図-5 KW-1 について

図-6 KW-3 について

図-7 KW-6 について

表-3 KW 型各触媒の比表面積

試料	V_m cc/0.5 g (S.T.P.)	比表面積 m^2/g
CuO	5.85	55.2
AD-1	6.45	60.9
KW-1	3.80	35.9
KW-3	3.48	32.5
KW-6	9.04	85.4

次反応であることを明らかにした。すなわち綿実油中の大部分のリノール酸グリセリドがオレイン酸グリセリドに水素化されるまでは、水添反応速度は綿実油中のリノール酸グリセリドの濃度に比例する。そして大部分のリノール酸グリセリドがオレイン酸グリセリドに水素化されると、水添反応速度は急激にきわめて緩慢となる。また水添反応速度は、反応初期においては水添温度によ

り大きい相違が見られるが、綿実油中の大部分のリノール酸グリセリドがオレイン酸グリセリドに水素化されると、各水添温度による差はほとんど見られない。以上の事実は、ニッケル触媒を用いた場合と比較して大きい相違のあることを示し、不飽和脂肪酸中の不飽和結合への選択水添触媒として KW 型触媒のニッケル触媒には見られない一つの大きな特性であることがわかる。

KW-1, KW-3 は大体同等の比表面積を有し、CuO, アドキンス標準触媒に比べ小であるが、KW-1 を熱塩酸で処理した KW-6 は、CuO および Adkins 標準触媒を含め、最も大きい値を得た。

本研究は桑田教授の御指導によるものである。ここに謝意を表する次第である。(昭和 35 年 8 月 16 日受理)

文 献

- 1) 工, 本誌, 8 (No. 6), 253-9 (1959)

油溶性防食添加剤に関する研究 (第 2 報)

石油スルホン酸塩および有機カルボン酸の防食性

小 池 基 生*・阿 部 竜 雄*

Studies on Rust Inhibitors. II.

The Rust-preventive Properties of Petroleum Sulfonates and

Organic Carboxylic Acids

Motoo KOIKE and Tatsuo ABE

Abstract

In order to study the effects of the polar groups of rust inhibitors upon the results of different corrosion tests, we took up in this installment petroleum sulfonates and carboxylic acids as the inhibitors, and carried out several corrosion tests employing six sorts of petroleum sulfonates and as

many sorts of carboxylic acids respectively.

As a result it was found that the anti-corrosion properties of petroleum sulfonates were most finely indicated in the salt water immersion test, the non-ferrous metal immersion test and the heat stability test; and in the reaction test by potassium ferricyanide and the sulfuric acid immersion test also, they were shown with reasonably good effect; while in the humidity cabinet test and the shed storage test they did not yield good results.

It was found further that the rust inhibitors prepared with carboxylic acids added to lubricating oils showed good anti-corrosion results in the shed storage conditions at a relatively low temperature; whereas in the salt water immersion and the sulfuric acid immersion tests they indicated very little anti-corrosion property.

In addition some corrosion was found on the surface of the test panels in the heat stability test and non-ferrous metal immersion test by use of these rust inhibitors except Ca-naphthenate.

On the other hand it was also found that in measuring the amount of displacement energy in the interfaces between steel and oil and water, both inhibitors, petroleum sulfonates and organic carboxylic acids, showed minus value and that the absolute values of petroleum sulfonates against salt water were larger than those against distilled one.

1. 緒 言

サビ止メ剤は腐食環境によってその防食性が異なり、促進的な腐食試験において特にその傾向の著しいことが知られている。その理由の一つはサビ止メ剤に添加された有機極性化合物の特性によるものと思われる。添加剤の種類はきわめて多く、その大部分は特許文献であり、一、二の良好な防食性能が述べられているに過ぎず、添加剤の選択がむずかしい。幸い添加剤の極性基の種類は少なく、極性基によって添加剤を数群に分類することができる。著者らは第1報¹⁾に「部分エステル」に属するソルビタン部分エステル6種を用いてサビ止メ油をつくり、腐食試験を行なった結果湿潤、塩水浸セキおよび格納などの試験には良い防食性を示すが、硫酸水浸セキ、異種金属浸セキおよび熱安定の各試験には不良の結果が得られ、ソルビタン部分エステルの共通した防食特性であろうと考えた。

本報においては石油スルホン酸塩および有機カルボン酸を添加剤に用いて、その防食特性を調べることにした。石油スルホン酸塩は1930年ころより石油添加剤として使用され、第二次世界大戦中はサビ止メ剤、清浄剤としてその需要を増している。元来油溶性の石油スルホン酸は石油精製の副産物として得られその化学的構造も複雑である^{2), 3), 4)}。Baker⁵⁾はある長さを持った脂肪酸側鎖を有する多環化合物で、スルホン酸基のついた環は芳香族系核であろうと述べている。経験的に分子量400~500付近のものが防食性良好で原料潤滑油留分(原油の種類など)によって防食性が著しく異なることも判明している。¹⁾近年合成品も研究され Ba octadecyl benzene sulfonate⁶⁾ や di-nonylnaphthalene sulfonate⁷⁾ などが

