

# 合成界面活性剤

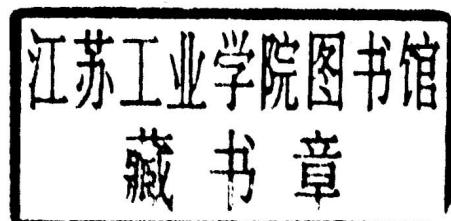
神戸大学教授 工学博士

堀 口 博 著

# 合成界面活性剂

神戸大学教授 工学博士

堀 口 博 著



三共出版株式會社

合成界面活性剤

¥650

◎ 昭和32年10月10日 発行

著者 堀 口 博

発行者 萩原誠三郎

東京都千代田区神田小川町3の10

印刷者 堀 鉄 判

発行所 三共出版株式会社

東京都千代田区

神田小川町3の10

電話番号 3711 振替東京1065

Printed in Japan 用紙・日本ペルプ 印刷・文弘社 製本・富士

## 序

従来油脂化学の一部門として研究せられ、繊維工業の一助剤として取扱われていた界面活性剤も、最近の石油化学工業の発達と広汎な応用面の開拓とによって、今日では輝かしい脚光をあびて米国の五大化学工業の一つとして登場し、繊維染色工業は言うにおよばず、広く化学工業を初めとして金属工業、食料工業、農薬工業、製薬工業など広範囲に重要な地位を占めるようになり、また最近ではウラニウム鉱の選鉱にも使用されて原子力工業とも関連があるというので話題となっている。

今日、合成界面活性剤の用途は極めて多岐多様にわたっているが、その発達の跡を尋ねると独逸の石炭系の化学工業に根をおろしていたものが、石油系の化学工業に繁り花咲きほこっているようである。わが国としては将来どちらの領域に実を結ばせるかということも、われわれに課された一つの大きな問題であろう。

界面活性剤に関する著書は、国外国内を通じて文字通り充棟汗牛の多きに比すべきであるが、考えてみれば各著各書おののおの特徴があって、それぞれ啓發されるところが多い。この間にあって本書のごときささやかな小著でも、この方面への興味を誘う「活性剤」ともあり、また認識を深めるための「浸透剤」ともなれば甚だ意義のあることだと思って、古典的に有名な世界的製品や、現在注目されている代表的製品についてその概要を紹介し、かつ、研究や実験にも役立つようにと考えて出来るだけ原方法と工業的方法とをあわせて示すことにした。願れば終戦直後、国内の物資窮乏の極にあり、著者がかつて名古屋に在任していた頃、油脂を原料として使用しないで石鹼を造るという研究の名で、当時約350万円の国家予算を得、それで現在でもなお残っている実験室を新築し得たことも今もなお忘れない想い出の一つとなっている。この小著が界面活性剤発達への僅かな礎石ともなり得ればと望むころ厚く拙稿を纏めたが、斯道先輩各位の御指導御叱正を得ればと願っている。

昭和32年9月

著者

## 目 次

緒 論.....	1
第 1 章 界面活性剤の分類 .....	9
第 2 章 界面活性剤の基礎 .....	20
1 高級脂肪酸の構造.....	20
2 分子配向.....	24
3 界面吸着.....	27
4 ミセル構造.....	34
5 H. L. B. .....	38
第 3 章 界面活性剤の性質 .....	43
1 起泡作用.....	43
2 乳化作用.....	47
3 浸透作用.....	51
4 洗滌作用.....	54
5 柔軟作用.....	64
6 染料固定作用.....	66
7 殺菌作用.....	68
第 4 章 陰イオン界面活性剤 (I) .....	80
疎水基が炭素のみの鎖状結合からなる界面活性剤 .....	80
A—1 高級脂肪酸塩 .....	80
A—2 第2級高級脂肪酸塩 .....	98
A—3 第1級高級アルコール硫酸エステル塩 .....	98
A—4 第2級高級アルコール硫酸エステル塩 .....	117
A—5 第1級高級アルキル・スルフォン酸塩 .....	127
A—6 第2級高級アルキル・スルフォン酸塩 .....	127
A—7 高級アルキル・デスルフォン酸塩 .....	139
A—8 硫酸化脂肪及び脂肪酸塩 .....	139
A—9 スルファン化高級脂肪酸塩 .....	154
A—10 高級アルキル磷酸エステル .....	155
第 5 章 陰イオン界面活性剤 (II).....	157
疎水基が炭素以外の元素を含有する鎖状結合からなる界面活性剤 .....	157
A—11 高級脂肪酸エステルの硫酸エステル塩 .....	157
A—12 高級脂肪酸エステルのスルファン酸塩 .....	163

