2. 界面活性とミセル形成(p.159)

目的:界面活性を与える界面活性剤の役割を理解する。

2.1 界面活性剤の構造

界面活性とは

ある物質が2つの相の界面に集まって界面の性質(界面張力)を著しく変える現象

界面活性剤

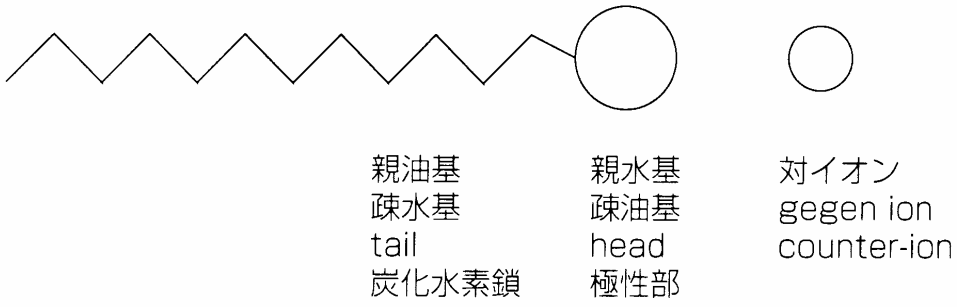
界面活性を与える分子

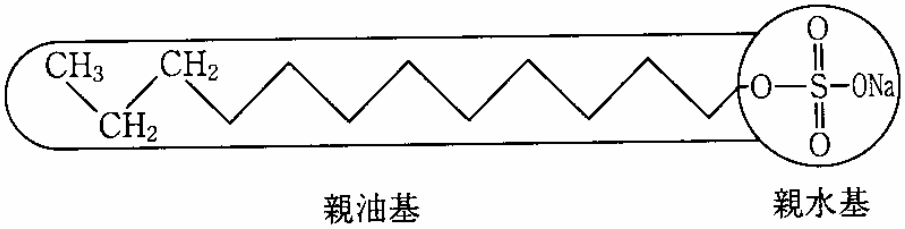
①分子内に疎水基(親油基)と親水基を有する　(両親媒性)

②液体に溶けるか分散

③選択的に界面に吸着

④ミセルを形成





水に難溶性の疎水基（親油基） アルキル基
水に良く溶ける親水基　カチオン、アニオン、両性イオン
ポリエチレンオキサイド

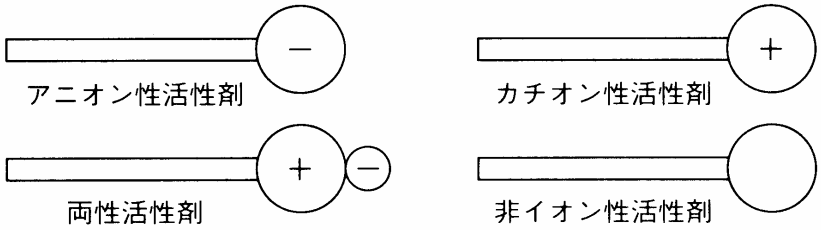
親油基	親水基	対イオン
直鎖アルキル C_8〜C_{18}	イオン性タイプ	アルカリ金属イオン
分岐鎖アルキル C_8〜C_{18}	カルボキシル基—CO_2^-	アルカリ土類金属イオン
アルキルベンゼン C_6〜C_{16}	サルフェート—OSO_3^-	アンモニウムイオン
アルキルナフタレン	スルホネート—SO_3^-	ハロゲンイオン
ペルフルオロアルキル C_4〜C_9	ピリジニウム—N^+R	アセチルイオン
ポリプロピレンオキサイド	第四級アンモニウム R_4N^+	
H—$[OCH(CH_3)CH_2]_n$—OH	非イオン性タイプ	
ポリシロキサン	脂肪酸—CO_2H	
H—$[OSi(CH_3)_2]_n$—OH	第一級アルコール—CH_2OH	
	第二級アルコール—CRHOH	
	第三級アルコール—CR_2OH	
	エーテル—COC—	
	ポリエチレンオキサイド	
	—$[OCH_2CH_2]_n$—OH	
	両イオン性タイプ	
	アミンオキサイド—NHCO	
	アミノ酸—$N^+(R')_2RCO_2$	

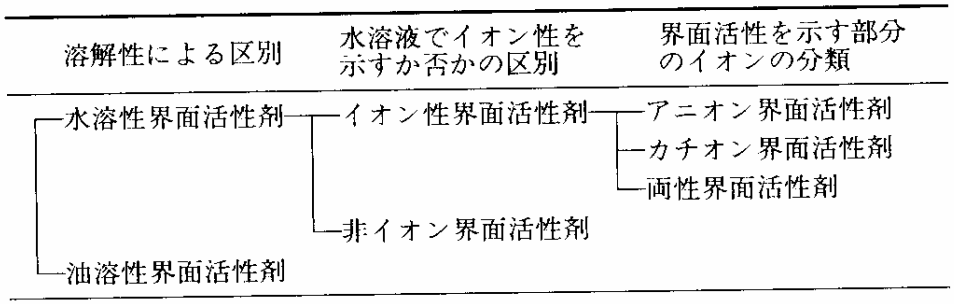
親油基
疎水基
tail
炭化水素鎖

親水基
疎油基
head
極性部

対イオン
gegen ion
counter-ion

親水基の種類による界面活性剤の分類

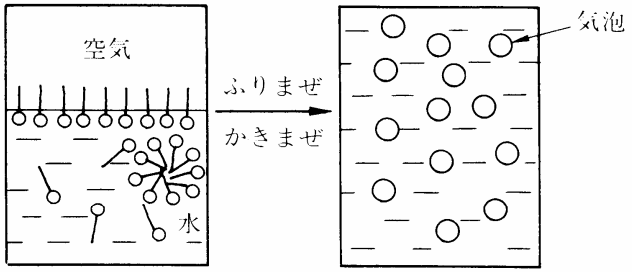




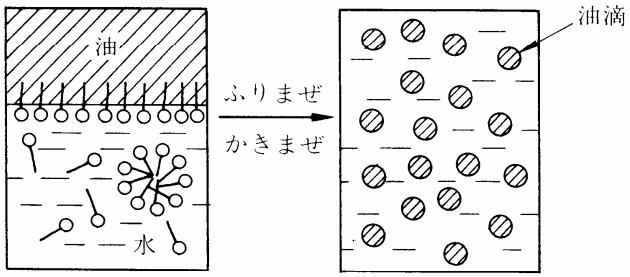
種　類	特　徴	化合物	用　途
陰イオン(アニオン)界面活性剤	水中で解離したときに陰イオンとなる	セッケン（脂肪酸ナトリウム）$RCOO^-Na^+$	身体洗浄
		モノアルキル硫酸塩 $ROSO_3^-M^+$	シャンプー，歯磨き
		アルキルポリオキシエチレン硫酸塩 $RO(CH_2CH_2O)_mSO_3^-M^+$	衣料・食器用洗剤
		アルキルベンゼンスルホン酸塩 $RR'CHC_6H_4SO_3^-M^+$	衣料・食器用洗剤，工業用洗剤
		モノアルキルリン酸塩 $ROPO(OH)O^-M^+$	洗顔料，ボディーシャンプー
陽イオン(カチオン)界面活性剤	水中で解離したときに陽イオンとなる	アルキルトリメチルアンモニウム塩 $RN^+(CH_3)_3X^-$	ヘアーリンス，耐電防止
		ジアルキルジメチルアンモニウム塩 $RR'N^+(CH_3)_2X^-$	衣料用柔軟剤
		アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩 $RN^+(CH_2Ph)(CH_3)_2X^-$	殺菌，消毒
両性界面活性剤	溶液の pH に応じて，陽イオン，陰イオン，両性イオンとなる	アルキルジメチルアミンオキシド $R(CH_3)_2NO$	台所用洗剤，シャンプー
		アルキルカルボキシベタイン $R(CH_3)_2N^+CH_2COO^-$	台所用洗剤，シャンプー
非イオン性界面活性剤	親水部が非電解質	ポリオキシエチレンアルキルエーテル $RO(CH_2CH_2O)_mH$	乳化剤（医薬，農薬，化粧品）
		脂肪酸ソルビタンエステル*	乳化剤（食品添加物）
		アルキルポリグルコシド	台所用洗剤，シャンプー
		脂肪酸ジエタノールアミド $RCON(CH_2CH_2OH)_2$	シャンプー
		アルキルモノグリセリルエーテル $ROCH_2CH(OH)CH_2OH$	化粧品

＊　ソルビタンはグルコースに対応する糖アルコールであるソルビット（1,2,3,4,5,6-ヘキサンヘキサオール）の脱水環化生成物の混合物．複数のヒドロキシ基と１ないし２のエーテル結合をもつ．

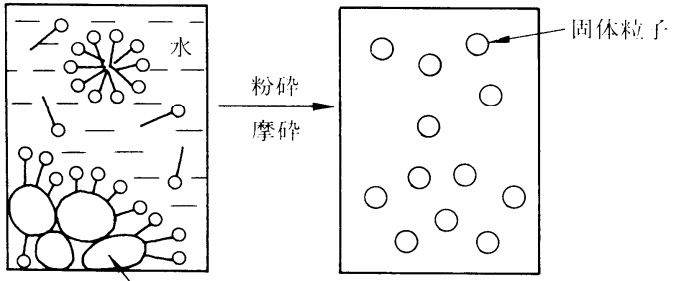
2.2　界面活性剤の作用とHLB値



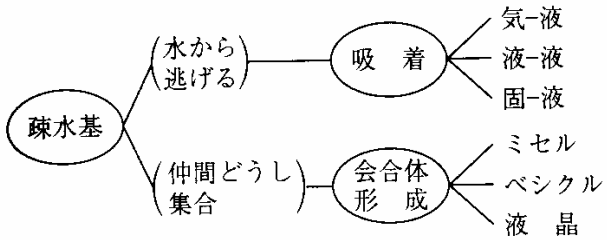
(a)

