

# スーパー繊維素材の機能性付与に関する研究

守田啓輔\* 神谷淳\*

スーパー繊維の一種であるアラミド繊維に機能性を付与するための前処理方法として、強アルカリ液中における加熱処理法(A)と、活性ガスを含む気相中における曝露処理法(B)を新たに検討した。(A)では、強アルカリ試薬であるエチレンジアミン水溶液中にアラミド繊維織物を浸漬し、所定の温度条件で処理した。この場合、繊維強度が大幅に低下したため、繊維表面を観察した結果、減量による痕跡が確認された。(B)の方法では、活性ガスとしてフッ素ガスと二酸化硫黄ガスを用い、窒素ガスとの混合気相中でアラミド繊維織物を曝露処理した。その結果、活性ガス濃度に関わらず繊維強度は低下せず、ガス濃度及び処理時間が増大するほど、繊維表面に対する染料の染着性が増加する傾向が見られた。気相処理したアラミド繊維織物に対して樹脂加工を行い、その洗濯耐久性を試験した結果、洗濯後も表面の磨耗や樹脂剤の剥離がほとんど認められなかった。これらの結果から、アラミド繊維に機能加工を施すための前処理方法として、気相処理法が有効であることが確認された。

キーワード： アラミド繊維，エチレンジアミン，活性ガス，フッ素

## Study of Functionalization of Super Fiber Materials

Keisuke MORITA and Jun KAMITANI

New methods to pre-treat aramid fiber, a kind of super fiber, for functionalization were investigated. We tested two ways: (A) heat treatment in alkali solution and (B) exposure to gas including active gas. In method (A), aramid textile was soaked in alkaline ethylenediamine (EDA) aqueous solution under several conditions. As a result, the strength of the fiber decreased considerably, and erosion by EDA treatment was observed on the surface of the fiber. In method (B), aramid textile was exposed to active fluorine (F<sub>2</sub>) and sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) gas blended with nitrogen (N<sub>2</sub>) gas. The strength of the aramid fiber was not decreased by active gas treatment. As the concentration of F<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> gas and treatment time increased, the dyeing capacity of the textile by cation dye increased. After the gas-treated textile was coated with polymer and washed 10 times, little damage was observed on the surface of the fiber. It was confirmed that active gas exposure was one of the effective ways to functionalize the surface of aramid fiber.

Keywords: aramid fiber, ethylenediamine, active gas, fluorine

### 1. 緒言

近年の繊維業界において、汎用合成繊維(ポリエステル、ナイロン等)の国内需要が減少し、非衣料分野の商品開発が加速する中、炭素繊維やアラミド繊維といったスーパー繊維が注目されている。スーパー繊維は、汎用繊維に比べて機械的強度、耐熱性、耐薬品性等に優れており、その特性を活かして、主に産業資材や防護服など特殊用途を中心に普及している<sup>1)</sup>。今後、スーパー繊維の用途を従来の特殊分野以外にも展開して需要を高めていく上で、いかに付加価値を高めるかが課題と考えられる。しかし、スーパー繊維の多くは

表面構造が強固で緻密なため、染色や薬剤加工を行うことが困難とされる。中でもアラミド繊維に関しては、これまで機能化に関する様々な加工法が試みられてきたものの、実用化に至った事例は殆んど見当たらない。

本研究では、アラミド繊維への機能化を容易にするための表面改質技術について検討する目的で、強アルカリ液による処理法(A)と、活性ガスを用いた気相処理法(B)を実施した。(A)に関しては、表面のアンカー効果により固着性を高めるため、強アルカリ試薬であるエチレンジアミン(EDA)<sup>2)</sup>を使用し、繊維表面を減量処理した。また、(B)の気相処理では、活性ガスとしてフッ素を用いて反応させることにより、繊維表面を化学的に改質することを試みた。いずれの方法も、

\*繊維生活部

これまでアラミド繊維に対して実際に適用された事例は確認されておらず，本研究ではその処理効果について検証した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

パラ系アラミド繊維の糸(ケブラー)及びそれを用いた平織物を使用した。

### 2.2 アルカリ液処理

強アルカリ試薬であるエチレンジアミン(和光純薬工業製，EDA)を所定濃度に調整した水溶液中に試料を浸漬し，100℃で1時間加熱処理した後，酸中和洗浄し，乾燥した。

