〔農化 第 37 卷, 第 7 号, p. 426~431, 1963〕

セッケンの調製法と X 線回折像について*

(セッケンの物理化学的研究 第 7 報)

野口 駿, 仁科哲夫 (ミツワ化学研究所)

昭和 38 年 3 月 16 日 受 理

セッケンの結晶型については P. A. Thiessen ら⁽¹⁾の α , β 両型の発見以来, 多くの研究⁽²⁻⁶⁾が行われてきた。これらは試料の調製方法がまちまちであるために, その結果に対する統一的な見解はまだないが, 工業的なセッケン製造においては結晶型を α , β , ω , δ の 4 型に分類する Ferguson ら⁽⁸⁾の考え方が比較的広範囲な支持を受けている。

著者らはこれまで, セッケンの性質に影響を及ぼす種々の要因について検討してきた⁽⁷⁻¹²⁾が, 今回は種々の純セッケンの水和物について脱水方法の違いが結晶型に及ぼす効果と, 市販化粧セッケンにおける加工方式と X 線回折像との関係について検討した。

実 験 の 概 要

装置と操作条件 装置には, 単一脂肪酸セッケン(以下純セッケン)に理学電機製, X 線回折計数装置 Model D-3 F, 市販セッケンおよび試験加工品に島津製自記 X 線回折装置 GX 型を用いた。X 線はいずれも Cu-K α 線(波長 1.5418 Å)で, X 線管の電圧 30 kV, 電流 15 mA, 検出管電圧 1,500 V, 時定数 4 または 2.5 秒, ソーラースリットを使用, 走査速度 1°/min である。

試料の調製

純セッケン : 第 1 表に示す各種の脂肪酸に, 20%の水酸化ナトリウム水溶液を加え, こん跡の微アルカリ性

第 1 表 原料脂肪酸の特性

脂 肪 酸	炭素数	二重結合	中和価	ヨウ素価	m. p.	備 考
ステアリン酸	18	0	195.5	0	69.2	Merck 製
パルミチン酸	16	0	218.6	0.6	62.0	Merck 製
ミリスチン酸	14	0	240.9	0	54.0	Eastman 製
ラウリン酸	12	0	321.3	0	45.1	Eastman 製
オレイン酸	18	cis 1	194.1	90.5	8.0	Merck 製
エライジン酸	18	trans 1	195.7	83.3	42.2	国産市販品

第 2 表 市販セッケンおよび試験加工品
脂肪酸の性状

試料	中和価	ヨウ素価	m. p.	製 造 法	そ の 他
A	210	38	39.5	(米)	機 械 練
B	213	41	36.7	(米)	機 械 練
C	252	9.5	23.2	(米)	粹練, ヤシ油主成分
D	221	36	37.2	(米)	粹練, 浮セッケン 25%の K-セッケンを含む
E	210	42	37.3	(日)	公称特殊製法
F	214	41	38.8	(日)	公称特殊製法
G	213	42	39.0	(日)	機械練, 半透明
H	214	42	39.2	(日)	機 械 練
I	213	42	38.4	(日)	粹 練 (標準製品)
J	213	42	38.4	(試)	K-セッケン 30%含有, 粹練
K	213	42	38.4	(試)	粹 練 (乾燥→固化)
L	213	42	38.4	(試)	パイプ圧入, 冷却固化

にしたものに, さらに水を加えて約 80° に加熱, 溶融したものを室温に放冷して固化させ, 次の 3 とおりの処理を行い, いずれも最後に乳鉢で軽くたたくように磨りつぶして 120 メッシュ以下の粉体にした。

a. 風乾 : 固化物を細かく削り, 数日間室温で風乾し, 含水量約 2% にした。こうして得られるものはこれまでの研究結果⁽⁸⁻¹²⁾から, オレイン酸塩以外はほぼ hemihydrate と考えられる。

b. 減圧脱水 : 固化物を塩化カルシウムのデシケーターに入れ, 減圧下に約 2 週間脱水し, ほぼ無水物にした。

c. 加熱脱水 : 100~110° に保った恒温乾燥器中で数時間加熱, 脱水して無水物にした。

市販セッケンおよび試験加工品 : 市販セッケンには, 製造方式の異なると考えられる本邦および米国で入手できる代表的な化粧セッケンを選んだ。その特性および製

* X-ray Spectrometric Studies of Soaps. (Physico-chemical Studies on Alkali-metal Soaps-water Systems. Part VII)

