

令和元年度 博士学位論文

論 題

側鎖結晶性ブロック共重合体を用いた
ポリエチレンへの改質手法の開発

八尾 滋 教授指導

福岡大学大学院工学研究科
エネルギー・環境システム工学専攻

学籍番号 TD185501

氏名 石元 正一

目次

第1章 緒言

1. 緒言	
1.1 プラスチックについて	5
1.2 ポリエチレンの特性	9
1.3 従来の物性改善	10
1.4 表面改質手法	11
1.5 側鎖結晶性ブロック共重合体を用いた表面改質	14
1.6 本研究の目的	16
1.7 参考文献	17

第2章 材料および合成

2. 材料および重合	
2.1 材料	19
2.2 SCCBC の合成	21
2.2.1 重合	21
2.2.2 FT-IR による BHA-TBAEMA の同定	24
2.3 各種物性測定法	26
2.3.1 接着力試験	26
2.3.2 TEM 観察	28
2.3.3 XRD 測定	29
2.3.4 接触角測定	30
2.3.5 SEM 観察	31

第3章 側鎖結晶性ブロック共重合体を用いた高密度ポリエチレン表面への接着性の付与手法の開発

3. 側鎖結晶性ブロック共重合体を用いた高密度ポリエチレン表面への接着性の付与手法の開発	
3.1 はじめに	32
3.2 結果と考察	33
3.2.1 室温での SCCBC 改質処理結果	33
3.2.2 HDPE フィルムへの SCCBC 表面改質方法の変更による接着力の向上	36
3.2.3 浸漬温度の検討	38
3.2.4 浸漬時間の検討	43
3.2.5 BHA-TBAEMA 溶液濃度の検討	45
3.2.6 溶媒の検討	47

3.3 考察	50
3.3.1 溶解度パラメーター	50
3.3.2 TEM 画像	52
3.3.3 吸着メカニズム	53
3.4 結論	55
3.5 参考文献	56

第4章 側鎖結晶性ブロック共重合体を用いた超高分子量ポリエチレン表面への表面改質手法の開発

4. 接着性の付与手法の開発側鎖結晶性ブロック共重合体を用いた超高分子量ポリエチレン表面への表面改質手法の開発	
4.1 はじめに	57
4.2 結果と考察	58
4.2.1 XRD 測定	58
4.2.2 UHMWPE フィルムの SCCBC 表面改質	59
4.2.3 FT-IR の評価	59
4.2.4 せん断引っ張り試験の結果	61
4.2.4.1 浸漬温度の検討	61
4.2.4.2 浸漬時間と濃度の検討	64
4.2.5 機能性部位変更による親水性導入と評価	66
4.3 結論	67
4.4 参考文献	69

第5章 側鎖結晶性ブロック共重合体を用いた超高分子量ポリエチレン繊維への染色性の付与手法の開発

5. 側鎖結晶性ブロック共重合体を用いた超高分子量ポリエチレン繊維への染色性の付与手法の開発	
5.1 はじめに	70
5.2 結果と考察	70
5.2.1 超高分子量ポリエチレン繊維織布への表面改質	70
5.2.2 FT-IR の結果	72
5.2.3 SEM の結果	73
5.2.4 インクによる染色性と耐久性の評価	74
5.2.5 カヤステイン Q による染色性の評価	77
5.2.6 コールダイホット (レッド) による染色性の評価	80
5.3 結論	83
5.4 参考文献	85

第 6 章 総括	
6. 総括	86
第 7 章 発表実績	
7. 参考文献	
7.1 論文発表	89
7.2 学会発表	90
7.3 特許	91
第 8 章 謝辞	92

第1章 緒言

1.1 プラスチックについて

プラスチックは1950年から本格的に大量生産が始まった。それに伴いプラスチックの示す物性に関する詳細な研究がおこなわれるようになり、概ね50年以上の歴史がある。図1-1は世界の樹脂や繊維の世界生産量の推移を示したグラフであるが、1950年には生産量が2百万トン程度であることが示されている。それに対して2015年には約3億8千万トンも生産され、指数関数的に急激に増加していることがわかる^[1]。この増加率は、計算すると1年間に8.4%の割合となる。日本においては、1958年にエチレン・ポリエチレンが国産されるようになり、現在に至るまで生産量はもとより、技術開発分野でも石油化学業界をけん引してきた樹脂といえる。

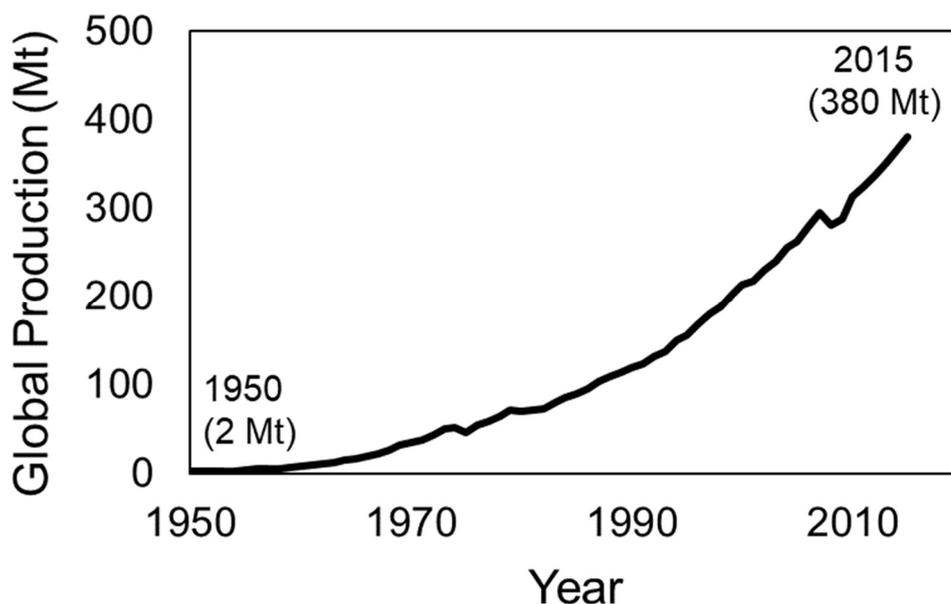


図 1-1. 世界の樹脂や繊維の世界生産量の推移

出典：R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, *Sci. Adv.*, **3**, e1700782 (2017).

プラスチックの原料は、大きく石油由来のナフサと天然ガス由来のエタンが挙げられる。これらのコストを比較するとナフサはエタンよりもここ数十年は一貫して高い。国内ではナフサを原料としてきたため、産油国周辺での緊張などで原料価格の高騰変動を受けてはいたが、国内でのエチレン生産は 1999 年に 769 万トンまで増産した^[2]。一方エタンは、中東では原油採掘時の随伴ガスのため世界で最も安い価格で売買されており、米国ではシェールガス価格に連動して NGL（天然ガス液）からの抽出コストが加わるものも、それでもナフサと比べれば安価である。今後もシェール革命によるエタン由来の安価なエチレンの供給増加が予想され、ナフサ由来のエチレンの競争力が相対的に低下する可能性もあり、日本の原料コストでの苦境は続くことが予想される。さらに国内プラントの多くが 60 年代～70 年代に建設されたものであるために老朽化が進み、メンテナンス費用、予期せぬトラブル対応への費用などの修繕費が年々上昇しているため、製造コストも上昇している。以上のような要因から、日本におけるプラスチックの生産量は徐々に減産しているが、図 1-2 に示すように世界的にはアジア諸国を中心に生産量が急増しており、今後とも上述した増加率は維持されると考えられている^[3]。

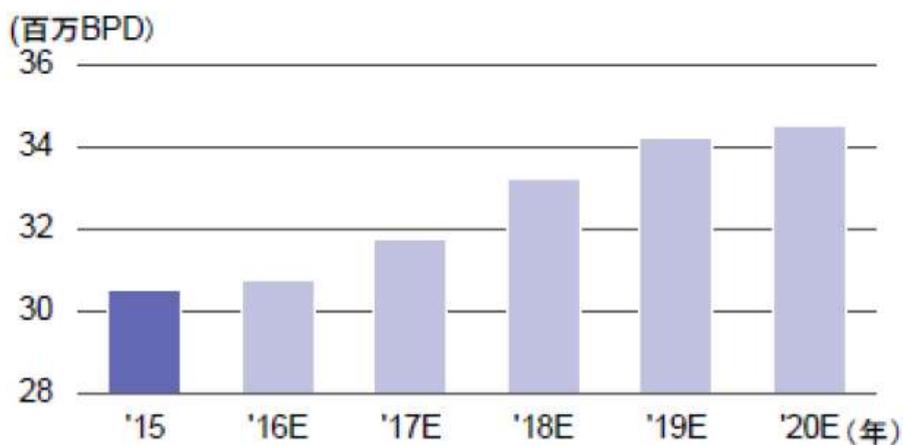


図 1-2.今後のアジア諸国のエチレン供給能力推移見通し

出典：石油産業競争力研究会(2018).

図 1-3 は生産されたプラスチックの種類別の内訳を示している。これまでに数多くのプラスチックが開発されているが、産業現場において利用されているプラスチックの種類は決して多くない。

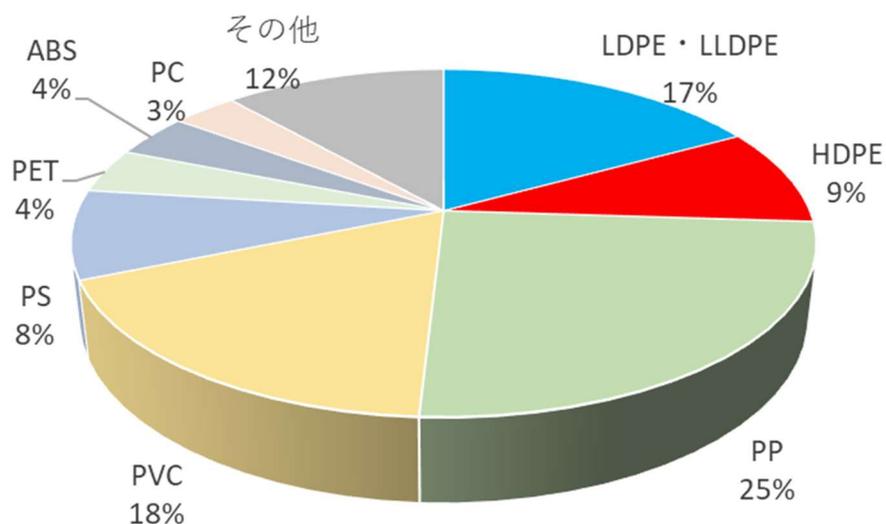


図1-3. 2018年国内プラスチック生産実績
出典：平成 30 年経済産業省生産動態統計年報

そのなかでも、ポリエチレン(Polyethylene:PE)は生産されたプラスチックの約26%もの割合を占めており、容器や自動車部材などの工業製品から、収納ケースや包装材といった家庭用品に至るまで幅広く使用されている、市場でもっとも流通している汎用樹脂の一つである^[4,5]。従来から信頼性や耐久性が要求されてきた構造材料において、PEは金属代替材料としての需要が増加している。例えばパイプ分野では、ガスパイプ、水道パイプなど各種用途に使用され、先の東日本大震災にて耐震性が実証されたこともあって金属からポリエチレンパイプへのシフトが進んでいる^[6]。またブロー分野では、ガソリントank、ドラム、パレットなどの大型ブロー分野で、耐衝撃性・成形性・形状の自由度・耐腐食性などの特徴を生かして需要が拡大している^[7]。

1.2 ポリエチレンの特性

前述したように PE が様々な用途で利用されている背景には、PE が優れた機械的強度を有しており、耐薬品性、安価、軽量、成形しやすさなどの特徴を有しているためである [8-10]

また PE は低密度 PE (Low Density PE: LDPE) [11]、直鎖状低密度 PE (Linear Low Density PE: LLDPE) [12]、高密度 PE (High Density PE: HDPE) [13]、超高分子量 PE (Ultra High Molecular Weight PE :UHMWPE) [14]などが製造されており、用途や目的に応じて適宜利用されている。近年では、熱伝導材料やリチウムイオン電池のセパレータなど新規な利用法が報告されており、今なお PE の利用の幅は広がっている [15,16]。さらに最近ではこれまで不可能とされてきた耐熱性や耐薬品性、機械的強度を向上させることを目的とした超高分子量・高密度 PE が開発されている [17]。この UHMWPE は、その生体親和性や優れた強度を活かして人工関節 [18]や防弾チョッキ [19]、ロープ [20]などに利用展開されており、ポリオキシメチレン [21]やポリブチレンテレフタレート [22]、ポリアミド [23]と同じく、エンジニアプラスチックの一つとして分類されている。

しかし、PE は極性基を有さないアルカン鎖のみで構成されていることから、表面自由エネルギーが非常に小さいという特徴を有している。そのため、PE は親水性や塗装性、接着性には乏しいために、製品になった際には加飾ができず、商業的な観点での評価は低い。従ってこれらの特性が必要な場合は、より高価あるいは物性が劣るポリテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、塩化ビニルなど他の高分子材料で代替されてきた。

1.3 従来の物性改善

上記の理由のため、PEを高機能化させ用途の拡大を目的とした研究が盛んにおこなわれてきた。具体的には、強度向上のため炭酸カルシウムやタルクなどの無機物を加えるフィラーコンパウンド、靱性付与のため熱可塑性エラストマーやゴム成分などの高分子を分散させるポリマーアロイ、着色のため顔料を加えるカラーコンパウンド、任意の表面特性を積層させるラミネート加工・コーティング法などが試みられ、一定の成果をあげて製品化に成功している^[24-27]。しかし、これらの手法では添加物の組成比率や混練時間、成形条件、加工条件のわずかな違いにより期待される半分程度しか特性が発現しないなどの問題を有している。したがってこれらの手法では再現性良く特性を発現させるためには極めて高度な製造技術が必要とされた。

1.4 表面改質手法

他方、現在簡便に PE 表面に接着性や親水性を付与させる表面改質手法が精力的に検討されている [28]。表面改質の手法は化学的処理法と物理的処理法に大別されるが、ポリエチレンは化学的に安定なため、化学的な処理で極性基を導入するためには硝酸などの環境負荷の高い試薬を用いなければならなかった [29]。そのため化学的処理では機械的強度が低下するだけでなく、生体材料への使用も困難だったことから、近年では表面改質はそのほとんどが図 1-4 に示すような物理的処理により行われている。



図1-4. 物理的処理の概略図

このようなプラズマ処理やコロナ処理、フレイム照射、UV 照射や電子線照射などにより PE の分子鎖切断を引き起こし、PE 表面に水酸基やカルボキシル基が生成させることで PE に親水性や接着性、接着性などの特性を付与することが成功している [30-33]。この中でもコロナ処理や大気圧プラズマ処理は実用化され、世界各国のプラントやコンバーターに導入されている。しかし、これらの手法は

高電圧をかけて PE 表面を処理し、表面の粗面化やピンホール形成など対象物の破壊を行う手法であり、非常に薄いワークや繊維状のワークでは低出力での処理しか行えないため、期待するよりも効果が薄くなることもある。加えてプラズマが発生した時に副産物として人体に有害なオゾンや窒素酸化物が発生することが知られている [34]。また窒素酸化物はワーク表面に留まり、後工程のコーティングでのコーティング液の pH 値を下げることになり、製品の物性安定性などに大きな影響も与える。さらに、図 1-5 に示すようにコロナ処理では経時での性能低下が著しく、半年程度しか性能が保持できないという欠点が存在する。

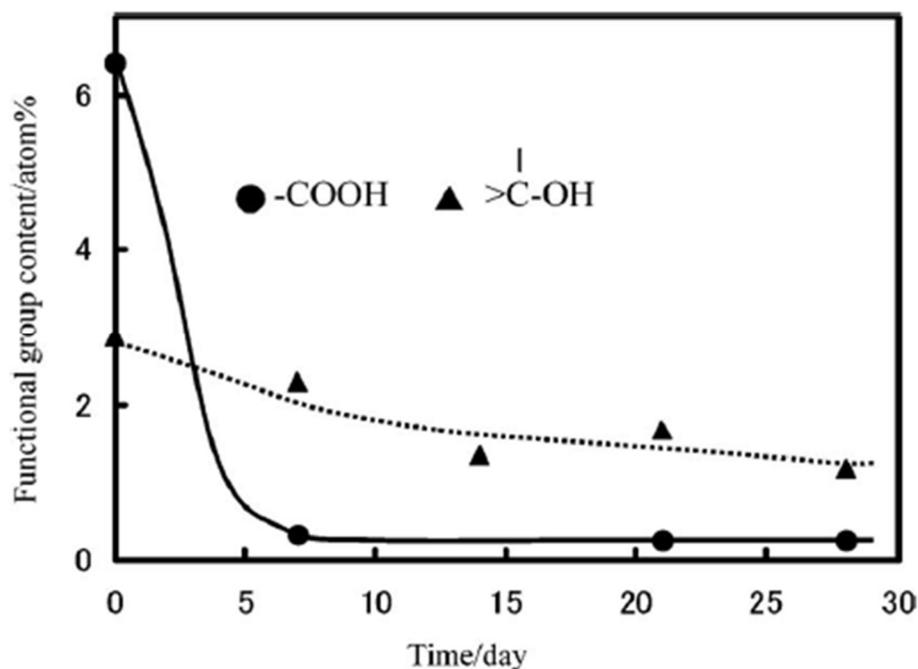


図 1-5. 空気化でコロナ処理した PP 表面官能基の暴露時間との相関
出典：小川俊夫、植松沙耶香、下條美由紀、高分子論文集., 65, 67-72(2008).

