

紫外線LEDを用いた疎水性高分子の表面親水化加工

神谷 淳*

疎水性高分子，特に合成繊維の親水化を目的に紫外線LEDと二酸化塩素を用いて基材表面の親水化を検討した。紫外線LEDはピーク波長365 nmとし，二酸化塩素は亜塩素酸ナトリウムと濃塩酸を反応させて発生するガスを用いた。基材はポリプロピレンやポリエステルなどの樹脂板と織物などの繊維素材を用いた。基材の親水性は，接触角，吸水性，吸水速度で評価した。その結果，紫外線と二酸化塩素を用いることで各種樹脂板や合成繊維を親水化できることを確認した。また，処理時間が及ぼす親水性への影響を調べた。さらに反応容器内のバッチ処理だけでなく，連続処理加工についても検討した。

キーワード：紫外線LED，疎水性高分子，合成繊維，親水化，二酸化塩素

Surface Hydrophilization of Hydrophobic Polymers Using Ultraviolet LEDs

Jun KAMITANI

Hydrophilization of hydrophobic polymers, especially synthetic fibers, was investigated using ultraviolet LEDs and chlorine dioxide. The peak wavelength of the ultraviolet LED was 365 nm, and the chlorine dioxide gas was generated by the reaction of sodium chlorite and concentrated hydrochloric acid. The substrates were resin sheets such as polypropylene and polyester and fiber materials such as woven fabrics. The hydrophilicity of the substrates was evaluated by contact angle, water absorbency, and water absorption speed. As a result, it was confirmed that various resin plates and synthetic fibers can be made hydrophilic by using ultraviolet light and chlorine dioxide. The effect of treatment time on hydrophilicity was also investigated. In addition, continuous processing was also investigated in addition to batch processing in a reaction vessel.

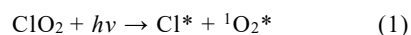
Keywords : ultraviolet-LED, hydrophobic polymer, synthetic fiber, hydrophilization, chlorine dioxide

1. 緒 言

合成繊維の多くは疎水性であり，そのままでは静電気の発生や着用時のムレ感，油性汚れの沈着による黒ずみなどが起こりやすい。そのため，親水化加工によりこれらの欠点の解消が図られている。従来の親水化加工は，親水性樹脂によるコーティングなどの湿式処理，あるいはプラズマやコロナ放電，電子線といった乾式処理などで行われている。ただし，前者は加熱工程を伴うためエネルギー使用量が大きいこと，後者は設備が比較的大規模化するという課題がある。そこで本研究では，紫外線照射と二酸化塩素(ClO_2)を併用する高分子材料の酸化による親水化反応^{2),3)}に着目し，これを合成繊維に応用することを目的とした。

本報告における化学反応式を式(1)に示す。 ClO_2 は黄色を呈する空気より重い気体であるが，365 nm付近の

紫外線照射により塩素ラジカルを生じる。これが高分子基材表面上の水素を引き抜き，さらに周囲の酸素と反応することで，カルボン酸などの親水基を生じると報告されている^{2),3)}。



また，紫外線光源としては水銀ランプやメタルハライドランプがあるが，本研究では消費電力および排熱が少ない紫外線LEDを用いた。

2. 実 験

2. 1 装置および処理条件

紫外線LED装置はバッチ式および連続加工式の2種類を用いた。バッチ式紫外線LED装置の光源はピーク波長365 nm，最大照度約450 mW/cm^2 であり，反応容器であるビーカー外部の四方から紫外線を照射する構造で

*繊維生活部

ある(図1)。親水化加工の際は2 Lビーカー内に基材を懸架し、後述の方法でClO₂ガスを発生させた後、紫外線を一定時間照射した。

また、連続加工式の紫外線LED装置を図2に示す。装置は内径約φ35 mm×長さ約0.5 mのガラス管外部にピーク波長365 nmの9個のLED光源を配置してある。処理時には基材を一定速度(0.15~2.4 m/min)で巻取りながらガラス管内部を通過させる構造とした。

ClO₂ガスは100 mLの亜塩素酸ナトリウム水溶液(2 wt%)に3 mLの濃塩酸を滴下して発生させた。バッチ式処理の場合は、反応容器であるビーカー内で発生させた。連続式処理の場合は、紫外線LED装置外で発生させたClO₂ガスを小型ファンで装置のガス導入口から連続的に供給した。



