

油脂類—溶媒系の拡散現象

(第1報) 椿油—アセトン系の拡散実験

細川幸雄・西能史郎*・石田真一郎・金子曾政

Diffusion Phenomena of Fatty Substance—Solvent System

[Part I] Diffusion Experiments of Tsubaki Oil

Contacted with Acetone

by

Yukio Hosokawa, Shirō Saino, Shinichirō Ishida, Katsumasa Kaneko

We reported previously about the diffusion phenomena of diluted acetone solution of tsubaki oil and suggested that these fatty molecules should associate when the concentration increases.

Now, we describe in this paper about the diffusion experiments of tsubaki oil contacted with acetone. There exists a maximum point as well as minimum in the diffusion coefficient vs. concentration curve. This is true in case of triolein in acetone but not necessarily when other fatty oils or other solvents are used. Provided that the diffusion coefficient corresponds to the solute size, the association degree of triolein molecules in acetone should have minimum and maximum point, too. These characteristic concentrations are also estimated here from our viscosity measurements and diffusion coefficients.

1. 緒 言

われわれはさきに、椿油のアセトン溶液に関する拡散曲線が負のひずみを有することを指摘し、椿油分子はアセトンの濃厚溶液中で会合しているものと考えた¹⁾²⁾。そこで本報では椿油とアセトンとを接触させた場合の拡散実験を行ない、拡散係数は椿油の容積濃度30~40%附近において極小値を、また70~80%において極大値をとることを認めた。なお、椿油の主成分はトリオレインであるから、純粋のトリオレインについても実験してみたところ、やはり同様な結果を得た。これらの拡散曲線は油脂側にふくらみを持つ特異な形状となっている。

2. 椿油—アセトン系の拡散実験

市販椿油を常法により精製し、アセトンと接触させ、O. Lammのスケール法³⁾⁴⁾によって拡散実験を行なった。試料1では測定温度25°C、試料2では30°Cである。得られた拡散曲線をFig. 1および2に示す。横軸Xは接触面よりの距離xを2次モーメントの平方根で除して標準化したものを、また縦軸Yは屈折率勾配に、拡散曲線の面積が1になるよう係数をかけたものである。

20°Cの水に対する値に換算した重量平均拡散係数 D_w は、試料1では $0.80 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ 、試料2では $0.66 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ と、かなり違った結果を得たが、拡散曲線の形状はよく類似している。拡散係数の値が異なる原因としては、会合粒子の不安定性なども考えられる。

* 石川県立金沢二水高等学校

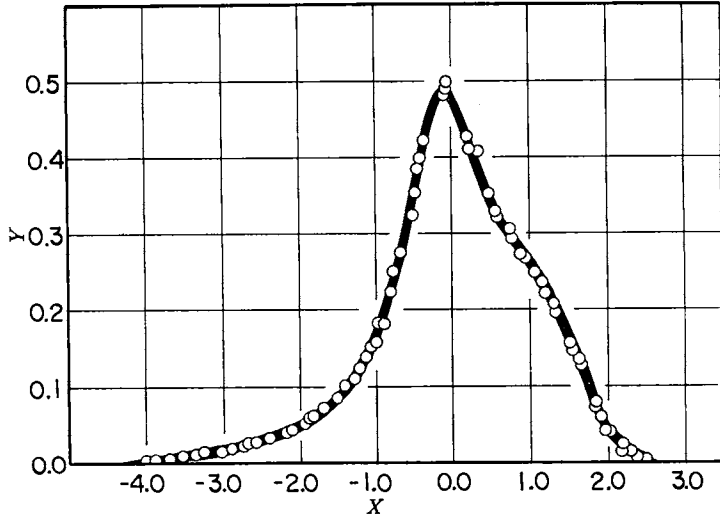


Fig. 1. Standardized diffusion curve of tsubaki oil - acetone system.
Tsubaki oil diffuses from right to left.
(Sample 1, 25°C)

