(昭和 53 年 7 月 31 日)

ナイロンのぬれ

東京農工大学工学部 山石健次・安藤正好・佐貫治夫

WETTABILITIES OF NYLON

By Kenji Yamaishi, Masayoshi Ando and Haruo Sanuki

(Tokyo University of Agriculture and Technology,
Koganei city Tokyo Japan)

Wettability of four Nylon homologues was investigated. The contact angles for various liquids and the heat of immersion were measured to detect the surface wetting property and the whole wettability of Nylon polymers, respectively, and the comparison of these properties was made for each Nylon.

The heat of immersion decreases with the increase in the number of carbon atoms per amide group "N", but surface wettability does not change systematically.

(Received July 31, 1978)

1. 緒 言

ナイロン同族体はアミド結合当りの炭素原子数 "N" の相違により熱的性質、電気的性質、吸湿性など物理、化学的性質が異なり興味ある物質である。そして表面ぬれに対してもこのNが大きく影響することが予想される。ナイロンのぬれについては Zisman¹⁾、Fort²⁾らによりその一部がすでに行われているが、本報では表面ぬれ解析手法として拡張Fowkes式の概念³⁾を用いてぬれ性能を評価し、Nとの対応を明らかにする。さらに各試料の湿潤熱を測定しバルクのぬれと表面ぬれの対比を行う。なお表面ぬれ解析法としての拡張Fowkes式の概念についてはすでにポリアクリロニトリルなどの高分子に適用済みであり、それぞれ興味ある結果が得られている^{3~6)}。

2. 実 験

2.1 試 料

表1に示す3種のナイロン(偶数列)と Poly-L-Alanine (PLA), Polyethylene (PE)を用いて接触角測定用フィルムおよび湿潤熱測定用パウダーを作成した。

(1) フィルム作成法; PE, ナイロン12, 6は所定の熱プレス法でアルミ板にはさんで作成, ナイロン4, PLAはそれぞれフェノール、ジクロロ酢酸溶液からガラス板上に延展して作成した。熱プレス法により得られるフィルムについてはメタノール中に10 hr浸せき後風乾し, さらに真空乾燥器中にて30℃, 5 hr脱気して, また溶液延展による方法から得られるフィルムについては60℃で12 hr以上脱気後, 流水中で48 hr洗浄したあと熱プレスフィルムと同じ方法で表面を清浄してから実験に供した。

なおナイロン6および10については4と同様に溶液からの製膜を行い, 作成法の相違によって接触角への影

Table 1. Sample Polymer

polymer	"N"	logarithmic viscosity number (0.5 g/100 cc)	shape	remarks
poly-L-alanine	3	2.99	powder	Sanshi Shikenjo
nylon 4	4	1.90	pellet	Toray
" 6	6	0.95	"	"
" 12	12	1.12	"	"
polyethylene	∞	($M_w=10^5$)	"	Scholex 6050

値がほとんどないことを確認した。

(2) **パウダーの作成法**：ナイロン 4, 6 はギ酸, 12 はフェノール, PE はキシレンにより再沈殿法で粉末とした。それぞれ 20 および 60 メッシュの中間に入るものを用いた。

2.2 表面ぬれ性能の評価

表面ぬれ性能の評価は前報³⁾と同様に表 2 に示す各系列液体 (表面張力およびその成分既知のもの) によって接触角測定して行った。すなわち各測定値を Zisman プロットして得られる臨界表面張力 r_c および拡張 Fowkes 式に代入して得られる固体表面張力 r_s とその成分値によ

Table 2. r_L of various series of liquid.

A series (non-polar) liquids (dyne/cm)				
Liquids	r_L^a	r_L^b	r_L^c	r_L
hexadecane	27.6	0	0	27.6
dodecane	25.4	0	0	25.4
decane	23.9	0	0	23.9
B series (polar) liquids				
diiodomethane	46.8	4.0	0	50.8
1, 1, 2, 2-tetrabromoethane	44.3	3.2	0	47.5
1-bromonaphthalene	44.4	0.2	0	44.6
tricresylphosphate	37.4	3.5	0	40.9
1, 1, 2, 3, 4, 4-hexachloro 1, 3-butadiene	35.8	0.2	0	36.0
C series (hydrogen bonding) liquids				
water	29.1	1.3	42.4	72.8
glycerin	37.4	0.2	25.8	63.4
formamide	35.1	1.6	21.5	58.2
2, 2-thiobisethanol	39.2	1.4	13.4	54.0
EG series (hydrogen bonding) liquids				
ethyleneglycol	30.1	0	17.6	47.7
diethyleneglycol	31.7	0	12.7	44.4
polyethyleneglycol 200	29.9	0.1	13.5	43.5
dipropyleneglycol	29.4	0	4.5	33.9

Table 3. Surface tension and its three components of the test liquids (mixture of water and ethanol) at 20°C.

