

蠟油のコロイド性 (其一)

金子英雄
山本賢市

1. 緒言

蠟油の性質に關しては辻本満丸博士、川瀬惣次郎博士等の研究報告あり。余等も亦之がコロイド性に就きて實驗せるを以て其の大様を此所に報告せんとす。

2. 蠟油の比粘度

實驗に供せし蠟油は蠟油分散系の研究に用ゐたると同様の方法によりて精製せり而してその粘度の測定はオストワルド氏粘度計及び落球法を用ひたり、但し球は鋼鐵製にして其の大きさ(徑)は3.81mm 重さ0.125gのものなり。

3. 蠟油の比粘度と温度

蠟油の比粘度に及ぼす温度の影響は次の如し。

但し η_r は比粘度を示す。

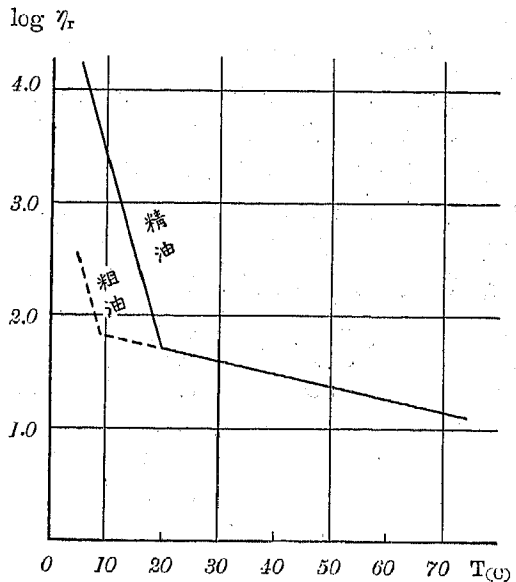
温度 T(°C)	$\eta_{r(1)}$	$\eta_{r(2)}$	$\eta_{r(平均)}$	$\log \eta_r$
70	17.68	17.46	17.57	1.245
65	19.10	19.02	19.06	1.280
60	20.98	20.98	20.98	1.322
50	25.60	26.04	25.82	1.412
40	31.23	30.94	31.09	1.493
30	39.24	38.82	39.03	1.591
20	52.22	—	52.22	1.718
19	—	106.02	106.02	2.025
15	—	1259.76	1259.76	3.100
11	—	2962.44	2962.44	3.472
6	—	14259.60	14259.60	4.154

但し $\eta_{r(1)}$ はオストワルド粘度計により測定せるもの $\eta_{r(2)}$ は落球法によりて測定せるものを換算せる値を示す。この結果を圖示すれば右圖の如し。即ち蠟油の比粘度の對数は温度と直線函數關係を有す而して約 20° C 附近で折曲點を示す。

$$\log \eta_r = 1.85 - 0.009 T \quad (20^\circ\text{C 以上})$$

$$\log \eta_r = 5.80 - 0.166 T \quad (20^\circ\text{C 以下})$$

高温より温度を低下せしむる時は約 20° C 附近に於て蠟油の一部は凝固し始むるを以て其の比粘度は急激に増加し 6° C 附近に於て完全凝固に近し。従つて粘度~温度曲線には 20° C 附近で曲折を示す。但し粗製蠟油にありては曲折點は 10° C 附近なり。凝固蠟油中には多くのパルミチン酸及びイソパルミチン酸の結晶析出す。



蝟油の粘度の 10°C に對する温度係数は $30\sim 70^{\circ}\text{C}$ 間に於ては平均 1.21 なり。

4. 混合油の粘度

蝟油に種々の割合に他の油を混じその混合油の比粘度を 20°C でオストワルド氏粘度計にて測定し他の油の粘度に及ぼす蝟油の影響を實驗せり。得たる結果を例せば次の如し。

(A) 蝟油より粘度大なる油の時

他油 (%)	蝟油 (%)	η_r (棉實油)	η_r (菜種油)	η_r (オリーブ油)
0	100	52.22	52.22	52.22
10	90	59.95	55.08	54.80
30	70	85.00	62.65	57.14
50	50	132.98	72.11	64.83
70	30	246.05	87.16	71.44
90	10	300.26	95.01	75.80
100	0	311.90	99.22	79.64

