

之と比較すべき信頼の置ける測定結果は少いが、Feでは $R_M > 0$ 、Niでは $R_M < 0$ であることは確定的である。従つて (4.1) は符号が正しくない。Schindler, Pugh⁶⁾ の Ni の R_H の測定値と合致するよう $\tau_s m a / \tau_a m_s$ を決め、(4.2) (4.7) によつて R_M/R_H も算出すると約 60 になるが、実測値は 149 である。此等の矛盾の原因として考えられるものは、 \vec{A}_1 , ϕ の Fourier 成分を求めるときの電子分布の球対称の仮定、 \vec{K} の平均値を求めるときの簡單化、即ち電子分布の球対称と波動ベクトルに依存しないという仮定、速度と有効磁場 H_{eff} の平均値を別々に求めたこと、格子の熱振動による H_{eff} の変化を無視したこと、用いた波動函数の近似度の好ましくなくないことがある。事実球対称を仮定しても波動函数を少し変えると Fe の R_M を正にすることは容易である。

又この理論によれば強磁性体でなくとも R_M が生ずることになる、KiKoin¹⁵⁾ によれば Ni では Curie 点以上でも R_M が存在すると考えた方が至当である。

以上を総括すれば強磁性体の Hall 効果の測定では R_M よりも R_H を正確に知ることが望ましいことが分る。そうすれば非磁性体の場合と同じ分析を行うことが出来るからである。併しこのことは、次の理由により実験的には困難なことであろう。 R_M の方が R_H より大きいことが推定され、飽和常磁が大きいときは測定の精度を余程向上させなければならぬからである。

最後に軌道-スピン相互作用に格子核の熱振動を考慮していないから、 R_M の著しい温度依存性を説明することは出来ない。

終りに臨み終始御指導を賜つた木村鍊一教授に対し

て御禮を申し上げます。

文 献

- 1) H. Jones: Proc. Roy. Soc. **155** (1936) 653.
- 2) E. M. Pugh: Phys. Rev. **36**(1930)1503
- 3) E. M. Pugh, and T. W. Lippert: Phys. Rev. **42**(1932)709.
- 4) A. W. Smith and R. W. Sears: Phys. Rev. **34**(1929)1466.
- 5) 近藤研二: 理工研報告 **2**(1948)153.
- 6) A. I. Schindler and E. M. Pugh: Phys. Rev. **76** (1949) 176.
- 7) V. Rudnitsky: Journal of Physies. USSR **1** (1939) 247.
- 8) W. Heisenberg: ZS f. Phys. **39** (1926) 499.
- 9) Van Vleck: Electric and magnetic susceptibilities.
- 10) \vec{U}, \vec{P} の差は Hall 効果に寄與しないから、 \vec{U} の代りに \vec{P} を用いて差支えない。
- 11) $\text{div } \vec{A}_1' = 0$ は勿論満足される。
- 12) H. Jones and C. Zener: Proc. Roy. Soc. **145** (1934) 268.
- 13) J. C. Slater: Phys. Rev. **36** (1930) 57.
- 14) L. Bewilogua: Phy. ZS. **32** (1931) 740.
- 15) I. K. KiKoin: Phys. ZS. Sowjetunion. **9** (1936) 1.

耐寒性グーリスに関する研究 (第2報) グーリスの離漿性の防止

山口文之助・服部浩彦

Studies on Cold Temperature Greases. II.

Inhibition of the Syneresis of Grease.

By Bunnosuke Yamaguchi and Hirohiko Hattori.

ABSTRACT : From measurements of the freezing-in temperatures (the 2nd-order transition temperatures) of soaps such as aluminium stearate, nickel stearate, cobalt stearate and aluminium laurate and from observations of the synereses of their greases, it has been perceived that the syneresis of a grease is mainly due to the gradual transition from a plastic form to a solid crystalline one of the corresponding dry soap. It has been found that the freezing-

in temperature of a soap can be depressed by adding to it solid ketone such as stearone, tolyl-heptadecylketone, mesityl-pentadecylketone, and further that when a soap, of which the freezing-in temperature has been depressed below 0°C by such an additive, is used for the preparation of a grease, the grease prepared is practically free from syneresis. A reasonable explanation for the mechanism of such syneresis-inhibiting action played by this kind of additives has been given.

