

Effect of Anionic Poly (vinyl alcohol) on Prevention of Deposition of α -Fe₂O₃ Particles

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-03 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/511

酸化鉄粒子汚れに対するアニオン性ポリビニルアルコールの汚染防止作用

松平光男・尾畑納子*

Effect of Anionic Poly(vinyl alcohol) on Prevention of Deposition of α -Fe₂O₃ Particles

Mitsou MATSUDAIRA, Noriko OBATA

Abstract

In order to clarify the mechanism of the effect of anionic poly(vinyl alcohol) on the prevention of deposition on α -Fe₂O₃ particles, the interactions between particles and polymers, between fabrics and polymers were studied precisely.

Following conclusions were obtained:

- (1) A remarkable prevention effect is recognized in the anionic poly(vinyl alcohol) (copolymer of vinyl acetate and sodium allyl sulfonate; designated S-PVA), especially the effect is more higher in the S-PVA of lower degree of saponification.
- (2) The prevention effect is exhibited by the adsorption of S-PVA on α -Fe₂O₃ particles.
- (3) The mechanism of adsorption of S-PVA on α -Fe₂O₃ particles is similar to that of Langmuir type. The extreme lowering in the deposition at a small amount of addition of S-PVA is supposed to be due to the mechanical disconnection which is caused by the coagulation of α -Fe₂O₃ particles. The coagulation may be caused by the formation of cross-linkage between S-PVA and α -Fe₂O₃ particles.
- (4) The film treated with caustic solution, the degree of deposition of α -Fe₂O₃ particles increased by addition of S-PVA solution.
- (5) As a result of carboxyl and hydroxyl groups of polyester with hydrophilic treatment of film, the surface free energy of film was increased. So surface activity between film and hydrophobic S-PVAI decreased, and hydrophilic α -Fe₂O₃ particles became adsorbed onto caustic treatment film. From these point of view, we concluded that the effect of the S-PVA on prevention of α -Fe₂O₃ particles on polyester film was decreased by caustic treatment.

1. 緒言

洗剤ビルダーは、ほとんどの洗剤成分として配合されている。洗剤ビルダーの配合目的は、洗浄に際して、水中や繊維基質中に存在する多価陽イオン (Ca²⁺, Mg²⁺など) の悪影響を防いだり、脱離汚れの再付着を防止したり、洗濯液のpHをコントロールすることにある。さらに、界面活性剤と共存することによって界面活性剤の洗浄効果を高める作用がある。このような働

きをする洗剤ビルダーは、一般的に大きく無機ビルダーと有機ビルダーとに分けられる。

これまで使用されているものでは、炭酸塩、硫酸塩、酸化ケイ素、縮合リン酸塩、アルミノケイ酸塩などがある。これらの中でも、トリポリリン酸塩は特に優れたビルダー能を備えており、洗浄性を向上させる。しかしながら、洗濯排水として河川や海に大量に流入し、水質が汚濁して富栄養化現象を起こして、水生生物に影響

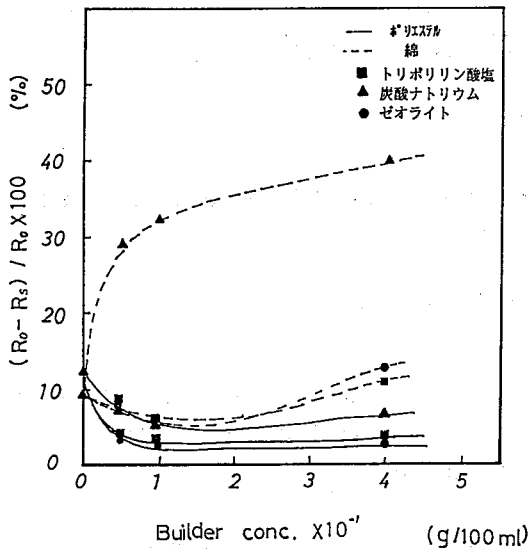


図1 無機ビルダーの洗浄液中における汚染防止作用

響を与えるため、日本をはじめ多くの国で使用されなくなった。

このトリポリリン酸塩に代わって配合されたのが、アルミノケイ酸塩を原料とするA型ゼオライトである。これは多孔性無機質でカチオンを吸着し易くするため表面をアニオン化したものである。図1に示すように、酸化鉄粒子汚れに対して、リン酸塩と同様の効果を発揮する。しかしながら、このゼオライトは水に不溶であるため、湖沼などにヘドロとして蓄積することが予想されることからリン酸塩に代わりうる完全な代替ビルダーとはいいがたい。

また、有機ビルダーとして配合されているCMC(カルボキシメチルセルロース)は、アニオン性の高分子電解質で洗濯中の固体粒子汚れなどの再付着を防止することを目的としている。しかしながら、図2に示すように、綿布には、有効であるが、ポリエステル布に対しては必ずしも効果は高くない。他にNTA、ポリカルボン酸などが報告されている¹²⁾が、安全性、