(B) 蝟油より粘度小なる油の時

蝟油 (%)	他油 (%)	η_r (スピンドル油)	η_r (ネロリ油)	η_r (ラベンダー油)
100	0	52.22	52.22	52.22
90	10	—	45.12	37.39
70	30	41.03	28.47	21.71
50	50	36.65	19.00	10.75
30	70	30.58	12.34	6.08
10	90	—	—	—
0	100	25.95	7.03	2.31

混合油の比粘度曲線は就何も直線を示さず (A) に屬する油と蝟油との混合油に於ては S 字形となり (B) に屬するもの場合は凹形曲線を示し混合油の比粘度は成分油のそれより大なる場合或は小なる場合無し。

5. 蝟油溶液の粘度

蝟油を有機溶媒に溶かし其の溶液の粘度を 20°C に於てオストワルド氏粘度計にて測定せり。Errera 及び中島顯三氏等は油類溶液の粘度は液体の有極性の大小と關係する事を見、中島氏は大豆油を多くの有機溶媒に溶かしてその粘度を測定せるに單極性溶剤の場合の粘度は大豆油の濃度減少に伴ふて減退を示せるも双極性溶剤を用ゐたる時の粘度曲線より大いに減少度ゆるやかなる事を見たり。

蝟油溶液の比粘度を測定せる結果は次の如し。

蝟油濃度 (%)	CHCl_3 η_r	CCl_4 η_r	C_6H_6 η_r	CH_3COCH_3 η_r
0	0.57	0.76	0.84	0.57
2	0.624	0.78	0.867	—
3.8	0.635	0.819	0.926	—
10	0.697	0.926	0.985	0.65
18	0.833	1.180	1.192	—
23	0.97	1.401	1.546	0.866
33	—	—	2.054	1.176

50	2.72	3.34	3.839	2.16
60	3.51	4.45	5.513	3.52
70	4.41	6.03	8.016	5.35
80	6.01	8.75	15.71	9.59
90	11.77	16.39	—	18.74
100	55.32	55.32	55.32	55.32

いづれの溶剤に溶かせる場合も蝟油溶液の粘度は蝟油濃度の増加につれ増し 50% 以上に於て特に變化著し。今蝟油溶液の粘度の對數と蝟油濃度 (%) との關係を圖示すれば次圖の如し。

就れも二部分より成る直線を描く。曲折點は CHCl_3 、 CCl_4 の如き單極性化合物に於ては約蝟油 85% 附近に存し、アセトンの如き雙極性物質の場合は蝟油 75% 附近に存す。この曲折點より蝟油量を多く含有する溶液にありては單極性液体の方、雙極性のものより粘度降下大にして曲折點以下に於ては之れに反す。

同極性化合物に就きては電媒恒數大なる溶剤ほど蝟油の粘度の低下大なり。例へば 50% 蝟油溶液の粘度

の對數、溶媒の電媒恒數 ϵ とその雙極子能率 μ との關係は次の如し。

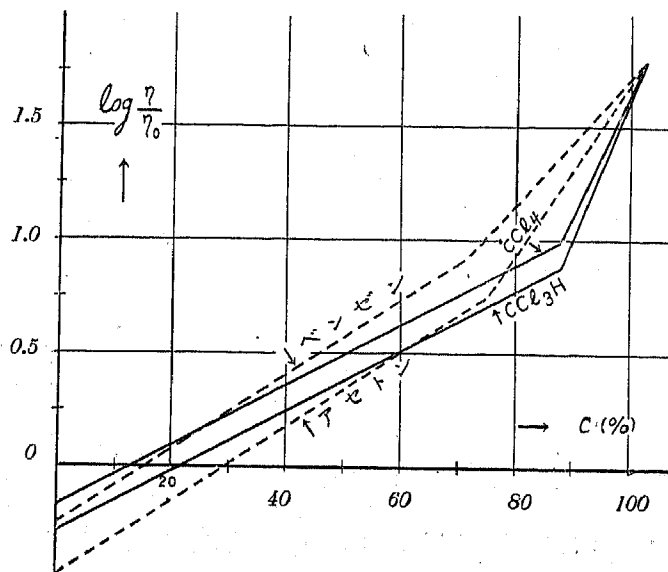
溶 劑	$\log \eta_r$	ϵ	$\mu \times 10^{18}$
C_6H_6	0.5843	2.29	0
CCl_4	0.5237	2.24	0
CHCl_3	0.4346	5.1	1.2
CH_3COCH_3	0.3345	21.0	2.7

