

無機層状化合物を利用する高分子表面の機能化

○宇佐美久尚・藤松 仁

信州大学 繊維学部 精密素材工学科

1. 緒言

繊維や高分子の表面改質は、アルカリ減量処理やプラズマ処理など厳しい条件で表面近傍の分子層を分解して行われている。この処理法はなめらかさやボリューム感、染色性等を改善できるが、黄ばみや強度・弾性率の低下を伴う。また、シランカップリング剤による化学修飾は、はっ水性などを付与できるが、個々の機能ごとに誘導体の合成が必要になり、市販の染料色素をそのまま利用することは難しい。

そこで、我々は無機層状化合物を利用する表面修飾法を検討し、汎用の塩基性染料が高分子表面に均質に積層されることを明らかにした。これは図1のような表面コーティングの一種であり、穏和な条件で汎用の染料を利用できる点に特徴がある。ここでは、具体例としてナイロン-6のフィルムと繊維の表面修飾及び塩基性染料によるその染色性について報告する。

2. 実験方法

ナイロン-6のフィルム及び繊維はエタノールで洗浄して使用した。サポナイト及びモンモリロナイト粘土は、ともに日本粘土学会の標準試料を使用した。メチレンブルー及びチオニンは、和光純薬の特級試薬をそのまま使用した。

標準的な浸漬用溶液は、粘土および染料を蒸留水に分散、溶解させて調製した。ここにガラス基板、ナイロンフィルムおよび繊維を浸漬し、洗浄・乾燥

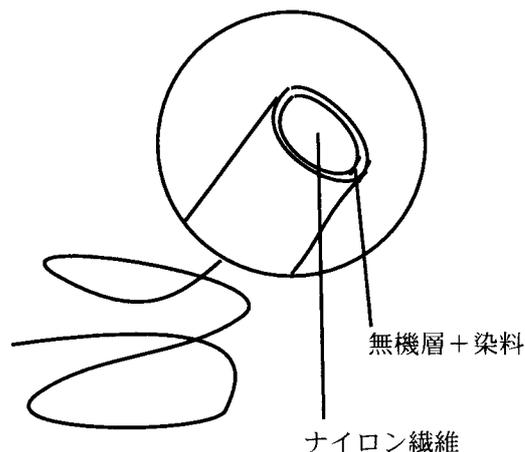


図1 無機層で修飾した繊維の構造モデル

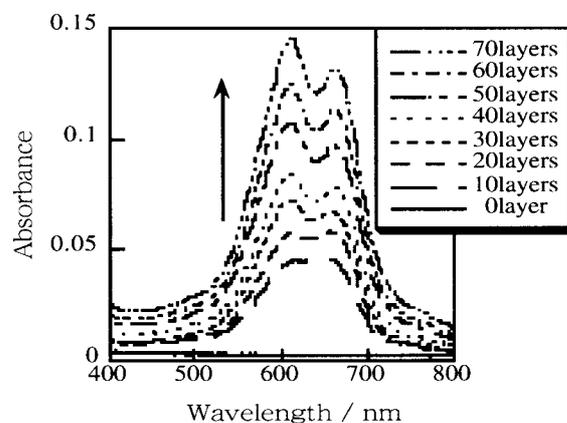


図2 ガラス基板に積層したメチレンブルー/サポナイト粘土多層膜の吸収スペクトル変化

のサイクルを繰り返して、多層膜を形成した。

表面形状の観察は走査型電子顕微鏡にて行い、また、繊維の強度はオートグラフにて測定した。

3-4. 結果及び考察

粘土は約1nmの厚さの層状ポリアニオンであり、水溶液中でコロイド状に容易に剥離分散する。この溶液にアミノアルキルシランで処理したガラスを浸漬すると、露出した官能基と相互作用して薄膜状に吸着し、表面が粘土層で被覆される。同様の浸漬処理によりこの粘土表面上にポリアリルアミン(PAA)等のポリイオンを積層できる。これを交互に繰り返して積層する手法は交互積層法と呼ばれるが、今回、メチレンブルーとチオニンについてもPAAと同様に多層膜として積層できることを見出した。図2に示すように色素に特有の吸収帯の吸光度が積層数に比例して増加することから、ガラス基板上に均等に積層できることが確認された。

