

界面活性剤

弘前大学 大学院理工学研究科
物質創成科学コース
教授 鷺坂 将伸

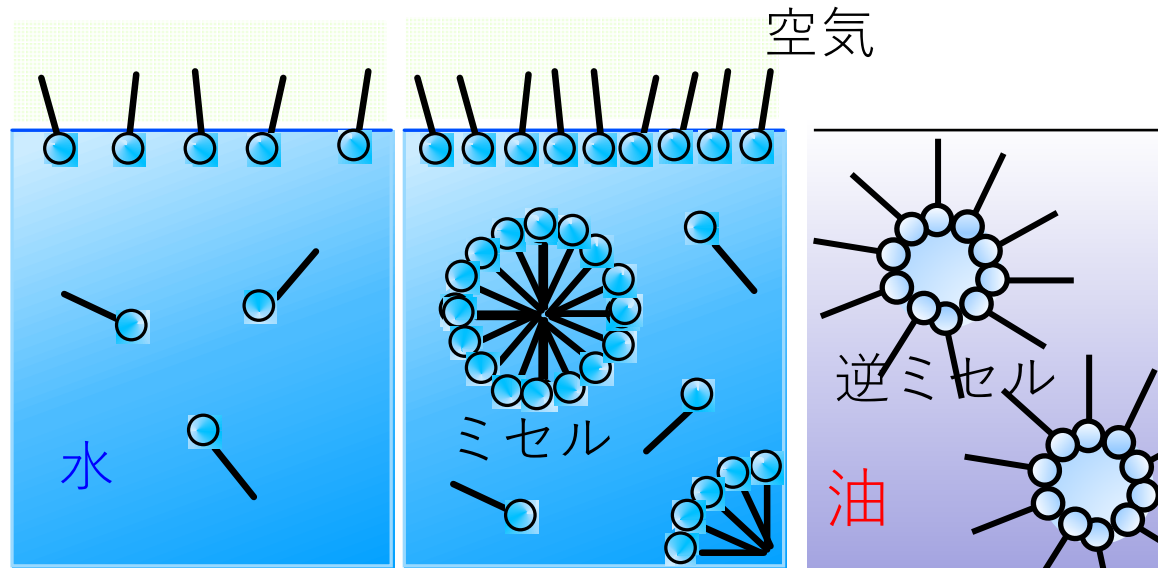
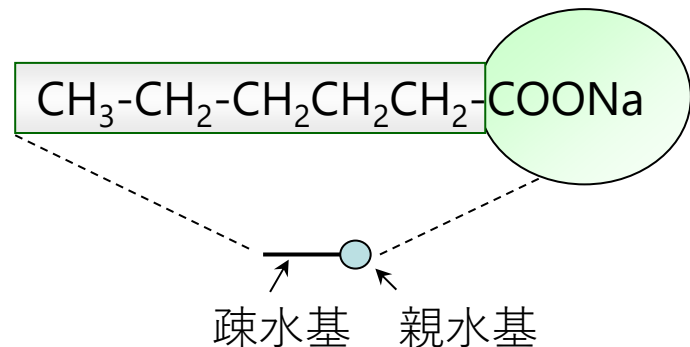
2024年3月14日

界面活性剤の基本構造と性質

性質

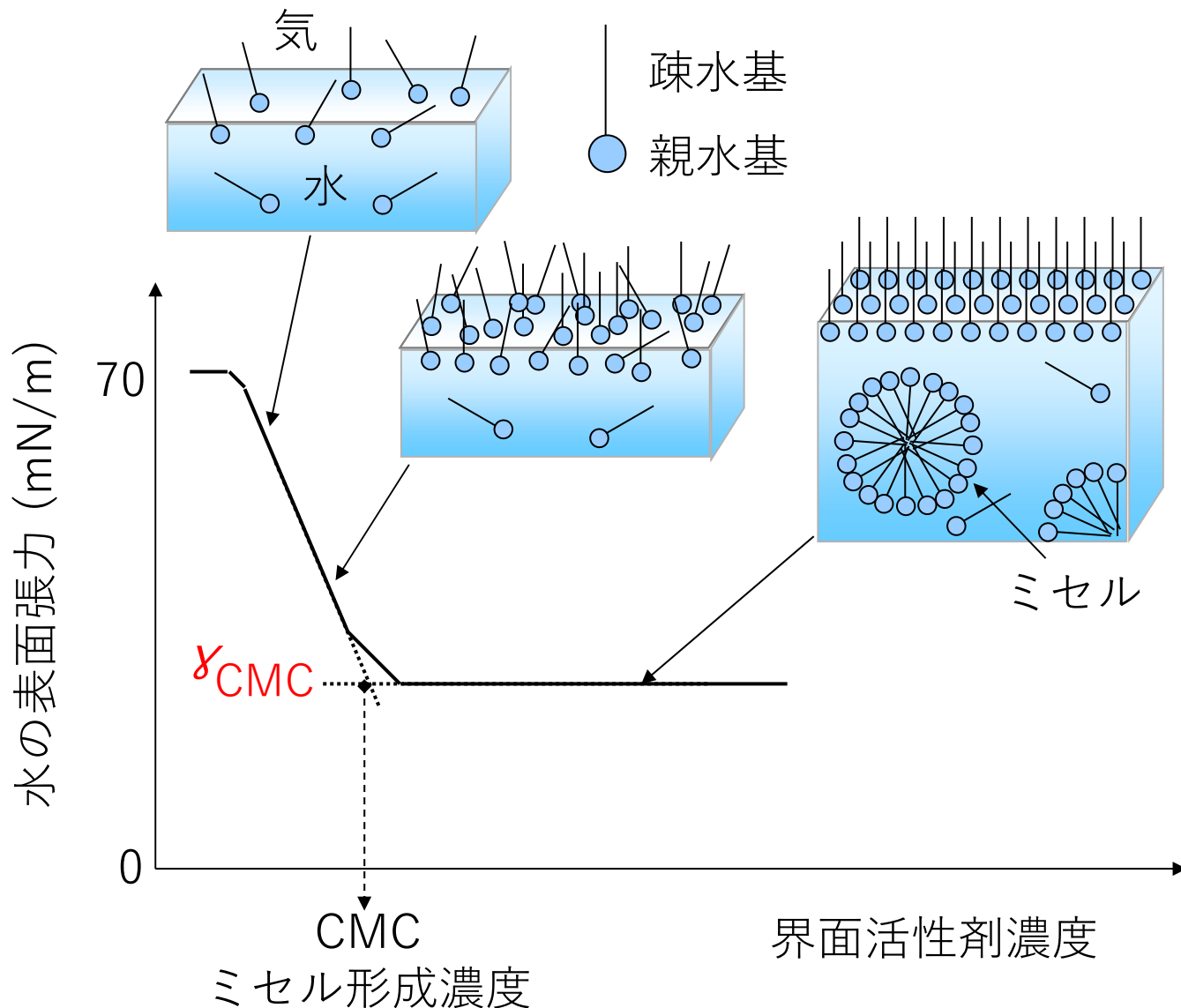
1. 界面に吸着し、表面張力など界面の性質を大きく変化させ、泡を安定化
2. 同種の基（疎水基同士、親水基同士）を隣り合わせて集合し、ミセルや液晶など分子集合体を形成

