

# 疎水性繊維に対する親水性汚れの付着における ポリエチレンオキシドの効果

錦 織 禎 徳\*・山 科 隆 子\*\*

Sadanori NISHIKORI and Takako YAMASHINA :

## Effects of Polyethylene Oxide on the Deposition of Hydrophilic Soil onto Hydrophobic Fibers

**Abstract:** A detergent action of polyethylene oxide (PEO) on the wet soiling of hydrophobic fiber-hydrophilic soil was studied. Molecular weights of PEO were  $0.46 \times 10^6$  and  $3.54 \times 10^6$ . The carbon black oxidized by Donnet method was used as a hydrophilic soil; Polyester and polypropylene as hydrophobic fibers. The adsorption of PEO on fiber and carbon surfaces was observed by contact angle and  $\zeta$ -potential measurements. The deposition of carbon black onto polyester was prevented by PEO, while in the PEO concentration below 0.005g/100ml it was promoted onto polypropylene. The adsorption amounts of PEO on polyester and polypropylene were  $1 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> and  $2 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>, respectively. They were independent of the molecular weight of PEO. In PEO-18N (M. W.  $3.54 \times 10^6$ ), the immobile layers resulted from polymer adsorption were reached 1000Å or above.

In conclusion, it was found that the hydration effect of adsorbed PEO might play major role either for soil deposition or for soil prevention.

### 1. 緒 言

洗剤には各種の無機、有機ビルダーが使われているが、それらの作用機構はまだ充分には知られていない。著者<sup>1)2)</sup>は有機ビルダーとして水溶性高分子の作用を検討している。

洗浄系で疎水性繊維から離脱した疎水性汚れは、繊維に再付着しやすいが、親水性汚れの再付着は起りにくいと考えられている<sup>3)</sup>。しかし、界面活性剤の吸着によって疎水性繊維の表面が親水性になると、親水性汚れが再付着しやすくなることも充分考えられることである。たとえば、矢部ら<sup>4)</sup>は非イオン性界面活性剤の希薄溶液(0.001%)中ではポリプロピレンに対する Ferric Oxinate の付着はいちじるしく促進されると報告している。

このような観点において、本報告では疎水性繊維-親水性汚れの組合せでの水溶性高分子の作用を検討しようとするものである。水溶性高分子としては非イオン性のポリエチレンオキシド (PEO)、汚れ粒子としては親水化したカーボンブラックを、また繊維はポリプロピレンおよびポリエステルを用いた。そしてカーボンブラックの繊維への付着量と PEO のカーボンブラックおよび繊維への吸着状態との関連性を検討した結果を報告する。

### 2. 実 験

#### 2.1 試 料

PEO は製鉄化学工業(株)製の PEO-3N (分子量  $0.46 \times 10^6$ ,  $[\eta]_{35}^{35} = 2.8dl/g$ ) および PEO-18N (分子量  $3.54 \times 10^6$ ,  $[\eta]_{35}^{35} = 15.0dl/g$ ) を用いた。これらの PEO は使用の3日前に濃度約 1g/100ml の水溶液に室温で溶解しておき、直前に所定の濃度に希釈した。

カーボンブラックは玉川庄縮C級カーボンブラックをトルエンおよびエチルエーテルで洗浄したのち、Donnet<sup>5)</sup>の方法にしたがって40% 硝酸中で加熱して酸化して親水性にしたものであった。このカーボンブラックの0.25%ヘキサメタリン酸ナトリウム溶液中での粒子径はセイシン企業(株)製の光透過式粒度分布測定器で測定した。その結果は図1に示したが、50%代表径は  $0.42\mu$  であった。この粒子は  $1 \times 10^{-6} mho \cdot cm^{-1}$  の電気伝導度水に0.5g/100ml 濃度にけん濁して原液とし、付着実験に供した。

付着実験用繊維試料としては、ポリエステルタフタ打込密度  $57 \times 46$ 本/cm, 使用糸番手 50D, およびポリプロピレンタフタ打込密度  $49 \times 39$ , 使用糸番手 35D を用いた。これらの繊維の精製法は既報<sup>2)</sup>と同様であった。この布状繊維試料は  $5 \times 10$ cm の大きさで付着実験に供した。

