

柔軟仕上げ剤の繊維表面への吸着現象

中村 和吉, 藤原 夏美

(新潟大学教育学部)

原稿受付平成9年4月28日; 原稿受理平成9年11月27日

Adsorption of Fabric Softener on Textile-Fiber Surface

Kazuyoshi NAKAMURA and Natsumi FUJWARA

Faculty of Education, Niigata University, Niigata 950-2181

The double-chain cationic surfactant (dioctadecyl dimethyl ammonium chloride; DODAC), is used as a fabric softener or for hair rinsing. The morphology of DODAC aggregates adsorbed on a hydrophilic surface were investigated by electron and atomic force microscopy.

An aqueous DODAC dispersion was dropped on a hydrophilic nitrocellulose membrane which was then observed by transmission electron microscopy using negative-staining. Multilayer vesicles (250 nm in mean diameter) were adsorbed on the hydrophilic surface. Following ultrasonication, small unilamellar vesicles could be seen on the surfaces.

The texture and thickness of vesicles on the mica surface were examined by atomic force electron microscopy. The thickness of ultrasonicated vesicles after drying was 4 nm. Interior water of the vesicles was eliminated by drying, and the closed-shell structure collapsed. And this may have caused the bilayer to take on an interdigitated structure.

By measuring the bending resistance and water absorption, it was found that both properties largely depend on the size of the vesicles. Smaller vesicles are superior for use in fabric softeners.

DODAC molecules do not form monolayers on a hydrophilic surface, but are adsorbed as vesicles.

(Received April 28, 1997; Accepted in revised form November 27, 1997)

Keywords: fabric softener 柔軟仕上げ剤, vesicle ベシクル, bending resistance 剛軟性, water absorption 吸水性.

1. 緒言

衣類は、着用・洗濯を繰り返すことによってだいに硬くなり、ごわごわしたり、肌ざわりが悪くなる。柔軟仕上げ剤は、この粗硬化した繊維に吸着して繊維製品を柔らかく仕上げるために利用される(藤原等 1996; 花王生活科学研究所 1993)。主成分はカチオン性界面活性剤(2本鎖型アルキル四級アンモニウム塩)であり、とくにジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド(DODAC)が使用されている(妹尾と辻井 1995)。

現在、このカチオン性界面活性剤の繊維での吸着機構については、正電荷をもつ柔軟剤分子と、水中で負電荷を帯びた繊維が相互作用した結果、単分子層吸着すると考えられている(藤原等 1996; 妹尾と辻井 1995)。そして繊維表面を潤滑にして、繊維どうしの

摩擦を低減させる。しかし、この単分子層吸着モデルを直接観察した報告は、現在のところない。また、水に難溶の2本鎖型界面活性剤が、繊維/水界面および繊維/大気界面で単分子層吸着層を形成する過程が明らかになっていない(藤井 1996; 日本化学会 1996 a)。

そこで本研究では、この柔軟仕上げ剤分子の繊維への吸着機構を明らかにし、系統的な理解を図ることを目的とした。そしてこの理解に基づいて布の剛軟性・吸水性を観察したところ、新たな知見を得たので併せて報告する。

2. 実験

(1) 試料

DODACは、東京化成工業(株)製の特級品を用いた。リンタングステン酸は、和光純薬工業(株)製を用いた。

いずれの試薬も精製せずにそのまま使用した。

試験布は、関西衣生活研究会より購入した実験用木綿平織白布を、40℃の水で押し洗いを3回行い、乾燥後にアイロンかけを行ってから実験に供した。処理後の試験布は、平均厚さ0.23 mm、織り密度は縦54.8本/cm、横27.2本/cm、糸の太さは縦・横ともに16.0 texだった。

DODACによる処理を行った試験布は、以下の手順で調製した。すなわち、試験布を所定濃度に調製したDODAC分散液に3分間浸し、吸水紙で過剰の水分を取り除き平台上で乾燥後、25℃-60% RHの恒温・恒湿室内にて保管した。また、この条件下において以下に続く剛軟性、吸水性の測定を行った。