By Syun NOGUCHI and Tetsuo NISHINA (Mitsuwa Chemical Laboratory, Marumiya Co. Ltd., Sumida-ku, Tokyo, Japan)

造方式を第 2 表に示す。

これらのうち、試料 D は粹練・浮セッケンであるが、アルカリとしてナトリウム以外に 25% 前後のカリウムを含んでいるので、この影響をみるため、30% カリセッケンを含む粹練セッケンを試作した、また、粹練方式においてもクーリングプレス→乾燥の順序を逆にして、ニートソーブをその状態で脱水乾燥（水分約 24% まで）したものをクーリングプレスにかけたもの、あるいはクーリングプレスの代りに直径 5cm、長さ 1m のパイプにニートソーブを圧入しながら固化させたものなどを試験加工品として用いた。

これら固型のものはすべてそのまま表面（商品名やマークのある面）を平滑に削って試料面とした。

実験の結果と考察

純セッケン

格子定数の算出：

得られた回折像を第 1 図～第 6 図に示す。各回折像において反射角 2θ がほぼ 15° 以下でみられる鋭いピークは長面間隔 (long spacing) と呼ばれ、指数 (001) に相当するもので、これはセッケン分子の長軸方向の情報をあたえる。これらについては R. D. Vold⁽⁵⁾ や R. H. Ferguson⁽⁸⁾ のように Bragg や Müller⁽¹³⁾ の考え方に従って $d_{(001)}$ を求めることができるが、セッケンは一般に単斜晶系に属している^(14~16) といわれるから、これは $c \sin \beta$ に相当する。

つぎに $2\theta > 15^\circ$ 、いわゆる短面間隔 (short spacing) においては主としてセッケン分子の横方向のつめあわさり方がわかる。すでに述べたように、セッケンの結晶は単斜晶系に属し、 c 軸に平行な面について考えると、(200) および

第 1 図 ステアリン酸ナトリウムの回折像

第 2 図 パルミチン酸ナトリウムの回折像

第 3 図 ミリスチン酸ナトリウムの回折像

第 4 図 ラウリン酸ナトリウムの回折像

(110) 面に最も分子が多くのもっているために、この両面での反射強度が大きく、強い回折ピークが得られるといわれる^(13,16)。そこでステアリン酸塩 (C_{18}) およびパルミチン酸塩 (以下 C_{16}) で最も強い 2 本の回折線を (200) および (110) として、次式によつて格子定数を算出した。他の試料についてはこれに相当するピークを選んで用いた。

$$a \sin \beta = 2 d_{200}$$

$$b = \frac{2 d_{200} \cdot d_{110}}{\sqrt{4 d_{200}^2 - d_{110}^2}}$$

このようにして得られた結果を第 3 表に示す。

第 5 図 オレイン酸ナトリウムの回折像

第 6 図 エライジン酸ナトリウムの回折像

第 3 表 純セッケンの調製法と格子定数

調製法	格子定数	C_{12} Laurate	C_{14} Myristate	C_{16} Palmitate	C_{18} Stearate	C_{18cis} Oleate	$C_{18trans}$ Elaidate
風 乾	$a \sin \beta$	8.00	8.08	7.82	7.86	8.74	7.86
	b	5.99	5.62	5.74	5.67	5.73	5.55
	$c \sin \beta$	32.6	37.7	42.8	47.6	44.1	52.8 48.3
減圧脱水	$a \sin \beta$	7.96	8.00	7.82	7.80	—	7.72
	b	5.92	5.65	5.68	5.70	—	5.34
	$c \sin \beta$	32.0	37.5	42.5	46.6	—	47.8
加熱脱水	$a \sin \beta$	8.04	8.14	8.18	8.30	8.66	8.30
	b	6.09	5.70	5.81	5.60	5.55	5.56
	$c \sin \beta$	32.9	36.7	40.3	44.8	42.0	45.5

