3.3.2 硫化ジエチルの分解反応 キャリヤーガスに水素を用い硫化ジエチルに水蒸気を加え反応を行なわせたところ、生成物としてエチレン、エチルメルカプタン、硫化水素が得られ、加水分解は起こらず単に分解反応だけであった。つぎに水を加えずに分解反応を行なわせたところ、活性は大いに増大し、図9に示す結果が得られた。 W/F は約 $0.4 \text{ sec} \cdot \text{g-cat/ml}$ であったが、 410°C 以上ではほとんど 100% の転化率で硫化水素が生成した。

図9 生成ガス中のイオウ化合物の組成

○：硫化ジエチル，△：エチルメルカプタン，●：硫化水素

3.3.3 チオフェンの反応 チオフェンは 450°C においても分解および加水分解は起こさなかった。

4 結 論

アルミナ触媒による硫化カルボニルの加水分解反応は、低温に

おいてはわずかの活性低下を起こすが、高温では低下しない。反応速度は硫化カルボニル分圧に1次であり、つぎに上げる理由より細孔内の拡散の効果が表われていると考えられる。

(1) 反応速度が大きい。

(2) 粒径が活性に対して影響をおよぼす。

(3) Arrhenius プロットが曲がり、高温側における活性化エネルギーは低温におけるものの約 1/2 である。

(4) 粒径と、速度定数に補正を加えたものが反比例する。

キャリヤーガスとしてオレフィンを用いると、反応速度は水素を用いた場合に比して小さくなる。そしてわずかに活性の経時的低下を起こす。

アルミナは塩基として作用していると推察される。

アルミナ触媒による二硫化炭素の加水分解反応の速度は、二硫化炭素分圧に1次であり、活性化エネルギーは 9.6 kcal/mol である。

硫化ジエチルはアルミナ触媒で加水分解を起こさないが、エチレンと硫化水素に分解し、水が存在しない場合の方がその速度は大きく、 410°C 以上では約 100% 分解を起こす。

チオフェンは反応しない。以上をまとめたものが表3である。

表3 イオウ化合物の反応性

反 応 物 質	反 応	反応速度
硫化カルボニル	加水分解	大
二硫化炭素	"	中
硫化ジエチル	分 解	中
チ オ フ ェ ン	反応せず	

界面活性剤非水溶液中への水の可溶化の溶媒および活性剤による変化

(昭和42年7月13日受理)

石川 達雄^{*1}・北原 文雄^{*2}

界面活性剤非水溶液中への水の可溶化状態や機構を知り、また可溶化の溶媒依存性、活性剤依存性について一般的関係を得る目的で、種々の無極性溶媒、油性界面活性剤を用い、可溶化した水の蒸気圧の温度変化を測定した。水の蒸気圧の添加水量による変化から可溶化限界量を、蒸気圧の温度変化から可溶化熱を求めた。

可溶化限界量の大きさは、同じ溶媒では Aerosol OT > ドデシルアンモニウム塩 > ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルの順であり、非イオン性活性剤では酸化エチレン基数の順であった。Aerosol OT については、可溶化限界量と溶媒の溶解パラメーターとの間の関係に極小が見出され、この関係はミセルの会合数と溶解パラメーターとの関係に対応した。非イオン活性剤についてはこうした関係は認められなかった。これは、会合数が水の可溶化によって変化するためであろう。可溶化熱はどの場合も、可溶化水量により変化し、いずれも可溶化限界量で水の蒸発熱に近づく。可溶化熱の大きさの順はテトラクロルエチレン溶液では Aerosol OT > ドデシルアンモニウム塩 ≈ 非イオン活性剤の順になった。可溶化熱の可溶化水量による変化から水の可溶化機構を推論した。

1 緒 言

界面活性剤非水溶液の最も重要な性質の一つは水などの極性物質を可溶化することである。たとえば、ドライクリーニングに使用する界面活性剤の非水溶液に水を可溶化すると水溶性汚れの洗浄力が増し、その洗浄力と水の可溶化状態とは密接な関係がある

ことが知られている¹⁾。

界面活性剤非水溶液中での水の可溶化に関する研究はいくつか報告²⁻⁶⁾されているが、これらはただ一種類の溶媒または活性剤

- 1) G. P. Fulton, J. C. Alexander, A. C. Lloyd, M. Schwartz, *ASTM Bull.*, 192, 63 (1953).
- 2) M. B. Mathews, E. Hirschhorn, *J. Colloid Sci.*, 12, 465 (1957).
- 3) L. Arkin, C. R. Singleterry, *ibid.*, 4, 537 (1949).
- 4) J. G. Honig, C. R. Singleterry, *J. Phys. Chem.*, 58, 201 (1954).
- 5) J. G. Honig, C. R. Singleterry, *ibid.*, 60, 1108 (1956).

