「学会賞」紹介

拡散過程に注目した繊維と膜の機能化の研究

— 染色・加工・機能膜 —

堀 照 夫

1. はじめに

1935年、セルロース繊維への染料の拡散機構について、染料分子は膨潤によって生じた“水で満たされた孔”を、この孔の壁面と吸・脱着を伴いながら拡散する」という細孔モデルが、3箇所から提案された¹⁾。これは高分子内への低分子拡散の最初のモデルである。

合成高分子の登場により高分子化学が体系づけられ、また溶液論の発展にともなって自由体積理論が提案された²⁾。高分子内への拡散も自由体積理論に基づいて説明されることが多くなった。

著者はまず、細孔モデルを、次いで自由体積モデルを取り扱っている内に、両者は極端なケースを扱っていることに気付き、両モデルを統合したモデルを導いた。このモデルは拡散の物理化学的意味を考える上で極めて便利であり、拡散速度をコントロールするために有用であることを明らかにした^{3)~7)}。

この結果を重要視し、高効率拡散を研究する過程で、新しい機能膜の調製法や新奇な織物の表面加工法を提案してきた。本講ではこれらを順を追って解説する。

2. 拡散の細孔モデルと自由体積モデル

2.1 細孔モデルとその修正

拡散の細孔モデルはイギリスの複数のグループによって具体化され^{1), 8), 9)}、その後、多孔性無機触媒への拡散に関し、Weiszらが発展させ¹⁰⁾、その後、このモデルによる全染色系の拡散説明も行われた¹¹⁾。

Weiszモデルでは、実験で得られる拡散係数 D_{exp} は以下の式で表わされる(詳細は文献¹⁰⁾参照)。

$$D_{exp} = (P/\tau) D_p n (c_o/c_r) \quad (1)$$

ここで、 P は全基質中に占める細孔の体積分率、 τ は曲路率、 D_p は細孔内部水溶液中の拡散係数、 n は平衡における外部液と細孔内部溶液での染料の分配係数、 c_o と c_r はそれぞれ平衡での浴中および繊維上の染料濃度である。

実際には繊維表面(内部表面を含む)は荷電されており、また染料分子もイオン性のものが多く、電氣的効果の補正も必要となる^{9), 12)}。

また、これらの細孔モデルでは拡散分子を点電荷として扱っており、我々は、細孔半径 r と拡散分子の大きさ a の関係を考慮した式を導いた¹³⁾。補正式を用いて得られる細孔内部水中での拡散係数は細孔の大きさにほとんど関係なく一定となることを示した。また、細孔内部水の状態や染料がまわりの水構造におよぼす効果が拡散挙動への影響を初めて論じた¹⁴⁾。

Weiszらは水中で膨潤しないポリエステル繊維等も細孔モデルで説明したことで、大きな非難を浴びた。

2.2 自由体積モデル

合成繊維内への染料拡散の温度依存性がガラス転移温度以上で上に凸の曲線となり、WLF式で説明できることを提案¹⁶⁾して以来、合成繊維内への染料拡散は自由体積理論で説明するのが慣例のようになった。

1970年代に入ると、染色媒体として溶剤を用いる研究が精力的に行われた。テトラクロロエチレンなどの塩素系有機溶媒を用いると疎水性の高いポリエステル繊維で

Functionalization of Fibers and Membranes Considering Diffusion Process—Dyeing, Finishing and Functional Membranes—

著者紹介 TERUO HORI

Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Fukui University

福井大学・工学部教授、工学博士。

高分子物理化学、膜学、染色加工学が専門で、1987年にAATCC “Paper of the Year” を、今年度には繊維学会賞を受賞され、著書には「繊維便覧」(丸善、分担、1994年)がある。ご趣味として、庭と車を楽しまれるとのこと。本稿では繊維・膜の機能化における拡散過程の重要性を分かり易く解説していただいた。

もかなり大きく膨潤し、この状態では繊維内の細孔の存在を必ずしも否定できないと言う考えが再び登場した。

2.3 統一拡散モデル

我々はPetersら¹⁷⁾に倣って染色系での染料の拡散係数の物理化学的な意味を再検討することから着手した。繊維内での染料拡散が起こる確率 ϕ がその分子を受け入れるに必要な“穴”が形成される確率とその場所を去ろうとする確率の積で表わせると考えた。両確率を自由エネルギー $(-\Delta G_H + -\Delta G_D)$ に置き換え、さらにこれをエンタルピーとエントロピー項に分けて、整理し、次式を得た^{3),4)}。

$$\ln D_M = \ln \frac{\Phi_0 \phi^2}{6} + \ln \frac{\Phi}{\gamma} - \ln K - \frac{\Delta H_H}{RT} - \frac{AB}{B + (T - T_g)} \quad (2)$$

