

制 動 液 の 研 究

ヘキシレングリコールの吸水性

各 務 頼 文*

Some Experiments on Hydraulic Brake Fluid Hygroscopicity of Hexylene Glycol

Yoribumi KAGAMI

Hygroscopicity is one of the important factors which are useful for estimations of qualities of brake fluids. Hexylene glycol (2-methyl-2, 4-pentanediol) is well suited as a principal component of glycol-type brake fluid. In this paper, the hygroscopic property of hexylene glycol is studied from many experimental standpoints, and the details of experiments are also described.

Solving an equation of diffusion, it has been shown that water vapours absorbed at free surface of hexylene glycol are transferred into the liquid by not only diffusions but also convections. And this result has been experimentally proved with the methods of shadow photographs and the "Schlieren-methode".

1. 緒 言

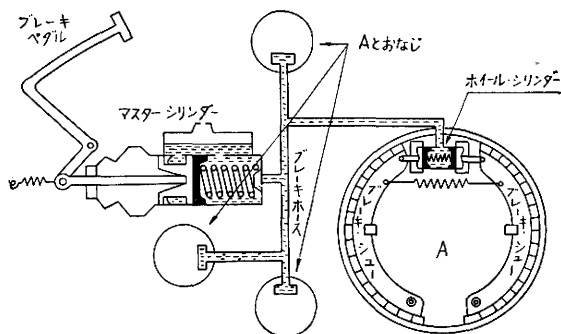
最近の自動車数の急激な増加と、大型自動車の出現とは、制動装置の重要性を一層増し、またそれに伴って、制動液¹⁻⁶⁾にもますます優秀な物理的性質が要求せられるようになってきた。元来、制動液の品質の良否をきめる目安となる要素⁷⁾は、非常に多くあげることが出来るが、吸水性⁸⁻¹¹⁾もその中のひとつである。

それは、その大小が制動液の金属に対する腐蝕性や、沸点等に非常に影響すると考えられるからである。

第1図は、自動車の制動装置¹²⁻¹⁵⁾の略図であるが、マスターシリンダー、ブレーキホース、ホイールシリンダー中にみ込まれた制動液は、マスターシリンダー内の自由表面で、空気と接触する。この空気は、マスターシリンダー上方の小孔(ブレーキ系統内に、ベーパーロックの現象がおきた時、発生する蒸気泡の逃げみちとなる。)を通して外界と連絡している。

もし、空気が水分を含んでいる時には、この水分は自由表面を通して、制動液中へはいりこんでいくが、特に、ブレーキペダルを動かすと、自由表面が上下し、それに伴って空気が前述の小孔を通して流出、流入を行うから、自由表面がただ単に静止している場合よりも、はいりこむ機会が多いと考えられる。

さて、現在我が国で使われている自動車用制動液を、その成分によって大きく分類すると、



第1図 ブレーキの略図

* 福井大学工学部教授

- (1) 一価のアルコール、たとえばエチルアルコール、ブチルアルコール等とひまし油とを主成分とするもの
 (2) シアセトンアルコールとひまし油とを主成分とするもの
 (3) 各種のグリコール、あるいはそれらの誘導体を主成分とするもの
 となる。

この報告は、(3)のグリコール系制動液の主成分として、特に重要な役割を果すヘキシレングリコールを主として取り上げ、その吸水性についていろいろ行った実験を、取りまとめたものである。

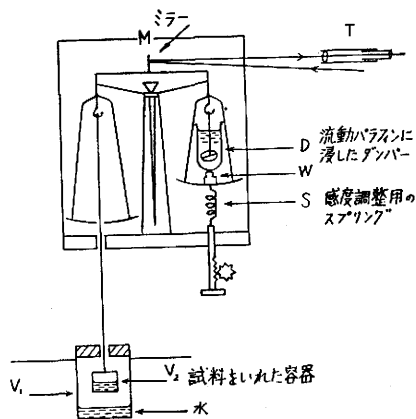
次表に、ヘキシレングリコールのほか、本実験において用いた液体の性質の2,3を、簡単に示しておく*。

	分子式	分子量	比重	沸点	凝固点	蒸気圧	屈折率
ヘキシレン グリコール hexylene glycol	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-}$ $\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2)_2$	118.17	0.923 (20/20°C)	197.1°C (760mmHg)	-50°C	0.05 mm Hg (20°C)	1.428 (20°C/D)
無色、わずかににおいのある液体、水に可溶							
1,3-ブチレングリコール 1,3-butylene glycol	$\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-}$ $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	90.08	1.006 (20/20°C)	207.5°C (760mmHg)	—	0.06 mm Hg (20°C)	1.440 (20°C)
無色、無臭、吸湿性の液体、水、アルコールに可溶							
ひまし油 castor oil			0.960~ 0.970		-10°C		

僅かに黄色をおびた透明な液体、不乾性油、粘性あり
 アルコール、エーテル、ベンゼン、クロロフォルム、2硫化炭素等にとける。主成分はグリセリンのリシノレイン酸 (ricinoleic acid) エステル
 リシノレイン酸 (リシノール酸) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \text{CH}(\text{OH}) \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$

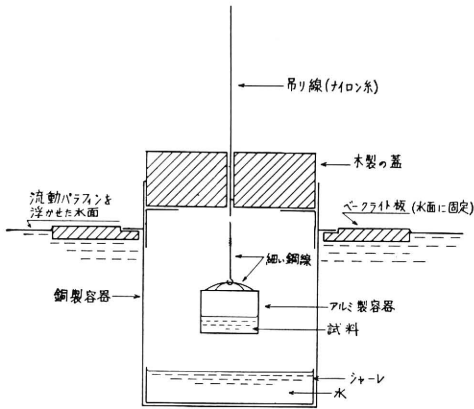
2. 非攪拌の湿り空気中での吸水 (1)

まず、密閉した容器 V_1 内の空気湿度と温度とをともに一定にし、かつほとんど動かないようにしたところへ、一定量の試料 (ヘキシレングリコール) を入れた容器 V_2 を静置し、試料の自由表面だけから吸水が行われるようにして、それによる質量の時間的変化を測定した。第2図は、実験装置の略図で、質量変化の測定には、化学天秤を改造^{16,17)}して用いた。図でMは検流計用鏡を代用したもので、これと尺度付望遠鏡Tとによって、腕の傾きを読む。Dは小さな金属製円環を、外部から固定した容器の中の流動パラフィン中に吊したダンパー、Wは平衡用分銅、Sは感度調整用のスプリングで、零点調節用のねじに連結してある。この装置によって、質量変化の連続的測定が可能である。第3図は、第2図中の V_1 および V_2 の部分特に詳細に示したものである。 V_1 は内径10cm、深さ13cmの銅製の容器で、底にはシャーレをいれた。 V_2 は内径3.2cm、深さ2.5cmのアルミ製容器で、これに試料をいれ、



第2図 実験装置の略図

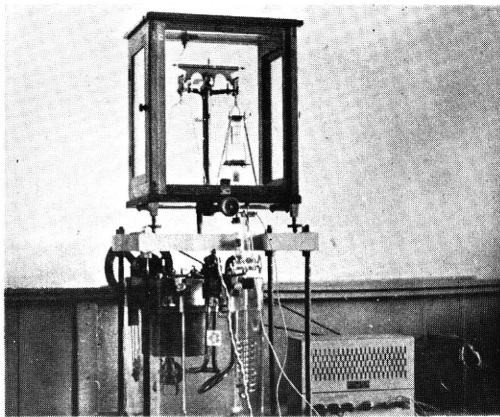
* 主として、The Condensed Chemical Dictionary による。



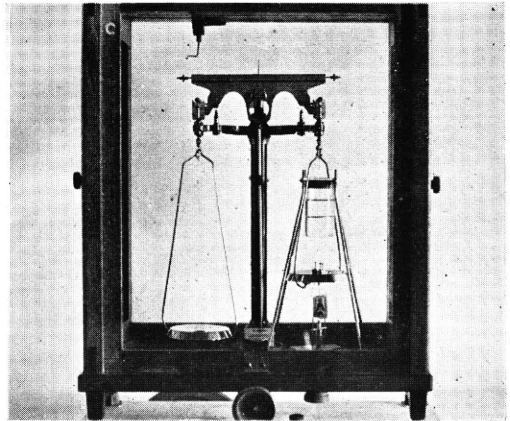
第3図 試料容器のまわりの詳細図

ナイロンの吊り線で V_1 内につるし木製の蓋をする。この蓋は、十分にパラフィンがしみこませてあって、またちょうど真中で半分に分れるようにしてある。 V_1 内の空気を常に 100% - R. H. の状態に保つために、シヤールに大量の水をいれ、また温度を一定に保つために、 V_1 をガラス製の恒温槽にひたした。第4図、ないし第7図に実験装置の写真をかかげた。なお、実験に先立って、mg 分銅を用いて、mg と望遠鏡尺度の読みとに直線性と再現性があることをたしかめ、またブランクテスト等各種の予備実験を行っておいた。

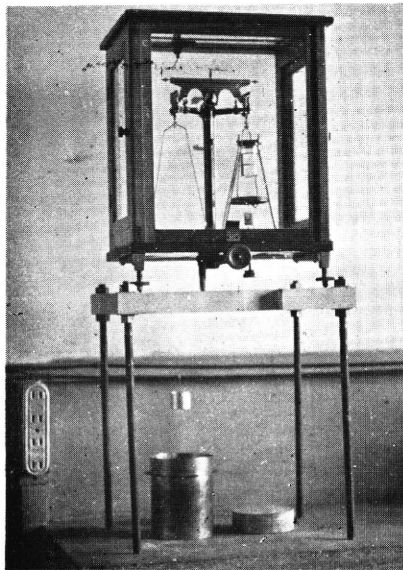
さて、第8図は、ヘキシレングリコール約 2g を試料容器 V_2 にいれて、温度 50°C 、湿度 100% の



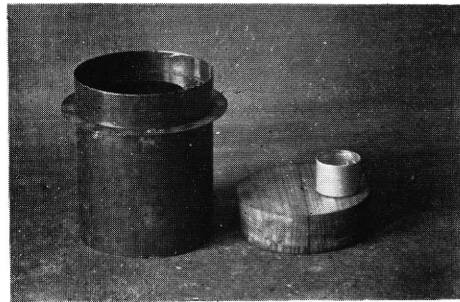
第4図 実験装置の全景



第5図 改造した天秤

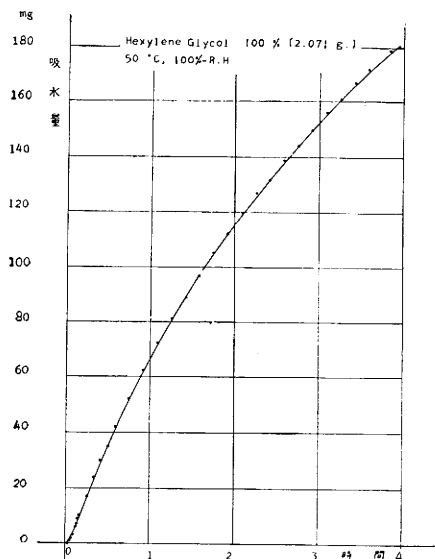


第6図 恒温水槽を取り除いたところを示す



第7図 V_1 、及び V_2

V_1 中へ吊した瞬間から約 4h にわたる間の吸水量を示す曲線である。ヘキシレングリコールは、酸化防止剤を加えて、単体で制動液として使われるが、時には粘度を調整するために、ひまし油が加えられることがある。今、ヘキシレングリコールとひまし油との等量混合物約 4g をとって、上述の場合と同一の条件で吸水量を測定すれば、第9図のような曲線がえられる。第8図と比較する