そのためコロナ処理された製品には在庫期間に限りがあり、天災などによって製造ラインが停止した場合や、一時的に大量に必要な際に、生産が対応できず、生活必需品の供給が停止することもある。事実、先の東日本大震災では包装資材の不足、容器の不足などが発生し、簡易印刷や一時的な素材変更など急場をしのいだことがある。コロナ処理などによる改質効果を長期間保持するためには、改質後にグラフト重合しなければならず、さらなる化学修飾が求められる。またこれら物理的な手法では、フィルムなどのウェブ状のサンプル表面しか処理ができず、多孔膜の細孔内部、大型の素材、立体的な素材などへの適用が難しいなど改質できる形状には制限があった。このように、現存する技術を用いても、PEの表面改質は形状や付与できる機能が極めて制限されており、改質効果も不十分であり、かつエネルギー面や環境に負荷がかかることから、今なお簡便かつ有用なPEの表面改質手法の開発が望まれている。

1.5 側鎖結晶性ブロック共重合体を用いた表面改質

一方、八尾らは 2012 年より側鎖結晶ブロック共重合体(Side-Chain Crystalline Block Copolymer : SCCBC)を用いることにより PE へ任意の特性を付与できることを明らかにしてきた [35-38]。図 1-6 には SCCBC の化学構造の一例を示しているが、本手法で使用する SCCBC は長鎖アルカン鎖を有する側鎖結晶性部位のモノマーと機能性を有するモノマーから構成されたブロック共重合体である。

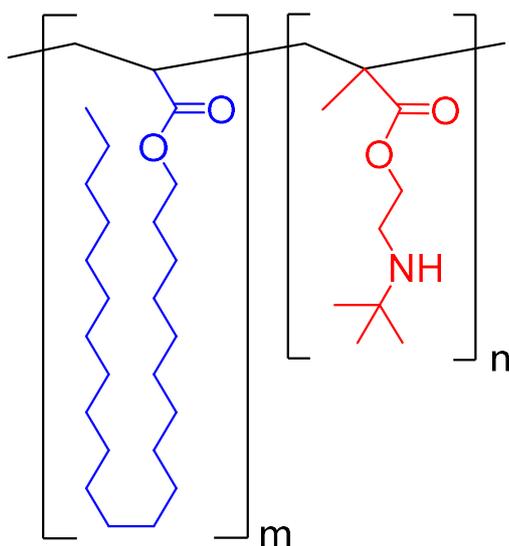


図1-6. SCCBCの化学構造

図 1-7 には SCCBC を用いた改質メカニズムを模式的に示している。

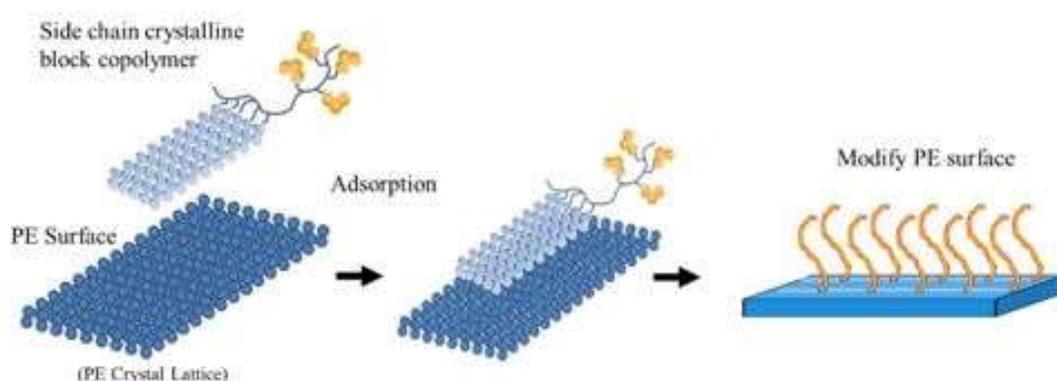


図 1-7. SCCBC を用いた PE への改質メカニズムの模式図

SCCBC を用いた PE の改質プロセスは、PE を SCCBC の希薄溶液に浸漬するのみである。浸漬することにより、溶解している SCCBC の側鎖結晶性部位が van der Waals force により PE 表面に引き寄せられる。そして SCCBC の側鎖結晶性部位と PE 鎖がその類似性により相溶状態に似た高分子同士の絡み合いが生じ、長鎖アルカン鎖が PE 層内に取り込まれる。溶媒から取り出され、乾燥に伴い溶媒が除去されると、PE 鎖および SCCBC の長鎖アルカン鎖からなる側鎖結晶性部位の双方が高い結晶性を有しているため、側鎖結晶性部位と PE が相互侵入した層が一体化して共結晶を形成する結晶化超分子間力により SCCBC が PE 表面に強固に吸着する。その結果、機能性部位がポリエチレンの表面をブラシのように覆うことで、機能性部位の新たな表面が形成されるため、PE 表面に親水性や接着性、染色性、生体親和性などの種々の機能性を付与することが可能となる。

1.6 本研究の目的

八尾らのこれまでの研究では、SCCBC のこの特異な機能を利用することにより、PE 微粒子分散液に対して SCCBC を添加することにより分散性が大幅に向上する分散剤効果や、PE フィルムに SCCBC 溶液を塗布することによる水に濡れやすくなる親水化効果が発現することを明らかにしてきた。このような分散性や親水性に関しては、様々なポリエチレンに対して付与することが可能であった。しかし、接着性に関しては LDPE あるいは LLDPE には良好に付与することが可能であったが、HDPE に対しては十分な接着力を付与させることは困難であった。これは、溶媒に浸漬するという手法のみでは高結晶性である HDPE の表面構造を十分に緩和させ、SCCBC の側鎖結晶性部位との共結晶性を発現させることが困難であったためと考えられる。

そこで本研究では HDPE に対しても十分な機能性付与が実現できる改質手法の開発並びにその機能の評価を目的とした研究を実施した。さらに HDPE の中でも、物理的な処理法でも改質が困難とされている超高分子量 PE に対する適用性についても検討を行い、その接着性や親水性を評価した。

1.7 参考文献

- [1] R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, *Sci. Adv.*, **3**, e1700782 (2017).
- [2] 石油化学工業協会 日本石油化学の歩み
- [3] みずほ銀行 みずほ産業調査, **61**, 1 (2019).
- [4] J. Zia, U.C. Paul, J.A. Heredia-Guerrero, A. Athanassiou, D. Fragouli, *Polym.*, **175**, 137–145 (2019).
- [5] H.A. Maddah, *Am. J. Polym. Sci.*, **6**, 1–11 (2016).
- [6] 管路の耐震化に関する検討会事務局 管路の耐震化に関する検討会 (2013)
- [7] Haruhiko K, *Polymers.*, **46**, 472-475(1997).
- [8] Hassinen J, Lundbäck M, Ifwarson M, Gedde UW. *Polym. Degrad. Stab.*, **84**, 261–267 (2004).
- [9] Pantaleão I, Pintado MME, Poças MFF. *Food Chem.*, **102**, 481–487 (2007).
- [10] Shapawi R, Ng W-K, Mustafa S. *Aquaculture*, **18**, 118–126 (2007).
- [11] Zia J, Paul UC, Heredia-Guerrero JA, Athanassiou A, Fragouli D. *Polym.*, **175**, 137–145 (2019).
- [12] Wang S, Zhou Q, Liao R, Xing L, Wu N, Jiang Q. *Polymers*, **11**, 1149–145 (2019).
- [13] Li L, Shi H, Liu Z, Mi L, Zheng G, Liu C, Dai K, Shen C. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**, 3636–3647 (2019).
- [14] Peacock AJ. Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications. Boca Ranton, FL: CRC Press; (2000).
- [15] Shen S, Henry A, Tong J, Zheng R, Chen G. *Nat Nanotechnol.*, **5**, 251–255 (2010).
- [16] Yoneda H, Nishimura Y, Doi Y, Fukuda M, Kohno M. *Polym J.*, **42**, 425–437 (2010).
- [17] Takajo T, Takahara A, Kichikawa T. *Polym. J.*, **40**, 716–724 (2018).
- [18] Ishihara K. *Polym. J.*, **47**, 587–597 (2015).
- [19] Chabba S, van Es M, van Klinken EJ, Jongedijk MJ, Vanek D, Gijsman P, van der Waals ACLM. *J. Mater. Sci.*, **42**, 2891–2893 (2007).

- [20] Han G, Tao X, Li X, Jiang W, Zuo W. *J. Eng. Fiber. Fabr.*, **11**, 9–16 (2016).
- [21] Goossens S, Groeninckx G. *Macromolecules*, **39**, 8049–8059 (2006).
- [22] Wang J, Liu X, Jia Z, Sun L, Zhu J. *Eur. Polym. J.*, **109**, 379–390 (2018).
- [23] Ding X, Xu R, Yu D, Chen H, Fan R. *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3053–3511 (2003).
- [24] Levi-Sasson A, Meshi I, Mustacchi S, Amarilio I, Benes D, Favorsky V, Eliasy R, Aboudi J, Haj-Ali R. *Compos. Part B: Eng.*, **57**, 96–104 (2014).
- [25] Wenelska K, Mijowska. *New J. Chem.*, **41**, 13287–13292 (2017).
- [26] Sadeghifar H, Argyropoulos DS. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **3**, 349–356 (2015).
- [27] Madhu G, Bhunia H, Bajpai PK. *Polym. Eng. Sci.*, **54**, 2155–2160 (2014).
- [28] Desai SM, Singh RP. In *Long Term Properties of Polyolefins*, Albertsson, AC, Eds., Springer: Berlin, Vol. 169, p 231 (2004).
- [29] Ogawa T, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **38**, 295–305(2002).
- [30] Shina J, Liu X, Chikthimmah N, Lee YS. *Appl. Surf. Sci.*, **386**, 276–84 (2016).
- [31] Zheng Y, Miao J, Zhang F, Cai C, Koh A, Simmons TJ, Mousa SA, Linhardt RJ. *React. Funct. Polym.*, **100**, 142–50 (2016).
- [32] Nam K, Iwata T, Kimura T, Ikake H, Shimizu S, Masuzawa T, Kishida A. *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 40885 (2014).
- [33] Severini F, Landro LD, Galfetti L, Meda L, Ricca G, Zenere G. *Macromol. Symp.*, **181**, 225–43 (2002).
- [34] Mark Strobel, *Plasmas and Polymers*, **8**, 1, (2003).
- [35] Hirai S, Takeda M, Nitta N, Nakano R, Sekiguchi H, Yao S. *Kobunshi Ronbunshu*, **75**, 75–79 (2018).
- [36] Miho Y, Hirai S, Nakano R, Sekiguchi H, Yao S. *Polym. J.*, **50**, 439–445 (2018).
- [37] Yao S. *Kobunshi Ronbunshu*, **73**, 139–46 (2016).
- [38] Nakano R, Sekiguchi H, Yao S. *Macromol. Symp.*, **349**, 44–50 (2015).

第2章 材料および重合

2.1 材料

LDPEは宇部丸善ポリエチレン(株)製のUBEポリエチレンF52Nを用いた。HDPEは京葉ポリエチレン(株)製のFX201Aを用いた。UHMWPEは淀川ヒューテック(株)製を用いた。表面改質効果や接着力を評価するために、これらを Hot Compression Machine (IMC-180C, Imoto machinery Co., Ltd.)を用いて 25 MPa、180 °Cで2分間プレスすることにより、厚さ 500 μm のフィルムを作製した。UHMWPE の繊維織布としては、IZANAS_{TM}DD1191(165 dTex) および IZANAS_{TM}DD1312 (440 dTex) (共に Toyobo Co., Ltd)の2種類を使用した。

側鎖結晶性成分のモノマーには Behenyl acrylate (BHA, Blemmer VA、NOF Corp.)、Stearyl acrylate (STA, 東京化成工業(株))、親水性の機能性モノマーには di(ethylene glycol) ethyl ether acrylate (DEEA, Sigma-Aldrich Co., LLC.)、接着性の機能性モノマーには 2-(Tert-butylamino)ethyl methacrylate (TBAEMA, Sigma-Aldrich Co., LLC.)を使用した。また NMP 法によるリビングラジカルのラジカル発生剤兼制御剤として 2-methyl-2-[N-tert-butyl-N-(1-diethoxyphosphoryl-2,2-dimethylpropyl)aminoxy] propionic acid (chemical structure is shown in Figure 2) (BlocBuilder®MA, Arkema Inc.)を用いた。これら化合物の各構造式を図 2-1 に示す。

また基材の改質の際に用いた酢酸ブチル、イソプロピルアルコール、デカリン、キシレン、DMF,などの溶媒は和光純薬工業(株)製を精製せずに使用した。

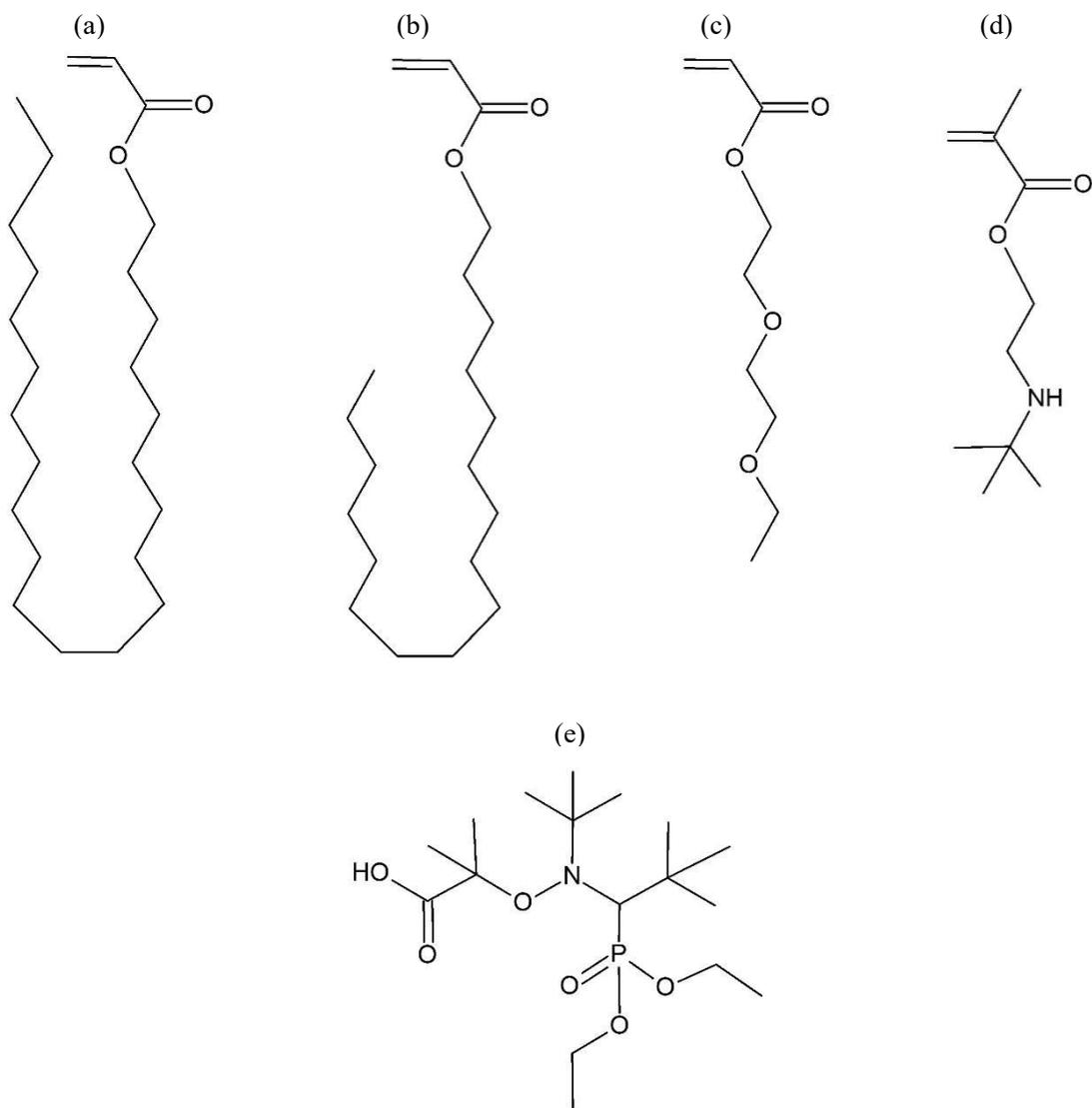


図 2-1.各材料の構造式

(a)BHA, (b)STA, (c)DEEA, (d)TBAEMA and (e) BlocBuilder®MA,

2.2 SCCBC の合成

2.2.1 重合

今回重合にはニトロキシドを介したラジカル重合によるリビングラジカル重合 (NMP 法) を用い、SCCBC の重合を行った。重合の開始剤かつラジカルの制御剤としてアルケマ社製の BlocBuilder®MA を使用しており、本反応では外部ラジカル源や金属触媒を必要とせず、工業的に可能な温度域で加熱するだけで簡単に重合が制御できる点が特長である。また NMP 法はスチレンやアクリル・メタクリル系モノマーの種類や添加量を変えることで、種々組成比や分子量の SCCBC を自在に合成することが可能である。本研究では 2 種類の異なる SCCBC (BHA-TBAEMA と STA-DEEA) の合成を試みた。BHA-TBAEMA は試料に接着性を付与させるために、STA-DEEA は試料に親水性を付与させるために適用した。

図 2-2 には重合実験スキームを示している。BHA-TBAEMA の重合では、最初に BHA と酢酸ブチルおよび BlocBuilder®MA を窒素置換したセパラブルフラスコに投入することで、側鎖結晶性部位の重合を行った。この際のオイルバスでの重合温度は 110°C、攪拌翼の回転速度は 90 rpm、重合時間は 24 間とした。設定時間経過後、同じセパラブルフラスコに脱気を行った TBAEMA が入った酢酸ブチル溶液を投入し、やはり 110°C で 24 時間反応させた。その後反応を終了させるために反応溶液を空気中で暴露し、急冷を行った。重合された SCCBC 溶液をメタノールに投入することで SCCBC の再沈殿を行ない、吸引ろ過を行なうことにより、BHA と TBAEMA を有する SCCBC を合成することに成功した。本実験での BHA: BlocBuilder®MA: TBAEMA の原料モル比は 1.00:0.08:2.06 であっ

た。

STA-DEEA の重合では、最初に STA と酢酸ブチルおよび BlocBuilder®MA を窒素置換したセパラブルフラスコに投入することで、側鎖結晶性部位の重合を行った。この際のオイルバスでの重合温度は 110 °C、攪拌翼の回転速度は 90 rpm、重合時間は 24 時間とした。設定時間経過後、同じセパラブルフラスコに脱気を行った DEEA が入った酢酸ブチル溶液を投入し、やはり 110 °C で 24 時間反応させた。その後反応を終了させるために反応溶液を空气中で暴露し、急冷を行った。重合された SCCBC 溶液をメタノールに投入することで SCCBC の再沈殿を行ない、吸引ろ過を行なうことにより、STA と DEEA を有する SCCBC を合成することに成功した。の実験での STA: BlocBuilder®MA:DEEA の原料モル比は 1.00:0.06:1.72 であった。図 2-3 にはこれらの重合により得られた各 SCCBC の化学構造を、また表 2-1 には GPC から得られた種々の分子量のデータと後述する各章番号を示す。

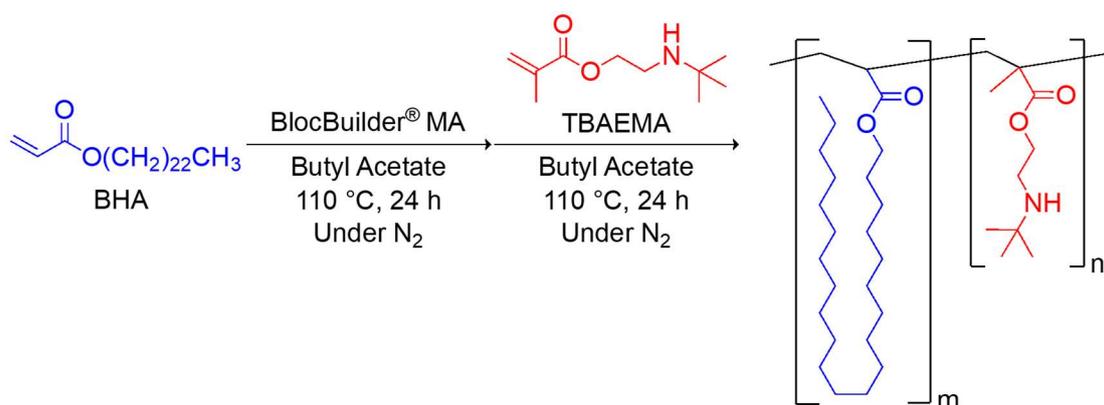


図2-2. SCCBCの重合手順

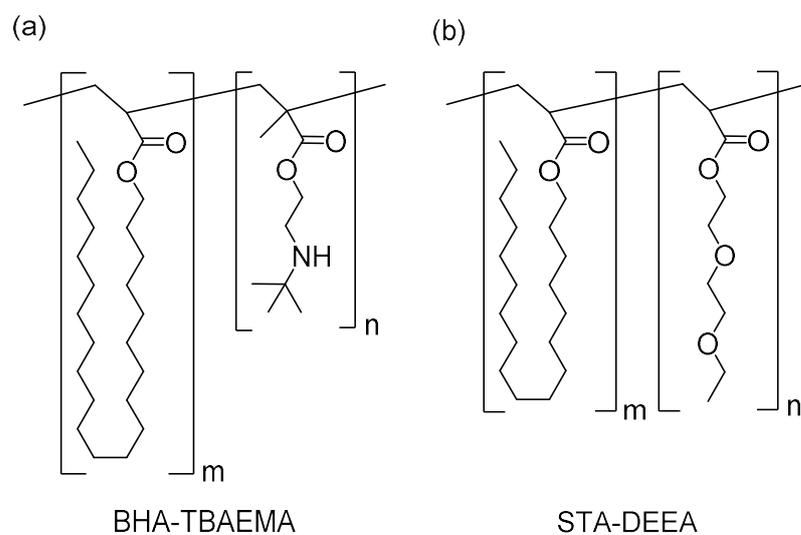


図 2-3. SCCBC の化学構造 (a) BHA-TBAEMA と (b) STA-DEEA

表 2-1. 重合した SCCBC の数平均分子量 (M_n), 重量平均分子量 (M_w),
分子量分散度(PDI)および後述する使用した章番号

SCCBC type	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI	使用章
BHA-TBAEMA	5,600	6,300	1.12	3 章、4 章、5 章
STA-DEEA	8,600	5,500	1.57	4 章

2.2.2 FT-IR による BHA-TBAEMA の同定

改質による表面官能基の解析は、FT-IR spectroscopic (Spectrum Two (PerkinElmer))により確認した。得られたスペクトルから化学構造の判別・同定を行った。