ある。著者らは L. Sonneborn Sons. Inc. 社の石油スルホン酸塩をそのままあるいはこれを原料として実験室で試作した石油スルホン酸塩6種を用いることとした。またカルボン酸は鉄、鋼への吸着性がよくカルボキシル基を持つ防食添加剤の種類はきわめて多い。カルボン酸はまたその金属セッケンやアミン塩の形で使用される。すなわちナフテン酸、脂肪酸、アビエチン酸などの金属セッケンやアミン塩である^{7), 8), 9), 10), 11)}。脂肪酸は金属への吸着性がよいけれども、炭化水素基は単純な直鎖であるので、脂肪酸から誘導された種々の合成添加剤も報告されている。著者らはカルボン酸系の添加剤としてつぎの6種を選んだ。まず鉱油に溶解性のよいオレイン酸は優秀な添加剤とはいえないが、エステルや有機アミンセッケン系の添加剤に共存する場合が多く、かつカルボン酸系添加剤の対照として比較検討する意味をもって採用した。つぎにイカ油に無水マレイン酸を作用させたマレイン化物を取り上げた。マレイン化物についてはわが国においても報告が多く、佐藤のオレイン酸およびそのエステルを原料としたマレイン化油などの一連の研究^{12), 13), 14), 15)}、滋野^{16), 17)}、和田¹⁸⁾の報告などであるが、高度不飽和グリセリドであるイカ油、大豆油を原料としたものはない。カルボキシル基を二つ持つものとしてはマレイン化物のほかノール酸の2量体であるダイマー酸¹⁹⁾があり、オレイルザルコシン²⁰⁾のようにカルボキシル基のほかにアミド結合を有しているものも報告されているので使用した。また石油中に含まれるナフテン酸およびそのカルシウム塩についても行なった。

上記添加剤の防食特性を評価する方法は第1報¹⁾とまったく同様に行なった。すなわち粘度の異なる精製潤滑油2種に添加剤を加えてサビ止メ油をつくり、湿潤、赤血塩反応、塩水浸セキ、硫酸水浸セキ、異種金属浸セキ、熱安定および格納の7種の腐食試験を行ない、界面特性

* 日本油脂株式会社油脂研究所(尼崎市大浜町 1-56) Research Laboratory, Nippon Oils and Fats Co., Ltd.

の一つとして鋼-油-水系の置換エネルギーを求めた。

2. 実験材料および実験方法

2.1 実験材料

実験に使用した石油スルホン酸塩は L. Sonneborn Sons. Inc. の Ca Petronate, basic Ca Petronate, Petronate CR の 3 種と, Petronate HL を原料として実験室でカルシウム, バリウム, 亜鉛のスルホネートを試作して用いた。カルシウムスルホネートは Petronate HL 100 g, イソプロパノール 200 cc およびベンゼン 200 cc の溶液に塩化カルシウム ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, JIS 試薬 1 級) 15 g を溶解した水溶液 250 cc を加え, 分液漏斗内でかきまぜ室温で複分解を行ない, 分離水を抜きとり塩化カルシウムの 1% 水溶液 200 cc, 200 cc, 100 cc の順で 3 回水洗, 最後に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水口過し, 溶剤を蒸発させてカルシウムスルホネートを得た。バリウム, 亜鉛のスルホネートも同様な操作を行ない, それぞれ Petronate HL 100 g に対し $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 20 g または $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 25 g (いずれも JIS 試薬 1 級品) を加えて複分解した。このようにして得られた添加剤は表-1 に示す性状を持つ。

表-1 からわかるようにスルホン酸塩純分含有量が異なるので, サビ止め油をつくるに際し B_1 と B_2 は添加率に倍率 1.35 を乗じた量を用いて, スルホン酸塩含有量を一致させた。

実験に供した有機カルボン酸は表-2 に示す 6 種でナフテン酸を除きいずれも日本油脂株式会社の製品である。イカ油マレイン化物はウインターイカ油 (A.V. 3.9; S.V. 189.6; I.V. 177.0; 不ケン化物 1.1%) と無水マレイン酸 9:1 の混合物を $240^\circ\text{C} \times 3\text{hr}$ 反応を行ない, のち遊離マレイン酸を留出させた。ダイマー酸は大豆油脂脂肪酸中のリノール酸の重合物である。オレイルザルコシンはオレイン酸クロリドとザルコシンより Schotten Baumann 法によってつくられた。ナフテン酸カルシウムは本実験で使用したナフテン酸より複分解法によって製造された。

ベース油は日本鉱業 K.K. の潤滑油 2 種を硫酸, 白土処理して精製したものを用い, 添加剤を加えて防食潤滑油をつくり腐食試験に供した。精製潤滑油の性状を表-3 に示す。

表-1 石油スルホン酸塩系添加剤の性状

符号	名 称	スルホン 酸塩 (wt %)	灰 分 (wt %)	水 分 (wt %)	鉱油分 (wt %)	分子量計算値 (スルホン酸 ナトリウム)	添加 倍率
B_1	Ca Petronate	46.0	CaSO_4 として 10.0	0.5	53.5	450	1.35
B_2	Basic Ca Petronate	46.0	CaSO_4 として 10.1	0.5	53.5	450	1.35
B_3	Petronate CR	62.0	Na_2SO_4 として 13.8	3.9	33.0	513	1.0
—	Petronate HL	62.0	Na_2SO_4 として 15.5	5.0	33.0	457	—
B_4	カルシウムスルホネート	65	CaSO_4 として 14.8	コン跡	35	457	1.0
B_5	バリウムスルホネート	67	BaSO_4 として 25.4	コン跡	32	457	1.0
B_6	亜鉛スルホネート	66	ZnSO_4 として 17.6	コン跡	34	457	1.0

表-2 カルボン酸系添加剤の性状

符号	名 称	酸価	ケン 化価	ヨウ 素価	そ の 他
C_1	オレイン酸	200.3	200.7	87.1	
C_2	イカ油マレイン 化物	42.4	251.8	138.4	
C_3	ダイマー酸	182.1	194.9	82.8	
C_4	オレイルザルコ シン	159.3	—	—	窒素含有率 2.98%
C_5	ナフテン酸	178.2	—	—	鉱油分 10.4% (ジェール石油製)
C_6	ナフテン酸カル シウム	0.1	—	—	CaO として 8.9%

