非イオン活性剤の羊毛に対する吸着

(昭和40年6月30日受理)

根本 嘉郎・三輪 克巳*

染料親和性の染色助剤の研究の一環として、ノニルフェノール系の非イオン活性剤の羊毛に対する吸着を調べた。吸着は Langmuir 型で、吸着座席は標準羊毛で 0.011 mol/kg であり、これがアルカリ処理によって 0.005 mol/kg に減少する。またエチレンオキシド付加モル数の少ない方が吸着に有利であり、 ΔH° , ΔS° はともに正である。これらの結果から、非イオン活性剤の吸着は羊毛の疎水性の部分におこると考えられる。

1 緒 言

染色速度や染色平衡は、染色系の繊維、染料、助剤、溶媒等の間の相互作用によってきまる。従って、染色助剤の効果もまた助剤に対する繊維、染料、溶媒の相互作用の総合結果として表わされるものと思われる。ところが、ふつう染色助剤は染料親和性のものと繊維親和性のものについて考えられており、染料親和性の助剤として知られている非イオン活性剤などでは、染料との相互作用に研究が集められ、繊維吸着は無視されている。しかし、実際には染料親和性の助剤でも繊維吸着する。たとえば、羊毛は、非イオン活性剤(または、ベンジルアルコールのような非イオン性物質)を染浴に加えて染色することによって、低温で速やかに酸性染料の染色ができるようになる¹⁾。このときの非イオン活性剤の羊毛吸着は、染色速度を決定する要因となる。従って、染料親和性の助剤の繊維吸着は、染色助剤の挙動を知るのに重要な問題で、染料との相互作用の研究と併せて検討する必要がある。これまで染料親和性の助剤、ことに非イオン活性剤の染色条件の濃度での羊毛吸着の定量的報告はわずかしかない²⁾。そこで著者らは、ここに、染料親和性の助剤の研究の一端として、非イオン活性剤の羊毛に対する吸着を報告する。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 羊毛 メリノ羊毛 64'S を 20 倍量 (vol/wt) のベンゼン-エチルアルコール (1:2) 中に 20°C で 24 時間浸漬、遠心分離、これを 3 回繰り返し、24 時間流水 (イオン交換水) で洗う (この処理でエーテル抽出残脂は、原毛 0.85% から 0.13% まで減少)。ついで Lister の方法³⁾で、塩酸、ピリジン処理を 2 回繰り返し、48 時間流水洗、脱水し、恒温室 (20°C , 65% RH) に放置して標準試料とした。標準羊毛を、別に水酸化カリウム-95% エチルアルコール溶液で処理し、24 時間流水で洗い、希塩酸で中和し、さらに 12 時間水洗、脱水し、恒温室に放置してアルカリ処理試料とした。

2.1.2 非イオン活性剤 非イオン活性剤はノニルフェノール

* Yoshio NEMOTO, Katsumi MIWA 名古屋市工業研究所：名古屋市熱田区六番町。

- 1) R. Casty, *Am. Dyestuff Reprtr.* 49, 952 (1960); R. J. Hine, J. R. McPhee, C. S. I. R. O. Report (1964); B. P. 976, 529.
- 2) A. S. Weatherburn, C. H. Bayley, *Textile Research J.* 22, 797 (1952); H. Kramer, P. Höfner, *Fette u. Seifen* 57, 340 (1955).
- 3) G. H. Lister, *J. Soc. Dyers & Colourists* 65, 97 (1949).

(bp $122\sim 125^\circ\text{C}/2 \text{ mmHg}$, 水酸基価 249) にエチレンオキシドを付加し、重量増加によって付加モル数を求めた。15 オキシエチレンノニルフェノール (以下 NP 15 と略称) および、20 オキシエチレンノニルフェノール (以下 NP 20 と略称) を使用した^{※1)}。

2.2 実験方法

NP 15, NP 20 の種々の濃度 ($0.1 \text{ g/l} \sim 0.15 \text{ g/l}$) の溶液を羊毛に対して 20 倍量 (vol/wt) とり、 50°C , 70°C で 48 時間処理する (予備実験で 48 時間で吸着平衡に達するのを認めた)。非イオン活性剤濃度はシアニン 5 R 比色法⁴⁾で求めた。図 1 は 20°C で染料濃度を $1.27 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ に保ち、NP 15, NP 20 を漸増して加えた時の染料溶液の $640 \text{ m}\mu$ での光学密度を示す。図 1 を検量線として NP 15, NP 20 の吸着残浴濃度を求めた。光学測定は NP 濃度を光学密度 0.30 付近に調整して行なった。

図 1 NP 15, NP 20 の検量線

- 4) 根本, 名古屋市工研報告 13, 33 (1956); 根本, 今井, 工化 62, 1286 (1959); 西, 今井, 笠井, “界面活性剤便覧” 産業図書 (1960) p. 839.

