

# 製糸薬剤に関する研究 第2報

## オクチルフェノール系非イオン活性剤の性質

高木春郎\*・林貞三\*

Haruo TAKAGI and Teizo HAYASHI : Studies on the Agents for Silk Reeling (II)  
On The Properties of Non-ionic Surface Active Agents of Octylphenol Type

(1955年12月10日受理)

### 緒言

製糸薬剤として界面活性剤を使用する際之に最も期待すべき性質は繭層微細間隙への浸透性と考えられるが、第1報りに報告した如くこの性質は非イオン活性剤ではアルキルフェノールとポリエチレンオキシド(ポリエチレングライコール)とのエーテル系統が全般的に優秀であり、又高級アルコールとポリエチレンオキシドとのエーテルの或るもの(エチレンオキシドの重合度の比較的少ないもの)も優秀であり、アニオン活性剤ではアルキルベンゼンスルホン酸塩が良好である。

この事はアルキルフェノールエーテルやアルキルベンゼンスルホン酸塩がベンゼン核を持ち更にアルキル基中に側鎖のある事のために水溶液の表面に於いて水分子と置換される疎水性基の面積割合が多い事、エチレンオキシドの重合度の少ないものの方が正吸着が著しく(即ち水の表面に出る分子が多く)なると考えられる事より或る程度推測される所である。

本報に於いては先づ上記の如く最も期待出来るアルキルフェノール系非イオン活性剤中アルキル基が $C_8H_{17}$ のもの即ちオクチルフェノール系の単独液についてエチレンオキシドの重合度の変化と共に表面張力や浸透性が如何に変化するかを試験した結果を報告する。

又第1報りに報告した如く非イオン活性剤は繭層セリシンの膨潤や溶解を促進させる作用はなくむしろ幾分抑制させるので、解紬の悪い繭を繰糸する際等には塩類等の添加の必要性が考慮される。非イオン活性剤はアニオン活性剤と異り塩類の添加により界面活性に大きな影響を受ける事は予想されないけれども、非イオン活性剤と塩類との配合により夫々の性質が相互に影響し合う程度を知る事は必要と考えられる。この点を目標に白濁現象、表面張力、浸透性、pH、電導度、繭層と生糸の膨潤性及び溶解性について試験を行ったのでその結果及び之等

から考察される点を報告する。

### 実験方法

#### 1) 表面張力、浸透性

第1報と同様表面張力は滴数計を用いて測定し、浸透性はフェルト沈下秒数で示した。但し使用したフェルトは第1報と異質のものである。

#### 2) 白濁現象

試験液を試験管にとり之に寒暖計を挿入し、試験管を水槽につけて徐々に水槽を加温し白濁程度を $BaCl_2$ と $H_2SO_4$ より作製した $BaSO_4$ の沈澱1/2500 Mol/l及び1/500 Mol/l(アンブルに封じ試験する際は振盪す)と比較した。

#### 3) pH、電導度

pHは実験の性質上高い精度を必要としなかつたので比色法で求めた。電導度の測定は約1000サイクルの正弦波交流を電源としホイストンブリッジにより行つた。

#### 4) 膨潤度、溶解度

膨潤度及び溶解度の測定法は第1報と同様であるが、今回は試料に第1報記載と同一条件の東瀛生糸の他繭層も用いた。尚溶解度測定の際の処理時間は今回は塩類を加えセリシン溶解性が比較的大きいため15分間にした。

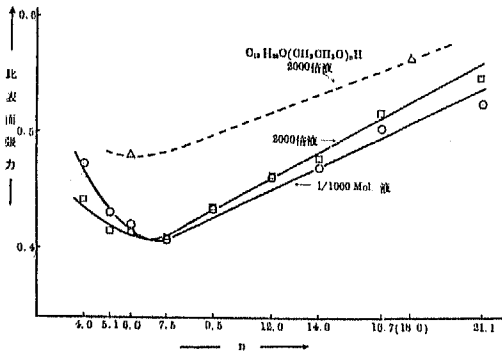
### 実験結果及び考察

#### 1) エチレンオキシドの重合度と表面張力及び浸透性との関係

オクチルフェノール系非イオン活性剤のエチレンオキシドの重合度平均4.0, 5.1, 6.0, 7.5, 9.5, 12.0, 14.0, 16.7及び21.1のものについて表面張力を測定した結果は第1図の如くである。(重合度2.0のものも準備したが殆んど水に不溶解であるため測定より除外した。)

