この結果をさらに拡張して解釈すれば、Launder-O-meter 洗浄に比しつぎのような条件が予想される洗浄方式においては、汚れを繊維から引き離して液中へ遊離させるに必要な作用——浸透力、表面張力、界面張力など——を近似式中に導入することが必要になるのではないかと予想される。

- (1) 洗浄浴比が小さい。
- (2) 洗浄の際、布に与える機械作用が小さい。(浸セキしただけで洗うような方式などを指す。)
- (3) 人工汚垢に比し取れにくい汚垢が付着している。
- (4) 対象とする生地がモメンよりも洗浄しにくい。

本報において提出した近似式は洗浄力究明の一つの手掛りとしてここに発表したものであって、今後さらに改良する必要があることはもちろんであるが、従来全く莫然としていた洗浄機構の解明に多少とも寄与するところがあれば幸いである。

終りに本研究の発表を許可された当社阿部社長に對し深く感謝致します。(昭和34年5月6日受理)

文 献

- 1) 難波, 林, 淵沢, 本誌, **4**, 238 (1955)
- 2) 林, 淵沢, 難波, 本誌, **6**, 208 (1957)
- 3) 林, 山本, 淵沢, 難波, 本誌, **6**, 213 (1957)
- 4) 林, 山本, 淵沢, 難波, 本誌, **8**, 472 (1959)

鉱油の冷却効果に関する研究(第6報)

二, 三の純物質の冷却性能に関する研究

原 謙 次 郎*

Studies on the Quenching Effect of Mineral Oils. VI.

Studies on the Quenching Qualities of Some Pure Substances

Kenjiro HARA

1. 実験目的

鉱油は非常に多くの炭化水素の混合物であり沸点範囲も広い。ゆえに本報では一定の沸点のもの, あるいは沸点範囲の狭いものを合成または精製して試料とし, これらの冷却曲線と鉱油から得た従来のデータ¹⁾と比較する目的をもって行なった。

2. 供試試料

試料として鎖状結合をなし側鎖を持つ高分子炭化水素の一例としてスクアラン, 環状化合物系の炭化水素の一例としてドデシルベンゼン, また含酸素物としてフタル酸ジオクチル, エステルとしてラウリン酸メチルを用いた。

1) スクアラン²⁾: サメの肝油を真空蒸留によって240~260°C/5 mmHgの部分求め, ケン化して不ケン化物を集めて粗スクアレンを得た。これをさらに真空蒸留して250~255°C/5 mmHgの留分を集め, ニッケル-ケイソウ土で水素添加を行ないスクアランとし, さらに微

量の高級アルコールを除くため金属ナトリウムを入れて精留し, 247~248°C/5 mmHgの留分を集めた。スクアランは $C_{30}H_{62}$ の分子式を持ち, 短い側鎖としてメチル基を6個持った鎖状の高分子油状の炭化水素でつぎの構造式で表わされる³⁾。

2) ドデシルベンゼン: 市販(輸入)品でソープレスソーブの原料となるものである。

3) フタル酸ジオクチル: 通称 DOP の中でフタル酸ジ-2-エチルヘキシルを用い, $C_6H_4(CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5\cdot CH\cdot C_4H_9)_2$ の分子式で表わされる。

4) ラウリン酸メチル: $C_{11}H_{23}COOCH_3$ 。市販のラウリン酸を精留して225~227°Cの留分を集め, メタノールと常法でエステル化しこれを精留し259~261°Cの留分をとった。比熱は40°Cで0.44であった。各試料の一般性状は表-1のとおりである。

* 日本油化学工業株式会社(大阪市城東区今福中3-22)
Nihon Yukagaku Kōgyō Co., Ltd.

