講演

第20卷第12號　昭和9年12月

道路鋪裝用瀝青乳劑瀝青粒子の分布法則に就いて

（昭和 9 年 10 月 27 日土木學會創立 20 周年記念講演會に於て）

工學士　理學士　島　田　八　郎*

On the Law of Distribution of Asphaltic Particles in Bituminous Emulsion

By Hachiro Shimada, C. E. & B. S.

内容梗概

瀝青乳劑の工學上重要なる特性は“アスファルト・水”分散系の分散度と密接な關係を有するものである。先づ分散度は如何なる變數にてこれを示し得るやを吟味し，瀝青乳劑に於ては一定の分散形式を示す事が明かになつた。即ち，粒子の半徑 r, $r+\Delta r$ の間に存する粒子の數は

$$\Delta N=N\frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}}e^{-\beta^2 r^2}r^2\Delta r$$ にて表さる事を知る。

但し，N=單位容積中に存する粒子數，$\beta=1/r_W$，$D_W=2r_W$ を表す。D_W は粒子頻度最大を與ふる粒子直徑とす．D_W は粒子の安定の條件と密接な關係を有するもので $D_W=\frac{1}{\sqrt{-\sigma_{AB}+B\zeta^2}}$ なる關係を持つ。但し，σ_{AB}=粒子と分散媒との界面張力。ζ=粒子の動電位差，B=常數 を表す。

實驗資料として 11 種の國產瀝青乳劑をとり D_W を測定し 1.0〜4.3μ の範圍のものを種々得た。

緒　言

道路鋪裝用として使用せられてゐる瀝青乳劑は褐色又は黑色を有する瀝青物質の微粒子の懸濁液である。斯の如き分散系を實際使用する點より種々の特性が必要とされ，多くの人々により研究されてゐる。この一般試驗法は土木試驗所報告工事用材料標準試料方法[1]に詳しく記載されてあるも今其の中より 2, 3 重要なるものに就き考ふるに粘性，瀝青質含有量及び外界の影響に對する對應的性質として，分解速度，分解値，貯藏，低溫に對する安定度等がある。これ等性質は乳劑の 2 成分即ち分散質 (Disperse Phase), 分散媒 (Dispersionsmittel) の相互の關係により支配されるものである。今これ等の個々の物質の相互的特性が如何に乳劑としてこの全系の特性に影響を持つかといふ事は純理的立場より見るも重要な諸問題を包含してゐるが，一方實用上の立場より考ふるに乳劑を各種の目的に使用する場合は勿論のこと，新らしく或目的を有するものを作らんと試みる場合にも或る指針を與ふ。斯の如き見地より乳劑としてこれ等特性と成分相互間の理論的考察を爲さんとするに，先づ第1に乳劑中に於ける分散質の物理的狀態が諸性質に及ぼす影響を考察する必要がある。此處に云ふ物理的狀態とは分散質分散媒の平衡狀態を指すものである。換言すれば分散質の分散狀態が分散系に及ぼす物性上の影響である。然るに分散とは如何なる媒介變數にてこれを示し得るか，又系の分散なるものは一義的に明白にこれを他の物理的性質にて示し得るか，即ち媒介變數は一元的なるか多元的なるかと云ふ根本的法則に就き研究し，確めをく必要がある。以上の趣旨に由り本論文は主として國產道路鋪裝用瀝青乳劑に就き之が吟味を試みたものである。

一般市販の 11 種の瀝青乳劑に就き顯微鏡寫眞法を用ひ各種に於て平均 1 000 個以上の分散質の微粒子に就き分

---

* 內務技師　內務省土木試驗所勤務

(1) (2) (3)・・・・等は本文末尾に添付せる引用文獻參照

布を調べ統計力學的方法を用ひ分散度の意義並びに其の存在性を吟味し實驗結果とこれを比較し一つの明瞭なる概念に到達することが出來た。

第 1 章 鋪裝用瀝青乳劑に於ける瀝青粒子

第 1 節 一般自然界を見る際,今土木工事用材料の如きものに視野を限るも岩石の塊,河底に存する砂利石等より小は粘土の如き 1 μ 附近の微粒子の集合體に至る種々なる粒子の集團が存在してゐる。斯く吾人の視野を如何なる程度に制限するかにより各種多様の組合せが存在する。今これ等のものに就き特定された視野内に於て單位體の無限數に近き數を取扱ひ其の形狀,大きさが如何なる法則により支配されてゐるかを洞察する事は人文學的意義を有する自然力の作用の一端を窺ひ知る事が出來,又原子,分子大に近き微粒子に働く微妙なる現象の機構をも洞察する事が出來る。然るに兩者は共に一つの自然現象であり唯無限數の現象をとる事により眞相の觀察せらる

第 1 表

分布曲線の形式	特性曲線	微粒子の形狀に關するもの	實例
Maxwell, Gauss 型	連續一元性	(a) 一様極性を有する場合, 球狀を示す	* 島田；瀝青乳劑 * M. G. Levi；瀝青乳劑 * Meunier；瀝青乳劑、コロイドミル速度小さき場合 O. Sibree；パラフィン水乳濁液 T. Svedberg；水銀ゾル, ゴムゾル, 乳酸誘導體類 Kraemer, Stamm；ベンヂン水乳濁液 Jvar Nordlund；水銀ゾル Fischer；ヒイノール, スタノラツクスーゾル
		(b) 嚴密に一様性ならざるも摩擦の影響等により上記の範疇に入ると見做し得る如きもの	Gonell；セメント粒子分布 Odén, Werner, Correns Schott, 砂, 粘土の粒子分布中各々に於て分散度の大なるもの, 平均直徑の小なる場合
	連續多元性	(c) 一様極性のを有する場合又は上記に相當するもの	* Meunier；瀝青乳劑、コロイドミル速度大なる場合 T. Svedberg, H. Rinde；ガンボーヂ, 水銀ゾル
		(d) 碎片形	Odén, Werner, Correns Schott；砂, 粘土の實驗中各々に於て分散度小なるもの 渡邊；酸性白土の縮み割れ
Loveland 型	連續一元性		Wightman, Trivelli, Sheppard, 和田；銀臭化物の乳濁液の例、其の他粘土の粒子分布にもかかる場合あり
	連續多元性	一様ならざる極性を有する形又は發育現象の著しく現れ居るもの	Wightman, Trivelli, Sheppard, 和田；銀臭化物の乳濁液 但し Maxwell 形をとる事もある

* 印のものは第2節を參照すべし

ものなることに着眼すれば共に一つの確率的變動 (Schwankung) の問題を與へ議論の對照は我等の取扱ふ世界即ち巨視的 (Makroskopisch) 範圍を如何なる程度に制限し實測し實驗と對照するかに由り種々の場合を生ず。以下研究範圍內で著者は 2 つの傾向ある事を見た卽ち, Gauss, Maxwell 型に類似の分布を示す場合と Loveland 型分布を示す場合とを得た(詳しくは內務省土木試驗所報告第26號參照)。[2] これ等を表示すれば**第1表**の如くなる, Maxwell, Gauss 型とは, Maxwell 速度分布法則, Gauss 誤差函數の意にて, Loveland 型とは, $y=Ae^{-k(\ln x-a)^2}$ の型式に從ふものである。x は 1 粒子の表面積又は直徑, y は個數 A, a は常數を示す。

第1表は唯分散系に就きての分布狀態を主とし分散質の分散系內に於ける形狀等より判定せしもので粒子發生機構を充分考慮に入れてゐないから曖昧さ, 不正確の點も多々あるも 1～10 μ 程度の微粒子を含む分散系に於ける粒子が如何なる有樣に分布しをるかを充分窺ふ事が出來る。

第 2 節、瀝靑乳劑は鋪裝用材料として重要なるもの故特にこれに關する考察を試みんとするものである。道路鋪裝用瀝靑乳劑の一般性狀は西川技師[18]により發表されをるを以て其の著を參照すれば一般實用上の性質は明かに窺ひ知る事が出來る。粒子分布に關する事項を見るに, 各種の乳劑は直徑 3～8 μ, 1.7～10.5 μ, 3.5～10.5 μ の範圍に分散してゐると報告されてゐる。勿論分散度 (後の定義により明かになるも今は粒子分布の狀態と解釋しをく) は分散系なる乳劑其のもの, 物理化學的性質を支配する重要な界面的現象にて物理化學的に重要な意義を持つものである。一般乳濁液 (Emulsoide) に於ても分散度 (Dispersitätsgrade, Teilchengrösse) と分散系の他の物性との關係とを定量的に觀察せしものは僅少である。

瀝靑乳劑に就いて其の一般的物性を論ぜし際 Meunier 氏[19]が粒子分布曲線を 2, 3 掲げ且 Maxwell の速度分布と類似の分布をしてゐる事を述べてゐるが, 粒子の分散は如何なる要素にてこれを示し得るか, 又何故かゝる形式をとるべきであるかと云ふ問題には觸れてゐない樣である。分布曲線を見るに乳劑製造の際コロイドミル (Colloidmill) の回轉速度を大にしたものは分布が急劇であり, 且一元的であるが回轉速度小のものにては分布緩慢多元的である。分布曲線は粒子數の最大頻度に對する直徑の左右對稱形を示してゐない。M. G. Levi 氏[20]は瀝靑乳劑の物性の總括的研究を試みし際其の 1 章に粒子分布に關し更に一步進んだ明瞭な結果を發表してゐる。Levi 氏は顯微鏡寫眞の方法により粒子直徑を測り分布を求めたと述べてゐるが如何なる程度の粒子數を, 如何なる取扱ひを爲し, 測定し分布曲線を誘導せしや等に關し十分に明示されをらざる故實驗結果の精度に關し批評する事は不可能である。蓋し氏は粒子分布に關し下記式の如き Maxwell 形式の分布示性式を提出し, 實測値と比較した。

$$\varDelta N=N\frac{2}{a^3}e^{-\frac{2}{3}\left(\frac{r}{a}\right)^3}r^2\varDelta r\cdots\cdots(1)$$

但し $2a$=粒子分散度の尺度, 卽ち粒子分布最大値を與ふ確率直徑

N=分散系單位容積中に於ける粒子總數

(1) 式は單位容積中に於ける, 半徑 r との $r+\varDelta r$ 範圍にある粒子の數を示す。Levi 氏によれば (1) 式は實測値と非常によく一致せるもので氏は,

$2a=2.75$; 2.10 ; 2.00 ; 3.00 ; 1.00 ; 1.75 ; 1.85 ; $\times\mu$

を有する乳劑分布曲線に就き理論曲線並に實測曲線とを圖示してゐる。

瀝靑乳劑の粒子は一樣な極性を有し球狀の分散系に屬す。今分散度(粒子平均直徑の意味と同等) と其の他の物性とを比較するには是非比較せんとする物性例へば安定度, 分解値等を, 可及的に定量的に表示する尺度を持たねばならない。斯る方面の硏究と共に粒子分布に關する硏究は粒子發生機構並に分散系中に於ける粒子の平衡狀

況を窺ひ知る手段となり乳劑そのものゝ質相を洞察する上に役立つものである。其の 2, 3 の研究を見るに H. Weber, H. Bechler[21] 兩氏及び Kornell, Kell[22] 氏の實驗がある。

更に H. Walter 氏[23] が瀝靑乳劑の安定度を研究する爲，分散系の狀態を詳細に表示せんと試み瀝靑乳劑の分解値遊離アルカリ，水素イオンの濃度 (PH) の，3者の相互關係を求めた。

分解に關する研究に於て粒子の大きさ分散度はこれを顯微鏡的に度外視してゐる場合が多いが，分解等の現象が分散質分散媒との界面を通じて行はれるから結局界面の影響即ち分散度が大なる影響を持つ事は容易に推測される。斯る見地より乳劑中の瀝靑質粒子の分散と諸物性との關係を考察するには唯に道路舗裝用瀝靑乳劑の研究に必要なるのみならず，理論上にも重要な材料を提供するものである。Meunier, Levi の兩氏は斯る見地より粒子分布の測定を試みたものと想像される。

本論文に於ては粒子分布に關し更に深く理論的考察と實驗とを試みたものである。

常識的に粒子分散 (Dispersitäts Grade) は平均直徑に逆比例すると考ふるも，果して分散度として明瞭な定義を下し得る量が在存するや，如何なる物理的法則により如何なる數式によりこれを明示し得るや，即ち分散度を示す量は粒子の成立機構，平衡狀態を示す量と如何なる關係に立つかを明かにせんとす。

一般に 1～10μ 程度の微粒子の分布形式には Maxwell, Gauss 形式と Loveland 形式の存する事を述べた。瀝靑乳劑分布は前者に屬するが如くであるが果して如何なる理由，即ち如何なる界面に於ける作用によりかゝる分布形式に從ふかを吟味する必要がある。先づ第 1 段として，粒子界面に於ける平衡狀況を支配する作用を各粒子單獨に顯微鏡的にこれを觀察せん。