*1 Tatsuo ISHIKAWA 千葉大学文理学部化学教室：千葉市弥生町。

*2 Ayao KITAHARA 東京理科大学工学部工業化学教室：東京都新宿区神楽坂。

に関するものであり、溶媒、活性剤を変えた場合の水の可溶化について熱力学的な取扱いをした報告はみあたらない。しかしながら、実用的な面からすると、水の可溶化機構の溶媒および活性剤依存性を知ることは必要であると思われる。

蒸気圧測定法による可溶化に関する研究として、Brady ら⁷⁾はドデシル硫酸ナトリウムとドデシルピリジニウムクロライド水溶液中に可溶化したベンゼンの蒸気圧を測定し、その可溶化状態を熱力学的に考察している。一方、非水溶液では Hirschhorn ら⁸⁾と著者ら⁹⁾が界面活性剤非水溶液中に可溶化した水の蒸気圧を湿度計を用いて測定し、可溶化状態の熱力学的検討をこころみた。著者らの場合、湿度計による方法は精度の点で問題があり、定量的に満足すべき結果は得られなかった。

前報¹⁰⁾では界面活性剤として Aerosol OT とポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル（平均付加酸化エチレン基数：6, 7, 8）を用い、溶媒としてはベンゼン、シクロヘキサン、テトラクロルエチレンを用いて可溶化した水の蒸気圧を測定し、その結果より水の可溶化機構は溶媒または活性剤によってかなり違うことをみいだした。

本報では、さらに界面活性剤として酪酸ドデシルアンモニウムとカプリル酸ドデシルアンモニウムを、溶媒としてはイソオクタン、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサンを用い、前報と同様に水の水の可溶化熱と可溶化限界量を求め、すでに報告した結果と併せて検討し、水の可溶化機構の溶媒および活性剤依存性についてより広い一般性を求めようとした。

2 実 験

2.1 試 料

酪酸ドデシルアンモニウムとカプリル酸ドデシルアンモニウムの製法には、日本油脂(株)製の高純度の酪酸およびカプリル酸とライオン・アマー社製のドデシルアミン（アミン 12 D）の当量とをベンゼン溶液中で中和させ、溶媒を蒸発または溶液を冷却して得られる結晶を *n*-ヘキサンで再結して得た¹¹⁾。Aerosol OT（ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム）は日本サーファクタント（株）製のものをメタノールに溶解し、不溶物をガラスフィルターで除去し、減圧で十分メタノールを除いて精製した。

溶媒として用いた *n*-ヘプタン、イソオクタン、*n*-ヘキサンは標準燃料用試料と市販特級品を通常の方法により脱水精製した。

2.2 蒸気圧測定方法

蒸気圧の測定は図 1 のような装置を用いて行なった。これは Brady ら⁷⁾の装置を簡単にしたもので、凍結-脱気-融解の操作が連続的にできるように工夫した。容器 V_1 には水を可溶化させた活性剤非水溶液を、容器 V_2 には溶媒を入れ、その蒸気圧差を示差マンオメーター（M）で読み、溶媒中に含まれる微量水分が示す蒸気圧を補正した値を可溶化した水が示す蒸気圧とした。なおこ

こで活性剤による溶媒の蒸気圧降下は非常に小さく無視した。蒸気圧の測定は 15°C, 25°C, 35°C でそれぞれ添加水量をかえて行なった。活性剤濃度は 0.1 重量モル濃度で行なった。

