粉体科学における最近の進歩 UDC 539.215.08

——測定技術を中心として——

Advances in powder science

——mainly about a technique of measurement——

荒川 正文*

ARAKAWA Masafumi

粉体はマクロとミクロの境界領域にあるために特異な現象を示すことが多く、その物理的または化学的解析はまことに複雑である。これは粉体が微小な粒子群から構成されているために界面が広く、且つ不連続面の集合体であるから、構成粒子自身の物性のほかに粒子の形状、粒度分布、粒子表面状態のわずかな差異などが大きく影響するためである。このような粉体系の諸性質を研究する粉体科学の体系は次のような二つの大きな分野に分けることができる。一つは主として粉体系の示す力学的、運動学的な性質、すなわち、現象としては充テン特性、積粉角（安息角）、圧縮特性のような静力学的現象、粉体の流出、流動性、飛散性、レオロジー性などの動力学的現象、およびこれらの応用としての粉砕、分級、混合粉体輸送などを対称とする粉体工学（Micromeritics）である。他の一つは粉体系のもつ多数の不連続界面と構造欠陥に起因する界面現象たとえば吸着、溶解、界面電気現象などや、反応性（粉体爆発、焼結現象など）、拡散性、さらに粒子の結晶成長や転移などの問題を取扱うものである。従来、粉体を取扱う研究者の多くはこのどちらかの、さらに限られた分野における個々の現象、たとえば分級機構、流動性、焼結、あるいは吸着現象などを対称とし、粉体系全般の関連性に対する考察が不十分であったことは否定できない。したがって最近、理学、工学の各分野から粉体系全般の現象に対して総合的な考察や体系化が試みられている¹⁾ことは粉体科学の注目すべき進歩であると思われる。

これらの粉体科学全般における最近の進歩の中で粉体工学的な粉体材料の取扱いや製造に関するもの、すなわち分級や粉砕、混合などの理論や装置は筆者の専門外のことであり、ここで述べることはできない。本稿では色材工業に関連のある二三の問題にしぼって測定技術を中心として述べることにする。

1. 粒度測定法²⁾

粉体の物性を論ずるための最も基礎的な資料として粒度測定に関する研究は重要である。以下に比較的新しい研究や装置の主なものをあげる。

a 顕微鏡法

電子顕微鏡の普及によって微粒子の粒度測定の規準として一般化している。粒子形成や結晶学的な問題に関連させているものも多い。検鏡試料作成技術では粒子の分散をよくするための装置として Vibratory Mill などのような方法も報告³⁾されているが、さらにレプリカ法や超薄切片法の進歩により、使用状態（塗膜中での顔料粒子の分散など）やそれを類推し得るような試料作成法⁴⁾がよく用いられている。媒質中での粒子の分散状態の数値的な表現にはゴム中のカーボンブラックの分散度測定に用いられている光学顕微鏡によるミクロトーム切片の観察から求める方法⁵⁾などが有効である。

顕微鏡による粒度測定は測定結果の解釈に対する統計的な信頼性の問題が幾度も議論されており多数の粒子計測を行なうために粒子計数装置が種々考案されている。たとえば機械的測定装置として振動法⁶⁾、落球法、Endterの装置⁷⁾などが、また光走査法⁸⁾として点走査式、スリット走査式、Nassensteinの方法⁹⁾などが報告されている。

最近では電子顕微鏡の撮影写真から、直ちに粒子の重量を求める方法¹⁰⁾が試みられている。これは電子顕微鏡写真のコントラストは同密度試料ではその厚さに一次的に比例することを利用したもので光電管などで単位面積中の試料の撮影乾板の光透過度を測定してその値と粒子重量の関係を求める方法である。ポリスチレン粒子などについてかなり満足できる結果が得られている。

b 沈降法

以前からよく知られている方法であるが最近でも新製品や測定に関する発表が多い。

昭37.11.20受理

* 京都大学化学研究所 水渡研究室

ピペット法ではアンドレアゼンピペットの改良¹¹⁾¹²⁾(吸上げ毛細管中に残る粒子が誤差の原因となっているので毛細管を横から入れて短くする。)が試みられた。

天秤法も新しい装置が二三報告¹³⁾され、新しく発売された商品もある。しかし原理的に新しいものではない。

一方光電池など電気部品の進歩によって濁度法もよく利用されている。試料が少量で済み、測定所要時間が比較的短いなどの利点をもつ。この方法で測定結果から直ちに比表面積を求める計算式が報告¹⁴⁾された。すなわち

$$S = \frac{4}{cl} \log \frac{I_0}{I} \dots\dots\dots (1)$$

S : 比表面積, I_0/I : 完全透過光強度/懸濁透過光強度
 c : 濃度 l : 透光距離

しかし、この式は数 μ 以下の微粒子についてはあまりよく適用できない。このような濁度法の最大の欠点である粒子径による透過係数の補正についてはまだ解決されていない。