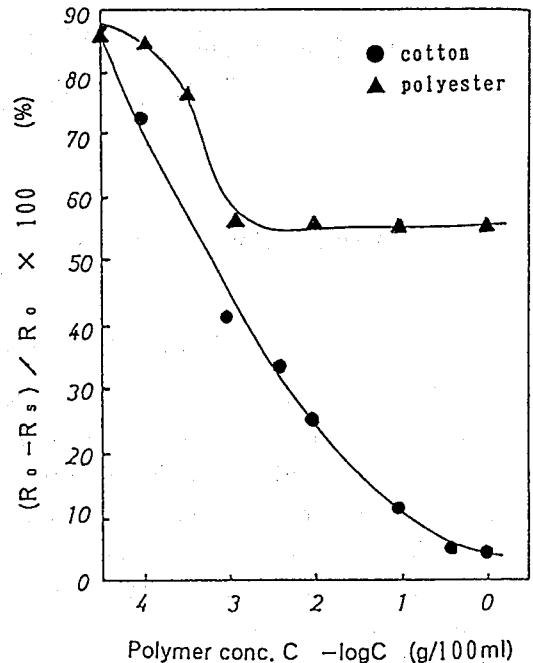


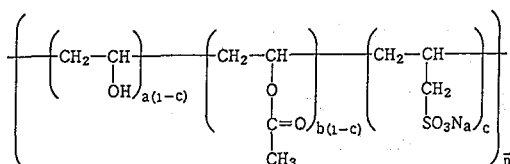
図2 酸化鉄粒子汚れに対するCMC溶液の汚染防止作用

コスト、性状などで実用化には、まだほど遠い段階にある。このように、リン酸塩と同様の効果を有する代替ビルダーの開発は依然難しい現状にある。有効なビルダーを開発するには、まずその洗浄機構を明確にする必要があるが、汚れをはじめ、繊維自身においてもその性状は複雑であり、それらが絡んだ洗浄系での解明は極めて困難である。

そこで、著者らは、少量で汚染防止効果の高い新規な高分子ビルダーを提案し、それらのメカニズムを解析するため、一連の検討を行ってきた³⁾⁻⁶⁾。すなわち、自然界に汚れ成分として多く存在し、かつ除去性の悪い酸化鉄粒子をモデル汚れとして、水溶性高分子である、酢酸ビニルとアリスルホン酸ナトリウムの共重合体、及びそのケン化物であるアニオン性ポリビニルアルコール(以下S-PVAとする)を用いて、汚染防止効果を調べた。その結果、綿布、ポリエステル布いずれに対しても優れた汚染防止能を有していることがわかった。

表1 水溶性高分子

試料	ケン化度 (mol%)	重合度	変性基 (mol%)
S-PVA I	0	270	SO ₃ Na (3.3)
S-PVA II	98.0~	270	SO ₃ Na (3.3)



S-PVA

ここで a: ケン化度 (mol%)
 b: 現存アセチル基 (mol%)
 c: 変性度 (mol%)
 p: 平均重合度

そこで本報では、このS-PVAの汚染防止作用のメカニズムを調べるため、汚れ粒子及び繊維基質とS-PVAとの相互作用、中でも、汚染防止に最も関連すると考えられる酸化鉄粒子表面へのS-PVAの吸着挙動と、異なる基質表面のS-PVAによるエネルギー変化について報告する。

2. 実験

2.1 試料

固体粒子汚れとしては、酸化鉄粒子(トダカラ-120R)を酸、アルカリで洗浄した後、傾斜法によりイオン交換水で十分すすいで精製し、105°C、48時間乾燥したものを粉碎して用いた。

尚、この酸化鉄粒子の平均粒子径は0.13 μ 、95%以上が α -ヘマタイトであることをX線解析により確認している。更に、粒子の荷電零点のpHは、6.8であった。

水溶性高分子ビルダーは表1に示すように、酢酸ビニルとアリルスルホン酸ナトリウムを共

重合して得られるアニオン性ポリ酢酸ビニル、及びこれをケン化して得られるアニオン性ポリビニルアルコール(日本合成化学工業KK製)で、通常のポリビニルアルコールと同様にメタノールで精製した後、真空乾燥したものを使用した。

ポリエステルフィルム(帝人プラスチック研究所製)は、前処理としてベンゼン-エタノールの混合液でソックスレー抽出したものを用いた。その他の試薬はすべて市販化学用特級品を用いた。

2.2 酸化鉄粒子表面へのS-PVAの吸着量の測定

各種濃度(5 $\times 10^{-4}$ ~2 $\times 10^{-1}$ g/100ml)のS-PVA溶液100mlに酸化鉄粒子0.5gを分散させ、40°Cで50分間、振とう機(大洋科学工業KK製、MONOSHIN II型)で振幅35mm、毎分150回の速度で振とうした。この分散液を遠心分離機(クボタ製作所KK製、KS-3000P)にて1800Gの遠心加速度で分離させ、その上澄み液の一部を採取し、既に著者が検討した条件によるヨウ素呈色法で定量を行った⁵⁾。

