ン酸カリウム+塩化バリウムは、それぞれヨウ化カリウム4%および塩化バリウム1%, チオシアン酸カリウム4%および塩化バリウム1%とし、錯化剤溶液は塩酸でpH 0.5とした。

この実験結果は表-3に示すとおりである。この結果より、水銀(II), カドミウム(II)とヨウ化カリウムは沈殿剤として不適当であり、ビスマス(III)はヨウ化カリウムおよびヨウ化カリウム+塩化バリウムの共存で最も高い感度を示し、2 μ gの非イオン活性剤をも検出する。ビスマス(III)とチオシアン酸カリウムの組み合わせでは沈殿の溶解度高く、沈殿剤として適当ではないが、錯化剤としてチオシアン酸カリウム+塩化バリウムを用いれば、感度は10 μ gまで増大し、定量試薬として用いる。従来非イオン活性剤の沈殿剤として用いられているフェロシアン化カリウムおよびヨウ素とヨウ化カリウムはこれらより感度が低い。レゾルシンとグルコースの縮合体よりなる合成タンニンは沈殿反応の感度はよいが、レゾルシンとグルコースの縮合により、常に一定組成の縮合体が得られず、沈殿剤の組成が常に一定でない欠点がある。リンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸などのヘテロポリ酸類およびNa-TPBは単独では沈殿剤として用い得ないが、バリウムイオンの共存下にはすぐれた感度を有し、定量試薬として有効である。

以上検討の結果、ポリアルキレンオキシド型非イオン活性剤定量の沈殿剤としては(1)ビスマス(III)とヨウ化カリウム、(2)ビスマス(III)とヨウ化カリウム+塩化

バリウム、(3)ビスマス(III)とチオシアン酸カリウム+塩化バリウム、(4)ヘテロポリ酸類と塩化バリウム、(5)Na-TPBと塩化バリウムなどが良好なことが明らかとなった。

III. 総 括

ポリアルキレンオキシド型非イオン活性剤と各種アルカロイド沈殿試薬および有機塩基類沈殿試薬との反応を定性、定量的に研究し、非イオン活性剤とヨウ化ビスマスカリウムとの錯塩およびバリウムイオン共存下において各種ヘテロポリ酸、ヨウ化ビスマスカリウム、チオシアン酸ビスマスカリウムおよびテトラフェニルホウ酸ナトリウムと非イオン活性剤とから生成する錯塩沈殿が最も難溶性で、かつ沈殿生成感度が高く、これらの沈殿剤が非イオン活性剤の定量的沈殿剤として最も有力なことを見出した。これらの知見により、非イオン活性剤、陽イオン活性剤および両性活性剤の新定量法を創始したが、これらの新定量法については追って報告したい。

昭和32年8月関西油化学講演会講演。

(昭和34年7月16日受理)

文 献

- 1) 原田, 名古屋大学大学院工学研究科博士論文 (1958)
- 2) K. Paech, M. Tracey, "Moderne Methoden der Pflanzenanalyse", 4 Bd., s. 372, Springer Verlag., (1955)
- 3) B. Wurzschnitt, Z. Anal. Chem., **130**, 105 (1950)

洗 浄 力 に 寄 与 す る 要 因 の 研 究 (第5報)

Launder-O-meter 洗浄力の統計的近似

林 静 三 郎*

Studies on the Factors Affecting Detergency. V.

Statistical Estimation of Detergent Power by Launder-O-meter

Seizaburō Hayashi

I. 緒 言

筆者は第1報以来人工汚染モメン布をLaunder-O-meterで洗った場合の洗浄力について種々研究を行なったが、セッケンおよびアルキルサルフェートについて

* 日本油脂株式会社研究所(尼崎市大浜) Nippon Oils & Fats Co., Ltd.

研究の結果を総合すると、洗浄力とよく平行した挙動を示す性能として、再付着防止能、カーボン分散力およびOrange-OT可溶化能が挙げられるに反し、従来活性剤の性能試験として一般に行なわれている表面張力、界面張力、浸透力、起ホウ力などは洗浄力とあまり関係がないことを認めた。この結論はきわめて重要な意義を有すると考えられるので洗浄力と他の性状との関係をさらに

明確化するために、統計的重回帰分析法により近似式の作成を行なった。

II. 重回帰分析による近似式化

1. 洗浄力と他の性状との相関

筆者が第 1 報以来発表したセッケンおよびアルキルサルフェートの洗浄力と他の性状とを一覧表にした結果は表-1 に示すとおりである。(表面張力, 界面張力などは本報の推論に重要でないゆえ省略したが, 本報における考察ではこれらの性状の挙動を起ホウ力で代表させることとした。)

