

界面活性剤とは[7] :

AE (アルコールエトキシレート)

(Ver.1.00, 2006.9.24)

横浜国立大学教育人間科学部 大矢 勝

アルコールエトキシレート (Alcohol Ethoxylates, 略称 AE)は LAS と並んで大量に使用されている非イオン界面活性剤です。

(1) AE の化学構造

AEは一般に $R - O - (CH_2CH_2O)_n - H$ の化学式で表されますが、これは第 1 級AEと呼ばれるタイプです。この界面活性剤はアルキル基の鎖長とエチレンオキサイド (CH_2CH_2O) の付加モル数で非常に多種類のものが製造されます。

一般の洗剤に含まれるものはアルキル基が C12 ~ C15 を主体とし、エチレンオキサイドの付加モル数の平均値が 3 ~ 10 程度のものが欧州では商業的に重要度の高いものになっており、生態影響評価においては、アルキル基の炭素数 13.3、エチレンオキサイド付加モル数 8.2 に標準化して毒性を評価しています。日本では炭素数 12 ~ 15 の AE が PRTR 法の第一種指定化学物質になっています。

原料として油脂由来の高級アルコールと石油由来の高級アルコールが利用されます。油脂由来の高級アルコールは、油脂を加水分解して脂肪酸または脂肪酸エステルを高圧・高温条件下で水素で還元して得られます。アルキル基は直鎖型で、水酸基はアルキル基の末端につながります。天然物由来の高級アルコールは不飽和のオレイルアルコールを含んでいたり、炭素数の大部分が偶数であることが特徴です。天然物由来の脂肪酸の炭素数は、その殆どが偶数であるためです。

石油由来の高級アルコールは、製造法によりチーグラールアルコール、オキソアルコール、そして第 2 級アルコールがあります。チーグラールアルコールは構造的に天然由来の高級アルコールと同

様で、直鎖型で末端に水酸基を有します。オキソアルコールは炭素鎖の途中にメチル基 ($-CH_3$) の分岐がある構造です。第 2 級アルコールは $-O - (CH_2CH_2O)_n - H$ の部分がアルキル基の途中につながって一箇所だけ枝分かれのある形になったタイプを指します。

以前は石油由来の高級アルコールが油脂由来の高級アルコールよりもかなり安価でしたが、最近はその価格差が少なくなり、天然油脂由来の高級アルコールが多く用いられるようになってきました。

(2) HLB より

AE は炭素鎖長と EO 付加モル数の組み合わせで性質が変化します。炭素鎖長が大きくなれば親油性が高まり、EO モル数が増えれば親水性が増します。この親水性と疎水性のバランスを示す尺度として HLB 値 (HLB = Hydrophile - Lipophile Balance) があります。これは一般に以下のような手法で求めます。

[グリフィン法]

親水基の式量と分子量を元に、下記の計算式で求めます。

$$HLB \text{ 値} = 20 \times (\text{親水基の重量} \%)$$

よって、HLB 値は 0 ~ 20 の範囲内の値を示すこととなります。

[デイビス法]

官能基に表 2-3 に示す固有の基数を定め、下記の計算式で求めます。

$$HLB \text{ 値} = 7 + (\text{親水基の基数}) + (\text{親油基の基数})$$

例えばドデシル硫酸ナトリウム (C₁₂H₂₅ - O - SO₃Na)では親水基(-O - SO₃Na)の基数が38.7、親油基(C₁₂H₂₅ -)の基数が-0.475×12で-5.7。よってHLB値=7+38.7-5.7=40となります。またオレイン酸(C₁₇H₃₃-COOH)のHLB値は親水基(-COOH)の基数が2.1、親油基の基数は0.475×17=8.075なので、HLB値=7+2.1-8.075=1.025 1となります。このようにドデシル硫酸ナトリウムを40、オレイン酸を1とする基準で親水性・親油性のバランスを求めます。20を超える値があることから明白ですが、グリフィン法によるHLB値とは基準が異なります。

