

(1947年4月16日受理)

1. 放電によるトリオレインの化學變化

不飽和脂肪油を無聲放電に曝す時に生ずる化學反應に關しては、Hempflinne⁽¹⁾以來多くの研究があるが、その反應機構に就き明確な速度論的解説を與へたものを未だ見ない。著者は曩にこの方面の解明を求むるためオレイン酸の放電處理による化學反應に就き理論的考察⁽²⁾を行つたが、本研究はその繼續としてトリオ

レインの放電による化學變化の究明の實驗を試みた。トリオレインは比較的純粹に合成し得るグリセリドである故、不飽和脂肪油の代表として試料に選んだ。實驗に用ひた放電装置並びに放電條件等は著者が先に大豆油の放電研究⁽³⁾に用ひたものと全く同一である。但しトリオレイン試料は最初 65g を放電に供し、その後各放電時間毎に少量の試料を放電管より取出し、放

第 1 表 放電によるトリオレインの變化

放電時間 (時)	沃 素 價		粘 度 (センチストーク ス, 50°C)	分 子 量	溶 液 の 状 態
	測 定 値	計 算 値			
0	74.9	74.9	18.3	830	ガソリンに完溶透明
2	71.1	71.1	20.8	930	同上
4	68.5	67.5	23.5	1000	ガソリン溶液微濁、稍コロイド状、未だフィツシを認めず。
6	64.7	64.3	25.7	1100	ガソリン溶液に於て微量のフィツシの存在を認む。
8	62.4	61.3	33.3	1100	—
10	58.5	58.5	46.5	1200	ガソリンに不溶、CCl ₄ 溶液に於てフィツシの存在明瞭。
14	52.6	53.7	92.0	1200	
16	52.3	51.6	94.9	1300	
18	57.8	49.6	221	1300	
23	44.7	45.3	329	1400	
30	39.7	40.4	—	5000	

電に伴ふ沃素價 (Wijs 法); 粘度 (Ubbelohde 法)、分子量 (Rast 法) 等の變化を測定した。第 1 表はその實驗結果である。尙本表に記載せざりしも別の實驗により沃素價は放電を更に永續する場合零値に迄減少する傾向を全く示さずして、放電數十時間後凡そ 27~28 の値に低下するが、その後は放電を續けるも殆ど變化せざることが認められた。トリオレインの放電處理に於て起る變化は、放電重合による油の膠狀化及び所謂フィツシ⁽⁴⁾の發生現象が著しきことを除けば、オレイン酸の場合と殆ど同様にして、前報告に記載の如く、(i) 水素添加反應 (反應速度 V_1)、(ii) 脱水素反應 (反應速度 V_2)、(iii) 重合反應の三つの主反應によつて専ら支配される。而して放電による沃素價の減少速度 V はオレイン酸の場合と同様に

$$V = -\frac{dI}{dt} = V_1 - V_2 = k'I - k_3 \dots \dots \dots (1)$$

にて與へられ、この場合は上述の實驗結果から $I=27$ の時 $-\frac{dI}{dt}=0$ と看做される故、 $k_3=27k'$ となり、従つて上式は

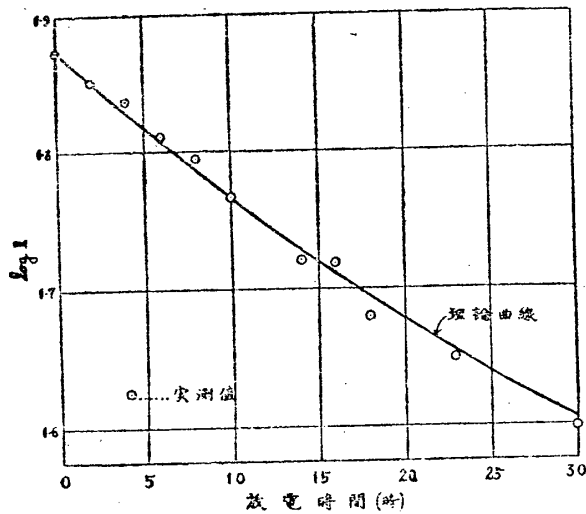
$$-\frac{dI}{dt} = k'(I-27) \dots \dots \dots (2)$$

と書き換へられ、更に積分により

$$k' = \frac{2.303}{t} \log \frac{I_0 - 27}{I - 27} \dots \dots \dots (3)$$

(但し I_0 は放電前の沃素價)

