

# 表面活性剤の金属への應用

花王石鹼KK和歌山工場研究所\* 南 部 和 夫

近年表面活性剤の進出は繊維工業を初めとして金属、製紙、ゴム、農薬、皮革、合成樹脂等多岐に亘っている。金属工業に於いても洗浄、防錆、乳化その他案外手近な所で表面活性剤を利用して意外にも容易に解決出来る問題が可成り多く見られるようである。表面活性剤と云つても最近ではその選択困難な迄に多数の市販品がありそれらの種類、性状については他に多くの紹介があるので、ここでは種々の条件に応じて金属工業ではどのような種類の表面活性剤がどのように利用されるかという問題について概説する。

## 1. 金属洗浄 1) 2) 3) 4)

家庭においてもたらいに石鹼の時代は電気洗濯機に合成洗剤の時代に移りつつあるように金属の洗浄もガソリンをぼろにつけて手で洗うとか苛性ソーダ溶液中で煮沸するとかいう時代から優れた組成の洗浄剤、合理的な洗浄装置に進歩しつつある。金属洗浄は洗浄される金属の種類、形、大きさ、汚れの種類と程度、要求せられる洗浄度等によつて適切な洗浄装置と洗浄液が選ばれるべきである。最近では連続的な工程にあつて洗浄時間の短縮、洗浄の完全さが各所で問題となり特に表面処理前の洗浄の適否が最終製品の優劣に大きく影響するため重要な工程の一つとなつてゐる。大規模な装置を用いられない場合にも洗浄液についてはその種類、組成が充分検討されねばならない。洗浄装置と洗浄液の種類、及びその

組合せの適否を第1表に示す。以下この中で特に表面活性剤の使用されるものについて説明する。

### (a) アルカリ洗浄剤と表面活性剤並びに電解洗浄について

アルカリ洗浄剤は古くから用いられ最も普遍的なものであつて、アルカリとしては苛性ソーダ、ソーダ灰、オルソ及びメタ珪酸ソーダ、各種磷酸ソーダが用いられるがこれに少量の合成洗剤を加えることによつてその洗浄効果を数倍に促進し得る。更に便利なことには 40°~60°C の低温でもよく洗浄出来るし非鉄金属の場合のように強アルカリの使用出来ない場合でも腐蝕を起さぬ PH で迅速に洗浄し得る。金属面に附着している油には動植物油のような鹼化性の油と鉱油のような不鹼化性の油があり前者では苛性ソーダで石鹼が出来てこれがアルカリ洗浄を促進するので比較的容易に除かれるが鉱油や又実際の場合動植物油でも酸化や重合によつて変質して、アルカリだけでは洗浄不完全な場合が多い。金属面に油膜があるとき、表面活性剤の添加によつて洗浄液の表面張力及び金属との間の界面張力が下り、金属は洗浄液によつて濡れることになる。即ち油膜は洗浄液と金属の接触に置換えられ油は粒子状に凝集しこれが活性剤溶液中に乳化分散される。又金属表面上の無機物質の汚れも表面活性剤が吸着されて表面が親水性となり分散される。更に泡立ちによつて泡に油が吸着されて除かれる。この様に表面活性剤の滲透、湿潤、乳化、分散、起泡性等の諸性質が組合はされてアルカリによる脱脂作用が促進されるのである。

表面活性剤としてはアルキルアリルスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ソーダのような陰イオン活性剤やポリオキシエチレン系の非イオン活性剤が適当で、添加量は洗浄液中に 0.5%以下で充分である。表面活性剤単独ではやや非イオン活性剤の方が優れているようであるが陰イオン活性剤もアルカリと併用すれば効果は大きい。数種の活性剤を各種アルカリと併用した試験例を第2表に示す。(試験法)Water break test (水はじきによる脱脂判定)により水すすぎで完全に表面が濡れる迄の時間で完全脱脂時間とした。

第 1 表 1)

洗浄法	洗液	石油溶剤	塩化物溶剤	乳化性	乳化	二相	アルカリ	電
ブラシ洗い	○	○	○	○				
タンブリング	○	○	○	○	○	○	○	
浸漬	○	○	○	○	○	○	○	○
スプレー	○	○	○	○	○	○	○	○
電解							○	○
溶剤蒸気		○						
超音波	○	○	○	○	○	○	○	

