総説

界面活性剤の構造と洗浄性

林 静 三 郎*

Seizaburō HAYASHI

1. は し が き

昔は洗浄剤といえば天然油脂を原料としたセッケンおよび高級アルコール洗剤に限られ、親油基を構成するアルキル基は直鎖のアルキルに限定されていた。しかるに戦後の石油化学の目覚ましい発展は洗浄剤原料に対して大きな変化を与え、現在ではプロピレンを原料としたアルキルベンゼンをはじめ、側鎖のあるアルキル基を有するものが次第に増加しつつある。

一例を高級アルコールに取ってみると、表-1に示すように、オキシ法によるオキシアルコールおよびチーグラー法によるアルフォルなど天然油脂資源を用いない合成高級アルコールが登場してきている¹⁾。それゆえ単に直鎖のアルキルのアルキル鎖長の影響のみではなく、同一アルキル鎖長の場合の側鎖の影響をも種々考慮に入れないと、今後の洗浄剤原料選定に役立たなくなっている。

表-1 合成高級アルコールの構造

オ キ ソ アルコール	反応式	$\text{R-CH=CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{R-CHO} \rightarrow \text{R-CH}_2\text{OH}$			
	製 品	<p>トリデシルアルコール</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH} \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \text{CH}_3\text{CH}_3 \end{array}$ <p>AN-オクタノール</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			
アルフォ ール	反応式	$\text{Al} + 3 \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + n \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{アルフォル}$			
	製 品	品名 成分	Alfol 1218	Alfol 1214	Alfol 1618
		C ₁₂	51% 24	64 47	/ /
		C ₁₄	29 27	36 53	/ /
		C ₁₆	14 27	/ /	70 54
		C ₁₈	6 22	/ /	30 46

注：オキシアルコールは側鎖を有し、アルフォルは飽和の直鎖アルコールの混合物である。

* 日本油脂株式会社（東京都千代田区東京ビル）

これら最近の趨勢を念頭に置き界面活性剤の構造と洗浄性について記載してみたい。

2. 洗浄の機構と活性剤の効果

洗浄とは汚れた面（繊維、金属、ガラスなど）より汚れを取り除く作用をいい、対象とする面はきわめて広範囲であるが、汚れの除去機構の最も複雑な繊維について洗浄機構を簡単に述べ、洗浄の各段階に及ぼす界面活性剤の作用を考えてみたい。

汚れた繊維を界面活性剤溶液に浸して洗った場合の洗浄の過程を簡単に示すつぎようになる^{2),3)}。

- (1) 界面活性剤溶液が汚れをぬらし、汚垢と繊維との界面へ浸透する。
- (2) 浸透した界面活性剤は表面張力低下能および界面張力低下能などによって、薄膜状の油状の汚れを rolling up し球状に集合させる。
- (3) 球状に集合した汚れは、外部から繊維へ与える機械作用（もむ、たたくなど）、繊維と界面活性剤溶液との界面電位差などによって洗液へ遊離する。
- (4) 洗液中へ移行した汚れはつぎの現象によって洗液に安定に保持される。
 - i) 油状汚垢の溶解、乳化
 - ii) 固体汚垢の分散、ミセル表面への吸着
 - iii) 汚垢のミセルへの可溶化
- (5) 洗液中に安定に保持されない汚れは、再び繊維表面へ再付着する。

この中(1)、(2)は洗浄の第一段階、すなわち付着した汚れを洗液へ移行しやすくする段階であり、(3)は第二段階すなわち移行しやすくなった汚れを洗液へ遊離させる段階であり、(4)、(5)はいったん液中に遊離した汚れの挙動に関する洗浄の第三段階と考えられる。この中第二段階は界面活性剤自体の作用よりもむしろ外部から与える機械作用、液の pH、洗浄温度などの影響の方が大きいと考えられるので、洗浄の第一および第三の段階について界面活性剤の構造の影響を示してみると、おおよそつぎのようになると思う。

- (a) 同一の型の界面活性剤については、親油基のアルキル鎖長の長いものは第三段階の作用が大きい、短いものは第一段階の作用が大きい傾向があ

る。また洗浄剤に使用する場合には親油基を構成するアルキル基の炭素数は12以上あることが必要である。(ただしアルキルアール基の場合にベンゼンの炭素数は4ぐらいに評価して加算する必要があるようである。)

- (b) 同一の型の界面活性剤の場合には、親油基の炭素数が同一ならば、アルキルアール基は第一の段階の作用が大きく、アルキルは第三の段階の作用が大きい傾向がある。
- (c) 陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤とを比較すると陰イオン界面活性剤には第一の段階の作用の大きいものが多く、非イオン界面活性剤は一般に第三の段階の作用が大きい傾向がある。

著者がカーボンブラック、牛脂、流動パラフィンを人工汚垢とする人工汚染布を Launder-Ometer で洗って洗浄力比較を行なった経験より判断すると、Launder-Ometer 洗浄の場合には第三の段階が洗浄力の大小を支配するようであって、洗浄の際、布に機械作用をあまり与えない浸セキ洗浄方式(原毛洗浄などの場合)とか、汚れの付着量の少ない繊維を洗う場合などでは、第一の段階の効果が洗浄力に大きく影響するようである。