図1 バッチ式紫外線LED装置と処理の様子

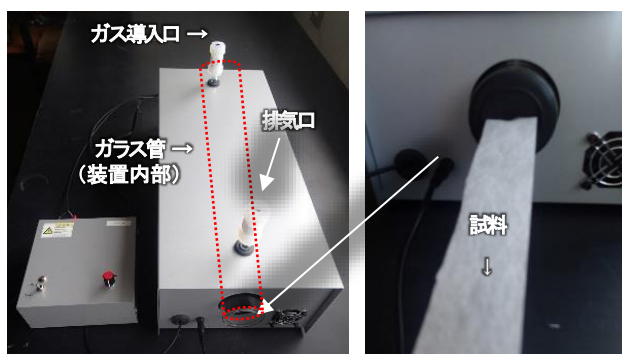


図2 連続加工式紫外線LED装置と処理の様子

2. 2 物性評価

親水化加工の基材である樹脂板は、市販の1 mm厚ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、ポリエステル(PET)、ポリカーボネート(PC)を適宜切断して用いた。

繊維基材は、メルトブローポリプロピレン(PP)不織布(25 g/m²)、ポリエステル(PET)平織物(108 g/m²)、ナイロン(Ny)綾織物(89 g/m²)を用いた。

基材と水の接触角は、接触角測定機(CA-VP・協和界面科学(株))を用いて室温で測定した。樹脂板は5回、

繊維基材は10回測定し、各平均値を求めた。

吸水速度および吸水性は、JIS L 1907の滴下法および吸水率法を参考に測定した。吸水速度は最長120秒まで測定し、n=5の平均とした。吸水率測定は試料は不織布100×100 mm、織物75×75 mmとし、最初に水中で20秒間超音波により脱気し、さらに15分間水に浸漬した。続いて、試料より十分に大きい2枚のろ紙で挟み、ローラ絞り機(98 kPa)で余分な水分を除去した後、繊維基材の重量を測定して求めた。測定は3回行った。

PP板に対する引張りせん断接着強度は、JIS K 6850を参考に100×25×1 mmの試料に対し、重ね長さ12.5 mmとした。試験試料はシアノアクリレート系接着剤(アロンアルファ®一般用・東亜合成(株))を重ね部分に塗布し、クリップで挟んだまま室温で24時間以上養生し調整した。試験は万能試験機(AG-10kNX plus・(株)島津製作所)を用いて1 mm/minでn=3で行った。

繊維基材の引張破断荷重は、万能試験機(5565A・インストロン)を用い、つかみ間隔100 mm、100 mm/minで試験した。不織布の場合は試料幅50 mm、織物の場合は試料幅25 mmで、それぞれたて方向3回の平均値を求めた。

3. 結果と考察

3. 1 樹脂板に対する親水化加工

バッチ式紫外線LED装置を用い、PP板に対する処理時間を変化させた時の水の接触角の変化の様子を図3に示す。紫外線およびClO₂のみでは接触角にほとんど変化はないが、両者を併用することで接触角は減少し、親水性が向上したことが示された。また、本条件では処理時間1分で親水化効果は飽和した。

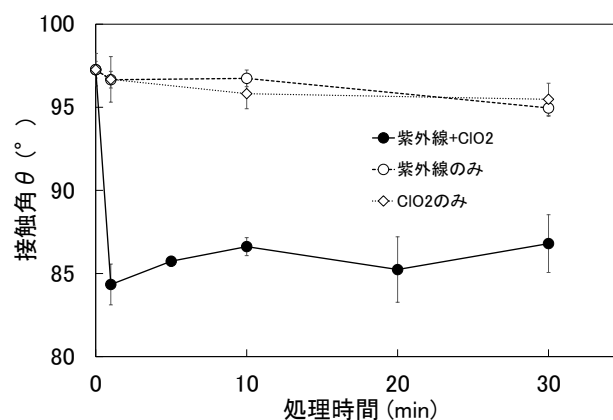


図3 PP板に対する処理時間と接触角の変化

また、PE、PET、PCに対してもPPと同様に処理した場合の接触角の変化を併せて図4に示す。いずれの場合も接触角は減少し水濡れ性が向上した。特にPP、PEといった炭化水素系高分子への効果が高かった。

