の 2 mol 付加物を形成したが、これはベンゼン核のパラ位置にニトロ基、水素原子、塩素原子がそれぞれ存在する場合、ニトロ基の電子吸引性が他の二者に比べて優れているためチタン原子の δ^+ を上記の場合よりもさらに増加させるため、二量体を形成することなく単量体のままアミドが上下から配位したものと思われる。なお、本研究における付加生成物に対する適当な溶媒が存在

しなかったので分子量は測定できなかったが、第 1 報の結果から類推して 1 mol 付加物は二量体、2 mol 付加物は単量体であろうと思われる。

最後に実験の一部を担当された谷 能充、鈴木勝美両氏に対し感謝の意を表します。

アルギン酸ナトリウム水溶液の動的粘弾性とからみ合い機構^{*1}

(昭和 46 年 2 月 8 日 受理)

甘 利 武 司・中 村 亦 夫^{*2}

水溶液中での炭水化物系コ（糊）料の動的粘弾性に影響を及ぼすからみ合い機構に関し、一般の無極性ポリマーの動的粘弾性と比較しつつ、林の弱い網目の理論にもとづき検討した結果、次のような知見を得た。

1. 高分子溶液の粘弾性挙動は、林の弱い網目の理論に分子量分布の効果を加味して得られた緩和スペクトルより計算によって求めた粘弾性曲線と低周波域から超音波領域にいたる広い周波数範囲でよい一致をみせた。

2. 特異な粘性挙動を示すアルギン酸ナトリウム水溶液の場合は、林の理論における最長緩和時間とからみ合い密度の関係を規定する $F=3.5$ の指数に対し、それと密接な関係にあるといわれる粘度の分子量依存性の実験値から得られた $F=5.0\sim 5.5$ の値を使用することによってよい結果が得られた。

3. 動的粘弾性および定常流粘度の濃度変化や添加塩効果などを検討した結果、からみあい密度と濃度との関係、およびそれによらば分子鎖の電解質の性質の影響に関する知見が得られた。

1 緒 言

高分子溶液の粘弾性理論は主として希薄溶液に関し、Rouse¹⁾、Zimm²⁾、および Tschoegl³⁻⁴⁾らの分子論を中心に発展せられてきた。また、しばしばこれらの理論はある程度の濃度を有する溶液系に適用するところもなされてきたが、実験結果は必ずしも理論とよく一致しなかった。それは、無限希釈状態にある完全孤立鎖の仮定を分子鎖間相互作用の考えられる有限濃度に拡張できないためと考えられる。

ところで最近、高分子濃厚溶液の流動特性に関する理論的取扱いが、からみ合いという観点から研究されている。工業的に高分子溶液を問題とする際に Rouse らの理論が適用できる超希薄溶液はまれで、むしろ分子鎖がたがいに接触し、影響をおよぼしあう場合が普通であるように思われる。

さて、著者らの取扱っている炭水化物系コ料はわずか数パーセントで濃厚溶液の観を呈し、特に顕著にこのからみあい、ないし二次結合に影響されることが考えられる。

前報において一連の炭水化物系コ料にみられる可聴周波数域以下での緩和現象は主として水素結合をふくむからみあいなどの分子鎖間相互作用によるものであることを指摘したが、量的関係には一さい言及しなかった。したがって本報では、からみあいの量的評価の方法を検討し、からみあいの濃度による変化、および添

加塩の効果などとの関係を論じたい。

粘弾性データからのからみ合いの量的評価の方法には従来よりいろいろな方法が考えられており、おのおのには一長一短がある。

したがって本報では、測定対象の粘弾性挙動を最もよくあらわしうる林の弱い網目の理論にもとづいてからみ合い密度の量的評価をおこなった。また同理論は田村らの研究⁶⁾によると Marvin の理論⁷⁾と比較し、からみ合い点間分子量の実験的決定により結果を与えることが報告されている。

ところで、従来から粘弾性関数の広い周波数域にわたる情報を得るために時間-温度の換算変数法などが用いられてきたが、その対象はサーモレオロジカルシンプルなものに限られていた。