今乳劑中の粒子は種々多樣の作用の下に平衡狀態に達し各粒子は互に衝突相反撥し彈性球の如き觀を呈して凝結 (Koagulation) を爲さず平衡を持續しをるものである。斯る平衡を保持するは表面張力並に吸着或は界面に存在せる界面電位差 (Elektrokinetishe Potential Sprung) ζ—電位の考察の下に論及されてゐる。以下これを總括的に記述せんとす。

Wirkinson Forty,[24] Otto Lange,[25] Clayton,[26] A. Stamm 及び E. Krammer[27] の諸氏により粒子形成上より見れば，

i) 乳化器 Machinen zur Erzeugung v. Emulsionen), (一般に Colloid mill 等を用ひて攪拌，衝擊，遠心碎粒等) の機械作用による乳化過程。

ii) 更に一層大なる分散 (粒子直徑を減少せん爲) を得ん爲，乳化器の碎粒作用激烈なる均整器 (Machinen zur Homogenisierung. v. Emulsionen) と稱すべきものにより (i) の過程にて得しものを更に碎粒するものでこれ等 (i), (ii) の過程の範圍は後述の理論式に從ふべきものと推察される。然るに特に分散度大なる稍々一樣な粒子の集合體の系を得んに更に

iii) 遠心分離器 (Zentrifuge) の如き特に篩の作用を呈する機構を有する機械により同一均一直徑の粒子を集めるものである。

これ等乳劑の粒子成生過程を考ふるに Loveland 形式を與ふる如きものとは其の成生過程を異にし，統計力學的理論に從ふ確率的要素が主として現象を支配し，其の原理による分布に從ふものと推察する事が出來る。

今分散質 (A), 分散媒 (B) 共に接面應力に抵抗し得ない液體としこれと乳化劑 (E. A) との組合の系を考ふる時 3 者間の表面張力の間には下式の如き關係がある。

(A) と (E. A) 間の表面張力 >(B) と (E. A) 間の表面張力

斯の如きは理論上當然の事であるが W. B. Bancroft[28] 氏は詳細な多數の實驗を行ひこれを確めた。實際(E.A)層は擴散層をなすものである。表面張力の立場より Spencer 氏[29] は輕油の乳濁液を作り濃度 89% 以上のものも得たと報じてゐる 野澤氏[30] もピストン油乳化に此原理を用ひた。

斯く，界面張力 (Intergrenz Oberflächenspannung) の小なる事が第 1 條件である。然るに (E. A) 層には實際 Gibbs 氏の吸着式

$$\Gamma=-\frac{C}{RT}\frac{d\sigma_{AB}}{dc}$$

（但し Γ：界面に於ける分散質の過剩，C：濃度，σ_{AB}：界面張力）

に從ひ自由エネルギー最小となる樣乳化劑分散質が分布される，即ち粒子胞 (Micelle) を形成する。斯る粒子の衝突の際表面張力による 結合凝結的作用卽ち表面に於ける粒子の內部に向ふ作用に反し 反撥力を與ふる力が存しをるべきである。

F. Haber,[31] H. Bowenoakley[32] 兩氏は吸着恒溫式 (Adsorption Isotherm) より熱力學的に 2 相間に電位の存在を演繹した，一方溶液中に於て固體粒子が電場に應じた速度を持ち移動する現象所謂電氣泳動 (Kataphoresis) なる現象が知れてをり，Helmholtz,[33] Lamb,[34] Smoluchowski[35] 氏等によるイオン吸着理論と共に Gouy 氏[36] 等によりこれ等電氣現象とイオン吸着との關係が明かとなり電氣的 2 重層 (Electrische Doppelschicht) の概念，動的電位差 ζ の存在が確認されるに至つた。ζ—電位の値に應じて粒子は (+) 又は (−) の電氣量を帶びてゐる。斯の如き ζ—電位差による凝結に對する Smoluchowski 氏の理論を初め吸着層間に折力が作用する。今かゝる際の能力を定量的に考案する爲，イオン吸着層のエネルギーを計算し，擴散層と同等な假設的 2 重層を考へてみやう。

粒子を球形と見做し其の表面に純粹な 2 重層による荷電分布があり下記 (2) 式の如きものにて理念的に ζ—電位を表し得るとする。

$$\zeta=\frac{4\pi r\sigma^2}{D}\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{r-d}\right)\cdots\cdots(2)$$

但し ζ：2 重層電位，σ：單位面積當りの電荷

r：粒子半徑，　d：假定せる 2 重層の厚み

D：2 重層內の電媒定數 (Dielectrik Konstant)

一方 ζ—電位は粒子胞と媒質電場との界面電位差に相當するもので，電氣泳動の測定より求められるものにて下記 (3) 式の如く定義される。

$$u=\frac{\zeta ED}{4\pi\eta}\cdots\cdots(3)$$

但し u：粒子泳動速度，　η：粒子周圍に於ける溶媒中の粘性係數，　E：電場の强さ

(10) 式分母の "4" の係數値は Smoluchowski [37] 氏にては "6" となつてゐる。電氣泳動の場合には粒子周圍の剪斷極限の强さが重要な役割をなすが (3) 式は粒子の大きさ E, η, D 等によらず ζ—電位が一定の値を有すとして相互關係を求めたものである。最近 Melvin Mooney 氏[38] 等の油の乳濁液 H. B. Bull, R. A. Corner 氏[39] 等の石英粒子に對する電氣泳動速度 (u) の測定により ζ は粒子の大きさにより異る事を論じてゐる。唯 u の測定のみからその變化を粒子の大小による結果であると 測定を下すことは早計と考へらるゝ理由充分存在せる故この點に關しては後に詳細に述べる。

かゝる極性能率 (Polar-moment) によるエネルギーを粒子の單位面積に就き計算せんに (2) 式の理論的分布にて代表する粒子により形成されてゐる假定的コンデンサー (Kondensator) を考へんに，1 粒子に對するエネルギー總量 U_e；

$$U_e=\int du_e=\int\varphi dq=\frac{1}{2}C\zeta=\int^{\infty}\frac{DE^2}{8\pi}dv$$

但し，q；電氣量を示すものとす。

單位面積當りに (2) 式を用ひ計算すれば，

$$\varDelta U=\frac{2\pi rd\sigma^2}{D(r+d)}\quad\cdots\cdots(4)$$

を得。(4) 式に於ける σ の "＋"，"－" 符號は粒子表面の物質の極性即ち陽陰イオンに對する吸着位の値の如何によるものである。平衡狀態に於ける粒子の大きさは後にこれを定むるも (4) 式は與へられた "r" 半徑を有する粒子の等價エネルギーを示すものである。(4) 式中 σ, d, ζ の相互關係は上述の凝結の際のイオン中和の研究，粒子表面に於ける電導度等の H. B. Bull, R. Gortner,(40) A. Ganguli(41) 氏等の研究によりこの方面の機構に對し種々考察が續けられてゐるが，1 つの平衡狀態を考ふれば最も簡潔に巨視的立場より (4) 式によりこれを表し得るものとし，以下論ぜん。上述の如き 2 重層の存在を假定しこれにより分散系內に於ける分散質單獨粒子の大きさが如何に支配されるか種々分散質分散媒の組合せに就き研究されしものがある。其の內最も簡單なものはシヤボン球の平衡問題にて，上述の如き考案により，ζ－電位を誘導し，乳濁液の場合には C. MC. C. Lewis 氏(42) がこれを論じ其の他 A. Gyement,(43) L. F. Knapp,(44) Gogoberidge(45) の諸氏の研究がある。

上記の 2, 3 の理論は 1 箇の單獨粒子の平衡問題に關するもので粒子の分布分散度に就ては言及してゐない。然し粒子構成の作用力を洞察するに役立つものである。

今表面張力と假定的 2 重層の存在により粒子の分布が如何に定るかを論ぜん。今物體の 1 點に於ける單位質量を考へ分子引力による位置エネルギーは單位密度に對し $-u_0C$（但し C は濃度とする）となる。

今 $f(r)$ を分子引力を示す函數とすれば

$$-u_0C=-4\pi r^2C\int^{\infty}f(r)dr\quad\cdots\cdots(5)$$

となる，單位容積に就き $-u_0C^2$ の位置エネルギーが蓄積されてゐる。2 つの異種物の界面では任意の點に於ける單位容積當りの蓄積エネルギーは $-u_0C=\sigma_A+\sigma_B-\sigma_{AB}$ となる。

然るに安定なる分散系の粒子の表面單位面積には更に (4) 式に示される電氣エネルギーの蓄積がある其れ故粒子表面單位面積當りには，

$$[\sigma_A+\sigma_B-\sigma_{AB}+\varDelta u_e]=\left[\sigma_A+\sigma_B-\sigma_{AB}+\frac{2\pi rd\sigma^2}{D(r+d)}\right]\quad\cdots\cdots(6)$$

のエネルギー蓄積が存在する。粒子 1 箇に就いて

$$E_p=4\pi r^2\left[\sigma_A+\sigma_B-\sigma_{AB}+\frac{4\pi rd\sigma^2}{D(r+d)}\right]\quad\cdots\cdots(7)$$

の位置のエネルギーが存在してゐる，(7) 式を "E_p" と置く，但し σ_A, σ_B は A, B の空氣に對する界面張力 σ_{AB} は A, B 相互の界面張力とする。1 箇の粒子全體のエネルギーを考ふるに分子引力等に歸因する位置エネルギーと粒の存する運動エネルギーより成立つてゐる事は明かである。今かゝるエネルギーの分配法則を考ふるに前者は自由エネルギーの 1 つの粒 (Quantum) と考へ (7) 式の如き値を持ち，且この粒子は質點として並進，廻轉運

動速度を有するものとし,其の結果"E_k"なる運動エネルギーを持つと考ふ。

斯の如き見地に立つて1つの粒子を考ふに下記(8)式の如き,E_p, E_k の和をエネルギーに持つ一般座標の1點としてこれを取扱ふ事が出來る。

$$E=E_p+E_k \quad \cdots\cdots(8)$$

E_k はブラウン運動による運動勢力を考へに入れ運動量變動率を含蓄的に計算に入れ或る與へられた直徑の粒子は半徑に應じた1定の平均値 E_k を持つと考ふ。今乳劑を作る場合各粒子をして斯の如き狀態をとらしめる爲,外界より或種のエネルギーを供給せねばならない。一様なる球形粒子の位置運動に對する平均値は Einstein,(46) Smoluchowski,(47) Langevin,(48) Fürth(49) 氏等により各々異なる獨自の見地より同一結論に達してゐる。卽ち粒子の直線運動に於ける位置變動の時間 t_0 より $t_0+\tau$ 間に於ける平均値を計算するに,

$$\overline{\Delta^2}=\frac{kT}{\pi\mu r}\tau \quad \cdots\cdots(9)$$

且つ粒子の直線運動エネルギーとして,

$$mv^2=3kT \quad \cdots\cdots(10)$$

を得た。但し k: Boltzmann 常數, r: 粒子の半徑, T: 絕對溫度, m: 粒子の質量, μ: 溶媒の粘性係數,

v: 運動速度。

を示すものにて各粒子が瓦斯體の分子の如き性能を有すと考へ絕對溫度 (T) に於ける1自由度に對し 1/2 kT のエネルギーを有すと假定せしものである。

果して斯る結果を今の瀝靑乳劑の場合に其の儘適用し得べきや否やは一應吟味する必要がある。斯る見地の正しき事に就き M. Rene Constantin,(50) B. I. Iljin(51) の硏究を始めとし, Perrin 氏(52) は直徑約 1μ のガンボージュ乳濁液, 直徑 1～10μ 程度の乳香に就き (9) 式の示す現象を觀測し其の正しきを立證してゐる。それ故粒子直徑 1～10μ の範圍にある瀝靑乳劑に於ても粒子の運動性を考ふるに (9) 式卽ち (10) 式が成立してゐると考ふるを妥當とする。同様に粒子の囘轉に對する平均變位は (11) 式にて示すことが出來る。

$$\overline{\Delta\theta^2}=\frac{kT}{4\pi\mu r^3}\tau, \quad \overline{\Delta\varphi^2}=\frac{kT}{4\pi\mu r^3}\tau, \quad \overline{\Delta\psi^2}=\frac{kT}{4\pi\mu r^3}\tau \quad \cdots\cdots(11)$$

但し θ, φ, ψ は剛體の3主軸の囘轉角にて k, μ, τ は (10) 式の際の如きものを示す。(10), (11) 式を (8) 式に代入すれば (12) 式を得,

$$E=E_p+mv^2+\sum_{\theta,\varphi,\psi}\frac{kT}{4\pi\mu r^3}I_\theta \quad \cdots\cdots(12)$$

但し I_θ, I_φ, I_ψ は θ, φ, ψ 軸に對する粒子の慣性能率とす。(12) 式の末項の影響は球形非剛體的分散質に於ては度外視する事が出來るとする。