表-3 精製潤滑油試料の性状

項 目	ベース油 (A)	ベース油 (B)
比 重 ($15/4^\circ\text{C}$)	0.870	0.894
反 応	中 性	中 性
引火点 (ペンスキーマ ルテンス) ($^\circ\text{C}$)	154	202
粘度 (センチストーク)	14.8 (30°C) 7.55 (50°C)	43.6 (50°C) 14.3 (80°C)
流 動 点 ($^\circ\text{C}$)	-15	-13.5

2.2 腐食試験方法

腐食試験法については前報でその採用理由, 方法の詳細について述べたので概述する。

2.2.1 軟鋼試験片の研摩, 洗浄法とサビ止め油の塗布方法

同一材質, 同一ロットの軟鋼材料を全腐食試験に用い, 研摩の最終は 240 グリットの紙ヤスリを使用した。ベンゼン, アセトン, ベンゼンの 3 回洗浄後乾燥してサビ止め油中に $25 \pm 5^\circ\text{C}$ で 2 min 浸せき, 引き上げて 2 hr 油切りをして試験に供した。

2.2.2 湿潤試験法

サビ止め潤滑油に最も多く用いられる本法は米軍規格 JAN-H-792 に規定されるもので, 最近日本工業規格 (JIS-Z-0228-1960) が決定した。暴露帯の温度は $49 \pm 1^\circ\text{C}$, 相対湿度 95~98%, 空気送入量: $900 \pm 50 \text{ l/hr}$ で試験した。サビの評価は試験片の進行方向の面について行ない, 端を除き 32 区画に分割, 1 区画内のサビを 1/32 と表示する。

2.2.3 赤血塩反応試験法

1 l 中に赤血塩 0.11 g を含む水溶液の中へ塗油試験片を 1 hr 浸せきして, 生成する青色ハン点を 24 区画

の表示法によって示した。試験温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

2.2.4 塩水浸せき試験法

米軍規格 P-10 型サビ止め油²¹⁾中の Salt Water Immersion Test に準拠し, 合成海水中に塗油試験片を 72 hr 浸せきし, 発錆面積を百分率で表示した。試験温度

25±5°C。

2.2.5 硫酸水浸セキ試験法

3 wt% 硫酸水中に 25±5°C で塗油試験片を 1 hr 浸セキする。サビの評価は発錆面積を百分率で表わした。

2.2.6 異種金属浸セキ試験法

米軍規格溶剤希釈型サビ止メ油 MIL-C-16173 A²²⁾の Corrosion に準拠した。最近日本工業規格 (JIS-Z-0226-1960) も設定されている。金属の種類は銅、黄銅、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、鉛および軟鋼の 7 種でサビ止メ油中に 55±1°C で 7 日間浸セキ後重量の増減を mg/cm² で表示した。

2.2.7 熱安定試験方法

Baker の Static Water Drop Corrosion Test⁶⁾ に使用する三角形試験片を研磨洗浄後、凹部にサビ止メ油を注入蒸留水を 1 滴落して、100±1°C の恒温ソウに放置する。72 hr 後の試験片のサビ、変色および油の変化を観察する。

2.2.8 格納試験法

米軍規格溶剤希釈型サビ止メ油 MIL-C-16173 A²²⁾の Shed Storage Test に準拠した。日本工業規格 JIS-Z-0231-1960 も同様な試験法である。百葉箱中に 3 カ月放置、30 日ごとに試験片の発錆状況を調べた。

2.3 水に対する置換エネルギーの測定

鋼表面上の水を油で置換する傾向は置換エネルギーを D_{w0} 、水/油の界面張力を τ_{ow} 、 θ は鋼/油/水間の接触角とすれば

$$D_{w0} = \tau_{ow} \cos \theta \quad (1)$$

で表わされる。したがって界面張力と接触角を測定すると置換エネルギーが算出される。

2.3.1 界面張力測定法

室温 20±1°C の恒温室で蒸留水または合成海水とサビ止メ油の界面張力を円環法で測定した。5 回の測定値の平均を求め、桜井²³⁾の方法によって補正した。

2.3.2 接触角測定法

接触角の測定は傾板法をとりデュヌイ表面張力計を用いて桜井²³⁾の装置と類似のものをつくって測定した。キューベットに蒸留水または海水をとり、バフ仕上げした鋼片をそう入、水面上にサビ止メ油を浮かし鋼片を傾けて接触角を読む。5 回の測定値の平均を求めた。温度 20±1°C。

2.3.3 置換エネルギーの算出

上記 (1) 式によって置換エネルギーを算出する。

3. 実験結果および考察

7 種の腐食試験と界面活性の測定を行なうに当たってサビ止メ油中の添加剤濃度をあらかじめ実験して定めた。また同一試験は全試料につき同時に行なって実験のばらつきを少なくするよう考慮した。以下各試験ごとに

その結果を述べる。

3.1 湿潤試験結果

石油スルホン酸塩および有機カルボン酸を添加剤としてサビ止メ油をつくり、湿潤試験を行なった結果は表-4 および表-5 のとおりである。ベース油のみでは腐食が激しいので発錆面積の百分率で表わしたが、適当な時間で試験片を取り出した。

表-4 石油スルホン酸塩の湿潤試験結果 (腐食率)