第1図に於いて1/1000Mol溶液の測定値をみると重合度(n)7附近で表面張力は極小になりnの増加と共に表面張力は大きくなる。これはnの増加と共に親水性を

\* 信州大学繊維学部 製糸学研究室



第1図  $C_8H_{17}O(CH_2CH_2O)_nH$  単独液表面張力

増し水表面に出る活性剤分子が少くなるためであろう。又逆に  $n$  が7以下になるとやはり表面張力が大きくなるが、これは次第に疎水性になり不溶解になる部分が増すためと考えられる。(白濁を呈する様になる。)

実用的な同一濃度 (g/l 或は稀釈倍率) の一例 2000 倍液 (無水量に対して) の測定値をみると、表面張力極小の  $n$  及びその表面張力の値は大体同一である (この附近の両者の濃度は大体等しい。即ち 1/1000 Mol 溶液を稀釈倍率に換算すると  $n$  が 6.0 のとき 2130 倍、7.5 のとき 1870 倍である) が、 $n$  が増加するに従い Mol 濃度は小となり (例えば  $n$  が 21.1 のもの 2000 倍液は 0.44/1000 Mol 濃度) 表面張力の大きくなる程度は 1/1000 Mol 溶液

より著しい。又逆に  $n$  の小さい方では Mol 濃度は大となり曲線の傾斜は小さくなる。

オクチルフェノールと大体同一程度の疎水性<sup>2)</sup> と考えられるドデシルアルコールとポリエチレンオキサイドとのエーテル系の  $n$  が 6.0 と 18.0 のものについて表面張力を測定した結果も図中に示したが、オクチルフェノール系に比しかなり劣る事が分る。

上記と同一薬剤についてフェルト沈下秒数を測定した結果は第2図の如くである。

表面張力の測定結果と同様2000倍液では  $n$  が7附近で浸透性は最もよくなる。しかし10000倍液ではこの極小点は  $n$  が5附近に移る事が見られる。これは親水性が小さく2000倍液では不溶解であった部分が稀釈されて溶解し界面活性に参与するようになったためと考えられる。

濃度は分らぬがノニールフェノール系ではエチレンオキサイドの重合度 10-12 附近のものが最も浸透性のよい事が報告されている。<sup>3)</sup>

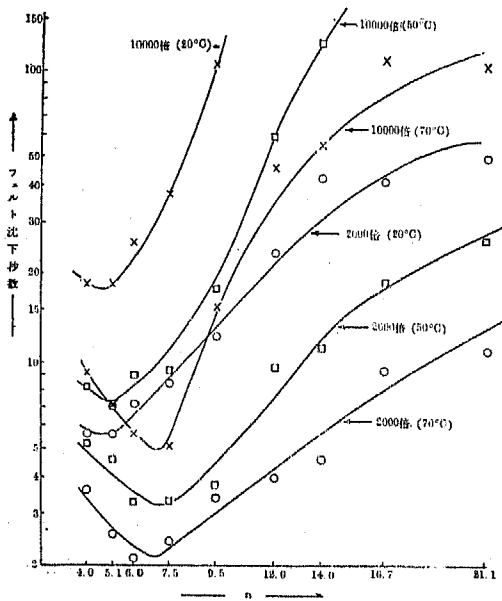
## 2) 白濁現象と塩類の影響

非イオン活性剤中にはその溶液の温度を上昇させると白濁現象を呈するものがある事は一般に知られているが白濁は界面活性にも影響を及ぼすと考えられる。又白濁現象は塩類の添加により影響を受けるので製糸薬剤として非イオン活性剤を使用する際にもこの点を調査しておく必要がある。

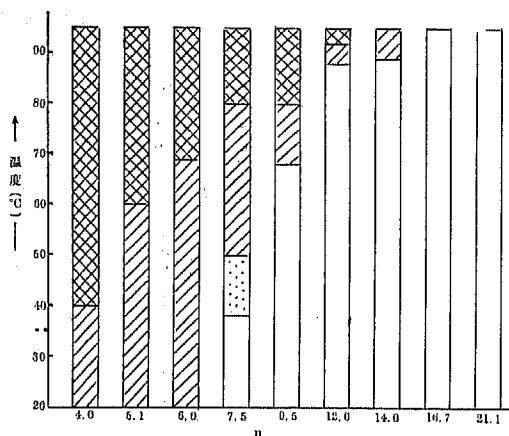
オクチルフェノール系の非イオン活性剤の単独液の白濁状況を第3図に示す。試験に供した活性剤の単独液は比較的単純な白濁現象を示し (薬剤により温度の上昇に従つて一度白濁し又透明になり再び白濁する等複雑なものがある)、又エチレンオキサイドの重合度の減少と共に白濁現象は著しくなる。

