

2. 界面活性とミセル形成

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

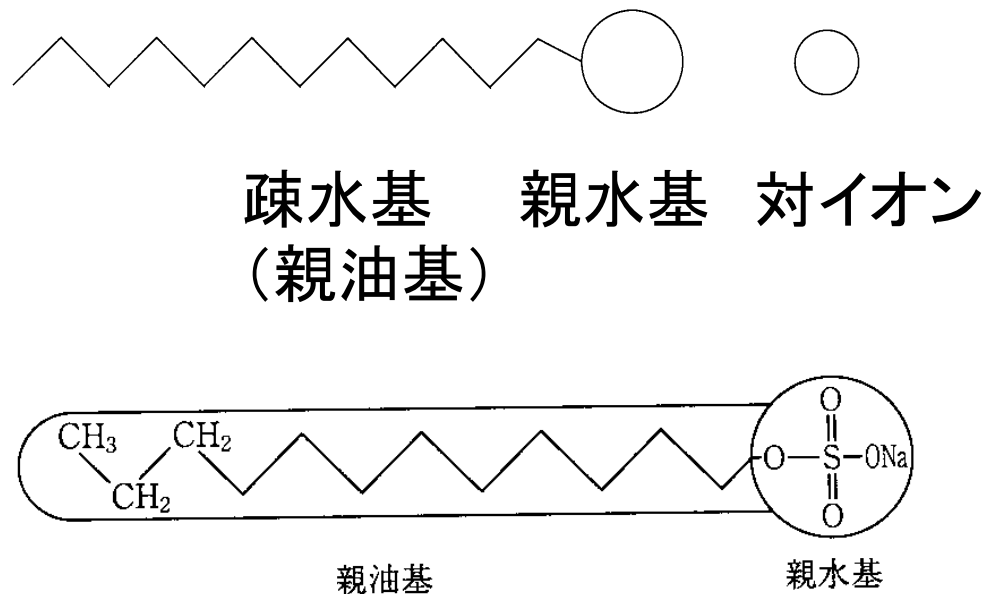
界面活性とは

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



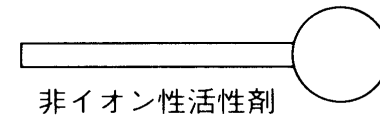
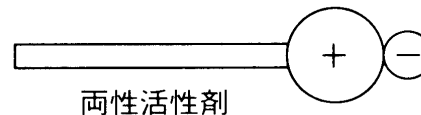
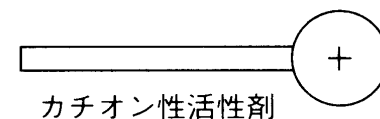
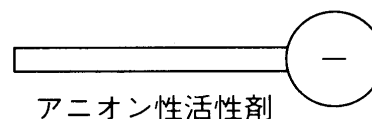
水に難溶性の疎水基(親油基) アルキル基

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 $C_8 \sim C_{18}$ 分岐鎖アルキル $C_8 \sim C_{18}$ アルキルベンゼン $C_6 \sim C_{16}$ アルキルナフタレン ペルフルオロアルキル $C_4 \sim C_9$ ポリプロピレンオキサイド $H-[OCH(CH_3)CH_2]_n-OH$ ポリシロキサン $H-[OSi(CH_3)_2]_n-OH$	イオン性タイプ カルボキシル基 $-CO_2^-$ サルフェート $-OSO_3^-$ スルホネート $-SO_3^-$ ピリジニウム $-N^+R$ 第四級アンモニウム R_4N^+ 非イオン性タイプ 脂肪酸 $-CO_2H$ 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 アミノオキサイド $-NHCO$ アミノ酸 $-N^+(R')_2RCO_2$	アルカリ金属イオン アルカリ土類金属イオン アンモニウムイオン ハロゲンイオン アセチルイオン



疎水基 親水基 対イオン
(親油基)

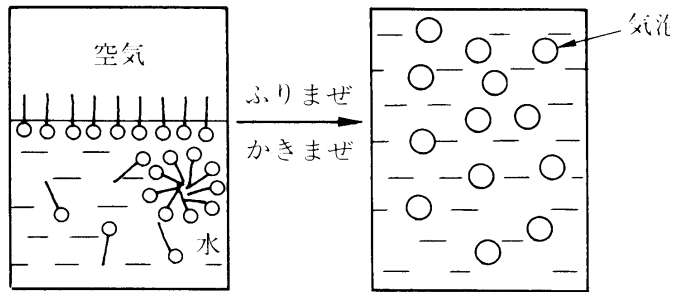


親水基の種類による界面活性剤の分類

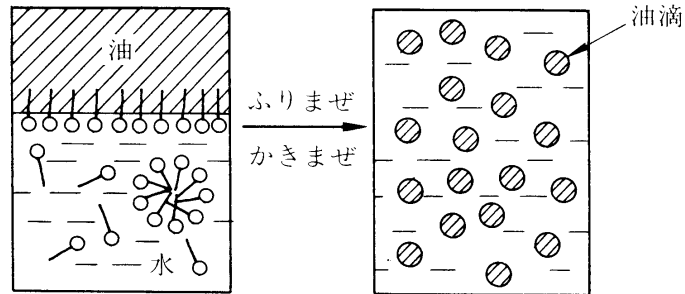
種 類	特 徴	化 合 物	用 途
陰イオン(アニオン)界面活性剤	水中で解離したときに陰イオンとなる	セッケン(脂肪酸ナトリウム) $\text{RCOO}^- \text{Na}^+$ モノアルキル硫酸塩 $\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$ アルキルポリオキシエチレン硫酸塩 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{SO}_3^- \text{M}^+$ アルキルベンゼンスルホン酸塩 $\text{RR}'\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{M}^+$ モノアルキルリン酸塩 $\text{ROPO}(\text{OH})\text{O}^- \text{M}^+$	身体洗浄 シャンプー, 歯磨き 衣料・食器用洗剤 衣料・食器用洗剤, 工業用洗剤 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 $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3\text{X}^-$ ジアルキルジメチルアンモニウム塩 $\text{RR}'\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{X}^-$ アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩 $\text{RN}^+(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{CH}_3)_2\text{X}^-$	ヘアーリンス, 耐電防止 衣料用柔軟剤 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ノオキシド $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{NO}$ アルキルカルボキシベタイン $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$	台所用洗剤, シャンプー 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 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ 脂肪酸ソルビタンエステル* アルキルポリグルコシド 脂肪酸ジエタノールアミド $\text{RCON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ アルキルモノグリセリルエーテル $\text{ROCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	乳化剤(医薬, 農業, 化粧品) 乳化剤(食品添加物) 台所用洗剤, シャンプー シャンプー 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。