界面活性剤分子（例：セッケン）



水中(左, 中央)および油中(右)の界面活性剤の状態

平衡表面張力と濃度の関係



界面活性剤への要求

どれだけ早くかつ低く表面張力を低下できるか

炭化水素系界面活性剤

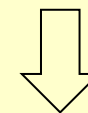
$$\gamma_{\text{CMC}} = 30 \sim 40 \text{ mN m}^{-1}$$

シリコン系界面活性剤

$$\gamma_{\text{CMC}} = 20 \sim 30 \text{ mN m}^{-1}$$

フッ素系界面活性剤

$$\gamma_{\text{CMC}} = 15 \sim 25 \text{ mN m}^{-1}$$



低表面エネルギー
(LSE)界面活性剤

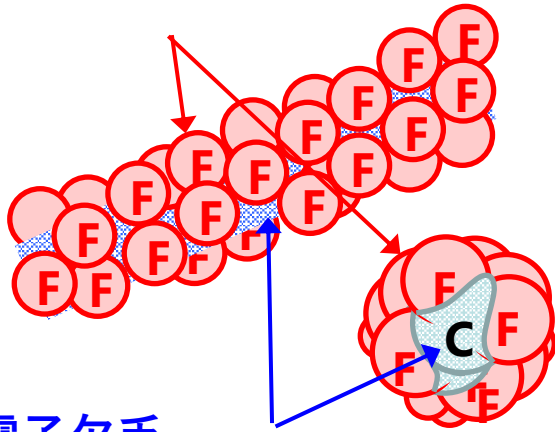
用途：消火剤、分散剤、湿潤剤、起泡剤、化粧品・農薬・医薬品

界面活性剤の水表面への吸着による表面張力低下

フッ素系界面活性剤

フッ化炭素鎖

電子リッチな
フッ素シェル



電子欠乏
の炭素コア

トータルの双極子モーメント $\doteq 0$

⇒分子間力が弱く、他の物質と相互作用しにくい

長所 耐熱性、耐薬品性、撥水性・撥油性、
防汚性、防曇性

応用例

撥水処理剤、食品容器、洗剤、消火剤、泡安定
化剤、フッ素系ポリマー乳化剤など

短所 高価、生体への悪影響（生体蓄積性、発がん性の懸念）、
高い環境負荷

PFOA、PFOSなどのフッ素系界面活性剤の使用が禁止

✗ PFOA: $F(CF_2)_8COOH$ ✗ PFOS: $F(CF_2)_8SO_3Na$

シリコーン系界面活性剤

シロキサン (-SiO-) 結合にメチル基2個をもつジメチルシロキサンの
ポリマー疎水鎖を持つ界面活性剤

特徴

- ・強い疎水性
- ・炭化水素油に難溶
- ・消泡性
- ・撥水性
- ・潤滑性

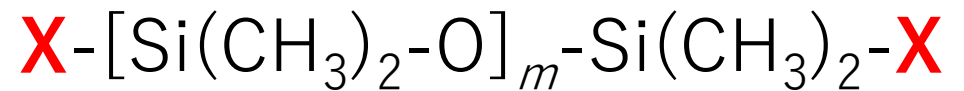
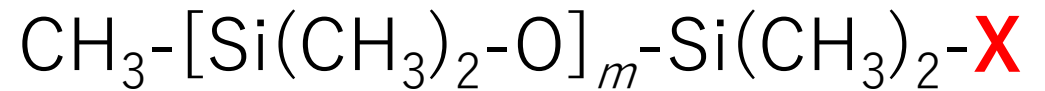
用途

- ・化粧品
- ポリウレタン製泡剤

欠点

- ・強酸性や強アルカリ性に弱い (低い耐薬品性)
- ・難生分解性
- ・燃焼時にシリカが発生


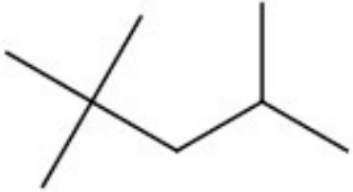
シリコーン系界面活性剤の例



X = 親水基

欧州のハイプレステージメーカーは
すでにシリコーンフリーを目指す

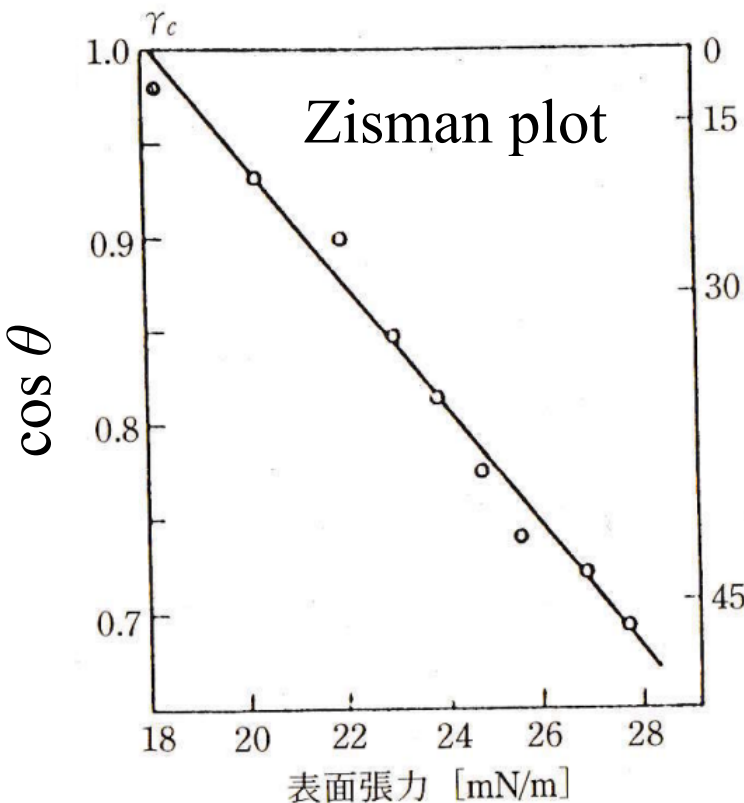
低表面エネルギー材料の探索 ～分岐による炭化水素の物性の比較～

	<i>n</i> -オクタン	イソオクタン	パーフルオロオクタン
			$F(CF_2)_8F$
密度	0.69 g cm ⁻³	0.70 g cm ⁻³	1.77 g cm ⁻³
沸点	125 °C	99 °C	104 °C
融点	-60 °C	-107 °C	-25 °C
液体時の 表面張力	21.6 mN m ⁻¹	<u>18.8 mN m⁻¹</u>	14.0 mN m ⁻¹

メチル分岐の効果により直鎖型よりも
3 mN m⁻¹も表面張力が低い

低表面エネルギー基

表面化学組成と臨界表面張力



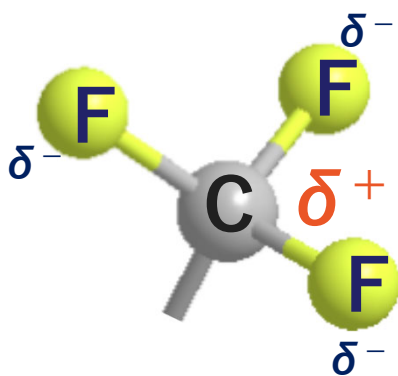
n-アルカン同族体液体によるテフロン
の接触角および接触角の余弦とアルカン液体の表面張力の関係

