

平成 30 年 9 月 12 日現在

機関番号：82670

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K12320

研究課題名(和文)イオン性官能基の導入による高強度繊維の機能化

研究課題名(英文)Functionalization of high strength fiber by introduction of ionic functional group

研究代表者

榎本 一郎(enomoto, ichiro)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・事業化支援本部多摩テクノプラザ複合素材開発セクター・主任研究員

研究者番号：10462970

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文): 基材へのイオン性官能基の導入においてフッ素ガス処理を中心に行った。染色性ではスルホン基を導入したもので発色が良く、処理条件を強くするほど濃色になることが確認できた。XPSによる深さ方向の官能基の分布から、数ナノメートル程度までしか導入できていないことが明らかとなった。AFMによる表面形態の観察では、カンチレバーを化学修飾させることで通常とは違った画像が得られることがわかった。イオン性官能基を導入した基材にカチオン化したウレタン樹脂および水溶性ナイロン樹脂を塗布して、基材と樹脂との接着性を調べた。フッ素ガス処理した試料で耐久性および接着性が向上していることが確認できた。

研究成果の概要(英文): Introduction of ionic functional groups into the base material was mainly focused on fluorine gas treatment. For dyeability, it was confirmed that coloring was good with sulfone group introduced, and it turned darker as treatment conditions were strengthened. From the distribution of functional groups in the depth direction by XPS, it was found that only about several nanometers could be introduced. In the observation of the surface morphology by AFM, it was found that images different from ordinary images can be obtained by chemically modifying the cantilever. The cationized urethane resin and the water-soluble nylon resin were applied to the substrate to which the ionic functional group had been introduced, and the adhesion between the substrate and the resin was investigated. It was confirmed that durability and adhesion were improved in the sample treated with fluorine gas.

研究分野：染色加工、表面改質、放射線

キーワード：表面改質 高強度繊維 イオン性官能基

1. 研究開始当初の背景

超高分子量ポリエチレン繊維やパラ系アラミド繊維は結晶性が高く、薬品による改質が困難である。超高分子量ポリエチレン繊維の改質に関する過去の研究で、ハイドロパーオキサイドを活用した放射線グラフト重合によりイオン性官能基の導入に成功している。しかし、グラフト重合に関与しないモノマー及びホモポリマーの処理が課題として残っている。一方、パラ系アラミド繊維に対して電子線グラフト重合により改質を試みたが、繊維構造にフェニル基を含むことから極めて大量の電子線照射量を必要とし、現実的な改質方法ではなかった。この経験から、放射線に代えてフッ素ガス処理による親水化(-COOHの導入)やスルホン化(-SO₃Hの導入)を予備実験として行ったところ、染料染色及びフーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)の表面解析から、これらイオン性官能基が繊維に導入されていることが確認できた。しかし導入したイオン性官能基の繊維との結合状態や耐久性および樹脂との接着性は明らかになっていないため、形態観察及び表面解析、物性評価の視点からこれらを明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

超高分子量ポリエチレン繊維やパラ系アラミド繊維は高強度であることを特徴とし、産業資材に広く活用されているが、繊維複合材としてはマトリックス樹脂との接着性に欠けるため利用が進んでいない。最近、高強度繊維の表面改質としてフッ素ガス処理によりイオン性官能基を導入する簡易的な改質方法が見いだされ、注目されている。しかし、導入されたイオン性官能基と繊維との結合状態や耐久性、マトリックス樹脂との接着性等は未だ明らかにされていない。本研究では、イオン性官能基の導入に伴う高強度繊維との結合状態を形態観察及び表面解析の視点から解明することを目的とし、さらに、導入したイオン性官能基の耐久性およびマトリックス樹脂との接着性の評価を行う。

3. 研究の方法

本研究では、主として超高分子量ポリエチレン繊維を対象とし、イオン性官能基の導入に伴うこれら高強度繊維との結合状態を形態観察及び表面解析の視点から解明するため、次のことを実施する。1) フッ素ガス処理により繊維にイオン性官能基を導入し、その効果を染色により確認する。2) FT-IR 及び XPS 解析から、導入したイオン性官能基の繊維表面での結合状態を明らかにする。3) 固体 NMR 測定で繊維全体での結合状態を、化学修飾した AFM のカンチレバーで繊維断面の官能基の分布をマッピングにより明らかにする。4) 中性子反射率測定等により最表面を詳細に調べ、イオン性官能基の初期の結合状態を明らかにする。5) 染色堅ろう度試

