

# 化学的修飾による ポリエチレンの超撥水性化

福岡大学 工学部 化学システム工学科  
助教 中野涼子  
教授 八尾 滋

# 複合化材料とは

## ➤ 複合化材料

主体となる素材(母材)に強化剤等の性質の異なる材料を組み合わせたもの

### 【例】

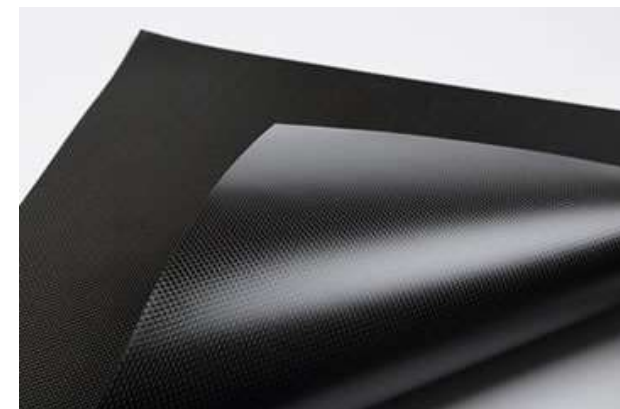
- ・合板(複数種類の木材)
- ・鉄筋コンクリート(コンクリート+鋼)
- ・繊維強化プラスチック(プラスチック+繊維, FRP) etc...



(<http://www.takizawaveneer.co.jp/ecoshiba-plywood/>)



(<http://www.nakaura-kenchiku.jp/concept/free/tekkin-konkuriito.html>)



(<https://www.kitamura-chem.co.jp/products/pickup/cfrp.html>)

# 建築資材が主な用途

→その他の用途は...

航空・宇宙開発分野：繊維強化合金(金属+プラスチック)  
強化プラスチック(プラスチック+繊維)  
**衣類・服飾分野**：防水性強化等の機能化衣料素材

## 【例】

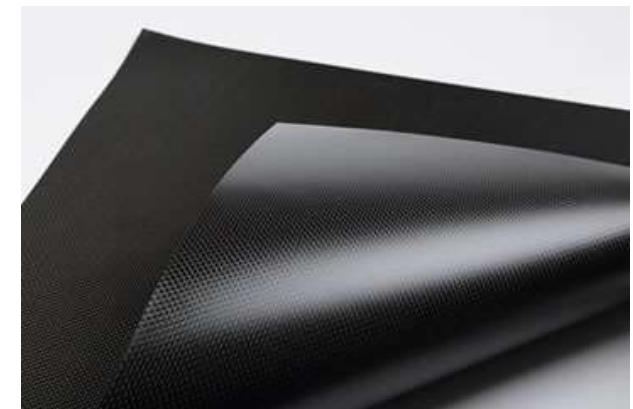
- ・合板(複数種類の木材)
- ・鉄筋コンクリート(コンクリート+鋼)
- ・繊維強化プラスチック(プラスチック+繊維, FRP) etc...



(<http://www.takizawaveneer.co.jp/ecoshiplywood/>)



(<http://www.nakaura-kenchiku.jp/concept/free/tekkin-konkuriito.html>)



(<https://www.kitamura-chem.co.jp/products/pickup/cfrp.html>)

