合成繊維の内部用帯電防止剤としての両性界面活性剤金属塩の性能^{*1}

(昭和 43 年 11 月 8 日 受理)

丸 茂 秀 雄^{*1}・高 井 誠^{*2}・斎 藤 実^{*2}・相 宅 省 吾^{*3}

両性界面活性剤金属塩のナイロン、アクリル、ポリエステル、ポリプロピレン繊維の内部用帯電防止剤としての性能を検討した。帯電防止効果は基礎的には高静電場における帯電とその減衰を測定し、実用的にはカーペット、ワイシャツ、婦人用スリッパを試作して、人体帯電圧、脱着時の帯電圧、ホコリ付着を測定して評価した。

ポリオキシエチレン基を含む両性界面活性剤の Mg, Ca, Ba, Zn 塩は上記の高分子と相溶性がよく、合成繊維の内部用帯電防止剤としてすぐれていた。イミダゾリン型両性界面活性剤の Ca 塩もポリプロピレン繊維の内部用帯電防止剤としては、すぐれていることが実用的評価によって明らかとなった。

帯電防止効果は洗浄、精練、染色によっても消失せず、永久帯電防止性が示された。

1 緒 言

繊維の内部用帯電防止剤についての研究は従来あまり行なわれておらず、工業化もまた皆無である。主なものでは、1957 年にビスコースレーヨンに炭素を練り込んで病院の手術室における静電気障害を解決しようとした Bulgin の研究¹⁾、ポリエチレングリコールをナイロンに練り込む du Pont 社の特許²⁾などがある。著者らは本報までにプラスチックを中心に内部用帯電防止剤としての各種界面活性剤の性能を検討し³⁾、帯電防止剤の作用機構を追究してきた⁴⁾。

合成繊維の内部用帯電防止剤の特性は、基本的にはプラスチックの場合と同じであるが、紡糸温度、滞留時間なども苛酷であり、さらに数μから数十μの細いフィラメントが糸切れなしに紡糸されなければならないので、糸切れの原因となるボイドを防ぐために高度の熱安定性、相溶性が要求される。製品では繰り返しの洗タク、工程ではアルカリ洗浄、高温洗浄および高温、高压、キャリヤー存在で行なわれる染色などの処理のために、内部用帯電防止剤が糸外に吐き出される機会が多い。一方、洗タク後、ただちに帯電防止効果を発揮することが必要であり、内部用帯電防止剤の表面分子層のすみやかな形成のために、高分子内部での拡散速度が大きいために必要である。このことは糸外に出にくいことと矛盾する。このように矛盾した要求が合成繊維の内部用帯電防止剤では十分に満足されなければならない。

著者らは 1961 年から合成繊維の内部用帯電防止剤の検討を行ってきたが、両性界面活性剤金属塩がすぐれていることを認め、すでにポリプロピレンについて一部は報告した⁵⁾。本報では両性界面活性剤金属塩を練り込んだナイロン、アクリル、ポリエステル、ポリプロピレンの帯電防止性を基礎的ならびに実用的に

表 1 両性界面活性剤金属塩

活性 剂 No.	金属根	R	p+q +r	基 本 構 造		
191 192 197	Mg Al Ni	C ₁₈ H ₃₇		RNHCH ₂ CH ₂ COO		
271 273 279	Mg Ca Zn				C ₇ H ₁₅	RCONHCH ₂ CH ₂ NCH ₂ CH ₂ OH CH ₂ COO (RNHCH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₂ COO) ₂ + RN(CH ₂ CH ₂ COO)CH ₂ CH ₂ CH ₂ • NHCH ₂ CH ₂ COO (CH ₂ CH ₂ COO) ₂
337	Ni					
357	Ni	ヤ シ				
391 413 431 433 437	Mg Ca Mg Ca Ni	C ₇ H ₁₅ C ₁₁ H ₂₃ C ₁₇ H ₃₅		$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}-\text{CH}_2 \\ \searrow \text{N}-\text{CH}_2 \\ \text{HO} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{COO} \end{array} \end{array}$		
451 453 456 457 458	Mg Ca Ba Ni Zn	C ₁₂ H ₂₅	2			
463	Ca	牛 脂	2			
471 473 476 477 478	Mg Ca Ba Ni Zn	C ₁₈ H ₃₇	2			
491 493 496 498	Mg Ca Ba Zn	C ₁₂ H ₂₅	4			
511 513 516 517 518	Mg Ca Ba Ni Zn	C ₁₈ H ₃₇	4			
533 536 538	Ca Ba Zn	C ₁₈ H ₃₇	10	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{H} \\ \searrow (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H} \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{COO} \end{array} \end{array}$		
563 567 568	Ca Ni Zn	C ₁₈ H ₃₇	30			
583 588	Ca Zn	C ₁₈ H ₃₇	50			
801 803 806	Mg Ca Ba	C ₁₂ H ₂₅	3			
821 823 826 828	Mg Ca Ba Zn	C ₁₂ H ₂₅	15			
841 843 846 848	Mg Ca Ba Zn	C ₁₂ H ₂₅	50			
861 863 866 868	Mg Ca Ba Zn	C ₁₂ H ₂₅	3			
881 883 886 888	Mg Ca Ba Zn	C ₁₂ H ₂₅	15			
901 903 906 908	Mg Ca Ba Zn	C ₁₂ H ₂₅	50			
					$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \quad \text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \nearrow (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{H} \\ \searrow (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H} \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{COO} \end{array} \end{array}$	

評価した結果を報告する。本報の技術的内容は日本ならびに外国の特許によって保護されている。

*1 この報文を「帯電防止剤に関する研究 (第 23 報)」とする。

*2 Hideo MARUMO, Makoto TAKAI, Minoru SAITO ライオン油脂株式会社：東京都江戸川区平井 3 丁目。

*3 Seigo ŌYA 京都工芸繊維大学：京都市左京区松ヶ崎御所海道町。

1) J. Boyd, D. Bulgin, J. Text. Inst., 48, T 66 (1957).