表面組成	γ_c [mN/m]
A. フルオロカーボン	
-CF ₃	6
-CF ₂ H	15
-CF ₃ and CF ₂ -	17
-CF ₂ -	18
-CH ₂ -CF ₃	20
-CF ₂ -CFH-	22
-CF ₂ -CH ₂ -	25
-CFH-CH ₂ -	28
B. ハイドロカーボン	
-CH ₃ (結晶)	22
-CH ₃ (単分子膜)	24
-CH ₂ -	31
-CH ₂ and =CH=	33
=CH= (phenylring edge)	35

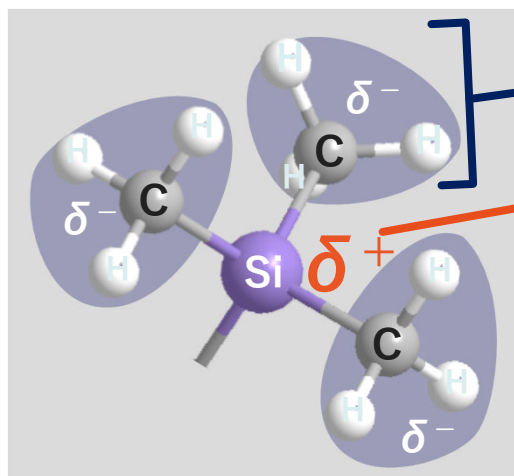
表面エネルギーの大きさ
CF₃- < -CF₂- < CH₃- < -CH₂-

引用文献：石井淑夫, 小石眞純, 角田光雄監修, 濡れ技術ハンドブック
一基礎・測定評価・データ-, (株)テクノシステム(2005)

トリメチルシリル(TMS)基



フッ化炭素基
-CF₃



TMS基
-Si(CH₃)₃

電子豊富なメチル基

電子不足なSi 中心原子

- ✓ Siからの電子供与により分極しにくくなったメチル基
- ✓ 大きなSi原子による大きな空間占有率

電気陰性度

H: 2.20

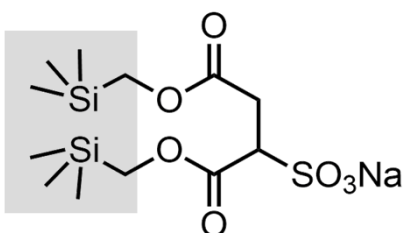
C: 2.25

Si: 1.90

F: 3.98

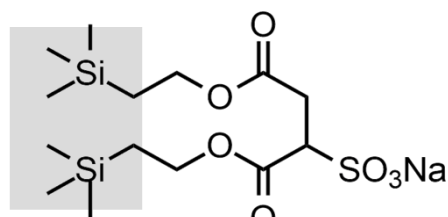
Si < H < C

TMS基含有界面活性剤



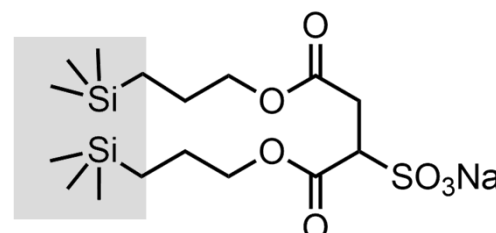
di-SiMSS

$\gamma_{CMC} = 27.0 \text{ mN/m}$



di-SiESS

$\gamma_{CMC} = 24.3 \text{ mN/m}$



di-SiPSS

$\gamma_{CMC} = 22.8 \text{ mN/m}$

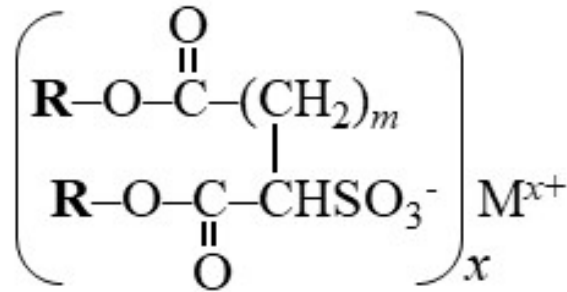
TMS基導入界面活性剤が非常に低い水表面張力値を達成²⁾

TMS基 ⇒
フッ化炭素基の代替

1) Adam Czajka, Christopher Hill, Jocelyn Peach, Jonny Pegg, Isabelle Grillo, Frederic Guittard, Sarah E. Rogers, **Masanobu Sagisaka**, and Julian Eastoe. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*, 23869-23877.

開発した界面活性剤

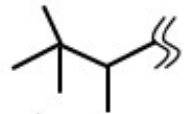
二鎖型界面活性剤
($M^{x+} = Na^+$ or Mg^{2+})



疎水基 (R)

多分岐炭化水素鎖 (ヘッジホッグ基)

BC₆



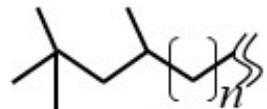
BC₄M ($n = 1$), **BC₄E** ($n = 2$)



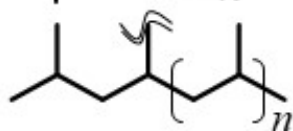
SiM ($n = 1$), **SiE** ($n = 2$),
SiP ($n = 3$)



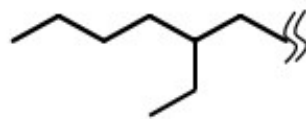
BC₇M ($n = 1$), **BC₇E** ($n = 2$)



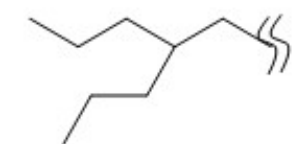
BC₉ ($n = 1$), **BC₁₂** ($n = 2$)



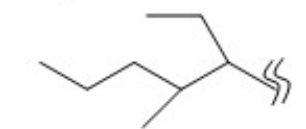
AOT1



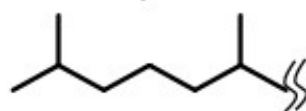
AOT2



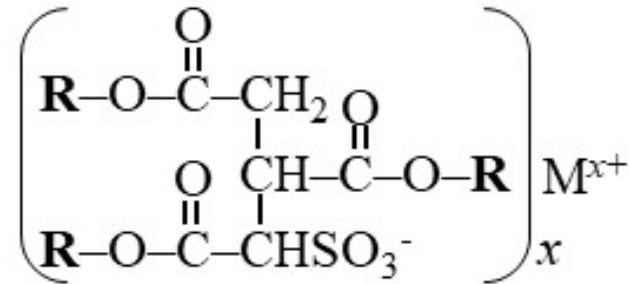
AOT5



AOT6



三鎖型界面活性剤
($M^{x+} = Na^+$ or Mg^{2+})



直鎖炭化水素基

SC_n ($n = 4-8$) $\text{H(CH}_2)_n\text{-}$

フッ化炭素基

CF_n ($n = 1, 2, 4$)