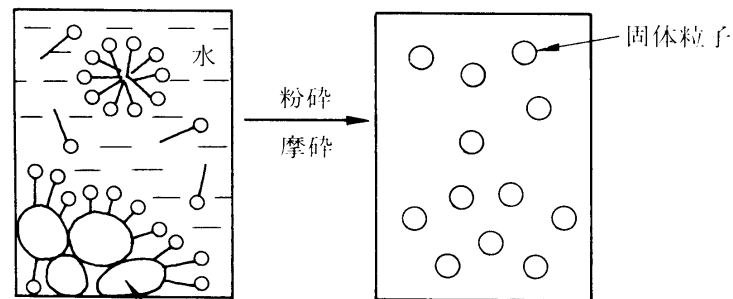
2.2 界面活性剤の作用



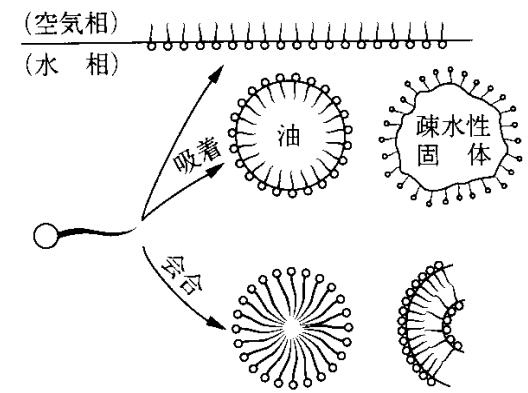
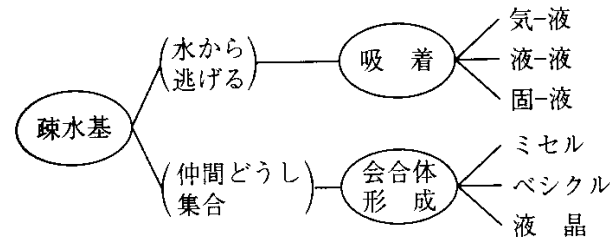
(a)



(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



2.3 界面活性剤溶液の性質 (AT p.733)

低→界面活性剤の濃度→高

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



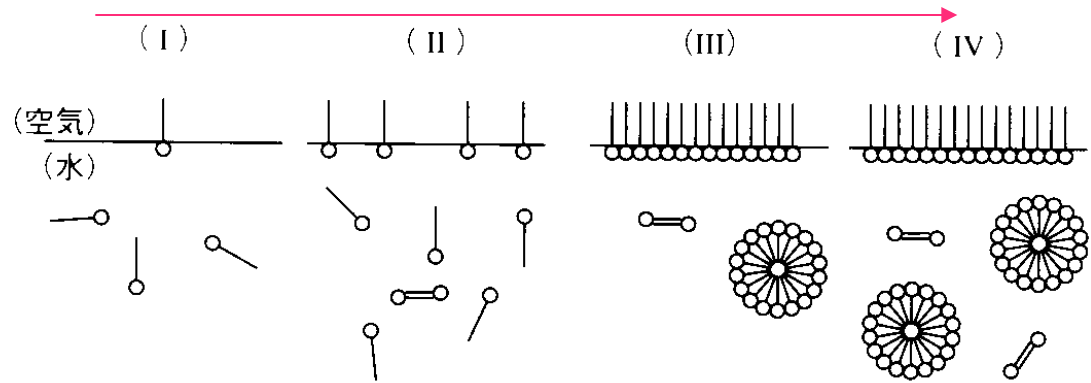
溶液中で集合体を形成



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)

