

講 座

ポリエーテル系非イオン界面活性剤(1)

三輪三郎

1. は し が き

一般に税関において、化学商品の関税率表適用については組成分類と用途分類の二つに大別して考えることが出来る。界面活性剤はこのうち、一応、後者に属するものと思われる。ところが、界面活性剤と称する商品はその用途がばく然としており、非常に範囲が広いので、その用途だけから、これを界面活性剤と決めつける訳にはいかない。

例えば、染色助剤として輸入されるものの中には、色々な種類の界面活性剤があるが、染色助剤、即界面活性剤という訳にはいかない。一般のカチオン活性剤や非イオン活性剤と同じように、染料と助剤との親和力を利用した染色助剤の中には、ポリビニールピロリドンのようなものもある。

又、或種のプルロニックス(Pluronic) (ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールのブロックポリマー) のように、ウレタン樹脂の原料として開発され、利用されていても、界面活性を有するために界面活性剤に分類するものもある。

一方、界面活性剤の分析の面では、最近、ずいぶん分析に関する成書^{1) 2) 3) 4)}や報告⁵⁾が出ているが、これらのすべてに精通することは仲々大変な事であり、まして新しい界面活性剤ということになると、これがどのような構造で、どのような界面活性作用があるのかを一々検討することはむずかしい場合がある。

このように、界面活性剤が税関で分類や分析上、種々むずかしい点があるのは、界面活性剤という商品の特殊性によるものと思われる。即ち、界面活性剤という言葉自身が、用途的な意味とは別に、多分に学問的

な意味をもっており、しかも、その用途は勿論、成分的な面で非常に範囲の広い有機化合物にわたっているということによる。それに、最近では界面化学や界面活性剤の性質の研究が進み、新しい型の界面活性剤(例えば、高分子界面活性剤や含有機金属界面活性剤がそれである。)が次々と開発され、又、従来からあった化合物でも、これを界面活性剤の範ちゅうに入れて取扱うため、一層界面活性剤の概念が複雑になってきている。

そこでこれから、ポリエーテル系非イオン活性剤に例をとって、その定義、種類、歴史、分析法等なるべく界面活性剤全般について述べながら、どこまでを我々は界面活性剤として取扱ったらよいかということを考えてみたいと思う。

なるべく、最近までの界面活性剤についての綜説や報文を調べ、これらをもとにして、私なりの解釈でまとめたつもりであるが、何分にも、界面活性剤の専門家ではないので、調査不十分な点や、解釈に偏見があるかも知れない。この点は、特に読者のご叱正をお願いしたい。

2. 界面活性剤という言葉

界面活性剤という言葉が用いられ始めたのは、おそらく第二次大戦後のことであらうと思う。戦時中には一般に油剤という言葉が用いられていた。

これは英語の“ Interfacial Active Agents ”の訳語であるが、ふつう、我々が英語で界面活性剤という場合には Surface Active Agents の方を一般に用いる。これは日本語では、厳密には表面活性剤と訳すべきではないかと思う。事実、表面活性剤という言葉は戦後しばらく用いられ、一般の単行本や研究報告にも昭和 30 年頃までのものにはこの言葉がみられる。最近では、専ら“ 界面活性剤 ”だけである。

関税率表に界面活性剤という言葉が始めて用いられ

たのは昭和 36 年の関税率表の改正以来である。

ところで、この言葉のもつニュアンスであるが、どうも一般の化学商品（例えば、染料、塗料、潤滑剤、可塑剤等）に較べてしっくりしないものがある。それというのは、耳で聞いただけではその用途がばく然としていてピンとこないからである。実はこれは仕方がない。界面活性剤というのは、或特定の用途をもったものに対する名称ではなくて、一連の物理化学的性質を利用するために作り出された商品に対する總称だからである。

これを洗剤、乳化剤といえれば容易に理解出来るが、それではいわゆる界面活性剤本来の意味を表わすことにはならない。

もう一つ都合の悪いことに、言葉が長すぎることである。この点では、外国語も同じことがいえる訳で、例えば英語(Surface active agents)は 19 字、フランス語は 15 字、ドイツ語に至っては Grenzflächenaktive stoffe 何と 24 字も書かなければならない。日本語はまだ、ましな方である。