(1950年5月23日受理)

1. グリースの離漿性

グリース特に耐寒性グリースの如くに基油として低粘度の鉱油が用いられ、而も石鹼含量の可及的に小なることを要求されるグリースに於ては、離漿現象の生起が免れ難い。前報告⁽¹⁾に記載の如く、ステアリン酸コバルト(Co-St)、ステアリン酸ニッケル(Ni-St)、ステアリン酸アルミニウム(Al-St)及びラウリン酸アルミニウム(Al-La)等の金属石鹼は油に対する増稠効力が優れているけれど、それらの何れを用いたグリースに於ても離漿が認められ、その程度は第1表に示した Ni-St グリース及び Al-St グリースの場合の観察結果に於て見る如く、石鹼濃度の小なる場合程著しい。表の結果は各石鹼濃度のグリース試料(基油は D.T.E. 軽油) 7g を夫々試験管に容れ、室温に 200 日間放置後に於ける離漿度の観察によつたものである。尚石鹼濃度が 7% 以下のグリースに於ては一晝夜にして既に明かな離漿を生ずることを認めた。尚石鹼が微量の水分を含有する場合又放置する室温が高い場合には離漿性の増加が認められた。上述の如き結果は基油にスクアランを用いたグリースの場合にも同様に観察された。

第1表

グリース(基油D.T.E.軽油)の石鹼濃度と離漿性
(試料 7g, 放置時間 200 日, 室温)

| Ni-St グリース | | Al-St グリース | |
|------------|---------------|------------|---------------|
| 石鹼濃度 (重量%) | 離漿性 (分離した油の量) | 石鹼濃度 (重量%) | 離漿性 (分離した油の量) |
| 7.006 | 2C.C. | 5.000 | >1 C.C. |
| 8.082 | 表面濕 | 7.212 | 表面濕 |
| 9.000 | 微 | 8.027 | // |
| 10.06 | // | 9.057 | 微 |
| 11.03 | // | 10.00 | 無 |
| 12.01 | 無 | 11.10 | // |
| | | 12.13 | // |

Co-St グリースの場合には、上記の石鹼の場合に較

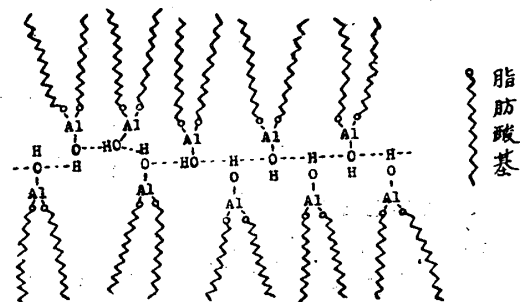
べて離漿性が著しく少いことが認められたが、このグリースは永く放置すると大氣に接する表面部が変色硬化するため、離漿の正確な観察が困難であつた。表面硬化の起るのは Co-St の酸化促進作用によつて基油中に含有される不飽和炭化水素が酸化重合を起すことに基因するものであることが後の研究によつて判明した。

耐寒性グリースに於ては、耐寒性という点に重点を置くため、石鹼の含量は最大限度 10% 程度に止めることが望ましい。それ故離漿の現象を如何にして防ぐかの問題が重要とされる。

2. 離漿の原因と石鹼の凍結温度

離漿の原因については、既に Lawrence⁽²⁾ が各種金属石鹼の nujol 溶液の実験で指摘している如く、グリース内で生ずる石鹼の無定形状態から微結晶状態への転移に基因するものと考えられるが、この転移は彼の観察に於ける如く一定温度に於て起るものとは考え難い。寧ろそれは彼の用いた転移温度測定法が本質的に正当でないことを意味する。

アルミニウム石鹼のミセルは、McRoberts 及び Schulman⁽³⁾ によるその石鹼ゲルに関する最近の研究によつて、第1圖の如き糸状構造をもつことが推断されて居り、斯る構造のミセルの層状的集合から成るゲルに於て各脂肪酸鎖が乱雑に配列されるか或は規則的に配列されるかによつて無定形状態と微結晶状態との差異が生ずるものと考えられる故、高分子重合体の場合と同様に無定形状態から結晶状態への転移は冷