試 料	添加率 (wt%)	経 過 時 間 (hr)				
		24	48	96	168	200
ベース油 (A)	—	60	85	95	—	—
B ₁ Ca Petronate	1 3	0 0	1/32 0	3/32 1/32	6/32 4/32	8/32 6/32
B ₂ Basic Ca Petronate	1 3	1/32 0	3/32 1/32	5/32 3/32	8/32 5/32	10/32 6/32
B ₃ Petronate CR	1 3	1/32 0	3/32 1/32	5/32 3/32	8/32 5/32	10/32 7/32
B ₄ カルシウムスルホネート	1 3	0 0	1/32 1/32	2/32 2/32	4/32 3/32	5/32 4/32
B ₅ バリウムスルホネート	1 3	0 0	0 0	0 0	0 0	1/32 0
B ₆ 亜鉛スルホネート	1 3	0 0	0 0	1/32 0	2/32 0	3/32 1/32
ベース油 (B)	—	50	80	100	—	—
B ₁ Ca Petronate	1 3	0 0	1/32 0	2/32 1/32	4/32 2/32	6/32 3/32
B ₂ Basic Ca Petronate	1 3	0 0	1/32 1/32	2/32 2/32	4/32 3/32	7/32 4/32
B ₃ Petronate CR	1 3	0 0	1/32 0	1/32 0	2/32 2/32	4/22 3/32
B ₄ カルシウムスルホネート	1 3	0 0	0 0	0 0	1/32 0	2/32 0
B ₅ バリウムスルホネート	1 3	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
B ₆ 亜鉛スルホネート	1 3	0 0	0 0	0 0	1/32 0	1/32 0

表-5 カルボン酸の湿潤試験結果 (腐食率)

試 料	添加率 (wt%)	経 過 時 間 (hr)				
		24	48	96	168	200
ベース油 (A)	—	65	90	100	—	—
C ₁ オレイン酸	1 3	1/32 0	2/32 1/32	3/32 2/32	6/32 5/32	8/32 7/32
C ₂ イカ油マレイン化物	1 3	0 0	0 0	0 0	1/32 2/32	2/32 1/32
C ₃ ダイマー酸	1 3	0 0	0 0	2/32 1/32	2/32 1/32	2/32 1/32
C ₄ オレイルザルコシン	1 3	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
C ₅ ナフテン酸	1 3	1/32 0	1/32 1/32	3/32 3/32	7/32 6/32	9/32 9/32
C ₆ ナフテン酸カルシウム	1 3	1/32 0	1/32 1/32	4/32 4/32	8/32 7/32	10/32 10/32
ベース油 (B)	—	50	80	100	—	—
C ₁ オレイン酸	1 3	0 0	1/32 1/32	2/32 2/32	5/32 4/32	8/32 7/32
C ₂ イカ油マレイン化物	1 3	0 0	0 0	0 0	1/32 0	1/32 1/32
C ₃ ダイマー酸	1 3	0 0	0 0	1/32 0	1/32 1/32	2/32 2/32
C ₄ オレイルザルコシン	1 3	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
C ₅ ナフテン酸	1 3	0 0	1/32 1/32	1/32 2/32	4/32 5/32	6/32 7/32
C ₆ ナフテン酸カルシウム	1 3	0 0	1/32 1/32	2/32 2/32	5/32 5/32	6/32 6/32

3.2 赤血塩反応、塩水浸セキおよび硫酸水浸セキ試

験結果

赤血塩反応, 塩水浸セキおよび硫酸水浸セキの 3 腐食試験結果をまとめて表-6 および表-7 に示した。カルボン酸系の添加剤を用いた場合, 塩水浸セキ試験で試験片の表裏が著しく腐食程度に差が出ることがあったので, 表裏別々に発錆面積を表示した。

表-6 石油スルホン酸塩の赤血塩反応, 塩水浸セキおよび硫酸水浸セキの各試験結果 (腐食率)

試 料	赤血塩反応		塩水浸セキ		硫酸水浸セキ
	0.3%	0.5%	1%	3%	3%
ベース油 (A)	9/24		90		95
B ₁ Ca Petronate	3/24	1/24	4	0	25
B ₂ Basic Ca Petronate	3/24	0	4	0	63
B ₃ Petronate CR	7/24	1/24	8	0	80
B ₄ カルシウムスルホネート	1/24	0	8	0	17
B ₅ バリウムスルホネート	1/24	0	4	0	2
B ₆ 亜鉛スルホネート	1/24	0	8	0	0
ベース油 (B)	9/24		90		100
B ₁ Ca Petronate	2/24	0	3	0	14
B ₂ Basic Ca Petronate	2/24	0	3	0	40
B ₃ Petronate CR	3/24	1/24	5	0	57
B ₄ カルシウムスルホネート	1/24	0	4	0	12
B ₅ バリウムスルホネート	1/24	0	3	0	0
B ₆ 亜鉛スルホネート	1/24	0	5	0	0

表-7 カルボン酸の赤血塩反応, 塩水浸セキおよび硫酸水浸セキの各試験結果 (腐食率)

試 料	赤血塩反応		塩水浸セキ		硫酸水浸セキ
	0.3%	0.5%	1%	3%	3%
ベース油 (A)	22/24		95		95
C ₁ オレイン酸	3/24	1/24	95	87	90
C ₂ イカ油マレイン化物	0	0	92	(33/66)	90
C ₃ ダイマー酸	3/24	2/24	90	(83/63)	90
C ₄ オレイルザルコシン	0	0	(4/67)	(4/16)	12
C ₅ ナフテン酸	12/24	3/24	95	93	90
C ₆ ナフテン酸カルシウム	10/24	2/24	93	93	83
ベース油 (B)	19/24		95		95
C ₁ オレイン酸	3/24	1/24	90	90	90
C ₂ イカ油マレイン化物	0	0	91	45	91
C ₃ ダイマー酸	3/24	2/24	87	60	93
C ₄ オレイルザルコシン	0	0	50	(10/5)	6
C ₅ ナフテン酸	9/24	2/24	93	95	90
C ₆ ナフテン酸カルシウム	9/24	2/24	95	93	95

3.3 異種金属浸セキ試験結果

石油スルホン酸塩を防食添加剤として得られた結果は表-8 に, 有機カルボン酸を用いた結果は表-9 に示す。

3.4 熱安定試験結果

添加剤の熱安定性を調べるため 10 wt% のサビ止メ油をつくって試験した。安定度の評価法として水滴付着部分における腐食コンの有無, サビ止メ油の変色の度合および試験片凹部の変色度合の 3 点から状態観察を行なった。その結果を表-10 および表-11 に示す。

