きいことと、粒度分布が大きいために小さい粒子が大きい粒子間に入り込む効果が重なり合うことによるものである。この系列においてガラス管をランダムイズして考え、第5図で 15 分後の高さを特性値とつてバラツキを検定したところいずれも上部管理限界内にあり、実験は管理状態にあることが確認された。

3. ガラス管と充テン電圧

つぎにガラス管が充テンにたいして影響を与えているかどうかを検討するために、湿分 0.66% のカーボンブラック 4g を入れ、電磁震動装置で 12 分間衝撃を加えた場合の充テンを検討した。

第 5 図

第 6 図

- 要因 (1) 電圧 (V) 50, 60, 70, 80, 90
(2) 硬質ガラス管(B) (長さ 70cm) 4 本

ガラス管	自 重 (g)	内 径 (cm)	平均底面積 (cm ²)
B ₁	77.8	上 0.980 下 0.955	0.736
B ₂	76.8	上 1.010 下 1.000	0.793
B ₃	75.9	上 1.015 下 1.005	0.739
B ₄	68.1	上 0.965 下 0.975	0.801

以上により繰返し 2 回の 2 元配置法を実施し、つぎのよな結果をえた。

(i) 充テンの特性値として H/H_0 を選んだ場合
電磁震動 12 分後の充テンの特性値として、衝撃による充テン率として見掛けの体積ヒズミの逆数 H/H_0 をえらぶ。この値はカセットメーターの読みから計算できる。第1表にこの値を示し、第2表に分散分析表を示す。

第 1 表

		50 V	60 V	70 V	80 V	90 V
B ₁	R ₁	0.81	0.73	0.73	0.64	0.68
	R ₂	0.70	0.68	0.64	0.65	0.63
B ₂	R ₁	0.84	0.72	0.74	0.66	0.65
	R ₂	0.68	0.70	0.60	0.66	0.62
B ₃	R ₁	0.79	0.73	0.79	0.64	0.66
	R ₂	0.67	0.70	0.65	0.64	0.62
B ₄	R ₁	0.82	0.78	0.68	0.75	0.62
	R ₂	0.89	0.68	0.65	0.63	0.60

第 2 表

要 因	S. S.	D. F.	M. S.	F ₀
V (電 圧 間)	974	4	236	6.8**
B (ガ ラ ス 間)	35	3	11.6	
V×B (交 互 作 用)	242	12	20.2	
VB (級 間)	1221	19		
E (誤 差 項)	694	20	34.7	
合 計	1915	39		

この場合は電圧間にも有意差が表われる。

(ii) 充テンの特性値としてカサ (嵩) をえらんだ場合

震動 12 分後の高さ H と、使用したガラス管の底面積から、そのときのカーボンブラック 1 g 当りの体積 (cc) が計算できる。この値には震動前の高さは含まれていないが、比重がわかれば気孔率がただちに計算できる便がある。さて、第 1 表で行った実験の特性値をカサ (cc/g) に書き直して分散分析にかけると第 3 表、第 4 表のようになる。このときは (i) とことなり、電圧間ばかりでなく、ガラス間にも有意差が認められる。これと同じ結果がガラス管と充テン状態に関する繰返し 3 回の実験でも確認された。このことは、われわれが電磁震動装置によって一定のカサを有する顔料床

第 3 表

		50 V	60 V	70 V	80 V	90 V
B ₁	R ₁	6.6	6.6	6.2	5.4	5.4
	R ₂	6.1	5.6	5.5	5.6	5.2
B ₂	R ₁	6.7	5.6	6.1	5.2	5.1
	R ₂	5.6	5.6	5.5	5.2	5.1
B ₃	R ₁	6.2	5.8	6.2	5.1	5.2
	R ₂	5.7	5.5	5.5	5.3	5.2
B ₄	R ₁	7.5	7.2	6.6	6.9	5.7
	R ₂	8.7	6.6	6.3	6.1	5.9

第 4 表

要 因	S. S.	D. F.	M. S.	F ₀
V̄ (電 圧 間)	762	4	190.5	12.5**
B (ガ ラ ス 間)	956	3	318.6	20.9**
V×B (交 互 作 用)	198	12	16.5	
VB (級 間)	1915	19		
E (誤 差 項)	304	20	15.2	
合 計	2219			