分散質が接面應力に抵抗し得ない場合には (12) 式の如きものにて示さるエネルギーを與ふる事により分散系となるが,攪拌等により微粒子を作る際先づ切斷力を分散質に與へ或る一部の線に沿ひて彈性的破壞を與へ粒子發生の素因を與へる必要がある,この爲幾分のエネルギーは消費される,場合によりてはこの種の特性を有するエネルギーが相當利いて來る事がある。斯の如き切斷に對するエネルギーは週圍の線的大きさに比例するものである。

G: 剛性强度,　K: 比例常數とすれば

(12) 式を更に (13) 式の如く一般化する事が出來る。

$$E=E_p+mv^2+K\pi rG \quad \cdots\cdots(13)$$

粒子の質量は $m=4/3\,\pi r^3\rho$ にて且つ粒の運動性は周圍の分散媒分子の運動性に由るものでブラウン運動の範圍内に存在する事を知る。

斯の如く質量（密度 ρ 一定ならば粒子の大きさ）の分布が行はれるから本論の過程に於て (13) 式の第2項は下記 (14) 式の如くこれを記す事が出來る (10) 式より $v^2=\dfrac{3kT}{\pi a^3\rho}$

$$\therefore\quad mv^2=\frac{9kT}{4\pi}\left(\frac{r}{a}\right)^3 \cdots\cdots(14)$$

但し a: 確率半徑を示す。

以上は總て理想的の場合のみを考察したものであるが，實際上これ等 3 種のエネルギーが組合され，分散質の狀態又は乳化の方法により或る常數を各々に乘じたものゝ總和を以て粒子任意の狀態に於けるエネルギーを表し種々狀況に應じ常數を適當に變へる，即ち粒子1個に對するエネルギーは(15)式の如くこれを示すことが出來る。

$$E=O\left[-\sigma_{AB}+\frac{2\pi r d\sigma^2}{D(r+d)}\right]r^2+V\frac{9kT}{4\pi}\left(\frac{r}{a}\right)^3+L\cdot G\cdot r \cdots\cdots(15)$$

但し O, V, L は各 3 種エネルギーの比例常數にて變動範圍は下記の如く其の任意の値をとり得るものとす。

$$O=4\pi\sim 0,\qquad V=4\pi\sim 0,\qquad L=2\pi\sim 0 \cdots\cdots(16)$$

斯くして粒子の一點として代表されしエネルギーの量を知る事が出來た。今乳劑製造過程を一つの理想的過程に置換へ考察せんに，絕對溫度 T なる恒溫容器中に於て同じ溫度の分散質分散媒に恒溫的に外界よりエネルギーを加へ全系がエネルギーの交換を行ひつゝ熱力學的平衡にあり外界よりのエネルギーは擬平衡的(Quasi-Statisch)に全系に分布されるものと考ふ事が出來る。それ故第1章第1節一般的考察に於ける統計力學的分布に從ふ事と想像される。

斯の如き平衡系は一般座標の

狀態座標變數 (Zustand Koordinaten) $q_1,\ q_2 \cdots\cdots q_n$,

運動量座標變數 (Impuls Koordinaten) $p_1, p_2 \cdots\cdots p_n$,

に依り完全に決定されるものであるから任意の瞬間に於て $q_1, q_2 \cdots\cdots q_n,\quad p_1, p_2 \cdots\cdots p_n$, が $2n$ 次の位相空間 (Phasenraum) の無限小なる領域

$$dq_1,\ dq_2 \cdots\cdots dq_n\cdot dp_1,\ dp_2 \cdots\cdots dp_n$$

中に在るべき確率 dW は下記 (24) 式で示す事が出來る。

$$dW=Ce^{-\frac{E}{kT}}\,dq_1, dq_2 \cdots\cdots dq_n\cdot dp_1, dp_2 \cdots\cdots dp_n \cdots\cdots(17)$$

但し E は (24) 式のものを示し，C は比例常數にて

$$C=\frac{1}{\int^{\infty}\int^{\infty}\int^{\infty} e^{-\frac{E}{kT}}dq_1, dq_2 \cdots\cdots dq_n\cdot dp_1, dp_2 \cdots\cdots dp_n} \cdots\cdots(18)$$

を示す。

乳化の過程を再び考ふるに，その際に於けるエネルギーの分布を考察し然も攪拌作用を擬平衡的に行ひ所要の狀態に達するものと考へてゐるから エネルギー が分布される過程中總て零速度にて行はれ運動量零の狀態を假定してゐる，それ故位相空間は唯狀態座標のみのものとなる，3 次元の空間の 1 點にて粒子を示し得るを以て (17) 式は下記 (19) 式の如く書換へ得，

$$\varDelta W=\frac{e^{-\frac{E}{kT}}dq_1dq_2dq_3}{\int^{\infty}\int^{\infty}\int^{\infty}e^{-\frac{E}{kT}}dq_1dq_2dq_3}\quad\cdots\cdots(19)$$

但し q_1, q_2, q_3 は直交座標にてこれを球座標 (r, Q, φ) に書換へ得

$$q_1=r\sin\theta\cos\varphi,\quad q_2=r\sin\theta\sin\varphi,\quad q_3=r\cos\theta\quad\cdots\cdots(20)$$

$$\therefore\quad dq_1\,dq_2\,dq_3=r^2\sin\theta\,dr\,d\theta\,d\varphi\quad\cdots\cdots(21)$$

斯くの如くエネルギーが (r, θ, φ) と $(r+\varDelta r)(\theta+\varDelta\theta)(\varphi+\varDelta\varphi)$ との領域に存すべき確率は，

$$e^{-\frac{E}{kT}}r^2\sin\theta\,\varDelta r\,\varDelta\theta\,\varDelta\varphi$$

に比例する事を知る，今球形粒子即ちエネルギー分布は θ, φ に依らずして中心に對し對稱である，それ故θ, φ に就き上式を $0-\pi$, $0-2\pi$ の範圍に積分せるものは r と $r+\varDelta r$ との間に一相位點 (Phasenpunkt) があるべき確率を示す。斯の如き確率は r と $r+\varDelta r$ との間の粒子の存在すべき確率を示すものにして單位容積中に存すべき粒子數に比例する。即ち (19) 式より (22) 式の如くこれを導く事が出來る。

$$\varDelta N=N\frac{\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}e^{-\frac{E}{kT}}r^2\sin\theta\,dr\,d\theta\,d\varphi}{\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\infty}e^{-\frac{E}{kT}}r^2\sin\theta\,dr\,d\theta\,d\varphi}=NCe^{-\frac{E}{kT}}r^2\,dr\quad\cdots\cdots(22)$$

但し C は比例常數にて E の値に應じ種々なる値をとり得るものとす，N: 單位容積中の粒子總數

(15) 式と (22) 式とにより粒子分布を論ぜんとす，先づ (15) 式に於て $d=10^{-8}$ cm, $r=10^{-4}$ cm, $d<r$ と置けば (15) 式は (15′) 式の如く (22) 式は (22′) 式の如くなる。

$$E=O\left[-\sigma_{AB}+\frac{2\pi d\sigma^2}{D}\right]r^2+V\frac{9kT}{4\pi}\left(\frac{r}{a}\right)^3+LGr\quad\cdots\cdots(15')$$

$$\varDelta N=N\cdot Ce^{-\frac{1}{kT}\left[O\left(-\sigma_{AB}+\frac{2\pi d\sigma^2}{D}\right)r^2+V\frac{9kT}{4\pi}\left(\frac{r}{a}\right)^3+LGr\right]}\times r^2\varDelta r\quad\cdots\cdots(22')$$

斯くして一般に分散質が球形の微粒子として懸濁せる場合粒子の分布が如何に變るかは (22′) 式によりこれを洞察する事が出來る。大勢はこれにて充分推察する事が出來る。且上式は總ての事柄を連續的の立場より導けるものである。道路鋪裝用瀝青乳劑の場合上記の假定が或る程度まで滿足される事は第 2 章の實驗と比較してこれを知る事が出來る。

實驗値結果と比較を便にせんが爲 (22′) 式を種々の場合に分類し式の意義,分散の意義を一應吟味し置くを便とす。

(i) $L=0$ と假定せん。

O, V, は共に分散度を支配する要素であるが兩者は根本的概念に於て異るものなる故兩者相互の關係を理論的に求むる事は困難である。即ち O の係數の項は各粒子に於ても巨視的の概念を持つものが表面の 1 點に作用してゐる事による影響を示すもので V の係數の項は各粒子に於ても統計的計算による結果の量を示すものである。然も兩者相互に何等の關係もなく擬平衡的に加算されてゐる。Levi 教授の論文中にある粒子分布曲線は O 項を度外視し V 項のみを重要視し誘導されしものと想像されるも原著に於てはこの點に關し更に深遠な原理に立つか不明なる故輕々しく論斷する事はこれを避けるも下記 (ii) の場合に相等する形式を有してゐる。

(ii) $L=0$, $O=0$, $V=4\pi\cdots\cdots$ と置けば (22) 式は下記の如くなる。

$$\Delta N=CNe^{-\frac{1}{kT}\frac{9kT}{4\pi}\left(\frac{r}{a}\right)^3}r^2\Delta r=CNe^{-0.71\left(\frac{r}{a}\right)^3}r^2\Delta r \quad\cdots\cdots(23)$$

∴　C を求めんに $\int^{\infty}\Delta N=N=CN\int^{\infty}e^{-0.71\left(\frac{r}{a}\right)^3}r^2dr$ より

∴　$C\frac{27}{\pi\times4}\frac{1}{a^3}=\frac{2.15}{a^3}\cdots\cdots$ を得

(23) 式は (24) 式の如くなる。

$$\Delta N=N\frac{2.15}{a^3}e^{-0.71\left(\frac{r}{a}\right)^3}r^2\Delta r \quad\cdots\cdots(24)$$

今 Levi 氏の式を比較せんに

$$\Delta N=N\frac{2}{a^3}e^{-\frac{2}{3}\left(\frac{r}{a}\right)^3}r^2\Delta r\cdots\cdots \text{Levi 氏の式} \quad\cdots\cdots(24')$$

第3の場合としてブラウン運動の項即ち (V) 項が度外視され界面のエネルギー (O 項) のみ存在すると考へ得る場合, 即ち

(iii)　$L=0,\ O=4\pi,\ V=0$ と置けば (22′) 式は下記の如くなる。

$$\Delta N=CNe^{-\frac{4\pi}{kT}\left(-\sigma_{AB}+\frac{2\pi d\sigma^2}{D}\right)r^2}\times r^2\Delta r \quad\cdots\cdots(25)$$

今 $\sqrt{\left(-\sigma_{AB}\frac{2\pi d\sigma^2}{D}\right)\Big/kT}=\beta\cdots\cdots$ と置き

(ii)　の場合と同様にして比例常數 C を求むれば (25) 式は下記の如くなる。

$$\Delta N=N\frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}}e^{-\beta^2r^2}\times r^2\Delta r \quad\cdots\cdots(25')$$

本式は既に著者が土木試驗所報告第 24 號に於ける瀝青乳劑の粘性に關する報告中に用ひたもので, β は粒子の最大頻度を與ふ確率半徑の逆數に等しい, 即ち $r_W=1/\beta$ である。確率直徑は一般に

$$D_W=2r_W=\frac{A}{\sqrt{-\sigma_{AB}+\frac{2\pi a\sigma^2}{D}}}\cdots\cdots \text{となる}$$

(2)　式より ζ-電位を代入すれば

$$D_W=A\cdot\frac{1}{\sqrt{-\sigma_{AB}+B\zeta^2}} \quad\cdots\cdots(26)$$

を得, 但し A, B は常數にて B は一般に D, r の函數 $f(D, r)$ と見做すべきものである, 斯く分散度は確率直徑により一義的に定むる事が出來る。確率直徑は上記 (ii) の場合 $2a$, (iii) の場合は (26) 式により與へらる。D_W は分散質分散媒の相互關係的量より定まる。(24), (25′) 式にて明かなる如く, 粒子頻度曲線は $D_W(2a)$ を與ふれば一義的に定まるもので同じ條件の下に製造せる乳劑 (乳濁液) に於て同じ確率直徑に對し 2 種又はそれ以上の分散度の存在せざる事を示す。然れども若し粒子の分布を支配する法則が (24), (25′) 式を與へし以外の要素として現れ來る事あれば又自ら問題は別個のものにて, (24) (25′) 式以外の別個の分布が生ず。斯の如き場合は外見上同じ確率直徑 (D_W) に對しても別個の 2 種以上の分散が存在し得。斯の如きは分布を支配する法則の假定の相違より生ずるものにて單純に唯だ “同じ確率直徑 (D_W) に對し 2 種以上の分散が存在し得„ と云ふ命題と明瞭に區別し置く必要がある。(24′) (25′) 兩式は共に一元的連續分布式を與ふるものであるが, 少くとも道路鋪裝用瀝青乳劑に對しては次章實測値と比較するも斯の如き概念の下に誘導せし分布式にて充分其の粒子分布の有樣を示す事が出來る。