2.3 可溶化限界量の求め方

界面活性剤溶液中に添加した水の蒸気圧と添加水量との関係の一例を、Aerosol OT-*n*-ヘプタン溶液について図 2 に示した。他の活性剤、溶媒についても図 2 と同様な傾向を示す。図にみられるように、添加した水の蒸気圧は添加水量とともに増加し飽和値に達する。この飽和値は各温度における純水の蒸気圧と等しくなる点で、ここでは溶液中の溶媒に対して水が溶解度に達し、これと平衡にあるミセル中でも水が可溶化飽和に達していると考えられる。従って、この点の添加水量を可溶化限界量とした（図 2 で矢印で示した）。厳密には溶媒に対する水の溶解度を差し引かねばならぬが、ここで用いた溶媒ではこの値は小さいので無視した。

図 1 蒸気圧測定装置

図 2 Aerosol OT-*n*-ヘプタン溶液中の水蒸気圧と添加水量

（矢印は可溶化限界点を示す）

界面活性剤非水溶液への水の可溶化量の測定方法には、濁りの生成を肉眼観察する方法や、比濁計で求める方法などがあるが、前者には個人差があり、後者は感度が悪く、いずれも適当な方法ではない。しかも、活性剤および溶媒によっては濁りの発生が徐々に測定困難な場合もある。一方、蒸気圧法で求めた可溶化限界量は熱力学的に定義される量で再現性もよい。

3 結果および考察

3.1 可溶化限界量の活性剤および温度による変化

水の可溶化限界量の溶媒、活性剤、温度による変化を、既報¹⁰⁾のデータとともに表 1 に示した。表 1 より、ドデシルアンモニウム塩による可溶化限界量は、テトラクロルエチレン溶液中で、Aerosol OT と非イオン活性剤との中間にあることがわかる。

また、測定温度範囲内では、ドデシルアンモニウム塩と Aero-

- 6) 小川俊夫, 篠田耕三, 日化, 88, 940 (1967).
- 7) A. P. Brady, H. Huff, *J. Phys. Chem.*, 58, 201 (1954).
- 8) E. Hirschhorn, M. B. Mathews, *J. Colloid Sci.*, 14, 430 (1959).
- 9) 北原文雄, 今野紀二郎, 石川達雄, 佐藤貞敏, 谷森修平, コロイド化学討論会 (1965 年 1 月) 発表.
- 10) A. Kitahara, T. Ishikawa, S. Tanimori, *J. Colloid Interface Sci.*, 23, 243 (1967).
- 11) A. Kitahara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 234 (1955).

表 1 可 溶 化 限 界 量

溶 媒	界 面 活 性 剤	可溶化限界量 (ml/100 g 溶液)			会合数* (at 37°C)
		15°C	25°C	35°C	
ベンゼン	NP-7	0.17	0.18	0.20	(2)
	NP-6	0.16	0.16	0.16	(2)
	Aerosol OT	0.63	0.63	0.63	18
シクロヘキサン	NP-8	0.21	0.21	0.20	(13)
	NP-7	0.11	0.11	0.11	(12)
	Aerosol OT	0.44	0.44	0.47	90
テトラクロロエチレン	NP-8	0.14	0.13	0.13	(14)
	NP-7	0.11	0.10	0.09	(12)
	NP-6	0.09	0.09	0.08	(10)
	Aerosol OT	0.70	0.83	0.92	400
	酪酸ドデシルアンモニウム	0.27	0.30	0.33	—
	カプリル酸ドデシルアンモニウム	0.24	0.27	0.30	—
n-ヘプタン	Aerosol OT	0.56	0.60	0.63	660
n-ヘキサン	Aerosol OT	0.76	0.72	0.75	—
イソオクタン	Aerosol OT	1.00	1.05	1.09	110

NP-6, 7, 8 はポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルの平均付加, 酸化エチレン基数が 6, 7, 8 のものを表わす。

* 蒸気圧オスモメーターによる値から単分子溶解しているものを差し引いて得られた値¹²⁾, () の値は酸化エチレン基数の異なる NP 試料のデータ¹³⁾から内挿により求めたもの。

sol OT とでは, Aerosol OT~ベンゼン溶液を除いて, すべて温度とともに可溶化限界量はわずからず増加していることがわかる。一方, 非イオン性活性剤では, この温度範囲内では, 温度により可溶化限界量はほとんど変わらない。しかし, もっと広い温度範囲では, 非イオン性活性剤溶液ではある高い温度で急激な水の溶解度上昇を示すことが知られている⁹⁾。