ζ 電位測定用の繊維試料は上記の精製した繊維を 3mm 程度に細断し、ベンゼン-アルコール (2 : 1) 混合液中

\* 島根大学教育学部家政研究室

\*\* 島根県立矢上高等学校瑞穂分校

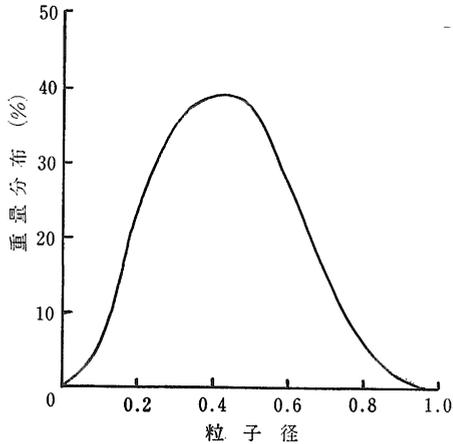


図1. ヘキサメタリン酸ナトリウム溶液(0.25g/100ml)中におけるカーボンブラックの粒度分布

でソックスレー抽出器で8時間抽出, 乾燥つづいて電気伝導度水で洗浄し風乾したものであった。

接触角測定用のフィルムは東レ(株)製のポリエステルフィルム(厚さ0.25mm, 2軸延伸)およびポリプロピレンフィルム(厚さ0.20mm, 未延伸)の2種類であった。このフィルムをラウリル硫酸ナトリウム0.5%溶液, 蒸留水, アルコールおよび電気伝導度水で順次洗浄後デンケーター中で乾燥して測定に供した。

## 2.2 付着実験

既報<sup>2)</sup>と同様にラウンドオメーター処理によって繊維へカーボンブラックを付着させた。すなわち, カーボンブラック濃度 0.05g/100ml, KCl 濃度  $1 \times 10^{-5}$ mol/l として, これに PEO を所定量加えて全液量を 100ml とし, 布 2 枚, 鋼球 10 ヶを添加して 42R.P.M, 25°C で 30 分間処理した。また, 付着状態は波長 500nm の可視光線に対する反射率を測定し, (1)式によって計算した  $F$  値であらわした。

$$F = \frac{(1-R)^2}{2R} - \frac{(1-R_0)^2}{2R_0} \quad (1)$$

ここで  $R$  は付着実験後の反射率,  $R_0$  は原布の反射率である。

## 2.3 表面張力および接触角測定

溶液の表面張力は輪環法で測定した。また接触角は水平におかれたフィルム上に液滴をのせ, エルマ社製ゴニオメーター式接触角測定装置で測定した。測定器内の温度は循環水で  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  に調節したが, 室温もできるだけ測定温度付近にたもった。

## 2.4 と電位の測定

繊維の  $\zeta$  電位は流動電位法で, またカーボンブラッ

クの  $\zeta$  電位は電気泳動法で測定した。これらの測定法の詳細は既報<sup>2)6)</sup>でのべているので省略する。測定にあたって溶液中には常に KCl を濃度  $1 \times 10^{-5}$ mol/l になるように加えた。

## 3. 結果および考察

### 3.1 カーボンブラックの繊維への付着におよぼす PEO の効果

付着実際の結果は図2および図3に示す。図2はポリエステルに対するカーボンブラックの付着量を表わしている。PEO 濃度の増加とともに  $\{(1-R)^2/2R\} - \{(1-R_0)^2/2R_0\}$  が減少しているから, ポリエステルに対するカーボンブラックの付着量は PEO 濃度の増加とともに減少することがわかる。減少の度合は重合度の小さい