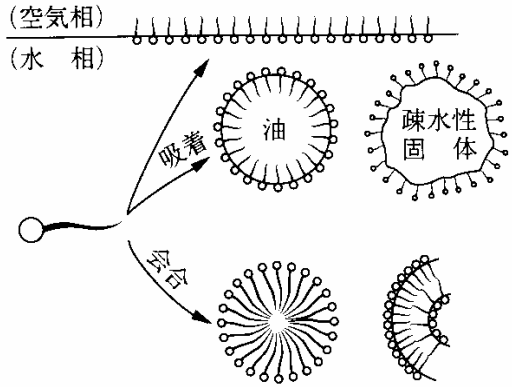


(b)



(c)





界面活性の2大物性

- 界面吸着能
- ミセル形成能

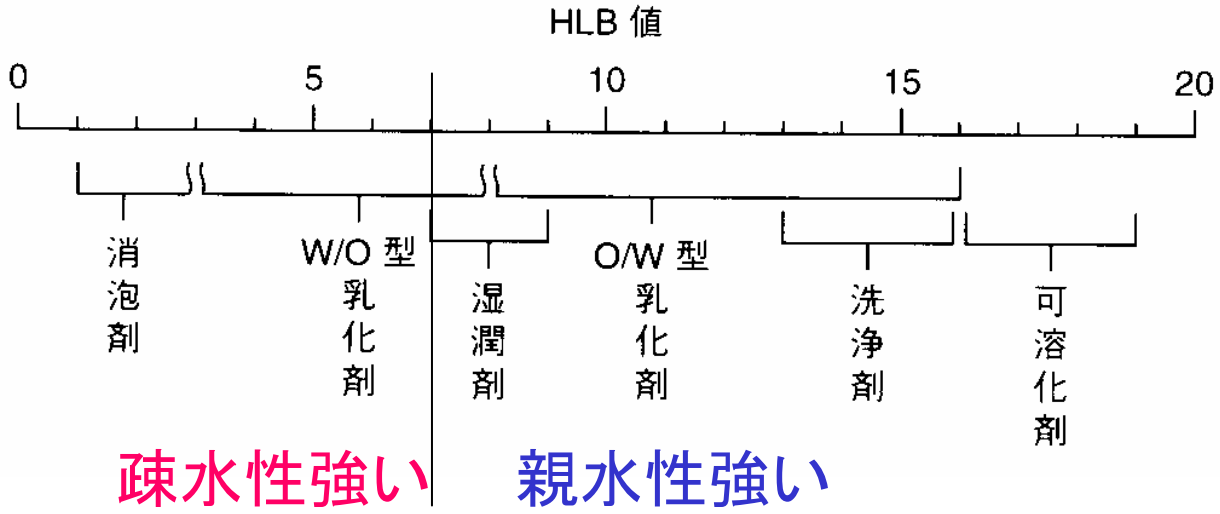
界面活性剤は表面または界面に吸着する

a.　空気／水界面への吸着　泡の生成

b.　水／油界面への吸着　乳化（エマルション生成）

c.　液／固界面への吸着　微粒子の分散

例：浮遊選鉱



界面活性剤の親油基と親水基の相対的強さ p.161

GriffinのHLB値(Hydrophilic-Lipophilic Balance)

HLB=20Mw/M
非イオン界面活性剤の分子量　M
親水性部分の分子量　Mw

川上式
HLB=7+11.7log(Mw/Mo)
親油基の分子量　Mo

2.3　界面活性剤溶液の性質(p.165)

1)　濃度と溶存状態

界面活性剤を水に溶かす

低濃度
気／水界面に単分子膜を形成

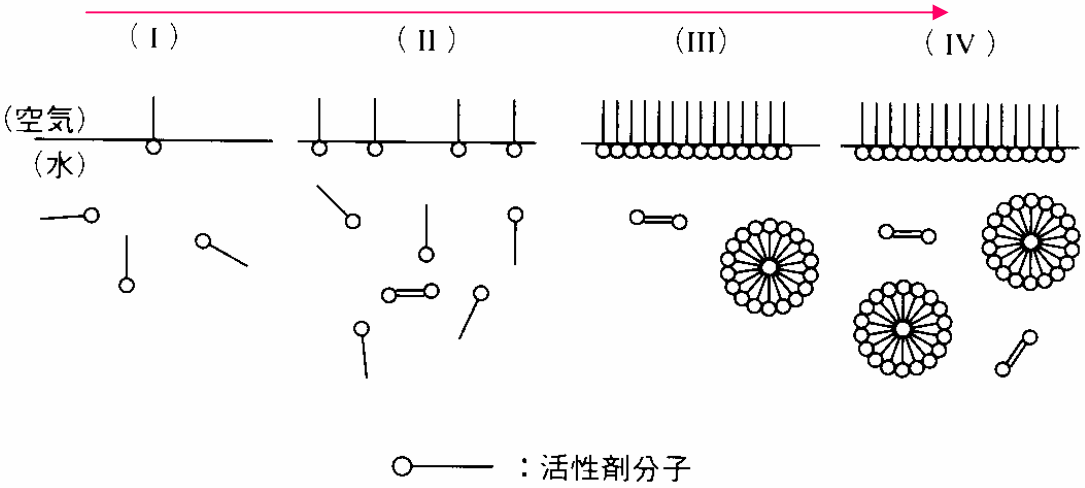
溶液中で集合体を形成

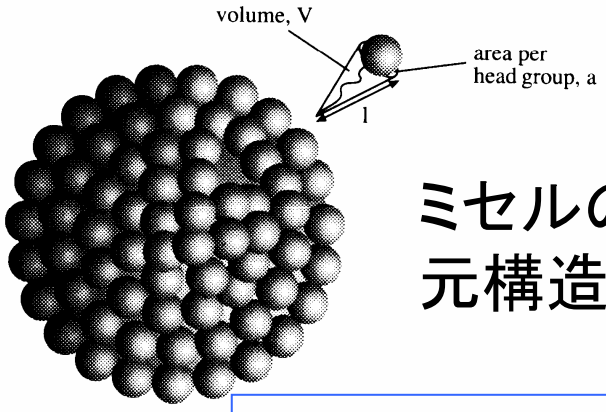
臨界ミセル濃度(cmc)

溶液の性質が大きく変化
（ミセルの形成）

ミセルの大きさは変わらず、数が増えていく

低→界面活性剤の濃度→高

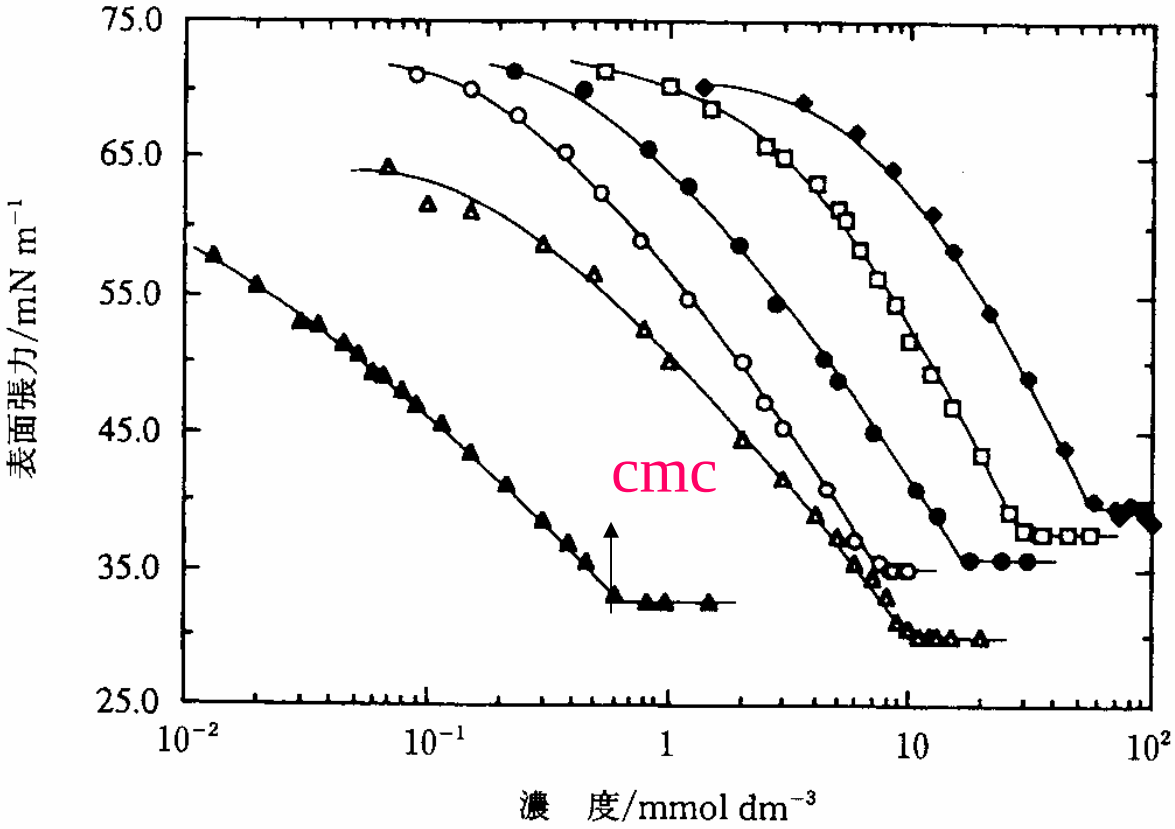




ミセルの3次元構造

$CH_3(CH_2)_{11}SO_3Na$
cmc=8.2 mmol dm^{-3}
$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{12}H$
cmc=0.09 mmol dm^{-3}

