- 12) F. Tokiwa, N. Moriyama, *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 338 (1969)
 13) 常盤, 森山, 杉原, 日化, **90**, 673 (1969)
 14) L. Shedlovsky, G.W. Jakov, M.B. Epstein, *J. Phys. Chem.*, **59**, 325 (1955)
 15) I. Satake, T. Tahara, R. Matsuura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 319 (1969)
 16) 斎藤, 油化学, **17** 176 (1968)
 17) S. Saito, *Kolloid Z. Z. Polymere*, **215**, 16 (1967)

界面活性剤のカーボンブラックへの吸着現象と カーボンブラックによる繊維への汚染現象との関係

芳 崎 弘 一 郎・荒 井 明 彦

花王石鹼株式会社・家庭品研究所 (東京都墨田区文花 2 丁目)

The Relationship between Adsorption Phenomena of Surface Active Agent on Carbon Black and Deposition Phenomena by Carbon Black on Textiles

Kōichirō YOSHIZAKI and Haruhiko ARAI

Household Goods Research Laboratories, Kao Soap Company Ltd,
(2-Chome, Bunka, Sumidaku, Tokyo)

In order to investigate the effect of alkyl chain length and builder on adsorption, the adsorption isotherms of linear alkylbenzene sulfonate from aqueous solution on carbon black were determined at 30°C. The adsorption isotherms were fitted to a Langmuir type equation. The amount of saturated adsorption and equilibrium constant which characterize the adsorption were determined by Langmuir plot. The saturated amount depended upon the builder added, but did not upon alkyl chain length. On the other hand, equilibrium constant were markedly affected by alkyl chain length and the builder added. Authors also investigated the correlation between the adsorption of surface active agent on carbon black and the deposition phenomena of carbon black on textile fibers in surface active agent solution, but could not obtain a clear conclusion.

1 緒 言

界面活性剤の繊維やよごれへの吸着現象は洗浄の際、重要な因子と考えられ、種々、検討されてきた。Voldらは繊維への界面活性剤の吸着量が最大になる濃度で最大洗浄力を示すことを見いだした^{1)~2)}。しかし、Jaysonら^{3)~4)}は繊維に対する界面活性剤の吸着量と洗浄力との間には直接関係のないことを示している。一方、よごれへの界面活性剤の吸着についても、各種のモデル汚こうについて検討されている。たとえば、Rose⁵⁾、Saleeb⁶⁾らはカーボンブラックへの界面活性剤の吸着量は界面活性剤の臨界ミセル濃度 (cmc) まで急激に増大し、cmc 以上ではほとんど変化しないこと、さらに、この吸着量はカーボンブラックの表面積や、その性質、電解質の添加によって影響されることを見いだした。吸着現象に関しては、このほかにも詳細に検討されているが、吸着と

洗浄との関係を明らかにするためには、さらに広範囲にわたる系統的な研究が必要である。

本報はカーボンブラックへの直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着に及ぼすアルキル鎖長やビルダーの影響、および吸着現象と汚染現象との関係を検討した。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 界面活性剤

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (以下 LAS と略記) はエチルアルコール水溶液で精製し、その後石油エーテルで抽出して使用した。その異性体分布を Table-1 に示した。

2.1.2 よごれ粒子

カーボンブラック (玉川カーボン株式会社) はベンゼ

Table-1 Isomer distribution of sodium linear alkylbenzen sulfonate.

isomer distribution (wt%)	2φ	3φ	4φ	5φ	6φ	7φ
surface active agent						
Sodium decylbenzen sulfonate (LAS C ₁₀)	39.7	23.6	19.2	17.5	—	—
Sodium dodecylbenzen sulfonate (LAS C ₁₂)	34.5	18.8	14.6	17.1	15.0	—
Sodium tetradecylbenzen sulfonate (LAS C ₁₄)	31.8	18.0	12.9	14.3	23.0	—

ン(試薬一級), アセトン(試薬一級) でそれぞれ 8 hr 抽出した後, 1 N-塩酸(試薬特級) で約 3 hr 煮沸した。その後, 塩素イオンが認められなくなるまでイオン交換水ですすぎ, 赤外線ランプで乾燥した。精製後のカーボンブラックの性状はつぎの通りである。灰分, 0.04 wt%, 全酸性基注1) 36.4, BET 法から求めた表面積は 23.2 m²/g注2), その形状は直径 0.2~0.3 μ の球状粒子であった注3)。

