

電子線グラフト重合による難加工高強度繊維の染色性・界面接着性の向上



廣垣 和正

Hirogaki Kazumasa

(福井大学大学院工学研究科)

1 はじめに

電子線は、放射線の一種で負の電荷を持つ粒子線である。電子線を高分子材料に照射するとラジカル開裂により高分子ラジカルが生成する。このラジカルを開始点として、基材と異なる高分子をグラフト（接ぎ木）重合すれば、高分子材料に新たな性質を付与できる。本稿では、電子線グラフト重合を応用した繊維の改質として、従来の一般的な方法では加工が困難であった高強度繊維であるパラ系アラミド繊維の染色性及び、界面接着性を向上した事例を紹介する。

結晶性であるため、繊維内部に染料を拡散することができず、染色が困難である。一方で、複合材料の強化繊維への応用を考えたとき、芳香環にアミド結合と化学的に不活性な構造（図1）であり、また繊維表面が平滑であるため、複合材を作る相手のマトリクス樹脂と化学的及び、物理的な結合を形成し難い。このような背景から、パラ系アラミド繊維の染色性及び、マトリ

2 パラ系アラミド繊維の改質

ポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維は、一般にパラ系アラミド繊維と呼ばれ、高い力学強度を備えたスーパー繊維の1つである。2.9 GPaの引張強度に72 GPaの引張弾性率を持ち、熱分解温度が約500℃と高く限界酸素指数も約30と耐熱性及び、難燃性も備える^{1,2)}。これらの特性から、消防服など防護服への応用が期待されており、また複合材料の強化繊維として応用が進められている。ところが、防護服への応用を考えたときには着色が必要となるが、分子鎖の配向性が高く高

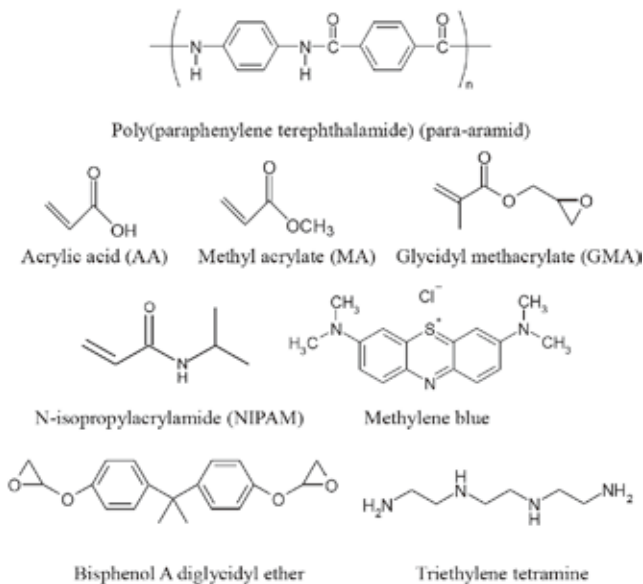


図1 パラ系アラミド繊維、モノマー及び、メチレンブルーの化学構造

表1 AA/MA をグラフト重合したパラ系アラミド繊維のグラフト率 (DG),
グラフト高分子鎖内の AA と MA のユニット数及び、染色試験結果

DG (%)	ユニット数 (mmol/g)		写真 / L*値				ΔL^* a)
	MA	AA	染色前	染色後	洗濯後		
-	-	-		 / 68.9	 / 69.8		0.9
4.34	0.393	0.099		 / 60.6	 / 69.5		8.9
9.94	0.862	0.350		 / 44.2	 / 46.5		2.3
17.6	-	2.19		 / 33.4	 / 45.5		12.1

a) 洗濯後の L*値－洗濯前の L*値

クス樹脂との界面接着性に対し、電子線グラフト重合による向上を試みた。

2.1 染色性の向上³⁾

染色性を向上させるため、電子線グラフト重合によりパラ系アラミド繊維表面に染料が染着できる高分子層を形成した。モノマーには、図1に示すアクリル酸 (AA) とアクリル酸メチル (MA) を用いた。AA のグラフト重合により、繊維にアニオン性のカルボキシル基が導入され、カチオン染料とイオン結合できるようになり、繊維の染色性が向上する。MA は、染着した染料の洗濯堅牢性を得るためにアニオン部の濃度を調整し、グラフト鎖に疎水性を与えるために用いた。パラ系アラミド布にモノマー溶液を含浸した後、電子線を照射して AA と MA をグラフト共重合した。

グラフト重合したパラ系アラミド布の染色試験結果を表1に示す。表1の L* 値は明度係数であり、L* 値が小さいほど布が濃色に染色されていることを示し、洗濯前後の ΔL^* の値が小さいほど洗濯による脱色が小さく染料の脱落が少ないことを示す。AA をグラフト重合した布は、未処理布と比べて濃色に染色され、染色後の L* 値が小さくなった。AA をグラフト重合した布は洗濯により染料の脱落が見られたが、グラフト鎖の MA のユニット数が