2) E. E. Magot, W. H. Sharkey (du Pont), 日特公 41-13568, Brit. P. 990713.

3) 丸茂, 高井, 油化学, 14, 619 (1965); 工化, 68, 2196 (1965); 工化, 68, 2190 (1965).

4) 丸茂, 高井, 工化, 68, 2209 (1965); 工化, 68, 2213 (1965).

5) 丸茂, 高井, 斎藤, 荻田, 工化, 69, 1504 (1966).

2 結果ならびに考察

2・1 帯電防止性の基礎的評価

2・1・1 ナイロン 表1の両性界面活性剤金属塩を練り込んだナイロンの帯電防止性、熱安定性(紡糸時の着色)、紡糸性を表2に示す。熔融紡糸では油剤は使わなかったが、空試験以外は紡糸中の帯電障害はなかった。No. 433, 478 がわずかに着色した以外は両性界面活性剤金属塩の熱安定性は良好である。No. 451~563の金属塩では、紡糸性はポリオキシエチレン基が増加するとわずかに低下する傾向があるが、No. 803~903の金属塩では紡糸性の低下は認められない。洗タク1回後の帯電防止性は表2のようにいずれも十分に満足できる性能を示している。両性界面活性剤の基本構造ならびに金属根による帯電防止効果の差はほとんどない。これらの良好な帯電防止効果は表3に示すように低湿度においても示されている。実用的には静電気障害は低湿度の環境でおこるので、湿度の影響をあまり受けない内部用帯電防止剤は工業的には望ましいものである。

表2 ナイロン延伸糸の帯電防止

活性剤 No.	添加量 (%)	紡糸性	着色	摩擦帯 電圧 (V)	静電場帯電	
					帯電圧	半減期 (sec)
空試験	—	○	○	830	35	∞
433	1.0	△	×	150	40	0.7
451	"	○	○	50	35	0.9
453	"	○	○	80	30	1.7
456	"	○	○	150	29	0.6
458	"	○	○	40	34	2.3
471	"	○	○	160	34	1.3
473	"	○	○	300	38	1.1
476	"	○	○	90	36	1.6
478	"	○	△	175	30	1.4
491	"	○	○	140	32	1.2
493	"	△	○	150	36	2.1
496	"	△	○	100	40	1.0
498	"	○	○	50	26	1.2
511	"	○	○	80	28	0.7
513	"	○	○	100	27	1.7
516	"	○	○	100	37	1.7
518	"	○	○	50	25	0.9
533	2.0	○	○	27	0.9	
563	"	△	○	25	0.1	
803	"	○	○	20	0.2	
823	"	○	○	28	0.6	
843	"	○	○	10	0.1	
863	"	○	○	18	0.2	
883	"	○	○	30	0.3	
903	"	○	○	10	0.1	

洗タク (A法) 1 回後。

表3 低湿度におけるナイロンの帯電防止効果

活性剤 No.	添加量 (%)	RH 20% 静電 場帯電		RH 42% 静電 場帯電	
		帯電圧	半減期 (sec)	帯電圧	半減期 (sec)
空試験	—	34	∞	32	∞
433	1.0	28	3.2	36	2.0
471	"	32	4.1	30	3.0
473	"	30	4.0	32	4.3
476	"	33	4.2	28	3.8
478	"	36	5.0	34	4.2
563	2.0	24	3.0	22	0.8
803	"	32	3.3	28	2.4
823	"	26	3.0	36	3.2
843	"	29	2.8	30	1.2
863	"	30	3.0	36	3.2
883	"	22	2.4	36	3.4
903	"	26	2.9	24	0.9

洗タク (A法) 1 回後。

No. 563, 903 を添加量をかえて練り込んだ後、10 回の洗タクを行なった帯電防止効果を表4に示す。繊維のように重量当りの表面積が大きいものでは、内部用帯電防止剤の必要添加量は、プラスチックの成形品に比較してかなり高いと考えられる。表4では1.5%以上の添加量で帯電圧の半減期が4~5 sec以下となつて、実用上静電気障害は克服されると認められる⁶⁾。さらに上手に練り込み、表面分子層の形成に有利な紡糸、延伸方法がとられれば、より少ない添加量で、帯電防止が行なわれる可能性もあろう。

表4 ナイロンの静電場帯電

活性剤 No.	添加量 (%)	静電場帯電	
		帯電圧	半減期(sec)
563	空試験	38	∞
	0.5	28	60.0
	1.0	26	8.9
	1.5	22	3.6
	2.0	20	2.5
	2.5	15	1.1
	3.0	15	1.0
903	0.5	32	59.9
	1.0	28	10.0
	1.5	19	4.3
	2.0	22	2.0
	2.5	21	0.8
	3.0	20	1.0