験及び接着性試験から、導入したイオン性官能基の耐久性や接着力を調べる。

4. 研究成果

1) フッ素ガス処理によるイオン性官能基の導入 フッ素ガスの導入量および亜硫酸ガスの導入量、処理時間を変化させると染色性が変わってくる。特に処理時間(ガスの暴露時間)の増大に伴って濃色化が増す傾向にある。しかし、一定の処理時間を過ぎると染色濃度にあまり変化が見られなくなった。



図1 フッ素ガス処理後の染色布

図1は、フッ素ガス処理した後の超高分子量ポリエチレン布をカチオン染料(kayacryl Blue GSL-ED)で染色した試験片である。フッ素ガスおよび亜硫酸ガスの導入量、処理時間の条件を表1に示す。

表1 主なフッ素ガス処理条件

スルホン化処理	F ₂ 量	SO ₂ 量	処理時間
a	8a	8b	12c
b	9a	9b	48c
c	12a	12b	12c
	12a	12b	12c

染色堅ろう度試験では、耐光性試験の3級以外はすべて4級以上で良好であった。

2) FT-IR 及び XPS 解析 フッ素ガスの処理前後でフーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR)及びX線光電子分光分析装置(XPS)を用いて表面解析を行った。測定試料にはフィルム状のものを使用した。FT-IRは日本分光社製のFTIR-6100型を用い、全反射法(ATR)で測定した。XPSは島津製作所のKRATOS ULTRA2で、励起X線にAlK_α線を用いて表面解析を、5 keVのアルゴンガスクラスタライオン(1000+)銃を用いて深さ方向の分析を行った。

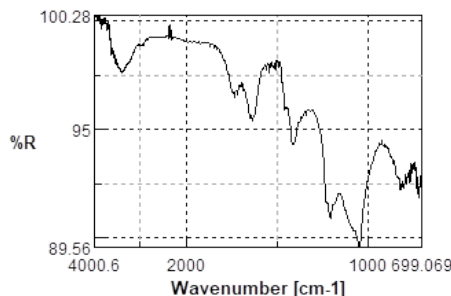


図2 スルホン化処理後のFT-IR

図2にスルホン化処理 c) の FT-IR スペクトルを示す。スルホン基 (-SO₃H) に由来する 1350cm⁻¹ 付近、1210~1150cm⁻¹、1060~1030cm⁻¹ にピークが見られる。3400cm⁻¹ 付近にも親水性のピークが見られる。条件の弱い b) の FT-IR スペクトルもほぼ同様であることから、表面の官能基の量はほぼ等しいと考えられ、染色濃度の飽和状態と類似した傾向を示した。

XPS 解析では、最表面の分析と共に深さ方向の分析も行った。

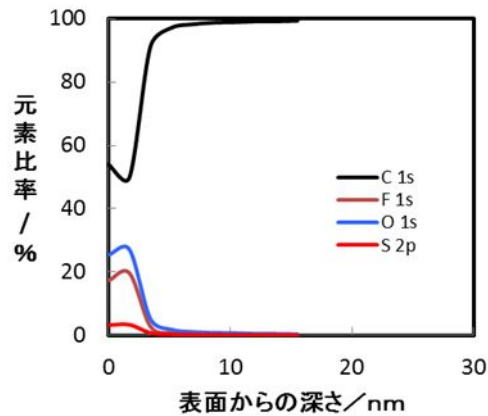


図3 XPS による深さ方向の分析(処理条件 a)

表2 ピーク分離による組成 (処理条件 a)

結合状態		C-C	C-O	C=O	C-F
比率 (%)	最表面	47.22	21.54	23.91	7.33
	2回エッチング後	95.31	4.69	-	-

クラスターイオン銃によるエッチングレートは 1.74 nm/min (SiO₂)であった。処理条件 a) の試料では、2 回のエッチングで基材に達する程度の付加量であった。

