

グラフト化合物繊維の表面特性，
吸着性及び付着性に関する研究

1989

比治山女子短期大学

佐々木 雅彦

①

グラフト化合物繊維の表面特性，
吸着性及び付着性に関する研究

1989

比治山女子短期大学

佐々木 雅彦

目 次

緒 論	1
第 I 編 グラフト化合成繊維の表面特性	4
第 1 章 グラフト化ナイロン 6 繊維の界面電氣的性質	4
第 2 章 グラフト化ポリエステル繊維の界面電氣的性質	14
第 3 章 結 語	20
第 II 編 グラフト化合成繊維への染料及び界面活性剤の表面吸着性	21
第 1 章 グラフト化ナイロン 6 繊維へのカチオン染料の表面染着性	21
第 2 章 グラフト化ポリエステル繊維へのカチオン染料の表面染着性	33
第 3 章 グラフト化ナイロン 6 繊維へのカチオン界面活性剤の表面吸着性	40
第 4 章 結 語	49
第 III 編 グラフト化合成繊維への高分子ラテックスの付着性	51
第 1 章 ポリスチレンラテックス, スチレン/アクリル酸共重合体ラテックス 及びスチレン/アクリルアミド共重合体ラテックスの付着性	52
第 2 章 スチレン/2-ヒドロキシエチル=メタクリレート 共重合体ラテックスの付着性	70
第 3 章 静置系と振とう系におけるラテックスの繊維への付着性の比較	79
第 4 章 結 語	88
総 括	91
論文リスト	95
謝 辞	96

緒 論

合成繊維は、大量生産の時代を経て、さらにこれに高機能、高品質を付与する時代を迎え、さまざまな改質研究が行われている。一般に、合成繊維は、天然繊維に比較して、強伸度などの機械的特性及び熱セット性などの物理的特性に優れているが、吸湿性、吸水性、帯電防止性及び防汚性などに関係する親水的性質に劣っている。特に、衣服衛生の面から、合成繊維の着用時における発汗時の不快感をなくし、天然繊維の着用感に近づけるための吸水性及び吸湿性の改善は、合成繊維の改質の最も重要な課題の一つとなっている。この恒久的な改質の一つとして、疎水性の合成繊維に親水性ビニルモノマーをグラフト共重合することが行われている。このようなグラフト化合成繊維の力学的性質、吸湿性及び吸水性に関する研究はあるが、繊維表面、特に、水溶液中におけるその状態に関する研究はほとんど皆無である。特に、繊維は、精練、漂白、染色、繊維加工及び洗浄などの実用面において水溶液系で取り扱われることが多い。したがって、水溶液中における繊維の表面特性に関する知見を得ることは、実用的見地からも重要である。

水溶液中における繊維表面の性質は、繊維の構造あるいは染料や界面活性剤などの低分子の吸着などの微小な変化がその界面電気二重層に反映されるために、繊維の界面動電現象を観察することにより知ることができる。

そこで、本研究ではまず始めに、グラフト化合成繊維の表面に導入された高分子鎖が水溶液中の表面特性に及ぼす影響を、主として界面電氣的な方法により解明することとした。

つぎに、繊維製品の利用に当たり染色は不可欠で、各種繊維に適合した染色法が開発されてきた。その中でこれまで、染色困難な疎水性合成繊維の染色性の改善に関する研究は多数あるが、グラフト化繊維の染色性については、ポリエステル繊維とポリプロピレン繊維にアクリル酸あるいはアクリロニトリルをグラフト共重合し、これらの繊維へのカチオン染料あるいは分散染料の染色性を検討した報告がある程度で、グラフト化繊維の表面特性と染色性との関係を系統的に界面電氣的な手段で検討した報告はない。そこで、本研究では、親水性のアクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合した合成繊維へのカチオン染料の表面染着性を界面電氣的な面から研究し、これらの系において染色に関与する結合力及びグラフト共重合により導入された親水性の高分子鎖などが染色に及ぼす影響などについての知見を得ることとした。

また、繊維は、製造中あるいは消費の段階において、精練、洗浄、帯電防止あるいは柔軟仕上げ加工などが行われる。これらの処理に使用されている多種の界面活性剤の吸着性を解明することは、実用に際し、重要な問題と考えられる。しかし、これまで、本研究に用いたグラフト化繊維への界面活性剤の吸着性については、研究されていない。そこで、本研究では、繊維製品の帯電防止あるいは柔軟仕上げなどに使用されているカチオン界面

活性剤が、これらの系においてグラフト化合成繊維への吸着に関与する結合力及びグラフト共重合で導入された高分子鎖の影響を染色系と同様な手段で解明することとした。

つぎに、繊維製品の接着、コーティング及び品質改善などの繊維加工において高分子ラテックスが広く使用されている。したがって、これらの処理に利用されている高分子ラテックスの各種繊維への付着性を解明することは、工業的な利用に当たり重要と考えられる。これまで、この方面の研究としては、各種繊維への高分子ラテックスの付着性に関するコロイド化学的な研究はあるが、本研究に用いたグラフト化合成繊維への高分子ラテックスの付着性に関する報告はない。一方、乳化剤不在系で高分子ラテックスを合成すれば、乳化剤の影響がなく、単分散性に優れ、かつ種々の表面特性を有するラテックスを得ることができる。このような高分子ラテックスは、繊維加工及び紙加工などにおいてラテックスの付着性を調べる際のモデル物質として適し、また、洗浄過程において繊維から污垢粒子の脱離及び污垢粒子の再付着研究の污垢粒子のモデル物質としても適していると考えられる。そこで、種々の表面特性を有する高分子ラテックスを乳化剤不在系で合成し、グラフト化合成繊維へのこれらのラテックスの付着性に及ぼすグラフト化繊維と高分子ラテックスの表面特性の影響及びラテックスの繊維への付着の機構などについて解明することとした。また、これらの系に対するコロイド化学におけるヘテロ凝集理論の適用性と付着性の関係についても研究することとした。

また、工業的には、繊維製品に対する高分子ラテックスの加工などがラテックス分散液を攪拌しながら行われる場合が多いので、高分子ラテックスの付着性に及ぼす振とう作用の影響について解明することとし、この系と静置系の付着性の相違に関する知見を得ることとした。

第Ⅰ編では、アクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合した合成繊維の水溶液中における表面特性を、界面電気的な面から検討した。

まず、第1章では、グラフト化ナイロン6繊維の表面特性、第2章では、グラフト化ポリエステル繊維の表面特性について、繊維の ζ 電位の測定、繊維の解離基の定量及び表面積の測定などにより検討した。

第Ⅱ編では、アクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合した合成繊維へのカチオン染料の表面染着性及びカチオン界面活性剤の表面吸着性について、 ζ 電位の測定などにより検討した。

まず、第1章では、グラフト化ナイロン6繊維へのカチオン染料メチレンブルーの表面染着性、第2章では、グラフト化ポリエステル繊維へのカチオン染料メチレンブルーの表面染着性について検討するために、繊維の ζ 電位を測定し、これから繊維への表面染着量及び染着の際の熱力学的諸量などを求め、グラフト化合成繊維へのメチレンブルーの染着に関与する結合力及びグラフト化繊維の表面特性が表面染着性に及ぼす影響について研究

した。

第3章では、グラフト化ナイロン6繊維へのカチオン界面活性剤N-アルキルピリジニウム=ブロミドの表面吸着性について検討するために、繊維のζ電位を測定し、これから繊維への表面吸着量及び吸着の際の熱力学的諸量などを求め、グラフト化合成繊維へのN-アルキルピリジニウム=ブロミドの吸着に関与する結合力及びグラフト化繊維の表面特性が表面吸着性に及ぼす影響について研究した。さらに、カチオン界面活性剤の炭化水素鎖長がグラフト化ナイロン6繊維への表面吸着性に及ぼす影響についても検討した。

第Ⅲ編では、アクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合したナイロン6繊維への種々の表面特性を有する高分子ラテックスの付着性について検討した。

まず、第1章では、疎水性のポリスチレンラテックス、ポリスチレン/アクリル酸共重合体ラテックス及びポリスチレン/アクリルアミド共重合体ラテックスのグラフト化ナイロン6繊維への付着性に及ぼすグラフト化繊維と高分子ラテックスの表面特性の影響を検討し、各種ラテックスの繊維への付着の機構について考察した。また、これらの系に対するコロイド化学におけるヘテロ凝集理論の適用性と付着性の関係について研究した。

第2章では、親水性のポリスチレン/2-ヒドロキシエチル=メタクリレート共重合体ラテックスのグラフト化ナイロン6繊維への付着性について、第1章と同様に検討した。

第1章及び第2章では、グラフト化ナイロン6繊維への高分子ラテックスの付着性を、コロイド化学のヘテロ凝集理論と対比するために静置系で研究したが、第3章では、実用面を考えて振とう系におけるラテックスの付着性を検討し、この系と静置系における高分子ラテックスのグラフト化繊維への付着性の差異について検討した。

第I編 グラフト化合成繊維の表面特性

合成繊維は、一般に天然繊維と比較して、優れた機械的特性をもつ反面、吸湿性、吸水性、帯電防止性及び防汚性などの性能に劣っている。

そこで、これらの欠点を改善するために、疎水性合成繊維の表面特性の改質が種々行われているが、特に、吸水性及び吸湿性の改善は表面改質の最も重要な課題の一つである^{1・2)}。この改質の一つとして、疎水性の合成繊維へ親水性ビニルモノマーをグラフト共重合することが行われており、このような繊維の力学的性質、吸湿性及び吸水性に関する報告^{3・4)}はあるが、水溶液中における繊維表面の状態、特に、その界面電気的な表面の特性を調べた報告は少ない。一方、これらの繊維製品は、精練、漂白、染色、洗浄及び繊維加工などにおいて水溶液系で取り扱われることが多い。したがって、繊維の界面電気的性質を調べることは、これらの水溶液系の繊維の表面状態—表面電荷、表面電位の状態及び水和など—に関する知見を得るために重要である。

そこで本編では、これらに関する知見を得るため、恒久的な吸水性及び吸湿性を付与するためにアクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合したポリアミド系ナイロン6繊維及びポリエステル繊維の表面特性、特に、界面電気的性質について検討した。

第1章 グラフト化ナイロン6繊維の界面電気的性質

1 緒 言

ポリアミド系ナイロン繊維は、一般に、強靱で軽く弾力性に富んだ柔軟性のある繊維であるが、吸水性及び吸湿性などの親水的性質に劣っている。この繊維に恒久的な吸湿性及び吸水性を付与するために、親水性ビニルモノマーのアクリル酸とメタクリル酸をグラフト共重合することが行われている。

これまで、ナイロン繊維の製造工程中における延伸処理及び熱処理などが、繊維の等電点及び染色性に及ぼす影響などを界面電気的に調べた報告^{5~7)}はあるが、このような親水性の高いグラフト化ナイロン6繊維の水溶液中における表面の状態、特にその界面電気的な研究は、ほとんど行われていない。そこで、本章では、アクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合したナイロン6繊維の末端基の定量、電導度滴定によるカルボキシル基量、比表面積及び繊維の ζ 電位に及ぼすpHの影響などについて検討し、さらに、繊維の ζ 電位の電解質濃度依存性を調べ、水溶液中の繊維表面の電気二重層におけるずり面までの距離、表面電位及び荷電の状態など、グラフト化ナイロン6繊維の界面電気的性

質について検討した。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 繊 維

ナイロン6タフタ(以下未加工繊維と略)及びこれにアクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合し、Na塩に置換した繊維(以下グラフト化繊維と略)を用いた(いずれも東レKK製)。試料繊維のグラフト率は、5.8%及び10.0%の2種類である。グラフト化ナイロン6繊維のカルボキシル基をNa塩型から酸型に換えるために、希塩酸水溶液でその溶液のpH変化がなくなるまで繰り返し処理した。続いて、蒸留水で十分繰り返し洗浄し、風乾した。未グラフト化繊維は、エタノール中に浸漬し、精製した。

2.2 測 定 法

2.2.1 電導度及び末端基量の測定

微細に裁断した試料繊維を脱イオン水に浸漬し、窒素気流下攪拌しながらNaOH規定液を添加し、東亜電波工業(株)製電気伝導度計CM-30ET型で電導度を測定した。末端アミノ基量は、上記試料繊維をフェノール/メタノール混合溶媒に溶解させ、HCl規定液で滴定し求めた⁸⁾。また、全カルボキシル基量は、試料繊維をベンジルアルコールに溶解し、窒素気流下NaOH規定液で滴定し求めた⁸⁾。

2.2.2 繊維の比表面積及び膨潤度

25℃の恒温水槽中に硫酸を用いて調湿液を調整し、その中における吸着平衡時の吸湿量を測定した。この結果を次に示すBET式に適用して繊維の比表面積を求めた。なお、水分子の占有面積として、 $10.6\text{\AA}^2(25^\circ\text{C})$ の値を用いた⁹⁾。

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C-1}{n_m \cdot C} x \quad \dots\dots\dots (1)$$

- x : 相対湿度(%)
- n : 繊維1g当たり収着した水分量(%)
- n_m : 水の単分子吸着量(mol/g)
- C : 収着エネルギーに関する定数

$$S_w = n_m \cdot A \cdot N \quad \dots\dots\dots (2)$$

- S_w : 比表面積(cm^2/g)
- A : 水分子の占有面積
- N : Avogadro数

膨潤度は、 ζ 電位測定後の試料を6,000rpmで20分間遠心分離した後、重量を測定し、この重量と乾燥重量との比で表示した。

2.2.3 ζ 電 位

繊維の流動電位を測定し、つぎに示すHelmholtz - Smoluchowski式¹⁰⁾からζ電位を求めた。なお、測定溶液のpH及びイオン強度の調整は、HCl-NaOH-NaCl系で行った。

$$\zeta = \frac{H}{P} \cdot \frac{4 \pi \eta \kappa}{\epsilon} \dots\dots\dots (3)$$

- ζ : ζ電位
- H : 流動電位
- P : 静水圧
- η : 媒質の粘性係数
- κ : 媒質の比電導度
- ε : 媒質の誘電率

3 結 果 と 考 察

3.1 繊維の電導度滴定曲線

図1にグラフト化ナイロン6繊維の電導度滴定曲線を示した。各グラフト化繊維の滴定曲線上に二つの屈曲点の存在が認められた。第一の屈曲点は、滴定の前に過剰に添加したHClに由来する強酸の滴定当量点、第二の屈曲点はグラフト共重合によって導入されたアクリル酸及びメタクリル酸の弱酸基(-COO⁻)の滴定当量点に相当するものと思われる。これに対して、未グラフト化繊維の場合には、ナイロン6繊維の末端カルボキシル基量が微量であるためにこのような滴定曲線は得られなかった。この滴定曲線から算出したカルボキシル基量を表1に示した。表示したように10%グラフト化繊維のカルボキシル基量は、5.8%グラフト化繊維の約2.4倍に増大した。

Table 1. Carboxyl and amino groups of ungrafted and grafted nylon 6 fibers.

fiber	electroconductivity method -COOH (mol/g · fiber)	neutralization titration method		mol fraction of carboxyl group (%)
		-COOH (mol/g · fiber)	-NH ₂ (mol/g · fiber)	
ungrafted	—	5.28 × 10 ⁻⁵	4.35 × 10 ⁻⁵	54.8
5.8% grafted	5.94 × 10 ⁻⁴	6.89 × 10 ⁻⁴	3.10 × 10 ⁻⁵	95.7
10.0% grafted	1.45 × 10 ⁻³	1.69 × 10 ⁻³	1.84 × 10 ⁻⁵	98.9

3.2 繊維の末端アミノ基及びカルボキシル基量

中和滴定法から求めた未グラフト化及びグラフト化ナイロン6繊維の末端アミノ基及びカルボキシル基量を、表1に示した。グラフト率の増大とともに末端アミノ基量は、減少

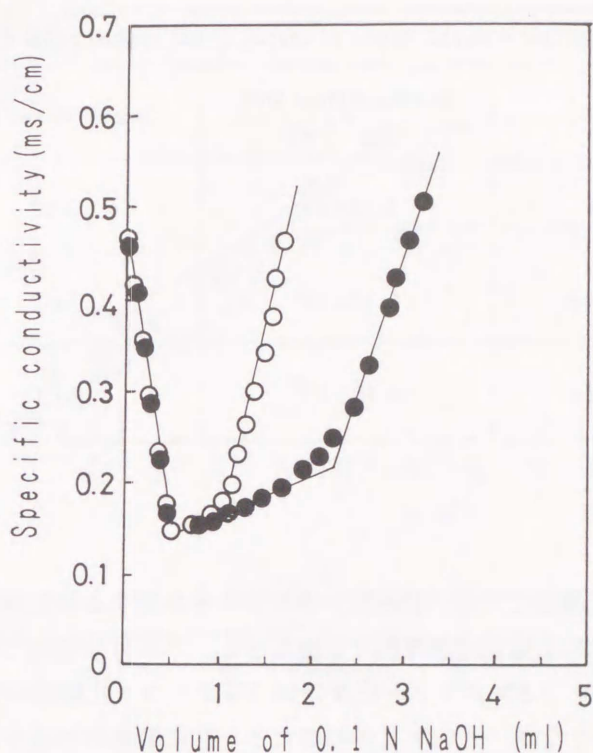


Fig.1 Conductometric titration curves of grafted nylon 6 fibers at 25°C.
 ○ : 5.8% grafted ● : 10.0% grafted

する傾向を示した。これに対して、5.8%及び10.0%のグラフト化繊維の末端カルボキシル基量は、未グラフト化繊維と比較してそれぞれ約13倍及び32倍に増大した。このカルボキシル基量の著しい増加は、共重合成分のアクリル酸及びメタクリル酸のポリマーに由来するものと思われる。電導度滴定法で求めた10%グラフト化繊維のカルボキシル基量は、5.8%グラフト化繊維の約2.4倍であり、また、その量は中和滴定法によって求めたそれよりも約14%少ない。これらのことは、前者の方法が繊維表面を対象とするのに対し、後者の方法は全繊維を対象とすること、またグラフト共重合が繊維状で処理されたことを考慮すれば当然のことである。また、両者の値の差が小さいことは、グラフト共重合により導入されたカルボキシル基量の大部分が繊維表面に存在していることを示唆している。

3.3 繊維の比表面積

未グラフト化及びグラフト化繊維の比表面積を、表2に示した。5.8%及び10%グラフト化繊維の比表面積は、未グラフト化繊維と比較してそれぞれ25%及び42%増加した。これは、表2に示したように膨潤度及び比表面積がグラフト率の増加とともに増大したことから、グラフト化繊維は水溶液中で膨潤して、比表面積が増加したものと思われる。

Table 2. Specific surface area and degree of ungrafted and grafted nylon 6 fibers.

fiber	specific surface area (cm ² /g · fiber)	degree of swelling
ungrafted	4.93×10 ⁵	1.09
5.8% grafted	6.17×10 ⁵	1.12
10.0% grafted	6.98×10 ⁵	1.16

3.4 繊維のζ-pH曲線

3.4.1 酸性側

ナイロン6繊維は、末端基にアミノ基とカルボキシル基を有する両性繊維である。図2に示したように、各繊維のζ電位は酸性側で正值を示し、アルカリ性側で負値を示した。また、未グラフト化繊維、5.8%グラフト化及び10.0%グラフト化繊維の等電点は、それぞれpH3.2、2.6及び2.3となり、グラフト率の増大とともに繊維の等電点は酸性側に移動した。これは、ナイロン6繊維の末端カルボキシル基のモル分率の増大と共に等電点が酸性側に移動するという須沢らの報告¹⁰⁾と同様、アクリル酸とメタクリル酸のグラフト共重合によりカルボキシル基量が増大し、表1に示したように繊維全体のカルボキシル基のモル分率が著しく増大したためと思われる。

3.4.2 中性及びアルカリ性側

pH7以上のアルカリ性側において、未グラフト化及びグラフト化繊維のζ電位は、図2に示したように一定値を示した。そしてその負のζ電位の飽和値は、グラフト率の増大と共に減少した。

図1の電導度滴定曲線から繊維表面の表面電荷密度σを式(4)から算出し、表3に示した。

$$\sigma = \frac{c f F}{S} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、cは等量点に達するまでに消費された滴定剤(NaOH)の量(mol)、fは滴定剤のファクター、FはFaraday定数及びSは表2に示した繊維の比表面積(cm²/g)である。表示したようにグラフト率の増大とともに単位面積当たりの表面電荷密度は、増加するにもかかわらず、繊維の負のζ電位の飽和値は逆に減少した。

このことは、各繊維の表面に形成される電気二重層の構造に関係していると思われる。すなわち、これら繊維表面の電気二重層におけるずり面の位置(t)(この位置における電

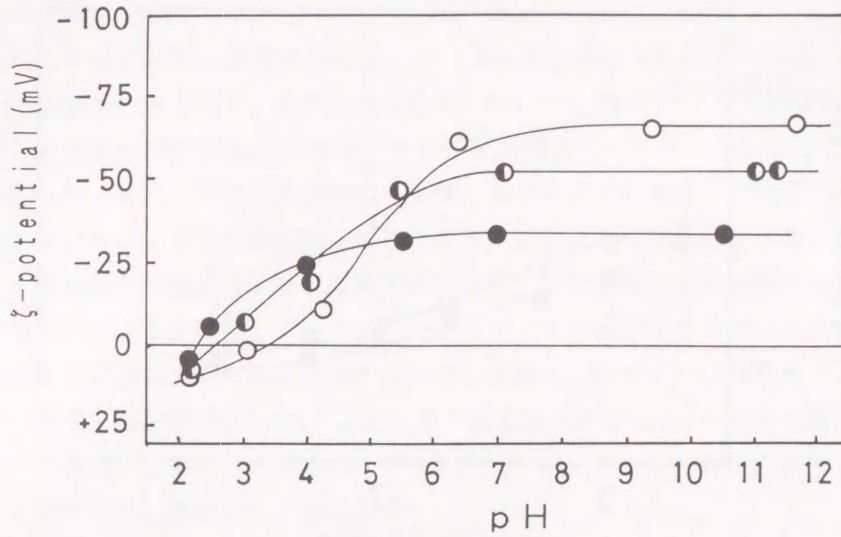


Fig. 2 Influence of pH on ζ potentials of ungrafted and grafted nylon 6 fibers at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 5.8% grafted ● : 10.0% grafted

Table 3. Surface charge density of grafted nylon 6 fibers calculated from electroconductivity titration curves.

fiber	surface charge density σ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
ungrafted	—
5.8% grafted	-92.9
10.0% grafted	-200

位が ζ 電位である)とStern電位(ψ_δ)に変化が生じていることが考えられる。これらの値を以下に示すEversole - Boardman式¹¹⁾の適用により求めた。

$$\ln \tanh(Ze\zeta / 4kT) = \ln \tanh(Ze\psi_\delta / 4kT) - \kappa t \quad \dots\dots (5)$$

ここで、 z はイオンの価数、 e は電子電荷、 k はBoltzmann定数、 T は絶対温度、 κ はDebye - Hückelのパラメータである。25°Cの1-1電解質水溶液中では式(5)は次のようになる。

$$\ln \tanh(9.730 \times 10^{-3} \zeta) = \ln \tanh(9.730 \times 10^{-3} \psi_\delta) - 0.3286 \sqrt{c} \cdot t \quad \dots\dots (6)$$

ここで、 ζ 、 c (電解質濃度)及び t は、それぞれmV、mol/l及びÅで表した量である。

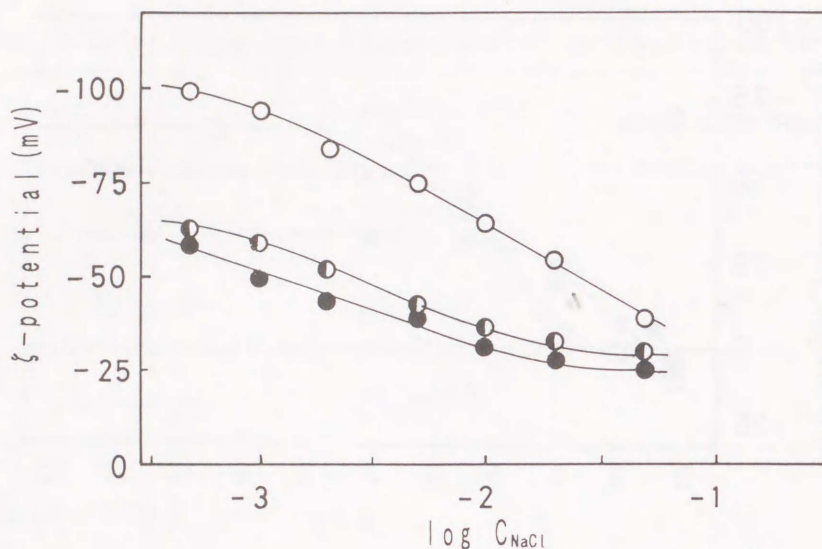


Fig.3 Influence of NaCl concentration on ζ potentials of ungrafted and grafted nylon 6 fibers at pH 5 and 25°C.

○ : ungrafted ● (half) : 5.8% grafted ● (filled) : 10.0% grafted

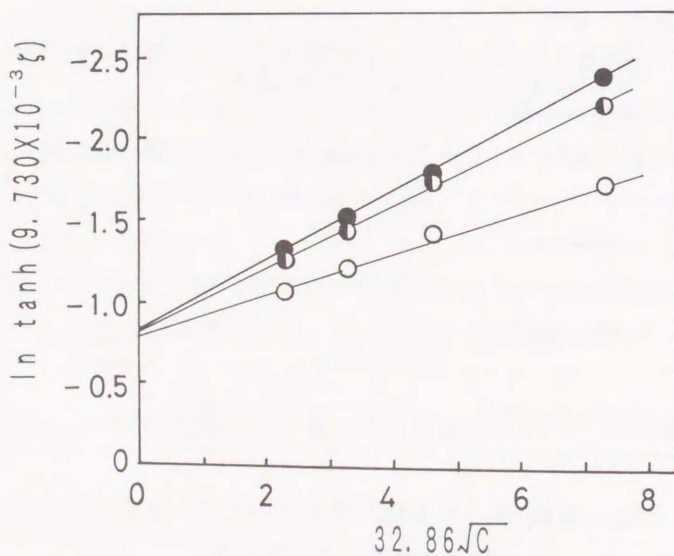


Fig.4 Plots of Eversole - Boardman's equation for relation between ζ - potentials of the fibers and NaCl concentration (C) at pH 5 and 25°C.

○ : ungrafted ● (half) : 5.8% grafted ● (filled) : 10.0% grafted

まず、各繊維の ζ 電位の電解質(本研究ではNaClを用いた)濃度依存性を測定し $\ln \tanh(9.730 \times 10^{-3} \zeta)$ 対 $0.3286\sqrt{C}$ のプロットを行えば、その直線の勾配から t が、切片から ψ_0 が求められる。図3に示したように、NaCl濃度の増大とともに電気二重層の圧縮が起

こり、負の ψ_0 電位は減少した。これをEversole - Boardman式によりプロットすると、図4に示したように良好な直線関係が成立した。これより求めた各繊維の ψ_0 と t を表4に示した。 ψ_0 の負値の大きさは、未グラフト化>5.8%>10.0%グラフト化繊維の順になり、カルボキシル基量及び表面電荷密度 σ がともに最大の10%グラフト化繊維の ψ_0 が、逆に最も低くなった。また、グラフト化繊維の t は、未グラフト化繊維と比較して約2倍に増大した。このことは、図5の模式図に示したようにグラフト共重合により導入された高分子鎖による親水性の溶解高分子層が繊維表面に存在し、この層がずり面の位置を拡散層側へ移行させていることを示唆している。したがって、 t の値が大きければ大きいほど、ずり面における ψ_0 電位は小さくなる。一般に、平滑な表面といわれているポリスチレンラテックスのずり面までの距離は、5.4Å、また、より親水性のスチレン/アクリル酸共重合体ラテックスのそれは、5.9~9.3Åと報告¹²⁻¹⁴⁾されている。これらの高分子ラテックスの値と比較してグラフト化繊維のその値は大きい。

Table 4. Stern potential and position of slipping plane of ungrafted and grafted nylon 6 fibers.

fiber	Stern potential ψ_0 (mV)	position of slipping plane t (Å)
ungrafted	-111.3	10.9
5.8% grafted	-73.4	18.2
10.0% grafted	-62.5	17.9

以上のことから、中性及びアルカリ性水溶液中では、グラフト共重合したアクリル酸とメタクリル酸の高分子鎖が伸長して、繊維表面にある厚さをもった溶解高分子層を形成していることが示唆された。

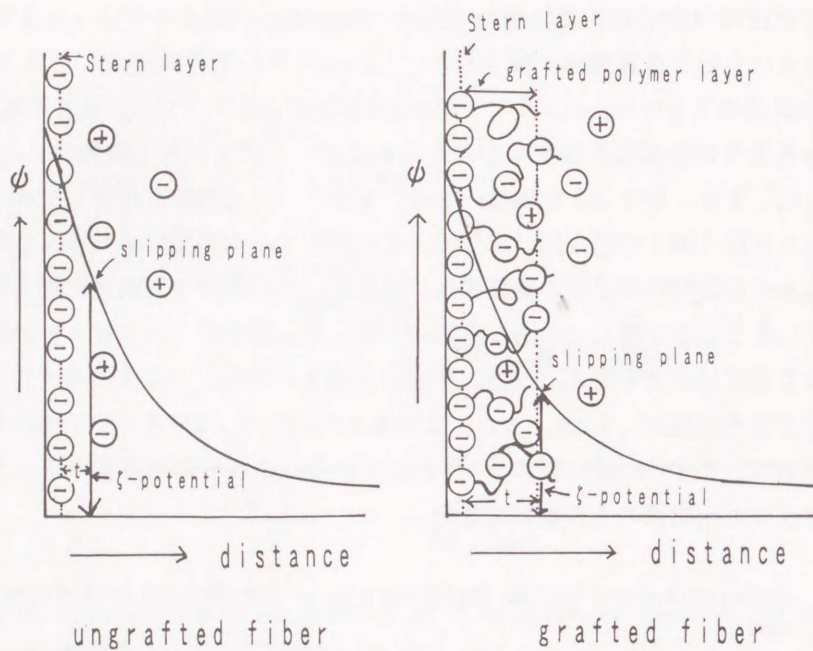


Fig.5 Schematic representation of the electrical double layer for ungrafted and grafted nylon 6 fibers.

4 要 約

吸水性及び吸湿性などの親水的性質を付与するためにアクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合したポリアミド系ナイロン6繊維の表面特性を、特に、界面電気的な面から検討し、次の結論を得た。

1. 中性からアルカリ性側において、グラフト率の増大とともに繊維の負の ζ 電位の飽和値は、未グラフト化繊維のそれに比較して低下した。一方、グラフト率の増加とともに繊維表面の電気二重層中のStern電位 ψ_0 は減少し、ずり面までの距離 t は増大した。これらのことから、グラフト化繊維の ψ_0 が低いこととずり面が拡散層側に移行したためにグラフト化繊維の ζ 電位の負値が低下したものと考えられる。
2. グラフト共重合により、繊維中のカルボキシル基量は、著しく増大し、ナイロン6繊維の等電点は、グラフト率の増大とともに酸性側に移動した。
3. グラフト率の増加とともに、繊維の膨潤度及び水蒸気吸着法で求めた繊維の比表面積が、増大した。

以上のことから、親水性ビニルモノマーをグラフト共重合した繊維は水溶液中で膨潤し、グラフト共重合した高分子鎖が溶液中に伸長して、繊維表面にある厚さをもった溶解高分子層を形成していることが示唆された。

参 考 文 献

- 1) 遠山俊六, 齊藤公一, 繊維製品消費科学, 29, 23(1988).
- 2) 小阪義一, 遠山俊六, 繊維科学, 26(7), 15(1984).
- 3) E. E. Nagata, et al, *J. Polymer Sci., part C*, 4, 615(1963).
- 4) 大口正勝, 安村友秀, 繊維学誌, 37, T-35(1981).
- 5) T. Suzawa, T. Saito, H. Shinohara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 40, 1596(1967).
- 6) T. Suzawa, T. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41, 539(1968).
- 7) 須沢利郎, 高橋浩徳, 工化, 72, 906(1969).
- 8) 小林治男, 宇野虹児, 高分子実験学講座(第6卷)—高分子の重合度測定— p224, 共立出版(1964).
- 9) 関田吉泰, 高分子と水分(高分子学会編), p30, 幸書房(1972).
- 10) 須沢利郎, 工化, 74, 2146(1971).
- 11) W. G. Eversole, W. W. Boardman, *J. Chem. Phys.*, 9, 798(1941).
- 12) H. Shirahama, T. Suzawa, *Polymer J.*, 16, 795(1984).
- 13) H. Shirahama, T. Suzawa, *J. Applied Polymer Sci.*, 29, 3651(1984).
- 14) 白浜博幸, 玉井久司, 酒井郁典, 須沢利郎, 日化, 1985, 1285.