洗タク (B法) 10 回後。

表2の試料について繰り返しの洗タク、煮沸処理、ドライクリーニングによって帯電防止効果の永久性を検討した結果を表5に示す。効果の永久性には両性界面活性剤金属塩のアルキル基ならびに金属根よりもポリオキシエチレン基の数、換言すれば分子量の影響が大きい。Ca 塩の帯電防止効果の耐洗タク性とポリオキシエチレン基の数(分子量)の関係は図1のようであり、分子量が700以上、すなわち、酸化エチレン基が15 mol以上のCa塩

表5 ナイロンの帯電防止効果の永久性

活性剤 No.	洗タク5 回後		洗タク10 回後		洗タク30 回後		煮沸1回後		ドライクリー ニング1回後	
	帯電 圧	半減期 (sec)	帯電 圧	半減期 (sec)	帯電 圧	半減期 (sec)	帯電 圧	半減期 (sec)	帯電 圧	半減期 (sec)
空試験	35	∞	38	∞	40	∞	36	∞	38	∞
433	35	3.1							36	4.0
451	33	1.3							31	1.7
453	36	0.8	35	32	36	34	36	45	34	3.0
456	36	0.8							32	2.0
458	34	2.3							35	4.1
471	35	2.2	36	10.3	38	18	36	42	34	3.8
473	35	2.1	34	17.0	36	28	37	36	36	5.2
476	33	2.4	38	40.0	38	32	38	40	35	6.3
478	38	1.5	33	8.8	34	30	36	30	36	6.0
491	38	1.4							31	2.3
493	33	2.0	36	19.5	36	20.5	36	18.3	33	1.9
496	34	3.0							36	3.1
498	28	0.9							31	2.7
511	35	3.2	34	14.5	32	18.0			37	7.0
513	30	0.8	30	10.0	30	12.3	32	16.0	38	3.7
516	35	2.8	35	20.6	34	28.0			38	10.0
518	32	1.1	34	11.3	36	26.5			33	3.6
533	26	1.2	30	8.2	32	10.5	30	8.2	30	3.0
563	18	1.6	20	2.5	18	2.3	20	1.8	27	1.6
803	31	3.2	34	22.5	36	32.0	32	25.0	27	14.3
823	16	2.2	18	3.1	18	6.0	29	5.4	24	7.6
843	20	2.1	22	2.3	18	2.0	11	0.6	22	0.7
863	36	4.6	36	37.0	36	37.0	26	14.0	20	11.0
883	23	4.3	28	4.8	34	5.0	30	22.0	22	7.8
903	13	1.4	22	2.0	16	1.8	14	1.6	20	1.2

洗タクB法。

6) 丸茂, 工業材料, 14, (No. 10), 73 (1966)。

ポリオキシエチレン基の分子量の和

図 1 ポリオキシエチレン基の分子量と帯電防止効果

A: 洗タク 5 回後 B: 洗タク 10 回後 C: 洗タク 30 回後
 ●: 863, 883, 903 ○: 803, 823, 843 ●: 473, 513, 533, 563 ●: 453, 493

が洗タクに耐える帯電防止性を示している。煮沸処理, ドライクリーニングに対しても同様な傾向が認められた。以上の結論は半工業的に製糸, 精練, 漂白または染色を行なった大規模実験の試料を着用, 洗タクした場合にも確認された。

2.1.2 アクリル系繊維 アクリル系繊維は有機溶剤, 無機塩

表 6 両性界面活性剤金属塩を練り込んだアクリロニトリル・塩化ビニル共重合体の帯電防止 (乾式法)

活性剤 No.	着色	静電場帯電	
		帯電圧	半減期(sec)
空試験	○	40	∞
463	○	18	4.0
473	○	15	0.1
477	△	34	22.0
511	○	30	21.0
513	○	38	17.0
516	○	38	14.0
517	△	35	0.1
518	○	30	10.0
533	○	30	14.0
536	○	27	10.0
538	○	34	>30
563	○	23	>30
568	○	20	>30
583	○	20	>30
588	○	20	>30
801	○	10	0.1
803	○	15	7.2
806	○	27	0.2
821	○	20	>30
823	○	28	26.0
826	△	30	>30
828	△	16	>30
841	○	13	>30
843	○	16	>30
846	△	16	>30
848	○	17	>30
881	○	14	>30
883	○	15	>30
886	○	14	>30
888	○	17	>30
901	○	20	>30
903	○	20	>30
906	○	16	>30
908	○	17	>30

水溶液, 鉍酸などの溶液から湿式法または乾式法で製造される。したがって, この場合には内部用帯電防止剤としては熱安定性はあまり重要でなく, 高分子との相溶性, 溶媒への溶解性, さらに湿式法では紡糸浴の第2成分への不溶解性が望まれる。両性界面活性剤金属塩を練り込んだアクリロニトリル・塩化ビニル共重合体のフィルム (乾式法) の帯電防止性を表6に示す。フィルムの帯電防止性はポリオキシエチレン基の分子量が低い金属塩, ことに Mg, Ca, Ba 塩が良好である。この傾向はナイロンフィラメントの場合と逆であり, むしろ既報⁹⁾のプラスチック成形品の場合に似ている。同じ溶剤をもちいて半工業的な方法で紡糸, 延伸したフィラメント (湿式法) の帯電防止性を表7に示す。表7では表6のフィルムでは不十分な性能しか示さなかった No. 903, 563 もよい性能を示している。精練, 漂白, 染色などを行なった後では, 総合して No. 903 の帯電防止効果が最良であるが, No. 803, 908 と大きな差があるわけではない。ポリプロピレンの延伸フィラメントは成形品より少ない添加量で良好な帯電防止性を示したが, これは延伸によって結晶化がすすむために, 帯電防止剤が, 表面に強制的に吐き出される効果によると考えられた⁵⁾。同様に