$a \sin \beta$ について： 風乾物についてみると、 C_{18} 、 C_{16} およびエライジン酸塩 (以下 $C_{18trans}$) では $7.9 \text{ \AA}$ 以下であるが、ミリスチン酸塩 (以下 C_{14})、ラウリン酸塩 (以下 C_{12}) およびオレイン酸塩 (以下 C_{18cis}) はこれより大きく、特に C_{18cis} で著しい。これは C_{18cis} の二重結合がシス型であるために、炭素鎖の構造が飽和脂肪酸やトランス型のものとは異なっていることによるものと考えられる。

また減圧脱水物ではいずれも風乾物よりわずかに減少するが、加熱脱水物では C_{18cis} 以外はすべて、かなり大きくなる。そしてこの増し方は炭素数が大きくなるほど著しく、いずれも $8.0 \text{ \AA}$ 以上になる。

なおここで得られた値は、これまで他の研究者達によって示された値とほぼ同じである。

b について： 全体的に C_{12} だけが他のものより $0.3 \text{ \AA}$ ぐらい大きい値を示すが、各処理による差はほとんどないように思われる。また、これらの値は McBain ら⁽²⁾の値より若干大きい、Ferguson ら⁽³⁾の IV 表から推定される値とはよく一致している。

$c \sin \beta$ について： この値は分子の長さに関連したものであるから、炭素鎖長に応じた値を示しているが、 C_{18cis} のみは C_{18} より短かく、むしろ C_{16} に近い。これもやはりシス型二重結合の存在による立体構造の差異によるものであろう。また風乾物に比べて減圧脱水物は若干小さく、加熱脱水物は一そう小さくなるが、 C_{12} のみは加熱脱水物が若干大きくなっている。

一方、 $C_{18trans}$ だけは特異的なようすを示し、風乾物 (水和物 + 無水物) の各ピークが 2 本ずつ対になっており、減圧脱水によって面間隔の大きい方が消失する。これは水の構造に対する寄与の仕方が他のセッケン類とは

異なることを示していると考えられる。

これまで c 軸の長さはセッケンの 2 分子が配列したものとして理論分子長を算出し、これと $c \sin \beta$ から傾き角を求めたり⁽¹⁷⁾, α 型を理論分子長としてその他の結晶型の傾き角を求めたり⁽⁹⁾しているが、水が c 軸方向にも関係してくるとすれば、この関与の仕方が明らかでない以上、水和物や無水物に同じ理論分子長を用いて傾き角を求めることにはやや疑問がある。そこで $a \sin \beta$ の変化も考え合せてみると、風乾物と減圧脱水物とのわずかな格子定数の違いは脱水による格子 (c 軸も含めて) の縮小によるもので、加熱脱水の際の大幅な変化を結晶型自体の変化と結びつけて解釈するのがよいように思われる。