なる關係を得る。第 1 圖は上式に於て $k'=0.418$ と置いた場合の理論曲線が各放電時間に於ける沃素價の實測値と如何程一致せるかを圖示したものである。尙上



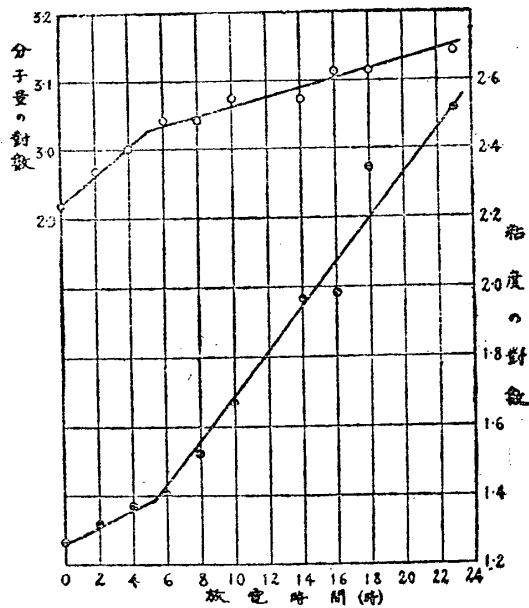
第1圖

式による沃素價の計算値は第1表に記載の如くである。

前記の如く、放電反應に於てトリオレインがオレイン酸の場合と著しく異なる唯一の點は、比較的短時間の放電により膠狀粒子大の重合分子を生ずると共に更に所謂フィッシュと稱せられる鱗片状の高重合體浮游物を發生することにして、後者の生因はトリオレイン分子中の3個のオレイン酸基の各々が、オレイン酸の放電處理の場合に認められた如く、放電に際して重合結合の官能性基として働いたため、二乃至三次元的重合の可能性をもち、従つて容易に高重合體を形成するものと想像される。

次に放電時間とトリオレインの粘度の對數値及び分子量の對數値との關係(第2圖参照)は、何れもオレイン酸の場合に見た如き一つの直線關係によつて示されない。即ち同圖によつて明かなる如く放電時間5時間を轉移點として關係直線に屈曲を主じ、分子量の増加速度(重合速度)は轉移點後著しく減少せる如く認められ、又粘度の増加速度は轉移點後著しく増大せる如く觀察される。然し乍ら、この分子量の方の關係は實は見掛けに過ぎない。何んとなれば、5時間以上の放電を受けた試料に於ては、その中の重合分子の少くとも一部分が不溶性の膠狀粒子或はフィッシュとして存在し、それがため、融點降下法によつて測定されたそれら試料の分子量は過小の見掛の値を示すに過ぎないからである。

之に對して粘度の方の關係曲線は、轉移點を境として重合による油の膠狀化がその後漸次主起することを示すものに外ならないと解釋される。



第2圖

2. 放電による鑛油の化學變化

鑛油性潤滑油は天然鑛油も合成油も、一般にそれらの組成分の分子構造に就いて未だ明確なことが知られてゐない故、放電處理を施せる場合の組成或は分子構造の變化に關しても、單に環分析による推論以上に突入つた追究はなし難い。然し乍ら、化學構造の知れた簡單なる各種の炭化水素に就き從來行はれた多くの放電研究⁽⁵⁾の資料が、本研究に於ける化學變化の機構の推論を出来るだけ合理的に導く基礎として役立つ。鑛油を放電處理する場合認められる興味ある事は、脂肪油、パラフィン等を原料として合成した鑛油性潤滑油が、所謂フィッシュの發生を伴ふことである。脂肪油の放電處理の場合には、このフィッシュの發生があることが古くから知られてゐるが⁽⁴⁾、天然鑛油並びにイソパラフィン組成の油(例へばイソブチレン重合體及びスクアラン等)の放電處理に於ては認められないもの故、上述の如き原料の合成油の成分は炭化水素のみであるに拘はらず、その分子構造が少くとも部分的には脂肪油のそれに類似する所あることを暗示するものであらう。而して脂肪油の場合のフィッシュは、既述の如く、グリセリド分子中の3個の脂肪酸基の各々が放電に際して重合結合をなす官能性基として働くことに基因する所のグリセリド分子の二次或は三次元的の高重合生成物と看做されると共に、又他方に於て天然鑛油及びイソパラフィン油に於てはフィッシュの發生が認められない事實から考へて、フィッシュ發生性のある合成油の成分は、天然鑛油のそれと異り、恐らく分子内に2個以上の長鎖状の正パラフィン鎖が脂肪油分子の場合の脂肪酸に相當する如く存在し、それらの各々が重

