(昭和42年6月27日受理)

セルロースの防水加工と界面活性剤について

山形大学工学部 藤村 敏一・岩倉 賢次

STUDIES ON WATERPROOFING OF CELLULOSE AND
APPLICATION OF SURFACTANTS.

By Toshikazu Fujikura and Kenji Iwakura.

(Faculty of Engineering, Yamagata University, Yonezawa City.
Yamagata Prefecture, Japan)

It is difficult to spread the repellent agent uniformly on the surface of the substrate using the dilute solution which contains the least amount of repellent agent required theoretically, and the defects in the layer will result in insufficient repellency. Therefore, the excess amount of repellent agent is used for practical treatments.

The effects of dilution of the repellent solution and the application of surfactants on waterproofing were investigated, and the following results were obtained;

(1) The contact angle between a water drop and cellophane, and its resistance against washing and wearing does not deteriorate until the concentration of repellent agent decreases to about a tenth of usually applied concentration. Below this range, the fluorochemical agent exhibits more rapid decrease of the contact angle than the silicone.

(2) The repellent effects are improved by repeated treatments with the solution of insufficient concentration.

(3) The pretreatment with the solution of surfactant followed by drying over 100°C, recovers the deterioration due to the dilution of repellent agent and this recovery showed maximum between 0.001% and 0.01% of surfactant concentration. At the higher concentration, the levelling effect of surfactant fixed on the surface of substrate might be outweighed by the hydrophilic effect of the surplus surfactant.

(Received June 27, 1967)

1. 緒 言

従来行なわれている防水剤処理方法では数パーセントの濃度を用いている。しかるに発水作用は界面現象であるから表面に必要最小限の防水剤の均一層を形成すればよく、過剰の防水剤は発水効果に寄与せず防水剤の利用効率を低めていると考えられる。そこで防水剤の節約を図るには、浴濃度をうすめることが考えられるが、このとき防水剤の付着が不均一になり欠陥部ができて発水効果が低下する危険がある。

これに対し処理を反復したり界面活性剤を利用すれば付着を均一にすることが可能と考えられる。しかし界面活性剤は同時に親水性をも有するためにこれまで防水処理には有害とされていた。たとえば Wayland ら¹⁾は被処理繊維物に付着したり防水剤浴に加えた界面活性剤は発水効果を阻害し、その程度はシリコン系およびフッ素

系の防水剤において著しいことを報告している。

本報では防水剤や界面活性剤による処理条件を検討して防水剤の使用効率を高め、節約する可能性を探ろうとするものである。このためセロハンフィルムを基材とし、比較的高価なシリコン系およびフッ素系の防水剤の処理濃度、処理の反復、界面活性剤による前処理濃度、乾燥温度、後処理などの発水効果や堅牢性に対する影響を接触角測定により検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

防水剤はフッ素系としてポリアクリル酸のパーフルオロアルキルエステル (3M 社スコッチガード、有効成分 30%)、シリコン系としてはジメチルポリシロキサンとメチルヒドロジエンポリシロキサン (日本ライヒホルド社、ノランシリコンコンク、有効成分 60%)

を使用し、界面活性剤はアルキルピコリニウムクロライド (第一工業製薬, カチオゲン), 高級アルコール硫酸エステルソーダ (同社, モノゲン) およびポリエチレングリコールアルキルエーテル (同社, ノイゲン HC) を使用した。基材としてセロハン (厚さ 0.03 mm) をアセトンで洗浄して用いた。

2.2 方法

防水処理条件は基材を所定濃度の浴に 60°C で 15 分浸し, 絞り率 50%, 80°C で 4 分乾燥, 130°C で 4 分高熱処理し, 洗浄乾燥した。

界面活性剤による処理条件は 60°C で 15 分浸せき, 絞り率 50% に絞り, 乾燥後 130°C で高温加熱した。

Fig. 1. Relations between concentration of repellents and contact angle.

Fig. 2. Effects of repeated treatments with dilute silicone repellent on contact angle.

なお処理フィルムにひずみが生じるのを防ぐため加熱はすべて温度調節をしたアイロンを使用した。

発水効果の評価法として試料フィルム上につくった液滴の幅と高さをゴニオメータ付顕微鏡で測り接触角を算出した。測定温度は 20°C とし, 測定容器内を同一液体の蒸気で飽和状態に保った。同一試料につき 6 個所において測定し, 平均値をとった。

測定値の変動の程度は $\sigma=1.6^\circ$ であった。

処理フィルムを JIS の染色物の堅牢度試験に準ずる条件で摩擦および洗たくを行ない, 発水効果の堅牢性を調べた。

Fig. 3. Effects of repeated treatments with dilute fluorochemical repellent on contact angle.

Fig. 4. Effects of pretreatment with cationic surfactant on waterproofing with 0.01% silicone.