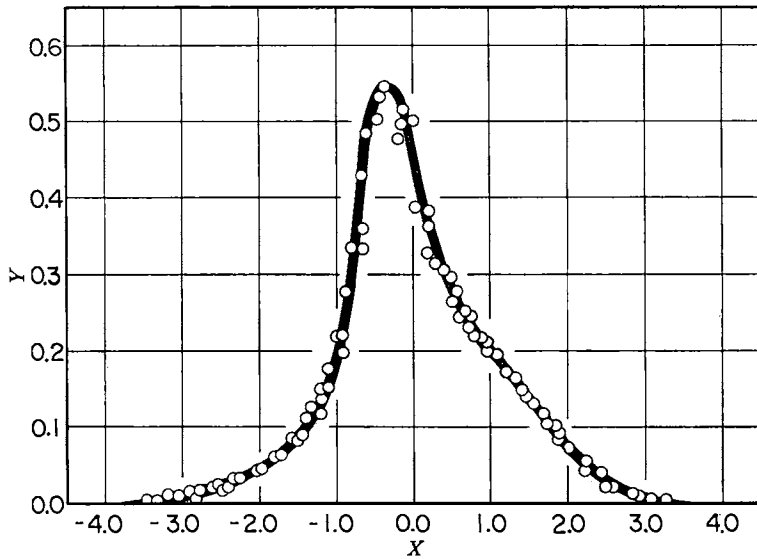


Fig. 2. Standardized diffusion curve of tsubaki oil - acetone system.
Tsubaki oil diffuses from right to left.
(Sample 2, 30°C)

3. 拡散係数の極値の存在

標準化した拡散曲線より，拡散係数を濃度のみの函数とみなして解くと次式が得られる⁵⁾。

$$\frac{D}{D_{2,0}} = \frac{1}{Y} \int_x^{\infty} XY dX,$$

ここに D は拡散係数で， $D_{2,0}$ は拡散曲線の2次モーメントから得られる重量平均拡散係数である。

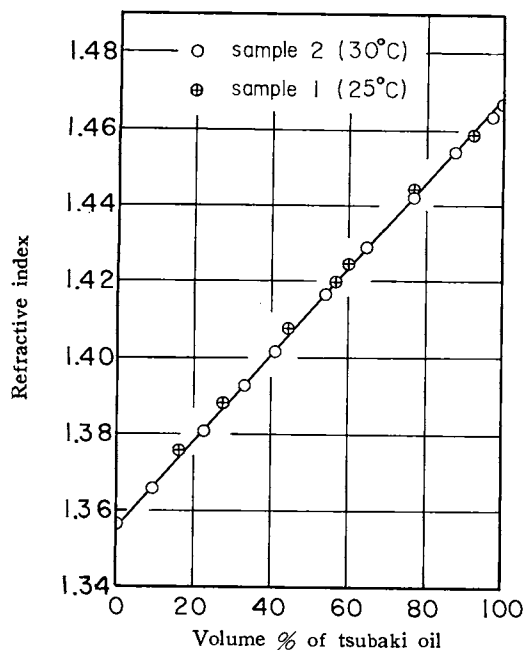


Fig. 3. Refractive index of tsubaki oil in acetone.

Y は屈折率勾配に比例する量であるから、これを数値積分して屈折率と拡散係数との関係を探られるが、椿油のアセトン溶液では Fig. 3 にみるごとく濃度と屈折率の間には近似的に直線関係が成り立つから、 Y は濃度勾配に比例するとみなすことができる。これより濃度と拡散係数との関係を探ると Fig. 4 および 5 のようになる。

Fig. 4 には、極小値および極大値の存在を確認するために行なった溶液-溶液拡散実験の結果をも併記した。 D の値には30~40%で極小値がまた70~80%で極大値があることが明らかに看取される。Fig. 5 も全く同様の傾向を示している。

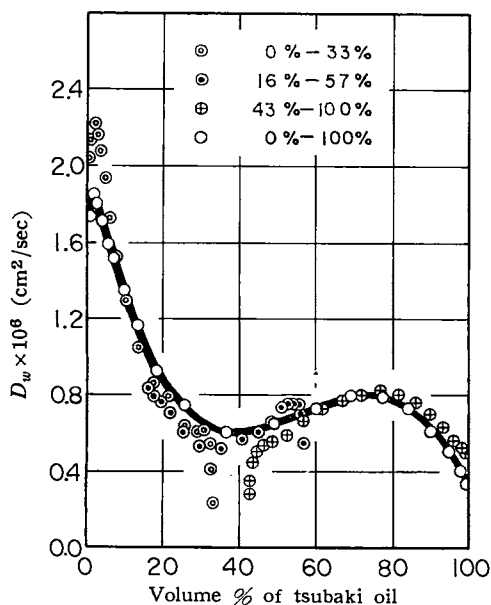


Fig. 4. Diffusion coefficient of tsubaki oil (Sample 1) as a function of volume concentration.

