

ドデシル硫酸ナトリウム水溶液中での ポリビニルアルコールの固—液界面への吸着

錦 織 禎 徳*

Sadanori NISHIKORI

The adsorption of polyvinyl alcohol at interface between
solid and sodium dodecylsulfate aqueous solution

Abstract: The adsorption of polyvinyl alcohol (PVA) onto the surface of polyester and polypropylene fibers and ferric oxide particles from an aqueous solution of sodium dodecylsulfate (SDS) was investigated by means of the interfacial tension and ζ -potential measurements. The surface tension of the aqueous solution of SDS was slightly increased by the addition of PVA into the solution. Wetting energies calculated from a contact angle measurement at SDS solution-fiber interfaces were decreased with an increase of the concentration of the added PVA. These results indicated that the surface activity of the aqueous solution of SDS was lowered in the presence of PVA. Zeta potentials of the fibers and the particles in the SDS solution containing PVA were less than that in the solution consisting of SDS alone. Moreover, the curves of the concentration of SDS $\sim \zeta$ -potential for the SDS solution containing PVA showed a minimum point in concentration ranges below the critical micelle concentration of SDS. It was concluded that SDS and PVA carried out a competitive adsorption with each other onto the fiber and particle surfaces, and that the adsorbed PVA formed the thicker layer of polymer, in which the further adsorption of SDS caused from the solution, on the surfaces. On the other hand, in the SDS solution in the presence and absence of PVA, the deposition of the particles on the fiber surfaces was examined. The deposition amounts in the SDS solution containing PVA were less than in solution free from PVA. This effect of PVA to the particle deposition was correlated to the adsorption of PVA at the solution-solid interfaces described above.

1. 緒 言

1)2)3)

既報¹⁾²⁾³⁾において水溶性高分子の洗浄助剤としての作用機構を検討するために、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリエチレンオキシドおよびカルボキシメチルセルロース水溶液中での汚れ粒子の分散状態と繊維への汚れの付着状態を検討した。また、洗浄作用におよぼすこれらの高分子の分子量効果についても検討を加えたが、いずれの場合も水溶性高分子のみの溶液中での現象の追求であ

って、実際の洗浄系のように界面活性剤の共存する系での検討は行なっていない。本研究ではドデシル硫酸ナトリウム (SDS) と共存している PVA の洗浄効果およびその作用機構について基礎的知見を得るため、SDS 水溶液中での PVA の繊維および汚れ粒子への吸着を検討した。すなわち SDS-PVA 共存水溶液中での繊維および汚れ粒子の ζ 電位の測定および、この溶液による繊維のぬれ状態を測定して、PVA および SDS の繊維および汚れ粒子への吸着状態を明らかにした。そして、これに基づいて PVA の洗浄機構について若干の検

* 島根大学教育学部家政研究室

討を加えたのでその結果を報告する。

2. 実験

2.1 試料

汚れ粒子としては利根産業(株)太陽印井 501 赤色透明酸化鉄粒子を次のようにして精製したものを使用した。酸化鉄を0.1Nの硝酸で洗浄し、つづいて0.1Nのアンモニア水で中和し、最後に蒸留水で十分に洗浄して風乾した。この精製した酸化鉄は 5g/l の濃度に超音波¹⁾により分散させてこれを原液として用いた。光透過法¹⁾で求めたこの酸化鉄の蒸留水中での平均粒子径は0.4 μ であった。

繊維試料としては、ポリエステルタフタ打込密度57 \times 46本/cm, 使用糸番手50D, およびポリプロピレンタフタ打込密度49 \times 39本/cm, 使用糸番手35D²⁾を用いた。これらの繊維の精製法は既報と同様であった。この布状繊維試料は5 \times 10cmの大きさに切断して酸化鉄の付着実験に供した。

く電位測定用の繊維試料は上記の精製した繊維を3mm²⁾程度に細かく切断し、既報と同じ方法で精製して実験に供した。

接触角の測定には繊維の代りにフィルム状のポリエステルおよびポリプロピレンを用いたが、これらは既報²⁾と同じものであった。

PVA は重合度1900, 加水分解度95%の市販品を熱水に溶解し、つづいてエチルアルコール中で沈澱させて精製したものであった。この PVA は1週間前に2g/l濃度に水に溶解し、使用直前に所定濃度にうすめて用いた。PVA の加水分解度は赤外吸収スペクトルによって測定した。