洗浄液 { 各種アルカリ 3.5%  
表面活性剤 (有効成分30%) 0.5%

\* 和歌山市薬種畑1334

試験温度 80°C

試験片 亜鉛引鉄板 40×150×0.3mmデータは3回の平均

第 2 表

各種油	活性剤	活性剤無添加	ポリオキシエチレン オレイルエーテル	ポリオキシエチレル ノニルフエノン	アルキルアリル スルホン酸ソーダ
	アルカリ				
流動 パラ フィン	アルカリ無し	—	3分	4分45秒	14分
	オルソ珪酸ソーダ	50秒	10秒	15秒	10秒
	メタ珪酸ソーダ	55秒	25秒	25秒	25秒
	苛性ソーダ	6分	45秒	1分10秒	1分
	炭酸ソーダ	6分	1分20秒	1分35秒	1分30秒
	ピロリン酸ソーダ	1分10秒	40秒	50秒	40秒
パー ム 油	アルカリ無し	—	8分	10分	5分
	オルソ珪酸ソーダ	55秒	20秒	45秒	20秒
	メタ珪酸ソーダ	1分50秒	40秒	55秒	40秒
	苛性ソーダ	4分40秒	1分40秒	1分45秒	1分20秒
	炭酸ソーダ	3分40秒	2分	2分40秒	1分30秒
	ピロリン酸ソーダ	50秒	25秒	40秒	20秒
グ リ ー ス	アルカリ無し	—	30分以上	30分以上	30分以上
	オルソ珪酸ソーダ	4分50秒	2分25秒	3分	2分30秒
	メタ珪酸ソーダ	3分10秒	2分15秒	2分30秒	1分55秒
	苛性ソーダ	30分以上	2分55秒	4分10秒	2分55秒
	炭酸ソーダ	5分10秒	3分20秒	4分10秒	3分10秒
	ピロリン酸ソーダ	3分	2分	2分20秒	2分25秒

電解洗浄ではアルカリ洗浄液が使用されるが、町田氏<sup>(3)</sup>の報告によると高級アルコール硫酸エステル 0.1% 苛性ソーダ 5%、電流密度 12A/dm<sup>2</sup> 5分60°Cの試験条件が最も腐蝕少なく適当と云われている。又洗浄効果の他に表面活性剤の添加はミスト防止にも役立つ。ただ電解洗浄の場合あまり泡立ちが大きいとスパークが引火して爆発の危険があるので出来るだけ泡立ちも少なく洗浄力の大きい表面活性剤が望まれる。泡立ちのよさは必ずしも洗浄力と比例せず、このような意味では非イオン活性剤が適当である。最近無起泡性表面剤の研究も盛んとなつて来たので全く泡が立たず洗浄力の大きい表面活性剤の出現も近い将来と思われる。

#### (b) 酸洗浄剤と表面活性剤並びに酸浴腐蝕抑制剤について

酸洗の場合もアルカリの場合と同様表面活性剤によつて効果が促進される。使用される酸は塩酸、硫酸、磷酸等である。

酸浴腐蝕抑制剤即ち有機インヒビターの使用も最近では広く行われ我が国においても多くの市販品を見るに至つた。〔ヘンケル〔独〕、ロジソ〔米〕、イビツト〔住友化学〕テキトール〔第一工業〕、コロミンA〔花王〕

等〕ボイラーの酸洗等は全くインヒビターの発達によるものと云えよう。インヒビターは鉄素態に吸着されて酸による鉄の溶解を防ぎ酸化物、スケールのみが酸に溶解される為水素の発生が抑制され従つてミストも防止される。表面活性剤の添加によつてインヒビターの効果が促進されるし、又活性剤自体が優れたインヒビターの性質をもつものがある。カチオン活性剤は洗浄力乏しく洗浄の目的には使用されないがインヒビターとしての大きい特徴があり中には 60°C 以下で99%以上の防蝕率を示すものもある。

酸洗後電解洗浄が行われる場合は殆ど問題はないが酸洗後直ちに表面処理がなされる時は残存するインヒビターが悪影響を及ぼす場合があるからその様な危険性が考えられる場合にはインヒビターの撰択、使用条件等一応の検討が必要であらう。

#### (c) 乳化洗浄剤及び二相洗浄剤

溶剤に表面活性剤を加えて水に乳化可能としたもの又は既に乳化された形のものゝ乳化洗浄剤で、溶剤による脱脂効果と表面活性剤による洗浄も(脱脂脱膜)の効果を併用したものである。溶剤としてはケロシンが多く用いられ乳化剤にはオレイン酸トリエタノールアミン塩や

## 生産と技術

非イオン活性剤が配合され一部水も可溶化されたものもある。例えば航空機の洗浄の場合、乳化性溶剤洗浄剤で洗浄し水洗して残存する溶剤と無機物の汚れを同時に乳化分散せしめて除去する。

二相洗浄剤は乳化されずに水と二相に分離する様に配合され洗浄される品物を上下するとかスプレーで吹付けて洗浄するものでこの方が乳化型のものより効果が大きいと云われている。

処方の一例を示すと

### i) 乳化洗浄剤

ケロシン	92部	
乳化剤	ポリオキシエチレンソルビタントリオレート	2
	ポリオキシエチレンソルビトールペンタラウレート	5
	ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート	1