2.1.3 ビルダー

和光純薬のトリポリリン酸ナトリウム(試薬一級, 以下 STPP と略記)を使用した。

2.1.4 汚染試験布

モメンについては, カナキン[鐘紡株式会社 No. 60]をそのまま試験布として用いた。ポリエステル(テイジン, テトロン布タフタ, 平織)はポリオキシエチレン(8.2)ノニルフェニルエーテル[花王石鹸株式会社]0.1%, 炭酸ナトリウム(試薬一級)1% 混合水溶液を用いて, 約 70°C で約 30 min, ゆるいかくはんにより洗浄(浴比 1:60)し, イオン交換水ですすぎた。以上の操作を3回繰り返してノリ抜きしたものを試験布とした。

2.2 方 法

2.2.1 吸着

イオン交換水を用いて各種濃度に調整した界面活性剤溶液 20 ml とカーボンブラックを共セン付き試験管に採り, 30±0.1°C で約 16 hr 振とう後, 遠心分離機(7,000 rpm, 15 min, 30±1°C)によりカーボンブラックと界面活性剤溶液を分離し, 再分散に注意しながら界面活性剤溶液をピペットで採取した。カーボンブラックの採取量は吸着前後の濃度差を得るために, 界面活性剤濃度に応じて 0.2~1.2 g 採取した。また, 吸着時間については, カーボンブラックの場合, 1 hr 以内に平衡に達するといわれているが⁶⁾, カーボンブラックの分散を均一にするために 16 hr 行なった。吸着前後の界面活性剤溶液は 5 ppm 前後に希釈し, ABOTT 法⁷⁾により定量し次式に従って吸着量を算出した。

$$A = \frac{\Delta c \cdot v \times 10^{-3}}{m}$$

A: カーボン 1 g あたりの吸着量 (mol)

Δc : 吸着前後の濃度差 (mol/l)

v: 界面活性剤溶液の採取量 (ml)

m: カーボンの採取量 (g)

2.2.2 カーボンによる汚染

各種濃度に調整した溶液 300 ml に 0.10 g のカーボンブラックを完全に分散させた後, ポリエステルおよびモメン試験布 (10 cm×5 cm) それぞれ 3 枚をターゲットメーター注4) で汚染 (30°C, 15 min, 100 rpm) し, 続いてイオン交換水ですすぎた。(30°C, 15 min, 100 rpm) 水洗後, 乾燥し, 500 mμ における反射率を測定 (島津自記色彩測定装置) し, 次式に従って汚染率を求めた。

$$\text{汚染率} = \frac{\text{原布の反射率} - \text{汚染布の反射率}}{\text{原布の反射率}} \times 100$$

3 結果と考察

3.1 吸着に対する鎖長の影響

LAS C₁₀, LAS C₁₂, LAS C₁₄, のカーボンに対する吸着量を求め, 濃度と吸着量の関係を Fig.-1 に示した。

Fig.-1 Adsorption isotherms of LAS on carbon black at 30°C. The effect of alkyl chain length.

界面活性剤の吸着量は cmc 付近まで急激に増加し, 濃度がさらに高くなると, その増加率は減少し, 吸着量はほぼ一定となり飽和に達した。吸着量が飽和する濃度はアルキル鎖長の増加に伴い低濃度側に移行し, cmc と対応している。この結果は Rose ら⁸⁾ がアルキルサルフェートナトリウムについて得た結果や玉虫ら⁹⁾ の Al₂O₃ に対するアルキルアンモニウムクロリドで求めた結果と一致する。一方, Vold¹⁾ や Saleeb⁶⁾ の報告にあるようにカーボンブラックに対する界面活性剤の吸着量は cmc 以上で極大になることを示している。しかし Kitchen¹⁴⁾ が指摘しているように, この現象はカーボンの性

注 1) カーボン 100 g を中和するのに必要な KOH の mg 数。

注 2) 東京理科大学目黒研究室。

注 3) 走査型電子顕微鏡により求めた。日本電子(株), JSM -2 型。

注 4) 上島製作所洗浄ソウ容積約 500 ml

状によるものと考えられる。Fig.-1 の濃度および吸着量をそれぞれの逆数で再プロットすると Fig.-2 に示したように両者の間には直線関係が成立し、吸着曲線の型は次式で示した Langmuir の吸着方程式に従った。

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{x_{\infty}} + \frac{1}{x_{\infty}k} \times \frac{1}{c}$$

ここで、 c は平衡濃度、 x は濃度 c における吸着量、 x_{∞} は飽和吸着量、 k は吸着平衡定数（吸着の強さを表わす定数）である。直線の傾き、切片、およびカーボンブラックの比表面積から求めた数値を Table-2 に示した。

Fig.-2 Langmuir plot. The effect of chain length of LAS.

Table-2 Relationship between alkyl chain length and constant determined by Langmuir plot and specific area of carbon black.