### 2.3 気相処理

専用の密閉処理容器内に試料を入れ，窒素(N<sub>2</sub>)ガスを充満した後，フッ素(F<sub>2</sub>)ガス及び二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)ガスを所定の分圧で封入し，1気圧で一定時間曝露した。その後，容器内を酸素(O<sub>2</sub>)とN<sub>2</sub>の混合ガスに置換して一定時間処理した後，試料を取り出してアルカリ水溶液で洗浄し，水洗・乾燥した。

### 2.4 染色

前処理した試料を，カチオン染料(保土ヶ谷化学工業製，Cathilon Blue BRLH 200%)の5%owf水溶液中で，100℃で30分間染色した後，還元洗浄と水洗を行い，室温で乾燥した。染色した試料の測色は，分光光度計(Macbeth製，MS-2020PL)により行った。測色で得られるb\*値が小さいほど青色の色相が強いことを示しており，上記染料の染着濃度に関する指標とした。

### 2.5 性能評価

アラミド織物に，シリコン系樹脂(北広ケミカル製，TF-3800)10wt%分散液を均一に塗布し，予備乾燥後に150℃で1分間乾熱処理を行った。また，樹脂加工後の耐久性を調べる目的で，JIS L0217 103法に準じ，洗濯(40℃・5分)→すすぎ(2分)→脱水の工程を10回繰り返した。また，走査型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジー製，S-3000N)により試料の表面観察を行った。

### 2.6 撥水性評価

アラミド繊維織物にフッ素系樹脂(日華化学製，NK

ガード NDN-7E)の10%分散液を均一塗布し，予備乾燥を経て150℃で1分間乾熱処理した。洗濯処理として，JIS L0217 103法に準じ，洗濯(40℃×5分)→すすぎ(2分)→脱水の工程を10回繰り返した。撥水性の評価には，接触角測定機(協和界面科学製，CA-VP)を使用した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 アルカリ液処理

図1に，EDA水溶液中で処理したアラミド繊維の表面写真を示す。処理後の試料表面には，減量による微細な処理の跡が確認された。ただし，図2に見られるように，EDA処理した糸の破断強度は処理前の50%以下にまで低下した。これは，EDAが繊維の表面だけでなく内部まで浸透し，局所的な浸食が進行した

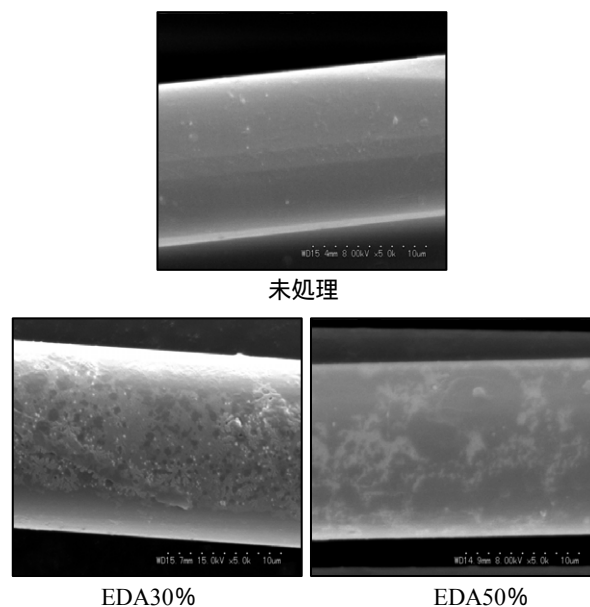


図1 EDA処理前後の繊維表面状態

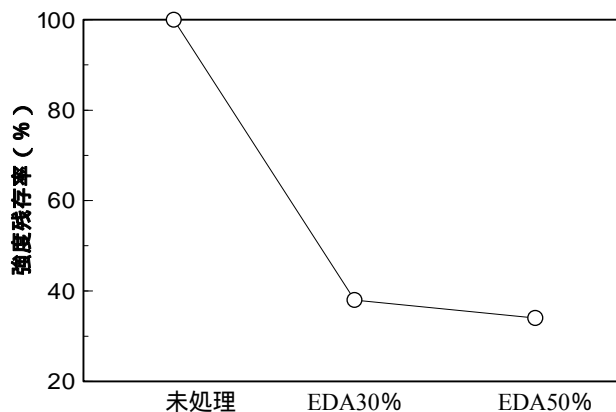


図2 EDA処理による破断強度の変化

ためと考えられる。EDA の濃度，処理温度，処理時間が增加するほど強度への影響は顕著となり，逆に処理条件を弱くしても常にある程度の強度低下を伴う。すなわち本方法は，アラミド繊維本来の長所である強度を損ねる弱点があり，前処理方法として実用性に劣ると判断されることから，次に気相処理法を試みた。

