

平成 27 年 6 月 30 日現在

機関番号：82670

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24500935

研究課題名(和文) 超高分子量ポリエチレン繊維への染着座席を持つ薬剤の固定化

研究課題名(英文) Affixing dyeing sites on to ultra-high molecular weight polyethylene fiber

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繊維・化学グループ・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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：染着座席を固定化する目的でポリエチレンにプラズマ及び放射線照射を行った。プラズマ処理においては、CF<sub>4</sub>ガス雰囲気中でポリエチレンを暴露した後、染着座席となる薬剤を塗布し、更に酸素ガス雰囲気中で処理することで固定化に効果が見られた。薬剤の固定化は、フーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)及びX線光電子分光分析(XPS)で確認した。放射線処理においては、スチレンをグラフト重合した後に、硫酸でスルホン化することによりカチオン染料で濃色に染色することができた。

研究成果の概要(英文)：Polyethylene was plasma and radiation treated for the purpose of affixing dyeing sites. In the plasma treatment, after exposure of polyethylene with CF<sub>4</sub> gas, an agent that the dyeing sites is applied and the effect was observed for further immobilization by treatment in an oxygen gas atmosphere. Immobilization of the dyeing sites, it was confirmed by infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). In radiation treatment, after styrene graft polymerization, it was possible to stain in the dark in a cationic dye by sulfonation with sulfuric acid.

研究分野：繊維高分子化学

キーワード：繊維化学 染色加工 表面改質

## 1. 研究開始当初の背景

綿や絹などの天然繊維、アクリルやナイロンなどの合成繊維は、繊維を構成する化学構造に染料と結合する部位(以降、染着座席と呼ぶ)を持っているため、染料で染色することが可能となる。ポリエステル繊維は特定の染着座席を持たないが、分散性の良い染料を繊維構造内に均一に閉じ込めることによって染色している。これらに対し、超高分子量ポリエチレン繊維の化学構造はどちらにも属さないため、染色するためにはこの繊維に染着座席を付与する必要がある。

ポリエチレンは耐薬品性に優れるため、薬品による改質は困難である。そこで、プラズマ処理や放射線処理等、高エネルギー源を利用して、超高分子量ポリエチレン繊維にカルボキシ基(-COOH)やスルホン酸基(-SO<sub>3</sub>H)等の染着座席を持つ薬剤の固定化が有効と考える。

また、超高分子量ポリエチレン繊維は軽量で強度に優れるといった特徴を持っており、ポリエステル繊維の比重 1.38 に対して、超高分子量ポリエチレン繊維の比重は 0.97 と軽量で、単位重量当たりの引張強度はポリエステル繊維の約 3 倍、金属繊維の約 8 倍と強力である。この繊維を衣料用に利用したいとする要望は、市場への供給量の増加に伴い高まっている。世界統計によると、日本の生産量 1,600 トン/年、中国の生産量 5,600 トン/年で、アジアの 2 ヶ国で占めている。これらの背景から、特にアジア市場において超高分子量ポリエチレン繊維の染色が重要な要素となっている。

## 2. 研究の目的

本研究の目的である超高分子量ポリエチレン繊維への染着座席を持つ薬剤の均一な固定化と応用に至る研究基盤の確立のため、以下に掲げる事項を明らかにすることを目標とした。

(1) 繊維に染着座席を持つ薬剤を含浸させ、プラズマ処理及び放射線処理により繊維基材に均一に薬剤を固定化する方法を明らかにする。超高分子量ポリエチレン繊維は耐薬品性に優れており、強酸や強アルカリを用いても改質は困難である。プラズマや放射線等、エネルギーの高い雰囲気中で物理化学的に処理することで、繊維基材に生じる活性種と薬剤に生じる活性種とが互いに反応して固定化されやすくなる。ここでは、加温、減圧、加圧による繊維への薬剤の含浸、プラズマや放射線の照射条件を確立させる。

(2) フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)や X 線光電子分光分析装置(XPS)等の分析機器を使用して、繊維基材にどのような状態で薬剤が固定化されているのかを明らかにする。FT-IR 測定では、カルボキシ基に由来する 1700cm<sup>-1</sup> 付近の -C=O、1230cm<sup>-1</sup> 付近の -C-O- のピークを確認する。XPS 測定では、結合エネルギー 280 ~ 290eV 付近に C1s スペ

