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 テトラクロロ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), —▲—: 硫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)

テトラクロロ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).

硬水の調製は既報^{1,2)}と同様にして塩化カルシウム (試薬特級) によって調製し, 人工硬水のカルシウム含有量は EDTA によって決定した。

汚染布の作製は, 四塩化エチレン (試薬 1 級, 1000 g) に油性汚垢 (12 g) を溶解し, さらにカーボンブラック (玉川圧縮 C 級, 1 g) を超音波 (早川シャープ製, 40 kc, 100 W) 照射によって均一に分散し, この溶液に鐘紡天児級木綿かなきん布を浸し汚染し, 風乾後 5×10 cm の大きさに切断して作製した。

2.2 洗浄試験法

洗浄試験は既報^{1,2)}と同様にしてランダオメーター (アトラス製) を用いて行なった。洗浄ビンに洗浄溶液 60 ml, 汚染布 2 枚, ゴム球 20 個を入れ, 30°C, 30 分洗浄を行なった後, 純水 60 ml で洗浄と同じ条件で 5 分間すすいだ。

洗浄効率は島津自記色彩測定器 RC-III 型, 波長 520 mμ で測定し次式より求めた。

$$\text{洗浄効率(\%)} = \frac{\text{洗浄布の反射率} - \text{汚染布の反射率}}{\text{原布の反射率} - \text{汚染布の反射率}} \times 100$$

2.3 油の分散力の測定法

STPP または硫酸ナトリウム水溶液 20 ml を共栓付試験管に採取し, さらに油 0.1 g を加えた。この試験管を回転式可溶化機で 30°C, 24 時間かきまぜて, 同温度で 24 時間静置した後, 分散液の透過率を分光光度計 (日立・パーキンエルマー 139 型, 波長 550 mμ) を用い測定した。

2.4 ステアリン酸ナトリウムの定量法

STPP 水溶液 20 ml にステアリン酸 0.1 g を加え, 分散力測定法と同様な方法で液を調製した。次に加水分解を防ぐため 80 % エタノール溶液とし, これを石油エーテル 100 ml で抽出し, トッピング後クロロホルムで 100 ml 溶液とした。これに銅・トリエタノールアミン試液 5 ml を加え, 強く振りまぜた後クロロホルム層を分離し, 分光光度計を用い波長 710 mμ の透過率を測定した。検量線よりステアリン酸量を求め差分をステアリン酸ナトリウム量とした。

3 結 果

3.1 硬水中での汚垢の挙動

前述の人工汚染布の洗浄効率はカーボンブラックの反射率によって求める。よって, 洗浄効率におよぼす油性汚垢の種類の影響を検討するためには, 洗浄効率を検出する手段として使用するカーボンブラックの影響を知る必要がある。前述の理由により, 油性染料であるスーダンⅢをカーボンブラックの代りに使用した汚染布と比較検討した。すなわち, 前述の人工汚染布, 前述の方法と同様にしてカーボンブラックの代りにスーダンⅢ (試薬 1 級) を用いた汚染布^{*2}と, カーボンブラックのみ, スーダンⅢのみの汚染布とを NaDBS を用いて検討した。その結果を図 1 に示した。

汚垢の種類と洗浄効率との関係は油性汚垢の有無にかかわらずカーボンブラックを汚垢に用いた場合の方が, スーダンⅢを汚垢に用いた場合よりも洗浄効率が高い。また, 硬度と洗浄効率との関係は油性汚垢の有無にかかわらず, カーボンブラックを汚垢に用いた場合もスーダンⅢを汚垢に用いた場合もまったく同一の傾向を示す。

図 1 0.1 wt% NaDBS で各種人工汚染布を洗浄した時の硬度と洗浄効率との関係

(1): スーダンⅢ, (2): カーボンブラック, (3): スーダンⅢ+流動パラフィン, (4): カーボンブラック+流動パラフィン, (5): スーダンⅢ+ステアリン酸, (6): カーボンブラック+ステアリン酸