臨界ミセル濃度で表面張力が著しく低下



◆：デシルトリメチルアンモニウムブロミド，□：デシル硫酸ナトリウム，●：*N*,*N*′-ジメチルデシルフェロセニウムアンモニウムジブロミド，○：*N*,*N*′-デシルジメチルフェロセニルメチルアンモニウムブロミド，△：*N*-デシル-β-アラニネート，▲：ヘキサエチレングリコールデシルエーテル

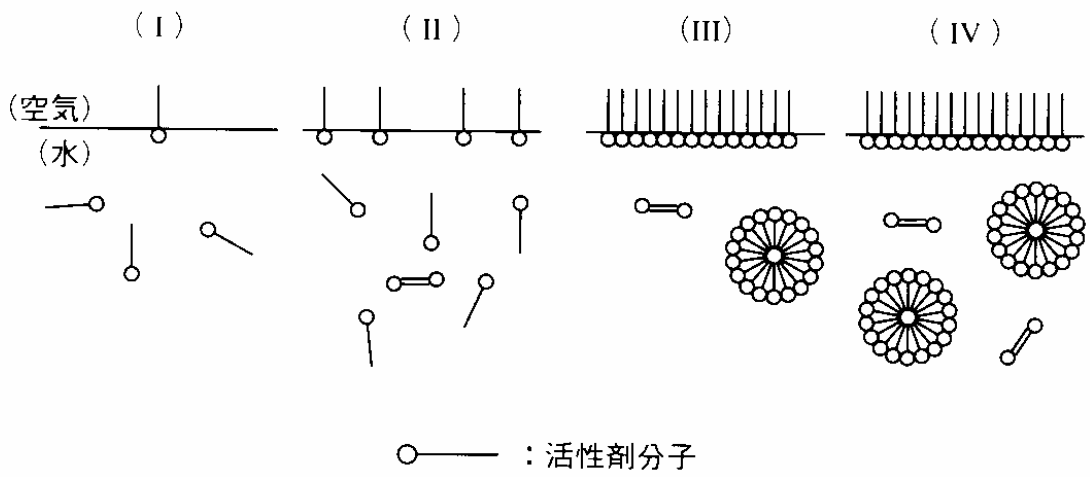
ミセル形成のしくみ

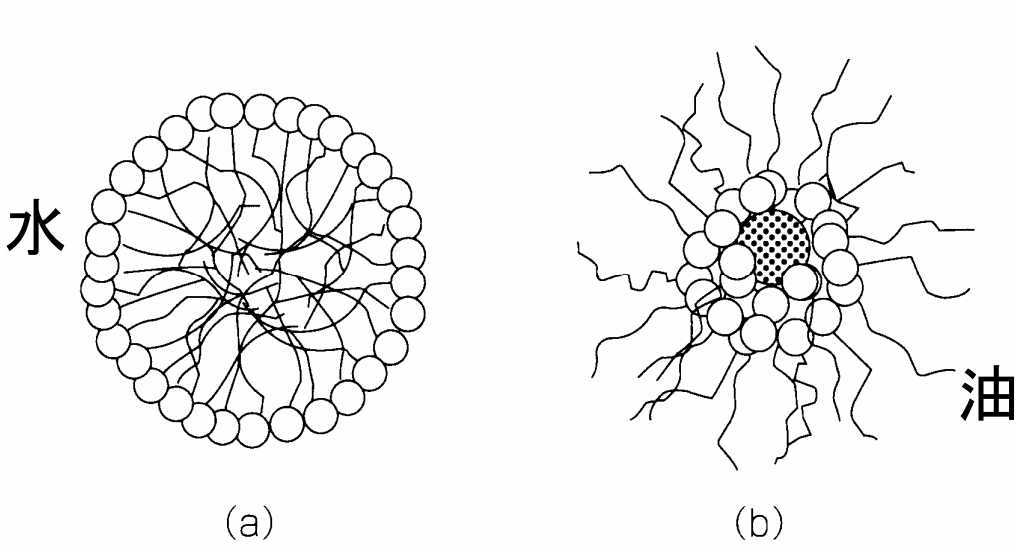
界面活性剤の疎水基は水から逃れようとする。界面活性剤の濃度が増すにつれて、水から逃れようとする分子が多くなり、水溶液表面への吸着が増す。表面吸着が飽和すると、界面活性剤分子の疎水基同士が集合しミセルを形成する。一方、親水基は水の方を向いて界面自由エネルギーを低下させる。

疎水基の回りの水→水素結合により氷状の構造

疎水基が集合すると水分子が開放されて、エントロピーが増大

イオン性界面活性剤ではイオンの反発によりミセルを形成しにくいので、非イオン界面活性剤よりcmc (critical micelle concentration)が高い