SDS は市販品を常法にしたがって精製したものをを用いた。

2.2 表面張力および接触角測定

溶液の表面張力は東洋測機(株)製テンシロン万能引張試験機に光学顕微鏡用スライドガラス(タテ2.55cm, ヨコ7.66cm, 厚さ0.14cm)をとりつけ Wilhelmy 法で測定した。測定温度は室温であった。この方法によると測定に用いたガラス板の浸漬長は0.002cmまで、また張力は1mgまで測定でき、10回の測定での標準偏差は ± 0.8 dyn/cm³⁾であった。

接触角は前報と同様にフィルム上に液滴をのせ、その接触角をゴニオメーター式接触角測定装置で20 $^{\circ}$ Cで測定した。

2.3 く電位の測定

³⁾ 前報と同様に繊維のく電位は流動電位法で、酸化鉄のく電位は電気泳動法で測定した。測定温度は20 $^{\circ}$ Cで

測定にあたって溶液中には常に KCL を 1×10^{-5} mol/l 加えた。

2.4 付着実験

¹⁾ 既報と同様にラウンダオメーター処理によって繊維へ酸化鉄を付着させた。すなわち、酸化鉄濃度0.05g/100ml KCL 濃度 1×10^{-5} mol/l とし、これに PVA および SDS を所定量加えて全液量を100mlとし、布2枚、鋼球10個を添加して42R, P. M. 20 $^{\circ}$ Cで1時間処理した。付着した酸化鉄は塩酸で溶解抽出し0-フェナントロン法で比色定量法した。一方、日本電色工業(株)製測色色差計 NDR-21B 型を用いて汚染布および原白布の表面反射率を表裏4個所について測定しその平均値を求めた。そして次式によって見かけの付着率を算出した。

$$\text{見かけの付着率(\%)} = \frac{R_0}{(R_0 - R_s)} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 R_0 は原白布の表面反射率、 R_s は酸化鉄付着布の表面反射率を表す。

3. 結果および考察

3.1 SDS および PVA の固-液界面への吸着

⁴⁾ Glass, あるいは ⁵⁾ Lankveld, Lyklema らは気-液あるいは液-液界面での PVA の吸着状態を界面張力の測定によって検討しているが、SDS のような界面活性剤と PVA の共存系については検討がなされていないようである。

PVA-SDS 共存水溶液の表面張力を測定した結果が図1である。この図から明らかなように、PVA を添加す

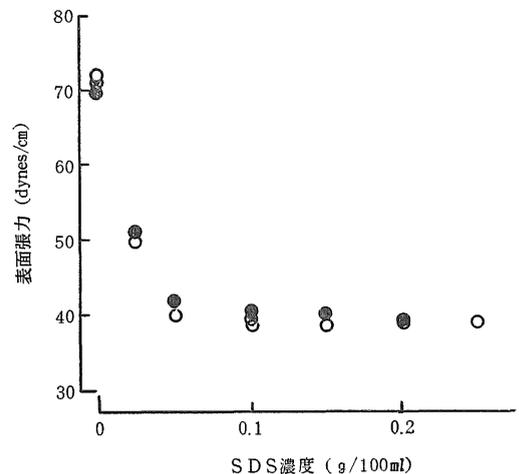


図1 SDS-PVA 共存水溶液の表面張力
○ : SDS水溶液 ⊗ : PVA0.005g/100ml
● : PVA 0.024g/100ml

ると SDS 単独の場合よりも溶液の表面張力はわずかながら増加している。一方、PVA はそれ自体界面活性をもつから (図 1 参照) 界面活性の点では、PVA と SDS との間には負の相乗効果が存在するといえることができる。