式(2)は実験で得られる拡散係数 D_M の対数は5つの項に分割できることを示す。第1項は拡散の素過程に関する項で、拡散分子の単位時間当たりのジャンプ回数 ϕ_0 、1回のジャンプ距離 δ を含む。第2項は拡散できる領域 Φ と曲路率 τ を含む項、第3項は吸着の親和力(分配係数 K)に関連した項、第4項は穴形成に必要なエンタルピー変化 ΔH_H に関連した項、第5項はガラス転移温度に関連した項(A, B は定数)を表している。各種溶媒からのモデル分散染料によるポリエステル³⁾およびナイロン⁴⁾の染色について調べ、式(2)の妥当性を確認した。

式(2)は拡散係数のコントロールに役立つ。例えば、拡散係数を大きくしたければ、拡散種の拡散媒体に対する親和性 K を小さくする、膨潤させて拡散領域 Φ を大きくする、 ΔH_H を小さくする、 T_g を下げるなどすればよいことが解る。また、小さい染料ほど δ 値は小さく、 Φ_0 は大きくなるはずである。しかし、現実には(2)式の1つの因子のみを変化させることは難しく、ポリエステルの染色において適当な有機溶媒を添加すると、繊維の膨潤度は増加し、染料の分配係数は小さくなり、またガラス転移温度も低下するなど、一般には色々な因子が連動して変化する。

(2)式において、拡散がガラス転移温度近辺で起こる場合を考えると第4、5項は無視できて、

$$D = (\Phi_0 \phi^2 / 6) (\Phi / \tau) (1/K) \quad (3)$$

となり、細孔モデルそのものを表す式を得る。一方、 T_g より充分高い温度 T での拡散係数 D と T_g における拡散係数 D_g の比は次式のようになり、WLFタイプの式を得る。

$$\ln \frac{D_T}{D_{T_g}} = \ln \frac{T}{T_g} + \frac{\Delta H_g + \Delta H_H}{R} \frac{T - T_g}{TT_g} + \frac{A(T - T_g)}{B + (T - T_g)} \quad (4)$$

以上のように、(2)式から細孔モデルを記述する(3)とWLFタイプの(4)式が導けたことは、(2)式が両モデルを包含していることを意味し、これを統一拡散モデルと命名した。このモデルは最近の成書^{18),19)}にも引用されている。

3. 高効率拡散を目指して

3.1 多孔性基質への拡散

統一拡散モデルに関する一連の研究成果は海外で高く評価され、ゴードン会議を始め、各国で招待講演を行うと共に、AATCCからは1987年に同協会誌の“Paper of the Year”を受賞した。さらに、Du Pont社の依頼を受け、当時、高圧熱水処理したカーペット用ナイロン66繊維が40℃近辺で実用染色できる理由も、基質の多孔性化を中心に本統一モデルにより説明した²⁰⁾。

また、当時注目を浴びた多孔性アクリル繊維も同じような理由でレギュラー繊維より拡散係数が2~3桁も大きくなることを示し^{20),22),23)}、この現象を2方式拡散(図1)で説明した。

図1 レギュラーアクリル(Acryl RK1)と多孔性アクリル(Aqualon WM1)に対する水溶液からのp-アミノアゾベンゼンの拡散係数の温度依存性(a)と多孔性繊維の場合の2-方式拡散の模式図(b)

各種繊維の染色において、多孔モデルと自由体積モデルの関与の割合を論議した^{5),6)}。一般に親水性が高いほど水中での膨潤性は高く、また多孔度が大きいほど細孔モデルに基づく拡散の寄与割合は向上する。

3.2 新奇な複合膜調製法

前節では、多孔性高分子基質の高速拡散について述べた。しかし、一般には多孔性にするとは拡散性は向上するが、物質の分離性は極端に低下し、極端には漏れが生ずる。以上の基礎研究を生かし、適当に速い拡散を実現しながら、漏れのない機能性膜の調製を考案した。1つは電場印加下でのキャスト膜調製であり、2つ目は機能性高分子ビーズ貫通包括膜の調製である。

(A) 電場印加法によるキャスト膜調製法

一般に高分子複合膜は2種類の高分子成分を混合し、互いに欠けている性質を補う目的で調製される。例えば機能性は高くても単独では膜化できないような高分子を他の強度の高い高分子成分と混合させて複合化すれば、適当な強度の機能性膜を作ることができる。

我々はポリエチレンテレフタレート (PET) とナイロン6 (Ny) を両者の共通溶媒であるヘキサフロロイソプロパノール (HFIP) に混合溶解させ、これをキャスト液として製膜する場合、キャスト後電場を印加しながら溶媒蒸発を行うと、両成分が膜面に平行に層状をなしたり、膜面に垂直方向に引き伸ばされた構造をとるなど、従来法とは大きく異なる構造の膜が得られることを見出した²⁴⁾。この現象は渡辺らの静電分散または電気乳化理論²⁵⁾で説明できた。この理論は以下のようである。