水溶性界面活性剤
ミセル形成
（５０－１００分子）
大きさ5-10nm

油溶性界面活性剤
潤滑剤、油性塗料
逆ミセル形成
（５－２０分子）

ミセル形成の駆動力
一疎水基が水からはじき出される

$CH_2COOC_8H_{17}$
|
$CH_2COOC_8H_{17}$
|
SO_3Na

アルキルスルホカルボン酸塩
AOT　ベンゼン中で逆ミセル形成

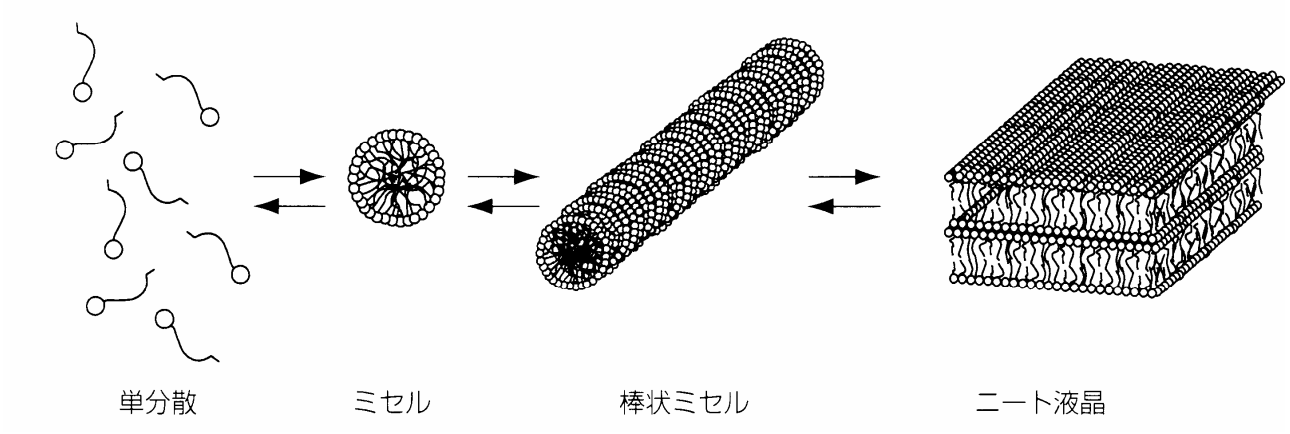
さらに濃度を上昇すると
白濁

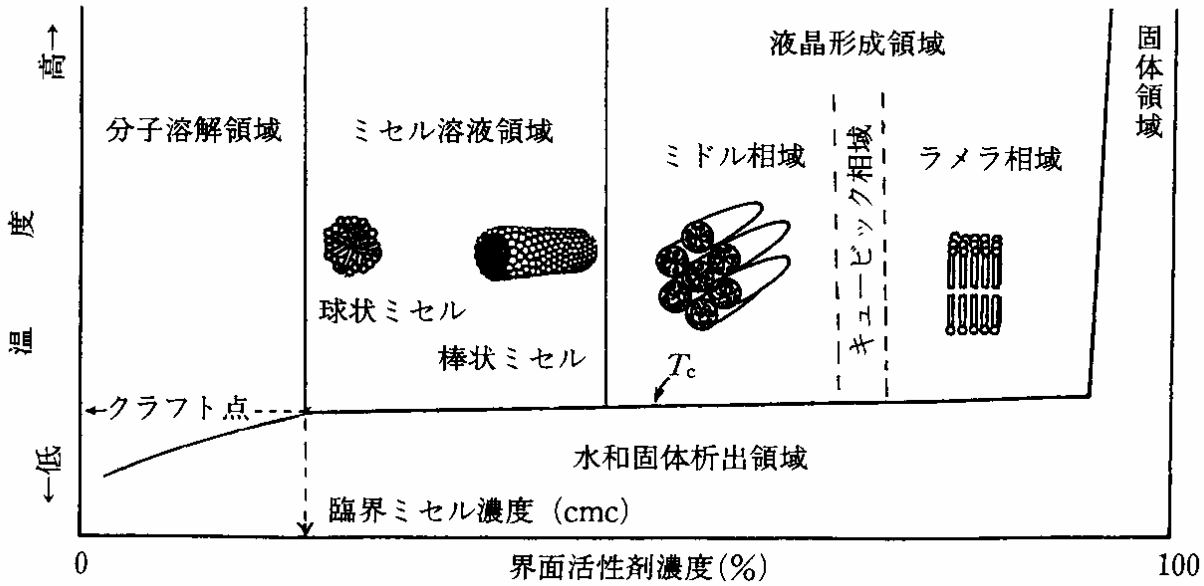
棒状のミセル
ひも状ミセル
（溶液に粘性）

棒状のミセルがヘキサ:
（六方）に配列した液晶

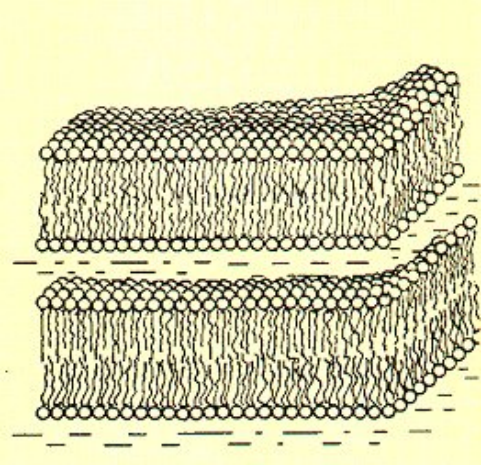
ラメラ相

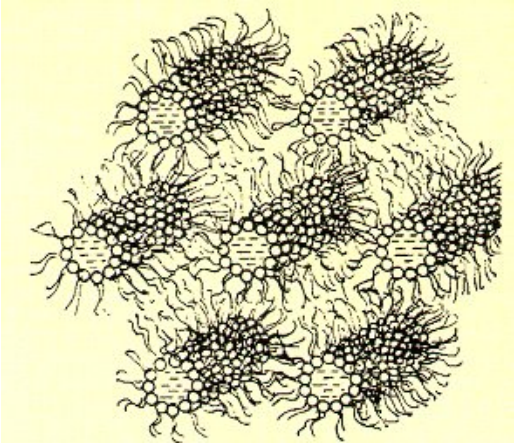
水和固体の結晶

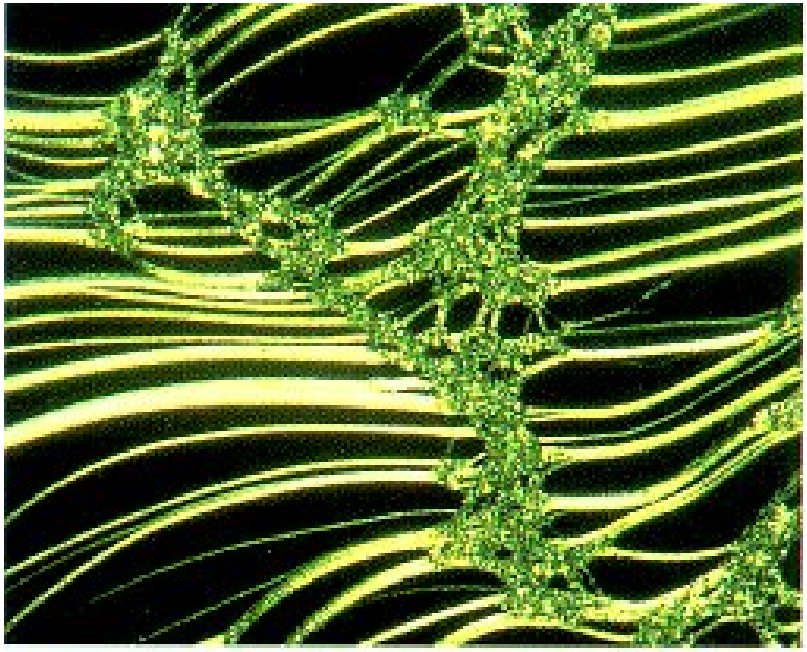




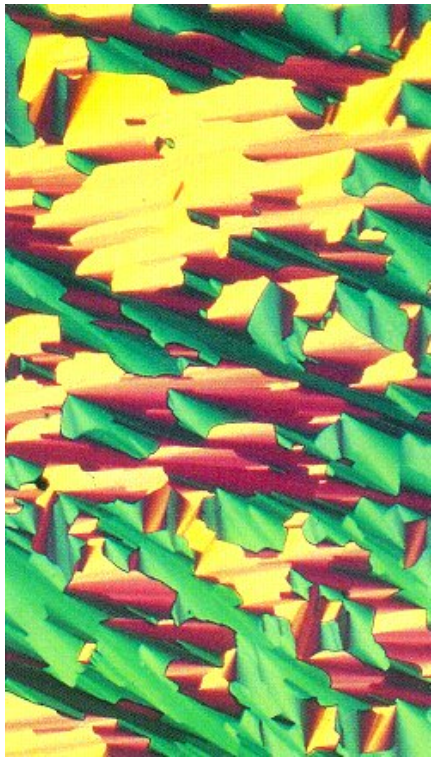
界面活性剤ー水系の相図







ニート相



逆ミドル相

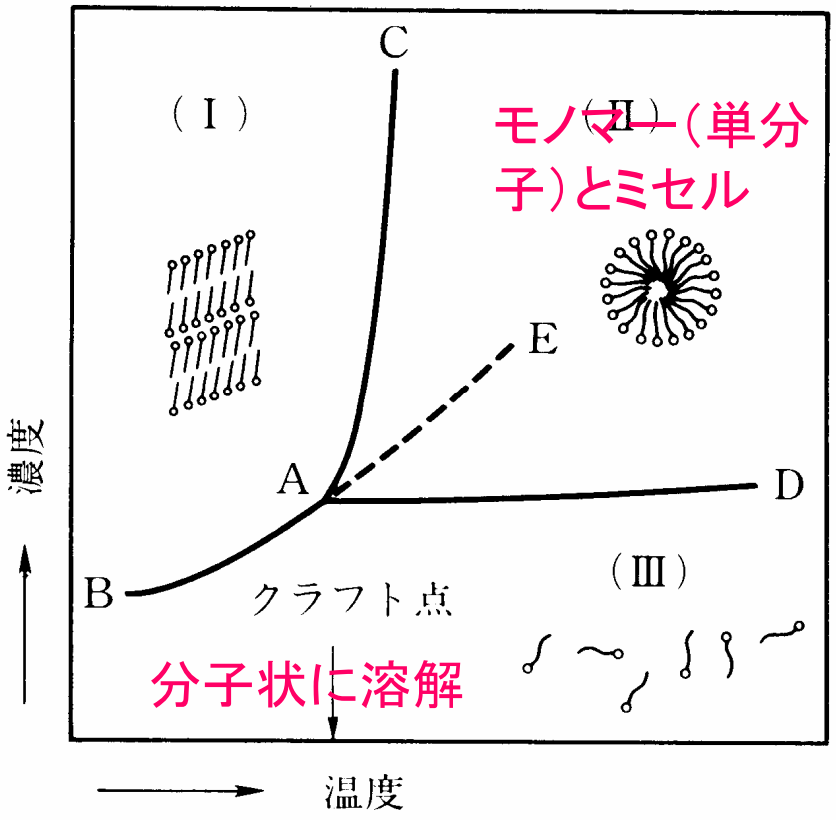
界面活性剤のつくる液晶相

2） 溶解度と温度(p.168)

