

く、水分の少ないものは遅いが、これらの被膜の厚さに支配されて比較的急速に、また時には徐々に現われる。

K. V. Stoesser の見解では、核石鹼を空气中で貯蔵する間に、石鹼中より一部は拡散により、また一部は浸透圧によって水分は外面より蒸発し、石鹼の含水率が 30~35% に達すると長鎖状飽和脂肪酸石鹼（ステアリン酸石鹼、パルミチン酸石鹼）等の定常固溶体相と不飽和脂肪酸石鹼（主としてオレイン酸石鹼）の水溶液よりなる可動溶液相となり、石鹼内部から可動溶液相（オレイン酸石鹼）が外部に移動し、表面を被覆している。例えば、珪酸のコロイド皮膜中に存在する細孔が分子篩 (Molecular sieve) あるいは微小押出機 (Miniature extruding-press) の作用をしてオレイン酸石鹼を表面に滲出せしめ、乾燥して結晶を生ずると説明しているが、このような現象は珪酸ゲルのコロイド皮膜が存在しない時にも現われる。しかし空気中の湿気が非常に少なく、乾燥期にはオレイン酸ナトリウムは外部に滲出しても直ちに乾燥固化して細孔を閉塞してしまうので、結晶は生長せず、また湿気が多過ぎる湿潤期には石鹼の乾燥が進行しないので移動相の生成が不可能となり、したがって外部への滲出が出来ないので羽毛状結晶は現われない。

石鹼のこのような風化を防止するには表面皮膜の細孔の生成を完全に防止することが有効で、そのために高分子物質、たとえば、ポリビニル・アルコール、ポリアクリル酸ナトリウム等を添加すると効果があるといわれている。

石鹼を洗剤、清浄剤、乳化剤などいわゆる界面活性剤として使用する時に最も重要なことは、その水溶液の性質、挙動であるが、これらに関してはそれぞれ各項で説明した。

石鹼溶液が真の溶液ではなく膠状溶液であることを初めて報告したのは F. Kraft⁽¹⁾ で、その後 J. W. McBain⁽²⁾ はきわめて詳細な研究を発表しているが、石鹼は一般に水に対する溶解度は少なく、石鹼の溶解性はアンモニウム石鹼が最も大きく、カリウム石鹼がこれに次ぎ、ナトリウム石鹼は最も小で、例えばオレイン酸ナトリウム石鹼は 18°C でわずかに 1.5% である。

石鹼水溶液の性状についてはすでに章-1 で詳述したが、きわめて稀薄な水溶液を次第に濃縮して行くと、最初は石鹼分子が完全に解離して脂肪酸のアニオンとアルカリ・カチ

(1) Ber. 1894 27 1747; 1895 28 2566; 1896 29 1328; 1899 32 1584

(2) Seifen-sieder Ztg. 1919 1279; 1922 565, 746; 1927 2

Zeits. deutsch. Öl und Fett-ind. 1924 284, 297

Angew. Chem. 1929 42 37

J. Amer. Chem. Soc. 1916 57 1935

J. Physical Chem. 1936 40 493

オンとより成り、両イオンの距離は遠く離れて大きいので van der Waals の力の作用し得ない状態から、次第に濃厚に

表-72 石鹼溶液の状態

石鹼分子の状態	濃度 (N)
イオン状態	$10^{-2} \sim 10^{-8}$ 以下
前イオン状態	$10^{-2} \sim 10^3$ より $1.5 \times 10^{-1} \sim 6 \times 10^{-2}$ の間
イオン・ミセル状態	$1.5 \times 10^{-1} \sim 6 \times 10^{-2}$ より $1.0 \sim 0.5$ の間
中性ミセル状態	$1.0 \sim 0.5$ 以上

なるに従って脂肪酸鎖内のイオン距離が小となり、両者は互いに自由に運動し得ない帯電凝集コロイド状になる⁽¹⁾。

これを G. S. Hartley⁽²⁾ はイオン・ミセル (Ionic micelle) といったが、A. Chwala および A. M. Martina⁽³⁾ は前ミセル (Premicelle) と称しており、この凝集状態は比較的小さく、稀釈すると比較的容易に両イオンに移行分散し得るもので、実際石鹼を使用する時にはこの濃度のものが多い。

さらに濃縮を進めると、ここで規則正しい安定な凝集構造となるが、McBain はこの状態をイオン・ミセルと称した。これがさらに濃厚なコロイド状になると、ここで中性ミセルが現われ、アニオン界面活性剤の結晶 (液晶) となるが、これらは濃度によって平衡的に存在し、ミセル生成、特に中性ミセルは比較的高濃度で可溶化、顔料、無機物の分散、鹼化工程等にはきわめて重要な状態であるが、洗浄には直接関係が少ないようであるが、石鹼溶液の洗浄作用についてはすでに章-2, 4 で説明したとおり、石鹼分子は繊維、污垢、皮膚等の固体面に単分子層で特異な界面吸着をするので⁽³⁾、そのために消費された脂肪酸イオン (アニオン) を前イオン・ミセル、イオン・ミセルより急速に補給する意味においては重要な意義がある。

2) 石鹼の特性

石鹼が起泡、湿潤、乳化、洗浄作用を呈するのは界面張力の著しい低下によるものであり、界面張力の低下は C_8 より顕著となり始め、 $C_{14} \sim C_{18}$ で最高値を示し、高位の脂肪酸では温度の高い方が界面張力が低下することはすでに述べた所である。したがって、これらの石鹼を使用する時にはそれぞれ適当した温度において、すなわち椰子油石鹼は常温で、ステアリン酸石鹼は 70~80°C で使用することが好ましいが、唯オレイン酸石鹼のみは比較的溫度による表面張力の差が少ないので比較的広い範囲で使用出来る。図-117 は水の表面張力を標準として各種脂肪酸のナトリウム酸の表面張力を表わしたいわゆる比表面張力 (Specific surface tension) を示したものである。

(1) A. Lottemoser und H. Frotzcher; Kolloid Chem. Beiheft. 1937 45 1303

(2) Proc. Royal Soc. 1933 40A 141

(3) Österr. Chem.—Ztg. 1937 40 270