これ等の液に NaCl, KCl,  $NH_4Cl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $Na_3PO_4$  等の塩類を種々の濃度になる様添加したのについて試験を行つたが、この一例を第4図に示す。

これ等の結果を考察するに実験に使用した活性剤溶液の濃度は何れも 500 倍であり製糸薬剤として使用されると予想されるものよりかなり濃厚であり、又塩類についても同様であるが、 $n$  の 9.5 以上のものでは大きな変化は見られない。又  $n$  が 7.5 のもの及び 6.0 以下のものではかなり影響がある様であるが、6.0 以下のものでは単独液の場合著しく白濁するのに対し塩類添加液では浮遊物を生じかえつて透明になる傾向のあるのを除けば極端な変化はない様に思われる。活性剤、塩類共にかなり濃

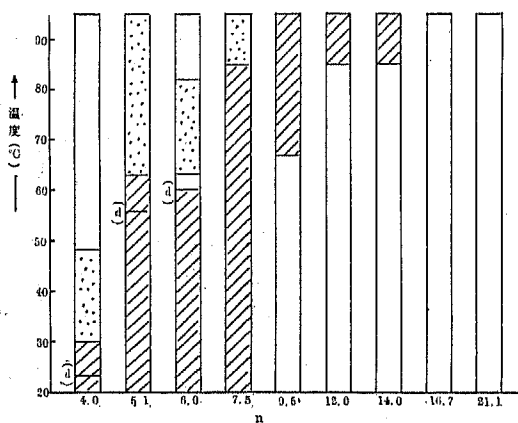


第2図  $C_8H_{17}O(CH_2CH_2O)_nH$  単独液浸透性



透明  
わずかに白濁 (BaSO<sub>4</sub> 1/2500 Mol/l 程度以下)  
かなり白濁 (BaSO<sub>4</sub> 1/2500 ~ 1/350 Mol/l 程度)  
白濁著し (BaSO<sub>4</sub> 1/350 Mol/l 程度以上)

第3図 C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H 単独液(500倍) 白濁状況



第4図 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 1/100g当量/l (1.2g/l) 添加白濁状況  
图中(d)は浮遊物の生じた事を示す

厚な状態で以上の如くであるので、実際問題としてはあまり考慮する必要はない様に思われるが、白濁現象のみからははつきりした事はいえない。

3) 塩類が非イオン活性剤の表面張力、浸透性に及ぼす影響

非イオン活性剤溶液に塩類を添加した場合、表面張力や浸透性はどの程度影響を受けるであろうか、オクタルフエノール系非イオン活性剤について測定を行った両者の一例を第1表及び第2表に示す。

第1表 C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H 塩類混合液の表面張力

n	塩類添加量g当量/l	比表面張力			
		Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 添加	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 添加	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 添加	塩類添加せず
4.0	1/400	0.454	0.456	0.423	0.442
5.1	1/400	0.416	0.425	0.437	0.415
6.0	1/400	0.410	0.418	0.416	0.415
7.5	1/800	0.418	0.421	0.425	0.410
	1/400	0.417			
	1/200	0.420			
9.5	1/800	0.431	0.436	0.431	0.436
	1/400	0.433			
	1/200	0.436			
12.0	1/100	0.424	0.470	0.464	0.464
	1/400	0.464			
	1/800	0.474			
14.0	1/400	0.478	0.482	0.476	0.478
	1/200	0.474			
	1/100	0.480			
16.7	1/400	0.521	—	—	0.519
21.1	1/400	0.553	—	—	0.550

備考：非イオンの濃度は何れも2000倍 (0.5g/l)  
1/400g当量は Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O (MW. 358) 0.298g  
Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O ( // 380) 0.317g  
Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ( // 126) 0.158g  
測定温度は 50°C

これ等の結果より表面張力も浸透性も塩類の添加により殆んど変化せず供試非イオン活性剤の界面活性は製糸薬劑として使用される様な濃度 (活性剤及び塩類) では塩類の添加により影響を受けないとして實際上差支えないと考えられる。