# 機能化衣料素材とは

## ➤ 機能化衣料素材

種々の手法によって、目的の機能を付与した衣料素材

### →機能化の手法:

原料に機能薬剤を練りこむ、繊維表面に塗布する、繊維断面を異形化する、異素材を貼り合わせる など

### 機能素材の主な種類 (<http://www.jcfa.gr.jp/fiber/high/>)

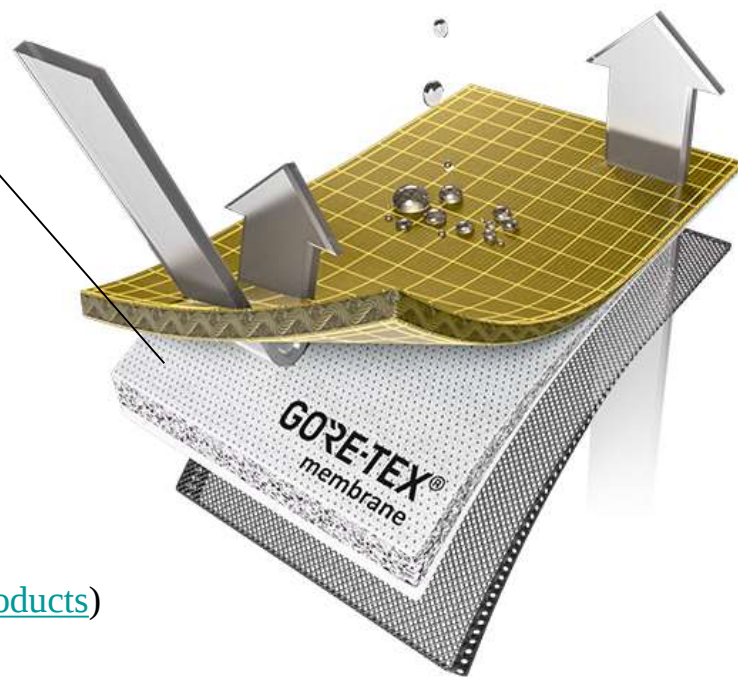
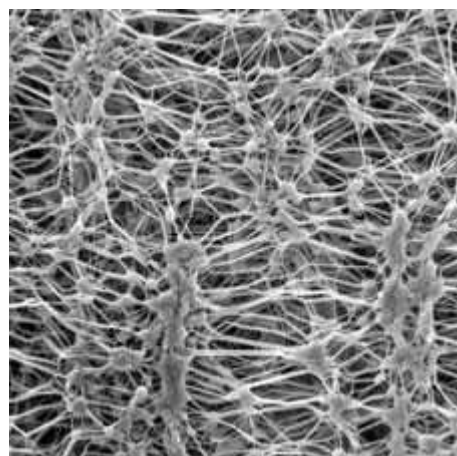
| 分類      | 機能素材の種類                |
|---------|------------------------|
| 快適性(春夏) | 吸水速乾、接触冷感、汗染み防止など      |
| 快適性(秋冬) | 保温、発熱、遠赤外放射、蓄熱など       |
| 着用快適性   | ストレッチ、軽量性、撥水、透湿防水など    |
| 清潔性     | 消臭、抗菌防臭、防カビ、抗ウイルス      |
| 美容・健康   | 保湿、ノンアレルギー(花粉防止、防ダニ)など |
| 安全性     | 難燃・防災、制電、導電など          |
| イージーケア  | 形状安定性、ウォッシュャブル・防縮、防汚など |
| エコロジー   | リサイクル、植物由来原料、生分解性など    |

# 機能化衣料素材の具体例

## ➤ GORE-TEX®

PTFEを延伸加工した多孔膜(ePTFE)とポリウレタンポリマーを複合化

→防水耐久性、防風性、透湿性に優れている



PTFEは価格面で問題がある

安価なポリエチレン  
(Polyethylene: PE)の表面を改質することでGORE-TEX®の撥水性に近づける

(<https://www.gore-tex.jp/outerwear/gore-tex-products>)

# 結晶性高分子について

## ➤ 結晶性高分子

熱可塑性樹脂のうち、長い分子鎖が凝集し、規則的な分子構造を有するもの



非結晶性高分子



結晶性高分子



液晶ポリマー

## 【例】

(<http://www.chemical.meidensha.co.jp/pages/book/handbook.html>)

- ・ポリエチレン (PE)
- ・ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)

◎ 化学的に安定  
耐薬品性

△ 表面張力が大きい  
接着性、濡れ性に乏しい

# 既往の研究による知見

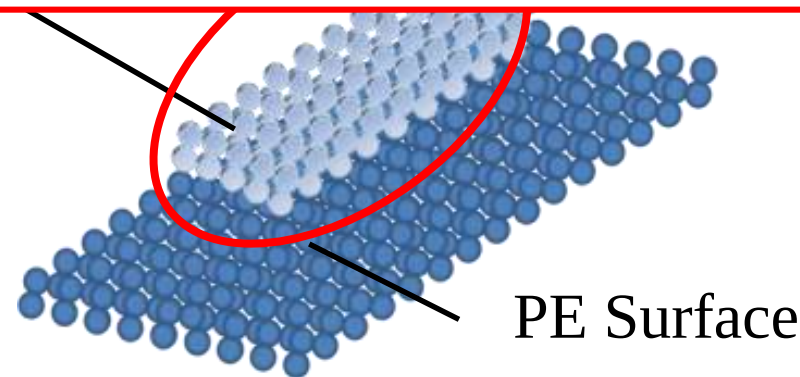
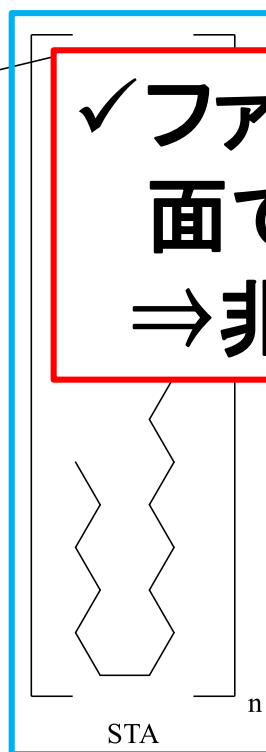
## ✓ 結晶化超分子間力による結晶性高分子(PE)の表面改質