3.5 格納試験結果

防食添加剤 3 wt% を含むサビ止メ油について格納試

表-8 石油スルホン酸塩の異種金属浸セキ試験結果 (腐食率 10^{-1}mg/cm^2)

試 料	添加率 (wt%)	銅	黄銅	亜鉛	マグネシウム	アルミニウム	鉛	軟鋼
ベース油 (A)	—	0.1	0.0	+0.2	0.0	+0.1	+0.5	+0.1
B ₁ Ca Petronate	5	0.0	+0.1	+0.1	0.0	+0.2	+0.4	0.3
B ₂ Basic Ca Petronate	5	0.1	0.0	+0.2	0.0	+0.2	+0.4	0.2
B ₃ Petronate CR	5	0.0	0.0	+0.3	0.1	+0.2	0.0	+0.1
B ₄ カルシウムスルホネート	5	0.2	0.0	+0.1	0.1	+0.3	+0.4	+0.1
B ₅ バリウムスルホネート	5	0.1	0.0	+0.2	0.0	+0.2	+0.2	+0.1
B ₆ 亜鉛スルホネート	5	0.2	0.1	0.0	+1.4	+0.2	+0.5	+0.1
ベース油 (B)	—	0.1	0.0	+0.2	0.0	+0.1	+0.4	+0.1
B ₁ Ca Petronate	5	0.1	0.0	+0.1	0.1	+0.2	+0.4	0.0
B ₂ Basic Ca Petronate	5	0.0	0.0	+0.1	0.0	+0.1	+0.4	+0.1
B ₃ Petronate CR	5	0.0	0.0	+0.3	0.1	+0.2	+0.3	0.0
B ₄ カルシウムスルホネート	5	0.0	0.1	+0.1	0.1	+0.3	+0.2	+0.1
B ₅ バリウムスルホネート	5	0.1	0.0	+0.1	0.0	+0.2	0.0	+0.1
B ₆ 亜鉛スルホネート	5	0.0	0.0	+0.2	+0.4	+0.2	+0.4	+0.1

表-9 カルボン酸の異種金属浸セキ試験結果 (腐食率 10^{-1}mg/cm^2)

試 料	添加率 (wt%)	銅	黄銅	亜鉛	マグネシウム	アルミニウム	鉛	軟鋼
ベース油 (A)	—	0.1	0.0	+0.2	0.0	+0.1	+0.4	+0.2
C ₁ オレイン酸	5	1.6	1.7	13	3.3	0.0	140	+0.1
C ₂ イカ油マレイン化物	5	+0.2	+0.2	0.1	0.0	+0.1	220	+0.1
C ₃ ダイマー酸	5	0.0	0.1	6.5	+0.4	+0.7	330	+0.6
C ₄ オレイルザルコシン	5	0.6	1.5	58	0.4	+0.2	340	+0.4
C ₅ ナフテン酸	5	+0.2	0.0	7.0	0.2	+0.2	460	+0.6
C ₆ ナフテン酸カルシウム	5	+0.4	+0.2	0.1	+0.1	+0.1	10	+0.3
ベース油 (B)	—	0.1	0.0	+0.1	0.0	+0.1	+0.3	+0.1
C ₁ オレイン酸	5	1.3	1.5	10	2.1	+0.1	100	+0.2
C ₂ イカ油マレイン化物	5	+0.3	+0.1	0.1	0.0	+0.2	200	+0.1
C ₃ ダイマー酸	5	0.0	0.0	2.0	0.4	+0.1	170	+0.3
C ₄ オレイルザルコシン	5	0.5	1.0	30	0.2	+0.2	180	+0.4
C ₅ ナフテン酸	5	+0.1	0.0	4	0.1	+0.1	250	+0.3
C ₆ ナフテン酸カルシウム	5	+0.3	+0.1	0.1	0.1	+0.1	8	+0.2

表-10 石油スルホン酸塩の熱安定試験結果

試 料	安 定 性	試 料	安 定 性
ベース油 (A)	腐食点数個	ベース油 (B)	腐食点数個
B ₁ Ca Petronate	変化なし	B ₁ Ca Petronate	変化なし
B ₂ Basic Ca Petronate	変化なし	B ₂ Basic Ca Petronate	変化なし
B ₃ Petronate CR	変化なし	B ₃ Petronate CR	変化なし
B ₄ カルシウムスルホネート	変化なし	B ₄ カルシウムスルホネート	変化なし
B ₅ バリウムスルホネート	変化なし	B ₅ バリウムスルホネート	変化なし
B ₆ 亜鉛スルホネート	油暗色化	B ₆ 亜鉛スルホネート	油暗色化

験を行なった結果を表-12 および表-13 に示す。なお石油スルホン酸塩を添加剤とした場合, 試験片の穴から下へ, また試験片の底部においてサビ止メ油のカッ色化

表-11 カルボン酸の熱安定試験結果

試 料	安 定 性	試 料	安 定 性
ベース油 (A)	腐食コン数個	ベース油 (B)	腐食コン数個
C ₁ オレイン酸	試験片油暗色化	C ₁ オレイン酸	試験片油暗色化
C ₂ イカ油	腐食コン	C ₂ イカ油	腐食コン
マレイン化合物	試験片油暗色化	マレイン化合物	試験片油暗色化
C ₃ ダイマー酸	試験片油暗色化	C ₃ ダイマー酸	試験片油暗色化
C ₄ オレイル	試験片油暗色化	C ₄ オレイル	試験片油暗色化
ザルコシン	腐食コン	ザルコシン	腐食コン
C ₅ ナフテン酸	油やや暗色	C ₅ ナフテン酸	油やや暗色
C ₆ ナフテン酸	変化なし	C ₆ ナフテン酸	変化なし
カルシウム		カルシウム	