第2章 グラフト化ポリエステル繊維の界面電氣的性質

1 緒 言

疎水性の合成繊維の代表と言われているポリエステル繊維に恒久的な吸水性及び吸湿性などの親水的性質を付与する一つの方法として、親水性のビニルモノマーをグラフト共重合することが行われている¹⁻⁶⁾。これまで、グラフト化ポリエステル繊維の界面電氣的な研究としては、Lokhandeらが、アクリル酸あるいはアクリロニトリルなどのビニルモノマーをグラフト共重合すると、グラフト率の増大とともに ζ -pH曲線の ζ 電位の極大値は低下し、また、カチオン染料水溶液中における繊維の ζ 電位も、グラフト率の増大とともに減少することを報告^{7,8)}している程度で、親水性の高いグラフト化ポリエステル繊維の水溶液中における表面の状態、特に、グラフト共重合した高分子鎖の状態及び表面の電荷の状態などについて詳細な検討はなされていない。

そこで、本章では、第1章のナイロン6繊維と同様に親水性のアクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合したポリエステル繊維の水溶液中における表面の界面電氣的性質について検討した。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 繊 維

ポリエステル繊維(以下未グラフト化繊維と略)及びこれにアクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合し、Na塩に置換した繊維(以下グラフト化繊維と略)を用いた(いずれも東洋紡KK製)。試料繊維のグラフト率は、4.1%及び10.6%の2種類である。グラフト化ポリエステル繊維のカルボキシル基をNa塩型から酸型に換えるために、第1章のナイロン6繊維と同様に処理した。また、未グラフト化繊維も、第1章のナイロン6繊維と同様に精製した。

2.2 測 定 法

2.2.1 電導度の測定

第1章の2.2.1電導度の測定と同様に行った。

2.2.2 繊維の比表面積及び膨潤度

第1章の2.2.2繊維の比表面積及び膨潤度の測定と同様に行った。

2.2.3 ζ 電 位

第1章の2.2.3 ζ 電位の測定と同様に行った。また、測定溶液のpH及びイオン強度の調整は、HCl-NaOH-NaCl系で行った。

3 結果と考察

3.1 繊維の電導度滴定曲線

4.1%及び10.6%グラフト化繊維の電導度滴定を行ったが、両繊維とも同様の滴定曲線を示した。その例として図1に10%グラフト化繊維のそれを示した。第1章と同様に滴定曲線上に二つの屈曲点が現れた。第1の屈曲点は、滴定前過剰に加えたHClの滴定当量点で、第2の屈曲点はグラフト共重合によって導入されたアクリル酸とメタクリル酸のカルボキシル基及び繊維自身の有するカルボキシル基の滴定当量点に相当するものと思われる。しかし、未グラフト化繊維の滴定曲線には、このような第2の屈曲点が発現しなかったことから、未グラフト化ポリエステル繊維本来の末端カルボキシル基量は、グラフト共重合により導入されたカルボキシル基量に比べて微量と考えられる。

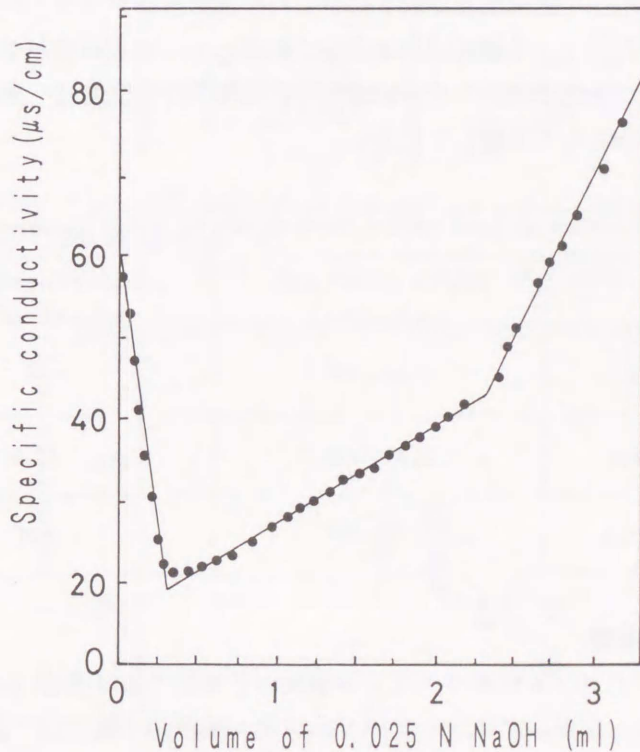


Fig.1 Conductometric titration curve of 10.6% grafted polyester fiber at 25°C.

この電導度滴定曲線から求めたグラフト化繊維のカルボキシル基量は、第1章のグラフト化ナイロン6繊維の場合に示したように、繊維表面におけるそれを表すと考えられる。それらの値を表1に示した。10.6%グラフト化繊維のカルボキシル基量は、4.1%グラフト化繊維のそれよりもかなり大となった。

Table 1. Carboxyl group and degree of swelling of ungrafted and grafted polyester fibers.

fiber	carboxyl group (mol/g · fiber)	degree of swelling
ungrafted	—	1.01
4.1% grafted	6.87×10^{-5}	1.02
10.6% grafted	4.94×10^{-4}	1.06

3.2 繊維の比表面積及び膨潤度

未グラフト化繊維及びグラフト化繊維の比表面積を、表2に示した。4.1%及び10.6%グラフト化繊維の比表面積は、未グラフト化繊維と比較してそれぞれ24%及び59%増加した。これは、表1に示した膨潤度及び表2に示した比表面積がグラフト率の増加とともに増大したことから、グラフト化繊維は水溶液中で膨潤して、比表面積が増加したものと思われる。また、グラフト化ポリエステル繊維の比表面積及び膨潤度は、第1章のグラフト化ナイロン6繊維のそれらと比較して小さい。

Table 2. Specific surface area and surface charge density of grafted polyester fibers.

fiber	specific surface area (cm ² /g · fiber)	surface charge density σ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
ungrafted	2.37×10^5	—
4.1% grafted	2.95×10^5	-22.5
10.6% grafted	3.77×10^5	-126

3.3 繊維の ζ -pH曲線

未グラフト化及びグラフト化ポリエステルの ζ 電位とpHの関係を図2に示した。酸性側で、未グラフト化及びグラフト化ポリエステルの ζ 電位は、pHの増加とともにその負値を著しく増大し、アルカリ性側のpH 8以上では各繊維の ζ 電位は、飽和値を示した。この ζ 電位の飽和値は、未グラフト化繊維>4.1%グラフト化繊維>10.6%グラフト化繊維の順に小となった。第1章の式(4)からグラフト化繊維の表面電荷密度 σ を算出し、表2に示した。10.6%グラフト化繊維のカルボキシル基量及び σ が最大であるにもかかわらず、その ζ 電位は逆に最小を示した。このことは、グラフト共重合により各繊維表面に形成される電気二重層の構造に差異が生じたものと思われる。すなわち、これらの

繊維表面の電気二重層中のずり面までの距離 t 及びStern電位 ψ_δ の両者がグラフト共重合により変化することが予測される。

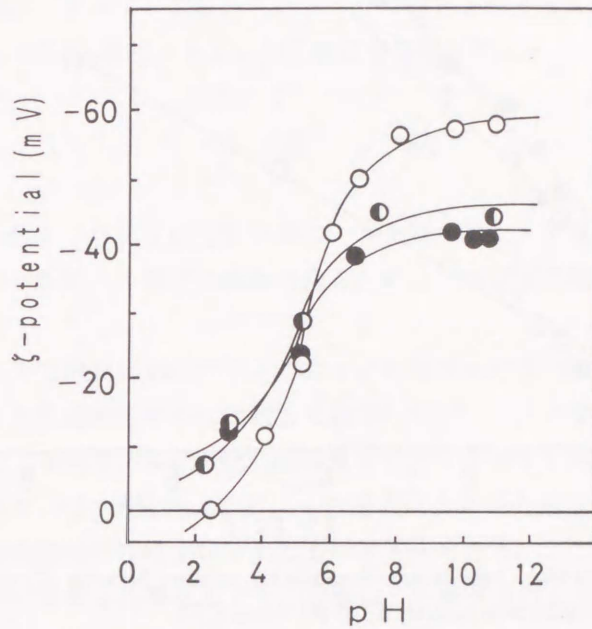


Fig.2 Influence of pH on ζ potentials of ungrafted and grafted polyester fibers at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 4.1% grafted ● : 10.6% grafted

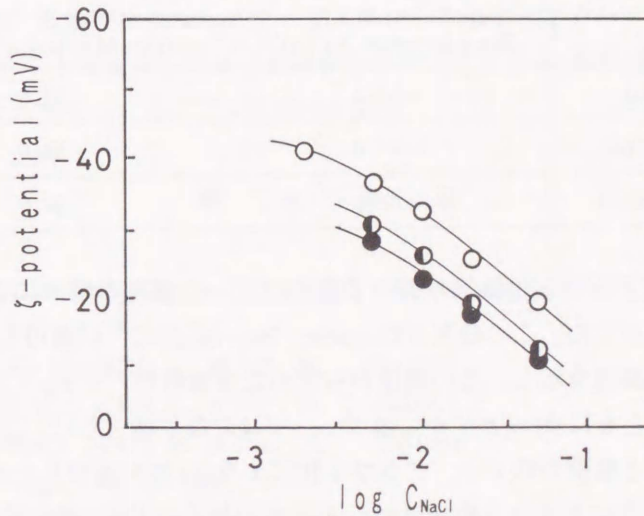


Fig.3 Influence of NaCl concentration on ζ potentials of ungrafted and grafted polyester fibers at pH 5 and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 4.1% grafted ● : 10.6% grafted

そこで、第1章と同様に、繊維の ζ 電位に及ぼすNaCl濃度の影響を調べ、図3に示した。

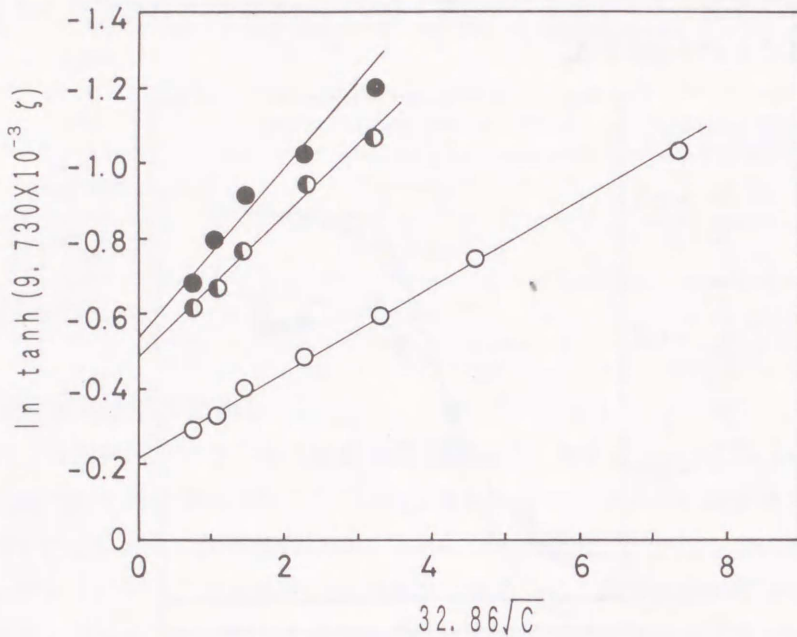


Fig.4 Plots of Eversole - Boardman's equation for relation between ζ - potentials of fibers and NaCl concentration (C) at pH 5 and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 4.1% grafted ● : 10.6% grafted

Table 3. Stern potential and position of slipping plane of ungrafted and grafted polyester fibers.

fiber	Stern potential ψ_δ (mV)	position of slipping plane t (Å)
ungrafted	-50.4	12.5
4.1% grafted	-47.0	18.6
10.6% grafted	-46.0	20.5

未グラフト化及びグラフト化繊維の負の ζ 電位は、NaCl濃度の増大により電気二重層の圧縮が起こり、減少した。この結果をEversole - Boardman式⁹⁾に適用し、図4に示した。各繊維ともよい直線性を示し、この関係から求めた各繊維の t と ψ_δ を表3に示した。グラフト率の増大とともに ψ_δ はわずかに減少し、 t はかなり増大した。これらのことから、グラフト化繊維の ζ 電位の低下は、グラフト化により ψ_δ 値が減少したこととポリエステル繊維の表面に前章のグラフト化ナイロン6繊維の模式図(第1章の図5)で示したように、グラフト共重合により導入された高分子鎖による溶解高分子層が存在し、この層がずり面の位置を拡散層側へ移行させたためと考えられる。したがって、 t の値が増大するほどずり面における ζ 電位は低下する。また、第1章の未グラフト化及び10%グラフト化ナイロン6繊維の t は、それぞれ約11Å及び18Åであり、ここで得られた未グラフト化及び

10.6%グラフト化ポリエステル繊維のそれと近似した値を示した。

以上のことから、本章で用いたグラフト化ポリエステル繊維も第1章のグラフト化ナイロン6繊維と同様に、グラフト共重合したアクリル酸とメタクリル酸の高分子鎖が水溶液中で伸長し、繊維表面にある厚さをもった溶解高分子層を形成していることが示唆された。

4 要 約

前章のグラフト化ナイロン6繊維と同様に、アクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合したポリエステル繊維の表面特性を、特に、界面電気的な面から検討し、次の結論を得た。

1. 中性からアルカリ性側において、グラフト率の増大とともに繊維の負の電位の飽和値は、未グラフト化繊維のそれに比較して低下した。一方、グラフト率の増加とともに繊維表面の電気二重層中のStern電位 ψ_0 は減少し、ずり面までの距離 t は増大した。このグラフト化繊維の ψ_0 が低いことと、 t の増大によりずり面が拡散層側に移動したためにグラフト化繊維の電位が低下したものと考えられる。
2. アクリル酸とメタクリル酸をグラフト共重合した繊維中のカルボキシル基量は、グラフト率の増大とともに著しく増大した。
3. グラフト率の増加とともに、繊維の膨潤度及び水蒸気吸着法で求めた繊維の比表面積は、増大した。

以上のことから、親水性ビニルモノマーをグラフト共重合したポリエステル繊維は水溶液中で膨潤し、グラフト共重合した高分子鎖が溶液中で伸長し、繊維表面にある厚さをもった溶解高分子層を形成していることが示唆された。

参 考 文 献

- 1) G. A. Byrne, K. C. Brown, *J. Soc. Dyers & Colourists*, 88, 113(1972).
- 2) S. M. Sucheck, *Text. Ind.*, 13, 74(1971).
- 3) 鈴木公宏, 木戸猪一郎, 田辺直人, *織学誌*, 28, T-343(1972).
- 4) 大口正勝, 井桁規矩二, 安村友秀, *織学誌*, 35, T-28(1979).
- 5) 大口正勝, 井桁規矩二, 安村友秀, *織学誌*, 36, T-435(1980).
- 6) 梶加名子, *高分子加工*, 36, 425(1987).
- 7) P. D. Kale, H. T. Lokhande, *J. Appl. Polymer Sci.*, 19, 461(1975).
- 8) H. T. Lokhande, N. R. Mody, K. N. Rao, M. H. Rao, *J. Appl. Polymer Sci.*, 23, 2139(1979).
- 9) W. G. Eversole, W. W. Boardman, *J. Chem. Phys.*, 9, 798(1941).

第3章 結 語

本編では、親水性ビニルモノマーのアクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合したポリアミド系ナイロン6繊維及びポリエステル繊維の水溶液中における表面特性を、特に、界面電氣的な面から検討し、両種類の繊維について、ともに次に述べるように同様な結論を得た。

1. グラフト率の増大とともに、繊維の表面に形成される電気二重層中のStern電位 ψ_0 は減少し、ずり面までの距離 t は増大した。グラフト共重合により、 ζ 電位の飽和値が低下することは、グラフト化繊維の ψ_0 が低いこととグラフト共重合により導入された高分子鎖の伸長による溶解高分子層のために繊維表面の t が増大し、ずり面が拡散層側に移行したことによるものと考えられる。
2. 中性からアルカリ性側において、グラフト率のいかにかわらず、繊維の ζ 電位は負の飽和値を示し、その飽和値はグラフト率の増大とともに順次低下した。
3. グラフト率の増大とともに、ナイロン6繊維及びポリエステル繊維中のカルボキシル基量は、著しく増大した。また、グラフト率の増大とともにナイロン6繊維の等電点は、酸性側に移動した。これは、グラフト化によりナイロン6繊維中のカルボキシル基のモル分率が増大したためと考えられる。
4. グラフト率の増加とともに、繊維の膨潤度及び水蒸気吸着法で求めた比表面積は増大した。

以上の結果から、親水性のビニルモノマーをグラフト共重合した繊維では、ポリアミド系ナイロン6繊維及びポリエステル繊維と繊維は異なっても、ともに水溶液中で膨潤し、グラフト共重合によって導入された高分子鎖が水溶液中で伸長し、繊維表面にある厚さをもった溶解高分子層を形成していることが示唆された。

第Ⅱ編 グラフト化合成繊維への染料及び 界面活性剤の表面吸着性

吸湿性及び吸水性などの親水的性質に劣る合成繊維を改質するため、第Ⅰ編で述べたように、親水性ビニルモノマーをグラフト共重合することが行われている。まず、第Ⅰ編で、これらのグラフト化合成繊維の水溶液中における表面特性を検討した。

さらに、実用的な見地からこれらのグラフト化合成繊維の染色性に関する研究は、重要である。これまでわずかに、 γ 線照射あるいは過酸化ベンゾイルを重合開始剤に用いるグラフト共重合法によって、アクリル酸またはアクリロニトリルをグラフト共重合したポリエステル繊維あるいはポリプロピレン繊維のカチオン染料による染色性を界面電氣的に研究した例¹⁻⁴⁾が、ある程度で、グラフト化合成繊維の染色性に関する系統的な研究はなされていないのが現状である。まして、第Ⅰ編で述べたグラフト共重合によって繊維表面に導入された高分子鎖による溶解高分子層が、これらの繊維の染色性に及ぼす影響まで研究した例は皆無である。

また、界面活性剤の繊維物質への吸着現象は、精練、洗浄及び繊維加工などにおいて重要な問題で、今までに多くの報告があるが⁵⁻⁷⁾、しかし、親水性の高いグラフト化合成繊維への界面活性剤の吸着性については、検討されていない。

そこで、本編では、アクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合したナイロン6繊維及びポリエステル繊維のカルボキシル基に対して染着性を有するカチオン染料の表面染着とカチオン界面活性剤の表面吸着などに関与する結合力及びこれらの染着性と吸着性に及ぼすグラフト化繊維の表面に存在する溶解高分子層の影響について界面電氣的な面から検討した。

第1章 グラフト化ナイロン6繊維へのカチオン染料の表面染着性

1 緒 言

まず、第Ⅰ編で、吸湿性及び吸水性を付与するためにアクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合したナイロン6繊維は、水溶液中においてグラフト共重合により導入された高分子鎖が伸長し、繊維表面に溶解高分子層を形成していることを述べた。本章では、親水性ビニルモノマーのアクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合したグラフト化ナイロン6繊維は、カルボキシル基を多量に含有しているので、カチオン染料による染色が可能になるものと考え、未グラフト化及びグラフト化ナイロン6繊維の ζ 電位

をカチオン染料メチレンブルー水溶液中において測定し、さらにこの値から表面染着量及び染着の際の熱力学的諸量などを求め、グラフト化ナイロン6繊維へのメチレンブルーの染着に関与する結合力及びグラフト化繊維表面に存在する溶解高分子層が、カチオン染料の表面染着性に及ぼす影響を界面電氣的に検討した。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 織 維

ナイロン6繊維(以下未グラフト化繊維と略)に、アクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合し、Na塩に置換した繊維(以下グラフト化繊維と略)を用いた(いずれも東レKK製)が、そのグラフト率は、5%及び10%であり、第I編第1章の試料とは異なる。繊維の精製は、第I編の第1章2.1.1と同様に行った。

2.1.2 染 料

メチレンブルー(C. I. Basic Blue 9; 和光純薬特級品)を水から、2回再結晶した。

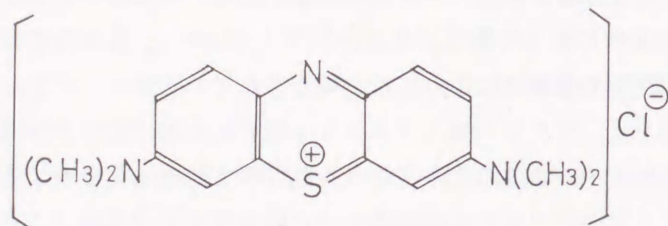


Fig.1 Structure of Methylene Blue.

2.2 実験方法

2.2.1 電導度の測定

第I編第1章の2.2.1電導度測定と同様に行った。

2.2.2 繊維の比表面積

第I編第1章の2.2.2繊維の比表面積の測定と同様に行った。

2.2.3 と 電 位

第I編第1章2.2.3と同様に、流動電位法によって測定した。水溶液のpH及びイオン強度の調整は、HCl-NaOH-NaCl系で行った。染色溶液の浴比は1:350とし、系の染料濃度としてはと電位測定後の濃度Cdを使用した。この濃度は分光光度法で求めた。

2.2.4 表面染着量

測定によって得たと電位を式(1)に適用して表面電荷密度 σ を算出し、染料の存在する系と存在しない系との表面電荷密度の差($\Delta\sigma$)から単位面積当たりの表面染着量Ad

(mol/cm²)を式(2)より求めた⁸⁾。

$$\sigma = \pm (kT \epsilon / 2 \pi)^{1/2} \left[\sum_i n_i \{ \exp(-Z_i e \zeta / kT) - 1 \} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

k : Boltzmann定数 T : 絶対温度 ε : 溶媒の誘電率
 e : 電子電荷 Z_i : i-アニオンまたはカチオンの価数
 n_i : 溶液の単位容積当たりの i-カチオンまたはアニオンの数

$$A_d = \frac{\Delta \sigma}{N e} \dots\dots\dots (2)$$

N : Avogadro数
 Δσ : 染料の存在する系と存在しない系との表面電荷密度σの差

2.2.5 染着自由エネルギーなどの熱力学的諸量

染着自由エネルギー $\Delta \bar{G}$ は, Ottewill - Watanabeの式⁹⁾から算出した。

$$\zeta = [C / (C + C_d)]^{1/2} \left[\zeta^* + k_1 k_2 C_d / (1 + k_2 C_d) \right] \dots\dots\dots (3)$$

$$k_1 = (2 \pi \cdot 1000 kT / \epsilon CN)^{1/2} N_1 (Z_d / |Z|) \dots\dots\dots (4)$$

$$k_2 = \exp(-\Delta \bar{G} / kT) / 55.6 \dots\dots\dots (5)$$

$$(d \zeta / d \log C_d)_{\zeta=0} = -2.303 [C / (C + C_d^0)]^{1/2} \cdot \zeta^* [1 + (\zeta^* / k_1)] \dots\dots (6)$$

$$1 / C_d^0 = -k_2 [1 + (k_1 / \zeta^*)] \dots\dots\dots (7)$$

C_d及びC : 染料及び無関係塩の濃度
 Z_d及びZ : 染料及び無関係塩の価数
 C_d⁰ : ζ-log C_d曲線のζ=0における染料濃度
 ζ及びζ* : 染料の存在する系と存在しない系のζ電位
 N : Avogadro数 k : Boltzmann定数
 T : 絶対温度 ε : 溶媒の誘電率
 N₁ : 最大表面染着分子数

$\Delta \bar{G}$: 染料に特有な電気化学的染着自由エネルギー ($\Delta \bar{G} = Ze \psi_\delta + \Delta G$, ただし,
 ΔGは化学的染着自由エネルギー, eは電子電荷, ψ_δはStern電位で, 通常は,
 Zeψ_δ ≪ ΔGとして, $\Delta \bar{G} \cong \Delta G$ とおける。)

すなわち, ζ-log C_d曲線を求め, ζ=0の染料濃度とその直線の勾配から, 式(3)~(7)を用いて染着自由エネルギー $\Delta \bar{G}$ を求めた。

繊維への染料の染着熱 $\Delta \bar{H}$ 及び染着エントロピー $\Delta \bar{S}$ は, 染着自由エネルギー $\Delta \bar{G}$ の温度変化から常法により算出した⁵⁾。

3 結果と考察

3.1 電導度滴定曲線

第I編第1章で検討した試料繊維と異なるために、この実験に用いたグラフト化ナイロン6繊維の表面特性を第I編と同様に検討した。図2に10%グラフト化ナイロン6繊維の電導度滴定曲線を示した。この滴定曲線にも第I編第1章と同様、二つの屈曲点が現れた。第1の屈曲点は、滴定前過剰に加えたHClの滴定当量点で、第2の屈曲点はグラフト共重合によって導入されたアクリル酸とメタクリル酸のカルボキシル基及び繊維自身のカルボキシル基の滴定当量点に相当するものと思われる。しかし、未グラフト化繊維の滴定曲線には、このような第2の屈曲点が発現しなかったことから、未グラフト化ナイロン6繊維本来の表面に存在する末端カルボキシル基量は、この電導度滴定で測定できない程度の微量と考えられる。このようにして求めた試料繊維のカルボキシル基量を表1に示した。ナイロン6繊維のカルボキシル基量は、グラフト率の増大とともに著しく増加した。この電導度滴定曲線から求めたグラフト化ナイロン6繊維のカルボキシル基量は、水溶液中で繊維表面に存在するものと考えられる。

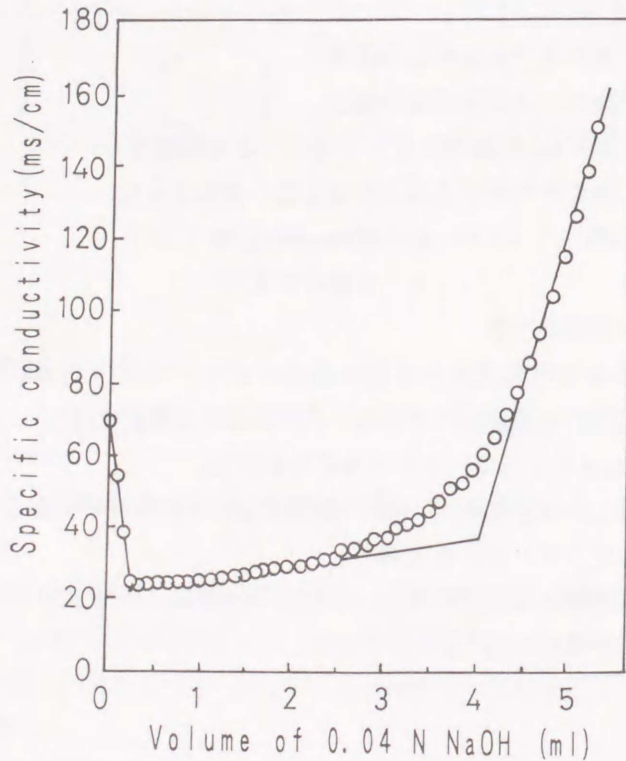


Fig.2 Conductometric titration curve of 10% grafted nylon 6 fiber at 25°C.