側鎖結晶性ブロック共重合体で見いだされた機能

⇒ 長鎖アルカン鎖部位を持つ高分子が、ポリエチレン表面と、非常に強い相互作用力を示す

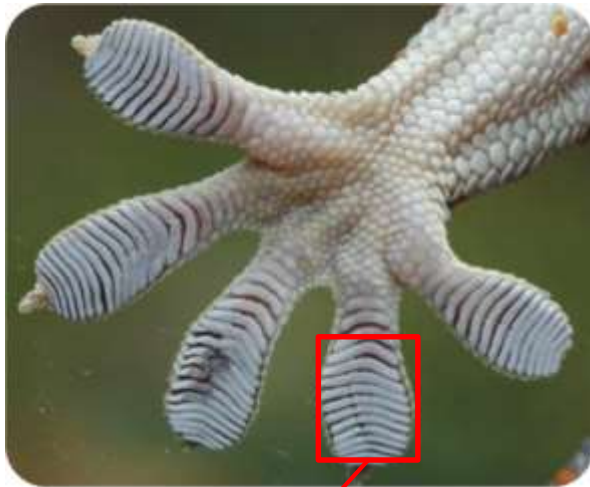
✓ ファンデルワールス(van der Waals)力が  
面で作用する  
⇒ 非常に強力な接着相互作用力を発揮

onal Unit

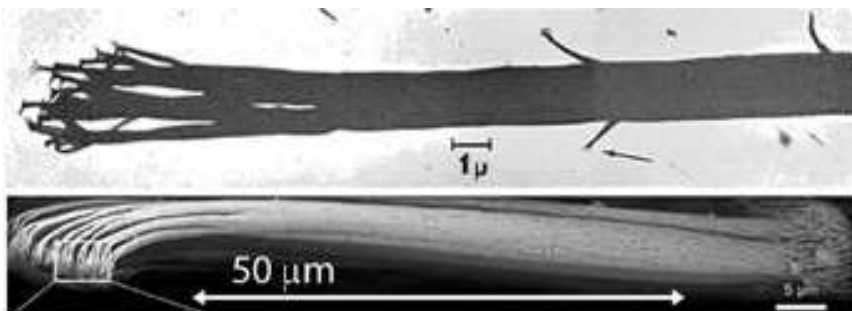
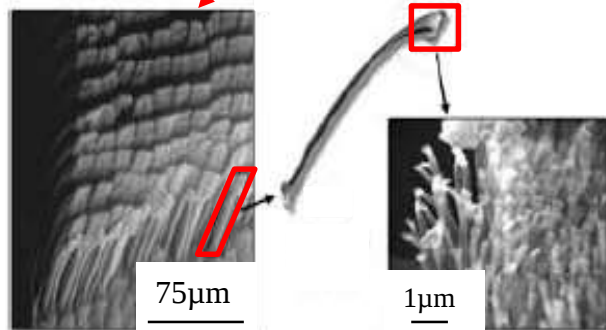


側鎖結晶性ブロック共重合体(Side Chain Crystalline Block Co-polymer: SCCBC) の典型例  
および模式図

# ✓ ヤモリが壁や天井に張りついて歩けるのは...??



(Advanced Materials & Processes, July 2014, p.11)