次に繊維と溶液の固-液界面張力を検討するために、PVA-SDS 共存水溶液のポリエステルおよびポリプロ

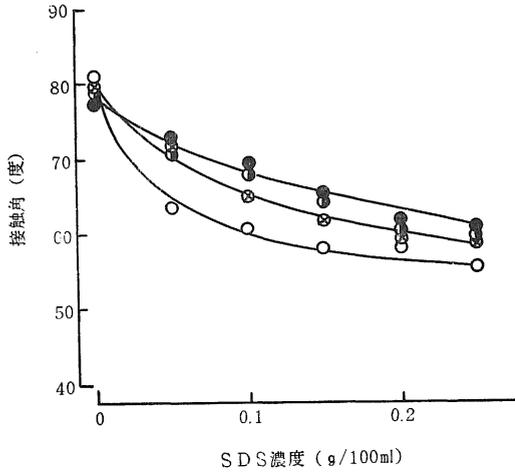


図 2 ポリエステルに対する SDS-PVA 共存水溶液の接触角

○ : SDS 水溶液 ⊗ : PVA 0.005g/100ml
● : PVA 0.012g/100ml ● : PVA 0.024g/100ml

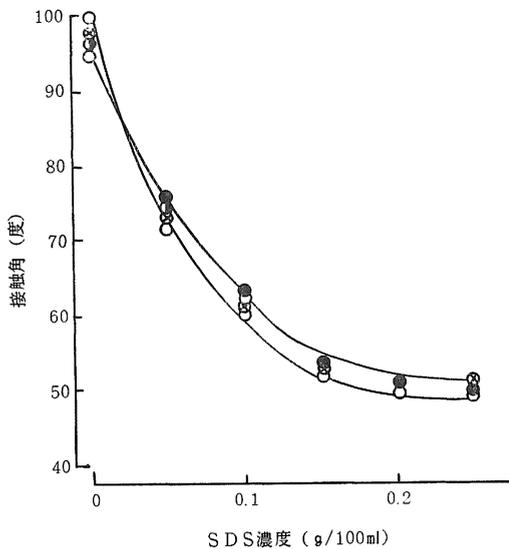


図 3 ポリプロピレンに対する SDS-PVA 共存水溶液の接触角

○ : SDS 水溶液 ⊗ : PVA 0.005g/100ml
● : PVA 0.012g/100ml ● : PVA 0.024g/100ml

表 1 繊維と SDS-PVA 共存水溶液界面の湿潤張力

SDS 濃度 (g/100ml)	PVA 濃度 (g/100ml)	ポリエステル界面の湿潤張力 (dynes/cm)	ポリプロピレン界面の湿潤張力 (dynes/cm)
0	0	12.6	-12.5
〃	0.005	15.0	-9.8
〃	0.012	16.1	-7.5
〃	0.024	17.8	-6.0
0.005	0	16.0	15.4
〃	0.005	14.2	14.1
〃	0.012	13.3	13.2
〃	0.024	12.6	12.5
0.01	0	19.0	19.4
〃	0.005	16.4	18.8
〃	0.012	14.5	18.3
〃	0.024	14.0	17.8
0.02	0	21.2	25.0
〃	0.005	19.3	24.5
〃	0.012	18.4	24.5
〃	0.024	16.6	24.5

ピレンフィルムに対する接触角を測定した。その結果は図 2 および図 3 に示した。図から明らかのように、SDS の濃度の増加とともに接触角は減少しているが、PVA を添加した場合は無添加のものよりも大きな接触角を示

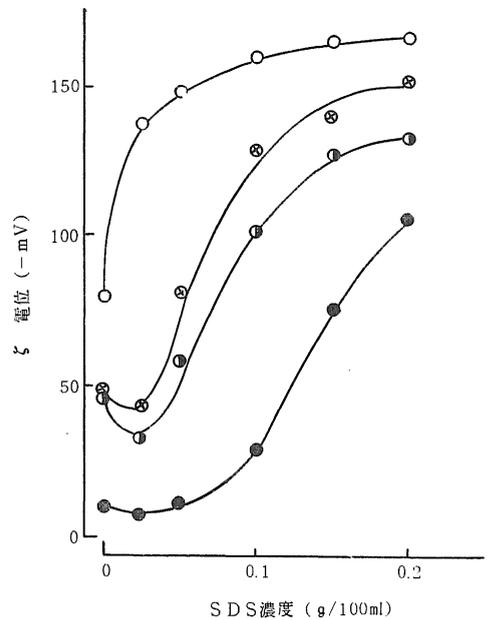


図 4 SDS-PVA 共存水溶液中におけるポリエステルの zeta 電位

○ : SDS 水溶液 ⊗ : PVA 0.004g/100ml
● : PVA 0.01g/100ml ● : PVA 0.021g/100ml

す。この傾向はポリエステルの場合に明確に認められる。(図2)

