放射性同位元素を用いた二、三の物質のナイロンによる吸着の測定

林 誠 人, 中沢 与四郎

(長崎大学医学部 薬理学教室)

(昭和34年3月30日受理)

序 言

ナイロンせんいによる色素イオンの吸着については多くの研究が行われたが, 一般に色素イオンの吸着量は溶液の pH の影響をうけ, 酸性色素 Solway blue B, azo geranine 2G, naphthalene orange G を用いた実験によれば¹⁾, pH 3~7で吸着量はほぼ一定であり, pH 3 以下では著しく増加し, 7 以上ではわずかに減少している。しかし pH 3 以上での吸着はナイロン分子末端のアミノ基においておこり, pH 3 以下では分子鎖中のアミド基が支配的であると考えられた。しかしながら W. R. Remington, E. K. Gladding²⁾ の metanil yellow と Quinizarine blue を用いた実験によれば, これらの色素イオンは末端アミノ基へのみ結合し, アミド基は吸着の座席とはならないことが結論された。しかし pH の低下による吸着量の増大は, ナイロン分子鎖の加水分解によることが示されている。C. McGrew, K. Schneider³⁾ もこれに同調したが, さらに吸着量については色素分子の構造をも考慮する必要があると考えた。

著者はナイロンが蛋白質との類似性においてもはなはだ興味ある対象であり, かつまた色素イオン, 界面活性剤などの有機イオンとの間にも強い相互作用を示すことについて, なんらかの基礎的手掛りをうるため, 複雑な要素の少ない無機イオンのナイロンによる吸着について実験し, あわせてドデシル硫酸ソーダの吸着量を測定した。実験にはナイロン板を用いたが, この場合吸着量が微少となるので, その定量はラジオトレーサー法によった。

実験方法

吸着に用いたナイロン板は厚さ 2 mm の板より 25 mm×25 mm の大きさに切りとり, エーテル, アセトンで順次洗浄し, 数分間蒸留水中で煮沸したのち, 乾燥して直ちに使用した。このナイ

Fig. 1 Counting method

ロン試料片を ^{45}Ca および ^{35}S でそれぞれ標識した CaSO_4 , K_2SO_4 およびドデシル硫酸ソーダ ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot\text{OSO}_3\text{Na}$) の各濃度の水溶液 20ml に浸漬して約 100 時間恒温槽中で振とうした。ついで各水溶液より取り出したナイロン試料片を多量の水で 10~20 秒間洗浄し, ロ紙で付着水を吸い取り乾燥したのち, 第 1 図のような方法で G-M 計数装置 (Nuclear Model 166, マイカ窓 1.4 mg/cm^2) により計数した。この場合の短時間の水洗操作による脱着状態を確かめるために, さらに水洗を続けて計数値の変化を測定したが, 10 分後においてもなお, 1% の減少を示すのみであった。平衡濃度はそれぞれの溶液より試料片をとり出したのち, 溶液の 0.1 ml を銅板上におき乾燥してその計数より求めた。pH の調節はほかの同符号イオンの共存をさけるために, SO_4 イオンにおいては H_2SO_4 を, Ca イオンにおいては

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いて行い、pH 値は実験の最後にガラス電極 pH メーターで実測した。

実験成績

1. 硫酸およびドデシル硫酸ソーダの吸着速度
 $7.6 \times 10^{-3}\text{N}$ 硫酸および $1.32 \times 10^{-2}\text{M/l}$ ドデシル硫酸ソーダについて種々の浸漬時間における吸着量を測定した(第2図)。硫酸では約20時間、ドデシル硫酸ソーダでは約70時間で吸着量は見掛け上一定になった。

Fig. 2 Rate of adsorption of sulfate ion (Δ) and sodium dodecyl sulfate ($\circ$, $\square$) at 30°C .

(なお図中 100N は 1000 N の誤り)

2. 硫酸イオンの吸着

$10^{-4} \sim 10^{-1}\text{M/l}$ K_2SO_4 水溶液にナイロン試料片を浸漬し、約90~100時間後に取り出して、その吸着量を測定した(第3図)。吸着量は濃度とともにほぼ直線的に増加し、 $5 \times 10^{-2}\text{M/l}$ 以上の濃度で一定となった。つぎに硫酸イオンの濃度を一定($6 \times 10^{-2}\text{M/l}$)とし、 H_2SO_4 でpHを低下させたときのナイロンによる吸着量を測定した(第4図A)。

