色の点を除けば、本水蒸気吹き込み加熱は従来行なわれた油をそのまま加熱する場合よりも、より揚物の状態に近づけうと思われる。

さきに、考察したように、水蒸気通過量が多いほど、油の劣化が著しいので、水蒸気吹き込み量を適当に選ぶ必要があるが、水蒸気通過量を実際の揚物の際の発散水分量と大体同程度にするならば、図-1 に示した装置を用いることによって、十分に揚物をモデル化しうと思われる。

本研究は昭和39年5月9日、日本農芸化学会関東支部会において報告した。油中の鉄の定量をしていただいた当社横浜工場の下田善也氏に厚くお礼申上げる。

(昭和39年6月15日受理)

文 献

- 1) F.R. Porter *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 811 (1932)
- 2) C.W. Lantz *et al.*, *Oil and Soap*, **15**, 38 (1938)
- 3) 樋口, 家政学雑誌, **5**, 441 (1954); **7**, 92 (1956)
- 4) 畑, 金国, 広島食工試報, **2**, 16 (1955)
- 5) 湯木, 大西, 畑, 油化学, **10**, 464 (1961)
- 6) 戸井, 大上, 油化学, **8**, 87 (1957)
- 7) 戸井, 太田, 家政学雑誌, **8**, 197 (1957)
- 8) 戸井, 太田, 家政学雑誌, **8**, 269 (1957)
- 9) 吉富, 油化学, **7**, 285 (1958)
- 10) 中村, 富田, 油化学, **7**, 293 (1958)
- 11) 熊沢, 油化学, **9**, 324 (1950)
- 12) 熊沢, 油化学, **9**, 531 (1960)
- 13) 熊沢, 杉浦, 油化学, **10**, 394 (1961)
- 14) 熊沢, 油化学, **12**, 214 (1963)
- 15) 熊沢, 油化学, **12**, 288 (1963)
- 16) 安田, 渡辺, 徳永, 油化学, **11**, 2 (1962)
- 17) 太田, 伊豆山, 油化学, **13**, 328 (1964)
- 18) 太田, 向井, 山本, 油化学, **12**, 409 (1963)
- 19) 太田, 岩田, 森田, 油化学, **13**, 210 (1964)
- 20) 太田, 向井, 山本, 油化学, **13**, 264 (1964)
- 21) 太田, 油化学, **12**, 436 (1963)
- 22) C.E. Poling *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 315 (1962)
- 23) 湯木, 昭和36年11月 油脂討論会 (1961)
- 24) 湯木, 昭和37年11月 油化学研究発表会 (1962)
- 25) A.E. Bailey, *Industrial Oil and Fat Products*, p. 309 (1952), Interscience Publishers Inc., N.Y.
- 26) H.E. Robinson *et al.*, *Oil and Soap*, **17**, 208 (1940)
- 27) S.P. Rock, H.Roth, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 228 (1964)

アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム に関する研究 (第2報)

可溶化能と洗淨力に及ぼす硬度とビルダーの効果

木 村 鎮・谷 森 修 平・下 輝 之 助

ライオン油脂 KK 研究所 (江戸川区平井)

Studies on Sodium Alkylbenzenesulfonates. II.

Water Hardness and Builder Effects on the Micellar Solubilization and Detergency of Dodecylbenzenesulfonates

Yasushi KIMURA, Syūhei TANIMORI and Terunosuke SHIMO

Lion Fat & Oil Co., Laboratory (Hirai, Edogawa-ku, Tokyo)

The solubilizing activity and detergency of some kinds of sodium dodecylbenzenesulfonates have been determined.

In case of solubilizing Orange-OT at 25°C, linear type dodecylbenzenesulfonates are superior than tetramer types, except *n*-dodecylbenzenesulfonate restricted by its poor solubility.

In hard water, the solubilizing activity of the sulfonates of both types goes through a maximum at an appropriate hardness range, and then at severe hardness level the solubilizing activity is decreased almost to zero. By the addition of sodium sulfate, their solubilizing activities are increased, and by the substitution of a part of the sulfate with sodium tripolyphosphate the range of maxima is moved to higher hardness regions.