A-13	高級アルコール・エーテルの硫酸エステル塩 .....	169
A-14	高級アルコール・エーテルのスルフォン酸塩 .....	171
A-15	高級脂肪酸と蛋白分解アミノ酸の縮合物 .....	171
A-16	高級脂肪酸とアミノ酸の縮合物 .....	174
A-17	高級脂肪酸アミドのアルキロール化硫酸エステル塩 .....	176
A-18	高級脂肪酸アミドのアルキル化スルフォン酸塩 .....	181
A-19	スルフォ琥珀酸エステル塩 .....	196
<b>第6章 陰イオン界面活性剤(III).....</b>		<b>213</b>
<b>疎水基に炭素のみからなる環を有する界面活性剤 .....</b>		<b>213</b>
A-20	アルキル・ベンゾール・スルフォン酸塩 .....	222
A-21	アルキル・フェノール・スルフォン酸塩 .....	234
A-22	アルキル・ナフタリン・スルフォン酸塩 .....	236
A-23	アルキル・チフェニール環を有するスルフォン酸塩 .....	246
A-24	アルキル・アリル・スルフォン酸のフォルマリン縮合物 .....	247
A-25	アルキル・アリル・スルフォン酸塩のケトン化合物 .....	250
<b>第7章 陰イオン界面活性剤(IV).....</b>		<b>253</b>
<b>疎水基に炭素以外の元素を有する環を有する界面活性剤 .....</b>		<b>253</b>
A-26	アルキル・ベンゾイミダゾール・スルフォン酸塩 .....	253
<b>第8章 陰イオン界面活性剤(V).....</b>		<b>255</b>
<b>疎水基として天然原料を使用する多環性界面活性剤 .....</b>		<b>255</b>
A-27	ナフテン酸塩 .....	256
A-28	ナフテニル・アルコール硫酸エステル塩 .....	257
A-29	樹脂酸塩 .....	258
A-30	樹脂酸アルコール硫酸エステル塩 .....	260
A-31	リグニン・スルフォン酸塩 .....	263
<b>第9章 陽イオン界面活性剤 .....</b>		<b>266</b>
<b>脂肪族アミン塩 .....</b>		<b>266</b>
C-1	第1級アミン塩 .....	267
C-2	第2級アミン塩 .....	271
C-3	第3級アミン塩 .....	271
<b>第4級アンモニウム塩 .....</b>		<b>275</b>
C-4	アルキル第4級アンモニウム塩 .....	277
C-5	炭素以外の元素を含有するアルキル第4級アンモニウム塩 .....	284
C-6	アルキル・ベンヂル第4級アンモニウム塩 .....	287
C-7	窒素環を有する第4級アンモニウム塩 .....	295

<b>第10章 両性界面活性剤 .....</b>	311
Amp-1 ベタイン型両性界面活性剤 .....	311
<b>第11章 非イオン界面活性剤 .....</b>	320
ポリオキシ化合物のエステル型界面活性剤 .....	321
N-1 高級脂肪酸のグリセリン・エステル .....	323
N-2 高級脂肪酸のグリコール・エステル .....	327
N-3 高級脂肪酸のペンタエリスリトール・エステル .....	328
N-4 高級脂肪酸のソルビタン及びマンニッタン・エステル .....	329
ポリエチレン・オキサイド縮合型界面活性剤 .....	336
N-5 高級脂肪酸縮合物 .....	337
N-6 高級アルコール縮合物 .....	347
N-7 高級アルキル・アミン縮合物 .....	356
N-8 高級脂肪酸アミド縮合物 .....	359
N-9 高級アルキル・メルカプタン縮合物 .....	359
N-10 アルキル・フェノール縮合物 .....	362
ポリエチレン・イミン縮合型界面活性剤 .....	383
<b>第12章 界面活性剤の用途 .....</b>	384
1 繊維染色 .....	385
2 皮革 .....	388
3 塗料および印刷インキ .....	389
4 製紙 .....	390
5 食料品 .....	391
6 化粧品 .....	391
7 殺虫剤 .....	397
8 殺菌剤 .....	398
9 浮遊選鉱剤 .....	400
10 金属 .....	408
11 その他の種々の用途 .....	409
索引 .....	411
特許索引 .....	436
〈別表〉水溶性界面活性剤一覧表 .....	卷末折込