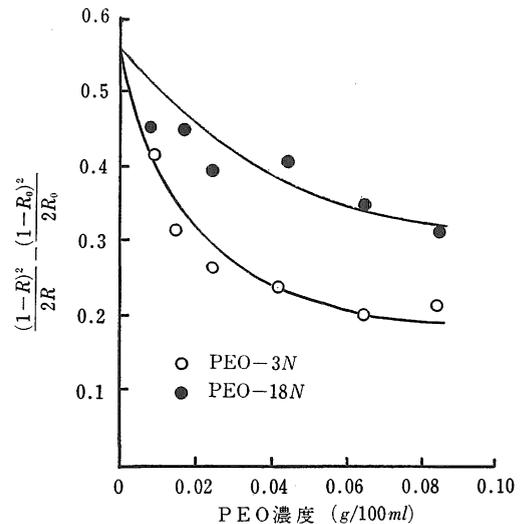


図2. ポリエステルに対するカーボンブラックの付着量と PEO 溶液濃度の関係

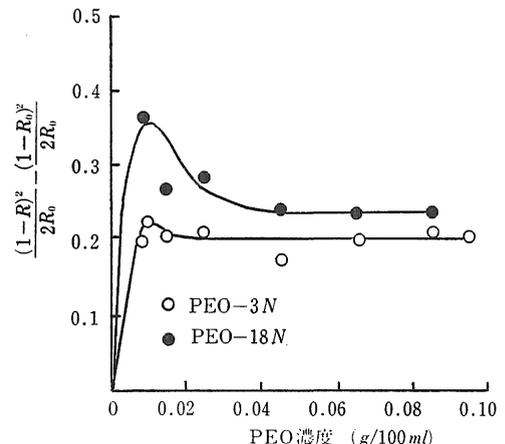


図3. ポリプロピレンに対するカーボンブラックの付着量と PEO 溶液濃度の関係

PEO-3N において若干大きい。ポリプロピレンについての同様な関係は図3に示してある。PEO 無添加では全く付着が起らないが、PEO をわずかに添加すると急激に付着が促進され、さらに濃度を増加させると付着量は減少する。この場合も PEO-3N の付着防止効果は PEO-18N よりも大きい。

### 3.2 PEO の繊維およびカーボンブラックへの吸着

PEO 溶液の濃度を種々変化させてポリエステルおよびポリプロピレンに対する接触角  $\theta$  を測定した。その結果は図4に示す。いずれの繊維においても接触角は PEO 濃度  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{g}/100 \text{ml}$  の範囲で濃度の増加とともに急激に減少している。一方、PEO 溶液の表面張力  $\gamma_L$  も図5に示したように濃度  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{g}/100 \text{ml}$  の範囲で濃度の増加とともに減少している。これらの接触角および表面張力の測定結果から、湿潤張力 ( $\gamma_L \cos \theta$ ) が求まる。図6には1例としてポリプロピレン-PEO-18N の  $\gamma_L \cos \theta$  対 PEO の対数濃度の関係を示した。この図から次の Gibbs の式によって吸着量が計算できる<sup>7)</sup>。

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \cdot \frac{d(\gamma_L \cos \theta)}{d \ln C} \quad (2)$$