Surface active agent	cmc* (mol/l)	Equilibrium constant	Amount of satulated adsorption (mol/g)	Occupied area (Å²/molecule)
LAS C ₁₀	5.3×10^{-3}	1.2×10^3	4.5×10^{-5}	85
LAS C ₁₂	1.5×10^{-3}	3.7×10^3	4.5×10^{-5}	85
LAS C ₁₄	4.3×10^{-4}	1.3×10^4	4.5×10^{-5}	85

* Drop weight method (30°C)

Table-2 から明らかなように、飽和吸着における直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの占有面積は鎖長にかかわらず一定の数値を示した。一方、吸着平衡定数はアルキル鎖長が増大するのに伴って増大し、吸着されやすいことを示した。

3.2 吸着に対するビルダー添加の影響

STPP は洗剤ビルダーとして使用されているが、カーボンブラック汚こう粒子への界面活性剤の吸着量に及ぼす影響についての報告は著者らの知る範囲では見あたらない。吸着に及ぼす STPP 添加量の影響を LAS C₁₂ について検討した。

Fig.-2 の場合と同様に、吸着量および濃度をそれぞれ逆数で再プロット (Fig.-4) し、Langmuir の吸着式を用いて飽和吸着量、吸着平衡定数を、飽和吸着量とカーボンの表面積から占有面積を求めた。結果を Table-3

Fig.-3 Adsorption isotherms of LAS C₁₂ on carbon black at 30°C. The effect of the added STPP.

Fig.-4 Langmuir plot. The effect of the added STPP to LAS C₁₂.

Table-3 Relationship between the added STPP and constants determined by langmuir plot and specific area of carbon black.

STPP/LAS C ₁₂ [mol ratio]	cmc* [mol/l]	Equilibrium constant	Amount of satulated adsorption [mol/l]	Occupied area [Å²/molecule]
0	1.5×10^{-3}	3.7×10^3	4.5×10^{-5}	85
0.47	1.1×10^{-3}	8.4×10^3	4.7×10^{-5}	83
0.95	8.9×10^{-4}	1.6×10^4	4.8×10^{-5}	81
1.89	6.9×10^{-4}	2.4×10^4	4.8×10^{-5}	81

* Drop weight method (30°C)

に示した。繊維や汚染した繊維の場合、STPP を添加すると吸着量が減少すると報告されている⁹⁾。しかし、カーボンブラックに対しては Fig.-4 から明らかなように吸着量に及ぼす効果は硫酸ナトリウムの場合と同様、添加量の増加に伴って cmc および吸着量が飽和に達する濃度は低濃度側に移行し、かつ、飽和吸着量は増加した。これと同様な現象は溶液中における界面活性剤の高分子への吸着においても認められている⁹⁾。また、吸着平衡定数についても STPP 添加量が増加するに従って

増大し吸着されやすいことを示している。STPP 添加に伴うこのような現象は電解質添加量の増加による対イオン効果によって、界面活性剤イオン間の反発力の減少により、cmc が減少したためと考えられている⁶⁾。なお吸着に対する STPP の効果は添加量が少ないほど、顕著であった。

3.3 吸着と汚染の関連性

繊維に対する汚染現象は洗液中におけるよごれ粒子の分散安定性に影響されると考えられる。さきに示したようにカーボンブラックへの界面活性剤の吸着量はその濃度が cmc 付近より高くなると飽和値に達する。一方、玉木が報告しているように、カーボンブラックの分散安定性と界面活性剤の吸着量との間に相関関係が認められる¹⁰⁾。したがって、吸着現象と汚染現象との関係を明らかにすることはコロイド化学的に興味がある。界面活性剤は洗液中でカーボンブラック粒子と繊維表面に吸着する。したがって、界面活性剤分子がそれぞれに飽和吸着した場合、疎水コロイド理論による静電的反発力によって、汚染は起こりにくくなるものと考えられる。Fig. -5 にポリエステル布の汚染性に対する界面活性剤濃度および、STPP 添加の影響を示した。

Fig.-5 The deposition of carbon black on polyester fibers in surface active agent solution.

STPP 無添加の場合、汚染率は界面活性剤濃度の増加に伴って減少している。その減少率は低濃度側で著しく、cmc 以上ではゆるやかになり、吸着現象と対応している。一方、STPP を添加した場合、低濃度側での汚染率は STPP 添加量が多くなると減少するが高濃度側では逆に増加が認められる。この現象は電解質濃度の増加によって、繊維に対する界面活性剤の吸着量が減少したためと考えられる^{4), 11), 12)}。

モメンの汚染性に対する界面活性剤濃度の影響、STPP 添加の影響を Fig.-6 に示した。

STPP 無添加の場合、界面活性剤濃度の増加に伴って汚染率は減少し、cmc 付近で最小になり、ふたたびわずかであるが増加した。STPP を添加すると汚染率は無添加の場合よりかなり高くなった。この場合もすでに報告されているように電解質の影響と思われる^{11)~12)}。

Fig.-6 The deposition of carbon black on cotton fibers in surface active agent solution.