3. カルシウムイオンの吸着

Fig. 3 Adsorption isotherm of sulfate ion at 30°C

Fig. 4 Effect of pH on adsorption of sulfate ion (A) and calcium ion (B) at 30°C

カルシウムイオンの吸着量に対するpHの影響を測定した。硫酸イオンとは逆にアルカリ性側において吸着量が増加した(第4図B)。

4. 硫酸イオンの脱着

$7.6 \times 10^{-3}\text{N}$ 硫酸水溶液に種々の時間浸漬して、種々の量の硫酸イオンを吸着したナイロン試料片について、これを 100°C の蒸留水中で5~55分間洗浄し、そのときの脱着量を測定した(第5図)。

5. ドデシル硫酸ソーダの吸着

Fig. 5 Relation between the amount of sulfate ion on nylon and the desorption in boiling water : time of desorption, 5 min. (○), 15 min. (△), 55 min. (□)

$4 \times 10^{-5} \sim 3.1 \times 10^{-2} \text{ M/l}$ のドデシル硫酸ソーダ水溶液に前記と同様のナイロン板を 116 時間浸漬した場合の吸着量を測定した (第 6 図 A)。この吸着等温線には $4 \times 10^{-3} \text{ M/l}$ 付近にわずかなクニックが現われるが、この等温線について $c/x \sim c$ (c は平衡濃度, x は吸着量) のプロットを行えば、この濃度以上の範囲で直線が得られる (第 6 図 B)。

考 察

実測された吸着量はナイロン板表面より β 線の計数によって求めたので、吸着したイオンのナイロン内部への拡散を考慮すれば、測定値は β 線のナイロン中での飛程内での吸着量に対する量を与えることになるが、この場合でも吸着速度曲

Fig. 6 Adsorption isotherm of sodium dodecyl sulfate (A) and Langmuir plot (B) at 30°C

線 (第 2 図) は硫酸イオンに対して約 20 時間で見掛け上一定となるので、測定値は表面層の飛程内におけるある定常状態での平衡値を与えているものと考えられる。吸着量は便宜上ナイロン表面 1 cm^2 当りのナイロン内部への拡散を考慮しないときの実測されるモル数 (M/cm^2) をもって表わしたので、飛程内での真の吸着量^{*)}は与えられていないが、同種核種についての比較にはこれを考慮する必要はない。

硫酸イオンの中性における吸着等温線を見ると $5 \times 10^{-2} \text{ M/l}$ 以上の濃度で事実上吸着は飽和する (第 3 図)。このときの吸着量^{**)}は中性におけるナイロンの硫酸イオンに対する吸着の座席数、すなわちアミン含量を示すものと考えられるが、溶液の pH の低下によって吸着量がさらに増大することは、色素イオンについて得られた結果とも同

* ナイロン内部で定常的な拡散が occurring しているとすれば、 ^{35}S についての飛程内での吸着量は M/cm^2 で表わした値の約 6 倍である。

** 拡散を考慮した 1 g 当りの飽和吸着量は概略 0.014 meq/g で文献値^{4), 10)} に比してやや過少であるが、その絶対値についてはさらに検討を要する。

一の傾向を示すもので、恐らくナイロン分子鎖のアマイド基が H^+ によって新たに吸着の座席となることによるものと考えられる。カルシウムイオンにおいては逆に pH の上昇によって吸着量が増加するが、これも上記と類似の効果によるものと思われる。つぎに脱着の実験についてみると(第5図) 吸着量と脱着量との関係は明らかなクニックによって2分せられ、脱着速度の相違する2種の座席の存在を示している。このクニックの位置より吸着量の少ない範囲では、2種の座席はともに飽和されていないが、吸着量が増加して1つの座席が飽和されるにいたれば、つぎの座席に対する結合が始まり両者の間の結合力の違いによって、脱着速度の相違が現われると考えられる。

ドデシル硫酸ソーダの中性における吸着等温線は硫酸イオンに比較して複雑であり、かつその吸着量もはるかに大きい。これがドデシル硫酸ソーダの界面活性によるものかどうかについてはなお明らかでないが、その c. m. c. よりやや低い濃度 ($4 \times 10^{-3} M/l$) にわずかな不連続点があり木綿および活性炭によるドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、ドデシル硫酸ソーダの吸着について得られた結果^{5), 6), 7)}とも類似しており、硫酸イオンとの挙動の相違は恐らくその界面活性によるものと想像される。

総 括

1. ^{35}S で標識した K_2SO_4 を用いて中性における硫酸イオンのナイロンによる吸着等温線求めた。吸着量は溶液濃度とともにほぼ直線的に増加し、 $5 \times 10^{-2} M/l$ 以上の濃度で飽和する。

2. 溶液の pH を H_2SO_4 をもって酸性にす

ると吸着量は pH の低下とともに増加し、分子鎖のアマイド基が H^+ によって新たな座席となることが想像される。カルシウムイオンの吸着は pH が高くなるにつれて増加する。