室温で混合して透明溶液となり9倍のケロシン、トリクレン等にかして用う。

### ii) 二相洗浄剤

石油	89.0部
オレイン酸	7.2
トリエタノールアミン	3.8

これは水に加えると二相となり水相はわずかに乳化こん濁する。

乳化及び二相洗浄剤は非鉄金属を腐蝕することなく通常スプレー洗浄に多く用いられる。しかし洗浄後油の薄膜を金属表面に残すので完全脱脂には適当でなく予備洗浄として有用であろう。乳化洗浄剤には酸洗と脱脂を同時に行う目的で酸、溶剤、表面活性剤を組合はせたものも特に多く特許に見られる。

## 2. 防 錆

第2次大戦中武器の海外輸送に重要な問題となり爾後防錆防蝕法は著しく進歩した。方法には表面皮覆(メッキ、塗装、ライニング等)電気防蝕、環境処理(防錆剤その他)等色々あるが有機防錆剤にも多くの市販品が出ている。大豆レシチンの様な天然物が防錆効果のある事は古くから知られていたが、最近合成化学の進歩と共に種々の優秀な有機防錆剤が合成された。これらは金属表面上に強く吸着されて分子的な皮膜をつくり、これが外部の腐蝕性物質を遮断して防錆効果を示すものと考えられており、燻業、硫黄、燐等を含む可成り分子量の大きい脂肪アルキル誘導体が多く、中には表面活性剤に類するもの、原料の等しいものが数多く含まれている。

カチオン活性剤の中にはインヒビターとして優れたもののあることは上述したが次に水溶性及び油溶性防錆剤

に利用される表面活性剤について述べる。

### (a) 油溶性防錆剤

文字通り油に溶かして防錆油として使用されるもので最近の合成有機防錆剤としてはアルキル燻業化合物レスコール日東化学コロミン E-331〔花王〕アルキルフオスフェート(オルソリウム 162〔米〕)石油スルホン酸塩等があり、既に防錆油の形で市販されているものも多い(ニツサン防錆油〔日本油脂〕)。

これらは表面活性剤の原料である高級脂肪アミン、高級アルコール、高級脂肪酸から誘導されるものが多くアミン脂肪酸塩について筆者等の試験結果を第3表に示す。〔試験法〕40°C前後でスピンドル油に防錆剤を添加、(2%)軟鋼片(85×85×3mm)に塗布、油のかからぬ屋外に吊して放置

第 3 表

防 錆 剤 の 種 類	発錆を認める迄の枚数	20日後の表面状態
空試験(スピンドル油のみ)	2	全 面 赤 錆
椰子アミン	6	全 面 淡 い 赤 錆
同オレイン酸塩	8	上 部 一 部 発 錆
ジメチル椰子アミン	6	全 面 淡 い 赤 錆
同オレイン酸塩	6	同 上 (上よりやや少ない)
ステアリルアミン	8	全 面 淡 い 赤 錆
同オレイン酸塩	10	殆 ど 発 錆 せ ず
ジメチルステアリルアミン	6	全 面 可 成 り の 赤 錆
同オレイン酸塩	6	同 上 (上よりやや少ない)
ロジンアミン	6	全 面 可 成 り の 赤 錆
同オレイン酸塩	8	同 上 (上よりやや少ない)
N-牛脂アルキルプロピレンジアミン	6	全 面 淡 い 赤 錆

この様な高級アミンではアミン単独よりオレイン酸塩の方が、又アルキル基は長い方が防錆力は大であり又別の試験によつて一本の長さが同じアルキル基では

一級アミン>二級アミン>三級アミン

の順に効果の劣ることを認めた。

アルキル基の長いものを使用することは防錆力は増すが油溶性が減少するので実用上あまり長いものは使用し難い。油溶性防錆剤は防錆油として広く利用される他に分散剤を用いて水中に分散し淡水、塩水中で使用する方法もある。