Fig.-7 The deposition of carbon black on textile fibers in STPP solution.

これまで、界面活性剤、ビルダー混合系について汚染性を検討してきたが、STPP の場合は単独で分散効果を持つことが知られている。したがって、STPP 単独の場合にどのような挙動を示すかを知ることは前記現象を理解するために重要である。Fig.-7 に STPP 単独の場合の汚染性を示した。

モメンおよびポリエステルの汚染性は STPP 濃度の増加に伴って減少し、かつ、ポリエステルの汚染性はモメンより低いことを示した。しかし、いずれの場合も界面活性剤より高い汚染性を示した。

以上の結果から明らかなように、カーボンブラックによる繊維の汚染性は天然汚こうと同様、繊維の種類によって異なった挙動を示し¹³⁾、カーボンブラックの吸着現象だけで結論づけることはできなかった。この原因については繊維に対する界面活性剤の吸着性の相違、そのほか、多くの要因が考えられ、それぞれについての検討が必要と思われる。

本研究の実施、発表を許可された花王石鹸株式会社、社長、伊藤英三氏、副社長、丸田芳郎氏、また本研究を指示され、かつ激励された家庭品研究所、所長、丸田巖氏に深く感謝する。さらに、カーボンブラックの表面積を測定していただいた、東京理科大学目黒研究室、および吸着前後の界面活性剤溶液の定量をしていただいた、東京地区研究所分析課に感謝の意を表する。

(昭和 44 年 12 月 10 日受理)

文 献

- 1) R.D. Vold, N.H. Sivaramakishnan, *J. Phys. Chem.*,

- 82, 984 (1958)
- 2) T. Tachibana, A. Yabe, *J. Colloid Sci.*, **15**, 278 (1960)
- 3) G.G. Jayson, *J. appl. Chem.*, **9**, 422 (1959)
- 4) A.L. Meader, B.A. Fries, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1636 (1952)
- 5) G.R.F. Rose, A.S. Weatherburn, *Tex. Research. J.*, **21**, 427 (1951)
- 6) F.Z. Saleeb, J.A. Kitchener, *J. Chem. Soc.*, **1965** 911
- 7) D.C. Abott *J. Analyst* **87**, 286 (1962)
- 8) B. Tamamushi, K. Tamaki, *Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activity*, **3** 449 (1957)
- 9) H. Arai, S. Horin, *J. Colloid Sci.*, in press
- 10) 玉木, 油化学, **9**, 426 (1960)
- 11) H.B. Trost, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 669 (1963)
- 12) A.M. Schwartz, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **32**, 200 (1955)
- 13) 荒井, 芳崎, 油化学投稿中
- 14) J.A. Kitchener, *J. Photographic Sci.*, **13**, 152 (1965)

含有機金属界面活性剤の合成とその性質 (第 6 報)

三鎖型疎水基構造の有機スズおよびケイ素を含む

界面活性剤の合成とその界面活性

牧 宏 久・菅 孝 明・池 田 功・小 森 三 郎

大阪大学工学部応用化学教室 (吹田市山田上)

Syntheses and Properties of Surfactants Containing Organo Metal. VI.

Syntheses and Properties of Surfactants with Three-Chained Hydrophobic Groups Containing Organo Tin and Silicone

Hirohisa MAKI, Takaaki SUGA, Isao IKEDA and Saburō KOMORI

Department of Chemical Technology, Faculty of Engineering, Osaka University
(Yamadakami, Suita, Osaka,)

Authors have recently reported a series of surfactants containing silicon. In this report the syntheses of nonionic and cationic surfactants with three-chained hydrophobic groups containing tin or silicon, which are represented by the following formulae (1) and (2), are described.

(M=Sn, Si; R=CH₃, CH₃CH₂CH₂CH₂)

(M=Sn, Si)

Then, some of their properties were compared with each other.

Also, authors synthesized new nonionic and cationic surfactants containing siloxane bonds, which are represented by the following formulae (3) and (4), and compared some of their properties with those of above-mentioned surfactants.

In the case of nonionic surfactants, surface tension of their solutions and interfacial tension between the solutions and kerosene oil, and in the case of cationic surfactants, surface tension of their solutions, were determined. As a result, the surfactants containing tin were found to have as strong surface activities as those of the surfactants of same type containing silicon. Among the surfactants with three-chained hydrophobic groups, the nonionic and cationic surfactants containing siloxane bonds were characterized by their ability to depress the surface tension of water down to as low as 22~23 dynes per cm.