

贈呈

Waseda Applied Chemical Society Bulletin

No. 22.

May 1934.



早稻田 應用化學會報

第二十二號 昭和九年五月發行



報 文

小栗捨藏
安生信平
桑原義久

蒸發熱測定法としてのブラウン法に就て 1

山口榮一

亞麻仁油の酸素吸収に伴ふ揮發性酸化分解物の生成に就て 5

論說講義

阿部惠造

グリプタル樹脂に就て 10

歐文抄譯

Abstracts of Original Papers



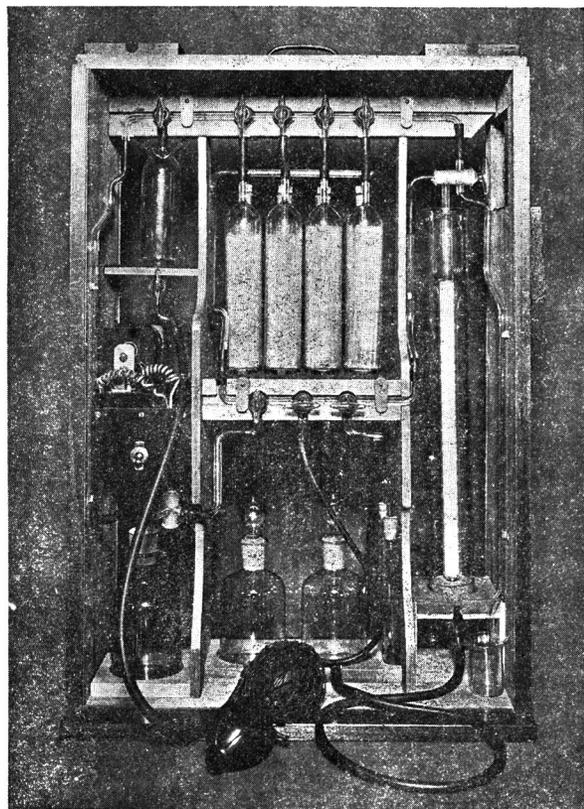
早稻田大學理工學部應用化學科教室內

早 稻 田 應 用 化 學 會

東 京

淀 橋

N. M. 式
萬能携帶用瓦斯分析裝置
(實用新案)



(使用説明書ハ御申越次第送呈シマス)

PORTEBLA \hat{C} IOPOVA
APARATO DE GASA
ANALIZO DE N.M. TIPO

N.M. 式萬能携帶用
瓦斯分析裝置

本裝置ハ從來傳統的ニ使用シ來タ「オルサト」ノ
裝置乃至其ノ改良型等ニ見ル缺點ト不足ヲ除去シ
考案シタモノデ本裝置ヲ使用スルコトニヨツテ始
メテ完全ナル分析結果ヲ得ルコトガ出來ルノデア
リマス。本裝置ハ全く獨特ナ特徴ヲ有シ萬能ノ名
稱ニ違背セザル能率ヲ發揮スルコトガ出來ルト信
ジマス。(圖參照)

N.M. 式

萬能携帶用
瓦斯分析裝置

N.M. 式

瓦斯分析用
「ビュレット」

N.M. 式

瓦斯分析用
「ピペット」

早稻田大學教授

野村 堅考案

發賣元

東京市日本橋區室町四丁目三番地

合會 昭 商 會
資社

電話日本橋 (24)2671番
振替東京 47324番

早稻田應用化學會報

第二十二號 昭和九年五月

〔報 文〕

小栗捨藏 安生信平 桑原義久	蒸發熱測定法としてのブラウン法に就て	1
山口榮一	亞麻仁油の酸素吸収に伴ふ揮發性酸化分解物の生成に就て	5

〔講 義〕

阿部恵造	グリプタル樹脂に就て……………	10
------	-----------------	----

(報 文)

(早稻田大學理工學部應用化學科研究室)

蒸發熱測定法としてのブラウン法に就て

小 栗 捨 藏
安 生 信 平
桑 原 義 久
緒 言

液體の正確なる蒸發熱を測定することは相當に困難な仕事であつて化合物の物理的恒數を記載せる書籍に就て見ても同じ化合物に對して測定者に依て區々な蒸發熱の値が記されて居る。然し測定法としては大體2に分かれる即ち凝縮法 (Condensation method) 及蒸發法 (Evaporation method) である。一般には熱量計を利用するのであつて熱量計の中で液體を蒸發せしめ熱量計の溫度降下を測るか又は蒸氣を熱量計の中に送つて液化せしめ放出する熱量を測るものである。後の目的に向つて使用せらるるものとして種々の書籍には Berthelot 氏の裝置 (Kurt Arndt, Handbuch der physikalisch-chemischen Technik, 2 Aufl., 478) が示されて居る。また最近に於ては 斷熱微量熱量計 (Adiabatic microcalorimeter) が屢、使用される。

一般に凝縮法の困難とする處は凝縮液の放出せる熱量の補正であつて凝縮液は熱量計内に於て熱量計の溫度迄下降するのであるが多くの場合液體の比熱が相當廣汎な溫度範圍に亘つて正確に知られて居ない爲に補正值は勢ひ不確なものとなり従て得られる蒸發熱も正確な値とは云へなくなる。之に反して蒸發法には斯る補正は必要でないのであつて其點に於て幾分優つて居る譯である。

James Campell Brown 氏 (*J. Chem. Soc.*, 1903, 83, 987) の方法は蒸發法的一種であつて電氣的に試料を加熱蒸發せしめるのである。また最近 J. H. Mathews 氏 (*J. Am. Chem. Soc.*, 1926, 48, 562) は上記ブラウン氏の裝置に比して遙に複雑なる裝置を造りて蒸發熱の測定を行つた。ブラウン氏の裝置は構造甚だ簡單であり操作も亦極て單純である爲に數年前當實驗室に於て松井元太郎博

士及著者の一人小栗が物理化學實驗を指導せる際此装置を利用せる蒸發熱の測定を學生に課したことがあつた。更に昭和八年再び此實驗を繰返へし稍、好結果を得たので次に之を報告する。

(1) ブラウン氏法の原理

ブラウン氏法の立脚せる原理は豫め沸騰點に熱し置きたる試料を一定時間電氣的に加熱して沸騰せしめ試料の蒸發減量を測定し、適用せる電氣的エネルギーを熱量に換算して蒸發熱を計算するものである。今 E ヴォルトが適用された電壓、 I アンペアが電流の強さ、電流を通じたる時間が t 秒とすれば電氣的に與へられし熱量 H は次の式に依りて與へられる。

$$H = Et \times 0.239 \text{ カロリー} \quad (1)$$

而して試料の蒸發減量が W グラムなれば蒸發熱 L は

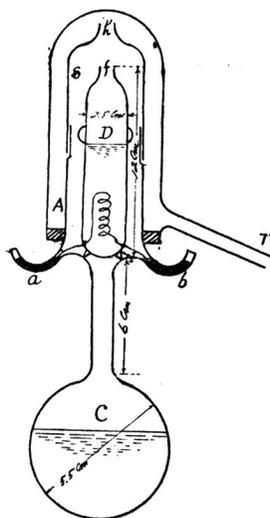
$$L = H/W \text{ カロリー} \quad (2)$$

となる。

(2) 装置操作及測定法

使用せる装置を第1圖に示す。C は直徑 5.5 cm の丸底ガラス製フラスコであつて頸部を隔てて其上部にガラス製圓筒存し、圓筒には第二の圓筒 S が磨合せ附屬する。圓筒の内部には直徑 2.5 cm 高さ 12 cm にして底に足を有するガラス管 D が安置せられ D の内部には白金線のコイルが附屬し、コイルの兩端は管壁を経て圓筒の曲枝管 a, b 内の水銀に連絡して居る。a 及 b の水銀は外部の電源(蓄電池)にスイッチを経て連結せられ其回路には可變抵抗器、アンメーターを置き更に白金線の兩端の電壓を知る爲の電壓計を連結する。

第 1 圖
ブラウン氏装置



次に實驗を行ふには先づ豫備的操作として次の測定を行う。D に 20 cc の液體試料を加へ秤量して正確に其重量を知り次で C に 70 cc の試料と同一液體を加へ第 1 圖の如く組立て C を瓦斯焔にて熱し 20 分間 C 中の試料を沸騰せしめ D の冷却するを待ちて f に蓋を施して再び D を秤量する。斯くして得らるる D の重量減は C 中の沸騰せる液體の蒸氣に依りて D 中の試料が加熱せられて氣散せる爲である。此操作を數回繰返へし D の重量減の平均値を以て 20 分間 C 中の液體を沸騰せしめたる爲の試料の重量減とし、之を W_1 を以て表はす。