3. 種類の量の H_2SO_4 を吸着したナイロンを $100^\circ C$ の蒸留水中で洗浄したときの吸着量と脱着速度との関係より、ナイロンには硫酸イオンの吸着に対して2種の座席の存在することが推察される。

4. ドデシル硫酸ソーダの中性における吸着等温線では、 $4 \times 10^{-3} M/l$ 以上の濃度で Langumir の等温式が成立し、飽和吸着量は硫酸イオンの約5倍であった。これはドデシル硫酸ソーダの界面活性によるものと想像される。

付記 放射性界面活性剤を提供して戴き、かつたえずご指導を賜った九州大学理学部松浦良平教授に深甚な謝意を表する。

文 献

- 1) T. Vickerstaff: *Physical Chemistry of Dyeing*, London, Oliver and Boyd, (1954)
- 2) W. R. Remington, E. K. Gladding: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2553-9 (1950)
- 3) F. C. McGrew, A. K. Schneider: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2547-52 (1950)
- 4) J. E. Waltz, B. Taylor: *Anal. Chem.*, **19**, 448-50 (1947)
- 5) A. Fava, H. Eyring: *J. Phys. Chem.*, **60**, 890-7 (1956)
- 6) R. D. Vold, N. H. Sivaramakrishnan: *J. Phys. Chem.*, **62**, 948-89 (1958)
- 7) A. L. Meader, B. A. Fries: *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1636-48 (1952)

Measurement of Adsorption of a Few Substances to Nylon Using Radioactive Isotopes

By

Makoto HAYASHI and Yoshiro NAKAZAWA

(Department of Pharmacology, Nagasaki University School of Medicine)

(Received March 30, 1959)

Nylon has the similarity to protein concerning its chemical structure and the physicochemical affinity to many inorganic as well as organic ions such as dyes. In this study the adsorption of sulfate, calcium and dodecyl sulfate ions to nylon were measured in order to obtain some fundamental contributions on the interactions between nylon and these ions.

Experiments were carried out by the following method. Nylon plates were 2 mm in thickness and 25 mm $\times$ 25 mm in size, and they were washed by ether, acetone and hot water in turn, then immersed in the solution (20 ml) of K_2SO_4 , $CaSO_4$ and sodium dodecyl sulfate ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$), which were tagged with ^{35}S and ^{45}Ca respectively. After about 100 hrs. these nylon samples were taken up from the solutions, washed by distilled water, blotted and dried in turn. The quantity of adsorption was measured by counting the radioactivity from the nylon surface. The counting was not changed by the washing in the above procedures. The concentration of the solution was measured by counting the radioactivity of dried solute from 0.1 ml of each solution.

A pH of K_2SO_4 solution was controlled with H_2SO_4 and that of $CaSO_4$ solution with $Ca(OH)_2$, and they were measured at the end of the experiment by the glass electrode pH meter.

The quantity of the ion in the interior sites of the nylon was not counted in this method. However, as the adsorption of sulfate ion (7.6×10^{-3} N) remained constant by immersing above 20hrs. and that of sodium dodecyl sulfate (1.32×10^{-2} M/l) above 70 hrs. respectively (Fig. 2), it is considered that the equilibrium of adsorption in a stationary state was reached in the range. The absolute values measured about these ions can be compared with each other when isotopes having the same β ray energy are used. Although the adsorption of sulfate ion increased at the higher concentrations, it remained constant above 5×10^{-2} M/l (Fig. 3). But it increased when the pH became lower (Fig. 4, A). The adsorption of calcium ion increased at higher pH (Fig. 4, B). It is considered that the saturation value of sulfate ion in neutral medium shows all sites of adsorption to anion in this range, that is amine contents. It is supposed that amides in nylon molecular

chain become probably new sites to anion with lowering pH. When the nylon samples adsorbing sulfate ion were washed in 100°C distilled water, only a little difference was observed in the rate of desorption at smaller quantities of the ion in nylon, but much difference at larger quantities (Fig. 5). It shows that there are two kinds of sites of adsorption at least in nylon. In the adsorption isotherm of sodium dodecyl sulfate to nylon in neutral medium, a

fairly break appears at the concentration 4×10^{-3} M/l below c.m.c. (Fig. 6), which is similar to the isotherm of some surfactants to cotton and carbon. The shape of the isotherm is more complicated than that of sulfate ion whose saturation value is 1/5 of sodium dodecyl sulfate. It is considered that such a difference in adsorption between sulfate ion and sodium dodecyl sulfate is due to the surface activity of the latter.