また、水蒸気吸着法により求めた比表面積及び電導度滴定から求めたカルボキシル基量より、第I編第1章と同様にして算出した表面電荷密度を表1に示した。比表面積がグラフト率の増大とともに増加したことからも、グラフト化繊維は水溶液中で膨潤しているものと考えられる。

Table 1. Carboxyl group, specific surface area and surface charge density of ungrafted and grafted nylon 6 fibers.

fiber	carboxyl group (mol/g · fiber)	specific surface area (cm ² /g · fiber)	surface charge density σ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{fiber}$)
ungrafted	—	5.07×10^5	—
5% grafted	4.90×10^{-4}	6.26×10^5	- 75.5
10% grafted	1.47×10^{-3}	7.36×10^5	-193

3.2 繊維の ζ -pH曲線

未グラフト化及びグラフト化ナイロン6繊維の ζ 電位とpHの関係を図3に示した。本研究で用いたグラフト化繊維は、第I編第1章の試料と異なり、いずれもpH3以上では等電点を示さなかった。未グラフト化及びグラフト化繊維の ζ 電位は、酸性側でpHの増加とともにその負値を著しく増大し、中性からアルカリ性側のpH8以上では、いずれの繊維の ζ 電位も、飽和値を示した。この ζ 電位の負の飽和値は、グラフト率の増大とともに低下した。すなわち表1に示したように、グラフト率の高い繊維ほどカルボキシル基量及び表面電荷密度が高いにもかかわらず、 ζ 電位の飽和値は逆に小さい。このことは、第

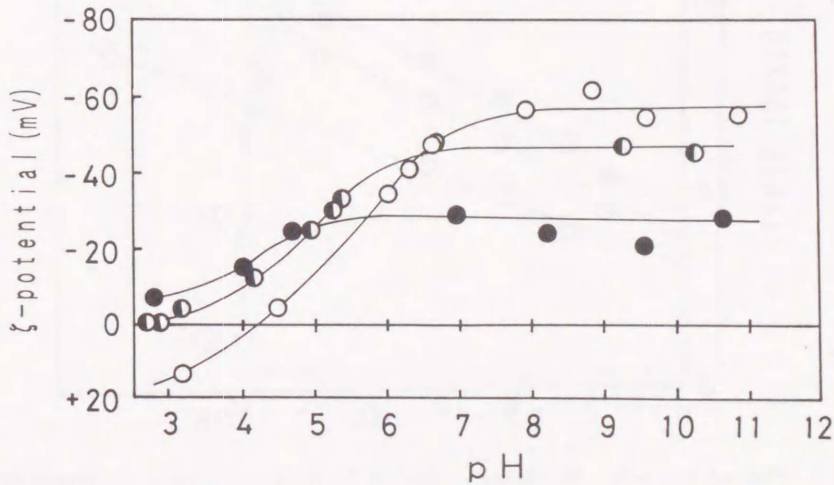


Fig.3 Influence of pH on ζ - potentials of ungrafted and grafted nylon 6 fibers at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 5% grafted ● : 10% grafted

I編第1章でも述べたと同様にグラフト共重合で導入された高分子鎖により繊維表面に形成される電気二重層の構造に変化が生じたものと考えられる。

そこで、この点を明確にするため、各繊維の ζ 電位の電解質—NaCl—の濃度依存性を調べ、図4に示した。これを、Eversole - Boardman式⁷⁾に適用し、図5に示した。この

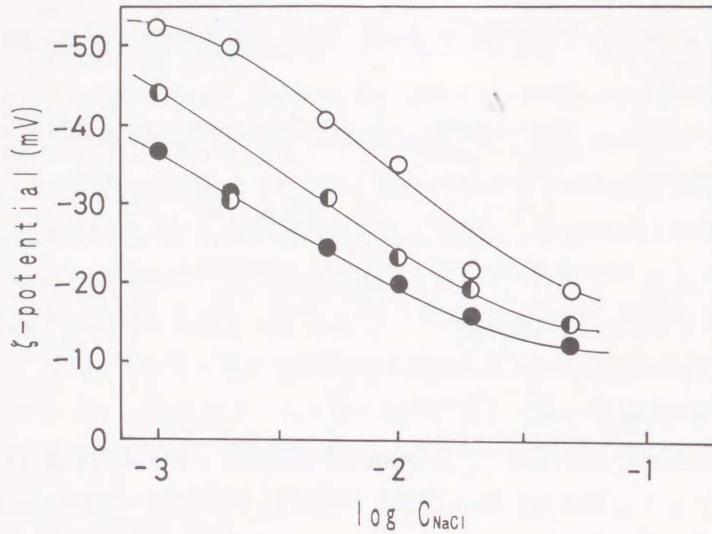


Fig.4 Influence of NaCl concentration on ζ potentials of ungrafted and grafted nylon 6 fibers at pH 5 and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 5% grafted ● : 10% grafted

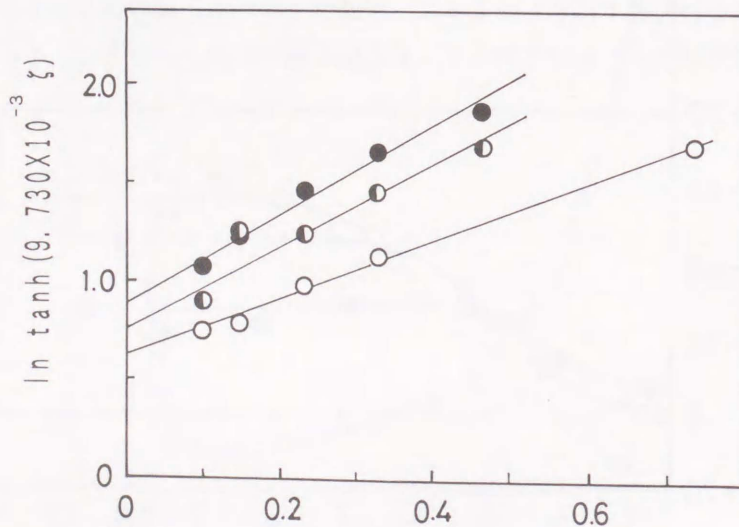


Fig.5 Plots of Eversole - Boardman's equation for relation between ζ - potentials of the fibers and NaCl concentration (C) at pH 5 and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 5% grafted ● : 10% grafted

関係から繊維表面に形成される電気二重層中のずり面までの距離 t 及びStern電位 ψ_δ を求め、これらの値を表2に示した。グラフト率の増大とともにナイロン6繊維の ψ_δ は減少し、 t はかなり増大した。これらのことから、グラフト化による電位の飽和値の低下は、グラフト化により ψ_δ 値が低下したとグラフト化繊維の表面に第I編第1章の模式図(第I編第1章の図5)に示したように、グラフト共重合により導入された高分子鎖による溶解高分子層が繊維表面に存在し、この層がずり面の位置を拡散層側へ移行させたためと考えられる。

Table 2. Stern potential and position of slipping plane of ungrafted and grafted nylon 6 fibers.

fiber	Stern potential ψ_δ (mV)	position of slipping plane t (Å)
ungrafted	-62.8	14.9
5% grafted	-54.8	21.3
10% grafted	-44.3	21.7

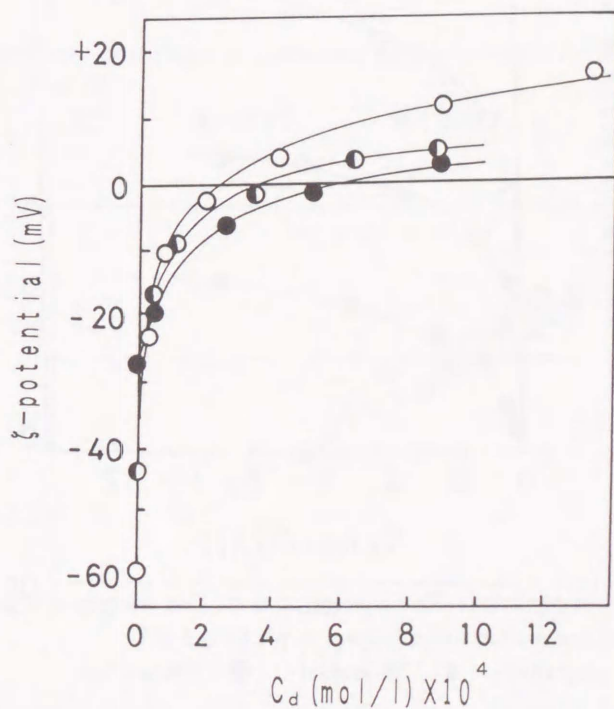


Fig.6 Influence of Methylene Blue concentration (C_d) on ζ - potentials of ungrafted and grafted nylon 6 fibers at pH 10 and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 5% grafted ● : 10% grafted

3.3 繊維のζ電位の染料濃度による変化

繊維のζ電位が負の飽和値を示すアルカリ性(pH10)の水溶液中におけるメチレンブルー濃度と繊維のζ電位の関係を図6に示した。未グラフト化及びグラフト化繊維のζ電位は、染料濃度の増大とともにその符号を負から正に転じ、さらにその値を漸次増加した。このことから、繊維と染料間には、静電結合に加え、van der Waals力も作用していることが示唆された。

3.4 表面染着量

図7に示すように、未グラフト化及びグラフト化繊維へのメチレンブルーの表面染着量は、染料濃度の増加とともに漸次増大し、その表面染着量は、グラフト率の増大とともに未グラフト化繊維>5%グラフト化繊維>10%グラフト化繊維の順に小となった。表1に示したように繊維のカルボキシル基量は、グラフト化によって増大するにもかかわらず、グラフト化繊維の表面染着量は未グラフト化繊維のそれよりも小となった。これは、グラフト化繊維表面に存在する高分子鎖による溶解高分子層が立体的に染料の染着を阻害する役割を演じていることを示唆しているが、これについてはさらに次項以下で考察する。

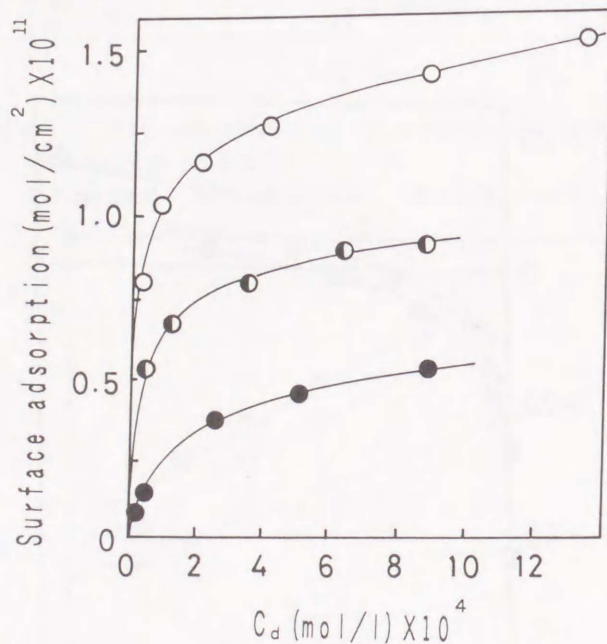


Fig.7 Influence of Methylene Blue concentration (C_d) on surface dye adsorption of ungrafted and grafted nylon 6 fibers at pH 10 and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 5% grafted ● : 10% grafted

3.5 ζ電位の温度依存性

図8及び9にメチレンブルー水溶液中における未グラフト化及び5%グラフト化ナイロン6繊維についてのζ電位の温度依存性を示した。ζ - log C_d (C_d は染料濃度) 曲線は、ζ

電位が0に近い濃度範囲においてよい直線性を示し、温度上昇とともに ζ 電位は負側に移行したが、その勾配は変化しなかった。また、未グラフト化繊維についても同様であった。なお、10%グラフト化繊維の場合にはよい直線性を示さず、以下10%グラフト化繊維についての結果は除外した。この現象は、糸がアルカリ性の水溶液中であるためにグラフト化繊維の過大な膨潤が起り得ることにも関連していると思われるが、この点については今後さらに検討する必要があると考える。

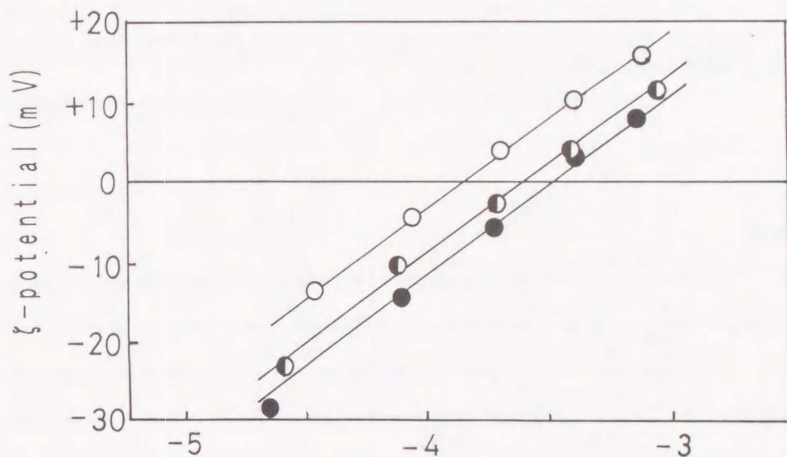


Fig.8 Temperature dependence of ζ -potential vs. $\log C_d$ curves for ungrafted nylon 6 fiber at pH 10.

○ : 15°C ◐ : 25°C ● : 35°C

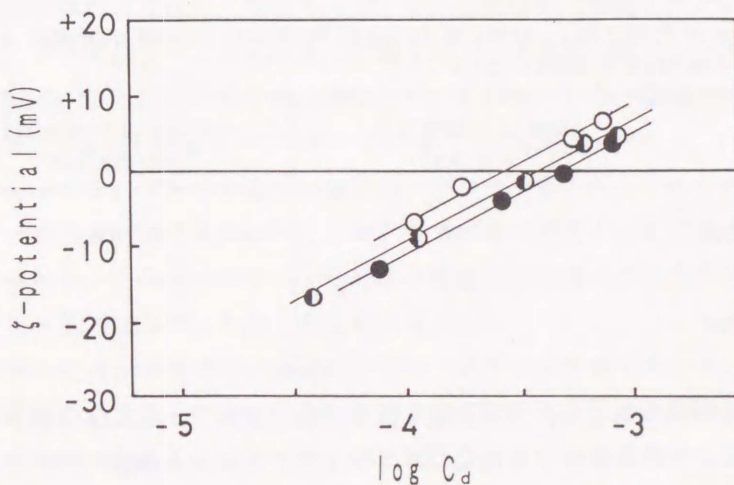


Fig.9 Temperature dependence of ζ -potential vs. $\log C_d$ curves for 5% grafted nylon 6 fiber at pH 10.

○ : 15°C ◐ : 25°C ● : 35°C

3.6 染色自由エネルギー、染色熱及び染色エントロピー

繊維の $\zeta - \log C_d$ 曲線を式(3)~(7)に適用して求めたメチレンブルーの染色自由エネルギー $\Delta \bar{G}$ などの値を表3に示した。未グラフト化及びグラフト化繊維の場合にも、温度の上昇とともに $\Delta \bar{G}$ は漸次その負値を増大した。また、グラフト率の増大とともに、負の $\Delta \bar{G}$ 値は減少した。これらのことは、図7に示したようにグラフト率の増大により表面染色量が減少する傾向とよい対応を示している。

Table 3. Temperature dependence of free energy of dyeing of Methylene Blue on ungrafted and 5% grafted nylon 6 fibers at pH 10.

fiber		15°C	25°C	35°C
ungrafted	ζ^* (mV)	-53.6	-58.5	-61.1
	C_d^0 (mol/l) $\times 10^4$	1.44	2.50	3.64
	$(d\zeta/d \log C_d)_{\zeta=0}$ (mV)	22.3	22.3	22.3
	$\Delta \bar{G}$ (kcal/mol)	- 8.22	- 8.23	- 8.30
5% grafted	ζ^* (mV)	-45.3	-43.9	-40.1
	C_d^0 (mol/l) $\times 10^4$	2.74	4.09	5.12
	$(d\zeta/d \log C_d)_{\zeta=0}$ (mV)	16.2	16.2	16.2
	$\Delta \bar{G}$ (kcal/mol)	- 7.94	- 7.95	- 8.01

つぎに、表3の $\Delta \bar{G}$ の温度変化から各繊維へのメチレンブルーの染色熱 $\Delta \bar{H}$ 及び染色エントロピー $\Delta \bar{S}$ を求め、表4に示した。いずれの繊維の $\Delta \bar{H}$ も負値を示した。

Table 4. Heat of dyeing and entropy of dyeing of Methylene Blue on ungrafted and 5% grafted nylon 6 fibers at pH 10.

fiber	heat of dyeing $\Delta \bar{H}$ (kcal/mol)	entropy of dyeing $\Delta \bar{S}$ (cal/deg·mol)
ungrafted	-7.08	3.94
5% grafted	-6.97	3.35

また、いずれの繊維の $\Delta \bar{S}$ も、正值を示し、その値はグラフト化により減少した。 $\Delta \bar{S}$ が正值を示したことから未グラフト化及びグラフト化ナイロン6繊維へのメチレンブルーの染色に際し、前述の静電結合などに加えエントロピー的な要因の寄与、すなわち疎水結合の関与が示唆された。また、グラフト化により $\Delta \bar{S}$ 値が減少することは、グラフト共重合によって繊維表面に導入された高分子鎖による親水性の溶解高分子層のために、繊維の疎水性表面で形成される疎水結合が未グラフト化繊維表面に対するよりも減少したためと

考えられる。このことは、高分子ラテックス表面へのカチオン界面活性剤の吸着においても認められている⁸⁻¹⁰⁾。すなわち、これらの結果は親水性ラテックスのスチレン/2-ヒドロキシエチル=メタクリレート共重合体ラテックス¹¹⁾、スチレン/アクリルアミド共重合体ラテックス¹²⁾及びスチレン/アクリル酸共重合体ラテックス¹³⁾へのアルキルピリジニウム=プロミドの $\Delta\bar{S}$ が、疎水性のポリスチレンラテックスのそれよりも小さい値を示すこととも対応している。

以上のことから、グラフト化ナイロン6繊維へのカチオン染料メチレンブルーの表面染色性は、繊維表面にグラフト共重合により導入された高分子鎖による溶解高分子層により、未グラフト化繊維へのそれに比較して低くなることが示唆された。

4 要 約

ナイロン6繊維に吸水性及び吸湿性などの親水の性質を付与するために、親水性ビニルモノマーのアクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合したナイロン6繊維の表面特性、カチオン染料メチレンブルーの染着に關与する結合力及びメチレンブルーの表面染色性に及ぼすグラフト化の影響などについて界面電氣的に検討し、次の結果を得た。

1. 第I編第1章で得られたナイロン6繊維の結果と同様に、本実験に用いた未グラフト化及びグラフト化繊維の ζ 電位も、酸性側でpH値の増加とともにその負値を増大し、アルカリ性側で飽和値を示した。その飽和値はグラフト率の増大とともに減少した。これは、グラフト共重合によりStern電位が低下したことと、グラフト化により導入された溶解高分子層により電気二重層中のずり面が拡散層側に移動したためと考えられる。
2. 未グラフト化及びグラフト化繊維の ζ 電位は、染料濃度の増大とともにその符号を負から正に転じ、さらにその値を漸次増加した。このことから、繊維と染料間には、静電結合に加え、van der Waals力も作用していることが示唆された。
3. 繊維へのメチレンブルーの表面染色量は、グラフト率の増大とともに減少した。この傾向は、表面染色自由エネルギー $\Delta\bar{G}$ がグラフト率の増大とともに減少する傾向ともよい対応を示した。これは、グラフト化により繊維表面に導入された溶解高分子層が染料の染着を立体的に阻害するためと考えられる。
4. 未グラフト化及びグラフト化繊維の $\Delta\bar{H}$ は、いずれも負値を示した。また、いずれの繊維の $\Delta\bar{S}$ も正值を示し、染着に際し、疎水結合の關与が示唆された。また、 $\Delta\bar{S}$ 値はグラフト率の増大とともに減少した。これは、グラフト共重合によって繊維表面に導入された高分子鎖による親水性の溶解高分子層のために、繊維の疎水性表面で形成される疎水結合が未グラフト化繊維表面に対するよりも減少したためと考えられる。

以上のことから、アクリル酸とメタクリル酸をグラフト共重合したナイロン6繊維へのメチレンブルーの表面染色性は、グラフト共重合による高分子鎖により形成される繊維表

面の溶解高分子層が立体的な障害となるために未グラフト化繊維へのそれよりも低下するものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) P. D. Kale, H. T. Lokhande, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 461(1975).
- 2) H. T. Lokhande, N. R. Mody, K. N. Rao, M. H. Rao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2139(1979).
- 3) M. H. Rao, K. N. Rao, M. D. Teli, A. J. Jog, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2743(1987).
- 4) H. T. Lokhande, A. G. Jog, M. A. Teli, M. H. Rao, K. N. Rao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2753(1987).
- 5) 須沢利郎, 工化, **65**, 2045(1962); **66**, 1002(1963); 須沢利郎, 岩垂芳男, 佐々木雅彦, 工化, **68**, 2152, 2161, 2165(1965); 須沢利郎, 湯沢元康, 油化学, **15**, 20(1966); Y. Iwadare, T. Suzawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 2326(1970).
- 6) 須沢利郎, 高橋利明, 油化学, **25**, 796(1976).
- 7) 須沢利郎, 箱崎忠克, 油化学, **29**, 260(1980).
- 8) T. Suzawa, T. Saito, H. Shinohara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 1596(1967); T. Suzawa, T. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 539(1968).
- 9) R. H. Ottewill, M. C. Rastogi, A. Watanabe, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 854(1960); 渡辺昌, 辻福寿, 上田静雄, 電化, **29**, 777(1961).
- 10) W. G. Eversole, W. W. Boardman, *J. Chem. Phys.*, **9**, 798(1941).
- 11) 須沢利郎, 川崎きよ子, 川崎尚二, 油化学, **36**, 26(1987).
- 12) 川崎きよ子, 二井野和秀, 須沢利郎, 油化学, **37**, 44(1988).
- 13) 川崎きよ子, 白浜博幸, 糸数勇治, 須沢利郎, 油化学, **37**, 546(1988).

第2章 グラフト化ポリエステル繊維へのカチオン染料の表面染着性

1 緒 言

ポリエステル繊維は、一般に結晶性に富み、官能基が少ないために、染色が困難とされているが、この繊維をアクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合すると多量のカルボキシル基が導入され、カチオン染料による染色が可能になると考えられる^{1,2)}。

また、本研究の第I編第2章で、疎水性のポリエステル繊維に吸湿性及び吸水性などの親水的性質を付与するために、親水性ビニルモノマーのアクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合した繊維は、水溶液中においてグラフト共重合により導入された高分子鎖が繊維表面に溶解高分子層を形成していることを述べた。そこで、本章では、第1章のグラフト化ナイロン6繊維に続いて、アクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合したポリエステル繊維へのカチオン染料メチレンブルーの染着に關与する結合力及びグラフト共重合により導入された高分子鎖による溶解高分子層が、メチレンブルーの表面染着性に及ぼす影響について、主として界面電気的手段により検討した。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 繊 維

ポリエステル繊維(以下未グラフト化繊維と略)及びこれにアクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合し、Na塩に置換した繊維(以下グラフト化繊維と略)を用いた(いずれも東洋紡KK製、第I編第2章の繊維と同じ試料)が、そのグラフト率は4.1%及び10.6%であった。繊維の精製は、第I編の第1章2.1.1と同様に行った。

2.1.2 染 料

メチレンブルー(C. I. Basic Blue 9)は、第1章と同様に精製した。

2.2 実験方法

2.2.1 と 電 位

第I編の第1章2.2.3と同様に測定した。

2.2.2 表面染着量

第1章2.2.4と同様に、測定したと電位から表面染着量を求めた。なお、染料濃度はと電位測定後の平衡濃度 C_d を用いた。

2.2.2 染着自由エネルギーなどの熱力学的諸量

第1章2.2.5と同様に、染着自由エネルギー $\Delta \bar{G}$ は、Ottewill・Watanabeの式³⁾から算出した。

繊維への染料の染着熱 ΔH 及び染着エントロピー ΔS は、染着自由エネルギー ΔG の温度変化から常法により算出した。

3 結果と考察

3.1 繊維の界面電気的性質

未グラフト化繊維及びグラフト化ポリエステル繊維のカルボキシル基量、比表面積、表面電荷密度及び繊維の ζ 電位に及ぼすpHの影響などの繊維の界面電気的性質については第I編第2章で検討した。

3.2 繊維の ζ 電位の染料濃度による変化

繊維自身の ζ 電位が飽和値を示すアルカリ性(pH10)の水溶液中におけるメチレンブルー濃度と ζ 電位の関係を図1に示した。図示したように、各繊維の ζ 電位は染料濃度の増大とともにその符号を負から正に転じ、さらにその値を漸次増大した。このことから繊維と染料間には、静電結合に加え、van der Waals力も作用していることが示唆された。

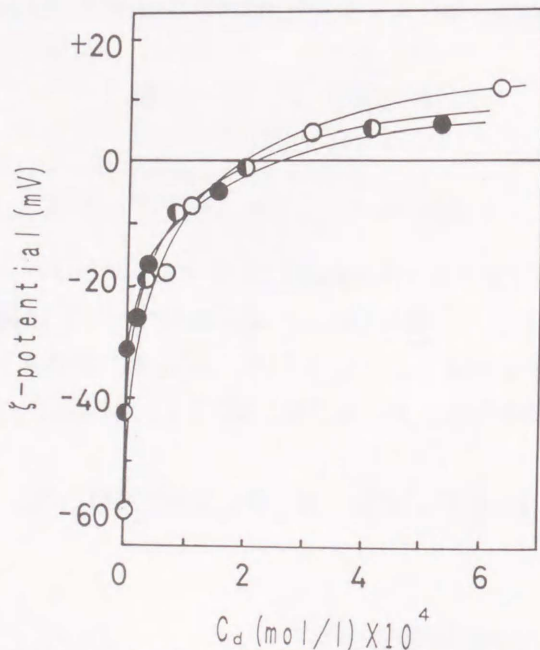


Fig.1 Influence of Methylene Blue concentration (C_d) on ζ -potentials of ungrafted and grafted polyester fibers at pH 10 and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 4.1% grafted ● : 10.6% grafted

3.3 表面染着量

図2に示すように、未グラフト化及びグラフト化繊維へのメチレンブルーの表面染着量は、染料濃度の増加とともに増大し、ついで飽和値を示した。その飽和値は、未グラフト化繊維 > 4.1%グラフト化繊維 > 10.6%グラフト化繊維の順に小となった。第I編第2章

の表1に示したように繊維表面のカルボキシル基量は、グラフト率とともに増大するにもかかわらず、グラフト化繊維の表面染着量は未グラフト化繊維のそれよりも小となった。これには、グラフト化繊維表面に存在する溶解高分子層が立体的に染料の染着を阻害する役割を演ずることなどが考えられるが、これについては、さらに次項以下で考察する。

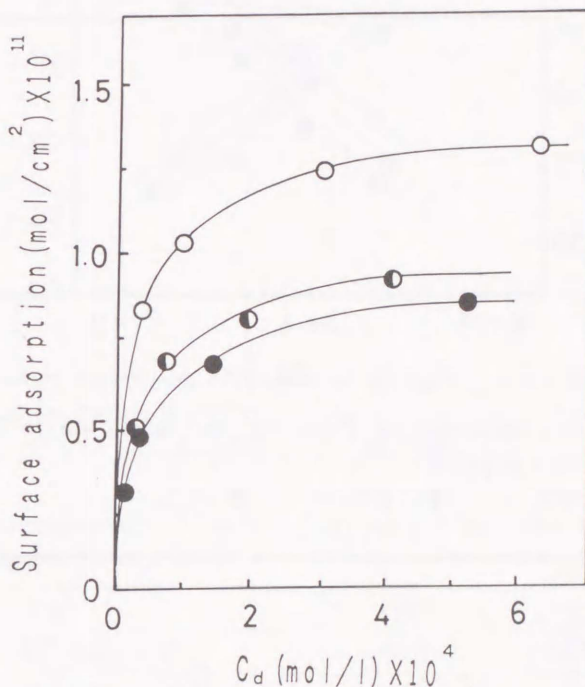


Fig.2 Influence of Methylene Blue concentration (C_d) on surface dye adsorption of ungrafted and grafted polyester fibers at pH 10 and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 4.1% grafted ● : 10.6% grafted

3.4 ζ電位の温度依存性

図3～5にメチレンブルー水溶液中における未グラフト化, 4.1%グラフト化及び10.6%グラフト化繊維のζ電位の温度依存性を示した。ζ-log C_d (C_d は染料濃度) 曲線は、いずれもζ電位が0に近い濃度範囲においてよい直線性を示し、温度上昇とともにζ電位は負側に移行したが、その勾配は変化しなかった。

3.5 染着自由エネルギー、染着熱及び染着エントロピー

各繊維のζ-log C_d 曲線をOttewill - Watanabeの式³⁾に適用して求めたメチレンブルーの染着自由エネルギー $\Delta \bar{G}$ などの値を表1に示した。いずれの繊維の場合にも、温度の上昇とともに $\Delta \bar{G}$ は漸次その負値を増大した。また、グラフト率の増大とともに、 $\Delta \bar{G}$ の負値は減少した。これは、グラフト率の増大によりメチレンブルーの表面染着量が減少する傾向とよい対応を示している。

つぎに、表1の $\Delta \bar{G}$ の温度変化から各繊維へのメチレンブルーの染着熱 $\Delta \bar{H}$ 及び染着エントロピー $\Delta \bar{S}$ を求め、表2に示した。いずれの繊維の $\Delta \bar{H}$ も負値を示した。

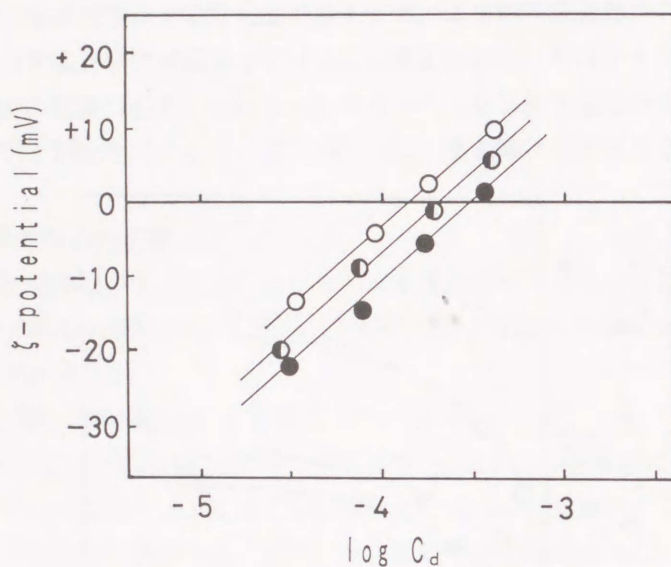


Fig.3 Temperature dependence of ζ -potential vs. $\log C_d$ curves for ungrafted polyester fiber at pH 10.

○ : 15°C ◐ : 25°C ● : 35°C

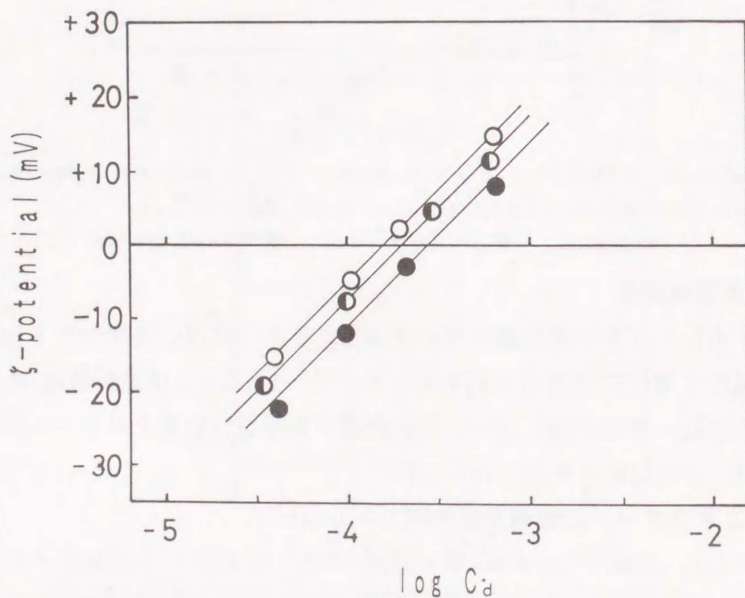


Fig.4 Temperature dependence of ζ -potential vs. $\log C_d$ curves for 4.1% grafted polyester fiber at pH 10.

○ : 15°C ◐ : 25°C ● : 35°C

また、いずれの繊維の $\Delta \bar{S}$ も正值を示した。この $\Delta \bar{S}$ が正值を示すことから未グラフト化及びグラフト化ポリエステル繊維へのメチレンブルーの染色に際し、前述の静電結合などのほかにエントロピー的な要因の寄与、すなわち疎水結合の関与が示唆された。

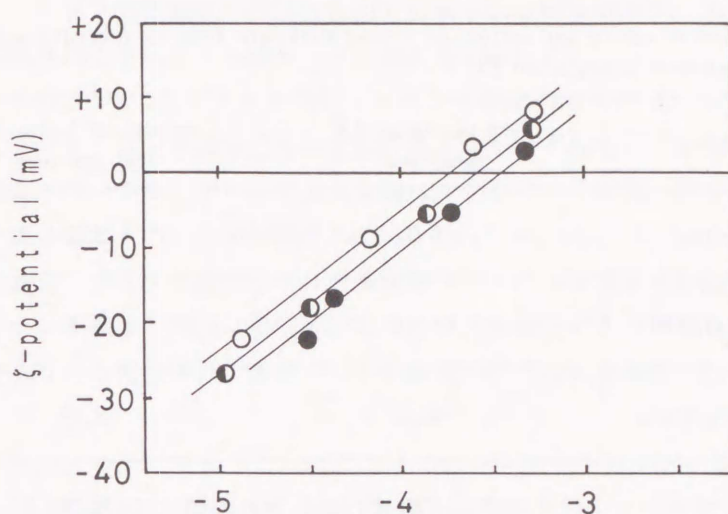


Fig.5 Temperature dependence of ζ -potential vs. $\log C_d$ curves for 10.6% grafted polyester fiber at pH 10.

