両性界面活性剤金属塩による合成繊維の表面改質^{*1}

(昭和43年11月8日受理)

高井 誠・丸茂 秀雄^{*2}

合成繊維の表面改質剤としての両性界面活性剤金属塩の性能を検討した。両性界面活性剤金属塩を練り込んだ合成繊維の臨界面張力と洗剤水溶液中で流動パラフィン、オリーブ油による水中接触角を測定して、合成繊維の洗浄、Wet Soiling との関係を見た。両性界面活性剤金属塩を練り込んだ合成繊維は空試験に比較して臨界面張力は高く、洗剤水溶液中での表面エネルギーは低いので、Wet Soiling は少なく、汚れは洗浄で容易に除去される。両性界面活性剤の Ni 塩を練り込んだポリプロピレンは pH 4.7~7.8 に等電点が生じた。ポリプロピレンの染色性が向上し、光、摩擦、洗浄に対する染色堅牢性も高められた。

さらに光によるポリプロピレンの劣化が、両性界面活性剤の Ni 塩の練り込みによって防止された。

両性界面活性剤金属塩を練り込んだナイロン、ポリプロピレンの摩擦係数は空試験に比較して低く、柔軟な風合を示した。

1 緒 言

前報¹⁾において合成繊維に両性界面活性剤金属塩（以下 AMS と略す）を内部用帯電防止剤として添加すれば、永久的に帯電防止がなされて、静電気障害が解決されることを報告した。

今までの研究によって AMS は図1のように内部に添加されると表面に移行し、極性基を空気側に疎水基を合成繊維側に向けて、稠密な配列を行なって表面分子層を形成する。摩擦、洗浄などによって表面分子層に欠損ができれば、内部から補充されて、良好な帯電防止性を発現している。

すでに著者の一人²⁾が紹介しているように、合成高分子には表面の性質に関係した欠点が多くある。このため、ぬれ、摩擦、接着、汚染、洗浄、染色、劣化などの面で処理剤、添加剤によって表面改質が工業的に行なわれている。最近では合成繊維について汚れがつきにくく、洗浄によって汚れがおちやすい表面改質が、帯電防止をも包含して Soil Release 加工として発展している。従来から洗浄作用は対象が天然繊維であったため、洗剤水溶液の物理化学的性質を中心に研究が行なわれていた。合成繊維では内部用表面改質剤によって表面の性質が大きくかえられるので、高分子の表面の側から洗浄を眺めることが可能である。そして表面の性質を加味してはじめて真の洗浄作用を明らかにすることができよう。このような意味で合成繊維に AMS を練り込んで表面改質

を行なって、Soil Release 性などの表面の性質を検討し、AMS の帯電防止以外の表面改質の効果を調べた。

2 結果および考察

2.1 臨界面張力

臨界面張力は Zisman が固体表面のぬれを実験的に定義づけた概念であり、今日では高分子の表面化学の分野で、ぬれ、洗浄、摩擦、接着、分散、染色など広い方面で、高分子の界面張力を示す指数として工業的にも有効に利用されている³⁻⁵⁾。

著者らはこれまでの研究で、合成高分子に AMS を練り込むと良好な帯電防止性がえられるとともに、空気中での水に対する接触角が著しく低下することを認めている。

表1の各種の AMS をポリプロピレン、ナイロン、アクリル系繊維に練り込んだ前報¹⁾の試料について、エタノール・水の混合液体を使って接触角を測定した結果を図2~図5に示す。各図ともに完全な一本の直線はえられず、液体の表面張力が 50 dyne/cm (8.0% エタノール水溶液) 付近で折点があられている。Zisman³⁾ は界面活性剤水溶液による高分子のぬれの場合には、

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	
197	Ni	C ₁₈ H ₃₇		RNHCH ₂ CH ₂ COO	
337	Ni	C ₁₂ H ₂₅		$\left\{ \begin{array}{l} \text{RNHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2 \\ \text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot \\ \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COO} \end{array} \right.$	
357	Ni	C ₁₂ H ₂₅		$\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$	
433	Ca	C ₁₇ H ₃₅		$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}-\text{CH}_2 \\ \searrow \text{N}-\text{CH}_2 \\ \text{OH} \end{array} \\ \quad \quad \quad \downarrow \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COO} \end{array}$	
437	Ni				
457	Ni	C ₁₂ H ₂₅	2	$\left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{R}-\text{N} \end{array} \right. \begin{array}{l} \nearrow (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{H} \\ \searrow (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H} \\ \text{CH}_2\text{COO} \end{array}$	
473	Ca	C ₁₈ H ₃₇			
477	Ni				
533	Ca				
563	Ca				
803	Ca	C ₁₂ H ₂₅	3	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{R}-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{H} \\ \searrow (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H} \\ \text{CH}_2\text{COO} \end{array}$	
823	Ca		15		
843	Ca		50		
861	Mg	C ₁₂ H ₂₅	3	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{R}-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{H} \\ \searrow (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H} \\ \text{CH}_2\text{COO} \end{array}$	
863	Ca				
866	Ba				
868	Zn				
883	Ca				
901	Mg	C ₁₂ H ₂₅	15	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{R}-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{H} \\ \searrow (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H} \\ \text{CH}_2\text{COO} \end{array}$	
903	Ca				
906	Ba				
908	Zn

