

## 研究論文

## 微小気泡オゾンによる合成樹脂の表面改質

小林孝行\*<sup>1</sup>、浅野春香\*<sup>2</sup>、山本周治\*<sup>1</sup>

## Surface Modification of Plastics by Ozone Micro-Bubble Treatment

Takayuki KOBAYASHI\*<sup>1</sup>, Haruka ASANO\*<sup>2</sup> and Shuji YAMAMOTO\*<sup>1</sup>Mikawa Textile Research Center\*<sup>1\*2</sup>

近年注目されているマイクロバブルと強い酸化力を有するオゾンガスを用いてポリエステルなどの合成樹脂の表面改質を試みた。オゾンガスを巡回液流式マイクロバブル発生器にて浴槽中に吹き込み、その中でポリエチレンテレフタレートやポリ乳酸、ナイロン、ポリオレフィン、ポリアリレート、ポリイミド、炭素繊維に処理を行った。処理した試料はその後水滴下接触角、染色性、X線光電子分光法による表面官能基分析、走査型電子顕微鏡あるいは原子間力顕微鏡による表面観察、そして引張強度試験を行った。表面官能基分析ではいずれの素材も処理後の変化がみられなかったが、芳香族を有するポリエチレンテレフタレートやポリアリレート、ポリエチレン、ポリイミドで水滴下接触角が減少する効果がみられた。また、ポリエチレンテレフタレートやポリアリレートでは染色性の変化もみられた。ポリアリレートや炭素繊維では、走査型電子顕微鏡による表面形態観察から処理により表面にタテ方向に亀裂が入る事が確認された。また、強度に関しては処理時間にともない減少することがポリエチレンテレフタレートで確かめられた。

## 1. はじめに

ポリエチレンテレフタレート (PET) をはじめとする合成繊維は強度や耐薬品性など優れた面を多く有する。その一方で濡れ性や接着性で表面改質が要求されることがある。改質方法として共重合による親水性の付与や、プラズマや電子線を用いた物理的改質、さらには化学薬品や酵素などを用いた化学的処理が行われている<sup>1)</sup>。これらは高度な技術や高額な設備を必要とする。本研究では、酸化力の高いオゾン (OZ) を溶解力の高い微小気泡 (MB) として水中に吹き込み、素材特性には大きな影響を与えず繊維表面のみを改質する技術の開発を目指した。MB とは一般的に 10 から数十  $\mu\text{m}$  程度の直径を有する微細な気泡であり、液中での上昇速度が遅いため、溶液への気体の溶解速度の向上が確認されている。また、自己加圧効果が強く内圧が高いため、通常のミリバブルとは異なる反応性を有することが明らかとなっている。また、OZ による処理は室温での処理となり、二酸化炭素の排出量を抑えることができる。さらには、OZ は容易に酸素と水に分解されるため中和処理などの後処理も必要なく薬剤の使用量も抑えることが可能であるため環境への負荷が少ない処理といえる。今回は、ポリエステル (PET) やナイロン (Ny)、ポリオレフィン、ポリアリレート (PAR)、ポリイミド (PI)、ピッチ系炭素繊維 (CF) に対して処理効果及び改質機構を明らかにするこ

とを目的とした。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料

PET フィルムと Ny フィルム、ポリ乳酸 (PLA) フィルムはユニチカ株式会社製のものを用いた。各種ポリプロピレン (PP) フィルム及びポリエチレン (PE) フィルムは株式会社フタムラ化学製のものを用いた。PAR 繊維は株式会社クラレ製のベクトランを用いた。また、強度試験及び染色性試験に PET 織物 (織度: 166T、密度: タテ 75 本/inch、ヨコ 69 本/inch) を用いた。

## 2.2 OZMB 処理

OZMB 処理は PP 製の 70L 容器に水 60L を入れ、MB 発生器を用いて水中に OZ ガスを MB として 500mL/min の速度で吹き込んだ。OZ ガス濃度は 50mg/mL で行った。また、ポンプのガス圧は 0.2MPa で処理を行った。処理温度は 10°C で、処理時間は 1 から 8 時間の間で行った。さらには添加剤として酢酸を 100 もしくは 200mL 添加した。

## 2.3 水滴下接触角の測定

温度 20°C、相対湿度 65% の環境下で、協和界面科学製接触角計 CA-A 型を用いて測定を行った。試料に PET、Ny、PLA、LLDPE、PP、PI フィルムを用いた。