○ : 15°C ◐ : 25°C ● : 35°C

Table 1. Temperature dependence of free energy of dyeing of Methylene Blue on ungrafted and grafted polyester fibers at pH 10.

fiber		15°C	25°C	35°C
ungrafted	ζ^* (mV)	-57.2	-56.9	-56.3
	C_d^0 (mol/l) $\times 10^4$	1.60	2.19	2.90
	$(d\zeta/d \log C_d)_{\zeta=0}$ (mV)	24.5	24.5	24.5
	$\Delta \bar{G}$ (kcal/mol)	- 8.11	- 8.22	- 8.30
4.1% grafted	ζ^* (mV)	-35.9	-43.8	-48.7
	C_d^0 (mol/l) $\times 10^4$	1.42	2.24	3.39
	$(d\zeta/d \log C_d)_{\zeta=0}$ (mV)	21.3	21.3	21.3
	$\Delta \bar{G}$ (kcal/mol)	- 8.02	- 8.12	- 8.21
10.6% grafted	ζ^* (mV)	-27.0	-27.8	-28.6
	C_d^0 (mol/l) $\times 10^4$	2.04	2.75	3.80
	$(d\zeta/d \log C_d)_{\zeta=0}$ (mV)	19.4	19.4	19.4
	$\Delta \bar{G}$ (kcal/mol)	- 7.60	- 7.70	- 7.78

繊維のグラフト率の増大により $\Delta \bar{S}$ 値が減少するのは、グラフト共重合によって繊維表面に導入された高分子鎖が親水性の溶解高分子層を形成するために、グラフト化繊維の疎水性表面で形成される疎水結合が、未グラフト化繊維の表面で形成されるそれよりも減少したためと考えられる。

また、未グラフト化及び4.1%グラフト化ポリエステル繊維の $\Delta \bar{S}$ 値は、第1章の未グ

Table 2. Heat of dyeing and entropy of dyeing Methylene Blue on ungrafted and grafted polyester fibers at pH 10.

fiber	heat of dyeing $\Delta\bar{H}$ (kcal/mol)	entropy of dyeing $\Delta\bar{S}$ (cal/mol·deg)
ungrafted	-5.37	9.56
4.1% grafted	-5.29	9.49
10.6% grafted	-5.02	8.96

ラフト化及び5%グラフト化ナイロン6繊維のそれぞれの値(3.94及び3.35cal/deg·mol)よりもいづれも大となった。このことからポリエステル繊維へのメチレンブルーの表面染色には、ナイロン6繊維へ対するよりもエントロピー的な寄与が大きいことが示唆された。

以上のことからグラフト化ポリエステル繊維へのカチオン染料メチレンブルーの表面染色性は、繊維表面にグラフト共重合により導入された高分子鎖による溶解高分子層の存在により、未グラフト化繊維へのそれと比較して低くなることが認められた。

4 要 約

疎水性のポリエステル繊維に親水性の性質を付与するために、アクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合したポリエステル繊維へのカチオン染料メチレンブルーの染色に関与する結合力及びメチレンブルーの表面染色性に及ぼすグラフト化の影響などを界面電氣的に検討し、次の結果を得た。

1. 未グラフト化繊維及びグラフト化繊維の ζ 電位は、染料濃度の増大とともにその符号を負から正に転じ、さらにその値を漸次増加した。このことから繊維と染料間には、グラフト化ナイロン6繊維と同様静電結合に加え、van der Waals力も作用していることが示唆された。
2. メチレンブルーの表面染着量は、グラフト率の増大とともに減少した。この傾向は、表面染着自由エネルギー $\Delta\bar{G}$ がグラフト率の増大とともに減少する傾向ともよい対応を示した。
3. 未グラフト化繊維及びグラフト化繊維へのメチレンブルーの染着熱 $\Delta\bar{H}$ は負値を示した。また、染着エントロピー $\Delta\bar{S}$ は正值を示し、グラフト化ナイロン6繊維と同様疎水結合の関与が示唆された。 $\Delta\bar{S}$ の値は、グラフト率の増加とともに減少した。これは、グラフト共重合によって繊維表面に導入された高分子鎖が親水性の溶解高分子層を形成

するために、グラフト化繊維の疎水性表面で形成される疎水結合が、未グラフト化繊維の表面で形成されるそれよりも減少したためと考えられる。

4. 未グラフト化及び4.1%グラフト化ポリエステル繊維の $\Delta \overline{S}$ 値は、未グラフト化及び5%グラフト化ナイロン6繊維のそれぞれの値よりもいずれも大であることから、ポリエステル繊維へのメチレンブルーの表面染着は、ナイロン6繊維へ対するよりもエントロピー的な寄与が大きいことが示唆された。

以上のことから、グラフト化ポリエステル繊維へのメチレンブルーの表面染着性は、グラフト化ナイロン6繊維と同様に繊維表面にグラフト共重合により導入された高分子鎖による溶解高分子層の存在により、未グラフト化繊維へのそれに比較して低くなることが認められた。

参 考 文 献

- 1) P. D. Kale, H. T. Lokhande, K. N. Rao, M. H. Rao, *J. Applied Polym. Sci.*, 19, 461(1975).
- 2) 大口正勝, 織学誌, 40, T-147(1984).
- 3) R. H. Ottewill, M. C. Rastogi, A. Watanabe, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 85(1960): 渡辺昌, 辻福寿, 上田静男, 電化, 29, 777(1961).

第3章 グラフト化ナイロン6繊維への カチオン界面活性剤の表面吸着性

1 緒 言

合成繊維は、吸湿性及び吸水性などの親水的性質に欠けている。この改質のために、親水性モノマーをグラフト共重合することが行われている。一方、界面活性剤の繊維物質への吸着現象は、精練、洗浄及び繊維加工などにおいて重要な問題で、多方面から多くの研究が行われている。これまで、木綿、ビニロン、ナイロン、ポリプロピレン及びアクリル繊維などの各種繊維への界面活性剤の表面吸着性に関する報告¹⁻⁴⁾はあるが、グラフト化繊維に対する界面活性剤の吸着性については、ほとんど研究されておらず、これを検討することは実用的見地からも重要なことと思われる。

そこで第I編第1章で、グラフト化ナイロン6繊維の表面特性について検討し、その表面にはグラフト共重合で導入された親水性の高分子鎖が水中で溶解高分子層を形成していることを述べた。

本章では、柔軟仕上げ剤及び帯電防止剤として、一般に用いられているカチオン界面活性剤としてN-アルキルピリジニウム=ブロミド(APB)を用い、その水溶液中におけるグラフト化ナイロン6繊維のζ電位を測定し、これから吸着の際の熱力学的諸量を求め、グラフト化ナイロン6繊維へのAPBの吸着に關与する結合力及びグラフト化繊維の表面に存在する溶解高分子層がAPBの表面吸着性に及ぼす影響を界面電氣的に検討した。さらに、APBの炭化水素鎖長がグラフト化繊維への表面吸着性に及ぼす影響についても検討した。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 織 維

第I編第1章と同じ未グラフト化繊維及びグラフト化ナイロン6繊維を使用し、その精製法も第I編第1章と同様に行った。

2.1.2 界面活性剤

カチオン界面活性剤としてN-アルキルピリジニウム=ブロミド(abbr. APB, $C_nH_{2n+1}NC_5H_5Br$)のうち、N-ドデシルピリジニウム=ブロミド($n=12$; DPB), N-テトラデシルピリジニウム=ブロミド($n=14$; TPB)及びN-ヘキサデシルピリジニウム=ブロミド($n=16$; HPB)を用いた。これらは、それぞれに対応するアルキルブロミドとピリジンとから合成した後、アセトンより3回再結晶して用いた⁵⁾。これらの界面活性剤の臨界ミセル濃度(cmc)を電導度法により測定し、その結果を表1に示した。

Table 1. cmc values of surfactants at 25°C.

NaCl concn. (mol/l)	cmc value of APB (mM)		
	DPB	TPB	HPB
0	11.2	—	—
5×10^{-3}	10.6	2.64	0.645
0	10.9*	4.1**	0.62***

*⁶⁾, **⁷⁾, ***⁸⁾; reported value.

2.2 実験方法

2.2.1 ζ 電位

第I編第1章2.2.3と同様に、流動電位法によって測定した。水溶液のpH及びイオン強度は、HCl-NaOH-NaCl系で調整した。

2.2.2 表面吸着量

本編第1章2.2.4と同様に、測定によって得たζ電位から表面電荷密度を算出し、界面活性剤の存在する系と存在しない系との表面電荷密度の差から表面吸着量を求めた。

2.2.3 吸着自由エネルギーなどの熱力学的諸量

本編第1章2.2.5と同様に、吸着自由エネルギー $\Delta \bar{G}$ は、Ottewill - Watanabeの式⁹⁾から算出した。

$$\zeta = [C/(C+C_S)]^{1/2} [\zeta^* + k_1 k_2 C_S / (1 + k_2 C_S)] \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$(d\zeta/d \log C_S)_{\zeta=0} = -2.303 [C/(C+C_S^0)]^{1/2} \cdot \zeta^* [1 + (\zeta^*/k_1)] \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$1/C_S^0 = -k_2 [1 + (k_1/\zeta^*)] \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$k_1 = (2\pi \cdot 1000kT/\epsilon CN)^{1/2} N_1 (Z_S/|Z|) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$k_2 = \exp(-\Delta \bar{G}/kT)/55.6 \quad \dots\dots\dots (5)$$

C_S 及び C : 界面活性剤及び無関係塩の濃度

Z_S 及び Z : 界面活性剤及び無関係塩の価数

C_S^0 : ζ-log C_S 曲線のζ=0における界面活性剤濃度

ζ及びζ* : 界面活性剤の存在する系と存在しない系のζ電位

N : Avogadro数

N_1 : 最大表面吸着分子数

$\Delta \bar{G}$: 界面活性剤に特有な電気化学的吸着自由エネルギー

($\Delta \bar{G} = Ze\psi_\delta + \Delta G$, ただし, ΔG は化学的吸着自由エネルギー, e は電子電荷, ψ_δ はStern電位で, 通常は $Ze\psi_\delta \ll \Delta G$ として, $\Delta \bar{G} \cong \Delta G$ とおける。)

すなわち、 $\zeta - \log C_s$ 曲線を求め、 $\zeta = 0$ の界面活性剤濃度とその直線の勾配を、式(1)~(5)に適用して吸着自由エネルギー $\Delta \bar{G}$ を求めた。

繊維への界面活性剤の吸着熱 $\Delta \bar{H}$ および吸着エントロピー $\Delta \bar{S}$ は、吸着自由エネルギー $\Delta \bar{G}$ の温度変化から常法により算出した。

3 結果と考察

3.1 繊維の界面電氣的性質

本章で使用した未グラフト化及びグラフト化ナイロン6繊維のカルボキシル基量、比表面積、表面電荷密度及び繊維の ζ 電位に及ぼすpHの影響などの繊維の界面電氣的性質については、第I編第2章で検討した。同章では、 $\zeta - \text{pH}$ 曲線で中性からアルカリ性側において、グラフト率の増大とともに繊維の負の ζ 電位の飽和値は低下した。一方、グラフト率の増加とともに繊維表面に形成される電気二重層中のずり面までの距離 t は増大した。これらのことから、親水性ビニルモノマーをグラフト共重合した繊維は水溶液中で膨潤し、グラフト共重合した高分子鎖が溶液中に伸長して、繊維表面にある厚さをもった溶解高分子層を形成していることを述べた。

3.2 界面活性剤水溶液中における繊維の ζ 電位

中性水溶液中(pH 6)におけるカチオン界面活性剤DPB濃度と繊維の ζ 電位の関係を図1に示した。未グラフト化及びグラフト化繊維ともにその ζ 電位は、活性剤濃度の増大とともにその符号を負から正に転じ、漸次増大した。このことから、界面活性剤DPBの吸着には、静電的相互作用以外に、van der Waals力などが関与していることが示唆された。

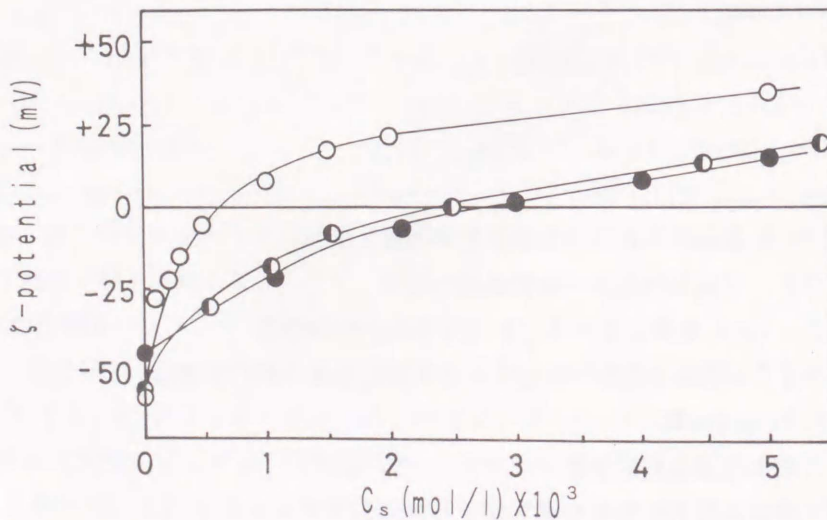


Fig.1 Influence of DPB concentration (C_s) on ζ -potentials of ungrafted and grafted nylon 6 fibers at pH 6 and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 5.8% grafted ● : 10% grafted

3.3 表面吸着量

図1で得られた ζ 電位より求めた界面活性剤DPBの表面吸着量を図2に示した。活性剤濃度の増大とともに、未グラフト化及びグラフト化繊維へのDPBの表面吸着量は漸次増加した。また、その表面吸着量は、未グラフト化>5.8%グラフト化>10%グラフト化繊維の順に減少した。第I編第1章の表1に示したように、たとえば10%グラフト化繊維のカルボキシル基量は、未グラフト化繊維のそれよりも著しく多いにもかかわらず、表面吸着量は逆にグラフト化繊維の方が小となった。これは、第I編第1章の表4の t の値からわかるようにグラフト化繊維表面に導入された親水性の溶解高分子層が、染色系と同様に界面活性剤の吸着を立体的に障害する役割を演じているためと考えられる。

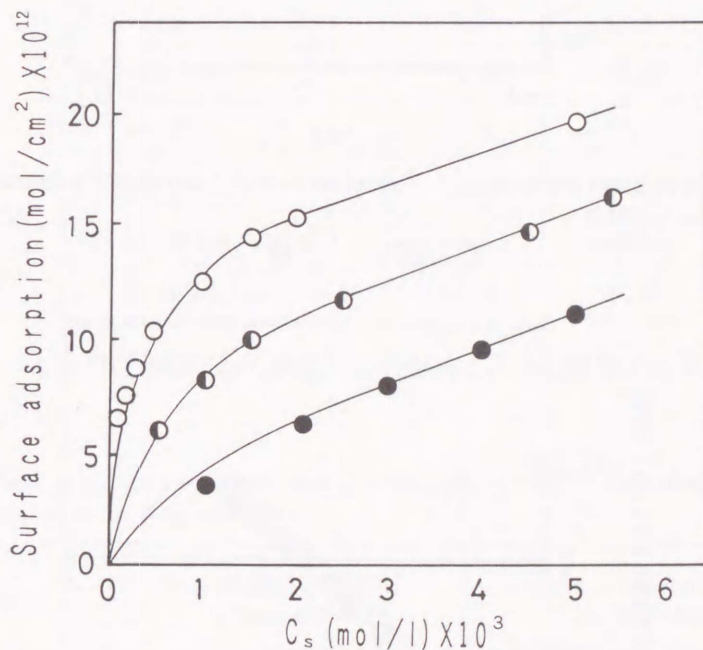


Fig.2 Influence of DPB concentration (C_s) on surface surfactant adsorption of ungrafted and grafted nylon 6 fibers at pH 6 and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 5.8% grafted ● : 10% grafted

3.4 ζ 電位の温度依存性

中性のDPB水溶液中における未グラフト化及び5.8%グラフト化繊維の ζ 電位の温度依存性を調べ、未グラフト化及び5.8%グラフト化繊維の ζ - $-\log C_s$ 曲線を図3及び4に示した。図示したように ζ - $-\log C_s$ 曲線はよい直線性を示し、温度上昇とともに直線の勾配は変化しなかった。しかし、10%グラフト化繊維の場合にはよい直線性を示さず、以下10%グラフト化繊維の結果を除外した。この現象は、水溶液中でグラフト化繊維の過大な膨潤が起り得ることにも関連していると思われるが、この点については今後さらに検討する予定である。

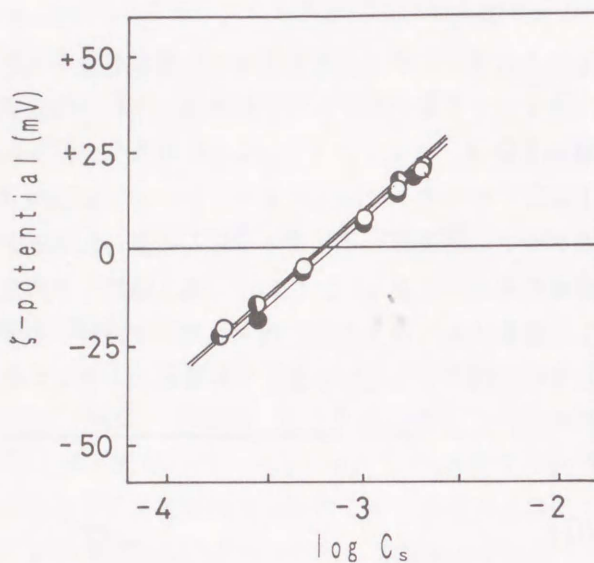


Fig.3 Temperature dependence of ζ -potential vs. $\log C_s$ curves for ungrafted nylon 6 fiber at pH 6.

○ : 15°C ◐ : 25°C ● : 35°C

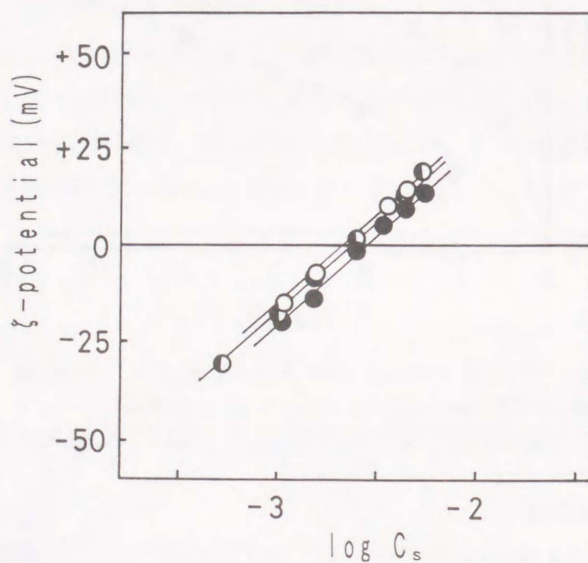


Fig.4 Temperature dependence of ζ -potential vs. $\log C_s$ curves for 5.8% grafted nylon 6 fiber at pH 6.

○ : 15°C ◐ : 25°C ● : 35°C

3.5 吸着自由エネルギー，吸着熱及び吸着エントロピー

各繊維の $\zeta - \log C_s$ 曲線を式(1)~(5)に適用して求めた界面活性剤DPBの吸着自由エネルギー $\Delta \bar{G}$ を表2に示した。いずれの繊維の場合にも，温度の上昇とともに $\Delta \bar{G}$ は漸次

その負値を増大した。また、グラフト化繊維の $\Delta\bar{G}$ の負値は、未グラフト化繊維のそれよりも小となり、前述のグラフト率の増大とともに表面吸着量が小となる傾向ともよい対応を示している。

Table 2. Temperature dependence of free energy of adsorption of DPB on ungrafted and 5.8% grafted nylon 6 fibers at pH 6.

fiber		15°C	25°C	35°C
ungrafted	ζ^* (mV)	-56.0	-57.7	-60.0
	C_s^0 (mol/l) $\times 10^4$	6.31	6.31	7.08
	$(d\zeta/d \log C_s)_{\zeta=0}$ (mV)	43.2	43.2	43.2
	$\Delta\bar{G}$ (kcal/mol)	- 6.86	- 7.12	- 7.32
5.8% grafted	ζ^* (mV)	-56.4	-56.8	-57.0
	C_s^0 (mol/l) $\times 10^4$	22.4	24.0	27.5
	$(d\zeta/d \log C_s)_{\zeta=0}$ (mV)	48.2	48.2	48.2
	$\Delta\bar{G}$ (kcal/mol)	-5.91	-6.07	-6.17

つぎに、表2の $\Delta\bar{G}$ の温度変化から繊維への吸着熱 $\Delta\bar{H}$ 及び吸着エントロピー $\Delta\bar{S}$ を求め、表3に示した。

Table 3. Heat of adsorption and entropy of adsorption of DPB on ungrafted and 5.8% grafted nylon 6 fibers at pH 6.

fiber	heat of adsorption $\Delta\bar{H}$ (kcal/mol)	entropy of adsorption $\Delta\bar{S}$ (cal/deg·mol)
ungrafted	-0.17	23.2
5.8% grafted	-2.17	13.0

未グラフト化及びグラフト化繊維の $\Delta\bar{H}$ は、いずれも負値を示した。また、未グラフト化及びグラフト化繊維の $\Delta\bar{S}$ は正值を示し、その値はグラフト化により減少した。 $\Delta\bar{S}$ が正值を示し、 $\Delta\bar{G}$ に対する $\Delta\bar{S}$ の寄与がかなり大きいことからDPBの吸着に際し、前述の静電的相互作用及びvan der Waals力などのほかにエントロピー的な要因、すなわち疎水結合の寄与の大きいことが示唆される。また、 $\Delta\bar{S}$ がグラフト化により減少するのは、グラフト共重合により導入された高分子鎖による親水性の溶解高分子層のために、繊維の疎

水性表面で形成される疎水結合が未グラフト化繊維表面におけるそれよりも減少したためと考えられる。

第1章のアルカリ水溶液中 (pH10) における未グラフト化及び5%グラフト化ナイロン6繊維へのカチオン染料メチレンブルーの染着の場合にもこの界面活性剤の吸着と同様に、その $\Delta \bar{S}$ は正值を示し、グラフト化によりその値は減少した。

3.6 界面活性剤の炭化水素鎖長の影響

第I編第1章の図4に示したように、未グラフト化及びグラフト化ナイロン6繊維の ζ 電位が飽和値を示すpH10における繊維の ζ 電位のDPB、TPB及びHPBの濃度及び温度による変化の例として、5.8%グラフト化繊維の場合を図5に示した。グラフト化繊維の ζ 電位が0になる界面活性剤濃度は、炭化水素鎖長の増大とともに低濃度側に移行した。

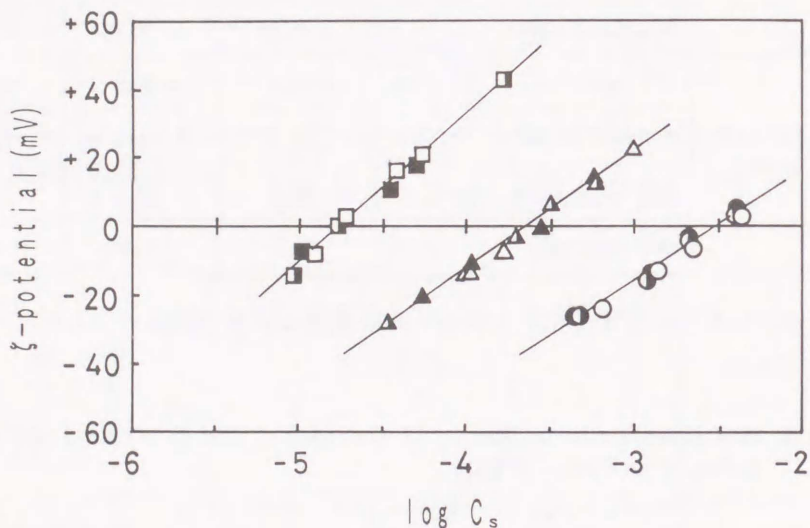


Fig.5 Temperature dependence of ζ -potential vs. $\log C_s$ curves for 5.8% grafted nylon 6 fiber at pH 10.

○ : DPB(15°C) ● : DPB(25°C) ● : DPB(35°C) △ : TPB(15°C)
 ▲ : TPB(25°C) ▲ : TPB(35°C) □ : HPB(15°C) ■ : HPB(25°C)
 ■ : HPB(35°C)

図5に示した ζ 電位の温度依存性の関係を、上述と同様に式(1)~(5)に適用して $\Delta \bar{G}$ を求め、さらに $\Delta \bar{H}$ 及び $\Delta \bar{S}$ を算出し、表4及び5に示した。 $\Delta \bar{G}$ の負値は、界面活性剤の炭化水素鎖長の増大とともに増加した。また、 $\Delta \bar{S}$ 値は正值を示し、この値は炭化水素鎖長の増大とともに増加した。このことから、界面活性剤の炭化水素鎖長の増大により、疎水的相互作用、すなわち疎水結合などの寄与が増大し、吸着性が増すことが示唆された。

Table 4. Temperature dependence of free energy of APB adsorption on 5.8% grafted nylon 6 fiber at pH 10.

surfactant		15°C	25°C	35°C
DPB	ζ^* (mV)	-53.2	-54.4	-55.5
	C_s^0 (mol/l) $\times 10^3$	3.49	3.21	3.20
	$(d\zeta/d \log C_s)_{\zeta=0}$ (mV)	32.3	32.3	32.3
	$\Delta \bar{G}$ (kcal/mol)	- 5.41	- 5.71	- 5.93
TPB	ζ^* (mV)	-53.2	-54.4	-55.5
	C_s^0 (mol/l) $\times 10^4$	2.44	2.44	2.44
	$(d\zeta/d \log C_s)_{\zeta=0}$ (mV)	38.5	38.5	38.5
	$\Delta \bar{G}$ (kcal/mol)	- 7.49	- 7.78	- 8.05
HPB	ζ^* (mV)	-53.2	-54.4	-55.5
	C_s^0 (mol/l) $\times 10^5$	1.85	1.85	1.85
	$(d\zeta/d \log C_s)_{\zeta=0}$ (mV)	44.1	44.1	44.1
	$\Delta \bar{G}$ (kcal/mol)	- 8.86	- 9.19	- 9.51

Table 5. Heat of adsorption and entropy of adsorption of APB on 5.8% grafted nylon 6 fibers at pH 10.

surfactant	heat of adsorption $\Delta \bar{H}$ (kcal/mol)	entropy of adsorption $\Delta \bar{S}$ (cal/deg·mol)
DPB	1.57	26.0
TPB	0.55	27.9
HPB	0.50	32.5

4 要 約

アクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合したナイロン6繊維へのカチオン界面活性剤N-アルキルピリジニウム=ブロミドAPBの吸着に關与する結合力，グラフト化繊維の表面に存在する親水性の溶解高分子層がAPBの表面吸着性に及ぼす影響及びAPBの炭化水素鎖長が表面吸着性に及ぼす影響などについて界面電氣的に検討し，次の結果を得た。

1. 未グラフト化及びグラフト化繊維ともに，その ζ 電位は界面活性剤DPB濃度の増大とともにその符号を負から正に転じ，漸次増大した。このことから，界面活性剤の吸着には，染色系と同様静電的相互作用に加えて，van der Waals力などが關与していること

- が示唆された。
2. DPBの表面吸着量は、繊維のグラフト率の増大とともに減少した。これは繊維表面にグラフト共重合により導入された親水性の溶解高分子層が界面活性剤の吸着を立体的に阻害する役割を演じていることを示唆している。
 3. 中性水溶液中におけるDPBの吸着自由エネルギー $\Delta\bar{G}$ は、グラフト化によりその負値を減少し、グラフト率の増大によって表面吸着量が減少する傾向とよい対応を示した。
 4. DPBの吸着エントロピー $\Delta\bar{S}$ は、未グラフト化及び5.8%グラフト化繊維で正值を示し、グラフト化により $\Delta\bar{S}$ 値は減少した。染色系と同様に $\Delta\bar{S}$ が正值を示すことから界面活性剤DPBの吸着には、静電結合及びvan der Waals力に加えて疎水結合も関与していることが示唆された。
 5. APBの炭化水素鎖長の増大により $\Delta\bar{G}$ の電位が0になる界面活性剤濃度は、低濃度側に移行した。また、炭化水素鎖長の増大とともに $\Delta\bar{G}$ の負値及び $\Delta\bar{S}$ の正值は、ともに増大した。このことから、界面活性剤の炭化水素鎖長の増大により、疎水結合の寄与が増大し、吸着性が増すことが示唆された。

参 考 文 献

- 1) A. Fava, H. Eyring, *J. Phys. Chem.*, **60**, 890(1956).
- 2) M. E. Ginn, F. B. Kinney, J. C. Harris, *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **38**, 138(1961).
- 3) 須沢利郎, 工化, **65**, 2045(1962); **66**, 1002(1963); 須沢利郎, 岩垂芳男, 佐々木雅彦, 工化, **68**, 2152, 2161, 2165(1965); 須沢利郎, 湯沢元康, 油化学, **15**, 20(1966); Y. Iwaware, T. Suzawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 2326(1970).
- 4) 須沢利郎, 高橋利明, 油化学, **25**, 796(1976); 須沢利郎, 箱崎忠克, 油化学, **29**, 260(1980).
- 5) 須沢利郎, 川崎きよ子, 川崎尚二, 油化学, **36**, 26(1987).
- 6) 北原文雄, 玉井康勝, 早野茂夫, 原一郎, "界面活性剤", p70, 講談社(1979).
- 7) H. J. L. Trap, J. J. Hermans, *Chem. Abstr.*, **49**, 12918h(1955).
- 8) E. C. Evers, C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3049(1948).
- 9) R. H. Ottewill, M. C. Rastogi, A. Watanabe, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 854(1960).