第2章　鋪裝用瀝青乳劑の粒子分布の實驗的研究

前章にて誘導せし分散系中粒子の分布一般式 (22′) より如何なる項をとりしものが鋪裝用瀝青乳劑の場合の實測値と如何なる程度に一致するや最も基本的方法な顯微鏡的方法を用ひて丹念にこれを測定した。

道路鋪裝用瀝青乳劑は全部國產品をとり撒布用,混合用等 11 種に就きて實測した。使用乳劑名, 製造所名及び製造月日は第2表の如し。各試料の工學的一般性狀に就いて土木試驗所員福島氏の測定値を第3表及び第4表にこれを示せり。以下記述を簡單にする爲, 品名の代りに適宜 B, C, D, E, F, G, H, I, K‥‥等の名稱を與ふ。

第　2　表

品	名	製造者名	製造年月日
ビチユマルス	HF 透入不凍性	ビチユマルス株式會社	昭和8年10月
〃	H 透入用	〃	〃
〃	HRM 混合用	〃	〃
〃	HCM セメント混合用	〃	〃
御國乳劑一號	透入用	日本ソリヂチツト株式會社	〃
〃 二號	混合用	〃	〃
鈴木乳劑A號		日本アスフアルト株式會社	〃
〃 B號		〃	〃
エムラス	混合用	エムスラ工業株式會社	〃
〃	透入用	〃	〃
日石乳劑		日本石油株式會社	〃

試料作成に際し各乳劑をオレイン酸曹達溶液の 0.25% のものにて稀釋せしものを顯微鏡デッキ硝子に挿入し, 一般のものは約 450 倍に擴大し下記に示す如き方法にて顯微鏡寫眞を撮り各粒子に就き直徑を測り一定範圍の直徑にあるものに就き粒子總數を計算しそれより百分率を計算しこれを圖示し分布を示す曲線を求めた。11 種全部同じ傾向であるから8種を示す。

顯微鏡寫眞は第1圖乃至第8圖にこれを示す。

第　3　表　(第4表平均値)

試料名　撒布或は透入用乳劑7種(A種)
　　　　混合用乳劑3種　　　(B種)

一般性狀　黒褐色質均等なる國產アスファルト乳劑

試料番號 / 試驗項目	條件	A種乳劑 成績		B種乳劑 成績	備考
1. 外觀		均等		均等	
2. 比重	25°/25°C	1.005～1.010 1.006	<	1.008～1.015 1.011	
3. a. 比粘度	25°Cエングラー	2.6～2.9 2.8	<	10.4～11.5 11.0	A種 I 號を除く B種 B 號を除く
b. 比粘度	4°C エングラー	4.6～5.6 5.1	<	15.4～16.3 15.3	同上
4. 水分	%(W)	45.5～49.5 48.5	>	43.0～45.0 44.0	A種 I 號を除く
5. 瀝青質殘留物	%	50.5～54.5 51.5	<	55.0～57.0 56.0	同上
a. 比重	25°/25°C	1.010～1.025 1.015		1.012～1.019 1.015	

b. 純　瀝　青	CS_2 %	98.2～99.8 99.2	>	98.1～99.6 98.8	
c. 灰　　分	%	0.2～0.8 0.8	<	1.9～1.4 1.2	
d. 針　　度	25°C, 100g, 5sec.	103～145 130		93～144 144	
e. 延　　性	15°C, 5 cm/min.	>100		>100	
f. 軟　化　點	R&B, 5°C/min.,°C	35.5～42.5 38.6°		35.0～43.0 38.5°	
6. a. 分解速度	20°C	30m～45m 40 m	<	$2\frac{1}{2}$～$3\frac{1}{2}$h 3h	
b. 分離被膜		良		良	
c. 分解値 (Z.W.)	石　灰　石	5.2～11.6 9.0	>	1.9～3.4 2.4	
7　貯藏安定度	7 日				
a. 定性試驗	分離水層 mm.	3～6 4mm		0～8 3.2mm	A種 I 號, L 號を除く
b. 定量試驗	%	0.6～3.5 1.7		0.8～2.8 1.4	同上
8.　低溫安定度	−5°C, 3h	安定なると不安定なると略同數		同	
9.　混水安定度		....		一般に安定なるもの多し	
10.　分散度試驗					
粒　子　直　徑	平均直徑 $D_0(\mu)$	2.61	>	1.46	
同	確率直徑 $\overline{D}\pi(\mu)$	2.26	>	1.38	

試料名　瀝青乳劑　F　I　D　;　G　J
　　　　　〃　　　E　K　　　　H
　　　　　〃　　　C　L　　　　B

第　4　表

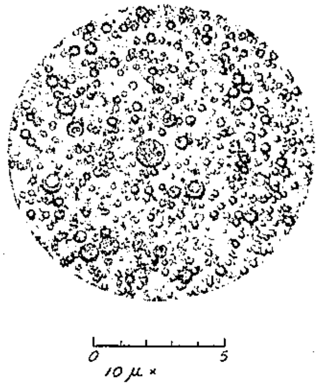
一般性狀　黑褐色、質均等なる撒布用或は混合用アスファルト乳劑なり。

A 種 乳 劑　　　　　　　　B 種 乳 劑

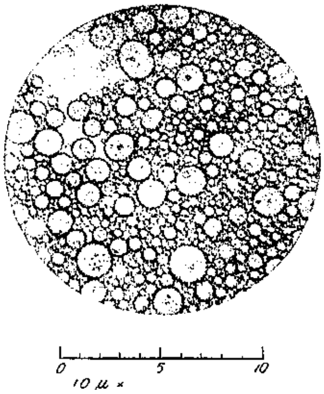
試料番號		F	E	C	I	K	L	D	G	H	B	J
試驗項目	條　件	成績 1.	成績 2.	成績 3.	成績 4.	成績 5.	成績 6.	成績 7	成績 1.	成績 2.	成績 3.	成績 4.
1. 外　觀		均等	均等	均等	不均等	均等	均等	均等	均等	均等	均等	均等
2. 比　重	25°/25°C	1,005	1,005	1,007	1,007	1,005	1,005	1,010	1,015	1,010	1,008	1,012
3. a. 比粘度	25°C エングラー	2,9	2,8	2,8	1,7	2,6	2,8	2,8	10,7	10,4	4,2	11,5
b. 比粘度	4°C エングラー	4,6	4,8	4,8	3,2	5,2	5,3	5,6	15,8	15,4	7,9	16,3
4. 水　分	%(W)	49,5	49,5	47,8	66,0	45,5	48,0	50,0	43,0	45,0	45,0	43,0
5. 瀝青質殘留物	%(W)	50,5	50,5	52,2	34,0	54,5	52,0	50,0	57,0	55,0	55,0	57,0
a. 比　重	25°/25°C	1,013	1,016	1,014	1,018	1,012	1,010	1,025	1,019	1,017	1,012	1,013
b. 純瀝青	CS_2 %	99,4	99,4	99,3	98,2	99,8	98,3	99,8	99,6	98,5	99,2	98,1
c. 灰　分	%	0,6	0,6	0,7	1,8	0,2	1,7	0,2	0,4	1,5	0,8	1,9
d. 針　度	25°C 100g, 5 sec	145	132	143	137	110	132	103	93	125	144	96
同　上	C, g, sec	......	......	......	......	......	......	......	......	......	......	......
e. 延　性	15°C,5cm/min,cm.	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
同　上	C, 5cm/min, cm.	......	......	......	......	......	......	......	......	......	......	......
f. 軟化點	R & B. 5°C/min,°C.	36,5	36,0	35,5	39,5	38,0	42,5	42	43	39	35	37
6. a. 分解速度	20°C.	40min	45min	30min	30min	45min	45min	30min	$2\frac{1}{2}$～3 h	$3\frac{1}{2}$～3 h	$2\frac{1}{2}$～3 h	$3\frac{1}{2}$～3 h
b. 分離被膜		良	良	良	不良	良	良	良	良	良	良	良
c. 分解値(Z.W.)	石　灰　石	10,6	11,2	7,5	10,4	5,2	11,6	5,6	1,9	2,2	2,1	3,4
7. 貯藏安定度	7 日											
a. 定性試驗	mm.	6 mm.	3 mm.	3 mm.	130 mm.	3 mm.	32 mm.	6 mm.	8 mm.	2 mm.	3 mm.	0 mm.
b. 定量試驗	%	1,7	1,1	1,6	48,2	0,2	26,6	3,5	2,8	1,0	0,8	1,3
8. 低溫安定度	−5°C, 3h.	安定	安定	安定	不安定	稍安定	不安定	不安定	安定	安定	安定	不安定
9. 混水安定度		......	......	......	......	......	......	......	良	良	良	良
10. 分散度試驗												
平均直徑	D_0 (μ)	4,84	2,84	2,72	1,80	1,77	1,88	2,41	1,50	1,46	1,65	1,23
確率直徑	$\overline{D_m}$ (μ)	4,26	2,52	2,40	1,60	1,57	1,68	2,14	1,50	1,30	1,48	1,10
第二確率直徑	D_m (μ)	4,43	2,63	2,00	1,45	1,50	1,60	1,95	1,50	1,10	1,60	1,20

顯 微 鏡 寫 眞

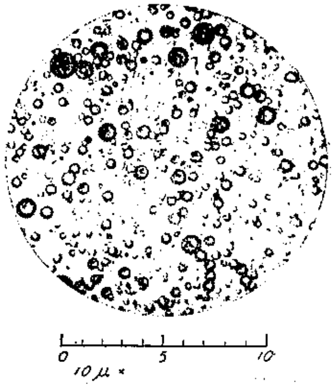
第1圖　試料名：　B號



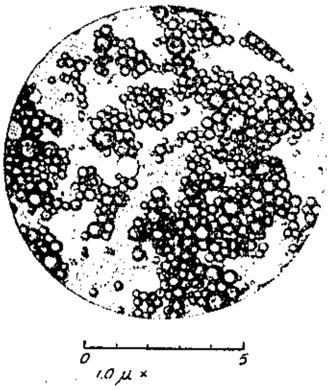
第2圖　試料名：　C號



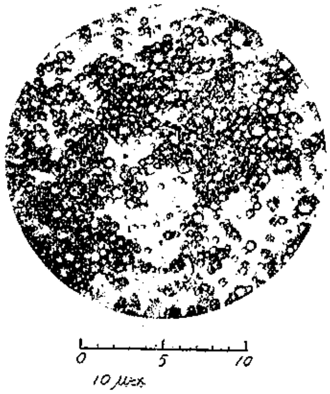
第3圖　試料名：　D號



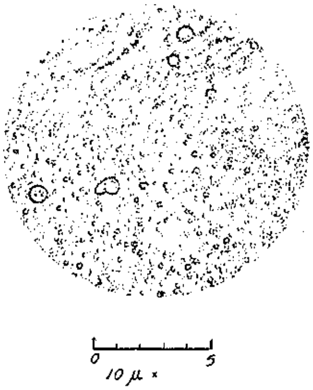
第4圖　試料名：　E號



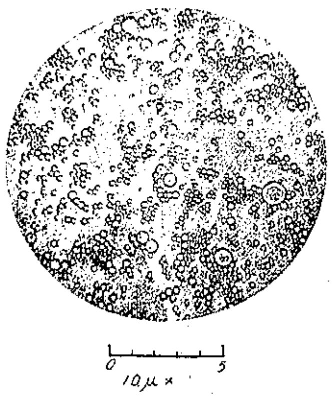
第5圖　試料名：　F號



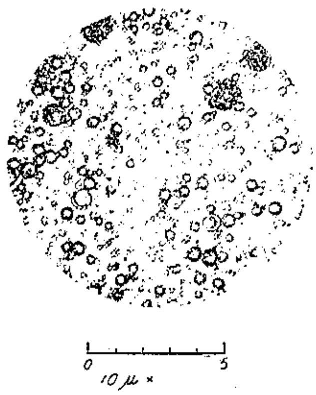
第6圖　試料名：　G號



第7圖　試料名：　H號



第8圖　試料名：　I號



各試料に就き粒子數は約1000個をとり直徑を測定した第1圖～第8圖に示せる倍率にて粒子直徑を明確に測定し得ざりし時には更にこれ等を 4～5 倍に擴大せしものより測定した。第5表より第12表までは斯くの如き顯微鏡寫眞より測定せしものである。

これ等表中 2, 3 注意すべき點を述ぶれば顯微鏡寫眞より實測せし直徑範圍に對する粒子の百分率頻度より微粒子の眞の大きさ (μ) に對する百分率頻度を計算する事即ち表中に於ける

$$\frac{(\varDelta N)_m}{\sum(\varDelta N)_m}\times 100\cdots\cdots$$

の項の各値より

$$\frac{\varDelta N}{\sum\varDelta N}\times 100\ \cdots$$

の項の各値を

計算する時顯微鏡寫眞倍率により, 分布公式に於て $\varDelta r=/\mu$ の間隔に對する値に對する様前者に適當なる係數を乘じ後者を得るものとす。但し $(\varDelta N)_m$ とは顯微鏡寫眞より直接測りし尺度による直徑間隔單位長 (例へば mm) 内に存在せる粒子數 $\varDelta N$ の數値を示す。