固体の表面張力 γ_s がそれに接する液滴の表面張力 γ_L より小さい場合には、 γ_s と γ_L の関係は Young の式

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (2)$$

であらわされる。⁶⁾ここで γ_{SL} は固-液界面張力、 θ は接触角である。

(2)式から、 γ_s が変化しなければ固-液界面張力 γ_{SL} は $\gamma_L \cos \theta$ のみの関数となる。本研究の場合、おのおのの繊維の γ_s は一定である。そこで図1と図2あるいは図3から $\gamma_L \cos \theta$ を求めた。その結果を表1に示す。PVA-SDS 共存水溶液では PVA の濃度の増加とともに $\gamma_L \cos \theta$ は減少している。一方 PVA のみの場合は、PVA 濃度の増加とともに $\gamma_L \cos \theta$ は増加している。したがって気-液界面の場合と同様に固-液界面においても PVA は界面活性の点では負の相乗効果を示すことがわかる。そして表1から界面における溶質の吸着量は SDS 単独の場合よりも少ないことが推定できる。とくにこの傾向はポリエステルの場合に著しい。

これまで著者は高分子溶液中での繊維あるいは酸化鉄粒子などの ζ 電位を測定して、ポリマーの吸着状態を考察している。²⁾³⁾図4および図5は PVA-SDS 共存溶液中でのポリエステルおよびポリプロピレンの ζ 電位を求めた結果である。ポリエステルの ζ 電位は試験した濃度範囲では SDS の濃度の増加とともに増加している。一方 PVA を添加すると ζ 電位値は減少する。この傾向は PVA の濃度の増加とともに大きくなる。ポリプロピレンの場合も同じように PVA を添加すると ζ 電位は減少する。図6に示すように酸化鉄の ζ 電位も PVA の添加によって減少している。

このような PVA の添加による ζ 電位の減少は次のような原因によると考えられる。すなわち、PVA が SDS と競争吸着をすれば、電荷をもたない PVA が SDS と置き換わって吸着することになり、表面電位は低下しそのため ζ 電位も低下する。また高分子である PVA の吸着による厚い吸着層の形成のために固-液界面のすべり面が溶液側に移動するため ζ 電位が低下する。あるいはこの両者が同時に起こることも考えられる。ところで SDS と PVA は臨界ミセル濃度 (c. m. c.)⁷⁾⁸⁾ 以上で複合体を作るから上記の原因のいずれの場合でも、繊維あるいは酸化鉄粒子に吸着した PVA に SDS が吸着していると考えなければならない。一方、PVA の添加によって $\gamma_L \cos \theta$ が小さくなることから(表2参照)、競争吸着が起こることはまず間違いのないところである。また図4あるいは図5で SDS の低濃度領域で PVA の添加による ζ 電位の低下が大きく、(図5で特に著しい) 高濃度では PVA の添加による ζ 電位の低下は小さくなりしだいに PVA 無添加の場合に近づいている。また図4では、SDS の c. m. c. 点以下で PVA