## 緒論

合成洗剤 (Syndets = Synthetic detergents) 或はもっと広い意味で界面活性剤 (Surfactants = Surface active agents) の目覚ましい発達は最近の化学工業の内でも特に注目に値するもので、元来油脂を原料として繊維工業に於ける加工処理の補助剤、即ち繊維助剤 (Textil assistants) 或は繊維用薬品 (Textil chemicals) として発展して来たものであるが、今日では単に繊維染色工業に限らず、その応用方面用途範囲は極めて広汎であり、且つ原料も従来の油脂依存の域から離れて、石炭、石油等より合成されるようになったので、合成洗剤或は界面活性剤の問題はもはや油脂化学工業の分野より遙かに飛躍発展して石炭系化学工業、或は石油化学の領域に於いて論ぜられ研究せねばならなくなつた。

界面活性剤の内で最も重要な地位を占めるものは洗剤であるが、洗剤の内でも最も普及している代表的且つ古典的なものは、言うまでもなく石鹼 (Soap) である。石鹼らしいものが使用し始められたのは今から約 5000 年以前と伝えられ、その後若干の工夫改良が加えられたとしても、その本質に於いては著しい変化なしに今日に於いても尚最も広く使用されている。しかしわゆる界面活性剤として合成品が使い始められたのは今から約 100 年前で、1831 年に E. Frémy はオリーブ油 (橄欖油) 及びアルmond 油 (扁桃油) の硫酸化の実験を行い、1834 年に F. F. Runge がこれ等を中和すると繊維助剤として有効な油が得られることを明かにしたのを以ってその始源とせられている。これは今日のロート油 (Turkish red oil) の初めと見られるが、繊維、農業、皮革工業等に多量に応用されている硫酸化蓖麻子油は 1875 年に工業的に製造され、1900 年の初め頃には Chemische Fabrik Stockhausen で作られたロート油の 1 種 Monopolseife は歐州では広く用いられていた。従って第 1 次世界大戦 (1912~1917 年) 頃までは、洗剤としては石鹼が、その他の界面活性剤としては専らロート油系に限られていた。ところが、大戦当時四海封鎖を受けて油脂資源に極度に窮乏したドイツでは油脂を使用しない洗剤の研究に専念し、遂に 1917 年 Badische Anilin und Soda Fabrik の F. Günther は全然油脂資源に頼らない洗剤、即ち Nekal A (Diisopropyl naphthalene Na-sulfonate) を発見し、1925 年にはドイツ及びアメリカに於いて大規模に工業化された。この製品は現在より見ると洗滌力はむしろ劣り、乳化剤、湿润剤と見るべきものであるが、この型式の洗剤が更に研究が重ねられて今日のいわゆる真の意味の Soapless Soap (Alkyl aryl benzene sulfonate) にまで発展した母体であることは非常に重要な意味があり、ここに油脂を原料

としない石鹼が初めて世界に紹介されたことは特に注意すべきであろう。

元来石鹼は高級脂肪酸ナトリウム塩からなるもので、その化学的性質上、石灰、マグネシア等の成分を多量に含有する硬水によっては水に不溶性のこれらの脂肪酸塩を沈澱し、又極めて稀薄な無機酸によっても脂肪酸を遊離し、且つ海水に依っては石鹼成分が塩析分離するというような種々な欠点を備えている上に加水分解に依って強いアルカリ性となるために、用途には自ら制限があるといふのでこの様な欠点のない洗剤の合成ということが繊維工業方面から熱望されていた。そこで歐州では現在尙多量に使用されている **Avirol** (硫酸化蓖麻子油脂肪酸のブチル・エステル) を 1928 年に完成した Böhme Fettchemie Akg. では 1930 年に今日吾々が一般に高級アルコール洗剤と呼び、且つ尙著量に消費している **Gardinol** を紹介したが、これは耐酸、耐アルカリ、耐硬水、耐海水性等の諸性質に於いては従来の石鹼を遙かに凌駕し、洗滌力も高いので世界の薦賛の的となり、アメリカに於いても直ちに工業化されて Du Pont と Procter and Gamble Co. とが Gardinol Corp. を創設してこの製造に当った。この高級アルコール洗剤といふのは第 1 級高級アルコールの硫酸エステルのナトリウム塩で、今日洗剤、潤滑剤及び柔軟剤として多量に使われているが、この新洗滌剤の発明は当時の洗剤工業に於ける大革新であった。先に述べた Böhme の Avirol に対しては I.G. では直ちに同系統の硫酸化油 **Intrasol** を以って應酬したが、Gardinol の出現に対する対抗としては 1930 年 **Igepon A** を以ってこれに對抗した。しかし Igepon A はその化学構造が脂肪酸のオキシ・スルfonyl acid エステル型であるために耐熱、耐酸、耐アルカリ性に於いて稍難点が認められたので、翌年には **Igepon T** を完成して世界市場に送った。Igepon T は前者よりも遙かに完定度が高く、且つ洗滌力もすぐれた製品であるので急速に世界的市場を獲得するに至り、アメリカでは General Aniline and Film Co. で工業化され、今日尙製造が続けられ各種の製品が出されている。工業用及び家庭用洗剤として広く知られている **Vel** (脂肪酸モノグリセライドの硫酸エステル塩) が Deutsch Hydrierwerke で発表されたのも 1930 年頃からである。