表-1 洗浄力と他の性状との関係

種類	組 成	真の洗浄力 (%)	可溶化能 mg/l	分散力 %	起ホウ力 (mm)
セッケン	C (カプリル)	0.2	0.3	12.7	0
	L (ラウリル)	8.5	1.5	17.0	208
	M (ミリスチル)	21.9	25.3	52.5	350
	P (パルミチル)	39.2	50.2	67.0	32
	S (ステアリル)	35.7	85.5	68.7	21
	O (オレイル)	24.8	45.5	47.6	269
	O・C	24.2	26.4	44.9	238
	O・L	25.3	28.1	47.3	267
	O・M	24.9	35.1	58.3	286
サルフェート	O・P	28.5	45.2	62.3	304
	O・S	26.0	57.5	68.8	279
	D (デシル)	2.2	0.6	18.0	120
	D' (ドデシル)	14.5	7.4	60.0	277
	T (テトラデシル)	19.1	37.6	63.5	290
	H (ヘキサデシル)	31.1	66.2	65.0	135
	O (オクタデシル)	37.2	81.2	52.1	18
	O (オレイル)	20.0	52.7	63.0	247
	O・D	19.8	27.4	64.2	243
ト	O・D'	16.5	32.0	61.7	249
	O・T	19.1	42.6	62.2	266
	O・H	25.1	56.1	61.2	253
	O・O	33.9	61.6	63.3	214

備考: 本表の値については, 前報^{1), 2), 3), 4)}を参照されたい。

表-1 の中からまず第 1 に洗浄力と可溶化能との相関を調べるために, 縦軸に洗浄力, 横軸に可溶化能をとり, 22 種の試料をプロットすると図-1 のようになり数学的に見て二次相関があることを認めた。すなわち大体において洗浄力の大きいものは可溶化能も大きいといえる。

つぎに同様にカーボン分散力と洗浄力との相関を求めると図-2 のとおりであって, 分散力の小さい範囲内では分散力と洗浄力の間には直線に近い相関があるが, 分散力が 60% 以上になると相関が希薄になるようである。

図-1 洗浄力と可溶化能との関係

図-2 洗浄力と分散力との関係

図-3 洗浄力と起ホウ力との関係

前述のように, 従来洗剤の性状試験として広く測定が行なわれている起ホウ力, 表面張力, 界面張力, 浸透力などは洗浄力にほとんど影響しないが, 参考のためにこれらのうちの代表的性状と考えられる起ホウ力について洗浄力との相関を求めると図-3 のようになる。

図-3 の見掛けの相関線(点線)より明らかなように, ほとんど

アワの立たない洗剤でも洗浄力の最高のものと最低のものがあり, 起ホウ力の大小は全く洗浄力の大小を推定する目安にならないことが明らかである。

2. 洗浄力の近似式化

前記研究により洗浄力との相関の高い可溶化能およびカーボン分散力の相関関係が明確になった。すなわち前図の相関線より考えて可溶化能と洗浄力との相関は次式により表示されるように思われる。

$$W = aX + b\sqrt{X} \dots\dots\dots (1)$$

W: 洗浄力, X: 可溶化能, a, b: 恒数

また洗浄力と分散力との関係は次式により規定した。

$$W=cY+d \quad \dots\dots\dots(2)$$

ただし、

$$Y \leq 60, \quad Y: \text{分散力}, \quad c, d: \text{恒数}$$

ただし数式化の前提として、つぎの二つを仮定した。

- (1) 洗浄力と可溶性能との相関は、22種の測定値について二次相関を有する。
- (2) 分散力が60%以下の場合には洗浄力と分散力とは直線相関を有し、60%以上の場合には相関がない。

以上の仮定の下に(1)式と(2)式とを組み合わせ、次式が成り立つものと予想した。

$$W=aX+b\sqrt{X}+cY+d \quad \dots\dots\dots(3)$$

ただし $Y \leq 60$

(3)式が成り立つとの予想に立ち、最小2乗近似により22種の測定値から最も精度良く a, b, c, d を推定することとした。このためには、22種の測定値を用い重回帰分析法により計算をすべしよことになる。

計算を簡単にするために各実測値の小数以下を4捨5入して表示すると表-2のようになる($X^{1/2}$ は小数第1位まで算出)。なお分散力は60%までは洗浄力と直線相関を有し、それ以上では直接相関がないと仮定したの