クトルが現れるので、赤外吸収スペクトルのデータも参考としながら詳細にピーク分離を行うことで結合状態を明らかにする。

(3) 染着座席を固定化した繊維をカチオン染料で染色し、表面染着濃度測定及び染色堅ろう度試験により、被染色物の色の濃さや色の落ち難さを明らかにする。色の濃さは固定化した薬剤の量や染着座席のタイプによって異なる。このため、分析だけでなく、染料による染色及び染色堅ろう度の評価が重要となる。

## 3. 研究の方法

### (1) 繊維への染着座席を持つ薬剤の含浸

染着座席を持つ薬剤の固定化に関しては、無水マレイン酸メチルビニルエーテル共重合体の 2% 溶液を基材に含浸させてプラズマ処理した後、加水分解を行うことでカルボキシ基(-COOH)を固定化した報告があるが、ここでは、ポリエチレングリコールジアクリレート(PEGDA)やビニルスルホン酸(VSH)を繊維に含浸させ、直接カルボキシ基(-COOH)やスルホン酸基(-SO<sub>3</sub>H)を固定化させる効果的な方法を試みた。超高分子量ポリエチレン繊維の結晶化度は 80% 以上あるため、この繊維への薬剤の含浸には、加温、減圧、加圧が必要であり、60 °C、0.2MPa の条件で繊維の非結晶領域へ薬剤の含浸を行った。

### (2) プラズマ及び放射線による繊維への薬剤の固定化

プラズマ処理では一般に酸素やアルゴンガスが用いられるが、酸素に 10% 程度のフッ素ガスを混入させることで、処理温度の上昇を抑えて効果的な処理が行える。ここでは、ガス雰囲気及び処理時間を変えてプラズマ処理による薬剤の固定化を行った。プラズマ処理には卓上真空プラズマ装置: YHS-R (株式会社半導体)を使用した。

放射線処理では、繊維の柔軟性を損なわないようにするため、前照射法により予め繊維を照射し、その後モノマーと接触させてグラフトする方法を採用した。モノマーにはアクリル酸とスチレンを用いた。スチレンはグラフト後に硫酸でスルホン化することにより、染色性を付与した。放射線処理には Co-60  $\gamma$  線を使い、線量率 1.6 kGy/h で線量 25 kGy とした。

### (3) 染料による染色

繊維に固定化したカルボキシ基(-COOH)やスルホン酸基(-SO<sub>3</sub>H)はアニオン性を示すことからカチオン染料による染色が適している。ここでは、カチオン染料として日本化薬製の Kayacryl Red GRL-ED を用い、酸性浴中、0.1% 染料濃度、95 °C で 30 分染色を行った。

## 4. 研究成果

染着座席を持つ薬剤としてビニルスルホン酸(VSH)は有効であるが、単独では繊維への固定化が困難なため、基盤となる薬剤としてポリエチレングリコールジアクリレート

(PEGDA)を使用した。混合比を1:4(VSH:PEGDA)とし、メチルアルコールで10%に希釈して使用した。

図1に混合薬剤を含浸してプラズマ処理したFT-IR(ATR)スペクトルを示す。

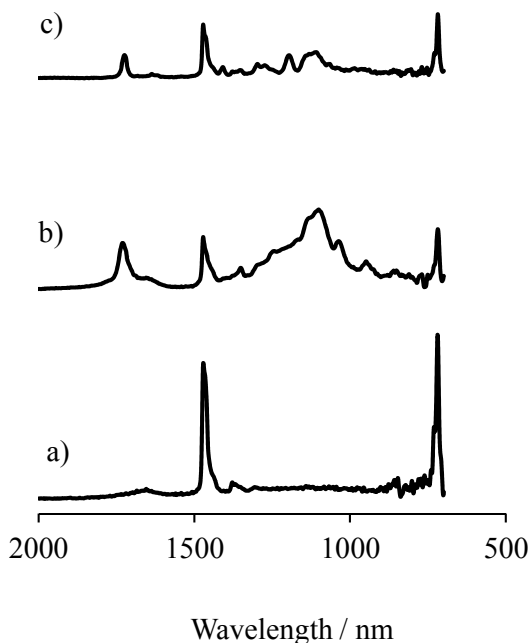


図1 プラズマ処理ポリエチレンのFT-IR(ATR)スペクトル a)未処理、b)CF<sub>4</sub>プラズマで60秒処理後、VSH:PEGDAを塗布、c) b)をO<sub>2</sub>プラズマで60秒処理後洗浄乾燥

