セッケンの平衡含水量について

江 崎 平 八*・大 和 田 健 次*・野 口 駿*

On the Equilibrium Water Content of Soap

Heihachi EZAKI, Kenji ŌWADA and Syun NOGUCHI

1. 緒 言

脂肪酸アルカリ塩と水との系が示す平衡含水量については、古くから Stiepel¹⁾, Katz^{2), 3)} らの研究があり、さらにこれとセッケン諸相との関連、あるいは水和作用 (Hydration) に関する研究が J.W. McBain ら⁴⁾, W. W. Lee^{4), 5)} および Ferguson ら⁶⁾ によって行なわれている。しかしこれらの研究の多くは単一脂肪酸のアルカリ塩を対象とし、しかも高温でのものが多いために、一般のセッケン製造上用いられる室温付近の工学的データとして、普遍的とは考えられない。そこでさきに筆者らはセッケンの乾燥を扱うために、普通セッケンが室温から 50°C において示す平衡含水量の概略値を簡単な間接法で求め、その際に枠練りセッケン型と機械練りセッケン型とで異なる平衡含水量を示すことを認めたが⁷⁾、引き続き方法をいくぶん変更して普通セッケンおよび二、三の飽和および不飽和脂肪酸のナトリウム塩について実験を行なったのでそれらの結果を報告する。

2. 試 料 の 調 製

単一脂肪酸塩は単一脂肪酸を約 20% カセイソーダ水溶液でコン (痕) 跡のアルカリ性になるまで中和し、放冷後適宜風乾し、約 1 ヶ月間密セン (栓) して保管した。また普通セッケンは当工場で浴用セッケン用素地としているものをそのまま用いた。これらの脂肪酸の種類および性状は次表のとおりである。

3. 実験の方法と装置

さきに用いたデシケータ法を改めて Menzies-Collins 法⁸⁾ を用いたがその概要はつぎのとおりである。ガラス管内にセッケン 3~5g を細分して詰め、その上部に種々の濃度の硫酸液を入れた細管を置き、外管を減圧下に封じて (図-1) 恒温ソウ内に一定期間放置する。また硫酸の濃度は既報⁷⁾ の平衡曲線から推定して試料とほぼ平衡になるべき硫酸濃度よりすこし濃いものと、薄いものを使用するようにした。平衡に達する期間は従来の実験から約 20~30 日と推定され、さらに本実験と並行して予備実験用に同種の試料を数個作り、一定期間ごとに

表-1 試料の種類および性状

種 類	脂肪酸の性状			
	mp(°C)	N.V.	I.V.	
パルミチン酸 ナトリウム	62.0	218.6	0.6	モクロウより分離 Eastman Kodak 製
ラウリン酸 ナトリウム	45.1	276.0	0	
オレイン酸 ナトリウム	—	199.1	90.5	Merk 製
リノール酸 ナトリウム	—	199.2	151.2	市販品
普通セッケン	40.0	213.4	39.1	当工場製

図-1 実験装置

開封し約 30 日でほとんど平衡に達したことを確認することができた。この結果、すべて実験はさらに余裕をとって 40 日後に開封し、試料の含水量を常法によって測定し、硫酸濃度は重量変化から算出した。

4. 実験の結果および考察

得られた試料の含水量 (以下乾量基準で表わす) とこれと平衡にある硫酸の濃度から算出した水蒸気圧との関係を各試料について図示すると図-2, 3, 4, 5, 6 のようになる。またその一部を関係湿度 (ϕ) と平衡含水量 (E) との関係に書きかえると図-7 になる。

図-2 パルミチン酸ナトリウムの水蒸気圧

a) 飽和脂肪酸
ナトリウム

* 株式会社 丸見屋向島工場 (墨田区寺島町 8 の 104) Marumiya Co., Ltd.

図-3 ラウリン酸ナトリウムの
水蒸気圧

図-4 オレイン酸ナトリウムの
水蒸気圧

図-5 リノール酸ナトリウムの
水蒸気圧

パルミチン酸ナトリウム：40°C 以下の場合にはつぎの三段階に分けて考えることができる。まず、水蒸気圧は含水量約 3% まではほとんど 0 に近く、つぎに約 3% になると急激に増加し、5~6% でほぼ一定になる。これを関係湿度—平衡含水量の関係から見ると、やはり三段階に分けられ、第一段階は ϕ の増加に伴って E が急激にふえ約 3% まで続く。第二段階は ϕ がほとんど 0 から約 90% までで、 ϕ が増しても E はほとんど増さない過程である。第三段階は ϕ が約 90% 以上でわずかな ϕ の増加で E は急激な増加を示す。またこの ϕ と E との関係は 10~40°C ではほとんど重なることがわかる。

図-6 化粧セッケンの水蒸気圧

注 ..... リノール酸ナトリウム
----- オレイン酸ナトリウムおよび普通
セッケン
—— パルミチン酸ナトリウムおよびラ
ウリン酸ナトリウム

図-7 平衡含水量と関係湿度 (20°C)

一方、50°C においては第一段と第二段との区別が明瞭でなく、 $\phi=0\sim90\%$ において E は徐々に約 4% に増加してゆく。

以上のようにパルミチン酸ナトリウムは 40°C 以下の温度においては約 3% の水がセッケン分子とかなり強い結合を示し、このセッケンの hemi-hydrate が含水量 3.24% (乾量基準) に相当することから、ほぼ hemi-hydrate の存在を推定させるが 50°C 以上ではその存在は不明確となる。なお Ferguson ら⁶⁾ のパルミチン酸ナトリウムに関する水蒸気圧の値 (27°C) はほとんどこの結果と一致している。

