

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：32670

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K02379

研究課題名(和文) 高強度繊維の染色性向上と衣料用のための機能性付与

研究課題名(英文) Improves dyeability of high-strength fibers and imparts functionality for clothing

研究代表者

榎本 一郎 (ENOMOTO, Ichiro)

日本女子大学・家政学部・教授

研究者番号：10462970

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：高強度繊維として超高分子量ポリエチレン繊維を使用した。この繊維を10cm×20cm程度のニット生地にして染色加工用の試験布とした。染色および樹脂加工の前処理として、親水性を向上させるため、フッ素ガス処理により表面改質した。特にスルホン化処理した試験布で染色性が向上した。しかし、耐光堅ろう度および洗濯堅ろう度に劣るため、アクリル系樹脂およびウレタン系樹脂でそれぞれ表面処理したところ、ウレタン系樹脂で耐光堅ろう度および洗濯堅ろう度が4級程度となった。この染色加工した試験布の接触冷感性(q-max)を調べたところ、0.200W/cm²となり処理前後で大きな差異はなく、接触冷感性が確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高強度繊維はその優れた特性から、産業資材などの特殊な利用が主となっているが、利用しやすくすることで、日常生活の向上につながる。今回使用した超高分子量ポリエチレンは接触冷感性に優れていることから、シーツ等にも利用されているが、染料染色が困難なことから、用途は限定的である。またこの繊維は比重が0.95程度と非常に軽量であることからスポーツ衣料としても利用できる可能性がある。繊維の伸びが少なと頃はニット生地にすることで改善可能である。今後さらに樹脂加工の精度を高めることで実用性が見込める。

研究成果の概要(英文)：Ultra-high molecular weight polyethylene fiber was used as the high-strength fiber. This fiber was made into a knit fabric of about 10 cm x 20 cm and used as a test cloth for dyeing. As a pretreatment for dyeing and resin processing, the surface was modified by fluorine gas treatment in order to improve hydrophilicity. In particular, the test cloth treated with sulfonate improved the dyeability. However, since it is inferior in light fastness and wash fastness, surface treatment with acrylic resin and urethane resin showed that the urethane cationic resin had light fastness and wash fastness of about 4 grades. When the contact coolness (q-max) of this dyed test cloth was examined, it was 0.200 W / cm², and there was no significant difference before and after the treatment, and the contact coldness was confirmed.

研究分野：染色加工 表面改質 放射線処理

キーワード：表面改質 高強度繊維 染色加工 接触冷感性

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

高強度繊維である超高分子量ポリエチレン繊維（UHMWPE）は、強度や耐薬品性、自己潤滑性などの特性に優れていることから係留ロープやネットなどの産業資材として、この樹脂は、人工関節などの医療用インプラント材として広く使われており、近年、この繊維を衣料用として利用したいとの要望が高まっている。しかし衣料用として利用するためには染料で多色に染色して、かつ染色堅ろう度4級以上が求められる。

これまでの研究でフッ素ガス処理により超高分子量ポリエチレン繊維に親水性官能基を付与し、カチオン染料で染色して3級以上の染色堅ろう度を得ているが、もう一段等級を上げるためには、さらなる処理条件および処理方法の検討が必要である。フッ素ガス処理では、これまでスルホン基(-SO₃H)を繊維に導入して染料による着色で実証済みであることから、繊維の深さ方向への改質のため加温や減圧からのガス導入等処理条件の検討を行う計画である。フッ素ガス処理が行えなかったときの代替処理として、放射線処理を予定している。γ線（コバルト60等）による放射線照射で、内部までの改質効果は高いものの、繊維の強度が低下するため、影響の少ない電子線照射による処理を検討している。

また超高分子量ポリエチレン繊維が軽量で、接触冷感性に優れている特性を生かし、吸水速乾機能を付与することでこれまでにない機能を備えた衣服が得られると考え、特に、比重が0.97と小さく軽量でありポリエステル1.38に比べると30%程度軽量となることからスポーツウェア等の利用に期待できる。

2. 研究の目的

本研究ではこれまでの成果を踏まえて、超高分子量ポリエチレン繊維の染色堅ろう度をもう一段向上させることであり、そのためにフッ素ガス処理の加温や加圧などの処理方法の検討、放射線照射特に低エネルギー電子線照射の検討を行う。これらにより、これまでの研究であまり良くなかった、耐光堅ろう度および洗濯堅ろう度を4級以上にする。また衣料用途として特性のある生地を作成することを目的とする。

