

低比表面積材料での親疎水性評価

Evaluation of hydrophilic and hydrophobic properties for variable polymer materials with low specific surface area

(株)三井化学分析センター 亀谷 俊輔、○生井 勝康

Mitsui Chemical Analysis & Consulting Service, Inc., 580-32, Nagaura, Sodegaura, Chiba 299-0265, Japan

【概要】

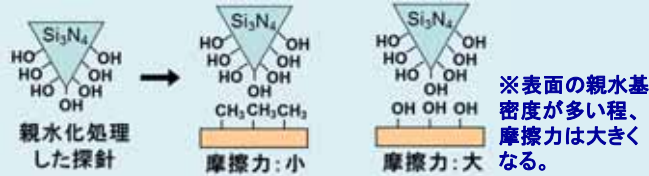
高分子表面での親疎水性評価手法として、化学力顕微鏡(CFM)によるアプローチを提案してきた。CFMでは、粉末や繊維などの材料での評価は難しいため、水蒸気吸着法と窒素吸着法により求めた比表面積から、親疎水性評価を行うことができる。しかし、最近では、窒素では測定出来ない低比表面積材料での親疎水性評価のニーズが出てきており、クリプトン吸着法で測定した比表面積を基準にできないか検討を行った。また、このような材料の親水性の度合いをパルスNMRにより評価した。

【化学力顕微鏡(CFM)を用いた高分子材料表面の親疎水性評価】 ※第64回高分子討論会(2Pe039)より

CFMは、探針と試料表面との間の化学的な相互作用を摩擦力(或いは、凝着力)として検出する方法で、表面の官能基分布などを評価出来る。

(Ref.) J. L. Wilbur et al., *Langmuir*, 1995, 11, 825-831.

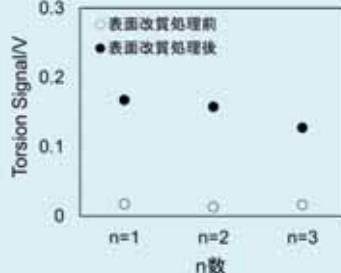
Ex.) 親水化処理した探針での表面の親水性疎水性評価



しかし、粉末や繊維のようなサンプルでは評価が難しい。

【事例① PEシート表面】

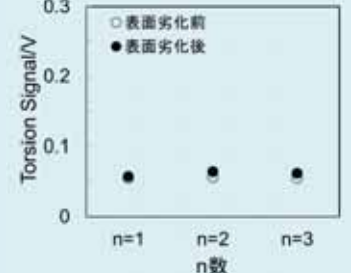
※適度な真空紫外光処理による表面改質



表面改質処理により、親水性の官能基が付与されたと考えられる。

【事例② 表面保護テープ(粘着層)】

※過剰な真空紫外光処理による表面劣化



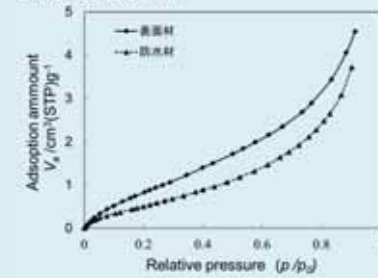
真空紫外光処理後により、粘着層は酸化劣化していないものと考えられる。

【水蒸気吸着法による親疎水性評価】

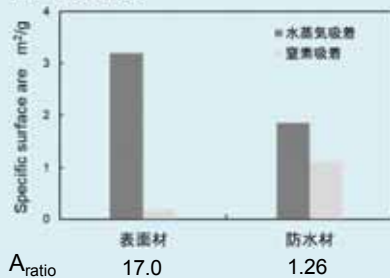
○粉末材料などでの親疎水性評価として、水蒸気吸着法を使用する。窒素吸着法で求めたBET比表面積を基準として、水蒸気吸着法で求めたBET比表面積との比から、親疎水性を判断する。

Ex.) 市販のおむつの不織布部分(表面材と防水材)での親水性疎水性評価

水蒸気吸着等温線



BET比表面積



$$\frac{\text{(水蒸気吸着でのBET比表面積)}}{\text{(窒素ガス(もしくは、クリプトンガス)吸着でのBET比表面積)}} = A_{\text{ratio}}$$

