

界面活性剤とは[3]：臨界ミセル濃度（cmc）

(Ver.1.00, 2004.11.26)

横浜国立大学教育人間科学部 大矢 勝

界面活性剤の作用する濃度を考える上で、臨界ミセル濃度とよばれる用語を理解することが重要です。臨界ミセル濃度は臨界ミセル形成濃度と証される場合もあり、また英語では critical micelle concentration, 略して cmc とよびます。今回は、ミセルとは何か、そして臨界ミセル濃度とは何かを説明したいと思います。

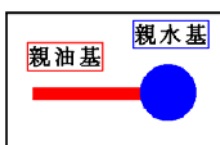
前回説明したように、水中に単独の界面活性剤が存在するとき、周りが水分子で囲まれた親油基は不安定となります。そこで親油基を安定化させるために、界面活性剤は水と空気の界面、水と油の界面、水と固体基質の界面等に吸着します。しかし、さらに界面活性剤の濃度が高まって水中の不安定な界面活性剤が増えると、界面活性剤同士が凝集してより安定な形態に変化していきます。その界面活性剤同士で水中で安定化するように並んだものがミセルです。

「ミセル」には、界面活性剤の集合体、染料の集合体、繊維は高分子の結晶領域と非結晶領域からなるがその結晶領域、などの意味で用いられます。当然ここで用いるミセルは界面活性剤の集合体を指します。

ミセル形成

【臨界ミセル濃度】

cmc (critical micell concentration)
cmc 以上の濃度でなければ洗浄作用を含めた界面活性剤の種々の作用は十分に発揮できない。界面活性剤の最低必要濃度の目安になる。

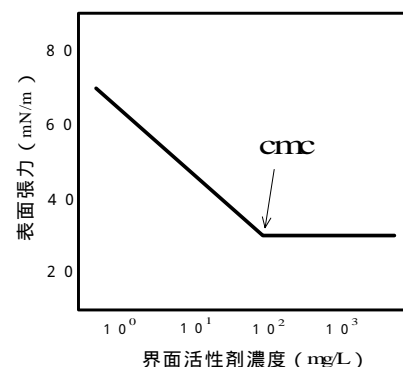


界面活性剤のミセルのなかで一般によく知られているものは、図に示すように親油基を内側に向け、親水基を外側に並べて球の形状を示すもので、球状見せるとよばれます。さらに界面活性剤濃度が高まると棒状ミセル、さらに高濃度になると層状ミセルという形状が現れます。

いずれも、界面活性剤の親油基同士を寄せ集めて親油性のスペースを形成して安定化し、親水基は水分子に接触するようになっています。すなわち、水との相性の悪い親油基が水分子と接触しないように配向するのです。

さて、このミセルを形成する濃度は、界面活性剤の種々の作用と密接な関係があります。ミセルを形成する濃度より高いか低いかで、その状態が大きく変化するのです。例えば、界面活性剤の洗浄作用を考えると、臨界ミセル濃度より低い濃度では洗浄性は低くなるので、満足な洗浄効果を得るためには臨界ミセル濃度以上の濃度が要求されます。

表面張力と臨界ミセル濃度



また、臨界ミセル濃度との関係で論じられることが多いのは表面張力です。上図のように界面活性剤濃度が高まると表面張力は低下していき、ある濃度で一定値に達し、それ以上濃度が高まって

も表面張力の変化はほとんどありません。この表面張力が一定になる点が臨界ミセル濃度に一致します。なお、上図の界面活性剤濃度は対数プロットになっています。横軸を対数プロットにすると表面張力は直線的に低下していくように描くことができる場合が多いです。

さて、実際に界面活性剤が洗浄に作用する場合、汚れに対して界面活性剤が吸着していくことが求められます。特に注意すべき点は、汚れを基質から引き剥がしたり、汚れを微細に分散させると、それだけ汚れの表面積が増大するので、その新たな界面に吸着するための界面活性剤を補給する必要があります。そのために、洗液中に界面活性剤を補給するための仕組みが求められます。その、界面活性剤の補給メカニズムにミセルが重要な役割を果たしているのです。

洗浄等の作用に寄与するのは単独で遊離した界面活性剤ですが、その遊離界面活性剤は既存のミセルが分解して補給されます。実際にはミセルは集合・離散を繰り返す動的な状態で存在すると考えられていますが、いずれにしても十分な量のミセルが洗液中になければ、界面活性剤の作用が十分に発揮されることにはなりません。

一般に、洗剤はより多くしても洗浄効果は高まらないといわれ、標準的に定められた使用濃度以上に洗剤を使っても無駄遣いに終わると捉えられています。これは、臨界ミセル濃度よりも高くしても、界面活性能が高まらないためです。実際には汚れの種類によって界面活性剤濃度を高めればそれだけ洗浄性が高まるものもあるのですが、全体的にみれば、臨界ミセル濃度以上であれば洗浄性に大きな変化はあまりみられません。市販洗剤の標準指標濃度は臨界ミセル濃度に、汚れや被洗物に吸着して損失する界面活性剤量を加えた濃度が基本になります。一般には臨界ミセル濃度の2倍前後を標準使用濃度に設定している場合が多いようです。

なお、臨界ミセル濃度は電解質の存在、温度などによって影響を受けます。一般に界面活性剤のイオンと反対の電荷を有する電解質が存在すると臨界ミセル濃度は低下します。また温度上昇と

ともに臨界ミセル濃度は高まります。