図 2-4. FT-IR 測定装置

図 2-5 にはこの実験で用いた重合前のモノマーである TBAEMA と BHA と重合した SCCBC である BHA-TBAEMA の FT-IR を測定した結果を示す。TBAEMA のピークには 2960 cm^{-1} に CH_3 の非対称伸縮振動、 2925 cm^{-1} に CH_2 の非対称伸縮振動、 2850 cm^{-1} に CH_2 の対称伸縮振動、 1735 cm^{-1} に $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 1645 cm^{-1} にビニル基の炭素間二重結合の伸縮振動、 1470 cm^{-1} に CH_2 の変角振動、 1380 cm^{-1} に CH_3 の変角振動、 1250 cm^{-1} にビニルエーテル、 1230 cm^{-1} に C-N の伸縮振動、 $1150\sim 1070\text{ cm}^{-1}$ に C-O-C の各種伸縮振動、 725 cm^{-1} に $(\text{CH}_2)_n$ の変角振動がそれぞれ現れた。BHA のピークには 2850 cm^{-1} に CH_2 の対称伸縮振動、 1735 cm^{-1} に $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 1645 cm^{-1} にビニル基の炭素間二重結合の伸縮振動、 1470

cm^{-1} に CH_2 の変角振動、 1380 cm^{-1} に CH_3 の変角振動、 1250 cm^{-1} にビニルエーテル、 $1150\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ に C-O-C の各種伸縮振動、 725 cm^{-1} に $(\text{CH}_2)_n$ の変角振動がそれぞれ現れた。その結果、重合した BHA-TBAEMA には TBAEMA と BHA に両ピークを含むが、 CH_3 に由来するピークが CH_2 に由来するピークよりも弱く、ビニル基とビニルエーテルに由来するピークは消失した。

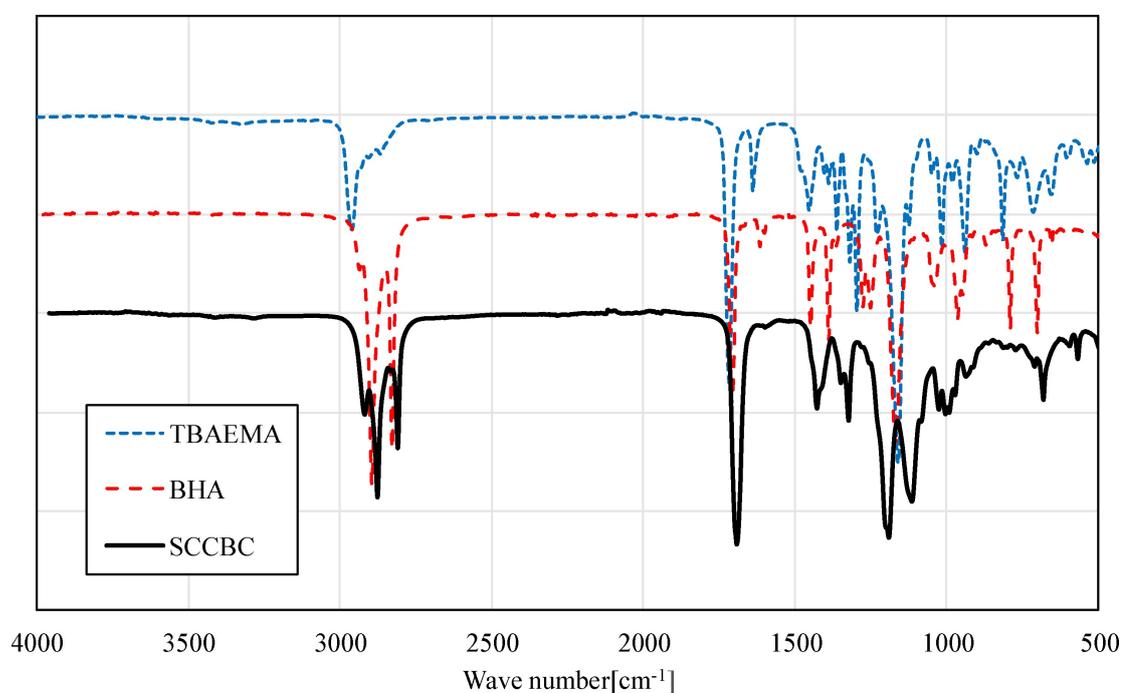


図 2-5. FT-IR の結果

(青)TBAEMA のモノマー、(赤)BHA のモノマー、(黒) SCCBC (BHA-TBAEMA)

2.3 各種物性測定法

2.3.1. 接着力試験

接着力評価に用いたフィルム形状は、T型剥離試験では $100.0 \times 12.5 \times 0.5$ (length×width×thickness in mm)、引張試験では $100.0 \times 25.0 \times 0.5$ (length×width×thickness in mm)の規格で裁断した。

接着性の確認には、東亜合成(株)製の α -cyanoacrylateを主成分とするアロンアルファ 201 を用いた。改質した2枚のPEフィルムの一定面積 (T型剥離試験では 75.0×12.5 (length×width in mm)、引張試験では 12.5×25.0 (length×width in mm))に接着剤を塗布してPEフィルム同士を接着させ、接着面を完全に硬化させるために1日風乾を行った。また接着剤層の厚さは0.1mmである。

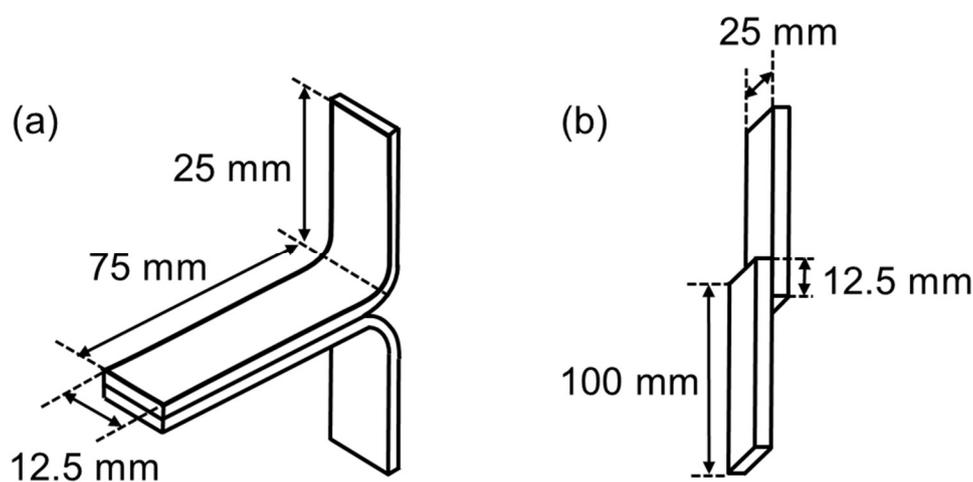


図 2-6. サンプルの規格 (a) T型剥離試験 (b) 引張せん断試験

接着力試験の評価には図 2-7 に示す(株)島津製作所の小型卓上試験機 EZ-LX(EZ-LX, Shimadzu Corp.)を使用した。T 型剥離試験は 10mm/min で 150mm までクロスヘッドを動かし、引張せん断試験は 1mm/min で 20mm までクロスヘッドを動かして試験を行った。

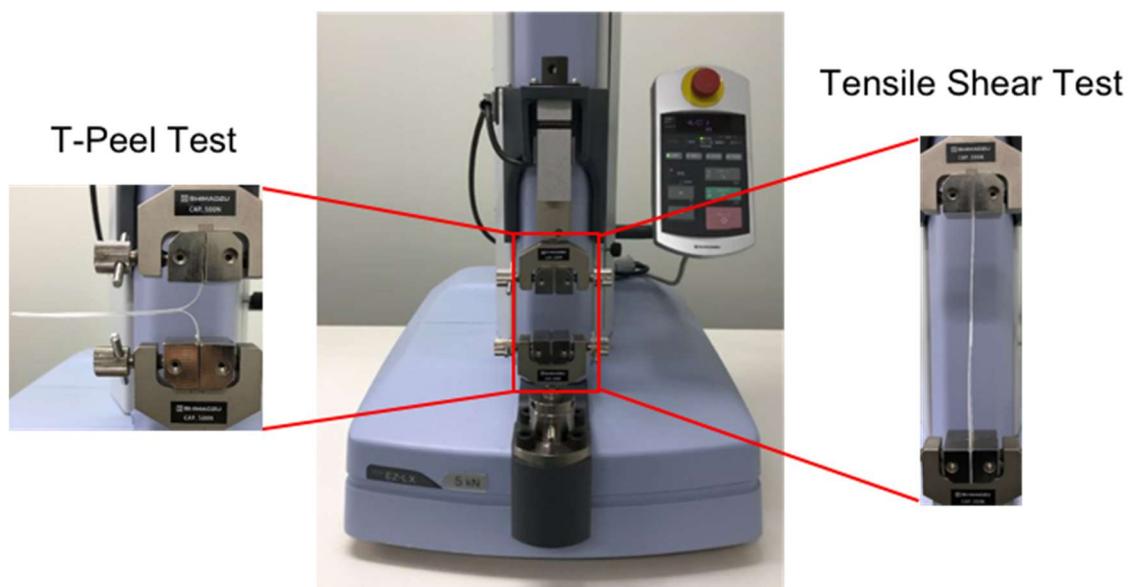


図 2-7. 小型卓上試験機

2.3.2. TEM 観察

改質表面の TEM 評価には株式会社東ソー分析センター所有の JEM-2100F (JEOL Ltd.)を使用した。エポキシ樹脂で包埋後、 RuO_4 で 20 分間染色し、マイクロームで 100nm の切片を作製後に印加速度は 200kV で測定を行った。BHA-TBAEMA が染色された。



図 2.8. TEM 測定装置

2.3.3 XRD 測定

結晶構造評価のため、薄膜試料を 20 mm 角に切断し、X 線を照射することで解析を行った。使用した機械は図 4-1 に示す島津製作所の XRD-6100X 線回折装置を使用した。X 線発生条件は (Cu, 40 kV, 30 mA)、スリット条件は (divergence slit = 1 deg, scatter slit = 1 deg, receiving slit = 0.3 mm)、スキャン条件は (scan speed = 2 deg/min, sampling pitch = 0.02 deg, preset time = 0.6 sec) で測定を行った。



図 2-9. XRD-6100X 線回折装置

2.3.4 接触角測定

親水性などの改質効果の評価では、接触角測定を行った。図 2-10 には測定に用いた接触角測定装置 DropMaster DM-301 (共和界面科学社製) の外観を示す。接触角はサンプルに脱イオン水を滴下し、その画像を取り込む。取り込んだ画像をもとにパソコン内のソフト「FAMAS」の画像処理によって接触角を自動的に算出した。



図 2-10. 接触角測定装置

2.3.5 SEM 観察

改質前後の表面状態を SEM (JSM-6060:JEOL)により観察した。観察前には Pt coater (JFC-1600:JEOL)を用いて白金を被膜させた。被膜条件は 20 mA で 30 秒行った。SEM は表 2-1 の条件で測定した通りである。

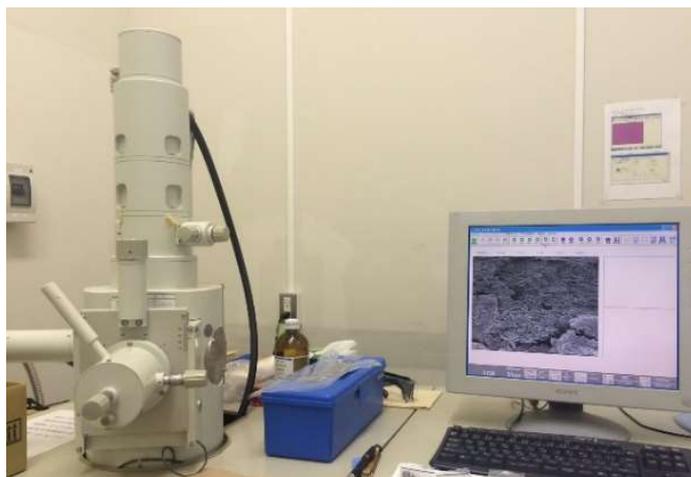


図 2-11. SEM 装置

表 2-2. SEM の測定条件

Resolution	3.5nm
Acceleration voltage	0.5 ~ 30kV
Magnification	×5 ~ 300,000
Sample size	150 mmφ(Max)
Sample movement	X direction : 20mm Y direction : 10mm Z direction : 5~48mm Slope : -10°~90° Rotation : 360°

第3章 側鎖結晶性ブロック共重合体を用いた高密度ポリエチレン表面への接着性の付与手法の開発

3.1 はじめに

1章でも既述したように、これまでの研究では、PE 微粒子分散液に対して SCCBC を添加することにより分散性が大幅に向上すること、あるいはフィルムに SCCBC 溶液を塗布すれば親水性が向上することを明らかにしてきた。しかし、接着性に関しては低密度系の PE には良好な接着性の付与が可能だったが、高密度系の PE に対しては十分な接着力を付与させることは困難だった。そこで今回は改質する際の溶液の濃度や浸漬時間、浸漬温度を種々変更させて改質した PE フィルムを接着させ、T型剥離や引張せん断試験により接着力を評価することにより表面改質の最適条件を決定し、SCCBC を用いた高密度 PE の接着力の付与手法の開発を試みた。

3.2 結果と考察

3.2.1 室温での SCCBC 改質処理結果

改質を行う 2.1 で作成した LDPE フィルムと HDPE フィルムは、改質前にその表面を水、アセトン、水の順番で洗浄した。1 章で既述した八尾らの実験方法に従い、改質溶液には BHA-TBAEMA の SCCBC の 0.1wt%キシレン溶液を作成した。図 3-1 には、八尾らの行った改質手順を示す。ここでは 20°Cの改質溶液にフィルムを 5 分間浸漬させ、そののち基材を溶液から取り出して溶媒を留去するために風乾させ、SCCBC 表面改質品を得た。

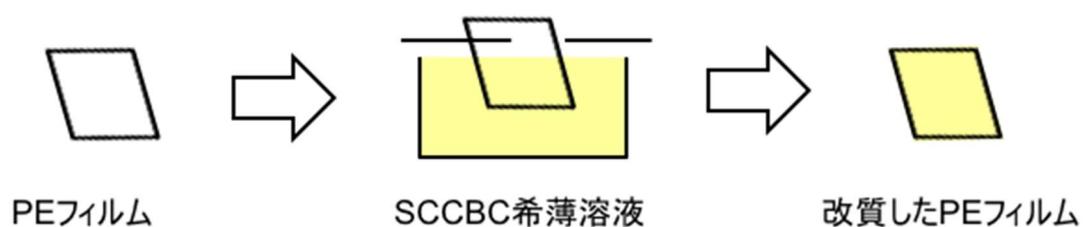


図 3-1. SCCBC を用いた PE フィルムへの改質手順

図 3-2 には 2.3.1 の接着試験方法に従って(a)T 型剥離試験と(b)せん断引張試験により接着力の評価を行なった結果を示す。

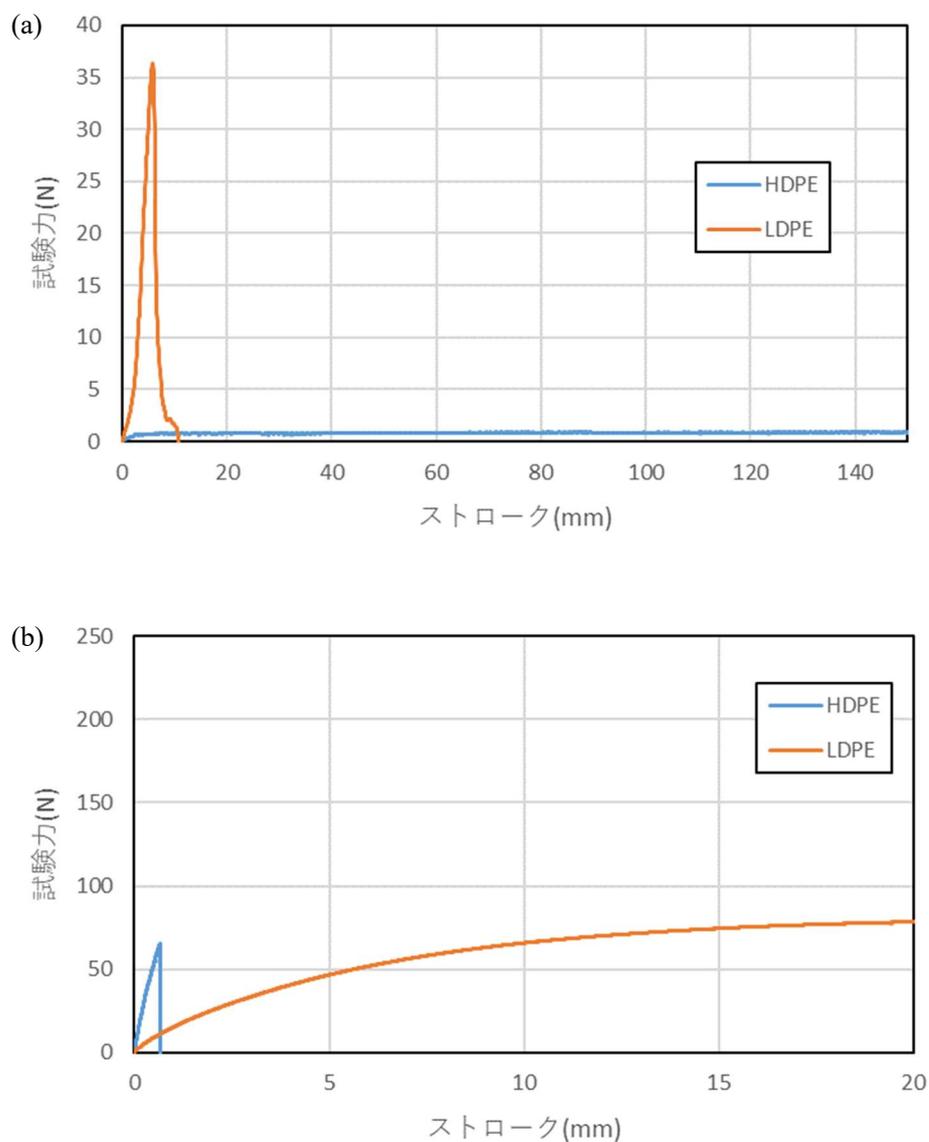


図 3-2. LDPE フィルムと HDPE フィルムの接着力試験結果
(a) T 型剥離試験結果、(b)せん断引張試験結果

図 3-2(a)に示すように T 型剥離試験では LDPE フィルムは引張試験中に材料破壊が起こり最大 36.3N の試験力を示したが、HDPE フィルムでは接着面が剥

がれていき 1.0N の接着力しか示さなかった。また図 3-2(b)に示すようにせん断引張試験では LDPE は接着面での剥離が起こらずにフィルムが延伸して最大 78.5N の試験力を示したが、HDPE フィルムでは接着力は 65.3N を示したが、接着面がすぐに剥がれて、十分な接着力を示さなかった。この実験より従来までの SCCBC 溶液での表面処理では HDPE に対して強固な接着力を与える表面改質が行えないことが分かった。

3.2.2 HDPE フィルムへの SCCBC 表面改質方法の変更による接着力の向上

次に 3.2.1 と同様に HDPE フィルムを BHA-TBAEMA 0.1wt%キシレン溶液に 5 分浸漬させるが、改質液の温度を 100°Cとして接着試験のサンプルを作成した。これら改質試料を用い、3.2.1 と同様に接着試験を行い接着力の評価を行った。また、非改質の HDPE フィルム、3.2.1 の 20°Cで改質をした HDPE フィルムの接着試験の結果も併せて、図 3-3 に示す。