この多層膜の広角X線回折を行うと高次の回折まで観測され、1.53nmの規則的な積層構造を有する事が明らかとなった。チオニンについても同様の結果が得られ、交互浸漬法によって塩基性染料を均等に積層できることが明らかとなった。

そこで、同じ浸漬条件にてナイロンフィルムを粘土と染料に1度だけ浸漬し、その吸収スペクトルを測定した。図3に示すように、サポナイト粘土とモンモリロナイト粘土の何れを用いても未処理フィルムの1.5から2倍の染色性が得られた。これらはガラス基板上の一層当たりの吸光度と比較して10倍以上大きいことが注目されるが、ナイロンの表面の粗さや層内への浸透等から説明できる。

さらに粘土と色素の積層を繰り返すと多層膜が形成され、吸光度は概ね積層数に比例して増加した(図4)。これは、各粘土層の吸着によってナイロン表面が粘土で被覆され、各層で同等量の色素の吸着できることを示唆している。一方、粘土を用いない場合には2層目以降の吸光度の増加は見られなかった。また、積層が進むにつれて650nmの吸収帯が大きくなり、メチレンブルー分子が孤立して吸着される傾向が示された。

さらに、ナイロン繊維の表面修飾も同じ浸漬条件で検討した。目視で染色性を比較すると、吸収スペクトル以上に顕著であったが、処理による繊維強度

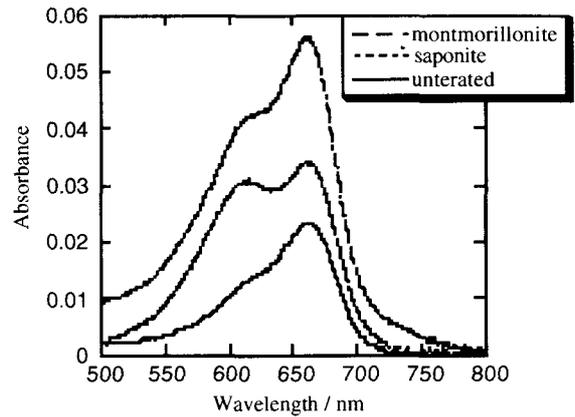


図3 ナイロンフィルム上に作成したメチレンブルー/サポナイト粘土薄膜の吸収スペクトル

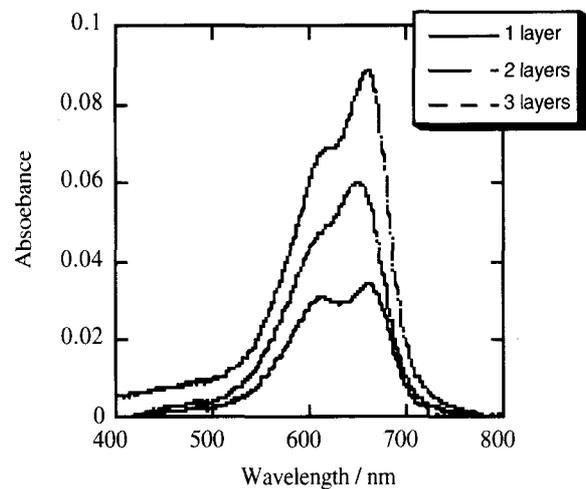


図4 ナイロンフィルム上に作成したメチレンブルー/サポナイト粘土多層膜の吸収スペクトル

の低下は確認されず、繊維本来の性質は損なわれていないことが分かった。また、走査型電子顕微鏡観察から繊維表面に薄いコーティング層が観測され、表面を重点的に修飾できることが支持された。

5. 結論

粘土によるナイロンの表面処理によって、染料と粘土の交互積層が可能となり、ナイロンの染色に塩基性染料も利用できることを明らかにした。