以上の豫備操作終はれる時初て本測定に着手する。即ち豫備操作に於けると同様に D 及 C に試料を加へ D を秤量し、瓦斯焔にて C を加熱沸騰せしめる。約 15 分にして D 中の試料は沸騰點に達するを以て其時スイッチを入れて白金線に電流を導き D 中の試料を沸騰せしめる。白金線に電流を導くや否や沸騰を開始すること必要であつて然らざれば結果は正確を缺く。沸騰を容易ならしめんが爲には白金線に白金黒を附し置くべきである。電流を通じて 15 分間沸騰を繼續せしめる、其間絶えず電流を一定

ならしむべく可變抵抗器を調節し2分毎にアンメーター及電壓計を読み記録する。上記時間を経過すれば電流及瓦斯焔を止め冷却を待ちて D を秤量し沸騰に依る試料の減量を定量する。

斯くして得られる試料の減量 W_2 は 30 分間 C 中の液體を瓦斯焔に依て加熱沸騰せしめたる爲に起りたる D 中試料の蒸發減量と適用せる電氣エネルギーの熱効果による試料の蒸發減量の和でなければならぬ。其中前者は豫備操作に依て定量せる W_1 を利用し $W_1 \times (30/20)$ にて計算する。因て W 即ち

$$W = W_2 - W_1 \times \frac{30}{20}$$

が適用せる電氣エネルギーに相當する熱に依て起つた D 中試料の重量減である。

適用せる電氣的エネルギーは D 管内の白金線の兩端に於ける電壓 E ヴォルトと電流の強さ及電流を通じたる時間 t に依りて知ることが出来る。回路に挿入せる電壓計の読みを以て直に E と見做すことは出来ぬ、蓋し D 管外に在る部分の白金線の抵抗が之に與かるからである。因て E を知らんが爲に次の實驗を行つた。即ち D 管を取り出し其中に本實驗に於けると同様に 20 cc の試料を加へ豫め沸騰點に至らしめ置き、a 及 b に相當する 2 個の曲管に水銀を充たしたるものに D 管外の白金線の兩端を夫々差込み水銀をして D の壁に觸れしめる様にして本實驗同様に電流を通じて電壓及電流を読み D 管内の白金線の兩端換言すれば D 管内の試料に直接接觸せる白金線の兩端に於ける電壓 E' を測定した。

E' を知れば D 管内の白金線の抵抗 R オームは $R = E'/I$ に因て求め得られる。但し I アンペアはアンメーターの読みである。斯くして R を知れば各回の實驗に於ける試料に接觸せる白金線の兩端に於ける電壓 E は $E = IR$ に依て與へられる。但し I は當該實驗に於けるアンメーターの読みをアンペアにて表はしたものである。従て D 管内の試料に適用せられた電氣的エネルギーは ($I^2 R \times t$) であり、之を熱量に換算すれば已に (1) 式として示したる

$$H = I^2 R t \times 0,239 \text{ カロリー} \quad (3)$$

が得られる。従て試料の蒸發熱 L は (2) 式に相當する次の式にて求めることが出来る。

$$L = \frac{H}{W_2 - W_1 (30/20)} \text{ カロリー} \quad (4)$$

(3) 實 驗 結 果

試料としては市販の絶対酒精を採用した。

先づ豫備操作として行ひたる 20 分間 C 中の液體を煮沸せる爲の C 中試料の減量を第 1 表に示す。

實驗回数	1	2	3	4	5	6	平均
試料減量 (W_1) (g)	0.1403	0.1432	0.1367	0.1202	0.1393	0.1182	0.1330

次に R を知らんが爲に行ひたる實驗結果を第 2 表に示す。

第 2 表

實驗回数	電流の強さ (I') (アンペア)	E' (1) (ヴォルト)	E' (2) (ヴォルト)	E' (平均値) (ヴォルト)	$R=E'/I'$ (オーム)
1	1.00	4.76	4.75	4.755	4.755
2	0.95	4.50	4.50	4.500	4.737
3	0.90	4.23	4.23	4.230	4.700
4	0.85	4.00	3.99	3.995	4.700
				平均	4.723

次に本實驗として施行せる 4 回の結果を順次次の 4 表に示す。

第 3 表 第 1 回實驗結果

時間(分)	0	2	4	6	8	10	12	14	15	
電流の強さ (I') (アンペア)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
電壓計の読み (ヴォルト)	5.17	5.17	5.17	5.18	5.18	5.18	5.18	5.17	5.175	
D 管及試料の初重量 (g)						37.2447				
D 管及試料の實驗後重量 (g)						32.2062				
實驗中に蒸發せる試料の重量 (W_2)						5.0385 g				

但し表中の時間は電流を通じてより經過せる時間を示す。電壓計の読みは参考の爲に示したものである。

第 4 表 第 2 回實驗結果

時間(分)	0	2	4	6	8	10	12	14	15	
電流の強さ (I') (アンペア)	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	
電壓計の読み (ヴォルト)	4.98	4.98	4.98	4.98	4.99	4.98	4.99	4.99	4.99	
D 管及試料の初重量 (g)						37.4607				
D 管及試料の實驗後重量 (g)						32.8020				
實驗中に蒸發せる試料の重量 (W_2)						4.6587 g				

第 5 表 第 3 回實驗結果

時間(分)	0	2	4	6	8	10	12	14	15	
電流の強さ (I') (アンペア)	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	
電壓計の読み (ヴォルト)	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	
D 管及試料の初重量 (g)						37.4673				
D 管及試料の實驗後重量 (g)						33.2816				
實驗中に蒸發せし試料の重量 (W_2)						4.1857 g				

第 6 表 第 4 回實驗結果

時間(分)	0	2	4	6	8	10	12	14	15	
電流の強さ (I') (アンペア)	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	
電壓計の読み (ヴォルト)	4.35	4.35	4.35	4.36	4.36	4.36	4.36	4.36	4.36	
D 管及試料の初重量 (g)						37.6069				

D 管及試料の實驗後重量 (g)	33.9224
實驗中に蒸發せし試料の重量 (W_2)	3.6845 g

第3表以下第6表に示したる實驗結果より計算せる蒸發熱を示せば第7表の如くである。

第7表 絶對酒精の蒸發熱(カロリー)

實驗番號	W_2 (g)	$W_1 \times \frac{30}{20}$ (g)	$W = (W_2 - W_1 \times \frac{30}{20})$ (g)	$W = R^2 R^2 \times 0.239$ (カロリー)	$\frac{H}{W}$ (カロリー)
1	5.0385	0.1995	4.8390	1015.92	209.94
2	4.6587	0.1995	4.4592	916.87	203.97
3	4.1857	0.1995	3.9862	822.89	206.43
4	3.6845	0.1995	3.4850	734.00	210.62
				平均	207.74

即ち此實驗に使用せる酒精 1g の蒸發熱として 207.74 カロリーを得たのである。

結 論

本實驗結果をば他の測定者のそれに比較せんが爲に Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5 Aufl. を見るにエチルアルコールの蒸發熱として次の數値が記されて居る。

第8表 エチルアルコールの蒸發熱(カロリー)

蒸氣溫度 (c)	77.9	78	78.1	78.2	78.2	78.2
蒸發熱	202.4	206.4	205.1	201.5	216.4	216.5
測定者	Andrews	Schall	Wirtz	Luginin	Brown	Marshall 及 Ramsay

著者等の測定値は之等の中では Schall 氏の測定値に甚だ近いのであつて何れが最も正しい値であるかは明かでないにしても先づ大體に於て信頼し得る値と見て差支へあるまい。

若し蒸發熱の計算に於て回路に連結せる電壓計の讀みより R を求めたならば $R = 5.164$ オームとなり、之を利用して蒸發熱を計算すれば 220 カロリー以上の値となり相當大なる誤差が存することが分る。因て特に試料に接觸せる部分の白金線の兩端の電壓 E' を測定せしことの無意味でなかつた事が分る。

次に本實驗に使用せしアンメーター及電壓計は何れも福永電機製作所製のものを使用したのであるが之等を當大學基礎工學教室所管の信頼し得るメーターにて補正するにアンメーターは 1 アンペア附近に於て誤差なく電壓計は 4 ヴォルト附近に於て 0.06 ヴォルトの誤差あることを發見した。但し已述の實驗結果は誤差なきものとして計算したものである。

之を要するにブラウン氏の蒸發熱測定装置は構造甚だ簡單にして操作も容易なるに拘らず割合に善き結果を與ふる點に特徴がある。

亞麻仁油の酸素吸収に伴ふ揮發性酸化分解物の生成に就て

山口 榮 一

酸素を吸収しつつ乾燥する亞麻仁油は其吸收酸素の一部を水、酸化炭素、炭酸ガス、各種の揮發性脂肪酸、アルデヒドの形にて放出す。此等の揮發性酸化分解物の生成は亞麻仁油の酸素吸收反應に伴ひ、酸素吸收と同時に始まり、絶えず繼續せらる。此酸化分解反應の研究は塗料塗膜の耐久力の如き實用上の問題に關聯するのみならず、亞麻仁油の酸化機構の考察上緊要なるものなれば、亞麻仁油の酸素吸收に關する研究と共に H. Krumbhaar (*Chem. Revue*, 1912, 156), S. Coffey (*J. C. S.* 1921, 119, 1152), J. D'Ans (*Chem. Umschau*, 1927, 283), P. Slansky (*Ibid.*, 1932, 155) 等により行はれたり。此等の研究者の中 P. Slansky 氏は不飽和酸基の二重結合に於る酸素添加反應終了せる後、酸化分解物生成の、初めて盛んになる事實より、酸素添加反應と酸化分解物生成反應との間には關係なきことを明言せり。