第5表乃至第12表及び顯微鏡寫眞中の記號に就き 2, 3 說明を爲さん。

D_0 は平均直徑 (Durchschnittlicher Durchmesser) を示すもので下式により與へらる。

$$D_0=\frac{\sum d\varDelta N_d}{\sum N_d}$$

直徑間隔範圍 "d" なる粒子の數

第 5 表

試料; B 號 $D_0=1.65\mu$; $D_W=1.60\mu$

直徑範圍 d_m mm.	粒子數 $(\varDelta N)_m$	$d_m(\varDelta N)_m$ mm.	$\frac{(\varDelta N)_m}{\sum(\varDelta N)_m}\times 100$	粒子各階平均直徑 (μ)	$\frac{\varDelta N}{\sum\varDelta N}\times 100$
0.2—0.6	522	208.8	28.6	0.77	37.2
0.6—1.1	940	752.0	51.5	1.54	53.5
1.1—1.5	236	335.0	12.9	2.50	16.8
1.5—2.0	76	133.0	4.2	3.37	4.4
2.0—2.5	32	72.0	1.8	4.33	1.9
2.5—3.0	8	22.0	0.5	5.29	0.5
3.0—3.5	8	26.4	0.5	6.35	0.5
3.5—4.0	4	16.0	0.3	7.21	0.3
	$\sum=1826$	$\sum=1568$			

第 6 表

試料; C 號 $D_0=2.72\mu$; $D_W=2.00\mu$

直徑範圍 d_m mm.	粒子數 $(\varDelta N)_m$	$d_m(\varDelta N)_m$ mm.	$\frac{(\varDelta N)_m}{\sum(\varDelta N)_m}\times 100$	粒子各階平均直徑 (μ)	$\frac{\varDelta N}{\sum\varDelta N}\times 100$
0—0.5	120	30.0	8.7	0.60	7.3
0.5—1.0	564	422.5	41.0	1.79	34.5
1.0—1.5	412	515.5	30.0	2.98	25.2
1.5—2.0	166	290.5	12.1	4.17	10.2
2.0—2.5	64	144.0	4.7	5.36	4.0
2.5—3.0	20	55.0	1.5	6.55	1.3
3.0—3.5	12	39.0	0.9	7.74	0.8
3.5—4.0	10	37.5	0.7	8.93	0.6
4.0—4.5	8	34.0	0.6	10.12	5.0
	$\sum=1376$	$\sum=1568$			

D_0: 平均直徑. $\overline{D}_W$ D_0: に對應する確率直徑$=\frac{D_0}{1.127}$ D_W: 確率直徑.

第 7 表

試料; D 號 $D_0=2.41\mu$, $D_W=1.95\mu$

直徑範圍 d_m mm.	粒子數 $(\varDelta N)_m$	$d_m(\varDelta N)_m$ mm.	$\frac{(\varDelta N)_m}{\sum(\varDelta N)_m}\times 100$	粒子各階平均直徑 (μ)	$\frac{\varDelta N}{\sum\varDelta N}\times 100$
0—0.5	320	118.3	26.4	1.00	26.4
0.5—1.0	498	433.0	41.1	2.09	37.8
1.0—1.5	232	320.0	19.1	3.38	16.1
1.5—2.0	82	147.7	6.8	4.29	5.7
2.0—2.5	52	122.1	4.3	5.60	3.6
2.5—3.0	17	46.8	1.4	6.55	1.2
3.0—3.0	7	22.7	0.6	7.74	0.5
3.5—4.0	3	11.5	0.2	8.92	0.2
4.0～4.5	2	8.5	0.2	10.10	0.2
	$\sum=1213$	$\sum=1235.5$			

を N_d にて示す。

$\overline{D}_W$; D_0 の如き實測平均直徑を有す粒子系が第2章(25′)式の如き分布に從ふと假定し下式にて計算せるものにて確率直徑(Wahrscheinlicher Durchmesser)と稱し理論的最大粒子頻度に相當する直徑である。

半徑に對する分布式なる (25′) 式より直徑に對する式に書換へこれを用ひ計算すれば,

$$D_0=\frac{\int^{\infty} N\varphi(D^2)D^2dD}{N}$$

$$=\int^{\infty}\frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}}e^{-\beta^2D^2}D^2dD$$

$$=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\cdot\frac{1}{\beta}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\overline{D}_W\fallingdotseq 1.127\overline{D}_W \quad\cdots\cdots(34)$$

D_W; 實測せし結果より求めし代表縱座標を此の曲線と橫座標軸で圍む面積が單位面積になる樣適當に連續曲線で連ねた場合の實測曲線の粒子分布頻度の最大點に相當するもので, 確率直徑の1種にて $\overline{D}_W$ と較べ第2確率直徑とも稱し前者 $\overline{D}_W$ と區別しをかん。

使用顯微鏡並に乾板に就いて, 本研究に使用せし顯微鏡及び使用乾板は略す。

顯微鏡寫眞並に分布曲線圖に就いて2, 3說明を加へて置く, 顯微鏡第1圖乃至第8圖は上述の如き方法に依り撮影せしものにて各葉に就き試料名を記入し(μ) スケールにて粒子を示せる尺度をも記入して置いた。

第　8　表

試料; E號　　$D_0=2.84\,\mu$, $D_W=2.63\,\mu$

直徑範圍 d_m mm.	粒子數 $(\Delta N)_m$	$d_m(\Delta N)_m$ mm.	$\frac{(\Delta N)_m}{\Sigma(\Delta N)_m}\times 100$	粒子各階平均直徑 (μ)	$\frac{\Delta N}{\Sigma\Delta N}\times 100$
0.5—1.0	142	106.5	10.6	1.19	13.2
1.0—1.5	318	392.0	23.4	1.98	29.2
1.5—2.0	367	550.0	27.2	2.78	34.0
2.0—2.5	308	695.0	22.9	3.58	28.6
2.5—3.0	140	385.0	10.4	4.37	13.0
3.0—3.5	42	136.5	3.1	5.16	3.88
3.5—4.0	14	52.5	1.0	5.95	1.25
4.0—4.5	10	42.5	0.7	6.75	0.87
4.5—5.0	6	28.5	0.4	7.55	0.5
5.0—5.5	1	52.5	0.07	8.35	0.87

$\Sigma(\Delta N)_m=1\,344$　$\Sigma=2\,403.75$

第　9　表

試料; F號　　$D_0=4.84\,\mu$; $D_W=4.40\,\mu$

直徑範圍 d_m mm.	粒子數 $(\Delta N)_m$	$d_m(\Delta N)_m$ mm.	$\frac{(\Delta N)_m}{\Sigma(\Delta N)_m}\times 100$	粒子各階平均直徑 (μ)	$\frac{\Delta N}{\Sigma\Delta N}\times 100$
0.5—1.0	163	120.0	13.8	2.14	9.7
1.0—1.5	324	404.0	26.6	3.57	18.6
1.5—2.0	350	613.0	28.8	5.00	20.2
2.0—2.5	268	604.0	22.0	6.43	15.4
2.5—3.0	72	198.0	5.9	7.85	4.1
3.0—3.5	28	91.0	2.3	9.30	1.6
3.5—4.0	4	15.0	0.3	10.71	0.2
4.4—4.5	4	17.0	0.3	12.14	0.2

$\Sigma=1\,218$　$\Sigma=2\,062.0$

第　10　表

試料; G號　　$D_0=1.5\,\mu$, $D_W=1.5\,\mu$

直徑範圍 d_m mm.	粒子數 $(\Delta N)_m$	$d_m(\Delta N)_m$ mm.	$\frac{(\Delta N)_m}{\Sigma(\Delta N)_m}\times 100$	粒子各階平均直徑 (μ)	$\frac{\Delta N}{\Sigma\Delta N}\times 100$
1—2	4	6.0	0.4	0.68	0.8
2—3	190	475.0	16.6	1.09	37.8
3—4	598	2 095.0	52.2	1.52	118.7
4—5	312	1 404.0	27.2	1.96	61.8
5—6	37	204.0	3.2	2.39	54.4
6—7	3	19.5	0.3	2.82	0.6
7—8	1	7.5	0.1	3.26	0.2

$\Sigma=1\,145$　$\Sigma=4\,211$

これ等顯微鏡寫眞より第5表乃至第12表を作り上に述べた如き手續きを經て各粒子直徑に對する粒子數頻度百分率を求め平均直徑D_0を計算し第9圖乃至第16圖に示す如くこれを圖示し容易に$D_W\overline{D}_W$を得るものにて詳細は既にこれを述べた。

第13表にこれを全部取纒めて表示せん。表中又は第14圖にて明かなる如く試料Gのみは分布曲線に於て(25′)式の與ふる分布より最大頻度を與ふる直徑に對し大なる分散を示してゐる。

第5表乃至第12表並に第9圖乃至第16圖中粒子の各種直徑の數値に於て有效數字は3桁まで記入しあるも本實驗の如き統計學的方法により且つ測定粒子數，各試料に就き1 000前後のものをとり大きさはスケールを單に當てゝ測りし如き場合にては第3桁は嚴密な意味にて有效と考ふること不可なるも唯計算値其の儘記入せしものと解し置くべし，分布曲線の傾向を見る爲一般式(22′)式より誘導せし(24),(25′)式の示す分散度を吟味せん。

第　11　表

試料; H號　　$D_0=1.46\mu$, $D_W=1.10\mu$

直徑範圍 d_m mm.	粒子數 $(\varDelta N)_m$	$d_m(\varDelta N)_m$ mm.	$\frac{(\varDelta N)_m}{\sum(\varDelta N)_m}\times 100$	粒子各階平均直徑 (μ)	$\frac{\varDelta N}{\sum\varDelta N}\times 100$
0－0.5	468	117.0	38.0	0.55	35.0
0.5－1.0	595	446.0	48.3	1.65	44.5
1.0—1.5	141	176.2	11.4	2.72	10.5
1.5—2.0	12	21.0	1.4	3.81	0.9
2.0－2.5	10	22.5	0.8	4.90	0.7
2.5--3.0	4			5.99	0.1
3.0—3.5	1	3.3	0.1	7.07	
3.5—4.0	1	3.8	0.1	6.16	0.1
	$\sum=1\,232$				

第　12　表

試料; I號　　$D_0=1.80\mu$, $D_W=1.45\mu$

直徑範圍 d_m mm.	粒子數 $(\varDelta N)_m$	$d_m(\varDelta N)_m$ mm.	$\frac{(\varDelta N)_m}{\sum(\varDelta N)_m}\times 100$	粒子各階平均直徑 (μ)	$\frac{\varDelta N}{\sum\varDelta N}\times 100$
0—0.5	144	36.0	15.4	4.63	16.6
0.5—1.0	448	336.0	48.3	1.39	52.1
1.0—1.5	212	265.0	22.8	2.31	24.6
1.5—2.0	66	115.5	7.1	3.24	7.7
2 0—2.5	36	81.0	3.9	4.16	4.2
2.5—3.0	12	33.0	1.3	5.09	1.4
3.0—3.5	5	16.3	0.5	6.01	0.5
3.5—4.0	3	11.2	0.3	6.94	0.3
4.0—4.5	2	8.5	0.2	7.86	0.2
	$\sum=928$				

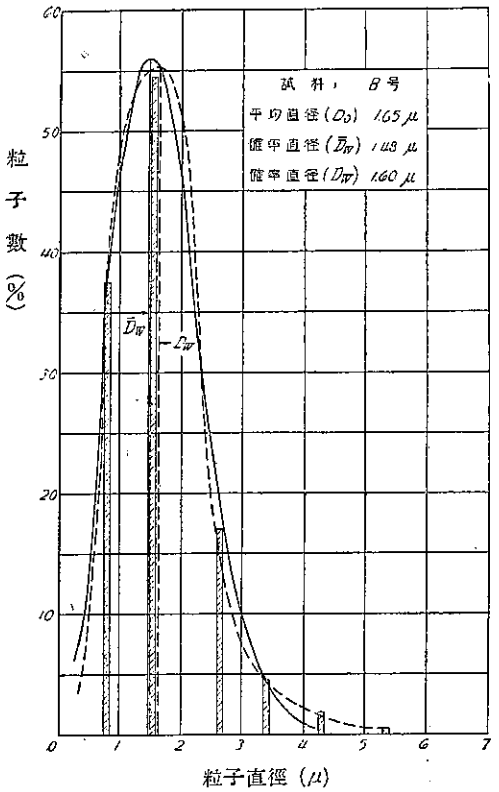
道路鋪裝用瀝青乳劑の實測より得たる結果は明かに上述2式の假定と共に存在せる事を示すが如き粒子分布を呈してゐる。第9圖乃至第16圖の各結果を一纒めにし第17圖に其の實測曲線を記入し分布存在領域を考察す。