図1 内部用帯電防止剤の作用機構

(A): 溶融したポリマーでの平衡、(B): 固化したポリマーでの平衡、

(C): 3 倍に延伸した場合、(D): 摩擦洗浄した場合

*1 本報を「帯電防止剤に関する研究 (第24報)」とする。

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

1) 丸茂, 高井, 齊藤, 相宅, 工化, 72, 940 (1969)。

2) 丸茂, 油化学, 15, 422 (1966)。

3) W. A. Zisman, *Advan. Chem. Ser.*, No. 43, 1 (1964)。

4) 根本, 寺田, 油化学, 16, 339 (1967)。

5) 丸茂, “高分子の表面化学” (1968) 産業図書, 東京。

図 2 AMS を練り込んだポリプロピレンのエタノール・水混合液体によるぬれ

cmc によると思われる同様な折点があらわれることを示したが、本報では、AMS は使用液体には溶解しないので同じ理由は考えられず、折点の存在は原因不明である。図 2～図 5 において接触角 (θ) が 0° 、すなわち $\cos \theta = 1$ の時の液体の表面張力を臨界表面張力と定義する。図から求めた値を表 2 にまとめる。この臨界面表面張力よりも低い表面張力を示す液体でない、その表面を

表 2 AMS を練り込んだ合成繊維の臨界面表面張力
臨界面表面張力 (dyne/cm, 20°C)

活性剤 No.	ポリプロピレン	6-ナイロン	アクリロニトリル塩化ビニル共重合体	ポリアクリロニトリル
空試験	23	34	30	32
433	38			
473	36	39	37	35
477	35		35	35
533	38			
563	39	37	39	38
803	36	38	36	
823	39			
843	40			
861	36			
863	38	36		
866	34			
868	37			
883	39	37	38	
901	40		39	
903	45	44	44	
906	38		36	
908	35		34

図 4 AMS を練り込んだアクリロニトリル・塩化ビニル共重合体のエタノール・水混合液体によるぬれ

図 3 AMS を練り込んだナイロンのエタノール・水混合液体によるぬれ

完全にぬらすことができない。空試験の値は文献値と一致しているが^{3,5)}、6-ナイロンのみは 42 dyne/cm⁶⁾ となっていて、表 2 の 34 dyne/cm と大きな差がある。国産数社の 6-ナイロンについても 34 dyne/cm の値がえられている。AMS を練り込むと、各繊維とも臨界面表面張力は高くなっている。その値は表 2 のように繊維の種類によってはあまり影響されなくて、AMS の化学構造によっている。酸化エチレン基を多く含むほど高い臨界面表面張力を示し、ジアミン型ではカルボン酸基は多い方が高い値を示す。金属根では $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Ba} > \text{Zn}$ の順になっている。図 1 のように AMS を練り込んだ場合には、各繊維の真の表面は AMS の表面分子層であり、その配列、構造によってぬれが決定されている。

前報¹⁾ の帯電防止性と表 2 の臨界面表面張力とは、前者が良好なもの、つまり静電場帯電の半減期の短いものは、後者の高い値を示していて比例的な関係にある。しかし総体的に Ca , Mg 塩に比較して Ni , Zn , Ba の塩では帯電防止性はよくても、若干低い臨界面表面張力を示している。

2.2 洗浄性

2.2.1 水中接触角 繊維の汚染は前報¹⁾ の静電気力によるホコリ付着などのような空気中における汚染 (Dry Soiling) のほか

6) T. Fort, Jr., *Advan. Chem. Ser.*, No. 43, 302 (1964).

に、洗浄中に洗浴でいったんは繊維から除去した汚れがふたたび付着する汚染 (Wet Soiling) がある。この Wet Soiling は再汚染と呼ばれるが、本報では広義に洗浴中における汚染を Wet Soiling という語で表わす。

モメンのように水中で膨潤する親水性の繊維では Wet Soiling は主として細い固体汚れによっておこり、クシミを生ずる原因となるが、疎水性で水中で膨潤しない、またはしにくい合成繊維では Wet Soiling は主として油性汚れでおこる⁹⁾。Fort ら⁷⁾ は繊維に固体汚れが直接的に付着するのでなく、油性成分の層をとおし、つまり油性結合によって付着していることを電子顕微鏡観察によって示した。そして油性結合を生じないように、油性成分の沈着を防止するか、または油性成分を洗浄過程で完全に除去できれば、固体汚れの付着は非常に少ないと考えている。この報告は Howarth ら⁸⁾ の反論を呼び、逆に油性成分を繊維に付けると、かえって洗浄が楽になる理由を示せと迫られたが、これに答えて付着している油性成分が除去しやすいか、しにくいかが重要な旨を強調している⁹⁾。

洗浄の Rolling up の概念¹⁰⁾ では

$$r_{Lf} = r_{wf} - r_{Lw} \cos \theta$$

$$\cos \theta = \frac{r_{wf} - r_{Lf}}{r_{Lw}}$$

r_{Lf} : 油性汚れ/繊維の界面張力

r_{wf} : 水(または洗剤水溶液)/繊維の界面張力

r_{Lw} : 水(または洗剤水溶液)/油性汚れの界面張力

θ : 水中接触角 (水または洗剤水溶液の中の繊維表面における油性汚れの接触角)

において、油性汚れは $\theta = 180^\circ$ では自然に洗剤水溶液の中に繊維から引離される。 θ が高く 180° に近い方が洗浄は楽に行なえるわけである。この θ は上式のように r_{Lw} のほかに r_{Lf} , r_{wf} の関数になるので繊維表面の性質、とくに極性が重大な影響をあたえる。実際に Stewart ら¹¹⁾, Berch ら¹²⁾ は各種の繊維、樹脂加工モメンについて水中接触角 (θ) と洗浄除去率の間に密接な関係があることを報告している。Berch ら¹²⁾ は θ と Wet Soiling も同様の関係にあることを樹脂加工剤の水中接触角、さらには臨界面張力との関連で示している。彼らはさらに油性汚れのみならず、固体汚れについても、拡張して通用することを証明している。つまり上式において油性汚れを固体汚れに置き換えればよいわけである。最近では Grindstaff ら¹³⁾ が同じことを実験的に証明している。このように水中接触角は繊維、とくに合成繊維の油

