

界面活性剤の炭化水素基の構造が洗浄力に与える影響

小泉 勇樹[†], 山口 悟^{†*}

[†]茨城県立水戸第一高等学校 化学部 〒310-0011 茨城県水戸市三の丸 3-10-1

(2019年5月28日 受付; 2019年6月2日 受理)

Abstract

市販の洗剤などに含まれる界面活性剤は親油基と親水基から構成され、水と油をなじませる働きを有する。多くの界面活性剤の親油基を構成する炭化水素基には、単結合のみで構成される飽和炭化水素基と、いくつかの二重結合を有する不飽和炭化水素基が存在する。しかしながら、市販されている洗剤において、不飽和炭化水素基を含む界面活性剤はほとんど用いられていない。そこで本研究では、不飽和炭化水素基を含む界面活性剤であるオレイン酸ナトリウム、リノール酸ナトリウム、およびリノレン酸ナトリウムに着目し、洗浄力を評価した。その結果から、炭化水素基の分子構造、分子中の双極子モーメントの影響により、飽和炭化水素基を持つ界面活性剤の洗浄力は高まるため、市販の洗剤に幅広く利用されていることがわかった。

Introduction

界面活性剤は親油基と親水基で構成されている物質であり、浸食作用、乳化・分散作用、再付着防止作用を有する。その特徴から洗剤、化粧品、医薬品など幅広く利用されている。

界面活性剤の中でも、セッケンはケン化や中和といった簡単な方法で合成でき、原料も安価である。さらに洗浄に有利な弱塩基性のため、汎用性のある洗剤として広く利用されている。セッケンは高級脂肪酸のナトリウム塩やカリウム塩であり、水溶液中では脂肪酸イオンと金属イオンに電離する。脂肪酸イオンは炭化水素基とカルボキシレートイオンから構成され、それぞれ、親油性と親水性を示す。親油基である炭化水素基は油汚れを取り囲み、親水基であるカルボキシレートイオンを外側にしたミセルを形成し、油汚れを可溶化させる。

親油基である炭化水素基には、単結合のみで構成される飽和炭化水素基と、二重結合を有する不飽和炭化水素基が存在する。しかしながら、市販の洗剤に含まれる界面活性剤は、飽和炭化水素基で構成されるものが多く、二重結合を含む不飽和炭化水素基を持つ界面活性剤はほとんど用いられていない。

そこで本研究では、不飽和炭化水素基を有する界面活性剤の洗浄力を評価し、市販の洗剤に用いられている界面活性剤の多くが、飽和炭化水素基から構成されている理由について明らかにすることを目的とした。

Experimental

本実験では飽和炭化水素基を有するステアリン酸ナトリウム“ステアリン酸 Na”と同数の炭素原子を持ち、不飽和度が異なる不飽和脂肪酸ナトリウムである、オ

レイン酸ナトリウム“オレイン酸 Na” (二重結合1つ)、リノール酸ナトリウム“リノール酸 Na” (二重結合2つ)、およびリノレン酸ナトリウム“リノレン酸 Na” (二重結合3つ) に対し、評価を行った。

試薬

水酸化ナトリウム (関東化学 鹿一級), オレイン酸ナトリウム (和光 化学用), リノール酸 (関東化学 試薬), リノレン酸 (関東化学 試薬), アセトン (関東化学 鹿一級)

操作

I. 中和法によるリノール酸 Na およびリノレン酸 Na の合成

100 mL ビーカーに 1.0 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 1.5×10^{-2} L と等量のリノール酸またはリノレン酸 1.5×10^{-2} mol を加え、1 分間攪拌した。水あめ状になった溶液を放冷した後、アセトンに溶解し、沈殿したものを濾別することで、リノール酸 Na とリノレン酸 Na を得た。

