

# 油脂類—溶媒系の拡散現象

(第 2 報)

濃度—屈折率関係による拡散曲線の補正について

石田 真一郎    細川 幸雄    金子 曾政

## Diffusion Phenomena of Fatty Substance-Solvent System 【Part II】 Reduced Diffusion Curves by the Concentration-Refractive Index Relations by

Shinichiro ISHIDA, Yukio HOSOKAWA and Katsumasa KANEKO

In the preceding paper, we reported on the diffusion experiments of tsubaki oil and triolein in acetone by the Lamm's scale method neglecting the reduction of refractive index to concentration, because there seemed to exist a linear relation between them. However, this is not always true when either solvent or fatty substance is changed. We have illustrated this by castor oil-acetone and tsubaki oil-carbon disulphide systems. Each of them has its characteristic diffusion curve and there arises some deviation in skewness by reducing the refractive index to concentration unit.

### 1. 緒 言

前報<sup>1)</sup>においてわれわれは、O. Lamm のスケール法<sup>2)3)</sup>による椿油—アセトン系の拡散実験結果を検討し、拡散曲線の溶質側にふくらみがあらわれること、またこれより得られる濃度と拡散定数との関係では極小点と極大点を生ずることを報告した。これらの考察においてわれわれは屈折率勾配をそのまま濃度勾配とみなしたが、これは椿油—アセトン系のように濃度と屈折率が直線的関係にあるとみなしうる場合にのみ許されることであって、これが曲線となるとときには適当な方法で濃度の単位に換算する必要がある。本報ではヒマシ油—アセトン系と椿油—二硫化炭素系について拡散実験を行ない、この点を吟味した。

### 2. 濃度と比重および屈折率との関係

ヒマシ油—アセトン系および椿油—二硫化炭素系の容積濃度と比重および屈折率との関係を 30°C で測定した結果を図 1 および図 2 に示す。

濃度の単位は溶液 1 cc 中の油脂の g 数を油脂の比重で除したものであるが、溶解による容積変化の無視できないことが図 1 よりうかがわれる。屈折率の方では直線よりの偏れがさらに明らかにあらわれている。したがって濃度と拡散定数の間の関係を論ずるには、スケール法によって得た拡散曲線に関する数値を濃度の単位に換算しなければならない。なお図には比較のため椿油—アセトン系の場合も示したが、これはいずれもほぼ直線とみなすことができる。

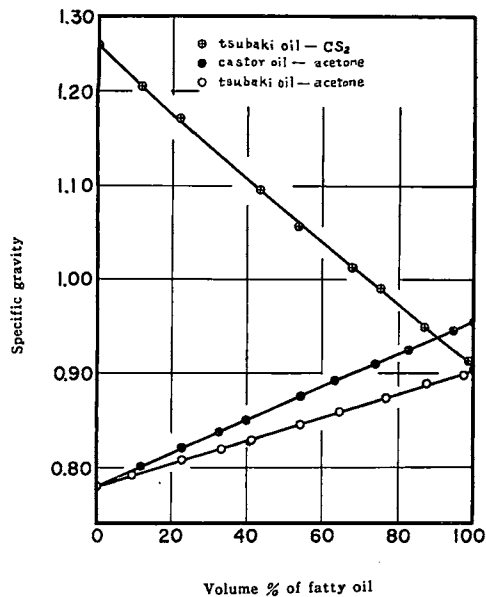


Fig. 1. Specific gravity of fatty oil in solvent.