●イオン性の界面活性剤では低温ではアルキル基が結晶化し、界面活性を示さない。イオン性界面活性剤の水への溶解度が急激に上昇する温度
ークラフト点

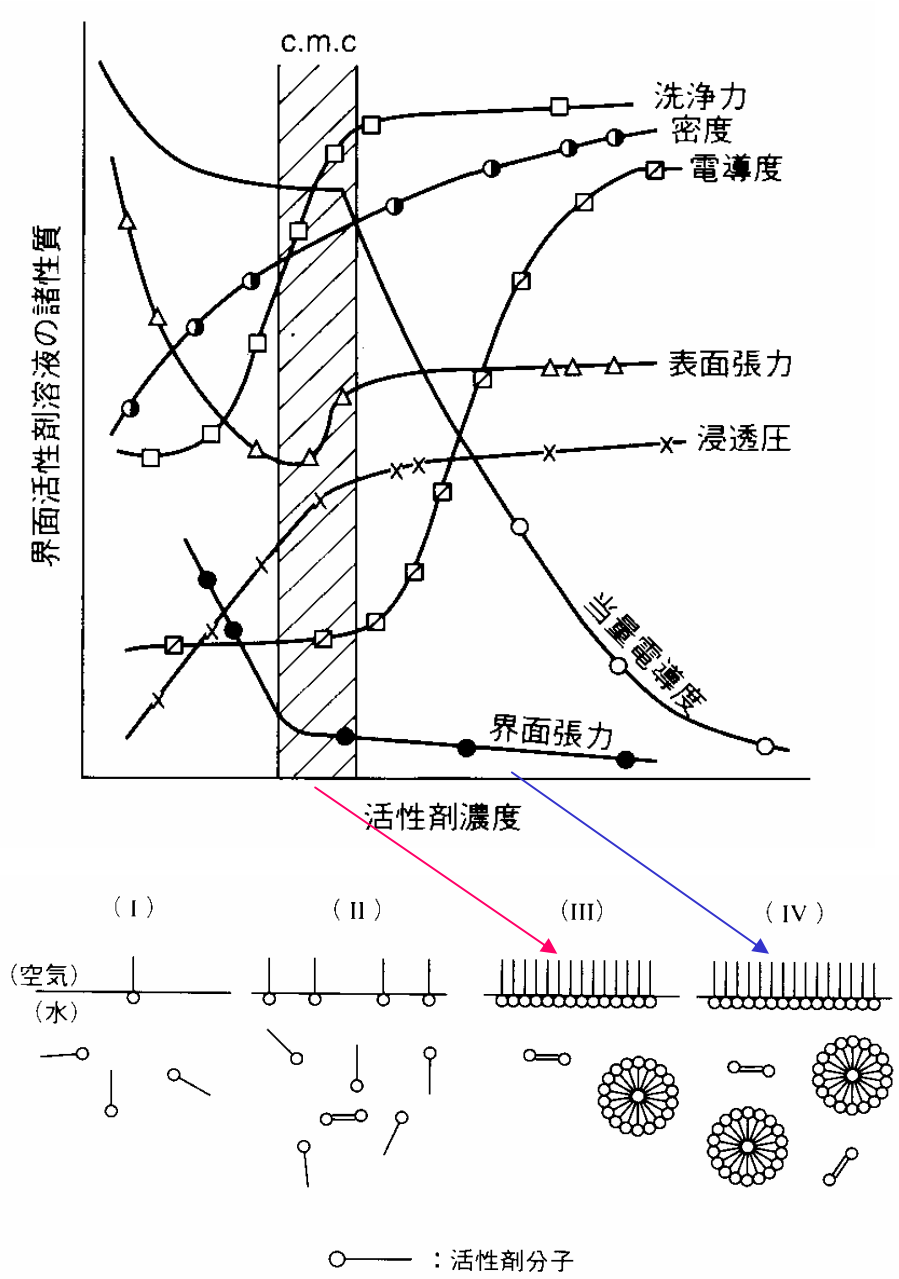
●クラフト点以上の温度で界面活性を示す。

●クラフト点以上の温度で濃度を上昇するとある濃度でミセルを形成し始める。この農度がcmc。



非イオン性界面活性剤→温度が上がると水とエーテル酸素との水素結合が切れるため溶解性が低下（曇点）

3) ミセル形成による溶液の性質の変化



ミセル形成とともに
- 電導度
- 界面張力
- 密度
- 洗浄力
- 濁度

が変化。

上記の性質の変化よりcmcを決定する

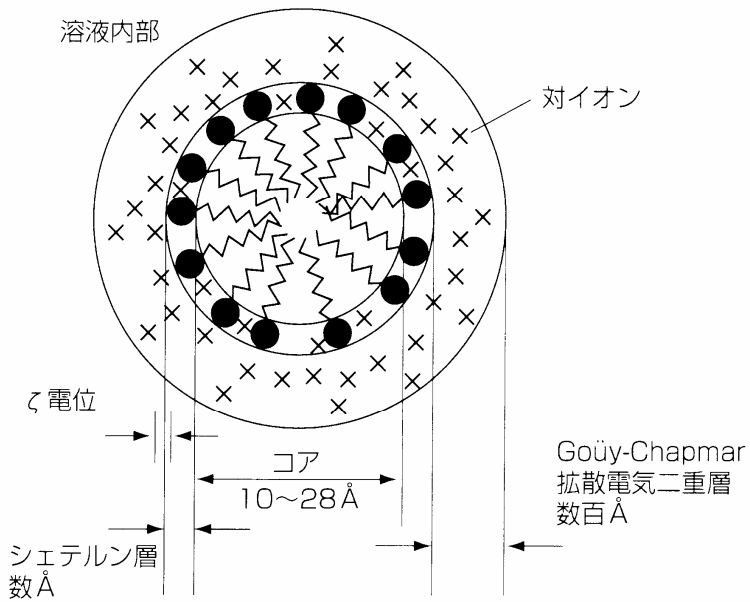
洗浄力はcmc以上では一定、洗剤の濃度をあまり濃くしても意味がない

疎水基のアルカンの炭素数nとcmc

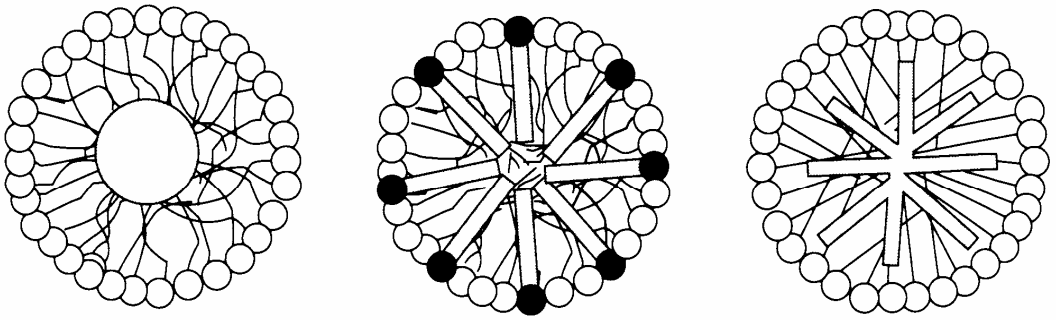
$$\log[cmc] = B - An$$

4）ミセルと可溶化(p.173)

ミセルは低濃度では球形
表面は電離→球状の電解質
ミセル内部（液体状の炭化水素）



水に溶解しにくい有機分子をミセル内部に溶解することが出来る（可溶化）



(a)　(b)　(c)

コアーシェル型（炭化水素の可溶化）

混合ミセル型（長鎖アルコール、アミンの可溶化）

パリセード型（長鎖炭化水素の可溶化）

2.4 界面活性剤の機能

吸着する界面	機　　能	応　　用　　例
気-液界面	表面張力低下(濡れ)	農薬展着剤，防曇剤(ビニールハウス，ガラスなど)
	起泡と消泡	シャンプー，洗剤，泡消火剤，脱墨剤，浮遊選鉱，ショートニング，工業用消泡剤
液-液界面	界面張力低下(濡れ)	泡消火剤，洗剤(油汚れのローリングアップ)
	乳　化	化粧品(クリーム，ローション)，マーガリン，マヨネーズ，農薬(乳剤)，乳化および懸濁重合，台所用洗剤，シャンプー，アスファルト，原油の三次回収
固-液界面	濡　れ	洗剤，はっ水・はつ油，浮遊選鉱，防錆剤，農薬展着剤，防曇剤，繊維の染色助剤
	分　散	インキ，塗料，セメント分散剤，洗剤，磁性流体，磁気記録材料，紙塗工用顔料分散，フロアブル農薬，海水淡水化スケール防止，コーヒーホワイトナー
	凝　集	下水処理剤，上水処理剤，製紙用歩留向上剤，COM(coal oil mixture)
	潤　滑	金属圧延油，ヘアリンス剤
固-気界面	濡　れ	はっ水・はつ油
	潤　滑	衣類の柔軟剤，ヘアリンス剤
	帯電防止	プラスチックや衣類の帯電防止剤

妹尾　学，辻井　薫，“界面活性の化学と応用”，p. 134，大日本図書(1995)．

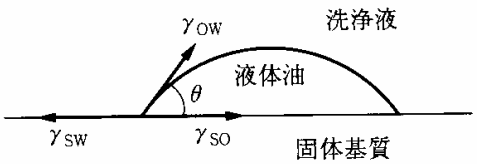
洗浄剤（洗剤への応用）p.59

家庭用	身体用	せっけん（浴用固形，手洗い用液体） 洗顔用，ボディ用 シャンプー ヘアリンス・コンディショナー
	衣料用	重質（heavy duty）　（粉末・液体） 軽質（light-duty）　（粉末・液体） せっけん・複合せっけん　（固形・粉末） 柔軟仕上げ剤，洗濯糊 漂白剤（粉末・液体，酸素系・塩素系） その他特殊用（衿そで部分洗い，ドロ汚れ用など）
	台所用	食器用 クレンザー 自動食器洗浄機用
	住居用	レンジ・オーブン・フード用 浴室用 トイレ・タイル用 配水管用 家具・ガラス用　など
業　務　用		ランドリー用 ドライクリーニング用（チャージソープ） 自動食器洗浄機用 カーペット・インテリア用 室内・フロア用 建築外装用 ダストコントロール（化学ぞうきん）　など
工　業　用		食品・流通産業用，繊維，紙パルプ，金属，精密機器・電子機器用，輸送機器用，建築物用など，個別の用途ごとに組成が処方される．

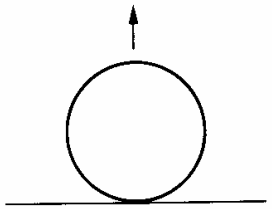
油汚れの離脱
（ローリングアップ現象）

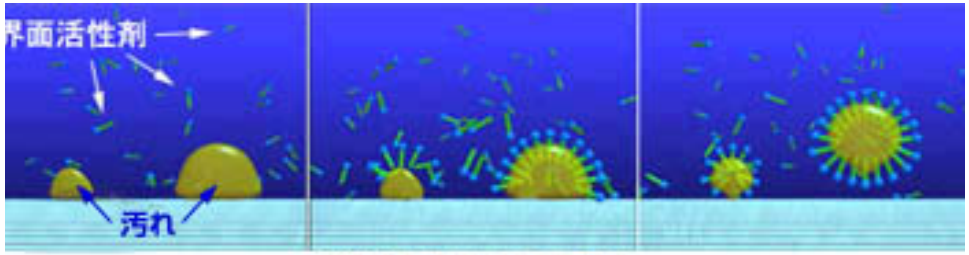
$$\gamma_{ws} = \gamma_{os} + \gamma_{wo} \cos\theta$$

界面活性剤は基質と水と油の間に吸着しそれぞれの界面張力を低下させる。γ_{OS}は変わらないので水・表面・油汚れの接触点が油汚れの方に引っ張られることになり、油汚れが丸くなろうとする。このような油汚れの変形をローリングアップとよぶ。この変形が極端に進むと油汚れが基質から離脱する。



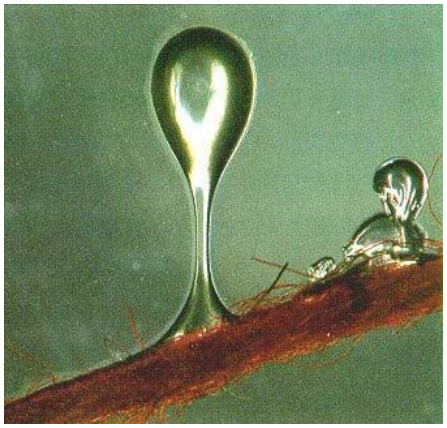
（a）


（b）



［汚れを落とすメカニズム］

種　類	由　来	成　分	
		有 機 物	無 機 物
人体からの汚れ	汗，皮脂，皮膚老廃物，血液，その他排泄物	炭化水素，ワックス，ステロール，グリセリド，脂肪酸，タンパク質，糖，含窒素化合物	Na，K，NH_3，Ca，Mg，Cl 塩など
環境からの汚れ	食品・日用品・化粧品，薬品など，大気中浮遊粒子状物質（土壌，海塩，産業活動，廃棄物焼却，交通機関排ガスなど）	炭化水素，各種有機化合物	塩類，シリカ・アルミナ・酸化鉄・カーボンなど



