〔ノ ー ト〕

側鎖結晶性ブロック共重合体を用いたポリエチレン繊維の染色特性

石元 正一^{*1,*2}・平井 翔^{*3}・小淵 秀明^{*2}・八尾 滋^{*2,*3,*4}

(受付 2018 年 8 月 20 日・審査終了 2018 年 9 月 10 日)

(早期公開 2018 年 10 月 30 日・DOI:10.1295/koron.2018-0041)

1 結 言

2014 年に全世界で生産されたプラスチックの量は 31,100 万 t とされており、その中でもポリエチレン (Polyethylene: PE) は全生産量の約 30% を占める主要プラスチックであり、多くの研究者・開発者・消費者が手に触れている素材でもある¹⁾。PE の典型的な特徴としては、結晶性が高く、耐溶剤性が高く、難改質性・難接着性プラスチックであることが挙げられる。これは PE の分子構造が炭素と水素からのみ成り立っているために非極性構造であり、ごく弱い相互作用力とされているファンデルワールス力しかもたないためであるとされている²⁾。したがって PE の表面改質には、プラズマ法やフレア法などの物理的な手法により主鎖を切断し、官能基を導入する手法のみが有効であるとして一般に定着している。ただしこれらの手法は改質した特性を長時間維持できず、複雑な形状には対応が難しく、材質の強度を損ねるものであり、また実用上の要求を十分満たす改質

効果が得られないため、多くの課題を残している^{3)~5)}。

一方、八尾らは PE 微粒子分散系に対して側鎖結晶性ブロック共重合体 (Side Chain Crystalline Block Copolymer: SCCBC) を添加することにより、低温では低粘度流体、高温では固化する熱レオロジー流体 (Thermal Rheological Fluid: TR 流体) 効果が発現することを明らかにしてきた^{6)~9)}。SCCBC は長鎖アルカン鎖をもつ部位と溶媒親和性などの機能性を示す部位からなるブロック共重合体であり、長鎖アルカン鎖部位が PE と結晶化超分子間力により吸着し、その効果により機能性部位がブラシのように PE 表面を覆うために、PE 表面の特性を自在に改質することが可能である。したがって、機能性部位に親溶媒性の置換基を導入することにより PE 微粒子が溶媒に非常に濡れやすくなるために、PE 微粒子分散系の分散剤として有意に作用して粘度を大幅に低下させることが可能となる。

この SCCBC の機能は PE の表面改質にも適用が可能である。八尾らはこの機能に関しても着目し、PE 表面の親水化などの機能化研究を行った結果を報告している^{10)~14)}。今回はとくに改質が困難とされている超高分子量 PE 繊維に対し、SCCBC を表面改質に適用し、染色性を検討した結果を報告する。

2 実 験

2.1 側鎖結晶性ブロック共重合体

今回側鎖結晶性ブロック共重合体の重合には、リビングラジカル重合法 (NMP) を用いた。開始剤および連鎖制御剤としては BlocBuilder®MA (Alkema 社製) を用いた。

まず窒素置換したセパラブルフラスコにベヘニルアクリレート (Behenyl acrylate: BHA) (5.0 g)、酢酸ブチル (5.7 mL)、BlocBuilder®MA (0.38 g) を加えた。その後 110°C に昇温しておいたオイルバスに移し、毎分 90 回転で 24 時間加熱かくはんし、側鎖結晶性部位の重合を行った。次にあらかじめ脱気しておいた 2-(tert-ブチルアミノ)エチルメタクリレート [2-(tert-Buthylamino) ethyl

^{*1} ハードバイト (株) (☎ 136-0071 東京都江東区亀戸 7 丁目 58 番 9 号)

^{*2} 福岡大学大学院工学研究科 (☎ 814-0180 福岡市城南区七隈八丁目 19-1)

^{*3} 福岡大学機能・構造マテリアル研究所 (☎ 814-0180 福岡市城南区七隈八丁目 19-1)

^{*4} 福岡大学工学部 (☎ 814-0180 福岡市城南区七隈八丁目 19-1)

Figure 1. Chemical structures of each Monomer. (a): Behenylacrylate, (b): 2-(tert-Buthylamino) ethyl methacrylate.

