

スチレン/アクリルアミド共重合体に対する 界面活性剤の吸・脱着速度

宮本 栞・桑井一姫¹

(2001年9月28日受理)

Adsorption and Desorption Kinetics of Surfactants to and from Styrene / Acrylamide Copolymer

Shiori Miyamoto, Itsuki Kuwai

The desorption rate of surfactants ions from styrene / acrylamide copolymer latex particles was investigated by applying the electric stopped-flow method at the concentration below the critical micell concentration. The surfactants used were sodium decyl, sodium dodecyl, sodium tetradecyl and sodium hexadecyl sulfates. The desorption rate constants were obtained by applying the first-order reaction scheme. The adsorption rate constants of those ions to the particles were estimated from the experimental desorption rate constants and adsorption equilibrium constants assuming the second-order kinetics. The desorption rate constants were determined to be $4-7\text{sec}^{-1}$ and the adsorption rate constants to be $3 \times 10^4 - 2 \times 10^5 \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{sec}^{-1}$; the former decreased and the latter increased with increasing number of carbon atoms in alkyl chain of the surfactants.

Key Words: Styrene / Acrylamide Copolymer, Sodium Alkyl Sulfates, Adsorption, Desorption, Electric Conductivity Stopped-flow Method

キーワード：スチレン/アクリルアミド共重合体, 硫酸アルキルナトリウム, 吸着, 脱離, 伝導度ストップフロー法

1. 緒言

被服の洗浄(洗濯)において界面活性剤は重要な働きをする。その働きは洗浄の過程において、まず、浸透作用により繊維を湿潤した後、繊維とそれに付着した汚れの間に浸入する。次に、汚れが固体粒子(粒子汚れ)の場合は分散作用、油汚れの場合は乳化作用により粒子が細分化される。さらに、細分化された汚れ粒子は界面活性剤分子により保護されて繊維から離脱し、洗浄が進行する。洗浄過程におけるこのような現象は、界面活性剤が界面活性であり、界面に吸着して界面張力を低下させる性質を有するためである¹⁾。被服の洗浄過程における界面活性剤の吸着に関する平衡論的研究は学界、業界で多く行われてきているが、速度論的研究例はかなり少ない。そこで、本研究では、繊維に付着した親水性表面の粒子汚れに対する界面活性

剤の吸・脱着速度について検討を試みた。粒子汚れのモデル試料として合成高分子ラテックス粒子を用いることができる。合成高分子ラテックスは乳化重合により合成されるものと乳化剤無添加で合成されるものがあり、前者は工業製品として製造されている。後者の合成法による高分子ラテックスは単分散性が高いため種々のコロイド現象の研究用試料などに利用されている²⁾。粒子汚れの表面は疎水性の場合と親水性の場合とが考えられる。疎水性表面の場合は、汚れのモデル試料として球形で、単分散性が高いポリスチレンラテックス粒子を用い、この粒子に対する界面活性剤の吸・脱着速度が著者により検討されている³⁾。本研究では親水性表面の粒子汚れのモデル試料としてスチレン/アクリルアミド共重合体ラテックス粒子を乳化剤不在系で合成して用いることとした。界面活性剤としてアルキル基の炭素数が10~16の硫酸アルキルナトリウム4種類を用い、界面活性剤の炭化水素鎖長が吸・脱着の初期段階における速度に及ぼす影響について伝導度ス

¹ 広島県安芸郡府中町立府中中学校

トップフロー法により検討し、親水性表面の粒子汚れ除去に関する基礎的情報を得ることを目的とした。

2. 実験

(1) 試料

用いたスチレン/アクリルアミド共重合体ラテックス粒子 (以後、P (St/AAm) ラテックス粒子と略記する。)はペルオキシ二硫酸カリウムを重合開始剤として用い、乳化剤不在系で合成 (シード重合法とモノマー連続添加法) した。用いたアクリルアミドモノマーは、全モノマー重量の20%とし、80°Cのベンゼンから2回再結晶して用いた。これを約1週間静置透析の後、イオン交換樹脂により精製を行った。透過型電子顕微鏡により決定した粒子径は421.2 nm、形態は球形であり、高い単分散性を示した。