スパチュラが壁面と  
**van der Waals 力**で吸着

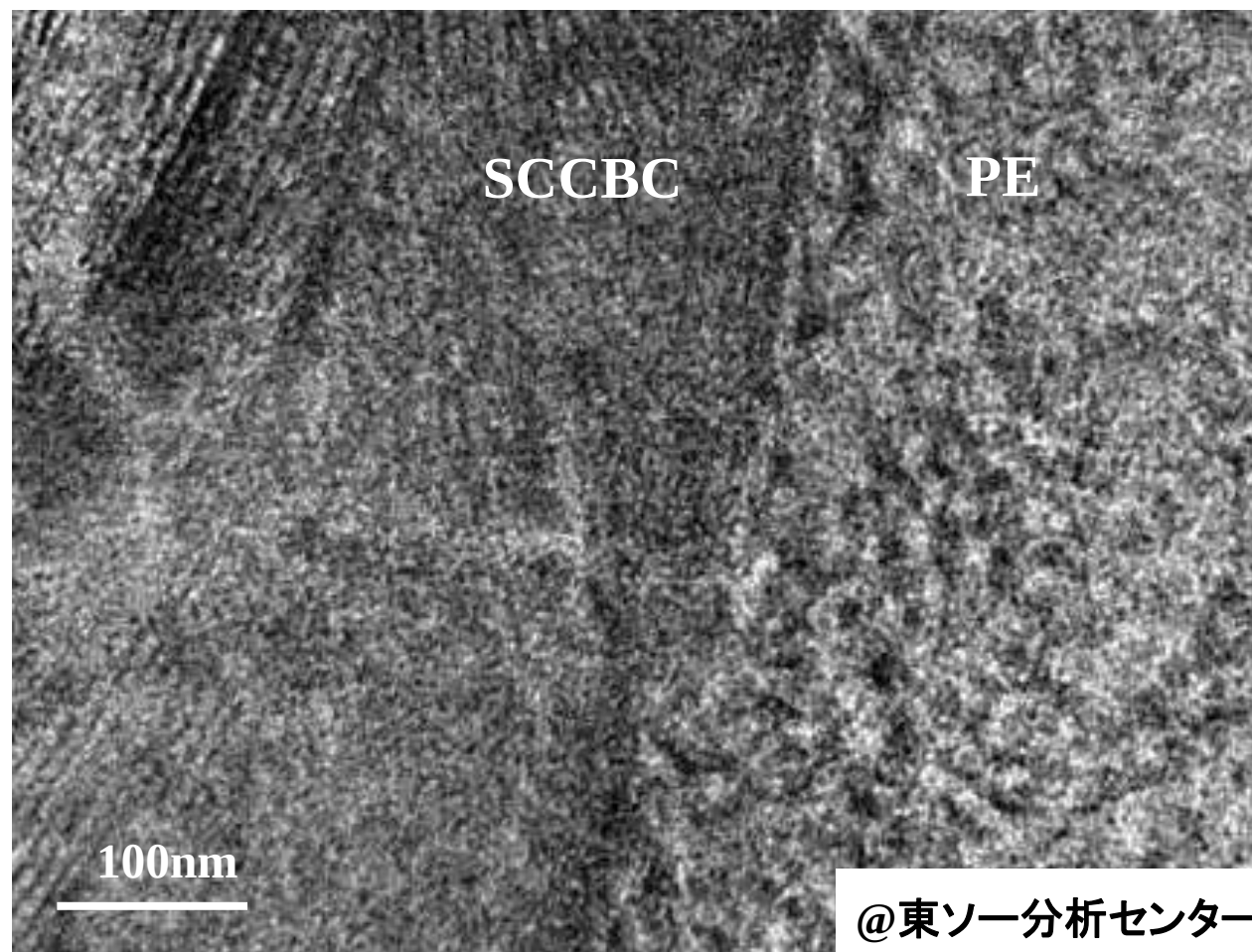


スパチュラー壁面の接触面積が増え、  
自身の体重を支えることが可能

(How do geckos defy gravity? - Eleanor Nelsen, TED-Ed Originals)