著者は 30°, 50°, 及 63° に於て亞麻仁油中に酸素を泡出せしめ、生成する酸化分解物中の炭素及水素の重量と酸化時間との關係を求め、30° に於ても猶酸化の初期より揮發性酸化分解物を生成する事、30° に於る其生成速度は亞麻仁油凝結期（常溫に於て流動性を失ふ時期を凝結期と名付けたり）迄は同一なる事、同期に達する迄に生成する酸化分解物の量は溫度を異にするも猶略、同量なる事等を知り得たり。此等の實驗結果につきて少しく考察を行ふ時は已述の P. Slansky 氏とは異なる結論に達す。先づ實驗結果を記し、揮發性酸化分解物の生成につき考へたる所を述ぶべし。

實驗第一、30° に於て亞麻仁油を散光の下に酸化し、揮發性酸化分解物中の炭素及水素の量を求めたり。徑 2.3 cm, 高さ 6 cm の兩端半球形の硝子器に酸素導入管及逸出管を熔封せるものに試料亞麻仁油約 1 g を收む、逸出酸素管には小孔を有する隔板ありて、亞麻仁油が稠化するに従ひ、其一部が泡狀をなして酸素と共に逸出するを防止せり。酸素は電解酸素を用ひたれば微熱 Pd アスベストにて注意して水素を除き、次に苛性加里、濃硫酸鹽化石灰にて精洗、乾燥せるものにして其通過速度は毎時 400 cc なり。逸出管より出で來たる酸素は暗赤熱、細粒狀黑色酸化銅によりて、含有揮發性酸化分解物を完全に燃焼せしめ、夫々 2 個の水及炭酸ガス吸收管により吸收せしむ。此等の吸收管は大型の活栓附 u 字管なり、鹽化石灰及曹達石灰は Pregl 式細粒品にして前者は減壓加熱後乾燥炭酸ガスにて處理し、後者は適度に加濕せる後使用したり。

酸化器に試料を秤量し、5 分間酸素を通じ、器内の空氣を酸素にて置換したる後、酸素出入兩管端を硝子短桿及びゴム管にて閉ぢ、清拭冷却後、兩管端のゴム管のみを去りて秤量す。同様に酸素を充填せる 4 個の吸收管を秤量す。之等を裝置の夫々の部位に連結し、酸化器は 30° に保ちつつ酸素を通じ、約 20-40 時間毎に秤量せり。其結果は第 1 表に示せり。但し試料亞麻仁油は印度産商品にして沃素價(ハマス) 180.4 なり。

第 1 表 散光下 30° に於て亞麻仁油を酸化せる時の亞麻仁油の重量増加、及揮發性酸化分解物中の炭素及水素の重量(酸素通過速度毎時 400 cc)

亞麻仁油秤取量 0.8938 g

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
酸素通過 (時間合計) 時	亞麻仁 油重量 増加 g	亞麻仁油 重量増加 率 %	水吸收 管増量 g	炭酸ガス 吸收管増 量 g	亞麻仁油に對 する揮發性酸 化分解物中の %H %C		$\frac{\%H}{\%C} \times \frac{12}{1.008}$	%H+%C	3+6+7
20.0	0	0	0.0039	0.0046	0.05	0.14	4.3	0.19	0.19
44.2	0	0	0.0054	0.0085	0.07	0.26	3.2	0.33	0.33
65.7	0	0	0.0088	0.0132	0.11	0.38	3.4	0.49	0.49
88.2	0.0008	0.09	0.0114	0.0183	0.14	0.56	3.0	0.70	0.79
110.9	0.0024	0.29	0.0142	0.0221	0.18	0.67	3.2	0.85	1.14
156.4	0.0056	0.63	0.0186	0.0297	0.23	0.91	3.0	1.08	1.77
180.4	0.0064	0.72	0.0226	0.0349	0.28	1.06	3.1	1.34	2.06
202.3	0.0064	0.72	0.0250	0.0393	0.31	1.20	3.0	1.51	2.23
226.8	0.0084	0.94	0.0282	0.0445	0.35	1.36	3.0	1.71	2.65
250.1	0.0098	1.10	0.0316	0.0507	0.40	1.55	3.1	1.95	3.05
294.6	0.0198	2.22	0.0354	0.0593	0.44	1.81	2.9	2.25	4.47
320.1	0.0324	3.62	0.0412	0.0663	0.52	2.02	3.0	2.54	6.16
v. 342.8	0.0664	7.32	0.0456	0.0733	0.57	2.24	3.0	2.81	10.13
s. 365.7	0.1213	13.57	0.0510	0.0823	0.64	2.51	3.0	3.15	16.72
389.0	0.1324	14.81	0.0600	0.0983	0.75	2.99	3.0	3.74	18.55
407.5	0.1328	14.86	0.0640	0.1021	0.80	3.12	3.0	3.92	18.78
430.0	0.1304	14.59	0.0734	0.1199	0.92	3.66	3.0	4.58	19.17
477.3	0.1256	14.05	0.0845	0.1445	1.06	4.41	2.7	5.47	19.52
500.0	0.1238	13.85	0.0911	0.1551	1.24	4.73	3.1	5.97	19.82

v. 稠化, s. 凝結

實驗第二、散光下 50° に於て亞麻仁油を酸化せる場合、實驗第一に述べたる方法を 50° に於て行ひたる實驗結果は第二表に示せり。

第 2 表 散光下 50° に於て酸化せる時の亞麻仁油の重量増加及揮發性酸化分解物中の炭素及水素の重量

亞麻仁油秤取量 0.8928 g

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
合計酸素 通過時間 時	亞麻仁 油重量 増加 g	亞麻仁油 重量増加 率 %	水吸收 管増量 g	炭酸ガス 吸收管増 量 g	亞麻仁油に對 する揮發性酸 化分解物中の %H %C		$\frac{\%H}{\%C} \times \frac{12}{1.008}$	%H+%C	3+6+7
24.0	0.0008	0.09	0.0096	0.0060	0.05	0.18	3.3	0.23	0.32
45.7	0.0016	0.18	0.0086	0.0100	0.11	0.21	4.2	0.42	0.60
69.8	0.0058	0.65	0.0104	0.0189	0.13	0.58	2.7	0.71	1.36
v. 91.6	0.0358	4.01	0.0150	0.0242	0.19	0.74	3.1	0.94	4.94
s. 115.4	0.1280	14.34	0.0524	0.0733	0.66	2.28	3.5	2.94	17.28
161.5	0.1068	1.196	0.0998	0.1504	1.25	4.60	3.2	5.35	17.31

187.8	0.0980	10.89	0.1150	0.1732	1.44	5.31	3.2	6.75	17.64
207.9	0.0936	10.48	0.1272	0.1892	1.59	5.75	3.3	7.31	17.82

實驗第三、散光下 63°C に於て亞麻仁油を酸化せる場合、63° に於る結果は第三表に示せり。

第 3 表 散光下 63° に於て亞麻仁油を酸化せる時の重量増加及
揮發性酸化分解物中の炭素、及水素の重量

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
合計酸素 通過時間 時	亞麻仁 油重量 増加 g	亞麻仁油 重量増加 率 %	水吸收 管増量 g	炭酸ガス 吸收管増 量 g	試料亞麻仁油に 對する揮發性酸 化分解物中の %H	試料亞麻仁油に 對する揮發性酸 化分解物中の %C	$\frac{\%H}{\%C} \times \frac{12}{1.008}$	%H + %C	3+6+7
16.5	0.0018	0.21	0.0022	0.0024	0.03	0.08	4.4	0.11	0.32
22.3	0.0178	2.10	0.0038	0.0036	0.05	0.12	5.0	0.17	2.27
s. 39.2	0.1116	13.16	0.0400	0.0750	0.53	2.41	2.6	2.94	16.10
43.5	0.1050	12.38	0.0510	0.0972	0.67	3.13	2.5	3.80	16.18
90.3	0.0760	8.96	0.1186	0.1836	1.56	5.90	3.1	7.46	16.42

實驗結果の考察 亞麻仁油の揮發性酸化分解物の生成反應は凝結期を境とし其前後の二期に分ちて考ふるを便とす。凝結期以後に於ては流動性激減する爲酸化は不均一となる處れあり。殊に本實驗の如く泡出酸素により酸化せしむる場合には凝結後は試料の各部分が一樣に酸素に接觸する事は到底期し得ざるが故に以下の考察に於ては主として凝結期以前につきて行ふべし。