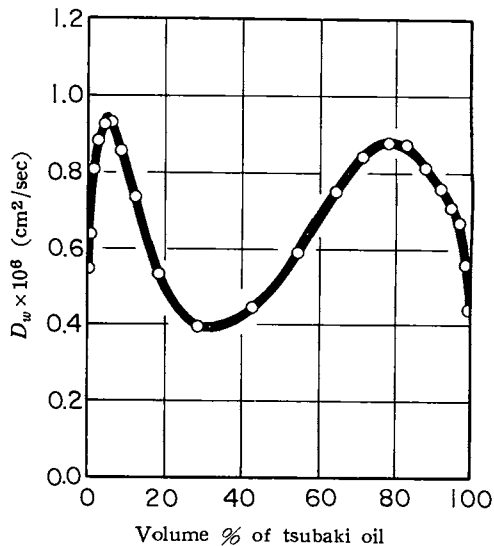


Fig. 5. Diffusion coefficient of tsubaki oil (Sample 2) as a function of volume concentration.

4. 椿油粒子の比容積と会合度

椿油のアセトン溶液では比較的比粘度が小さいので、球状の場合に対する金子の粘度式⁶⁾

$$\eta_{sp} = 2.5 \frac{c\phi}{100 - c\phi} + 4.4 \left(\frac{c\phi}{100 - c\phi} \right)^2$$

を適用して、溶質の比容積 ϕ を計算した。結果を表1~2に示す。

表1 椿油のアセトン溶液中における比容積
(試料 1, 25°C)

c_v	φ	c_v	φ
1.09	1.52	59.10	1.11
10.94	1.35	60.01	1.09
21.89	1.26	66.45	1.02
32.83	1.22	87.25	0.98
44.20	1.16	100.00	(1.10)

表2 椿油のアセトン溶液中における比容積
(試料 2, 30°C)

c_v	φ	c_v	φ
9.35	1.36	64.80	1.04
22.64	1.25	76.73	1.00
33.08	1.17	87.32	0.97
41.30	1.13	97.11	0.95
54.17	1.08	100.00	0.94

粘度式中の c は g/100cc で表わした濃度であるが、表では比較の便宜上容積百分率濃度 c_v に換算した。表1の純椿油の比容積 1.10 は比重の逆数として得たものであり、表2の0.94なる値は粘度より求めたもので、比重からは1.11を得る。これは濃度が大になると Einstein の前提が成立せず、粘度より比容積を求めることの困難性を示すものと思われるが、あまり大きな差はないから、会合度の傾向をみるには差し支えないものと考え、粘度よりの比容積を用いて

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6 \pi \eta r}$$

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot N / \varphi$$

より分子量を計算し⁷⁾、鹼化価よりの分子量と比較して会合度を求めた。その結果は Fig. 5 に示すごとく、やはり極値が存在する。もっとも、この取り扱いでは拡散係数は粒子の大きさのみによって変動すると仮定しているところになお検討の余地があるが、極大値は30~40%、極小値は70~80%にあらわれる。

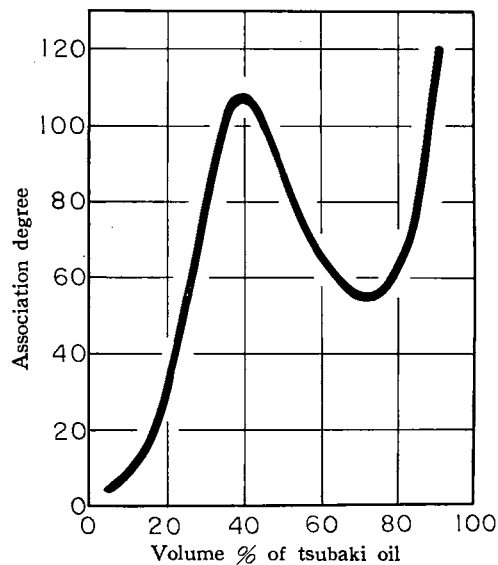


Fig. 6. Association degree of tsubaki oil molecules (sample 1).