Figure 2. (Color online) FT-IR profiles of each monomer and SCCBC.

methacrylate : TBAEMA] (5.0 g) の酢酸ブチル (5.7 mL) 溶液を反応系に加え、110℃でさらに24時間加熱かくはんを行った。各モノマーの構造式を Figure 1 に示す。所定時間後空气中に暴露させ、反応温度を急冷させることにより重合を停止させた。この重合物をメタノール中に滴下し、沈殿物をろ過することにより BHA と TBAEMA からなる SCCBC を得た。Figure 2 には各モノマー成分と重合した SCCBC の FT-IR 測定結果を示す。図から当該 SCCBC は BHA と TBAEMA の両方の特徴を示す吸収が表れていることがわかる。

2.2 超高分子量ポリエチレン繊維の改質

超高分子量ポリエチレンの繊維(製品名：イザナス、DD1191 および DD1312、東洋紡(株)製)からなる織布を用意した。また繊維表面の改質は、重合した SCCBC の

0.1 wt% キシレン希薄溶液に繊維を浸漬する Dipping 法により行った。今回はこの希薄溶液を 130℃に加熱し、これら繊維を 10 分間浸漬後直に取り出し、25℃まで冷却した。冷却後自然乾燥させ、染色実験に供した。

2.3 染色実験

2.1 節で改質を行った織布および改質処理を行っていない織布を、インク(製品名：ポスターカラーマリンブルー、(株)アサヒペン製)で着色し、24 時間乾燥させた。その後、水またはせっけん水で織布を洗浄し、色落ちの程度を比較した。

3 結果と考察

Figure 3 に DD1191 からなる織布に染色を行ったのちに水で洗浄した結果を示す。図から明らかなように、今

Figure 3. (Color online) Appearance of stained high molecular PE fiber fabric after washing with water. (a): modified fabric by SCCBC, (b): original fabric.

Figure 4. (Color online) Appearance of stained high molecular PE fiber fabric after washing with soap. (a): modified fabric by SCCBC, (b): original fabric.

回重合した SCCBC のキシレン希薄溶液で改質を行った織布にまったく色落ちが認められないことがわかる。一方改質を行っていない織布では激しく色落ちして色彩が極めて薄く、染色が良好になされていないことがわかる。

Figure 4 には、さらに染色が困難であることが予想される DD1312 からなる織布に染色を施したのちに、せっけん水で洗浄した結果を示す。改質を行っていない織布の方は Figure 3 の結果と比較してもさらに色落ちを起こしているのに対し、SCCBC を用いて改質を行った織布は Figure 3 の結果と比較してもほとんど変化がなく、この織布でも良好に染色できていることがわかる。

青色の染料には銅化合物が良く使用されており、本実験で使用したインクにも SDS に銅化合物が使用されていることが明記されている。銅を用いた青色染料にはアントラキノ系、銅ホルマザン系、および銅フタロシアニン系があり、これらはすべて窒素や酸素に基づく極性基を保有している^{15),16)}。今回変性に用いた SCCBC は機能性部位に 2 級アミノ基を保有していることから、PE 表面にブラシ状に伸びた SCCBC の当該機能基と染料とが極性力による強い相互作用により吸着し、良好な染色性を示したものと考えられる。

これらの結果は、改質が非常に困難とされている超高分子量 PE 繊維の表面が SCCBC により良好に改質されたことを示している。また水洗やせっけんでの洗浄で

色落ちがないことから、SCCBC はこれらの処理では PE 表面から脱離せず、安定して吸着していることを示している。

4 結 論

ポリエチレン、とくに結晶化度の高い超高分子量 PE は化学的な表面改質が不可能であり、染色性がないと考えられてきた。しかしながら側鎖に長鎖アルカン鎖をもつ部位と、染料に対して親和性を示す部位からなる SCCBC を用い、比較的高温の有機溶液で処理することにより、染色が可能となるように繊維表面改質ができることを見いだした。またこのようにして染色された織布は、水はもとよりせっけんで洗浄しても色落ちがないことも見いだした。この結果は SCCBC の長鎖アルカン鎖側鎖部位が高温の有機溶媒中で超高分子量 PE と相互作用し、溶媒乾燥後に超高分子量 PE 繊維の表面に非常に強固に接合していることを示している。

