(昭和62年10月23日受理)

グラフト化ナイロン6繊維の界面電氣的性質

広島大学工学部 須澤利郎
比治山女子短期大学 佐々木雅彦INTERFACIAL ELECTRICAL PROPERTIES OF
GRAFTED NYLON 6 FIBERSBy Toshiro Suzawa^{*1} and Masahiko Sasaki^{*2}^{*1} (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Hiroshima University; Shitami, Saijo-cho, Higashihiroshima-shi,
Hiroshima 724 Japan)^{*2} (Hijiyama Women's Junior College; Ushitashinmachi 4-1-1,
Higashi-ku, Hiroshima-shi 732 Japan)

Interfacial electrical properties of the surface of nylon 6 fibers ungrafted and grafted with acrylic and methacrylic acid were investigated. The isoelectric point ($\zeta=0$) shifted into acidic side with increase in the amount of grafting.

In neutral and alkaline solution, saturated values of ζ -potential of fibers decreased with increase in the amount of grafting. Stern potential (ϕ_s) and the position (t) of slipping plane in the electric double layer of the fiber surface were estimated. ϕ_s of grafted fibers decreased with increase in the amount of grafting and the value of t for grafted fibers was greater than that for ungrafted fiber.

It was suggested from these facts that the grafted nylon 6 fiber swelled remarkably in solution and that the hydrogel layer was formed at the surface by grafting of the fiber surface.

(Received October 23, 1987)

1. 緒 言

合成繊維は、一般に優れた機械的特性をもつ反面、吸湿性、吸水性などの親水特性、帯電防止性及び防汚性などに欠ける欠点を持っている。

そこで、これらの疎水性合成繊維の表面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。その手段の一つとして親水性モノマーのグラフト共重合法がある^{1,2)}。また、グラフト共重合した繊維の力学的性質、吸湿性及び吸水性に関する報告^{3,4)}は多数あるが、しかし、水溶液中における繊維表面の状態、特に、その界面電氣的な表面の性質を調べた報告は少ない。これらの繊維製品は、染色及び洗浄等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、繊維の界面電氣的性質を調べることは、

水溶液中における繊維の表面状態 — 表面電位、荷電の状態及び水和等 — に関する知見を得るために重要である。一方、著者等は、従来からナイロン6繊維を始め各種繊維の界面電氣的性質について詳細に研究してきた^{5,6)}。

そこで、これらの経験をもまえ本研究では、親水性を付与するためにアクリル酸及び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、特に、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

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及び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。未加工繊維は、エタノール中に浸漬し、精製した。

2.1 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、窒素気流下撹拌しながら 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⁷⁾。

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⁷⁾。

2.2.2 繊維の比表面積及び膨潤度

繊維の比表面積は、水蒸気吸着法を適用し、BET プロットを行って求めた。水分子の占有面積として、 $10.6 \text{ \AA}^2$ (25℃) の値を用いた⁸⁾。

膨潤度は、ζ 電位測定後の試料を 6000 rpm 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

従来⁹⁾と同様流動電位法によって繊維のζ電位を測定した。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

図 1 にグラフト化ナイロン 6 繊維の電導度滴定曲線を

Fig. 1 Conductometric titration curves of grafted nylon 6 fibers.

○ : 5.8% grafted fiber ● : 10.0% grafted fiber

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る。第一の屈曲点は、滴定の前に過剰に添加した HCl 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 ($-\text{COO}^-$) の滴定当量点に相当するものと思われる。これに対して、未加工繊維の場合には、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 倍である。

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加工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。グラフト化すると末端アミノ基量は、減少する傾向を示した。これに対して、5.8% 及び 10.0% のグラフト化繊維のカルボキシル基量は、未加工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

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

fiber	electroconductivity method	neutralization titration method		mol fraction of carboxyl group (%)
	$-\text{COOH}$ (mol/g)	$-\text{COOH}$ (mol/g)	$-\text{NH}_2$ (mol/g)	
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

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カルボキシル基量は、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していて、このグラフト化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

未加工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、未加工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もグラフト率と共に増大することから、グラフト化繊維は水溶液中で膨潤して、比表面積が増加するものと思われる。

Table 2. The surface area and the degree of swelling of ungrafted and grafted nylon 6 fibers.

fiber	surface area (cm ² /g)	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電位は酸性側で正値を示し、アルカリ性側で負値を示した。また、未加工繊維、5.8%及び10.0%グラフト化繊維の等電点は、それぞれpH 2.3、2.6及び3.2となり、グラフト率の増大と共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著者等の以前の報告⁹⁾と同様、アクリル酸及び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

pH 7以上のアルカリ性側において繊維の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(1)式から算出し、表3に示した。

Fig. 2 Influence of pH on ζ potential of ungrafted and grafted nylon 6 fibers at 25°C. (ionic strength: 5 × 10⁻³)