以上の實驗結果に於て特に興味ある事實は(1)凝結期までに生成する揮發性酸化分解物中の炭素、水素量は酸化溫度を變するも略、同一なる事なり。即ち 30° に於ては (365.7 時間) C 2.51%、H 0.64%；50° に於ては (115.4 時間) C 2.28%、H 0.66%；63° に於ては (39.2 時間) C 2.41%、H 0.53% にして夫夫略同一なり。

(2) 30° に於ては揮發性酸化分解物中の炭素及水素量は酸化時間に略、正比例す、即凝結期までに生成する揮發性酸化分解物の成分を同一なりとせば、揮發性酸化分解物の生成速度は酸化時間に關係なく同一値を保つ。而して酸化の初期に於て多少異常なる點あるも、C:H は略、恒値 3.0 なる(第 1 表第 8 行) 故揮發性酸化分解物の組成が酸化時間に關係なく略、同一なりとせる上述の假定は眞なるべし。

(3) 凝結期に於ては全酸素吸收量(各表第 10 行、即亞麻仁油の重量増加率と逸出炭水素率との和)は溫度を變するも略、相等し。即ち 30° に於ては 16.72%、50° に於ては 17.23%、63° に於ては 16.10% なり。茲に亞麻仁油の重量増加率と逸出炭、水素率との和を以て全酸素吸收量とせるは亞麻仁油が元素保有するカルボキシル酸素は本實驗の範圍の溫度に於ては分解逸出せざるが故なり。

(4) (3) と (1) とを比較する事により、又は各表の第 3 行より直ちに知らるるが如く、凝結時に於る亞麻仁油の重量増加率も酸化溫度と關係なく略と同一なり。即 30° に於ては 13.57%、50° に於ては 14.34%、63° に於ては 13.16% なり。

亞麻仁油の重量増加率と酸化時間との關係が S 字形曲線にて表し得るに對し、酸化分解物生成速度が酸化時間と關係なく略、同一なる事は兩反應は各、獨立せる反應なる觀を呈す。然れ雖(1)に

述べたるが如く、凝結期までの酸化時間は 30° と 63° に於ては夫々 365.7 及び 39.2 時間にして平均酸素吸収速度、著しく異なるにも拘らず、凝結期迄に生成せる揮發性酸化分解物の量が酸化温度に關係なく略と同一なる事は全酸素吸収量が略と同一なる事實と共に、兩温度に於る酸化反應の本質が同一なる事、凝結物の成分も同一なる事、即 63° に於て重合反應を伴ふとするも其程度は 30° に於ると同一程度なることを知り得べし。猶酸素吸収反應速度の温度係數と酸化分解物生成反應速度のそれと同一なる事は兩反應が各と獨立せる反應に非ずして相互間に一定の關係あるべきを推察するに難からず、而して此關係の本質につきては爾後の實驗により闡明すべし。

次に凝結期以後の酸化に於て揮發性酸化分解物が急に増加する事實は所謂オキングリセリドの如き酸化物が更に酸化を受けつつ分解するものとして簡単に説明することを得。

綜 括

- (1) 30° 、 50° 及 63° に於て、亞麻仁油を酸化し、各酸化時間に於る亞麻仁油の重量増加量及び揮發性酸化分解物中の炭素及水素量を求めたり。
- (2) 凝結期迄の酸化時間は、 30° の場合は 63° の場合の約 9 倍にして、従ひて 63° に於る平均酸化速度は 30° の場合の約 9 倍なり。
- (3) 凝結期に於る亞麻仁油の重量増加、揮發性酸化分解物中の炭素及水素の重量は 30° - 63° の範圍に於ては略と等しく、従つて全酸素吸収量も亦略と相等し。
- (4) 凝結期までの酸素吸収反應と揮發性分解物生成反應の本質は 30° - 63° の範圍に於ては夫々同一なり。
- (5) 酸素吸収反應速度の温度係數が揮發性分解物生成反應速度の温度係數と同一なる事より、兩反應は各と獨立せる反應に非るべき事を述べたり。
- (6) 凝結期以後に於る分解反應はオキングリセリドの分解に基くべき事を述べたり。
- (7) 揮發性酸化分解物中の水素と炭素の原子比は酸化の初期に於る多少異常なる點を除けば凝結期までは酸化時間に關係なく略と 1:3 なり。(了)

〔論 說 講 義〕

(鉛粉塗料株式會社研究室)

グリプタル樹脂に就て

工 學 士 阿 部 惠 造

グリプタル樹脂とは多鹽基酸と多價アルコールとからなる樹脂の總稱であつて、此多鹽基酸と多價アルコールとの間の反應に於て樹脂を構成することは可成古くから知られてゐるが其工業化は最近に屬してゐる、獨逸ではアルキツド、米國ではグリプタル、レヂールの名に於て市場に出現してゐる。我國でも最近一、二の塗料會社が手を附けてゐる様であるが系統的研究も發表も未だ無い様である。

さて此多鹽基酸と多價アルコールとの反應現象は、無水フタル酸、フタル酸、イソフタル酸、樟腦酸、酒石酸、マレイン酸、フマル酸、琥珀酸、枸橼酸、セバシン酸、アデピン酸、ディフェニン酸、ナフタレン酸等の多鹽基酸とグリセリン、ポリグリセリン、エチレングライコール、ジエチレングライコール、トリエチレングライコールペンタエリスリトール、マンニトールの如き多價アルコールとを共熱する時は何時でも起るのである。

歴 史

多鹽基酸と多價アルコールとを加熱縮合せしむる時、樹脂狀物質を生じることは古く Berzelius (19 世紀の初め) がグリセリンと酒石酸の如き植物から誘導される有機酸とを加熱するとそこに反應が起つて樹脂狀物質を得たことを報告してゐる。Bemmelen (1856 年) は琥珀酸及は枸橼酸とグリセリンとの混合物から透明な樹脂を製造し、同氏は此種の樹脂の最初の系統的研究をしてゐる。其他昔の研究者は Debus (1859 年) Lourenco (1863 年) Funaro 及び Danesi (1880 年) 等であつた。

20 世紀に至つて W. Smith (1901) は最初にグリセリンと無水フタル酸から樹脂を造つた。然し氏の製造したものは加熱に依つて膨れ上り、脆い、小氣泡の多い塊となり工業的見地から謂つて價値のないものであつた。

これ等の研究者の誰もがこの種の樹脂が皮膜形成能があるものだとは認識しなかつた様に思はれる。氏等はこの種の反應を研究することに興味を持ち、樹脂狀物質を得たそのことに満足して居たに過ぎなかつた。1911~1915 年の間に Callahan は Arsem, Dawson 及び Howell と共にグリセリンと無水フタル酸との反應を廣範に涉り研究した結果新しい有用な樹脂を造り得たのである。これ等の樹脂は熱に依て不可逆なものとなる故、樹脂の中特に目立つた興味を持たれる様になつた。Callahan は氏の注意を特にグリセリンと無水フタル酸との反應と其應用に向けた。Arsem 及び其

共同研究者はグリプタル樹脂全體としてこの種の反應に基く多くの樹脂の製造に全面的に研究を起した。即ち無水フタル酸の一部を或る一鹽基酸と置換して研究した。尙其上に彈性、可撓性を與へるため蓖麻子油を用ひて研究した。かくして氏等の不撓不屈の研究の結果は樹脂としての多くの特性を見出し、皮膜形成の可能であることを指摘し、氏等はこれ等の樹脂が非常に好い結著劑なることを知り、この樹脂の溶液(例へばアセトン、アルコールベンゾール、アルコールコaltar油の溶液)を適當な板に塗布して焼付を行ふ時は密着力ある丈夫なワニス様の平滑な皮膜を形成することを見出した。Dawson は無水フタル酸、グリセリン、オレイン酸からなる樹脂をアルコールベンゾールに溶かした溶液を金屬面に塗布して焼付する時は、平滑な、丈夫な、密著性ある皮膜を得たがこのワニスの皮膜形成態は貧弱なものであつた。然し其電氣的性質のため、又充分な密著性の爲め特殊な方面に其商品價値を見出した。歐洲大戰中⁽²⁾Gibbs (1919) がナフタリンの蒸氣の接觸的酸化を以て無水フタル酸を安價に造る方法を實行する様になつて以來此原料が多量に得られる様になつた。又一方硝化綿塗料が發達し、これが新しい溶劑の商品化を誘導した。この二つの發達はグリプタル樹脂の皮膜形成物として利用せんとする興味を喚起した。コロイド化學の研究はグリプタル樹脂の新機軸を拓く動機となつた。最近グリプタル樹脂の可撓性の原理が明にされ、又分類法も大體決定した。最近の研究者としては Weisberg, Hoenele, Kienle 及び Ellis 等がある。

分 類

昔時のグリプタル樹脂は熱轉化型であつた。即ち加熱に依つて不可逆ゲルとなり、不熔不融状態に變化するものである。グリセリンの代りにグライコールを用ひ、熱不轉化型のもの、無水フタル酸の一部を乾性脂肪酸、不乾性脂肪酸に置換して酸素轉化型、酸素不轉化型のものを製造することが出来る。即ち