2.3 ポリエステルフィルムのアルカリ処理

ポリエステルフィルムは2%、4%、8%、12%の水酸化ナトリウム溶液100mlに、7cm \times 7cmの大きさの試料4枚(約0.5g)を投入し、80°Cで60分間処理した。これらは処理後いずれも1%の塩酸溶液で中和し、さらにメチルアルコールで置換した後、自然乾燥した。

2.4 フィルムの汚染実験

ポリエステルフィルムの汚染は、吸着実験と同様の振とう機(大洋科学工業KK製、MONOSHIN II型)を用いて40°C、30分間振とうさせて汚染した。さらに、同温ですすぎを1分間、2回行い自然乾燥した。なお、汚染実験は再現性を調べるため繰り返して4回行った。

汚染率(ds)は、汚染前後の透過率を透過度測定装置(スガ試験機製、SM-30)を使用して測定し、(1)式により求めた。

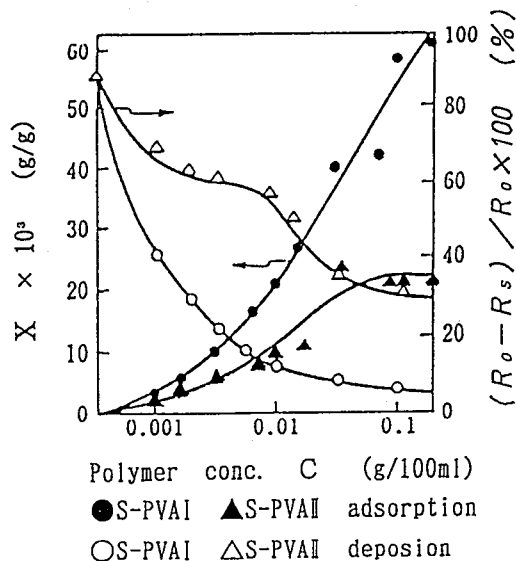


図3 酸化鉄粒子汚れの汚染性と酸化鉄粒子汚れへのS-PVAの吸着量との関係

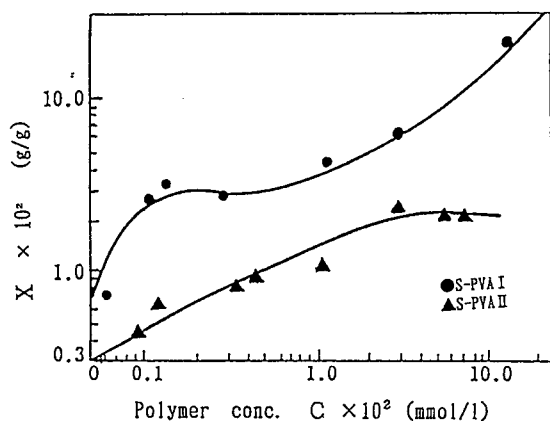


図4 酸化鉄粒子汚れへのS-PVAの吸着等温線

$$d_s = (T_o - T_s) / T_o \times 100 \quad (1)$$

ここで、 d_s : フィルムの汚染率(%)

T_o : フィルムの透過率(%)

T_s : 汚染フィルムの透過率(%)

2.5 接触角の測定

濃度 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ g/100mlに調製したS-PVA溶液の接触角を、接触角計(共和界面科学社KK製, 接触角計CA-DA)を用いて、20℃で測定した。

2.6 ポリエステルフィルム中のカルボキシル基の定量

アルカリ処理したポリエステルフィルムをベンジルアルコールで加熱溶解した後、クロロホルムを加えた。その溶液をフェノールフタレインを指示薬として、水酸化ナトリウム溶液で中和滴定し、生成したCOOH量を測定した。

3. 結果

3.1 酸化鉄粒子表面へのS-PVAの吸着量

まず、酸化鉄粒子表面へのS-PVAの吸着量と汚染性との結果を比較すると、図3に示すように、吸着量が多くなるほど汚染防止効果があらわれ、それらの間には、一次の関係が認められた。

そこで、酸化鉄粒子汚れへのS-PVAの吸着等温線を図4に示した。S-PVA Iは、濃度の増加に伴い吸着量も増す。その後、 10^{-2} mmol/lまでは一定となり、さらに濃度が増加すると再び吸着量が増加する。また、S-PVA IIは、S-PVA Iに比べて低濃度溶液中では吸着量は少ないが、徐々に吸着量を増し、 2.9×10^{-2} mmol/l以上で一定となる。この結果から、S-PVA Iの低濃度領域およびS-PVA IIの全領域で、Langmuir型の吸着様式をとることが予想されるので、(2)式を適用した。

$$x = abc / (1 + ac) \quad (2)$$

ここで、 x : 高分子吸着量 (mmol/g)

- a : 平衡定数 (mmol/l)
 b : 飽和吸着量 (mmol/g)
 c : 平衡濃度 (mmol/l)

