

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：87104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00775

研究課題名(和文) 紫外光を用いた低分子機能性材料および繊維の改質制御による機能保持

研究課題名(英文) Controlling functional fastness by ultraviolet surface modification to both low molecular functional material and fiber

研究代表者

堂ノ脇 靖巳 (Donowaki, Kiyoshi)

福岡県工業技術センター・その他部局等・専門研究員

研究者番号：80416528

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：繊維材料に対して「快適性」を求める社会的ニーズがあり、そのための快適・健康を向上させる機能性素材の開発が行われている。更には製品化する上で、機能性材料の機能保持は重要な研究課題となっている。独自の調査から、繊維への機能保持には繊維および機能性材料の両者を改質制御することが必要との仮説結果を得ており、本研究ではこの仮説の実証と機能保持条件を明らかにすることを目的とする。両者の改質制御は、紫外光を用いて、イオン化官能基を導入する手法により行う。また、機能性材料は一般的に粉体形状であるため、高効率粉体用照射装置を新たに開発・活用して、イオン化官能基導入の効率を高め、粉体の改質制御範囲の拡大を図る。

研究成果の概要(英文)：A social needs of "comfort" for textiles leads us to technical developments on a fastness of functional materials to fiber, e.g., in order to provide color, UV cut, etc. From own previous investigations, we obtained a hypothesis that it is necessary to modify both fiber and functional material for the fastness. Therefore, in this research we aimed to demonstrate the hypothesis and to clarify the processing condition to interact most between both. The processing was carried out by a method using ultraviolet light (172 nm). In addition, since the functional material is generally in powder form, we have newly developed a device that can irradiate the powder with high efficiency.

研究分野：染色・整理

キーワード：紫外光 機能性材料 繊維 改質

1. 研究開始当初の背景

機能性材料は多くの用途(例えば、色彩付与、紫外線カット等)のために開発され、繊維に固着されており、この機能保持(堅牢性)は重要な検討事項である。この問題の解決策として、機能性材料を繊維と強固に固着できるような分子設計・合成をしたり、繊維の改質<sup>1)</sup>によって繊維-機能性材料間の固着(相互作用)を高めている。事前の研究で行ったベンゾトリアゾール系紫外線(UV)カット剤(図1)によるポリアミド繊維(ナイロン、毛、絹)の機能化について紹介する。ここでは、**1**と、**1**にスルホン酸を導入した**2**を既報に従ってウェットプロセスで合成し<sup>2)</sup>、これらを各種ポリアミド繊維に固着して洗濯耐久性を検討した。この結果を図2に示す。全体的に**1**よりも**2**のUVカット率が高いことから機能性材料の改質効果が大いと言え。また、繊維の種類で比較すると、それぞれのUVカット率、および**1**から**2**へ改質した効果が大きく異なることが明らかとなった。これらの結果から、機能保持を図るためには機能性材料の改質だけでなく、繊維の種類によっても制御できることが示唆され、「機能性材料および繊維の両方を改質制御することで機能保持をコントロールできる」という仮説を立てた。

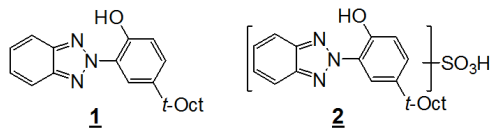


図1 事前検討した紫外線(UV)カット剤

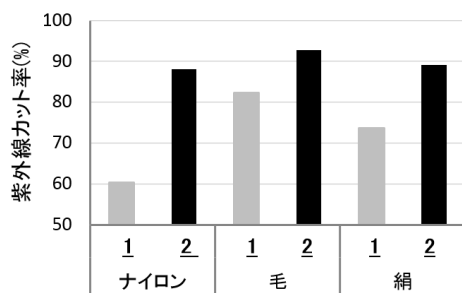


図2 UV カット剤 (1、2) とポリアミド繊維の固着

一方、筆者は環境配慮型の加工技術として、ドライプロセスの取り組みを行っている<sup>3)</sup>。表1に機能保持におけるドライプロセスとウェットプロセスの比較<sup>4)</sup>を示す。ドライプロセスはUV、コロナ、プラズマ、電子線、火炎処理など様々な手法と用途が開発されており、乾燥工程が必要なく、簡便に処理でき

る利点がある。しかし、ウェットプロセスよりも材料の組合せ毎に処理条件が異なり、固着する能力が未知数であるため、多くの知見を蓄積することは重要な研究課題であると考えられる。

表1 ドライプロセスとウェットプロセスの比較<sup>4)</sup>

	ドライプロセス	ウェットプロセス
手法	紫外線、コロナ、プラズマ、電子線、放射線、火炎処理等	薬品処理、プライマー処理、コーティング、電着、グラフト等
利点	<ul style="list-style-type: none"> <li>乾燥工程なし</li> <li>不純物や不要物なし</li> <li>軽量化</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>従来法で実績が多い</li> <li>大量生産向き</li> </ul>
欠点	材料組合せ、処理条件、接着強度が未知数	<ul style="list-style-type: none"> <li>乾燥工程が必要</li> <li>廃液・VOC処理等</li> </ul>