最近放射性物質の使用が容易になったので放射性物質そのもの¹⁵⁾, または isotope でラベルして沈降状態をガイガー管などで追跡する方法¹⁶⁾も幾つか報告されている。

顔料粒子の大部分は 1μ 以下の微粒子であり一般の沈降法では測定に長時間を要するので遠心沈降法が有効である。簡単な遠心法では粒子の沈降量の時間的変化を知るために遠心機を時々停止させて試料セルを取出して沈降状態を測定するが、停止、再回転により液が乱れたり回転数が変化するので回転中にローターから試料を吸出す特殊ピペットが考案¹⁷⁾された。しかしこの方法ではサンプリング数が限られるので古くからよく利用されている光学系により濁度変化を追う方法¹⁸⁾¹⁹⁾もある。筆者らは最近、新しい原理により遠心沈降曲線を自記する装置を考案した。遠心沈降では粒子の沈降につれて試料セル中の懸濁液の粒子濃度が回転体の外側方向に増加する。そのためにセルの重心位置も外側に移動するが、一般の遠心器ではセルを対称的にローターに配置してあるのでこの重心移動は相殺されている。しかし試料セルを一個にして対称的に同じ重量のバランスウェイトをおくと、最初は回転中心にあった重心が粒子の沈降につれて変化し、その移動は粒子の沈降状態を示している。したがってこの偏心量の時間的変化を知れば粒子の沈降状態がわかる。装置の構造は図-1に示したようにローターAと鉤合試験機(アカシマイクロバランサー DES-I 形)の組み合わせからなっており、スプリングS, S' でつり下げたローターを回転させて、試料の沈降にともなう重心移動により生ずる偏心量をピックアップE, E' で検出してその時間的変化を記録する。これは沈降テンビンなどによる沈降曲線と同じ意味のもので、重力の代りに遠心

図-1 新しい遠心沈降分析装置

A : ローター C : 試料セル
 B : バランスウェイト S, S' : スプリング
 E, E' : ピックアップ

図-2 (a) 遠心沈降装置記録例

(b) 解析例

図-3 直示式平均粒度計

A : シリンダー C : 三方コック
 D : 試料筒 E : マノメーター
 G : 乾燥剤 P : プランジャー
 M : 同期発電機 F : 切換ギヤ
 R : 速度切換レバー

力を入れた Stokes 式で解析することができる。たとえばローターおよび支持金具などの重量を 500 g、容積 30cc のセル水に含まれるの試料重量 0.5g (s. g. 4. 0) としたとき沈降による重心移動距離は 7.8μ となり、この釣合試験機の最高感度 $0.05 \mu/\text{div.}$ に比較して十分に大きいのでかなりの精度で測定できる。記録したチャートと解析結果の実例を図-2(a), (b)に示した。普通の沈降法では2, 3日を要する酸化チタンの測定が回転数 1,860rpm では20~30分で終了し、両者の値は大体よく一致している。

c 吸着法

吸着法での最近の傾向は流動法による装置²⁰⁾の増加である。特に興味があるのはガスクロマトグラフを用いるもの²¹⁾である。これはガスクロマトグラフの固定相として用いる吸着剤の代りに試料粉体を用い、既知の一定濃度ガスを通じてその濃度変化から吸着量を求める方法である。また従来の BET 装置そのままの自動化²²⁾も行なわれた。BET 式の補正や簡略化²³⁾も報告されている。吸着ガスは N_2 よりも Kr, Xe などが、比表面積の小さい試料に有効であるので用いられている。簡便法としてフロンガスを携行できる装置が報告された。吸着ガスに放射性 CO を用いて吸着量を GM 管で測定する方法²⁵⁾もある。液相吸着では色素吸着²⁶⁾によるものが増し、この分野でもクロマトグラフの利用²⁷⁾がされている。電導度滴定法による石鹼の吸着²⁸⁾も興味深い方法である。

d 透過法

新しい装置としては筆者らによる直示式平均粒度計²⁹⁾がある。図-3に構造を示した。一定速度で動くシリンダー A により定速の空気流を試料層 D に通じ、試料層透過に要する圧力上昇を圧力計 E で測定する。粉体層に対する流体の透過性とその粉体層を構成する粒子の大きさとの関係を示す Kozeny-Carman 式は(2)式のようなものである。

$$d_m = \frac{6}{14} \sqrt{\frac{\eta L Q}{\Delta p A t} \cdot \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3}} \dots \dots \dots (2)$$