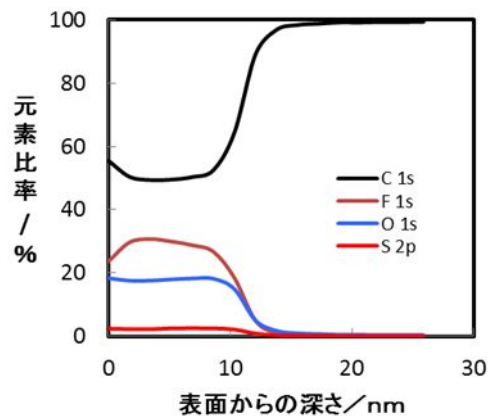


図4 XPS による深さ方向の分析(処理条件 c)

処理条件 b と c では表面の染着濃度 (色の濃さ) に大きな差はみられないが、XPS によ

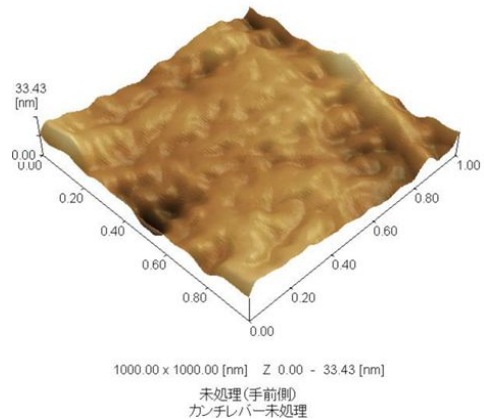
る深さ方向の分析では、c) は表面から 10 nm 程度まで改質されていることがわかる。b) は両者の間程度であった。

表3 ピーク分離による組成 (処理条件 c)

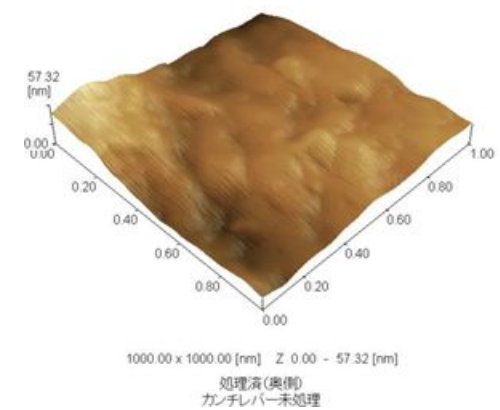
結合状態		C-C	C-O	C=O	C-F
比率 (%)	最表面	32.95	30.91	26.43	9.71
	16回エッチング後	87.94	5.88	6.18	-

3) 化学修飾カンチレバーによる AFM 画像

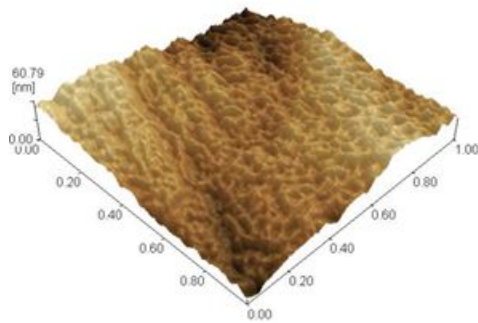
カンチレバーをアルゴンガス雰囲気中でプラズマ処理して水酸基を付加した。未処理と処理したカンチレバーで表面の像を調べた結果を図5に示す。



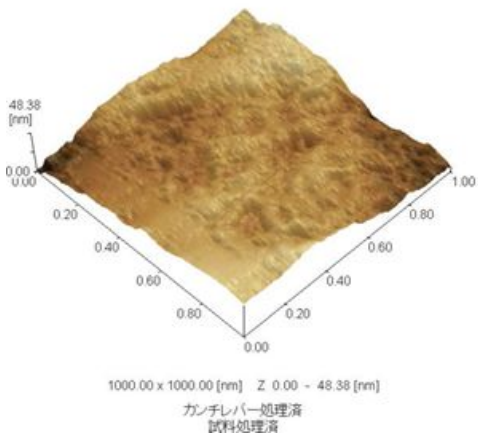
a) AFM 画像 (未処理試料・カンチレバー未処理)



b) AFM 画像 (スルホン化試料・カンチレバー未処理)



c) AFM 画像
(未処理試料・カンチレバー処理)



b) AFM 画像
(スルホン化試料・カンチレバー処理)