横座標は粒子の直徑(μ)を示し縱座標は各粒子百分率頻度を示す。圖中實線にて畫けるは一般に透入用（A種）と稱し市販せられ居るものにて點線は同様混合用（B種）として取扱はれ居るものに就き粒子分布を示すものである。

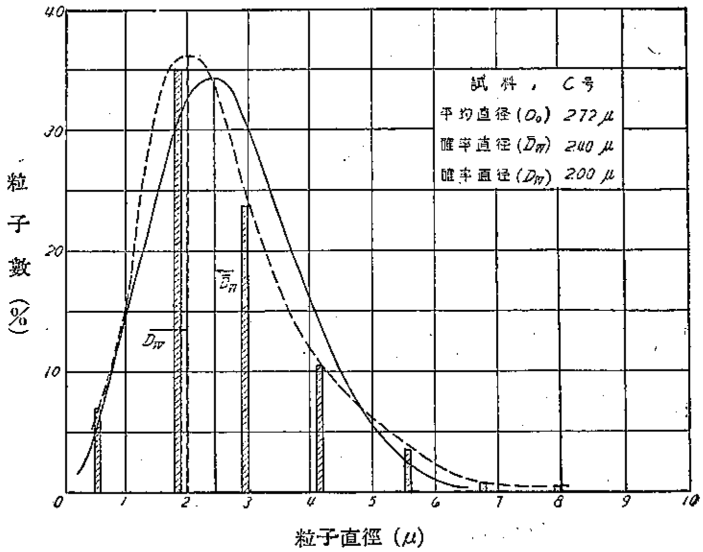
(24′),(25′)式に對する包絡線(Umhüllungs Kurve)を求め圖中これにI, IIの記號を附して置いた。實測11種（Gを除く）の曲線は全部包絡線IIの內側に在るもI包絡線に對しては內側にあるものと外側にあるものとある。この事實より判斷するに分布を支配する原則は大體上2式の假定範圍內に存在してゐることが推察される。

而して粒子分布の如き複雜なる現象は(24′)(25′)式の如きもの單獨にて其の全貌を示す事の如何に難きかを示してゐる。一般式として最初(22′)式にて與へし如くこれ等の(24′),(25′)の2式を組合せし如く2次の項3次の項の適當なる函數として分布が定まる如く思はれる。この推理を一層擴めて行けば更に確率直徑の大なる分布に

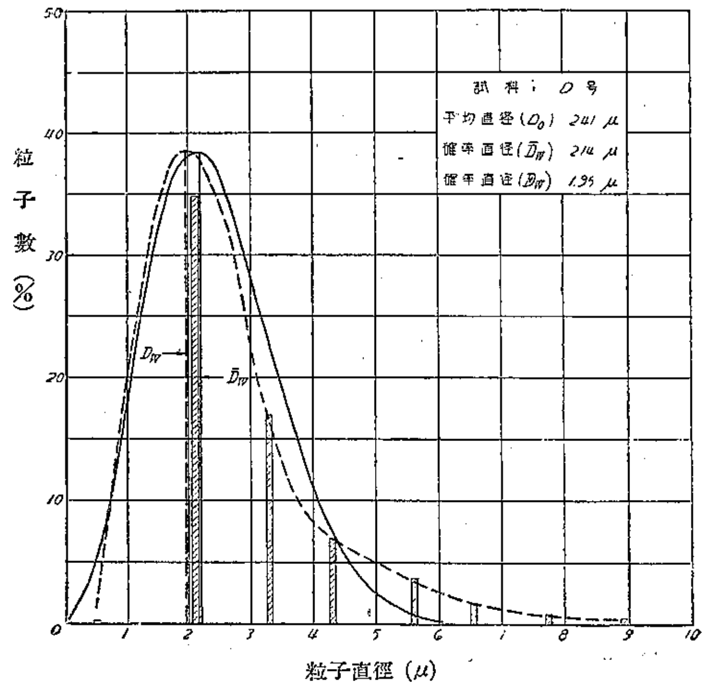
第　9　圖



第　10　圖



第　11　圖



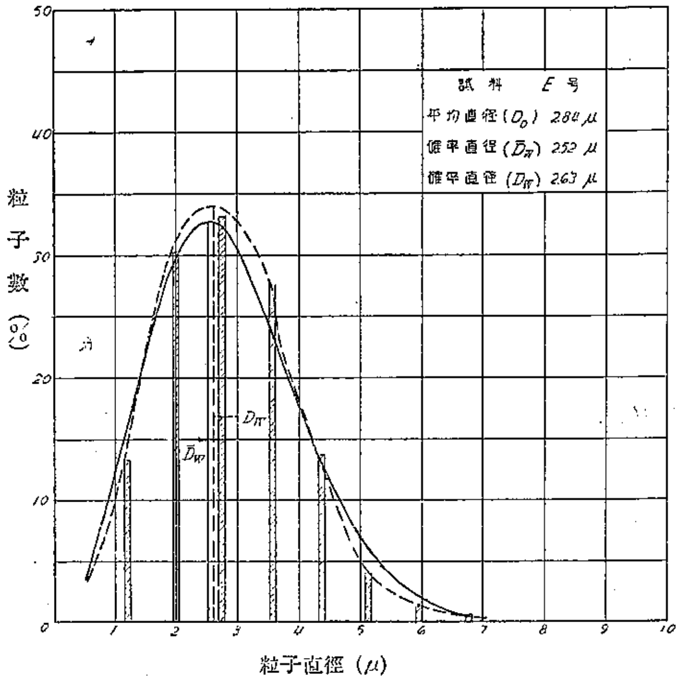
ては 1 次の項による影響も一層顯著に現れて來るものと考へらる。粒子の分布の狀態は乳化の際に於ける各種の原因により變るものである（最近著者は粘性係數の温度關係式より(24′)式の方實際に近き事を推測した）。

一方試料 G は如何なる理由により一般的傾向より偏しをるかに就き考察せん。實測に使用せし市販の乳劑は其の製造行程に於て如何なる方法が講ぜられしやは各社に秘密に屬する故之れを明瞭に知る事が出來ない。即ち乳化機の種類，回轉速度，乳化温度，乳化劑，安定劑の種類等不明であるが過程を種々の假定の下に理念化し粒子分布式を導いた。斯くして得た式は力學系として最も確率の大なるものであるから，これ等の式より偏位した極度に大なる分散度を有する系にては，方法は種々あるも純粹に篩の作用をなす過程が製造中に含まれてゐる場合に發生すると想像される。かゝる方法により分散度の大なる粒子系を得るに實驗として

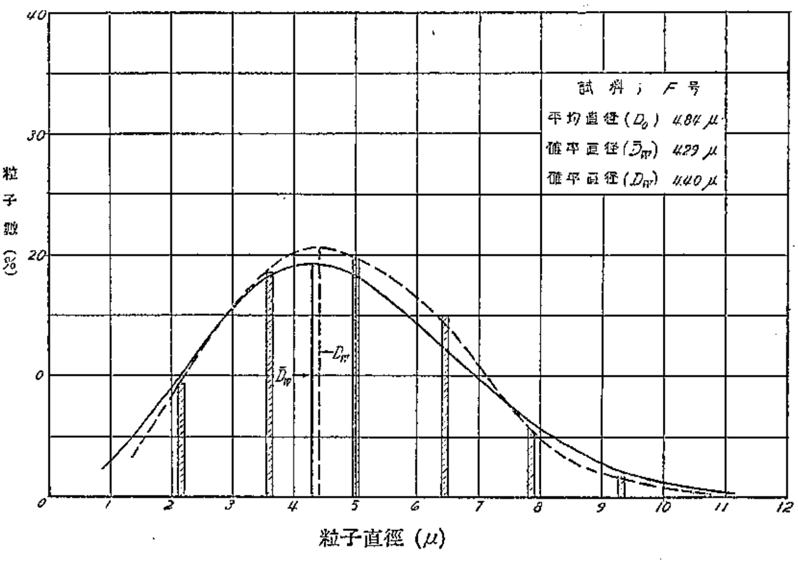
は遠心分離式原理に基く操作を行ふも目的を達する事が出來る。又濾式法によるも强度の分散を得，少くとも原理的に考察しかゝる作用の存在性を知る。

第 13 圖乃至第 16 圖までは各試料に就き實測値による曲線と（24′）式により計算せる曲線とを對照し畫けるものにして稍兩者一致せざるものあるも各乳劑に對し分散度及び確率直徑は相當の精度にて一致せることを見る粒子數頻度，百分率等を比較するも兩者可なりよく一致してゐる（G 號に對するもののみ頻度百分率は（25′）式の與ふるものとの偏位特に大なる爲め實測値のみを記入した）。實測値は斯の如く理論式と相一致することを見る故理論式は少くとも巨視的には正しきものと考へる事が出來る。斯くして瀝青乳劑なる分散系の分散度とは如何なるものを指示するか又如何なる物理的意義を有するかといふ事に就き少くとも定性的にこれを推論することが出來た。

第 12 圖



第 13 圖



第 3 章　分散系に於ける粒子分散度（粒子平均直徑）と分散系諸物性と相互關係に就いて

以上第 2 章に於て瀝青乳劑の粒子分散そのものに就いては詳細にこれを論ぜるも，最後に乳劑としては重要なれば本報告の直接の目的には非らざるも本試驗に使用せし瀝青乳劑の他の特性と粒子分散平均直徑との關係に就き 2, 3 述ぶる所あらん。

先づ一般使用際に適用のされる規格試驗により如何なる特性を有するやを附記す。以下實驗に關する事項は福

島氏の實測によるものにて試驗方法は本所試驗報告土木工事用材料標準試驗法中瀝青乳劑[53] の各項によりこれを行ふ。撒布用又は透入用を A 種, 混合用を B 種とす。前述第 3 表及び第 4 表は上記試驗方法にて得たる各試料の結果を示すものにて第 3 表は以上の 11 種に付き A 種, B 種のものゝ平均値を示すものである。平均直徑 D_0 との間の關係を考察せん。

第 13 表

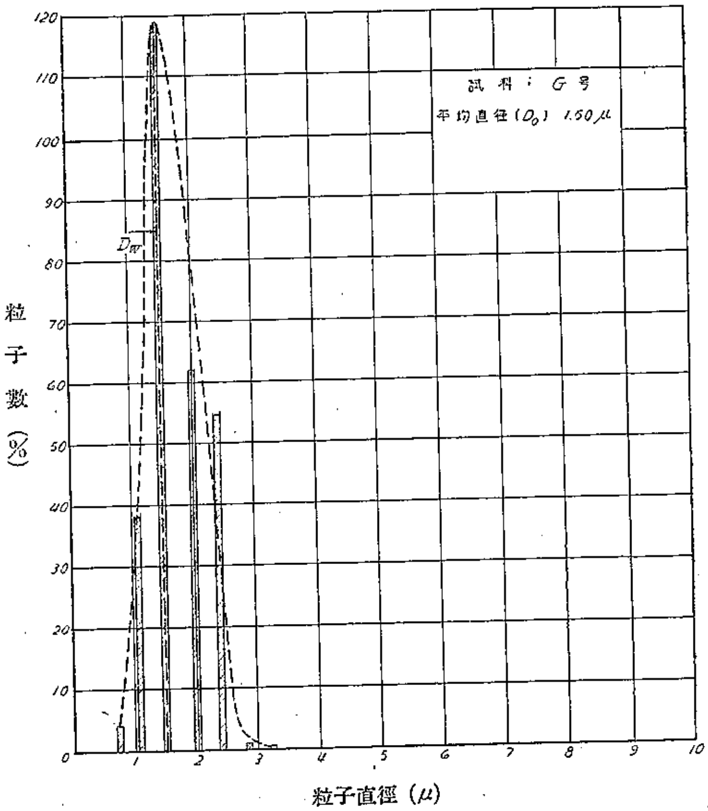
試料名	平均直徑 D_0 (μ)	確率直徑 D_W (μ)	第2確率直徑 $\bar{D}_W$ (μ)	偏差 $\bar{D}_W-D_W$
B	1.65	1.48	1.60	−0.12
C	2.72	2.40	2.00	+0.40
D	2.41	2.14	1.95	+0.19
E	2.84	2.52	2.63	−0.09
F	4.84	4.29	4.43	−0.11
G	1.50	1.50	1.50	0.
H	1.46	1.30	1.10	+0.20
I	1.80	1.60	1.45	+0.15
J	1.23	1.10	1.20	−0.10
K	1.70	1.60	1.50	+0.10
L	1.88	1.68	1.60	+0.08

勿論第 3 表の如きは實用上の實驗による標準を示すものであるから嚴密なる議論をなすには更に定量的な實驗を行ひ, 然る後其の關係を論及する方望ましき事なれども, 今一段階として 2, 3 共の重要なるものに就き考察せん。

