

# プラズマ処理によるポリエチレン不織布の表面改質

榎本 一郎<sup>\*1)</sup> 添田 心<sup>\*2)</sup> 櫻井 昇<sup>\*3)</sup>

三島 和也<sup>\*4)</sup> 小林 貴司<sup>\*4)</sup> 飯山 圭<sup>\*4)</sup> 金村 博之<sup>\*4)</sup>

## Surface modification of polyethylene nonwoven fabric by plasma treatment

Ichiro Enomoto<sup>\*1)</sup>, Shin Soeda<sup>\*2)</sup>, Noboru Sakurai<sup>\*3)</sup>

Kazuya Mishima<sup>\*4)</sup>, Takashi Kobayashi<sup>\*4)</sup>, Kei Iiyama<sup>\*4)</sup>, Hiroyuki Kanemura<sup>\*4)</sup>

キーワード: プラズマ処理, 超高分子量ポリエチレン, 表面改質

Keywords: Plasma treatment, Ultra high molecular weight polyethylene, Surface modification

### 1. はじめに

超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) は, 軽量で強度があり, 耐薬品性や耐摩耗性等に優れている。このため, UHMWPEの不織布はリチウムイオン電池等の電解質膜に, 繊維は釣り糸やロープ等に使用されている。しかし, UHMWPEは疎水性であるため, ぬれ性や着色性に劣る。従ってこれらを改善するためには, 表面改質が必要となる。

ポリオレフィンのような疎水性高分子材料に対する表面改質方法としては, プラズマ処理法<sup>(1)</sup>や放射線を利用したグラフト重合法<sup>(2)</sup>が効果的であることは知られている。特に近年は, 有害廃棄物がほとんど排出されないことや, 一般的な湿式処理と比べて乾燥工程や廃液等の処理が不要なことから, 環境面や省エネにも優れた技術として, プラズマによる表面処理が見直されている。

プラズマ処理で変化を受ける層は, 表面から数十Åの範囲で, 素材そのものの性質を損なうことなく, しかも非常に短時間で容易に親水化が可能である。その表面処理効果の評価に水滴接触角の測定が行われるが, 不織布は被表面積が大きいと, ぬれ性が良いと水滴が一面に広がり, 接触角を測定することが困難になる。

本研究では, プラズマ処理によるUHMWPEの表面改質を目的とし, その効果を確認する簡易的な方法として染色による評価法を検討した。

### 2. 実験方法

2.1 材料及びプラズマ処理 試験サンプルには, 厚さ50 μmのUHMWPE不織布を使用した。

プラズマ処理は, March社製の装置を用い, 各種ガス雰囲気

中で行った。処理条件は, 試料に応じて出力を調整し, 圧力53Pa, 処理時間15-60秒の範囲で行った。

#### 2.2 赤外分光光度 (FT-IR) 及び X 線光電子分光 (XPS) 測定

プラズマ処理後の UHMWPE 不織布の化学構造変化を調べるため, 日本分光製の FT-IR を使用した。FT-IR の測定は, 不織布 8 枚を積層した透過法及び全反射測定法 (ATR 法) で行った。更に最表面の化学構造変化を調べるため, XPS 測定を行った。装置はアルバック・ファイ製 ESCA5600Ci (Mg-Kα 線, 1253.6eV) を用い, 取り込み角度 45°, ビーム径 800 μm, 真空度 10<sup>-9</sup>-10<sup>-8</sup> torr, 分析時間 5 min で測定した。

2.3 染色性試験 染色にはカチオン染料 (Kayacryl Red GRL-ED), 酸性染料 (Kayanol Milling Red BW), 反応染料 (Remazol Red RU-N) をそれぞれ使用した。各染料の溶液濃度を 0.01, 0.04, 0.16% に調整した。

2.4 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察 プラズマ処理による形状変化を調べるため, 日本電子製の走査型電子顕微鏡 (SEM) JSM-5600LV で加速電圧を 3.0 kV とし, 金蒸着を行って観察した。

### 3. 結果と考察

3.1 FT-IR 及び XPS 測定結果 酸素ガス雰囲気中でのプラズマ処理で, 試料表面の化学構造に変化が見られた。1750 cm<sup>-1</sup> 付近にピークが見られることから, 本来ポリエチレンには存在しない酸化物由来の生成物であると考えられる。

一方フッ素系ガスを混合したプラズマ処理において, 表面改質の効果が報告<sup>(3)</sup>されていることから, CF<sub>4</sub> ガスを使用して改質を行った。FT-IR 測定の結果, 1750 cm<sup>-1</sup> 付近のピークに加え, 1650 cm<sup>-1</sup> 及び 3350 cm<sup>-1</sup> 付近にもスペクトルピークが現れた。これらのピークはそれぞれ-OH 基及び-COOH 基と思われるが, FT-IR 測定の結果だけでは生成物の特定に

\*1) 墨田支所

\*2) 開発企画室

\*3) 駒沢支所

\*4) 株式会社日放電子

は至らないので、XPS 測定を行った。その結果、286.4 eV 付近及び288.6 eV 付近に結合エネルギーのピークが見られ、これらのピークはFT-IR の結果と合わせて、それぞれ-C-OH 結合及び-C-OOH 結合と考えられる。