HLBの基数

親水基	基数	親油基	基数
-SO ₄ Na	38.7	-CH ₂ -	-0.475
-COOK	21.1	CH ₃ -	-0.475
-COONa	19.1	=CH-	-0.475
>N<(四級アミン)	9.4		
エステル(ソルビタン環)	6.8	誘導基	基数
エステル(遊離)	2.4	-(CH ₂ CH ₂ O)-	+0.33
-COOH	2.1	-(CH-CH ₂ O)-	-0.15
-OH	1.9	CH ₃	
-OH(ソルビタン環)	0.5		
-O-	1.3		

では、ここでC₁₂H₂₅ - O - (CH₂CH₂O)₉ - H、つまり炭素数12、EOモル数9のAEを例に実際に計算してみましょう。まずグリフィン法です。Cの原子量は12、Hの原子量を1、Oの原子量を16とします。するとCが30、Hが62、Oが10の分子量として次のようになります。

$$\text{分子量} = 12 \times 16 + 1 \times 62 + 16 \times 10 = 582$$

親水基の分子量は-(CH₂CH₂O)₉-の部分を対象としてCが9、Hが36、Oが9として次のように算出されます。

$$\text{親水基分子量} = 12 \times 18 + 1 \times 36 + 16 \times 9 = 396$$

よって、グリフィン法によるHLB値は次のようになります。

$$\text{HLB 値(グリフィン法)} = 20 \times (396 / 582) = 13.6$$

このようにして求めたAEのHLB値をEOモル数、C数の組み合わせ別にまとめた結果を下の表に示します。EOモル数が増すとHLB値が大きくなり、同じEOモル数ならばC数が増すとHLB値が小さくなる傾向が認められます。表の中の最小値はEO4モルC数18の7.9、最大はEOが20モルC数12の16.5となっています。

AEのHLB値

EO	C	HLB値	EO	C	HLB値	EO	C	HLB値
4	12	9.7	9	12	13.6	15	12	15.6
4	14	9.0	9	14	13.0	15	14	15.1
4	16	8.4	9	16	12.4	15	16	14.6
4	18	7.9	9	18	11.9	15	18	14.2
7	12	12.5	11	12	14.4	20	12	16.5
7	14	11.8	11	14	13.9	20	14	16.1
7	16	11.2	11	16	13.3	20	16	15.7
7	18	10.7	11	18	12.8	20	18	15.3

一方C₁₂H₂₅ - O - (CH₂CH₂O)₉ - HのHLB値をデビス法で求めると、親油基が-0.475×12=-5.7。親水基が+0.33×9+1.9=4.87。よってHLB値は次のようになります。

HLB値(デビス法)=7+4.87-5.7=6.17
グリフィン法によるHLB値の13.6とはかなり異なる値になります。実は、AEのHLB値を求める場合はデビス法ではなくグリフィン法による計算法を採用するのが一般的です。

HLB範囲と適応性

HLB範囲	適応性
3~6	W/O乳化
7~9	湿潤・浸透
8~15	O/W乳化
13~15	洗浄
15~18	可溶化

非イオン界面活性剤に関しては上の表に示すHLB値と適応性の関係が成立します。HLB値13.6というのはO/W乳化や洗浄に適した範囲であることがわかります。またAEはEOモル数を調整することによって、非常に幅広い用途に用いることができることが理解できます。

(3) EO モル数の分布

ポリオキシエチレン型の界面活性剤はEO モル数で性質が大きく変化しますが、EO モル数を厳密に調整することは実際の製造レベルでは困難です。例えば平均EO モル数が5といっても0～15程度までばらつくのが一般的です。一方でばらつきの多いものから一定のモル数のものを抽出する処理等行ったり、製造工程で固体触媒を用いる等の工夫で、EO モル数のばらつきを少なくしたものがああります。このEO モル数のばらつきの多いものをBRE(Broad Range Ethoxylate)、モル数のばらつきの少ないものをNRE(Narrow Range Ethoxylate)と呼びます。そしてNREといえどもEO モル数には相応の分布があり、平均EO モル数が5といっても、3～9程度の範囲のばらつきを有します。但しNREでは割合的にみれば、EO モル数の平均値に近い部分が大部分を占めることになります。

実際の洗浄力に関してBREよりもNREが上回るとする意見もある反面、それほど著しい効果があるのか疑問を呈する意見もありますが、物理化学的な性質に着目した実験を行う場合、また実験データを読み取るうえでは、このBREやNREの違いを理解しておくことが重要です。