そこで、1960 年、ドイツの E. Götze⁶⁾によって、界面活性剤の国際語として Tenside (英語) (フランス語 le tenside, ドイツ語 das Tensid) という言葉を使用することが提唱された。これはラテン語の tensus (緊張したという意味) からとられたもので、いわゆる表面活性な物質ということの意味するものである。ドイツではすでに、これが正式に採用されており、“TENSIDE”という界面活性剤専門の雑誌も出ており、また単行本でも、この言葉を用いたもの²⁾が我が国でも紹介されている。

いずれ、この言葉は一般に用いられるようになるであろうが、これは所詮、外国語の話であって、日本語としての“界面活性剤”のもつ、一般になじめない欠点や、文字の長いことの不便さはどうすることもできない。

3. 界面活性剤とは

石けんが出現したのは 2000 年前といわれている。⁷⁾その後、1860 年代にアニオン活性剤である硫酸化油が発見されるまで、約 2000 年の間、石けんは唯一の界面活性剤として大いに人類に貢献してきた。その後、次々と新しい界面活性剤が作り出され、現在ではその数も非常に多く、又、用途も一般の家庭洗剤から化学工業をはじめあらゆる産業に用いられるようになった。

又、戦後は石油化学工業の発達によって、従来の油

脂を原料とする界面活性剤が、新しい石油化学工業製品を原料とするようになり、界面活性剤工業は油化学の工業から脱皮して新しい化学工業を作り出した感ずらする。

さて、界面活性剤について述べるには、先ずその定義をはっきりする必要がある。

従来、界面活性剤の定義として、“少量の添加によって、著しく液体の表面張力を低下するような性質”を界面活性といい、このような性質を持った物質を“界面活性物質”と呼び、更にこれらの物質のうち、とくに工業的に大量に製造、市販されているものが界面活性剤であると⁸⁾定義されていた。

更につけ加えると、

1) その分子の中に親水基(Hydrophilic group)と疎水基(Hydrophobic group)の部分があり、この両者が適当なバランス(HLB)をとっており。

2) 水に溶解して、ある濃度(CMC)以上になると、その疎水基の部分が凝集して、ミセルを形成し、その濃度を境として、その溶液の表面張力、界面張力、起泡性、洗浄力、滲透圧等の物理化学的性質が急激に変化する。という条件があげられる。

ところが、最近、新しく出現した高分子系界面活性剤では、その水溶液の表面張力はあまり低下せず、せいぜい数ダイン位であり、従来の活性剤のようなはっきりした CMC が存在しない事が知られている。

このように、表面張力の低下をしめさない界面活性剤の出現によって、従来の界面活性剤に対する定義は改めなければならなくなってきた。そこで、“少量の添加によって液体の表面張力を低下する性質”を“少量によって、液体表面又は界面の諸性質を著しく変化する性質を有する物質”を界面活性剤とするという定義がなされるようになった。

色々問題はあらうが、前者を狭義の界面活性剤、後者を広義の界面活性剤ということにする。

ところで、高分子界面活性剤とは何かということになるが、これについてはすでに、多くの成書⁹⁾や綜説^{10) 11) 12) 13)}も出ており、詳しく述べることは本題からはずれることになるので、簡単に説明する。要するに分子量が 1000 ~ 2000 以上の高分子化合物で、水に溶解し、従来の界面活性剤と同じ用途に使われるようなものと解すればよい。

例えば、従来のイオン性の活性剤をその構成単位としたポリソープやプルロニック系化合物は勿論、このほかカルボキシメチルセルローズやアルギン酸ソーダ、ポリビニールアルコール等まで含める場合がある。

以上、界面活性剤の定義について述べたが、さて税表分類の上で、これをどのように解釈するかということになるが、プルロニックスやポリソープを界面活性剤に分類してある以上、狭義の定義だけで界面活性剤を論議することは不適當であると思われる。