第2表 放電による天然鑛油の組成の變化

環分析	テキサコ油 (パラフィン系天然鑛油)			夏赤モビール油 (ナフテン系天然鑛油)		
	未處理油	25時間放電油	變化量	未處理油	25時間放電油	變化量
分子量	539	626	+6.3%	438	540	+23%
屈折率 (n_D^{20})	1.4889	1.4900		1.5077	1.5116	
比重 (d_4^{20})	0.8812	0.8884		0.9364	0.9395	
比屈折	0.3275	0.3258		0.3182	0.3192	
アニン点 (°C)	122.0	124.2		86.0	87.7	
1分子中の平均環數	1.6	2.2	+0.6%	4.6	5.6	+1.0
分子式	$C_{42.13}H_{83.40}$	$C_{44.88}H_{87.45}$		$C_{31.71}H_{57.42}$	$C_{39.05}H_{71.44}$	
組成						
芳香族環 (%)	9.2	1.7	-1.2	10.5	16.3	+5.7
ナフテン環 (%)	16.5	22.1	+5.6	52.7	44.9	-7.8
パラフィン (%)	80.6	76.2	-4.4	36.7	33.8	+2.1

第3表 放電による合成鑛油の組成の變化

環分析	合潤5號 (鯨油を原料とする合成油)			合潤6號 (魚油を原料とする合成油)		
	未處理油	25時間放電油	變化量	未處理油	25時間放電油	變化量
分子量	793	842	+6.2%	772	816	+5.7%
屈折率 (n_D^{20})	1.4740	1.4748		1.4728	1.4730	
比重 (d_4^{20})	0.8855	0.8843		0.8535	0.8612	
比屈折	0.3205	0.3193		0.3236	0.3233	
アニン点 (°C)	129.5	130.5		133.7	133.2	
1分子中の平均環數	5.7	6.6	+0.9	1.5	2.6	1.1
分子式	$C_{57.26}H_{105.9}$	$C_{60.90}H_{111.2}$		$C_{55.14}H_{110.3}$	$C_{58.47}H_{114.4}$	
組成						
芳香族環 (%)	0.7	1.0	+0.3	0.6	0.7	+0.1
ナフテン環 (%)	39.3	43.0	+3.7	10.3	19.1	+8.8
パラフィン (%)	60.0	56.0	-4.1	89.1	80.2	-8.9

環分析	合潤7號 (鹽化パラフィン及ベンゼンを原料)			合潤8號 (アルキル化ナフタレン)		
	未處理油	25時間放電油	變化量	未處理油	20時間放電油	變化量
分子量	563	622	10.5%	656	710	+8.2%
屈折率 (n_D^{20})	1.5184	1.5208		1.5048	1.5047	
比重 (d_4^{20})	0.9458	0.9552		0.8915	0.8936	
比屈折	0.3265	0.3187		0.3326	0.3318	
アニン点 (°C)	57.6	63.6		107.3	110.0	
1分子中の平均環數	7.2	8.5	+1.3	2.0	2.1	+0.1
分子式	$C_{41.08}H_{69.98}$	$C_{45.46}H_{73.38}$		$C_{46.86}H_{93.35}$	$C_{50.82}H_{100.2}$	
組成						
芳香族環 (%)	39.3	36.2	-3.1	18.6	18.5	殆ど不變
ナフテン環 (%)	35.2	42.3	+7.1	0	0	
パラフィン (%)	25.5	21.5	-4.0	81.4	81.4	

合結合の官能性を放電に際して生じ、それがため高重合物なるフィッシュが形成されるものと想像される。而して脂肪油、パラフィン等を原料とせる鑛物性合成油が上述の如き化學構造をもつてあらうとの推定は、それらの原料の化學構造とそれらの油の環分析の結果から鑑みて妥當と認められる所である。之に對してパラフィン系天然鑛油の組成分子は後述の如く長形のパラフィン側鎖をもつナフテン族炭化水素であるが、その側鎖は少くとも本實驗に用いたテキサコ油の場合恐らく1個にして、而も幾つかの枝鎖を有するイソパラフィン鎖と推定されて居り、又ナフテン系天然鑛油の組成分子は、パラフィン側鎖があつても、その極めて短小な環狀炭化水素と認められるものにして、斯くて天然鑛油の分子構造は何れの場合も合成油のそれとは相違をもつため、天然鑛油に於ては放電處理に際してフィッシュの發生を見ざるものと解釋される。