用いた界面活性剤は硫酸デシルナトリウム (関東化学株)、硫酸ドデシルナトリウム (半井化学薬品株)、硫酸テトラデシルナトリウム (日光ケミカルズ株)、硫酸ヘキサデシルナトリウム (前群馬大学教授桑村常彦博士より提供) を用い、以後、SDeS, SDS, STS, SHS とそれぞれ略記する。電導度法により調べた25°Cにおける臨界ミセル濃度 (cmc) はSDeS 3.12×10^{-2} , SDS 8.0×10^{-2} , STS 2.03×10^{-2} , SHS 5.4×10^{-4} mol/dm³ であった。

と電位測定のためのpHとイオン強度調整には塩化ナトリウム (片山化学工業株, 試薬特級)、水酸化ナトリウム (片山化学工業株, 試薬特級)、塩酸 (容量分析用 1 mol/dm³ 塩酸) を用いた。

水はパイレックス製蒸留器で採取した脱イオン蒸留水をすべて用いた。

(2) 粒子のζ電位のpH依存性の測定

種々のpH水溶液中および界面活性剤水溶液中における粒子の電気泳動移動度 (U) は、顕微鏡電気泳動法により求めた。測定に用いた装置は、直流電源装置 (三田村理研工業株, DC POWER SUPPLY)、光学顕微鏡 (オリンパス光学工業株, CH-2)、ハロゲンランプ照明装置 (HAYASHI, LUMINAR ACE LA-50)、カラービデオカメラ (オリンパス光学工業株, OV100) である。粒子分散液のpHの調整は、イオン強度が 1×10^{-3} mol/dm³ となるように塩化ナトリウム、塩酸、水酸化ナトリウムを用いて行った。粒子のζ電位は式 (1) のSmoluchowskiの式⁴⁾を適用して算出した。

$$\zeta = \frac{U \eta}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (1)$$

ここで ϵ_r は比誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率、 η は粘度

を示す。

(3) 界面活性剤水溶液中における粒子のζ電位の測定

1×10^{-3} mol/dm³ の塩化ナトリウムを含む種々濃度の界面活性剤水溶液中での粒子の電気泳動移動度を2.実験(2)と同様の方法 (界面動電位法) により求めた。

(4) 粒子に吸着した硫酸アルキルイオンの脱離速度の測定

P(St/AAm)ラテックス粒子からの界面活性剤イオンの脱離速度の測定に用いた伝導度ストップフロー装置の概要をFig. 1に示す。試料だめAに界面活性剤と塩化ナトリウムを含む粒子分散液を入れ、試料だめBに 1×10^{-3} mol/dm³ の塩化ナトリウム水溶液を入れた。A, Bの二液は容積比1:6.25の試料注入シリンジに吸引された直後、2.5kg/cm²の窒素ガス圧により同時に押し出され、混合器Mで高速混合された。混合器 (ユニソク株, 不感時間: 約10 ms³⁾) の構造をFig. 2に示す。二液は混合器の2個の2-ジェットミキサーで順次高速混合され、白金電極に到達し、試料注入シリンジを停止させると、液の流動が止まる。その流れの停止後の系の伝導度の時間変化を電気伝導度計 (東亜電波株, CM-30ET)、増幅器 (三栄測器株)、記憶装置 (岩崎通信株, DIGITAL MEMORY-305, 感度: $\pm 0.1V$ — $\pm 50V$ フルスケール³⁾)、記録計 (島津製作所株, UNICORDER U-125M) を用いて追跡した。

試料を混合する前の粒子濃度は 9.86×10^{-3} g/dm³ とした。また、混合前の界面活性剤濃度はcmc以下とした。

粒子分散液は、超音波照射により調製した。実験は、すべて $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ に保って行い、また、pHは、粒子のζ電位のpH依存性の測定以外は $5.9 + 0.2$ に保った。

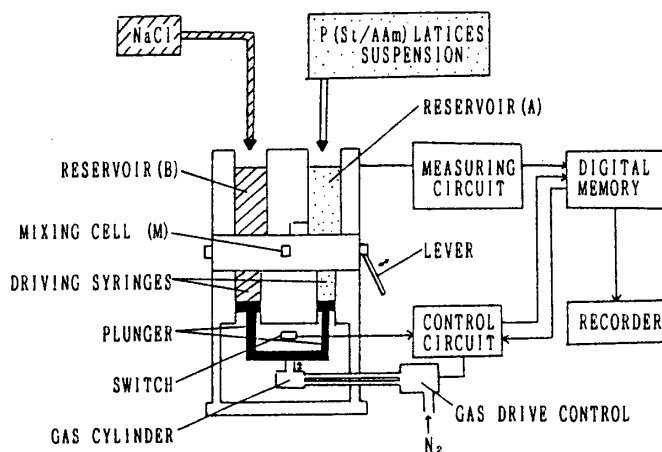


Fig. 1 Block diagram of the electric conductivity stopped-flow system.

