



図-114 古代オリーブ採油

語の“Savon”というのはイタリアの石鹼製造地 Savona 市から来たとも言われ、今日なお使用されているマルセル石鹼 (Marseilles Soap) というのもフランスの Marseilles 地方でオリーブ油と木灰あるいは海藻灰より良質の石鹼が作られていたから、これを伝えているもので、当時地中海沿岸地方が石鹼製造の中心地をなしたのは、この地方では古来よりオリーブ油が採取されていたからである。

ところが 1791 年フランスの Le Blanc が食塩よりソーダを製造する方法を発見したため、石鹼製造に木灰あるいは海藻灰を使用する方法が改められて炭酸ソーダあるいは苛性ソーダが使用されるようになったことは石鹼製造法の一大改革であるが、1823 年に M. Chevreul が脂肪成分の研究に関する古典的基礎的な著名な報告を発表し、P. Sabatier が行なった油脂の常圧水素添加の研究に基礎を置いて W. Normann が高压水素添加法を開発するに及んで、硬化油、人造バター製造が工業化されたことから、今日の石鹼製造法の基礎が作られ、工業的発展の第 1 歩を印した。

石鹼は発達歴史より見て油脂を原料としたものであるが、油脂が人間生活には欠くことの出来ない栄養資源であると共に工業的にも重要な基礎原料であることより、石鹼を油脂以外の資源より製造しようとする試みもすでに前世紀末より試みられた。しかし現在これらの重要な方法は石油を基礎とするものであるが、図-115 にその工程の概要を示した。

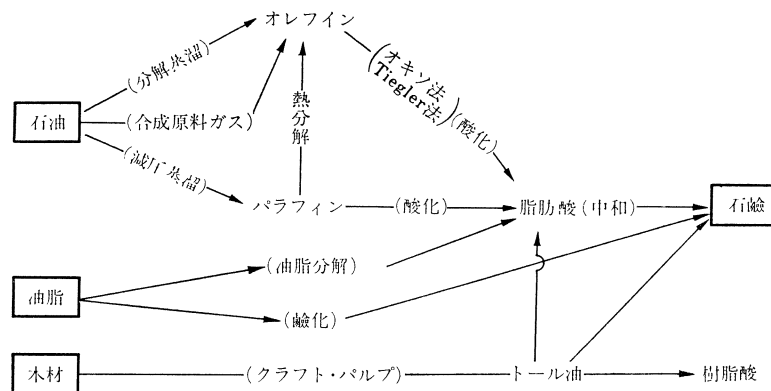


図-115 石鹼製造資源と工程の関係

### 1) 石鹼の性質

石鹼は元来動植物油の脂肪酸、 $C_8 \sim C_{20}$ 、特に  $C_{12} \sim C_{18}$  のカルボン酸のナトリウム塩であって、非極性の疎水基  $-R(C_8 \sim C_{20})$  と極性の親水基  $(-COOH)$  の各 1 個の結合によって構成されている。

X-線その他の物理的方法で研究した結果、石鹼の微細構造は脂肪酸のそれに相当し、脂肪酸と同様に結晶構造を持っており (図-116)、直鎖の長さは脂肪酸の大きさにより  $18 \sim 25 \text{ \AA}$ 、 $\backslash \text{CH}_2 / \text{CH}_2 \backslash \text{CH}_2 / \text{CH}_2 \backslash$  の平面上の Zig-zag の結合の角度は  $109^\circ$  で、脂肪酸と同様に  $-COOH$  あるいは  $-COO \cdot Na$  で 2 分子会合している<sup>(1)</sup>。

飽和脂肪酸のナトリウム石鹼を常温でエタノールより再結晶すると斜方系の  $\alpha$ -型となるが、難溶ではあるがベンゼンより再結晶すると単斜系の  $\beta$ -型となり、 $\alpha$ -型結晶は不安定な単分子状で、 $\beta$ -型結晶は 2 分子会合が多い。乾燥した結晶を加熱すると安定な  $\beta$ -型に遷移する。石鹼をこれを構成する脂肪酸の融点より少し高い温度、すなわち因子型転移温度 (Genotype transition temperature) 以上に、たとえばパルミチン酸ナトリウム石鹼では  $64^\circ\text{C}$ 、ステアリン酸ナトリウム石鹼では  $71^\circ\text{C}$  に加熱すると、密度、比熱、複屈折、電気的性質、X-線回折格子等に変化を起こす<sup>(2)</sup>。

(1) E. L. Lederer; Fettchemie Umschau. 1933 40 2: 第 20~23 頁参照

(2) P. A. Thiesen; Angew. Chem. 1938 51 318; Zeits. Physik, Chem. A 1931 156 709, 435; B 1932 19 222; A 1933 165 453, 463; A 1935 174 335; A 1936 176, 397; Angew. Chem. 1936 49 167