- | | |
|------------|-------------------------|
| (1) 熱轉化型 | (Heat-convertible) |
| (2) 熱不轉化型 | (Heat-nonconvertible) |
| (3) 酸素轉化型 | (Oxygen-convertible) |
| (4) 酸素不轉化型 | (Oxygen-nonconvertible) |

に分けることが出来る。又 (1) と (2) とを

A. 原態グリプタル (Straight Glyptal)

(3) と (4) とを B. 變態グリプタル (Oil-modified Glyptal)

と大別して居るが塗料的價値は後者の變態グリプタルに存する。又最近樹脂酸成分のものを加へ變態グリプタルを次の様に分類される。

- | | |
|-----------|---------------------------|
| I. 飽和型 | (Saturated type) |
| II. 不飽和型 | (Unsaturated type) |
| III. 樹脂酸型 | (Natural resin acid type) |

I は酸素不轉化型に相當するものであり、II は酸素轉化型に相當するものである。此外に水可

溶性の特殊なものが研究されてゐるが未だ市場には出現しない様だ。

熱轉化型グリブタル

無水フタル酸とグリセリンのを當量割合に混合して加熱すると混合物は 100°C で透明となり更に加熱を続けると泡立が起る。次に 185°C 迄昇げ、泡立が止む迄それ以上の温度にすることは避ける。それから温度を 210°C 迄昇げて加熱を繼續すると反應が進んで又泡立を生じ遂に脆い氣泡を有した不熔物を生じる。即ち不可逆ゲルとなる。此膠化しない直前のものをアセトン又はラツカー溶劑に溶かしたものを塗板に塗布して焼付を行ふと普通の溶劑、アルカリ液に不溶性皮膜を生ずる。此樹脂はグリセリンに溶け又冷時に於てはアルカリで影響されぬが熱を加へるとアルカリは樹脂をグリセリンとフタル酸とに分解する。此樹脂から造つたワニス⁽³⁾は水に影響され易く又耐候性でもない。Kienle は無水フタル酸とグリセリンとの反應生成物の研究を行ひ、生成物として樹脂と水丈けを得たから此反應はエステル反應であると見做した。而して膠化する迄生成した水をローゼリンの亞硫酸溶液を用ひアルデハイドの有無を検したが其存在は認めることが出来なかつた。之はアクロレインと無水フタル酸からは樹脂を形成しないことを示すのであつて多價アルコールと多鹽基酸より樹脂を形成する機構が中間體としてアルデハイド形成に依ると云ふ Barry, Drumond⁽⁴⁾ 及び Morrell 等の説を反駁してゐる。

Kienle は此反應に於て無水フタル酸とグリセリンとを別々にある温度に加熱して後兩者を混合した。その場合温度が急激に上昇し、反應は當初に於て著しく發熱的であること、又反應開始後數分にして酸價が 535 から 235 に下り酸價が半減したことを認めた。即ちこれは最初の數分にして反應が半分行はれて仕舞ふところを示してゐる。後酸價は次第に減少して膠化前は 120 前後である。酸價が著しく變化してゐるのに反し鹼化價は殆んど一定してゐて變化してゐない。即ち鹼化價は 600 前後である。エステル化率は膠化直前は 75-79% である。フローポイントは反應が進行するにつれ其値は上昇して膠化の時の値は 115-118°C に近づいて行く。粘度は反應當初には明かに低いが次第に増して膠化の時は無限大となる。比重は 1.332 から 1.400 に増加する。色の變化はわづかであるが無色から淡黄色に變ずる。屈折率は僅かばかり變化を認む。1.56 から膠化直前は 1.58 である。次に各々の等温状態(例へば 195°C, 200°C, 215°C, 230°C 及び 232°C)に於ける酸價の減少を検するに反應の初めの部分は殆んど同様であるから 反應温度が高ければ高い程早く膠化を起す。これは膠化と温度との間に關係のあることを暗示するものである。即ち絶體温度の逆数を一方の軸に取り、他の軸に膠化するに要する時間の對數値を取ると兩者の關係は直線となる。上記の測定値は無水フタル酸とグリセリンとの反應が進むにつれて種々の性質が次第に繼續的に變化するのであつて此反應は初めにモノグリセライド次にデグリセライド更にトリグリセライドと階段的に行はれるかは疑はしく、これ等のエステルの多相的錯化合物を生じるらしい。

著者は無水フタル酸とグリセリンとのモル比 3:2, 1:1, 1:1.5, 1:2, の割合のもの縮合過程を酸價の減少にて認識した。當量のもの 4.5 時間 (180-190°C) にて泡立を起して膠化した。一般

にグリセリンの量多くなるにつれて酸價遞減し、遂に不溶性でなくなるものとなるが、生成物は柔軟性で粘着性を帯びた。

此型のグリプタルは酸價高く、特殊な溶剤にしか溶けず耐水性、耐候性其他に缺點があつて應用範圍が限定されるが無水フタル酸の一部を脂肪酸で置き換えた所謂變態グリプタルが發達した。

熱不轉化型グリプタル

グリコールと無水フタル酸との反應は Callahan (1914 年) に依つて報ぜられてゐる。然し乍ら此型の樹脂がグリセリンと無水フタル酸より得らるる樹脂の様に早く商品價値を見出さなかつた理由はグリコールは非常に高價であつて多量に製造し得られなかつた爲である。最近グリコールはエチレンから合成され安價に得られる様になつた。Wright 及び其共同研究者又は Kienle 等は幾多の實驗を試み其結果として反應の或形態が有效なのであつて數種の新しい且つ商品價値のある樹脂を得るに至つた。近年に至り Kienle, Ferguson (1929 年) はグリコールと無水フタル酸の反應に依る樹脂は塗膜形成能を有する熱不轉化型に屬することを記述してゐる。又 Carothers 及び Arvin (1929 年) は種々のグリコールエステルの製法を記し其分子量を求めてゐる。さて無水フタル酸とグリコールとの反應に依る諸性質の變化に就いてはグリセリンの場合と同様 Kienle⁽⁶⁾ が實驗してゐる。混合物はグリセリンの場合と同様に次第に粘度を増して行くが膠化を來さない前に最大値を示す。此膠化しない現象はグリセリンの場合と大に異なる。膠化しないから酸價は相當低下せしめ得、従つてエステル化は完全に行はれる。生成物は無色透明な樹脂である。此場合グリセリンと同様生成物は樹脂と水だけであつてローザリニンの試験でアルデハイドの有無を検しても其存在は認めることは出来なかつた。故に此樹脂形成の機構が中間體としてアルデハイドを生ずるや否やは疑はしい。反應各成分が夫々アルコールと酸である以上又反應生成物が樹脂狀エステルと水である以上反應はエステル反應であることは確實であらう。

Kienle は此反應に於て兩者を別々にある溫度に加熱して後兩者を混合する時直ちに反應を起し數分にして酸價が半減して 200 となり當初數分にして約半分反應が進むことを示す。それから後は次第に減少する。**鹼化價**は最初稍低いが後は 550-600 を示す。**エステル化%**は 100% 近く迄昇りエステル化が完全に行はれることを示す。**フローポイント**は反應が完全なる時は 80°C 以上を示す。**粘度**は増加するがエステル化は反應が完結すればある値に近づく。**比重**と時間との關係は全く不規則で 1.311~1.366 (25°C) の範圍である。**色の變化**はグリセリンの場合と同様であるが著色程度は少い。**屈折率**は全體を通じて 1.56-1.57 である。次に等溫狀態(例へば 190°C, 220°C, 230°C, 250°C) に於ける酸價の減少を検するに反應の初めの部分は殆んど同じであるが時間の経過につれて反應溫度が高ければ酸價の減少早く、エステル化が早い。反應生成物は 400°C に於て全く揮發性である。グリセリンの場合膠化に至る時間と反應溫度間の關係と同様の關係を見る爲め同程度のエステルに要せし時間と反應溫度との關係は次の通りである。

絶對溫度の逆數を一方の軸に取り、他の軸に 95% エステル化に要せし時間の對數値を取ると兩者の關係は直線となる。上記のデータは無水フタル酸とグリコールとの反應が進むにつれ種々の

反應溫度	絶對溫度	$\frac{1}{T} \times 10^5$	95%エステル化に要せし時間
190°C	463°	216	1000 分
220°	493°	203	220 „
230°	503°	199	145 „
250°	523°	191	55 „

性質が次第に連続的に變化するのであつて此場合エステル化がアルコール基と酸基との接觸の機會に依つて行はれるらしく、簡単なモノエステル、ジエステルを生ぜずこれ等の混合エステルを生ずるものと考えられる。此型の樹脂は最近可撓性グリプタルとして其應用範圍を廣め、此型の改良したものはゴム、セルロイド代用品、ラツカー可塑劑及び特殊成型物 其他に用途を見出した。