衣料用洗剤

品名	洗濯用合成洗剤		
用途	綿・麻・合成繊維用	液性	弱アルカリ性
成分	界面活性剤(25%、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル)、水軟化剤(アルミノけい酸塩)、アルカリ剤(炭酸塩)、工程剤(硫酸塩)、分散剤、蛍光増白剤、酵素		

界面活性剤　ビルダー　蛍光増白剤　酵素

住居用洗剤

●品名/浴室用合成洗剤　●液性/中性　●成分/界面活性剤(8% アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム)、泡調整剤、キレート剤

界面活性剤

台所用洗剤

●品名 / 台所用合成洗剤 ●用途 / 野菜・果物・食器・調理用具用、スポンジ(除菌) ●液性 / 中性、 ●成分 / 界面活性剤(33%、アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、アルキルアミンオキシド、アルキルグリコシド、アルキルヒドロキシスルホベタイン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル)、安定化剤

界面活性剤

■ **界面活性剤**　汚れを落とす主成分。浸透・乳化・分散作用の働きで汚れを落とす。

■ **ビルダー(洗浄力増強剤)**界面活性剤の働きを助けて，より汚れ落ちをよくする働きをする

■ **酵素**　触媒作用によって、汚れを落としやすくする。セルロース分解酵素(セルラーゼ)、たん白質分解酵素(プロテアーゼ)、脂質分解酵素(リパーゼ)

■ **蛍光増白剤**　白さを際立たせる働き。市販の白い衣類にはもともと蛍光増白剤が使われているが，洗濯でとれてしまうので，それを補強する目的で配合

■ **漂白剤**　汚れや色素を化学的に分解。洗剤に配合されている場合もあるが、単独で発売されており、しつこい汚れ落としや除菌のために使われる。

http://www.kao.co.jp/soudan/kids/sentaku/structure/product/index.ht

マヨネーズ

油や酢などを混ぜ合わせるために、卵が界面活性剤の働きをしている。

食事と界面活性剤

食べ物の消化で、油を取り込みやすくする胆液などは界面活性剤の働きをしている。

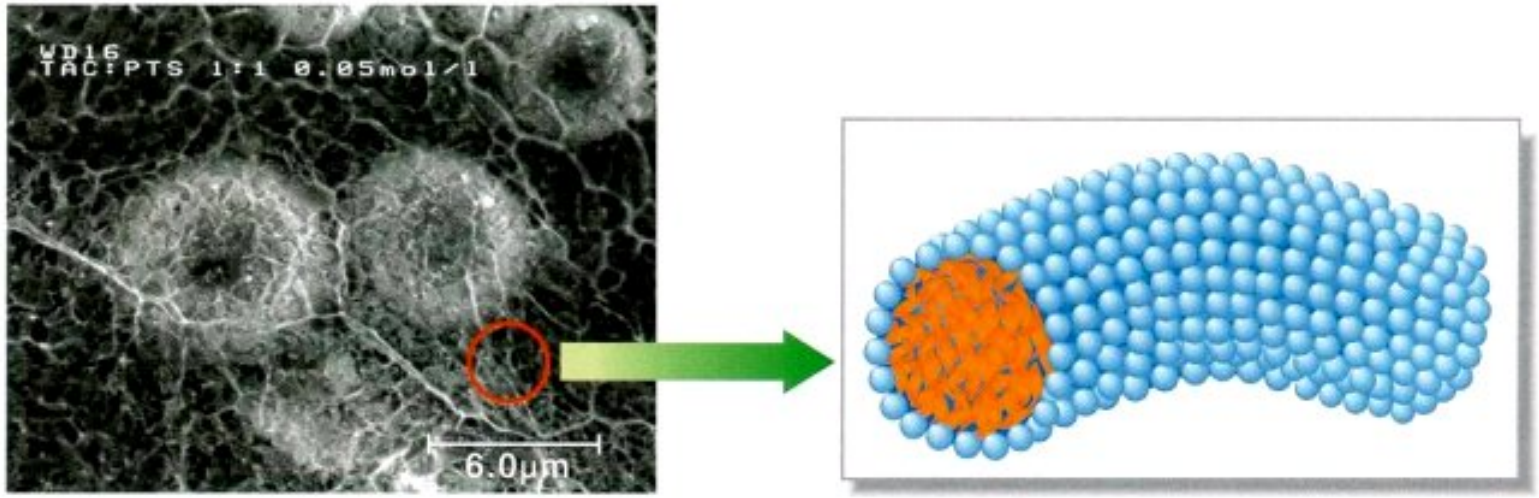
古新聞から再生紙へ

古紙についているインクを落とすのに、脱墨剤という界面活性剤を使います。

http://www.kao.co.jp/soudan/kids/sentaku/structure/product/index.ht

ひも状ミセルの応用

ひも状ミセルをセメントスラリーに添加する。従来の増粘剤にない新しい機能を有し、水中不分離性（水中でも拡散しないセメントスラリー）、高い保形性（軟弱地盤での崩落防止効果）、高い保水性、セメントの硬化遅延を起こさない。（セメントの水和反応を阻害しない）

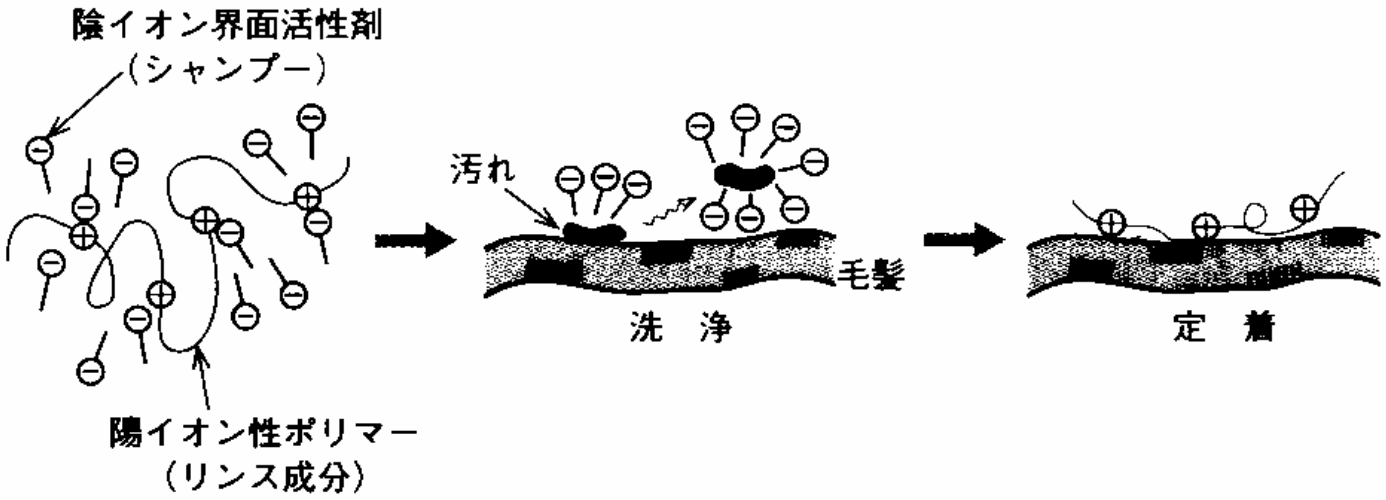


リンスとシャンプー

シャンプー　陰イオン性界面活性剤→洗浄効果
リンス　　カチオン性界面活性剤→柔軟効果

（リンス・コンディショナーは主に髪の表面に保護膜を作って、髪のすべりをよくしたり、髪のパサつきを防いだりする。髪のすべりをよくすることで、キューティクルの傷みも防ぐ）

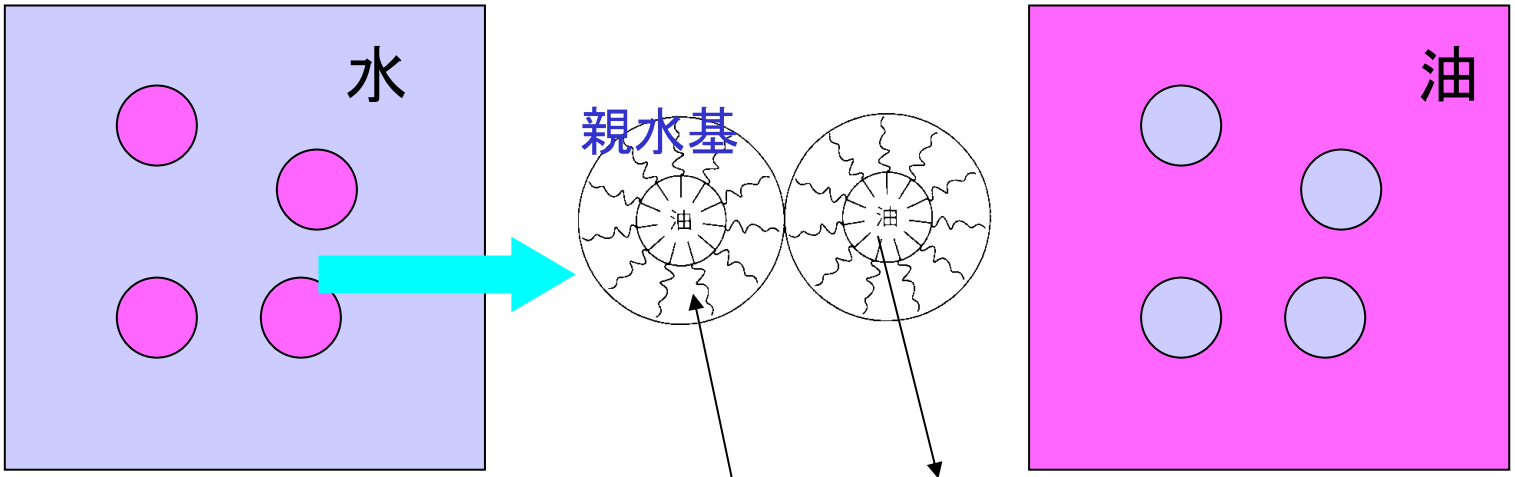
リンスインシャンプーの仕組み？



リンス・イン・シャンプー等はあくまでも朝シャンなど時間短縮の発想から生まれたお手軽品ですから、シャンプーとリンスは別々に時間をかけた方が効果的

2.5　エマルション(p150)