(2) ベシクル調製

DODACのベシクルは定法により作製した(野島等1988; Jones and Chapman 1995)。所定量のDODACを50 mlバイアルにとり、少量のエタノールとクロロホルムの混合物(20:80 v/v)を加えて溶解した後、これを減圧乾固させてバイアル内にDODACの薄膜をつくった。ここに所定量の蒸留水を加え、40±1℃に設定した定温器内で16時間静置しDODACを膨潤・分散させた。

ベシクル試料は、この分散液をボルテックスミキサーで振とうしただけのものと、さらに超音波処理を行ったものを調製した。超音波照射には、島津製作所製のUSP-50を用いた。出力は40 Wで水浴で冷却を行いつつ10分間照射を行った。続いて孔径0.8 μmのメンブランフィルター(日本ミリポア製)を用いてろ過し、処理しきれなかった粗大粒子を除去した。

(3) 透過型電子顕微鏡観察

銅グリッドにニトロセルロースの支持膜を張り、炭素膜による補強を行った後、グロー放電によって親水化処理を行った。放電により雰囲気中の酸素がオゾンへと変化し、このオゾンが支持膜表面を酸化して親水化表面を形成する。膜厚の合計は0.5~1.0 μmに設定した。次に、グリッド上に所定濃度のDODAC分散液を滴下し、2.0 wt%リンタングステン酸水溶液を滴下し、ネガティブ染色を施した(水平1988)。この試料を透過型電子顕微鏡(JEOL-JEM-2000 FX II)で観察した。

(4) 表面元素分析

透過型電子顕微鏡観察で使用了試料表面の吸着物質の元素分析を、X線マイクロアナライザーLink-QX 2000 JIを用いて行った。この分析法は試料表面に高

速電子を照射し、試料表面に存在する元素から放出される特性X線のエネルギーによって、元素を同定できる(日本化学会1996 b)。本装置は透過型電子顕微鏡に付設されており、検鏡下での微小表面元素分析が可能な機種である。加速電圧は160 kV、電子ビーム直径は200 nmに設定した。

(5) 原子間力顕微鏡観察

原子間力顕微鏡観察(AFM)はセイコーインスツルメンツ(株)製の走査型プローブ顕微鏡SPI-3700を用い、試料表面の形状観察および厚さの測定を行った。所定濃度のDODAC分散液をマイカ基板上に滴下し、窒素ガスで乾燥したものを観察に供した(日本化学会1996 b)。

(6) 剛軟度測定

試験布を幅2.0 cm×長さ15.0 cmに、縦・横糸方向に各5枚ずつ裁断した。これを45度カンチレバー法試験機を用い、試験布片の剛軟度を測定した。測定は1枚の試験片について3回繰り返す、その平均値を求めた(JIS 1979)。

(7) 吸水性測定(沈降法)

試験布を縦・横それぞれ1.0 cmに5枚裁断した。300 mlビーカーに0.5 wt%ドデシル硫酸ナトリウム水溶液を200 mlとり、試験布を浮かべた。この試験布片が水面から完全に離れるまでに要する時間(精度0.01 s)を測定し、平均値を求めた。

3. 結果と考察

(1) 形態観察

電子顕微鏡観察は、柔軟仕上げ剤製品を使用した状態を再現して試料を調製した。すなわち、水中に分散しているDODACが親水性表面に吸着・乾燥後の状態を、ネガティブ染色法による透過型電子顕微鏡で観察した(Fig. 1)。DODACの水に対する溶解性はきわめて低く、水中ではラメラ液晶が共存した二相系を形成している(Kunieda and Sinoda 1978)。