3.2 可溶化限界量の溶媒依存性

Aerosol OT について可溶化限界量の溶媒依存性を知るため, 既報¹⁰⁾のデータも利用して可溶化限界量と各溶媒の溶解パラメーターとの関係を図 3 に示した。図 3 より溶媒の溶解パラメーターが 8.0~9.0 付近で可溶化限界量の値が極小になることがわかる。15°C, 25°C においてもこれと同じ傾向を示した。

可溶化限界量は活性剤分子の会合数すなわちミセルの大きさに依存すると考えられる。一方, 水の可溶化により, 非イオン性活

図 3 Aerosol OT 溶液による水の可溶化限界量および Aerosol OT の会合数と溶媒の溶解パラメーターとの関係

—○—: 可溶化限界量 (35°C), —●—: 会合数 (37°C)

a: イソオクタン, b: n-ヘキサン, c: n-ヘプタン, d: シクロヘキサン, e: ベンゼン, f: テトラクロロエチレン

性剤の会合数は著しく増加するが, イオン性活性剤の会合数はほとんど変化しないことが知られている¹²⁾。そこで, 会合数と可溶化限界量との関係を知るため, Aerosol OT については水を可溶化していない時の会合数と溶媒の溶解パラメーターとの関係を図 3 に示す。ここで用いた会合数は今野, 北原¹³⁾が蒸気圧オスモメーターを用いて測定したもので, 表 1 の最右欄に示されている値である。図 3 にみられるように, イソオクタンを除くと会合数と溶解パラメーターとの関係は上述の可溶化限界量と溶解パラメーターとの関係と同じ傾向を示す。したがって, Aerosol OT の場合は可溶化限界量は水を可溶化していない時の活性剤分子の会合数すなわちミセルの大きさと対応関係にあると言える。一方, ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルでは可溶化限界量と溶解パラメーターとの対応関係は得られなかった。その理由は, 上述したようにポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルでは可溶化水の増加とともに会合数が大きく変化するので, 水を可溶化していない時の会合数を使って可溶化限界量を議論することができないためであろう。

3.3 可溶化熱

一般に蒸気圧の温度変化より Clausius-Clapeyron の式を用いると蒸発熱が求められる。可溶化した水の蒸気圧の温度変化からは可溶化した水の蒸発熱が求まるが, これは水の可溶化熱と考えることができる。この可溶化熱を各種活性剤, 溶媒について比較すると可溶化機構の活性剤および溶媒による違いを明らかにすることができる。

図 4 には, Aerosol OT 溶液による水の可溶化熱の比可溶化量 (S/S_0) による変化を既報のデータ¹⁰⁾とともに四種の溶媒について示した。ここで, S と S_0 はそれぞれ可溶化水量と可溶化限界量を表わす。図 4 より n-ヘプタンの場合も既報で示されたと同様に可溶化熱は可溶化水量の増加とともに減少し, 純水の蒸発熱 (10.8 kcal/mol) に近づくことがわかる。このことから, 可溶化の初期においては水分子は Aerosol OT 分子とイオン-双極子結合または配位結合をし, 可溶化水の増加とともに水分子どうしの

図 4 Aerosol OT 溶液による水の可溶化熱の溶媒依存性

—○—: テトラクロロエチレン, —●—: ベンゼン, —◐—: シクロヘキサン, —●—: n-ヘプタン
(矢印は水の蒸発熱 (10.8 kcal/mol) を示す)

12) A. Kitahara, *J. Phys. Chem.*, 69, 2788 (1965).

13) 今野紀二郎, 北原文雄, 工化, 68, 2058 (1965).