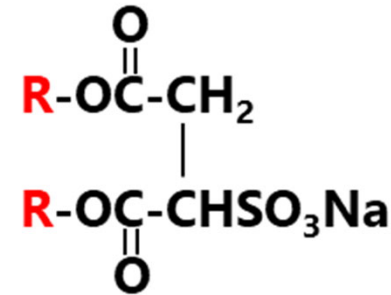
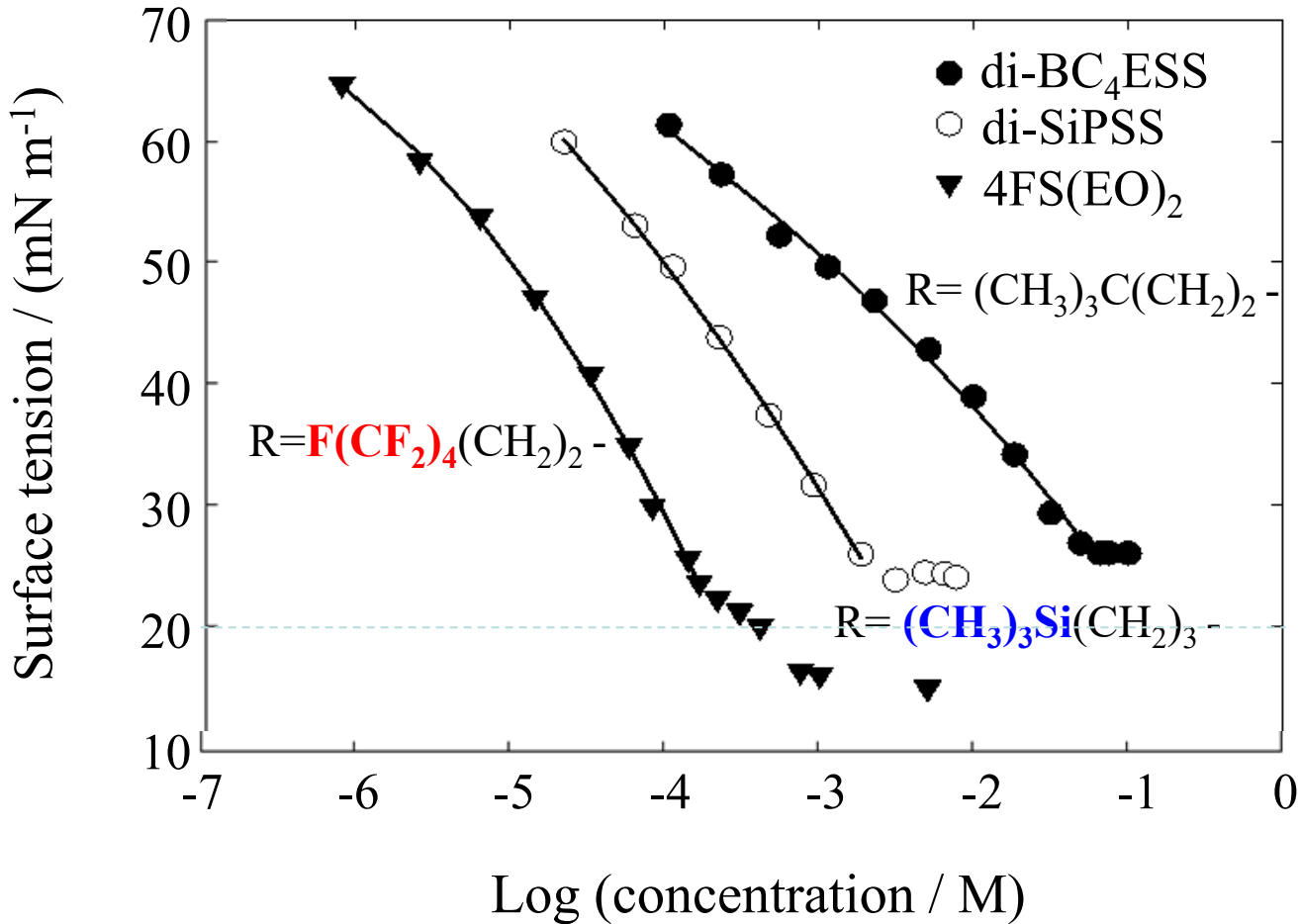
F(CF₂)_n(CH₂)_{5-n}-

HCF_n ($n = 4, 6, 8$)

H(CF₂)_nCH₂-

nF ($n = 4, 6$) **F(CF₂)_n(CH₂)₂-**

ヘッジホッグ界面活性剤の水表面張力低下能力



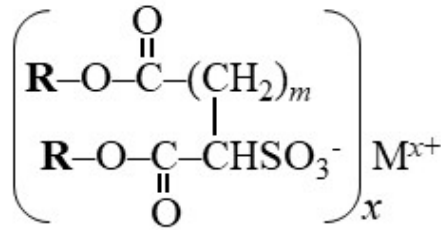
TMS基の利用により
最低到達表面張力値 γ_{CMC} は
フッ素系界面活性剤に
かなり近づけられる

2) Christopher Hill, Masanobu Sagisaka, et al., *Langmuir*, **36** (48), 14829–14840 (2020).

TMS系ヘッジホッグ界面活性剤の水表面張力低下能力に及ぼす二価対イオン交換の効果

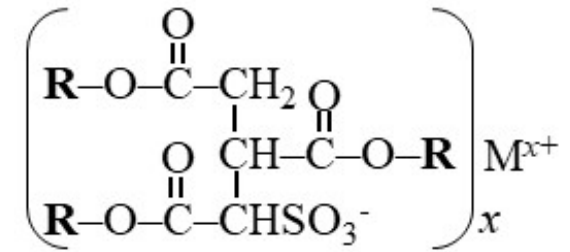
di-SiPSS ($M^{x+} = Na^+$)

$Mg(di-SiPSS)_2$ ($M^{x+} = Mg^{2+}$)

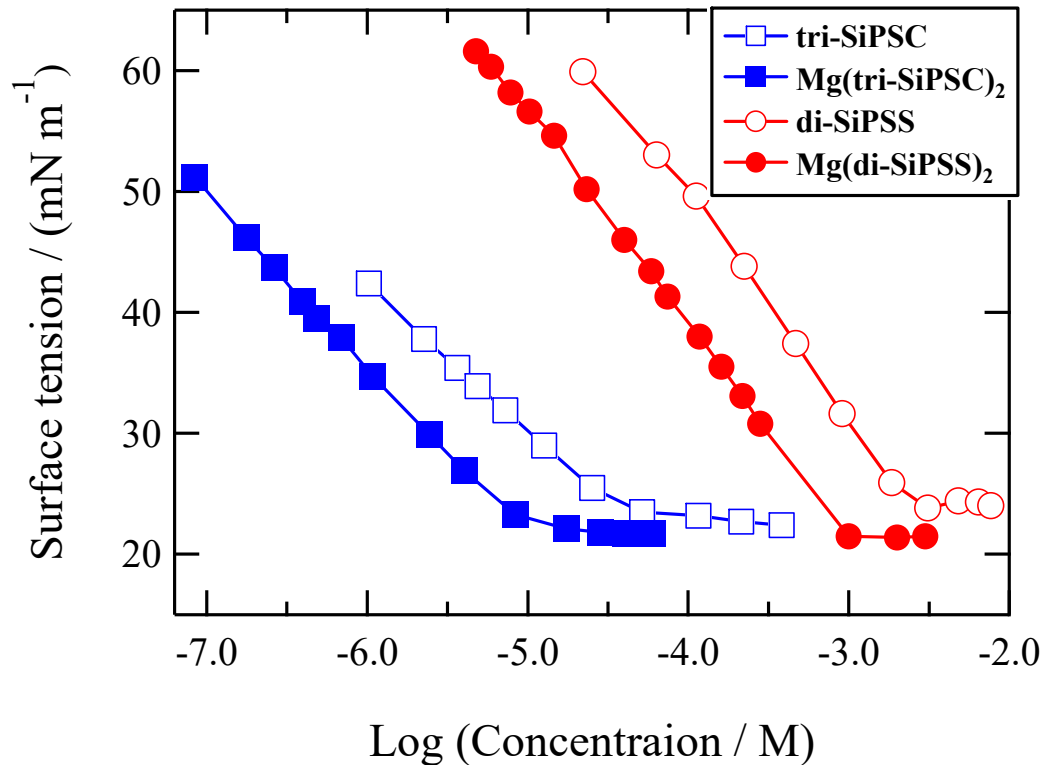


tri-SiPSC ($M^{x+} = Na^+$)

