

絹繊維の界面活性剤吸着に関する研究 III

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
著者	北村, 愛夫 柴本, 秋男 志賀, 達悦
巻/号	49巻2号
掲載ページ	p. 140-146
発行年月	1980年4月

絹繊維の界面活性剤吸着に関する研究

Ⅲ 非イオン界面活性剤の繭層への吸着ならびに 繭層セリシン溶解挙動

北村 愛夫・柴本 秋男・志賀 達悦

小金井市・東京農工大学工学部 (〒 184)

(1979年9月13日受理)

製糸工程において界面活性剤は固着防止, 柔軟化賦与を目的として使用される繰棒浸漬剤 (いわゆる湿し薬剤) 中の主たる配合基材であることは周知の事実である。薬剤吸着繊維の示す界面化学的あるいは粘弾性的性質を解明する上で, 吸着量の把握ないし吸着様相を明確にすることは, 広く界面活性剤研究の基本問題でもある。著者は, このような観点から, 先に (北村 1964, 1965a) アニオン界面活性剤水溶液のもつ物理化学的性質の1つであるミセル形成臨界濃度と吸着性について, 活性剤の分子構造との関連において追究した。

本研究においては非イオン界面活性剤を供試し, 活性剤水溶液中に繭層を浸漬処理し, その際繭層セリシンの溶出と活性剤の吸着という両現象の併起する場における吸着性とセリシン溶解挙動を明らかにし, さらに活性剤吸着風乾繭層の純水中でのセリシン溶解挙動についての知見を得ようとした。前者においてその挙動を明らかにすることは, 解じょ剤, 浸透剤あるいは繰棒浸漬剤として使用する際の基本問題であり, 後者におけるその挙動の追究は, 活性剤吸着生糸の精練抵抗性解明についての基礎的知見を与えるものと考えらる。

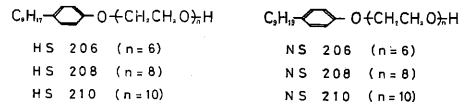
材料と方法

1. 供試非イオン活性剤とその物理化学的性質

供試非イオン活性剤は Table 1 に示したように, オクチルないしノニルフェノール・エーテル型で, エチレンオキサイドの付加モル数6~10である

Table 1 The physicochemical properties of the surface active compounds used.

Detergent	HS 206	HS 208	HS 210
Molecular weight	470	558	646
C. P.	25~30°C	35~40°C	70~75°C
c.m.c.	approx. 0.4 mM/l	approx. 0.35 mM/l	approx. 0.3 mM/l
Detergent	NS 206	NS 208	NS 210
Molecular weight	484	572	660
C. P.	approx. 25°C	approx. 40°C	55~60°C
c.m.c.	0.07~0.12 mM/l	0.07~0.12 mM/l	0.07~0.12 mM/l



(Table 1)。分子量, 曇点 (clouding point, 以下 c.p. と略記) およびミセル形成臨界濃度 (以下 c.m.c. と略記) などの物理化学的性質もあわせて表示した。この場合 c.m.c. は, 表面張力-濃度関係の実験より決定した。

2. 供試非イオン活性剤の分析法

非イオン活性剤の分析法としては, 容量法としてフェロシアンカリ法, 重量法としてリンモリブデン酸ソーダ法, リンタングステン酸塩法 (小田・寺村, 1958; 界面活性剤分析研究会, 1975) などがある。しかし温度・濃度変化を与えての多数の組合せの系での吸着量の分析法としては, 比較的短時間で分析可能な光電比色法ないし分光分析法がよいと考え, 沃素デン粉反応による光電比色法 (木村, 1955; 小田・寺村, 1958; 高山, 1956) を検討したが, 時間, 温度によって吸光度が変化することがわかり (実験

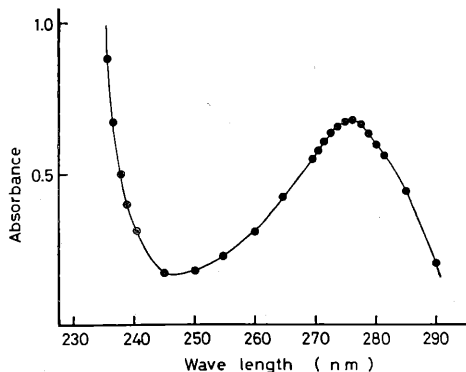


Fig. 1 Absorption spectra of $(5 \times 10^{-4} M)$ nonionic compound HS-206 in the ultraviolet region.

