

# Webで学ぶ

## 繊維表面のゼータ電位

本資料の掲載情報は、著作権により保護されています。本情報を商業利用を目的として、販売、複製または改ざんして利用することはできません。

### 大塚電子株式会社

- |        |   |                   |
|--------|---|-------------------|
| ●大阪本部  | 〒540-0021 大阪市中央区大手通三丁目1番2号 エスリードビル大手通6F | TEL.(06)6910-6522 |
| ●東京支店  | 〒192-0082 八王子市東町1-6 橋完LKビル4F            | TEL.(042)644-4951 |
| ●東北営業所 | 〒980-0021 仙台市青葉区中央2-2-10 仙都会館5F         | TEL.(022)208-9645 |
| ●東海営業所 | 〒460-0008 名古屋市中区栄3-2-3 名古屋日興証券ビル4F      | TEL.(052)269-8477 |
| ●九州営業所 | 〒810-0001 福岡市中央区天神1-9-17 福岡天神フコク生命ビル15F | TEL.(092)717-3338 |

ホームページ <http://www.otsukael.jp>

### 1. はじめに

各種の液相中に存在する繊維物質のゼータ電位が、その表面状態、あるいはその表面へのいろいろな物質の吸着現象に重要な関連をもっていることは、以前からよく知られていた。このような観点から、繊維物質のゼータ電位と、吸湿、膨潤、あるいは染色、洗浄、製紙などとの関連において、従来、多くの研究が行なわれ、基礎研究としてだけでなく、工業的意味においても大きな興味を持たれてきた。繊維物質のゼータ電位測定<sup>1)</sup>は古くから行われていたが、主として流動電位法による測定例が多かった。現在、ゼータ電位測定は主として電気泳動法で行われているが、電気泳動法は繊維物質の測定には適さないとされていた。今回、我々は、平板状・シート状の試料の表面ゼータ電位を測定する手法を拡張して、比較的簡単に電気泳動法によって表面ゼータ電位を測定することに成功した。本報では、平板状試料表面のゼータ電位測定法の原理、それを応用して開発した繊維物質の表面ゼータ電位測定手法、および測定例を紹介する。

### 2. 平板状試料の表面ゼータ電位測定法の原理

平板状あるいはシート状試料の表面のゼータ電位測定では、森・岡本の式<sup>2)</sup>を用い、試料表面の電位によって接する液体に生じる電気浸透流を利用して、間接的に固体表面のゼータ電位を求めている。

#### (1) 電気浸透流

一般に測定用セルには石英製のセルが用いられるが、石英の等電点は2～3で、通常セルの表面はマイナスに帯電しているため、セル内壁付近には溶液中のプラス電荷のイオンが多く存在している。セルに電圧が印加された際、このセル壁付近のプラスイオンは陰極側に引かれて移動し流れが生じる。セルは通常密閉系であるため、セル壁近傍の流れは還流され、セル中心付近では逆向きの流れが生じることになる。セル内部のこの流れを電気浸透流という(図1参照)。