第4章 結 語

疎水性の合成繊維に吸水性及び吸湿性などの親水的性質を付与するために、親水性ビニルモノマーのアクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合したポリアミド系ナイロン6繊維及びポリエステル繊維へのカチオン染料メチレンブルーの染着及びカチオン界面活性剤N-アルキルピリジニウム=プロミドの吸着に關与する結合力、及びこれらの繊維への染着性と吸着性に及ぼすグラフト化の影響などについて界面電氣的に検討し、次の結果を得た。

I カチオン染料の表面染着性

1. ナイロン6繊維及びポリエステル繊維のいずれの繊維の場合にも、未グラフト化及びグラフト化合成繊維の ζ 電位は、染料濃度の増大とともにその符号を負から正に転じ、さらにその値を漸次増加した。このことから、2種の繊維と染料間には、静電結合に加え、van der Waals力も作用していることが示唆された。
2. メチレンブルーの表面染着量は、ナイロン6繊維及びポリエステル繊維のいずれの繊維の場合にもグラフト率の増大とともに減少した。この傾向は、表面染着自由エネルギー $\Delta\bar{G}$ がグラフト率の増大とともに減少する傾向ともよい対応を示した。これはグラフト化により繊維表面に導入された親水性の溶解高分子層が、染料の染着を立体的に阻害するためと考えられる。
3. ナイロン6繊維及びポリエステル繊維のいずれの繊維の場合にも未グラフト化及びグラフト化繊維の $\Delta\bar{H}$ は、いずれも負値を示し、その値はグラフト率の増大とともに減少した。また、いずれの繊維の $\Delta\bar{S}$ も正值を示し、メチレンブルーの染着に際し、疎水結合の關与が示唆された。また、 $\Delta\bar{S}$ 値はグラフト率の増大とともに減少した。これは、グラフト共重合によって繊維表面に導入された高分子鎖による親水性の溶解高分子層のために、繊維の疎水性表面で形成される疎水結合が未グラフト化繊維表面に対するそれよりも減少したためと考えられる。
4. 未グラフト化及び4.1%グラフト化ポリエステル繊維の $\Delta\bar{S}$ 値は、未グラフト化及び5%グラフト化ナイロン6繊維のそれぞれの値よりもいずれも小であることから、ポリエステル繊維へのメチレンブルーの表面染着には、ナイロン6繊維へ対するよりもエントロピー的な寄与が大きいことが示唆された。

II カチオン界面活性剤の表面吸着性

1. 未グラフト化及びグラフト化ナイロン6 繊維のいずれの繊維の場合にも、その ζ 電位は、カチオン界面活性剤N-ドデシルピリジニウム=ブロミドDPB濃度の増大とともにその符号を負から正に転じ、漸次増大した。このことから、界面活性剤DPBの吸着は、カチオン染料メチレンブルーの染着の場合と同様に静電的相互作用以外に、van der Waals力などが関与していることが示唆された。
2. ナイロン6 繊維へのDPBの表面吸着量は、グラフト率の増大とともに減少した。これは繊維表面にグラフト共重合により導入された溶解高分子層が界面活性剤の吸着を立体的に阻害する役割を演じていることを示唆している。
3. カチオン界面活性剤DPBの吸着自由エネルギー $\Delta\bar{G}$ は、グラフト化によりその負値を減少し、グラフト率の増大によりその表面吸着量が減少する傾向とよい対応を示した。また、DPBの吸着熱 $\Delta\bar{H}$ は、未グラフト化及び5.8%グラフト化繊維で負値を示した。吸着エントロピー $\Delta\bar{S}$ は、いずれの繊維の場合にも正值を示し、グラフト化により $\Delta\bar{S}$ 値は減少した。 $\Delta\bar{S}$ が正值を示すことからDPBの吸着には、染色系と同様静電結合及びvan der Waals力に加えて疎水結合も関与し、また、グラフト化によりその結合の寄与が減少することが示唆された。
4. アルキルピリジニウム=ブロミドの炭化水素鎖長の増大により ζ 電位が0になる界面活性剤濃度は、低濃度側に移動した。また、炭化水素鎖長の増大とともに $\Delta\bar{G}$ の負値及び $\Delta\bar{S}$ の正值は、ともに増大した。このことから、界面活性剤の炭化水素鎖長の増大により疎水結合の寄与が増加し、吸着性が増すことが示唆された。

以上の結果から、アクリル酸とメタクリル酸をグラフト共重合したナイロン6 繊維及びポリエステル繊維へのカチオン染料メチレンブルーの染着及びカチオン界面活性剤アルキルピリジニウム=ブロミドの吸着には、静電結合及びvan der Waals力以外に疎水結合が関与していることが示唆された。また、グラフト化合成繊維への染料の表面染着性及び界面活性剤の表面吸着性は、グラフト共重合により導入された高分子鎖により形成される繊維表面の溶解高分子層が立体的な障害となるために未グラフト化繊維へのそれらよりも低下するものと考えられる。

第Ⅲ編 グラフト化合成繊維への高分子ラテックスの付着性

疎水性の合成繊維に恒久的な吸湿性及び吸水性を付与するために、親水性モノマーをグラフト共重合することが行われている¹⁻⁴⁾。そして、これらの繊維製品は、精練、漂白、染色、洗浄及び繊維加工などにおいて水溶液系で取り扱われることが多い。そこで、まず第Ⅰ編では、アクリル酸とメタクリル酸でグラフト共重合した合成繊維の表面特性を界面電氣的な面から検討した。つづいて第Ⅱ編では、このグラフト化繊維への染料及び界面活性剤の吸着性について検討した。

つぎに、繊維製品の接着、コーティング、品質改善などの繊維加工及び紙加工の観点から見れば、高分子ラテックスのこれら繊維類への付着性の研究が重要な問題である。しかし、これまで天然繊維及び合成繊維への高分子ラテックスの付着性をコロイド化学的に研究した報告⁵⁻⁷⁾はあるが、これらの合成繊維にグラフト共重合を行い、親水性を付与した繊維への高分子ラテックスの付着性に関する報告はない。また、工業的には乳化剤存在剤で合成された高分子ラテックスが、多量使用されているが、これらのラテックスには乳化剤が含有されているために系が複雑である。そこで、乳化剤不在系で高分子ラテックスを合成すれば、乳化剤の影響がなく、単分散性に優れ、かつ種々の表面特性を有するラテックスを得ることができるので、繊維加工及び紙加工などにおける初期段階の繊維へのラテックスの付着性を調べる際のモデル物質として適しており、また、洗浄過程における繊維からの污垢粒子の脱離及び污垢粒子の再付着の際の污垢粒子のモデル物質としても適していると考えられる。

以上の観点から、本編では、親水性の高いグラフト化合成繊維への種々の表面特性を持つ高分子ラテックスの付着性を検討するために、ポリスチレンラテックス、スチレン/アクリル酸共重合体ラテックス、スチレン/アクリルアミド共重合体ラテックス及びスチレン/2-ヒドロキシエチル=メタクリレート共重合体ラテックスを、乳化剤不在系で合成し、グラフト化合成繊維へのこれらのラテックス粒子の付着性に及ぼす繊維表面に存在する溶解高分子層及び高分子ラテックスの表面特性の影響について調べ、グラフト化繊維表面への高分子ラテックスの付着の機構について検討した。さらに、これらの系へのコロイド化学のヘテロ凝集理論の適用性と付着性の関係についても検討した。

また、工業的には、高分子ラテックス分散液を攪拌しながら繊維製品への処理が行なわれる場合が多いので、振とう系における高分子ラテックスの繊維への付着性を調べ、この系と静置系におけるラテックスの付着性の差異についても検討した。

第1章 スチレンラテックス、スチレン/アクリル酸共重合体ラテックス 及びスチレン/アクリルアミド共重合体ラテックスの付着性

1 緒 言

高分子ラテックスの繊維への付着性は、繊維加工、紙加工及び洗浄作用などの基礎的研究として重要な問題と考えられる。そこで、本章では、まず親水性のグラフト化ナイロン6繊維への高分子ラテックスの付着挙動を検討するために、親水性でかつ解離性基を有すると考えられるスチレン/アクリル酸共重合体ラテックス⁸⁾、親水性でかつ厚い溶解高分子層を有するスチレン/アクリルアミド共重合体ラテックス⁷⁾及び疎水性のポリスチレンラテックスを乳化剤不在系で合成して用いた。特に、グラフト共重合により繊維表面に導入された溶解高分子層がこれらの高分子ラテックスの付着に及ぼす影響及び高分子ラテックスのグラフト化繊維への付着の機構について検討した。まず、コロイド分散系におけるヘテロ凝集理論と対比するために、静置系における繊維へのラテックスの付着性及びpHの影響を調べた。さらに、この系における繊維へのラテックスの付着速度定数を求め、この付着速度定数とヘテロ凝集理論から求めたラテックス粒子—繊維間の全相互作用エネルギーとの相関関係について検討した。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 繊 維

ナイロン6タフタ(以下未グラフト化繊維と略)及びこれにアクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合し、Na塩に置換した繊維(以下グラフト化繊維と略)は、第I編第1章で用いた繊維と同一である(いずれも東レKK製)。なお、繊維の精製は、第I編第1章2.1.1と同様に行った。

2.1.2 高分子ラテックス

スチレン/アクリル酸共重合体ラテックス[P(St/AA)]は乳化剤不在系でシード重合法とモノマー連続添加法⁹⁾により、ポリスチレンラテックス[PS]及びスチレン/アクリルアミド共重合体ラテックス[P(St/AAm)]は、ともに乳化剤不在系で、モノマー一括仕込み法^{10,11)}により合成した。それぞれの合成条件を表1に示した。なお、P(St/AA₅)の末尾の5は共重合成成分アクリル酸のmol%を、及びP(St/AAm₁₀)、P(St/AAm₂₀)の末尾の10と20は、共重合成成分アクリルアミドの重量%を示す。合成したラテックスは、約1週間静置透析した後、イオン交換樹脂法により精製した。これらのラテックスの粒子径は、透過型

電子顕微鏡により測定し、表1に示した。

Table 1. Preparation of polymer latices.

Conditions	PS	P(St/AA ₅) ^{a)}	P(St/AAm ₁₀) ^{b)}	P(St/AAm ₂₀) ^{b)}
styrene (mol/l)	0.871	1.368	0.856	0.768
acrylamide (mol/l)	—	—	0.141	0.281
acrylic Acid (mol/l)	—	7.216×10^{-2}	—	—
potassium persulfate (mol/l)	1.722×10^{-3}	2.732×10^{-3}	1.720×10^{-3}	1.720×10^{-3}
total volume (ml)	1600	900	1600	1600
seed monomer (ml)	—	29.8	—	—
speed of agitation (rpm)	350	350	350	350
seed polymerization (°C, hr.)	—	70°C, 0.5hr.	—	—
successive addition of monomer (°C, hr.)	—	70°C, 1.0hr.	—	—
after polymerization (°C, hr.)	70°C, 11hr.	70°C, 8hr.	70°C, 8hr.	60°C, 10hr.
particle diameter (nm)	525	549	420	458

a) : Subscript 5 represents the mol% of acrylic acid used in the copolymerization.

b) : Subscript 10 and 20 represent the Wt% of acrylamide used in the copolymerization.

2.2 方 法

2.2.1 ラテックス粒子の ζ 電位の測定

顕微鏡電気泳動法により、三田村理研製顕微鏡電気泳動装置を用いて電気泳動移動度Uを測定し、次のHenry - Smoluchowski式¹²⁾より求めた。

$$\zeta = \frac{1}{f(\kappa a)} \cdot \frac{6 \pi \eta}{\epsilon} U \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 ζ は ζ 電位、 η 及び ϵ は溶液の粘性係数と誘電率を表す。 $f(\kappa a)$ はHenryの補正項で、Debye - Hückelのパラメータ κ とラテックスの粒子径 a の関数である。

2.2.2 電導度滴定

ラテックス粒子の表面の解離基の種類と量を調べるために、滴定剤としてNaOH規定液を用い、窒素雰囲気下で電導度滴定を行った。電導度は、東亜電波製電気伝導度計CM-30ETで測定した。

2.2.3 付着量の測定

0.1 g / dm³のラテックス分散液50ml中に試料繊維 2 g を入れ、恒温水槽中に24時間静置してラテックス粒子を付着させた。試料を投入する前後の分散液の吸光度の差からラテックス粒子の付着量を求めた。ラテックス粒子と繊維の ζ 電位及び付着量の測定は、25°Cで行い、溶液のpH及びイオン強度の調整は、HCl-NaOH-NaCl系で行った。

2.2.4 ヘテロ凝集理論の適用

異種電気二重層間の相互作用エネルギーに関しては、Hoggらの式¹³⁾があり、今村らはこの式より球-平板間の相互作用に関して次式¹⁴⁾を誘導した。ここではラテックスを球、繊維を平板と仮定して、この式よりラテックス-繊維間の電気二重層の相互作用エネルギー V_E を算出した。

$$V_E = \frac{a \epsilon}{4kT} \left\{ (\psi_1^2 + \psi_2^2) \ln \frac{\exp(2\kappa H_0) - 1}{\exp(2\kappa H_0)} + 2\psi_1 \cdot \psi_2 \ln \frac{\exp(\kappa H_0) + 1}{\exp(\kappa H_0) - 1} \right\} \dots (2)$$

ここで、 a はラテックスの粒子径、 ϵ は溶液の誘電率、 k はBoltzmann定数、 ψ_1 及び ψ_2 はラテックス及び繊維の表面電位(ここでは、それぞれの ζ 電位を用いた)、 H_0 はラテックス粒子と繊維間の距離、 κ はDebye-Hückelのパラメータを表す。

van der Waals力による相互作用エネルギー V_A は次式より算出した。

$$V_A = -\frac{A_{12/3}}{6kT} \cdot \left\{ \frac{2a(H_0+a)}{H_0(H_0+2a)} - \ln \frac{H_0+2a}{H_0} \right\} \dots (3)$$

$A_{12/3}$ は、水中におけるラテックス粒子と繊維間のHamaker定数である。ここでは、用いたラテックスのHamaker定数とて、ポリスチレンの値 $5.0 \times 10^{-14} \text{erg}^{15)}$ を、未グラフト化及びグラフト化ナイロン6繊維の定数として、ナイロン6繊維の値 $4.1 \times 10^{-13} \text{erg}^{5)}$ を用いた。

ラテックス粒子と繊維間の全相互作用エネルギー V_T は、 V_E と V_A の和として次式から求めた。

$$V_T = V_E + V_A \dots (4)$$

2.2.5 付着速度定数

繊維表面へのラテックス粒子の付着速度は、次式で示される¹⁶⁾。

$$\frac{dC_t}{dt} = k_C [C_0 - C_t] [1 - \theta_t] - k_E \cdot C_t \dots (5)$$

ここで、 C_0 はラテックス粒子の初濃度、 C_t は時間 t における付着ラテックス量、 k_C は付着速度定数、 k_E は脱離速度定数、 θ_t は付着したラテックス粒子による繊維表面の被覆率を示す。

静置浸漬の系では、付着した粒子の脱離は無視できるし、また、ラテックス粒子の付着できる繊維の表面積がラテックス量に対して非常に大きい場合 $\theta_t \doteq 0$ と近似できるので、式(5)は次のようになる。

$$\frac{dC_t}{dt} = k_C [C_0 - C_t] \dots (6)$$

式(6)を積分すると、

$$k_C \cdot t = \ln [C_0 / (C_0 - C_t)] \dots (7)$$

時間 t におけるラテックスの付着量を測定して、 k_C 値を式(7)から求めた。

3 結果と考察

3.1 ζ 電位

3.1.1 繊維のζ電位

第I編第1章の図2に示したように、未グラフト化、5.8%及び10%グラフト化ナイロン6繊維の等電点は、グラフト率の増大とともに酸性側に移行し、また、アルカリ性側において各繊維のζ電位は飽和値を示し、その飽和値はグラフト率の増大とともにグラフト共重合により導入された溶解高分子層の厚さの増大のために低下した。

3.1.2 ラテックスのζ電位

ラテックス粒子のζ電位とpHの関係を図1に示した。各ラテックスのζ電位は全pH領域で負値を示し、酸性側ではその値が小さく、中性からアルカリ性側への移行にともなってその値は増加した。P(St/AA₅)ラテックスが負のζ電位を示すことは、共重合成分のアクリル酸のカルボキシル基に起因することで当然であるが、非イオン性のモノマーのスチレンとアクリルアミドから合成されたラテックスのζ電位が負値を示すのは、乳化剤不在系で過硫酸カリウム(KPS)を重合開始剤として合成するとラテックスの表面に開始剤の分解成分である硫酸イオンが残存するためと考えられている^{8,17)}。また、ラテックスの負のζ電位は、PS>P(St/AA₅)>P(St/AAM₁₀)>P(St/AAM₂₀)の順に低下した。このことは、各ラテックスの表面に形成される電気二重層の構造の差異に起因していると思われる。そこで、これらのラテックス表面の電気二重層におけるずり面までの距離 t と Stern電位 ψ_δ を、次に示す Eversole - Boardman式¹⁸⁾に適用して求めた。

$$\ln \tanh(Ze\zeta / 4kT) = \ln \tanh(Ze\psi_\delta / 4kT) - \kappa t \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 Z はイオンの価数、 e は電子電荷、 k はBoltzmann定数、 T は絶対温度、 κ はDebye - Hückelのパラメータである。25℃の1-1電解質水溶液中では式(8)は、次のようになる。

$$\ln \tanh(9.730 \times 10^{-3} \zeta) = \ln \tanh(9.730 \times 10^{-3} \psi_\delta) - 0.3286 \sqrt{c} \cdot t \quad \dots\dots (9)$$

ここで、 ζ 、 c (電解質濃度)及び t は、それぞれmV、mol/l及びÅで表した量である。

まず、各ラテックスのζ電位の電解質(本研究ではNaClを用いた)濃度依存性を測定し、 $\ln \tanh(9.730 \times 10^{-3} \zeta)$ 対 $0.3286 \sqrt{c}$ のプロットを行えば、その直線の勾配から t が、切片から ψ_δ が求められる。図2にPS及びP(St/AA₅)ラテックスのプロットを示した。なお、P(St/AAM₁₀)及びP(St/AAM₂₀)の図は省略した。このようにして求めた各ラテックスの t と ψ_δ を表2に示した。共重合成分のアクリル酸及びアクリルアミドの導入により負の ψ_δ 値はPSラテックスのそれよりも減少し、 t 値は、PSラテックスのそれよりも増大した。また、その共重合成分の増大とともに t 値は増大した。

次に、PS及びP(St/AA₅)ラテックスの電導度滴定曲線を図3及び4に示した。なお、

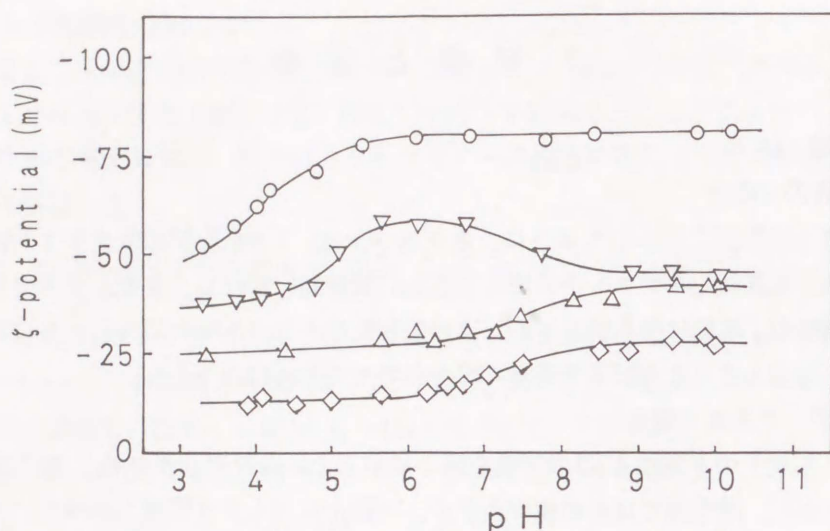


Fig.1 Influence of pH on ζ - potentials of polymer latices at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C .

○ : PS ▽ : P(St/AA₅) △ : P(St/AAm₁₀) ◇ : P(St/AAm₂₀)

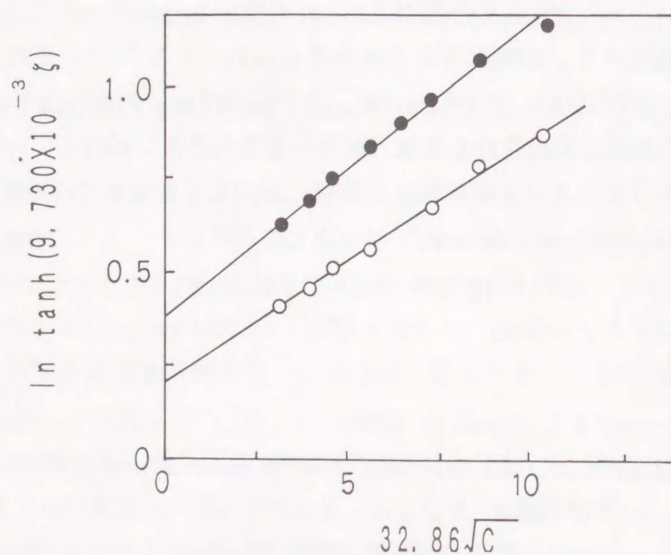


Fig.2 Plots of Eversole - Boardman's equation for relation between ζ - potentials of polymer latices and NaCl concentration (C) at pH 6 and 25°C .

○ : PS ● : P(St/AA₅)

P(St/AAm₁₀)及びP(St/AAm₂₀)の図は省略した。PS及びP(St/AA₅)ラテックスの滴定曲線で、第一の屈曲点は開始剤(KPS)の分解成分の強酸基($-\text{OSO}_3^-$)の滴定当量点、第二の屈曲点は弱酸基($-\text{COO}^-$)の滴定当量点に相当するものと思われる。各ラテックスの表面電荷密度 σ を、次式⁸⁾から算出した。

Table 2. Position of slipping plane and Stern potential of polymer latices.

latex	position of slipping plane t (Å)	Stern potential ψ_δ (mV)
PS	6.5	-118
P(St/AA ₅)	7.7	-79
P(St/AAm ₁₀)	27	-106
P(St/AAm ₂₀)	38	-51

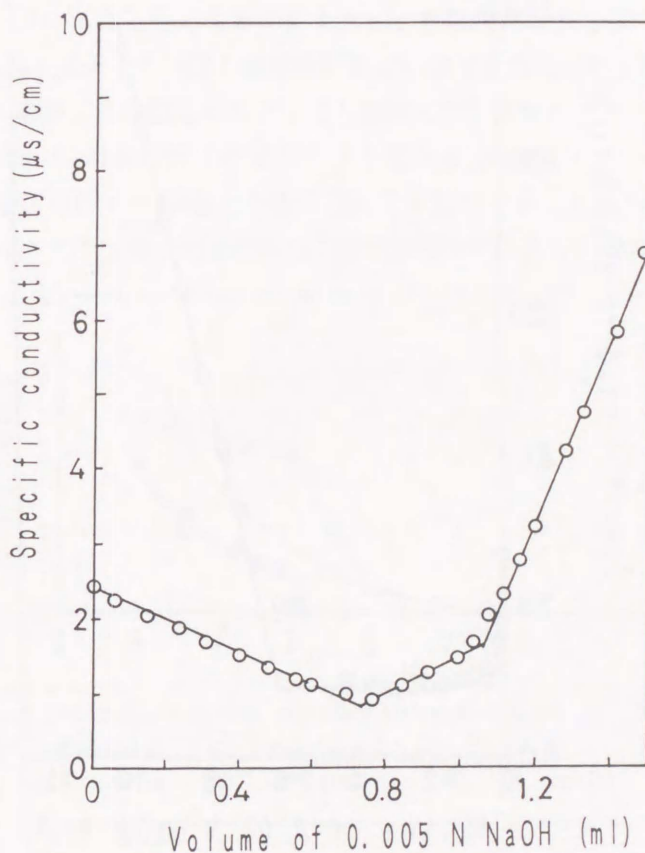


Fig.3 Conductometric titration curve of PS latex at 25°C.

$$\sigma = \frac{c f F}{S} \dots\dots\dots (10)$$

ここで、 c は当量点まで消費された滴定剤の量 (ml), f は滴定剤のファクター, F は Faraday 定数, S はラテックス粒子の表面積 (cm^2/g) である。式 (10) から求めた各ラテックスの σ を表 3 に示した。ラテックスの σ は, $\text{P(St/AA}_5) \gg \text{PS} > \text{P(St/HEMA}_{10}) > \text{P(St/AAm}_{20}) > \text{P(St/AAm}_{10})$ の順に小となった。P(St/AA₅) ラテックスの σ が最大であるにもかかわらず, 図 1 に示したようにこのラテックスの ψ_δ の負値が PS ラテックスのそれよりも小さいのは, P(St/AA₅) ラテックスの ψ_δ が低いことと, 対イオンによる電荷の遮蔽効果に加えて共重合成分のポリアクリル酸 (AA) 鎖により形成された溶解高分子層に

よってずり面までの距離 t がPSラテックスと比較してやや大となった⁸⁾ことなどのためであり、また、P(St/AAm₁₀)及びP(St/AAm₂₀)ラテックスの ζ 電位の負値がPS及びP(St/AA₅)ラテックスのそれよりも著しく小さいのは、表2に示したように、 ψ_0 の負値が低いこととこれらのラテックス表面に存在するポリアクリルアミド(AAm)鎖により形成された溶解高分子層が厚いために、 t 値が著しく大となったためと考えられる。

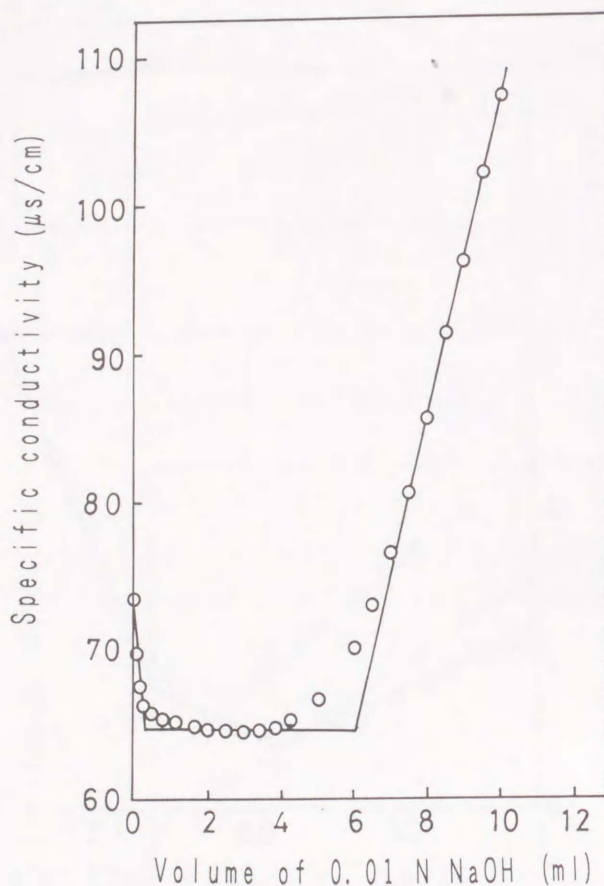


Fig.4 Conductometric titration curve of P(St/AA₅) latex at 25°C.

Table 3. Surface charge density of polymer latices.

latex	surface charge density ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)		
	strong acid σ_s ($-\text{OSO}_3^-$)	week acid σ_w ($-\text{COO}^-$)	total $\sigma = \sigma_s + \sigma_w$
PS	- 2.4	- 1.0	- 3.4
P(St/AA ₅)	- 5.4	-91.2	-97.2
P(St/AAm ₁₀)	- 0.5	—	- 0.5
P(St/AAm ₂₀)	- 1.5	—	- 1.5

3.2 繊維へのラテックスの付着性

3.2.1 pHの影響

図5～8に、未グラフト化繊維及びグラフト化繊維に対する各ラテックス粒子の付着量のpHによる変化を示した。いずれの繊維—ラテックス系においても、付着量は中性から酸性側に移行するにともなって著しく増大し、アルカリ性側では逆に激減した。

これは、第I編第1章の図2に示したように、酸性側に移行するにともなって繊維の負のζ電位が減少していることからわかるように、各繊維の有するCOOH基の解離が抑制され、結果的に繊維—ラテックス間の静電的反発力が減少することが主原因と考えられる。このことは、第I編第1章の図2の未グラフト化繊維のζ電位とグラフト化繊維のζ電位の大きさが入れ替わるpH値と図4の未グラフト化繊維と5.8%グラフト化繊維へのPSラテックスの付着量が逆転するpH値とがよい対応を示していることから考えられることであり、PSラテックスの付着には静電的相互作用の関与が大きいことが示唆される。

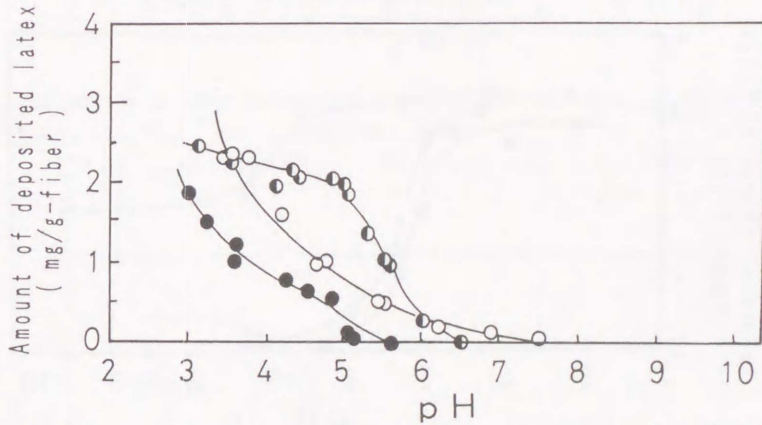


Fig.5 Deposition of PS latex onto ungrafted and grafted fibers as a function of pH without shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C .

○ : ungrafted ◐ : 5.8% grafted ● : 10% grafted

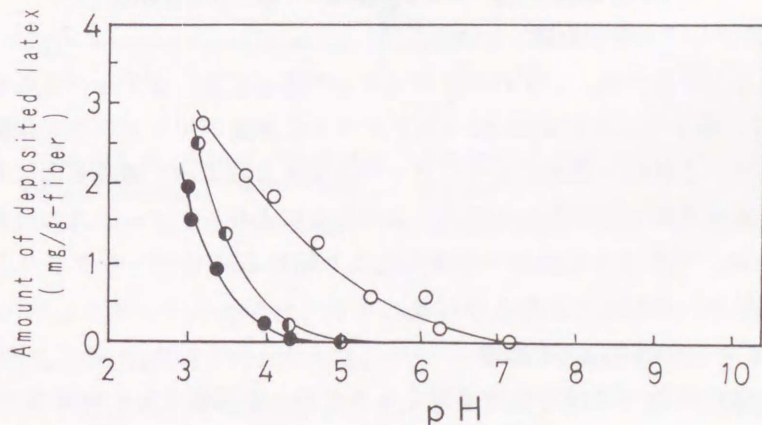


Fig.6 Deposition of P(St/AA₅) latex onto ungrafted and grafted fibers as a function of pH without shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C .

○ : ungrafted ◐ : 5.8% grafted ● : 10% grafted

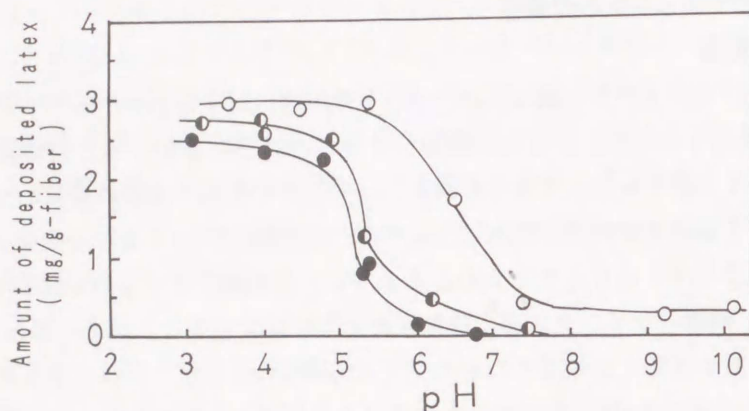


Fig. 7 Deposition of P(St/AAM₁₀) latex onto ungrafted and grafted fibers as a function of pH without shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 5.8% grafted ● : 10% grafted

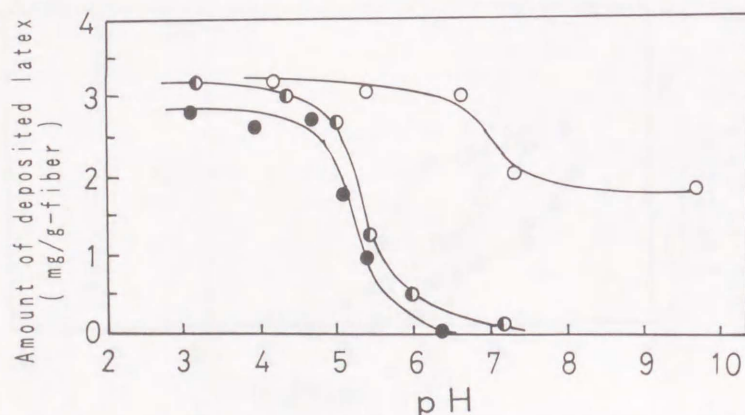


Fig. 8 Deposition of P(St/AAM₂₀) latex onto ungrafted and grafted fibers as a function of pH without shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 5.8% grafted ● : 10% grafted

3.2.2 繊維のグラフト化の影響

図5～8に示したように、いずれのラテックスの場合にも、ラテックスの付着の起こり始めるpH値は、未グラフト化繊維>5.8%グラフト化繊維>10%グラフト化繊維の順に酸性側に移行した。これは、前述のようにグラフト共重合によって繊維表面に導入された高分子鎖により形成された溶解高分子層の立体的障害により、ラテックスの付着が立体的に阻害されたため、グラフト化繊維へ付着の起こり始めるpH値が、未グラフト化繊維へのそれよりも酸性側に移行したと考えられる。

3.2.3 ラテックスの相違による影響

各ラテックスの繊維への付着性の差異をみるため、各繊維ごとの付着量-pH曲線を図9～11に示した。10%グラフト化繊維への各ラテックスの付着性を見ると、まずPSラテックスの場合、付着はpH5付近より起こり、酸性に移行するにともなって急激に増大した。

これは、酸性側に移行するにともなって、繊維表面に存在するCOOH基の解離が抑制されるとともに、図1にみられるようにPSラテックス自身の酸性基の解離も抑制され、繊維—ラテックス間の静電的反発力が減少したことが原因で、結果的にラテックスが繊維表面との疎水性相互作用により付着したと考えられる。

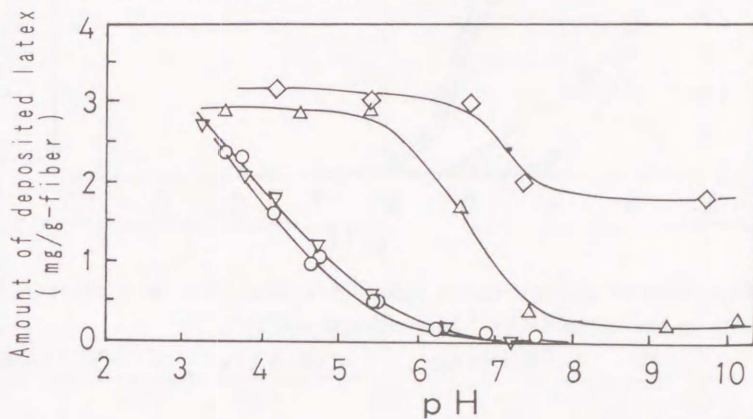


Fig.9 Deposition of polymer latices onto ungrafted fiber as a function of pH without shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C .

○ : PS ▽ : P(St/AA₅) △ : P(St/AA₁₀) ◇ : P(St/AA₂₀)

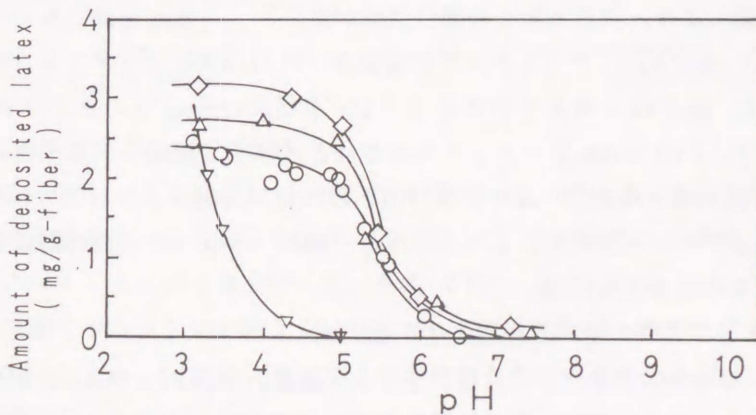


Fig.10 Deposition of polymer latices onto 5.8% grafted fiber as a function of pH without shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C .