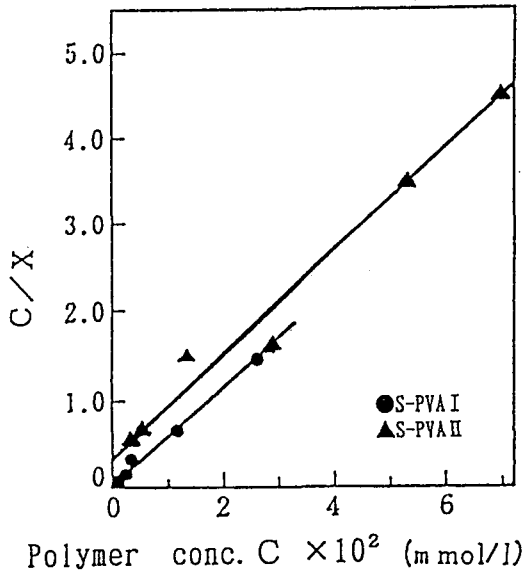


図5 酸化鉄粒子汚れへのS-PVAの吸着によるLangmuirプロット

すなわち、平衡濃度 c に対して、 c/x をプロットすると図5のようになり、ほぼ直線関係が成立し、Langmuir型吸着様式をとる。田川らも通常PVA (平均重合度2700~1800, ケン度80mol%以上) をカーボンブラック粒子に吸着させた場合、低濃度領域ではLangmuir型の様式をとり、この系での飽和吸着量は、 $0.8 \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ であると報告している⁷⁾。一方、本実験で得られた飽和吸着量は、 $1.7 \sim 2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ となり、田川らの結果よりかなり大きい値となった。この差は、既に報告したように、酸化鉄粒子汚れ自身が極性を持っていること、また同時にS-PVAもアニオン性の官能基を有していること、さらにS-PVAの分子量が小さいことなどによると考えられる。また、S-PVA Iの高い濃度領域で、再び吸着量が増加する現象

は、クレーに対するPVAの吸着における長野らの報告⁸⁾にもみられる傾向である。

この様にS-PVAが吸着することによって汚染防止作用が起こる一因として、酸化鉄粒子汚れの分散・凝集が、関与していると考えられる。

この凝集が生じるメカニズムとして、次の二つが考えられる。その一つは、静電気的な反発により、分散安定化していた酸化鉄粒子汚れの荷電が、吸着した高分子によって中和されるために生じる凝集と、もう一つは、高分子が粒子間の橋かけをすることにより生じる凝集である⁹⁾。

そこで、酸化鉄粒子汚れの濃度とそれらが凝集する時のS-PVA濃度との関係をプロットして図6に示した。両者の間には直線関係が認められ、この関係から1gの酸化鉄粒子汚れが凝集する時のS-PVA溶液濃度を求めるとS-PVA Iでは、 $3.04 \mu\text{mol/l}$ 、S-PVA IIは、 $8.32 \mu\text{mol/l}$ であった。

一方、吸着等温線から求めた酸化鉄粒子汚れ

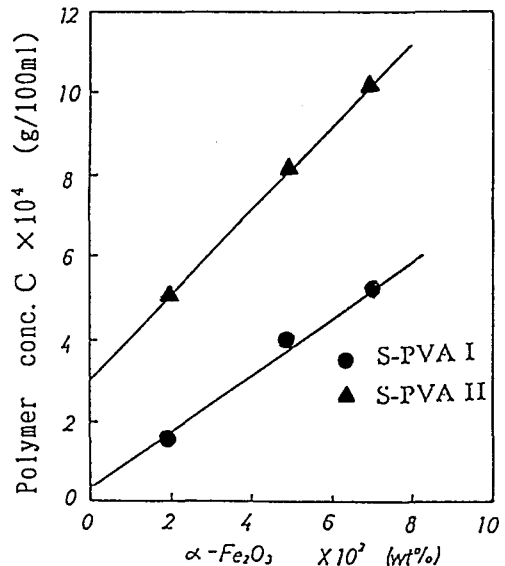


図6 酸化鉄粒子汚れ濃度と凝集を起こすS-PVA濃度の関係

へのS-PVAの飽和吸着状態におけるS-PVAの溶液濃度はS-PVA Iで、 $8.68\mu\text{mol/l}$ 、S-PVA IIでは、 $61.6\mu\text{mol/l}$ であった。これらの値から粒子が凝集する時のS-PVAの溶液濃度は、飽和吸着状態に達する時の溶液濃度に比べて、S-PVA Iで1/3、S-PVA IIでは1/7程度であり、いずれも酸化鉄粒子汚れの凝集を引き起こすS-PVA濃度の方が、飽和吸着に達する濃度に比べて小さな値である。このことは、酸化鉄粒子汚れ表面を高分子が完全に被覆するかなり以前に凝集が起こることを示している。したがって、S-PVAによる酸化鉄粒子汚れの凝集は、先に述べた二つの要因のうち、主として後者の高分子による粒子間の橋かけによるものであろうと推察される。また、これはS-PVA IよりもS-PVA IIでの値が小さいという事実からも説明される。すなわち水溶液の同濃度での粘度は、S-PVA IIの方が大きく、水中でのS-PVAの形態は、大部分がアセチル基であるS-PVA Iの方がS-PVA IIに比べて、小さくまとまった形をとっていると考えられる。そのためS-PVA Iの方がS-PVA IIに比べて粒子間の架橋が生じにくく、飽和吸着濃度により近い濃度にならないと凝集が生じないと考えられる。