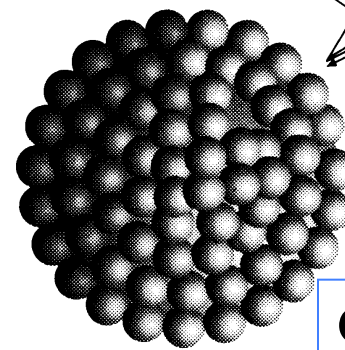
ミセルの大きさは変わらず、数が増えていく



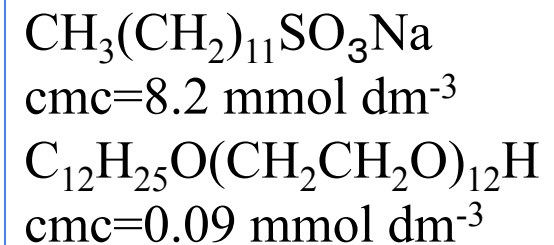
○ — : 活性剤分子

volume, V

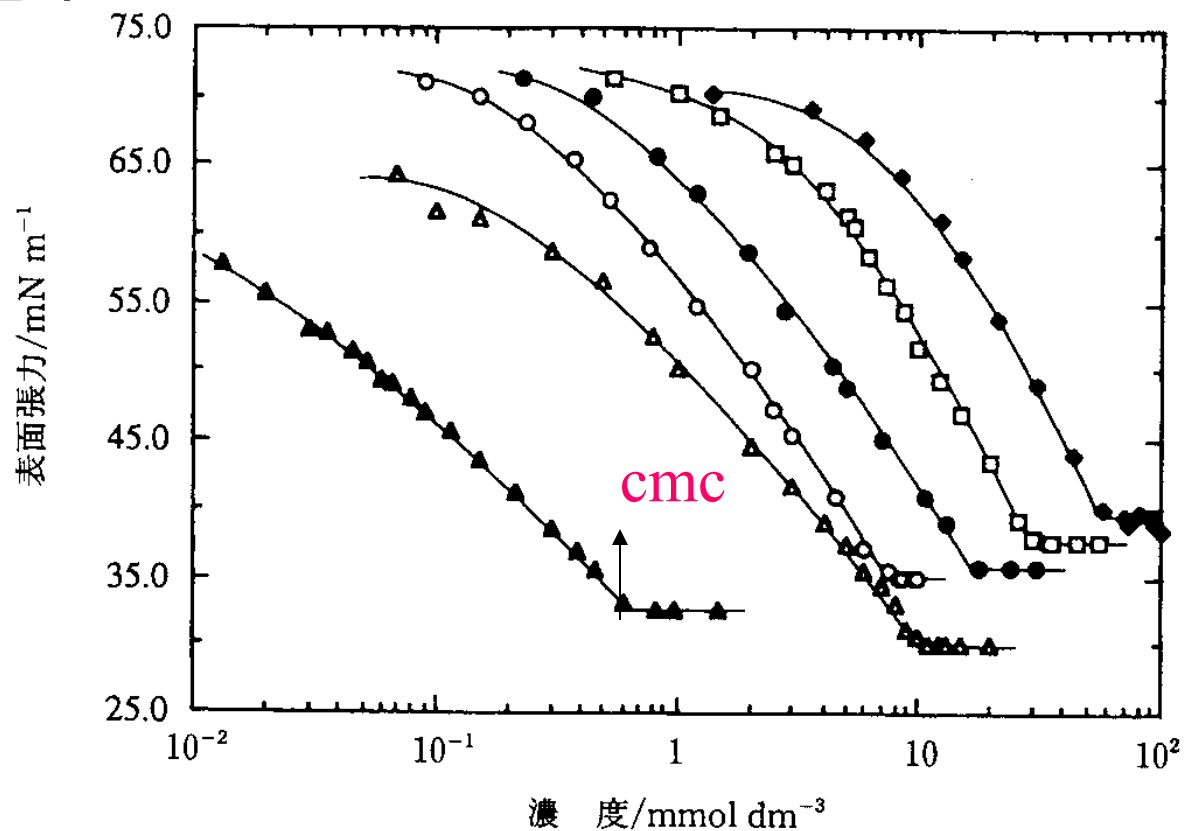
area per
head group, a



ミセルの3次
元構造



臨界ミセル濃度では水表面が炭化水素鎖で覆われるので表面張力が著しく低下



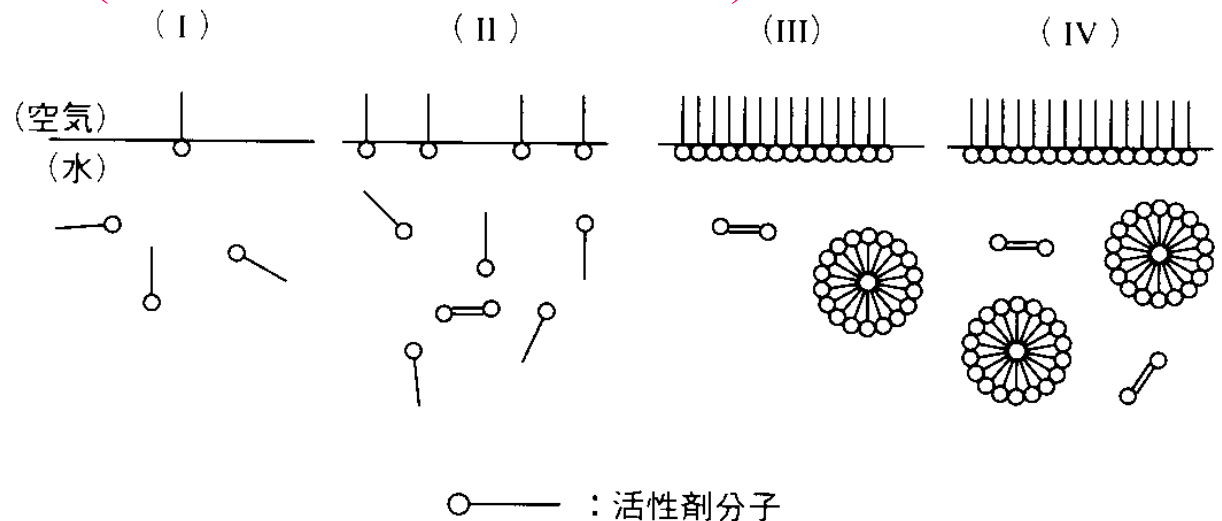
◆：デシルトリメチルアンモニウムブロミド，□：デシル硫酸ナトリウム，●： N,N' -ジメチルデシルフェロセニウムアンモニウムジブロミド，○： N,N' -デシルジメチルフェロセニルメチルアンモニウムブロミド，△： N -デシル- β -アラニネート，▲：ヘキサエチレングリコールデシルエーテル

ミセル形成のしくみ

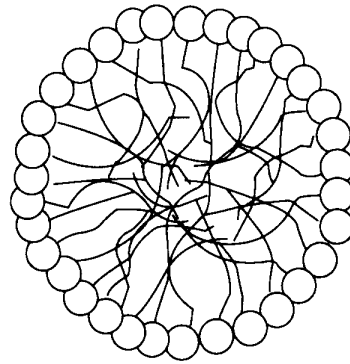
界面活性剤の疎水基は水から逃れようとする。界面活性剤の濃度が増すにつれて、水から逃れようとする分子が多くなり、水溶液表面への吸着が増す。表面吸着が飽和すると、界面活性剤分子の疎水基同士が集合しミセルを形成する。一方、親水基は水の方を向いて界面自由エネルギーを低下させる。

- 疎水基の周りの水→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



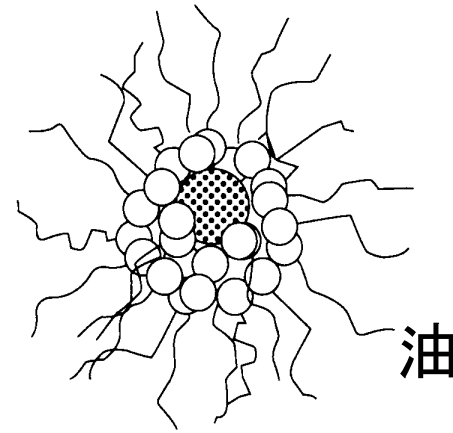
水



(a)

水溶性界面活性剤
ミセル形成
(50-100分子)
大きさ5-10nm

ミセル形成の駆動力
一疎水基が水からはじき出される



(b)

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)



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)



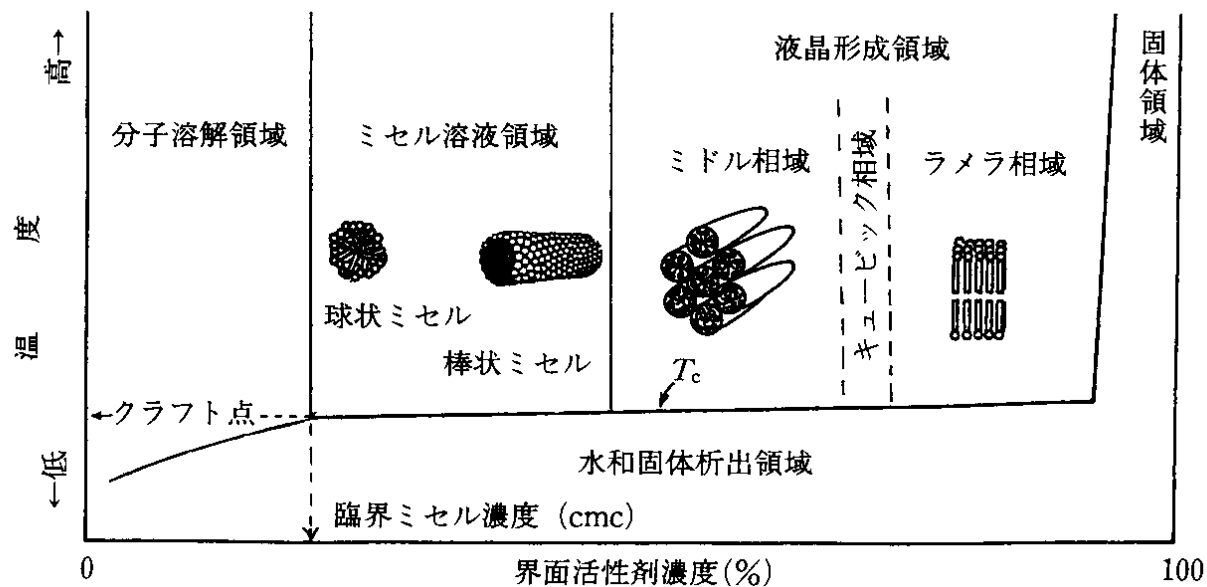
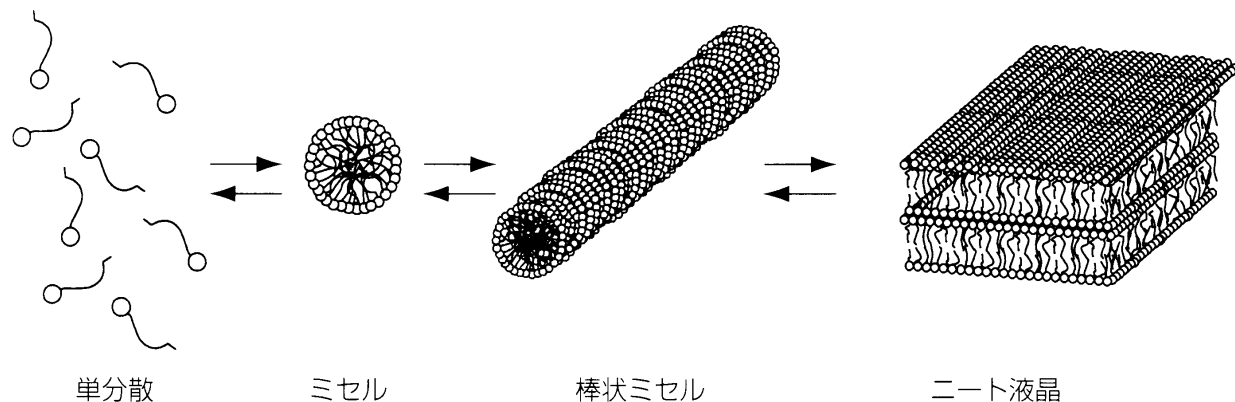
棒状のミセルがヘキサ:
(六方)に配列した液晶