一方われわれの扱っている炭水化物系コ料は水溶液であるため広汎な温度変化はできず、かつ緩和要素に水素結合などを有するため、その温度特性はきわめて複雑であり、換算変数法の適用に困難ならしめていた。

したがって、このように特殊な溶液系に対し、幅広い周波数特性を得るために、超音波レオメータを試作し、完成させた。その結果、従来の測定機と組合せることにより、約 8 桁にわたる粘弾性の周波数特性を一定温度で測定することが可能になった。

測定はあらかじめ無極性溶媒中の無極性ポリマーに対して行ない理論適応の可否を検討し、つぎに炭水化物系コ料としてアルギン酸ナトリウムをえらび、理論と比較しからみ合いの量的評価を行ない、さらに溶液濃度を変えることにより、分子鎖のからみ合いの状態と動的粘弾性におよぼす影響などについて、ある程度の

*1 前報、甘利武司、中村亦夫、工化、73、781 (1970)。

*2 Takeshi AMARI, Matao NAKAMURA 東京大学生産技術研究所：東京都港区六本木。

1) P. E. Rouse, *J. Chem. phys.*, 21, 1272 (1953).

2) B. H. Zimm, *ibid.*, 24, 269 (1956).

3) N. W. Tschoegl, *ibid.*, 39, 149 (1963).

4) N. W. Tschoegl, *J. Chem. Phys.*, 40, 473 (1963).

5) S. Hayashi, *J. Poly. Soc. Japan.*, 19, 2306 (1964).

6) 田村幹雄、倉田道夫、尾崎邦宏、第 17 回高分子年次大会講演要旨集、p. 390.

7) J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley Sons, Inc., New York, London (1961).

知見を得たので以下に報告する。

なお、本報における理論式および測定データの数値解析は FACOM 270-20/30 によった。

2 測定装置

2.1 低周波領域

前報と同様、 $10^{-2} \sim 10 \text{ sec}^{-1}$ の範囲の低周波領域における動的剛性率 G' 、ならびに動的粘性率 η' の測定は、岩本製作所製のレオメーターオールマイティーによった。また定常流粘性の測定もこれによった。

使用した内筒は $20 \text{ mm}\phi$ 、外筒とのクリアランスは 1 mm で、動的測定の場合の強制振動の振幅は $\pm 1.5^\circ$ であり、データ解析上非線形の問題はおこらなかった。

2.2 可聴周波領域

角周波数 $10^2 \sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$ の可聴周波域での測定は黒岩式可聴周波用レオメーター⁸⁾で行なわれた。

2.3 超音波領域

約 $4.95 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ の超音波領域での測定は和田⁹⁾による振り振動子法を用いた。

その仕様は以下のとおりである。

振動子： $5 \text{ mm}\phi \times 50 \text{ mm}$ の X-Cut 水晶振動子

共振周波数： 78.936 KHz (25°C)

等価抵抗： $3.4 \text{ k}\Omega$

振動子の浸液長と力学的インピーダンス Z_M を複素剛性率 G に変換する定数 K_1 、 K_2 との 25°C における関係を図 1 に示す。本報では、 K_1 の値が最も安定している 1.25 cm の点で測定を行なった。

図 1 定数 K_1 、 K_2 と浸液長

3 試料

3.1 アルギン酸ナトリウム (Alg)

炭水化物系コ料としての Alg は前報と同様、鴨川化学の製品を用い、試料の調製法など全く前報と同様である。

3.2 無極性ポリマー

無極性ポリマーの溶液としては、日本ゼオンのポリイソブレン (Ameripol SN 600, 重量平均分子量約 1000000, $M_w/M_n=1.40$)

8) 黒岩城雄, 小川 稔, 中村亦夫, 工化, 70, 1264 (1967).

9) Y. Wada, H. Sasabe, M. Tomono, *Biopolymers*, 5, 887 (1967).