次に、界面活性剤用語のうち、よく用いられ、重要なものに“CMC”と“HLB”があるので、これらについて若干述べる。

CMCとはCritical Micelle Concentration(ミセル形成臨界濃度)の略称で、Hartley¹⁴⁾やMc Bain¹⁵⁾によって、1940年頃から提唱された界面活性剤水溶液の理論の一つである。

界面活性剤を徐に水に溶解していくと、最初は分子(又はイオン)が分散した状態で溶液中に溶存しているが、或濃度に達すると、数十～数百十の分子が集合してミセル(集合体)を形成するようになる。この状態になった時の濃度をCMC、すなわちミセル形成臨界濃度という。

この濃度は非常に稀釈なもので、普通1%以下であり、 $10^{-1} \sim 10^{-4}$ mol/lの単位で表わされることが多い。

CMC以上の濃度では濃度の増加に従ってミセルが形成されるが、単分散濃度はほとんど変化しない。すなわち、CMCは界面活性剤の単分散溶解の飽和値にあたるものであって、真の溶解度とみなすことができる。しかし、ミセルの大きさが光の波長に較べて、充分小さいのでCMC以上の濃度の界面活性剤溶液でも外見上は透明である。

界面活性剤溶液はCMCに達するまでは表面張力が急激に低下し、洗浄力・乳化力が急激に上昇するが、CMC以上ではほとんどそれらの変化が認められない。この意味でCMCは界面化学的な面だけでなく、界面活性剤の実用面でも大きな意味をもっている。又、このように少量で大きな変化をもたらすところに界面活性剤そのものの持つ意義も充分理解できるかと思う。

ところで、CMCという略称は界面活性ではもう一つよく用いられるものがある。Carboxy Methyl Celluloseがそれで、最近では高分子界面活性剤として取扱われているが、従来から界面活性剤の有機ビルダーとして、重要なものの一つである。普通、この両者はミセル形成臨界濃度をCMC(又はc.m.c)、Carboxy Methyl Celluloseの方はC.M.Cと書くことによって区別することになっている。

次にHLBであるが、この用語が作られたのは比較的新しく、1949年、アメリカ、Atlas社のGiffin¹⁷⁾¹⁸⁾によるものである。

界面活性剤分子は親水基と疎水基(親油基)からなっているが、Griffinはこれらの割合を記号で表わして、その界面活性剤の親水性か親油性かを定める基準にしようとした。その後、彼¹⁹⁾²⁰⁾は記号の代りに数値を用いることを提案した。親水性の最大の活性剤を40とし、親油性の最大のものを1として、その間にすべての活性剤を親水性、親油性の程度によって配列する分類法を考え、これをHLB(Hydrophile Lipophile Balance)と名づけた。

これは種々の界面活性剤の乳化力を試験して決められたものである。そして、その数値には加成性(例えば二種類の異なる界面活性剤を混合した場合のHLB値は、それぞれの活性剤のHLB値に、その混合割合を乗じたものの和で表わされる。)、又、ポリエーテル系非イオン活性剤については、HLB値をその分子構造やけん化価から、計算によって算出できる²¹⁾等の便利さから、多くの乳化剤として用いられる界面活性剤の実用面で大いに利用された。しかし、先に述べたCMCの様に理論性がなく、又界面活性剤のすべての利用面に適用することができない等の短所があったので、-時はその意義も大した評価はされなかった。

その後、Daviesら²²⁾²³⁾²⁴⁾によって、界面活性剤の乳化現象の合併動力学から、その物理化学的意義が明らかにされ、HLB値を化学量論的に算出する方法が見出され、あらゆる活性剤についての算出法やその応用が広く研究され、最近ではHLBは界面活性剤ではやはり重要な意味があるものと思われる。


4. ポリエーテル系非イオン活性剤

4-1 歴史

石けん以外の界面活性剤ができてから、すでに100年余りになるが、非イオン活性剤は比較的その歴史が浅い。

ポリエチレングリコール系非イオン活性剤のうち、アルキルエーテル型(R-O-(EO)_nH)、脂肪酸エステル型(RCOO(EO)_nH)について、その特許がI.G.から出されたのが1930年である。1936年には同じく、I.G.からアルキルフェノール型(R-Ph-O(EO)_nH)の特許が提出された。これがポリエーテル系非イオン活性剤の最初である。そしてこれらは1937年、²⁵⁾I.G.からIgepal, Hostapal, EmulphorおよびLeonilの商品で発売された。