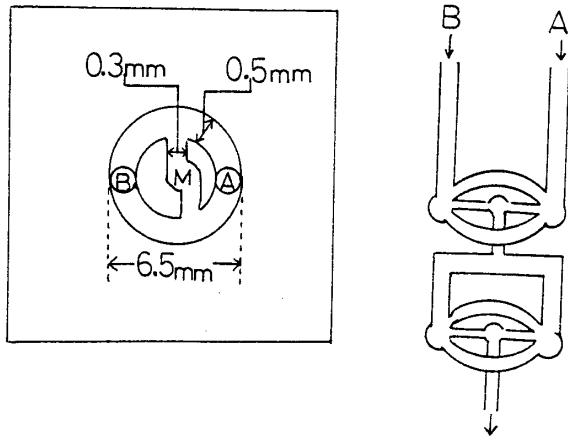


Fig. 2 Mixing chamber.

3. 結果

(1) 粒子の ζ 電位のpH依存性

粒子の ζ 電位とpHの関係をFig. 3に示す。粒子の ζ 電位はpHが変化しても負値を示した。この結果より粒子の表面は本実験条件下のpH 5.9 ± 0.2 では負に帯電していることになる。

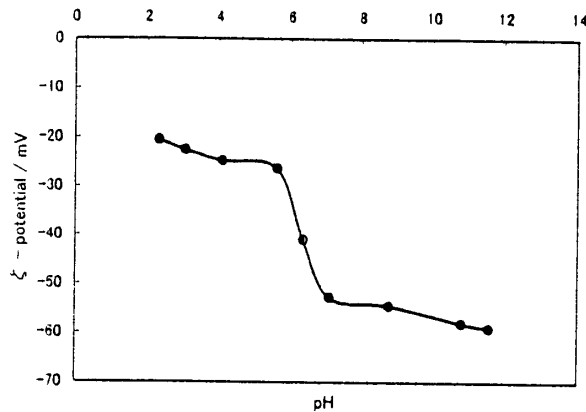


Fig. 3 ζ - potential of P(St/AAM) latex particles as a function of pH under 5×10^{-3} mol/dm³ ionic strength at 25°C.

(2) 硫酸アルキルナトリウム水溶液中における粒子の ζ 電位

1×10^{-3} mol/dm³の塩化ナトリウムを含む硫酸アルキルナトリウム水溶液中における粒子の ζ 電位の測定結果をFig. 4に示す。ここで、横軸は硫酸アルキルナトリウムの初濃度である。界面活性剤の炭化水素鎖長が増すにつれて ζ 電位の負値が増大する傾向を示した。

(3) 粒子への硫酸アルキルイオンの平衡吸着量

粒子への硫酸アルキルイオンの吸着量は ζ 電位の測定値を用いて算出した。まず、表面電荷密度 q_1 を式(2)により求めた。

$$q_1 = (2n\epsilon kT/\pi)^{1/2} \sinh\{ze\psi_s/(2kT)\} \quad (2)$$

ここで n はイオン濃度、 ϵ は媒質の誘電率、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 z はイオンの原子価、 e は電気素量、 ψ_s はStern面の電位である。式(2)は式(3)のように変形することができる。⁵⁾

$$q_1 = A \cdot C^{1/2} \sinh(B\psi_s) \quad [\mu \text{ coul} \cdot \text{cm}^{-2}] \quad (3)$$