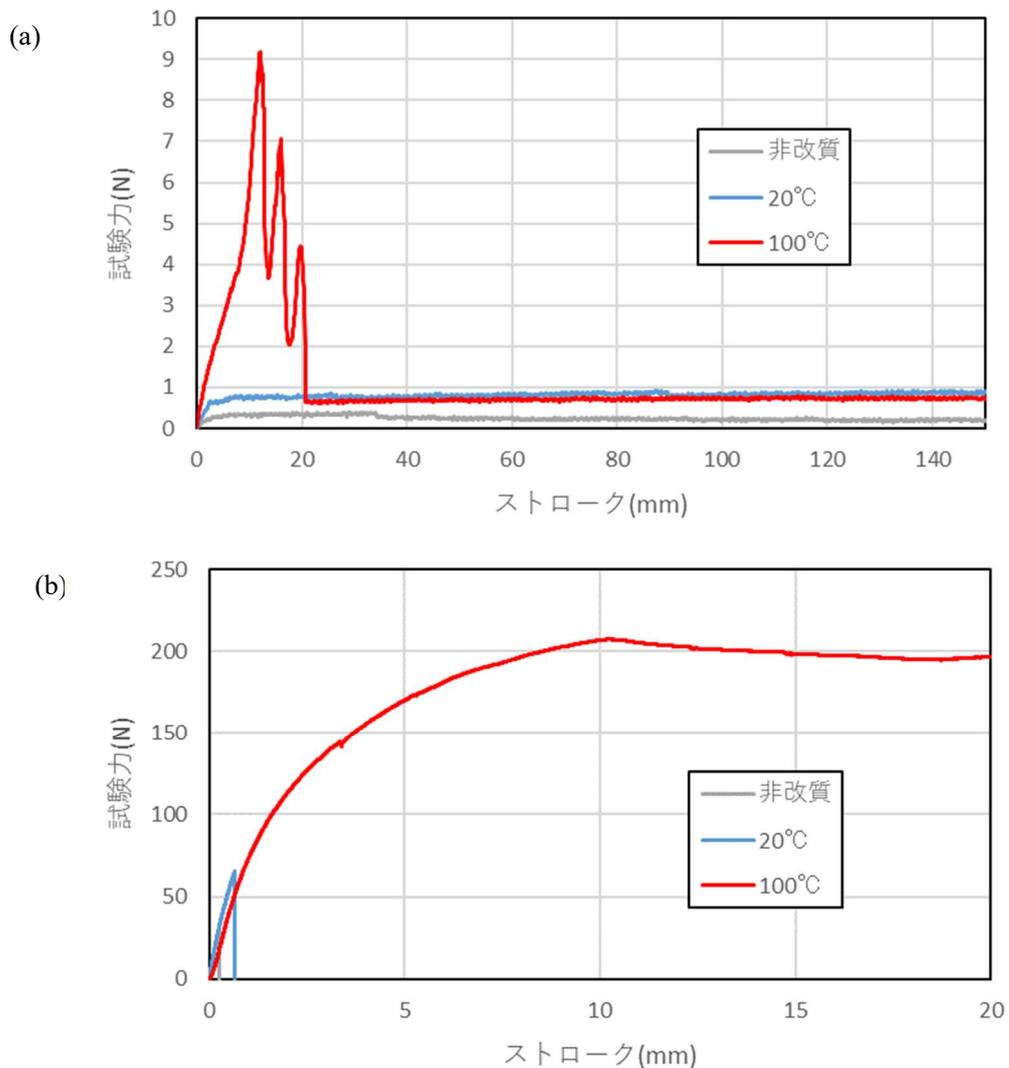


図 3-3. 100°Cで BHA-TBAEMA 処理をした HDPE フィルムの接着力試験結果
(a) T 型剥離試験結果、(b)せん断引張試験結果

図 3-3(a)に示すように T 型剥離試験では従来の改質方法である 20℃の BHA-TBAEMA 溶液で処理をすると HDPE は接着面での剥離をしながら 1.0N の接着力しか示さなかったが、100℃で処理をすることで引張試験中に断続的に材料破壊が起こり最大 9.2N の試験力を示した。また図 3-3(b)に示すようにせん断引張試験では従来の改質方法である 20℃の BHA-TBAEMA 溶液で処理をすると HDPE フィルムは接着面が剥がれていき 65.3N の接着力しか示さなかったが、100℃で処理をすることで接着面での剥離が起こらずにフィルムが延伸して最大 207.2N の試験力を示した。また、いずれの試験方法でも非改質 HDPE フィルムの試験力が最も低かった。この実験より従来までの手法と異なり、100℃で BHA-TBAEMA 0.1 wt%キシレン溶液に 5 分間浸漬することで HDPE フィルムに接着面が剥がれないほど強固な改質が可能ながことが分かった。

この実験結果をもとに、SCCBC 処理をする際の温度、浸漬時間、濃度、溶媒種類について検討を行った。

3.2.3 浸漬温度の検討

3.2.1 と同様に HDPE フィルムを BHA-TBAEMA0.1 wt%キシレン溶液に 5 分浸漬させるが、改質液の温度は 20℃、40℃、60℃、80℃、100℃として接着力が最大限発現する改質温度の最適化を試みた。

3.2.1 と同様に T 型剥離試験を行い、接着力(mm/N)の最大値を評価するためサンプル数を最低 5 回とし、その最大値の平均を算出した。結果を図 3-4 に示す。

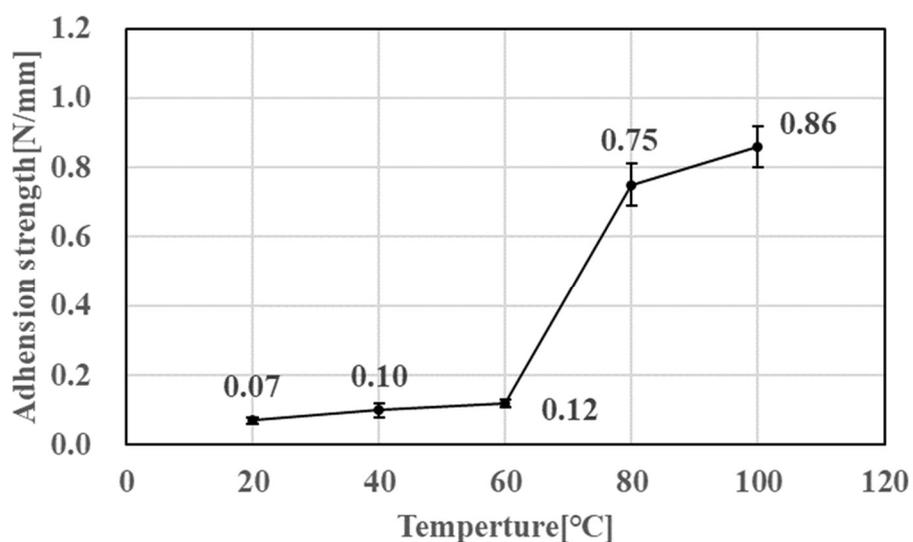


図 3-4. 温度を変更して改質した HDPE フィルムの T 型剥離試験の結果

BHA-TBAEMA0.1 wt%キシレン溶液 5 分間浸漬

全く改質せずに HDPE フィルム同士を接着剤を使用して接着させたサンプルは、試験後接着面で容易に剥離が生じ、最大の剥離力が 0.03 N/mm だったことから接着力はほとんど示さなかったことが分かる。次に、HDPE フィルムを SCCBC が 0.1wt%添加されているキシレン溶液に 20 °Cで 10 分間浸漬させて改

質を行なって接着させたサンプルの接着力を評価した。その結果、最大の剥離力が 0.07N/mm と接着力のわずかな向上が認められたが、非改質の HDPE フィルムの値とそれほど差がなく、接着力はほとんど有していないことがわかった。引き続き、SCCBC 溶液の温度を $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ や $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ に昇温した状態で HDPE フィルムの改質を試みた結果、 0.10N/mm , 0.12N/mm と徐々に接着力が向上していったが、まだ十分な接着力とは評価できなかつた。それに対して、HDPE フィルムを $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ の SCCBC 溶液で改質して接着させたサンプルは、最大の剥離力が 0.75 N/mm と大幅な向上が認められた。また SCCBC 溶液を $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ で改質したサンプルにおいても 0.86 N/mm を示した。したがって $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の SCCBC 溶液に 5 分間浸漬させて改質することにより、HDPE フィルムを化学的に改質し、強固な接着性を付与することに成功した。

図 3-5 には T 型剥離試験後のサンプル画像を示している。図 3-5(a)には何も改質を行っていない非改質の HDPE フィルムの画像を示しているが、試験後、接着面で容易に剥離してしまった。それに対して、図 3-5(b) には $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ の SCCBC 溶液に浸漬させて改質した HDPE フィルムの試験後の画像を示している。この剥離実験では接着面での剥離が起きず、HDPE フィルムの基板自体が破壊してしまった。これらの結果は SCCBC の希薄溶液を加熱して浸漬させた HDPE フィルムは基板が破壊するほどに HDPE 表面が化学改質されており、接着界面が強固であることが明らかになった。

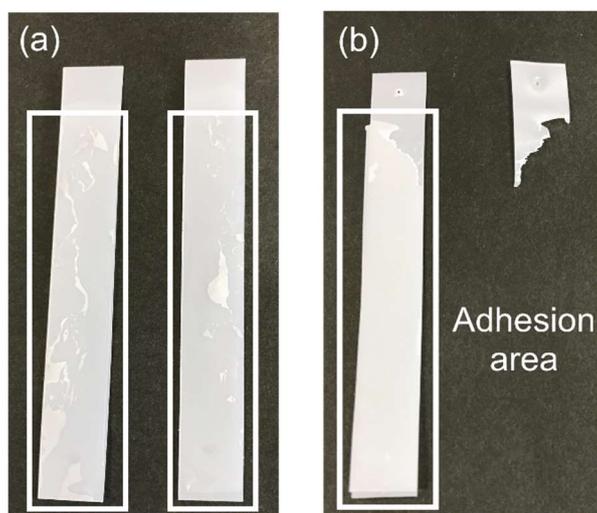


図 3-5. T 型剥離試験後の画像

(a) 非改質の HDPE フィルム (b) SCCBC により改質した HDPE フィルム

T 型剥離試験では試験開始後に PE が破壊してしまい、剥離力の正確な評価が困難だった。そこで接着力の最大荷重を定量的に評価するために、引張せん断試験も併せて検討した。表面改質方法は 3.2.3.1 と同様に行った。図 3-6 には改質する際の温度を変更して接着させた HDPE フィルムの引張せん断試験の結果を示す。

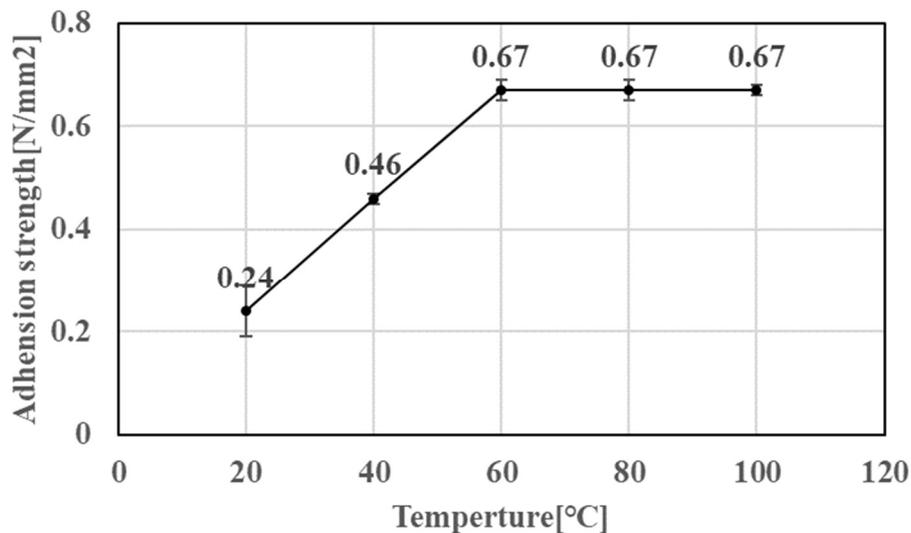


図 3-6. 温度を変更して改質した HDPE フィルムの引張せん断試験の結果
BHA-TBAEMA0.1 wt%キシレン溶液 5 分間浸漬

非改質の HDPE フィルム同士を接着させて試験を行なったところ、破断力が 0.09 N/mm^2 となり接着力はほとんど有していなかった。また SCCBC の 0.1wt% キシレン溶液を $20 \text{ }^\circ\text{C}$ に設定し、HDPE フィルムを 10 分間浸漬させて改質を行なって改質し、これらを接着させたものは 0.24 N/mm^2 と接着力の向上が認められた。また $40 \text{ }^\circ\text{C}$ では 0.46 N/mm^2 とさらに向上し、 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上で改質した HDPE フィルムでは、 0.67 N/mm^2 と大幅に破断力が向上した。

図 3-7 には引張せん断試験後の HDPE フィルムの画像を示す。図から非改質の HDPE フィルムは試験後に容易に接着界面での剥離が生じてしてしまったことが分かる。それに対して、 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上で改質して接着させた HDPE フィルムは接着部では破断せず、接着面以外の HDPE 部分が伸びてしまった。接着させずに HDPE フィルムのみを引張せん断試験で引っ張ったところ、 0.67 N/mm^2 で HDPE フィルムが伸び始めた。したがって、HDPE フィルムを $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上の

SCCBC の希薄溶液に浸漬させて改質することにより、HDPE 基板が先に破壊するほどに強固な接着力を付与することに成功した。

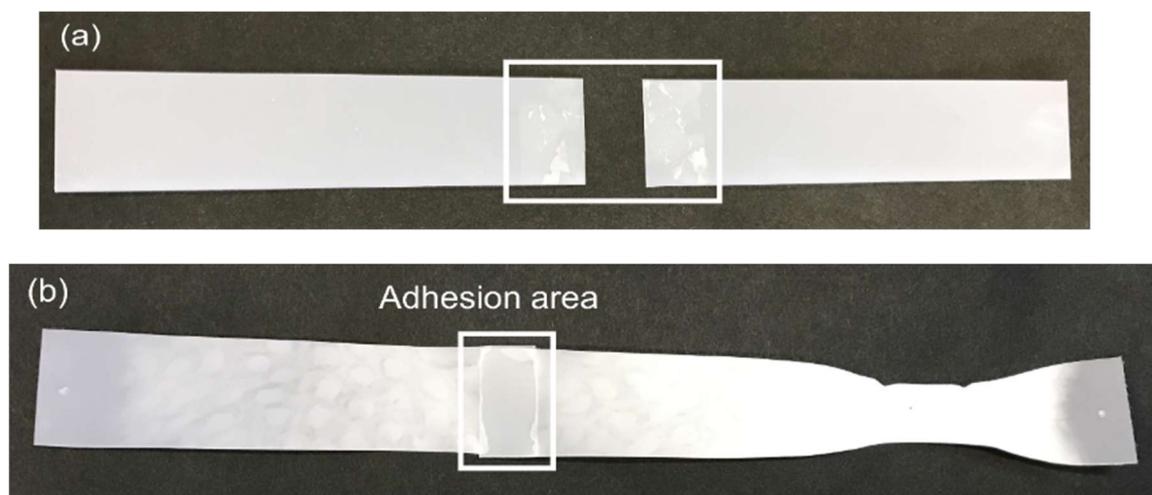


図 3-7. 引っ張りせん断試験後の画像
(a) 非改質の HDPE フィルム (b) SCCBC により改質した HDPE フィルム

3.2.4 浸漬時間の検討

次に浸漬させる際の時間や添加する SCCBC の量を変更して改質した HDPE フィルムの接着力の評価を行なった。まず HDPE フィルムを BHA-TBAEMA 0.1 wt%キシレン溶液 80°Cに浸漬し、浸漬時間を変更して接着力が最大限発現する浸漬時間の最適化を試みた。図 3-8 には浸漬時間を変更して改質したサンプルの T 型剥離試験の結果を示すが、浸漬時間を長くするにつれ接着力の向上が認められ、30 分間浸漬させた HDPE フィルムは 0.90 N/mm の最大剥離力を示した。

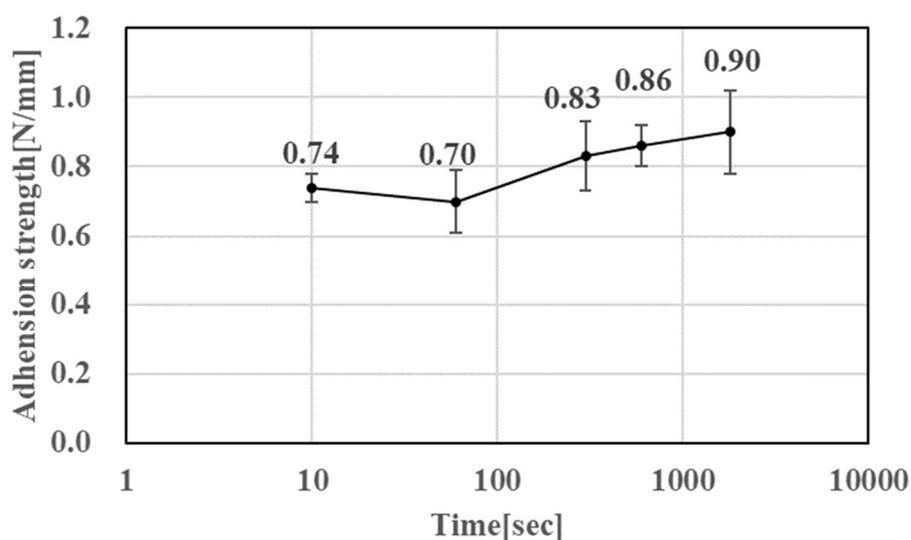


図 3-8. 浸漬時間を変更して改質した HDPE フィルムの T 型剥離試験の結果
BHA-TBAEMA 0.1 wt%キシレン溶液 80°Cに浸漬

しかし興味深いことに本手法では 10 秒という短時間でも 0.74 N/mm という十分な接着力を有していることがわかった。またいずれの浸漬時間で改質した場合でも、接着面では剥離せず、HDPE フィルム自体が破壊するほどに強靱な接着力を有していた。したがって本手法は改質時間に制約されることなく改質が可能であり、対象に応じた改質条件が設定できることから極めて汎用性が高い手

法であることが示唆された。

先述と同様に処理をして図 3-9 には浸漬させる時間を変更して引張せん断試験を行なった結果を示すが、本手法は 10 秒の極めて短時間でも 30 分の長い時間でも 0.67 N/mm² の破断力を示した。したがって本手法は改質時間にほとんど影響せず、十分な接着力を付与できることがわかった。

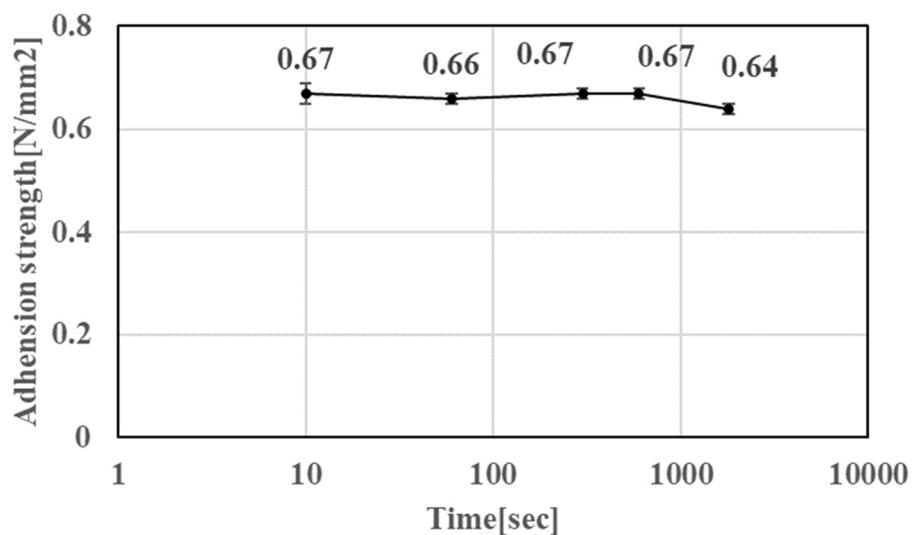


図 3-9. 浸漬時間を変更して改質した HDPE フィルムのせん断引張試験の結果
BHA -TBAEMA 0.1 wt%キシレン溶液 80°Cに浸漬

3.2.5 BHA-TBAEMA 溶液濃度の検討

次に BHA-TBAEMA 濃度を変更して接着力が最大限発現する濃度の最適化を試みた。試験条件は、HDPE フィルムを BHA -TBAEMA キシレン溶液 80°Cに 5 分間浸漬することで行った。図 3-10 には添加する SCCBC の濃度を変更して改質した HDPE フィルムの T 型剥離試験による接着試験の結果を示している。その結果、0.01wt%では最大剥離力が 0.10 N/ mm を示し、非改質の HDPE フィルムと同じ値だったことから、接着力は全く有しておらず、改質効果がみられなかった。しかし、0.05wt%以上の濃度では SCCBC 溶液の濃度が高くなるとそれともない、接着力の向上が認められた。この実験結果から、少なくとも SCCBC の溶液濃度は 0.05wt%以上であれば本手法によって HDPE フィルムを良好に改質できることが明らかとなった。