$Mg(tri-SiPSC)_2$ ($M^{x+} = Mg^{2+}$)



$R = (CH_3)_3Si(CH_2)_3-$

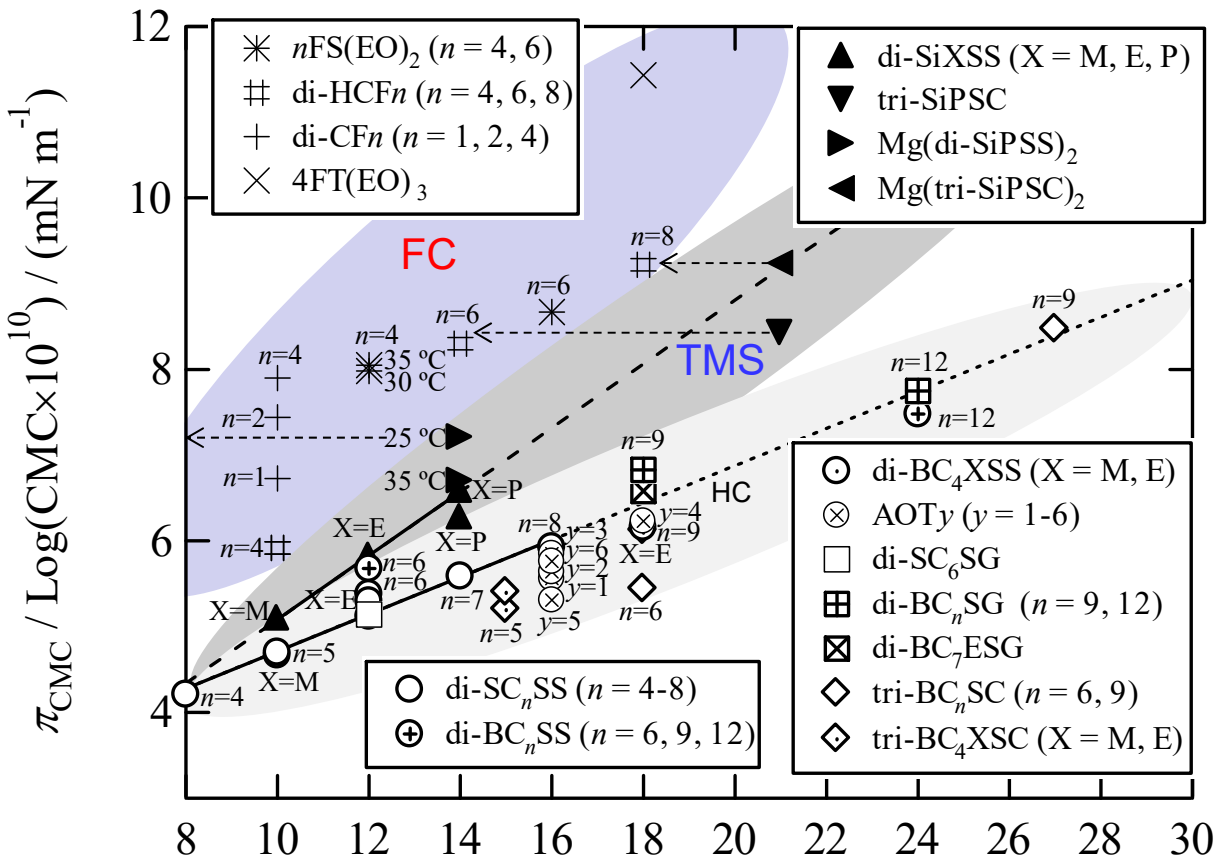


Surfactant	CMC / M	γ_{CMC} / (mN m ⁻¹)
di-SiPSS	2.3×10^{-3}	23.9
Mg(di-SiPSS)₂	9.4×10^{-4}	21.5
tri-SiPSC	3.6×10^{-5}	23.8
Mg(tri-SiPSC)₂	8.1×10^{-6}	22.3

フッ素系界面活性剤と同等の水表面張力低下能力 (15~25 mN/m)

3) Nina M. Kovalchuk, **Masanobu Sagisaka**, Suzuna Osaki, Mark J. H., *Colloids Surfaces A*, 604, 125277 (2020).

TMS系ヘッジホッグ界面活性剤の水表面張力低下効率 $\pi_{\text{CMC}} / \text{Log}(\text{CMC} \times 10^{10})$

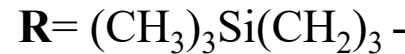


Total number of C and Si atoms in hydrophobic tails ($N_{\text{C+Si}}$)

Relationship between $\pi_{\text{CMC}} / \text{Log}(\text{CMC} \times 10^{10})$ and total number of C and Si atoms in hydrophobic tails ($N_{\text{C+Si}}$) at 25-35 °C. The data for di-HCF8 was taken at 53 °C.

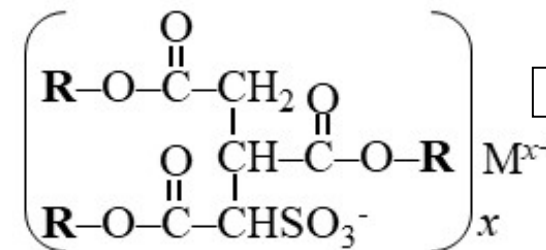
$$\pi_{\text{CMC}} = \gamma_{\text{water}} - \gamma_{\text{CMC}}$$

ただし、 γ_{water} : 純水の表面張力



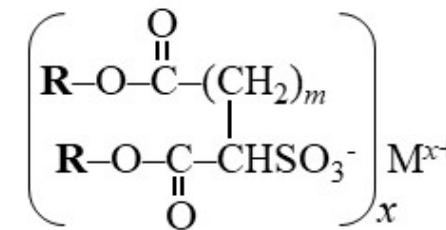
tri-SiPSC ($\text{M}^{\text{x}+} = \text{Na}^+$) $\gamma_{\text{CMC}} = 22.3 \text{ mN/m}$

Mg(tri-SiPSC)₂ ($\text{M}^{\text{x}+} = \text{Mg}^{2+}$) $\gamma_{\text{CMC}} = 23.8 \text{ mN/m}$



C6~C8の二鎖型
フッ素系界面活性剤
と同等の効率

Mg(di-SiPSS)₂ ($\text{M}^{\text{x}+} = \text{Mg}^{2+}$) $\gamma_{\text{CMC}} = 21.5 \text{ mN/m}$



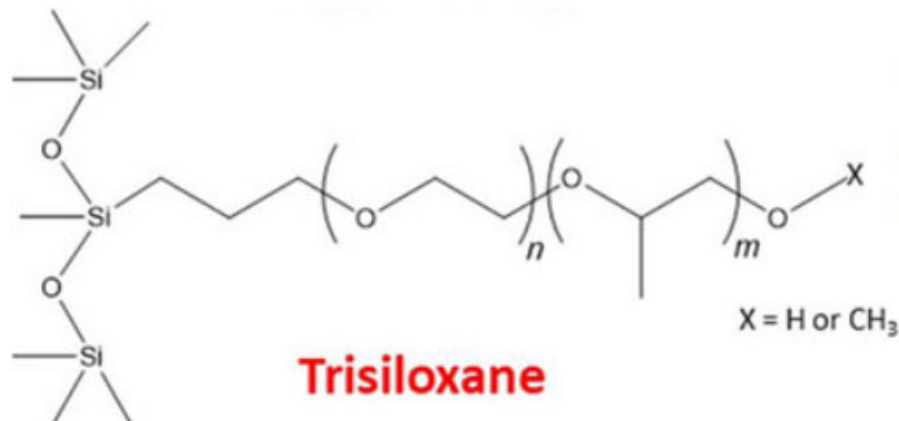
C2~C4の二鎖型
フッ素系界面活性剤
と同等の効率

4) **M. Sagisaka**, T. Endo, K. Fujita, Y. Umetsu, S. Osaki, T. Narumi, A. Yoshizawa, A. Mohamed, F. Guittard, C. Hill, J. Eastoe, *Colloids and Surfaces A*, 631, 127690 (2021).