η は透過気体の粘性係数、 L は試料層の厚さ、 A は試料層断面積、 Δp は試料層透過圧、 Q は t 秒間に通過した空気量、 ϵ は試料層の空隙比である。(2)式は次のように書きかえられる。

$$d_m = K \sqrt{\frac{Q}{t} \cdot \frac{1}{\Delta p} \cdot f(L)} \dots \dots \dots (3)$$

したがって透過気体の流速 Q/t が一定であれば、透過圧 Δp がわかれば粉体粒度が直ちに得られる。この装置では圧力計目盛板が簡単な計算尺を兼ねているので Δp の指示値から直ちに試料粒子径(比表面積径)が得られる。この他従来の装置の改良も行なわれている。一方、分子流の考慮を入れてカーボンブラックやコロイダルシリカなどの超微粉体の粒度測定に利用³⁰⁾されている。

e その他の方法

特にカーボンブラックに対して黒化度測定から平均粒子径が求められる³¹⁾。また、分級機の進歩により、それを利用した粒度測定法(例、Conifuge, Cascade in-pacter, Bahco classifier etc.)が報告されている。

また粒子が微小孔を通るときの液の電導度変化から粒度分布を知る Coulter Counter もかなり普及してきた。

これらの装置については文献²⁾を参照されたい。

2. 粉体の真比重測定

粉体の比重測定はきわめて重要な問題であるが、一般には古くから行なわれている pycnometer による液体置換法が利用されており、気泡除去などにかなり面倒な操作を要した。最近、空気置換法による取扱いの便利な装置が発売されている。図-4に示したように二個の等径の

図-4 空気置換比重計原理図

シリンダーを差圧計で連結したものである。両方のシリンダーのピストンを1から2に動したときの差圧計の目盛は0であるが、Bに試料粉体を入れて再びBのピストンを動かすと試料の体積 V だけ手前の位置3で差圧計が0になる。すなわち、ピストンの動いた距離の差が試料の体積を示すのでこれから容易に比重が求まる。この装置は便利であるが、試料粉体があまり微粉体のときは得られる比重が大きく出すぎるともいわれる。

3. 物体の凝集性

Rumpf³²⁾が粉体の凝集現象と凝集機構について行った基礎的研究は興味がある。粉体の凝集機構を(1)焼結、化学反応、溶融などにより生ずる物質そのものによる現象、(2)粒子表面または間隙に存在する液体による架橋または毛管結合力、(3)粒子間距離 $100 \text{ \AA}$ 程度以下で作用する van der Waals 力や静電荷による粒子間引力、(4)粘結剤などの粘着力または付着力による架橋結合、および(5)粒子間の機械的なからみあいなどに分類し、各々の場合について凝集粒子の理論的な拡張力を計算し、実験結果と比較してかなりよく対応することを見出した。粒子間結合力の拡張力 σ_s は次式で示される。

$$\sigma_s = 1.1 \frac{1 - \epsilon_0}{\epsilon_0} \cdot \frac{H}{d^2} \dots \dots \dots (4)$$

ここで ϵ_0 は凝集粒全容積に対する空隙率, d は粒子径である。 H は接触点の結合力で, 上記の各凝集機構に対して, たとえば次のように与えられる。

○毛管結合力: $H = \alpha \cdot d \cdot f(\delta, \beta)$

α : 液体の表面張力, δ : 接触角, β : 液体が粒子間で作る扇状角, $f(\delta, \beta)$ は $\delta = 0$ (粒子表面が完全にぬれたとき) で β が 10° から 40° の範囲に変化するとして $2.2 \sim 2.8$ になる。

○van der Waals 力: $H = \frac{A}{24} \cdot \frac{d}{a^2}$

A は定数, a は粒子間距離

これらの結果の総括として粒子径と抗張力 σ_s の関係は図-5 のようで, 見掛けの結合強度は粒子径に反比例する

図-5 粒子径と凝集粒子の抗張力 (H. Rumpf)