以上から、S-PVAは低濃度領域では主に酸化鉄粒子汚れの正電荷サイトへS-PVAのアニオン部分が橋かけ吸着することで凝集し、その結果、機械力によって脱離し易くなって、顕著な汚染防止効果をもたらしたものと考えられる。このような凝集体が容易に脱離する事実は土井、松本らもポリアクリル酸ナトリウムと酸化鉄粒子汚れを用いた実験で認めている¹⁰⁾。

なお、S-PVAの高濃度領域での分散性については吸着の増大に伴って起こる立体保護作用など別の要因によるものと考えられる。

3.2 酸化鉄粒子汚れに対するアルカリ処理フィルム汚染性

次に繊維基質とS-PVAとの相互作用と汚染防止作用について検討した。ここでは、布に起因する繊維形状や織り構造の影響を除外し、基

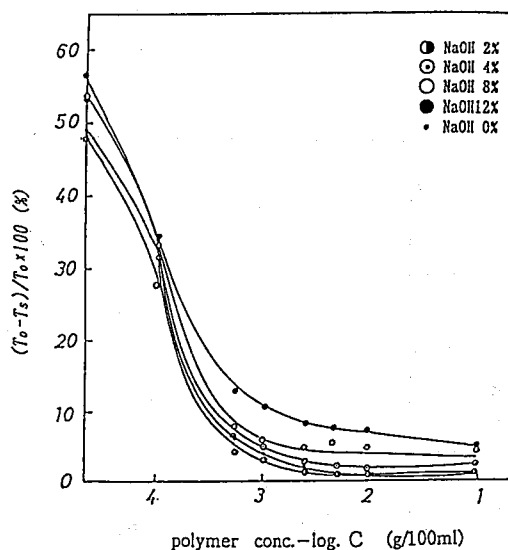


図7 酸化鉄粒子汚れに対するアルカリ処理ポリエステルフィルムへのS-PVA Iの汚染防止作用

質の化学的な違いの効果を調べるため、ポリエステルフィルムをアルカリ処理し、それらの表面の変化に対するS-PVAの汚染防止効果から調べた。

まず、S-PVA Iを添加した系での結果を図7に示した。アルカリ処理の程度や有無によって若干の差はあるが、S-PVA濃度の増加に伴って、汚染防止効果が高くなることが認められた。しかも、高いアルカリ濃度で処理したものほど、すなわち親水化の程度が著しいものほど汚染率が高くなる傾向が認められた。これは、アルカリ処理によって生ずる-COOH基とS-PVAのイオンとで起きる電氣的反発のため、吸着量が少なくなって、汚染防止効果が低下することが考えられる。

同様にS-PVA IIによる結果を図8に示した。この場合も処理フィルムに対する汚染性は、濃度の増加にともなって汚染防止効果があらわれ、また、アルカリ処理濃度の高いフィルムほど汚染性が高いという傾向を示した。

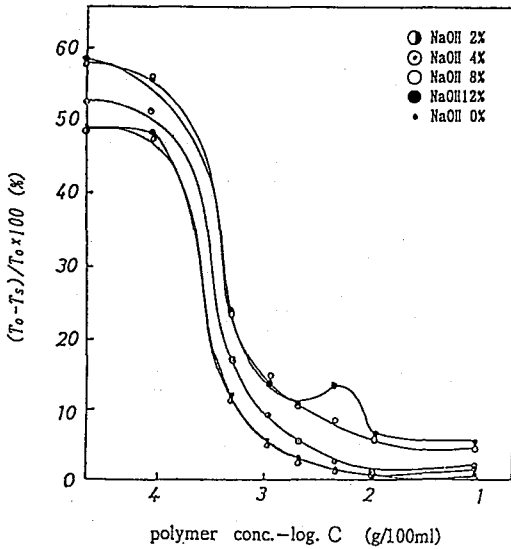


図8 酸化鉄粒子汚れに対するアルカリ処理ポリエステルフィルムへのS-PVAIIの汚染防止作用

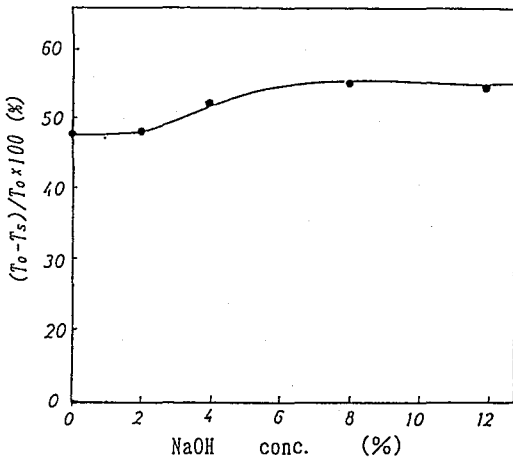
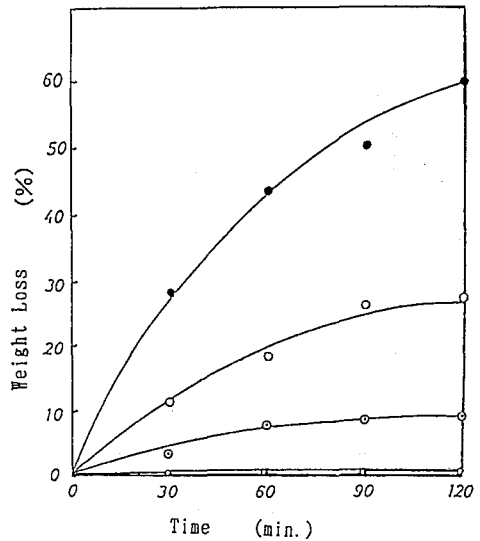