図 2 Alg の分子量分布曲線

のトルエン溶液を用いた。

3.3 Alg の分子量分布

Alg の分別沈澱は Alg 1% 水溶液に食塩を加え、これを 1N の食塩水溶液とし、これに沈澱剤とし、エタノール、1N 食塩水を 2 対 1 に調合したものを漸時滴下し、8 段階の区分にわけ、図のような分布曲線を得た。

この結果から、Alg は単分散に近い非常に分子量分布の狭い試料であると言える。

4 高分子濃厚溶液のからみ合い理論

4.1 緩和スペクトルと粘弾性関数

一般の高分子溶液において、分子鎖が互いからみ合いをおこす特定濃度 C_0 が存在し、それ以下の濃度域では、その粘弾性機構は分子鎖独自の振動のモードによるもので、その場合のスペクトルは、図式的にはくさび型のものとなる。また濃度が C_0 以上であると、あらたに、スペクトルに箱型部分が出現することはよく知られている。

この箱型部分は主として、分子鎖のからみ合いとか、水素結合などの二次結合による弱い網目機構にもとづくものとされている。

本報で取扱う炭水化物系コ料の Alg については、可聴周波域以下でのタイムスケールでは主として、スペクトルの箱型部分に対応するとみられる。

これらの現象を理論的に説明しているものに林の弱い網目の理論⁵⁾がある。林は振動のモードが分子鎖のからみ合い点間におさまるものと、からみ合い点を含む広域なものの場合にわけ、からみ合い点間重合度 q をパラメータとして緩和スペクトル $H(\tau)$ および動的剛性率 $G'(\omega)$ 、損失剛性率 $G''(\omega)$ を次式で与えている。

$$H(\tau) = \begin{cases} nkT \cdot X\kappa/2q \cdot 1/\sqrt{\tau} & \tau_a < \tau < \tau_c \\ nkT \cdot X\kappa/Fq & \tau_c < \tau < \tau_\beta \end{cases} \quad (1)$$

$$G'(\omega) = \int_{\tau_a}^{\tau_c} \omega^2 \tau^2 / (1 + \omega^2 \tau^2) \cdot nkT X\kappa/2q \sqrt{\tau} \cdot d\tau / \tau + \int_{\tau_c}^{\tau_\beta} \omega^2 \tau^2 / (1 + \omega^2 \tau^2) \cdot nkT X\kappa/Fq \cdot d\tau / \tau \quad (2)$$

$$G''(\omega) = \int_{\tau_a}^{\tau_c} \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) \cdot nkT X\kappa/2q \sqrt{\tau} \cdot d\tau / \tau + \int_{\tau_c}^{\tau_\beta} \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) \cdot nkT X\kappa/Fq \cdot d\tau / \tau \quad (3)$$

ここで、 X ：重合度、 q ：からみ合い点間重合度、 κ ：弾性的

影響を表わす因子, F : 粘性効果から導かれる一定の定数。 τ_α , τ_β はそれぞれ最短緩和時間および最長緩和時間をあらわし, くさび型から箱型に移行する臨界緩和時間を τ_c とすれば, 林の理論では, おおのこの緩和時間の間に $\tau_\alpha = \tau_c/q^2$, $\tau_\beta = \tau_c(X/q)^F$ の関係がある。

ただし n は単位体積中の分子数を, k はボルツマン定数を, T は絶対温度を表わす。

一方, 林の理論では, 鎖の両端のすべりは, 鎖自身の縮もうとする力と両隣の鎖の力によってひきおこされるという大前提を設け, かつ Bueche の分子鎖の摩擦力に関する見解¹⁰⁾をもとに, 先の粘性効果定数 F に約 3.5 という値を用いている。

4.2 理論の適用

理論を実際に適用する際に問題となるのは臨界緩和時間および κ の評価のしかたであろう。林の理論に対し, κ の理論的根拠は明白でないという見解¹¹⁾もあるが, 本報では特に Rouse らの分子論との比較を重視し, 経験的に κ の値を定め, その理論的意味にはふれないこととする。

からみあい密度 (X/q) を適当に変化させて得られた結果を $q=X$ のとき Rouse の緩和スペクトルに一致し, かつ一定の η_0 を示すように規格化した緩和スペクトルが図 3 である。