普通第一段階の効力の強い界面活性剤と第三段階の効力の大きい界面活性剤とのバランスをうまく組み合わせることが必要である。

なお Launder-Ometer 洗浄は一般の洗浄方式に比し洗浄浴比が約250倍でかなり大きい(普通の洗浄では15~30倍)が、洗浄対象の人工汚染布の汚垢付着量がきわめて大きいため、Launder-Ometer 洗浄の結果を家庭用電気洗たく機の洗たく試験結果にそのまま当てはめてもあまり支障は無いものと信ずる。

3. 一回洗浄における界面活性剤の構造と洗浄性

実際の洗浄を考えてみると大きく二つに分けられる。一つは家庭の洗たくのように界面活性剤を新しいきれいな水に溶解し、汚れた生地を洗った後液を捨てしもう一回洗浄であり、後の一つは工業洗浄のように一回洗浄の後の洗浄廃液で繰り返し汚れた生地を洗ってゆく連続洗浄である。連続洗浄方式における洗浄液の変化の研究はかなりむずかしく、研究発表もきわめて少ないが、この両方式について著者の見解を述べてみたい。最初に本節では一回洗浄の洗浄性について界面活性剤の構造の影響を考えてみることにする。

カーボンブラック、牛脂、流動パラフィンを人工汚垢とする人工汚染モメン布を Launder-Ometer で一回洗浄した場合の洗浄力と、界面活性剤の親油基を構成するアルキル鎖長との関係を求めた結果の一例を示すと、図-1 のとおりである^{5), 6), 7)}。

試料はいずれも天然油脂資源を原料として精製した直鎖の脂肪酸ナトリウムセッケンおよびアルキルサルフェートであって、構造はつぎのとおりである。

今後石油化学の進展に伴い各種の合成品が登場すると思われる高級アルコールについて、直鎖のアルコールを用いアルキルサルフェートをつくった場合の直鎖のアルキル鎖長の影響を少し詳細に調べてみると図-2~5 のとおりであって、おおよそつぎのことがいいうる。

- (1) 9, 10 の位置に二重結合がはいったオレイル基の場合は、炭素数が18あるにもかかわらず、飽和の14とほぼ等しい挙動を示す。
- (2) 洗浄の第一段階に大きく貢献すると思われる表面張力、界面張力、起ホウ力、浸透力などについては、炭素数が12~14のアルキル鎖長が最適である。

図-1 親油基のアルキル鎖長と一回洗浄力との関係

図-2 アルキルサルフェートの炭素数と両付着防止能の関係

- (3) 洗浄の第三段階に大きく貢献すると思われる可溶化能、逆汚染防止能などについては、炭素数が18付近の長鎖のアルキルの方が有効である。これらの結果から明らかとなり、モメンを対象とした家庭用ヘビデュータイプ洗浄剤の

図-3 アルキルサルフェートの炭素数と可溶性との関係

図-4 アルキルサルフェートの炭素数と表面-界面張力の関係

図-5 アルキルサルフェートの炭素数と起ホウ力の関係

基礎原料としては、炭素数が 18 付近の長鎖の高級アルキルに魅力があり、短いアルキルは、溶解度向上剤、発泡剤などとして有効な洗浄補助剤の役割しか果たさないことになる。表-1 に記載した合成高級アルコールに関して考えてもこれが全く同じことが成立する訳であって、おもに可塑剤に用いられる炭素数 11 以下のオキソアルコールは洗剤には使用不能である。それゆえオキソアルコールの場合はトリデシル以上の長鎖のアルコールが洗剤原料の対象となるが、多くの側鎖を有するオキソアルコールの場合には、図-1

より予想される直鎖のアルキルサルフェートの洗浄力よりもいくぶん割り引きして考えねばならないのである。たとえばオキソ法のトリデシルアルコールを原料としたサルフェートは、図-1 より推定した炭素数 13 の直鎖のサルフェートよりもいくぶん洗浄力が低い。すなわち側鎖の炭素数だけ多少割り引く必要がある訳で、浸透性が特に大きい点を除き、洗浄剤としては側鎖がある方が有利という結論は出ない。したがってヘビィデューティ型家庭用洗剤原料としてはチーグラールアルコール（直鎖）の方が面白いといえる。

ただし炭素数が 18 くらい的高级アルコールが洗浄剤としてあらゆる場合に有利かというそうでは無い。たとえば毛、網用ライトデューティ型家庭用洗剤およびシャンプー基材としては、炭素数 12~14 のアルコールが有利であるが、前図より明らかとなっており、この付近のアルキル鎖長のものは洗浄力が適度に弱く、かつアワ立ちが最高で、水に対する溶解度が大きいなど中性洗剤として望ましい効力を有しているからである。なお一般的にいうと、親油基にアリアル基がはいると油状污垢の脱脂力および浸透力などが大きくなるので、食器および金属洗浄剤にはきわめて有効であるが、毛髪のシャンプー（特に婦人用シャンプー）には不適當である。