○ : PS ▽ : P(St/AA₅) △ : P(St/AA₁₀) ◇ : P(St/AA₂₀)

つぎにP(St/AA₅)ラテックスの場合、付着の起こるpH値は、PSラテックスの場合よりも酸性側に移行し、同じpH値でのP(St/AA₅)ラテックスの付着量はPSラテックスのそれより減少した。これは、表2にみられるように、このラテックスの有する弱酸基すなわちCOOH基が全体としてPSラテックスのそれよりも多く、比較したpH値でその解離が抑制されるとともに繊維表面の溶解高分子層とラテックス表面の溶解高分子層間の立体的反発

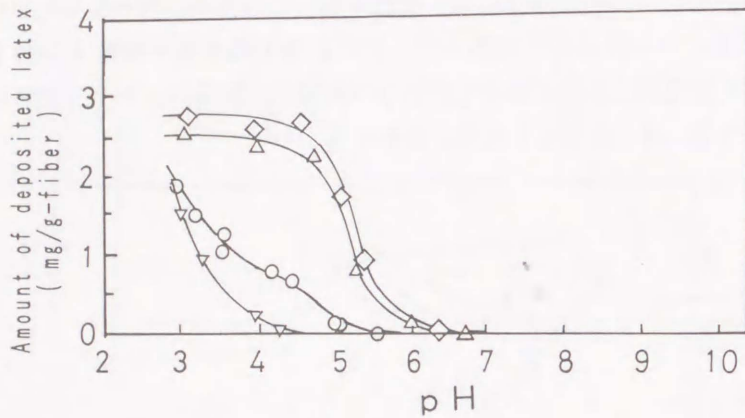


Fig.11 Deposition of polymer latexes onto 10% grafted fiber as a function of pH without shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C.

○ : PS ▽ : P(St/AA₅) △ : P(St/AA₁₀) ◇ : P(St/AA₂₀)

力が作用するためと考えられる。

P(St/AA₁₀)及びP(St/AA₂₀)ラテックスの場合、両ラテックスの付着の起こるpH値はPSラテックスのそれよりも、さらにアルカリ性側に移行し、同じpH値で比較すると、その付着量は大である。これは、3.1項に述べたように、ラテックス表面に存在する伸長したポリ-AAm鎖により、繊維表面との間に架橋が生じ⁹⁾、付着が促進されたためと考えられる。また、P(St/AA₂₀)ラテックスの付着量が、P(St/AA₁₀)ラテックスのそれよりも増大したのは、表2のt値よりわかるように、P(St/AA₂₀)ラテックス表面のポリ-AAm層の厚さが、P(St/AA₁₀)ラテックスのそれより厚く、繊維-ラテックス間の架橋に関与できる高分子鎖が増大したこと、及び図2のP(St/AA₂₀)ラテックスのζ電位の負値がP(St/AA₁₀)ラテックスのそれよりも小さく、繊維-ラテックス間の静電的反発力の減少などによるものと考えられる。

3.3 繊維とラテックス間の全相互作用エネルギー V_T

酸性のpH4における未グラフト化及びグラフト化繊維とPS, P(St/AA₅), P(St/AA₁₀)及びP(St/AA₂₀)ラテックス粒子間の全相互作用エネルギー V_T を距離 H_0 の関数として求め、図12~15に示した。いずれのラテックスの場合にも各繊維に対する V_T は繊維とラテックス粒子間の距離 H_0 の減少とともに増大し、ある距離において極大値 $V_{T \max}$ を示した。この値を表4に示した。pH4において、ラテックスの付着の際のエネルギー障壁となる $V_{T \max}$ は、グラフト率の増大とともに著しく増加することから、グラフト率の増大によりラテックスの付着量が減少することが推測される。このことは、3.2.2項の各ラテックス粒子の繊維への付着量が、グラフト率の増大とともに増加する結果ともよい対応を示している。

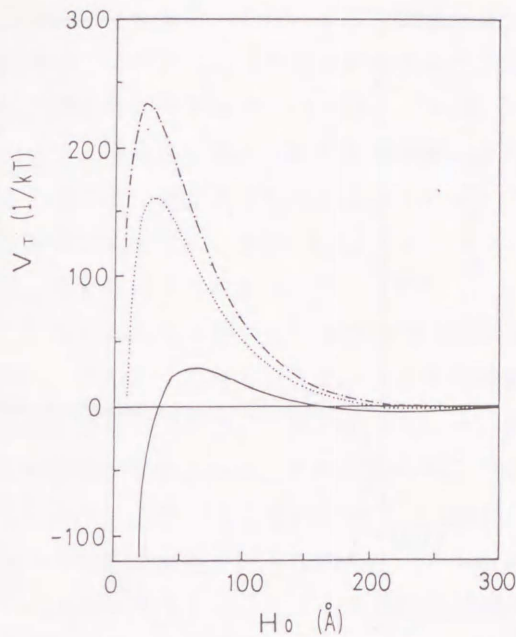


Fig.12 Total energy of interaction between PS latex and ungrafted and grafted fibers as a function of distance at 5×10^{-3} ionic strength, pH 4.0 and 25°C .

— : ungrafted
 : 5.8% grafted
 - · - · : 10% grafted

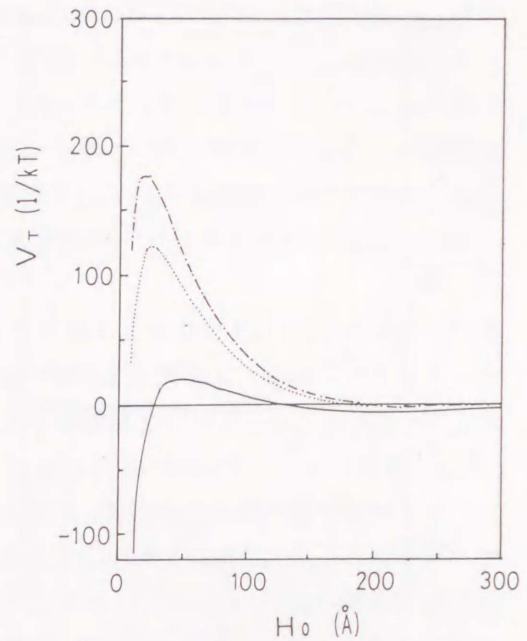


Fig.13 Total energy of interaction between P(St/AA₅) latex and ungrafted and grafted fibers as a function of distance at 5×10^{-3} ionic strength, pH 4.0 and 25°C .

— : ungrafted : 5.8% grafted
 - · - · : 10% grafted

3.4 付着速度定数と $V_{T \max}$ の関係

酸性のpH 4における各繊維に対するPS, P(St/AA₅), P(St/AA_{m10})及びP(St/AA_{m20})ラテックスの付着量と時間の関係を図16~19に示した。この関係から求めた各繊維に対するそれぞれのラテックスの付着速度定数 k_C を式(7)から求め、表4に示した。

まず、繊維のグラフト率の増大が k_C 値及び $V_{T \max}$ 値に及ぼす影響を見ると、いずれのラテックスの場合にも、 k_C 値は、グラフト率の増大とともに減少するが、これは $V_{T \max}$ 値がグラフト率の増大とともに大となり、ラテックスの付着が起こりにくくなる傾向とよい対応を示している。しかし、グラフト率が増大しても、P(St/AA_m)ラテックスの $V_{T \max}$ 値があまり増加しないにもかかわらず、 k_C 値はグラフト化により著しく減少した。これは、P(St/AA_m)ラテックス表面の伸長したポリ-AA_m鎖と未グラフト化繊維表面との間に架橋が起こるためと考えられる。

つぎに、ラテックスを比較すると、未グラフト化、5.8%及び10%グラフト化のいずれの繊維に対してもラテックスの $V_{T \max}$ 値は、PS > P(St/AA₅) >> P(St/AA_{m10}) > P(St/AA_{m20})の順に低下し、未グラフト化繊維の k_C 値は、P(St/AA_{m20}) > P(St/AA_{m10}) > P(St/AA₅) > PSの順に、また、5.8%及び10%グラフト化繊維のそれは、P(St/AA_{m20}) > P(St/

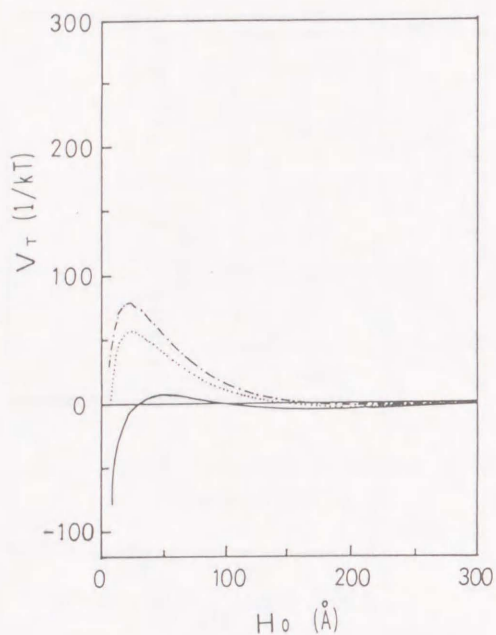


Fig.14 Total energy of interaction between P(St/AAm₁₀) latex and ungrafted and grafted fibers as a function of distance at 5×10^{-3} ionic strength, pH 4.0 and 25°C.

— : ungrafted
 : 5.8% grafted
 - · - · - : 10% grafted

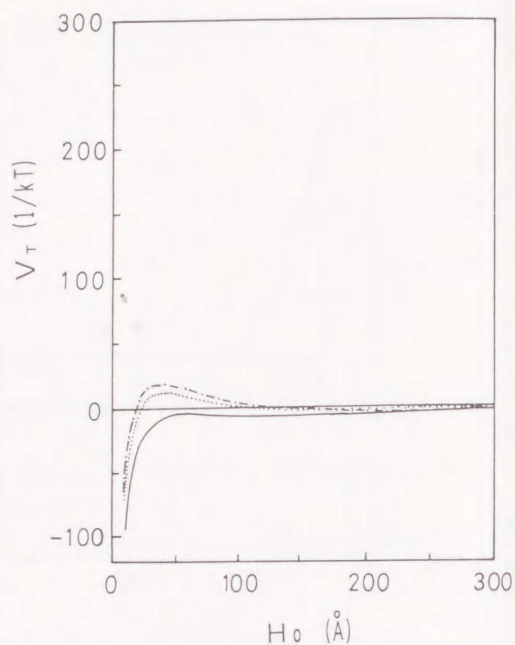


Fig.15 Total energy of interaction between P(St/AAm₂₀) latex and ungrafted and grafted fibers as a function of distance at 5×10^{-3} ionic strength, pH 4.0 and 25°C.

— : ungrafted
 : 5.8% grafted
 - · - · - : 10% grafted

Table 4. Deposition rate constant (k_c) and $V_{T \max}$ of polymer latices at 5×10^{-3} ionic strength, pH 4 and 25°C.

fiber	latex	$k_c (\text{min.}^{-1}) \times 10^3$	$V_{T \max} (\text{kT})$
ungrafted	PS	1.4	30
	P(St/AA ₅)	1.8	20
	P(St/AAm ₁₀)	2.0	7
	P(St/AAm ₂₀)	2.6	—
5.8% grafted	PS	1.3	160
	P(St/AA ₅)	0.3	120
	P(St/AAm ₁₀)	1.8	56
	P(St/AAm ₂₀)	1.9	10
10% grafted	PS	0.5	230
	P(St/AA ₅)	0.2	170
	P(St/AAm ₁₀)	1.7	78
	P(St/AAm ₂₀)	1.8	18

AAm₁₀) > PS > P(St/AA₅) の順に減少した。未グラフト化繊維の場合には、 k_c 値と $V_{T \max}$

値はよい対応を示したが、グラフト化繊維の場合に、P(St/AA₅)ラテックスのV_{T max}値がPSラテックスのそれより小さいにもかかわらず、P(St/AA₅)ラテックスのk_C値がPSラテックスのそれよりも小さくなった。これは、P(St/AA₅)ラテックス表面のカルボキシル基とグラフト共重合で導入された高分子鎖のカルボキシル基との間に静電的反発力が作用するとともに、繊維及びP(St/AA₅)ラテックスの両表面に存在する溶解高分子層間の立体的な反発力のために、P(St/AA₅)ラテックスの付着量がPSラテックスの付着量よりも低くなったものと考えられる。

これらの結果を模式的に考察すれば図20のようになる。すなわち、PSラテックスの場合に、アルカリ性側ではラテックス及び繊維表面の解離基が解離し、繊維—ラテックス表面間の静電的反発力のため付着しないが、酸性側では繊維及びラテックス両表面のCOOH基の解離が抑制されるために付着が起りやすくなる。P(St/AA₅)ラテックスの場合には、ラテックス表面に導入されたポリ-AA鎖のCOOH基が、酸性側でその解離が抑制され、アルカリ性側で解離が促進されて、ラテックス表面のポリ-AA鎖が伸長することがラテックスの付着に関与するにしても全体的には導入されたポリ-AA鎖のCOOH基の解離に基づく静電的反発力及び繊維とラテックス両表面の溶解高分子層の立体的反発力のためにPSラテックスの場合より付着量が減少したと考えられる。また、P(St/AA_{m10})及びP(St/AA_{m20})ラテックスの場合には、酸性からアルカリ性側でラテックス表面に存在する非イオン性のポリ-AA_m鎖が溶液中に伸長していて、この高分子鎖と繊維の間に架橋が生ずるために付着が起こるが、しかし、アルカリ性側では繊維及びラテックス両表面の解離基による静電的反発力が強くなり、付着が少し抑制されるものと考えられる。

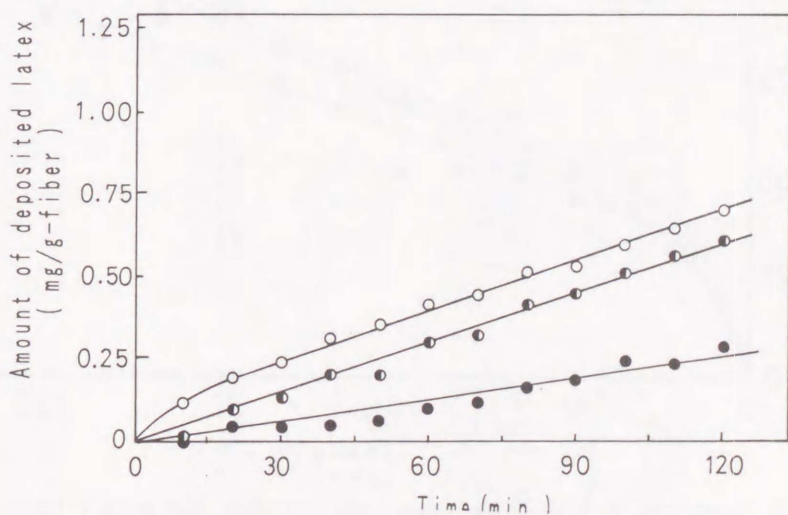


Fig. 16 Deposition of PS latex onto ungrafted and grafted fibers as a function of pH without shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 5.8% grafted ● : 10% grafted

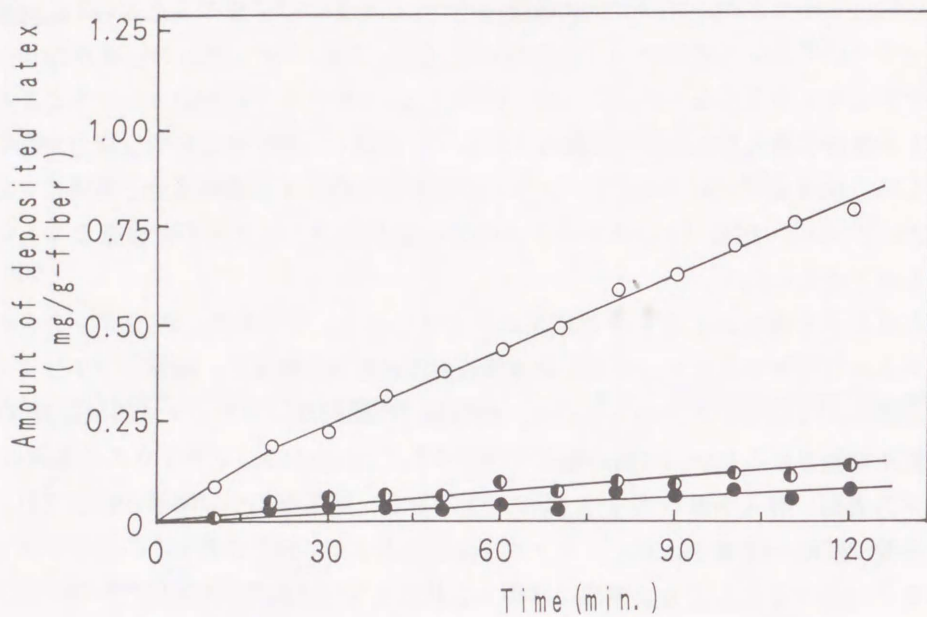


Fig.17 Deposition of P(St/AA₅) latex onto ungrafted and grafted fibers as a function of pH without shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 5.8% grafted ● : 10% grafted

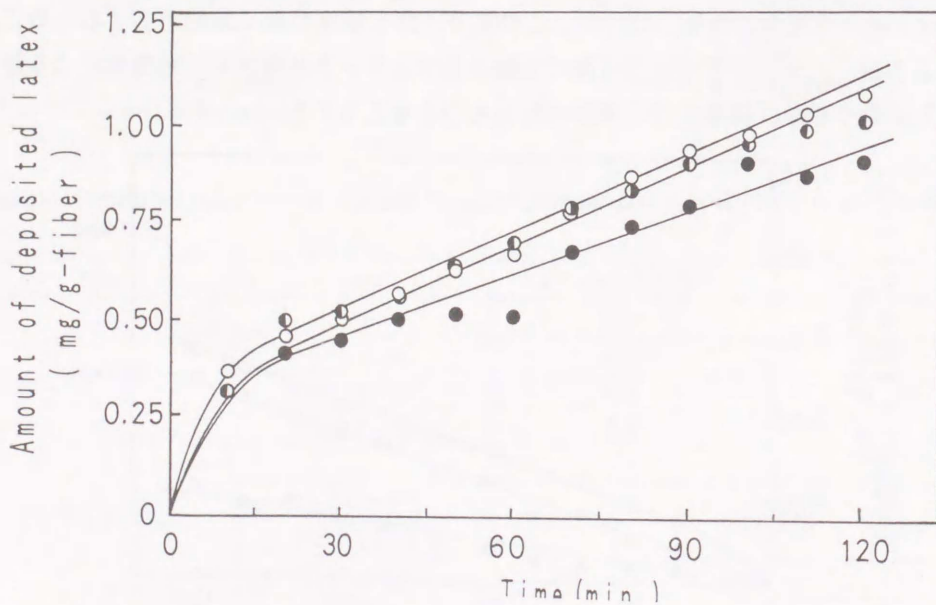


Fig.18 Deposition of P(St/AAM₁₀) latex onto ungrafted and grafted fibers as a function of pH without shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 5.8% grafted ● : 10% grafted

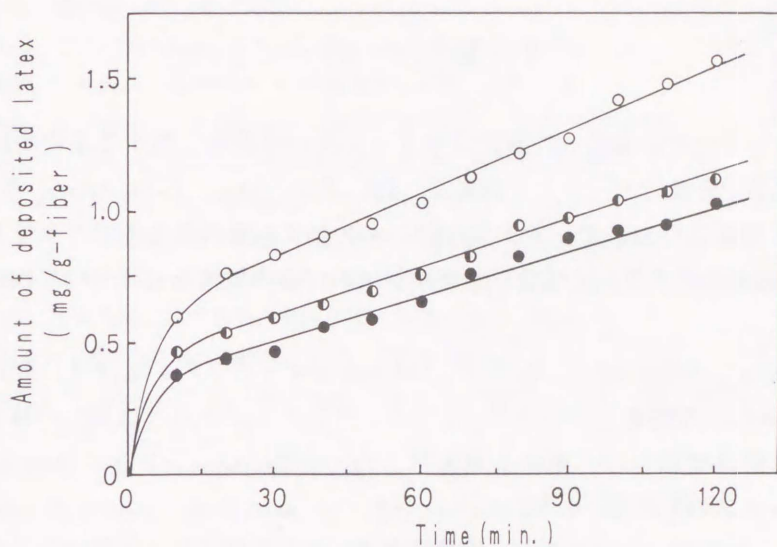


Fig.19 Deposition of P(St/AAM₂₀) latex onto ungrafted and grafted fibers as a function of pH without shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 5.8% grafted ● : 10% grafted

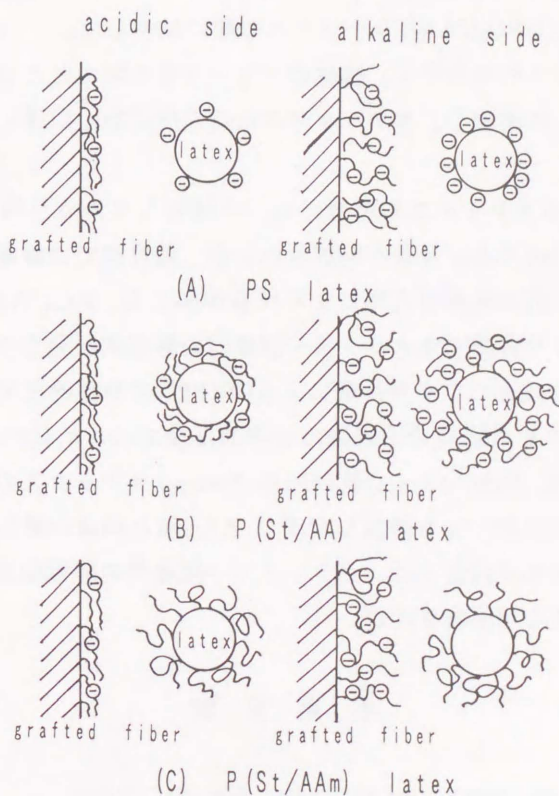


Fig.20 Schematic representation of interaction between latex particles and grafted fiber.

4 要 約

親水性のグラフト化合成繊維への高分子ラテックスの付着性に関する基礎的研究として、乳化剤不在系で合成したラテックス粒子、PS、P(St/AA₅)、P(St/AAM₁₀)及びP(St/AAM₂₀)を用い、静置系において、アクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合したナイロン6繊維に対する付着性及びラテックスの付着の機構などについて検討し、次の結果を得た。

1. PS、P(St/AA₅)、P(St/AAM₁₀)及びP(St/AAM₂₀)ラテックスの ζ 電位は、全pH領域において負値を示し、酸性側でその負値は小さく、中性からアルカリ性側への移行にとともにその負値は増加した。その ζ 電位は、PS > P(St/AA₅) > P(St/AAM₁₀) > P(St/AAM₂₀)ラテックスの順に低下した。
2. 各ラテックスの繊維への付着量が、繊維のグラフト率の増大とともに減少したことから、グラフト共重合によって導入された高分子鎖により繊維表面に形成された溶解高分子層がラテックスの付着を立体的に阻害することが示唆された。
3. 同じpH値におけるラテックス粒子の付着量は、いずれの繊維に対してもP(St/AAM₂₀) > P(St/AAM₁₀) > PS > P(St/AA₅)ラテックスの順に減少した。
4. いずれのラテックスの場合にも、繊維のグラフト率の増大とともに、ヘテロ凝集理論から算出した $V_{T \max}$ は増加し、ラテックスの付着速度定数 k_C は逆に減少して、両者はよい対応を示した。

以上の結果から、PSラテックスの場合には、中性からアルカリ性側ではラテックス—繊維間の静電的反発力のために付着が抑制されるが、酸性側では静電的反発力が低下し、ラテックスと繊維間の疎水性相互作用により付着が起こる。P(St/AA₅)ラテックスの場合には、中性からアルカリ性側でラテックス—繊維間の静電的反発力のために付着が抑制され、酸性側でも共重合成分のアクリル酸によるCOOH基の静電的反発力及び繊維とラテックスの両表面に存在する溶解高分子層間の立体的反発力のためにPSラテックスよりも付着が抑制される。また、P(St/AAM₁₀)及びP(St/AAM₂₀)ラテックスの場合には、アルカリ性及び酸性側のいずれにおいても伸長したポリ-AAM鎖と繊維の間に架橋が生じるために付着が起こるが、アルカリ性側では、ラテックス—繊維間の静電的反発力が強くなり、少し付着が抑制されることが示唆された。

引 用 文 献

- 1) 筏義人編，“高分子表面の基礎と応用(下)”，p135，化学同人（1986）。
- 2) 大口正勝，安村友秀，織学誌，37，48(1975)。

- 3) 大口正勝, 織学誌, 42, 94(1986).
- 4) P. D. Kale, H. T. Lokhande, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 1161(1975).
- 5) 須沢利郎, 玉井久司, 白浜博幸, 山本喜美雄, 日化, 1979, 16.
- 6) H. Tamai, T. Hakozaiki, T. Suzawa, *Colloid Polymer Sci.*, 258, 870(1980).
- 7) H. Tamai, A. Iida, T. Suzawa, *Colloid Polymer Sci.*, 262, 77(1984).
- 8) H. Shirahama, T. Suzawa, *Polymer J.*, 16, 795(1984).
- 9) 川崎きよ子, 白浜博幸, 糸数勇治, 須沢利郎, 油化学, 37, 546(1988).
- 10) A. Kotera, K. Furusawa, Y. Takeda, *Kolloid Z Z Polym.*, 239, 677(1970).
- 11) 白浜博幸, 玉井久司, 酒井郁典, 須沢利郎, 日化, 1985, 1285.
- 12) D. C. Henry, *Proc. Roy. Soc. London*, A133, 106(1931).
- 13) R. Hogg, T. W. Healy, D. W. Fuerstenau, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1638(1966).
- 14) 今村哲也, 常盤文克, 日化, 1972, 2177.
- 15) R. H. Ottewill, J. N. Shaw, *Discuss. Faraday Soc.*, 42, 154(1966).
- 16) H. Tamai, T. Suzawa, *Colloid Polym. Sci.*, 259, 1100(1981).
- 17) 松本恒隆, 越智明宏, 高分子化学, 22, 481(1965).
- 18) W. G. Eversole, W. W. Boardman, *J. Chem. Phys.*, 9, 798(1941).

第2章 スチレン/2-ヒドロキシエチル=メタクリレート 共重合体ラテックスの付着性

1 緒 言

第1章に引き続き親水性のグラフト化ナイロン6繊維への高分子ラテックスの付着性を検討するために、本章では、親水性のスチレン/2-ヒドロキシエチル=メタクリレート共重合体ラテックスを乳化剤不在系で合成し、このラテックスの付着性について検討した。特に、グラフト化ナイロン6繊維の表面にアクリル酸とメタクリル酸のグラフト共重合により形成される溶解高分子層及びスチレン/2-ヒドロキシエチル=メタクリレート共重合体ラテックスの粒子表面に形成される親水性の溶解高分子層^{1, 2)}が付着性に及ぼす影響及びラテックスの繊維への付着の機構について検討した。このために、第1章と同様に静置系における繊維へのラテックスの付着性に及ぼすpHの影響を調べた。さらに、この系における繊維へのラテックスの付着速度定数を求め、この付着速度定数とコロイド分散系におけるヘテロ凝集理論から求めたラテックス粒子-繊維間の全相互作用エネルギーとの相関関係について検討した。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 繊 維

第1章と同じ未グラフト化及びグラフト化ナイロン6繊維を用いた。なお、繊維の精製は、第I編第1章2.1.1と同様に行った。

2.1.2 高分子ラテックス

スチレン/2-ヒドロキシエチル=メタクリレート共重合体ラテックス [P (St/HEMA₁₀)] は、乳化剤不在系でシード共重合法とモノマー連続添加法¹⁾により、表1に示した条件で合成した。なお、P (St/HEMA₁₀)の末尾の10は、仕込みモノマー中の2-ヒドロキシエチル=メタクリレート (HEMA)のmol%を示す。合成したラテックスは、静置透析した後、イオン交換樹脂法により精製した。ラテックスの粒子径は、透過型電子顕微鏡により測定し、表1に示した。

2.2 方 法

2.2.1 ラテックス粒子の ζ 電位の測定

第1章2.2.1と同様に、顕微鏡電気泳動法により、電気泳動移動度を測定し、 ζ 電位をHenry - Smoluchowski式より求めた。

Table 1. Preparation of polymer latices.

conditions	P (St/HEMA ₁₀) ^{a)}	PS
styrene (mol/l)	1.25	0.871
2-hydroxyethylmethacrylate (mol/l)	0.14	—
potassium persulfate (mol/l)	1.72×10^{-3}	1.72×10^{-3}
total volume (ml)	500	1600
seed monomer (ml)	8.16	
speed of agitation (rpm)	350	350
seed polymerization (°C, hr.)	70°C, 0.5hr.	—
successive addition of monomer (°C, hr.)	70°C, 2.0hr.	
after polymerization (°C, hr.)	70°C, 4.5hr.	70°C, 11hr.
particle diameter (nm)	491	525

a) : Subscript 10 represents the mol% of 2-hydroxyethylmethacrylate used in the copolymerization.

2.2.2 電導度滴定

第1章2.2.2と同様に、ラテックス分散液の電導度滴定を行った。

2.2.3 付着量の測定

第1章の2.2.3と同様に、繊維へのラテックスの付着量を測定した。

2.2.4 ヘテロ凝集理論の適用

第1章の2.2.4の式(2)~(4)からラテックス—繊維間の電気二重層の全相互作用エネルギーを算出した。

2.2.5 付着速度定数

第1章の2.2.5の式(7)から繊維表面へのラテックス粒子の付着速度定数 k_c を求めた。

3 結果と考察

3.1 ζ 電位

3.1.1 繊維のζ電位

第I編第1章の図2に示したように未グラフト化、5.8%及び10%グラフト化ナイロン6繊維の等電点は、グラフト率の増大とともに、酸性側に移行した。また、アルカリ性側において各繊維のζ電位は飽和値を示し、その飽和値はグラフト率の増大とともにグラフト化繊維表面に存在する溶解高分子層の厚さが増大するために低下することが示唆された。

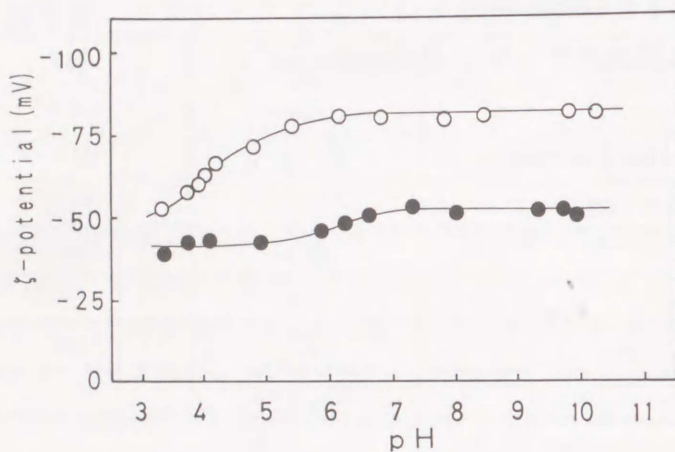


Fig.1 Influence of pH on ζ - potentials of polymer latices at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C.

