

# 界面活性剤とは[5]：セッケン（石鹼、石けん、せっけん）

( Ver.1.00, 2004.12.27 )

横浜国立大学教育人間科学部 大矢 勝

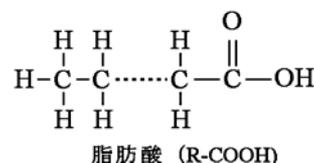
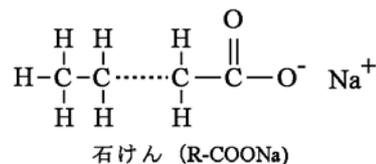
今回は界面活性剤の中のセッケンについて少し詳しく説明することにしましょう。名称は同じ音読みでもセッケン、石けん、石鹼、せっけん、などと4種の表記法があります。ここで注意すべき点は、これらの用語が界面活性剤を意味する場合とその界面活性剤を主体とした製品を意味する場合の2通りがあるということです。JISでは界面活性剤、製品両方の意味で「石けん」を用います。「鹼」が当用漢字ではないからです。しかし、出版関係者等の中で、こだわりのある人々からは漢字と仮名の混ざった「石けん」は避けられる傾向にあり、「石鹼」や「せっけん」が好まれる場合もあります。日本化学会、日本油化学会等の化学系の専門分野では、界面活性剤を「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。

一般に良く用いられるセッケンは脂肪酸（R-COOH）のナトリウム塩またはカリウム塩です。リチウム塩やモノエタノールアミン塩や、トリエタノールアミン塩などもあります。またカルシウムやマグネシウムと結合したのも洗浄用途ではありませんが、金属セッケンとよばれる物質です。また、親油基は一般には炭素数12~18のものが主体で、親油基の種類、親水基の種類の組み合わせで色々な性質が違ってきます。

よって、セッケンの化学構造を理解するには脂肪酸とは何かを知っておく必要があります。次図に示すように、脂肪酸とセッケンとは非常に良く似た構造になっています。右端の部分が-OHになっているのが脂肪酸、 $-O^- \cdot Na^+$ となっているのがセッケンです。実際、この脂肪酸とセッケンとは相互に変化しやすく、周辺環境がアルカリ側であれば脂肪酸はセッケンに変わり、酸性であれ

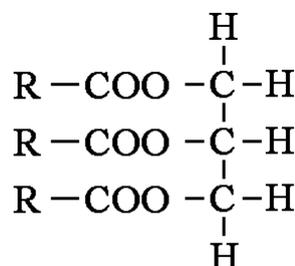
ばセッケンは脂肪酸に変わります。

## 石けんと脂肪酸



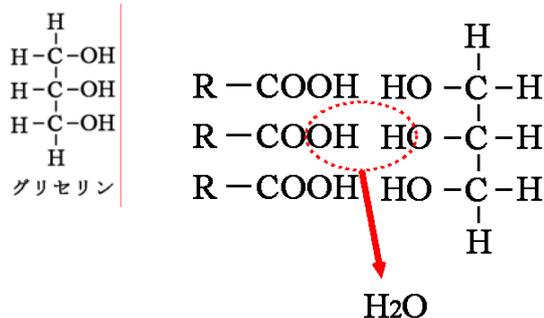
この脂肪酸はどういう物質化といいますと、一般の油脂が分解して生成する物質です。油脂の分子構造は下図のように表されます。

## 油脂の分子構造



油脂（トリグリセリド）

## 油脂とは？



油脂は上図のように3つの脂肪酸とグリセリンが結合した化学構造です。結合は酸である - COOH とアルコール - OH から H<sub>2</sub>O が取れる形で結合して - COO - の結合になります。なお、酸とアルコールの結合をエステル結合といいます。

実際にセッケンを製造する場合には、もとの原料には油脂が用いられますが、油脂から直接製造するパターンと、油脂から脂肪酸を製造し、脂肪酸からセッケンを製造するパターンの2通りがあります。油脂から直接セッケンを製造するのはケン化という反応を利用する方法で、油脂を水酸化ナトリウムなどの強アルカリとともに加熱して反応させます。すると、油脂から直接的にセッケンが得られます。但し、グリセリンも生成しますから、そのグリセリンを除去する操作が必要になります。実際には、セッケンとグリセリンが溶解した状態の水溶液に食塩等を投入してやります。すると食塩やグリセリンよりも水への溶解度が低いセッケンが水分子を奪われて析出します。この作用を利用してグリセリンやその他の不純物を取り除く操作を塩析といいます。

脂肪酸から製造する方法は、まず油脂から脂肪酸を取り出します。種々の方法がありますが、脂肪酸を純度高く取り出すことができます。その脂肪酸とアルカリを反応させてセッケンを作り出します。ちょうど中和するアルカリ量を算出して