3. 研究の方法

試験布として、110dtexの超高分子量ポリエチレン繊維を目付350 g/m²の平編みにして10 cm×20 cm程度のニット生地を準備した。フッ素ガスに亜硫酸ガスを導入した雰囲気中で120分暴露することでスルホン基を導入した試験布を準備し、0.1%のカチオン染料溶液中で、90℃で30分間染色した。その後ウレタン系樹脂の5%水溶液に浸して乾燥後、80℃で6時間熱処理して樹脂を硬化させた。当初予定していた加温や加圧による処理は、コロナ禍の影響により施設が使えなかったため見合わせた。別途、フッ素ガス気流中で30分間試験布を暴露することで前処理をし、カチオン染料で染色可能なアクリレート系樹脂の10%水溶液に浸して、その後自然乾燥させることで、放射線処理用の試験布とした。放射線処理には低エネルギー電子線加速器を使用し、加速電圧200 keVで放射線量が25 kGyになるようにコンベアスピードを調整し、試験布に塗布した樹脂を硬化させた。その後、上記同様に染色をした。染色堅ろう度は、JIS Lの各試験に従って求めた。測色には、分光測色計（CM-3600A）を使用し、K/S値で比較した。試験布の接触冷感感評価は、KES-F7を使用してq-max（W/cm²）を求めた。

4. 研究成果

これまでの研究で、フッ素ガス処理のみでは、繊維の表層の数nmレベル程度の処理にとどまっていたことが、光電子X線分光分析の結果からわかっている。フッ素ガス処理により染料染色で濃色に生地を染めることはできたが、上記の理由で耐光堅ろう度や洗濯堅ろう度試験で良い結果が得られなかった。

本研究では、フッ素ガス処理による表面層への親水基導入をベースとして、ウレタン系樹脂および染料染色の可能なアクリレート系樹脂をそれぞれ塗布した。図1に、フッ素ガス処理によりスルホン基を導入してカチオン染料により超高分子量ポリエチレン繊維の生地を染色した画像を示す。この処理では繊維の内部まで染色されないため、通常のo.w.f.%ではなく、溶液%で染色をした。0.1%カチオン染料溶液中で染色を行った。

前処理として検討したフッ素ガス処理は、フッ素ガス雰囲気中での処理（親水化）とフッ素ガスに亜硫酸ガスを導入した雰囲気中での処理（スルホン化）の二通りで、それぞれ使い分けて行



(a) (b)

図1 UHMWPE試験布の染色

a : フッ素ガス処理後

b : 処理後の染色布

った。両者の違いは、図2に示す赤外吸収スペクトルの違いから明らかである。図2の上段は未処理の超高分子量ポリエチレンのスペクトルで、中段はフッ素ガス処理のみで親水化したスペクトルである。亜硫酸ガスを導入して暴露時間を長くしたスルホン化のスペクトルが下段である。図2の親水化処理フィルムの赤外吸収スペクトルから、フッ素ガスの導入量および処理時間が短いとあまり親水化されず、ポリエチレン骨格が残っていることが確認できた。つまり、フッ素ガス導入量両の増加に伴い、ポリエチレン骨格に付加する親水基が増加する傾向であった。下段のスルホン化したスペクトルからは、 1700 cm^{-1} 付近のケトン類またはカルボキシ基由来のスペクトルが観察できた。また、スルホン基の特徴である 1100 cm^{-1} 及び 1130 cm^{-1} 付近の $\text{S}=\text{O}$ の伸縮振動に加え、 3400 cm^{-1} 付近の $\text{O}-\text{H}$ の伸縮振動が確認できた。これらは、洗浄によっても親水基が離脱することなくポリエチレン骨格に付加した状態であることを確認している。スルホン化処理においては、フッ素ガスの導入量が増加するほどスルホン基が増加する傾向にあった。

親水化処理のみでは十分な濃度に染色できないため、スルホン化した生地を染めて、ウレタン系の樹脂を塗布した試験布で耐光堅ろう度試験を行った。結果を図3に示す。耐光堅ろう度向上のためには紫外線吸収剤の含有が必要であることから、7種類の紫外線吸収剤での予備試験を行い、2,2,4,4-テトラヒドロキシベンゾフェノンを選択した。樹脂はウレタン系樹脂を使い、樹脂に対して1%となるように紫外線吸収剤を添加した。塗布厚を約 $5\text{ }\mu\text{m}$ として試験を行った。

図3の上段が紫外線吸収剤1%を含むウレタン系樹脂を塗布した試験布で、下段が樹脂を塗布していない試験布である。図で上段の試験布は、樹脂の塗布により、より濃色に見える。3級退色はカーボンアーク灯に5時間照射、4級退色は20時間照射である。図の写真では見にくいですが、下段の樹脂を塗布していない試験布で3級、上段の紫外線吸収剤を含む樹脂を塗布した試験布で4級となった。別に行った紫外線吸収剤を含まない試験布では4級以下であったことから紫外線吸収剤の効果が確認できた。この試験布の洗濯堅ろう度試験の結果は、4-5級であったことから、目的としていた染色堅ろう度は満足できる結果となったが、少し生地の風合いを損ねる、硬くなっていることがわかった。