In case of dodecyl-6-benzenesulfonate which clearly shows the shift phenomenon, it was found that maxima exist at a range of calcium/tripolyphosphate equivalent ratio of 0.6~0.7, without any relations to the concentrations of the sulfonate and phosphate.

The detergency, which was determined by soiled glass plate method at 25°C, is also enhanced at appropriate hardness ranges, and by the addition of the phosphate, the enhanced range of the detergency moves toward higher hardness level, or the detergency is not decreased until higher hardness level.

1 緒 言

前報¹⁾に市販 tetramer タイプのドデシルベンゼンスルホン酸の鉛塩による分離物について、物理化学的、生物学的性質を報告した。

本報では、これらのほかに、合成した3種のドデシルベンゼンおよび市販ドデシルベンゼンの2種を新たに試料に加えて、各種ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの可溶性と洗浄力、硬度とビルダーによる影響を中心にして測定した。

2 測定試料

図-1 6-フェニルドデカンの合成図

2.1 ドデシルベンゼン

構造および組成既知のドデシルベンゼンとして、ベンゼン核がアルキル鎖の末端、および中央に付いた2種の異性体と、*n*-ドデセン-1 とベンゼンとのアルキル化により末端を除いたすべての位置にベンゼン核の付いた異性体の混合物の計3種を合成した。

2.1.1 *n*-ドデシルベンゼン

ラウリン酸を原料としてつぎのように合

成した。なお、特に記さない場合でも原料、中間体、および最終生成物はすべて蒸留などの精製を行なった。

ガスクロマト分析による純度は 99.8% 以上である。

2.1.2 6-フェニルドデカン

色々な合成法が考えられるが、Gray の方法²⁾をいくぶん改良して合成した。合成方法を 図-1 に示す。

2.1.3 *sec*-ドデシルベンゼン

塩化アルミニウムを触媒として、ドデセン-1 からフリーデル・クラフツ反応により合成した。フリーデル・クラフツ反応中の異性化反応による種々な位置にベンゼン核の付いた異性体の混合物である。ただし、1-位置にベンゼン核の付いた異性体は含まれていない³⁾。

注)*¹ ラウリン酸メチル (ヨウ素価 0.02, ケン化価 261.6, 酸価 0.3, n_D^{40} 1.4242) を常法によりケン化分解して得た。

注)*² 市販ラウリルアルコール蒸留品, アルコール組成 C_{12} 97%, C_{14} 3%

*³ 工業用ステアリン酸 (日東化学製。脂肪酸組成 C_{14} 0.6, C_{16} 21.0, C_{17} 1.9, C_{18} 73.6, C_{20} 2.9 各%) をそのまま使用した。

おもなガスクロマト条件

: Diasolid L # 80-100,
Apiezon グリース L 5 %
3 mmφ × 3 m, 162°C, N_2 43 ml/min,
GC-1B (島津), 水素炎検出器 (HFD-1)

図-2 *sec*-ドデシルベンゼンのガスクロマトグラム

sec-ドデシルベンゼンのガスクロマトグラムを図-2に示す。*n*-および 6-異性体のクロマトグラムを基にして Blakeway および Thomas⁴⁾の方法に従って同定して求めた各異性体の組成は、2- 31.9%, 3- 19.9%, 4- 16.2%, および 5,6- 31.8%, 低沸点物 0.2%であり, Olson²⁾の異性体組成と大体一致する。

2.1.4 tetramer-および linear-タイプ ドデシルベンゼン

それぞれ代表的な Alkane 56 (Oronite 製) および Dobane JN^{注1)} (Shell Oil 製) を使用した。

2.2 ドデシルベンゼンスルホネート

上記のドデシルベンゼンを 20% 発煙硫酸で, Liddicoat³⁾の方法に従ってスルホン化後, 各ナトリウム塩とし, 無機塩および未反応油を除いて試料を調製した。