#### (2) 平板試料用セル

図2に平板状試料の表面ゼータ電位測定用セルの概略図を示す。

## 繊維表面のゼータ電位

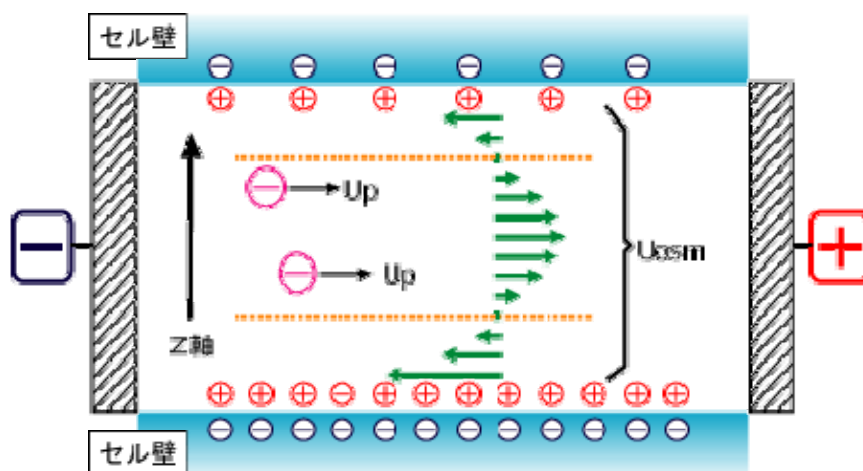


図1. 電気浸透流の概念図

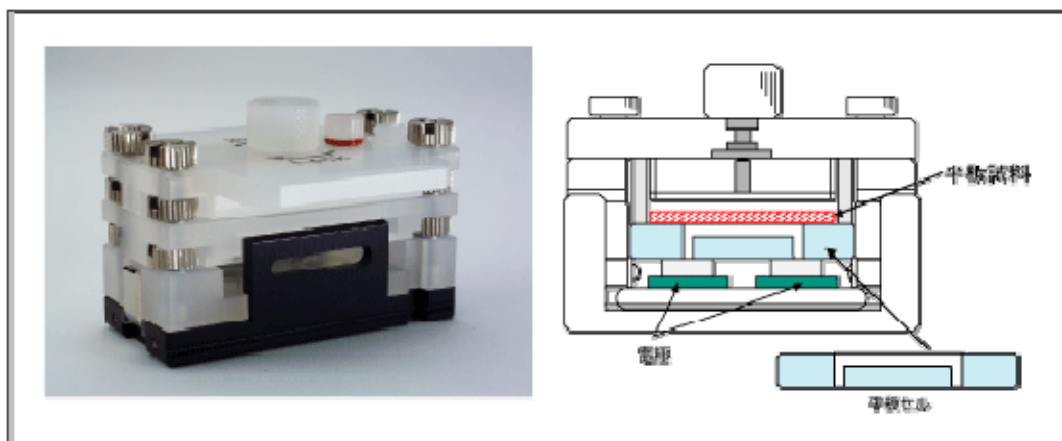


図2. 平板試料用セル

箱状の石英セルの下面に平板状もしくはシート状の試料を密着させ、セル内部にモニター粒子懸濁液を注入する構造になっている。標準のモニター粒子としては、ポリスチレンラテックス（粒子径約 500 nm）をヒドロキシプロピルセルロース（ $M_w=30000$ ）でコーティングして、ゼータ電位をほぼゼロに抑えたものを用いる。

セル深さ方向の各レベルでモニター粒子の電気泳動測定を行なう。モニター粒子のゼータ電位はほぼゼロなので、その電気浸透流は、セル上面と平板試料の電荷状態によって生じた流れを表すことになる。また、電気浸透移動度の縦方向の変化を小さくして精度を上げるために、平板試料用セルの内壁をポリアクリルアミドでコーティングし、電荷をほぼゼロにしている。

## 繊維表面のゼータ電位

### (3) 森・岡本の式

電気浸透流のプロファイルの解析は、境界条件の異なるいくつかの理論式が報告されている(3-5)が、ここでは、直方体型のセルにおいて、上下面の浸透流の速度が異なる場合をモデルとする以下の森・岡本の式を用いる。

$$U_{\text{obs}}(Z) = AU_0(Z/b)^2 + \Delta U_0(Z/b) + (1-A)U_0 + U_p$$

$U_{\text{obs}}(Z)$ :位置  $y$  において測定される見掛けの速度

$Z$ :セル中心からの距離

$$A=1/[(2/3)-(0.420166/k)]$$

$k=a/b$ :セル断面の辺の長さ  $a, b$  の比( $a>b$ )

$U_p$ :粒子の真の移動度

$U_0$ :セル上下面での溶媒の流速の平均

$\Delta U_0$ :セル上下面での溶媒の流速の差

ここで、 $U_{\text{obs}}=U_p$  となる位置を静止層(静止レベル)と呼び、観測される移動度は真の粒子の移動度となる。よって、セル深さがセル幅より小さな場合( $k \geq 5$ )、測定位置を上下に移動させて各セル位置での移動度を測定し、そのデータをもとに最小自乗法で近似し、係数比較して、粒子の真の移動度  $U_p$  を求める。同時に、この式から  $U_0$ (セル上下面での溶媒の流速の平均)および  $\Delta U_0$ (セル上下面での溶媒の流速の差)が計算されるので、セル上下面の各々の移動度が算出でき、上面に設置した平板試料の表面ゼータ電位を求めることができる。

## 3. 繊維物質の表面とゼータ電位

繊維は通常、天然繊維と合成繊維とに区別される。水に対する親和性に関して分類するならば、親水性繊維と疎水性繊維に大別される。一般に天然繊維は親水性繊維、合成繊維は疎水性繊維に属するといわれている。また、繊維はその荷電状態より区別すれば、酸性基を持つ陰性繊維と酸性基と塩基性基の両方を有する両性繊維に分類できる。木綿は、漂白あるいは空気酸化などによって一部酸化されてカルボキシル基をもち、水中ではいずれも負荷電を示すため、陰性繊維と言われている。羊毛や絹などの動物繊維やナイロンなどの合成繊維は両性繊維に分類され、有する酸性基および塩基性基のため等電点を示すことが知られている。このように、各種繊維の構造あるいは性質における差異は溶液中の繊維の表面状態に反映しているので、ゼータ電位を測定することは非常に重要である。

