ノ ー ト

(昭和 46 年 10 月 25 日 受理)

ハロゲン処理ポリプロピレン繊維の ζ -ポテンシャル

大阪女子学園短期大学 麓 泉

大阪府立大学工学部 片山 明・黒木 宣彦

ZETA-POTENTIAL OF HALOGENATED POLYPROPYLENE FIBERS

By Izumi Fumoto*, Akira Katayama**, Nobuhiko Kuroki**

*(Osaka Joshi Gaku en College, Tennoji, Osaka, Japan)

**(Faculty of Engineering, University Osaka Prefecture,
Sakai City, Osaka, Japan)

The zeta-potential of fluorinated, chlorinated, brominated and untreated polypropylene fibers (PP) in buffer solutions [at pH 7.0 and 4.1] and in Methylene Blue aqueous solutions [at pH 4.1 and various dye concentrations] was measured at 25°C by the streaming potential method. In the buffer solutions, the fluorinated PP showed much more negative zeta-potential than those of chlorinated, brominated and untreated PP. In the basic dye aqueous solutions, the zeta-potential of the fluorinated PP has a tendency to increase positive zeta-potential than the others. Consequently, it was suggested that the fluorinated PP has a large affinity for organic cations, such as Methylene Blue, having the ability to interact with the fiber surface by van der Waals and higher negative charge.

(Received October 25, 1971)

1. 緒 言

ポリプロピレン繊維の ζ -ポテンシャルに関してはすでに須沢¹⁾の報告があるが、ハロゲン処理ポリプロピレン繊維に関するものは見当たらない。

本報では、ポリプロピレンおよびハロゲン処理ポリプロピレン繊維のメチレンブルー水溶液中における ζ -ポテンシャルを測定した結果について報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 ζ -ポテンシャルの測定法

流動電位法を用い、Helmholtz-Smoluchowski²⁾の式によって算出した。

$$\zeta = \frac{E}{P} \cdot \frac{4\pi\eta\lambda}{D}$$

ここに、 E : 流動電位 (mV), P : 液を流す圧力 (cm H₂O), λ : 液の比電導度 (mho), η : 液の粘度 (C. P.), D : 液の誘電率である。

η は測定温度 25°C における 0.8949, D を 80 とし、 E, P, λ は次に述べる方法によって測定した。

2.2 流動電位の測定装置

渡辺³⁾の用いた方法に準じ、Fig. 1 のような装置を

Fig. 1. The measurements of streaming potentials.
A: Sucker B: Reservoirs for test solutions
C: Beryllium disks with semiconductor strain gauges, D: Cell E: Perforated platinum electrodes, F: I.C.-D.C. Amp. for strain gauges, G: I.C.-D.C. Amp. for streaming potentials. H: X-Y Recorder, a_1, a_2, a_3 : Three way cocks

組立てた。すなわち、試料セルの両端に多数の細孔を有する白金盤を置き、液を流すことによって発生する電位差 E は I. C. 直流増幅器に導いた。セル両端の間の差圧 P は、半導体ストレインゲージを貼りつけた金メッキベリリウムの薄い円板をセルの両側の流路にとりつけ、水圧の変化によるベリリウム板のひずみをストレインゲージと抵抗で構成するブリッジ回路によって電氣的出力に換え、別の I. C. 直流増幅回路に導いた。増幅後のこれらの出力は X - Y 記録計の X 軸と Y 軸にとり、 E/P が Y/X から読みとれるようにした。

液の電気伝導度 λ は、コールラウシュ型のホイートストンブリッジを用いて測定した。

2.3 試料および染料

ポリプロピレンフィラメント 6d (チッソ製) をソックスレーの抽出装置を用いてメタノールで洗い、未処理試料とした。ハロゲン処理試料は、前報⁴⁾ と同じ方法で気相法によって作製し保存したもので、ハロゲン含有量も、前報⁴⁾ と同じく、Schöniger 法⁵⁾ によって決定した。流動電位の測定には 1 回につき約 1g の試料を用い、繊維軸を流動方向になるべくそろえて、セルに充填した。

染料のメチレンブルー (C. I. Basic Blue 9) は市販特級品を水およびエタノール溶液から再結晶して使用した。

2.4 電解質溶液の調製

Britton-Robinson の広域緩衝液 (酢酸, リン酸, ホウ酸の混酸-カセイソーダ系) をうすめ、 $1 \times 10^{-5} \sim 10^{-4}$ mol/l の濃度範囲のものを用いた。支持塩を加える場合は、KCl を 1×10^{-4} mol/l の割合で添加した。

3. 結果および考察

pH 7.0 および 4.1 の緩衝水溶液中における未処理およびハロゲン処理ポリプロピレン繊維の ζ -ポテンシャルを Table 1 に示した。

Table 1 の pH 7.0 における ζ -ポテンシャルをみると、フッ素処理ポリプロピレン繊維のそれは、未処理のものに比べて 33 mV ていど負の値が大となっている

Table 1. ζ -potential of halogenated and untreated PP in buffer solutions (pH 7.0 and 4.1) at 25°C.