Superspreader

- ・ 固体や液体の疎水表面を高速で親水化させ、水溶液の濡れを高速化
- ・ 水/疎水界面を扱う様々な応用において、効率・効果の増大、処理時間の短縮が可能

応用例：農薬、消火剤、原油増進回収、洗浄、表面処理など

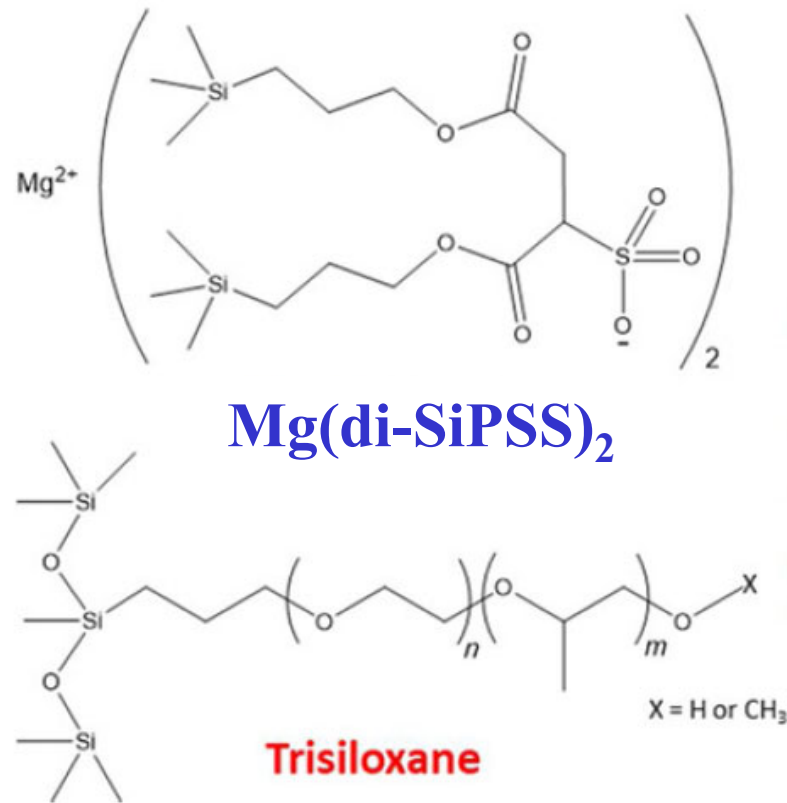


これまで長くトリシロキサン界面活性剤がもっとも効果的でありSuperspreaderとして利用

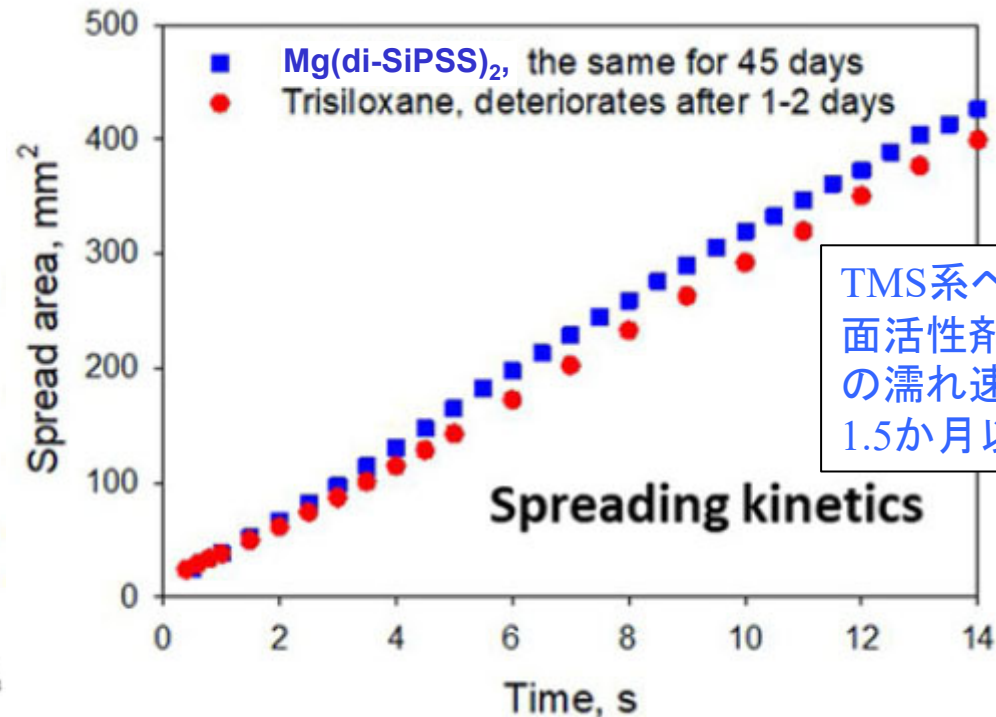
しかし、シロキサン部分が加水分解しやすいため長期保存に難

TMS系ヘッジホッグ界面活性剤のsuperspreader性能

バーミンガム大学との共同研究



最速の濡れ速度をもつsuperspreader



CMCの8倍濃度における界面活性剤水溶液の
Polyvinylidene fluoride (PVDF) [-CH₂CF₂-]_n 膜上での濡れ速度

3) Nina M. Kovalchuk, **Masanobu Sagisaka**, Suzuna Osaki, Mark J. H., *Colloids Surfaces A*, 604, 125277 (2020).