○ : PS ● : P(St/HEMA₁₀)

Table 2. Surface charge density of the polymer latices.

latex	surface charge density ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)		
	strong acid σ_s ($-\text{OSO}_3^-$)	weak acid σ_w ($-\text{COO}^-$)	total $\sigma = \sigma_s + \sigma_w$
P(St/HEMA ₁₀)	-5.0	-1.6	-6.6
PS	-2.4	-1.0	-3.4

Table 3. Position of slipping plane and Stern potential of polymer latices.

latex	position of slipping plane t (Å)	Stern potential ψ_δ (mV)
P(St/HEMA ₁₀)	14	-83
PS	6.5	-118

3.1.2 ラテックスのζ電位

P(St/HEMA₁₀)及びPSラテックス粒子のζ電位とpHの関係を図1に示した。両ラテックスのζ電位は全pH領域で負値を示し、酸性側ではその値が小さく、アルカリ性側への移行にともなってその値は増加し、pH6.5以上で飽和に達した。乳化剤不在系で非イオン性モノマーのスチレンとHEMAから合成されたラテックスの表面には、重合開始剤の過硫酸カリウム(KPS)の分解切片である硫酸イオンが存在するために、これらのラテックスのζ電位が負値を示すと考えられている^{3,4)}。また、電導度滴定の結果は、第1章の図3と同様2つの屈曲点がみられ、これらに相当する強酸基及び弱酸基の表面電荷密度σを第1章の式(10)より算出し、表2に示した。P(St/HEMA₁₀)ラテックス表面のσがPSラテックスのそれよりも大であるにもかかわらず、図1に示したようにP(St/HEMA₁₀)ラテックスのζ電位は、PSラテックスのそれよりも低い値を示した。この差異は、両ラテックス表面に形成される電気二重層の構造に起因していると考えられる¹⁾。そこで、これらのラテックス表面の電気二重層におけるずり面までの距離tとStern電位ψ₀を求めるためにζ電位を第1章の式(9)のEversole - Boardman式⁵⁾に適用し、その結果を表3に示した。P(St/HEMA₁₀)ラテックスのt値がPSラテックスのそれより大であることから、共重合によって導入された高分子鎖-ポリ-HEMA鎖-がずり面を拡散層側に移行させたためにP(St/HEMA₁₀)ラテックスのζ電位が、低くなったものと考えられる。

3.2 繊維へのラテックスの付着性

3.2.1 pHの影響

未グラフト化及びグラフト化繊維へのP(St/HEMA₁₀)ラテックス粒子の付着量に及ぼすpHの影響を図2に示した。P(St/HEMA₁₀)ラテックスの付着量は、いずれの繊維の場合にも酸性側に移行するにともなって著しく増大し、中性からアルカリ性側では付着は認められなかった。これは、中性からアルカリ性側において、繊維及びラテックスの強酸基あるいは弱酸基が解離し、特に繊維の有するCOOH基の解離のため、繊維-ラテックス間に静電的反発力が強く作用するのに対し、酸性側ではこれらの解離性基の解離が抑制され、静電的反発力が減少したためと考えられる。

3.2.2 繊維のグラフト化の影響

図2に示すように、ラテックスの付着の起こり始めるpH値は、グラフト率の増加とともに酸性側に移行した。また、同じpH値におけるラテックスの付着量を比較すると、未グラフト化繊維>5.8%グラフト化繊維>10%グラフト化繊維の順に減少した。第I編第1章の図2に示したように、10%グラフト化繊維のζ電位が他の繊維のそれと比較してpH5以上で最小であるにもかかわらず、この繊維へのラテックスの付着量は他の繊維と比較して最小となった。このことは、第I編第1章の表4の繊維表面における電気二重層中のずり面までの距離tの値からもわかるように、グラフト化によって導入された高分子鎖により繊維表面に形成される溶解高分子層の厚さが増大する。この親水性の溶解高分子

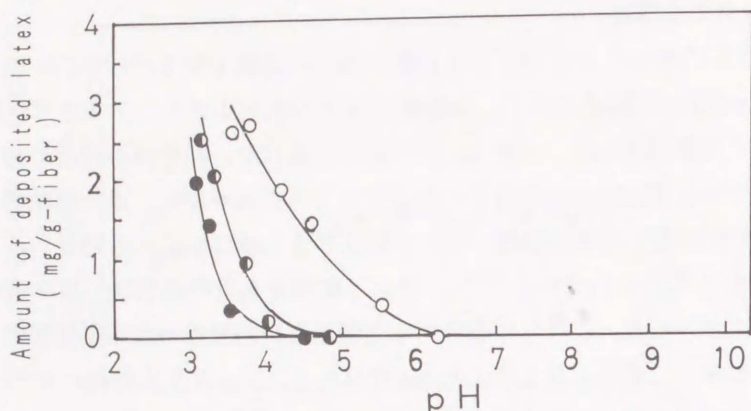


Fig.2 Deposition of P(St/HEMA₁₀) latex onto ungrafted and grafted fibers as a function of pH without shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 5.8% grafted ● : 10% grafted

層が、ラテックスの付着を立体的に阻害するものと考えられる。

3.2.3 ラテックスによる相違

図3～5に未グラフト化及びグラフト化繊維に対するP(St/HEMA₁₀)及び第1章で検討したPSラテックスの付着量とpHの関係を示した。図1に示したように全pH領域においてP(St/HEMA₁₀)ラテックスのζ電位がPSラテックスのそれより低いにもかかわらず、いずれの繊維についても付着の起こり始めるpH値は、PSついでP(St/HEMA₁₀)の順に酸性側に移行した。これは、前述のようにP(St/HEMA₁₀)ラテックスの場合には、静電的相互作用に加えてこの粒子表面に存在するポリ-HEMA鎖による溶解高分子層が、ラテックスの付着を立体的に阻害しているためと考えられる。

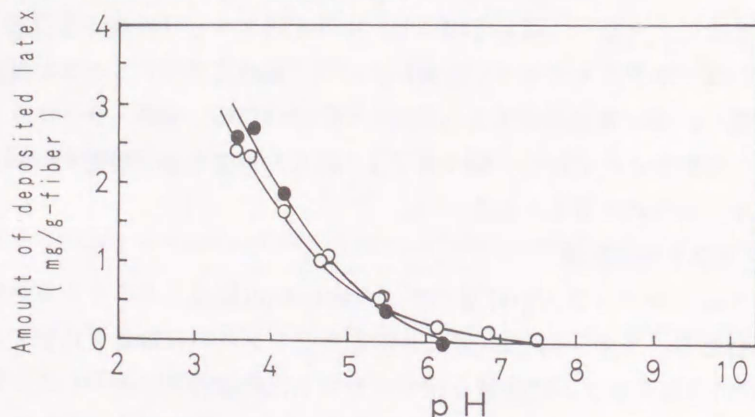


Fig.3 Deposition of polymer latices onto ungrafted fiber as a function of pH without shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C.

○ : PS ● : P(St/HEMA₁₀)

3.3 繊維とラテックス間の全相互作用エネルギー V_T

酸性のpH 4における未グラフト化及びグラフト化繊維とP(St/HEMA₁₀)ラテックス粒子

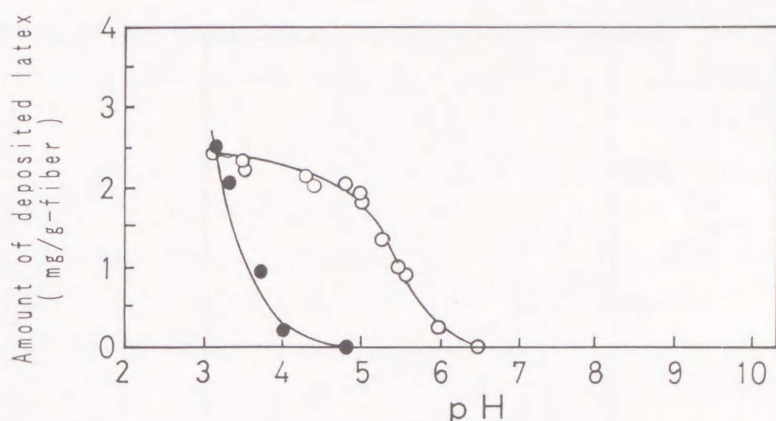


Fig.4 Deposition of polymer latices onto 5.8% grafted fiber as a function of pH without shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C.

○ : PS ● : P(St/HEMA₁₀)

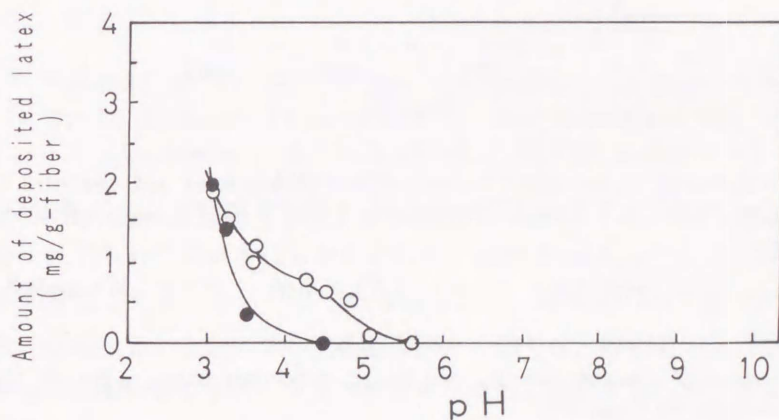


Fig.5 Deposition of polymer latices onto 10% grafted fiber as a function of pH without shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C.

○ : PS ● : P(St/HEMA₁₀)

間の全相互作用エネルギー V_T を距離 H_0 の関数として求め、図6に示した。未グラフト化及びグラフト化繊維の V_T は繊維とラテックス粒子間の距離 H_0 の減少とともに増大し、ある距離において極大値 $V_{T \max}$ を示した。この値を表4に示した。ラテックスの付着の際のエネルギー障壁となる $V_{T \max}$ 値は、グラフト率の増大とともに著しく増加することから、グラフト率の増大によりラテックスの付着量が減少することが推測される。このことは、3.2.2項のP(St/HEMA₁₀)ラテックス粒子の付着量が、グラフト率の増加とともに減少する結果ともよい対応を示している。

3.4 付着速度定数と $V_{T \max}$ の関係

酸性のpH4における各繊維へのP(St/HEMA₁₀)及びPSラテックスの付着量と時間の関係を図7に示した。この関係から求めた各繊維に対するP(St/HEMA₁₀)ラテックスの付着速度定数 k_C を、表4に示した。

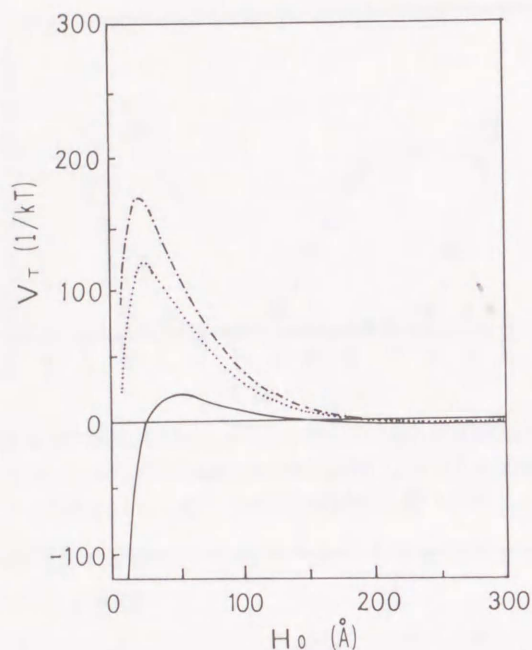


Fig.6 Total energy of interaction between P(St/HEMA₁₀) latex and ungrafted and grafted fibers as a function of distance at 5×10^{-3} ionic strength, pH 4.0 and 25°C.

— : ungrafted : 5.8% grafted - · - · : 10% grafted

Table 4. Deposition rate constant (k_c) and $V_{T \max}$ of polymer latices at 5×10^{-3} ionic strength, pH 4 and 25°C.

latex	fiber	k_c (min. ⁻¹) $\times 10^3$	$V_{T \max}$ (kT)
P(St/HEMA ₁₀)	ungrafted	1.9	20
	5.8% grafted	0.2	120
	10% grafted	0.2	170
PS	ungrafted	1.4	30
	5.8% grafted	1.3	160
	10% grafted	0.5	230

まず、繊維のグラフト率の増大が k_c 値及び $V_{T \max}$ 値に及ぼす影響について考える。 k_c 値は、グラフト率の増大とともに減少し、 $V_{T \max}$ 値はグラフト率の増大とともに増大した。この両者間にはよい対応が認められた。つぎに、P(St/HEMA₁₀)とPSラテックスを比較すると、未グラフト化繊維に対するP(St/HEMA₁₀)ラテックスの $V_{T \max}$ は、PSラテックスのそれより小さく、P(St/HEMA₁₀)ラテックスの k_c 値はPSラテックスよりも大となった。こ

の両者の間にもよい対応が認められた。

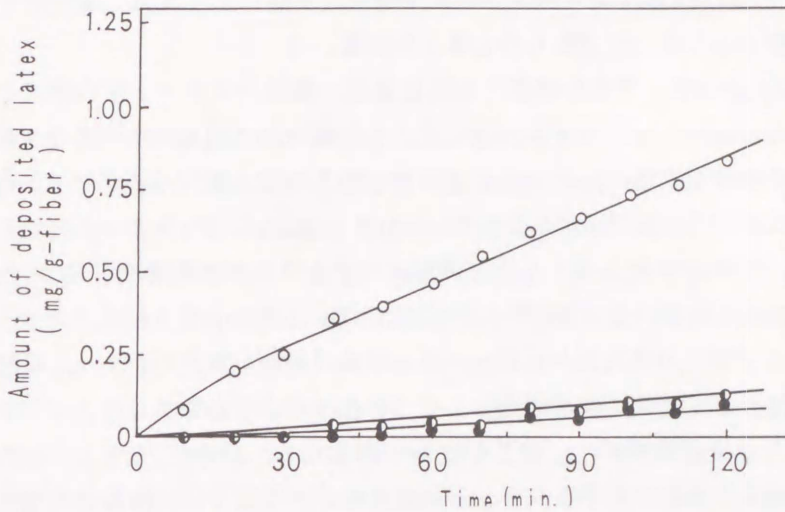


Fig.7 Deposition of P(St/HEMA₁₀) latex onto ungrafted and grafted fibers as a function of pH without shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 5.8% grafted ● : 10% grafted

5.8%及び10%グラフト化繊維に対するP(St/HEMA₁₀)ラテックスの $V_{T \max}$ 値は、PSラテックスのそれよりも小であるにもかかわらず、P(St/HEMA₁₀)ラテックスの k_C 値が、PSラテックスのそれより小となった。これらのことは、疎水性のPSラテックス表面と親水性の溶解高分子層を有するグラフト化繊維表面との間では、静電的相互作用に加えて繊維表面の溶解高分子層が単にラテックスの付着を立体的に阻害するため付着量が減少するのに対し、親水性のポリ-HEMA層を有するP(St/HEMA₁₀)ラテックスと親水性のグラフト化繊維表面との間では、静電的相互作用に加えて他の反発作用、すなわち繊維及びラテックスの両表面に存在する溶解高分子層による立体的な反発作用が働き、付着量が著しく小となったものと考えられる。

4 要 約

親水性のグラフト化合成繊維への高分子ラテックスの付着性に関する基礎的研究として、第1章に続いて、乳化剤不在系で合成したP(St/HEMA₁₀)ラテックスを用い、静置系において、親水性のグラフト化ナイロン6繊維表面への親水性のP(St/HEMA₁₀)ラテックスの付着性について検討し、次の結果を得た。

1. P(St/HEMA₁₀)ラテックスの ζ 電位は、全pH領域において負値を示し、その値は酸性側で小さく、アルカリ性側への移行にともなって増加し、pH6.5以上で飽和値を示した。その飽和値は、PS>P(St/HEMA₁₀)の順となった。P(St/HEMA₁₀)ラテックスの ζ 電位

の飽和値がPSラテックスのそれより低下したのは、このラテックスのStern電位が低いことと、ポリ-HEMA鎖により形成された溶解高分子層により電気二重層中のずり面が拡散層側に移行したことによるものと考えられる。

2. P(St/HEMA₁₀)ラテックスの繊維への付着量は、繊維のグラフト率の増大とともに減少した。このことから、グラフト共重合により繊維表面に導入された高分子鎖による溶解高分子層が付着を立体的に阻害することが示唆された。また、未グラフト化及びグラフト化繊維に対するP(St/HEMA₁₀)ラテックスの付着量は、PSラテックスのそれよりも小であった。このことから、上述と同様にラテックス表面に存在するポリ-HEMA鎖による溶解高分子層が付着を立体的に阻害していることが示唆された。
3. 繊維のグラフト率の増大とともに、ヘテロ凝集理論から算出した $V_{T \max}$ は増加し、ラテックスの付着速度定数 k_C は逆に減少して、両者はよい対応を示した。
4. ラテックス—繊維間の $V_{T \max}$ 値及び k_C 値の関係から、疎水性のPSラテックス表面と親水性の溶解高分子層を有するグラフト化繊維表面との間では、静電的相互作用に加えて繊維表面の溶解高分子層が付着を立体的に阻害することが示唆されるのに対し、親水性のポリ-HEMA層を有するP(St/HEMA₁₀)ラテックスと親水性のグラフト化繊維表面の間では、静電的相互作用に加えて繊維とラテックスの両表面に存在する溶解高分子層による立体的な反発作用のために、PSラテックスよりも付着が著しく起こりにくくなることが示唆された。

参 考 文 献

- 1) H. Shirahama, T. Suzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 3651(1984).
- 2) 須沢利郎, 川崎きよ子, 川崎尚二, 油化学, 36, 26(1987).
- 3) 松本恒隆, 越智明宏, 高分子化学, 22, 481(1965).
- 4) H. Shirahama, T. Suzawa, *Polymer J.*, 16, 795(1984).
- 5) W. G. Eversole, W. W. Boardman, *J. Chem. Phys.*, 9, 798(1941).

第3章 静置系と振とう系におけるラテックスの繊維への付着性の比較

1 緒 言

高分子ラテックスの繊維への付着性は、繊維製品の接着、コーティング、品質改善などの繊維加工及び洗浄などの実用的見地からも重要な問題と考え、第1章～2章では、親水性の高いグラフト化ナイロン6繊維への種々の表面特性を持つ高分子ラテックスの付着性を、まずコロイド分散系のヘテロ凝集理論と対比するために静置系において、ラテックスの付着速度定数とラテックス粒子—繊維間の全相互作用エネルギーとの相関関係から検討した。しかし、実際の系では攪拌下でこれらの加工などが行われることも多く、その条件下での高分子ラテックスの付着性を調べることも重要である。そこで、本章では、第1及び2章で用いた高分子ラテックスのグラフト化ナイロン6繊維への付着性に及ぼす振とう作用の影響について検討するとともに、この振とう系と静置系における付着性の差異についても検討を加えた。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 繊 維

第1章と同じ未グラフト化及びグラフト化ナイロン6繊維を用いた。なお、繊維の精製は、第I編第1章2.1.1と同様に行った。

2.1.2 高分子ラテックス

第1章及び第2章で使用したポリスチレンラテックス[PS]、スチレン/アクリル酸共重合体ラテックス[P(St/AA₅)]、スチレン/ヒドロキシエチル=メタクリレート共重合体ラテックス[P(St/HEMA₁₀)]、スチレン/アクリルアミド共重合体ラテックス[P(St/AAM₁₀)]及び[P(St/AAM₂₀)]を用いた。なお、各ラテックスの合成条件と特性値は第1章の表1と2及び第2章の表1と2に示されている。

2.2 方 法

2.2.3 付着量の測定

0.1g/dm³のラテックス分散液50ml中に試料繊維2gを加え、恒温水槽中で大栄科学社製レシプロ型振とう機で120回/分の速度で24時間振とうした。試料を投入する前後の分散液の吸光度の差からラテックスの付着量を求めた。

ラテックスと繊維のζ電位及び付着量の測定は、25℃で行い、溶液のpH及びイオン強度は、HCl-NaOH-NaCl系で調整した。

3 結果と考察

3.1 ζ 電位

3.1.1 繊維の ζ 電位

第I編第1章の図2に示したように未グラフト化, 5.8%及び10%グラフト化ナイロン6繊維の等電点は, グラフト率の増大とともに酸性側に移行した。また, アルカリ性側において各繊維の ζ 電位は飽和値を示し, その飽和値はグラフト率の増大とともに繊維表面の溶解高分子層の厚さが増大するために低下することが示唆された。

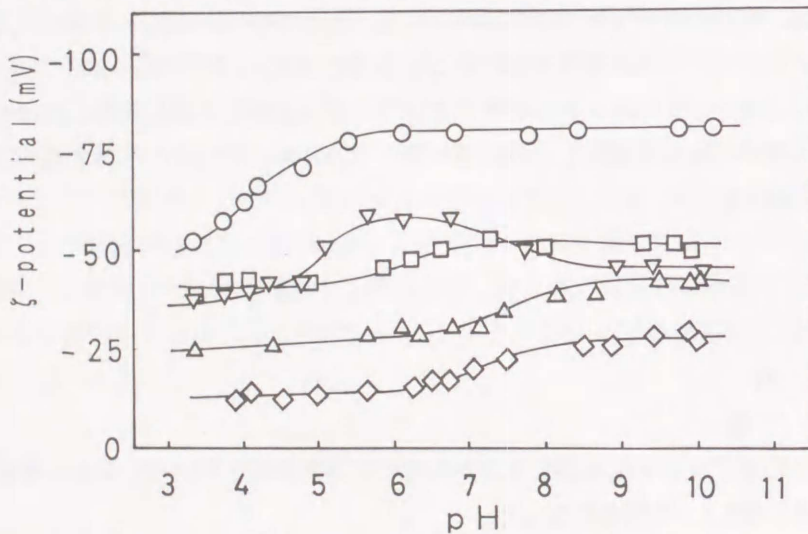


Fig. 1 Influence of pH on ζ -potentials of polymer latices at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C .

○ : PS ▽ : P(St/AA₅) △ : P(St/AAm₁₀) ◇ : P(St/AAm₂₀)
□ : P(St/HEMA₁₀)

3.1.2 ラテックスの ζ 電位

第1章と第2章で使用したラテックスの ζ 電位とpHの関係をまとめて図1に示した。いずれのラテックスの ζ 電位も全pH領域で負値を示し, 酸性側ではその値が小さく, 中性からアルカリ性側への移行にともなってその値は増加し, 飽和に達した。アルカリ性側での ζ 電位の負値は, おおよそPS > P(St/HEMA₁₀) > P(St/AA₅) > P(St/AAm₁₀) > P(St/AAm₂₀)の順に減少した。P(St/AA₅)ラテックスの ζ 電位の負値がPSラテックスのそれよりも小さいのは, 対イオンによる電荷の遮蔽効果とともに共重合成分のポリアクリル酸(ポリ-AA)鎖により形成された溶解高分子層によってずり面までの距離 t が, PSラテックスと比較してやや大となったことなどのためであり, また, P(St/AAm₁₀)及びP(St/AAm₂₀)ラテックスの ζ 電位の負値がPS及びP(St/AA₅)ラテックスのそれよりも著しく小さいのは, Stern電位 ψ_0 の負値が低いことと, これらのラテックス表面に存在するポリアクリ

ルアミド(ポリ-AAm)鎖により形成された溶解高分子層のために t 値が著しく大となったためと考えられる。また、 $P(\text{St}/\text{HEMA}_{10})$ ラテックスの t 値がPSラテックスのそれより大であることから、共重合により導入されたポリヒドロキシエチル=メタクリレート(ポリ-HEMA)鎖がずり面を拡散層側に移行させたために、 $P(\text{St}/\text{HEMA}_{10})$ ラテックスの ζ 電位がPSラテックスよりも低くなったものと考えられる。

3.2 繊維へのラテックスの付着性

3.2.1 pHの影響

図2～6に、未グラフト化繊維及びグラフト化繊維への各ラテックス粒子の付着量のpHによる変化を示した。いずれの繊維—ラテックス系においても、付着量は中性より酸性側に移行するにともなって著しく増大し、アルカリ性側では激減した。

これは、第I編第1章の図2に示したように、酸性側に移行するにともなって繊維の負の ζ 電位が減少していることからわかるように、各繊維の有するCOOH基の解離が抑制され、結果的に繊維—ラテックス間の静電的反発力が減少することが主原因と考えられる。このことは、第I編第1章の図5で未グラフト化繊維の ζ 電位とグラフト化繊維の ζ 電位の大きさが入れ替わるpH値と図1の未グラフト化繊維と5.8%グラフト化繊維へのPSラテックスの付着量が逆転するpH値とがよい対応を示していることから、PSラテックスの付着には静電的相互作用の影響が大きいことが示唆される。

3.2.2 繊維のグラフト化の影響

図2～6に示したように、いずれのラテックスの場合にも、ラテックスの付着の起こり始めるpH値は、未グラフト化繊維、5.8%グラフト化繊維及び10%グラフト化繊維の順に酸性側に移行した。

これは、前述のようにグラフト共重合によって繊維表面に導入された高分子鎖により形成された溶解高分子層の立体的障害により、ラテックスの付着が阻害されるためと考えられる。

3.2.3 ラテックスの相違による影響

未グラフト化及びグラフト化繊維への各ラテックスの付着量—pH曲線を図7～9に示した。まずPSラテックスの場合、付着はpH5付近より起こり、酸性側に移行するにともなって急激に増大した。これは、3.1.1項で示したように、繊維表面に存在するCOOH基の解離抑制効果とともに、図1にみられるようにPSラテックス自身の酸性基の解離の抑制もあり、繊維—ラテックス間の静電的反発力が減少したことが原因で、結果的に繊維とラテックス間の疎水性相互作用により付着が起こるものと考えられる。

つぎに $P(\text{St}/\text{AA}_5)$ ラテックスの場合、付着の起こるpH値は、PSラテックスの場合よりも酸性側に移行し、同じpH値での $P(\text{St}/\text{AA}_5)$ ラテックスの付着量はPSラテックスのそれより小である。これは、 $P(\text{St}/\text{AA}_5)$ ラテックスの ψ_0 が低いことと、第1章の表2にみられるように、このラテックスの有する弱酸基すなわちCOOH基が全体としてPSラテックス

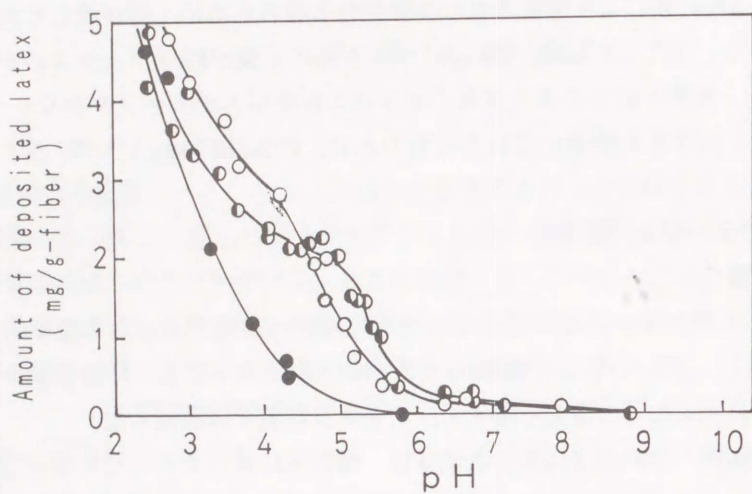


Fig.2 Deposition of PS latex onto ungrafted and grafted fibers as a function of pH with shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C .

○ : ungrafted ◐ : 5.8% grafted ● : 10% grafted

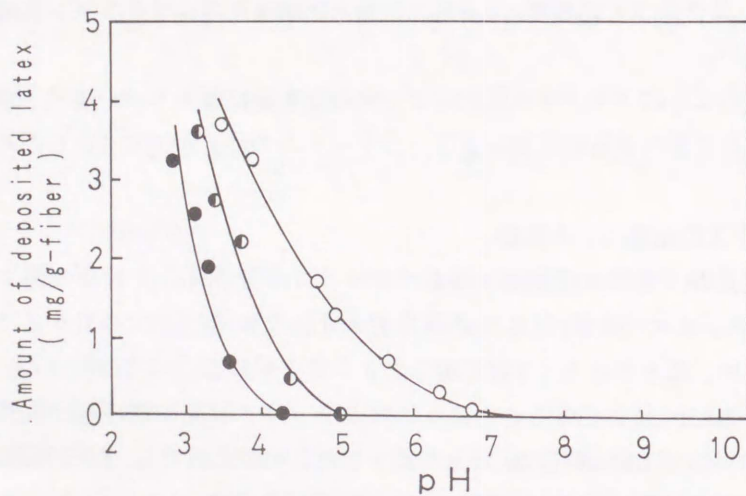


Fig.3 Deposition of P(St/AA₅) latex onto ungrafted and grafted fibers as a function of pH with shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C .

○ : ungrafted ◐ : 5.8% grafted ● : 10% grafted

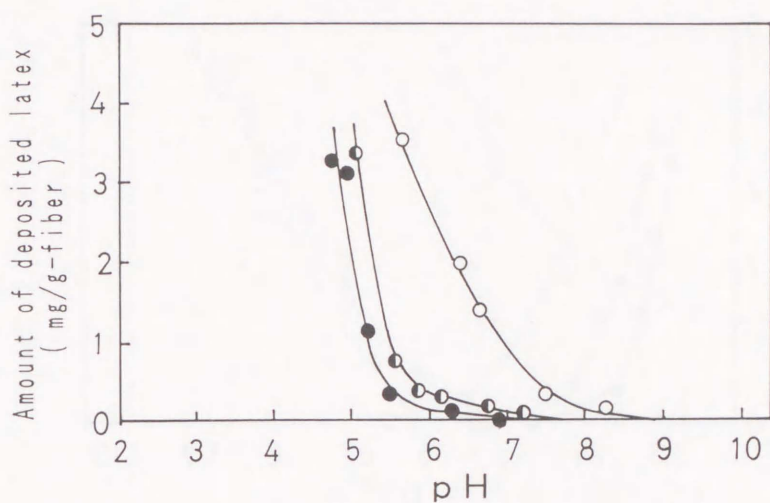


Fig.4 Deposition of P(St/AAM₁₀) latex onto ungrafted and grafted fibers as a function of pH with shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 5.8% grafted ● : 10% grafted

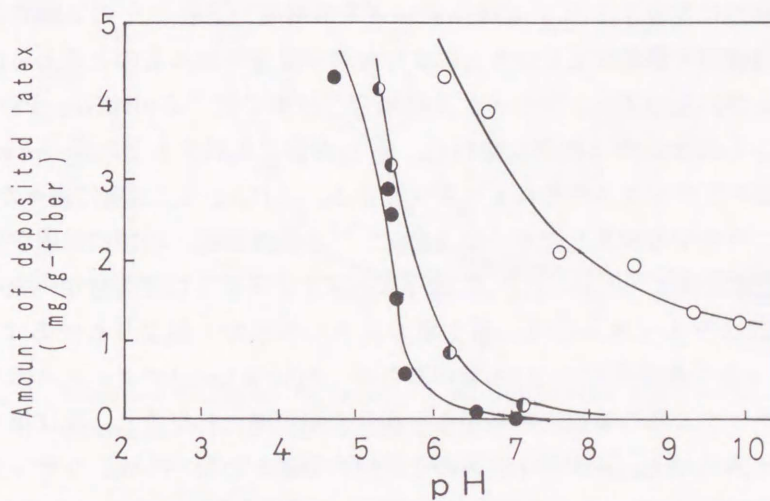


Fig.5 Deposition of P(St/AAM₂₀) latex onto ungrafted and grafted fibers as a function of pH with shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C.

○ : ungrafted ◐ : 5.8% grafted ● : 10% grafted

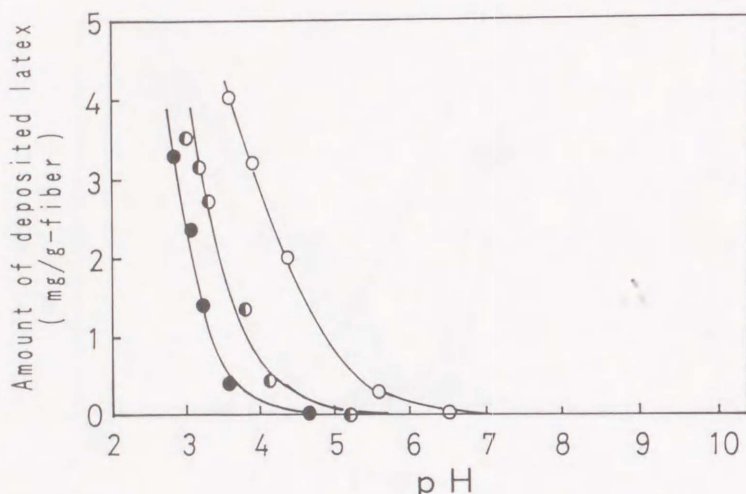


Fig.6 Deposition of P(St/HEMA₁₀) latex onto ungrafted and grafted fibers as a function of pH with shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C.

