

界面活性剤とは[4]：界面活性剤の種類

(Ver.1.00, 2004.12.13)

横浜国立大学教育人間科学部 大矢 勝

界面活性剤は親水基と親油基を有する両親媒性物質の名称ですが、そこには非常に多種多様な化学構造の物質が含まれます。今回は、界面活性剤にはどのような種類があるのか、名称と分子構造の面から概説したいと思います。界面活性剤は陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤の4種に分類されるので、それぞれについて順番に説明していきましょう。

【陰イオン界面活性剤】

陰イオン界面活性剤はアニオン界面活性剤ともよばれ、水中で界面活性剤本体が陰イオンになります。次のような界面活性剤が含まれます。

1) セッケン (石けん・石鹼)

脂肪酸 (R - COOH) のナトリウム塩またはカリウム塩での陰イオン界面活性剤を示す場合と、その界面活性剤を主体とした製品を示す場合があります。JIS では界面活性剤、製品両方の意味で「石けん」を用いますが、出版関係では漢字と仮名が混ざるのを避けて「石鹼」を使用する場合も多くなっています。一方、化学系の専門分野では界面活性剤を「セッケン」、製品を「せっけん」と表現する決まりになっています。ここでは、界面活性剤を「セッケン」、セッケン主体の製品を「石鹼」と表すことにします。

分子式としては R - COONa、R - COOK で表されます。その他、脂肪酸のモノエタノールアミン塩やトリエタノールアミン塩をセッケンに含める場合もあります。

* モノエタノールアミン： $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

* トリエタノールアミン： $\text{N}(\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$

2) アルキルベンゼンスルホン酸塩 (ABS, LAS)

アルキルベンゼンスルホン酸塩は、一般には直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (Linear Alkylbenzene Sulfonate) 略称 LAS で表されるものが大部分を占めています。直鎖タイプ以外に分枝鎖型のアルキルベンゼンスルホン酸塩がありますが、これは生分解性が低いために下水処理場や河川等での発泡問題を引き起こしたため現在ではあまり用いられていません。アルキルベンゼンスルホン酸塩の略称 ABS は、直鎖形の LAS に対する分枝鎖型を示す場合と、直鎖型も含めた広い意味で用いる場合があるので、文意を読み取るよう注意が必要です。

分子式は、ベンゼン環構造を [benzene] とすると R - [benzene] - SO₃Na で表されます。一般的にはナトリウム塩ですが、カリウム塩やリチウム塩もあります。

3) 高級アルコール硫酸エステル塩 (AS)

アルコールは R - OH で表される物質の総称ですが、アルコールの修飾語としての高級や低級という用語は炭素数に関連するもので、高級アルコールとは炭素数が約 12 以上のものを指します。

高級アルコール硫酸エステル塩は、アルキル硫酸塩、アルキルサルフェート (Alkyl Sulfates, 略称 AS) などともよばれ、ナトリウム塩の一般式 R - O - SO₃Na で表されます。炭素数 12 のものがよく利用されますが、これはドデシル硫酸ナトリウムと呼ばれます。

4) ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩 (AES)

アルコールエトキシサルフェート (Alcohol Ethoxy Sulfates, 略称 AES)、アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム (ナトリウム塩の場合) などとも呼ばれます。分子式は次の形で表されま

す。



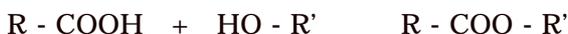
シャンプーや台所用洗剤の成分としてよく用いられます。高級アルコールを原料として製造されるので、AS とともに「高級アルコール系」とよばれる界面活性剤に含まれます。

5) α -スルホ脂肪酸エステル (α -SF)

脂肪酸 $R - COOH$ をもととして作り出される界面活性剤で、セッケンと同様に脂肪酸系の界面活性剤に含まれます。次の化学式で表されます。



化学命名法の中で α には色々な意味がありますが、ここでは開鎖型の有機化合物の炭素の位置を表すために用いられており、官能基(この場合は $-COOH$ 基)の結合しているものから順に、 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ 、 η 、 θ 、 ι 、 κ 、 λ 、 μ 、 ν 、 ξ 、 \omicron 、 π 、 ρ 、 σ 、 τ 、 υ 、 ϕ 、 χ 、 ψ 、 ω とされます。よって、「 α -スルホ」は $-COOH$ が結合している炭素の位置を示し、その炭素に $-SO_3Na$ が結合することを意味します。また、エステルとは酸とアルコールが次のように反応してできる物質を表します。



ここでは $R - COOH$ と CH_3OH (メタノール) が反応して脂肪酸メチルエステルになっています。よって、 α -スルホ脂肪酸(メチル)エステルと命名されるのです。

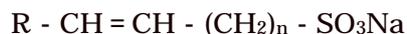
ただ、脂肪酸系といっても脂肪酸の特徴である $-COOH$ が $-COOCH_3$ に変化して、アルカリ水溶液中で $-COONa$ に変化するといった特徴はなくなり、そのかわりに $-SO_3Na$ が親水基としてはたらくため、セッケンよりも他の陰イオン界面活性剤に近い性質です。

