

# 蠶 絲 學 雜 誌

## 第七卷 第一號

昭和九年八月

### 報 文

## 蠟油分散系の研究 (其三) 蠟油エマルジョンの性質 (其二)

金子 英雄  
山本 賢市

### 1. 緒 言

著者等は前報に於て蠟油エマルジョンの生成等につき報告せり。其の乳化剤の種類による乳化の程度を比粘度の測定より推定し更らに乳化状態轉移に關しその結果の大様を茲に報告せむとす。

### 2. 乳状液の比粘度

多くのエマルジョンの比粘度  $\eta_r$  の對數は分散媒 1 c.c. 中に存する分散相の体積  $\phi$  に比例す。即ち  $\log \eta_r = K \cdot \phi$

但し K は比例恒數にして從來測定せられたる値を例せば次の如し。

乳 状 液	K
血清アルブミン	2.0
血 液	2.5, 3.0
Oil in water	5.0
Benzene in water	6.0

今種々の乳化剤を用ゐて蠟油を水中に乳化せしめそのエマルジョンの粘度を 20° C. でオストワルド氏粘度計にて測定せる結果は次の如し。

恒數 K は油酸曹達を用ゐたる時は 9.66, 糊精やアラビヤゴムの際は 5.38 位にして前者の乳化剤を用ゐたる方乳化程度廣大なり但し恒數 K は乳化剤の種類により

乳化剤濃度 $\phi$	0.05 モル油酸曹達		2.5% 糊 精		2.5% アラビヤゴム	
	$\eta_r$	0.435 K	$\eta_r$	0.435 K	$\eta_r$	0.435 K
0.25	—	—	3.76	2.30	3.91	2.36
0.30	18.5	4.22	5.00	2.33	5.04	2.34
0.4	49.3	4.23	8.67	2.34	8.42	2.31

0.5	125.81	4.19	14.19	2.30	14.50	2.32
0.6	320.43	4.17	26.08	2.38	24.91	2.32
0.7	—	—	40.14	2.29	41.19	2.31
0.8	—	—	75.50	2.34	—	—
		4.20		2.34		2.33

て異なるのみならず亦其量によりても異なる。例せば次の如し。

乳 化 劑 量	K (油 酸 曹 達)	乳 化 劑 量	K (レシチン)
0.05 モル	9.66	0.0005 モル	2.16
0.09 モル	12.80	0.003	5.75

### 3. 乳状液の粘度に及ぼす温度の影響

種々の蛹油濃度を有し油酸曹達を乳化剤として作れる乳状液の粘度と温度との関係は次の如し。但し  $C_1$  は 0.025 モルの乳化剤を有する乳状液中の蛹油濃度、 $C_2$  は 0.05 モルの乳化剤を用ひたる時の蛹油濃度を表はす。

温 度 (C)	$C_1 = 1.94\%$		$C_2 = 4.85\%$		$C_1 = 9.7\%$		$C_2 = 14.55\%$	
	$\eta_r$	$\log \eta_r$	$\eta_r$	$\log \eta_r$	$\eta_r$	$\log \eta_r$	$\eta_r$	$\log \eta_r$
20	1.326	0.1225	1.95	0.290	3.56	0.554	6.46	0.81
30	1.220	0.0864	1.617	0.209	2.63	0.42	3.84	0.584
40	1.150	0.0607	1.45	0.161	1.95	0.29	2.70	0.431
50	1.120	0.0453	1.30	0.114	1.66	0.22	2.11	0.324
60	1.07	0.0294	1.19	0.076	1.40	0.146	1.65	0.228

$\log \eta_r$  は温度の対数  $\log T$  と直線的函数關係を有す。

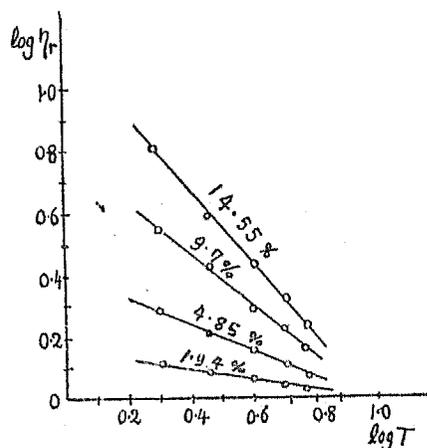
$$\log \eta_r = a - b \log T$$

但し  $a$  及び  $b$  は恒数にして蛹油濃度  $C(\%)$  によりて變ず。

$C(\% / 100 \text{ c.c.})$	$a$	$b$ (平均値)	$a/b$
1.94	0.16	0.165	0.082
4.85	0.41	0.41	0.084
9.70	0.80	0.81	0.082
14.55	1.17	1.21	0.080