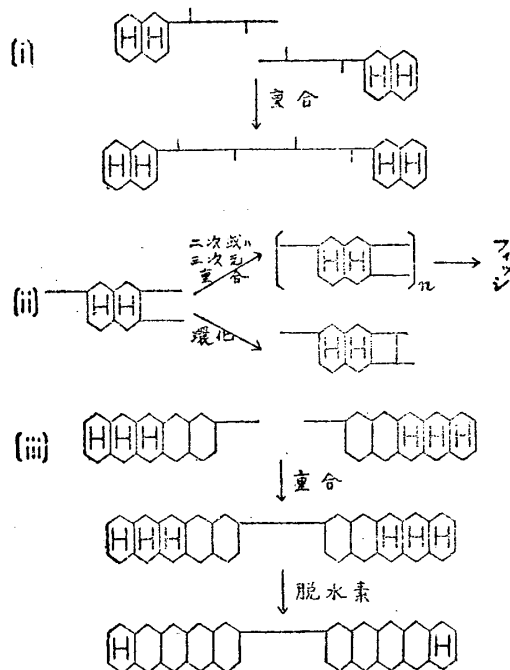
第2表及び第3表は天然鑛油並びに合成油の數種に就いて25時間の放電處理(放電條件はトリオレインの場合と同一、但し試料は85gを用いた)による組成の變化を環分析によつて検討した結果である。今この結果から各油が放電によつて受ける化學變化の推論を試みれば、次の如くである。

先づパラフィン系の天然鑛油テキサコ油の場合について見るに、この油については既に石川清一氏⁽⁴⁾が發表してある環分析の結果と大同小異の結果が觀測され、成分の分子構造は平均に於て約2環型ナフテン炭化水素と認められるが、尙同氏の斷定せる如くイソパラフィン(枝鎖をもつパラフィン)の長鎖が側鎖として恐らく一個存在するものと考へられる。而してこの油を25時間放電處理する場合には、第2表に記載の如く、分子量に於て約6%、環數に於て約1個の増加があり、又組成に於てはパラフィン鎖が約4.4%ナフテン環に變化せることが認められる故、放電による變化は恐らく第4表(i)の如き方式によるイソパラフィン側鎖部に於ける結合に基く2個分子の重合反應に専ら支配されるものと想像される。尙この油が放電により芳香環の含量を輕少乍ら減ずることは、輕微の水素添加反應の併起を示すものであらう。

次に合成油の場合には、第3表の結果が示す如く、各油の分子構造は環數に於て夫々異なるが、既述の如く何れの油も2個以上の正パラフィン側鎖をもつ環狀炭化水素を主成分として含有することが想像されるものにして、合潤5、6及び7號の3種の油の場合には、前述のテキサコ油の場合と同様に、放電處理によつて分子量及び環數の増加と共に組成に於てパラフィン鎖のナフテン環への變移が認められる。然し乍ら、この

場合の分子構造の變化はテキサコ油の場合と異り、恐らく第4表(ii)の如き方式の二次元或は三次元の重合並びに分子内環化の兩反應によつて専ら支配されるものと推定される。尙合潤5及び6號の場合には、放電處理により輕微の脱水素反應の形跡が認められ、この點も亦パラフィン系鑛油の場合と若干狀況を異にする。

第4表 放電による鑛油の變化の假定的方式



又合潤7號の場合には、芳香環を多量に含有するため、放電に際してその芳香環が相當量の水素添加を受けることが認められる。

放電處理に於ける組成の變化が他の合成油と稍異なるのは、合潤8號の場合にして、この油の主成分は3個のパラフィン側鎖を有するアルキル化ナフタレンと看做されるが、これは20時間の放電を施しても、殆ど環分析に於ける組成に變化を示さない、又環數の増加を殆ど示さない。然し乍ら、分子量及び粘度の増大並びに微量のフィッシュの發生が認められる故、この油の場合も放電處理に於ける重合並びに側鎖正パラフィン間に於ける分子内環化等の生起が推定される。尙放電によつて環數の増加が殆ど生じないのは、上述の如き反應と共に、ナフタレン環の分解によるパラフィンへの變移が同時に若干起り、之による環數の減少が重合及び環化反應による環數の増大と相抹殺するためであらう。

最後にナフテン系の天然鑛油(夏赤モビール油)の場合には、放電處理による組成の變化が、パラフィン系天然鑛油及び各種合成油の場合と著しく異り、この場合は放電によるナフテン環の減少及びパラフィン側