ラメラ相



水和固体の結晶



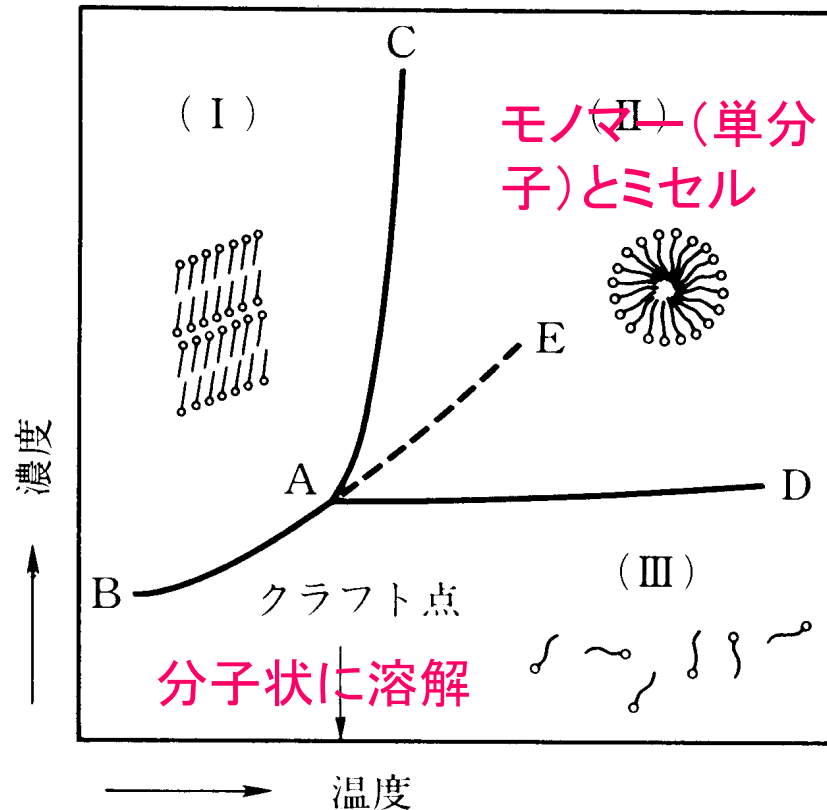
界面活性剤－水系の相図

2) 溶解度と温度

●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

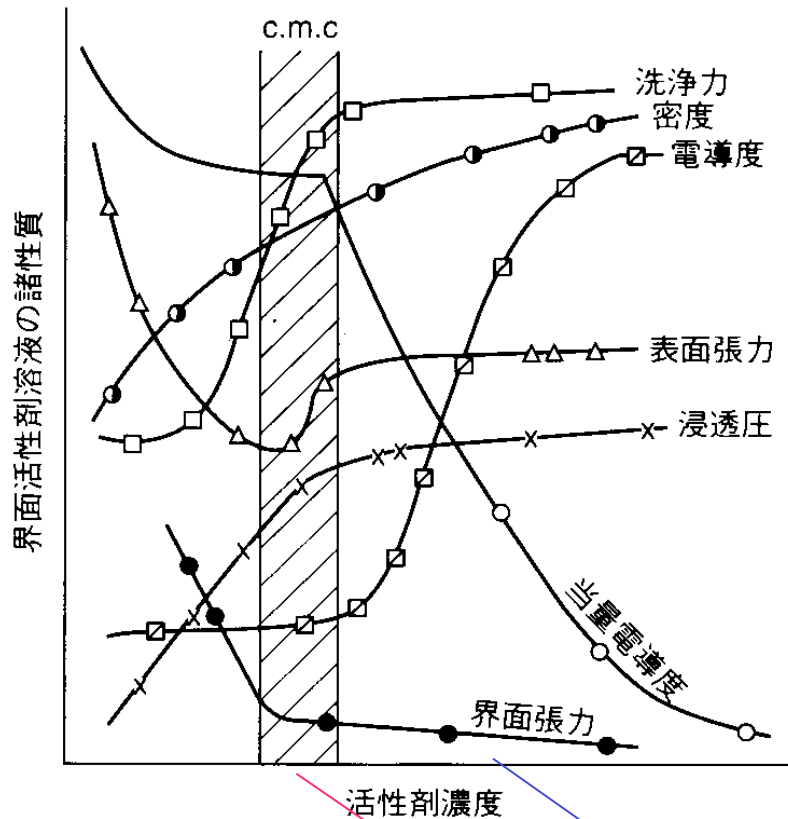
●クラフト点以上の温度で界面活性を示す。

●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。この濃度が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(AT 734)