互いに混じり合わない2つの溶液が接して存在するとき、ここに電場が印加されると、その界面の法線方向にMaxwellの歪の差として力 f_n が働き、両成分界面にイオンの吸着がなければ次式が成り立つ^{24), 25)}。

$$\left. \begin{aligned} \kappa_1/\sqrt{\epsilon_1} > \kappa_2/\sqrt{\epsilon_2} \text{ の時, } f_n > 0 \\ \kappa_1/\sqrt{\epsilon_1} = \kappa_2/\sqrt{\epsilon_2} \text{ の時, } f_n = 0 \\ \kappa_1/\sqrt{\epsilon_1} < \kappa_2/\sqrt{\epsilon_2} \text{ の時, } f_n < 0 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

ここで、 ϵ_1 、 ϵ_2 および κ_1 、 κ_2 は、相1、2 (2が連続相) の溶媒の誘電率、比電導度である。PET/Ny複合膜の場合、溶媒は共通であるため ϵ は同じで、 κ はNyの方が大きい。したがって、Nyが〈海〉となる組成では $\kappa_1/\sqrt{\epsilon_1} < \kappa_2/\sqrt{\epsilon_2}$ で、 $f_n < 0$ となり、〈島〉であるPET成分を押つぶすように力が働く。逆にPETが〈海〉となる組成では $f_n > 0$ となり、〈島〉となるNy成分を膜面に垂直な方向に引き伸ばすような力が働く (図3b参照)。

同様にHFIPを共通溶媒としてPET/ゼラチン (Gel) 複合膜を調製した。通常の方法では〈島〉となるGelは膜内部に球状に固まって分散され、複合化された効果は膜の物性にあまり大きく反映されない。しかし、電場印加法で調製した膜では〈島〉となるGelは膜面に垂直な方向に引き伸ばされて複合化され (図3bのように)、一部は膜の両面を貫通して存在するため、この成分の効果が顕著に現われる。PET単独膜では膜電位にpH依存性はなく、通常法

図2 膜電位のpH依存性(△:PET単独膜, ○:電場無印加下で調製したPET/Gel(8/2)膜, ▲:電場印加下で調製したPET/Gel(8/2)膜)

で得たGel/PET膜ではGel混合の影響がわずかに現われるのに対し、電場法で得たGel/PET膜には大きなpH依存性が観察され (図2)、膜に埋め込まれたGelの等電点も明確に現われる。また、膜の溶質透過性は電場印加により大きく向上し、膜内でGel部が拡散通路を形成したことを裏付ける²⁶⁾。

Gel/PET膜は溶質の選択透過性に優れ、またそのpHセンシティブティーが高いことも明らかになり、生体類似機能膜のモデルとして利用できることを示した²⁶⁾。今後、〈島〉成分として埋め込まれるタンパク質を選択することにより、より高機能な生体類似機能膜が調製できるものと期待している。

DMF使いのウレタン樹脂に溶媒可溶とした改質ゼラチンなどのタンパク質を混合溶解させ、これを電場下で織物にコーティング加工、ラミネート加工に応用するための試験機も開発され、高い透湿防水性を有する織物加工が得られている²⁷⁾。

(B) ビーズ貫通包括法による機能膜の調製

上述のように静電場印加法で得られる複合膜の構造

図3 生体膜の流動モザイクモデル(a)、静電場下で調製した複合膜(b)および機能性ビーズ貫通包括法で調製した膜(c)の構造上の類似性

(図3b)の流動モザイクモデル(図3a)との類似性から、次にこれと類似な構造を有する<機能性高分子ビーズ貫通包括膜>(図3c)の調製を考案した。調製する膜の厚さより若干大きい直径を有する機能性ビーズを膜材となる高分子を溶解した溶液に分散させ、これをガラス板上にキャストして溶媒を蒸発させると、ビーズが膜の表から裏まで貫通するように包括される。

ペプチド固相合成用の担体として市販されているクロロメチル化ポリスチレン(CMPS)ビーズの側鎖末端にペプチド合成法にしたがって機能基を導入し、これをPVC膜に貫通包括させた。機能中心部として血清アルブミンのN末端近辺の構造を模倣した場合、およびマンガンポルフィリン誘導体を導入した場合、従来報告例がないほど速い電子伝達能が得られた^{28),29)}。