ここで  $C$  は PEO 濃度、 $R$  は気体常数、 $T$  は絶対温度である。 $\Gamma$  は吸着量あるいは過剰表面濃度と呼ばれている。

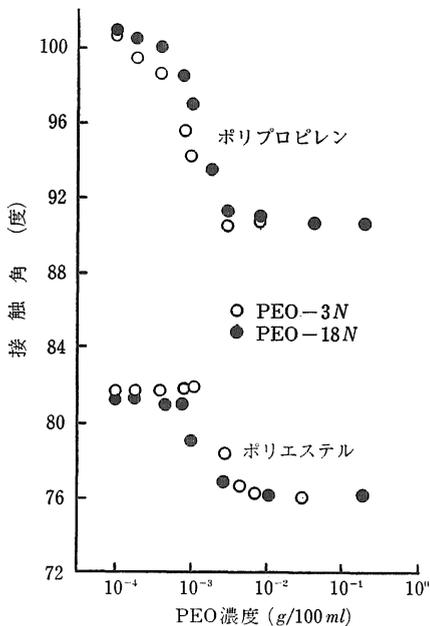


図4. 繊維に対する PEO 溶液の接触角の濃度依存性

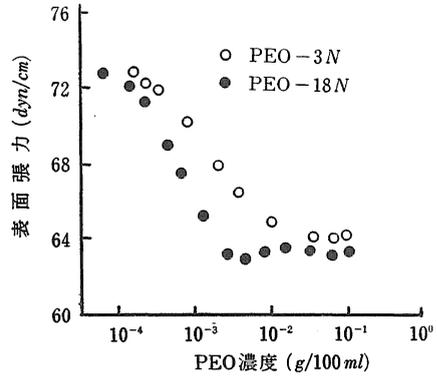


図5. PEO 濃度と表面張力の関係

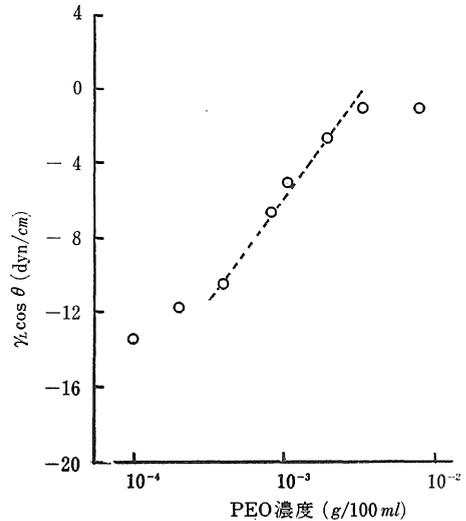


図6. ポリプロピレン-PEO-18N 界面での湿潤張力の濃度依存性

表1 繊維-溶液界面におけるポリエチレンオキシドの吸着量

繊維	ポリエチレンオキシド	$\frac{d(\gamma_L \cos \theta)}{d(\log C)}$ (dyn/cm)	吸着量 $\times 10^{10}$ (mol/cm <sup>2</sup> )	占有面積 $\times 10^{-2}$ (Å <sup>2</sup> )
ポリエステル	PEO-3N	5.3	0.9	1.9
〃	PEO-18N	5.5	1.0	1.7
ポリプロピレン	PEO-3N	11.0	2.0	0.8
〃	PEO-18N	11.2	2.0	0.8

表1には図6の直線部分に相当する吸着量  $\Gamma$  を(2)式によって計算した結果および  $\Gamma$  から計算した占有面積があげてある。高分子溶液の場合は高分子鎖のすべてのセグメントが界面に吸着するとはかぎらず、一部のセグメントで吸着媒界面に結合し、残りのセグメントはループ状に溶液内に広がっている場合が多い<sup>8) 9)</sup>。したがって  $\Gamma$  は高分子の吸着量そのものではなく、セグメントの吸着量と考えるべきであろう<sup>10)</sup>。

PEO 溶液中での繊維の  $\zeta$  電位の測定結果は図7および図8に示す。ポリエステルおよびポリプロピレンの負の  $\zeta$  電位 (水中で各々  $-81.0$  および  $-82.5\text{mV}$ ) は PEO 濃度の増加とともに急激に低下している。特に分子量の大きい PEO-18N ではこの傾向がいちじるしく、高濃度では  $\zeta$  電位は0になる。カーボンブラックの  $\zeta$  電位の PEO 濃度依存性は図9に示してある。カーボンブラックの負の  $\zeta$  電位 (水中で  $-20.1\text{mV}$ ) も PEO 濃度の増加とともに急速に低下するが、PEO-18N の場合でも電位は0にならない。PEO 溶液中でのこのような  $\zeta$  電位の低下の原因としては、PEO が固液界面に吸着することによって、すべり面の溶液側への移動によると考えられる。すなわち、電気二重層内の任意の点  $x$  での静電位  $\psi$  は

$$\psi = \frac{2kT}{ze} \ln \frac{1+Y \exp(-\kappa x)}{1-Y \exp(-\kappa x)} \quad (3)$$

$$Y = \frac{\exp(z e \psi_0 / 2kT) - 1}{\exp(z e \psi_0 / 2kT) + 1} \quad (4)$$

で与えられる<sup>11)</sup>。ここで  $k$  はボルツマン定数、 $z$  はイオン荷数、 $e$  は電子電荷、 $\psi_0$  は Stern 層の電位で、ここでは近似値として水中での  $\zeta$  電位、 $C$  は電解質濃度、 $N$  はアボガドロ数、 $\epsilon$  は溶媒の誘電率、 $\kappa$  は Debye-Hückel のパラメーターである。(4)式の  $\psi_0$  に繊維あるいはカーボンブラックの水中での  $\zeta$  電位を代入すると、他の諸量は実験条件によって定まるから、 $\psi$  と  $x$  の関係を求めることができる。そこで  $\psi$  に PEO 溶液中での繊維およびカーボンブラックの  $\zeta$  電位を代入して  $x$  を計算すると、この  $x$  がすべり面の移動距離に相当することになる。このようにして求めた繊維およびカーボンブラックの表面から溶液側へのすべり面の移動距離  $x$  と PEO 濃度の関係を図10および図11に示す。図10から明らかなように、繊維の場合にはこの移動距離は濃度の増加とともに増加し、PEO-3N では約  $1000 \text{ \AA}$ 、18N では  $4500 \text{ \AA}$  以上になる。(ポリエステルおよびポリプロピレン繊維の場合、 $\zeta=0$  すなわち  $\psi=0$  において  $x \approx 4500 \text{ \AA}$  になるから、これ以上の  $x$  値は計算できない) 図11に示したカーボンブラックの場合に