恒数  $a$  は  $b$  に等しく且つ略濃度  $C$  に正比例す。

$$\therefore \log \eta_r = a(1 - \log T)$$



### 4. 乳状液の氷點降下

種々な濃度を有する乳状液の氷點降下  $\Delta(C)$  及び滲透壓  $p$  (氣壓) は次の如し。

蝋油濃度 C (瓦/100c.c.)	0.005 モル オレイン酸曹達		0.01 モル オレイン酸曹達		0.025 モル オレイン酸曹達	
	$\Delta(C)$	p(氣壓)	$\Delta(C)$	p(氣壓)	$\Delta(C)$	p(氣壓)
0.99	0.004	0.005	0.005	0.006	0.003	0.0038
1.96	0.008	0.010	0.008	0.010	0.008	0.010
3.84	0.011	0.014	0.011	0.014	0.012	0.015
9.09	0.018	0.023	0.018	0.023	0.019	0.024
13.04	0.024	0.030	0.024	0.030	0.025	0.031
16.67	—	—	0.030	0.0385	0.032	0.040

但し  $p=1.25\Delta$  氣壓 (15°C)

Morse 氏の次式より蝋油の分子量を一例として  $C=9.09$  瓦/100 c.c. の場合におけるものを求むれば 865.69 を得。

$$\text{分子量 } M = \frac{C}{p} \cdot RT$$

但し  $p$  は比重1の水を用いて表はした滲透壓 (cm.),  $R$  は氣體恒數及  $T$  は絶対溫度なり。蝋油の氷點降下は略その濃度に比例し Raoult の法則成立す。

## 5. 乳狀液の粘度と蝋油分子量

(a)  $2.3 \log \eta_r/c = Kc$  を粘度濃度恒數と稱し

Duclaux 氏は次式より蝋油の分子量を求むれば次の如し。

$$M = Kc \cdot 10^4$$

但し 20~30°C の蝋油エマルジョンにつきて計算す。

溫度 (C)	2%	5%	10%	15%
20°	M 1459	M 1375	M 1313	M 1230
30°	1024	989	936	923

20°C 附近に至れば前報の如く蝋油の一部凝結し始むるを以て粘度大となり従つて分子量  $M$  も大なる値を示す又たとへ 30°C に於ても乳化劑の存在により眞の蝋油分子量をえざれども略九百台を示せり。

(b) 特有粘度  $\eta_{sp}$  と分子量

特有粘度  $\eta_{sp}$  は比粘度  $\eta_r$  より 1 を引きたるものにして一定溶媒中に物質を分散せしめたる時の粘度増加を示すものなり。この特有粘度は稀薄な液につきてはその分子量  $M$  に比例す。

$$\eta_{sp} = K_m \cdot C \cdot M$$

但し  $K_m$  は恒數,  $C$  は濃度を表はす。パラフィン (分子量 521) は  $0.111 \times 10^{-3}$ , ポリステロール ( $M=2900$ ) は  $0.27 \times 10^{-3}$  なる  $K_m$  の値を示す。

純粹の蝋油を = トロペンゼン又はペンゼンに溶かし氷點降下より其の分子量を求むば約 800 位なり。今この分子量を用ひて  $K_m$  の値を求むれば次の如し。

## 6. 乳狀液の相變換

種々なる乳化劑の異なる濃度を有する乳狀液の相變換を測定せる結果は次の如し。但し次表に示す數字は oil in water 型より water in oil 型に變換を生ずる蝋油濃度(%)を表はす。(23°C) 之れより多くの乳化劑は蝋油〜水 エマルジョンの相變換の蝋油濃度を高む即ちよ

溫度 (C)	5%		2%	
	$\eta_{sp}$	$K_m \times 10^3$	$\eta_{sp}$	$K_m \times 10^3$
20	0.95	0.228	0.326	0.195
30	0.617	0.148	0.220	0.131