Fig. 1-(a)より、ボルテックスミキサーで調製した試料は、直径100 nm以上の円形物体が多数存在した。電子顕微鏡像からこれら円形像の直径を測定したところ、平均粒子直径は241 nmだった。また標準偏差は50 nmと多分散であり、700 nmを超えるものも見られた。円形像には、ふちどり様の染色パターンが多数観察できた。これはリン脂質が水中で形成する多重層ベシクルと同様のパターンであり、本研究で得られた円形像も多重層ベシクルの像であると思われる

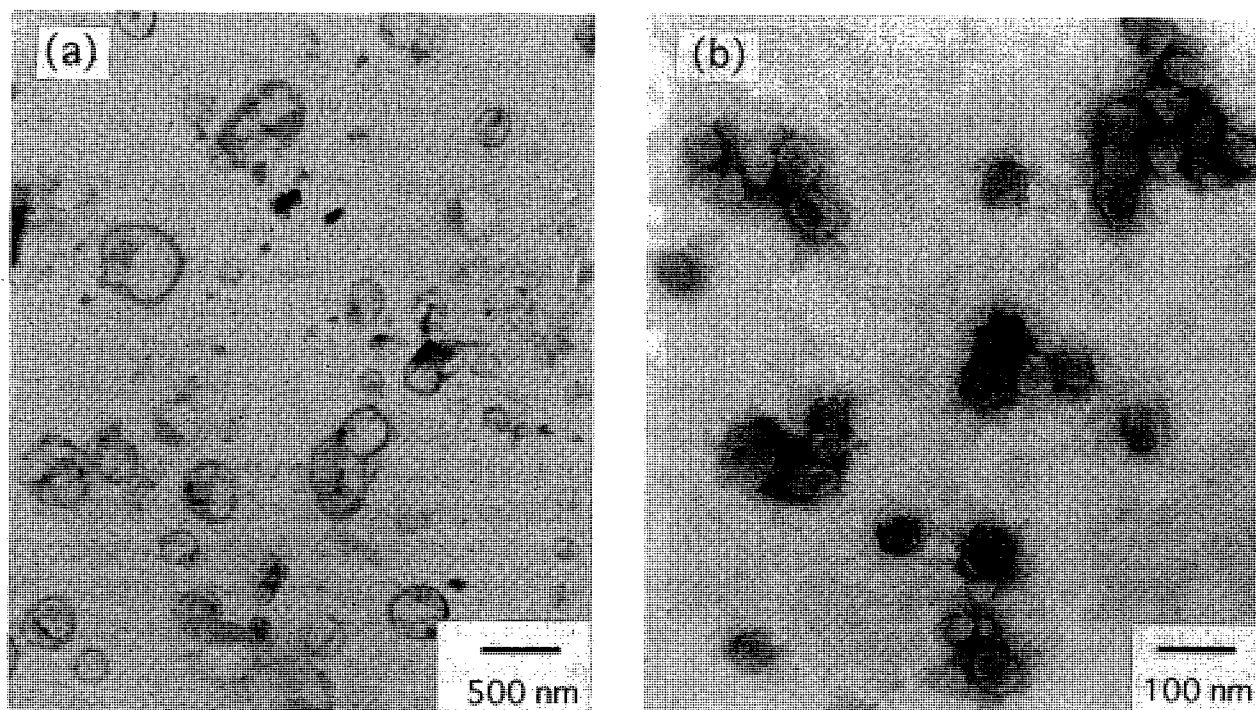


Fig. 1. Microphotograph of 1.0 wt% DODAC dispersion by using the negative strain method
The samples were prepared by (a) vortex mixing, and (b) ultrasonication. Very small dots are the precipitated Wolfrum particles as a contamination.

(Kunitake and Okahata 1977).

