

繊維のエマルジョン吸着について

黒岩 茂隆・会田 源作

Shigetaka KUROIWA, Gensaku AIDA: Emulsion Adsorption by the Fibre

(1959年9月20日受理)

緒 言

エマルジョンは古くから工業的分野において、しばしば重要な役割を果たしてきた。ことに繊維工業においてはいろいろな処理工程でその活躍が目立ち、すでになくはない存在である。またエマルジョンの性質・機構および乳化剤の性能などに関する問題の解明は、いろいろ有益な知識を豊富に与えてくれるので、学問的には勿論のこと、実用面においてもエマルジョンなるものの用途をひろめ、その重要性をますますたかめつつある。最近のエマルジョン重合およびエマルジョン紡糸などはそのよき例であろう。

エマルジョンが繊維工業分野において用いられている一つの具体例としては、レイヨン製造の際の油剤処理の問題があげられるが、本研究は、その際エマルジョンの組成・安定性が油性物質および乳化剤の繊維への吸着とどのような関係にあるかを調べ、この方面の基礎的知見を得んとする目的で行われたものである。

実験試料

(1) 繊維：東洋レイヨン株式会社提供のヴィスコース人絹にして、とくに紡糸後脱流水洗したのみで油剤処理しないものを使用した。

(2) 油：オレイン酸を使用。市販のものを15mmHg, 233~234°Cにて減圧蒸留して用いた。

(3) 乳化剤：第一工業製薬株式会社製の非イオン性界面活性剤を使用。これは次のようなものである。

ポリオキシエチレン基の平均重合度約20

オレイン酸エステル型

有効成分95.5%，水分4.5%

用途：乳化剤・精練剤

実験方法

(1) エマルジョンの調製

まず必要量のオレイン酸と乳化剤とを振とう管にとり、50°Cの湯浴中で温ためながらこれをよく混和する。次に50°Cに加熱した蒸留水の一定量をこれに加えて、オレイン酸を分散乳化せしめるのであるが、蒸留水は一度に加えずに少量ずつ分割して加え、50°Cに保ちながらその度毎に一定条件下で振とうし、乳化がよりよく行われるよう留意した。その振とう条件は次のようである。

振とう：振とう管の長軸の方向に往復振とう

振 巾：約10cm

振とう速度：1分間に約120回

このようにして調製したエマルジョンはこれをメスフラスコに移し、必要組成になるように更に蒸留水を加えて供試試料とした。ただしこのエマルジョンにごく少量の電解質を添加すると、その電気伝導性が著しくよくなることから、これは水中油滴型エマルジョンであることが明らかである。

(2) エマルジョンの安定度測定法

エマルジョンの安定度測定法としては、例えばエマルジョンが調製されてより破壊されるまでの時間を測定したり、或いは分散粒子の大きさの分布を求めるなど、これまでいろいろな方法が提案されてきたが、著者らは N. Schönfeld の方法を採用した。それは、一定量のエマルジョンを一定時間放置したときに、その不安定な結果として生ずるエマルジョンの表面部分における組成変化を測定し、これを安定度の目安とする方法である。すなわちいまエマルジョン調製後 t 時間後における、エマルジョンの表面部分の一定容積中に含まれる油の量を Z_t とし、とくに $t = 0$ のときのそれを Z_0 とすれば、

$$SK_t = Z_t/Z_0$$

なる値が1に近い程そのエマルジョンは安定であり、1より背違する程不安定なることを示す。いまかりにこれを N. Schönfeld にならつて分離係数とよぶことにする。

本実験においては、上記のようにして調製したエマルジョンを50ccずつ3本のシリンダーにわけ、いずれも50°Cに保ち静置する。そして第一のシリンダーからピペットを用いてエマルジョン5ccを採取し、この時を $t=0$ とし、それより15分後には第二のシリンダーから、30分後には第三のシリンダーからそれぞれ同様にしてエマルジョン5ccを採取する。ただし第二および第三のシリンダーからエマルジョンを採取する際、場合によつてはオレイン酸がすでに表面に遊離し始めていることがあるので、このようなきはとくにこれがピペット内に入らぬよう充分注意する。こうして採取したエマルジョン各5ccにつき、その中に含まれるオレイン酸量を知るために、それぞれ約95%のアルコールを適当量加え、フェノールフタレインを指示薬として1/10規定のアルカリで滴定した。かくして得られたオレイン酸量をそれぞれ Z_0 、 Z_{15} および Z_{30} とし、15分および30分後における分離係数 SK_{15} および SK_{30} を求めた。