<http://ed.ted.com/lessons/how-do-geckos-defy-gravity-eleanor-nelsen>

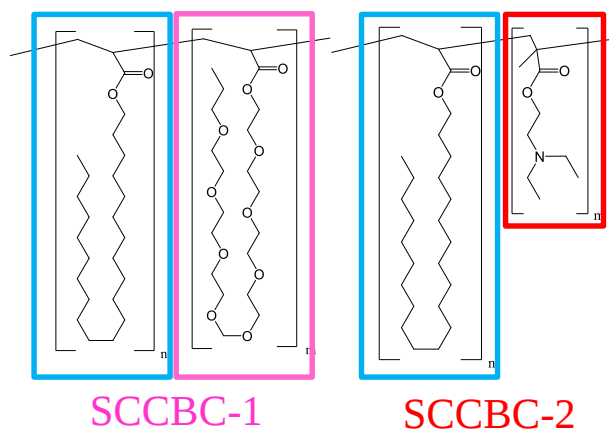
## ✓ SCCBC/PE吸着界面のTEM観察結果



- ・SCCBC層でラメラ形成の一方、PE界面付近は形成が乱れている
- ・特に界面での剥離はない+界面におけるアモルファス層の染色域が確認できない

SCCBCはPEの構造と同調し、非常によく接着している

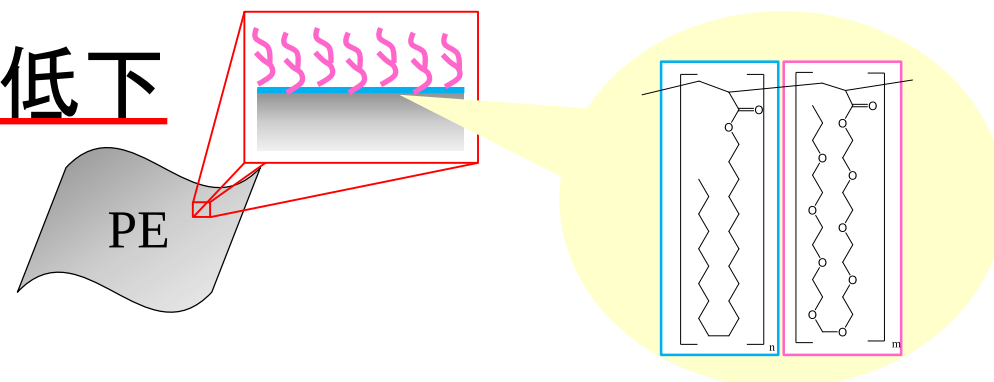
# ✓ SCCBC改質PEフィルムの水接触角測定結果



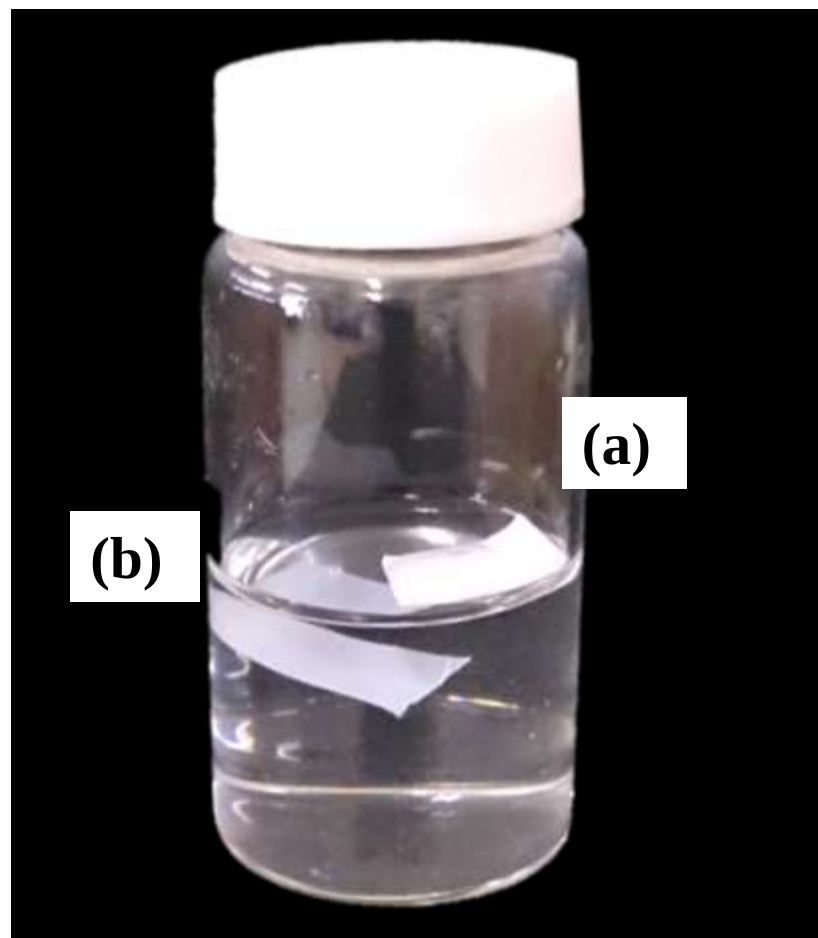
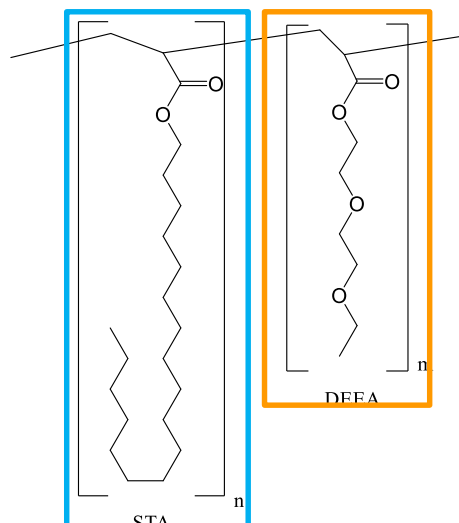
|         | Crystalline monomer |              | Functional monomer |               | $M_w/M_n$ | $T_m$ |
|---------|---------------------|--------------|--------------------|---------------|-----------|-------|
| SCCBC-1 | BHA                 | $M_w: 3,000$ | PEGMA              | $M_w: 62,000$ | 2.79      | 53° C |
| SCCBC-2 |                     | $M_w: 2,400$ | DEAEMA             | $M_w: 25,600$ | 1.18      | 60° C |

|         | PE      | PE + butyl acetate | PE + SCCBC (1wt%) |
|---------|---------|--------------------|-------------------|
| SCCBC-1 | Av. 90° | Av. 91°            | Av. 45°           |
| SCCBC-2 | Av. 91° | Av. 89°            | Av. 70°           |