性汚れによる Wet Soiling, 洗浄においてはきわめて重要な関係を示している。

表 3 AMS を練り込んだ合成繊維の水中接触角

繊維	活性剤 No.	水中接触角 ($^\circ$)			
		アニオン洗剤		非イオン洗剤	
		流動パラフィン	オリーブ油	流動パラフィン	オリーブ油
ポリプロピレン	空試験	129	130	131	128
	433	154	152	157	153
	473	152	152	150	152
	477	150	149	150	148
	533	154	154	153	152
	563	155	161	160	159
	803	149	151	153	154
	823	160	161	158	161
	843	161	163	162	160
	861	150	152	151	148
	863	153	154	155	154
	866	153	152	151	149
	868	153	154	153	151
	883	158	162	162	156
	901	158	162	165	160
	903	163	163	168	168
	906	153	152	160	156
	908	152	154	155	156
6-ナイロン	空試験	134	136	135	137
	473	154	156	154	156
	563	153	155	156	157
	803	149	151	152	153
	863	145	147	149	153
	883	154	156	156	157
	903	166	168	167	168

前述のように θ には繊維表面の性質、とくに極性が大きく影響するし、 r_{Lf} , r_{wf} は繊維の臨界面張力の問題ともいえる。AMS を練り込んだポリプロピレン、6-ナイロンの洗剤水溶液中における流動パラフィン、オリーブ油に対する接触角 (以下、水中接触角と呼ぶ) を表 3 に示す。AMS の練り込みによって水中接触角は著しく高くなり、洗剤がアニオン性か非イオン性によってはあまり差はない。水中接触角は臨界面張力とは図 6 のような関係にあるが、高分子の表面の性質が上式のように水中接触角に密接な関係をもつことを考えると当然であろう。

現在市販されている樹脂加工の形の 100% ポリエステル SR (Soil Release) 加工品においても表 4 のように、水中接触角は空試験に比べて高くなっているが、樹脂層が着用、洗浄の繰り返しによって脱落するためであろうか、洗浄回数とともに空試験の値に近づいている。半減期で示される帯電防止性が洗浄回数とともに高くなって効果が失われていて、水中接触角と相関しているの

図 5 AMS を練り込んだポリアクリロニトリルのエタノール・水混合液体のぬれ
●: 空試験 □: No. 473
△: No. 477 ○: No. 563

図 6 臨界面張力と水中接触角
○: 流動パラフィン, ポリプロピレン
●: オリーブ油, ポリプロピレン
△: 流動パラフィン, ナイロン
▲: オリーブ油, ナイロン
A: アニオン洗剤, B: 非イオン洗剤

- 7) T. Fort, Jr., H. R. Billica, C. K. Sloan, *Textile. Res. J.*, 36, 7 (1966).
- 8) E. Howarth, L. P. S. Pipet, *Textile. Res. J.*, 36, 857 (1966).
- 9) H. R. Billica, *Textile. Res. J.*, 36, 857 (1966).
- 10) N. K. Adam, *J. Soc. Dyers Colourists*, 53, 121 (1937).

- 11) J. C. Stewart, C. S. Whewell, *Textile. Res. J.*, 30, 903, 912 (1960).
- 12) J. Berch, H. Peper, *Textile. Res. J.*, 35, 252 (1965).
- 13) T. H. Grindstaff, H. P. Pattern, H. R. Billica, *Textile. Res. J.*, 37, 564 (1967).

は興味深い。

表 4 市販 100% ポリエステル SR 加工品の
帯電防止性と水中接触角

SR 加工品	静電場帯電の半減期 (sec)					水中接触角 (アニオン洗剤・流動パラフィン) (°)				
	その					その				
	ま	1	3	5	10	ま	1	3	5	10
空試験	∞	∞	∞	∞	∞	146	146	146	146	146
G 社	0.1	0.5	0.6	0.8	>30	164	160	160	154	148
R 社	0.4	0.8	>16	>30	>30	164	155	150	147	146
B 社	11.4	>30	>30	>30	>30	165	154	149	146	146

2.2.2 Wet Soiling 繊維の Wet Soiling の実験では、固体汚れの粒径、種類、極性、および繊維の表面構造などによって結果が大きな影響をうけるので⁵⁾、本報では天然汚れを使用する方法を採用した。下着、作業服を洗剤水溶液をいれた電気洗タク機に投入して洗浄し、もはや洗浴が泡立たなくしておく。この洗浴にポリプロピレン、6-ナイロンを 24 時間浸漬して Wet Soiling を行なった。結果は表 5 に示すとおりである。反射率から汚染度 (SAD=Soil Additional Density)¹⁴⁾ を次式で計算して示した。

$$SAD = \log_{10} R_0 / R_s$$

R_0 : 汚染前の反射率 R_s : 汚染後の反射率

汚染は空試験ではきわめてひどく、合成繊維の Wet Soiling がひどい通説を是認しているが、AMS を練り込んだ試料では反射率、汚染度ともに空試験よりはるかに低く、6-ナイロンにおける No. 563, 903 が最低である。つまり表 3 の水中接触角が高いほど、Wet Soiling は少ない。この両者の関係を図 7 に示す。表 4 の 100% ポリエステル SR 加工品では表 6 のようであり、表 5 と同様の傾向がみとめられる。しかし表 4 では、加工樹脂層は洗浄回数とともに明らかに脱落または破壊されているので効果の永久性は低い。これに反して AMS の練り込みでは前報⁹⁾のように永久的な帯電防止が可能であり、後記のように繰り返しの洗浄によっても、図 1 のような機構で表面分子層は補充再生されるので、永久的にすぐれた Soil Release 効果、洗浄除去率を示してクシミを生じていない。