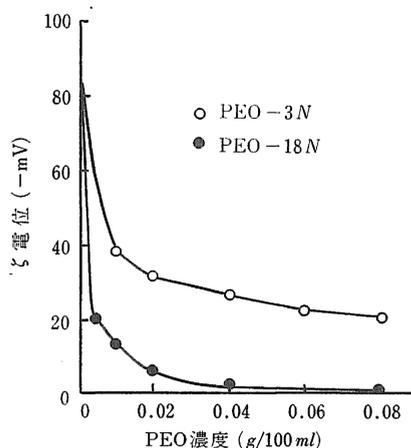


図7. PEO溶液の濃度とポリエステルの  $\zeta$  電位の関係

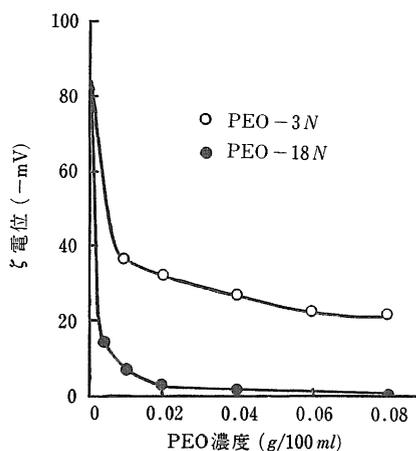


図8. PEO溶液の濃度とポリプロピレンの  $\zeta$  電位の関係

は  $x$  は繊維の場合ほど大きくならないが、PEO の濃度の低い領域で  $x$  の急激な増加が認められる。一方、実験の項でのべた  $[\eta]$  から計算した水中での PEO-3N および 18N の慣性半径の自乗平均の平方根  $\langle S^2 \rangle^{1/2}$  はおのおの  $370 \text{ \AA}$  および  $1300 \text{ \AA}$  である。

以上のことから、繊維表面では PEO は濃度の増加とともに多分子層吸<sup>12)</sup>着あるいは再配列を考えると考えられる。再配列ではループ型から剛毛型<sup>9)</sup>に吸着状態が変化すると推論される。カーボンブラック表面では繊維表面と比較して吸着層の厚さは薄いと考えられる。

