

氏 名	しょうぶけ えりこ 正部家 恵里子
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 1 0 9 4 号
学位授与の日付	令和 5 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 先端ファイブ科学専攻
学 位 論 文 題 目	Surface modification of polyethylene terephthalate fiber using electron beam grafting with fluorinated materials and alkyl acrylate materials for water and oil repellency (フッ素系材料およびアルキルアクリレート材料を用いた電子線グラフト法によるポリエチレンテレフタレート布の撥水・撥油のための表面改質)
審 査 委 員	(主査)教授 奥林 里子 教授 横山 敦士 准教授 山田 和志

論文内容の要旨

表面改質はバルクの特性を保持しつつ機能性を付与できるため、様々な分野で利用される繊維には必須の技術である。なかでも撥水撥油加工は防汚の観点から需要が高いが、環境中で分解されにくい有機フッ素化合物を使用するため、少ない使用量で高い撥水撥油性と耐久性を得る技術の開発が急務である。

本論文では、固体高分子にラジカルを生成させる電子線(EB)照射技術を用いて、汎用合成繊維の一つであるポリエチレンテレフタレート(PET)繊維に、有機フッ素化合物とアクリル酸エステルを付与し、繊維表面の撥水撥油性に与える炭化水素鎖長や化合物濃度、処理手順等の影響を検討している。本論文は 5 章から成り、各章の要旨は次の通りである。

第 1 章では、繊維の表面改質について従来の処理方法や課題を概説し、その課題を解決する一つの技術として電子線グラフト法を紹介している。撥水撥油性については、有機フッ素化合物に炭化水素鎖を導入することで撥水性が向上する研究例を示しながら、撥油性への影響の検討がないことや、電子線照射技術を利用した研究例が殆どないなど、本論文の意義を述べている。

第 2 章では、EB 照射した PET 織布に市販のフッ素系ポリマーとアクリル酸エステルを付与し、織布表面のフッ素濃度や撥水撥油性を評価した結果、長鎖ステアシル(C18)基を有するアクリル酸エステルを添加することで表面フッ素濃度が上昇するとともに撥油性は向上し、摩擦や洗浄後も撥油性が維持されることを報告している。

第 3 章では、フッ素系ポリマーの代わりにアクリル酸 2-(パーフルオロヘキシル)エチル(FEA)をアクリル酸エステルに加えて PET 織布に付与した後、EB 照射した織布表面のフッ素濃度および撥水撥油性を評価している。その結果、第 2 章と同様に長鎖 C18 基を有するアクリル酸エステルを添加することで、表面フッ素濃度および撥油性は向上したが、処理後の繊維表面は不均一であったことを述べている。

第4章では、予めEB照射したPET織布に異なる濃度のFEAを付与したところ、少ない付着量で均一な繊維表面が得られ、高付着量と同等の表面フッ素濃度と撥水撥油性を示したことから、EB照射による撥水撥油性付与では、長鎖炭化水素基の導入と均一処理によって表面フッ素濃度が上昇し、高い撥油性が得られると結論付けている。

第5章では、本研究を総括し、今後の展開および課題を述べている。

論文審査の結果の要旨

繊維の撥水撥油加工には、性能の高さから炭素数8のパーフルオロアルキル化合物が使われていたが、製造過程で使われる化合物の難分解性が問題となり、現在は炭素数6のパーフルオロ化合物が主流となっている。しかし、C6はC8に比べて効果が低く新しい処理法の開発が望まれるなか、先行研究では、C6のパーフルオロ化合物に長鎖炭化水素基を導入すると、パーフルオロ基の結晶性が高くなりポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に緻密に配向することで、安定で高い撥水性が得られることが報告されたが、撥油性への影響については検討されていなかった。本論文では、C6のパーフルオロ基を有するポリマーにC18の炭化水素化合物を添加することで、凸凹のあるPET繊維表面にも先行研究以上の撥水性を与えることができています。撥油性については、親油性の炭化水素化合物の添加により表面エネルギーは増加しフッ素濃度は低下しているにも関わらず、FT-IRやXPS測定によって示されたように、繊維表面のパーフルオロ化合物の末端CF₃基が増加し、ドデカンの接触角が大きくなることを見出したことには新規性があり、学術的にも意義がある。さらに、ラジカル反応性のアクリル酸C6パーフルオロ化合物と、有機化合物にラジカルを生成させる電子線照射を利用することで、C18の炭化水素化合物の添加なしでも高い撥水撥油性が得られたことは、工業利用において意義がある。また、C6パーフルオロ化合物とC18炭化水素化合物が低浴比で繊維に付与される場合に撥油性は高くなる一方、高浴比で付与するとC18炭化水素化合物の添加は反って撥油性を下げるということが分かったが、これらの結果は今後C6パーフルオロ化合物の使用量をさらに減らしながら、高撥水撥油性を得るための繊維表面加工法を設計するうえで、重要な結果である。

以上の結果から、本論文の内容は十分な新規性と学術的及び工業的価値があると認められ、本論文が博士論文の水準を満たしていると判断された。

本論文の基礎となった学術論文2報を以下に示す。いずれもレフリー制度の確立した学術誌に掲載されており、2報ともに申請者が筆頭著者である。いずれの論文も二重投稿等の研究者倫理に反するような不正行為がないことを確認した。

1. Effects of acrylate monomers containing alkyl groups on water and oil repellent treatments

of polyester fabrics, Eriko Shohbuke, Yasuyuki Kobayashi, Satoko Okubayashi, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **631**, 127632, (2021)

2. Improving the hydrophobicity/oleophobicity of polyethylene terephthalate fibrous materials using electron beam-induced graft polymerization with 2-(perfluorohexyl) ethyl acrylate monomer and alkyl acrylate monomer, Eriko Shohbuke, Yasuyuki Kobayashi, Satoko Okubayashi, *Journal of Applied Polymer Science*, **139**, e52717, (2022)