反応させると、純度の高いセッケンを生成できます。また、脂肪酸の状態では脂肪酸の種類を分けることが比較的容易なので、脂肪酸の割合を適切に調節してセッケンを作ることができます。脂肪酸を介してセッケンを製造する方法は、かなり大掛かりな設備が必要になりますが、単体量あたりのエネルギー消費は少なくなります。すなわち大量生産向けの製法です。一方で、ケン化法は少量生産向けの手法で、丁寧に作ればそれだけ大量のエネルギーを消費することになります。

しかし、製法によらずセッケンの性質はその脂肪酸の種類とアルカリ塩の種類によって決定します。ナトリウム塩とカリウム塩がセッケンの大部分を占めますが、カリウム塩の方がナトリウム塩よりも溶解性が高く、液体石鹼の原料はカリウム塩が主体です。

一方、脂肪酸の種類は、下に示すように炭素数と飽和脂肪酸か不飽和脂肪酸かの違いで分かります。セッケンの成分の脂肪酸は主として炭素数12~18のものが主体です。飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の違いは主鎖に二重結合を含むか否かです。不飽和脂肪酸は主鎖に二重結合を含み、特に炭素数18では二重結合が1つのものがオレイン酸、二重結合が2つのものがリノール酸、二重結合が3つのものがリノレイン酸とよばれます。

## 脂肪酸の融点

C6	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOH	ヘキサン酸(カブロン酸)	-4.0
C8	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOH	オクタン酸(カプリル酸)	16.0
C10	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOH	デカン酸(カプリン酸)	31.6
C12	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOH	ラウリン酸	44.2
C14	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOH	ミリスチン酸	54.4
C16	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH	パルミチン酸	62.9
C18	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH	ステアリン酸	69.6
C20	C <sub>19</sub> H <sub>39</sub> COOH	エイコサン酸(アラキン酸)	75.3
C16:1	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> COOH	パルミトレン酸	-0.5~0.5
C18:1	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	オレイン酸	13.4
C18:2	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> COOH	リノール酸	-5.1
C18:3	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> COOH	リノレイン酸	-11.2

稲葉恵一・平野二郎「新版脂肪酸化学」幸書房(1981)p62より  
但し は堀口博「新界面活性剤」三共出版(1975)p268-271

## 主要油脂原料の脂肪酸組成(%)

油脂	6	8	10	12	14	16	18	16:1	18:1	18:2	18:3
パーム油					1	40	5	2	46	8	
パーム核油	1	3	5	50	15	8	2		15	1	
牛脂					3	28	22		45	2	
ヤシ油		8	7	48	18	9	2		6	3	
米糠油					1	2	2	1	39	35	
大豆油						8	5		28	56	3

(6)カプロン酸、(8)カプリル酸、(10)カプリン酸、(12)ラウリン酸、(14)ミリスチン酸  
 (16)パルミチン酸、(18)ステアリン酸、(16:1)パルミトレン酸、(18:1)オレイン酸  
 (18:2)リノール酸、(18:3)リノレイン酸  
 堀口博「新界面活性剤」三共出版(1975)p274より

脂肪酸の種類によって左右される性質の中でも、セッケンの溶解性は最も重要なものに位置づけられます。セッケンはある温度を境にして溶解度が大きく変化します。その温度をクラフト点(Kp)と呼びます。飽和脂肪酸では炭素数が大きくなると脂肪酸の融点が高くなり、それとともにKpも高まります。飽和脂肪酸のナトリウム塩では脂肪酸の融点の10度程度低い温度がKpに相当します。また、飽和脂肪酸に比べて不飽和脂肪酸は著しく低い融点を示し、Kpも低くなります。

これらの脂肪酸の含まれる割合は上表に示すような原料油脂の種類によって決定します。一般の洗浄用に用いられるセッケンには常温水への溶解性が求められますが、C16のパルミチン酸ナトリウムやC18のステアリン酸ナトリウムでは溶解性に劣ります。よって、炭素数の小さなC12のラウリン酸ナトリウムの割合を高めたり、不飽和脂肪酸であるオレイン酸ナトリウムやリノール酸ナトリウムの割合を高める必要が生じます。

各種油脂の脂肪酸組成を見ると、パーム油と牛

脂が近い組成で、パーム核油とヤシ油が近い組成であることが分かります。パーム油と牛脂は常温で固体状であり、パルミチン酸やステアリン酸などの鎖長の大きい飽和脂肪酸の割合が50%前後あることが特徴です。またパーム核油とヤシ油は常温でサラサラの液体状でありC12の飽和脂肪酸であるラウリン酸が多いことが特徴です。米糠油や大豆油は不飽和脂肪酸の割合が非常に高く、水への溶解性が高いセッケンを得ることができますが、不飽和脂肪酸の割合が高いとセッケンの安定性が低下し、酸化されやすくなります。具体的には空気に触れた部分が黄変しやすくなってしまいます。

一般にはパーム核油とパーム油、牛脂とヤシ油等を混合して、適度な脂肪酸割合の組成を得ます。