そこで別途、カチオン染料で直接染色できる、カルボキシ基を含有するアクリレート系樹脂を用いて、生地に樹脂を塗布した後に電子線照射により樹脂を硬化させ、その後染色した試験布で耐久性を調べた。耐光堅ろう度は4級未満で目標には達しなかったが、洗濯試験では、退色は見られなかった。生地を前処理したものと、前処理をしない生地に樹脂を塗布した試験布で、退色の違いを調べた。図4に結果を示す。実線は前処理済み(親水化)の生地に樹脂を塗布して、その後染色した試験布で、破線は前処理無し(生地に樹脂を塗布して染色した試験布)を示す。染色前は、どちらも電子線処理で樹脂は硬化して同程度に染色されたが、洗濯堅ろう度試験では、前処理有が4-5級、前処理無しが1-2級となった。先のウレタン系樹脂の塗布に比べて、風合いはあまり変わらず、十分な柔軟性を有していた。正確にはKES試験により風合いを調べるところであるが、試験に足りるだけの生地が準備できなかったので今後課題となる。

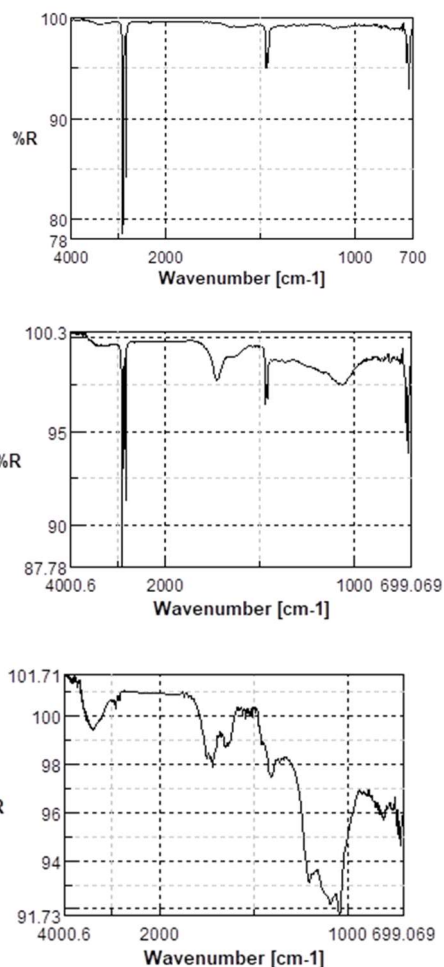


図2 未処理及び前処理のFT-IR
上段：未処理 中段：親水化処理
下段：スルホン化処理

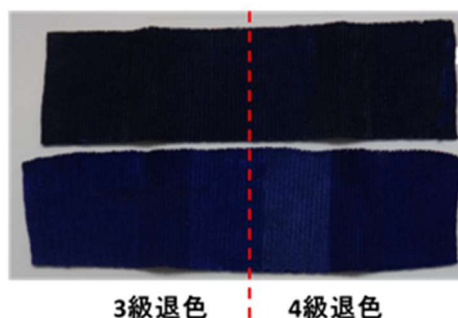


図3 染色試験布の耐光性試験結果
上段：ウレタン系樹脂塗布

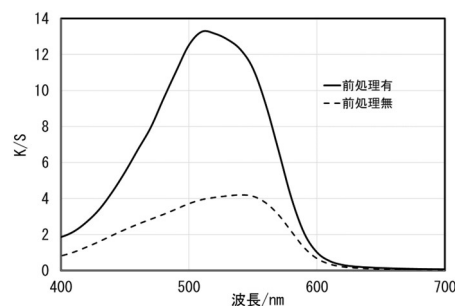


図4 試験布の洗濯試験後の退色評価

ここで、使用した超高分子量ポリエチレン繊維は接触冷温性に優れるため、今回の処理によりその性能が損なわれないか、 $q\text{-max}$ により調べた。試験布の接触冷感性の評価は、JIS L 1927(2020)に準拠して行った。対象とした一般の糸は、14 ゲージの編機に適合するよう、糸の太さが大体同じになるように、総合番手で約14~15番(メートル番手)程度に調整して、14ゲージの編機で平編みにした。度目を40として生地を作成して試験した。結果を表1に示す。

表1 各種ニットの接触冷感性評価

素 材	UHMWPE	綿	毛	カシミア	絹	アクリル
$q\text{-max}$ (W/cm^2)	0.200	0.083	0.062	0.055	0.086	0.059

使用した繊維に特有な接触冷温性を綿や毛、カシミア、絹、アクリルの平編みと比較したところ、綿ニットの $q\text{-max}$ が $0.083 \text{ W}/\text{cm}^2$ のところ、超高分子量ポリエチレン繊維のニットでは $0.200 \text{ W}/\text{cm}^2$ とひんやりとした素材であることが改めてわかった。処理の前後で $q\text{-max}$ 名対はほとんど変わっていなかった。

吸水速乾機能は、糸の太さを変えて多層構造の生地にする計画であったが、こちらも予定していた施設の利用ができなかったため、今後の課題となった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 榎本一郎
2. 発表標題 高強度繊維の染色性の改善
3. 学会等名 日本繊維製品消費科学会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------