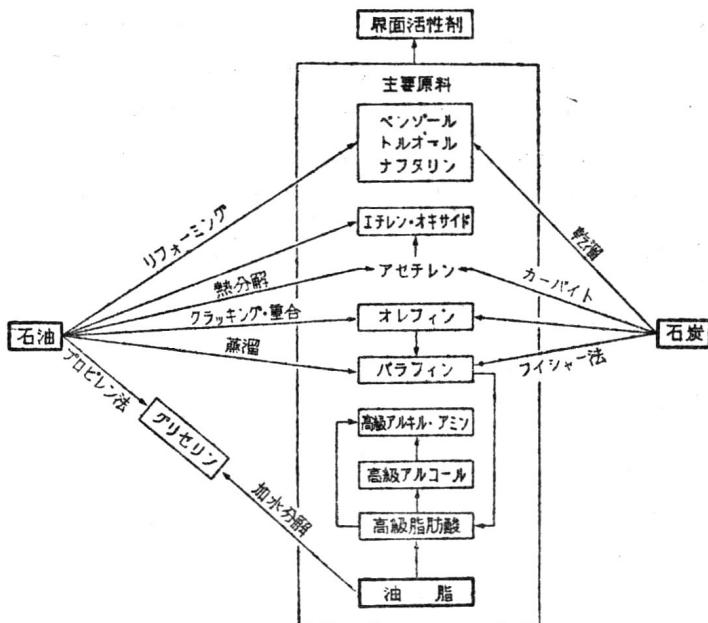
均染剤として著名な **Medialan** はオレイン酸とザルコシン (N-Methyl-glycin) との縮合物で、1933 年頃 I.G. で完成されたものであり、又浸透剤として今日盛んに用いられている **Aerosol**, **Deceresol** 等はスルフォ琥珀酸誘導体で、ほぼ同時代に American Cyanamid Co. より発表されたものである。

しかし、この当時最も注目すべき製品は I.G. に於いて研究せられたポリエチレン・オキシド系の **Igepal**, **Peregol**, **Leonil** 等と呼ばれる一群の非イオン界面活性剤の出現であった。これらは洗滌力の点に於いては必ずしも勝れたものとは言い得ないし、起泡力

に於いても十分とは称し得ないが、乳化分散剤としては極めて勝れた性質を有するのみならず、従来の界面活性剤の如くイオン化しないために反対イオンの影響を受けることは全然なく、従って酸、アルカリ或は他の極性のある活性剤に依っても影響を受けないで十分に性能が發揮出来るということは実に驚異的な発明であった。更に非イオン界面活性剤の出現に依って従来考えられていた界面活性理論に新しい検討を加えねばならなくなつたことも注意する必要がある。非イオン活性剤は恐らく最も注目すべき将来性、最も期待すべき発展性を有する新しい界面活性剤として今後の研究に待たなければならない点も多いが、今次大戦の終戦後急速に発展して來たアメリカの Atlas Powder Co. のソルビタン誘導体である **Span** 及びそのポリエチレン・オキサイド誘導体である **Tween** 等もその現われの 1 例に過ぎないであろう。