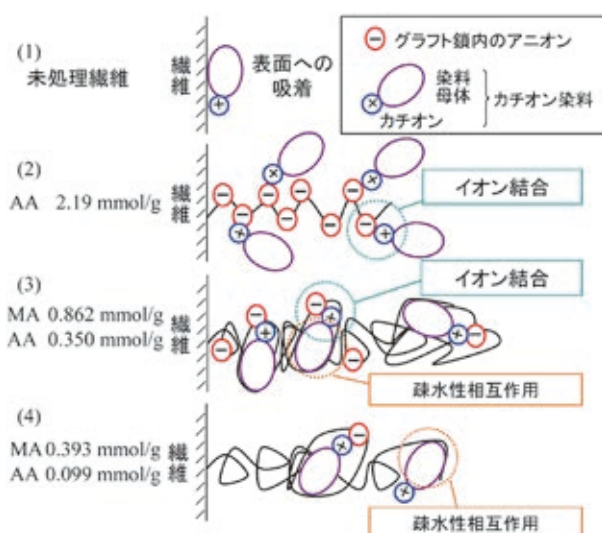


図2 AA/MA をグラフト重合したパラ系アラミド繊維の染着機構

0.862 mmol/g, AA のユニット数が 0.350 mmol/g のとき ΔL^* が極小値を示し、洗濯による脱色が低減された。グラフト鎖の構造が染色性に及ぼす影響を図2にまとめる。AA に加えて適度な量の MA をグラフト重合した (3) の場合、グラフト鎖のアニオン部間に疎水部が適度に導入されることで、グラフト鎖は水中で糸球状に丸まる。染料は、丸まったグラフト鎖内に入り込み、カチオン部が鎖内のアニオン部とイオン結合するのに加えて、染料母体が鎖の疎水部と疎水性相互作用するようになり、染着性の向上に加えて、洗濯堅牢性の向上が見られた。

2.2 界面接着性の向上⁴⁾

パラ系アラミド繊維の樹脂に対する接着性を向上させるため、繊維表面にメタクリル酸グリシジル (GMA) (図 1) をグラフト重合した。接着対象は複合材料によく用いられるエポキシ樹脂とし、そのモノマーには図 1 に示すビスフェノール A グリシジルエーテル及び、トリエチルテトラミンを用いた。GMA のグラフト重合により繊維表面にエポキシ基を持つ高分子鎖が導入されると、複合材料を作る際、エポキシ樹脂の硬化時に繊維表面のグラフト鎖と樹脂が化学的に結合し、繊維とマトリクス樹脂との界面接着性が向上する。パラ系アラミド繊維に電子線を照射した後、GMA/メタノール溶液に浸漬して熱処理し、GMA を繊維にグラフト重合した。繊維と樹脂との見掛けの界面せん断応力は、モノフィラメント引き抜き試験⁵⁾ により測定した。

未処理の繊維の引張強度 2.5 GPa、エポキシ樹脂との見掛けの界面せん断応力 3.1 MPa に対し、GMA を 1.45_w% グラフト重合した繊維の引張強度は 2.2 GPa、界面せん断応力は 5.7 MPa であった。GMA をグラフト重合することで、未処理の繊維と比べて引張強度は 0.9 倍に低下したが、高強度を保ちながらエポキシ樹脂との界面せん断応力を 1.8 倍に向上できた。

3 おわりに

電子線は、これまでも種々の工業利用がなされてきたが、最近になって繊維の仕上げ加工 (機能加工) においても実用化が始まっている⁶⁾。本稿では、電子線グラフト重合を利用した繊維の染色性及び、樹脂との界面接着性の向上を紹介したが、グラフト重合するモノマーを適宜選択することで、同様の手法により多様な改質・機能加工が可能である。例えば、金属吸着繊維⁷⁾ や環境温度に応答して濡れ性が変化する布の調整⁸⁾ が報告されている。今後は電子線グラフト重合法が繊維加工技術の 1 つとして広く利用されていくことを期待する。

参考文献

- 1) 野間隆, 繊維学誌, **56**, 241-247 (2000)
- 2) Perepelkin, K.E., Pakshver, E.A., Andreeva, I.V., Malan'ina, O.B., Makarova, R.A., and Oprints, Z.G., *Fibre Chem.*, **37**, 346-351 (2005)
- 3) Hirogaki, K., Kitagawa, N., Fujita, T., Tabata, I., Hisada, K., and Hori, T., *Sen'i Gakkaishi*, **68**, 211-217 (2012)
- 4) 廣垣和正, 放射線と産業, **135**, 34-38 (2013)
- 5) Takayanagi, M., Ueta, S., Lei, W.-Y., and Koga, K., *Polym. J.*, **19**, 467-474 (1987)
- 6) 倉敷紡績(株), イブリック®, <http://www.kurabo.co.jp/cotton/pickup/ebriq.html> (2014 年 11 月 14 日確認)
- 7) 堀照夫, 繊維機械学会誌, **66**, 497-505 (2013)
- 8) 廣垣和正, 福井大学大学院工学研究科付属繊維工業研究センター年報, **6 & 7**, 75-79 (2014)