

化學研究所堀場研究室に於ける

コロイドの應用（講演要旨）

堀 場 研 究 室

理 學 博 士 堀 場 信 吉

私の専門とする處は物理化學の研究であつて主として反應速度論、觸媒學の研究に研究室は主力を注いで居るのでコロイドの研究は餘り興味を持つて居なかつたのであります。コロイドは勿論物理化學的に面白いものではあるが今尙問題が複雑で正確な研究が困難であるからであります。然し化學研究所が十數年前開設せられた時豫算關係上各研究室は出來得るだけ自營して行けと云ふ事でありました。研究所のかゝる方針の善悪は別として物理化學の研究で利益を生むものと考えて見ますと勿論物理化學的研究から新しい大い工業も創生出來ませうし又各種工業の改善は物理化學的研究に俟つ事極めて大いものがあります。然し手早く何か實際化すると云ふ事ではコロイドの方面しか無いと考へました。

其處で化學研究所の私の研究室創設の當時からコロイドの研究を始め先づ理論的研究の結果小田切學士と共に金屬オルガノゾルの製造に成功したのであります。金屬オルガノゾルとは各種の金屬を自由に油脂中にコロイドとして分散せしめる方法であります。色々の金屬を水の中にコロイド溶液とする即ち金屬のハイドロゾルはコロイド化學の研究の最初のものであります。又金屬をアルコールとがエーラルとかの中にコロイドとする事も試みられてゐたのであります。又金屬を油脂中に完全にコロイドに分散する事を試みたのは私共の研究所が最初の試であります。而してその方法は電氣的、機械的、化學的各種方面が試みられ其の後工業的に應用する爲幾多の改善方法が講ぜられたのであります。

偕て斯様のものが出來て見ればこれは今迄に無かつた新しいものであるから何か面白い利用法があるだらうと考へられるのは自然であります。先づ最初に考へたのが新しい膠質醫藥であります。次に考へたのが膠質塗料であります。先づ最初に膠質醫藥に就て一言し度いと思ひます。私は勿論醫學の事に關しては全く素人であるから何事も申し上げられ無いのであります。常識的に考へて油脂類はよく身體に分布するから油脂中のコロイドはこれを注射、内服、又は皮膚に塗布する事により容易に吸収され得る事が考へられます。又金屬はイオンの形では毒作用が激しいが金屬自體の形では金屬によつては毒作用も少ないだらう、従つて金屬のオルガノゾルは醫藥として治療効果があるだらうと云ふのが最初の考でありました。勿論在來から金屬

のハイドロゾルは醫藥として用ひられてゐますがハイドロドルは極めて不安定でありますから金屬は直に凝固して吸収が中々に困難であります其の點に於て吾人のオルガノゾルは極めて安定であつて中々に凝固しない特徴をもつて居ります。

よつて金、銀、水銀、鐵、その他各種の金屬のオルガノゾルを作りこの臨床的研究を松本教授にお願致し化學研究所では松本研究室に於てこの研究を繼續して居られるのであります。治療効果に就ては私の専門外の事であるから何も申し上げられません。只化學者とし私が見て金オルガノゾルの非常に面白い動物試験が最近なされたがあるので此の機會に御紹介したいと思ひます。

これは京都市立宇多野療養所にて三戸時雄博士の指導により佐藤昇氏の研究^{*}で、「動物體 = 輸入セラレタル膠様金ノ運命」第1篇——第3篇、に至る研究であります。先づ健康の兎に金オルガノゾルを注射し而して兎の各機關に金が如何に分配せられ居るかをかの獨逸のハバー博士がライン河の水の金を分析せられた精密な金分析法により非常の努力を以て研究され、第2篇では結核家兎體内に於ける金コロイドの分布を研究され私共に面白いのは其の肺臟内病竈中に金を證明された事である。第三篇は金オルガノゾルを注射した肺結核患者の喀痰中に金の證明をせられた事であります。私共は化學研究所の金オルガノゾルに關してかくの如き努力多い眞面目の研究がなされた事を心から感謝してゐる次第であります。