恒數 a 及び b は溶剤の電媒恒數 ϵ に關係し、b は ϵ に略反比例す。

6. 蝟油溶液の混濁温度

蝟油の有機溶剤への溶解性を知らむ爲めに其の溶液の混濁温度を測定せるに次の結果を得たり。

蝟油濃度 (%)	アセトン (100%)	アセトン (95%)	アルコール (95%)	氷醋酸	{本精 (2) ベンゼン(1)}	{本 精(4) ベンゼン(1)}
4	2° C.	24° C.	14° C.	47.5° C.	0° C.	29.5° C.
10	8.5	34	18	62.0	19.0	48.0
20	10.0	35.5	26.5	68.5	24.5	62.0



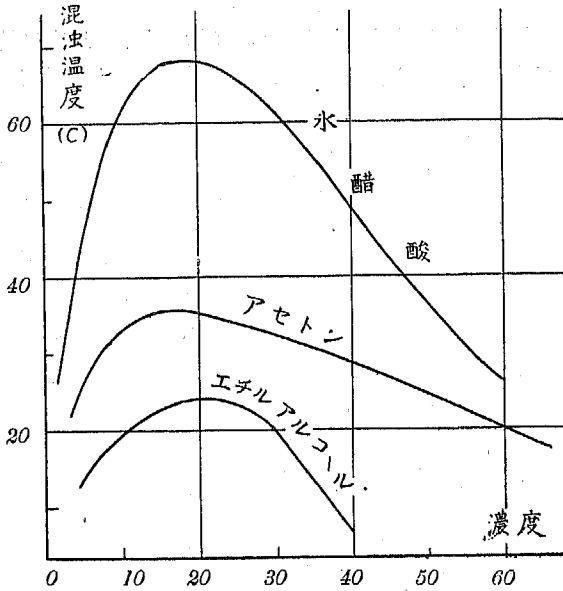
即ち 50% 以下の蝟油 溶液についてはその比粘度の對數は ϵ 又 μ に比例する事を見る。

$$\log \eta_r = bC - a$$

より曲折點以下の蝟油溶液につき恒數 a 及び b を上圖より求むれば次の如し。

溶 劑	a	b	ϵ	$b \cdot \epsilon = K$
C_6H_6	0.25	0.008	2.29	0.0183
CCl_4	0.20	0.008	2.24	0.0179
CHCl_3	0.33	0.0035	5.1	0.0179
CH_3COCH_3	0.50	0.0008	21.0	0.0168

30	6.8	31.0	15.5	59.5	21.5	50.5
40	4.5	28.5	8.5	48.0	9.5	39.0
50	—	25.0	—	38.3	—	25.0
60	—	18.0	—	28.5	—	11.0



以上の結果を圖示すれば左圖の如し即ち蠶油溶液の混濁温度～濃度曲線は孰れも 20% 附近に最高點を有す。云ひかへれば蠶油の上記溶劑への溶解性最小なり。尙種々なる濃度のアセトン及びエチアルコールを用ふる時は溶劑の稀薄になるにつれて混濁温度著しく昇る即ち水分量の増加につれ混濁極めて容易となること他の油脂類と同様なり。

95% アルコール、95% アセトン及び氷醋酸の如き有機單獨溶媒に溶かせる蠶油溶液に於ける最高混濁温度は溶媒の電媒恒數大きくなるにつれて低下す。

7. 蠶油溶液の界面張力

ジュヌイ氏張力計を用ゐて 20°C で蠶油溶液の界面張力を測定し溶媒の影響を見たるに次の如し。

略その界面張力等しき有機溶媒 (CHCl₃, CCl₄, C₆H₆) に就きては電媒恒數の大なる溶媒に溶かせる蠶油溶液程同一濃度に對する界面張力の上昇變化は大なり。

8. 結 果

蠶油のコロイド性を實驗し其の粘度、混濁温度及び界面張力を測定せり。

蠶油濃度 (%)	σ (アセトン)	σ (クロロフォルム)	σ (CCl ₄)	σ (ベンゼン)
0	31.62 <small>ダイン/㎝</small>	35.72	35.72	36.45
6	31.30	35.80	35.72	35.87
10	31.10	36.10	35.84	35.92
20	31.62	36.60	35.96	36.08
30	32.20	37.03	35.94	36.10
40	33.33	37.76	36.16	36.11
60	35.55	38.59	37.19	37.48
80	37.89	39.50	38.24	38.50
100	40.12	40.12	40.12	40.12