表 7 アクリロニトリル・塩化ビニル共重合体の帯電防止 (湿式法)

処 理	活性剤 No.	静電場帯電	
		帯電圧	半減期(sec)
洗 タ ク	空試験	32	∞
	463	22	2.3
	473	17	0.7
	517	15	1.0
	563	23	2.1
	803	8	0.1
	888	5	0.1
	903	2	0.1
	908	5	0.1
	空試験	28	∞
精 練	803	18	1.5
	888	15	4.0
	903	16	2.0
	908	16	1.5
	空試験	40	∞
精練-漂白	803	19	4.0
	888	19	5.0
	903	18	3.0
	908	16	2.0
	空試験	40	∞
精練-染色	803	13	4.8
	888	16	9.0
	903	10	0.1
	908	14	2.5

添加量 2.0%, 洗タクB法。

表 8 両性界面活性剤金属塩を練り込んだポリアクリロニトリルの帯電防止 (乾式法)

活性剤 No.	着色	静電場帯電	
		帯電圧	半減期(sec)
空試験	○	40	∞
451	○	15	2.1
453	○	18	1.8
456	○	14	1.2
463	○	21	1.0
473	○	13	1.0
477	△	28	3.0
491	○	14	2.1
493	○	16	1.8
496	○	17	1.7
511	○	12	3.0
513	○	9	0.1
516	○	10	1.0
533	○	7	0.5
536	○	9	9.8
563	○	12	0.6
567	○	27	3.6

添加量 1.0%。

表 9 ポリアクリロニトリルの帯電防止 (湿式法)

処 理	活性剤 No.	静 電 場 帯 電	
		帯電圧	半減期(sec)
洗 タ ク	空試験	32	∞
	433	24	0.1
	463	23	0.5
	473	18	16.0
	477	18	0.1
	513	25	25.1
	516	28	30.0
	563	22	2.0
精 練	567	20	1.5
	空試験	32	∞
	433	22	6.0
	463	22	0.3
	477	23	0.8
	563	30	7.0
精練-漂白	567	22	0.2
	空試験	40	∞
	463	27	6.0
	477	26	0.2
	563	24	0.8
精練-染色	567	20	0.1
	空試験	40	∞
	463	19	0.2
	477	30	5.0
	563	32	0.6
	567	32	3.0

添加量 2.0%, 洗タクB法.

延伸の有無が表6と表7の結果に差を生じていると思われる。そのほかに表6の乾式法では乾燥した誘電率の低い空気の中で表面分子層が形成されるのに対して、表7の湿式法では誘電率のかなり高い溶液の中で紡糸されるので、金属塩の表面層形成がより容易に行なわれることも関係していると考えられる。

表6と同様に乾式法でつくったポリアクリロニトリルのフィルム、湿式法でつくったフィラメントの帯電防止性を、それぞれ表8、表9に示す。アクリロニトリル・塩化ビニル共重合体の場合と同様の結果が示されている。

2・1・3 ポリエステル ポリエステル繊維の内部用帯電防止剤では、エステル基交換の可能性のある官能基を含むと分子量低下の危険があり、さらにナイロンなどの合成繊維より高温で紡糸がおこなわれるので、高度の熱安定性が要求される。また染色はキャリアー存在で高温で行なわれるので、いったん練り込まれた内部用帯電防止剤が系外に脱落する可能性も強い。つまりポリエス

表 10 ポリエステル延伸糸の帯電防止

処 理	活性剤 No.	添加量 (%)	表面固有抵抗 (Ω)	摩擦帯電圧 (V)
洗タク1回	空試験	—	$>10^{13}$	600
	191	0.5	2.0×10^{10}	90
	271	1.0	2.3×10^9	120
	273	0.5	5.0×10^{10}	65
	279	0.5	9.0 "	75
	391	1.0	2.0×10^{11}	80
	413	0.5	1.0×10^{10}	70
	431	0.5	1.5 "	85
	451	0.5	9.0×10^9	40
	471	1.0	4.5×10^{10}	95
	473	0.5	5.0×10^9	85
	473	0.5	8.0 "	45
	473	1.0	5.0 "	80
	516	0.5	1.5×10^{10}	120
	516	1.0	5.0×10^9	50
洗タク5回	516	1.0	1.6×10^{10}	75
	516	0.5	2.5 "	120
	516	1.0	9.0 "	65
	空試験	—	$>10^{13}$	600
	191	1.0	6.0×10^{12}	240
	273	"	5.0 "	210
	413	"	3.0×10^{11}	350
洗タクA法.	451	"	2.1 "	245
	473	"	5.0×10^{10}	200
	516	"	1.0 "	120

テルの内部用帯電防止剤は、合成繊維の中では最も高度の技術が必要とするものである。両性界面活性剤金属塩を練り込んで熔融紡糸したポリエステルフィラメントの帯電防止性を表10に示す。表10は著者らがスタチック・オネストメータを開発する以前に行なったので静電場における帯電とその減衰は測定していない。表面固有抵抗、摩擦帯電圧はNo.516, 473では洗タク5回後でも低く、良好な帯電防止性があると認められるが、かなりの着色があるのでこの時点では工業的な価値は不十分である。その後内部用帯電防止剤の化学構造、処理方法の進歩によって着色を防止することにある程度は成功しているが、この詳細は後報する予定である。