**3.2 SEM による表面観察** SEM によりプラズマ処理前後の不織布の表面状態の観察を行った。酸素ガス雰囲気中でのプラズマ処理では、融着によって不織布間の隙間がなくなっている様子が観察された。試料の熔融温度が130°C 付近であることを考慮すると、プラズマ処理時にこの温度以上に達したものと考えられる。一方フッ素ガス混合雰囲気中でのプラズマ処理では、処理時間が短い(15秒)と融着のような状態は見られないが、処理時間が長く(30秒)になると極細の繊維がエッチングにより除去され、隙間が多くなっている様子が観察された。更に処理時間を長く(60秒)すると著しく収縮が生じた。酸素ガス雰囲気中での処理同様、処理時間が長くなると試料の熔融温度以上に雰囲気中の温度が上昇すると考えられる。

**3.3 染色性試験** 図1のa), b), c) に各種染料で染色した結果を示す。ここで処理布とは、フッ素ガス混合雰囲気中で15秒間プラズマ処理した試料である。図の縦軸は、Kubelka-Munk式から求めた表面染着濃度(K/S値)を示す。K/S値は(1)式から計算した。

$$K/S=(1-R)^2/(2R) \quad (1)$$

ここで、K:光の吸収係数、S:光の散乱係数、R:反射率である。K/Sは試料の反射率から求めた値であり、数値が高くなるほど染色濃度が高くなることを示す。

カチオン染料による染色では、低染料濃度のとき、プラズマ処理によって不織布の表面に生成したカルボキシル基(-COOH)と染料とのイオン反応により染色されたと考えられる。酸性染料による染色において、溶液の染料濃度の増加に伴って不織布への染色濃度が増加した。しかしカチオン染料同様、染料濃度が高くなると未処理布へも着色傾向がある。反応染料による染色では、処理布と未処理布とで僅かではあるが差が生じた。これはプラズマ処理によって生成した水酸基(-OH)との反応と思われる。しかし、前者と比較して、十分な染着濃度は得られていない。

#### 4. まとめ

疎水性高分子素材へのプラズマ処理における表面改質において、従来はぬれ性あるいは親水性を付与することを目的としていたが、これだけでは染色性は得られないことがわかった。本研究において、染料染色によってプラズマ処理の効果を評価する方法が有効であることがわかった。しかし、プラズマ処理によって生成する官能基と染料の種類及び濃度との関係をより明らかにする必要がある。また、染料との着色のメカニズムが十分に解明されているわけではないので、更なる検討が必要である。

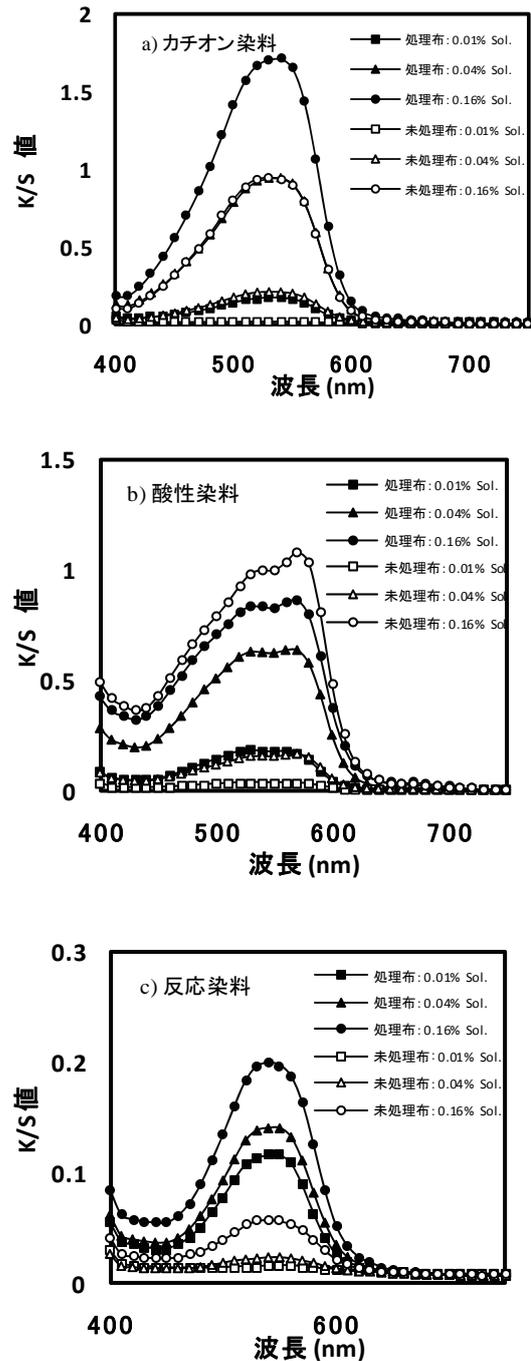


図1. 各種染料による染色性試験

(平成22年6月30日受付, 平成22年10月18日再受付)

#### 文献

- (1) Yang JM, Huang PY, Yang MC and Wang W.: "The grafting of methyl methacrylate onto ultrahigh molecular weight polyethylene fiber by plasma and UV treatment", J. Appl. Polym. Sci., Vol.65, pp.365-371(1997)
- (2) Kaji K, Abe Y, Murai M, Nishioka N and Kosai K.: "Radiation-grafting of acrylic acid onto ultrahigh molecular, high-strength polyethylene fibers". J. Appl. Polym. Sci., Vol.47, pp.1427-1438(1993)
- (3) Iriyama Y and Yasuda H.: "Fundamental aspect and behavior of saturated fluorocarbons in glow discharge in absence of potential source of hydrogen", J. Polym. Sci. Part A. Vol.30, pp.1731-1739(1992)