## 2.4 染色性への影響

\*1 三河繊維技術センター 製品開発室 \*2 三河繊維技術センター 産業資材開発室

PET、PLA、Ny、PI、ポリオレフィンの各フィルムと PAR 繊維についてボーケンステインによる染色を行った。PAR 繊維については分散染料による染色性の変化を、OZMB 処理、5%水酸化ナトリウム処理したものに対し測色計 (CM-3600D、コニカミノルタ製) にて比較した。水酸化ナトリウム処理と染色条件を以下に記す。

・5%水酸化ナトリウム処理

処理温度：100℃、処理時間：1 時間

・分散染料による染色

染料：Kayalon Black ACE 5%owf

添加剤：90%酢酸 0.5g/L、酢酸ナトリウム無水物 05g/L

浴比：20:1

染色温度及び時間：130℃、1 時間

洗浄：還元洗浄

また、OZMB 処理繊維の内部の染色性を調べるために、PET 繊維についてカチオン染料で染色後断面観察を行った。染色条件を下に示す。

染料：Kayacryl Red GL-ED 2%owf

添加剤：90%酢酸、酢酸ナトリウム無水物 0.5%owf

浴比：20:1

染色温度及び時間：120℃、1 時間

## 2.5 X 線光電子分光法 (ESCA) による表面官能基分析<sup>2)</sup>

PET フィルム及び PAR 繊維の OZMB 処理前後の表面官能基の違いをアルバックファイ製 PHI5000 にて測定した。測定に当たり、カルボキシル基はトリフルオロエタノールにて、また、アルコール性水酸基は無水トリフルオロ酢酸にて化学修飾し、それぞれの官能基について OZMB 処理前後の違いを評価した。

## 2.6 表面形態の観察

日本電子製走査型電子顕微鏡 (SEM) JSM 5310 あるいは原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて OZMB 処理による素材表面の形態変化を観察した。サンプルとして PAR 繊維と CF、PET フィルムを用いた。

## 2.7 引張強度試験

OZMB 処理による引張強度の変化をオリエンテック製 RTC 1250A にて測定した。試料に PET 織物を用い、測定は JIS L 1096 で行った。

# 3. 実験結果及び考察

## 3.1 水滴下接触角の測定

PET 及び Ny、PLA、PI、ポリオレフィンの各フィルムの OZMB 処理前後の接触角変化の結果を表 1 に示す。PET と PE で OZMB 処理によりコロナ面、非コロナ面ともに接触角の低下がみられた。また、PI でも接触角の低下がみられた。PET や PI はその構造にベンゼン環を有していることから、OZ によるベンゼン環の開裂とカ

表 1 各素材の OZMB 処理前後の接触角

素材	コロナ 処理	水滴下接触角(°)	
		未処理	OZMB 処理
PET	有	63±2	55±1
PET	無	73±2	64±1
PLA	有	68±2	62±0
PLA	無	57±4	72±2
PI	無	68±2	56±4
Ny	有	51±1	50±4
Ny	無	64±2	62±1
PP 一軸延伸	有	80±0	94±0
PP 一軸延伸	無	100±1	97±1
PP 二軸延伸	有	27±1	96±0
PP 二軸延伸	無	96±2	95±1
PP 無延伸	有	92±1	97±1
PP 無延伸	無	95±0	98±0
LLDPE	有	95±1	79±1
LLDPE	無	97±1	90±1

±は標準偏差を表し、測定回数は4から9回行った。

ルボン酸やケトンなどの親水基の導入が起きていることが考えられる<sup>3)</sup>。PLA では安定した結果が得られず、コロナ面と非コロナ面で傾向が異なった。PLA ではアセトンやエタノールによる表面洗浄による接触角の影響もみられ、接触角による評価の難しい素材であると考えられる。Ny や各種 PP フィルムでは OZMB 処理後に接触角は低下しなかった。PP では OZMB 処理により、コロナ処理の効果がなくなる結果となった。

## 3.2 染色性について

PET、PAR、PI の各フィルムについては OZMB 処理によりボーケンステインによる染色性の変化がみられた。処理前では PET フィルムは淡黄色であったのに対し、処理後は赤色に染まった。PAR と PI についても未処理は染まらなかったのに対し、処理後は赤色に染まった。その他の PLA や Ny、ポリオレフィンフィルムについては処理前後で違いはなかった。接触角の結果と合わせて本処理は、主にベンゼン環を有する素材にカルボン酸などの親水基を導入していることを示唆する結果であった。PE に関しては接触角は低下したが、染色性の変化はみられなかった。ベンゼン環を有する素材とは違う効果が OZMB 処理でもたらされたと考えられる。