図 3 林の網目理論にもとづく緩和スペクトル

4.3 分子量分布の影響

ところで, 実際の試料には, かなりの分子量分布があり, これが動的性質に影響をおよぼすことは一般によく知られている。二宮, 藤田¹²⁾によると分子量分布は主として緩和スペクトルの箱型部分に影響を与え, 次式を提唱している。

$$H(\tau) = \begin{cases} f(\tau) & (\tau_\alpha < \tau < \tau_c) \\ \int_{M_\beta(\tau)}^{M_c(\tau)} g(M) \cdot \varphi(M) \cdot d(M) & (\tau_c < \tau < \tau_\beta) \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4)$$

ただし, $f(\tau)$, $g(M)$, $\varphi(M)$ はそれぞれ τ , M の関数を意味し, $g(M)$ は箱の高さ, $\varphi(M)$ は重量分率, $M_c(\tau)$, $M_\beta(\tau)$ はそれぞれ τ を τ_c , τ_β とする分子量を表わす。

以上のことより次式が導かれる。

図 4 分子量分布 ($M_w/M_n=1.20$) を考慮した緩和スペクトル

$$G'(\omega) = nkT \left[\int_{\tau_\alpha}^{\tau_c} \omega^2 \tau^2 / (1 + \omega^2 \tau^2) \cdot X \kappa / 2 q \sqrt{\tau} \cdot d\tau / \tau + \int_{\tau_c}^{\tau_\beta} \int_{M_\beta(\tau)}^{M_c(\tau)} \omega^2 \tau^2 g(M) \varphi(M) / (1 + \omega^2 \tau^2) \cdot d\tau \cdot dM / \tau \right] \quad (5)$$

$$G''(\omega) = nkT \left[\int_{\tau_\alpha}^{\tau_c} \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) \cdot X \kappa / 2 q \sqrt{\tau} \cdot d\tau / \tau + \int_{\tau_c}^{\tau_\beta} \int_{M_\beta(\tau)}^{M_c(\tau)} \omega \tau^2 g(M) \cdot \varphi(M) / (1 + \omega^2 \tau^2) \cdot d\tau \cdot dM / \tau \right] \quad (6)$$

$$g(M) = \pi^2 M^2 / 6 F q^2 m^2 \{ 1 - 1/q - 1/F + 1/F(M/qm)^F \} \quad (7)$$

ただし $m=M/X$, また規格化の条件は 4.2 の場合と同様である。いま M_w/M_n の値が約 1.2 程度の分布を仮定し, 前項と同様に X/q の値をそれぞれ変化させて得られたのが図 4 である。

5 結果および考察

5.1 粘弾性測定結果と理論曲線

5.1.1 無極性ポリマーの粘弾性挙動と理論曲線 ポリイソプレンのトルエン溶液の動的粘弾性の測定値と理論曲線とを比較したのが図 5 である。理論曲線は最も測定値とよく合致するように選ばれたもので, この場合の X/q の値は 3.4 である。

一方 G' および G'' の曲線を多項式近似を用い平滑化し, Williams-Ferry の逐次近似法⁷⁾で得られた緩和スペクトルを図 6 に

図 5 ポリイソプレントルエン 12% 溶液の G' , η' と理論曲線
Theory: — $F=3.5$, $X/q=3.4$
Exp. ●: G' , ○: η'

10) F. Bueche, *J. Chem. Phys.*, 20, 1959 (1952).

11) 山本三三三, “レオロジー”, 棋書店 (1964), p. 139.

12) K. Ninomiya, H. Fujita, *J. Poly. Sci.*, 24, 233 (1957).

図6 ポリイソブレンの緩和スペクトル

—：林の理論による緩和スペクトル，○： G' から計算した値
●： G'' から計算した値

示す。実線は林の理論による $X/q=3.4$ の箱型スペクトルである。両者の一致はほぼ満足できるものであり、これによってスペクトルの箱型部分の存在をある程度の正確さで図式的に示しうることがわかる。

5.1.2 粘性効果定数 F について ところで林の理論では、粘性効果を表わす定数 F 値は最長緩和時間に直接影響を及ぼし、この値が3.5という値であるため、これと一般の高分子溶液における分子量と粘度の 3.4 乗則 ($\eta_0 \propto M^{3.4}$) との関連性に言及している¹³⁾。

しかしながら、最近この M のべき指数についての議論が盛んにおこなわれ、同じ物質でも測定する系によって異なり、かなりの幅をもって変化することが報告されている¹⁴⁾。