洗浄能力、生分解性等で優れているとする研究報告が発表されています。

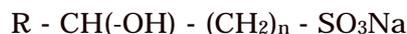
6) α -オレフィンスルホン酸塩

オレフィンとはアルケンの別名です。アルケンとはアルカン (C_nH_{2n+2}) に 2 重結合が入ったもので C_nH_{2n} で表されます。 α -オレフィンとは末端の部分に 2 重結合があるアルカンのことです。すなわち、 $R - CH = CH_2$ で表される構造です。

よって、 α -オレフィンスルホン酸塩の分子式は $R - CH = CH - SO_3Na$ 、となるように思えますが、実際には反応過程で二重結合はシフトし、一般式は次のようになります。



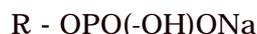
その変化型である次タイプも共存します。



分枝鎖型 ABS が排除対象となった以降にその代替物として用いられてきました。LAS と同等以上の洗浄能力、そして LAS を上回る生分解性があるとする研究報告がありますが、最近では α -SF が代わりに用いられるようになってきた傾向がみられます。

7) モノアルキルリン酸エステル塩 (MAP)

リン酸は H_3PO_4 で、P を中心に 1 つの O が安定し、3 つの O がそれぞれ 1 価の陰イオン性を帯び、合計 3 価の陰イオンとなり、3 つの H^+ に釣り合っています。そのリン酸の 3 つのイオン性の O のところに、R、H、Na (または K) がつくと考え、次の化学式で表されます。



皮膚へのダメージが少ない界面活性剤で、化粧品や身体洗浄料に用いられています。

8) アルカンスルホン酸塩 (SAS)

アルカンは飽和炭化水素を意味しますから、飽和炭化水素のスルホン酸塩です。よって化学式は次のようになります。



構造は AS に似ていますが、原料が AS は高級アルコール、SAS はアルカンであり、製造工程は全く異なります。LAS や AS のような特徴がないので、一般的な洗剤にはあまり用いられていません。

【陽イオン界面活性剤】

陽イオン界面活性剤はカチオン界面活性剤ともよばれ、水中で界面活性剤本体が陽イオンになります。次のような界面活性剤が含まれます。

1) アルキルトリメチルアンモニウム塩

アンモニウムは NH_4^+ であり、その H を 4 つ炭化水素基に置換したものが第 4 級アンモニウムです。親油基の主鎖となるアルキル基を 1 つ、メチル基 (CH_3) を 3 つ有したアンモニウム構造に塩素や臭素等のアニオンを対イオンとする塩です。



ヘアリンスや帯電防止剤の材料に用いられます。

2) ジアルキルジメチルアンモニウム塩

親油基となる主鎖を 2 つ、メチル基を 2 つ有するアンモニウム塩で、次の式で表されます。



ヘアリンスや帯電防止剤の材料に用いられます。ビス(水素化牛脂)ジメチルアンモニウムクロリド(略称: DAC または DHTDMAC)は PRTR 法の対象物質に指定されました。

3) アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩

親油基となる主鎖を 1 つ、メチル基を 2 つ、ベンジル基($-\text{CH}_2\text{-[benzene]}$)を 1 つ有するアンモニウム塩で、次のような化学式で表されます。



塩化ベンザルコニウムとして殺菌・消毒剤として、またヘアリンス剤の材料として用いられます。

4) アミン塩系

アミンとはアンモニアの H を 1 つ以上炭化水素基で置換したもので、H を 1 つ置換したものが第 1 級アミン、H を 2 つ置換したものが第 2 級アミン、H を 3 つ置換したものが第 3 級アミンです。下に示すのは第一級アミンの酢酸塩です。



比較的よく用いられるのが N メチルビスヒドロキシエチルアミン脂肪酸エステル塩酸塩とよばれるもので、次の構造です。



【両性界面活性剤】

両性界面活性剤は水溶液の pH によって界面活性剤本体が陰イオン、陽イオン、陰イオンと陽イオンの共存状態といった変化が生じます。次のよ

うな界面活性剤が含まれます。

1) アルキルアミノ脂肪酸塩

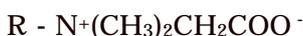
一般にアミノ酸系の両性界面活性剤とよばれるもので、下は N - アルキル - アラニン型の構造です。



弱酸弱塩基型であるため、pH によってイオン性が変化します。酸性で陽イオン、アルカリ性で陰イオン、等電点付近で両性イオンとなります。シャンプー、殺菌剤、帯電防止剤、柔軟剤等に用いられます。

2) アルキルベタイン

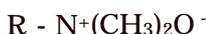
アルキルカルボキシベタインともよばれ、皮膚や目に対して低刺激性で起泡力を高めるとともに他の界面活性剤との相容性が良いという特徴があります。一般的構造は次のようになっています。