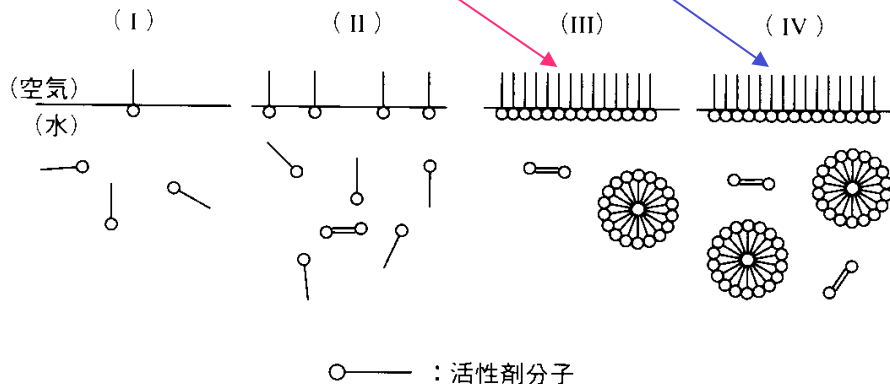


ミセル形成とともに

- 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

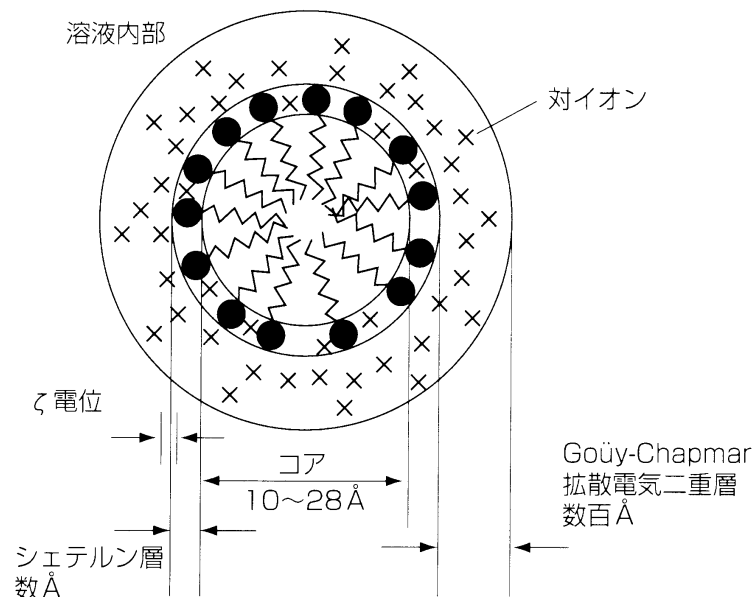


疎水基のアルカンの炭素数 n とcmc

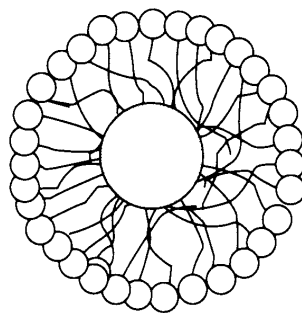
$$\log[cmc] = B - An$$

4)ミセルと可溶化

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→液体状の炭化水素鎖

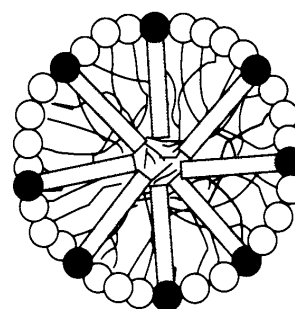


水に溶解しにくい有機分子を
ミセル内部に
溶解することが
出来る(可溶
化)



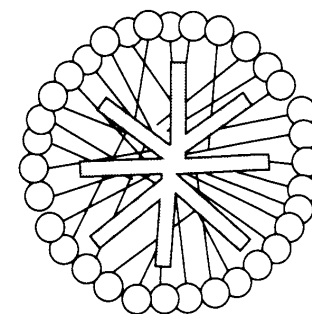
(a)

コア-シェル
型(炭化水素
の可溶化)



(b)

混合ミセル型
(長鎖アル
コール、アミン
の可溶化)



(c)

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, コーヒーホワイター
	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).

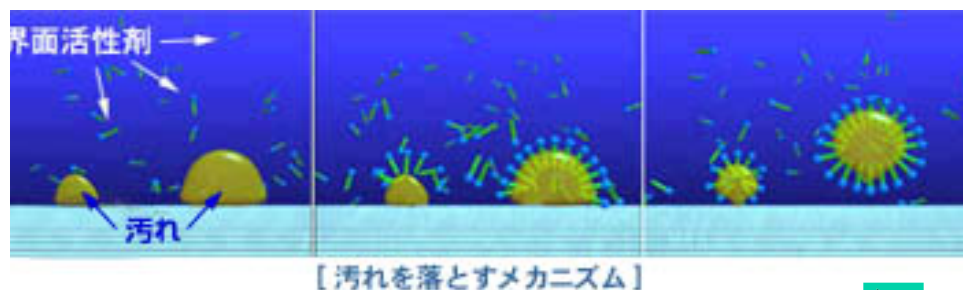
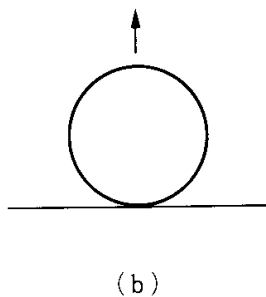
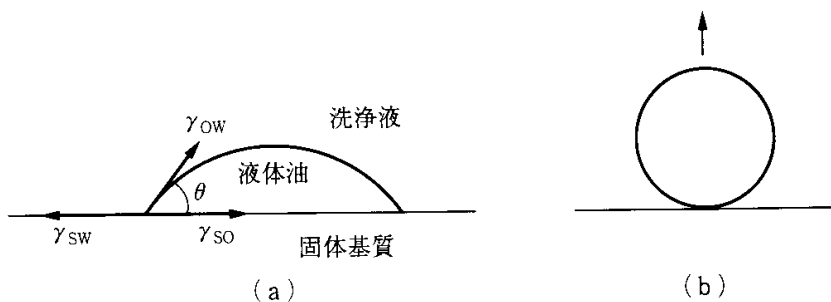
洗剤(洗剤への応用)

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。

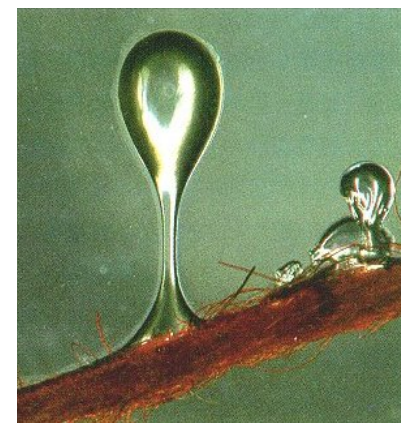
油汚れの離脱：洗剤の働く仕組み（ローリングアップ現象）

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

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・油汚れの接触点がお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。



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(洗淨力増強剤)** 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ほとんど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。