顧れば 1930~1940 年はいわゆる「国際危機」が全世界の合言葉でもあった。東に自由主義国家を謳歌するアメリカが石油化学の異常な発展に努力して国防体制の完成を計ったのに対し、西では全体主義国家を標榜するドイツが石炭化学の華々しい躍進に専念して戦時体制の万端を整へた。従って二分せられた世界は化学工業をも二分し、ここに吾々の記憶に尚残る「石炭・石灰・水」より成り立つ化学と云うものが大きく写し出され、他方アメリカに培われた「石油化学」はその間着実な発達を遂げて今日の現状となった訳であるが、1930~1940 年の間に於いて界面活性剤もまた世界風潮に従って原油、油脂資源に恵まれないドイツでは Fischer-Tropsch 法のいわゆる人造石油製品、即ち石炭から水性ガスを経て得られるパラフィン或はオレフィンを極度に利用し、これを原料として Oxo 法に依る高級アルコール洗剤の製造、或は Reed 法に依る **Mersolate** の合成、癡蛋白物質（皮革屑、角、ゼラチン等）を利用する **Lamepon** の生産を行い、何れもこれらは今次大戦中に洗剤、界面活性剤として利用することに成功していた。

アメリカの石油化学は元来天然ガス、分解ガスの完全利用に端を発したのであるが、この期間には既に多数の合成品を得ていたが、例えば、石油より T.N.T. の原料たるトルオールの製造、ピクリン酸の原料たるベンゾールの合成、プロピレンよりニトロ・グリセリンの原料たるグリセリンの製造等も次第に軌道に乗っていた。界面活性剤の分野ではなにぶんにも需要の老大な合成洗剤を石油資源より合成するために既に古典的となっていた Nekal について詳細な研究を行い、一般に Alkyl-aryl-sulfonate と云われるドデシル・ベンゾール・スルフォン酸塩即ちいわゆる **Soapless Soap** を石油を原料として製造する迄に成功し、National Aniline Division Allied Chemical and Dye Corp で **Nacconol** として初めて市場に出されてより **Sontomerse** (Monsanto Chem. Co.) **Oronite** (Oronite



第1図 界面活性剤製造の主要原料関係

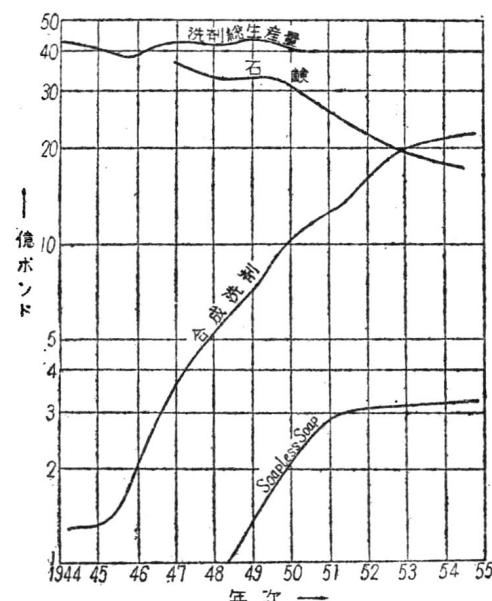
Chem. Co.), Ultrawet (Atlantic Refining Co.) 其他多数の同種類同系統の製品が決河の勢で現われ、これまた大戦中は洗剤、乳化剤、浸透剤等として多量に製造された。

石炭系の化学工業は石炭液化、合成樹脂、合成ゴム、Reppe 反応等幾多の輝かしい実を結んだが、残念ながらドイツ敗戦に依って完熟することを待たずに戦後は石油系の化学工業の時代にと移ってしまった。これは今迄に述べた洗剤、界面活性剤に就いても同様であって、1927年にスイスの Ciba によって発表せられた全く新しい型式の界面活性剤である Sapamin、同系統の I.G. の Soromin, Böhme の Repellat、英國 I.C.I. の Fixanol 等、いわゆる陽性石鹼の 1 群は柔軟剤、染料固着剤、染料分散剤等として着目されていたが、1935年スルファミンの偉効を発見した G. Domagk に依ってこれが強力な殺菌剤であることが公表せられたが、製造法が複雑であることと毒性の強い点で広く利用されるまでには至らなかった。ところが今次大戦中アメリカでは広汎な研究が行われると共に高級アルコールを原料とせず脂肪酸より直接合成する方法が発明されてアメリカでは急速に利用される様になった。従って陽性石鹼は歐州大陸で養てられたが、アメリカの石油化学の温床に結実したものの 1 例と見られる。なお第 1 表は主要界面活性剤の発達を表示したものである。