4) 非イオン活性剤が塩類のpH、電導度に及ぼす影響

塩類水溶液中のイオンが非イオン活性剤の共存により何等かの影響を受けるのではないかという事は考えられる所である。実際問題として製糸薬劑として非イオン活

第2表  $C_8H_{17}(\text{---})O(CH_2CH_2O)_nH$  と塩類混合液の浸透性

添加塩類	フェルト洗下秒数	
	n = 6.0	n = 12.0
NaCl	10.9	42.8
KCl	9.7	51.2
NH <sub>4</sub> Cl	10.7	55.0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12.6	58.9
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10.4	56.8
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	11.6	46.4
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	12.2	54.6
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10.6	76.5
なし	11.4	55.9

備考：非イオンの濃度は何れも1000倍 (0.1g/l)  
 塩類濃度は何れも2/1000 g当量/l  
 測定温度.....50°C

性剤と塩類とを配合する際この点を考慮する必要があるか否かを検討するため pH 及び電導度の測定を行った。第3表に pH の測定値を第4表に電導度の測定値を示した。

第3表  $C_8H_{17}(\text{---})O(CH_2CH_2O)_nH$  と塩類混合液の pH

塩類濃度 g当量/l	非イオン濃度 g/l(倍)	pH		
		Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
2 1000	0	8.4	7.4	5.0
	0.1 (10,000)	8.5	7.5	5.2
	0.25 (4,000)	8.5	7.4	5.3
	0.5 (2,000)	8.4	7.4	5.2
5 1000	0	8.7	7.8	5.2
	0.1 (10,000)	8.7	7.8	5.3
	0.25 (4,000)	8.5	7.8	5.3
	0.5 (2,000)	8.4	7.8	5.3
10 1000	0	8.9	8.2	5.4
	0.1 (10,000)	8.9	8.0	5.5
	0.25 (4,000)	8.7	8.0	5.5
	0.5 (2,000)	8.4	8.0	5.2

備考：使用した非イオンは n = 9.5 にして単独液の pH は 0.1~0.5g/l に於いて 5.8

使用した非イオン活性剤単独液の pH は 0.1~0.5g/l の濃度で 5.8 であつたが第3表で見られる如く緩衝作用殆んどなく塩類溶液の pH は非イオン活性剤の影響を殆んど

と受けない。

第4表  $C_8H_{17}(\text{---})O(CH_2CH_2O)_nH$  と塩類混合液電導度

試料	比電導度 mho
蒸溜水	$4.9 \times 10^{-6}$
非イオン	$35.9 \times 10^{-6}$
NaCl	$709.0 \times 10^{-6}$
非イオン+NaCl	$738.0 \times 10^{-6}$

備考：非イオンは n = 9.5 1000倍液 (1g/l)  
 NaCl 濃度  $\frac{5}{1000}gMol/l$  (約0.3g/l)

又電導度の測定結果も第4表に見られる如く非イオン活性剤により影響を受けないと見做される。非イオン活性剤単独液の電導度が蒸溜水より一桁大きい値を示しているのは合成の際の微量の触媒の影響と考えられる。

5) 生糸及び繭層に対する膨潤度及び溶解度

上記各実験によりオクチルフェノール系非イオン活性剤と塩類とを配合しても、製糸薬剤として使用される程度の濃度では活性剤の界面活性も塩類イオンの溶液中での作用も相互に影響を及ぼさないと見做して差支ない事が分つた。第1報に報告した如く非イオン活性剤はセリシンの膨潤溶解を幾分抑制するが、膨潤溶解を促進する

第5表  $C_8H_{17}(\text{---})O(CH_2CH_2O)_nH$  と塩類混合液の膨潤度、溶解度

	膨潤度(%)		溶解度(%)	
	生糸	繭層	生糸	繭層
蒸溜水	162.2	152.3	1.26	3.06
非イオン	155.0	156.9	-2.86	3.03
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	168.5	162.9	4.64	6.10
非イオン+Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	162.9	165.9	2.21	5.78
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	188.7	195.9	22.0	15.0
非イオン+Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	174.3	193.1	20.9	15.3

備考：非イオンは n = 9.5 濃度1g/l(1000倍)

塩類濃度は  $\frac{1}{1000}g$ 当量/l

膨潤度：試料約 1 g 50°C 100c.c. の液にて30分処理

膨潤度 =  $\frac{\text{処理後遠心脱水重量} - \text{試料正量}}{\text{試料正量}} \times 100$

溶解度：試料約 1 g 容器沸騰水中浸漬100c.c.液中15分処理

溶解度 =  $\frac{\text{試料無水量} - \text{処理後無水量}}{\text{試料無水量}} \times 100$

作用を持った塩類(加水分解してアルカリ性となるもの)を添加すればこの点如何になるであろうか。浸透性の加味されないセリシンの膨潤性或は溶解性を示すと考えられるものとして試料に生糸(第1報記載)を用いた場合と浸透性に膨潤性或は溶解性の加味された値を示すものとして試料に繭層を用いた場合について実験を行った結果を第5表に示す。