可撓性の原理

Kienle はグリプタル樹脂の熱不轉化性及び可撓性は其分子構造に起因するものとした。即ち二鹽基酸の無水フタル酸と二相反應性のグリコールとは熱轉化性を有せぬコロイド體を造る。グリコールの代りに三相反應性のグリセリンを用ひる時は無水フタル酸と共に熱轉化性の高分子化合物を得る。此場合は鎖狀結合が起るのみならず反應分子間に環狀結合が起るものにして此後者の條件が熱轉化樹脂の生成に必要である。又同氏は分子間の環狀結合には二個の個々の反應點の接觸する機會に依つて進行するものと考えた。而して其反應に石灰を用ひ、石灰は二價なるが故に兩者の接觸點の數を増し反應を促進した。要するに鎖狀のものが可撓性で熱轉化性を有せぬ。然るに環狀のものは結晶性で熱轉化性樹脂を與へるのである。

飽和型(酸素不轉化型)グリプタル

飽和型グリプタル樹脂は原態グリプタルの改良又は變態であつて無水フタル酸、グリセリン、不乾性油及び其脂肪酸からなるラツカー用合成樹脂である Arsen が無水フタル酸の一部をオレイン酸に換えて以來種々なる脂肪酸が使用され此型の脂肪酸としては蓖麻子油、椰子油及び綿實油の各脂肪酸、ステアリン酸、パルミチン酸等が使用される。然し乍ら蓖麻子油を酸とせず直接無水フタル酸及びグリセリンを混合して加熱反應せしめても仲々透明なる均一な樹脂は得られない。縮合は或程度起り酸價も亦減少して行くが反應に時間がかかり生成物は何時迄も濁つてゐる。蓖麻子油酸を用ひると早く透明となるが酸を造ることは手數を要するし酸は原油よりも著色することは免れない。原油から直接結合する方法として蓖麻子油とグリセリンとを最初高温(270~300°C)で加熱して置換エステル化を行ふ記述があるが高温處理の爲め油の著色を來たす缺點がある。著者はグリセリンの代りにグリコール、ヂエチレングライコールを使用して低温(200°C 前後)で短時間で置換エステル化を行ひ後に加へる無水フタル酸及びグリセリンとの親和力を促進せしめた。従つて淡色透明な製品を得た。従來のラツカーの缺點は短時日に白堊化し、龜裂を生じ、變色を起して遂に剥離して空中曝露に於ては餘り好い成績を示さない。此風化に對する度合がラツカー中の樹脂成分に依つて著しく相違することが認められる。次の表が著者が行へる樹脂成分の相違に依る透明ラツカーの耐久力比較表である。

此飽和型グリプタルをラツカーの樹脂成分として使用する時は耐候性に於て格段な進展が認めら

番 號	樹脂成分	一ヶ月後	二ヶ月後	三ヶ月後	四ヶ月後	五ヶ月後
54	ダンマー	變化なし	變化なし	一部龜裂	全面龜裂	—
53	エステルゴム	全面龜裂	一部剝離	全面剝離	—	—
70	シケラツク	變化なし	變化なし	大部分龜裂	全面龜裂	—
69	コーパル	大部分龜裂	全面龜裂	一部剝離	—	—
52	アルバートル	全面龜裂	「焼け」を生ず	大部分剝離	—	—
55	クマロン	全面龜裂	「焼け」を生ず	大部分剝離	—	—
47	グリプタル B	變化なし	變化なし	變化なし	變化なし	一部龜裂
12	グリプタル A	變化なし	變化なし	變化なし	變化なし	變化なし

備考 鐵板は錆止下塗を施し、サーフェサー二回吹付白色ラツカー二回吹付けた上に各クリヤーラツカーを二回吹付す。

れる。⁽¹⁰⁾ 著者は此型のアルコール成分の一部をデエチレングライコールに置換して耐久性樹脂を得た。

此グリプタル樹脂のラツカーへの應用は米國に於て 1928 年頃から研究され ⁽¹¹⁾ Louisville 俱樂部では最初ウッドラツカーに使用してスパーワニスよりも耐久性あることを認めた。而して此樹脂は可成高價ではあるが將來頗る矚目さるるであらうことを豫言した。⁽¹²⁾ 同俱樂部では更に 1929 年嚴密な本樹脂の試験を行ひ從來の樹脂に比し變色性が頗る少いことを認めた。而して此樹脂の工業化の餘りに遅かりしを歎じてゐる。ラツカー用樹脂として從來一番變色の少いのはダンマーであつた。そのダンマーよりも尙變色性の少い事實を ⁽¹³⁾ Van Heuckeroth が「塗料の焼け」と云ふ報文中に Pfund の Colorimeter で測定して確めてゐる。又此型の樹脂の短波長に不透過であることは ⁽¹⁴⁾ Gamble, Stutz (1929 年) が「種々なる合成樹脂の紫外線透過性質」中に記載してゐる。要するに此型の樹脂は最近種々なる長所が認められ此樹脂をラツカーに使用することに依つてラツカーの缺點である耐久性に缺けて居る點、密著性の少いこと、變色性のあること等を根本的に匡正し得られるのである。

不飽和型(酸素轉化型)グリプタル

不飽和型も原態グリプタルの變態であつて無水フタル酸、グリセリン、乾性油又は其脂肪酸からなる酸素轉化型樹脂である。乾性油脂脂肪酸としては亞麻仁油酸、支那桐油酸、日本桐油酸、荏油酸、麻油酸等が使用される。これ等から生成されたグリプタル樹脂は淡黄色から褐色であつて酸價は 4-60、これは原料成分及び製法に依つて異なる。又エステル化%は 85~99% である。乾燥過程は最初は柔軟性であるが時日の経過につれて硬度を急激に増し、密著性ある強靱な塗膜を構成する。これを焼付する時は一層硬い強靱な塗膜が得られる。

昔時熱轉化型を焼付ワニスに用ひたが最近では不飽和型のものが愛用される。前者は加熱に依つて不熔不融のゲル化せる塗膜を構成せるに反し、後者は空中から酸素を取り膜を構成し、熱は單にゲル化を助長するに過ぎない。後者の利點は低溫度に於て短時間に焼付せらるるにある。一般に焼付は 100°C で 1~2 時間行ふ時極めて硬い可撓性の塗膜を生じ、それは耐油、耐水、耐薬品性である。又焼付けても頗る變色が少いから從來最も至難とされた白色焼付を行ふ事が出来る。

著者は各乾性油脂肪酸を使用して其反應狀態を酸價の遞減に依り認識した。一般に温度が高い程早く酸價が遞減するが 240°C 以上に於ては無水フタル酸昇華劇しくロスが多い。脂肪酸の少ないものは軟化點の高いものが得られるが溶剤に溶した場合粘度が大となるか又は石油系炭化水素に不溶のものを生じる。一般にモル比 1:1:0.5 (無水フタル酸:グリセリン:脂肪酸)以下のものは石油系炭化水素に溶解力少く、モル比 1:1:0.5 以上のものは可溶である。脂肪酸の多い時はワニスとして乾燥遅く塗膜の硬度も低く光澤少くモル比 1:1:1 以上のものは塗料用として感心出来ない。耐久性はモル比 1:1:1 以内に於ては多いもの程良好である。

本型樹脂の脂肪酸成分を乾性脂肪酸とせず油直接を無水フタル酸、グリセリンと結合せしむる企は從來種々試みられたが何れも失敗であつた。然し乍ら次の様に行へば可及的に油を使用することが出来る。即ち乾性油脂肪酸のある分量の存在に於て豫備的縮合を行ひ、次に乾性油を加へ反應を完結せしむるのである。又油をグリセリンと加熱してモノグリセライドに變じて後に無水フタル酸を加へて油そのものから得る方法がある。然し乍ら此法は油とグリセリンとを高温(270~300°C)に數時間加熱せねばならず爲に製品に著色を來たし其他種々な缺點を有す。其改良法としてグリセリン石灰を觸媒として置換エステル化を行ふ方法があるが幾分時間の短縮を行ひ得るがまだ充分と申されぬ。⁽¹⁵⁾著者はグリコール石灰又はデグリコール石灰を觸媒として極少量のグリコール又はデエチレングリコールで油の置換エステル化を行ひ低温(200°C)で短時間(20分)にて淡色變性油を得。これにグリセリン、無水フタル酸を加へ淡色樹脂を得た。

此型の樹脂をコールター系炭化水素、テレメン油及び石油系炭化水素で溶かすとワニスが出来。これに適當な乾燥劑を加へると空氣乾燥性のワニスが出来。又乾燥劑を全然用ひず或は極少量用ひて熱付用(加熱乾燥性)ワニスが出来。