ことを示し, これから凝集粒子や造粒体の強度とその機構が推定できる。

液体中での粒子の分散, 凝集機構も多くの研究がある。古くからコロイド学分野ではコロイド粒子の分散と界面電位の関連について多数の研究がなされておりゾルの水溶液中での凝集について限界電位の限界域が存在することがよく知られている。たとえば硫化亜鉛・ピロリン酸ナトリウム溶液系においてピロリン酸イオンが粒子表面に単分子吸着したとき界面動電位は極大になり, 粒子の分散性が最大³³⁾となる。このことから粒子表面に吸着したイオンによる粒子相互間の電気的反撥力(クーロン力)が van der Waals 力による凝集力より大きくなって粒子を分散させることが推定³⁴⁾できる。このようなイオン吸着と界面動電位の理論的考察はたとえばポリスチレンラテックス-直鎖脂肪酸セッケン系で詳細に行なわれている。一方, 有機液体中の凝集分散, 機構はたとえば Koelmans と Overbeek³⁵⁾ によって考察されている。彼らは種々の金属酸化物微粒子をキシレン中に分散させ種々のイオン性または非イオン性分散剤の効果を吟味し,

このような有機媒体中での分散効果として次の二つの機構を考えている。一つは電解質水溶液の場合と同じ電気二重層である。しかし, キシレン中でのイオン濃度は非常に低いのでその二重層はきわめて diffuse であり電気容量は低く, 粒子の表面電荷はきわめて小さい。他の一つは粒子表面に吸着された分散剤分子の二次元的な構造による粒子間の距離である。そして懸濁粒子が 1μ 位より大きいときの分散効果はイオン二重層の効果が大きく粒子が小さいときは距離効果の方が大きいと推定した。

液体中での凝集沈降の機構が研究³⁶⁾されている。流体中の粒子の沈降は一般に Stokes 式その他の沈降速度式によって研究されているが, 工業的な実 際 面 では必ずしもこれらの沈降速度式を適用できるような状態ではなく, 懸濁濃度が高く, 粒子の凝集その他の相互作用が大きい場合が大部分である。凝集粒子が存在していても懸濁液濃度が十分に小さければ凝集体を単位粒子と考えて Stokes 式が適用できる。しかし濃度が増すと粒子が相互に干渉して網状構造をつくりそのままの状態に沈降する。このときの沈降速度はその網構造の間隙の平均径に関係し, このような沈降ではむしろ, 沈降によって置換された液の粒子に対する透過度によって定まる。ことがわかった。

4. 嵩密度, 積粉角, レオロジー性など³⁷⁾

粉体の嵩密度(充填度)空隙率, 積粉角(息角)などは実用的な面で生ずる多くの現象, たとえば粉体の充填, 貯蔵, 流出, 加圧変形, 飛散性, 流動化などに対する粉体の特性の目やすとしてきわめて重要なものである。これらの現象にもっとも影響するのは粉体系の内部摩擦である。

しかし, その値を正確に測定することはきわめて困難であり, たとえば充填特性や積粉角などの測定結果から内部摩擦を計算しても得られた数値の意味は複雑で, 粒子表面の吸着物質とか荷電の状態, 粒子形態係数などに大きく影響される。したがってこの問題に対する総合的な研究は少ないが, 特定の試料のみを対称とした定性的な研究³⁸⁻⁴¹⁾ はかなり多くなされている。また粉体の圧縮性は粉末成型の問題に関連して製薬, 粉末冶金, セラミクスなどで研究が多いが色材工業ではあまり問題がないと思われるので省略する。粒子懸濁系のレオロジー性は興味深い⁴²⁾が, 本稿では触れない。このほかに粒子の附着現象に関する研究が二三発表された。固体面に打ちつけられた液滴や粒子は必ずしも接触点で直ちに附着せず附着点までのスベリ現象がある。その度合は粒子速度, 粒子と固体面の物理化学的性質に影響されている⁴²⁾。また同じ雰囲気での粉体の附着力は粒子径の $1 \sim 2$ 乗に逆

比例し、静電気の影響も大きい⁴³⁾ことがわかった。粒子の荷電はたとえば電子写真や静電塗装などに関連して重要であるが省略する。

5. 粉体の化学

粉体化学の分野では電子顕微鏡や電子回折装置、X線回折計などによる粒子の形態学的、結晶学的な構造研究や、粒子の成長、結晶転移などの研究と、赤外分光器や核磁気共鳴吸収を用いて粉体表面の化学構造、さらに吸着現象その他、他物質との相互作用の研究が数多くなされている。