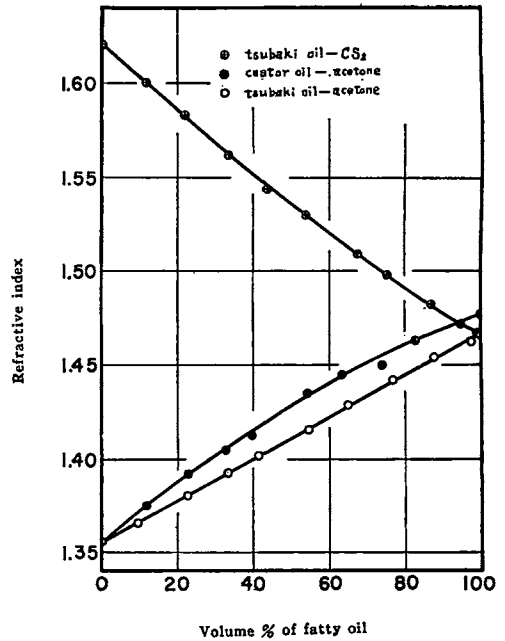


Fig. 2. Refractive index of fatty oil in solvent.

3. ヒマシ油ーアセトン系の拡散実験

ヒマシ油とアセトンとを 30°C で接触させて得られる拡散曲線を常法により標準化したものを図 3 に実線で示す。

$$X = x / \sqrt{m_2}$$
$$Y = y \cdot \sqrt{m_2} / A$$
$$y = dn/dx$$

ここに  $x$  は拡散距離,  $n$  は距離  $x$  なる点における溶液の屈折率,  $m_2$  は拡散曲線の 2 次モーメント,  $A$  はその面積である。

標準化拡散曲線を  $X$  について積分し, 溶質, 溶媒の屈折率を考慮して各  $X$  に対する屈折率を求め, 図 2 の関係より濃度に換算して数値微分を行なうと  $Y = dC_v/dX$  とした場合の標準化曲線を得る。これを図 3 に鎖線で示した。 $C_v$  は標準化された容積濃度である。この補正によって拡散曲線のひずみは  $-0.78$  から  $-0.85$  と少し小さくなっている。とがりはともに  $3.51$  で変化はなかったが, 拡散曲線の形状はかなり変化している。

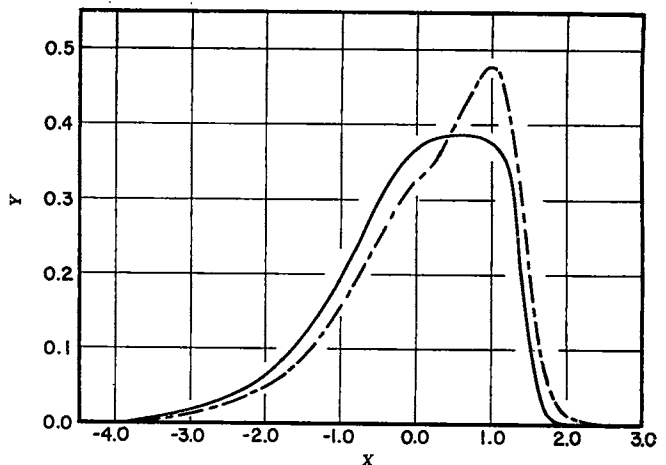


Fig. 3. Standardized diffusion curve of castor oil - acetone system.

Oil diffuses from right to left.

Solid : experimental, chain : reduced.

#### 4. 椿油—二硫化炭素系の拡散実験

二硫化炭素は比重、屈折率ともに椿油より大きいので、拡散実験を行なうには下層に溶媒をおくことになる。また溶媒を  $X$  の負の側にとれば屈折率勾配は負となる。前項と同様にして実験拡散曲線を標準化すれば図4の実線のごとくなる。鎖線は屈折率勾配を濃度勾配に換算したものである。この系の特徴は拡散曲線のとがりが小さいことで、アセトンの場合と著しい対照をなしている。この傾向はかつて N. Gralén<sup>4)</sup> が過老成アルカリ繊維素から再生した繊維素の銅安溶液で認めたもので、われわれはさらにエチレンジアミン溶液でも同じような現象があらわれることを認めている<sup>5)</sup>。なお図4のとがりはともに2.50で、ひずみは補正により-0.15から-0.23となっている。