以上のことより明らかなように, 油にカーボンブラックを混合した汚垢とスーダンⅢを混合した汚垢とは類似の挙動を示している。一方, この結果は洗浄においてカーボンブラックはスーダンⅢと同様に油性汚垢と一緒に行動しているものと考えられる。したがって, 硬水中での油性汚垢の種類の影響を検討するのに同一条件で種々の油性汚垢にカーボンブラックを混合した人工汚染布を作り, この人工汚染布中のカーボンブラックの洗浄効率を測定しても, 油性汚垢の種類の影響を検討できると考えられる。

また, 図 1 より明らかなように流動パラフィン, ステアリン酸汚染布の場合, ある硬度で極大洗浄効率を示す。この極大洗浄効率を示す硬度は油性汚垢の種類によって異なるが, これは洗浄条件における形状, 極性²⁾等に基因するものと考えられる。すなわち, この硬度において NaDBS と CaDBS (ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム) の混合界面活性剤溶液が, 与えられた油性汚垢に最も適した親水・親油性のバランス (HLB) をもつ界面活性剤混合溶液になるためであろう^{1,2)}。

一方, 非イオン性界面活性剤の曇点はその界面活性剤の HLB を表わすと考えられている⁴⁻⁸⁾。したがって, 洗浄条件である硬度 0~20°DH の範囲において曇点の変化しない NPE-10 (図 2) を用い各種油性汚垢の洗浄効率を求めるならば, NaDBS のような極大洗浄効率を示す硬度は現われないと期待される。NPE-10 を用い種々の油性汚垢の洗浄効率を硬水中で求めた。その結果を図 3 に示す。

図 3 より明らかなように, 汚垢の種類にかかわらず洗浄効率は硬度によって影響されない。この結果は前述の考えを立証する実験結果であると考えられる。

- 4) H. Arai, *J. Colloid, Interface Sci.*, 23, 348 (1967).
- 5) K. Shinoda, H. Arai, *J. Phys. Chem.*, 68, 3485 (1964).
- 6) 荒井, 篠田, 日化, 86, 299 (1965).
- 7) 荒井, 日化, 86, 1126 (1965).
- 8) 荒井, 日化, 86, 1129 (1965).

*2 スーダンⅢは完全に油相に溶解している。

図2 0.1 wt% NPE-10 の曇点と硬度の関係

図3 0.1 wt% NPE-10 で各種油性汚染布を洗浄した時の硬度と洗浄効率との関係

(1): コレステロール, (2): ステアリン酸, (3): 牛脂, (4): 流動パラフィン, (5): ラノリン

図4 0.1 wt% NaDBS で牛脂汚染布を洗浄した時の STPP の効果

(1): STPP 濃度, 0 wt%, (2): 0.02 wt%, (3): 0.04 wt%, (4): 0.1 wt%

3.2 STPP の効果

種々の油性汚垢の洗浄におよぼす STPP の効果を NaDBS および NPE-10 を用い検討した。NaDBS の結果を図4~6に示した。

図4は牛脂汚染布の結果であるが、流動パラフィン汚染布も図4と同様な結果をえた。また、ラノリン汚染布の結果を図5に示した。なお、ラノリン汚染布の場合、洗浄困難のため NaDBS の濃度 0.3 重量% について行なった。図6はコレステロール汚染布の結果であるが、ステアリン酸、オレイン酸汚染布も図6と同様な結果をえた。

各種油性汚垢の洗浄効率に対する STPP の影響は、牛脂、ラノリン汚染布の場合(図4, 5) STPP の濃度の増加とともに極大洗浄効率を示す硬度は増加し、かつ、ピークは鈍くなる。一方、