これは Bueche の摩擦係数の概念¹⁵⁾からすれば、分子鎖のひろがり、およびスリップ係数が個々の場合によって多少異なることを意味している。

したがって F 値を決定する際には、 η_0 の分子量依存性などからその系固有の分子鎖の粘性効果を類推した方が、より实际的であるように思われる。

林の理論の特徴は $M^{3.4}$ 則の説明に本質があるのでなく、スペクトルの箱型部分の説明にその本質があるので、特に分子鎖の構造上から特異な粘性効果が予想される Alg の場合などは、この考え方が必要であろう。

5.1.3 Alg の粘弾性挙動と理論曲線 図7は Alg 水溶液の2~5%の濃度における零せん断粘性 η_0 と分子量の関係を示したものである。測定した分子量の範囲はせまいが、おおよその勾配はほとんど5.0に近く、またこの系に食塩を添加することによってさらに勾配が大きくなることがわかり、その特異な分子鎖の挙動を暗示している。

この値を用いて計算した理論曲線と実験値を比較したのが図8である。参考までに同程度の最長緩和時間 τ_β を有するように適当に X/q を選び、 $F=3.5$ として計算した理論曲線も示してある。

13) 林 静男, 高分子, 14, 49 (1965).

14) S. Onogi, T. Masuda, K. Kitagawa, *Macromolecules*, 3, 109 (1970).

15) F. Bueche, 村上謙吉, 小林隆一訳, “高分子の物性”, 朝倉書店 (1970), p. 47.

図7 各濃度の Alg 水溶液における η_0 と M の関係

○: Alg 水溶液, ●: Alg+NaCl 3% 水溶液

図8 Alg 3% 水溶液の G' , η' と理論曲線

Theory: — Exp.: ●: G' , ○: η'

低周波域では両理論曲線ともよく実験値に合致しているが、 F の値が3.5の理論曲線は可聴周波域ですでに実験値の特徴を表わしえず、超音波領域では、かなりくいちがった値を示している。これに反し、修正された理論曲線は全領域を通じ実験値とよい一致を示している。理論曲線におけるからみ合い密度は $F=3.5$ の場合約10.7であり、 $F=5.0$ の場合は約3.1であった。

つぎに、Alg の0.5規定食塩水溶液に対する実験値と理論値との比較が図9である。 $F=5.5$ 、からみ合い密度は約4.1である。低周波域で多少のはずれがめだつたが、全体を通じほぼ満足できる一致を示している。

図10と11は Alg および Alg+NaCl の実験値から得られ

図 9 Alg+NaCl 3% 水溶液の G' , η' と理論曲線
Theory; — $F=5.5$, $X/q=4.1$ Exp.; ●: G' , ○: η'

図 10 Alg の緩和スペクトル

—: 林の理論による緩和スペクトル, ○: G' より計算された値
●: G'' より計算された値

図 11 Alg+NaCl の緩和スペクトル

—: 林の理論による緩和スペクトル, ○: G' から計算した値
●: G'' から計算した値

た緩和スペクトルとさきに得られた X/q の値を有す箱型理論曲線との比較である。この結果、おのおののスペクトルとも単純化された緩和スペクトルで十分近似しうることがわかる。

5・2 流動特性の濃度依存性

5・2・1 動的粘弾性の濃度依存性 図 12 と 13 は Alg および Alg+NaCl の各濃度における貯蔵剛性率 G' のデータより得ら

図 12 Alg 各濃度の緩和スペクトル

図 13 Alg+NaCl 各濃度の緩和スペクトル

図 14 Alg の各濃度に対する箱型スペクトル

ただし τ_{Rouse} は Rouse の最長緩和時間をあらわす

れた緩和スペクトルである。これを比較しやすいように無次元化し林の理論により図式的な緩和スペクトルであらわしたのが図 14 と 15 である。

これによると Alg の場合、1~5% の範囲で濃度変化させても比較的緩和スペクトルには影響しない。しかしながら Alg に食塩を添加すると濃度によって緩和スペクトルが変化し 3% の場合箱の長さは 1% の場合に比較し対数スケールで約 1.5 倍となる。