溶剤としてキシロールが推奨されるが價格が高いから幾分ソルベントナフサを使用してもよろしい。樹脂の脂肪酸成分の多いものはテレメン油、ミネラルスピリット等が用ひられるがキシロールに比しワニスの粘度を増すから注意を要する。空氣乾燥性ワニスは溶剤の選擇如何に依つて何時迄も指痕が残るから適當な蒸發率のものに調合しなくてはならぬ。又溶剤の適當な調節に依つて刷毛塗、スプレー塗、テツピング塗等が可能である。

塗膜の耐候性は從來のスパークニス、四時間ワニス其他の天然樹脂ワニスよりも優れてゐることは著者の行へる次の試験結果により明らかである。

番號	樹脂成分	一ヶ月後	三ヶ月後	四ヶ月後	六ヶ月後	八ヶ月後		
						光澤	變色	龜裂
102	グリブタル	變化なし	同左	同左	同左	甲下	甲	甲
101	上に桐油添加	變化なし	同左	同左	同左	甲下	甲下	乙
116	クマロン	全面龜裂	—	—	—	戊	戊	戊
119	上に桐油添加	變化なし	一部龜裂	同左	大部分龜裂	乙下	丙	丙下
117	アルバトール	大部分龜裂	前面龜裂	—	—	丁	丙	戊
120	上に桐油添加	變化なし	一部龜裂	同左	大部分龜裂	丙	乙下	丙下
118	エステルゴム	全面龜裂	—	—	—	丁	乙	丁

121	上に桐油添加	變化なし	同左	一部龜裂	大部分龜裂	丙	乙	丙下
115	コンゴールコー バル	全面龜裂	—	—	—	丁	丁	戊
122	上に桐油添加	變化なし	稍變色	一部龜裂	大部分龜裂	丙	丙	丁

(備考) (1) 各樹脂は溶剤のみに溶かす。(2) 桐油添加のものは樹脂1分桐油2分と混じ加熱加工せしめドライヤーを加へ後溶剤に溶かす。(3) 塗板は錆止下塗を施し、白色ペイント二回塗布せる上に各ワニスを一回塗布す。

此型のワニスに顔料を加へたグリプタルエナメルは従來の油製ペイントよりも耐久性其他に優れてゐることは最近 ⁽¹⁶⁾ Louisville 倶楽部の組織的試験の結果明瞭となつた。⁽¹⁷⁾ 著者は此型の改良せるものを防錆塗料のベヒクルに使用して防錆効果ある塗料を得た。⁽¹⁸⁾ Louisville 倶楽部ではグリプタル樹脂として如何なる脂肪酸成分のものが耐久性があるかを檢した。即ち光澤の消失、白堊化の程度、塵埃の附著程度其他の皮膜狀況を檢した結果亞麻仁油酸が一番良好で、支那桐油酸これに次ぎ、玉蜀黍油酸、蓖麻子油酸と云ふ順であつた。著者は亞麻仁油酸、支那桐油酸及びオレイン酸に就て試験した結果亞麻仁油酸が良好である事を確認した。桐油酸は耐久性に於て亞麻仁油酸に劣る以外に縮合過程中に樹化すること、塗膜に皺を形成する缺點を有する。

要するに本型樹脂は耐久性、密著性に於ては凡ゆる天然樹脂、合成樹脂の白眉だと云つて過言ではあるまい。

樹脂酸型グリプタル

本樹脂は其成分が無水フタル酸、グリセリン及び樹脂酸からなつてゐる。飽和型、不飽和型に比し光度高く光澤が良いが耐久力は餘り感心出來ない。價額は他の型に比して安いがエステルゴムよりも高い。然し此硬度、光澤の良好なるため工業用ラツカー、刷毛塗用ラツカー及びサンデングシーラー等に用ひられる。色は淡色で焼けは他の型に劣るがエステルゴムよりも宜しい。著者は各温度に於ける酸價の遞減を檢したが一般に脂肪酸に比し加熱に高温を要し 180-220°C の範圍に於ては透明とならず酸價の遞減も少い 230°-240°C の範圍が反應に適當な温度であるらしい。

要するに本型樹脂は未だ耐久性に於て改良する餘地がある。

總 括

之を要するにグリプタル樹脂は合成樹脂としての歴史は相當古いのであるが其發達は最近に屬し無水フタル酸が安價に得られる様になつたことと硝化綿塗料の發達につれ誘導された。最初は原態グリプタルであつたが塗料的價値は變態グリプタルに存する。然し乍ら原態グリプタルは其研究及び發達の基礎をなすものである。本樹脂は最初雲母接合劑、電氣絶緣材料等に其用途を見出したが其改良品は密著性、耐久性のためラツカーの缺點を匡正し、又車輛用ワニス、ペイント、家屋ペイント其他外部構造用塗料として他の追従を許さない。最近可撓性の原理が釋明され可撓性⁽¹⁹⁾グリプタルが出現してゴム靴塗料、ゴム、セルロイド代用品、ラツカー可塑劑、耐油、耐熱、振動を止める作用ある成型物として其用途を開拓しつつある。尙多少の缺點がないではないが更に改良が加へられるであらう。今後此樹脂は塗料其他に重要な地位を占むることは疑を入れないのである。

文 獻

- (1) Smith J. Soc. Chem. Ind. 20, 1073 (1901)
- (2) Gibbs J. Ind. Eng. Chem, 11, 1031 (1919)
- (3) Kienle J. Am. Chem. Soc, 51, 509 (1929)
- (4) Barry etc. Natural and Synthetic Resin
- (5) Callahan U. S. Patent 1,019,627, 1,091,628, 1,091,732
- (6) Kienle J. Am. Chem. Soc, 52, 3636 (1930)
- (7) Kienle Ind. Eng. Chem, 22, 590 (1930)
- (8) Arsem U. S. Patent 1,098,111
- (9) 阿部、特許 102,462
- (10) 阿部、特許 100,784
- (11) Am. Paint & Varnish Mfr's Assoc. Circ. 341 (1928)
- (12) " " " " " " 356 (1929)
- (13) " " " " " " 407 (1932)
- (14) Gamble Ind. Eng. Chem, 21, 330 (1929)
- (15) 阿部、昭和3年特許公告 5127
- (16) Am. Paint & Varnish Mfr's Assoc. Circ. 370 (1930) Circ. 404 (1931)
- (17) 阿部、特許 100,783
- (18) Am. Paint & Varnish Mfr's Assoc. Circ. 390 (1930)
- (19) Kienle Ind. Eng. Chem, 25, 971 (1933)

顔料塗料印刷インキ協會 (昭和九年一月二六日 於藏前工業會館 講演)

Waseda Applied Chemical Society Bulletin.

No. 22.

May, 1934

Abstracts of the Original Papers.

Contents.

- S. Oguri, S. Anjo and Y. Kuwabara:** Determination of the Latent Heat of Vaporisation.
- E. Yamaguchi:** Formation of the Volatile Products during the Oxidation of Linseed Oil.

Published by the Waseda Applied Chemical Society.

c/o Department of Applied Chemistry,

Faculty of Science and Engineering,

Waseda University.

Tokyo, Japan.

Determination of the Latent Heat of Vaporisation.

By

Sutezo Oguri, Shimpei Anjo and Yoshihisa Kuwabara.

In this experiment the authors have determined the latent heat of vaporization of absolute alcohol by making use of Brown's apparatus (James Campell Brown, *J. Chem. Soc.*, 1903, **83**, 987).

The results obtained are summerized in the following table.

Table 1. The latent heat of vaporization of absolute alcohol.

No. of experiment	W (Corrected loss of weight of the alcohol in g)	$H = I^2 R t \times 0.239$ (Heat applied in cal.)	H/W Latent heat of vaporization in cal.
1	4.8390	1015.92	209.94
2	4.4592	916.87	203.97
3	3.9862	822.89	206.43
4	3.4850	734.00	210.62
			Mean 207.74

This value, 207.74 cal., is the latent heat of vaporization of absolute alcohol at the boiling point.

Formation of the Volatile Products during the Oxidation of Linseed Oil.

By

Eiichi Yamaguchi.

It is well known that various volatile oxidation products are formed in the drying of linseed oil; among them are counted water, oxides of carbon, various lower fatty acids and aldehydes. Investigations on their formation are not only related with the problems of durability of oil paint and varnish films, but also required in the consideration of the mechanism of linseed oil oxidation, since their formation goes side by side with the oxygen absorption. According to P. Slansky (*Chem. Umschau*, 1932, 155), it cannot have any bearing on the oxygen saturation at the double bonds in the unsaturated fatty acid radicals of linseed oil, for it attains a maximum speed after the completion of the oxygen saturation; he

also observed that no appreciable quantity of volatile products is evolved during the first phase of oxidation at a temperature of 25°.