表 5 AMS を練り込んだ合成繊維の Wet Soiling

織 維	活性剤 No.	反射率 (%)		汚染度 (SAD) ×10 ⁴
		はじめ	汚染後	
ポリプロ ピレン	空試験	86.0	71.0	832
	433	84.3	77.6	358
	473	85.6	78.1	399
	477	83.2	75.3	433
	533	86.3	80.3	316
	563	86.7	82.5	216
	803	85.3	78.4	366
	823	86.3	81.6	241
	843	86.0	82.0	208
	861	84.8	75.5	408
	863	85.8	79.9	308
	866	84.3	76.3	433
	868	84.6	78.9	300
	883	85.6	79.6	250
	901	85.6	80.6	258
	903	86.8	83.1	191
	906	85.1	79.9	275
	908	83.9	77.2	366
6-ナイロン	空試験	86.4	72.9	738
	473	86.6	73.7	701
	563	86.5	85.4	59
	803	83.8	78.3	295
	863	82.9	77.6	288
	883	84.7	79.1	295
	903	84.8	84.9	0 (-5)

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

図 7 水中接触角と Wet Soiling

●: アニオン洗剤/流動パラフィン, ポリプロピレン
○: アニオン洗剤/流動パラフィン, 6-ナイロン
▲: アニオン洗剤/オリーブ油, ポリプロピレン
△: アニオン洗剤/オリーブ油, 6-ナイロン

表 6 100% ポリエステル SR 加工品の Wet Soiling

SR 加工品	水中接触角 (°) (アニオン洗剤 流動パラフィン)	反射率 (%)		汚染度 (SAD) (×10 ⁴)
		はじめ	汚染後	
空試験	146	82.7	75.2	590
G 社	164	82.7	77.0	310
R 社	164	74.3	68.2	372
B 社	165	88.3	81.8	332

2.2.3 洗浄除去率 Wet Soiling で汚染したポリプロピレンを洗剤水溶液で洗浄し、次式によって洗浄除去率を求めた。

$$\text{洗浄除去率}(\%) = \frac{R_w - R_s}{R_0 - R_s} \times 100$$

R_0 : 汚染前の反射率 R_w : 洗浄後の反射率

R_s : 汚染後の反射率

結果を表 7 に示す。空試験では洗浄除去率は低く、洗浄後の汚染度も高い。この汚染度は表 5 の値と同程度となっている。AMS の練り込みによって洗浄除去率はいずれも 90% 以上となっており、とくに表 5 で Wet Soiling の少なかった No. 563, 903 では 99% が示され、汚染度も非常に低い。本報のモノフィラメント束での実験では、布におけるような表面構造、凹凸による機械的トラップの要因の汚染はきわめて少ないと考えられるので、む

表 7 ポリプロピレンの汚染・洗浄

活性剤 No.	反射率 (%)		洗 浄 除去率 (%)	洗浄後の汚染 度 (SAD) (×10 ⁴)
	汚染後	洗浄後		
空試験	48.6	70.3	53	875
433	52.0	80.9	95	179
473	50.6	82.8	92	162
477	48.6	79.7	90	137
533	51.2	83.5	92	143
563	52.0	86.4	99	15
803	49.3	82.1	91	120
823	51.8	83.9	93	122
843	50.1	84.9	97	56
861	50.6	81.7	91	266
863	50.4	83.3	93	129
866	51.3	81.0	90	186
868	51.1	82.3	93	120
883	52.3	83.6	94	103
901	51.5	83.9	95	77
903	52.4	86.5	99	15
906	48.9	83.3	95	93
908	52.0	81.3	92	245

アニオン洗剤 0.2%.

しる表5の Wet Soiling の結果と比較して表7をみると、この良好な洗浄力には Wet Soiling を防止する AMS の表面分子層の存在が重大な影響を与えていると考えられる。

6-ナイロンについても表8がえられていて、表7の傾向がさらに強調されている。AMS 練り込み品では No. 473 以外は洗剤がアニオン性、非イオン性であるかの差はないが、空試験および No. 473 での結果からみて、洗剤としては、本報の実験条件では非イオン性よりもアニオン性の方がすぐれているようである。しかし、ビルダーその他配合組成を十分に検討しないと結論できない。表8の汚染・洗浄を繰返えすと表9のように表8の傾向がさらにはっきりとわかる。空試験では汚染・洗浄の繰返えして洗浄除去率も低下し、約半分の汚れが保留されており、汚染度も高くなって、クスマがひどく、Soil Release 加工が必要なことを示している。これに反して AMS を練り込んだ6-ナイロンでは洗浄除去率も空試験よりはるかに高く、No. 903 では10回後も90%を示しており、汚染度もきわめて低くて、クスマがない。つまり現在盛んに使用されている言葉である Soil Release が実現している。このことは前報¹⁾の繰返し洗浄においても帯電防止性が低下しないことを加味すれば、理想的な Soil Release 加工法といえよう。

2.3 摩擦性

合成繊維の摩擦性は紡編織におけるすべり性、平滑性ととも完成製品での風合の点で、表面物性としては工業的に重要なものである。高分子ならびに単分子層の摩擦係数は、その表面エネルギーが低く、臨界面張力が低い方が低いことは Zisman¹⁶⁻¹⁷⁾

によって確立されている。さらに Owens¹⁸⁾ は

$$\ln \mu s = n r_o + k$$

μs = 静摩擦係数 r_o : 臨界面張力

n : 定数 (=0.28) k : 定数 (= -9.9)