以上述べたように油脂を原料とし、元来繊維加工、染色、皮革工業等に使用せられていた界面活性剤は石鹼、石油を原料とし、あらゆる工業分野に極めて広い応用の途を見出す様になり、その用途も 100 年前の洗滌剤から出発して起泡剤、消泡剤、乳化剤、乳化破壊剤、分散剤、浸透剤、潤滑剤、精練剤、漂白剤、漂消剤、平滑剤、柔軟剤、直接染料固着剤、静電防止剤、空気連行剤、浮遊選鉱剤、殺菌剤等と極めて多方面の用途にそれぞれの特長を生かす製品が出現するに至った。

界面活性剤の内でも最も需要の多いのはい、うまでもなく洗剤であり、界面活性剤のほぼ 60% 以上が洗滌精練の目的に使用されている。しかも洗剤の内で最も重要な地位を占めると考えられていた従来の石鹼即ち高級脂肪酸ソーダの圧倒的な地位は終戦後次第に揺らぎ出し、1944 年には洗剤の 97% が石鹼で合成洗剤は僅かに 3% に過ぎなかったが、1953 年には洗剤として使用せられる石鹼の量は遂に全体の 50% 以下となり実に 53% は合成

洗剤に依って置き換えられるに至り、Luitz に依ると 1960 年には洗剤の 72% が純合成洗剤を以て占めると考えられ将来合成洗剤の占める部分は想像以上であると考えられている。従って現在のアメリカに於ける界面活性剤の生産は年間大体 40 億 lb 程度であるが、その内約 40% は石鹼であり、残りの約 60% が合成洗剤に依って占められているわけであるが、合成洗剤中でもいわゆる Soapless Soap の部類に属する一般に Alkyl-aryl-sulfonate と称せられるものが約 25%，その他の高級アルコール洗剤、Igepon T 型、Mersolate 型、Vel 型洗剤が各々約 5% 前後を占めている。これに対し陽性石鹼及び非イオン活性剤、両性石鹼は合しても合成界面活性剤中約 20~25% 程度で、この内陽性石鹼は 1945 年を境として稍消費が減少する傾向を有するに対し（全体の 1~2%），非イオン活性剤は全世界の 20% に達し、然も尚上昇の傾向がある様である。



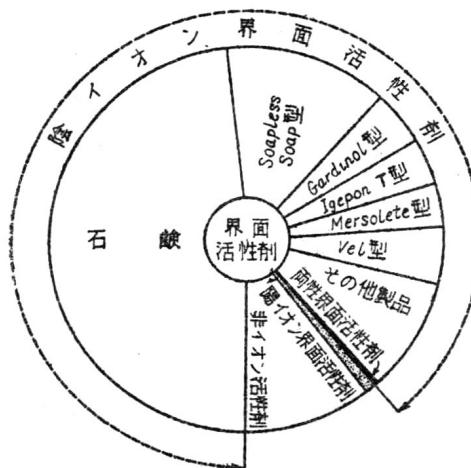
第 2 図 アメリカにおける合成洗剤生産状況 既に述べた如く石鹼を出発点として発達した界面活性剤は石鹼の有する諸欠点を補って

第1表 主要界面活性剤の発達

活性イオン	界面活性剤	製造会社	発明者	特許	分類記号
陰	石鹼	—	不詳	—	A-1
陰	ロート油 Monopol seife Monopol oil	Chemische Fabrik Stockhausen Heerdt Akg.	Runge, W. Grum A. Schmitz	D.R.P. 113433, 1898 D.R.P. 290185, 1906	A-8 " "
陰	Nekal A	Badische Anilin und Soda Fabrik	F. Günther	D.R.P. 336558, 1917	A-22
陰	Avirol KM Intrasol C	Böhme Fettchemie Akg. " " " " " " " " " "	F. Münnz J. Stockhausen F. Münnz	D.R.P. 553505, 1925 D.R.P. 591196, 1927 D.R.P. 614702, 1927 D.R.P. 635522, 1927	A-8 " " A-16
陰	Prästabitol G Medialan A	Chemische Fabrik Stockhausen I.G.	Ciba I.G.	—	C-33
陽	Sapamin Soromin A-Base		H. Urlrich 及び J. Nässlin	Swiss.P. 130881, 1927 D.R.P. 546406, 1928	"
陰	Igepon A Igepon T	I.G. I.G.	K. Daimker 及び K. Platz —	D.R.P. 652410, 1929 D.R.P. 655999, 1930	A-12 A-18
非	ポリエチレン・オキサイド 縮合物 高級アルコール・エーテル 高級チオアルコール・エーテル 高級アミン 高級脂肪酸エステル	I.G. I.G. I.G. I.G.	C. Schöller • M. Wittwer " " " " " " " " " "	D.R.P. 605973, 1930 D.R.P. 665371, 1930 D.R.P. 667744, 1930 D.R.P. 694178, 1930	N-6 N-9 N-7 N-5