以降各スルホネートをつぎの略号で表わすことにする。

略 号	スルホン酸ナトリウム塩
<i>n</i> -DBS Na	<i>n</i> -ドデシルベンゼン
6-	6-フェニルドデカン
<i>sec</i> -	<i>sec</i> -ドデシルベンゼン
JN-	Dobane JN
56-	Alkane 56
CC-	56-DBS 鉛塩アルコール不溶性部
FF-	56- " " 可溶性部

3 可 溶 化 能

3.1 測定方法

ソルビリゼート (solubilizate) にはジメチルアミノアゾベンゼン (DMAB) よりも水に対する溶解度が小さく再現性の良い^{6), 7)} オレンジ-OT^{*4)} (1-*o*-tolylazo-2-*n*-phthol) を使用した。

測定方法は Ginn ら⁶⁾の方法を改良して行なった。5 ml 用のアンプル中に規定の濃度になるように適当濃度の DBS Na, ビルダー, およびカルシウム硬水 (塩化カルシウム) の各溶液を記載順にピペットで採取し, 全部で 5 ml とし, オレンジ-OT を約 10 mg 加え入口を封じる。このアンプルを振とう式定温器中に, 振とう方向に平行に寝かせ 25°C で 7 hr 振とうする。可溶化後アンプルを立てた状態で同温度中に一晩静置し, 軽く遠心分離後, 先端に綿を巻いた 3 ml のピペットで上澄液を採取し, 99% アルコールを同量添加後 50% アルコール溶液をブランクとして 498 mμ の吸光度から可溶化量を求めた。この測定の再現性は可溶化量が 0.6 mg/l (6-DBS Na 0.05%, Na₂SO₄ 0.2%, 0°DH) 付近で変動係

注¹⁾ Dobane JN の平均分子量 (Mwt 238)⁴⁾ はドデシルベンゼン (Mwt 246) よりもいくぶん小さいが, ドデシルベンゼンとして扱う。

注^{*4)} 市販特級試薬 (東京化成製) を 99% エタノールから再結し (10 g/l), 50°C で減圧乾燥して調製した。

数 ($\sigma/\bar{x}$) 6.8% である。

Lambert および Busse⁷⁾ は振とうの種類 (rolling, shaking, または stirring) には関係なく, 15 min 後には平衡値の少なくとも 80% には達すると述べている。振とう時間と可溶化量の変化は表-1 に示すとおりであり, 数時間にして平衡値の実験誤差以内の値に達するものと推定される。この実験では 7 hr を採用した。なお, 吸光度測定液がアルコール添加後, 懸濁しているときは遠心分離してこれを除いた。

表-1 振とう時間と可溶化量 (mg/l)
(6-DBS Na 0.05%, Na₂SO₄ 0.2%, 0°DH)

振とう時間	0.5	1.5	3.0	7.0	15.0
可溶化量	0.55	0.55	0.58	0.60	0.57

3.2 測定結果および考察

3.2.1 可溶化能

ビルダーなし, および硫酸ナトリウムを配合したときの各 DBS Na の可溶化能を図-3, 4 に示す。いずれの

図-3 DBS Na の可溶化能 (1)

図-4 DBS Na の可溶化能 (2)

場合もオレンジ-OT の可溶性能は linear タイプの方が, tetramer タイプのものよりも大きい。しかし linear タイプでも *n*-DBS Na はそれ自身溶解度が悪い (25°C で 0.03% 以下), 可溶性能は悪い。また CC-および FF-DBS Na の可溶性能は前報⁹⁾ とは逆の結果であったが, これは使用した色素のタイプの差によるものと思われる。

オレンジ-OT 可溶化法から求めた各 DBS Na のミセル臨界濃度 (CMC) を表-2 に示す。ビルダーによる CMC の低下は linear タイプの方が大きいようである。

表-2 DBS Na の CMC
(%, Orange-OT 可溶化法, 25°C)