当該現象は超高分子量 PE においても SCCBC を用いることで化学的な改質が可能であることを示しており、さらに多くの機能性分野への発展性が期待できることを示唆している。

文 献

- 1) PlasticsEurope <https://www.plasticseurope.org/en>.
- 2) M. Alger, "Polymer Science Dictionary", Third edition, Springer (2017), p. 663, p. 716.
- 3) K. Nam, T. Iwata, T. Kimura, H. Ikake, S. Shimizu, T. Masuzawa, and A. Kishida, *J. appl. Polym. Sci.*, **131**, 40885 (2014).
- 4) M. R. Sanchis, V. Blanes, M. Blanes, D. Garcia, and R. Balart, *Eur. Polym. J.*, **42**, 1558 (2006).
- 5) D. M. Brewis and R. H. Dahm, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **21**, 397 (2001).
- 6) S. Yao and S. Ichikawa, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **39**, 181 (2011).
- 7) S. Ichikawa and S. Yao, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **40**, 37 (2012).
- 8) S. Yao, M. Sakurai, H. Sekiguchi, H. Otsubo, T. Uto, Y. Yamachika, W. Ishino, S. Ichikawa, and D. Tatsumi, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **41**, 7 (2013).
- 9) S. Yao, T. Okuma, C. Kumamaru, H. Sekiguchi, S. Ichikawa, and D. Tatsumi, *Materials Transactions*, **54**, 1381 (2013).
- 10) Y. Sano, R. Nakano, H. Sekiguchi, and S. Yao, *Int. J. Mater. Sci. Appl.*, **3**, 399 (2014).
- 11) R. Nakano, H. Sekiguchi, and S. Yao, *Macromolecular Symposia*, **349**, 44 (2015).
- 12) S. Yao, *Kobunshi Ronbunshu*, **73**, 139 (2016).
- 13) 平井 翔, 小淵秀明, 中野涼子, 関口博史, 八尾 滋, 成形加工, **30**, 22 (2018).
- 14) Y. Miho, S. Hirai, R. Nakano, H. Sekiguchi, and S. Yao, *Polym. J.*, **50**, 439 (2018).
- 15) 今田邦彦, 繊維工学, **54**, 463 (2001).
- 16) 今田邦彦, 繊維工学, **55**, 119 (2002).

[Notes]

Staining Characteristics of Polyethylene Fiber with Side Chain Crystalline Block Copolymer

Shoichi ISHIMOTO^{*1,*2}, Sho HIRAI^{*3}, Hideaki OBUCHI^{*2}, and Shigeru YAO^{*2,*3,*4}

^{*1}*HARDBITE Co. Ltd., (7-58-9 Kameido, Koto-ku, Tokyo 136-0071, Japan)*

^{*2}*Graduate School of Energy and Environmental Systems Engineering, Fukuoka University (8-19-1 Nakamura, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180, Japan)*

^{*3}*Institute for the Creation of Functional and Structural Materials, Fukuoka University (8-19-1 Nakamura, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180, Japan)*

^{*4}*Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Fukuoka University (8-19-1 Nakamura, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180, Japan)*

Polyethylene (PE) is known as the typical plastic whose surface properties are very difficult to modify and it is believed that it is impossible to modify the surface properties chemically. However, recently, Yao had clearly shown that side chain crystalline block copolymer (SCCBC) has an ability to modify the PE surface property chemically. In this study, by using the SCCBC, we had tried to stain the very high molecular weight PE fiber that is known to be the most difficult product with respect to modifying the surface property, not only chemically but also physically. From the results, the high molecular weight PE fiber can be dyed by using the SCCBC and it had shown very high durability. This study shows that the application area of SCCBC is very wide and useful.

KEY WORDS Side Chain Crystalline Block Copolymer / High Molecular Weight Polyethylene / Stain / Surface Modification /

(Received August 20, 2018; Accepted September 10, 2018; Advance Publication October 30, 2018) [*Kobunshi Ronbunshu*, **76**, 79—82 (2019)]

©2019, The Society of Polymer Science, Japan