(dyne/cm)					
number	ethanol content (V/V%)	r_L	r_L^a	r_L^b	r_L^c
1	0	72.8	27.3	3.2	42.3
2	5	58.6	23.5	3.3	31.8
3	10	51.1	23.4	3.0	24.7
4	15	46.1	22.3	3.1	20.7
5	20	41.2	23.0	0.8	17.4
6	30	35.7	22.9	0.2	12.6
7	100	23.2	19.4	0.6	3.2

って評価した。これとは別に表 3 に示す水とエタノールの混液によっても測定して評価した。なお表 3 の表面張力成分値はパラフィン, ポリスチレン, ポリテトラフルオロエチレン, ポリエチレンなどの標準固体から得られる接触角を拡張 Fowkes 式に入れて得られる値であり $r_L = r_L^a + r_L^b + r_L^c$ で示される。 r_L については別途に Wilhelmy 法 (島津 ST-1 型) で測定した。

2.3 湿潤熱の測定

粉末試料について双子型伝導微量熱量計 (レスカ CM-204 S 型) にて測定した。湿潤液は水, エタノール, 水エタノール混液 (エタノール 15 v/v%) の 3 種を用いた。

3. 結果と考察

3.1 表面ぬれ

3.1.1 系列液体群によるぬれ

表 2 に示した表面張力成分がそれぞれ異なる 4 つの系列液群による前進接触角を測定した。これを系列液群ごとに Zisman プロットしたものの例としてナイロン 6 ($N=6$) の場合を図 1 に示す。 $r_c^B=44.5$, $r_c^C=46.0$, $r_c^{EG}=38.4$ dyne/cm が求まる。このようにして得られる各 r_c 値と N の関係を図 2 に示す。なお A 系列液体はすべてぬれ拡がり r_c^A は求まらなかった。ここで PLA は $N=3$, PE は $N=\infty$ として扱うこととした。つぎに計算により求まる r_s 値と N の関係を表 4 に示す。これらの結果から N が小さくなると r_c , r_s がともに増大して表面が高エネルギー化することがわかる。しかし分子構造の相違する PLA はこの延長線上には乗らない。また図 2 において N が 6 から 12 と増すにつれて最大の r_c すなわち $r_c(\max)$ を与える液体群が C 系から B 系に変わり, 表面に分布するアミド結合が急激に減少することが示された。表 4 からは N の増加による表面自由エネルギーの減少は

Fig. 1 Zisman's plot for various series of liquid. (Nylon 6)

Fig. 2 Relation between "N" and various Critical Surface Tension (C.S.T.) values.

"N" is number of carbon atoms per amide group.

C.S.T. is obtained from Zisman's plot for various series of liquid.

Table 4. γ_s of Nylon

"N"	γ_s (dyne/cm)			
	γ_s	γ_s^a	γ_s^b	γ_s^c
3	48.5	43.5	2.5	2.5
4	52.5	43.5	3.0	6.0
6	46.5	43.0	1.5	2.0
12	45.0	43.0	1.5	0.5
∞	37.0	37.0	0	0

主として γ_s^c 成分の変化によっていることがわかる。

3.1.2 水・エタノール混液によるぬれ

表3に示した混液によって前進接触角を測定し、Zismanプロットしたものを図3に示す。この場合、一連の混液がその表面張力成分構成から見て同系列液とはみなしがたくプロットは直線とならない。曲線として外挿すると前節と同様に γ_c 値は N とともに低下し PLA が特異挙動

Fig. 3 Zisman's plot of various Nylon for mixture of water and ethanol.

を示す。 $N=4$ のナイロン4についてみると混液から求まる $\gamma_c = 36.5$, $\gamma_c(\max) = 52.0$ dyne/cm と相違した。

3.2 湿潤熱

20℃における測定値を図4に示す。それぞれ3回の測定の平均値として求めたものである。なおPEの湿潤熱は検出できなかった。各浸せき液ごとにみると、いずれも N の増加に従って湿潤熱は低下し、PLAも例外的な挙動をせず表面ぬれと相違した。各ポリマー別にみるとPE, 4, 6は γ_c の増加とともに湿潤熱が増大するが12では逆に低下する。このことは混液と水の両者を12の湿潤液として使用した場合、今回の測定範囲内ではぬれがすべての内部表面におよんでいないことを示すものと思われる。

Fig. 4 Relation between surface tension of immersed liquid and heat of immersion.

3. 総 括

ナイロン同族体の表面ぬれと湿潤熱を対応づけて測定を行った。その結果、表面ぬれでは N とぬれが単純な比例関係とはならず PLA ではアミド結合の表面分布のしかたが特異となった。一方湿潤熱では単純に N とともに低下して、両者のことなることを示した。

文 献

- 1) A. H. Ellison, W. A. Zisman; *J. Phys. Chem.*, **58**, 260 (1958)
- 2) T. Fort, Jr.; "Contact Angle, Wettability and Adhesion" *Advan. Chem. Ser.* **43**, 302, *American Chem. Soc.* (1964)
- 3) 山石健次, 熊沢広二, 佐貫治夫; 織学誌, **32**, T-154 (1976)
- 4) 山石健次, 熊沢広二, 佐貫治夫; 織学誌, **32**, T-453 (1976)
- 5) 山石健次, 佐貫治夫; 織学誌, **34**, T-1 (1978)
- 6) 山石健次, 佐貫治夫; 織学誌投稿準備中