2. 研究の目的

本研究では改質手法として簡便に処理できるエキシマランプ(172 nm)<sup>1)、5)、6)</sup>に着目し、上記した仮説の実証を行うと共に、反応性が乏しいポリプロピレン(PP)繊維およびポリエステル(PET)繊維に対する機能性材料(染料、紫外線カット剤)の固着に関して最適な改質条件の検討を行った。本稿では、染料を用いた濃染化の結果において、繊維の改質のみによる染着、および繊維と染料ともに改質した染着挙動を調査したので報告する。

3. 研究の方法

(1) 材料の選定

繊維はPP布((株)色染社)およびPET布((一財)日本規格協会 JIS L 0803 準拠試験用添付白布)を用い、染料には図3に示すようにアントラキノン系塩基性染料で疎水性が異なる1、4-ジアミノアントラキノン**3**(東京化成工業(株))とOil blue N **4**(SIGMA-ALDRICH®)を用いた。

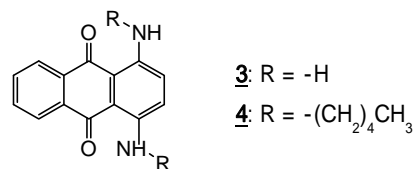


図3 検討した染料の分子構造

(2) 紫外線照射

紫外線照射装置は浜松ホトニクス(株)製小型エキシマランプ光源 EX-mini(波長 172 nm、照射強度 50 mW/cm<sup>2</sup>以上)を用い、ランプからサンプル表面間距離が 3 mm で、任意の時間、照射を行った。このとき、表面を均一に照射できるようにサンプルを固定するために、繊維両端にスライドガラスを置いた。

(3) 染色方法

アセトンに 0.5 %owf の染料と 5 %owf 酢酸を溶解させ、PP または PET を完全に浸漬する浸染法で、1 時間、60 で振盪させて染色した。その後、水洗を行い、自然乾燥させた。

(4) 染着評価

染着の評価は日本電色工業(株)製色差計 NF-333 を用いて、未処理の PP または PET を標準とした色差値 E\* を測定し、淡色から濃色までを複数段階に分割して評価した。

(5) 表面分析

赤外分光光度計(IR)はサーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製 Nicolet6700 を用いて全反射測定(ATR)法にて行った。X線光電子分析装置(XPS)は(株)島津製作所製 ESCA-3400 にて測定した。

4. 研究成果

(1) 繊維の改質

表 2 に XPS の結果から求めた酸素(O)と炭素(C)の比 O/C を示すが、PP、PET とともに 5 分の紫外線照射で 1.4~1.5 倍の酸素量の増加が観測できた。また図 4 には PP の照射時間毎の IR スペクトルを示すが、1 分以上の照射で 1600、3000 cm<sup>-1</sup> 付近のピークが観測でき、このことから繊維表面にカルボニル基、水酸基の導入が示された<sup>7)</sup>。

表 2 繊維表面改質による XPS の O/C 比変化

	PP	PET
0min (未処理)	0.109	0.293
5min 処理	0.148	0.462

これらの改質した繊維と未処理の染料を用いて染色試験を実施した。代表例として 3 で染色した PET を図 5 に示す。0 分(未処理)および 1 分処理では染色は見られなかったが、3 分以上では染色でき、5 分では濃染化され、紫外線照射の表面改質による染色効果が示された。また 3 分、5 分処理を染色した PET はサンプル両端が防染された。これは照射時にサンプルを固定するためのスライドガラスが原因である。スライドガラスは 400 nm 以下の紫外線を透過しないことから、この染色結果は紫外線表面改質による染着である