図 16 は各緩和スペクトルに対応する X/q の値を濃度 c に対し対数プロットしたもので、Alg, Alg+NaCl の勾配 (S) はそれぞれ 0.12, 0.46 である。

食塩を加えることによってその値が 4 倍程度増加したのは、からみ合いを抑制していた Alg の分子鎖中の電離基が Na^+ イオンによって中和され、分子鎖間の反発が少なくなり、からみ合いが

図 15 Alg+NaCl の各濃度に対する箱型スペクトル
ただし τ_{Rouse} は Rouse の最長緩和時間をあらわす。

図 16 濃度とからみあい密度との関係

図 17 分子量の異なる Alg 水溶液系における η_0 と c の関係

○: $M_w = 1.34 \times 10^5$, ▲: $M_w = 1.00 \times 10^5$,
●: $M_w = 7.86 \times 10^4$, ⊙: $M_w = 1.00 \times 10^5$,
の 0.5 N-NaCl 水溶液のデータ

図 18 メチルセルロース水溶液における η_0 と c の関係

図 19 ポリイソブレン溶液における η_0 と c の関係

容易になったためと考えられる。

一方, Ferry らのメタクリル酸エステルにおける $S=2.6^{7,16)}$, ポリイソブチレンの $S=1.0^{7,17)}$ と比較し, Alg, Alg+NaCl の値とも小さいのは, サンプルの分子量が小さいことと, 炭水化物鎖独自の特殊性によるものと思われる。

5・2・2 定常流粘度の濃度依存性 Alg の電解質鎖としての特殊性はまた η_0 の濃度依存性にみることができる。

図 17, 18, 19 はそれぞれ Alg, メチルセルロース, ポリイソブレンにおける η_0 の濃度依存性を示したものである。

一般に濃厚溶液の粘性が分子鎖のからみ合いに基づく網目構造の生成によるものとすれば, それが強い濃度依存性をもつことが予想される。

現にある臨界濃度 c_c 以上では PVA¹⁸⁾, コラーゲン¹⁹⁾などに $\eta_0 \propto c^{5-6}$ なることが報告されており, 本実験におけるポリイソブレンおよび非電解質炭水化物系コ料としてのメチルセルロースについても η_0 は濃度の約 5 乗に比例している。

一方, Alg では, その濃度勾配は約 3.8 であり, さきにあげた高分子溶液における値より小さい。この Alg 水溶液に食塩を加え全体を 0.5 規定程度の食塩水溶液にし, 電解質の性質を抑制すると, その濃度勾配は約 4.5 と増加し, 高濃度域では値も食塩

16) P. R. Saunders, J. D. Ferry, *J. Colloid. Sci.*, 14, 239 (1959).

17) J. D. Ferry, I. Jordan, W. W. Svans, M. F. Johns, *J. Poly. Sci.*, 14, 261 (1954).

18) S. Onagi, *J. Appl. Phys.*, 29, 1503 (1958).

19) 深田栄一, 伊達宗宏, 高分子, 11, 1284 (1962).

を加えたものの方が大きかった。

また黒岩らによる NA-PAA の測定²⁰⁾では $\eta_0 \propto c^2$ を記録しており、このような実験結果からも、ある濃度以上の水溶液におい

- 20) S. Kuroiwa, M. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 39, 1602 (1966).

ては、高分子鎖の電解質の性質は分子鎖のからみ合いを抑制する作用をもつものと解釈される。

本論文をまとめるにあたり、有益な御助言を賜った群馬大学教養学部林 静男教授に感謝の意を表します。

ナイロン繊維の等電点とζポテンシャル

(昭和 46 年 5 月 8 日 受理)