吸着層 (Stern層) が存在する場合には ψ_0 をStern面の電位 ψ_s に置き換えることができるので、すべり面の電位であると電位を ψ_s の近似値として用いた。このとき、25°Cにおいて $A = 11.74$, $B = 19.46$ である。次に、表面電荷密度 q_2 [イオン数 $\cdot \text{cm}^{-2}$] を式(4)から求めた。

$$q_2 \text{ [イオン数} \cdot \text{cm}^{-2}] = q_1 / (1.602 \times 10^{-13}) [\mu \text{ coul}] \quad (4)$$

次に、吸着イオン数 Q を式(5)より算出した。

$$Q = q_2 - q_0 \quad [\text{イオン数} \cdot \text{cm}^{-2}] \quad (5)$$

ここで q_0 は界面活性剤を添加していないときのイオン数である。平衡吸着量 Γ_∞ は式(6)より求めた。

$$\Gamma_\infty = Q/N \quad [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}] \quad (6)$$

ここで、 N はアボガドロ数である。

算出した平衡吸着量 Γ_∞ と界面活性剤初濃度から求めた吸着等温線をFig. 5に示す。界面活性剤の炭化水素鎖長が増加すると平衡吸着量 Γ_∞ が増大する傾向が認められる。

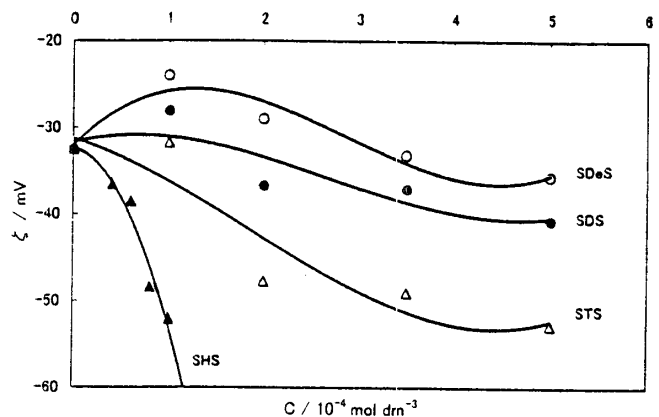


Fig. 4 ζ - potential of P(St/AAM) latex as a function of sodium alkyl sulfates concentration at pH 6 and 25°C.

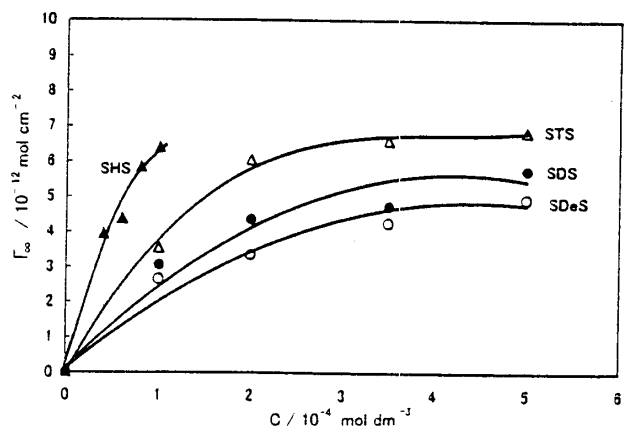


Fig. 5 Adsorption isotherms of sodium alkyl sulfates at 25°C.

(4) 粒子からの硫酸アルキルイオンの脱離速度

P(St/AAm)ラテックス粒子からの硫酸アルキルイオンの脱離速度の測定結果の一例をFig. 6に示す. 系の伝導度は時間の経過とともに増加した. 系の伝導度のこのような増加は粒子に吸着した界面活性剤イオンの脱離によるものであり, Fig. 6に示すような伝導度の変化は遊離した硫酸アルキルイオンの濃度変化に対応するものである³⁾といえる.

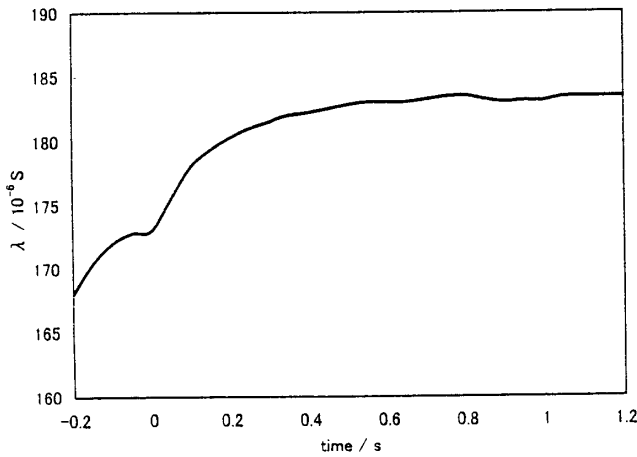


Fig. 6 Change in specific electric conductivity (λ) with time by desorption of dodecyl sulfate ions from particles.