図1a)の718 cm<sup>-1</sup>及び1471 cm<sup>-1</sup>はポリエチレンのメチレンに由来するスペクトルであり、b)の1100 cm<sup>-1</sup>にはPEGDAの-C-Oの伸縮振動のピーク、1725 cm<sup>-1</sup>付近には同じく-C=Oの伸縮振動のピークが確認できる。b)を更にO<sub>2</sub>プラズマで処理したc)では、テトラヒドロフランで抽出した後も僅かではあるが、混合物の固定化が確認できた。

一方、SO<sub>2</sub>の伸縮振動は1160 cm<sup>-1</sup>付近で観察されるが、1100 cm<sup>-1</sup>の-C-O伸縮振動のピークと重なり確認することが困難であった。

表面の状態をより詳しく知るためにXPSによる解析を行った。図2に-C-C結合のC1s軌道を285 eVに標準化したXPSの測定結果を示す。a)は未処理のポリエチレンであり、b)はCF<sub>4</sub>ガス雰囲気中でプラズマ処理した試料である。スペクトルが高エネルギー結合側に少し広がっているが、-C-Fの結合エネルギーは290 eVである。この付近にピークが見られないことから、-C-Fの結合ではなく、CF<sub>4</sub>ガスによる表面改質により酸化物が形成していると考えられる。c)はPEGDAを固定化した試料で、287 eV付近のピークは-C-O結合で、289 eV付近のピークは-C=Oと考えられる。VSHに由来する-C-Sのピークは286.5 eV付近であるが、-C-Oピークと近接しており、明確に判断できない状況にある。

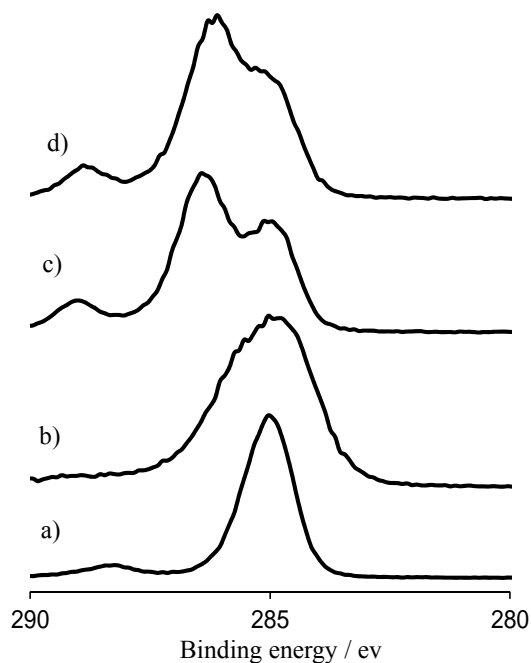


図2 プラズマ処理ポリエチレンのXPSスペクトル a)未処理、b)CF<sub>4</sub>プラズマで60秒処理、c) b)にPEGDAを塗布後、O<sub>2</sub>プラズマで60秒処理後洗浄乾燥、d) b)にVSH/PEGDAを塗布後O<sub>2</sub>プラズマで60秒処理後洗浄乾燥

そこで、図3にS2p軌道に關係する163.8 eV付近のXPSの測定結果を示す。

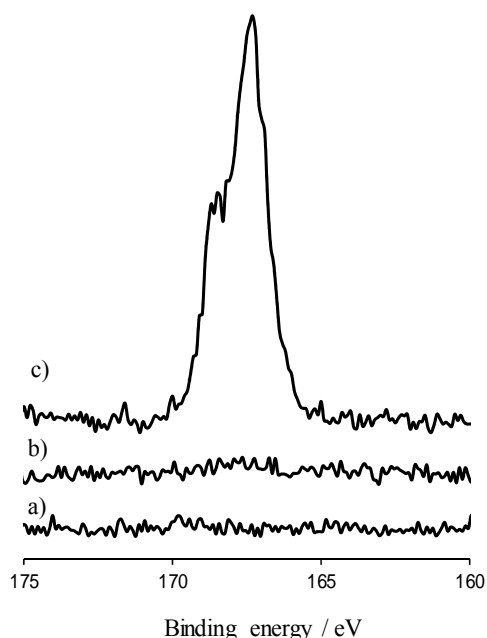


図3 S2p軌道に關係するXPSスペクトル a)未処理ポリエチレン、b)CF<sub>4</sub>プラズマで60秒処理後PEGDAを塗布し、O<sub>2</sub>プラズマで60秒処理後洗浄乾燥、c)CF<sub>4</sub>プラズマで60秒処理後VSH/PEGDAを塗布し、O<sub>2</sub>プラズマで60秒処理後洗浄乾燥

a)の未処理ポリエチレン及び b)の PEGDA を塗布した試料からは S2p のピークは見られなかったが、c)の スルホン酸基を含む VSH/PEGDA 混合物の塗布試料からは、明らかに硫黄のピークが見て取れる。これらのことから、染料染色に関するスルホン酸基の固定化が確認できた。