DBS Na	ビルダーなし	Na ₂ SO ₄ 0.2%	NaTPP* ⁵ 0.03% Na ₂ SO ₄ 0.19%
6-	0.06	0.01	0.01
<i>sec</i> -	0.04	0.005	0.007
JN-	0.04	0.01	0.02
56-	0.08	0.04	0.05
CC-	0.09	0.04	0.05
FF-	0.10	0.05	0.05

3.2.2 硬度と可溶性能

0~30° の硬度範囲で測定した DBS Na 0.05%, および硫酸ナトリウムを 0.20% 含む 0.05% DBS Na 溶液の可溶化量を 図-5, 6 に示す注²⁾。さらに硬水軟化作

図-5 硬度と可溶化量 (1)

注*)⁵ 市販のトリポリリン酸ナトリウム (日本化学製 JIS K-1465, P₂O₅ として 58% 含有) を特別に精製しないで用いた。

注²⁾ 硬水の添加により液が懸濁し, 静置, 遠心分離後に採取した測定液が, なお懸濁している場合には, 色素が分散して一緒に混入している疑いもあるのでその部分は破線で示した。

用のあるトリポリリン酸ナトリウムの効果を 6-, *sec*-, JN-, および 56-各 DBS Na について測定した結果を 図-7 に示す注²⁾。

DBS Na の可溶化量は, 硬度の増加により増大し,

図-6 硬度と可溶化量 (2)

DBS Na, 0.05%
(1) ビルダーなし
(2) Na₂SO₄ 0.20%
(3) NaTPP 0.03%, Na₂SO₄ 0.19%
(4) NaTPP 0.06%, Na₂SO₄ 0.16%
図-7 硬度と可溶化量 (3)
硫酸ナトリウムおよびトリポリリン酸ナトリウムの効果

ある適当な硬度範囲で極大に達し、さらに硬度が増すと減少しついにほとんど無くなる。図-7 に示されるようにビルダーとして硫酸ナトリウムを添加することにより可溶化量は全般に増大する。そのときの可溶化量の極大値は比較的低硬度側に存在する(同図曲線(1),(2))。

トリポリリン酸ナトリウムを添加すると極大は硬度の高い側に移動し(同図曲線(3)),さらに硫酸ナトリウムの一部をトリポリリン酸ナトリウムで置換すると、この極大範囲はさらに高硬度側に移行する(同図曲線(4))。

トリポリリン酸ナトリウムの効果を明らかに示す6-DBS Na について Ca : Na TPP の当量比を横軸にとって表わすと(図-8),可溶化の極大はトリポリリン酸ナトリウムおよび DBS Na の濃度には関係なく 0.6~0.7 の当量比のところに存在する。

図-8 硬度と可溶化量 (4)

DBS Na の一部が Ca 塩になるとミセル構造が単一ミセルから複合ミセルに変わり、それにつれてオレンジ-OT のミセル可溶化形式も表面吸着型¹⁰⁾ からミセル層型、すなわちミセル極性表面層への浸透型に変わり可溶化量が増大する。さらに硬度が増して DBS Ca の割り合いが多くなると洗剤自身の溶解度が減少し、可溶化能も低下する。可溶化量に見られる極大はこのような DBS Na-DBS Ca の最適範囲であると考えられる。

4 洗 浄 力

4.1 汚 染 試 料

2.5×7.5 cm² の大きさのガラスプレートを表-3 の組成の汚染浴に浸せきして汚染後 30 min 室温に放置し、クロロホルムを完全に揮発させたものを試料とした。汚垢量は汚染した試料 4 枚当たり 70±10 mg である。

表-3 汚 染 浴 組 成

牛 脂 (局 方)	10 部
大 豆 油 (")	10 "
オイルレッド	0.1 "
クロロホルム	100 "

