活性剤濃度の低い場合 (CMC 以下) ではその濃度の増加とともに漸次減少したが、CMC (4.5×10^{-3} mol/l) 以上では一定 (約 1.13) となった。

このポリプロピレン繊維の膨潤度変化が、すでに 4・1・1 で述べた活性剤濃度によるポリプロピレン繊維の ζ ポテンシャルの変化——活性剤濃度の増加とともに全体としてはその負の ζ ポテンシャルは漸次減少する——とほぼ対応しており興味深い。

また上述のポリプロピレン繊維の膨潤度は 6-ナイロン繊維のそれ (前報²⁾ 参照) に比較してかなり小さいが、これはポリプロ

ピレン繊維が 6-ナイロン繊維より結晶性が高く、疎水性であることから当然の結果と考えられる。

なおポリプロピレン繊維の膨潤度変化 (活性剤濃度および pH の影響) については別報⁴⁾ で詳細に報告する。

(1965 年 4 月, 日本化学会第 18 年会講演発表)

終りに御討論いただいた京都大学薬学部, 中垣正幸教授に厚くお礼申し上げる。また試料繊維および界面活性剤を提供していただいた東洋レーヨンおよび花王石鹼の両社に感謝する。

4) 岩垂, 佐々木, 須沢, 68, 2169 (1965).

ポリアミド系繊維 6-ナイロンおよびポリプロピレン繊維 パイレンのアニオン活性剤水溶液中における膨潤度 ——活性剤濃度, 塩類濃度および pH の影響——

(昭和 40 年 6 月 30 日 受理)

岩 垂 芳 男・佐々木 雅彦・須 沢 利 郎*

アニオン活性剤ドデシル硫酸ナトリウム水溶液中における 6-ナイロンおよびポリプロピレン繊維パイレンの膨潤度を測定し, それらに及ぼす活性剤濃度, 塩類濃度および pH の影響について検討した。

純水中における 6-ナイロン繊維の膨潤度は活性剤濃度の低い場合に大きく, その値は活性剤濃度の増加とともに漸次減少し, はば CMC 以上では一定となった。同様の傾向は塩類の存在する場合にも, また酸性 (pH 3) およびアルカリ性 (pH 11) の場合にも認められたが, その値は純水中の値よりやや小であった。

ポリプロピレン繊維パイレンの膨潤度変化は 6-ナイロン繊維の場合と同様の傾向を示したが, その値は 6-ナイロン繊維のそれよりかなり小であった。

また両繊維の膨潤度は活性剤濃度の低い場合には pH の影響がみられ, 酸性およびアルカリ性においてその値は低下した。

これらの事実からこれら繊維の膨潤に浸透圧効果の関与のあることが示唆された。

1 緒 言

一般に構成する分子が網状構造を示すような高分子物質は有限膨潤をおこすが, 特に繊維のように微結晶よりなる網状構造をもち, これがある配列をもっているような物質についての膨潤はきわめて複雑であり, なお不明の点が多い。

繊維が水を吸収して体積を増すこと自体, それほど実用的には重要ではないと考えられるが, これによって他の性質が変わることが問題である。たとえば, Evans¹⁾ は各種繊維 (木綿, ビスコース, ナイロン, 酢酸セルロース) の膨潤度と, 界面活性剤 (アルキル硫酸ナトリウム) の吸着量との関係を研究し, 活性剤の CMC 以上にあられる吸着量の極大または極小の現象を膨潤度の変化から説明している。また金丸²⁾ は高分子固相の水における ζ ポテンシャルの時間的低下率が, その水和作用 (膨潤度, 吸水率の増加) に対応することを認めている。

さきに著者らはアニオン界面活性剤ドデシル硫酸ナトリウム水溶液中における 6-ナイロンおよびポリプロピレン繊維パイレンの ζ ポテンシャルを測定し繊維の膨潤度と ζ ポテンシャルの変

化との関係について報告した。本報では特に繊維の膨潤度に及ぼす活性剤濃度, 塩類濃度および pH の影響について調べるため, 前報^{3~5)} に報告した ζ ポテンシャル測定後の繊維について膨潤度を測定し検討を加える。