しかし、染着座席を持つ薬剤を固定化した試料をカチオン染料で染色したところ、PEGDA 塗布試料で極僅かに着色、VSH/PEGDA 混合物でも PEGDA 単独よりは多少色濃く着色する程度に過ぎなかった。一般に、プラズマによる表面処理は 程度の改質なので、固定化した薬剤の量も極僅かなため、濃色に至らなかったと考えられる。つまり、固定化した薬剤を足場として、連鎖反応等により染着座席を持つ薬剤を高分子化させることが必要となる。

以上の結果を受けて、染着座席を持つ薬剤を高分子化させる処理として放射線グラフト重合を行った。プラズマ処理同様、カルボキシ基(-COOH)やスルホン酸基(-SO<sub>3</sub>H)等の染着座席を持つ薬剤の固定化が有効と考えるため、グラフト重合するモノマーにアクリル酸及びスチレン(重合後に硫酸でスルホン酸化)を用いた。図4にスチレンを超高分子量ポリエチレン繊維にグラフト重合させた結果を示す。繊維試料は、大気中で 25kGy 照射した後、大気中室温で任意の期間保管した。

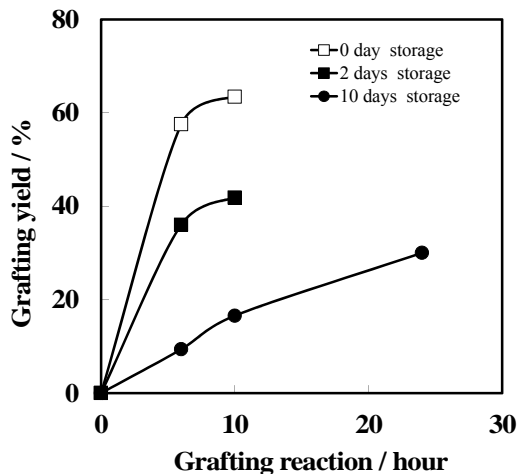


図4 ポリエチレン繊維へのスチレンの放射線グラフト重合

図から、照射直後にグラフト重合を行った方がグラフト率が高くなるのがわかる。しかし、照射後 10 日間大気中室温で保管した試料でもグラフト重合を行うことができた。ESR で照射による繊維の生成ラジカルを調べたところ、真空中での照射ではアリルラジカルやアルキルラジカルのスペクトルが観察された。大気中照射では、アルキルラジカルの計測はできるものの、照射直後でもかなりの減衰が見られた。照射後 10 日保管した試料では、照射直後に比べて約 1/10 程度にま

でラジカルの減衰が見られた。これに対して、酸化物の生成量を調べたところ、照射直後から酸化物量は増加し、照射後 10 日辺りから増加割合が緩やかになることを FT-IR の計測から確認できた。

放射線グラフト重合では生成ラジカルの酸化によるラジカルの減衰を防ぐため、真空ラインを使い減圧にして照射試料を密封した状態で照射することが一般的である。しかしこの方法では実用的な観点から現実的ではない。本研究では実用的な意味合いも含めて、大気中照射、大気中保管という、敢えて酸化させる方法で行った。この方法では初期に生成するアリルラジカルやアルキルラジカルは減衰・消滅するが、酸化によって生成する酸化物、特に過酸化物は熱分解により新たにラジカルを生成することが確認できている。過酸化物の熱分解によって生成するラジカルはアクリル酸のグラフト重合で特に効果的で、照射直後より 10 日間保管した繊維試料でグラフト率が高くなった。これに反し、図4に示すスチレンのグラフト重合では初期のラジカル、アルキルラジカルとの反応が有効であることがわかる。

図5にアクリル酸及びスチレン(重合後スルホン酸化)をグラフト重合させた繊維をカチオン染料で染色したときの表面染着濃度の結果を示す。アクリル酸のグラフト重合性は 135%、230% と非常に良いが、染料との反応性はスチレンに比べると劣っている。スチレンのグラフト重合は僅か 20% 程度であるが、100% を超えるアクリル酸グラフト化繊維より濃色に染まるのがわかる。基本的な染色堅ろう度は一般の衣料品と同等であった。