図5 0.3 wt% NaDBS でラノリン汚染布を洗浄した時の STPP の効果

(1): STPP 濃度, 0 wt%, (2): 0.02 wt%, (3): 0.04 wt%, (4): 0.1 wt%

図6 0.1 wt% NaDBS でコレステロール汚染布を洗浄した時の STPP の効果

(1): STPP 濃度, 0 wt%, (2): 0.02 wt%, (3): 0.04 wt%, (4): 0.06 wt%, (5): 0.1 wt%

図 7 0.1 wt% NPE-10 で牛脂汚染布を洗浄した時の STPP の効果

(1): STPP 濃度, 0 wt%, (2): 0.02 wt%, (3): 0.04 wt%,
(4): 0.06 wt%, (5): 0.1 wt%

図 8 0.1 wt% NPE-10 でラノリン汚染布を洗浄した時の STPP の効果

(1): STPP 濃度, 0 wt%, (2): 0.02 wt%, (3): 0.04 wt%,
(4): 0.06 wt%, (5): 0.1 wt%

図 9 0.1 wt% NPE-10 でコレステロール汚染布を洗浄した時の STPP の効果

(1): STPP 濃度, 0 wt%, (2): 0.02 wt%, (3): 0.04 wt%,
(4): 0.1 wt%

コレステロール汚染布の場合 (図 6) は牛脂, ラノリン汚染布と異なり, 硬度零において極大洗浄効率を示し, STPP の添加量に無関係であった。

次に, NPE-10 について検討した結果を図 7~9 に示した。

図 7 は牛脂汚染布の結果であるが, 流動パラフィン汚染布も図 7 と同様な結果をえた。また, 図 8 はラノリン汚染布の結果である。一方, 図 9 はコレステロール汚染布の結果であるが, ステアリン酸, オレイン酸汚染布も図 9 と同様な結果をえた。

これらの結果から明らかなように, NPE-10 を用い洗浄試験を行なった場合, STPP の添加にかかわらず NaDBS のような極大洗浄効率を示す硬度は存在しない。一方, 洗浄効率と STPP の添加量との関係をみるならば, ラノリン, コレステロール汚染布の場合は STPP の添加量とともに洗浄効率も増大している。しかし牛脂汚染布の場合はほとんど変化ない。

3.3 硫酸ナトリウムの効果

硫酸ナトリウムは硬水軟化作用がないと考えられる。したがって, NaDBS を用い種々の汚染布を硬水中で洗浄した時, 極大洗浄効率を示す硬度は STPP の場合と異なり硫酸ナトリウムの濃度によって影響されないものと考えられる。

種々の汚染布の洗浄効率と硬度との関係におよぼす硫酸ナトリウムの効果を NaDBS を用いて検討した。結果を図 10, 11 に示した。

図 10 0.1 wt% NaDBS で流動パラフィン汚染布を洗浄した時の硫酸ナトリウムの効果

(1): 硫酸ナトリウム濃度 0 wt%, (2): 0.02 wt%, (3): 0.04 wt%, (4): 0.1 wt%

図 11 0.1 wt% NaDBS でコレステロール汚染布を洗浄した時の硫酸ナトリウムの効果

(1): 硫酸ナトリウム濃度, 0 wt%, (2): 0.02 wt%, (3): 0.04 wt%,
(4): 0.1 wt%

えた。一方, 図 11 はコレステロール汚染布の場合である。ステアリン酸, オレイン酸汚染布についても図 11 と同様な結果をえた。

これらの結果より, 硫酸ナトリウムには STPP のような効果のないことが明らかである^{9,10)}。

3.4 油の分散におよぼす無機ビルダーの効果

無機ビルダーの油の分散に対する効果と, それら油を油性汚垢に用いた汚染布に対する洗浄効果との間の関係を知る目的で, 種々の油の分散におよぼす STPP, 硫酸ナトリウムの効果を調べた。結果を図 12, 13 に示した。

図 12 各種油の分散におよぼす STPP の効果

(1): 流動パラフィン, (2): 牛脂, (3): ステアリン酸, (4): ラノリン, (5): コレステロール, (6): オレイン酸

図 13 各種油の分散におよぼす硫酸ナトリウムの効果

(1): 牛脂, 流動パラフィン, オレイン酸, (2): ステアリン酸, (3): ラノリン, (4): コレステロール

図 12 より明らかなように, STPP は牛脂, 流動パラフィンに対しては分散作用を示さない。しかし, ラノリン, コレステロール, ステアリン酸, オレイン酸に対しては著しく安定な分散剤として作用し, 白濁溶液をえた。