パターンと結晶型について： 格子定数の場合と全く同じことが回折パターンからもいえる。すなわち、 C_{18} , C_{16} および $C_{18 \text{ trans}}$ では風乾物と減圧脱水物とでは後者の方がピークが鋭くなる以外はきわめてよく似ているが、加熱脱水物ではかなりようすが変るうに、ピークの鋭さが欠けて強度も減少する。これは風乾物中には水和物と無水物が混在し、両者の単位胞の大きさがわずかに異なるためにピークの鋭さが若干失われていたものが、減圧下で脱水されて同じ大きさのものだけになったためにより規則性を増すのに対し、加熱による脱水では熱運動が盛んになって分子のつまり方が弛んだり ($a \sin \beta$ が大きくなる), 規則性が乱れたりすることを示していると考えられる。一方、 C_{12} , C_{14} および $C_{18 \text{ cis}}$ では各処理によるパターンの差がほとんど認められず、これらの構造が比較的安定で、構造に対する水の寄与が C_{16} 以上のものほど強くないと考えられ、これまでの結合水の研究結果^(8,10)と一致した結果がえられた。さらに $C_{18 \text{ cis}}$ は回折ピークが明瞭でなく、結晶化度の低いことを示し、これも NMR による結果⁽⁷⁾とよく一致していた。

各試料の回折線を Vold ら⁽⁵⁾の報告および Ferguson ら⁽³⁾の短面間隔における値と比較検討して同定してみると第 4 表のようになる。これらの結果は各研究者たちの試料調製法から考えてだいたい妥当なものである。また C_{18} , C_{16} , C_{14} および C_{12} において減圧脱水物が風乾物とほとんど同じ結晶型を示すことは、 α 型以外の結晶型においては脱水の影響が比較的僅かであるとする M. J. Buerger ら⁽⁴⁾, P_2O_5 による脱水で結合水の回折像への影響が明らかでないとした Vold ら⁽⁵⁾, C_{18} , C_{16} の δ 型では構造への水の寄与が明らかでないとした W. O. Milligan ら⁽⁶⁾の結果とよく一致している。また C_{12} や $C_{18 \text{ cis}}$

第 4 表 純セッケンの調製法と結晶型

試料	分類法	風乾物	減圧脱水物	加熱脱水物
Stearate C_{18}	{Vold	δ	δ	γ
	{Ferguson	δ	δ	ω
Palmitate C_{16}	{Vold	δ	δ	γ
	{Ferguson	$\delta(\beta)$	$\delta(\beta)$	ω
Myristate C_{14}	{Vold	ζ	ζ	κ
	{Ferguson	ω, δ	ω, δ	ω
Laurate C_{12}	{Vold	—	—	—
	{Ferguson	ω	ω	ω
Oleate $C_{18 \text{ cis}}$	{Vold	κ	—	κ
	{Ferguson	ω	—	ω
Elaidate $C_{18 \text{ trans}}$	{Vold	(γ, β)	(γ, β)	γ
	{Ferguson	(δ, β)	(δ, β)	ω

第 5 表 市販セッケンおよび試験加工品の解析結果

	$a \sin \beta$	b	$c \sin \beta$	主な結晶型	β/ω 存在比
A	7.90	5.56	42.5	$\beta(\omega)$	大
B	8.08	5.34	41.8	ω, β	中
C	8.11	5.71	33.7	ω	小
D	7.86	5.81	41.6	β, ω	中
E	7.90	5.3~5.7	42.0	$\omega(\beta)$	小
F	7.86	5.4~5.7	41.9	β, ω	大
G	7.96	5.2~5.6	43.7	$\beta(\omega)$	極大
H	7.96	5.3~5.6	42.3	$\beta(\omega)$	大
I	8.00	5.66	42.6	$\omega(\beta)$	中
J	8.00	5.85	42.3	ω	小
K*	8.11	5.75	~41.4~	ω	小
L*	7.90	~5.5~	~42.0~	$\beta(\omega)$	大~中

