

ノート

グラフト法によるはっ水加工技術の開発

榎本 一郎^{*1)} 池田 重利^{*2)} 鈴木 秀人^{*2)} 田畑 米穂^{*2)}
 大島 知也^{*3)} 山口 和男^{*3)}

Development of water-repellent finishing by graft polymerization

Ichiro Enomoto^{*1)}, Shigetoshi Ikeda^{*2)}, Hideto Suzuki^{*1)}, Yoneho Tabata^{*2)},
 Tomoya Oshima^{*3)}, Kazuo Yamaguchi^{*3)}

キーワード：放射線グラフト重合，ポリエチレン，テトラフルオロエチレン，はっ水加工

Keywords：Radiation induced graft polymerization, Polyethylene, Tetrafluoroethylene, Water-repellent finishing

1. はじめに

ポリエチレンは軽量で耐薬品性や食品衛生性，低温特性，電気絶縁性等に優れている事から，食品包装材や各種容器，成形品として多くの分野で活用されている高分子材料である。しかしポリエチレンは疎水性でもある事から，他の材料との接着性やインクの印刷性を付与するためには表面の改質が必要であり，一般にはコロナ放電処理やプラズマ処理が行われるが，これらの処理法では時間の経過に伴い表面処理の効果が低下する事が知られている。表面処理の効果を持続させるためには，ポリエチレン表面に親水性の官能基を付与する放射線グラフト重合による表面改質が行われる¹⁾。

一方，テトラフルオロエチレンの重合体であるポリテトラフルオロエチレンも疎水性の高分子材料であり，特にはっ水性に優れた高分子材料として知られ，その水滴接触角は115°と汎用高分子材料の中で最も高い。しかし，材料単価が高く，比重も2.2と他の高分子材料に比べて重い。

そこで本研究では，ポリエチレンを基材として表面にテトラフルオロエチレンを化学的に修飾する事により，軽量で安価なポリテトラフルオロエチレンと同等の高いはっ水性を持つ高分子材料の開発を行った。

2. 実験

2.1 材料 実験用基材には，厚さ50 μmの低密度ポリエチレンフィルム：LDPE（プライムポリマー社製），超高分子量ポリエチレンフィルム：UHMWPE（作新工業製）を用いた。グラフト重合用モノマーには，テトラフルオロエチレンガス：TFE（ダイキン工業製）を使用した。

2.2 グラフト重合 グラフト重合のための照射は，γ線（日本原子力研究機構 コバルト60）を使用し，真空下（10⁻⁴ torr），-78℃，30～180 kGyの条件で行い試験試料を準備した。グラフト重合には真空ラインを使用し，0℃，-25℃，-78℃のグラフト反応温度で，反応時間を変えてグラフト重合を行った。反応終了後，アンプルを開管し未反応のTFEを除去した後，秤量によりグラフト率を求めた(1)。

$$G(\%) = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

W_gとW₀はそれぞれグラフト後の重量とグラフト前の重量である。

2.3 グラフト重合物の解析 グラフト重合の確認には秤量による重量増加の他，赤外分光光度計（日本分光製 FT/IR-4200）及び19F 固体核磁気共鳴装置（日本電子製 JNM-ECA600）の分析機器を用いた。グラフト重合前後の表面状態の観察は，デジタルカメラ及び走査型電子顕微鏡（キーエンス製 VE-9800）で行った。その他表面特性の評価には，接触角計（協和界面科学製 DM-501）を使用した。

3. 結果

ポリエチレンへのTFEのグラフト重合において，LDPEでは照射線量が多いほど，また反応温度が高いほどグラフト率が高く，UHMWPEでは反応温度が高いほど，また反応時間が長いほどグラフト率が高くなる事がわかった。しかしグラフト率は20%にも達しなかった。反応温度の上昇に伴ってグラフト率が高くなっている事から，反応温度を室温付近に持って行けばグラフト率が向上すると思われるが，本試験条件ではTFEは-25℃付近が気体/液体の境界のため，0℃ではガラスアンプルの中は気体が充満して内圧が高くなっており，室温での実験ではガラスアンプルの破損の危険がある。したがって室温での実験には特殊な反応容器等を準備し，実験方法を検討する必要がある。

事業名 平成23,24年度 共同研究

*1) 繊維・化学グループ

*2) 株式会社レイテック

*3) 工学院大学応用化学科

表1. グラフト処理前後の水滴接触角

試料	状態	線量 (kGy)	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	グラフト率 (%)	接触角 (°)
LDPE	未処理	—	—	—	—	88.0
	グラフト物	30	-25	72	7.0	117.6
UHMWPE	未処理	—	—	—	—	98.1
	グラフト物	30	-25	72	6.8	123.0
PTFE	未処理	—	—	—	—	107.9
PTFE (文献値)*	未処理	—	—	—	—	115.0