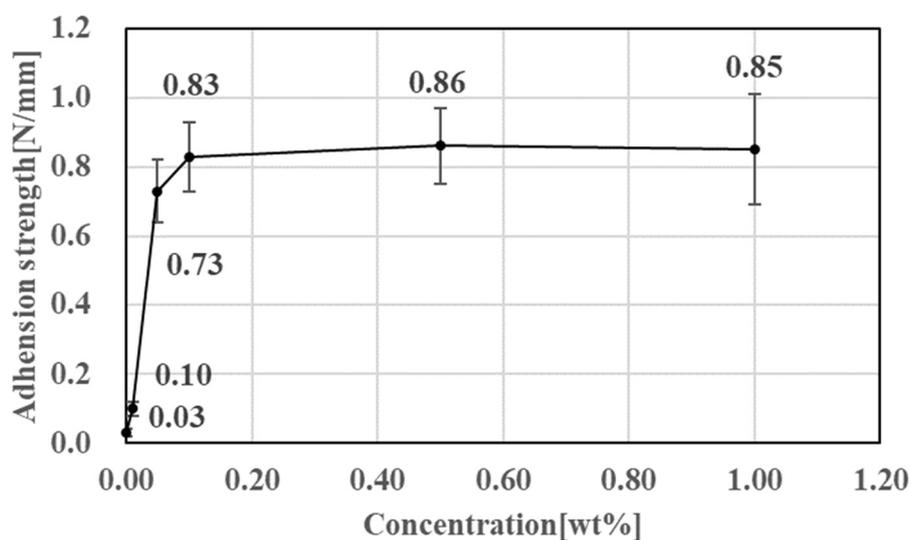


図 3-10. SCCBC 濃度を変更して改質した HDPE フィルムの T 型剥離試験の結果
BHA -TBAEMA キシレン溶液 80°Cに 5 分間浸漬

図 3-11 には先述と同様に処理をして添加する SCCBC の濃度を変更して改質を行ったせん断引張試験による接着試験の結果を示す。その結果、0.01wt%では 0.33 N/mm² となり接着力がほとんど向上しなかったが、0.05wt%以上では良好な改質効果が発現した。したがって本手法では 0.05wt%という極めて希薄な SCCBC 溶液を用いて改質するだけで HDPE 表面に十分な接着力を付与できることが明らかになった。

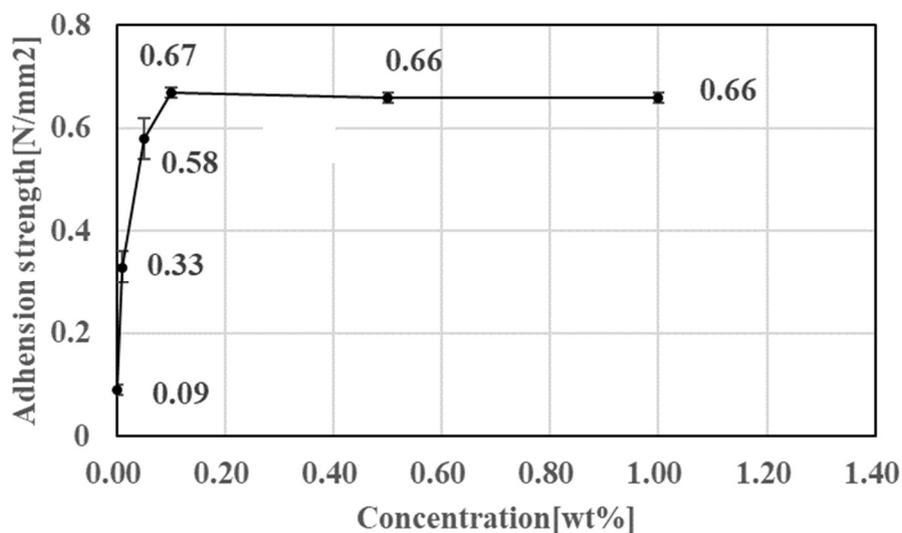


図 3-11. 温度を変更して改質した HDPE フィルムのせん断引張試験の結果
BHA-TBAEMA キシレン溶液 80℃に 5 分間浸漬

3.2.6 溶媒の検討

次に改質する際の SCCBC 溶液の溶媒を種々変更して表面改質を試みた。

HDPE フィルムを BHA -TBAEMA 0.1 wt%溶液 80°Cに 5 分間浸漬し、溶媒を変更して接着力が最大限発現する溶媒の最適化を試みた。図 3-12 には溶媒を変更して改質した HDPE フィルムの T 型剥離試験の結果を示す。

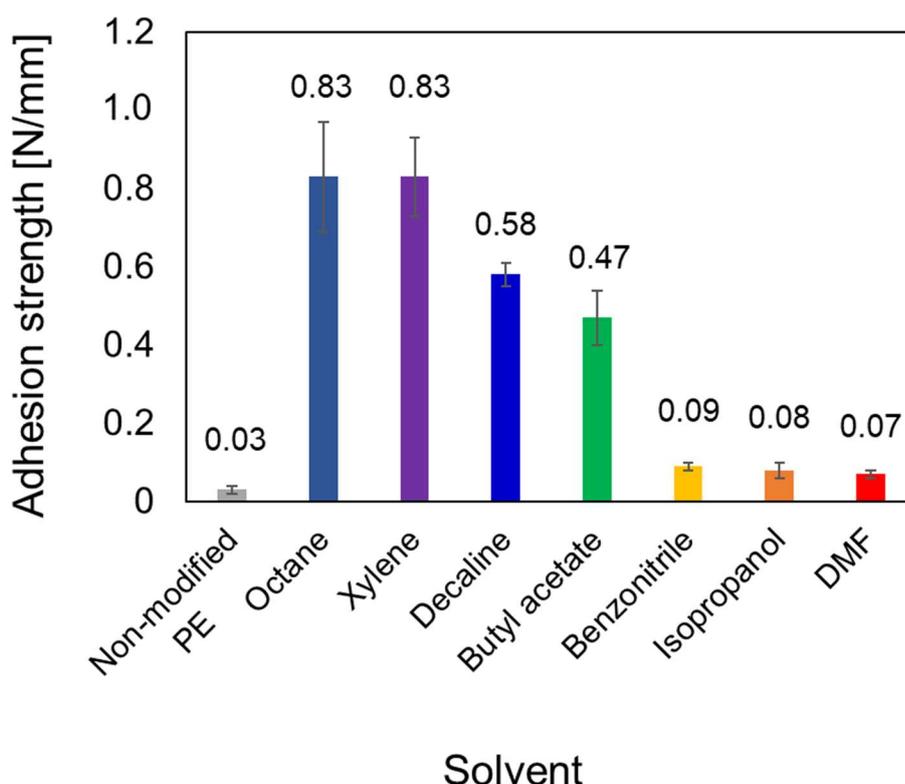


図 3-12. 溶媒を変更して改質した HDPE フィルムの T 型剥離試験の結果
BHA -TBAEMA 0.1 wt%溶液 80°Cに 5 分間浸漬

その結果、非極性溶媒であるキシレンやオクタンでは 0.83 N/mm と良好な接着力を付与できることが明らかとなった。一方、デカリンや酢酸ブチルでは改質効果の低下が観察され、極性溶媒であるベンズニトリルや DMF、イソプロパノ

ールでは 0.10 N/mm 未満であり、接着力はほとんど示さなかった。

これらの T 型剥離試験の結果、本改質手法は SCCBC の 0.1wt%キシレン添加した溶液を 80 °Cで加熱し、そこに HDPE フィルムを 5 分間浸漬させる条件が、接着力が最も付与できることが明らかとなった。

図 3-13 には先述と同様に処理をして、改質溶液に使用する溶媒を種々変更して改質した HDPE フィルムのせん断引張試験による接着力の評価を試みた結果を示す。

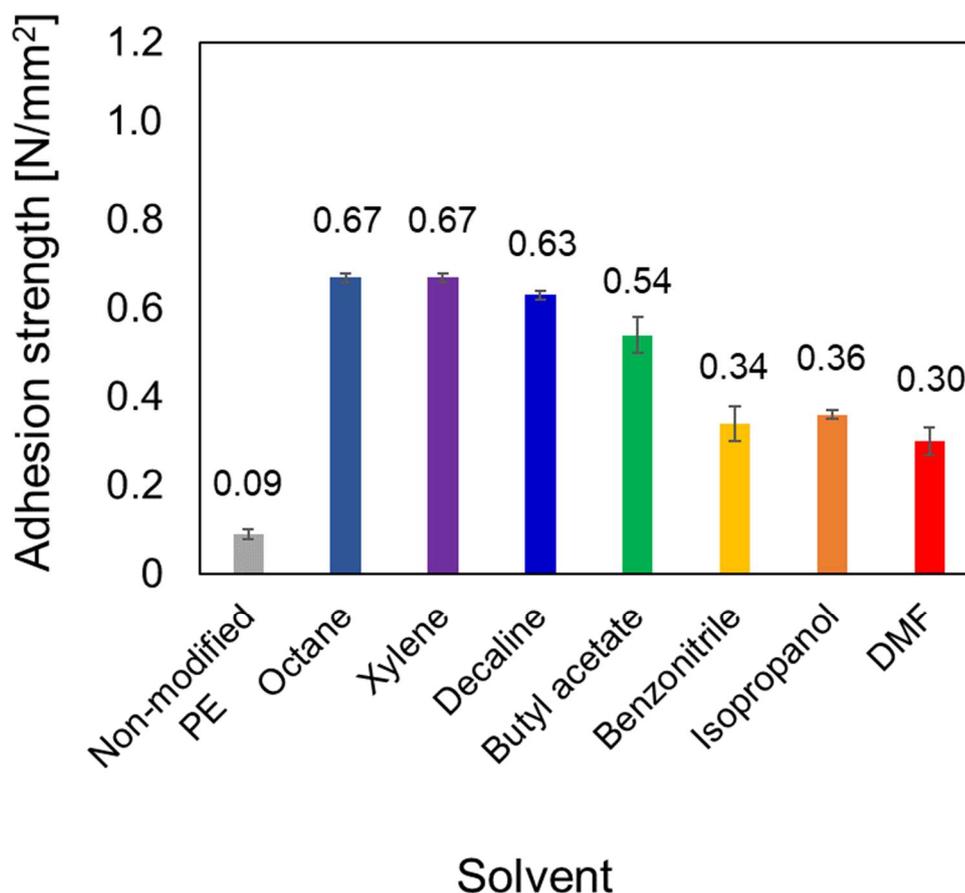


図 3-13. 溶媒を変更して改質した HDPE フィルムのせん断引張試験の結果
BHA -TBAEMA 0.1 wt%溶液 80°Cに 5 分間浸漬

その結果、非極性溶媒であるキシレンやオクタンで改質した PE フィルムは良好な接着性を有していたが、極性溶媒である DMF やイソプロパノールでは試験後、すぐに接着面で破断しており接着力をほとんど示さなかった。したがって、引張せん断試験での最適条件も SCCBC の 0.1wt%キシレン溶液を 80 °C で加熱し、5 分間浸漬する条件が HDPE フィルムを改質する最適条件であり、T 型剥離試験と同じであることがわかった。

3.3 考察

3.3.1 溶解度パラメーター

表 3-1 には種々の溶媒で改質した HDPE の T 型剥離試験、引張せん断試験の結果とそれぞれの溶媒の溶解度パラメーターを示している [5,6]。PE の溶解度パラメーターは 16.0 であり、オクタンやキシレンなどの非極性溶媒の溶解度パラメーターの値が類似している。

表 3-1. 種々の溶媒で改質した HDPE の T 型剥離試験、引張せん断試験の結果とそれぞれの溶媒の溶解度パラメーター

Material/ Solvent	Adhesion strength		Solubility parameter ^a			
	T-peel test [N/mm]	Tensile shear test [N/mm ²]	δ	δ_d	δ_p	δ_h
Non-modified PE	0.03	0.09	16.0	16.0	0	0
Octane	0.83	0.67	15.6	15.6	0	0
Xylene	0.83	0.67	18.4 ^b	17.6	1.0	1.0
			18.0 ^c	17.4	1.0	1.0
			18.0 ^d	17.3	1.0	1.0
Decaline	0.58	0.63	18.4	18.4	0	0
Butyl acetate	0.47	0.54	17.4	15.7	3.7	6.4
Benzonitrile	0.09	0.34	22.5	18.8	12.0	3.3
Isopropanol	0.08	0.36	23.6	15.8	6.1	16.4
DMF	0.07	0.30	24.9	17.4	13.7	11.3

^a δ_d , δ_p , and δ_h represents the dispersion forces, the polar forces, and the hydrogen bonding interactions, respectively. ^b o-xylene. ^c m-xylene. ^d p-xylene.

これらの非極性溶媒では強い接着力を示したことから、前述の仮説を支持する結果が得られた。すなわち、キシレンなどの非極性溶媒に HDPE フィルムを浸漬した場合には HDPE の表面の結晶性が低下し、そこに SCCBC が侵入しやすくなったと考えられる。その段階で SCCBC の側鎖結晶性部位と HDPE が共結晶を形成したために良好な改質と、強固な接着性を付与できたと考えられる。それに対してベンズニトリル、イソプロパノール、DMF のような極性溶媒で改質した場合には溶解度パラメーターが極端にポリエチレンと離れており、HDPE の表面の結晶性に全く変化が生じなかったため、側鎖結晶性部位のアルカン鎖が PE の結晶格子に対してエピタキシャルに配列はするものの、側鎖結晶性部位が内部にまでは侵入しにくく、両者が共存した共結晶がほとんど形成されず、十分な改質効果が得られなかったと考えられる。

3.3.2 TEM 画像

図 3-14 には 2.3.2 の TEM 観察の条件での改質した HDPE フィルムの TEM 画像を示す。図から、表層から 20nm 程度のごく薄い BHA-TBAEMA の染色領域が確認された。また染色領域が内部の HDPE 層に線状に侵入していることも観察された。したがって SCCBC である BHA-TBAEMA が HDPE 層内に入りこみ、極薄膜の SCCBC が HDPE に吸着していることが示唆された。

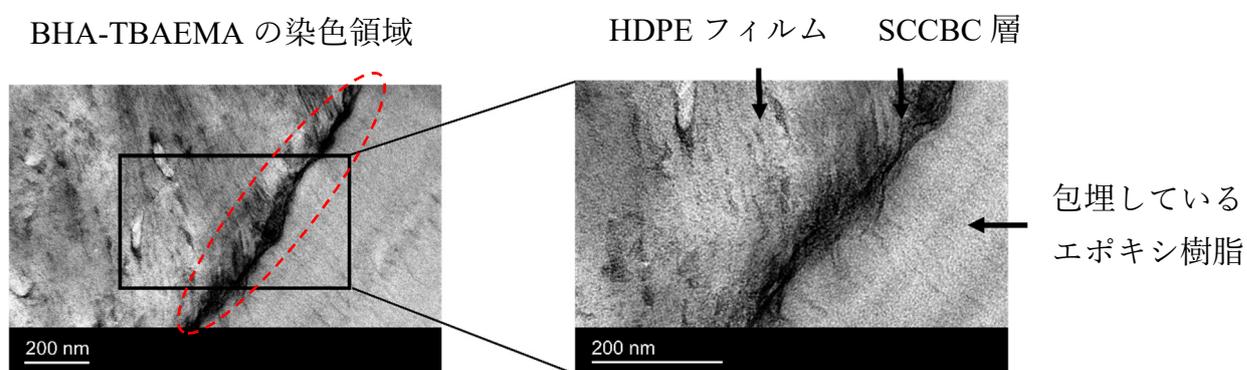


図 3-14. SCCBC により改質した HDPE の TEM 画像
エポキシ包埋、RuO₄ 染色 印加速度 200kV

3.3.3 吸着メカニズム

以上の結果をもとに、SCCBC を用いた HDPE フィルムへの改質メカニズムを
図 3-15 に示す。

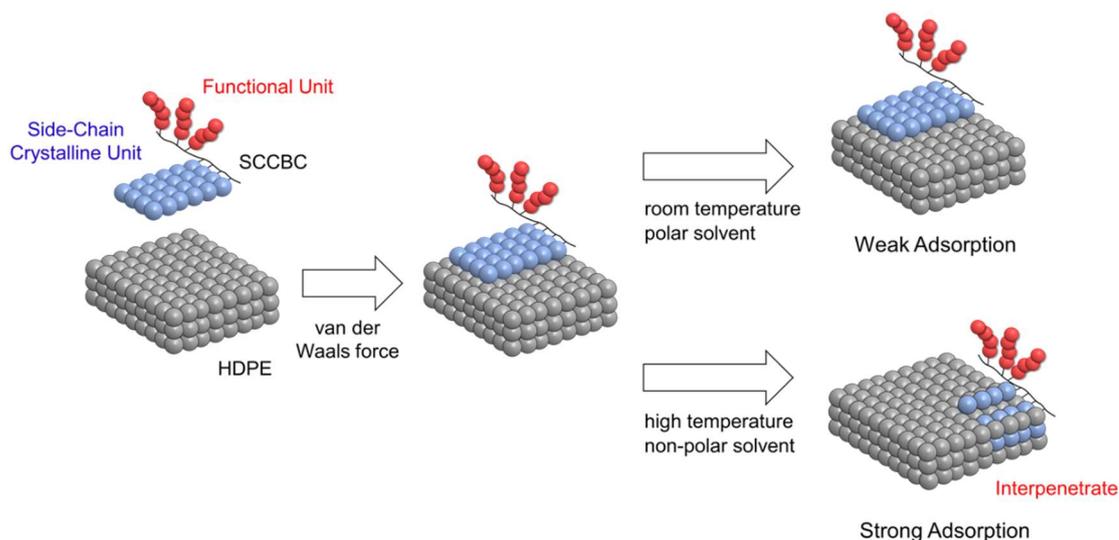


図 3-15. SCCBC を用いた HDPE への吸着メカニズムの模式図

まず HDPE フィルムを SCCBC の希薄溶液に浸漬すると、SCCBC の側鎖結晶性部位が分子間力により HDPE 表面へ引き寄せられる。その結果、側鎖結晶性部位のアルカン鎖が HDPE の結晶格子に対してエピタキシャルに配列する^[14]。その際、SCCBC の炭素数の長いアルカン側鎖が高い結晶性を有するため、この配列した側鎖結晶性部位と HDPE の構造が類似しているため結晶化超分子間力が働き、共結晶を形成して SCCBC が HDPE に吸着すると考えられる。ここまでのメカニズムは、対象が LDPE や LLDPE の場合でも同等であると考えられる。しかし、常温の酢酸ブチル溶液に浸漬させて改質する従来法では、SCCBC は LDPE や LLDPE に対しては良好な改質効果を示すのに対して、HDPE では十分な改質効果が得られなかった。これは、LDPE や LLDPE では表面結晶性が低い

ために、常温でも側鎖結晶性部位のアルカン鎖が PE の結晶格子に対してエピタキシャルに配列するだけでなく PE 内部への相互侵入することにより強固に吸着したため十分な改質効果が発現したと考えられる。一方、HDPE では結晶化度が高いために側鎖結晶性部位のアルカン鎖が PE の結晶格子に対してエピタキシャルに配列はするものの、側鎖結晶性部位が内部にまでは侵入しにくく、両者が共存した共結晶がほとんど形成されず、十分な改質効果が得られなかったと考えられる。

一方、HDPE フィルムを PE に対して溶解性の高いキシレンを用い、さらに高温にした SCCBC 溶液に浸漬させた場合、HDPE 表面層が高温の溶媒により膨潤して表面の結晶性が緩まり、常温での LDPE や LLDPE の場合と同様に、側鎖結晶性部位の長鎖アルカン側鎖の一部が相互侵入し PE 層内に取り込まれたと考えられる。そして溶媒を除去して相互侵入した層が一体化して共結晶を形成することにより、HDPE に対しても SCCBC が強固に吸着し、良好な改質効果が発現したと考えられる。

3.4 結論

これまで LDPE と比べて結晶化度が高いために従来まで八尾らが行ってきた手法での SCCBC での表面改質が困難とされてきた HDPE フィルムを、100℃の BHA-TBAEMA0.1 wt%キシレン溶液に 5 分間浸漬することで接着面が剥離せず、HDPE フィルムの材料破壊あるいは延伸が発生するほどに強固な接着性を付与することに成功した。

本手法は添加する SCCBC の濃度や浸漬温度、浸漬時間を幅広い範囲で設定できることから、極めて汎用性が高い手法である。特に SCCBC の 0.1wt%キシレン溶液を 80 °Cに加熱し、そこに HDPE フィルムを 5 分間浸漬することにより、接着力を最も大きな接着力を付与できることが明らかになった。本手法では特殊な実験装置を使用せず、SCCBC の希薄溶液に浸漬させるだけなので、簡便かつ安価に HDPE を改質することができ、工業製品でも有用に使える改質手法になると考えられる。

3.5 参考文献

- 1 Guo Z, Li S, Liu X, Zhang J, Li H, Sun X, Ren Z, Yan S. *J Phys Chem B.*, **122**, 9425–9433(2018).
- 2 Miao W, Zhu H, Duan T, Chen H, Wu F, Jiang L, Wang Z. *R Soc Open Sci.*, **5**, 180394(2018).
- 3 Fu Z, Liu M, Xu J, Wang Q, Fan Z. *J Appl Polym Sci.*, **119**, 1111–1121(2011).
- 4 Sun Y, Li H, Huang Y, Chen E, Zhao L, Gan Z, Yan S. *Macromolecules.*, **38**, 2739–2743(2005).
- 5 van Krevelen D W, Te Nijienhuis K. *Properties of polymers 4th ed.*, (2009).
- 6 Hernandez Y, Lotya M, Rickard D, Bergin D. S, Coleman N. J. *Langmuir.*, **26**, 3208–3213(2010).