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。



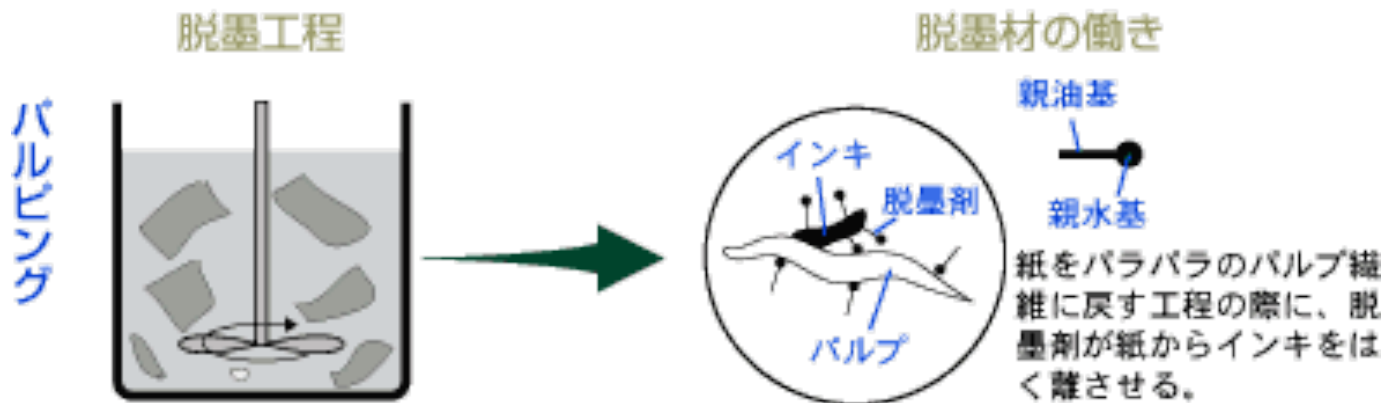
食事と界面活性剤

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。



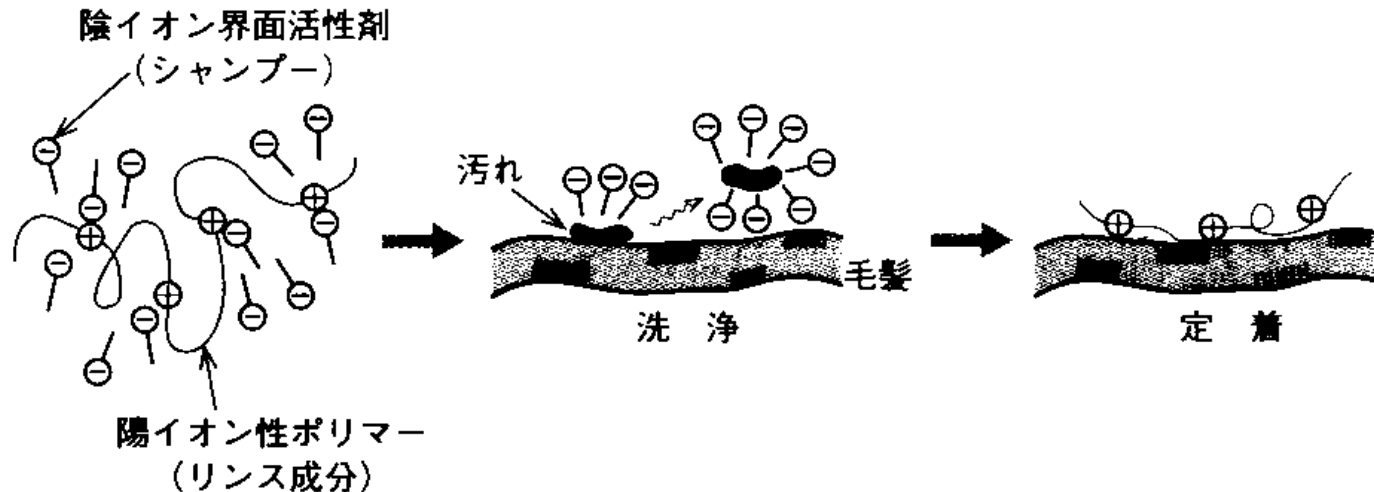
リンスとシャンプー

シャンプー 陰イオン性界面活性剤→洗淨効果

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毛の表面に保護膜を作って、髪の毛のすべりをよくしたり、髪の毛のパサつきを防いだりする。髪の毛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？

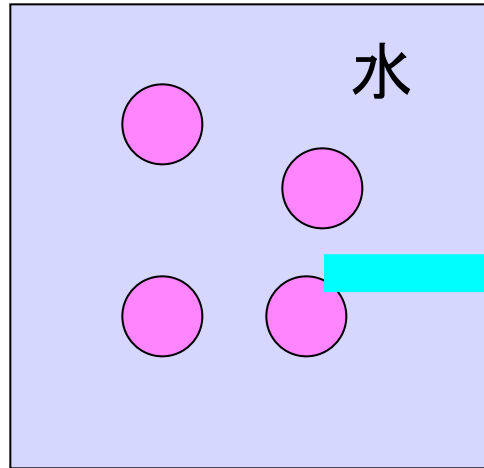


リンス・イン・シャンプー等は時間短縮の発想から生まれたお手軽品だから、一般にシャンプーとリンスは別々に時間をかけた方が効果的

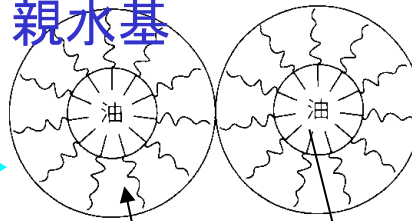
2.5 エマルション

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)

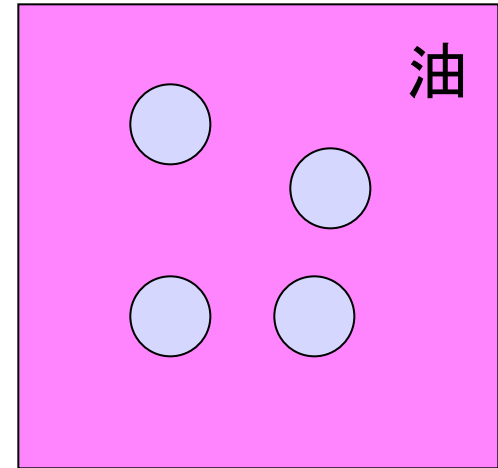


親水基



親油基
疎水基

分散に用いられ
る界面活性剤
(乳化剤)



油が水の中に分散
O/W(Oil in water)型エマルション

連続相 水
分散質 油

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

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

牛乳やマヨネーズは水中油型エマルション(水分の中に油分が均一に分散)
バターやマーガリンは油中水型エマルション(油分の中に水分が均一に分散)