一方、超音波処理を行った試料 (Fig. 1-(b)) では、平均粒子直径および標準偏差は 44 ± 5 nm と単分散性が高くなり、直径 100 nm を超える粒子は見られなくなった。超音波を照射することによってベシクルは細分化されて粒径が小さくなり、1枚膜のベシクルを形成していると思われる。また、いずれの試料においても、DODACの単分子吸着層を示すような像は得られなかった。

表面に吸着した円形像の組成を明らかにするために、Fig. 1-(a) で形態観察を行った試料中の、直径 300 nm 以上のベシクルに対して表面元素分析を行った。分析結果を Fig. 2 に示す。

この図より、試料中のベシクル表面から塩素および染色剤であるタンゲステン由来の X 線が放出していることがわかる。共存するリン、炭素、窒素、酸素は軽元素のため X 線シグナル強度が低く、かつタンゲステン由来のシグナルと重なってしまい、同定できなかった。また、ベシクルの吸着していない領域で同様の分析を行ったところ、塩素由来のシグナルは検出されなかった。形態観察時の試料で塩素が含まれる物質は DODAC 分子のみであるから、円形の吸着物体は、

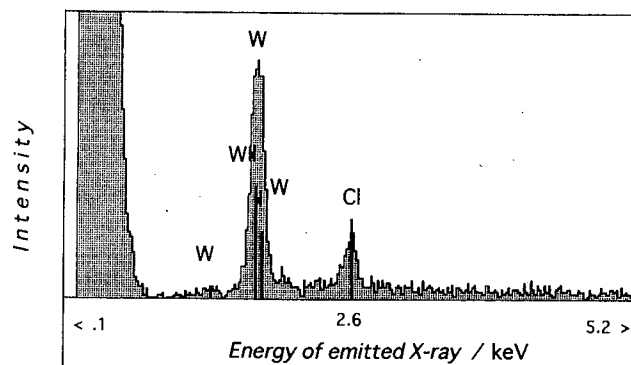


Fig. 2. Electron probe micro-analysis spectrum for 1.0 wt% DODAC dispersion shown in Fig. 1-(a)

DODAC 分子が多数集合したベシクルであるとあらためて確認できた。

(2) 吸着状態の推定

透過型電子顕微鏡像は、試料の厚さ方向の情報に乏しい。親水性表面に吸着したベシクルの乾燥時での状態を、AFM によって試料表面の凹凸状態を観察した (Fig. 3, 4)。Fig. 3 において、直径 70 nm 以下の円盤状物体が、吸着後に乾燥したベシクルの像である。透過型電子顕微鏡観察と同様に、マイカの表面に円盤状

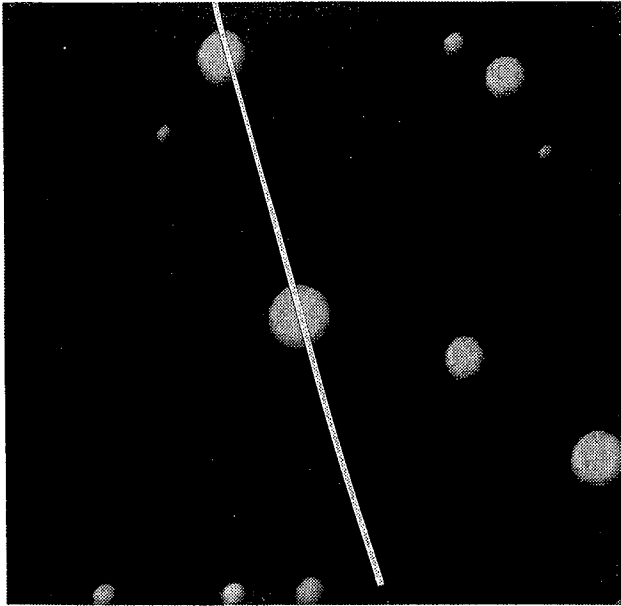


Fig. 3. AFM micro-image for small vesicles of DODAC shown in Fig. 1-(b)