また、高電子伝達機能膜の応用例として新しいタイプの水素生産システムの構築を目指している(図4)³⁰⁾。電子伝達機能膜を2相型セルにセットし、一方の浴に還元

ビーズ貫通包括膜法を応用したものである。わずかなタンパク質微粒子を添加することで、優れた吸放湿加工が達成できる。

4. おわりに

地球環境問題などが絡んで、繊維の染色・加工法にも大きな転機が訪れようとしている。プラズマ応用技術、レーザーや電子線照射技術を用いた繊維・高分子加工、超臨界流体中での染色、など。しかし、繊維を始めとする高分子基質内に染料などの低分子化合物を導入するに当たって、拡散が関与しない系は存在しない。拡散過程を十分理解し、より効率よく、より安全に、また、環境破壊・汚染を起こさない加工方法を見い出さねばならない。本稿がこの意味でいくらかでも役立てれば幸いである。

以上の研究成果は、スイス連邦工科大学のZollinger, Rys両教授、福井大学の清水融、中村良治両教授をはじめ、多くの先生方のご指導とご援助、および研究室の院生、学生、留学生諸君の協力によって得られたものであり、ここに心よりお礼申し上げます。

文 献

- 1) T. H. Morton, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 262(1935); S. M. Neal, *ibid.*, **31**, 282(1935); E. Valko, *ibid.*, **31**, 278(1935).
- 2) M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701(1955).
- 3) T. Hori, Y. Sato and T. Shimizu, *J. Soc. Dyers Col.*, **97**, 6(1981).
- 4) T. Hori, Fujita and T. Shimizu, *ibid.*, **102**, 181(1986).
- 5) T. Hori and H. Zollinger, *Text. Chem. Col.*, **19**(11), 18(1986).
- 6) Idem., *Melliand Textilber.*,
- 7) Idem., *ibid.*, **68**, 675(1987).
- 8) H. T. Morton, *J. Soc. Dyer Col.*, **62**, 272(1946).
- 9) H. A. Standing and J. O. Warwicker, *J. Text. Inst.*, **38**, T335(1947).
- 10) P. B. Weisz and J. S. Hick, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1801 and 1807(1967).
- 11) P. B. Weisz and H. Zollinger, *ibid.*, **63**, 1815(1967).
- 12) T. Hori, R. J. Ott and P. Rys, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 264(1980).
- 13) T. Hori, M. Mitsuno and T. Shimizu, *Colloid Polym. Sci.*, **258**, 1070(1980).
- 14) T. Hori, S. Ikeoh and T. Shimizu, *Sen-i Gakkaishi*,

図4 電子伝達機能膜を用いた新奇な水素生産システム(電子とこれに併流するプロトンを白金上で再結合させる)

剤を、他方に酸化剤を溶かして膜を介した緩やかな酸化還元反応を駆動させる。この場合、酸化剤側に流れてくる電子を適当なキャリアを用いて触媒(Ptなど)表面まで輸送すれば、この表面で運ばれてきた電子と浴中のプロトンが結合し、水素ガスが発生する。電子伝達能を有するオリゴペプチド/Cu²⁺錯体をキャリアとして用いると効率よく水素が発生することを確認している。

タンパク質ビーズを樹脂に混合し、これをコーティングすることによる疎水性織物の吸放湿機能加工は上述の

- 38, T83(1981).
- 15) 堀, 赤松, 佐々木, 清水, 福井大工繊研報告, **24**, 51 (1986).
- 16) S. Rosenbaum, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 1225 (1963).
- 17) R. H. Peters and W. Ingamells, *J. Soc. Dyers Col.*, **89**, 397 (1973).
- 18) 黒木宣彦, 「解説 染色の化学」, 槇書店, p81-81 (1987).
- 19) H. Zollinger, 「Color Chemistry」, *Verlag Chemie*, p285-288 (1991).
- 20) T. Hori and Y. Fukui, Gordon Research Conference, 1987
- 21) R. M. Rohner and H. Zollinger, *Text. Res. J.* **56**, 1 (1986).
- 22) T. Hori, H. -S. Zhang and T. Shimizu, *ibid.*, **58**, 227 (1988).
- 23) T. Hori, H. -S. Zhang, Y. Habiro, T. Shimizu and H. Zollinger, *Sen-i Gakkaishi*, **45**, 27 (1989).
- 24) 堀, 名和, 五十嵐, 中村, 高分子論文集, **47**, 371 (1990).
- 25) A. Watanaba, K. Higashitsuji and K. Nishizawa, *ACS Symp. Ser.*, **9**, 97 (1975).
- 26) T. Hori, T. Fukui, H. Tsujimura and Y. Nakamura, *Sen-i Gakkaishi*, **48**, 268 (1991).
- 27) T. Igarashi, Y. Sato and T. Hori, unpublished data
- 28) Y. Kitajima, H. Naruse, S. Okubayashi and T. Hori, *J. Appl. Polym. Sci.*, submitted.
- 29) S. Okubayashi, H. Akahori, J. Matsumoto and T. Hori, *Sen-i Gakkaishi*, **50**, 526 (1994).
- 30) Y. Kitajima, S. Okubayashi and T. Hori, *J. Appl. Polym. Sci.*, to be submitted.