### 3.2 気相処理

図3に，気相処理ガス( $F_2, SO_2$ )の濃度に対する繊維の破断強度を示す。ここで  $F_2$  および  $SO_2$  の濃度は，ガス分圧から換算した値であるが，ここでは便宜的にある濃度を基準とした倍数として表示した。図3では，ガス濃度に関わらず糸の破断強度は全く低下しておらず，また図4に見られるように，表面に損傷や変色も確認されなかったため，本処理によって繊維が構造的な変化を受ける可能性はないと考えられる。

続いて，気相処理したアラミド繊維に対しカチオン染料による染色を行った結果，気相処理した織物の染色濃度が未処理の試料に比べ大きくなる傾向が見られた。図5と図6に， $F_2$  ガス及び  $SO_2$  ガスの濃度及び処理時間に対する  $b^*$  の値を示す。ここで，濃度及び処理時間が増大するほど  $b^*$  が減少する，つまり染料が

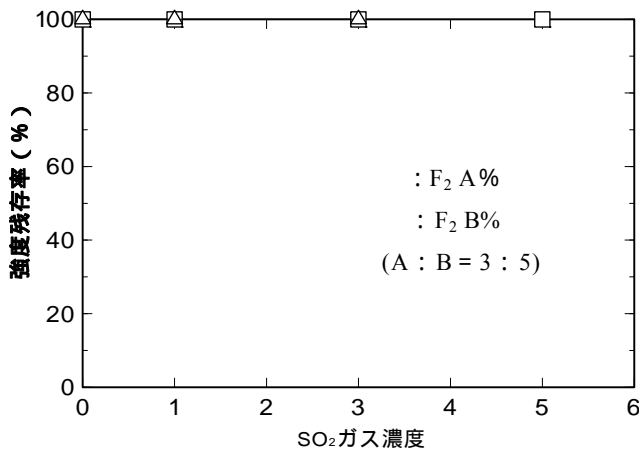


図3 気相処理による破断強度の変化

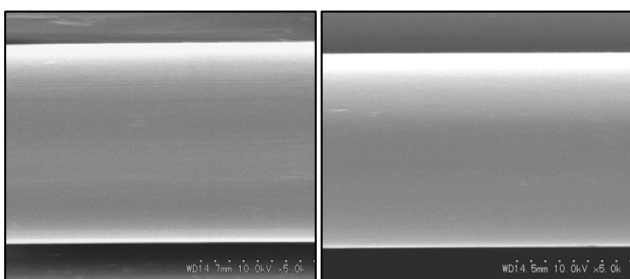


図4 気相処理による表面状態の変化

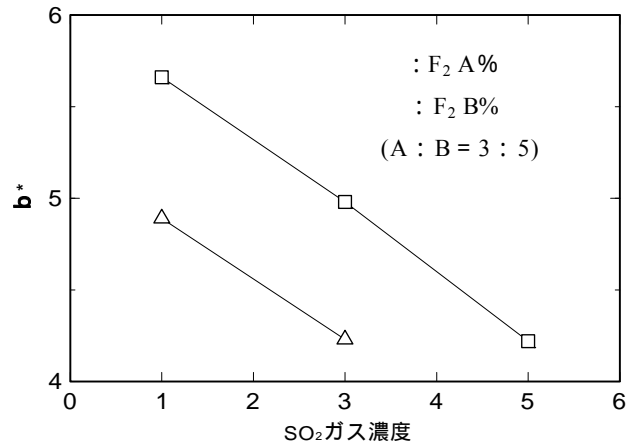


図5 活性ガス濃度による色相の変化

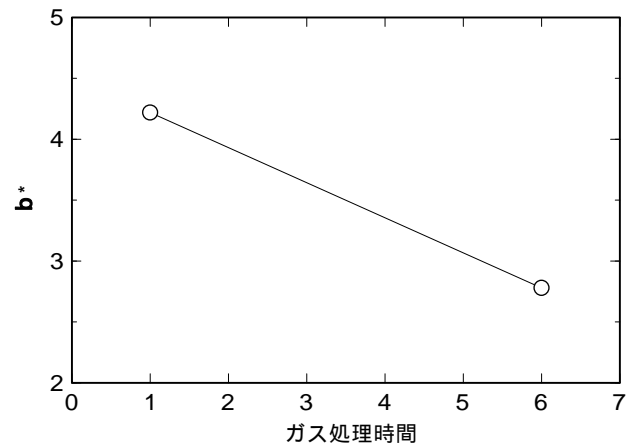


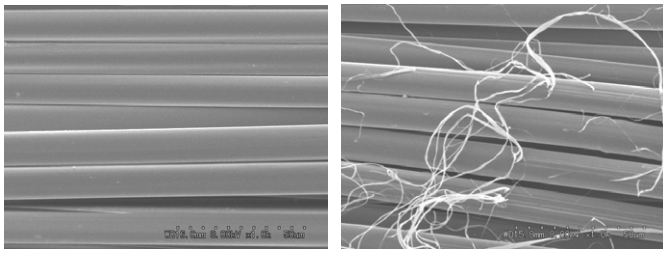
図6 活性ガス処理時間による色相の変化

多く染着する傾向を示した。これは，アラミド繊維表面に活性ガスが作用して一時的にラジカルが生成し，続いて反応性に富む結合基が形成され，染料の染着が増加したためと推察される。

### 3.3 性能評価

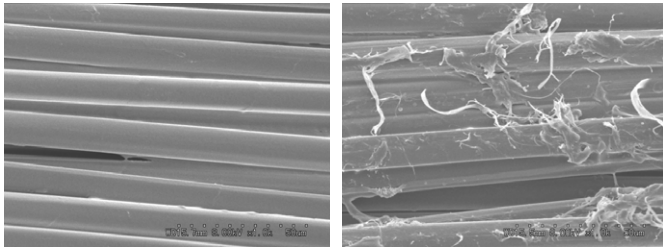
未処理試料( )，シリコン系樹脂をコーティングした試料( )，気相処理後にシリコン系樹脂をコーティングした試料( )について，洗濯試験を行って樹脂の耐久性を比較した。その結果を図7に示す。では繊維の損傷や毛羽の発生が認められ，ではコーティング面の損傷や剥離の痕跡が確認されたのに対し，の場合は に比べて損傷が少なく，洗濯前後で表面状態に殆んど違いが見られなかった。これは，気相処理により繊維表面に結合基が生成し，樹脂との密着性が向上したためと考えられる。