乳化劑濃度 (モル/立)	油酸曹達	ブチル酸曹達	Ca Cl <sub>2</sub>	レシチン	コレステリン
0.0	34~36	—	—	—	—
0.0001	—	—	34~36	50~52	—
0.001	38~40	—	34~36	88~90	40~42
0.005	54~56	—	34~36	99	—
0.01	64~66	38~40	34~36	99	34~36
0.25	78~80	44~46	34~36	—	—
0.05	84~86	52~54	36~38	—	32~34

乳化劑濃度 (%)	グリセリン	アラビヤゴム	糊 精
0.0	34~36	—	—
0.5	—	42~44	44~46
1.0	—	52~54	54~56
2.5	40~42	64~66	66~68
5.0	42~44	68~70	72~74

り高濃度の蝋油を用いても oil in water 型を形成しう。従つてレシチンや油酸曹達は前途の如くかゝる型生成に對しては良好なる乳化劑なり。之れに反しコレステリン及び Ca Cl<sub>2</sub> は water

in oil 型乳狀病の生成を助く。勿論相轉換の蝋油濃度は温度によつて變化す。今その一例をあぐれば次の如し。

即ち温度昇るに従つて蝋油高濃度で oil in water 型を形成す。之れ Tar Tar 氏等によつて水とベンゼン、キシレン、CHCl<sub>3</sub> や CCl<sub>4</sub> 等のエマルジョンにつき實驗せる結果と一致す。

乳狀液の相變換濃度は 23~50° C 間に於ては温度 T に比例す。

温 度 (C)	0.005 モル 油酸曹達	0.01 モル 油酸曹達
23	54~56	64~66
30	58~60	68~70
35	61~62	—
40	64~65	74~76
45	—	77~79
50	68~70	—

## 7. 結 果

(1) 蝋油乳狀液の比粘度の對數は乳狀液中の分散蝋油の体積に比例しその比例恒數は乳化劑によりて異なる。

(2) 乳狀液の比粘度の對數は亦その温度の對數に比例す。

(3) 乳狀液の氷點降下は極めて少なく略その濃度に比例す。Morse 氏の與へたる式より蝋油の分子量を求むれば 865.69 位なり。

(4) 蝋油乳狀液の比粘度は乳化劑の種類によりて影響せらるゝを以て比粘度より正確なる蝋油分子量は求められざるも 30° C で略 900 程度を示す。20° C に於ては分子の一部は凝集を生ず。

(5) 乳狀液が相變換を生ずる蝋油濃度はその時の温度に比例し、乳化力大なる乳化劑を用ふる程 oil in water 型を高温度まで形成す。又已知の如くレシチンとコレステリンとは反對の作用を示す。(於上田蠶絲専門學校)

(昭和九年六月十五日受理)

## On The Study of Pupa Oil Emulsion : (III) Some Physical Properties of Pupa Oil Emulsion.

Hideo KANEKO and Kenichi YAMAMOTO

(Received Jun 15 1934)

### Résumé

(1) The logarithm of relative viscosity of pupa oil emulsion,  $\log \eta_r$  is proportional to the volume of pupa oil dispersed in the emulsion.

$$\log \eta_r = K \phi$$

where  $\phi$  is the volume of dispersed phase in 1c.c. of water and K the proportional constant depending on the nature and quantity of emulsifying agents.

emulsi. agents	K (23° C)
sodium oleate (0.05 mol.)	9.66
gum arabic (2.5%)	5.38
dextrine (2.5%)	5.38

(2) In the low temperature the logarithm of relative viscosity is a linear function of the logarithm of temperatures in centigrade;

$$\log \eta_r = a - b \log T \text{ where } a \text{ and } b \text{ are constants.}$$

(3) Depression of freezing point for pupa oil emulsion is very small and the molecular weight of pupa oil dispersed in a system is obtained about 865 by calculating from the Morse's equation;  $M = \frac{c}{p} RT$ . If the equation of Duclaux holds for pupa oil emulsion, its molecular weight would be also about 900 at low temperatures.

(4) If a system consisting of water and small amounts of pupa oil is stabilized by means of sodium oleate, lecithin etc., oil-in-water emulsion is generally formed, but the further addition of pupa oil reverses the system and a water-in-oil emulsion is produced. At high temperature this inversion of system is appeared in higher concentrations of pupa oil. Sodium oleate and lecithin produce easily oil-in-water system, while calcium chloride and cholesterol favor the formation of water-in-oil emulsions.

(The Imperial College of Sericulture and Silk-industry Uyeda, Japan)