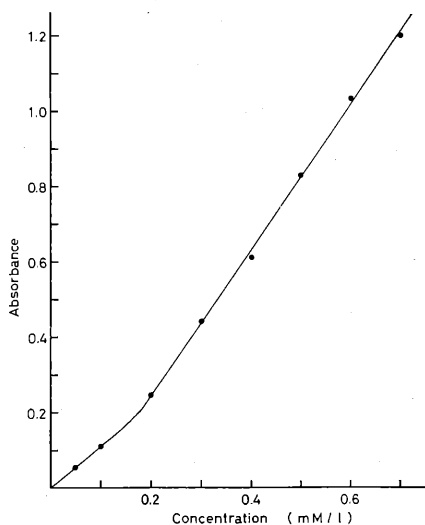


Fig. 2 Calibration line for determination of nonionic compound HS-206 at $25^{\circ}C$ by the ultraviolet absorption method.

結果は省略する), ついで, シアニン 5R による変色比色法(根本, 1956)も検討したが, これは高濃度で吸光度と濃度関係で直線性が得られなかった。これらのことから, 非イオン活性剤のベンゼン環のU.V部での吸収に着目する分光分析法によることとした。紫外部での波長と吸光度の関係を HS-206 で例示すればつぎのようである (Fig. 1)。

さらに, $25^{\circ}C$ での HS-206 における検量線を示すとつぎのようである (Fig. 2)。

図示したように, HS 系では 275 nm に極大吸収が見られる。NS 系では 276.5 nm であるが図示は省略した。検量線は比較的良好な直線性を示している。

3. 非イオン活性剤吸着量の測定方法

繭層への活性剤吸着量の測定は, 繭層をハサミで長径方向に幅 3mm 程の細片とした 1g (真空乾燥後) を採取して, 各種濃度 (c.m.c を考慮し, これをまたぐように $0 \sim 0.8 \text{ mM/l}$ とする) の活性剤 100 ml (浴比 1:100) 中に入れ 5 分間常温にて減圧浸透後, 一定時間 (30分) 自動攪拌器付恒温水槽中で浸漬処理した。処理温度は c.p を考慮し $25, 50, 75^{\circ}C$ とした。浸漬処理によって繭層に活性剤を吸着させた後, 17G-3 のガラスフィルターで減圧度 -10 cmHg で吸引ろ過し, ろ液中の活性剤を定量する, いわゆる残浴分析をおこなった。なお浸漬処理中に繭層からもセリシンが溶出するが, このセリシンはその中に含まれる芳香核側鎖 (トリプトファン, フェニールアラニン, チロシンなど) に基因する 280 nm 近辺の活性剤とほぼ同じ波長の吸光 (小松, 1975) を示す。

したがって活性剤の吸着とセリシン溶出が併起する場合での活性剤の真の吸着量を求めるため, つぎのようなことを検討した。

3・1 残浴の吸光度からセリシンの吸光度を差引いたものが, 活性剤の吸光度となるかどうかの検討

(a) 活性剤溶液の吸光度の測定

NS 206 (分子量 $M=484$) を供試し, この 0.5 mM/l (0.121 g/l) の水溶液をつくり, 276.5 nm で吸光度を測定し, 平均 $1.125 \dots (1)$ を得た。

(b) 繭層セリシンの吸光度の測定

繭層 5g を蒸留水 500ml に $25^{\circ}C$ で 30分浸漬処理し, 同様に 276.5 nm で吸光度を測定し, 平均 $0.0975 \dots (2)$ を得た。