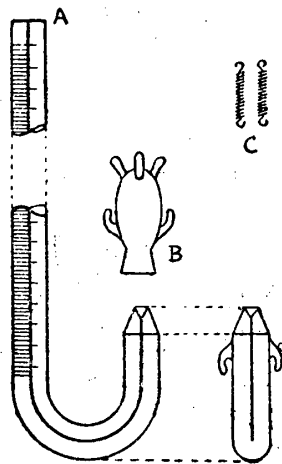


第1圖 アルミニウム石鹼ミセルの構造

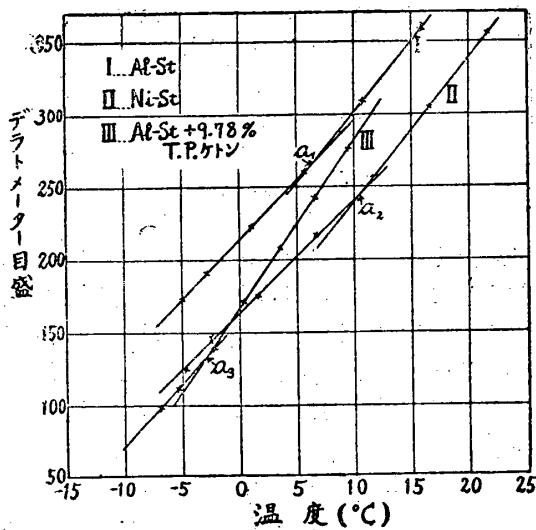
却速度に關係をもつる温度範囲(凍結域)で生起するものと見ねばならない。

Ueberreiter,⁽⁴⁾ 金丸氏,⁽⁵⁾ Alfrey, Goldfinger, Mark⁽⁶⁾ 並びに Boyer 及び Spencer⁽⁷⁾ 等はマイクロ・デラトメーター法に依る高分子物の体積-温度關係の研究から、凍結域の中心温度と看做される所謂凍結温度(第二次転位点)の測定を種々の高分子物について行つてゐるが、著者等は Ueberreiter の用いた方法と概ね同様な方法によつて Co-St, Ni-St, Al-St 等の石鹼の凍結温度の測定を行つると共に、石鹼の凍結温度とその石鹼を用いたグリースの離漿性とが如何なる關係をもつかの追究を行つた。

凍結温度の測定に使用したマイクロ・デラトメーターは第2圖の如き構造のもので、全長約30cm、キャピラリー(A)の径は0.192mm、又試料容器(B)の容量は0.3416CCである。用いた各石鹼試料は前報に記載の如き方法で製し、豫め2乃至3時間乾燥して水分を除去した。このデラトメーターによる体積の測定は恒温槽により試料の凍結温度より20°C以上高い温度から始め、之から順次恒温槽の温



第2圖 ミクロ・デラトメーター



第3圖 — Al-St, Ni-St, 及び Al-St+9.78% トリル・ヘプタデシルケトンの体積-温度關係

度を5°C宛冷却(冷却に要する時間は2分)した各温度で行つた。何れの場合も測定前に15分間恒温に保つた。

第3圖は上記の方法によつて測定した体積-温度關係曲線の一例として、Al-St(曲線I)、Ni-St(曲線II)及びAl-St+9.78%トリル・ヘプタデシルケトン(曲線III)の場合の結果を示した。各の場合に於ける二直線部の交点 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ に相当する温度が夫々の凍結温度である。

第2表は斯くの如き方法で決定した各種金属石鹼の凍結温度(数回測定の平均値)である。

第2表

各種金属石鹼の凍結温度

| 金属石鹼 | 凍結温度 (平均値)°C |
|-------|-----------------|
| Co-St | < 0.0 |
| Ni-St | 9.8 |
| Al-St | 6.2 |
| Al-La | 5.7 |

この結果によつて見る如く、Ni-St, Al-St 及び Al-La に於ては、凍結域が概ね常温附近に存在するが、Co-St に於てはその中心が零度以下に在る。このことは Al-St, Ni-St 及び Al-La を用いたグリースが常温附近に於て不安定で離漿を起し易いものに対して Co-St グリースが常温で比較的安定な事実と互に關係をもつことを示すものと考えられ、その關係は離漿現象の原因を次の如く考えることによつてよく説明される。

グリース例えばアルミニウム石鹼グリースに於ては第1圖の如き絲狀構造の各石鹼ミセルが更に互に層狀に集結し、網目構造を形成し、その中に低分子の液相(油)が溶和(Solubilization)によつて包含されるのであるが、油は無極性であるため、ミセル層間即ち脂肪酸基の炭化水素末端部に近い所に専ら所在すると考えられる。所で比較的温度的の高い間は、石鹼ミセルのもつ各脂肪酸基がその熱運動の爲に一定の規則的配向をとらないけれど、温度が低下して凍結域内に入ると熱運動の減少によつてそれが漸次並列的配向をとると共に各ミセルは互に接近して結晶状態に入らんとする。それ故この際包含されている液相(油)は押出されて外部に滲出する。これが離漿現象であると考えるのである。