須 沢 利 郎^{*1}

ポリアミド系繊維ナイロンの等電点に対する結晶化度、複屈折、末端基および分子量などの影響を調べるため、数種のナイロン繊維の等電点を流動電位法によるζポテンシャルの測定によって求めた。紡糸温度が 280°C, 290°C および 300°C と異なる 6-ナイロン繊維の等電点は pH 5.35~5.50 ではば一致した。延伸倍率が 1, 3 および 4 倍と異なる 6-ナイロン繊維では、等電点は pH 5.2~5.4 ではば一致した。未熱処理、湿熱処理および乾熱処理を行なった 6-ナイロン繊維の等電点は、それぞれ pH 5.4, pH 4.6 および pH 2.8 であった。また同一繊維の 6-ナイロン繊維と 6.10-ナイロン繊維の等電点はそれぞれ pH 3.92 および pH 2.90 であった。全体としてはナイロン繊維の等電点は、その末端アミノ基、従って末端カルボキシル基の末端基モル分率と密接な関係にあることが明確になった。さらに結晶化度および複屈折など微細構造に関係した因子も、等電点に関与しないわけではないが、それは大きくは影響を及ぼさないと考えられた。

1 緒 言

羊毛および絹などの動物繊維、ポリアミドなどの合成繊維類は、その有する酸性基および塩基性基のために等電点をもち、両性繊維といわれることは周知のとおりである。これらの繊維類の等電点決定の手段として多く行なわれるのは、流動電位や電気浸透などの界面動電現象を利用して、pH による繊維のζポテンシャルを求める方法である。そしてその際 pH 調節のために加えられる電解質としては、解離によって静電効果の大きい多価のカチオンあるいはアニオンを生ずるような電解質よりも、塩酸あるいはカセイソーダなどの単純な酸あるいはアルカリを用いるべきであること、および繊維中の不純物（灰分など）除去のための十分な繊維の精製の必要性が論ぜられている。

しかしポリアミド系繊維ナイロンでは、製造の際の重合度安定剤あるいは延伸、熱処理などによる微細構造変化の等電点に対する影響が考えられるにもかかわらず、この点については現在までのところ必ずしも明らかではない。本研究ではこの点に関し、紡糸、延伸、熱処理条件の異なる繊維および重合度安定剤を含有する繊維と含有しない繊維などを用いて、pH 変化によるそれぞれのナイロン繊維のζポテンシャルを測定し、等電点を決定するとともに、それらの結晶化度、複屈折の測定、末端基の定量などを行ない、これらの等電点に影響を及ぼす要因について検討した。

2 実 験

2.1 試料繊維

a) 紡糸温度の異なる 6-ナイロン繊維

紡糸温度 280°C, 290°C および 300°C の 3 種。いずれも 4 倍延

伸、207.5 デニール、30 フィラメント、ブライト糸、重合度安定剤を含まず。

b) 延伸倍率の異なる 6-ナイロン繊維

未延伸、3 倍延伸および 4 倍延伸の 3 種。いずれも同一未延伸物より延伸したもの、ブライト糸、重合度安定剤として一価脂肪酸使用。4 倍延伸のものは 200 デニール、30 フィラメント。

c) 熱処理条件の異なる 6-ナイロン繊維

未熱処理、湿熱および乾熱処理の 3 種。ブライト糸。

未熱処理 b) の 4 倍延伸のもの

湿熱処理 上記未熱処理繊維を沸とう水中 30 分、無緊張下処理

乾熱処理 上記未熱処理繊維を空气中 170°C, 30 分無緊張下処理

d) 繊維度が同一の 6-ナイロン繊維

未延伸と 4 倍延伸の 2 種。いずれも 200 デニール、30 フィラメント、ブライト糸、重合度安定剤として一価脂肪酸使用、ただし平均溶融時間（紡糸時における）は未延伸については 30 分、4 倍延伸については 10 分。

e) 原料ポリマーの異なる繊維

6-ナイロンと 6.10-ナイロンの 2 種。いずれも 4 倍延伸、200 デニール、30 フィラメント、ブライト糸。ただし溶融温度（紡糸時における）は 6-ナイロンでは 260°C, 6.10-ナイロンでは 280°C。

2.2 実験方法

ζポテンシャル：従来と同様流動電位法によって 25°C で測定した²⁾。ただし流動電位の測定には直流増幅器 AD 3 型（高入力型、東亜電波 KK 製）を用いた。また等電点決定のための pH 調節には塩酸-カセイソーダ系を用いた。そしていずれの場合も

*1 Toshiro SUZAWA 広島大学工学部：広島市千田町。

1) 金丸 競, 工化, 43, 293 (1939)。

2) T. Suzawa, T. Saito, H. Shinohara, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 40, 1596 (1967)。