5. トリオレイン—アセトン系の拡散実験

椿油の主成分はオレイン酸トリグリセライドすなわちトリオレインであるから、純粋なトリオレインとアセトンとを接触させた場合の拡散実験を行なった。標準化した拡散曲線を Fig. 7 に、濃度と拡散係数の関係を Fig. 8 に示す。

トリオレインの場合にも、椿油のときと全く同様な特徴があらわれている。われわれは、さらに溶媒と油脂を種々かえた場合の実験を行なっているが、それぞれの組み合わせについて特異な結果が得られており、結局、相互作用の相違に基づくものと考えられる。

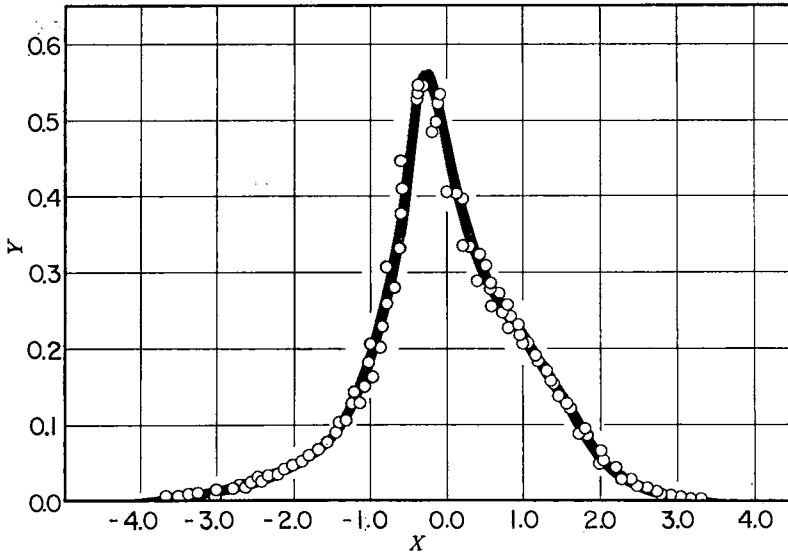


Fig. 7. Standardized diffusion curve of triolein-acetone system.
Triolein diffuses from right to left.

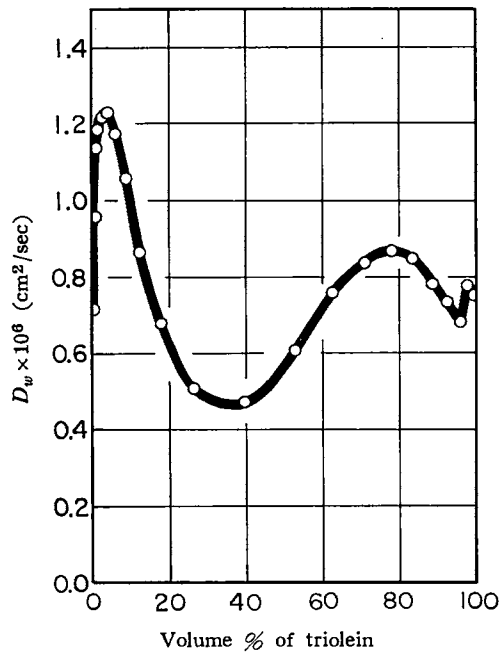


Fig. 8. Diffusion coefficient of triolein as a function of volume concentration.

6. 結 言

椿油のアセトン溶液では、拡散曲線が負のひずみを持つことより、油脂粒子の会合が考えられていたが、本報では椿油とアセトンとを接触させて得た拡散曲線を解析して、拡散係数には30~40%容積濃度において極小値が、また70~80%において極大値があることが認められた。油脂類の比容積は小

さく、また濃度による変化もあまり著しくないので、会合度にも極大極小が存在することになる。なお、椿油-アセトン系の拡散曲線の特徴は、トリオレインを使用した場合にも全く同様に認められるので、この現象はトリオレインとアセトンとの間の特殊な相互作用に基づくものと思われる。

本実験に協力された端彰夫、堂前洋夫の両氏ならびに計算の一部を担当された中井みよ子嬢に感謝の意を表す。

文 献

- 1) 金子曾政, 北村一夫, 細川幸雄, 工化 **56**, 865 (1953).
- 2) 金子曾政, 北村一夫, 細川幸雄, 日化 **77**, 1023 (1956).
- 3) O. Lamm, Z. physik. Chem., **138**, 313 (1928); **143**, 177 (1929).
- 4) A. Polson, Kolloid-Z., **87**, 149 (1939).
- 5) 金子曾政, 西能史郎, 工化 **56**, 293 (1953).
- 6) 金子曾政, 工化 **44**, 471 (1941); **46**, 954 (1943).
- 7) 金子曾政, 日化 **45**, 61 (1942); **46**, 1295 (1943); **55**, 616 (1952).