II. 液下法による臨界ミセル濃度“CMC”の算出

Fig.1 に、滴下法による CMC の算出実験装置を示した。各界面活性剤 (オレイン酸 Na, リノール酸 Na, およびリノレン酸 Na) 水溶液 2 mL を、ホールピペットを用い測り取り、溶液がすべて滴下し終わるまでの水滴の数である滴下数“*n*”を測定した。オレイン酸 Na 水溶液は 3.3×10^4 , 4.1×10^4 , 5.0×10^4 , 6.6×10^4 , 8.3×10^4 , 9.9×10^4 , 1.3×10^5 ,



Fig.1 滴下法による CMC 算出実験装置

* Corresponding author. e-mail address: ymgtstr@***.***

*** = gmail.com

Present address: 茨城県立日立第一高等学校
〒317-0063 茨城県日立市若葉町 3-15-1

1.7×10^{-3} , 3.3×10^{-3} mol/L, リノール酸 Na は 3.3×10^{-4} , 6.6×10^{-4} , 8.3×10^{-4} , 1.0×10^{-3} , 1.3×10^{-3} , 1.7×10^{-3} , 2.0×10^{-3} , 2.5×10^{-3} , 3.3×10^{-3} mol/L, リノレン酸 Na は 3.3×10^{-4} , 5.0×10^{-4} , 8.3×10^{-4} , 1.3×10^{-3} , 1.7×10^{-3} , 2.6×10^{-3} , 3.3×10^{-3} , 4.1×10^{-3} , 6.6×10^{-3} mol/L でそれぞれ測定を行った。実験回数は3回とし、 n の平均値を算出した。30°Cにおける蒸留水の表面張力の値と蒸留水の滴下数の値から、各溶液の表面張力 γ を算出した。また、その γ から、各界面活性剤の CMC および界面活性剤1分子が占める水面の面積である分子占有面積 S を算出した。

III. 界面活性剤の空間充填モデルを用いた分子占有面積 S の算出

半経験的分子軌道計算ソフト Winmostar¹⁾を用いて、ステアリン酸 Na, オレイン酸 Na, リノール酸 Na, およびリノレン酸 Na の空間充填モデルを作製した。そのモデルを基に分子占有面積を算出した。

IV. 洗浄力測定

Fig.2 に、洗浄力測定の実験装置を示した。洗浄前の湿式人工汚染布 (財団法人洗濯科学協会) と原布 (汚染前の汚染布) の 600 nm における表面反射率 R を分光色差計 (日本電色工業株式会社 NF777) で測定した。界面活性剤水溶液 450 mL を洗浄容器に注ぎ、界面活性剤分子を分散させるため 30 秒間攪拌した。洗浄容器にそれぞれ、白布 2.6 g を 5 枚および汚染布 0.4 g を 5 枚投入した後、洗浄時間 10 分、100 rpm、30°C の条件下において、攪拌式洗浄力試験機 (上島製作所 MS-1801) を使用して、汚染布の洗浄を行った。汚染布が十分に乾燥した後、 R を測定した。測定した洗浄前後の汚染布の R と原布の R から、洗浄率 D_{KS} を算出した。



Fig.2 洗浄力測定の実験装置

Fig.2 に、洗浄力測定の実験装置を示した。洗浄前の湿式人工汚染布 (財団法人洗濯科学協会) と原布 (汚染前の汚染布) の 600 nm における表面反射率 R を分光色差計 (日本電色工業株式会社 NF777) で測定した。界面活性剤水溶液 450 mL を洗浄容器に注ぎ、界面活性剤分子を分散させるため 30 秒間攪拌した。洗浄容器にそれぞれ、白布 2.6 g を 5 枚および汚染布 0.4 g を 5 枚投入した後、洗浄時間 10 分、100 rpm、30°C の条件下において、攪拌式洗浄力試験機 (上島製作所 MS-1801) を使用して、汚染布の洗浄を行った。汚染布が十分に乾燥した後、 R を測定した。測定した洗浄前後の汚染布の R と原布の R から、洗浄率 D_{KS} を算出した。

原理

I. 臨界ミセル濃度 CMC

溶液の表面張力 γ , 水溶液の滴下数 n , 溶液の比重 ρ は式(1)で表される²⁾。

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{n_0 \rho}{n \rho_0} \quad (1)$$