図9 フィルムの汚染におよぼすアルカリ処理濃度の影響

以上のように、フィルムの表面をアルカリ処理したものに対しても、S-PVAの汚染防止作用は認められるが、処理の程度によって変化し、フィルム表面の化学変化によって、汚染性に影響があることがわかった。また、図9には、比較のためS-PVAを含まない系で、アルカリ処理濃度による汚染性の変化を調べた結果を示した。処理液中の水酸化ナトリウム濃度が0~8%の範囲で若干ではあるが、高い濃度で処理をしたフィルムほど汚染率は上昇し、アルカリ処理の程度が高いものほど酸化鉄粒子汚れが付着し易いことがわかった。

3.6 アルカリ処理によるポリエステルフィルムの重量変化

前記のとおりアルカリ処理したポリエステルでは、S-PVAの有無に関係なく汚染率が増大し、またS-PVAの効果も小さくなる傾向を示した。一般にポリエステルはアルカリ処理によって、表面が化学的に変化し、種々の官能基が生じて親水化が進むといわれているが、こういっ



● NaOH 2% ● NaOH 4% ○ NaOH 8% ● NaOH 12%

図10 アルカリ処理時間とフィルムの減量率

た変化が汚染性に影響をもたらすものと考えられる。

一般にポリエステルはアルカリ処理されることによって重量が減少し、その減量率が処理の程度をあらわす一つの指標となる¹¹⁾¹²⁾。そこで、処理時間に対するフィルムの重量変化を求め、その結果を図10に示した。濃度が2~12%の水酸化ナトリウム溶液で処理した際、一般に考えられるように処理時間が長いほど、また処理濃度が高いほど減量率は増加し、処理が進行した。

3.7 アルカリ処理フィルム上での接触角

アルカリ処理したポリエステルフィルムは、その表面に生じる官能基によって親水化が進むが、その関係を調べるため、各種濃度の水酸化ナトリウム溶液で80℃、120分間処理したフィルムの、水の接触角(θ_w)を測定し、その結果を図11に示した。処理濃度が高くなるほど接触角が小さくなって、濡れやすくなり、フィルムの親水化が進んでいることが確認された。

一方、界面活性能を有するS-PVAが、その溶

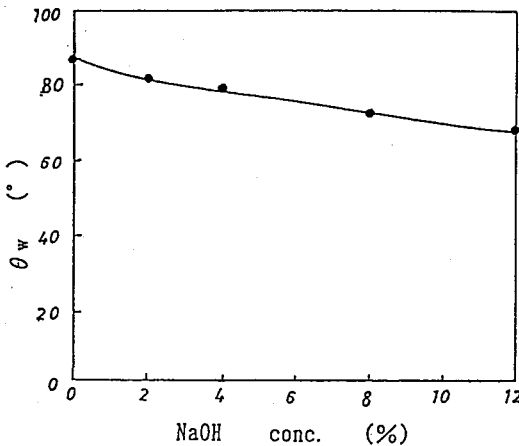


図11 アルカリ処理濃度とフィルムの接触角

表2 フィルム上でのS-PVAと蒸留水の接触角の比

S-PVA I θ_p/θ_w					
conc. (g/100ml)	PET-0	PET-2	PET-4	PET-8	PET-12
1×10^{-4}	0.911	1.005	0.949	1.037	1.009
5×10^{-4}	0.991	1.038	1.049	1.037	1.045
1×10^{-3}	0.994	0.981	1.054	1.121	1.020
5×10^{-3}	0.987	1.004	1.051	1.011	1.009
1×10^{-2}	0.966	1.021	0.989	1.037	1.033
5×10^{-2}	0.935	0.933	0.996	1.006	0.971
1×10^{-1}	0.899	0.971	0.995	0.979	1.035
S-PVA II θ_p/θ_w					
conc. (g/100ml)	PET-0	PET-2	PET-4	PET-8	PET-12
1×10^{-4}	0.965	1.064	1.071	1.161	1.124
5×10^{-4}	0.908	1.056	1.042	1.167	1.086
1×10^{-3}	1.005	0.926	1.069	1.111	1.117
5×10^{-3}	0.953	1.002	1.012	1.053	1.074
1×10^{-2}	0.991	1.045	1.003	0.970	0.990
5×10^{-2}	0.915	1.004	1.020	0.989	0.959
1×10^{-1}	0.881	0.981	0.964	0.927	0.999