次に膠質塗料の問題であります。吾人の考へたのは先づ船底塗料に最初は重點を置くべきであると思つたのであります。塗料に對しても吾人は全く素人ではありますが幸新しいオルガノゾルが出来た以上こゝに新しい船底塗料が考へられると思つたのであります。

一體船底塗料は特に吾が國に於ては重要な問題であります。先づ船底の鐵板を海水の腐蝕 (Corrosion) から防がねばなりません。次に生物が附着して汚れる (Fouling) のを防がねばなりません。云ふまでも無く船底にフジツボその他の生物が附着して穢れた時は船は全く速力が出なくなります。ロシアのバルチック艦隊が日本海の敗戦の一つの原因が船底が汚れて速力の出なかつた事であると云ふ事も聞きました。吾が國の如き廣い範圍の海洋に作戦を必要とする海軍にあつては特に船底塗料の優秀のものが必要である事は論を俟たない事であります。従つて吾が國に於ては夙に専門家の熱心なる研究によつて優秀なる船底塗料は出来てゐるのであります。

然し吾人の希望は尙より優秀なもの且つ輸入品を用ひない出来るだけ國産原料で出来るもの

〔 解註 〕 * 日本藥物學雜誌第二十五卷 1—27, 162—169, 170—174, (昭和十三年)

と云ふ事になります。オルガノゾルは果してその希望にそふや否やオルガノゾル製造法の発見の當初よりこの研究に着手したのであります。船底塗料では先づ最初に塗る所謂一號塗料と云ふのは防錆塗料 (anticorrosive paint) でありその上に塗る所謂二號塗料と云ふのが防蕪塗料 (antifouling paint) であります。吾人の研究は先づ (antifouling) に就て行つたのであります。

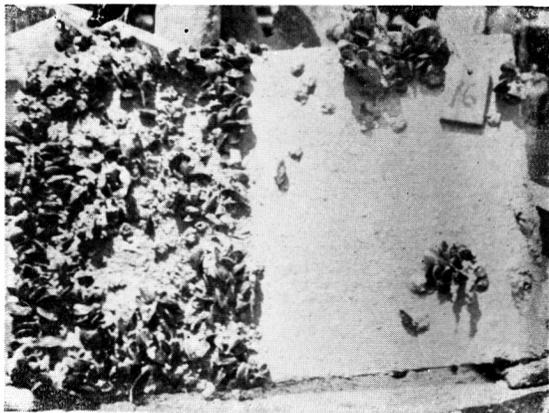
防蕪用の毒物としては色々のものが考へられますが普通に用ひる船底塗料では各國とも永い間の經驗の結果酸化水銀 (HgO) 亞酸化銅 (Cu_2O) を用ひる事になつて居ます。現下吾が國に於て水銀は全部輸入品であります。(勿論最近北海道にて水銀の良鑛発見され船底塗料に用ひる程度の水銀は將來自給出来る様にはなり得るでせうが) よつて高價の水銀を出来るだけ少量に又出来れば水銀を用ひる事なしに優良の船底塗料を作らんと云ふのが吾人の目的でありました。在來の優秀の船底塗料には可なり多量の酸化水銀が用ひられて居る、又その酸化水銀が還元されて金屬水銀とし出て行く様の不利もありました。其處で水銀のオルガノゾルを用ひた時コロイドの性質上その表面積の大い事から水銀量を充分低下せしめる事が出来るとの考へで水銀オルガノゾル塗料の研究を始めたのであります。

船底塗料の研究はその條件が複雑なる爲實驗室内に於ける各種の物理化學的性質の研究と實際海水に浸漬する試験又船に塗装しての試験が中々一致しません。よつて實驗室内の試験で塗料の良否を定める事が困難であり、従つて研究に長日月を要するのであります。幸にも水銀オルガノゾルは永い間の試験の結果又幾度か實際船に塗装した試験の結果その優秀性が確定され特に在來の塗料の水銀使用量の十分の一以下で充分効力を發揮する事が確實となつてすでに日本油脂株式會社がこの實施權を得て最早や市販品を出してゐる状態となりこの研究はある程度の完成を見たのであります。