繊維への染着座席の固定化はプラズマ処理より放射線グラフト重合でより効果的であった。しかし放射線利用では約 1 割程度の強度劣化が生じることや重合中にホモポリマーが生成し、その処理が必要となることなど解決すべき課題もある。

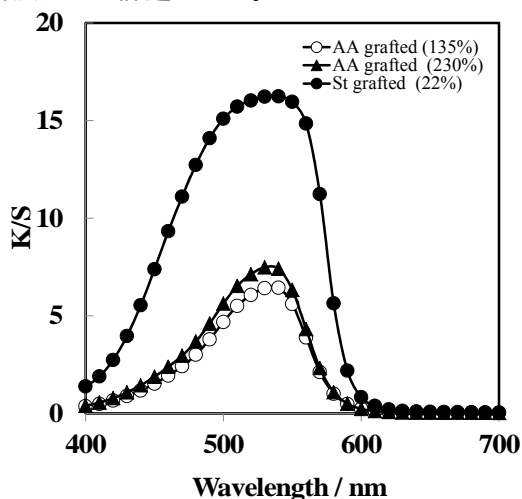


図5 グラフト化ポリエチレン繊維への表面染着濃度

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

(1)Shin Soeda, Ichiro Enomoto, Isao Nakamura, Radiation-induced graft polymerization of UHMWPE fiber and dyeing application, Proceedings of the 6th UHMWPE International Meeting, 2013, 47-48 (査読有)

(2)Ichiro Enomoto, Shin Soeda, Isao Nakamura, The relationship between graft polymerization to UHMWPE and the depth distribution of hydroperoxide, Proceedings of the 6th UHMWPE International Meeting, 2013, 54-55 (査読有)

(3)Ichiro Enomoto, Isao Nakamura, Shin Soeda, Immobilization of Dyeing Sites to Polyethylene by Plasma Treatment, J.PhotoPolym.Sci.and Tech., 26, 2013, 539-544 (査読有)

〔学会発表〕(計 4 件)

(1)Ichiro Enomoto, Shigetoshi Ikeda, Hideto Suzuki, Yoneho Tabata,

Tomoya Ooshima, Kazuo Yamaguchi, Radiation graft polymerization of TEF to polyethylene, The 13th Pacific Polymer Conference, 2013 年 11 月 18 日, Grand Hi Lai Hotel arena 「高雄(台湾)」

(2)Ichiro Enomoto, Shin Soeda, Isao Nakamura, The relationship between graft polymerization to UHMWPE and the depth distribution of hydroperoxide, 6th UHMWPE International Meeting, 2013 年 10 月 10 日, Unione Industriale Congress Center 「Torino(Italian Republic)」

(3)Shin Soeda, Ichiro Enomoto, Isao Nakamura, Radiation-induced graft polymerization of UHMWPE fiber and dyeing application, 6th UHMWPE International Meeting, 2013 年 10 月 10 日, Unione Industriale Congress Center 「Torino(Italian Republic)」

(4)榎本一郎, 中村勲, 添田心, 山口和男, プラズマ処理によるポリエチレンへの染着座席の固定化, 第 30 回国際フォトポリマーコンファレンス, 2013 年 06 月 27 日, 千葉大学 「千葉県・千葉市」

〔図書〕(計 2 件)

(1)榎本一郎, (株)技術情報協会、LiB の高容量・高耐久化の電極-電解液(質)の界面制御技術と解析・評価法、2015 年、350 ページ (221-225)

(2)榎本一郎, (株)技術情報協会、IR 分析 テクニク事例集、2013 年、785 ページ(666-671)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：テトラフルオロエチレンにより化学修飾されたポリエチレン及びその製造方法

発明者：榎本一郎、池田重利、鈴木秀人、田畑米穂

権利者：同上

種類：特許

番号：特開 2014-5395

出願年月日：2012 年 06 月 26 日

公開年月日：2014 年 01 月 16 日

国内外の別：国内

## 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ノプラザ繊維・化学グループ 主任研究員

研究者番号：10462970

(2)研究分担者

中村 勲 (NAKAMURA ISAO)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・開発本部開発第一部機械技術グループ 副主任研究員

研究者番号：20420953

(3) 研究分担者

添田 心 (SOEDA SHIN)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・事業化支援本部地域技術支援部生活技術開発セクター 主任研究員

研究者番号：60462975