ここで、添え字の 0 は蒸留水を示している。実験では低濃度の界面活性剤溶液において n を測定したため、 ρ/ρ_0 を 1 と近似して、 γ を算出した。溶液の γ と濃度 c の関係式は式(2)の Gibbs の吸着等温式で表現される³⁾。

$$\frac{\Delta\gamma}{\Delta \ln c} = -2RT\Gamma \quad (2)$$

ここで、 R , T , および Γ はそれぞれ、気体定数、溶液の絶対温度、および表面過剰量を示している。実験では、 T は一定であり、CMC よりわずかに低い濃度では Γ も一定となるため、式(2)の右辺である $-2RT\Gamma$ は一定となる。CMC 以上の濃度においては、界面活性剤分子は溶液の水面を全て覆うため、 γ は一定値となり、 $\Delta\gamma/\Delta \ln c$ は 0 となる。したがって、 γ を $\ln c$ に対してプロットし、 γ が飽和し一定となる c を CMC と定義した³⁾。

II. 分子占有面積 S

表面過剰量 Γ は界面上の分子の面密度を表すため、界面活性剤1分子が占める水面上の面積である分子占有面積 S は式(3)で表現される³⁾。

$$S = \frac{1}{\Gamma N_A} \quad (3)$$

ここで、 N_A はアボガドロ定数を示している。

また、空間充填モデルを用いた分子占有面積 S の算出において、分子が 1C-9C (カルボキシラートイオン内の炭素原子を 1C とし、カルボキシラートイオンから最も離れている炭素原子を 9C とした) の炭素鎖を軸として回転したときにできる円の面積 S_1 と、1C と分子の重心を通る直線を軸として回転したときにできる円の面積 S_2 について考えた。このとき、1C を原点、回転軸を Y 軸とした際に、Y 軸から最も離れた炭素原子 (ステアリン酸 Na の場合は水素原子) の Y 軸からの距離をそれぞれ、 r_1 と r_2 とした。Fig.3 に、それぞれ、オレイン酸 Na における(a)1C-9C の炭素鎖を軸として回転したときの円の面積 S_1 と、(b)1C と分子の重心を通る直線を軸として回転したときの円の面積 S_2 を示した。このとき S_1 と S_2 は円周率 π を用いそれ

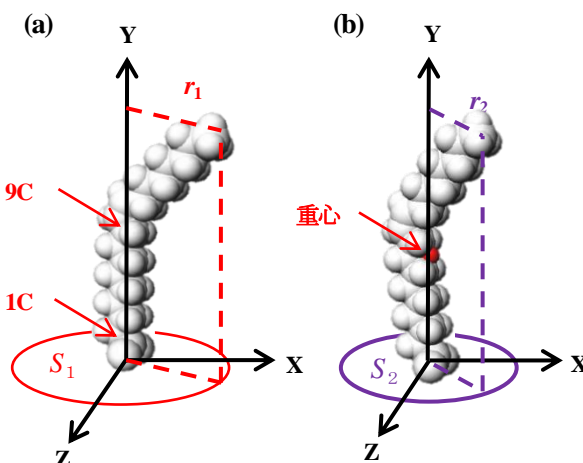


Fig.3 (a) 1C-9C の炭素鎖を軸として回転したときの円の面積 S_1 , および(b) 1C と分子の重心を通る直線を軸として回転したときの円の面積 S_2

ぞれ, 式(4)と(5)で表される。

$$S_1 = \pi r_1^2 \quad (4)$$

$$S_2 = \pi r_2^2 \quad (5)$$

III. 洗浄率 D_{KS}

湿式人工汚染布において, 付着している汚れは均一となっているため, 洗浄前後の表面反射率 R を用いて洗浄率 D_{KS} を算出することができる。 D_{KS} は Kubelka-Munk 関数を用いて, 式(6)で表される⁴⁾。

$$D_{K/S} = \frac{(K/S)_s - (K/S)_w}{(K/S)_s - (K/S)_0} \times 100 \quad (6)$$

ここで, 添え字の 0, s, および w はそれぞれ, 原布, 汚染布, および洗浄布 (洗浄後の汚染布) を示している。このとき, Kubelka-Munk 関数は物質固有の吸収の指標となる値であり, 吸光係数“ K ”と散乱係数“ S ”を用いて, 式(7)で表現される⁵⁾。