※1 本研究では NP 15, NP 20 を代表的非イオン活性剤として取り扱った。これはシアニン 5 R 分析法が適用し易い検量線をとることと、エチレンオキシド付加数がある程度多い方が染色助剤として適当⁴⁾なためである。

3 結果および考察

図2に NP 15, NP 20 の 20°C での表面張力 (γ) の測定結果を示す。NP 濃度 (C) の低い所では $\log C \sim \gamma$ が直線になる。

図2 NP 15, NP 20 の表面張力

○: NP 15 △: NP 20

その部分の傾斜から、表面過剰濃度 (Γ), および、吸着表面積 (A) を Gibbs 式を用いて求めた。結果を表1に示す(ただし, NP の濃度は平均分子量をそのまま用いた)。

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C} \quad \text{Gibbs 式}$$

表1 NP の Γ , A , CMC

	Γ (mol/cm ²)	A (Å ²)	CMC (10 ⁻⁶ mol/l)
NP 15	2.3×10^{-10}	72	90~115
NP 20	2.1×10^{-10}	79	115~120

NP 15, NP 20 の羊毛に対する等温吸着から、平衡における NP

図3 標準羊毛の平衡吸着

△: NP 20, 50°C ▲: NP 20, 70°C
○: NP 15, 50°C ●: NP 15, 70°C

図4 N/100 KOH, 15°C, 30 min 処理羊毛の平衡吸着

△: NP 20, 50°C ▲: NP 20, 70°C
○: NP 15, 50°C ●: NP 15, 70°C

図5 N/100 KOH, 15°C, 240 min 処理羊毛の平衡吸着

△: NP 20, 50°C ▲: NP 20, 70°C
○: NP 15, 50°C ●: NP 15, 70°C

図6 N/20 KOH, 15°C, 240 min 処理羊毛の平衡吸着

△: NP 20, 50°C ▲: NP 20, 70°C
○: NP 15, 50°C ●: NP 15, 70°C

図7 N/20 KOH, 30°C, 240 min 処理羊毛の平衡吸着

△: NP 20, 50°C ▲: NP 20, 70°C
○: NP 15, 50°C ●: NP 15, 70°C

の繊維吸着量 ($[NP]_{\phi}$: mmol/kg) と溶液濃度 ($[NP]_{\sigma}$: mmol/l) が得られる。ここで $[NP]_{\sigma}$ はおよそ CMC 以下となったので、ミセルは存在しないし、またその吸着はないと仮定して以下の計算を行なった。 $[NP]_{\phi}$ と $[NP]_{\sigma}$ のそれぞれ逆数を取り、図3~7 が得られる。いずれも直線になり、Langmuir 吸着式が成り立つ。直線の延長と縦軸との交点から飽和値 ($[S]_{\phi}$) の逆数が求められる。 $1/[S]_{\phi}$ は NP の種類、測定温度によらず、およそ一点に集まるのがみられる。また平衡定数 (K) が直線の傾斜から得られる。

$$\frac{1}{[NP]_{\phi}} = \frac{1}{K[S]_{\phi}[NP]_{\sigma}} + \frac{1}{[S]_{\phi}} \quad \text{Langmuir 式}$$

各温度での K から、標準親和力 ($\Delta\mu^{\circ}$), 標準吸着熱 (ΔH°), 標

表 2 NP の 羊 毛 に 対 す る 吸 着

処 理 条 件	[S] ₀ (mmol/kg)	前進接触角 θ°		K		-Δμ° (kcal/mol)		ΔH° (kcal/mol)	ΔS° (cal/mol. deg)
				50°C	70°C	50°C	70°C		
標 準 羊 毛	11.1	107° (文献値 ⁵⁾ 91°)	{ NP 15	6.67×10 ³	9.18×10 ³	5.7	6.3	4.0	30
			{ NP 20	3.31×10 ³	4.17×10 ³	5.2	5.7	2.9	25
N/100 KOH 15°C, 30 min	5.6	50°	{ NP 15	1.69×10 ⁴	2.25×10 ⁴	6.3	6.9	3.4	30
			{ NP 20	6.84×10 ³	8.57×10 ³	5.7	6.2	2.4	25
N/100 KOH 15°C, 240 min	5.9		{ NP 15	1.30×10 ⁴	1.80×10 ⁴	6.1	6.7	3.6	30
			{ NP 20	5.75×10 ³	7.55×10 ³	5.6	6.1	2.4	25
N/20 KOH 15°C, 240 min	5.3		{ NP 15	1.09×10 ⁴	1.62×10 ⁴	6.0	6.6	3.7	30
			{ NP 20	6.86×10 ³	8.85×10 ³	5.7	6.2	2.4	25
N/20 KOH 30°C, 240 min	5.0		{ NP 15	2.88×10 ⁴	3.58×10 ⁴	6.6	7.2	3.1	30
			{ NP 20	1.22×10 ⁴	1.53×10 ⁴	6.1	6.6	1.9	25