浸漬処理のみで接触角が低下  
→親水化が可能



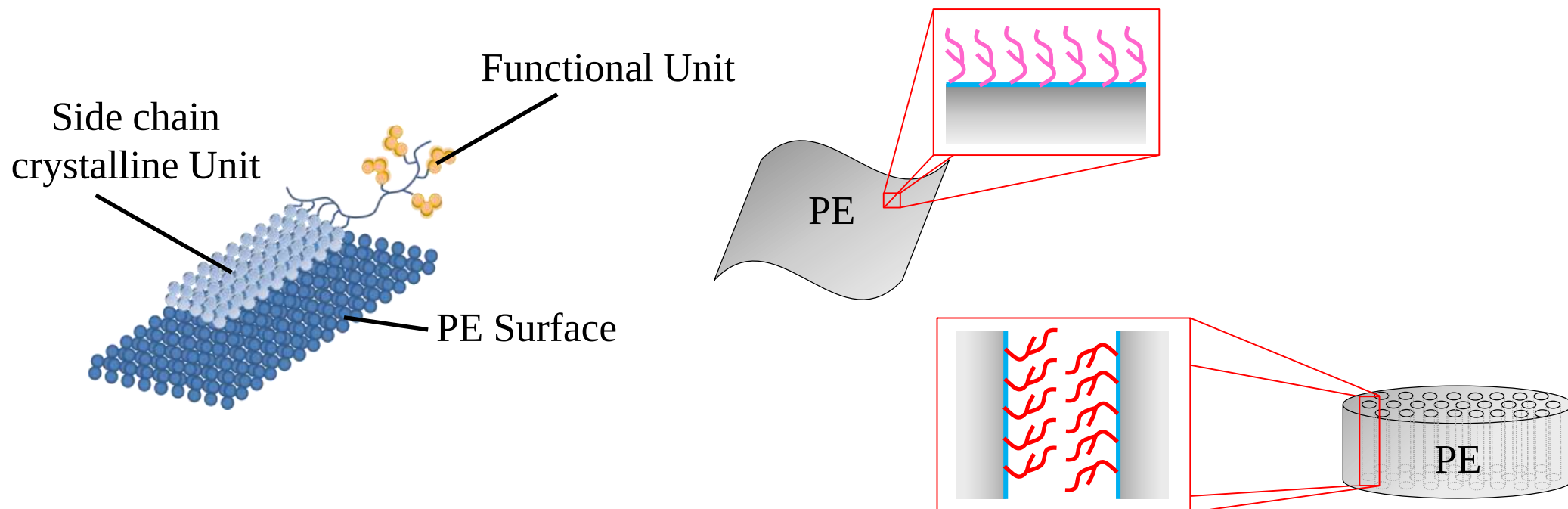
# ✓ SCCBC改質PE多孔膜の改質効果



(a): 非改質膜  
(b): 改質膜 (Dipping)

多孔膜の細孔内表面の親水化が可能

# ✓ 側鎖結晶性ブロック共重合体によるPEの表面改質



既往の研究より、形状を問わず親水性の機能付与が可能と確認

⇒**撥水性の機能を有するモノマーの採用**により撥水機能付与が可能と推察

# 実験の流れ

目的： PE表面を撥水効果を有するSCCBCで改質することで付与、透湿性の付与が可能か検討

## 1. 新規SCCBCの重合

## 2. LLDPEフィルム表面をSCCBCで改質 (LLDPE: linear low-density polyethylene)

— 改質フィルム表面の観察

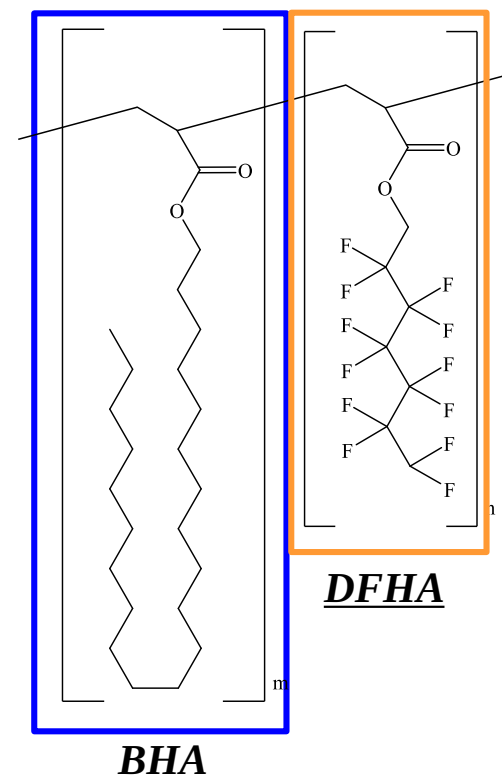
— 改質フィルム表面の接触角測定

## 3. PE製不織布表面及び内部をSCCBCで改質

— 改質不織布表面の観察

— 改質不織布表面の接触角測定

— 改質不織布の透過度測定



BHA: Behenyl acrylate

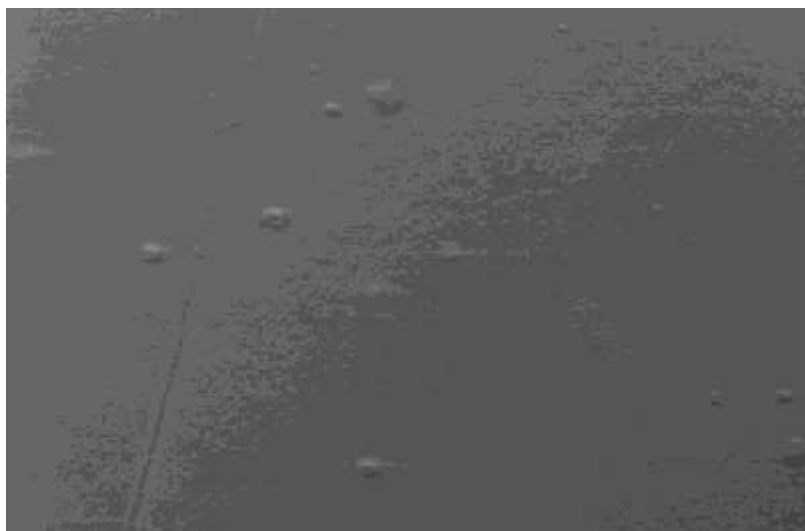
DFHA: 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Dodecafluoroheptyl acrylate