さらにPP板同士の接着強度を測定したところ、5分処理後の試料は未処理と比較して約6倍になった(表1)。これは、加工により生じたPP表面の水酸基が接着剤と反応したためと考えられる。

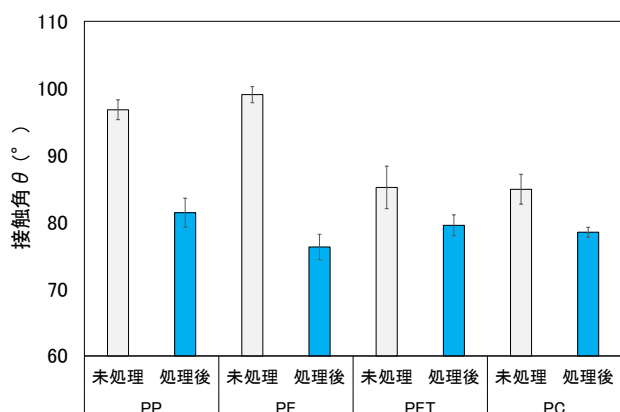


図4 樹脂板に対する接触角の変化(処理時間5分)

時に基材の一部が流出したためと考えられる。

さらに、PP不織布について処理時間が及ぼす吸水性と引張破断荷重への影響を検討した結果を図8に示す。処理時間が長くなるに従い吸水性は大きく向上し、処理時間10分で吸水率は80%以上になった。一方で引張破断荷重は処理時間30分で未処理の半分程度に低下した。

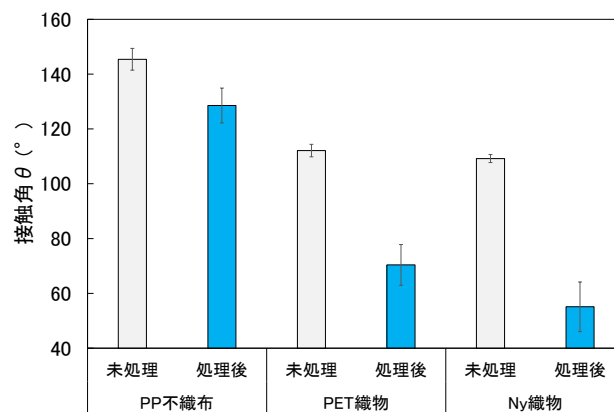


図5 繊維基材に対する接触角の変化(処理時間5分)

表1 PP板同士の接着強度

試料	引張りせん断接着強度(MPa)
未処理のPP板	0.34
加工後のPP板 (処理時間5分)	20



図6 PP不織布の水濡れ性向上の様子
(左：未処理，右：処理時間5分)

3. 2 繊維に対する親水化加工

次に繊維基材への親水化効果を検討するため、PP不織布、PET織物、Ny織物を用い、前項と同様にバッチ式紫外線LED装置で処理した。

処理時間5分とした時の処理前後における接触角の変化の様子を図5に示す。いずれの場合もPP板と同様に接触角が減少し、繊維基材に対しても本加工法の有効性が確認できた。

また、未処理のPP不織布は撥水性が高くほとんど吸水しないが、処理後は水濡れ性が大幅に向上した(図6)。

各種繊維基材に対し、5分間処理後の吸水率変化の様子を図7に示す。いずれも吸水性は向上したが、特にPP不織布への効果が大きかった。なおPP不織布は、未処理の場合に吸水率が負の値を示したが、吸水試験

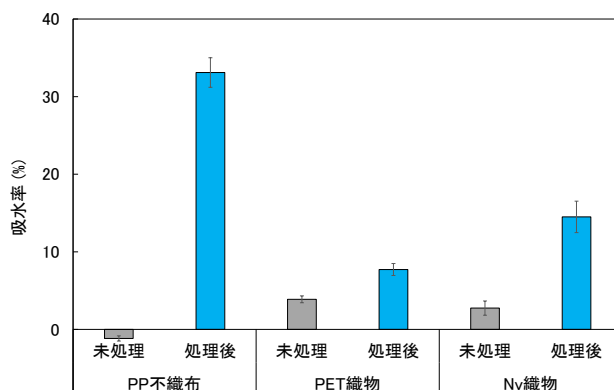


図7 繊維基材に対する吸水率の変化(処理時間5分)