この考えに従えば、離漿は凍結域のみに於て専ら起るが、然し必ずしもその中心(凍結温度)に於て最も著しいとはいひ難い。何んとなれば、分離する液相の

滲出速度はその液の粘度並びに熱膨脹度等に関係をもち、従つて温度の影響に著しく支配されるからである。Al-St の凍結温度は第2表に見る如く6.2°Cであるが、この石鹼を用いたグリースの離漿性が後に示すように(第5表)、その温度よりも或る程度高い所で却つて著しいのは、その影響に基因するものと解釋される。グリースに用いた石鹼の凍結温度が低く、凍結域の上限界に相当する温度に於ても、油が既に甚だ大なる粘度をもつ場合には最早離漿は殆んど生起し難くなる。斯る見地から石鹼の凍結温度を低下させる働きをもつ添加剤の探求がグリースの離漿性防止に關聯して興味ある問題となる。

3. 石鹼の凍結温度の降下劑

高分子の凍結温度は可塑剤の添加によつて低下せしめ得ることが前述の Ueberreiter 研究その他によつて知られているが、石鹼の場合に於ても同様なことが可能である。然し乍ら著者等の目的はグリース内に於ける石鹼の結晶化の防止によつて離漿を避けようとするのであるから、仮令乾石鹼の凍結温度を降下し得る添加剤であつても、その添加剤の油に対する親和力が石鹼に対するそれよりも大きく、それがためグリース内に於て液相中に大部分溶解してしまふものであつてはならない。勿論そのような油溶性の添加剤の場合でも、それが油の粘度を高めるものであれば、その粘度増加に基因してグリースの離漿性が或る程度抑制されるであらうけれども、然しそれはグリースの基油に最初から高粘度の油を用いるのと全く同じことであつて、グリースの耐寒性の見地から著者等の目的に全く添わぬ。それ故求めんとする添加剤は石鹼と共に油のゲル化に協力する性質を備えた固状物質、換言すればグリース中に於て油相中に溶出することなく、石鹼ミセルによく溶和結合して、そのゲル化能力を助長するような石鹼に対する親和力の強い物質であつて、而も石鹼の凍結温度を降下する効力の著しいものでなければならぬ。著者等は二次転移を起さない各種の固状物質につき、それらを石鹼に添加した場合の凍結温度を測定の結果、高分子ケトン類及びステアリン酸が比較的良好に上述の如き役割を演じる物質であることを発見した。即ちそれらの物質は石鹼の油中に於けるゲル化を助成すると共に、その凍結温度を降下する働きを示す。第3表に見る如く、トリル・ヘプタデシル・ケトン及びメシチル・ペンタデシル・ケトンは最も凍結温度の降下効力が著しいが、ステアリン酸も亦之に次いで有効である。然しステアリン酸を加えた石鹼グリースの場合には、ステアリン酸が若干油中に溶出すると、

それが遊離酸であるためにグリース調製の実目的には不適當である。

第3表
添加剤による凍結温度の変化

| 金属鹼 | 添加剤 | 添加量(重量%) | 凍結温度(平均値)°C |
|-------|-----------------|----------|-------------|
| Al-St | ナシ | — | 6.2 |
| | ステアロン | 10.00 | 2.5 |
| | トリル・ヘプタデシル・ケトン | 9.78 | -3.7 |
| | トリル・ペンタデシル・ケトン | 10.15 | 3.7 |
| | メシチル・ペンタデシル・ケトン | 10.00 | <-5.0 |
| | ステアリン酸 | 9.54 | 0.9 |
| Ni-St | ナシ | — | 9.8 |
| | ステアロン | 28.6 | 0.5 |

第4表は Al-St にステアロンを種々の割合で添加し、添加量と凍結温度との關係を検した結果である。この添加剤では 20~30% の添加量に於て凍結温度が漸く 0°C 附近に降下する。

第4表

添加量と凍結温度との關係
添加剤：ステアロン・石鹼 Al-St

| 添加ステアロン量(重量%) | 凍結温度(平均値)°C |
|---------------|-------------|
| 0.00 | 6.2 |
| 4.97 | 4.5 |
| 10.00 | 2.5 |
| 41.18 | <-10.0 |