PAR 繊維を分散染料で染色し、測色計にて K/S 値を測定した結果を図 1 に示す。5%水酸化ナトリウム 100℃、1 時間処理では染色性に变化はほぼみられなかったが OZMB 処理により濃色化することが分かった。

また、カチオン染料で染色した PET 繊維の光学顕微

鏡写真を図2に示す。この写真から繊維極表面のみ染色され中心部は染色されていないことが明らかとなった。

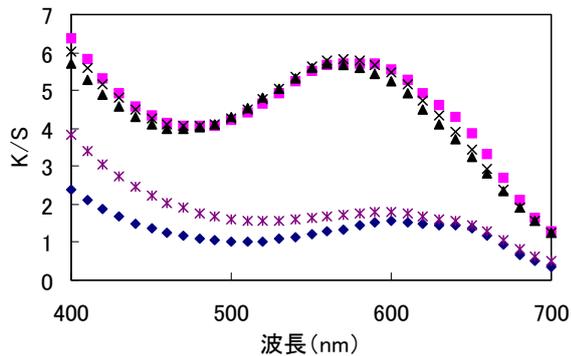


図1 PAR 繊維の各処理後の染色性変化

◆未処理、■OZMB4hr、▲OZMB8hr、\*NaOH 処理、×NaOH 処理後 OZMB4hr

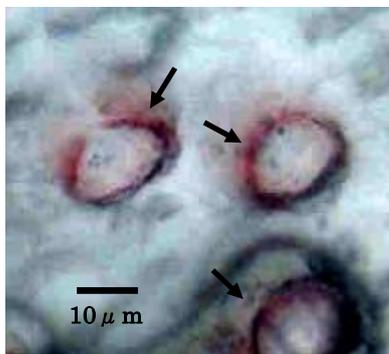


図2 カチオン染料で染色したPET繊維断面の光学顕微鏡写真(矢印で示した濃色部が赤色を示す)

### 3.3 ESCAによる表面官能基測定

PETフィルムとPAR繊維共にフッ素を付与して行った測定から酸素と炭素元素比率やアルコール性水酸基、カルボン酸量の明確な違いはみられなかった。接触角や染色性に变化があることから、素材表面に何らかの化学的な変化が起きていることが考えられるが、極表面の官能基の変化によるために ESCA では検出できなかったと考えられる。

### 3.4 電子顕微鏡あるいはAFMによる形態観察

図3にPAR繊維とCFのOZMB処理前後の繊維側面のSEM写真を示す。PAR繊維とCF共に多くの正常に近い繊維のなかの幾つかの繊維で、図3(B)、(D)にあるように表面に亀裂及び剥離がみられた。PETフィルムでは電子顕微鏡では違いは観察されず、AFMによりナノメートルオーダーの隆起物が観察された。図4(A)、(B)にPET繊維のOZMB処理前後のAFM画像をそれぞれ示す。