(c) セリシン溶液に活性剤を添加しての吸光度の測定

活性剤 0.121 g を b のセリシン溶液に添加し吸光度を測定し, 平均 $1.26 \dots (3)$ を得た。

上記それぞれの測定から $(3)-(2)$ を計算すると,

$$1.26 - 0.0975 = 1.1625 \approx 1.125$$

NS 210 については

$$1.019 - 0.0975 = 0.9215 \approx 0.913$$

で、(3)-(2)÷(1)が成立し、残浴の吸光度から単純にセリシンの吸光度を差引けば、これが活性剤の吸光度となることを確認した。

3.2 真の活性剤吸着量の測定

前項の検討から、残浴の吸光度からセリシンによる吸光度を差引いたものが活性剤の示す吸光度であることがわかったので、まず、供試活性剤の各種濃度の水溶液中に繭層を一定時間(30分)、一定温度(25, 50, 75°C)浸漬後、残浴の吸光度を測定し①、ついで残浴中に溶出する溶解セリシン量をセミ・ミクロセルダール法によってセリシン溶解N量%(対無水繭層重)として測定し、この値を吸光度で表示するため、別にあらかじめセリシン溶解N量%と吸光度との関係を測定して求めておいた関係線図(図は省略する)と照合して吸光度を求めた②。残浴の吸光度①からこの②を差引いて真の吸着量を求めた。

結果と考察

1. 浸漬液温度と繭層への活性吸着量について

HS-206 を供試し、浸漬液温度を 25, 50, 75°C とし、吸着量との関係を見るとつぎのようである (Fig. 3)。

高温ほど吸着量の多いことは HS 系, NS 系共通である。通常の発熱反応と異なる吸着様式で、高温ほどエチレンオキシド部分の水和が減少し、脱水現象によって吸着量は増加する。非イオン活性剤の c.p. に関係し、浸透性との関連を追究した報告(北村, 1965 b)でもふれた様に、温度の上昇にともなう活性剤溶解度の減少、すなわち負の溶解度-温度係数の結果である。血炭によるn-ブチルアルコールの吸着における BARTELL (1951) の結果と同様である。なおこの挙動は NS-210 でも全く同様であったが、図は省略した。

2. 浸漬液と吸着量についての ζ -電位からの検討

HS 206 を供試し、各濃度における ζ -電位を既報(北村, 1970)に準じ、温度を 30°C と 50°C とした場合について測定した結果はつぎのようである (Fig. 4)。

活性剤無添加での 50°C と 30°C とのとの値の差が濃度の増大と共に平行移動しないで拡がってゆくことから、高温ほど吸着量の多いことを示している。このことをグラハムの電気二重層模型(渡辺・

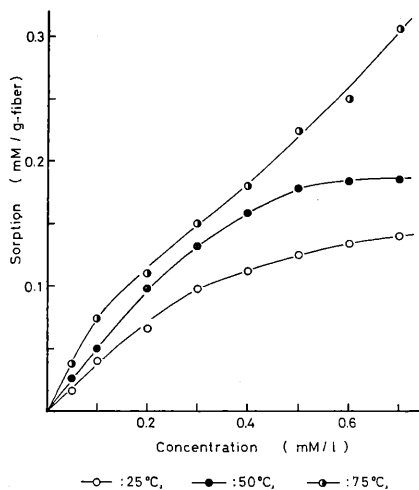


Fig. 3 The adsorption isotherms of nonionic compound HS-206 by cocoon layers at various temperatures.

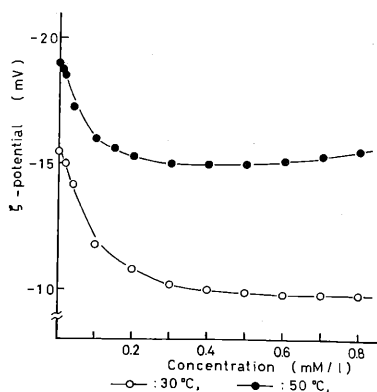


Fig. 4 The ζ -potential vs the concentration of nonionic compound (HS-206) plot in the silk immersed in the nonionic compound solution.