第8図 ヘキシレングリコールの吸水量と時間との関係を示す。

と、ヘキシレングリコールの量そのものには大差がないのに、吸水量は大きく開き、ひまし油の存在は、ヘキシレングリコールの吸水性をおさえる働きをすることがわかる。

試料容器 V_2 を V_1 中へ吊した瞬間からしばらくの間は、望遠鏡尺度の読みが不安定である。そこで、ある程度時間が経過してからの値を採用することと

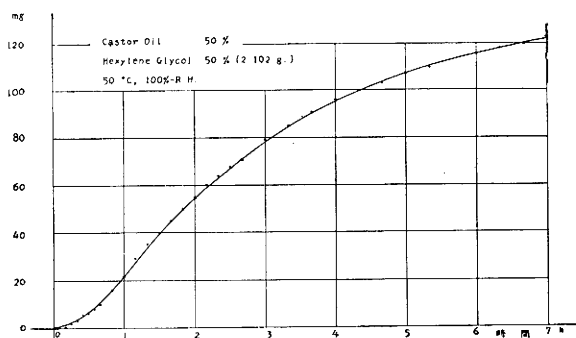
して、ヘキシレングリコールの2gおよび3gについて、吸水量と時間との関係を log-log にえがくと、第10図の曲線がえられる。(ただし、湿り空気の状態は 50°C 、 $100\%-\text{R.H.}$) これから、試料容器に最初にとりいれた液量によって、吸水量に差異を生ずることがわかる。

吸水面を通して、試料液体の中にはいって行く水分の量は、吸水面の面積が等しければ、同一の時間内では等しいと考えられるのに、上のような事実のあるのは、現象が複雑なものであることを示している。

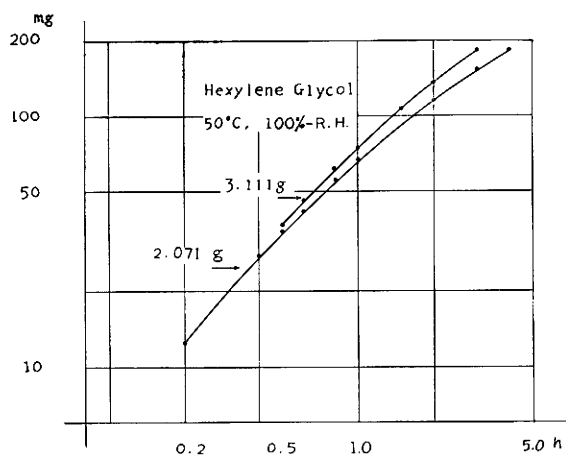
前述の実験から、液体の吸水現象を調べる際には、吸水面の面積を等しくすると同時に、試量の量もまた、同一にする必要があることがわかる。このことに注意して、試料のヘキシレングリコールの量を、常に一定の2gとし、 V_1 内の湿り空気の温度を、 7°C から 70°C 迄いろいろに変化して、吸水量を測定した結果を第11図 (A) に示す。すなわち、これは吸水量対時間曲線を、湿り空気の温度をパラメーターとしてえがいたものであるが、 70°C に対する曲線が、他の曲線群にくらべて幾分かがった形を呈するのは、この温度の付近で、試料の蒸発の影響があらわれはじめた結果と考えられる。なお、第11図 (A) においても、時間のはじめの不安定部分を取り除いてある。

水の蒸気圧と温度とは、第1表のような関係がある。今この表を参考にして、第11図 (A) から、吸水量対水蒸気圧曲線を、時間をパラメーターとしてえがくと第12図の曲線がえられる。

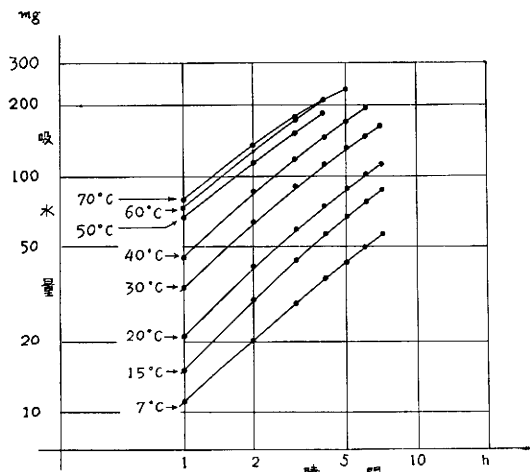
第11図 (A) で、湿り空気の温度が $\theta^\circ\text{C}$ の時の試料の吸水量を m_θ で表わし、また時間を t で表



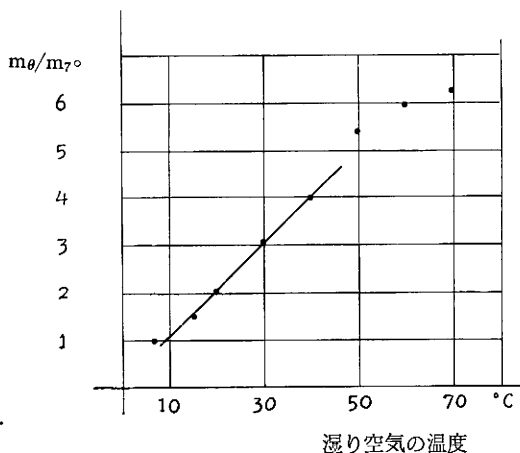
第9図 ひまし油とヘキシレングリコールの等量混合物の吸水量と時間との関係を示す曲線。



第10図 ヘキシレングリコールの吸水量と時間との関係を示す曲線。曲線のかたわらに示した数字は最初の液量である。吸水量が最初の液量に左右される。



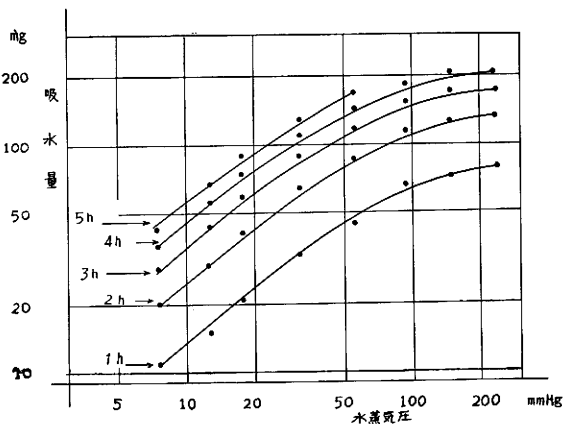
第11図 (A) ヘキシレングリコールの吸水量と時間との関係を示す曲線で、試料と湿り空気の温度をいろいろに変化した場合を示した。尚最初の液量はすべて約2gである。



第11図 (B)

第1表 飽和水蒸気圧と温度との関係

温度 (°C)	蒸気圧 (mm Hg)
7	7.51
15	12.8
20	17.5
30	31.8
40	55.3
50	92.5
60	149
70	234



第12図 第11図 (A) をもとにして作った、ヘキシレングリコールの吸水量と湿り空気の水蒸気圧との関係を示す曲線

わせば、 t が 1 h ないし 3 h の範囲では、8本の曲線はすべてほとんど直線で、かつ互に平行であるとみなすことができる。

したがって、この範囲では、 $m_\theta = at^b$ なる式で近似することが出来る。ここで、 b はすべての曲線に共通な一定の値であるが、 a は曲線によってことなる。

今、 $\theta = 7^\circ\text{C}, 15^\circ\text{C}, \dots, 70^\circ\text{C}$ に対応する m_θ を $m_{7^\circ}, m_{15^\circ}, \dots, m_{70^\circ}$ と書き、 m_{7° に対する $m_{15^\circ}, m_{20^\circ}, \dots, m_{70^\circ}$ の比を求めると、 $m_{15^\circ}/m_{7^\circ} = 1.51, m_{20^\circ}/m_{7^\circ} = 2.02, m_{30^\circ}/m_{7^\circ} = 3.05, m_{40^\circ}/m_{7^\circ} = 4.00, m_{50^\circ}/m_{7^\circ} = 5.40, m_{60^\circ}/m_{7^\circ} = 5.99$ 、および $m_{70^\circ}/m_{7^\circ} = 6.29$ となる。この比を縦軸にして、横軸に湿り空気の温度をえらんでプロットすれば、第11図 (B) のように 40°C 以下ではほとんど直線の上ののることがわかる。したがって、湿り空気の温度を変化した時の試料の吸水量は、温度があまり高くない範囲で、温度に対して直線的に変化することができる。

次に、試料を湿り空気の中へいれてから、 t 時間経過したのちの吸水量を m_t 、湿り空気の水蒸気圧を p で表わせば、第12図から、 m_t は p の小さい間は p と共に増加するが、 $p = 200 \text{ mm Hg}$ 前後、すなわち、湿り空気の温度に換算して大体 65°C 付近で、ほとんど飽和することがわかる。前にものべた通りこれくらいの温度になると、試料の蒸発がきいてきてそれによる質量減少と、吸水によ

る質量増加とがほぼ平衡に達するのである。

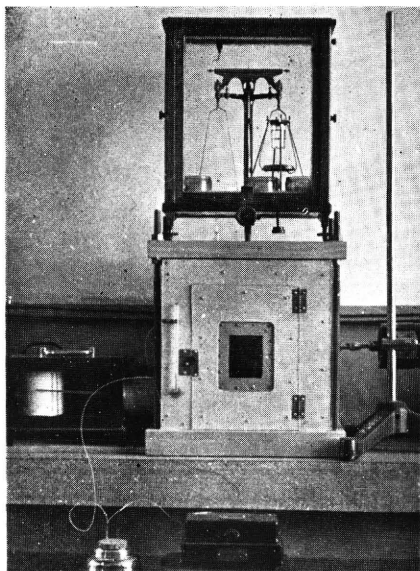
第12図の5本の曲線は、すべて僅かに上方へわん曲している。それと、 m_e と p は log-log にプロットしてあるから、 m_e と p との関係は複雑であるが、曲線がすべて互に平行であることから任意の2曲線をえらべば同一の水蒸気圧に対する吸水量の比は、常に一定であることがいえる。

第11図(A)の曲線の傾きが、ほぼ 45° であるから、前にあげた関係式の b は1に近い値である。したがって、湿り空气の温度、すなわち水蒸気圧が一定の時には、吸水量は時間とともに直線的に増加する。もっともこれは近似的にのみいえることであって、厳密には成立しないことは、第8図の曲線からも判断される。

本節において行った実験は、すべて試料を湿り空气の中へいれてから、数時間にわたる間のものである。したがって、ここで述べた事柄が、時間を更に延長した場合にも成立するとは、必ずしも言いきることはできない。