○ : ungrafted ● : 5.8% grafted ● : 10% grafted

のそれよりも多く、用いたpH値ではその解離が抑制されるとともに繊維とラテックス両表面に存在する溶解高分子層間の立体的反発力などが付着量を低下させる原因と考えられる。

P(St/HEMA₁₀)ラテックスの場合、付着の起こり始めるpHは、最も酸性側である。これは、ラテックス表面に存在するポリ-HEMA鎖による溶解高分子層^{1,2)}の立体的な障害及びラテックス—繊維間の静電的反発力などにより付着が阻害されるものと考えられる。

P(St/AAm₁₀)及びP(St/AAm₂₀)ラテックスの場合、付着の起こるpH値は、PSラテックスの場合より、さらにアルカリ性側に移行し、同じpH値と比較するとP(St/AAm)ラテックスの付着量は他のラテックスのそれよりも大である。これは、3.1.2項に述べたように、ラテックス表面に存在する伸長したポリ-AAm鎖^{3,4)}と繊維表面との間に架橋が生じ、付着が促進されるためと考えられる。また、P(St/AAm₂₀)ラテックスの付着量がP(St/AAm₁₀)ラテックスのそれより大であるのは、第1章の表2に示したt値よりわかるように、P(St/AAm₂₀)ラテックス表面のポリ-AAm層の厚さが、P(St/AAm₁₀)ラテックスのそれより厚く、繊維—ラテックス間の架橋に関与できる高分子鎖が増大したこと、及び第4章の図1に示したようにP(St/AAm₂₀)ラテックスのζ電位の負値がP(St/AAm₁₀)ラテックスのそれよりも小さく、繊維—ラテックス間の静電的反発力の減少などによるものと考えられる。

3.2.4 静置系と振とう系の付着性の比較

第1章の図11及び第2章の図5の振とう系と同一の浴比及び時間、静置下で行った10%グラフト化繊維への付着量のpHによる変化と図9との対比でわかるように、PS、P(St/AA₅)、P(St/HEMA₁₀)、P(St/AAm₁₀)及びP(St/AAm₂₀)ラテックスの付着の起こり始める

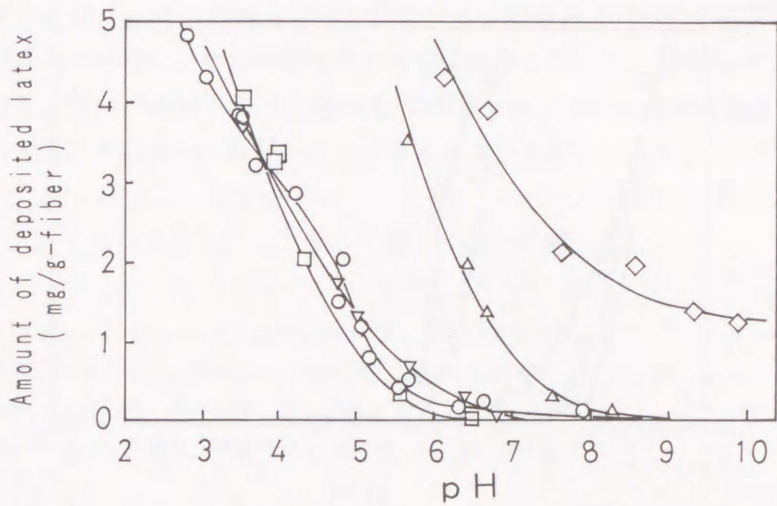


Fig.7 Deposition of polymer latices onto ungrafted fiber as a function of pH with shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C .

○ : PS ▽ : P(St/AA₅) △ : P(St/AAM₁₀) ◇ : P(St/AAM₂₀)
 □ : P(St/HEMA₁₀)

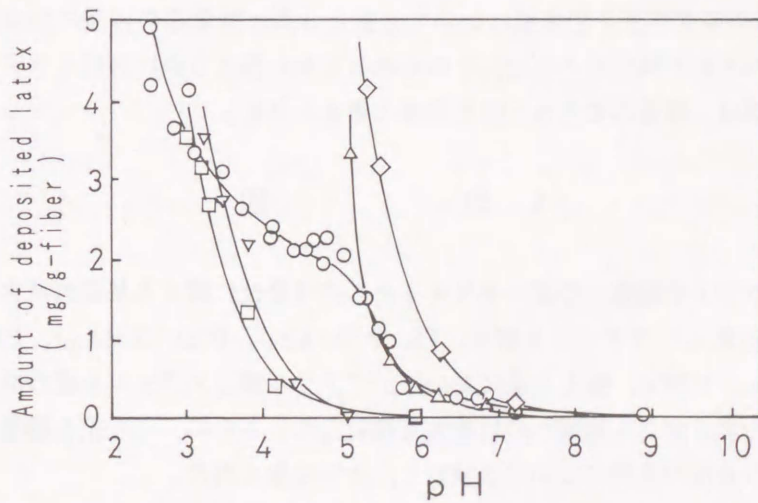


Fig.8 Deposition of polymer latices onto 5.8% grafted fiber as a function of pH with shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C .

○ : PS ▽ : P(St/AA₅) △ : P(St/AAM₁₀) ◇ : P(St/AAM₂₀)
 □ : P(St/HEMA₁₀)

系でP(St/AAM₁₀)及びP(St/AAM₂₀)ラテックスの付着量がpH4.5以下で飽和に達する傾向があるが、振とう系ではpH値の低下とともにその付着量は著しく増大し、全体的に振とう系の付着量が大となった。これらの原因として、振とう系においては、繊維—ラテックス間の相互作用の頻度の増加、さらにグラフト化繊維及びラテックス両表面の共重合成分

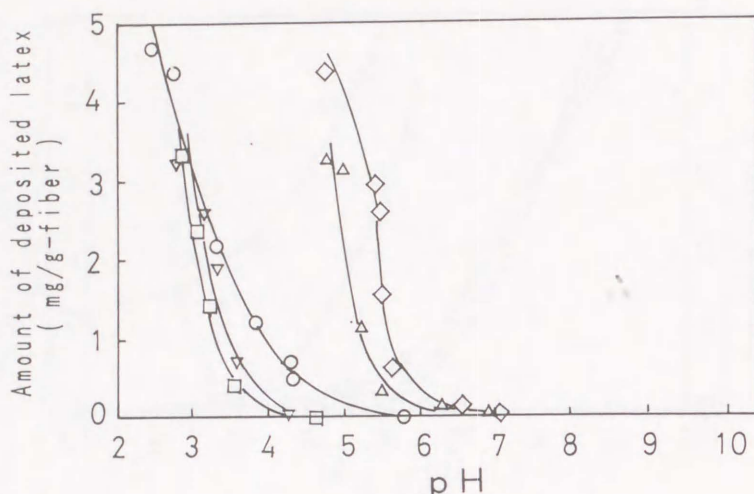


Fig.9 Deposition of polymer latices onto 10% grafted fiber as a function of pH with shaking at 5×10^{-3} ionic strength and 25°C.

○ : PS ▽ : P(St/AA₅) △ : P(St/AAm₁₀) ◇ : P(St/AAm₂₀)
 □ : P(St/HEMA₁₀)

による高分子鎖がより伸長し、高分子鎖による架橋の増大などが考えられる。また、未グラフト化及び5.8%グラフト化繊維においても振とう系と静置系の付着の傾向は、10%グラフト化繊維のそれと同じであった。これらのことから振とう系におけるラテックスの繊維への付着機構は、静置系のそれと同じ機構と考えられる。

4 要 約

親水性のグラフト化繊維への高分子ラテックスの付着性に関する基礎的研究として、乳化剤不在系で合成したラテックス粒子、PS、P(St/AA₅)、P(St/HEMA₁₀)、P(St/AAm₁₀)及びP(St/AAm₂₀)を用い、振とう系において、アクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合したナイロン6繊維への付着性を検討した。さらに、この系と静置系におけるラテックスの付着性の差異についても検討し、次の結果を得た。

1. 同じpH値における未グラフト化及びグラフト化繊維に対するラテックス粒子の付着量は、いずれの繊維の場合にも静置系と同様にP(St/AAm₂₀) > P(St/AAm₁₀) > PS > P(St/AA₅) > P(St/HEMA₁₀)ラテックスの順に減少した。これらのことから、P(St/AAm₁₀)及びP(St/AAm₂₀)ラテックスの場合には、ラテックスのポリ-AAm鎖と繊維の間に架橋が生じるために付着量が増大するが、P(St/AA₅)ラテックスの場合には、ラテックスの共重成分のアクリル酸によるCOOH基の静電的反発力などのために付着量が減少する。また、P(St/HEMA₁₀)ラテックスの場合には、ラテックスのポリ-HEMA鎖による溶解高分子層の立体的な障害などのために付着量が著しく減少すると考えられる。

2. いずれのラテックスの場合にも、振とう系と静置系で付着の起こり始めるpH値は、実験誤差内で一致し、その付着傾向も非常に類似していた。これらのことから、振とう系のラテックスの繊維への付着機構は、静置系のそれと同じ機構と考えられる。しかし、振とう系での付着量は、静置系におけるそれよりも大となった。

参 考 文 献

- 1) H. Shirahama, T. Suzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 3651 (1984).
- 2) 須沢利郎, 川崎きよ子, 川崎尚二, 油化学, 36, 26 (1987).
- 3) 白浜博幸, 玉井久司, 酒井郁典, 須沢利郎, 日化, 1985, 1285.
- 4) 川崎きよ子, 二井野和秀, 須沢利郎, 油化学, 37, 44 (1988).

第4章 結 語

最近、繊維製品の品質改善、接着及びコーティングなどの繊維加工に高分子ラテックスが広く使用されており、繊維への高分子ラテックスの付着性は重要な問題である。工業的には、乳化剤存在系で合成された高分子ラテックスが多量に使用されている。しかし、乳化剤不在系で合成した高分子ラテックスは、乳化剤の影響がなく単分散性に優れ、かつ種々の表面特性を有しているので、繊維加工などにおける初期段階の繊維へのラテックスの付着性、また、洗浄過程の固体污垢粒子の脱離と付着を調べる際のモデル物質として適していると考えられる。

そこで本編では、親水性の高いグラフト化合成繊維への疎水性のポリスチレンラテックス[PS]、親水性かつ解離性基を有するスチレン/アクリル酸共重合体ラテックス[P(St/AA)], 親水性でかつ厚い溶解高分子層を有するスチレン/アクリルアミド共重合体ラテックス[P(St/AAM)]及び親水性でかつ溶解高分子層を有するスチレン/2-ヒドロキシエチル=メタクリレート共重合体ラテックス[P(St/HEMA)]を乳化剤不在系で合成し、これらのラテックスの付着性について検討した。まず、コロイド分散系におけるヘテロ凝集理論と対比するために静置系において繊維へのラテックスの付着性に及ぼすpHの影響を調べるとともにこれらのラテックスの繊維への付着機構について検討した。さらに、同系での繊維へのラテックスの付着速度定数を測定し、この付着速度定数とヘテロ凝集理論から求めたラテックス粒子—繊維間の全相互作用エネルギーとの関係について検討した。また、工業的には、高分子ラテックス分散液を攪拌しながら繊維製品に加工されることが多いので、振とう系におけるラテックスの付着性を検討し、この系と静置系の付着性の差異についても検討した。

I 静置系における付着性

1. PS, P(St/AA₅), P(St/HEMA₁₀), P(St/AAM₁₀)及びP(St/AAM₂₀)ラテックスの ζ 電位は、全pH領域において負値を示し、その値は酸性側で小さく、アルカリ性側への移行にともなって増加した。アルカリ性側での ζ 電位の負値は、PS>P(St/HEMA₁₀)>P(St/AAM₅)>P(St/AAM₁₀)>P(St/AAM₂₀)の順に低下している。しかし、ラテックスの表面電荷密度 σ は、P(St/AA₅)>>PS>P(St/HEMA₁₀)>P(St/AAM₂₀)>P(St/AAM₁₀)の順で、 ζ 電位の順序と相違した。P(St/AA₅)ラテックスの ζ 電位がPSラテックスのそれよりも低いのは、P(St/AA₅)ラテックスのStern電位が低いことと、このラテックスの表面に存在するポリ-AA鎖のカルボキシル基の電荷の遮蔽効果及びラテックス表面に存在する溶解高分子層による電気二重層中のずり面の移動によるものと考えられる。ま

た、 $P(\text{St}/\text{HEMA}_{10})$ 、 $P(\text{St}/\text{AAm}_{10})$ 及び $P(\text{St}/\text{AAm}_{20})$ ラテックスの ζ 電位がPSラテックスのそれよりも低いのは、これらのラテックスのStern電位が低いことと $P(\text{St}/\text{HEMA}_{10})$ 、 $P(\text{St}/\text{AAm}_{10})$ 及び $P(\text{St}/\text{AAm}_{20})$ ラテックス表面に存在するポリ-HEMA鎖あるいはポリ-AAm鎖による溶解高分子層がずり面の位置を拡散層側に移動させたためであると考えられる。また、 $P(\text{St}/\text{AAm}_{20})$ ラテックスの ζ 電位は $P(\text{St}/\text{AAm}_{10})$ ラテックスのそれよりも小であるのは、 $P(\text{St}/\text{AAm}_{20})$ ラテックス表面のStern電位が低いことと、共重合によって導入されたポリ-AAm鎖により形成される溶解高分子層の厚さが $P(\text{St}/\text{AAm}_{10})$ ラテックスのそれよりも厚く、電気二重層中のずり面が $P(\text{St}/\text{AAm}_{10})$ ラテックスのそれよりも拡散層側に存在するためであると考えられる。

2. いずれのラテックスの場合にも、繊維のグラフト率の増大とともに付着量は減少した。このことから、グラフト共重合により繊維表面に導入された高分子鎖による溶解高分子層が付着を立体的に阻害することが示唆された。
3. 未グラフト化及びグラフト化繊維に対してラテックスの付着の起こり始めるpH値は、おおよそ $P(\text{St}/\text{AAm}_{20})$ 、 $P(\text{St}/\text{AAm}_{10})$ 、 $\text{PS} > P(\text{St}/\text{AA}_5)$ 及び $P(\text{St}/\text{HEMA}_{10})$ の順に酸性側に移動した。 $P(\text{St}/\text{AA}_5)$ ラテックスの場合には、付着の起こり始めるpH値は、ラテックス表面に存在するポリ-AA鎖のカルボキシル基によるラテックス-繊維間の静電的相互作用が抑制される酸性側に移行し、 $P(\text{St}/\text{HEMA}_{10})$ ラテックスの場合には、ラテックス表面に存在する親水性の溶解高分子層がラテックスの付着を立体的に阻害するために付着が起こり始めるpH値は静電的相互作用が著しく小となる酸性側に移行する。また、 $P(\text{St}/\text{AAm})$ ラテックスの場合には、ラテックス表面に存在する伸長したポリ-AAm鎖と繊維との間に架橋が生じるために付着はアルカリ性側でも起こるものと考えられる。
4. いずれのラテックスの場合にも、グラフト率の増大とともに、ヘテロ凝集理論から算出した $V_{T \max}$ は増加し、ラテックスの付着速度定数 k_C は逆に減少して、理論と実験結果はよい対応を示した。
5. 酸性のpH 4における k_C 値は、未グラフト化繊維の場合に、 $P(\text{St}/\text{AAm}_{20}) > P(\text{St}/\text{AAm}_{10}) > P(\text{St}/\text{HEMA}_{10}) > P(\text{St}/\text{AA}_5) > \text{PS}$ の順に、グラフト化繊維の場合には、 $P(\text{St}/\text{AAm}_{20}) > P(\text{St}/\text{AAm}_{10}) > \text{PS} > P(\text{St}/\text{AA}_5) \cong P(\text{St}/\text{HEMA}_{10})$ の順に小となった。同じpH 4における $V_{T \max}$ 値はいずれの繊維の場合にも、 $\text{PS} > P(\text{St}/\text{AA}_5) = P(\text{St}/\text{HEMA}_{10}) > P(\text{St}/\text{AAm}_{10}) > P(\text{St}/\text{AAm}_{20})$ の順に低下した。未グラフト化繊維の場合には、 k_C 値と $V_{T \max}$ 値はよい対応を示したが、グラフト化繊維の場合には $P(\text{St}/\text{AA}_5)$ 及び $P(\text{St}/\text{HEMA}_{10})$ ラテックスの k_C 値の順序と $V_{T \max}$ のそれとが相違した。

II 振とう系における付着性

1. いずれの繊維の場合にも、同じpH値におけるラテックス粒子の付着量は、静置系と

同様 $P(\text{St}/\text{AAm}_{20}) > P(\text{St}/\text{AAm}_{10}) > \text{PS} > P(\text{St}/\text{AA}_5) > P(\text{St}/\text{HEMA}_{10})$ ラテックスの順に減少した。

2. いずれのラテックスの場合にも、振とう系と静置系での付着の起こり始めるpH値は、実験誤差内で一致し、両系における各ラテックスの付着の傾向が非常に類似していた。これらのことから、振とう系におけるラテックスの繊維への付着機構は、静置系のそれと同じと考えられる。また、振とう系の付着量は静置系のそれよりも多く、さらに静置系の場合、酸性側で付着量が飽和に達する傾向があるが、振とう系ではpHの低下とともにいずれのラテックスの付着量を著しく増加した。これは系の振とうにより、繊維—ラテックス間の相互作用の頻度が増し、さらに、繊維及びラテックスの両表面の共重合成分による高分子鎖がより伸長し、架橋などによる付着が増大したこと、などが考えられる。

以上の結果から、PSラテックスの場合には、中性からアルカリ性側でラテックス—繊維間の静電的反発力のために付着が抑制され、酸性側で静電的反発力が低下し、ラテックスと繊維間の疎水性相互作用により付着が起こる。 $P(\text{St}/\text{AA}_5)$ ラテックスの場合には、中性からアルカリ性側でラテックス—繊維間の静電的反発力のために付着が抑制されるが、酸性側でも共重合成分のポリ-AA鎖によるCOOH基の静電的反発力及び繊維とラテックス両表面の溶解高分子層間の立体的反発力のためにPSラテックスよりも付着が抑制される。 $P(\text{St}/\text{HEMA}_{10})$ ラテックスの場合には、繊維とラテックス両表面の親水性の溶解高分子層間の立体的反発力のためにPS及び $P(\text{St}/\text{AA}_5)$ ラテックスよりも付着が抑制される。また、 $P(\text{St}/\text{AAm})$ ラテックスの場合には、アルカリ性及び酸性側のいずれにおいても伸長したポリ-AAm鎖と繊維の間に架橋が生じるために付着が起こることが示唆された。

総 括

一般に合成繊維は、吸湿性、吸水性、帯電防止性及び洗浄性などの親水的性質に劣っている。特に、疎水性の合成繊維の吸水性及び吸湿性の改善は、最も重要な課題の一つである。この改質のために、親水性ビニルモノマーをグラフト共重合することが行われている。これらの繊維製品は、精練、漂白、染色、洗浄及び繊維加工などの実用面において水溶液系で処理されることが多い。そこで、本研究では、親水性を付与するためにアクリル酸とメタクリル酸の混合系でグラフト共重合したナイロン6繊維及びポリエステル繊維を試料とし、まず、これらのグラフト化合成繊維の水溶液中における繊維の表面状態を検討し、さらに、染色、洗浄及び繊維加工の際の基礎研究として、これらのグラフト化繊維へのカチオン染料及びカチオン界面活性剤の吸着性、また、繊維製品の接着、コーティング、繊維製品の品質改善及び洗浄などの基礎研究として、高分子ラテックスの付着性、などに基づきグラフト化繊維の表面特性の影響について、特に、界面電気的な面から検討し、以下の結果を得た。

第I編 グラフト化合成繊維の界面電気的性質

ナイロン6繊維及びポリエステル繊維の比表面積及び膨潤度は、グラフト率の増大とともに増大し、特に、両繊維中のカルボキシル基量は、著しく増大した。また、ナイロン6繊維の等電点は、グラフト率の増大とともに酸性側に移動した。両繊維の ζ 電位は、グラフト率のいかにかわらず、中性からアルカリ性側において負の飽和値を示し、その飽和値はグラフト率の増大とともに順次低下した。両繊維表面に形成される電気二重層中のStern電位 ψ_0 は、グラフト率の増大とともに減少し、ずり面までの距離 t は増大した。アルカリ性側におけるナイロン6及びポリエステル繊維の ζ 電位の飽和値は、グラフト率とともに低下した。これは、グラフト化繊維の ψ_0 が低いことと、グラフト共重合により導入された高分子鎖による溶解高分子層のために繊維表面の電気二重層中におけるずり面が拡散層側に移行したことによるものと考えられる。

以上の結果から、親水性のビニルモノマーをグラフト共重合した合成繊維は、水溶液中で膨潤し、グラフト共重合によって導入された高分子鎖が溶液中で伸長し、繊維表面にある厚さをもった溶解高分子層を形成していることが示唆された。

第II編 グラフト化合成繊維への染料及び界面活性剤の表面吸着性

親水性のグラフト化ナイロン6繊維及びポリエステル繊維へのカチオン染料メチレンブ

ルー (MB) の表面染着性及びカチオン界面活性剤N-アルキルピリジニウム=プロミド (APB) の表面吸着性について、界面電氣的に検討した。

まず、グラフト化合成繊維へのカチオン染料MBの染着に關与する結合力及びその表面染着性について検討した。ナイロン6 繊維及びポリエステル繊維のいずれの繊維の場合にも、未グラフト化及びグラフト化合成繊維の ζ 電位は、染料濃度の増大とともにその符号を負から正に転じ、さらにその値を漸次増加した。このことから、繊維と染料間に、静電結合に加え、van der Waals力も作用していることが示唆された。両繊維へのMBの表面染着量は、グラフト率の増大とともに減少し、染着自由エネルギー $\Delta \bar{G}$ が、グラフト率の増大とともに減少する傾向ともよい対応を示した。このことはグラフト化により繊維表面に導入された親水性の溶解高分子層が、染料の染着を立体的に阻害するためと考えられる。両繊維の未グラフト化及びグラフト化繊維の染着熱 $\Delta \bar{H}$ は、いずれも負値を示し、いずれの繊維の染着エントロピー $\Delta \bar{S}$ も正值を示した。このことからMBの染着に際し、疎水結合の關与が示唆された。また、グラフト率の増大とともに $\Delta \bar{S}$ 値は減少し、グラフト化により疎水結合の寄与が小となることが示唆された。これは、グラフト共重合によって繊維表面に導入された高分子鎖による親水性の溶解高分子層のために、繊維の疎水性表面で形成される疎水結合が未グラフト化繊維表面におけるよりも減少したためと考えられる。

つぎに、グラフト化ナイロン6 繊維へのカチオン界面活性剤APBの吸着に關与する結合力及びその表面吸着性について検討した。未グラフト化及びグラフト化ナイロン6 繊維ともに、その ζ 電位は、染色系と同様にカチオン界面活性剤N-ドデシルピリジニウム=プロミド (DPB) 濃度の増大とともにその符号を負から正に転じ、漸次増大した。このことから、DPBの吸着の場合にも、カチオン染料の染着の場合と同様に静電的相互作用以外にvan der Waals力などが關与していることが考えられた。DPBの表面吸着量は、グラフト率の増大とともに減少した。また、DPBの吸着自由エネルギー $\Delta \bar{G}$ は、グラフト率の増大とともにその負値を減少し、表面吸着量の傾向とよい対応を示した。これらのことは、染色系と同様に繊維表面にグラフト共重合により導入された溶解高分子層が界面活性剤の吸着を立体的に阻害する役割を演じていることを示唆している。さらに、DPBの吸着熱 $\Delta \bar{H}$ は、未グラフト化及び5.8%グラフト化繊維で負値を示した。吸着エントロピー $\Delta \bar{S}$ は、両繊維の場合にも正值を示し、グラフト率の増大とともに $\Delta \bar{S}$ 値は減少した。 $\Delta \bar{S}$ が正值を示したことからカチオン界面活性剤APBの吸着にも、染色系と同様に静電結合及びvan der Waals力に加えて、疎水結合も關与していることが示唆された。

APBの炭化水素鎖長の増大により ζ 電位が0になる界面活性剤濃度は、低濃度側に移動した。また、炭化水素鎖長の増大とともに $\Delta \bar{G}$ の負値及び $\Delta \bar{S}$ の正值は、ともに増大した。このことから、界面活性剤の炭化水素鎖長の増大により疎水結合の寄与が増加し、吸着性が増大することが示唆された。

以上のことから、アクリル酸とメタクリル酸をグラフト共重合したナイロン6 繊維及び

ポリエステル繊維へのカチオン染料MBの表面染着性及びカチオン界面活性剤APBの表面吸着性は、グラフト共重合により導入された高分子鎖により形成される繊維表面の溶解高分子層が立体的な障害となるために、未グラフト化繊維へのそれよりも低下するものと考えられる。

第Ⅲ編 高分子ラテックスの付着性

疎水性のポリスチレンラテックス[PS]、親水性でかつ解離性基を有するスチレン／アクリル酸共重合体ラテックス[P(St/AA₅)]、親水性でかつ溶解高分子層を有するスチレン／アクリルアミド共重合体ラテックス[P(St/AAM₁₀)]、[P(St/AAM₂₀)]及び親水性でかつ溶解高分子層を有するスチレン／2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体ラテックス[P(St/HEMA₁₀)]を乳化剤不在系で合成し、親水性の高いグラフト化ナイロン6繊維へのこれらのラテックスの付着性及び繊維へのラテックスの付着機構について検討した。

いずれの高分子ラテックスの ζ 電位も、全pH領域において負値を示し、その値は酸性側で小さく、中性からアルカリ性側への移行にともなって増加した。アルカリ性側での ζ 電位の負の飽和値は、PS>P(St/HEMA₁₀)>P(St/AA₅)>P(St/AAM₁₀)>P(St/AAM₂₀)の順に低下した。しかし、ラテックスの表面電荷密度 σ は、P(St/AA₅)>PS>P(St/HEMA₁₀)>P(St/AAM₂₀)>P(St/AAM₁₀)の順で ζ 電位の順序と相違した。P(St/AA₅)ラテックスの ζ 電位がPSラテックスのそれよりも低いのは、P(St/AA₅)ラテックスの ψ_δ が低いことと、その表面に存在するポリ-AA鎖のカルボキシルアニオンに対する電荷の遮蔽効果及びラテックス表面に存在する溶解高分子層により電気二重層中のずり面の移動によるものと考えられる。また、P(St/HEMA₁₀)、P(St/AAM₁₀)及びP(St/AAM₂₀)ラテックスの ζ 電位がPSラテックスのそれよりも低いのは、P(St/HEMA₁₀)、P(St/AAM₁₀)及びP(St/AAM₂₀)ラテックスの ψ_δ が低いことと、これらのラテックスの表面に存在するポリ-HEMA鎖あるいはポリ-AAM鎖による溶解高分子層がずり面の位置を拡散層側に移動させたためであると考えられる。

いずれの高分子ラテックスの場合にも、付着量は繊維のグラフト率の増大とともに減少した。このことから、グラフト共重合により繊維表面に導入された高分子鎖による溶解高分子層が付着を立体的に阻害することが示唆された。

未グラフト化及びグラフト化繊維に対してラテックスの付着の起こり始めるpH値は、おおよそP(St/AAM₂₀)、P(St/AAM₁₀)、PS、P(St/AA₅)及びP(St/HEMA₁₀)の順に酸性側に移動した。これは、P(St/AA₅)ラテックスの場合には、ラテックス表面に存在するポリ-AA鎖のカルボキシル基によるラテックス—繊維間の静電的相互作用が大となり、付着が起こり始めるpH値がPSラテックスよりも低pH側にずれる。P(St/HEMA₁₀)ラテックスの場合には、ラテックス表面に存在する親水性の溶解高分子層がラテックスの付着を立体的

に阻害するために付着が起こり始めるpH値がPS及びP(St/AA₅)ラテックスよりも低pH側に移行する。また、P(St/AAm)ラテックスの場合には、ラテックス表面に存在する伸長したポリ-AAm鎖と繊維との間に架橋が生じるためアルカリ性側でも付着が起こるものと考えられる。

繊維のグラフト率の増大とともに、ラテックスの付着速度定数 k_C は減少し、ヘテロ凝集理論から算出したラテックス—繊維間の全相互作用エネルギーの極大値 $V_{T \max}$ は逆に増加し、両者はよい対応を示した。また、pH 4における k_C 値は、未グラフト化繊維の場合に、(St/AAm₂₀) > P(St/AAm₁₀) > P(St/HEMA₁₀) > P(St/AA₅) > PSの順に、グラフト化繊維の場合には、P(St/AAm₂₀) > P(St/AAm₁₀) > PS > P(St/AA₅) \cong P(St/HEMA₁₀)の順に小となった。同じpHにおける $V_{T \max}$ はいずれの繊維の場合にもPS > P(St/AA₅) = P(St/HEMA₁₀) > P(St/AAm₁₀) > P(St/AAm₂₀)の順に低下した。未グラフト化繊維の場合には、 k_C 値と $V_{T \max}$ 値はよい対応を示したが、グラフト化繊維の場合には、P(St/AA₅)及びP(St/HEMA₁₀)ラテックスの k_C 値の順序と $V_{T \max}$ のそれとが相違した。

振とう系の同じpH値における未グラフト化及びグラフト化繊維に対するラテックスの付着量は、静置系と同様にP(St/AAm₂₀) > P(St/AAm₁₀) > PS > P(St/AA₅) > P(St/HEMA₁₀)のラテックスの順に減少した。また、いずれのラテックスの場合にも、振とう系と静置系での付着の起こり始めるpH値は、実験誤差内で一致し、その付着傾向が静置系のそれと極めて類似していた。これらのことから、振とう系でのラテックスの付着機構は、まったく静置系のそれと同様であると考えられる。しかし、振とう系の付着量は静置系のそれよりも多く、さらに静置系の場合、酸性側で付着量が飽和に達する傾向があるが、振とう系ではpHの低下とともにいずれのラテックスの付着量も著しく増加した。これは系の振とうにより、繊維—ラテックス間の相互作用の頻度が増し、さらに、グラフト化繊維及び共重合体ラテックスの表面に存在する高分子鎖がより伸長し、架橋などによる付着が増大したこと、などの原因が考えられる。

論文リスト

- 1) 須沢利郎, 佐々木雅彦, “グラフト化ナイロン6 繊維とその界面電氣的性質”, 織学誌, 44, 275(1988).
- 2) T. Suzawa, M. Sasaki, H. Tamai, N. Matsumoto, “Deposition of polymer latices on grafted nylon 6 fiber”, *Colloid Polym. Sci.*, 267, 34(1989).
- 3) 須沢利郎, 佐々木雅彦, 大柳俊樹, “グラフト化ポリエステル繊維のメチレンブルー水溶液中における電位と表面吸着性”, 織学誌, 45, 113(1989).
- 4) 佐々木雅彦, 松本信昭, 須沢利郎, “グラフト化ナイロン6 繊維への高分子ラテックスの付着性 —振とう下における場合—”, 織学誌, 47, 310(1989).
- 5) 佐々木雅彦, 倉山勲, 須沢利郎, “グラフト化ナイロン6 繊維のメチレンブルー水溶液における電位と表面吸着性”, 織学誌, 47, 394(1989).
- 6) 佐々木雅彦, 松本道吉, 須沢利郎, “カチオン界面活性剤水溶液中におけるグラフト化ナイロン6 繊維の電位と表面吸着性”, 油化学, 38巻11号 印刷中.
- 7) 佐々木雅彦, 松本信昭, 須沢利郎, “グラフト化ナイロン6 繊維へのスチレン/2-ヒドロキシエチル=メタクリレート共重合体ラテックスの付着性”, 織学誌, 47巻12号 印刷中.

謝 辞

本研究を行うにあたり，終始ご懇篤なるご指導ご鞭撻を賜りました
広島大学工学部教授 須沢利郎博士に謹んで感謝の意を表します。

また，有益なご助言とご協力をいただきました玉井久司博士と白浜
博幸博士に深く感謝致します。さらに，本研究にご協力いただいた須
沢研究室の方々に感謝致します。