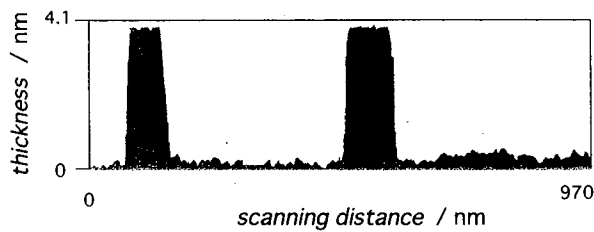


Fig. 4. AFM scanning profile for Z-axis along the line in Fig. 3

のベシクルが吸着しているのがわかる。マイカを構成する二酸化ケイ素の等電点は2~3であるので(古澤1995), DODACの1.0 wt%溶液では, 表面のシラノール基は解離し負電荷を帯びている。

Fig. 4は, Fig. 3中に示した直線上でAFMの探針を走査して, 試料表面の凹凸状態を測定したものである。その結果断面の形状は長方形であり, 吸着したベシクルの厚さは4 nmだった。また, DODACの単分子吸着層の厚さに相当する2 nm程度のシグナルは得られなかった。

これらの結果より以下のことが考えられる (Fig. 5)。脂質2分子膜は, 水の透過性が高いと報告されており, 水中で形成したDODACのベシクルは, 乾燥することにより膜内から水が外部に移動する (Albert *et al.* 1983)。水が抜けた1枚膜ベシクルはつぶれて円盤状になり, このときの断面形状は長方形をとる。脂質2分子膜の1枚の厚さは3~5 nmであることから(野島等 1988; Jones and Chapman 1995), 親水性表面に吸着したベシクルは, 内水相の移動にともないつぶれていき, 2枚の2分子膜が重なった円盤を形成する。さらに interdigitate 構造に移り, 厚みを減少させていると推測される (Scamehorn *et al.* 1982; Wilkinson *et al.* 1987)。

また, 得られた膜厚は2分子膜1枚分に相当することから, ベシクルが破裂して1枚膜状に吸着している可能性もある。しかし Fig. 1の電子顕微鏡像, Fig. 2

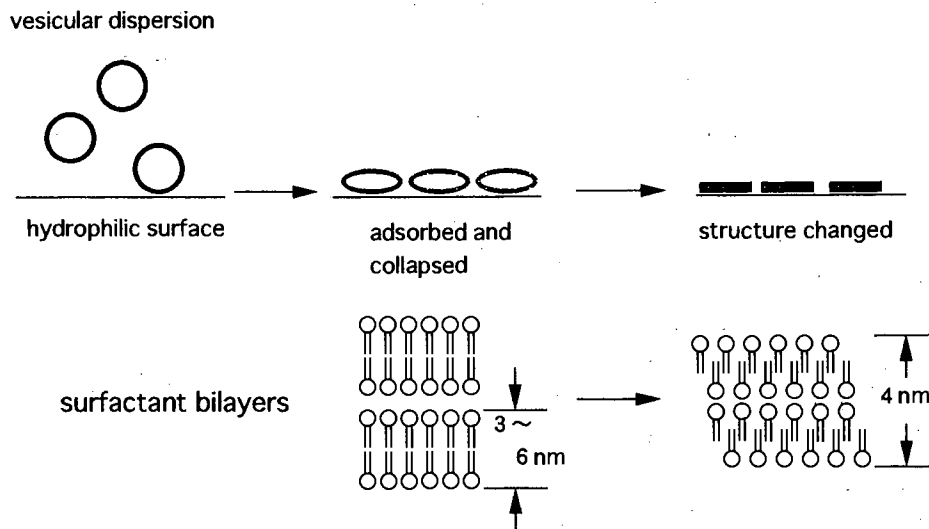


Fig. 5. Schematic illustration of an adsorption of the double-chain cationic surfactants on hydrophilic surface

The vesicular bilayer changes into an interdigitate membrane.