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (7)$$

Results and Discussion

Fig.4 に, オレイン酸 Na (赤○), リノール酸 Na (緑△), およびリノレン酸 Na (青□) の表面張力測定の結果を示した。ここで, 横軸は各界面活性剤水溶液の

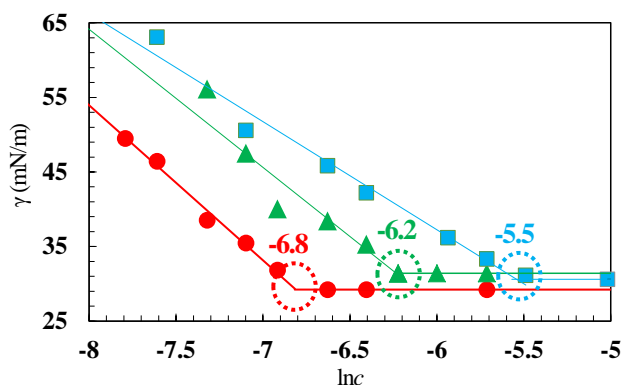


Fig.4 オレイン酸 Na (赤○), リノール酸 Na (緑△), およびリノレン酸 Na (青□) の表面張力測定の結果

濃度 c の自然対数をとった $\ln c$, 縦軸は表面張力 γ を示している。いずれの溶液も濃度が上昇するにともない, γ が減少していき, オレイン酸 Na, リノール酸 Na, およびリノレン酸 Na 水溶液において $\ln c$ がそれぞれ, -6.8, -6.2, および -5.5 以降の c において γ は一定となった。したがって, オレイン酸 Na, リノール酸 Na, およびリノレン酸 Na の臨界ミセル濃度 CMC はそれぞれ, 1.1×10^3 , 2.0×10^3 , および 3.9×10^3 mol/L であることがわかった。オレイン酸 Na, リノール酸 Na, およびリノレン酸 Na の CMC の文献値⁶⁾はそれぞれ, $1.0 \times$

10^3 , 2.0×10^3 , および 4.0×10^3 mol/L であり, 実験で得られた値とほぼ一致した。したがって, 合成したリノール酸 Na, リノレン酸 Na は高い純度であることがわかった。

Table 1 に, オレイン酸 Na, リノール酸 Na, およびリノレン酸 Na 水溶液における CMC 付近の表面過剰量 Γ と, その値から算出した分子占有面積 S を示した。

Table 1 各界面活性剤の Γ および S

界面活性剤	Γ (mol/m ²)	S (Å ²)
オレイン酸 Na	4.1×10^6	40
リノール酸 Na	3.7×10^6	45
リノレン酸 Na	2.9×10^6	58

Table 1 から, 二重結合の数が減少するにともない, S が増加することがわかった。したがって, 炭化水素基の二重結合の数が減少するほど, 油滴を覆う 1 分子の占有面積は小さくなることが示唆された。

Table 2 に, 計算から得られたステアリン酸 Na, オレイン酸 Na, リノール酸 Na, およびリノレン酸 Na の分子占有面積 S_1 および S_2 を示した。Table 2 から,

Table 2 各界面活性剤の S_1 および S_2

界面活性剤	S_1 (Å ²)	S_2 (Å ²)
ステアリン酸 Na	27	28
オレイン酸 Na	160	58
リノール酸 Na	210	100
リノレン酸 Na	240	92

二重結合を有する不飽和脂肪酸 Na は, ステアリン酸 Na よりも, 折線構造をとっている 10C-18C の炭素鎖によってできる円の面積が大きくなるため, S が大きくなることがわかった。したがって, 計算からも飽和炭化水素基を有する界面活性剤の S は小さく, 油滴に対して密に覆うことが示唆された。