表-12 石油スルホン酸の格納試験結果 (腐食率%)

試 料	経過日数			試 料	経過日数		
	30	60	90		30	60	90
ベース油 (A)	15	30	75	ベース油 (B)	5	25	50
B ₁ Ca Petronate	3	15	20	B ₁ Ca Petronate	0	3	(6)
B ₂ Basic Ca Petronate	4	15	20	B ₂ Basic Ca Petronate	0	(10)	(20)
B ₃ Petronate CR	3	15	20	B ₃ Petronate CR	0	2	6
B ₄ カルシウム	2	15	20	B ₄ カルシウム	0	(10)	(20)
スルホネート				スルホネート			
B ₅ バリウム	2	15	20	B ₅ バリウム	0	(10)	(20)
スルホネート				スルホネート			
B ₆ 亜鉛スルホネート	4	15	20	B ₆ 亜鉛スルホネート	0	(10)	(20)

表-13 カルボン酸の格納試験結果 (腐食率%)

試 料	経過日数			試 料	経過日数		
	30	60	90		30	60	90
ベース油 (A)	15	30	75	ベース油 (B)	5	25	50
C ₁ オレイン酸	5	13	30	C ₁ オレイン酸	0	1	3
C ₂ イカ油	2	10	20	C ₂ イカ油	0	0	0
マレイン化合物				マレイン化合物			
C ₃ ダイマー酸	3	10	20	C ₃ ダイマー酸	0	0	0
C ₄ オレイル	4	10	20	C ₄ オレイル	0	0	0
ザルコシン				ザルコシン			
C ₅ ナフテン酸	5	12	25	C ₅ ナフテン酸	0	3	7
C ₆ ナフテン酸	7	15	30	C ₆ ナフテン酸	0	2	5
カルシウム				カルシウム			

が認められ、いわゆる油焼けを生じた。この変化は2カ月目より起こり布でふきとることができ、普通のサビとは同一視できないかもしれないが、長時間放置すると簡単に除去できない状態となるので、表-12にはカッコ内にその発生率を記入した。

3.6 界面張力、接触角および置換エネルギーの測定

石油スルホン酸塩および有機カルボン酸を添加したサビ止メ油について蒸留水および合成海水に対する界面張力を求め、さらに接触角を測定して置換エネルギーを算出した結果を表-14 および 表-15 に示した。

表-14 石油スルホン酸塩の界面張力、接触角および置換エネルギー

試 料	添加率 (wt%)	界面張力 (dyne/cm)		接触角(θ°)		置換エネルギー (erg/cm ²)	
		蒸留水	合成海水	蒸留水	合成海水	蒸留水	合成海水
ベース油 (A)	—	35.2	26.8	18	21	33.5	25.0
B ₁ Ca Petronate	0.3	13.6	13.4	93	98	-0.7	-1.8
	0.5	13.5	13.5	93	104	-0.7	-3.3
B ₂ Basic Ca Petronate	0.3	15.0	14.2	91	100	-0.3	-2.5
	0.5	14.5	12.9	93	98	-0.8	-1.8
B ₃ Petronate CR	0.3	13.3	12.9	97	100	-1.6	-2.2
	0.5	12.1	13.1	97	100	-1.5	-2.3
B ₄ カルシウム	0.3	13.2	11.2	94	100	-0.1	-1.9
スルホネート	0.5	12.4	10.5	96	103	-0.3	-2.4
B ₅ バリウム	0.3	12.7	10.9	97	107	-1.6	-3.2
スルホネート	0.5	12.6	10.5	96	107	-1.3	-3.1
B ₆ 亜鉛	0.3	15.0	13.5	96	107	-1.6	-3.9
スルホネート	0.5	14.0	13.4	97	103	-1.8	-3.0

表-15 カルボン酸の界面張力、接触角および置換エネルギー

試 料	添加率 (wt%)	界面張力 (dyne/cm)		接触角(θ°)		置換エネルギー (erg/cm ²)	
		蒸留水	合成海水	蒸留水	合成海水	蒸留水	合成海水
ベース油 (A)	—	35.2	26.8	18	21	33.5	25.0
C ₁ オレイン酸	0.5	16.6	16.8	49	44	10.8	12.1
C ₂ イカ油	0.5	15.3	14.2	55	53	8.8	8.5
マレイン化合物							
C ₃ ダイマー酸	0.5	13.5	10.7	110	113	-5.3	-3.7
C ₄ オレイル	0.3	5.6	5.4	103	107	-1.6	-1.2
ザルコシン	0.5	5.5	5.1	107	105	-1.4	-1.5
C ₅ ナフテン酸	0.5	20.1	21.0	50	45	14.2	13.5
C ₆ ナフテン酸	0.5	19.0	17.1	52	50	12.1	10.5
カルシウム							

3.7 考 察

(1) 湿润試験では石油スルホン酸塩およびカルボン酸が添加されても 200 hr の完全防食に耐えられるものは少なかった。特に Sonneborn 社の Ca Petronate, Basic Ca Petronate, Petronate CR は実験室試作のスルホネートと比べて劣る。試作品ではカルシウム、亜鉛、バリウムのスルホネートの順に良好であった。カルボン酸系では最良はオレイルザルコシン、ついでイカ油マレイン化合物とダイマー酸であった。単純な構造のオレイン酸、ナフテン酸およびそのカルシウム塩は非常に劣る。

(2) 赤血塩反応試験においても湿润試験に類似した結果が得られ、試作品のスルホネートが市販品よりもすぐれ、カルボン酸系においてもオレイン酸、ナフテン酸およびそのカルシウム塩は不良であった。興味ある現象は Petronate CR のようなナトリウム塩は生成した青色ハン点が広がる傾向を示し、親水性が強いためと考えられる。ダイマー酸も少数の反応点のみみられ、2個のカルボン酸基が離れているため、マレイン化合物よりも劣ると思われる。