第5表の値を見ると試料に生糸を使用した場合蒸溜水と非イオン活性剤単独液とを比較すると後者の方が膨潤度溶解度共に小さく第1報の結果と同じであるが、塩類溶液に非イオン活性剤を添加した場合に於ても同様塩類単独液に比較して膨潤度溶解度共に減少しているのが見られる。(第1報と同様非イオン単独液の溶解度は負の値を示している。之は活性剤の吸着のためと考えられ、非イオン単独或は混合液の真の膨潤度及び溶解度は或る程度補正を要すると思われる。)試料に繭層を用いた場合は予想通り非イオン活性剤を加えたものの方が浸透性よく繭層内部も速やかに液に接触するためであろう膨潤度及び溶解度が逆に大きい値を示しているものが多い。

### 摘 要

浸透性の優秀なオクチルフェノール系非イオン活性剤の単独液及び塩類との混合液について実験を行い次の結果を得た。

- 1) 上記非イオン活性剤溶液の表面張力や浸透性はエチレンオキサイドの重合度の変化と共に変化し、或る所で表面張力は極小になり又浸透性も最もよくなりこれから離れるに従って次第に悪くなる。しかしして最優秀の重合度は1/1000Mol 溶液では7附近であり、2000倍液(0.5g/l)でも曲線の傾斜は変るが7附近である。10000倍液(0.1g/l)ではこの重合度は5附近に移る。
- 2) 白濁現象はエチレンオキサイドの重合度の小さいもの程顕著であるが、塩類の添加によるこの現象の変化は製糸製剤として使用されると予想される程度の濃度ではあまり考慮する必要が無いと考えられる。又表面張力、浸透性も塩類の添加によつて殆んど影響されず、上記系統の非イオン活性剤の界面活性は塩類により影響を受けないとして実際上差支えない。
- 3) 塩類溶液に上記系統の非イオン活性剤を添加してもpHに大きな変化なく、又電導度も殆んど変化せず、塩類イオンの溶液中の作用は製糸製剤として使用される様な濃度では非イオン活性剤の共存により影響を受けない見做される。

4) 蒸溜水に非イオン活性剤を加えた場合と同様、セリシンの膨潤溶解を促進する作用をもつた塩類溶液に非イオン活性剤を加えると塩類単独液よりも或る程度これ等の作用は抑制される。しかし試料に繭層を用いると非イオン活性剤の繭層間隙への速やかな浸透性が加味され逆の結果が得られる場合が多い。

本研究は主として農林省試験研究費によるものであり当局に対し感謝すると共に、研究打合せに於いて多大の御批判を戴いた東京農工大学中川、京都工芸繊維大学小塚、蚕糸試験場吉沢、清水、小島、横浜生糸検査所大岡、蚕糸科学研究所鈴木、中島の諸先生に感謝の意を表す。又本研究に使用した活性剤は総てミヨシ油脂株式会社研究部に於いて合成されたものであり、試料の提供を戴いた同社に対して感謝すると共に御指導と御便宜を賜つた同社正野三郎氏に深謝する。更に電導度の測定に御便宜を戴いた当学部黒岩助教授、実験に御助力を戴いた柳沢連子氏、山崎ミサヲ氏に感謝する。

### 文 献

- 1) 高木春郎・林貞三：信大繊維報 4, 79 (1954)
- 2) 川上八十太：科学 23, 546 (1953)
- 3) C. F. Jelinek, R. L. Mayhew : Textile Res. J. 24, 795 (1954)

### Summary

The authors studied on the non-ionic surface active agents of octyl phenol type excellent in permeability. The results obtained are as follows;

- 1) Among the 0.5g/l solutions of agents different in polymerization degrees(n), the solution of n=7 shows the lowest surface tension and the most excellent permeability. Among the 0.1g/l solutions, that of n=5 is the best.
- 2) In the case of such concentration as used for silk reeling, the surface activity of a non-ionic agent is not effected by salts
- 3) It seems that the action of ions in the salt solution is not affected by the additon of non-ionic agents.
- 4) The swelling and solving action of the mixed solution of salt and non-ionic agent on sericin is less than that of salt. When the cocoon layer is used for the sample, the reverse results often occur on accunt of the permeability of non-ionic agents.