(3) 繊維に附着したオレイン酸および乳化剤の量の決定

関係湿度65%、温度20°Cの容器内に長期貯蔵した試験繊維5gを秤取し、これを50°Cの上記エマルジョン100cc中に3分間浸漬、この間よく攪拌してエマルジョンを繊維に吸着せしめ、次にこれをとり出し、全体が原繊維重量の所定倍率になるように、遠心脱水機を用いて一定条件下で脱液した後、60~70°Cにて乾燥する。乾燥繊維はこれをソックスレー抽出器に入れ、アルコールにて繊維に附着したオレイン酸および乳化剤を抽出し(所要時間7時間以上)いまこの抽出液よりアルコールを留出させ乾燥して得られる残留分の重量を Ag とする。

また原繊維中のアルコール可溶成分を求めるために、ブランクテストとして、エマルジョン処理を行わない繊維5gにつき、上と全く同様の操作を行い、この時の原繊維1g当りの抽出量 Bg とする。なおこの抽出物につき酸性成分の有無を調べたところ、その存在しないことを知った。

次に上記 Ag 中に含まれるオレイン酸の量を知るために、抽出物を再び95%アルコールに溶解せしめ(必要なら加熱)、このものにつきアルカリ滴定を行った。原繊維のアルコール可溶成分中には酸性成分が存在しないことが明らかとなつたので、この時要したアルカリ量より Ag 中に存在するオレイン酸量を直接知ることが出来る。これを Eg とする。またエマルジョン処理した繊維の原

重量を Fg とすれば、

$$(\text{オレイン酸附着量}) = \frac{E}{F} \times 100\% \quad (1)$$

$$(\text{乳化剤附着量}) = \frac{A - BF - E}{F} \times 100\% \quad (2)$$

これによつて一応オレイン酸および乳化剤の附着量をそれぞれ決定出来るわけである。

しかしエマルジョンに浸漬した繊維を、常に原繊維重量の同一倍率になるように脱液することは技術的に困難であり、実際は種々異なるので、その倍率が同一でない限り、このままでは各実験結果の相互比較が出来ない。そこでかりに、この倍率がどの実験についても同一の値 m であつたとしたときのオレイン酸量を $E'g$ とすると、

$$E' = E \times \frac{F(m-1)}{G-F}$$

とすることが出来るので、(1)および(2)式を次のようにかき改める。

$$(\text{オレイン酸附着量}) = E \times \frac{m-1}{G-F} \times 100\% \quad (3)$$

$$(\text{乳化剤附着量}) = (A - BF - E) \times \frac{m-1}{G-F} \times 100\% \quad (4)$$

実際にはこの式によつて計算した。ただし G はエマルジョン処理繊維の脱液後の全重量である。

実験結果および考察

(1) 予備実験

実験に先立つて、まず原繊維1g当りのアルコール可溶成分の量 B を知っておく必要があるので、これを測定したところ、数回の実験の結果平均値として

$$B = 2.4mg$$

なる値を得た。

また上述したように繊維に附着したオレイン酸量は、結局アルカリ滴定によつてこれを決定しようとしたのであるが、他に乳化剤が存在するので、果してこの方法が正しくオレイン酸量を与えるか否かを調べるために、既知量のオレイン酸に上記乳化剤を種々の割合に混合し、これを3時間100°Cで乾燥した後アルコールに溶解せしめ、フェノールフタレインを指示薬としてアルカリにて滴定し、オレイン酸量を求めたところ、すべて0.16%の範囲内で計算値と一致したので、一応この方法でオレイン酸量を決定しても差支えないものとみなした。