陽	Repellat	Böhme Fettchemie Akg	H. Hunsdicker • E. Vogt	D.R.P. 745221, 1930	C-7
陰	Lamepon A Ultravon K	Chemische Fabrik Grünau Ciba	F. Sommer	U.S.P. 2015912, 1932 Swiss.P. 163005, 1932	A-15 A-26
"	Vel	Colgate and Palmolive-Peet Co.	R. B. Harris	U.S.P. 2023387, 1932	A-11
"	Mersolat	I.G.	C. F. Reed	U.S.P. 2040960, 1933	A-6
"	Tergitol	Carbide and Carbon Chem-Corp	J. N. Wickert and B. T. Freure	U.S.P. 2077005, 1934	A-4
"	Teepol	Batafisch Petroleum Mij	—	U.S.P. 2078519, 1934	A-4
陽	Zephriol Velan PF.	I.G. I.C.I.	G. Domagk R.J. Reynolds • E.E.Walker • C.S. Woolvin	U.S.P. 2108765, 1934 B.P. 466817, 1935	C-7 C-5
非	ボリエチレン・オキサイド ・アルキル・フェノール ・エーテル	I.G.	W. Grobe	B.P. 470181, 1936	N-10
陽	Emcol E-706	Emulsept Corp.	B.R. Harris	U.S.P. 2189397, 1940	C-7
両	Persistol KF	General Aniline and Film Corp.	L. Othmer & G. Ball	U.S.P. 2217846, 1941	Amp-1
陰	Nacconol NR	National Aniline Division Allied Chem-and Dye Corp.	L. H. Flett	U.S.P. 2249356, 1941	A-20
陽	Alrosept MB	Carbide and Carbon Chem. Corp.	A.I. Wilson	U.S.P. 2267965, 1941	C-7
両	Tego 103	Goldschmidt Akg.	A. Schmitz	D.R.P. 812105, 1949	Amp-1
"	Tego 51	"	"	D.R.P. 845941, 1949	Amp-1

安定で洗滌能率の大きい洗剤の合成への大きい途をたどると共に、他方石鹼の有していた種々欠点を思うがままに抑えて然かもその特性を更に分派的に、効果的に、特異的に、育成伸展せしめる様に新界面剤は発達進歩して今日の如く多數の製品が現われる様になったのであるが、これらの合成界面活性剤は化学的にはイオン活性剤 (Ion active agents) と非イオン活性剤 (Nonionic active agents) とに分類されている。イオン活性剤と云うのはその水溶液が解離してイオン或はイオン・ミセル (Ionic micelle) を生成して界面活性作用を呈するものであるのに対し、非イオン活性剤はその水溶液は解離しないで分子全体



第3図 アメリカにおける界面活性剤の  
需要関係

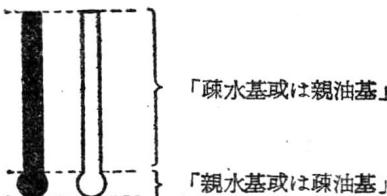
としての界面活性作用を現わすものであって従ってこれはイオン的には完全な中性体である。イオン活性剤は更に界面活性現象を示す所のイオンが陽イオンであるか、或は陰イオンであるか、又時には両イオンに依るものであるかに依って、ここに陽イオン活性剤 (Cationic active agents), 陰イオン活性剤 (Anionic active agents), 或は両性活性剤 (Amphoteric active agents) の3種類に分類するが、これらの代表的なものは今迄の説明に於いても屢々引用せられたが、生産量よりも見ても、又商品の種類よりも見ても通常

の石鹼を含む陰イオン活性剤が最も多く (全製品の大体 75~80%), それに次いで非イオン活性剤が 15~20% を占めており、陽性活性剤は僅かに全体の 1~2% に過ぎず、両性活性剤は更に限られた方面に極めて少量 (1% 以下) より使用されていないが、これらの関係は第3図に示した。