一方、アメリカでも1934年、Rohm & Haas社からオクチルフェノールのEO付加体の硫酸化物が市販された²⁶⁾。しかし、一般にこの活性剤はEO付加数が比較的小さいものはアニオン活性剤に分類されるもの

である。(R——O(C₂H₄)_n—OSO₃H)。

1940年にはAtlas社からTween系の活性剤が発表され、その後あいついで、新しい型の非イオン活性剤が発表された。

戦後開発された新しい型のものにプルロニックス(Pluronic)とテトロニックス(Tetronics)がある。これらは1954年頃、アメリカのWyandotte社において作られたもので、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールのブロックポリマー²⁷⁾²⁸⁾²⁹⁾³⁰⁾からなっており、界面活性剤のほか、ウレタン樹脂の原料としても用いられる。

更に最近、含有機金属化合物系界面活性剤³¹⁾という新しい型の界面活性剤が出現した。1964年、アメリカ、U.C.C.のBailey³²⁾は従来のプルロニックスの疎水基のポリプロピレングリコール基の代りに、ポリジメチルシロキサンを導入したものを作り、Du PontのKlein³³⁾はチタン(Ti)を含む新しいポリエチレングリコール系活性剤を開発した。これら一連の含有機金属界面活性剤は従来の活性剤では得られなかったシリコーン油の乳化作用や整泡性、有機溶剤中で無機顔料を分散させる等のすぐれた性質を有することが認められ、界面活性剤の用途の新分野を開たくするものと期待されている。

さて、我が国におけるポリエーテル系非イオン活性剤の歴史であるが、これは比較的新しく、戦後、昭和23、24年頃から、各社でその研究が始められ、実際の生産が始められたのは昭和26年からである²⁶⁾。この頃は主原料であるエチレンオキササイトの生産は国内では

日本曹達一社のみであったので、かなりの量を輸入にあおいでいたが、昭和32年頃から、石油化学工業による酸化エチレンの生産が開始され、価格も従来のクロールヒドリン法に較べて、はるかに安価になり、非イオン活性剤の生産は急激にのびてきた。

第1、2、3表に非イオン活性剤の生産の推移、用途別需要およびそのうち訳を示した。第1表で明らかに、昭和32年以降、その生産量が増加している。昭和42年度においてはアニオン活性剤に近い生産量を示し、香粧品、農薬(農林業)等乳化剤としての用途の分野ではアニオン活性剤をはるかにしのいでいる。

非イオン活性剤にはポリエチレングリコール以外のものも数多くあるが、その生産量は大部分がポリエーテル系である。第3表中、3、ソルビタン系のものの第1表界面活性剤および非イオン活性剤の年別生産量(t)³⁴⁾³⁵⁾

年 度	界面活性剤	非イオン活性剤	非イオン活性剤の割合(%)
昭和25	22,097	—	—
26	29,914	115	0.4
27	29,351	973	3.3
28	39,273	2,514	6.4
29	39,689	3,141	7.9
30	48,676	5,177	10.6
31	62,514	7,477	12.0
32	59,832	10,830	18.1
33	70,850	10,325	14.6
34	95,883	16,605	17.3
35	144,082	21,850	15.2
36	206,267	27,060	13.1
42*	192,610	49,612	36.1

※ 昭和42年度は家庭用洗剤を含まない。

昭和42年1月～12月、単位(t)