のAFM像ともにベシクルは不規則な形状を示さず真円に近い形状をしており、ベシクルの破裂・破壊を伴っていないことの証左となっている。

(3) 剛軟性

従来の単分子層吸着モデルでは、柔軟仕上げ剤濃度が布の剛軟性付与に影響を与えるとされている。しかし、ベシクルの粒径と剛軟性との関係は明らかになっていない。そこで、DODAC濃度を変化させた場合、およびベシクル粒径を変えた場合について試験布の剛軟度を測定した。測定の結果をTable 1に示す。

Table 1は、未処理布の縦方向の剛軟度(4.4 cm)を100とし、この値に対する試料調製後の布の相対剛軟度を示している。なお、DODAC処理の前後における試験布の収縮率および厚さ変化はともに0.040%以内であり、収縮による剛軟性変化は無視できるとした。また、布の縦・横方向を比較すると、横方向のほうがやわらかかった。これは、布の縦糸密度(54.8本/cm)が横糸(27.2本/cm)より大きいためである。

Table 1より、超音波処理を行わなかった試料は、系に対するDODAC濃度の増加に伴い、縦・横糸方向ともに試験布の剛性を増し柔軟効果は見られなかった。

一方、超音波処理を行い粒径の小さくなったベシクル試料では、同一濃度の超音波非照射の試験布と比較すると顕著な柔軟効果が見られた。また、DODAC濃度が0.1%と1.0%とでは柔軟性に差を生じなかった。

DODACのベシクルは荷電コロイド粒子として挙動し、DLVO理論の支配を受ける。それゆえ、繊維/水界面に吸着したベシクルが飽和量に達すると、他のベシクル粒子は吸着しているベシクルから反発されて、繊維に吸着できない。これはベシクルの繊維表面への吸着量には飽和値があり、あるDODAC濃度において剛軟性変化量も飽和することを意味している。単分子

Table 1. Relative bending resistance of the cotton cloth treated by DODAC

	Untreated	0.01% DODAC	0.1% DODAC	1.0% DODAC
Non-sonicated				
Warp	100	102	100	114
Weft	78	80	75	80
Sonicated				
Warp	100	96	91	91
Weft	73	73	71	71

吸着モデルではこのような現象の議論は困難である。

また、ベシクルが繊維表面に吸着して interdigitate 構造に転移することは先に述べた。これが繊維の潤滑機能を発現するのか、さらに別種の構造に転移してから発現するかは定かではなく、今後の詳細な検討を要する。

(4) 吸水性

過剰量の柔軟仕上げ剤の使用が、処理布の吸水性を著しく低下させることはよく知られている。今日までは、活性剤分子の単層吸着膜が繊維表面を疎水化するためと言われてきた。これに従えば、吸水性は表面吸着分子の濃度に依存しなければならなくなる。Table 2にDODAC濃度を変化させた際、およびベシクル粒径を変えた際の吸水性の差異を示す。

この表は、未処理試験布の沈降開始までに要する時間(1.70 s)を基準にとり、処理布の沈降開始時間を相対値で示している。DODAC分散液による吸水速度の変化をみると、DODACの濃度が高くなるほど吸水速度が低下していることがわかる。

Table 2より、DODAC濃度の増加に伴い吸水性は低下していくことがわかる。加えて、超音波処理を行った試料は、同一濃度の未処理試料よりも沈降に要する時間が約30%短くなっている。従来の単分子層吸着モデルでは、吸水性とベシクル粒子直径との相関を説明するのは困難である。ゆえに吸水性の差異は、繊維表面に吸着したベシクル粒子の大きさに起因していると考えられ、今後の詳細な検証が必要となる。

4. 要約

DODACを試料に用い、柔軟仕上げ剤の繊維への吸着現象を透過型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡により直接観察を行い、従来の単分子層吸着モデルとして知られている機構と異なった結果を得た。また、剛軟性、吸水性についても前述の結果に沿った検証を行った。以下にその要約を述べる。