[SDS] = $5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (before mixing)

4. 考 察

(1) 吸着平衡

アルキル硫酸ナトリウムのP(St/AAm)ラテックス粒子への吸着等温図 (Fig. 5) のLangmuirプロットを行い, Fig. 7に示す. どの場合もほぼ直線性を示し, 本実験条件下では吸着がLangmuir型であることを示している. Fig. 7の直線の切片と勾配からそれぞれの界面活性剤の吸着平衡定数Kと飽和吸着量 Γ_s を求めた. 結果をTable 1に示す. 得られた結果を, ナイロン12粒子への硫酸アルキルナトリウムの吸着平衡に関する文献値⁶⁾と比較すると, 吸着平衡定数と飽和吸着量のオーダーはそれぞれ一致した. このことは, 得られた値が妥当であることを示している. 吸着平衡定数Kは硫酸アルキルナトリウムの炭化水素鎖長の増加にともない増大した. 飽和吸着量 Γ_s はアルキル基の炭素数に関わらずほぼ同程度の値が得られた. このことは, 硫酸アルキルナトリウムの吸着サイトが炭化水素鎖長の大きさに関わらず一定であることを示している.

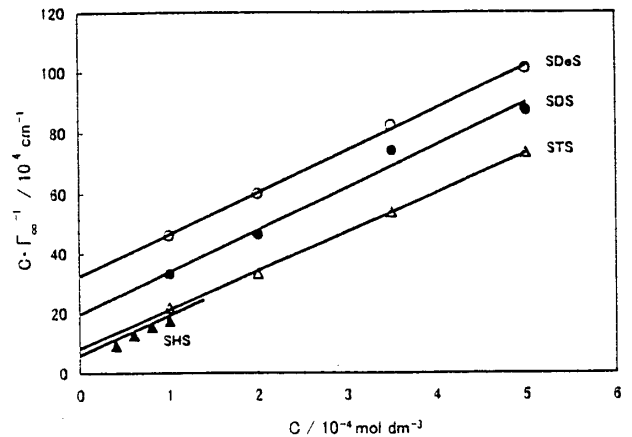


Fig. 7 Langmuir plots of sodium alkyl sulfates at 25°C.

Table 1 The equilibrium and kinetic data for sodium alkyl sulfates to and from styrene / acrylamide copolymer latex particles

Surfactants	K	Γ_s	K_d	K_a
	$\text{mol}^{-1}\text{dm}^3$	mol cm^{-2}	s^{-1}	$\text{mol}^{-1}\text{dm}^{-3}\text{s}^{-1}$
S De S	4.31×10^3	7.17×10^{-12}	7.34	3.16×10^1
S D S	7.18×10^3	7.10×10^{-12}	6.25	4.49×10^1
S T S	1.58×10^1	7.71×10^{-12}	5.58	8.82×10^1
S H S	3.59×10^1	7.21×10^{-12}	4.77	1.71×10^5

K : Equilibrium constant, Γ_s : saturated amount of adsorption, k_d : rate constant of desorption, k_a : rate constant of adsorption, SDeS : sodium decyl sulfate, SDS : sodium dodecyl sulfate, STS : sodium tetradecyl sulfate, SHS : sodium hexadecyl sulfate.