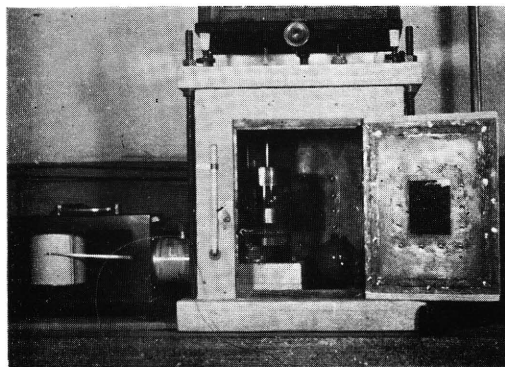
3. 非攪拌の湿り空气中での吸水(2)

前節では、試料のヘキシレングリコールを湿り空气の中へ入れた直後から、最長7h位迄の間の吸水を調べた。次にはこの時間を延長し、約150h位にした時の吸水を調べたので、本節ではそれについて述べる。此の目的の為に装置を若干改造したが、第13図にその概観を示す。天秤部分と試料容器 V_2 は前の場合と変わらない。 V_1 には、内径7cm、深さ15cmのガラス製円筒容器を用い、前節の実験と同様に底に大量の水をいれた。この容器を有機ガラスの蓋で密閉し、蓋にはガラス管を取りつけて、天秤の底を貫通させた。ナイロン製吊り糸をこのガラス管に通し、 V_2 を V_1 中につるすのであるが、第14図、および第15図にその詳細を示しておく。

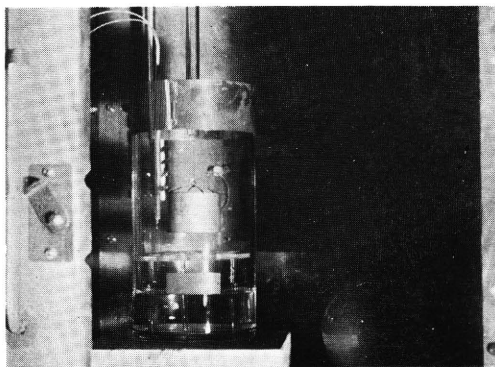


第13図 実験装置の概観

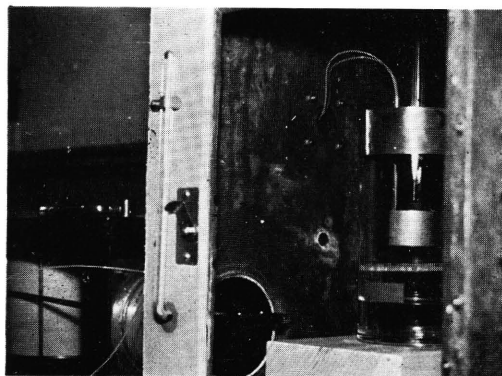
なお、恒温水槽のかわりに $30\text{ cm} \times 30\text{ cm} \times 33\text{ cm}$ の空气恒温箱を作り、電球とバイメタル調節器で働かせた。試料の量は前節と同様に2gをとり、昼間9時から17時迄の8hは恒温箱を 18°C に保ち、17時から翌日の9時迄は約 16°C の室温に放置して、翌日また同様の操作を繰返えして、1週間実験を継続した。なお、第16



第14図 空气恒温箱の内部を示す



第15図 V_1 と V_2 との詳細 右下の丸いものは電球



第16図

$$m = a \cdot (t - t_0)^b, \quad t > t_0$$

なる式¹⁸⁾で示すことができる。測定値を用いて平均法によって、 a , b , t_0 を求めればヘキシレングリコールでは、 $a=38.38$, $b=0.58$, $t_0=1.33$ で、1,3-ブチレングリコールについては、 $a=60.37$, $b=0.60$, $t_0=2.16$ である。

したがって、 $t > t_0$ の条件のもとで、この実験における吸水量と時間との関係を示す実験式は、

$$m = 38.38 (t - 1.33)^{0.58}$$

(ヘキシレングリコールについて)

$$m = 60.37 (t - 2.16)^{0.60}$$

(1,3-ブチレングリコールについて)

(ただし、共に 18°C, 100%-R.H.のもとで)

となる。なお、第17図中のヘキシレングリコールの曲線の時間の小なる部分の形を検討してみると第11図(A)の15°Cと20°Cとの間の適当な位置にはいりこむことをたしかめることができる。

4. 攪拌された湿り空気中での吸水

前の2節において行った実験は、共に試料を、静止していると考えられる湿り空気の中に静置し、その自由表面から吸水させた場合を調べたものである。

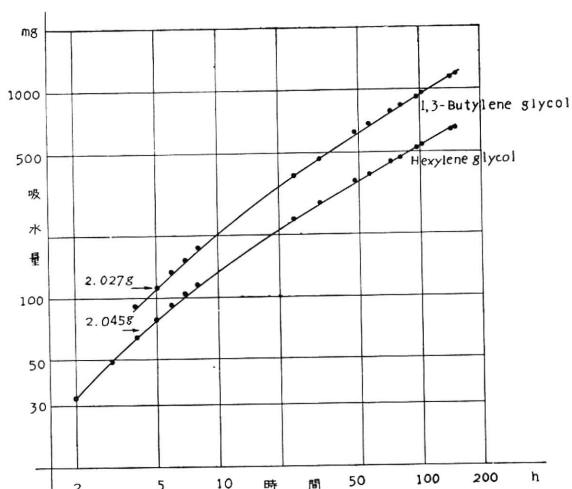
しかし、空気を強制的に攪拌して、試料液体に接する空気の湿度が常に100%に保たれるようにした場合、あるいは試料をかきまぜて、試料中に吸収せられた水分を、すみやかに試料中に一様に分布するようにした場合等について調べておくことも必要であると考えられる。本節では、それらについて行った結果を述べることにする。

第18図からわかる通り、3において用いた恒温箱をそのまま利用し、箱内に直径24 cm、深さ5 cmのシャーレをいれ、それに大量の水をいれて、箱内の空気を攪拌する。さて、

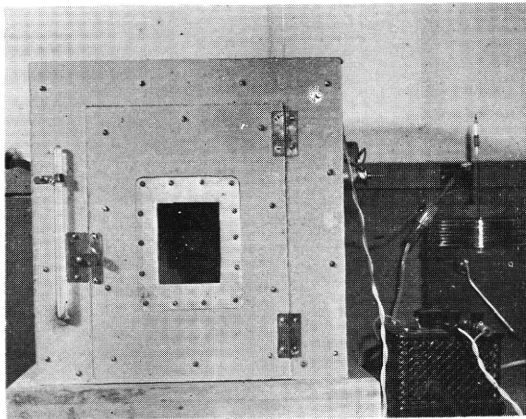
(i) まずはじめに、試料を静置し、空気を攪拌した場合について述べる。第19図に示すとおり、試料は秤量瓶にいれて受け棚にのせ、それをシャーレにまたがせて置いた。使用した試料は、前と同様ヘキシレングリコールであるが、液量は5g, 10g, 15gの3種類とし、同時に測定を行

図からわかる通り、恒温箱には自記温度計を付属させて、箱内の温度を連続記録させた。第17図に示す曲線は、測定結果の一例であって、ひとつはヘキシレングリコール、他は比較のために調べた1,3-ブチレングリコールの場合である。

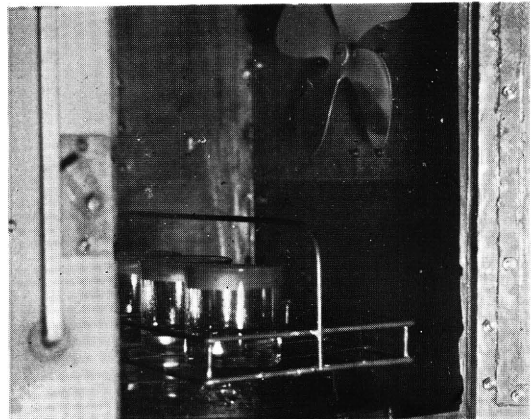
今、吸水量を m (単位は mg)、時間を t (単位は h) で表わそう。これらの曲線はいずれも t の大なる部分は直線で、 t の小なる部分は下方へわん曲しているが、log-log でプロットされていることを考慮すれば、



第17図 ヘキシレングリコール、及び1,3-ブチレングリコールの吸水量と時間との関係を示す曲線。尚曲線のかたわらに示した数字は、最初の液量である。



第18図 実験装置の全景

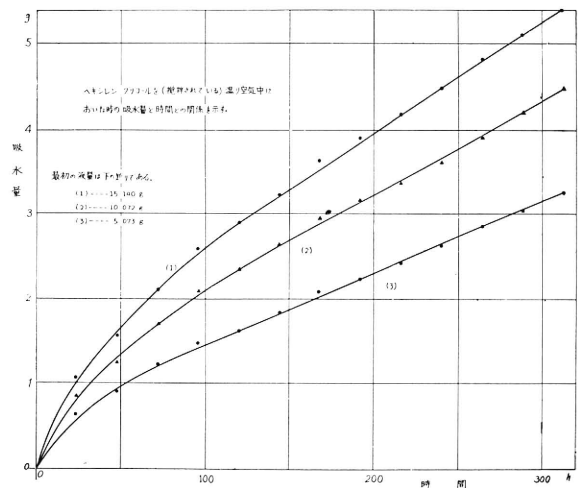


第19図 恒温箱の内部
試料をシャーレ上にセットした様子を示す。
箱内の空気は小型ファンで攪拌する。

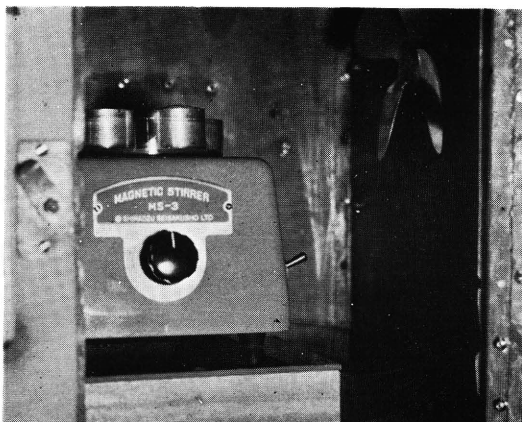
うこととした。

箱内の空気は特に加熱することをせず、室温に放置し、また攪拌は毎日9時から17時迄行い、あとは停止した。

こうして、毎日9時、13時、17時に、試料の吸水量を直示天秤によって測定した。この場合空気の攪拌と非攪拌とが交互に連続してなればから、上述の測定値を時間に対してプロットすれば、階段状にならぶ。そこで、攪拌8h、非攪拌16h、合計24hを1単位として、24h毎の測定値を時間に対してプロットすることにする。第20図はこのようにして得られた吸水量対時間の曲線であるが、この場合にも吸水量が最初の液量によってことなることがわかる。(秤量瓶は、できる限り同じ大きさのものを揃