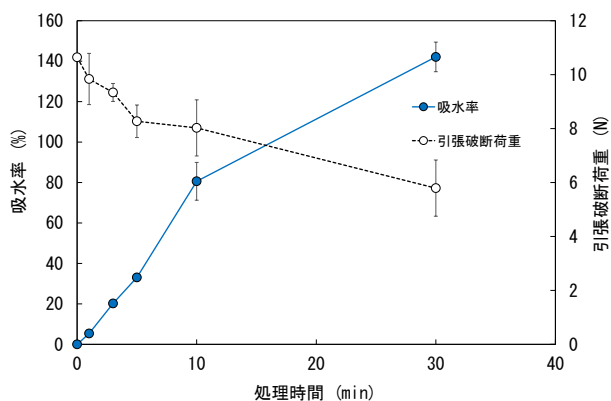


図8 PP不織布に対する吸水率と引張破断荷重の変化

さらに、PET織物について、処理時間が及ぼす吸水速度および引張破断荷重への影響を調べた結果を表2に示す。未処理では120秒経過後も吸水しなかったが、10分以上処理することで吸水性を示すようになった。引張破断荷重は処理時間と共に徐々に低下したが、30分処理後でも処理前と比較して96%を保持していた。

表2 PET織物に対する吸水速度と引張破断荷重の変化

処理時間 (min)	吸水速度 (s)	引張破断荷重 (N)	保持率 (%)
0	>120	433	100
5	>120	423	98
10	12.1	420	97
30	8.4	414	96

3. 3 連続加工性の検討

図2の連続加工式紫外線LED装置を用い、基材に対する連続加工性を検討した。装置外部で発生させたClO₂ガスを小型ファンにより装置内に導入しながら、最大巻取り速度0.6 m/minで連続的に処理した。基材として25 mm幅のPP不織布を用いた場合の接触角の変化の様子を図9に示す。

巻取り速度を遅くし、処理時間が長くなるとともに徐々に接触角が減少する傾向が見られたことから、連続処理が可能であることが示された。

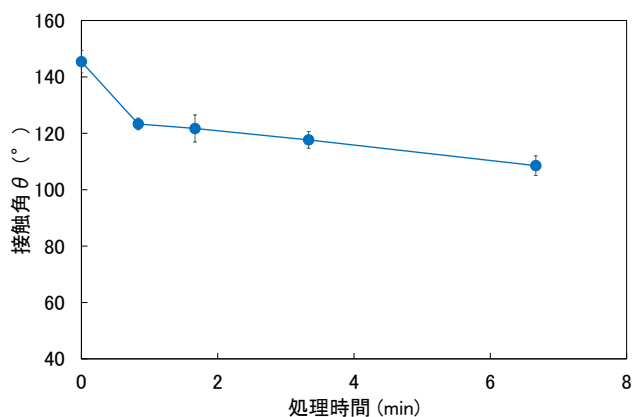


図9 PP不織布に対する連続加工処理

4. 結 言

本研究で次のことが明らかとなった。

- (1)紫外線と二酸化塩素ガスを用いることで、各種樹脂板や繊維基材を親水化加工できることを確認した。
- (2)処理時間を長くすることで、各種基材に対する接触角や吸水性測定などから、親水性の向上を確認した。
- (3)バッチ処理だけではなく、連続処理が可能であることを確認した。

参考文献

- 1) 奥林里子, 堀照夫. 電子線照射技術による繊維加工. 繊維学会誌. 2008, vol. 64, no. 8, p. 252-257.
- 2) 国立大学法人大阪大学ほか. ポリマーの改質方法, それを用いた改質ポリマーの製造方法および改質ポリマー. 特開2021-138958. 2021-09-16.
- 3) K. Ohkubo, H. Asahara, T. Inoue. Photochemical C-H Oxygenation of Side-chain Methyl Groups in Polypropylene with Chlorine Dioxide. Chemical Communications. 2019, vol. 55, p. 4723-4726.