表 エマルションの粒子径と外観

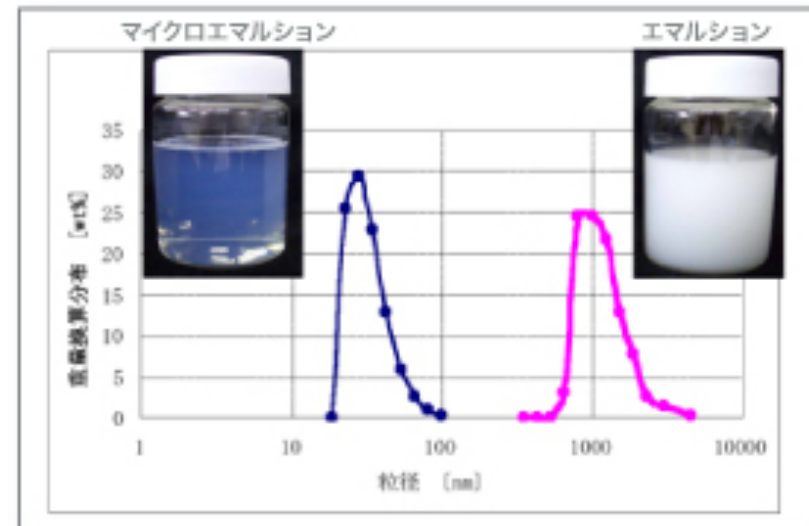
粒子の大きさ 外観

1 μ m以上 乳白色

1 $\sim$ 0.1 青白色

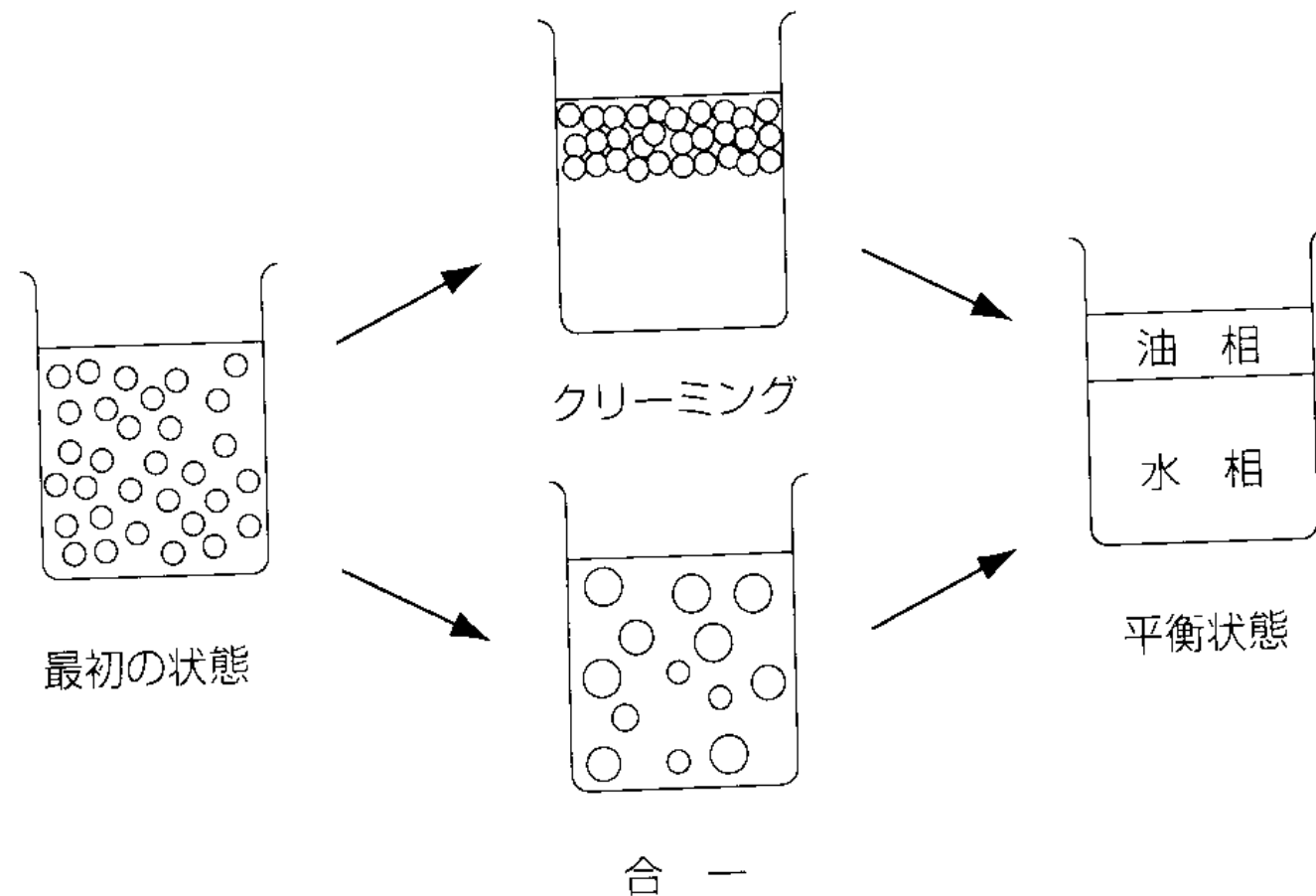
0.1 $\sim$ 0.05 真珠色または半透明

0.05以下 透明



エマルションの色は粒子の大きさと分散媒の屈折率差に依存

<http://www.lion.co.jp/ja/chem/gijutsu/fine/fine02/>



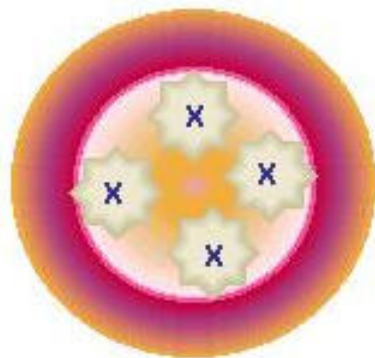
油滴の界面
↓
界面活性剤で安定化
(界面張力を極小)
↓
熱力学的に不安定
(油滴が凝集、合一)
↓
水相と油相に分離