第2表界面活性剤需要別一覧表

需要区分	品種区分	アニオン活性剤	カチオン活性剤	非イオン活性剤	両性活性剤	その他の油剤	合 計
織 維 工 業		50,011	8,764	32,593	1,371	10,643	103,382
紙 ・ パ ル プ 工 業		1,329	204	5,257	114	124	7,028
農 林 業		2,040	43	7,756	13	172	10,024
ゴ ム ・ プ ラ ス チ ッ ク		3,587	83	2,022	36	891	6,619
皮 革 工 業		2,313	189	529	2	12	3,045
香 粧 ・ 医 薬 品 工 業		1,926	878	2,591	117	3	5,515
ク リ ー ニ ン グ 業		9,434	119	3,108	7	10	12,678
食 品 工 業		4,842	8	2,519	65	346	7,780
染料、顔料、塗料、インク工業		1,164	76	1,654	4	142	3,040
タール、燃料、石油工業		228	182	629	1	215	1,255
鋳 業 、 金 属 工 業		3,347	232	4,942	130	2,702	11,353
木 材 、 建 築 、 窯 業		933	303	436	15	733	2,420
そ の 他		11,386	357	5,576	48	1,104	18,471
合 計		92,540	11,438	69,612	1,923	17,097	192,610

資料：日本界面活性剤工業会

註：家庭用洗剤は含まない。

第3表 非イオン活性剤種類別需要一覧表

昭和42年1月~12月単位(t)	
1. ポリエチレングリコールエステル系	2,824
2. ポリエチレングリコールエーテル系	30,463
3. ソルビタン系	2,788
4. その他(ペンタエリスリトール系, モノグリセライド系)	2,700
5. 調合品	12,744
6. 配合品	18,093
計	69,612

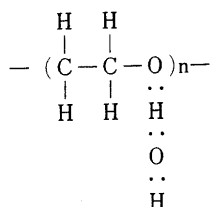
資料: 日本界面活性剤工業会

註: 家庭用洗剤は含まない。

一部と5調合品, 6配合品の大部分はポリエチレングリコール系とみてよい。

4-2 分類

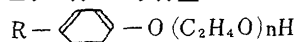
界面活性剤分子は親水基と疎水基の部分からなっていることはさきにも述べたが, ポリエーテル系非イオン活性剤で, その親水基に相当する部分はポリオキシエチレン基($-O-(CH_2-CH_2-O)_n-$)である。
 $-C-O-C-$ のエーテル結合は水中において, 水と水素結合して, 水に対し極めて容易に溶解する性質を示す。



一方, 疎水基には, 一般のイオン性界面活性剤と同様, アルキル基やアルキルフェノール基, そのほかポリプロピレングリコール基が用いられる。

これらを構造によって分類すると, 次のようである。

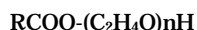
(1) アルキルフェノールエーテル型



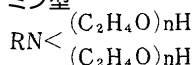
(2) アルキルエーテル型



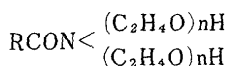
(3) 脂肪酸エステル型



(4) アルキルアミン型



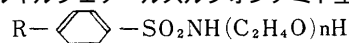
(5) アルキルアミド型



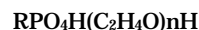
(6) アルキルチオエーテル型



(7) アルキルフェノールスルホンアミド型



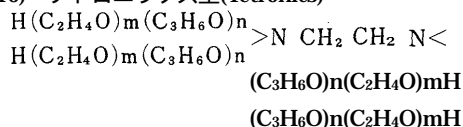
(8) りん酸エステル型



(9) プルロニックス型(Pluronic)



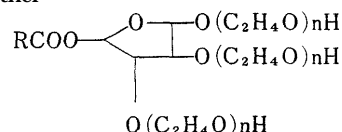
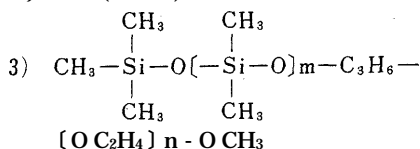
(10) テトロニックス型(Tetronics)



(11) ツィーン(Tween)型 -

Sorbitan Alkyl Ester Polyethylene

Glycol Ether

(12) 含有機金属化合物型³¹⁾

(1) . アルキルフェノールエーテル型とアルキルエーテル型は代表的なもので, その生産量もポリエーテル系非イオン活性剤の大部分を占めている。

Tween 系活性剤はふつう多価アルコール系非イオン活性剤に分類されるが, ポリエチレンオキシド基を親水基とする点で, いわゆるポリエーテル系活性剤とみることができる。これは元来, Span 系活性剤(ソルビタンの脂肪酸エステル)が親油性が強いため, これを改良する目的でソルビタンの水酸基の一部をポリエチレングリコールでエーテル化したものである。HLB は Span 系の 1~5 に対し, Tween 系が 15~20 と可なり親水性が強い。