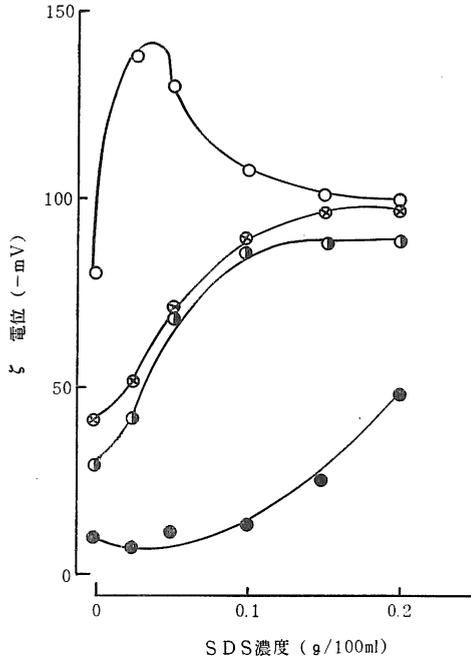


図5 SDS-PVA 共存水溶液中におけるポリプロピレンの ζ 電位

○ : SDS 水溶液 ⊗ : PVA 0.004g/100ml
● : PVA 0.01g/100ml ● : PVA 0.021g/100ml

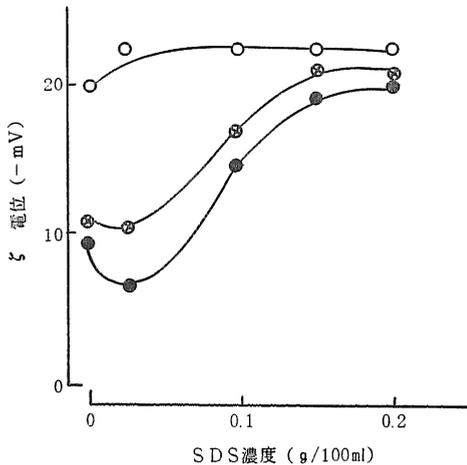


図6 SDS-PVA 共存水溶液中における酸化鉄粒子の ζ 電位

○ : SDS水溶液 ⊗ : PVA0.005g/100ml
● : PVA0.01g/100ml

の添加によって極少点があらわれている。さきに述べた SDS と PVA の複合体は SDS の c. m. c. 点以上で形成されることを考えると、このような SDS 濃度〜電位曲線の変化は次のように説明できる。すなわち、SDS の低濃度領域では PVA が繊維あるいは酸化鉄粒子に吸着して厚い吸着層を形成し、すべり面が溶液側に移動して電位が低下する。そして SDS 濃度の増加とともに SDS と PVA の相互作用が増すため、吸着した PVA に溶液中の SDS が吸着する。この吸着した SDS のもつ荷電により PVA 吸着層の溶液側の帯電量が増加する。そのため高濃度では電位が再び増加すると考えられる。

以上のことから繊維および酸化鉄粒子に対する SDS および PVA の吸着状態は次のように考えられる。SDS と PVA は繊維および酸化鉄表面に競争吸着する。PVA は SDS と部分的に置き換わって繊維表面に吸着し厚い吸着層を形成する。そして SDS の c. m. c. 以上では、この厚い PVA 吸着層の表面にさらに SDS が吸着した状態になるものと考えられる。

3.2 酸化鉄粒子の繊維への付着

SDS 水溶液に PVA を添加して、この溶液中で繊維に対する酸化鉄の付着状態を調べた。図7はポリエステルへの酸化鉄の付着状態を(1)式によって計算した見かけの付着率で表した結果である。

この図から、PVA の添加によって酸化鉄の付着が起りにくくなっていることは明らかである。また PVA 単独でも若干の付着防止効果があることを示している。

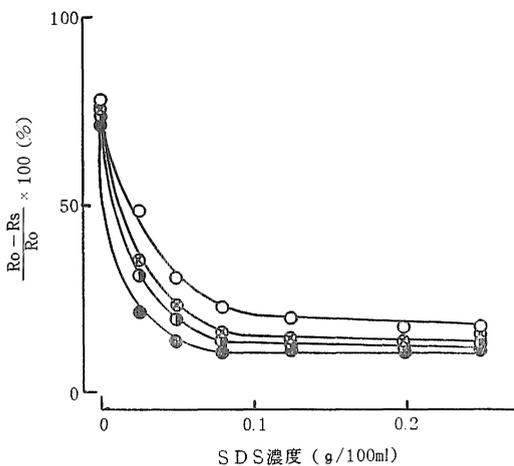


図7 SDS-PVA共存水溶液中でのポリエステルに対する酸化鉄の見かけの付着率

○ : SDS 水溶液 ⊗ : PVA 0.005g/100ml
 ● : PVA 0.012g/100ml ● : PVA 0.024g/100ml

ポリプロピレンについての結果は図8に示してある。この場合も図7と全く同じ傾向が認められる。このように見かけの付着率の測定結果からは、PVA の添加の効果は SDS の c. m. c. 以下で顕著であるように見える。⁹⁾¹⁰⁾ 田川らは SDS と PVA の共存系でのカーボンブラック