○ ungrafted fiber ● 5.8% grafted fiber
● 10.0% grafted fiber

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

fiber	surface charge density σ (μc/cm ²)
ungrafted	—
5.8% grafted	-92.9
10.0% grafted	-200

$$\sigma = \frac{c f F}{s} \quad (1)$$

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に示した繊維の表面積(cm²/g)である。表示したようにグラフト率の増大と共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、各繊維の電気二重層の構造の差異に起因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位がζ電位である)とStern電位(ϕ_s)に差異があることが予測される。これらの値を以下に示す Eversole-Boardman式の適用により求めた¹⁰⁾。

$$\ln \tanh (Ze\zeta / 4 k T) = \ln \tanh (Ze\phi_s / 4 k T) - \kappa t \quad (2)$$

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。1-1電解質、25℃の水溶液中では(2)式は次のようになる。

$$\begin{aligned} & \ln \tanh (9.730 \times 10^{-3} \zeta) \\ &= \ln \tanh (9.730 \times 10^{-3} \phi_0) - 0.3286 \sqrt{c} \cdot t \end{aligned} \quad (3)$$

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 ϕ_0 が求められる。図 3 に示したように、NaCl 濃度の増大と共に電気二重層の圧縮が起こり、負の ζ 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。この方法により求めた各繊維の t と ϕ_0 を表 4 に示した。グラフト化繊維の t は、未加工繊維と比較して約 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化により導入されたポリマー鎖による親水性高分子層が繊維表面に存在し、この層の存在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 ζ 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のずり面までの距離は、5.4 Å、また、より親水性のスチレン-アクリル酸共重合ラテックスのそれは、5.9~9.3 Å と報告^{11~13)} されている。これらの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。

各繊維の ϕ_0 の負値の大きさは、未加工 > 5.8% > 10.0% の順になり、 σ の最も大きい 10% グラフト化繊維の ϕ_0 が、逆に最も低くなった。

これらのことから、中性及びアクリル性では、グラフト共重合したアクリル酸及びメタクリル酸のポリマー鎖

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

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

Fig. 4 Plots of Eversole-Boardman's equation for relation between ζ potential of fibers and NaCl concentration.

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

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

fiber	Stern potential ϕ_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

Fig. 5 Schematic representation of the electric double layer for ungrafted and grafted fibers.

が水溶液中に伸長して、繊維表面にある厚さをもったヒドロゲル層を形成していることが推測された。

4. 結 言

アクリル酸及び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繊維の表面特性を、特に、界面電気的な面から検討し、次の結論を得た。

1. アクリル酸及びメタクリル酸のグラフト共重合により、繊維の等電点は、グラフト率の増大と共に酸性側に移動した。

2. 中性からアルカリ性側において、グラフト率の増大と共に繊維の ζ 電位の飽和値は、未加工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共に繊維表面の電気二重層中のStern電位 ϕ_s は減少し、ずり面までの距離 l は増大した。

3. これらのことから、グラフト化繊維は水溶液中で膨潤し、グラフト化ポリマー鎖が溶液中に伸長して、繊維表面にある厚さをもったヒドロゲル層を形成していることが推測された。

最後に、試料繊維を提供して頂いた東レ株式会社に深く感謝します。

文 献

- 1) E. E. Nagata, et al., *J. Polymer Sci., part C*, **4**, 615 (1963).
- 2) P. D. Kale, H. T. Lokhande, *J. Applied Polym.*, **19**, 461 (1975).
- 3) 大口正勝, 井桁規矩二, 安村友秀, 繊維誌, **36**, T-435 (1980).
- 4) 大口正勝, 安村友秀, 繊維誌, **37**, T-354 (1981).
- 5) T. Suzawa, T. Saito, H. Shinohara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 1596 (1967); T. Suzawa, T. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 539 (1968).
- 6) 須沢利郎, 界面電気現象(北原, 渡辺編), p. 271, 共立出版, (1972); T. Suzawa, "Electrical Phenomena at Interfaces" (Ed. A. Kitahara, A. Watanabe) p. 299 (1984) Marcel Dekker Inc.
- 7) 小林治男, 宇野虹児, 高分子実験学講座(第6巻) 高分子の重合度測定, p. 224, 共立出版(1964).
- 8) 関田吉泰, 高分子と水分(高分子学会編), p. 30, 幸書房, (1972).
- 9) 須沢利郎, 工化, **74**, 2146 (1971).
- 10) W. G. Eversole, W. W. Boardman, *J. Chem. Phys.*, **9**, 798 (1941).
- 11) H. Shirahama, T. Suzawa, *Polymer J.*, **16**, 795 (1984).
- 12) H. Shirahama, T. Suzawa, *J. Applied Polymer Sci.*, **29**, 3651 (1984).
- 13) 白浜博幸, 玉井久司, 酒井郁典, 須沢利郎, 日化, **1985**, 1285.