2・1・4 ポリプロピレン イミダゾリン、アラニン、アミドアミン、ジアミン型⁷⁾およびポリオキシエチレン基を含む両性界面活性剤金属塩⁸⁾が、ポリプロピレン繊維の内部用帯電防止剤とし

表 11 両性界面活性剤金属塩を練り込んだポリプロピレンフィラメントの帯電防止

処 理	活性剤 No.	静 電 場 帯 電	
		帯電圧	半減期(sec)
洗 タ ク 1 回 後	空試験	33	∞
	192*	19	2.0
	197*	32	>16
	197	26	>16
	337	20	12.1
	357	23	13.2
	433	25	0.4
	437	16	10.0
	457*	25	9.0
	457	30	20
	473	10	0.2
	477*	23	4.0
	477	26	8.0
	533	15	0.2
	563	24	0.8
	803	15	0.4
	823	10	0.2
	843	14	0.1
	861	14	6.2
	863	25	1.1
	866	15	0.8
	868	15	0.4
	883	18	0.4
	901	24	3.8
	903	14	0.1
	906	16	1.0
	908	12	0.2
螢光処理後	空試験	30	∞
	197*	30	>16
	197	26	>16
	337	18	14.5
	357	28	>30
	433	18	0.5
	437	15	14.0
	457	30	>30
	473	18	3.1
	477	26	8.0
	533	20	4.0
	563	18	0.2
	803	20	10.0
	823	22	1.8
	843	18	0.2
	861	25	>16
	863	26	>16
	866	22	>16
	868	24	6.6
	883	26	2.0
	901	22	4.8
	903	27	2.2
	906	24	7.2
	908	28	2.2

添加量 1.0%, *: 大規模練り込み試験添加量 1.0%, 洗タクB法.

7) 丸茂, 高井, 渡辺, 工化, 69, 1497 (1966).

8) 丸茂, 高井, 斎藤, 二宮, 油化学, 15, 637 (1966).

て良好であることはすでに報告した。上記の両性界面活性剤金属塩のうちで未発表であった Ni 塩とポリオキシエチレン基を含むジアミン型の両性界面活性剤金属塩を練り込んだフィラメントの帯電防止性を表 11 に示す。実験室で練り込んだ場合には Ni 塩の帯電防止性は Ca 塩、Mg 塩と比較するとあまりよくないが、半工業的規模の押出紡糸機で練り込むと、No. 457, 477 ではかなり良好な帯電防止性を示している。ポリオキシエチレン基を含むジアミン型の両性界面活性剤金属塩は洗タク後ではいずれも良好な帯電防止性を示すが、精練、蛍光処理後では No. 803, 861, 866 は帯電防止性を回復していない。

2・2 帯電防止性の実用的評価

2・2・1 カーペット上を歩行する人体の帯電 合成繊維のカーペット上を歩行すると人体は高い電位に帯電し、エレベータのボタン、部屋の扉の把手などにふれると強い電撃を受ける。最近ではカーペットのはかに建材や室内装飾品の材料に合成高分子が使用されるので、人体が高電位に帯電する機会は多く、不快な電撃を受けることが多い。このような電撃は人体の静電容量によっても差はあるが、5~6 kV 以上でおこるとされている¹⁾。この場合の電気量は小さいので致命的な障害とはならないが、電撃による二次的災害が危険である。

各種のカーペットの静電場における帯電と減衰を表 12 に示す。ビスコースレーヨンと両性界面活性剤金属塩を練り込んだポリプロピレン、ナイロンのカーペットは帯電圧の半減期が 0.1 sec 以下

表 12 カーペットの静電場帯電

カーペット		静電場帯電	
		帯電圧	半減期(sec)
ポリプロピレン	ループ	29	∞
	カット	29	∞
ポリプロピレン外国品	ループ	33	<0.1
	カット	33	<0.1
ポリプロピレン No. 433, 0.5%	ループ	16	<0.1
	カット	7	<0.1
ナイロン	ループ	32	∞
	カット	28	∞
ナイロン No. 563	ループ	22	<0.1
	カット	22	<0.1
ナイロン No. 903	ループ	25	<0.1
	カット	25	<0.1
ビスコースレーヨン	ループ	15	<0.1
	カット	10	<0.1
羊毛	ループ	23	5.0
	カット	26	4.8
アクリル	ループ	30	∞
	カット	36	∞

20℃, 相対湿度 40%.

表 15 脱衣時のワイシャツの帯電

下着		帯電圧 (kV)											
		空 試 験				帯 電				防 止			
		モメン 樹脂加工	ポリ エステル	ポリプロ ピレン	ナイ ロン	ポリプロピ レン No. 433, 0.5%	ポリプロ ピレン (I)	ポリプロ ピレン (II)	ポリプロ ピレン (III)	ポリプロ ピレン (IV)	ポリプロ ピレン (V)	ナイロン No. 563, 2%	ナイロン No. 903, 2%
メンメリヤス	A	2	*15	*30	*20	1	4	2	4	1	1	1	1
	B	4	*35	*50	*35	2	*17	8	5	3	3	3	3
	C	2.5	*35	*60	*30	3						3	2.5
	D	2	*25	*40	*25	2.5						0.5	1
	E	4	*40	*60	*55	3.5	*13	7	5	3	3	2.5	2.5
	F	2	*40	*50	*35	2.5							
アクリル	A	1.5	5	*20	*15	0.5	5	3	2	2	1	1	1.5
	B	3	*10	*30	*30	2	*17	8	5	3	3	2.5	3
	C	2	*10	*30	*40	3						1.5	2
	D	2	5	*40	*25	2.5						2	2
	E	3.5	*10	*45	*55	3	*17	6	5	3	3	3	2.5
	F	2.5	*10	*10	*35	2.5						2.5	1.5
羊毛	A	2	*20	*30		1.5	2	2	2	1	1		
	B	4	*35	*50		2.5	*15	6	4	3	3		
	C	3	*40	*60		3.5							
	D	2	*30	*30		4							
	E	4	*35	*60		4	*15		5	4	3		
	F	3	*35	*60		4							