また、繊維の吸湿性、表面染色性や洗浄とは密接な関係がある。たとえば、酸性染料と呼ばれるアゾ系あるいはアントラキノン系のスルホン酸あるいはカルボン酸のナトリウム塩は、両性繊維をよく染めるが、酸性繊維の木綿には染着しない。さらに、染色の際には、均一に、堅牢度や再現性よく染色するために、均染剤、分散均染剤、湿潤堅牢度増進剤などを添加するが、染色の品質と繊維のゼータ電位は密接な関係があり、多くの研究が行われている。

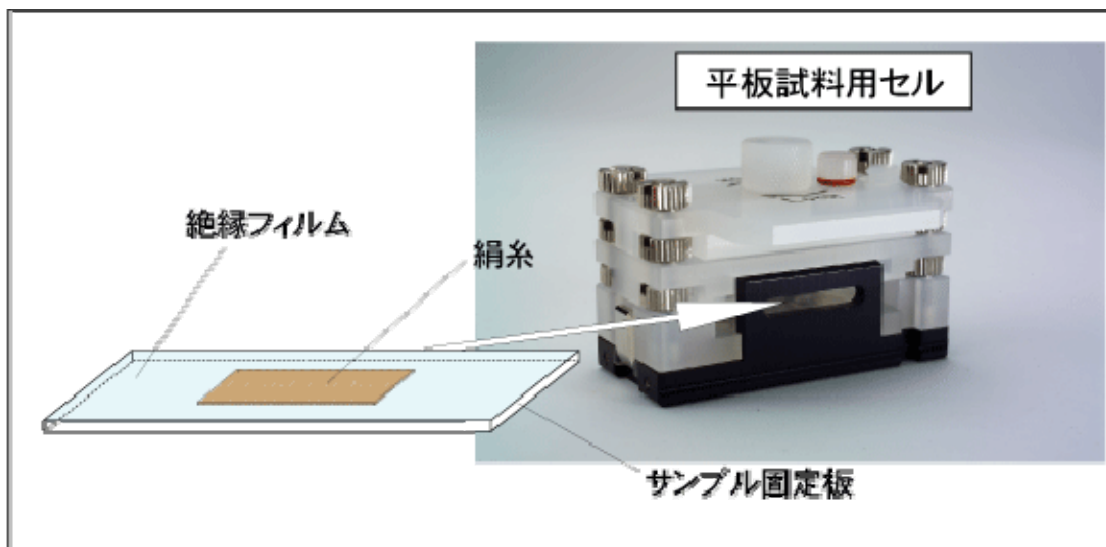


図3. 繊維状、糸状サンプルの表面ゼータ電位測定概念図

#### 4. 繊維物質の表面ゼータ電位測定

今まで、繊維状物質の表面ゼータ電位においては、繊維自体が水を吸湿するため、繊維状あるいは糸状物質を平板試料用セルに設置しても、水モレを生じ、測定が困難であった。しかし、図3に示すように絶縁フィルムで繊維状物質を囲うようにすれば、水モレは起こらず、容易に測定できることがわかった。この試料固定法を用いて、糸状サンプルの表面ゼータ電位測定を試みた。

##### (1) 測定条件

植物繊維の木綿糸と動物繊維の絹糸を平板試料用セルにセットし、モニター粒子溶液の pH を 2 から 6 付近まで変えて、各糸の表面ゼータ電位の pH 依存性を測定した。

電気泳動をさせるモニター粒子は、前述のように、ポリスチレンラテックス（粒子径約 500 nm で表面をヒドロキシプロピルセルロースでコーティングして表面電荷をほぼゼロに抑えたもの）を用い、10mM NaCl 溶液にわずかに白濁する程度に分散させ、酸性側は 0.1M ~ 1 M の HCl を用いて pH 調製を行った。セル内部の測定位置として 7 点で測定し、森・岡本の式より、表面ゼータ電位を求めた。なお、ゼータ電位の算出には、Smoluchowski<sup>6)</sup> の式を用いた。