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

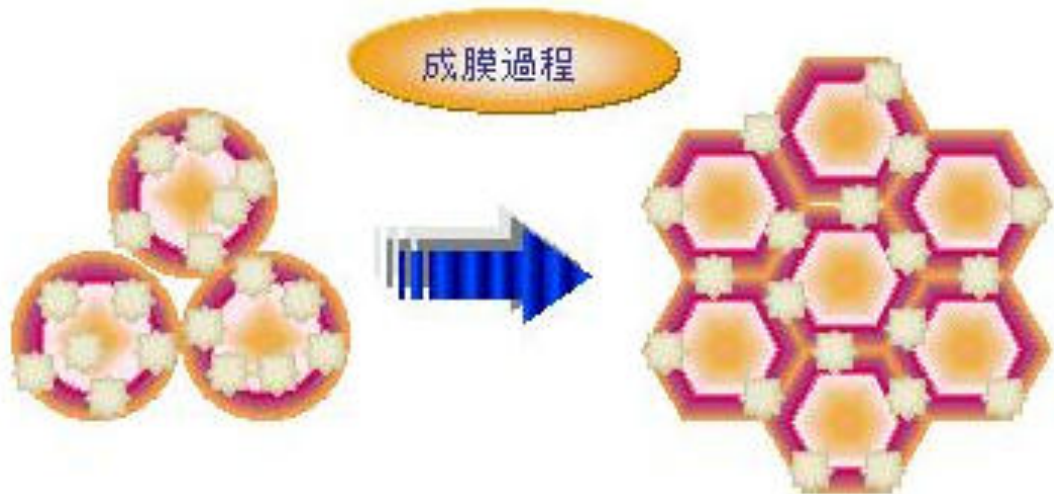
応用例：水系合成樹脂エマルション

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



Core層：アクリル成分
Shell層：ウレタン成分
X：反応性官能基
エポキシ基 シリル基 アミノ基



化粧品

クリーム、乳液、ファンデーション

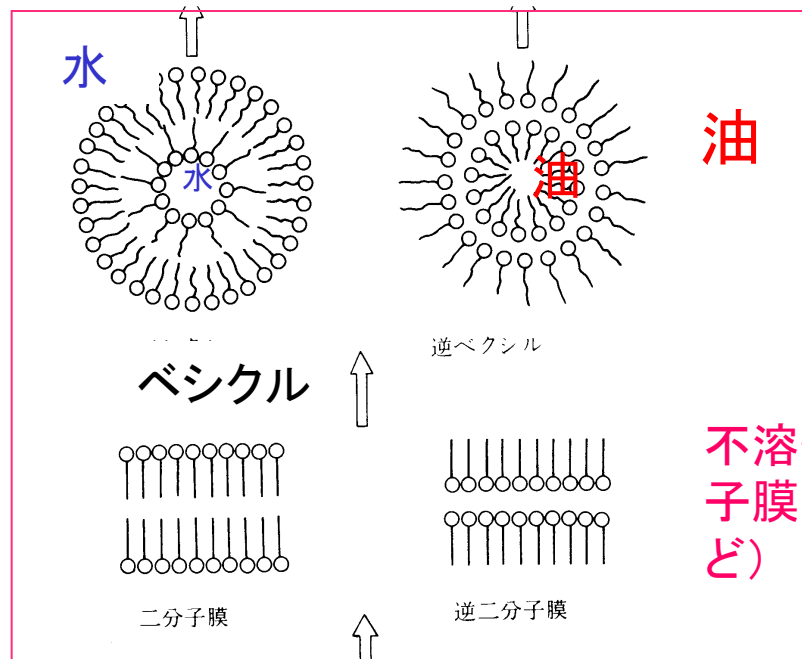
乳化加工食品

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 (ATp. 734)

W/O/Wエマルジョン

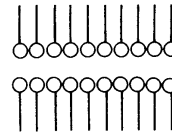
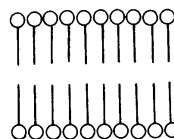
O/W/Oエマルジョン



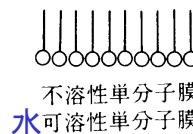
油

逆ベシクル

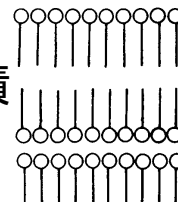
ベシクル



不溶性単分子膜 (脂質など)



累積

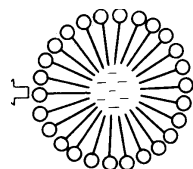


水

ミセル

油

O/Wエマルジョン



ミセル

逆ミセル

W/Oマイクロエマルジョン

W/Oエマルジョン

可溶性単分子膜 (界面活性剤)

液晶

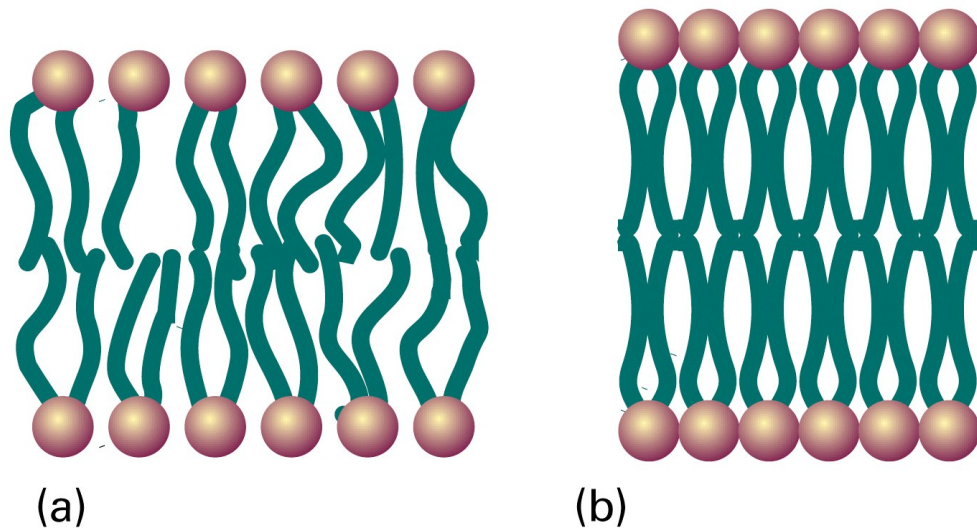


Figure 19-42
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

脂質二分子膜中の炭化水素基の分子運動性
体温では液晶状態(a)で
低温では分子運動が凍結されたゲル層となる(b)

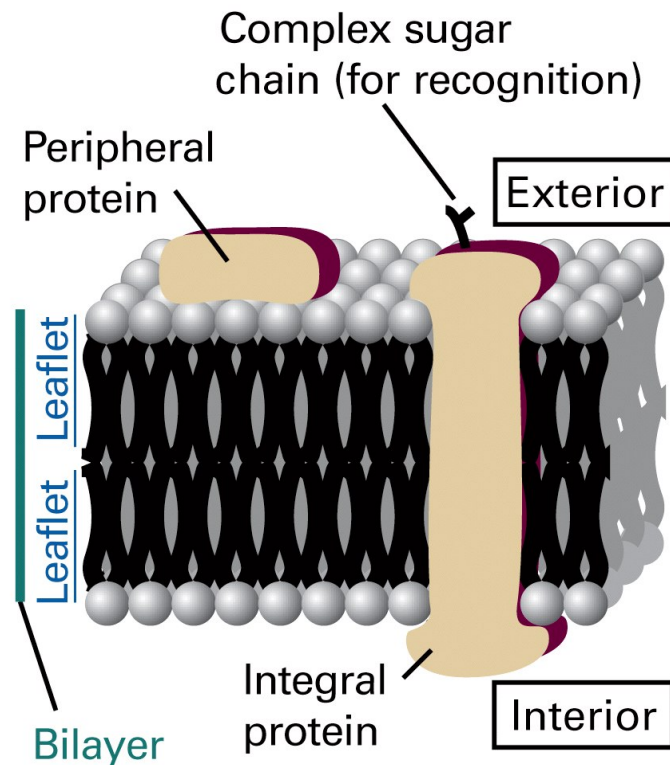


Figure 19-43
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

生体膜の流動モザイクモデル
二分子膜に埋め込まれたタンパク質は物質を細胞に出し入れする通路としての役割

2章の演習問題

1. 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。
2. ミセル形成のメカニズムについて解説せよ。
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. 非イオン性界面活性剤とイオン性界面活性剤のcmcの違いが生ずる理由を解説せよ。
6. 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？
7. クラフト点とは何か。
8. 界面活性剤の示す2大物性について解説せよ。
9. 界面活性剤の応用例を2例あげ、解説せよ。
10. 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
11. 乳化とは何か。
12. 乳化の応用例を示せ。
13. エマルションの色とエマルションのサイズの関係を説明せよ。
14. ミセルとベシクルの違いを解説せよ。

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).