表面張力測定から, オレイン酸 Na, リノール酸 Na, およびリノレン酸 Na の CMC はそれぞれ, 1.1×10^3 , 2.0×10^3 , および 3.9×10^3 mol/L であることがわかった。各界面活性剤の CMC を目安とし, それぞれ, 0.50×10^3 , 1.0×10^3 , 2.0×10^3 , 4.0×10^3 , 5.0×10^3 , 10×10^3 , および 20×10^3 mol/L において洗浄力測定を行った。Fig.5 に, オレイン酸 Na の D_{KS} (赤○), 近似直線 (赤点線), リノール酸 Na の D_{KS} (緑△), 近似直線 (緑点線), リノレン酸 Na の D_{KS} (青□), 近似直線 (青点線), および水の D_{KS} (黄実線) を示した。ここで, 縦軸は洗浄率 D_{KS} , 横軸は界面活性剤溶液の濃度 c を示している。Fig.5 から, いずれの界面活性剤も D_{KS} は約 65% で最大となることがわかった。また, 各界面活性剤の D_{KS} の近似曲線から, オレイン酸 Na, リノール酸 Na, およびリノレン酸 Na の D_{KS} が最大とな

る c はそれぞれ, 5.0, 6.4, および 5.8 mol/L となった。したがって, 二重結合の数が一番少ないオレイン酸 Na が低濃度において高い洗浄力を示すことがわかった。

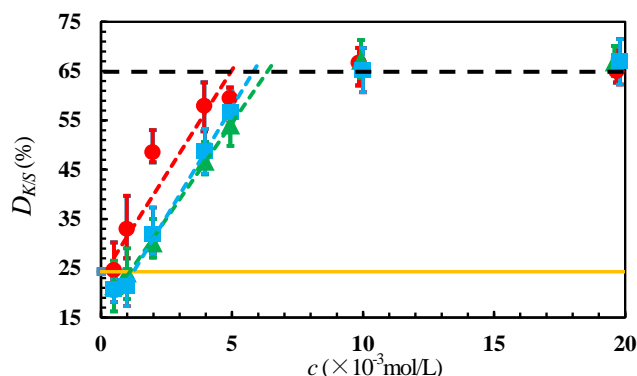


Fig. 5 オレイン酸 Na の D_{KS} (赤○), 近似直線 (赤点線), リノール酸 Na の D_{KS} (緑△), 近似直線 (緑点線), リノレン酸 Na の D_{KS} (青□), 近似直線 (青点線), および水の D_{KS} (黄実線)

Fig.6 に, 半経験的分子軌道法計算ソフト Winmostar を用いて作製した, (a)ステアリン酸 Na, (b)オレイン酸 Na, (c)リノール酸 Na, および(d)リノレン酸 Na の脂肪酸イオンの空間充填モデルを示した。Fig.6 から,

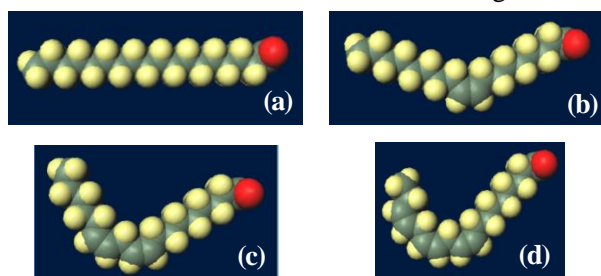


Fig. 6 各界面活性剤の空間充填モデル (a) ステアリン酸 Na, (b) オレイン酸 Na, (c) リノール酸 Na, (d) リノレン酸 Na

二重結合の数の増加にともない, 炭化水素基の形が直線形から大きく離れることがわかった。Fig.7 に, 球状の水中油滴型ミセル“O/W 型ミセル”の模式図を示した。油汚れを取り囲んだ O/W 型ミセルを形成するためには, Fig.7 に示されるように親油基である炭化水素基が油を取り囲まなければならない。その際, Fig.6 の(b), (c), および(d)のような折線形の炭化水素基を持つ界面活性剤であると, 油汚れを取り囲み分子が集合した際に, 油内において折線形の炭化水素基間に立体反発が生じ, 安定な O/W 型ミセルを形成しにくいと考えられる。一方, Fig.6(a)のステアリン酸 Na のような直線形の界面活性剤は, 折線形の界面活性剤よりも油内における分子間反発が小さくなるため, 安定な O/W 型ミセルを形成しやすいと考えられる。