第1圖は水銀オルガノゾル船底塗料の優秀性耐久力を試験した結果の一例であつて昭和11年9月より同12年6月に至る海水浸漬試験に於て優秀なる防蕪性を發揮してゐるのを見る事が出来る。

かくの如く在來の船底塗料の HgO を

第 1 圖



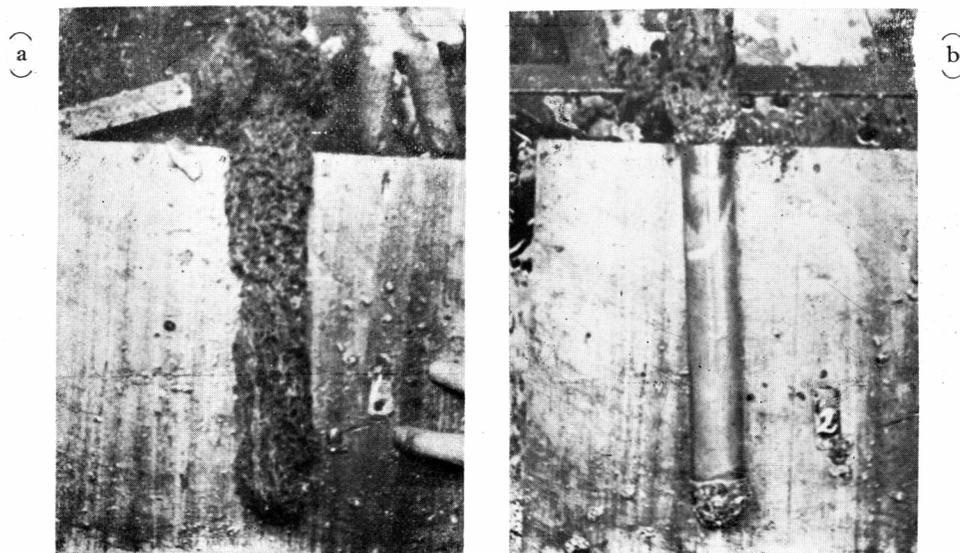
市販品二號・1.5% Hgsol 二號

用ひる處を在來のワニス中に水銀をオルガノゾルとせる塗料に就てはその實用價值は決定せられたのであるが、吾人の希望はこの水銀をも用ひる事なしに優秀塗料が出來無いかと云ふ事があります。

其處で昭和10年度に行つた次の二つの實驗が吾人にある指示を與へました。

1. コロチオン膜を使用せる毒物の單獨効果

第 2 圖



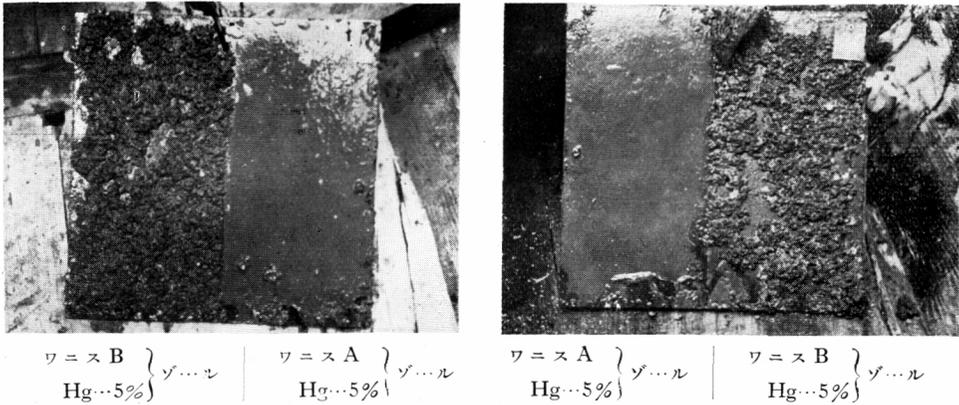
實驗場所は大阪築港棧橋下，期間は昭和10年4月18日より同7月7日に至る。コロチオン膜の内に船底塗料用各種毒物を入れて膜に生物の附着程度を見たものである。その一例として第2圖のaは毒物の主要體である酸化水銀を入れたものであるがコロチオン膜管には何等汚穢されて居らない。bは等しく主要毒物の亞酸化銅を入れたものであるが此の場合コロチオン膜を透して亞酸化銅の効果は微弱で防蕪力なく虫類が附着してゐるのが見られる。此の實驗は HgO から水銀イオンはコロチオン膜を透してその防蕪力を呈するに拘らず亞酸化銅の場合は然らざる事が明かである。