青木, 1968)をもって説明するとつぎのようである (Fig. 5 a, b)。

この模型 (Fig. 5-a) で、内部ヘルムホルツ面は脱水イオンの中心の軌跡であり、外部ヘルムホルツ面は水和イオンの中心の軌跡であり、この両面をあわせて固定複層という。A Bは、いわゆる“すべり面”(SHAW, 1967)で水和層の外側に位置し、この部分で水を流動することによる相対的ずれ運動によって電位が発生し、この発生電位を測定し ζ -電位としている。水和性のあるエチレンオキシド部をも

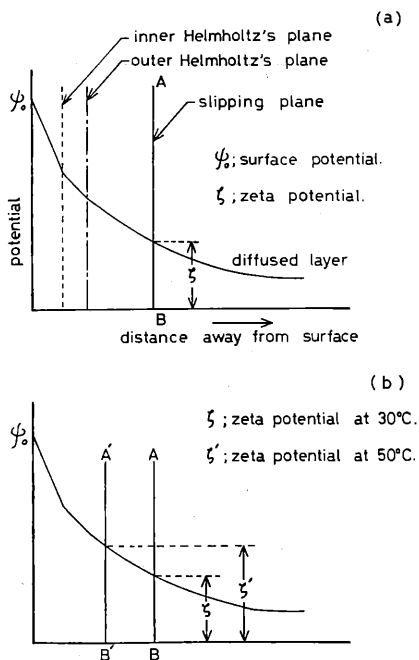


Fig. 5 Schematic representation of the structure of the interfacial electrical double layer.

つ非イオン活性剤が吸着された場合、水和層を含んだ厚み分だけこのすべり面は遠方に移動し、吸着量の増加（濃度の増加）とともに、Fig. 5-bのように電位降下する。非イオン活性剤の c.p をこす温度では水和性を減少し、脱水（凝析）されたものが繊維面をおおい、すべり面 AB が A'B' になり固定複層を圧縮し電位が上昇する (Fig. 5-b)。

3. 浸漬液濃度と繭層への活性剤への吸着量について

HS および NS 系の活性剤を供試し、25°C で浸漬液の濃度を変化させて、吸着量と浸漬液濃度の関係をラングミュア・プロットしたものがつぎの図である (Fig. 6)。なお図中の $[D]_s$ は繊維相の活性剤吸着濃度で、 $[D]_0$ は浴相濃度である。HS 系では、0.3~0.4 mM/l の c.m.c をこえたとラングミュア・プロットからはずれ、すなわち単分子吸着様式からずれて BET 型の多分子吸着型式に移行する。このことは NS 系の c.m.c 0.07~0.12 mM/l をこえる濃度についても同様であった。

4. 非イオン活性剤の親水性基の変化と吸着量について

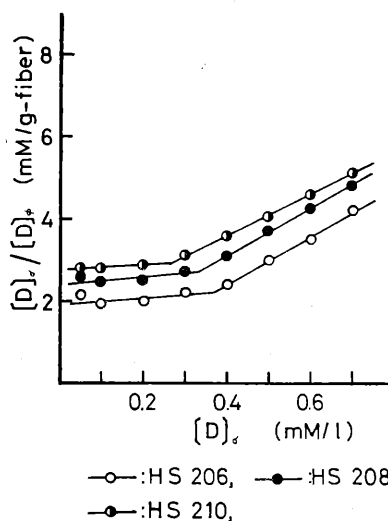


Fig. 6 Langmuir plot for nonionic compounds HS series at 25°C.

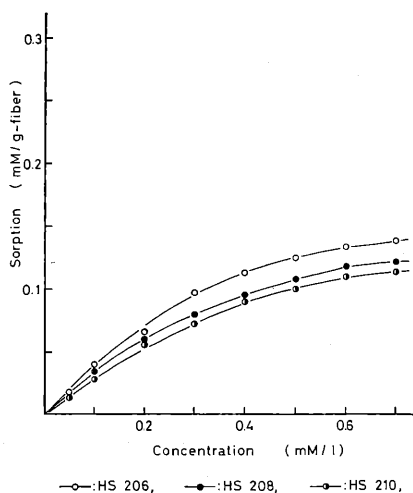


Fig. 7 The adsorption isotherms of nonionic compounds HS series at 25°C.