界面活性剤が持つ炭化水素基が直線形から離れるほ

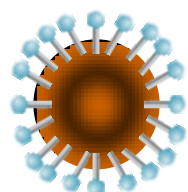


Fig. 7 球状の O/W 型ミセルの模式図

ど, 油滴を覆う 1 分子の占有面積は大きくなる。一定量の油滴であれば表面積は同じであるため, 折線形の炭化水素基を有する界面活性剤を用いた場合, 直線形の炭化水素基をもつ界面活性剤よりも少ない分子数で油滴を覆うことができる。しかしながら, 折線形の炭化水素基を有する界面活性剤によって構成される O/W 型ミセルでは, そのミセルを構成する界面活性剤分子の数が少ないため, ミセル自体が安定しにくいと考えられる。したがって, 直線形の炭化水素基をもつ界面活性剤は, 洗浄に適した O/W 型ミセルを形成しやすく, 洗浄に有利に働くと考えられる。

Table 3 に, Winmostar を用いて算出した, ステアリン酸 Na, オレイン酸 Na, リノール酸 Na, およびリノレン酸 Na の双極子モーメントを示した。Table 3 から, 双極子モーメントの値は直線形に近づくほど大きくな

Table 3 各脂肪酸イオンの双極子モーメント

脂肪酸イオン	双極子モーメント (Debye)
ステアリン酸イオン	47.6
オレイン酸イオン	44.1
リノール酸イオン	41.1
リノレン酸イオン	39.7

ることが分かった。分子が大きな双極子モーメントをもつことで, 分子間に働く静電的な引力は大きくなる。したがって, 直線形の炭化水素基を有する界面活性剤に働く分子間力は大きくなるため, 界面活性剤の親油性も大きくなる。その結果として, 洗浄力も大きくなることが示唆された。

Conclusions

複数の不飽和脂肪酸ナトリウム (オレイン酸ナトリウム, リノール酸ナトリウム, およびリノレン酸ナトリウム) に着目し, それらの臨界ミセル濃度, 分子占有面積, 洗浄力を実験的に評価し, 半経験的分子軌道計算から各分子の構造および双極子モーメントを求めた。その結果, 折線形の炭化水素基をもつ界面活性剤よりも直線形の炭化水素基を有する界面活性剤の方が洗浄作用において優れていることがわかった。本研究により, 市販の洗剤に用いられている界面活性剤の多くが, 直線形の飽和炭化水素基から構成されている理由は, 油内の炭化水素基間に生じる立体反発と界面活性剤分子の双極子モーメントの効果によるものであることが明らかとなった。

References

- 1) Winmostar, <https://winmostar.com/jp/> (2019 年 3 月現在)
- 2) 液滴法 - 大阪教育大学, <http://www.osaka-kyoiku.ac.jp/~masako/exp/jolly/ekiteki.htm> (2019 年 3 月現在)

- 3) 物理化学実験④ 表面張力の測定 ,
<http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi/ExpIV/surface2009.pdf/> (2019年3月現在)
- 4) 北原 文雄, 早野 茂夫, 原 一郎, “界面活性剤の分析と試験法”
講談社サイエンティフィック(1998).
- 5) クベルカ・ムンク関数の算出 ,
http://life.ess.sci.osaka-u.ac.jp/private/Nakashimalab_manual/spectrocolorimetry/KK.html (2019年3月現在)
- 6) 石けん学のすすめ/ 8.粉石けんと洗濯のメカニズム,
<http://www.sekkengaku.com/savon8.html/> (2019年3月現在)

Acknowledgement

今回の研究にあたって、茨城大学教育学部教授の木村 美智子先生に多大なご助言・ご指導をいただきました。ここに記して感謝申し上げます。