(3) 塩水浸セキ試験においては石油スルホン酸塩はいずれもきわめてよい防食性を示し、3% 添加では 72hr 浸セキしてもまったく腐食が起こらない。カルボン酸系は耐食性はなほだ劣りオレイルザルコシン、イカ油マレイン化合物がやや良好であった。

(4) 硫酸水浸セキ試験では石油スルホン酸塩は比較的防食性能すぐれ、バリウム、亜鉛の塩は完全に近く、カルシウム塩はついで良好であった。耐酸性あるいは酸性スラッジの中和能を持つといわれる Basic Ca Petronate は Ca Petronate に劣り、ナトリウム塩が最も不良であった。またカルボン酸系添加剤は防食性がないといってもさしつかえないほどで、わずかにオレイルザルコシンがややよい結果を示した。

(5) 異種金属浸セキ試験によって石油スルホン酸塩は鉄鋼以外の金属に対しても反応性がきわめて少ないことがわかる。一方カルボン酸系の添加剤は非鉄金属を浸食しやすい。ナフテン酸カルシウムはほとんど浸食しないから、遊離の酸基によるものと考えられる。

(6) 熱安定試験結果も上述の異種金属浸セキ試験結果と同一傾向を示した。石油スルホン酸塩およびナフテン酸カルシウムはまったく異常がなく、他のカルボン酸系はいずれも不良であった。

(7) 格納試験においては第 1 報と同様ベース油 (A) を用いたサビ止メ油は格納 1 カ月で油膜が認められなくなり、サビが次第に増してくる。一方ベース油 (B) を使用した場合は発錆がきわめて少ない。しかし既述のように石油スルホン酸塩を添加したものは油焼け現象が認められる。

(8) サビ止メ油が鋼板上の水を置換する力を界面張力と接触角から求めた結果、石油スルホン酸塩はいずれも負値の置換エネルギーを示した。興味あることは合成海水に対して蒸留水のときよりも大きい負値を示す点で、塩水浸セキ試験によい結果を示すのに関連があるように思われる。カルボン酸系では単純な構造の添加剤は置換エネルギーが大きな正值であり、湿潤試験の結果とほぼ一致している。

(9) つぎに各添加剤の防食性を全腐食試験を通じて一覧するため、上述の結果をまとめてみる。全データはまとめてくくかつ 0~100 の数字に組み換えることが理解に容易であるのでつぎのような変数転換を行なった。

(i) 湿潤試験は各添加剤ごとに $49^{\circ}\text{C} \times 200 \text{ hr}$ の結果を平均し分子を 3 倍して表示する。

(ii) 赤血塩反応試験は添加剤ごとに全データの平均を求め分子を 4 倍して表示する。

(iii) 塩水浸セキおよび硫酸水浸セキ試験においては添加剤ごとに平均値を求める。

(iv) 熱安定試験では安定度の記述についてつぎにより数量化する。変化なし 0; 油変色 30; 腐食コン 50; 腐食コン油やや暗色 80; 試験片油暗色化 100

(v) 格納試験ではベース油 (B) を用いた場合の 90 日目のデータをとる。

(vi) 置換エネルギーは 0.5% 添加のときのデータの平均値をとる。

以上の方法によって表-16 および表-17 に試験結果を総括した。

表-16 より石油スルホン酸塩は熱安定性良好で非鉄金

表-16 石油スルホン酸塩の各腐食試験に対する平均サビ止メ性能 (腐食率%)

添 加 剤	湿潤	赤血塩反	塩 水 浸セキ	硫酸水浸セキ	熱安定	格納	置換エネルギー
B ₁ Ca Petronate	17	6	2	20	0	(6)	-2.0
B ₂ Basic Ca Petronate	20	5	2	52	0	(20)	-1.3
B ₃ Petronate CR	18	12	3	69	0	6	-1.9
B ₄ カルシウムスルホネート	8	2	3	15	0	(20)	-1.4
B ₅ バリウムスルホネート	1	2	2	1	0	(20)	-2.2
B ₆ 亜鉛スルホネート	5	2	3	0	50	(20)	-2.4

表-17 有機カルボン酸の各腐食試験に対する平均サビ止メ性能

添 加 剤	湿潤	赤血塩反	塩 水 浸セキ	硫酸水浸セキ	熱安定	格納	置換エネルギー
C ₁ オレイン酸	23	8	91	90	100	3	11.5
C ₂ イカ油	4	0	65	91	50	0	8.7
C ₃ マレイン酸	5	10	77	92	100	0	-4.5
C ₄ ダイマー酸	0	0	22	9	100	0	-1.5
C ₅ オレイルザルゴシン	23	26	94	90	80	7	13.9
C ₆ ナフテン酸カルシウム	24	23	94	89	0	5	11.3

属に対しても浸食することがなく、塩水浸セキにも防食性著しく、硫酸水浸セキにもかなり耐える。最も普通に行なわれる湿潤試験にはあまりよい結果を示さず、格納中に油焼けを生じる危険がある。6 種の添加剤中バリウムスルホネートが最良と考えられ、ついでカルシウムスルホネートがよい。このように市販品よりも試作品がよい成績を示したのは溶剤を用いた複分解法によってつくられたため精製されたものと考ええる。赤外線吸収スペクトルによって Petronate HL とそれからつくられたカルシウムスルホネートを比べると、後者は $-\text{SO}_3\text{H}$ による 8.3μ の吸収帯がはっきり認められた。

表-17 よりカルボン酸は格納試験にのみ良好な結果を得たが、塩水浸セキ、硫酸水浸セキ、熱安定および異種金属浸セキ試験には悪い結果を招来した。湿潤試験によりカルボキシル基 1 個のものは防食性不十分で 2 個以上必要であり、アミド基を共有するオレイルザルゴシンは非常によい防食性を示し、塩水浸セキ、硫酸水浸セキのような試験にも比較的良好となる。