のような密接な関係にあることを認めている。AMS を練り込んだポリプロピレン、6-ナイロンでは表2のように明らかに臨界面張力が高くなっているため、当然摩擦係数は高くなると予想された。しかし AMS をポリエチレンに練り込んだ場合には水に対する接触角は低下しているにもかかわらず摩擦係数は空試験より低下して、上記の Zisman ら、Owens の結論と逆の結果がえられている¹⁹⁾。実際にフィラメント/フィラメントの摩擦係数を測定すると表10のようであり、AMS の練り込みによって摩擦係数は低下し、柔和な風合がえられている。したがって極性基を外側に向けた配列、つまり臨界面張力が高い状態でも、強固な表面分子層がえられれば、摩擦の低減効果があらわれると考えられる。

Fort²⁰⁾ は合成繊維の表面に吸着座席を与えれば、境界潤滑剤による平滑効果は高められることを述べている。AMS の練り込みによってポリプロピレン、6-ナイロンの臨界面張力は上昇するので、水溶性の平滑剤でも、これらの表面を十分にぬらすことができるようになるので十分な平滑作用を行なえるようになる。一例を表11に示す。油性平滑剤がこの方面では主に使用されているが、合成繊維の内部に移行しやすく、除去も困難となるので表11のように洗浄除去の容易な水溶性平滑剤の使用は工業的には有利である。

2.4 染色性

すでに報告したように²¹⁻²³⁾、ポリプロピレンに AMS を練り込めば、空試験の(一)のζ電位が pH によって(+)になり、等電点を示す。各種の染料に対する染着性を大きくかえるとともに、とくに Ni 塩がポリプロピレン用染料の染着性、染色堅牢性

表10 AMS を練り込んだ合成繊維のフィラメント/フィラメントの摩擦

フィラメント	活性剤 No.	摩 擦 係 数		
		μs	μd_{120}	μd_{1800}
ポリプロピレン	空試験	0.450	0.375	0.502
	197	0.302	0.368	0.370
	337	0.311	0.304	0.342
	357	0.313	0.305	0.356
	433	0.317	0.318	0.382
	437	0.322	0.296	0.343
	457	0.314	0.290	0.352
	473	0.284	0.297	0.315
	477	0.300	0.294	0.362
	空試験	0.464	0.326	0.396
6-ナイロン	473	0.357	0.229	0.369
	563	0.393	0.244	0.302
	803	0.412	0.276	0.359
	863	0.402	0.268	0.357
	883	0.357	0.223	0.301
	903	0.339	0.210	0.271

表8 ナイロンの汚染・洗浄

洗 剤	活性剤 No.	反射率 (%)		洗浄除去率 (%)	洗浄後の汚染度 (SAD) ($\times 10^4$)
		汚染後	洗浄後		
アニオン	空試験	57.8	75.8	63	568
	473	50.6	86.6	100	0
	563	52.0	86.6	100(100.3)	0(-5)
	803	51.8	84.0	100(100.6)	0(-11)
	863	52.0	82.8	100 (99.7)	5
	883	51.8	84.6	100 (99.7)	6
	903	52.0	85.0	100(100.6)	0(-10)
非イオン	空試験	46.8	67.8	52	1053
	473	50.6	74.7	67	642
	563	52.0	86.4	100 (99.7)	5
	803	51.8	84.1	100(100.9)	0(-16)
	863	52.0	83.0	100(100.3)	0(-5)
	883	51.8	85.0	100(100.9)	0(-15)
	903	52.0	85.3	100(101.5)	0(-15)

表9 ナイロンの汚染・洗浄の繰返えし

活性剤 No.	汚染・ 洗浄回数	反射率 (%)		洗浄除去率 (%)	洗浄後の汚染度 (SAD) ($\times 10^4$)
		汚染後	洗浄後		
空試験	2	60.2	75.4	58	591
	3	62.3	74.9	54	620
	10	61.3	74.1	51	673
473	2	75.3	85.5	90	54
	3	71.3	85.2	91	72
	10	70.4	84.3	86	115
563	2	77.8	86.5	97	0
	3	74.6	86.3	94	12
	10	72.3	85.6	90	47
803	2	77.8	83.6	97	11
	3	74.6	83.2	94	29
	10	72.3	82.7	90	56
863	2	79.9	82.7	93	12
	3	76.8	82.4	92	29
	10	73.6	81.7	87	61
883	2	78.9	84.4	95	18
	3	74.5	84.0	93	35
	10	72.6	83.5	90	61
903	2	82.3	84.8	100	0
	3	79.0	84.7	97	4
	10	74.1	84.4	96	23

洗浄：アニオン洗剤

- 15) E. G. Shafrin, W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, **1**, 166 (1952).
- 16) R. C. Bowers, W. C. Clinton, W. A. Zisman, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2416 (1954); *Mod. Plastics*, **31**, No. 2, 131 (1954).
- 17) R. C. Bowers, N. L. Jaruis, W. A. Zisman, *I. E. C. Prod. Res. Develop.*, No. 2, 86 (1965).
- 18) D. K. Owens, *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 1465 (1964).
- 19) 丸茂, 高井, 工化, **68**, 2190 (1965).
- 20) T. Fort, Jr., *J. Phys. Chem.*, **66**, 1136 (1962).