酸性で陽イオン、中性以上の pH で両性イオンとなります。

3) アルキルアミンオキシド

起泡力や洗浄性を高めるとともに手あれの原因となる蛋白質変性を防ぐために台所用洗剤等の液体洗剤に配合される成分です。次のような化学構造です。



R の部分が C12 の N,N - ジメチルドデシルアミン=N - オキシド(AO) が代表的なものですが、PRTR 1 種 166 番に指定されました。

【非イオン界面活性剤】

非イオン界面活性剤はノニオン界面活性剤ともよばれ、水に溶解してもイオン性を示しません。次のような界面活性剤が含まれます。

1) ポリオキシエチレンアルキルエーテル(AE)

この界面活性剤はアルコールエトキシレート

(Alcohol Ethoxylates, 略称 AE)ともよばれる界面活性剤です。分子構造は $R - O - (CH_2CH_2O)_n - H$ で表され、 CH_2CH_2O の部分で親水性を得ます。非イオン界面活性剤の中でも他とは比較できないほど大量に用いられています。

親油基、親水基のバランスを幅広く変えることが可能であるため、非常に多様な用途があります。洗浄には陰イオン界面活性剤の LAS とともに中心的に用いられている界面活性剤です。

2) ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル

アルキルフェノール (ポリ) エトキシレート (Alkylphenol Ethoxylates, 略称 APE)ともよばれる界面活性剤で分子式は $R - [benzene] - O - (CH_2CH_2O)_n - H$

で表されます。アルキルフェノール (AP) はベンゼン環にアルキル基と水酸基がついたもので、分子式としては $R - [benzene] - OH$ の形のもので、APE の製造のための原料であり、また APE が微生物によって分解される際の中間生成物として環境中に残ります。この AP に環境ホルモン作用があるとして問題視されています。APE は洗浄力が非常に優れており、産業洗浄において最も重要な界面活性剤でしたが、現在は AP の原因となる APE の使用は世界中で急激に縮小しつつあります。

3) アルキルグルコシド (AG)

グルコシドとはグルコースの水酸基が他の化合物とエーテル結合したものの総称で、アルキルグルコシドは高級アルコールにグルコースが結合したものです。分子式はグルコースの構造を [glucose] とすると、 $R - O - [glucose]$ で表されません。

皮膚への作用等が比較的穏やかで、台所用洗剤等に用いられています。

4) ポリオキシエチレン脂肪酸エステル

モノステアリン酸ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールラウレート、ポリエチレン

グリコールモノオレエート、ポリエチレングリコールジステアレートなどの名称で呼ばれます。(ポリ)エチレングリコールとは、ポリオキシエチレンの構造と同一です。低毒・低刺激性の乳化剤、分散剤等として化粧品等の分野に用いられることの多い界面活性剤です。英国、米国等では食品添加物ポリソルベートとして $25mg/kg/day$ の範囲で使用が認められています。

モノ脂肪酸エステルは AE に似た分子構造です。AE が高級アルコール ($R - OH$) を原料としているのに対して脂肪酸 ($R - COOH$) を原料に用いており、分子構造は次のようになります。



ジ脂肪酸エステルはポリエチレングリコールの部分を 2 つの脂肪酸で挟み込むような構造です。



5) ショ糖脂肪酸エステル

脂肪酸 ($R - COOH$) とショ糖のエステルで、ショ糖を [sucrose] とすると、ショ糖脂肪酸エステルの分子式は $R - COO - [sucrose]$ となります。なお、ショ糖は一般名称であり、その化学名はスクロースです。

食品添加物として認められた界面活性剤で、人体に対する影響、環境影響等できわめて高い安全性を有するものと考えられています。

6) ソルビタン脂肪酸エステル

グルコースやフルクトースなどを還元して得られるソルビトール (別名: グルシトール) を分子内脱水して 5 角形や 6 角形の環状タイプの分子構造としたものがソルビタンです。よって、ソルビタンは基本的には糖類の一種と考えてよいでしょう。脂肪酸とソルビタンのエステルがソルビタン脂肪酸エステルで、ソルビタンを [sorbitan] とすると分子式は $R - COO - [sorbitan]$ となります。

食品添加物として認められた安全性の高い乳化・分散剤です。

7) ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステ

ル

ソルビタン脂肪酸エステルにエチレンオキサイドを付加したもので、ソルビタンを[sorbitan]とすると $R - COO - [sorbitan] - ((CH_2CH_2O)_n - H)_m$ ($m = 1 \sim 3$) で表されます。ソルビタン脂肪酸エステルよりもエチレンオキサイドの付加分だけ親水基の親水性が大きくなります。安全性の高い界面活性剤で、乳化剤等に用いられます。

8) 脂肪酸アルカノールアミド

アルカノールとは非環式飽和炭化水素の1個又は複数個の水素が水酸基によって置換されたもので、飽和アルコール、パラフィンアルコールなどとも呼ばれます。アミドとはアンモニア(NH_3)の水素が他のものに置き換わったものです。よって、脂肪酸アルカノールアミドは、Nを中心として、 $R - CO -$ と、 $-CH_2CH_2OH$ が二つ水素と置換した構造で、 $R - CON(CH_2CH_2OH)_2$ の化学式で表されます。

シャンプーや台所用洗剤の増粘剤・増泡剤として用いられる他、毒性が低く、金属セッケンの分散剤として用いられます。