水素結合が増してくるという考え¹⁰⁾がたしかめられた。

図 5 テトラクロルエチレン溶液による水の可溶化熱の活性剤依存性

—○—: Aerosol OT, —●—: ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル (NP-8), —●—: ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル (NP-7), —○—: ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル (NP-6), —▲—: 酪酸ドデシルアンモニウム, —△—: カプリル酸ドデシルアンモニウム (矢印は水の蒸発熱 (10.8 kcal/mol) を示す)

テトラクロルエチレンの場合について, 可溶化熱の活性剤による変化を既報のデータ¹⁰⁾とともに図 5 に示す。図 5 より, ドデシルアンモニウム塩の曲線は NP 系の間にはさまれ, NP 系とはほぼ同様な変化をすることがわかる。このように, 可溶化の初期の段階では, Aerosol OT と NP 系, アンモニウム塩とは可溶化の様子が異なっているが, これはこの段階における可溶化水のミセルとの結合機構の差異によるものと考えられる。一つの推論として, Aerosol OT では, 活性剤のイオン部と水分子とのイオン-双極子結合によって, または Singleterry ら¹⁴⁾により推定されたようなナトリウムと水分子との配位結合によって水が可溶化され, 他方ドデシルアンモニウム塩または NP 系では, アミンの窒素と水分子との, または酸化エチレン基の酸素と水分子との水素結合によって水が可溶化されるものと考えられるが, これについてはなお実験的証明が必要である。

(昭和 42 年 4 月, 日本化学会第 20 年会発表)

界面活性剤用の試料を供与して頂いたライオン油脂 KK, 日本サーファクタント KK, *n*-ヘプタン, イソオクタンを供与して頂いた日本石油中央研究所に厚く感謝いたします。

14) J.G. Honig, C.R. Singleterry, *J. Phys. Chem.*, 58, 201 (1954) (ただし, Na とカルボン酸の O との配位結合を扱っている)。

洗浄におよぼす油性汚垢の種類, 無機ビルダーの効果

(昭和 42 年 7 月 13 日 受理)

荒井 明彦・青木 三千夫^{*1}

硬水中での汚垢の挙動, および汚垢の洗浄におよぼす無機ビルダーの効果をドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (NaDBS), ポリオキシエチレン (10) ノニルフェニルエーテル (NPE-10) を用いて検討した。

NaDBS はある硬度において極大洗浄効率を示し, この極大洗浄効率を示す硬度は汚垢の種類によって影響された。一方, NPE-10 は硬度によって影響されなかった。

トリポリリン酸ナトリウム (STPP) は硬水軟化作用のほかに, 汚垢の種類によっては洗浄力増進作用があった。硫酸ナトリウムは汚垢の種類にかかわらずほとんど効果を示さなかった。

1 緒 論

既報において^{1,2)} 陰イオン性界面活性剤を用い種々の汚垢を硬水中で洗浄した時, ある硬度において極大洗浄効率を示し, この極大洗浄効率を示す硬度は汚垢の種類, 活性剤の種類および濃度, STPP の添加量によって影響されることを報告した。

既報^{1,2)} は主に油化学協会の人工汚染布³⁾ に用いる汚垢について検討したが, 洗浄機構を知るためにはより広範囲の汚垢の挙動を明確に知る必要がある。

本報は種々の汚垢の洗浄におよぼす活性剤, 無機ビルダーの役

割を知るために行なった。

2 実 験

2.1 試 料

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (NaDBS) は花王石鹼 (株) のネオペレックス 05 をエチルアルコールで精製して用いた。ポリオキシエチレン (10) ノニルフェニルエーテル (NPE-10) は花王石鹼 (株) の市販品を用いた。

油性汚垢として用いた油は表 1 に示す。

表 1 各種油性汚垢の分析結果

油性汚垢の種類	製品会社名など	水分	ヨウ素価	酸価	ケン化価	OH 価	融点 (°C)
牛 脂	花王石鹼	0.1	0.6	0.3	197.8	4.3	67.7
流動パラフィン	試薬 1 級	0.0	0.1	0.0	1.3	0.8	—
ラノリン	〃	1.1	28.8	8.6	105.9	82.2	42.4
ステアリン酸	〃	0.1	0.9	199.8	202.4	1.3	64.9
オレイン酸	〃	1.1	91.8	201.8	200.9	1.3	—
コレステロール	〃	0.2	—	0.1	0.0	144.9	150.0

*1 Haruhiko ARAI, Michio AOKI 花王石鹼株式会社家庭品研究所: 東京都墨田区文花。

1) H. Arai, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 43, 312 (1966).

2) H. Arai, I. Maruta, T. Kariyone, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 43, 315 (1966).

3) 矢部, 油化学, 6, 461 (1957).