表-1 供試試油の一般性状

品 名	比 重 15/4°C	引火点 PM (°C)	引火点 COC (°C)	発火点 (°C)	凝固点 (°C)	残留 炭素 (%)	全酸価 KOH mg/g	粘 度 @100°F	粘 度 (SUS) (@210°F)	沸 点 範 囲 (ω) 5 mmHg	臨界 温度* (°C)
スクアラン	0.8234	190	204	228	-50	0.062	0.04	107.0	40.4	247—248	520
ドデシルベンゼン	0.8728	138	142	—	-35 以下	0.002	0.03	68.8	32.4	138—144 8% 144—148 32% 148—151 21% 151— 22%	415
フタル酸ジオクチル	1.0036	200	202	226	-50	0.011	0.06	124.7	39.4	224—232	505
ラウリン酸メチル	0.8560	—	—	—	5	—	0.68	(50°C RW) 30.6	(100°C RW) 28.2	225—227 (@760 mmHg)	360

* 低級の炭化水素の沸点と臨界温度との関係曲線を求め、これを外挿して試油の乾点から臨界温度を求めた⁹⁾。

3. 装置および方法

装置は前報⁹⁾と同様で 800°C の銀棒の表面の温度を熱電対によって求めた。試料油の温度は 80°C を標準とし、いろいろの温度でも測定した。なおいままでの測定と違って長時間の冷却の場合、すなわち対流部の冷却を主とした冷却曲線の測定も試みた。

4. 実験結果および考察

1) スクアランの冷却性

スクアランの 14, 40, 80, 120, 160, 200°C の各温度における冷却曲線は 図-1 のようである。すなわち冷却曲線は炭化水素の混合物である一般鉱油類と同じく、蒸気膜段階と核沸騰段階と対流段階の 3 形式を具え蒸気膜崩壊温度は約 505°C である。

図-1 スクアランの各温度における冷却曲線

試料油の温度と冷却曲線中の特性温度および特温秒数との関係は 表-1 のようである。すなわち特性温度は測定油温の 14~200°C の間では 500~510°C の間で一定でほとんど変化がないが、特温秒数は初め油温の上昇とともに高くなり、最低の温度は 70~100°C のところにある。前報⁴⁾において最低の特温秒数を示す温度を ASTM 粘度-温度図表より推定しうることを示したが、同様に

表-1 スクアランの油温と特性温度、特温秒数の変化

油 温 (°C)	14	40	80	120	160	200
特性温度 (°C)	500	503	510	502	505	503
特温秒数(sec)	5.05	4.07	3.70	4.17	4.40	5.06

スクアランの粘度-温度図表より 45 sec の粘度を示すときの油温を求めると約 85°C で本実験結果と一致し、鉱油の結果と同一である。

つぎに油温 14°C より 200°C の冷却曲線においては 80°C の油温が最も良好な冷却性を示し、その冷却曲線は既報⁹⁾の各種鉱油の冷却曲線と比較すると、パラフィン系の 150 # スピンドル油と類似し一致している。スクアランとこの 150 # スピンドル油を比較すると、ともにパラフィン基に属し粘度も大差ないが、引火点および沸点範囲はスクアランの方が高い。またスクアランの対流開始温度は 330°C 付近であるので、その沸点（常圧換算値 435°C）より著しく低く沸点以下まで核沸騰が続いている。またスクアランの蒸気膜崩壊温度は 505°C で沸点より 70°C 高く、外挿して求めた臨界温度と一致している。したがってスクアランは油温 85°C 付近で最良の冷却性を示し、蒸気膜崩壊温度 505°C、その温度になるまでの時間 3.7 sec、対流開始温度約 330°C の冷却特性を持つものである。

2) ドデシルベンゼンの冷却性

鎖状の高分子炭化水素であるスクアランと比較して、分子中にリングを持った炭化水素の例としてドデシルベンゼンを用いたが、各温度における冷却曲線は 図-2 のとおりである。

図-2 ドデシルベンゼンの冷却曲線

図-2 より油温と特性温度および特温秒数との関係を求めると 表-2 のようになる。

冷却曲線は蒸気膜段階と核沸騰段階と対流段階とに分

表-2 ドデシルベンゼンの油温と特性温度および特温秒数の変化

油 温 (°C)	15	40	80	120	160	200
特性温度 (°C)	418	420	420	418	418	420
特温秒数(sec)	6.55	6.37	7.75	7.86	9.36	11.65

かれ、特に蒸気膜段階が著しく長い。この原因は沸点が低いためである。特性温度は油温の変化にかかわらずほぼ一定で 420°C を示す。特温秒数はある温度で最低値を示し、特温秒数の最小点を示す油温は 50°C の付近に認められる。これは粘度より得た値 55°C (210°F のセーボルト秒で 40 sec のとき 49°C, 45 sec のとき 55°C, 50 sec のとき 63°C である) に近い。