### (b) 水溶性及び水に分散性防錆剤

淡水中或は塩水中の防錆については電気化学的な方法

が発達しているが、有機防錆剤の使用は未だ殆ど行われていない。従来重硝酸ソーダ、苛性ソーダのような無機塩が効果のあることが知られているが水中より引上げて大気中に放置する場合には殆ど防錆力を持たず時には発錆を促進することもある。金属工業における工程中脱脂後の一時的な防錆にこの種の有機防錆剤を使用することは便利な場合が多い。淡水、塩水用の防錆剤には前述の油性防錆剤を分散剤によつて水に分散せしめた形のものとして防錆剤自体が殆ど水溶性乃至分散性のもので（コロミン W, WZ [花王]）がある。これには防錆力を有する表面活性剤が利用されているが、表面活性剤中防錆力を有するものは非常に少なく、大抵のアニオン、非イオン活性剤は単独で使用すれば水溶液及びその中から引上げた鉄鋼の発錆は寧ろ促進されるし酸浴インヒビターとしてのカチオン活性剤でさえも淡水塩水で使用して防錆効果は殆どない。防錆性表面活性剤は主に燐、硫黄、窒素等の化合物で脂肪アミン誘導体、アルキル燐化合物、アルキルスルフォアミド或る種の両性表面活性剤等が見出されている。これらは金属表面上に強く吸着被膜をつつて大気中に引出された時にもこれが残存している為、防錆力を持続するもので防錆油の様に長期の保存には適しないが、酸洗後の水すすぎに添加するか脱脂後の一時防錆の他に水圧テスト用水、ラジエーター給合中に添加したり乳化洗淨剤や乳化切削油等にも利用出来る。又ハンダ付けの後や腐蝕性ガスのある特に発錆しやすい条件下で利用されている実例もある。

### 3. 金属加工油と表面活性剤

一般に金属加工に用いられる圧延油、切削油、伸線油剤等には多かれ少なかれ表面活性剤又は類似物質が応用されている。一つには表面活性剤を乳化剤として利用するもので O/W 型のエマルジョン（水の中に油の粒子が乳化した型）を形成する油、通常 Soluble oil と呼ばれているものを水で薄めて研磨、切削、圧延等に用いられるこれらの目的には各種石鹼、硫酸化油、ポソオキシエチレン系非イオン活性剤、石油スルホン酸塩等が用いられる。

第2には表面活性剤又は特殊な誘導体を潤滑性、極圧性の向上を目的として動植物、鉱物油に加えられる。脂肪油が鉱油より摩擦の低いことは古くから知られているが、実際潤滑油として使用した場合脂肪油の一時的性能はよいが安定性が低いので鉱油に混合した混成油も実用された。1920年 Wells と Southcombe は潤滑油の潤滑能力はその金属表面に対する湿潤性にあると考え、その能力は結局界面張力の低い程潤滑能力は高いとして各種の鉱油脂肪油について調べた所、予想通り脂肪油の方が

低かつた。処が脂肪油中の遊離脂肪酸が界面張力低下の原因であることを認めてこれが潤滑性向上に役立つものとして鉱油に脂肪酸を添加する方法を特許とした。このように無極性の液体中に脂肪系の極性物質を添加すると極性物質は固体面は選択的に吸着されその油性を向上する。更に単なる物理吸着のみでなく一種の化学吸着によるもので金属面では石鹼をつくりそれが強力な油性向上効果を与えると云われている。金属石鹼が潤滑性に優れ又種類により著しい差異のあることが認められその優れた極圧性は例えば

鉄、金属石鹼=金属、鉄石鹼

の様な交換反応が起ると説明されている。故に金属石鹼と鉄との間に交換反応の起り得る場合は効果があり、鉄表面に他金属の膜が形成されそれが摩擦を減少させると共に同時に石鹼膜を吸着しやすい表面となり結果として摩擦を低下させるものと考えられる。更にこの化学的吸着の効果を高めたものが極圧添加剤でこれは高温高圧の領域で分解して焼付の起る前に分解活性原子が金属面と反応して特殊な被膜を生じて耐圧性を示すもので燐、硫黄塩素、窒素化合物が用いられている。

金属石鹼としては Ca, Pb, Zn, Sn 等が製造せられこれに適当に油性向上剤を配合したものが現在一般に使用されている潤滑剤である。

伸線、圧延では高荷重のもとに金属を塑性変形するもので伸線と圧延の違いは後者が速度の遅いことである。圧延油には通常濃厚な切削油と同様なものが用いられるが、高荷重の為極圧潤滑となるので添加剤として硫化オレフィン、アルキル燐酸エステルその他上述のように硫黄、燐塩素等を含むものが多い。近年連続高速の圧延が盛に行われるようになり、これに使用されている圧延乳化油の良否が大きく製品に影響するので鉄鋼、非鉄共に注口すべき問題と思はれるが、乳化油の種類、組成と潤滑作用の関係は複雑であり本質的な研究は未だ充分進んでいないようである。

伸線では金属石鹼を主体とした油剤の他に湿式伸線においてソーダ石鹼が用いられるがこれは家庭用のソーダ石鹼とは原料製造方法も異なり遊離アルカリ、グリセリン、塩化物の残存は悪影響がある。最近では高級アルコール製品、非イオン活性剤等も利用されている。

### あ と が き

以上の他に銅メッキ浴に添加してピフト防止剤（比較的オキシエチレン鉛の長い非イオン活性剤がよいと云われている）、金属表面の探傷（透過力を利用して検出する）写真製版の均一触刻等特殊な用途もあるが主なものについて概略を示した。表面活性剤の金属方面への利用（以下51頁に続く）