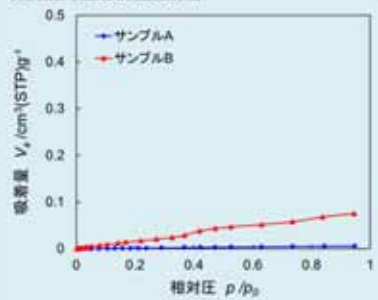
※親水性が高い程、 A_{ratio} の値は大きくなる。

表面材の方が、 A_{ratio} が大きく、親水性が高い部分であることが分かった。

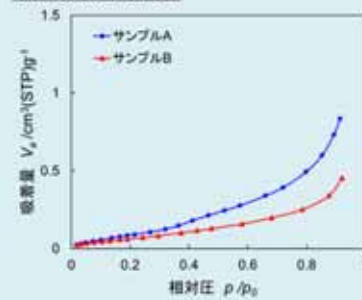
※フィルムや繊維などの低比表面積材料では、窒素吸着で測定出来ないことが多い。そこで、このような材料での親疎水性評価を行うため、低比表面積材料での測定を得意とするクリプトン吸着での比表面積を基準とした方法を検討した。

○市販のおむつの不織布部分(サンプルA、サンプルB)を用いて、サンプリングは、同一部分(ウエスト部分)で実施した。

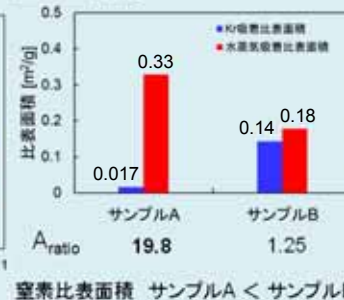
クリプトン吸着等温線



水蒸気吸着等温線



BET比表面積



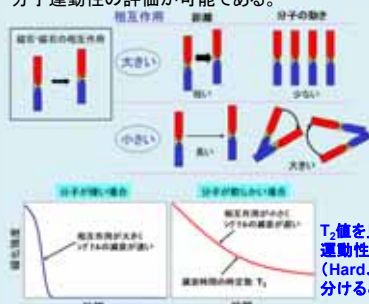
比表面積自体は、窒素、クリプトンともに、サンプルBの方が、大きい傾向であった。一方で、水蒸気吸着での比表面積は、サンプルAの方が、大きくなり、 A_{ratio} も高く、親水性が高くなっていることが分かった。

クリプトン吸着での比表面積でも、親疎水性を評価出来る。

【パルスNMRによる親水性の評価】

◎パルスNMRは、横緩和時間(T_2)を見ることで、分子運動性の評価が可能である。

例) パルスNMRによるシリカゲル中の水の分子運動性の評価 ~各成分の存在比と T_2 ~



T_2 値を見ることで、分子運動性を評価し、3成分(Hard, Mid, Soft)に分けることが出来る。

	存在比(%)		T_2 (μ s)		
	A	B	A	B	
Hard	-30 °C	44.9%	68.7%	7.79	8.10
	-10 °C	18.6%	48.4%	8.60	8.76
	0 °C	0.0%	8.5%		10.8
Mid	-30 °C	35.4%	31.3%	175	121
	-10 °C	4.8%	36.2%	68.2	273
	0 °C	2.0%	0.0%	35.1	
Soft	-30 °C	19.7%	0.0%	2760	
	-10 °C	76.6%	15.4%	3490	1640
	0 °C	98.0%	91.5%	6120	5970

シリカゲルAでは、低温(-30 °C)でも、Soft成分が存在しており、これらは、東縛水であるものと推測できる。
⇒下地との相互作用の強い水酸基の存在が示唆される。

○水に浸漬させたサンプルで、パルスNMR測定を行い、自由水と東縛水の割合を求め、親水性の評価を行った。
自由水と東縛水の存在比



サンプルAの方が、東縛水の割合が大きく、サンプルBよりも、親水性が高くなっているものと考えられる。

【まとめ】

低比表面積材料でも、クリプトン吸着を用いることで、親疎水性評価が可能ことが示された。また、パルスNMRより、親水基の相互作用の強さを評価出来ることから、親水性評価にも展開出来る。