一方, 硫酸ナトリウムはどの油に対しても分散剤として働かず, 液は 2 相に分離した (図 13)。

3.5 ステアリン酸ナトリウムの生成量

STPP 水溶液中にステアリン酸を添加した時のステアリン酸ナ

表 2 ステアリン酸ナトリウム生成量

STPP 濃度 (wt%)	ステアリン酸添加量 (g)	ステアリン酸ナトリウム生成量 (g)
0	0.1	0
0.02	0.1	0.016
0.05	0.1	0.020
0.1	0.1	0.029

トリウムの生成量を求めた。その結果を表 2 に示した。

4 考 察

与えられた油性汚垢に対し最適な活性剤の HLB が存在することが明らかとなった (図 1, 3)。また, 無機ビルダーの洗浄における役割は重要である。硫酸ナトリウムについてみるならば, 図 10~11 で明らかなように硫酸ナトリウム添加量によって洗浄効率は著しい影響を受けない。一方, STPP の効果は著しい。すなわち, 牛脂, ラノリン汚染布の場合 (図 4, 5) 極大洗浄効率を示す硬度と STPP の濃度との間にはよい直線関係を示し, この直線関係は NaDBS の増加にともなって高硬度側に平行移動する²⁾ (図 14)。

この関係より, カルシウムイオンとこれをシクエスターする STPP のモル比 ($\text{Ca}^{2+}/\text{STPP}$) は汚垢の違いにかかわらず 1.5~1.7 であった。この比は可溶化力より求めた値より大きかった¹¹⁾。

STPP の濃度と極大洗浄効率との関係を図 4~6 から転図し図 15 に示した。一方, NPE-10 を用

図 14 STPP の濃度と極大洗浄効率を示す硬度との関係

(1): 牛脂, (2): 流動パラフィン, (3): ラノリン

図 15 STPP の濃度と極大洗浄効率との関係

NaDBS の場合 (1): 牛脂, (2): ラノリン, (3): コレステロール
NPE-10 の場合 (4): 牛脂, (5): ラノリン, (6): コレステロール

9) J. W. Lyons, *J. Colloid Sci.*, 19, 399 (1964).

10) A. S. Porter, *Intern. Cong. Surface*, 2, 103 (1957).

11) 木村, 谷森, 下, 油化学, 13, 656 (1965).

いた場合、硬度によって洗浄効率は変化しない(図3)。したがって、硬度0における STPP の濃度と洗浄効率との関係をも図7~9から転図した。その結果をあわせ図15に示した。

洗浄におよぼす STPP の作用が活性剤の種類に関係なく、ラノリン、コレステロール汚垢の場合洗浄力増進作用として働くことは注目すべき現象である。

以上の結果、汚垢の洗浄におよぼす STPP の作用は汚垢の種類により著しく異なることが明らかとなった。すなわち、汚垢の種類を本実験の結果にもとづいて分類するならば次のとおりである。

- (1) 牛脂、流動パラフィン汚垢に対しては硬水軟化用²⁾
- (2) ラノリン汚垢に対しては硬水軟化作用と洗浄力増進作用
- (3) ステアリン酸、コレステロール等の汚垢に対しては洗浄力増進作用

上記分類と分散力の結果を比較するならば、STPP が分散力を有する汚垢は(2)、(3)に属する汚垢であり、分散力のない汚垢は(1)に属することが明らかである。この結果および硫酸ナトリウムの効果等を比較して明らかなように STPP の分散力が洗浄効率増進作用におよぼす影響が大きい^{12,13)}。

分類(3)の結果は非常に興味ある現象である。すなわち、

- 12) J. Ross, P. T. Vitale, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 32, 200 (1955).
- 13) F. D. Snell, *Ind. Eng. Chem.*, 25, 162 (1933).