(i) 分解に關する特性と分散度との關係。

第 3 表を見るも分解に關連するものとしては分解速度, 分解値 (Z. W.) 低温安定度等種々あるも比較的定量的にその性質を表示せるものは分解値 (Z. W.) である。其の他のものは實用上の規格としては充分その特性を表せるものと考へられるも, 分散度等と比較するには更に深く精密に研究する必要がある故, 比較的取扱ひ易き分解値 (Z. W.) に就き考察せん。A 種, B 種のものに就き Z. W. を比較するに混合用 B 種のものゝ分解値小である。即ち微粒子の小なるものゝ方安定なる事を示してゐる。各試料別個に就いては必ずしも成立しないが, 全體を通じてこれを見れば確率直徑の小なるものは大なるものに比して安定である (分解値小), 然るに各製造所の製品に就きても第 3 表の示す

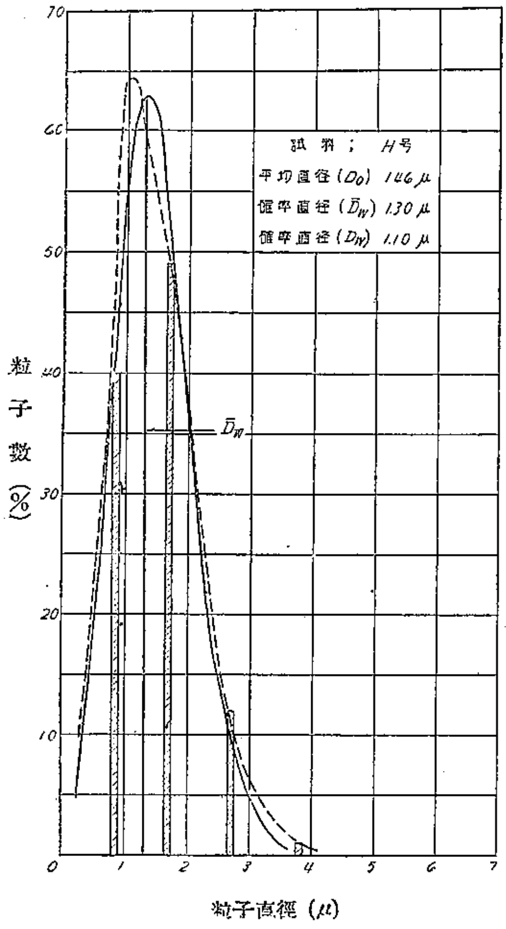
第 14 圖



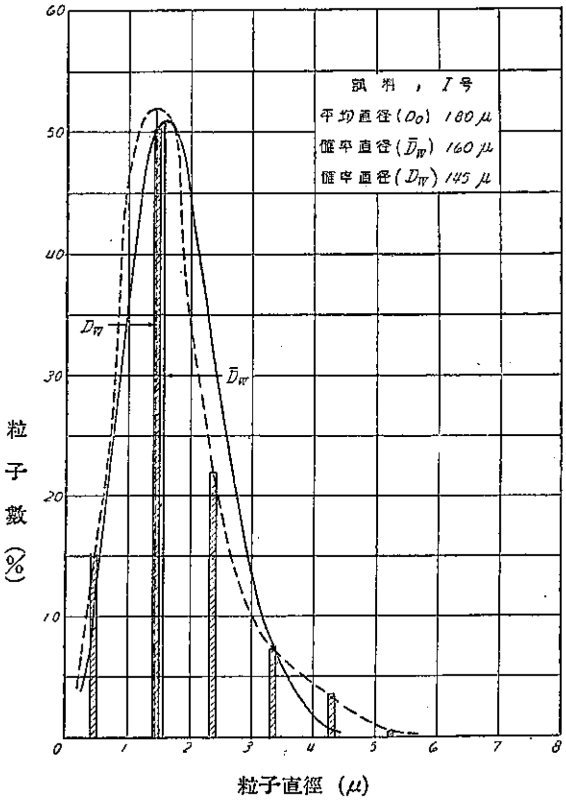
如くその傾向を示してゐる。

斯る分散度大(今の場合粉子平均直徑等の小なる事と同意義を有す)なるものが安定であると云ふことは瀝青乳劑以外の乳濁に就いても實測されてゐる。例へば S. U. Pickering 氏[54]は鑛物油乳劑の安定度に就き同樣な結果

第　15　圖



第　16　圖

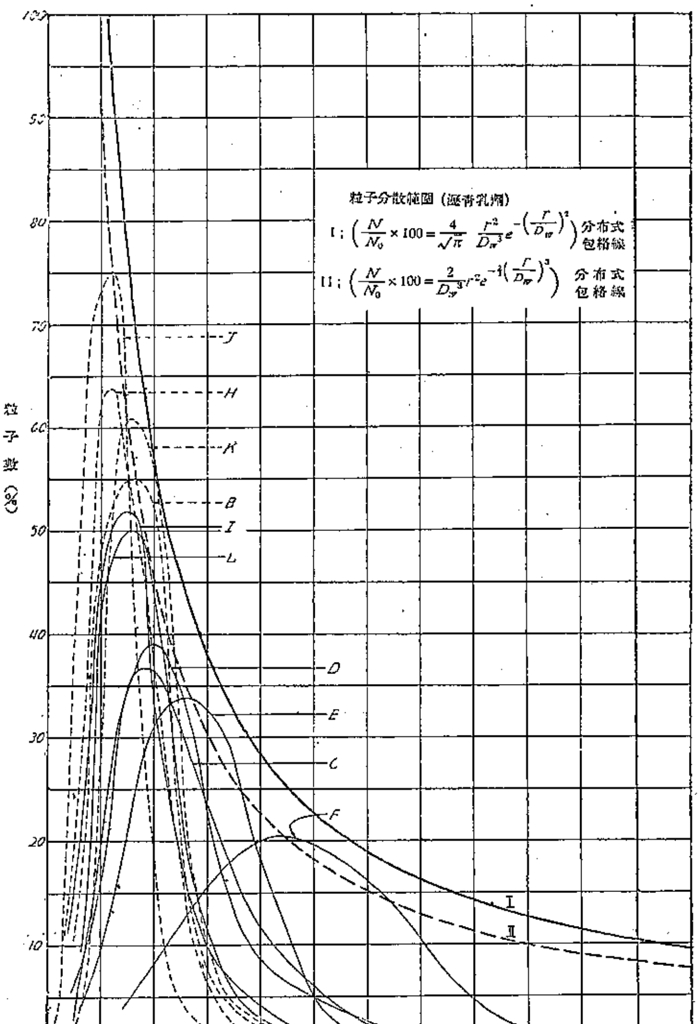


を得てをり，W. D. Bancroft 氏[55] も彼の乳化理論 (Theory of Emulsiofication) なる論文中主として實驗上の結果であるが總ての他の條件を同一にする時粒子の小なる程安定である事を指摘してゐる。

其の他 S. Odèn 氏[56] は硫黃乳濁液に就いて電解質なる NaCl, HCl の如き稀薄溶液を添加し凝結の有樣を限外顯微鏡にて實測し同樣な結論を得てゐる。

L. E. Dawidson 氏[57]によれば相對的感光度 (H. D. Gerade) と粒子平均直徑とは直線的に增減してゐる，理論としては E. P. Wightman 氏[53] 一派の人々によりて古典力學の吸收理論を根據としてその關係を說明したものがあるが，一層更に其の後明瞭に L. Silberstein 氏[59] により求められた。古典的量子力學による粒子の平均直徑と光量吸收との關係を利用し分散度大なるもの (平均粒子の小なるもの) が感光度小なること卽ち外界の影響に對し安定なることを實驗と理論との上より研究し兩者の非常に良く一致せる事を立證した。

第　17　圖



然して以上の如き性質は第2章に誘導せし理論分散式よりもこれを明瞭に了解することが出來る。第 (25′) 式により分散度は確率直徑（平均直徑に比例す）に逆比例する。即ち

$$分散度=\frac{1}{D_W}=\sqrt{\left(-\sigma_{AB}+\frac{2\pi}{D}d\sigma^2\right)\Big/kT}$$

なる式を見るに一般に $|\sigma|>0$ にて且分散度大となれば D_W 小となり σ^2 は増加する。然る時 (2) 式を見れば少くとも定性的性質としては假說 2 重層の ζ-電位は增加する。即ち ζ-電位は大となる事は凝結理論 (Koagulation Theorie) に於ける ζ-電位の機構等より判定せし結果と同一のものにて粒子の小なるものゝ安定なる事と ζ-電位大なる事とは同意義を有するものなるかの如く解せられる。

然るに ζ-電位は一方電氣泳動 (Kataphoresis) に於ける微粒子の動易度 (Mobilität) よりも定義されるのである。然るに此の方面の實測によれば或種のゾルに於ては粒子の小なるものが ζ-電位の小なる値を有する事が最近測定されてゐる。例へば H. A. Abramson[60] 氏の實驗もかゝる結果を與へてゐる。即ち上記分散度の式又は凝結理論の與ふる ζ-電位と粒子平均直徑との關係結果とは逆の傾向を示してゐる。

今直ちに泳動論によるものゝ正否に就いて論及するは困難なるも電氣泳動の場合は微粒子周圍の分散媒の粘性，粘性變形，剪斷抵抗等により現象が定まり，その結果として ζ-電位が測定される．ζ-電位が粒子の大きさにより種種異る値となりて現はれ來るも斯かる力學的現象の結果によるものと推察される。斯く考察すれば擴散層としての理念的 2 重層の ζ-電位は運動を直接に伴はない場合の凝結安定度又は粒子分散度を示す ζ-電位が眞に其の眞相を示すものと考へられる。然し實際具體的のものとしては電氣泳動による測定法によらねばならないから，斯の如き 2 つの一見矛盾せる結果が生ぜしが如き場合，特に後者の場合には一應動易度と電場との關係をも吟味して置かねばならない。然して後斯の如き問題は論及さるべきものであらう。

(ii) 分散系粘性に關するもの

一般に分散系の粘性系數は最も簡單なる取扱ひに於ては唯分散質の容積濃度 (φ) 及び分散媒のみの粘性係數 (η_0) により一義的に表はさるものとされてゐる。瀝靑乳劑に於ては此等の間に著者が實驗理論式を求めたが粒子の大きさは總て一様と先天的に考へ且その分散度又は粒子の大小に關して觸れる所が無かつた。

この問題に對し著者は最近詳しき論文を土木試驗所報告に發表する豫定である。

(iii) 沈澱現象並に分散質含有量に關するもの

定性,定量,安定度は要するに沈澱現象 (Niederschlagen Vorgang) に左右されるものであるが單に微粒子が浮遊ブラウン運動をなしつゝ平衡狀態を保持しつゝ平衡法則に從ひ自然的に分布するとしても,斯かる分布は分散質と分散媒との比重,分散媒の粘度,濃度等により支配される。

然るにこれ等の値を個々單獨に如何にとるべきか唯巨視的 (Makroskopisch) に通常の方法にて測定した値を其の儘採用して可なるか他の特性 (例へば ζ-電位等の推定) より歸納された或る種の修正を施すべきものなるかこの問頗る複雜な問題が存してゐる。

單に普通の測定法に測定された粘度,比重,粒子の大きさ等のみにて沈澱 (Niederschlagen) 平衡狀態に伴ふ事柄とこれ等の量との關係を定量的に求むるは困難である。胞子 (Micelle) の狀態を破壞する事なく相當稀釋せる乳劑に就き沈澱時間曲線を求め ζ-電位より修正された平均直徑を用ひ粘性及び比重を適當にとる事により後始めて理論的に胞子分散度と沈澱との關係を求め得ると考ふ。

第 3 表中瀝靑殘留物の灰分の量は,平均直徑の小なる場合に乳化劑又は安定劑の多量に含有しある事の一面を示すものと考へらる。一方鋪裝用瀝靑乳劑としては他の特性を損ぜざる限り可及的瀝靑物の含有量大なる事を必要とする。

蓋し如何なる程度に含有し得るかは唯に分散質と分散媒との容積比のみにて決定さるゝものではない。今一様な粒子なれば粒子の大小に拘らず純幾何學的排列により見れば 2 つの場合あるも其の最大含有量は 74.05% である。

この際更に球々の間の空隙に入り得る小球あれば濃度を增加し得るも空隙より大なるものにては濃度を增す上に前者より劣る。それ故單に幾何學的排列上より考ふれば均一粒子は含有量を增す上に有效でない。

一方油一水乳濁液にて含有量 83%[61] それ以上のものも容易に存在する事が實驗されてゐる。斯の如きものは粒子の大小適當なる分布を有する場合のみに成立つ。然るに著者等の實驗せしものにては瀝靑質含有量最大なるものは粒子平均直徑小にて分散度大なる系である。

この事實は安定なる乳劑を得んとする場合然も瀝靑質含有量の增加を計るには單に幾何學的排置のみにてこれを判定する事の不可を示すものである。卽ち分散系の安定條件とを合せ考ふれば上記の如きは自ら明かである。

特に直徑の小なるものを集め大なるものを出來るだけ排除する事は不安定な凝結確率大なるもの卽ち凝結の核 (Kern) ともなる原因を排除することになり全體より見て更に安定なる含有量多きものを得る主要なる要素と考へる事が出來る。