(2) 脱離の速度論的考察

P(St/AAm)ラテックス粒子に対する硫酸アルキルイオンの吸着過程が二次反応式に従い、脱離過程が一次反応式に従うと仮定すると、吸着量の経時変化は、 t 秒後の吸着量を Γ 、平衡吸着量を Γ_∞ として、式(7)で表すことができる。

$$d\Gamma/dt = k_d(\Gamma - \Gamma_\infty) \quad (7)$$

ここで k_d は脱離速度定数である。 $t=0$ における吸着量を Γ_0 として、初期条件 $(\Gamma_0 - \Gamma_\infty)$ を用いて式(7)を積分すると、式(8)となる。

$$\Gamma - \Gamma_\infty = (\Gamma_0 - \Gamma_\infty) \exp(-k_d t) \quad (8)$$

本実験で用いたcmc以下の界面活性剤濃度範囲では界面活性剤の濃度が伝導度に比例するので、式(8)は式(9)に変形できる。

$$\ln \{(\lambda_\infty - \lambda)/(\lambda_\infty - \lambda_0)\} = k_d t \quad (9)$$

ここで λ_0 はP(St/AAm)ラテックス粒子からの硫酸アルキルイオンの脱離開始瞬間の伝導度、 λ は脱離開始 t 秒後の伝導度、 λ_∞ は脱離平衡に達したときの伝導度である。そこで、脱離速度の測定値を式(9)に代入し、左辺を t に対してプロットして得られた直線の勾配から脱離速度定数 k_d を求めた。SDSの実験値をプロットした場合をFig. 8に示す。SDSの濃度が変化してもプロットはほぼ同一直線上にある。したがって、P(St/AAm)ラテックス粒子からの硫酸ドデシルイオンの脱離は初期段階では1次反応式に従うことが分かる。SDeS, STS, SHSの片対数プロットをSDSと同様にして示すと、それぞれFig. 9, Fig. 10, Fig. 11のようになる。SDeS, STS, SHSの場合も脱離初期ではプロットは直線性を示しているので、脱離の初期過程は1次反応式に従うといえる。脱離初期の速度定数を求めると、Table 1に示すようになり、炭化水素鎖長の増加にともない減少する傾向が認められる。

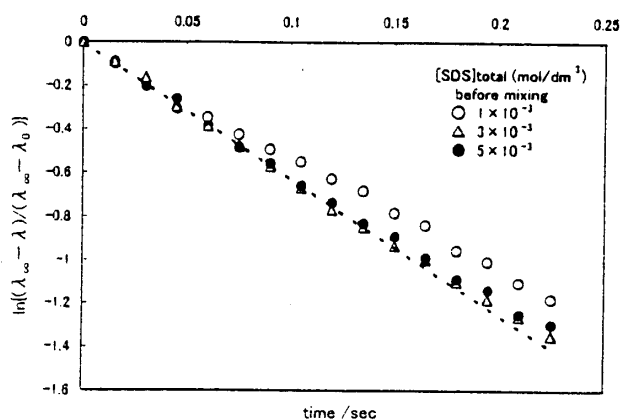


Fig. 8 The semi-logarithmic plots of desorption curves of dodecyl sulfate ions from particles.

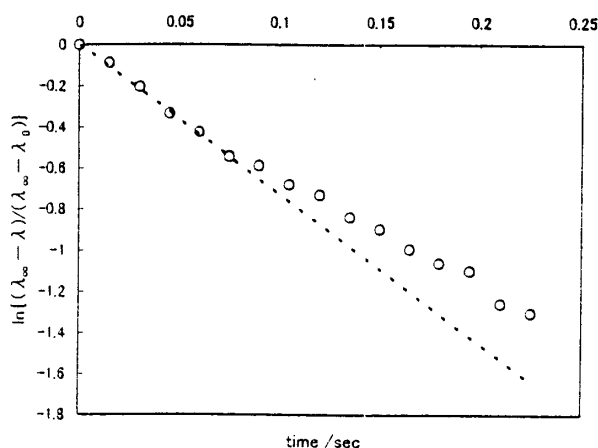


Fig. 9 The semi-logarithmic plots of desorption curve of decyl sulfate ions from particles.

[SDeS] total = 1×10^{-2} mol/dm³ (before mixing)

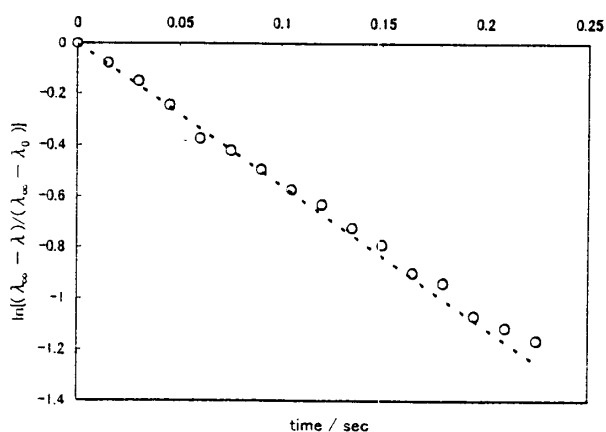


Fig. 10 The semi-logarithmic plot of the desorption curve of tetradecyl sulfate ions from particles.