第20図 ヘキシレングリコールを、(攪拌されている)湿り空気中においた時の吸水量と時間との関係を示す。

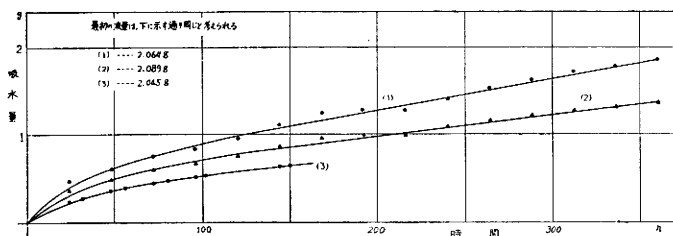


第21図 マグネチック・スターラーの上に試料をのせたところ

えることにつとめた。上の実験では、瓶の横断面積が 17.2 cm^2 [15 g], 16.9 cm^2 [10 g], および 17.1 cm^2 [5 g] である。) なお、実験期間中の平均室温は、自記温度計の記録から算出したが、この場合は 13°C である。試料の最初の量の精密な値は、第20図の中に示したとおり 15.140 g (1), 10.072 g (2), および 5.073 g (3) であるが、(1), (2), (3) とともに最初から 100 h 程経過したのちは、吸水による質量増加がほぼ直線的となっている。

(ii) (i) の実験を参考にして、次には空気を攪拌すると同時に、試料をも攪拌し

た場合の吸水を調べた。第21図からわかるとおり、シヤールレの上に小型のマグネチック・スターラーをおき、その上に試料容器をのせる。この容器には2, および3の実験で使ったものを再び使用し、かつ同時にふたつをスターラー上にのせた。ただし、ひとつには試料液体をかきまぜるための攪拌用回転子がいれてある。試料はヘキシレングリコールで、液量は2, 3にあわせるために2gをとった。空気の攪拌は、(i)におけると同様に毎日9時から17時まで行い、マグネチック・スターラーは、毎日9時から17時までを、15 min おきに15 min 間だけ(すなわち、毎日合計4h)



第22図 ヘキシレングリコールを、湿り空気においた時の吸水量と時間との関係を示す図で、(1)は湿り空気、液共に攪拌、(2)は湿り空気攪拌、液静止、(3)は湿り空気、液共に静止である。

水曲線が転載してある。こうして、液量が2gで、吸水面の面積が8.0 cm²の場合のヘキシレングリコールについて、

- (1) 周囲の湿り空気と液とをともに攪拌した場合
- (2) 湿り空気を攪拌し、液は攪拌しない場合
- (3) 湿り空気も液もともに攪拌しない場合

の吸水について比較することができる。

第22図の中にも示してあるとおり、最初の液量の精密な値は、(1)は2.064 gで、(2)は2.089 g、(3)は2.045 gである。

(1), (2)では、吸水量は時間とともにどんどん増加し、特に(1)では、360 h後ではほぼ最初の液量程度の吸水を示している。(2)は(1)にくらべれば少ないが、ここで、(1), (2)に共通していえることは、吸水量が時間の大きなところで、時間に対して直線的に増加している点である。(3)では、曲線の形から判断して、吸水量は時間とともにふえているが、吸水速度がへっていることがわかる。

(1)では、空気が攪拌されて、吸水面上は絶えず100%-R.H.の状態になっている上に、液も攪拌されて吸水面から液中へはいりこんだ水分は、直ちに液中に一様に分布して、液と混合してしまう。

(2)では、空気が攪拌されて、吸水面上へは絶えず100%-R.H.の空気が送られているが、液は攪拌されていない。(3)では、空気も液もともに攪拌されていず、吸水面に接している空気は、実は100%-R.H.よりも低い相対湿度を保って、平衡していると考えられる。

したがって、吸水量は(1)の場合が一番大で、続いて(2), (3)の順序となる。なお、(1), (2), (3)ともに、吸水量は時間とともにいつまでも増加するわけではなくて、早晚は飽和に達するはずである。

5. 補 足 実 験

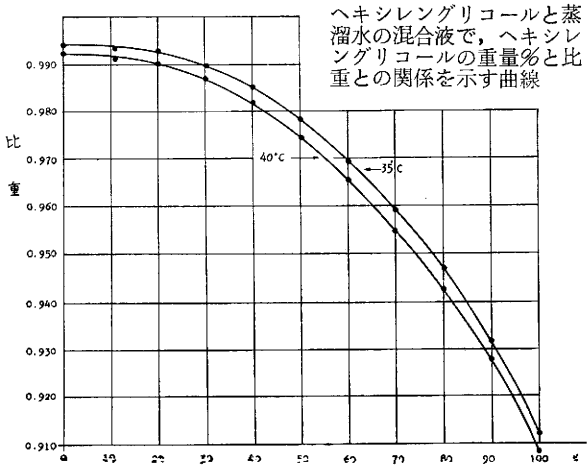
本節では、引続いて補足的に行った実験の2, 3について述べる。

(i) 大気中に放置されて吸水したヘキシレングリコールが含んでいる水分の量を、測定する

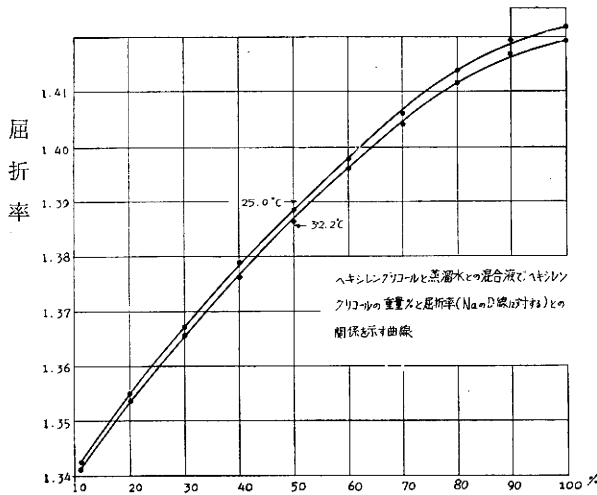
ためのでだてとして、含水量と比重、ならびに屈折率との関係を調べた。さて、市販のヘキシレングリコールは、多少とも水分を含んでいると考えなければならない。そこで、これに加熱して結晶水を取り去った硫酸銅の粉末を大量に投入し、密閉して約30日間そのままに放置し、完全に粉末を沈澱させ、その上澄みをとって、之を含水量（吸水量）0の試料液体とした。（なお、2ないし4の実験で用いた試料はすべてこれであった。）これと蒸溜水とを適当にまぜ、混合液中のヘキシレングリコールの重量%が、100.0, 90.0, 80.2, 70.2, 60.2, 50.3, 40.2, 30.2, 20.3 および 10.8 の10種類の試料を調整、作製した。これらの試料の比重と屈折率とを、ピクノメーター、およびアツベの屈折計によって測定した結果を、第2表と第23図、および第24図に示す。なお、第25図は吸

第2表 ヘキシレングリコールの重量%と比重、及び屈折率との関係

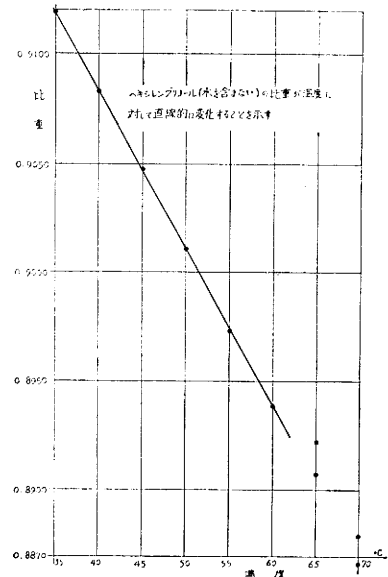
ヘキシレングリコールの重量パーセント	比 重		屈折率 (n _D)	
	温 度 35°C	温 度 40°C	温 度 25°C	温 度 32.2°C
10.8	0.9933	0.9912	1.3425	1.3414
20.3	0.9928	0.9900	1.3550	1.3537
30.2	0.9900	0.9868	1.3672	1.3658
40.2	0.9852	0.9817	1.3789	1.3762
50.3	0.9782	0.9740	1.3887	1.3863
60.2	0.9694	0.9654	1.3981	1.3961
70.2	0.9593	0.9547	1.4061	1.4041
80.2	0.9468	0.9426	1.4138	1.4117
90.0	0.9319	0.9281	1.4191	1.4170
100.0	0.9119	0.9082	1.4218	1.4193



第 2 3 図



第 2 4 図



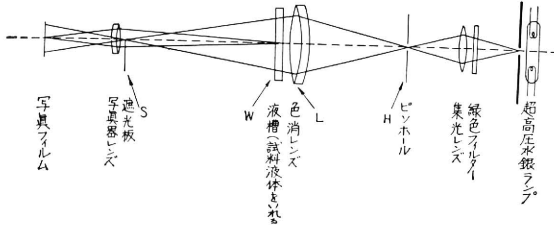
第 2 5 図

水量0のヘキシレングリコールの比重を、温度をかえて測定

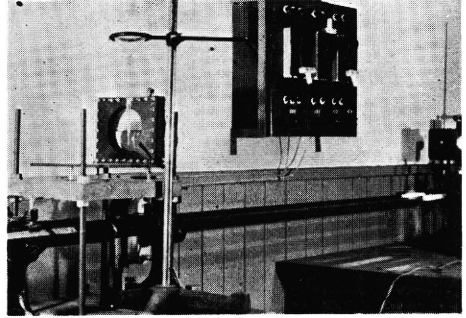
した結果であるが、60°C以下では測定値がよく一致し、かつ直線上にのる。65°C以上では、蒸発の影響があらわれて測定が困難となり、測定値にばらつきを生ずる。このことは、2の第11図(A)で、70°Cに対する曲線が他の曲線群と異なった形を呈することと一致する。

微量な水分の検出には、比重法が屈折率法より鋭敏であることは曲線の形からわかるが、測定の簡易さの点では劣っている。なお、無水のヘキシレングリコールは、微量な水分を含むと急激にその沸点が降下する¹⁹⁾。したがって、これもまた検出に利用することができる。

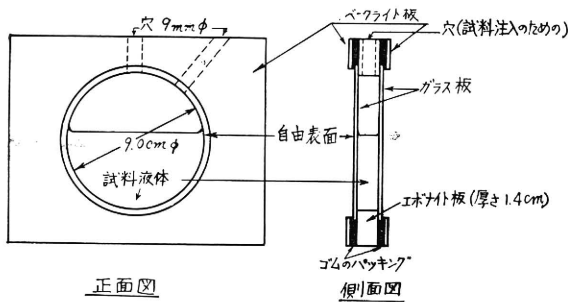
(ii) 次に、極く微小な水滴をヘキシレングリコール中へ滴下した時の様子を、シユリーレン写真、およびその他の方法によって調べた。第26図は、シユリーレン写真装置²⁰⁻²⁴⁾の略図である。



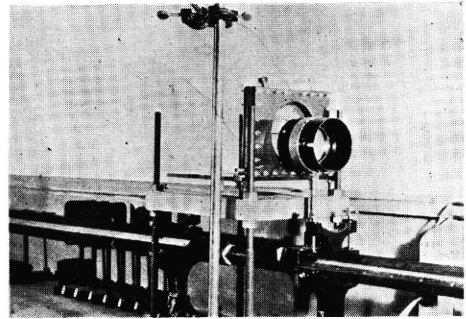
第26図 シユリーレン写真装置の略図



第28図 (A)