HS 系で親水性基のエチレンオキサイドの付加モル数を 6, 8, 10 とした場合、25°C および 75°C における親水性基の変化と吸着量の関係について見るとつぎのようである (Fig. 7, 8)。

これから見られるように、25°C という c.p 以下の温度での吸着量は親水性基の小さいものほど吸着量が多い。すなわち、非イオン活性剤の親水性基と疎

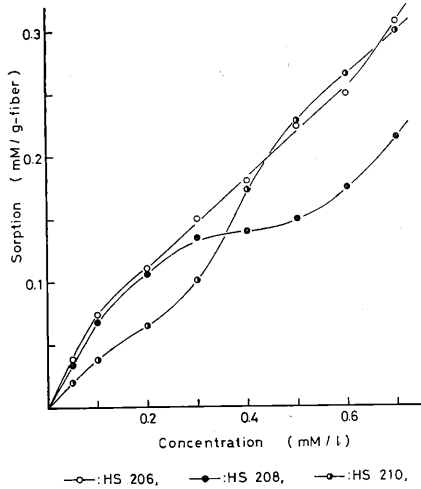


Fig. 8 The adsorption isotherms of nonionic compounds HS series at 75°C.

水性基のいわゆるバランスである H.L.B 値から考えても、より疎水的なものほど吸着におけるファンデルワールス力の効果を反映して吸着は増大する。このことはアニオン活性剤を例として既報(北村, 1965a)に詳述した。しかしながら、c.pをこす75°Cの場合はこの関係は成立しなくなる。ついでNS系で親水性基のエチレンオキサイドの付加モル数を6, 8, 10とした場合、25°C および 75°C における

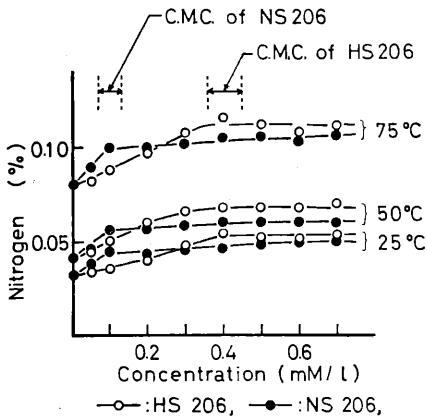


Fig. 9 Nitrogen (%) vs the concentration of nonionic compounds (206-series) plot in the cocoon layers immersed in the nonionic compounds solutions.

親水性基の変化と吸着量の関係は、HS系の場合とまったく同様な結果を得たが図は省略する。

5. 浸漬液濃度と繭層セリシン溶解室素量(%)について

HS系およびNS系で親水基の付加モル数6, 10モルの活性剤を供試し、浸漬液の温度を25, 50および75°Cとした場合の繭層セリシンの溶解挙動を溶解室素量によって追究した。その結果は、つぎのようである (Fig. 9, 10)。

付加モル数6モルの場合も10モルの場合もHS系, NS系いずれも c.m.c までは、処理濃度の増大とともにセリシン溶解室素量(%)は増加し、c.m.cを越えると溶解量は抑制される。また、HS系に比しNS系の方が低いc.m.cをもつため、比較的低濃度でセリシン溶解室素量は飽和に達し、溶解が抑制される。温度との関係ではいずれも高温ほど溶解室素量は多くなっている。

6. 活性剤吸着量とセリシン溶解度について

HS系およびNS系を供試し、親水基付加モル数6の場合と10の場合について、活性剤の吸着量とセリシン溶解度(セリシン溶解室素量(%))との関係について追究した。その結果は、つぎのようである (Fig. 11)。なお親水基付加モル数10の場合も付加モル数6の場合と同様な結果を得たが省略した。

ある吸着量をこえると多分子層吸着して吸着量も

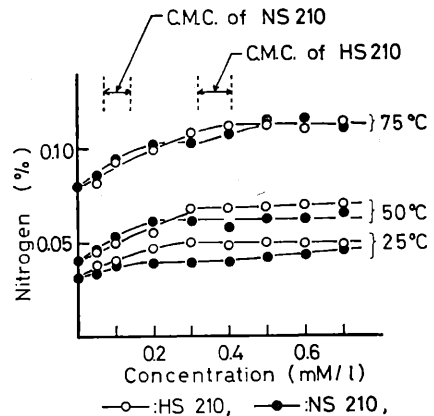


Fig. 10 Nitrogen (%) vs the concentration of nonionic compounds (210-series) plot in the cocoon layers immersed in the nonionic compounds solutions.