Results have been obtained by the author, which are not coincident in some respects with those of the paper just cited, and which will be described. The oxidation was conducted at the temperatures of 30°, 50° and 63°, by passing a constant stream (400 cc/hr.) of dried and purified oxygen through linseed oil in a small glass bubbler: the outcoming oxygen was then sent through a short layer of heated black copper oxide, the volatile oxidation products being thereby completely burned. The exit tube was provided with a circular, perforated disc, in order to prevent the frothing out of a part of thickened linseed oil. The absorption train consisted of 4 U-tubes, 2 of them for water and the others for carbon dioxide; the absorbing agents used were "Kahlbaum, hirsekorngröÙ nach Pregl" calcium chloride and soda-lime, the former having previously been dried and treated with carbon dioxide and the latter, properly damped.

From the results of occasional weighings of the oil-bubbler (containing about 1 g of oil) and the 4 absorption tubes, the following conclusions were derived with a commercial linseed oil of British Indian origin (I. V. Hanus, 180. 4; A. V. 1.0).

1. The duration of oxidation required up to the setting of the oil is at 30° about 9 times as much as that at 63°.

2. In spite of this large change in the average speed of oxidation from 30° to 63°, the percentage weight increase of the oil, and the percentage of carbon and hydrogen evolved on the weight of oil remain nearly constant up to the point of setting in these ranges of temperatures, whence is also the case with the total oxygen absorption.

Temp. of Oxidation	Duration of oxidation (hr.)	Weight of linseed oil (g.)	% Wt. Increase of Oil	% Wt. H evolved	% Wt. C evolved
30°C	365.7	0.8938	13.57	0.64	2.51
50	115.4	0.8928	14.34	0.66	2.28
63	39.2	0.8480	13.16	0.53	2.41

3. The nature of the oxygen absorption and of the formation of volatile products is essentially the same at 30° and 60° respectively.

4. Since the temperature coefficient of oxygen absorption speed and that of volatile product formation rate is identical, there can be some, yet unknown, relation between these two reactions.

5. The atomic ratio of H to C is always nearly equal to 3.

6. After the point of setting of linseed oil the formation of volatile products is due to the decomposition of oxy-glycerides.

寄 贈 圖 書

東京工業試験所報告	第 28 回	第 4-7 號 東京工業試験所
化學工業資料	第 6 卷	第 2-4 號 紫光會
大阪工業試験所報告	第 14 回	第 2-13 號 大阪工業試験所
九州帝國大學工學部彙報	第 8 卷	第 2-6 號 九州帝國大學工學部
臺灣總督府中央研究所工業部報告		第 87-88, 91-102, 120 號 臺灣總督府中央研究所
工業化學雜誌	{ 第 36 編	第 6-12 號 (歐文附錄共) „ 1-30 „ („ „) 工業化學會
	{ „ 37 „	
日本化學會誌	{ 第 54 帙	第 6-12 號 (歐文共) „ 1-2 „ 日本化學會
	{ „ 55 „	
日本化學工業新聞	{ 第 17 年	第 7-11 號 „ 1-2 „ 日本化學工業新聞社
	{ „ 18 „	
化學工業時報	{ 第 6 卷	第 17-26 號 „ 1-8 „ 化學工業時報社
	{ „ 7 „	
化學工業年鑑 1934 年版		
理化學研究所彙報	{ 第 12 輯	第 7-12 號 „ 1-3 „ 理化學研究所
	{ „ 13 „	
燃料研究所試驗報告	第 11 號	
„ 彙報	„ 9 號	商工省燃料研究所
石油時報	{ 昭和 8 年	第 6-12 月號 „ 1-3 „ 石油時報社
	{ „ 9 „	
顔料塗料印刷インキ	{ 第 7 卷	第 6-12 號 „ 1-2 „ 顔料塗料印刷インキ協會
	{ „ 8 „	
染料塗料工業藥品新報	第 262-270 號	染料塗料工業藥品新報社
塗工の魁	業 324-341 號	塗工の魁新聞社
ペイント	第 66-68 號	東亞ペイント製造株式會社
セメント界彙報	第 303-312 號	日本ポルトランドセメント同業會
小川香料時報	{ 第 6 卷	第 7-12 號 „ 1-3 „ 小川商店
	{ „ 7 „	

高砂香料時報		第 20 號
		高砂香料株式會社
纖維素工業	{ 第 9 卷	第 6-12 號
	{ „ 10 „	„ 1-2 „
		纖維素協會
日本護謨協會誌	{ 第 6 卷	第 3-8 號
	{ „ 7 „	„ 1 „
		日本護謨協會
日本蠶絲總覽	{ 第 4 卷	第 6-12 號
	{ „ 5 卷	„ 1-2 „
		蠶絲科學研究會
日本農藝化學會誌	{ 第 9 卷	第 3-12 號
	{ „ 10 „	„ 1-2 „
		日本農藝化學會
大原農業研究所報告	{ 第 5 卷	第 3, 4 號
	{ „ 6 „	„ 1 „
		大原農業研究所
農學研究	第 20, 21 卷	大原農學研究所
科學と工業	{ 第 8 卷	第 7-12 號
	{ „ 9 „	„ 1-3 „
		大阪工業研究會
内外文獻彙報		第 51-60 號
		大日本人造肥料株式會社工務部研究課
電氣試驗所調查報告	第 96, 97 號	電氣試驗所
曹達晒粉同業會資料	第 142-159 號	曹達晒粉同業會
フォトタイムス	{ 第 10 卷	第 7-12 號
	{ „ 11 „	„ 1-3 „
		フォトタイムス社
東京工業大學學報	{ 第 2 卷	第 6-12 號
	{ „ 3 „	„ 1-2 „
		東京工業大學
セメントコンクリート道路	第 41-21 號	
帝人タイムス	{ 第 8 卷	第 6-12 號
	{ „ 9 „	„ 1-3 „
電氣化學	第 2 卷	第 1-3 號
寫眞新報	{ 第 43 卷	„ 7-12 „
	{ „ 44 „	„ 1-3 „

Annali di Chimica Applicata. (vol. 23 Fasc. 5-12).

Associazione Italiana di Chimica.

Chemical & Metallurgical Engineering. (vol. 40 No. 6-12).

„ (vol. 41 No. 1-2).

卒業生寄贈

Journal of the Franklin Institute. (vol. 215 No. 6).

„ (vol. 216 1-6).

Journal of the Franklin Institute. (vol. 217 1-2).

The Franklin Institute.

Seifen sieder-Zeitung. (Jahrg 60 Nr. 22-52).

„ („ 61 Nr. 1-8).

Seifen Sieder-Zeitung.

Industrial & Engineering Chemistry. (vol. 25 No. 6-12).

„ (vol. 26 No. 1-2).

The American Chemical Society.

Industrial & Engineering chemistry Analytical Edition. (vol. 4 No. 1-4).

„ (vol. 5 No. 1-5).

„ **News Edition.** (vol. 11 No. 1-24).

The American Chemical Society.

投 稿 規 定

1. 原稿用紙は本會所定のもの(15行30字)を用ふること。御請求次第送附す。
2. 原稿は平假名交り横書とし歐語音譯には片假名を用ふること。
3. 圖は白紙に墨書すること。
4. 句讀點は成るべく之を用ひ、又小數點は・を用ふ。(例 0.2)
5. メートル法單位を表す略字は次の如く之を定む。
kg (𠔁), g (𠔁), mg (𠔁), km (𠔁), m (米), mm (𠔁), qcm (平方𠔁), cbm (立方米), l (立), cc (立方𠔁)。
6. 數量を記すには次の例に従ふこと。
5.3 尺(五尺三寸), 125 圓(百二十五圓), 2—3 時間(二乃至三時間), % (パーセント)。
7. 原稿の取捨は編輯に一任のこと、且つ返稿は致さざること。
8. 原稿は東京市淀橋區早稻田大學理工學部應用化學教室内本會編輯送附せられたし。

本誌 定價 四拾錢

廣告料
規定

料金は表紙拾五圓、1頁拾圓、半頁六圓。
但し圖面挿入の場合は他に代金を申受く。

昭和9年5月15日印刷

昭和9年5月18日發行

編輯兼

早稻田大學理工學部

山口榮一

發行人

應用化學科内

秋山桂一

印刷者

本郷區湯島切通坂町51番地

加藤晴吉

印刷所

本郷區湯島切通坂町14番地

正文舎第二工場

發行所

東京市淀橋區早稻田大學
理工學部應用化學教室内

早稻田應用化學會

電話牛込 513 (應用化學教室呼出しのこと) 振替口座東京 62921 番

西村製



印化學磁器

蒸發皿(丸底、平底)

坩堝(A、B、C、型)

グーテ氏坩堝

ロイズ氏還元坩堝

管狀坩堝

灰皿(角型、丸型)

燃燒管、

燃燒ボート

保護管、

絶緣管、

木柄カッセルロール、

ビーカー

共柄カッセルロール、

染色用ビーカー

化學磁器御入用の節は特に



印と御指定御用命の

程奉懇願候

西村工業株式會社

本社 東京市麴町區内幸町一丁目四番地
電話 銀座(57)二四一六番

振替貯金 東京五六七六七番

支店 大阪市浪速區芦原町一一九七
電話 櫻川七七七八番

工場 振替貯金 大阪三三八三〇番