* いずれも各 3 種の試料の平均値

では処理によって全く結晶型に変化がないのは、これらには ω 相が唯一の安定相であるとした Ferguson らの説⁽³⁾とよく一致するが、第 3 表からもわかるように、 $C_{18 \text{ cis}}$ は C_{12} よりも $a \sin \beta$ がかなり大きく、また b は少し小さいから同じ ω とするには問題があるろう。この点 C_{12} は hydrate で $C_{18 \text{ cis}}$ は hydrate ではないから別々の結晶型を与えた Buerger らの考え方⁽⁴⁾が好ましく思われる。また C_{16} 以上と C_{12} の中間的な性質を示す C_{14} は Vold によれば ζ , Ferguson によれば $\omega(+\delta)$ となるが、Ferguson の β には ζ と β が含まれているという Vold の説に従えば、この結果は矛盾することになる。また C_{14} のパターンは単一結晶型とした C_{18} , C_{16} あるいは C_{12} に比べてみると混合系と断ずるほど複雑ではなく、むしろ単一型の ζ とする方がよいように思われるが、ただこの分類では中間的な性質の説明がしにくい。なお、 $C_{18 \text{ trans}}$ については、加熱脱水物が $\gamma(\omega)$ に一致する以外にはあまり適合するものは見出せなかった。

以上の点を総合してみると Ferguson の分類は簡単で取扱い易いが、純セッケンにおいては若干の不備があり、Vold らの分類には各結晶間の関連づけがやや不足しているように思われる。

市販セッケンおよび試験品

格子定数の算出：純セッケンにならって格子定数を求めてみると第5表のようになる。この場合(200)面は比較的鋭いピークを生ずるが、(110)面はピークが重なり合ったり、2つのピークが存在したりして明瞭には帰属できないものがあつたので、これに対しては幅を示した。

これらの値を加工法の面からみると、機械練型では $a \sin \beta$ が $8.0 \text{ \AA}$ より小さく、 b も一般的には $5.65 \text{ \AA}$ 以下であるが、粹練型では $a \sin \beta$ が $8.0 \text{ \AA}$ 以上、 b が $5.65 \text{ \AA}$ 以上と大きい値をもつ。ここで例外なのはBとDであるが、Bは品質的にみても、また結晶型の点でも機械練とはやや違っており、Dは浮セッケンであるために普通の粹練セッケンとは若干異なる性質をもつから、これらは付随する加工方法の差にもとづくものと考えられる。

カリセッケンの混入は $a \sin \beta$ にはほとんど変化をあたえないが、 b を大きくすることがわかる。

粹練方式において、あらかじめ所定量まで脱水しておいてからクーリングプレスにかけた場合には普通の粹練方式よりも $a \sin \beta$ および b が若干大きくなる傾向を示すが、これは脱水により固化温度が高くなることと関連しているように思われる。

またパイプに圧入して冷却固化させると、これらの値は機械練型に近くなり、固化温度付近で強い攪拌を与えるると機械練型に多い β 型を生ずるといふ V. Mills⁽¹⁸⁾ の特許と同じ効果をもつことがわかる。

$c \sin \beta$ は平均分子長に支配されるものであるが、純セッケンで明らかにしたようにオレイン酸塩では炭素数から期待されるより短かい値をもつ。したがって単に中和価のみと比較したのでは良い平行関係は認められないはずであるし、一般の化粧セッケンの脂肪酸組成はほぼ似たものであるから、ここで得られた値にも大きな差は認め難い。ただ強い機械練加工によって透明感を出したGは他より若干大きい値を示している。なおCのみは著しく短い値をもつが、これは中和価からも推定されるようにヤン油を主原料としているからである。

結晶相との関連：こうした混合脂肪酸セッケンの系においては、純セッケンで得られた Vold らの結晶型をあてはめることは無理で、Ferguson らの方法に従わざるをえない。そこで彼らのいわゆる特性環 ($\alpha: 2.45$ と $3.65 \text{ \AA}$, $\beta: 2.75 \text{ \AA}$, $\delta: 2.85$ と $3.55 \text{ \AA}$, $\omega: 2.95 \text{ \AA}$) にもとづき同定した結果を第5表中に示した。またこれによると β か ω しか見出されないの、その存在割合を特性環のピークの高さの比から推定したもの併記してある。