界面活性剤の水溶液に油を入れてかき混ぜる
→油は小さな液滴となって分散（エマルション、emulsion)



油が水の中に分散
O/W(Olil in water)型エマルション

連続相　水
分散質　油
マヨネーズ
牛乳

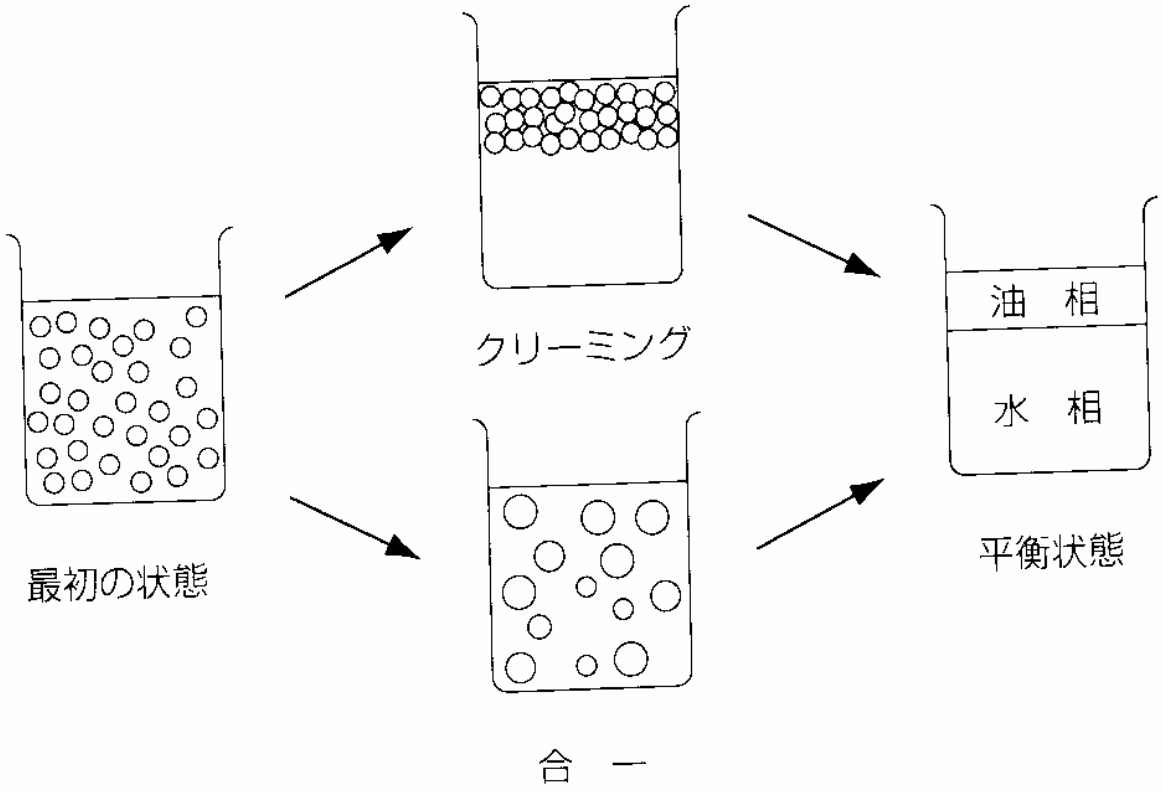
親油基
疎水基

分散に用いられる界面活性剤（乳化剤）

水が油の中に分散
W/O(Water in oil)型エマルション

連続相　油
分散質　水
バター、マーガリン

分散相のサイズ：　マクロエマルション：400nm一
マイクロエマルション：10-100nm



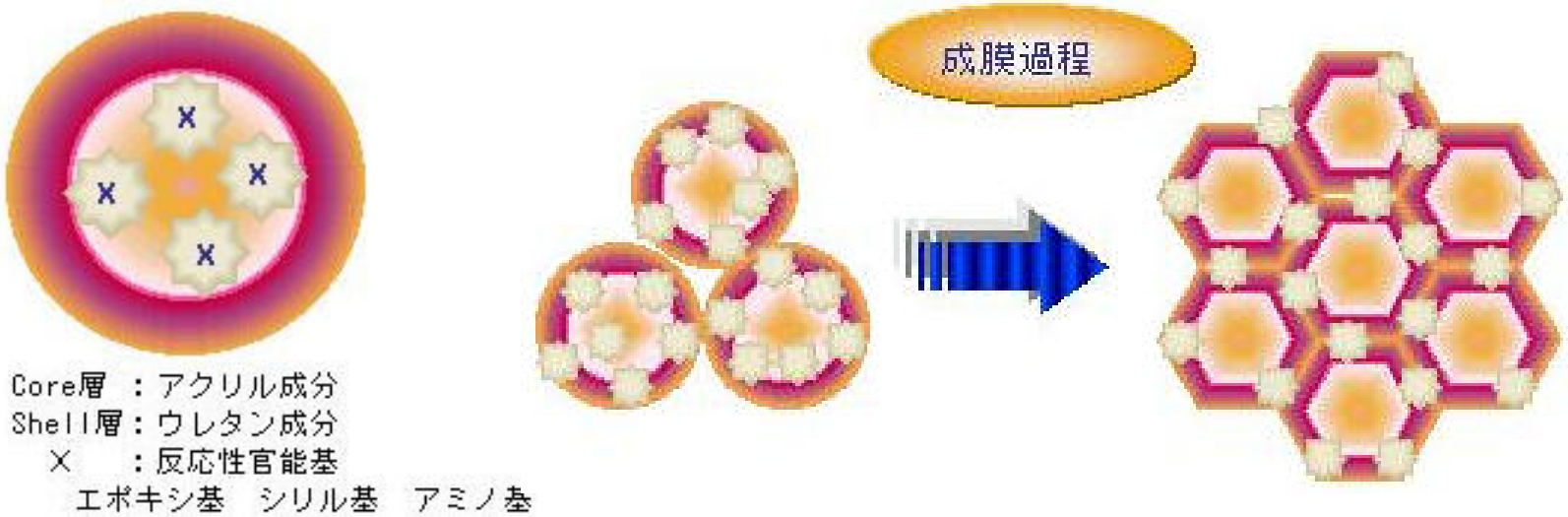
油滴の界面
↓
界面活性剤で安定化
（界面張力を極小）
↓
熱力学的に不安定
（油滴が凝集、合一）
↓
水相と油相に分離