表 11 水溶性平滑剤で処理した合成繊維のフィラメント/フィラメントの摩擦

フィラメント	活性剤 No.	水溶性平滑剤		摩 擦 係 数		
		No.	付着量 (%)	μ_s	μ_{d120}	μ_{d1800}
ポリプロピレン	空試験	—	—	0.450	0.375	0.502
	433	207	0.9	0.313	0.282	0.319
		214	0.9	0.273	0.261	0.311
6-ナイロン	空試験	—	—	0.464	0.326	0.396
	473	201	1.0	0.359	0.173	0.173
		204	1.0	0.325	0.147	0.175
		214	1.0	0.304	0.141	0.226

水溶性平滑剤：レオコン、酸化エチレン・酸化プロピレン無差別共重合体。

を著しく向上することを認めた。本報では AMS の中で Ni 塩をまとめて報告する。各種の AMS の Ni 塩の等電点は図 8 から表 12 のように求められる。各種の染料の染色性を表 13 に示す。塩基性染料を除いては各染料ともに染色指数は空試験より著しく高くなっているが、これは AMS を練り込んだポリプロピレンが酸性側では (+) の ζ 電位を示すこと、ならびにキレート結合のための Ni 根を含んでいることを考えれば当然であろう。ポリプロピレン用染料 (E) では染色性は最高値まで向上されているが、吸収率は図 9 のようであり、染色堅牢度も表 14 のようにきわめて良好である。とくに日光に対する耐光堅牢性がすぐれているのが特長である。AMS の No. 433, 473 を練り込んだポリプロピレンのフィルムを各種の蛍光染料で処理すると、比蛍光強度は表 15 のようである。ポリプロピレン用蛍光染料の Whitex SNK, NKR, SNP では No. 433 は明らかに染色性をまして蛍光増白効果を高めている。Whitex SNP では染料使用量は空試験の 1/3 で同程度の増白効果を示している。ナイロン用蛍光染料の Whitex WS, RP でも同様であって No. 433 は染色性をかなり向上している。各種の Ni 塩および No. 433 を練り込んだモノフィラメントでの実験結果を表 16 に示す。ナイロン用の Whitex

表 12 AMS を練り込んだポリプロピレンの等電点

活性剤 No.	pH	活性剤 No.	pH
197	7.9	457	6.5
337	5.5	477	6.4
437	4.7		

表 13 ポリプロピレンの染色性

染 料	染 着 指 数					
	空試験	197	337	437	457	477
A-1 Acid Orange II	3	4	6	4	6	
A-2 Suminol Cyanine 5 R	2	7	4	2	5	
B-2 Aizen Cathilon Yellow 3 GL	1	1	1	1	1	
B-3 Aizen Cathilon Red GLH	4	4	4	4	4	
B-4 Aizen Cathilon BlueN-BLH	4	4	4	3	3	
C-4 Solochrome Yellow 2 GN 150	2	7	7	7	7	
C-5 Mitsui Chrome Violet BC	1	6	4	4	8	
C-6 Solochrome Brown MS	8	8	8	8	8	
D-1 Miketon Fast Pink RL	6	8	8	8	8	
E-1 Sumiplene Yellow M3 G	4	7	8	8	8	
E-2 Sumiplene Red M3 B	4	8	8	8	8	
E-3 Sumiplene Navy Blue MG	1	8	8	8	8	
E-4 Aizene Polyplon Yellow FGL	4	8	8	8	8	
E-5 Aizen Polyplon Red FGL	4	8	8	7	8	
E-6 Aizen Polyplon Blue FBL	1	8	8	8	8	
E-7 Kayalon Polyol Brilliant Yellow	2	8	8	8	8	
E-8 Kayalon Polyol Scarlet RBM	1	8	8	7	8	
E-9 Kayalon Polyol Green N-BGM	1	8	8	8	8	
E-10 Daito PP Yellow HRN	3	8	8	8	8	
E-11 Daito PP Red GK	3	8	8	7	7	
E-12 Daito PP Blue BK	1	8	8	6	6

図 8 AMS を練り込んだポリプロピレンの ζ 電位

□: 空試験 ▲: No. 197 △: No. 337
●: No. 437 ■: No. 457 ○: No. 477

表 14 ポリプロピレンの染色堅牢度

染料	空試験	197	337	437	457	477
耐光堅牢度 (級)	E-1	4	4	4	4	4
	E-2	2	4	4	4	4
	E-3	2	4	4	4	4
	E-4	4	4	4	4	4
	E-5	1	4	4	4	4
	E-6	2	4	4	4	4
	E-7	1	4	4	4	4
	E-8	1	4	4	4	4
	E-9	1	4	4	4	4
	E-10	1	4	4	4	4
	E-11	1	4	4	4	4
	E-12	1	4	4	4	4
摩擦堅牢度 (級)	E-1	4	4	3	3~4	5
	E-2	2	3	4	3~4	4
	E-3	2	4	4	4	4~5
	E-4	2	4	3	5	4~5
	E-5	4	4	4	3	4
	E-6	2	3~4	4	3~4	4
	E-7	3	4	4~5	4	3
	E-8	3	4~5	3	4~5	3
	E-9	2	4~5	4	4~5	4~5
	E-10	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3
	E-11	1	2	2	2~3	1
	E-12	2	4	2	4	3
洗タク堅牢度 (級)	E-1	4	5	5	4~5	5
	E-2	2(3)	5	5	3~4	5
	E-3	4	5	5	5	5
	E-4	4(2)	5	5	5	5
	E-5	5	5	5	5	5
	E-6	3(2)	5	5	5	5
	E-7	3	5	5	5	5
	E-8	4(3)	5	5	5	5
	E-9	4	5	5	5	5
	E-10	5(1)	5	5	5	5
	E-11	4~5(1)	5	5	5	5
	E-12	5(3)	5	5	5	5

WS では AMS はそれぞれ染色性を向上しているが、モメン用の Whitex BF conc では No. 457, 477, 433 が効果を示し、とくに No. 477 は大きな効果を示している。ポリプロピレン用の Whitex SNK では No. 433 が特異な効果を示すが、その他の AMS では空試験と同程度である。半工業的にポリプロピレンのタフタを Whitex SNK で蛍光増白を行なった後、Whitex WS, Whitex BF conc の両者を含むアニオン洗剤で洗タクを繰り返すと、その比蛍光強度は図 10 のようである。つまり No.