TMS系ヘッジホッグ界面活性剤による 水/CO₂マイクロエマルションの形成

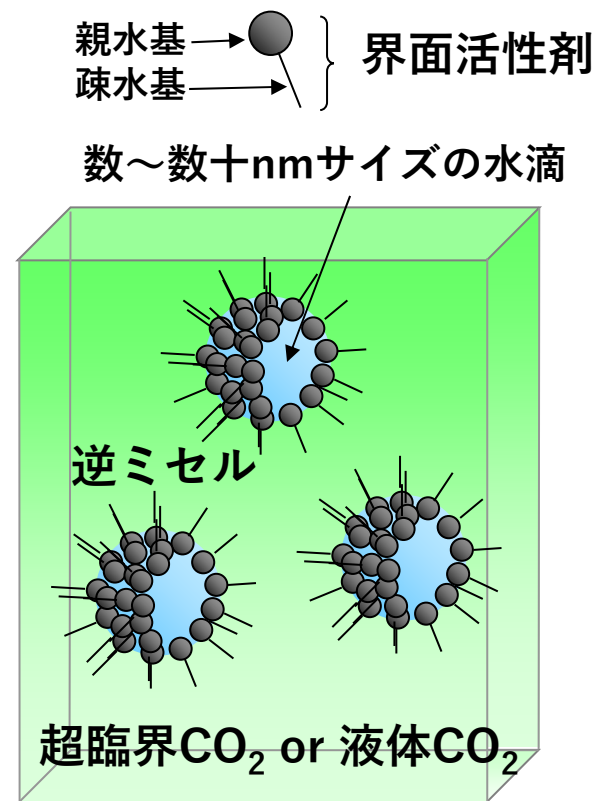
水/CO₂マイクロエマルション(W/CO₂μE)

- 極性物質 → ナノ水滴中に溶解
- 無極性物質 → 超臨界CO₂相中に溶解
- 中間極性物質 (脂肪酸, たんぱく質など)
→ ナノ水滴表面に溶解

物質の極性によらず利用できる
環境調和型万能溶媒

有機溶媒フリーの高効率技術

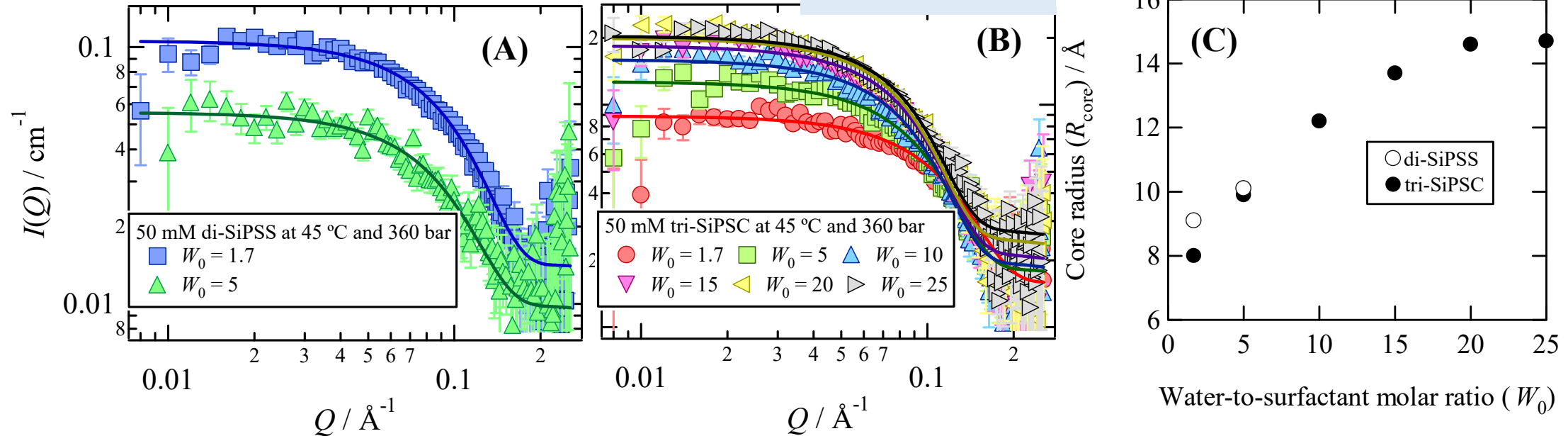
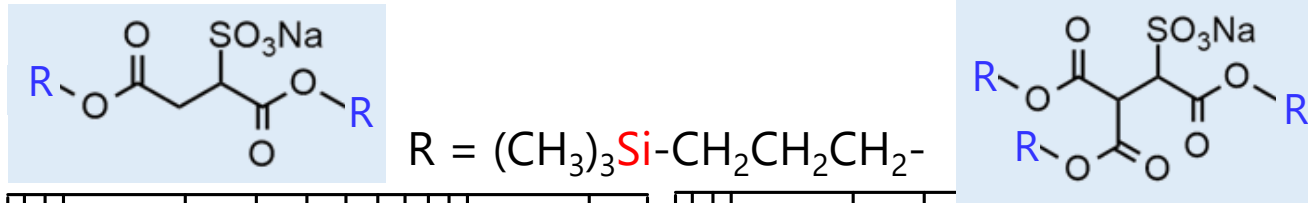
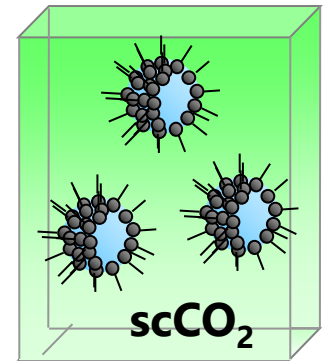
1. 超微粒子やナノカプセルの合成
2. 重金属など水溶性有害物質の除去
による水質浄化
3. ドライクリーニング
4. たんぱく質など有用性物質の抽出
5. 水溶性物質の含浸もしくは染色
6. 原油増進回収 (EOR)



従来フッ素系界面活性剤の利用が必要

ヘッジホッグ界面活性剤で代用可能?

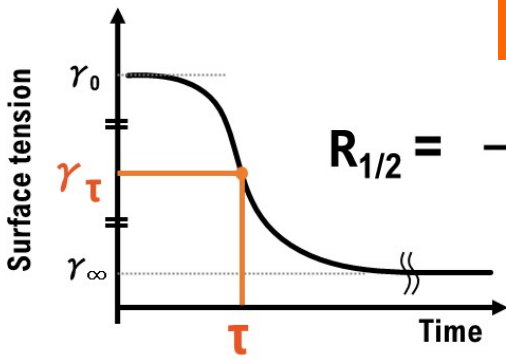
TMS系ヘッジホック界面活性剤による 水/CO₂マイクロエマルションの形成



(A)-(B) SANS profiles for H₂O/CO₂ mixtures with 50 mM di-SiPSS or tri-SiPSC at 350 bar, $W_0 = 1.7-25$ and 45 °C. Fitted curves (solid lines) were based on a model incorporating a Schultz distribution of polydisperse core/shell-structured sphere particles. **(C)** Change in core radius of the W/CO₂ microemulsions as a function of W_0 .

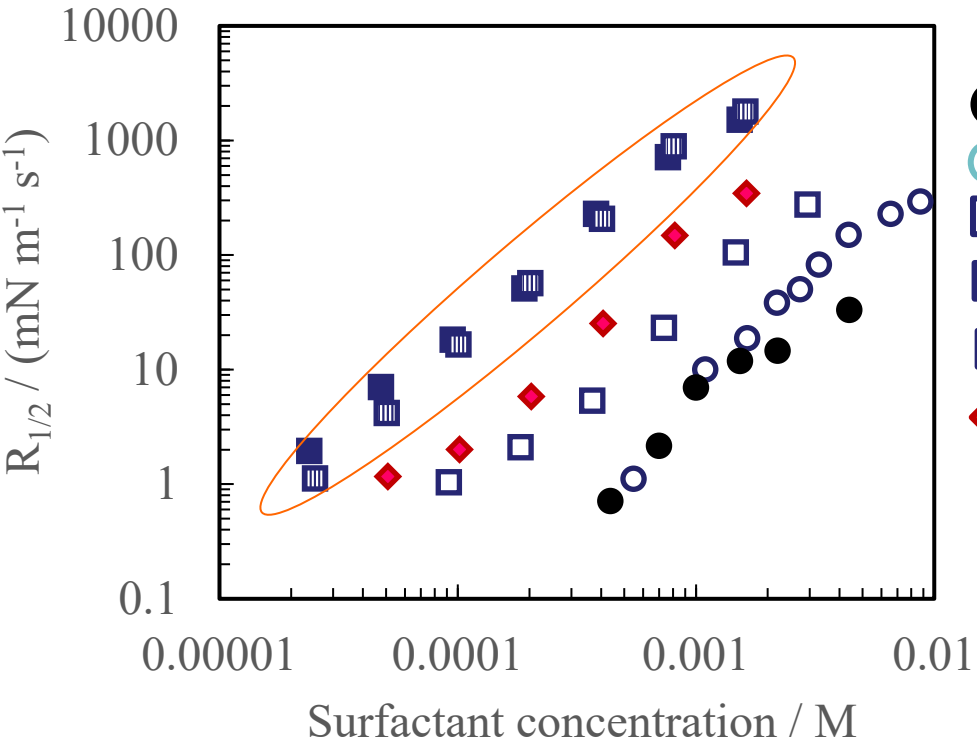
フッ素系界面活性剤でしか形成が難しいW/CO₂ μ Eの形成を
TMS系ヘッジホック界面活性剤で達成