液中でポリエステルフィルムとどのような相互作用をするか、その指標の一つとして、フィルムに対する高分子溶液の接触角(θ_p)を測定し、ブランク(水)の接触角(θ_w)との比(θ_p/θ_w)を求め比較した。その結果を表2に示した。未処理のポリエステルフィルムでは θ_p/θ_w の値が高分子の添加によってS-PVA I, IIともに1より小さくなり、フィルムを濡れ易くすることがわかった。これは、S-PVAによってその水溶液の表面張力が低下することに起因していると考えられ、その濃度の増加によって濡れは大きくなる。この効果が、先に示したS-PVAの濃度によって、汚染防止効果が高くなる一因と考えられる。

一方、アルカリ処理をした親水化フィルムでは、処理の程度と必ずしも対応していないものの、 θ_p/θ_w の値はほとんどが1以上となり、未処理のフィルムに比べて濡れにくくなる。この傾向は、S-PVAの中でも、特に疎水性の強いS-PVA Iにおいて、より顕著であり、このことが

汚染防止作用の低下につながったと考えられる。なおこの場合、処理濃度の程度によって、大きな差が生じなかったのは、水酸化ナトリウム濃度が、一定以上高くなっても、最表面に生じる官能基が飽和状態になること、および過度の処理によってフィルム表面を粗らして、表面積を増加させることが考えられる。

3.8 アルカリ処理フィルムの表面自由エネルギー

次に、フィルムの表面特性の一つである、表面張力を求め、汚染性との関わりを検討した。固体の表面張力は直接測定できないので以下のFowkes¹³⁾及びOwen¹⁴⁾等の方法により表面自由エネルギーを求めた。

Fowkesは分散力のみが支配する界面では、次の式が成立すると仮定した。

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} \quad (3)$$

γ_S : 固体の表面張力 γ_L : 液体の表面張力
 γ_S^d, γ_L^d : 固体および液体の分散力成分
 γ_{SL} : 固液界面の界面張力

また、OwenとWendtはFowkesの理論を拡張し、分散力成分と極性成分の二つからなることを提案した。すなわち

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad \gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (4)$$

γ_S^p, γ_L^p : 固体、液体の極性成分

である。そこで、(3)、(4)から次の(5)が成り立つ。

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p}) \quad (5)$$

また、(5)式と濡れに関するYoungの式⁵⁾を組み合わせると、(6)式が得られる。

$$(1 + \cos\theta) = 2\left(\frac{\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p}}{\gamma_L}\right) \quad (6)$$

ここで、 γ_L^d, γ_L^p が既知の液体2種類を用い

て、それらの θ を測定すれば(6)式より固体表面の表面張力 γ_S および γ_S^d, γ_S^p を求めることができる¹⁷⁾¹⁸⁾。

そこで、本章では、文献値¹⁸⁾水とヨウ化メチレンの表面張力と、フィルム上でのそれらの接触角の測定値とから、フィルムの表面自由エネルギーを求め、その結果を表3に示した。アルカリ処理の程度が著しくなるにしたがいフィルム表面の自由エネルギーは増加し、その中でも分散力成分 γ_S に比べて、極性成分 γ_S^p がより増加する傾向が認められた。

3.9 アルカリ処理ポリエステルフィルムのカルボキシル基生成量

一般にポリエステルは、アルカリによって加水分解するとエステル部分が切断され、水酸基とカルボキシル基が生成して親水化するとされている¹⁹⁾。本実験で使用したフィルムの極性成分が増加した要因の一つとして、このことが考えられるので、今回はフィルム1gあたりのカルボキシル基量を測定し、フィルムの表面自由

表3 水およびヨウ化メチレンの表面張力

	γ^d (erg·cm ⁻²)	γ^p (erg·cm ⁻²)	γ (erg·cm ⁻²)
H ₂ O	21.8	51.0	72.8
CH ₂ I ₂	49.5	1.3	50.8
Temperature	20°C		

ポリエステルフィルムの表面自由エネルギー

polymer	contact angle (°)		surface free energy (erg/cm ²)		
	θ_w	θ_i	γ^d	γ^p	γ
文献値	81	38	39.7	3.8	43.5
PET-0	84	41.2	37.6	2.1	39.7
PET-2	81.7	38.9	31.9	4.6	36.5
PET-4	79.9	42.2	34.7	4.6	39.3
PET-8	71.0	29.4	39.8	7.0	46.8
PET-12	65.2	30.9	38.0	10.4	48.4

エネルギーの極性成分と対応させて考えた。その結果を図12に示した。アルカリ処理濃度が高くなるにしたがってカルボキシル基が多く生成することがわかった。この結果から、アルカリ処理によるフィルムの表面自由エネルギー、とりわけ極性成分の増加は、それによって生成するカルボキシル基やあるいは水酸基によるものであることが確認された。