図5 フッ素ガス処理前後の AFM 画像

未処理の試料とスルホン化処理の試料との比較では、スルホン化処理の試料の方が全体的に凹凸の少ない像となっている。カンチレバーを処理することで、未処理、スルホン化処理共に細かな凹凸が見えるようになった。一方、アミノ基を修飾させたカンチレバーでも AFM 観察を試みたが、不鮮明な画像しか得られなかった。本測定では官能基の分布を調べることが目的であったが、これらの AFM 画像だけでは明確に判断できず、更に深めた検討が必要である。

19F 固体 NMR による構造解析では、フッ素ガス処理が弱い試料で F のスペクトルを得ることができたが、スルホン化処理 a) b) c) の条件ではブロードなスペクトルしか得ることができなかった。このことに関しても深めた検討が必要になった。

4) 中性子反射率測定等により最表面の調査
AFM 画像の Z 軸 (高さ方向) から、使用

した超高分子量ポリエチレンフィルムは凹凸が大きすぎて、当初予定していた中性子反射率測定等により最表面を詳細に調べ、イオン性官能基の初期の結合状態を明らかにする計画を断念した。本来であれば、シリコンウエハー上にキャストにより平滑な試験片を準備するところであるが、超高分子量のため、適した溶媒が見つからずに試験片の作成ができなかった。

5) イオン性官能基の耐久性および接着力

洗浄試験 (洗濯試験) により基材と樹脂との接着性を調べた。洗浄試験の条件は、繊維の洗濯試験で行うマルセル石鹼液を使い、室温で回転数 500 rpm で 30 分攪拌洗浄した。洗浄の前後で表面を FT-IR で測定して変化を調べた。未処理では樹脂が剥離したが、フッ素ガス処理した試料では大きな変化は見られなかったことから、耐久性および接着性が向上していることが確認できた。樹脂には無黄変型イソシアネートカーボネート系のカチオン化ウレタン樹脂を、フィルムは処理条件 c) の試料を使用した。図 6 に洗浄試験前後の FT-IR スペクトルを示す。

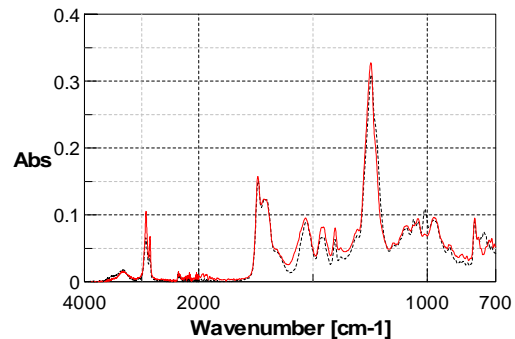


図6 樹脂加工フィルムの FT-IR
(破線: 洗浄前 赤線: 洗浄後)

図から、スルホン化処理と樹脂との密着性が優れていることはわかるが、親水化処理フィルムでも同様な結果が得られている。上記条件での洗浄試験となるが、接着性も良好であり、複合素材として使用するときの下塗り材として効果的であると思われる。樹脂そのものの強度があればマトリックス樹脂としても有効である。

以上の結果から、薬品等で改質の困難な高強度繊維やフィルムの表面改質にフッ素ガス処理は効果的であり、極表面層の改質であるため、バルクの強度はあまり低下しない。表面を改質することで樹脂との密着性・耐久性が増し、種々の分野への用途展開が容易となった。

5．主な発表論文等

6．研究組織

(1)研究代表者

榎本一郎 (ENOMOTO ICHIRO)
地方独立行政法人東京都立産業技術研究
センター・事業化支援本部多摩テクプラザ
複合素材開発セクター 主任研究員
研究者番号：10462970

(2)研究分担者

唐木由佑 (KARAKI YUSKE)
地方独立行政法人東京都立産業技術研究
センター・事業化支援本部多摩テクプラザ
複合素材開発セクター 副主任研究員
研究者番号：70587427

(3) 研究分担者

武田浩司 (TAKEDA KOJI)
地方独立行政法人東京都立産業技術研究
センター・事業化支援本部多摩テクプラザ
複合素材開発セクター 副主任研究員
研究者番号：20560163

(4) 研究分担者

高橋俊也 (TAKAHASHI SYUNYA)
地方独立行政法人東京都立産業技術研究セ
ンター・事業化支援本部多摩テクプラザ電
子・機械グループ 副主任研究員
研究者番号：10614555