と言える。

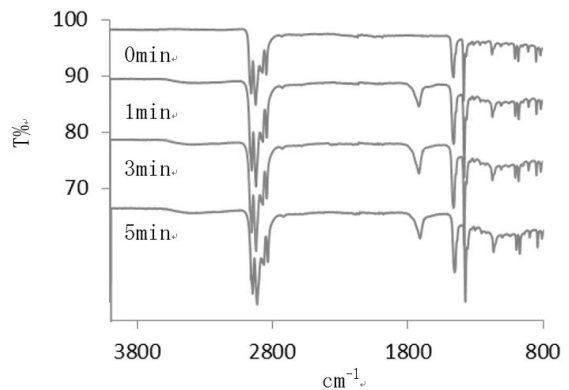


図 4 表面改質した PP の IR スペクトル変化

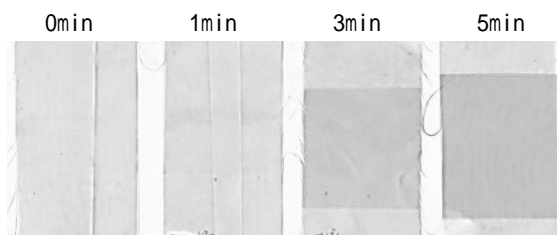


図 5 PET の照射時間に対する 3 の染着挙動

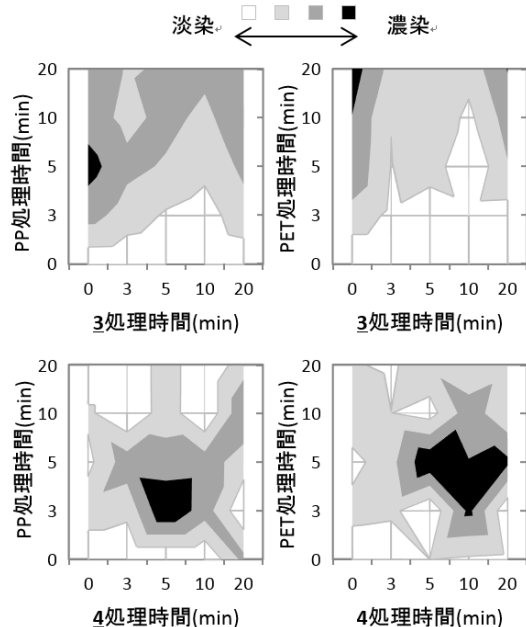


図 6 染料 3、4 を用いた PP と PET の染色等高線

(2) 繊維および染料改質による染着

染料の改質も紫外線照射時間を変化させてサンプルを作製し、上記と同様に処理時間を変化させた繊維との染着性を評価した。これらの結果を図 6 に示す。染料の処理時間を

横軸に、繊維の処理時間を縦軸にし、淡色から濃色までを4段階で表した等高線を示す。この結果から、疎水性が異なる3と4では濃染化できる改質条件が大きく異なることが示された。

3では染料の改質効果はなく、繊維の改質にて染色量が向上した。PPが5分処理、PETが20分で最も濃染化でき、繊維の種類によって改質条件が異なることも示された。20分以上照射すると繊維の溶融が観られたため実施しなかったが、PPでは5分以上行っても染色性が低下し、より長く紫外線照射を行えば良い訳ではないことが示され、濃染化に最適な照射時間があることが明らかとなった。これは繊維の改質によってカルボニル基や水酸基を導入して繊維表面がアニオン化されるが、カチオン性のアミノ基を有する3と相互作用し易い最適な改質条件と表面状態が繊維の種類によって異なるためであると考えている。

一方、疎水性官能基を有する4でも、繊維の改質効果が観られたが、3と異なって染料の改質効果も見られた。最も濃染化した条件は、PPの染色ではPPが3分処理と4が5分処理、PETの染色ではPETが5分処理と4が5分処理であり、PETの方が広範囲で濃染化できた。ここでも繊維および染料を長く照射すれば良い訳ではなく、それぞれ濃染化に最適な照射時間があることが示された。この結果から濃染化において、繊維と染料の両方を改質する必要があると言える。

### (3) 成果のまとめ

当初、仮説を立てた「染料および繊維の両方を改質制御することで機能保持をコントロールできる」をUV表面改質方法によっても実証でき、濃染化に最適な改質条件を見出した。本稿では粉体用紫外線照射装置に関する検討、および染料粉体の分析については割愛したが、上記した繊維のアニオン性と染料のカチオン性とのイオン相互作用の他、疎水性も絡めた機構であると考えており、今後、改質条件による構造変化の解析と考察を行い、同時に表面状態も評価して固着機構の解明を行っていく予定である。

#### <引用文献>

- 1) 後藤 景子、SEN ' I GAKKAISHI(繊維と工業)、vol. 69、No. 7、2013、pp. 202-209
- 2) K. P. Ghiggino, A. D. Scully, S. W. Bigger, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., vol. 25、1987、pp. 1619-1631.
- 3) 堂ノ脇 靖巳、野崎 裕司、JETI、vol. 66、No. 4、2018、pp.88-91
- 4) 高田 忠彦、表面技術、1989、pp. 16-17
- 5) 遠藤 真一、鈴木 信二、光技術情報誌「ラ

イトエッジ」、No. 40、2014、pp. 53-62

6) 保坂 正喜、浅田 匡彦、石森 元和、DIC Technical Review、No. 5、pp. 45-49(1999)

7) R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, (株)東京化学同人、SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS、1983、pp. 153-161

### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

堂ノ脇 靖巳、野崎 裕司、JETI、査読有、vol. 66、No. 4、2018、pp.88-91

堂ノ脇 靖巳、野崎 裕司、福岡県工業技術センター 研究報告、査読有、2017、pp.1-4

〔学会発表〕(計2件)

堂ノ脇 靖巳、紫外線を用いた表面改質による異種樹脂材の接着、平成29年度繊維学会年次大会、2017

堂ノ脇 靖巳、野崎 裕司、紫外線表面改質による異種有機材料間の接着制御、平成29年度繊維学会秋季研究発表会、2017

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

なし

### 6. 研究組織

(1)研究代表者

堂ノ脇 靖巳(DONOWAKI Kiyoshi)

福岡県工業技術センター 化学繊維研究所・専門研究員

研究者番号：80416528

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

古賀 啓子(KOGA Keiko)

田村 貞明(TAMURA Sadaaki)