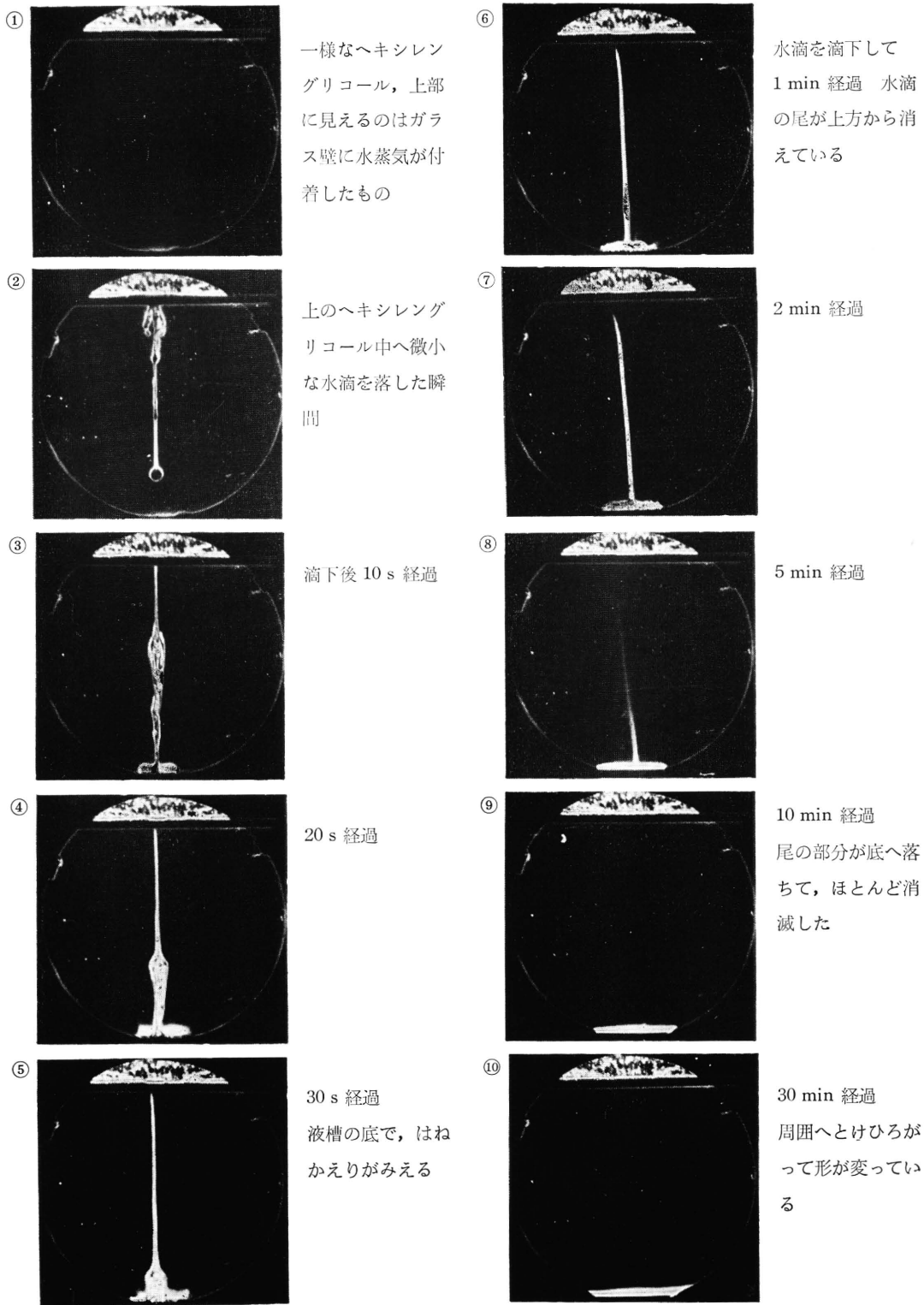


第27図 試料用液槽の説明図

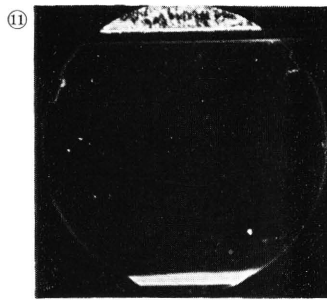


第28図 (B)
シユリーレン写真装置

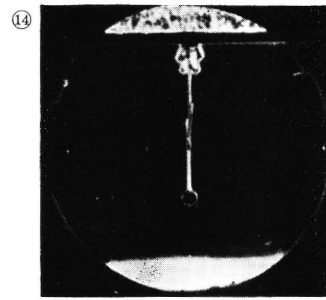
図中、Lは口径6 cm、焦点距離80 cmの望遠鏡用対物レンズ(色消レンズ)で、Sは透明なガラス板に小さな錫箔をはりつけた遮光板である。またWは試料液体の槽で、両面平行に仕上げた厚さ1.4 cmのエポナイト板の中央に直径9 cmの穴をくりぬき、両面に透明なガラス板を密着させた。第27図は試料液槽の説明図で、第28図(A)、(B)の写真によって、試料液槽、およびそのまわりの様子があきらかになるであろう。第29図の①から⑩迄の一連の写真は、微小な水滴(試料のヘキシレングリコール45.6 gに対して、0.016₂ g、半径0.15₇ cmの程度)を試料中へ滴下した瞬間からはじめて、いろいろの時刻に次々と撮影していったシユリーレン写真中から、適当に抜き出してあげたものである。水滴が液中を尾を引きながら落下し、液槽の底へ達してから周囲へとけひろがっていくようすがよくわかることと思う。なお、尾の部分を調べると、尾は上方から消えている。したがって、尾も次第々々に底へ落ちて、水滴の本体と合流し、尾の状態のところからは周囲の液中へとけひろがっては行かないと考えられる。このことは、続いてかかげた第30図の①ないし⑩の一連の写真で一層はっきりする。これらの写真は、すりガラスを通した白色光で、液槽を一様に照明しておき、試料中へ一滴の赤インキを滴下して、刻々撮影していったものである。なお、撮影にあたっては青色フィルターを用いた。赤インキ滴は、あたかも板上へ水あめをたらしたような状態でひろがり、時間とともにひろがりが大きくなる。写真で液槽の底に白く見えるのがこの部分である。(白いのは光線の反射による。)落下の際に引く尾が上方から消えて、次第に滴の本体に合流



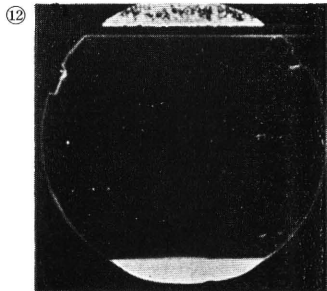
第29図 一様なヘキシレングリコール中へ，微小な水滴を落した時のシュリーレン写真



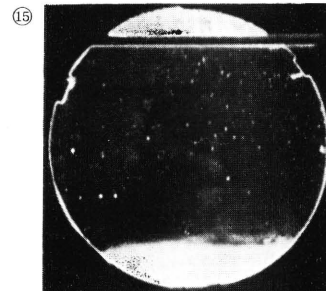
⑪ 一様なヘキシレン
グリコール中へ水
滴を滴下して、
1 h 経過



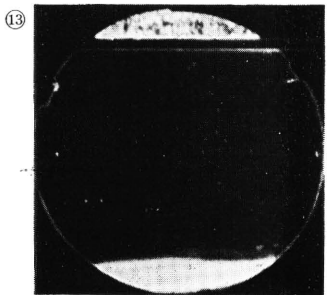
⑭ 水滴滴下後 24 h 2
min 茲で、再度
微小水滴をおとし
た



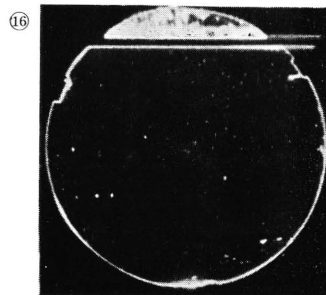
⑫ 2 h 経過



⑮ 最初の水 droplet を落し
てから、48 h 40
min 後 茲で、容
器をはげしく動か
してみた結果、①
と同じ状態になっ
た即ち、一様にま
ざりあったと考え
られる



⑬ 24 h 経過
周囲へ大きくとけ
ひろがった



していくこともはっきりわかる。第29図、および第30図には、大体同一経過時間の写真を対照にか
かけてあるが、これらの写真から、

液槽の底に落ちた微小水滴は、2, 3 h の間に本来の形が崩れてしまう程度に周囲にとけこみ、
以後 24 h 位の間に更に相当大きくとけひろがっていく。しかし、その後におけるひろがり方は、
非常にゆるやかであってなかなかまざらず、しいてまぜあわせるには、液槽を激しく動かす必要
がある

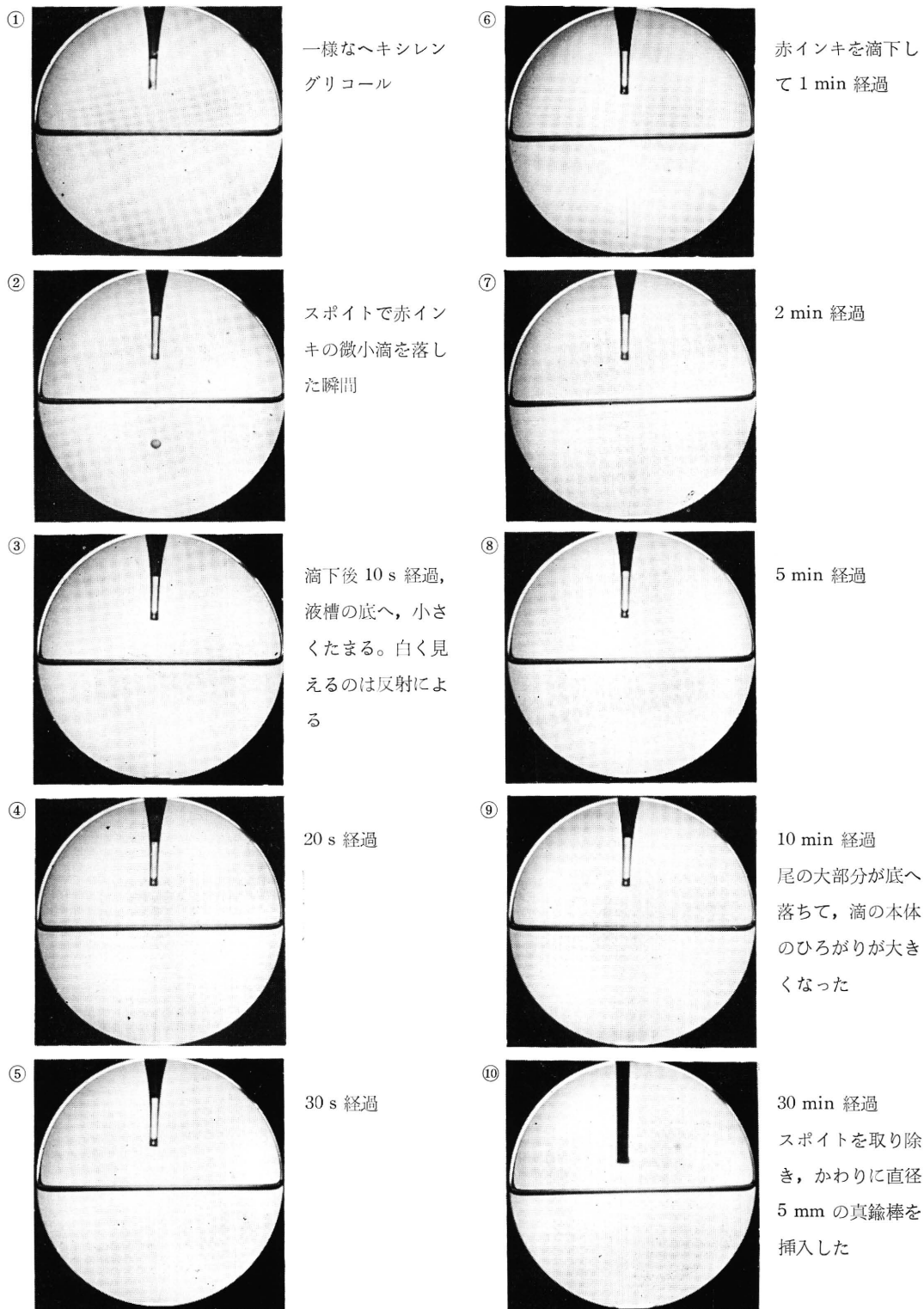
ことがわかる。なお、第29図で、液槽の底ではねかえりを生じているが、これは水滴を高い所から
落したためである。また、第30図の⑬と⑭の写真で、僅か 2 h の間に変化が生じているのは、照明
光の熱による対流がおきたためと考えられる。⑮と⑯では、この点を注意して、照明は写真撮影の
際だけ行なうようにした。