これからみると機械練型は β 型に富み、粹練型は β 型が少ない。また強い機械加工をうけたGは特に β 型が多く、ニュートソープの圧入固化も β 型を増し、これらの諸結果はいずれも従来の結晶相に関する情報と矛盾しないことが明らかとなった。すなわち、格子定数 $a \sin \beta$ および b の小さいものが β 型に富む機械練型であり、大きいものが ω 型に富む粹練型と判断してよく、熔融状態から冷却固化の過程が静止状態でしかも急激であるほど ω 型が生じ易く、これに機械的加工を加えるに従って β 型が形成され则认为ることによってある程度、加工方法の推定が可能である。

総 括

純セッケンおよび市販セッケンについてX線回折像をとり、次の結果をえた。

- (1) 純セッケンの風乾物は、回折パターンでも格子定数でも C_{18} , C_{16} および $C_{18 \text{ trans}}$ のグループと C_{12} とで異なっており、 C_{14} は両者の中間的で、 $C_{18 \text{ cis}}$ はやや異なったようすを示す。
- (2) 純セッケンの減圧脱水物は風乾物にきわめてよく似た回折パターンを示し、格子定数もわずかに小さくなるに過ぎない。
- (3) 純セッケンのうち、 C_{18} , C_{16} および $C_{18 \text{ trans}}$ の加熱脱水物は風乾物と著しく異なり、結晶型も変化すが、 C_{14} および $C_{18 \text{ cis}}$ の変化はそれほど明瞭でなく、 C_{12} ではほとんど変化しない。
- (4) 市販セッケンについて格子定数および結晶型の検討から、加工法の推定がある程度可能と考えられた。
- (5) 結晶型の分類法については、Ferguson らと Vold らの両方について検討し、工業的製法においては Ferguson らの方がより実用的であることを認めた。

おわりに本研究にあたっていろいろ便宜を与えてくださった東京農業大学南研究室、および島津製作所の方、そして本研究発表の許可をたまわったミツワ化学研究所所長岩間茂智氏、並びに同次長中山昭彦博士に深く感謝いたします。

-
(1) P. A. Thiessen, J. Stauff : <i>Z. physik. Chem.</i> , A 176 , 396 (1936).	(8) 野口 駿 : 本誌, 34 , 420 (1960).
(2) J. W. McBain, D. E. A. Bolduan, S. Ross : <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 65 , 1873 (1943).	(9) 野口 駿 : 本誌, 34 , 694 (1960).
(3) R. H. Ferguson, F. B. Rosevear, R. C. Stillman : <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 35 , 1005 (1943).	(10) 野口 駿, 仁科哲夫 : 本誌, 35 , 1086 (1961).
(4) M. J. Buerger, L. B. Smith, F. V. Ryer, J. E. Spike : <i>Proc. Nat. Acad. Sci., U. S.</i> , 31 , 226 (1945).	(11) 野口 駿, 仁科哲夫 : 本誌, 35 , 1177 (1961).
(5) R. D. Vold, J. D. Grandine, 2nd, H. Schott : <i>J. Phys. Chem.</i> , 56 , 128 (1952).	(12) 野口 駿, 仁科哲夫 : 本誌, 35 , 1180 (1961).
(6) W. O. Milligan, G. L. Bushey, A. L. Draper : <i>ibid.</i> , 55 , 44 (1951).	(13) A. Müller : <i>Proc. Roy. Soc. (London)</i> , 114 , 542 (1927) ; <i>ibid.</i> , A 120 , 445 (1928).
(7) 野口 駿 : 本誌, 34 , 416 (1960).	(14) M. J. Buerger : <i>Proc. Nat. Acad. Sci., U. S.</i> , 28 , 529 (1942).
	(15) A. J. Stosick : <i>J. Chem. Phys.</i> , 18 , 757 (1950).
	(16) R. H. Ferguson : <i>Oil & Soap</i> , 21 , 6 (1944).
	(17) 荻野圭三 : 工化, 64 , 1021 (1961).
	(18) V. Mills : <i>U. S. P.</i> 2, 295, 594 (1942).
-