*フッ素樹脂講演会テキスト日本弗素樹脂工業会1988年

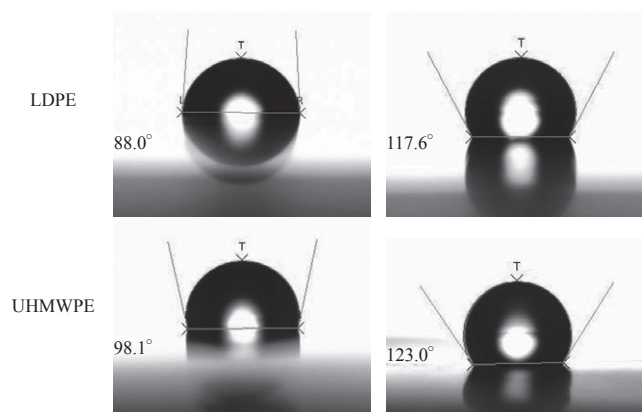
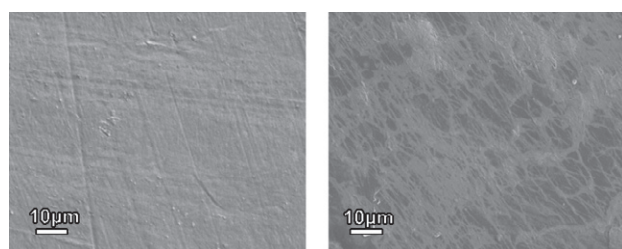
図1. グラフト処理前後の水滴接触角写真
左) 未処理, 右) グラフト物

表1及び図1から、グラフト処理前後で水滴接触角が大きく変化している事がわかる。ポリエチレン自体が疎水性高分子に分類されるが、TFEをグラフトする事で更に疎水性が増し、結果としてPTFE単独では得られない高い接触角を示した。この要因としては、TFEグラフト物がフィルム上に一様に分布しているのではなく網目状に分布している事から(図2)、微細な凹凸が影響していると考えられる。

図2. UHMWPEの電子顕微鏡写真
左) 未処理 (1000倍), 右) グラフト物 (1000倍)

TFEグラフト物の構造解析は、FT-IR及び19F固体NMRで行った。FT-IRのスペクトルからは1050 cm⁻¹付近に-C-Fの伸縮振動が見られ、未処理の試料と明らかに異なる事がわかった。しかしFT-IRスペクトルではグラフト物に限らず混合物においても類似したピークを検出できる事から、19F固体NMRで結合状態を詳細に調べた。

図3の結果から、-CH₂-CF₂-の結合と思われるシグナルが確認できた。-110.9 ppmのシグナルはポリエチレン分子鎖

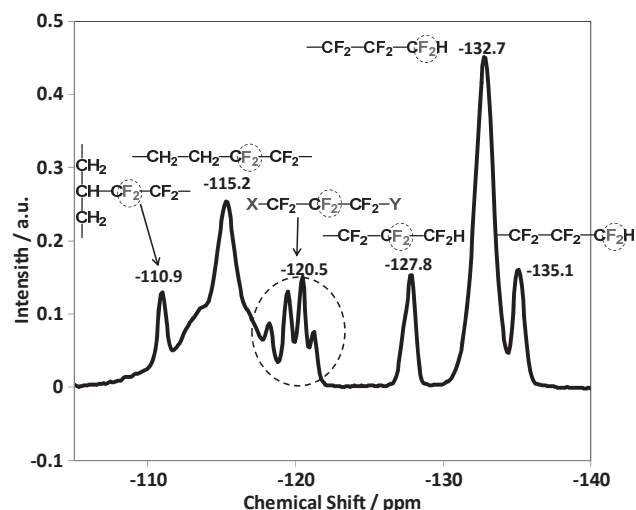


図3. グラフト化UHMWPEの19F固体NMR

に生成したアルキルラジカルにTFEがグラフト重合した構造であり、-115.2ppmのシグナルはポリエチレンの分子鎖末端ラジカルにTFEがグラフト重合した構造であることを文献⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾から判断した。FT-IR及びNMRの結果から、ポリエチレンの分子鎖にTFEが化学結合をしている事が明確に示された。

これらの結果から、軽量で安価なポリテトラフルオロエチレンと同等の高い防水性を持つ高分子材料の開発が可能となった。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月19日再受付)

文 献

- (1) I. Enomoto, Y. Katsumura, H. Kudo and M. Sekiguchi: "The role of hydroperoxides as a precursor in the radiation-induced graft polymerization of methyl methacrylate to ultra high molecular weight polyethylene" Radiat. Phys. Chem., Vol.79, pp.718-724 (2010)
- (2) J. S. Forsythe, D. J. T. Hill, A. L. Logothetis, T. Seguchi, and A. K. Whittaker: "NMR Study of the Radiation-Induced Cross-Linking of Poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoromethyl vinyl ether)" Macromolecules, Vol.30, pp.8101-8108 (1997)
- (3) J.S. Forsythe, D.J.T. Hill, S. Mohajerani, and A.K. Whittaker: "Solid state 19F NMR determination of new structure formation in FEP following radiolysis at 300 and 363K" Radiat. Phys. Chem., Vol.60, pp.439-444 (2001)
- (4) B. Fuchs and U. Scheler: "Branching and Cross-Linking in Radiation-Modified Poly (tetrafluoroethylene): A Solid-State NMR Investigation" Macromolecules, Vol.33, pp.120-124 (2000)