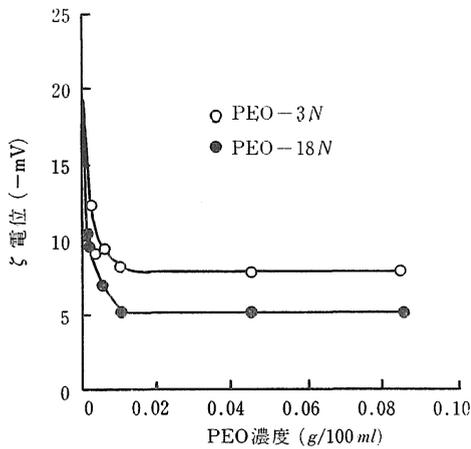


図9. PEO溶液の濃度とカーボンブラックの $\zeta$ 電位の関係

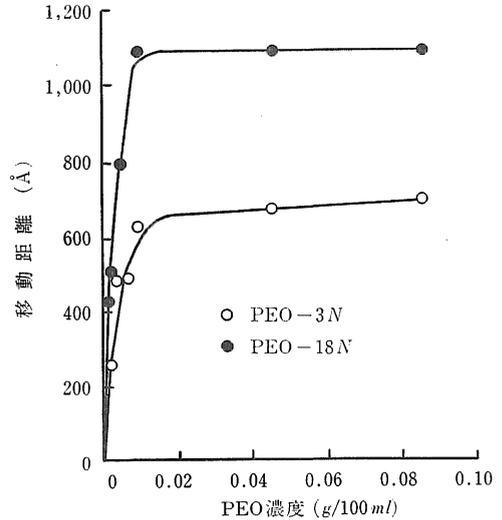


図11. PEO濃度とカーボンブラック表面のすべり面の移動距離の関係

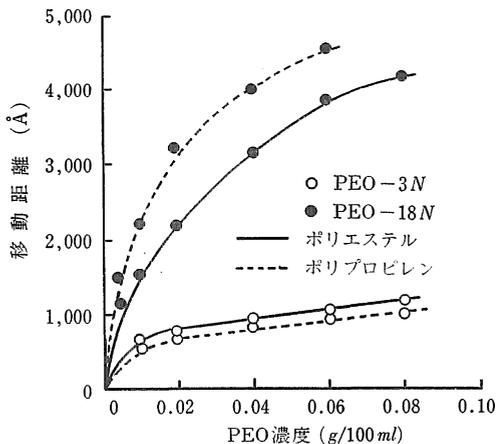


図10. PEO濃度と繊維表面のすべり面の移動距離の関係

### 3.3 カーボンブラックの繊維への付着におけるPEOの作用機構

Overbeekら<sup>13)</sup>の疎水コロイド安定性の理論を洗浄系に適用すると、カーボンブラックの繊維への付着を支配する因子のうちで重要なものは界面電気二重層にもとづく相互作用力と London-van der Waals 力である。今村、常盤ら<sup>14)</sup>は繊維と酸化鉄粒子をおのおの平板および球状と仮定して Hogg<sup>15)</sup>らのヘテロ凝集理論によって両物質間のポテンシャルエネルギーを求めている。それによると球、平板間の電気二重層による相互作用ポテンシャルエネルギー  $V_E$  および van der Waals 力によ

表2 水中における繊維—カーボンブラックの間の Hamaker 定数

繊維	Hamaker 定数 (erg)
ポリエステル	$1.6 \times 10^{-13}$
ポリプロピレン	$1.0 \times 10^{-14}$

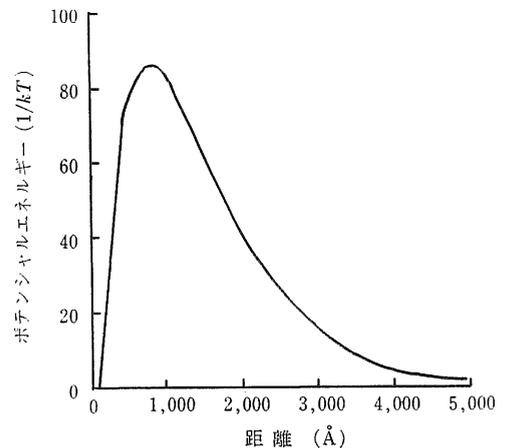


図12. ポリエステルと  $0.1\mu$  の粒子径のカーボンブラックの間のポテンシャルエネルギー曲線

温度  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{KCl } 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  溶液中

る相互作用ポテンシャルエネルギー  $V_A$  は  $kT$  単位あたり次式で与えられる。

$$V_E = \frac{a\varepsilon}{4kT} \left[ (\psi_1^2 + \psi_2^2) \ln \frac{\exp(2\kappa H) - 1}{\exp(2\kappa H)} + 2\psi_1\psi_2 \ln \frac{\exp(\kappa H) + 1}{\exp(\kappa H) - 1} \right] \quad (5)$$

$$V_A = -\frac{A_{12/3}}{6kT} \left[ \frac{2a(H+a)}{H(H+2a)} - \ln \frac{H+2a}{H} \right] \quad (6)$$

ここで  $a$  は球の半径,  $H$  は球と平板の最短距離  $\psi_1$  および  $\psi_2$  は球および平面の表面電位,  $A_{12/3}$  は媒体 3 (ここでは水) の中の異種コロイド物質 1 と 2 の間の Hamaker 定数である。