2 実験方法

2・1 膨潤度の測定法

ζ ポテンシャル測定後の繊維試料 (25°C の活性剤溶液中に 4 時間浸漬したもの, 浴比 1:300) をただちに定性用口紙にはさみ, 圧搾し, 表面の水分を除去して, その重量を秤量し, ついで 80°C, 24 時間常圧で乾燥し乾燥重量を求め次式により算出した。

$$\text{膨潤度} = \frac{\text{膨潤試料重量}}{\text{乾燥試料重量}}$$

2・2 pH の測定

2・3 臨界ミセル濃度 (CMC) の測定法

いずれも前報^{3,4,5)} と同様に行なった。

3 試 料

3・1 繊維

ポリアミド系 6-ナイロン繊維: 110 D/30 F, 4 倍延伸, ダル

* Yoshio IWADARE, Masahiko SASAKI, Toshiro SUZAWA
広島大学工学部応用化学科: 広島市千田町。

1) H. C. Evans, *J. Colloid Sci.* 13, 537 (1958).

2) 金丸, 化学と工業 12, 89 (1959).

3) 須沢, 岩垂, 佐々木, 工化 68, 2152(1965).

4) 須沢, 岩垂, 佐々木, 工化 68, 2157(1965).

5) 岩垂, 佐々木, 須沢, 工化 68, 2165(1965).

ポリプロピレン繊維パイレン: 100 D/24 F

いずれも、エタノールにより約 24 時間抽出 (室温) し、風乾することにより精製したものを用いた。

3.2 界面活性剤

前報⁶⁾ 同様、アニオン界面活性剤ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) の精製品を用いた。CMC: 4.5×10^{-3} mol/l (25°C, 純水中, 約 pH 7)。

3.3 その他の試薬

市販特級試薬を用いた。

4 実験結果ならびに考察

4.1 繊維の膨潤度と活性剤濃度の関係

4.1.1 純水中の場合 純水中 (pH 約 7) における 6-ナイロンおよびポリプロピレン繊維の膨潤度と活性剤濃度との関係を図 1 および図 2 に示した。

図 1 膨潤度-活性剤濃度の関係 (6-ナイロン)
中性 (純水中, pH 約 7), 25°C

図 2 膨潤度-活性剤濃度の関係 (ポリプロピレン)
中性 (純水中, pH 約 7), 25°C

Evans¹⁾ はアルキル硫酸ナトリウム水溶液中でのナイロン繊維の膨潤度について報告しているが、それによると膨潤度は CMC 以下では変化なく、CMC 以上では活性剤濃度の増加とともに漸次減少し、さらに高濃度では一定になるという。ところが本研究では、6-ナイロン繊維の膨潤度は活性剤濃度の低いところ (1.5×10^{-3} mol/l 以下) では大きく、濃度と無関係に一定となり、その値は活性剤の存在しない場合の値 (1.33) とほぼ同じであったが、それより活性剤濃度が増加するにつれて膨潤度は漸次減少し、大体 CMC 以上の濃度で一定 (1.23) となった。

同様の傾向はポリプロピレン繊維の膨潤度についても認められたが、その値は 6-ナイロン繊維のそれにくらべてかなり小さく、活性剤濃度 1×10^{-3} mol/l で 1.25, また CMC 以上の濃度で 1.13 であった。これはポリプロピレン繊維が 6-ナイロン繊維より疎水性であることから当然の結果と考えられる。

4.1.2 塩類の影響 塩類として塩化ナトリウムを 3×10^{-4}

図 3 膨潤度-活性剤濃度の関係 (6-ナイロン)
NaCl: 3×10^{-4} mol/l 中性 (純水中, pH 約 7), 25°C

mol/l 添加したときの 6-ナイロン繊維の膨潤度と活性剤濃度との関係を図 3 に示す。

膨潤度は、活性剤濃度の増加とともに漸次低下し、 $3 \sim 4 \times 10^{-3}$ mol/l 以上では一定 (約 1.22) となったが、その値は図 1 の値とくらべて全体的に小さく、添加塩類の影響が認められた。

膨潤度低下に及ぼす塩類濃度の影響について、高橋⁸⁾の PVA 繊維、著者ら⁷⁾の 6-ナイロン繊維についての報告がある。それによると繊維の膨潤度は塩類濃度の増加とともに低下し、しかも濃度の影響は低濃度において大きいことを認めている。本実験でも添加した塩化ナトリウム濃度が 3×10^{-4} mol/l という低い濃度にもかかわらず、6-ナイロン繊維の膨潤度は塩化ナトリウムの存在しない場合よりも明らかに低下しており、少量の塩類が繊維の膨潤度低下にかなりの効果を与えていることがわかる。

4.1.3 pH の影響 pH 3 および pH 11 の活性剤水溶液中に

図 4 膨潤度-活性剤濃度の関係 (6-ナイロン)
pH 3, 25°C

図 5 膨潤度-活性剤濃度の関係 (6-ナイロン)
pH 11, 25°C

6) 高橋, 小野里, 工化 63, 1536 (1959).