特に赤外線吸収スペクトルによる粉体の表面構造、吸着性などに関する研究は著しくアルミナ、コロイダルシリカ、カーボンブラックなどについて興味ある結果が得られている。たとえばカーボンブラックのゴム補強効果は粒子表面の官能基、特に Conjugate したキノン基ゴム分子の末端基の結合によることが示唆⁴⁴⁾され、またコロイダルシリカの活性は表面シラノール基との水素結合が関与していると推定^{45,46)}されている。

筆者らはX線回折法および赤外線吸収スペクトルにより有機ベントナイトの構造を研究⁴⁷⁾した。ベントナイトをカチオン性または非イオン性有機化合物は物で処理して結晶層間に有機分子を吸着させ、有機液体中でよく膨潤する親油性の有機ベントナイトに塗料、印刷インキなどの増粘剤として工業的に利用⁴⁸⁾されている。有機ベントナイトの構造はJordanら⁴⁹⁾が主としてX線回折法によって詳細な研究を行ない、有機カチオン吸着量の増加につれて結晶層間の隔離距離が図-6(A)のように4Å、8Åと階段的に増加することからその構造を図-7のように吸着量

図-6 有機物添加量とベントナイト結晶面間隔の隔離距離の関係

が増すと分子1個の占める面積が減少するので分子の配列が変化すると推定している。しかし、たとえばステアリン酸アミドのような非イオン性の有機化合物を添加すると(図-6(B))のように最初から結晶層間の隔離距離が直鎖分子の長さと同じ22Åになり、また有機液体に対する親和性もすぐれていることがわかった。ステアリン酸アミドとそれを吸着したベントナイトの赤外線吸収ス

図-7 ベントナイト結晶層間の吸着分子の配列状態

図-8 ステアリン酸アミドの吸収(a)とそのベント結晶層での吸収(b)変化

したOHによる新しい吸収が生じたと考えられる。この強い結合があるのでイオン吸着による有機ベントナイトよりもはるかに少ない吸着量で結晶層間が隔離され、また強い有機親和性を持つのであろう。

このようにX線回折や赤外線吸収スペクトルは粉体の構造を知るためにきわめて有力な手段である。

このほか各種の顔料、粉末冶金、磁性材料などの結晶性粉体の粒子や結晶成長、転移の研究も多くなされているがこの稿では省略する。

以上、粉体科学の最近の進歩の中から幾つかの例をあ

ペクトルは図-8の曲線(a)(b)に示したようになる。(a)のステアリン酸アミドの ν -COの吸収1,690 cm^{-1} と、 δ -NHの1,595 cm^{-1} の吸収帯が(b)のベントナイト中では1,670 cm^{-1} と1,610 cm^{-1} に移動し、3,450 cm^{-1} に新しい吸収帯が生ずる。3,620 cm^{-1} はベントナイト結晶中の ν -OHである。これはステアリン酸アミドのCOとベントナイト結晶面に存在するOH水素結合によって ν -COの1,690 cm^{-1} は1,670 cm^{-1} に移行し、3,450 cm^{-1} に水素結合