(1) 蠶油を精製し其の粘度に及ぼす影響を見たるにその粘度の對數は温度 T と直線函數關係を示す。但し蠶油の凝固し始むる温度 20°C 附近に曲折點を有す。

$$\log \eta_r = 1.85 - 0.0009 T \quad (20^\circ \text{C 以上})$$

$$\log \eta_r = 5.30 - 0.166 T \quad (6^\circ \sim 20^\circ \text{C})$$

粗製蠶油にありては曲折點は 10°C 附近に現はれその他の關係は略精製油に等し。

(2) 蠶油の粘度の 10°C に對する温度係數は約 1.21 位 (30—70°C) なり。

(3) 蠶油と他の油との混合油の粘度～濃度曲線は直線を示さず、蠶油より高粘度の油を用ゐたる時は S 字形に蠶油より低粘度のものと混じたる時は凹形曲線を示す。

(4) 蛹油を種々なる有機溶剤に溶解せる溶液の比粘度と蛹油の濃度との関係は次の如し。

$$\log \eta_r = bC - a$$

但し a 及び b は恒数を示しその大きさは溶剤の電媒恒数及び双極子能率と関係を有す例へば恒数 b は電媒恒数に反比例す。

(5) 有機溶剤に溶かせる蛹油溶液を冷却すれば凝固し始め混濁すその混濁し始むる温度を測定せるに孰れも蛹油 20% 含有溶液の混濁温度は最高を示せり。而して最高混濁度は單獨溶媒の場合はその電媒恒数の増すにつれ低下し又水分含量の増加するにつれ上昇す。

(6) 界面張力略等しき C_6H_6 , $CHCl_3$, CCl_4 に溶かせる蛹油溶液の界面張力は 50% 蛹油濃度に於ては 37.5 ダイン/厘位なり。(於上田蠶絲専門學校)

(昭和九年二月十日受理)

On some Colloidal Properties of Pupa Oil: (I)

Hideo KANEKO and Kenichi YAMAMOTO

(Received Feb. 10. 1934)

Résumé

(1) Viscosity of pupa oil.

The logarithms of viscosity of pupa oil diminishes linearly with increasing temperature, but viscosity~temperature curve has a break at 20°C which is corresponding nearly to melting point of pupa oil purified by acid clay and sulphuric acid. Under this temperature the variation in viscosity with temperature is very rapidly and the small solid particles appear in oil.

$$\log \eta_r = 1.85 - 0.009T \quad (\text{above } 20^\circ\text{C})$$

$$\log \eta_r = 5.30 - 0.166T \quad (6^\circ \sim 20^\circ\text{C})$$

η_r shows the relative viscosity of pupa oil and T the temperature in centigrade.

For the crude oil the break point appears at about 10°C.

(2) When the pupa oil is mixed with the other oils which have higher viscosity than the former, the viscosity-concentration curves show s-form and when it is mixed with oils having lower viscosity, the curves are concave.

(3) The viscosity of pupa oil solutions dispersed in various organic solvents have the following relation with the concentration of pupa oil.

$$\log \eta_r = bc - a$$

C shows the concentration of pupa oil in gram per 100c.c., and a and b

are constants which are varying with the dielectric constants ϵ or dipole moment of organic solvents.

solvent	a	b	ϵ	$b \cdot \epsilon \cdot 10^{-3}$
Benzene	0.25	0.008	2.29	18.3
Carbon tetrachloride	0.20	0.008	2.24	17.9
Chloroform	0.33	0.0035	5.1	17.9
Acetone	0.50	0.0008	21.0	16.8

(5) On cooling the pupa oil solution it becomes turbid at low definite temperature which depends on the concentration of pupa oil dissolved in solution and on the nature of solvent. For any solvent the temperature of turbidity has the highest value for the 20% solution and this highest temperature is raised with increasing water content in solvent.

The maximum temperature for 20% pupa oil solution

	t_m	ϵ	m.p. of solvent
Acetone (100%)	10.0°C	21.0	
„ (95%)	35.5	—	
Alcohol (95%)	26.5	—	
Acetic acid (100%)	68.5	9.7	16.7

(6) In the case of organic solvent having nearly equal surface tension the variation of surface tension in pupa oil solution with the concentration is almost the same. (The Imperial College of Sericulture and Silk-industry Uyeda, Japan.)