更にまた本実験の再現性を調べるために、種々の組成のエマルジョンを調製し、その一つ一つにつきエマルジ

第1表 再現性の実験

	実験 I	実験 II
繊維原重量 (g)	7.000	6.157
脱液後の繊維重量 (g)	13.351	11.697
倍率	1.91	1.90
抽出量 (mg)	185	160
オレイン酸附着量 (%)	2.18	2.19
乳化剤附着量 (%)	0.48	0.46

ョン吸着の実験を行い、オレイン酸および乳化剤の附着量を測定したところ、同一組成のエマルジョンについては常に一致をみた。第1表はその一例で、オレイン酸濃度1%、乳化剤濃度0.5%のエマルジョンの場合である。これより再現性がかなりよいことがよくわかる。

(2) オレイン酸濃度を一定にし、乳化剤の濃度を種々変えて調製したエマルジョンの安定度と吸着量との関係
オレイン酸の濃度を常に5%とし、オレイン酸に対する乳化剤の割合が(含水分)それぞれ10:10, 10:7.5, 10:5および10:2.5になるように調製したエマルジョンにつき実験した結果を第2表に示す。ただし表の「オレ

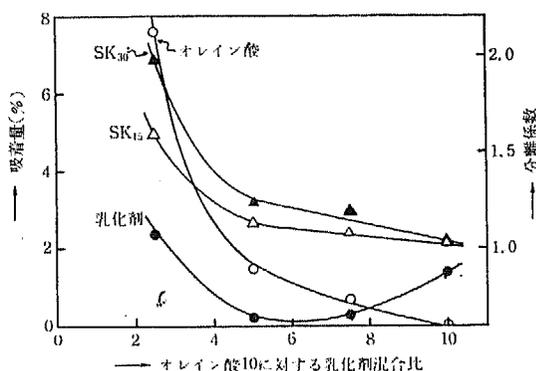
第2表 実験結果

オレイン酸と 乳化剤の割合	10:10	10:7.5	10:5	10:2.5
繊維原重量 $F(g)$	4,978	4,798	5,262	5,684
脱液後の重量倍率	2,9	2,71	2,7	2,6
オレイン酸附着量 (%) ($m=2.7$)	8,22	9,18	9,98	16,2
乳化剤附着量(%) ($m=2.7$)	8,89	6,67	4,45	4,5

イン酸附着量」および「乳化剤附着量」としてあるのは、それぞれ上記(3)および(4)式を用いて計算した結果で、 $m=2.7$ とした場合のものである。またここで注意するのは、既述のようにエマルジョン処理せられた繊維は後に一たん60~70°Cで乾燥し、これをアルコールにて抽出し、その抽出液よりアルコールを留出乾燥させた残留分の重量を Ag としているので、「乳化剤附着量」は当然その有効成分についての値を与えている。

ところで繊維をエマルジョン中に浸漬すると、実際にはその界面にオレイン酸と乳化剤が吸着されて、この部分のエマルジョン組成が変化するわけであるが、いまかりにこのようなこと、すなわち吸着が一切起らないと考えたとき、一定倍率 m に対して与えられるべきオレイン

酸および乳化剤の附着量を計算によつて求め、これを「附着量計算値」とする。従つて実測によつて得た値と、この附着量計算値との差は、繊維に吸着されたオレイン酸または乳化剤の正味の吸着量と考えられる。第1図はこれを図示したもので、横軸にはオレイン酸に対する乳化剤の割合、縦軸には繊維に吸着されたオレイン酸および乳化剤の原繊維重量に対する百分率と、比較のためにエマルジョンの安定度としてその分離係数をとつた。



第1図

前述のようにエマルジョンの安定性は、その分離係数が1に近い程大であるので、第1図よりオレイン酸に対する乳化剤の量が増加するにつれて、エマルジョンは急激に安定となることがわかる。しかしオレイン酸は、そのエマルジョンが不安定な程、繊維との界面に吸着され易いようである。