第4章 側鎖結晶性ブロック共重合体を用いた超高分子量ポリエチレン表面への表面改質手法の開発

4.1 はじめに

UHMWPE はその強靱性や耐摩耗性を活かして、機械部品のギアや人口関節など、産業分野において幅広く使用されており、さらに強度を活かした新たな材料としても期待されている。しかしながら、UHMWPE は HDPE よりも結晶化度が高いため、染色性や接着性に乏しく、表面改質の難易度も上がり利用の際には制限となることが多々あった。

一方 3 章までの検討の結果、側鎖結晶性ブロック共重合体を用いることにより、HDPE の表面を改質できることを見出した。そこで本概念を適用して、SCCBC を用いた UHMWPE の化学的処理による改質ができるかどうか検討を行なった。具体的には 2 種類の SCCBC での UHMWE への接着性と親水性の付与を試みた。SCCBC により改質した UHMWPE フィルムは、接触角や T 型剥離試験により親水性や接着性の評価を行なった。

4.2 結果と考察

4.2.1 XRD 測定

UHMWPE フィルムは 2.1 と同様に 25 MPa、180 °C で 2 分間 プレスすることにより、厚さ 500 μm のフィルムを作製した。UHMWPE フィルムに対して内部構造および結晶構造の解析を行うため、WAXS での評価を行った。

図 4-1 には UHMWPE と改質に適用した 2 種類の SCCBC の XRD 回折の結果を示す。UHMWPE は PE に由来する特徴的な結晶化ピークが 22° と 25° に観察され、それぞれ (110)面と(200)面に対応している^[1,2]。一方、重合した SCCBC の BHA-TBAEMA と STA-DEEA は共に 22° にピークが観察された。これは UHMWPE の(110)面とほぼ同じ位置に現れている。したがってこの結果は SCCBC の側鎖結晶性部位の構造は UHMWPE の(110)面の面間隔とほぼ同じである結晶面を有しており、側鎖結晶性部位と UHMWPE が共結晶を形成することが示唆された。側鎖結晶性部位が良好に UHMWPE に吸着した結果、UHMWPE の表面が SCCBC の機能性部位で覆われるため、機能性部位の特性を発現すると考えられる。

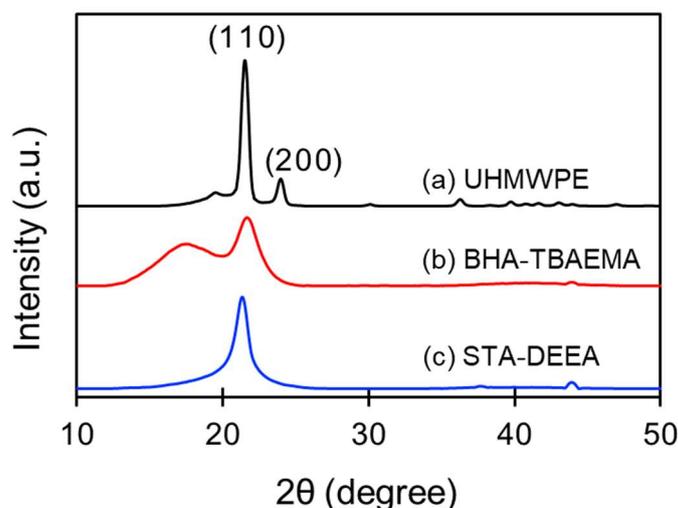


図 4-1. XRD 回折 (a) UHMWPE, (b) BHA-TBAEMA, (c) STA-DEEA.

4.2.2 UHMWPE フィルムの SCCBC 表面改質

UHMWPE フィルムを BHA-TBAEMA 0.1 wt% キシレン溶液 80 °C に 5 分間浸漬して表面改質を行った。接着試験では SCCBC 濃度、溶液温度及び浸漬時間は後述する各実験条件に合わせた。接着試験用のサンプル形状は、2.3.1 同様に T 型剥離試験では 100.0×12.5×0.5 (length×width×thickness in mm)、引張試験では 100.0×25.0×0.5 (length×width×thickness in mm) の規格で裁断したものをを用いた。

また、親水性付与試験のために UHMWPE フィルムを STA-DEEA 0.1 wt% キシレン溶液 80 °C に 5 分間浸漬して表面改質を行った。

4.2.3 FT-IR の評価

図 4-2 には非改質の UHMWPE と、改質に適用した 2 種類の SCCBC (STA-DEEA、BHA-TBAEMA)、さらに SCCBC により改質した UHMWPE の FT-IR を測定した結果を示す。図 4-2(a) の非改質の UHMWPE フィルムはアルカンの特徴的なピークである 2925 cm^{-1} に CH_2 の非対称伸縮振動、 2850 cm^{-1} に CH_2 の対称伸縮振動、 1470 cm^{-1} に CH_2 の変角振動、 725 cm^{-1} に $(\text{CH}_2)_n$ の変角振動がそれぞれ現れた^[3]。図 4-2(b) の BHA-TBAEMA のピークは 2960 cm^{-1} に CH_3 の非対称伸縮振動、 2925 cm^{-1} に CH_2 の非対称伸縮振動、 2850 cm^{-1} に CH_2 の対称伸縮振動、 1735 cm^{-1} に $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 1470 cm^{-1} に CH_2 の変角振動、 1380 cm^{-1} に CH_3 の変角振動、 1230 cm^{-1} に C-N の伸縮振動、 $1150\sim 1070\text{ cm}^{-1}$ に C-O-C の各種伸縮振動、 725 cm^{-1} に $(\text{CH}_2)_n$ の変角振動がそれぞれ現れた。図 4-2(c) の BHA-TBAEMA で改質された UHMWPE のピークには図 4-2(a) の非改質の UHMWPE フィルムの

ピークに加えて図 4-2(b)の BHA-TBAEMA に特徴な CH_3 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $\text{C}-\text{N}$ のピークが現れた。図 4-2(d)の STA-DEEA のピークは 2960 cm^{-1} に CH_3 の非対称伸縮振動、 2925 cm^{-1} に CH_2 の非対称伸縮振動、 2850 cm^{-1} に CH_2 の対称伸縮振動、 1735 cm^{-1} に $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 1470 cm^{-1} に CH_2 の変角振動、 1380 cm^{-1} に CH_3 の変角振動、 1250 cm^{-1} にビニルエーテルの逆対称伸縮振動、 $1150\sim 1070\text{ cm}^{-1}$ に $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ の各種伸縮振動、 725 cm^{-1} に $(\text{CH}_2)_n$ の変角振動がそれぞれ現れた。一図 4-2 (e)の STA-DEEA で改質した UHMWPE フィルムのピークには図 4-2(a)の非改質の UHMWPE フィルムのピークに加えて図 4-2(d)の STA-DEEA に特徴な CH_3 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、ビニルエーテルのピークが現れた。これらの結果から UHMWPE は SCCBC により良好に改質されていることが示唆された。

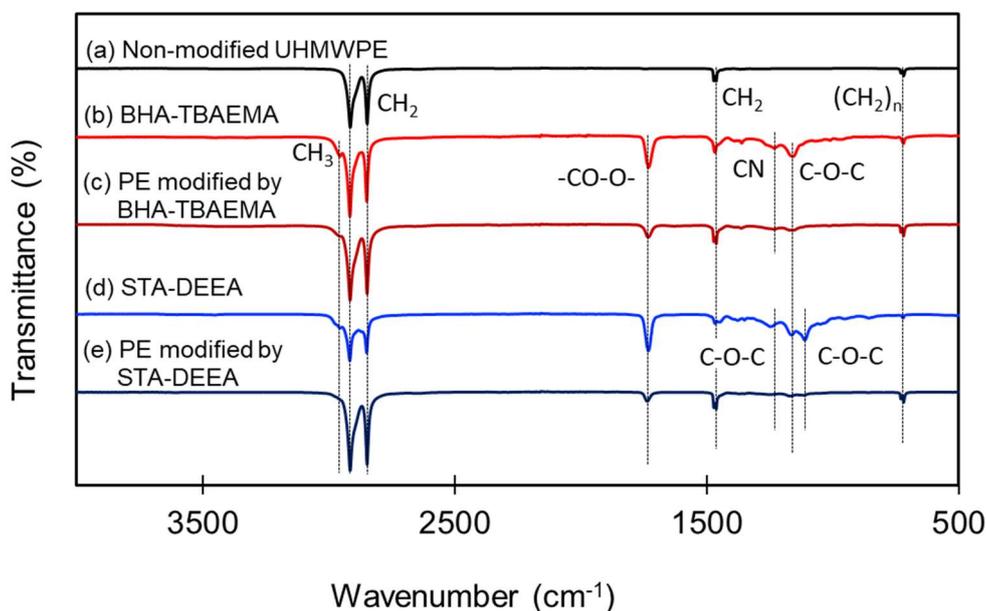


図 4-2. FT-IR (a) 非改質の UHMWPE, (b) BHA-TBAEMA, (c) BHA-TBAEMA で改質した UHMWPE, (d) STA-DEEA, and (e) STA-DEEA で改質した UHMWPE

4.2.4 せん断引っ張り試験の結果

4.2.4.1 浸漬温度の検討

まず、BHA-TBAEMA の SCCBC に用いて UHMWPE に最大限接着力が発現する改質条件の温度の決定を試みた。図 4-3 には BHA-TBAEMA0.1 wt%キシレン溶液に 5 分間浸漬させる時に温度を変更して改質した UHMWPE フィルムの引張せん断試験の結果を示す。全く改質せずに PE フィルム同士のフィルムを接着させたサンプルは試験後接着面で容易にはく離が生じ、最大の剥離力が 0.16 N/mm² だったことから接着力はほとんど示さなかった。一方、UHMWPE フィルムを SCCBC の 0.1 wt%キシレン溶液に 20 °C で 5 分間浸漬させて改質を行なったサンプルの接着力を測定したところ、最大の剥離力が 0.43 N/mm² と接着力の向上が認められた。

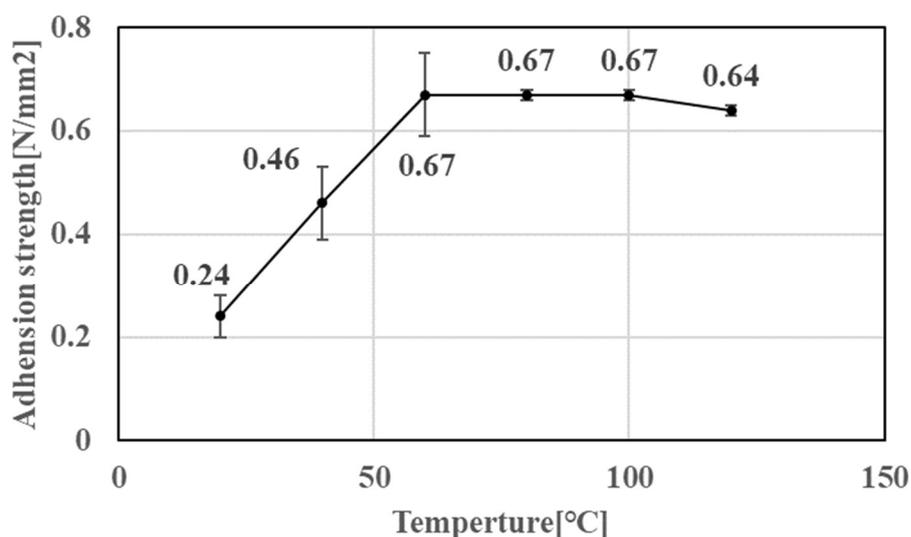


図 4-3. 温度を変更して改質した UHMWPE フィルムの引張せん断試験の結果
BHA-TBAEMA0.1 wt%キシレン溶液に 5 分間浸漬

また、SCCBC 溶液の温度を昇温した状態で UHMWPE フィルムを改質した結果、40 °Cでは 0.51 N/mm², 60 °Cでは 0.60 N/mm² と徐々に接着力が向上していったが、この温度域までは十分な接着力ではなかった。それに対して、UHMWPE フィルムを 80 °Cの SCCBC 溶液で改質して接着させたサンプルは、最大の剥離力が 0.73 N/mm² と大幅な向上が認められた。また SCCBC 溶液を 100 °Cで改質した際も 0.73 N/mm²を示した。しかし、120 °C で 5 分間浸漬させて改質を行なった UHMWPE フィルムの接着力は 0.64 N/mm² まで低下してしまった。この結果は UHMWPE 表面が高温により変形してしまったためだと考えられる。そこで 120 °C で改質する際に浸漬時間を 5 分から 1 分に短縮することにより 0.71 N/mm²まで接着力が向上した。したがって本手法では 80 °C以上の SCCBC 溶液に浸漬させて改質することにより、UHMWPE フィルムを良好に改質することができ、強固な接着性を付与することに成功した。

図 4-4 には最適条件で改質したフィルムの引張せん断試験後のサンプル画像の結果を示している。その結果、非改質の UHMWPE フィルムは図 4-4 (a)に示すように試験開始後、すぐさま接着面での破断が生じてしまった。それに対して BHA-TBAEMA を 0.1 wt%添加したキシレン溶液 80 °C に 5 分間改質した UHMWPE は図 4-4 (b)に示すように接着面での離れは全く生じなかった。その代わりに UHMWPE の接着部位以外の基板が伸びてしまった。したがって、UHMWPE フィルムを 80 °C以上の SCCBC の希薄溶液に浸漬させて改質することにより、UHMWPE 基板が先に破壊するほどに強固な接着力を付与することに成功した。

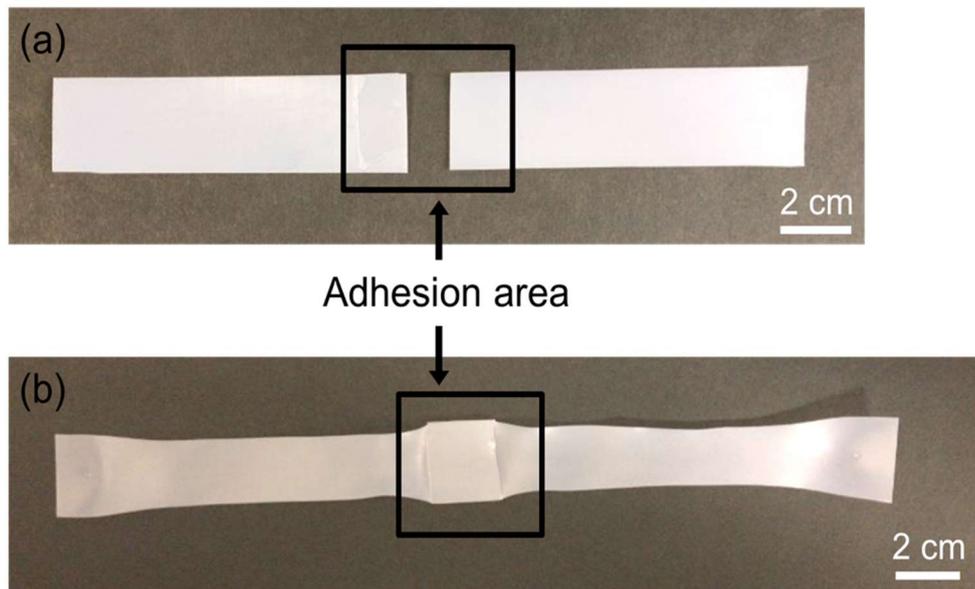


図 4-4. 引っ張りせん断試験後の画像
(a) 非改質の UHMWPE フィルム
(b) SCCBC により改質した UHMWPE フィルム

4.2.4.2 浸漬時間と濃度の検討

次に浸漬させる際の時間や添加する SCCBC の量を変更して改質した UHMWPE フィルムの接着力の評価を行なった。図 4-5(a)には BHA-TBAEMA0.1 wt%キシレン溶液 100°Cに浸漬させる時の浸漬時間を変更して改質したサンプルの引張せん断試験の結果を示す。その結果、驚くべきことに本手法では 10 秒という短時間でも 30 分という長時間で改質を行なった時と同じ、破断力が 0.74 N/mm² という十分な接着力を有していることがわかった。したがって本手法では改質時間に制約されることなく UHMWPE 改質が可能であり、製品対象に応じた改質条件が設定できることから極めて汎用性が高い手法であることが示唆された。

また図 4-5(b)には BHA-TBAEMA キシレン溶液 100°Cに 5 分間浸漬させる時の SCCBC の濃度を変更して改質した UHMWPE フィルムの接着試験の結果を示している。その結果、いずれの濃度でも改質効果は認められたが、0.01 wt%と 1.00 wt%では最大はく離力が 0.48 N/mm² を示し、十分な改質効果が観察されなかった。しかし、0.05 wt%から 0.5 wt%であれば強固な接着力を付与できることが分かった。以上の結果から、本改質手法はキシレンに SCCBC を 0.1 wt%添加した溶液を 80 °C以上で加熱し、そこに UHMWPE フィルムを 5 分間浸漬させることにより接着力が最も付与できる条件であることがわかった。

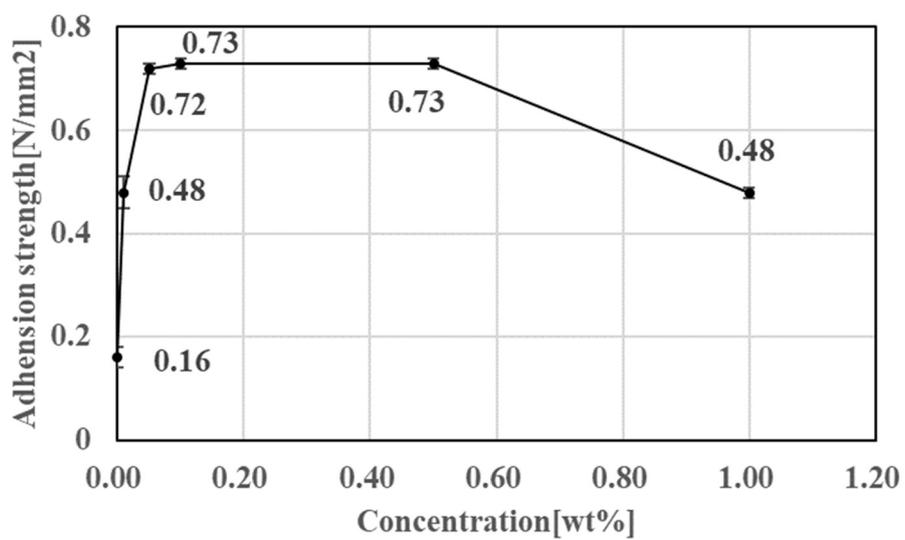
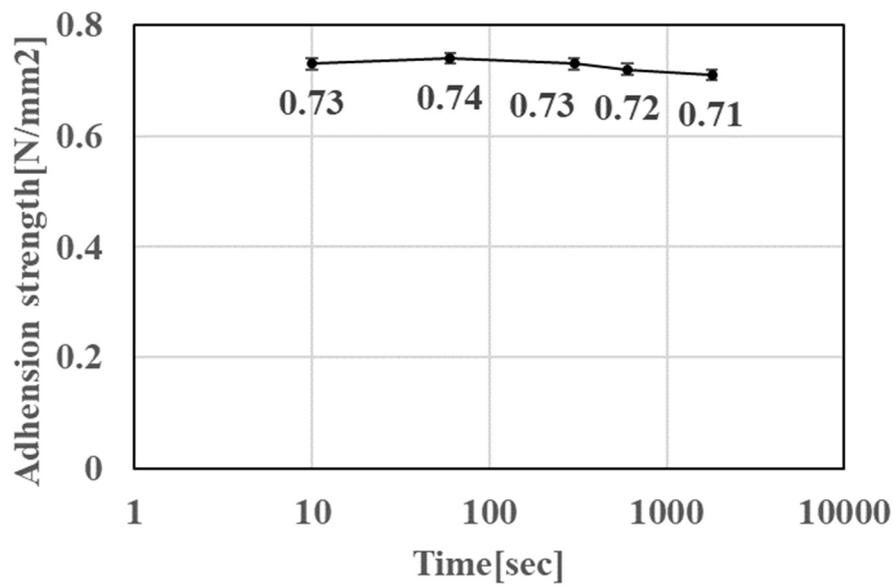