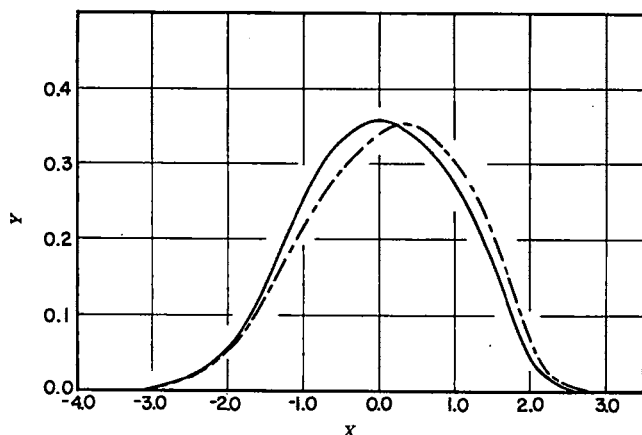


Fig. 4. Standardized diffusion curve of tsubaki oil-carbon disulphide system.

Oil diffuses from right to left.

Solid : experimental, chain : reduced.

#### 5. 濃度と拡散定数との関係

拡散定数を濃度のみの函数とみなすと、拡散方程式より次式が得られる。<sup>6)</sup>

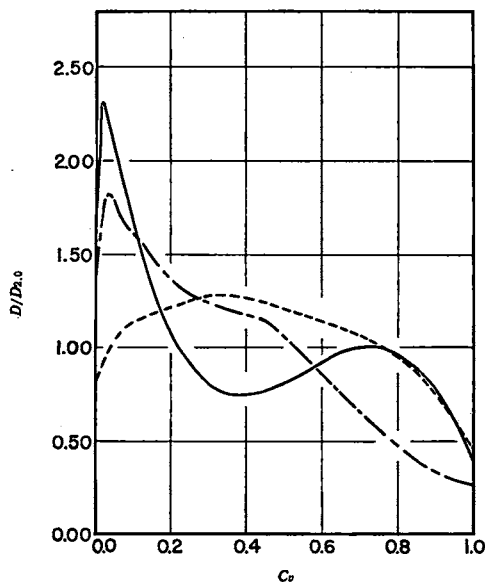


Fig. 5.  $D/D_{2,0}$  as a function of  $C_0$ .

Solid : tsubaki oil - acetone.

Chain : castor oil - acetone.

Broken : tsubaki oil - carbon disulphide.

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

ここに  $D_{2,0}$  は  $m_2$  と拡散時間とより得られる重量平均拡散定数である。 $D/D_{2,0}$  と容積濃度との関係を図5に示した。比較のため前報試料1の椿油—アセトン系の結果も示したが、溶媒、溶質の組み合わせによってそれぞれ特徴ある曲線となっている。

#### 6. 結 言

油脂類—溶媒系のような濃厚溶液中においては、濃度と屈折率とは必ずしも直線とはならないから、スケール法による拡散実験結果より濃度と拡散定数の間の関係を論ずるには、屈折率を濃度に換算しなければならない。この効果が無視できないことをヒマシ油—アセトン系および椿油—二硫化炭素系について例示した。ちなみにこれらの場合はそれぞれ極めて特徴ある拡散曲線を与えている。

本研究の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。

## 参 考 文 献

- 1) 細川幸雄, 西能史郎, 石田真一郎, 金子曾政, 金沢大学工学部紀要 3, 157 (1963)。
  - 2) O. Lamm, Z. physik. Chem., 138, 313 (1928) ; 143. 177 (1929).
  - 3) A. Polson, Kolloid-Z., 87, 149 (1939).
  - 4) N. Gralén, Inagural Dissertation, Uppsala (1944); 稲垣博, 化学の領域 5, 175 (1951) 参照
  - 5) 中村喜秀, 横山修三, 金子曾政, 高分子学会北陸支部講演会, 金沢 (1957)。
  - 6) 金子曾政, 西能史郎, 工化56, 293 (1953) ; 金沢曾政, 金沢大学工学部紀要 1, 35 (1953)
- (昭和 39 年 9 月 15 日 受付)