4.2 洗 浄 方 法

洗浄方法はスクラボメーター法とし、4 枚を 1 組としてヒョウ量したガラスプレートを洗浄ビン (500 ml) に

各 1 枚ずつ入れ、洗浄液を 100 ml 加え 25°C で 5 min 洗浄を行なった。

洗浄液の組成は、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの洗浄力の差が明りょうに現われるように、界面活性剤の濃度を低くし (0.05 または 0.03%), 有機ビルダーは加えず、無機ビルダーとして硫酸ナトリウム、または硫酸ナトリウムとトリポリリン酸ナトリウムを加えた。洗浄液の硬度は可溶化能の測定と同じく塩化カルシウム溶液を加えて調製した。

洗浄力は、洗浄後軽く水洗いした試験片を風乾してから同じ組としてヒョウ量し、汚垢除去率を求めた。

4.3 測 定 結 果

0.05 および 0.03% の界面活性剤濃度で、硬度 0~30°

図-9 硬度と洗浄力 (1) ガラスプレート法

図-10 硬度と洗浄力 (2) ガラスプレート法

の範囲で測定した結果を図-9, 10 に示す。ビルダーとして硫酸ナトリウムを 0.20 または 0.22% それぞれ配合した。

DBS Na の濃度が 0.05% のときは全般に洗浄力が良いため、硬度の影響が不明りょうである。DBS Na の濃度を低くすると (0.03%), 硬度の影響が明りょうになり、洗浄力にも、最適の硬度範囲が存在することがみられる。

n-DBS Na は溶解性が悪いいため、いずれの硬度範囲においても洗浄力の向上はみられない。オルト型の FF-DBS Na は低濃度になると洗浄力が大分低下するが、パラ型の CC-DBS Na は JN-および *sec*-DBS Na と同様に低濃度でも広い硬度範囲にわたり高い洗浄力を示す。6-DBS Na の洗浄力が向上する硬度範囲は、可溶化能の場合と同じく、ほかの DBS Na と比べていくぶんせまいようである。

図-11 硬度と洗浄力 (3) ガラスプレート法

トリポリリン酸ナトリウムの効果をみるため、硫酸ナトリウムの一部をトリポリリン酸ナトリウムで置換して測定した結果を図-11に示す。同図に見られるようにトリポリリン酸ナトリウムが加わると JN-および *sec*-DBS Na の最適洗浄硬度が、高硬度側に移行するのがみられる。tetramec タイプの 56-および CC-DBS Na ではこの傾向は不明りょうであるが、高硬度においても洗浄力を有するようになる。

しかし、いずれの場合でも、ある硬度範囲で洗浄力が良くなることは、可溶化能、分散能などの洗浄力に関係のあるファクターが⁹⁾、Na 塩と Ca 塩との混合ミセルの生成により増大し、この場合 Na 塩と Ca 塩との比率にはある最適な範囲があるためであると考えられる⁹⁾。したがってトリポリリン酸ナトリウムの添加により高硬度での洗浄力が良くなることは、トリポリリン酸ナトリウムの硬水軟化作用のために、最適な硬度範囲が高硬度側に移動するものと考えられる。

本研究の発表許可をいただいたライオン油脂株式会社常務取締役富山新一博士、および洗浄力試験をお願いした当研究所第一研究室の方々に感謝の意を表します。

(昭和 39 年 6 月 26 日受理)

文 献

- 1) F.W. Gray *et al.*, *J. Org. Chem.*, **20**, 511 (1955)
- 2) A.C. Olson, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 833 (1960)
- 3) 増野, 浅原, 石黒, 工化, **49**, 192 (1946)
- 4) J.M. Blakeway, D.B. Thomas, *J. Chromatog.*, **6**, 74 (1961)
- 5) H. Liddicoat, S.A. Olund, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **36**, 332 (1959)
- 6) M.E. Ginn, *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **36**, 332 (1959)
- 7) J.M. Lambert, W.F. Busse, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 5 (1953)
- 8) A.M. Mankowich, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1151 (1952)
- 9) 木村, 大場, 戸張, 油化学, **11**, 532 (1962)
- 10) “界面活性剤便覧”, p. 246 (1960)