図 4-5. 引張せん断試験の結果

- (a) BHA-TBAEMA 0.1 wt% キシレン溶液 100°C に浸漬した UHMWPE フィルム
 (b) BHA-TBAEMA キシレン溶液 100°C に 5 分間浸漬した UHMWPE フィルム

4.2.5 機能性部位変更による親水性導入と評価

本手法を用いることにより UHMWPE に強固な接着性を付与することに成功したので、次に機能性部位を変更することで他の表面特性が発現することを実証するため親水性の付与を検討した。親水性を評価するために接触角測定を行った。

図 4-6 には SCCBC として STA-DEEA 0.1 wt%キシレン溶液 100°Cに 5 分間浸漬した UHMWPE フィルムへ改質を行なった後、接触角測定をした結果を示している。図 4-6 (a)より非改質の UHMWPE の接触角は 94°と撥水性を示した。それに対して、STA-DEEA で改質した UHMWPE は図 4-6 (b)に示すように 59°を示し、非改質に比べて大幅に接触角が低下した。したがって STA-DEEA を用いて改質を行なうことにより、UHMWPE に良好な親水性を付与することに成功した。

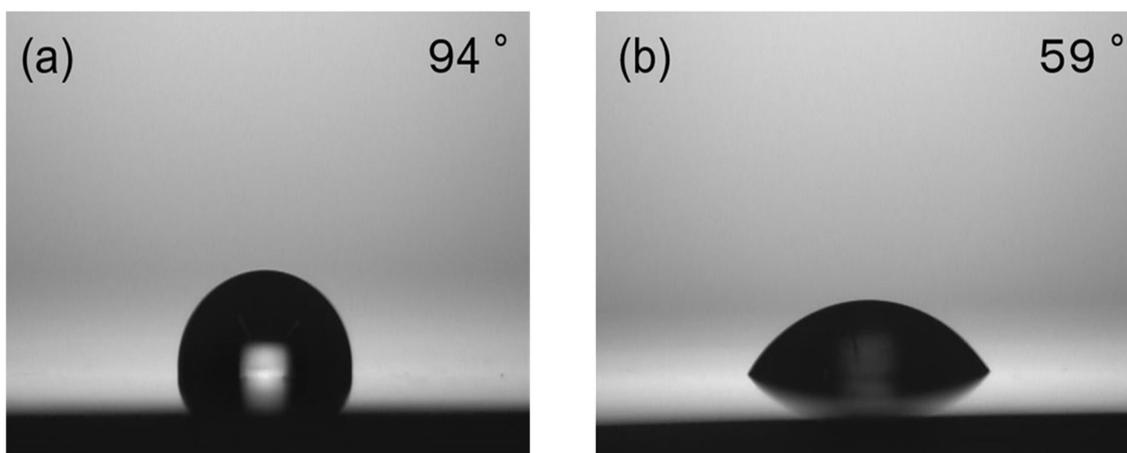


図 4-6. UHMWPE フィルムへ水滴を落とした際の画像
(a) 非改質の UHMWPE フィルム (b) STA-DEEA 0.1 wt%キシレン溶液 100°Cに 5 分間浸漬した UHMWPE フィルム

4.3 結論

HDPE よりも結晶化度の高い UHMWPE フィルムと SCCBC である BHA-TBAEMA と STA-DEEA を XRD 測定した結果、BHA-TBAEMA と STA-DEEA も UHMWPE の(110)面とほぼ同じ位置にピークが現れているので、SCCBC の側鎖結晶性部位の構造は UHMWPE の(110)面の面間隔とほぼ同じである結晶面を有しており、側鎖結晶性部位と UHMWPE が共結晶を形成することが示唆された。

BHA-TBAEMA 及び STA-DEEA 0.1 wt%キシレン溶液 80 °Cに 5 分間浸漬して表面改質を行った UHMWPE フィルムの FT-IR 測定では、それぞれ非改質の UHMWPE フィルムのピークに加えて BHA-TBAEMA に特徴な CH₃、-CO-O-、C-N のピークが現れ、STA-DEEA に特徴な CH₃、-CO-O-、ビニルエーテルのピークが現れた。これらの結果から UHMWPE は SCCBC により良好に改質されていることが示唆された。

SCCBC に BHA-TBAEMA を用い、この 0.1 wt%キシレン溶液を 80 °C 以上まで昇温し、そこに UHMWPE を 5 分間浸漬させることで、最も高い接着力 (0.73 N/mm²)を付与させることに成功した。また SCCBC として STA-DEEA を用い、この 0.1 wt%キシレン溶液を 80 °C まで昇温し、そこに UHMWPE を 5 分間浸漬させることで UHMWPE 表面の水に接触角は非改質の 94 ° から 59 ° まで下がり、UHMWPE 表面に親水性を付与できることも明らかになった。

UHMWPE フィルムを SCCBC の希薄溶液加熱し、短時間浸漬させるのみで、表面に強固な接着力と良好な親水性を簡便かつ均一に付与することに成功した。本手法は温度や、濃度、時間など様々な改質条件でも良好な改質効果が発現し、

極めて温和な条件かつ対象に応じた幅広い改質条件を設定できることから非常に汎用性が高く、実用化への適応が容易に行えると考えられる。これらの結果は、SCCBC を用いることにより UHMWPE に様々な性能や特性を向上させることが可能なことを示唆している。すなわち SCCBC の重合度や機能性部位、改質条件を適宜選択することにより UHMWPE に溶媒分散性や生体親和性、導電性などを任意の機能を自在に付与することが可能だと考えている。以上のことから、本手法は UHMWPE の表面改質手法の実用的かつ代替手法になることが期待される。

4.4 参考文献

1. Stojilovic N, Dordevic S. V, Stojadinovic S. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.*, **410**, 139–143(2017).
2. Chukov D I, Stepashkin A A, Maksimkin A V, Tcherdyntsev V V, Kaloshkin S D, Kuskov K V, Bugakov V I. *Compos. Part B: Eng.*, **76**, 79–88(2015).
3. 中西香爾, Solomon P. H, 古館信生. *赤外線吸収スペクトル*, (1978).

第5章 側鎖結晶性ブロック共重合体を用いた UHMW ポリエチレン繊維への染色性の付与手法の開発

5.1 はじめに

これまでの検討で、SCCBC を用いることにより UHMWPE に強固な接着性を付与することに成功しただけでなく、親水性も付与できることが明らかになった。そこで本章では結晶化度の高い UHMWPE を延伸することでさらに高い結晶化度になるため、これまで特に染色が困難だとされてきた UHMEPW 繊維に対して、SCCBC を用いた染色性が付与できるかどうかの実験を検討した。

5.2 結果と考察

5.2.1 超高分子量ポリエチレン繊維織布への表面改質

染色試験には UHMWPE からなる 2 種類の繊維（製品名：IZANA_{TM}DD1191（165dtex）、と IZANA_{TM}DD1312（400dtex）、東洋紡社製）を用いて作成された織布(図 5-1)を用意した。

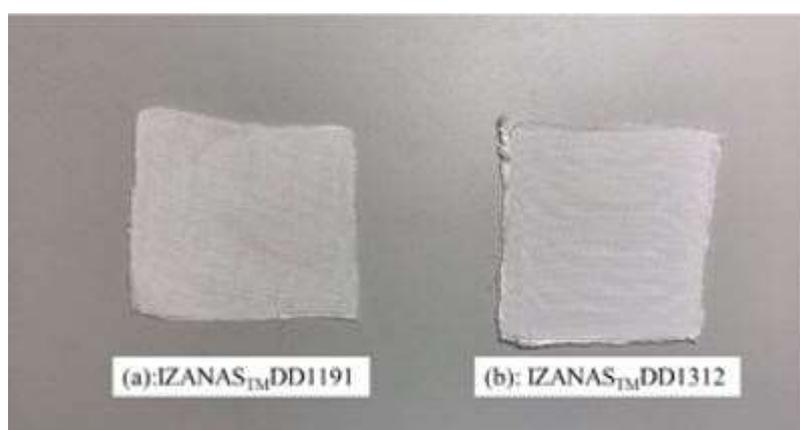


図 5-1. 織布の外観図

これら織布を BHA-TBAEMA の 0.1wt%キシレン溶液 100°Cにそれぞれ 10 分間浸漬後直ちに取り出し、25 °C/sec の速度で、25°Cまで冷却した。冷却後、修飾が完了した織布を取り出して自然乾燥させた。

また、SCCBC により表面処理をした場合と、一般的な表面処理として知られているコロナ処理及び大気圧プラズマ処理により表面処理をした場合とを対比するため、織布に対して以下の条件でコロナ処理、大気圧プラズマ処理 1 及び大気圧プラズマ処理 2 を行った織布を得た。なお図 5-2 には大気圧プラズマ処理に使用した機器の外観を示した。

● (コロナ処理)

装置：テーブル式実験機 (春日電機株式会社製) 春日電機株式会社所有
条件：120Wmin/m²(180W 3.5m/min)、空気下

● (大気圧プラズマ処理)

装置：プラズマ表面改質装置 (製品名：MyPL Auto-100DLC、株式会社ウエル製)
千葉県産業支援技術研究所所有
条件：He 50L/min、O₂ 50cc/min、10mm/sec、150W
(処理条件 1) 電極高さ：2.3mm、往復数：1 往復
(処理条件 2) 電極高さ：4.0mm、往復数：3 往復



図 5-2. 大気圧プラズマ処理に用いた MyPL Auto-100DLC 装置

5.2.2 FT-IR の結果

図 5-3 には非改質と BHA-TBAEMA で改質した繊維 IZANASTMDD1191 だけでなく、コロナ処理やプラズマ処理など従来の物理的手法により改質した繊維の FT-IR を示している。その結果、コロナ処理とプラズマ処理のサンプルは 4.2.3 で述べた通りの非改質のピークと同じアルカンの特徴的なピークが現れ、新たなピークは観察されなかった。それに対して、SCCBC により改質したサンプルでは 1700~1750 cm^{-1} に BHA-TBAEMA のエステル由来のピーク(-COO-)が観察されたことから従来の物理的手法よりも染色性に優れていることが期待される。また BHA-TBAEMA に由来する吸収ピークが弱かったことから、BHA-TBAEMA は極めて少量が表面に吸着していることを示唆している。

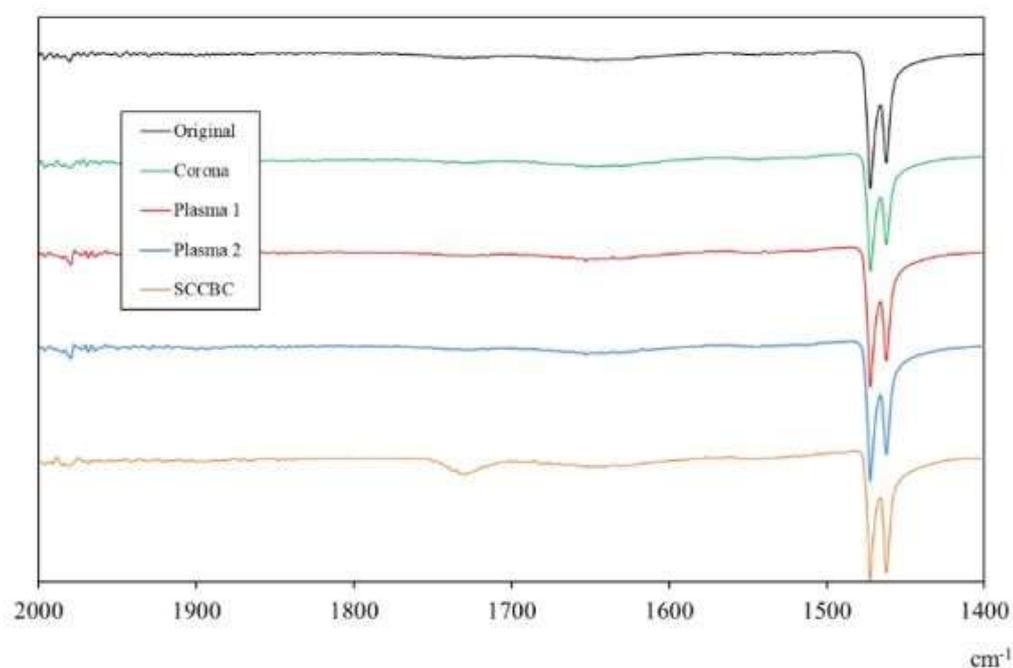


図 5-3. FT-IR の結果

(黒) Original、(緑) コロナ処理後、(赤) プラズマ処理 1 後、
(青) プラズマ処理 2 後、(黄) SCCBC(BHA-TBAEMA)により改質後

5.2.3 SEM の結果

図 5-4 には非改質と種々の条件で改質した繊維 IZANAS_{TM}DD1191 の SEM の結果を示している。図 5-4 (a)に示す非改質の繊維では、繊維が一様にわたって平滑だった。それに対して、図 5-4 (b)に示したコロナで処理したサンプルや図 5-4 (c)のプラズマ 1 で処理したサンプルは物理的処理のため IZANAS_{TM}DD1191 繊維に亀裂や破壊、熔融変形が生じていた。また、図 5-4 (d)に示したプラズマ 2 で処理したサンプルの外観は非改質のものと比較してもそこまで変化が生じなかったが、たくさんの亀裂が繊維上で生じており、クラスターが観察された。一方、SCCBC で改質した繊維は図 5-4 (e)に示すように 繊維に亀裂や破壊、熔融変形などは全く生じず、構造が維持されていた。したがって、SCCBC による改質は繊維に薄膜が形成されたのみで構造に対しては全く影響を与えないことが示唆された。

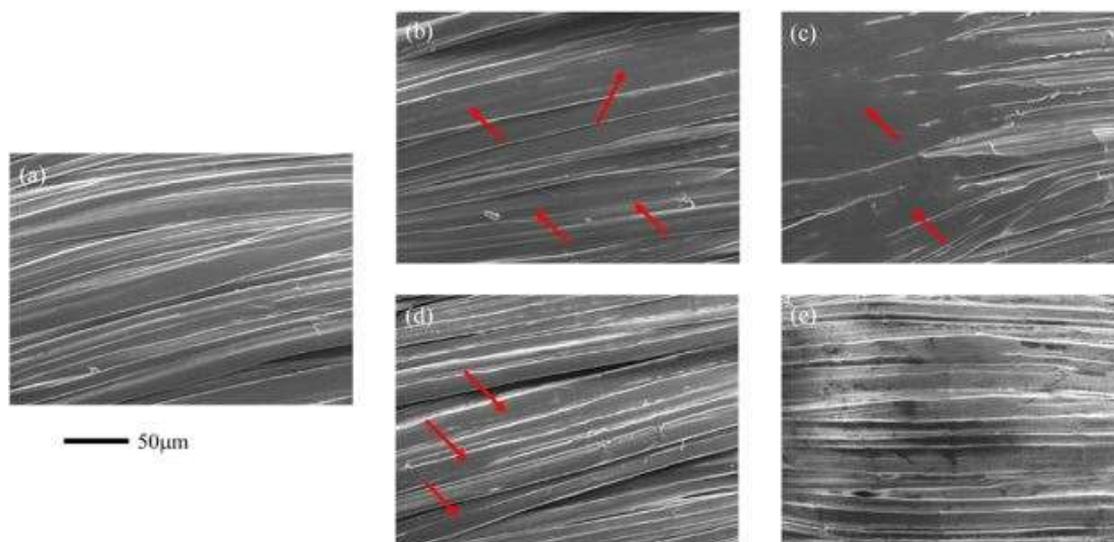


図 5-4. SEM 画像

(a) Original (b) コロナ処理後 (c) プラズマ処理 1 後
(d) プラズマ処理 2 後 (e) SCCBC により改質後
矢印は物理的処理により生じた種々の欠陥

5.2.4 インクによる染色性と耐久性の評価

これら未改質並びに各種方法で改質した繊維のインクでの着色性及び耐久性の評価を行った。実験手法としては、非改質の織布及び改質を行った織布を、インク（製品名：ポスターカラー、マリンスブルー、アサヒペン社製）で着色し、24時間乾燥させた後、水又は石鹼水でインクを洗浄することで、染色性と耐久性の確認を行った。

図 5-5 には IZANAS_{TM}DD1191 からなる織布に染色を行ったのちに水で洗浄した結果を示す。SCCBC のキシレン希薄溶液で改質を行った織布をインクで着色して水洗後の結果を図 5-5(a)に示す。改質後の繊維は色落ちが全く認められなかったことから十分に強固な染色性を有していることが分かる。一方、非改質の繊維では図 5-5(b)に示すように、着色して洗浄したところ、激しく色落ちして色彩が極めて薄く、染色が良好になされなかった。

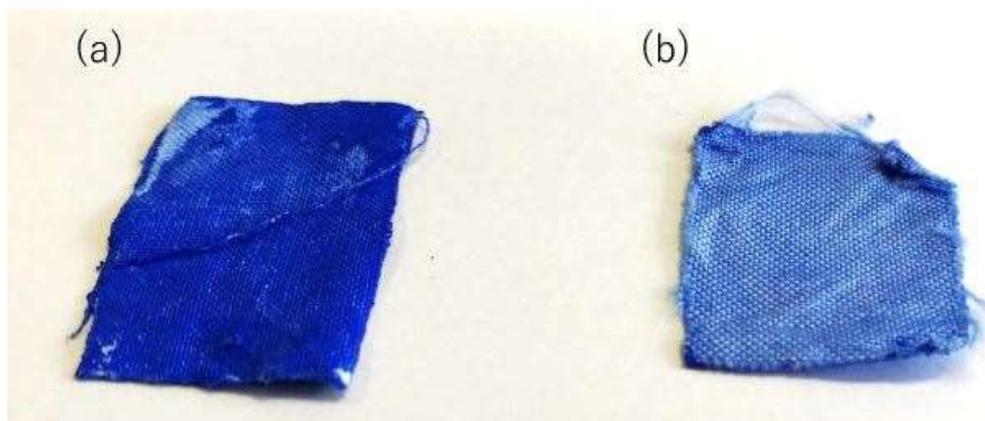


図 5-5. インクによる染色後の IZANAS_{TM}DD1191 繊維

(a) SCCBC により改質 (b) Original

また図 5-6 には、さらに染色が困難である IZANAS_{TM}DD1312 からなる織布に染色を施したのちに、せっけん水で洗浄した結果を示す。図 5-6(b)に示す改質を行っていない織布の方は図 5-5(b)の結果と比較してもさらに色落ちを起こしているのに対し、図 5-6(a)に示す SCCBC を用いて改質を行った織布は図 5-5(a)の結果と比較してもほとんど変化がなく、この織布でも良好に染色できていることがわかる。

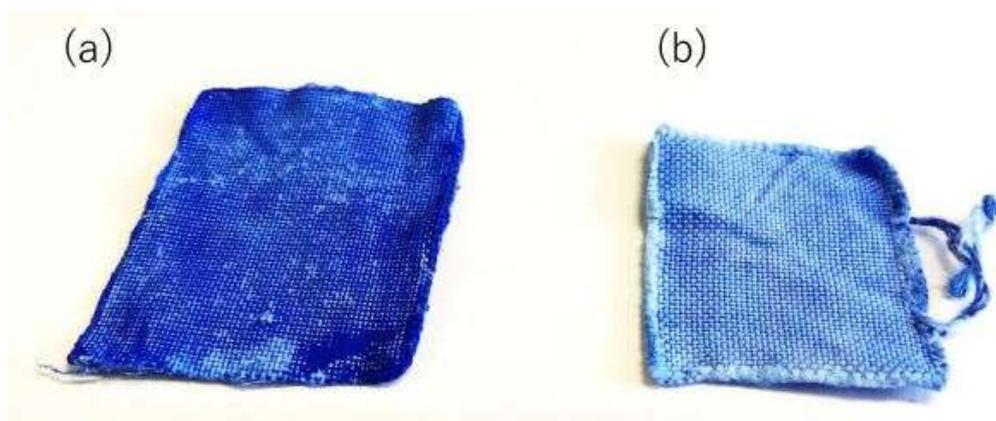


図 5-6. インクによる染色後の IZANAS_{TM}DD1312 繊維

(a) SCCBC により改質 (b) Original

青色の染料には銅化合物が良く使用されており、本実験で使用したインクにも SDS に銅化合物が使用されていることが明記されている。銅を用いた青色染料にはアントラキノ系、銅ホルマザン系、および銅フタロシアニン系があり、これらはすべて窒素や酸素に基づく極性基を保有している^[1,2]。今回変性に用いた SCCBC は機能性部位に 2 級アミノ基を保有していることから、PE 表面にブラシ状に伸びた SCCBC の当該機能基と染料とが極性力による強い相互作用により吸着し、良好な染色性を示したものと考えられる。