4. 総 括

石油スルホン酸塩およびカルボン酸系の添加剤の防食特性を見出すため、7 種の腐食試験を行ないまた置換エネルギーを求めた。用いた添加剤は必ずしも代表的な添加剤とはいいい切れないが、研究目的から比較的簡単な構造のもので工業的製品を採用する必要があったので止むを得ない。以上の結果を総合すると石油スルホン酸塩はあまり強力な防食性はないが、熱安定性よく、鉄以外の金属を浸さないし、塩水、酸性の水にも耐えられるから安全な添加剤といえよう。格納中の油焼けはすでに実際の応用面でしばしば経験する欠点であり、本研究の初めにわざわざ溶剤法による複分解法で試作品をつくって油焼けの減少を期待したけれども、上述のように試作品にも油焼けを生じた。この原因をつきとめるには今後さらに精密な成分分析を行なって研究すべきであろう。カルボン酸系添加剤の通性として格納試験には良好であり比較的低温での格納条件では問題はないと考えられるが、塩水や硫酸水に浸セキすると耐食性乏しく、熱安定や異種金属浸セキの各試験でも金属の浸食が認められた。カルボン酸は他の系列の添加剤中にも共存することが多

く、これらの欠点を十分認識しておく必要があると思われる。

本研究を行なうに当たり種々御厚篤な御指導を賜った当化成部長西一郎氏、当研究所長今井怡知朗氏に深く感謝するとともに、本研究の発表を許可された当油脂部長岩崎豊一氏に厚くお礼申し上げます。(昭和35年9月16日受理)

文 献

- 1) 小池, 阿部, 本誌, **10**, 240 (1961)
- 2) 山田, 本誌, **5**, 73 (1956)
- 3) R. Sperling, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 890 (1948)
- 4) 古屋, 沢田, 石油に関する講演会(昭和31年7月)
- 5) H. Baker, C.R. Singletary, E.M. Solomon, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1035 (1954)
- 6) H.R. Baker, D.T. Jones, W.A. Zisman, *ibid.*, **41**, 137 (1949)
- 7) W.A. Zisman, H.R. Baker; *U.S.*, **2**, 434, 978
- 8) G.F. Rouault, *U.S.*, **2**, 430, 951
- 9) 桜井, 特許公告, 昭 23-176
- 10) 長島, 進藤, 特許公告, 昭30-337
- 11) 渡辺, 特許公告, 昭 30-5082
- 12) 佐藤, 本誌, **3** [4], 149 (1954)
- 13) 佐藤, 本誌, **4**, 14 (1955)
- 14) 佐藤, 本誌, **4**, 184 (1955)
- 15) 佐藤, 工化, **61**, 69 (1958)
- 16) 滋野ら, 同誌, **60** [5], 582 (1957)
- 17) 滋野ら, 同誌, **60** [6], 720 (1957)
- 18) 和田, 島田, 同誌, **60** [8], 1042 (1957)
- 19) P.S. Landis, E.B. Backensto, *U.S.*, **2**, 632, 695
- 20) R.H. Pines, J.D. Spivack, *Corrosion*, **13** [10], 690 (1957); 防食技術, **7** [2], 83 (1958)
- 21) MIL-L-21260, Lubricating-oil, Internal Combustion Engine, Preservative
- 22) MIL-C-16173 A, Corrosion Preventive, Solvent Cutback, Cold-application
- 23) 桜井, 馬場, 小曾, 本誌, **3**, 210 (1954)

アルキルケテンダイマーに関する研究(第5報)

アルキルケテンダイマー合成原料, 合成法, 配合乳化剤 ならびにアルキル基のサイズ効果に及ぼす影響

今井怡知朗*・若林他家男*・吉野道夫*・小宮 林*

Studies on Alkyl Ketene Dimers. V.

Researches upon the Influences of the Starting Materials of the Ketene Dimer
and Emulsifying Agents on the Sizing Effect for Paper

Ichirō IMAI, Takeo WAKABAYASHI, Michio YOSHINO and Shigeru KOMIYA

Abstract

Among factors relating to alkyl ketene dimer which have an effect on paper sizing, qualities of fatty acid chloride which is an ingredient of alkyl ketene dimer, synthesis process, emulsifying agents and alkyl radicals were investigated.

In sizing effect, distilled fatty acid chloride with less free fatty acid, was superior to undistilled fatty acid chloride with more free fatty acid. The products by filtration method and water washing method to separate amine salt made no difference in sizing effect. Alkyl radical shows a larger reaction velocity with OH radicals of fibre; therefore adoption of alkyl ketene dimer having relatively short chain length, is recommended for increasing sizing effect at low temperature, but if cured sufficiently, the longer chain length it has, the better it is in sizing effect, however, the difference is not so much. In consideration sizing effect of hexadecenyl ketene dimer, blockade of OH radical of fibre is primary, but at the same time sizing effect is considered to be affected by hydrophilic and lipophilic balance of alkyl radical sizing effect was not affected by any kinds of nonionic surfactants blended, but the less the quantity is, the better the result is.

I. 緒 言

製紙工業におけるサイジングはアルキルケテンダイマ

* 日本油脂株式会社油脂研究所(尾崎市大浜町 1-56)
Nippon Oils and Fats Co., Ltd. Oils and Fats Research Laboratory

ーの用途の一つと考えられるがこの場合、ケテンダイマー合成原料である脂肪酸クロリドの品質, 合成法あるいはアルキル基の相違がサイズ効果に及ぼす影響, またケテンダイマー乳化液をつくるための乳化剤とサイズ効果などについてはほとんど記載されたものがない。