プルロニック系, テトロニック系活性剤は分子量が 1000~4000 と他のポリエーテル系に較べて大きいので, いわゆる高分子系界面活性剤の部類に入っている。従って, その界面化学的性質も他のものとは可成り異なっている。これについてその性質のところで詳しく述べる。

(11)の含有機金属化合物系は極めて新しいもので、まだ我が国では量産はされていない。その輸入実績も極くわづかであると思われる。

文 献

- 1) M.J.Rosem , H.A.Goldsmith , “ Systematic Analysis of Surface Active Agents ” Interscience Pub.Inc., New York (1960)
- 2) D.Hummel “ Identification and Analysis of Surface-active Agents by Infrared and Chemical method ” Interscience Pub.A Division of John Wiley & Sons (1962)
- 3) 高橋, 上条, 山中 “ 界面活性剤の分析 (上), (下) ” 日刊工業新聞社(1963)
- 4) 小田, 寺村 “ 界面活性剤の合成と其応用 ” 横書店 (1958)
- 5) 神原, 寺村 油化学研究発表会講演 (1964 年 11 月名古屋)
- 6) 化学と工業, 18, 374(1965)
- 7) 山本侑一 “ 界面活性剤と其応用 ” 理工出版社, P.8(1952)
- 8) 佐々木 油化学 17, 116(1968)
- 9) 山下 根本 “ 高分子活性剤と染色助剤の界面化学 ” 誠文堂新光社(1963)
- 10) 小田, 工化, 62, 1265 (1959)
- 11) 山下, 油化学, 9, 337 (1960)
- 12) 榎崎, 油化学, 11, 93 (1960)
- 13) 榎崎, 工化, 68, 2045 (1965)
- 14) G.S. Hartley. Kolloid-z, 88, 22 (1939)
- 15) J.W. Mc Bain, Alexanders Colloid Chemistry , Reinhold Pub . Corp.P.114 (1944)
- 16) 化学と工業, 15, 1162 (1962)
- 17) W.C. Griffin. Encyclopedia of Chemical Technology . N.Y . 5, 692 (1950)
- 18) W.C. Griffin. J.Soc. Cosmetic Chem . 1, 311 (1949)
- 19) アトラス社技術資料, Atlas Surface Active Agents .
- 20) 根本嘉郎 “ 界面活性剤 ” 第一工業製薬(株), P.31 (H.L.B について) (1955)
- 21) W.C. Griffin, 1954 年 5 月ニューヨークの会合で発表
- 22) Davies.Proc.2nd Inter. Congress of Surface Activity.1, 426 (1957)
- 23) 岡田, 油化学, 7, 434 (1958)
- 24) 早野, 油化学, 13, 220 (1964)
- 25) 本山, 油化学, 11, 155 (1962)
- 26) 石井 “ 非イオン界面活性剤 ” 誠文堂新光社, P.2 (1962)
- 27) W.B. Stanton. soap & Chem.Spec.33 (6) 47 (1957)
- 28) W.B. Stanton. Am. Perfumer & Aromatics 72 (4) 54 (1958)
- 29) L.G. Lundsted (Wyandotte) U.S.2, 674, 619 (1954)
- 30) Wyandotte Chemi. Corp., Brit . 731, 603, 800, 159 (1958)
- 31) 目黒, 化学と工業, 19, 147 (1966)
- 32) Bailey, Ibid (1964)
- 33) Klein , U.S.P.2, 583, 322
- 34) 中原, 油化学, 8, 361 (1959)
- 35) 石井 “ 非イオン界面活性剤 ” 誠文堂新光社, P.1 (1962)

Lecture

Nonionic Surface Active Agents of Polyethers

Samuro MIWA

NAGOYA Customs Laboratory

5, Kaigan-dori, Minato-ku

Nagoya city

Received Feb . 5, 1969