2. ワニスが水銀オルガノゾルの防蕪力に及ぼす効果。——實驗場所，大阪築港棧橋下，期間昭和10年4月18日より同年7月9日に至る。

水銀オルガノゾル船底塗料に於て分散媒たるワニス良好で無い時(ワニスB)水銀が多量(例へば5%)でも防蕪力が無いのに反してワニスの良好の時(ワニスA)水銀0.5%でも防蕪力の優秀なる事を示した實驗である。

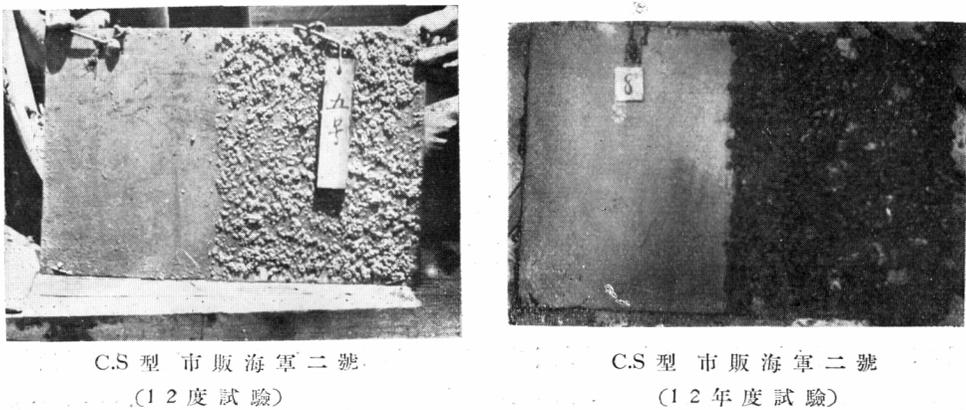
この 1 及び 2 の實驗は吾人に新しい優秀なる船底塗料の試作方針を示したのであります。

第 3 圖



こゝに於て吾人の研究室の下元貞雄助手は水銀を全く用ひない化研 C. S 型の新船底塗料の製造を完成しました。この製造法は特許三件海軍に獻納しましたので海軍の秘藏特許になつてゐます。よつて此處で吾人はその説明の自由を持たないのであります。たゞ此處に昭和11年度並に12年度夏期浸漬試験の成績、市販海軍用塗料との比較試験の例を示します。

第 4 圖



次に金屬オルガノゾルの膠質學的性質を一言附加して置きます。こゝに述べるのはカドミウムアマルガムゾルに就てであります。水銀オルガノゾル船底塗料の製造に於て吾人は最初カドミウムアマルガムによるオルガノゾル製造法なる特許法によつたのであります。即ち Cd の含有量 1~6% のアマルガムを作り之を化研製の特種のコロイドミルにてオルガノゾルに分散したのであります。(目下は此の製造法は工業的には不利であるから新しい特許方法を用ひて工學的製造が行はれてゐます。) 従つてかくの如きオルガノゾルの性質を研究する必要があつた