次に，未処理試料にフッ素系樹脂をコーティングした試料( )，気相処理後に撥水性のフッ素系樹脂をコ



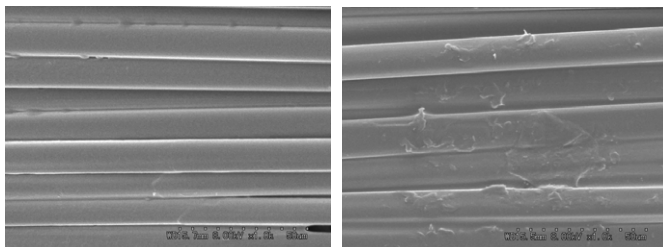
洗濯前

洗濯後



洗濯前

洗濯後



洗濯前

洗濯後

図7 洗濯前後の繊維表面状態

未処理， 未処理 + 樹脂加工， 気相処理 + 樹脂加工

ーティングした試料( )について，洗濯前後の接触角( $\theta$ )を比較した結果を表1に示す。

洗濯前の $\theta$ は， のいずれも $137^\circ$ であったが， は洗濯後に $122^\circ$ に減少しており，洗濯により撥水効果が若干低下した。一方， は洗濯後も $137^\circ$ のままであり，撥水性が維持されていた。従って，気相処理により繊維表面におけるフッ素系樹脂の密着性が高まり，洗濯耐久性が向上したと思われる。

表1 洗濯前後での接触角の変化

試料	$\theta(\text{deg})$	
	洗濯前	洗濯後
未処理 + 樹脂加工	137	122
気相処理 + 樹脂加工	137	137

#### 4. 結 言

本研究で得た結果を以下に要約する。

- (1) 強アルカリ試薬である EDA によりアラミド繊維を前処理した結果，繊維強度の大幅な低下を招くため，同方法は実用的ではないことが分かった。
- (2) アラミド繊維をフッ素ガス及び二酸化硫黄ガスを含む気相中で処理することにより，強度を維持したまま繊維表面が改質され，染色性並びに加工剤の耐久性を高めることができた。即ち，気相処理法がアラミド繊維の表面改質方法として有効であることが確認できた。

今後，アラミド繊維に機能加工を行うための前処理技術として気相法を活用し，関連企業と連携しながら，機能性アラミド繊維を用いた新規製品の試作開発を行うことを予定している。

#### 参考文献

- 1) 渡辺正元. 高機能繊維の開発 シーエムシー, 2000, p.26-56.
- 2) 守田, 神谷, 山本. 石川県工業試験場研究報告. 2004, No.53, p.15-20.