3. 結 果

3-1 防水処理浴濃度低下の影響

防水剤の処理浴濃度を順次うすめたときの接触角の変化を図1に示した。シリコン系、フッ素系ともに浴濃度を0.1%まで下げて接触角はあまり減少せず、これよりうすくなるとフッ素系の場合は急激に未処理の値まで減少し、シリコン系では比較的ゆるやかに減少した。

3-2 防水処理の反復

接触角で低下する低濃度の浴による処理を反復したときの発水効果を図2, 図3に示した。浴濃度が著しくうすくとも、処理をくり返し行なうと高濃度の場合と同程度近くまで発水効果が向上した。処理回数はフッ素系より

Fig. 5. Effects of pretreatment with anionic surfactant on waterproofing with 0.01% silicone.

Fig. 6. Effects of pretreatment with nonionic surfactant on waterproofing with 0.01% silicone.

もシリコン系のものが少なくよかった。低濃度浴で反復処理すると、これに用いた防水剤の合計に相当する量を加えた高濃度の浴で1回処理したときより10~30度程高い接触角を示した。

3-3 界面活性剤による前処理

3種の界面活性剤の各濃度浴によって前処理した場合、後の防水剤の低濃度浴による処理効果に及ぼす影響について図4~図9に示した。なおこの場合、界面活性

Fig. 7. Effects of pretreatment with cationic surfactant on waterproofing with 0.01% fluorochemical.

Fig. 8. Effects of pretreatment with anionic surfactant on waterproofing with 0.01% fluorochemical.

剤で前処理しないセロハンについても条件を同じにするため同一条件で水に浸せし加熱乾燥を行なったので図2、図3の値より高目の接触角を示した。これは上記の処理によりセロハンに付着していた不純物が除去されたためであろうと思われる。両防水剤とも先に被処理物に界面活性剤を付着させ加熱乾燥しておく、低濃度であればその種類にかかわらず後の発水処理効果は向上し、前処理浴濃度が0.001~0.01%のところではその効果は極大を示すが、それ以上では次第に低下して高濃度になるとかえって防水剤による処理効果を阻害する傾向を示した。この前処理に相当する量の界面活性剤を防水処理浴

Fig. 9. Effects of pretreatment with nonionic surfactant on waterproofing with 0.01% fluorochemical.

Fig. 10. Comparison between simultaneous and successive treatment with surfactant and 0.01% silicone.

に加えて1浴で処理すると図10に示すように逆に発水性は阻害され、文献の結果と同じであった¹⁾。前処理の際の乾燥温度の影響をみると図11のように100°C以上にならないと上述の効果は現われなかった。界面活性剤と防水剤で交代に処理した場合は図12のような結果を示し界面活性剤処理を後に行なうと逆に発水効果は低下した。

3.4 発水処理物の堅牢性

シリコン系防水剤の単分子層形成濃度以上の浴で処理したフィルムの発水効果の堅牢性は図13、図14に示すように、浴濃度を1/10に下げても、防水性の下らない濃度であれば、耐摩擦性、耐洗たく性ともあまり差が

Fig. 11. Effects of pretreatment temperature with surfactant on waterproofing with 0.01% silicone.

Fig. 12. Effects of alternating treatments with silicone and surfactant on contact angle.
(In O---O series, silicone was used at first.)
(In X---X series, surfactant was used at first.)

Fig. 13. Wear resistance of films treated with silicone repellent

Fig. 14. Laundering resistance of films treated with silicone repellent.

認められなかった。このことから被処理物表面を均一に覆うに必要とするよりも過剰な防水剤は堅牢性の向上にあまり貢献しないと思われるから反復処理や界面活性剤の利用により低濃度浴から防水層を形成する場合でもそれが均一で少し余裕があれば堅牢性は下り難いと考えられる。

4. 考 察

発水効果が低下し始める 0.1% 濃度において防水処理する場合にフィルムの表面に均一に付着する防水層の厚さを脚註のように簡略化した前提で近似計算するとシリコン系では約 50 Å, フッ素系は約 25 Å となる。一方, L.L. Heffner ら²⁾によるとフッ素系の防水剤は図 15 のように表面においてフッ素置換された長い側鎖が処理面と垂直に配列し立体的な構造をとり単分子層としての厚さは約 15 Å 程度である。シリコン系のものは平面的な構造をとり 5 Å 程度の厚さである。均一な単分子層をつくるに必要な最小限の濃度はフッ素系では 0.05% 前後, シリコン系は 0.01% 前後となるが, 厚さの不均

Fig. 15. Structures of (A) fluorochemical and (B) silicone repellent

一があるため 0.1% 以下になると防水剤層に欠陥部が生じそれぞれ発水性が低下し始めると考えられる。シリコン系の方は主鎖が処理面上に横たわり、からみ合っていると思われるからうすくなくても主鎖コイルが広がるために防水層の欠陥部が急に大きくなり、発水性の低下は比較的緩慢になるものと考えられる。