準エントロピー (ΔS°) が計算される。これらの結果を表 2 に示す。表 2 には、また傾斜法⁵⁾ で求めた羊毛の水に対する前進接触角を併示した。

表 2 の熱力学的諸量 ($\Delta \mu^\circ$, ΔH° , ΔS°) は、アルカリ処理の条件にかかわらず、NP 15, NP 20 について、それぞれ大体一致している。これは非イオン活性剤の羊毛吸着機構がアルカリ処理によって変わらないことを示している。しかし、熱力学的諸量は、NP 15 の方が NP 20 より大きく、NP 15 の方が羊毛に吸着され易いことを示している。すなわち、NP が疎水性のものの方が吸着に有利である。また ΔH° , ΔS° が正である。非イオン活性剤は水中で加熱により水和が破れて疎水化するから、水和熱⁶⁾ は負でそれが羊毛への吸着熱に寄与すると思われるが、羊毛に対する NP の吸着は、むしろエントロピーに依存する。 ΔS° の増大は、疎水化した NP が羊毛の疎水膜に吸着する疎水結合を仮定すると説明できる。これらの結果から非イオン活性剤の羊毛吸着座席は羊毛の疎水部分であると推察される。アルカリ処理で $[S]_0$ が著しく減少するのは、すでに多くの報告があるように、羊毛表面の疎水膜エピクチクル⁷⁾ が、アルカリによって破損して表面が親水化^{5,8)} したことによると思われる。事実、接触角が減少している。この結果は、溶剤染色で溶剤の吸着がアルカリ処理羊毛には少なく、従って、溶剤染色の効果が失われること⁹⁾ と一致する。た

だし、表 2 の $[S]_0$ は、アルカリ処理条件を強くしてもあまり値が変わらないことを示している。 $[S]_0$ は酸性染料の羊毛に対する飽和値¹⁰⁾ 0.8~0.9 mol/kg より著しく小さい。いま非イオン活性剤が羊毛表面に水溶液のときと同様に配列し、Gibbs 吸着をすると仮定し、また羊毛の全表面積 (a) を 2.0×10^9 cm²/kg とすると¹¹⁾、NP の羊毛吸着量は、 Γ (mol/cm²) $\times a$ (cm²/kg) となる。

$$\text{NP 15} : 2.3 \times 10^{-10} \times 2.0 \times 10^9 = 0.46 \text{ mol/kg}$$

$$\text{NP 20} : 2.1 \times 10^{-10} \times 2.0 \times 10^9 = 0.42 \text{ mol/kg}$$

この値は、標準羊毛に対する実測値 0.011 mol/kg やアルカリ処理羊毛に対する 0.005 mol/kg より著しく大きい。すなわち、羊毛全表面の 1/40~1/100 を NP が占めるにすぎないことを示している。ベンジルアルコールの羊毛吸着では実測値とこの Gibbs 吸着を仮定した羊毛吸着量とが一致するという報告¹²⁾がある。

- 5) J. C. Stewart, C. S. Whewell, *Textile Research J.* 30, 912 (1960).
- 6) 石井, “非イオン界面活性剤”誠文堂 (1962) p. 61.
- 7) P. Alexander, R. Hudson, “Wool Its Chemistry and Physics” Reinhold Pub. Inc., New York (1954) p. 6.

- 8) H. R. Hadfield, D. R. Lemin, *J. Soc. Dyers & Colourists* 77, 97 (1961); E. A. Cookson, R. J. Hine, J. R. McPhee, *J. Soc. Dyers & Colourists* 80, 196 (1964); J. R. Feldman, J. R. McPhee, *Textile Research J.* 30, 912 (1960).
- 9) M. Kärrholm, J. Lindberg, *Textile Research J.* 26, 528 (1956).
- 10) T. Vickerstaff, “The Physical Chemistry of Dyeing” Oliver & Boyd, London (1954) p. 389.
- 11) J. W. Rowen, R. L. Blain, *Ind. Eng. Chem.* 39, 1659 (1947).
- 12) L. Peters, C. B. Stevens, J. Budding, B. C. Burdett, J. A. W. Sykes, *J. Soc. Dyers & Colourists* 76, 543 (1960).