のであります。

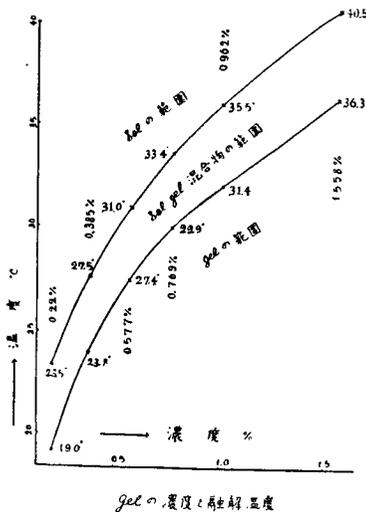
Cd アマルガムをオレフ油の中に機械的に分散して得たコロイド粒子の大きさは大體 $110\mu\mu$ — $120\mu\mu$ の程度のものであります。又ゾルの濃度との關係は

$$S_s = S_m (1 + 430 \phi) \quad 25^\circ \text{C. にて}$$

にて示されます。こゝに S_s 及び S_m は夫々ゾル並に分散媒の粘度を表はし ϕ はゾル單位容積中の膠質粒子の總容積を示す。此の如く濃度と粘度との間に上述の如き直線的關係を示しますが ϕ の係数が Einstein の與へた疎水ゾルの場合の 2.5 に比して非常に大きいのは此のオルガノゾルが疎媒ゾルとは大に異つた性質もをつてゐる事を示してゐるのであります。

次にオレフ油に等容のオレイン酸を混合したものを分散媒として Cd アマルガムゾルを作るとゲルに變ります。此のゲルの二三の性質を挙げます。第5圖はゲルの濃度とその融解温度との關係を示したものであります。

第 5 圖

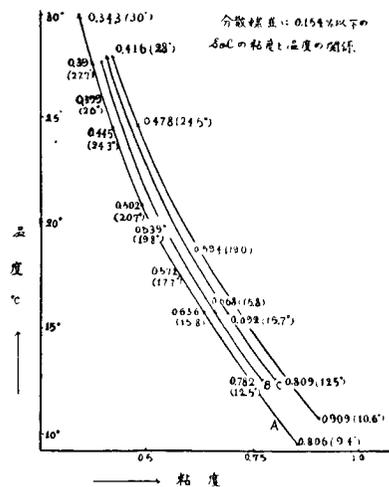


此の場合ゾル粒子はアマルガムの形で分散してゐると假定して比重測定法により濃度を算出し分散媒を適當に加へて稀釋し各種濃度のゲルを作り、之を恒温槽に入れ徐々に温度を高めて此の場合に起るゲルの外觀的變化を觀察して第5圖を得たものである。

一定の温度以下になると最早やゲルを生成しなくなる此の低濃度のゾルに就て温度と粘度との關係を見たものが第6圖である。

第 6 圖

粘度の測定は内徑1.32 mmの毛細管を有する



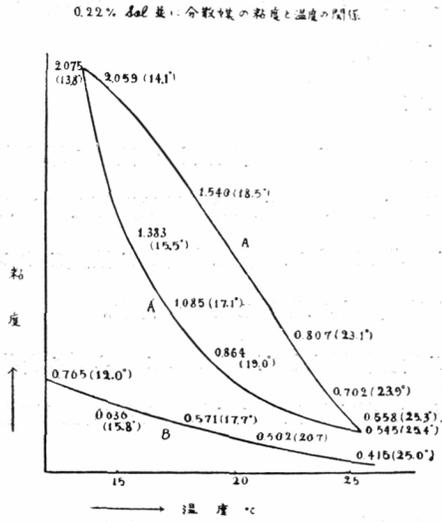
オストソルド粘度計を用ひた。

第7圖はゲルを生成する最低濃度のものに就き粘度と温度との關係を見た。A 曲線は温度上昇の場合ゲル→ゾルの變化をA 曲線は温度降下の場合のゾル→ゲルの變化を示してゐる。B 曲線は比較の爲めに純分散媒の粘度温度關係曲線を示したものである。

第8圖は 0.78% のゲルの限外顯微鏡寫眞を示した

ものである。

第 7 圖



第 8 圖



以上のアマルガムゾル，ゲルの研究は山北學士
の行つたものである。

尙此のゲルの本體に就ては目下研究中であります。

化研船底塗料の研究に就ては日本學術振興會の多大の援助で出來たものであります。此の機
會に厚き感謝の意を表します。

昭和 13 年 5 月