を作ろうとするときには、充テン電圧ばかりでなくガラス管もまた指定する必要があることを示している。

なお (ii) において交互作用を誤差項に繰り入れ、カサにたいして充テン電圧ならびにガラス管を要因とした場合の母平均の推定の精度 β_i は、95% 信頼限界でそれぞれ ± 0.29 および ± 0.26 となる。この関係を第 7 図、第 8 図に示す。

第 7 図

第 8 図

4. カーボンブラックの充テンにおける湿分の影響

通常は顔料の中に保存される湿分は、静止角(Angle of Repose)や、ゆるやかな充テンなどのように顔料表面のスベリが関係する現象に著しい効果を持っていると考えられている⁴⁾。われわれは上記装置による充テンでこのことが見られるかどうかを検討した。実験条件としては充テン電圧を70Vに保ち、湿分1.03%のカーボンブラック(試料D)と湿分3.64%のカーボンブラック(試料W)をとり、ガラス管はI(自重73.5g, 底面積0.79cm²), II(自重78g, 底面積0.739cm²)をランダムマイズし、一元配置法として実験を行った。

(i) 特性値が H_0/H の場合

この場合の測結果ならびに分散分析表を第5表、6表に示す。

第 5 表

	I	II	I	II	I
W	0.67	0.68	0.67	0.70	0.69
D	0.66	0.65	0.66	0.66	0.66

第 6 表

要 因	S. S.	D. F.	M. S.	F ₀
湿 分 間	14.4	1	14.4	14.4**
級 内	7.6	8	1	
全 変 動	22	9		

この場合湿分は体積ヒズミにたいしいちじるしい効果を与えていることが分る。湿分の少い方がヒズミが大きい。

(ii) 特性値がカサの場合

第5表について行つた測定値を前章と同じ方法で処理してカサに変えると、第7表、第8表のようである。

第 7 表

	I	II	I	II	I
W	5.5	5.5	5.5	5.6	5.5
D	5.5	5.4	5.5	5.5	5.4

第 8 表

要 因	S. S.	D. F.	M. S.	F ₀
湿 分 間	1	1	1	1
級 内	2	8	0.25	
全 変 動	3	9		

このときは湿分間に有意差が認められない。

5. 特性値のえらび方

すでに見てきたように同じ測定にたいし、充テンの測定値のえらび方によつて異なる結果をえる。体積ヒズミの研究のためには特性値を H/H_0 にえらばなければならないが、この場合注意しなければならないことは、カーボンブラックの一定量を取り、最初に漏斗を通しガラス管の中にゆるやかに充テンした場合、震動前のの高さに H_0 かなりのバラッキが存在することである。われわれの実験ではとくに H_0 に着目して管理しなかつたが、前に見たような一見矛盾した結果の出た原因は一部は H_0 の管理のしにくさにあるのではないかと思われる。

これはともかくわれわれの目的は均一かつ一定の毛管性、ないしは気孔率をもつた顔料床をうることにあるので、充テンの特性値としてはカサを選べば十分であると考えられる。

6. 電磁式充テン法の特長と限界

電磁式充テン法が他方に比べてどの程度の充テン効果を持っているかを示して見よう。はじめに述べたように粉体を入れたガラス管を一定の高さから一定回数落下させる方法はいままで良く行われてきたものであるが、これを検討するために、電磁式充テンに使用してきたガラス管の1個を選び(自重75g, 底面積0.793cm²), 湿分0.33%のカーボンブラック4gをしずかに入れ、下端を口紙で押えて糸で縛り、12cmの高さから何回も机の上に自然落下させてみた。体積変化は落下回数10回まで著しく、50~60回になるとほぼ一定の値に達する。100回繰返し落下させた場合の H/H_0 の値は4回の実験でそれぞれ0.83, 0.67, 0.81, 0.81であつたが、これをカサでいえば6.5, 5.5, 6.7, 6.5となる。この程度の充テンは電磁式では第7図からもわかるように50Vの充テン電圧より僅に低い所に対応している。

われわれの電磁式装置でもっと小さいカサをようとする実験を行わなかつたが、電圧を130V程度にあけても、カーボンブラックのカサ5cc/gを以下にすることは極めて困難なことではないかと思われる。

文 献

- 1) 佐々木, 実験化学講座 7, 界面化学 p. 81 (1956)
- 2) 松村, 工化 59, 325 (1956)
- 3) B. S. Newmann, "Flow Properties of Dispersed System" (1953) p. 391.
- 4) 同上 p. 408.