これらの結果は、改質が非常に困難とされている UHMWPE 繊維の表面が SCCBC により良好に改質されたことを示している。また、水洗やせっけんでの洗浄で色落ちがないことから、SCCBC はこれらの処理では UHMWPE 表面から脱離せず、安定して吸着していることを示している。

5.2.5 カヤステイン Q による染色性の評価

染色試験では染色性を比較するためにコントロールとして、テスト織布（製品名：AATCC 交織布 Style.10A、SDC 交織布リボン DW、及び ATCC 交織布 Style.1 (SHIKISENSHA Co., Ltd.)）を用意した。図 5-7 にはテスト織布のサンプルを示す。なお、AATCC 交織布 Style. 10A は、ジアセテート／綿／ナイロン 66／ポリエステル／アクリル／羊毛からなるものであり、SDC 交織布リボン DW は、ジアセテート／綿／ナイロン 66／ポリエステル／アクリル／羊毛からなるものであり、AATCC 交織布 Style. 1 は、ジアセテート／綿／ナイロン 66／絹／レーヨン／羊毛からなるものである。



図 5-7. テスト織布

左:AATCC 交織布 Style.10A、中:ATCC 交織布 Style.1、右:SDC 交織布リボン DW

染色試験は繊維識別用インディケーターKayastainQ[®] (SHIKISENSHA Co., Ltd.)を用いて行った。この染料は直接染料、塩基性染料、分散染料、反応染料などの混合物であり、様々な繊維を種々の色に染色することが可能である。染色方法は、500 g の水に 5g 溶解させた溶液を染色溶液として使用した。染色はまず繊維織布を 70 °C の水に浸漬させた後、染色液に浸漬して 5 分間沸騰させることにより実施した。最後に、水で十分にすすいで室温で乾燥させた。

図 5-8(I) には繊維鑑別用インディケーターカヤステイン Q により IZANAS_{TM}DD1312 繊維を染色した結果を示している。その結果、非改質のサンプルでは図 5-8(I) (a)に示すように水で洗淨後、全く染色されなかった。

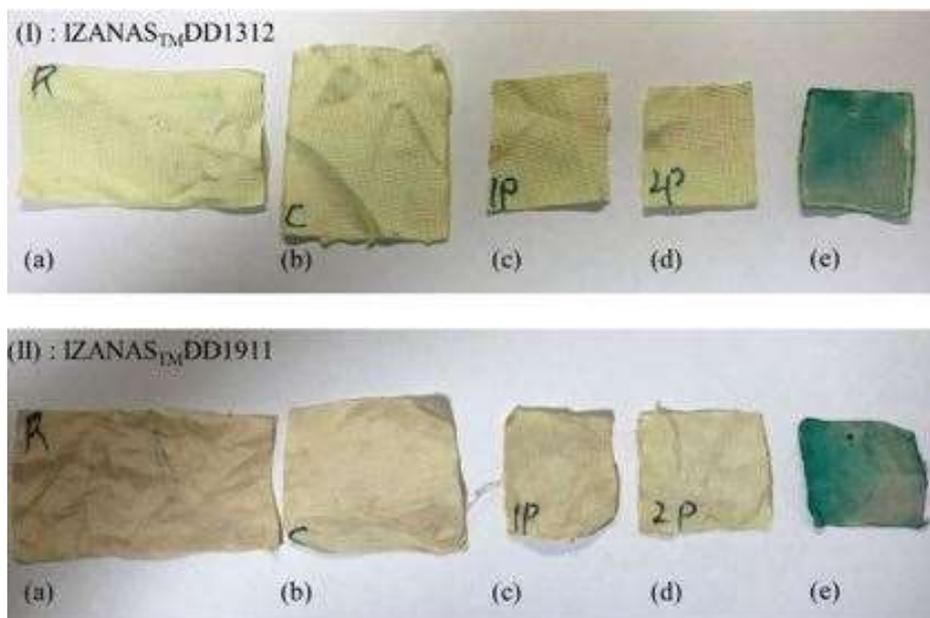


図 5-8. カヤステイン Q による染色後の繊維
(I) IZANAS_{TM}DD1312 繊維, (II) IZANAS_{TM}DD1191 繊維
(a) Original、(b) コロナ処理後、(c) プラズマ処理 1 後、
(d) プラズマ処理 2 後、(e) SCCBC により改質後

また従来の物理的手法であるコロナ処理(図 5-8(I) (b))やプラズマ処理 1(図 5-8(I) (c))、プラズマ処理 2(図 5-8(I) (d))を行なったものに対してカヤステイン Q を使用しても、非改質のものと同様、全く染色されていなかった。それに対して、SCCBC で改質した繊維は図 5-8(I) (e)に示すように不均一ではあるが、水で洗淨後もとても良好に染色されていた。

また、図 5-8(II)には繊維鑑別用インディケーターカヤステイン Q により IZANAS_{TM}DD1191 繊維に対して同様の試験を行なった結果を示す。

その結果、IZANASTMDD1312 繊維とほぼ同様の傾向だった。すなわち、非改質のサンプル(図 5-8(Ⅱ)(a)) では水で洗浄後、全く染色されなかった。また従来の物理的手法であるコロナ処理(図 5-8(Ⅱ)(b))やプラズマ処理(図 5-8(Ⅱ)1(c))、プラズマ処理(図 5-8(Ⅱ)2(d))を行なったものに対してカヤステイン Q を使用しても、非改質のものと同様、全く染色されていなかった。それに対して、SCCBC で改質した繊維は図 5-8(Ⅱ)(e)に示すように不均一ではあるが、水で洗浄後もとても良好に染色されていた。

図 5-9 にはコントロールとして、テスト織布 (AATCC 交織布 Style.10A、SDC 交織布リボン DW、及び ATCC 交織布 Style.1) を上記と同様の手順で染色した結果を示す。



図 5-9. カヤステイン Q によるテスト織布の染色結果
(a) AATCC 交織布 Style.10A、(b) ATCC 交織布 Style.1、
(c) SDC 交織布リボン DW

その結果、SCCBC で改質した繊維が緑色だったことから、ナイロンやウールと類似の染色性を有していることがわかった。これは SCCBC にある機能性部位のアミノ部位が染色性をナイロンとウールの同程度まで改良できることを示している。染色過程である沸騰では、繊維表面からの SCCBC の脱離は引き起こされなかったことから容易に脱色しないことが明らかになった。

5.2.6 コールダイホット（レッド）による染色性の評価

染色試験は COLD DYE HOT® (Red) (KATSURAYA FINEGOODS. Co., Ltd.)を用いて行った。この染料は酸性染料である。COLD DYE HOT® (Red)での染色は、90℃まで温めた 50g の水に 2g 溶解させることにより元となる染色液を調製し、最終的にはこれを 1 L まで薄め、これに酢酸(grain vinegar, Mizkan Holdings Co., Ltd)を 13 mL 補助剤として添加し、染色液を得た。この染色液を 90℃に加熱し、繊維織布を 20 分間浸漬させ、ゆっくり攪拌した。そののち取り出し、50℃の水に中性洗剤を 2g 入れた溶液に浸漬して洗洗浄を行った後、室温で乾燥させた。

図 5-10(I)にはコールダイホット（レッド）により IZANAS™DD1312 繊維を染色した結果を示している。

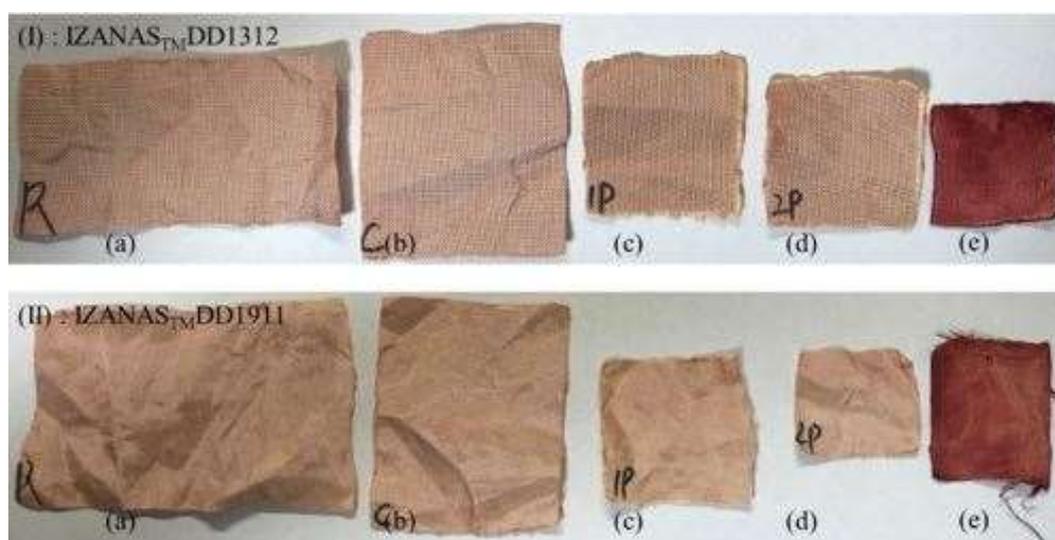


図 5-10. カヤステイン Q による染色後の繊維

(I) IZANAS™DD1312 繊維, (II) IZANAS™DD1191 繊維
(a) Original、(b) コロナ処理後、(c) プラズマ処理 1 後、
(d) プラズマ処理 2 後、(e) SCCBC により改質後

その結果、非改質のサンプルでは図 5-10(I) (a)に示すように水で洗淨後、全く染色されなかった。また従来の物理的手法であるコロナ処理(図 5-6(I)(b))やプラズマ処理(図 5-10(I)1(c))、プラズマ処理(図 5-10(I)2(d))を行なったものに対してカヤステイン Q を使用しても、非改質のものと同様、全く染色されていなかった。それに対して、SCCBC で改質した繊維は図 5-10(I) (e)に示すように不均一ではあるが、水で洗淨後もとても良好に染色されていた。

また、図 5-10(II) にはコールドダイホット (レッド) によりにより IZANASTM DD1191 繊維に対して同様の試験を行なった結果を示す。その結果、IZANASTM DD1312 繊維とほぼ同様の傾向だった。すなわち、非改質のサンプルでは図 5-10(II) (a)に示すように水で洗淨後、全く染色されなかった。また従来の物理的手法であるコロナ処理(図 5-10(II)(b))やプラズマ処理(図 5-10(II)1(c))、プラズマ処理(図 5-10(II)2(d))を行なったものに対してカヤステイン Q を使用しても、非改質のものと同様、全く染色されていなかった。それに対して、SCCBC で改質した繊維は図 5-10(II) (e)に示すように不均一ではあるが、水で洗淨後もとても良好に染色されていた。またカヤステイン Q と比較してもコールドダイホット (レッド) 方が IZANASTM 繊維がより染色しやすかった。これは機能性部位との相性に起因していると考えられる。

図 5-11 にはコントロールとして、テスト織布 (AATCC 交織布 Style.10A、SDC 交織布リボン DW、及び ATCC 交織布 Style.1) を上記と同様の手順で染色した結果を示す。その結果、SCCBC で改質した繊維が赤褐色だったことから、この場合もナイロンやウールと同程度の染色性を有していることがわかった。

これは SCCBC にある機能性部位のアミノ部位が染色性をナイロンとウールの同程度まで改良できることを示している。この結果は、前述のカヤステイン Q の結果と同じものとなっている。また染色過程である沸騰では、繊維表面からの SCCBC の脱離は引き起こされなかったことから容易に脱色しないことが明らかになった。



図 5-11. コールドダイホット（レッド）によるテスト織布の染色結果
(a) AATCC 交織布 Style.10A、(b) ATCC 交織布 Style.1、
(c) SDC 交織布リボン DW

5.3 結論

UHMWPE 繊維は延伸により結晶化度が非常に高くなるため、化学的処理は最も困難な対象としてよく知られている。本研究では、UHMWPE 繊維を BHA-TBAMA の 0.1wt%キシレン溶液 100°Cに 10 分間浸漬させることにより化学的に改質できることが FT-IR の観察で 1700~1750 cm^{-1} に BHA-TBAEMA のエステル由来のピーク(-COO-)が観測されたことより明らかとなった。また、SEM による改質した織布の表面形状観察では、SCCBC で改質した織物は従来の他の物理的処理したものに比べて繊維に亀裂や破壊、熔融変形などは全く生じず、構造が維持されていたことから、極めて有用性の高い手法であると考えられる。

また、SCCBC により改質した織布はプラズマやコロナなど、従来の物理的手法で処理したサンプルよりもポスターカラーに含まれる染料と良好な相互作用を示し、発色性、水洗を石鹼水での洗浄での堅牢性を示した。

BHA-TBAEMA の機能性部位に-NH-が存在するため、ナイロン 66、ウールと類似の染色性を示すと期待したため KayastainQ[®] と COLD DYE HOT[®]での染色試験を行った。自然界にあるその他の繊維や合成繊維と比較すると、SCCBC で改質した UHMWPE 繊維の染色性は、ナイロン 66 やウールと同等程度であることが明らかになった。

染色過程である 90~100°Cを保持する工程を経ても UHMPE 表面から SCCBC が離脱しないことが、本実験より判明した。

ナイロン 66 は単量体同士のアミド結合(-CO-NH-)、ウールは各種アミノ酸のペプチド結合(-CO-NH-)を持ち、二つの繊維に共通する-NH-を機能性部位に含む

BHA-TBAEMA がナイロン 66 とウールと類似の染色性を示したことは、SCCBC の機能性部位の化学構造に依存していることから、SCCBC の機能性部位をコントロールするだけで、様々な染色性を任意かつ自在に付与できることが示唆された。本手法を適応することにより、これまで染色性が困難だった PE 繊維や不織布をはじめとしたあらゆる PE に対して染色が可能になると考えられる。

5.4 参考文献

1. 今田邦彦, 繊維機械学会誌, **54**, 463-467(2001).
2. 今田邦彦, 繊維機械学会誌, **55**, 119-126(2002).

第6章 総括

これまで LDPE と比べて結晶化度が高いために従来まで八尾らが行ってきた SCCBC での表面改質が困難とされてきた HDPE フィルムを 100°C の BHA-TBAEMA 0.1 wt% キシレン溶液に 5 分間浸漬することで接着面が剥離せず、HDPE フィルムの材料破壊あるいは延伸が発生するほどに強固な接着性を付与することに成功した。

本手法は添加する SCCBC の濃度や浸漬温度、浸漬時間を幅広い範囲で設定できることから、極めて汎用性が高い手法である。特に SCCBC の 0.1wt% キシレン溶液を 80 °C に加熱し、そこに HDPE フィルムを 5 分間浸漬することにより、接着力を最も大きな接着力を付与できることが明らかになった。

HDPE よりも結晶化度の高い UHMWPE フィルムと SCCBC である BHA-TBAEMA と STA-DEEA を XRD 測定した結果、BHA-TBAEMA と STA-DEEA は UHMWPE の (110) 面とほぼ同じ位置にピークを示し、側鎖結晶性部位と UHMWPE が共結晶を形成することが示唆された。

BHA-TBAEMA 及び STA-DEEA 0.1 wt% キシレン溶液 80 °C に 5 分間浸漬して表面改質を行った UHMWPE フィルムの FT-IR 測定では、それぞれ非改質の UHMWPE フィルムのピークに加えて BHA-TBAEMA に特徴な CH₃、-CO-O-、C-N のピークが現れ、STA-DEEA に特徴な CH₃、-CO-O-、ビニルエーテルのピークが現れた。これらの結果から UHMWPE は SCCBC により良好に改質されて

いることが示唆された。

SCCBC に BHA-TBAEMA を用い、この 0.1 wt%キシレン溶液を 80 °C 以上まで昇温し、そこに UHMWPE を 5 分間浸漬させることで、最も高い接着力 (0.73 N/mm²)を付与させることに成功した。また SCCBC として STA-DEEA を用い、この 0.1 wt%キシレン溶液を 80 °C まで昇温し、そこに UHMWPE を 5 分間浸漬させることで UHMWPE 表面の水に接触角は非改質の 94 ° から 59 ° まで下がり、UHMWPE 表面に親水性を付与できることも明らかになった。

さらに結晶化度の高い UHMWPE 繊維の染色試験では BHA-TBAMA 0.1 wt%キシレン溶液 100 °C に 10 分間浸漬することにより化学的に改質できることが FT-IR より明らかとなった。また、SEM による改質した織布の表面形状観察では、SCCBC で改質した織物は従来の他の物理的処理したものに比べて繊維に亀裂や破壊、熔融変形などは全く生じず、構造が維持されていたことから、極めて有用性の高い手法であると考えられる。

また、SCCBC により改質した織布はプラズマやコロナなど、従来の物理的手法で処理したサンプルよりもポスターカラー、KayastainQ[®] および COLD DYE HOT[®]に含まれる染料と良好な相互作用を示し、ナイロン 66 やウールと同等程度であることが明らかになった。また、90~100°Cを保持する工程を経ても UHMPE 表面から SCCBC が離脱しないことが、本実験より判明した。

SCCBCを用いることにより、これまで表面改質が困難とされてきたHDPEやUHMWPEに対して良好な接着力を付与することに成功した。本手法は特殊な実験装置や試薬を必要とせず、SCCBCの希薄溶液に短時間浸漬させるのみで簡便かつ均質に改質することが可能である。これは従来技術と比較しても混練技術などの高度な操作やプラズマ発生装置などを用いないため、省エネルギーかつ環境負荷の少ない手法となる。また本手法は、これまで改質が困難だった大型品から不織布や多孔膜、チューブの内壁や薄膜に至るまであらゆる形状に対しても適用できることから汎用性の高い手法である。さらにSCCBCの組成や重合度を変えるのみで、親水性・接着性・染色性・生体親和性などの様々な機能を長期間PE表面に付与することが可能である。PEは既に工業品から家庭用品に至るまで幅広い分野で使用されており、本技術により用途拡大が望めるため、多くの産業への波及効果が期待できる。

第7章 発表実績

7.1 論文発表

1. 側鎖結晶性ブロック共重合を用いたポリエチレン繊維の染色特性, 石元正二、平井翔、小淵秀明、八尾滋, *高分子論文集*, **76**(1), 79-82(2019).
2. Improving the adhesion of polyethylene surfaces using Side-Chain crystalline block copolymer, Hirai S, Ishimoto S, Obuchi H, Yao S, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **33**(23), 2567-2578(2019).
3. Chemical Surface Modification of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Fiber with Side-Chain Crystalline Block Copolymers and the Dyeing Characteristics, Ishimoto S, Hirai S, Obuchi H, Yao S, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* , **75**(10), 132-139(2019).
4. Development of surface properties of ultra-high-molecular-weight polyethylene film using side-chain crystalline block copolymers, Hirai S, Ishimoto S, Phanthong P, Yao S, *J. Polym. Eng.* in press.

7.2 学会発表

1. 側鎖結晶性ブロック共重合体のポリエチレン繊維染色への応用, 石元正一、小淵秀明、平井翔、八尾滋, 第55回染色化学討論会(福井), 平成30年11月2日
2. Dyeable Polyethylene by using Side Chain Crystalline Block Copolymer, Ishimoto S, Hirai S, Obuchi H, Yao S, *IPC2018 The 12th SPSJ International Polymer Conference(広島)*, 平成30年12月6日
3. Evaluation of Adhesive Strength on High Density Polyethylene by Surface Modification using Side-Chain Crystalline Block Copolymer, Hirai S, Ishimoto S, Obuchi H, Yao S, *AWPP(タイ)*, 平成30年12月11日

7.3 特許

1. 表面修飾用組成物、並びに、被修飾物及びその製造方法、八尾滋、平井翔、小渕秀明、中野涼子、石元正一，特許6458112，平成31年1月23日
2. 成形体形成用液体組成物、並びに、成形体及びその製造方法、八尾滋、平井翔、小渕秀明、中野涼子、石元正一，特願2019-105620、令和元年6月5日

第8章 謝辞

本研究を行うにあたり、ご指導くださいました福岡大学大学院工学研究科八尾滋教授及び平井翔特命研究助教、審査頂いた神戸大学井上真理教授、福岡大学新戸浩幸教授に深く感謝いたします。またコロナ処理では春日電機株式会社、大気圧プラズマでは千葉県産業支援技術研究所、TEM観察では株式会社東ソー分析センターのご協力を厚く御礼申し上げます。

最後に私と研究を共にした福岡大学八尾研究室の方々、妻、子供たち、家族、友人などすべての方々、ありがとうございました。

令和元年3月末日