21) 丸茂, 高井, 工化, 68, 2205 (1965).

22) 丸茂, 高井, 斉藤, 荻田, 工化, 69, 1504 (1966).

23) 丸茂, 高井, 斉藤, 二宮, 油化学, 15, 637 (1966).

433 の練り込みによって、空試験よりも、蛍光強度の低下は少ない。この理由は No. 433 のため Whitex SNK の結合力、付着力が向上したこともあるが、さらに、洗剤中に含まれる蛍光染料が脱落する分を補充しているとも考えられている。同じアニオン洗剤で 6-ナイロンのフィラメントを洗浄すると、その蛍光強度は表 17 のようであり、明らかに AMS の練り込みによって、洗剤中の蛍光染料が空試験より、より多量に 6-ナイロンに着色している。表 17 から図 10 の AMS No. 433 の効果には洗剤配合の蛍光染料の着色の要因がかなり働いていると考えられる。なお、6-ナイロンをナイロン用の染料で染色実験を行なっても、AMS 練り込み品は空試験とほぼ同じ結果を示している。

2.5 劣化防止性

ポリプロピレンは日光による劣化がおりやすいため、紫外線

図 9 ポリプロピレンの染料吸収率

A: Sumiprene Red M3B,
B: Aizenpolyplon Yellow FGL,
C: Sumiprene Yellow M3G,
●: 空試験, -△: No. 197,
-x: No. 337, -□: No. 457,
-○: No. 477

表 15 ポリプロピレン・フィルムの蛍光増白

蛍光染料	活性剤 No.	比蛍光強度 (owf. %)			
		0.005	0.01	0.03	0.1
Whitex WS	空試験	40	45(32)	77	100
	433	63	111(68)	118	144
	473	59	67(56)	89	102
Whitex RP	空試験	59	65(58)	86	100
	433	85	108(88)	121	155
	473	76	94(73)	103	124
Whitex SNK	空試験	21	21(18)	50	100
	433	43	52(22)	79	136
	473	37	36(34)	54	115
Whitex NKR	空試験	27	33(27)	52	100
	433	61	59(46)	73	104
	473	49	58(38)	68	81
Whitex SNP	空試験	13	14(12)	37	100
	433	58	43(39)	96	137
	473	23	24(19)	39	114

(): 日光照射 2 hr.

表 16 ポリプロピレン・フィラメントの蛍光増白

活性剤 No.	比 蛍 光 強 度		
	Whitex WS	Whitex BF conc	Whitex SNK
空試験	100	100	100
197	129	94	101
337	133	97	97
437	126	100	101
457	112	109	99
477	106	185	100
433	130	124	348
357	133	90	109

0.1% owf.

表 17 アニオン洗剤で洗浄後のナイロンの比蛍光強度

活性剤 No.	比蛍光強度	活性剤 No.	比蛍光強度
空試験	100	863	149
473	210	883	153
563	220	903	220
803	137

図 10 洗浄後のポリプロピレンの比蛍光強度
○: 空試験 ●: No. 433

吸収剤が他の合成高分子の場合より多量に配合されている。前項の染色実験でポリプロピレン用染料における耐光性は AMS の Ni 塩によって大幅に向上されたので、フェードメーターを使用して紫外線照射による伸度の変化を検討した。結果は表 18, 図 11 のようであり、ステアリン酸 Ni 塩は空試験よりはやく劣化がおこるに反して、AMS の Ni 塩はいずれもポリプロピレンの耐光性を向上し、劣化防止の効果が認められた。

表 18 AMS を練り込んだポリプロピレンの伸度

活性剤 No.	伸 度 (照射時間 hr)				
	(0)	(100)	(200)	(300)	(400)
空試験	41.0	36.2	30.6	19.7	9.4
197	52.3	50.7	44.4	41.8	30.6
337	43.8	41.1	36.8	33.2	26.6
437	43.8	41.3	37.2	34.7	26.3
457	47.8	47.2	42.2	33.7	19.9
477	42.4	39.1	35.7	27.3	20.4
St-Ni	41.5	25.5	15.1	8.3	—

St-Ni: ステアリン酸 Ni, 三菱ノーブレン 5020.

図 11 AMS を練り込んだポリプロピレンの伸度保存率

●: 空試験 ▲: No. 197 □: No. 337 ○: No. 437
★: No. 457 ■: No. 477 △: ステアリン酸 Ni 塩

3 実 験

3.1 実験試料

表 1 の AMS を練り込んだ 6-ナイロン, ポリプロピレン, アクリル系繊維は前報¹⁾ のものを使用している。ただし 6-ナイロン, ポリプロピレンの接触角の測定にはフィラメントをさらに 6-

ナイロンでは 230°C, 10 sec, ポリプロピレンでは 200°C, 10 sec, 100 kg/cm² の条件でプレス成形した 0.5 mm のシートを使用している。

3.2 臨界面張力の測定

蒸留水とエタノール（試薬特級）をある割合で混合し、図 12 に示す表面張力を有するエタノール・水の混合液を調製した。この液は 20°C, 相対湿度 50% の恒温恒湿室に 24 時間おいてその条件で測定した。1 ml 注射器で試料表面に 0.01 ml の液滴を置き、10 秒後にゴニオメータ（エルマ光学（株））を用いて接触角を測定し、図 2~5 に示すような接触角の $\cos \theta$ と図 12 エタノール・水混合液表面張力との関係図から $\cos \theta = 1$ の点を求めて臨界面張力とした。

図 12 エタノール・水混合液の表面張力 (20°C)