表-2

種類	組成	番号	W(%)	X(mg/l)	$\sqrt{X}$ (mg/l)	Y(%)
セ ツ ケ ン	C	1	0	0	0.5	13
	L	2	9	2	1.2	17
	M	3	22	25	5.0	53
	P	4	39	50	7.1	60
	S	5	36	86	9.3	60
	O	6	25	46	6.8	48
	O・C	7	24	26	5.1	45
	O・L	8	25	28	5.3	47
	O・M	9	25	35	5.9	58
	O・P	10	29	45	6.7	60
	O・S	11	26	58	7.6	60
サ ル フ エ l ト	D	12	2	1	0.8	18
	D'	13	15	7	2.7	60
	T	14	19	38	6.1	60
	H	15	31	66	8.2	60
	O	16	37	81	9.0	52
	O	17	20	53	7.3	60
	O・D	18	20	27	5.2	60
	O・D'	19	17	32	5.7	60
	O・T	20	19	43	6.5	60
	O・H	21	25	56	7.5	60
	O・O	22	34	62	7.8	60

で、実測値が60以上のものはすべて60として表-2に表示した。

つぎに表-2の値を用い、計算を容易にするためにつぎのような関数変換を行なった。

$$Y=W-20$$

$$X_1=X-30$$

$$X_2=\sqrt{X} \times 10-50$$

$$X_3=Y-60$$

このような関数変換を行なってそれぞれの値を表記すると表-3のとおりである。

表-3

	Y	X_1	X_2	X_3
1	-20	-30	-45	-47
2	-11	-28	-38	-43
3	2	-5	0	-7
4	19	20	21	0
5	16	56	43	0
6	5	16	18	-12
7	4	-4	1	-15
8	5	-2	3	-13
9	5	5	9	-2
10	9	15	17	0
11	6	28	26	0
12	-18	-29	-42	-42
13	-5	-23	-23	0
14	-1	8	11	0
15	11	36	32	0
16	17	51	40	-8
17	0	23	23	0
18	0	-3	2	0
19	-3	2	7	0
20	-1	13	15	0
21	5	26	25	0
22	14	32	28	0
合 計	59	207	173	-189
平均値	2.68	9.41	7.86	-8.59

表-3の値を用い下の各係数 b_i の最良不偏推定量を求めればよいこととなる。

$$Y-\bar{Y}=b_1(X_1-\bar{X}_1)+b_2(X_2-\bar{X}_2)+b_3(X_3-\bar{X}_3) \quad \dots\dots\dots(4)$$

上式の b_i が最良不偏推定量であるためにはつぎの関係を満足させればよい。

$$b_1 = \frac{1}{d} \begin{vmatrix} S(X_1 Y) & S(X_1 X_2) & S(X_1 X_3) \\ S(X_2 Y) & S(X_2^2) & S(X_2 X_3) \\ S(X_3 Y) & S(X_2 X_3) & S(X_3^2) \end{vmatrix}$$

$$b_2 = \frac{1}{d} \begin{vmatrix} S(X_1^2) & S(X_1 Y) & S(X_1 X_3) \\ S(X_1 X_2) & S(X_2 Y) & S(X_2 X_3) \\ S(X_1 X_3) & S(X_3 Y) & S(X_3^2) \end{vmatrix}$$

$$b_3 = \frac{1}{d} \begin{vmatrix} S(X_1^2) & S(X_1X_2) & S(X_1Y) \\ S(X_1X_2) & S(X_2^2) & S(X_2Y) \\ S(X_1X_3) & S(X_2X_3) & S(X_3Y) \end{vmatrix}$$

ただし d はつぎのマトリックスを表わしている。

$$d = \begin{vmatrix} S(X_1^2) & S(X_2X_1) & S(X_3X_1) \\ S(X_1X_2) & S(X_2^2) & S(X_3X_2) \\ S(X_1X_3) & S(X_2X_3) & S(X_3^2) \end{vmatrix}$$