(iii) (ii) の実験で使用した装置を利用して、さらに次の実験を行なった。

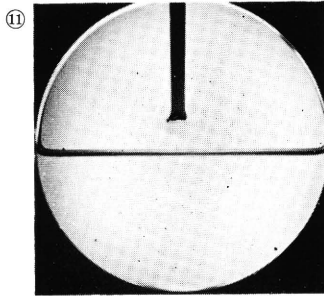
すなわち、はじめに液槽の中へ蒸溜水をいれておき、次にその上へ極く静かにヘキシレングリコ
ールを注ぎ入れた時に、2液層が時間とともにどのように変化していくかを、シユリーレン写真で
調べた。

この実験は長期にわたり、一実験の継続日数は35日間程をついやした。

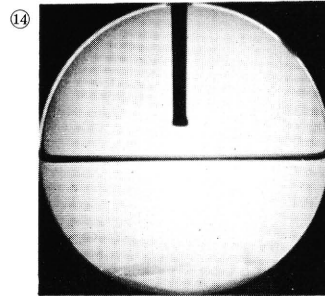
ヘキシレングリコールの比重は 20 °C で大体 0.92 であるから、水の上へ、ヘキシレングリコ
ールを注ぎこめば、はじめ一瞬は水中へもぐりこむが、ただちに浮き上って、2液層にはっきりとわ



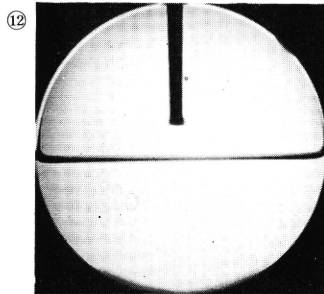
第30図 一様なヘキシレングリコール中へ、赤インキの微小滴を落した時の写真



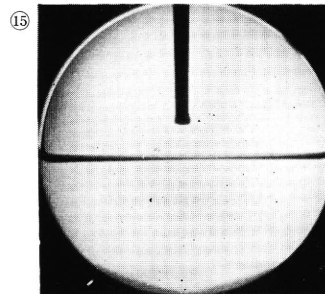
⑪ ヘキシレングリコール中へ赤インキを滴下して，3 h 30 min 経過 本体の形がなくなる



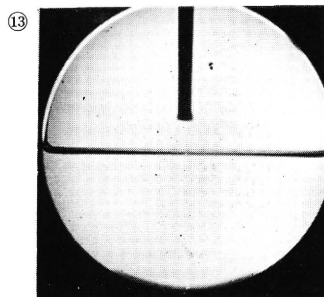
⑭ 赤インキを滴下して 48 h 経過，照明光の熱による対流がおきている



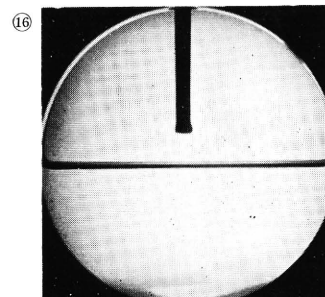
⑫ 23 h 経過 周囲へとけひろがった



⑮ 53 h 経過



⑬ 46 h 経過



⑯ 72 h 経過

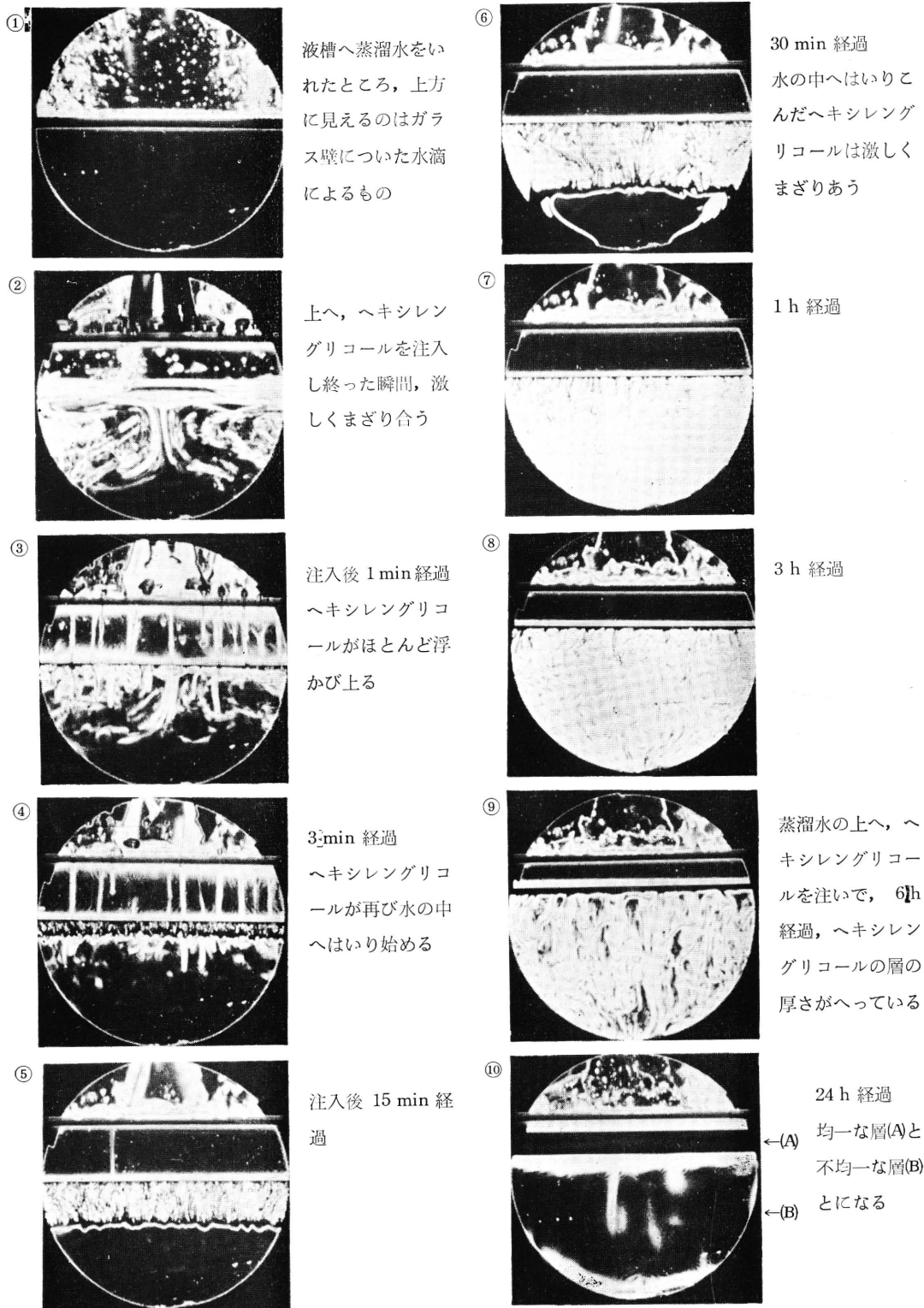
かれる。ところが，この状態はすぐになくなり，ヘキシレングリコールが再び水の中へはいりはじめ，境界のところでは激しくまざり合う。この現象は割合長く続き，ヘキシレングリコールの層の厚さはだんだん減少し，その下方に水とヘキシレングリコールとが一樣にまざった部分ができ，この層の厚さがだんだん増していく。こうして，24 h 位経過後には，ヘキシレングリコールだけの層はなくなり，上方に水とヘキシレングリコールとが均一にまざった層 (A) が，下方には不均一なまざり方をした層 (B) ができる。この (B) 層は不安定であって，照明光の熱に敏感である。

時間の経過とともに，(A) 層の厚さが増し，(B) 層の厚さは減少するが，同時にこの (B) 層は，さらに不均一な部分の (C) と均一な部分の (D) とにわかれていく。たとえば，6 日間経過後では，一番上部に均一な層の (A) が，中央に不均一な層の (C) が，下部に均一な層の (D) が重なってならぶ。なお時間が経過すると，(C) 層が上方へ発達して (A) 層と一緒になり，ついには，(C) 層と (D) 層との 2 層になってしまう。

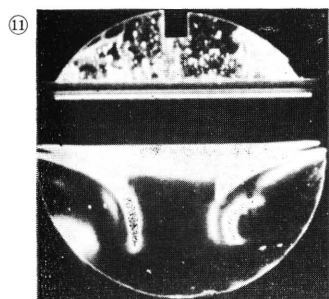
この後は，一進一退でほとんど変化がなく，平衡状態を保つ。したがって，全体を一樣にまぜあわせてしまうためには，液槽を激しくゆり動かすようなことをしなければならない。

上述のことは，第31図にかかげた①から⑯までの一連の写真を参照すればはっきりするであろう。

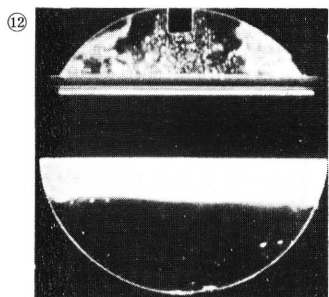
本節の (ii)，および (iii) の実験は，水蒸気がヘキシレングリコール中へはいりこんだ場合や，水蒸気とヘキシレングリコールとが接触している場合を取り扱ったものではない。したがって，水



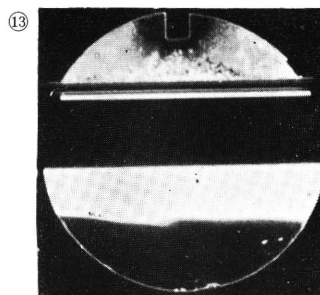
第31図 水とヘキシレングリコールの2液層が接触している時のシュリーレン写真



⑪ 2日経過, (A)の厚さがます, 上方に見える黒いものは真鍮棒である (5 mm φ)