そして, 全相互作用ポテンシャルエネルギー  $V_T$  は  $V_E$  と  $V_A$  の和により与えられる。

$$V_T = V_E + V_A \quad (7)$$

(5)式の  $\psi_1$  および  $\psi_2$  におのおの水中 (KCl を  $1 \times 10^{-5}$  mol/l 含む) でのカーボンブラックおよび繊維の  $\zeta$  電位を代入して  $V_E$  と  $H$  の関係を求めた。また接触角の測定結果から Hamaker 定数を計算<sup>16)</sup>し, それを用いて(6)式によって  $V_A$  と  $H$  の関係を計算した。Hamaker 定数の計算結果は表 2 に示してある。結果の 1 例としてポリエステルと  $0.1\mu$  の粒子径のカーボンブラックの場合の  $V_T$  と  $H$  の関係を図12に示す。ポリプロピレンについてもこの図と殆んど同じ曲線がえられた。図12によると繊維と粒子との距離  $1000\text{\AA}$  付近にポテンシャルの極大があり, その大きさは  $85kT$  程度である。 $0.1\mu$  の粒子のブラウン運動のエネルギーは  $15kT$  程度といわれているから,  $0.1\mu$  の粒子径のカーボンブラックは繊維への接近が非常に困難であると考えられる。ところで使用したカーボンブラックの粒度分布は図 1 に示した通りであり,  $0.1\mu$  以下の粒子も存在する。したがって, PEO 無添加でポリエステルに付着しているカーボンブラックは  $0.1\mu$  以下の粒子径のものであろう (図 2)。一方, ポリプロピレンの場合は PEO 無添加ではカーボンブラックの付着は全く起らない (図 3)。これはポリプロピレンが強い疎水性をもつことによると考えられる。すなわち, ポリプロピレンの疎水性により界面付近の水の構造は変化を受けてエントロピーを減少<sup>17)</sup>させる。これは水分子と非極性基間の反撥の相互作用となって現われる。このため親水性のカーボンブラックはポリプロピレンの表面に近づくことが困難になると考えられる。ところが, 親水性の PEO がポリプロピレンの表面に吸着すると, このような疎水性相互作用が減少してカーボンブラックの付着が起るものと考えられる。さらに吸着量が増加すると, PEO の水和層の反撥作用

(いわゆる保護コロイド作用)によって付着量は減少すると推論される。ポリエステルの場合の PEO の付着防止効果も同様に PEO の水和層の効果によると考えられる。

以上の考察から, 疎水性繊維-親水性カーボンブラックけん濁系では, PEO は繊維およびカーボンブラック表面に吸着して水和層を形成し, この水和層の反撥作用によって付着を防止すると結論できる。ただし, PEO の吸着量が少なくても水和効果と繊維-水間の疎水性相互作用が拮抗する程度であると付着が促進される。既報の疎水性繊維-酸化鉄けん濁系であられた PEO の架橋による付着促進効果は本研究の系では認められない。

## 文 献

- 1) 錦織禎徳, 町田誠之, 織学誌, **24**, 178 (1968)
- 2) 錦織禎徳, 織学誌, **30**, T75, (1974)
- 3) A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces," John Wiley & Sons, 372 (1960)
- 4) 渡辺紀子, 林雅子, 矢部章彦, 家政学誌, **22**, 263 (1971)
- 5) J. B. Donnet, F. Hueber, N. Perol and J. Jaeger, *J. Chem. Phys.*, **66**, 426 (1963)
- 6) S. Nishikori, *Mem. Fac. Educ. Shimane Univ.*, **5**, 61 (1971)
- 7) 松浦良平, 佐々木恒孝, 実験化学講座, (日本化学会編) 丸善, 51 (1956)
- 8) A. Silberberg, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1872, 1884 (1962)
- 9) 井本立也, 色材, **44**, 534 (1971)
- 10) 府川幸資, 朝倉忠義, 大門宏, 高分子化学, **18**, 596 (1961)
- 11) 渡辺昌, 化学増刊 (化学同人) **73**, (1967)
- 12) E. Killman, G. Schneider, *Makromol. Chem.*, **57**, 212 (1962)
- 13) J. W. Verway, J. Th. G. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloid," Elsevier Publ. Co. Amsterdam (1948)
- 14) 今村哲也, 常盤文克, 日化, 1972.2177
- 15) R. Hogg, T. W. Healy, D. W. Ferstenan, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1638 (1966)
- 16) F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 40 (1964)
- 17) 井上英男, 表面, **12**, 14 (1974)