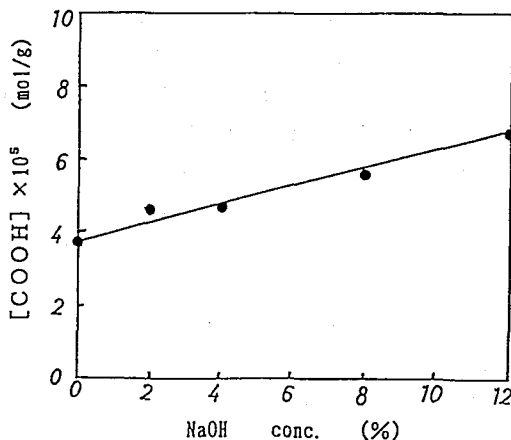


図12 アルカリ処理濃度とフィルムのCOOH基生成量

4. 総括

酸化鉄粒子汚れに対するS-PVAの汚染防止作用のメカニズムを調べるため、これらにより関連性があると考えられる要因、酸化鉄粒子汚れへのS-PVAの吸着挙動と、基質であるポリエステルフィルム表面を化学的に変化させたものの表面自由エネルギー変化から検討し、次の結果を得た。

(1) 酸化鉄粒子汚れへのS-PVAへの吸着挙動は、S-PVA Iでは低濃度領域で一旦、Langmuir型の吸着挙動をとるが、さらに高濃度になると再び吸着が増す。また、S-PVA IIではS-PVA Iに比べて吸着量は少ないが、Langmuir型の吸着挙動を示した。その際の低濃度領域での飽和吸着量はS-PVA Iで、 $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 、S-PVA IIで、 $1.7 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ であった。

(2) 酸化鉄粒子汚れにS-PVAが吸着する場合、S-PVAの低濃度では、主に、粒子間をS-PVAが架橋することで凝集が生じ、その凝集粒子が機械力により、脱離して汚染防止効果が生じた。

(3) アルカリ処理したポリエステルフィルムは、S-PVA濃度の増加とともに汚染防止効果が認められた。また処理の程度の高いフィルムほど酸化鉄粒子汚れが付着しやすく、S-PVAの汚染防止効果も小さくなる傾向を示した。

(4) アルカリ処理したポリエステルフィルムに対する水の接触角は、処理濃度が高いものほど減少し、処理による親水化の進行が認められた。

(5) 未処理フィルムにおけるS-PVA溶液の接触角は、水の接触角より小さいが、処理フィルムでは水より大きくなり、処理により濡れにくくなった。特にその傾向は、疎水性の強いS-PVA Iで著しく、このことがアルカリ処理によってS-PVAの汚染防止効果が低下する原因の一つと考えらる。

(6) アルカリ処理によりフィルムの表面自由エネルギーは増加し、その中でも分散力成分に比べて極性成分の増加が著しかった。

(7) アルカリ処理によってポリエステル分子中に生成するカルボキシル基量は、処理濃度が高いものほど多く、それによるフィルムの表面自由エネルギー、とりわけ極性成分の増加の傾向とよく対応した。また、それは極性の強い酸化鉄粒子汚れの付着性を増加させる傾向とも対応した。

参考文献

- 1) D. Kiessling, フレグランスジャーナル, 23, 49(1995)

- 2)阿部芳郎, 松村秀一, 油化学, **35**,167(1986)
- 3)尾畑納子, 桑原宣彰, 吉川清兵衛, 織消誌, **23**,165(1982)
- 4)尾畑納子, 桑原宣彰, 吉川清兵衛, 織消誌, **25**,111(1984)
- 5)尾畑納子, 桑原宣彰, 吉川清兵衛, 油化学, **35**, 25(1986)
- 6)尾畑納子, 桑原宣彰, 家政誌, **42**,1065(1991)
- 7)田川美恵子, 吉川清兵衛, 織学誌, **34**,376(1978)
- 8)長野浩一, 山根三郎, 豊島賢太郎, 「ポパール」, 高分子刊行会, p129(1977)
- 9)高田耕一, 流郷治郎, 高分子論文集, **46**, 139(1989)
- 10)土井千鶴子, 角谷賢二, 松本恒隆, 日本接着協会誌, **16**,369(1980)
- 11)成田 宏, 奥田善正, 織学誌 **44**,137(1988)
- 12)成田 宏, 松好邦明, 織学誌 **45**,416(1989)
- 13)Fowkes, F. M., J. Phys. Chem., **66**,382(1962) 14) Owens, D. K., Wendt, R. C., J. Appl. Polymer. Sci., **13**,1741(1969)
- 15)玉井康勝, 渡辺昌, 渡辺信淳, 「表面および界面」, 共立出版, p122(1973)
- 16)筏 義人, 松永忠与, 日本接着協会誌, **15**,91(1979)
- 17)中前勝彦, 第21回被服整理学夏季セミナー講演要旨集, p10(1988)
- 18)木村馨, 砂川 誠, 他, 「高分子新素材One Point-18」, 共立出版, p11(1989)
- 19)S. Haig Zeronian, Martha J. Collins, Text. Institute., **20**,1(1989)