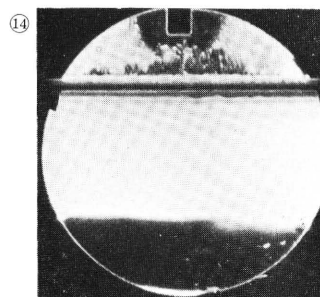


⑫ 注入後4日経過, (A)の厚さがます(B)は不均一な層(C)と均一な層(D)とにわかれる

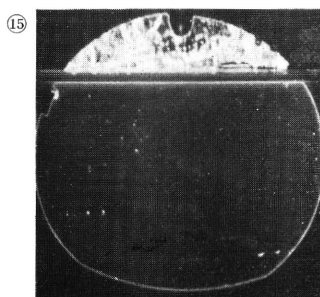


⑬ 6日経過

←(A)
←(C)
←(D)



⑭ 18日経過, (C)層がのびて(A)層がなくなり, 34日後に同じ状態を続けた

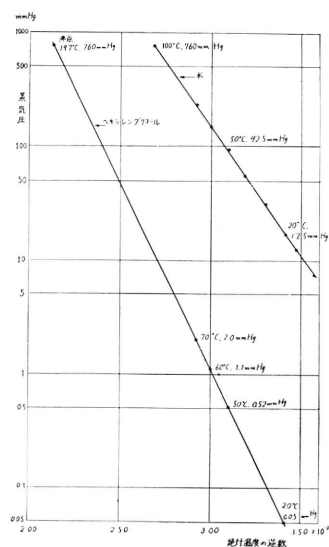


⑮ 34日後に, 液槽を激しくゆり動かしした結果, 一様になってしまった

蒸気の場合にも同様な現象がおきるとは必ずしも言いきることはできない。しかし, 水蒸気の場合にも, 対流の現象がおきうる可能性を推測する手段として, 本実験は大きな意義を有すると思われる。

6. 考察と結言

(i) 第32図は, 水, およびヘキシレングリコールの蒸気圧と温度との関係を示すものである。水の場合は, 2にかかげた第1表を用いてえ



第32図 ヘキシレングリコール, 及び水の蒸気圧と温度との関係

がいたものであるが, 蒸気圧 p の \log と, 絶対温度 T の逆数との間に,

$$\log p = A + B/T \dots\dots\dots (1)$$

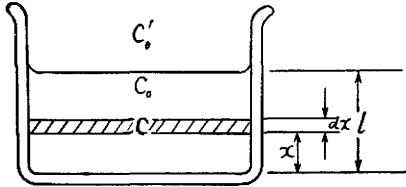
なる直線関係がある事がたしかめられる。ヘキシレングリコールの場合も, ほぼこの直線関係が成立することが実験的²⁵⁾にわかっている。また, ヘキシレングリコールの沸点は 197 °Cで, 20 °Cの時の蒸気圧は 0.05 mm Hg²⁶⁾であるから, 第32図に示すような直線がえられる。2, および5の実験において, ヘキシレングリコールは 70 °C 付近になると, 蒸発の影響を無視する事が出来なくなることをのべたが, その温度の際の蒸気圧の大体の値は, (1) 式から計算によって, あるいは第32図から求めることができる。

すなわち, 60 °C で約 1.1 mm Hg, 70 °C では約 2.0 mm Hg であって, 相当大きな値をもっている。

(ii) 次に, 容器の中へ一定量の試料液体をいれて, これを湿り空気中においた時, 自由表面で吸水したのちに, 液中に水分

がひろがっていくのを、対流を考えずに純然たる拡散現象として取り扱った時、どのような結果がえられるかを調べてみよう。

第33図のように、容器中の試料層の厚さを l 、容器の横断面積を S 、試料の自由表面より上の湿



第 3 3 図

り空気中の水蒸気の濃度は一定として C_0' とする。液中での水分の拡散速度は、気相から液中にわけむ速度にくらべて非常におそいから、一定温度で空気中で C_0' の濃度の水蒸気と平衡を保っているヘキシレングリコールの表面における水分の濃度を C_0 とする。容器の底面から x の高さのところに考えた厚さ dx のうすい層における拡散流の濃度 C を、 x と時間 t だけの関数として、 C

$=C(x, t)$ とおけば、拡散の方程式は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \dots\dots\dots (1)$$

で表わされる。ただし、 D は拡散率で、 x には無関係な定数であるとする。この式を $t=0$ では、吸水がないから、

$$C(x, 0) = 0, \quad l > x \geq 0 \dots\dots\dots (2)$$

なる初期条件と、自由表面では常に一定濃度 C_0 にひとしいから、

$$C(l, t) = C_0, \quad t > 0 \dots\dots\dots (3)$$

および、容器の底を通りすぎる拡散流はないから、

$$\frac{\partial C}{\partial x}(0, t) = 0, \quad t > 0 \dots\dots\dots (4)$$

なる境界条件とを用いてとけば、

$$C(x, t) = C_0 \left\{ 1 - \frac{2}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{1}{n+1/2} e^{-\pi^2(n+1/2)^2 Dt/l^2} \cos\left[(n+1/2)\pi x/l\right] \right\} \dots\dots (5)$$

なる解^{27,28)}がえられる。そこで、 t の間に試料中へはいった全水分量 $m(t)$ は、

$$\begin{aligned} m(t) &= S \int_0^l C(x, t) dx = C_0 S l \left\{ 1 - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1/2)^2} e^{-\pi^2(n+1/2)^2 Dt/l^2} \right\} \\ &= C_0 V \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-\frac{\pi^2}{4}(2n+1)^2 Dt/l^2} \right\} \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

となる。ただし、 $V=Sl$ とおいたが、これは試料液体の最初の体積で、実験の初期では、液中にとけこむ水分量はすくないから、一定で変わらないものとする。

さて、

(A) (6) 式中の級数は、 $\pi^2 Dt/l^2 \gg 1$ のときは非常に早く収束するから、近似値を算出するには、 $n=0, 1, 2$ の3項をとるだけで十分である。そして t が非常に大になると、

$$m(t) \cong C_0 S l \dots\dots\dots (7)$$

となるが、 $C_0 S l$ は m の飽和値にひとしい。

(B) $\pi^2 Dt/l^2 \ll 1$ の時は、底面 $x=0$ の近くには、拡散物質がほとんど到達せず、したがって境界条件の(4)は考える必要がなく、この時の解は、

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc} \left\{ \frac{l-x}{2\sqrt{Dt}} \right\} \dots\dots\dots (8)$$

となる。ただし、 $\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-\xi^2} d\xi$ である。

したがって、この時の $m(t)$ は、

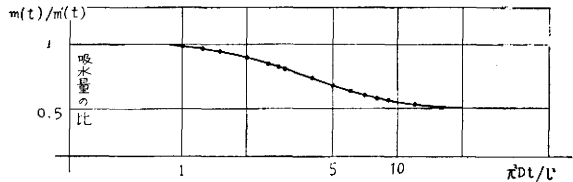
$$\begin{aligned} \int_0^l C(x, t) dx &= C_0 \int_0^l \operatorname{erfc} \left\{ \frac{l-x}{2\sqrt{Dt}} \right\} dx = C_0 \int_0^l \operatorname{erfc} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right\} dx \\ &= 2C_0\sqrt{Dt} \int_0^{l/2\sqrt{Dt}} \operatorname{erfc}(\zeta) d\zeta \quad \text{ここで、} l/2\sqrt{Dt} > \pi/2 \text{ を考慮して、} \\ &\cong 2C_0\sqrt{Dt} \int_0^\infty \operatorname{erfc}(\zeta) d\zeta = 2\sqrt{Dt} \cdot C_0/\sqrt{\pi} * \end{aligned}$$

を使えば、 $m(t) \cong 2\sqrt{Dt} \cdot C_0 S/\sqrt{\pi} \dots\dots\dots (9)$

となって、ほとんど l には無関係である。

(C) $\pi^2 Dt/l^2=1$ の時は、 m の飽和値を m_{max} として、 $m(t)/m_{max}$ を (6) から計算した値と (9) から計算した値とが、ほとんど一致する。したがって、この場合は、(6) の代りに (9) を用いることができる。

(D) そこで、液層の厚さが l の時の吸水量を $m(t)$ とし、厚さが 2 倍の $2l$ の時の吸水量を $m'(t)$ とし、 $m(t)/m'(t)$ を調べてみると、第34図のような関係となって t が小の時には $m(t)/m'(t) \cong 1$ 、 t が大きい時には $m(t)/m'(t) \cong 1/2$ 、また t が中間の値では、 $m(t)$ は \sqrt{t} に比例する。今、上にのべたことと、2 および 3 の実験とを比較してみると、



第34図 吸水面積が同じで、液層の厚さが 1:2 の時に、吸水量の比が時間と共にどのようにかわるかを示す

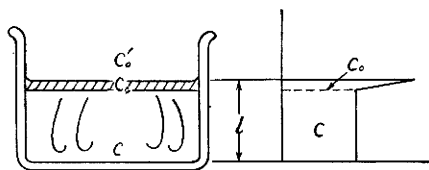
(イ) 3 の第17図の曲線は、時間が 15 h ないし 150 h の範囲でほとんど直線で、図をもとにして作った実験式では、吸水量 m が時間 t のほぼ 0.6 乗に比例している。(なお、この際の試料層の最初の厚さは 0.28 cm であった。) したがって、層の厚さが割合にうすい試料が、吸水を開始してから 15 h 程経過してのち 150 h 程度までの間においては、拡散が大きな役割を果していると考えることができる。

(ロ) しかし、第17図の $t < 10$ h の部分、および 2 の第10図や第11図 (A) をみると、曲線の傾きはほとんど 45° であるから、吸水量はほぼ時間に比例する。また第10図で、液量が 3.11 g (液層の厚さ 0.42 cm) のときと、液量が 2.07 g (液層の厚さ 0.28 cm) のときとの吸水量の比を調べると、0.5 h で 1.06、1 h で 1.13、2 h で 1.17、3 h で 1.19 となって、3 g の時の方が 2 g の時よりも多く吸水している。したがって、 t の小なる範囲においては、純然たる拡散現象としては取り扱えず、他の要素を考慮する必要がある。

(iii) そこで次には、

$$\begin{aligned} \operatorname{erf}(z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\xi^2} d\xi, \quad \operatorname{erf}(0) = 0 \\ \operatorname{erfc}(z) &= 1 - \operatorname{erf}(z) \\ \operatorname{ierfc}(z) &= \int_z^\infty \operatorname{erfc}(\zeta) d\zeta = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2} - z \cdot \operatorname{erfc}(z) \end{aligned}$$

t の割合に小さい間では、液面に接した濃度 C_0' の水蒸気によって、まず液面にごく薄い拡散層ができる。この層は、うすい時には流れ落ちないが、ある厚さになると平衡が乱れて水分を多く含んだ液の部分が下降し対流を行う。そして、第35図のように、濃度が C_0 から C までほぼ直線的にかわるうすい拡散層の下に、一様な濃度 C の層ができて、 $C_0 - C$ に比例する速度で吸水していると仮定した場合



第 35 図

を考えてみる。この時の液全体の中に含まれる吸水量を $m(t)$ として、拡散層の部分を見れば、

$$\frac{dm}{dt} = V \frac{dC}{dt} = S \alpha (C_0 - C) \quad (\alpha \text{ は比例定数}) \dots\dots\dots (10)$$