また油温の差による特温秒数差は著しく大きい。これらは鉱油より得た結論と全く一致している。対流開始温度は 250~270°C と推定され、ドデシルベンゼンの初留 296°C よりやや低温となっている。鉱油と比較すると軽油に似た冷却曲線を示すが対流部がやや高くなっている。ドデシルベンゼンの蒸気膜崩壊温度は 420°C で、外挿して求めた臨界温度とほぼ一致する。

したがってドデシルベンゼンは蒸気膜崩壊温度 420°C, 特温秒数 6.3 sec, 気ホウ終止温度 250°C 付近の冷却特性を示す。またドデシルベンゼンの冷却性は油温によって著しく大きな変化を示し、約 55°C のときが最も良好である。

3) フタル酸ジオクチルの冷却性

フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの 15, 40, 80, 120, 160, 200°C における冷却曲線は 図-3 のようである。

図-3 フタル酸ジオクチルの油温と冷却曲線との関係

図-3 より特性温度および特温秒数と油温との関係は表-3 のようである。

表-3 フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの油温と特性温度

油 温 (°C)	15	40	80	120	160	200
特性温度 (°C)	495	500	510	508	508	495
特温秒数(sec)	4.65	3.84	3.23	3.50	4.11	4.88

フタル酸ジオクチルも冷却の3段階からなり、特性温度は 495~510°C の間で変動しているが、測定精度内ではほぼ一定で約 505°C で、特温秒数は 85°C 付近に最低

を持つ曲線を示して、特性温度すなわち蒸気膜崩壊温度は 505°C で、外挿して求めた臨界温度とほぼ一致する。

特温秒数最少の 85°C は粘度より求めた油温 82°C (210°F におけるセーボルト粘度 40 sec のとき 96°C, 45 sec のとき 82°C, 50 sec のとき 74°C である) に近い。ただ対流段階における冷却曲線は油温 15, 40, 120°C のときに低く、80, 160, 200°C のときに高くなっている点は不明であるが、初留温度の 400°C に比べると対流開始温度の 340~300°C ははるかに低くなっているスクアランと同一傾向を示している。またスクアランと比較すると特性温度は同じであるが特温秒数が少ないのは構造の差によるものと思われる。

4) ラウリン酸メチル

ラウリン酸メチルの各温度における冷却曲線は 図-4 のようである。

図-4 ラウリン酸メチルの冷却曲線

ラウリン酸メチルの冷却曲線の特徴の第一は蒸気膜段階が著しく長いこと、換言すれば蒸気膜崩壊温度が非常に低温で長時間経過後に現われる点である。

これは試料の沸点が 259~261°C と非常に低いために、低温で臨界温度に達するためである。この蒸気膜崩壊温度と沸点との関係は純炭化水素の沸点-臨界温度関係図に一致している。第二の特色は対流開始温度が約 150°C で試料の沸点より約 110°C 低い点である。これはいままでの純粋物質のいずれにもみられた現象で、したがって気ホウの全くなくなる温度は沸点よりはるかに低温であり、換言すれば沸点よりはるかに低い温度まで気ホウは非常に緩慢にときおり発生を続ける。第三の特色は冷却性の最適油温が非常に低いことである。蒸気膜崩壊温度は油の温度が 20~40°C の間ではいずれも 340~360°C ではほぼ測定誤差内で大きな差はないが、この温度になるまでの時間は 120°C で 7.6 sec, 100°C で 7.00 sec, 80°C で 6.35sec, 60°C で 6.25 sec, 40°C で 5.95 sec, 20°C で 5.75 sec と油の温度が低くなるにつれて速くなり冷却性は良好となっているが、この測定油温内では最良の温度までに達していない。すなわちラウリン酸メチルの最適油温は 20°C か、それ以下である。これは明らかにラウリン酸メチルが低分子からなっていて、粘度が低く沸点が低いためである。