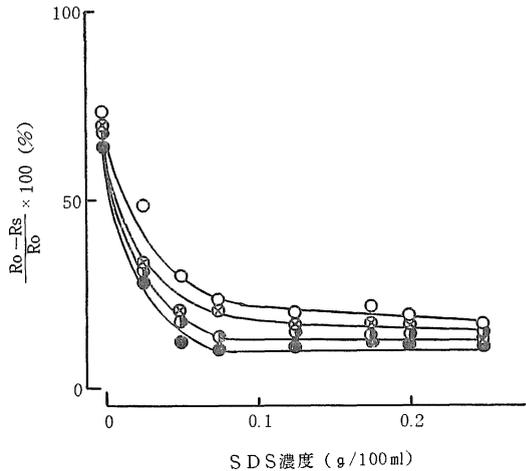


図8 SDS-PVA 共存水溶液中でのポリプロピレンに対する酸化鉄の見かけの付着率

○ : SDS 水溶液 ⊗ : PVA 0.005g/100ml
 ● : PVA 0.012g/100ml ● : PVA 0.024g/100ml

表2 酸化鉄の付着量と SDS および PVA 濃度の関係

SDS 濃度 (g/100ml)	PVA 濃度 (g/100ml)	ポリエステルへの		ポリプロピレンへの	
		酸化鉄付着量 (mg/cm ²)	付着比 (%)	酸化鉄付着量 (mg/cm ²)	付着比 (%)
0	0	0.150	100	0.120	100
〃	0.005	0.120	80	0.095	79
〃	0.012	0.110	73	0.080	67
〃	0.024	0.090	60	0.075	63
0.005	0	0.012	100	0.012	100
〃	0.005	0.008	67	0.007	58
〃	0.012	0.005	42	0.005	42
〃	0.024	0.003	25	0.004	33
0.008	0	0.008	100	0.008	100
〃	0.005	0.004	50	0.007	88
〃	0.012	0.003	38	0.004	50
〃	0.024	0.002	25	0.003	38
0.02	0	0.006	100	0.007	100
〃	0.005	0.003	50	0.005	71
〃	0.012	0.003	50	0.004	57
〃	0.024	0.002	33	0.003	43

粒子の木綿、ナイロンおよびポリエステルへの再付着を表面反射率測定によって検討して同じ結果を得ている。そして SDS と PVA の複合体^(7,8)が形成されると考えられている SDS の c. m. c. 以上では、PVA の付着防止効果は減少すると報告している。さきに述べた表面張力測定の結果から SDS の c. m. c は $0.1 \text{ g}/100 \text{ ml}$ 付近であると考えられる。(図 1 参照) 一方、0-フェナントロリン法で求めた酸化鉄付着量は表 2 にあげる。表 1 には次式で計算した付着比も示す。

$$\text{付着比(\%)} = \frac{\text{PVA 添加の場合の酸化鉄付着量}}{\text{PVA 無添加の場合の酸化鉄付着量}} \times 100 \quad (3)$$

この表によると、SDS 濃度 0 の場合を除いて同一の PVA 濃度での付着比はほぼ等しく、かつ SDS 濃度 0 の場合より小さい値を示している。すなわち、SDS との共存状態での PVA の付着防止効果は SDS 濃度に無関係であり、PVA の添加量がわずかに $0.005 \text{ g}/100 \text{ ml}$ でも付着量は SDS 単独の場合の約半分になっている。

前項で考察したように、繊維あるいは酸化鉄粒子表面に吸着した PVA の厚い吸着層の表面にはさらに SDS が吸着している。この SDS の荷電による静電的反撥が酸化鉄粒子と繊維の間の付着防止に役立つことが期待される。しかしながら、SDS と PVA が複合体を形成しない低濃度領域 ($0.1 \text{ g}/100 \text{ ml}$ 以下) でも PVA の添加

によって酸化鉄の付着が高濃度領域と同じ程度に防止されている。したがって PVA による酸化鉄粒子の繊維表面への付着防止機構は界面電気エネルギー的なものではなく、むしろ PVA 吸着層による界面エネルギーの低下およびその厚い吸着層の立体障害作用が主体であることを示唆している。

文 献

- 1) 錦織禎徳, 織学誌, **30**, T-75 (1974)
- 2) 錦織禎徳, 山科隆子, 島根大学教育学部紀要 (自然科学), **8**, 15 (1974)
- 3) 錦織禎徳, 織維消費科学誌, **17**, 301 (1976)
- 4) J. E. Glass, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4450 (1968)
- 5) J. M. G. Lankveld, J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 454 (1972)
- 6) F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 40 (1964)
- 7) T. Isemura, K. Kimura, *J. Polymer Sci.*, **16**, 90 (1955)
- 8) M. Nakagaki, A. Shimazaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 60 (1956)
- 9) 田川美恵子, 辻井康子, 吉川清兵衛, 織学誌, **28**, 374 (1972)
- 10) 田川美恵子, 辻井康子, 吉川清兵衛, 織学誌, **28**, 411 (1972)