(1) 電子顕微鏡観察の結果、水中でベシクルを形成

Table 2. Relative water absorbent of the cotton cloth treated by DODAC

	Untreated	0.01% DODAC	0.1% DODAC	1.0% DODAC
Non-sonicated	1	3	11	208
Sonicated	1	2	7	150

した DODAC は単分子の状態では繊維表面上に吸着するのではなく、ベシクルの状態に吸着することが確認された。超音波を照射しない DODAC 試料では粒径の大きい多重層ベシクルを形成するが、超音波を照射した試料では粒径の小さい 1 枚膜ベシクルを形成すると考えられる。X 線光電子分光分析の結果も円形像は DODAC の分子集合体であることを支持した。

AFM 観察により、水中でベシクルを形成した DODAC は、繊維表面上ではベシクルの中から水が抜けてつぶれた状態になることがわかった。また 2 分子膜はお互いに重なった interdigitate 構造をとっていると思われる。

(2) 超音波処理した DODAC はベシクルの粒径が小さいため柔軟効果が現れるが、超音波処理しない試料では柔軟効果は見られない。柔軟効果を発現するのは (1) で述べた interdigitate 構造なのかどうかは現段階では不明である。

(3) 同一の DODAC 濃度において、繊維表面に吸着したベシクルの粒径が小さいほど布の吸水性は高い。これは従来の単分子層吸着モデルでは説明できない現象である。

AFM 観察においてセイコーインスツルメンツ (株) 科学機器事業部、透過型電子顕微鏡観察において横浜国立大学大学院の國枝博信教授、同電子顕微鏡室の島田保昌氏のご協力をいただきました。ここに記して謝意を表します。

引用文献

Albert, B., Bray, D., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K., and Watson, J.D. (1983) *Molecular Biology of the Cell*, Garland

Publishing Inc., New York, 287

藤井政俊 (1996) 固体表面へ吸着した界面活性剤分子の吸着状態と表面状態, *油化学*, **45**, 1099-1106

藤原康晴, 前川輝彦, 村岡雍一郎, 矢井田修, 横川公子 (1996) 『衣生活論』, 化学同人, 京都, 77

古澤邦夫 (1995) 『ゼーター電位』, サイエнтиスト社, 東京, 114

JIS (1979) L1069-1979

Jones, M.N., and Chapman, D. (1995) *Micelles, Monolayers, and Biomembranes*, Wiley-Liss Inc., New York

花王生活科学研究所 (1993) 『清潔な暮らしの科学 (生活編)』, 花王生活科学研究所, 東京

Kunieda, H., and Sinoda, K. (1978) Solution Behavior of Dialkyldimethylammonium Chloride in Water Basic Properties of Basic of Antistatic Fabric Softener, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1710-1714

Kunitake, T., and Okahata, Y. (1977) A Totally Synthetic Bilayer Membrane, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3860-3861

水平敏知 (1988) 『医学・生物学領域の電子顕微鏡操作マニュアル』, 講談社, 東京

日本化学会 (編) (1996 a) 『コロイド科学Ⅲ 生体コロイドおよびコロイドの応用』, 東京化学同人, 東京, 230

日本化学会 (編) (1996 b) 『コロイド科学Ⅳ コロイド科学実験法』, 東京化学同人, 東京, 31-65

野島庄七, 砂本順三, 井上圭三 (1988) 『リポソーム』, 南江堂, 京都

Scamehorn, J.A., Schechter, R.S., and Wade, W.H. (1982) Adsorption of Surfactants on Mineral Oxide Surfaces from Aqueous Solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, **85**, 463-478

妹尾 学, 辻井 薫 (1995) 『界面活性の化学と応用』, 大日本図書, 東京

Wilkinson D.A., Tirrell, D.A., Turek, A.B., and McIntosh, T.J. (1987) Tris Buffer Causes Acyl Chain Interdigitation in Phosphatidylglycerol, *Biochim. Biophys. Acta*, **905**, 447-453