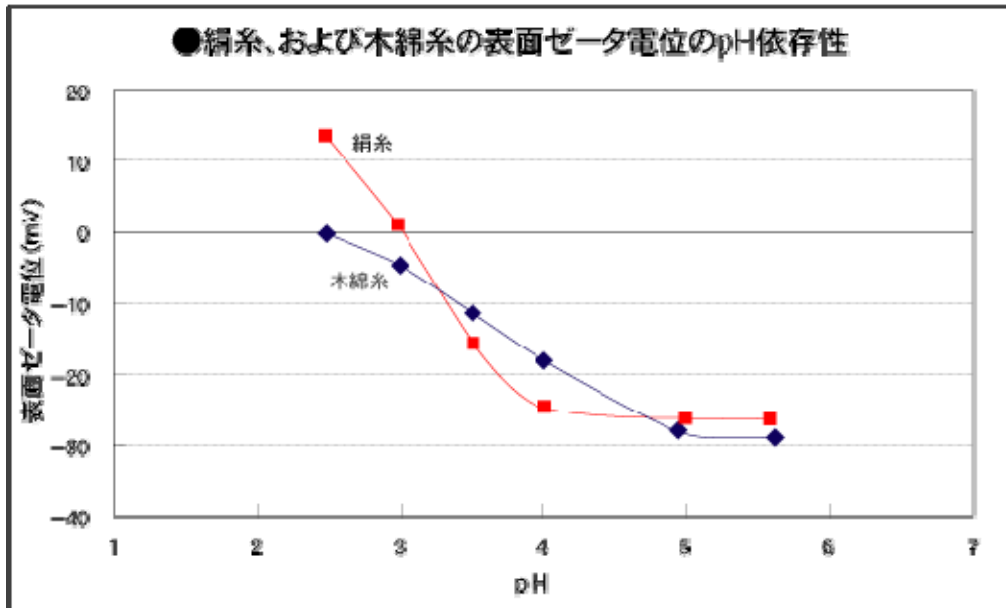


図4. 絹糸および木綿糸の表面ゼータ電位のpH依存性

## 2) 測定結果および考察

図4に木綿糸および絹糸の表面ゼータ電位のpH依存性を示す。木綿糸では、測定したいずれのpHでも負のゼータ電位となった。また、pH6付近で飽和値に達しているような挙動で、このゼータ電位の飽和値の半分に相当するpHは3.5~4付近となり、カルボキシル基のpK (pH3~4) とほぼ一致している。木綿糸は陰性繊維で、酸性基（カルボキシル基）を持つため、それを反映したpH依存性になっていると思われる。このことを利用すれば、未知の陰性繊維の酸性解離基を定性的に知る手段ともなりうる事が考えられる<sup>7)</sup>。

一方、両性繊維の絹糸のゼータ電位は、酸性側で正の値となり、電荷がゼロになる等電点はpH3付近のpH依存性を示す。酸性基（カルボキシル基）および塩基性基（アミノ基）を有することから妥当な結果であり、等電点（pH3付近）は文献値とよく一致している<sup>8)</sup>。

## 5.終わりに

繊維物質の表面電位が最初に測定されたのは、1900年初頭<sup>9)</sup>とされている。1930年前後にはこの方面の研究がかなり活発に行われており、そのほとんどが流動電位法や電気浸透法であった。今回、電気泳動法による繊維表面のゼータ電位測定手法を開発したので紹介したが、繊維の表面電位測定という意味合いから言えば、決して目新しいものではない。しかし、電気泳動法による森・岡本の式を用いた手法は、繊維の表面ゼータ電位のみならず、電気泳動させるモニター粒子のゼータ電位も同時に求められるところに価値がある。今後、繊維に及ぼす洗浄剤、柔軟剤の開発、あるいは染料の開発など、新素材としてのコロイド分散系粒子の開発にも利用されることが大いに期待される。繊維物質のゼータ電位測定の新時代到来といっても過言ではない。

### 文献

- 1) 北原文雄, 渡辺昌編: 界面電気現象(1972), 271-297 共立出版
- 2) 森裕行, 岡本嘉夫: 浮選, 27,117 1-124 (1980)
- 3) Smoluchowski,M.in "Handbuch der Electricitat unddesMagnetismus, "L.Gretz, Ed., Barth, Leipzig, 1921
- 4) White,P.:Phil.Mag., 7 (Suppl.No.155), 23(1937)
- 5) Komagata,S.:Res. Electrotech, Lab. (Jpn,). March (1933),p348<sup>L</sup>
- 6) Smoluchowski,M.:Z.phys.Chem., 92, 129 (1918)
- 7) 須沢利郎:工化,62,232,1231(1959); 63, 1069,2205(1961);64,573(1961); 染料と薬品, 8,543(1963); 表面,2,14(1964)
- 8) 須沢利郎:染色工業, 12, 198(1964)
- 9) Perrin,J.:J.Chem.Phys., 3,50(1905)

### <関連製品>



#### ゼータ電位・粒径測定システム（ゼータ電位, 粒径・粒径分布） ELSZ-1000ZS

粒子径（粒径）・粒径分布測定、ゼータ電位測定が可能な粒度分布計です。分散・凝集性、相互作用などの研究に最適です。



#### ゼータ電位・粒径測定システム（ゼータ電位） ELSZ-1000Z

ゼータ電位測定専用装置です。有機溶媒や固体試料などに対応する各種セルを取り揃えています。