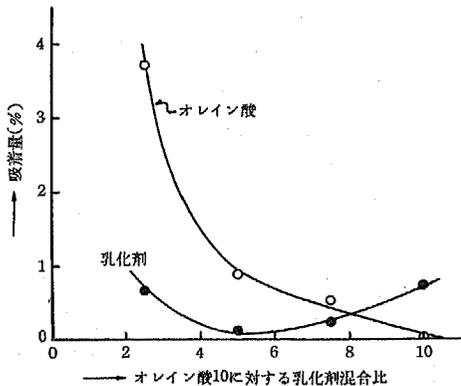
界面活性剤の洗浄性は汚垢を繊維から取り除く作用と、それが再び汚垢として繊維に附着しないために、それを安定な分散または乳濁粒子として水中にとどめおく作用とにわけて考えることが出来る。従つて界面活性剤による安定なエマルジョンの生成は、洗浄作用における後者の効果を助長するものであるが、繊維への油性物質の吸着は丁度この逆の作用が第一前提となると考えると、エマルジョンの安定度が減少するとともにオレイン酸の吸着量が増大するという第1図の結果は、容易に首肯されよう。ただここで注意すべきは吸着の均一性ということであつて、油性物質の繊維への吸着に対する界面活性剤、すなわち乳化剤の存在意義は、一つは丁度染色作用における均染剤のごとく均一なる吸着を促進する効

果にあるものであらうと思われる。

乳化剤の添加量の増加はエマルジョンの安定度を増大する方向に働くので、乳化剤自身の吸着量もこれとともに減少するが、エマルジョンがある程度安定になると、今度は乳化剤自身の吸着量が増大するようになる。第1図にはこの傾向がかなり明瞭にうかがえる。

(3) オレイン酸と乳化剤の全量を一定とし、エマルジョンの組成を種々変えた場合

オレイン酸と乳化剤との全量が1%で不変であるが、ただその比が異なり10:10, 10:7.5, 10:5および10:2.5であるような各エマルジョンを調製し、これを用いて同様に実験した結果を第2図($m=2.0$ とした場合のもの)に示す。ただしオレイン酸の濃度が前回の場合にくらべはるかに低いので、分離係数の測定が困難であつたためこれを省略した。本実験結果も大体において第1図と同じような傾向を示していることが注目される。



第 2 図

結 論

以上の実験結果よりエマルジョンの繊維に対する吸着性に関し、次のことが明らかとなつた。

(1) 乳化剤としてオレイン酸エステル系非イオン性界面活性剤を用い、オレイン酸を水に分散させて得られるエマルジョンにてヴィスコース繊維を油剤処理すると、実験の範囲内では、乳化剤の添加割合が少く、従つてエ

マルジョンが不安定な程オレイン酸の吸着量は大きい。

(2) また乳化剤自身の吸着量もこれと同様であつて、エマルジョン安定度増大とともに吸着量は減少するが、それがある程度安定になれば、乳化剤自身の吸着量はかえつて増加する傾向にある。

終りに試料繊維のお世話を頂いた当教室大平敏彦教授に深甚な謝意を表する。

なお本研究は昭和33年度試験研究費で行つた。

文 献

- (1) Schulman and Cockbain, Trans. Faraday Soc., 36, 651 (1940)
- (2) 伊勢村, Memories of the Institute of Scientific Industrial Research Osaka Univ., 6, 54 (1949)
- (3) Raynold and Merrill, Ind. Eng. Chem., 15, 743. (1943)
- (4) King and Muhherjee, J. Soc. Chem. Ind., 58, 243 (1939)
- (5) Stam and Kreemer, J. Am. Chem. Soc., 46, 2709 (1924)
- (6) King, Trans. Faraday Soc., 37, 168 (1941)
- (7) Schönefeld, Melliand Textilber., 32, 773 (1951).

Summary

Viscose rayon was oiled with the emulsion which was prepared by dispersing oleic acid into water making use of the non-ionic surface active agent as emulsifier, and the both, oleic acid and emulsifier, adsorbed by the rayon were estimated separately. The experimental results are as follows:

(1) The less stable the emulsion, since the addition ratio of the emulsifier is smaller, the quantity of the adsorbed oleic acid was larger.

(2) The adsorption quantity of the emulsifier decreased with increasing of stability of the emulsion, as well as that of oleic acid, but had a trend to increase on the contrary after the emulsion had become stable to a certain extent.