ラウリン酸ナトリウム：この場合はパルミチン酸ナトリウムの 50°C の場合と類似しており、第一段と第二段との区別は明瞭ではない。すなわち、 ϕ が 0 から約 90%

まで増加するに伴って E は 0 から 3~4% まで徐々に増加し、 $\varphi > 90\%$ で E は急激に増加する。したがってこの場合には明確な hemi-hydrate の存在は認めにくい。しかし全般的に水蒸気圧の値はパルミチン酸ナトリウムの場合とほとんど変わらないことが認められる。

b) 不飽和脂肪酸ナトリウム

オレイン酸ナトリウム：まず顕著なことは、その水蒸気圧が 2~4% 以下の低含水量領域を除いては飽和酸塩に比べて著しく低いことと、40°C 以下と 50°C とでその様子が著しく異なることである。すなわち 40°C 以下においては φ が 0 から 60~70% まで変化すると、 E は 0 から 5~6% まで徐々に増加するが、 φ がこの領域を越えると E は急激に増加するようになる。そしてこの場合 E が急激に上昇する φ の値は温度上昇に伴ってすこし低くなることが認められた。また 50°C では、 φ が約 50% までは E がほとんど 0 でそれ以後は φ の増加に伴って E は急激に増加するが、この状態は途中でバラツキが多く、なんらかの構造上の変化を示すものと想像されるが詳しくは不明である。

リノール酸ナトリウム：20°C および 40°C の場合についてのみ実験を行なったが、いずれの場合にもかなりのバラツキを示し、その水蒸気圧はオレイン酸ナトリウムより低く水との親和力がより強いことを示している。

c) 浴用セッケン

水蒸気圧の値は、10°C および 20°C ではほとんどオレイン酸ナトリウムと同じ値を持つが、30°C 以上では飽和酸塩と不飽和酸塩との中間的な値を示す。また 50°C の場合、40°C 以下に比べて E が $\varphi = 0 \sim 40\%$ においてかなり低く、水の結合状態が 40°C 以下の場合とはいくぶん異なることを予想させる。またこの結果は Ferguson⁹⁾ の常温における結果とほぼ一致している。

つぎにここで以上の諸結果を McBain ら⁵⁾ の行なったように等温吸着式

$$\frac{x}{m} = k p^{1/n}, \quad x/m : 1 \text{ g のセッケンの持つ水の重量}$$

p : 関係湿度 k : 定数

によって $\log x/m$ と $\log p$ との関係をみると、含水量約 2~4% 以上では $1/n$ が明らかに 1 よりも大きくなり、単なる吸着のみによるものではないことが推定される (McBain らはこれを capillary liquid の存在の根拠としている)。

ここでカルボキシル基についたアルカリ金属と水との親和性は各脂肪酸塩で大きな差がないと考えられるが、飽和脂肪酸塩は一般に結晶化しやすく微晶構造をとるが、不飽和脂肪酸塩はその立体構造から規則的配置はとりにくいと推定されるから、この構造の相違が水との親和性に大きく影響してくるものと考えられる。したがって既報のセッケンの機械的処理によってその水蒸気圧が高くなるのもこれによって分子の配向性を高めて β 型化するために水の易動性が増大することによるものといえよう。ただし、機械的処理によるセッケン組成の β 型と、単一脂肪酸ナトリウムの β 型とが同じ構造あるいは同じ水との結合状態にあるか否かはまだ疑問である。

(昭和 33 年 7 月 2 日受理)

文 献

- 1) Stiepel, "Fette, Öle und Wachse" (Leipzig), p. 100 (1911)
- 2) Katz, *Kolloidchem. Beih.*, **9**, 102 (1918)
- 3) Katz, *Zeitschr. deutsch. Öl-und Fett-Industrie*, **44**, 2555 (1924)
- 4) J.W. McBain *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1000 (1941); J.W. McBain, W.W. Lee, *Oil & Soap*, **20**, 17 (1943)
- 5) J.W. McBain, W.W. Lee, *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 784 (1943)
- 6) R.H. Ferguson *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 141 (1947)
- 7) 江崎 *et al.*, 化学工学, **21**, (10) 666 (1957)
- 8) Collins, Menzies, *J. Phys. Chem.*, **40**, 379 (1936)
- 9) R.H. Ferguson, R.D. Vold, *Oil & Soap*, **15**, 181 (1938)

セッケンの乾燥機構について

荻 野 圭 三*

Drying Mechanism of Paraffinic-Sodium Soap

Keizō OGINO

I. 緒 言

セッケンの乾燥については、古くは W.K. Lewis¹⁾ および T.K. Sherwood²⁾ の簡単な報告に始まり、E.L.

* 旭電化工業株式会社 (東京都荒川区尾久町 9)
Asahi Denkakogyo Co., Ltd.

Lederer³⁾ や亀井⁴⁾ の代表的研究によって、セッケンは内部拡散のきわめて困難な物質で乾燥を開始すれば直ちに減率第二段乾燥期に入るものとされている。さらに最近江崎⁵⁾ はセッケンの結晶型の代表的二型 (ω と β) をそれぞれ代表する粹練りおよび機械練りセッケンの平衡含水量ならびにセッケン薄片の乾燥について報告し、