であるから、 $V=Sl$ 一定としてこれを解けば、

$$C = C_0 (1 - e^{-\alpha t/l}) \dots\dots\dots (11)$$

となる。したがって、 t 時間内の吸水量 $m(t)$ は、

$$m(t) = C_0 S l (1 - e^{-\alpha t/l}) \dots\dots\dots (12)$$

で表わされる。なお、上の場合には、 l は一定としたが実際には吸水が進行すれば、全混合液量が増加し、 l が変化する。最初の液層の厚さを l_0 とし、 $l=l_0+k C$ の関係を保って、 l が変化するとすれば

(10) の代わりに、

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\alpha}{l_0+kC} (C_0 - C), \quad (\alpha, k \text{ は比例定数}) \dots\dots\dots (13)$$

なる式が必要となるが、この場合は決定すべき定数が多くなって、問題が複雑になる。さて、(12) の両辺の対数をとると、

$$\log (C_0 S l - m) = \log (C_0 S l) - \alpha t/l \dots\dots\dots (14)$$

今、第10図の曲線で、試料の量が2.07 g に対するものを取り、吸水量 m の \log と、時間 t との関係プロットすれば、第36図中の (A) で示される。

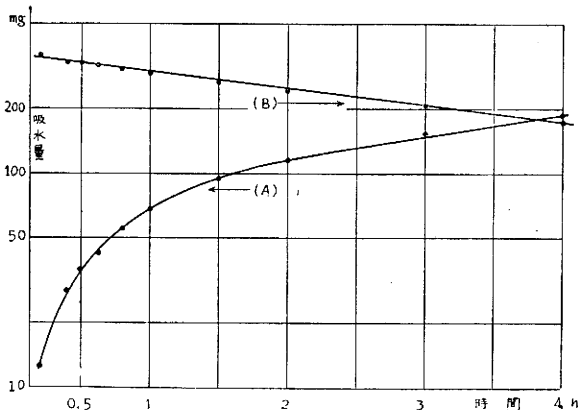
しかるに、(14) 式を図示できるようにするため、実験値から $C_0 S l = 360$ とすると、第36図中の (B) に示されるように、ほぼ直線となるから、

$$\log(360-m) = A - Bt \dots (15)$$

が成立し、直線の傾きから B 、すなわち α/l がわかるが、その値は $\alpha/l = 0.184$ である。

液層の厚さ l 、時間 t の時の吸水量を $m(t)$ 、液層の厚さ $1.5 l$ 、時間 t の時の

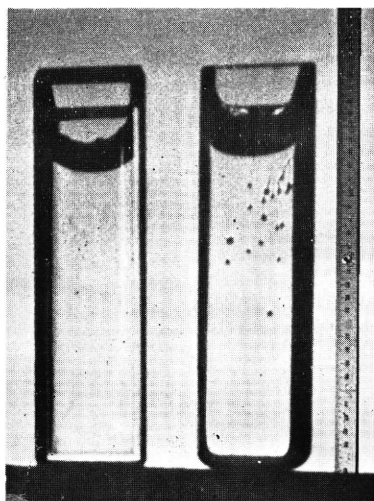
吸水量を $m'(t)$ として、 $t=1$ h、および 3 h の場合のそれぞれの比を (12) から計算すれば、 $m'(1)/m(1)=1.03$ 、 $m'(3)/m(3)=1.10$ となって、第10図の結果と大体一致する。したがって、うすい拡散層の下に対流による一様な濃度の層ができ、その濃度がだんだん増していくという仮定がほ



第36図 (A) は、第10図から書き直した、ヘキシレングリコール 2g の吸水量と時間との関係を示す曲線 (B) は、(360-吸水量) と時間との関係を示す

ほ成り立つと考えられる。

第37図の写真は、キューベツトにそれぞれ水とヘキシレングリコールをいれ、その開口端から着色した水を、霧吸きで吹いて落した時の影写真²⁹⁾である。光源にはシルコン灯を用いた。左側は水、右側はヘキシレングリコールであるが、水の場合にはすぐにまじりあって、ほとんどわからない。右のヘキシレングリコール中を、微小水滴が落下していくようすがよくわかるが、これと類似の実験については、先に5の(ii)において詳しく述べた。

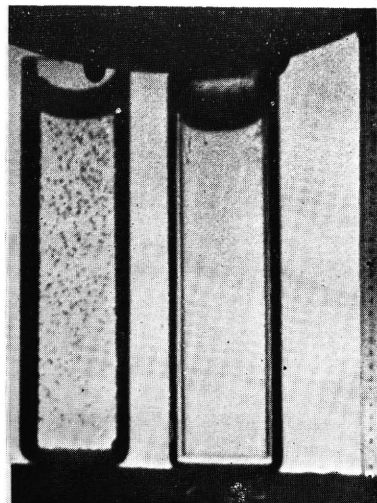


第37図 水(左側),及びヘキシレングリコール(右側)中へ,着色した微小水滴を落した時の影写真

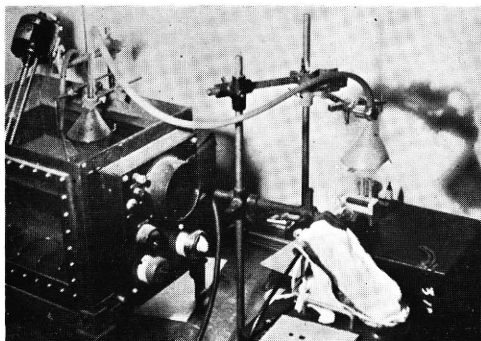
次に、第38図にかかげた写真は、同様のキューベツト(上の場合と同じく、水かヘキシレングリコールをいれておく)の開口端から、水蒸気で飽和した空気を吹きこんだ時の影写真であるが、右側のヘキシレングリコールの自由表面付近で、下へ流れ落ちる部分のあるのが認められる。なお第39図の写真は、この時の装置を示すもので、恒温水槽の中を通った空気をキューベツトの上から吹きつけるようにした。

なお、4の(i)の第20図で示した湿り空気を攪拌した場合の吸水量曲線を、改めてlog-logにプロットしなおしてみると、その傾きはほぼ35°である。したがって、この時拡散が大きな役割を果していることは考えられるが、さりとて拡散だけで解釈することも無理のように思われる。一方、この場合の液層の厚さは割合に厚いから、5の(ii)および(iii)の実験を参考にすると、対流によって下へ落ちていった水分が、短時間に

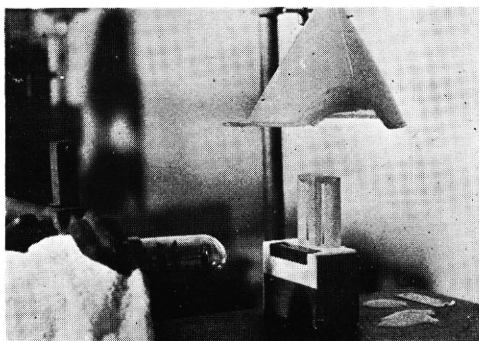
次に、第38図にかかげた写真は、同様のキューベツト(上の場合と同じく、水かヘキシレングリコールをいれておく)の開口端から、水蒸気で飽和した空気を吹きこんだ時の影写真であるが、右側のヘキシレングリコール



第38図 水(左側),及びヘキシレングリコール(右側)へ水蒸気で飽和した空気を吹きこんだ時の影写真,水の中に見える斑点は,あらかじめ含まれていた空気泡によるもの



第39図(A)



第39図(B)

影写真のための装置

一様に液とまじりあってしまうこともなかなか困難であると考えられる。結局、この場合は拡散と対流とがいりまじった中間の状態を呈するのであろう。

7. 結 言

自動車用制動液の主成分として重要な、ヘキシレングリコールを実験試料として、その吸水性についていろいろの角度から調べた。そして、吸水の結果液中へはいりこんだ水分の移動が、拡散によるほか、対流による場合もあることを認めた。

この実験は、大阪大学教授浅田常三郎先生の御懇篤な御指導と御鞭撻のもとに行ったものであって、ここに厚く御礼申し上げます。

また、大阪大学理学部浅田研究室の齊藤晴男助教^{*}、大阪大学放射線実験所浅田研究室の川西政治助教授、ならびに両研究室の諸氏からは、非常な御援助と御厚意を受け、実験の試料については、中央化学工業株式会社（岐阜市）の篠田茂樹氏、および新日本窒素肥料株式会社の柴田健三氏から多大の御便宜を受けた。併記して感謝の意を表します。

なお、実験装置の製作、その他実験全般にわたって、終始献身的な協力をして下さった今村隆一技官に対しても、心から御礼の言葉を申し述べます。

参 考 文 献

- 1) 各務頼文, 今村隆一: 応用物理 **23**, 557 (1954)
- 2) 各務頼文, 今村隆一: 福井大学工学部研究報告 第3巻, 第2号, p. 1 (1954)
- 3) 尾藤忠旦, 篠田茂樹: 名古屋工業大学学报, 第3号 (昭26)
- 4) 篠田茂樹, 尾藤忠旦: 油脂討論会講演 (昭27)
- 5) A. H. Shough: Ind. Eng. Chem. **34**, 628 (1942)
- 6) 中央化学工業株式会社 (岐阜市) 発行: C C I レポート
- 7) SAE Handbook (1960): p. 255, p. 263
- 8) 各務頼文, 今村隆一: 第5回応用物理学関係連合講演会 (昭33)
- 9) 各務頼文, 今村隆一: 応用物理学会第19回講演会 (昭33)
- 10) C C I レポート: R-13
- 11) F. Jantch: ATZ **61**, 112 (1959)
- 12) T. P. Newcomb: Brit. J. App. Phys. **10**, 204 (1959)
- 13) T. P. Newcomb: Brit. J. App. Phys. **10**, 339 (1959)
- 14) T. P. Newcomb: Brit. J. App. Phys. **11**, 445 (1960)
- 15) E. J. Martin, J. E. Wilson: Automotive Industries June 15, 34 (1954)
- 16) 中谷宇吉郎, 関戸弥太郎: 応用物理 **2**, 48 (1933)
- 17) 中谷宇吉郎: 実験測定法 p. 44 (岩波講座, 物理学)
- 18) 関根幸四郎: 物理実験法 p. 56
- 19) C C I レポート: R-13
- 20) 中村清二: 物理実験法 (改訂版) p. 138
- 21) 精機学会, 日本計測学会共編: 工業測定便覧 p. 854
- 22) 応用物理学会編: 物理実験ポケットブック p. 262
- 23) アングラール, エーベルト (本庄五郎他訳): 物理実験技術 p. 211
- 24) 浅田常三郎: 科学朝日 昭31, 10月, p. 40
- 25) Shell Chemical Corporation: Technical Booklet SC: 5C-1 p. 23
- 26) A. & E. Rose: The Condensed Chemical Dictionary, Carbide & Carbon Chemicals Co.: Booklet (Synthetic Organic Chemicals), Celanese Corporation of America: Leaflet (Celanese Chemicals) による
- 27) H. S. Carslaw, J. C. Jaeger: Conduction of Heat in Solids.
- 28) 高分子実験学講座: 高分子の物性 III
- 29) 中谷宇吉郎, 関戸弥太郎: 応用物理 **3**, 2 (1934)

* 現在大阪大学教授