## 第 1 章 界面活性剤の分類

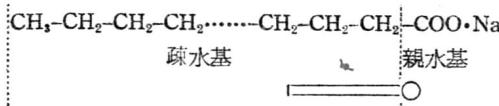
石鹼には洗滌作用という特殊な作用があり、他の界面活性剤にはそれぞれ独特の潤滑、浸透、乳化、分散、起泡等の諸性質を有しているが、これは今日その根本作用を界面の活性化と云うことに依って説明している。ところが界面活性作用は果してどういう理由に依って起るかということは所謂界面活性剤の基礎をなす所の最も重要な問題であり、界面活性剤の化学構造と界面活性との関係に就いて更に詳細に検討する必要がある訳であるが、少くとも界面活性剤としては一般的にどの様な分子構造を持つ必要があるかに就いて從来発表せられた製品に就いて考えて見ることとする。

界面活性剤にはイオン活性剤と非イオン活性剤とがあることは既に述べたが、その何れに於いて、即ち界面剤の総ては一般に界面活性剤の本体を形成する所の基体 (Basic substance) と、基体を水溶性にするための原子団 (Solubilizing group) とを有している。そして界面活性剤の基体は直鎖或は側鎖を有する炭素鎖或はこれに種々の原子団を有する混合基、又は環状化合物等の種類があるが、何れにしても油質には良く溶解するが、水には溶解し難い性質を有している比較的大きい原子団から出来ている。これを疎水基 (Hydrophobic group) 或は逆に考えて親油基 (Lipophilic group) と呼んでいる。勿論この様な基のみでは水には溶解しない物質より得られないで、この水には溶解し難い原子団即ち疎水基を水に可溶性にするための親水基 (Hydrophilic group) 或は逆に考えて油質には溶解し難くなる性質を与える疎油基 (Lipophobic group) が結合して一つの界面活性剤を形成しているが、一般の慣例に依ると疎水基を ————— 又は ————— にて示し、親水基の方を ● 又は ○ にて示しているから従って界面活性剤の一般形状は —————○ 或は —————● にて図示されることとなる。



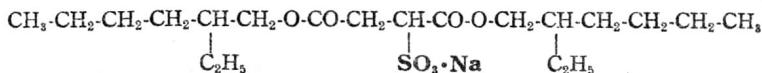
これを最も簡単な且つ代表的な界面活性剤である石鹼に就いて見ると  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\cdots$   $\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  という構造を有するアルキル基或はパラフィン基は極めて水に溶解性の少な

い原子団であり、従って代表的な疎水基であるが、これを  にて示し、他方 -COOH、或はそのナトリウム塩である -COO·Na 基は最も水に溶解性の大きい原子団の 1 種であるので、これを ○ にて示すと、石鹼の分子は簡単に次の様に示される。

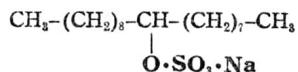


この現わし方では疎水基の 1 端に親水基を書連ねているが、実在の界面活性剤では必ずしも分子の末端に親水基があるとは限らず (Aerosol OT, Teepol 等)、又 1 個のみを示した様に見えるが、必ずしも数を示したものでなく、時には 2 個、3 個結合したものもある (Vel, Intrasol 等) ことは次の数例によって明かにせられる。

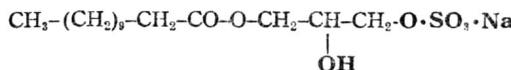
#### Aerosol OT (American Cyanamid Co.)



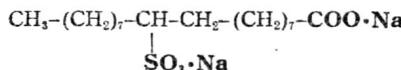
#### Teepol (Bataafische Petroleum Mij.)



#### Vel (Colgate-Palmolive-Peet Co.)



#### Intrasol (I. G.)



また疎水基の表現方法も直線にて示しているが、これには通常の石鹼や高級アルコール洗剤 Gardinol WA の様に炭素のみの直鎖よりなる炭素鎖を有する直線的なもの以外に Igepon A, T の如く酸エステル或は酸アミドの如く炭素以外の元素を含む直鎖は勿論のこと、Nekal, Nacconol, Igepal C., Ultravon W. 等の如く側鎖を有する炭素鎖及び炭素環、異環状物質等環状を有するもの或は環状と鎖状原子団よりなるものをも含めて總て示していくことに注意しておかねばならない。

#### 石鹼 (Stearic soap)



#### Gardinol WA (Böhme Fettchemie Akg)