以上は粒子分布と本試料に就きての實測試驗範圍內に於ける諸性質との間の關係に就き 2, 3 の考察を試みしものにて其の一端を窺ひ知る事が出來た。この種有機的微妙な機構に關しては將來の研究に俟つべきである。

第 4 章　瀝靑粒子分布に關する以上の結論

以上第1章より第3章迄に詳細に説明せし如く鋪裝用瀝靑乳劑に於ける粒子分散度に關して其の存在性並に意義を考察し，これを明かにする事が出來た。卽ち分散度は確率直徑の逆數を以て一義的にこれを示すことが出來た。本乳劑の如く生理的發生的生成機能によらざる微粒子に關しては粒子分散の一般式として下式の如きものを得た。

$$\varDelta N=NCe^{-\frac{1}{kT}\left[O\left(-\sigma_{AB}+\frac{2\pi d\sigma^2}{D}\right)r^2+V\frac{9kT}{4\pi}\left(\frac{r}{a}\right)^3+LGr\right]}r^2\varDelta r$$

但し N：單位容積に存在する粒子總數

d：電氣 2 重層の假說的厚み

D：電氣 2 重層中の平均電媒係數

T：絕對溫度

σ_{AB}：界面張力 C. G. S 單位

σ：電氣 2 重層の假說面の單位面積當りの電氣量

k：Boltzman 常數

G：剛性强度

O, V, L；比例常數にて $4\pi\sim0$, $4\pi\sim0$, $2\pi\sim0$ の範圍に變るものとす

C：常數にて $\int^{\infty}\cdots\varDelta N=N$ より之を求む

r：粒子の半徑

上式は半徑 (r) と $(r+\varDelta r)$ との間に存すべき粒子の單位容積中に於ける數を示す。

瀝靑質乳劑の場合實驗値と可成り良く一致するものを上式一般式よりこれを求むることが出來る。卽ち　$L=0$, $O=4\pi$, $V=0$ と置けば

$$\varDelta N=N\frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}}e^{-\beta^2r^2}\times r^2\varDelta r$$

$$\beta=\frac{1}{D_W}\propto\sqrt{-\sigma_{AB}+\frac{2\pi d\sigma^2}{D}}$$

卽ち　分散度$\propto$1/平均直徑

を得。

斯く分散度の意義は界面張力並に電氣的 2 重層 (Elektrische Doppelschicht) の特性により一義的に定まるものである事が示された。分散度大にて平均直徑の小なるものにてはブラウン運動による分散度の項も表れて來る。斯の如き表面張力,電氣的エネルギーの假定の下に導きし分散にて實際上他の重要な性質との關係をもよく說明する事が出來た。

最後に本研究殊に,この種基本問題の研究に對し多大の御鞭撻と有益なる御指導とを賜りたる內務省土木試驗所長物部博士並に所員諸彥に對し著者は深く感謝の意を表すものである。特に分析等工學的試驗に多大の勞を煩せし所員福島氏,顯微鏡操作に就てその御指導を賜りたる高田技師，並に試驗及びその整理に多大の勞を煩はせし土屋氏に深く謝意を呈するものである。

引　用　文　獻

(1)　內務省土木試驗所　報告：　土木工事用　材料標準試驗法　昭和 7 年 12 月

(2) 內務省土木試驗所 報告第 26 號
(3) Mario Giacomo Levi: Annali d. Lavori publici; Giugno 1932, studi e richerse sulle emulsioni bituminose.
(4) M. Louis Meunier: Revue général d. Routes: 6, 577, 1931. La physico-chimie d. Emulsions aqueuses d. Bitume pour la Route.
(5) O. Sibree: Trans. Farad. Soc. 27 p. 161, 1831, The viscosity of emulsions Part II.
(6) The Svedberg, Knud Estrup: Kolloid Zst. 9, 259, 1611: Ueber d. Bestimmung d. Häufigkeitsverteilung d. Teilchengrössen in einem dispersen System.
(7) Elmer O. Kraemer, Alfred J. Stamm: J. of Amer. Chemical Soc., 46 II, 2709, 1924: A new method for the determination of the distribution of size of praticles in emulsions.
(8) Ivar Nordlund: Kolloid. Zst. 26, 121, 1920: Untersuchungen ueber d. Bildungsmechanismus u. Eigenschaften d. nach verschiedenen Dispersionsmethoden dargestellten Quecksilber hydrosole.
(9) Carl K. Fischer; William D. Harkins: J. of physical chemistry, 36, 98, 1932, Monomolecular films; The liquid-interface and the stability of emulsions.
(10) H. W. Gonell: Zement, XVII Jahrgang S. 1786, 1928: Die Bestimmung d. Kornzusammensetzung staubförmiger Stoffe, insbesondere von Zement.
„ „ : V. D. I. Band 72, Nr. 27, 945, 1928: Ein Windsichtverfahren zur Bestimmung d. Kornzusammensetzung staubförmiger Stoffe.
(11) Sven Odèn: Kolloid. Zst. 18, 33, 1916: Eine Method zur Bestimmung d. Kornverteilung in Suspensionen.
„ „ : Kolloid. Zst. 26, 1001, 1920: Die automatisch registerierende Sedimentiervorrichtung u. ihre Anwendung auf ein Kolloidchemische Problem.
(12) Donovan Werner: Trans. of Faraday Soc. 21, 381, 1926,: A simple method of obtaining the size distribution of particles in soils and precipitates.
(13) Carl W. Correns, Wolgan Schott: Kolloid. Zst. 65, Bd. H. 2, 196, 1933,: Ueber d. Einfluss d. Trockens auf die Korngrössenverteilung von Tonen.
(14) The Svedberg, Herman Rinde: J. of Amer. chem. soc. 45, 945, 1932: The determination of the distribution of size of particles in dispeise systems.
(15) 渡 邊 彗: 氣象集誌, 12 卷 1 號; 破れ目に就て
(16) S. E. Sheppard: Photographic J. 1925, p. 31: Grain size and distribution in emulsions.
(17) 和 田 正 雄: 九州帝國大學工事部彙報第 6 卷 1 號, 昭和 6 年; 寫眞乾板乳劑の臭化銀粒子の分布に就て
(18) 西 川 榮 三: 土木學會誌 昭和 7 年 8 月 國產鋪裝用瀝青乳劑に就て
(19) M. Louis Meunier: Revue général d. Routes; 6, 577, 1931, La physico-chimie d. Emulsions aqueuses d. Bitume pour la Route.
(20) Mario Giacomo Levi: Annali d. lavori publici; Giugno 1932, Studi e richerse sulle emulsioni bituminose.
(21) H. Weber, H. Bechler: Asphalt u. Teerstrassenbautechnik, H. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 1932, Ueber d. Zerfall der Strassenbau-Emulsionen durch Berührung mit dem Gestein.
(22) Kornell Kell: Bitumen, N. 1, 1933: Untersuchungen ü. d. Zerfallwert d. Bituminösen Strassenbau-Emulsionen.
(23) H. Walther: Asphalt und Teerstrassenbautechnik, 33 Jahrg. Nr. 33, 698, 1933; Beiträge zur Kenntnis bituminöser Emulsionen.
(24) Wilkinson, Forty: Bituminous Emulsions. Process of mannfacture of bituminous emulsions.
(25) Otto Lange: Technik d. Emulsionen:—Maschinen zur Homogenierung von Emulsionen (Julius Springer, Berlin, 1929)
(26) W. Clayton: Emulsions and their technical Treatment, London, J. & H. Churchhill. 1928.
(27) Alfred J. Stamm, E. O. Krammer: J. of phys. chem, 30, 992, 1926:—A note on the mechanism of Emulsification.
(28) Wilder. D. Bancroft: J. of phy. chem. 17, 501, 1913, The theory of emulsification, Part IV.

(29) Spencer Umfreville Pickering: Kolloid. Zst. 7, 11—1910: Ueber. Emulsionen.
(30) 野 澤 房 敏: 鐵道省業務研究資料第 21 卷第 3 號; 乳濁化鑛油の研究
(31) F. Haber: Journal of Franklin Inst. vol. 199, No. 4, 435: Practical results of the theoretical development of chemistry.
(32) Henry Bowen Oakley: The origin of the change on colloidal particles.
(33) V. H. Helmholz: Ann. d. Physik, 7, 337, 1879; Studien über elektrische Grenzschichten.
(34) H. Lamb: Phil. Mag. 25, 62. 1888: On the theory of electricosmose and the other applied phenomena and on the existance of a sliding coefficient for a fluid in contact with a solid.
(35) M. v. Smoluchowski: In Gaetz's Handbuch e. Elektrizität u. d. Magnetismus, II.
(36) Gouy: J. Phys. (4) 9, 459 1910, H. Freundlich; Kapillarcheme I Bd, s. 356~359
(37) M. v. Smoluchowski: 前掲 "44"
(38) Melvin Mooney: Physical Review, 23, 396, 1924.: Variations in the cataphoretic mobilfties of oil drops in water.
(39) H. B. Bull, L. A. Corner: J. of phy. chem. 36, III 1932; Electrokinetic potentials, the effect of particles size on the potentials.
(40) H. B. Bull, Rossaiken Gartner: J. of phys. chem. 35, 309, 1931. Electrical phenomena at interfaces.
(41) A. Ganguli: Kolloid. Zst. 64, H. 1, 65, 1933: Ueber elektrische Adsorption and Stabilität von Kolloiden.
(42) C. Mc. C. Lewis: Kolloid. Zst. 5, 91, 1909: Die Oberflächenspannung d. Kolloider und Emulsoiderpartikel und ihre Abhängigkeit von der Grenzgrösse der letzteren.
(43) A. Gyenant: Kolloid. Zst. 33, 9, 1923: Die Elektrolytische Dissioziation ionogener Kolloide.
(44) L. F. Knapp: Trans. of Faraday, Soc. 17, 457, 1922. The solubility of small particles and their stability of colloids.
(45) Gogoberidze: Kolloid. Zst. B. 65, H. 1, 2, 4, 1933; Ueber die untere Grenze der Teilchengrösse in dispersen Systemen.
(46) A. Einstein: Ann. d. Physik, 19. 371, 1906; Zur Theorie d. Brownschen Bewegung.
" " Ann. d. Physik, 17, 549, 1905; Ueber die von d. Molekularkinetischen Theorie d. wärmegeforderten Bewegung v. einruhenden Flüssigkeit suspendierten Teilchen.
(47) M. von Smoluchowski: Ann. d. Physik, 21, 756, 1906, Zur kinetischen Theorie d. Brownschen Molekularbewegung d. Suspensionen.
(48) P. Langevin, M. Mascart: Compt. rend. 146, I, 530, 1908 Sur la theorie du mouvement brownien.
(49) Reinhold Fürth: Z. f Physik, 2, 244, 1920, Die Brownsche Bewegung bei Berücksichtigung einer Persistenz der Bewegungsrichtung mit Anwendung auf die Bewegung lebender Infusorien.
(50) M. René Honstantin: Compt. rend. 158, 1171, 1914; Etude expérimentalle de la compressibilité osmotique des émulsions.
(51) B. I. Iljin: Z. f. physikal, Chemie Bd. 87, 366, 1914; Die Höhenverteilung d. Teilchen bei der Brownischen Bewegung.
(52) Jean Perrin: Compt. rend., 146, II. 967, 1908: L'agitation moléculare et la mouvement browien.
" " Kolloid, Beih. 1. 221, 1910: Die Brownsche Bewegung u. die wahre Existenz d. Molekuls.
(53) 內務省土木試驗所 報告: 土木工事用 材料標準試驗法 昭和 7 年 12 月
(54) Spencer Umfreville Pickering: Kolloid. Zst. 7, 11—1910: Ueber. Emulsionen.
(55) Wilder. D. Bancroft: J. of phy. chem. 17, 501, 1913, The theory of emulsification, Part IV.
(56) Sven Odèn: Kolloid. Zst. 8, 186, 1911; Ueber die Darstellung kolloider Schwefellösungen

von verschieden Dispersitätsgrad durch Koagulation.

(57) L. E. Dawidson: Photographic J. p. 19, 1925, Conditions governing the Behaviour of the silver bromide grain during development.

(58) E. P. Wightman, A. P. H. Trivelle, S. E. Scheppard: J. of phy. chem. p. 141, 1923,: The size frequency distribution of silver halide in photographic emulsions and its relation to sensitometric characteristics part III.

(59) L. Silberstein, A. P. H. Trivelle: Phil. mag. P. 252, 1922: Preliminary investigations on Silbersteins Quantum Theory of photographic exposure.

(60) Harold A. Abramson: J. Phys. chem. 35, I., 289, 1931: The influence of size, shape and conductivity on cataphoretic mobility and its bilogical significance.

(61) Spencer Umfreville Pickering: Kolloid. Zst. 7, 11-1910: Ueber. Emulsionen.