3.3 水中接触角の測定

Berch ら¹²⁾の方法によった。すなわち、50×20×20 mm のガラスセルに洗剤水溶液を満し、試料を水中に完全に浸して固定し、1 ml 注射器で試料の下方から 0.01 ml の油滴を注入する。油滴は上昇して試料に衝突する。10 秒後に投影法によって油滴が試料表面となす接触角を測定した。

洗剤水溶液はアニオン洗剤（アニオン系合成洗剤製品、A 社、M グレード）0.2% 水溶液、非イオン洗剤（ノニルフェノール酸化エチレン付加体、リポノックス NC I；ライオン油脂（株））0.1% 水溶液を蒸留水を使用して調製し、24 時間 20°C, 相対湿度 50% において、その条件で測定を行なった。油は流動パラフィン、オリーブ油ともに試薬一級を使用した。

3.4 Wet Soiling

男子の汚れた下着（モメン、5 枚）、作業服（モメン、上下 2 着）を電気洗タク機（ナショナル N-1052）でアニオン洗剤（アニオン系合成洗剤製品、A 社、M グレード）0.2% 水溶液（20 l）、25°C, 20 分かきまぜて洗浄すると、洗浴は泡立たなくなる。

糸巻機でフィラメントを幅 5 cm でまきとり、重量 2.5 g（長さ 10 cm, 大体 3 重になっている）に両端を切断して、それぞれの端を接着剤（セメダイン：セメダイン工業（株）・テープ（セロテープ：ニチバン（株））で 2 重に長さ 2 cm に固定する。このフィラメント束を両端を引ばった状態で固定し、20~25°C, 24 時間、上記の洗浴につける。ひき上げて風乾する。東洋濾紙 No. 2 の上にフィラメント束を置いて、光電反射率計（日立 SPR-2）、フィルタ G を使用して反射率を測定する。測定は 10 ヶ所行なって平均をとる。布の場合は二重にかさねて東洋濾紙 No. 2 の上に置き反射率を測定する。ある反射率まで汚染する場合は、上記の操作を繰返す。洗浄実験のための汚染は反射率 50% を汚染の標準とした。

3.5 洗 浄

ホーロ洗面器に 2.5 l のアニオン洗剤（アニオン系合成洗剤製品、A 社、M グレード）0.2% 水溶液または非イオン洗剤（リポノックス NC I、ライオン油脂（株））0.1% 水溶液をとり、上

記の汚染したフィラメント束の両端を手で持って 1 分間つける。ひき上げて 10 回こすりあわせるように手でもむ。この操作を 4 回繰返す。すすぎは水道水の流水に 5 分間つけて行なって、風乾する。

表 4 の布の場合は電気洗タク機（ナショナル N-1052）を用いて、0.175% アニオン洗剤（アニオン系合成洗剤製品、A 社、S グレード）浴比 1：20, 25~28°C, 10 分洗浄後、遠心脱水し、さらに水道水の流水、上記洗タク機で 5 分すすぎ。遠心脱水、風乾する。

3.6 摩擦係数

Röder 法、100 mg 荷重、フィラメント/フィラメントの摩擦係数を測定した。使用機は菱精機（株）製。レオコン 204, 207, 214 は酸化エチレン・酸化プロピレン無差別共重合体で水溶性のものである。

3.7 染 色

アニオン洗剤（ハイトップ：ライオン油脂（株））0.2% 水溶液で試料を洗浄する。浴比 1：50, 75°C~10 分。流水すすぎ 5 分。

染色は染料 2% owf, 浴比 1：50 で次の添加を行ない、50~

- A：硫酸 2% owf B：酢酸ナトリウム 2% owf
C：酢酸 2% owf D：デスパノール 0.1% owf
E：酢酸 2% owf

60°C から 20 分を要して 100°C とし、この温度に 1 時間保った。すすぎ、風乾した。染色堅牢度は既報^{22,23)}と同様に JIS によって行なった。図 9 の染料吸尽率は染料 2% owf, 酢酸 2% owf, 浴比 1：100 の条件で染浴を煮沸し、これに試料を浸漬して、時間経過とともに残浴の濃度を比色定量した。

蛍光増白は Whitex SNK, NKR, SNK（いずれも住友化学（株））は 20 分で煮沸まで昇温し、1 時間煮沸した。

Whitex WS：80°C, 10 分。

White RP：酢酸 1% owf, 60°C, 1 時間。

Whitex BF conc：40°C, 10 分。

日光照射は 8 月、東京都内、晴天の 12.00~14.00 時の 2 時間。

図 10 は Whitex SNK で上記条件で蛍光処理した後、アニオン洗剤（アニオン系合成洗剤、A 社、S グレード）の 0.2%, 浴比 1：20, 上記電気洗タク機で 25°C, 5 分洗浄、遠心脱水し、さらに水道水の流水で、洗タク機で 5 分すすぎ。遠心脱水、風乾する。表 17 のナイロンの洗浄も図 10 に同じ。

比蛍光強度は分光光度計 EPU-2（日立製作所）を用いて測定した。

3.8 劣化試験

ウェザオメーター（東洋精機（株））、カーボンアーク灯照射、伸度は自記式ショッパ-抗張力試験機（東洋精機（株））を使用。試料は市販のポリプロピレン（三菱ノーブレン 5020 繊維用：三菱油化（株））に AMS を 1% 練り込んだフィラメント。長さ 100 mm, 7000 デニル/500 フィラメント。引張速度 150 m/min, 伸度保存率は未照射との百分率。

本報の発表を許可されたライオン油脂株式会社に感謝する。ポリプロピレンの染色実験は名古屋市工業研究所の根本嘉郎博士、界面動電圧の測定は広島大学の須沢利郎教授にやって頂いた。ここに厚くお礼申し上げます。