# 実験結果(LLDPEフィルム)

## 【改質条件】

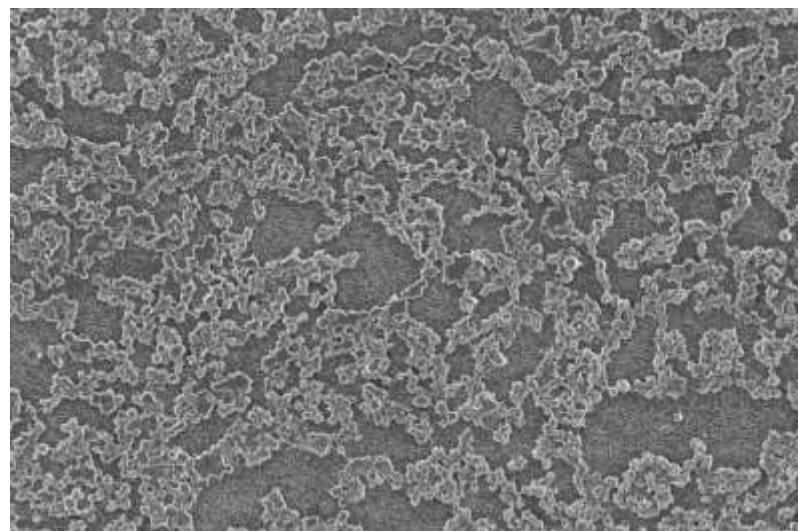
| SCCBC濃度  | 温度  |
|----------|-----|
| 3.0 wt.% | 65℃ |

### ● オリジナルLLDPEフィルム



| 接触角<br>(Ave.) |
|---------------|
| 94.0°         |

### ● SCCBC改質フィルム



| 接触角<br>(Ave.) |
|---------------|
| 120.1°        |
| 接触角<br>(Max.) |
| 122.2°        |

- ✓ フィルム表面上にSCCBCの存在を確認
- ✓ 接触角が増大→撥水性の向上

# 実験の流れ

目的： PE表面を撥水効果を有するSCCBCで改質することで付与、透湿性の付与が可能か検討

## 1. 新規SCCBCの重合

## 2. LLDPEフィルム表面をSCCBCで改質 (LLDPE: linear low-density polyethylene)

— 改質フィルム表面の接触角測定

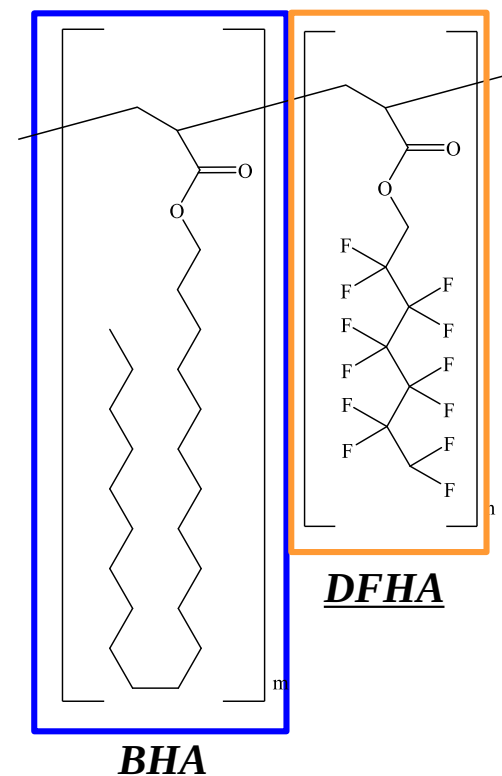
— 改質フィルム表面の観察

## 3. PE製不織布表面及び内部をSCCBCで改質

— 改質不織布表面の接触角測定

— 改質不織布表面の観察

— 改質不織布の透過度測定



BHA: Behenyl acrylate

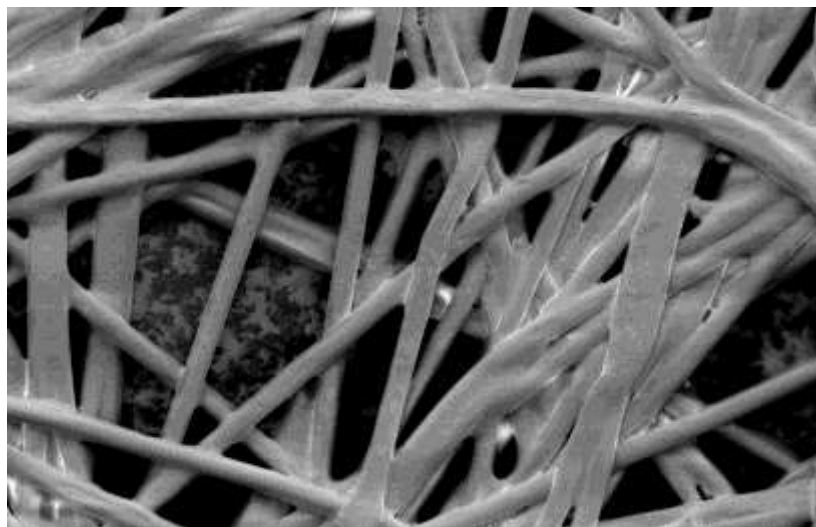
DFHA: 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Dodecafluoroheptyl acrylate