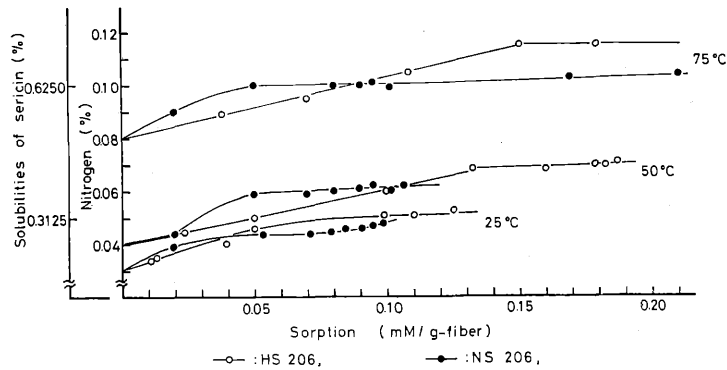


Fig. 11 Nitrogen (%) or the solubilities of sericin vs sorption of nonionic compounds (HS 206, NS 206) by cocoon layers at various temperatures.

飽和してきて、それにとまってセリシン溶解度(セリシン溶解窒素量)は抑制されることがわかる。吸着量に飽和をきたすところがc.m.cと関連することは、前項3にふれた通りである。したがってc.m.c以下の処理濃度では、吸着量の増加にともないセリシン溶解度が増加することがわかる。活性剤吸着風乾繭層の純水中でのセリシン溶解挙動についての結果は、浸漬液中での挙動とまったく同様であるので省略した。

摘 要

繭層を非イオン活性剤水溶液中に浸漬し、繭層セリシンの溶出と界面活性剤の吸着とが併起する場での吸着挙動とセリシンの溶解性との関連について研究し、つぎのことを明らかにした。

1. 非イオン活性剤によるセリシン溶解挙動は吸着量と密接な関係を持ち、この吸着性は非イオン独特の温度特性である曇点と、またミセル形成臨界濃度と関連しあっていることがわかった。
2. 非イオン活性剤が単純にセリシンの溶解を抑制するというものでなく、このことはミセル形成臨

界濃度以上の濃度処理においていわれることで、ミセル形成臨界濃度以下では、吸着量の増大するほどセリシン溶解は促進されることを明らかにした。

文 献

- BARTELL, F.E, THOMAS, T.L and Y., FU (1951): J. Phy. Chem, 55, 1456.
- 界面活性剤分析研究会 (1975): 界面活性剤分析法, pp. 304-309, 幸書房, 東京.
- 木村和太郎(1955): 界面活性剤 (第一工業製薬) pp. 66.
- 北村愛夫(1964): 日蚕雑, 33, 309-316.
- 北村愛夫(1965a): 日蚕雑, 34, 388-342.
- 北村愛夫(1965b): 日蚕雑, 34, 400-404.
- 北村愛夫(1970): 日蚕雑, 39, 119-124.
- 根本嘉郎(1956): 名古屋市工研報, 13, 33.
- 小田良平・寺村一広(1958): 界面活性剤の合成と其応用 pp. 575-579, 楨書店, 東京.
- SHAW, D. J. (1967): コロイドと界面の化学 (北原文男, 青木幸一郎訳) pp. 118 広川書店, 東京.
- 高山雄二(1956): 工化誌 59, 661-663.
- 渡辺 昌・青木一三(1968): 日蚕雑, 37, 353-361.

Summary**Studies on the adsorption of surface active agents by silk fiber
(III) The absorption of nonionic surface active agents by cocoon layers and the
dissolution behaviour of sericin**

By

Aio KITAMURA, Akio SHIBAMOTO and Tatsuetsu SHIGA

When cocoon layers are soaked in a nonionic detergent solution, the solubilization of sericin and the sorption of the detergent from aqueous solution occur simultaneously. The relationship between the two phenomena were studied. The results obtained were as follows.

1. The dissolution of sericin by a nonionic detergent was closely related to the sorption amount of the detergent. The sorption by cocoon layers was related with the clouding point which was the characteristic of temperature on the nonionic detergent and the critical micell concentration.

2. The restraint of the solution of sericin by nonionic detergent was not so simple and this fact applies only when the concentration of the soaking solution of cocoon layers was beyond that of the critical micell concentration. When this concentration was less than the critical micell concentration, more sericin was solubilized with increasing amount of the detergent absorbed onto the cocoon layers.

*(Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology,
Koganei, Tokyo 〒184)*