4. 離漿性に對する凍結温度降下劑の影響

以上の如く各種高分子ケトン及びステアリン酸等の添加によつて Al-St 及び Ni-St の凍結温度の降下が認められたが、斯くの如き方法で凍結温度を下げた石鹼のグリースに於ては、離漿が実際にどの程度抑制されるかを明かにする目的で二三の試料を調製し、その離漿性の觀察を行つた。第5表はその結果を示している。之によると第1表の結果から離漿の生ずることの明かな石鹼濃度に於ても、ステアロンの添加によつて殆ど離漿性が認められなくなる。即ち高分子ケトン類の添加は離漿防止に甚だ有効であることが知られる

第5表

スクアランを基油とした Al-St グリースの離漿性に対する凍結温度降下剤の影響

| 石鹼濃度 (%) | 添加剤の種類及び添加量 (%) | 石鹼と添加剤との合計 (%) | 離漿性 (分離した油の量 (%)) | |
|----------|-----------------|----------------|-------------------|--------------|
| | | | 20°C (5時間) | 30±3°C (5時間) |
| 5.00 | ナシ | 5.00 | 表面濕 | 4.7 % |
| 3.85 | ステアロン 1.15 | 5.00 | 無 | 殆ど無 |
| 3.85 | ステアリン酸 1.15 | 5.00 | 無 | 微 |
| 11.1 | ステアロン 5.2 | 16.3 | 無 | 無 |

グリースの離漿防止の実用目的は、それに用いる石鹼の凍結温度を添加剤によつて 0°C 或はそれより若干低い温度迄低下すれば、多くの場合達せられる。何んとなれば 0°C 附近に凍結域がある場合、その温度範囲及びそれ以下の温度では、グリース中の油の粘度が一般に著しく増大し、それがために離漿が殆ど認められなくなるからである。

5. 結 論

以上の研究によりグリースの離漿性は成分石鹼の凍結温度と密接な関係を持ち、凍結温度を高分子ケトン類、ステアリン酸等の添加によつて降下すれば、グリースの離漿性が抑制されることが明かにされたが、その場合の作用機構は、添加剤が高分子ケトン類及びステアリン酸等の如く極一無極性長鎖物質であるため、Harkin 等⁽⁸⁾ によつて最近行はれた石鹼溶和に関する研究結果から推定されるように、それらの分子が恐らく石鹼ミセルの脂肪酸基相互の間にそれと平行の方向に極性部を内方の金属原子 (アルミニウム石鹼の場合には Al 原子) の方向に向けて深く入り近んでミセルを強く溶和し、それがため温度の低下に際してミセル同志が互に接近してミセルの各脂肪酸基が規則的配列に入つて、結晶状態をとろうとしても、その際溶和し

ている添加剤分子は、外部に押し出されることなく、逆に石鹼の結晶化を妨げる働を演じることにあると解釋される。往年著者の一人⁽⁹⁾ は高分子ケトン類の添加が潤滑油中に含まれるパラフィンの結出を抑制する所謂凝固点降下剤の役割を演じることゝ認められたが、その場合の高分子ケトン類の作用も恐らく上述の凍結温度降下のそれと同様な機構に基くものであらう。石鹼ゲルの構造に及ぼす高分子ケトン類添加の影響に関して今後試みんとする X 線的研究は、上述の解釋に最後の確認を與えるものとして甚だ興味ある問題である。

終りに臨み本研究は科学研究費の援助によつて行つたものであることを附記する。

文 献

- 1) 山口文之助・飯島健介：理工学研究所報告，第4巻 (1950)，1-2号，16頁。
- 2) C. Lawrence：Trans. Faraday Soc.，34 (1936)，660。
- 3) S. McRoberts, H. Schulman：Proc. Roy. Soc.，A200 (1930)，147。
- 4) K. Ueberreiter：Z. Phys. Chem.，B45 (1940)，361。
- 5) 金丸競：化学と工業，2 (1949)，246。
- 6) T. Alfley, G. Goldfinger, H. Mark：J. Appl. Phys.，14 (1943)，700。
- 7) F. Boyer, S. Spencer：J. Appl. Phys.，15 (1944)，398；16 (1945)，594；17 (1946)，398。
- 8) D. Harkins, H. Oppenheimer：J. A. C. S.，71 (1949)，808；L. Corrin, D. Harkins：J. Chem. Phys.，14 (1946)，640。
- 9) 山口文之助：航空研究所報告，304号 (昭19年8月)。

粉体の充填に関する理論の試み

早川宗八郎

A Theoretical Attempt on the Packing of Powders

by Sohachiro Hayakawa

ABSTRACT : No theoretical inspection on the packing of powders has been yet studied, this report shows an attempt to it. A quantity corresponding to free energy of a unit cell,