[STS] = 8×10^{-4} mol/dm³ (before mixing)

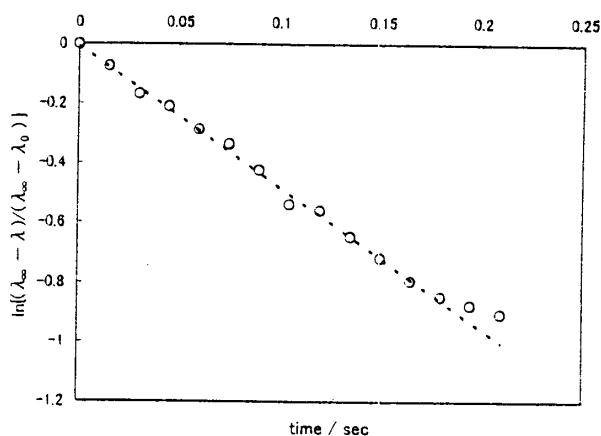


Fig. 11 The semi-logarithmic plot of the desorption curve of hexadecyl sulfate ions from particles.

[SHS] = 2×10^{-4} mol/dm³ (before mixing)

(3) 吸着の速度論的考察

P(St/AAm) ラテックス粒子への初期吸着速度定数 k_a は、本実験で求めた初期脱離速度定数 k_d と吸着平衡定数 K を式(10)⁸⁾に代入して算出した。

$$k_a = K \cdot k_d \quad (10)$$

得られた初期吸着速度定数 k_a を Table 1 に示す。硫酸アルキルナトリウムの炭化水素鎖長が増加すると初期吸着速度定数が増大する傾向が認められる。

本実験条件下 ($pH = 5.9 \pm 0.2$) では、負に帯電した P(St/AAm) ラテックス粒子と陰イオン性の硫酸アルキルイオンは静電的に反発するはずであるが、硫酸アルキルイオンが P(St/AAm) ラテックス粒子に吸着し、吸着速度定数が炭化水素鎖長の増加にともない増大した。このことは、硫酸アルキルイオンが P(St/AAm) ラテックス粒子に Van der Waals 力により吸着したことを示す。

P(St/AAm) の合成に際して助力を賜りました広島大学工学部白浜博幸博士 (現在、地域協同研究センター 助教授) 及び硫酸ヘキサデシルナトリウムを提供していただきました前群馬大学教授桑村常彦博士に心から感謝いたします。

引用文献

- 1) 高橋越民, 難波義郎, 小池基生, 小林正雄:『界面活性剤ハンドブック』, 工学図書(株), 東京, 1-223 (1980).
- 2) 玉井久司: 乳化剤フリー高分子ラテックスの繊維への付着性に関する研究, 油化学, 37, 81-86(1988).
- 3) 宮本 栞: 伝導度ストップフロー法によるポリスチレンラテックス粒子に対する硫酸ドデシルイオンの吸・脱着の動力学, 日本化学会誌, 1998, 167-173 (1998).
- 4) 北原文雄, 渡辺 昌:『界面電気現象—基礎・測定・応用—』, 共立出版(株), 東京, 192(1978).
- 5) 北原文雄, 渡辺 昌:『界面電気現象—基礎・測定・応用—』, 共立出版(株), 東京, 125(1978).
- 6) 宮本 栞, 後藤景子, 田川美恵子: ナイロン粒子への硫酸アルキルナトリウムの吸着, 油化学, 37, 524-530(1988).
- 7) S. Miyamoto, M. Tagawa: Kinetics of adsorption and desorption of sodium alkyl sulfates to and from nylon particles, Colloid & Polymer Science, 266, 1126-1132 (1988).
- 8) W.J.Moor, 藤代亮一訳:『ムーア物理化学』, 東京化学同人, 東京, 349-350(1981).