両防水剤ともこれらの欠陥部は反復処理によって埋められて発水性を高めるが反面において先に付着した防水剤との反発作用により後の防水剤の付着が妨げられ不均一となり所要量が増加する危険性があり、さらに高熱処理のくり返しによる熱消費の増大や材料の熱変化が起こるなど実用上問題があろう。

界面活性剤の作用として, Wayland ら¹⁾による文献と同様に防水浴に同時添加したときは有害であることは防水剤分布の均一化よりもむしろ表面に混在して湿潤作

注: フィルムの絶乾重量 $F(g)$, 処理前風乾フィルム中の水分重量 $W_1(g)$, 浸せきによりフィルムに付着する液重量 $W_2(g)$, 絞りにより排除される液重量 $W_3(g)$, とすると

$$\begin{aligned} \text{風乾フィルム重量} & W_0 = F + W_1 \\ \text{浸せき後フィルム重量} & W_p = (F + W_1) + W_2 \\ \text{絞り後フィルム重量} & W = (F + W_1 + W_2) - W_3 \\ \therefore W - W_0 &= W_2 - W_3 \end{aligned}$$

防水処理浴濃度 C_1 , 絞りにより排除される液濃度 C_2 (wt%) 防水剤の有効成分 P (wt%), 有効成分の密度 $d(g/cm^3)$, フィルムの表面積 $A(cm^2)$ とすると付着防水剤重量

$$Q = \{c(W_2 - W_3) + W_3(C_1 - C_2)\} \cdot P$$

吸着を無視し, $C_1 = C_2 = C$ と仮定すると

$$Q = C(W_2 - W_3) \cdot P = c(W - W_0) \cdot P$$

防水剤層の厚さ t (cm) は次式で表わされる

$$t = \frac{c(W - W_0) \cdot P}{A \cdot d} \times 10^4$$

ただし処理浴からの選択的吸着およびフィルム内部へ入ることを無視していることなどのため厳密ではなく、大略の値にとどまるものである。

用が強く現われることによると考えられる。また界面活性剤で後処理したときは表面に存在して湿潤作用を示すものであろう。しかし界面活性剤で前処理し加熱乾燥したときはセロハンの表面に固定されてプライマーのような効果と後で付着する防水剤の層を均一化して、少量でも有効な発水性を与えるものと思われる。ただし前処理する場合でも界面活性剤浴濃度が高く付着量が多くなると表面に現われて湿潤性を示して効果を下げ、また前処理後の乾燥温度が低いと固定が弱く防水剤と混在して発水性を下げると考える。

このとき非イオン性としてあるシリコン系防水剤に対して3種の界面活性剤がほぼ同様な効果を示している。フッ素系においても界面活性剤のイオン性による差違があまり認められないことからシリコンと同様と思われるが、防水剤に使用されている分散剤などのイオン性が明らかにされていないのでその作用については確かなことはいえない。

以上のことから適当な濃度の界面活性剤浴で前処理した後加熱乾燥すれば、少量の防水剤で有効な発水効果を与えることができ、処理剤の利用効率を高める可能性があると考ええる。

防水被膜の堅牢性は理論的に必要とするよりも過剰の防水剤を使用してもほとんど向上しないようであるが、本実験はフィルムで行なっているので織物の場合はなお検討を要する。

5. 結 言

(1) 防水加工で防水剤濃度を従来の 1/10 程度まで

下げても発水性はあまり変わらないが、それ以下になると接触角が減少する。その際フッ素系防水剤では低下が急激であるがシリコン系ではやや緩慢である。

(2) 低い接触角しか与えない低濃度浴でも処理を回復すると発水効果は通常濃度程度まで回復する。

(3) 適当濃度の界面活性剤浴で前処理し高温乾燥すると低濃度の防水剤浴からでもすぐれた発水性を付与することができる。しかし界面活性剤を防水剤処理浴に添加したときおよび前処理の際の乾燥温度が低いときは逆に発水効果を阻害する傾向がある。

(4) これは少量の界面活性剤が高温過熱により表面に固定され、後の防水剤の付着を均一にする作用をなし自身は防水剤の層で完全に覆われて発水性を阻害することがなくなるためであろうと思われる。

(5) 以上の点からみて、防水剤処理浴濃度を下げても、均一に必要な最小限の防水剤層を形式することができ、処理剤を節約する可能性がある。

付 記

昭和 41 年繊維 7 学会連合秋期研究発表会

昭和 41 年 10 月 28 日 東京、文化女子大学

で講演したものである。

文 献

- 1) R. L. Wayland JR. ら; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 52, 1059 (1963)
- 2) L. L. Heffner ら; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 52, 82 (1963)