このような重回帰分析に必要な各 2 乗和は 表-3 の値を用いて計算するとつぎのようになる。

$$S(Y^2) = 2183$$

$$S(YX_1) = 4452$$

$$S(YX_2) = 4777$$

$$S(YX_3) = 2331$$

$$S(X_1^2) = 12349$$

$$S(X_2^2) = 13033$$

$$S(X_3^2) = 4853$$

$$S(X_1X_2) = 12225$$

$$S(X_1X_3) = 5121$$

$$S(X_2X_3) = 6391$$

これら 2 乗和を用いて (4) 式を計算した結果はつぎのとおりである。

$$b_1 = -0.0792$$

$$b_2 = 0.464$$

$$b_3 = -0.0470$$

$$Y - 2.68 = -0.0792(X_1 - 9.41) + 0.464(X_2 - 7.86) - 0.047(X_3 + 8.59)$$

$$Y = -0.0792X_1 + 0.464X_2 - 0.047X_3 - 0.626$$

これら X_1 , X_2 , X_3 をもとに戻すとつぎのようになる。

$$W = 1.37 - 0.08X + 4.64\sqrt{X} - 0.047Y \dots\dots(5)$$

重回帰分析法により算出した (5) 式に、表-1 に記載したセッケンおよびアルキルサルフェートの可溶化能および分散力の実測値を代入して洗浄力の計算値を算出し、実測の洗浄力と比較してみると 表-4 のとおりであって一、二相違のあるものはあるが、大体において $\pm 5\%$ の

表-4

種 類	計算値	実測値	種 類	計算値	実測値
C	3.0	0.2	D	4.1	2.2
L	6.1	8.5	D'	10.5	14.5
M	20.1	21.9	T	23.7	19.1
P	27.5	39.2	H	31.3	31.1
S	34.8	35.7	O	34.2	37.2
O	26.9	24.8	O	28.1	20.0
O・C	20.8	24.2	O・D	20.5	19.8
O・L	21.4	25.3	O・D'	23.4	16.5
O・M	23.2	24.9	O・T	25.2	19.1
O・P	26.1	28.5	O・H	28.9	25.1
O・S	29.1	26.0	O・O	29.7	33.9

範囲内で一致することを認めた。

なお適当なエチレンオキシド付加モル数のエーテル型非イオン活性剤およびアルキル (アリアル) エーテル硫酸塩などは、O-OT の可溶化能が大きく、かつモメン汚染布洗浄力も大きいので、(5) 式は単にセッケンおよびアルキルサルフェートのみではなく、異種の界面活性剤について広く成り立つように思うが、この点についてはさらに係数などを検討の上、後日発表したい。

III. 結 論

第 1 報以来各種セッケンおよびアルキルサルフェート純品ならびに配合品を用い、人工汚染モメン布を Launder-O-meter で洗った場合の洗浄力と他の性能との相関性について総括した結果つぎの事柄を認めた。

- (1) 可溶化能と洗浄力との間には見掛け上二次相関が成立する。
- (2) カーボン分散力と洗浄力との間には、カーボン分散力が比較的小さい場合に直線相関があり、ある程度以上分散力が大きくなると相関性が希薄となる。
- (3) 起ホウ力、表面張力、界面張力および浸透力などは洗浄力と相関性が乏しい。

この結果洗浄力に密接な関連があると考えられた可溶化能および分散力の 2 因子を用い洗浄力との関係式を作るとつぎの式が算出された。

$$\text{洗浄効率} = 1.37 - 0.08(\text{可溶化能}) + 4.64(\text{可溶化能})^{1/2} - 0.047(\text{分散力})$$

ただし、可溶化能：O-OT 可溶化量 mg/l

分散力：反射率低下度%

上式を用いて算出した洗浄効率は実測値とかなりよく一致することを確認した。なお洗浄力の大小を概略推定するためには、可溶化能 (mg/l) の $1/2$ 乗を比較すればよいこととなる。

洗浄力の数式化はきわめて困難であり、洗浄方式、対象となる生地および付着汚垢などにより異なる近似式の作成が必要と考えられるが、Launder-O-meter を用い人工汚染布を洗った場合の洗浄力が可溶化能と固体汚垢の分散力とによってかなり精度良く近似できたことには大きな意味があると考ええる。

すなわち洗浄機構を大別し、汚れを繊維から引き離す段階と、液中における汚垢の挙動とに分けて考えてみると、Launder-O-meter 洗浄のように洗浄浴比が大きく (人工汚染布 1 枚を 100 cc の液で洗う場合には浴比が 250 倍である。) かつ洗浄の際、布に与える機械作用が大きい洗浄方式では、付着汚垢を繊維から引き離して液中へ移行させる効果よりも、むしろ一度液中に遊離した汚垢を液中に安定に保持する効果の方が洗浄力に直接影響することを前記近似式は立証している。

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 Yūkagaku Kōgyō Co., Ltd.