出来るだけ合一の速度を遅くし安定なエマルションをつくる必要性

応用例：水系合成樹脂エマルション

塗料、フィルム加工、紙加工

アクリルウレタン系エマルション



化粧品

クリーム、乳液、ファンデーション

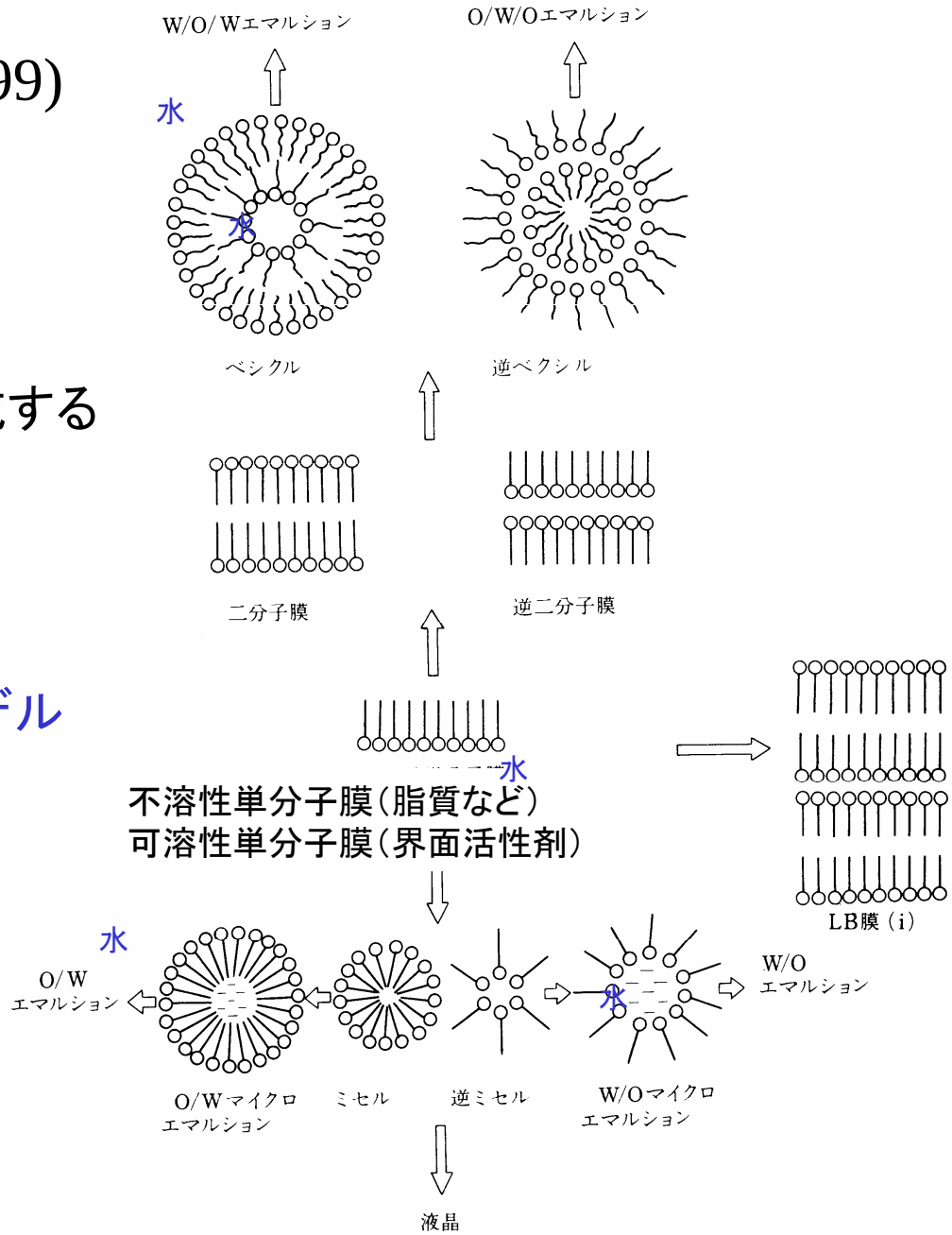
乳化加工食品

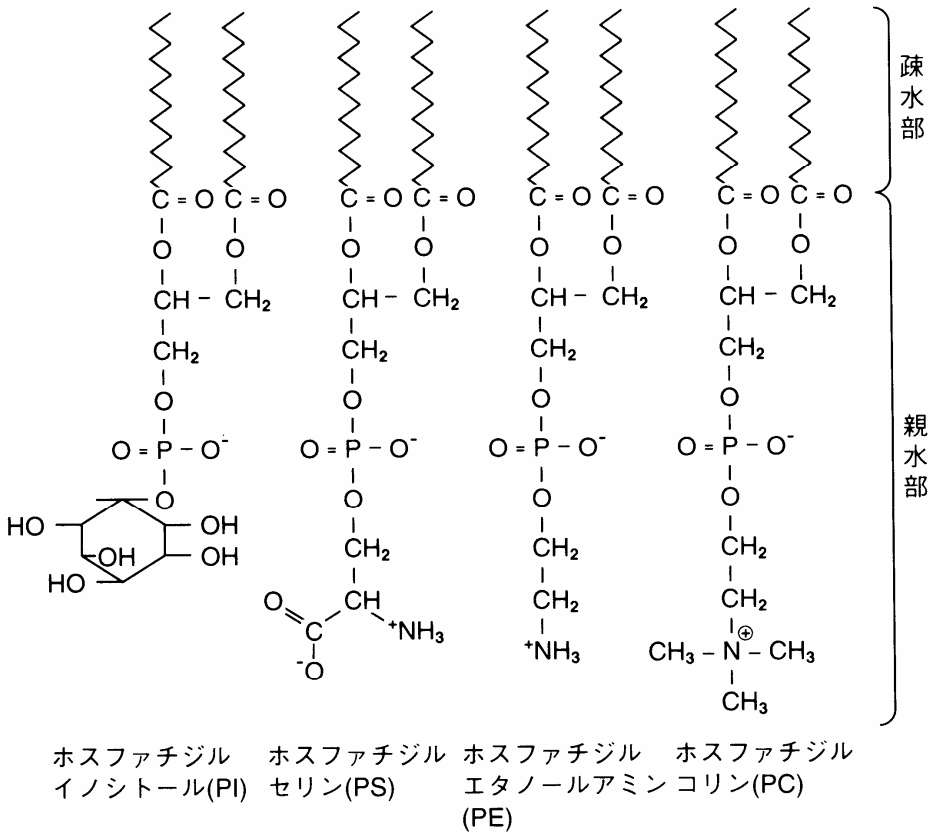
ドコサヘキサエン酸（DHA）油脂の乳化（酸化されやすく、臭みがあるので乳化して用いる。）

2.6 さまざまな分子組織体(p.99)

界面活性剤
脂質
などの両親媒性物質が界面で形成する
様々な分子組織体

単分子膜やLB膜　　有機超薄膜
ベシクル　　細胞膜のモデル

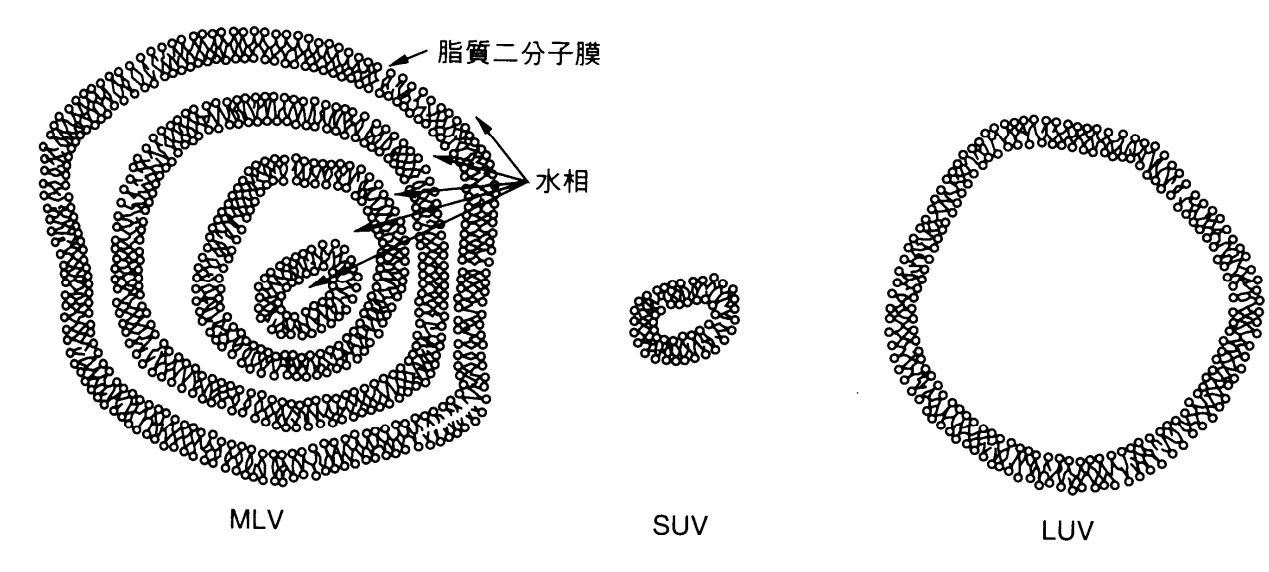




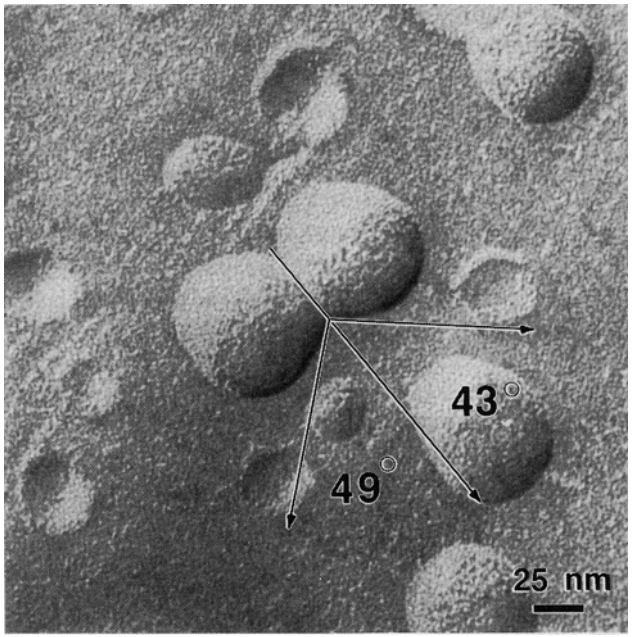
代表的な脂質分子

二本の疎水鎖をもつ両親媒性物質
(水に難溶性)

二本の炭化水素どうしの強い凝集力
↓
二分子膜
↓
球状にまるまったもの
ベシクル
リポソーム
(生体膜モデル)



MLV　Multi-lamellar vesicle 400-3500nm
SUM　Small unilamellar vesicle 20-50nm
LUV　Large unilamellar vesicle 200-100nm



医薬品への応用
ベシクル内部へ薬剤を内包
Drug Delivery System(DDS)

透過電子顕微鏡で観察したレシチンリポソームの融合

2章の演習問題

1. ドデシル硫酸ナトリウムとオクタオキシエチレンドデシルエーテルのHLB値を求めなさい。
2. 界面活性剤の化学構造上の特徴と、界面活性剤の示す特徴について解説せよ。
3. cmcの正式名称を示し、cmcの物理化学的意味について解説せよ。
4. cmcの評価法を3例あげよ。
5. 洗剤をもっとも有効に使うためには、どのような濃度で用いればよいか？
6. クラフト点とは何か。
7. 界面活性剤の示す2大物性について解説せよ。
8. 界面活性剤の応用例を2例あげ、解説せよ。
9. リンスとシャンプー、リンスインシャンプーの原理を説明せよ
10. 乳化とは何か。
11. 乳化の応用例を示せ。

参考書

荒木、明石、高原、工藤、有機機能材料、東京化学同人(2006).
妹尾、辻井、界面活性の化学と応用、大日本図書(1995).