4. 多回洗浄における界面活性剤の構造と洗浄性

界面活性剤を清澄な水に溶解して汚れた物を洗い、さらにその洗浄廃液で繰り返し汚れた物を洗っていった場合には、洗浄液中に順次污垢が蓄積して洗浄力が次第に低下してくることは周知のとおりである。しかしながらこの際污垢の蓄積速度が一定でないのみならず、2 成分以上の污垢成分が存在する場合には、各污垢成分が一定の比率で蓄積されてゆくとは限らないので、解析的研究はきわめてむずかしいが、著者の研究結果および考え方について説明してみたい⁸⁾。

ラノリンを污垢主成分とする原毛の連続洗浄を対象とし連続洗浄液の性能変化を求めた一例を図示すると図-6 のとおりであって、一般に界面活性剤溶液は、グリース、油などの污垢が蓄積するとアワが消えやすくなる傾向があり、アワが立たなくなる点と洗浄力が明らかに低下し始める点との間にはかなり密接な関係がある。

なお一定量の界面活性剤溶液のアワを消すに要する污垢の量は温度を規定すると常に一定であって、污垢が同じ場合には、液中に存在する活性剤の絶対量と消ホウに要する污垢量とは正比例するようである。それゆえ界面活性剤の初濃度と洗浄温度を規定すると、同一の汚れ物を繰り返し洗浄する場合の洗浄力の低下し始める点は規定されることになる。

一方家庭用衣類をドライクリーニングし、固体污垢を

A₁: マルセルセッケン
A₂: マッコウアルコールサルフェート

図-6 汚垢共存下の発泡性

ろ過して系外に除去した場合の油状汚垢の蓄積と界面活性剤の濃度低下(衣類への吸着による)および洗浄力の変化との関係を図示すると 図-7 のとおりであって、汚垢がある程度蓄積すると界面活性剤の衣類への吸着が減少し、洗浄力も低下してくる。

図-7 連続洗浄による液の変化

そこで洗浄力が低下し始める現象が濃度低下に起因するか否かを明確化するために、新しい界面活性剤を補給して初めの濃度まで引き上げてみてもやはり洗浄力は初めに復さないようである。

この現象はいかに説明すべきであろうか。

界面活性剤を新しい溶媒に溶解した場合の界面活性剤濃度と液中の界面活性剤分子の構造との関係を略図で示すと 図-8 のとおりであって、高濃度になるにつれて界面活性剤ミセルが集合して一定方向に配列してくるが、図の A, B の状態 (0.2~0.5%) のときに最高の洗浄力を発揮し、C を過ぎて D に到達するほどの高濃度では、界面活性剤ミセルが動脈硬化の現象を呈し洗浄力が低下するといわれている^{9),10)}。

図-8 初液の濃度と液中の分子集合状況略図

連続洗浄の場合の洗浄力の変化もこれと同様に説明されると思う。すなわち液中に汚垢が蓄積してくると、

- (1) 汚垢の可溶性などによってミセル粒子自体が大きくなり、活動がにぶりかつ集合しやすくなる。
- (2) 汚垢のビルダー効果によってミセルが集合し、一定方向に配列しやすくなる。

上記の2作用によってたとえ初めはAの状態で洗浄を開始したとしても、汚垢の蓄積によってBよりC, Dの状態の方へ移行し、補給した新しい界面活性剤も小さなミセルとして有効に作用するよりもむしろ集合化を促進する役割を果すことになるものと思われる。

それゆえ洗浄持続力を長くするれめには、新しい清澄な溶媒の補給が一番重要で、界面活性剤を補給しながら長期連続洗浄を行なうよりもむしろある時期に液を全部捨て新しく仕立て直す方が得策と思う。

もしこの仮説が正しいとするならば、集合しにくいあまりミセル粒子の大きくない界面活性剤が多回洗浄に有利ということになる訳であって、あまりアルキル鎖長が長すぎてもいけないことになる。

著者の経験ではアルキル基の炭素数は18くらいが一番適当ではないかと思うが、この辺は今後多数の研究者の研究発表に待つところが多い。

(昭和35年6月13日受理)

文 献

- 1) G.E. Hinds, *Soap & Chem. Specialties*, May, 57 (1959)
- 2) J.C. Harris, *ibid.*, Nov., 40 (1958)
- 3) J.C. Harris, *ibid.*, Dec., 59 (1958)
- 4) 林, 本誌, 8, 528 (1959)
- 5) 難波, 林, 淵沢, 本誌, 4, 238 (1955)
- 6) 林, 淵沢, 難波, 本誌, 6, 208 (1957)
- 7) 林, 淵沢, 難波, 本誌, 8, 213 (1959)
- 8) 林, 浅原, 学振第120委員会年報 (1959)
- 9) J.C. Harris, *Soap & Chem. Specialties*, Nov., 40 (1958)
- 10) J.C. Harris, *ibid.*, Dec., 59 (1958)