げて概説した。この分野における数多くの研究の一端を述べたのにすぎないが何かの御参考になれば幸である。

文 献

- 1) たとえば, “粉体に関するシンポジウム” 工化誌 **59** 263 (1956) “マイクロメリテックス” 化学工学 **8** 897 (1962) “粉体”-理論と応用丸善 (1962)
- 2) 粒度測定法一般に関しては, たとえば
C. Orr, Jr., J. M. Dallavalle “*Fine Particle Measurement*” Mechanical Co., (1959)
水渡英二, “微粉体の粒度測定” 化学機械技術第12集 p.130 (1961)
- 3) I. Karpenko, R. W. Dye, W. H. Engel; *Tappi*, **45**, 65 (1962)
- 4) 水渡英二, 荒川正文, “電子顕微鏡と色材工業” 色材 **34**, 124 (1961) 参照
- 5) C. H. Leigh-Dugmore, *Rubber Chem. Tech.*, XXIX No. 4 1303 (1956)
- 6) E. Atherton, *Nature*, **171**, 350 (1953)
- 7) F. Endter, H. Gebauer, *Optik* **13**, 97 (1956)
- 8) Symposium on “*The physics of Particle size Analysis*” Supplement 3, *Brit. J. Appl. phys.* (1954)
- 9) H. Nassenstein, *Chemie Ing. Techn.*, **29**, 92 (1957)
- 10) E. Zeitler, G. F. Bahr, *J. Appl. phys.*, **33** 847 (1962)
- 11) 井伊谷鋼一, 木村典夫 粉碎 No. 56 (1960)
- 12) L. Kuncewicz, Z. Krazyewski, *Staub.*, **20**, 47 (1960)
- 13) H. Becher et al., *Kolloid-Z.*, Heft 1~2 S34 (1960)
W. Friedrich, *Staub*, **19**, 392 (1959)
J. G. Rabatin, R. H. Gale, *Anal. Chem.*, **28** 1314 (1956)
- 14) H. E. Rose, R. M. Sullivan, *Nature*, **184**, 46 (1959)
- 15) B. M. Abraham, H. E. Flotow, R. D. Carlson, *Anal. Chem.*, **29**, 1058 (1957)
C. P. Ross, *Anal. Chem.*, **31** 337 (1959)
- 16) P. Cornnor, W. H. Hardurck, B. J. Laundry, *J. Appl. Chem.*, **8**, 716 (1958), **9**, 525 (1959)
- 17) A. K. Gupta, *J. Appl. Chem.*, **9**, 487 (1959)
- 18) H. Moser, W. Schmidt, *Papier*, **11**, 189 (1957)
- 19) J. J. Hermans, A. M. Ryke, *J. Colloid Sci.*, **13**, 508 (1958)
- 20) W. B. Innes, *Anal. Chem.*, **23**, 759 (1951)
- 21) F. M. Nelsen, F. T. Eggertsen, *Anal. Chem.*, **30**, 1387 (1958)
- 22) E. V. Ballon, O. K. Doolen, *Anal. Chem.*, **32**, 532 (1960)
- 23) R. Haul, G. Diimbgen, *Chemie. Ing. Tech.*, **32**, 349 (1960)
- 24) A. S. Joy, *Vacuum*, **7~8**, 30 (1958)
- 25) T. R. Hughes, R. J. Houston, R. P. Sieg, *I & EC, Process Design and Development*, **1**, 96 (1962)
- 26) C. Giles, et al., *J. Appl. Chem.*, **9**, 457 (1959)
- 27) H. A. Benesi, *Anal. Clem.*, **32**, 1410 (1960)
- 28) S. Maron E. Bobalek, *J. Colloid Sci.*, **11** 21 (1956)
- 29) 荒川正文, “粉碎” No. 7 17 (1961)
- 30) 荒川正文, 水渡英二, 工化誌, **63**, 556 (1960)
- 31) H. E. Rose, *J. Appl. Chem.*, **7**, 244 (1957)
- 32) H. E. Rumpf, *Chem. Ing. Tech.*, **30**, 144 (1958)
化学工学 **26** 905 (1962)
- 33) 塩谷繁雄, 石川強, 工化誌 **58**, 900 (1955)
- 34) 塩谷繁雄, 天野開一, 工化誌 **60**, 236 (1957)
- 35) H. Koelmans, J. Th. G. Overbeek, “*General Discussion of Faraday Soc.*”, No. 18, 52 (1954)
- 36) A. S. Michaels, J. C. Bolger, *I&EC Fundamentals*, **1**, 24 (1962)
- 37) 一般的な参考書として
J. M. Dallavalle, “*Micromeritics*” Pitman Pub. Co., (1943)
総説, 水渡英二, プラント設計 **4**, 41 (1962)
- 38) 種谷真一, 曾根敏磨, 応物 **31**, 286 (1962)
- 39) 曾根敏磨, 深田栄一, 材料試験 **11**, 298 (1962)
- 40) 種谷真一, 曾根敏磨, 材料試験 **11**, 289 (1962)
- 41) 竹田悦二, 大矢進, 高峰研年報 **8**, 205, 210 (1957)
- 42) T. Gillespie, *J. Colloid Sci.*, **10**, 266, 281 (1955)
- 43) F. Patat, W. Schnid, *Clem. Ing. Tech.*, **32**, S8 (1960)
- 44) J. Hallum, H. V. Drushel, *J. phys. Chem.*, **62**, 109 (1958)
- 45) R. S. McDonald, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1168 (1958)
- 46) 内藤一男; 大工試報 **4**, 147 (1958) **10**, 13, 79 (1959)
- 47) 水渡英二, 荒川正文, 長谷川博, 近藤三二, 粘土科学の進歩第5集 投稿中
- 48) 長谷川博, 近藤三二, 工化誌 **61**, 1243 (1958)
- 49) J. W. Jordan, B. J. Hook, C. M. Finlayson, *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 1196 (1950)

(昭37.7.29 色材工学夏期ゼミナール高野山にて講演)