# 実験結果(PE不織布)

## 【改質条件】

| SCCBC濃度  | 温度  |
|----------|-----|
| 3.0 wt.% | 65℃ |

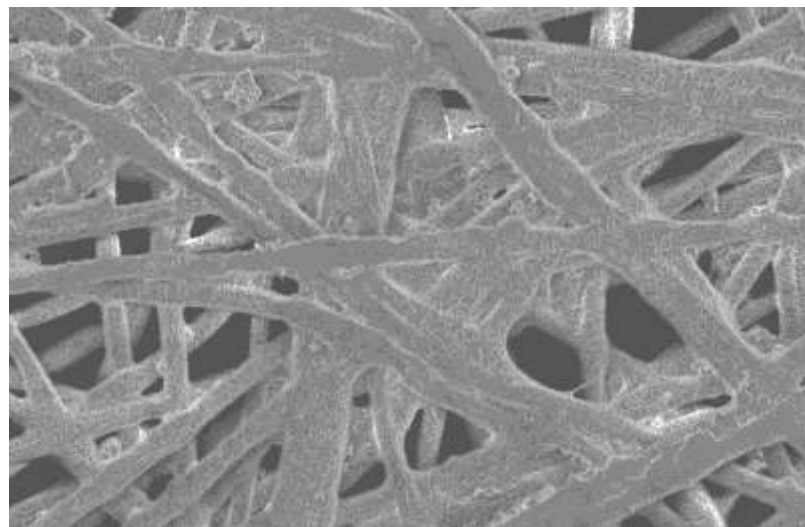
### ● オリジナルPE不織布



接触角  
(Ave.)

119.0°

### ● SCCBC改質不織布



接触角  
(Ave.)

129.0°

接触角  
(Max.)

131.4°

- ✓ 不織布の繊維表面上にSCCBCの存在を確認
- ✓ 接触角が増大→撥水性の向上

# 実験結果(PE不織布)

## 【測定条件】

- ▶測定器具: 恒温恒湿器
- ▶測定方法: カップ(JIS0208-1976, 下図参照)
- ▶条件: [温度]: 40℃  
[湿度]: 90%  
[時間]: 1h
- ▶試験片: PE不織布
- ▶SCCBC濃度: 3 wt. %
- ▶吸湿剤: 塩化カルシウム(5g)

## 【透過度の算出方法】

$$\underline{(g/m^2 \cdot 24h) = 240 \times M/T \cdot S}$$

S: 透湿面積(cm<sup>2</sup>)

T: 秤量間隔の時間(=24h)

M: 秤量間隔・増加質量の合計(mg)

## ➤ 透過度試験の結果

| 試料                             | オリジナル | 改質不織布 |
|--------------------------------|-------|-------|
| 透過度<br>(g/m <sup>2</sup> ・24h) | 6,942 | 6,237 |

(1hで重量を測定し、24hになるように換算)

✓ 透過度の顕著な低下は認められない



治具にSCCBC  
改質不織布を  
挟み、恒温恒湿  
器へ



恒温恒湿器

# 新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術では困難な、**耐薬品性の高いPEフィルムおよび不織布への強撥水性の付与が可能**
- PE改質フィルム表面上に、**SCCBCによる多襞(ひだ)の構造体の形成を確認**
- 簡易な改質方法(ディッピング法)による**強撥水および透湿性を併せ持つPE不織布の作成が可能**

## 想定される用途

- 強撥水・水蒸気透過性不織布
  - 衣料素材(アウター、ボトムス、靴)
  - 防水シーツ材
  - バイオテクノロジー素材(人工肺)
- 強撥水PEフィルム
  - 防汚フィルム

## 実用化に向けた課題

- PE表面上に形成するSCCBC由来の構造体と撥水性の最適化、および超撥水性( $>140^\circ$ )の実現  
(SCCBC濃度、温度条件、重合度など)
- 改質時にフィルムおよび不織布に吸着するSCCBC量の定量評価  
(改質フィルム上のSCCBC積層膜の膜厚など)
- 改質効果の経時的変化の確認

## 企業への期待

- PEをベースとした強撥水性不織布製品(服飾分野)への展開
- 人工肺等や細胞培養用の基材等の製品(バイオテクノロジー分野)への展開

## 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : ポリエチレン系樹脂の成形品の改質方法およびポリエチレン系樹脂の改質剤、ならびにポリエチレン系樹脂の成形品
- 出願番号 : 特願2016-162983
- 出願人 : 学校法人福岡大学
- 発明者 : 八尾滋、中野涼子、深谷光貴、大矢修生

# お問い合わせ先

**福岡大学 研究推進部 産学官連携センター**

**担当コーディネーター**

**北井 三正**

**TEL : 092-871-6631 (内線2803)**

**FAX : 092-866-2308**

**e-mail : [sanchi@adm.fukuoka-u.ac.jp](mailto:sanchi@adm.fukuoka-u.ac.jp)**