5) 対流部の冷却について

スクアラン、ドデシルベンゼン、フタル酸ジオクチル、ラウリン酸メチルはいずれも鉱油と同様に冷却の 3 段階が区別され、蒸気膜崩壊温度も、油温による変化状態も鉱油の結果と一致していたが、核沸騰の段階が沸点より低い温度までも続いた。したがってこの点を明らかにするために油温 80°C で長時間にわたって冷却曲線を測定してみた。すなわちいままでは約 10 sec 前後の冷却曲線より判断していたので、オシログラフのドラムの回転をおそくして 130 sec 間の冷却曲線を測定した結果は 図-5 のようである。

図-5 供試油の長時間における冷却曲線

すなわち 130 sec 間における冷却曲線をみると、蒸気膜段階および核沸騰段階における急冷却段階はきわめて短時間に終り、ほとんどの時間が冷却のきわめて緩慢な対流段階であることが明らうである。またこの曲線よりいままでの 7~10 sec 程度の冷却曲線より判断した対流開始温度は高過ぎで、それよりもはるかに低温度になってから、対流のみによる冷却が始まる。換言すれば気ホウの発生が全く停止すると考えられる。つまり蒸気膜崩壊温度より始まる核沸騰段階の冷却においては、はじめは非常に激しい沸騰現象であるが、金属表面が急冷されて温度が低下するに従って沸騰は次第に緩慢となり、ついにはときおり気ホウの発生をみる程度になって、最後に完全に気ホウの発生がなくなるまで金属面は冷却され、対流段階の冷却にはいるわけであるが、恐らくこの気ホウの発生の減少程度は、核沸騰段階においては時間とともに等比級数的に減少するものと思われる。したがって全く気ホウの発生がなくなるときは相当に時間も経過しているはずで、いままでの 7~10 sec 程度の冷却曲線では判断できかねるところであったと考えられる。また気ホウの発生は金属の表面の温度および油の沸点ばかりでなく、金属表面の微視的状态によっても左右され、また油の中に界面活性的なものを含んでいるか否かにも支配される。

したがって対流開始温度が供試油の初留付近にあると

すれば、スクアランでは 435°C、ドデシルベンゼンでは 295°C、フタル酸ジオクチルでは 400°C、ラウリン酸メチルでは 259°C であるから、明らかに 図-5 では沸騰現象のところに属している。したがって高温の金属表面の冷却においてはその試油の沸点以下まで気ホウを発生している。

5. 結 論

二、三の純物質、たとえばスクアラン、ドデシルベンゼン、フタル酸ジオクチル、ラウリン酸メチルの冷却曲線を 800°C の銀棒で測定し、数多くの炭化水素の混合物である鉱油のそれと比較し、つぎの結果を得た。

(1) 蒸気膜段階、核沸騰段階、対流段階よりなり、蒸気膜崩壊温度は低級の純炭化水素の沸点と臨界温度との関係直線より外挿して求めた臨界温度とほぼ一致する。

(2) 油温による冷却性の変化は鉱油と同様に最適油温が存在し、セーボルト 45 sec の粘度を示すときの温度と一致する。

(3) 対流部は沸点より著しく低い温度より始まる。

(4) 各試料の冷却特性はつぎのとおりである。

品 名	最適油温 (°C)	蒸気膜 崩壊時		該 当 鉱 油
		温度 (°C)	時間 (sec)	
ス ク ア ラ ン	85	505	3.7	150# スピンドル油
ドデシルベンゼン	50~55	420	6.3	60# スピンドル油
フタル酸ジオクチル	85	505	3.2	150# スピンドル油
ラウリン酸メチル	20以下	350	5.9	軽 油

本実験は大阪大学焼入油研究会、多賀谷博士、田村先生の御援助を得、さらに日興産業株式会社相山社長、早崎工場長の助力によることを付記し厚くお礼申し上げます。
(昭和 34 年 2 月 13 日受理)

文 献

- 1) 原, 潤滑, **3**, 303-7 (1958)
- 2) 辻本, "肝油の研究", p. 134
- 3) P. Karrer, A. Heffenstelin, H. Wehrli, A. Wettstein, *Helv. Chim. Acta*, **14**, 78 (1931)
- 4) 原, 潤滑, **3**, 126-32 (1958)
- 5) 原, 潤滑, **3**, 131, 第 15 図 (1958); 同誌 303-7 (1958); 金属表面技術協会誌, **10**, 145-8 (1959)
- 6) 原, 金属表面技術協会誌, **5**, 24-9 (1959)