	Halogen content (mol %)	ζ (mV)	
		pH 4.1	pH 7.0
Untreated PP		-64	-148
Fluorinated PP	0.05	...	-172
	0.10	-162	-181
	0.13	-98	-146
Chlorinated PP	0.18	-108	...
	0.35	-115	...
	0.002	-50	...
Brominated PP	0.06	-59	...
	0.09	-64	-145

が、塩素および臭素処理ポリプロピレン繊維のそれは、未処理のものに比べて大差が認められない。また、pH を 7.0 から 4.1 に変化させた場合の ζ -ポテンシャルは、表から明らかなように、いずれの繊維も負の ζ -ポテンシャルは低下するが、フッ素処理ポリプロピレン繊維の低下はわずか 20 mV ていどにすぎず、塩素処理ポリプロピレン繊維の 50 mV さらに臭素処理および未処理ポリプロピレン繊維の 80 mV に比べて小さい。このことは、フッ素処理ポリプロピレン繊維がプロトンに対して親和性が小さいことを意味している。

つぎに、種々の濃度の塩基性染料水溶液 (pH 4.1, 支持塩を含む) 中における各種ポリプロピレン繊維 (ハロゲンはほぼ同モル%含む) の ζ -ポテンシャルを Table 2 に示した。この場合、染料濃度ゼロにおいては、Table 1 の pH 4.1 におけるそれと比較して、いずれの繊維においても負の ζ -ポテンシャルが低下しているが、これは、支持塩添加による電気二重層の厚さの圧縮によると考えられる。しかし、溶液に塩基性染料を添加し、その濃度を増加すると、フッ素処理ポリプロピレン繊維の負の ζ -ポテンシャルは急激に低下し、染料濃度 0.24×10^{-4} mol/l 付近において正の値となり、染料濃度 $0.88 \times$

Table 2. ζ -potential (mV) of halogenated and untreated PP in Methylene Blue aqueous solutions (pH. 4.1, 25°C) at various dye concentrations.

	Conc. of Methylene Blue (mol/l) $\times 10^4$ [Conc. of supporting electrolyte : 2.27×10^{-4} mol/l]											
	0	0.04	0.08	0.16	0.24	0.32	0.40	0.48	0.88	1.68	3.28	
Untreated PP	-12	-1	+6	+22	+33	+43	+49	+49	+48	+54	+71	
Brominated PP (0.09 mol % Br)	-15	-5	+3	+14	+23	+28	+34	+38	+51	+56	+73	
Chlorinated PP (0.13 mol % Cl)	-82	-58	-34	-11	+ 4	+14	+22	+31	+47	+64	+80	
Fluorinated PP (0.10 mol % F)	-146	...	-43	-14	+ 3	+14	+22	+28	+55	+69	+82	

10^{-4} mol/l といと以上においては他の繊維に比べてやや大きな正の値を有するようになる。

このような事実は、フッ素処理ポリプロピレン繊維が他のハロゲン処理繊維に比べ、電解質溶液中において、プロトンに対しては親和性がとぼしいが、メチレンブルーのように分散力がともに働らく可能性のある有機カチオンに対しては十分な親和性を有することを意味する。

著者ら⁶⁾はさらに、フッ素処理ポリプロピレン繊維の塩基性染料による染色においては、その時間一吸尽率曲線の結果から、 ζ -ポテンシャルが重要な役割を演ずる可能性のあることを指摘したが、本報の結果はそれを支持するものと考えられる。

文 献

- 1) 須沢; 油化学, 15, 20 (1966)
- 2) V. Smoluchowski; *Bull. Acad. Sci. & Cracovie*, 182 (1903)
- 3) 渡辺, 黒川, 西沢; 粉体・粉末・冶金協会研究発表 (昭43年11月, 浜松)
- 4) 麗 泉; 織学誌, 21, 590 (1965), 23, 291 (1967), 26, 382 (1970)
- 5) W. Schöniger; *Mikrochim. Acta*, 1955, 123, 1956, 869
上野; 化学の領域, 12, 942 (1958)
- 6) 麗 泉; 織学誌, 22, 184 (1966)