7) 須沢, 他, 第 17 回コロイド化学討論会講演 (1965).

図 6 膨潤度-活性剤濃度の関係 (ポリプロピレン)
pH 3, 25°C

図 7 膨潤度-活性剤濃度の関係 (ポリプロピレン)
pH 11, 25°C

における 6-ナイロン繊維の膨潤度変化を図 4 および図 5 に、またポリプロピレン繊維のそれを図 6 および図 7 に示した。

pH 3 および pH 11 の活性剤水溶液中の 6-ナイロン繊維の膨潤度は、活性剤濃度の低いときには大きく、その濃度の増加につれて漸次低下し、ほぼ CMC 以上では一定となった。

この膨潤度変化は図 1 の純水中 (pH 約 7) の場合と同様の傾向であるが、CMC 以上の濃度での膨潤度は中性 > アルカリ性 > 酸性の順で酸性が最も小であった。

これは pH 調整用に添加された塩酸およびカセイソーダなどの強電解質が繊維の膨潤度に効果を及ぼしたものと考えられる。

pH 3 および pH 11 の活性剤水溶液中のポリプロピレン繊維の膨潤度変化は図 2 に示した純水中の場合と類似しているが、活性剤の低濃度側 (3×10^{-4} mol/l 以下) では、その値は純水中の値よりいずれも小であった。しかし高濃度側 (3×10^{-3} mol/l 以上) では、純水中の値 (約 1.13) と同じであり、pH による差異が認められなかった。

以上述べたように 6-ナイロンおよびポリプロピレン繊維の膨潤度が、活性剤の低濃度においてはその濃度の増加とともに漸次減少し、ほぼ CMC 以上において一定となる現象が認められたがその原因として浸透圧の関与を考慮に入れば、この現象はよく説明できよう。

すなわち SDS 水溶液の浸透圧は CMC までは SDS 濃度とともに増加し、CMC 付近で折れ曲り、さらに高濃度ではほとんど変化しないことが認められており⁸⁾、このことからいま繊維表面にひとつの半透膜を仮定すれば、浸透圧に上述のような SDS 濃度が関与することが考えられる。

また活性剤溶液に塩化ナトリウム、塩酸およびカセイソーダなどの強電解質が存在すれば、それだけ浸透圧効果が大きくなり、繊維の膨潤度は、活性剤のみ存在する場合にくらべて全体的にさらに小さくなるものと考えられる。それ故、6-ナイロンなどの、

比較的親水性の繊維ではこの強電解質の浸透圧効果が顕著にあらわれたため、膨潤度も小となったが非常に疎水性のポリプロピレン繊維では、この浸透圧効果があまり顕著でないと考えられる故、塩酸などによる膨潤度変化はあまりみられなかったであろう。

4.2 繊維の膨潤度と pH の関係

4.2.1 6-ナイロン繊維の場合 活性剤濃度を、(i) 0, (ii) 1×10^{-3} mol/l (CMC 以下), (iii) 4.5×10^{-3} mol/l (約 CMC), (iv) 9×10^{-3} mol/l (CMC 以上) とし、6-ナイロン繊維の膨潤度と pH の関係をしらべた。その結果を図 8~11 に示す。

図 8 膨潤度-pH の関係 (6-ナイロン)
SDS なし, 25°C

図 9 膨潤度-pH の関係 (6-ナイロン)
SDS : 1×10^{-3} mol/l, 25°C

図 10 膨潤度-pH の関係 (6-ナイロン)
SDS : 4.5×10^{-3} mol/l, 25°C

図 11 膨潤度-pH の関係 (6-ナイロン)
SDS : 9×10^{-3} mol/l, 25°C

8) K. Hess, L. A. Suranyi, Z. physik. Chem. A 184, 321 (1939).