### 3.5 処理布の引張強度測定

図5にOZMB処理時間とPET織物の引張強度の関係

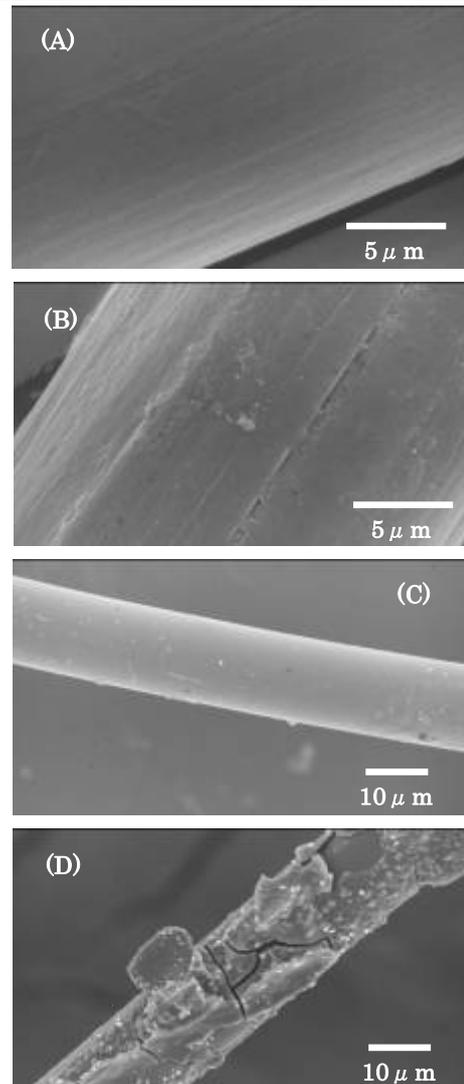


図3 OZMB処理前後のPARとCFの表面SEM写真 (A)未処理PAR繊維(B)OZMB4時間処理PAR繊維 (C)未処理CF、(D)OZMB4時間処理CF

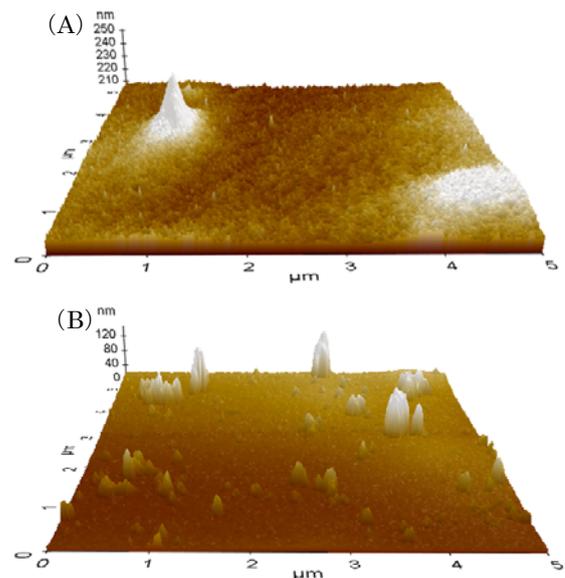


図4 OZMB処理後PETフィルムのAFM画像 (A)処理前、(B)OZMB処理後

を示す。処理時間が長くなるに伴い強度低下がみられた。染色性向上や密着性向上などの処理目的により、処理強度を上げることと最大点荷重を低下させないことは二律背反の関係がみられ、強度低下を考慮した処理を行う必要があることが分かった。

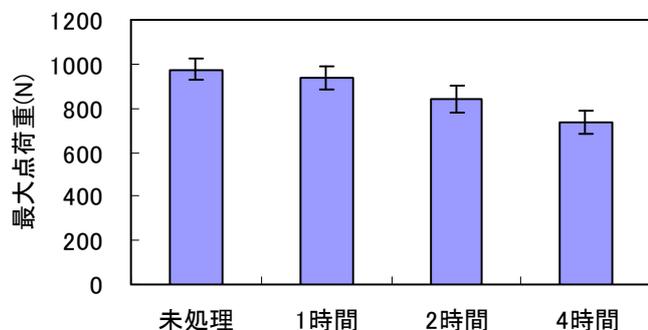


図5 OZMB 処理による PET 織物の引張強度への影響

オゾンマイクロバブル処理条件

オゾンガス濃度：50mg/L 吹き込み量：  
500mL/min 処理温度：10℃ 添加薬品：酢酸  
100mL

#### 4. 結び

OZ と MB を組み合わせた合成樹脂に対する新規表面改質技術としての可能性と、OZMB 処理が PET や PI フィルム、PAR 繊維にもたらす水滴下接触角と染色性の変化機構の解明を検討した。得られた知見を以下にまと

める。

- (1) PP や PLA、Ny フィルムに対しては親水性や染色性の結果から処理効果がみられなかった。
- (2) PET 及び PAR 繊維、PI フィルム、CF のベンゼン環を有する高分子に接触角の低下、あるいは染色性の違いがみられ、OZMB 処理効果があることがわかった。これは、ベンゼン環を OZ により壊裂させるときにカルボン酸やケトンなどの親水基が導入されるためと推察される。また、それは極表面で起こっていると考えられる。
- (3) 処理強度が強くなるにつれて物性が低下することが PET 織物で確認された。今後 PI や PAR、CF などでも詳細に確認していく必要がある。

本処理方法はベンゼン環を有する種々のポリマーに対し、染色性や樹脂との接着性の向上を図るのに有効であると考えられる。染色性や接着性の向上を目指したさらなる応用研究により、本技術の実用化が見込まれる。

#### 文献

- 1) T. Wakida : *Indian J. Fibre Text. Res.*, **21**, 69(1996)
- 2) Y. Nakayama et al. : *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **26**, 559(1988)
- 3) T. Shiono, E. Niki and Y. Kamiya : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**(11), 3290(1978)