(1)、(2)に属する汚垢はある硬度において極大洗浄効率を示すが、(3)に属する汚垢は硬度零において極大洗浄効率を示している。STPP の効果についてみるならば、(1)、(2)の汚垢の洗浄には硬水軟化作用として働いていることが明らかであり、(3)の汚垢に対しては明らかなでない。この現象は、STPP 水溶液中にステアリン酸を加えた時、ステアリン酸の一部がステアリン酸ナトリウムに変わったことから明らかなように(表2)、STPP のアルカリ水溶液中で汚垢の一部がより親水性の石鹼などに変わり、汚垢の親油度が変化したためと考えられる。しかし、STPP 水溶液中でコレステロールの一部が石鹼に変わることは考えられない。したがって、前述の考えによってのみこの現象を説明するには不十分と思われる。いずれにせよ、(3)の汚垢に対する STPP の効果は、天然汚染布に対する STPP の効果を調べた結果と同じであり¹⁴⁾、天然汚染布と相関性ある人工汚染布を作るにさいし重要な知見を与えるものと思われる。

なお、(3)の汚垢についてはさらに詳細に検討し、別紙にて報告する予定である。

本研究の実施、発表を許可されました花王石鹼株式会社福島正雄社長、丸田芳郎常務ならびに会社幹部に、本研究を指示されかつ激励された宮川善一研究企画部長、刈米孝夫花王アトラス副支配人ならびに丸田 巖家庭品研究所長に厚く感謝します。

- 14) 刈米、荒井、油化学, 16, 81 (1967).

二酸化マンガンの電解析出におよぼす電解液の濃度、pH の影響^{*1}

(昭和42年7月18日受理)

佐藤 誠・松木 健三・菅原 陸郎^{*2}

白金電極上へ二酸化マンガンの析出する機構を明らかにするため、電解液の濃度、pH の影響について、定電流法、定電位法により検討を行なった。その結果、定電流電解における電位の経時変化は、一般に金属の電解析出反応においてみられるものと類似する傾向を示した。また、その曲線から結晶核の成長は3次的に起るものと推定した。これは、定電位法で初期反応の電流-時間の関係から得た結果により確認することができた。電解の初期反応におよぼす硫酸マンガンの濃度、pH の影響は大きく、pH 2.5 以下では、濃度が低くなるにしたがって速くなる。また、この条件のもとで、硫酸マンガンの濃度が 0.02 mol/l 以下では、反応開始前に誘導時間が現われ、電位と対数関係を示し、直線の勾配は濃度に関係なかった。これらの事実から、反応開始前に電気化学的反応が生じているものと考えた。しかるに、pH 2.5 以上では、初期反応は濃度に関係なく著しく速くなり、電流値に変動が現われてくる。しかもこの変動は、無関係塩として硫酸ソーダなどを添加すると除去できることから、電極表面に存在するプロトンによるものと考えた。すなわち、二酸化マンガンの成長過程でマンガンの水加物が生成し、ついで、プロトンを放出して二酸化マンガンを生成するものと推定した。

1 緒 言

陽極酸化により、金属塩の水溶液からその金属酸化物を析出させる反応に関しては、これまでも多くの研究が行なわれてきたが、析出機構についての速度論的な研究はまだ十分行なわれていないようである。そこで一例として、硫酸マンガンの水溶液から二酸化マンガンの電解析出する反応をとり上げ、その機構の解明を

試みた。

二酸化マンガンの電解析出機構に関しては、わずかに Fleischmann ら¹⁾の研究があるのみで、結晶成長の速度定数を、電位と溶液組成とをパラメーターとして測定し、その機構を論じている。

そこで本報においては、白金電極上での二酸化マンガンの電解析出におよぼす、電解質の濃度、pH の影響について、定電流法、定電位法によって検討を行ない、二、三の知見が得られたので、その結果について報告する。

*1 この報文を「二酸化マンガンの電解析出機構に関する研究(第1報)」とする。

*2 Makoto SATO, Kenzo MATSUKI, Michio SUGAWARA
山形大学工学部応用化学科：山形県米沢市城南4丁目。

1) M. Fleischmann, H. R. Thirsk, I. M. Tordesillas, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1865 (1962).