鎖並びに芳香環の増大が生じ、且つ分子量の増加が比較的著しい。而してこの事は放電處理により恐らく、一方に於て第4表の(iii)の方式の如きナフテン分子の重合とそれに續く脱水素反應等の生起と共に、他方に於てナフテン環のパラフィン或はパラフィン側鎖への分解變移並びにそれらの重合等の併起があることを推定せしめる。尙この油の場合は分子中のパラフィン側鎖が比較的甚だ短いと考へられる故、合成油の場合の如き側鎖間の分子内結合は、生起せざるものであらう。

文 献

- (1) Hemptinne: Z. Angew. Chemie 35 (1922) 505.
- (2) 航空研究所彙報 233 號(昭 19, 6 月), 179 頁.
- (3) 航空研究所彙報 233 號(昭 19, 6 月), 185 頁.
- (4) Hock: Zeitschr. Electrochemie 29 (1923), 111; Kolloidchem. Beihefte 31 (1930), 185
- (5) Thomas, Egiöf, Morrel: Chemical Reviews 28 (1941), 1-72.
- (6) 理化學研究所彙報 22 輯, 6 號(昭 18, 6 月), 596 頁.

No. 19

ΔE 効果について

木村 鍊一・近藤 研二

(1947 年 3 月 26 日受理)

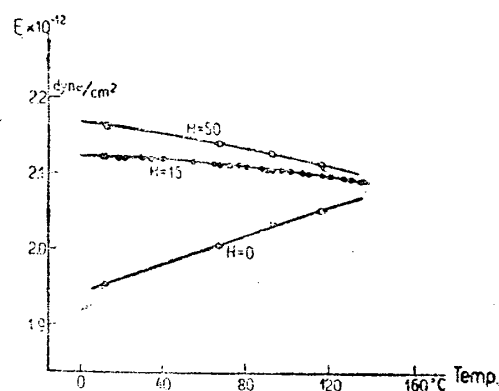
§1. 先に鐵の單結晶其他を用ゐて ΔE 効果を測定し、強磁性體の彈性異常に関する説明を與へた⁽¹⁾。強磁性體は、周知の様に、磁區の集合であり、其磁氣能率は溫度によつて決つた値をとり、其方向は磁區の熱力學函數(磁場及歪に依存する)の値を極小ならしめる位置をとる。強磁性體の棒に張力を加へれば、熱力學函數の方向性に變化を生じ、其値が極小となる方向を求めて、磁氣能率が廻轉しなくてはならない。而も此廻轉による磁歪は、常に、張力を加へた方向への延伸を結果する。此處に一定の歪力に對する變形が、Hooke の法則に従うもの他に強磁性に起因するものが加はつて、大となるので、彈性率が見掛上小さくなつて居る。帯磁が飽和に達する程に強い磁場に於いては、磁氣能率の方向は磁場に平行に拘束されて、歪力を加へても方向變換を起さない。此状態では、其彈性が強磁性を持たない物質と異なる處がない。

此考へ方が妥當であるか否かは彈性率が溫度によつて如何に變化するかを調べて判定する事が出来る。

§2. 彈性率の測定には、相互誘導の測定を主目的とする Carey-Foster 型電橋を利用した。即ち、試料に二つのコイルを巻き、此等の間の相互誘導を測定する様に電橋に連結する。先づ共鳴周波數に近い處で電橋を平衡させて置いて、電源の周波數を漸次變化させると、電橋の平衡を検する爲に挿入した電流計の讀みが著しく變化し、其と周波數との關係を圖示すれば、通常の共鳴曲線に似た形の曲線が得られる。

§3. Ni に 4% の Cr を添加した合金では、彈性率は磁場の強さと共に單調に増加し、其様子は純 Ni の場合と同様に、磁化曲線の形とよく似て居る。同様の實驗を高溫で行うと、磁場對彈性率曲線の形には目につく様な變化は認められないが、増加の割合が溫度の上昇に伴つて漸次減少する。

帯磁の無い時には、第1圖にある様に、彈性率は溫度の上昇に伴つて單調に増加する。Ni 及び Co では



第 1 圖

或溫度範圍にて斯様な性質があつた。磁化飽和の状態にては、Ni 或は Co と同様に、溫度の上昇に伴つて、單調に減少し、非磁性のものゝ變化と同じ傾向である。適當な強さの磁場の中で彈性率の値を測定すれば、溫度によつて殆ど變化しない場合もあり得る。此性質は彈性不變材料として、磁歪共振器の制御子に利用し、