20℃, 相対湿度 30%, *: コロナ放電音あり, (I)~(IV) 外部用帯電防止剤で処理.

下を示し帯電防止性は良好であるが、空試験の合成繊維では帯電は減衰せず、半減期は ∞ である。

表 12 のカーペットの上を履物をかえてふみつけた場合の人体の帯電圧と電撃の程度を表 13 に示す。人体の帯電圧は表 12 の半減期の低いものでは低い。測定は相対湿度 40% で行なったので、半減期 5.0 sec の羊毛でも電撃を感じた。羊毛は湿度の影響を強く受け、相対湿度が 65% 以上では半減期は 4 sec 以下となつて、電撃はなくなる。空試験のナイロン、ポリプロピレンでは 4.5~6 kV の人体の帯電圧が示されて激しい電撃を受ける。これに反して帯電防止を行なったナイロン、ポリプロピレンでは 1~2 kV ではるかに低く、電撃もない。半減期が 4 sec 以下のカーペットでは実用的には電撃が防止できると考えられる。

表 13 カーペット上を歩行する人体の帯電圧と電撃

履物	人体帯電圧 (kV) (電撃の程度)					
	ポリプロ ピレンル ープ	ポリプロ ピレンル ープ No. 433, 0.5%	ナイロン ループ	ナイロン ループ No. 563, 2%	ナイロン ループ No. 903, 2%	羊毛 ループ
牛皮靴	5.2(大)	2.0(なし)	5.5(大)	2.1(なし)	1.8(なし)	4.2(中)
合成ゴム底靴	5.5(大)	1.5(なし)	6.0(大)	1.2(なし)	1.4(なし)	2.4(なし)
ウーリー ナイロン靴下	6.0(大)	1.0(なし)	4.5(大)	1.0(なし)	0.4(なし)	3.6(中)
ゴムスリッパ	4.8(大)	1.2(なし)	5.8(大)	2.4(なし)	2.2(なし)	3.5(小)

20℃, 相対湿度 40%.

2・2・2 ワイシャツの帯電 合成繊維の衣服の脱衣時のコロナ放電は着用時のくつつきとともに不快なものである。両性界面活性剤金属塩で処理した合成繊維のワイシャツの帯電防止性を、表 14 に示す。これらのワイシャツを洗タクを 5 回繰り返した後に、

表 14 ワイシャツの静電場帯電

ワイシャツ		静電場帯電	
		帯電圧	半減期(sec)
空試験	モメン (樹脂加工)	15	0.5
	ポリエステル	40	∞
	ポリプロピレン	37	∞
	ナイロン	30	∞
帯電防止	ポリプロピレン (No. 433, 0.5%)	18	0.5
	ポリプロピレン (I)	32	8.5
	ポリプロピレン (II)	34	4.0
	ポリプロピレン (III)	25	2.0
	ポリプロピレン (IV)	12	1.0
	ポリプロピレン (V)	14	0.1
	ナイロン (No. 563, 2%)	22	0.6
	ナイロン (No. 903, 2%)	20	0.5

20℃, 相対湿度 50%.

図 2 帯電測定位置

男子が着用して相対湿度 30% の環境で脱衣する時の帯電を図 2 の場所で測定した結果を表 15 に示す。空試験の合成繊維では、12~60 kV の高い帯電圧が示され、コロナ放電音も認められたが、No. 433 を練り込んだポリプロピレン、No. 563, 903 を練り込んだナイロンおよびモメンでは 0.5~3.5 kV の低い帯電圧が示され、コロナ放電音は認められない。モメンの帯電圧が意外に高いのは樹脂加工のせいであろう。表 15 には両性界面活性剤金属塩を外部から処理して帯電防止したポリプロピレンのワイシャツ (I~V) の結果も示した。この実験では 10 kV 以上に帯電した場合に、激しいコロナ放電音が認められているが、表 14 において半減期が 4 sec 以下のワイシャツでは、コロナ放電音はない。

2.2.3 婦人用スリッパの帯電 No. 903 を練り込んだナイロンの婦人用スリッパの 20°C、相対湿度 40% における帯電を、空試験品、キュブラと比較して着用中ならびに脱衣時に測定した結果を表 16 に示す。ナイロンストッキングと羊毛タイトスカートを着用して、1 分間、60 m 歩行後に、図 3 の位置を測定した。帯電圧は A, C の位置よりもあまり皮膚に接触しない B の位置が高い。着用中には空試験のナイロンでは最高 30 kV の帯電圧を示し、スカートにくっついてずりあがるが、帯電防止ナイロンでは 100 回洗タク後でも 0.6 kV 程度で低く、くっつきはなく、十分満足される帯電防止性を示した。相対湿度 40% では、キュブラは帯電防止ナイロンより高いがくっつきはなく、実用的には静電気障害は起こらないと考えてよい。婦人用スリッパのスカートの部分の帯電は着用中のホコリ付着の大きな要因である。脱衣して手にぶらさげた時の帯電圧は、帯電防止ナイロン、キュブラでは着用中とほとんどかわらないが、空試験ではむしろ高くなる。空試験ではパチパチするコロナ放電音も認められた。