ヘッジホッグ界面活性剤の 表面張力低下速度 $R_{1/2}$

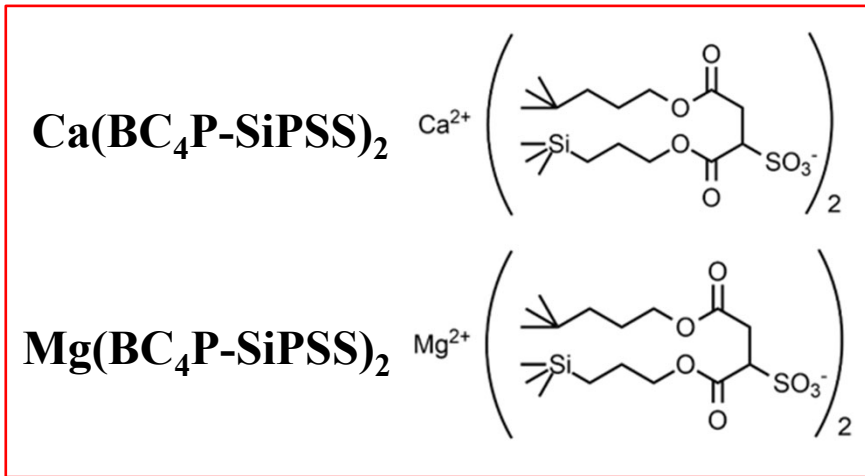
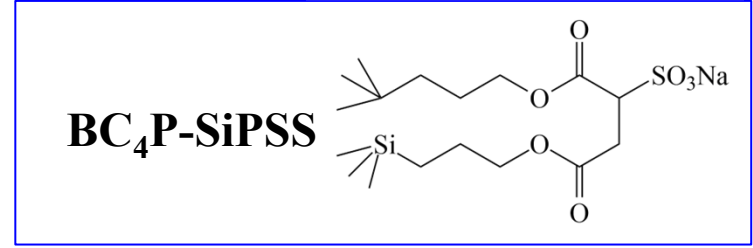
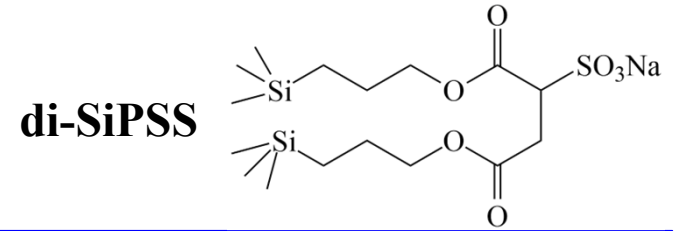
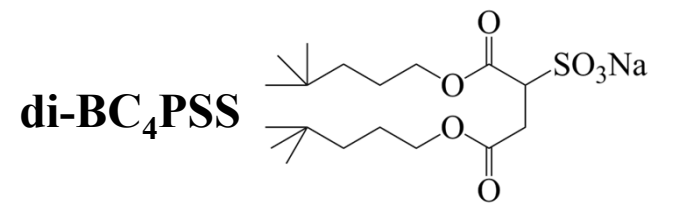


$$R_{1/2} = \frac{\gamma_0 - \gamma_\infty}{2\tau}$$

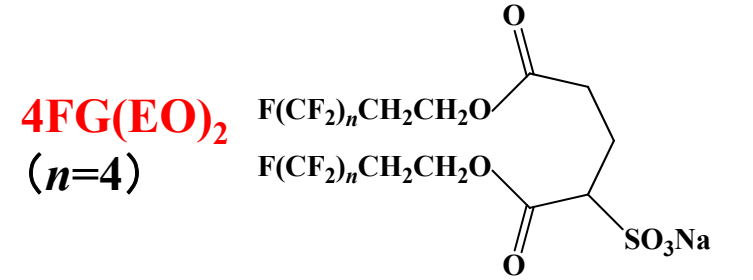
τ : 表面張力の総減少量の半減値に到達するまでの時間 (特性時間)
 γ_0 : 純水の表面張力
 γ_∞ : 平衡表面張力



- di-BC₄PSS
- di-SiPSS
- BC₄P-SiPSS
- ▤ Ca(BC₄P-SiPSS)₂
- Mg(BC₄P-SiPSS)₂
- ◆ 4FG(EO)₂



TMS基とt-ブチル基を併用したハイブリッド型疎水鎖で表面張力低下速度の高速化に成功
 Mg²⁺対イオンの採用でさらに高速化でき、フッ素系界面活性剤の表面張力低下速度を超える



実用化に向けた課題

- 低コスト化およびさらなる表面張力低下能力、低下効率、低下速度の向上
- 今後、実際に応用試験を行い、実験データを積み重ね、界面活性剤および薬液を最適化する必要あり
- 実用化に向けて、界面活性剤の生体や環境への影響(生分解性等)を調査する必要あり

企業への期待

- フッ素系界面活性剤やシリコーン系界面活性剤の代替界面活性剤を探索し、製品化を目指す企業とのマッチングを希望。

本技術に関する知的財産権

- (1) • 発明の名称：界面活性剤
 - 出願番号：特願2022-153008
 - 出願人：弘前大学、三好化成株式会社
 - 発明者：鷺坂将伸、長谷川幸夫

- (2) • 発明の名称：界面活性剤
 - 出願番号：特願2023-134175
 - 出願人：弘前大学、三好化成株式会社
 - 発明者：鷺坂将伸、込山ひなた、長谷川幸夫

産学連携の経歴

- 2012年-2013年 ライオン(株)と共同研究実施
- 2013年-現在 (株)INPEXと共同研究実施
- 2014年-2015年 ポーラ化成工業(株)と共同研究実施
- 2015年-現在 三好化成(株)と共同研究実施
- 2015年-現在 日産化学(株)と共同研究実施
- 2019年-2022年 サラヤ(株)と共同研究実施
- 2023年-現在 (株)サムソン日本研究所と共同研究実施

お問い合わせ先

国立大学法人弘前大学 研究・イノベーション推進機構

リサーチアドミニストレーター(URA)：

工藤 重光、清水 武史、平井貴人、山科 則之
白井 隆之、渡部 雄太(東京事務所在籍 2名)

産学官連携コーディネーター：三上 夫美加

T E L 0172-39-3176

F A X 0172-39-3921

e-mail ura@hirosaki-u.ac.jp