(i) の場合、6-ナイロン繊維の膨潤度は中性付近で大きい値 (約 1.37) を示したが、酸性およびアルカリ性ではいずれもそれより小さい値を示し、膨潤度が pH によりかなり変化することが認められた。とくに酸性側では pH の影響が大きく、pH 約 4 以下においては pH の低下とともに膨潤度も漸次小さくなり、pH 2.3 ではその値は 1.28 であった。

(ii) の場合、(i) と同様に膨潤度は中性付近で大きく (約 1.34)、酸性およびアルカリ性側では小さく、膨潤度に及ぼす pH の影響が認められた。しかし膨潤度は活性剤の存在しない (i) の場合にくらべて全体的に小さい。これは繊維の膨潤度が CMC 以下では活性剤濃度により影響をうけることを述べた結論 (4・1 参照) と一致している。

(iii) の場合、(i) および (ii) と同様に膨潤度は中性付近で大きく (約 1.24)、pH 4 以下および 10 以上では減少したが、膨潤度は (ii) よりもさらに全体的に小さい。しかし (iv) の場合には全体として膨潤度はさらに小さくなるが、あまり pH の影響をうけず、膨潤度は、酸性およびアルカリ性側でわずかに低下しただけである。これは活性剤濃度が高くなれば、pH 調整用に添加された塩酸またはカセイソーダなどの電解質による効果があらわれにくいことを意味している。

4・2・2 ポリプロピレン繊維の場合 つぎに 4・2・1 と同様に活性剤濃度を、(a) 0, (b) 1×10^{-3} mol/l (CMC 以下), (c) 4.5×10^{-3} mol/l (約 CMC), (d) 9×10^{-3} mol/l (CMC 以上) とし、ポリプロピレン繊維の膨潤度と pH の関係をしらべ、図 12~15 に示す関係を得た。ポリプロピレン繊維の膨潤度は以下にのべるすべての場合において 4・1・2 で述べた 6-ナイロン繊維のそれにくらべてはるかに小さいことが認められた。

(a) の場合、ポリプロピレン繊維の膨潤度は pH によってあまり変化せず一定値 (約 1.10) を示した。これは 4・2・1 の (i) の 6-ナイロン繊維の場合と非常に異なる。

(b) の場合、繊維の膨潤度は pH 約 5 以上ではほぼ一定 (約 1.25) であったが、pH 5 以下では pH の低下とともに膨潤度は漸次減少し、pH 2.3 ではその値は約 1.19 であった。

(c) の場合、膨潤度は pH 約 4.5 以上では一定 (約 1.14) であったが、pH 4.5 以下では (b) の場合と同様に pH の低下とともに膨潤度は漸次減少し、pH 2.3 では約 1.13 であった。しかし膨潤度は全体的に (b) の値より小さく、4・1 に述べたように、活性剤濃度が高くなれば繊維の膨潤度が小さくなることが認められた。

(d) の場合、膨潤度が pH によってあまり変化せずほぼ一定値 (約 1.13) を示した。これは 4・2・1 で述べた 6-ナイロン繊維の (iv) の場合と同じ傾向である。すなわち活性剤濃度が増せば繊維の膨潤度に及ぼす強電解質 (塩酸またはカセイソーダ) の効果が顕著にあらわれなくなること示唆している。

また (a) の場合、すなわち活性剤の存在しない場合のポリプロピレン繊維の膨潤度が (b), (c) および (d) などの活性剤の存在する場合のそれにくらべて pH のいかにかわらず常に最も小さいのは繊維表面のぬれに関係しているものと考えられる。すなわち、ポリプロピレン繊維は疎水性であるため湿潤性に乏しく、活性剤の存在しない水溶液中では、繊維表面が水でぬれにくく、その結果、膨潤度が小さくなるものと考えられる。

以上 4・2・1 および 4・2・2 で述べたように、繊維の膨潤度が溶

図 12 膨潤度-pH の関係 (ポリプロピレン)
SDS なし, 25°C

図 13 膨潤度-pH の関係 (ポリプロピレン)
SDS: 1×10^{-3} mol/l, 25°C

図 14 膨潤度-pH の関係 (ポリプロピレン)
SDS: 4.5×10^{-3} mol/l, 25°C

図 15 膨潤度-pH の関係 (ポリプロピレン)
SDS: 9×10^{-3} mol/l, 25°C

液の pH によって影響をうけることが認められたが、これは塩酸またはカセイソーダなどの強電解質が溶液の浸透圧を高めるためと考えられる。

(1964 年 11 月, 化学 4 学会支部合同岩国大竹大会, 1965 年 1 月, 第 17 回コロイド化学討論会および 1965 年 4 月, 日本化学会第 18 年会講演発表)

終りに、御討論いただいた京都大学薬学部中垣正幸教授に厚くお礼申しあげる。

また試料繊維および界面活性剤を提供していただいた東洋レーヨンおよび花王石鹼の両社に感謝する。