表 16 ナイロン製婦人用スリッパの帯電

	洗タク回数	測定位置	帯電圧 (kV)		
			空試験	No. 903, 2%	キュブラ
着用中	10	A	2	0.3	1.5
		B	25	0.4	3
		C	5	0.4	3
	50	A	4	0.5	
		B	25	0.7	
		C	30	0.6	
	100	A	5	0.4	
		B	20	0.6	
		C	10	0.5	
脱衣時	10	A	30	0.3	1
		B	40	0.2	2
		C	30	0.2	1
	50	A	30	0.3	
		B	40	0.4	
		C	35	0.3	
	100	A	30	0.5	
		B	40	0.6	
		C	40	0.5	

20°C、相対湿度 40%、洗タク C 法。

2.2.4 ホコリ付着 著者らは第 11 報⁹⁾でプラスチックの静電気によるホコリ付着ならびに内部用帯電防止剤によるその防止をダート・チェンバー・テストと、室内放置試験によって検討した

図 3 ナイロン製婦人用スリッパの帯電測定位置

がプラスチックと相溶性のある両性界面活性剤金属塩では、帯電防止性の発現とともに、ホコリ付着は防止されるが、相溶性がなく、表面にブリード (Bleed out) する内部用帯電防止剤では、表面抵抗が十分に低くなっても油性結合の要因が強く働き、ホコリ付着がかえってひどくなる。Lord¹⁰⁾は衣服のホコリ付着を婦人用スリッパで着用試験を行なって、婦人用スリッパのスカートの部分のホコリ付着には静電気力の因子が強く、帯電防止によってホコリ付着が 50% 近く防止されるが、直接に皮膚と接触する部分では帯電防止とホコリ付着の関係は明らかでないことを示した。Wilson¹¹⁾も同様の結論を着用試験で得ている。つまり、繊維のホコリ付着は帯電防止がなされていても油性結合、水性結合などの要因が強く作用する環境、状態では、帯電以外の理由で顕著なホコリ付着が認められる。表 14 のワイシャツをダート・チェンバー・テストによってホコリ付着をみると図 4 に示すように明らかにホコリ付着は防止されている。図 4 では脱衣時にコロナ放電音が認められない程度に両性界面活性剤金属塩によって帯電防止がなされていれば、静電気力によるホコリ付着はなくなる。

図 4 ワイシャツのダート・チェンバー・テスト

A: モメン (樹脂加工), B: ポリコステル空試験, C: ポリプロピレン空試験, D: ナイロン空試験, E: ポリプロピレン (No. 433), F: ポリプロピレン (I), G: ポリプロピレン (II), H: ポリプロピレン (III), J: ポリプロピレン (IV), K: ポリプロピレン (V), L: ナイロン (No. 563), M: ナイロン (No. 903)

9) 丸茂, 高井, 工化, 69, 154 (1966).

10) J. Lord, W. H. Lees, *J. Text. Inst.*, 51, T 419 (1960).

11) D. Wilson, *J. Text. Inst.*, 53, T 1 (1962).

3 実 験

3.1 実験試料

両性界面活性剤金属塩はその Na 塩と無機塩との複分解によって合成した表 1 に示す純度 98% 以上のものを用いた。

3.2 混合、紡糸、延伸

3.2.1 ナイロン 混合は既報⁹⁾のプラスチックの場合と同様に行なった。ナイロンチップに両性界面活性剤金属塩をまぶし、そのまま押出紡糸を次の条件で行なった。

押出紡糸機：25 mm スクリュー押出紡糸機，L/D=18，ノズル直径 0.7 mm，50 穴。

紡糸温度：ノズル 250°C，シリンダー 260°C

延伸：50~60°C 水中，倍率 3.6

3.2.2 アクリル系繊維 乾式法：ポリアクリロニトリルの粉末 10 部にジメチルホルムアミド（試薬一級）90 部を加えて均一に溶解し，両性界面活性剤金属塩 0.1 部を加え，よくかきまぜ後，30°C でガラス板上に流し，ドクターゲージ（幅 100 mm，4/1000 インチ）を用いて製膜，100°C，1 時間乾燥。フィルムの厚さは 0.002~0.004 mm。

アクリロニトリル・塩化ビニル共重合体の粉末 10 部にアセトン 100 部を加え，60°C，10 分かきまぜ後，両性界面活性剤金属塩 0.3 部を加え，10 分かきまぜ，室温まで放冷，さらにアセトン 100 部を追加，24 時間放置，均一透明液状とした。ポリアクリロニトリルと同様に製膜，乾燥。フィルムの厚さは 0.0015~0.003 mm。

湿式法：工業的な生産条件によって紡糸，延伸したが，詳細な紡糸法，条件については発表を許可されていない。

3.2.3 ポリエステル ポリエステルのチップを減圧下 120°C で 4 時間乾燥した後，さらに 100~120°C に予熱しながら両性界面活性剤金属塩を添加，かきまぜ，チップの表面に付着させた後，ナイロンと同様に紡糸した。

紡糸温度：ノズル 280°C，シリンダー 270°C。

延伸：70°C 水中，倍率 3。

3.2.4 ポリプロピレン ナイロンと同じである。

紡糸温度：ノズル 255°C，シリンダー 250°C。

延伸：90°C 水中，倍率 4.4。

3.3 処理条件

3.3.1 洗タク

A 法：0.3% 家庭用合成洗剤（ハイトップ，ライオン油脂（株）），浴比 1:30，水道水，30°C，10 分。ラウンドロメーター。すすぎは浴比 1:30，水道水，30°C，10 分，2 回。風乾。

B 法：0.3% 家庭用合成洗剤（ハイトップまたはアクロン，ライオン油脂（株）），浴比 1:50，水道水，40°C，5 分，もみ洗い。流水すすぎ 5 分。風乾。

C 法：0.2% 家庭用合成洗剤（ダッシュ，ライオン油脂（株）），浴比 1:25，40°C，5 分，電気洗タク機（ナショナル N-1050 型）を用いて洗タク。遠心脱水，流水すすぎ 5 分，遠心脱水。風乾。

3.3.2 ドライクリーニング 2% ドライクリーニング用洗剤（リパール P，ライオン油脂（株）），ペルククロエチレン溶液，浴比 1:33，30°C，10 分。ラウンドロメーター。すすぎは，浴比 1:33 ペルククロエチレン，30°C，10 分。2 回。風乾。

3.3.3 煮沸処理 水道水，浴比 1:200，30 分。流水すすぎ 5 分。風乾。

3.3.4 染色

(1) ナイロン

染料：Suminol Leveling Red 3B，Suminol Milling Brilli-

ant Blue GG（住友化学工業（株））。

染色：染料 2% owf，酢酸 1% owf，浴比 1:50，100°C，60 分。水洗。

(2) アクリル系繊維

染料：Sumiacryl Blue 6G（住友化学工業（株））。

染色：リポノックス SAO（ライオン油脂（株））0.2% owf，ピロリン酸ナトリウム 0.5% owf，浴比 1:50，70°C，15 分，精練。水洗後，染料 5% owf，酢酸ナトリウム 0.5% owf，浴比 1:50，98°C，60 分。さらに，酸性亜硫酸ナトリウム 0.1% owf，浴比 1:50，70°C，15 分脱塩素後水洗。

(3) ポリプロピレン

蛍光処理：蛍光染料（Whitex NKR 住友化学工業（株））2.5% owf，浴比 1:50，100°C，60 分。水洗，風乾。

3.4 カーベット，ワイシャツ，婦人用スリッパ

すべて生産条件にあわせて半工業的規模で製造した。縫製は専門メーカーで行なった。詳細な製造条件の発表は許可されていない。

3.5 帯電防止性の評価

3.5.1 基礎的評価 高静電場における帯電とその減衰はスタチック・オネストメータ（大戸商会）を用いて，第 14 報⁵⁾と同様に測定した。表 10 の表面固有抵抗は第 7 報¹²⁾の A 法，摩擦帯電圧は深田式摩擦帯電圧測定装置¹²⁾を採用した。特に記載しない限り，洗タク 1 回後，20°C，相対湿度 50% の恒温恒湿室に 24~48 時間放置後に測定した。

3.5.2 実用的評価

(1) カーベット上を歩行する人体の帯電

実験者は身長 160 cm，体重 55 kg の成人男子。モメン肌着の上にモメン作業服を着用。相対湿度 40%，20°C の恒温恒湿室に接地した床にカーベットを敷き，履物をつけてカーベット上の同一箇所を 40 回ふみつけて，人体の帯電圧を測定した。靴とスリッパの場合はナイロン製の靴下をはいた。人体の帯電圧はカーベット上で足ふみして，テフロンで絶縁された銅板（18×200×200 mm）にさわって，銅板の電位を集電式電位計（春日電機（株））で測定した。人体の帯電圧は足ふみを開始すると急激に上昇するが，足ふみ 10~15 回でほぼ一定値となる。電撃は接地された上記銅板に指を触れてその程度をみた。

(2) ワイシャツの帯電

実験者は素肌にメンメリヤスのシャツを着て，その上に測定するトリコットワイシャツを着る。下着がアクリル（ボンネル）と羊毛の場合にはメンメリヤスの上に上記のセータを着てワイシャツを着た。約 30 分着用した後，接地された金属板上でワイシャツを脱ぎ，集電式電位計で図 2 に示す位置の帯電圧を測定した。脱衣から 30 秒後，5 回測定の平均値。20°C，相対湿度 30%。

(3) 婦人用スリッパの帯電

ナイロンストッキング，羊毛タイトスカート（裏地ベンベルグ）を着用し，1 分間（60 m）歩行後，接地された金属板上で立ち止まってスカートをめくり，ただちに図 3 に示す位置の帯電を集電式電位計で測定し着用中の帯電圧とした。脱衣時の帯電は引続いてスリッパを下へ脱いで手にぶらさげて，3 秒後に同様に測定した。5 回測定の平均値。20°C，相対湿度 40%。

(4) ホコリ付着

プラスチックの場合と同様にダート・チェンバー・テスト⁹⁾（植木製作所）でカーボンブラック（ゼロックス用カーボン，富士ゼロックス株式会社）を用いて，20°C，相対湿度 50% におけるホコリ付着をみた。

本研究の発表を許可されたライオン油脂株式会社に感謝する。

12) 丸茂，高井，工化，68，2205（1965）。